202507419

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202507419 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：113115738 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/11 (2006.01)* *G03F7/075 (2006.01)*
C08G77/22 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2023/04/27 日本 2023-073223

(71)申請人：日商日產化學有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：西條太規 SAIJO, TAIKI (JP) ；志垣修平 SHIGAKI, SHUHEI (JP) ；柴山亘 SHIBAYAMA, WATARU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 130 頁

(54)名稱

濕式可去除之含矽抗蝕下層膜形成組合物

(57)摘要

本發明提供一種可形成抗蝕下層膜之含矽抗蝕下層膜形成用組合物、含矽抗蝕下層膜、積層體、以及半導體元件之製造方法及圖案方法，上述抗蝕下層膜於半導體基板等之加工步驟中，不僅可藉由先前之乾式蝕刻之方法實現剝離，亦可藉由使用稀氫氟酸、緩衝氫氟酸、鹼性藥液(basic chemical solution)等藥液之濕式蝕刻之方法實現剝離，且尤其是於鹼性藥液(basic chemical solution)中顯示出優異之可溶性，上述含矽抗蝕下層膜由該含矽抗蝕下層膜形成用組合物形成且保存穩定性優異，於藥液中顯示出優異之可溶性，上述積層體具備該含矽抗蝕下層膜，上述半導體元件之製造方法及圖案方法係使用該含矽抗蝕下層膜形成用組合物。

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物含有包含下述式(1-1)所表示之水解性矽烷及下述式(2)所表示之水解性矽烷之水解性矽烷混合物之水解縮合物，用於形成可溶於鹼性藥液之含矽抗蝕下層膜，且

式(1-1)所表示之水解性矽烷由

$$Si(R^{13})_4 \qquad (1\text{-}1)$$

表示，

式(2)所表示之水解性矽烷由

$$(R^1)_j(R^2)_hSi(R^3)_{4-(j+h)} \qquad (2)$$

表示。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

濕式可去除之含矽抗蝕下層膜形成組合物

【中文】

本發明提供一種可形成抗蝕下層膜之含矽抗蝕下層膜形成用組合物、含矽抗蝕下層膜、積層體、以及半導體元件之製造方法及圖案方法，上述抗蝕下層膜於半導體基板等之加工步驟中，不僅可藉由先前之乾式蝕刻之方法實現剝離，亦可藉由使用稀氫氟酸、緩衝氫氟酸、鹼性藥液(basic chemical solution)等藥液之濕式蝕刻之方法實現剝離，且尤其是於鹼性藥液(basic chemical solution)中顯示出優異之可溶性，上述含矽抗蝕下層膜由該含矽抗蝕下層膜形成用組合物形成且保存穩定性優異，於藥液中顯示出優異之可溶性，上述積層體具備該含矽抗蝕下層膜，上述半導體元件之製造方法及圖案方法係使用該含矽抗蝕下層膜形成用組合物。

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物含有包含下述式(1-1)所表示之水解性矽烷及下述式(2)所表示之水解性矽烷之水解性矽烷混合物之水解縮合物，用於形成可溶於鹼性藥液之含矽抗蝕下層膜，且

式(1-1)所表示之水解性矽烷由

$$Si(R^{13})_4 \qquad (1\text{-}1)$$

表示，

式(2)所表示之水解性矽烷由

$$(R^1)_j(R^2)_hSi(R^3)_{4-(j+h)} \qquad (2)$$

表示。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

濕式可去除之含矽抗蝕下層膜形成組合物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種濕式可去除之含矽抗蝕下層膜形成用組合物。

【先前技術】

【0002】

以往，在製造半導體裝置時，藉由使用光阻劑之微影法進行微細加工。微細加工係一種加工法，即於矽晶圓等半導體基板上形成光阻劑之薄膜，介隔描繪了半導體器件之圖案之遮罩圖案對其上照射紫外線等活性光線，進行顯影，以所獲得之光阻劑圖案作為保護膜對基板進行蝕刻處理，藉此於基板表面形成與圖案對應之微細凹凸。

近年來，半導體器件不斷高積體度化，所使用之活性光線亦有自KrF準分子雷射(248 nm)向ArF準分子雷射(193 nm)之短波長化之傾向。隨著活性光線之短波長化，活性光線自半導體基板反射之影響成為較大問題，因此廣泛應用於光阻劑與被加工基板之間設置被稱為抗反射膜(Bottom Anti-Reflective Coating，BARC)之抗蝕下層膜之方法。

【0003】

半導體基板與光阻劑之間之下層膜使用作為包含矽或鈦等金屬元素之硬質遮罩而已知之膜。於該情形時，抗蝕劑及硬質遮罩之構成成分具有較大差異，因此其等藉由乾式蝕刻被去除之速度大幅度依賴於乾式蝕刻所使用之氣體種類。並且，藉由適當地選擇氣體種類，可不使光阻劑之膜厚

大幅度減少，而藉由乾式蝕刻去除硬質遮罩。如此，近年之半導體裝置製造時，為了達成以抗反射效果為首之各種效果，於半導體基板與光阻劑之間配置抗蝕下層膜。

【0004】

迄今為止，進行了抗蝕下層膜用組合物之研究，但由於其所要求之特性之多樣性等，期望開發抗蝕下層膜用之新材料。例如揭示有：一種塗佈型BPSG(Boro-phospho-silicate Glass，硼磷玻璃)膜形成用組合物(專利文獻1)，其課題在於可濕式蝕刻之膜形成，且包含以特定矽酸作為骨架之結構；或一種含矽抗蝕下層膜形成用組合物(專利文獻2)，其課題在於微影後之遮罩殘渣之藥液去除，且含有羰基結構。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2016-74774號公報

[專利文獻2]國際公開第2018/181989號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

於最先進之半導體器件中，由於離子注入層次(implant layer)之微細化，多使用多層工藝，通常於多層工藝中，向下層之轉印藉由上述乾式蝕刻來進行，最終，基板之加工或基板加工後之遮罩之殘渣、例如包含抗蝕膜或抗蝕下層膜之下層膜之去除有時亦藉由乾式蝕刻或灰化處理來進行。但是，乾式蝕刻或灰化處理對基板之損傷不少，要求其改善。

【0007】

本發明係鑒於上述情況而成者，其目的在於提供一種可形成抗蝕下層膜之含矽抗蝕下層膜形成用組合物、含矽抗蝕下層膜、積層體、以及半導體元件之製造方法、及圖案方法，上述抗蝕下層膜於半導體基板等之加工步驟中，不僅可藉由先前之乾式蝕刻之方法實現剝離，亦可藉由使用稀氫氟酸、緩衝氫氟酸、鹼性藥液(basic chemical solution)等藥液之濕式蝕刻之方法實現剝離，且尤其是於鹼性藥液(basic chemical solution)中顯示出優異之可溶性，上述含矽抗蝕下層膜由該含矽抗蝕下層膜形成用組合物形成且保存穩定性優異，於藥液中顯示出優異之可溶性，上述積層體具備該含矽抗蝕下層膜，上述半導體元件之製造方法及圖案方法係使用該含矽抗蝕下層膜形成用組合物。

[解決問題之技術手段]

【0008】

本發明人等為了解決上述問題，進行了銳意研究，結果發現可解決上述問題，從而完成具有以下主旨之本發明。

【0009】

即，本發明包含以下態樣。

[1]一種含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其含有包含下述式(1-1)所表示之水解性矽烷及下述式(2)所表示之水解性矽烷之水解性矽烷混合物之水解縮合物，用於形成可溶於鹼性藥液之含矽抗蝕下層膜，且

式(1-1)所表示之水解性矽烷由

[化1]

$$Si(R^{13})_4 \qquad (1\text{-}1)$$

表示，

(式(1-1)中，

R^{13}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示羥基、烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子)，

式(2)所表示之水解性矽烷由

[化2]

$$(R^1)_j(R^2)_hSi(R^3)_{4-(j+h)} \qquad (2)$$

表示，

(式(2)中，

R^1為鍵結於矽原子之基，且表示包含琥珀酸酐骨架之有機基，

R^2為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之鹵化烷基或可經取代之烷氧基烷基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、醯胺基、烷氧基、磺醯基或氰基之有機基、或者其等之兩種以上之組合，

R^3為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子，

j表示1，h表示0～2之整數，4－(j＋h)表示1～3之整數)。

[2]如[1]中所記載之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其中上述水解性矽烷混合物中上述式(1-1)所表示之水解性矽烷之含有比率相對於上述水解性矽烷混合物中所包含之上述水解性矽烷100莫耳%為超過0莫耳%且為30莫耳%以下。

[3]如[1]中所記載之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其中上述水解性矽烷混合物進而包含下述式(1)所表示之水解性矽烷。

[化3]

$$(R^{11})_a(R^{12})_bSi(R^{13})_{4-(a+b)} \quad (1)$$

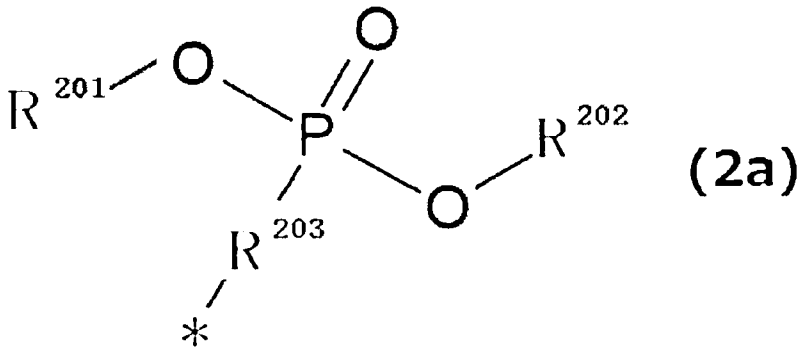
式(1)中，R^{11}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示下述式(2a)所表示之一價基或下述式(2b)所表示之一價基。

R^{12}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基、可經取代之鹵化烷基、可經取代之鹵化芳基、可經取代之鹵化芳烷基、可經取代之烷氧基烷基、可經取代之烷氧基芳基、可經取代之烷氧基芳烷基或可經取代之烯基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、烷氧基、磺醯基或氰基之有機基、或者其等之兩種以上之組合。

又，R^{13}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示羥基、烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子。

a表示0～2之整數，b表示0～2之整數，4－(a＋b)表示1～3之整數。

[化4]

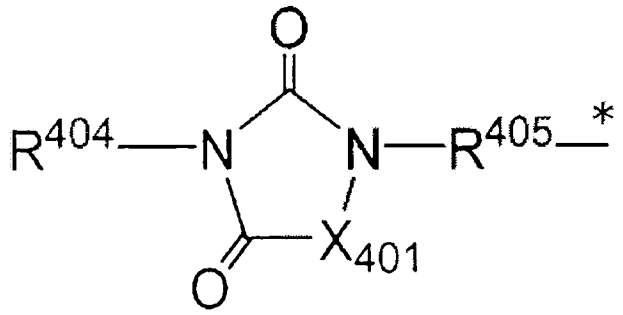


(2a)

(式(2a)中，

R^{201}～R^{202}彼此獨立地表示氫原子、包含可經取代之烷基之有機基，R^{203}表示可經取代之伸烷基，*表示與矽原子鍵結之鍵結鍵)

[化5]



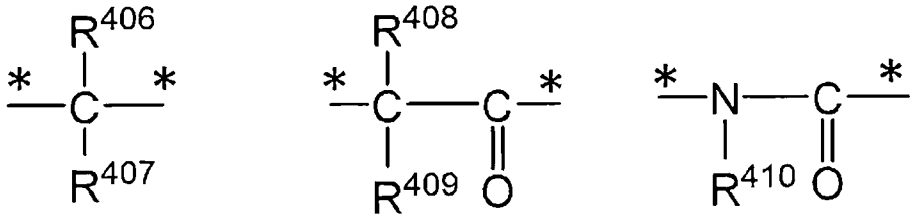
(2b)

(式(2b)中，

R^{404}彼此獨立地表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基、或者具有環氧基之有機基或具有磺醯基之有機基，R^{405}彼此獨立地表示伸烷基、羥基伸烷基、硫鍵(sulfide bond)(-S-)、醚鍵(-O-)或酯鍵(-CO-O-或-O-CO-)。*表示鍵結鍵。

X_{401}彼此獨立地表示下述式(4-3)～式(4-5)所表示之基之任一者，並且下述式(4-4)及式(4-5)中之酮基之碳原子與式(2b)中之R^{405}所鍵結之氮原子鍵結。

[化6]



(4-3)　　(4-4)　　(4-5)

(式(4-3)～式(4-5)中，

R^{406}～R^{410}彼此獨立地表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基、或者具有環氧基或磺醯基之有機基。*表示鍵結鍵))

[4]如[3]中所記載之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其包含上述式(1)所表示之水解性矽烷中之下述式(1-2)所表示之水解性矽烷。

[化7]

$$(R^{11})_c(R^{12})_dSi(R^{13})_2 \qquad (1\text{-}2)$$

(式(1-2)中，

R^{11}表示與上述式(1)中之R^{11}相同者。

R^{12}表示與上述式(1)中之R^{12}相同者。

R^{13}表示與上述式(1)中之R^{13}相同者。

c表示0～2之整數，d表示0～2之整數，且c＋d＝2)

[5]如[3]中所記載之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其包含上述式(1)所表示之水解性矽烷中之下述式(1-3)所表示之水解性矽烷。

[化8]

$$(R^{17})_fSi(R^{18})_{4-f} \qquad (1\text{-}3)$$

(式(1-3)中，R^{17}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基、可經取代之鹵化烷基、可經取代之鹵化芳基、可經取代之鹵化芳烷基、可經取代之烷氧基烷基、可經取代之烷氧基芳基、可經取代之烷氧基芳烷基或可經取代之烯基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基或氰基之有機基。

又，R^{18}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子。

f表示1～3之整數)

[6]一種含矽抗蝕下層膜，其係如[1]至[5]中任一項所記載之含矽抗蝕下層膜形成用組合物之硬化物。

[7]一種積層體，其具備半導體基板及如[6]中所記載之含矽抗蝕下層

膜。

[8]一種半導體元件之製造方法，其包括如下步驟：

於基板上形成有機下層膜；

使用如[1]至[5]中任一項所記載之含矽抗蝕下層膜形成用組合物於上述有機下層膜上形成含矽抗蝕下層膜；及

於上述含矽抗蝕下層膜上形成抗蝕膜。

[9]一種圖案形成方法，其包括如下步驟：

於半導體基板上形成有機下層膜；

於上述有機下層膜上塗佈如[1]至[5]中任一項所記載之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，進行焙燒，形成含矽抗蝕下層膜；

於上述含矽抗蝕下層膜上形成抗蝕膜；

對上述抗蝕膜進行曝光、顯影，獲得抗蝕圖案；

將上述抗蝕圖案用於遮罩，對上述含矽抗蝕下層膜進行蝕刻；及

使用經圖案化之上述含矽抗蝕下層膜作為遮罩，對上述有機下層膜進行蝕刻。

[10]如[9]中所記載之圖案形成方法，其進而包括如下步驟：

在對上述有機下層膜進行蝕刻之步驟之後，藉由使用藥液之濕式法去除上述含矽抗蝕下層膜。

[11]如[10]中所記載之圖案形成方法，其中上述藥液為鹼性藥液。

[發明之效果]

【0010】

根據本發明，可提供一種可形成抗蝕下層膜之含矽抗蝕下層膜形成用組合物、含矽抗蝕下層膜、積層體、以及半導體元件之製造方法及圖案

方法，上述抗蝕下層膜於半導體基板等之加工步驟中，不僅可藉由先前之乾式蝕刻之方法實現剝離，亦可藉由使用稀氫氟酸、緩衝氫氟酸、鹼性藥液(basic chemical solution)等藥液之濕式蝕刻之方法實現剝離，且尤其是於鹼性藥液(basic chemical solution)中顯示出優異之可溶性，上述含矽抗蝕下層膜由該含矽抗蝕下層膜形成用組合物形成且保存穩定性優異，於藥液中顯示出優異之可溶性，上述積層體具備該含矽抗蝕下層膜，上述半導體元件之製造方法及圖案方法係使用該含矽抗蝕下層膜形成用組合物。

【實施方式】

【0011】

以下，對本發明進行詳細說明。再者，以下所記載之構成要件之說明為用於說明本發明之例示，本發明並不限定於該等內容。

【0012】

[含矽抗蝕下層膜形成用組合物]

本發明以形成含矽抗蝕下層膜之組合物作為對象，該含矽抗蝕下層膜可藉由濕式法來剝離，且尤其是於鹼性藥液中顯示出優異之可溶性。

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物為對包含水解性矽烷之水解性矽烷混合物進行水解縮合而獲得之產物(水解縮合物)。

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物之一個特徵在於，含有構成水解性矽烷混合物之水解性矽烷中之四官能單體之水解性矽烷及特定結構式所表示之水解性矽烷。以下，於(第1態樣之含矽抗蝕下層膜形成用組合物)欄中進行詳細說明。

又，本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物較佳為含有構成水解性矽烷混合物之水解性矽烷中之二官能單體之水解性矽烷。因此，以下，於

(第2態樣之含矽抗蝕下層膜形成用組合物)欄中對該態樣進行詳細說明。

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物除包含水解性矽烷混合物之水解縮合物以外，還可包含溶劑或各種添加劑等其他成分。

【0013】

於本發明中，水解縮合物中不僅包含作為縮合完全完成之縮合物之聚有機矽氧烷聚合物，亦包含作為縮合未完全完成之部分水解縮合物之聚有機矽氧烷聚合物。此種部分水解縮合物亦與縮合完全完成之縮合物相同，為藉由水解性矽烷化合物之水解及縮合而獲得之聚合物，但一部分止於水解，未進行縮合，因此，殘存有Si-OH基。又，本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物除包含水解縮合物以外，還可殘存有未縮合之水解物(完全水解物、部分水解物)或單體(水解性矽烷化合物)。

再者，於本說明書中，有時亦將「水解性矽烷」簡稱為「矽烷化合物」。

【0014】

(第1態樣之含矽抗蝕下層膜形成用組合物)

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物包含水解性矽烷混合物之水解縮合物，該水解性矽烷混合物包含四官能單體之水解性矽烷、及具有包含琥珀酸酐骨架之有機酸之特定結構式所表示之水解性矽烷。

【0015】

＜水解性矽烷混合物之水解縮合物＞

水解性矽烷混合物包含下述式(1-1)所表示之水解性矽烷及下述式(2)所表示之水解性矽烷。

水解性矽烷混合物較佳為除包含式(1-1)或式(2)所表示之水解性矽烷

以外，還進而包含下述式(1)所表示之水解性矽烷。

又，水解性矽烷混合物尤佳為包含式(1)所表示之水解性矽烷中之式(1-2)所表示之二官能之水解性矽烷。

又，水解性矽烷混合物尤佳為包含式(1)所表示之水解性矽烷中之式(1-3)所表示之水解性矽烷。

【0016】

＜＜式(1-1)所表示之矽烷化合物(水解性矽烷)＞＞

本發明之水解性矽烷混合物包含下述式(1-1)所表示之四官能單體之水解性矽烷。

【0017】

[化9]

$$Si(R^{13})_4 \qquad (1\text{-}1)$$

【0018】

式(1-1)中，

R^{13}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示羥基、烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子。

【0019】

＜＜＜R^{13}＞＞＞

作為R^{13}中之烷氧基，例如可例舉具有碳數1～20之直鏈狀、支鏈狀及環狀之至少任一種烷基部分之烷氧基。

作為直鏈狀或支鏈狀烷氧基，例如可例舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、1-甲基正丁氧基、2-甲基正丁氧基、3-甲基正丁氧基、1,1-二甲基

正丙氧基、1,2-二甲基正丙氧基、2,2-二甲基正丙氧基、1-乙基正丙氧基、正己氧基、1-甲基正戊氧基、2-甲基正戊氧基、3-甲基正戊氧基、4-甲基正戊氧基、1,1-二甲基正丁氧基、1,2-二甲基正丁氧基、1,3-二甲基正丁氧基、2,2-二甲基正丁氧基、2,3-二甲基正丁氧基、3,3-二甲基正丁氧基、1-乙基正丁氧基、2-乙基正丁氧基、1,1,2-三甲基正丙氧基、1,2,2-三甲基正丙氧基、1-乙基-1-甲基正丙氧基及1-乙基-2-甲基正丙氧基等。

又，作為環狀烷氧基，例如可例舉：環丙氧基、環丁氧基、1-甲基環丙氧基、2-甲基環丙氧基、環戊氧基、1-甲基環丁氧基、2-甲基環丁氧基、3-甲基環丁氧基、1,2-二甲基環丙氧基、2,3-二甲基環丙氧基、1-乙基環丙氧基、2-乙基環丙氧基、環己氧基、1-甲基環戊氧基、2-甲基環戊氧基、3-甲基環戊氧基、1-乙基環丁氧基、2-乙基環丁氧基、3-乙基環丁氧基、1,2-二甲基環丁氧基、1,3-二甲基環丁氧基、2,2-二甲基環丁氧基、2,3-二甲基環丁氧基、2,4-二甲基環丁氧基、3,3-二甲基環丁氧基、1-正丙基環丙氧基、2-正丙基環丙氧基、1-異丙基環丙氧基、2-異丙基環丙氧基、1,2,2-三甲基環丙氧基、1,2,3-三甲基環丙氧基、2,2,3-三甲基環丙氧基、1-乙基-2-甲基環丙氧基、2-乙基-1-甲基環丙氧基、2-乙基-2-甲基環丙氧基及2-乙基-3-甲基環丙氧基等。

【0020】

作為R^{13}中之鹵素原子，例如可例舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0021】

芳烷氧基為自芳烷基醇之羥基中去除氫原子而衍生之一價基。

芳烷氧基中之芳烷基為經芳基取代之烷基。

此處，芳基可為苯基、去除一個縮合環芳香族烴化合物之氫原子而衍生之一價基、及去除一個環連結芳香族烴化合物之氫原子而衍生之一價基之任一者，又，烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

芳烷氧基之碳數並無特別限定，例如可設為40以下，較佳可設為30以下，更佳可設為20以下。

作為芳烷氧基之具體例，可例舉苯基甲氧基(苄氧基)、2-苯基伸乙氧基、3-苯基正丙氧基、4-苯基正丁氧基、5-苯基正戊氧基、6-苯基正己氧基、7-苯基正庚氧基、8-苯基正辛氧基、9-苯基正壬氧基、10-苯基正癸氧基等，但並不限定於該等。

【0022】

醯氧基為自羧酸化合物之羧基(-COOH)中去除氫原子而衍生之一價基，典型地可例舉自烷基羧酸、芳基羧酸或芳烷基羧酸之羧基中去除氫原子而衍生之烷基羰氧基、芳基羰氧基或芳烷基羰氧基，但並不限定於該等。對於此種烷基羧酸、芳基羧酸及芳烷基羧酸中之烷基、芳基及芳烷基，於關於下述式(1)中之R^{12}之記載部位(＜＜＜R^{12}＞＞＞)中進行詳細說明。

作為醯氧基之具體例，可例舉碳數2～20之醯氧基，例如可例舉：甲基羰氧基、乙基羰氧基、正丙基羰氧基、異丙基羰氧基、正丁基羰氧基、異丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、正戊基羰氧基、1-甲基正丁基羰氧基、2-甲基正丁基羰氧基、3-甲基正丁基羰氧基、1,1-二甲基正丙基羰氧基、1,2-二甲基正丙基羰氧基、2,2-二甲基正丙基羰氧基、1-乙基正丙基羰氧基、正己基羰氧基、1-甲基正戊基羰氧基、2-甲基正戊基羰氧基、3-甲基正戊基羰氧基、4-甲基正戊基羰氧基、1,1-二甲基正丁

基羰氧基、1,2-二甲基正丁基羰氧基、1,3-二甲基正丁基羰氧基、2,2-二甲基正丁基羰氧基、2,3-二甲基正丁基羰氧基、3,3-二甲基正丁基羰氧基、1-乙基正丁基羰氧基、2-乙基正丁基羰氧基、1,1,2-三甲基正丙基羰氧基、1,2,2-三甲基正丙基羰氧基、1-乙基-1-甲基正丙基羰氧基、1-乙基-2-甲基正丙基羰氧基、苯基羰氧基及甲苯磺醯基羰氧基等。

【0023】

作為式(1-1)所表示之水解性矽烷之具體例，例如可例舉：四甲氧基矽烷、四氯矽烷、四乙醯氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷。

【0024】

水解性矽烷混合物中之式(1-1)所表示之水解性矽烷之含有比率較佳為相對於水解性矽烷混合物中所包含之水解性矽烷100莫耳%為超過0莫耳%且為30莫耳%以下。

藉由將式(1-1)所表示之四官能單體之水解性矽烷之含量控制在上述範圍內，可使含矽抗蝕下層膜於鹼性藥液(basic chemical solution)中之可溶性更加優異。

【0025】

＜＜式(2)所表示之矽烷化合物(水解性矽烷)＞＞

本發明之水解性矽烷混合物包含下述式(2)之特定結構式所表示之水解性矽烷。

【0026】

[化10]

$$(R^1)_j(R^2)_hSi(R^3)_{4-(j+h)} \qquad (2)$$

【0027】

式(2)中，

R^1為鍵結於矽原子之基，且表示包含琥珀酸酐骨架之有機基，

R^2為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之鹵化烷基或可經取代之烷氧基烷基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、醯胺基、烷氧基、磺醯基或氰基之有機基、或者其等之兩種以上之組合，

R^3為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子，

j表示1，h表示0～2之整數，4－(j＋h)表示1～3之整數。

【0028】

＜＜＜R^1＞＞＞

R^1為鍵結於矽原子之基，且表示包含琥珀酸酐骨架之有機基。

關於包含琥珀酸酐骨架之有機基，不僅可例舉該骨架本身，還可例舉烷基中之1個以上之氫原子被取代為琥珀酸酐骨架之有機基。

【0029】

上述氫原子被琥珀酸酐骨架等取代之烷基並無特別限定，可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種，其碳原子數通常可設為40以下，例如可設為30以下，進一步例如可設為20以下，又，可設為10以下。

關於直鏈狀或支鏈狀烷基或者環狀烷基之具體例，於下述＜＜＜R^2＞＞＞欄中進行詳細說明。

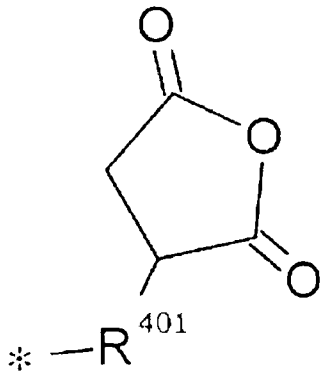
【0030】

作為上述R^1之包含琥珀酸酐骨架之有機基，例如可例舉下述式(A2)

表示之一價基。

【0031】

[化11]



(A2)

【0032】

R^{401}例如表示自上述直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基中去除一個氫原子而衍生之二價基即伸烷基。*表示與矽原子鍵結之鍵結鍵。

【0033】

＜＜＜R^2＞＞＞

式(2)中，R^2為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之鹵化烷基或可經取代之烷氧基烷基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、醯胺基、烷氧基、磺醯基或氰基之有機基、或者其等之兩種以上之組合。

【0034】

烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種，其碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，進而更佳為10以下。

關於烷基，作為直鏈狀或支鏈狀烷基之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-

二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基及1-乙基-2-甲基正丙基等。

再者，於本說明書中，「異」意指「iso」，「第二」意指「sec」，「第三」意指「tert」。

【0035】

作為環狀烷基之具體例，可例舉：環丙基、環丁基、1-甲基環丙基、2-甲基環丙基、環戊基、1-甲基環丁基、2-甲基環丁基、3-甲基環丁基、1,2-二甲基環丙基、2,3-二甲基環丙基、1-乙基環丙基、2-乙基環丙基、環己基、1-甲基環戊基、2-甲基環戊基、3-甲基環戊基、1-乙基環丁基、2-乙基環丁基、3-乙基環丁基、1,2-二甲基環丁基、1,3-二甲基環丁基、2,2-二甲基環丁基、2,3-二甲基環丁基、2,4-二甲基環丁基、3,3-二甲基環丁基、1-正丙基環丙基、2-正丙基環丙基、1-異丙基環丙基、2-異丙基環丙基、1,2,2-三甲基環丙基、1,2,3-三甲基環丙基、2,2,3-三甲基環丙基、1-乙基-2-甲基環丙基、2-乙基-1-甲基環丙基、2-乙基-2-甲基環丙基及2-乙基-3-甲基環丙基等環烷基；聯環丁基、聯環戊基、聯環己基、聯環庚基、聯環辛基、聯環壬基及聯環癸基等橋接環式環烷基等。

【0036】

鹵化烷基為經1個以上之鹵素原子取代之烷基，作為此種烷基之具體例，可例舉與上述烷基相同者。

作為鹵素原子，可例舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0037】

鹵化烷基之碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，進而更佳為10以下。

作為鹵化烷基之具體例，可例舉單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、溴二氟甲基、2-氯乙基、2-溴乙基、1,1-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、2-氯-1,1,2-三氟乙基、五氟乙基、3-溴丙基、2,2,3,3-四氟丙基、1,1,2,3,3,3-六氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基、3-溴-2-甲基丙基、4-溴丁基、全氟戊基等，但並不限定於該等。

【0038】

烷氧基烷基為經1個以上之烷氧基取代之烷基，作為此種烷基之具體例，可例舉與上述烷基相同者。

【0039】

關於作為取代基之烷氧基，例如可例舉具有碳數1～20之直鏈狀、支鏈狀及環狀之至少任一種烷基部分之烷氧基。

作為直鏈狀或支鏈狀烷氧基，例如可例舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、1-甲基正丁氧基、2-甲基正丁氧基、3-甲基正丁氧基、1,1-二甲基正丙氧基、1,2-二甲基正丙氧基、2,2-二甲基正丙氧基、1-乙基正丙氧基、正己氧基、1-甲基正戊氧基、2-甲基正戊氧基、3-甲基正戊氧基、4-甲基正戊氧基、1,1-二甲基正丁氧基、1,2-二甲基正丁氧基、1,3-二甲基正丁氧基、2,2-二甲基正丁氧基、2,3-二甲基正丁氧基、3,3-二甲基正丁氧基、1-乙基正丁氧基、2-乙基正丁氧基、1,1,2-三甲基正丙氧基、1,2,2-

三甲基正丙氧基、1-乙基-1-甲基正丙氧基及1-乙基-2-甲基正丙氧基等。

又，作為環狀烷氧基，例如可例舉：環丙氧基、環丁氧基、1-甲基環丙氧基、2-甲基環丙氧基、環戊氧基、1-甲基環丁氧基、2-甲基環丁氧基、3-甲基環丁氧基、1,2-二甲基環丙氧基、2,3-二甲基環丙氧基、1-乙基環丙氧基、2-乙基環丙氧基、環己氧基、1-甲基環戊氧基、2-甲基環戊氧基、3-甲基環戊氧基、1-乙基環丁氧基、2-乙基環丁氧基、3-乙基環丁氧基、1,2-二甲基環丁氧基、1,3-二甲基環丁氧基、2,2-二甲基環丁氧基、2,3-二甲基環丁氧基、2,4-二甲基環丁氧基、3,3-二甲基環丁氧基、1-正丙基環丙氧基、2-正丙基環丙氧基、1-異丙基環丙氧基、2-異丙基環丙氧基、1,2,2-三甲基環丙氧基、1,2,3-三甲基環丙氧基、2,2,3-三甲基環丙氧基、1-乙基-2-甲基環丙氧基、2-乙基-1-甲基環丙氧基、2-乙基-2-甲基環丙氧基及2-乙基-3-甲基環丙氧基等。

