

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-95643

(P2017-95643A)

(43) 公開日 平成29年6月1日(2017.6.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 77/14 (2006.01)	CO8G 77/14	2H125
GO3F 7/11 (2006.01)	GO3F 7/11 503	2H197
GO3F 7/20 (2006.01)	GO3F 7/20 521	2H225
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 573	4J246
CO8G 77/20 (2006.01)	CO8G 77/20	5F146

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-231438 (P2015-231438)
 (22) 出願日 平成27年11月27日 (2015.11.27)

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100102532
 弁理士 好宮 幹夫
 (72) 発明者 荻原 勤
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
 所内
 (72) 発明者 新井田 恵介
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
 所内

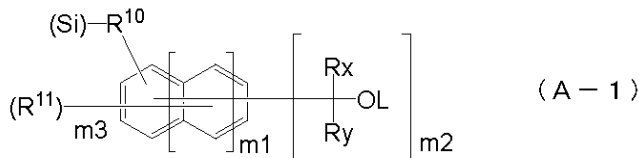
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素含有縮合物、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物、及びパターン形成方法

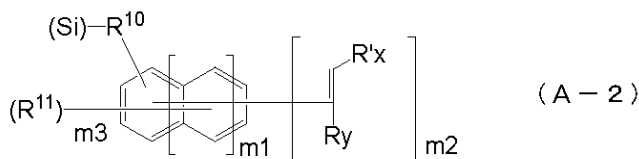
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ネガ現像、ポジ現像に関係なく、いずれのレジストパターンに対しても密着性が良好なレジスト下層膜を形成できるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を与えるケイ素含有縮合物の提供。

【解決手段】 T型、D型、M型単位のいずれか1つ以上のシロキサン構造を有するケイ素含有縮合物で、置換基として式(A-1)又は式(A-2)で示される基を含有するケイ素含有縮合物。



10



(m1は0~2の整数；m2は1~3の整数；m3は(5+2×m1-m2)の整数)

【選択図】なし

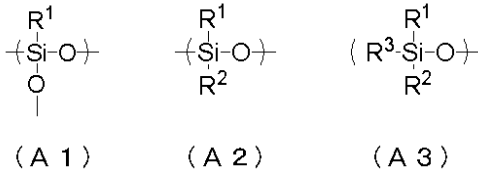
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (A 1) で示される繰り返し単位、下記一般式 (A 2) で示される繰り返し単位、及び下記一般式 (A 3) で示される繰り返し単位のいずれか 1 つ以上を含有するものであることを特徴とするケイ素含有縮合物。

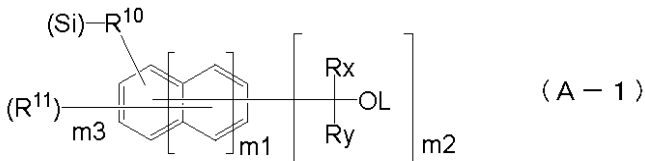
【化 1】



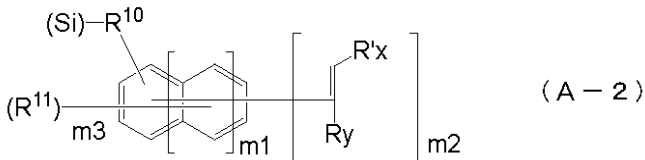
10

(式中、 R^1 は下記一般式 (A - 1) 又は下記一般式 (A - 2) で示される基である。 R^2 、 R^3 は前記 R^1 と同様の基であるか、水素原子又は前記 R^1 以外の炭素数 1 ~ 30 の一価有機基である。)

【化 2】



20



(式中、 R^{10} は単結合又は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^{10} がアルキレン基の場合、式中の (Si) と直接結合しない位置に、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる 1 種以上を含んでもよい。 R^{11} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 2 ~ 8 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアシルオキシ基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシ基であり、前記アシルオキシ基、アルキル基、及びアルコキシ基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。 R_x 、 R'_x 、 R_y はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の一価脂肪族炭化水素基であり、該一価脂肪族炭化水素基中の水素原子はヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、 R_x と R_y 、 R'_x と R_y はそれぞれ結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R_x と R_y は同時に水素原子にはならない。L は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、もしくは環状の一価脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい一価芳香族基であり、L が一価脂肪族炭化水素基の場合、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる 1 種以上を含んでもよい。 m_1 は 0 ~ 2 の整数、 m_2 は 1 ~ 3 の整数であり、 m_3 は $(5 + 2 \times m_1 - m_2)$ の整数である。(Si) は Si との結合位置を示す。)

30

40

【請求項 2】

(A) 請求項 1 に記載のケイ素含有縮合物と、(B) 前記 (A) 成分以外のポリシロキサン化合物を含有するものであることを特徴とするケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物。

【請求項 3】

前記 (B) 成分のポリシロキサン化合物が、該ポリシロキサン化合物中の全繰り返し単位のうち 4 官能加水分解性モノマーに由来する繰り返し単位の割合が 50 モル% 以上のものであることを特徴とする請求項 2 に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物。

【請求項 4】

50

前記(A)成分と前記(B)成分の質量比が、(B) (A)であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物。

【請求項5】

被加工体上に塗布型有機膜材料を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上に請求項2から請求項4のいずれか一項に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上にフォトリソグラフィ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

10

【請求項6】

前記塗布型有機膜材料として、芳香環を含む化合物を含有するものを用いることを特徴とする請求項5に記載のパターン形成方法。

【請求項7】

被加工体上に炭素を主成分とするハードマスクをCVD法で形成し、該CVDハードマスクの上に請求項2から請求項4のいずれか一項に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上にフォトリソグラフィ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記CVDハードマスクにドライエッチングでパターンを転写し、更に該パターンが転写されたCVDハードマスクをマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項8】

前記回路パターンの形成において、波長が10nm以上300nm以下の光を用いたりソグラフィ、電子線による直接描画、ナノインプリンティング、又はこれらの組み合わせによって回路パターンを形成することを特徴とする請求項5から請求項7のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

30

【請求項9】

前記回路パターンの形成において、アルカリ現像又は有機溶剤現像によって回路パターンを現像することを特徴とする請求項5から請求項8のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【請求項10】

前記被加工体が、半導体装置基板、又は該半導体装置基板上に金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかが成膜されたものであることを特徴とする請求項5から請求項9のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【請求項11】

前記被加工体を構成する金属が、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、モリブデン、又はこれらの合金であることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ素含有縮合物、これを含むケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物、及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

レジストパターン形成の際に使用する露光光として、1980年代には水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられた。更なる微細化のための手段として、露光波長を短波長化する方法が有効とされ、1990年代の64Mビット(加工寸法が0.25 μ m以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)以降の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用された。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2 μ m以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、10年ほど前からArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィーが本格的に検討されてきた。当初ArFリソグラフィーは180nmノードのデバイス作製から適用されるはずであったが、KrFエキシマリソグラフィーは130nmノードデバイス量産まで延命され、ArFリソグラフィーの本格適用は90nmノードからである。更に、NAを0.9にまで高めたレンズと組み合わせて65nmノードデバイスの量産が行われている。次の45nmノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長157nmのF₂リソグラフィーが候補に挙げられた。しかしながら、投影レンズに高価なCaF₂単結晶を大量に用いることによるスキャナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて低いためハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジスト膜のエッチング耐性低下等の種々問題により、F₂リソグラフィーの開発が中止され、ArF液浸リソグラフィーが導入された。

10

【0003】

ArF液浸リソグラフィーにおいては、投影レンズとウエハーの間に屈折率1.44の水がパーシャルフィル方式によって挿入され、これによって高速スキャンが可能となり、NA1.3級のレンズによって45nmノードデバイスの量産が行われている。

20

【0004】

32nmノードのリソグラフィー技術としては、波長13.5nmの真空紫外光(EUV)リソグラフィーが候補に挙げられている。EUVリソグラフィーの問題点としては、レーザーの高出力化、レジスト膜の高感度化、高解像度化、低ラインエッジラフネス(LER)化、無欠陥MoSi積層マスク、反射ミラーの低収差化等が挙げられ、克服すべき問題が山積している。32nmノードのもう一つの候補として開発が進められていた高屈折率液浸リソグラフィーは、高屈折率レンズ候補であるLUA Gの透過率が低いことと、液体の屈折率が目標の1.8に届かなかったことによって開発が中止された。このように、汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

30

【0005】

そこで、近年注目を浴びている微細化技術の一つとして、1回目の露光と現像で第1のパターンを形成し、2回目の露光で第1のパターンの丁度間にパターンを形成するダブルパターンングプロセスが挙げられる(非特許文献1)。ダブルパターンングの方法としては、多くのプロセスが提案されている。例えば、(1)1回目の露光と現像でラインとスペースが1:3の間隔のフォトレジストパターンを形成し、ドライエッチングで下層のハードマスクを加工し、その上にハードマスクをもう1層敷いて、1回目の露光で得られたスペース部分にフォトレジスト膜の露光と現像で第2のラインパターンを形成し、ハードマスクをドライエッチングで加工して初めのパターンの半分のピッチでラインアンドスペースパターンを形成する方法が挙げられる。また、(2)1回目の露光と現像でスペースとラインが1:3の間隔のフォトレジストパターンを形成し、ドライエッチングで下層のハードマスクを加工し、その上にフォトレジスト膜を塗布してハードマスクが残っている部分に2回目の露光によってパターンを形成し、それをマスクとしてハードマスクをドライエッチングで加工する方法が挙げられる。いずれも2回のドライエッチングでハードマスクを加工する方法である。

40

【0006】

更に、ドライエッチングを1回で済ませるために、1回目の露光でネガ型レジスト材料

50

を用い、2回目の露光でポジ型レジスト材料を用いる方法がある。また、1回目の露光でポジ型レジスト材料を用い、2回目の露光でポジ型レジスト材料が溶解しない炭素が4個以上の高級アルコールに溶解させたネガ型レジスト材料を用いる方法もある。

【0007】

その他の方法として、1回目の露光と現像で形成された第1のパターンを、反応性の金属化合物で処理し、パターンを不溶化した後、新たに第1のパターンとパターンの間に露光、現像で第2のパターンを形成する方法が提案されている（特許文献1）。

【0008】

このように、より微細なパターンを形成するために様々な手法が検討されているが、その中で共通している課題は、形成される微細パターンの倒れを防止することである。これを達成するため、上層レジストパターンとレジスト下層膜の間の密着性の更なる改善が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2008-33174号公報

【0010】

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 5754 p1508 (2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0011】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、ネガ現像、ポジ現像に関係なく、いずれのレジストパターンに対しても密着性が良好なレジスト下層膜を形成できるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物、及び該ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を与えるケイ素含有縮合物を提供することを目的とする。

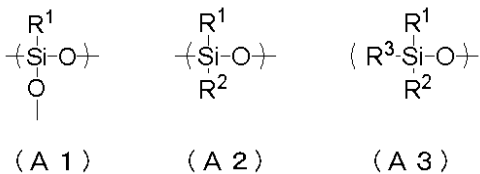
【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を達成するために、本発明では、下記一般式(A1)で示される繰り返し単位、下記一般式(A2)で示される繰り返し単位、及び下記一般式(A3)で示される繰り返し単位のいずれか1つ以上を含有するケイ素含有縮合物を提供する。

30

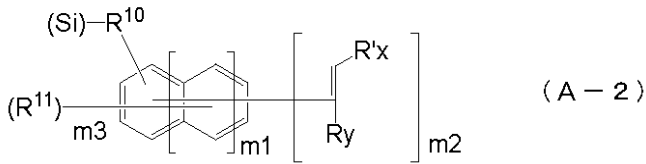
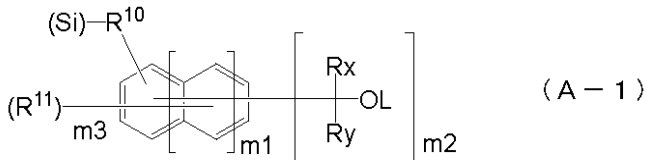
【化1】



(式中、R¹は下記一般式(A-1)又は下記一般式(A-2)で示される基である。R²、R³は前記R¹と同様の基であるか、水素原子又は前記R¹以外の炭素数1~30の一価有機基である。)

40

【化 2】



10

(式中、 R^{10} は単結合又は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^{10} がアルキレン基の場合、式中の (Si) と直接結合しない位置に、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる 1 種以上を含んでもよい。 R^{11} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 2 ~ 8 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアシルオキシ基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシ基であり、前記アシルオキシ基、アルキル基、及びアルコキシ基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。 R_x 、 R'_x 、 R_y はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の一価脂肪族炭化水素基であり、該一価脂肪族炭化水素基中の水素原子はヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、 R_x と R_y 、 R'_x と R_y はそれぞれ結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R_x と R_y は同時に水素原子にはならない。 L は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、もしくは環状の一価脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい一価芳香族基であり、 L が一価脂肪族炭化水素基の場合、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる 1 種以上を含んでもよい。 m_1 は 0 ~ 2 の整数、 m_2 は 1 ~ 3 の整数であり、 m_3 は $(5 + 2 \times m_1 - m_2)$ の整数である。(Si) は Si との結合位置を示す。)

20

【0013】

このようなケイ素含有縮合物であれば、ネガ現像、ポジ現像に関係なく、いずれのレジストパターンに対しても密着性が良好なレジスト下層膜を形成できるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を与えるケイ素含有縮合物となる。

30

【0014】

また、本発明では、(A) 上記のケイ素含有縮合物と、(B) 前記(A)成分以外のポリシロキサン化合物を含有するケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を提供する。

【0015】

このようなケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物であれば、ネガ現像、ポジ現像に関係なく、いずれのレジストパターンに対しても密着性が良好なレジスト下層膜を形成できるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物となる。

【0016】

また、前記(B)成分のポリシロキサン化合物が、該ポリシロキサン化合物中の全繰り返し単位のうち4官能加水分解性モノマーに由来する繰り返し単位の割合が50モル%以上のものであることが好ましい。

40

【0017】

また、前記(A)成分と前記(B)成分の質量比が、(B) (A)であることが好ましい。

【0018】

このように、本発明のケイ素含有縮合物を、適切な質量比で、適切な化合物と共に使用することにより、良好なエッチング選択性とパターン密着性を有するだけでなく、ネガ現像でもポジ現像でもパターンニング性能に変化がないレジスト下層膜を形成可能な組成物を得ることができる。

【0019】

50

また、本発明では、被加工体上に塗布型有機膜材料を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上に上記のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上にフォトリソグラフィ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

【0020】

このようなパターン形成方法であれば、レジスト下層膜の下に塗布型の有機膜を形成するパターン形成方法において、ネガ現像、ポジ現像のいずれの場合にも、パターン倒れの発生を抑制しながら微細なパターンを形成することができる。

10

【0021】

またこのとき、前記塗布型有機膜材料として、芳香環を含む化合物を含有するものを用いることが好ましい。

【0022】

塗布型有機膜材料としてこのようなものを用いれば、パターン倒れの発生を更に抑制することができる。

【0023】

また、本発明では、被加工体上に炭素を主成分とするハードマスクをCVD法で形成し、該CVDハードマスクの上に上記のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上にフォトリソグラフィ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記CVDハードマスクにドライエッチングでパターンを転写し、更に該パターンが転写されたCVDハードマスクをマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

20

【0024】

このようなパターン形成方法であれば、レジスト下層膜の下にCVDハードマスクを形成するパターン形成方法において、ネガ現像、ポジ現像のいずれの場合にも、パターン倒れの発生を抑制しながら微細なパターンを形成することができる。

30

【0025】

また、前記回路パターンの形成において、波長が10nm以上300nm以下の光を用いたリソグラフィ、電子線による直接描画、ナノインプリンティング、又はこれらの組み合わせによって回路パターンを形成することが好ましい。

【0026】

また、前記回路パターンの形成において、アルカリ現像又は有機溶剤現像によって回路パターンを現像することが好ましい。

【0027】

本発明のパターン形成方法では、このような回路パターンの形成手段及び現像手段を好適に用いることができる。

40

【0028】

このとき、前記被加工体が、半導体装置基板、又は該半導体装置基板上に金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかが成膜されたものであることが好ましい。

【0029】

また、前記被加工体を構成する金属が、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、モリブデン、又はこれらの合金であることが

