



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I802806 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：109124498

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl. : G03F7/11 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2019/07/23 日本

2019-135144

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：荻原勤 OGIHARA, TSUTOMU (JP)；美谷島祐介 BIYAJIMA, YUSUKE (JP)；金山昌広 KANAYAMA, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

(56)參考文獻：

TW 201308016A

TW 201904940A

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 114 頁

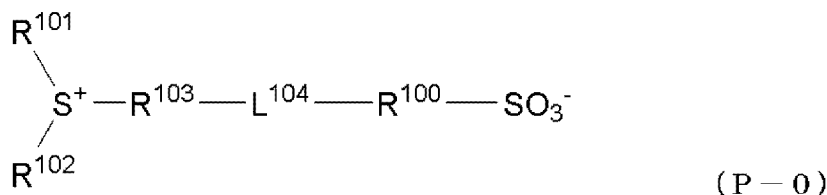
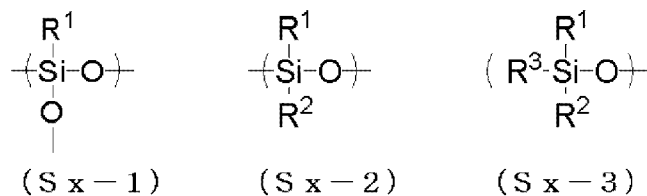
(54)名稱

含矽之阻劑下層膜形成用組成物及圖案形成方法

(57)摘要

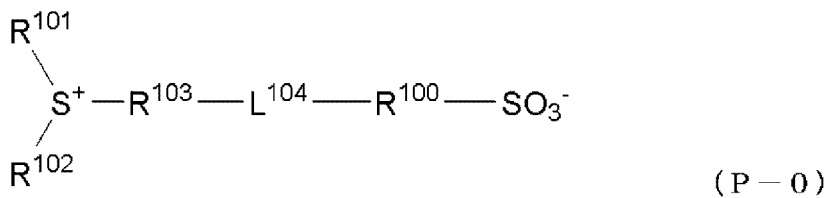
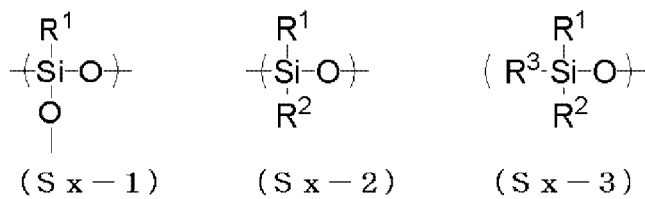
本發明之課題為提供可形成 LWR、CDU 優良的阻劑圖案之含矽之阻劑下層膜形成用組成物及使用該組成物之圖案形成方法。該課題之解決方法為一種含矽之阻劑下層膜形成用組成物，含有：包含通式(Sx-1)、(Sx-2)及(Sx-3)表示之次結構中之任一種以上之熱硬化性含矽之材料、及通式(P-0)表示之化合物。

[化1]

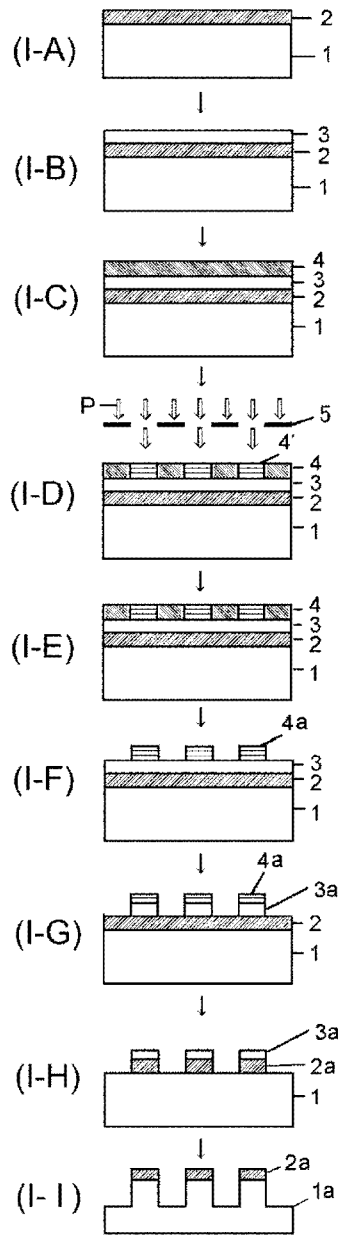


式中，R¹ 為具有矽醇基、羥基或羧基之有機基或會產生這些基團之有機基。R²、R³ 分別獨立地和 R¹ 相同，或為氫原子或碳數 1~30 之 1 價取代基。R¹⁰⁰ 表示經氟原子取代的 2 價有機基，R¹⁰¹ 及 R¹⁰² 分別獨立地表示碳數 1~20 之 1 價烴基，R¹⁰³ 表示碳數 1~20 之 2 價烴基，L¹⁰⁴ 表示單鍵或碳數 1~20 之 2 價烴基。

The present invention provides a composition for forming a silicon-containing resist underlayer film that can form resist patterns excellent in LWR and CDU, and a patterning process using the composition. A composition for forming a silicon-containing resist underlayer film including: a thermosetting silicon-containing material containing any one or more of a partial structure shown by the general formula (Sx-1), (Sx-2), and (Sx-3); and a compound shown by the general formula (P-0), where R¹ represents an organic group that has or generates a silanol group, a hydroxy group, or a carboxy group; R² and R³ are each independently the same as R¹ or each represent a hydrogen atom or a monovalent substituent having 1 to 30 carbon atoms; R¹⁰⁰ represents a divalent organic group substituted with a fluorine atom; R¹⁰¹ and R¹⁰² each independently represents a monovalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; R¹⁰³ represents a divalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; and L¹⁰⁴ represents a single bond or a divalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms.



指定代表圖：



符號簡單說明：

1:被加工體

1a:負型圖案

2:有機下層膜

2a:負型有機下層膜圖案

3:含矽之阻劑下層膜

3a:負型含矽之阻劑下層膜圖案

4:光阻膜

4':光阻膜 4 發生變化的部分

4a:負型阻劑圖案

5:遮罩

P:光源

圖 1



I802806

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含矽之阻劑下層膜形成用組成物及圖案形成方法

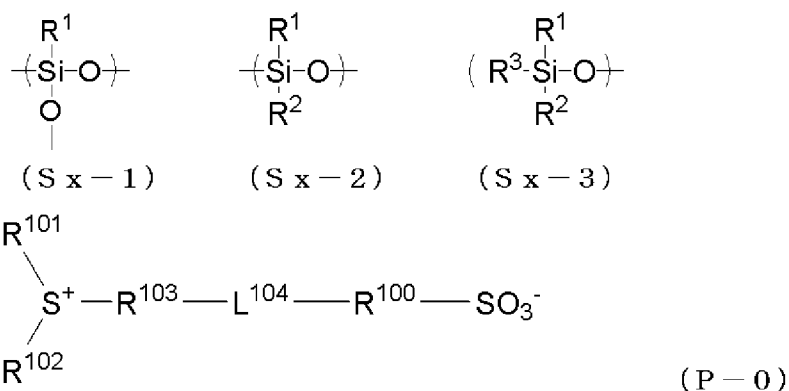
【英文發明名稱】

COMPOSITION FOR FORMING SILICON-CONTAINING RESIST UNDERLAYER FILM AND PATTERNING PROCESS

【中文】

本發明之課題為提供可形成LWR、CDU優良的阻劑圖案之含矽之阻劑下層膜形成用組成物及使用該組成物之圖案形成方法。該課題之解決方法為一種含矽之阻劑下層膜形成用組成物，含有：包含通式(Sx-1)、(Sx-2)及(Sx-3)表示之次結構中之任一種以上之熱硬化性含矽之材料、及通式(P-0)表示之化合物。

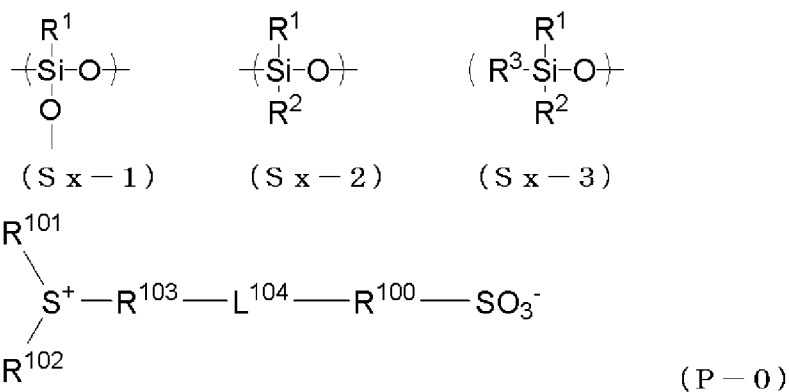
[化1]



式中，R¹為具有矽醇基、羥基或羧基之有機基或會產生這些基團之有機基。R²、R³分別獨立地和R¹相同，或為氫原子或碳數1~30之1價取代基。R¹⁰⁰表示經氟原子取代的2價有機基，R¹⁰¹及R¹⁰²分別獨立地表示碳數1~20之1價烴基，R¹⁰³表示碳數1~20之2價烴基，L¹⁰⁴表示單鍵或碳數1~20之2價烴基。

【英文】

The present invention provides a composition for forming a silicon-containing resist underlayer film that can form resist patterns excellent in LWR and CDU, and a patterning process using the composition. A composition for forming a silicon-containing resist underlayer film including: a thermosetting silicon-containing material containing any one or more of a partial structure shown by the general formula (Sx-1), (Sx-2), and (Sx-3); and a compound shown by the general formula (P-0), where R¹ represents an organic group that has or generates a silanol group, a hydroxy group, or a carboxy group; R² and R³ are each independently the same as R¹ or each represent a hydrogen atom or a monovalent substituent having 1 to 30 carbon atoms; R¹⁰⁰ represents a divalent organic group substituted with a fluorine atom; R¹⁰¹ and R¹⁰² each independently represents a monovalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; R¹⁰³ represents a divalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; and L¹⁰⁴ represents a single bond or a divalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms.



【指定代表圖】 圖1(I-A)~(I-I)

【代表圖之符號簡單說明】

1:被加工體

1a:負型圖案

2:有機下層膜

2a:負型有機下層膜圖案

3:含矽之阻劑下層膜

3a:負型含矽之阻劑下層膜圖案

4:光阻膜

4':光阻膜4發生變化的部分

4a:負型阻劑圖案

5:遮罩

P:光源

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含矽之阻劑下層膜形成用組成物及圖案形成方法

【英文發明名稱】

COMPOSITION FOR FORMING SILICON-CONTAINING RESIST
UNDERLAYER FILM AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

【0001】

本發明關於含矽之阻劑下層膜形成用組成物及使用有該含矽之阻劑下層膜形成用組成物之圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】

伴隨大型積體電路(LSI)的高積體化與高速化，現正尋求圖案規則的微細化，在目前作為通用技術而使用之利用化學增幅阻劑的光微影中，關於對所使用的光源如何實施更微細且高精度的圖案加工，各種技術開發正盛。

【0003】

另一方面，微細化進行的同時，光的繞射現象也接近物理性極限，伴隨於此，圖案形成所使用的曝光光之對比度亦逐漸降低。如此的物理性極限在正型阻劑膜中會導致溶解對比度的降低，並因此發生孔洞圖案、溝圖案之解析度、焦距寬容度的劣化。就為了防止如此的極限狀態中之圖案形成性能的劣化之技術而言，有必要使阻劑膜的溶解對比度改善。就化學增幅型阻劑而言，已有人

嘗試利用光酸產生劑所產生的酸之增殖機制來高感度化，並使曝光光的對比度降低之影響最小化來作為溶解對比度改善的方法。

【0004】

在如此的狀況下，有機溶劑顯影作為微細圖案形成技術之一而受到關注。例如，為了以負調之曝光來解析正調所無法達成之非常微細的孔洞圖案，可利用使用有解析度高的正型阻劑組成物之有機溶劑顯影來形成負型圖案。此外，藉由組合鹼顯影與有機溶劑顯影之2次顯影來獲得2倍的解析度之探討亦有進展。有機溶劑所為之負調顯影用的ArF阻劑組成物可使用習知型之正型ArF阻劑組成物，例如專利文獻1~3已揭示圖案形成方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2008-281974號公報

[專利文獻2]日本特開2008-281980號公報

[專利文獻3]日本特開2009-53657號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

本發明人們迄今就利用正型阻劑之有機溶劑顯影所為之負調圖案形成時理想的含矽之阻劑下層膜而言，已提供例如：日本特開2012-194216號公報、日本特開2012-237975號公報、日本特開2013-33187號公報、日本特開2013-41140號公報、日本特開2013-114059公報、日本特開2013-167669號公報、日本特開

2013-166812號公報、日本特開2013-224279號公報等。但是，最近的圖案形成中，要求更高精度的邊緣粗糙度(LWR)及孔洞圖案之尺寸均勻性(CDU)。

【0007】

本發明係鑑於前述情事而成，目的為提供可形成LWR、CDU優良的阻劑圖案之含矽之阻劑下層膜形成用組成物、及使用該組成物之圖案形成方法。

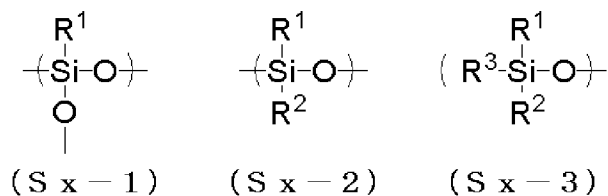
[解決課題之手段]

【0008】

為了解決上述課題，本發明提供一種含矽之阻劑下層膜形成用組成物，含有：

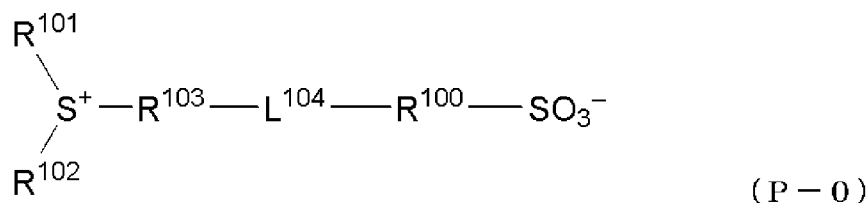
熱硬化性含矽之材料，包含下述通式(Sx-1)表示之重複單元、下述通式(Sx-2)表示之重複單元、及下述通式(Sx-3)表示之次結構中之任一種以上，及下述通式(P-0)表示之化合物。

[化1]



式中，R¹為具有1個以上之矽醇基、羥基或羧基的有機基，或因酸、熱中之任一者或兩者的作用而保護基會脫離並產生1個以上之矽醇基、羥基或羧基的有機基。R²、R³分別獨立地和R¹相同，或為氫原子或碳數1~30之1價取代基。

[化2]



式(P-0)中， R^{100} 表示經1個以上之氟原子取代的2價有機基， R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之1價烴基。 R^{103} 表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。又， R^{101} 與 R^{102} 、或 R^{101} 與 R^{103} 也可互相鍵結並和式中之硫原子一起形成環。 L^{104} 表示單鍵、或也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。

【0009】

若為如此的含矽之阻劑下層膜形成用組成物，則可形成LWR、CDU優良的阻劑圖案。

【0010】

上述含矽之阻劑下層膜形成用組成物可更含有交聯觸媒。

【0011】

若為如此的含矽之阻劑下層膜形成用組成物，則在熱硬化性聚矽氧烷硬化時，交聯觸媒可促進矽氧烷鍵的形成，故可形成高密度地進行交聯之含矽之阻劑下層膜。

【0012】

此時，前述交聯觸媒可為銻鹽、鋇鹽、鎘鹽、鉍鹽或具有它們作為結構的一部分之聚矽氧烷、或鹼金屬鹽。

【0013】

藉由將如此的交聯觸媒和本發明之熱硬化性含矽之材料進行組合，可形成LWR、CDU更優良的阻劑圖案。

【0014】

上述含矽之阻劑下層膜形成用組成物可更含有具有酸分解性取代基之含氮化合物。

【0015】

若為如此的含矽之阻劑下層膜形成用組成物，則藉由含有前述含氮化合物，可使過量存在的酸失活，並藉此抑制往上層阻劑之酸擴散，且可形成LWR、CDU再更優良的上層阻劑圖案。

【0016】

又，本發明提供一種圖案形成方法，其特徵為：於被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料來形成有機下層膜，於該有機下層膜之上使用上述含矽之阻劑下層膜形成用組成物來形成含矽之阻劑下層膜，於該含矽之阻劑下層膜上使用化學增幅型阻劑組成物來形成光阻膜，於加熱處理後對前述光阻膜進行曝光，使用有機溶劑顯影液使前述光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以該形成有圖案之光阻膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於前述含矽之阻劑下層膜，以該轉印有圖案之含矽之阻劑下層膜作為遮罩並利用乾蝕刻對前述有機下層膜進行圖案轉印，再以該轉印有圖案之有機下層膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於前述被加工體。

【0017】

使用本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物的話，不僅可形成LWR、CDU良好的上層阻劑圖案，且利用該含矽之阻劑下層膜形成用組成物形成的含矽之阻劑下層膜，和上層阻劑(光阻膜)及有機下層膜的乾蝕刻選擇性優良，故能以良好產率於基板上形成半導體裝置用之圖案。

【0018】

又，本發明也提供一種圖案形成方法，其特徵為：於被加工體上利用CVD法形成以碳作為主成分之有機硬遮罩，於該有機硬遮罩之上使用上述含矽之阻劑下層膜形成用組成物來形成含矽之阻劑下層膜，於該含矽之阻劑下層膜上使用化學增幅型阻劑組成物來形成光阻膜，於加熱處理後對前述光阻膜進行曝

光，使用有機溶劑顯影液使前述光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以該形成有圖案之光阻膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於前述含矽之阻劑下層膜，以該轉印有圖案之含矽之阻劑下層膜作為遮罩並利用乾蝕刻對有機硬遮罩進行圖案轉印，再以該轉印有圖案之有機硬遮罩作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於前述被加工體。

【0019】

使用本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物的話，不僅可形成LWR、CDU良好的上層阻劑圖案，且利用該含矽之阻劑下層膜形成用組成物形成的含矽之阻劑下層膜，和上層阻劑(光阻膜)及有機硬遮罩的乾蝕刻選擇性優良，故能以良好產率於基板上形成半導體裝置用之圖案。

【0020】

上述圖案形成方法中，光阻膜的圖案形成可為藉由利用波長為10nm以上且300nm以下之光微影、電子束所為之直接描繪、奈米壓印或它們的組合來進行之圖案形成。

【0021】

在利用適合光阻膜之條件所為之圖案形成後，可因應需要來實施處理而獲得理想的負型之阻劑圖案。

【0022】

又，上述圖案形成方法中，被加工體可為半導體裝置基板、金屬膜、合金膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜或金屬氧化氮化膜。

【0023】

本發明之圖案形成方法在上述被加工體上形成有機下層膜或有機硬遮罩時，可在基板(膜)上形成高精度的圖案，而不會產生尺寸變換差。

【0024】

又，上述圖案形成方法中，構成被加工體之金屬可為矽、鎳、鈦、鎢、鉛、銻、鉻、鎳、銅、銀、金、銻、砷、鈮、鉭、鉍、鋁、鐵、鉬、鈷或它們的合金。

【0025】

使用以如此的金屬構成之被加工體的話，可藉由精度良好的蝕刻加工來將負型圖案以高精度轉印於被加工體。

[發明之效果]

【0026】

本發明之含有甜菜鹼型酸產生劑之含矽之阻劑下層膜形成用組成物，不僅可形成LWR、CDU優良的上層之阻劑圖案，且其和有機材料(有機下層膜、有機硬遮罩)之間可獲得高蝕刻選擇性，故可將形成的光阻圖案按順序使用乾蝕刻處理轉印到含矽之阻劑下層膜、有機下層膜或CVD有機硬遮罩。尤其在微細化進展的近年之半導體裝置製造製程，大量使用多重曝光製程，顯影後的圖案之LWR、CDU對器件性能的影響很大。因此，LWR、CDU性能的改善係為重要。使用本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物的話，可形成LWR、CDU優良的上層阻劑圖案。又，本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物的乾蝕刻選擇比良好，故使用該含矽之阻劑下層膜作為乾蝕刻遮罩，還可抑制乾蝕刻中之上層阻劑圖案的變形，能維持優良的LWR、CDU並以高精度轉印於基板。