【0040】

作為烷氧基烷基之具體例，可例舉甲氧基甲基、乙氧基甲基、1-乙氧基乙基、2-乙氧基乙基、乙氧基甲基等低級(碳數約為5以下)烷氧基低級(碳數約為5以下)烷基等，但並不限定於該等。

【0041】

又，作為上述烷基、鹵化烷基、烷氧基烷基中之取代基，例如可例舉烷基、芳基、芳烷基、鹵化烷基、鹵化芳基、鹵化芳烷基、烷氧基烷基、芳氧基、烷氧基芳基、烷氧基芳烷基、烯基、烷氧基、芳烷氧基等，作為該等之具體例及其等之較佳之碳數，可例舉與上述或下述具體例及碳數相同者。

又，取代基中所例舉之芳氧基為芳基經由氧原子(-O-)而鍵結之基。

芳氧基之碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，作為其具體例，可例舉苯氧基、萘-2-基氧基等，但並不限定於該等。

又，於存在2個以上之取代基之情形時，取代基可彼此鍵結而形成環。

【0042】

作為具有環氧基之有機基，可例舉：縮水甘油氧基甲基、縮水甘油氧基乙基、縮水甘油氧基丙基、縮水甘油氧基丁基、環氧環己基等。

作為具有丙烯醯基之有機基，可例舉：丙烯醯基甲基、丙烯醯基乙基、丙烯醯基丙基等。

作為具有甲基丙烯醯基之有機基，可例舉：甲基丙烯醯基甲基、甲基丙烯醯基乙基、甲基丙烯醯基丙基等。

作為具有巰基之有機基，可例舉：巰基乙基、巰基丁基、巰基己基、巰基辛基、巰基苯基等。

作為具有胺基之有機基，可例舉胺基、胺基甲基、胺基乙基、胺基苯基、二甲基胺基乙基、二甲基胺基丙基等，但並不限定於該等。關於具有胺基之有機基，將在下文更詳細地進行敍述。

作為具有醯胺基之有機基，例如可例舉：含有醯胺基之脂肪族烴基、含有醯胺基之脂環式烴基、含有醯胺基之芳香族烴基等。

作為具有烷氧基之有機基，例如可例舉甲氧基甲基、甲氧基乙基，但並不限定於該等。其中，不包括烷氧基直接鍵結於矽原子之基。

作為具有磺醯基之有機基，例如可例舉磺醯基烷基或磺醯基芳基，但並不限定於該等。

作為具有氰基之有機基，可例舉：氰基乙基、氰基丙基、氰基苯基、硫氰酸基等。

【0043】

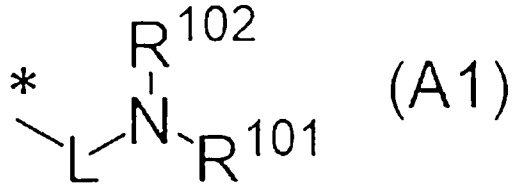
作為具有胺基之有機基，可例舉具有一級胺基、二級胺基及三級胺基之至少任一者之有機基。可較佳地使用利用強酸對具有三級胺基之水解性矽烷進行水解而獲得具有三級銨基之抗衡陽離子之水解縮合物。又，有機基除含有構成胺基之氮原子以外，還可含有氧原子、硫原子等雜原子。

【0044】

作為具有胺基之有機基之較佳之一例，可例舉下述式(A1)所表示之基。

【0045】

[化12]



(A1)

式(A1)中，R^{101}及R^{102}彼此獨立地表示氫原子或烴基，L彼此獨立地表示可經取代之伸烷基。*表示鍵結鍵。

作為烴基，可例舉烷基、烯基、芳基等，但並不限定於該等。

又，伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，其碳數通常為1～10，較佳為1～5。例如可例舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基等直鏈狀伸烷基。

作為具有胺基之有機基，可例舉胺基、胺基甲基、胺基乙基、胺基苯基、二甲基胺基乙基、二甲基胺基丙基等，但並不限定於該等。

【0046】

＜＜＜R^3＞＞＞

式(2)中，R^3為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子。

式(2)之R^3中之烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子如上述式(1-1)之＜＜＜R^{13}＞＞＞欄中所說明。

【0047】

上述式(2)中，j表示1，h表示0～2之整數，4－(j＋h)表示1～3之整數。

【0048】

作為式(2)所表示之水解性矽烷之具體例，可例舉：[(3-三甲氧基矽烷基)丙基]琥珀酸酐、[(3-三乙氧基矽烷基)丙基]琥珀酸酐、[(3-三甲氧基矽烷基)乙基]琥珀酸酐、[(3-三甲氧基矽烷基)丁基]琥珀酸酐等具有琥珀酸酐骨架之矽烷化合物。

【0049】

藉由使含矽抗蝕下層膜形成用組合物中所包含之用於形成水解縮合物之水解性矽烷混合物中含有式(1-1)所表示之四官能單體之水解性矽烷及式(2)所表示之具有包含琥珀酸酐骨架之有機酸之特定結構式所表示之水解性矽烷，可提昇由該含矽抗蝕下層膜形成用組合物所獲得之含矽抗蝕下層膜之交聯密度，抑制抗蝕膜之成分向該含矽抗蝕下層膜擴散等，保證維持、改善該抗蝕膜之特性，並且使該含矽抗蝕下層膜於鹼性藥液(basic chemical solution)中之可溶性變得優異。

【0050】

藉由含有式(1-1)所表示之四官能單體之水解性矽烷及式(2)所表示之具有包含琥珀酸酐骨架之有機酸之特定結構式所表示之水解性矽烷，可降低由含有包含該等水解性矽烷之水解性矽烷混合物之水解縮合物的含矽抗蝕下層膜形成用組合物所形成之含矽抗蝕下層膜之矽氧烷鍵之峰值強度值(參照下述實施例之結果)。認為含矽抗蝕下層膜中之矽氧烷鍵之峰值強度值之降低可有效提昇該含矽抗蝕下層膜於藥液中之可溶性。

【0051】

＜＜式(1)所表示之矽烷化合物(水解性矽烷)＞＞

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物中所含有之水解縮合物可為包含下述式(1)所表示之矽烷化合物之水解性矽烷混合物之水解縮合產物。

本發明之水解性矽烷混合物中除包含上述式(1-1)所表示之四官能單體之水解性矽烷及式(2)所表示之具有包含琥珀酸酐骨架之有機酸之水解性矽烷以外，還可包含下述式(1)所表示之水解性矽烷。

【0052】

[化13]

$$(R^{11})_a(R^{12})_bSi(R^{13})_{4-(a+b)} \qquad (1)$$

【0053】

式(1)中，R^{11}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示下述式(2a)所表示之一價基或下述式(2b)所表示之一價基。

R^{12}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基、可經取代之鹵化烷基、可經取代之鹵化芳基、可經取代之鹵化芳烷基、可經取代之烷氧基烷基、可經取代之烷氧

基芳基、可經取代之烷氧基芳烷基或可經取代之烯基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、烷氧基、磺醯基或氰基之有機基、或者其等之兩種以上之組合。

又，R^{13}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示羥基、烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子。

a表示0～2之整數，b表示0～2之整數，4－(a＋b)表示1～3之整數。

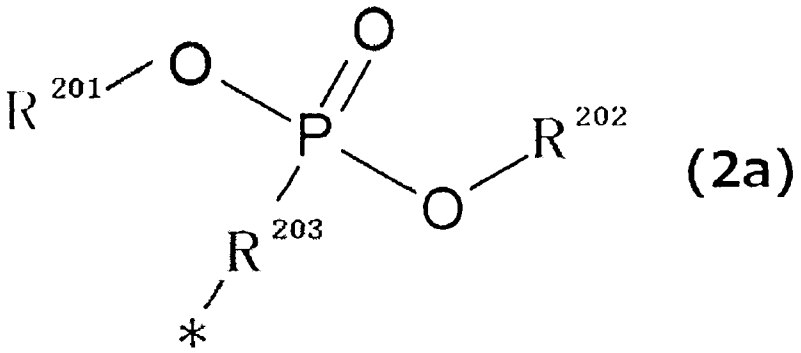
【0054】

＜＜＜R^{11}＞＞＞

R^{11}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示下述式(2a)所表示之一價基或下述式(2b)所表示之一價基。

【0055】

[化14]



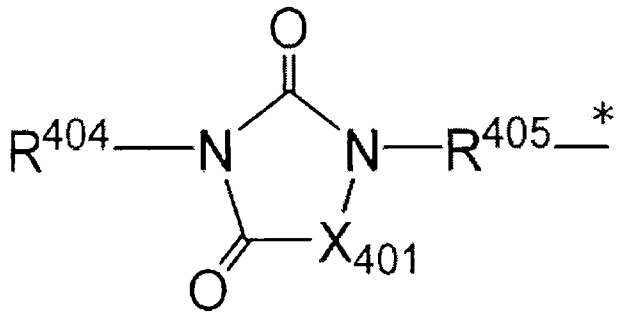
(2a)

【0056】

式(2a)中，R^{201}～R^{202}彼此獨立地表示氫原子、包含可經取代之烷基之有機基，R^{203}表示可經取代之伸烷基，*表示與矽原子鍵結之鍵結鍵。

【0057】

[化15]



(2b)

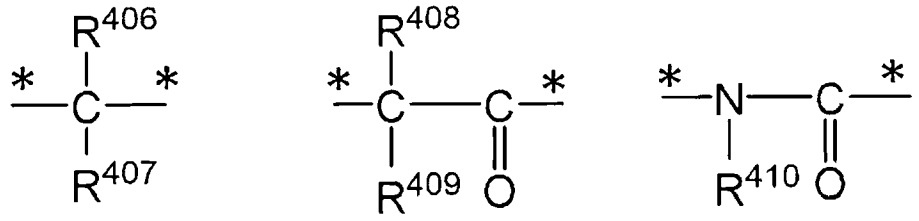
【0058】

式(2b)中，R^{404}彼此獨立地表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基、或者具有環氧基之有機基或具有磺醯基之有機基，R^{405}彼此獨立地表示伸烷基、羥基伸烷基、硫鍵(-S-)、醚鍵(-O-)或酯鍵(-CO-O-或-O-CO-)。*表示鍵結鍵。

X_{401}彼此獨立地表示下述式(4-3)～式(4-5)所表示之基之任一者，並且下述式(4-4)及式(4-5)中之酮基之碳原子與式(2b)中之R^{405}所鍵結之氮原子鍵結。

【0059】

[化16]



(4-3)　　(4-4)　　(4-5)

【0060】

式(4-3)～式(4-5)中，R^{406}～R^{410}彼此獨立地表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基、或者具有環氧基或磺醯基之有機基。*表示鍵結鍵。

【0061】

-R^{11}為式(2a)所表示之一價基時-

式(2a)中，R^{201}～R^{202}彼此獨立地表示氫原子、包含可經取代之烷基之有機基，R^{203}表示可經取代之伸烷基，*表示與矽原子鍵結之鍵結鍵。

【0062】

式(1)中，R^{11}之式(2a)所表示之一價基中之可經取代之烷基如上述式(2)中之＜＜＜R^2＞＞＞欄中所記載。

作為包含可經取代之烷基之有機基，例如可例舉可經取代之烷基。

【0063】

式(1)中，R^{11}之式(2a)所表示之一價基中之可經取代之伸烷基係指進而去除一個上述可經取代之烷基之氫原子而衍生之二價基。可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

作為伸烷基之具體例，例如可例舉亞甲基、伸乙基、三亞甲基、甲基伸乙基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基等直鏈狀伸烷基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、1,1-二甲基伸乙基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基、1,1-二甲基三亞甲基、1,2-二甲基三亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、1-乙基三亞甲基等支鏈狀伸烷基、1,2-環丙二基、1,2-環丁二基、1,3-環丁二基、1,2-環己二基、1,3-環己二基等環狀伸烷基等、$-CH_2OCH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2SCH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2SCH_2-$等包含醚基等之伸烷基，但並不限定於該等。

【0064】

-R^{11}為式(2b)所表示之一價基時-

關於式(2b)中之R^{404}之可經取代之烷基、可經取代之烯基及具有環氧基之有機基之具體例及較佳之碳數等，於下述＜＜＜R^{12}＞＞＞欄中進行詳細說明。

又，除＜＜＜R^{12}＞＞＞欄中所記載者以外，作為R^{404}之可經取代之烷基，亦較佳為末端之氫原子被取代為乙烯基之烷基，作為其具體例，可例舉：烯丙基、2-乙烯基乙基、3-乙烯基丙基、4-乙烯基丁基等。

R^{404}之具有磺醯基之有機基只要包含磺醯基即可，並無特別限定，可例舉：可經取代之烷基磺醯基、可經取代之芳基磺醯基、可經取代之芳烷基磺醯基、可經取代之鹵化烷基磺醯基、可經取代之鹵化芳基磺醯基、可經取代之鹵化芳烷基磺醯基、可經取代之烷氧基烷基磺醯基、可經取代之烷氧基芳基磺醯基、可經取代之烷氧基芳烷基磺醯基、可經取代之烯基磺醯基等。

關於該等基中之烷基、芳基、芳烷基、鹵化烷基、鹵化芳基、鹵化芳烷基、烷氧基烷基、烷氧基芳基、烷氧基芳烷基、及烯基、以及其等之取代基之具體例及較佳之碳數等，於下述＜＜＜R^{12}＞＞＞欄中進行詳細說明。

【0065】

R^{405}之伸烷基為進而去除一個烷基之氫原子而衍生之二價基，可為直鏈狀、支鏈狀及環狀之任一種，作為此種伸烷基之具體例，可例舉與上述伸烷基相同者。伸烷基之碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，進而更佳為10以下。

【0066】

又，R^{405}之伸烷基可於其末端或中部、較佳為中部具有選自硫鍵、醚鍵及酯鍵中之一種或兩種以上。

作為伸烷基之具體例，可例舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基等直鏈狀伸烷基、甲基伸乙基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、1,1-二甲基伸乙基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基、1,1-二甲基三亞甲基、1,2-二甲基三亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、1-乙基三亞甲基等支鏈狀伸烷基、1,2-環丙二基、1,2-環丁二基、1,3-環丁二基、1,2-環己二基、1,3-環己二基等環狀伸烷基等、$-CH_2OCH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2SCH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2SCH_2-$等包含醚基等之伸烷基，但並不限定於該等。

【0067】

R^{405}之羥基伸烷基為上述伸烷基之至少1個氫原子被取代為羥基而成者，作為其具體例，可例舉羥基亞甲基、1-羥基伸乙基、2-羥基伸乙基、1,2-二羥基伸乙基、1-羥基三亞甲基、2-羥基三亞甲基、3-羥基三亞甲基、1-羥基四亞甲基、2-羥基四亞甲基、3-羥基四亞甲基、4-羥基四亞甲基、1,2-二羥基四亞甲基、1,3-二羥基四亞甲基、1,4-二羥基四亞甲基、2,3-二羥基四亞甲基、2,4-二羥基四亞甲基、4,4-二羥基四亞甲基等，但並不限定於該等。

【0068】

式(2b)中，X_{401}彼此獨立地表示下述式(4-3)～式(4-5)所表示之基之任一者，並且下述式(4-4)及式(4-5)中之酮基之碳原子與式(4-2)中之R^{405}所鍵結之氮原子鍵結。

【0069】

式(4-3)～式(4-5)中，R^{406}～R^{410}彼此獨立地表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基、或者具有環氧基或磺醯基之有機基。關於可經取代之烷基、可經取代之烯基及具有環氧基或磺醯基之有機基之具體例及較佳之碳數等，於下述＜＜＜R^{12}＞＞＞欄中進行詳細說明。

又，關於具有磺醯基之有機基之具體例及較佳之碳數等，可例舉與關於R^{404}所述之具體例及碳數等相同者。*表示鍵結鍵。

其中，就再現性良好地實現優異之微影特性之觀點而言，X_{401}較佳為式(4-5)所表示之基。

【0070】

就再現性良好地實現優異之微影特性之觀點而言，R^{404}及R^{406}～R^{410}之至少1者較佳為末端之氫原子被取代為乙烯基之烷基。

【0071】

＜＜＜R^{12}＞＞＞

式(1)中，R^{12}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基、可經取代之鹵化烷基、可經取代之鹵化芳基、可經取代之鹵化芳烷基、可經取代之烷氧基烷基、可經取代之烷氧基芳基、可經取代之烷氧基芳烷基或可經取代之烯基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、烷氧基、磺醯基或

氰基之有機基、或者其等之兩種以上之組合。

關於式(1)中之R^{12}之說明，雖有一部分與上述式(2)中之R^2之說明重合，但以下，重新對R^{12}所規定之各基進行詳細說明。

【0072】

烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種，其碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，進而更佳為10以下。

關於烷基，作為直鏈狀或支鏈狀烷基之具體例，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基及1-乙基-2-甲基正丙基等。

再者，於本說明書中，「異」意指「iso」，「第二」意指「sec」，「第三」意指「tert」。

【0073】

作為環狀烷基之具體例，可例舉：環丙基、環丁基、1-甲基環丙基、2-甲基環丙基、環戊基、1-甲基環丁基、2-甲基環丁基、3-甲基環丁基、1,2-二甲基環丙基、2,3-二甲基環丙基、1-乙基環丙基、2-乙基環丙基、環己基、1-甲基環戊基、2-甲基環戊基、3-甲基環戊基、1-乙基環丁

基、2-乙基環丁基、3-乙基環丁基、1,2-二甲基環丁基、1,3-二甲基環丁基、2,2-二甲基環丁基、2,3-二甲基環丁基、2,4-二甲基環丁基、3,3-二甲基環丁基、1-正丙基環丙基、2-正丙基環丙基、1-異丙基環丙基、2-異丙基環丙基、1,2,2-三甲基環丙基、1,2,3-三甲基環丙基、2,2,3-三甲基環丙基、1-乙基-2-甲基環丙基、2-乙基-1-甲基環丙基、2-乙基-2-甲基環丙基及2-乙基-3-甲基環丙基等環烷基；聯環丁基、聯環戊基、聯環己基、聯環庚基、聯環辛基、聯環壬基及聯環癸基等橋接環式環烷基等。

【0074】

芳基可為苯基、去除一個縮合環芳香族烴化合物之氫原子而衍生之一價基、及去除一個環連結芳香族烴化合物之氫原子而衍生之一價基之任一者，其碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下。

例如，作為芳基，可例舉碳數6～20之芳基，作為一例，可例舉苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-稠四苯基、2-稠四苯基、5-稠四苯基、2-茀基、1-苊基、2-苊基、稠五苯基、苯并苊基、聯三苯基；聯苯基-2-基(鄰聯苯基)、聯苯基-3-基(間聯苯基)、聯苯基-4-基(對聯苯基)、對聯三苯基-4-基、間聯三苯基-4-基、鄰聯三苯基-4-基、1,1'-聯萘基-2-基、2,2'-聯萘基-1-基等，但並不限定於該等。

【0075】

芳烷基為經芳基取代之烷基，作為此種芳基及烷基之具體例，可例舉與上述具體例相同者。芳烷基之碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下。

作為芳烷基之具體例，可例舉苯基甲基(苄基)、2-苯基伸乙基、3-苯基正丙基、4-苯基正丁基、5-苯基正戊基、6-苯基正己基、7-苯基正庚基、8-苯基正辛基、9-苯基正壬基、10-苯基正癸基等，但並不限定於該等。

【0076】

鹵化烷基、鹵化芳基及鹵化芳烷基分別為經1個以上之鹵素原子取代之烷基、芳基及芳烷基，作為此種烷基、芳基及芳烷基之具體例，可例舉與上述具體例相同者。

作為鹵素原子，可例舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0077】

鹵化烷基之碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，進而更佳為10以下。

作為鹵化烷基之具體例，可例舉單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、溴二氟甲基、2-氯乙基、2-溴乙基、1,1-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、2-氯-1,1,2-三氟乙基、五氟乙基、3-溴丙基、2,2,3,3-四氟丙基、1,1,2,3,3,3-六氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基、3-溴-2-甲基丙基、4-溴丁基、全氟戊基等，但並不限定於該等。

【0078】

鹵化芳基之碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下。

作為鹵化芳基之具體例，可例舉2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、2,3-二氟苯基、2,4-二氟苯基、2,5-二氟苯基、2,6-二氟苯基、3,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,3,4-三氟苯基、2,3,5-三氟苯基、2,3,6-三氟苯基、

2,4,5-三氟苯基、2,4,6-三氟苯基、3,4,5-三氟苯基、2,3,4,5-四氟苯基、2,3,4,6-四氟苯基、2,3,5,6-四氟苯基、五氟苯基、2-氟-1-萘基、3-氟-1-萘基、4-氟-1-萘基、6-氟-1-萘基、7-氟-1-萘基、8-氟-1-萘基、4,5-二氟-1-萘基、5,7-二氟-1-萘基、5,8-二氟-1-萘基、5,6,7,8-四氟-1-萘基、七氟-1-萘基、1-氟-2-萘基、5-氟-2-萘基、6-氟-2-萘基、7-氟-2-萘基、5,7-二氟-2-萘基、七氟-2-萘基等，又，可例舉該等基中之氟原子(氟基)被任意取代為氯原子(氯基)、溴原子(溴基)、碘原子(碘基)而成之基，但並不限定於該等。

【0079】

鹵化芳烷基之碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下。

作為鹵化芳烷基之具體例，可例舉2-氟苄基、3-氟苄基、4-氟苄基、2,3-二氟苄基、2,4-二氟苄基、2,5-二氟苄基、2,6-二氟苄基、3,4-二氟苄基、3,5-二氟苄基、2,3,4-三氟苄基、2,3,5-三氟苄基、2,3,6-三氟苄基、2,4,5-三氟苄基、2,4,6-三氟苄基、2,3,4,5-四氟苄基、2,3,4,6-四氟苄基、2,3,5,6-四氟苄基、2,3,4,5,6-五氟苄基等，又，可例舉該等基中之氟原子(氟基)被任意取代為氯原子(氯基)、溴原子(溴基)、碘原子(碘基)而成之基，但並不限定於該等。

【0080】

烷氧基烷基、烷氧基芳基及烷氧基芳烷基分別為經1個以上之烷氧基取代之烷基、芳基及芳烷基，作為此種烷基、芳基及芳烷基之具體例，可例舉與上述具體例相同者。

【0081】

關於作為取代基之烷氧基，例如可例舉具有碳數1～20之直鏈狀、支鏈狀及環狀之至少任一種烷基部分之烷氧基。

作為直鏈狀或支鏈狀烷氧基，例如可例舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、1-甲基正丁氧基、2-甲基正丁氧基、3-甲基正丁氧基、1,1-二甲基正丙氧基、1,2-二甲基正丙氧基、2,2-二甲基正丙氧基、1-乙基正丙氧基、正己氧基、1-甲基正戊氧基、2-甲基正戊氧基、3-甲基正戊氧基、4-甲基正戊氧基、1,1-二甲基正丁氧基、1,2-二甲基正丁氧基、1,3-二甲基正丁氧基、2,2-二甲基正丁氧基、2,3-二甲基正丁氧基、3,3-二甲基正丁氧基、1-乙基正丁氧基、2-乙基正丁氧基、1,1,2-三甲基正丙氧基、1,2,2-三甲基正丙氧基、1-乙基-1-甲基正丙氧基及1-乙基-2-甲基正丙氧基等。

又，作為環狀烷氧基，例如可例舉：環丙氧基、環丁氧基、1-甲基環丙氧基、2-甲基環丙氧基、環戊氧基、1-甲基環丁氧基、2-甲基環丁氧基、3-甲基環丁氧基、1,2-二甲基環丙氧基、2,3-二甲基環丙氧基、1-乙基環丙氧基、2-乙基環丙氧基、環己氧基、1-甲基環戊氧基、2-甲基環戊氧基、3-甲基環戊氧基、1-乙基環丁氧基、2-乙基環丁氧基、3-乙基環丁氧基、1,2-二甲基環丁氧基、1,3-二甲基環丁氧基、2,2-二甲基環丁氧基、2,3-二甲基環丁氧基、2,4-二甲基環丁氧基、3,3-二甲基環丁氧基、1-正丙基環丙氧基、2-正丙基環丙氧基、1-異丙基環丙氧基、2-異丙基環丙氧基、1,2,2-三甲基環丙氧基、1,2,3-三甲基環丙氧基、2,2,3-三甲基環丙氧基、1-乙基-2-甲基環丙氧基、2-乙基-1-甲基環丙氧基、2-乙基-2-甲基環丙氧基及2-乙基-3-甲基環丙氧基等。

【0082】

作為烷氧基烷基之具體例，可例舉甲氧基甲基、乙氧基甲基、1-乙氧基乙基、2-乙氧基乙基、乙氧基甲基等低級(碳數約為5以下)烷氧基低級(碳數約為5以下)烷基等，但並不限定於該等。

作為烷氧基芳基之具體例，可例舉2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-(1-乙氧基)苯基、3-(1-乙氧基)苯基、4-(1-乙氧基)苯基、2-(2-乙氧基)苯基、3-(2-乙氧基)苯基、4-(2-乙氧基)苯基、2-甲氧基萘-1-基、3-甲氧基萘-1-基、4-甲氧基萘-1-基、5-甲氧基萘-1-基、6-甲氧基萘-1-基、7-甲氧基萘-1-基等，但並不限定於該等。

作為烷氧基芳烷基之具體例，可例舉3-(甲氧基苯基)苄基、4-(甲氧基苯基)苄基等，但並不限定於該等。

【0083】

烯基可為直鏈狀或支鏈狀之任一種，其碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，進而更佳為10以下。

作為烯基之具體例，可例舉乙烯基(vinyl group)、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-異丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-環戊烯基、2-環戊烯基、3-環戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊

烯基、1-正丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-第二丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-異丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-異丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-第三丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-異丙基-1-丙烯基、1-異丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-環戊烯基、1-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-1-環戊烯基、2-甲基-2-環戊烯基、2-甲基-3-環戊烯基、2-甲基-4-環戊烯基、2-甲基-5-環戊烯基、2-亞甲基-環戊基、3-甲基-1-環戊烯基、3-甲基-2-環戊烯基、3-甲基-3-環戊烯基、3-甲基-4-環戊烯基、3-甲基-5-環戊烯基、3-亞甲基-環戊基、1-環己烯基、2-環己烯基及3-環己烯基等，又，亦可例舉聯環庚烯基(降葙基)等橋接環式烯基。

【0084】

又，作為上述烷基、芳基、芳烷基、鹵化烷基、鹵化芳基、鹵化芳烷基、烷氧基烷基、烷氧基芳基、烷氧基芳烷基及烯基中之取代基，例如

可例舉烷基、芳基、芳烷基、鹵化烷基、鹵化芳基、鹵化芳烷基、烷氧基烷基、芳氧基、烷氧基芳基、烷氧基芳烷基、烯基、烷氧基、芳烷氧基等，作為該等之具體例及其等之較佳之碳數，可例舉與上述或下述具體例及碳數相同者。

又，取代基中所例舉之芳氧基為芳基經由氧原子(-O-)而鍵結之基，作為此種芳基之具體例，可例舉與上述芳基相同者。芳氧基之碳數並無特別限定，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，作為其具體例，可例舉苯氧基、萘-2-基氧基等，但並不限定於該等。

又，於存在2個以上之取代基之情形時，取代基可彼此鍵結而形成環。

【0085】

作為具有環氧基之有機基，可例舉：縮水甘油氧基甲基、縮水甘油氧基乙基、縮水甘油氧基丙基、縮水甘油氧基丁基、環氧環己基等。

作為具有丙烯醯基之有機基，可例舉：丙烯醯基甲基、丙烯醯基乙基、丙烯醯基丙基等。

作為具有甲基丙烯醯基之有機基，可例舉：甲基丙烯醯基甲基、甲基丙烯醯基乙基、甲基丙烯醯基丙基等。

作為具有巰基之有機基，可例舉：巰基乙基、巰基丁基、巰基己基、巰基辛基、巰基苯基等。

作為具有胺基之有機基，可例舉胺基、胺基甲基、胺基乙基、胺基苯基、二甲基胺基乙基、二甲基胺基丙基等，但並不限定於該等。關於具有胺基之有機基，將在下文更詳細地進行敍述。

作為具有烷氧基之有機基，例如可例舉甲氧基甲基、甲氧基乙基，

但並不限定於該等。其中，不包括烷氧基直接鍵結於矽原子之基。

作為具有磺醯基之有機基，例如可例舉磺醯基烷基或磺醯基芳基，但並不限定於該等。

作為具有氰基之有機基，可例舉氰基乙基、氰基丙基、氰基苯基、硫氰酸基等。

【0086】

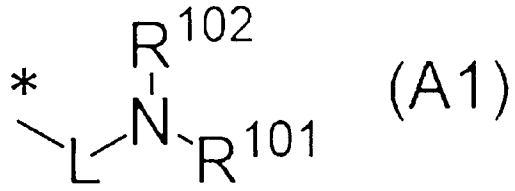
作為具有胺基之有機基，可例舉具有一級胺基、二級胺基及三級胺基之至少任一者之有機基。可較佳地使用利用強酸對具有三級胺基之水解性矽烷進行水解而獲得具有三級銨基之抗衡陽離子之水解縮合物。又，有機基除含有構成胺基之氮原子以外，還可含有氧原子、硫原子等雜原子。

【0087】

作為具有胺基之有機基之較佳之一例，可例舉下述式(A1)所表示之基。

【0088】

[化17]



(A1)

式(A1)中，R^{101}及R^{102}彼此獨立地表示氫原子或烴基，L彼此獨立地表示可經取代之伸烷基。*表示鍵結鍵。

作為烴基，可例舉烷基、烯基、芳基等，但並不限定於該等。作為該等烷基、烯基及芳基之具體例，可例舉與R^1中所述之具體例相同者。

又，伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，其碳數通常為1～10，較佳為1～5。例如，可例舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲

基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基等直鏈狀伸烷基。

作為具有胺基之有機基，可例舉胺基、胺基甲基、胺基乙基、胺基苯基、二甲基胺基乙基、二甲基胺基丙基等，但並不限定於該等。

【0089】

＜＜＜R^{13}＞＞＞

式(1)中，R^{13}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示羥基、烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子。

式(1)之R^{13}表示與上述式(1-1)之R^{13}相同者。

【0090】

上述式(1)中，a表示0～2之整數，b表示0～2之整數，4－(a＋b)表示1～3之整數。

a較佳為表示0或1，b較佳為表示1或2。

【0091】

＜＜＜式(1)所表示之水解性矽烷之具體例＞＞＞

作為式(1)所表示之水解性矽烷中之例如a為0時之水解性矽烷之具體例，可例舉四甲氧基矽烷、四氯矽烷、四乙醯氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三氯矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、甲基三戊氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、甲基三苄氧基矽烷、甲基三苯乙氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基三甲氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基三乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽

烷、β-縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三丙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三丁氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三苯氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、δ-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、δ-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、(3,4-環氧環己基)甲基三甲氧基矽烷、(3,4-環氧環己基)甲基三乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三丙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三丁氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三苯氧基矽烷、γ-(3,4-環氧環己基)丙基三甲氧基矽烷、γ-(3,4-環氧環己基)丙基三乙氧基矽烷、δ-(3,4-環氧環己基)丁基三甲氧基矽烷、δ-(3,4-環氧環己基)丁基三乙氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基甲基二甲氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基甲基二乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基甲基二乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基乙基二甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二丙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二丁氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二苯氧基矽烷、γ-縮

