



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114660896 B

(45) 授权公告日 2024.06.11

(21) 申请号 202111577055.5

C07F 7/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.22

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101432268 A, 2009.05.13

申请公布号 CN 114660896 A

CN 107075302 A, 2017.08.18

US 2013210236 A1, 2013.08.15

(43) 申请公布日 2022.06.24

Selvanathan Arumugam等. Photoreactive Polymer Brushes for High-Density

(30) 优先权数据

2020-214294 2020.12.23 JP

Patterned Surface Derivatization Using a Diels-Alder Photoclick Reaction. Journal of the American Chemical Society. 2011, 第134卷(第1期), 179-182.

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

Sh. F. Gizatullin等. Synthesis and Study of Organosilicon Hydroxymethylated Phenols. Russian Journal of General Chemistry. 2012, 第82卷(第2期), 220-225.

(72) 发明人 新井田惠介 甲斐佑典 荻原勤

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理人 刘新宇 李茂家

审查员 叶志浩

(51) Int. Cl.

G03F 7/09 (2006.01)

G03F 1/76 (2012.01)

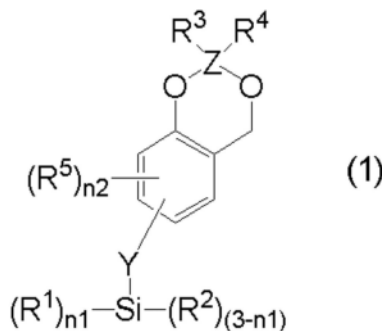
权利要求书3页 说明书90页

(54) 发明名称

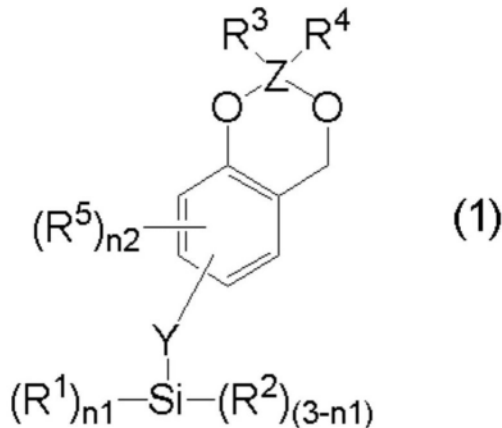
含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物、图案形成方法及硅化合物

(57) 摘要

本发明涉及含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物、图案形成方法及硅化合物。本发明的课题是：提供可形成无论负显影、正显影，对于任何抗蚀剂图案均具有良好的密接性，而且对于如EUV曝光的更微细的图案也具有良好的密接性的抗蚀剂下层膜的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物、图案形成方法及硅化合物。一种含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物，其特征为：含有1种以上的下列通式(1)表示的硅化合物(A-1)的水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者。

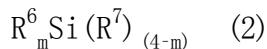


1. 一种含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,其特征为:含有1种以上的下列通式(1)表示的硅化合物(A-1)的水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者;



上述通式(1)中, R^1 为氢原子或碳数1~30的1价有机基团, R^2 为烷氧基、酰氧基、或卤素原子; n_1 为0、1或2; R^3 、 R^4 各自独立地为氢原子,或为也可含有氮原子、氧原子、硫原子、卤素原子、或硅原子的碳数1~6的有机基团, R^3 与 R^4 也可键结并形成环; R^5 为碳数1~30的1价有机基团; n_2 为0、1、2或3; Y 为单键或也可含有硅原子的碳数1~6的2价有机基团; Z 为碳原子或硅原子。

2. 根据权利要求1所述的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,其中,该含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物含有该硅化合物(A-1)与1种以上的下列通式(2)表示的硅化合物(A-2)的混合物的水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者;

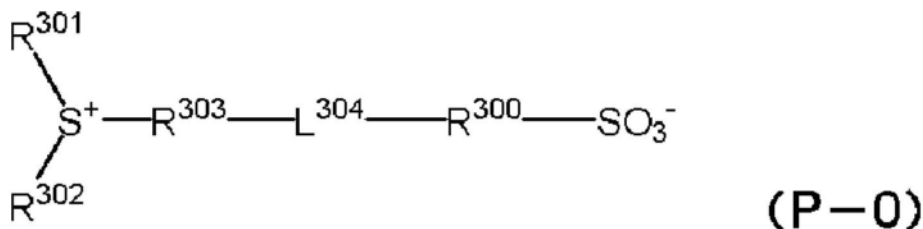


上述通式(2)中, R^6 为氢原子,或为也可含有碳-氧单键、碳-氧双键、硅-硅键、碳-氮键、碳-硫键、会因酸分解的保护基团、碘原子、磷原子或氟原子的碳数1~30的1价有机基团, R^7 为烷氧基、酰氧基、或卤素原子; m 为0、1、2或3。

3. 根据权利要求1或2所述的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,更含有交联催化剂。

4. 根据权利要求3所述的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,其中,该交联催化剂是铈盐、钽盐、磷盐、铵盐、碱金属盐、或具有铈盐、钽盐、磷盐、及铵盐中的任一者作为结构的一部分的聚硅氧烷。

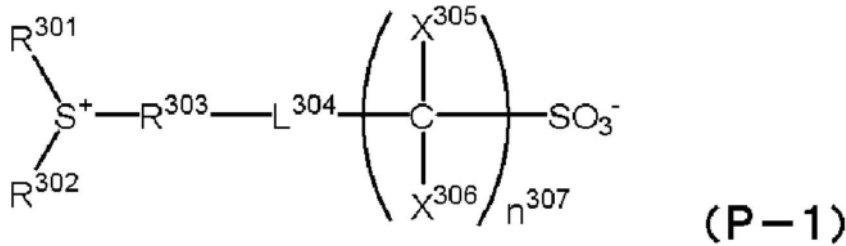
5. 根据权利要求1或2所述的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,更含有1种以上的下列通式(P-0)表示的化合物;



上述式中, R^{300} 表示经1个以上的氟原子取代的2价有机基团, R^{301} 及 R^{302} 各自独立地表示也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的1价烷基; R^{303} 表示也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的2价烷基;又, R^{301} 与 R^{302} 、或 R^{301} 与 R^{303} 也可彼此键结并与式中的硫原子一起形成环; L^{304} 表示单

键、或也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的2价烃基。

6. 根据权利要求5所述的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,其中,上述通式(P-0)表示的化合物为下列通式(P-1)表示的化合物;



式中, X^{305} 、 X^{306} 各自独立地表示氢原子、氟原子、三氟甲基中的任一者,但不全部为氢原子; n^{307} 表示1~4的整数; R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 及 L^{304} 如上述。

7. 一种图案形成方法,其特征为:

于被加工体上使用涂布型有机下层膜材料来形成有机下层膜,

于该有机下层膜之上使用根据权利要求1至6中任一项的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物来形成含硅的抗蚀剂下层膜,

于该含硅的抗蚀剂下层膜上使用光致抗蚀剂组成物来形成光致抗蚀剂膜,将该光致抗蚀剂膜进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案,

将该形成有图案的光致抗蚀剂膜作为掩膜,利用干蚀刻对该含硅的抗蚀剂下层膜进行图案转印,

将该转印有图案的含硅的抗蚀剂下层膜作为掩膜,利用干蚀刻对该有机下层膜进行图案转印,

进一步,将该转印有图案的有机下层膜作为掩膜,利用干蚀刻将图案转印至该被加工体。

8. 一种图案形成方法,其特征为:

于被加工体上利用CVD法形成以碳作为主成分的硬掩膜,

于该CVD硬掩膜之上使用根据权利要求1至6中任一项的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物来形成含硅的抗蚀剂下层膜,

于该含硅的抗蚀剂下层膜上使用光致抗蚀剂组成物来形成光致抗蚀剂膜,

将该光致抗蚀剂膜进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案,

将该形成有图案的光致抗蚀剂膜作为掩膜,利用干蚀刻对该含硅的抗蚀剂下层膜进行图案转印,

将该转印有图案的含硅的抗蚀剂下层膜作为掩膜,利用干蚀刻对该CVD硬掩膜进行图案转印,

进一步,将该转印有图案的CVD硬掩膜作为掩膜,利用干蚀刻将图案转印至该被加工体。

9. 根据权利要求7或8所述的图案形成方法,其中,该抗蚀剂图案的形成,是利用使用了波长为10nm以上300nm以下的光的光刻、电子束所为的直接描绘、纳米压印、或它们的组合来形成抗蚀剂图案。

含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物、图案形成方法及硅化合物

【技术领域】

[0001] 本发明关于含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物、图案形成方法及硅化合物。

【背景技术】

[0002] 伴随大型集成电路 (LSI) 的高集成化与高速化, 图案尺寸的微细化正急速进展。光刻技术, 伴随该微细化, 通过光源的短波长化及适当选择与其对应的抗蚀剂组成物, 已达成微细图案的形成。

[0003] 作为近年备受瞩目的微细化技术之一, 可列举利用第1次曝光与显影形成第1图案, 再利用第2次曝光恰好在第1次图案中间形成图案的双重图案化制程 (非专利文献1)。就双重图案化的方法已有人提出许多种制程。例如可列举: (1) 利用第1次曝光与显影形成线与间距为1:3的间隔的光致抗蚀剂图案, 再利用干蚀刻对下层的硬掩膜进行加工, 于其上铺设另一层硬掩膜, 于以第1次曝光获得的间距部分利用光致抗蚀剂膜的曝光与显影形成第2线图案, 再利用干蚀刻对硬掩膜进行加工, 形成节距为最初图案的节距的一半的线与间距图案的方法。又, 可列举: (2) 利用第1次曝光与显影形成间距与线为1:3的间隔的光致抗蚀剂图案, 再利用干蚀刻对下层的硬掩膜进行加工, 于其上涂布光致抗蚀剂膜, 再于残留有硬掩膜的部分利用第2次曝光形成图案, 将其作为掩膜并利用干蚀刻对硬掩膜进行加工的方法。均是利用2次的干蚀刻对硬掩膜进行加工的方法。

[0004] 另外, 为了只进行1次干蚀刻, 有在第1次曝光使用负型抗蚀剂材料, 在第2次曝光使用正型抗蚀剂材料的方法。又, 也有在第1次曝光使用正型抗蚀剂材料, 在第2次曝光使用溶解于不会溶解正型抗蚀剂材料的碳为4个以上的高级醇的负型抗蚀剂材料的方法。

[0005] 作为其他方法, 有人提出将利用第1次曝光与显影形成的第1图案, 以反应性金属化合物进行处理, 使图案不溶化后, 在第1图案的图案间重新利用曝光、显影形成第2图案的方法 (专利文献1)。

[0006] 另一方面, 近年由于ArF浸润式光刻、EUV光刻等的出现, 逐渐可形成更微细的图案, 但另一方面, 超微细图案由于接地面积小, 故极易崩塌, 图案崩塌的抑制是非常大的课题。因此, 抑制图案崩塌的效果高的含硅的抗蚀剂下层膜的开发成为当务之急。

[0007] 如此, 为了形成更微细的图案而探讨了各种手法, 但其中共通的课题是防止所形成的微细图案的崩塌。为了达成此点, 寻求进一步改善上层抗蚀剂图案与抗蚀剂下层膜之间的密接性。

[0008] [现有技术文献]

[0009] [专利文献]

[0010] [专利文献1] 日本特开2008-033174号公报

[0011] [非专利文献]

[0012] [非专利文献1] Proc. SPIE Vol. 5754p1508 (2005)

【发明内容】

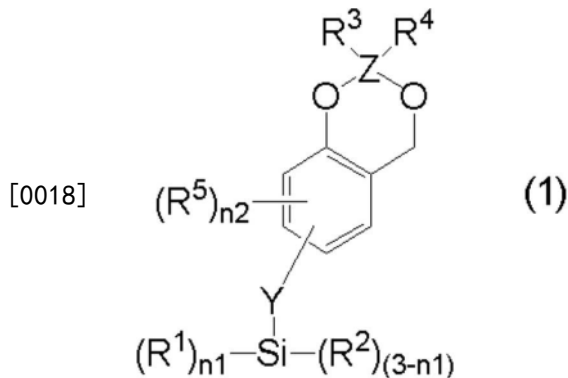
[0013] [发明所欲解决的课题]

[0014] 本发明是为了解决上述问题而成的,旨在提供一种含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,可形成无论负显影、正显影,对于任何抗蚀剂图案均具有良好的密接性,而且对于如EUV曝光的更微细的图案也具有良好的密接性的抗蚀剂下层膜;并旨在提供图案形成方法及硅化合物。

[0015] [解决课题的手段]

[0016] 为了解决上述课题,本发明提供一种含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,含有1种以上的下列通式(1)表示的硅化合物(A-1)的水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者。

[0017] [化1]

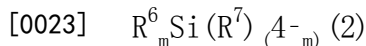


[0019] 上述通式(1)中, R^1 为氢原子或碳数1~30的1价有机基团, R^2 为烷氧基、酰氧基、或卤素原子。 n_1 为0、1或2。 R^3 、 R^4 各自独立地为氢原子,或为也可含有氮原子、氧原子、硫原子、卤素原子、或硅原子的碳数1~6的有机基团, R^3 与 R^4 也可键结并形成环。 R^5 为碳数1~30的1价有机基团。 n_2 为0、1、2或3。 Y 为单键或也可含有硅原子的碳数1~6的2价有机基团。 Z 为碳原子或硅原子。

[0020] 若为如此的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,可形成无论负显影、正显影,对于任何抗蚀剂图案均具有良好的密接性,而且对于如EUV曝光的更微细的图案也具有良好的密接性的抗蚀剂下层膜。

[0021] 又,本发明提供前述含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物含有前述硅化合物(A-1)与1种以上的下列通式(2)表示的硅化合物(A-2)的混合物的水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物。

[0022] [化2]



[0024] 上述通式(2)中, R^6 为氢原子,或为也可含有碳-氧单键、碳-氧双键、硅-硅键、碳-氮键、碳-硫键、会因酸分解的保护基团、碘原子、磷原子或氟原子的碳数1~30的1价有机基团, R^7 为烷氧基、酰氧基、或卤素原子。 m 为0、1、2或3。

[0025] 若为如此的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,可形成无论负显影、正显影,对于任何抗蚀剂图案均具更良好的密接性,而且对于如EUV曝光的更微细的图案也具更良好的密接性的抗蚀剂下层膜。

[0026] 又,本发明提供更含有交联催化剂的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物。

[0027] 若为如此的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,可形成无论负显影、正显影,对于

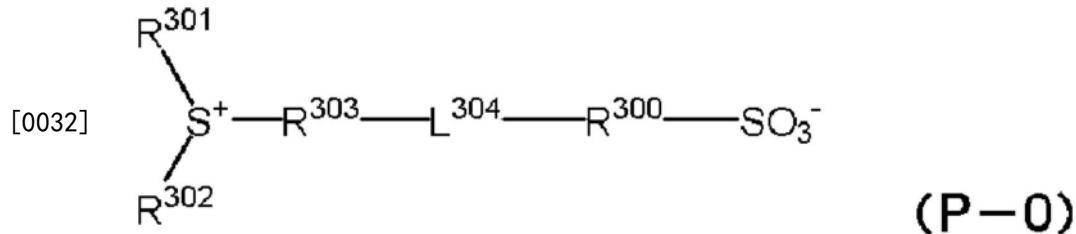
任何抗蚀剂图案均具更良好的密接性,而且对于如EUV曝光的更微细的图案也具更良好的密接性的抗蚀剂下层膜。

[0028] 此时,前述交联催化剂宜为铈盐、钽盐、镧盐、铈盐、碱金属盐、或具有铈盐、钽盐、镧盐、及铈盐中的任一者作为结构的一部分的聚硅氧烷较佳。

[0029] 本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物可使用如此的交联催化剂。

[0030] 又,宜更含有1种以上的下列通式(P-0)表示的化合物。

[0031] [化3]

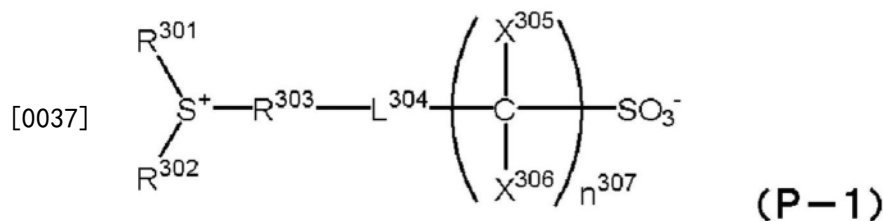


[0033] 上述式中, R^{300} 为经1个以上的氟原子取代的2价有机基团, R^{301} 及 R^{302} 各自独立地表示也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的1价烷基。 R^{303} 表示也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的2价烷基。又, R^{301} 与 R^{302} 、或 R^{301} 与 R^{303} 也可彼此键结并与式中的硫原子一起形成环。 L^{304} 表示单键、或也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的2价烷基。

[0034] 含有上述通式(P-0)表示的化合物时,通过与本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物组合,可获得能于保持上层抗蚀剂的LWR的同时贡献于剖面形状的矩形化的抗蚀剂下层膜。

[0035] 此时,前述通式(P-0)表示的化合物宜为下列通式(P-1)表示的化合物。

[0036] [化4]



[0038] 式中, X^{305} 、 X^{306} 各自独立地表示氢原子、氟原子、三氟甲基中的任一者,但不全部为氢原子。 n^{307} 表示1~4的整数。 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 及 L^{304} 与前述同样。

[0039] 上述通式(P-0)表示的化合物为上述通式(P-1)表示的化合物时,会更充分地发挥本发明的效果。

[0040] 又,本发明提供一种图案形成方法,于被加工体上使用涂布型有机下层膜材料来形成有机下层膜,于该有机下层膜之上使用上述含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物来形成含硅的抗蚀剂下层膜,于该含硅的抗蚀剂下层膜上使用光致抗蚀剂组成物来形成光致抗蚀剂膜,将前述光致抗蚀剂膜进行曝光、显影而形成抗蚀剂图案,将该形成有图案的光致抗蚀剂膜作为掩膜,利用干蚀刻对前述含硅的抗蚀剂下层膜进行图案转印,将该转印有图案的含硅的抗蚀剂下层膜作为掩膜,利用干蚀刻对前述有机下层膜进行图案转印,进一步,将该转印有图案的有机下层膜作为掩膜,利用干蚀刻将图案转印至前述被加工体。

价有机基团。 n_2 为0、1、2或3。 Y 为单键或也可含有硅原子的碳数1~6的2价有机基团。 Z 为碳原子或硅原子。

[0055] 若为如此的硅化合物,会成为可提供能形成无论负显影、正显影,对于任何抗蚀剂图案均具有良好的密接性,而且对于如EUV曝光的更微细的图案也具有良好的密接性的抗蚀剂下层膜的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的硅化合物。

[0056] [发明的效果]

[0057] 如上述,若使用本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物形成抗蚀剂下层膜,无论碱显影(正显影)、有机溶剂显影(负显影)中,抗蚀剂下层膜对于抗蚀剂图案的密接性均良好,故不会发生图案崩塌,可形成表面粗糙度也良好的图案。另外,该抗蚀剂下层膜对于如EUV曝光的更微细的图案,也可抑制图案崩塌。又,据认为在实际的半导体装置制造步骤中,并非所有的图案形成步骤都被置换成负显影,只有极少部分的超微细步骤被置换,以往的正显影步骤仍保留原样。此时,负型专用抗蚀剂下层膜、正型专用下层膜是专用化的话,装置上及组成物的品质管理上均变得繁杂。与此相对,若为在正型、负型的两种步骤中均可适用,且也可适用于更微细的EUV曝光的本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,装置上与品质管理上均可合理地运用。

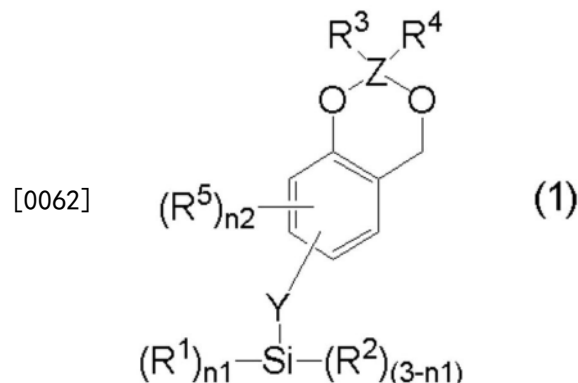
【具体实施方式】

[0058] 如上述,寻求开发可形成无论负显影、正显影,对于任何抗蚀剂图案均具有良好的密接性,而且对于如EUV曝光的更微细的图案也具有良好的密接性的抗蚀剂下层膜的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物。

[0059] 作为已知技术,已知有为了防止ArF曝光的负显影图案中的图案崩塌,而使下层膜的接触角匹配上层抗蚀剂图案的接触角的方法(日本特开2012-237975号公报等)。但是,在图案线宽更微细的EUV曝光中,利用该方法无法形成能适用于先进制程的图案线宽。于是,本申请发明人等进行努力研究的结果,发现通过导入可于抗蚀剂下层膜与上层的抗蚀剂之间形成化学键结的官能团,对于利用EUV曝光形成的负显影图案抑或正显影图案的任何微细图案,均可达成防止崩塌,而完成了本发明。又,通过导入兼具上述可因EUV曝光而在抗蚀剂下层膜与上层的抗蚀剂之间形成化学键结的官能团及如已知技术般使接触角匹配上层的抗蚀剂图案的接触角的官能团的部分结构,在ArF曝光中也可达成防止崩塌的效果。

[0060] 也即,本发明是一种含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,其特征为:含有1种以上的下列通式(1)表示的硅化合物(A-1)的水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者。

[0061] [化6]



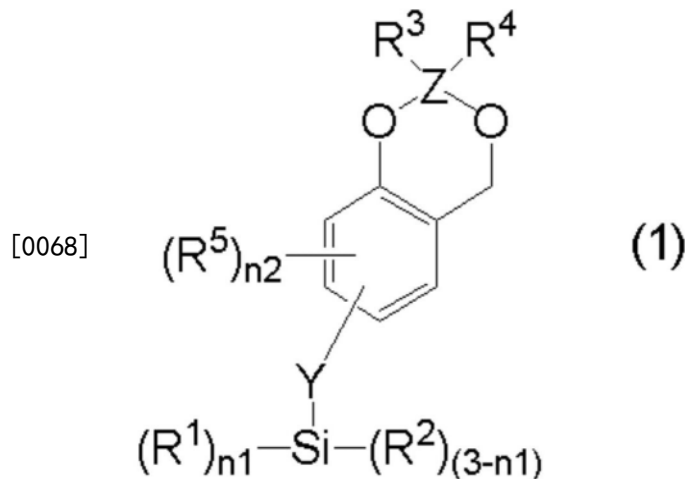
[0063] 上述通式(1)中, R^1 为氢原子或碳数1~30的1价有机基团, R^2 为烷氧基、酰氧基、或卤素原子。 n_1 为0、1或2。 R^3 、 R^4 各自独立地为氢原子,或为也可含有氮原子、氧原子、硫原子、卤素原子、或硅原子的碳数1~6的有机基团, R^3 与 R^4 也可键结并形成环。 R^5 为碳数1~30的1价有机基团。 n_2 为0、1、2或3。 Y 为单键或也可含有硅原子的碳数1~6的2价有机基团。 Z 为碳原子或硅原子。

[0064] 以下,针对本发明详细地说明,但本发明不限于这些。此外,本说明书中,Me表示甲基,Et表示乙基,Ac表示乙酰基,Cl表示氯原子。

[0065] <含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物>

[0066] 本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,含有下列通式(1)表示的硅化合物(A-1)的水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者。又,本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,其特征为:是通过将下列通式(1)表示的硅化合物(A-1)进行水解或水解缩合、或进行其两者而获得的。本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,通式(1)表示的硅化合物(A-1)的苄基位因热、酸、或其两者的作用而与上层的抗蚀剂图案反应并形成键结,借此成为无论负显影、正显影,对于任何抗蚀剂图案均具有良好的密接性者。

[0067] [化7]



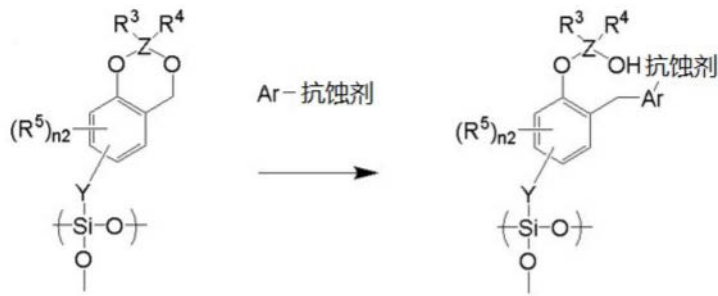
[0069] 以下,针对通式(1)表示的硅化合物(A-1)、及含有其水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物、及该组成物中含有的热硬化性含硅材料进行详细地说明。

[0070] [热硬化性含硅材料]

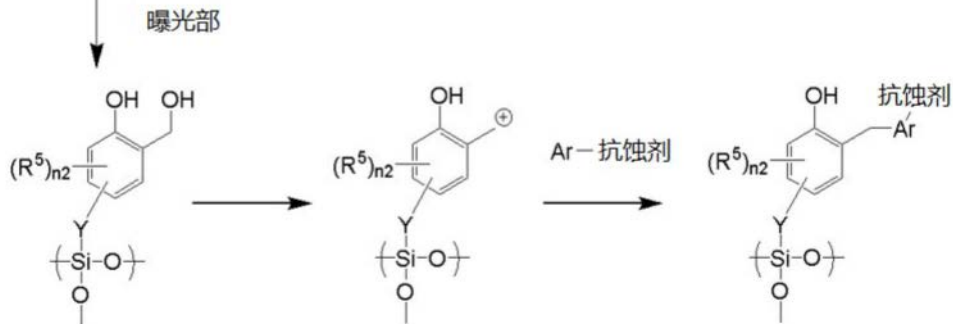
[0071] 本发明中,热硬化性含硅材料是通过将通式(1)表示的硅化合物(A-1)进行水解或水解缩合、或进行其两者而获得的。通式(1)表示的硅化合物(A-1),就其特征性结构而言,通过形成环状结构来保护酚系羟基与苯甲醇。本发明中,据认为因热、酸、或其两者的作用,如以下所示般在曝光部、或未曝光部,于通式(1)表示的硅化合物(A-1)的苄基位与抗蚀剂图案之间形成键结。据认为例如在未曝光部,因热、酸、或其两者的作用,通式(1)表示的硅化合物(A-1)的苄基位与抗蚀剂图案中的芳香环(Ar)直接反应,并形成键结(参照下列方案的上段)。据认为在曝光部,因热、酸、或其两者的作用,含Z的保护基团脱离后,产生反应活性物种(芳基阳离子),反应活性物种与抗蚀剂图案中的芳香环(Ar)反应,并形成键结(参照下列方案的下段)。如此,于通式(1)表示的硅化合物(A-1)的苄基位与抗蚀剂图案之间形成键结,在抗蚀剂下层膜与上层的抗蚀剂图案之间形成键结,故就结果而言,可获得对于图案

的密接性改善,图案形状也优异的膜。

[0072] [化8]



[0073]



[0074] 此外,此时与通式(1)表示的硅化合物(A-1)的苜基位反应的对象,也可列举抗蚀剂图案中的羟基、羧基等。

[0075] 另外,作为此时与通式(1)表示的硅化合物(A-1)的苜基位反应的对象,也可列举容易进行芳香族亲电子取代反应的化合物,例如具有电子供给性取代基的化合物等。具体而言,可例示苯酚-甲酰胺树脂、多羟基苯乙烯树脂等具有酚性羟基的树脂。

[0076] ArF曝光时,在未曝光部,上述通式(1)表示的硅化合物(A-1)的环状保护基团不会脱保护而维持有机性,故与抗蚀剂图案的亲合性高,在正显影中可获得图案形状优异的膜。

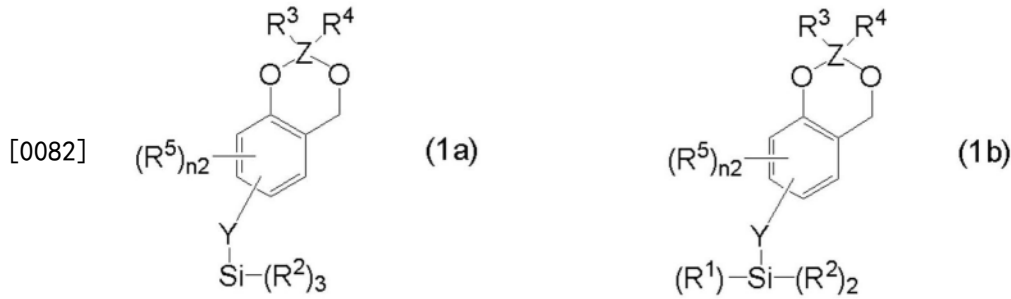
[0077] ArF曝光时,在曝光部,上述通式(1)表示的硅化合物(A-1)的环状保护基团可通过热、酸、或其两者的作用而轻易地脱保护,生成酚系羟基与苯甲醇,接触角降低,故在负显影中也可获得对于图案的密接性改善,图案形状优异的膜。

[0078] 通式(1)中, R^1 为氢原子或碳数1~30的1价有机基团。碳数1~30的1价有机基团的较佳例可列举:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、乙烯基、丙烯基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、降莰基、环氧丙氧基丙基、氨基丙基、氯丙基、苯基、甲苯基、羟基苯基、甲氧基苜基、乙氧基苯基、丁氧基苯基、萘基、及羟基萘基等。

[0079] 通式(1)中, R^2 为烷氧基、酰氧基、或卤素原子。此外,烷氧基宜为甲氧基、乙氧基等。酰氧基宜为乙酰氧基等。卤素原子宜为氟、氯、溴等。

[0080] 通式(1)中, n_1 为0、1或2。此时, R^1 或 R^2 可相同也可不同。通式(1)表示的硅化合物(A-1)为 $n_1=0、1$ 者更佳。也即,为下列通式(1a)或(1b)更佳。

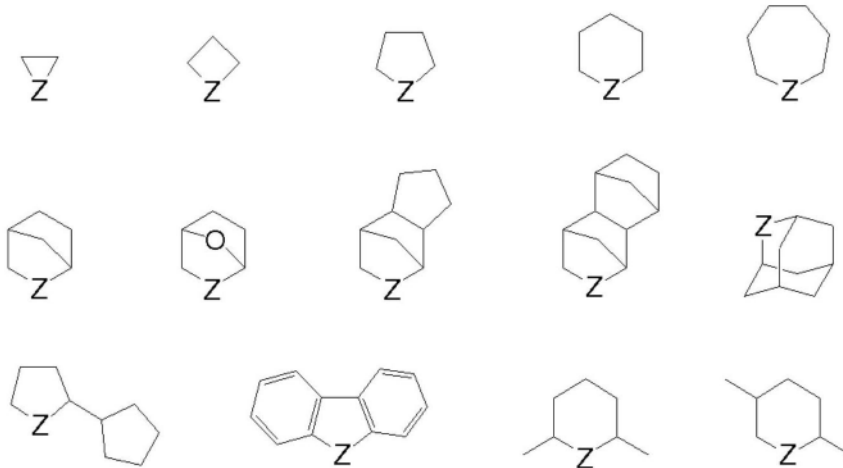
[0081] [化9]



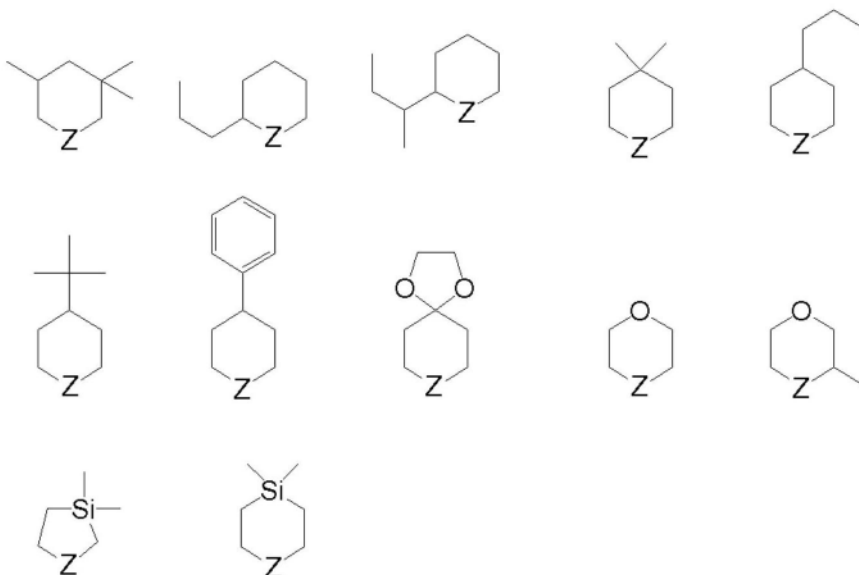
[0083] 通式(1)中, R^3 、 R^4 各自独立地为氢原子,或为也可含有氮原子、氧原子、硫原子、卤素原子、或硅原子的碳数1~6的有机基团, R^3 与 R^4 也可键结并形成环。此外, R^3 、 R^4 宜为氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、环戊基、环己基、苯基等。

[0084] 又,如上述, R^3 与 R^4 也可键结并形成环状结构, R^3 与 R^4 键结所形成的脂环基可例示以下所示的基团。此外,式中的“Z”表示和 R^3 与 R^4 键结的碳原子或硅原子。

[0085] [化10]



[0086]

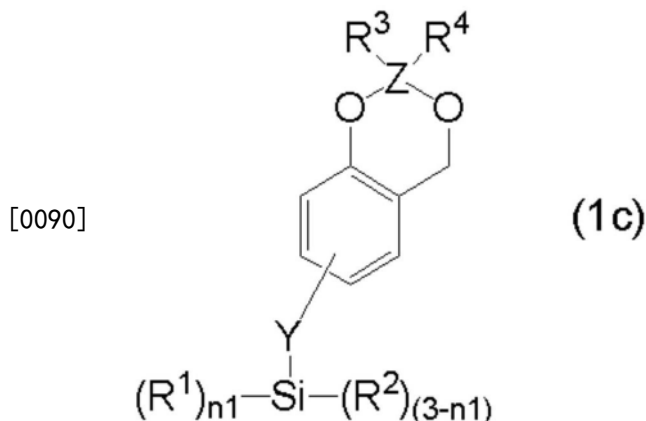


[0087] 通式(1)中, R^5 为碳数1~30的1价有机基团。碳数1~30的1价有机基团的较佳例可列举:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、乙烯基、丙烯基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、降莰基、环氧丙氧基丙基、氨基丙基、

氯丙基、苯基、甲基苯基、羟基苯基、甲氧基苄基、乙氧基苯基、丁氧基苯基、萘基、及羟基萘基等。

[0088] 通式(1)中, n_2 为0、1、2或3。 n_2 为2或3时, R^5 可相同也可不同。通式(1)表示的硅化合物(A-1)为 $n_2=0$ 者更佳。也即, 为下列通式(1c)更佳。

[0089] [化11]



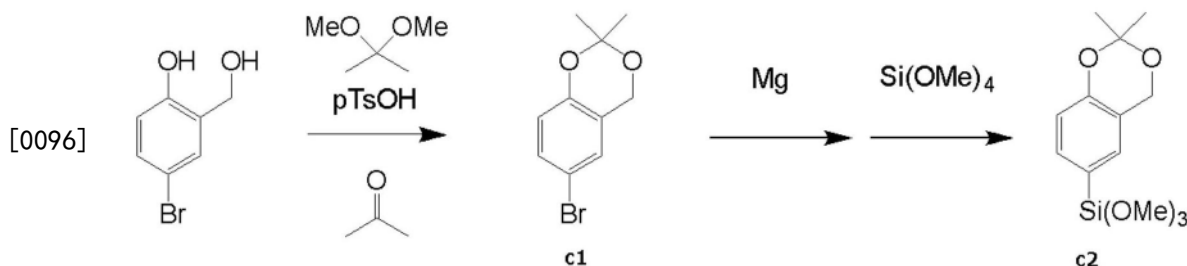
[0091] 通式(1)中, Y为单键或也可含有硅原子的碳数1~6的2价有机基团。碳数1~6的2价有机基团的较佳例可列举: 亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、及具有分支或环结构的这些基团的结构异构体等。又, 也可含有选自醚性氧原子、羰基、及羰基氧基中的1种以上, 含有时, 只要是不与式中的硅原子(Si)直接键结的位置, 则可于任何部位含有。