【圖式簡單說明】**【0027】**

[圖1](I-A)~(I-I)顯示本發明之圖案形成方法的流程圖。

[圖2](II-A)~(II-I)顯示本發明之另一圖案形成方法的流程圖。

第 7 頁，共 104 頁(發明說明書)

【實施方式】**【0028】**

本發明有關對於曝光後利用酸和熱中之任一種或兩種來實施脫保護反應，並利用有機溶劑顯影來形成未曝光部分溶解且曝光部分不溶解之負調圖案的阻劑材料而言理想的下層膜形成用組成物，以及有關使用有該下層膜形成用組成物之圖案形成。

【0029】

如上所述，需要開發可形成LWR、CDU優良的上層之阻劑圖案的阻劑下層膜形成用組成物。

【0030】

本發明人們為了達成前述目的反覆深入探討後之結果發現，由含有熱硬化性含矽之材料與甜菜鹼型化合物的含矽之阻劑下層膜形成用組成物所形成的阻劑下層膜，藉由降低和上層之阻劑圖案接觸的部分之該下層膜表面的接觸角，而具有良好的圖案密接性，且產生自前述甜菜鹼型化合物的酸之擴散距離小，故可改善上層阻劑之LWR及CDU，乃至完成本發明；

前述熱硬化性含矽之材料具有如下有機基：具有矽醇基、羥基或羧基之有機基，或因酸、熱中之任一者或兩者的作用而產生矽醇基、羥基或羧基之有機基；

前述甜菜鹼型化合物在1分子內具有陰離子部位與陽離子部位。

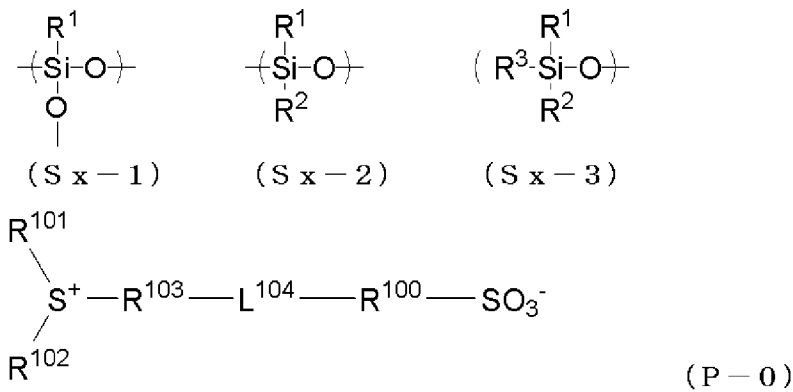
【0031】

亦即，本發明為一種含矽之阻劑下層膜形成用組成物，含有：

熱硬化性含矽之材料，包含下述通式(S_x-1)表示之重複單元、下述通式(S_x-2)表示之重複單元、及下述通式(S_x-3)表示之次結構中之任一種以上，及

下述通式(P-0)表示之化合物。

[化3]



式中， R^1 為具有1個以上之矽醇基、羥基或羧基的有機基，或因酸、熱中之任一者或兩者的作用而保護基會脫離並產生1個以上之矽醇基、羥基或羧基的有機基。 R^2 、 R^3 分別獨立地和 R^1 相同，或為氫原子或碳數1~30之1價取代基。 R^{100} 表示經1個以上之氟原子取代的2價有機基， R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之1價烴基。 R^{103} 表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。又， R^{101} 與 R^{102} 、或 R^{101} 與 R^{103} 也可互相鍵結並和式中之硫原子一起形成環。 L^{104} 表示單鍵、或也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。

【0032】

在溶劑顯影獲得的負調圖案中，由於因曝光而產生的酸導致形成圖案之樹脂中的酸不穩定基脫離，而該樹脂中羧基、酚性羥基等親水性基的量會變多。其結果，圖案表面成為親水性且對水的接觸角變小。對應於如此的負調圖案之性質，本發明人們提供一種下層膜，其利用在曝光部於上層阻劑中產生的酸之效果來減小下層膜表面之對水的接觸角，且和負調圖案之密接性理想。但是，已知在近年的微細圖案中，為了改善LWR、CDU，也在上層阻劑使用一分子中

具有陽離子與陰離子結構亦即甜菜鹼結構的光酸產生劑(日本特開2014-225005號公報)。就此結構之特徵而言，在酸產生時會於分子間形成鹽化合物，並有可能成為表觀上巨大的化合物。據推測其結果係所產生的酸之擴散也會有變小的行為。因此，在近年的上層阻劑中，由於所產生的酸之擴散小，故對下層膜表面之作用也變小，其結果導致對接觸角變化之影響也變小，負調圖案的密接性會劣化。於是，為了保持負調圖案的密接性，也有於下層膜中添加光酸產生劑之方法，但習知的光酸產生劑所產生的酸之擴散大，故其所產生的酸會擴散到上層阻劑並引起上層阻劑之LWR、CDU的劣化。於是，就用以降低下層膜表面之接觸角而添加的光酸產生劑而言，亦使用所產生的酸之擴散小的光酸產生劑，藉此可同時改善和負調圖案之密接性與LWR、CDU，可謂非常有效。

【0033】

本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物含有交聯觸媒時，交聯觸媒在熱硬化性聚矽氧烷硬化時可促進矽氧烷鍵的形成，故可形成高密度地進行交聯之含矽之阻劑下層膜。藉此，不僅本發明之酸產生劑所產生的酸之擴散縮小，且由於含有具有因酸而分解之取代基的含氮化合物，故能使過量存在的酸失活，並藉此抑制往上層阻劑之酸擴散，可形成LWR、CDU優良的上層阻劑圖案。

【0034】

又，本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物，不僅可形成LWR、CDU良好的上層阻劑圖案，且和上層阻劑與下層有機膜或CVD碳膜之乾蝕刻選擇性優良，故能以良好產率於基板形成半導體裝置用之圖案。

【0035】

以下，針對本發明詳細地說明，但本發明不限於此。

【0036】

[含矽之阻劑下層膜形成用組成物]

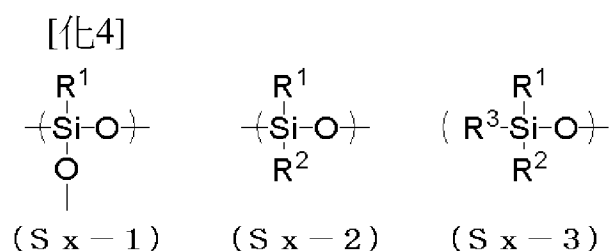
第 10 頁，共 104 頁(發明說明書)

本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物含有熱硬化性含矽之材料與通式(P-0)表示之化合物作為必要成分，該熱硬化性含矽之材料包含上述通式(Sx-1)表示之重複單元、通式(Sx-2)表示之重複單元、及通式(Sx-3)表示之次結構中之任一種以上。前述組成物可因應需要含有交聯觸媒、具有酸分解性取代基之含氮化合物等其它成分。以下，針對這些成分進行說明。

【0037】

[熱硬化性含矽之材料]

本發明之熱硬化性含矽之材料(Sx)包含下述通式(Sx-1)表示之重複單元、下述通式(Sx-2)表示之重複單元、及下述通式(Sx-3)表示之次結構中之任一種以上。



式中，R¹為具有1個以上之矽醇基、羥基或羧基的有機基，或因酸、熱中之任一者或兩者的作用而保護基會脫離並產生1個以上之矽醇基、羥基或羧基的有機基。R²、R³分別獨立地和R¹相同，或為氫原子或碳數1~30之1價取代基。

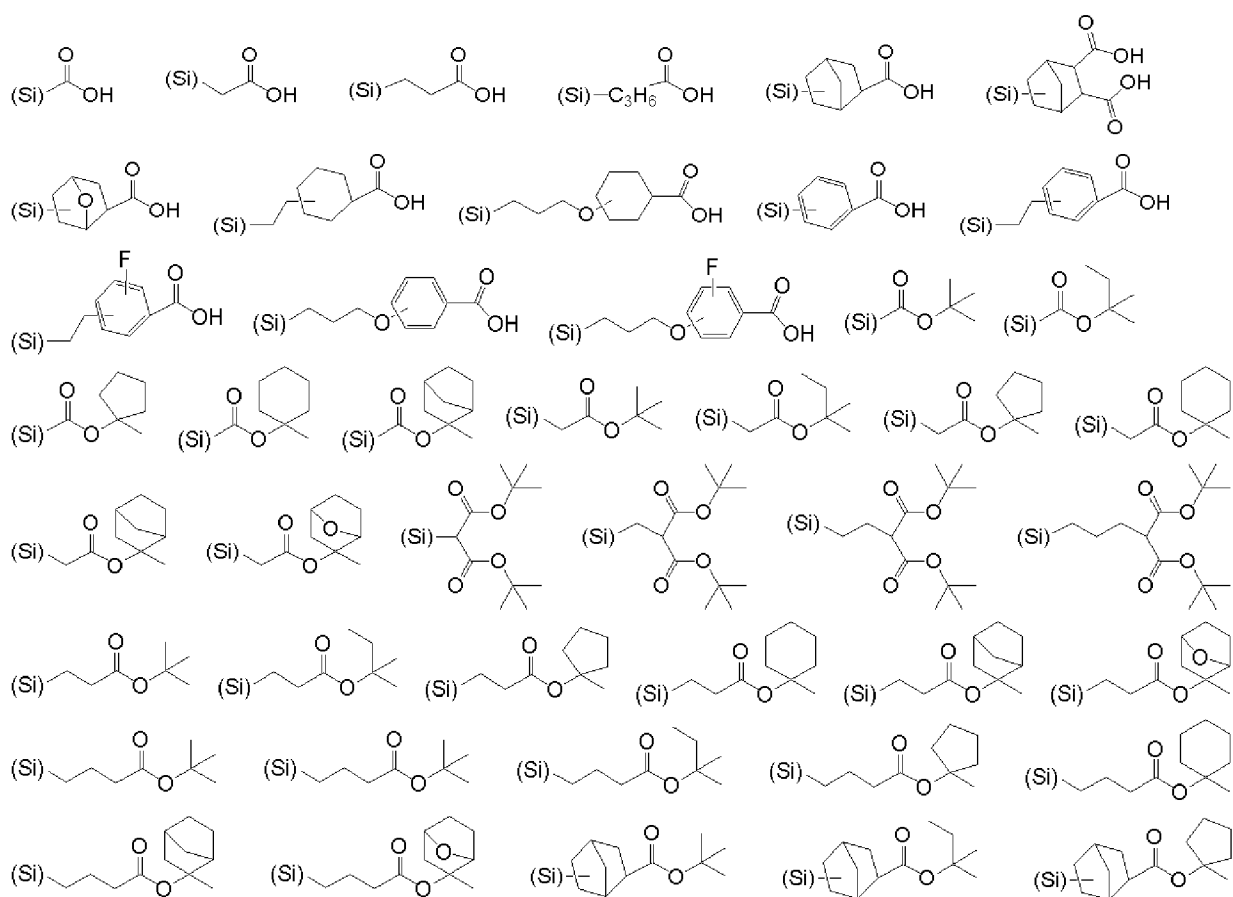
【0038】

上述R¹若為具有1個以上之矽醇基、羥基或羧基的有機基，或若為因酸、熱中之任一者或兩者的作用而保護基會脫離並產生1個以上之前述基團的有機基，則無特別限制。

如此的熱硬化性含矽之材料(Sx)之R¹可例示如下者。另外，下式中，(Si)係為了表示和Si的鍵結位置而記載(於下皆同樣)。

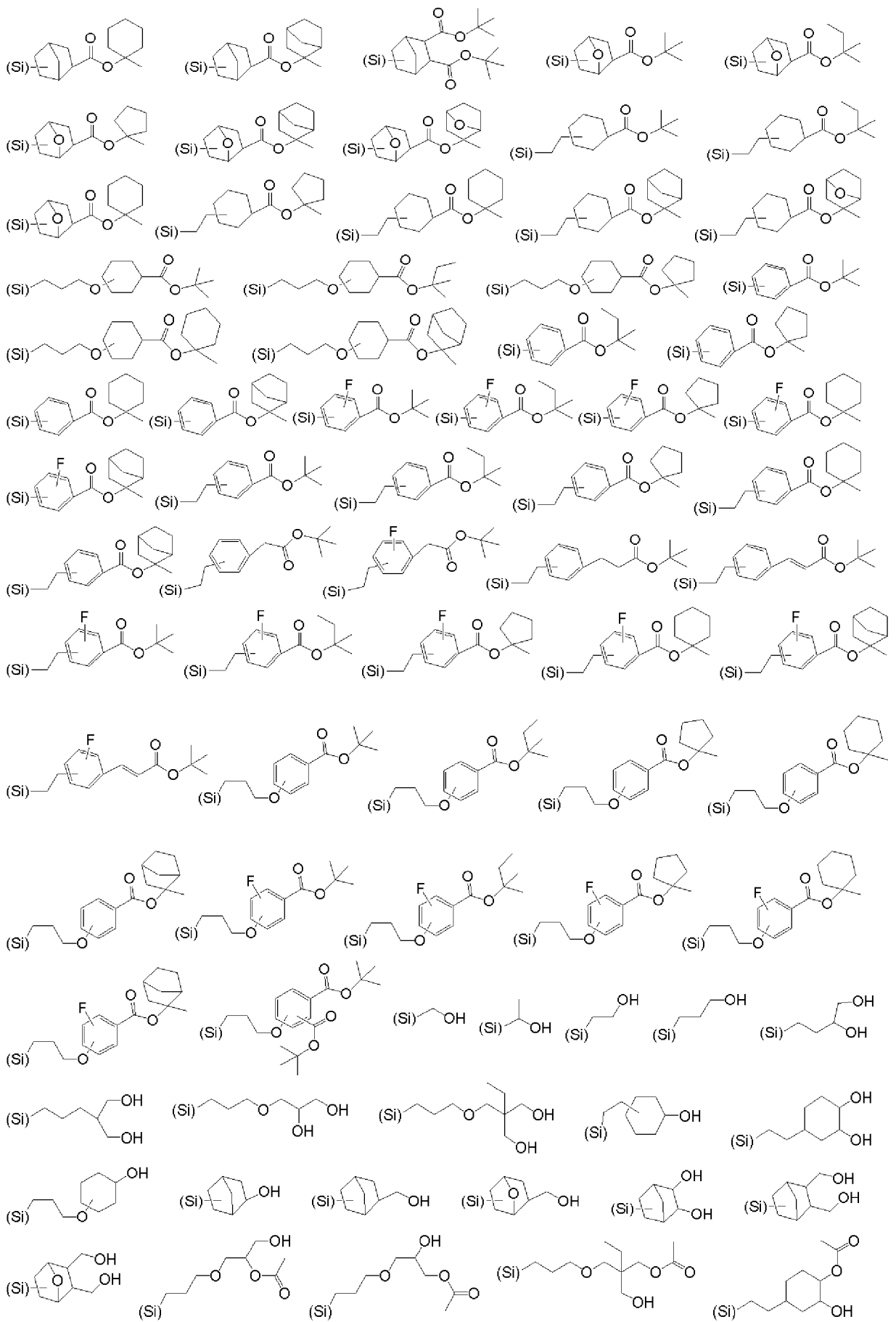
【0039】

[化5]



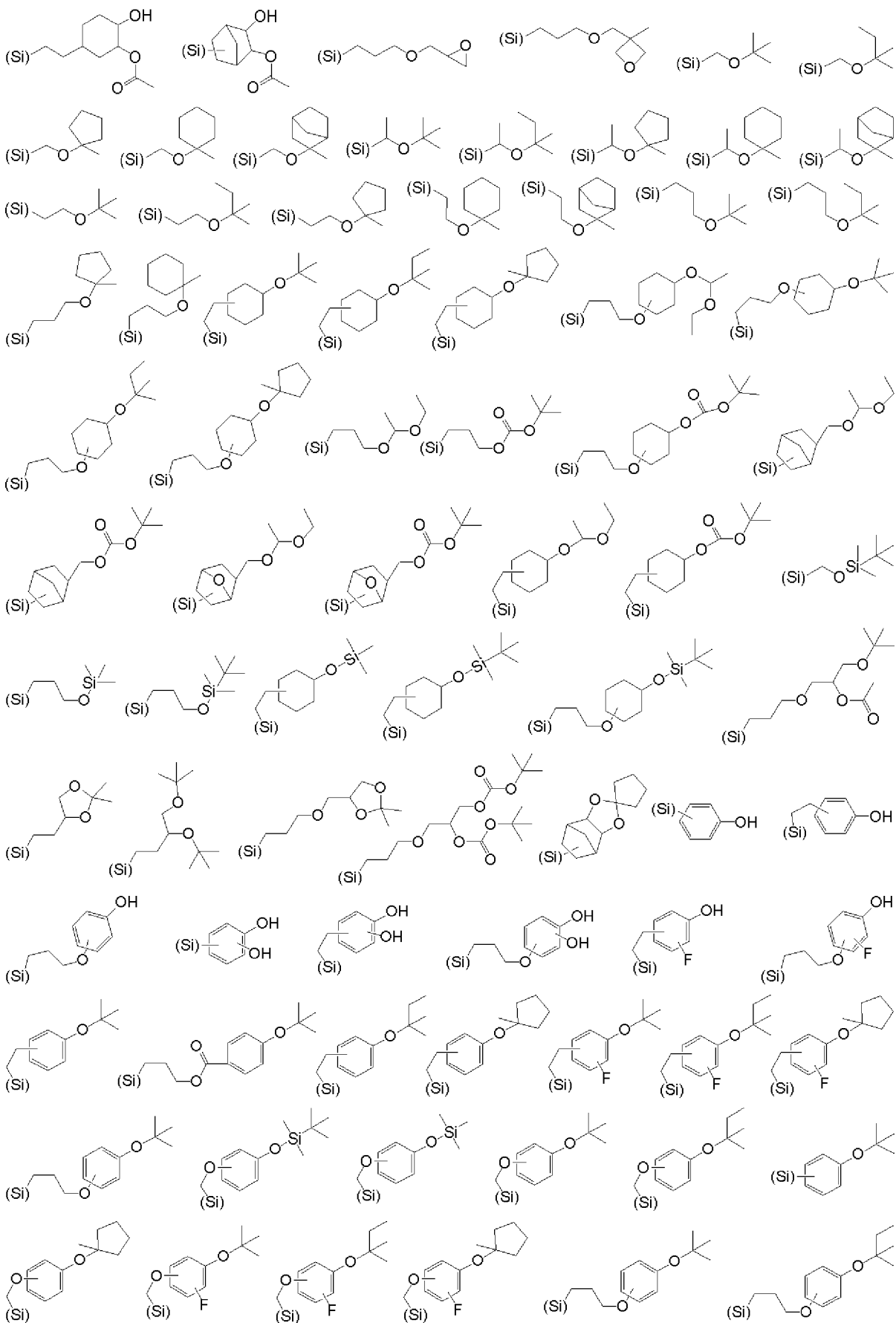
【0040】

[化6]



【0041】

[化7]

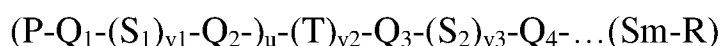


上述 R^2 、 R^3 表示之有機基的例子可分別相同也可相異，可例示：甲基、乙基、乙烯基、丙基、環丙基、丁基、環丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、環己烯基、環戊基甲基、庚基、環己基甲基、環己烯基甲基、雙環[2,2,1]庚基、辛基、環辛基、環己基乙基、癸基、金剛烷基、十二烷基、苯基、苯甲基、苯乙基、萘基、蒽基等。

【0045】

上述 R^2 、 R^3 表示之另外的有機基的例子可列舉具有1個以上之碳-氧單鍵或碳-氧雙鍵之有機基。具體而言，為具有選自於由醚鍵、酯鍵、烷氧基、羥基等構成之群組中之1種以上的基團之有機基。該例可列舉如下通式(Sm-R)表示者。