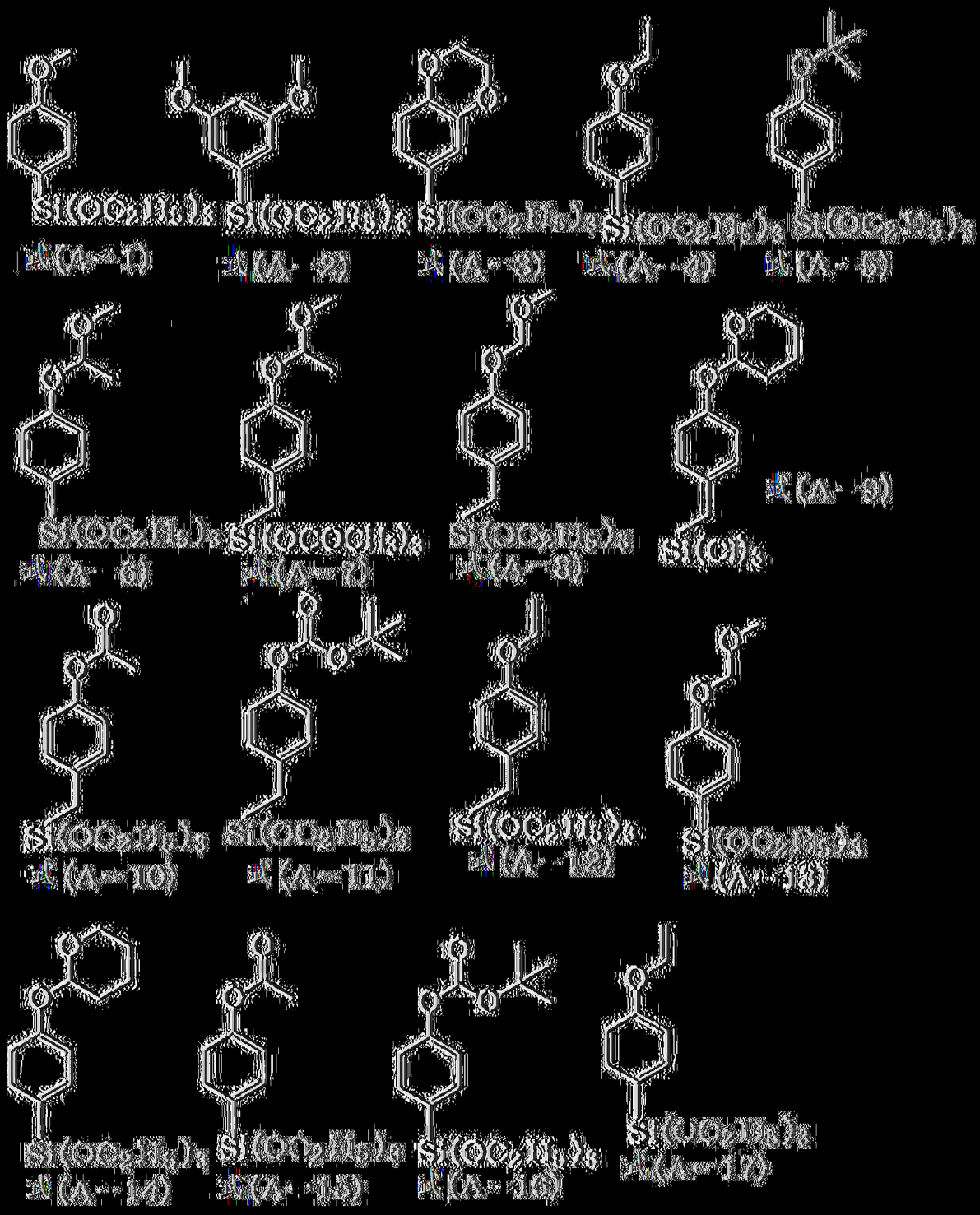
水甘油氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、甲基乙烯基二甲氧基矽烷、甲基乙烯基二乙氧基矽烷、甲基乙烯基二氯矽烷、甲基乙烯基二乙醯氧基矽烷、二甲基乙烯基甲氧基矽烷、二甲基乙烯基乙氧基矽烷、二甲基乙烯基氯矽烷、二甲基乙烯基乙醯氧基矽烷、二乙烯基二甲氧基矽烷、二乙烯基二乙氧基矽烷、二乙烯基二氯矽烷、二乙烯基二乙醯氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二乙氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、烯丙基三氯矽烷、烯丙基三乙醯氧基矽烷、烯丙基甲基二甲氧基矽烷、烯丙基甲基二乙氧基矽烷、烯丙基甲基二氯矽烷、烯丙基甲基二乙醯氧基矽烷、烯丙基二甲基甲氧基矽烷、烯丙基二甲基乙氧基矽烷、烯丙基二甲基氯矽烷、烯丙基二甲基乙醯氧基矽烷、二烯丙基二甲氧基矽烷、二烯丙基二乙氧基矽烷、二烯丙基二氯矽烷、二烯丙基二乙醯氧基矽烷、3-烯丙基胺基丙基三甲氧基矽烷、3-烯丙基胺基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三氯矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、苯基甲基二氯矽烷、苯基甲基二乙醯氧基矽烷、苯基二甲基甲氧基矽烷、苯基二甲基乙氧基矽烷、苯基二甲基氯矽烷、苯基二甲基乙醯氧基矽烷、二苯基甲基甲氧基矽烷、二苯基甲基乙氧基矽烷、二苯基甲基氯矽烷、二苯基甲基乙醯氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二苯基二氯矽烷、二苯基二乙醯氧基矽烷、三苯基甲氧基矽烷、

三苯基乙氧基矽烷、三苯基乙醯氧基矽烷、三苯基氯矽烷、3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯基胺基丙基三乙氧基矽烷、二甲氧基甲基-3-(3-苯氧基丙硫基丙基)矽烷、三乙氧基((2-甲氧基-4-(甲氧基甲基)苯氧基)甲基)矽烷、苄基三甲氧基矽烷、苄基三乙氧基矽烷、苄基甲基二甲氧基矽烷、苄基甲基二乙氧基矽烷、苄基二甲基甲氧基矽烷、苄基二甲基乙氧基矽烷、苄基二甲基氯矽烷、苯乙基三甲氧基矽烷、苯乙基三乙氧基矽烷、苯乙基三氯矽烷、苯乙基三乙醯氧基矽烷、苯乙基甲基二甲氧基矽烷、苯乙基甲基二乙氧基矽烷、苯乙基甲基二氯矽烷、苯乙基甲基二乙醯氧基矽烷、甲氧基苯基三甲氧基矽烷、甲氧基苯基三乙氧基矽烷、甲氧基苯基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苯基三氯矽烷、甲氧基苄基三甲氧基矽烷、甲氧基苄基三乙氧基矽烷、甲氧基苄基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苄基三氯矽烷、甲氧基苯乙基三甲氧基矽烷、甲氧基苯乙基三乙氧基矽烷、甲氧基苯乙基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苯乙基三氯矽烷、乙氧基苯基三甲氧基矽烷、乙氧基苯基三乙氧基矽烷、乙氧基苯基三乙醯氧基矽烷、乙氧基苯基三氯矽烷、乙氧基苄基三甲氧基矽烷、乙氧基苄基三乙氧基矽烷、乙氧基苄基三乙醯氧基矽烷、乙氧基苄基三氯矽烷、異丙氧基苯基三甲氧基矽烷、異丙氧基苯基三乙氧基矽烷、異丙氧基苯基三乙醯氧基矽烷、異丙氧基苯基三氯矽烷、異丙氧基苄基三甲氧基矽烷、異丙氧基苄基三乙氧基矽烷、異丙氧基苄基三乙醯氧基矽烷、異丙氧基苄基三氯矽烷、第三丁氧基苯基三甲氧基矽烷、第三丁氧基苯基三乙氧基矽烷、第三丁氧基苯基三乙醯氧基矽烷、第三丁氧基苯基三氯矽烷、第三丁氧基苄基三甲氧基矽烷、第三丁氧基苄基三乙氧基矽烷、第三丁氧基苄基三乙醯氧基矽烷、第三丁氧基苄基三氯矽烷、甲氧基萘基三甲氧基矽烷、甲氧基萘基三乙氧基矽烷、甲氧基

萘基三乙醯氧基矽烷、甲氧基萘基三氯矽烷、乙氧基萘基三甲氧基矽烷、乙氧基萘基三乙氧基矽烷、乙氧基萘基三乙醯氧基矽烷、乙氧基萘基三氯矽烷、γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-氯丙基三乙氧基矽烷、γ-氯丙基三乙醯氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三乙氧基矽烷、β-氰基乙基三乙氧基矽烷、硫氰酸基丙基三乙氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷、氯甲基三乙氧基矽烷、異氰尿酸三乙氧基矽烷基丙基二烯丙酯、雙環[2,2,1]庚烯基三乙氧基矽烷、苯磺醯基丙基三乙氧基矽烷、苯磺醯胺丙基三乙氧基矽烷、二甲基胺基丙基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、γ-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-氯丙基甲基二乙氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-巰基甲基二乙氧基矽烷、甲基乙烯基二甲氧基矽烷、甲基乙烯基二乙氧基矽烷、或下述式(A-1)～(A-41)所表示之矽烷、下述式(1-1)～(1-5)、(1-11)～(1-290)所表示之矽烷等，但並不限定於該等。

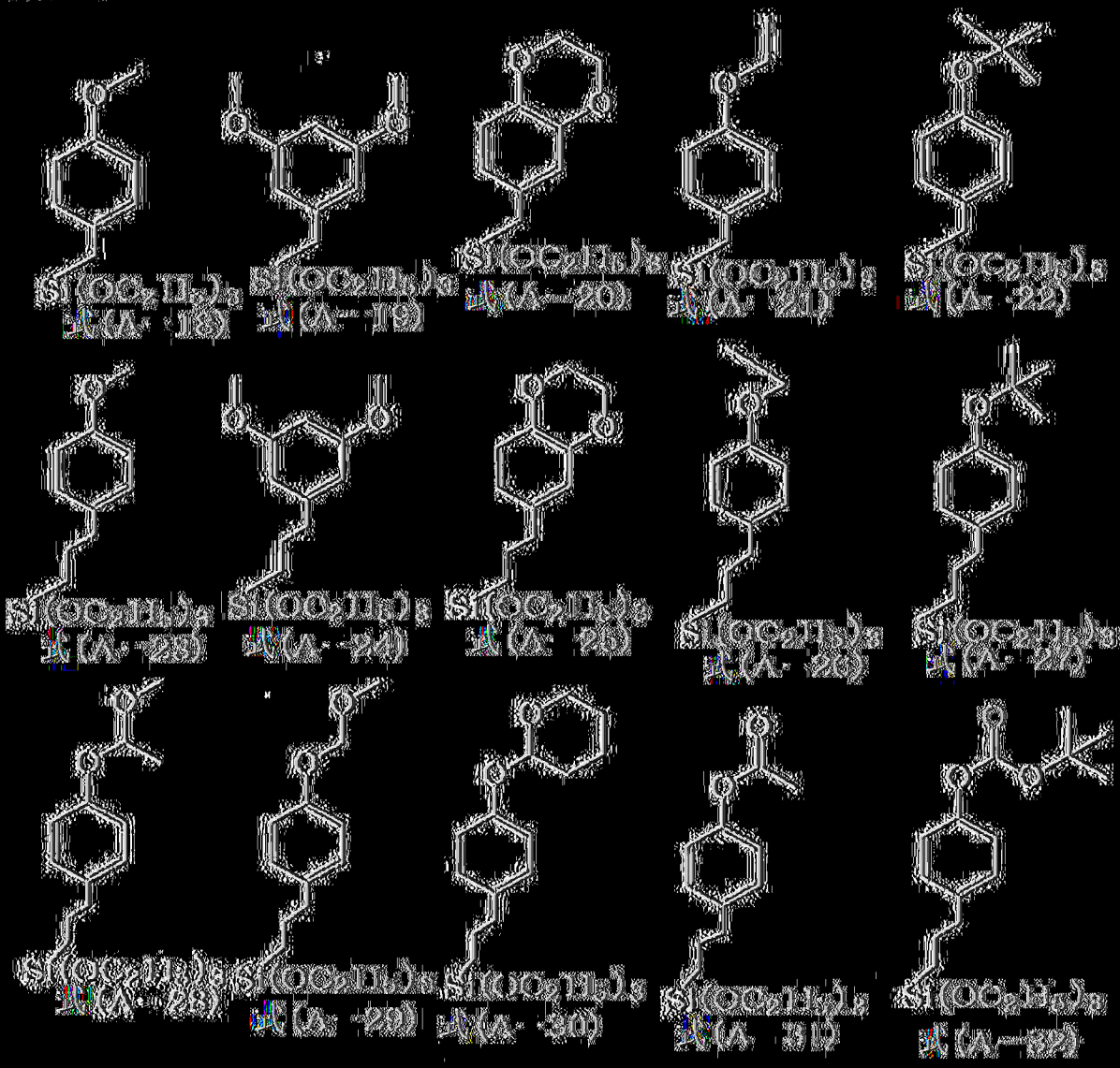
【0092】

[化18]



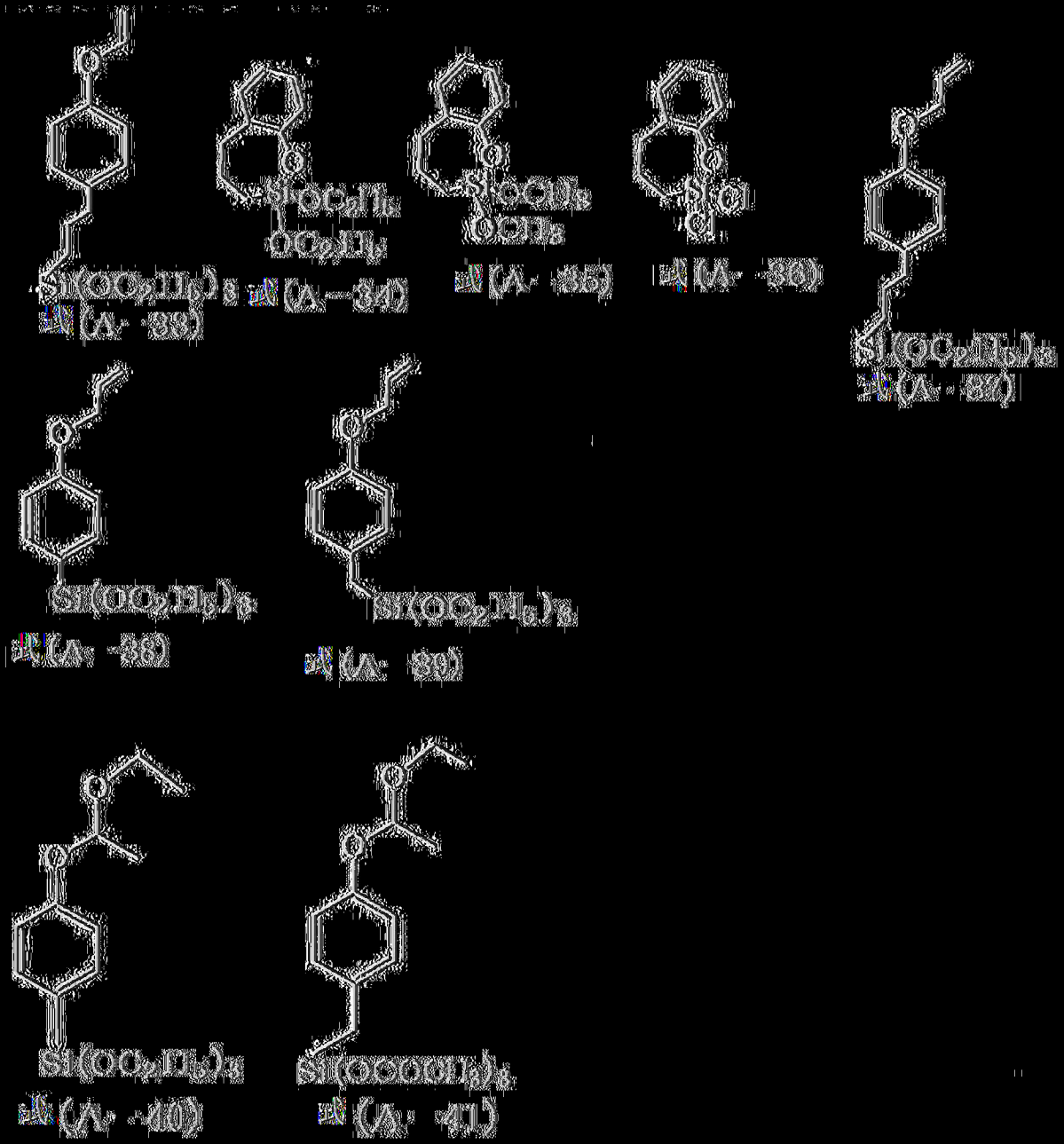
[0093]

[化19]


Si(OC2H5)3
式(A-18)
式(A-19)
式(A-20)
式(A-21)
式(A-22)
式(A-23)
式(A-24)
式(A-25)
式(A-26)
式(A-27)
式(A-28)
式(A-29)
式(A-30)
式(A-31)
式(A-32)

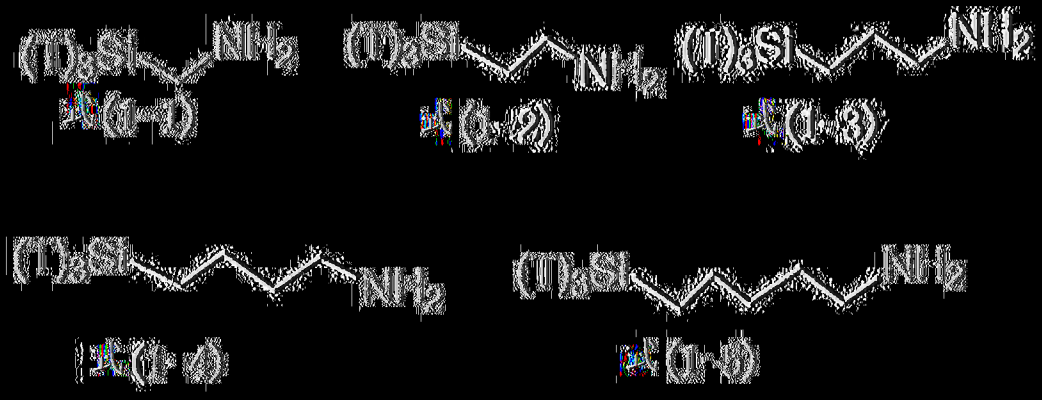
|0094|

[化學式20]



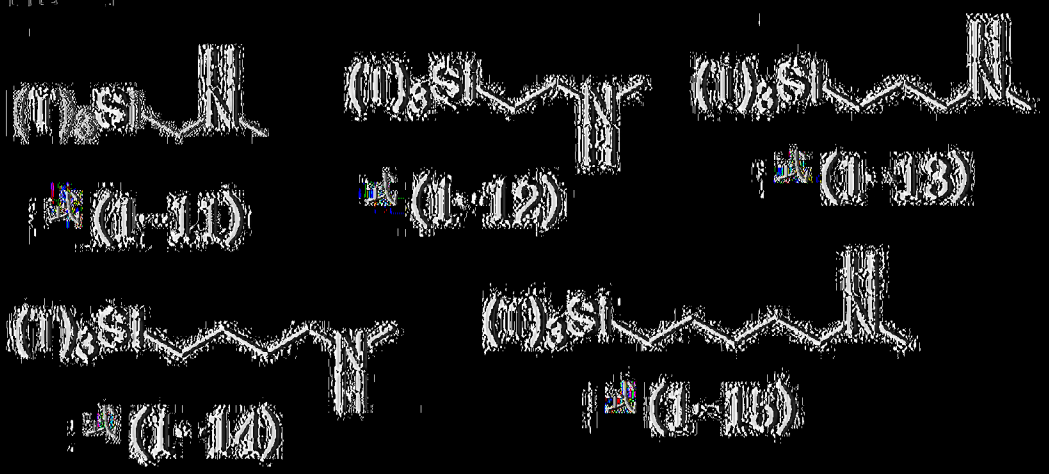
[0095]

[化21]



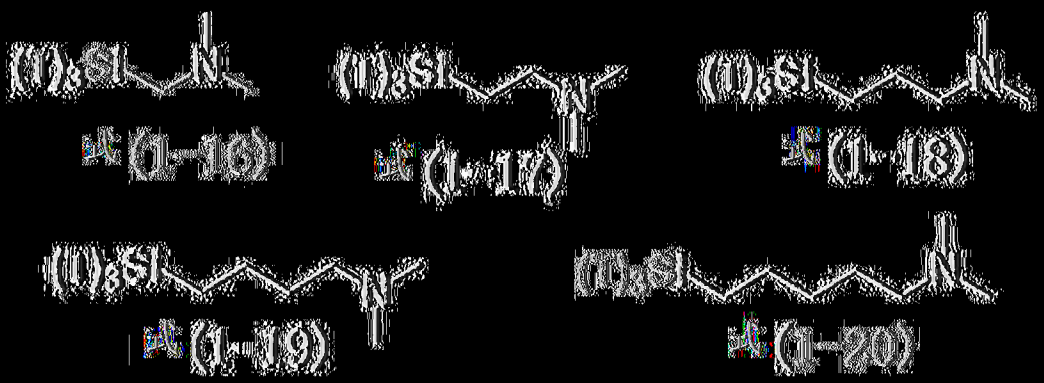
[0096]

[化22]



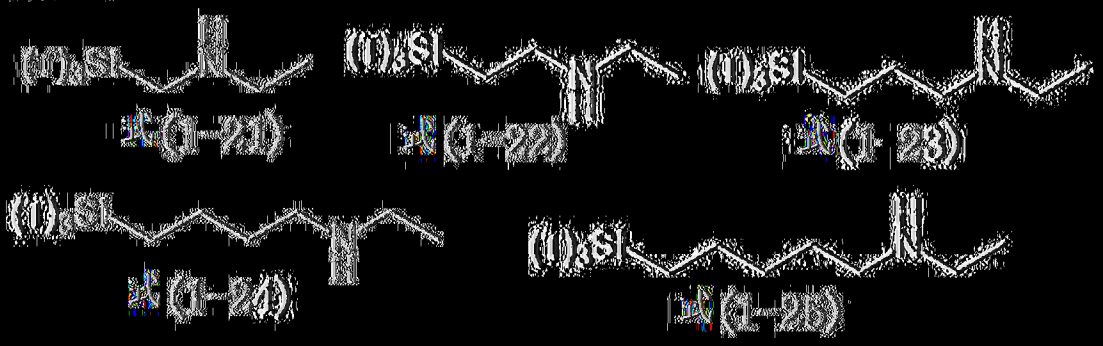
[0097]

[化23]



[0098]

[化24]

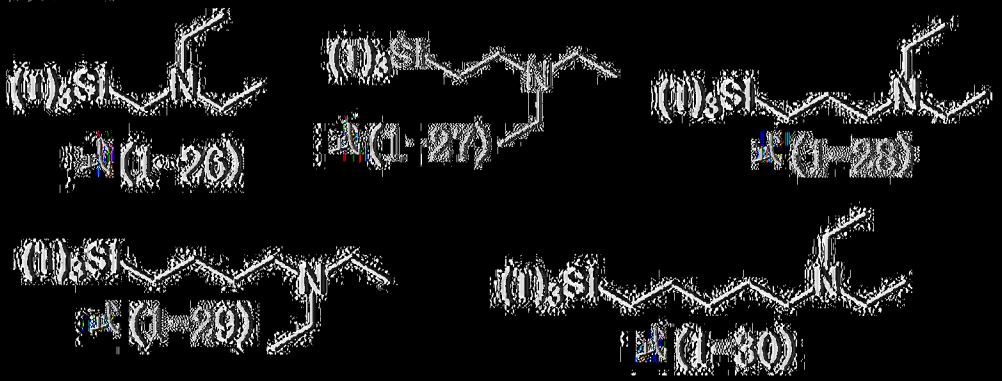


式(1-21)　式(1-22)　式(1-23)

式(1-24)　式(1-25)

[0099]

[化25]

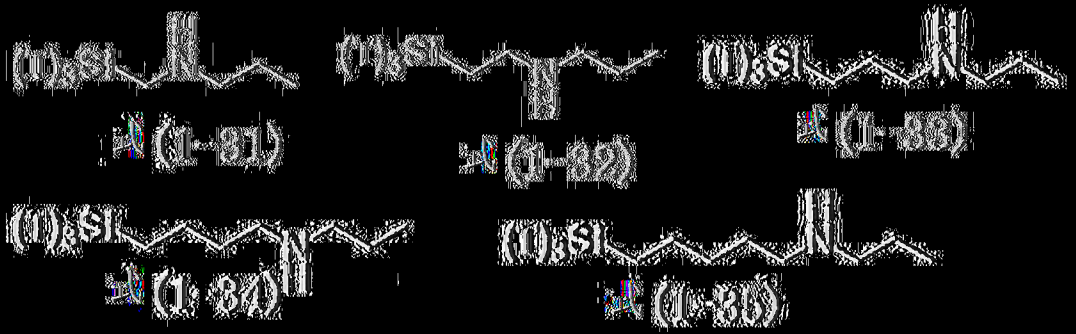


式(1-26)　式(1-27)　式(1-28)

式(1-29)　式(1-30)

[0100]

[化26]

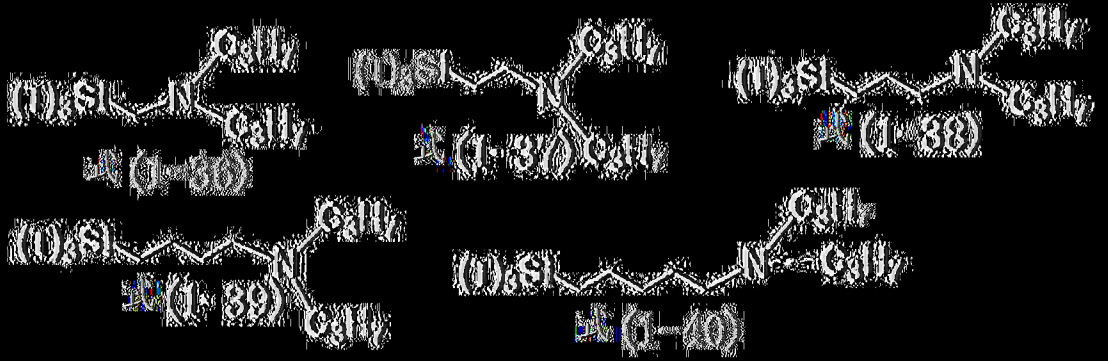


式(1-31)　式(1-32)　式(1-33)

式(1-34)　式(1-35)

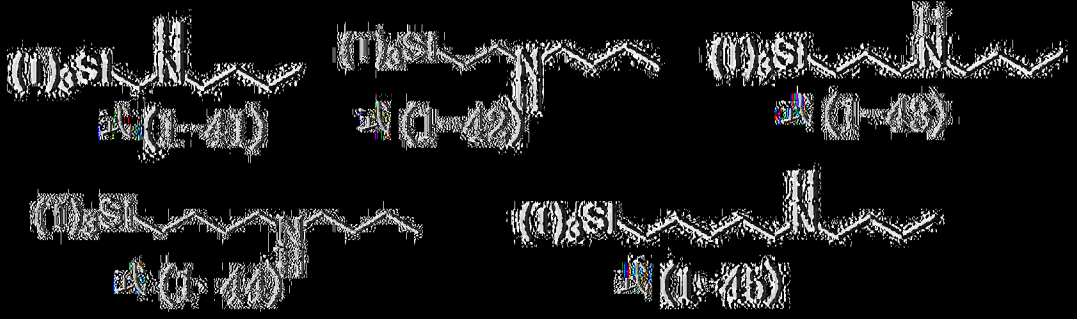
[0101]

[化27]



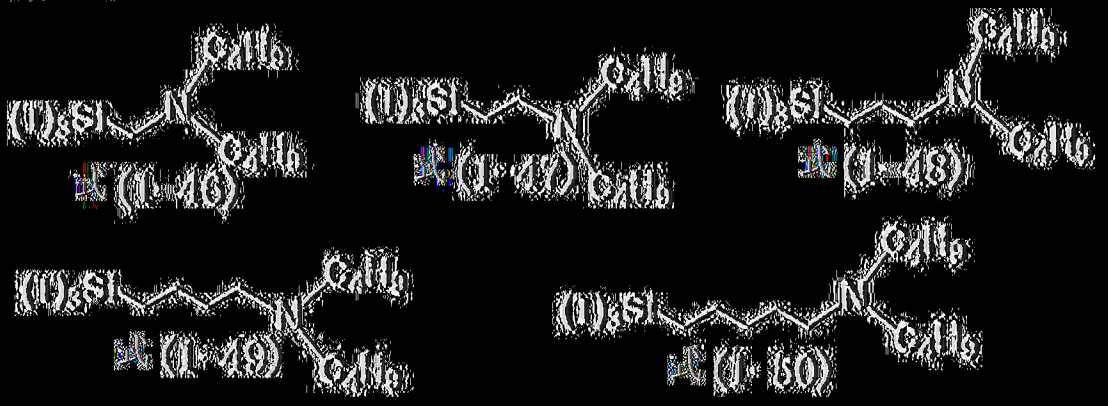
[0102]

[化28]



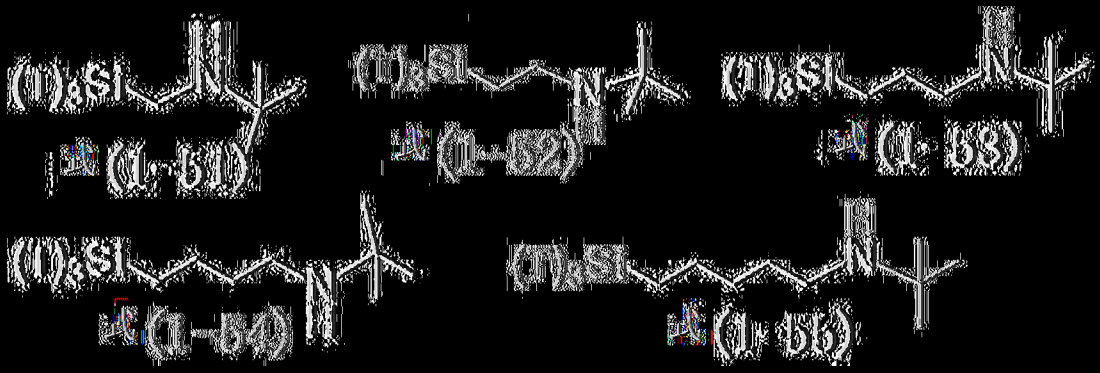
[0103]

[化29]



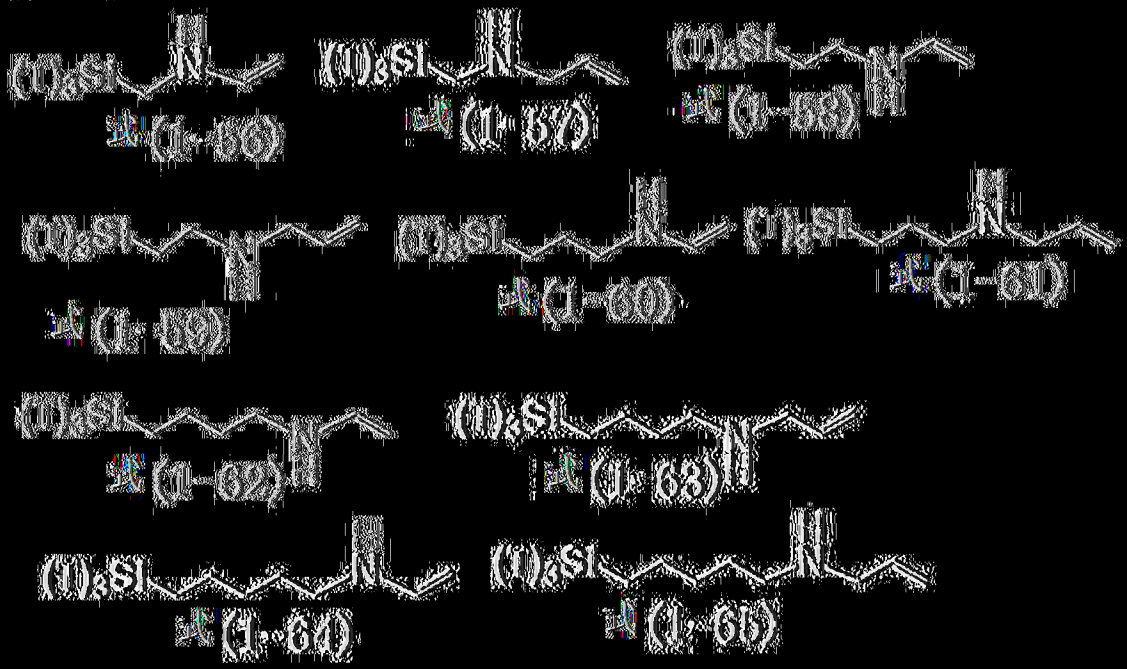
[0104]