[0092] 通式(1)中, Z为碳原子或硅原子。

[0093] 硅化合物(A-1)可如后述通过将二醇体利用具有 R^3R^4Z 基(Z为C或Si)的化合物进行保护而获得。硅化合物(A-1)如后述可先利用 R^3R^4Z 基(保护基团)将水杨醇衍生物予以保护, 再进行官能团转换, 也可于最终阶段导入保护基团。水杨醇衍生物可使用市售品, 也可利用常法合成。

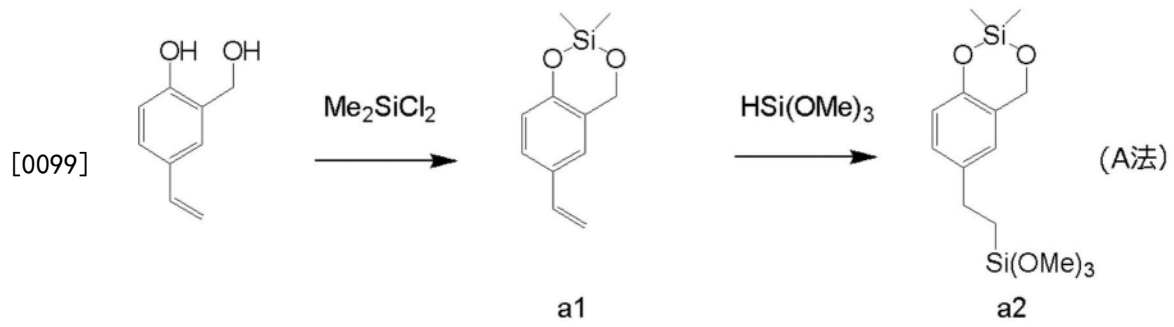
[0094] 通式(1)中Z为碳原子的硅化合物的合成方法并无特别限定, 例如可列举如下方法: 于 N_2 环境下, 将5-溴-2-羟基苯甲醇、2,2-二甲氧基丙烷、丙酮混合, 加入对甲苯磺酸一水合物, 使其反应而合成c1, 使Mg作用于c1, 制备格氏试剂后, 使其与四甲氧基硅烷反应, 而合成c2。

[0095] [化12]

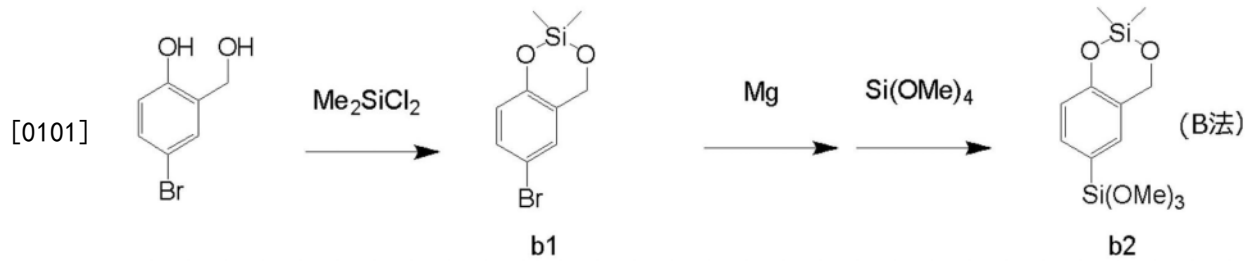


[0097] 通式(1)中, Z为硅原子的硅化合物的合成方法并无特别限定, 例如可列举: 如下式使5-乙炔基-2-羟基-苯甲醇与二甲基二氯硅烷反应而合成a1, 使a1在铂催化剂下与三甲氧基硅烷反应, 而合成a2的方法(A法); 使5-溴-2-羟基苯甲醇与二甲基二氯硅烷反应而合成b1, 使Mg作用于b1, 制备格氏试剂后, 使其与四甲氧基硅烷反应, 而合成b2的方法(B法)。

[0098] [化13]



[0100] [化14]

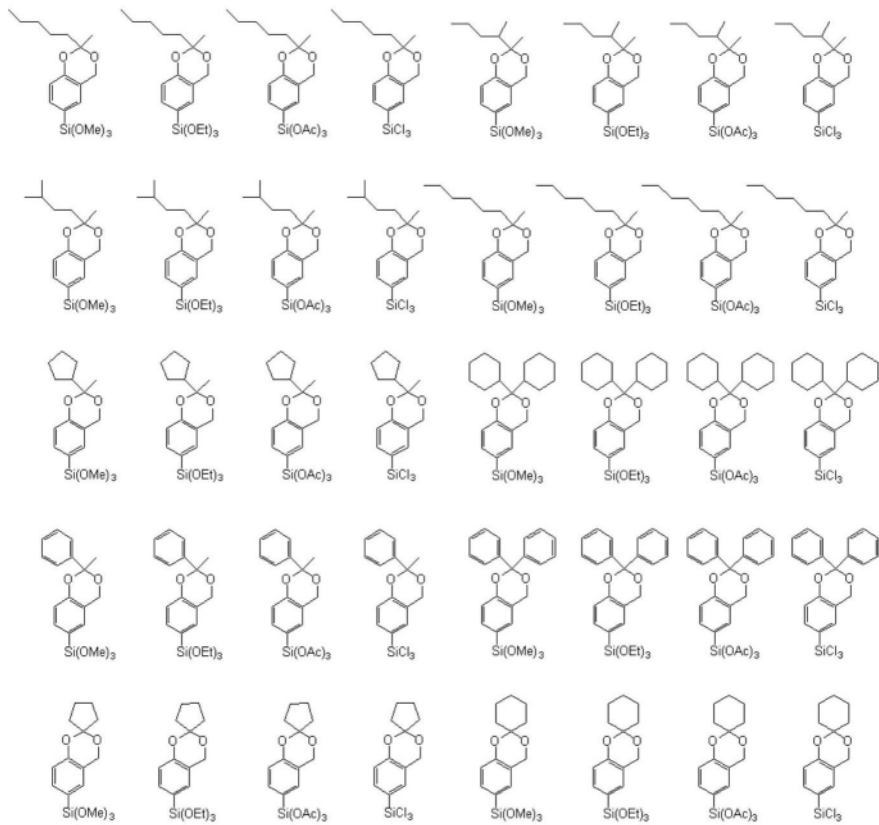


[0102] 通式(1)表示的硅化合物(A-1)可例示如下。

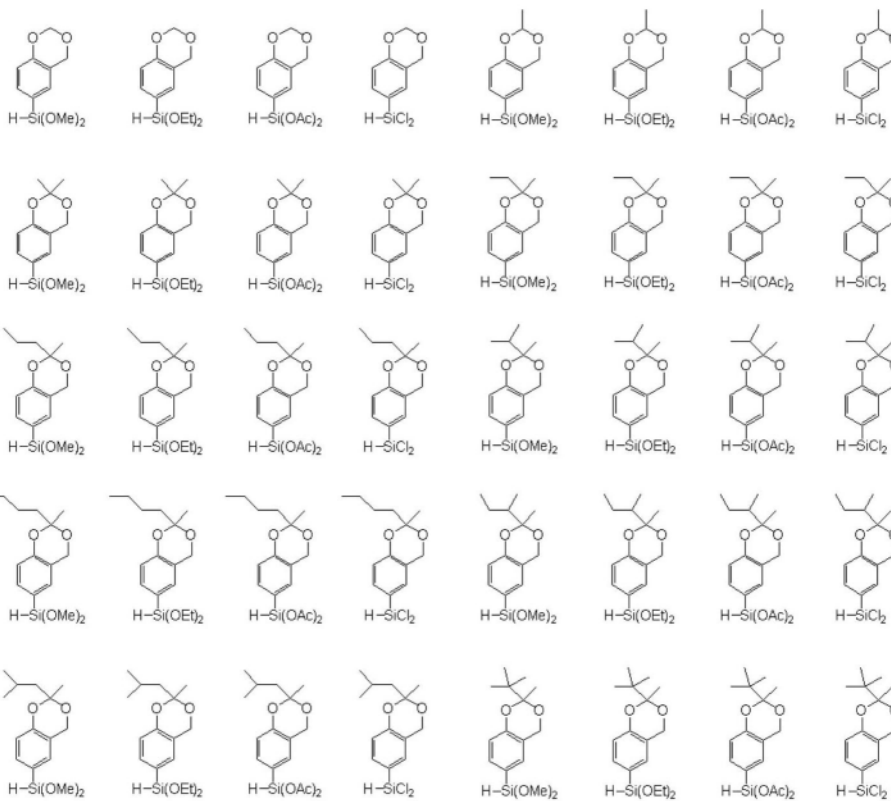
[0103] [化15]



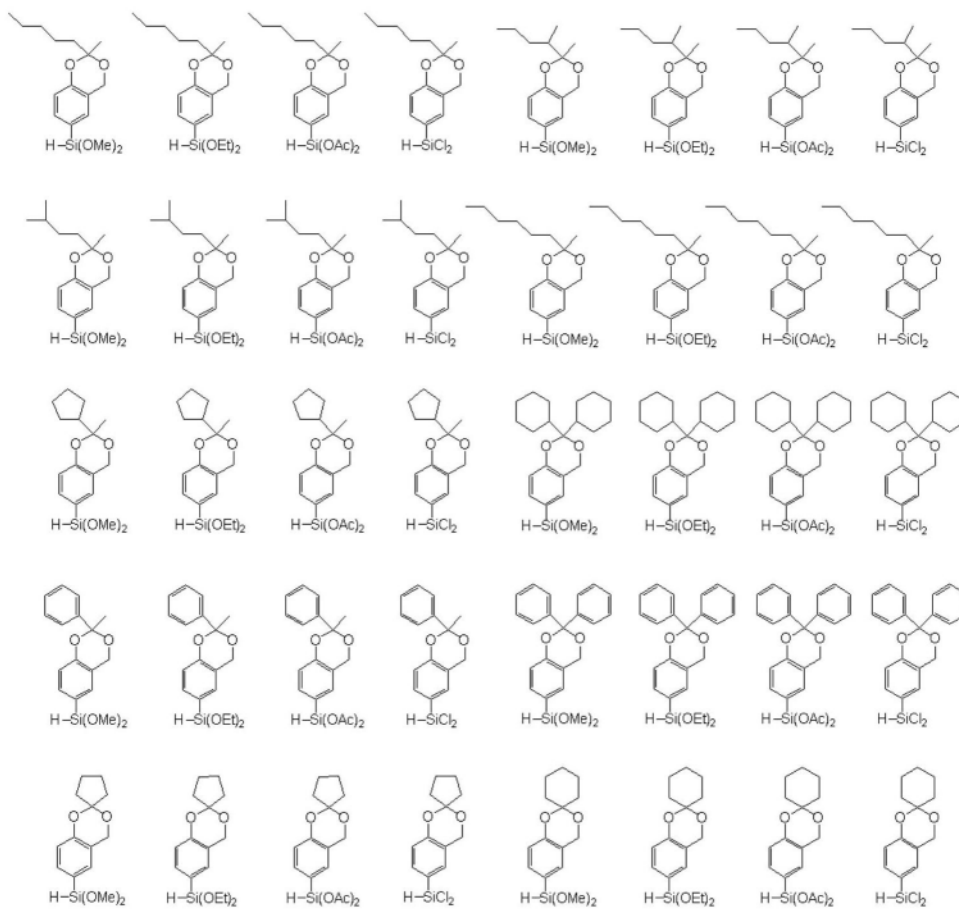
[0104]



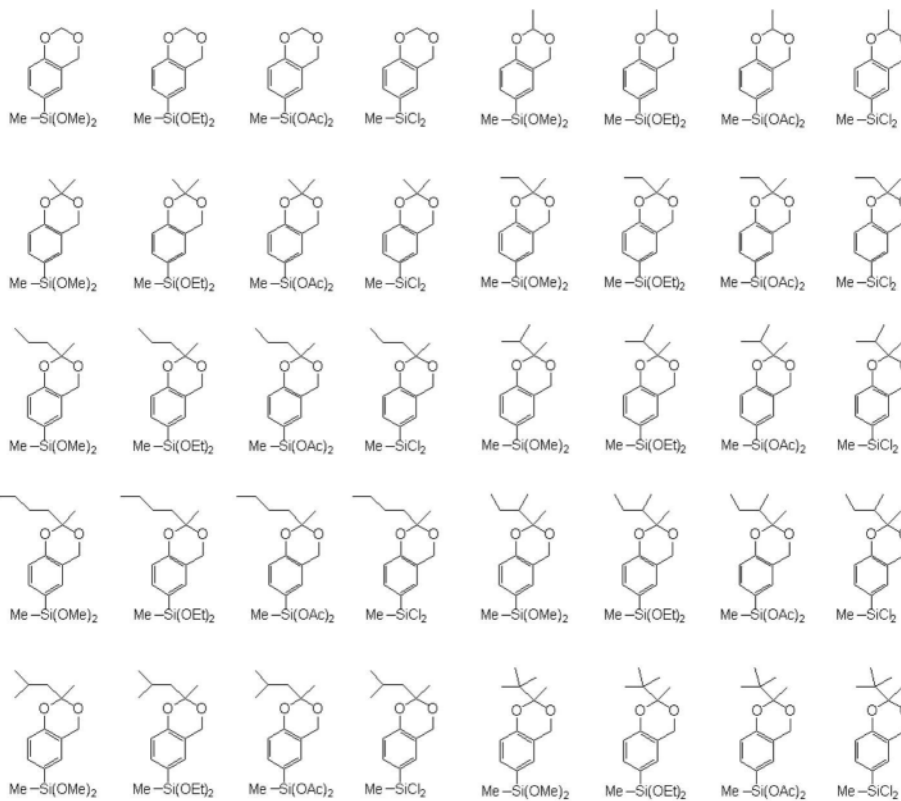
[0105] [化16]



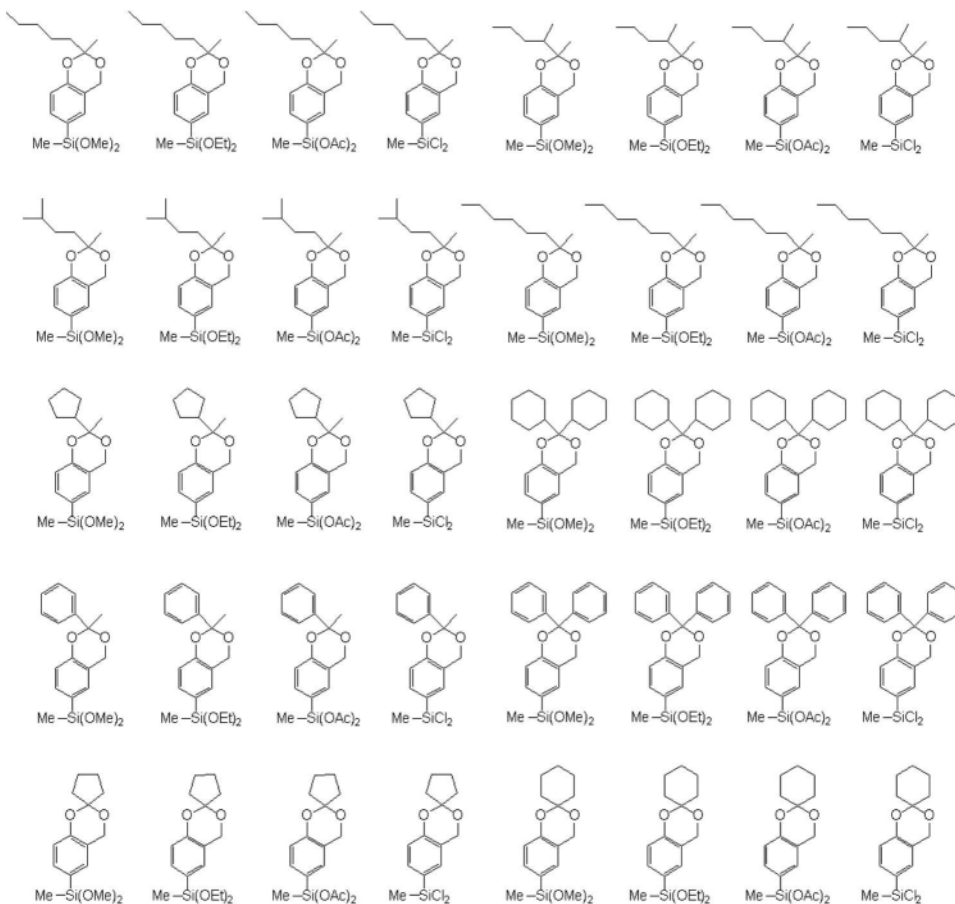
[0106]



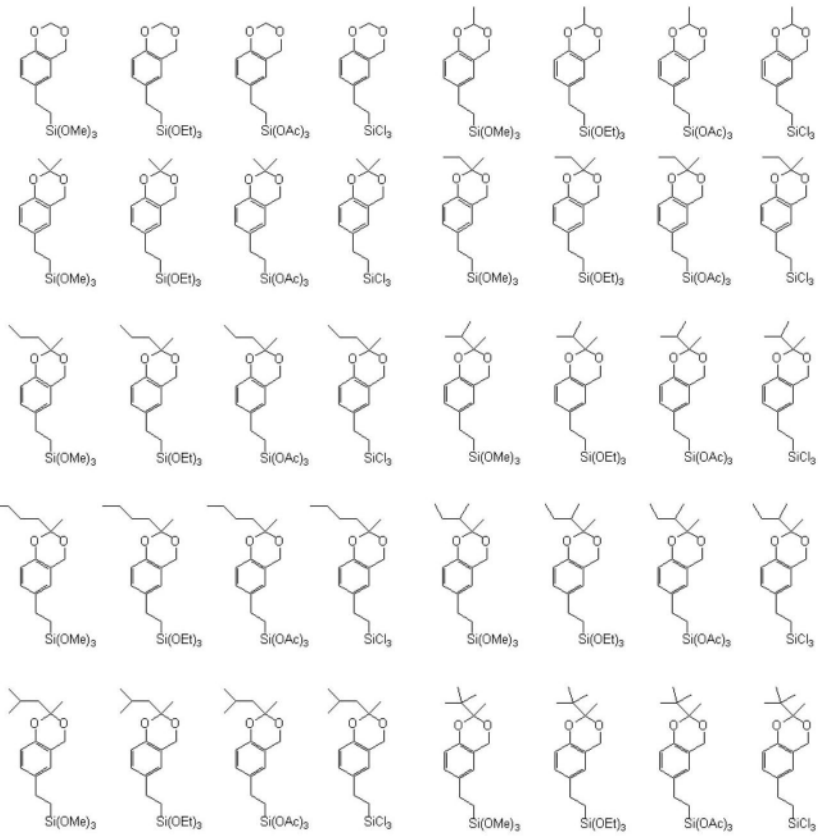
[0107] [化17]



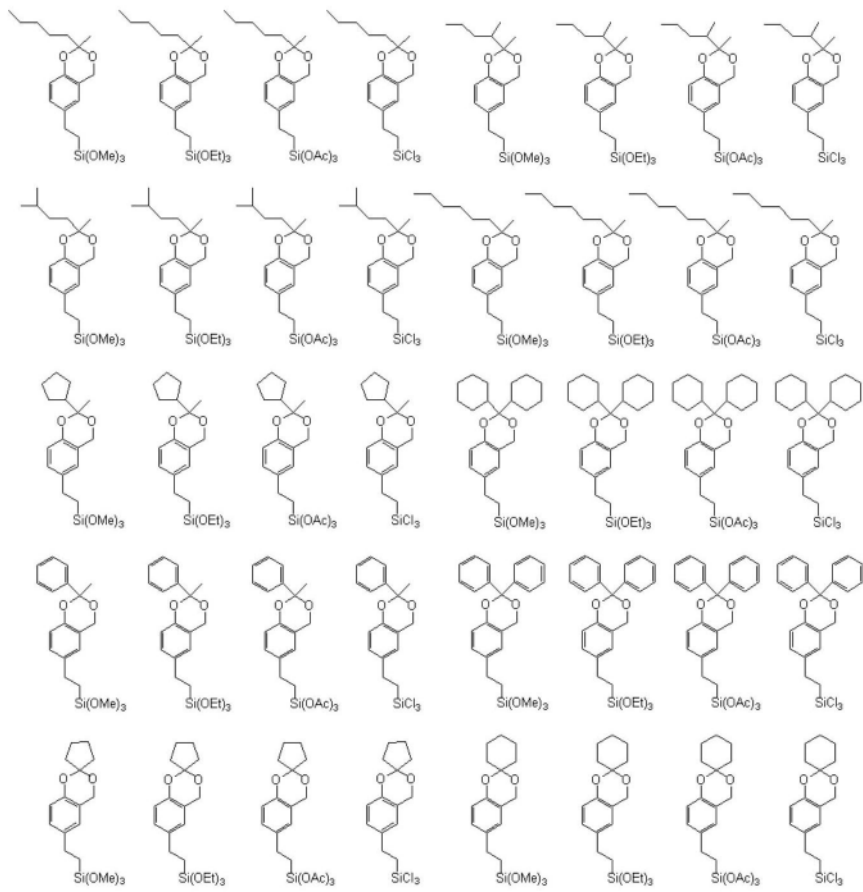
[0108]



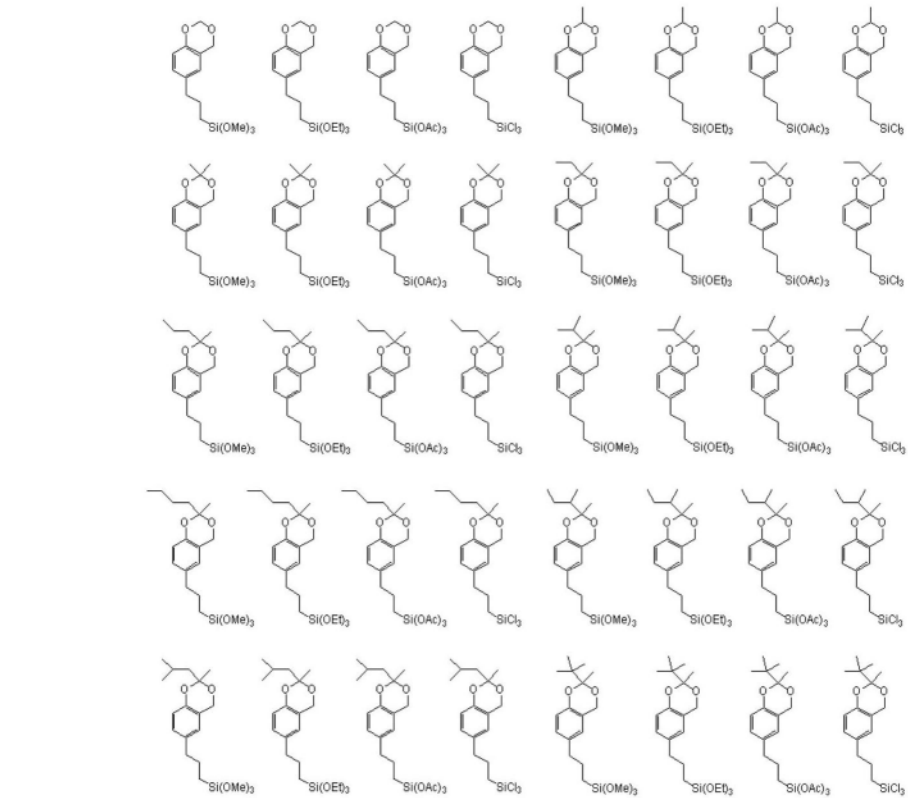
[0109] [化18]



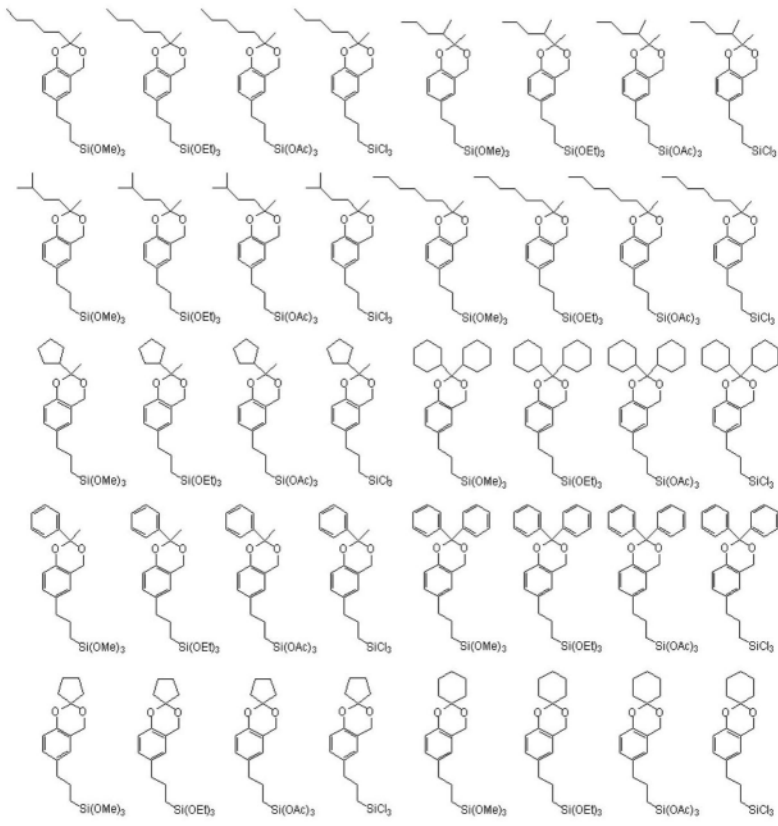
[0110]



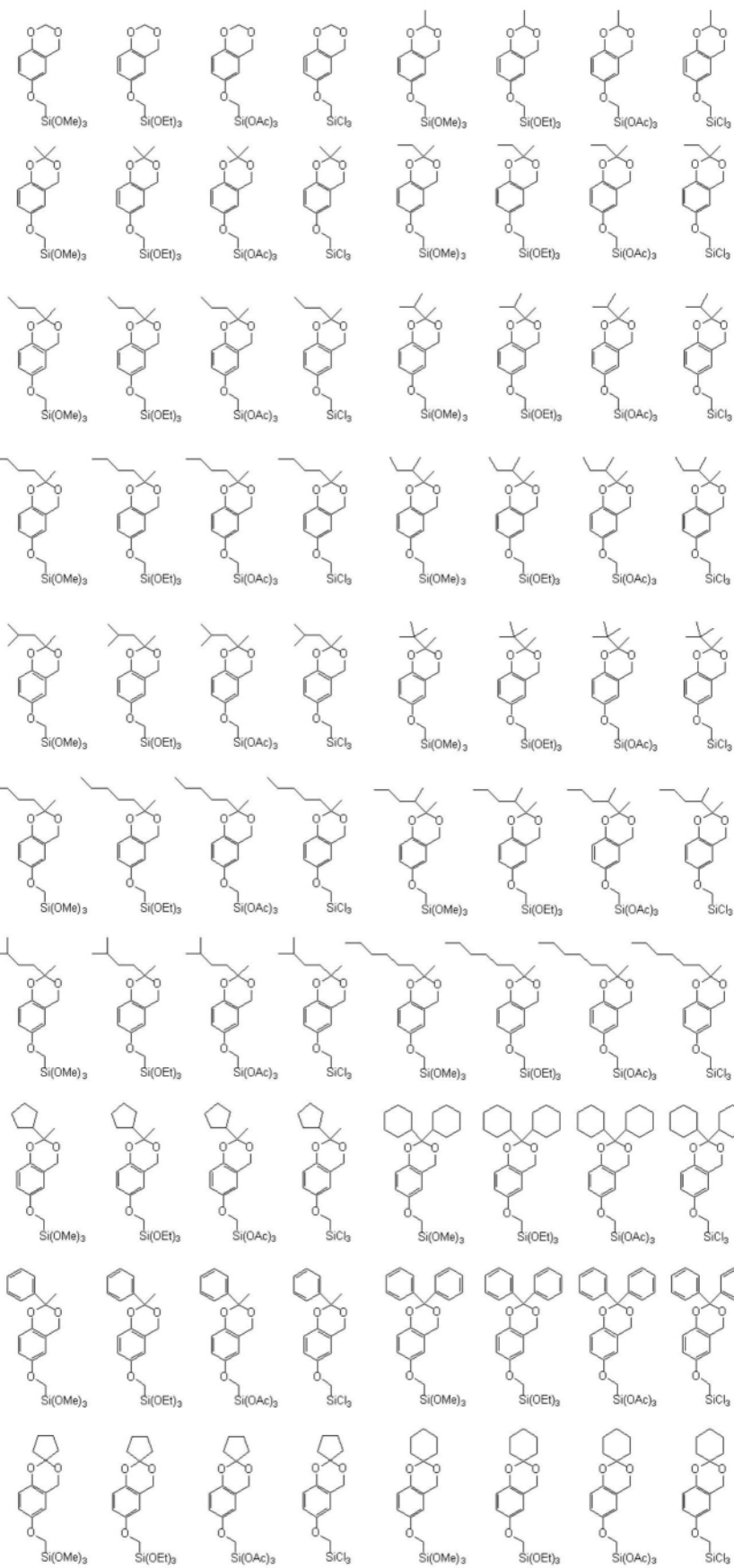
[0111] [化19]



[0112]

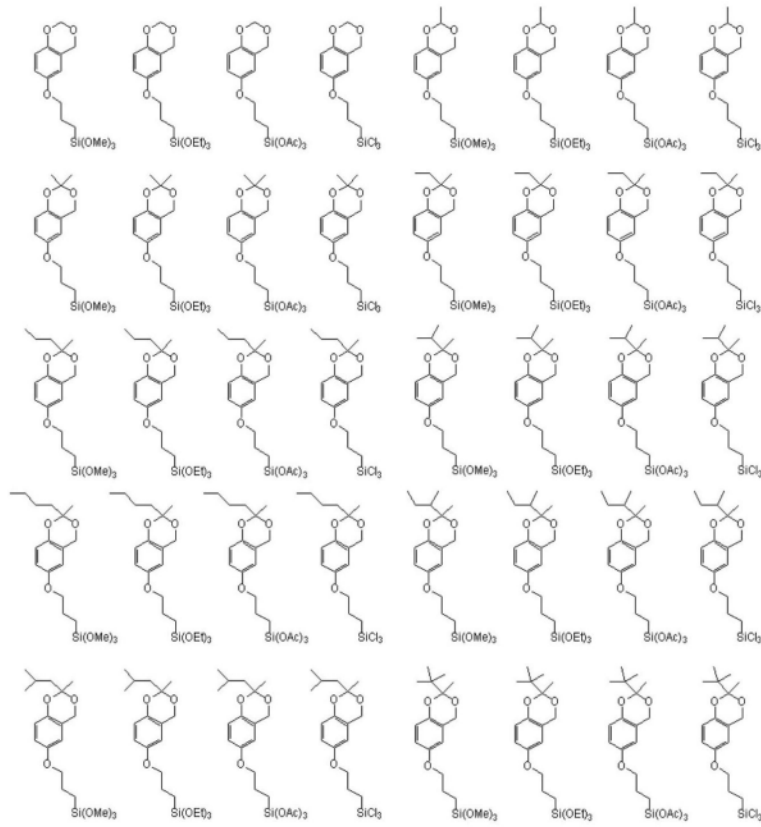


[0113] [化20]

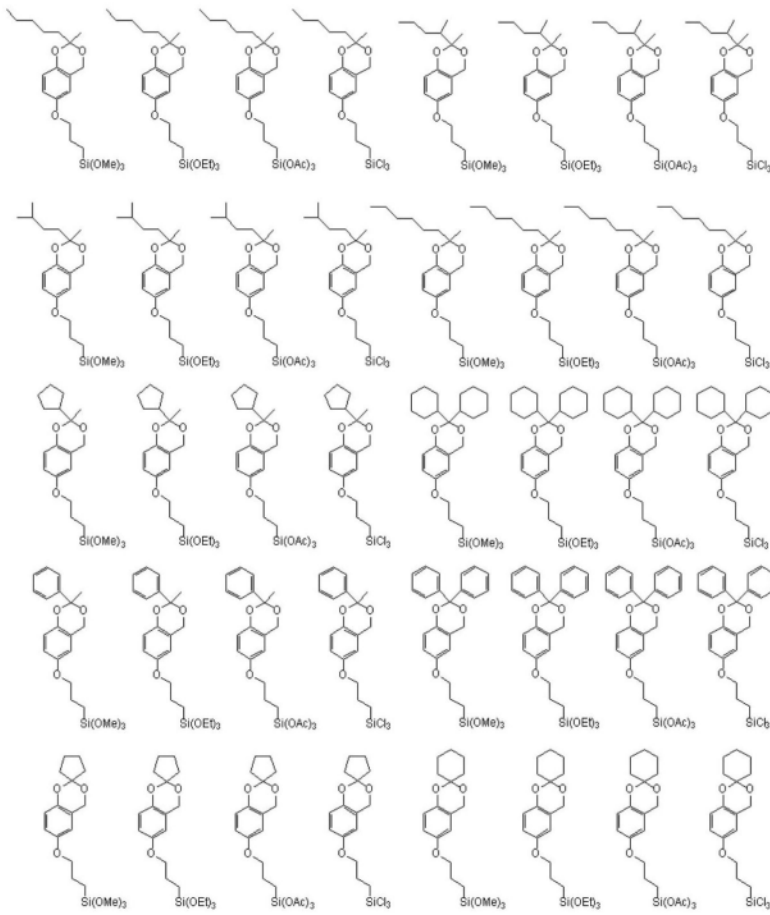


[0114]

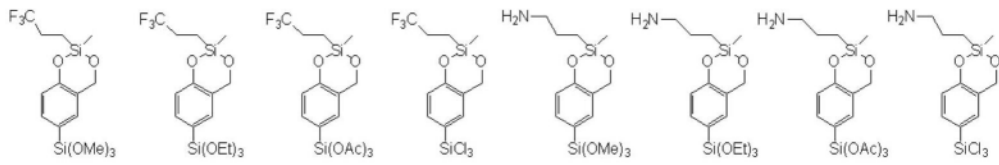
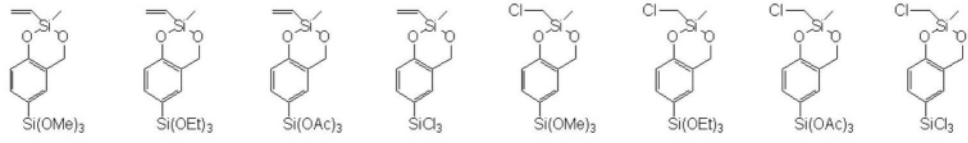
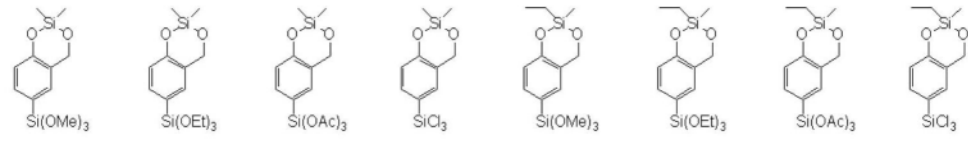
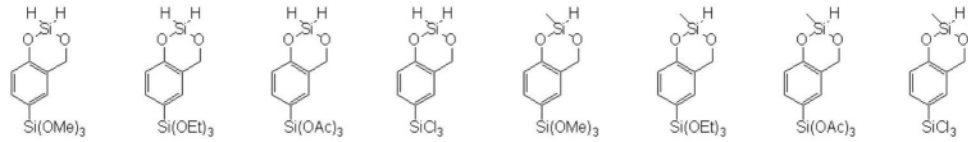
[0115] [化21]