50

好ましい。

【0030】

本発明のパターン形成方法であれば、上記のような被加工体を加工してパターンを形成することができる。

【発明の効果】

【0031】

以上のように、本発明のケイ素含有縮合物を含有する組成物を用いてレジスト下層膜を形成すれば、アルカリ現像（ポジ現像）においても、有機溶剤現像（ネガ現像）においても、レジストパターンに対するレジスト下層膜の密着性が良好となるため、パターン倒れが発生せず、表面ラフネスも良好なパターン形成が可能である。更に、当該レジスト下層膜は、有機材料との間で高いエッチング選択性が得られることから、形成されたフォトレジストパターン（レジスト上層膜に形成された回路パターン）を、レジスト下層膜、有機膜又はCVDカーボン膜（炭素を主成分とするCVDハードマスク）へと順にドライエッチングプロセスを用いて転写可能である。特に、微細化が進んでいる近年の半導体装置製造プロセスでは、現像後のパターンの倒れを防止するため、レジスト上層膜の膜厚が薄くなりレジスト下層膜へのパターン転写が困難になってきている。しかし、本発明のケイ素含有レジスト下層膜を用いると薄膜化したレジスト上層膜をエッチングマスクとして使用しても、ドライエッチング中のレジスト上層膜パターンの変形を抑え、このパターンを基板に高い精度で転写することができる。また、実際の半導体装置製造工程において、すべてのパターン形成工程がネガ現像に置き換えられるわけではなく、ごく一部の超微細な工程が置き換わるのであって、従来のポジ現像工程もそのまま残ると考えられる。その際、ネガ型専用レジスト下層膜、ポジ型専用下層膜と専用化すると装置的にも組成物の品質管理においても煩雑になる。これに対し、ポジ型、ネガ型両方の工程において適用可能な本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物であれば、装置的にも品質管理的にも合理的な運用が可能になる。

10

20

【発明を実施するための形態】

【0032】

上述のように、ネガ現像、ポジ現像に関係なく、いずれのレジストパターンに対しても密着性が良好なレジスト下層膜を形成できるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物の開発が求められていた。

30

【0033】

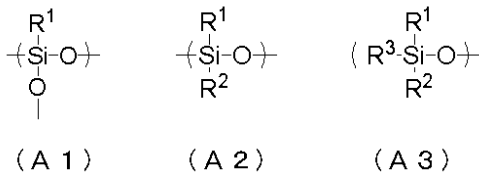
これまで、本発明者はネガ現像パターンの密着性を改善するため、酸不安定基を持つポリマーとそれを持たないポリマーを適切な量比で配合することにより、露光部において接触角が低下するケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を提案してきた（特開2013-224279号公報等）。本発明者は、レジスト下層膜をネガ現像パターン、ポジ現像パターンのいずれに対しても良好な密着性を有するものとするため、レジスト下層膜の表面構造に着目した。そして、鋭意検討した結果、レジスト下層膜形成用組成物に、表面改質剤として、熱や酸などの作用で反応活性種が発生する有機基を部分構造として有する成分を配合することで、当該有機基が塗布膜（レジスト下層膜）表面で連鎖的に反応し、上層レジストパターンに対する密着性が向上するだけでなく、裾引きのないパターン形状が得られることを見出して、本発明を完成させた。

40

【0034】

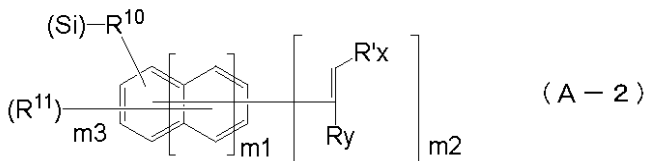
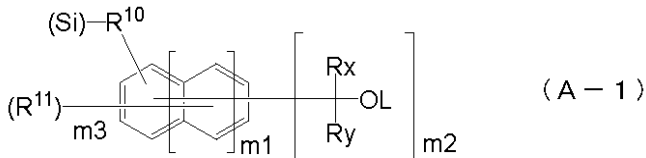
即ち、本発明は、下記一般式（A1）で示される繰り返し単位、下記一般式（A2）で示される繰り返し単位、及び下記一般式（A3）で示される繰り返し単位のいずれか1つ以上を含有するケイ素含有縮合物である。

【化3】



(式中、 R^1 は下記一般式(A-1)又は下記一般式(A-2)で示される基である。 R^2 、 R^3 は前記 R^1 と同様の基であるか、水素原子又は前記 R^1 以外の炭素数1~30の一価有機基である。)

【化4】



(式中、 R^{10} は単結合又は炭素数1~10のアルキレン基であり、 R^{10} がアルキレン基の場合、式中の(Si)と直接結合しない位置に、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる1種以上を含んでもよい。 R^{11} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数2~8の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアシルオキシ基、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシ基であり、前記アシルオキシ基、アルキル基、及びアルコキシ基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。 R_x 、 R'_x 、 R_y はそれぞれ水素原子又は炭素数1~15の一価脂肪族炭化水素基であり、該一価脂肪族炭化水素基中の水素原子はヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、 R_x と R_y 、 R'_x と R_y はそれぞれ結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R_x と R_y は同時に水素原子にはならない。Lは水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、もしくは環状の一価脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい一価芳香族基であり、Lが一価脂肪族炭化水素基の場合、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる1種以上を含んでもよい。 m_1 は0~2の整数、 m_2 は1~3の整数であり、 m_3 は $(5 + 2 \times m_1 - m_2)$ の整数である。(Si)はSiとの結合位置を示す。)

【0035】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本明細書中、Meはメチル基、Acはアセチル基を示す。

【0036】

<ケイ素含有縮合物>

本発明のケイ素含有縮合物は、上記一般式(A1)で示される繰り返し単位、上記一般式(A2)で示される繰り返し単位、及び上記一般式(A3)で示される繰り返し単位のいずれか1つ以上を含有するものである。本発明のケイ素含有縮合物では、上記の一般式(A1)、(A2)、(A3)で示される繰り返し単位に置換基(R^1)として含まれる上記一般式(A-1)又は上記一般式(A-2)で示される基(部分構造)が、熱、酸などの作用により、反応活性種を発生させ、これらが連鎖的に重合することで、この縮合物を含むケイ素含有膜(レジスト下層膜)表面の有機性が上昇し、レジスト上層膜パターンとの密着性が良好なものとなる。

【0037】

10

20

30

40

50

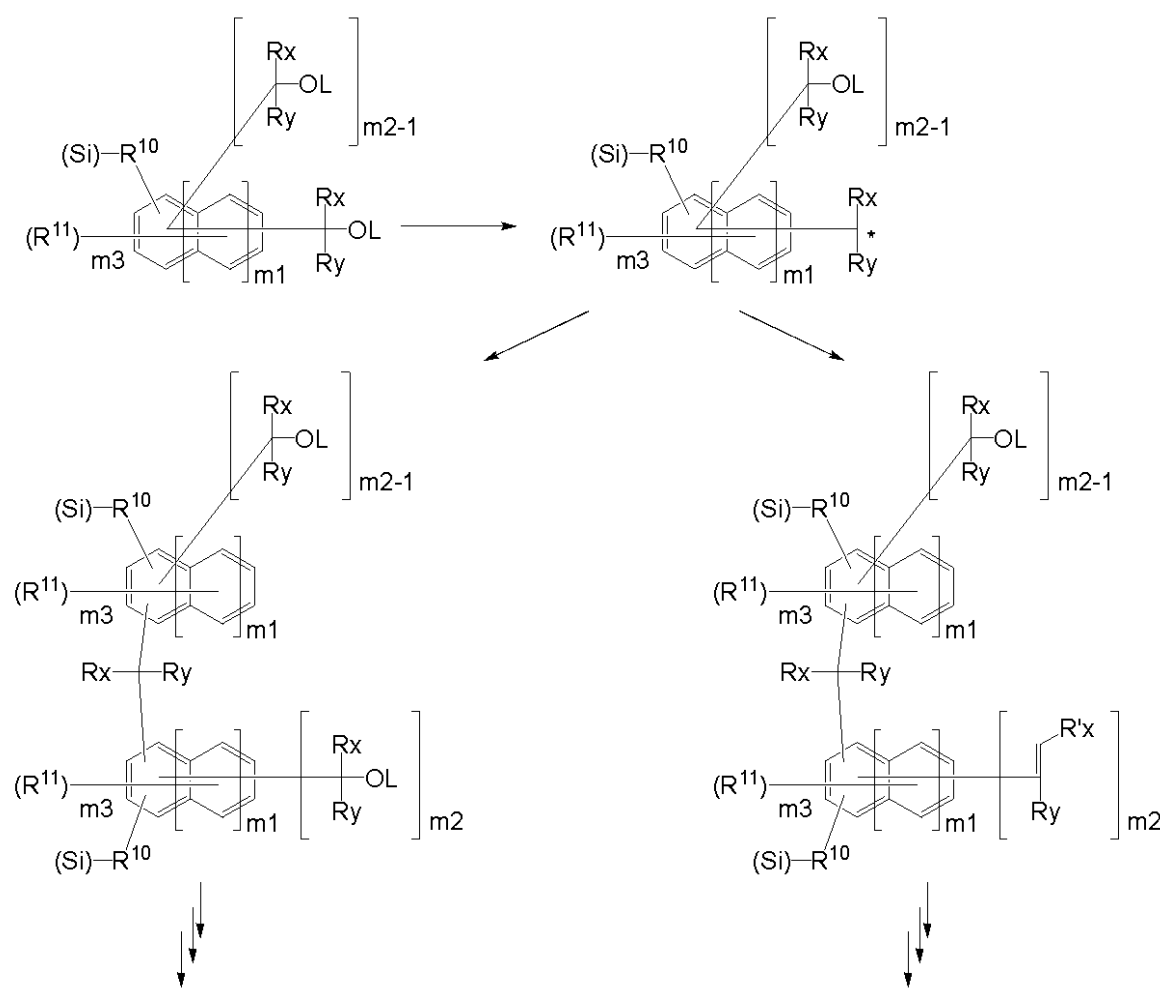
以下、一般式(A1)、(A2)、(A3)中のR¹(即ち、一般式(A-1)又は一般式(A-2)で示される基)について、詳細に説明する。

【0038】

一般式(A-1)で示される基は、その特徴的な構造として、芳香環に直結している炭素原子上に熱、酸、又はその両方の作用で容易に脱離可能なOL基(以下、「熱酸脱離基」とも呼ぶ)を有している。本発明では、熱、酸、又はその両方の作用で、以下に示されるように、この熱酸脱離基が脱離して反応活性種が発生し、これが連鎖的に反応することにより膜表面が改質され、結果として、パターンに対する密着性が向上し、パターン形状にも優れた膜表面が得られる。

【0039】

【化5】



10

20

30

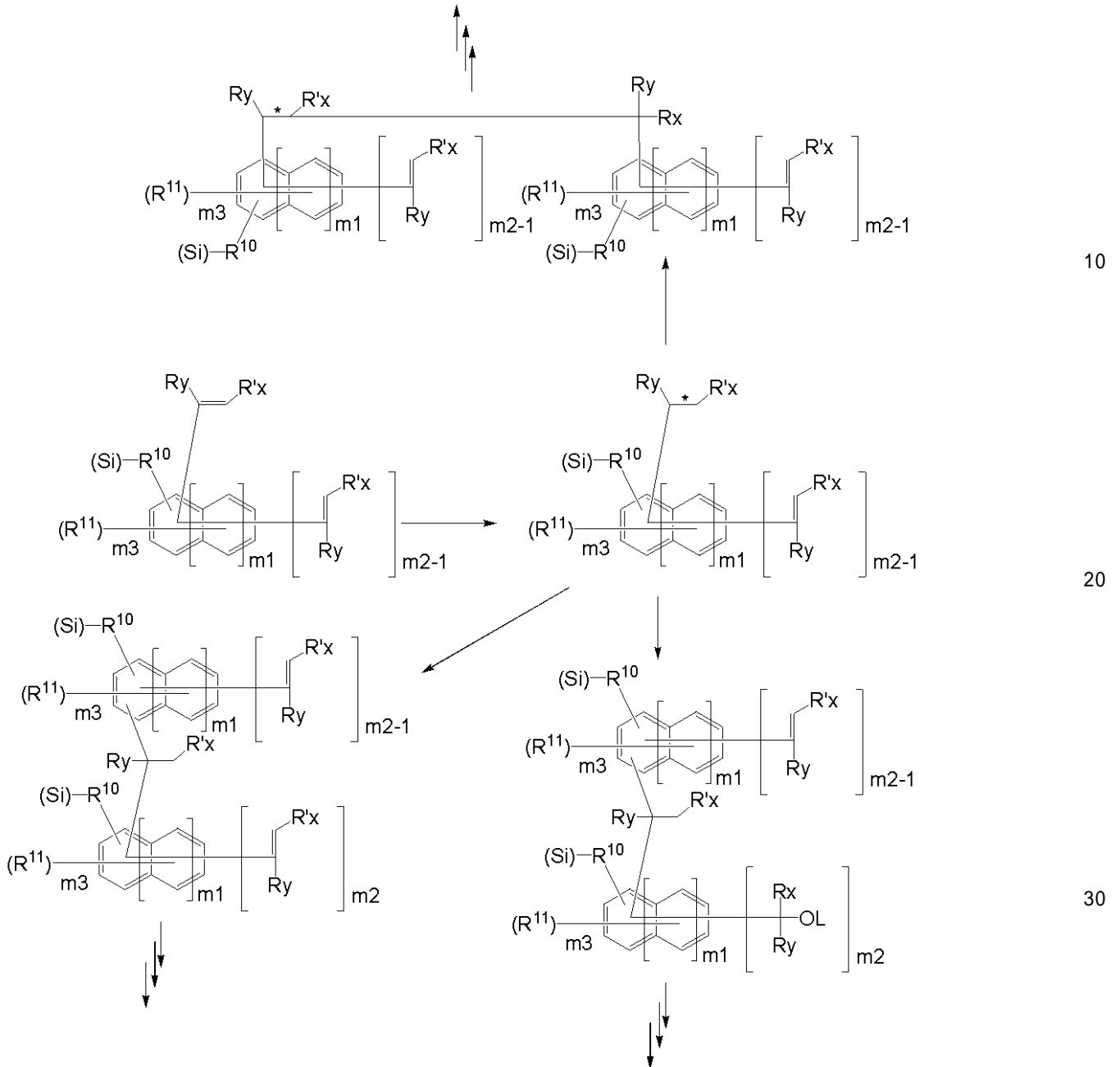
【0040】

一般式(A-2)で示される基は、その特徴的な構造として、芳香環に直結している炭素原子上に二重結合を有している。本発明では、熱、酸、又はその両方の作用で、以下に示されるように、この二重結合から反応活性種が発生し、これが連鎖的に反応することにより膜表面が改質され、結果として、パターンに対する密着性が向上し、パターン形状にも優れた膜表面が得られる。

【0041】

40

【化6】



【0042】

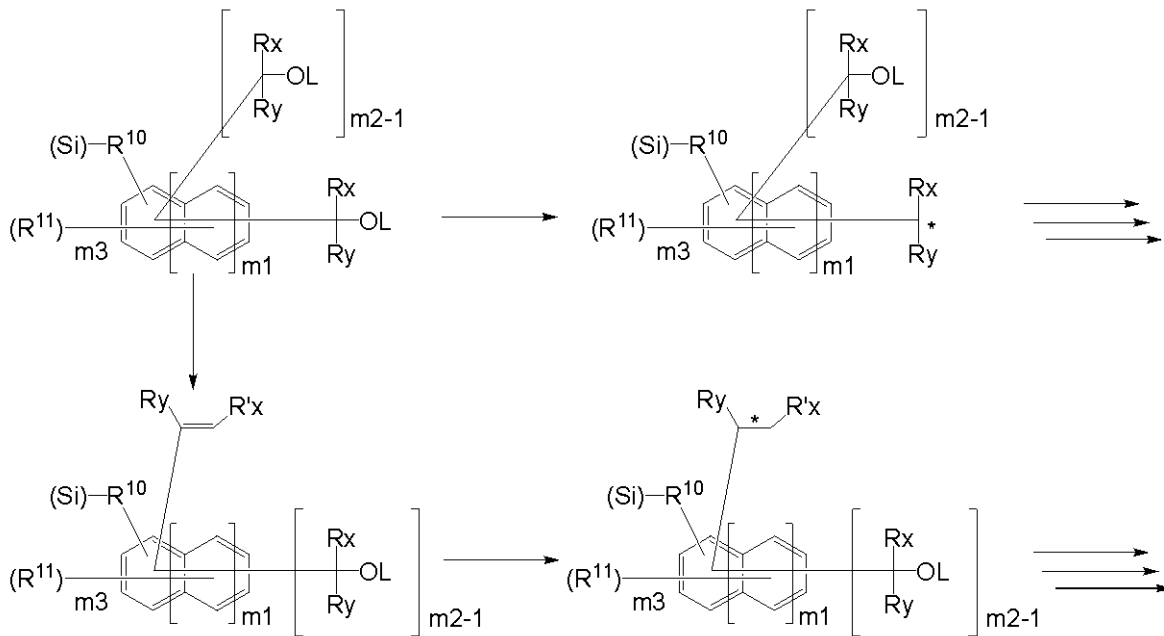
なお、このとき、一般式(A-1)で示される基の熱酸脱離基あるいは一般式(A-2)で示される基の二重結合から発生した反応活性種の反応の相手としては、一般式(A-1)、(A-2)で示される基を有する化合物だけでなく、芳香族親電子置換反応されやすい化合物、例えば電子供与性置換基を有する化合物等も挙げることができる。具体的には、フェノール・ホルムアミド樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂などのフェノール性水酸基を有する樹脂を例示できる。