【0046】

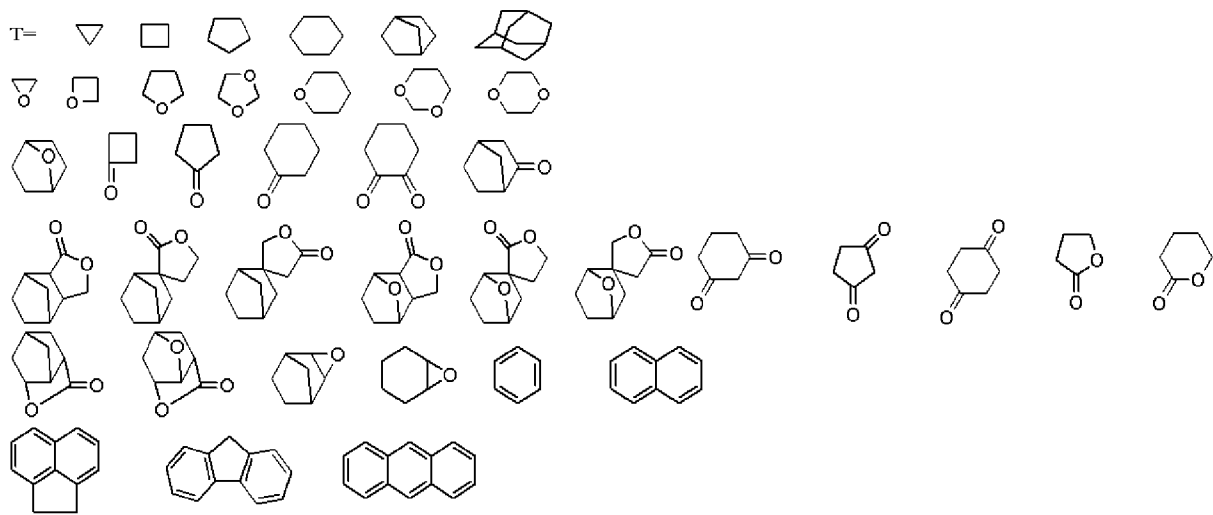


通式(Sm-R)中，P為氫原子、環狀醚基、羥基、碳數1~4之烷氧基、碳數1~6之烷基羰基氧基、或碳數1~6之烷基羰基， Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、及 Q_4 各自獨立地為 $-C_qH_{(2q-p)}P_p-$ ，式中，P同於上述，p為0~3之整數，q為0~10之整數，惟，q=0表示單鍵，u為0~3之整數， S_1 與 S_2 各自獨立地表示-O-、-CO-、-OCO-、-COO-或-OCOO-。 v_1 、 v_2 、及 v_3 各自獨立地表示0或1。同時，T為由碳以外的2價原子、脂環、芳香環或雜環構成的2價基。

T為也可含有氧原子等雜原子之脂環、芳香環或雜環的例子如下所示。T和 Q_2 與和 Q_3 鍵結的位置並無特別限制，可考量立體性因素所致之反應性、反應所使用的市售試藥之取得性等而適當地選擇。

【0047】

[化9]

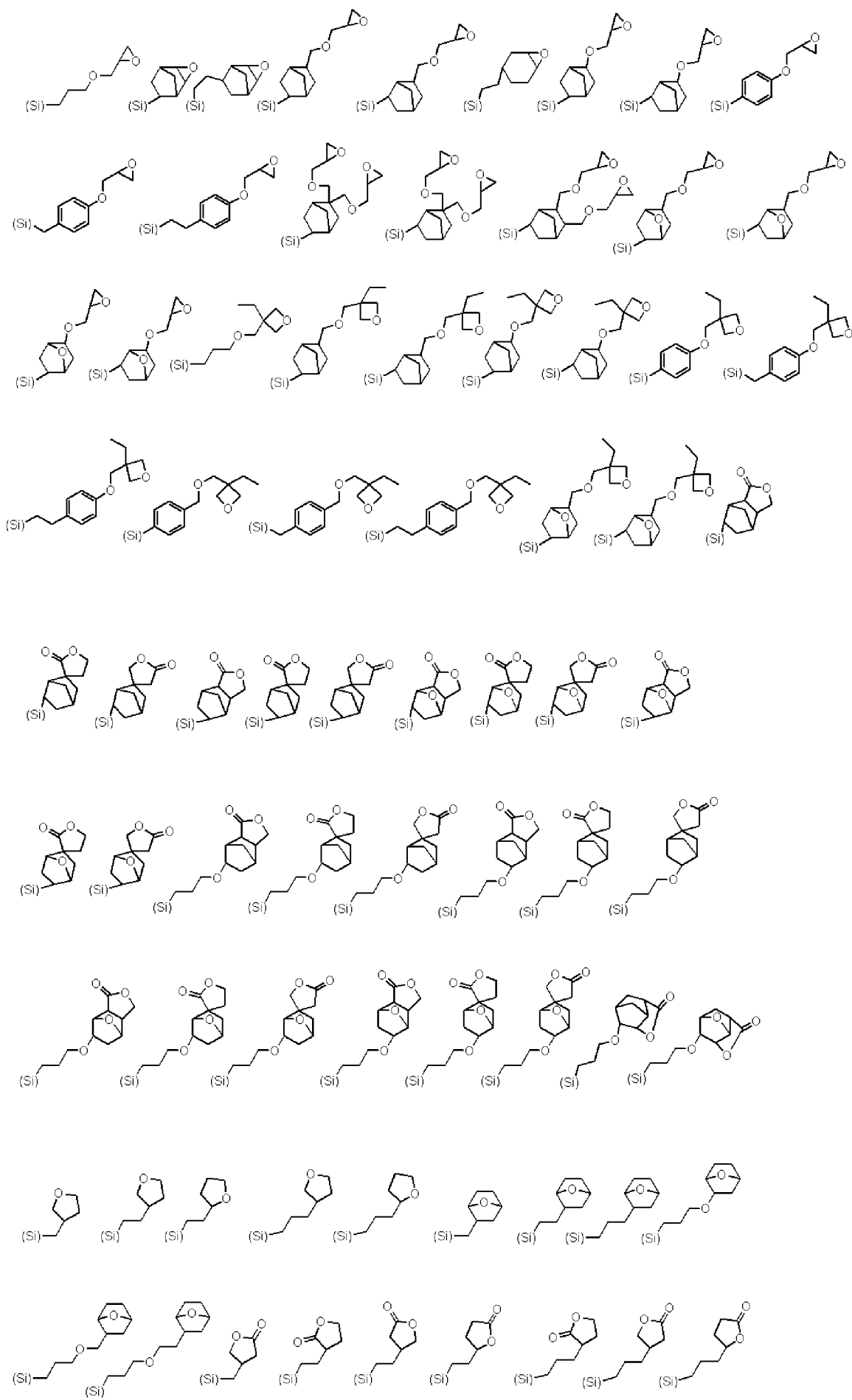


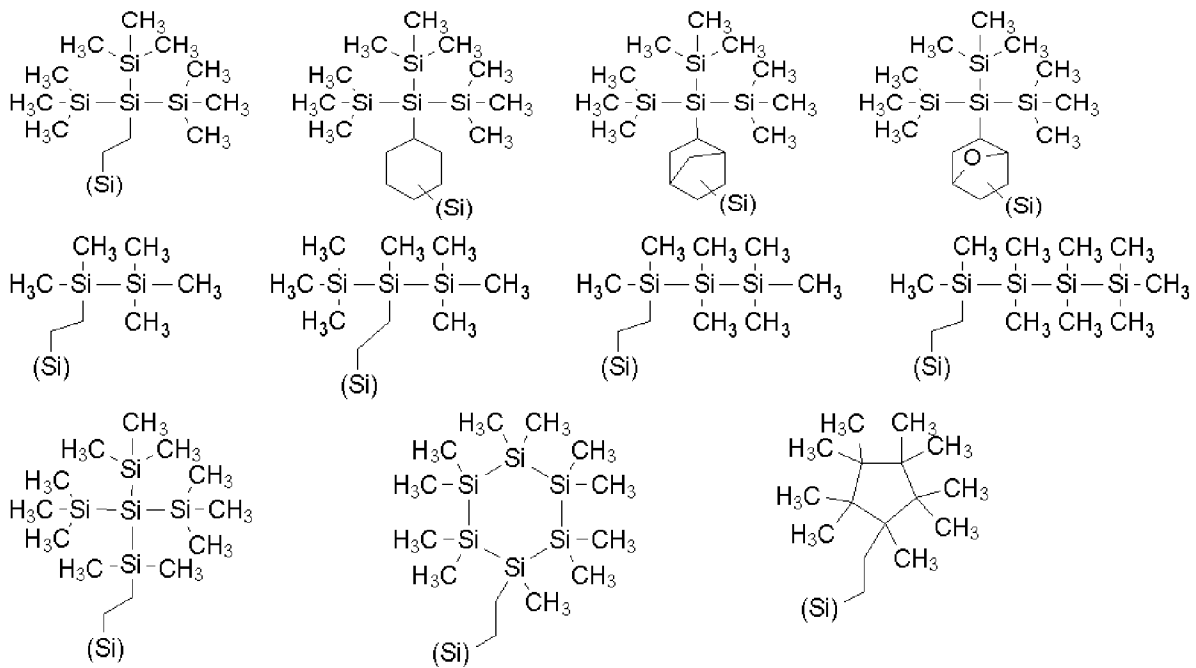
【0048】

通式(Sm-R)中之具有1個以上之碳-氧單鍵或碳-氧雙鍵之有機基的理想例可列舉如下者。

【0049】

[化10]





【0053】

此外， R^2 、 R^3 之有機基的例子也可使用具有氟原子的有機基。具體而言可列舉得自於日本特開2012-53253號公報之(0059)段落至(0065)段落所例示之矽化合物的有機基。

【0054】

上述水解性單體(Sm)係於上述次結構中，在以(Si)表示之矽上鍵結1個、2個或3個氯、溴、碘、乙醯氧基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基等作為水解性基。

【0055】

此外，可藉由將包含下列水解性單體(Sm)之混合物進行水解縮合來製造本發明之含矽之材料(Sx)。

【0056】

水解性單體(Sm)具體而言可例示：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三丙氧基矽烷、三異丙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、

甲基三異丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三丙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、丙基三丙氧基矽烷、丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、異丙基三丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、丁基三乙氧基矽烷、丁基三丙氧基矽烷、丁基三異丙氧基矽烷、二級丁基三甲氧基矽烷、二級丁基三乙氧基矽烷、二級丁基三丙氧基矽烷、二級丁基三異丙氧基矽烷、三級丁基三甲氧基矽烷、三級丁基三乙氧基矽烷、三級丁基三丙氧基矽烷、三級丁基三異丙氧基矽烷、環丙基三甲氧基矽烷、環丙基三乙氧基矽烷、環丙基三丙氧基矽烷、環丙基三異丙氧基矽烷、環丁基三甲氧基矽烷、環丁基三乙氧基矽烷、環丁基三丙氧基矽烷、環丁基三異丙氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、環戊基三丙氧基矽烷、環戊基三異丙氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、環己基三丙氧基矽烷、環己基三異丙氧基矽烷、環己烯基三甲氧基矽烷、環己烯基三乙氧基矽烷、環己烯基三丙氧基矽烷、環己烯基三異丙氧基矽烷、環己烯基乙基三甲氧基矽烷、環己烯基乙基三乙氧基矽烷、環己烯基乙基三丙氧基矽烷、環己烯基乙基三異丙氧基矽烷、環辛基三甲氧基矽烷、環辛基三乙氧基矽烷、環辛基三丙氧基矽烷、環辛基三異丙氧基矽烷、環戊二烯基丙基三甲氧基矽烷、環戊二烯基丙基三乙氧基矽烷、環戊二烯基丙基三丙氧基矽烷、環戊二烯基丙基三異丙氧基矽烷、雙環庚烯基三甲氧基矽烷、雙環庚烯基三乙氧基矽烷、雙環庚烯基三丙氧基矽烷、雙環庚烯基三異丙氧基矽烷、雙環庚基三甲氧基矽烷、雙環庚基三乙氧基矽烷、雙環庚基三丙氧基矽烷、雙環庚基三異丙氧基矽烷、金剛烷基三甲氧基矽烷、金剛烷基三乙氧基矽烷、金剛烷基三丙氧基矽烷、金剛烷基三異丙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三丙氧基矽

烷、苯基三異丙氧基矽烷、苄基三甲氧基矽烷、苄基三乙氧基矽烷、苄基三丙
 氧基矽烷、苄基三異丙氧基矽烷、甲氧基苄基三甲氧基矽烷、甲氧基苄基三乙
 氧基矽烷、甲氧基苄基三丙氧基矽烷、甲氧基苄基三異丙氧基矽烷、甲苯基三
 甲氧基矽烷、甲苯基三乙氧基矽烷、甲苯基三丙氧基矽烷、甲苯基三異丙氧基
 矽烷、苯乙基三甲氧基矽烷、苯乙基三乙氧基矽烷、苯乙基三丙氧基矽烷、苯
 乙基三異丙氧基矽烷、萘基三甲氧基矽烷、萘基三乙氧基矽烷、萘基三丙氧基
 矽烷、萘基三異丙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲
 基乙基二甲氧基矽烷、甲基乙基二乙氧基矽烷、二甲基二丙氧基矽烷、二甲基
 二異丙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二丙氧
 基矽烷、二乙基二異丙氧基矽烷、二丙基二甲氧基矽烷、二丙基二乙氧基矽烷、
 二丙基二丙氧基矽烷、二丙基二異丙氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異
 丙基二乙氧基矽烷、二異丙基二丙氧基矽烷、二異丙基二異丙氧基矽烷、二丁
 基二甲氧基矽烷、二丁基二乙氧基矽烷、二丁基二丙氧基矽烷、二丁基二異丙
 氧基矽烷、二(二級丁基)二甲氧基矽烷、二(二級丁基)二乙氧基矽烷、二(二級丁
 基)二丙氧基矽烷、二(二級丁基)二異丙氧基矽烷、二(三級丁基)二甲氧基矽烷、
 二(三級丁基)二乙氧基矽烷、二(三級丁基)二丙氧基矽烷、二(三級丁基)二異丙
 氧基矽烷、二環丙基二甲氧基矽烷、二環丙基二乙氧基矽烷、二環丙基二丙氧
 基矽烷、二環丙基二異丙氧基矽烷、二環丁基二甲氧基矽烷、二環丁基二乙氧
 基矽烷、二環丁基二丙氧基矽烷、二環丁基二異丙氧基矽烷、二環戊基二甲氧
 基矽烷、二環戊基二乙氧基矽烷、二環戊基二丙氧基矽烷、二環戊基二異丙氧
 基矽烷、二環己基二甲氧基矽烷、二環己基二乙氧基矽烷、二環己基二丙氧基
 矽烷、二環己基二異丙氧基矽烷、二環己烯基二甲氧基矽烷、二環己烯基二乙
 氧基矽烷、二環己烯基二丙氧基矽烷、二環己烯基二異丙氧基矽烷、二環己烯
 基乙基二甲氧基矽烷、二環己烯基乙基二乙氧基矽烷、二環己烯基乙基二丙氧

基矽烷、二環己烯基乙基二異丙氧基矽烷、二環辛基二甲氧基矽烷、二環辛基二乙氧基矽烷、二環辛基二丙氧基矽烷、二環辛基二異丙氧基矽烷、二環戊二烯基丙基二甲氧基矽烷、二環戊二烯基丙基二乙氧基矽烷、二環戊二烯基丙基二丙氧基矽烷、二環戊二烯基丙基二異丙氧基矽烷、二(雙環庚烯基)二甲氧基矽烷、二(雙環庚烯基)二乙氧基矽烷、二(雙環庚烯基)二丙氧基矽烷、二(雙環庚烯基)二異丙氧基矽烷、二(雙環庚基)二甲氧基矽烷、二(雙環庚基)二乙氧基矽烷、二(雙環庚基)二丙氧基矽烷、二(雙環庚基)二異丙氧基矽烷、二金剛烷基二甲氧基矽烷、二金剛烷基二乙氧基矽烷、二金剛烷基二丙氧基矽烷、二金剛烷基二異丙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷、二苯基二丙氧基矽烷、二苯基二異丙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、二甲基乙基甲氧基矽烷、二甲基乙基乙氧基矽烷、二甲基苯基甲氧基矽烷、二甲基苯基乙氧基矽烷、二甲基苄基甲氧基矽烷、二甲基苄基乙氧基矽烷、二甲基苄基甲氧基矽烷、二甲基苄基乙氧基矽烷等。

【0057】

上述化合物理想可例示：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、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、丙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、丁基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、環戊基三甲氧基矽烷、環戊基三乙氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、環己基三乙氧基矽烷、環己烯基三甲氧基矽烷、環己烯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苄基三甲氧基矽烷、苄基三乙氧基矽烷、苄基三甲氧基矽烷、苄基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、

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

【0058】

[熱硬化性含矽之材料(Sx)之合成方法]

(合成方法1：酸觸媒)

本發明之熱硬化性含矽之材料(Sx：以下也簡稱熱硬化性聚矽氧烷)可藉由將1種水解性單體(Sm)或2種以上之混合物(以下也簡稱「單體」)在酸觸媒的存在下實施水解縮合來製造。

【0059】

此時使用的酸觸媒可列舉甲酸、乙酸、草酸、馬來酸、甲磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸等有機酸；氫氟酸、鹽酸、氫溴酸、硫酸、硝酸、過氯酸、磷酸等無機酸。觸媒的使用量相對於單體1莫耳，為 1×10^{-6} ~10莫耳，宜為 1×10^{-5} ~5莫耳，為 1×10^{-4} ~1莫耳更佳。

【0060】

從這些單體利用水解縮合來獲得熱硬化性聚矽氧烷時的水的量就鍵結於單體之水解性取代基每1莫耳而言，宜添加0.01~100莫耳，添加0.05~50莫耳更佳，添加0.1~30莫耳再更佳。若為100莫耳以下，則反應所使用的裝置較小，較為經濟。

【0061】

操作方法為在觸媒水溶液中添加單體，並使水解縮合反應開始。此時，也可在觸媒水溶液中添加有機溶劑，也可將單體利用有機溶劑進行稀釋，亦可實

施兩者。反應溫度為0~100°C，宜為5~80°C。宜為在單體滴加時保持溫度於5~80°C，其後在20~80°C使其熟成之方法。

【0062】

可添加到觸媒水溶液中之有機溶劑、或可稀釋單體之有機溶劑宜為甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、乙腈、四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、甲乙酮、甲基異丁基酮、環己酮、甲基戊基酮、丁烷二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁烷二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、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、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯、乙腈等及它們的混合物等。

【0063】

這些溶劑之中，理想為水溶性者。例如可例舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等醇類；乙二醇、丙二醇等多元醇；丁烷二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁烷二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丁烷二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚等多元醇縮合物衍生物；丙酮、乙腈、四氫呋喃等。其中特別理想係沸點為100°C以下者。

【0064】

另外，有機溶劑的使用量相對於單體1莫耳，為0~1,000ml，為0~500ml特佳。有機溶劑的使用量較少的話，反應容器較小，較為經濟。

【0065】

其後，若有需要則實施觸媒的中和反應，並獲得反應混合物水溶液。此時，中和能使用的鹼性物質的量相對於觸媒所使用的酸，宜為0.1~2當量。該鹼性物質若為在水中呈現鹼性者，則可為任意之物質。

【0066】

然後，宜利用減壓去除等從反應混合物去除水解縮合反應所生成的醇等副產物。此時加熱反應混合物的溫度取決於所添加的有機溶劑與反應所產生的醇等之種類，宜為0~100°C，為10~90°C更佳，為15~80°C再更佳。又，此時的減壓度取決於欲去除的有機溶劑及醇等之種類、排氣裝置、冷凝濃縮裝置及加熱溫度而不同，宜為大氣壓力以下，為以絕對壓力計80kPa以下更佳，為以絕對壓力計50kPa以下再更佳。正確地得知此時去除的醇量並不容易，但去除約80質量%以上之生成的醇等較為理想。

【0067】

然後，也可從反應混合物將水解縮合所使用的酸觸媒去除。去除酸觸媒的方法為將水與熱硬化性聚矽氧烷溶液混合，並利用有機溶劑萃取熱硬化性聚矽氧烷。此時使用的有機溶劑宜為可溶解熱硬化性聚矽氧烷，且使其和水混合的話會分離成2層者。例如可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基戊基酮、丁烷二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁烷二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丁烷二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、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、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯、甲基異丁基酮、環戊基甲醚等及它們的混合物。