[化30]



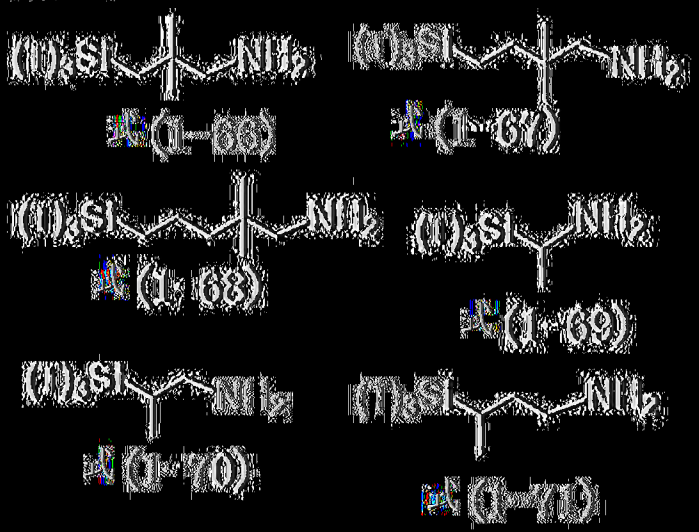
[0105]

[化31]



[0106]

[化32]



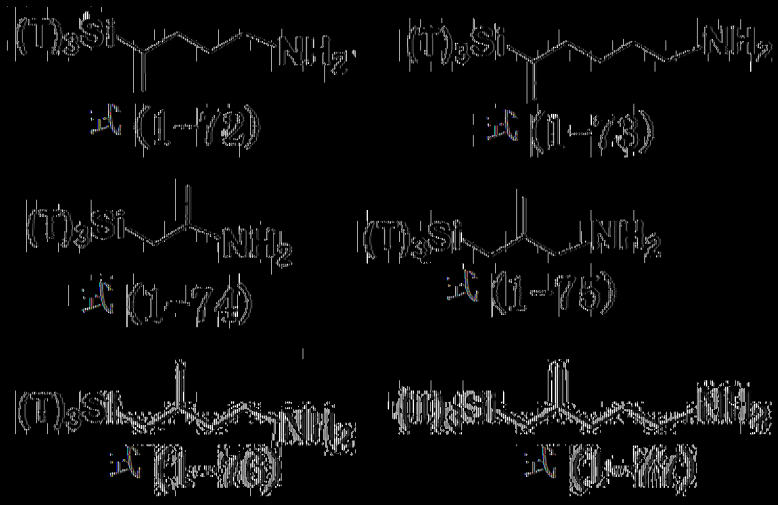
式(1-66)　式(1-67)

式(1-68)　式(1-69)

式(1-70)　式(1-71)

[0107]

[化33]



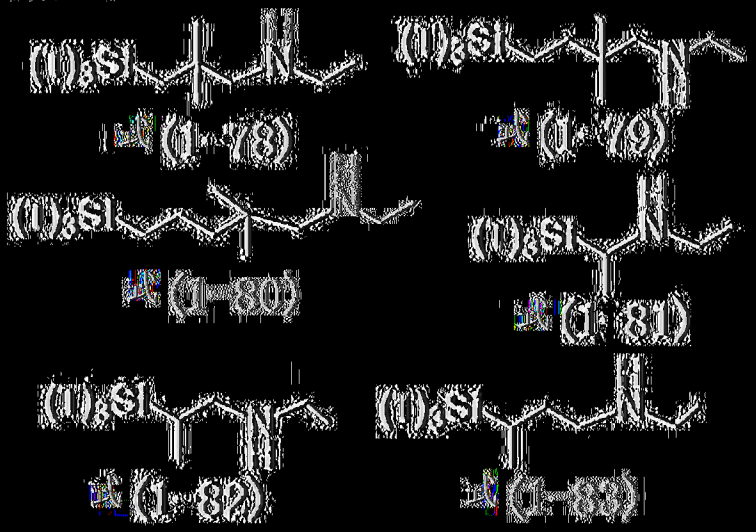
式(1-72)　式(1-73)

式(1-74)　式(1-75)

式(1-76)　式(1-77)

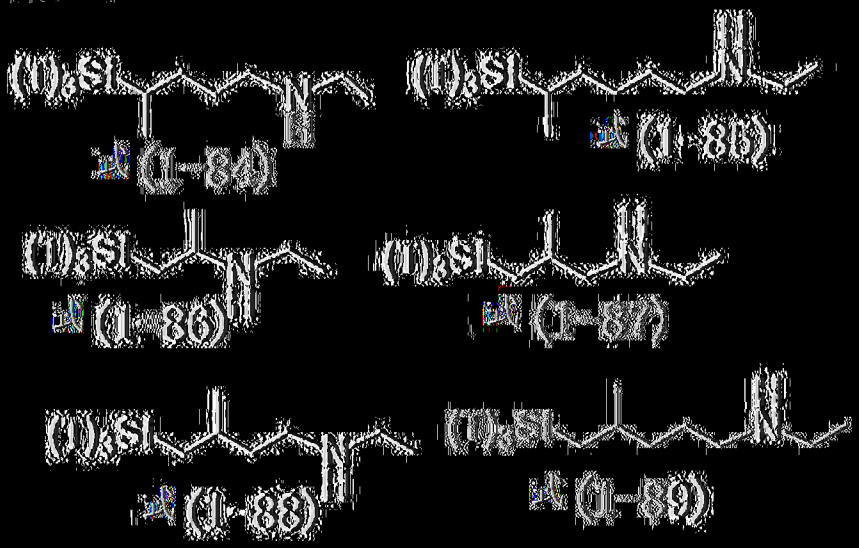
[0108]

[化34]



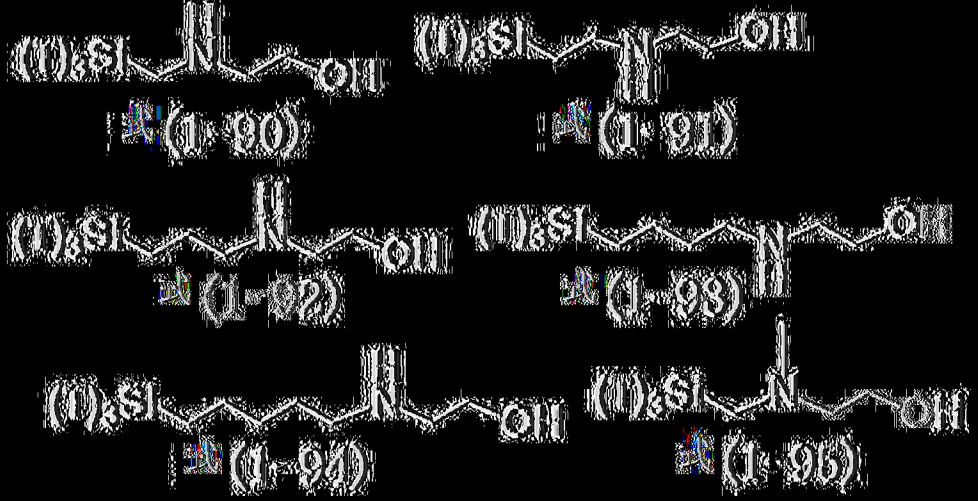
[0109]

[化35]



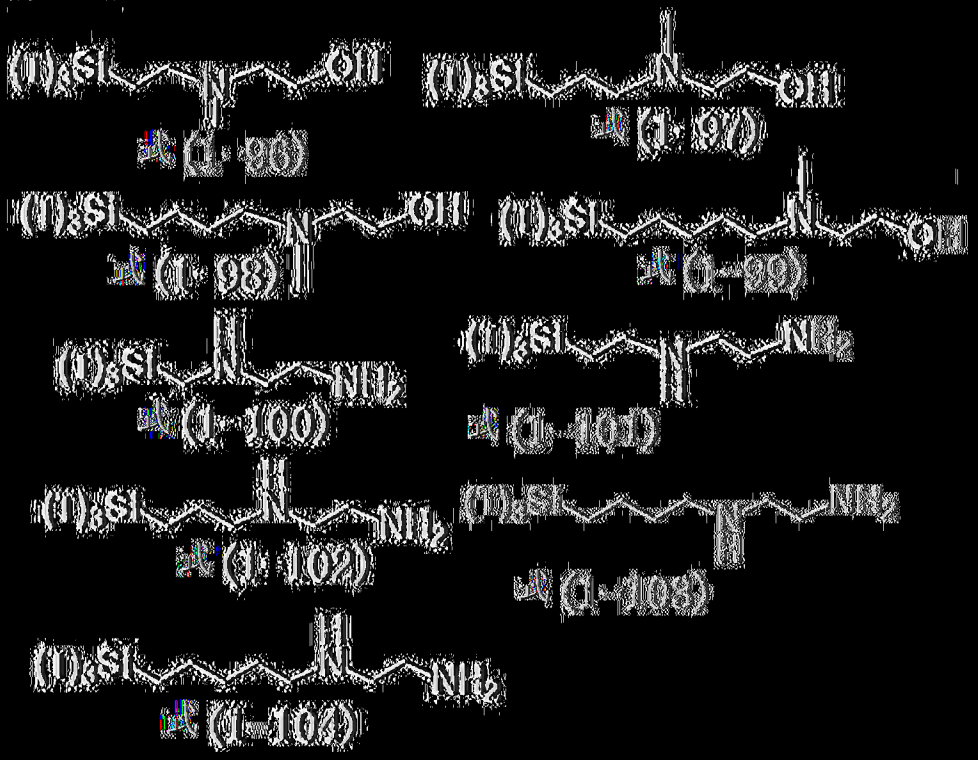
[0110]

[化36]



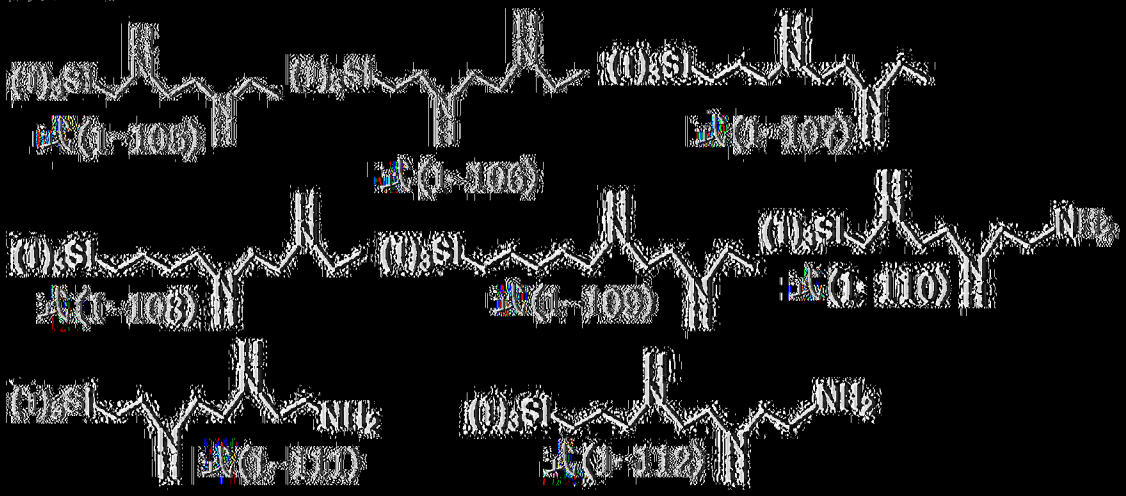
[0111]

[化37]



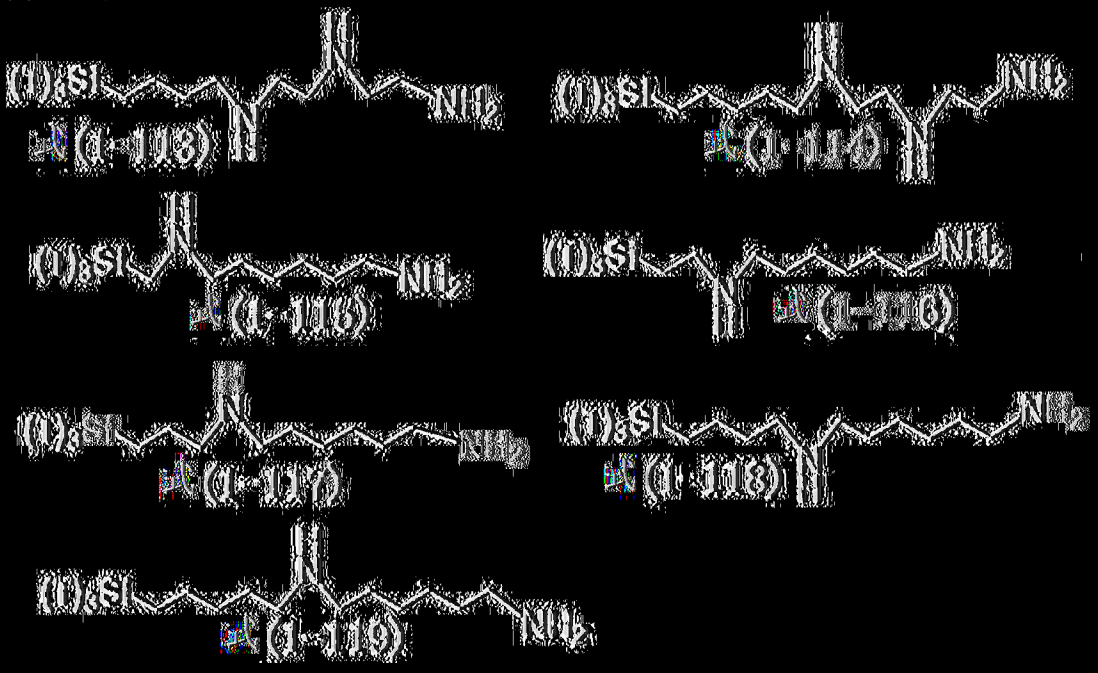
[0112]

[化38]



[0113]

[化39]



|0114|

[化40]



式(I-120)　式(I-121)



式(I-122)　式(I-123)



式(I-124)　式(I-125)

|0115|

[化41]



式(I-126)　式(I-127)



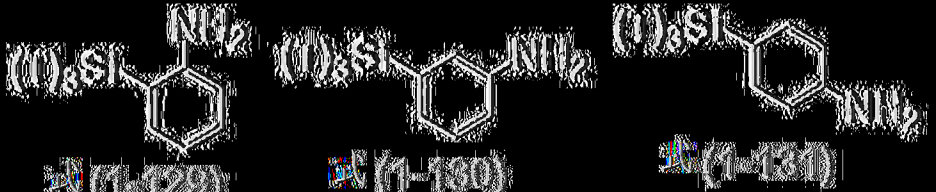
式(I-128)　式(I-129)



式(I-126)　式(I-127)　式(I-128)

|0116|

[化42]



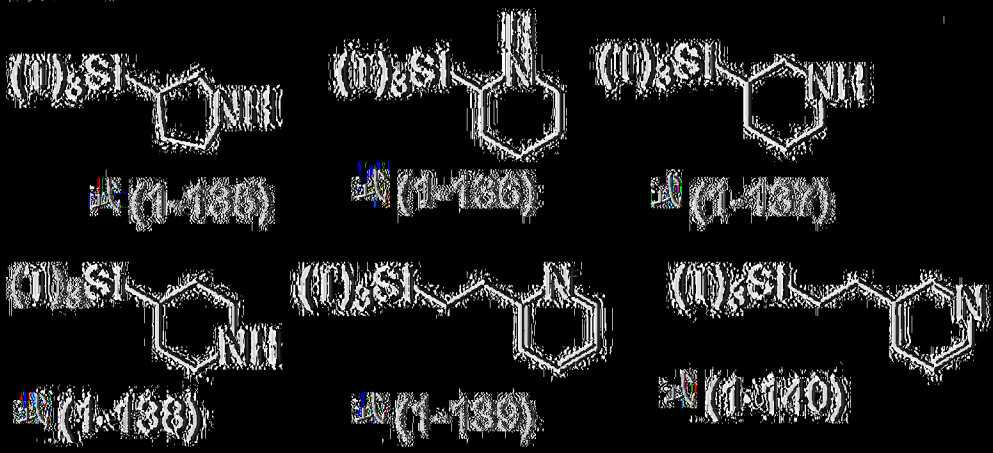
式(I-129)　式(I-130)　式(I-131)



式(I-132)　式(I-133)　式(I-134)

[0117]

[化43]



(1-136)　(1-137)

(1-138)　(1-139)　(1-140)

[0118]

[化44]



(1-141)　(1-142)　(1-143)

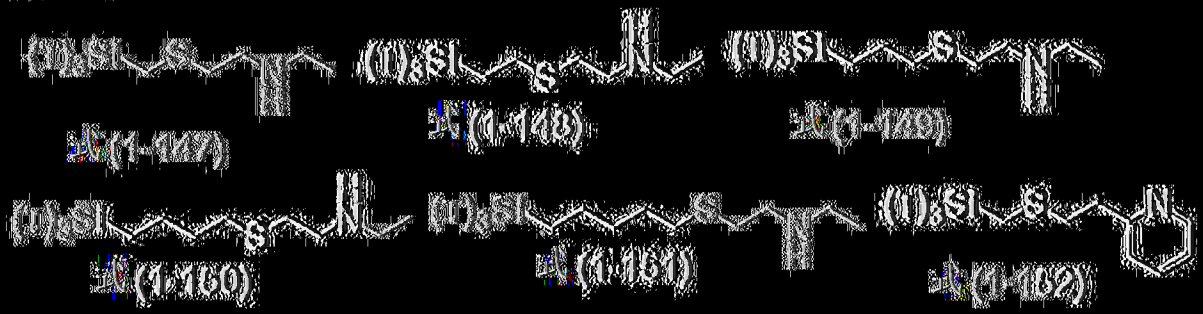


(1-144)　(1-145)

(1-146)

[0119]

[化45]

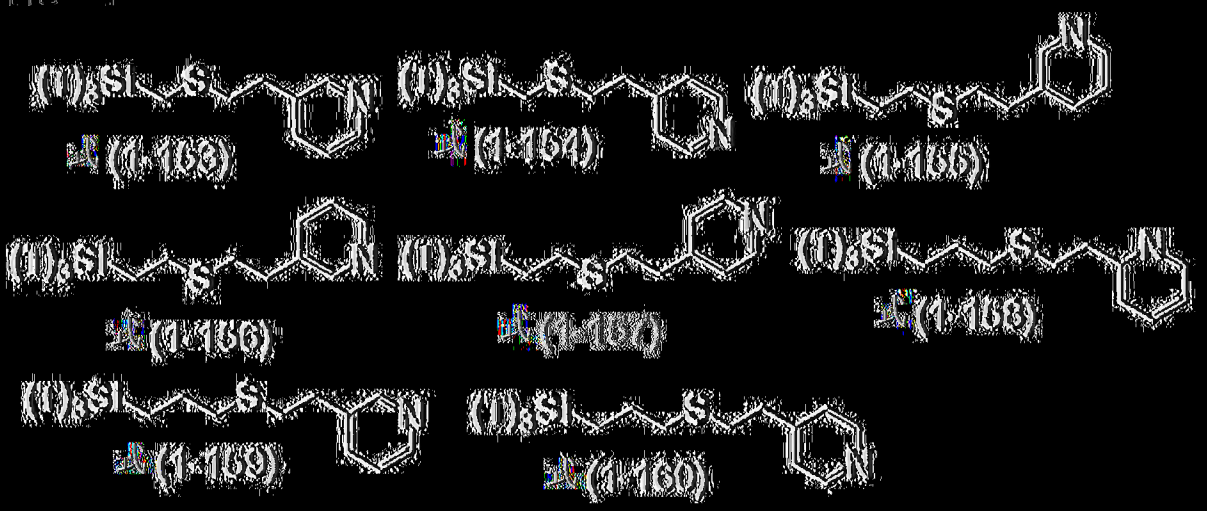


(1-147)　(1-148)　(1-149)

(1-160)　(1-161)　(1-162)

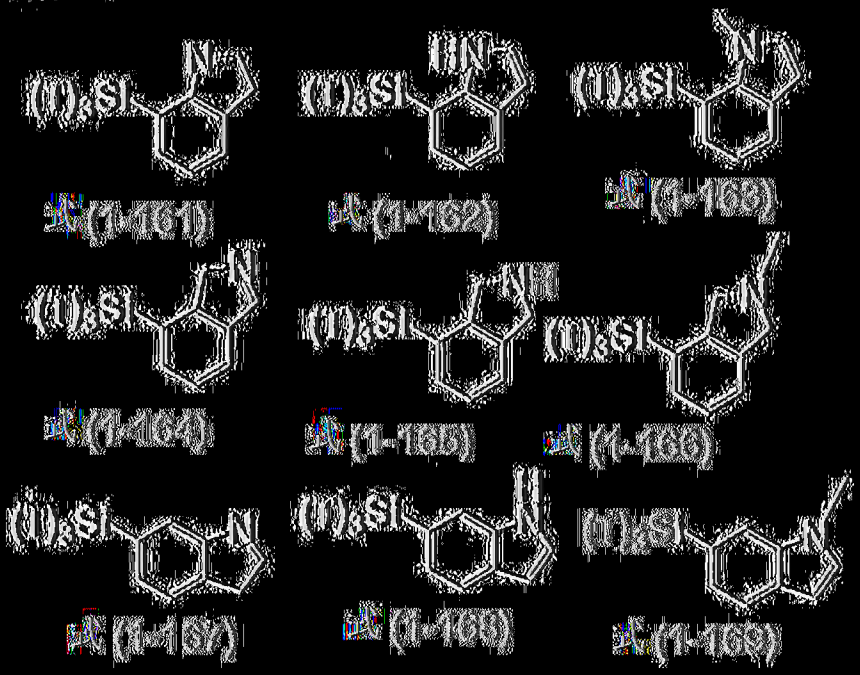
[0120]

[化46]



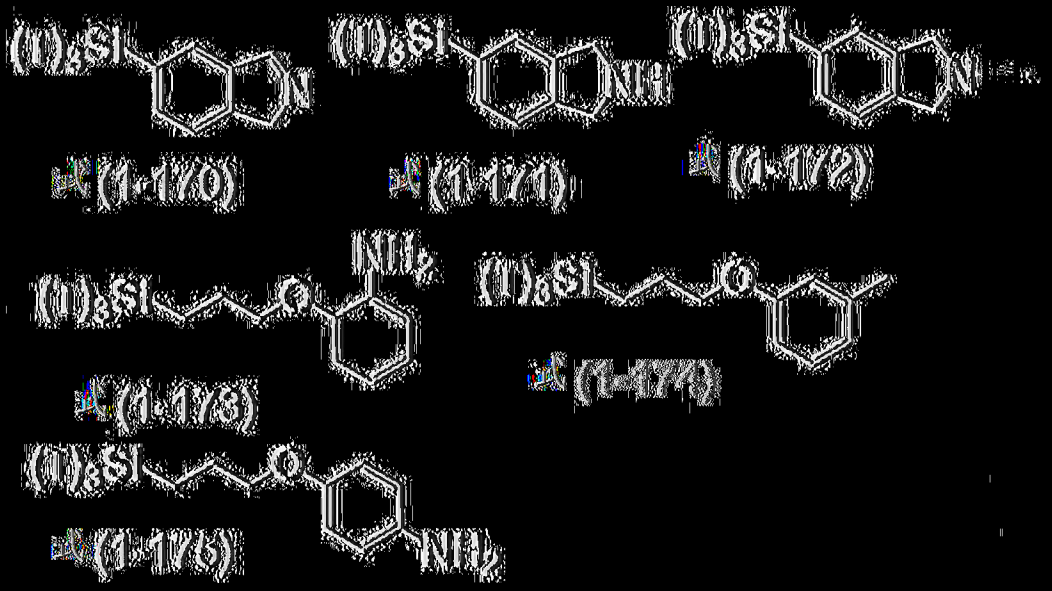
[0121]

[化47]



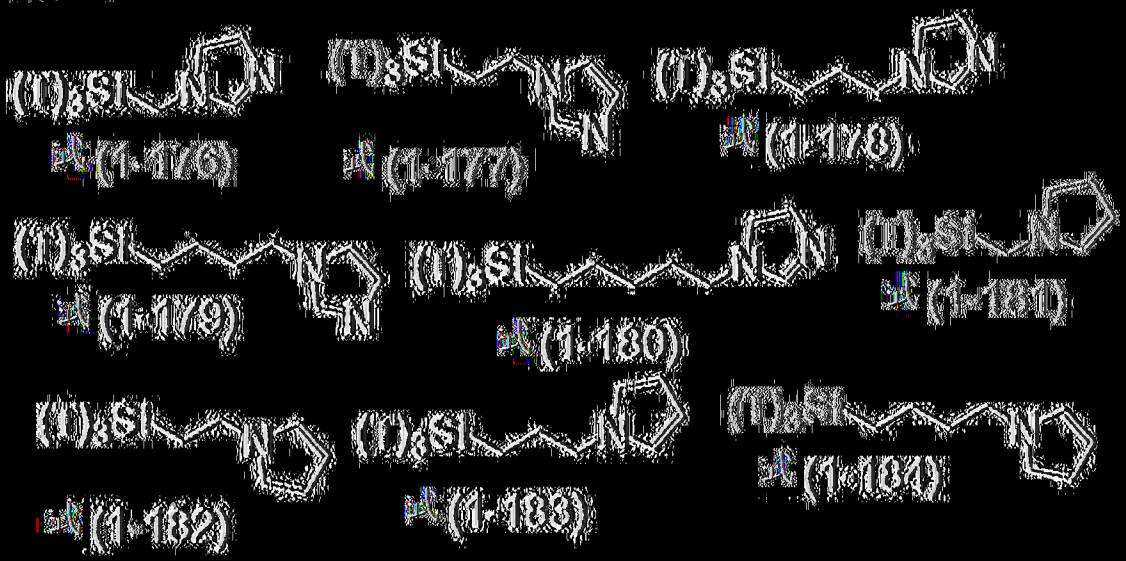
|(0122)|

[化:48]



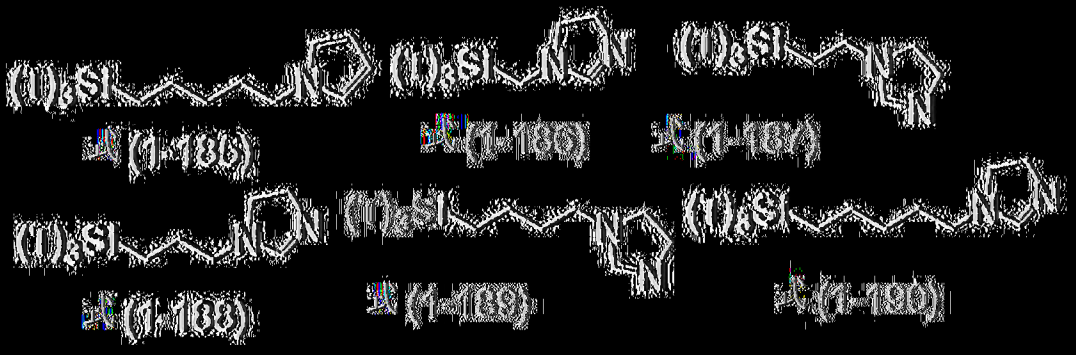
|(0123)|

[化:49]



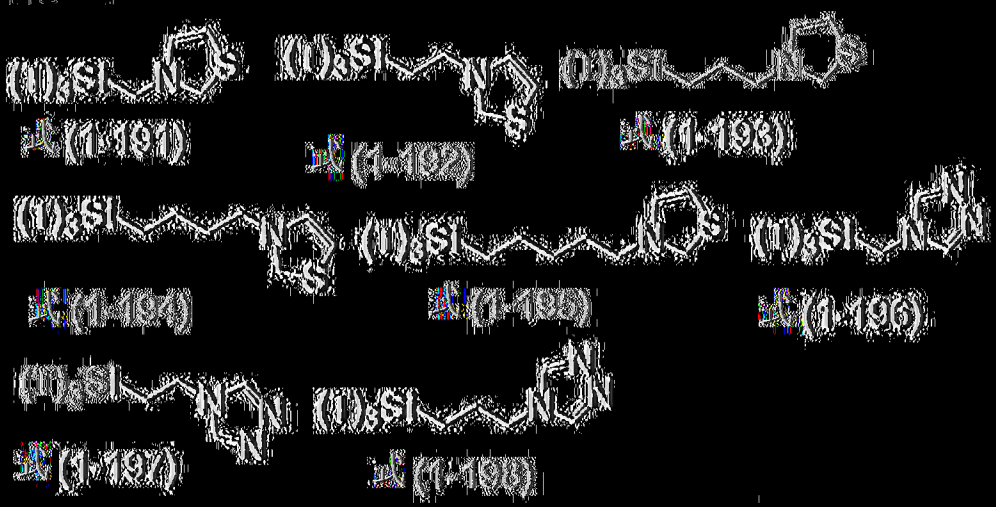
[0124]

[化學式50]



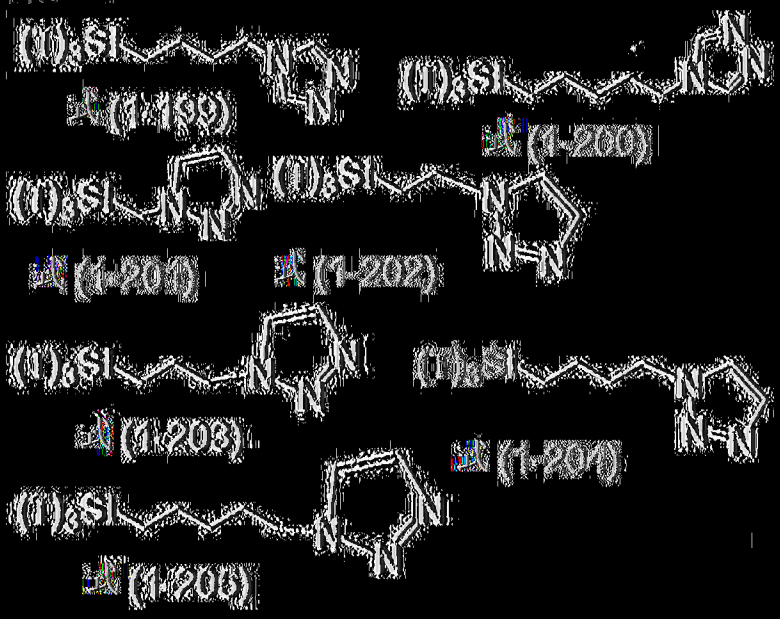
[0125]

[化學式51]