40

【0043】

また、これらの反応はそれぞれ別々に起こるわけではなく、以下に示されるように、熱酸脱離基が脱離してそのまま連鎖的に反応が進行する場合もあれば、最初に熱酸脱離基が脱離して二重結合を形成した後、連鎖的に反応が進行する場合もある。

【化 7】



10

【 0 0 4 4 】

一般式 (A - 1)、(A - 2) 中、R¹⁰ は単結合又は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、R¹⁰ がアルキレン基の場合、式中の (Si) と直接結合しない位置に、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる 1 種以上を含んでもよい。アルキレン基の好ましい例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、及び分岐又は環構造を持つこれらの基の構造異性体等を挙げることができる。また、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる 1 種以上を含む場合には、式中のケイ素原子 (Si) と直接結合しない位置であれば、いずれの箇所に含まれていてもよい。

20

【 0 0 4 5 】

一般式 (A - 1)、(A - 2) 中、R¹¹ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 2 ~ 8 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアシルオキシ基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルコキシ基であり、アシルオキシ基、アルキル基、及びアルコキシ基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。なお、R¹¹ のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等が好ましい。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基等が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

30

【 0 0 4 6 】

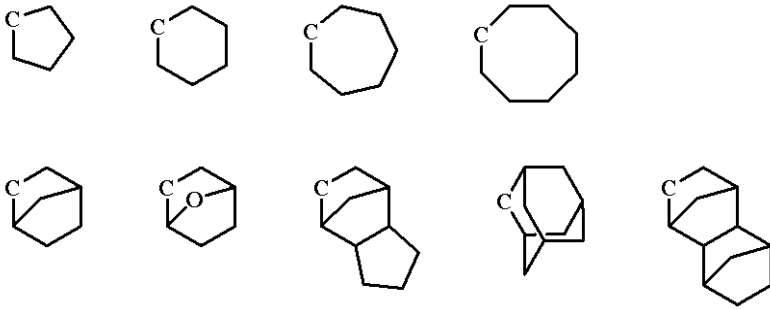
一般式 (A - 1)、(A - 2) 中、Rx、R'x、Ry はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の一価脂肪族炭化水素基であり、該一価脂肪族炭化水素基中の水素原子はヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよく、Rx と Ry、R'x と Ry はそれぞれ結合して環状構造を形成してもよい。ただし、Rx と Ry は同時に水素原子にはならない。なお、一価脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基等を例示できる。このような Rx、R'x、Ry としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びこれらの基中の水素原子がヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されたもの、あるいは炭素数 5 ~ 15 の環状の一価脂肪族炭化水素基等を例示できる。

40

【 0 0 4 7 】

また、上記のように、Rx と Ry は結合して環状構造を形成してもよく、Rx と Ry が結合して形成される脂環基としては、以下に示す基を例示できる。なお、式中の「C」は Rx と Ry が結合している炭素原子を示す。

【化 8】

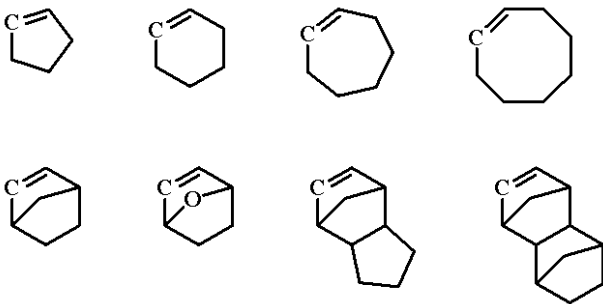


10

【0048】

また、上記のように、 $R'x$ と Ry は結合して環状構造を形成してもよく、 $R'x$ と Ry が結合して形成される脂環基としては、以下に示す基を例示できる。なお、式中の「C」は Ry が結合している炭素原子を示す。

【化 9】



20

【0049】

一般式(A-1)中、Lは水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、もしくは環状の一価脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい一価芳香族基であり、Lが一価脂肪族炭化水素基の場合、エーテル性酸素原子、カルボニル基、及びカルボニルオキシ基から選ばれる1種以上を含んでもよい。このようなLの好ましい例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、メチルカルボニル基、フェニル基等が挙げられる。

30

【0050】

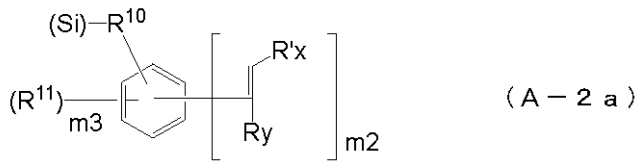
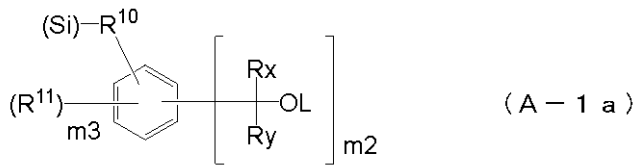
一般式(A-1)、(A-2)中、 m_1 は0~2の整数である。この m_1 は芳香環の数を示し、式中の芳香環部分は、 $m_1 = 0$ である場合にはベンゼン環、 $m_1 = 1$ である場合にはナフタレン環、 $m_1 = 2$ である場合にはアントラセン環となる。また、 m_2 は1~3の整数であり、上記の熱酸脱離基あるいは二重結合を有する部分構造の置換数を示す。また、 m_3 は $(5 + 2 \times m_1 - m_2)$ の整数であり、上記の R^{11} の置換数を示す。また、(Si)はSi(即ち、式(A1)~(A3)中の R^1 と結合したケイ素原子)との結合位置を示す。

【0051】

上記のような、一般式(A-1)、(A-2)で示される基(即ち、 R^1)としては、下記一般式(A-1a)及び(A-2a)で示されるもの(即ち、 $m_1 = 0$ のもの)がより好ましい。

40

【化 1 0】



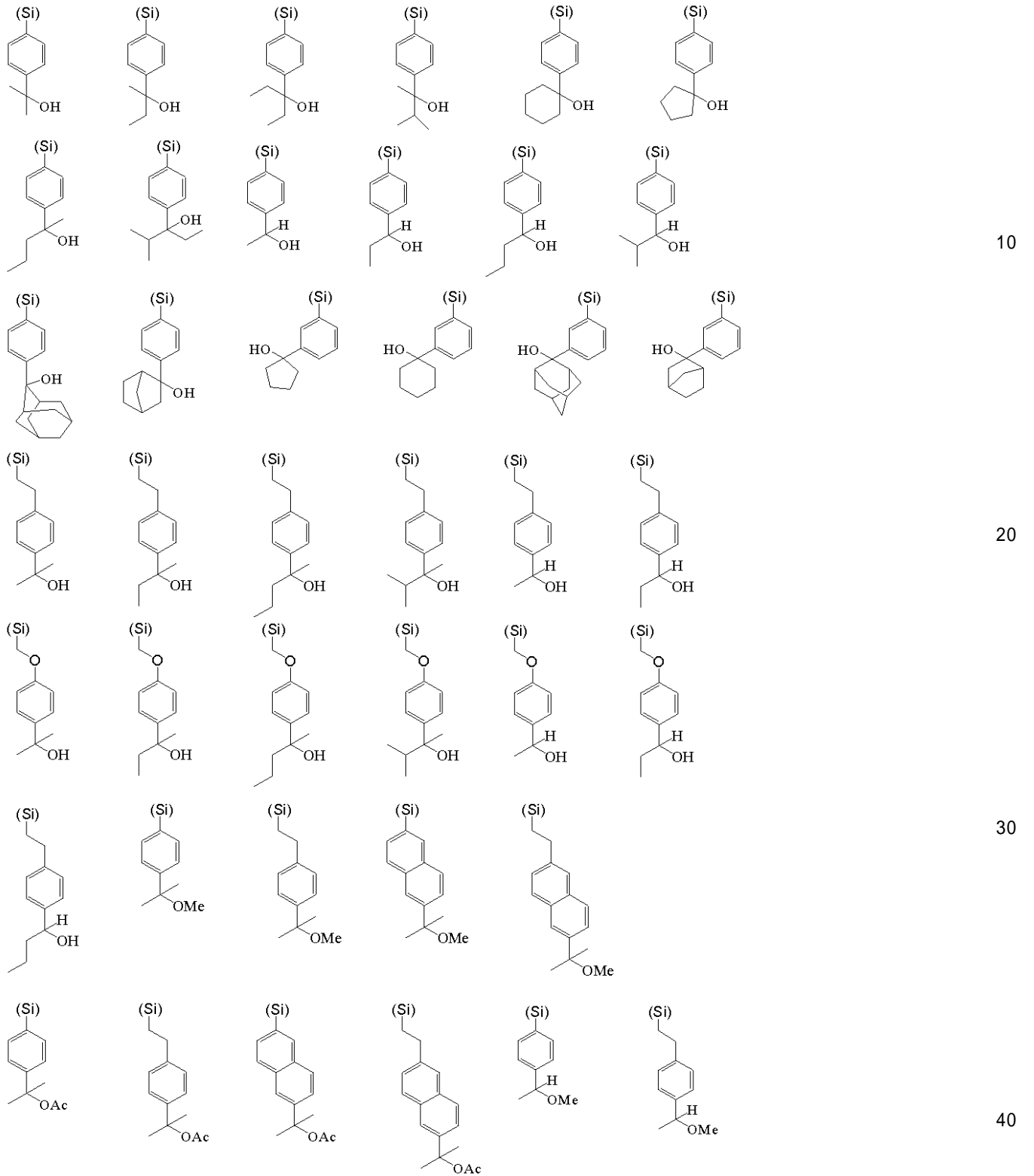
10

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R_x 、 R'_x 、 R_y 、 L 、 m_2 、及び m_3 は上記と同様である。)

【0052】

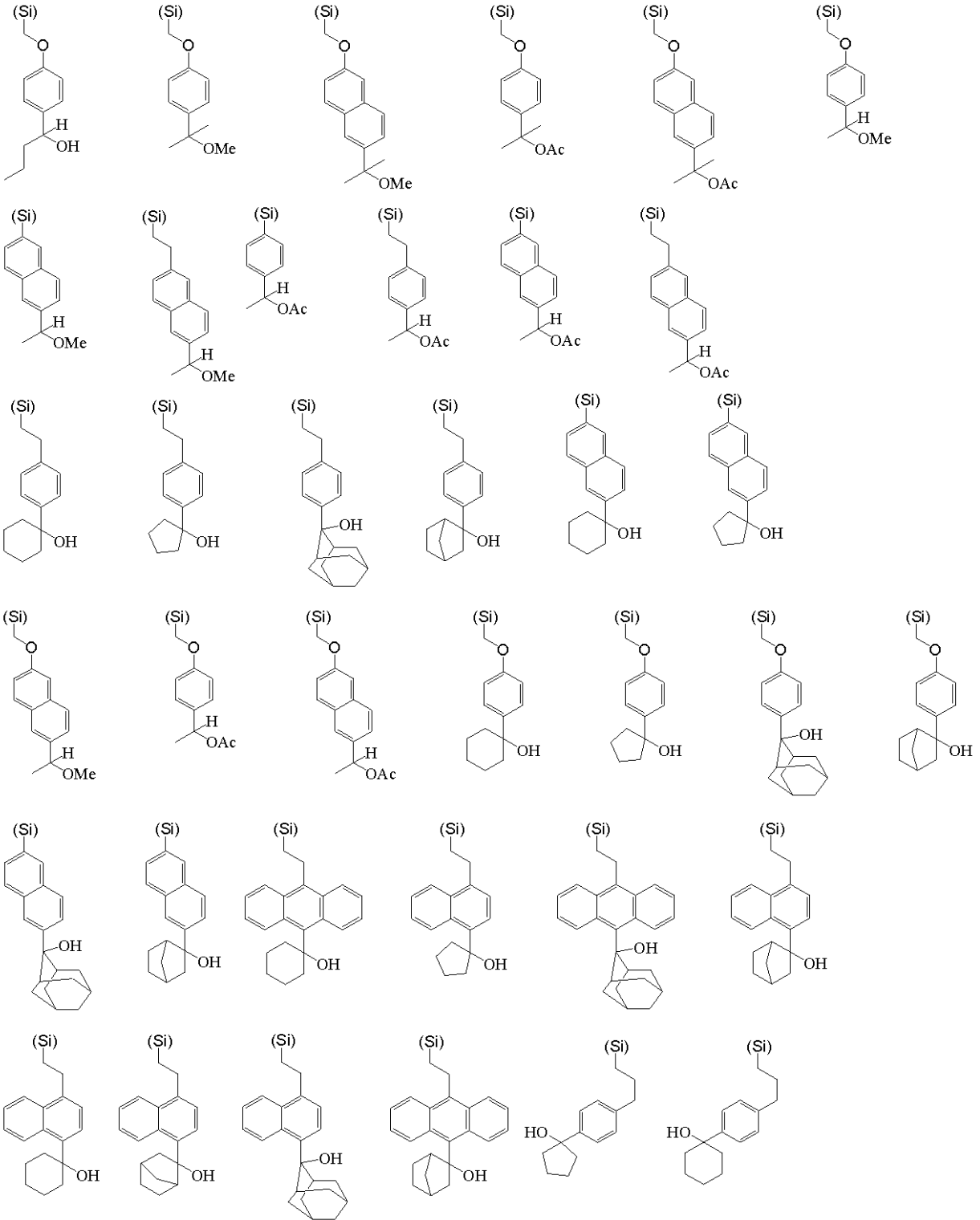
R^1 が一般式(A-1)で示される基である場合の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

【化 1 1】



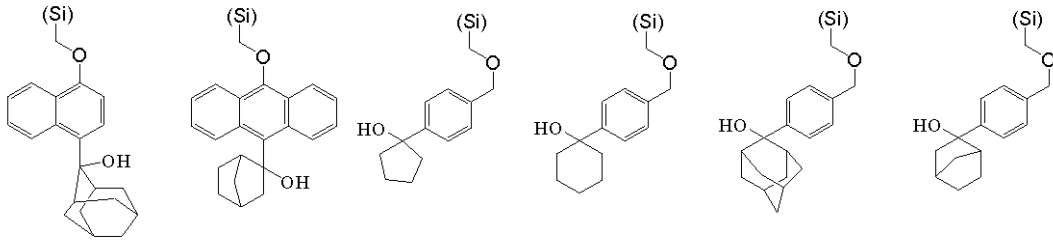
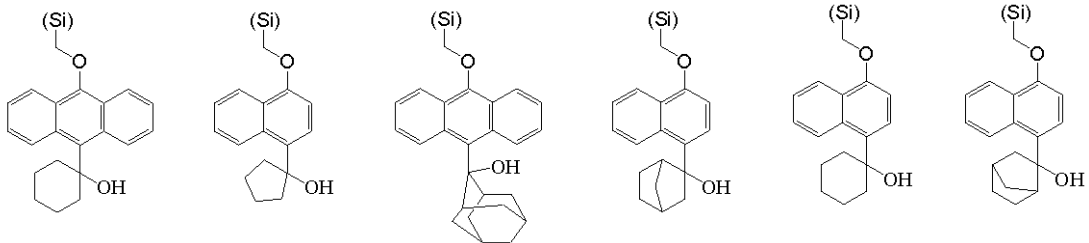
【 0 0 5 3 】

【化 1 2】

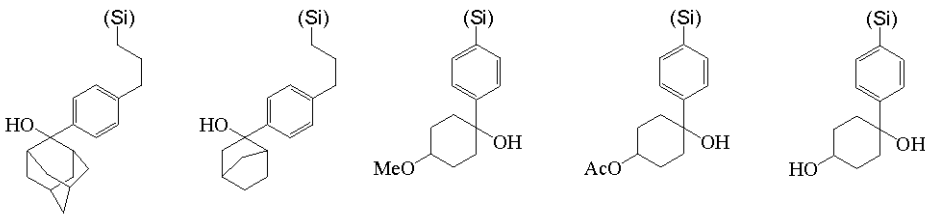


【 0 0 5 4 】

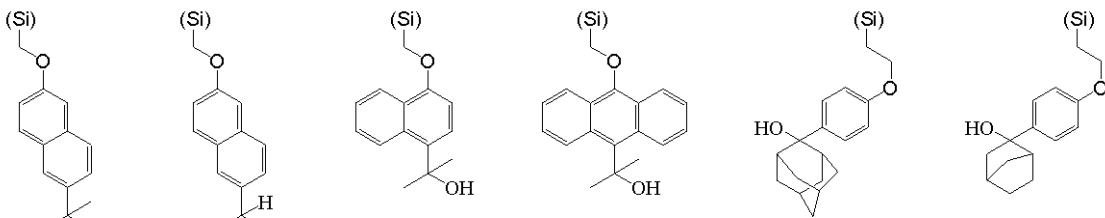
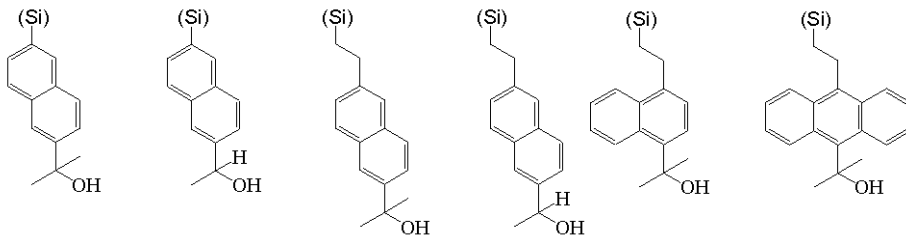
【化 1 3】



