

明 細 書

発明の名称：

ハロゲン化スルホニルアルキル基を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造に使用される基板とレジスト（例えば、フォトレジスト、電子線レジスト）の間に下層膜を形成するための組成物に関する。詳しくは、半導体装置製造のリソグラフィー工程においてフォトレジストの下層に使用される下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に関する。また、当該下層膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の半導体基板からの反射の影響が大きな問題となってきた。

また、半導体基板とフォトレジストとの間の下層膜として、シリコンやチタン等の金属元素を含むハードマスクとして知られる膜を使用することが行われている。この場合、レジストとハードマスクでは、その構成成分に大きな違いがあるため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を

適切に選択することにより、フォトリソの膜厚の大きな減少を伴うことなく、ハードマスクをドライエッチングによって除去することが可能となる。このように、近年の半導体装置の製造においては、反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトリソの間にレジスト下層膜が配置されるようになってきている。そして、これまでもレジスト下層膜用の組成物の検討が行なわれてきているが、その要求される特性の多様性などから、レジスト下層膜用の新たな材料の開発が望まれている。

[0003] 例えば、スルホン構造を有するシランを用いたポリシロキサンを含むレジスト下層膜が提案されている（特許文献1を参照）。

[0004] スルホンアミド構造を有するシランを用いたポリシロキサンを含むレジスト下層膜が提案されている（特許文献2を参照）。

[0005] スルホン構造とアミン構造を有するシランを用いたポリシロキサンを含むレジスト下層膜が提案されている（特許文献3を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開WO2013-022099パンフレット

特許文献2：国際公開WO2011-033965パンフレット

特許文献3：国際公開WO2013-191203パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、半導体装置の製造に用いることのできるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することにある。詳しくは、ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することである。また、反射防止膜として使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することである。また、レジストとのインターミキシングを起こさず、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグ

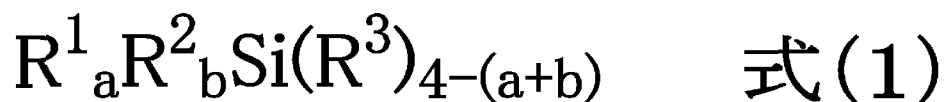
ラフィー用レジスト下層膜及び該下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することである。

特に本発明は、上層レジスト膜を露光しアルカリ現像液や有機溶剤で現像した時に優れたレジストパターン形状が形成でき、後のドライエッチングにより下層に矩形なレジストパターンを転写することができるレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

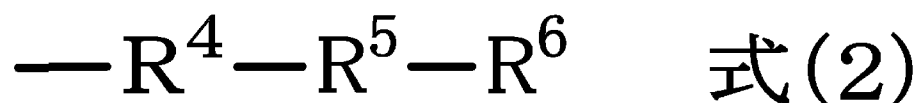
[0008] 本発明は第1観点として、シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、その加水分解縮合物、又はそれらの組み合わせを含み、該加水分解性シランが式(1)：

[化1]



[式(1)中、 R^1 は式(2)：

[化2]



(式(2)中、 R^4 は置換されていても良い炭素原子数1乃至10のアルキレン基を示し、 R^5 はスルホニル基、又はスルホンアミド基を示し、 R^6 はハロゲン含有有機基を示す。)で示される有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子結合しているものである。 R^2 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^3 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。 a は1の整数を示し、 b は0乃至2の整数を示

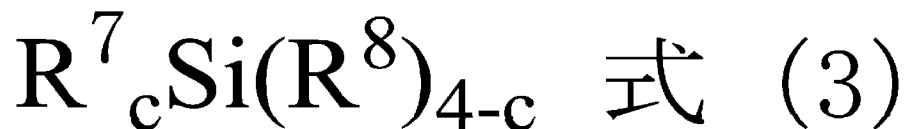
し、 $a + b$ は1乃至3の整数を示す。〕で示される加水分解性シランを含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

第2観点として、上記式(2)中、 R^6 がフッ素含有有機基を示す第1観点到記載のレジスト下層膜形成組成物、

第3観点として、上記式(2)中、 R^6 がトリフルオロメチル基を示す第1観点到記載のレジスト下層膜形成組成物、

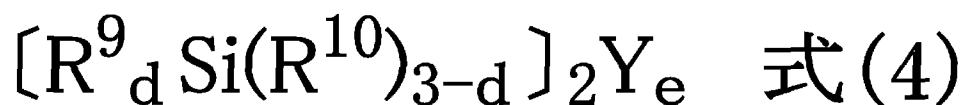
第4観点として、該加水分解性シランが、式(1)で示される加水分解性シランとその他の加水分解性シランとの組み合わせであり、その他の加水分解性シランが式(3)：

[化3]



(式(3)中、 R^7 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^8 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 c は0乃至3の整数を示す。)、及び式(4)：

[化4]



(式(4)中、 R^9 はアルキル基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^{10} はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を示し、 d は0又は1の整数を示し、 e は0又は1の整数である。)からなる群より選ばれた少なくとも1種の加水分解性シランである第1観点又は第2観点到記載のレジスト

下層膜形成組成物、

第5観点として、第1観点到記載の式(1)で示される加水分解性シランと第4観点到記載の式(3)で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランの加水分解縮合物を下層膜形成ポリマーとして含むレジスト下層膜形成組成物、

第6観点として、更に加水分解触媒として酸を含む第1観点到第5観点的のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第7観点として、更に水を含む第1観点到第6観点的のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第8観点として、第1観点到第7観点的のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜、

第9観点として、第1観点到第7観点的のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜の上にレジスト組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジスト膜を現像しレジストパターンを得る工程、前記レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法、及び

第10観点として、半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に第1観点到第7観点的のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜の上にレジスト組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジスト膜を現像しレジストパターンを得る工程、前記レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、パターン化されたレジスト下層膜により有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法である。

発明の効果

[0009] 本発明のレジスト下層膜形成組成物はリソグラフィーによる半導体装置の製造に用いることができ、ハードマスクとして機能できるものである。該組成物はその骨格にスルホニル若しくはスルホンアミド及びハロゲン含有有機基を含む加水分解性シランを含み、それから形成される下層膜はK r F、A r F、E U V、E B等の各波長の光及び電子線の照射により酸を発生させる。従ってこの下層膜の酸性度調節によりレジスト形状をコントロールしてフォトリソのコントラストを高めることができ、有用である。中でもトリフルオロメタンスルホン骨格を含有する加水分解性シランを含む場合、特にE U V露光において特徴的に酸及び塩基を発生させることができるため、パターン解像性を向上させることができる。

従って、本発明の組成物は半導体基板上又はその上の有機下層膜等の上に塗布したとき、上層のレジスト膜を露光しアルカリ現像液や有機溶剤で現像することにより、優れたレジストパターン形状が形成でき、後のドライエッチングにより下層に矩形なレジストパターンを転写することができるレジスト下層膜を提供できる。本発明のレジスト下層膜形成組成物からなるレジスト下層膜はまた、反射防止膜としても使用でき、しかも、レジストとのインターミキシングを起こさず、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有する。

従って、本発明のレジスト下層膜形成組成物はA r F、K r Fフォトリソ等のレジスト下層膜形成組成物、E U Vレジスト等のレジスト下層膜形成組成物、E U Vレジスト上層膜形成組成物、電子線レジスト等のレジスト下層膜形成組成物、電子線レジスト上層膜形成組成物、リバーサ材料形成組成物、等に利用することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明はシランとして加水分解性シラン、その加水分解物、その加水分解縮合物、又はそれらの組み合わせを含み、該加水分解性シランが式（１）を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物である。

[0011] 式(1)中、 R^1 は式(2)で示される有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子結合しているものである。 R^2 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^3 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。 a は1の整数を示し、 b は0乃至2の整数を示し、 $a+b$ は1乃至3の整数を示す。

式(2)中、 R^4 は置換されていても良い炭素原子数1乃至10のアルキレン基を示し、 R^5 はスルホニル基、又はスルホンアミド基を示し、 R^6 はハロゲン含有有機基を示す。

上記式(2)中の R^6 がフッ素含有有機基であることが好ましく、特にトリフルオロメチル基が好ましい。

全シラン中で式(1)で示されるシランは、50モル%以下、又は0.05乃至50モル%、0.1乃至30モル%、又は0.1乃至10モル%の範囲で用いることができる。

[0012] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性シランとその他の加水分解性シラン(例えば式(3)で示される加水分解性シラン)、その加水分解物、又はその加水分解縮合物と、溶剤とを含む。そして任意成分として酸、水、アルコール、硬化触媒、酸発生剤、他の有機ポリマー、吸光性化合物、及び界面活性剤等を含むことができる。

本発明のレジスト下層膜形成組成物における固形分は、例えば0.1乃至50質量%、又は0.1乃至30質量%、0.1乃至25質量%である。ここで固形分とはレジスト下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

固形分中に占める加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物の割合は、20質量%以上であり、例えば50乃至100質量%、60

乃至 99 質量%、70 乃至 99 質量%である。

[0013] そして上述の加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物はそれらの混合物として用いることもできる。加水分解性シランを加水分解し、得られた加水分解物を縮合した縮合物として用いることができる。加水分解縮合物を得る際に加水分解が完全に完了しない部分加水分解物やシラン化合物が加水分解縮合物に混合されて、その混合物を用いることもできる。この縮合物はポリシロキサン構造を有するポリマーである。このポリシロキサンには式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性シランとその他の加水分解性シラン(例えば式(3)で示される加水分解性シラン)の加水分解縮合物を含む。また、式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性と式(3)で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランの加水分解物の加水分解縮合物(ポリシロキサン)に、式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性シランと式(3)で示される加水分解性シランからなる加水分解性シランを添加することができる。

[0014] 上記アルキル基としては直鎖又は分枝を有する炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1,1-ジメチル-*n*-プロピル基、1,2-ジメチル-*n*-プロピル基、2,2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1,1-ジメチル-*n*-ブチル基、1,2-ジメチル-*n*-ブチル基、1,3-ジメチル-*n*-ブチル基、2,2-ジメチル-*n*-ブチル基、2,3-ジメチル-*n*-ブチル基、3,3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1,1,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1,2,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル

ル基及び1-エチル-2-メチル-n-プロピル基等が挙げられる。

また環状アルキル基を用いることもでき、例えば炭素原子数1乃至10の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロプロピル基、2,3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロブチル基、1,3-ジメチル-シクロブチル基、2,2-ジメチル-シクロブチル基、2,3-ジメチル-シクロブチル基、2,4-ジメチル-シクロブチル基、3,3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。これらの例は上記ハロゲン化アルキル基のアルキル基部分にも適用される。

[0015] 上記アルキレン基としては上記アルキル基に由来するアルキレン基を挙げることができる。例えばメチル基であればメチレン基、エチル基であればエチレン基、プロピル基であればプロピレン基が挙げられる。

[0016] 上記アルケニル基としては炭素原子数2乃至10のアルケニル基であり、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基

、 1-メチル-1-プロペニル基、 1-メチル-2-プロペニル基、 1-ペンテニル基、 2-ペンテニル基、 3-ペンテニル基、 4-ペンテニル基、 1-n-プロピルエテニル基、 1-メチル-1-ブテニル基、 1-メチル-2-ブテニル基、 1-メチル-3-ブテニル基、 2-エチル-2-プロペニル基、 2-メチル-1-ブテニル基、 2-メチル-2-ブテニル基、 2-メチル-3-ブテニル基、 3-メチル-1-ブテニル基、 3-メチル-2-ブテニル基、 3-メチル-3-ブテニル基、 1,1-ジメチル-2-プロペニル基、 1-i-プロピルエテニル基、 1,2-ジメチル-1-プロペニル基、 1,2-ジメチル-2-プロペニル基、 1-シクロペンテニル基、 2-シクロペンテニル基、 3-シクロペンテニル基、 1-ヘキセニル基、 2-ヘキセニル基、 3-ヘキセニル基、 4-ヘキセニル基、 5-ヘキセニル基、 1-メチル-1-ペンテニル基、 1-メチル-2-ペンテニル基、 1-メチル-3-ペンテニル基、 1-メチル-4-ペンテニル基、 1-n-ブチルエテニル基、 2-メチル-1-ペンテニル基、 2-メチル-2-ペンテニル基、 2-メチル-3-ペンテニル基、 2-メチル-4-ペンテニル基、 2-n-プロピル-2-プロペニル基、 3-メチル-1-ペンテニル基、 3-メチル-2-ペンテニル基、 3-メチル-3-ペンテニル基、 3-メチル-4-ペンテニル基、 3-エチル-3-ブテニル基、 4-メチル-1-ペンテニル基、 4-メチル-2-ペンテニル基、 4-メチル-3-ペンテニル基、 4-メチル-4-ペンテニル基、 1,1-ジメチル-2-ブテニル基、 1,1-ジメチル-3-ブテニル基、 1,2-ジメチル-1-ブテニル基、 1,2-ジメチル-2-ブテニル基、 1,2-ジメチル-3-ブテニル基、 1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、 1-s-ブチルエテニル基、 1,3-ジメチル-1-ブテニル基、 1,3-ジメチル-2-ブテニル基、 1,3-ジメチル-3-ブテニル基、 1-i-ブチルエテニル基、 2,2-ジメチル-3-ブテニル基、 2,3-ジメチル-1-ブテニル基、 2,3-ジメチル-2-ブテニル基、 2,3-ジメチル-3-ブテニル基、 2-i-プロピル-2-プロペニル基、 3,3-ジメチル-1-ブテニル基、 1-エチル-1-ブテニル基、 1-エチル-2-

ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、1-n-プロピル-1-プロペニル基、1-n-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1,1,2-トリメチル-2-プロペニル基、1-t-ブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-プロペニル基、1-i-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シクロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基及び3-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0017] 上記アリール基としては炭素原子数6乃至20のアリール基が挙げられ、例えばフェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、o-クロルフェニル基、m-クロルフェニル基、p-クロルフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-メルカプトフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-アミノフェニル基、p-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基及び9-フェナントリル基が挙げられる。これらの例は上記ハロゲン化アリール基及びアルコキシアリール基のアリール基部分にも適用される。