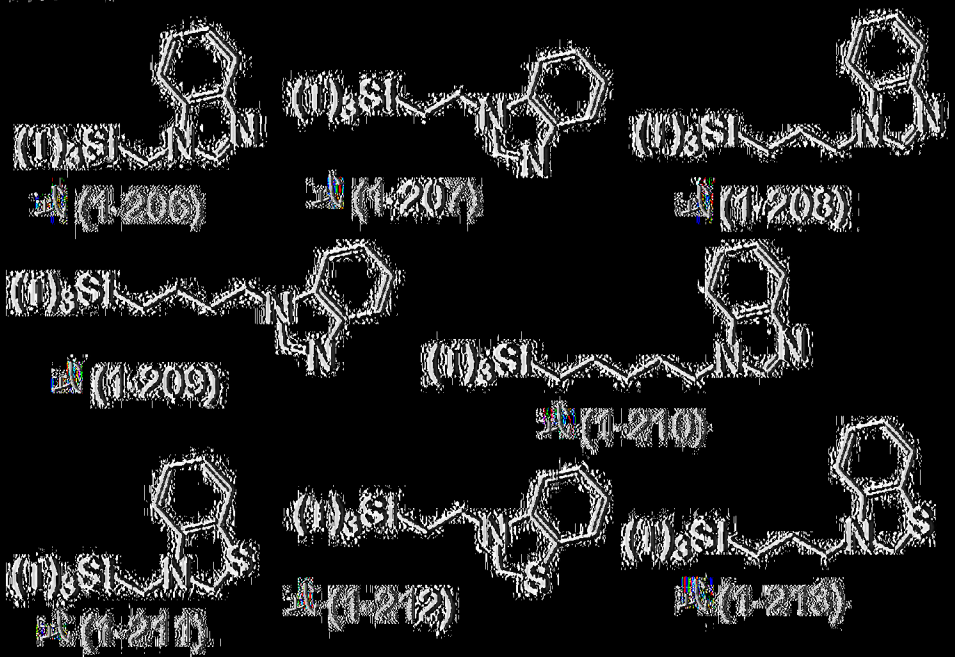
[0126]

[化52]



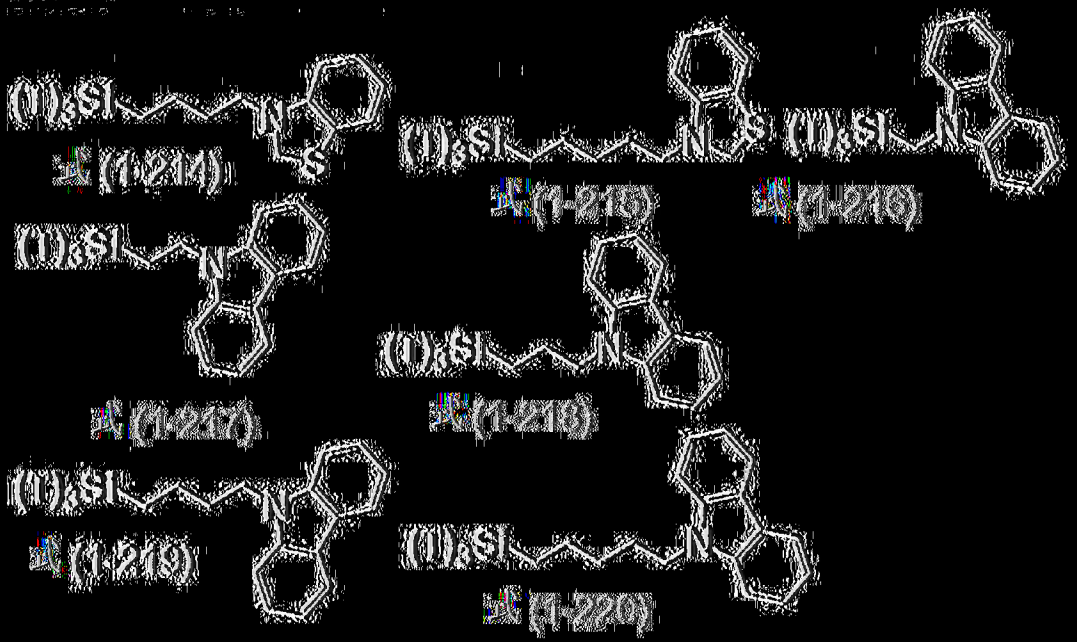
[0127]

[化53]



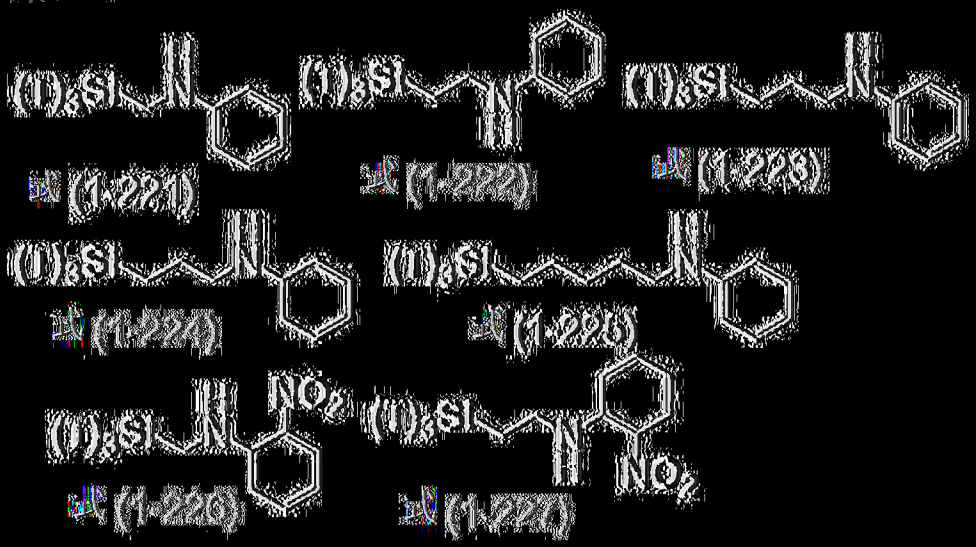
[0128]

[化54]



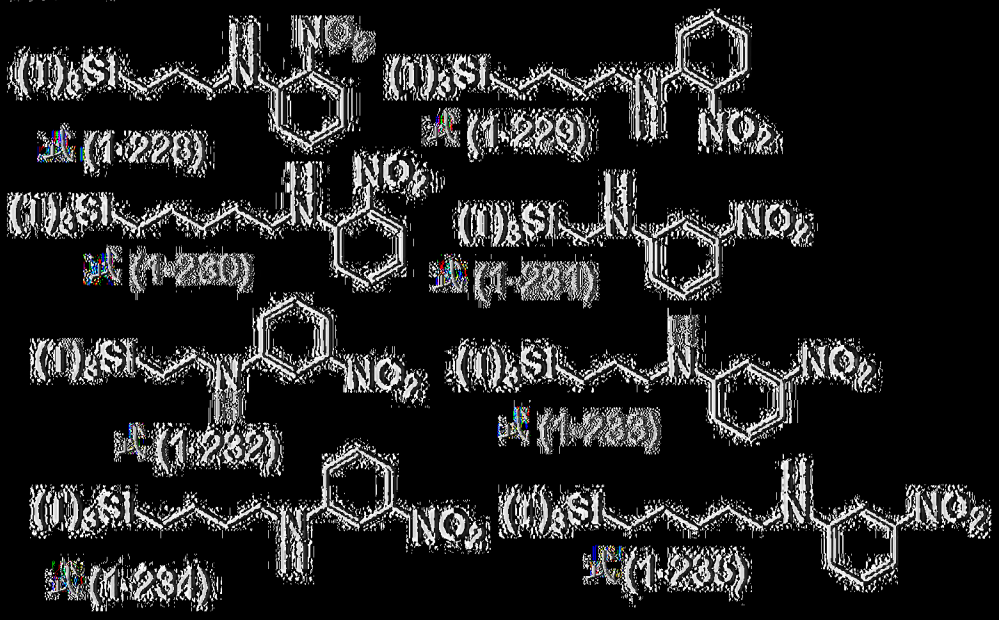
[0129]

[化55]



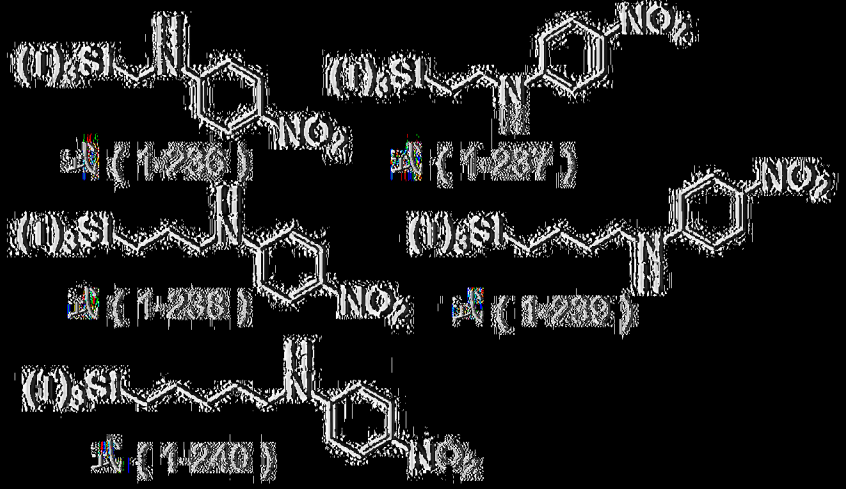
|0130|

[化56]



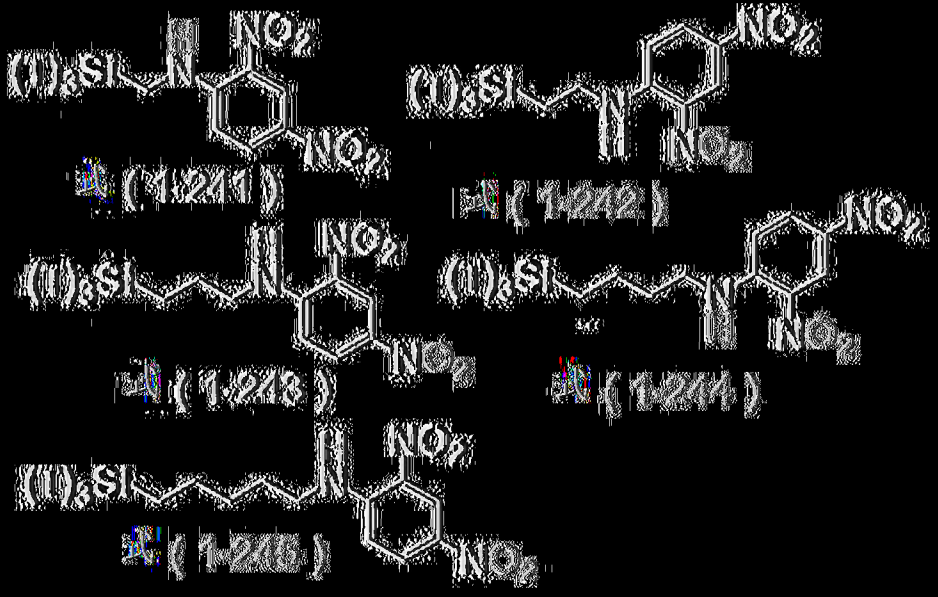
|0131|

[化57]



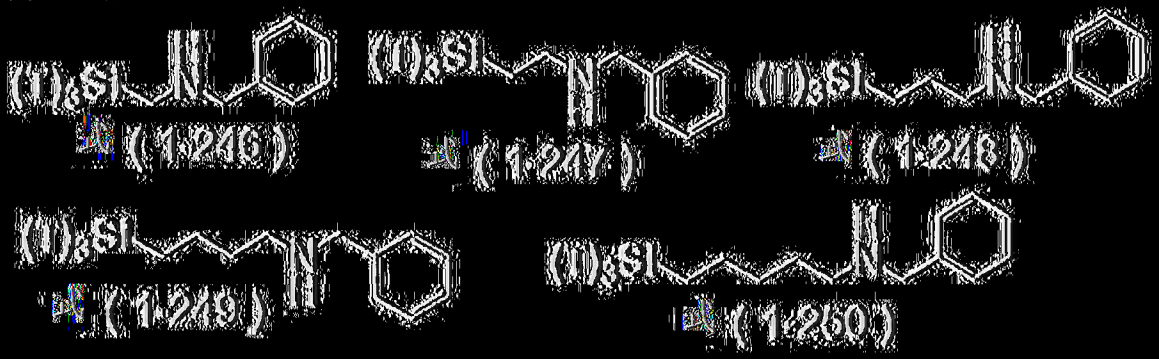
[0132]

[化學式58]



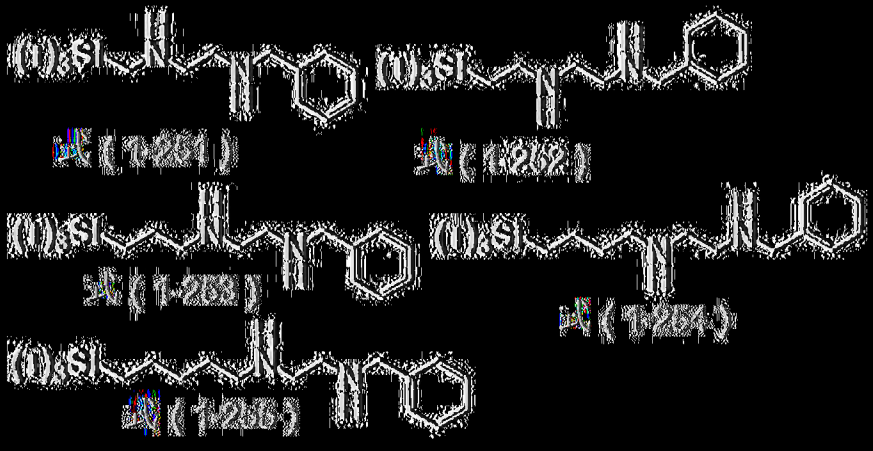
[0133]

[化學式59]



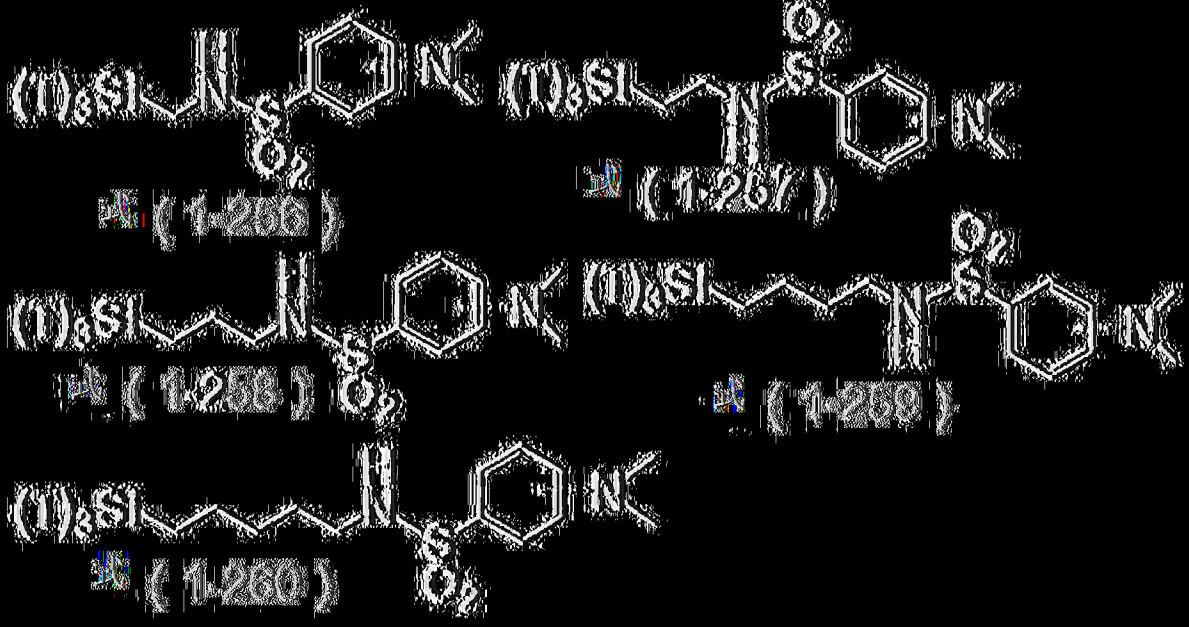
[0134]

[化學式60]



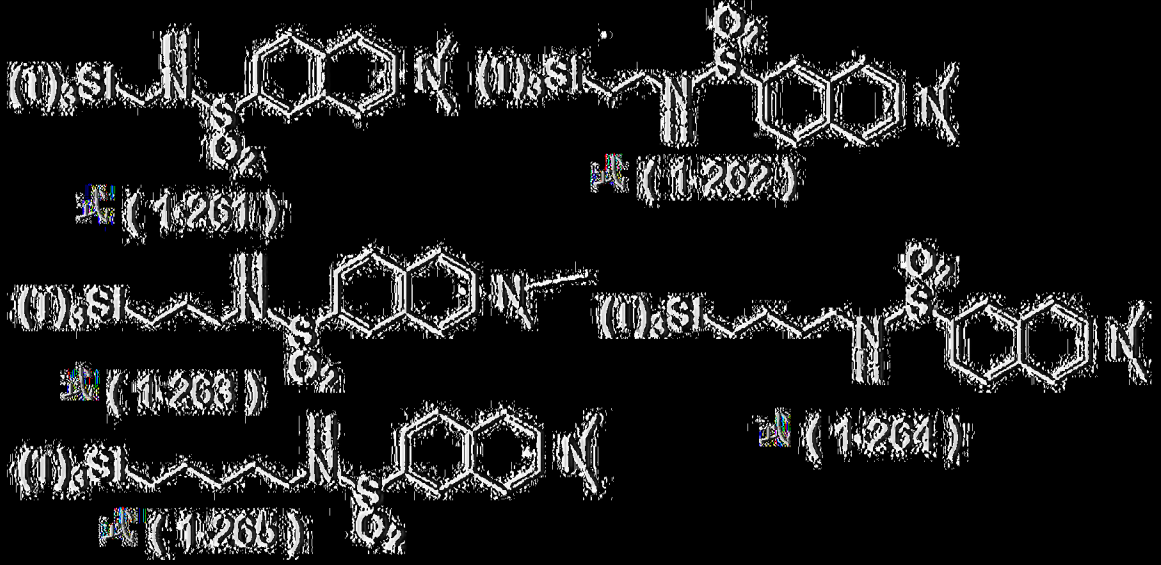
[0135]

[化61]



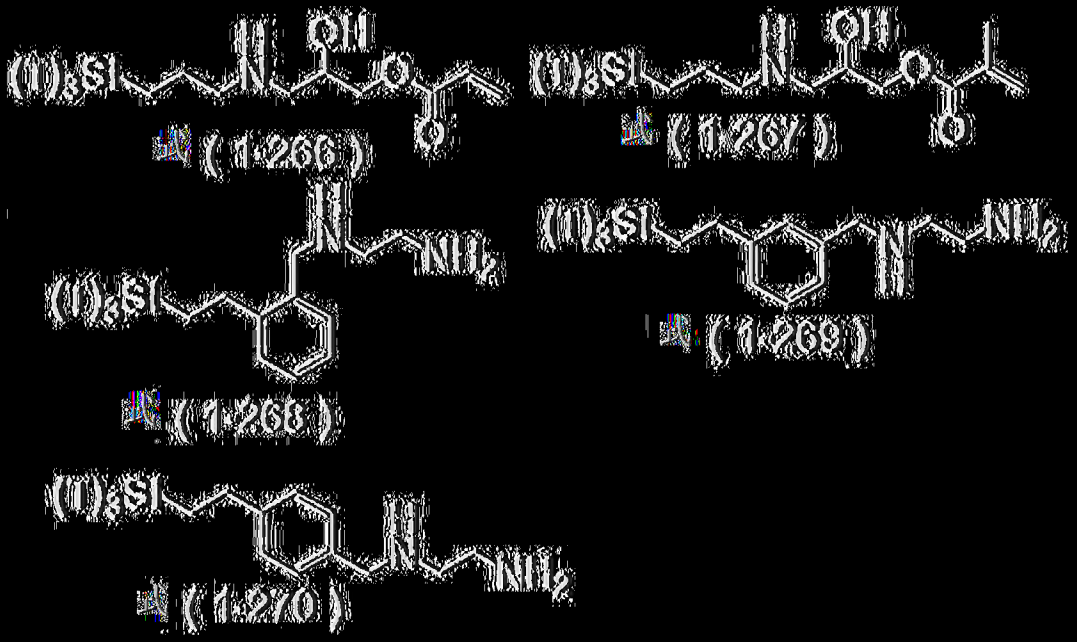
[0136]

[化62]



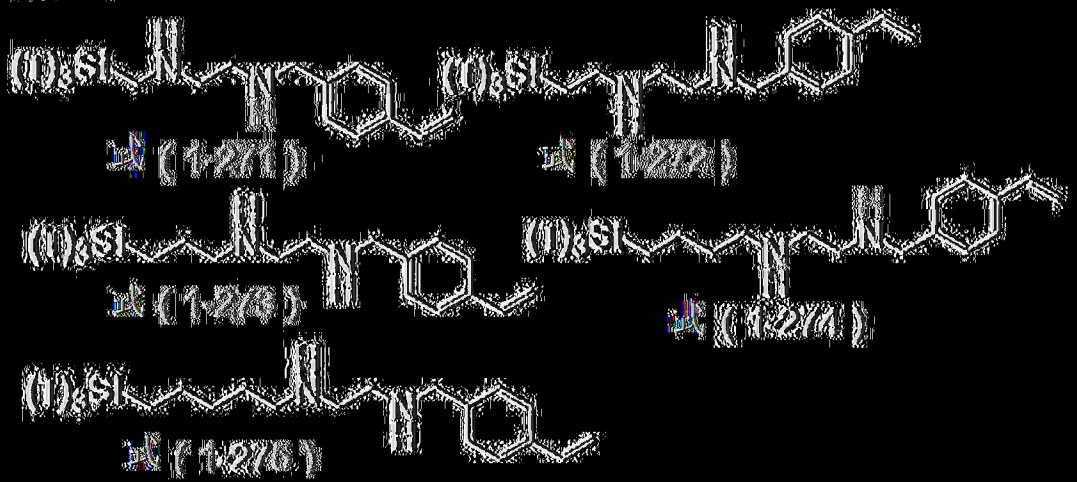
[0137]

[化63]



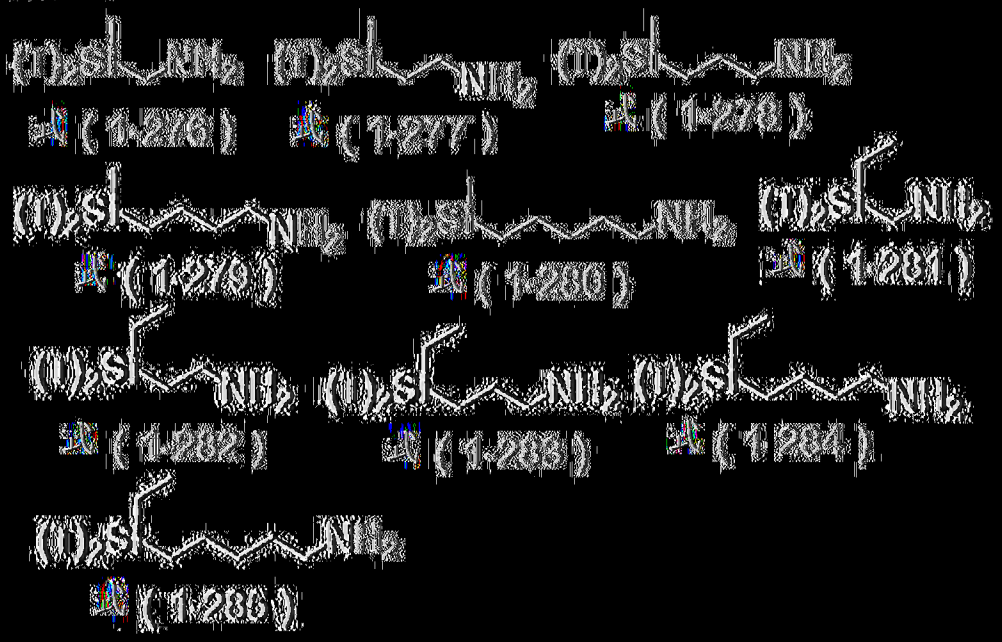
[0138]

[化64]



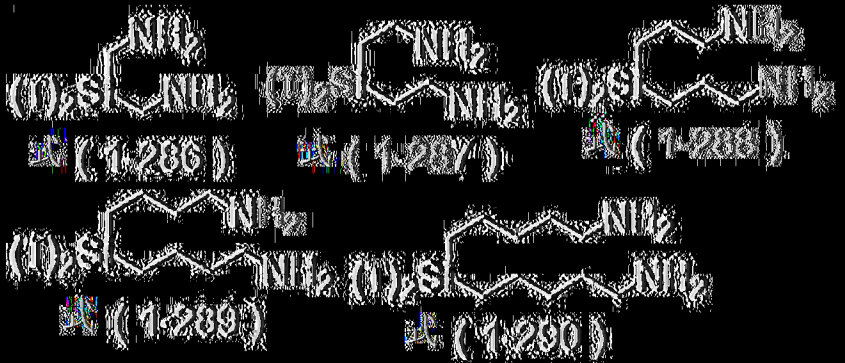
[0139]

[化65]



[0140]

[化66]



[0141]

式(1-1)～(1-290)中，T彼此獨立地表示烷氧基、醯氧基或鹵基，例如較佳為表示甲氧基或乙氧基。

[0142]

作為式(1)所表示之水解性矽烷中之例如具有R^{11}[R^{11}為式(2a)所表示之一價基時之水解性矽烷之具體例，可例舉[(3-三乙氧基矽烷基)乙基]膦酸二乙酯等包含膦酸烷基酯之矽烷化合物。

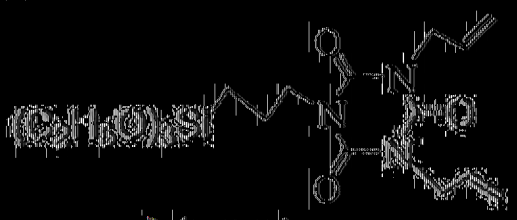
【0143】

式(1)所表示之水解性矽烷中，例如具有R^{11}，且R^{11}為式(2b)所表示之一價基時之水解性矽烷可使用市售品，亦可藉由國際公開第2011/102470號等中所記載之公知方法來合成。

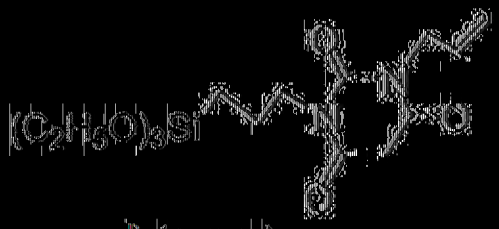
作為式(1)所表示之水解性矽烷中之例如具有R^{11}且R^{11}為式(2b)所表示之一價基時之水解性矽烷之具體例，例如可例舉下述式(4-1-1)～式(4-1-29)所表示之矽烷等。

[0144]

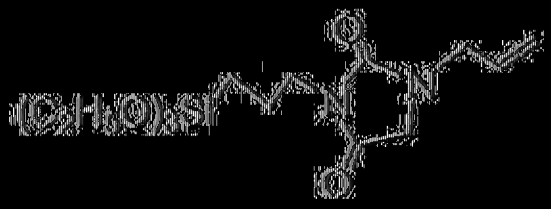
[化67]



式(4-1-1)



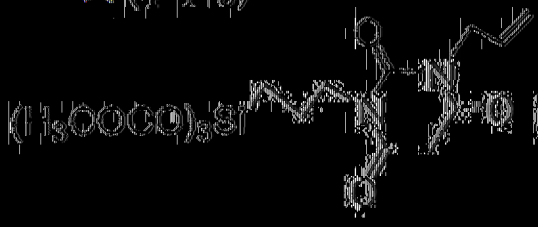
式(4-1-2)



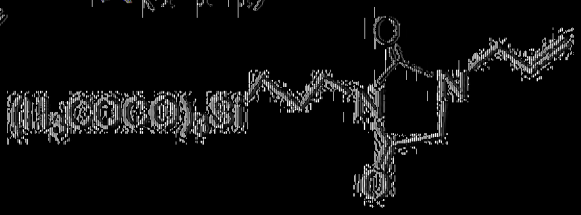
式(4-1-3)



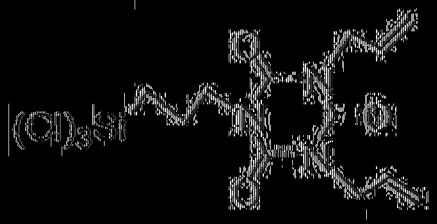
式(4-1-4)



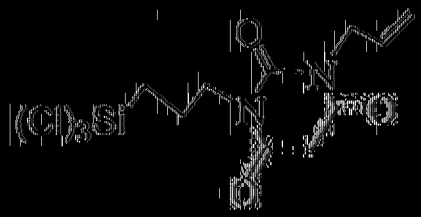
式(4-1-5)



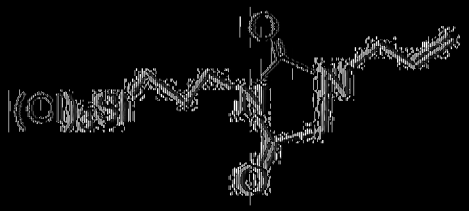
式(4-1-6)



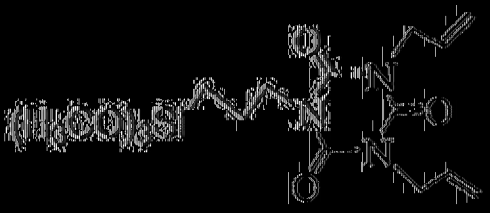
式(4-1-7)



式(4-1-8)



式(4-1-9)



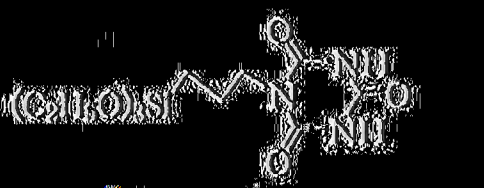
式(4-1-10)

[0145]

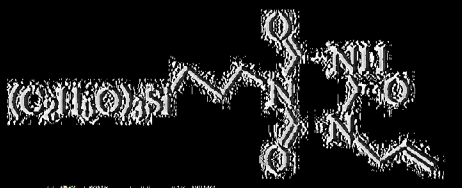
[化68]



式(1-11)



式(1-12)



式(1-13)



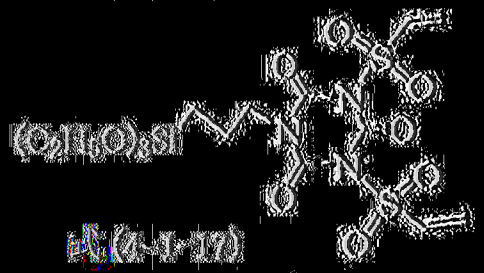
式(1-14)



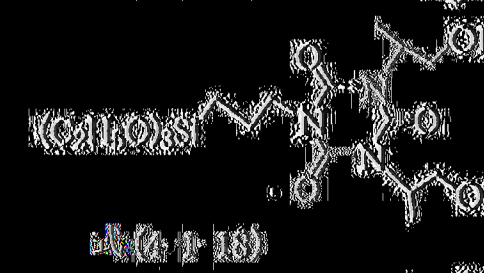
式(1-15)



式(1-16)