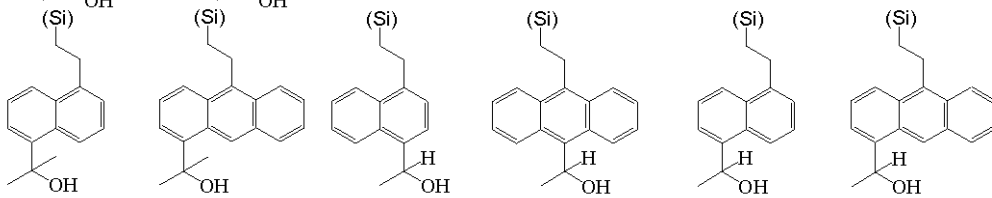
10



20



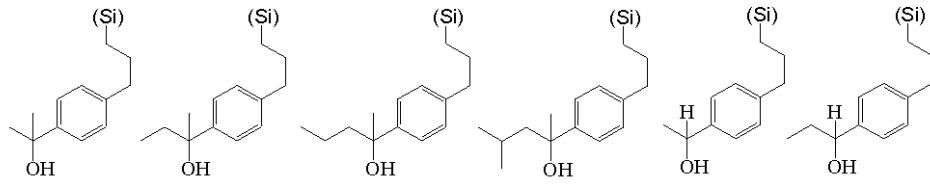
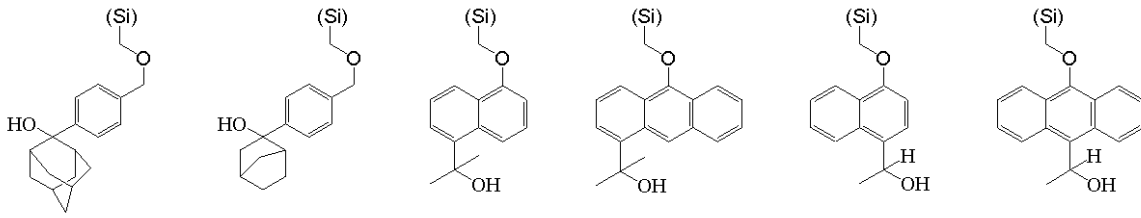
30



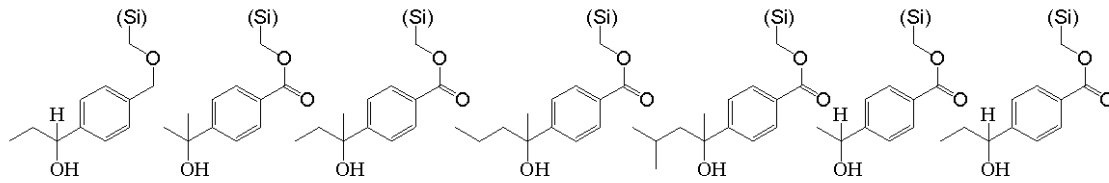
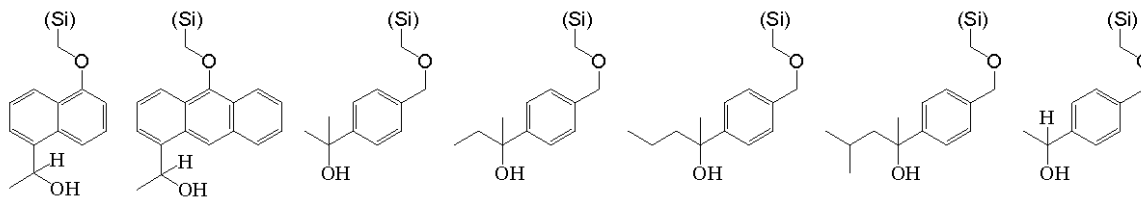
40

【 0 0 5 5】

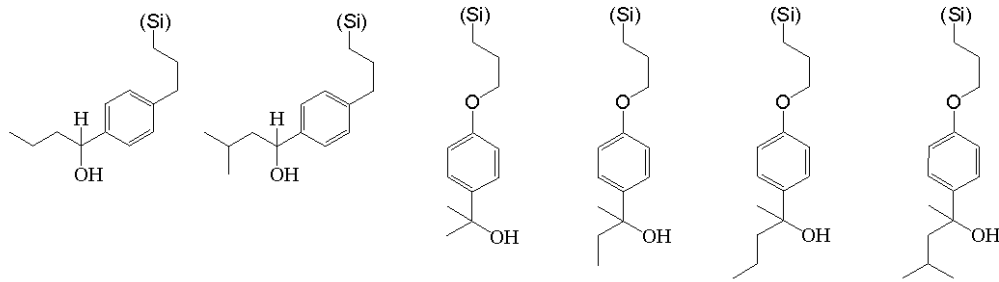
【化 1 4】



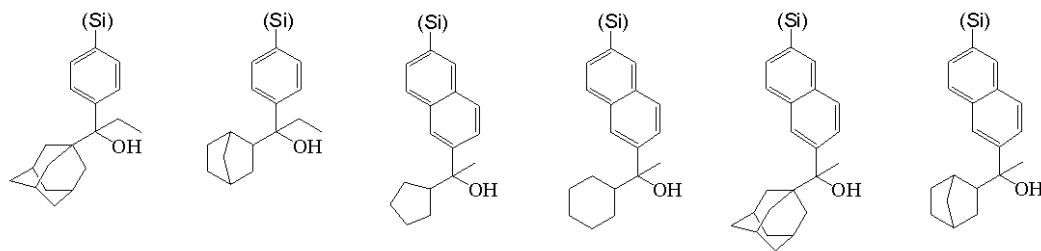
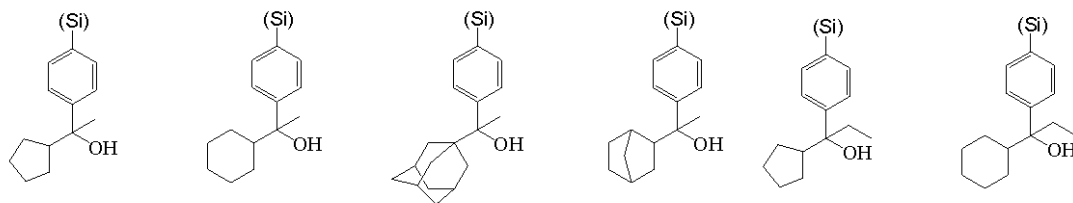
10