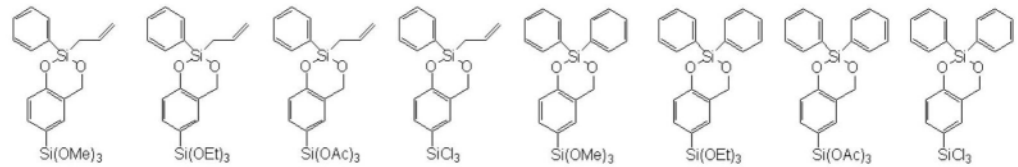
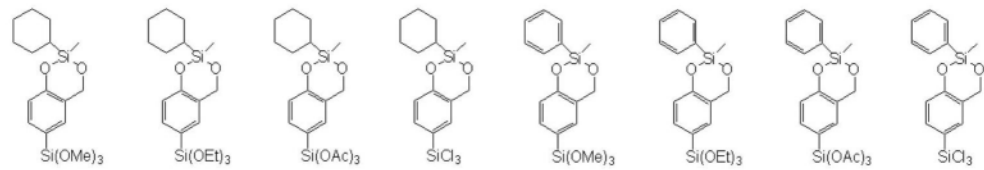
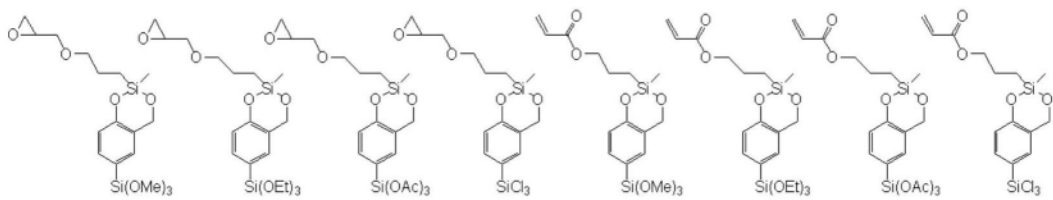
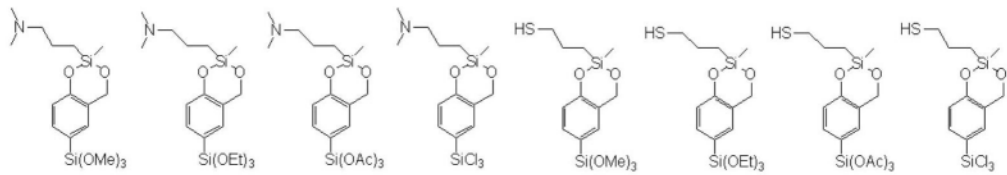
[0116]



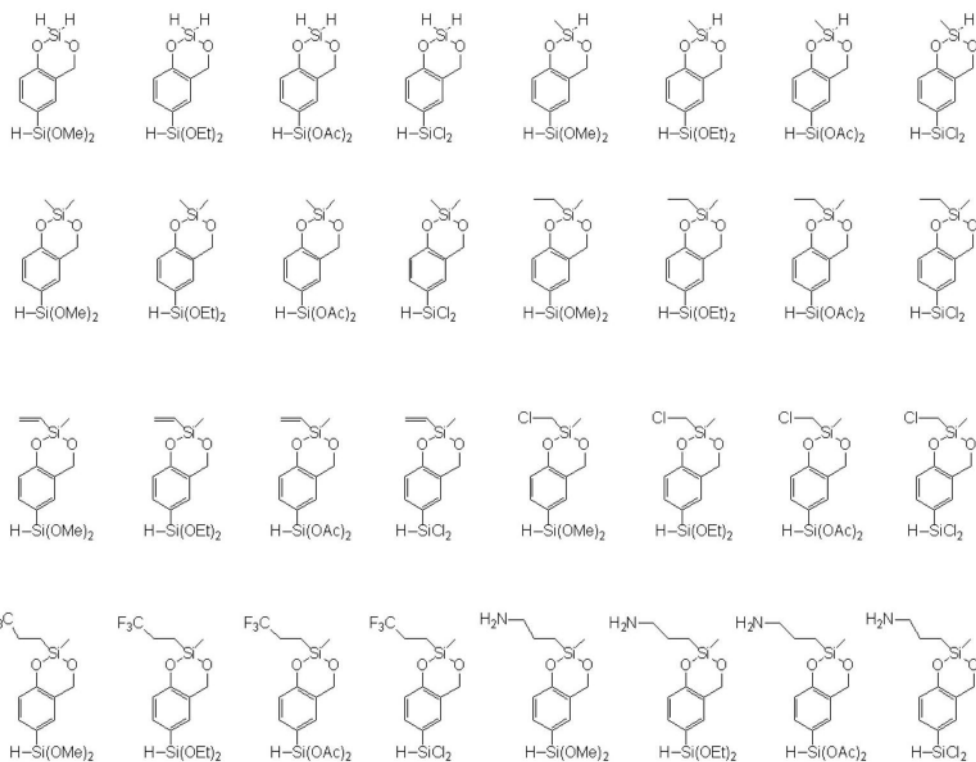
[0117] [化22]



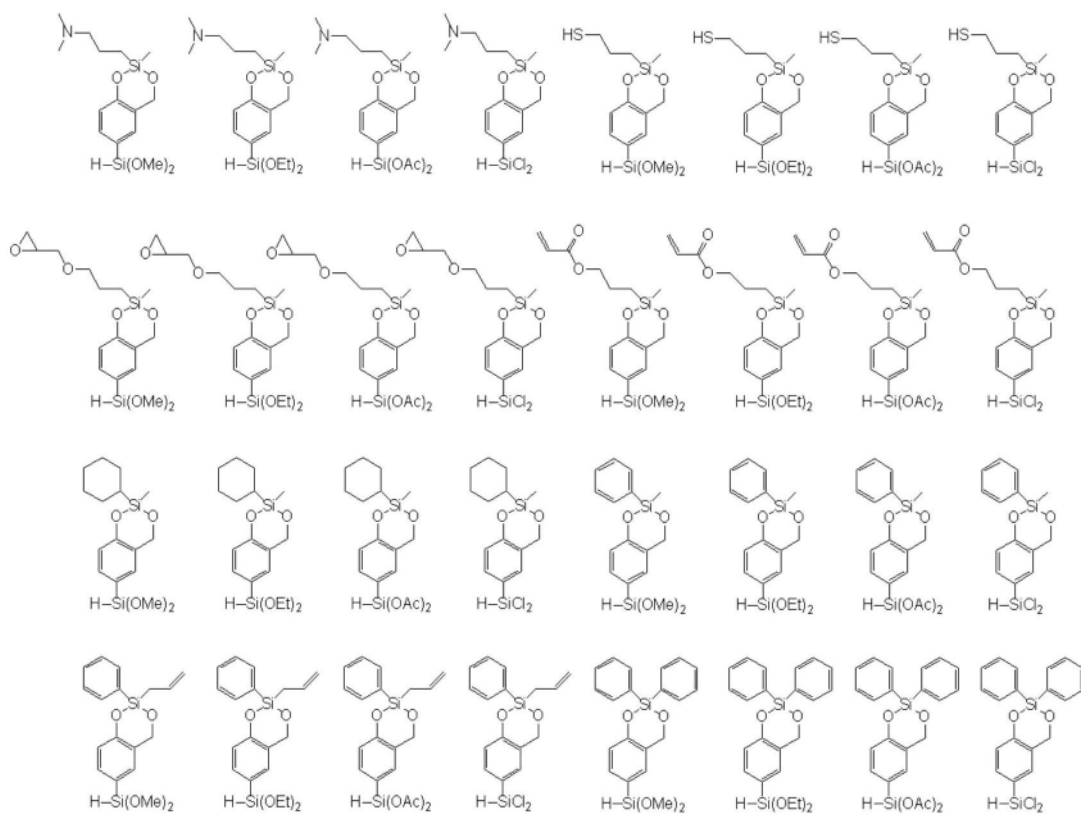
[0118]



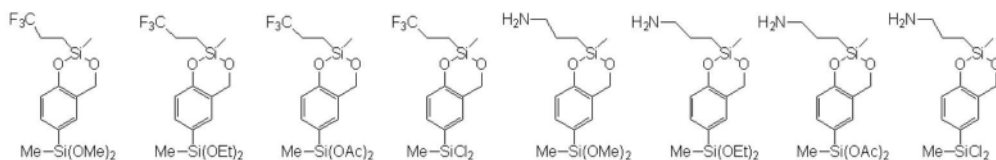
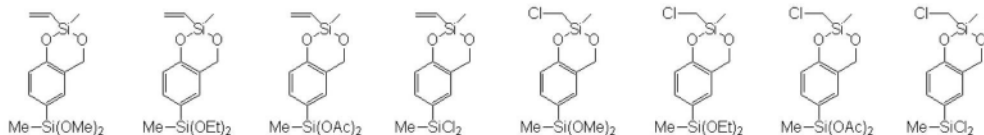
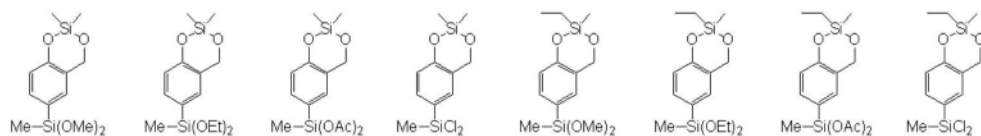
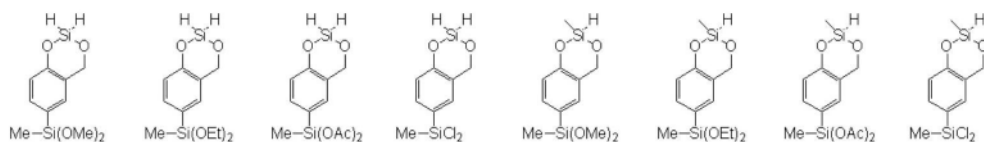
[0119] [化23]



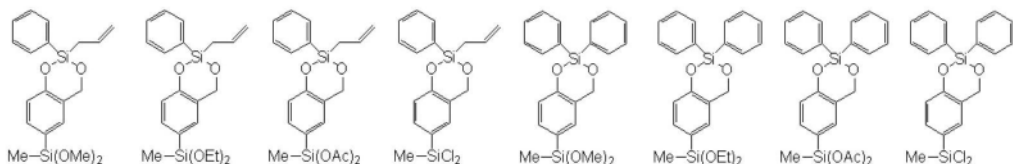
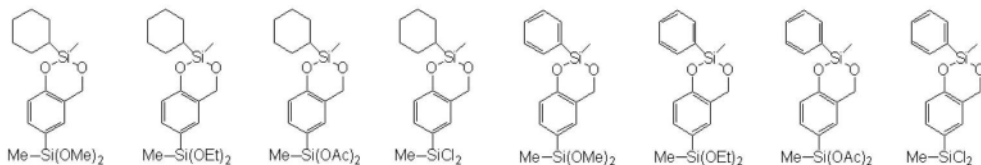
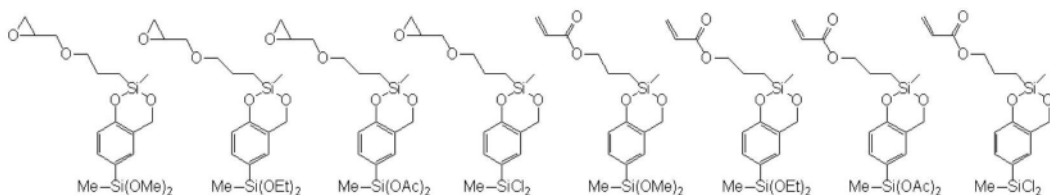
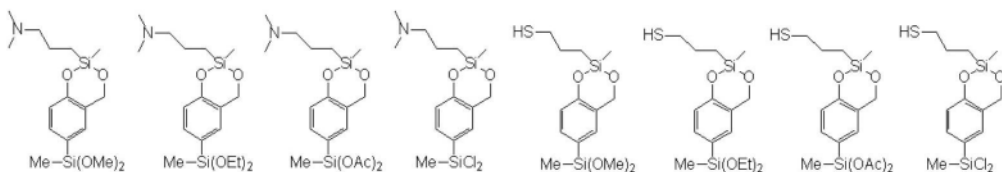
[0120]



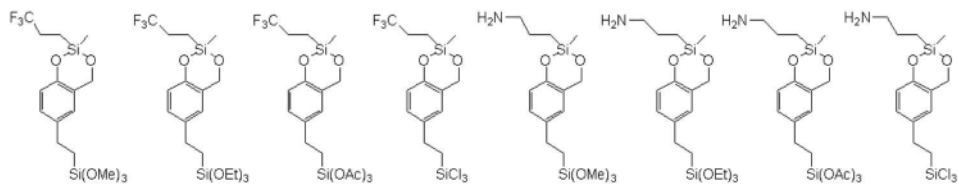
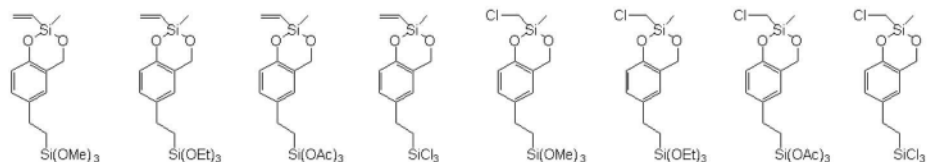
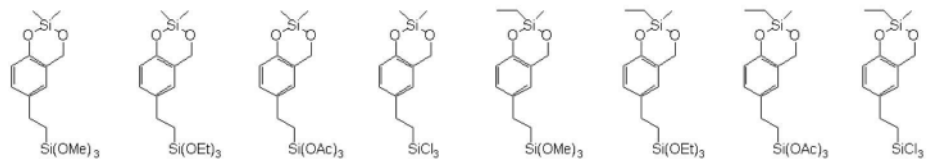
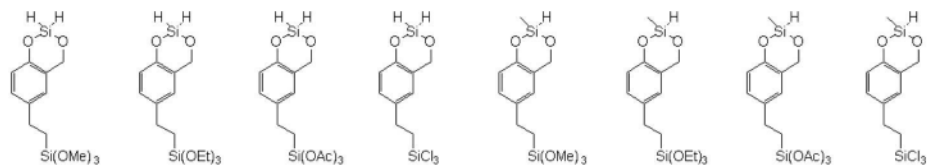
[0121] [化24]



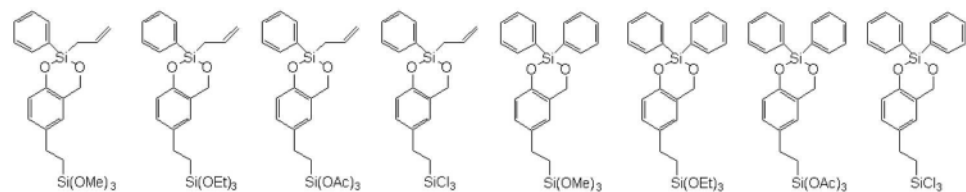
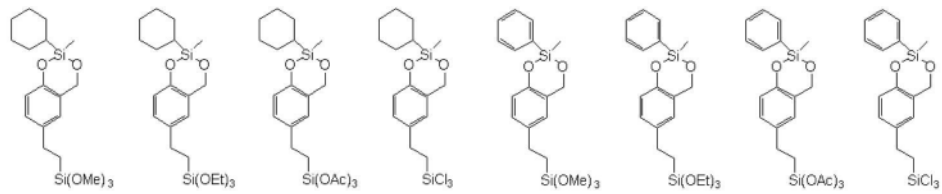
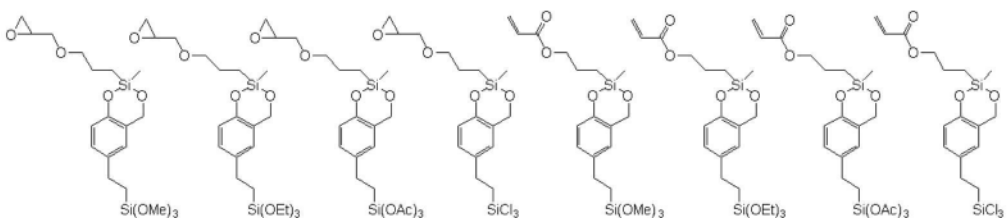
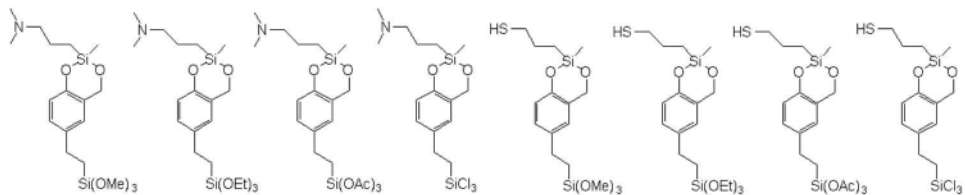
[0122]



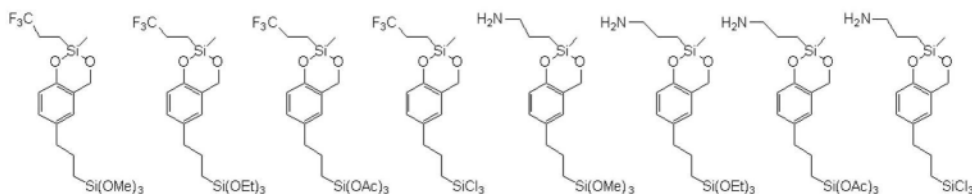
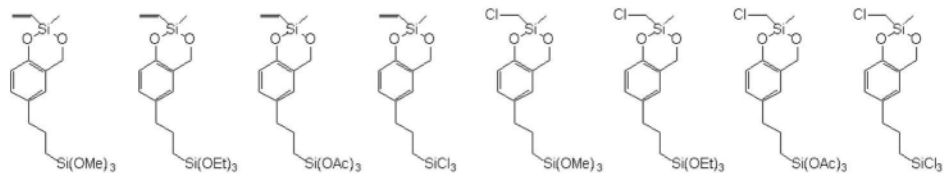
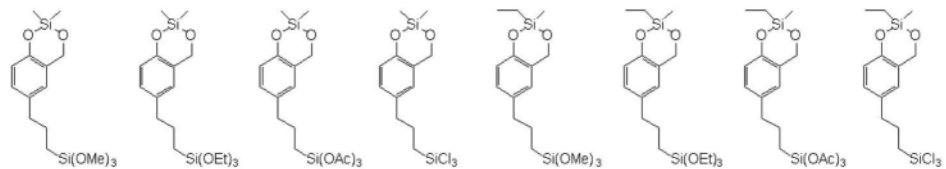
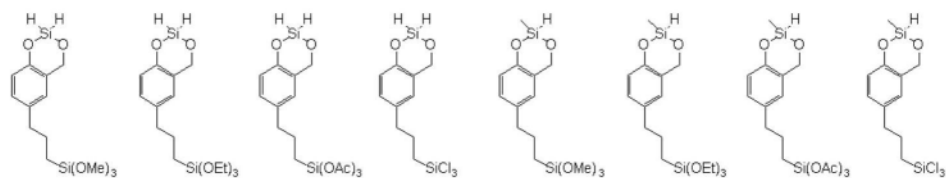
[0123] [化25]



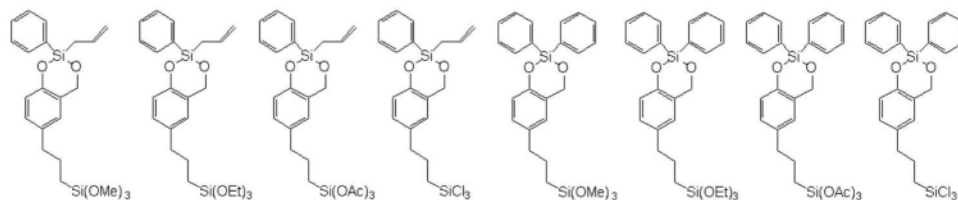
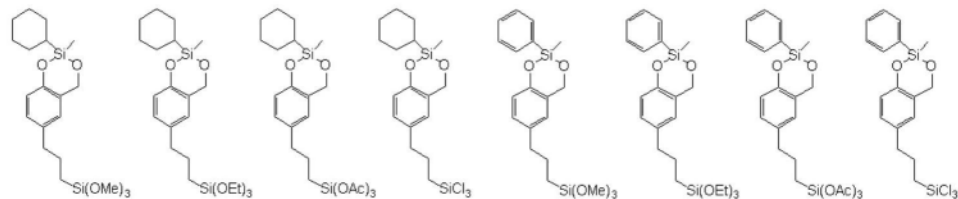
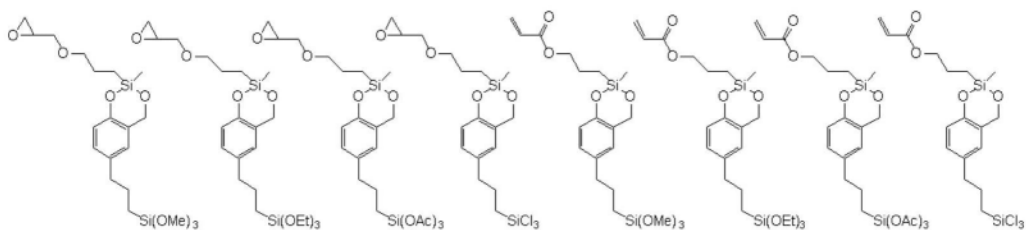
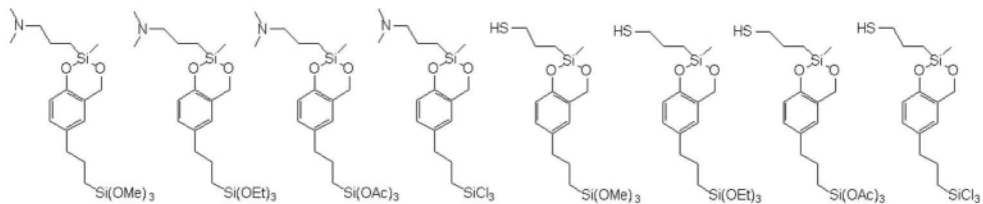
[0124]



[0125] [化26]

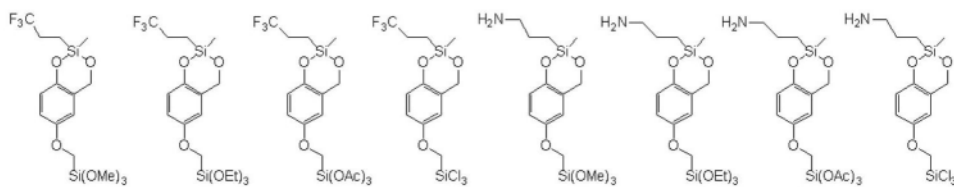
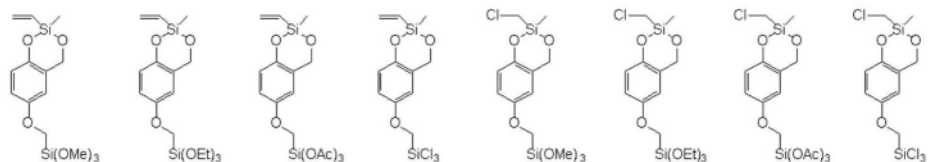
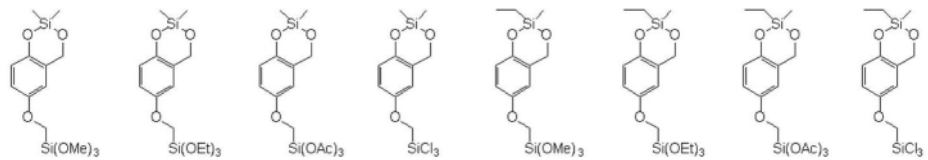
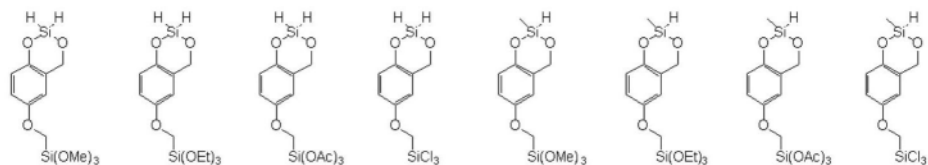


[0126]

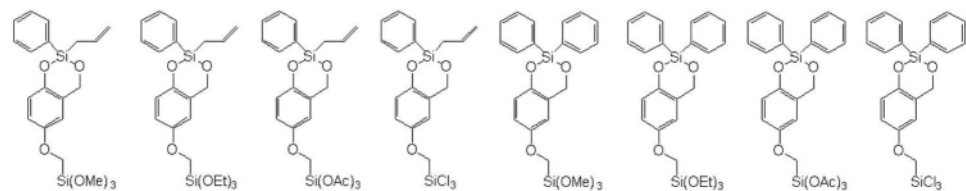
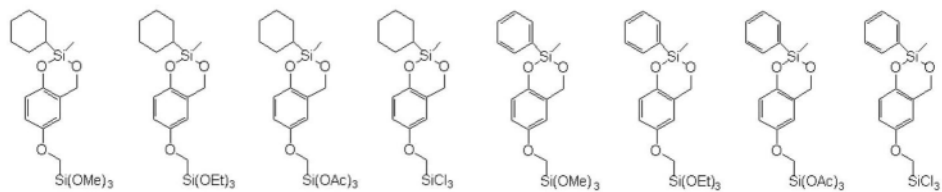
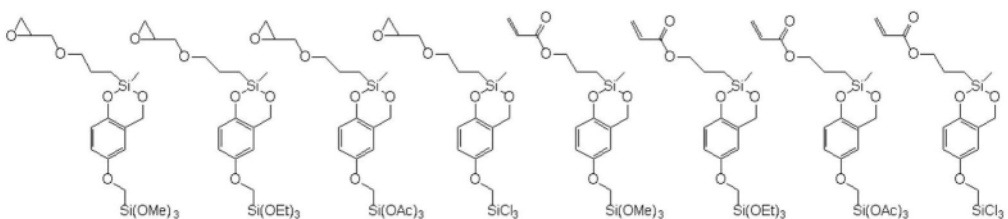
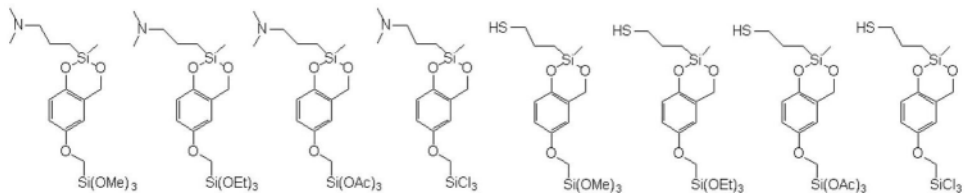


[0127]

[化27]

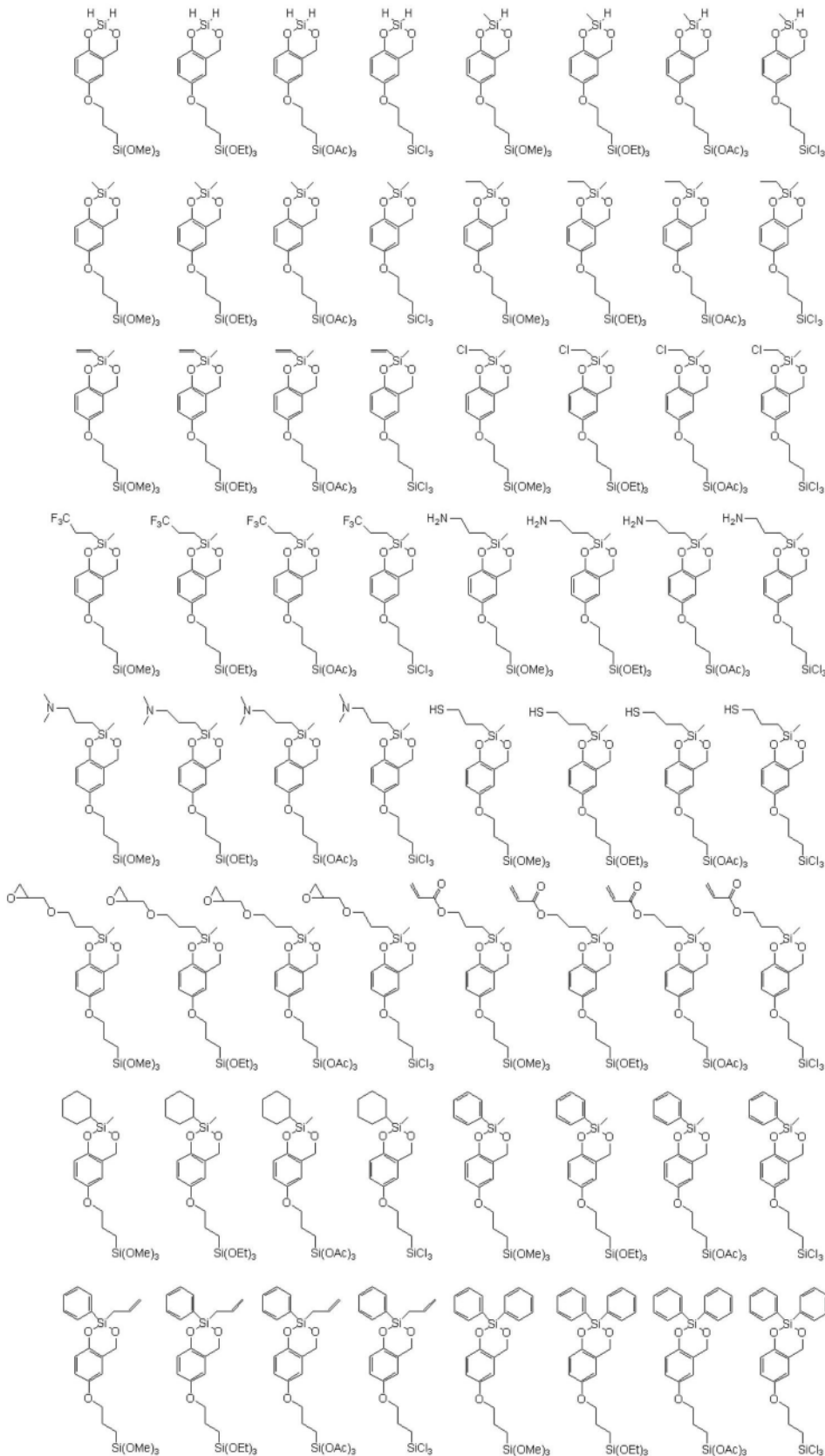


[0128]



[0129] [化28]

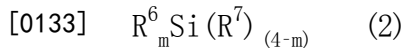
[0130]



[0131] 本发明可提供一种含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,含有前述硅化合物(A-1)与1种以上的下列通式(2)表示的硅化合物(A-2)的混合物的水解物或水解缩合物中的任一者、或其两者。又,本发明可提供一种含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,其特征为:通过将

前述硅化合物 (A-1) 与1种以上的下列通式 (2) 表示的硅化合物 (A-2) 的混合物进行水解或水解缩合、或进行其两者而获得。

[0132] [化29]



[0134] 通式 (2) 中, R^6 为氢原子, 或为也可含有碳-氧单键、碳-氧双键、硅-硅键、碳-氮键、碳-硫键、会因酸分解的保护基团、碘原子、磷原子或氟原子的碳数1~30的1价有机基团。

[0135] 通式 (2) 中, R^7 为烷氧基、酰氧基、或卤素原子。此外, 本发明中, 热硬化性含硅材料所使用的水解性单体使用烷氧基硅烷更佳。

[0136] 通式 (2) 中, m 为0、1、2或3。硅化合物 (A-2), 具体而言, 于硅上具有上述 R^6 与作为水解性基 R^7 的1个、2个、3个或4个氯、溴、碘、乙酰氧基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基等者, 另外, 也可于硅上具有氢原子或上述碳数1~30的1价有机基团作为 R^6 。

[0137] 通式 (2) 表示的硅化合物 (A-2) 的示例可列举如下。

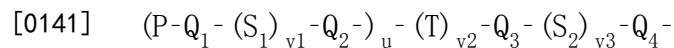
[0138] 可例示: 四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷、三异丙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷、丙基三异丙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、异丙基三丙氧基硅烷、异丙基三异丙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、丁基三丙氧基硅烷、丁基三异丙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、仲丁基三甲氧基硅烷、仲丁基三乙氧基硅烷、仲丁基三丙氧基硅烷、仲丁基三异丙氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、叔丁基三丙氧基硅烷、叔丁基三异丙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、环丙基三甲氧基硅烷、环丙基三乙氧基硅烷、环丙基三丙氧基硅烷、环丙基三异丙氧基硅烷、环丁基三甲氧基硅烷、环丁基三乙氧基硅烷、环丁基三丙氧基硅烷、环丁基三异丙氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、环戊基三丙氧基硅烷、环戊基三异丙氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、环己基三丙氧基硅烷、环己基三异丙氧基硅烷、环己烯基三甲氧基硅烷、环己烯基三乙氧基硅烷、环己烯基三丙氧基硅烷、环己烯基三异丙氧基硅烷、环己烯基乙基三甲氧基硅烷、环己烯基乙基三乙氧基硅烷、环己烯基乙基三丙氧基硅烷、环己烯基乙基三异丙氧基硅烷、环辛基三甲氧基硅烷、环辛基三乙氧基硅烷、环辛基三丙氧基硅烷、环辛基三异丙氧基硅烷、环戊二烯基丙基三甲氧基硅烷、环戊二烯基丙基三乙氧基硅烷、环戊二烯基丙基三丙氧基硅烷、环戊二烯基丙基三异丙氧基硅烷、双环庚烯基三甲氧基硅烷、双环庚烯基三乙氧基硅烷、双环庚烯基三丙氧基硅烷、双环庚烯基三异丙氧基硅烷、双环庚基三甲氧基硅烷、双环庚基三乙氧基硅烷、双环庚基三丙氧基硅烷、双环庚基三异丙氧基硅烷、金刚烷基三甲氧基硅烷、金刚烷基三乙氧基硅烷、金刚烷基三丙氧基硅烷、金刚烷基三异丙氧基硅烷、苄基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、苄基三丙氧基硅烷、苄基三异丙氧基硅烷、苄基三甲氧基硅烷、甲氧基苄基三甲氧基硅烷、甲氧基苄基三乙氧基硅烷、甲氧基苄基三丙氧基硅烷、甲氧基苄基三异丙氧基硅烷、甲苯基三甲氧基硅烷、甲苯基三乙氧基硅烷、甲苯基三丙氧基硅烷、甲苯基三异丙氧基硅烷

烷、苯乙基三甲氧基硅烷、苯乙基三乙氧基硅烷、苯乙基三丙氧基硅烷、苯乙基三异丙氧基硅烷、萘基三甲氧基硅烷、萘基三乙氧基硅烷、萘基三丙氧基硅烷、萘基三异丙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基乙基二甲氧基硅烷、甲基乙基二乙氧基硅烷、二甲基二丙氧基硅烷、二甲基二异丙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二乙基二丙氧基硅烷、二乙基二异丙氧基硅烷、二丙基二甲氧基硅烷、二丙基二乙氧基硅烷、二丙基二丙氧基硅烷、二丙基二异丙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二丙氧基硅烷、二异丙基二异丙氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、二丁基二乙氧基硅烷、二丁基二丙氧基硅烷、二丁基二异丙氧基硅烷、二仲丁基二甲氧基硅烷、二仲丁基二乙氧基硅烷、二仲丁基二丙氧基硅烷、二仲丁基二异丙氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二乙氧基硅烷、二叔丁基二丙氧基硅烷、二叔丁基二异丙氧基硅烷、二环丙基二甲氧基硅烷、二环丙基二乙氧基硅烷、二环丙基二丙氧基硅烷、二环丙基二异丙氧基硅烷、二环丁基二甲氧基硅烷、二环丁基二乙氧基硅烷、二环丁基二丙氧基硅烷、二环丁基二异丙氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、二环戊基二丙氧基硅烷、二环戊基二异丙氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二环己基二乙氧基硅烷、二环己基二丙氧基硅烷、二环己基二异丙氧基硅烷、二环己烯基二甲氧基硅烷、二环己烯基二乙氧基硅烷、二环己烯基二丙氧基硅烷、二环己烯基二异丙氧基硅烷、二环己烯基乙基二甲氧基硅烷、二环己烯基乙基二乙氧基硅烷、二环己烯基乙基二丙氧基硅烷、二环己烯基乙基二异丙氧基硅烷、二环辛基二甲氧基硅烷、二环辛基二乙氧基硅烷、二环辛基二丙氧基硅烷、二环辛基二异丙氧基硅烷、二环戊二烯基丙基二甲氧基硅烷、二环戊二烯基丙基二乙氧基硅烷、二环戊二烯基丙基二丙氧基硅烷、二环戊二烯基丙基二异丙氧基硅烷、双(双环庚烯基)二甲氧基硅烷、双(双环庚烯基)二乙氧基硅烷、双(双环庚烯基)二丙氧基硅烷、双(双环庚烯基)二异丙氧基硅烷、双(双环庚基)二甲氧基硅烷、双(双环庚基)二乙氧基硅烷、双(双环庚基)二丙氧基硅烷、双(双环庚基)二异丙氧基硅烷、二金刚烷基二甲氧基硅烷、二金刚烷基二乙氧基硅烷、二金刚烷基二丙氧基硅烷、二金刚烷基二异丙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、二苯基二丙氧基硅烷、二苯基二异丙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基乙基甲氧基硅烷、二甲基乙基乙氧基硅烷、二甲基苯基甲氧基硅烷、二甲基苯基乙氧基硅烷、二甲基苄基甲氧基硅烷、二甲基苄基乙氧基硅烷、二甲基苯乙基甲氧基硅烷、二甲基苯乙基乙氧基硅烷等。