また上記アリーレン基としては、上記例示のアリール基から誘導される二価

の有機基を挙げることができる。

[0018] 上記エポキシ基を有する有機基としては、グリシドキシメチル、グリシドキシエチル、グリシドキシプロピル、グリシドキシブチル、エポキシシクロヘキシル等が挙げられる。

[0019] 上記アクリロイル基を有する有機基としては、アクリロイルメチル、アクリロイルエチル、アクリロイルプロピル等が挙げられる。

上記メタクリロイル基を有する有機基としては、メタクリロイルメチル、メタクリロイルエチル、メタクリロイルプロピル等が挙げられる。

[0020] 上記メルカプト基を有する有機基としては、エチルメルカプト、ブチルメルカプト、ヘキシルメルカプト、オクチルメルカプト等が挙げられる。

上記アミノ基を有する有機基としては、アミノメチル、アミノエチル、アミノプロピル等が挙げられる。

上記シアノ基を有する有機基としては、シアノエチル、シアノプロピル等が挙げられる。

[0021] 上記アルコキシ基としては、炭素原子数1乃至20の直鎖、分岐、環状のアルキル部分を有するアルコキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチロキシ基、1-メチルー*n*-ブトキシ基、2-メチルー*n*-ブトキシ基、3-メチルー*n*-ブトキシ基、1,1-ジメチルー*n*-プロポキシ基、1,2-ジメチルー*n*-プロポキシ基、2,2-ジメチルー*n*-プロポキシ基、1-エチルー*n*-プロポキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、1-メチルー*n*-ペンチロキシ基、2-メチルー*n*-ペンチロキシ基、3-メチルー*n*-ペンチロキシ基、4-メチルー*n*-ペンチロキシ基、1,1-ジメチルー*n*-ブトキシ基、1,2-ジメチルー*n*-ブトキシ基、1,3-ジメチルー*n*-ブトキシ基、2,2-ジメチルー*n*-ブトキシ基、2,3-ジメチルー*n*-ブトキシ基、3,3-ジメチルー*n*-ブトキシ基、1-エチルー*n*-ブトキシ基、2-エチルー*n*-ブトキシ基、1,1,2-トリメチルー*n*-プロポキシ基、1,2,2-トリメチルー*n*-プロポキ

シ基、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ基及び1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基等が、また環状のアルコキシ基としてはシクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、1-メチル-シクロプロポキシ基、2-メチル-シクロプロポキシ基、シクロペンチロキシ基、1-メチル-シクロブトキシ基、2-メチル-シクロブトキシ基、3-メチル-シクロブトキシ基、1,2-ジメチル-シクロプロポキシ基、2,3-ジメチル-シクロプロポキシ基、1-エチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-シクロプロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、1-メチル-シクロペンチロキシ基、2-メチル-シクロペンチロキシ基、3-メチル-シクロペンチロキシ基、1-エチル-シクロブトキシ基、2-エチル-シクロブトキシ基、3-エチル-シクロブトキシ基、1,2-ジメチル-シクロブトキシ基、1,3-ジメチル-シクロブトキシ基、2,2-ジメチル-シクロブトキシ基、2,3-ジメチル-シクロブトキシ基、2,4-ジメチル-シクロブトキシ基、3,3-ジメチル-シクロブトキシ基、1-n-プロピル-シクロプロポキシ基、2-n-プロピル-シクロプロポキシ基、1-i-プロピル-シクロプロポキシ基、2-i-プロピル-シクロプロポキシ基、1,2,2-トリメチル-シクロプロポキシ基、1,2,3-トリメチル-シクロプロポキシ基、2,2,3-トリメチル-シクロプロポキシ基、1-エチル-2-メチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-1-メチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-2-メチル-シクロプロポキシ基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロポキシ基等が挙げられる。これらの例は上記アルコキシアリール基のアルコキシ基部分にも適用される。

[0022] 上記炭素原子数2乃至20のアシルオキシ基としては、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、i-プロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、i-ブチルカルボニルオキシ基、s-ブチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基、n-ペンチルカルボニルオキシ基、1-メチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2-メチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、3

ーメチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、1,1ージメチルー n ープロピルカルボニルオキシ基、1,2ージメチルー n ープロピルカルボニルオキシ基、2,2ージメチルー n ープロピルカルボニルオキシ基、1ーエチルー n ープロピルカルボニルオキシ基、 n ーヘキシルカルボニルオキシ基、1ーメチルー n ーペンチルカルボニルオキシ基、2ーメチルー n ーペンチルカルボニルオキシ基、3ーメチルー n ーペンチルカルボニルオキシ基、4ーメチルー n ーペンチルカルボニルオキシ基、1,1ージメチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、1,2ージメチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、1,3ージメチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、2,2ージメチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、2,3ージメチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、3,3ージメチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、1ーエチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、2ーエチルー n ーブチルカルボニルオキシ基、1,1,2ートリメチルー n ープロピルカルボニルオキシ基、1,2,2ートリメチルー n ープロピルカルボニルオキシ基、1ーエチルー1ーメチルー n ープロピルカルボニルオキシ基、1ーエチルー2ーメチルー n ープロピルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、及びトシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0023] 上記ハロゲン基、並びに上記ハロゲン化アルキル基又はハロゲン化アリアル基のハロゲン基部分としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0024] 上記ハロゲン含有有機基のハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

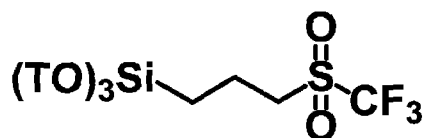
ハロゲン含有有機基としては、スルホン基、スルホンアミド基に結合したハロゲン含有有機基や、塩構造を形成したハロゲン含有有機基を用いることができる。

さらにハロゲン含有有機基としては、ハロゲン原子が置換したアルキル基や、ハロゲン原子が置換したアルキル基を含む有機基が挙げられる。ハロゲン原子が置換したアルキル基としては、例えばパーフルオロメチル基（即ち

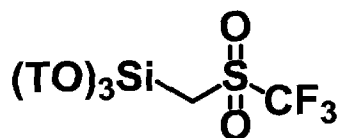
、トリフルオロメチル基)、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基等が挙げられる。

[0025] 式(1)で示される加水分解性シランは以下に例示することができる。

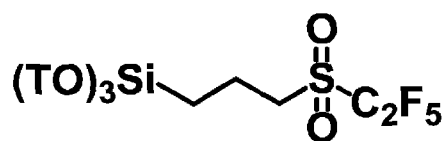
[化5]



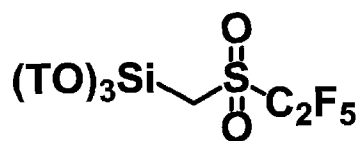
式(1-1)



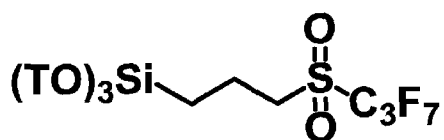
式(1-2)



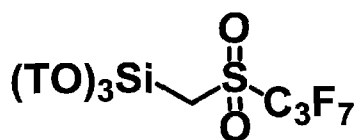
式(1-3)



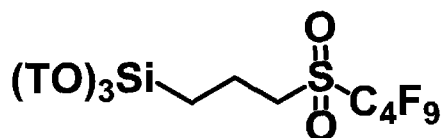
式(1-4)



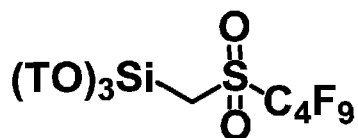
式(1-5)



式(1-6)

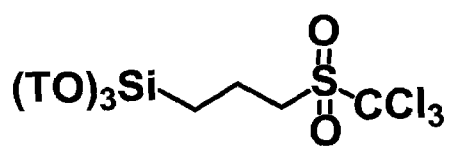


式(1-7)

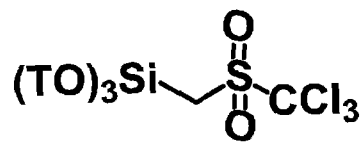


式(1-8)

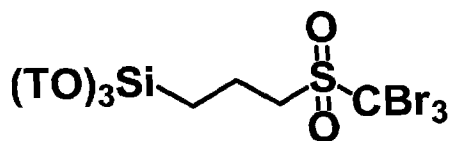
[化6]



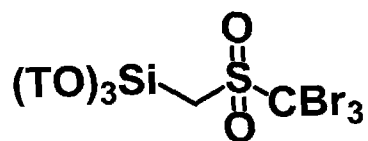
式(1-9)



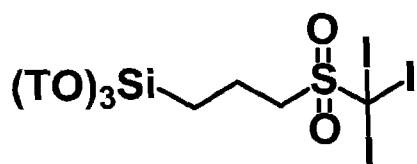
式(1-10)



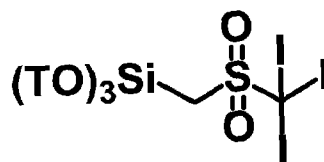
式(1-11)



式(1-12)

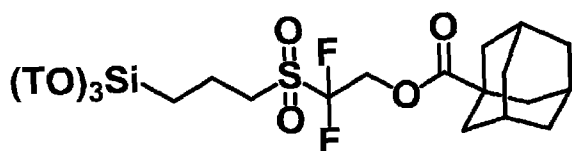


式(1-13)

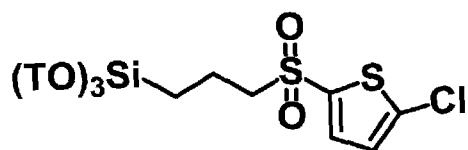


式(1-14)

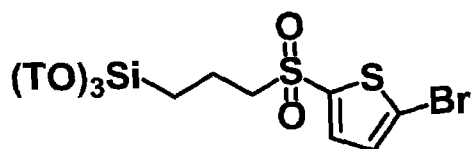
[化7]



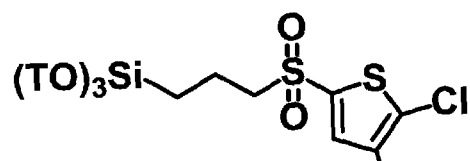
式(1-15)



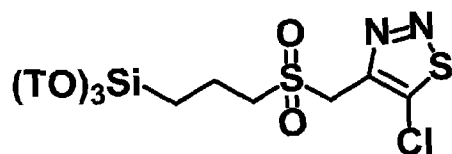
式(1-16)



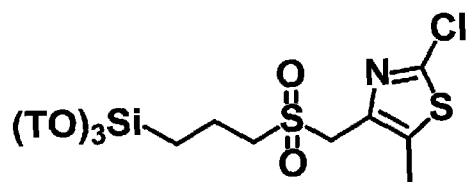
式(1-17)



式(1-18)

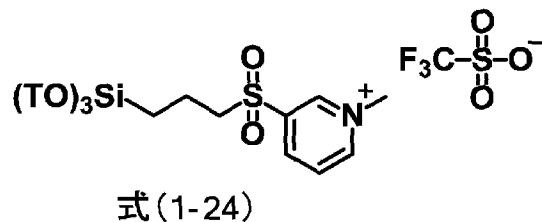
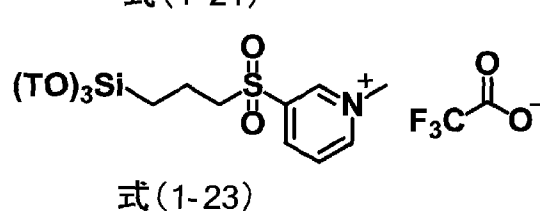
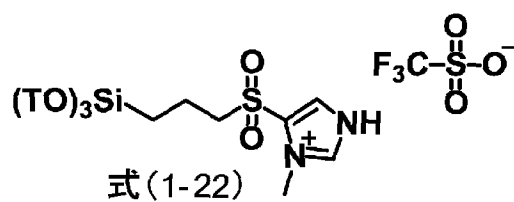
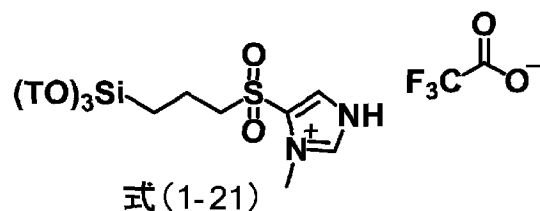


式(1-19)

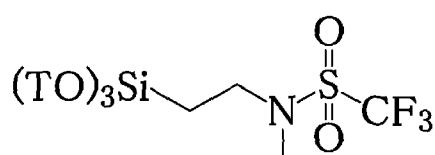
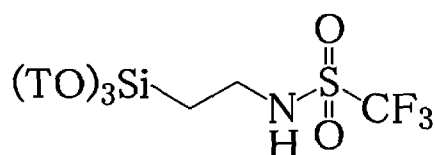


式(1-20)

[化8]



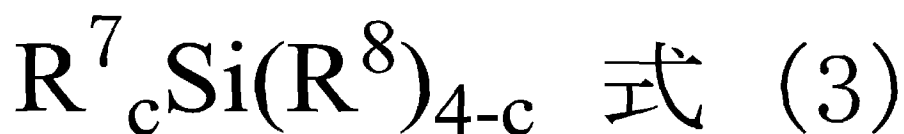
[化9]



上記式中、Tはメチル基、エチル基等の炭素原子数1乃至10のアルキル基を示す。

[0026] 本発明では該加水分解性シランが、式(1)で示される加水分解性シランとその他の加水分解性シランの組み合わせであり、その他の加水分解性シランが式(3)及び式(4)からなる群より選ばれた少なくとも1種の加水分解性シランを用いることができる。

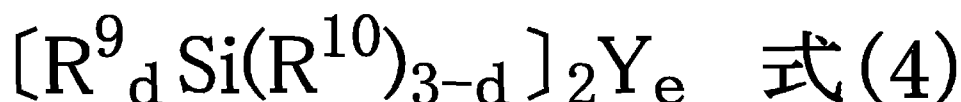
[化10]



式(3)中、 R^7 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているもので

あり、 R^8 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 c は0乃至3の整数を示す。

[化11]