20



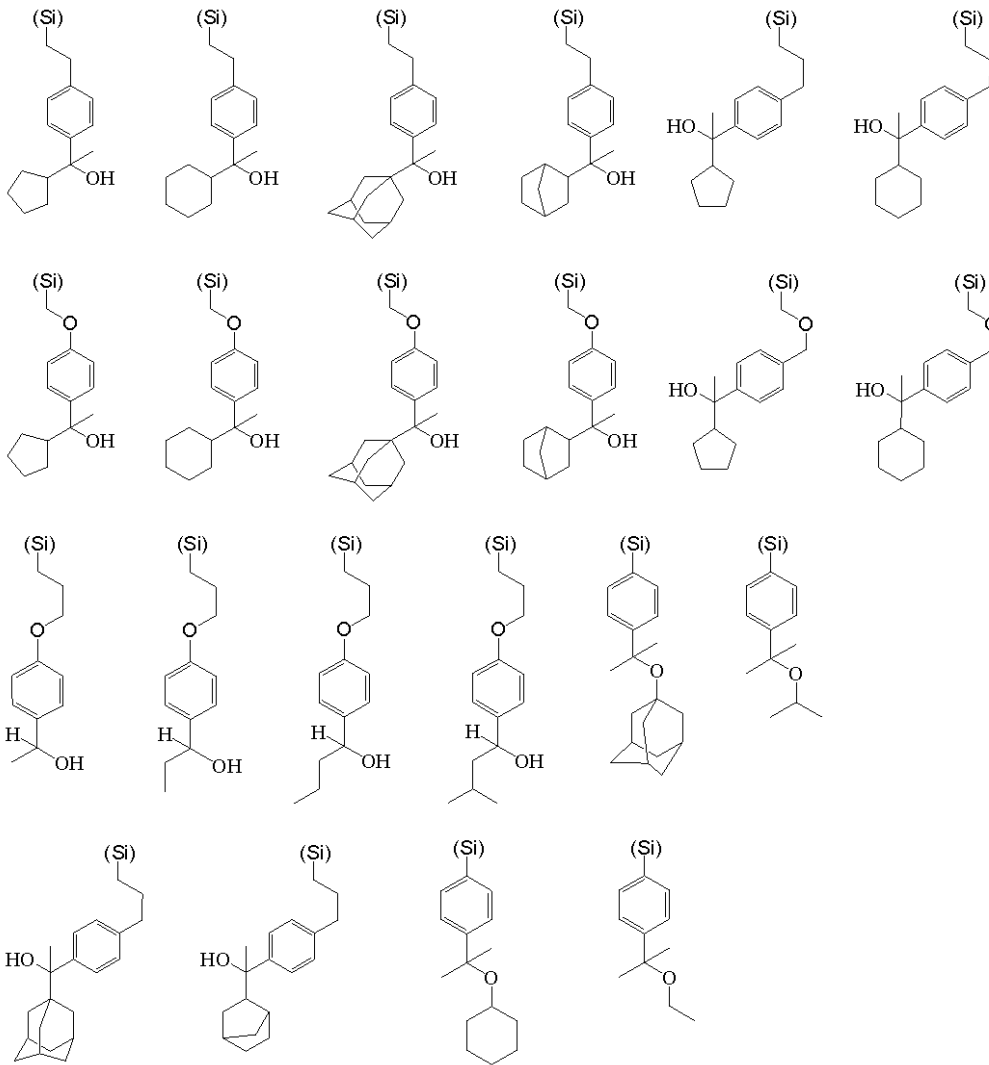
30



40

【 0 0 5 6 】

【化 15】



10

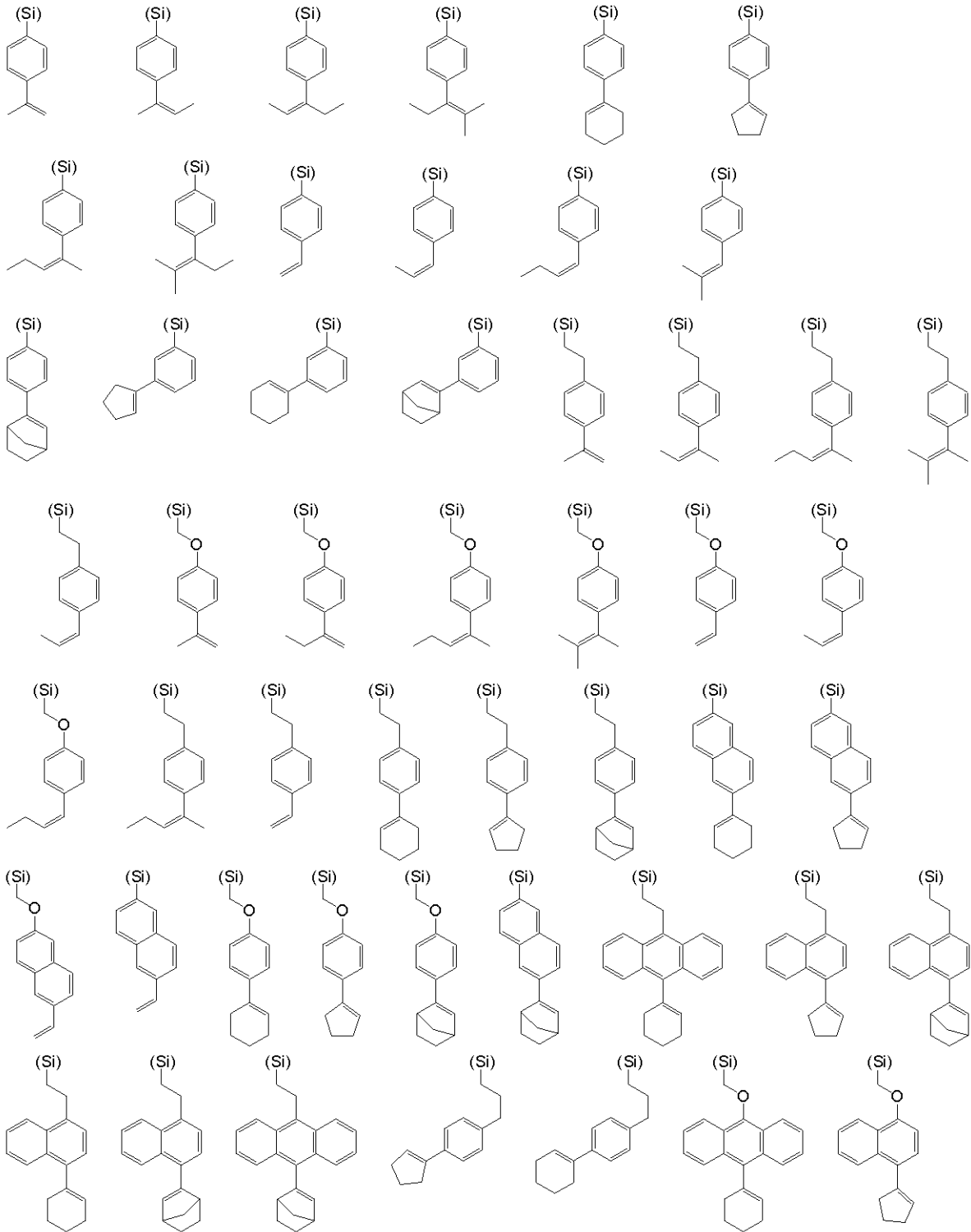
20

30

【0057】

また、 R^1 が一般式 (A - 2) で示される基である場合の好ましい例としては、以下のものが挙げられる。

【化 1 6】



10

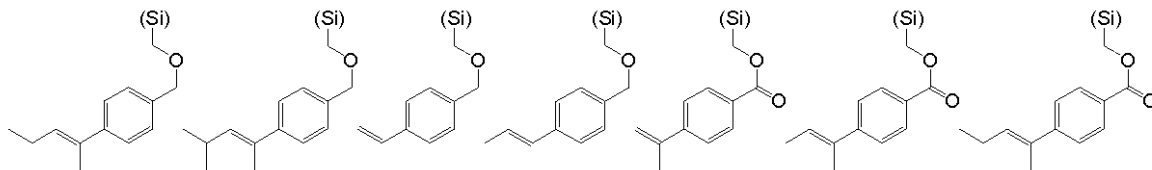
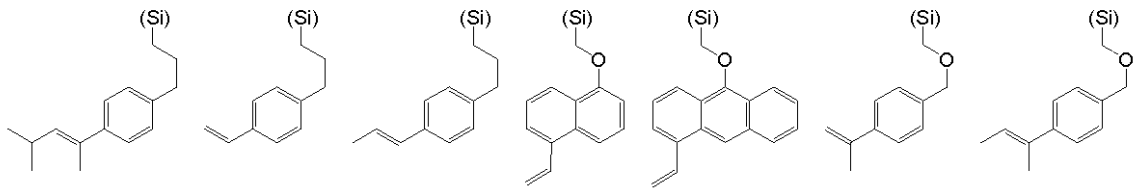
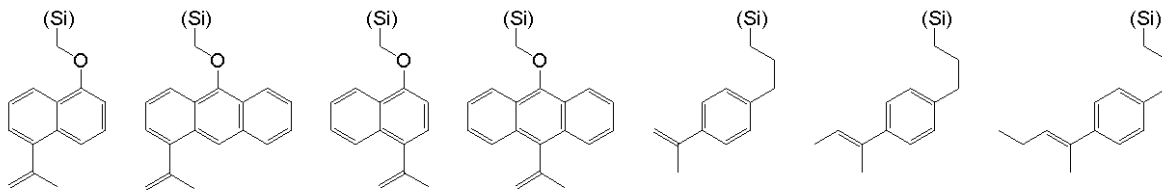
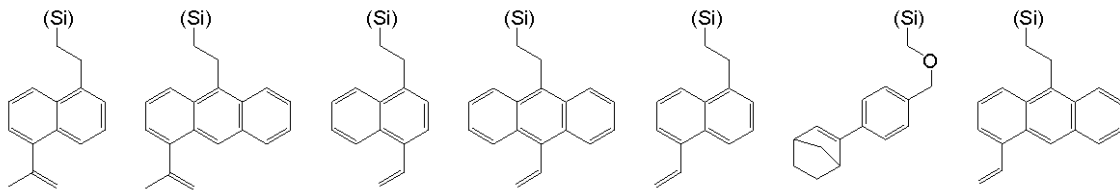
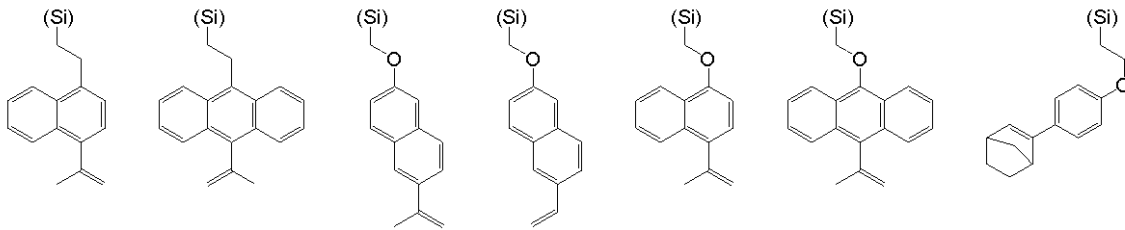
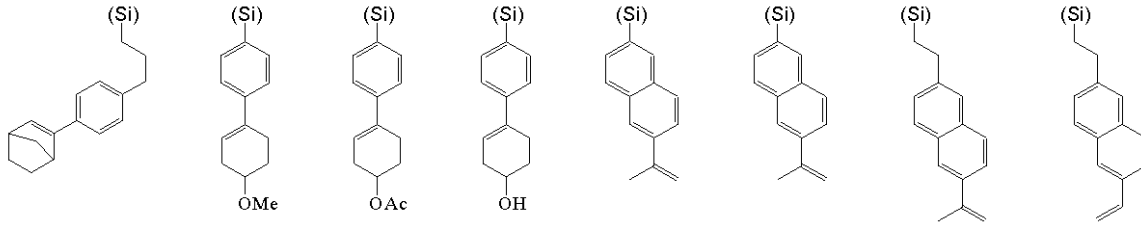
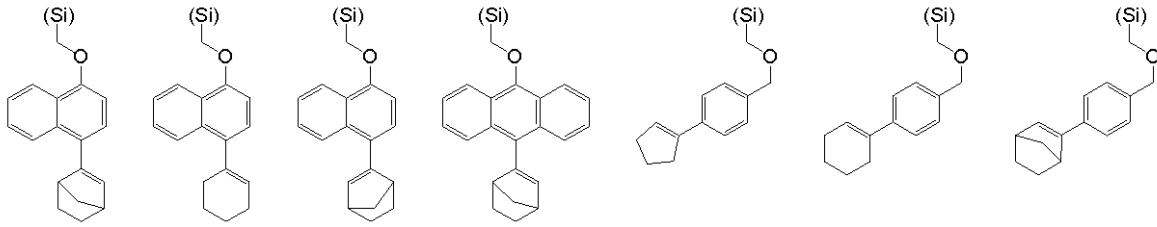
20

30

40

【 0 0 5 8】

【化 1 7】



10

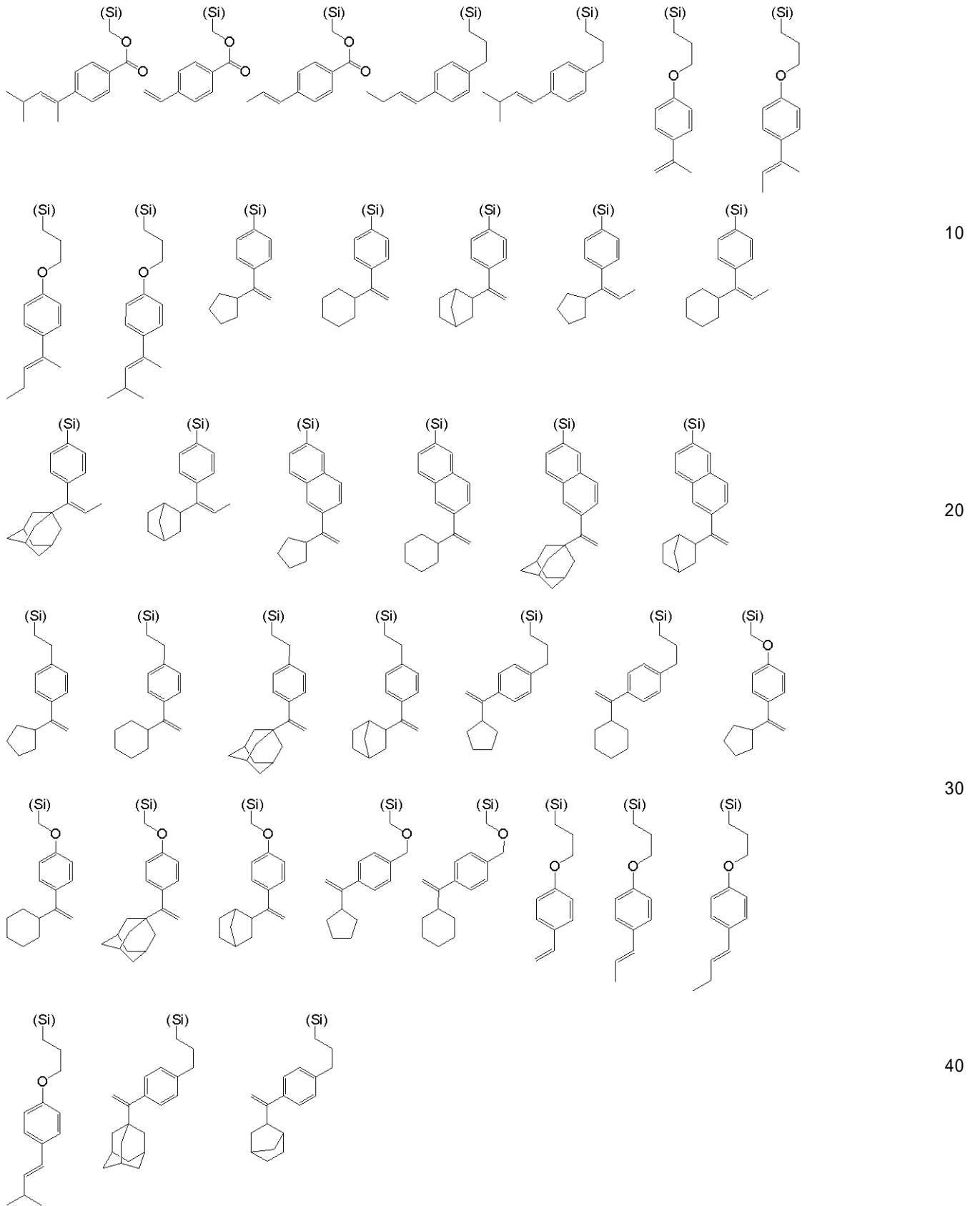
20

30

40

【 0 0 5 9 】

【化 1 8】



10

20

30

40

【 0 0 6 0】

また、上記一般式 (A 2)、(A 3) 中の R^2 、 R^3 は、上記の R^1 と同様の基であるか、水素原子又は上記の R^1 以外の炭素数 1 ~ 30 の一価有機基である。一価有機基の好ましい例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ビニル

50

基、プロペニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、グリシドキシプロピル基、アミノプロピル基、クロロプロピル基、フェニル基、トリル基、ヒドロキシフェニル基、アニシル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、ナフチル基、及びヒドロキシナフチル基等を挙げることができる。

【0061】

また、本発明のケイ素含有縮合物は、上記一般式(A1)で示される繰り返し単位、上記一般式(A2)で示される繰り返し単位、及び上記一般式(A3)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含有していてもよい。

【0062】

<ケイ素含有縮合物の製造方法>

本発明のケイ素含有縮合物は、少なくとも上記一般式(A1)で示される繰り返し単位を得るための加水分解性モノマー、上記一般式(A2)で示される繰り返し単位を得るための加水分解性モノマー、及び上記一般式(A3)で示される繰り返し単位を得るための加水分解性モノマーのうち1種以上の加水分解性モノマー(あるいは、これの加水分解物又は加水分解縮合物)を含む加水分解性材料を、水中で酸性又は塩基性を示す物質を触媒として加水分解縮合することで製造することができる。

【0063】

なお、上述のように、本発明のケイ素含有縮合物には、上記一般式(A1)で示される繰り返し単位、上記一般式(A2)で示される繰り返し単位、及び上記一般式(A3)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位が含まれていてもよい。このようなケイ素含有縮合物を製造する際には、原料となる上記の加水分解性材料に、上記の一般式(A1)、(A2)、(A3)で示される繰り返し単位を得るための加水分解性モノマー以外の加水分解性モノマーを添加すればよい。このような加水分解性モノマーとしては、以下に例示するテトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、及びモノアルコキシシラン等のシラン化合物を挙げることができる。

【0064】

テトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等を例示できる。

【0065】

トリアルコキシシランとしては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリイソプロポキシシラン、s-ブチルトリメトキシシラン、s-ブチルトリエトキシシラン、s-ブチルトリプロポキシシラン、s-ブチルトリイソプロポキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリプロポキシシラン、t-ブチルトリイソプロポキシシラン、シクロプロピルトリメトキシシラン、シクロプロピルトリエトキシシラン、シクロプロピルトリプロポキシシラン、シクロプロピルトリイソプロポキシシラン、シクロブチルトリメトキシシラン、シクロブチルトリエトキシシラン、シクロブチルトリプロポキシシラン、シクロブチルトリイソプロポキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリプロポキシシラン、シクロペンチルトリイソプロポキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリプロポキシ

10

20

30

40

50

フチルトリエトキシシラン、ナフチルトリプロボキシシラン、ナフチルトリイソプロボキシシラン等を例示できる。

【 0 0 6 6 】

ジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、ジメチルジプロボキシシラン、ジメチルジイソプロボキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロボキシシラン、ジエチルジイソプロボキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロボキシシラン、ジプロピルジイソプロボキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジプロボキシシラン、ジイソプロピルジイソプロボキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロボキシシラン、ジブチルジイソプロボキシシラン、ジ s - ブチルジメトキシシラン、ジ s - ブチルジエトキシシラン、ジ s - ブチルジプロボキシシラン、ジ s - ブチルジイソプロボキシシラン、ジ t - ブチルジメトキシシラン、ジ t - ブチルジエトキシシラン、ジ t - ブチルジプロボキシシラン、ジ t - ブチルジイソプロボキシシラン、ジシクロプロピルジメトキシシラン、ジシクロプロピルジエトキシシラン、ジシクロプロピルジプロボキシシラン、ジシクロプロピルジイソプロボキシシラン、ジシクロブチルジメトキシシラン、ジシクロブチルジエトキシシラン、ジシクロブチルジプロボキシシラン、ジシクロブチルジイソプロボキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジプロボキシシラン、ジシクロペンチルジイソプロボキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジプロボキシシラン、ジシクロヘキシルジイソプロボキシシラン、ジシクロヘキセニルジメトキシシラン、ジシクロヘキセニルジエトキシシラン、ジシクロヘキセニルジプロボキシシラン、ジシクロヘキセニルジイソプロボキシシラン、ジシクロヘキセニルエチルジメトキシシラン、ジシクロヘキセニルエチルジエトキシシラン、ジシクロヘキセニルエチルジプロボキシシラン、ジシクロヘキセニルエチルジイソプロボキシシラン、ジシクロオクチルジメトキシシラン、ジシクロオクチルジエトキシシラン、ジシクロオクチルジプロボキシシラン、ジシクロオクチルジイソプロボキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジプロボキシシラン、ジシクロペンタジエニルジイソプロボキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジメトキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジエトキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジプロボキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジイソプロボキシシラン、ビス(ビシクロヘブチル)ジメトキシシラン、ビス(ビシクロヘブチル)ジエトキシシラン、ビス(ビシクロヘブチル)ジプロボキシシラン、ビス(ビシクロヘブチル)ジイソプロボキシシラン、ジアダマンチルジメトキシシラン、ジアダマンチルジエトキシシラン、ジアダマンチルジプロボキシシラン、ジアダマンチルジイソプロボキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロボキシシラン、ジフェニルジイソプロボキシシラン等を例示できる。

10

20

30

40

【 0 0 6 7 】

モノアルコキシシランとしては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルエチルメトキシシラン、ジメチルエチルエトキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、ジメチルベンジルメトキシシラン、ジメチルベンジルエトキシシラン、ジメチルフェネチルメトキシシラン、ジメチルフェネチルエトキシシラン等を例示できる。

【 0 0 6 8 】

この中で特に好ましいものは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロボキシシラン、テトライソプロボキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルト

50

リエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキセニルトリメトキシシラン、シクロヘキセニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、トリルトリエトキシシラン、アニシルトリメトキシシラン、アニシルトリエトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、フェネチルトリエトキシシラン、フェニルアセトキシメチルトリメトキシシラン、フェニルアセトキシメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルエチルメトキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルベンジルメトキシシラン、ジメチルフェネチルメトキシシラン等である。

10

20

30

40

50

【0069】

(合成方法1：酸性触媒)

本発明のケイ素含有縮合物は、上記の加水分解性材料を無機酸、有機カルボン酸、有機スルホン酸、これらの有機基に含まれる水素原子の一つ以上をフッ素原子で置換したカルボン酸、及びこれらの有機基に含まれる水素原子の一つ以上をフッ素原子で置換したスルホン酸から選ばれる1種以上の化合物を酸性触媒として用いて、加水分解縮合を行うことで製造することができる。

【0070】

このとき使用される酸性触媒としては、例えば、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、安息香酸等を挙げることができる。触媒の使用量は、加水分解性材料1モルに対して 1×10^{-6} ~ 10モル、好ましくは 1×10^{-5} ~ 5モル、より好ましくは 1×10^{-4} ~ 1モルである。

【0071】

これらの加水分解性材料から加水分解縮合によりケイ素含有縮合物を得るときに添加する水の量は、加水分解性材料に結合している加水分解性置換基1モル当たり0.01 ~ 100モルが好ましく、より好ましくは0.05 ~ 50モル、更に好ましくは0.1 ~ 30モルである。添加量が100モル以下であれば、反応に使用する装置が小さくなり経済的になる。

【0072】

操作方法としては、例えば、触媒水溶液に加水分解性材料を添加して加水分解縮合反応を開始させる方法が挙げられる。このとき、触媒水溶液に有機溶剤を加えてもよいし、加水分解性材料を有機溶剤で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は0 ~ 100℃が好ましく、より好ましくは5 ~ 80℃である。加水分解性材料の滴下時に5 ~ 80℃に温度を保ち、その後20 ~ 80℃で熟成させる方法が好ましい。

【0073】

触媒水溶液に加えることのできる、又は加水分解性材料を希釈することのできる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピ

レングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、3-アセチル-1-プロパノール、ジアセトンアルコール、乳酸エチル、3-ペンタノール、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、及びこれらの混合物等が好ましい。

【0074】

これらの溶剤の中でより好ましいものは水溶性のものである。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール縮合物誘導体、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。この中で特に好ましいのは、沸点が100以下のものである。

10

【0075】

なお、有機溶剤の使用量は、加水分解性材料1モルに対して0~1,000mLが好ましく、特に0~500mLが好ましい。有機溶剤の使用量が少ない方が反応容器が小さくなり経済的である。

20

【0076】

その後、必要であれば触媒の中和反応を行い、反応混合物水溶液を得る。このとき、中和に使用することのできるアルカリ性物質の量は、触媒で使用された酸に対して0.1~2当量が好ましい。このアルカリ性物質は水中で塩基性を示すものであれば、任意の物質でよい。

【0077】

続いて、反応混合物から加水分解縮合反応で生成したアルコールなどの副生物を減圧除去等で取り除くことが好ましい。このとき反応混合物を加熱する温度は、添加した有機溶剤と反応で発生したアルコールなどの種類によるが、好ましくは0~100、より好ましくは10~90、更に好ましくは15~80である。また、このときの減圧度は、除去すべき有機溶剤及びアルコールなどの種類、排気装置、凝縮装置、並びに加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、更に好ましくは絶対圧で50kPa以下である。この際、除去されるアルコール量を正確に知ることは難しいが、生成したアルコールなどのおよそ80質量%以上が除かれることが望ましい。

30

【0078】

次に、反応混合物から加水分解縮合に使用した酸性触媒を除去してもよい。酸性触媒を除去する方法として、ケイ素含有縮合物を含む反応混合物を水と混合し、ケイ素含有縮合物を有機溶剤で抽出する方法が挙げられる。このとき使用する有機溶剤としては、ケイ素含有縮合物を溶解でき、水と混合させると2層分離するものが好ましい。例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサノン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル

40

50

アセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート、t-ブチロラクトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンチルメチルエーテル等、及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0079】

