

明 細 書

発明の名称：

ヘテロ原子を有する環状有機基含有シリコン含有レジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 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、EUV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）、EUV光（13.5nm）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。

[0003] 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なわれている（例えば、特許文献1参照）。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有るため、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。

また、ウレア基を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物（特許文献2参照）、環状アミノ基を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物（特許文献3参照）、イソシアヌレート環を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物（特許文献4、5参照）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：国際公開WO2011/033965パンフレット
特許文献2：国際公開WO2009/088039パンフレット
特許文献3：国際公開WO2009/104552パンフレット
特許文献4：国際公開WO2009/034998パンフレット
特許文献5：国際公開WO2011/102470パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、矩形なレジストパターンを利用し微細な基板加工が可能であり、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、本発明の目的は、ハードマスク及び反射防止膜として使用でき、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にある。

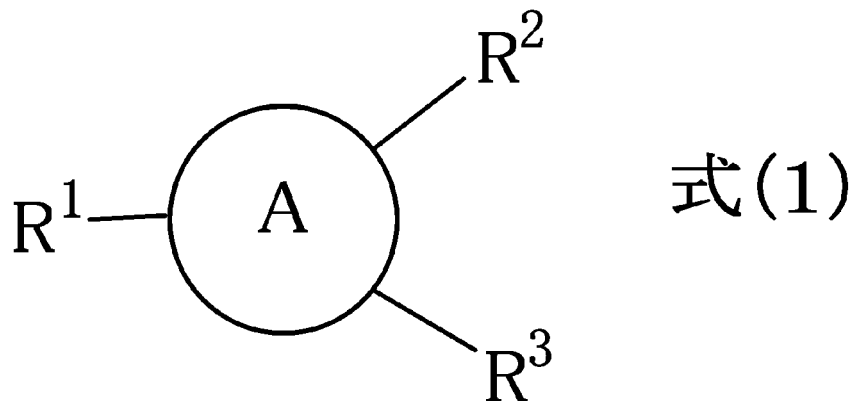
また、本発明の目的は、該レジスト下層膜形成組成物から形成される膜を半導体基板上にレジスト下層膜として使用することにより製造される半導体装置の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は第1観点として、シランとして加水分解性オルガノシラン、その加水分解物及びその加水分解縮合物のうちの少なくとも1種を含み、該シランが炭素原子と窒素原子とそれらの原子以外のヘテロ原子とを環構成原子に含む環状有機基を有する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、上記加水分解性オルガノシランが式(1)：

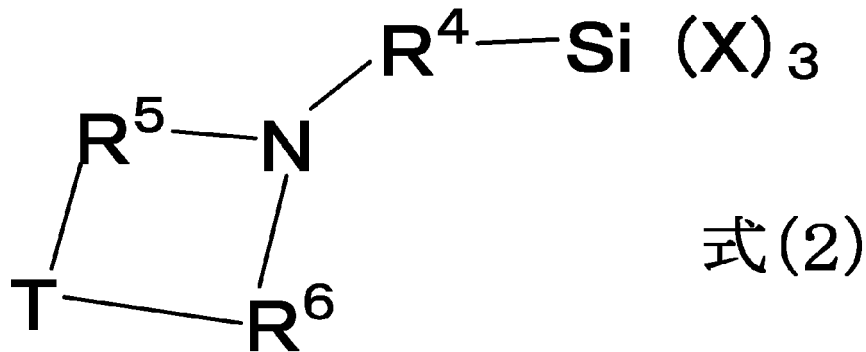
[化1]



(式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のうち少なくとも1つの基は炭素原子数1乃至10のアルキレン基を介して $-Si(X)_3$ 基が結合した基を表し、残りの基は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を表し、環Aは環構成原子として炭素原子と少なくとも1つの窒素原子を含み、更に硫黄原子又は酸素原子を含む5乃至10員環の環状有機基であり、Xはアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子である。)で表される第1観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第3観点として、上記加水分解性オルガノシランが式(2)：

[化2]



(式(2)中、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 T は硫黄原子又は酸素原子を表し、窒素原子、 R^5 、 R^6 及び T により構成される環状有機基は5乃至10員環であり、 X はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)で表される第1観点に記載のレジスト下層膜形成組成物。

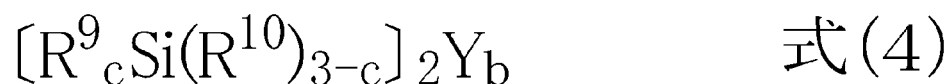
第4観点として、上記シランが式(3)：

[化3]



(式(3)中、 R^7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、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、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、イソシアヌレート基、ヒドロキシ基、環状アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基、又はそれらの組み合わせであり、且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合している基を表し、 R^8 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、 a は0乃至3の整数を表す。)で表される有機ケイ素化合物、及び式(4)：

[化4]



(式(4)中、 R^9 はアルキル基を表し、 R^{10} はアルコキシ基、アシルオキシ

基、又はハロゲン原子を表し、Yはアルキレン基又はアリーレン基を表し、
bは0又は1の整数を表し、cは0又は1の整数を表す。)で表される有機
ケイ素化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の有機ケイ素化合物(
B)、(B)の加水分解物及び(B)の加水分解縮合物からなる群から選択
された少なくとも1種と、上記式(1)又は式(2)で表される加水分解性
オルガノシラン(A)、(A)の加水分解物及び(A)の加水分解縮合物か
らなる群から選択された少なくとも1種との組み合わせ、並びに、

(A)と(B)との加水分解縮合物、

のいずれか一方又は双方を含む第1観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第5観点として、上記式(1)又は式(2)で表される加水分解性オルガ
ノシラン(A)の加水分解縮合物、又は上記式(1)又は式(2)で表され
る加水分解性オルガノシラン(A)と上記式(3)で表される有機ケイ素化
合物との加水分解縮合物のいずれか一方又は双方をポリマーとして含む第1
観点乃至第4観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第6観点として、更に酸を含む第1観点乃至第5観点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観点乃至第6観点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観点乃至第7観点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観点乃至第7観点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、焼成して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用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てパ
ターン化されたレジスト膜を得る工程、パターン化されたレジスト膜のパタ
ーンに従いレジスト下層膜をエッチングしてパターン化されたレジスト下層

膜を得る工程、並びにパターン化されたレジスト膜及びレジスト下層膜のパターンに従い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観点乃至第7観点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、焼成して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用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てパターン化されたレジスト膜を得る工程、パターン化されたレジスト膜のパターンに従いレジスト下層膜をエッチングしてパターン化されたレジスト下層膜を得る工程、パターン化されたレジスト膜及びレジスト下層膜のパターンに従い有機下層膜をエッチングしてパターン化された有機下層膜を得る工程、並びにパターン化されたレジスト膜、レジスト下層膜及び有機下層膜のパターンに従い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

[0007] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は炭素原子と窒素原子とそれらの原子以外のヘテロ原子とを環構成原子に含む環状有機基を有するシランを含むものであることから、該レジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は、その上層に形成されたパターン化されたレジスト膜の断面形状を矩形にすることができ、それによって半導体基板に微細なパターンを形成することが可能になる。

また、本発明のレジスト下層膜はポリオルガノシロキサン構造を含むものであるから、ハードマスク及び反射防止膜として機能し得、また、レジスト膜とのインターミキシングを起こしにくいものである。

また、本発明の半導体装置の製造方法によると、微細なパターンが形成された半導体基板を好適に得ることができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明では基板上にレジスト下層膜を塗布法により形成するか、又は基板上の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、フォトレジスト、電子線レジスト、EUV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。

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、その上に本願レジスト下層膜（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。

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願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パターンを転写し、そのレジスト下層膜に転写された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、パターン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有機下層膜にパターン転写を行って、そのパターン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。

本発明で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、

上記式（１）、（２）、（３）、（４）の構造中のアルコキシ基やアシロキシ基、ハロゲン原子等の加水分解性基は加水分解乃至部分加水分解し、その後シラノール基の縮合反応によりポリシロキサン構造のポリマーを形成す

る。このポリオルガノシロキサン構造はハードマスクとしての十分な機能を有している。

そして、ポリオルガノシロキサン構造（中間膜）は、その下に存在する有機下層膜のエッチングや、基板の加工（エッチング）にハードマスクとして有効である。即ち、基板加工時や有機下層膜の酸素系ドライエッチングガスに対して十分な耐ドライエッチング性を有するものである。

本発明のレジスト下層膜がこれらの上層レジストに対するドライエッチング速度の向上と、基板加工時等の耐ドライエッチング性を具備するものである。

本発明のレジスト下層膜形成組成物によるレジスト下層膜は、ヘテロ原子含有環状有機基を含む有機基を含むシラン化合物、その加水分解物、その加水分解縮合物を含有することにより、露光と現像後のレジストパターンの形状が矩形になる。これにより微細なパターンによる基板加工が可能になる。

[0009] 本発明はシランとして加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物のうちの少なくとも１種を含み、該シランが炭素原子と窒素原子とそれらの原子以外のヘテロ原子とを環構成原子に含む環状有機基を有する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である。

本発明のレジスト下層膜形成組成物は、上記の加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物のうちの少なくとも１種と、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。

固形分中に占める上記加水分解性オルガノシラン、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１０

0質量%、60乃至100質量%、70乃至100質量%である。

[0010] 本発明のレジスト下層膜形成組成物において、好ましくは上記加水分解性オルガノシランが式(1)で表される加水分解性オルガノシランである。

式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のうち少なくとも1つの基は炭素原子数1乃至10のアルキレン基を介して $-Si(X)_3$ 基が結合した基を表し、残りの基は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を表し、環Aは環構成原子として炭素原子と少なくとも1つの窒素原子を含み、更に硫黄原子又は酸素原子を含む5乃至10員環の環状有機基を表し、Xはアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。

また、本発明のレジスト下層膜形成組成物は、上記加水分解性オルガノシランを式(2)で表される加水分解性オルガノシランとすることができる。

式(2)中、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、Tは硫黄原子又は酸素原子を表し、窒素原子、 R^5 、 R^6 及びTにより構成される環状有機基は5乃至10員環であり、Xはアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。

[0011] 上記炭素原子数1乃至10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、1-メチルーシクロプロピル基、2-メチルーシクロプロピル基、 n -ペンチル基、1-メチルー n -ブチル基、2-メチルー n -ブチル基、3-メチルー n -ブチル基、1, 1-ジメチルー n -プロピル基、1, 2-ジメチルー n -プロピル基、2, 2-ジメチルー n -プロピル基、1-エチルー n -プロピル基、シクロペンチル基、1-メチルーシクロブチル基、2-メチルーシクロブチル基、3-メチルーシクロブチル基、1, 2-ジメチルーシクロプロピル基、2, 3-ジメチルーシクロプロピル基、1-エチルーシクロプロピル基、2-エチルーシクロプロピル基、 n -ヘキシル基、1-メチルー n -ペンチル基、2-メチルー n -ペンチル基、3-メチルー 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*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-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。中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基は好ましく用いることができる。

[0012] また、炭素原子数1乃至10のアルキレン基としては、上記アルキル基に対応するアルキレン基を挙げることができる。そして、メチレン基、エチレン基、プロピレン基を好ましく用いることもできる。

炭素原子数6乃至40のアリール基としては、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*-フルオロフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*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。