【0068】

此外，也可使用水溶性有機溶劑與水難溶性有機溶劑的混合物。例如宜為甲醇-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、丁烷二醇單甲醚-乙酸乙酯混合物、丙二醇單甲醚-乙酸乙酯

混合物、乙二醇單甲醚-乙酸乙酯混合物、丁烷二醇單乙醚-乙酸乙酯混合物、丙二醇單乙醚-乙酸乙酯混合物、乙二醇單乙醚-乙酸乙酯混合物、丁烷二醇單丙醚-乙酸乙酯混合物、丙二醇單丙醚-乙酸乙酯混合物、乙二醇單丙醚-乙酸乙酯混合物、甲醇-甲基異丁基酮混合物、乙醇-甲基異丁基酮混合物、1-丙醇-甲基異丁基酮混合物、2-丙醇-甲基異丁基酮混合物、丙二醇單甲醚-甲基異丁基酮混合物、乙二醇單甲醚-甲基異丁基酮混合物、丙二醇單乙醚-甲基異丁基酮混合物、乙二醇單乙醚-甲基異丁基酮混合物、丙二醇單丙醚-甲基異丁基酮混合物、乙二醇單丙醚-甲基異丁基酮混合物、甲醇-環戊基甲醚混合物、乙醇-環戊基甲醚混合物、1-丙醇-環戊基甲醚混合物、2-丙醇-環戊基甲醚混合物、丙二醇單甲醚-環戊基甲醚混合物、乙二醇單甲醚-環戊基甲醚混合物、丙二醇單乙醚-環戊基甲醚混合物、乙二醇單乙醚-環戊基甲醚混合物、丙二醇單丙醚-環戊基甲醚混合物、乙二醇單丙醚-環戊基甲醚混合物、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、丙二醇單甲醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇單甲醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、丙二醇單乙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇單乙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、丙二醇單丙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物、乙二醇單丙醚-丙二醇甲醚乙酸酯混合物等，但組合並不限於此。

【0069】

另外，水溶性有機溶劑與水難溶性有機溶劑的混合比例可適當地選擇，水溶性有機溶劑相對於水難溶性有機溶劑100質量份，為0.1~1,000質量份，宜為1~500質量份，為2~100質量份更佳。

【0070】

然後，也可以中性水進行清洗。該水若使用通常被稱為去離子水、超純水者即可。該水的量相對於熱硬化性聚矽氧烷溶液1L，為0.01~100L，宜為

第 27 頁，共 104 頁(發明說明書)

0.05~50L，為0.1~5L更佳。該清洗方法若為將兩者放入相同的容器並攪拌後靜置將水層分離即可。清洗次數為1次以上即可，即使清洗10次以上也無法獲得相應的清洗效果，故宜為約1~5次。

【0071】

其它將酸觸媒去除的方法可列舉利用離子交換樹脂所為之方法、以環氧乙烷、環氧丙烷等環氧化合物中和後予以去除之方法。這些方法可配合反應所使用的酸觸媒而適當地選擇。

【0072】

利用此時的水洗操作，熱硬化性聚矽氧烷的一部分會逃往水層，有時會有獲致實質上和分級操作同等的效果之情況，故水洗次數、清洗水的量視觸媒去除效果與分級效果而適當地選擇即可。

【0073】

無論於殘留有酸觸媒之熱硬化性聚矽氧烷溶液及去除了酸觸媒之熱硬化性聚矽氧烷溶液中之任一情況，藉由添加最終的溶劑，並於減壓下進行溶劑交換，都會獲得期望的熱硬化性聚矽氧烷溶液。此時溶劑交換的溫度取決於欲去除之反應溶劑、萃取溶劑的種類，宜為0~100°C，為10~90°C更佳，為15~80°C再更佳。又，此時的減壓度取決於欲去除的萃取溶劑之種類、排氣裝置、冷凝濃縮裝置及加熱溫度而不同，宜為大氣壓力以下，為以絕對壓力計80kPa以下更佳，為以絕對壓力計50kPa以下再更佳。

【0074】

此時，因為變更溶劑有時會有熱硬化性聚矽氧烷變得不安定的情況。此係取決於最終的溶劑與熱硬化性聚矽氧烷之相容性(*compatibility*)而會發生，為了防止此情況，也可添加日本特開2009-126940號公報(0181)~(0182)段落所記載之具有環狀醚作為取代基之1元或2元以上的醇作為安定劑。添加量相對於溶劑交

換前的溶液中之熱硬化性聚矽氧烷100質量份，為0~25質量份，宜為0~15質量份，為0~5質量份更佳，但有添加時宜為0.5質量份以上。溶劑交換前的溶液中若有需要，也可添加具有環狀醚作為取代基之1元或2元以上的醇後實施溶劑交換操作。

【0075】

熱硬化性聚矽氧烷若濃縮到一定濃度以上的話，會有縮合反應更進一步進行，並變化成無法再溶解於有機溶劑之狀態的疑慮，故宜事先製成適當的濃度之溶液狀態。又，過於稀薄的話，溶劑的量變得過多，故事先製成適當的濃度之溶液狀態較為經濟且理想。此時的濃度宜為0.1~20質量%。

【0076】

添加於熱硬化性聚矽氧烷溶液中之最終的溶劑宜為醇系溶劑，為乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁烷二醇等之單烷基醚衍生物特佳。具體而言，宜為丁烷二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁烷二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丁烷二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、二丙酮醇等。

【0077】

這些溶劑若為主成分，則也可添加非醇系溶劑作為輔助溶劑。該輔助溶劑可例示丙酮、四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基戊基酮、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、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、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯、甲基異丁基酮、環戊基甲醚等。

【0078】

又，使用了酸觸媒的另一反應操作係於單體或單體的有機溶液中添加水或含水有機溶劑並使水解反應開始。此時觸媒可添加在單體或單體的有機溶液中，也可添加在水或含水有機溶劑中。反應溫度為0~100°C，宜為10~80°C。宜為在水滴加時加熱到10~50°C，其後昇溫到20~80°C使其熟成的方法。

【0079】

使用有機溶劑時，宜為水溶性者，可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、乙腈、丁烷二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丁烷二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丁烷二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚等多元醇縮合物衍生物及它們的混合物等。

【0080】

有機溶劑的使用量相對於單體1莫耳，為0~1,000ml，為0~500ml特佳。有機溶劑的使用量較少則反應容器較小，較為經濟。得到的反應混合物之後處理可和前述方法同樣地進行後處理，並獲得熱硬化性聚矽氧烷。

【0081】

(合成方法2：鹼觸媒)

又，熱硬化性含矽之材料(Sx：熱硬化性聚矽氧烷)可藉由將1種水解性單體(Sm)或2種以上之混合物在鹼觸媒的存在下實施水解縮合來製造。此時使用的鹼觸媒可列舉：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、乙二胺、六亞甲二胺、二甲胺、二乙胺、乙基甲胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、環己胺、二環己胺、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、二氮雜雙環環壬烯、二氮雜雙環十一烯、六亞甲四胺、苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、N,N-二甲基胺基吡啶、吡咯、哌啶、吡咯啶、哌啶、甲吡啶、

第 30 頁，共 104 頁(發明說明書)

四甲基氫氧化銨、氫氧化膽鹼、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、氨、氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫氧化鈣等。觸媒的使用量相對於矽單體1莫耳，為 1×10^{-6} 莫耳~10莫耳，宜為 1×10^{-5} 莫耳~5莫耳，為 1×10^{-4} 莫耳~1莫耳更佳。

【0082】

從上述單體利用水解縮合來獲得熱硬化性聚矽氧烷時的水的量就鍵結於單體之水解性取代基每1莫耳而言，宜添加0.1~50莫耳。若為50莫耳以下，則反應所使用的裝置較小，較為經濟。

【0083】

操作方法為在觸媒水溶液中添加單體，並使水解縮合反應開始。此時，也可在觸媒水溶液中添加有機溶劑，也可將單體利用有機溶劑進行稀釋，亦可實施兩者。反應溫度為0~100°C，宜為5~80°C。宜為在單體滴加時保持溫度於5~80°C，其後在20~80°C使其熟成之方法。

【0084】

可添加到鹼觸媒水溶液中之有機溶劑、或可稀釋單體之有機溶劑宜使用和例示作為可添加到酸觸媒水溶液中之有機溶劑同樣者。另外，為了經濟地實施反應，有機溶劑的使用量相對於單體1莫耳宜為0~1,000ml。

【0085】

其後，若有需要則實施觸媒的中和反應，並獲得反應混合物水溶液。此時，中和能使用的酸性物質的量相對於觸媒所使用的鹼性物質，宜為0.1~2當量。該酸性物質若為在水中呈現酸性者，則可為任意之物質。

【0086】

然後，宜利用減壓去除等從反應混合物去除水解縮合反應所生成的醇等副產物。此時加熱反應混合物的溫度取決於所添加的有機溶劑與反應所產生的醇

之種類，但宜為0~100°C，為10~90°C更佳，為15~80°C再更佳。又，此時的減壓程度取決於欲去除的有機溶劑及醇之種類、排氣裝置、冷凝濃縮裝置及加熱溫度而不同，宜為大氣壓力以下，為以絕對壓力計80kPa以下更佳，為以絕對壓力計50kPa以下再更佳。正確地得知此時去除的醇量並不容易，但去除約80質量%以上之生成的醇較為理想。

【0087】

然後，為了去除水解縮合所使用的觸媒，而利用有機溶劑萃取熱硬化性聚矽氧烷。此時使用的有機溶劑宜為可溶解熱硬化性聚矽氧烷，且使其和水混合的話會分離成2層者。例如可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、甲苯、己烷、乙酸乙酯、環己酮、甲基戊基酮、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、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、乙酸三級丁酯、丙酸三級丁酯、丙二醇單三級丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯、甲基異丁基酮、環戊基甲醚等、以及它們的混合物。

【0088】

然後，為了去除水解縮合所使用的鹼觸媒，而利用有機溶劑萃取熱硬化性聚矽氧烷。此時使用的有機溶劑宜為可溶解熱硬化性聚矽氧烷，且使其和水混合的話會分離成2層者。此外，也可使用水溶性有機溶劑與水難溶性有機溶劑的混合物。

【0089】

去除鹼觸媒時所使用的有機溶劑之具體例可使用：作為去除酸觸媒時所使用者而具體地例示之上述有機溶劑、或和水溶性有機溶劑與水難性有機溶劑的混合物同樣者。

【0090】

另外，水溶性有機溶劑與水難溶性有機溶劑的混合比例可適當地選擇，水溶性有機溶劑相對於水難溶性有機溶劑100質量份，為0.1~1,000質量份，宜為1~500質量份，為2~100質量份更佳。

【0091】

然後，以中性水進行清洗。該水若使用通常被稱為去離子水、超純水者即可。該水的量相對於熱硬化性聚矽氧烷溶液1L，為0.01~100L，宜為0.05~50L，為0.1~5L更佳。該清洗方法若為將兩者放入相同的容器並攪拌後靜置將水層分離即可。清洗次數為1次以上即可，即使清洗10次以上也無法獲得相應的清洗效果，故宜為約1~5次。

【0092】

於清洗完畢的熱硬化性聚矽氧烷溶液中添加最終的溶劑，並於減壓下進行溶劑交換，藉此獲得期望的熱硬化性聚矽氧烷溶液。此時溶劑交換的溫度取決於欲去除之萃取溶劑的種類，宜為0~100°C，為10~90°C更佳，為15~80°C再更佳。又，此時的減壓度取決於欲去除的萃取溶劑之種類、排氣裝置、冷凝濃縮裝置及加熱溫度而不同，宜為大氣壓力以下，為以絕對壓力計80kPa以下更佳，為以絕對壓力計50kPa以下再更佳。

【0093】

添加於熱硬化性聚矽氧烷溶液中之最終的溶劑宜為醇系溶劑，為乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等之單烷基醚、丙二醇、二丙二醇等之單烷基醚特佳。具體而言，宜為丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、二丙酮醇等。

【0094】

又，使用了鹼觸媒的另一反應操作係於單體或單體的有機溶液中添加水或含水有機溶劑並使水解反應開始。此時觸媒可添加在單體或單體的有機溶液中，也可添加在水或含水有機溶劑中。反應溫度為0~100°C，宜為10~80°C。宜為在水滴加時加熱到10~50°C，其後昇溫到20~80°C使其熟成的方法。

【0095】

可使用作為單體的有機溶液或含水有機溶劑的有機溶劑宜為水溶性者，可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、丙酮、四氫呋喃、乙腈、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚等多元醇縮合物衍生物及它們的混合物等。

【0096】

利用上述合成方法1或2獲得的熱硬化性聚矽氧烷的分子量不僅可藉由單體的選擇來調整，還可藉由控制聚合時的反應條件來調整，宜使用重量平均分子量(Mw)為100,000以下者，使用200~50,000者更佳，使用300~30,000者再更佳。使用重量平均分子量為100,000以下者的話，不會有異物的產生、發生塗佈不均的情況。

另外，上述重量平均分子量相關之數據係利用使用RI作為檢測器並使用四氫呋喃作為溶離溶劑之凝膠滲透層析法(GPC)，並使用聚苯乙烯作為標準物質，以聚苯乙烯換算來表示分子量。

【0097】

本發明使用的熱硬化性聚矽氧烷的物性取決於水解縮合時所使用的酸或鹼觸媒的種類、反應條件而不同。因此，可配合作為目的之阻劑下層膜的性能而適當地選擇。

【0098】

此外，還可使用將該單體與下述通式(Mm)表示之水解性金屬化合物的混合物以使用前述酸或鹼觸媒之條件製造而得的聚矽氧烷衍生物作為阻劑下層膜組成物的成分。



式中， R^7 、 R^8 為碳數1~30的有機基， $m7+m8$ 係依U的種類而決定之和價數相同的數， $m7$ 、 $m8$ 為0以上之整數，U為週期表的III族、IV族、或V族的元素，且排除碳及矽。

【0099】

此時使用的水解性金屬化合物(Mm)可例示如下者。

U為硼時，通式(Mm)表示之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、環戊氧基硼、環己氧基硼、烯丙氧基硼、苯氧基硼、甲氧基乙氧基硼、硼酸、氧化硼等作為單體。

【0100】

U為鋁時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基鋁、乙氧基鋁、丙氧基鋁、丁氧基鋁、戊氧基鋁、己氧基鋁、環戊氧基鋁、環己氧基鋁、烯丙氧基鋁、苯氧基鋁、甲氧基乙氧基鋁、乙氧基乙氧基鋁、二丙氧基乙基乙醯乙酸鋁、二丁氧基乙基乙醯乙酸鋁、丙氧基雙乙基乙醯乙酸鋁、丁氧基雙乙基乙醯乙酸鋁、2,4-戊二酮酸鋁、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸鋁等作為單體。

【0101】

U為鎵時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基鎵、乙氧基鎵、丙氧基鎵、丁氧基鎵、戊氧基鎵、己氧基鎵、環戊氧基鎵、環己氧基鎵、烯丙氧基鎵、苯氧基鎵、甲氧基乙氧基鎵、乙氧基乙氧基鎵、二丙氧基乙基乙醯乙酸鎵、二丁

氧基乙基乙醯乙酸鎂、丙氧基雙乙基乙醯乙酸鎂、丁氧基雙乙基乙醯乙酸鎂、2,4-戊二酮酸鎂、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸鎂等作為單體。

【0102】

U為鉍時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基鉍、乙氧基鉍、丙氧基鉍、丁氧基鉍、戊氧基鉍、己氧基鉍、環戊氧基鉍、環己氧基鉍、烯丙氧基鉍、苯氧基鉍、甲氧基乙氧基鉍、乙氧基乙氧基鉍、二丙氧基乙基乙醯乙酸鉍、二丁氧基乙基乙醯乙酸鉍、丙氧基雙乙基乙醯乙酸鉍、丁氧基雙乙基乙醯乙酸鉍、2,4-戊二酮酸鉍、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸鉍等作為單體。

【0103】

U為銻時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基銻、乙氧基銻、丙氧基銻、丁氧基銻、戊氧基銻、己氧基銻、環戊氧基銻、環己氧基銻、烯丙氧基銻、苯氧基銻、甲氧基乙氧基銻、乙氧基乙氧基銻等作為單體。

【0104】

U為鈦時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基鈦、乙氧基鈦、丙氧基鈦、丁氧基鈦、戊氧基鈦、己氧基鈦、環戊氧基鈦、環己氧基鈦、烯丙氧基鈦、苯氧基鈦、甲氧基乙氧基鈦、乙氧基乙氧基鈦、二丙氧基雙乙基乙醯乙酸鈦、二丁氧基雙乙基乙醯乙酸鈦、二丙氧基雙2,4-戊二酮酸鈦、二丁氧基雙2,4-戊二酮酸鈦等作為單體。

【0105】

U為鉛時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基鉛、乙氧基鉛、丙氧基鉛、丁氧基鉛、戊氧基鉛、己氧基鉛、環戊氧基鉛、環己氧基鉛、烯丙氧基鉛、苯氧基鉛、甲氧基乙氧基鉛、乙氧基乙氧基鉛、二丙氧基雙乙基乙醯乙酸鉛、二丁氧基雙乙基乙醯乙酸鉛、二丙氧基雙2,4-戊二酮酸鉛、二丁氧基雙2,4-戊二酮酸鉛等作為單體。

【0106】

U為錫時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基錫、乙氧基錫、丙氧基錫、丁氧基錫、苯氧基錫、甲氧基乙氧基錫、乙氧基乙氧基錫、2,4-戊二酮酸錫、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸錫等作為單體。

【0107】

U為砷時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基砷、乙氧基砷、丙氧基砷、丁氧基砷、苯氧基砷等作為單體。

【0108】

U為銻時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基銻、乙氧基銻、丙氧基銻、丁氧基銻、苯氧基銻、乙酸銻、丙酸銻等作為單體。

【0109】

U為銱時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基銱、乙氧基銱、丙氧基銱、丁氧基銱、苯氧基銱等作為單體。

【0110】

U為鉍時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基鉍、乙氧基鉍、丙氧基鉍、丁氧基鉍、苯氧基鉍等作為單體。

【0111】

U為鉍時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基鉍、乙氧基鉍、丙氧基鉍、丁氧基鉍、苯氧基鉍等作為單體。

【0112】

U為磷時，通式(Mm)表示之化合物可例示磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三丙酯、五氧化二磷等作為單體。

【0113】

U為鈳時，通式(Mm)表示之化合物可例示雙(2,4-戊二酮酸)氧化鈳、2,4-戊二酮酸鈳、三丁氧基氧化鈳、三丙氧基氧化鈳等作為單體。

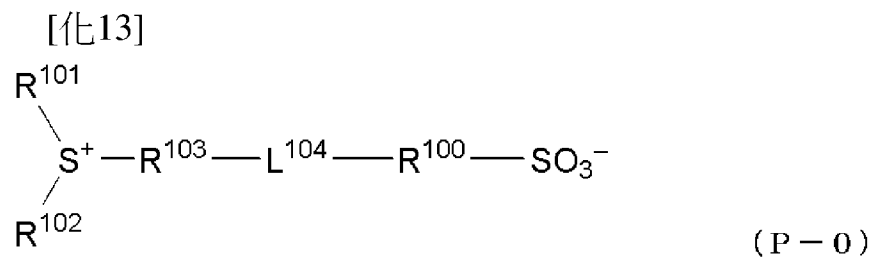
【0114】

U為鋇時，通式(Mm)表示之化合物可例示甲氧基鋇、乙氧基鋇、丙氧基鋇、丁氧基鋇、苯氧基鋇、雙(2,4-戊二酮酸)二丁氧基鋇、雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)二丙氧基鋇等作為單體。

【0115】

[甜菜鹼型化合物]

本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物除了含有上述熱硬化性含矽之材料(Sx)之外，還含有下述通式(P-0)表示之分子內具有陽離子部位與陰離子部位之甜菜鹼型的化合物(酸產生劑)。另外，於下有時也將該化合物稱為光酸產生劑。