更に、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤の混合物を使用することも可能である。例えば、メタノール-酢酸エチル混合物、エタノール-酢酸エチル混合物、1-プロパノール-酢酸エチル混合物、2-プロパノール-酢酸エチル混合物、ブタンジオールモノメチルエーテル-酢酸エチル混合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル-酢酸エチル混合物、エチレングリコールモノメチルエーテル-酢酸エチル混合物、ブタンジオールモノエチルエーテル-酢酸エチル混合物、プロピレングリコールモノエチルエーテル-酢酸エチル混合物、エチレングリコールモノエチルエーテル-酢酸エチル混合物、ブタンジオールモノプロピルエーテル-酢酸エチル混合物、プロピレングリコールモノプロピルエーテル-酢酸エチル混合物、エチレングリコールモノプロピルエーテル-酢酸エチル混合物、メタノール-メチルイソブチルケトン混合物、エタノール-メチルイソブチルケトン混合物、1-プロパノール-メチルイソブチルケトン混合物、2-プロパノール-メチルイソブチルケトン混合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、エチレングリコールモノメチルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、プロピレングリコールモノエチルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、エチレングリコールモノエチルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、プロピレングリコールモノプロピルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、エチレングリコールモノプロピルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、メタノール-シクロペンチルメチルエーテル混合物、エタノール-シクロペンチルメチルエーテル混合物、1-プロパノール-シクロペンチルメチルエーテル混合物、2-プロパノール-シクロペンチルメチルエーテル混合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル-シクロペンチルメチルエーテル混合物、エチレングリコールモノメチルエーテル-シクロペンチルメチルエーテル混合物、プロピレングリコールモノエチルエーテル-シクロペンチルメチルエーテル混合物、エチレングリコールモノエチルエーテル-シクロペンチルメチルエーテル混合物、プロピレングリコールモノプロピルエーテル-シクロペンチルメチルエーテル混合物、エチレングリコールモノプロピルエーテル-シクロペンチルメチルエーテル混合物、メタノール-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、エタノール-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、1-プロパノール-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、2-プロパノール-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、エチレングリコールモノメチルエーテル-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、プロピレングリコールモノエチルエーテル-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、エチレングリコールモノエチルエーテル-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、プロピレングリコールモノプロピルエーテル-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、エチレングリコールモノプロピルエーテル-プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物等が好ましいが、組み合わせはこれらに限定されることはない。

【0080】

なお、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤との混合割合は、適宜選定されるが、水難溶性有機溶剤100質量部に対して、水溶性有機溶剤0.1~1, 000質量部が好ましく、より好ましくは1~500質量部、更に好ましくは2~100質量部である。

【0081】

続いて、中性水で洗浄してもよい。この水は、通常脱イオン水や超純水と呼ばれているものを使用すればよい。この水の量は、ケイ素含有縮合物溶液1Lに対して、0.01~100Lが好ましく、より好ましくは0.05~50L、更に好ましくは0.1~5Lである。この洗浄の方法は、両方を同一の容器にいれ掻き混ぜた後、静置して水層を分離す

10

20

30

40

50

ればよい。洗浄回数は、1回以上あればよいが、10回以上洗浄しても洗浄しただけの効果は得られないため、好ましくは1～5回程度である。

【0082】

その他に酸性触媒を除去する方法として、イオン交換樹脂による方法や、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のエポキシ化合物で中和したのち除去する方法を挙げることができる。これらの方法は、反応に使用された酸性触媒に合わせて適宜選択することができる。

【0083】

このときの水洗操作により、ケイ素含有縮合物の一部が水層に逃げ、実質的に分画操作と同等の効果が得られている場合があるため、水洗回数や洗浄水の量は触媒除去効果と分画効果を鑑みて適宜選択すればよい。

10

【0084】

酸性触媒が除去されていないケイ素含有縮合物溶液及び酸性触媒が除去されたケイ素含有縮合物溶液、いずれの場合においても、最終的な溶剤を加え、減圧で溶剤交換することで所望のケイ素含有縮合物溶液を得ることができる。このときの溶剤交換の温度は、除去すべき反応溶剤や抽出溶剤の種類によるが、好ましくは0～100、より好ましくは10～90、更に好ましくは15～80である。また、このときの減圧度は、除去すべき抽出溶剤の種類、排気装置、凝縮装置、及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、更に好ましくは絶対圧で50kPa以下である。

20

【0085】

このとき、溶剤が変わることによりケイ素含有縮合物が不安定になる場合がある。これは最終的な溶剤とケイ素含有縮合物との相性により発生するが、これを防止するため、安定剤として、特開2009-126940号公報(0181)～(0182)段落に記載されている環状エーテルを置換基として有する一価又は二価以上のアルコールを加えてもよい。加える量としては、溶剤交換前の溶液中のケイ素含有縮合物100質量部に対して0～25質量部が好ましく、より好ましくは0～15質量部、更に好ましくは0～5質量部であるが、添加する場合は0.5質量部以上が好ましい。溶剤交換前の溶液に必要であれば、環状エーテルを置換基として有する一価又は二価以上のアルコールを添加して溶剤交換操作を行えばよい。

30

【0086】

ケイ素含有縮合物は、ある濃度以上に濃縮すると更に縮合反応が進行し、有機溶剤に対して再溶解不可能な状態に変化してしまう恐れがあるため、適度な濃度の溶液状態にしておくことが好ましい。また、あまり薄すぎると、溶剤の量が過大となるため、適度な濃度の溶液状態にしておくことが経済的で好ましい。このときの濃度としては、0.1～50質量%が好ましい。

【0087】

ケイ素含有縮合物溶液に加える最終的な溶剤として好ましいものは水酸基を有する溶剤であり、特に好ましいものはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオールなどのモノアルキルエーテル誘導体である。具体的には、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等や3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、3-アセチル-1-プロパノール、ジアセトンアルコール、乳酸エチル、3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール等が好ましい。

40

【0088】

これらの溶剤が主成分であれば、補助溶剤として水酸基を持たない溶剤を添加することも可能である。この補助溶剤としては、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキ

50

サン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンチルメチルエーテルなどを例示できる。

【0089】

また、酸性触媒を用いた別の反応操作としては、加水分解性材料又は加水分解性材料の有機溶液に、水又は含水有機溶剤を添加し、加水分解縮合反応を開始させる方法を挙げることができる。このとき、触媒は加水分解性材料又は加水分解性材料の有機溶液に添加してもよいし、水又は含水有機溶剤に添加しておいてもよい。反応温度は0~100が好ましく、より好ましくは10~80である。水の滴下時に10~50に加熱し、その後20~80に昇温させて熟成させる方法が好ましい。

10

【0090】

有機溶剤を使用する場合は、水溶性のものが好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール縮合物誘導体、及びこれらの混合物等を挙げることができる。

20

【0091】

有機溶剤の使用量は、加水分解性材料1モルに対して0~1, 000mLが好ましく、特に0~500mLが好ましい。有機溶剤の使用量が少ない方が反応容器が小さくなり経済的である。得られた反応混合物は、上記と同様の方法で後処理し、ケイ素含有縮合物を得ることができる。

30

【0092】

(合成方法2：アルカリ性触媒)

また、ケイ素含有縮合物は、加水分解性材料をアルカリ性触媒の存在下、加水分解縮合を行うことで製造することができる。このとき使用されるアルカリ性触媒としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスシクロオクタン、ジアザビスシクロシクロノネン、ジアザビスシクロウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、N,N-ジメチルアミノピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ペペリジン、ピコリン、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンヒドロオキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロオキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロオキシド、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。触媒の使用量は、加水分解性材料1モルに対して 1×10^{-6} モル~10モルが好ましく、より好ましくは 1×10^{-5} モル~5モル、更に好ましくは 1×10^{-4} モル~1モルである。

40

【0093】

50

上記の加水分解性材料から加水分解縮合によりケイ素含有縮合物を得るときに添加する水の量は、加水分解性材料に結合している加水分解性置換基 1 モル当たり 0.1 ~ 50 モルが好ましい。50 モル以下であれば、反応に使用する装置が小さくなり経済的である。

【0094】

操作方法としては、例えば、触媒水溶液に加水分解性材料を添加して加水分解縮合反応を開始させる方法が挙げられる。このとき、触媒水溶液に有機溶剤を加えてもよいし、加水分解性材料を有機溶剤で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は 0 ~ 100 が好ましく、より好ましくは 5 ~ 80 である。加水分解性材料の滴下時に 5 ~ 80 に温度を保ち、その後 20 ~ 80 で熟成させる方法が好ましい。

【0095】

アルカリ性触媒水溶液に加えることのできる、又は加水分解性材料を希釈することのできる有機溶剤としては、酸性触媒水溶液に加えることのできるものとして例示した有機溶剤と同様のものが好ましく用いられる。なお、有機溶剤の使用量は、経済的に反応を行えるため、加水分解性材料 1 モルに対して 0 ~ 1,000 mL が好ましい。

【0096】

その後、必要であれば触媒の中和反応を行い、反応混合物水溶液を得る。このとき、中和に使用することのできる酸性物質の量は、触媒で使用されたアルカリ性物質に対して 0.1 ~ 2 当量が好ましい。この酸性物質は水中で酸性を示すものであれば、任意の物質でよい。

【0097】

続いて、反応混合物から加水分解縮合反応で生成したアルコールなどの副生物を減圧除去等で取り除くことが好ましい。このとき反応混合物を加熱する温度は、添加した有機溶剤と反応で発生したアルコールなどの種類によるが、好ましくは 0 ~ 100、より好ましくは 10 ~ 90、更に好ましくは 15 ~ 80 である。また、このときの減圧度は、除去すべき有機溶剤及びアルコールなどの種類、排気装置、凝縮装置、並びに加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で 80 kPa 以下、更に好ましくは絶対圧で 50 kPa 以下である。この際、除去されるアルコール量を正確に知ることは難しいが、生成したアルコールのおよそ 80 質量%以上が除かれることが望ましい。

【0098】

次に、加水分解縮合に使用したアルカリ性触媒を除去するため、ケイ素含有縮合物を有機溶剤で抽出することが好ましい。このとき使用する有機溶剤としては、ケイ素含有縮合物を溶解でき、水と混合させると 2 層分離するものが好ましい。更に、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤の混合物を使用することも可能である。

【0099】

アルカリ性触媒を除去する際に用いられる有機溶剤としては、酸性触媒を除去する際に用いられるものとして具体的に例示した上述の有機溶剤や、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤の混合物と同様のものを挙げることができる。

【0100】

なお、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤との混合割合は、適宜選定されるが、水難溶性有機溶剤 100 質量部に対して、水溶性有機溶剤 0.1 ~ 1,000 質量部が好ましく、より好ましくは 1 ~ 500 質量部、更に好ましくは 2 ~ 100 質量部である。

【0101】

続いて、中性水で洗浄してもよい。この水は、通常脱イオン水や超純水と呼ばれているものを使用すればよい。この水の量は、ケイ素含有縮合物溶液 1 L に対して、0.01 ~ 100 L が好ましく、より好ましくは 0.05 ~ 50 L、更に好ましくは 0.1 ~ 5 L である。この洗浄の方法は、両方を同一の容器にいれ掻き混ぜた後、静置して水層を分離すればよい。洗浄回数は、1 回以上あればよいが、10 回以上洗浄しても洗浄しただけの効果は得られないため、好ましくは 1 ~ 5 回程度である。

【0102】

10

20

30

40

50

アルカリ性触媒が除去されていないケイ素含有縮合物溶液及びアルカリ性触媒が除去されたケイ素含有縮合物溶液、いずれの場合においても、最終的な溶剤を加え、減圧で溶剤交換することで所望のケイ素含有縮合物溶液を得ることができる。このときの溶剤交換の温度は、除去すべき反応溶剤や抽出溶剤の種類によるが、好ましくは0～100、より好ましくは10～90、更に好ましくは15～80である。また、このときの減圧度は、除去すべき抽出溶剤の種類、排気装置、凝縮装置、及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、更に好ましくは絶対圧で50kPa以下である。

【0103】

また、このとき、上記の酸性触媒を用いて製造する場合と同様に、安定剤として、環状エーテルを置換基として有する一価もしくは二価以上のアルコールを添加してもよい。また、ケイ素含有縮合物溶液の濃度も酸性触媒を用いて製造する場合と同様にすればよい。

10

【0104】

ケイ素含有縮合物溶液に加える最終的な溶剤として好ましいものは水酸基を有する溶剤であり、酸性触媒を用いて製造する場合の最終的な溶剤として例示したものと同様のものを使用することができる。

【0105】

また、アルカリ性触媒を用いた別の反応操作としては、加水分解性材料又は加水分解性材料の有機溶液に、水又は含水有機溶剤を添加し、加水分解縮合反応を開始させる方法を挙げることができる。このとき、触媒は加水分解性材料又は加水分解性材料の有機溶液に添加してもよいし、水又は含水有機溶剤に添加しておいてもよい。反応温度は0～100が好ましく、より好ましくは10～80である。水の滴下時に10～50に加熱し、その後20～80に昇温させて熟成させる方法が好ましい。

20

【0106】

有機溶剤を使用する場合は、水溶性のものが好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール縮合物誘導体、及びこれらの混合物等を挙げることができる。

30

【0107】

有機溶剤の使用量は、加水分解性材料1モルに対して0～1,000mLが好ましく、特に0～500mLが好ましい。有機溶剤の使用量が少ない方が反応容器が小さくなり経済的である。得られた反応混合物は、上記と同様の方法で後処理し、ケイ素含有縮合物を得ることができる。

【0108】

上記合成方法1又は2により得られるケイ素含有縮合物の分子量は、加水分解性材料の選択だけでなく、縮合時の反応条件制御により調整することができる。得られるケイ素含有縮合物の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が100,000以下のものが好ましく、より好ましくは200～50,000、更に好ましくは300～30,000である。重量平均分子量が100,000以下のものを用いることで、異物の発生や塗布斑の発生を抑えることができる。なお、上記重量平均分子量に関するデータは、検出器としてRI、溶離溶剤としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準物質としてポリスチレンを用いて、ポリスチレン換算で分子量を表したものである。

40

【0109】

50

以上説明したような、本発明のケイ素含有縮合物であれば、ネガ現像、ポジ現像に関係なく、いずれのレジストパターンにおいても密着性を改善できるレジスト下層膜を形成可能なケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を与えるケイ素含有縮合物となる。

【0110】

<ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物>

本発明では、(A)上記の本発明のケイ素含有縮合物と、(B)上記の(A)成分以外のポリシロキサン化合物を含有するケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を提供する。以下、各成分について詳細に説明する。

【0111】

[(A)成分]

(A)成分は、上記の本発明のケイ素含有縮合物であり、詳細は上述の通りである。

【0112】

[(B)成分]

(B)成分は、上記の(A)成分以外のポリシロキサン化合物である。(B)成分は、加水分解性シラン化合物を原料として、上述のケイ素含有縮合物と同様の製造方法で製造することができる。なお、原料となる加水分解性シラン化合物としては、上述のケイ素含有縮合物の製造方法において、一般式(A1)、(A2)、(A3)で示される繰り返し単位を得るための加水分解性モノマー以外の加水分解性モノマーの例として挙げた、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、及びモノアルコキシシラン等と同様のものを例示することができる。

【0113】

なお、(B)成分の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が100,000以下のものが好ましく、より好ましくは200~50,000、更に好ましくは300~30,000である。重量平均分子量が100,000以下のものを用いることで、異物の発生や塗布斑の発生を抑えることができる。

【0114】

また、(B)成分のポリシロキサン化合物は、該ポリシロキサン化合物中の全繰り返し単位のうち4官能加水分解性モノマーに由来する繰り返し単位の割合が50モル%以上のものであることが好ましい。なお、上記のテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが、4官能加水分解性モノマーに相当する。

【0115】

また、(A)成分と(B)成分の質量比は、(B)/(A)であることが好ましい。このように、本発明のケイ素含有縮合物を、適切な質量比で、適切な化合物と共に使用することにより、良好なエッチング選択性とパターン密着性を有するだけでなく、ネガ現像でもポジ現像でもパターンニング性能に変化がないレジスト下層膜を形成可能な組成物を得ることができる。

【0116】

[その他の成分]

(熱架橋促進剤)

本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物には、必要に応じて、熱架橋促進剤を添加してもよい。添加可能な熱架橋促進剤として、下記一般式(C)又は(D)で示される化合物を挙げることができる。



(式中、Lはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、又はセシウムであり、Xはヒドロキシ基、又は炭素数1~30の一価もしくは二価以上の有機酸基であり、aは1以上の整数、bは0又は1以上の整数で、a+bはヒドロキシ基又は有機酸基の価数である。)



(式中、Mはスルホニウムイオン、ヨードニウムイオン、ホスホニウムイオン、又はアン

10

20

30

40

50

モニウムイオンであり、Yは非求核性対向イオンである。)