中でもフェニル基を好ましく用いることができる。

また、炭素原子数6乃至40のアリーレン基としては上記アリアル基に対応するアリーレン基を挙げることができる。そして、フェニレン基を好ましく用いることができる。

上記加水分解性シランの加水分解基としてはアルコキシ基、アシルオキシ基、及びハロゲン原子が挙げられる。

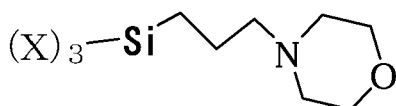
[0013] アルコキシ基としては、炭素原子数1乃至20の直鎖、分岐、環状のアルキル部分を有するアルコキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチロキシ基、1-メチル-*n*-ブトキシ基、2-メチル-*n*-ブトキシ基、3-メチル-*n*-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-*n*-プロポキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、1-メチル-*n*-ペンチロキシ基、2-メチル-*n*-ペンチロキシ基、3-メチル-*n*-ペンチロキシ基等が挙げられる。

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-メチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

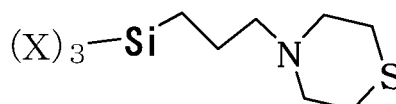
ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0014] 式（１）、及び式（２）で表される加水分解性オルガノシランは例えば以下に例示することができる。下記式中でXは上記アルコキシ基、上記アシルオキシ基、又は上記ハロゲン原子を表す。

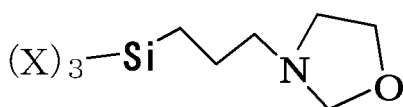
[化5]



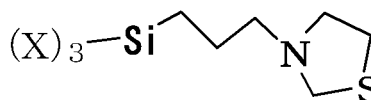
式（１－１）



式（１－２）



式（１－３）



式（１－４）

[0015] 本発明のレジスト下層膜形成組成物においては、式（３）で表される有機ケイ素化合物及び式（４）で表される有機ケイ素化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種の有機ケイ素化合物（Ｂ）、（Ｂ）の加水分解物及び（Ｂ）の加水分解縮合物からなる群から選択された少なくとも１種と、上記式（１）又は式（２）で表される加水分解性オルガノシラン（Ａ）、（Ａ）の加水分解物及び（Ａ）の加水分解縮合物からなる群から選択された少なくとも１種との組み合わせ、並びに（Ａ）と（Ｂ）との加水分解物、のいずれか一方又は双方を含む。

そして、本発明の好ましい態様としては、上記式（１）又は式（２）で表される加水分解性オルガノシラン（Ａ）の加水分解縮合物、又は上記式（１）又は式（２）で表される加水分解性オルガノシラン（Ａ）と式（３）で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物をポリマーとして含むレジスト下層膜形成組成物である。

更に、本発明では式（１）又は式（２）で表される加水分解性オルガノシラン（Ａ）と、式（３）で表される有機ケイ素化合物及び式（４）で表される有機ケイ素化合物のうちの少なくとも１種の有機ケイ素化合物（Ｂ）を併用して使用することができ、式（１）又は式（２）で表される加水分解性オ

ルガノシラン（A）、その加水分解物、又はその加水分解縮合物と、式（3）で表される有機ケイ素化合物、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を併用して使用することが好ましい。

[0016] 上記の式（1）又は式（2）で表される加水分解性オルガノシラン（A）と、式（3）で表される有機ケイ素化合物及び式（4）で表される有機ケイ素化合物のうちの少なくとも1種の有機ケイ素化合物（B）との割合はモル比で1：0乃至1：200の範囲で使用することができる。良好なレジスト形状を得るためには該加水分解性オルガノシラン（A）と、該有機ケイ素化合物（B）との割合はモル比で1：199乃至1：2の範囲で用いることができる。

これらは加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサンのパリマー）として使用することが好ましく、式（1）又は式（2）で表される加水分解性オルガノシラン（A）と式（3）で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサンのパリマー）を用いることが好ましい。

[0017] 式（3）中の R^7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、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、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、イソシアヌレート基、ヒドロキシ基、環状アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基、又はそれらの組み合わせであり、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、又はハロゲン原子を表し、 a は0乃至3の整数を表す。

R^7 、及び R^8 で表されるアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、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、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、イソシアヌレート基、ヒドロキシ基、環状アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基、更には加水分解性基に含まれるアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子

としては、上述式（１）、（２）に記載されたものを例示することができる。

[0018] 式（３）で表される有機ケイ素化合物としては例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロルシラン、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、テトラアセトキシシラン、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、メチルトリアセチキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、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、

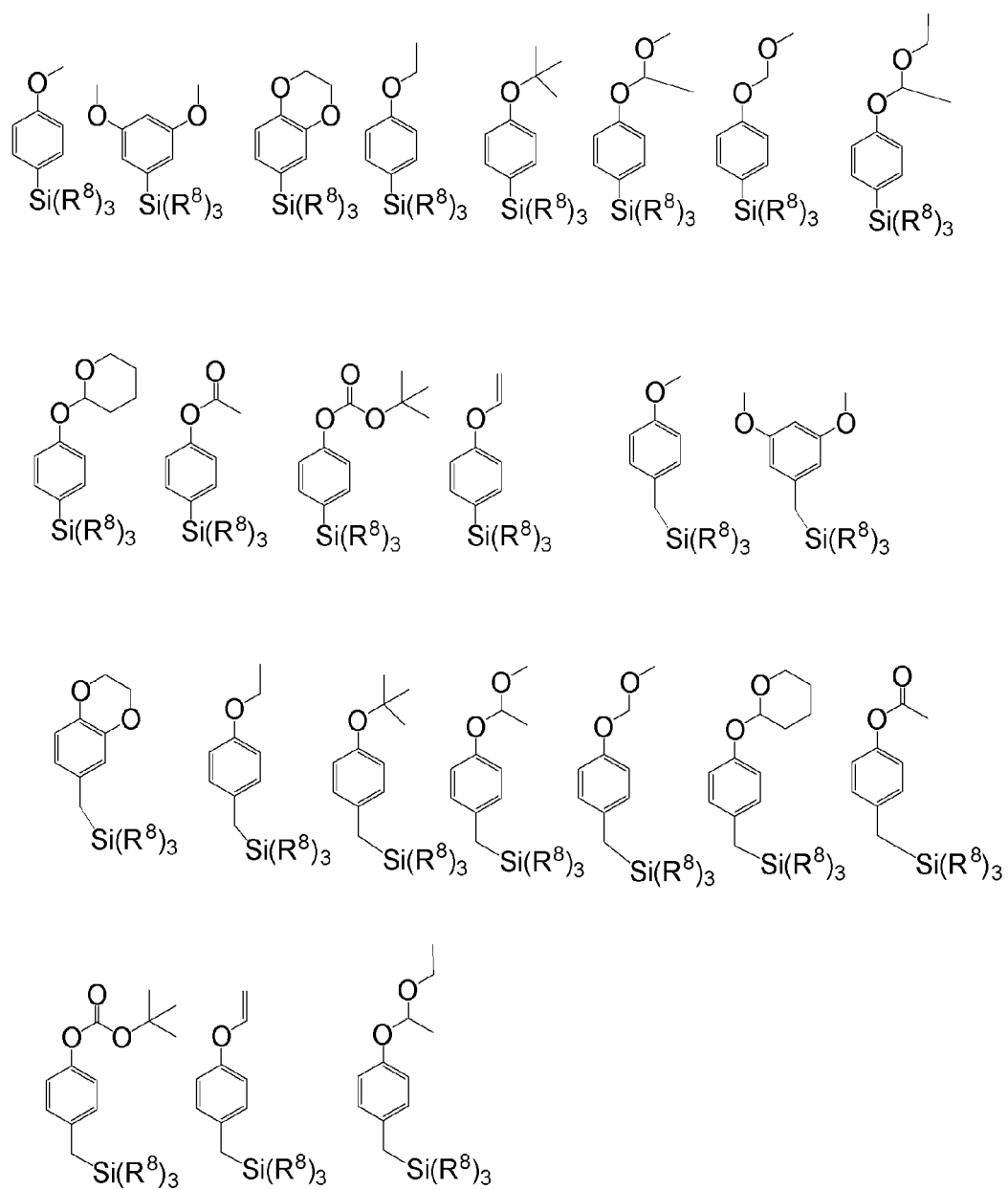
β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリプロポキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリブトキシシラン、 β - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン、 γ - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 γ - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) プロピルトリエトキシシラン、 δ - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) ブチルトリメトキシシラン、 δ - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシ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エトキシシラン、 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、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 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、フェニルスルホニルアミノプロピルトリエトキシシラン、メチルスルホニルアミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルスルホニルアミノプロピルトリメトキシシラン、メチルスルホニルアミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

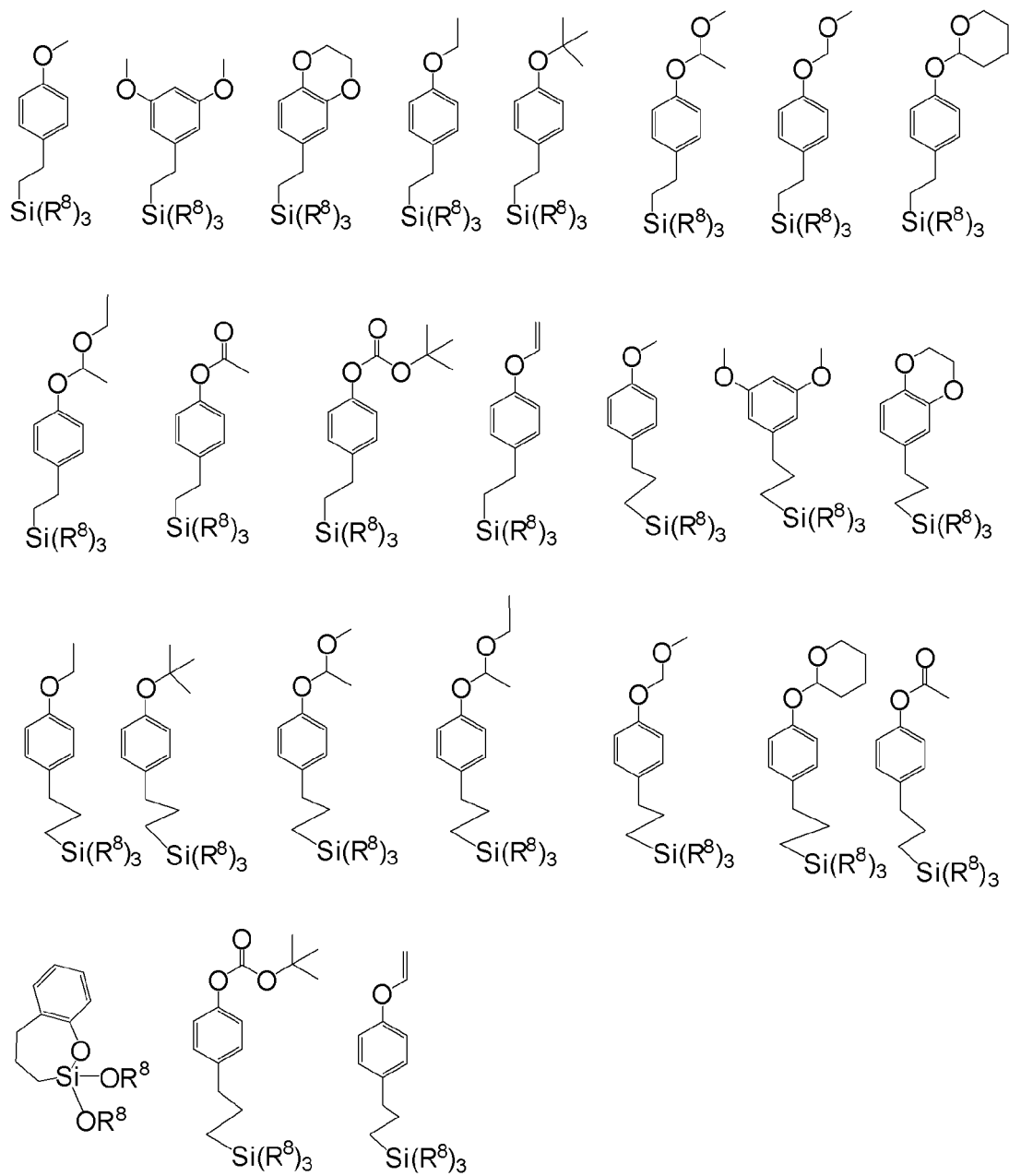
[0019] 特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランと、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のフェニルトリアルコキシシランとの組み合わせが好ましい。更にこれらの組み合わせにメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシランを組み合わせることが好ましい。