式(4)中、 R^9 はアルキル基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^{10} はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を示し、 d は0又は1の整数を示し、 e は0又は1の整数である。

上記アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン基、アリーレン基は上述の例を用いることができる。

[0027] 式(3)で示されるケイ素含有化合物は例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブ

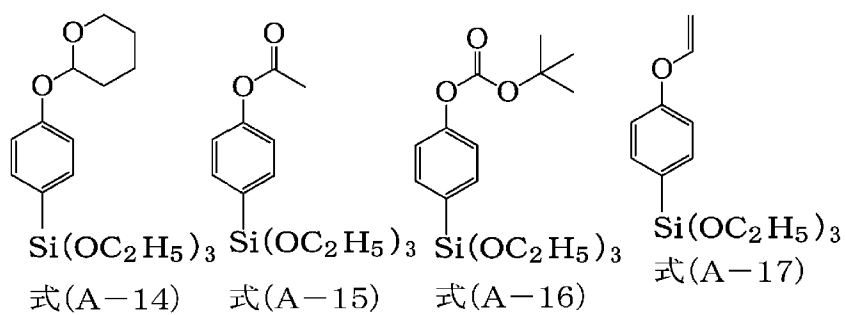
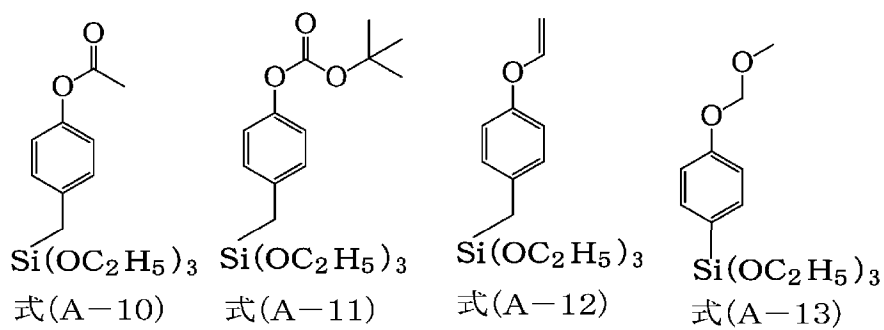
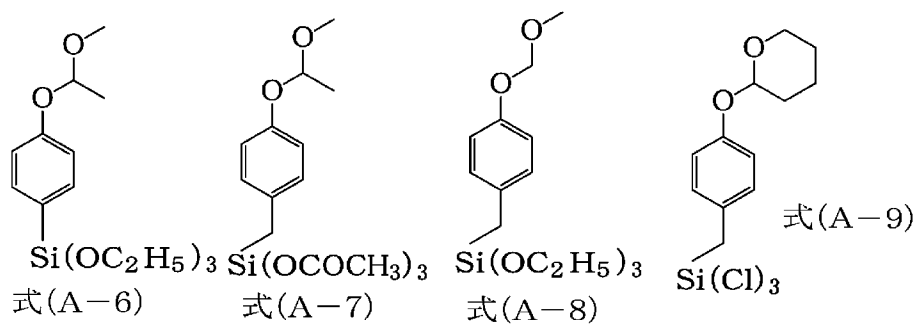
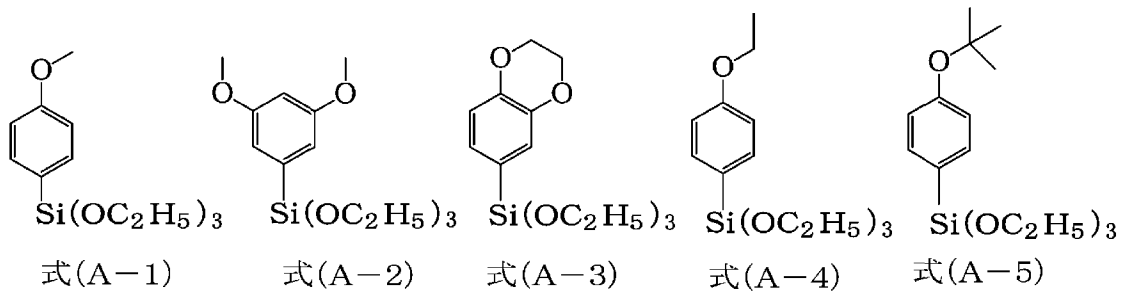
ロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシ

シラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、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、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メトキシフェニルトリメトキシシラン、メトキシフェニルトリエトキシシラン、メトキシフェニルトリアセトキシシラン、メトキシフェニルトリクロロシラン、メトキシベンジルトリメトキシシラン、メトキシベンジルトリエトキシシラン、メトキシベンジルトリアセトキシシラン、メトキシベンジルトリクロロシラン、メトキシフェネチルトリメトキシシラン、メトキシフェネチルトリエトキシシラン、メトキシフェネチルトリアセトキシシラン、メトキシフェネチルトリクロロシラン、エトキシフェニルトリメトキシシラン、エトキシフェニルトリエトキシシラン、エトキシフェニルトリアセトキシシラン、エトキシフェニルトリクロロシラン、エトキシベンジルトリメトキシシラン、エトキシベンジルトリエトキシシラン、エトキシベンジルトリアセトキシシラン、エトキシベンジルトリクロロシラン、イソプロポキシフェニルトリメトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリエトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリアセトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリクロロシラン、イソプロポキシベンジルトリメトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリエトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリアセトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリクロロシラン、*t*-ブトキシフェニルトリメトキシシラン、*t*-ブトキシフェニルトリエトキシシラン、*t*-ブトキシフェニルトリアセトキシシラン、*t*-ブトキシフェニルトリクロロシラン、*t*-ブトキシベンジルトリメトキシシラン、*t*-ブトキシベンジルトリエトキシシラン、*t*-ブトキシベンジルトリアセトキシシラン、*t*-ブトキシベンジルトリクロロシラン、メトキシナフチルトリメトキシシラン、メトキシナフチルトリエトキシシラン、メトキシナフチルトリアセトキシシラン、メトキシナフチルトリクロロシラン、エトキシナフチルトリメトキシシラン、エ

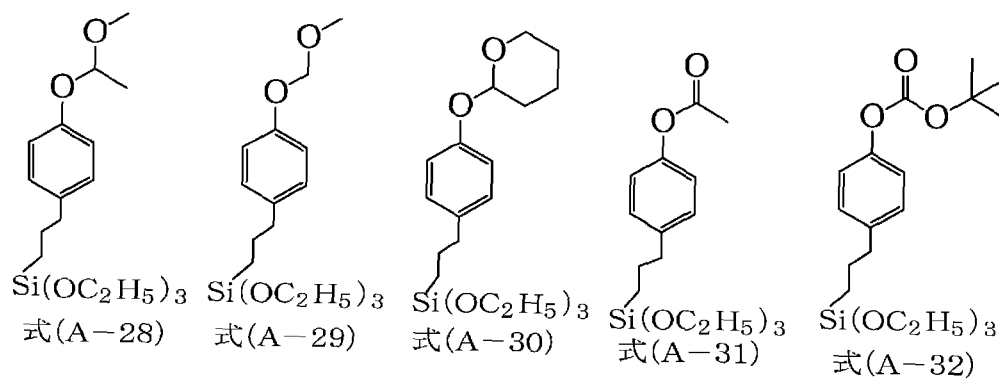
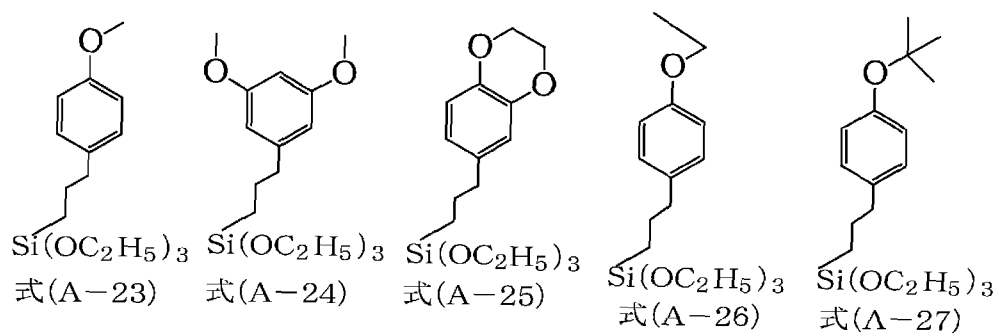
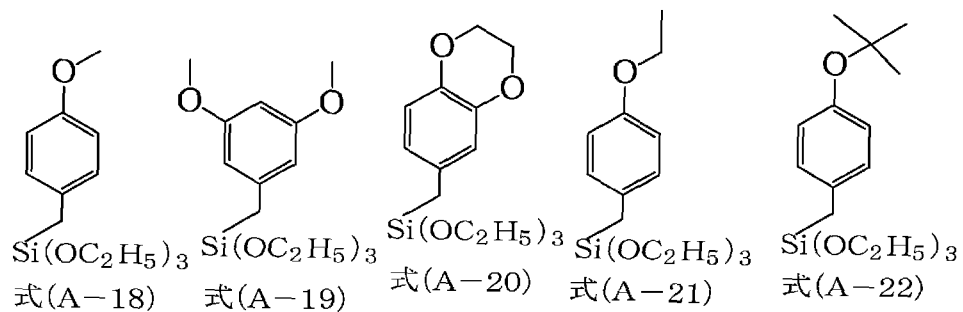
トキシナフチルトリエトキシシラン、エトキシナフチルトリアセトキシシラン、エトキシナフチルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3、3、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0028] また、以下の加水分解性シランも用いることができる。

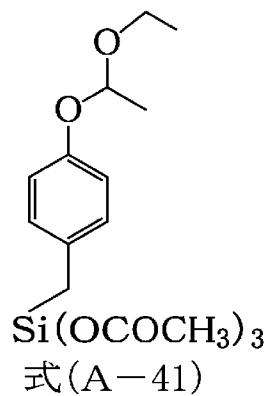
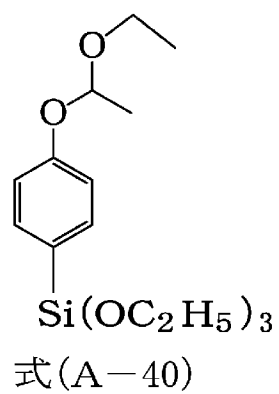
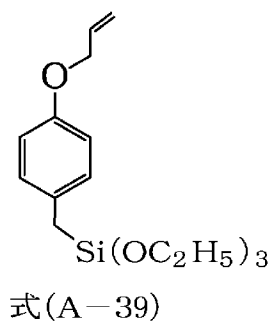
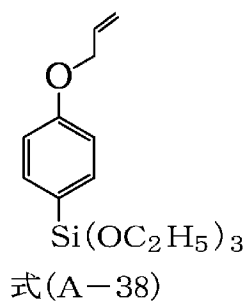
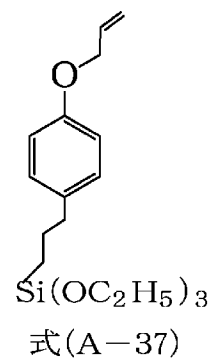
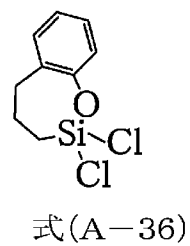
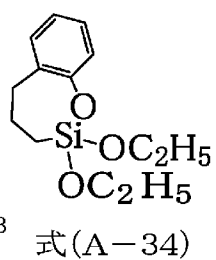
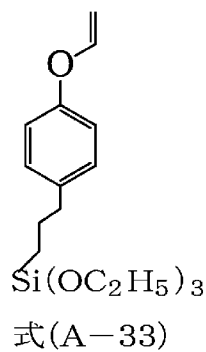
[化12]



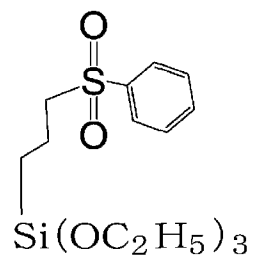
[化13]



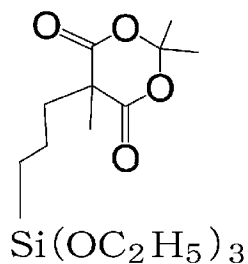
[化14]



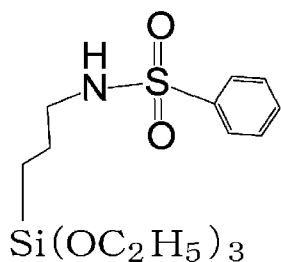
[化15]



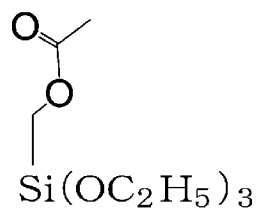
式(A-42)



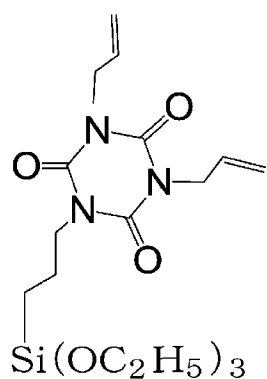
式(A-43)



式(A-44)



式(A-45)