【0117】

Yとして、具体的には、水酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、ブタン酸イオン、ペンタン酸イオン、ヘキサン酸イオン、ヘプタン酸イオン、オクタン酸イオン、ノナン酸イオン、デカン酸イオン、オレイン酸イオン、ステアリン酸イオン、リノール酸イオン、リノレン酸イオン、安息香酸イオン、p-メチル安息香酸イオン、p-t-ブチル安息香酸イオン、フタル酸イオン、イソフタル酸イオン、テレフタル酸イオン、サリチル酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、モノクロロ酢酸イオン、ジクロロ酢酸イオン、トリクロロ酢酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭素化物イオン、ヨウ素化物イオン、硝酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、臭素酸イオン、ヨウ素酸イオン、シュウ酸イオン、マロン酸イオン、メチルマロン酸イオン、エチルマロン酸イオン、プロピルマロン酸イオン、ブチルマロン酸イオン、ジメチルマロン酸イオン、ジエチルマロン酸イオン、コハク酸イオン、メチルコハク酸イオン、グルタル酸イオン、アジピン酸イオン、イタコン酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、シトラコン酸イオン、クエン酸イオン、炭酸イオン、メタンスルホン酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、メチル硫酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン等が挙げられる。

10

【0118】

上記一般式(C)、(D)で示される化合物の具体例としては、特開2010-262230号公報に記載のもの、特開2014-141585号公報に記載のものを挙げる

20

【0119】

なお、上記熱架橋促進剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。熱架橋促進剤の添加量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、好ましくは0.01~50質量部、より好ましくは0.1~40質量部である。

【0120】

(有機酸)

本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物には、安定性を向上させるために、炭素数が1~30の一価又は二価以上の有機酸を添加することが好ましい。このとき添加する酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、トリフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸、ブチルマロン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クエン酸等を例示することができる。特にシュウ酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸等が好ましい。また、安定性を保つため、2種以上の酸を混合して使用してもよい。添加量は組成物に含まれるケイ素原子100質量部に対して0.001~25質量部、好ましくは0.01~15質量部、より好ましくは0.1~5質量部である。

30

40

【0121】

あるいは、上記有機酸を組成物のpHに換算して、好ましくは0 pH 7、より好ましくは0.3 pH 6.5、更に好ましくは0.5 pH 6となるように配合してもよい。

【0122】

(水)

本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物には、必要に応じて、水を添加してもよい。水を添加すると、ケイ素含有縮合物が水和されるため、リソグラフィ性能が向上する。組成物の溶剤成分における水の含有率は0質量%を超え50質量%未満であり、特に好ましくは0.3~30質量%、更に好ましくは0.5~20質量%である。添加量が

50

このような範囲であれば、ケイ素含有レジスト下層膜の均一性が良好となり、はじきの発生を抑制することができ、また、リソグラフィ性能が良好となる。

【0123】

水を含む全溶剤の使用量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して100~100,000質量部、特に200~50,000質量部が好適である。

【0124】

(光酸発生剤)

本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物には、必要に応じて、光酸発生剤を添加してもよい。添加可能な光酸発生剤として、具体的には、特開2009-126940号公報(0160)~(0179)段落に記載のものを挙げるができる。

10

【0125】

(安定剤)

更に、本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物には、必要に応じて、安定剤を添加してもよい。添加可能な安定剤として、環状エーテルを置換基として有する一価又は二価以上のアルコール等を挙げるができる。特に、特開2009-126940号公報(0181)~(0182)段落に記載のものは、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物の安定性を向上させることができるため、好ましい。

【0126】

(界面活性剤)

更に、本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物には、必要に応じて、界面活性剤を添加してもよい。添加可能な界面活性剤として、具体的には、特開2009-126940号公報(0185)段落に記載のものを挙げるができる。

20

【0127】

以上説明したような、本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物であれば、ネガ現像、ポジ現像に関係なく、いずれのレジストパターンに対しても密着性が良好なレジスト下層膜を形成できるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物となる。

【0128】

<パターン形成方法>

また、本発明では、被加工体上に塗布型有機膜材料を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上に上記の本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上にフォトリソグラフィ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

30

【0129】

更に、本発明では、被加工体上に炭素を主成分とするハードマスクをCVD法で形成し、該CVDハードマスクの上に上記の本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上にフォトリソグラフィ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にドライエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記CVDハードマスクにドライエッチングでパターンを転写し、更に該パターンが転写されたCVDハードマスクをマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

40

【0130】

ここで、被加工体としては、半導体装置基板、又は半導体装置基板上に被加工層(被加工部分)として、金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかが成膜されたもの等を用いることができる。

50

【0131】

半導体装置基板としては、シリコン基板が一般的に用いられるが、特に限定されるものではなく、Si、アモルファスシリコン(-Si)、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工層と異なる材質のものが用いられてもよい。

【0132】

被加工体を構成する金属としては、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、モリブデン、又はこれらの合金を用いることができる。このような金属を含む被加工層としては、例えば、Si、SiO₂、SiN、SiON、SiOC、p-Si、-Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、W、Al、Cu、Al-Si等、あるいは種々の低誘電膜、及びそのエッチングストッパー膜が用いられ、通常50~10,000nm、特に100~5,000nmの厚さに形成し得る。

10

【0133】

被加工体上(レジスト下層膜の下)に塗布型の有機膜を形成する場合には、塗布型有機膜材料として、芳香環を含む化合物を含有するものを用いることが好ましい。塗布型有機膜材料としてこのようなものを用いれば、パターン倒れの発生を更に抑制することができる。また、芳香環に直結した水酸基を有する繰り返し単位を含む樹脂を含有するものを用いることが更に好ましい。

【0134】

一方、被加工体上(レジスト下層膜の下)にCVDハードマスクを形成する場合には、炭素を主成分とするハードマスクをCVD法で形成すればよく、公知の方法で行えばよい。

20

【0135】

レジスト下層膜の形成は、被加工体上に本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物をスピコート法等で塗布することで行うことができる。スピコート後、溶剤を蒸発させてレジスト上層膜とのミキシングを防止するため、あるいは架橋反応を促進させるためにベークをすることが望ましい。ベーク温度は50~500の範囲内が好ましく、ベーク時間は10~300秒の範囲内が好ましい。製造されるデバイスの構造にもよるが、デバイスへの熱ダメージを少なくするため、400以下とするのが特に好ましい。

30

【0136】

本発明のパターン形成方法において、レジスト上層膜材料は、化学増幅型のフォトリソ組成物からなるものであれば、特に限定されない。なお、本発明では、アルカリ現像液を用いたポジ現像、有機溶剤の現像液を用いたネガ現像のどちらも採用できることから、ポジ型のレジスト上層膜材料、ネガ型のレジスト上層膜材料を現像方法に合わせて適宜選択すればよい。

【0137】

また、例えば、本発明における露光工程を、ArFエキシマレーザー光による露光プロセスとする場合、レジスト上層膜材料としては、通常のArFエキシマレーザー光用レジスト組成物はいずれも使用可能である。

40

【0138】

このようなArFエキシマレーザー光用レジスト組成物は多数の候補がすでに公知であり、公知の樹脂を大別すると、ポリ(メタ)アクリル系、COMA(Cyclo Olefin Maleic Anhydride)系、COMA-(メタ)アクリルハイブリッド系、ROMP(Ring Opening Metathesis Polymerization)系、ポリノルボルネン系等があるが、このうち、ポリ(メタ)アクリル系樹脂を使用したレジスト組成物は、側鎖に脂環式骨格を導入することでエッチング耐性を確保しているため、解像性能が他の樹脂系に比較して優れており、好ましく用いることができる。

【0139】

50

本発明のパターン形成方法では、レジスト上層膜における回路パターンの形成を、波長が10nm以上300nm以下の光を用いたリソグラフィー、電子線による直接描画、ナノインプリンティング、又はこれらの組み合わせによって行うことが好ましい。また、回路パターンの形成において、アルカリ現像又は有機溶剤現像によって回路パターンを現像することが好ましい。本発明のパターン形成方法では、このような回路パターンの形成手段及び現像手段を好適に用いることができる。

【0140】

また、レジスト上層膜に形成した回路パターンをドライエッチングによってレジスト下層膜、有機膜又はCVDハードマスク、及び被加工体に転写する際には、公知の方法でドライエッチングを行えばよい。

10

【0141】

以上説明したような本発明のパターン形成方法であれば、レジスト下層膜の下に塗布型有機膜あるいはCVDハードマスクを形成するパターン形成方法において、ネガ現像、ポジ現像のいずれの場合にも、パターン倒れの発生を抑制しながら微細なパターンを形成することができる。

【実施例】

【0142】

以下、合成例、実施例、及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記例で%は質量%を示す。また、分子量測定はGPCで行った。GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量を「Mw」、分散度を「Mw/Mn」と記載する。

20

【0143】

<(A)ケイ素含有縮合物の合成>

[合成例1-1]

メタノール200g、メタンスルホン酸0.1g、及び脱イオン水60gの混合物に、モノマー[M1-3]38.1g及びモノマー[M2-1]64.1gの混合物を添加し、12時間、40℃に保持し、加水分解縮合させた。反応終了後、プロピレングリコールエチルエーテル(PGEE)200gを加え、副生アルコールを減圧で留去した。そこに、酢酸エチル1,000mL及びPGEE300gを加え、水層を分液した。残った有機層に、イオン交換水100mLを加えて攪拌、静置、分液した。これを3回繰り返した。残った有機層を減圧で濃縮してケイ素含有縮合物1のPGEE溶液580g(化合物濃度10.6%)を得た。このケイ素含有縮合物1のポリスチレン換算分子量を測定したところ、Mw=1,510であった。

30

【0144】

[合成例1-2~1-8]

反応原料として、表1に記載のモノマーを使用する以外は合成例1-1と同様の条件でケイ素含有縮合物の合成を行い、それぞれケイ素含有縮合物2~8を得た。

【0145】

【表 1】

合成例	ケイ素含有縮合物	反応原料 (モノマー)	Mw
1-1	ケイ素含有縮合物 1	[M1-3] : 38.1g、[M2-1] : 64.1g	1,510
1-2	ケイ素含有縮合物 2	[M1-2] : 6.8g、[M1-3] : 30.4g、[M2-2] : 70.6g	1,520
1-3	ケイ素含有縮合物 3	[M1-2] : 13.6g、[M1-3] : 22.8g、[M2-3] : 67.6g	1,500
1-4	ケイ素含有縮合物 4	[M1-1] : 9.9g、[M1-2] : 27.2g、[M2-4] : 80.1g	1,490
1-5	ケイ素含有縮合物 5	[M1-2] : 34.1g、[M2-5] : 94.6g	1,400
1-6	ケイ素含有縮合物 6	[M1-4] : 52.2g、[M2-6] : 59.6g	1,740
1-7	ケイ素含有縮合物 7	[M1-4] : 62.6g、[M2-7] : 50.9g	1,510
1-8	ケイ素含有縮合物 8	[M1-2] : 6.8g、[M1-4] : 62.6g、[M2-8] : 44.5g	1,320

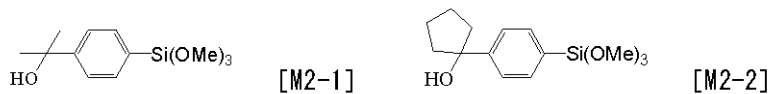
10

【 0 1 4 6 】

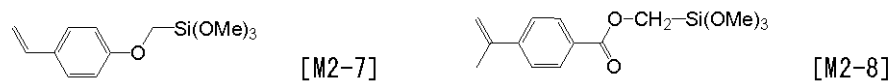
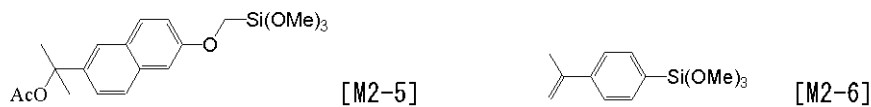
【 化 1 9 】

PhSi(OCH₃)₃ [M1-1] CH₃Si(OCH₃)₃ [M1-2] Si(OCH₃)₄ [M1-3]

Si(OC₂H₅)₄ [M1-4]



20



30

【 0 1 4 7 】

< スチレン系表面改質剤の合成 >

[合成例 1 - 9]

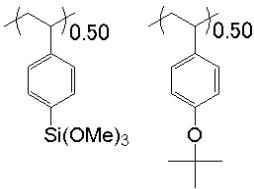
200 mL のフラスコに重合溶剤として P G E E (プロピレングリコールモノエチルエーテル) 14.6 g を加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら 80 に加熱した。これに、4-(トリメトキシシリル)スチレン 11.22 g (50.0 mmol)、4-t-ブトキシスチレン 8.81 g (50.0 mmol)、重合開始剤として、和光純薬工業社製 V 6 0 1 2.30 g と P G E E 29.1 g の混合物を、80 にて 4 時間かけて添加した。80 で 16 時間攪拌を続けた後に、室温まで冷却し、下記構造で示されるスチレン系表面改質剤 1 の P G E E 溶液 64 g (化合物濃度 32%) を得た。このスチレン系表面改質剤 1 のポリスチレン換算分子量を測定したところ、Mw = 12,300 であった。

40

【 0 1 4 8 】

スチレン系表面改質剤 1

【化 2 0】



【 0 1 4 9】

< (B) ポリシロキサン化合物の合成 >

[合成例 2 - 1]

メタノール 120 g、70%硝酸 0.1 g、及び脱イオン水 60 g の混合物に、モノマー [M 1 - 1] 5.0 g、モノマー [M 1 - 2] 3.4 g、及びモノマー [M 1 - 3] 68.5 g の混合物を添加し、12時間、40℃に保持し、加水分解縮合させた。反応終了後、PGE 300 g を加え、副生アルコール及び過剰の水を減圧で留去して、ポリシロキサン 1 の PGE 溶液 320 g (化合物濃度 10%) を得た。このポリシロキサン 1 のポリスチレン換算分子量を測定したところ、 $M_w = 2,300$ であった。

10

【 0 1 5 0】

[合成例 2 - 2、2 - 3]

反応原料として、表 2 に記載のモノマーを使用する以外は合成例 2 - 1 と同様の条件でポリシロキサン化合物の合成を行い、それぞれポリシロキサン 2、3 を得た。

20

【 0 1 5 1】

【表 2】

合成例	ポリシロキサン	反応原料 (モノマー)	4 官能性 モノマーの割合	Mw
2-1	ポリシロキサン 1	[M1-1] : 5.0g、 [M1-2] : 3.4g、 [M1-3] : 68.5g	90モル%	2,300
2-2	ポリシロキサン 2	[M1-1] : 5.0g、 [M1-2] : 17.0g、 [M1-3] : 53.3g	70モル%	3,200
2-3	ポリシロキサン 3	[M1-1] : 5.0g、 [M1-2] : 30.6g、 [M1-3] : 38.1g	50モル%	2,100

【 0 1 5 2】

< 実施例、比較例 >

[ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液の調製]

30

上記合成例で得られた (A) 成分としてのケイ素含有縮合物 1 ~ 8、スチレン系表面改質剤 1、(B) 成分としてのポリシロキサン 1 ~ 3、熱架橋促進剤、光酸発生剤、酸、溶剤、水を表 3 に示す割合で混合し、孔径 0.1 μm のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液を調製し、それぞれ Sol. 1 ~ 22 とした。

【 0 1 5 3】

【表3】

No.	表面改質剤 (質量部)	ポリ シロキサン (質量部)	熱架橋 促進剤 (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	酸 (質量部)	溶剤 (質量部)	水 (質量部)
Sol. 1	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	TPSOH (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 2	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	TPSNO ₃ (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 3	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	TPSOx (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 4	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	TPSTFA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 5	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	TPSOCOPh (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 6	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	TPSH ₂ PO ₄ (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 7	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	QMAMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 8	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	QBANO ₃ (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 9	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	QMATFA (0.04)	TPSNF (0.04)	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 10	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	Ph ₂ ICl (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 11	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 12	ケイ素含有 縮合物2 (0.1)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 13	ケイ素含有 縮合物3 (0.1)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 14	ケイ素含有 縮合物4 (0.1)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 15	ケイ素含有 縮合物5 (0.1)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (165)	なし
Sol. 16	ケイ素含有 縮合物6 (0.1)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 17	ケイ素含有 縮合物7 (0.1)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 18	ケイ素含有 縮合物8 (0.1)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 19	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	2 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (135) GBL (15)	水 (15)
Sol. 20	ケイ素含有 縮合物1 (0.1)	3 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 21	ケイ素含有 縮合物1 (0.05) スチレン系 表面改質剤1 (0.05)	1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 22	なし	1 (4.0)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)

【0154】

TPSOH：水酸化トリフェニルスルホニウム

TPSNO₃：硝酸トリフェニルスルホニウム

TPSOx：シュウ酸モノ(トリフェニルスルホニウム)