[0020] 上記(3)の有機ケイ素化合物としては以下の構造も例示することができる。下記構造中の R^8 は式(3)中の R^8 と同じ意味を表す。

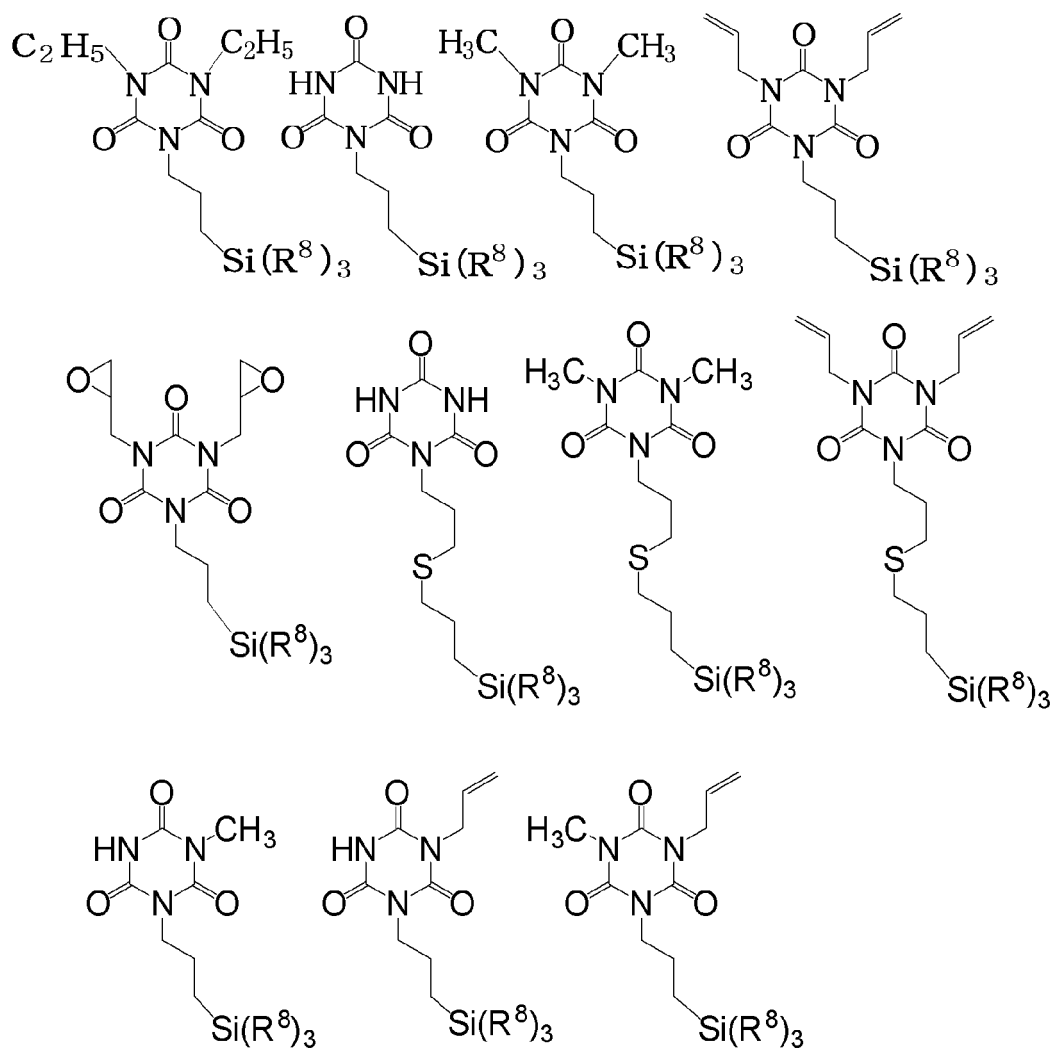
[化6]



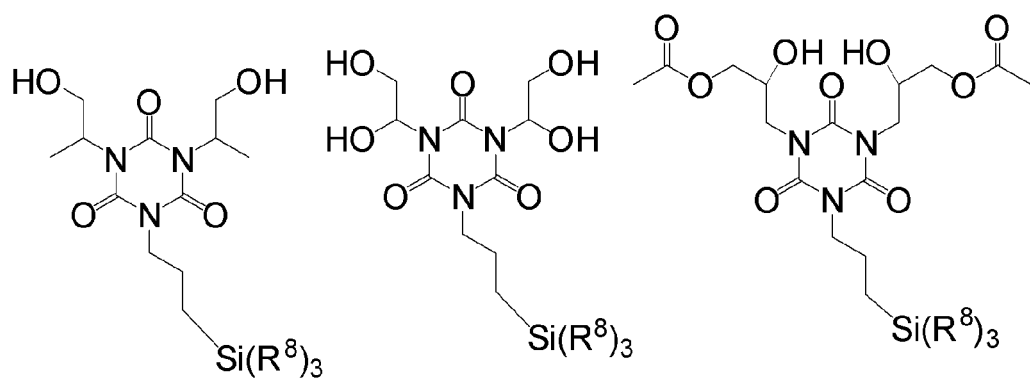
[化7]



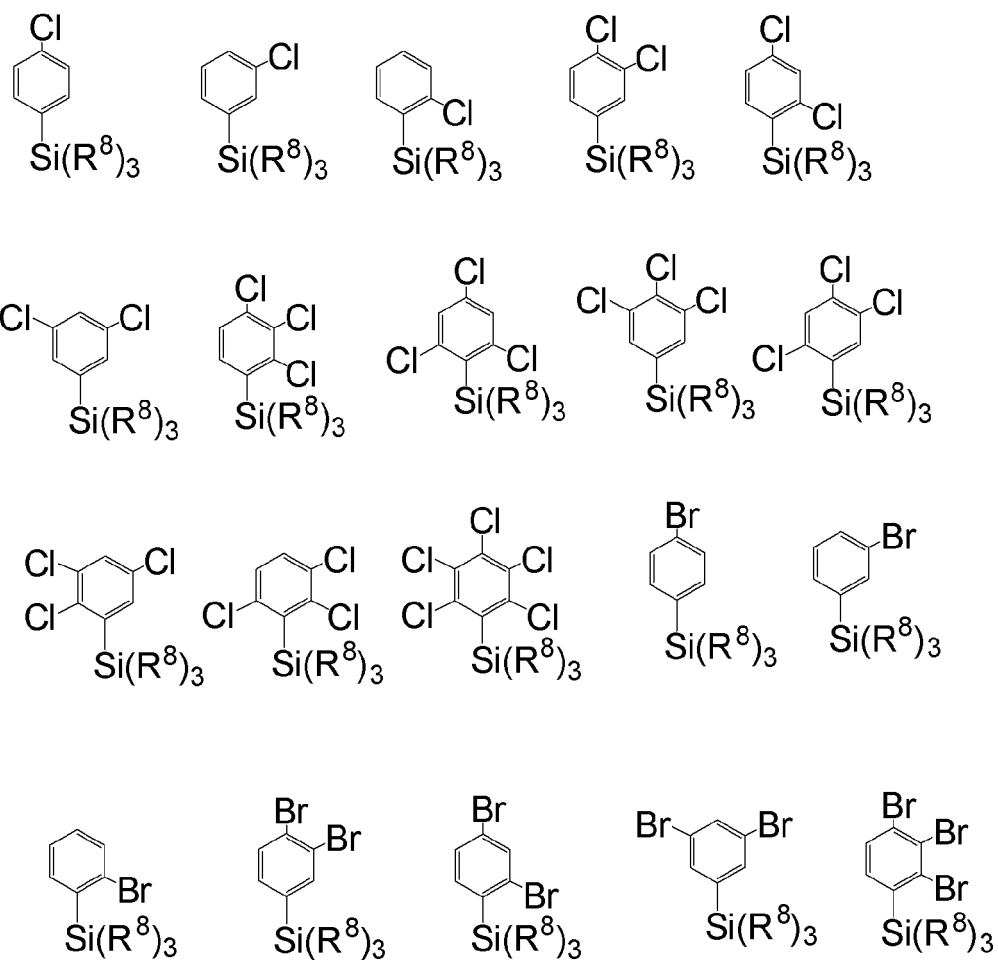
[化8]



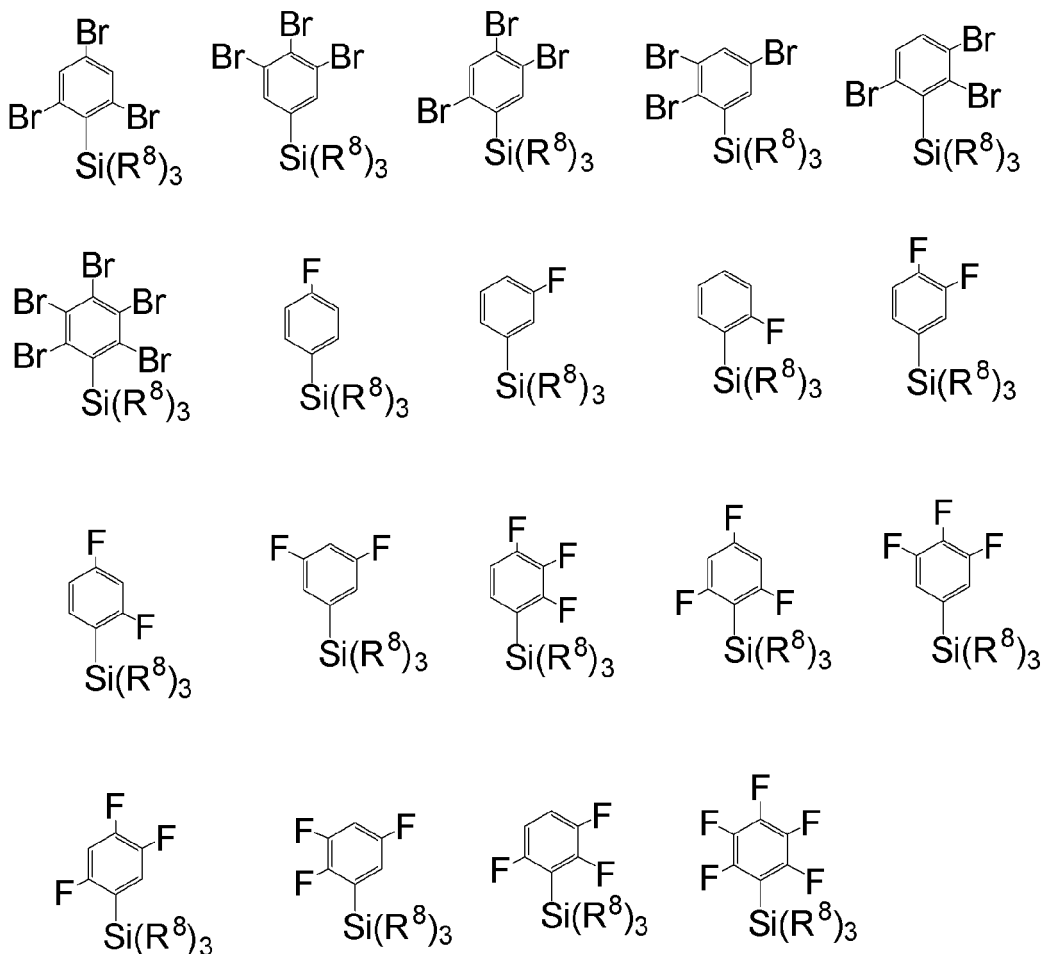
[化9]