[0139] 通式(2)可理想地例示:四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、环己烯基三甲氧基硅烷、环己烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、甲苯基三甲氧基硅烷、甲苯基三乙氧基硅烷、甲氧基苄基三甲氧基硅烷、甲氧基苄基三乙氧基硅烷、苯乙基三甲氧基硅烷、苯乙基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、甲基乙基二甲氧基硅烷、甲基乙基二乙氧

基硅烷、二丙基二甲氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、二甲基乙基甲氧基硅烷、二甲基苯基甲氧基硅烷、二甲基苄基甲氧基硅烷、二甲基苯乙基甲氧基硅烷等。

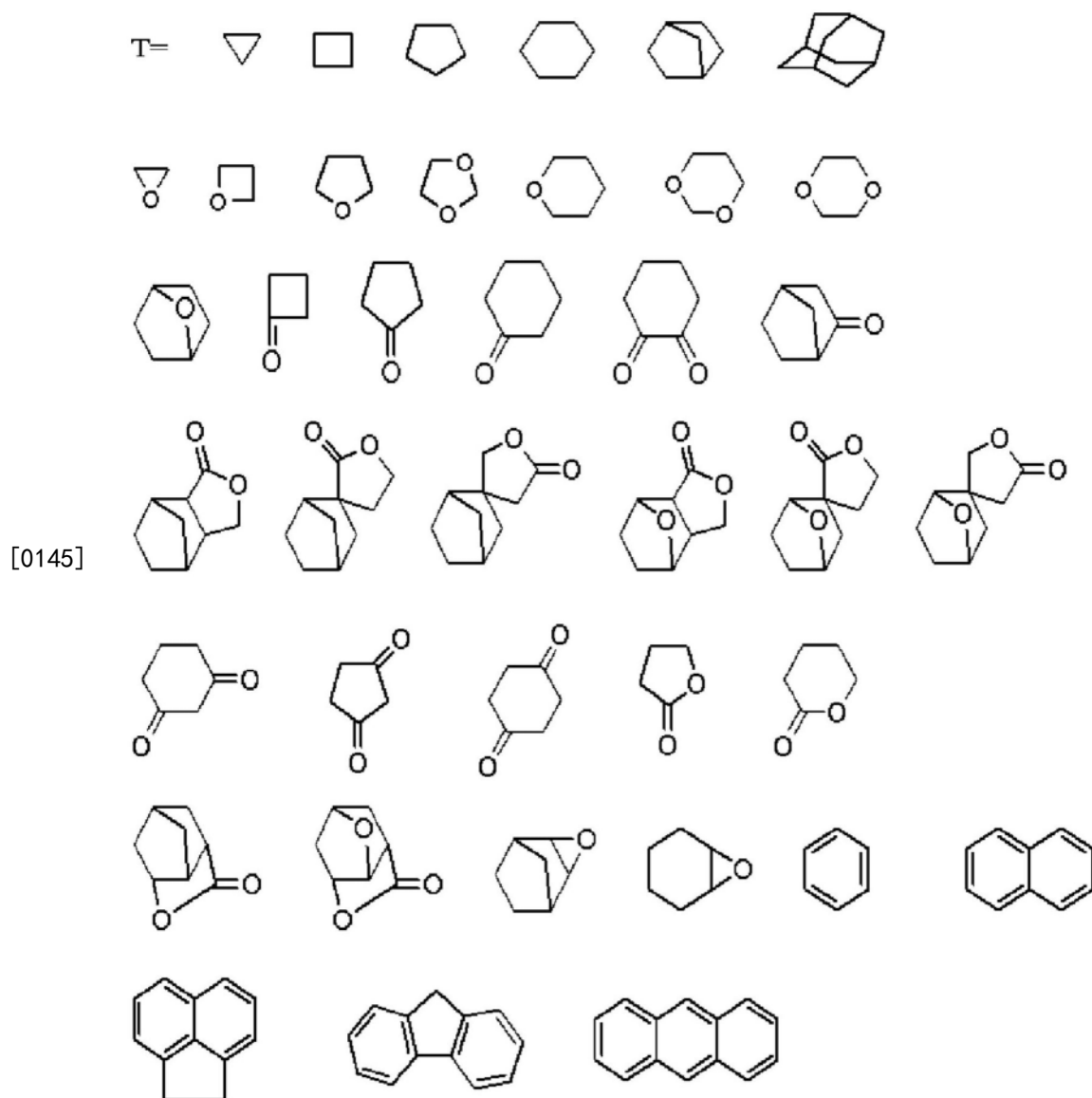
[0140] 上述R⁶表示的1价有机基团的另一例,可列举具有1个以上的碳-氧单键或碳-氧双键的有机基团。具体而言,具有选自由环状醚基、酯基、烷氧基、羟基构成的群组中的1种以上的基团的有机基团。其示例可列举下列通式(Sm-R)表示者。



[0142] (Sm-R)

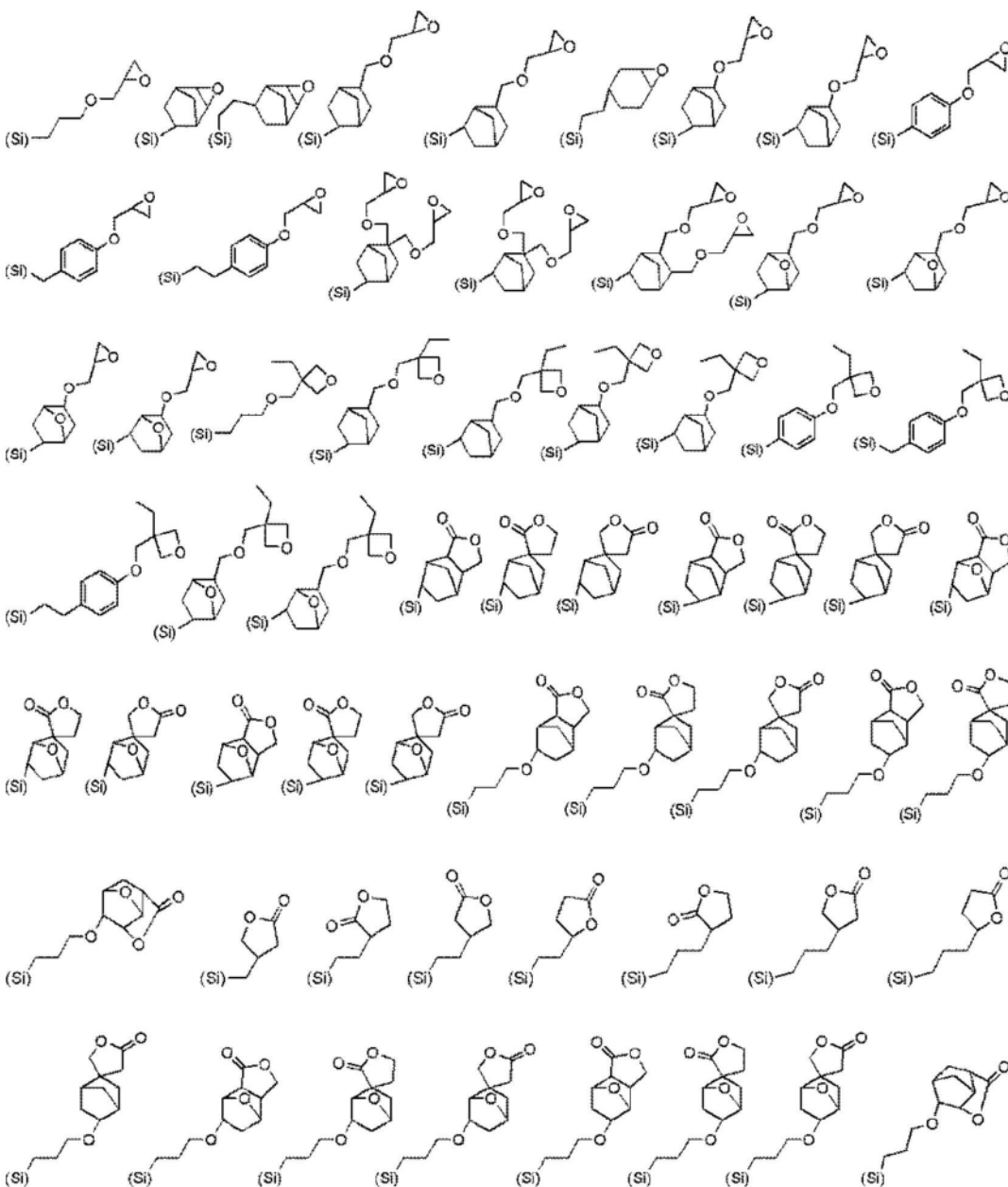
[0143] 通式(Sm-R)中,P为氢原子、环状醚基、羟基、碳数1~4的烷氧基、碳数1~6的烷基羰基氧基、或碳数1~6的烷基羰基,Q₁、Q₂、Q₃、及Q₄各自独立地为-C_qH_(2q-p)P_p- (式中,P与上述同样,p为0~3的整数,q为0~10的整数(但是,q=0表示为单键。)),u为0~3的整数,S₁与S₂各自独立地表示-O-、-CO-、-OCO-、-COO-或-OCOO-。v₁、v₂、及v₃各自独立地表示0或1。同时,T为碳以外的2价原子,或为由也可含有氧原子等杂原子的脂环、芳香环或杂环构成的2价基,就T而言,也可含有氧原子等杂原子的脂环、芳香环或杂环的示例如下所示。T中与Q₂和与Q₃键结的位置并无特别限定,可考量立体性因素所致的反应性、反应所使用的市售试剂的取得性等而适当选择。

[0144] [化30]



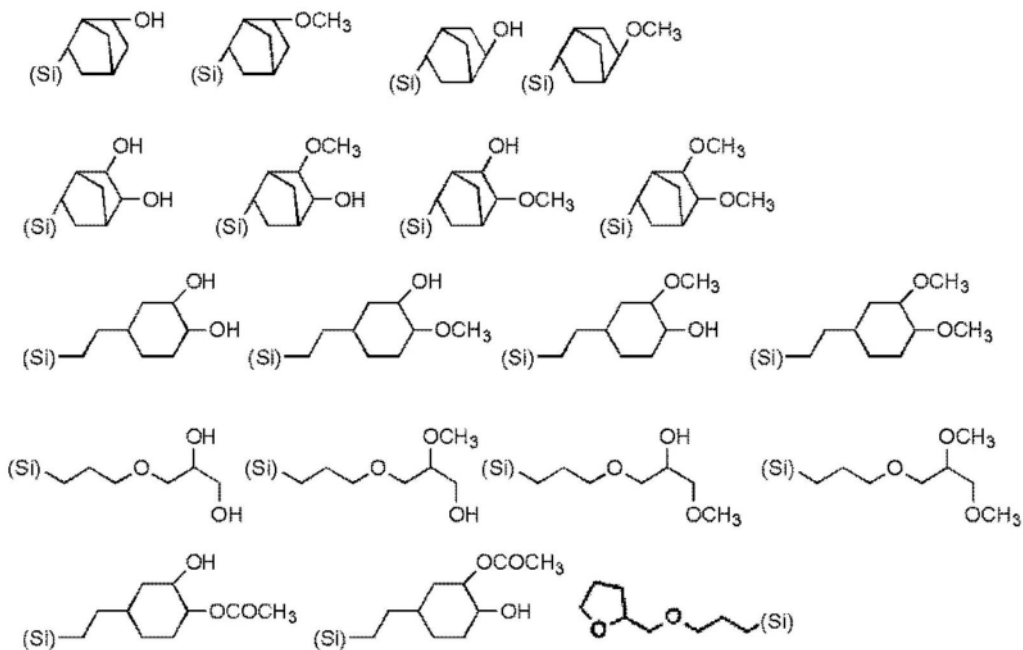
[0146] 通式 (Sm-R) 的具有1个以上的碳-氧单键或碳-氧双键的有机基团的较佳例,可列举如下。此外,下式中,(Si) 是用以表示与Si的键结位置而记载的。

[0147] [化31]

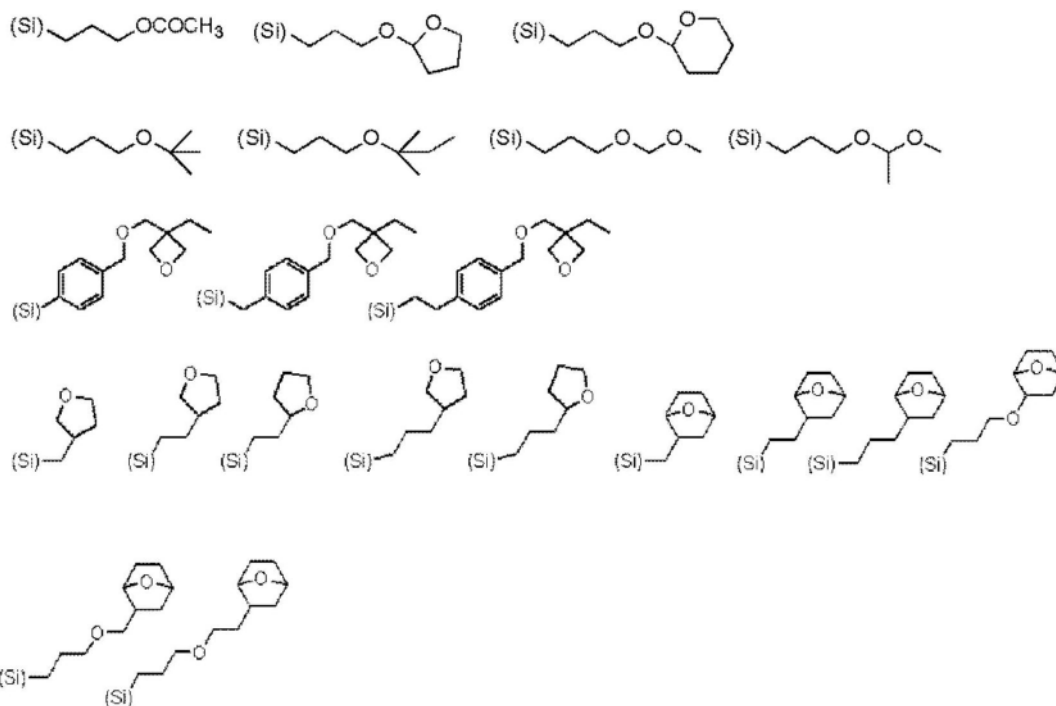


[0149] 式中的 (Si) 是用以表示键结位置的标示,并非构成R⁶的结构。

[0150] [化32]



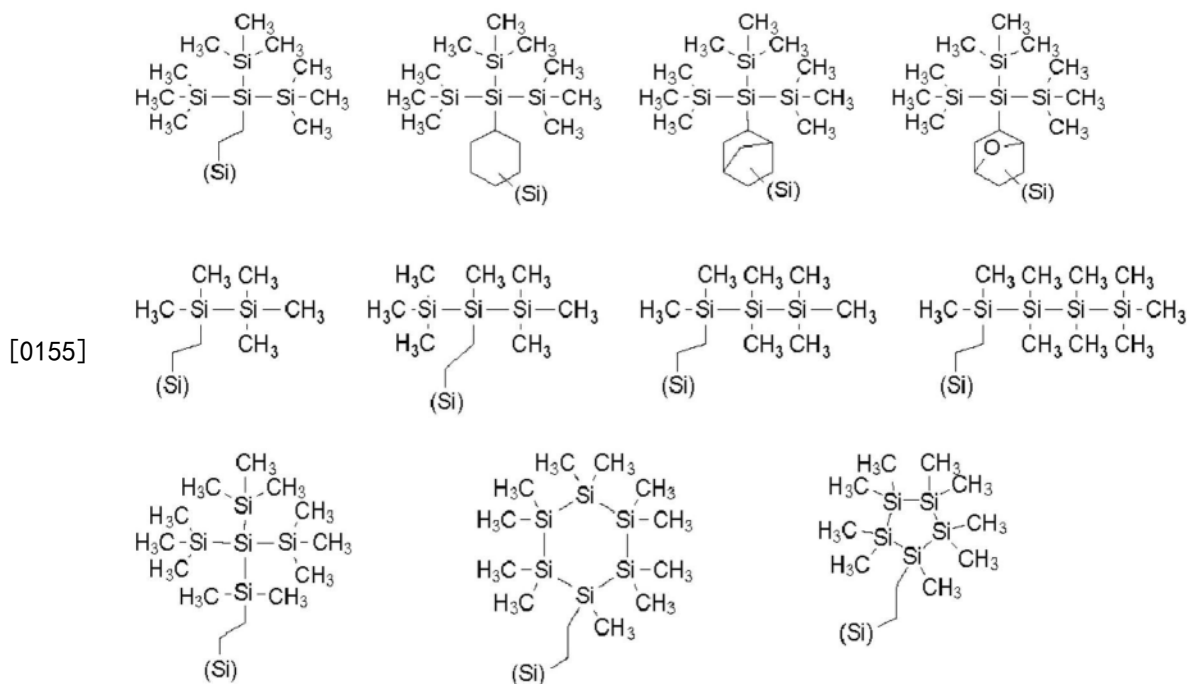
[0151]



[0152] 式中的 (Si) 是用以表示键结位置的标示,并非构成R⁶的结构。

[0153] 又,作为R⁶的有机基团的示例,也可使用含有硅-硅键的有机基团。具体而言可列举如下。

[0154] [化33]



[0156] 式中的 (Si) 是用以表示键结位置的标示,并非构成 R^6 的结构。

[0157] 又,作为 R^6 的有机基团的示例,也可使用具有会因酸分解的保护基团的有机基团。具体而言可列举日本特开2013-167669号公报的(0058)段落至(0059)段落所列举的有机基团、由日本特开2013-224279号公报的(0060)段落所示的硅化合物获得的有机基团。

[0158] 另外, R^6 的有机基团的示例,也可使用具有氟原子的有机基团。具体而言可列举由日本特开2012-053253号公报的(0062)段落至(0063)段落所示的硅化合物获得的有机基团。

[0159] [热硬化性含硅材料的合成方法]

[0160] (合成方法1:酸催化剂)

[0161] 本发明中热硬化性含硅材料,例如可通过将上述通式(1)表示的硅化合物(A-1)单独、或将其与1种通式(2)表示的硅化合物(A-2)或2种以上的混合物(以下,记载为单体),在酸催化剂的存在下进行水解、或水解缩合而制造。以下,将水解或水解缩合中的任一者、或其两者简称为水解缩合。

[0162] 此时使用的酸催化剂可列举:甲酸、乙酸、草酸、马来酸、甲磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸等有机酸;氢氟酸、盐酸、氢溴酸、硫酸、硝酸、过氯酸、磷酸等无机酸等。催化剂的使用量相对于单体1摩尔,为 $1 \times 10^{-6} \sim 10$ 摩尔,宜为 $1 \times 10^{-5} \sim 5$ 摩尔,更佳为 $1 \times 10^{-4} \sim 1$ 摩尔。

[0163] 由这些单体利用水解缩合获得热硬化性含硅材料时的水的量,就键结于单体的水解性取代基每1摩尔而言,宜添加0.01~100摩尔,更佳为0.05~50摩尔,又更佳为0.1~30摩尔。若为该范围内,反应使用的装置变小,是经济的。

[0164] 就操作方法而言,在催化剂水溶液中添加单体并使水解缩合反应开始。此时,可在催化剂水溶液中添加有机溶剂,也可将单体利用有机溶剂进行稀释,也可实施两种。反应温度为 $0 \sim 100^\circ\text{C}$,宜为 $5 \sim 80^\circ\text{C}$ 。宜为于单体滴加时将温度保持在 $5 \sim 80^\circ\text{C}$,之后在 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 使其熟成的方法较佳。

[0165] 可添加至催化剂水溶液中的有机溶剂、或可稀释单体的有机溶剂宜为:甲醇、乙

醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、乙腈、四氢呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲基戊基酮、乙二醇、丙二醇、丁二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醚单甲醚、丁二醚单乙醚、丙二醚单乙醚、乙二醚单乙醚、丙二醚二甲醚、二乙二醚二甲醚、丁二醚单丙醚、丙二醚单丙醚、乙二醚单丙醚、丙二醚单甲醚乙酸酯、丙二醚单乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醚单叔丁醚乙酸酯、 γ -丁内酯等及它们的混合物等。

[0166] 这些有机溶剂中,宜为水溶性者。例如可列举:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇类;乙二醇、丙二醇等多元醇;丁二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醚单甲醚、丁二醚单乙醚、丙二醚单乙醚、乙二醚单乙醚、丁二醚单丙醚、丙二醚单丙醚、乙二醚单丙醚等多元醇缩合物衍生物;丙酮、乙腈、四氢呋喃等。其中,尤其宜为沸点为100°C以下者。

[0167] 此外,有机溶剂的使用量相对于单体1摩尔,宜为0~1,000ml,尤其宜为0~500ml。有机溶剂的使用量少的话,反应容器变小,是经济的。

[0168] 之后,视需要进行催化剂的中和反应,得到反应混合物水溶液。此时,可使用于中和的碱性物质的量,相对于催化剂所使用的酸宜为0.1~2当量。该碱性物质只要是在水中呈现碱性者,则可为任意物质。

[0169] 然后,宜利用减压去除等从反应混合物去除水解缩合反应所生成的醇等副产物。此时将反应混合物进行加热的温度取决于所添加的有机溶剂与反应产生的醇等的种类,宜为0~100°C,更佳为10~90°C,又更佳为15~80°C。又,此时的减压度取决于欲去除的有机溶剂及醇等的种类、排气装置、冷凝浓缩装置及加热温度而有所不同,宜为大气压以下,更佳为以绝对压力计80kPa以下,又更佳为以绝对压力计50kPa以下。虽难以正确得知此时去除的醇量,但去除约80质量%以上所生成的醇等较为理想。

[0170] 然后,也可从反应混合物将水解缩合所使用的酸催化剂去除。作为去除酸催化剂的方法,将水与热硬化性含硅材料混合,并利用有机溶剂萃取热硬化性含硅材料。此时所使用的有机溶剂,宜为可溶解热硬化性含硅材料,且与水混合则会分离成2层者。例如可列举:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氢呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、环己酮、甲基戊基酮、丁二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醚单甲醚、丁二醚单乙醚、丙二醚单乙醚、乙二醚单乙醚、丁二醚单丙醚、丙二醚单丙醚、乙二醚单丙醚、丙二醚二甲醚、二乙二醚二甲醚、丙二醚单甲醚乙酸酯、丙二醚单乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醚单叔丁醚乙酸酯、 γ -丁内酯、甲基异丁基酮、环戊基甲醚等及它们的混合物。

[0171] 另外,也可使用水溶性有机溶剂与水难溶性有机溶剂的混合物。例如宜为:甲醇-乙酸乙酯混合物、乙醇-乙酸乙酯混合物、1-丙醇-乙酸乙酯混合物、2-丙醇-乙酸乙酯混合物、丁二醇单甲醚-乙酸乙酯混合物、丙二醇单甲醚-乙酸乙酯混合物、乙二醚单甲醚-乙酸乙酯混合物、丁二醚单乙醚-乙酸乙酯混合物、丙二醚单乙醚-乙酸乙酯混合物、乙二醚单乙醚-乙酸乙酯混合物、丁二醚单丙醚-乙酸乙酯混合物、丙二醚单丙醚-乙酸乙酯混合物、乙二醚单丙醚-乙酸乙酯混合物、甲醇-甲基异丁基酮混合物、乙醇-甲基异丁基酮混合物、1-丙醇-甲基异丁基酮混合物、2-丙醇-甲基异丁基酮混合物、丙二醇单甲醚-甲基异丁基酮混合物、乙二醚单甲醚-甲基异丁基酮混合物、丙二醚单乙醚-甲基异丁基酮混合物、乙二醚单乙醚-甲基异丁基酮混合物、丙二醚单丙醚-甲基异丁基酮混合物、乙二醚单丙醚-甲基异丁

基酮混合物、甲醇-环戊基甲醚混合物、乙醇-环戊基甲醚混合物、1-丙醇-环戊基甲醚混合物、2-丙醇-环戊基甲醚混合物、丙二醇单甲醚-环戊基甲醚混合物、乙二醇单甲醚-环戊基甲醚混合物、丙二醇单乙醚-环戊基甲醚混合物、乙二醇单乙醚-环戊基甲醚混合物、丙二醇单丙醚-环戊基甲醚混合物、乙二醇单丙醚-环戊基甲醚混合物、甲醇-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙醇-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、1-丙醇-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、2-丙醇-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、丙二醇单甲醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇单甲醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、丙二醇单乙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇单乙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、丙二醇单丙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇单丙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物等,但组合不限于这些。

[0172] 此外,水溶性有机溶剂与水难溶性有机溶剂的混合比例可适当选择,相对于水难溶性有机溶剂100质量份,水溶性有机溶剂为0.1~1,000质量份,宜为1~500质量份,又更佳为2~100质量份。

[0173] 然后,也可利用中性水进行洗净。该中性水使用通常被称为去离子水、超纯水的水即可。该中性水的量相对于热硬化性含硅材料溶液1L,为0.01~100L,宜为0.05~50L,更佳为0.1~5L。就该洗净方法而言,将两种溶液放入相同容器并搅拌,然后静置将水层分离即可。洗净次数为1次以上即可,宜为约1~5次。

[0174] 作为其他将酸催化剂去除的方法,可列举利用离子交换树脂的方法、以环氧乙烷、环氧丙烷等环氧化合物中和后予以去除的方法。这些方法可配合反应所使用的酸催化剂而适当选择。

[0175] 利用此时的水洗操作,热硬化性含硅材料的一部分会逃往水层,有时会获得实质上与分级操作同等的效果,故水洗次数、洗净水的量视催化剂去除效果与分级效果而适当选择即可。

[0176] 残留有酸催化剂的热硬化性含硅材料溶液及去除了酸催化剂的热硬化性含硅材料溶液,均可通过添加最终的溶剂并于减压下进行溶剂交换,来获得期望的含硅材料溶液。此时溶剂交换的温度取决于欲去除的反应溶剂、萃取溶剂的种类,宜为0~100℃,更佳为10~90℃,又更佳为15~80℃。又,此时的减压度取决于欲去除的萃取溶剂的种类、排气装置、冷凝浓缩装置及加热温度而有所不同,宜为大气压以下,更佳为以绝对压力计80kPa以下,又更佳为以绝对压力计50kPa以下。

[0177] 此时,会有因溶剂变化而导致热硬化性含硅材料变得不稳定的情况。其取决于最终的溶剂与热硬化性含硅材料的相容性(compatibility)而会发生,为了防止此情况,也可加入日本特开2009-126940号公报(0181)~(0182)段落记载的具有环状醚作为取代基的1元或2元以上的醇作为稳定剂。添加量相对于溶剂交换前的溶液中的热硬化性含硅材料100质量份,为0~25质量份,宜为0~15质量份,更佳为0~5质量份,但有添加时宜为0.5质量份以上。溶剂交换前的溶液中若有必要,也可添加具有环状醚作为取代基的1元或2元以上的醇后再实施溶剂交换操作。

[0178] 热硬化性含硅材料浓缩到一定浓度以上的话,会有缩合反应进一步进行,变化成无法再溶解于有机溶剂的状态的风险,故宜预先制成适当浓度的溶液状态。又,过稀的话,溶剂的量变得过多,故预先制成适当浓度的溶液状态是经济且较佳的。此时的浓度宜为0.1~20质量%。

[0179] 添加至热硬化性含硅材料溶液中的最终的溶剂宜为醇系溶剂、单烷醚衍生物,作为醇系溶剂,尤其宜为乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇等。作为单烷醚衍生物,具体而言,宜为丁二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丁二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丁二醇单丙醚、丙二醇单丙醚、乙二醇单丙醚等。

[0180] 这些溶剂若为主成分,则也可添加非醇系溶剂作为辅助溶剂。该辅助溶剂可例示:丙酮、四氢呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、环己酮、甲基戊基酮、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇单叔丁醚乙酸酯、 γ -丁内酯、甲基异丁基酮、环戊基甲醚等。

[0181] 又,作为使用了酸催化剂的另一反应操作,于单体或单体的有机溶液中添加水或含水有机溶剂,使水解反应开始。此时催化剂可添加在单体或单体的有机溶液中,也可添加在水或含水有机溶剂中。反应温度为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,宜为 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。宜为于水滴加时加热至 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$,之后升温至 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 使其熟成的方法较佳。

[0182] 使用有机溶剂时,宜为水溶性者,可列举:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇等醇类;丁二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丁二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丁二醇单丙醚、丙二醇单丙醚、乙二醇单丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚等多元醇缩合物衍生物;丙酮、四氢呋喃、乙腈、及它们的混合物等。

[0183] 有机溶剂的使用量相对于单体1摩尔,宜为 $0\sim 1,000\text{ml}$,尤其宜为 $0\sim 500\text{ml}$ 。有机溶剂的使用量少则反应容器变小,是经济的。获得的反应混合物的后处理可和前述方法同样地进行后处理,并获得热硬化性含硅材料。

[0184] (合成方法2:碱催化剂)

[0185] 又,热硬化性含硅材料,例如可通过将上述通式(1)表示的硅化合物(A-1)与1种通式(2)表示的硅化合物(A-2)或2种以上的混合物,在碱催化剂的存在下进行水解缩合而制造。此时使用的碱催化剂可列举:甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、乙二胺、六亚甲基二胺、二甲胺、二乙胺、乙基甲胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、环己胺、二环己胺、单乙醇胺、二乙醇胺、二甲基单乙醇胺、单甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二氮杂双环辛烷、二氮杂双环壬烯、二氮杂双环十一烯、六亚甲基四胺、苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、N,N-二甲基氨基吡啶、吡咯、哌嗪、吡咯烷、哌啶、甲基吡啶、四甲基氢氧化铵、氢氧化胆碱、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、氨、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钙等。催化剂的使用量相对于单体1摩尔,为 1×10^{-6} 摩尔 ~ 10 摩尔,宜为 1×10^{-5} 摩尔 ~ 5 摩尔,更佳为 1×10^{-4} 摩尔 ~ 1 摩尔。

[0186] 由上述单体利用水解缩合获得热硬化性含硅材料时的水的量,就键结于单体的水解性取代基每1摩尔而言,宜添加 $0.1\sim 50$ 摩尔。若为该范围内,反应使用的装置变小,是经济的。

[0187] 就操作方法而言,在催化剂水溶液中添加单体并使水解缩合反应开始。此时,可在催化剂水溶液中添加有机溶剂,也可将单体利用有机溶剂进行稀释,也可实施两种。反应温度为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,宜为 $5\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。宜为于单体滴加时将温度保持在 $5\sim 80^{\circ}\text{C}$,之后在 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 使其熟成的方法较佳。

[0188] 可添加至碱催化剂水溶液中的有机溶剂、或可稀释单体的有机溶剂,宜使用与就

可添加至酸催化剂水溶液中者所例示的有机溶剂同样者。此外,为了经济地实施反应,有机溶剂的使用量相对于单体1摩尔宜为0~1,000ml。

[0189] 之后,视需要进行催化剂的中和反应,得到反应混合物水溶液。此时,可适用于中和的酸性物质的量,相对于催化剂所使用的碱性物质宜为0.1~2当量。该酸性物质只要是在水中呈现酸性者,则可为任意物质。

[0190] 然后,宜利用减压去除等从反应混合物去除水解缩合反应所生成的醇等副产物。将反应混合物进行加热的温度取决于所添加的有机溶剂与反应产生的醇等的种类,宜为0~100°C,更佳为10~90°C,又更佳为15~80°C。又,此时的减压度取决于欲去除的有机溶剂及醇的种类、排气装置、冷凝浓缩装置及加热温度而有所不同,宜为大气压以下,更佳为以绝对压力计80kPa以下,又更佳为以绝对压力计50kPa以下。虽难以正确得知此时去除的醇量,但去除约80质量%以上所生成的醇较为理想。

[0191] 然后,为了去除水解缩合所使用的碱催化剂,利用有机溶剂萃取热硬化性含硅材料。此时所使用的有机溶剂,宜为可溶解热硬化性含硅材料,且与水混合则会分离成2层者。另外,也可使用水溶性有机溶剂与水难溶性有机溶剂的混合物。

[0192] 去除碱催化剂时使用的有机溶剂的具体例,可使用与就去除酸催化剂时所使用者具体例示的上述有机溶剂、水溶性有机溶剂与水难溶性有机溶剂的混合物同样者。

[0193] 此时所使用的有机溶剂,宜为可溶解热硬化性含硅材料,且与水混合则会分离成2层者。例如可列举:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氢呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、环己酮、甲基戊基酮、丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、乙二醇单丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇单叔丁醚乙酸酯、 γ -丁内酯、甲基异丁基酮、环戊基甲醚等、及它们的混合物。

[0194] 此外,水溶性有机溶剂与水难溶性有机溶剂的混合比例可适当选择,相对于难溶性有机溶剂100质量份,水溶性有机溶剂为0.1~1,000质量份,宜为1~500质量份,又更佳为2~100质量份。

[0195] 然后,利用中性水洗净。该中性水使用通常被称为去离子水、超纯水的水即可。该中性水的量相对于热硬化性含硅材料溶液1L,为0.01~100L,宜为0.05~50L,更佳为0.1~5L。就该洗净方法而言,将两种溶液放入相同容器并搅拌,然后静置将水层分离即可。洗净次数为1次以上即可,宜为约1~5次。

[0196] 通过在洗净完毕的热硬化性含硅材料溶液中,添加最终的溶剂,于减压下进行溶剂交换,而获得期望的热硬化性含硅材料溶液。此时溶剂交换的温度取决于欲去除的萃取溶剂的种类,宜为0~100°C,更佳为10~90°C,又更佳为15~80°C。又,此时的减压度取决于欲去除的萃取溶剂的种类、排气装置、冷凝浓缩装置及加热温度而有所不同,宜为大气压以下,更佳为以绝对压力计80kPa以下,又更佳为以绝对压力计50kPa以下。

[0197] 添加至热硬化性含硅材料溶液中的最终的溶剂,宜为醇系溶剂、单烷醚,作为醇系溶剂,尤其宜为乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等。作为单烷醚,具体而言,宜为丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、乙二醇单丙醚等。

[0198] 又,作为使用了碱催化剂的另一反应操作,于单体或单体的有机溶液中添加水或

含水有机溶剂,使水解反应开始。此时催化剂可添加在单体或单体的有机溶液中,也可添加在水或含水有机溶剂中。反应温度为0~100℃,宜为10~80℃。宜为于水滴加时加热至10~50℃,之后升温至20~80℃使其熟成的方法较佳。

