

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7244795号
(P7244795)

(45)発行日 令和5年3月23日(2023.3.23)

(24)登録日 令和5年3月14日(2023.3.14)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F	7/11 (2006.01)	G 0 3 F	7/11	5 0 3
C 0 7 F	7/18 (2006.01)	C 0 7 F	7/18	V C S P
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 3 1
G 0 3 F	7/40 (2006.01)	G 0 3 F	7/40	5 2 1

請求項の数 13 (全15頁)

(21)出願番号	特願2018-221626(P2018-221626)	(73)特許権者	000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(22)出願日	平成30年11月27日(2018.11.27)	(74)代理人	100101236 弁理士 栗原 浩之
(65)公開番号	特開2020-86176(P2020-86176A)	(74)代理人	100166914 弁理士 山 崎 雄一郎
(43)公開日	令和2年6月4日(2020.6.4)	(72)発明者	岸岡 高広 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社 材料科学研究所内
審査請求日	令和3年10月26日(2021.10.26)	審査官	倉本 勝利

最終頁に続く

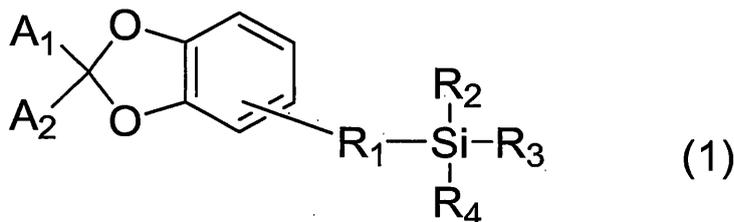
(54)【発明の名称】 単分子層又は多分子層形成用組成物、単分子層又は多分子層及び積層体並びに基板の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板表面の特性を変更するために前記基板上に単分子層又は多分子層を形成するための単分子層又は多分子層形成用組成物であって、下記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物と、有機溶剤とを含む、単分子層又は多分子層形成用組成物。

【化1】



(式(1)中、A₁、A₂は、各々独立に水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基又は炭素原子数6~40のフェニル基であり、R₁は単結合又は炭素原子数1~6のアルキレン基であり、R₂~R₄は各々独立にハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数6~40のフェニル基又は炭素原子数1~6のアルコキシ基であり、R₂~R₄の少なくとも1つは炭素原子数1~6のアルコキシ基である。)

【請求項2】

さらに水及び有機酸を含む、請求項 1 に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物。

【請求項 3】

さらに光酸発生剤を含む、請求項 1 又は 2 に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物。

【請求項 4】

密着性付与剤である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成された、単分子層又は多分子層。

【請求項 6】

基板と、前記基板上に請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成された単分子層又は多分子層とを具備する、積層体。

【請求項 7】

前記単分子層又は多分子層上に形成された保護膜をさらに具備する、請求項 6 に記載の積層体。

【請求項 8】

前記保護膜が、耐ウエットエッチング保護膜である、請求項 7 に記載の積層体。

【請求項 9】

前記基板が、銀、銅、グラフェン、ガラス、シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン (SiO_2)、窒化シリコン (SiN)、酸窒化シリコン (SiON)、BPSG (Boro-Phospho Silicate Glass)、チタン (Ti)、窒化チタン (TiN)、酸窒化チタン (TiON)、タンタル (Ta)、窒化タンタル (TaN)、タングステン (W)、窒化タングステン (WN)、窒化ガリウム (GaN)、ヒ化ガリウム (GaAs)、ゲルマニウム (Ge)、窒化インジウム (InN)、リン化インジウム (InP) 及び窒化アルミニウム (AlN) から選択される少なくとも 1 種を含む基板である、請求項 6 に記載の積層体。

【請求項 10】

基板上に、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、バークして単分子層又は多分子層を形成する第 1 工程、

前記単分子層又は多分子層にフォトリソマスクを介して露光する第 2 工程、
を含む、パターン化された単分子層又は多分子層を有する基板の製造方法。

【請求項 11】

前記第 2 工程の後、前記単分子層又は多分子層を酸で処理してバークすることにより、保護されたカテコール基を脱保護する第 3 工程を有する、請求項 10 に記載のパターン化された単分子層又は多分子層を有する基板の製造方法。

【請求項 12】

基板上に、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、バークして単分子層又は多分子層を形成する第 1 工程と、