[化10]



[化11]



[0021] 式(4)中の R^9 はアルキル基を表し、 R^{10} はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を表し、 b は0又は1の整数を表し、 c は0又は1の整数を表す。

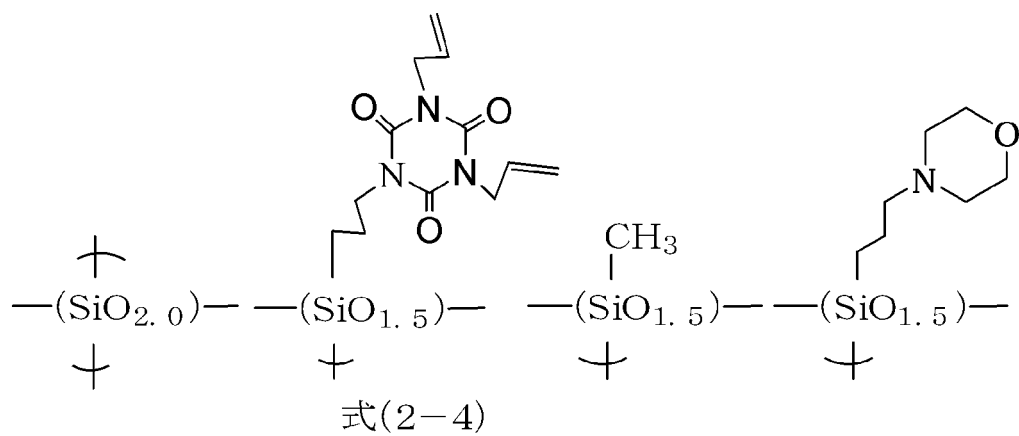
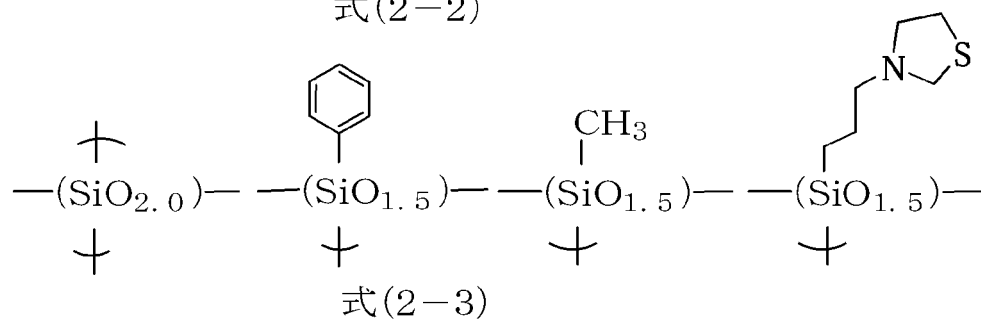
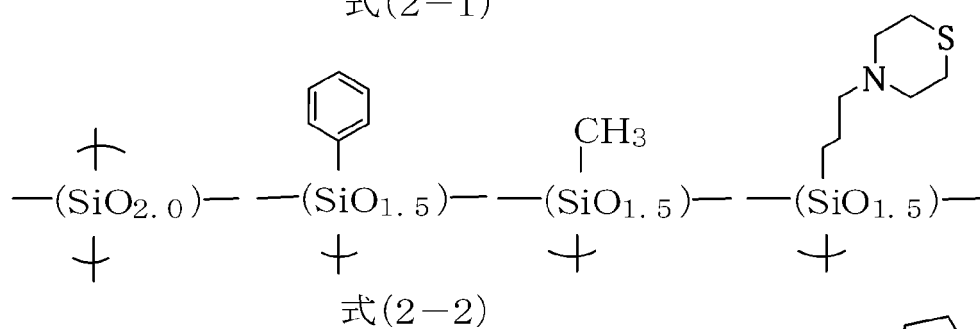
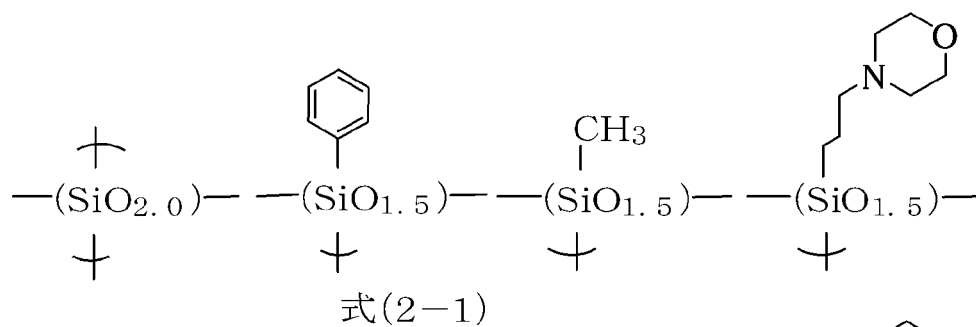
上記アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子としては式(1)、式(2)に例示したものをを用いることができる。またアルキレン基、アリーレン基は上記アルキル基、及びアリール基に対応する2価の有機基を例示することができる。

式(4)で表される有機ケイ素化合物としては例えば、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

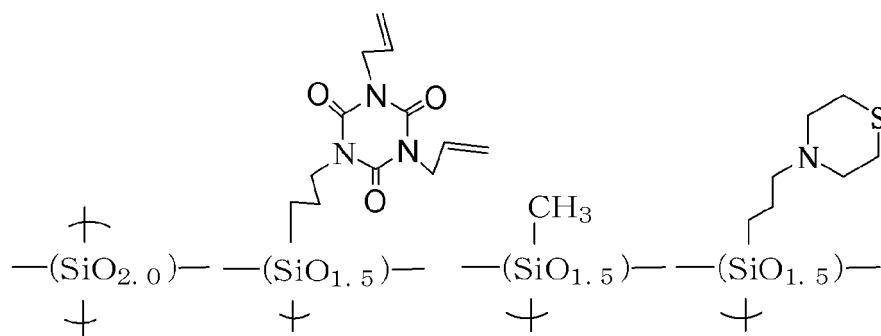
ラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスメチルジメトキシジシラン等が挙げられる。

[0022] 式（１）及び式（２）で表される加水分解性オルガノシランと式（３）で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物の具体例として以下に例示されるものを用いることができる。

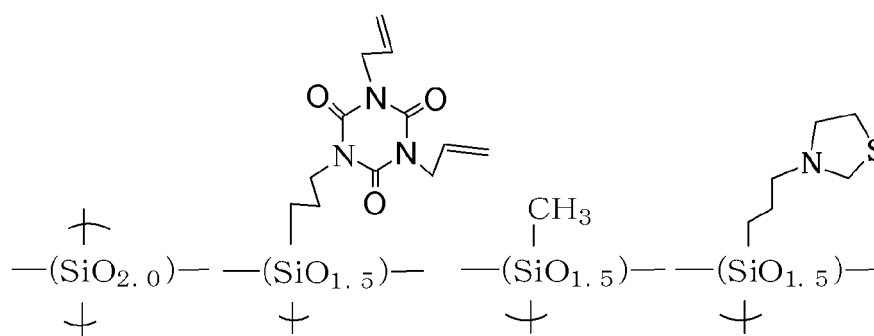
[化12]



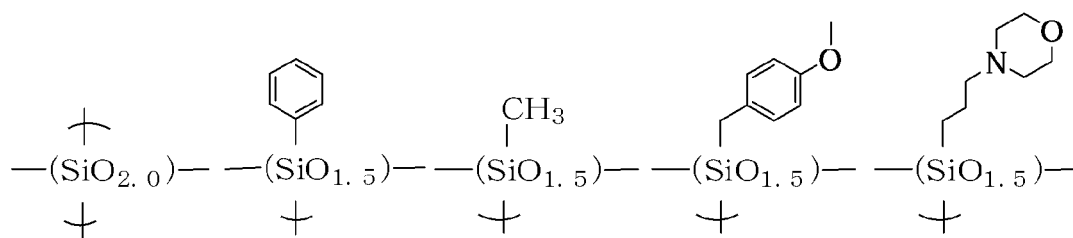
[化13]



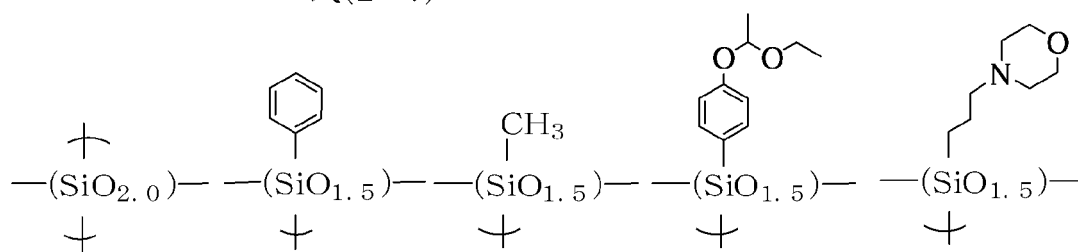
式(2-5)



式(2-6)