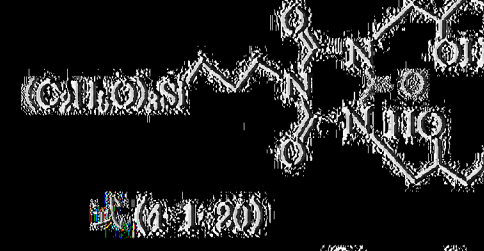
式(1-17)



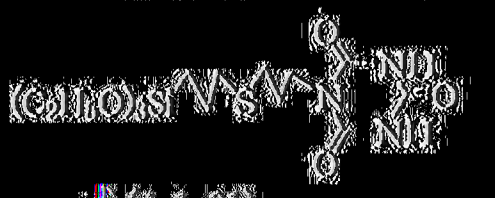
式(1-18)



式(1-19)



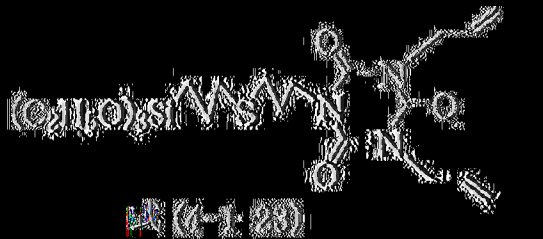
式(1-20)



式(1-21)



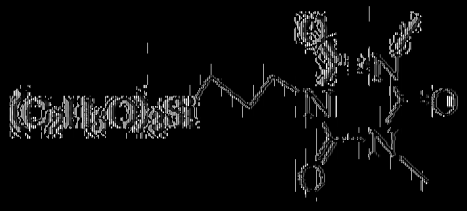
式(1-22)



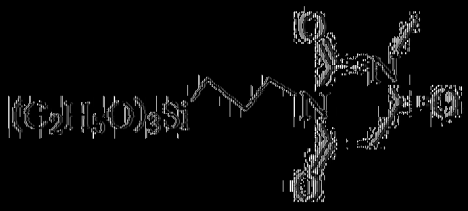
式(1-23)

[0146]

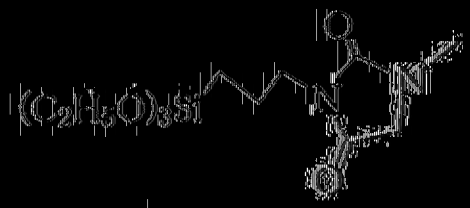
[化69]



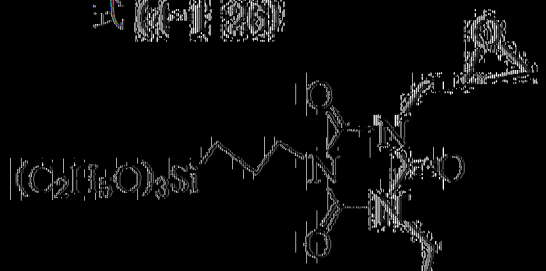
式(4-1-24)



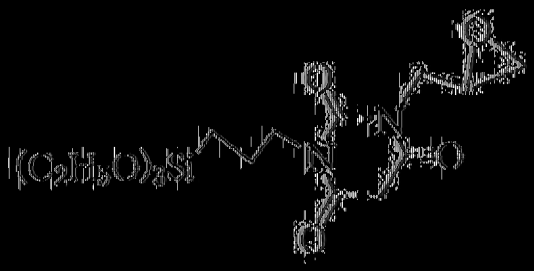
式(4-1-25)



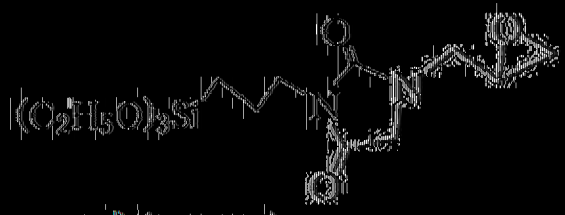
式(4-1-26)



式(4-1-27)



式(4-1-28)



式(4-1-29)

[0147]

進而，較佳為於本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物中所含有之形成水解縮合物之水解性矽烷混合物中包含式(1)所表示之水解性矽烷中之下述式(1-2)所表示之二官能單體之水解性矽烷。

即，本發明之水解性矽烷混合物較佳為除包含式(1-1)所表示之四官能單體之水解性矽烷及下述式(2)所表示之水解性矽烷以外，還包含下述式(1-2)所表示之二官能單體之水解性矽烷。

又，較佳為於本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物中所含有之形

成水解縮合物之水解性矽烷混合物中包含式(1)所表示之水解性矽烷中之下述式(1-3)所表示之水解性矽烷。

即，本發明之水解性矽烷混合物較佳為除包含式(1-1)所表示之四官能單體之水解性矽烷及下述式(2)所表示之水解性矽烷以外，還包含下述式(1-3)所表示之水解性矽烷。

藉由使水解性矽烷混合物中含有式(1-2)所表示之二官能單體之水解性矽烷或式(1-3)所表示之水解性矽烷，可使由包含該水解性矽烷混合物之水解縮合物之含矽抗蝕下層膜形成用組合物所獲得之含矽抗蝕下層膜於鹼性藥液(basic chemical solution)中之可溶性更加優異。

【0148】

＜＜式(1-2)所表示之矽烷化合物(水解性矽烷)＞＞

較佳為於本發明之水解性矽烷混合物中含有上述式(1)所表示之水解性矽烷中之下述式(1-2)所表示之二官能單體之水解性矽烷。

【0149】

[化70]

$$(R^{11})_c(R^{12})_dSi(R^{13})_2 \qquad (1\text{-}2)$$

【0150】

式(1-2)中，R^{11}、R^{12}及R^{13}表示與式(1)中之R^{11}、R^{12}及R^{13}相同者。

c表示0～2之整數，d表示0～2之整數，且c＋d＝2。c較佳為0或1，d較佳為1或2。

【0151】

＜＜式(1-3)所表示之矽烷化合物(水解性矽烷)＞＞

較佳為於本發明之水解性矽烷混合物中含有上述式(1)所表示之水解

性矽烷中之下述式(1-3)所表示之水解性矽烷。

【0152】

[化71]

$$(R^{17})_fSi(R^{18})_{4-f} \qquad (1\text{-}3)$$

【0153】

R^{17}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基、可經取代之鹵化烷基、可經取代之鹵化芳基、可經取代之鹵化芳烷基、可經取代之烷氧基烷基、可經取代之烷氧基芳基、可經取代之烷氧基芳烷基或可經取代之烯基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基或氰基之有機基。

又，R^{18}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子。

f表示1～3之整數。

【0154】

於式(1-3)之R^{17}中，與式(1)之R^{12}相同之基如上述＜＜＜R^{12}＞＞＞欄中所說明。

於式(1-3)之R^{18}中，與式(1)之R^{13}相同之基如上述＜＜＜R^{13}＞＞＞欄中所說明。

【0155】

若使水解性矽烷混合物中含有式(1-2)所表示之二官能單體之水解性矽烷或式(1-3)所表示之水解性矽烷，則可降低由包含該水解性矽烷混合物之水解縮合物之含矽抗蝕下層膜形成用組合物所形成之含矽抗蝕下層膜之矽氧烷鍵之峰值強度值(參照下述實施例之結果)。認為降低含矽抗蝕下

層膜中之矽氧烷鍵之峰值強度值可有效提昇該含矽抗蝕下層膜於藥液中之可溶性。

【0156】

又，若使用水解性矽烷混合物中所含有之二官能單體之水解性矽烷中之水接觸角之值較高者，則含矽抗蝕下層膜於藥液中之可溶性顯示出良好之結果(參照下述實施例之結果)，因此更佳為含有水接觸角顯示出較高之值之二官能單體之水解性矽烷。

【0157】

(第2態樣之含矽抗蝕下層膜形成用組合物)

作為本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物之較佳之實施方式，可例舉含有包含二官能之水解性矽烷之水解性矽烷混合物之水解縮合物的組合物。

【0158】

＜水解性矽烷混合物之水解縮合物＞

水解性矽烷混合物包含上述式(1)所表示之水解性矽烷中之尤其是二官能單體之水解性矽烷即下述式(1-2)所表示之水解性矽烷。

又，水解性矽烷混合物除包含該式(1-2)所表示之水解性矽烷以外，還可包含上述式(1-1)所表示之水解性矽烷、或上述式(2)所表示之水解性矽烷、或除該式(1-2)所表示之水解性矽烷以外之上述式(1)所表示之水解性矽烷。

【0159】

＜＜式(1-2)所表示之矽烷化合物(水解性矽烷)＞＞

【0160】

[化72]

$$(R^{11})_c(R^{12})_dSi(R^{13})_2 \qquad (1\text{-}2)$$

【0161】

式(1-2)中，R^{11}、R^{12}、R^{13}、c及d如上所述。

【0162】

藉由使水解性矽烷混合物中含有式(1-2)所表示之二官能單體之水解性矽烷，可使由包含該水解性矽烷混合物之水解縮合物之含矽抗蝕下層膜形成用組合物所獲得之含矽抗蝕下層膜於鹼性藥液(basic chemical solution)中之可溶性更加優異。

【0163】

若使水解性矽烷混合物中含有式(1-2)所表示之二官能單體之水解性矽烷，則降低由包含該水解性矽烷混合物之水解縮合物之含矽抗蝕下層膜形成用組合物所形成之含矽抗蝕下層膜之矽氧烷鍵之峰值強度值(參照下述實施例之結果)。認為降低含矽抗蝕下層膜中之矽氧烷鍵之峰值強度值可有效提昇該含矽抗蝕下層膜於藥液中之可溶性。

【0164】

又，若使用水解性矽烷混合物中所含有之二官能單體之水解性矽烷中之水接觸角之值較高者，則含矽抗蝕下層膜於藥液中之可溶性顯示出良好之結果(參照下述實施例之結果)，因此更佳為含有水接觸角顯示出較高之值之二官能單體之水解性矽烷。

【0165】

又，水解性矽烷混合物中除包含上述第1態樣及上述第2態樣中所例示之矽烷化合物以外，還可於不損害本發明之效果之範圍內包含其他矽烷

化合物(水解性矽烷)。

【0166】

於上述第1態樣之含矽抗蝕下層膜形成用組合物之水解性矽烷混合物中，

式(1-1)所表示之矽烷化合物之加入量較佳為相對於水解性矽烷混合物中所包含之所有矽烷化合物(水解性矽烷)之加入量100莫耳%為超過0莫耳%且為30莫耳%以下。

例如，於水解性矽烷混合物中，式(1-1)所表示之四官能單體之矽烷化合物之加入量可設為相對於水解性矽烷混合物中所包含之所有矽烷化合物(水解性矽烷)之加入量100莫耳%為0.1～30莫耳%。

又，例如於水解性矽烷混合物中，式(2)所表示之矽烷化合物之加入量可設為相對於水解性矽烷混合物中所包含之所有矽烷化合物(水解性矽烷)之加入量100莫耳%為0.1～20莫耳%。

又，例如於水解性矽烷混合物中，式(1)所表示之水解性矽烷中之式(1-2)所表示之二官能單體之矽烷化合物之加入量可設為相對於水解性矽烷混合物中所包含之所有矽烷化合物(水解性矽烷)之加入量100莫耳%為0.1～50莫耳%。

又，例如於水解性矽烷混合物中，式(1)所表示之水解性矽烷中之式(1-3)所表示之矽烷化合物(水解性矽烷)之加入量可設為相對於水解性矽烷混合物中所包含之所有矽烷化合物(水解性矽烷)之加入量100莫耳%為0.1～20莫耳%。

【0167】

上述水解性矽烷混合物之水解縮合物之重量平均分子量例如可設為

500～1,000,000。就抑制組合物中之水解縮合物之析出等之觀點等而言，較佳為可將重量平均分子量設為500,000以下，更佳為可設為250,000以下，進而較佳為可設為100,000以下，就兼顧保存穩定性及塗佈性之觀點等而言，較佳為可設為700以上，更佳為可設為1,000以上。

再者，重量平均分子量係藉由基於GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析法)分析之聚苯乙烯換算所獲得之分子量。GPC分析例如可使用GPC裝置(商品名HLC-8220GPC，東曹股份有限公司製造)、GPC管柱(商品名Shodex(註冊商標)KF803L、KF802、KF801，昭和電工股份有限公司製造)，將管柱溫度設為40℃，使用四氫呋喃作為溶離液(溶出溶劑)，將流量(流速)設為1.0 mL/分鐘，使用聚苯乙烯(昭和電工股份有限公司製造)作為標準試樣來進行。

【0168】

上述水解性矽烷混合物之水解縮合物可藉由對上述矽烷化合物(水解性矽烷)進行水解及縮合而獲得。

上述矽烷化合物(水解性矽烷)例如包含直接鍵結於矽原子之烷氧基、芳烷氧基、醯氧基、鹵素原子，即作為水解性基之烷氧基矽烷基、芳烷氧基矽烷基、醯氧基矽烷基、鹵化矽烷基。

在該等水解性基水解時，使用相對於水解性基1莫耳通常為0.5～100莫耳、較佳為1～10莫耳之水。

水解及縮合時，為了促進反應等，可使用水解觸媒，亦可不使用水解觸媒而進行水解及縮合。於使用水解觸媒之情形時，可使用相對於水解性基1莫耳通常為0.0001～10莫耳、較佳為0.001～1莫耳之水解觸媒。

進行水解及縮合時之反應溫度通常為室溫以上、可用於水解之有機

溶劑於常壓下之回流溫度以下之範圍，例如可設為20～110℃，又，例如可設為20～80℃。

關於水解，可完全進行水解，即將所有水解性基均變為矽烷醇基，亦可進行部分水解，即殘留未反應之水解性基。

作為進行水解及縮合時可使用之水解觸媒，可例舉：金屬螯合化合物、有機酸、無機酸、有機鹼、無機鹼。

【0169】

關於作為水解觸媒之金屬螯合化合物，例如可例舉三乙氧基·單(乙醯丙酮)鈦、三正丙氧基·單(乙醯丙酮)鈦、三異丙氧基·單(乙醯丙酮)鈦、三正丁氧基·單(乙醯丙酮)鈦、三-第二丁氧基·單(乙醯丙酮)鈦、三-第三丁氧基·單(乙醯丙酮)鈦、二乙氧基·雙(乙醯丙酮)鈦、二正丙氧基·雙(乙醯丙酮)鈦、二異丙氧基·雙(乙醯丙酮)鈦、二正丁氧基·雙(乙醯丙酮)鈦、二-第二丁氧基·雙(乙醯丙酮)鈦、二-第三丁氧基·雙(乙醯丙酮)鈦、單乙氧基·三(乙醯丙酮)鈦、單正丙氧基·三(乙醯丙酮)鈦、單異丙氧基·三(乙醯丙酮)鈦、單正丁氧基·三(乙醯丙酮)鈦、單-第二丁氧基·三(乙醯丙酮)鈦、單-第三丁氧基·三(乙醯丙酮)鈦、四(乙醯丙酮)鈦、三乙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三正丙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三異丙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三正丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三-第二丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、三-第三丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鈦、二乙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二正丙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二異丙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二正丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二-第二丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、二-第三丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、單乙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單正丙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單異丙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)

鈦、單正丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單-第二丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、單-第三丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鈦、四(乙醯乙酸乙酯)鈦、單(乙醯丙酮)三(乙醯乙酸乙酯)鈦、雙(乙醯丙酮)雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、三(乙醯丙酮)單(乙醯乙酸乙酯)鈦等鈦螯合化合物；三乙氧基·單(乙醯丙酮)鋯、三正丙氧基·單(乙醯丙酮)鋯、三異丙氧基·單(乙醯丙酮)鋯、三正丁氧基·單(乙醯丙酮)鋯、三-第二丁氧基·單(乙醯丙酮)鋯、三-第三丁氧基·單(乙醯丙酮)鋯、二乙氧基·雙(乙醯丙酮)鋯、二正丙氧基·雙(乙醯丙酮)鋯、二異丙氧基·雙(乙醯丙酮)鋯、二正丁氧基·雙(乙醯丙酮)鋯、二-第二丁氧基·雙(乙醯丙酮)鋯、二-第三丁氧基·雙(乙醯丙酮)鋯、單乙氧基·三(乙醯丙酮)鋯、單正丙氧基·三(乙醯丙酮)鋯、單異丙氧基·三(乙醯丙酮)鋯、單正丁氧基·三(乙醯丙酮)鋯、單-第二丁氧基·三(乙醯丙酮)鋯、單-第三丁氧基·三(乙醯丙酮)鋯、四(乙醯丙酮)鋯、三乙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋯、三正丙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋯、三異丙氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋯、三正丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋯、三-第二丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋯、三-第三丁氧基·單(乙醯乙酸乙酯)鋯、二乙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、二正丙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、二異丙氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、二正丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、二-第二丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、二-第三丁氧基·雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、單乙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋯、單正丙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋯、單異丙氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋯、單正丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋯、單-第二丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋯、單-第三丁氧基·三(乙醯乙酸乙酯)鋯、四(乙醯乙酸乙酯)鋯、單(乙醯丙酮)三(乙醯乙酸乙酯)鋯、雙(乙醯丙酮)雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、三(乙醯丙酮)單(乙醯乙酸乙酯)鋯等鋯螯合化合物、三(乙醯丙酮)鋁、三(乙醯乙酸乙酯)鋁等鋁

螯合化合物等，但並不限定於該等。

【0170】

關於作為水解觸媒之有機酸，例如可例舉乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、馬來酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、沒食子酸、丁酸、苯六甲酸、花生油酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞油酸、亞麻油酸、水楊酸、苯甲酸、對胺基苯甲酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、甲酸、丙二酸、磺酸、鄰苯二甲酸、富馬酸、檸檬酸、酒石酸等，但並不限定於該等。

【0171】

關於作為水解觸媒之無機酸，例如可例舉鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸等，但並不限定於該等。

【0172】

關於作為水解觸媒之有機鹼，例如可例舉吡啶、吡咯、哌咿、吡咯啶、哌啶、甲吡啶、三甲胺、三乙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、二甲基單乙醇胺、單甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二氮雜雙環辛烷、二氮雜雙環壬烷、二氮雜雙環十一烯、四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、三甲基苯基氫氧化銨、苄基三甲基氫氧化銨、苄基三乙基氫氧化銨等，但並不限定於該等。

關於作為水解觸媒之無機鹼，例如可例舉氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫氧化鈣等，但並不限定於該等。

【0173】

該等觸媒中，較佳為金屬螯合化合物、有機酸、無機酸，該等可單

獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0174】

其中，於本發明中，水解觸媒可適宜地使用硝酸。藉由使用硝酸，可提昇水解及縮合後之反應溶液之保存穩定性，尤其是，可抑制水解縮合物之分子量變化。可知溶液中之水解縮合物之穩定性取決於溶液之pH值。經銳意研究，結果發現，藉由使用適量之硝酸，溶液之pH值處於穩定區域。

【0175】

在進行水解及縮合時，溶劑可使用有機溶劑，作為其具體例，例如可例舉：正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷、異辛烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、正丙基苯、異丙基苯、二乙基苯、異丁基苯、三乙基苯、二異丙基苯、正戊基萘等芳香族烴系溶劑；甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、正庚醇、第二庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、第二-十一醇、三甲基壬醇、第二-十四醇、第二-十七醇、苯酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苄醇、苯基甲基甲醇、二丙酮醇、甲酚等單醇系溶劑；乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、甘油等多元醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙基酮、甲基異丁

基酮、甲基正戊基酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二異丁基酮、三甲基壬酮、環己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮、小茴香酮等酮系溶劑；乙醚、異丙醚、正丁醚、正己醚、2-乙基己基醚、環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、二氧雜環戊烷、4-甲基二氧雜環戊烷、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇單正丁醚、乙二醇單正己醚、乙二醇單苯醚、乙二醇單-2-乙基丁基醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇單正丁醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇單正己醚、乙氧基三甘醇、四乙二醇二正丁醚、丙二醇單甲醚(1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇單乙醚(1-乙氧基-2-丙醇)、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯(1-甲氧基-2-丙醇單乙酸酯)、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單丁醚、三丙二醇單甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等醚系溶劑；碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、γ-丁內酯、γ-戊內酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸正戊酯、乙酸第二戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸苄酯、乙酸環己酯、乙酸甲基環己酯、乙酸正壬酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單正丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、二乙酸乙二醇酯、乙酸甲氧基三乙二醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、鄰苯二甲酸二甲

酯、鄰苯二甲酸二乙酯等酯系溶劑；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮等含氮系溶劑；甲硫醚、乙硫醚、噻吩、四氫噻吩、二甲基亞碸、環丁碸、1,3-丙烷磺內酯等含硫系溶劑等，但並不限定於該等。該等溶劑可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

【0176】

在水解及縮合反應結束後，直接使用反應溶液或者將其稀釋或濃縮，對其進行中和，使用離子交換樹脂進行處理，藉此可去除水解及縮合所使用之酸或鹼等水解觸媒。又，在此種處理之前或之後，藉由減壓蒸餾等，可自反應溶液中去除副產物之醇或水、所使用之水解觸媒等。

【0177】

以該方式獲得之水解縮合物(以下，亦稱為聚矽氧烷)以溶解於有機溶劑中之聚矽氧烷清漆之形態獲得，可將其直接用於製備含矽抗蝕下層膜形成用組合物。即，可將反應溶液直接(或進行稀釋)用於製備含矽抗蝕下層膜形成用組合物，此時，水解及縮合所使用之水解觸媒或副產物等只要不損害本發明之效果，則可殘存於反應溶液中。例如，水解觸媒或矽烷醇基之醇封端時所使用之硝酸可於聚合物清漆溶液中殘存約100 ppm～5,000 ppm。

所獲得之聚矽氧烷清漆可進行溶劑置換，又，亦可適宜地利用溶劑進行稀釋。再者，若所獲得之聚矽氧烷清漆之保存穩定性變差，則亦可將有機溶劑蒸餾去除，將形成膜之成分濃度設為100%。再者，形成膜之成分係指自組合物之全部成分中去除溶劑成分而成之成分。

聚矽氧烷清漆之溶劑置換或稀釋等所使用之有機溶劑可與水解性矽

烷之水解及縮合反應所使用之有機溶劑相同，亦可不同。該稀釋用溶劑並無特別限定，可任意地選用一種或兩種以上。

【0178】

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物除包含上述水解性矽烷混合物之水解縮合物(聚矽氧烷)以外，還可包含溶劑、或硬化觸媒、或硝酸、或胺、氫氧化物、或其他成分。

【0179】

＜溶劑＞

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物所使用之溶劑只要為可使抗蝕下層膜形成用組合物中之固形物成分溶解之溶劑即可，可無特別限制地使用。

此種溶劑只要使上述水解性矽烷混合物之水解縮合物或硬化觸媒等其他成分溶解即可，並無限制。

【0180】

溶劑較佳為醇系溶劑，更佳為作為醇系溶劑之伸烷基二醇單烷基醚，進而較佳為丙二醇單烷基醚。該等溶劑亦為聚矽氧烷之矽烷醇基之封端劑，因此可無需進行溶劑置換等，而由製備聚矽氧烷所獲得之溶液製備含矽抗蝕下層膜形成用組合物。

作為伸烷基二醇單烷基醚，可例舉：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚(1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇單乙醚(1-乙氧基-2-丙醇)、甲基異丁基甲醇、丙二醇單丁醚等。

【0181】

作為其他溶劑之具體例，可例舉甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙

酸酯、丙二醇、丙二醇單甲醚(1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇單乙醚(1-乙氧基-2-丙醇)、甲基異丁基甲醇、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯(1-甲氧基-2-丙醇單乙酸酯)、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丙醚、丙二醇二丁醚、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸異丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸異丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丙酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙醯乙酸甲酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-

吡咯啶酮、4-甲基-2-戊醇、γ-丁內酯等，溶劑可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

【0182】

又，本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物亦可包含水作為溶劑。於包含水作為溶劑之情形時，相對於該組合物所包含之溶劑之合計質量，其含量例如可設為30質量%以下，較佳為可設為20質量%以下，進而較佳為可設為15質量%以下。

【0183】

＜硬化觸媒＞

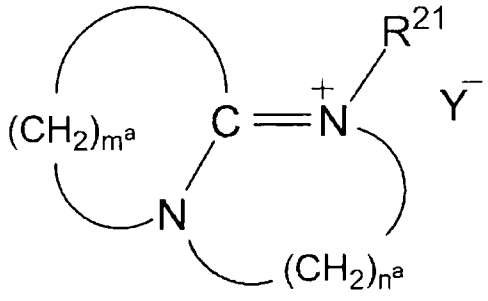
上述硬化觸媒可使用銨鹽、膦類、鏻鹽、銃鹽等。再者，作為硬化觸媒而記載之下述鹽類可以鹽之形態添加，亦可為於上述組合物中形成鹽之成分(在添加時作為其他化合物而添加，於系統內形成鹽之成分)之任一者。

【0184】

作為上述銨鹽，可例舉：具有式(D-1)所表示之結構之四級銨鹽，

【0185】

[化73]



式(D-1)

(式中，m^a表示2～11之整數，n^a表示2～3之整數，R^{21}表示烷基、芳基或芳烷基，Y^-表示陰離子)；

[0186]

具有式(D-2)所表示之結構之四級銨鹽，

[化74]



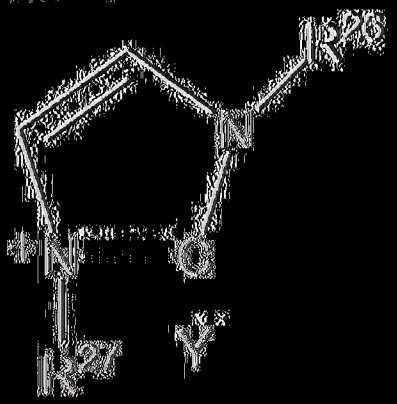
式(D-2)

(式中，R^{22}、R^{23}、R^{24}及R^{25}彼此獨立地表示烷基、芳基或芳烷基，Y^-表示陰離子，[R^{22}、R^{23}、R^{24}及R^{25}分別與氮原子鍵結]；

[0187]

具有式(D-3)所表示之結構之四級銨鹽，

[化75]



式(D-3)

(式中，R^{26}及R^{27}彼此獨立地表示烷基、芳基或芳烷基，Y^-表示陰離子)；

[0188]

具有式(D-4)所表示之結構之四級銨鹽，

[化76]



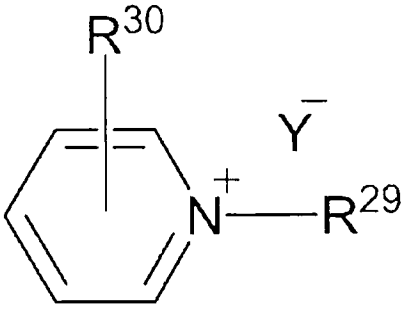
式(D-4)

(式中，R^{28}表示烷基、芳基或芳烷基，Y^-表示陰離子)；

【0189】

具有式(D-5)所表示之結構之四級銨鹽，

[化77]



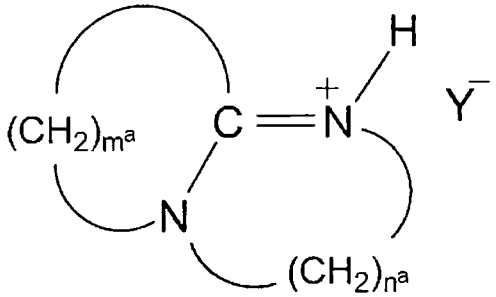
式(D-5)

(式中，R^{29}及R^{30}彼此獨立地表示烷基、芳基或芳烷基，Y^-表示陰離子)；

【0190】

具有式(D-6)所表示之結構之三級銨鹽，

[化78]



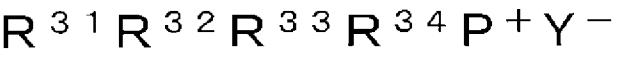
式(D-6)

(式中，m^a表示2～11之整數，n^a表示2～3之整數，Y^-表示陰離子)。

【0191】

又，作為上述鏻鹽，可例舉式(D-7)所表示之四級鏻鹽。

[化79]



式(D-7)

(式中，R^{31}、R^{32}、R^{33}及R^{34}彼此獨立地表示烷基、芳基或芳烷基，Y^-表示陰離子，且R^{31}、R^{32}、R^{33}及R^{34}分別與磷原子鍵結)

【0192】

又，作為上述銃鹽，可例舉式(D-8)所表示之三級銃鹽。

[化80]

$$R^{35}R^{36}R^{37}S^{+}Y^{-} \qquad \text{式(D-8)}$$

(式中，R^{35}、R^{36}及R^{37}彼此獨立地表示烷基、芳基或芳烷基，Y^{-}表示陰離子，且R^{35}、R^{36}及R^{37}分別與硫原子鍵結)

【0193】

式(D-1)之化合物為由胺所衍生之四級銨鹽，m^a表示2～11之整數，n^a表示2～3之整數。該四級銨鹽之R^{21}例如表示碳數1～18、較佳為2～10之烷基、碳數6～18之芳基或碳數7～18之芳烷基，例如可例舉：乙基、丙基、丁基等直鏈狀烷基、或苄基、環己基、環己基甲基、二環戊二烯基等。又，關於陰離子(Y^{-})，可例舉：氯離子(Cl^{-})、溴離子(Br^{-})、碘離子(I^{-})等鹵化物離子；或羧酸根基($-COO^{-}$)、磺酸根基($-SO_3^{-}$)、烷氧基($-O^{-}$)等酸基。

【0194】

式(D-2)之化合物為$R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^{+}Y^{-}$所表示之四級銨鹽。該四級銨鹽之$R^{22}$、$R^{23}$、$R^{24}$及$R^{25}$例如為乙基、丙基、丁基、環己基、環己基甲基等碳數1～18之烷基、苯基等碳數6～18之芳基或苄基等碳數7～18之芳烷基。關於陰離子(Y^{-})，可例舉：氯離子(Cl^{-})、溴離子(Br^{-})、碘離子(I^{-})等鹵化物離子；或羧酸根基($-COO^{-}$)、磺酸根基($-SO_3^{-}$)、烷氧基($-O^{-}$)等酸基。該四級銨鹽可以市售品獲取，例如可例示：四甲基銨乙酸鹽、四丁基銨乙酸鹽、三乙基苄基氯化銨、三乙基苄基溴化銨、三辛基甲基氯化銨、三丁基苄基氯化銨、三甲基苄基氯化銨等。

【0195】

式(D-3)之化合物為由1-取代咪唑所衍生之四級銨鹽，R^{26}及R^{27}之碳數例如為1～18，較佳為R^{26}及R^{27}之碳數之總和為7以上。例如，關於R^{26}，可例示甲基、乙基、丙基等烷基、苯基等芳基、苄基等芳烷基，關於R^{27}，可例示苄基等芳烷基、辛基、十八烷基等烷基。關於陰離子(Y^-)，可例示：氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等鹵化物離子；或羧酸根基(-COO^-)、磺酸根基(-SO_3^-)、烷氧基(-O^-)等酸基。該化合物亦可以市售品獲取，例如可使1-甲基咪唑、1-苄基咪唑等咪唑系化合物與苄基溴、溴甲烷、溴化苯等芳烷基鹵化物、烷基鹵化物、芳基鹵化物進行反應來製造。

【0196】

式(D-4)之化合物為由吡啶所衍生之四級銨鹽，R^{28}例如為碳數1～18、較佳為碳數4～18之烷基、碳數6～18之芳基或碳數7～18之芳烷基，例如可例示：丁基、辛基、苄基、月桂基。關於陰離子(Y^-)，可例舉：氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等鹵化物離子；或羧酸根基(-COO^-)、磺酸根基(-SO_3^-)、烷氧基(-O^-)等酸基。該化合物亦可以市售品之形式獲取，例如可使吡啶與月桂基氯、苄基氯、苄基溴、溴甲烷、溴辛烷等鹵代烷、或芳基鹵化物進行反應而製造。關於該化合物，例如可例示：氯化N-月桂基吡啶鎓、溴化N-苄基吡啶鎓等。