式(P-0)中， R^{100} 表示經1個以上之氟原子取代的2價有機基， R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之1價烴基。 R^{103} 表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。又， R^{101} 與 R^{102} 、或 R^{101} 與 R^{103} 也可互相鍵結並和式中之硫原子一起形成環。 L^{104} 表示單鍵、或也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。

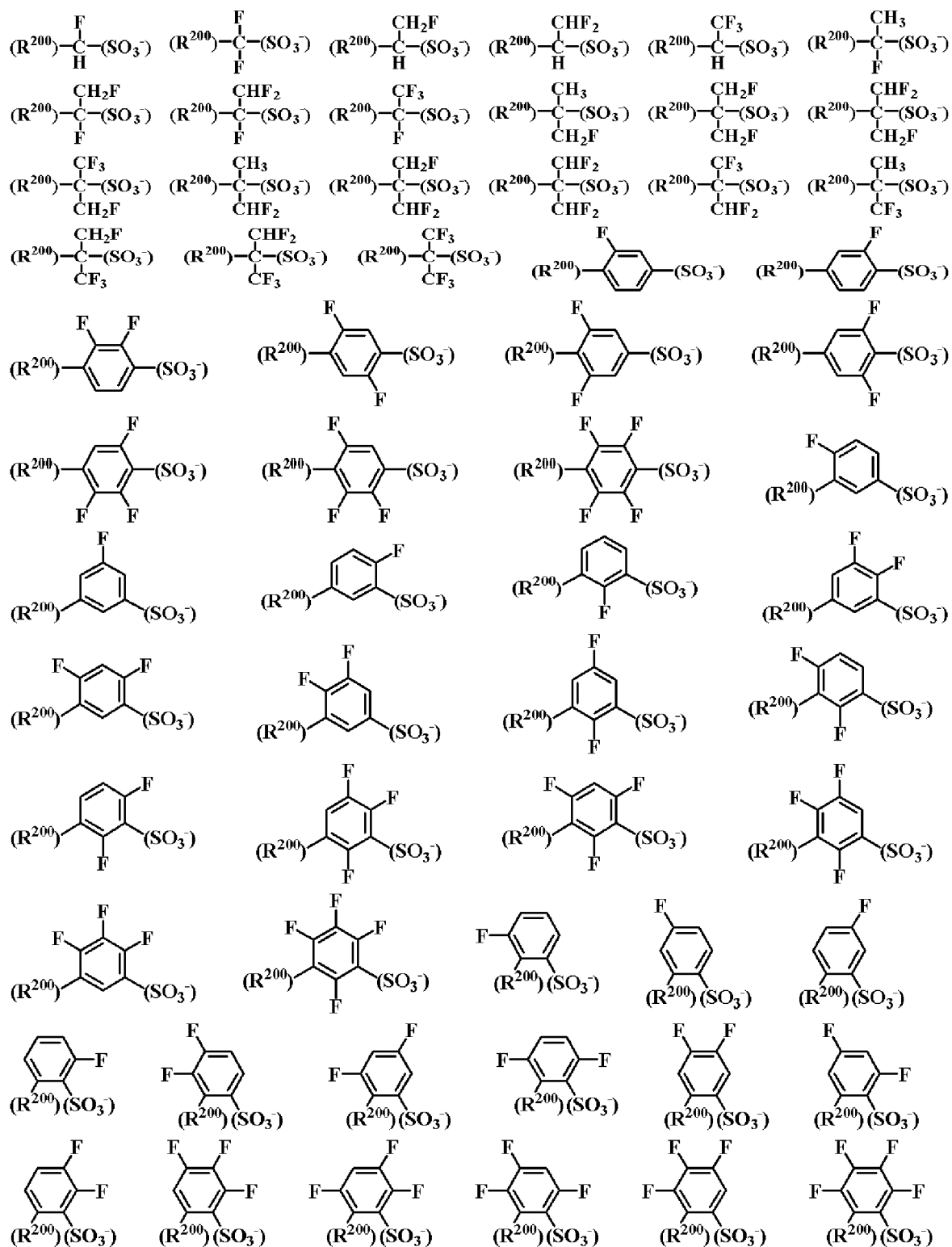
【0116】

上述通式(P-0)中， R^{100} 也可為經1個以上之氟原子取代的碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之伸烷基、伸烯基、伸芳基等2價烴基。

R^{100} 具體而言可列舉如下者。另外，以下在通式(P-0)中， R^{100} 與“ SO_3^- ”以外的部分為了方便而表示成 R^{200} 。

【0117】

[化14]



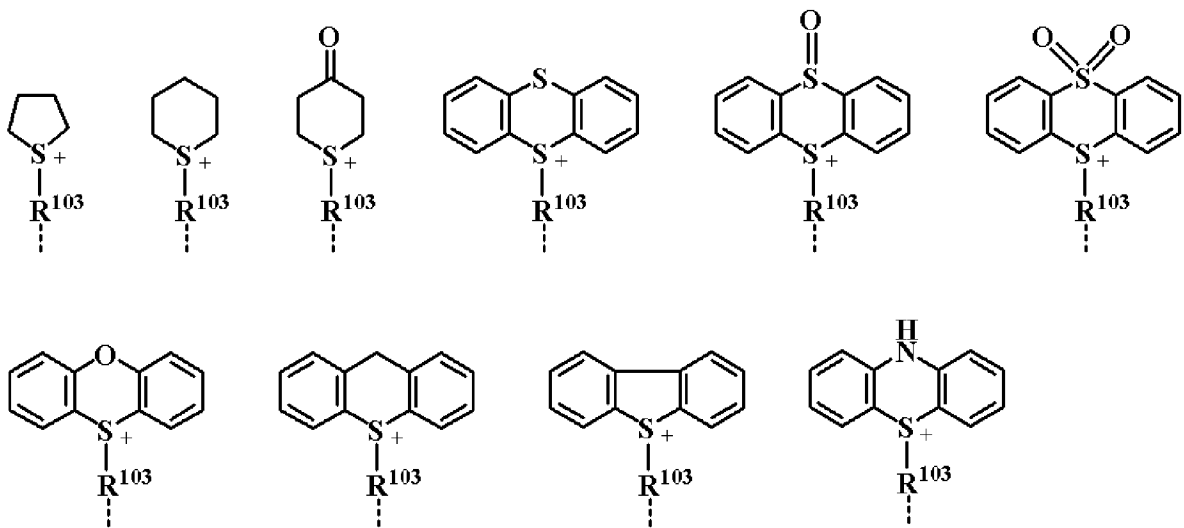
【0118】

R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之烷基、烯基、芳基、芳烷基等1價烴基。就 R^{101} 及 R^{102} 具體而言，烷基可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等。烯基可列舉：乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。側氧基烷基可列舉：2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、2-側氧基丙基、2-側氧基乙基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基等。芳基可列舉：苯基、萘基、噻吩基等、或4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-三級丁氧基苯基、3-三級丁氧基苯基等烷基氧基苯基；2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-三級丁基苯基、4-正丁基苯基、2,4-二甲基苯基等烷基苯基；甲氧基萘基、乙氧基萘基、正丙氧基萘基、正丁氧基萘基等烷基氧基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷基氧基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷基氧基萘基等。芳烷基可列舉：苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。芳基側氧基烷基可列舉：2-苯基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等2-芳基-2-側氧基乙基等。

【0119】

又， R^{101} 與 R^{102} 也可互相鍵結並和式中之硫原子一起形成環，此時可列舉下式表示之基。

[化15]



虛線表示鍵結。

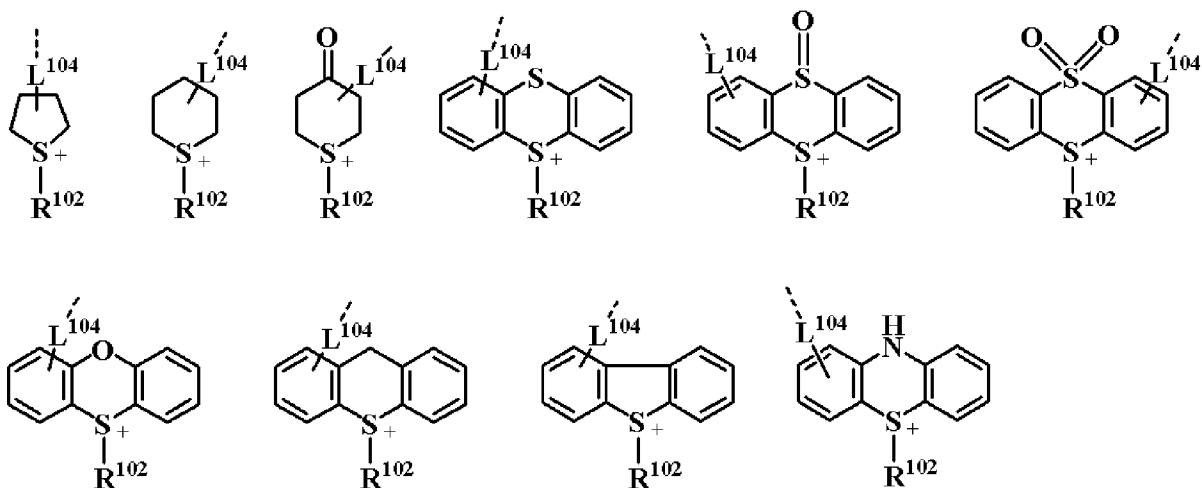
【0120】

上述通式(P-0)中， R^{103} 表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。 R^{103} 具體而言可列舉：亞甲基、伸乙基、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-1,17-二基等直鏈狀烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等飽和環狀烴基；伸苯基、伸萘基等不飽和環狀烴基。又，這些基的一部分氫原子也可取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、三級丁基等烷基。或這些基的一部分也可取代為氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子，其結果也可形成羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0121】

又， R^{101} 與 R^{103} 也可互相鍵結並和式中之硫原子一起形成環，此時可列舉下式表示之基。

[化16]



虛線表示鍵結。

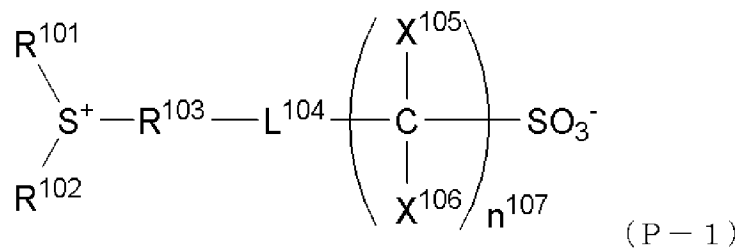
【0122】

上述通式(P-0)中， L^{104} 表示單鍵、或也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。 L^{104} 具體而言可列舉：亞甲基、伸乙基、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-1,17-二基等直鏈狀烴二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等飽和環狀烴基；伸苯基、伸萘基等不飽和環狀烴基。又，這些基的一部分氫原子也可被取代為甲基、乙基、丙基、正丁基、三級丁基等烷基。或這些基的一部分也可被取代為氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子，其結果也可形成羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。

【0123】

上述通式(P-0)表示之化合物(光酸產生劑)中，宜以下述通式(P-1)表示。

[化17]



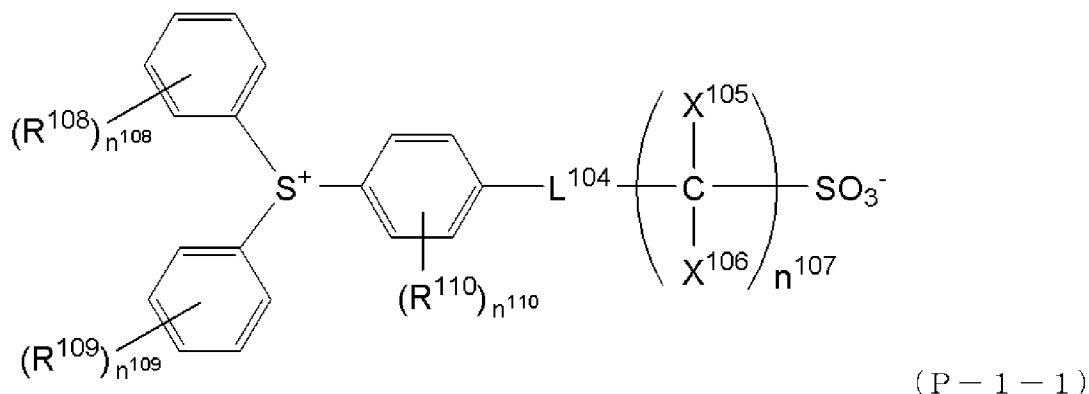
【0124】

上述通式(P-1)中， X^{105} 、 X^{106} 分別獨立地表示氫原子、氟原子、三氟甲基中之任一種。 n^{107} 表示1~4之整數。

【0125】

上述通式(P-0)或(P-1)表示之光酸產生劑中，更宜以下述通式(P-1-1)表示。

[化18]



【0126】

上述通式(P-1-1)中， R^{108} 、 R^{109} 及 R^{110} 分別獨立地表示氫原子、或也可插入雜原子之碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的1價烴基。具體而言可例示甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、三級戊基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、環戊基、環己基、2-乙基己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、氧雜降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基等。又，這些基的一部分氫原子也可取代為氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子，也可插入氧原子、硫原子、氮原子等雜原子，其結果也可形成或插入羥基、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、

磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐、鹵烷基等。宜為甲基、甲氧基、三級丁基、三級丁氧基。

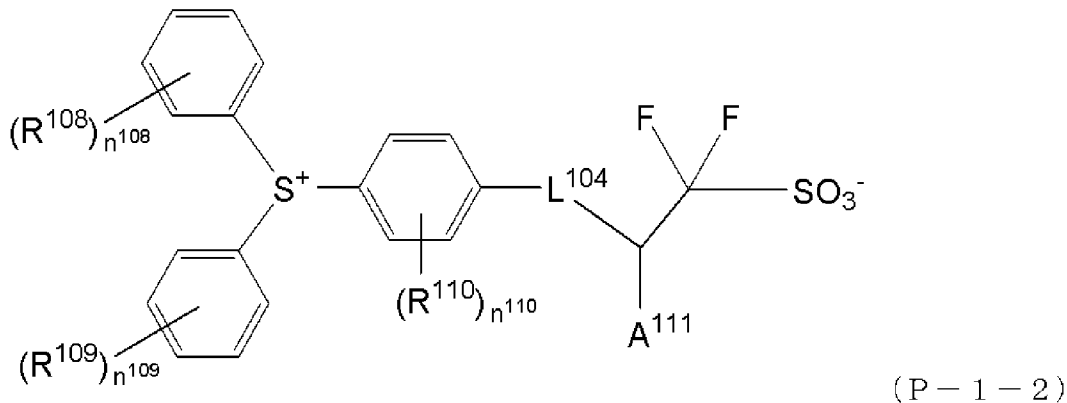
【0127】

上述通式(P-1-1)中， n^{108} 及 n^{109} 分別表示0~5之整數，宜為0或1。 n^{110} 表示0~4之整數，宜為0或2。 L^{104} 、 X^{105} 、 X^{106} 、 n^{107} 如已詳述。

【0128】

上述通式(P-0)、(P-1)或(P-1-1)表示之光酸產生劑中，又更宜以下述通式(P-1-2)表示。

[化19]



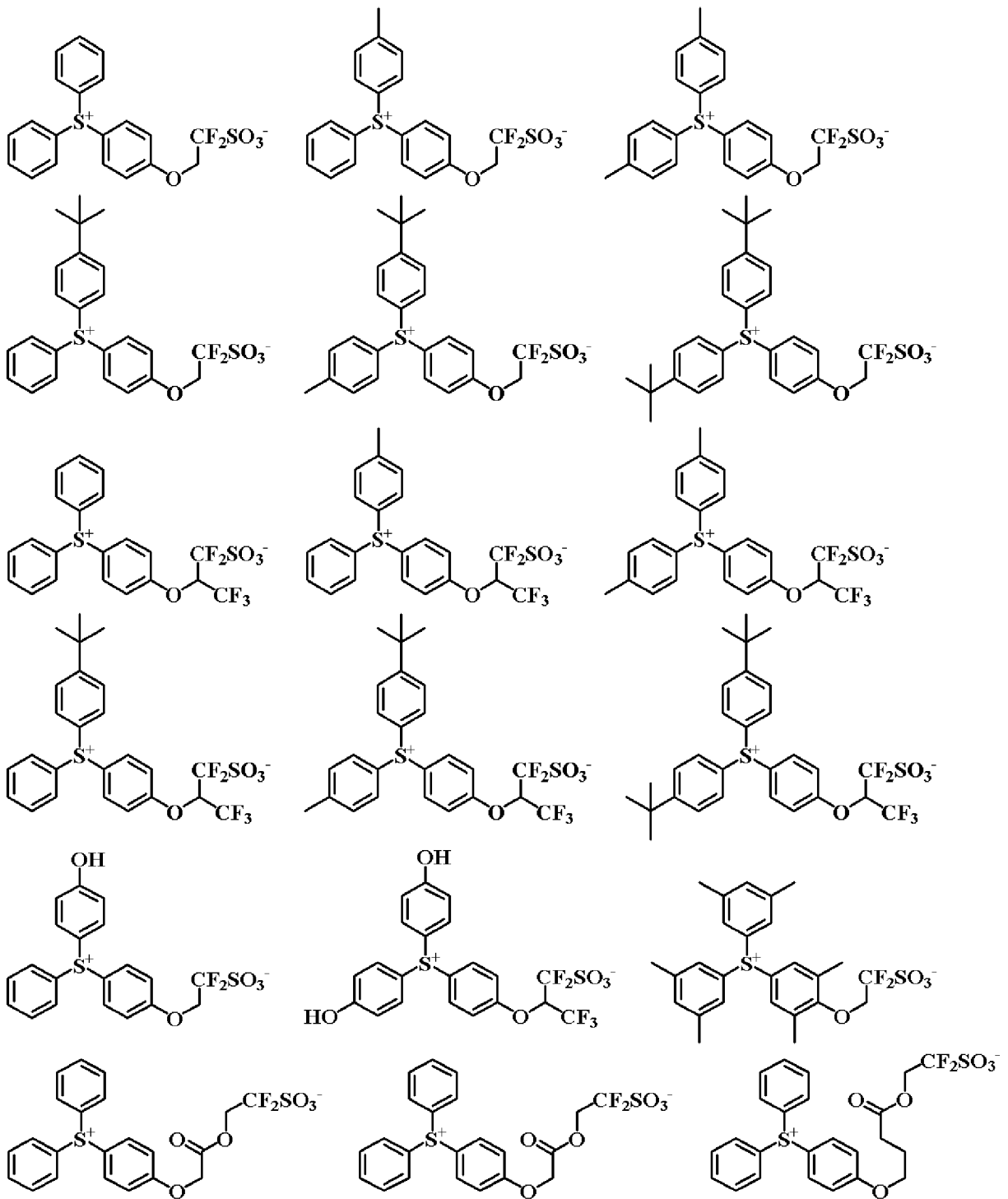
【0129】

上述通式(P-1-2)中， A^{111} 表示氫原子或三氟甲基。 R^{108} 、 R^{109} 、 R^{110} 、 n^{108} 、 n^{109} 、 n^{110} 、 L^{104} 如已詳述。