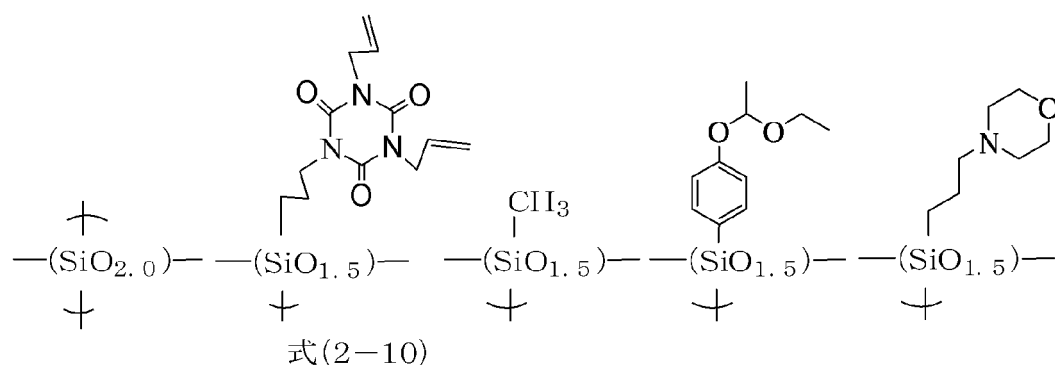
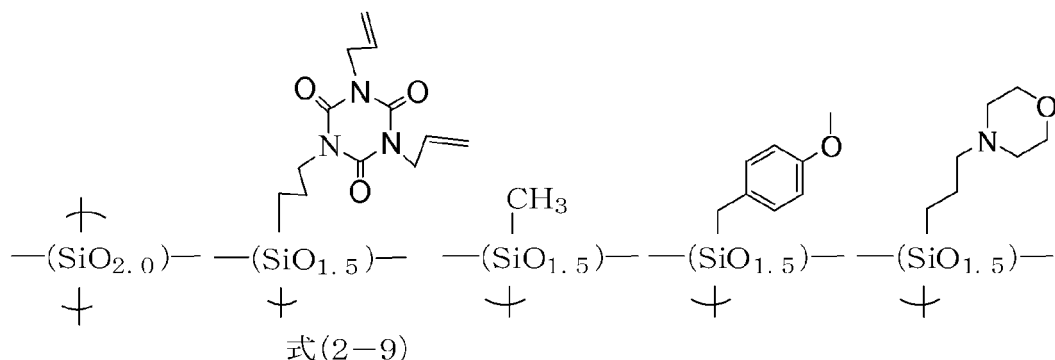


式(2-7)



式(2-8)

[化14]



[0023] 式(1)又は式(2)で表される加水分解性オルガノシランと、式(3)で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサン)、又は式(1)又は式(2)で表される加水分解性オルガノシランと式(3)で表される有機ケイ素化合物と式(4)で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物(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1000000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1.0ml/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。

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。

[0024] 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。

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。

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。

[0025] 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ｔ－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ｎ－プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーｉ－プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーｎ－ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーｓｅｃ－ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーｔ－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－ｔ－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-*n*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-*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-*n*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-*t*-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-*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-*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-*n*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ-*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-*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-*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-*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-*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-*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-*n*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*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-*sec*-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-*n*-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-*sec*-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-*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-*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-*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-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*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-*sec*-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。

[0026] 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、シュウ酸、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、ミキミ酸、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。

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。

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、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、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。

[0027] 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、ヘキサジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エ
チルヘキサジオール-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
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、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、チオフエン、テトラヒドロチオフエン、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。

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（1，1，3-トリメチル-2-ノルボルネン）等のケトン系溶媒が溶液の保存安定性の点で好ましい。

[0028] 加水分解性オルガノ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ー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酸（例えば有機酸）、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。

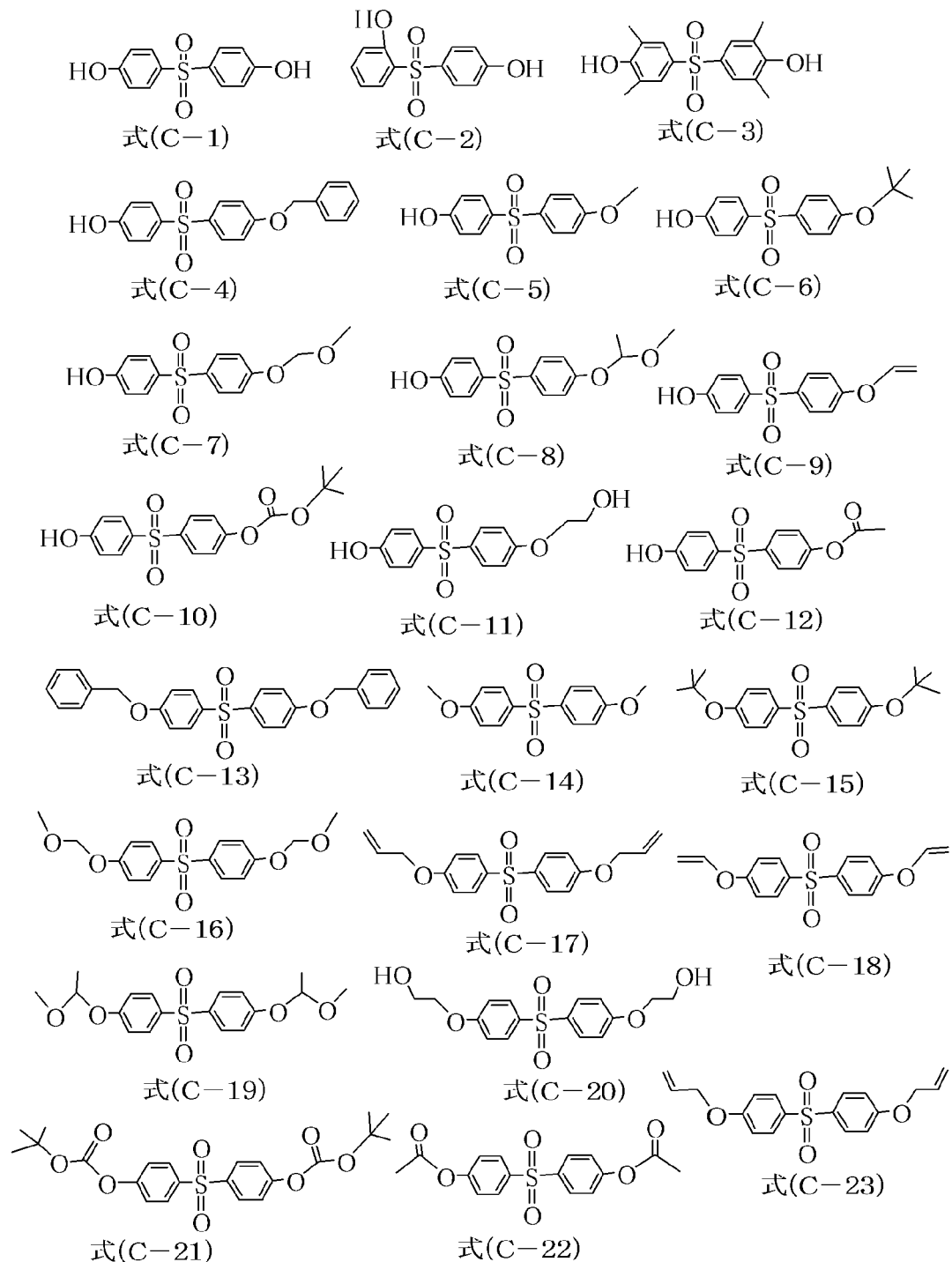
上記有機酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、クエン酸、グルタル酸、クエン酸、乳酸、サリチル酸等が挙げられる。中でも、シュウ酸、マレイン酸等が好ましい。加える有機酸は縮合物（ポリオルガノシロキサン）100質量部に対して0.5乃至5.0質量部である。また加える水は純水、超純水、イオン交換水等を用いることができ、その添加量はレジスト下層膜形成組成物100質量部に対して1乃至20質量部とすることができる。

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。

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。

[0029] 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15]



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。

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。

[0030] 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。

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。

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。

[0031] 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、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。

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、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。

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。

メタクリルアミド化合物、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。

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。

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、ブロモスチレン、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。

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及びN-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

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。

[0032] 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1000000であり、または3000乃至300000であり、または5000乃至200000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。

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。

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。

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。

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。

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。

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5質量部、または0.1乃至3質量部、または0.5乃至1質量部である。

[0033] 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。

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エノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエ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ート、ポリオキシエチレンソルビタントリス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（大日本インキ化学工業（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0.5質量部である。

[0034] 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。

[0035] 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、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、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-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-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

ー３－メトキシブチルアセテート、３－メチルー３－メトキシブチルプロピオネート、３－メチルー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－メチルー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。

[0036] 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。

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1000nmであり、または20乃至500nmであり、または50乃至300nmであり、または100乃至200nmである。

[0037] 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10000nmであり、または100乃至2000nmであり、または200乃至1000nm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。

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APEX-E、住友化学工業（株）製商品名PAR710、及び信越化学工業（株）製商品名SEPR430等が挙げられる。また、例えば、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)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。

[0038] 次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArF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。

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用レジスト、又はEUVリソグラフィ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。

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を用いることができる。

[0039] 次いで、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。

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リソが使用された場合は、露光されない部分のフォトリソが除去され、フォトリソ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、ジエチレングリコールモノエ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、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、ピルビン酸ブ

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-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-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。

[0040] 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。

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、フォトリ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 (CHF_2) 等が挙げられる。

[0041] その後、パターン化されたフォトリ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。

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 (CHF_2) 等が挙げられる。

[0042] また、本発明のレジスト下層膜の上層には、フォトリ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。

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、その上に本発明の下層膜を形成することもできる。

本発明の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、また、リソグラフィー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。

また、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。

また、EUVレジストの下層膜としては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。

実施例

[0043] （化合物1の合成）

100mlナスフラスコに、15.00g（0.17mol）のモルホリン、13.82g（0.057mol）の3-クロロプロピルトリエトキシランを入れ、マグネチックスターラーにて攪拌しながら120℃に加熱し4時間反応させた。反応により生成した塩酸塩をろ過により除去し、ろ液を減圧蒸留することで、目的物である化合物1（式（1-1）に相当。Xはエトキシ基。）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz) : 0.55 ppm (t, 2H)、1.13 ppm (t, 9H)、1.45 ppm (quint, 2H)、2.22~2.30 ppm (m, 6H)、3.55 ppm (t, 4H)、3.74 ppm (q, 6H)

[0044] (化合物2の合成)

モルホリンを同モル数のチオモルホリンに変更した以外は化合物1と同様の操作にて合成を行い、目的物である化合物2 (式(1-2)に相当。Xはエトキシ基。)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz) : 0.52 ppm (t, 2H)、1.15 ppm (t, 9H)、1.45 ppm (quint, 2H)、2.28 ppm (t, 2H)、2.50~2.62 ppm (m, 8H)、3.74 ppm (q, 6H)

[0045] (化合物3の合成)

モルホリンを同モル数のチアゾリジンに変更した以外は化合物1と同様の操作にて合成を行い、目的物である化合物3 (式(1-4)に相当。Xはエトキシ基。)を得た。

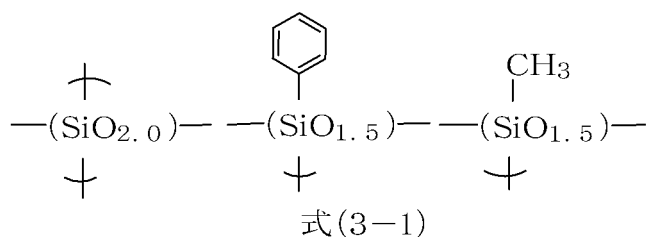
$^1\text{H-NMR}$ (500MHz) : 0.58 ppm (t, 2H)、1.14 ppm (t, 9H)、1.48 ppm (quint, 2H)、2.26 ppm (t, 2H)、2.77 ppm (t, 2H)、2.97 ppm (t, 2H)、3.75 ppm (q, 6H)、3.99 ppm (s, 2H)

[0046] (合成例1)

25.70 g (70 mol%) のテトラエトキシシラン、7.86 g (25 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.75 g (5 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、52.95 g のアセトン を 200 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 11.75 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 35 g を加え、反応副生物であるエタノール、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 15 質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 1600 であった。

[化16]