【0197】

式(D-5)之化合物為由以甲吡啶等為代表之取代吡啶所衍生之四級銨鹽，R^{29}例如為碳數1～18、較佳為碳數4～18之烷基、或碳數6～18之芳基、或碳數7～18之芳烷基，例如可例示：甲基、辛基、月桂基、苄基

等。R^{30}例如為碳數1～18之烷基、碳數6～18之芳基或碳數7～18之芳烷基，例如於式(D-5)所表示之化合物為由甲吡啶所衍生之四級銨之情形時，R^{30}為甲基。關於陰離子(Y^-)，可例舉：氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等鹵化物離子；或羧酸根基(-COO^-)、磺酸根基(-SO_3^-)、烷氧基(-O^-)等酸基。該化合物亦可以市售品之形式獲取，例如可使甲吡啶等取代吡啶與溴甲烷、溴辛烷、月桂基氯、苄基氯、苄基溴等鹵代烷、或芳基鹵化物進行反應而製造。關於該化合物，例如可例示：氯化N-苄基甲基吡啶鎓、溴化N-苄基甲基吡啶鎓、氯化N-月桂基甲基吡啶鎓等。

【0198】

式(D-6)之化合物為由胺所衍生之三級銨鹽，m^a表示2～11之整數，n^a表示2或3。又，關於陰離子(Y^-)，可例舉：氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等鹵化物離子；或羧酸根基(-COO^-)、磺酸根基(-SO_3^-)、烷氧基(-O^-)等酸基。本化合物可藉由胺與羧酸或酚等弱酸之反應來製造。作為羧酸，可例舉甲酸或乙酸，於使用甲酸之情形時，陰離子(Y^-)為($HCOO^-$)，於使用乙酸之情形時，陰離子(Y^-)為(CH_3COO^-)。又，於使用酚之情形時，陰離子(Y^-)為($C_6H_5O^-$)。

【0199】

式(D-7)之化合物為具有$R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}P^+Y^-$之結構之四級鏻鹽。$R^{31}$、$R^{32}$、$R^{33}$及$R^{34}$例如為乙基、丙基、丁基、環己基甲基等碳數1～18之烷基、苯基等碳數6～18之芳基或苄基等碳數7～18之芳烷基，較佳為R^{31}～R^{34}之4個取代基中之3個為未經取代之苯基或經取代之苯基，例如可例示苯基或甲苯基，又，剩餘1個為碳數1～18之烷基、碳數6～18之芳基或碳數7～18之芳烷基。又，關於陰離子(Y^-)，可例舉：氯離子(Cl^-)、溴離子

(Br^-)、碘離子(I^-)等鹵化物離子；或羧酸根基(-COO^-)、磺酸根基(-SO_3^-)、烷氧基(-O^-)等酸基。該化合物可以市售品之形式獲取，例如可例舉：鹵化四正丁基鏻、鹵化四正丙基鏻等鹵化四烷基鏻、鹵化三乙基苄基鏻等鹵化三烷基苄基鏻、鹵化三苯基甲基鏻、鹵化三苯基乙基鏻等鹵化三苯基單烷基鏻、鹵化三苯基苄基鏻、鹵化四苯基鏻、鹵化三甲苯基單芳基鏻或鹵化三甲苯基單烷基鏻(以上，鹵素原子為氯原子或溴原子)。尤較佳為鹵化三苯基甲基鏻、鹵化三苯基乙基鏻等鹵化三苯基單烷基鏻、鹵化三苯基苄基鏻等鹵化三苯基單芳基鏻、鹵化三甲苯基單苯基鏻等鹵化三甲苯基單芳基鏻、或鹵化三甲苯基單甲基鏻等鹵化三甲苯基單烷基鏻(鹵素原子為氯原子或溴原子)。

【0200】

又，作為膦類，可例舉：甲基膦、乙基膦、丙基膦、異丙基膦、異丁基膦、苯基膦等第一膦；二甲基膦、二乙基膦、二異丙基膦、二異戊基膦、二苯基膦等第二膦；三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦、甲基二苯基膦、二甲基苯基膦等第三膦。

【0201】

式(D-8)之化合物為具有$R^{35}R^{36}R^{37}S^+Y^-$之結構之三級銃鹽。R^{35}、R^{36}及R^{37}例如為乙基、丙基、丁基、環己基甲基等碳數1～18之烷基、苯基等碳數6～18之芳基或苄基等碳數7～18之芳烷基，較佳為R^{35}～R^{37}之3個取代基中之2個為未經取代之苯基或經取代之苯基，例如可例示苯基或甲苯基，又，剩餘1個為碳數1～18之烷基、碳數6～18之芳基或碳數7～18之芳烷基。又，關於陰離子(Y^-)，可例舉：氯離子(Cl^-)、溴離子(Br^-)、碘離子(I^-)等鹵化物離子；或羧酸根基(-COO^-)、磺酸根基(-SO_3^-)、烷氧基(-

O^-)、馬來酸根陰離子、硝酸根陰離子等酸基。該化合物可以市售品之形式獲取，例如可例舉：鹵化三正丁基銨、鹵化三正丙基銨等鹵化三烷基銨、鹵化二乙基苄基銨等鹵化二烷基苄基銨、鹵化二苯基甲基銨、鹵化二苯基乙基銨等鹵化二苯基單烷基銨、鹵化三苯基銨(以上，鹵素原子為氯原子或溴原子)、三正丁基銨羧酸鹽、三正丙基銨羧酸鹽等三烷基銨羧酸鹽、二乙基苄基銨羧酸鹽等二烷基苄基銨羧酸鹽、二苯基甲基銨羧酸鹽、二苯基乙基銨羧酸鹽等二苯基單烷基銨羧酸鹽、三苯基銨羧酸鹽。又，可較佳地使用鹵化三苯基銨、三苯基銨羧酸鹽。

【0202】

又，作為硬化觸媒，可添加含氮矽烷化合物。作為含氮矽烷化合物，可例舉N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-4,5-二氫咪唑等含有咪唑環之矽烷化合物。

【0203】

於使用硬化觸媒之情形時，相對於聚矽氧烷100質量份，較佳為0.1～30質量份，更佳為0.5～25質量份，進而較佳為1～20質量份。

【0204】

＜硝酸＞

含矽抗蝕下層膜形成用成組合物較佳為含有硝酸。

硝酸可在製備含矽抗蝕下層膜形成用組合物時添加，亦可在製造上述聚矽氧烷時，作為水解觸媒或用於矽烷醇基之醇封端時，將其殘存於聚矽氧烷清漆中之物質作為硝酸處理。

【0205】

基於含矽抗蝕下層膜形成用組合物之總質量，硝酸之調配量(剩餘硝

酸量)例如可設為0.0001質量%～1質量%、或0.001質量%～0.1質量%、或0.005質量%～0.05質量%。

【0206】

＜胺、氫氧化物＞

就更加充分地獲得本發明之效果之觀點而言，含矽抗蝕下層膜形成用組合物較佳為含有選自胺及氫氧化物中之至少一種。

【0207】

作為胺，可例舉：氨；單甲醇胺、單乙醇胺、單丙醇胺、甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺等一級胺；二甲基胺、乙基甲基胺、二乙基胺等二級胺；三甲胺、三乙胺、三丙胺、二甲基乙基胺、甲基二異丙基胺、二異丙基乙基胺、二乙基乙醇胺、三乙醇胺等三級胺；伸乙基二胺、四甲基伸乙基二胺等胺；吡啶、味啉等環狀胺等。

【0208】

作為氫氧化物，可例舉：無機鹼氫氧化物、有機鹼氫氧化物。

作為無機鹼氫氧化物，例如可例舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀等。

作為有機鹼氫氧化物，例如可例舉：氫氧化四烷基銨、氫氧化三芳基銃、氫氧化二芳基鎓等。作為氫氧化四烷基銨，例如可例舉：氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨等。作為氫氧化三芳基銃，例如可例舉：氫氧化三苯基銃、氫氧化三(第三丁基苯基)銃等。作為氫氧化二芳基鎓，可例舉：氫氧化二苯基鎓、氫氧化雙(第三丁基苯基)鎓等。

【0209】

相對於聚矽氧烷100質量份，含矽抗蝕下層膜形成用組合物中之胺與氫氧化物之成分之含量較佳為可設為0.05～20質量份，更佳為可設為0.1

～15質量份，進而較佳為可設為0.5～10質量份。

【0210】

＜其他成分(其他添加劑)＞

根據組合物之用途，可向本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物中調配各種作為其他成分之添加劑(亦稱為其他添加劑)。

作為可調配於抗蝕下層膜形成用組合物之其他成分(其他添加劑)，例如可例舉：交聯劑、交聯觸媒、穩定劑(有機酸、水、醇等)、有機聚合物、酸產生劑、界面活性劑(非離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、矽系界面活性劑、氟系界面活性劑、UV(Ultraviolet，紫外線)硬化型界面活性劑等)、pH值調整劑、金屬氧化物、流變調整劑、接著助劑等形成抗蝕下層膜、或抗反射膜、圖案反轉用膜等可用於製造半導體裝置之各種膜的材料(組合物)中所調配之公知之添加劑。

再者，以下例示出各種添加劑，但並不限定於該等。

【0211】

＜＜穩定劑＞＞

穩定劑可為了水解性矽烷混合物之水解縮合物之穩定等目的而添加，作為其具體例，可添加有機酸、水、醇或其等之組合。

作為有機酸，例如可例舉：草酸、丙二酸、甲基丙二酸、琥珀酸、馬來酸、蘋果酸、酒石酸、鄰苯二甲酸、檸檬酸、戊二酸、乳酸、水楊酸等。其中，較佳為草酸、馬來酸。於添加有機酸之情形時，其添加量相對於上述水解性矽烷混合物之水解縮合物之質量為0.1～5.0質量%。該等有機酸亦可作為pH值調整劑發揮作用。

水可使用純水、超純水、離子交換水等，於使用水之情形時，其添加量可設為相對於抗蝕下層膜形成用組合物100質量份為1質量份～20質量份。

作為醇，較佳為容易藉由塗佈後之加熱而飛散(揮發)之醇，例如可例舉：甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等。於添加醇之情形時，其添加量可設為相對於抗蝕下層膜形成用組合物100質量份為1質量份～20質量份。

【0212】

＜＜有機聚合物＞＞

藉由將有機聚合物添加於該抗蝕下層膜形成用組合物中，可調整由該組合物所形成之膜(抗蝕下層膜)之乾式蝕刻速度(每單位時間之膜厚減少量)、或者衰減係數或折射率等。該有機聚合物化合物並無特別限制，可根據其添加目的，自各種有機聚合物(縮聚聚合物及加成聚合聚合物)中適宜地選擇。

作為其具體例，可例舉：聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚乙烯醚、苯酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆、聚醚、聚醯胺、聚碳酸酯等加成聚合聚合物及縮聚聚合物。

於本發明中，包含作為吸光部位發揮功能之苯環、萘環、蒽環、三吡環、喹啉環、喹噁啉環等芳香環或雜芳香環之有機聚合物亦可適宜地用於需要此種功能之情形。作為此種有機聚合物化合物之具體例，可例舉包含丙烯酸苄酯、丙烯酸苄基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、苯乙烯、羥基苯乙烯、苄基乙烯基醚及N-苯基馬來醯亞胺等加成聚合性單體作為其結構單元之加成聚合聚合物、或苯

酚酚醛清漆及萘酚酚醛清漆等縮聚聚合物，但並不限定於該等。

【0213】

於使用加成聚合聚合物作為有機聚合物化合物之情形時，該聚合物化合物可為均聚物、共聚物之任一者。

在製造加成聚合聚合物時使用加成聚合性單體，作為此種加成聚合性單體之具體例，可例舉丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯醯胺化合物、甲基丙烯醯胺化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、馬來醯亞胺化合物、馬來酸酐、丙烯腈等，但並不限定於該等。

【0214】

作為丙烯酸酯化合物之具體例，可例舉丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸3-氯-2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2,2,2-三氯乙酯、丙烯酸2-溴乙酯、丙烯酸4-羥基丁酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸四氫呋喃甲酯、丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯、5-丙烯醯氧基-6-羥基降萡烯-2-羧基(carboxylic)-6-內酯、3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、丙烯酸縮水甘油酯等，但並不限定於該等。

【0215】

作為甲基丙烯酸酯化合物之具體例，可例舉甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲

基丙烯酸2,2,2-三氯乙酯、甲基丙烯酸2-溴乙酯、甲基丙烯酸4-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸四氫呋喃甲酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯、5-甲基丙烯醯氧基-6-羥基降萡烯-2-羧基(carboxylic)-6-內酯、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸2-苯基乙酯、甲基丙烯酸羥基苯酯、甲基丙烯酸溴苯酯等，但並不限定於該等。

【0216】

作為丙烯醯胺化合物之具體例，可例舉丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N-苄基丙烯醯胺、N-苯基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-蒽基丙烯醯胺等，但並不限定於該等。

【0217】

作為甲基丙烯醯胺化合物之具體例，可例舉甲基丙烯醯胺、N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、N-苄基甲基丙烯醯胺、N-苯基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N-蒽基甲基丙烯醯胺等，但並不限定於該等。

【0218】

作為乙烯基化合物之具體例，可例舉乙烯醇、2-羥基乙基乙烯基醚、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、乙烯基三甲氧基矽烷、2-氯乙基乙烯基醚、2-甲氧基乙基乙烯基醚、乙烯基萘、乙烯基蒽等，但並不限定於該等。

【0219】

作為苯乙烯化合物之具體例，可例舉苯乙烯、羥基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氰基苯乙烯、乙醯基苯乙烯等，但並不限

定於該等。

【0220】

作為馬來醯亞胺化合物，可例舉馬來醯亞胺、N-甲基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-苄基馬來醯亞胺、N-羥基乙基馬來醯亞胺等，但並不限定於該等。

【0221】

於使用縮聚聚合物作為聚合物之情形時，作為此種聚合物，例如可例舉二醇化合物與二羧酸化合物之縮聚聚合物。作為二醇化合物，可例舉：二乙二醇、己二醇、丁二醇等。作為二羧酸化合物，可例舉：琥珀酸、己二酸、對苯二甲酸、馬來酸酐等。又，例如可例舉聚苯四甲酸醯亞胺、聚(對苯二甲醯對苯二胺)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺，但並不限定於該等。

於有機聚合物化合物包含羥基之情形時，該羥基可與水解縮合物等進行交聯反應。

【0222】

上述有機聚合物化合物之重量平均分子量通常可設為1,000～1,000,000。於調配有機聚合物化合物之情形時，就充分獲得作為聚合物之功能之效果，並且抑制其於組合物中之析出之觀點而言，可將其重量平均分子量例如設為3,000～300,000、或5,000～300,000、或10,000～200,000等。

此種有機聚合物化合物可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0223】

於本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物包含有機聚合物化合物之

情形時，其含量係考慮到該有機聚合物化合物之功能等而適宜地確定，因此無法一概而定，通常可相對於上述水解性矽烷混合物之水解縮合物之質量而設為1～200質量%之範圍，就抑制其於組合物中之析出之觀點等而言，例如可設為100質量%以下，較佳為可設為50質量%以下，更佳為可設為30質量%以下，就充分獲得其效果之觀點等而言，例如可設為5質量%以上，較佳為可設為10質量%以上，更佳為可設為30質量%以上。

【0224】

＜＜酸產生劑＞＞

作為酸產生劑，可例舉熱酸產生劑或光酸產生劑，可較佳地使用光酸產生劑。

作為光酸產生劑，可例舉鎓鹽化合物、磺醯亞胺化合物、二磺醯基重氮甲烷化合物等，但並不限定於該等。

又，作為熱酸產生劑，例如可例舉四甲基銨硝酸鹽等，但並不限定於此。

【0225】

作為鎓鹽化合物之具體例，可例舉二苯基鿄六氟磷酸鹽、二苯基鿄三氟甲磺酸鹽、二苯基鿄九氟正丁磺酸鹽、二苯基鿄全氟正辛磺酸鹽、二苯基鿄樟腦磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鿄樟腦磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鿄三氟甲磺酸鹽等鿄鹽化合物、三苯基銕六氟銻酸鹽、三苯基銕九氟正丁磺酸鹽、三苯基銕樟腦磺酸鹽、三苯基銕三氟甲磺酸鹽、三苯基銕硝酸鹽(nitrate)、三苯基銕三氟乙酸鹽、三苯基銕馬來酸鹽、氯化三苯基銕等銕鹽化合物等，但並不限定於該等。

【0226】

作為磺醯亞胺化合物之具體例，可例舉N-(三氟甲磺醯氧基)丁二醯亞胺、N-(九氟正丁磺醯氧基)丁二醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)丁二醯亞胺、N-(三氟甲磺醯氧基)萘二甲醯亞胺等，但並不限定於該等。

【0227】

作為二磺醯基重氮甲烷化合物之具體例，可例舉雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷、甲基磺醯基-對甲苯磺醯基重氮甲烷等，但並不限定於該等。

【0228】

於含矽抗蝕下層膜形成用組合物包含酸產生劑之情形時，其含量係考慮到酸產生劑之種類等而適宜地確定，因此無法一概而定，通常相對於上述水解性矽烷混合物之水解縮合物之質量為0.01～5質量%之範圍，就抑制組合物中之酸產生劑之析出之觀點等而言，較佳為3質量%以下，更佳為1質量%以下，就充分獲得其效果等觀點而言，較佳為0.1質量%以上，更佳為0.5質量%以上。

再者，酸產生劑可單獨使用一種或組合兩種以上使用，又，亦可併用光酸產生劑及熱酸產生劑。

【0229】

＜＜界面活性劑＞＞

界面活性劑係在將上述含矽抗蝕下層膜形成用組合物塗佈於基板時，有效抑制針孔、輝紋等之產生。作為上述界面活性劑，可例舉非離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、矽系界面活性劑、氟系界面活性劑、UV硬化型界面活性劑等。更具體而言，例如可

例舉聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鯨蠟基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚類、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物類、山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯等山梨醇酐脂肪酸酯類、聚氧乙烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑、商品名Eftop(註冊商標)EF301、EF303、EF352(三菱綜合材料電子化成股份有限公司(舊Tohkem Products股份有限公司)製造)、商品名Megafac(註冊商標)F171、F173、R-08、R-30、R-30N、R-40LM(DIC股份有限公司製造)、Fluorad FC430、FC431(3M Japan股份有限公司製造)、商品名AsahiGuard(註冊商標)AG710(AGC股份有限公司製造)、Surflon(註冊商標)S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC Seimi Chemical股份有限公司製造)等氟系界面活性劑、及有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業股份有限公司製造)等，但並不限定於該等。

界面活性劑可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

【0230】

於含矽抗蝕下層膜形成用組合物包含界面活性劑之情形時，相對於上述水解性矽烷混合物之水解縮合物之質量，其含量通常為0.0001～5質量%，較佳為可設為0.001～4質量%，更佳為可設為0.01～3質量%。

【0231】

＜＜流變調整劑＞＞

流變調整劑主要出於提昇含矽抗蝕下層膜形成用組合物之流動性，尤其是於烘乾步驟中，提昇所形成之膜之膜厚均勻性或提高組合物向孔內部之填充性之目的而添加。作為具體例，可例舉：鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸丁基異癸酯等鄰苯二甲酸衍生物；己二酸二正丁酯、己二酸二異丁酯、己二酸二異辛酯、己二酸辛基癸酯等己二酸衍生物；馬來酸二正丁酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二壬酯等馬來酸衍生物；油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氫呋喃甲酯等油酸衍生物；或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物等。

於使用該等流變調整劑之情形時，其添加量相對於含矽抗蝕下層膜形成用組合物之全部形成膜之成分通常未達30質量%。

【0232】

＜＜接著助劑＞＞

接著助劑主要出於提昇基板或抗蝕劑與由含矽抗蝕下層膜形成用組合物所形成之膜(抗蝕下層膜)之密接性，尤其是在顯影時抑制、防止抗蝕劑之剝離之目的而添加。作為具體例，可例舉：三甲基氯矽烷、二甲基乙烯基氯矽烷、甲基二苯基氯矽烷、氯甲基二甲基氯矽烷等氯矽烷類；三甲基甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二甲基乙烯基乙氧基矽烷等烷氧基矽烷類；六甲基二矽氮烷、N,N'-雙(三甲基矽烷基)脲、二甲基三甲基矽烷基胺、三甲基矽烷基咪唑等矽氮烷類；γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷等其他矽烷類；苯并三唑、苯并咪唑、吲唑、咪唑、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并噁唑、脲唑、硫脲嘧啶、巰基咪唑、巰基嘧

啶等雜環式化合物；或1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲等脲或硫脲化合物。

於使用該等接著助劑之情形時，其添加量相對於含矽抗蝕下層膜形成用組合物之全部固形物成分通常未達5質量%，較佳為未達2質量%。

【0233】

＜＜pH值調整劑＞＞

又，作為pH值調整劑，可例舉作為上述穩定劑而例舉之有機酸等具有1個或2個以上之羧酸基之酸以外。於使用pH值調整劑之情形時，相對於聚矽氧烷之100質量份，其添加量可設為0.01～20質量份、或0.01～10質量份、或0.01～5質量份之比率。

【0234】

＜＜金屬氧化物＞＞

又，作為可添加於含矽抗蝕下層膜形成用組合物中之金屬氧化物，例如，可例舉錫(Sn)、鈦(Ti)、鋁(Al)、鋯(Zr)、鋅(Zn)、鈮(Nb)、鉭(Ta)及W(鎢)等金屬及硼(B)、矽(Si)、鍺(Ge)、砷(As)、銻(Sb)、及碲(Te)等半金屬中之一種或兩種以上之組合之氧化物，但並不限定於該等。

【0235】

相對於該組合物之總質量，含矽抗蝕下層膜形成用組合物中之形成膜之成分之濃度例如可設為0.1～50質量%、0.1～30質量%、0.1～25質量%、0.5～20.0質量%。

形成膜之成分中之聚矽氧烷之含量通常為20質量%～100質量%，就再現性良好地獲得本發明之效果之觀點等而言，其下限值較佳為50質量%，更佳為60質量%，進而較佳為70質量%，進而更佳為80質量%，且其上限值較佳為99質量%，其餘可採用下述添加劑。

又，該含矽抗蝕下層膜形成用組合物較佳為具有pH值2～5，更佳為具有pH值3～4。

【0236】

含矽抗蝕下層膜形成用組合物可藉由將上述水解性矽烷混合物之水解縮合物、溶劑、及根據所需而包含其他成分時之該其他成分加以混合而製造。此時，可預先準備包含水解縮合物等之溶液，將該溶液與溶劑或其他成分進行混合。

混合順序並無特別限定。例如，可向包含水解縮合物等之溶液中添加溶劑並加以混合，向該混合物中添加其他成分，亦可將包含水解縮合物等之溶液、溶劑及其他成分同時進行混合。

若有需要，則可在最後進一步追加添加溶劑，或於混合物中不包含相對容易溶解於溶劑之一部分成分，而於最後添加該成分，就抑制構成成分之凝集或分離，再現性良好地製備均勻性優異之組合物之觀點而言，較佳為預先準備良好地溶解有水解縮合物等之溶液，使用其製備組合物。再者，注意水解縮合物等根據共同混合之溶劑之種類或量、其他成分之量或性質等，在將該等加以混合時有可能凝集或沉澱。又，亦注意於使用溶解有水解縮合物等之溶液製備組合物之情形時，需確定水解縮合物等之溶液之濃度或其使用量，以便使最終所獲得之組合物中之水解縮合物等成為所需之量。

亦可在製備組合物時，於不使成分發生分解或變質之範圍內適宜地進行加熱。

【0237】

於本發明中，可在製造含矽抗蝕下層膜形成用組合物之中途階段、

或在將所有成分加以混合之後，使用次微米級之過濾器等進行過濾。再者，此時所使用之過濾器之材料種類沒有限制，例如可使用尼龍製過濾器、氟樹脂製過濾器等。

【0238】

本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物可適宜地用作微影步驟中所使用之抗蝕下層膜形成用組合物。

又，本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物可適宜地用作EUV(Extreme Ultra Violet，極紫外線)或ArF微影步驟中所使用之抗蝕下層膜形成用組合物。

【0239】

[含矽抗蝕下層膜、積層體、圖案形成方法及半導體元件之製造方法]

本發明之含矽抗蝕下層膜為本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物之硬化物。

【0240】

本發明之積層體例如具備半導體基板及本發明之含矽抗蝕下層膜。

【0241】

本發明之半導體元件之製造方法例如包括如下步驟：

於基板上形成有機下層膜；

使用本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物於有機下層膜上形成含矽抗蝕下層膜；及

於含矽抗蝕下層膜上形成抗蝕膜。

【0242】

本發明之圖案形成方法例如包括如下步驟：

於半導體基板上形成有機下層膜；

於有機下層膜上塗佈本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，進行焙燒，形成含矽抗蝕下層膜；

於含矽抗蝕下層膜上形成抗蝕膜；

對抗蝕膜進行曝光、顯影，獲得抗蝕圖案；

將抗蝕圖案用於遮罩，對含矽抗蝕下層膜進行蝕刻；及

將經圖案化之含矽抗蝕下層膜用作遮罩，對有機下層膜進行蝕刻。

【0243】

以下，作為本發明之一態樣，對本發明之含矽抗蝕下層膜、或使用本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物之積層體、圖案形成方法、以及半導體元件之製造方法進行說明。

【0244】

首先，藉由旋轉塗佈機、塗佈機等適當之塗佈方法，於用於製造精密積體電路元件之基板[例如，由氧化矽膜、氮化矽膜或氮氧化矽膜被覆之矽晶圓等半導體基板、氮化矽基板、石英基板、玻璃基板(包含無鹼玻璃、低鹼玻璃、結晶化玻璃)、形成有ITO(銦錫氧化物)膜或IZO(銦鋅氧化物)膜之玻璃基板、塑膠(聚醯亞胺、PET(polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)等)基板、低介電常數材料(low-k材料)被覆基板、軟性基板等]上塗佈本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其後，藉由使用加熱板等加熱方法進行焙燒而使組合物成為硬化物，形成抗蝕下層膜。以下，於本說明書中，含矽抗蝕下層膜係指由本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物所形成之膜。

進行焙燒之條件係自焙燒溫度40℃～400℃或80℃～250℃、焙燒時

間0.3分鐘～60分鐘中適宜地選擇。較佳為焙燒溫度150℃～250℃、焙燒時間0.5分鐘～2分鐘。

此處所形成之抗蝕下層膜之膜厚例如為10 nm～1,000 nm、或20 nm～500 nm、或50 nm～300 nm、或100 nm～200 nm、或10～150 nm。

再者，形成抗蝕下層膜時所使用之含矽抗蝕下層膜形成用組合物可使用經尼龍過濾器過濾之含矽抗蝕下層膜形成用組合物。此處，經尼龍過濾器過濾之含矽抗蝕下層膜形成用組合物係指在製造含矽抗蝕下層膜形成用組合物之中途階段、或將所有成分加以混合之後，進行尼龍過濾器過濾後所得之組合物。

【0245】

於本發明之一態樣中，採用於基板上形成有機下層膜後，於其上形成含矽抗蝕下層膜之態樣，根據情形，亦可採用不設置有機下層膜之態樣。

此處所使用之有機下層膜並無特別限制，可自以往於微影製程中慣用者中任意地選用。

藉由採用於基板上設置有機下層膜，於其上設置含矽抗蝕下層膜，進而於其上再設置下述抗蝕膜之態樣，光阻膜之圖案寬度變窄，即便於為了防止圖案崩塌而將光阻膜被覆得較薄之情形時，亦可藉由選擇下述適當之蝕刻氣體而進行基板之加工。例如，可使用對光阻膜具有足夠快之蝕刻速度之氟系氣體作為蝕刻氣體，進行含矽抗蝕下層膜之加工，又，可使用對含矽抗蝕下層膜具有足夠快之蝕刻速度之氧系氣體作為蝕刻氣體，進行有機下層膜之加工，進而，可使用對有機下層膜具有足夠快之蝕刻速度之氟系氣體作為蝕刻氣體，進行基板之加工。

再者，關於此時可使用之基板及塗佈方法，可例舉與上述基板及塗佈方法相同者。

【0246】

繼而，於含矽抗蝕下層膜上例如形成光阻材料之層(抗蝕膜)。抗蝕膜之形成可藉由周知之方法來進行，即，例如藉由於含矽抗蝕下層膜上塗佈塗佈型抗蝕材料(抗蝕膜形成用組合物)並進行焙燒來進行。

抗蝕膜之膜厚例如為10 nm～10,000 nm、或100 nm～2,000 nm、或200 nm～1,000 nm、或30 nm～200 nm。

【0247】

形成於含矽抗蝕下層膜上之抗蝕膜所使用之光阻材料只要為對用於曝光之光(例如，KrF準分子雷射、ArF準分子雷射等)敏感之材料即可，並無特別限定，可使用負型光阻材料及正型光阻材料之任一者。例如，有如下材料：包含酚醛清漆樹脂及1,2-二疊氮萘醌磺酸酯之正型光阻材料；包含具有藉由酸而分解從而使鹼溶解速度上升之基之黏合劑及光酸產生劑之化學增幅型光阻材料；包含藉由酸而分解從而使光阻材料之鹼溶解速度上升之低分子化合物、鹼可溶性黏合劑及光酸產生劑之化學增幅型光阻材料；及包含具有藉由酸而分解從而使鹼溶解速度上升之基之黏合劑、藉由酸而分解從而使光阻材料之鹼溶解速度上升之低分子化合物及光酸產生劑的化學增幅型光阻材料等。

作為可作為市售品而獲取之具體例，可例舉Shipley公司製造之名稱為APEX-E之商品、住友化學股份有限公司製造之名稱為PAR710之商品、JSR股份有限公司製造之名稱為AR2772JN之商品、及信越化學工業股份有限公司製造之名稱為SEPR430之商品等，但並不限定於該等。又，

例如可例舉如Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)或Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)所記載之含氟原子聚合物系光阻材料。

【0248】

又，對於形成於含矽抗蝕下層膜上之抗蝕膜，可使用電子束微影用抗蝕膜(亦稱為電子束抗蝕膜)或EUV微影用抗蝕膜(亦稱為EUV抗蝕膜)來代替光阻膜。

【0249】

用於形成電子束抗蝕膜之電子束抗蝕材料可使用負型材料、正型材料之任一者。作為其具體例，有如下材料：包含酸產生劑及具有藉由酸而分解從而改變鹼溶解速度之基之黏合劑之化學增幅型抗蝕材料；包含鹼可溶性黏合劑、酸產生劑及藉由酸而分解從而改變抗蝕材料之鹼溶解速度之低分子化合物之化學增幅型抗蝕材料；包含酸產生劑、具有藉由酸而分解從而改變鹼溶解速度之基之黏合劑及藉由酸而分解從而改變抗蝕材料之鹼溶解速度之低分子化合物的化學增幅型抗蝕材料；包含具有藉由電子束而分解從而改變鹼溶解速度之基之黏合劑之非化學增幅型抗蝕材料；具有因電子束而斷裂從而改變鹼溶解速度之部位之黏合劑之非化學增幅型抗蝕材料等。於使用該等電子束抗蝕材料之情形時，亦可以與照射源採用電子束且使用光阻材料之情形相同之方式形成抗蝕膜之圖案。