[0199] 可作为单体的有机溶液或含水有机溶剂使用的有机溶剂,宜为水溶性者,可列举:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇等醇类;丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、乙二醇单丙醚、丙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚等多元醇缩合物衍生物;丙酮、四氢呋喃、乙腈、及它们的混合物等。

[0200] 利用上述合成方法1或2获得的热硬化性含硅材料的分子量,不仅可通过单体的选择来调整,还可通过控制聚合时的反应条件来调整,宜使用100,000以下,更佳为200~50,000,又更佳为300~30,000者。重均分子量为100,000以下的话,不会有产生异物、发生涂布不均的情况。

[0201] 此外,关于上述重均分子量的数据,利用使用RI作为检测器,并使用四氢呋喃作为溶离溶剂的凝胶渗透层析法(GPC),并使用聚苯乙烯作为标准物质,以聚苯乙烯换算来表示分子量。

[0202] 本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,如后述可更含有交联催化剂。

[0203] 本发明中,热硬化性含硅材料可将水解性单体以利用了酸或碱催化剂的条件制得,另外,也可使用将该单体与下列通式(Mm)表示的水解性金属化合物的混合物以利用了前述酸或碱催化剂的条件制得的聚硅氧烷衍生物作为抗蚀剂下层膜组成物的成分。

[0204] $U(OR^8)_{m8}(OR^9)_{m9}(Mm)$

[0205] 式中, R^8 、 R^9 为碳数1~30的有机基团, $m8+m9$ 为依U的种类而决定的和价数相同的数, $m8$ 、 $m9$ 为0以上的整数,U为周期表的III族、IV族、V族、XIII族、XIV族、或XV族元素,且排除碳及硅。

[0206] 此时使用的水解性金属化合物(Mm)可例示如下。

[0207] U为硼时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基硼、乙氧基硼、丙氧基硼、丁氧基硼、戊氧基硼、己氧基硼、环戊氧基硼、环己氧基硼、烯丙氧基硼、苯氧基硼、甲氧基乙氧基硼、硼酸、氧化硼等作为水解性金属化合物。

[0208] U为铝时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基铝、乙氧基铝、丙氧基铝、丁氧基铝、戊氧基铝、己氧基铝、环戊氧基铝、环己氧基铝、烯丙氧基铝、苯氧基铝、甲氧基乙氧基铝、乙氧基乙氧基铝、二丙氧基乙基乙酰乙酸铝、二丁氧基乙基乙酰乙酸铝、丙氧基双乙基乙酰乙酸铝、丁氧基双乙基乙酰乙酸铝、2,4-戊二酮酸铝、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸铝等作为水解性金属化合物。

[0209] U为镓时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基镓、乙氧基镓、丙氧基镓、丁氧基镓、戊氧基镓、己氧基镓、环戊氧基镓、环己氧基镓、烯丙氧基镓、苯氧基镓、甲氧基乙氧基镓、乙氧基乙氧基镓、二丙氧基乙基乙酰乙酸镓、二丁氧基乙基乙酰乙酸镓、丙氧基双乙基乙酰乙酸镓、丁氧基双乙基乙酰乙酸镓、2,4-戊二酮酸镓、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸镓等作为水解性金属化合物。

[0210] U为铟时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基铟、乙氧基铟、丙氧基铟、丁氧基铟、戊氧基铟、己氧基铟、环戊氧基铟、环己氧基铟、烯丙氧基铟、苯氧基铟、甲氧基乙氧基

钇、乙氧基乙氧基钇、二丙氧基乙基乙酰乙酸钇、二丁氧基乙基乙酰乙酸钇、丙氧基双乙基乙酰乙酸钇、丁氧基双乙基乙酰乙酸钇、2,4-戊二酮酸钇、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸钇等作为水解性金属化合物。

[0211] U为锆时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基锆、乙氧基锆、丙氧基锆、丁氧基锆、戊氧基锆、己氧基锆、环戊氧基锆、环己氧基锆、烯丙氧基锆、苯氧基锆、甲氧基乙氧基锆、乙氧基乙氧基锆等作为水解性金属化合物。

[0212] U为钛时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基钛、乙氧基钛、丙氧基钛、丁氧基钛、戊氧基钛、己氧基钛、环戊氧基钛、环己氧基钛、烯丙氧基钛、苯氧基钛、甲氧基乙氧基钛、乙氧基乙氧基钛、二丙氧基双乙基乙酰乙酸钛、二丁氧基双乙基乙酰乙酸钛、二丙氧基双2,4-戊二酮酸钛、二丁氧基双2,4-戊二酮酸钛等作为水解性金属化合物。

[0213] U为铪时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基铪、乙氧基铪、丙氧基铪、丁氧基铪、戊氧基铪、己氧基铪、环戊氧基铪、环己氧基铪、烯丙氧基铪、苯氧基铪、甲氧基乙氧基铪、乙氧基乙氧基铪、二丙氧基双乙基乙酰乙酸铪、二丁氧基双乙基乙酰乙酸铪、二丙氧基双2,4-戊二酮酸铪、二丁氧基双2,4-戊二酮酸铪等作为水解性金属化合物。

[0214] U为锡时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基锡、乙氧基锡、丙氧基锡、丁氧基锡、苯氧基锡、甲氧基乙氧基锡、乙氧基乙氧基锡、2,4-戊二酮酸锡、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸锡等作为水解性金属化合物。

[0215] U为砷时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基砷、乙氧基砷、丙氧基砷、丁氧基砷、苯氧基砷等作为水解性金属化合物。

[0216] U为锑时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基锑、乙氧基锑、丙氧基锑、丁氧基锑、苯氧基锑、乙酸锑、丙酸锑等作为水解性金属化合物。

[0217] U为铋时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基铋、乙氧基铋、丙氧基铋、丁氧基铋、苯氧基铋等作为水解性金属化合物。

[0218] U为铊时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基铊、乙氧基铊、丙氧基铊、丁氧基铊、苯氧基铊等作为水解性金属化合物。

[0219] U为铋时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基铋、乙氧基铋、丙氧基铋、丁氧基铋、苯氧基铋等作为水解性金属化合物。

[0220] U为磷时,通式(Mm)表示的化合物可例示磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丙酯、五氧化二磷等作为水解性金属化合物。

[0221] U为钒时,通式(Mm)表示的化合物可例示双(2,4-戊二酮酸)氧化钒、2,4-戊二酮酸钒、三丁氧基氧化钒、三丙氧基氧化钒等作为水解性金属化合物。

[0222] U为锆时,通式(Mm)表示的化合物可例示甲氧基锆、乙氧基锆、丙氧基锆、丁氧基锆、苯氧基锆、双(2,4-戊二酮酸)二丁氧基锆、双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)二丙氧基锆等作为水解性金属化合物。

[0223] (交联催化剂)

[0224] 本发明中,可将交联催化剂(Xc)掺合至含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物中。能掺合的交联催化剂,可列举下列通式(Xc0)表示的化合物。

[0225] $L_a H_b A (Xc0)$

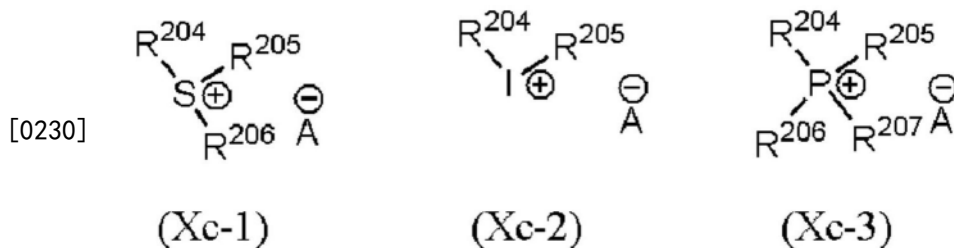
[0226] 式中,L为锂、钠、钾、铷、铯、铊、镱、镱、镱、镱、镱或铵,A为非亲核性相对离子,a为1以上的整

数, b 为 0 或 1 以上的整数, 且 $a+b$ 为非亲核性相对离子的价数。

[0227] 就作为具体的 (Xc0) 的本发明中使用的交联催化剂而言, 可列举下列通式 (Xc-1) 的硫盐、(Xc-2) 的碘盐、(Xc-3) 的磷盐、(Xc-4) 的铵盐、碱金属盐等。

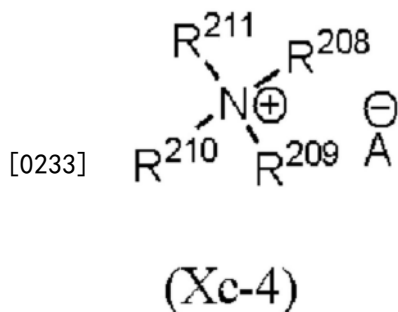
[0228] 硫盐 (Xc-1)、碘盐 (Xc-2)、磷盐 (Xc-3) 可例示如下。

[0229] [化34]



[0231] 又, 铵盐 (Xc-4) 可例示如下。

[0232] [化35]



[0234] 式中, R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 各自表示碳数 1~12 的直链状、分支状或环状的烷基、烯基、氧代烷基或氧代烯基、碳数 6~20 的取代或非取代的芳基、或碳数 7~12 的芳烷基或芳基氧代烷基, 这些基团的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基取代等。又, R^{205} 与 R^{206} 也可形成环, 形成环时, R^{205} 、 R^{206} 各自表示碳数 1~6 的亚烷基。A⁻ 表示非亲核性相对离子。 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^{211} , 与 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 同样, 但也可为氢原子。 R^{208} 与 R^{209} 、 R^{208} 与 R^{209} 与 R^{210} 也可形成环, 形成环时, R^{208} 与 R^{209} 及 R^{208} 与 R^{209} 与 R^{210} 表示碳数 3~10 的亚烷基。

[0235] 上述 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^{211} 彼此可相同也可不同, 具体而言, 烷基可列举: 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、环戊基、环己基、环庚基、环丙基甲基、4-甲基环己基、环己基甲基、降莰基、金刚烷基等。烯基可列举: 乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、环己烯基等。氧代烷基可列举: 2-氧代环戊基、2-氧代环己基、2-氧代丙基、2-环戊基-2-氧代乙基、2-环己基-2-氧代乙基、2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙基等。氧代烯基可列举: 丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巴豆酰基等。芳基可列举: 苯基、萘基等; 对甲氧基苯基、间甲氧基苯基、邻甲氧基苯基、乙氧基苯基、对叔丁氧基苯基、间叔丁氧基苯基等烷氧基苯基; 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-叔丁基苯基、4-丁基苯基、二甲基苯基等烷基苯基; 甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基; 甲氧基萘基、乙氧基萘基等烷氧基萘基; 二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基; 二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。芳烷基可列举: 苄基、苯基乙基、苯乙基等。芳基氧代烷基可列举: 2-苯基-2-氧代乙基、2-(1-萘基)-2-氧代乙基、2-(2-萘基)-2-氧代乙基等 2-芳基-2-氧代乙基等。

[0236] A⁻ 的非亲核性相对离子可列举: 氢氧根离子、甲酸根离子、乙酸根离子、丙酸根离

子、丁酸根离子、戊酸根离子、己酸根离子、庚酸根离子、辛酸根离子、壬酸根离子、癸酸根离子、油酸根离子、硬脂酸根离子、亚麻油酸根离子、次亚麻油酸根离子、苯甲酸根离子、邻苯二甲酸根离子、间苯二甲酸根离子、对苯二甲酸根离子、水杨酸根离子、三氟乙酸根离子、单氯乙酸根离子、二氯乙酸根离子、三氯乙酸根离子、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、硝酸根离子、亚硝酸根离子、氯酸根离子、溴酸根离子、甲磺酸根离子、对甲苯磺酸根离子、单甲基硫酸根离子等1价离子、1价或2价的草酸根离子、丙二酸根离子、甲基丙二酸根离子、乙基丙二酸根离子、丙基丙二酸根离子、丁基丙二酸根离子、二甲基丙二酸根离子、二乙基丙二酸根离子、琥珀酸根离子、甲基琥珀酸根离子、戊二酸根离子、己二酸根离子、伊康酸根离子、马来酸根离子、富马酸根离子、柠康酸根离子、柠檬酸根离子、碳酸根离子、硫酸根离子等。

[0237] 碱金属盐可列举：锂、钠、钾、铯、镁、钙的氢氧化盐、甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、戊酸盐、己酸盐、庚酸盐、辛酸盐、壬酸盐、癸酸盐、油酸盐、硬脂酸盐、亚麻油酸盐、次亚麻油酸盐、苯甲酸盐、邻苯二甲酸盐、间苯二甲酸盐、对苯二甲酸盐、水杨酸盐、三氟乙酸盐、单氯乙酸盐、二氯乙酸盐、三氯乙酸盐等1价盐、1价或2价的草酸盐、丙二酸盐、甲基丙二酸盐、乙基丙二酸盐、丙基丙二酸盐、丁基丙二酸盐、二甲基丙二酸盐、二乙基丙二酸盐、琥珀酸盐、甲基琥珀酸盐、戊二酸盐、己二酸盐、伊康酸盐、马来酸盐、富马酸盐、柠康酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐等。

[0238] 具体而言，铊盐(Xc-1)可列举：甲酸三苯基铊、乙酸三苯基铊、丙酸三苯基铊、丁酸三苯基铊、苯甲酸三苯基铊、邻苯二甲酸三苯基铊、间苯二甲酸三苯基铊、对苯二甲酸三苯基铊、水杨酸三苯基铊、三氟甲磺酸三苯基铊、三氟乙酸三苯基铊、单氯乙酸三苯基铊、二氯乙酸三苯基铊、三氯乙酸三苯基铊、氢氧化三苯基铊、硝酸三苯基铊、氯化三苯基铊、溴化三苯基铊、草酸三苯基铊、丙二酸三苯基铊、甲基丙二酸三苯基铊、乙基丙二酸三苯基铊、丙基丙二酸三苯基铊、丁基丙二酸三苯基铊、二甲基丙二酸三苯基铊、二乙基丙二酸三苯基铊、琥珀酸三苯基铊、甲基琥珀酸三苯基铊、戊二酸三苯基铊、己二酸三苯基铊、伊康酸三苯基铊、草酸双三苯基铊、马来酸三苯基铊、富马酸三苯基铊、柠康酸三苯基铊、柠檬酸三苯基铊、碳酸三苯基铊、草酸双三苯基铊、马来酸双三苯基铊、富马酸双三苯基铊、柠康酸双三苯基铊、柠檬酸双三苯基铊、碳酸双三苯基铊等。

[0239] 又，作为铟盐(Xc-2)，具体而言，可列举：甲酸二苯基铟、乙酸二苯基铟、丙酸二苯基铟、丁酸二苯基铟、苯甲酸二苯基铟、邻苯二甲酸二苯基铟、间苯二甲酸二苯基铟、对苯二甲酸二苯基铟、水杨酸二苯基铟、三氟甲磺酸二苯基铟、三氟乙酸二苯基铟、单氯乙酸二苯基铟、二氯乙酸二苯基铟、三氯乙酸二苯基铟、氢氧化二苯基铟、硝酸二苯基铟、氯化二苯基铟、溴化二苯基铟、碘化二苯基铟、草酸二苯基铟、马来酸二苯基铟、富马酸二苯基铟、柠康酸二苯基铟、柠檬酸二苯基铟、碳酸二苯基铟、草酸双二苯基铟、马来酸双二苯基铟、富马酸双二苯基铟、柠康酸双二苯基铟、柠檬酸双二苯基铟、碳酸双二苯基铟等。

[0240] 又，作为镧盐(Xc-3)，具体而言，可列举：甲酸四乙基镧、乙酸四乙基镧、丙酸四乙基镧、丁酸四乙基镧、苯甲酸四乙基镧、邻苯二甲酸四乙基镧、间苯二甲酸四乙基镧、对苯二甲酸四乙基镧、水杨酸四乙基镧、三氟甲磺酸四乙基镧、三氟乙酸四乙基镧、单氯乙酸四乙基镧、二氯乙酸四乙基镧、三氯乙酸四乙基镧、氢氧化四乙基镧、硝酸四乙基镧、氯化四乙基镧、溴化四乙基镧、碘化四乙基镧、草酸四乙基镧、马来酸四乙基镧、富马酸四乙基镧、柠康酸四乙基镧、柠檬酸四乙基镧、碳酸四乙基镧、草酸双四乙基镧、马来酸双四乙基镧、富马酸

双四乙基磷、柠康酸双四乙基磷、柠檬酸双四乙基磷、碳酸双四乙基磷、甲酸四苯基磷、乙酸四苯基磷、丙酸四苯基磷、丁酸四苯基磷、苯甲酸四苯基磷、邻苯二甲酸四苯基磷、间苯二甲酸四苯基磷、对苯二甲酸四苯基磷、水杨酸四苯基磷、三氟甲磺酸四苯基磷、三氟乙酸四苯基磷、单氯乙酸四苯基磷、二氯乙酸四苯基磷、三氯乙酸四苯基磷、氢氧化四苯基磷、硝酸四苯基磷、氯化四苯基磷、溴化四苯基磷、碘化四苯基磷、草酸四苯基磷、马来酸四苯基磷、富马酸四苯基磷、柠康酸四苯基磷、柠檬酸四苯基磷、碳酸四苯基磷、草酸双四苯基磷、马来酸双四苯基磷、富马酸双四苯基磷、柠康酸双四苯基磷、柠檬酸双四苯基磷、碳酸双四苯基磷等。

[0241] 又,作为铵盐(Xc-4),具体而言,可例示:甲酸四甲基铵、乙酸四甲基铵、丙酸四甲基铵、丁酸四甲基铵、苯甲酸四甲基铵、邻苯二甲酸四甲基铵、间苯二甲酸四甲基铵、对苯二甲酸四甲基铵、水杨酸四甲基铵、三氟甲磺酸四甲基铵、三氟乙酸四甲基铵、单氯乙酸四甲基铵、二氯乙酸四甲基铵、三氯乙酸四甲基铵、氢氧化四甲基铵、硝酸四甲基铵、氯化四甲基铵、溴化四甲基铵、碘化四甲基铵、单甲基硫酸四甲基铵、草酸四甲基铵、丙二酸四甲基铵、马来酸四甲基铵、富马酸四甲基铵、柠康酸四甲基铵、柠檬酸四甲基铵、碳酸四甲基铵、草酸双四甲基铵、丙二酸双四甲基铵、马来酸双四甲基铵、富马酸双四甲基铵、柠康酸双四甲基铵、柠檬酸双四甲基铵、碳酸双四甲基铵、甲酸四乙基铵、乙酸四乙基铵、丙酸四乙基铵、丁酸四乙基铵、苯甲酸四乙基铵、邻苯二甲酸四乙基铵、间苯二甲酸四乙基铵、对苯二甲酸四乙基铵、水杨酸四乙基铵、三氟甲磺酸四乙基铵、三氟乙酸四乙基铵、单氯乙酸四乙基铵、二氯乙酸四乙基铵、三氯乙酸四乙基铵、氢氧化四乙基铵、硝酸四乙基铵、氯化四乙基铵、溴化四乙基铵、碘化四乙基铵、单甲基硫酸四乙基铵、草酸四乙基铵、丙二酸四乙基铵、马来酸四乙基铵、富马酸四乙基铵、柠康酸四乙基铵、柠檬酸四乙基铵、碳酸四乙基铵、草酸双四乙基铵、丙二酸双四乙基铵、马来酸双四乙基铵、富马酸双四乙基铵、柠康酸双四乙基铵、柠檬酸双四乙基铵、碳酸双四乙基铵、甲酸四丙基铵、乙酸四丙基铵、丙酸四丙基铵、丁酸四丙基铵、苯甲酸四丙基铵、邻苯二甲酸四丙基铵、间苯二甲酸四丙基铵、对苯二甲酸四丙基铵、水杨酸四丙基铵、三氟甲磺酸四丙基铵、三氟乙酸四丙基铵、单氯乙酸四丙基铵、二氯乙酸四丙基铵、三氯乙酸四丙基铵、氢氧化四丙基铵、硝酸四丙基铵、氯化四丙基铵、溴化四丙基铵、碘化四丙基铵、单甲基硫酸四丙基铵、草酸四丙基铵、丙二酸四丙基铵、马来酸四丙基铵、富马酸四丙基铵、柠康酸四丙基铵、柠檬酸四丙基铵、碳酸四丙基铵、草酸双四丙基铵、丙二酸双四丙基铵、马来酸双四丙基铵、富马酸双四丙基铵、柠康酸双四丙基铵、柠檬酸双四丙基铵、碳酸双四丙基铵、甲酸四丁基铵、乙酸四丁基铵、丙酸四丁基铵、丁酸四丁基铵、苯甲酸四丁基铵、邻苯二甲酸四丁基铵、间苯二甲酸四丁基铵、对苯二甲酸四丁基铵、水杨酸四丁基铵、三氟甲磺酸四丁基铵、三氟乙酸四丁基铵、单氯乙酸四丁基铵、二氯乙酸四丁基铵、三氯乙酸四丁基铵、氢氧化四丁基铵、硝酸四丁基铵、氯化四丁基铵、溴化四丁基铵、碘化四丁基铵、甲磺酸四丁基铵、单甲基硫酸四丁基铵、草酸四丁基铵、丙二酸四丁基铵、马来酸四丁基铵、富马酸四丁基铵、柠康酸四丁基铵、柠檬酸四丁基铵、碳酸四丁基铵、草酸双四丁基铵、丙二酸双四丁基铵、马来酸双四丁基铵、富马酸双四丁基铵、柠康酸双四丁基铵、柠檬酸双四丁基铵、碳酸双四丁基铵、甲酸三甲基苯基铵、乙酸三甲基苯基铵、丙酸三甲基苯基铵、丁酸三甲基苯基铵、苯甲酸三甲基苯基铵、邻苯二甲酸三甲基苯基铵、间苯二甲酸三甲基苯基铵、对苯二甲酸三甲基苯基铵、水杨酸三甲基苯基铵、三氟甲磺酸三甲基苯基

铵、三氟乙酸三甲基苯基铵、单氯乙酸三甲基苯基铵、二氯乙酸三甲基苯基铵、三氯乙酸三甲基苯基铵、氢氧化三甲基苯基铵、硝酸三甲基苯基铵、氯化三甲基苯基铵、溴化三甲基苯基铵、碘化三甲基苯基铵、甲磺酸三甲基苯基铵、单甲基硫酸三甲基苯基铵、草酸三甲基苯基铵、丙二酸三甲基苯基铵、马来酸三甲基苯基铵、富马酸三甲基苯基铵、柠康酸三甲基苯基铵、柠檬酸三甲基苯基铵、碳酸三甲基苯基铵、草酸双三甲基苯基铵、丙二酸双三甲基苯基铵、马来酸双三甲基苯基铵、富马酸双三甲基苯基铵、柠康酸双三甲基苯基铵、柠檬酸双三甲基苯基铵、碳酸双三甲基苯基铵、甲酸三乙基苯基铵、乙酸三乙基苯基铵、丙酸三乙基苯基铵、丁酸三乙基苯基铵、苯甲酸三乙基苯基铵、邻苯二甲酸三乙基苯基铵、间苯二甲酸三乙基苯基铵、对苯二甲酸三乙基苯基铵、水杨酸三乙基苯基铵、三氟甲磺酸三乙基苯基铵、三氟乙酸三乙基苯基铵、单氯乙酸三乙基苯基铵、二氯乙酸三乙基苯基铵、三氯乙酸三乙基苯基铵、氢氧化三乙基苯基铵、硝酸三乙基苯基铵、氯化三乙基苯基铵、溴化三乙基苯基铵、碘化三乙基苯基铵、甲磺酸三乙基苯基铵、单甲基硫酸三乙基苯基铵、草酸三乙基苯基铵、丙二酸三乙基苯基铵、马来酸三乙基苯基铵、富马酸三乙基苯基铵、柠康酸三乙基苯基铵、柠檬酸三乙基苯基铵、碳酸三乙基苯基铵、草酸双三乙基苯基铵、丙二酸双三乙基苯基铵、马来酸双三乙基苯基铵、富马酸双三乙基苯基铵、柠康酸双三乙基苯基铵、柠檬酸双三乙基苯基铵、碳酸双三乙基苯基铵、甲酸苄基二甲基苯基铵、乙酸苄基二甲基苯基铵、丙酸苄基二甲基苯基铵、丁酸苄基二甲基苯基铵、苯甲酸苄基二甲基苯基铵、邻苯二甲酸苄基二甲基苯基铵、间苯二甲酸苄基二甲基苯基铵、对苯二甲酸苄基二甲基苯基铵、水杨酸苄基二甲基苯基铵、三氟甲磺酸苄基二甲基苯基铵、三氟乙酸苄基二甲基苯基铵、单氯乙酸苄基二甲基苯基铵、二氯乙酸苄基二甲基苯基铵、三氯乙酸苄基二甲基苯基铵、氢氧化苄基二甲基苯基铵、硝酸苄基二甲基苯基铵、氯化苄基二甲基苯基铵、溴化苄基二甲基苯基铵、碘化苄基二甲基苯基铵、甲磺酸苄基二甲基苯基铵、单甲基硫酸苄基二甲基苯基铵、草酸苄基二甲基苯基铵、丙二酸苄基二甲基苯基铵、马来酸苄基二甲基苯基铵、富马酸苄基二甲基苯基铵、柠康酸苄基二甲基苯基铵、柠檬酸苄基二甲基苯基铵、碳酸苄基二甲基苯基铵、草酸双苄基二甲基苯基铵、丙二酸双苄基二甲基苯基铵、马来酸双苄基二甲基苯基铵、富马酸双苄基二甲基苯基铵、柠康酸双苄基二甲基苯基铵、柠檬酸双苄基二甲基苯基铵、碳酸双苄基二甲基苯基铵等。

[0242] 碱金属盐可例示：甲酸锂、乙酸锂、丙酸锂、丁酸锂、苯甲酸锂、邻苯二甲酸锂、间苯二甲酸锂、对苯二甲酸锂、水杨酸锂、三氟甲磺酸锂、三氟乙酸锂、单氯乙酸锂、二氯乙酸锂、三氯乙酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、甲磺酸锂、草酸氢锂、丙二酸氢锂、马来酸氢锂、富马酸氢锂、柠康酸氢锂、柠檬酸氢锂、碳酸氢锂、草酸锂、丙二酸锂、马来酸锂、富马酸锂、柠康酸锂、柠檬酸锂、碳酸锂、甲酸钠、乙酸钠、丙酸钠、丁酸钠、苯甲酸钠、邻苯二甲酸钠、间苯二甲酸钠、对苯二甲酸钠、水杨酸钠、三氟甲磺酸钠、三氟乙酸钠、单氯乙酸钠、二氯乙酸钠、三氯乙酸钠、氢氧化钠、硝酸钠、氯化钠、溴化钠、碘化钠、甲磺酸钠、草酸氢钠、丙二酸氢钠、马来酸氢钠、富马酸氢钠、柠康酸氢钠、柠檬酸氢钠、碳酸氢钠、草酸钠、丙二酸钠、马来酸钠、富马酸钠、柠康酸钠、柠檬酸钠、碳酸钠、甲酸钾、乙酸钾、丙酸钾、丁酸钾、苯甲酸钾、邻苯二甲酸钾、间苯二甲酸钾、对苯二甲酸钾、水杨酸钾、三氟甲磺酸钾、三氟乙酸钾、单氯乙酸钾、二氯乙酸钾、三氯乙酸钾、氢氧化钾、硝酸钾、氯化钾、溴化钾、碘化钾、甲磺酸钾、草酸氢钾、丙二酸氢钾、马来酸氢钾、富马酸氢钾、柠康酸氢钾、柠檬酸氢钾、碳酸

氢钾、草酸钾、丙二酸钾、马来酸钾、富马酸钾、柠康酸钾、柠檬酸钾、碳酸钾等。

[0243] 本发明中,也可于含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物中掺合具有铈盐、镨盐、镱盐、铥盐、铥盐、铥盐、铥盐、铥盐作为结构的一部分的聚硅氧烷(Xc-10)作为交联催化剂(Xc)。

[0244] 作为用以制造此处所使用的(Xc-10)的原料,可使用下列通式(Xm)表示的化合物。

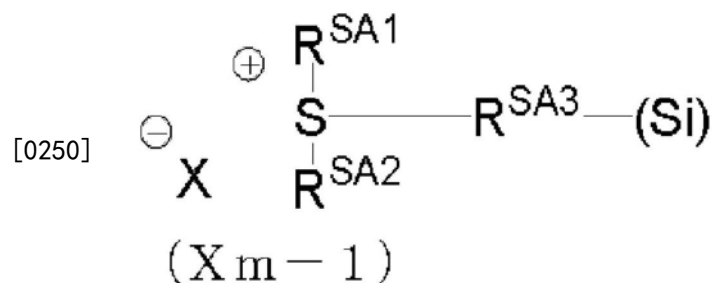
[0245] $R_{A1}^{1A} R_{A2}^{2A} R_{A3}^{3A} Si (OR^{0A})_{(4-A1-A2-A3)} (Xm)$

[0246] 式中, R^{0A} 为碳数1~6的烃基, R^{1A} 、 R^{2A} 、 R^{3A} 中的至少一者为具有铵盐、铈盐、镨盐、镱盐、铥盐的有机基团,其他为氢原子或碳数1~30的1价有机基团。 $A1$ 、 $A2$ 、 $A3$ 为0或1, $1 \leq A1+A2+A3 \leq 3$ 。

[0247] 此处, R^{0A} 可例示:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、环戊基、正己基、环己基、苯基。

[0248] 作为Xm,例如就具有铈盐作为结构的一部分的水解性硅化合物而言,可例示下列通式(Xm-1)。

[0249] [化36]

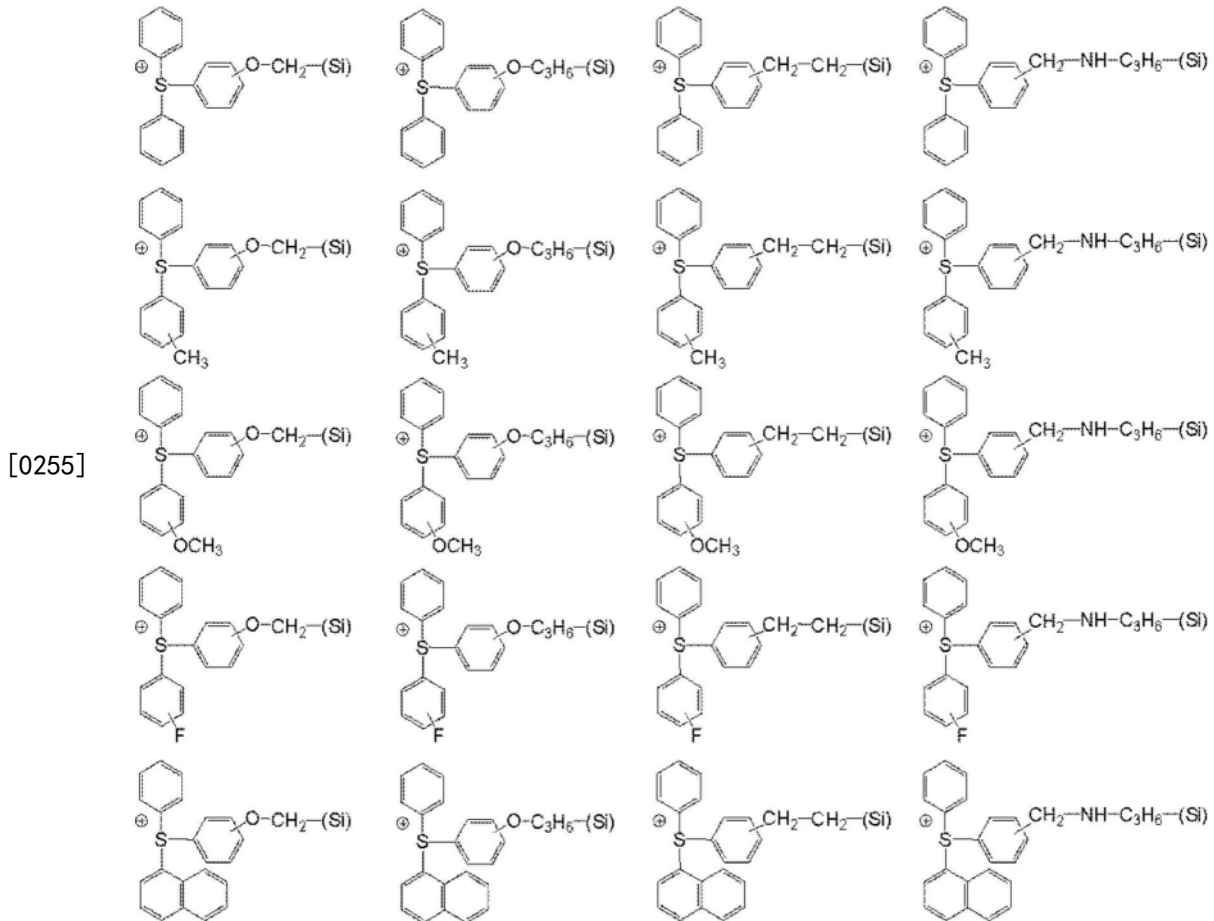


[0251] 式中, R^{SA1} 、 R^{SA2} 各自表示碳数1~20的直链状、分支状或环状的烷基、烯基、氧代烷基或氧代烯基、碳数6~20的取代或非取代的芳基、或碳数7~20的芳烷基或芳氧基烷基,这些基团的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基、氨基、烷基氨基、卤素原子等取代。又, R^{SA1} 与 R^{SA2} 也可和它们所键结的硫原子一起形成环,形成环时, R^{SA1} 、 R^{SA2} 各自表示碳数1~6的亚烷基。 R^{SA3} 为碳数1~20的直链状、分支状或环状的亚烷基、亚烯基、碳数6~20的取代或非取代的亚芳基或亚芳烷基,这些基团的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基、氨基、烷基氨基等取代。 R^{SA1} 、 R^{SA2} 、 R^{SA3} 也可在其链或环之中具有氧原子或氮原子。

[0252] X^- 可列举:氢氧根离子、甲酸根离子、乙酸根离子、丙酸根离子、丁酸根离子、戊酸根离子、己酸根离子、庚酸根离子、辛酸根离子、壬酸根离子、癸酸根离子、油酸根离子、硬脂酸根离子、亚麻油酸根离子、次亚麻油酸根离子、苯甲酸根离子、对甲基苯甲酸根离子、对叔丁基苯甲酸根离子、邻苯二甲酸根离子、间苯二甲酸根离子、对苯二甲酸根离子、水杨酸根离子、三氟乙酸根离子、单氯乙酸根离子、二氯乙酸根离子、三氯乙酸根离子、硝酸根离子、氯酸根离子、过氯酸根离子、溴酸根离子、碘酸根离子、草酸根离子、丙二酸根离子、甲基丙二酸根离子、乙基丙二酸根离子、丙基丙二酸根离子、丁基丙二酸根离子、二甲基丙二酸根离子、二乙基丙二酸根离子、琥珀酸根离子、甲基琥珀酸根离子、戊二酸根离子、己二酸根离子、伊康酸根离子、马来酸根离子、富马酸根离子、柠康酸根离子、柠檬酸根离子、碳酸根离子等。

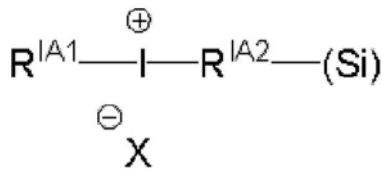
[0253] 具体而言,可列举如下(X^- 与上述相同)。

[0254] [化37]

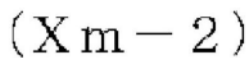


[0256] 例如就具有碘盐作为结构的一部分的水解性硅化合物而言,可例示下列通式 (Xm-2)。

[0257] [化38]