【0130】

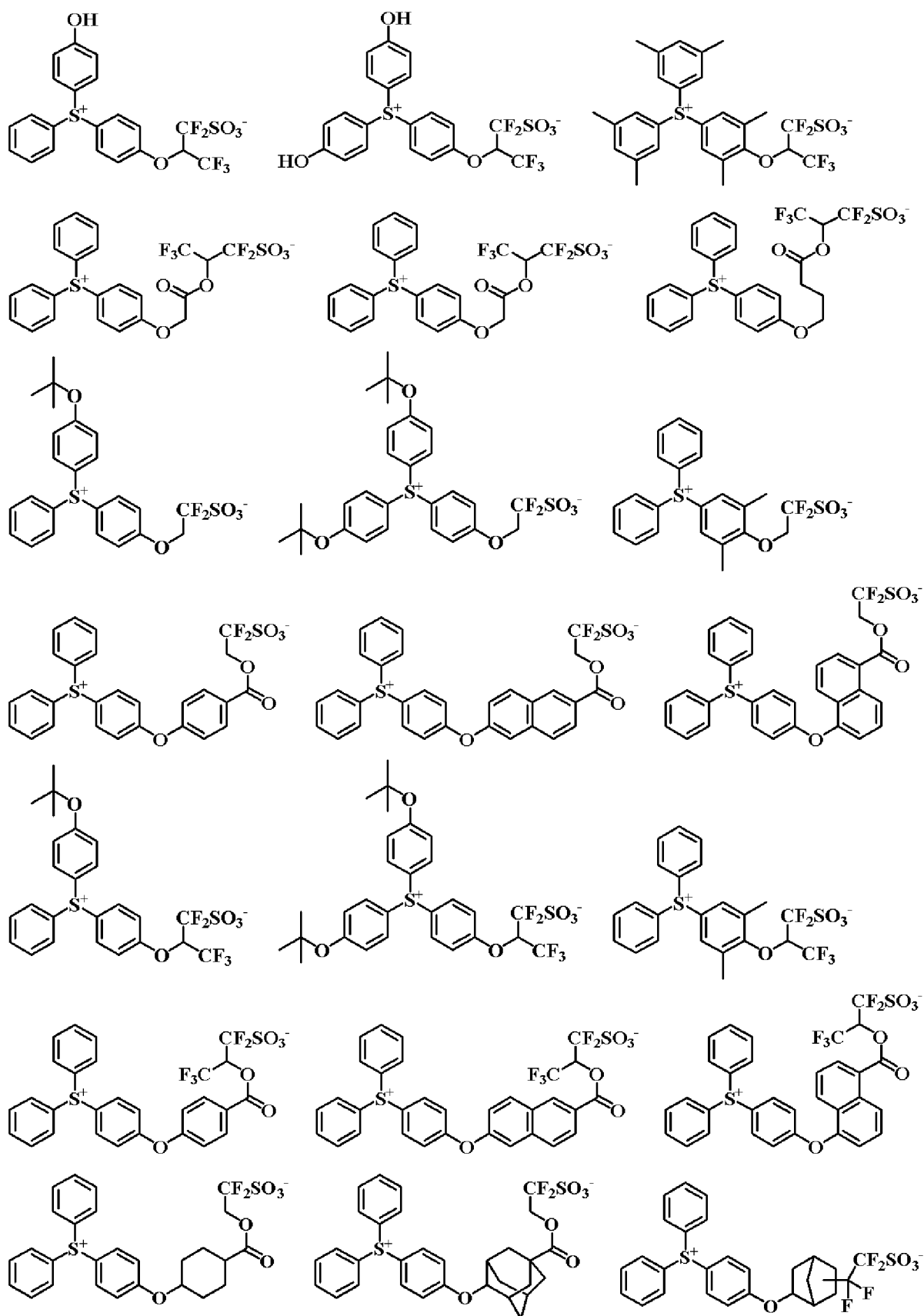
上述通式(P-0)、(P-1)、(P-1-1)及(P-1-2)表示之光酸產生劑更具體而言可列舉下述所示之結構。惟，本發明不限於此。

[化20]



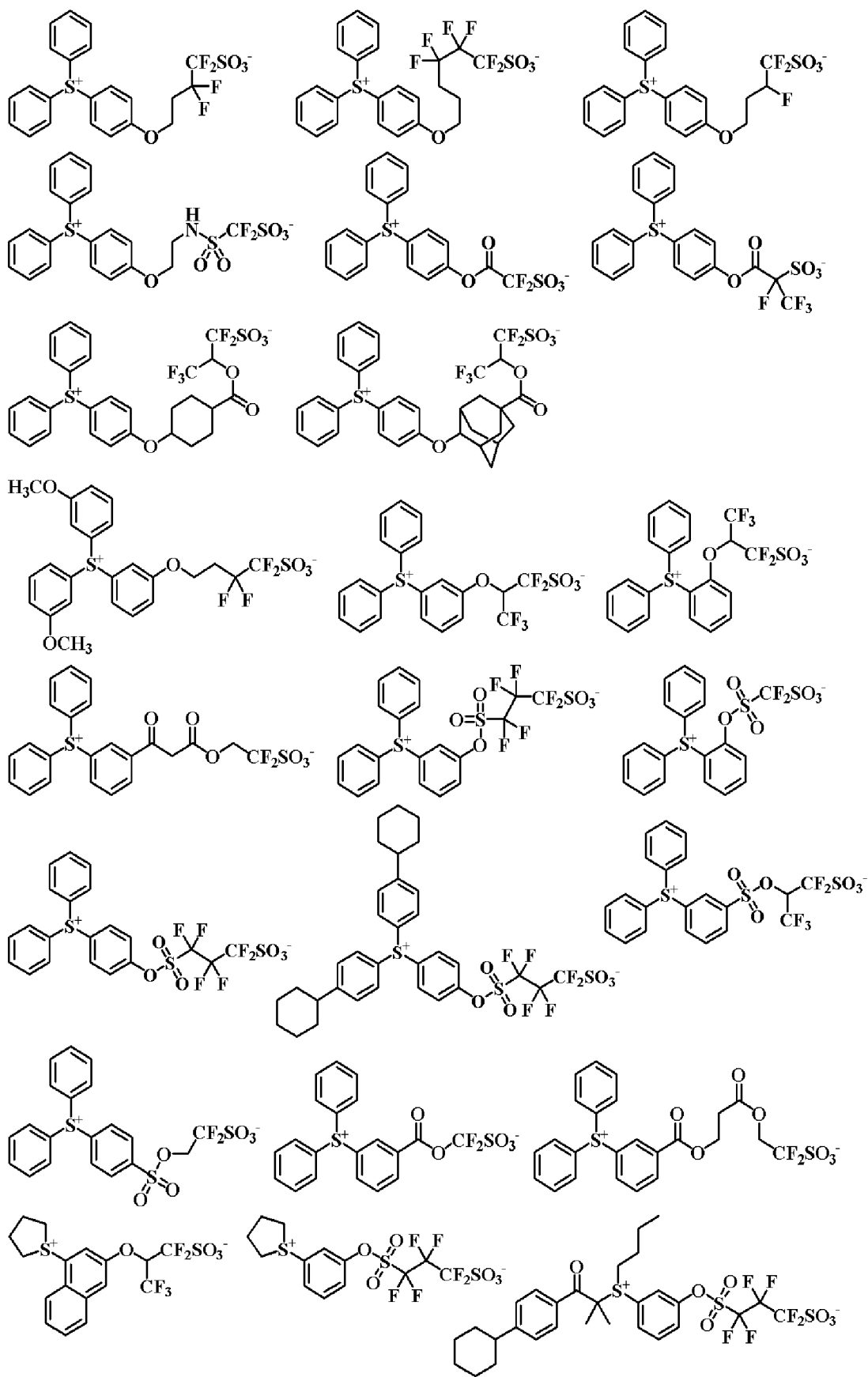
【0131】

[化21]



【0132】

[化22]



【0133】

[化23]

更佳。若為此範圍，則解析度良好，且不會有在阻劑顯影後或剝離時產生異物的問題之疑慮，故較理想。此外，(P-0)可因應需要單獨使用1種或將2種以上組合使用。

【0136】

[其它成分]

(交聯觸媒)

本發明中，也可更於含矽之阻劑下層膜形成用組成物中摻合交聯觸媒(Xc)。

也可含於本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物中之交聯觸媒，在熱硬化性聚矽氧烷硬化時，可促進矽氧烷鍵結的形成，故可形成高密度地進行交聯之含矽之阻劑下層膜。藉此，不僅本發明之酸產生劑所產生的酸之擴散縮小，且由於含有具有因酸而分解之取代基的含氮化合物，故能使過量存在的酸失活，並藉此抑制往上層阻劑之酸擴散，可形成LWR、CDU優良的上層阻劑圖案。

【0137】

可摻合的交聯觸媒可列舉下述通式(Xc0)表示之化合物。



式中，L為鋰、鈉、鉀、銣、銻、銪、銩、鎂或鋁，H為氫原子，A為非親核性相對離子，a為1以上之整數，b為0或1以上之整數，且a+b為非親核性相對離子之價數。

【0138】

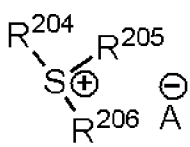
就具體的(Xc0)而言，本發明所使用的交聯觸媒可列舉下述通式(Xc-1)之銦鹽、(Xc-2)之鎂鹽、(Xc-3)之鎂鹽、(Xc-4)之鋁鹽、鹼金屬鹽等。

【0139】

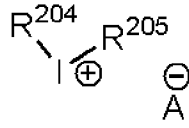
銦鹽(Xc-1)、鎂鹽(Xc-2)、鎂鹽(Xc-3)可例示如下者。

【0140】

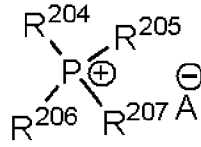
[化25]



(Xc-1)



(Xc-2)

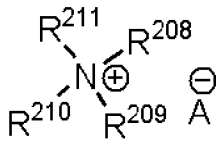


(Xc-3)

【0141】

又，銨鹽(Xc-4)可例示如下者。

[化26]



(Xc-4)

式中， R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 分別表示碳數1~12之直鏈狀或分支狀或環狀的烷基、烯基、側氧基烷基或側氧基烯基、碳數6~20之有取代或無取代之芳基、或碳數7~12之芳烷基或芳基側氧基烷基，這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基等。又， R^{205} 和 R^{206} 也可形成環，形成環時， R^{205} 、 R^{206} 分別表示碳數1~6之伸烷基。 A^{\ominus} 表示非親核性相對離子。 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^{211} 係和 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 同樣，但也可為氫原子。 R^{208} 和 R^{209} 、 R^{208} 和 R^{209} 和 R^{210} 也可形成環，形成環時， R^{208} 和 R^{209} 以及 R^{208} 和 R^{209} 和 R^{210} 表示碳數3~10之伸烷基。

【0142】

上述 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^{211} 可互為相同也可相異，具體而言，烷基可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環戊基、環己基、環庚基、環丙基甲基、4-甲基環己基、環己基甲基、降莖基、金剛烷基等。烯基可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。側氧基烷基可列舉2-側氧基環戊基、2-

側氧基環己基等，還可列舉2-側氧基丙基、2-環戊基-2-側氧基乙基、2-環己基-2-側氧基乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧基乙基等。芳基可列舉苯基、萘基等、或對甲氧基苯基、間甲氧基苯基、鄰甲氧基苯基、乙氧基苯基、對三級丁氧基苯基、間三級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、4-三級丁基苯基、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。芳烷基可列舉苄基、苯基乙基、苯乙基等。芳基側氧基烷基可列舉2-苯基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等2-芳基-2-側氧基乙基等。

【0143】

A⁻之非親核性相對離子可列舉氫氧根離子、甲酸根離子、乙酸根離子、丙酸根離子、丁酸根離子、戊酸根離子、己酸根離子、庚酸根離子、辛酸根離子、壬酸根離子、癸酸根離子、油酸根離子、硬脂酸根離子、亞麻油酸根離子、次亞麻油酸根離子、苯甲酸根離子、鄰苯二甲酸根離子、間苯二甲酸根離子、對苯二甲酸根離子、水楊酸根離子、三氟乙酸根離子、單氯乙酸根離子、二氯乙酸根離子、三氯乙酸根離子、氟離子、氯離子、溴離子、碘離子、硝酸根離子、亞硝酸根離子、氯酸根離子、溴酸根離子、甲磺酸根離子、對甲苯磺酸根離子、單甲基硫酸根離子等1價離子；1價或2價之草酸根離子、丙二酸根離子、甲基丙二酸根離子、乙基丙二酸根離子、丙基丙二酸根離子、丁基丙二酸根離子、二甲基丙二酸根離子、二乙基丙二酸根離子、琥珀酸根離子、甲基琥珀酸根離子、戊二酸根離子、己二酸根離子、伊康酸根離子、馬來酸根離子、富馬酸根離子、檸康酸根離子、檸檬酸根離子、碳酸根離子、硫酸根離子等。

【0144】

鹼金屬鹽可列舉鋰、鈉、鉀、銻、鎂、鈣的氫氧化鹽、甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、戊酸鹽、己酸鹽、庚酸鹽、辛酸鹽、壬酸鹽、癸酸鹽、油酸鹽、硬脂酸鹽、亞麻油酸鹽、次亞麻油酸鹽、苯甲酸鹽、鄰苯二甲酸鹽、間苯二甲酸鹽、對苯二甲酸鹽、水楊酸鹽、三氟乙酸鹽、單氯乙酸鹽、二氯乙酸鹽、三氯乙酸鹽等1價鹽；1價或2價之草酸鹽、丙二酸鹽、甲基丙二酸鹽、乙基丙二酸鹽、丙基丙二酸鹽、丁基丙二酸鹽、二甲基丙二酸鹽、二乙基丙二酸鹽、琥珀酸鹽、甲基琥珀酸鹽、戊二酸鹽、己二酸鹽、伊康酸鹽、馬來酸鹽、富馬酸鹽、檸康酸鹽、檸檬酸鹽、碳酸鹽等。

【0145】

具體而言，銻鹽(Xc-1)可列舉甲酸三苯基銻、乙酸三苯基銻、丙酸三苯基銻、丁酸三苯基銻、苯甲酸三苯基銻、鄰苯二甲酸三苯基銻、間苯二甲酸三苯基銻、對苯二甲酸三苯基銻、水楊酸三苯基銻、三氟甲磺酸三苯基銻、三氟乙酸三苯基銻、單氯乙酸三苯基銻、二氯乙酸三苯基銻、三氯乙酸三苯基銻、氫氧化三苯基銻、硝酸三苯基銻、氯化三苯基銻、溴化三苯基銻、草酸三苯基銻、丙二酸三苯基銻、甲基丙二酸三苯基銻、乙基丙二酸三苯基銻、丙基丙二酸三苯基銻、丁基丙二酸三苯基銻、二甲基丙二酸三苯基銻、二乙基丙二酸三苯基銻、琥珀酸三苯基銻、甲基琥珀酸三苯基銻、戊二酸三苯基銻、己二酸三苯基銻、伊康酸三苯基銻、馬來酸三苯基銻、富馬酸三苯基銻、檸康酸三苯基銻、檸檬酸三苯基銻、碳酸三苯基銻、草酸雙三苯基銻、馬來酸雙三苯基銻、富馬酸雙三苯基銻、檸康酸雙三苯基銻、檸檬酸雙三苯基銻、碳酸雙三苯基銻等。

【0146】

又，銻鹽(Xc-2)具體而言可列舉甲酸二苯基銻、乙酸二苯基銻、丙酸二苯基銻、丁酸二苯基銻、苯甲酸二苯基銻、鄰苯二甲酸二苯基銻、間苯二甲酸二苯基銻、對苯二甲酸二苯基銻、水楊酸二苯基銻、三氟甲磺酸二苯基銻、三氟乙

酸二苯基鎳、單氯乙酸二苯基鎳、二氯乙酸二苯基鎳、三氯乙酸二苯基鎳、氫氧化二苯基鎳、硝酸二苯基鎳、氯化二苯基鎳、溴化二苯基鎳、碘化二苯基鎳、草酸二苯基鎳、馬來酸二苯基鎳、富馬酸二苯基鎳、檸康酸二苯基鎳、檸檬酸二苯基鎳、碳酸二苯基鎳、草酸雙二苯基鎳、馬來酸雙二苯基鎳、富馬酸雙二苯基鎳、檸康酸雙二苯基鎳、檸檬酸雙二苯基鎳、碳酸雙二苯基鎳等。

【0147】

又，鎳鹽(Xc-3)具體而言可列舉甲酸四乙基鎳、乙酸四乙基鎳、丙酸四乙基鎳、丁酸四乙基鎳、苯甲酸四乙基鎳、鄰苯二甲酸四乙基鎳、間苯二甲酸四乙基鎳、對苯二甲酸四乙基鎳、水楊酸四乙基鎳、三氟甲磺酸四乙基鎳、三氟乙酸四乙基鎳、單氯乙酸四乙基鎳、二氯乙酸四乙基鎳、三氯乙酸四乙基鎳、氫氧化四乙基鎳、硝酸四乙基鎳、氯化四乙基鎳、溴化四乙基鎳、碘化四乙基鎳、草酸四乙基鎳、馬來酸四乙基鎳、富馬酸四乙基鎳、檸康酸四乙基鎳、檸檬酸四乙基鎳、碳酸四乙基鎳、草酸雙四乙基鎳、馬來酸雙四乙基鎳、富馬酸雙四乙基鎳、檸康酸雙四乙基鎳、檸檬酸雙四乙基鎳、碳酸雙四乙基鎳、甲酸四苯基鎳、乙酸四苯基鎳、丙酸四苯基鎳、丁酸四苯基鎳、苯甲酸四苯基鎳、鄰苯二甲酸四苯基鎳、間苯二甲酸四苯基鎳、對苯二甲酸四苯基鎳、水楊酸四苯基鎳、三氟甲磺酸四苯基鎳、三氟乙酸四苯基鎳、單氯乙酸四苯基鎳、二氯乙酸四苯基鎳、三氯乙酸四苯基鎳、氫氧化四苯基鎳、硝酸四苯基鎳、氯化四苯基鎳、溴化四苯基鎳、碘化四苯基鎳、草酸四苯基鎳、馬來酸四苯基鎳、富馬酸四苯基鎳、檸康酸四苯基鎳、檸檬酸四苯基鎳、碳酸四苯基鎳、草酸雙四苯基鎳、馬來酸雙四苯基鎳、富馬酸雙四苯基鎳、檸康酸雙四苯基鎳、檸檬酸雙四苯基鎳、碳酸雙四苯基鎳等。

【0148】

另一方面，銨鹽(Xc-4)具體而言可例示甲酸四甲基銨、乙酸四甲基銨、丙酸四甲基銨、丁酸四甲基銨、苯甲酸四甲基銨、鄰苯二甲酸四甲基銨、間苯二甲酸四甲基銨、對苯二甲酸四甲基銨、水楊酸四甲基銨、三氟甲磺酸四甲基銨、三氟乙酸四甲基銨、單氯乙酸四甲基銨、二氯乙酸四甲基銨、三氯乙酸四甲基銨、氫氧化四甲基銨、硝酸四甲基銨、氯化四甲基銨、溴化四甲基銨、碘化四甲基銨、單甲基硫酸四甲基銨、草酸四甲基銨、丙二酸四甲基銨、馬來酸四甲基銨、富馬酸四甲基銨、檸康酸四甲基銨、檸檬酸四甲基銨、碳酸四甲基銨、草酸雙四甲基銨、丙二酸雙四甲基銨、馬來酸雙四甲基銨、富馬酸雙四甲基銨、檸康酸雙四甲基銨、檸檬酸雙四甲基銨、碳酸雙四甲基銨、甲酸四乙基銨、乙酸四乙基銨、丙酸四乙基銨、丁酸四乙基銨、苯甲酸四乙基銨、鄰苯二甲酸四乙基銨、間苯二甲酸四乙基銨、對苯二甲酸四乙基銨、水楊酸四乙基銨、三氟甲磺酸四乙基銨、三氟乙酸四乙基銨、單氯乙酸四乙基銨、二氯乙酸四乙基銨、三氯乙酸四乙基銨、氫氧化四乙基銨、硝酸四乙基銨、氯化四乙基銨、溴化四乙基銨、碘化四乙基銨、單甲基硫酸四乙基銨、草酸四乙基銨、丙二酸四乙基銨、馬來酸四乙基銨、富馬酸四乙基銨、檸康酸四乙基銨、檸檬酸四乙基銨、碳酸四乙基銨、草酸雙四乙基銨、丙二酸雙四乙基銨、馬來酸雙四乙基銨、富馬酸雙四乙基銨、檸康酸雙四乙基銨、檸檬酸雙四乙基銨、碳酸雙四乙基銨、甲酸四丙基銨、乙酸四丙基銨、丙酸四丙基銨、丁酸四丙基銨、苯甲酸四丙基銨、鄰苯二甲酸四丙基銨、間苯二甲酸四丙基銨、對苯二甲酸四丙基銨、水楊酸四丙基銨、三氟甲磺酸四丙基銨、三氟乙酸四丙基銨、單氯乙酸四丙基銨、二氯乙酸四丙基銨、三氯乙酸四丙基銨、氫氧化四丙基銨、硝酸四丙基銨、氯化四丙基銨、溴化四丙基銨、碘化四丙基銨、單甲基硫酸四丙基銨、草酸四丙基銨、丙二酸四丙基銨、馬來酸四丙基銨、富馬酸四丙基銨、檸康酸四丙基銨、檸檬酸四丙基銨、碳酸四丙基銨、草酸雙四丙基銨、丙二酸雙四丙基銨、馬來