前記単分子層又は多分子層の上に保護膜形成用組成物を塗布し、バークして保護膜を形成する第 2 工程と、

前記保護膜上にレジストパターンを形成する第 3 工程と、

前記レジストパターンを介して前記保護膜をドライエッチングして保護膜パターンを形成する第 4 工程と、

ドライエッチング後の前記保護膜パターンをウエットエッチングマスクとして、前記基板をウエットエッチングする第 5 工程と、

を含むパターン化された基板の製造方法。

【請求項 13】

基板上に、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、バークして単分子層又は多分子層を形成する第 1 工程と、

前記単分子層又は多分子層の上に光酸発生剤を含むレジストを用いてレジスト層を形成

10

20

30

40

50

する第 2 工程と、

前記レジスト層にフォトマスクを介して露光してレジストパターンを形成する第 3 工程と、

前記レジストパターンを除去する第 4 工程と、
を含むパターン化された基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板表面に塗布して、単分子層又は多分子層をレジスト下層に形成するための単分子層又は多分子層形成用組成物、及びそれを用いた単分子層又は多分子層及び積層体、並びに有機ケイ素化合物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

半導体素子製造において、半導体基板の代表例であるシリコンウェハの加工のために、様々な表面処理が実施される。例えば、シリコンウェハ表面をHMDS（ヘキサメチルジシラザン）で処理し、当該表面を疎水性（撥水性）にする方法が従来から知られている。シリコンウェハ表面は、自然酸化膜が形成されていると親水性を示す。その親水性の表面に、フォトレジスト溶液を塗布し、プリベークして形成されるフォトレジスト膜は、シリコンウェハとの密着性が悪いからである。

【0003】

20

基板表面の疎水性及び親水性は、水の接触角によって評価することができる。特許文献 1 には、光照射の前後で接触角を大きく変化させ、光照射前は撥液性能を有し、光照射された際に撥液性能を有する基の解離により親水性能を有する構造を生じるという光分解性カップリング剤が記載されている。特許文献 2 には、パターン形成工程を簡潔且つ高信頼性とするために、光照射によって選択的に表面物性を変換することのできる有機薄膜を形成する化合物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2008 - 050321 号公報
特開 2006 - 070026 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、基板表面の密着性、撥液性などの特性を変更することができる、具体的には光照射により、該特性が変化する単分子層又は多分子層を形成するための新規な単分子層又は多分子層形成用組成物、及びそれを用いた単分子層又は多分子層及び積層体、並びに有機ケイ素化合物を提供することを目的とする。

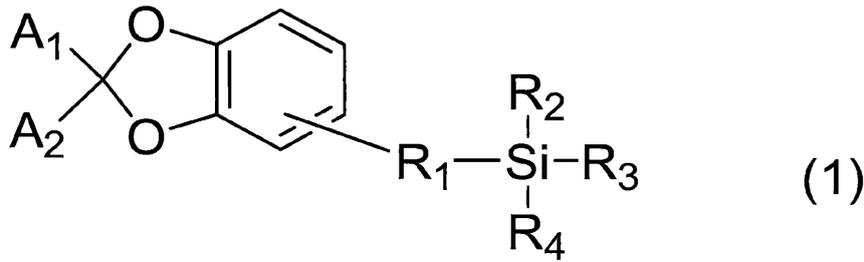
【課題を解決するための手段】

【0006】

40

本発明は第 1 観点として、下記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物と、有機溶剤とを含む、単分子層又は多分子層形成用組成物、

【化 1】



(式(1)中、 A_1 、 A_2 は、各々独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数6～40のフェニル基であり、 R_1 は単結合又は硫黄原子で連結されていてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基であり、 $R_2 \sim R_4$ は各々独立にハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～40のフェニル基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基であり、 $R_2 \sim R_4$ の少なくとも1つは炭素原子数1～6のアルコキシ基である。)

第2観点として、さらに水及び有機酸を含む、請求項1に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物、

第3観点として、さらに光酸発生剤を含む、請求項1又は2に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物、

第4観点として、密着性付与剤である、請求項1～3のいずれか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物、

第5観点として、請求項1～4の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成された、単分子層又は多分子層、

第6観点として、基板と、前記基板上に請求項1～4の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成された単分子層又は多分子層とを具備する、積層体、

第7観点として、前記単分子層又は多分子層上に形成された保護膜をさらに具備する、請求項6に記載の積層体、

第8観点として、前記保護膜が、耐ウエットエッチング保護膜である、請求項7に記載の積層体、

第9観点として、前記基板が、銀、銅、グラフェン、ガラス、シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン(SiO_2)、窒化シリコン(SiN)、酸窒化シリコン(SiON)、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)、チタン(Ti)、窒化チタン(TiN)、酸窒化チタン(TiON)、タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タングステン(W)、窒化タングステン(WN)、窒化ガリウム(GaN)、ヒ化ガリウム(GaAs)、ゲルマニウム(Ge)、窒化インジウム(InN)、リン化インジウム(InP)及び窒化アルミニウム(AlN)から選択される少なくとも1種を含む基板である、請求項6に記載の積層体、