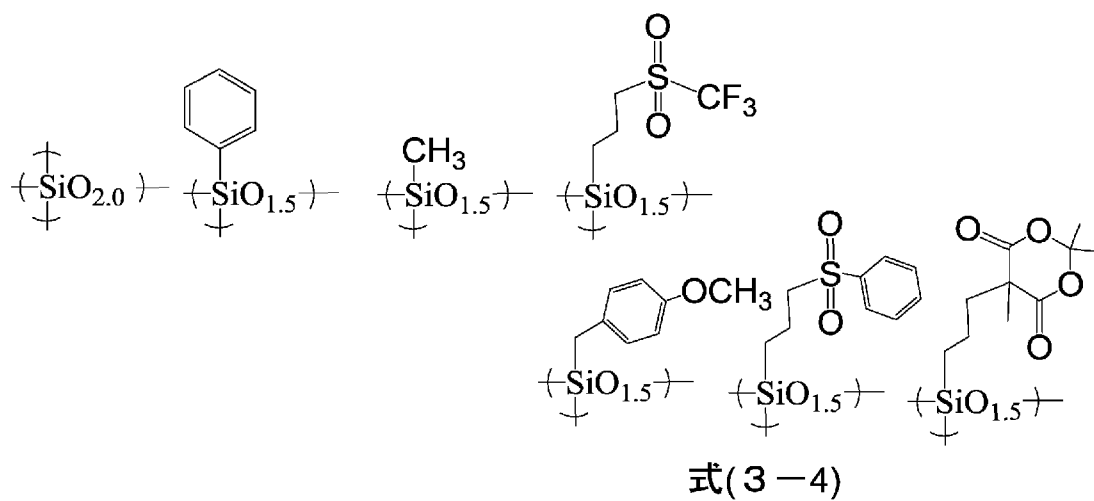
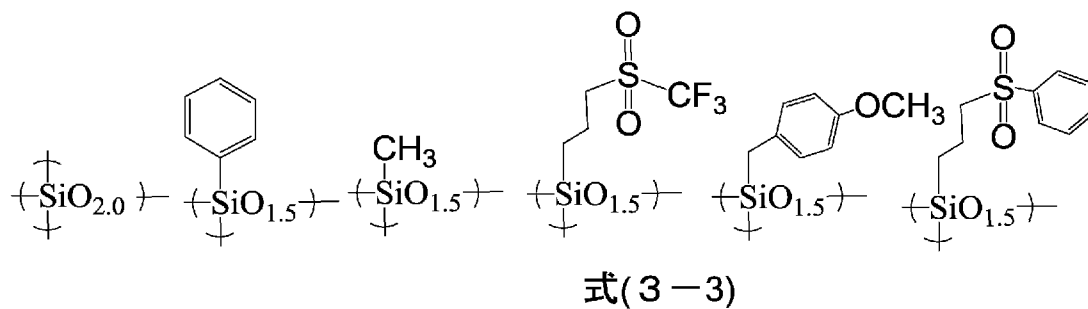
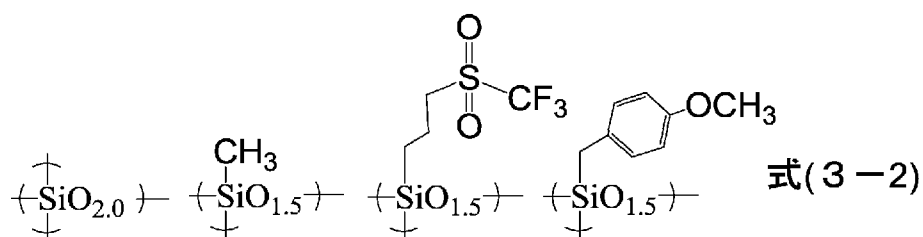
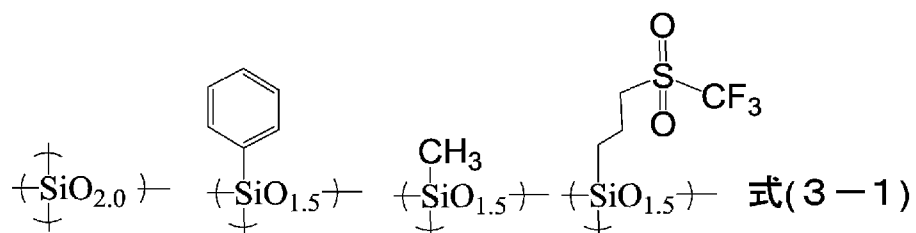
式(A-46)

[0029] 式(4)で示されるケイ素含有化合物は例えば、メチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、プロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラ

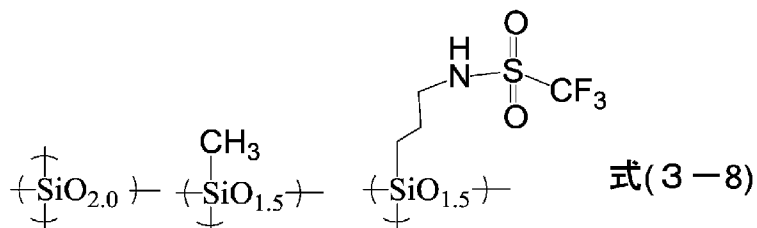
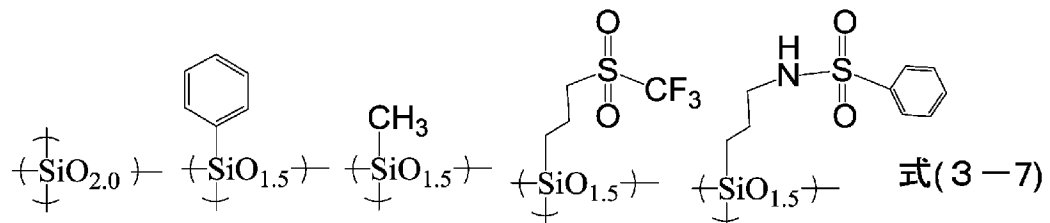
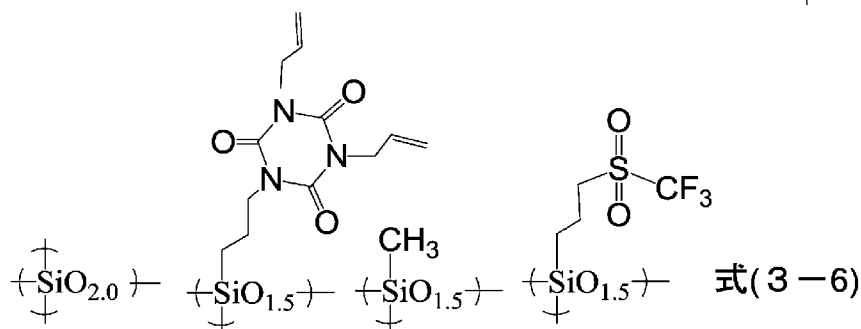
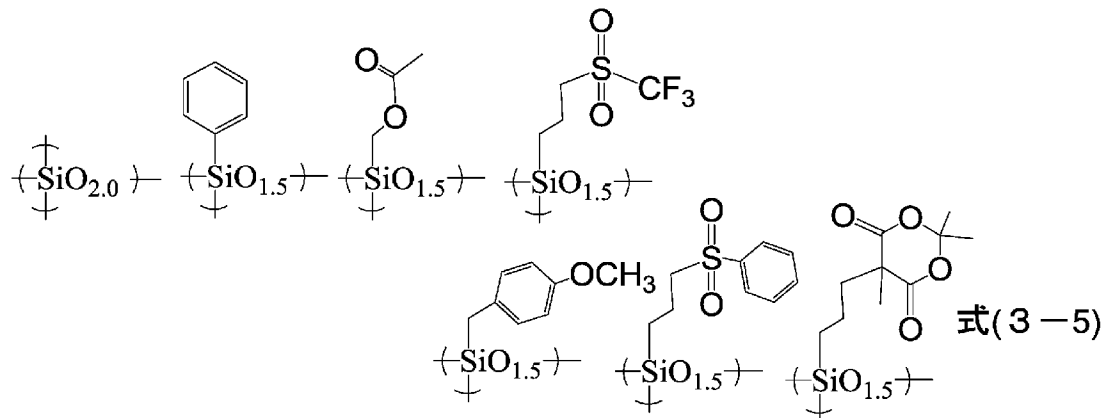
ン、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスメチルジメトキシジシラン等が挙げられる。

[0030] 本発明に用いられる加水分解縮合物（ポリシロキサン）の具体例としては以下に例示される。

[化16]



[化17]



[0031] 上記の加水分解性シランの加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）は、重量平均分子量1000乃至1000000、又は1000乃至100000の縮合物を得ることができる。これらの分子量はGPC分析によるポリスチレン換算で得られる分子量である。

GPCの測定条件は、例えばGPC装置（商品名HLC-8220GPC、東ソー株式会社製）、GPCカラム（商品名ShodexKF803L、KF802、KF801、昭和電工製）、カラム温度は40℃、溶離液（溶出溶媒

）はテトラヒドロフラン、流量（流速）は1.0 ml/min、標準試料はポリスチレン（昭和電工株式会社製）を用いて行うことができる。

[0032] アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、又はハロゲン化シリル基の加水分解には、加水分解性基の1モル当たり、0.5乃至100モル、好ましくは1乃至10モルの水を用いる。

また、加水分解性基の1モル当たり0.001乃至10モル、好ましくは0.001乃至1モルの加水分解触媒を用いることができる。

[0033] 加水分解と縮合を行う際の反応温度は、通常20乃至80℃である。

加水分解は完全に加水分解を行うことも、部分加水分解することでも良い。即ち、加水分解縮合物中に加水分解物やモノマーが残存していても良い。

[0034] 加水分解し縮合させる際に触媒を用いることができる。

加水分解触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

[0035] 加水分解触媒としての金属キレート化合物は、例えばトリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーn-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーi-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーn-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーsec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーtert-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーン-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジイー-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーン-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジsec-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジtert-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノn-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノi-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノn-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノsec-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノtert-ブト

キシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキス（アセチルアセトナート）チタン、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーn-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーi-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーn-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーsec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーt-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーン-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジイー-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーン-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジースec-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジート-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーn-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーi-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーn-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーsec-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーt-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーn-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーi-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーn-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーsec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーt-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジーン-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジイー

ープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー n-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー s e c-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー t-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ n-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ i-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ n-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ s e c-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ t-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー n-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー i-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー s e c-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー t-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー s e c-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジー t-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ n-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ i-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ s e c-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ t-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナ

ート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物; トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物; などを挙げることができる。

[0036] 加水分解触媒としての有機酸は、例えば酢酸、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、シユウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

[0037] 加水分解触媒としての無機酸は、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

[0038] 加水分解触媒としての有機塩基は、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、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、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、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。これら触媒の内、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

[0039] 加水分解に用いられる有機溶媒としては、例えばn-ペンタン、i-ペンタ

ン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサンジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン

、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンション等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチ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エチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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モノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノ

ニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-*n*-ブチル、プロピオン酸-*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチル、乳酸-*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3-プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらの溶剤は1種又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

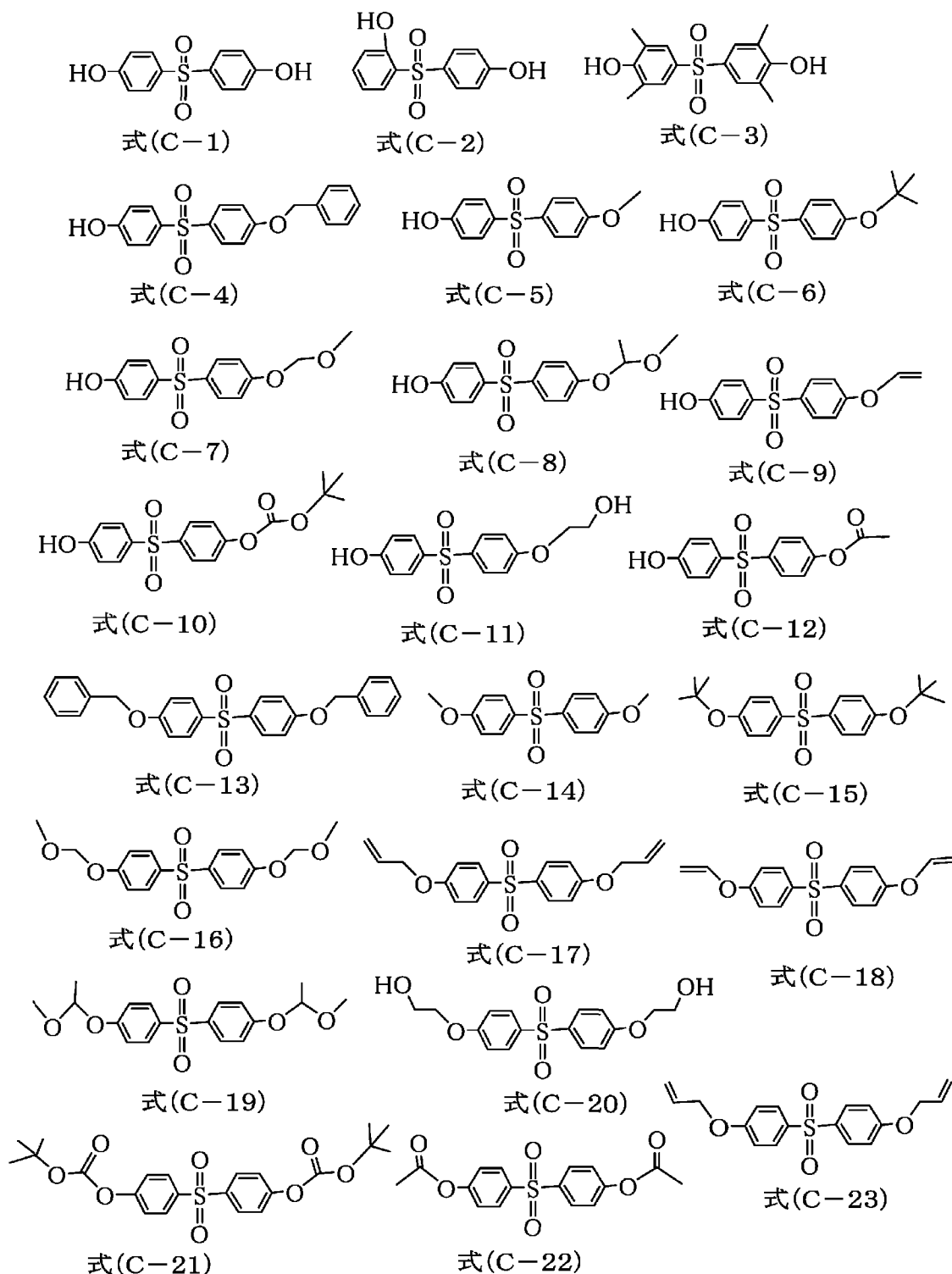
[0040] 特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2，4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等のケトン系溶媒が溶液の保存安定性の点で好ましい。