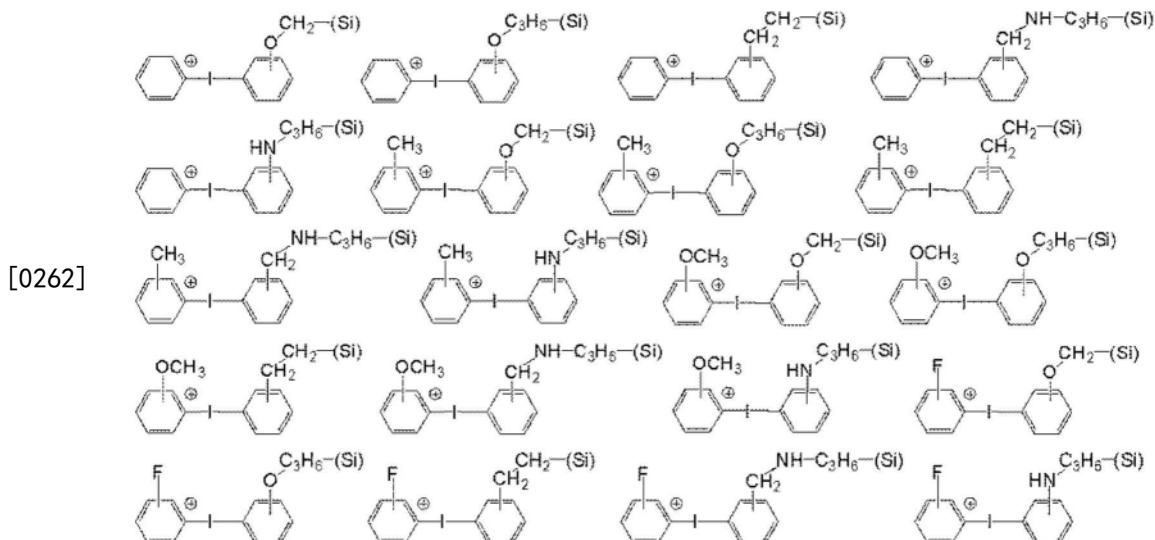
[0258]



[0259] 式中, R^{IA1}表示碳数1~20的直链状、分支状或环状的烷基、烯基、氧代烷基或氧代烯基、碳数6~20的取代或非取代的芳基、或碳数7~20的芳烷基或芳基氧代烷基,该基的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基、氨基、烷基氨基、卤素原子等取代。又, R^{IA1}与 R^{IA2}也可和它们所键结的碘原子一起形成环,形成环时, R^{IA1}、R^{IA2}各自表示碳数1~6的亚烷基。R^{IA2}为碳数1~20的直链状、分支状或环状的亚烷基、亚烯基、碳数6~20的取代或非取代的亚芳基或亚芳烷基,这些基团的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基、氨基、烷基氨基等取代。R^{IA1}、R^{IA2}也可在其链或环之中具有氧原子或氮原子。

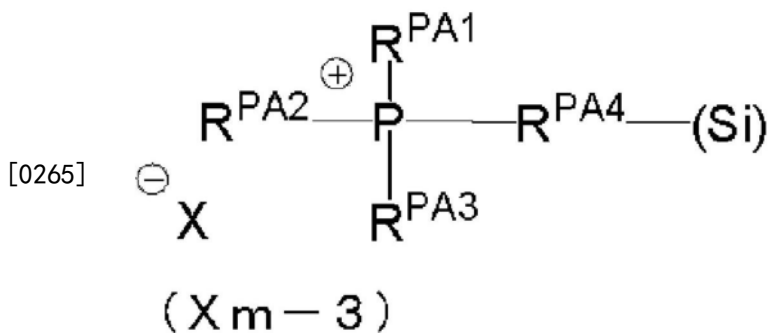
[0260] 具体而言,可列举如下 (X⁻与上述相同)。

[0261] [化39]



[0263] 例如就具有磷盐作为结构的一部分的水解性硅化合物而言,可例示下列通式 (Xm-3)。

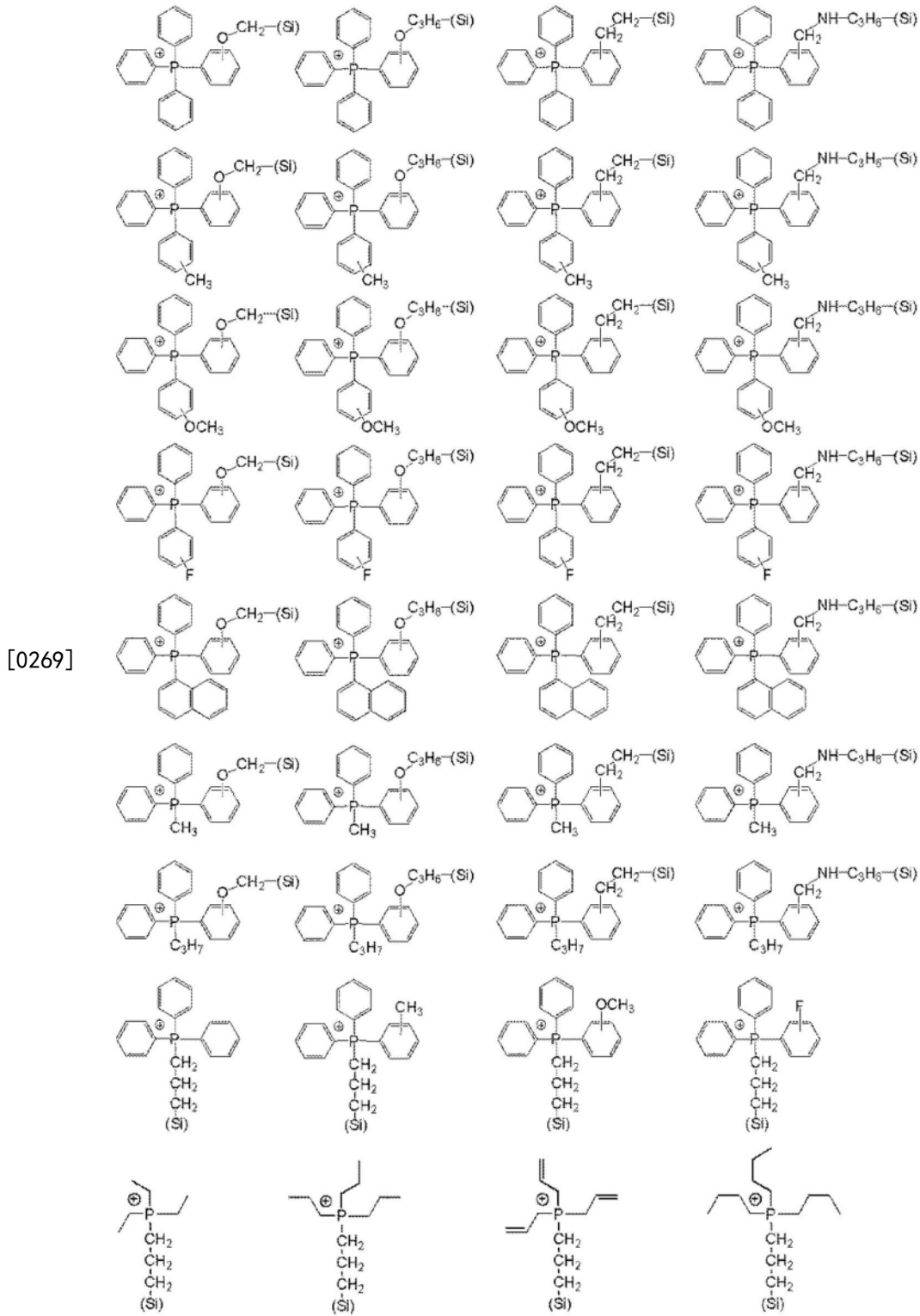
[0264] [化40]



[0266] 式中, R^{PA1} 、 R^{PA2} 、 R^{PA3} 各自表示碳数1~20的直链状、分支状或环状的烷基、烯基、氧代烷基或氧代烯基、碳数6~20的取代或非取代的芳基、或碳数7~20的芳烷基或芳基氧代烷基,这些基团的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基、氨基、烷基氨基、卤素原子等取代。又, R^{PA1} 与 R^{PA2} 也可和它们所键结的磷原子一起形成环,形成环时, R^{PA1} 、 R^{PA2} 各自表示碳数1~6的亚烷基。 R^{PA4} 为碳数1~20的直链状、分支状或环状的亚烷基、亚烯基、碳数6~20的取代或非取代的亚芳基或亚芳烷基,这些基团的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基、氨基、烷基氨基等取代。 R^{PA1} 、 R^{PA2} 、 R^{PA3} 、 R^{PA4} 也可在其链或环之中具有氧原子或氮原子。

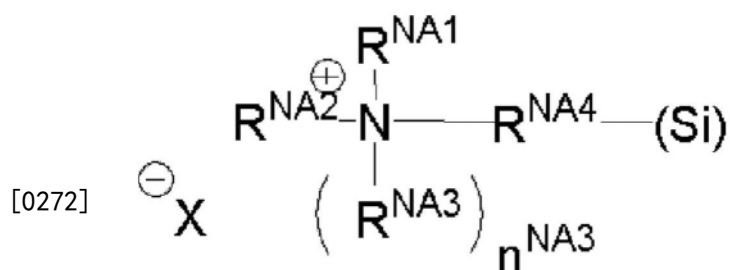
[0267] 具体而言,可列举如下 (X⁻与上述相同)。

[0268] [化41]



[0270] 例如就具有铵盐作为结构的一部分的水解性硅化合物而言,可例示下列通式(Xm-4)。

[0271] [化42]



(X_{m-4})

[0273] 式中, R^{NA1}、R^{NA2}、R^{NA3}各自表示氢、碳数1~20的直链状、分支状或环状的烷基、烯基、氧代烷基或氧代烯基、碳数6~20的取代或非取代的芳基、或碳数7~20的芳烷基或芳氧基烷基,为这些基团的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基、氨基、烷基氨基等取代的1价有机基团。又, R^{NA1}与R^{NA2}也可和它们所键结的氮原子一起形成环,形成环时, R^{NA1}、R^{NA2}各自表示碳数1~6的亚烷基或含氮的环状杂环、杂芳香环。R^{NA4}为碳数1~23的直链状、分支状或环状的亚烷基、亚烯基、碳数6~29的取代或非取代的亚芳基、这些基团的氢原子的一部分或全部也可被烷氧基、氨基、烷基氨基等取代的2价有机基团, R^{NA1}与R^{NA2}、R^{NA1}与R^{NA4}形成环状结构且含有不饱和氮时, n^{NA3}=0,除此以外, n^{NA3}=1。

[0274] 具体而言,可列举如下(X⁻与上述相同)。

[0275] [化43]



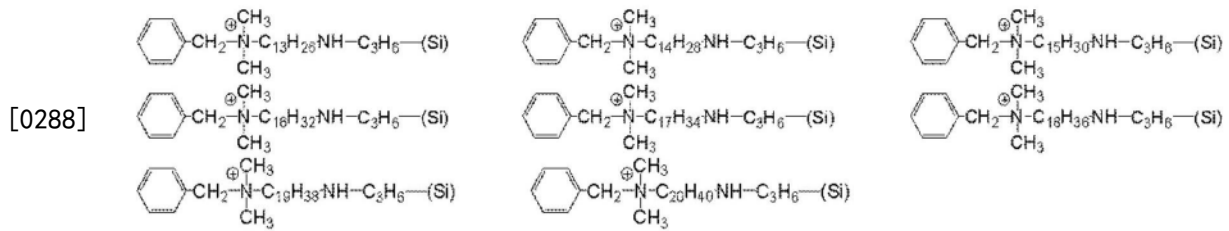
[0285] [化48]

[0286]



[0287]

[化49]



[0289] 为了制造(Xc-10)而与上述(Xm-1)、(Xm-2)、(Xm-3)、(Xm-4)同时使用的水解性硅化合物,可例示上述通式(1)表示的硅化合物(A-1)与通式(2)表示的硅化合物(A-2)。

[0290] 如此,可选择所示的单体(Xm-1)、(Xm-2)、(Xm-3)、(Xm-4)中的1种以上、与水解性单体(A-1)、(A-2)中的任一者或两者,并在反应前或反应中混合而制成形成(Xc-10)的反应原料。反应条件可为与热硬化性含硅材料(Sx)的合成方法同样的方法。

[0291] 获得的含硅的化合物(Xc-10)的分子量,不仅可通过单体的选择来调整,还可通过控制聚合时的反应条件来调整,使用重均分子量超过100,000者的话,依情形有时会有异物产生、发生涂布不均的情况,宜使用100,000以下者,更佳为200~50,000,又更佳为300~30,000。此外,关于上述重均分子量的数据,利用使用RI作为检测器,并使用四氢呋喃作为溶离溶剂的凝胶渗透层析法(GPC),并使用聚苯乙烯作为标准物质,以聚苯乙烯换算来表示分子量。

[0292] 此外,上述交联催化剂(Xc-1)、(Xc-2)、(Xc-3)、(Xc-4)、(Xc-10)可单独使用1种或将2种以上组合使用。交联催化剂的添加量,相对于基础聚合物(利用上述方法获得的热硬化性含硅材料(Sx))100质量份,宜为0.01~50质量份,更佳为0.1~40质量份。

[0293] [其他成分]

[0294] (有机酸)

[0295] 为了改善本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的稳定性,宜添加碳数为1~30的1元或2元以上的有机酸。此时添加的酸可例示:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、硬脂酸、亚麻油酸、次亚麻油酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、三氟乙酸、单氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、草酸、丙二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、丙基丙二酸、丁基丙二酸、二甲基丙二酸、二乙基丙二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、伊康酸、马来酸、富马酸、柠康酸、柠檬酸等。尤其宜为草酸、马来酸、甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸等。又,为了保持稳定性,也可将2种以上的酸混合使用。添加量相对于含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物中含有的硅100质量份,为0.001~25质量份,宜为0.01~15质量份,更佳为0.1~5质量份。

[0296] 或也可掺合上述有机酸以使换算成含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的pH较佳成为 $0 \leq \text{pH} \leq 7$,更佳成为 $0.3 \leq \text{pH} \leq 6.5$,又更佳成为 $0.5 \leq \text{pH} \leq 6$ 。

[0297] (水)

[0298] 本发明中,也可于含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物中添加水。添加水的话,含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物中的聚硅氧烷化合物进行水合,故光刻性能改善。含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的溶剂成分中的水的含有率为超过0质量%且未达50质量%,尤其宜为0.3~30质量%,又更佳为0.5~20质量%。若为如此的范围,含硅的抗蚀剂下层膜的均匀性与光刻性能是较佳的,可抑制眼孔。

[0299] 包含水的全部溶剂的使用量,相对于是基础聚合物的聚硅氧烷化合物100质量份,

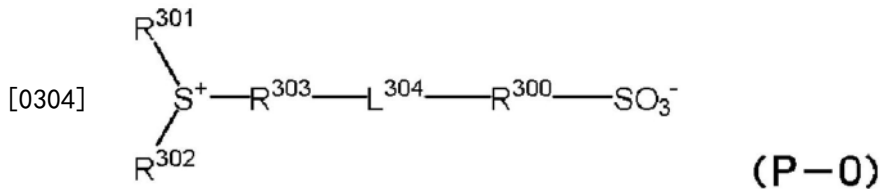
宜为100~100,000质量份,尤其宜为200~50,000质量份。

[0300] (光酸产生剂)

[0301] 本发明中,也可于含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物中添加光酸产生剂。本发明中使用的光酸产生剂,具体而言,可添加日本特开2009-126940号公报(0160)~(0179)段落记载的材料。

[0302] 另外,本发明也可含有1种或2种以上的下列通式(P-0)表示的于1分子中具有阴离子部与阳离子部的化合物(光酸产生剂)。

[0303] [化50]

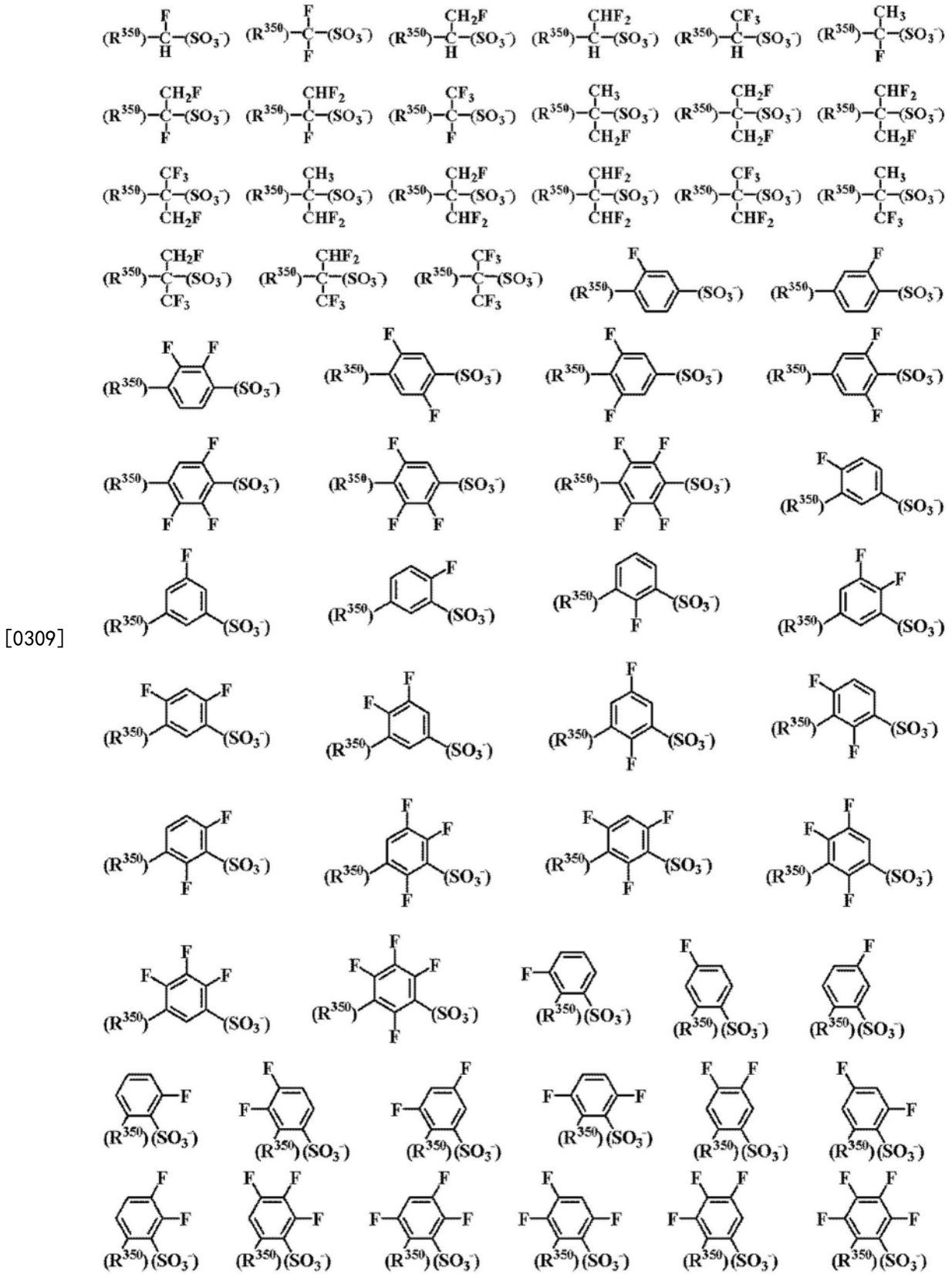


[0305] 上述式中, R^{300} 为经1个以上的氟原子取代的2价有机基团, R^{301} 及 R^{302} 各自独立地表示也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的1价烷基。 R^{303} 表示也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的2价烷基。又, R^{301} 与 R^{302} 、或 R^{301} 与 R^{303} 也可彼此键结并与式中的硫原子一起形成环。 L^{304} 表示单键、或也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的2价烷基。

[0306] 如此的化合物(光酸产生剂),通过与本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物组合,可获得能于保持上层抗蚀剂的LWR的同时贡献于剖面形状的矩形化的抗蚀剂下层膜。

[0307] 上述通式(P-0)中, R^{300} 为经1个以上的氟原子取代的2价有机基团。上述2价有机基团,例如表示碳数1~20的直链状、分支状或环状的亚烷基、亚烯基、亚芳基等2价烷基。 R^{300} 具体而言可列举下列结构。

[0308] [化51]

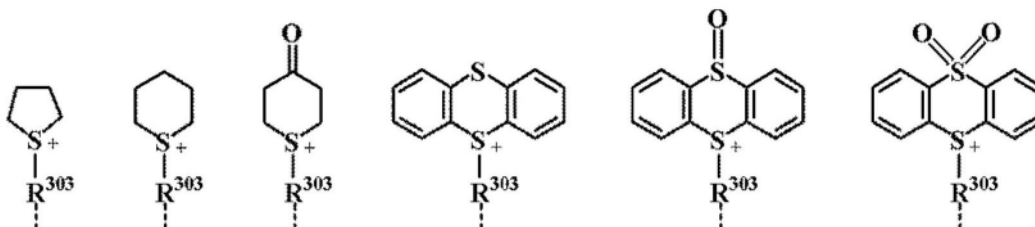


[0310] 此外,上述式中, (SO_3^-) 是用以表示与上述通式 (P-0) 中的 SO_3^- 基的键结部位而记载的。又, (R^{350}) 是用以表示与上述通式 (P-0) 中的阳离子部介隔 L^{304} 而键结于 R^{300} 的部分的键结部位而记载的。

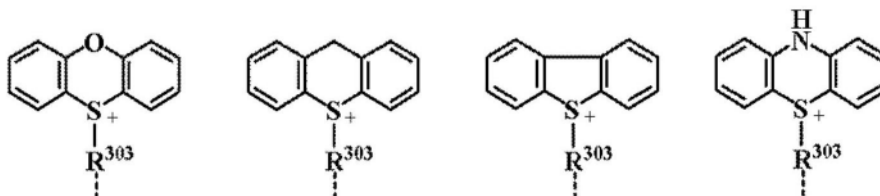
[0311] R^{301} 及 R^{302} 各自独立地表示也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数 1~20 的

直链状、分支状或环状的1价烃基,例如表示烷基、烯基、氧代烷基、芳基、芳烷基、芳基氧代烷基。烷基可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、环戊基、环己基、环庚基、环丙基甲基、4-甲基环己基、环己基甲基、降苡基、金刚烷基等。烯基可列举:乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、环己烯基等。氧代烷基可列举:2-氧代环戊基、2-氧代环己基、2-氧代丙基、2-氧代乙基、2-环戊基-2-氧代乙基、2-环己基-2-氧代乙基、2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙基等。芳基可列举:苯基、萘基、噻吩基等;4-羟基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-叔丁氧基苯基、3-叔丁氧基苯基等烷氧基苯基;2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-叔丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基;甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基;甲氧基萘基、乙氧基萘基、正丙氧基萘基、正丁氧基萘基等烷氧基萘基;二甲基萘基、二乙基萘基等二烷基萘基;二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。芳烷基可列举:苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。芳基氧代烷基可列举:2-苯基-2-氧代乙基、2-(1-萘基)-2-氧代乙基、2-(2-萘基)-2-氧代乙基等2-芳基-2-氧代乙基等。又, R^{301} 与 R^{302} 也可彼此键结并与式中的硫原子一起形成环,此时,可列举下式表示的基团。

[0312] [化52]



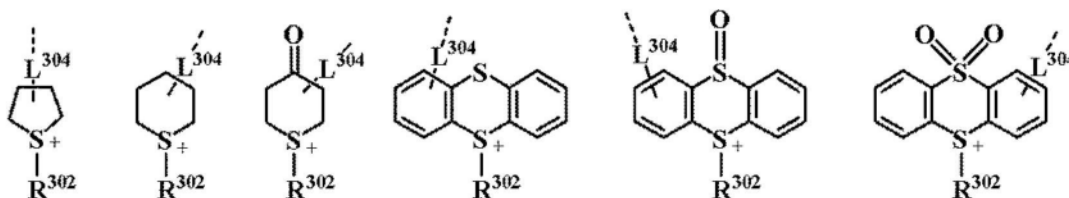
[0313]



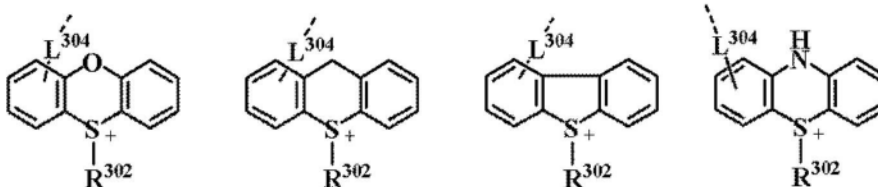
[0314] 虚线表示键结。

[0315] 上述通式(P-0)中, R^{303} 表示也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数1~20的直链状、分支状或环状的2价烃基。 R^{303} 具体而言可列举:亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基等直链状烷二基;环戊烷二基、环己烷二基、降苡烷二基、金刚烷二基等饱和环状烃基;亚苯基、亚萘基等不饱和环状烃基。又,这些基团的氢原子的一部分也可被甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基等烷基取代。或也可置换为氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子之类的杂原子,其结果也可形成羟基、氰基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐、卤烷基等。又, R^{301} 与 R^{303} 也可彼此键结并与式中的硫原子一起形成环,此时,可列举下式表示的基团。

[0316] [化53]



[0317]

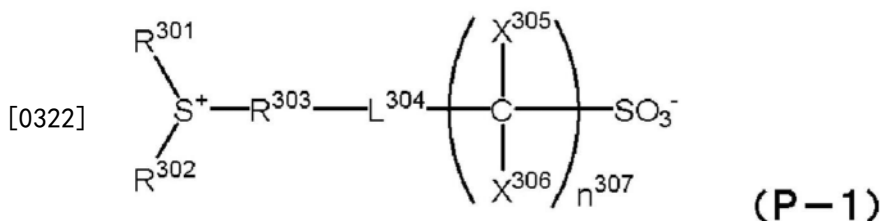


[0318] 虚线表示键结。

[0319] 上述通式 (P-0) 中, L³⁰⁴ 表示单键、或也可经杂原子取代或也可插入有杂原子的碳数 1~20 的直链状、分支状或环状的 2 价烃基。L³⁰⁴ 具体而言可列举: 亚甲基、亚乙基、丙烷-1, 3-二基、丁烷-1, 4-二基、戊烷-1, 5-二基、己烷-1, 6-二基、庚烷-1, 7-二基、辛烷-1, 8-二基、壬烷-1, 9-二基、癸烷-1, 10-二基、十一烷-1, 11-二基、十二烷-1, 12-二基、十三烷-1, 13-二基、十四烷-1, 14-二基、十五烷-1, 15-二基、十六烷-1, 16-二基、十七烷-1, 17-二基等直链状烷二基; 环戊烷二基、环己烷二基、降苈烷二基、金刚烷二基等饱和环状烃基; 亚苯基、亚萘基等不饱和环状烃基。又, 这些基团的氢原子的一部分也可被甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基之类的烷基取代。或也可置换为氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子之类的杂原子, 其结果也可形成羟基、氰基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐、卤烷基等。

[0320] 上述通式 (P-0) 表示的化合物 (光酸产生剂), 宜以下列通式 (P-1) 表示。

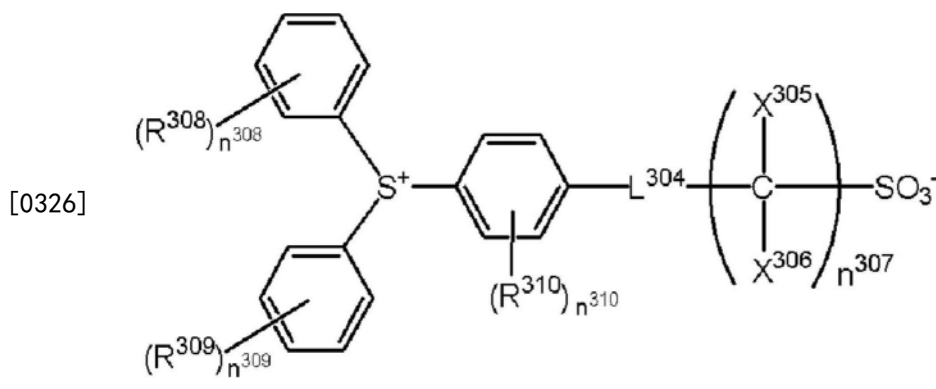
[0321] [化54]



[0323] 上述通式 (P-1) 中, X³⁰⁵、X³⁰⁶ 各自独立地表示氢原子、氟原子、三氟甲基中的任一者, 但不全部为氢原子。n³⁰⁷ 表示 1~4 的整数。R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³ 及 L³⁰⁴ 如上述。

[0324] 上述通式 (P-0) 表示的光酸产生剂, 更佳为以下列通式 (P-1-1) 表示。

[0325] [化55]

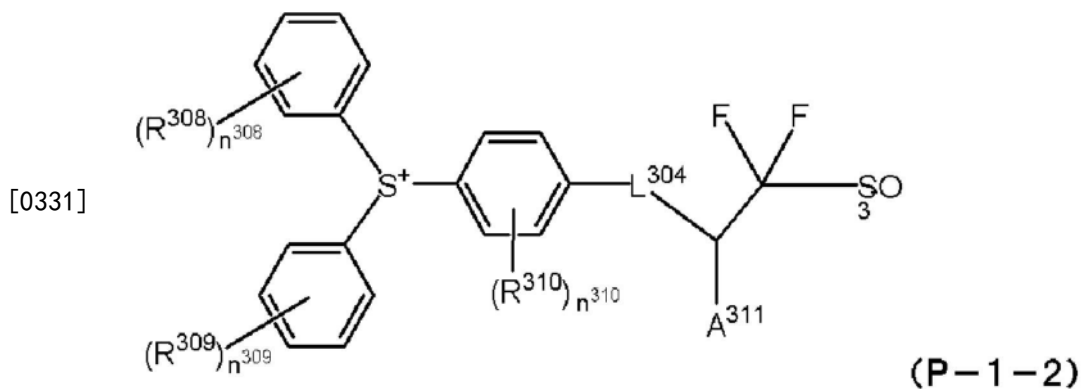


[0327] 上述通式 (P-1-1) 中, R^{308} 、 R^{309} 及 R^{310} 各自独立地表示氢原子、或也可插入有杂原子的碳数 1~20 的直链状、分支状或环状的 1 价烃基。具体而言可例示: 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、环戊基、环己基、2-乙基己基、环戊基甲基、环戊基乙基、环戊基丁基、环己基甲基、环己基乙基、环己基丁基、降苄基、氧杂降苄基、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金刚烷基等。又, 这些基团的氢原子的一部分也可置换为氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子之类的杂原子, 也可插入氧原子、硫原子、氮原子等杂原子, 其结果也可形成或插入有羟基、氰基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐、卤烷基等。宜为甲基、甲氧基、叔丁基、叔丁氧基。

[0328] 上述通式 (P-1-1) 中, n^{308} 及 n^{309} 各自表示 0~5 的整数, 宜为 0 或 1。 n^{310} 表示 0~4 的整数, 宜为 0 或 2。 L^{304} 、 X^{305} 、 X^{306} 、 n^{307} 如上述。

[0329] 上述通式 (P-0) 表示的化合物 (光酸产生剂), 又更佳以下列通式 (P-1-2) 表示。

[0330] [化56]

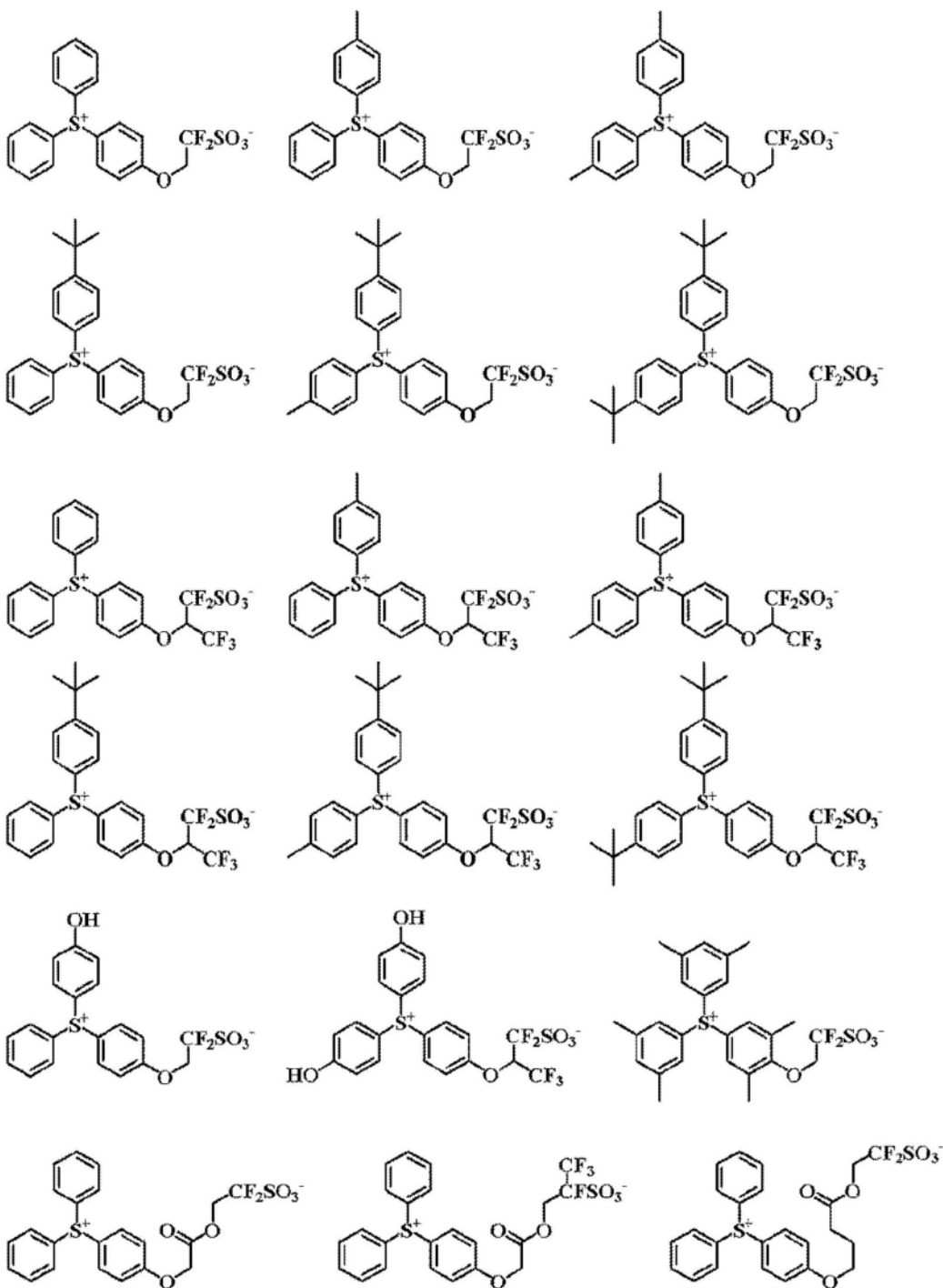


[0332] 上述通式 (P-1-2) 中, A^{311} 表示氢原子或三氟甲基。 R^{308} 、 R^{309} 、 R^{310} 、 n^{308} 、 n^{309} 、 n^{310} 、 L^{304} 如上述。

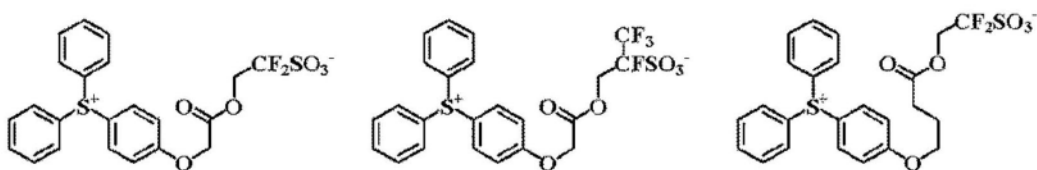
[0333] 上述通式 (P-0)、(P-1)、(P-1-1) 及 (P-1-2) 表示的光酸产生剂, 更具体而言可列举下列所示的结构。但是, 上述光酸产生剂不限于于这些。

[0334] [化57]