TPSTFA：トリフルオロ酢酸トリフェニルスルホニウム

10

20

30

40

50

T P S O C O P h : 安息香酸トリフェニルスルホニウム
 T P S H ₂ P O ₄ : リン酸モノ(トリフェニルスルホニウム)
 T P S M A : マレイン酸モノ(トリフェニルスルホニウム)
 T P S N f : ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム
 Q M A M A : マレイン酸モノ(テトラメチルアンモニウム)
 Q M A T F A : トリフルオロ酢酸テトラメチルアンモニウム
 Q B A N O ₃ : 硝酸テトラブチルアンモニウム
 P h ₂ I C l : 塩化ジフェニルヨードニウム
 P G E E : プロピレングリコールエチルエーテル
 G B L : ガンマブチロラクトン

10

【0155】

[ポジ現像レジストによる試験]

(パターンング試験：実施例1-1～1-21、比較例1-1)

シリコンウエハー上に、下記のナフタレン骨格含有樹脂(ULポリマー1)組成物を回転塗布し、350 で60秒間加熱して、膜厚200nmの有機下層膜を形成した。その上に、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液Sol.1～22を回転塗布し、240 で60秒間加熱して、膜厚35nmのケイ素含有レジスト下層膜Film1～22をそれぞれ形成した。

【0156】

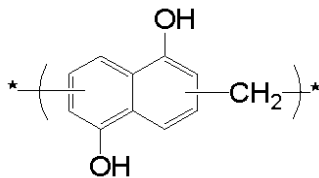
ナフタレン骨格含有樹脂：ULポリマー1

分子量(Mw)4,200

分散度(Mw/Mn)=3.35

20

【化21】



【0157】

続いて、ケイ素含有レジスト下層膜上に表4に記載のポジ現像用ArFレジスト溶液(PR-1)を塗布し、110 で60秒間ベークして膜厚100nmのフォトレジスト膜を形成した。更にフォトレジスト膜上に表5に記載の液浸保護膜材料(TC-1)を塗布し90 で60秒間加熱し膜厚50nmの保護膜を形成した。

30

【0158】

次いで、これらをArF液浸露光装置((株)ニコン製;NSR-S610C,NA1.30、0.98/0.65、35度ダイポール偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)で露光し、100 で60秒間ベーク(PEB)し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間現像し、42nm1:1のポジ型のラインアンドスペースパターンを得た。その後、現像後のパターン倒れを(株)日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡(CG4000)で、断面形状を(株)日立製作所製電子顕微鏡(S-9380)で観察した。その結果を表6に示す。

40

【0159】

【表4】

No.	ArFレジスト ポリマー(質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基 (質量部)	撥水性ポリマー (質量部)	溶媒 (質量部)
PR-1	P1 (100)	PAG1 (10.0)	Q1 (4.25)	FP1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0160】

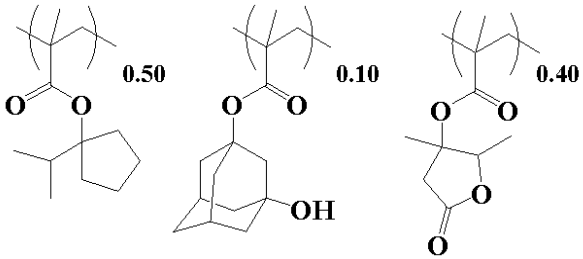
50

ArFレジストポリマー：P1

分子量 (Mw) = 11,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.89

【化22】

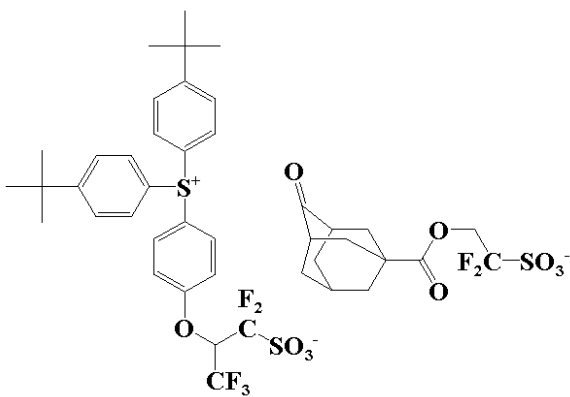


10

【0161】

酸発生剤：PAG1

【化23】

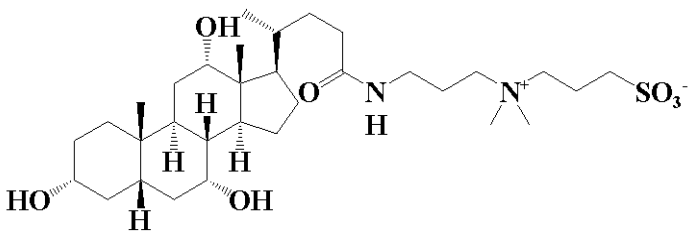


20

【0162】

塩基：Q1

【化24】



30

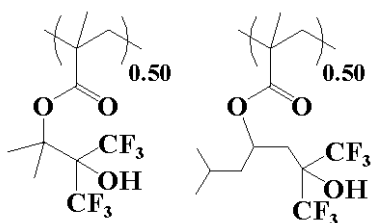
【0163】

撥水性ポリマー：FP1

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.96

【化25】



40

【0164】

【表 5】

No.	ポリマー (質量部)	有機溶剤 (質量部)
TC-1	保護膜ポリマー (100)	ジソアミルエーテル (2700) 2-メチル-1-ブタノール (270)

【0165】

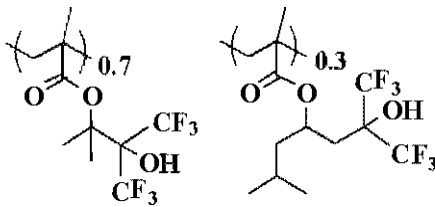
保護膜ポリマー

分子量 (Mw) = 8,800

分散度 (Mw / Mn) = 1.69

10

【化 26】



保護膜ポリマー

【0166】

【表 6】

20

例	ケイ素含有 レジスト下層膜	現像後パターン 断面形状	42 nmにおける パターン倒れ
実施例 1-1	Film 1	垂直形状	なし
実施例 1-2	Film 2	垂直形状	なし
実施例 1-3	Film 3	垂直形状	なし
実施例 1-4	Film 4	垂直形状	なし
実施例 1-5	Film 5	垂直形状	なし
実施例 1-6	Film 6	垂直形状	なし
実施例 1-7	Film 7	垂直形状	なし
実施例 1-8	Film 8	垂直形状	なし
実施例 1-9	Film 9	垂直形状	なし
実施例 1-10	Film 10	垂直形状	なし
実施例 1-11	Film 11	垂直形状	なし
実施例 1-12	Film 12	垂直形状	なし
実施例 1-13	Film 13	垂直形状	なし
実施例 1-14	Film 14	垂直形状	なし
実施例 1-15	Film 15	垂直形状	なし
実施例 1-16	Film 16	垂直形状	なし
実施例 1-17	Film 17	垂直形状	なし
実施例 1-18	Film 18	垂直形状	なし
実施例 1-19	Film 19	垂直形状	なし
実施例 1-20	Film 20	垂直形状	なし
実施例 1-21	Film 21	垂直形状	なし
比較例 1-1	Film 22	パターン倒れにより 断面観察できず	48 nmで倒れ 発生

30

40

50

【0167】

表6に示されるように、本発明のケイ素含有縮合物を含むレジスト下層膜形成用組成物を用いた実施例1-1~1-21では、ポジ現像用レジスト上層膜材料を使用した場合に、垂直形状のレジスト断面を得ることができ、パターン倒れがないことが認められた。一方、本発明のケイ素含有縮合物が含まれていないレジスト下層膜形成用組成物を用いた比較例1-1では48nmでパターン倒れが発生した。

【0168】

(パターンエッチング試験：実施例2-1~2-11)

上記のポジ型現像によるパターンニング試験(実施例1-11~1-21)で作製したレジストパターンをマスクにして、下記の条件(1)でドライエッチングしてレジスト下層膜にパターンを転写し、次いで下記の条件(2)でドライエッチングして有機下層膜にパターンを転写した。得られたパターンの断面形状とパターンラフネスを上記の電子顕微鏡で観察した。その結果を表7に示す。

10

【0169】

(1) CHF₃/CF₄系ガスでのエッチング条件

装置：東京エレクトロン(株)製ドライエッチング装置Telius SP

エッチング条件(1)：

チャンパー圧力	10Pa
Upper/Lower RFパワー	500W/300W
CHF ₃ ガス流量	50mL/min
CF ₄ ガス流量	150mL/min
Arガス流量	100mL/min
処理時間	40sec

20

【0170】

(2) O₂/N₂系ガスでのエッチング条件

装置：東京エレクトロン(株)製ドライエッチング装置Telius SP

エッチング条件(2)：

チャンパー圧力	2Pa
Upper/Lower RFパワー	1,000W/300W
O ₂ ガス流量	300mL/min
N ₂ ガス流量	100mL/min
Arガス流量	100mL/min
処理時間	30sec

30

【0171】

【表 7】

例	ケイ素含有レジスト下層膜	ドライエッチング後有機下層膜のパターン断面形状	パターンラフネス
実施例 2-1	F i l m 1 1	垂直形状	1.5nm
実施例 2-2	F i l m 1 2	垂直形状	1.9nm
実施例 2-3	F i l m 1 3	垂直形状	1.8nm
実施例 2-4	F i l m 1 4	垂直形状	1.7nm
実施例 2-5	F i l m 1 5	垂直形状	2.0nm
実施例 2-6	F i l m 1 6	垂直形状	1.7nm
実施例 2-7	F i l m 1 7	垂直形状	2.0nm
実施例 2-8	F i l m 1 8	垂直形状	1.8nm
実施例 2-9	F i l m 1 9	垂直形状	2.0nm
実施例 2-10	F i l m 2 0	垂直形状	1.8nm
実施例 2-11	F i l m 2 1	垂直形状	1.6nm

10

【 0 1 7 2 】

表 7 に示されるように、本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いれば、ポジ型現像後のレジストパターンの断面形状に加え、有機下層膜加工後のパターンの断面形状及びパターンラフネスも良好であることが認められた。

20

【 0 1 7 3 】

[ネガ現像レジストによる試験]

(パターニング試験：実施例 3 - 1、比較例 2 - 1)

上記のポジ型レジストを用いたパターニング試験と同様に、シリコンウエハー上に有機下層膜を形成し、続いてケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液 S o l . 2 1、2 2 を回転塗布し、2 4 0 で 6 0 秒間加熱して、膜厚 3 5 n m のケイ素含有レジスト下層膜 F i l m 2 1、2 2 を形成した。

【 0 1 7 4 】

続いて、ケイ素含有レジスト下層膜上に表 8 に記載のネガ現像用 A r F レジスト溶液 (N R - 1) を塗布し、1 1 0 で 6 0 秒間ベークして膜厚 1 0 0 n m のフォトレジスト膜を形成した。

30

【 0 1 7 5 】

次いで、これらを A r F 液浸露光装置 ((株)ニコン製；N S R - S 6 1 0 C，N A 1 . 3 0、0 . 9 8 / 0 . 6 5、3 5 度ダイポール偏光照明、6 % ハーフトーン位相シフトマスク) で露光し、1 0 0 で 6 0 秒間ベーク (P E B) し、3 0 r p m で回転させながら現像ノズルから現像液として酢酸ブチルを 3 秒間吐出し、その後回転を止めてパドル現像を 2 7 秒間行い、ジイソアミルエーテルでリンス後スピンドライし、1 0 0 で 2 0 秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させた。このパターニングにより、4 2 n m 1 : 1 のネガ型のラインアンドスペースパターンを得た。現像後のパターン倒れを (株)日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡 (C G 4 0 0 0) で、断面形状を (株)日立製作所製電子顕微鏡 (S - 9 3 8 0) で観察した。その結果を表 9 に示す。

40

【 0 1 7 6 】

【表 8】

No.	A r F レジストポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基 (質量部)	撥水性ポリマー (質量部)	溶媒 (質量部)
NR-1	P 2 (100)	P A G 2 (10.0)	Q 2 (2.0)	F P 1 (4.0)	P G M E A (2, 200) G B L (300)

50

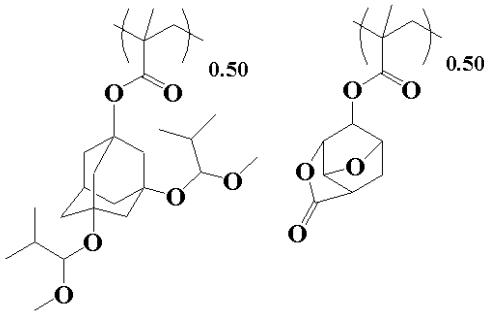
【 0 1 7 7 】

ArFレジストポリマー：P 2

分子量 (M w) = 8 , 9 0 0

分散度 (M w / M n) = 1 . 9 3

【 化 2 7 】

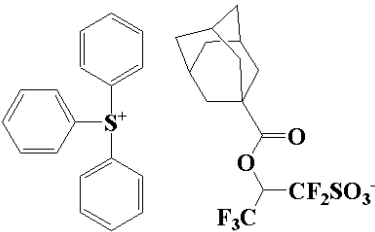


10

【 0 1 7 8 】

酸発生剤：P A G 2

【 化 2 8 】

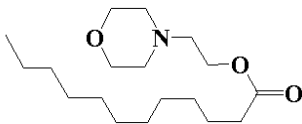


20

【 0 1 7 9 】

塩基：Q 2

【 化 2 9 】



30

【 0 1 8 0 】

【 表 9 】

例	ケイ素含有レジスト下層膜	現像後パターン断面形状	42 nmにおけるパターン倒れ
実施例3-1	Film 21	垂直形状	なし
比較例2-1	Film 22	パターン倒れにより断面観察できず	45 nmで倒れ発生

【 0 1 8 1 】

40

表9に示されるように、本発明のケイ素含有縮合物を含むレジスト下層膜形成用組成物を用いた実施例3-1では、ネガ現像用レジスト上層膜材料を使用した場合にも、垂直形状のレジスト断面を得ることができ、パターン倒れがないことが認められた。一方、本発明のケイ素含有縮合物が含まれていないレジスト下層膜形成用組成物を用いた比較例2-1では45 nmでパターン倒れが発生した。

【 0 1 8 2 】

(パターンエッチング試験：実施例4-1)

上記のネガ型現像によるパターンニング試験(実施例3-1)で作製したレジストパターンをマスクにして、上記のポジ現像レジストパターンのエッチング試験と同様に、上記の条件(1)でドライエッチングしてレジスト下層膜にパターンを転写し、次いで上記の条

50

件(2)でドライエッチングして有機下層膜にパターンを転写した。得られたパターンの断面形状とパターンラフネスを上記の電子顕微鏡で観察した。その結果を表10に示す。

【0183】

【表10】

例	ケイ素含有レジスト下層膜	ドライエッチング後有機下層膜のパターン断面形状	パターンラフネス
実施例4-1	Film21	垂直形状	1.9nm

【0184】

表10に示されるように、本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いれば、ネガ型現像後のレジストパターンの断面形状に加え、有機下層膜加工後のパターンの断面形状及びパターンラフネスも良好であることが認められた。

10

【0185】

以上のことから、本発明のケイ素含有縮合物をレジスト下層膜形成用組成物に配合することで、ネガ現像、ポジ現像に関係なく、いずれのレジストパターンに対しても密着性が良好なレジスト下層膜を形成できることが明らかとなった。

【0186】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
G 0 3 F 7/039 (2006.01)	G 0 3 F	7/039	6 0 1			
G 0 3 F 7/038 (2006.01)	G 0 3 F	7/038	6 0 1			

(72)発明者 山本 靖之

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

F ターム(参考) 2H125 AF17N AF18P AF26N AF30N AF36N AF38P AF41N AF43N AF46N AF46P
 AH05 AH19 AH20 AJ12X AJ14X AJ65X AJ69X AM10N AM12N AM27N
 AM27P AM80N AM85N AM94N AN37N AN39P AN54N AN54P AN67P AN88P
 AP01N BA01N BA01P BA02N BA26P CA12 CB09 CC01 CC03 CC15
 FA03 FA05
 2H197 CA06 CA08 CA09 CA10 CE01 CE10 GA01 HA03 JA12 JA17
 JA22
 2H225 AF15N AF19N AF24N AF44N AF53N AF53P AF68N AF68P AF71N AF73N
 AF78N AF78P AH03 AH19 AH20 AJ12 AJ13 AJ54 AJ59 AM10N
 AM12N AM27N AM27P AM85N AM94N AN37N AN39P AN54N AN54P AN67P
 AN88P AP01N BA01N BA01P BA02N BA26P CA12 CB09 CB10 CC01
 CC03 CC15 CD05
 4J246 AA03 BA160 BA16X BA260 BA26X BB020 BB022 BB02X CA140 CA14U
 CA14X CA240 CA24X CA270 CA27X CA390 CA39X CA400 CA40X CA530
 CA53X CA560 CA56X CA640 CA64X FA071 FA131 FA431 FA441 FB101
 HA15
 5F146 NA12 NA17