[0041] また、添加剤としてビスフェノールS、又はビスフェノールS誘導体を添加することができる。ビスフェノールS、又はビスフェノールS誘導体はポリ

オルガノシロキサン 100 質量部に対して、0.01 乃至 20 質量部、または 0.01 乃至 10 質量部、または 0.01 乃至 5 質量部である。

[0042] 好ましいビスフェノール S、又はビスフェノール S 誘導体は以下に例示される。

[化18]

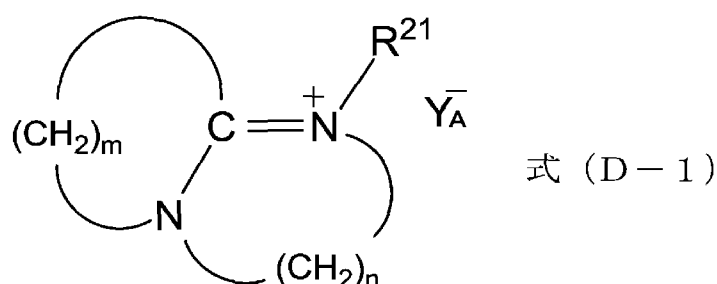


[0043] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は硬化触媒を含有することができる。硬化触媒は、加水分解縮合物からなるポリオルガノシロキサンを含有する塗布膜を加熱し硬化させる時に硬化触媒の働きをする。

[0044] 硬化触媒としては、アンモニウム塩、ホスフィン類、ホスホニウム塩、スルホニウム塩を用いることができる。

アンモニウム塩としては、式 (D-1) :

[化19]



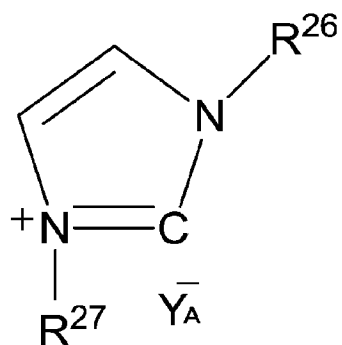
(但し、 m は2乃至11、 n は2乃至3の整数を、 R^{21} はアルキル基又はアリール基を、 Y_A^- は陰イオンを示す。)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、式 (D-2) :

[化20]



(但し、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はアルキル基又はアリール基を、 N は窒素原子を、 Y_A^- は陰イオンを示し、且つ R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、及び R^{25} はそれぞれC-N結合により窒素原子と結合されているものである)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、
式 (D-3) :

[化21]

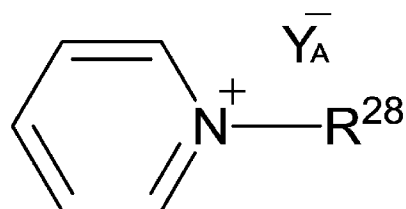


式 (D-3)

(但し、 R^{26} 及び R^{27} はアルキル基又はアリール基を、 Y_A^- は陰イオンを示す)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-4) :

[化22]

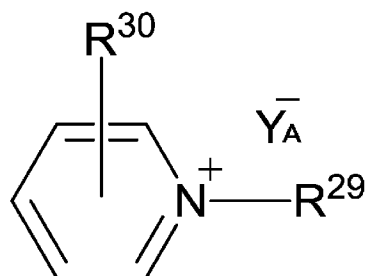


式 (D-4)

(但し、 R^{28} はアルキル基又はアリール基を、 Y_A^- は陰イオンを示す)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-5) :

[化23]

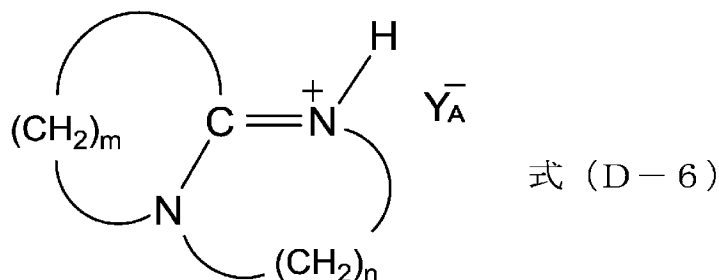


式 (D-5)

(但し、 R^{29} 及び R^{30} はアルキル基又はアリール基を、 Y_A^- は陰イオンを示す)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-6) :

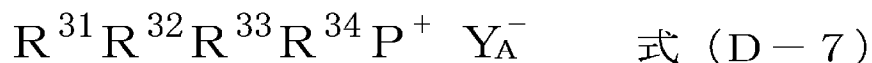
[化24]



(但し、 m は2乃至11、 n は2乃至3の整数を、 H は水素原子を、 Y_A^- は陰イオンを示す)で示される構造を有する第3級アンモニウム塩が挙げられる。

[0045] また、ホスホニウム塩としては、式 (D-7) :

[化25]



(但し、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} はアルキル基又はアリール基を、 P はリン原子を、 Y_A^- は陰イオンを示し、且つ R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} はそれぞれC-P結合によりリン原子と結合されているものである)で示される第4級ホスホニウム塩が挙げられる。

[0046] また、スルホニウム塩としては、式 (D-8) :

[化26]



(但し、 R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} はアルキル基又はアリール基を、 S は硫黄原子を、 Y_A^- は陰イオンを示し、且つ R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} はそれぞれC-S結合により硫黄原子と結合されているものである)で示される第3級スルホニウム塩が挙げられる。

[0047] 上記の式 (D-1) で示される化合物は、アミンから誘導される第4級アンモニウム塩であり、 m は2乃至11、 n は2乃至3の整数を示す。この第4級アンモニウム塩の R^{21} は炭素原子数1乃至18、好ましくは2乃至10

のアルキル基、又はアリール基を示し、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基等の直鎖アルキル基や、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ジシクロペンタジエニル基等が挙げられる。また陰イオン (Y_A^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$) 等の酸基を挙げることが出来る。

[0048] 上記の式 (D-2) で示される化合物は、 $R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^+Y_A^-$ で示される第4級アンモニウム塩である。この第4級アンモニウム塩の R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は炭素原子数 1 乃至 18 のアルキル基、又はアリール基、または $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物である。陰イオン (Y_A^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$) 等の酸基を挙げることが出来る。この第4級アンモニウム塩は、市販品で入手する事が可能であり、例えばテトラメチルアンモニウムアセテート、テトラブチルアンモニウムアセテート、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム等が例示される。

[0049] 上記の式 (D-3) で示される化合物は、1-置換イミダゾールから誘導される第4級アンモニウム塩であり、 R^{26} 及び R^{27} は炭素原子数 1 乃至 18 のアルキル基、又はアリール基であり、 R^{26} 及び R^{27} の炭素原子数の総和が 7 以上で有ることが好ましい。例えば R^{26} はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ベンジル基を、 R^{27} はベンジル基、オクチル基、オクタデシル基を例示する事が出来る。陰イオン (Y_A^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$) 等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は、市販品で入手する事も出来るが、例えば 1-メチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール等のイミ

ダゾール系化合物と、臭化ベンジル、臭化メチル等のハロゲン化アルキルやハロゲン化アリールを反応させて製造する事ができる。

[0050] 上記の式 (D-4) で示される化合物は、ピリジンから誘導される第4級アンモニウム塩であり、 R^{28} は炭素原子数1乃至18、好ましくは炭素原子数4乃至18のアルキル基、又はアリール基であり、例えばブチル基、オクチル基、ベンジル基、ラウリル基を例示する事が出来る。陰イオン (Y_A^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$) 等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は、市販品として入手する事も出来るが、例えばピリジンと、塩化ラウリル、塩化ベンジル、臭化ベンジル、臭化メチル、臭化オクチル等のハロゲン化アルキル、又はハロゲン化アリールを反応させて製造する事が出来る。この化合物は例えば、塩化N-ラウリルピリジニウム、臭化N-ベンジルピリジニウム等を例示する事が出来る。

[0051] 上記の式 (D-5) で示される化合物は、ピコリン等に代表される置換ピリジンから誘導される第4級アンモニウム塩であり、 R^{29} は炭素原子数1乃至18、好ましくは4乃至18のアルキル基、又はアリール基であり、例えばメチル基、オクチル基、ラウリル基、ベンジル基等を例示する事が出来る。 R^{30} は炭素原子数1乃至18のアルキル基又はアリール基であり、例えばピコリンから誘導される第4級アンモニウムである場合は R^{30} はメチル基である。陰イオン (Y_A^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$) 等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事も出来るが、例えばピコリン等の置換ピリジンと、臭化メチル、臭化オクチル、塩化ラウリル、塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化アルキル、又はハロゲン化アリールを反応させて製造する事が出来る。この化合物は例えば、N-ベンジルピコリニウムクロライド、N-ベンジルピコリニウムブロマイド、N-ラウリルピコ

リニウムクロライド等を例示することが出来る。

- [0052] 上記の式 (D-6) で示される化合物は、アミンから誘導される第3級アンモニウム塩であり、 m は2乃至11、 n は2乃至3の整数を示す。また陰イオン (Y_A^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$) 等の酸基を挙げることが出来る。アミンとカルボン酸やフェノール等の弱酸との反応によって製造する事が出来る。カルボン酸としてはギ酸や酢酸が挙げられ、ギ酸を使用した場合は、陰イオン (Y_A^-) は ($HCOO^-$) であり、酢酸を使用した場合は、陰イオン (Y_A^-) は (CH_3COO^-) である。またフェノールを使用した場合は、陰イオン (Y_A^-) は ($C_6H_5O^-$) である。

- [0053] 上記の式 (D-7) で示される化合物は、 $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}P^+Y_A^-$ の構造を有する第4級ホスホニウム塩である。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} は炭素原子数1乃至18のアルキル基、又はアリール基、または $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物であるが、好ましくは R^{31} 乃至 R^{34} の4つの置換基の中で3つがフェニル基又は置換されたフェニル基であり、例えばフェニル基やトリル基を例示する事が出来、また残りの1つは炭素原子数1乃至18のアルキル基、アリール基、又は $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物である。また陰イオン (Y_A^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$) 等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事が可能であり、例えばハロゲン化テトラ n -ブチルホスホニウム、ハロゲン化テトラ n -プロピルホスホニウム等のハロゲン化テトラアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリエチルベンジルホスホニウム等のハロゲン化トリアルキルベンジルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルメチルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジル

ホスホニウム、ハロゲン化テトラフェニルホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノアリールホスホニウム、或いはハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）が挙げられる。特に、ハロゲン化トリフェニルメチルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアリールホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノフェニルホスホニウム等のハロゲン化トリトリルモノアリールホスホニウムや、ハロゲン化トリトリルモノメチルホスホニウム等のハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）が好ましい。

[0054] また、ホスフィン類としては、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、イソプロピルホスフィン、イソブチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第一ホスフィン、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジイソプロピルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第二ホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン等の第三ホスフィンが挙げられる。

[0055] 上記の式（D-8）で示される化合物は、 $R^{35}R^{36}R^{37}S^+Y_A^-$ の構造を有する第3級スルホニウム塩である。 R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} は炭素原子数1乃至18のアルキル基又はアリール基、またはS-C結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物であるが、好ましくは R^{35} 乃至 R^{37} の4つの置換基の中で3つがフェニル基又は置換されたフェニル基であり、例えばフェニル基やトリル基を例示する事が出来、また残りの1つは炭素原子数1乃至18のアルキル基、又はアリール基である。また陰イオン（ Y_A^- ）は、塩素イオン（ Cl^- ）、臭素イオン（ Br^- ）、ヨウ素イオン（ I^- ）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（ $-COO^-$ ）、スルホナト（ $-SO_3^-$ ）、アルコラート（ $-O^-$ ）、マレイン酸アニオン、硝酸アニオン等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事が可能であり、例えばハ

ロゲン化トリ n -ブチルスルホニウム、ハロゲン化トリ n -プロピルスルホニウム等のハロゲン化テトラアルキルスルホニウム、ハロゲン化ジエチルベンジルスルホニウム等のハロゲン化トリアルキルベンジルスルホニウム、ハロゲン化ジフェニルメチルスルホニウム、ハロゲン化ジフェニルエチルスルホニウム等のハロゲン化ジフェニルモノアルキルスルホニウム、ハロゲン化トリフェニルスルホニウム、（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）、トリ n -ブチルスルホニウムカルボキシラート、トリ n -プロピルスルホニウムカルボキシラート等のテトラアルキルホスフォニウムカルボキシラート、ジエチルベンジルスルホニウムカルボキシラート等のトリアルキルベンジルスルホニウムカルボキシラート、ジフェニルメチルスルホニウムカルボキシラート、ジフェニルエチルスルホニウムカルボキシラート等のジフェニルモノアルキルスルホニウムカルボキシラート、トリフェニルスルホニウムカルボキシラート。また、ハロゲン化トリフェニルスルホニウム、トリフェニルスルホニウムカルボキシラートが好ましく用いることができる。

[0056] また、本発明では硬化触媒として窒素含有シラン化合物を添加することができる。窒素含有シラン化合物としては N -(3-トリエトキシシリルプロピル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール等のイミダゾール環含有シラン化合物が挙げられる。

硬化触媒はポリオルガノシロキサン100質量部に対して、0.01乃至10質量部、または0.01乃至5質量部、または0.01乃至3質量部である。

[0057] 加水分解性シランを溶剤中で触媒を用いて加水分解し縮合し、得られた加水分解縮合物（ポリマー）は減圧蒸留等により副生成物のアルコールや用いた加水分解触媒や水を同時に除去することができる。また、加水分解に用いた酸や塩基触媒を中和やイオン交換により取り除くことができる。そして本発明のリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物では、その加水分解縮合物を含むレジスト下層膜形成組成物は安定化のために有機酸、水、アルコール、又はそれらの組み合わせを添加することができる。