第10観点として、基板上に、請求項1～4の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、ベークして単分子層又は多分子層を形成する第1工程、

前記単分子層又は多分子層にフォトマスクを介して露光する第2工程、を含む、パターン化された単分子層又は多分子層を有する基板の製造方法、

第11観点として、前記第2工程の後、前記単分子層又は多分子層を酸で処理してベークすることにより、保護されたカテコール基を脱保護する第3工程を有する、請求項10に記載のパターン化された単分子層又は多分子層を有する基板の製造方法、

第12観点として、基板上に、請求項1～4の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、ベークして単分子層又は多分子層を形成する第1工程と、

前記単分子層又は多分子層の上に保護膜形成用組成物を塗布し、ベークして保護膜を形成する第2工程と、

前記保護膜上にレジストパターンを形成する第3工程と、

10

20

30

40

50

前記レジストパターンを介して前記保護膜をドライエッチングして保護膜パターンを形成する第 4 工程と、

ドライエッチング後の前記保護膜パターンをウエットエッチングマスクとして、前記基板をウエットエッチングする第 5 工程と、
を含むパターン化された基板の製造方法、

第 1 3 観点として、基板上に、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、バークして単分子層又は多分子層を形成する第 1 工程と、

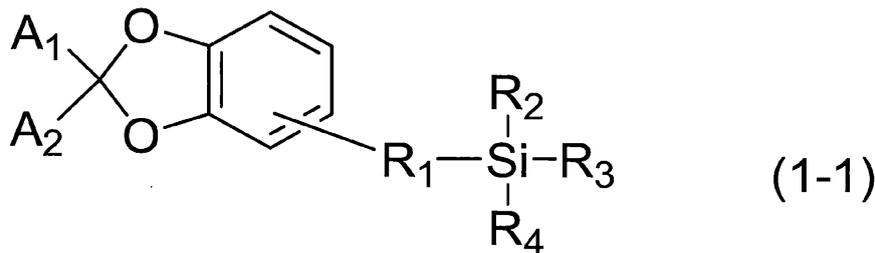
前記単分子層又は多分子層の上に光酸発生剤を含むレジストを用いてレジスト層を形成する第 2 工程と、

前記レジスト層にフォトマスクを介して露光してレジストパターンを形成する第 3 工程と、

前記レジストパターンを除去する第 4 工程と、
を含むパターン化された基板の製造方法、

第 1 4 観点として、下記一般式 (1) で表される有機ケイ素化合物。

【化 2】



(式 (1 - 1) 中、 A_1 、 A_2 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 40 のフェニル基であり、 R_1 は硫黄原子で連結されていてもよい炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 R_2 ~ R_4 は各々独立にハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 40 のフェニル基又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基であり、 R_2 ~ R_4 の少なくとも 1 つは炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。)

【発明の効果】

【0007】

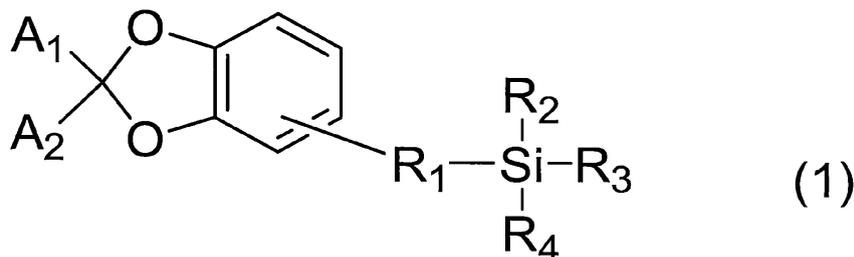
本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物は、基板表面の密着性、撥液性などの特性を変更することができる単分子層又は多分子層を形成することができ、また、単分子層又は多分子層は、層中の化合物の保護カテコール基を脱保護することで、基板表面の密着性、撥液性などの特性をさらに変更することができ、種々の応用が可能な単分子層又は多分子層及び積層体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物は、下記式 (1) で表される有機ケイ素化合物と、有機溶剤とを含む。

【化 3】



【0009】

ここで、式 (1) 中、 A_1 、 A_2 は、各々独立に水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキ

10

20

30

40

50

ル基又は炭素原子数 6 ~ 40 のフェニル基であり、R₁ は単結合又は硫黄原子で連結されていてもよい炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、R₂ ~ R₄ は各々独立にハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 40 のフェニル基又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基であり、R₂ ~ R₄ の少なくとも 1 つは炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。

【0010】

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0011】

上記炭素原子数 1 ~ 6 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 - シクロプロピル基、2 - メチル - シクロプロピル基、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、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、n - ヘキシル基、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。

【0012】

炭素原子数 6 ~ 40 のフェニル基としては、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、- ナフチル基、- 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 - フェナントリル基等が挙げられる。

【0013】

上記炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基としては、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 - ペンチルオキシ基、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 -

10

20

30

40

50

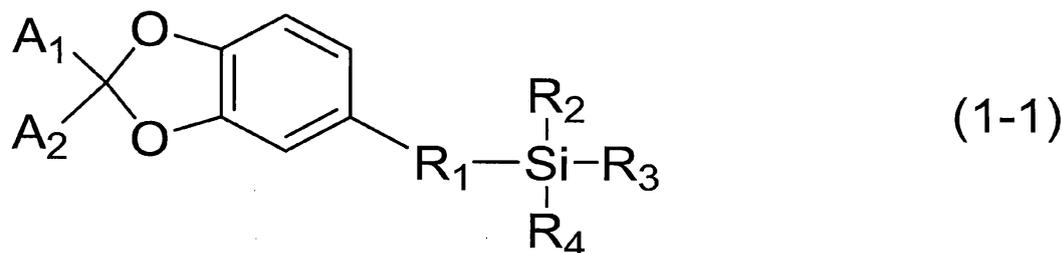
ジメチル - n - プロポキシ基、2, 2 - ジメチル - n - プロポキシ基、1 - エチル - n - プロポキシ基、n - ヘキシルオキシ基、1 - メチル - n - ペンチルオキシ基、2 - メチル - n - ペンチルオキシ基、3 - メチル - n - ペンチルオキシ基、4 - メチル - n - ペンチルオキシ基、1, 1 - ジメチル - n - ブトキシ基、1, 2 - ジメチル - n - ブトキシ基、1, 3 - ジメチル - n - ブトキシ基、2, 2 - ジメチル - n - ブトキシ基、2, 3 - ジメチル - n - ブトキシ基、3, 3 - ジメチル - n - ブトキシ基、1 - エチル - n - ブトキシ基、2 - エチル - n - ブトキシ基、1, 1, 2 - トリメチル - n - プロポキシ基、1, 2, 2 - トリメチル - 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 - プロポキシ基等が挙げられる。

【0014】

このように本発明の単分子層又は多分子層形成用組成物に含有される有機ケイ素化合物は、保護基で保護されたカテコール基（以下、保護カテコール基ともいう）とシリル基とを有するものである。シリル基の置換位置は、保護カテコール基に対してオルト位でもメタ位でもよいが、好ましくは下記式（1-1）に示すようにメタ位である。

【0015】

【化4】



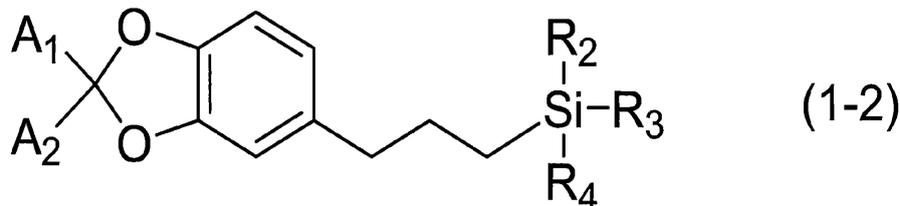
式（1-1）中、 A_1 、 A_2 は水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数6～40のフェニル基であり、 R_1 は硫黄原子で連結されていてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基であり、 $R_2 \sim R_4$ は各々独立にハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～40のフェニル基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基であり、 $R_2 \sim R_4$ の少なくとも1つは炭素原子数1～6のアルコキシ基である。

$R_2 \sim R_4$ の少なくとも1つがメトキシ基又はエトキシ基から選ばれることが好ましい。

かかる有機ケイ素化合物は新規である。特に、下記化合物はシラン基が基板と結合して保護カテコール基又はカテコール基が表面に並ぶような膜を容易に形成することができるものである。

【0016】

【化5】



式（1-2）中、 A_1 、 A_2 は水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数6～40のフェニル基であり、 $R_2 \sim R_4$ は各々独立にハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～40のフェニル基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基であり、 $R_2 \sim R_4$ の少なくとも1つは炭素原子数1～6のアルコキシ基である。