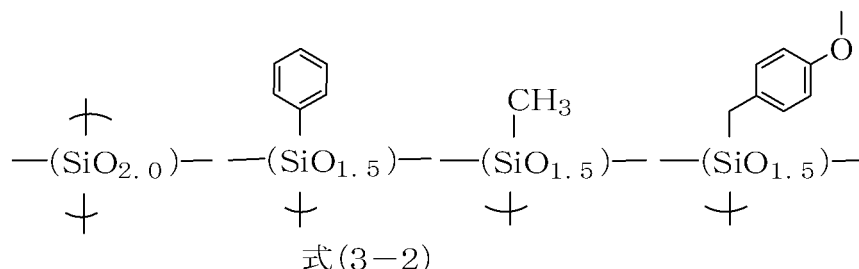


[0047] （合成例 2）

25.59 g (70 mol%) のテトラエトキシシラン、7.35 g (23.5 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.74 g (5 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、0.64 g (1.5 mol%) の（4-メトキシベンジル）トリメトキシシラン、52.98 g のアセトンを 200 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 11.70 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 35 g を加え、反応副生物であるエタノール、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 15 質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。

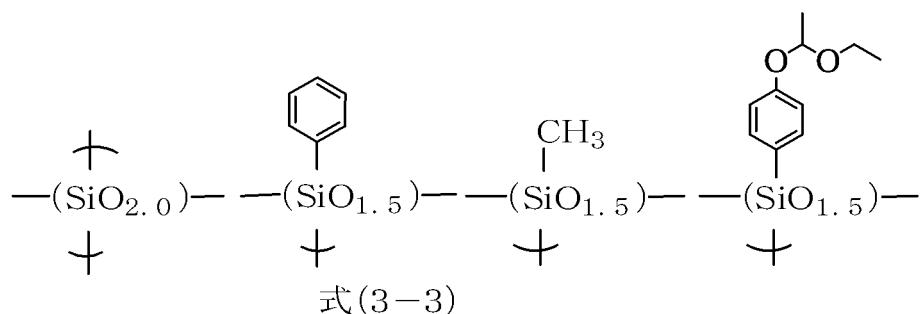
[化17]



[0048] (合成例3)

25.52 g (70 mol%) のテトラエトキシシラン、7.33 g (23.5 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.73 g (5 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、0.75 g (1.5 mol%) の4-(エトキシエトキシ)トリメトキシシリルベンゼン、53.27 gのアセトンを200 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11.67 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35 gを加え、反応副生物であるエタノール、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15質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 1600であった。

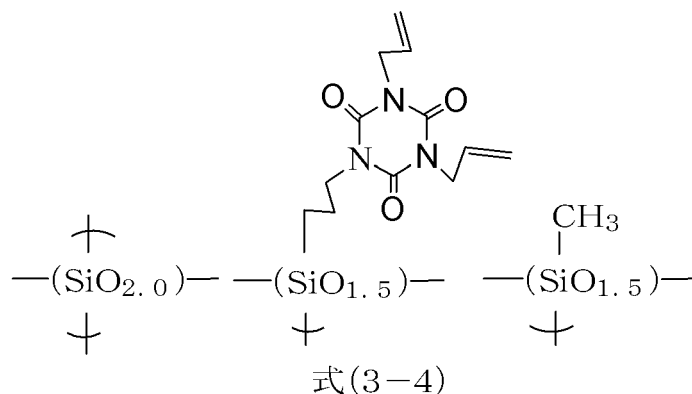
[化18]



[0049] (合成例4)

24.53 g (70 mol %) のテトラエトキシシラン、7.50 g (25 mol %) のメチルトリエトキシシラン、3.48 g (5 mol %) の3-(トリエトキシシリルプロピル) ジアリルイソシアヌレート、53.27 g のアセトン を 200 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 11.22 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 32 g を加え、反応副生物であるエタノール、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15質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 1500であった。

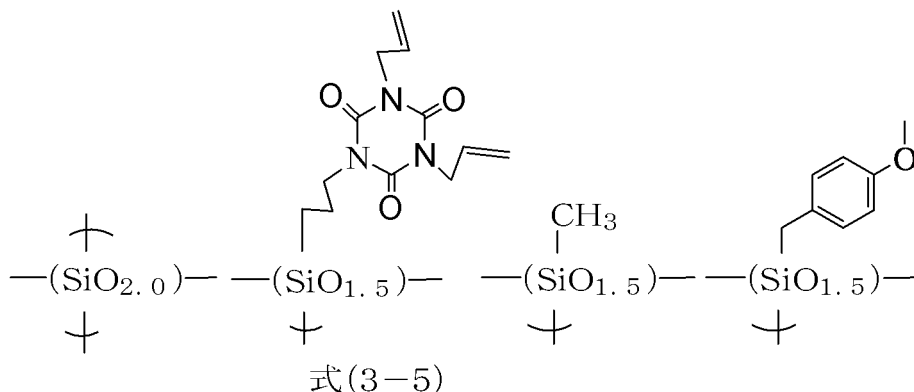
[化19]



[0050] (合成例5)

24.44 g (70 mol%) のテトラエトキシシラン、7.02 g (23.5 mol%) のメチルトリエトキシシラン、3.47 g (5 mol%) の3-(トリエトキシシリルプロピル) ジアリルイソシアヌレート、0.61 g (1.5 mol%) の(4-メトキシベンジル) トリメトキシシラン、53.27 g のアセトン、200 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11.17 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36 g を加え、反応副生物であるエタノール、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15質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 1600であった。

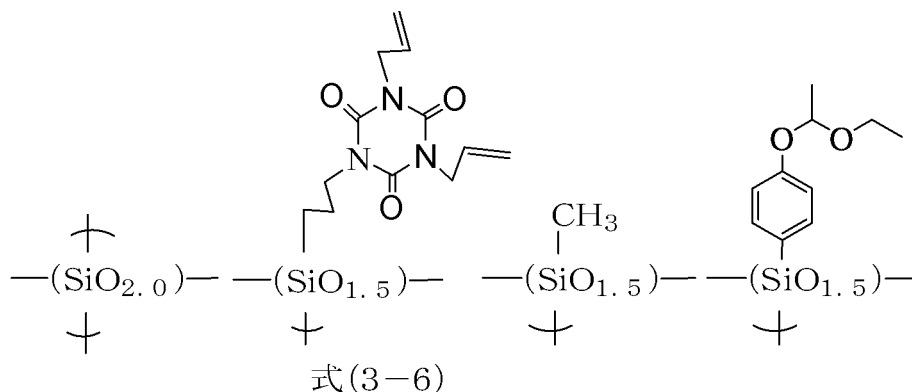
[化20]



[0051] (合成例6)

24.37g (70mol%) のテトラエトキシシラン、7.00g (23.5mol%) のメチルトリエトキシシラン、3.46g (5mol%) の3-(トリエトキシシリルプロピル) ジアリルイソシアヌレート、0.72g (1.5mol%) の4-(エトキシエトキシ) トリメトキシシリルベンゼン、53.32g のアセトン を 200ml 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11.14g 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32g を加え、反応副生物であるエタノール、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15質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Mw1600であった。

[化21]



[0052] (合成例7)

25.67 g (70 mol%) のテトラエトキシシラン、7.78 g (24.8 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.75 g (5 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、0.10 g (0.02 mol%) の化合物1、52.96 g のアセトン を 200 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0.1 mol/l の塩酸11.74 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エチルエーテル35 g を加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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15質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(2-1)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Mw 1600であった。

[0053] (合成例8)

25.67 g (70 mol%) のテトラエトキシシラン、7.78 g (24.8 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.75 g (5 mol%) の

のフェニルトリメトキシシラン、0.11 g (0.02 mol%) の化合物 2、52.96 g のアセトン を 200 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 0.1 mol/l の塩酸 11.73 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エチルエーテル 35 g を加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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 15 質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（2-2）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 1600 であった。

[0054] （合成例 9）

25.67 g (70 mol%) のテトラエトキシシラン、7.78 g (24.8 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.75 g (5 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、0.10 g (0.02 mol%) の化合物 3、52.96 g のアセトン を 200 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 0.1 mol/l の塩酸 11.74 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エチルエーテル 35 g を加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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 15

質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（2-3）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 1600であった。

[0055]（合成例10）

24.51 g（70 mol %）のテトラエトキシシラン、7.43 g（24.8 mol %）のメチルトリエトキシシラン、3.48 g（5 mol %）の3-（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、0.10 g（0.02 mol %）の化合物1、53.28 gのアセトンを200 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0.1 mol / lの塩酸11.21 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エチルエーテル36 gを加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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15質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（2-4）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 1600であった。

[0056]（合成例11）

24.51 g（70 mol %）のテトラエトキシシラン、7.43 g（24.8 mol %）のメチルトリエトキシシラン、3.48 g（5 mol %）の3-（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、0.10 g（0.02 mol %）の化合物2、53.28 gのアセトンを200 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0.1 mol / lの塩酸11.21 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エチルエーテル 36 g を加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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 15 質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（2-5）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 1600 であった。

[0057] （合成例 12）

24.51 g（70 mol %）のテトラエトキシシラン、7.43 g（24.8 mol %）のメチルトリエトキシシラン、3.48 g（5 mol %）の 3-（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、0.10 g（0.02 mol %）の化合物 3、53.28 g のアセトンを 200 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 0.1 mol / l の塩酸 11.21 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エチルエーテル 36 g を加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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 15 質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（2-6）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 1700 であった。

[0058] （合成例 13）

25.56 g（70 mol %）のテトラエトキシシラン、7.28 g（2

3. 3 mol %) のメチルトリエトキシシラン、1. 74 g (5 mol %) のフェニルトリメトキシシラン、0. 64 g (1. 5 mol %) の (4-メトキシベンジル) トリメトキシシラン、0. 10 g (0. 02 mol %) の化合物 1、52. 96 g のアセトン を 200 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. 1 mol / l の塩酸 11. 69 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エチルエーテル 35 g を加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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 15 質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 (2-7) 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 1600 であった。

[0059] (合成例 14)

25. 49 g (70 mol %) のテトラエトキシシラン、7. 26 g (23. 3 mol %) のメチルトリエトキシシラン、1. 73 g (5 mol %) のフェニルトリメトキシシラン、0. 75 g (1. 5 mol %) の 4- (エトキシエトキシ) トリメトキシシリルベンゼン、0. 10 g (0. 02 mol %) の化合物 1、53. 00 g のアセトン を 200 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. 1 mol / l の塩酸 11. 65 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エチルエーテル 35 g を加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテ

ル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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15質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(2-8)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Mw1600であった。

[0060] (合成例15)

24.41g(70mol%)のテトラエトキシシラン、6.95g(23.3mol%)のメチルトリエトキシシラン、3.46g(5mol%)の3-(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、0.61g(1.5mol%)の(4-メトキシベンジル)トリメトキシシラン、0.10g(0.02mol%)の化合物1、53.30gのアセトンを200ml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0.1mol/lの塩酸11.16g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エチルエーテル36gを加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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15質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(2-9)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Mw1700であった。

[0061] (合成例16)

24.35g(70mol%)のテトラエトキシシラン、6.94g(23.3mol%)のメチルトリエトキシシラン、3.46g(5mol%)の3-(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、0.7