酸雙四丙基銨、富馬酸雙四丙基銨、檸康酸雙四丙基銨、檸檬酸雙四丙基銨、碳酸雙四丙基銨、甲酸四丁基銨、乙酸四丁基銨、丙酸四丁基銨、丁酸四丁基銨、苯甲酸四丁基銨、鄰苯二甲酸四丁基銨、間苯二甲酸四丁基銨、對苯二甲酸四丁基銨、水楊酸四丁基銨、三氟甲磺酸四丁基銨、三氟乙酸四丁基銨、單氯乙酸四丁基銨、二氯乙酸四丁基銨、三氯乙酸四丁基銨、氫氧化四丁基銨、硝酸四丁基銨、氯化四丁基銨、溴化四丁基銨、碘化四丁基銨、甲磺酸四丁基銨、單甲基硫酸四丁基銨、草酸四丁基銨、丙二酸四丁基銨、馬來酸四丁基銨、富馬酸四丁基銨、檸康酸四丁基銨、檸檬酸四丁基銨、碳酸四丁基銨、草酸雙四丁基銨、丙二酸雙四丁基銨、馬來酸雙四丁基銨、富馬酸雙四丁基銨、檸康酸雙四丁基銨、檸檬酸雙四丁基銨、碳酸雙四丁基銨、甲酸三甲基苯基銨、乙酸三甲基苯基銨、丙酸三甲基苯基銨、丁酸三甲基苯基銨、苯甲酸三甲基苯基銨、鄰苯二甲酸三甲基苯基銨、間苯二甲酸三甲基苯基銨、對苯二甲酸三甲基苯基銨、水楊酸三甲基苯基銨、三氟甲磺酸三甲基苯基銨、三氟乙酸三甲基苯基銨、單氯乙酸三甲基苯基銨、二氯乙酸三甲基苯基銨、三氯乙酸三甲基苯基銨、氫氧化三甲基苯基銨、硝酸三甲基苯基銨、氯化三甲基苯基銨、溴化三甲基苯基銨、碘化三甲基苯基銨、甲磺酸三甲基苯基銨、單甲基硫酸三甲基苯基銨、草酸三甲基苯基銨、丙二酸三甲基苯基銨、馬來酸三甲基苯基銨、富馬酸三甲基苯基銨、檸康酸三甲基苯基銨、檸檬酸三甲基苯基銨、碳酸三甲基苯基銨、草酸雙三甲基苯基銨、丙二酸雙三甲基苯基銨、馬來酸雙三甲基苯基銨、富馬酸雙三甲基苯基銨、檸康酸雙三甲基苯基銨、檸檬酸雙三甲基苯基銨、碳酸雙三甲基苯基銨、甲酸三乙基苯基銨、乙酸三乙基苯基銨、丙酸三乙基苯基銨、丁酸三乙基苯基銨、苯甲酸三乙基苯基銨、鄰苯二甲酸三乙基苯基銨、間苯二甲酸三乙基苯基銨、對苯二甲酸三乙基苯基銨、水楊酸三乙基苯基銨、三氟甲磺酸三乙基苯基銨、三氟乙酸三乙基苯基銨、單氯乙酸三乙基苯基銨、二

氯乙酸三乙基苯基銨、三氯乙酸三乙基苯基銨、氫氧化三乙基苯基銨、硝酸三乙基苯基銨、氯化三乙基苯基銨、溴化三乙基苯基銨、碘化三乙基苯基銨、甲磺酸三乙基苯基銨、單甲基硫酸三乙基苯基銨、草酸三乙基苯基銨、丙二酸三乙基苯基銨、馬來酸三乙基苯基銨、富馬酸三乙基苯基銨、檸康酸三乙基苯基銨、檸檬酸三乙基苯基銨、碳酸三乙基苯基銨、草酸雙三乙基苯基銨、丙二酸雙三乙基苯基銨、馬來酸雙三乙基苯基銨、富馬酸雙三乙基苯基銨、檸康酸雙三乙基苯基銨、檸檬酸雙三乙基苯基銨、碳酸雙三乙基苯基銨、甲酸苄基二甲基苯基銨、乙酸苄基二甲基苯基銨、丙酸苄基二甲基苯基銨、丁酸苄基二甲基苯基銨、苯甲酸苄基二甲基苯基銨、鄰苯二甲酸苄基二甲基苯基銨、間苯二甲酸苄基二甲基苯基銨、對苯二甲酸苄基二甲基苯基銨、水楊酸苄基二甲基苯基銨、三氟甲磺酸苄基二甲基苯基銨、三氟乙酸苄基二甲基苯基銨、單氯乙酸苄基二甲基苯基銨、二氯乙酸苄基二甲基苯基銨、三氯乙酸苄基二甲基苯基銨、氫氧化苄基二甲基苯基銨、硝酸苄基二甲基苯基銨、氯化苄基二甲基苯基銨、溴化苄基二甲基苯基銨、碘化苄基二甲基苯基銨、甲磺酸苄基二甲基苯基銨、單甲基硫酸苄基二甲基苯基銨、草酸苄基二甲基苯基銨、丙二酸苄基二甲基苯基銨、馬來酸苄基二甲基苯基銨、富馬酸苄基二甲基苯基銨、檸康酸苄基二甲基苯基銨、檸檬酸苄基二甲基苯基銨、碳酸苄基二甲基苯基銨、草酸雙苄基二甲基苯基銨、丙二酸雙苄基二甲基苯基銨、馬來酸雙苄基二甲基苯基銨、富馬酸雙苄基二甲基苯基銨、檸康酸雙苄基二甲基苯基銨、檸檬酸雙苄基二甲基苯基銨、碳酸雙苄基二甲基苯基銨等。

【0149】

鹼金屬鹽可例示甲酸鋰、乙酸鋰、丙酸鋰、丁酸鋰、苯甲酸鋰、鄰苯二甲酸鋰、間苯二甲酸鋰、對苯二甲酸鋰、水楊酸鋰、三氟甲磺酸鋰、三氟乙酸鋰、單氯乙酸鋰、二氯乙酸鋰、三氯乙酸鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、氯化鋰、溴化鋰、

第 57 頁，共 104 頁(發明說明書)

碘化鋰、甲磺酸鋰、草酸氫鋰、丙二酸氫鋰、馬來酸氫鋰、富馬酸氫鋰、檸康酸氫鋰、檸檬酸氫鋰、碳酸氫鋰、草酸鋰、丙二酸鋰、馬來酸鋰、富馬酸鋰、檸康酸鋰、檸檬酸鋰、碳酸鋰、甲酸钠、乙酸钠、丙酸钠、丁酸钠、苯甲酸钠、鄰苯二甲酸钠、間苯二甲酸钠、對苯二甲酸钠、水楊酸钠、三氟甲磺酸钠、三氟乙酸鈉、單氯乙酸鈉、二氯乙酸鈉、三氯乙酸鈉、氫氧化鈉、硝酸鈉、氯化鈉、溴化鈉、碘化鈉、甲磺酸鈉、草酸氫鈉、丙二酸氫鈉、馬來酸氫鈉、富馬酸氫鈉、檸康酸氫鈉、檸檬酸氫鈉、碳酸氫鈉、草酸鈉、丙二酸鈉、馬來酸鈉、富馬酸鈉、檸康酸鈉、檸檬酸鈉、碳酸鈉、甲酸鉀、乙酸鉀、丙酸鉀、丁酸鉀、苯甲酸鉀、鄰苯二甲酸鉀、間苯二甲酸鉀、對苯二甲酸鉀、水楊酸鉀、三氟甲磺酸鉀、三氟乙酸鉀、單氯乙酸鉀、二氯乙酸鉀、三氯乙酸鉀、氫氧化鉀、硝酸鉀、氯化鉀、溴化鉀、碘化鉀、甲磺酸鉀、草酸氫鉀、丙二酸氫鉀、馬來酸氫鉀、富馬酸氫鉀、檸康酸氫鉀、檸檬酸氫鉀、碳酸氫鉀、草酸鉀、丙二酸鉀、馬來酸鉀、富馬酸鉀、檸康酸鉀、檸檬酸鉀、碳酸鉀等。

【0150】

本發明中，也可在含矽之阻劑下層膜形成用組成物中摻合具有銻鹽、鋇鹽、磷鹽、鉍鹽作為結構的一部分之聚矽氧烷(Xc-10)作為交聯觸媒(Xc)。

此處使用的用以製造(Xc-10)的原料可使用下述通式(Xm)表示之化合物。



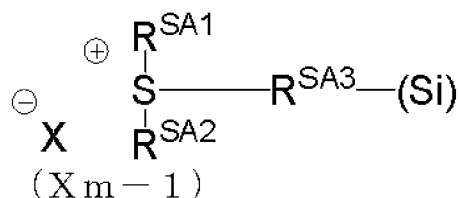
式中， R^{0A} 為碳數1~6之烴基， R^{1A} 、 R^{2A} 、 R^{3A} 之中，至少一個為具有鉍鹽、銻鹽、磷鹽、鋇鹽之有機基，其它則為氫原子或碳數1~30的1價有機基。 $A1$ 、 $A2$ 、 $A3$ 為0或1，且 $1 \leq A1+A2+A3 \leq 3$ 。

在此， R^{0A} 可例示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基、苯基。

【0151】

X_m例如就具有銻鹽作為結構的一部分之水解性矽化合物而言，可例示下述通式(X_m-1)。

[化27]



【0152】

式中，R^{SA1}、R^{SA2}分別表示碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的烷基、烯基、側氧基烷基或側氧基烯基、碳數6~20之有取代或無取代的芳基、或碳數7~20的芳烷基或芳氧基烷基，且為這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基、胺基、烷基胺基、鹵素原子等之1價有機基。又，R^{SA1}和R^{SA2}也可和它們所鍵結的硫原子一起形成環，形成環時，R^{SA1}、R^{SA2}分別表示碳數1~6的伸烷基。R^{SA3}為碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的伸烷基、伸烯基、碳數6~20之有取代或無取代的伸芳基、這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基、胺基、烷基胺基等之2價有機基。

【0153】

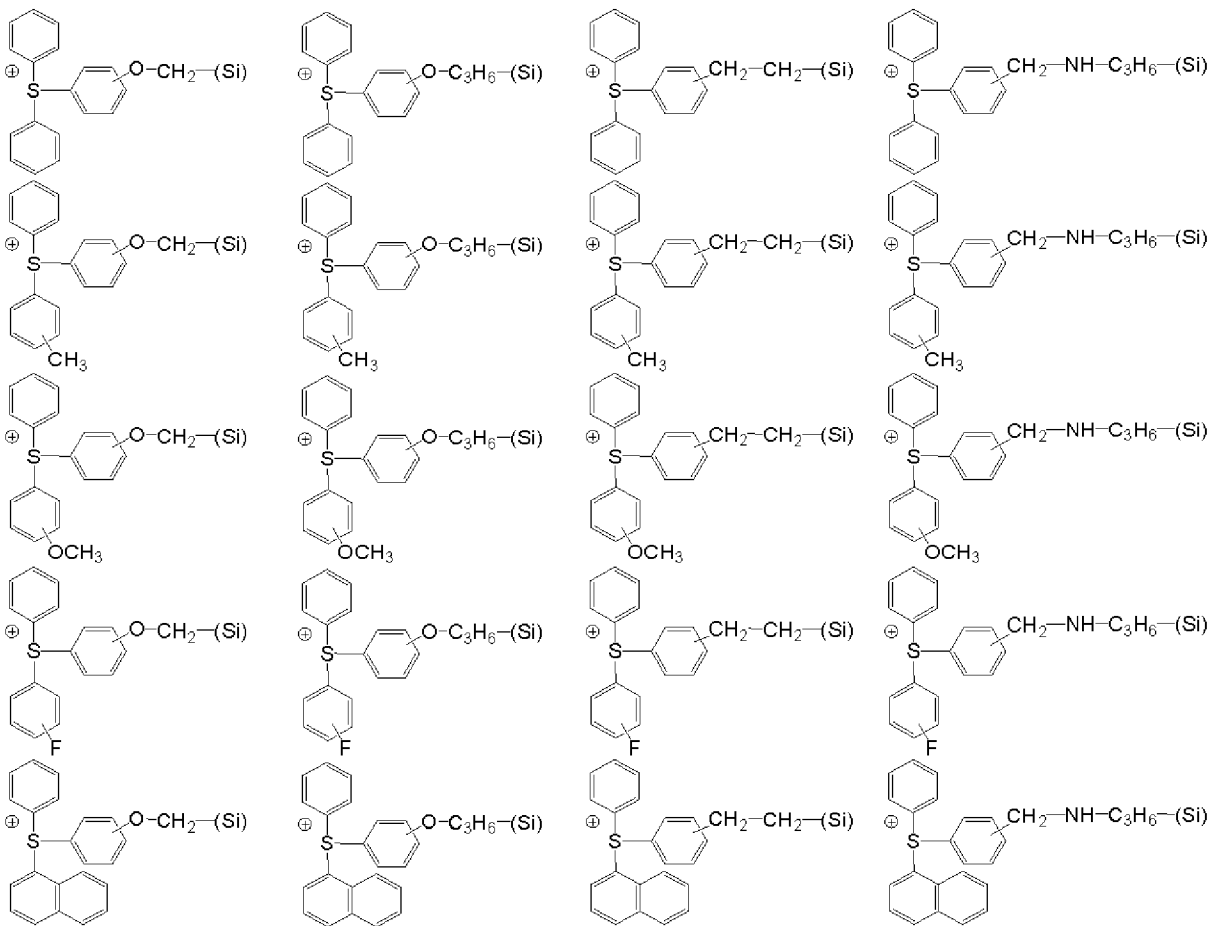
X可列舉氫氧根離子、氟離子、氯離子、溴離子、碘離子、甲酸根離子、乙酸根離子、丙酸根離子、丁酸根離子、戊酸根離子、己酸根離子、庚酸根離子、辛酸根離子、壬酸根離子、癸酸根離子、油酸根離子、硬脂酸根離子、亞麻油酸根離子、次亞麻油酸根離子、苯甲酸根離子、對甲基苯甲酸根離子、對三級丁基苯甲酸根離子、鄰苯二甲酸根離子、間苯二甲酸根離子、對苯二甲酸根離子、水楊酸根離子、三氟乙酸根離子、單氯乙酸根離子、二氯乙酸根離子、三氯乙酸根離子、硝酸根離子、氯酸根離子、過氯酸根離子、溴酸根離子、碘酸根離子、甲磺酸根離子、苯磺酸根離子、甲苯磺酸根離子、單甲基硫酸根離

子、硫酸氫離子、草酸根離子、丙二酸根離子、甲基丙二酸根離子、乙基丙二酸根離子、丙基丙二酸根離子、丁基丙二酸根離子、二甲基丙二酸根離子、二乙基丙二酸根離子、琥珀酸根離子、甲基琥珀酸根離子、戊二酸根離子、己二酸根離子、伊康酸根離子、馬來酸根離子、富馬酸根離子、檸康酸根離子、檸檬酸根離子、碳酸根離子等。

【0154】

具體而言，可列舉如下者(X和上述相同)。

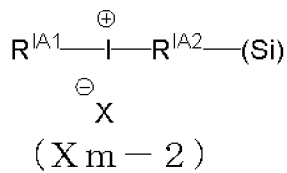
[化28]



【0155】

例如，具有銨鹽作為結構的一部分之水解性矽化合物可例示下述通式(Xm-2)。X和上述相同。

[化29]



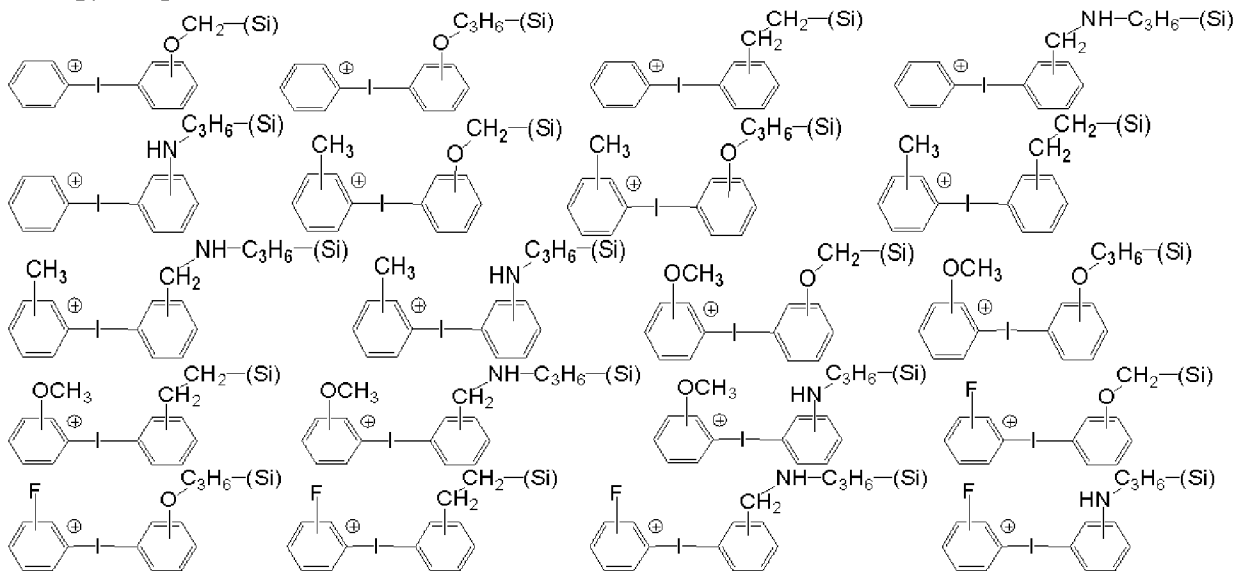
【0156】

式中， R^{IA1} 表示碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的烷基、烯基、側氧基烷基或側氧基烯基、碳數6~20之有取代或無取代的芳基、或碳數7~20的芳烷基或芳基側氧基烷基，且為這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基、胺基、烷基胺基、鹵素原子等之1價有機基。 R^{IA2} 為碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的伸烷基、伸烯基、碳數6~20之有取代或無取代的伸芳基、這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基、胺基、烷基胺基等之2價有機基。

【0157】

具體而言，可列舉如下者(X和上述相同)。

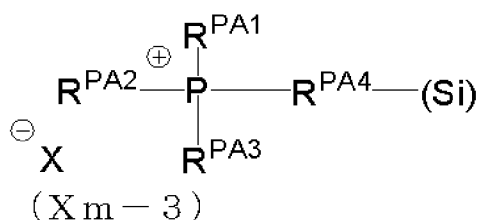
[化30]



【0158】

例如，具有磷鹽作為結構的一部分之水解性矽化合物可例示下述通式(Xm-3)。X和上述相同。

[化31]