【0017】

本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物は、上記有機ケイ素化合物及び有機溶媒以外に水及び有機酸を含有することができる。水及び有機酸を含むことにより、本発明に係る組成物の保存安定性を高めると共に、当該組成物を基板上に塗布し、バークして単

10

20

30

40

50

分子層又は多分子層を形成する際に有機ケイ素化合物の縮合反応を促進させることができる。有機酸としては、例えばギ酸、酢酸、マレイン酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸のようなカルボン酸化合物が挙げられる。

【0018】

本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物は界面活性剤を含有することができる。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ールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、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など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、エフトップ（登録商標）EF301、同EF303、同EF352（三菱マテリアル電子化成（株）（旧（株）ジェムコ）製）、メガファック（登録商標）F171、同F173、同R30（DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード（登録商標）AG710、サーフロン（登録商標）S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明に係る組成物の全成分中、通常0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。これらの界面活性剤から選択された1種類を添加してもよいし、2種以上の組合せで添加することもできる。

【0019】

本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物は、上記有機ケイ素化合物及び各成分を適当な有機溶剤に溶解させることによって調製でき、均一な溶液状態で用いられる。そのような有機溶剤として、例えば、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、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、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プロピルエーテル、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プロピルエーテルアセテート、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、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、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンが挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は2種以上の組合せで使用することができる。

【0020】

本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物から有機溶剤を除いた（水及び有機酸を含む場合はこれらも除いた）固形分の割合は、例えば0.001質量%乃至10質量%、好ましくは0.1質量%乃至5質量%である。

【0021】

かかる単分子層又は多分子層形成用組成物は、基板等に塗布してベークすることにより、単分子層又は多分子層を形成できる。ここで、単分子層又は多分子層とは、1分子又は

10

20

30

40

50

1 ~ 10 程度の多分子で形成された層をいい、通常の膜厚としては測定できない程度、例えば、0.01 nm ~ 10 nm 又は 1 nm ~ 5 nm 程度の膜をいうが、場合によっては、島状に点在する場合も含む。

このような基板に形成される単分子層又は多分子層は、表面の疎水性を制御することができ、基板の表面の耐薬品性を向上させることができ、また、基板に形成されるレジスト膜、レジスト下層膜、又は半導体用ウエットエッチング液に対する耐性を向上させる保護膜又はレジスト下層との密着性を向上させることができる。

また、単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成される単分子層又は多分子層は、保護カテコール基を有しているが、保護カテコール基は、酸処理などにより、容易に脱保護できるので、カテコール基として用いることができる。これにより、表面の疎水性や耐薬品性や密着性を変更することができる。さらに、場合によっては、所望のパターンを形成するためのフォトマスク（レチクル）を通して露光を行うことにより、所望の領域に存在する保護カテコール基のみを脱保護してカテコール基とすることができ、この場合、所望の領域と他の領域との表面の特性を変化させることができる。例えば、所望の領域又は他の領域と所望の物質との接合性、密着性を選択的に向上させることができ、所望の物質を選択的に接合することができる。

なお、所望の物質としては、銅、グラフェン、銀インクなどを挙げるができる。

また、本発明の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布して単分子層又は多分子層を形成する基板としては、ガラス基板、シリコン基板、TiN 基板、Ta 基板、Ta₂N₅ 基板、W 基板、GaAs 基板などを挙げるができる。

本発明の基板としては、銀、銅、グラフェン、ガラス、シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン (SiO₂)、窒化シリコン (SiN)、酸窒化シリコン (SiON)、BPSG (Boro-Phospho Silicate Glass)、チタン (Ti)、窒化チタン (TiN)、酸窒化チタン (TiON)、タンタル (Ta)、窒化タンタル (Ta₂N₅)、タングステン (W)、窒化タングステン (WN)、窒化ガリウム (GaN)、ヒ化ガリウム (GaAs)、ゲルマニウム (Ge)、窒化インジウム (InN)、リン化インジウム (InP) 及び窒化アルミニウム (AlN) から選択される少なくとも 1 種を含む基板を挙げることができ、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、及びヒ化ガリウム、リン化インジウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム等の化合物半導体ウエハが挙げられる。

表面に無機膜が形成された基板を用いる場合、当該無機膜は、例えば、ALD (原子層堆積) 法、CVD (化学気相堆積) 法、反応性スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピニング法 (スピニングガラス: SOG) により形成される。前記無機膜として、例えば、ポリシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化珪素膜、BPSG (Boro-Phospho Silicate Glass) 膜、窒化チタン膜、酸窒化チタン膜、窒化タングステン膜、窒化ガリウム膜、及びヒ化ガリウム膜が挙げられる。