[0058] 上記有機酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、クエン酸、グルタル酸、クエン酸、乳酸、サリチル酸等が挙げられる。中でも、シュウ酸、マレイン酸等が好ましい。加える有機酸は縮合物（ポリオルガノシロキサン）100質量部に対して0.1乃至5.0質量部である。また加える水は純水、超純水、イオン交換水等を用いることができ、その添加量はレジスト下層膜形成組成物100質量部に対して1乃至20質量部とすることができる。

[0059] また加えるアルコールとしては塗布後の加熱により飛散しやすいものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。加えるアルコールはレジスト下層膜形成組成物100質量部に対して1乃至20質量部とすることができる。

[0060] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物は、上記の成分の他、必要に応じて有機ポリマー化合物、光酸発生剤及び界面活性剤等を含むことができる。

[0061] 有機ポリマー化合物を使用することにより、本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜のドライエッチング速度（単位時間当たりの膜厚の減少量）、減衰係数及び屈折率等を調整することができる。

有機ポリマー化合物としては特に制限はなく、種々の有機ポリマーを使用することができる。縮重合ポリマー及び付加重合ポリマー等を使用することができる。ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合ポリマー及び縮重合ポリマーを使用することができる。吸光部位として機能するベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、及びキノキサリン環等の芳香環構造を有する有機ポリマーが好ましく使用される。

[0062] そのような有機ポリマー化合物としては、例えば、ベンジルアクリレート

、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル及びN-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合ポリマーや、フェノールノボラック及びナフトールノボラック等の縮重合ポリマーが挙げられる。

[0063] 有機ポリマー化合物として付加重合ポリマーが使用される場合、そのポリマー化合物は単独重合体でもよく共重合体であってもよい。付加重合ポリマーの製造には付加重合性モノマーが使用される。そのような付加重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0064] アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブromoエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン及びグリシジルアクリレート等が挙げられる。

[0065] メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル

メタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリクロロエチルメタクリレート、2-ブromoエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート及びブromoフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0066] アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

[0067] メタクリルアミド化合物としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

[0068] ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等が挙げられる。

[0069] スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブromoスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン及びアセチルスチレン等が挙げられる。

[0070] マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド

ド及びN-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

[0071] ポリマーとして縮重合ポリマーが使用される場合、そのようなポリマーとしては、例えば、グリコール化合物とジカルボン酸化合物との縮重合ポリマーが挙げられる。グリコール化合物としてはジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。ジカルボン酸化合物としては、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。また、例えば、ポリピロメリットイミド、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドが挙げられる。

[0072] 有機ポリマー化合物にヒドロキシル基が含有されている場合は、このヒドロキシル基はポリオルガノシロキサンと架橋反応を形成することができる。有機ポリマー化合物としては、重量平均分子量が、例えば1000乃至100000であり、または3000乃至30000であり、または5000乃至20000であり、または10000乃至100000であるポリマー化合物を使用することができる。

有機ポリマー化合物は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

有機ポリマー化合物が使用される場合、その割合としては、縮合物（ポリオルガノシロキサン）100質量部に対して、1乃至200質量部、または5乃至100質量部、または10乃至50質量部、または20乃至30質量部である。

[0073] 本発明のレジスト下層膜形成組成物では酸発生剤を含有することができる。

酸発生剤としては、熱酸発生剤や光酸発生剤が挙げられる。

光酸発生剤は、レジストの露光時に酸を生ずる。そのため、下層膜の酸性度の調整ができる。これは、下層膜の酸性度を上層のレジストとの酸性度に合わせるための一方法である。また、下層膜の酸性度の調整によって、上層に形成されるレジストのパターン形状の調整ができる。

[0074] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれる光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0075] オニウム塩化合物としてはジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート及びビス（４-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0076] スルホンイミド化合物としては、例えばN-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びN-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0077] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0078] 光酸発生剤は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

光酸発生剤が使用される場合、その割合としては、縮合物（ポリオルガノ

シロキサン) 100質量部に対して、0.01乃至15質量部、または0.1乃至10質量部、または0.5乃至1質量部である。

[0079] 界面活性剤は、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布した際に、ピンホール及びストレーション等の発生を抑制するのに有効である。

[0080] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロッコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ製)、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30、R-30N、R-40LM(DIC(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また二種以上の組み合わせで使用することもできる。界面活性剤が使用される場合、その

割合としては、縮合物（ポリオルガノシロキサン）100質量部に対して0.0001乃至5質量部、または0.001乃至1質量部、または0.01乃至1質量部である。

[0081] また、本発明のレジスト下層膜形成組成物には、レオロジー調整剤及び接着補助剤等を添加することができる。レオロジー調整剤は、下層膜形成組成物の流動性を向上させるのに有効である。接着補助剤は、半導体基板またはレジストと下層膜の密着性を向上させるのに有効である。

[0082] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に使用される溶剤としては、前記の固形分を溶解できる溶剤であれば、特に制限なく使用することができる。そのような溶剤としては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコール、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モノエチルエーテル、メチルイソブチルカルビノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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アセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、エチ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エチルエーテル、エチ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ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチ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エチルエーテル、ジエチ

レングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ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ジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシー-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、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、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、4-メチル-2-ペンタノール、及びγ-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上の組み合わせで使用することができる。

[0083] 以下、本発明のレジスト下層膜形成組成物の使用について説明する。

本発明の組成物を用いて、基板上にレジスト下層膜を塗布法により形成するか、又は基板上有機下層膜を介してその上にレジスト下層膜を塗布法により形成し、そのレジスト下層膜上にレジスト膜（例えば、フォトリソグ

、電子線レジスト）を形成する。そして、露光と現像によりレジストパターンを形成し、そのレジストパターンを用いてレジスト下層膜をドライエッチングしてパターンの転写を行い、そのパターンにより基板を加工するか、又は有機下層膜をエッチングによりパターン転写しその有機下層膜により基板の加工を行う。

[0084] 微細なパターンを形成する上で、パターン倒れを防ぐためにレジスト膜厚が薄くなる傾向がある。レジストの薄膜化によりその下層に存在する膜にパターンを転写するためのドライエッチングは、上層の膜よりもエッチング速度が高くなければパターン転写ができない。本発明では基板上に有機下層膜を介するか、又は有機下層膜を介さず、その上に本発明のレジスト下層膜（無機系シリコン系化合物含有）を被覆し、その上にレジスト膜（有機レジスト膜）の順で被覆される。有機系成分の膜と無機系成分の膜はエッチングガスの選択によりドライエッチング速度が大きく異なり、有機系成分の膜は酸素系ガスでドライエッチング速度が高くなり、無機系成分の膜はハロゲン含有ガスでドライエッチング速度が高くなる。

[0085] 例えばレジストパターンが形成され、その下層に存在している本発明のレジスト下層膜をハロゲン含有ガスでドライエッチングしてレジスト下層膜に該レジストパターンを転写し、そのレジスト下層膜に転写されたレジストパターンでハロゲン含有ガスを用いて基板加工を行う。あるいは、レジストパターンが転写されたレジスト下層膜を用いて、その下層の有機下層膜を酸素系ガスでドライエッチングして該有機下層膜に該レジストパターンの転写を行って、そのレジストパターンが転写された有機下層膜で、ハロゲン含有ガスを用いて基板加工を行う。

[0086] 半導体装置の製造に使用される基板（例えば、シリコンウエハー基板、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板、及び低誘電率材料（low- ϵ 材料）被覆基板等）の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することによりレジスト

下層膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度 80℃乃至 250℃、焼成時間 0.3 乃至 60 分間の中から適宜、選択される。好ましくは、焼成温度 150℃乃至 250℃、焼成時間 0.5 乃至 2 分間である。ここで、形成される下層膜の膜厚としては、例えば、10 乃至 1000 nm であり、または 20 乃至 500 nm であり、または 50 乃至 300 nm であり、または 100 乃至 200 nm である。

[0087] 次いでそのレジスト下層膜の上に、例えばフォトレジストの層が形成される。フォトレジストの層の形成は、周知の方法、すなわち、フォトレジスト組成物溶液の下層膜上への塗布及び焼成によって行なうことができる。フォトレジストの膜厚としては例えば 50 乃至 10000 nm であり、または 100 乃至 2000 nm であり、または 200 乃至 1000 nm である。

本発明では基板上に有機下層膜を成膜した後、この上に本発明のレジスト下層膜を成膜し、更にその上にフォトレジストを被覆することができる。これによりフォトレジストのパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にフォトレジストを薄く被覆した場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。例えば、フォトレジストに対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして本発明のレジスト下層膜に加工が可能であり、また本発明のレジスト下層膜に対して十分に早いエッチング速度となる酸素系ガスをエッチングガスとして有機下層膜の加工が可能であり、更に有機下層膜に対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして基板の加工を行うことができる。

[0088] 本発明のレジスト下層膜の上に形成されるフォトレジストとしては露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。ノボラック樹脂と 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォ

トレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、及び酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストなどがある。例えば、シプレー社製商品名A P E X - E、住友化学工業（株）製商品名P A R 7 1 0、及び信越化学工業（株）製商品名S E P R 4 3 0等が挙げられる。また、例えば、P r o c. S P I E, V o l. 3 9 9 9, 3 3 0 - 3 3 4 (2 0 0 0)、P r o c. S P I E, V o l. 3 9 9 9, 3 5 7 - 3 6 4 (2 0 0 0)、やP r o c. S P I E, V o l. 3 9 9 9, 3 6 5 - 3 7 4 (2 0 0 0) に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げることができる。

[0089] 次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、K r Fエキシマレーザー（波長248nm）、A r Fエキシマレーザー（波長193nm）及びF2エキシマレーザー（波長157nm）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（post exposure bake）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70℃乃至150℃、加熱時間0.3乃至10分間から適宜、選択された条件で行われる。

[0090] また、本発明ではレジストとしてフォトレジストに変えて電子線リソグラフィー用レジスト、又はEUVリソグラフィー用レジストを用いることができる。電子線レジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、電子線によって分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる非化

学増幅型レジスト、電子線によって切断されアルカリ溶解速度を変化させる部位を有するバインダーからなる非化学増幅型レジストなどがある。これらの電子線レジストを用いた場合も照射源を電子線としてフォトレジストを用いた場合と同様にレジストパターンを形成することができる。

[0091] また、EUVレジストとしてはメタクリレート樹脂系レジスト、メタクリレート-ポリヒドロキシスチレンハイブリッド樹脂系レジスト、ポリヒドロキシスチレン樹脂系レジストを用いることができる。EUVレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、EUV光によって分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる非化学増幅型レジスト、EUV光によって切断されアルカリ溶解速度を変化させる部位を有するバインダーからなる非化学増幅型レジストなどがある。

[0092] 次に、現像液（例えばアルカリ現像液）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度5乃至50℃、時間10乃至600秒から適宜選択される。

[0093] また、本発明では現像液として有機溶剤を用いることができる。露光後に

現像液（溶剤）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光されない部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

現像液としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、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アセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸

エチル、メチルー３－メトキシプロピオネート、エチルー３－メトキシプロピオネート、エチルー３－エトキシプロピオネート、プロピルー３－メトキシプロピオネート等を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度５乃至５０℃、時間１０乃至６００秒から適宜選択される。

[0094] そして、このようにして形成されたフォトレジスト（上層）のパターンを保護膜として本発明のレジスト下層膜（中間層）の除去が行われ、次いでパターン化されたフォトレジスト及び本発明のレジスト下層膜（中間層）からなる膜を保護膜として、有機下層膜（下層）の除去が行われる。最後に、パターン化された本発明のレジスト下層膜（中間層）及び有機下層膜（下層）を保護膜として、半導体基板の加工が行なわれる。

[0095] まず、フォトレジストが除去された部分の本発明のレジスト下層膜（中間層）をドライエッチングによって取り除き、半導体基板を露出させる。本発明のレジスト下層膜のドライエッチングにはテトラフルオロメタン（ CF_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素、塩素、トリクロロボラン及びジクロロボラン等のガスを使用することができる。レジスト下層膜のドライエッチングにはハロゲン系ガスを使用することが好ましい。ハロゲン系ガスによるドライエッチングでは、基本的に有機物質からなるフォトレジストは除去されにくい。それに対し、シリコン原子を多く含む本発明のレジスト下層膜はハロゲン系ガスによって速やかに除去される。そのため、レジスト下層膜のドライエッチングに伴うフォトレジストの膜厚の減少を抑えることができる。そして、その結果、フォトレジストを薄膜で使うことが可能となる。レジスト下層膜のドライエッチングはフッ素系ガスによることが好ましく、フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン（ CF_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン（ CH_2F_2 ）等が挙げら

れる。

[0096] その後、パターン化されたフォトレジスト及び本発明のレジスト下層膜からなる膜を保護膜として有機下層膜の除去が行われる。有機下層膜（下層）は酸素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。シリコン原子を多く含む本発明のレジスト下層膜は、酸素系ガスによるドライエッチングでは除去されにくいからである。

[0097] 最後に、半導体基板の加工が行なわれる。半導体基板の加工はフッ素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。

フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン（ CF_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン（ CH_2F_2 ）等が挙げられる。

[0098] また、本発明のレジスト下層膜の上層には、フォトレジストの形成前に有機系の反射防止膜を形成することができる。そこで使用される反射防止膜組成物としては特に制限はなく、これまでリソグラフィープロセスにおいて慣用されているものの中から任意に選択して使用することができ、また、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーターによる塗布及び焼成によって反射防止膜の形成を行なうことができる。

[0099] また、本発明のレジスト下層膜形成組成物が塗布される基板は、その表面にCVD法などで形成された有機系または無機系の反射防止膜を有するものであってもよく、その上に本発明のレジスト下層膜形成組成物からのレジスト下層膜を形成することもできる。

[0100] 本発明は当該レジスト下層膜がハードマスクとして機能するものであり、どの世代のリソグラフィーのどの現像プロセスにおいてもレジスト形状をコントロールするには下層膜の酸性度調節が必要である。特に、KrF、ArF、EUV、EB等の各波長の光及び電子線の照射により酸を発生するように本発明の組成物の中にとり入れられる加水分解性シランの骨格はよりフォトレジストのコントラストを高めることが出来、有用であると考えられる。中でもトリフルオロメタンスルホン骨格を含有することで特にEUV露光に