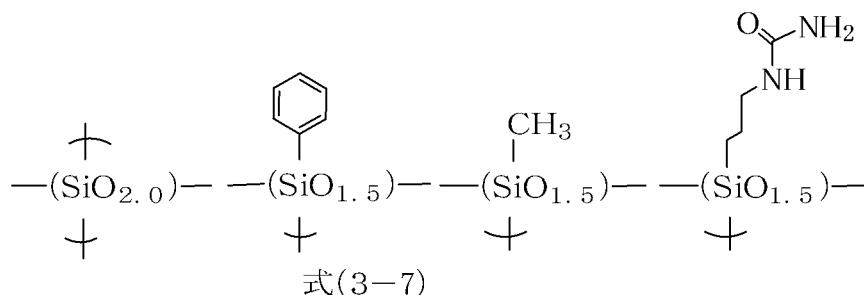
1 g (1.5 mol%) の 4- (エトキシエトキシ) トリメトキシシリルベンゼン、0.10 g (0.02 mol%) の化合物 1、53.32 g のアセトンを 200 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.1 mol/l の塩酸 11.13 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノエチルエーテル 36 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート／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 15 質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 (2-10) 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 1600 であった。

[0062] (比較合成例 1)

テトラエトキシシラン 25.69 g (70 mol%)、メチルトリエトキシシラン 7.79 g (24.8 mol%)、フェニルトリメトキシシラン 1.75 g (5 mol%)、1- [3- (トリメトキシシリル) プロピル] 尿素 0.08 g (0.02 mol%)、エタノール 52.95 g を 200 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 0.1 mol/l の塩酸 11.74 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エチルエーテル 35 g を加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート／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 1

40℃における固形残物換算で15質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Mw5000であった。

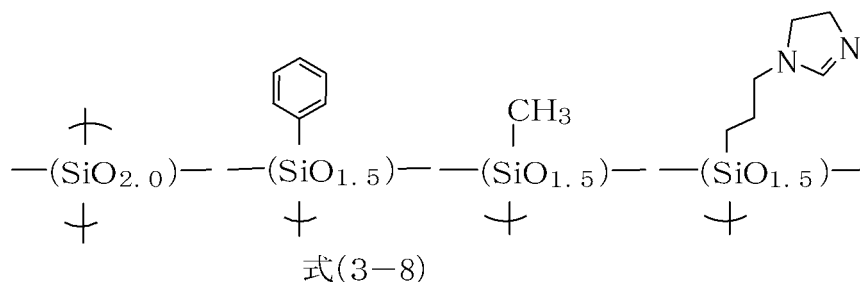
[化22]



[0063] (比較合成例2)

テトラエトキシシラン25.68g(70mol%)、メチルトリエトキシシラン7.79g(24.8mol%)、フェニルトリメトキシシラン1.75g(5mol%)、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0.10g(0.02mol%)、アセトン52.96gを200ml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0.1mol/lの塩酸11.74g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エチルエーテル35gを加え、反応副生物であるエタノール、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エチルエーテル溶液を得た。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、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15質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Mw1600であった。

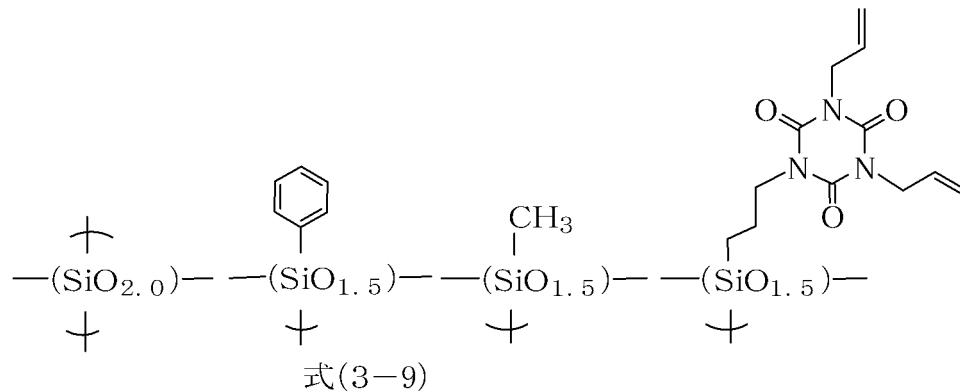
[化23]



[0064] (比較合成例3)

テトラエトキシシラン25.65g(70mol%)、メチルトリエトキシシラン7.78g(24.8mol%)、フェニルトリメトキシシラン1.74g(5mol%)、3-(トリエトキシシリルプロピル)ジアルリイソシアヌレート0.15g(0.02mol%)、アセトン52.97gを200ml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0.1mol/lの塩酸11.72g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エチルエーテル35gを加え、反応副生物であるエタノール、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15質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(3-9)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Mw1600であった。

[化24]



[0065] (レジスト下層膜の製造)

上記合成例 1 乃至 16、比較合成例 1 乃至 3 で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 乃至表 4 に示す割合で混合し、 $0.1\ \mu\text{m}$ 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。

下記表 1 乃至表 4 中でマレイン酸は MA、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、ビスフェノール S は BPS、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は TPSS105、マレイン酸モノトリフェニルスルフォニウムは TPSSMA、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 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。ポリマーの添加量はポリマー溶液の質量ではなく、ポリマーの質量である。

[表1]

表 1

	ポリマー	酸	硬化触媒	添加剤	溶剤	水
実施例 1	合成例 1	MA	化合物 1		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 2	合成例 1	MA	化合物 2		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 3	合成例 1	MA	化合物 3		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 4	合成例 2	MA	化合物 1		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 5	合成例 3	MA	化合物 1		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 6	合成例 4	MA	化合物 1		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 7	合成例 4	MA	化合物 2		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 8	合成例 4	MA	化合物 3		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 9	合成例 5	MA	化合物 1		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
実施例 10	合成例 6	MA	化合物 1		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13

[表2]

表 2

	ポリマー	酸	硬化触媒	添加剤	溶剤	水
実施例 1 1	合成例 7	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 1 2	合成例 8	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 1 3	合成例 9	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 1 4	合成例 1 0	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 1 5	合成例 1 1	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 1 6	合成例 1 2	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 1 7	合成例 1 3	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 1 8	合成例 1 4	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 1 9	合成例 1 5	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80
実施例 2 0	合成例 1 6	MA			PGMEA	PGEE
(質量部)	2	0.06			7	80

[表3]

表 3

ポリマー		酸	硬化触媒	添加剤	溶剤		水
実施例 2 1	合成例 1	MA	化合物 1	BPS	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.10	7	80	13
実施例 2 2	合成例 1	MA	化合物 1	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 2 3	合成例 1	MA	化合物 1	TPS-MA	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 2 4	合成例 2	MA	化合物 1	BPS	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.10	7	80	13
実施例 2 5	合成例 2	MA	化合物 1	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 2 6	合成例 2	MA	化合物 1	TPS-MA	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 2 7	合成例 3	MA	化合物 1	BPS	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.10	7	80	13
実施例 2 8	合成例 3	MA	化合物 1	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 2 9	合成例 3	MA	化合物 1	TPS-MA	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 3 0	合成例 4	MA	化合物 1	BPS	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.10	7	80	13

[表4]

表 4

	ポリマー	酸	硬化触媒	添加剤	溶剤		水
実施例 3 1	合成例 4	MA	化合物 1	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 3 2	合成例 4	MA	化合物 1	TPS-MA	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 3 3	合成例 5	MA	化合物 1	BPS	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.10	7	80	13
実施例 3 4	合成例 5	MA	化合物 1	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 3 5	合成例 5	MA	化合物 1	TPS-MA	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 3 6	合成例 6	MA	化合物 1	BPS	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.10	7	80	13
実施例 3 7	合成例 6	MA	化合物 1	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 3 8	合成例 6	MA	化合物 1	TPS-MA	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
比較例 1	合成例 1	MA			PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06			7	80	13
比較例 2	合成例 1	MA	BTEAC		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
比較例 3	合成例 1	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
比較例 4	比較合成例 1	MA			PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06			7	80	13
比較例 5	比較合成例 2	MA			PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06			7	80	13
比較例 6	比較合成例 3	MA			PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06			7	80	13

[0066] (耐溶剤性試験)

実施例 1 乃至 3 8、比較例 1 乃至 6 で調製した S i 含有レジスト下層膜形成組成物をシリコンウェハー上にスピンコート法にてそれぞれ塗布し、240℃のホットプレート上で1分間焼成させS i 含有レジスト下層膜を形成した。その後、上塗りレジスト組成物の溶剤に用いられるプロピレングリコー

ルモノメチルエーテルアセテートに1分間浸漬し、浸漬の前後でのレジスト下層膜の膜厚の変化が1 nm以下である場合は「良好」と判断し「○」を示し、膜厚変化がそれ以上である場合は「不良」と判断し「×」を示した。結果を表5及び表6に示す。

[0067] (光学定数測定)

実施例1乃至38、比較例1乃至6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240℃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を分光エリプソメーター(J. A. Woollam社製、VUV-VASE VU-302)を用い、波長193 nm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。結果を表5及び表6に示す。

[表5]

表 5

	屈折率	光学吸収係数	溶媒耐性	フッ素系ガス エッチレート	酸素系ガス 耐性
実施例 1	1. 6 3	0. 1 3	○	1 9. 9	0. 0 1
実施例 2	1. 6 3	0. 1 3	○	2 0. 1	0. 0 1
実施例 3	1. 6 3	0. 1 3	○	2 0. 0	0. 0 1
実施例 4	1. 6 2	0. 1 5	○	2 0. 3	0. 0 1
実施例 5	1. 6 2	0. 1 5	○	2 0. 6	0. 0 1
実施例 6	1. 6 4	0. 0 8	○	2 1. 8	0. 0 2
実施例 7	1. 6 4	0. 0 8	○	2 1. 7	0. 0 2
実施例 8	1. 6 4	0. 0 8	○	2 1. 8	0. 0 2
実施例 9	1. 6 4	0. 1 0	○	2 2. 6	0. 0 2
実施例 1 0	1. 6 4	0. 1 0	○	2 2. 9	0. 0 2
実施例 1 1	1. 6 3	0. 1 3	○	2 0. 2	0. 0 1
実施例 1 2	1. 6 3	0. 1 3	○	2 1. 0	0. 0 1
実施例 1 3	1. 6 3	0. 1 3	○	2 1. 2	0. 0 1
実施例 1 4	1. 6 4	0. 0 8	○	2 1. 9	0. 0 2
実施例 1 5	1. 6 4	0. 0 8	○	2 2. 2	0. 0 2
実施例 1 6	1. 6 4	0. 0 8	○	2 2. 5	0. 0 2
実施例 1 7	1. 6 2	0. 1 5	○	2 0. 6	0. 0 1
実施例 1 8	1. 6 2	0. 1 5	○	2 0. 9	0. 0 1
実施例 1 9	1. 6 4	0. 1 0	○	2 2. 9	0. 0 2
実施例 2 0	1. 6 4	0. 1 0	○	2 3. 0	0. 0 2

[表6]