【0022】

以下、本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物の使用について説明する。半導体基板 (例えば、ゲート電極が形成されているシリコンウエハ、該シリコンウエハは酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化窒化珪素膜、TiN 膜、Ta 膜、Ta₂N₅ 膜、W 膜又は GaAs 膜で被覆されていてもよい。) 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に係る単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてバークする。バーク条件としては、バーク温度 80 乃至 180、バーク時間 0.3 分乃至 10 分間の中から適宜選択される。半導体基板にかえて、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板 (無アルカリガラス、低アルカリガラス、結晶化ガラスを含む)、ITO 膜が形成されたガラス基板を用いてもよい。

【0023】

その後、半導体基板上に残留する過剰な有機ケイ素化合物を溶剤で除去し、乾燥させることによって、単分子層又は多分子層が形成される。ここで、本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成される単分子層又は多分子層は極めて薄い。そのため

、当該層が単分子層、多分子層のいずれであるか特定することも困難である場合がある。

【0024】

上記過程を経て半導体基板上に形成された単分子層又は多分子層の上に、フォトレジスト膜を形成する。フォトレジスト膜の形成は一般的な方法、すなわち、フォトレジスト溶液の塗布及びベークによって行うことができる。

【0025】

フォトレジスト溶液としては、露光後に感光するものであれば特に限定はない。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、水酸基を含むポリマー、アミノプラスト架橋剤、光酸発生剤からなる系で酸によって架橋してアルカリ溶解速度を下げるネガ型フォトレジスト、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、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。電子線又はEUV（極端紫外線）に感応するレジストを用いてもよい。

10

【0026】

フォトレジストパターンを形成する際、露光は所定のパターンを形成するためのフォトマスク（レチクル）を通して行われる。露光には、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV、電子線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）が行われる。露光後加熱の条件としては、加熱温度80乃至150、加熱時間0.3分乃至60分間の中から適宜選択される。フォトレジスト膜が形成された半導体基板上に、フォトマスクを通して露光を行い、その後アルカリ性現像液により現像する。

20

【0027】

アルカリ性現像液としては、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。

30

【0028】

現像の条件としては、現像温度5乃至50、現像時間10秒乃至300秒から適宜選択される。本発明の単分子層又は多分子層形成用組成物から形成される単分子層又は多分子層は、フォトレジストの現像に汎用されている2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、室温で容易に現像を行うことができる。

【0029】

ここで、以上説明した例では、本発明の単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成された単分子層又は多分子層の上にレジスト層を設けたが、単分子層又は多分子層の上に、従来から公知のレジスト下層膜（又は保護膜）や保護膜を設け、その上にさらにレジスト層を設けてもよい。これにより、従来から公知のレジスト下層膜（又は保護膜）と基板との密着性を向上させ、また、耐過酸化水素水などの耐薬品性のための保護膜の耐薬品性をさらに向上させるなどの効果を発揮することができる。

40

上記レジスト層は、自体公知の方法にてパターン化され、そのレジスト層を介してレジスト下層膜（又は保護膜）をドライエッチングすることによりレジスト下層膜（又は保護膜）がパターン化され、該レジスト下層膜（又は保護膜）がウエットエッチングマスクとなり、該基板を半導体用ウエットエッチング液にて加工することができる。

なお、ここで、保護膜とは、特開2009-053704号公報、WO2015/030060号公報、WO2018/052130号公報、特願2017-246142、特願2017-246143、特願2018-121282、特願2018-206860

50

などに記載された保護膜形成用組成物やレジスト下層形成用組成物を用いて形成されたものをいう。

【0030】

また、本発明の単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成された単分子層又は多分子層の中の保護カテコール基は、上述したとおり、酸処理などにより、容易に脱保護できる、カテコール基とすることができ、表面の疎水性や耐薬品性や密着性を変更することができる。

ここで、脱保護のための酸としては、p-トルエンスルホン酸(pTSA)やトリフルオロスルホン酸などを用いることができ、これよりも強酸を用いることもできる。

脱保護は、例えば、1~5質量%程度のp-トルエンスルホン酸(pTSA)やトリフルオロスルホン酸溶液を噴霧又は塗布した後、150以上、好ましくは、150~180でベークすることにより脱保護することができる。ベーク時間は、例えば、30秒~300秒であるが、60秒程度が好ましい。