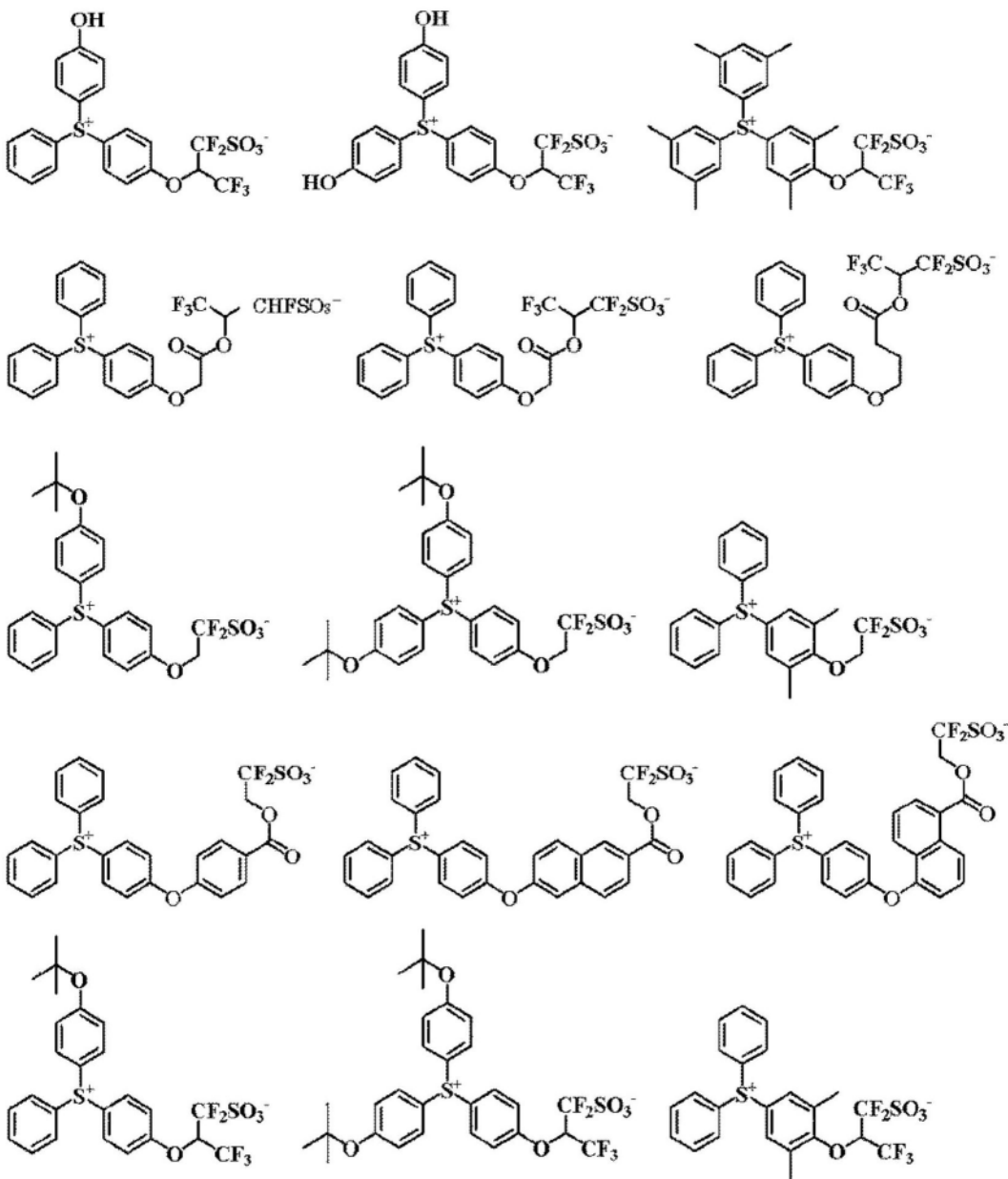
[0335]



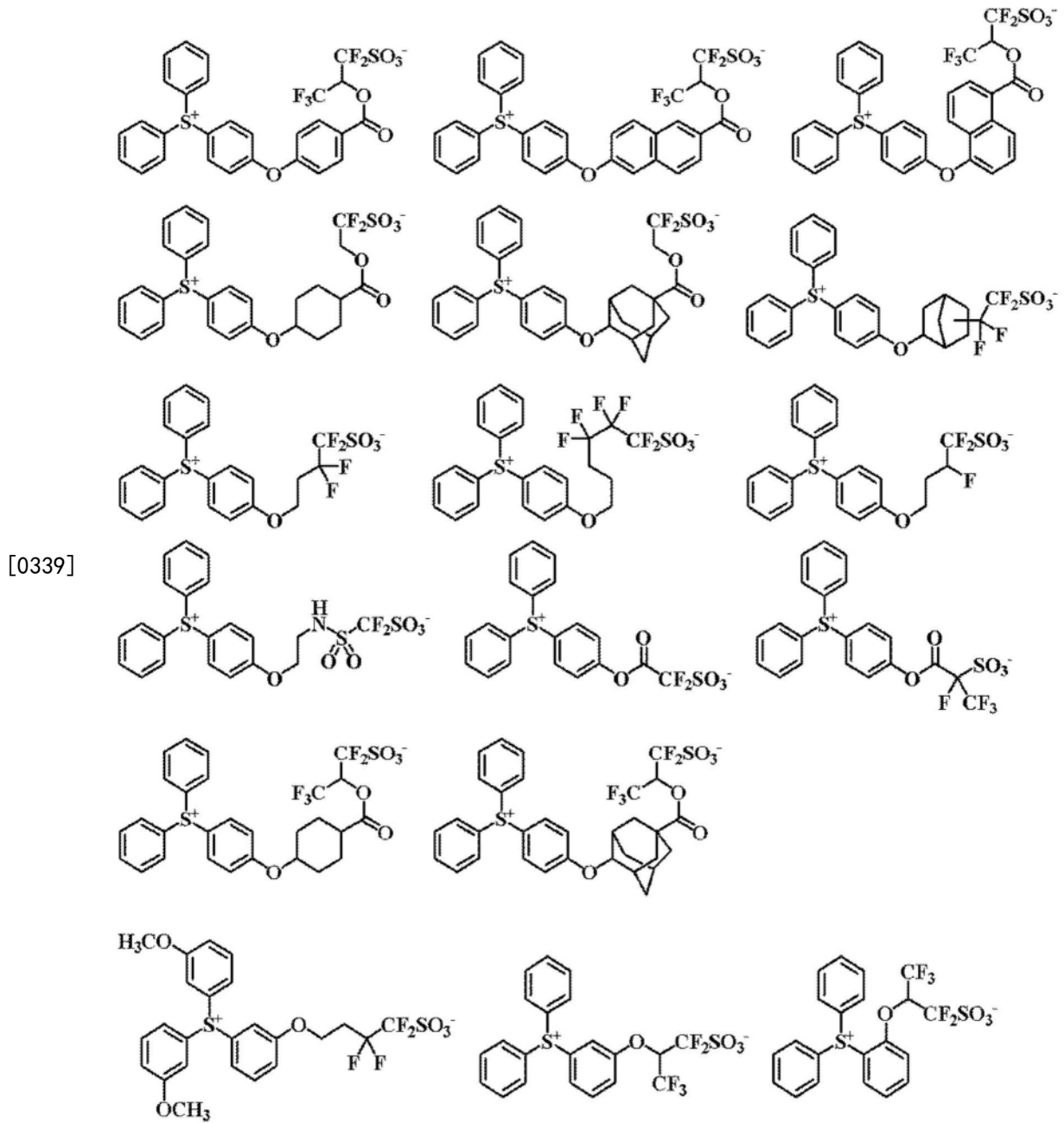
[0336] [化58]

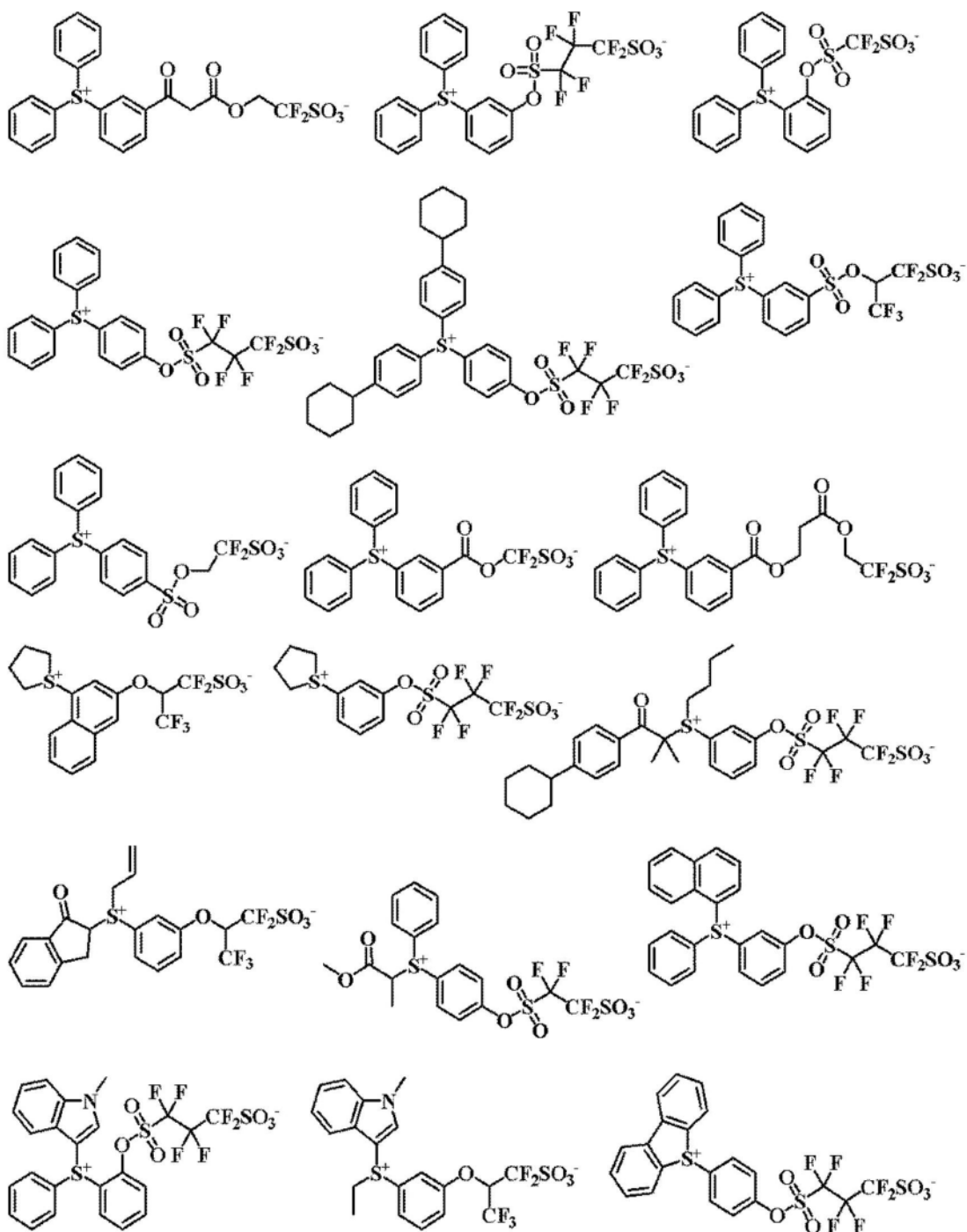


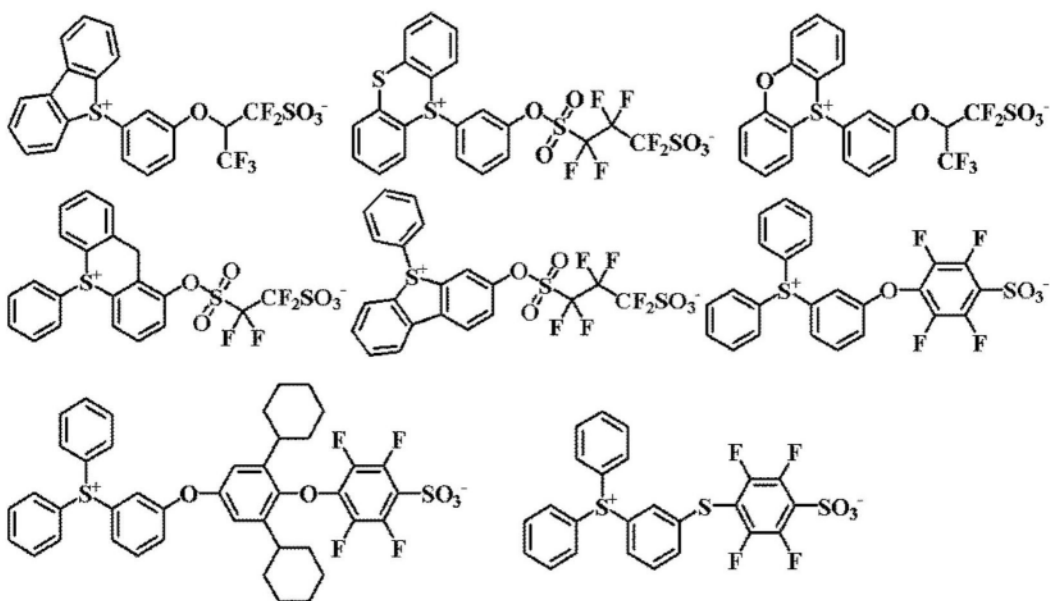
[0337]



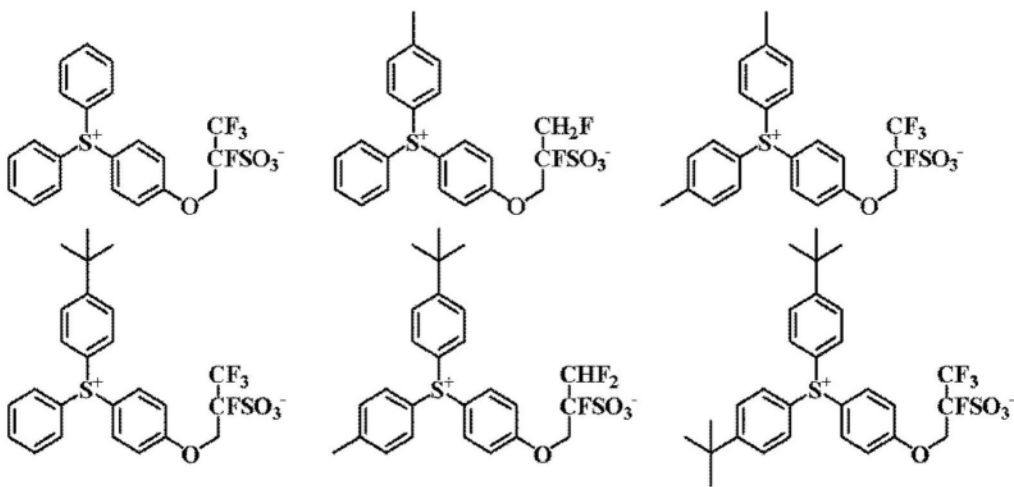
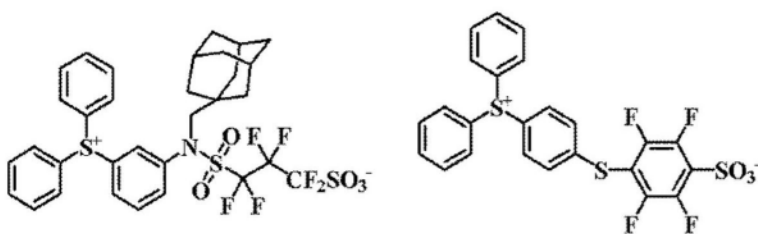
[0338] [化59]



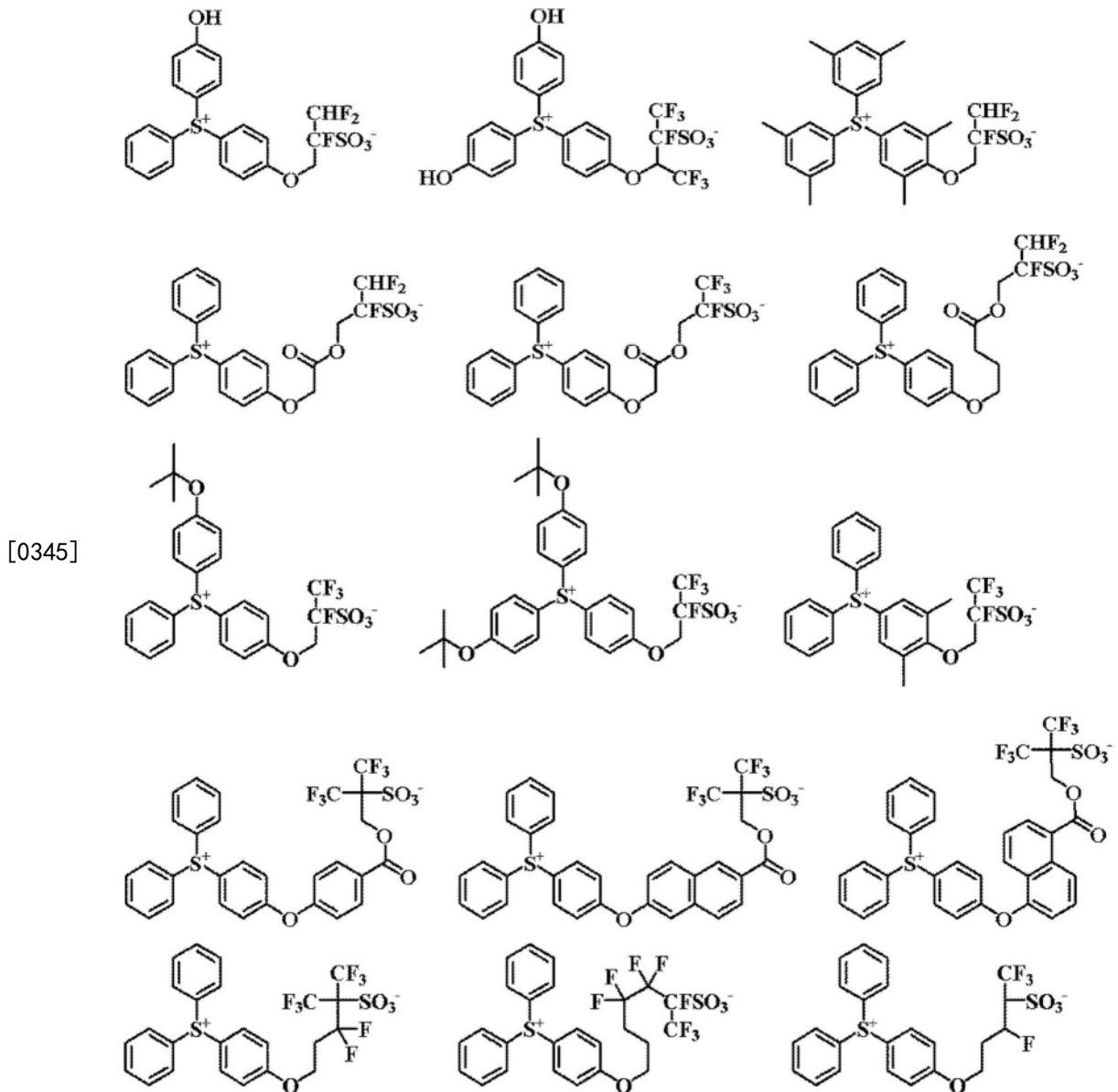




[0343]



[0344] [化62]



[0346] 上述通式(P-0)表示的化合物的添加量,相对于热交联性聚硅氧烷100质量份为0.001~40质量份,宜为0.1~40质量份,又更佳为0.1~20质量份。通过添加如上述这些的光酸产生剂,可减少抗蚀剂的曝光部的残渣,并形成LWR小的图案。

[0347] (稳定剂)

[0348] 另外,本发明中,可于含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物中添加稳定剂。就稳定剂可添加具有环状醚作为取代基的1元或2元以上的醇。尤其添加日本特开2009-126940号公报(0181)~(0182)段落记载的稳定剂的话,可改善含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的稳定性。

[0349] (表面活性剂)

[0350] 另外,本发明中,可视需要于含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物中掺合表面活性剂。如此的表面活性剂,具体而言,可添加日本特开2009-126940号公报(0185)段落记载的材料。

[0351] (其他成分)

[0361] 另一方面,于被加工体上(含硅的抗蚀剂下层膜之下)形成CVD硬掩膜时,可利用CVD法形成以碳作为主成分的硬掩膜,也可利用已知的方法进行。

[0362] 含硅的抗蚀剂下层膜的形成,可通过将本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物利用旋涂法等涂布于被加工体上而进行。旋涂后,为了使溶剂蒸发而防止与光致抗蚀剂膜的混合,或为了促进交联反应,宜进行烘烤。烘烤温度宜为50~500°C的范围内,烘烤时间宜为10~300秒的范围内。也取决于制造的器件的结构,但为了减少对器件的热损伤,为400°C以下特佳。

[0363] 本发明的图案形成方法中,光致抗蚀剂膜材料只要是由化学增幅型光致抗蚀剂组成物构成者,则无特别限定。此外,本发明中,使用了碱显影液的正显影、使用了有机溶剂的显影液的负显影均可采用,故配合显影方法适当选择正型光致抗蚀剂膜材料、负型光致抗蚀剂膜材料即可。

[0364] 又,例如,本发明中的曝光步骤为利用ArF准分子激光所为的曝光处理时,就光致抗蚀剂膜材料而言,通常的ArF准分子激光用抗蚀剂组成物均可使用。

[0365] 如此的ArF准分子激光用抗蚀剂组成物的多数候选者是已知的,将已知的树脂大致分类的话,有聚(甲基)丙烯酸系、COMA(Cyclo Olefin Maleic Anhydride)系、COMA-(甲基)丙烯酸混合系、ROMP(Ring Opening Metathesis Polymerization)系、聚降苡烯系等,其中,使用了聚(甲基)丙烯酸系树脂的抗蚀剂组成物,通过于侧链导入脂环族骨架而确保了蚀刻耐性,故解析性能比其他树脂系更优异,可理想地使用。

[0366] 本发明的图案形成方法中,光致抗蚀剂膜中的抗蚀剂图案的形成,宜利用使用了波长为10nm以上300nm以下的光的光刻、电子束所为的直接描绘、纳米压印、或它们的组合来进行。又,抗蚀剂图案的形成,宜利用碱显影或有机溶剂显影对抗蚀剂图案进行显影。本发明的图案形成方法中,可理想地使用如此的抗蚀剂图案的形成手段及显影手段。

[0367] 又,将形成于光致抗蚀剂膜的抗蚀剂图案利用干蚀刻转印至含硅的抗蚀剂下层膜、有机下层膜或CVD硬掩膜、及被加工体时,利用已知的方法进行干蚀刻即可。

[0368] 若为如上述说明的本发明的图案形成方法,于在含硅的抗蚀剂下层膜之下形成涂布型有机下层膜或CVD硬掩膜的图案形成方法中,无论负显影、正显影,均可抑制图案崩塌的发生并形成微细图案。

[0369] [实施例]

[0370] 以下,利用合成例、实施例、及比较例具体地说明本发明,但本发明不限于这些。此外,下列示例中%表示质量%。又,分子量测定是利用GPC进行的。利用GPC获得的聚苯乙烯换算的重均分子量记载为“Mw”,分散度记载为“Mw/Mn”。

[0371] <(1) 硅化合物(A-1)的合成>

[0372] [合成例1-1] 硅化合物(A-1-1)的合成

[0373] [化63]

[0387] 于N₂环境下,将四甲氧基硅烷150.2g升温至45℃,缓慢滴加上述制备的格氏试剂(A-1-2-2)。将反应液升温至55℃,并搅拌2小时。冷却至室温后,实施过滤,并进行减压浓缩。将获得的粗产物进行减压蒸馏,以109℃/30Pa的馏分的形式获得硅化合物(A-1-2) 13.1g。合成的硅化合物(A-1-2)的IR、¹H NMR、¹³C NMR分析结果如下所示。

[0388] IR(D-ATR):

[0389] $\nu=2943、2841、1605、1577、1493、1385、1374、1275、1200、1142、1103、956、912、812、737、724、686\text{cm}^{-1}$

[0390] ¹H NMR (600MHz, DMSO-d₆) δ 7.33 (d, J=8.4Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 6.81 (d, J=8.4Hz, 1H), 4.83 (s, 2H), 3.48 (s, 9H), 1.46 (s, 6H)

[0391] ¹³C NMR (600MHz, DMSO-d₆) δ 153.0, 134.1, 131.6, 119.9, 119.5, 116.3, 99.6, 59.9, 50.3, 24.6

[0392] <(2) 热硬化性含硅材料的合成>

[0393] 使用上述硅化合物(A-1-1)~(A-1-2)与下列单体(A-2-0)~(A-2-14),如下述般合成热硬化性含硅材料。

[0394] [合成例2-1]

[0395] 于甲醇120g、10%硝酸0.1g及去离子水60g的混合物中,添加硅化合物(A-1-1):108.1g、单体(A-2-2):15.2g的混合物,于40℃保持12小时使其水解缩合。反应结束后,加入丙二醇单乙醚(PGEE)400g,将供至水解缩合的水分及副产物醇于减压馏去,得到热硬化性含硅材料2-1的PGEE溶液430g(化合物浓度20%)。测定其聚苯乙烯换算分子量,结果M_w=1,800。

[0396] [合成例2-2]~[合成例2-16]

[0397] 以与合成例2-1同样的条件,使用表1、2所示的单体,实施[合成例2-2]至[合成例2-16],分别获得目的物。

[0398] [比较合成例2-1]

[0399] 于甲醇120g、70%硝酸0.1g、及去离子水60g的混合物中,添加单体(A-2-0)5.0g、单体(A-2-1)3.4g、及单体(A-2-2)68.5g的混合物,于40℃保持12小时使其水解缩合。反应结束后,加入PGEE300g,将副产物醇及过剩的水于减压馏去,得到聚硅氧烷化合物2-1的PGEE溶液160g(化合物浓度20%)。测定该聚硅氧烷化合物2-1的聚苯乙烯换算分子量,结果M_w=2,300。

[0400] [比较合成例2-2]

[0401] 于甲醇120g、甲磺酸1g、及去离子水60g的混合物中,添加单体(A-2-1)13.6g、单体(A-2-2)38.1g、及单体(A-2-11)40.6g的混合物,于40℃保持12小时使其水解缩合。反应结束后,加入PGEE300g,将副产物醇及过剩的水于减压馏去,得到聚硅氧烷化合物2-2的PGEE溶液260g(化合物浓度20%)。测定该聚硅氧烷化合物2-2的聚苯乙烯换算分子量,结果M_w=3,400。

[0402] [合成例3]

[0403] 于甲醇120g、10%硝酸0.1g及去离子水60g的混合物中,添加单体(A-2-1):61.3g及单体(A-2-14):12.9g的混合物,于40℃保持12小时使其水解缩合。反应结束后,加入丙二醇单乙醚(PGEE)300g,将供至水解缩合的水分及副产物醇于减压馏去,得到含铵盐的聚硅

氧烷化合物Z-1的PGEE溶液200g(化合物浓度20%)。测定该含铵盐的聚硅氧烷化合物Z-1的聚苯乙烯换算分子量,结果 $M_w=1,500$ 。

[0404] [表1]

合成例	反应原料	Mw
2-1	硅化合物(A-1-1): 108.1g、 单体(A-2-2): 15.2g	1,800
2-2	硅化合物(A-1-2): 71.1g、 单体(A-2-2): 38.1g	2,000
2-3	硅化合物(A-1-1): 20.3g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 57.1g	2,600
2-4	硅化合物(A-1-2): 21.3g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 57.1g	2,600
2-5	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-0): 5.0g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 57.1g	2,500
2-6	硅化合物(A-1-2): 14.2g、 单体(A-2-0): 5.0g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 57.1g	2,500
2-7	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-3): 72.9g、 单体(A-2-4): 11.8g	2,200
2-8	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-3): 72.9g、 单体(A-2-5): 12.7g	2,100
2-9	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-3): 72.9g、 单体(A-2-6): 13.9g	2,400
2-10	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-3): 72.9g、 单体(A-2-7): 13.2g	2,300

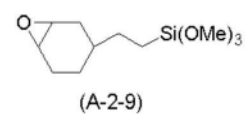
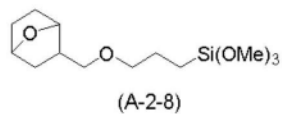
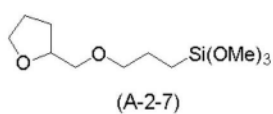
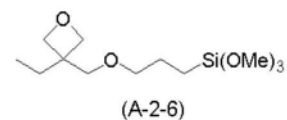
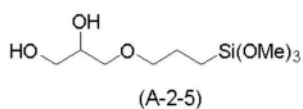
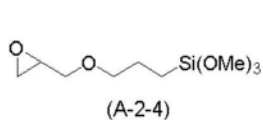
[0405] [表2]

[0407]

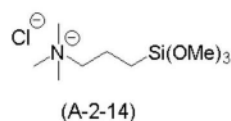
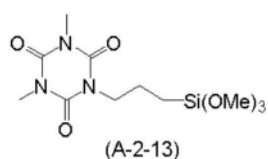
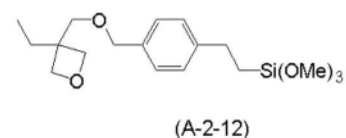
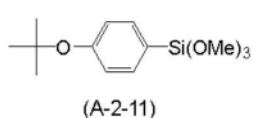
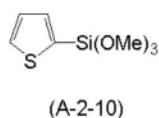
合成例	反应原料	Mw
2-11	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-3): 72.9g、 单体(A-2-8): 14.5g	2,200
2-12	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 53.3g、 单体(A-2-9): 12.3g	2,500
2-13	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 53.3g、 单体(A-2-10): 10.2g	2,400
2-14	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 53.3g、 单体(A-2-11): 13.5g	2,500
2-15	硅化合物(A-1-1): 6.8g、 单体(A-2-0): 5.0g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 53.3g、 单体(A-2-12): 17.7g	2,300
2-16	硅化合物(A-1-1): 13.5g、 单体(A-2-1): 6.8g、 单体(A-2-2): 53.3g、 单体(A-2-13): 16.0g	2,400
比较2-1	单体(A-2-0): 5.0g、 单体(A-2-1): 3.4g、 单体(A-2-2): 68.5g	2,300
比较2-2	单体(A-2-1): 13.6g、 单体(A-2-3): 38.1g、 单体(A-2-11): 40.6g	3,400

[0408] 单体(A-2-0): $\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$ [0409] 单体(A-2-1): $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ [0410] 单体(A-2-2): $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ [0411] 单体(A-2-3): $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

[0412] [化65]



[0413]



[0414] <实施例、比较例>[含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物溶液的制备]

[0415] 将上述合成例中获得的聚硅氧烷(热硬化性含硅材料:合成例2-1~16)、交联催化剂或聚硅氧烷化合物Z-1、比较聚硅氧烷化合物2-1、2-2、光酸产生剂、酸、溶剂、水以表3-6所示的比例混合,利用0.1 μm 的氟树脂制的过滤器进行过滤,借此分别制备含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物溶液,并分别定义为Sol.1~57。

[0416] [表3]

[0417]

No.	聚硅氧烷 (质量份)	交联催化剂 (质量份)	光酸产生剂 (质量份)	酸 (质量份)	溶剂 (质量份)	水 (质量份)
Sol.1	合成例 2-1(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.2	合成例 2-2(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.3	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.4	合成例 2-3(1)	TPSMA (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.5	合成例 2-3(1)	QMAMA (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.6	合成例 2-3(1)	QMATFA (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.7	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.8	合成例 2-3(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.9	合成例 2-3(1)	Ph ₂ ICl (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.10	合成例 2-3(1)	Z-1 (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.11	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.12	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE(90) GBL(10)	水(10)
Sol.13	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	PAG-1 (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.14	合成例 2-3(1)	QBANO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.15	合成例 2-3(1)	QBANO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE(90) GBL(10)	水(10)

[0418] [表4]

[0419]

No.	聚硅氧烷 (质量份)	交联催化剂 (质量份)	光酸产生剂 (质量份)	酸 (质量份)	溶剂 (质量份)	水 (质量份)
Sol.16	合成例 2-4(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.17	合成例 2-5(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.18	合成例 2-6(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.19	合成例 2-7(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.20	合成例 2-8(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.21	合成例 2-9(1)	TMPANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.22	合成例2- 10(1)	TMPANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.23	合成例2- 11(1)	TMPANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE(90) PGME(10)	水(10)
Sol.24	合成例2- 12(1)	TMPANO ₃ (0.01)	PAG-1(0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.25	合成例2- 13(1)	QBANO ₃ (0.01)	TPSNf(0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE(90) DAA(10)	水(10)
Sol.26	合成例2- 14(1)	QBANO ₃ (0.01)	PAG-1(0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.27	合成例2- 15(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.28	合成例2- 16(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.29	比较聚硅氧 烷化合物 2-1(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (100)	水(10)
Sol.30	合成例 2-1(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.31	合成例 2-2(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.32	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)

[0420] [表5]

No.	聚硅氧烷 (质量份)	交联催化剂 (质量份)	光酸产生剂 (质量份)	酸 (质量份)	溶剂 (质量份)	水 (质量份)
Sol.33	合成例 2-3(1)	TPSMA (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.34	合成例 2-3(1)	QMAMA (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.35	合成例 2-3(1)	QMATFA (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.36	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.37	合成例 2-3(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.38	合成例 2-3(1)	Ph ₂ ICl (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.39	合成例 2-3(1)	Z-1 (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.40	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.41	合成例 2-3(1)	TPSNO ₃ (0.01)	PAG-1 (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.42	合成例 2-3(1)	QBANO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.43	合成例 2-4(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.44	合成例 2-5(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.45	合成例 2-6(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.46	合成例 2-7(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.47	合成例 2-8(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.48	合成例 2-9(1)	TMPANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.49	合成例2- 10(1)	TMPANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.50	合成例2- 11(1)	TMPANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)

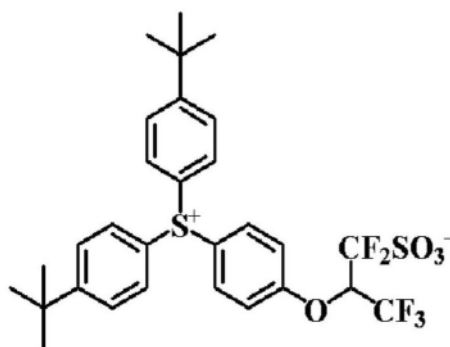
[0421]

[0422] [表6]

No.	聚硅氧烷 (质量份)	交联催化剂 (质量份)	光酸产生剂 (质量份)	酸 (质量份)	溶剂 (质量份)	水 (质量份)
Sol.51	合成例2-12(1)	TMPANO ₃ (0.01)	PAG-1 (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.52	合成例2-13(1)	QBANO ₃ (0.01)	TPSNf (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.53	合成例2-14(1)	QBANO ₃ (0.01)	PAG-1 (0.01)	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
[0423] Sol.54	合成例2-15(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.55	合成例2-16(1)	QBANO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.56	比较聚硅氧烷化合物 2-1(1)	TPSNO ₃ (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)
Sol.57	比较聚硅氧烷化合物 2-2(1)	TPSMA (0.01)	无	马来酸 (0.01)	PGEE (300)	水(30)

- [0424] TPSNO₃ : 硝酸三苯基铈
 [0425] TPSMA : 马来酸单(三苯基铈)
 [0426] QMAMA : 马来酸单(四甲基铵)
 [0427] QMATFA : 三氟乙酸四甲基铵
 QBANO₃ : 硝酸四丁基铵
 [0428] Ph₂ICl : 氯化二苯基碘
 [0429] TMPANO₃ : 硝酸三甲基苯基铵
 Z-1 : 含有20%聚硅氧烷化合物Z-1的PGEE溶液
 TPSnf : 九氟丁烷磺酸三苯基铈
 PAG-1 : 参照下式
 [0430] [化66]

[0431]