表 6

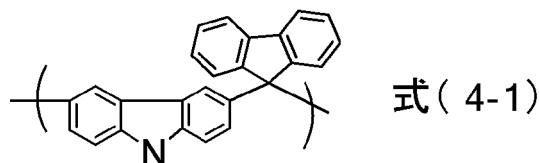
	屈折率	光学吸収係数	溶媒耐性	フッ素系ガス エッチレート	酸素系ガス 耐性
実施例 2 1	1. 6 1	0. 1 8	○	2 1. 5	0. 0 1
実施例 2 2	1. 6 2	0. 1 5	○	2 0. 5	0. 0 1
実施例 2 3	1. 6 2	0. 1 5	○	2 0. 7	0. 0 1
実施例 2 4	1. 6 0	0. 2 0	○	2 2. 0	0. 0 1
実施例 2 5	1. 6 1	0. 1 7	○	2 0. 7	0. 0 1
実施例 2 6	1. 6 1	0. 1 7	○	2 0. 9	0. 0 1
実施例 2 7	1. 6 0	0. 2 0	○	2 2. 1	0. 0 1
実施例 2 8	1. 6 1	0. 1 7	○	2 0. 9	0. 0 1
実施例 2 9	1. 6 1	0. 1 7	○	2 1. 0	0. 0 1
実施例 3 0	1. 6 2	0. 1 3	○	2 3. 8	0. 0 2
実施例 3 1	1. 6 3	0. 1 0	○	2 2. 4	0. 0 2
実施例 3 2	1. 6 3	0. 1 0	○	2 2. 6	0. 0 2
実施例 3 3	1. 6 1	0. 1 5	○	2 4. 5	0. 0 2
実施例 3 4	1. 6 2	0. 1 2	○	2 3. 2	0. 0 2
実施例 3 5	1. 6 2	0. 1 2	○	2 3. 4	0. 0 2
実施例 3 6	1. 6 1	0. 1 5	○	2 4. 6	0. 0 2
実施例 3 7	1. 6 2	0. 1 2	○	2 3. 5	0. 0 2
実施例 3 8	1. 6 2	0. 1 2	○	2 3. 5	0. 0 2
比較例 1	1. 6 2	0. 1 3	○	2 0. 7	0. 0 1
比較例 2	1. 6 3	0. 1 3	○	1 9. 7	0. 0 1
比較例 3	1. 6 3	0. 1 3	○	1 9. 8	0. 0 1
比較例 4	1. 6 2	0. 1 3	○	2 0. 4	0. 0 1
比較例 5	1. 6 3	0. 1 3	○	1 9. 7	0. 0 1
比較例 6	1. 6 3	0. 1 3	○	2 0. 1	0. 0 1

[0068] (有機レジスト下層膜の製造)

窒素下、100 mL 四口フラスコにカルバゾール（6.69 g、0.040 mol、東京化成工業（株）製）、9-フルオレノン（7.28 g、0.040 mol、東京化成工業（株）製）、パラトルエンスルホン酸一水和物（0.76 g、0.0040 mol、東京化成工業（株）製）を加え、1,4-ジオキサン（6.69 g、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（4-1））、以下PCzFLと略す）9.37gを得た。

[化25]



[0069] 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20g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）3.0g、触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホネート0.30g、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）0.06g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88gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05μmのポリエチレン製ミ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プロセスに用いる有機レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0070] (レジストパターンニング評価)

上記式で得られた有機下層膜（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38、比較例1乃至6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45秒間ベークし、Si含有レジスト下層膜（B層

）を得た。S i 含有レジスト下層膜（B層）の膜厚は35 nmであった。

B層の上に市販のフォトレジスト溶液（JSR（株）製、商品名AR2772）をスピナーによりそれぞれ塗布し、ホットプレート上で110℃にて60秒間ベークし、膜厚120 nmのフォトレジスト膜（C層）を形成した。レジストのパターニングはNIKON社製ArF露光機S-307E（波長193 nm、NA、 σ ：0.85、0.93／0.85（Dipole）液浸液：水）を用いて行った。ターゲットは現像後にフォトレジストのライン幅およびそのライン間の幅が0.065 μ m、0.060 μ mである、いわゆるラインアンドスペース（デンスライン）が形成されるように設定されたマスクを通して露光を行った。

その後、ホットプレート上110℃で60秒間ベークし、冷却後、60秒シングルパドル式工程にて2.38質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（現像液）で現像した。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。結果を表7及び表8に示す。

[表7]

表 7

	パターンの幅と間隔 0. 0 6 5 μ m	パターンの幅と間隔 0. 0 6 0 μ m
実施例 1	良好	良好
実施例 2	良好	良好
実施例 3	良好	良好
実施例 4	良好	良好
実施例 5	良好	良好
実施例 6	良好	良好 (一部フッティング)
実施例 7	良好	良好 (一部フッティング)
実施例 8	良好	良好 (一部フッティング)
実施例 9	良好	良好
実施例 1 0	良好	良好
実施例 1 1	良好	良好
実施例 1 2	良好	良好
実施例 1 3	良好	良好
実施例 1 4	良好	良好 (一部フッティング)
実施例 1 5	良好	良好 (一部フッティング)
実施例 1 6	良好	良好 (一部フッティング)
実施例 1 7	良好	良好
実施例 1 8	良好	良好
実施例 1 9	良好	良好
実施例 2 0	良好	良好

[表8]

表 8

	パターンの幅と間隔 0. 065 μ m	パターンの幅と間隔 0. 060 μ m
実施例 2 1	良好	良好
実施例 2 2	良好	良好
実施例 2 3	良好	良好
実施例 2 4	良好	良好
実施例 2 5	良好	良好
実施例 2 6	良好	良好
実施例 2 7	良好	良好
実施例 2 8	良好	良好
実施例 2 9	良好	良好
実施例 3 0	良好	良好
実施例 3 1	良好	良好
実施例 3 2	良好	良好
実施例 3 3	良好	良好
実施例 3 4	良好	良好
実施例 3 5	良好	良好
実施例 3 6	良好	良好
実施例 3 7	良好	良好
実施例 3 8	良好	良好
比較例 1	不良 (大きな剥がれ)	不良 (大きな剥がれ)
比較例 2	良好 (一部フッティング)	不良 (フッティング)
比較例 3	良好 (一部フッティング)	不良 (フッティング)
比較例 4	不良 (大きな剥がれ)	不良 (大きな剥がれ)
比較例 5	良好 (一部フッティング)	不良 (フッティング)
比較例 6	不良 (大きな剥がれ)	不良 (大きな剥がれ)

産業上の利用可能性

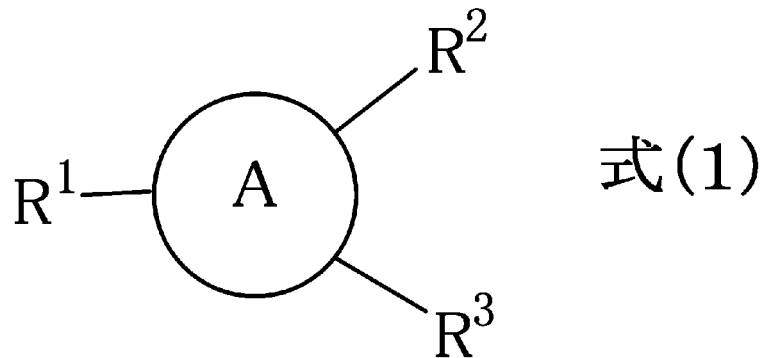
[0071] ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物として利用できる。そして、上塗りレジストとのインターミキシングを起こさない。フッ素系のエッチングガスではレジストに比較して大きなドライエッチング速度を有し、レジストパターンを本願レジスト下層膜に転写することができ、また酸素系エッチングガスではエッチング耐性を示し有機下層膜にレジストパターンを転写することがで

きる。このように矩形なパターンで基板加工が可能な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。

請求の範囲

[請求項1] シランとして加水分解性オルガノシラン、その加水分解物及びその加水分解縮合物のうちの少なくとも1種を含み、該シランが炭素原子と窒素原子とそれらの原子以外のヘテロ原子とを環構成原子に含む環状有機基を有する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。

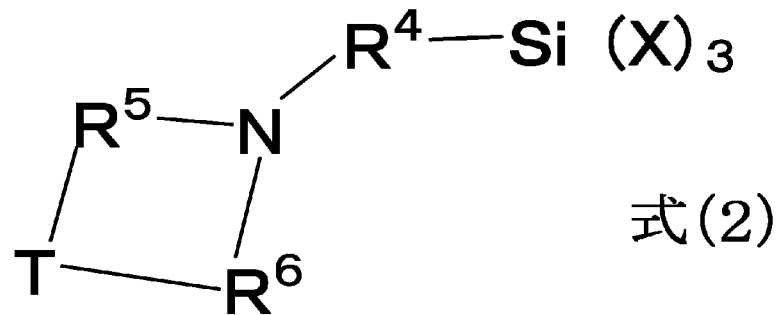
[請求項2] 上記加水分解性オルガノシランが式(1)：
[化1]



(式(1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のうち少なくとも1つの基は炭素原子数1乃至10のアルキレン基を介して $-Si(X)_3$ 基が結合した基を表し、残りの基は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を表し、環Aは環構成原子として炭素原子と少なくとも1つの窒素原子を含み、更に硫黄原子又は酸素原子を含む5乃至10員環の環状有機基であり、Xはアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子である。)で表される請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] 上記加水分解性オルガノシランが式(2)：

[化2]



(式(2)中、 R^4 、 R^5 、及び R^6 はそれぞれ炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表し、 T は硫黄原子又は酸素原子を表し、窒素原子、 R^5 、 R^6 及び T により構成される環状有機基は5乃至10員環であり、 X はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)で表される請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項4]

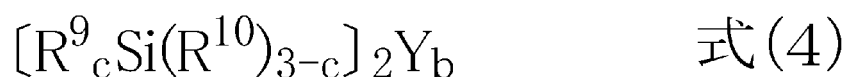
上記シランが式(3)：

[化3]



(式(3)中、 R^7 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、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、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、イソシアヌレート基、ヒドロキシ基、環状アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基、又はそれらの組み合わせであり、且つ $\text{Si}-\text{C}$ 結合によりケイ素原子と結合している基を表し、 R^8 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、 a は0乃至3の整数を表す。)で表される有機ケイ素化合物、及び式(4)：

[化4]



(式(4)中、 R^9 はアルキル基を表し、 R^{10} はアルコキシ基、アシ

ルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、Yはアルキレン基又はアリーレン基を表し、bは0又は1の整数を表し、cは0又は1の整数を表す。)で表される有機ケイ素化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の有機ケイ素化合物(B)、(B)の加水分解物及び(B)の加水分解縮合物からなる群から選択された少なくとも1種と、上記式(1)又は式(2)で表される加水分解性オルガノシラン(A)、(A)の加水分解物及び(A)の加水分解縮合物からなる群から選択された少なくとも1種との組み合わせ、並びに、

(A)と(B)との加水分解縮合物、

のいずれか一方又は双方を含む請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項5] 上記式(1)又は式(2)で表される加水分解性オルガノシラン(A)の加水分解縮合物、又は上記式(1)又は式(2)で表される加水分解性オルガノシラン(A)と上記式(3)で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物のいずれか一方又は双方をポリマーとして含む請求項1乃至請求項4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6] 更に酸を含む請求項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、焼成して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用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

してパターン化されたレジスト膜を得る工程、パターン化されたレジスト膜のパターンに従いレジスト下層膜をエッチングしてパターン化されたレジスト下層膜を得る工程、並びにパターン化されたレジスト膜及びレジスト下層膜のパターンに従い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、焼成して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用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てパターン化されたレジスト膜を得る工程、パターン化されたレジスト膜のパターンに従いレジスト下層膜をエッチングしてパターン化されたレジスト下層膜を得る工程、パターン化されたレジスト膜及びレジスト下層膜のパターンに従い有機下層膜をエッチングしてパターン化された有機下層膜を得る工程、並びにパターン化されたレジスト膜、レジスト下層膜及び有機下層膜のパターンに従い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。