10

【0031】

また、脱保護は、上述したような光酸発生剤含有レジストから発生する酸によっても可能である。すなわち、光酸発生剤レジストを単分子層又は多分子層上に設け、光照射してパターンニングする際に、光照射領域のみに発生した酸を単分子層又は多分子層に作用させて脱保護する方法である。この場合、ポジ型レジストであれば、現像後、レジストが除去された領域のみの単分子層又は多分子層の保護カテコール基がカテコール基となる。これにより、所望の領域と他の領域との表面の特性を変化させることができる。

20

また、このような所望の領域のみをカテコール基とする方法としては、レジストなどのマスクを設けてマスクを設けていない領域のみに酸を作用させて脱保護する方法を用いることもできる。

【0032】

半導体用ウエットエッチング液としては、半導体用ウエハをエッチング加工するための一般的な薬液を使用することができ、例えば酸性を示す物質、塩基性を示す物質何れも使用することができる。

酸性を示す物質としては、例えば過酸化水素、フッ酸、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、バッファードフッ酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸又はこれらの混合液が挙げられる。具体例としては、SC-2(塩酸-過酸化水素溶液)が挙げられる。

30

塩基性を示す物質としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、シアン化ナトリウム、シアン化カリウム、トリエタノールアミン等の有機アミンと過酸化水素水とを混合し、pHを塩基性にした、塩基性過酸化水素水を挙げることができる。具体例としては、SC-1(アンモニア-過酸化水素溶液)が挙げられる。その他、pHを塩基性にするのできるもの、例えば、尿素と過酸化水素水を混合し、加熱により尿素の熱分解を引き起こすことでアンモニアを発生させ、最終的にpHを塩基性にするものも、ウエットエッチングの薬液として使用できる。

【0033】

これらの中でも、酸性過酸化水素水又は塩基性過酸化水素水であることが好ましい。

40

これらの薬液は、界面活性剤等の添加剤が含まれていてもよい。

半導体用ウエットエッチング液の使用温度は25乃至90であることが望ましく、40乃至80であることがさらに望ましい。ウエットエッチング時間としては、0.5分乃至30分であることが望ましく、1分乃至20分であることがさらに望ましい。

【0034】

以上、本発明の単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて単分子層又は多分子層を形成する方法を説明したが、特に、パターン化された単分子層又は多分子層を有する基板を製造する方法の一例をまとめると、以下ようになる。

例えば、基板上に、本発明の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、ベークして単分子層又は多分子層を形成する第1工程と、前記単分子層又は多分子層の上に保護膜形

50

成用組成物を塗布し、バークして保護膜を形成する第2工程と、前記保護膜上にレジストパターンを形成する第3工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記保護膜をドライエッチングして保護膜パターンを形成する第4工程と、ドライエッチング後の前記保護膜パターンをマスクとして、前記基板をウエットエッチングする第5工程と、を含むパターン化された基板の製造方法を挙げるができる。

ここで、パターン化された単分子層又は多分子層の中の保護カテコール基は、上述したとおり、酸処理などにより、容易に脱保護できる、カテコール基としてもよく、これにより、表面の疎水性や耐薬品性や密着性を変更することができる。

【0035】

また、基板上に、本発明の単分子層又は多分子層形成用組成物を塗布し、バークして単分子層又は多分子層を形成する第1工程と、前記単分子層又は多分子層の上に光酸発生剤を含むレジストを用いてレジスト層を形成する第2工程と、前記レジスト層をパターン露光（フォトマスクを介して露光）してレジストパターンを形成する第3工程と、前記レジストパターンを除去する第4工程と、を含むパターン化された基板の製造方法を挙げるができる。

ここで、第3工程で露光された領域には光酸発生剤から酸が生じ、下層の単分子層又は多分子層に作用するので、その領域の単分子層又は多分子層の保護カテコール基は脱保護される。よって、この脱保護されたカテコール基を有する単分子層又は多分子層をそのまま利用するように用いてもよいし、第3工程の後、この領域の単分子層又は多分子層を除去して用いてもよい。

【0036】

以下、本発明に係る単分子層又は多分子層形成用組成物の具体例を説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

【実施例】

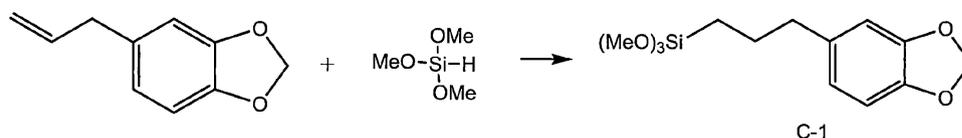
【0037】

（合成例1）

フラスコにサフロール（24.1g）、トリメトキシシラン（20.0g）、トルエン220mlを入れ、Ar置換後、Karstedt触媒0.5mlを添加し、30℃で6時間反応させた。下記式に示す反応後、カラム精製し微黄色透明液体として化合物C-1（5.7g）を得た。