において特徴的に酸及び塩基を発生させることが出来、パターン解像性を向上させることが出来る。

[0101] 本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜は、また、リソグラフィプロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがある。そして、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する反射防止膜として機能することができる。さらに、本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成される下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用の防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する層、加熱焼成時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防ぐ機能を有する層、及び半導体基板誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することも可能である。

[0102] また、EUVレジストの下層膜としてもハードマスクとしての機能以外に以下の目的にも使用できる。EUVレジストとインターミキシングすることなく、EUV露光（波長13.5nm）に際して好ましくない露光光、例えば上述のUVやDUV（ArF光、KrF光）の基板又は界面からの反射を防止することができるEUVレジストの下層反射防止膜として、上記レジスト下層膜形成組成物を用いることができる。EUVレジストの下層で効率的に反射を防止することができる。EUVレジスト下層膜として用いた場合は、プロセスはフォトレジスト用下層膜と同様に行うことができる。

[0103] さらに、レジスト下層膜形成組成物より形成されるレジスト下層膜は、デュアルダマシンプロセスで用いられるビアホールが形成された基板に適用され、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み材として使用できる。また、凹凸のある半導体基板の表面を平坦化するための平坦化材として使用することもできる。

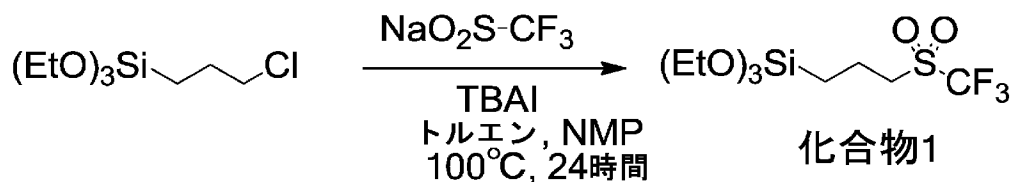
実施例

[0104] （化合物1／トリフルオロメタンスルホンプロピルトリエトキシシランの

合成)

500 ml ナスフラスコに、3-クロロプロピルトリエトキシシラン 28.00 g (0.116 mol)、トリフルオロメタンスルフィン酸ナトリウム 23.59 g (0.152 mol)、テトラブチルアンモニウムヨード (TBAI) 8.59 g (0.023 mol)、トルエン 84.00 g、N-メチルピロリドン (NMP) 28.00 g を入れ、100℃ に加熱し、24 時間反応させた。反応液は、トルエン、水にて分液を行った後、エバポレーターにてトルエンを除去することで、粗生成物を得た。粗生成物を、減圧蒸留することで、目的物である化合物 1 (トリフルオロメタンスルホニルプロピルトリエトキシシラン) を得た。

[化27]



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 0.78 ppm (m, 2H)、1.16 ppm (t, 9H)、1.84 ppm (m, 2H)、3.78 ppm (m, 8H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 8.6 ppm、15.3 ppm、18.1 ppm、50.6 ppm、57.9 ppm、119.2 ppm (q)

[0105] (化合物 2 / メタンスルホニルプロピルトリエトキシシランの合成)

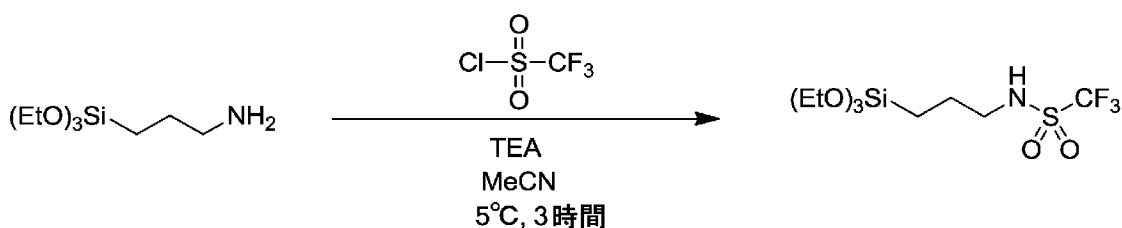
500 ml ナスフラスコに、3-クロロプロピルトリエトキシシラン 50.00 g (0.208 mol)、メタンスルフィン酸ナトリウム 22.26 g (0.218 mol)、よう化ナトリウム 6.22 g (0.042 mol)、N-メチルピロリドン 200.00 g を入れ、150℃ に加熱し、7 時間反応させた。反応液は、トルエン、水にて分液を行った後、エバポレーターにてトルエンを除去することで、粗生成物を得た。粗生成物を、減圧蒸留す

ることで、目的物である化合物2（メタンスルホニルプロピルトリエトキシシラン）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ （500MHz、 $\text{DMSO}-d_6$ ）：0.70ppm（m、2H）、1.16ppm（t、9H）、1.74ppm（m、2H）、2.93ppm（s、3H）、3.11ppm（m、2H）、3.76ppm（m、6H）

[0106]（化合物3／トリフルオロメタンスルホンアミドプロピルトリエトキシシランの合成）

[化28]



200ml四つ口フラスコに、3-アミノプロピルトリエトキシシラン15.00g（0.068mol）、トリエチルアミン（TEA）7.20g（0.071mol）、アセトニトリル（MeCN）60gを加え、5℃にて攪拌した。トリフルオロメタンスルホニルクロリド11.42g（0.068mol）を滴下後、25℃に昇温し、3時間攪拌した。塩をろ過後、減圧蒸留することで、目的物であるトリフルオロメタンスルホンアミドプロピルトリエトキシシランを得た。

$^1\text{H-NMR}$ （500MHz、 $\text{DMSO}-d_6$ ）：0.58ppm（t、2H）、1.15ppm（t、9H）、1.53ppm（m、2H）、3.11ppm（d、2H）、3.75（q、6H）、9.32（s、1H）

[0107] 合成例1

テトラエトキシシラン24.82g（70mol%）、フェニルトリメトキシシラン1.69g（5mol%）、メチルトリエトキシシラン6.07g（20mol%）、トリフルオロメタンスルホニルプロピルトリエトキシシラン2.89g（5mol%）、アセトン53.19gを300mlのフラ

スコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01 mol/lの塩酸11.35 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70.00 gを加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-1）に相当し、GPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1800であった。

[0108] 合成例2

テトラエトキシシラン25.91 g（70 mol %）、メチルトリエトキシシラン6.34 g（20 mol %）、トリフルオロメタンスルホンilプロピルトリエトキシシラン3.00 g（5 mol %）、4-メトキシベンジルトリメトキシシラン2.15 g（5 mol %）、アセトン52.89 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01 mol/lの塩酸11.85 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70.00 gを加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算

で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(3-2)に相当し、GPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1600であった。

[0109] 合成例3

テトラエトキシシラン24.32g(70mol%)、フェニルトリメトキシシラン1.65g(5mol%)、メチルトリエトキシシラン3.87g(13mol%)、トリフルオロメタンスルホンプロピルトリエトキシシラン2.82g(5mol%)、4-メトキシベンジルトリメトキシシラン0.81g(2mol%)、フェニルスルホンプロピルトリエトキシシラン2.89g(5mol%)、アセトン53.33gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01mol/lの塩酸11.12gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70.00gを加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリマー)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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20/80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(3-3)に相当し、GPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1800であった。

[0110] 合成例4

テトラエトキシシラン23.42g(70mol%)、フェニルトリメトキシシラン1.59g(5mol%)、メチルトリエトキシシラン2.29g(8mol%)、トリフルオロメタンスルホンプロピルトリエトキシシラン2.71g(5mol%)、4-メトキシベンジルトリメトキシシラン0.77g(2mol%)、フェニルスルホンプロピルトリエトキシシラン

2, 78 g (5 mol %)、2, 2, 2, 5-トリメチル-5-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン2, 91 g (5 mol %)、アセトン53. 57 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0. 01 mol/lの塩酸10. 71 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70. 00 gを加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-4）に相当し、GPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1700であった。

[0111] 合成例5

テトラエトキシシラン23. 11 g (70 mol %)、フェニルトリメトキシシラン1. 57 g (5 mol %)、アセトキシメチルトリエトキシシラン2. 79 g (8 mol %)、トリフルオロメタンスルホンプロピルトリエトキシシラン2. 68 g (5 mol %)、4-メトキシベンジルトリメトキシシラン0. 77 g (2 mol %)、フェニルスルホンプロピルトリエトキシシラン2. 75 g (5 mol %)、2, 2, 2, 5-トリメチル-5-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン2. 87 g (5 mol %)、アセトン53. 66 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0. 01 mol/lの塩酸10. 57 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノ

メチルエーテルアセテート 70.00 g を加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-5）に相当し、GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 2100 であった。

[0112] 合成例 6

テトラエトキシシラン 23.74 g (70 mol %)、トリエトキシシリルプロピルジアルリルイソシアヌレート 3.37 g (5 mol %)、メチルトリエトキシシラン 5.80 g (20 mol %)、トリフルオロメタンスルホンルプロピルトリエトキシシラン 2.75 g (5 mol %)、アセトン 53.66 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 mol / l の塩酸 10.85 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃ に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70.00 g を加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-6）に相当し、GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1800 であった。

[0113] 合成例 7

テトラエトキシシラン 24.63 g (70 mol %)、フェニルトリメトキシシラン 1.67 g (5 mol %)、メチルトリエトキシシラン 5.72 g (19 mol %)、トリフルオロメタンスルホンプロピルトリエトキシシラン 2.86 g (5 mol %)、ベンゼンスルホンアミドプロピルトリエトキシシラン 0.61 g (0.1 mol %)、アセトン 53.24 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 mol/l の塩酸 11.26 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70.00 g を加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-7）に相当し、GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1800 であった。

[0114] 合成例 8

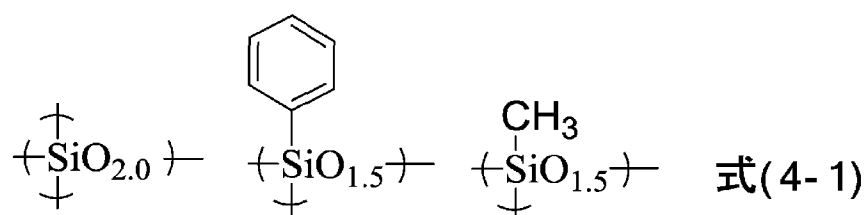
テトラエトキシシラン 24.55 g (70 mol %)、メチルトリエトキシシラン 7.60 g (20 mol %)、トリエトキシシリルプロピルトリフルオロメタンスルホンアミド 3.01 g (5 mol %)、アセトン 53.18 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 1 mol/l の塩酸 11.36 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70.00 g を加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して

加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-8）に相当し、GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1800 であった。

[0115] 比較合成例 1

テトラエトキシシラン 25.81 g (70 mol%)、メチルトリエトキシシラン 9.47 g (30 mol%)、アセトン 52.92 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 mol/l の塩酸 11.80 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃ に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70.00 g を加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（4-1）に相当し、GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1700 であった。

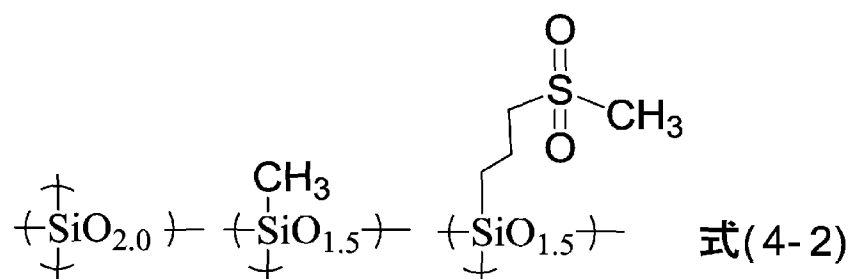
[化29]



[0116] 比較合成例 2

テトラエトキシシラン 25.21 g (70 mol %)、メチルトリエトキシシラン 7.71 g (25 mol %)、メタンスルホニルプロピルトリエトキシシラン 2.45 g、アセトン 53.08 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 mol/l の塩酸 11.53 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70.00 g を加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（4-2）に相当し、GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1800 であった。

[化30]

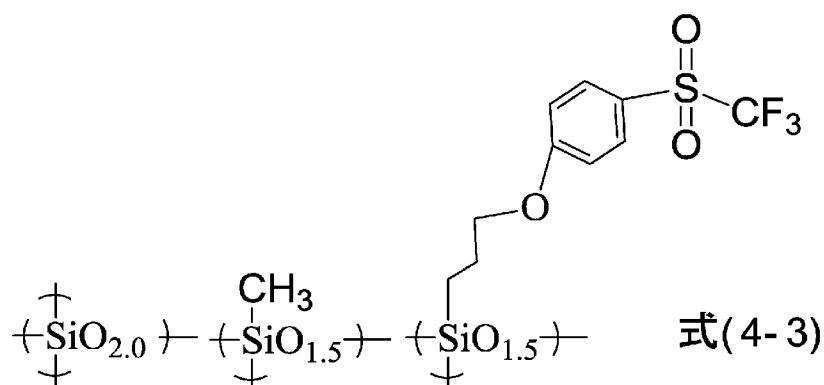


[0117] 比較合成例 3

テトラエトキシシラン 23.22 g (70 mol %)、メチルトリエトキシシラン 5.68 g (20 mol %)、トリフルオロメチルスルホニルフェノキシプロピルトリエトキシシラン 6.85 g、アセトン 53.63 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 mol/l の塩酸 10.62 g を混合溶液に滴下した。添加後、

85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70.00gを加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、アセトン、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、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20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（4-3）に相当し、GPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw1800であった。

[化31]



[0118] (Si含有レジスト下層膜組成物の調製)

上記合成例1乃至8、比較合成例1乃至3から得られたケイ素含有ポリマー、酸、硬化触媒、添加剤、溶媒、水を表1に示す割合で混合し、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、レジスト下層膜形成用組成物の溶液をそれぞれ調製した。表1中のポリマーの添加割合はポリマー溶液の添加量ではなく、ポリマー自体の添加量を示した。