又，用於形成EUV抗蝕膜之EUV抗蝕材料可使用甲基丙烯酸酯樹脂系抗蝕材料。

【0250】

抗蝕材料亦可為含有金屬之抗蝕劑。

含有金屬之抗蝕劑亦被稱為金屬氧化物抗蝕劑(metal oxide抗蝕劑(MOR))，具有代表性的是，可例舉錫氧化物系抗蝕劑。

作為金屬氧化物抗蝕材料，例如可例舉日本專利特開2019-113855號公報中所記載之藉由金屬碳鍵及/或金屬羧酸鹽鍵而包含具有有機配位基之金屬氧-羥網絡之塗佈組合物。

含有金屬之抗蝕劑之一例使用過氧配位基作為放射線敏感性穩定配位基。關於過氧基之金屬氧-羥化合物，例如於日本專利公表2019-532489號公報之段落[0011]中所記載之專利文獻中對其詳細情況進行了說明。作為該專利文獻，例如可例舉：美國專利第9,176,377B2號說明書、美國專利申請公開第2013/0224652A1號說明書、美國專利第9,310,684B2號說明書、美國專利申請公開第2016/0116839A1號說明書、美國專利申請公開第15/291738號說明書。

【0251】

繼而，經由規定之遮罩(reticle)對形成於含矽抗蝕下層膜之上層之抗蝕膜進行曝光。曝光可使用KrF準分子雷射(波長248 nm)、ArF準分子雷射(波長193 nm)、F_2準分子雷射(波長157 nm)、EUV(波長13.5 nm)、電子束等。

曝光後，視需要亦可進行曝光後加熱(post exposure bake)。曝光後加熱於自加熱溫度70℃～150℃、加熱時間0.3分鐘～10分鐘中適宜地選擇之條件下進行。

【0252】

繼而，藉由顯影液(例如鹼性顯影液)進行顯影。藉此，例如於使用正型光阻膜之情形時，去除經曝光之部分之光阻膜，形成光阻膜之圖案。

作為顯影液(鹼性顯影液)，可例舉氫氧化鉀、氫氧化鈉等鹼金屬氫氧化物之水溶液、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼等氫氧化四級銨之水溶液、乙醇胺、丙基胺、伸乙基二胺等胺水溶液等鹼性水溶液(鹼性顯影液)等作為例子。進而，亦可向該等顯影液中添加界面活性劑等。顯影之條件係自溫度5～50℃、時間10秒～600秒中適宜地選擇。

【0253】

又，於本發明中，可使用有機溶劑作為顯影液，在曝光後藉由顯影液(溶劑)進行顯影。藉此，例如於使用負型光阻膜之情形時，去除未經曝光之部分之光阻膜，形成光阻膜之圖案。

作為顯影液(有機溶劑)，例如可例舉：乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單丙醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙酸2-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸4-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸3-乙基-3-甲氧基丁酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、乙酸2-乙氧基丁酯、乙酸4-乙氧基丁酯、乙酸4-丙氧基丁酯、乙酸2-甲氧基戊酯、乙酸3-甲氧基戊酯、乙酸4-甲氧基戊酯、乙酸2-甲基-3-甲氧基戊酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基戊酯、乙酸3-甲基-4-甲氧基戊酯、乙酸4-甲基-4-甲氧基戊酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙

酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯等。進而，亦可向該等顯影液中添加界面活性劑等。顯影之條件係自溫度5℃～50℃、時間10秒～600秒中適宜地選擇。

【0254】

將以該方式形成之光阻膜(上層)之圖案作為保護膜進行抗蝕下層膜(中間層)之去除，繼而，將包含經圖案化之光阻膜及經圖案化之抗蝕下層膜(中間層)之膜作為保護膜，進行有機下層膜(下層)之去除，最後，將經圖案化之光阻膜(上層)、經圖案化之抗蝕下層膜(中間層)及經圖案化之有機下層膜(下層)作為保護膜，進行基板之加工。

【0255】

以抗蝕膜(上層)之圖案作為保護膜所進行之抗蝕下層膜(中間層)之去除藉由乾式蝕刻來進行，可使用四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、一氧化碳、氬氣、氧氣、氮氣、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮、三氟化氯、氯氣、三氯硼烷及二氯硼烷等氣體。

再者，抗蝕下層膜之乾式蝕刻較佳為使用鹵素系氣體。利用鹵素系氣體所進行之乾式蝕刻基本不易去除包含有機物質之抗蝕膜(光阻膜)。相對於此，包含較多矽原子之含矽抗蝕下層膜可藉由鹵素系氣體迅速去除。因此，可抑制伴隨著該抗蝕下層膜之乾式蝕刻之光阻膜之膜厚之減少。並且，其結果，可以薄膜使用光阻膜。因此，抗蝕下層膜之乾式蝕刻較佳為使用氟系氣體，作為氟系氣體，例如可例舉四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、二氟甲烷(CH_2F_2)等，但並不限定於

該等。

【0256】

於在基板與抗蝕下層膜之間具有有機下層膜之情形時，繼而以包含(殘存時之經圖案化之抗蝕膜(上層)及)經圖案化之抗蝕下層膜(中間層)之膜作為保護膜所進行之有機下層膜(下層)之去除較佳為藉由基於氧系氣體(氧氣、氧氣/羰基硫化物(COS)混合氣體等)之乾式蝕刻來進行。其原因在於，包含較多矽原子之本發明之含矽抗蝕下層膜不易藉由基於氧系氣體之乾式蝕刻而去除。

【0257】

其後，以經圖案化之含矽抗蝕下層膜(中間層)及根據所需經圖案化之有機下層膜(下層)作為保護膜所進行之(半導體)基板之加工(圖案化)較佳為藉由基於氟系氣體之乾式蝕刻來進行。

作為氟系氣體，例如可例舉：四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷及二氟甲烷(CH_2F_2)等。

【0258】

可在有機下層膜之去除(圖案化)後或基板之加工(圖案化)後，進行抗蝕下層膜之去除。含矽抗蝕下層膜之去除可藉由乾式蝕刻或濕式蝕刻來實施。

含矽抗蝕下層膜之乾式蝕刻如圖案化中所例舉般，較佳為使用氟系氣體，例如，可例舉四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、二氟甲烷(CH_2F_2)等，但並不限定於該等。

作為含矽抗蝕下層膜之濕式蝕刻所使用之藥液，可例舉：稀氫氟酸(氫氟酸)、緩衝氫氟酸(HF與NH_4F之混合溶液)、含有鹽酸及過氧化氫之

水溶液(SC-2藥液)、含有硫酸及過氧化氫之水溶液(SPM藥液)、含有氫氟酸及過氧化氫之水溶液(FPM藥液)、或含有氨及過氧化氫之水溶液(SC-1藥液)、或抗蝕劑剝離液(ST-120(東京應化股份有限公司製造))等鹼性溶液。又，作為鹼性溶液，除上述藉由將氨、過氧化氫水及水加以混合而獲得之氨水過氧化氫混合物(SC-1藥液)以外，還可例舉含有1～99質量%之氨、四甲基氫氧化銨(TMAH)、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氫氧化膽鹼、苄基三甲基氫氧化銨、苄基三乙基氫氧化銨、DBU(二氮雜雙環十一烯)、DBN(二氮雜雙環壬烯)、羥胺、1-丁基-1-甲基吡咯啶鎓氫氧化物、1-丙基-1-甲基吡咯啶鎓氫氧化物、1-丁基-1-甲基哌啶鎓氫氧化物、1-丙基-1-甲基哌啶鎓氫氧化物、氫氧化甲哌(mepiquat hydroxide)、三甲基氫氧化銃、肼類、伸乙基二胺類或胍之水溶液。該等藥液亦可混合使用。

【0259】

又，可在抗蝕膜形成前於含矽抗蝕下層膜之上層形成有機系之抗反射膜。此處所使用之抗反射膜組合物並無特別限制，例如可自以往於微影製程中所慣用者中任意地選用，又，可藉由慣用之方法、例如藉由旋轉塗佈機、塗佈機所進行之塗佈及焙燒形成抗反射膜。

【0260】

又，塗佈含矽抗蝕下層膜形成用組合物之基板可於其表面具有藉由CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沉積)法等所形成之有機系或無機系之抗反射膜，亦可於其上形成含矽抗蝕下層膜。在於基板上形成有機下層膜後，於其上形成本發明之含矽抗蝕下層膜之情形時，所使用之基板亦可於其表面具有藉由CVD法等所形成之有機系或無機系之抗反射

膜。

【0261】

又，由含矽抗蝕下層膜形成用組合物所形成之含矽抗蝕下層膜根據微影製程中所使用之光之波長，有時會吸收該光。並且，於此種情形時，可作為具有防止來自基板之反射光之效果之抗反射膜發揮功能。

進而，含矽抗蝕下層膜亦可用作用於防止基板與抗蝕膜(光阻膜等)之相互作用之層、具有防止用於抗蝕膜之材料或對抗蝕膜進行曝光時所生成之物質對基板之不良作用之功能的層、具有防止在加熱焙燒時由基板所生成之物質向抗蝕膜之擴散之功能的層、及用於減少由半導體基板介電層所導致之抗蝕膜之中毒效應之障壁層等。

【0262】

含矽抗蝕下層膜可用於雙金屬鑲嵌製程中所使用之形成有導孔之基板，可用作可無間隙地填充孔之塞孔材料(嵌埋材料)。又，亦可用作用於使具有凹凸之半導體基板之表面平坦化之平坦化材料。

又，本發明之含矽抗蝕下層膜作為EUV抗蝕膜之下層膜，除作為硬質遮罩之功能以外，例如還可不與EUV抗蝕膜互相混合，而在EUV曝光(波長13.5 nm)時防止不佳之曝光之光、例如UV(紫外)光或DUV(深紫外)光(ArF光、KrF光)自基板或界面反射。因此，為了形成EUV抗蝕膜之下層抗反射膜，可適宜地使用本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物。即，作為EUV抗蝕膜之下層，可有效率地防止反射。於用作EUV抗蝕下層膜之情形時，其製程可與光阻劑用下層膜相同地進行。

【0263】

關於具備以上所說明之本發明之含矽抗蝕下層膜及半導體基板之積

層體，藉由使用該積層體，可適宜地加工半導體基板。

又，根據如上所述之半導體元件之製造方法，可再現性良好地實現精度較高之半導體基板之加工，因此有望穩定製造半導體元件，上述半導體元件之製造方法包括如下步驟：形成有機下層膜；使用本發明之含矽抗蝕下層膜形成用組合物於該有機下層膜上形成含矽抗蝕下層膜；及於該含矽抗蝕下層膜上形成抗蝕膜。

[實施例]

【0264】

以下，藉由實施例更加詳細對本發明之內容及效果進行說明，但本發明並不限定於該等。

【0265】

水解性矽烷之水解縮合物(聚有機矽氧烷)係重量平均分子量為1,000～1,000,000或1,000～100,000之縮合物。該等分子量係藉由基於GPC分析之聚苯乙烯換算所獲得之分子量。

關於GPC之測定條件，例如可使用GPC裝置(商品名HLC-8220GPC，東曹股份有限公司製造)、GPC管柱(商品名Shodex(註冊商標)KF803L、KF802、KF801，昭和電工股份有限公司製造)、管柱溫度40℃、作為溶離液(溶出溶劑)之四氫呋喃、流量(流速)1.0 mL/min、作為標準試樣之聚苯乙烯(昭和電工股份有限公司製造)來進行。

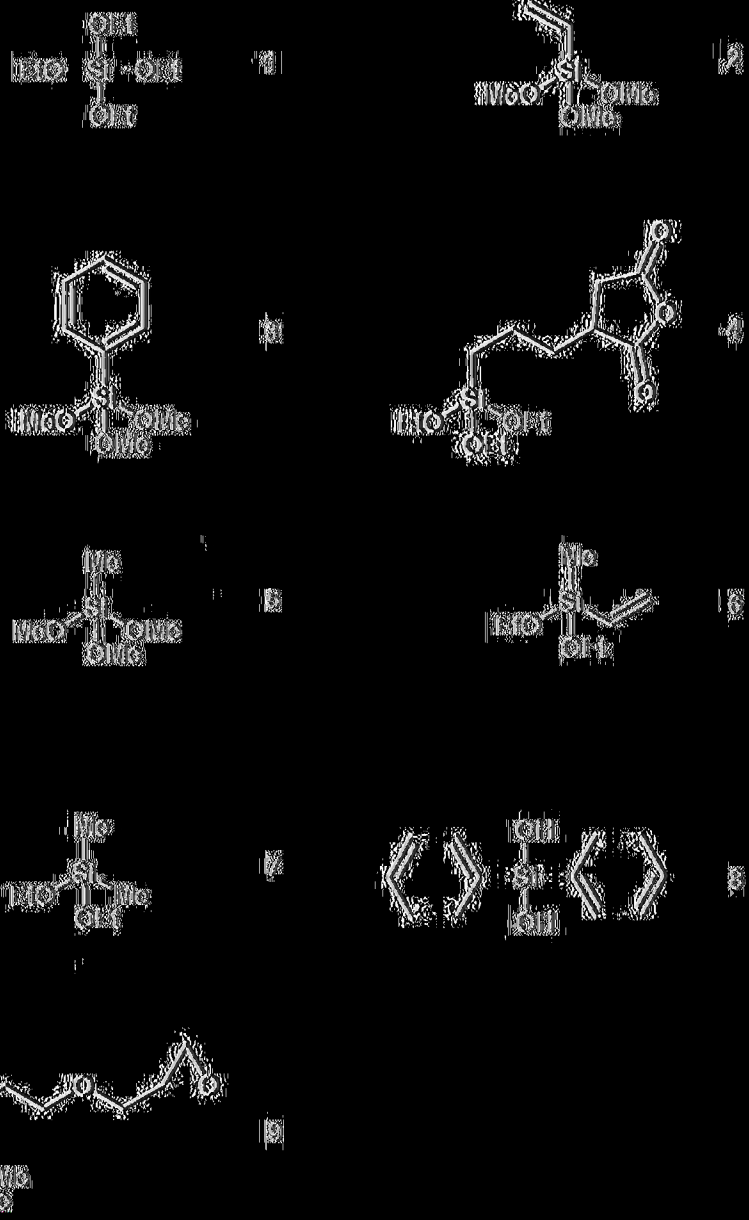
【0266】

[1]合成例1～9及比較合成例：水解縮合物(聚矽氧烷)之合成

各合成中所使用之化合物1～9如下所示。

[0267]

[化81]



上述式中，Me表示甲基，Et表示乙基。

[0268]

＜合成例1＞

將6.2 g之化合物1、5.9 g之化合物2、3.0 g之化合物3、1.5 g之化合物4、1.8 g之化合物5及25 g之1-乙氧基-2-丙醇裝入至200 mL之燒瓶中並進行攪拌，一面利用磁攪拌器對所獲得之溶液進行攪拌，一面向其中滴加

13 g之0.2 mol/L之硝酸水溶液。

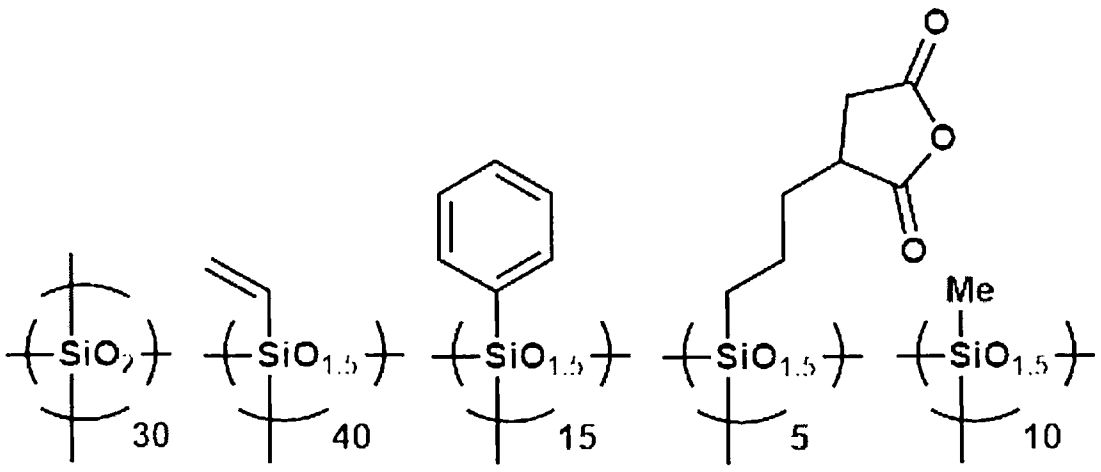
滴加後，將燒瓶轉移至調整為65℃之油浴中，反應20小時。其後，將反應溶液冷卻至室溫，向該反應溶液中添加34 g之1-乙氧基-2-丙醇，於減壓下，將水及硝酸、以及作為反應副產物之甲醇及乙醇蒸餾去除，藉此獲得以1-乙氧基-2-丙醇作為溶劑之水解縮合物(聚合物)之濃縮液。再者，所獲得之濃縮液之固形物成分濃度以於150℃下加熱時之固形剩餘物換算超過20質量%。

所獲得之水解縮合物(聚矽氧烷)相當於下述式，藉由GPC所得之重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算為1,539。

再者，於以下合成例、比較合成例中所記載之化學式中，於矽氧烷單元旁邊標註之數字表示莫耳比(合計100)。

【0269】

[化82]



【0270】

以與合成例1相同之條件，使用表1所示之化合物(單體)，進行＜合成例2＞至＜合成例9＞及＜比較合成例＞，分別獲得作為目標物之水解縮合物(聚矽氧烷化合物)。將所獲得之水解縮合物之重量平均分子量示於表1。

【0271】

[表1]

編號	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	化合物6	化合物7	化合物8	化合物9	重量平均分子量
合成例1	6.2 g	5.9 g	3.0 g	1.5 g	1.8 g	-	-	-	-	1539
(Mol%)	30	40	15	5	10					
合成例2	6.2 g	5.9 g	3.0 g	1.5 g	-	-	-	-	2.5 g	1793
(Mol%)	30	40	15	5					10	
合成例3	6.2 g	4.4 g	3.0 g	1.5 g	-	-	-	-	5 g	1702
(Mol%)	30	30	15	5					20	
合成例4	6.2 g	5.9 g	3.0 g	1.5 g	-	-	1.5 g	-	-	2250
(Mol%)	30	40	15	5			10			
合成例5	6.2 g	4.4 g	3.0 g	1.5 g	-	-	3 g	-	-	2427
(Mol%)	30	30	15	5			20			
合成例6	6.2 g	5.9 g	3.0 g	1.5 g	-	1.6 g	-	-	-	1956
(Mol%)	30	40	15	5		10				
合成例7	6.2 g	4.4 g	3.0 g	1.5 g	-	3.2 g	-	-	-	1983
(Mol%)	30	30	15	5		20				
合成例8	6.2 g	5.9 g	3.0 g	1.5 g	-	-	-	2.2 g	-	1377
(Mol%)	30	40	15	5				10		
合成例9	6.2 g	5.9 g	1.0 g	1.5 g	-	-	-	4.3 g	-	1213
(Mol%)	30	40	5	5				20		
比較合成例	12.5 g	-	-	-	4.6 g	-	-	-	-	4976
(Mol%)	70				30					

【0272】

[2]製備例1～9及比較製備例：含矽抗蝕下層膜形成用組合物(塗佈液)之製備

以表2所示之比率向上述合成例中所獲得之水解縮合物(聚合物)1～9及比較合成例之水解縮合物(聚合物)中混合添加劑、溶劑，利用0.02 μm之聚乙烯製過濾器進行過濾，藉此分別製備聚矽氧烷下層膜形成用組合物溶液。表2中之各添加量以質量份表示。

再者，表2中，組合物欄中所記載之各合成例為2質量份意指水解縮

合物為2質量份。又，表2中，MA意指馬來酸，TPSNO3意指三苯基銃硝酸鹽，PGEE意指丙二醇單乙醚，PGME意指丙二醇單甲醚。

【0273】

[表2]

編號	組合物	添加劑1	添加劑2	溶劑		
製備例1	合成例1	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
製備例2	合成例2	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
製備例3	合成例3	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
製備例4	合成例4	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
製備例5	合成例5	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
製備例6	合成例6	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
製備例7	合成例7	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
製備例8	合成例8	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
製備例9	合成例9	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12
比較製備例	比較合成例	MA	TPSNO3	PGEE	PGME	水
(質量份)	2	0.02	0.01	80	8	12

【0274】

[3]實施例1～9、比較例：基於FT-IR(Fourier Transform Infrared Radiation，傅立葉轉換紅外線光譜)之矽氧烷鍵之強度比之評價

將製備例1中所獲得之塗佈液旋轉塗佈於矽晶圓上，在加熱板上於215℃下加熱1分鐘，藉此形成含矽抗蝕下層膜。利用相同步驟於所形成之含矽抗蝕下層膜上進而進行2次積層，獲得經3次積層之含矽抗蝕下層膜

(膜厚80 nm)。

藉由相同程序，使用製備例2～9及比較製備例中所獲得之各塗佈液，分別形成含矽抗蝕下層膜。

關於所獲得之各含矽抗蝕下層膜，使用傅立葉變換紅外光譜法(FT/IR-6600(日本分光股份有限公司製造))，對於波數1000～1250 cm^{-1}處觀察到之矽氧烷鍵之峰值強度進行比較。峰值強度使用以比較例之含矽抗蝕下層膜之強度作為100進行標準化而得之值進行比較。於鍵之強度比低於比較例(例如為60以下等)之情形時，有溶解性提昇之傾向。將所獲得之結果示於表3。

【0275】

[4]實施例1～9、比較例：水接觸角之評價

將製備例1中所獲得之塗佈液旋轉塗佈於矽晶圓上，在加熱板上於215℃下加熱1分鐘，藉此形成含矽抗蝕下層膜。

藉由相同程序，使用製備例2～9及比較製備例中所獲得之各塗佈液，分別形成含矽抗蝕下層膜。

關於所獲得之各含矽抗蝕下層膜，使用全自動接觸角計DM-701(協和界面科學股份有限公司製造)，液量為3 μL，觸液後靜止7秒後進行測定。於水接觸角之值高於比較例之情形時，有溶解性提昇之傾向。將所獲得之測定結果示於表3。

【0276】

[5]實施例1～9、比較例：基於抗蝕劑剝離液ST-120(東京應化股份有限公司製造)之去除性評價

將製備例1中所獲得之塗佈液旋轉塗佈於矽晶圓上，在加熱板上於

215℃下加熱1分鐘，藉此形成含矽抗蝕下層膜(20 nm)。

藉由相同程序，使用製備例2～9及比較製備例中所獲得之各塗佈液，分別形成含矽抗蝕下層膜。

將形成有所獲得之各含矽抗蝕下層膜之矽晶圓於液溫調整為40℃之ST-120中浸漬60秒，繼而利用水沖洗20秒後，進行乾燥。然後，測定於ST-120中浸漬60秒後之含矽抗蝕下層膜之厚度，算出膜厚之變化率(%)。將浸漬後之膜厚相對於浸漬前之含矽抗蝕下層膜之膜厚之變化率為80%以上者評價為「非常良好」，將變化率為5%以上且未達80%者評價為「良好」，將變化率未達5%者評價為「不良」。將所獲得之結果示於表3。

【0277】

[表3]

實施例	製備例	矽氧烷鍵之強度比(%)	水接觸角(°)	ST-120藥液去除性
實施例1	製備例1	59	77	良好
實施例2	製備例2	51	70	良好
實施例3	製備例3	46	66	良好
實施例4	製備例4	54	81	非常良好
實施例5	製備例5	52	84	非常良好
實施例6	製備例6	51	78	非常良好
實施例7	製備例7	50	79	非常良好
實施例8	製備例8	57	82	非常良好
實施例9	製備例9	54	85	非常良好
比較例	比較製備例	100 (基準)	63	不良

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其含有包含下述式(1-1)所表示之水解性矽烷及下述式(2)所表示之水解性矽烷之水解性矽烷混合物之水解縮合物，用於形成可溶於鹼性藥液之含矽抗蝕下層膜，且

式(1-1)所表示之水解性矽烷由

[化1]

$$Si(R^{13})_4 \qquad (1\text{-}1)$$

表示，(式(1-1)中，

R^{13}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示羥基、烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子)，

式(2)所表示之水解性矽烷由

[化2]

$$(R^1)_j(R^2)_hSi(R^3)_{4-(j+h)} \qquad (2)$$

表示，(式(2)中，

R^1為鍵結於矽原子之基，且表示包含琥珀酸酐骨架之有機基，

R^2為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之鹵化烷基或可經取代之烷氧基烷基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、醯胺基、烷氧基、磺醯基或氰基之有機基、或者其等之兩種以上之組合，

R^3為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子，

j表示1，h表示0～2之整數，4－(j＋h)表示1～3之整數)。

【請求項2】

如請求項1之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其中上述水解性矽烷混合物中上述式(1-1)所表示之水解性矽烷之含有比率相對於上述水解性矽烷混合物中所包含之上述水解性矽烷100莫耳%為超過0莫耳%且為30莫耳%以下。

【請求項3】

如請求項1之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其中上述水解性矽烷混合物進而包含下述式(1)所表示之水解性矽烷，

[化3]

$$(R^{11})_a(R^{12})_bSi(R^{13})_{4-(a+b)} \qquad (1)$$

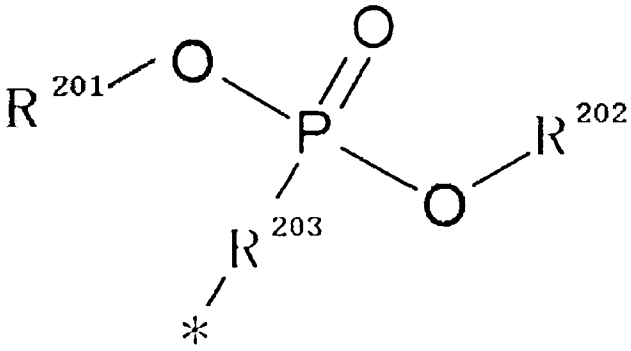
式(1)中，R^{11}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示下述式(2a)所表示之一價基或下述式(2b)所表示之一價基，

R^{12}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基、可經取代之鹵化烷基、可經取代之鹵化芳基、可經取代之鹵化芳烷基、可經取代之烷氧基烷基、可經取代之烷氧基芳基、可經取代之烷氧基芳烷基或可經取代之烯基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基、烷氧基、磺醯基或氰基之有機基、或者其等之兩種以上之組合，

又，R^{13}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示羥基、烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子，

a表示0～2之整數，b表示0～2之整數，4－(a＋b)表示1～3之整數，

[化4]

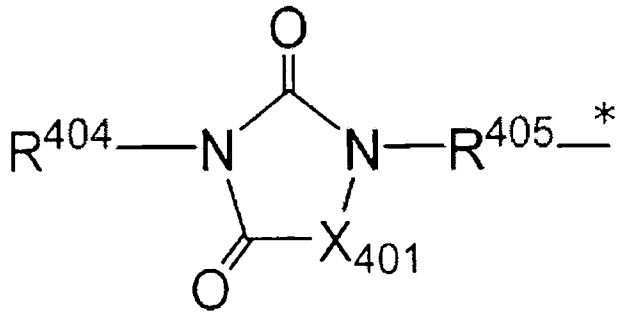


(2a)

(式(2a)中，

R^{201}～R^{202}彼此獨立地表示氫原子、包含可經取代之烷基之有機基，R^{203}表示可經取代之伸烷基，*表示與矽原子鍵結之鍵結鍵)，

[化5]



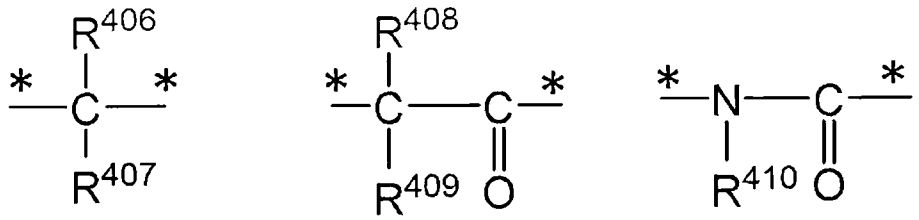
(2b)

(式(2b)中，

R^{404}彼此獨立地表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基、或者具有環氧基之有機基或具有磺醯基之有機基，R^{405}彼此獨立地表示伸烷基、羥基伸烷基、硫鍵(-S-)、醚鍵(-O-)或酯鍵(-CO-O-或-O-CO-)；*表示鍵結鍵；

X_{401}彼此獨立地表示下述式(4-3)～式(4-5)所表示之基之任一者，並且下述式(4-4)及式(4-5)中之酮基之碳原子與式(2b)中之R^{405}所鍵結之氮原子鍵結；

[化6]



(4-3)　　(4-4)　　(4-5)

(式(4-3)～式(4-5)中，

R^{406}～R^{410}彼此獨立地表示氫原子、可經取代之烷基、可經取代之烯基、或者具有環氧基或磺醯基之有機基；*表示鍵結鍵))。

【請求項4】

如請求項3之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其包含上述式(1)所表示之水解性矽烷中之下述式(1-2)所表示之水解性矽烷，

[化7]

$$(R^{11})_c(R^{12})_dSi(R^{13})_2 \qquad (1\text{-}2)$$

(式(1-2)中，

R^{11}表示與上述式(1)中之R^{11}相同者；

R^{12}表示與上述式(1)中之R^{12}相同者；

R^{13}表示與上述式(1)中之R^{13}相同者；

c表示0～2之整數，d表示0～2之整數，且c＋d＝2)。

【請求項5】

如請求項3之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，其包含上述式(1)所表示之水解性矽烷中之下述式(1-3)所表示之水解性矽烷，

[化8]

$$(R^{17})_fSi(R^{18})_{4-f} \qquad (1\text{-}3)$$

(式(1-3)中，R^{17}為鍵結於矽原子之基，且彼此獨立地表示可經取代之烷基、可經取代之芳基、可經取代之芳烷基、可經取代之鹵化烷基、可經取代之鹵化芳基、可經取代之鹵化芳烷基、可經取代之烷氧基烷基、可經取代之烷氧基芳基、可經取代之烷氧基芳烷基或可經取代之烯基，或者表示包含環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、巰基、胺基或氰基之有機基；

又，R^{18}為鍵結於矽原子之基或原子，且彼此獨立地表示烷氧基、芳烷氧基、醯氧基或鹵素原子；

f表示1～3之整數)。

【請求項6】

一種含矽抗蝕下層膜，其係如請求項1至5中任一項之含矽抗蝕下層膜形成用組合物之硬化物。

【請求項7】

一種積層體，其具備半導體基板、及如請求項6之含矽抗蝕下層膜。

【請求項8】

一種半導體元件之製造方法，其包括如下步驟：

於基板上形成有機下層膜；

使用如請求項1至5中任一項之含矽抗蝕下層膜形成用組合物於上述有機下層膜上形成含矽抗蝕下層膜；及

於上述含矽抗蝕下層膜上形成抗蝕膜。

【請求項9】

一種圖案形成方法，其包括如下步驟：

於半導體基板上形成有機下層膜；

於上述有機下層膜上塗佈如請求項1至5中任一項之含矽抗蝕下層膜形成用組合物，進行焙燒，形成含矽抗蝕下層膜；

於上述含矽抗蝕下層膜上形成抗蝕膜；

對上述抗蝕膜進行曝光、顯影，獲得抗蝕圖案；

將上述抗蝕圖案用於遮罩，對上述含矽抗蝕下層膜進行蝕刻；及

使用經圖案化之上述含矽抗蝕下層膜作為遮罩，對上述有機下層膜進行蝕刻。

【請求項10】

如請求項9之圖案形成方法，其進而包括如下步驟：

在對上述有機下層膜進行蝕刻之步驟之後，藉由使用藥液之濕式法去除上述含矽抗蝕下層膜。

【請求項11】

如請求項10之圖案形成方法，其中上述藥液為鹼性藥液。