PAG-1

- [0432] PGEE : 丙二醇单乙醚
 [0433] PGME : 丙二醇单甲醚
 [0434] GBL : γ -丁内酯

[0435] DAA :二丙酮醇

[0436] [利用ArF曝光、正显影抗蚀剂所为的试验]

[0437] (图案化试验:实施例1-1~1-28、比较例1-1)

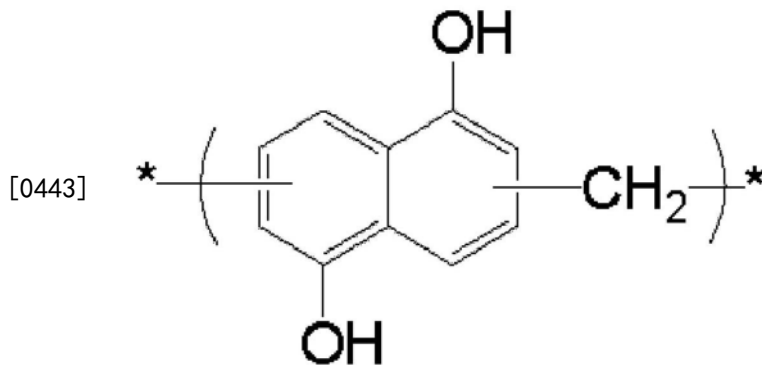
[0438] 于硅晶圆上旋转涂布下列含萘骨架的树脂(UL聚合物1)组成物,于350°C加热60秒,形成膜厚200nm的有机下层膜。于其上旋转涂布含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物溶液Sol.1~29,于240°C加热60秒,分别形成膜厚35nm的含硅的抗蚀剂下层膜Film1~29。

[0439] 含萘骨架的树脂:UL聚合物1

[0440] 分子量(Mw)4,200

[0441] 分散度(Mw/Mn) = 3.35

[0442] [化67]



[0444] 然后,于含硅的抗蚀剂下层膜上涂布表7记载的正显影用ArF光致抗蚀剂溶液(PR-1),于110°C烘烤60秒,形成膜厚100nm的光致抗蚀剂膜。进一步,于光致抗蚀剂膜上涂布表8记载的浸润保护膜材料(TC-1),于90°C加热60秒,形成膜厚50nm的保护膜。

[0445] 然后,将上述利用ArF浸润曝光装置(Nikon(股)制;NSR-S610C,NA1.30、σ0.98/0.65、35度偶极偏光照明、6%半阶度相位偏移掩膜)进行曝光,于100°C烘烤(PEB)60秒,以2.38质量%四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液显影30秒,得到42nm1:1的正型线与间距图案。之后,利用日立先端科技(股)制电子显微镜(CG4000)观察显影后的图案崩塌,利用日立制作所(股)制电子显微镜(S-9380)观察剖面形状。其结果示于表9、10。

[0446] [表7]

No.	ArF抗蚀剂聚合物 (质量份)	酸产生剂 (质量份)	碱 (质量份)	拒水性聚合物 (质量份)	溶剂 (质量份)
PR-1	P1 (100)	PAG-1 (10.0)	Q1 (4.25)	FP1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)

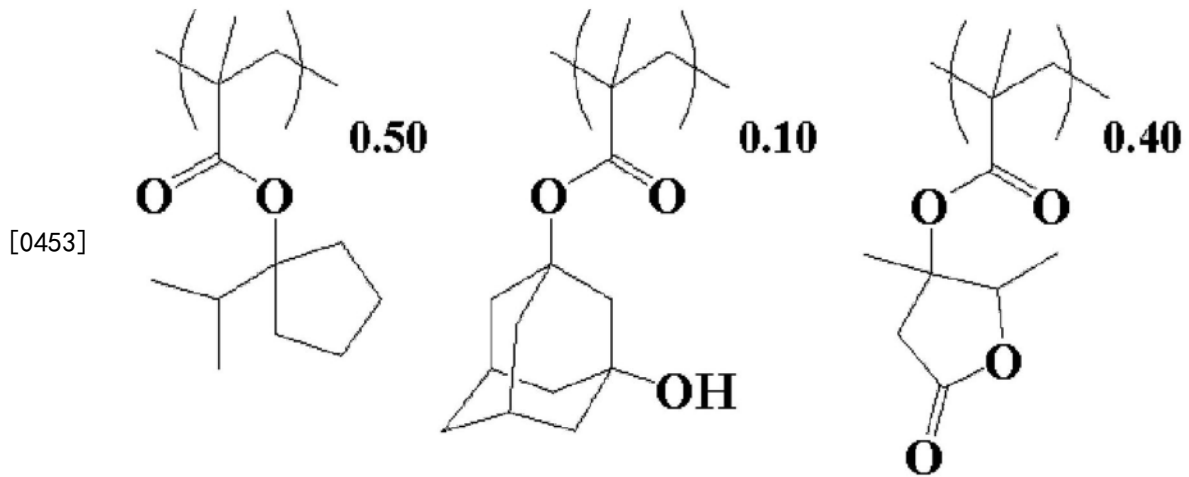
[0448] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0449] ArF抗蚀剂聚合物:P1

[0450] 分子量(Mw) = 11,300

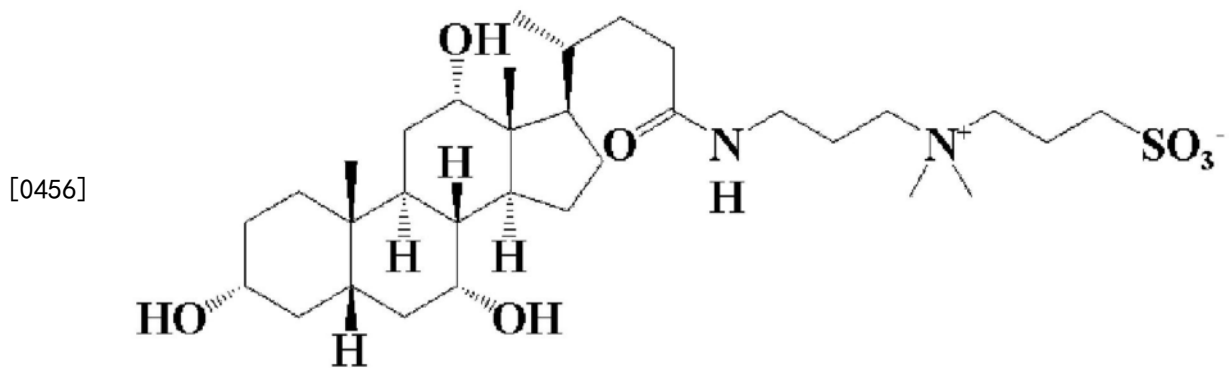
[0451] 分散度(Mw/Mn) = 1.89

[0452] [化68]



[0454] 碱:Q1

[0455] [化69]

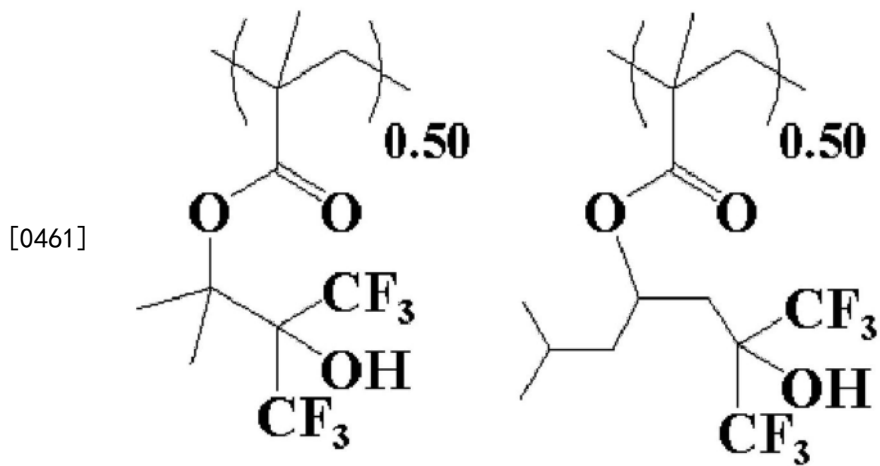


[0457] 拒水性聚合物:FP1

[0458] 分子量 (Mw) = 8,900

[0459] 分散度 (Mw/Mn) = 1.96

[0460] [化70]



[0462] [表8]

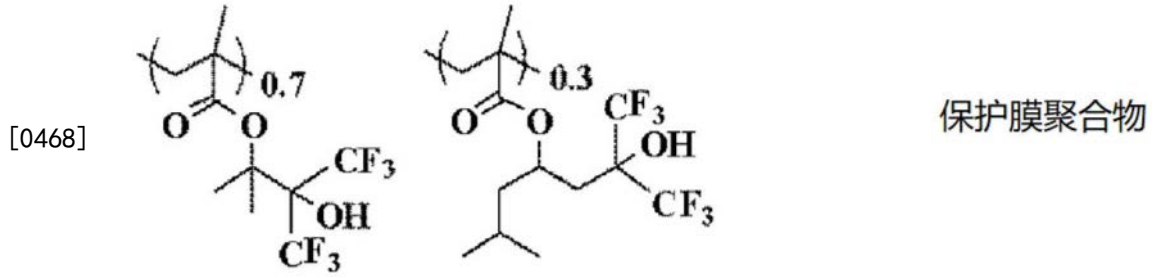
No.	聚合物 (质量份)	有机溶剂 (质量份)
[0463] TC-1	保护膜聚合物(100)	二异戊醚(2700) 2-甲基-1-丁醇(270)

[0464] 保护膜聚合物

[0465] 分子量 (Mw) = 8,800

[0466] 分散度 (Mw/Mn) = 1.69

[0467] [化71]



[0469] [表9]

[0470]

例	含硅的抗蚀剂 下层膜	显影后图案剖面形 状	于42nm的图案崩塌
实施例1-1	Film1	垂直形状	无
实施例1-2	Film2	垂直形状	无
实施例1-3	Film3	垂直形状	无
实施例1-4	Film4	垂直形状	无
实施例1-5	Film5	垂直形状	无
实施例1-6	Film6	垂直形状	无
实施例1-7	Film7	垂直形状	无
实施例1-8	Film8	垂直形状	无
实施例1-9	Film9	垂直形状	无
实施例1-10	Film10	垂直形状	无
实施例1-11	Film11	垂直形状	无
实施例1-12	Film12	垂直形状	无
实施例1-13	Film13	垂直形状	无
实施例1-14	Film14	垂直形状	无
实施例1-15	Film15	垂直形状	无
实施例1-16	Film16	垂直形状	无
实施例1-17	Film17	垂直形状	无
实施例1-18	Film18	垂直形状	无
实施例1-19	Film19	垂直形状	无
实施例1-20	Film20	垂直形状	无
实施例1-21	Film21	垂直形状	无
实施例1-22	Film22	垂直形状	无

[0471] [表10]

例	含硅的抗蚀剂 下层膜	显影后图案剖面形 状	于42nm的图案崩塌
实施例1-23	Film23	垂直形状	无
实施例1-24	Film24	垂直形状	无
实施例1-25	Film25	垂直形状	无
实施例1-26	Film26	垂直形状	无
实施例1-27	Film27	垂直形状	无
实施例1-28	Film28	垂直形状	无
比较例1-1	Film29	因图案崩塌而无法 进行剖面观察	于48nm发生崩塌

[0472] 如表9、10所示,使用了本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的实施例1-1~1-28中,观察到使用正显影用光致抗蚀剂膜材料时,可获得垂直形状的图案剖面,且没有图案崩塌。另一方面,未使用本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的比较例1-1中,于48nm发生图案崩塌。

[0474] (图案蚀刻试验:实施例2-1~2-16)

[0475] 将上述正型显影所为的图案化试验(实施例1-1~1-3、1-16~1-28)中制作的抗蚀剂图案作为掩膜,以下列条件(1)进行干蚀刻,将图案转印至含硅的抗蚀剂下层膜,然后,以下列的条件(2)进行干蚀刻,将图案转印至有机下层膜。利用上述电子显微镜观察获得的图案的剖面形状与图案粗糙度。其结果示于表11。

[0476] (1) 利用 CHF_3/CF_4 系气体的蚀刻条件

[0477] 装置:东京威力科创(股)制干蚀刻装置Telius SP

[0478] 蚀刻条件(1):

腔室压力 10Pa

[0479]

Upper/Lower RF功率 500W/300W

CHF_3 气体流量 50mL/min

CF_4 气体流量 150mL/min

[0480]

Ar气体流量 100mL/min

处理时间 40sec

[0481] (2) 利用 O_2/N_2 系气体的蚀刻条件

[0482] 装置:东京威力科创(股)制干蚀刻装置Telius SP

[0483] 蚀刻条件(2):

腔室压力	2Pa
Upper/Lower RF功率	1,000W/300W
O ₂ 气体流量	300mL/min
N ₂ 气体流量	100mL/min
Ar气体流量	100mL/min
处理时间	30sec

[0484]

[0485] [表11]

例	含硅的抗蚀剂下层膜	干蚀刻后有机下层膜的图案剖面形状	图案粗糙度
实施例2-1	Film1	垂直形状	2.1nm
实施例2-2	Film2	垂直形状	2.0nm
实施例2-3	Film3	垂直形状	1.5nm
实施例2-4	Film16	垂直形状	1.8nm
实施例2-5	Film17	垂直形状	1.9nm
实施例2-6	Film18	垂直形状	1.6nm
实施例2-7	Film19	垂直形状	2.0nm
实施例2-8	Film20	垂直形状	1.9nm
实施例2-9	Film21	垂直形状	1.6nm
实施例2-10	Film22	垂直形状	2.0nm
实施例2-11	Film23	垂直形状	1.9nm
实施例2-12	Film24	垂直形状	1.7nm
实施例2-13	Film25	垂直形状	1.9nm
实施例2-14	Film26	垂直形状	1.8nm
实施例2-15	Film27	垂直形状	1.6nm
实施例2-16	Film28	垂直形状	1.8nm

[0486]

[0487] 如表11所示,观察到使用本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的话,正型显影后的抗蚀剂图案的剖面形状良好,且有机下层膜加工后的图案的剖面形状及图案粗糙度也良好。

[0488] [利用ArF曝光、负显影抗蚀剂所为的试验]

[0489] (图案化试验:实施例3-1~3-28、比较例2-1)

[0490] 与上述使用了正型抗蚀剂的图案化试验同样,于硅晶圆上形成有机下层膜,然后,旋转涂布含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物溶液Sol.1~29,于240°C加热60秒,形成膜厚35nm的含硅的抗蚀剂下层膜Film1~29。

[0491] 然后,于含硅的抗蚀剂下层膜上涂布表12记载的负显影用ArF光致抗蚀剂溶液(NR-1),于110°C烘烤60秒,形成膜厚100nm的光致抗蚀剂膜。

[0492] 然后,将上述利用ArF浸润曝光装置(Nikon(股)制;NSR-S610C,NA1.30、 σ 0.98/0.65、35度偶极偏光照明、6%半阶度相位偏移掩膜)进行曝光,于100°C烘烤(PEB)60秒,边以30rpm旋转边从显影喷嘴喷出作为显影液的乙酸丁酯3秒,之后停止旋转,进行浸置显影27秒,以二异戊醚淋洗后进行旋干,于100°C烘烤20秒,使淋洗溶剂蒸发。通过该图案化,获得42nm1:1的负型线与间距图案。利用日立先端科技(股)制电子显微镜(CG4000)观察显影后的图案崩塌,利用日立制作所(股)制电子显微镜(S-9380)观察剖面形状。其结果示于表13、14。

[0493] [表12]

No.	ArF抗蚀剂聚合物 (质量份)	酸产生剂 (质量份)	碱 (质量份)	拒水性聚合物 (质量份)	溶剂 (质量份)
NR-1	P2 (100)	PAG3 (10.0)	Q2 (2.0)	FP1 (4.0)	PGMEA(2,200) GBL(300)

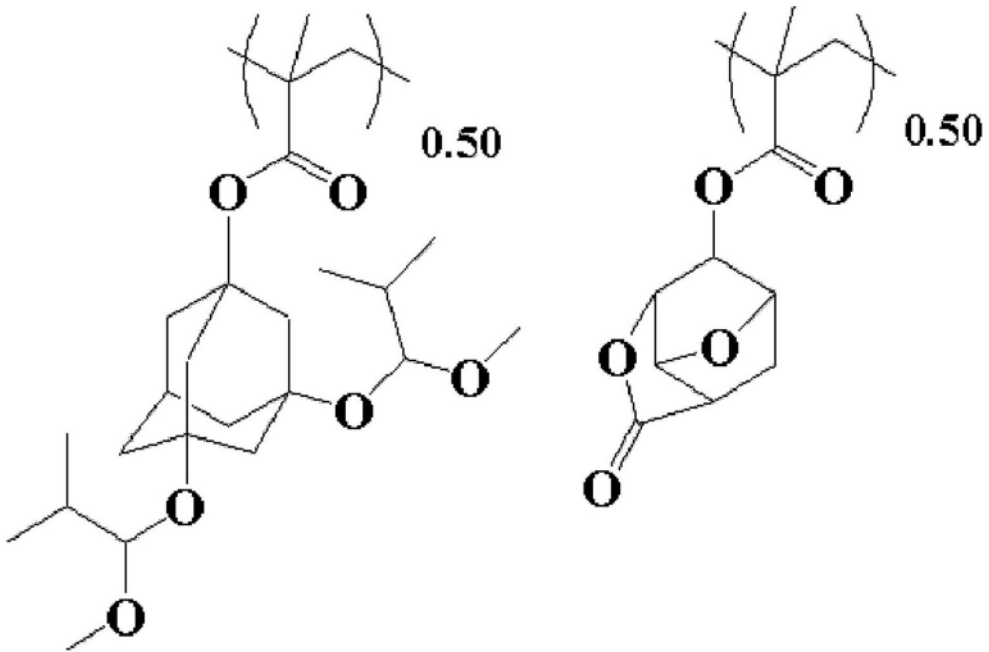
[0495] ArF抗蚀剂聚合物:P2

[0496] 分子量(Mw)=8,900

[0497] 分散度(Mw/Mn)=1.93

[0498] [化72]

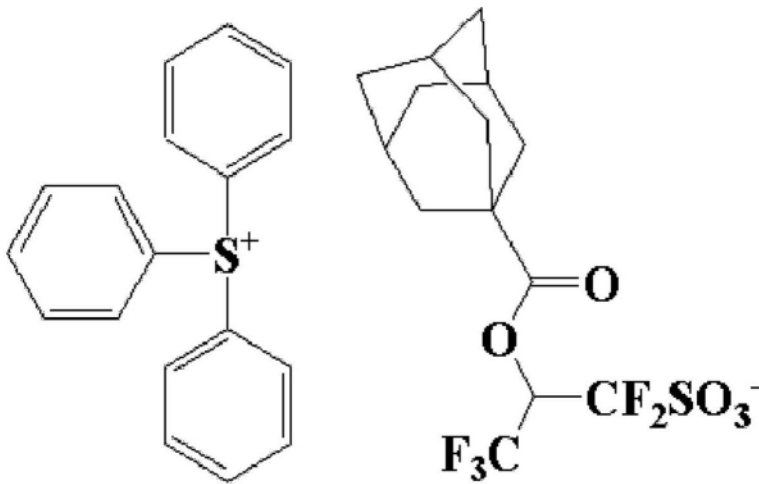
[0499]



[0500] 酸产生剂:PAG3

[0501] [化73]

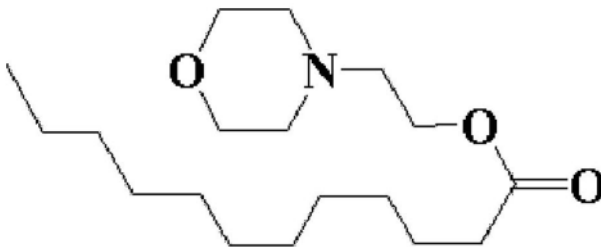
[0502]



[0503] 碱:Q2

[0504] [化74]

[0505]



[0506] [表13]

[0507]

例	含硅的抗蚀剂下层膜	显影后图案剖面形状	于42nm的图案崩塌
实施例3-1	Film1	垂直形状	无
实施例3-2	Film2	垂直形状	无

实施例3-3	Film3	垂直形状	无
实施例3-4	Film4	垂直形状	无
实施例3-5	Film5	垂直形状	无
实施例3-6	Film6	垂直形状	无
实施例3-7	Film7	垂直形状	无
实施例3-8	Film8	垂直形状	无
实施例3-9	Film9	垂直形状	无
实施例3-10	Film10	垂直形状	无
实施例3-11	Film11	垂直形状	无
实施例3-12	Film12	垂直形状	无
实施例3-13	Film13	垂直形状	无
实施例3-14	Film14	垂直形状	无
实施例3-15	Film15	垂直形状	无
实施例3-16	Film16	垂直形状	无
实施例3-17	Film17	垂直形状	无
实施例3-18	Film18	垂直形状	无
实施例3-19	Film19	垂直形状	无
实施例3-20	Film20	垂直形状	无
实施例3-21	Film21	垂直形状	无
实施例3-22	Film22	垂直形状	无

[0508] [表14]

例	含硅的抗蚀剂下层膜	显影后图案剖面形状	于42nm的图案崩塌
实施例3-23	Film23	垂直形状	无
实施例3-24	Film24	垂直形状	无
实施例3-25	Film25	垂直形状	无
实施例3-26	Film26	垂直形状	无
实施例3-27	Film27	垂直形状	无
实施例3-28	Film28	垂直形状	无
比较例2-1	Film29	因图案崩塌而无法进行剖面观察	于45nm发生崩塌

[0510] 如表13、14所示,使用了本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的实施例3-1~3-28中,即使使用负显影用光致抗蚀剂膜材料时,也观察到可获得垂直形状的图案剖面,且没有图案崩塌。另一方面,未使用本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的比较例2-1中,于45nm发生图案崩塌。

[0511] (图案蚀刻试验:实施例4-1~4-16)

[0512] 将上述负型显影所为的图案化试验(实施例3-1~3-3、3-16~3-28)中制作的抗蚀剂图案作为掩膜,与上述正显影抗蚀剂图案的蚀刻试验同样,以上述条件(1)进行干蚀刻,将图案转印至含硅的抗蚀剂下层膜,然后以上述条件(2)进行干蚀刻,将图案转印至有机下层膜。利用上述电子显微镜观察获得的图案的剖面形状与图案粗糙度。其结果示于表15。

[0513] [表15]

例	含硅的抗蚀剂下层膜	干蚀刻后有机下层膜的图案剖面形状	图案粗糙度
实施例4-1	Film1	垂直形状	2.0nm
实施例4-2	Film2	垂直形状	1.9nm
实施例4-3	Film3	垂直形状	1.6nm
实施例4-4	Film16	垂直形状	1.8nm
实施例4-5	Film17	垂直形状	2.0nm
实施例4-6	Film18	垂直形状	1.9nm
实施例4-7	Film19	垂直形状	2.1nm
[0514] 实施例4-8	Film20	垂直形状	1.6nm
实施例4-9	Film21	垂直形状	1.7nm
实施例4-10	Film22	垂直形状	2.1nm
实施例4-11	Film23	垂直形状	1.8nm
实施例4-12	Film24	垂直形状	1.9nm
实施例4-13	Film25	垂直形状	2.0nm
实施例4-14	Film26	垂直形状	1.8nm
实施例4-15	Film27	垂直形状	1.9nm
实施例4-16	Film28	垂直形状	1.7nm

[0515] 如表15所示,观察到使用本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的话,负型显影后的抗蚀剂图案的剖面形状良好,且有机下层膜加工后的图案的剖面形状及图案粗糙度也良好。

[0516] [利用EUV曝光、正显影抗蚀剂所为的试验]

[0517] (实施例5-1~5-26、比较例3-1)

[0518] 于硅晶圆上涂布含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物溶液So1.30~56,于240°C加热60秒,制作膜厚25nm的含硅膜Film30~56。

[0519] 然后,于Film30~56上旋涂将下列成分以表16的比例溶解而成的光致抗蚀剂膜材料,使用加热板于105℃预烘60秒,制作膜厚35nm的抗蚀剂膜。将其使用ASML公司制EUV扫描曝光机NXE3300 (NA0.33、σ0.9/0.6、四极照明、晶圆上尺寸为节距36nm的L/S图案)进行曝光,在加热板上于100℃进行60秒PEB,以2.38质量% TMAH水溶液显影30秒,得到尺寸18nm的线。之后,利用日立先端科技(股)制的测长SEM (CG5000)观察显影后的图案崩塌,利用日立先端科技(股)制电子显微镜(S-4800)观察剖面形状。其结果示于表17、18。

[0520] [表16]

成分	聚合物	淬灭剂	增感剂	表面活性剂	有机溶剂
[0521] 组成 (质量份)	(100)	(4.0)	(2.1)	(0.25)	PGMEA(400) CyHO(2000) PGME(100)

[0522] 表面活性剂:3M公司制FC-4430

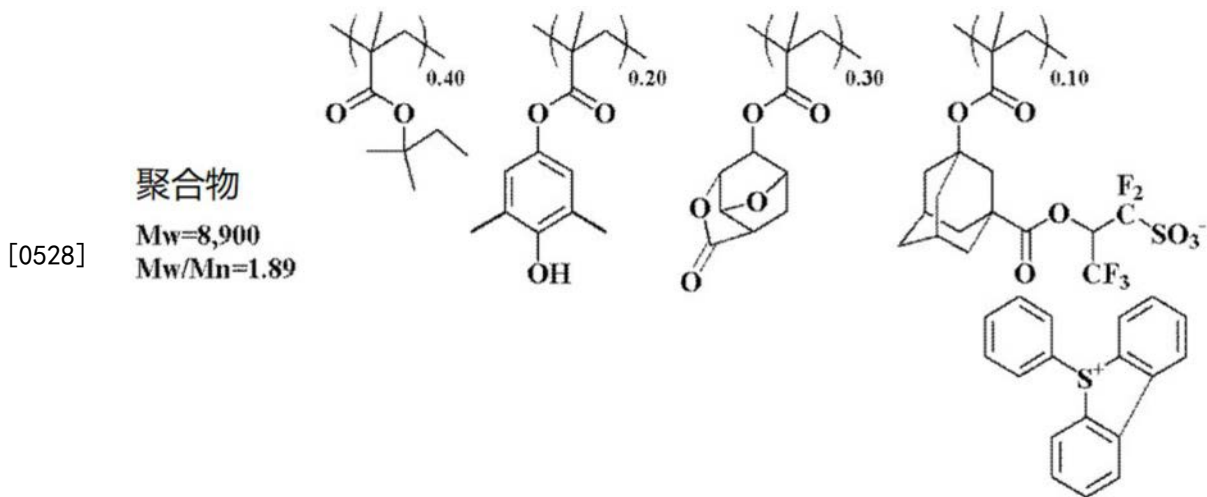
[0523] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0524] CyHO:环己酮

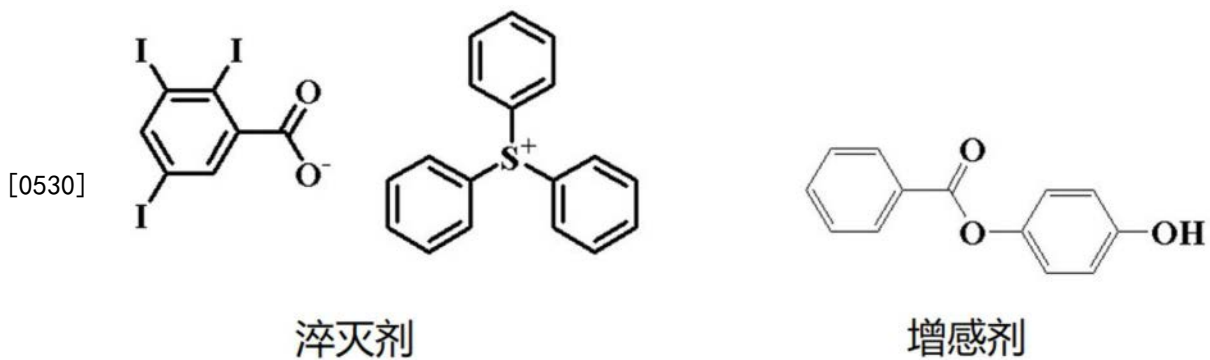
[0525] PGME:丙二醇单甲醚

[0526] 聚合物

[0527] [化75]



[0529] [化76]



[0531] [表17]

例	含硅的抗蚀剂下层膜	显影后图案剖面形状	于18nm的图案崩塌
实施例5-1	Film30	垂直形状	无
实施例5-2	Film31	垂直形状	无
实施例5-3	Film32	垂直形状	无
实施例5-4	Film33	垂直形状	无
实施例5-5	Film34	垂直形状	无
实施例5-6	Film35	垂直形状	无
实施例5-7	Film36	垂直形状	无
实施例5-8	Film37	垂直形状	无
实施例5-9	Film38	垂直形状	无
实施例5-10	Film39	垂直形状	无
实施例5-11	Film40	垂直形状	无
实施例5-12	Film41	垂直形状	无
实施例5-13	Film42	垂直形状	无
实施例5-14	Film43	垂直形状	无
实施例5-15	Film44	垂直形状	无
实施例5-16	Film45	垂直形状	无
实施例5-17	Film46	垂直形状	无
实施例5-18	Film47	垂直形状	无
实施例5-19	Film48	垂直形状	无
实施例5-20	Film49	垂直形状	无
实施例5-21	Film50	垂直形状	无
实施例5-22	Film51	垂直形状	无

[0532]

[0533] [表18]

	例	含硅的抗蚀剂下层膜	显影后图案剖面形状	于18nm的图案崩塌
[0534]	实施例5-23	Film52	垂直形状	无
	实施例5-24	Film53	垂直形状	无
	实施例5-25	Film54	垂直形状	无
	实施例5-26	Film55	垂直形状	无
	比较例3-1	Film56	因图案崩塌而无法进行剖面观察	于46nm发生崩塌

[0535] 如表17、18所示,使用了本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的实施例5-1~5-26中,观察到使用正显影用光致抗蚀剂膜材料进行EUV曝光时,可获得垂直形状的图案剖面,且没有图案崩塌。另一方面,未使用本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的比较例3-1中,于46nm发生图案崩塌。

[0536] [利用EUV曝光、负显影抗蚀剂所为的试验]

[0537] (实施例6-1~6-26、比较例4-1~4-2)

[0538] 于硅晶圆上涂布含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物溶液So1.30~57,于240°C加热60秒,制作膜厚25nm的含硅膜Film30~57。

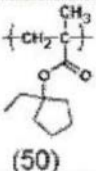
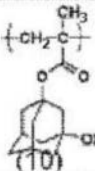
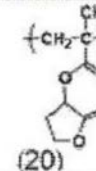
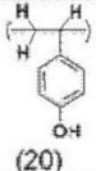
[0539] 然后,于Film30~57上旋涂将下列成分以表19的比例溶解而成的光致抗蚀剂膜材料,使用加热板于105°C预烘60秒,制作膜厚60nm的光致抗蚀剂膜。表19中的PRP-E1示于表20,PAG-E1与Q-E1示于表21。将其使用ASML公司制EUV扫描曝光机NXE3300(NA0.33、σ0.9/0.6、四极照明、晶圆上尺寸为节距36nm的L/S图案)进行曝光,在加热板上于100°C进行60秒PEB,利用乙酸丁酯进行30秒显影,获得尺寸18nm的线。之后,利用日立先端科技(股)制的测长SEM(CG5000)观察显影后的图案崩塌,利用日立先端科技(股)制电子显微镜(S-4800)观察剖面形状。其结果示于表22、23。

[0540] [表19]

	基础树脂 (质量份)	光酸产生剂 (质量份)	碱性化合物 (质量份)	表面活性剂 (质量份)	溶剂 (质量份)
[0541]	PRP-E1 (85)	PAG-E1 (15.0)	Q-E1 (0.3)	FC-4430 (0.1)	PGMEA(2800) CyHO(1400)

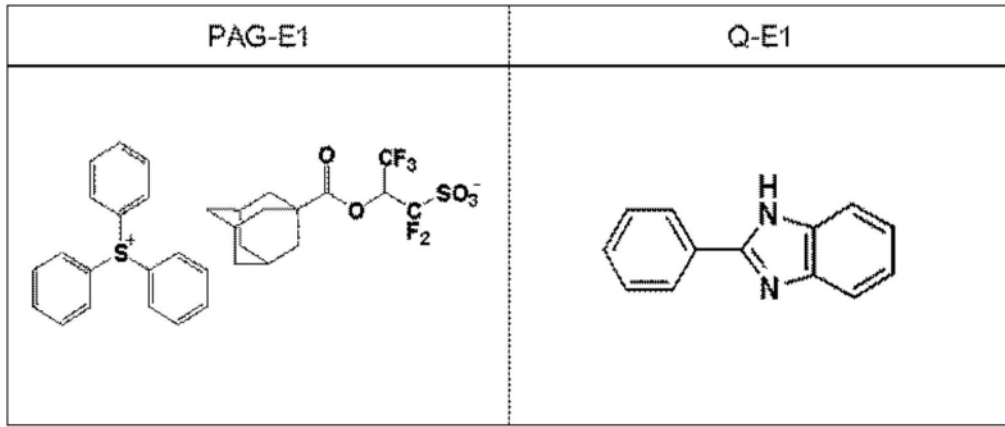
[0542] 表面活性剂:3M公司制FC-4430

[0543] [表20]

	构成单元				Mw	Mw/Mn
	单元-1	单元-2	单元-3	单元-4		
[0544]	 (50)	 (10)	 (20)	 (20)	9200	1.9

[0545] [表21]

[0546]



[0547]

[表22]

[0548]

例	含硅的抗蚀剂下层膜	显影后图案剖面形状	于18nm的图案崩塌
实施例6-1	Film30	垂直形状	无
实施例6-2	Film31	垂直形状	无
实施例6-3	Film32	垂直形状	无
实施例6-4	Film33	垂直形状	无
实施例6-5	Film34	垂直形状	无
实施例6-6	Film35	垂直形状	无
实施例6-7	Film36	垂直形状	无
实施例6-8	Film37	垂直形状	无
实施例6-9	Film38	垂直形状	无
实施例6-10	Film39	垂直形状	无
实施例6-11	Film40	垂直形状	无
实施例6-12	Film41	垂直形状	无
实施例6-13	Film42	垂直形状	无
实施例6-14	Film43	垂直形状	无
实施例6-15	Film44	垂直形状	无
实施例6-16	Film45	垂直形状	无
实施例6-17	Film46	垂直形状	无
实施例6-18	Film47	垂直形状	无
实施例6-19	Film48	垂直形状	无
实施例6-20	Film49	垂直形状	无
实施例6-21	Film50	垂直形状	无
实施例6-22	Film51	垂直形状	无

[0549]

[表23]

例	含硅的抗蚀剂下层膜	显影后图案剖面形状	于18nm的图案崩塌
实施例6-23	Film52	垂直形状	无
实施例6-24	Film53	垂直形状	无
实施例6-25	Film54	垂直形状	无
实施例6-26	Film55	垂直形状	无
比较例4-1	Film56	因图案崩塌而无法进行剖面观察	于45nm发生崩塌
比较例4-2	Film57	因图案崩塌而无法进行剖面观察	于38nm发生崩塌

[0551] 如表22、23所示,使用了本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的实施例6-1~6-26中,观察到使用负显影用光致抗蚀剂膜材料进行EUV曝光时,也可获得垂直形状的图案剖面,且没有图案崩塌。另一方面,未使用本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物的比较例4-1~4-2中,发生图案崩塌。

[0552] 由上述可知,通过使用本发明的含硅的抗蚀剂下层膜形成用组成物,可形成无论负显影、正显影,对于任何抗蚀剂图案均具有良好的密接性,而且对于如EUV曝光的更微细的图案也具有良好的密接性的含硅的抗蚀剂下层膜。

[0553] 此外,本发明不限于上述实施形态。上述实施形态是例示的,具有与本发明的权利要求记载的技术思想实质相同的构成,且发挥同样的作用效果者,均包含在本发明的技术范围内。