表1中でマレイン酸はMA、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドはBTEAC、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾールはIMIDTEOS、トリフェニルスルホニウム硝酸塩はTPS

NO₃、マレイン酸モノトリフェニルスルフォニウムはTPSMA、トリフェニルスルホニウムトリフルオロ酢酸塩はTPSTFA、トリフェニルスルホニウムクロリドはTPSCI、トリフェニルスルホニウムカンファースルホン酸塩はTPSCS、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩はTPSTf、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はTPSNf、トリフェニルスルホニウムアダマンタンカルボキシ-1,1,2-トリフルオロブタンスルホン酸塩はTPSAdTF、ジヒドロキシフェニルフェニルスルホニウムpトルエンスルホン酸塩はDHTPPSpTS、ビスフェニルスルホンはBPS、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートはPGMEA、プロピレングリコールモノエチルエーテルはPGE E、プロピレングリコールモノメチルエーテルはPGMEと略した。水は超純水を用いた。各添加量は質量部で示した。

[0119]

[表1]

表 1

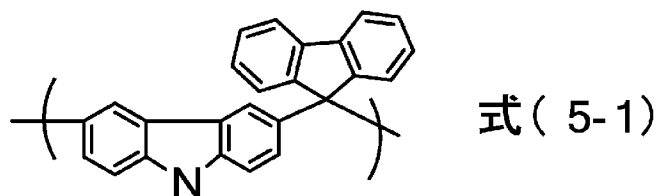
Siポリマー		酸	硬化触媒	添加剤	溶剤			
実施例 1 (質量部)	合成例 1 2	MA 0.02	TPSMA 0.06	TPSCS 0.1	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
実施例 2 (質量部)	合成例 2 2	MA 0.02	TPSN03 0.006	TPSTf 0.06	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
実施例 3 (質量部)	合成例 3 2	MA 0.02	BTEAC 0.006	TPSNf 0.06	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
実施例 4 (質量部)	合成例 4 2	MA 0.02	IMIDTEOS 0.006		PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
実施例 5 (質量部)	合成例 5 2	MA 0.02	IMIDTEOS 0.006	DHTPPSpTS 0.06	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
実施例 6 (質量部)	合成例 6 2	MA 0.02	TPSTFA 0.06	TPSAdTF 0.1	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
実施例 7 (質量部)	合成例 7 2	MA 0.02	TPSC1 0.006	BPS 0.1	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
実施例 8 (質量部)	合成例 8 2	MA 0.02	TPSN03 0.006	TPSAdTF 0.1	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
比較例 1 (質量部)	比較合成例 1 2	MA 0.02	TPSMA 0.06	TPSCS 0.1	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
比較例 2 (質量部)	比較合成例 2 2	MA 0.02	TPSN03 0.06	TPSCS 0.1	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15
比較例 3 (質量部)	比較合成例 3 2	MA 0.02	TPSN03 0.06	TPSCS 0.1	PGME 15	PGEE 65	PGMEA 5	水 15

[0120] (有機レジスト下層膜形成組成物の調製)

窒素下、100mL四口フラスコにカルバゾール（6.69g、0.040mol、東京化成工業（株）製）、9-フルオレノン（7.28g、0.040mol、東京化成工業（株）製）、パラトルエンスルホン酸一水和物（0.76g、0.0040mol、東京化成工業（株）製）を加え、1,4-ジオキサン（6.69g、関東化学（株）製）を仕込み攪拌し、100℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。24時間後60℃まで放冷後、クロロ

ホルム（34 g、関東化学（株）製）を加え希釈し、メタノール（168 g、関東化学（株）製）へ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で80℃、24時間乾燥し、目的とするポリマー（式（5-1）、以下PCzFLと略す）9.37 gを得た。

[0121] [化32]



PCzFLの¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR（400MHz，DMSO-d₆）：δ 7.03–7.55（br，12H），δ 7.61–8.10（br，4H），δ 11.18（br，1H）

PCzFLのGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは2800、多分散度M_w/M_nは1.77であった。

得られた樹脂20 gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名パウダーリンク1174）3.0 g、触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホネート0.30 g、界面活性剤としてメガファックR-30（大日本インキ化学（株）製、商品名）0.06 gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート88 gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機レジスト下層膜（A層）形成組成物の溶液を調製した。

[0122]（光学定数測定）

実施例1乃至8、比較例1乃至3で調製したSi含有レジスト下層膜形成組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上にそれぞれ塗布した。ホットプレート上で200℃1分間加熱し、Si含有レジスト下層膜（膜厚0.05 μm）を形成した。そして、これらのレジスト下層膜について分光エリプソ

メーター（J. A. Woollam社製、VUV-VASEVU-302）を用い、波長193nmでの屈折率（ n 値）及び光学吸光係数（ k 値、減衰係数とも呼ぶ）を測定した。

[0123] （ドライエッチング速度の測定）

ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものを用いた。

ES401（日本サイエンティフィック製）： CF_4

RIE-10NR（サムコ製）： O_2

実施例1乃至8、比較例1乃至3で調製したSi含有レジスト下層膜形成組成物の溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃1分間加熱し、Si含有レジスト下層膜（膜厚0.08 μm （ CF_4 ガスでのエッチング速度測定用）、0.05 μm （ O_2 ガスでのエッチング速度測定用））をそれぞれ形成した。また、同様に有機下層膜形成組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布して塗膜を形成（膜厚0.20 μm ）した。エッチングガスとして CF_4 ガス又は O_2 ガスを使用してドライエッチング速度を測定し、実施例1乃至8、比較例1乃至3のSi含有レジスト下層膜のドライエッチング速度について比較を行った。フッ素系ガスのドライエッチレートは（ nm/min ）として記載した。また、酸素系ガスの速度比は、（Si含有レジスト下層膜のドライエッチング速度）／（有機下層膜のドライエッチング速度）で計算した。

[0124] （レジストパターニング評価：有機溶媒での現像を行うNTD工程を経由した評価）

上記式（5-1）を含む有機下層膜（A層）形成組成物をシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で240℃で60秒間ベークし、膜厚200nmの有機下層膜（A層）を得た。その上に、実施例1乃至8、比較例1乃至3で得られたSi含有レジスト下層膜（B層）形成組成物を塗布し、ホットプレート上で240℃で60秒間ベークし、Si含有レジスト下層膜（B層）を得た。Si含有レジスト下層膜（B層）の膜厚は30nmであった。

B層の上に市販のフォトレジスト溶液（富士フイルム（株）製、商品名F A i R S - 9 5 2 1 N T O 5）をスピナーによりそれぞれ塗布し、ホットプレート上で100℃にて1分間加熱し、膜厚85nmのフォトレジスト膜（C層）を形成した。

（株）ニコン製NSR-S307Eスキャナー（波長193nm、NA、 σ : 0.85、0.93/0.85）を用い、現像後にフォトレジストのライン幅及びそのライン間の幅が0.060 μ m、すなわち0.060 μ mのラインアンドスペース（L/S）=1/2のデンスラインが形成されるように設定されたマスク、また現像後にフォトレジストのライン幅及びそのライン間の幅が0.058 μ m、すなわち0.058 μ mのラインアンドスペース（L/S）=1/1のデンスラインが形成されるように設定されたマスクにそれぞれを通して露光を行った。その後、ホットプレート上100℃で60秒間ベークし、冷却後、酢酸ブチル（溶剤現像液）を用いて60秒現像し、レジスト下層膜（B層）上にネガ型のパターンを形成した。得られたフォトレジストパターンについて、大きなパターン剥がれやアンダーカット、ライン底部の太り（フットイング）が発生しないものを良好として評価した。

[0125] 表2には、193nmにおける屈折率、光学吸収係数、フッ素ガスエッチレート、酸素系ガス耐性、リソグラフィー評価後のレジストのすそ形状を観察した結果を示した。

[表2]

表 2

	屈折率	光学吸収係数	フッ素系ガス エッチレート (nm/min)	酸素系ガス 耐性 対有機下層膜	レジスト 裾形状
実施例 1	1. 6 5	0. 1 4	2 4	0. 0 2	良好
実施例 2	1. 6 0	0. 2 5	2 5	0. 0 3	良好
実施例 3	1. 7 0	0. 3 5	2 6	0. 0 4	良好
実施例 4	1. 6 8	0. 3 3	2 7	0. 0 4	良好
実施例 5	1. 6 8	0. 3 3	2 7	0. 0 4	良好
実施例 6	1. 6 4	0. 1 4	3 0	0. 0 3	良好
実施例 7	1. 6 4	0. 1 8	2 4	0. 0 2	良好
実施例 8	1. 5 6	0. 0 8	2 3	0. 0 2	良好
比較例 1	1. 5 5	0. 0 1	2 2	0. 0 3	フットィング
比較例 2	1. 5 7	0. 0 7	2 3	0. 0 3	フットィング
比較例 3	1. 6 4	0. 0 9	2 3	0. 0 3	倒れ

[0126] [EUV露光によるレジストパターンの形成]

上記有機下層膜（A層）形成組成物をシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で215℃で60秒間ベークし、膜厚90nmの有機下層膜（A層）を得た。その上に、本発明の実施例1、6乃至8、比較例1乃至3で調製されたレジスト下層膜形成組成物溶液をスピコートし、215℃で1分間加熱することにより、レジスト下層膜（B層）（20nm）を形成した。そのハードマスク上に、EUV用レジスト溶液（メタクリレート樹脂系レジスト）をスピコートし加熱を行い、EUVレジスト膜（C層）を形成し、EUV露光装置（Micro Exposure Tool 略称MET）を用い、NA=0.30、 $\sigma=0.36/0.93$ Quadropoleの条件で露光した。露光後、PEBを行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、現像及びリンス処理をし、レジストパターンを形成した。評価は、26nmのラインアンドスペースの形成可否、パターン断面観察によるパターン形状を評価した。

表3で（良好）とはフットィングからアンダーカットの間の形状であり、か

つスペース部に著しい残渣がないという状態を示し、（倒れ）とはレジストパターンが剥がれ倒壊しているという好ましくない状態を示し、（ブリッジ）とはレジストパターンの上部もしくは下部同士が接触しているという好ましくない状態を示し、（レジスト塗布性×）とはレジスト製膜後に弾きが見られ製膜状態が好ましくなかった状態を示す。

[0127] [表3]

表 3

パターン形状	
実施例 1	良好
実施例 6	良好
実施例 7	良好
実施例 8	良好
比較例 1	ブリッジ
比較例 2	ブリッジ
比較例 3	レジスト塗布性×

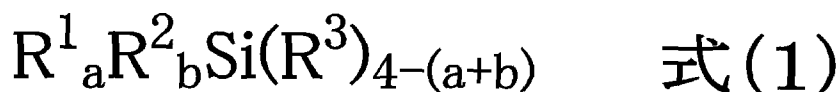
産業上の利用可能性

[0128] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は A r F、K r F フォトリソレジスト等のレジスト下層膜形成組成物、E U V レジスト等のレジスト下層膜形成組成物、E U V レジスト上層膜形成組成物、電子線レジスト等のレジスト下層膜形成組成物、電子線レジスト上層膜形成組成物、リバーサ材料形成組成物、等に利用することができる。

請求の範囲

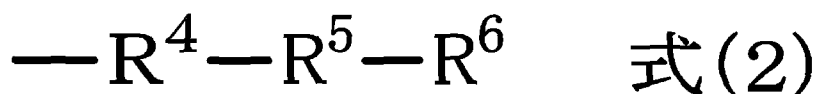
〔請求項1〕 シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、その加水分解縮合物、又はそれらの組み合わせを含み、該加水分解性シランが式（1）：

〔化1〕



〔式（1）中、 R^1 は式（2）：

〔化2〕



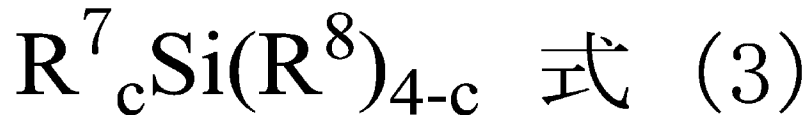
（式（2）中、 R^4 は置換されていても良い炭素原子数1乃至10のアルキレン基を示し、 R^5 はスルホニル基、又はスルホンアミド基を示し、 R^6 はハロゲン含有有機基を示す。）で示される有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子結合しているものである。 R^2 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^3 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。 a は1の整数を示し、 b は0乃至2の整数を示し、 $a+b$ は1乃至3の整数を示す。〕で示される加水分解性シランを含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

〔請求項2〕 上記式（2）中、 R^6 がフッ素含有有機基を示す請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

〔請求項3〕 上記式（2）中、 R^6 がトリフルオロメチル基を示す請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

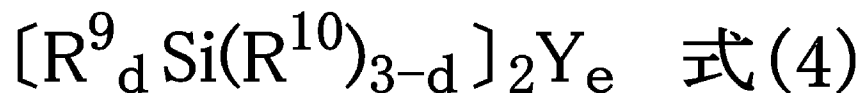
[請求項4] 該加水分解性シランが、式（１）で示される加水分解性シランとその他の加水分解性シランとの組み合わせであり、その他の加水分解性シランが式（３）：

[化3]



（式（３）中、 R^7 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^8 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 c は0乃至3の整数を示す。）及び式（４）：

[化4]



（式（４）中、 R^9 はアルキル基を示し且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^{10} はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を示し、 d は0又は1の整数を示し、 e は0又は1の整数である。）からなる群より選ばれた少なくとも1種の加水分解性シランである請求項1又は請求項2に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項5] 請求項1に記載の式（１）で示される加水分解性シランと請求項4に記載の式（３）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランの加水分解縮合物を下層膜形成ポリマーとして含むレジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] 更に加水分解触媒として酸を含む請求項1乃至請求項5のいずれか1

項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

〔請求項7〕 更に水を含む請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

〔請求項8〕 請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜。

〔請求項9〕 請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜の上にレジスト組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジスト膜を現像しレジストパターンを得る工程、前記レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

〔請求項10〕 半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜の上にレジスト組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジスト膜を現像しレジストパターンを得る工程、前記レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、パターン化されたレジスト下層膜により有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。