【0038】

【化6】



【0039】

（実施例1）

化合物1（0.1g）、酢酸（0.3g）、水（0.3g）をプロピレングリコールモノメチルエーテル（9.3g）に溶解させた後、孔径0.03μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、実施例1の単分子層又は多分子層形成用組成物を調製した。

【0040】

（実施例2）

化合物1を、下記式に示す化合物C-2（Enamine製）にした他は実施例1と同様に、実施例2の単分子層又は多分子層形成用組成物を得た。

【0041】

10

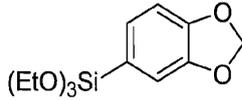
20

30

40

50

【化 7】



C-2

【0042】

(光酸発生剤溶液)

i線用光酸発生剤である、みどり化学社製PAI1001(0.1g)をブチロラクトン9.9gに溶解させ、光酸発生剤溶液を調製した。

10

【0043】

(単分子層又は多分子層の形成)

実施例1~2で調製した単分子層又は多分子層形成用組成物を、シリコンウェハー上にスピンドライを用いて塗布し、ホットプレート上において100℃で1分間バークした。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテル70質量%及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量%からなるOK73シンナー(東京応化工業(株)製)にて、1分間浸漬させ、スピンドライ後、100℃で30秒間乾燥させ、シリコンウェハー上に単分子層又は多分子層を形成した。実施例1及び実施例2の単分子層又は多分子層形成用組成物を用いて形成した単分子層又は多分子層をそれぞれ実施例11及び実施例12の単分子層又は多分子層とする。

20

【0044】

(パターニング評価)

実施例11及び実施例12の単分子層又は多分子層の上に光酸発生剤溶液をスピンドライにより塗布し、ホットプレート上で100℃にて1分間加熱した。次いで、i線露光装置(波長365nm)を用い、マスクを通して、露光を行った。その後、ホットプレート上150℃で1分間露光後加熱を行った。その後、OK73シンナー(東京応化工業(株)製)にて、1分間浸漬させ、スピンドライ後、100℃で30秒間乾燥させた。本作業により、実施例11及び実施例12の単分子層又は多分子層の光照射された露光部のみが酸により変性し、カテコールを発現させた。

30

実施例11及び実施例12の単分子層又は多分子層の塗布後(初期)と、パターニング後の露光部及び未露光部のNMD-3(水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)2.38質量%含有水溶液、東京応化工業(株)製)に対する接触角を測定した。結果を下記表1に示す。

【0045】

【表1】

	塗布後	露光部	未露光部
実施例11	61°	<5°	60°
実施例12	49°	<5°	48°

40

【0046】

(密着性試験(塩基性過酸化水素水耐性))

塩基性過酸化水素水への耐性評価として、実施例11及び実施例12と同様にしてシリコンウェハーに単分子層又は多分子層を形成した。その後、半導体用反射防止膜GF52(日産化学(株)製)をシリコンウェハーに塗布し、220℃、1分間加熱することで、膜厚80nmとなるように成膜した。次に、28%アンモニア水、33%過酸化水素、水をそれぞれ重量比1対1対2となるように混合し、塩基性過酸化水素水を調製した。前記の保護膜形成組成物を塗布したシリコンウェハーを50℃に加温したこの塩基性過酸化水素水中に浸漬し、浸漬直後から保護膜が基板から剥離するまでの時間を測定した。この結

50

果を表 2 に示す。なお、処理なしとは、実施例 1 1 及び実施例 1 2 の単分子層又は多分子層を形成しないで、半導体用反射防止膜 G F 5 2（日産化学（株）製）をシリコンウェハ－に塗布した場合である。

【 0 0 4 7 】

【表 2】

処理なし	6分
実施例 1 1 処理	> 1 5分
実施例 1 2 処理	> 1 5分

10

【 0 0 4 8 】

上記の結果から実施例 1 1 ~ 1 2 の単分子層又は多分子層を設けた後、半導体用反射防止膜 G F 5 2（日産化学製）をシリコンウェハ－に塗布した場合には、単分子層又は多分子層を塗らないときと比較して、塩基性過酸化水素水に対して塗布膜が基板から剥離しにくいことが示された。

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 SiSiB SILANES , Power Chemical Corporation Limited. , 2008年03月

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 1 1
C 0 7 F 7 / 1 8
G 0 3 F 7 / 0 0 4
G 0 3 F 7 / 4 0