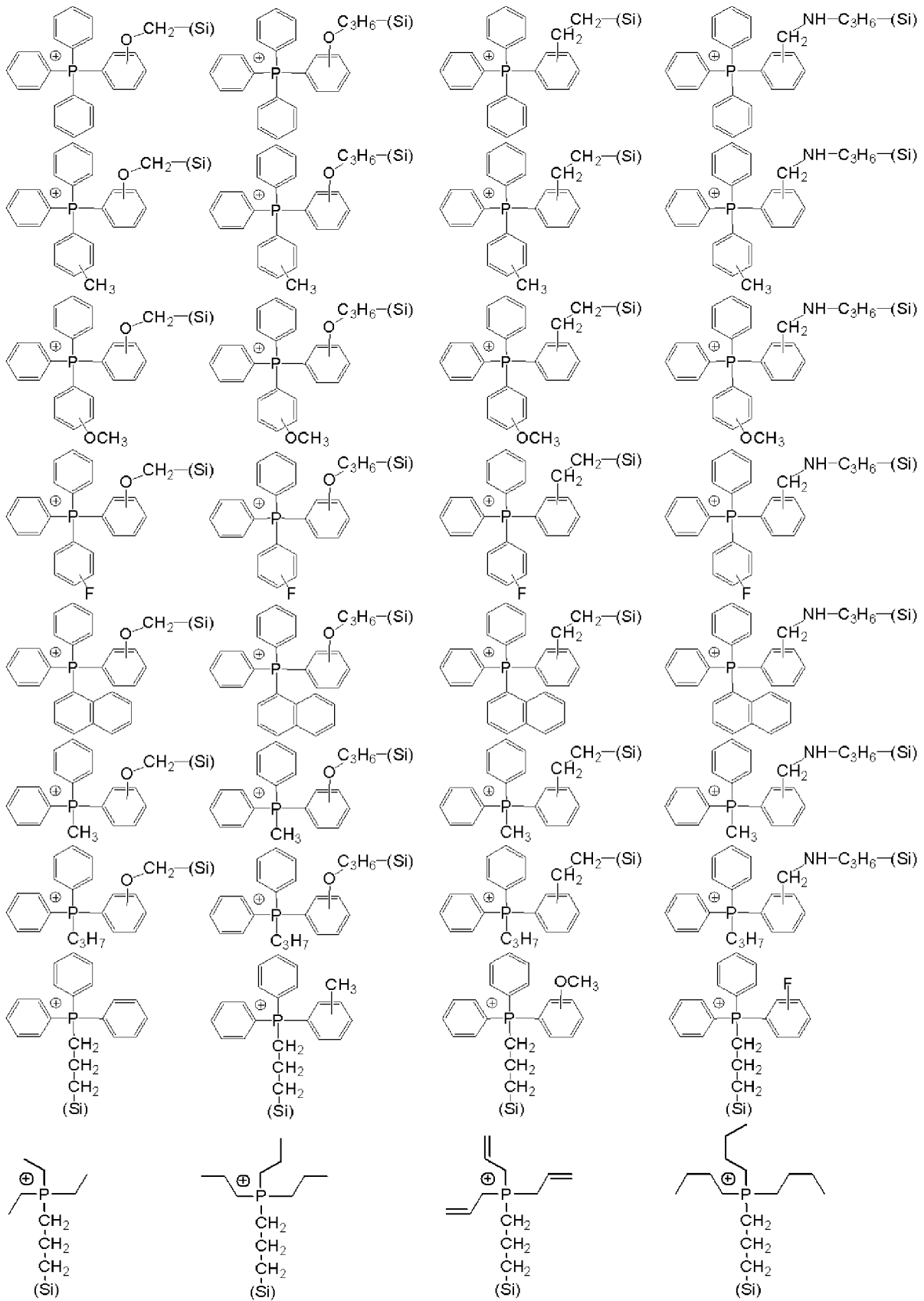
【0159】

式中， R^{PA1} 、 R^{PA2} 、 R^{PA3} 分別表示碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的烷基、烯基、側氧基烷基或側氧基烯基、碳數6~20之有取代或無取代的芳基、或碳數7~20的芳烷基或芳基側氧基烷基，且這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基、胺基、烷基胺基、鹵素原子等。又， R^{PA1} 和 R^{PA2} 也可和它們所鍵結的磷原子一起形成環，形成環時， R^{PA1} 、 R^{PA2} 分別表示碳數1~6的伸烷基。 R^{PA4} 為碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的伸烷基、伸烯基、碳數6~20之有取代或無取代的伸芳基，且這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基、胺基、烷基胺基等。

【0160】

具體而言，可列舉如下者(X和上述相同)。

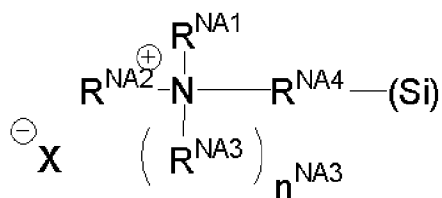
[化32]



【0161】

例如，具有銨鹽作為結構的一部分之水解性矽化合物可例示下述通式 (Xm-4)。X⁻和上述相同。

[化33]



(Xm-4)

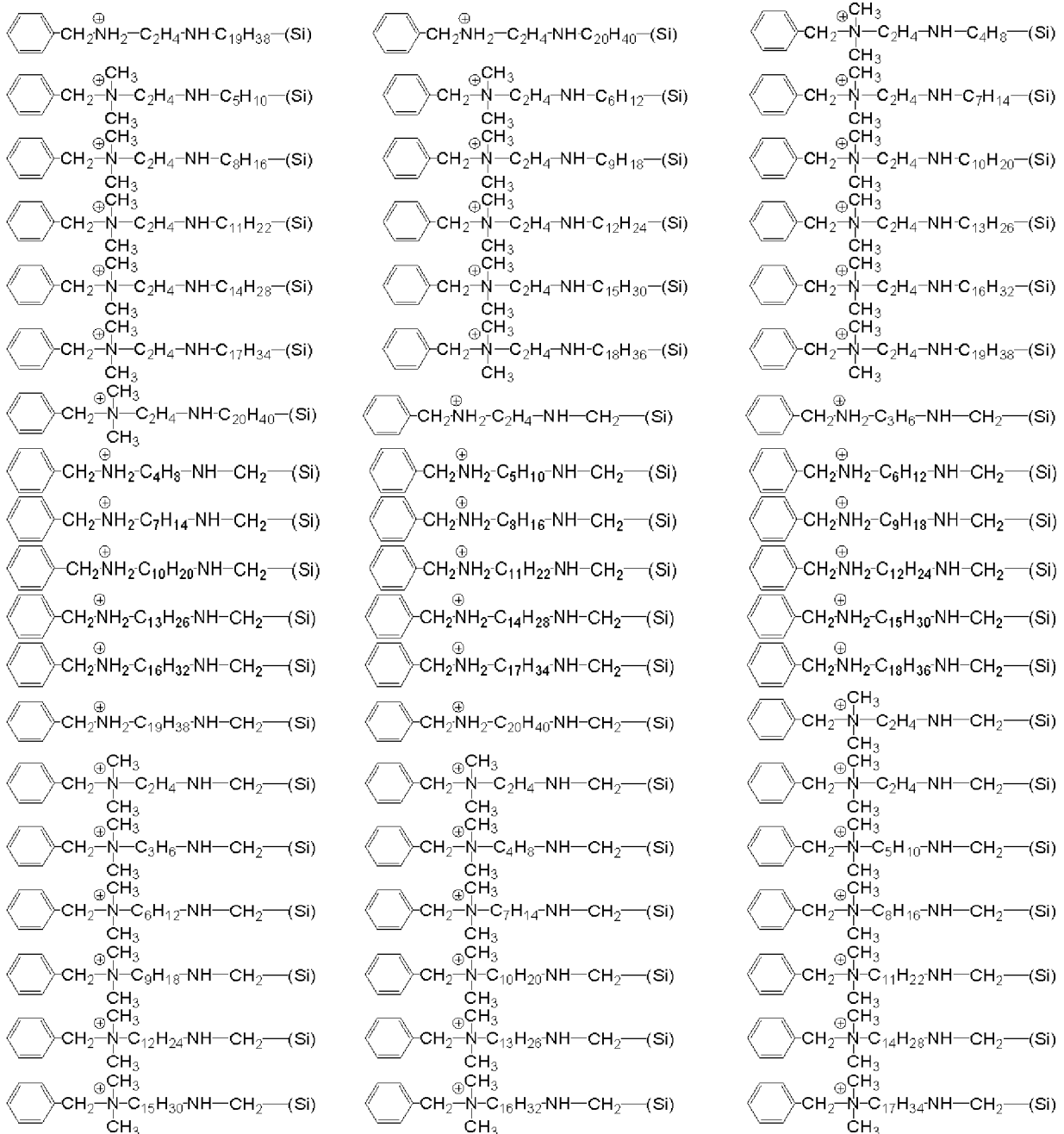
【0162】

式中，R^{NA1}、R^{NA2}、R^{NA3}分別表示氫原子、碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的烷基、烯基、側氧基烷基或側氧基烯基、碳數6~20之有取代或無取代的芳基、或碳數7~20的芳烷基或芳氧基烷基，且為這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基、胺基、烷基胺基等之1價有機基。又，R^{NA1}和R^{NA2}也可和它們所鍵結的氮原子一起形成環，形成環時，R^{NA1}、R^{NA2}分別表示碳數1~6的伸烷基或含氮之環狀雜環、雜芳香環。R^{NA4}為碳數1~20的直鏈狀或分支狀或環狀的伸烷基、伸烯基、碳數6~20之有取代或無取代的伸芳基，且為這些基的一部分或全部氫原子也可取代為烷氧基、胺基、烷基胺基等之2價有機基，R^{NA1}和R^{NA2}、R^{NA1}和R^{NA4}形成環狀結構且含不飽和氮時n^{NA3}=0，除此之外n^{NA3}=1。

【0163】

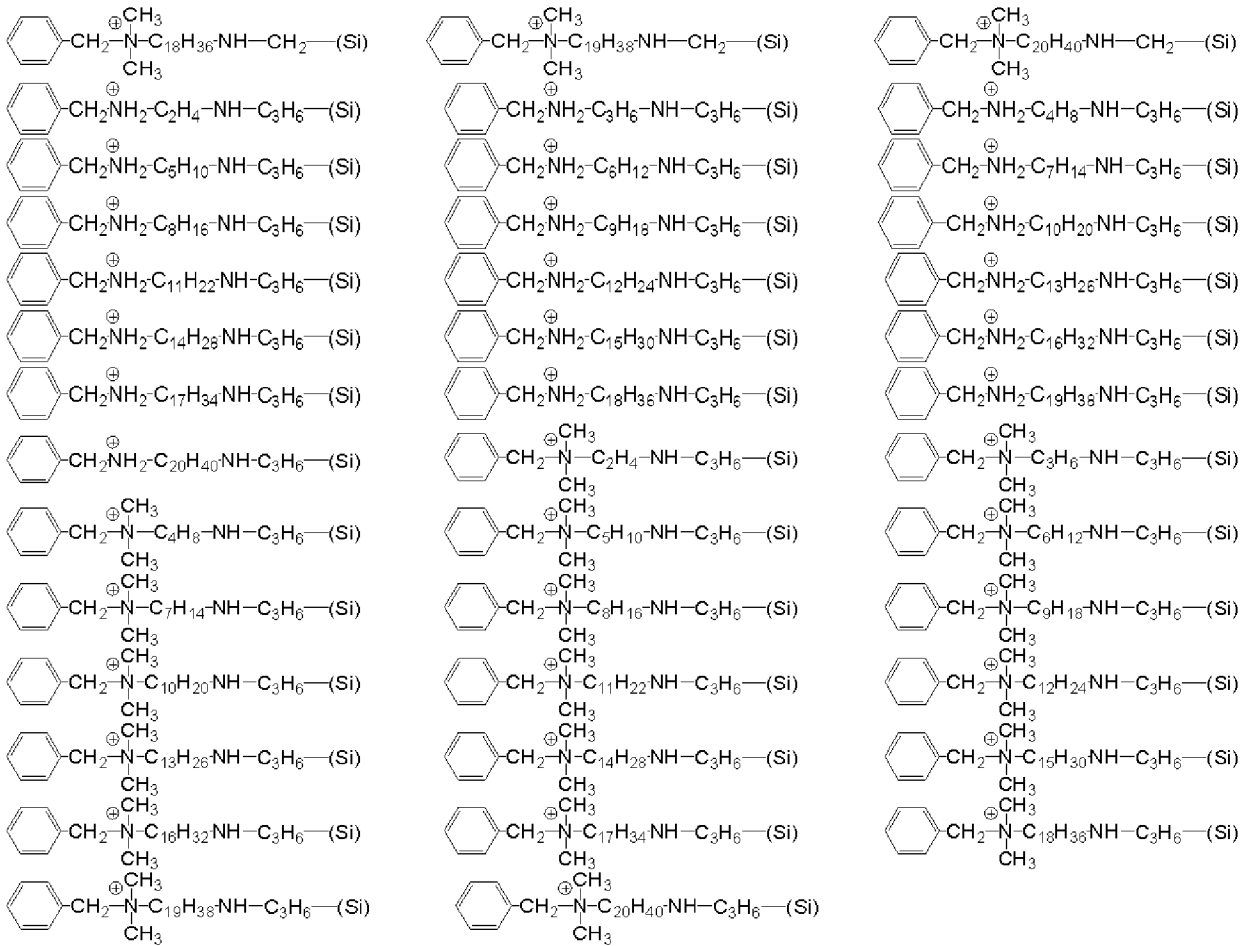
具體而言，可列舉如下者(X⁻和上述相同)。

[化34]



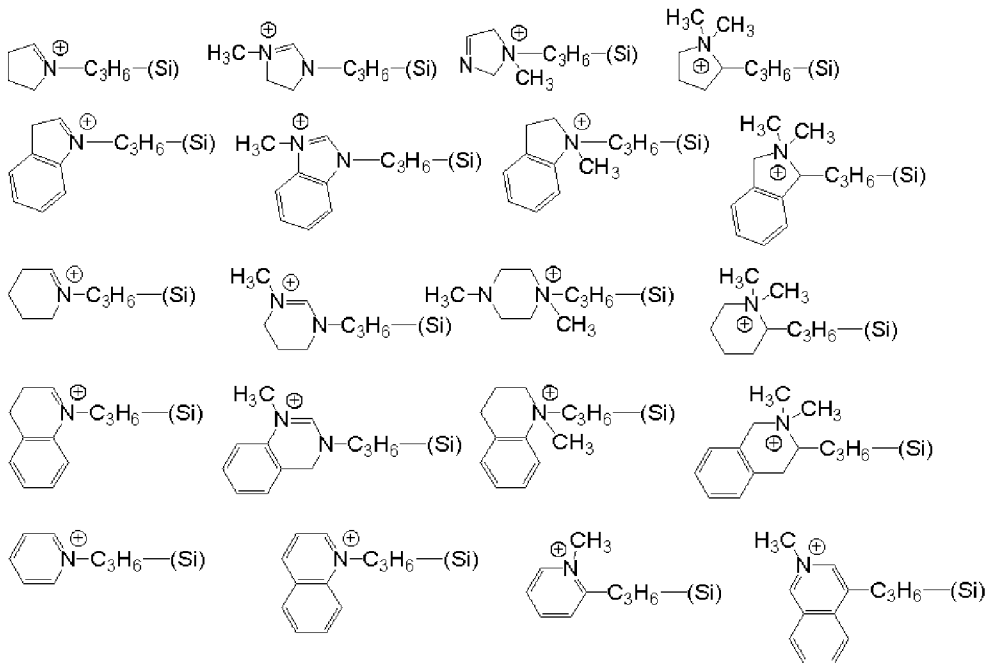
【0168】

[化39]



【0169】

[化40]



【0170】

為了製造具有聚矽氧烷結構之交聯觸媒(Xc-10)而和上述(Xm-1)、(Xm-2)、(Xm-3)、(Xm-4)同時使用的水解性矽化合物，可例示上述水解性單體(Sm)。此外，也可添加(Mm)。

【0171】

可選擇如此所示之單體(Xm-1)、(Xm-2)、(Xm-3)、(Xm-4)中之1種以上與上述所示之水解性矽化合物中之1種以上，若有必要再選擇(Mm)中之1種以上，並於反應前或反應中進行混合來製成形成(Xc-10)的反應原料。反應條件以和熱硬化性含矽之材料(Sx)之合成方法同樣的方法即可。

【0172】

得到的交聯觸媒(Xc-10)之分子量不僅可藉由單體的選擇來調整，還可藉由控制聚合時的反應條件來調整。宜使用重量平均分子量為100,000以下者，使用200~50,000者更佳，使用300~30,000者再更佳。使用重量平均分子量為100,000以下者的話，不會有異物的產生、發生塗佈不均的情況。

另外，上述重量平均分子量相關之數據係利用使用RI作為檢測器並使用四氫呋喃作為溶離溶劑之凝膠滲透層析法(GPC)，並使用聚苯乙烯作為標準物質，以聚苯乙烯換算來表示分子量。

【0173】

另外，上述交聯觸媒(Xc-1)、(Xc-2)、(Xc-3)、(Xc-4)、(Xc-10)可單獨使用1種或將2種以上組合使用。交聯觸媒的添加量相對於基礎聚合物(利用上述方法得到的熱硬化性含矽之材料(Sx))100質量份，宜為0.01~50質量份，為0.1~40質量份更佳。

【0174】

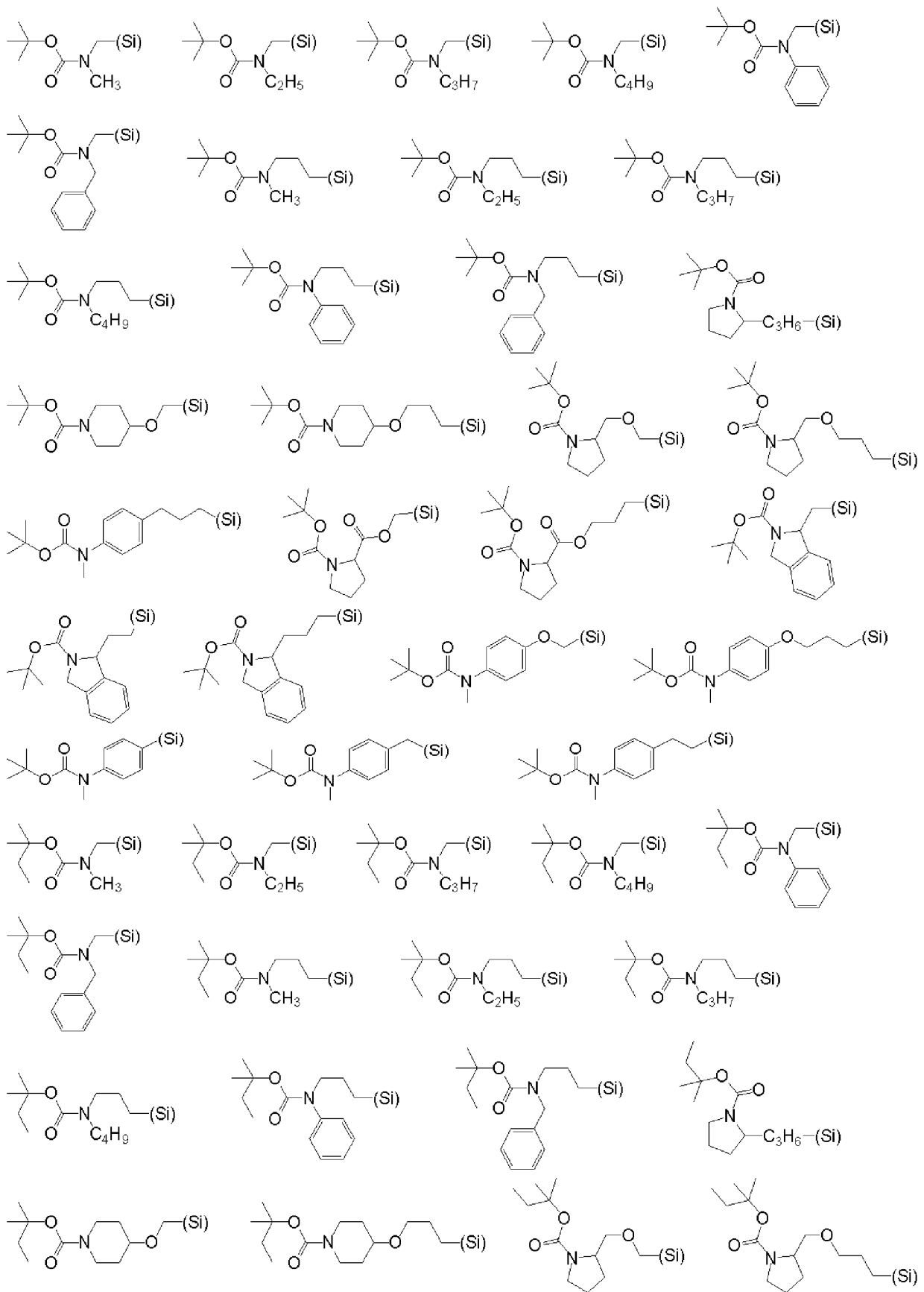
(含有酸分解性取代基之含氮化合物)

本發明中，就含有因酸而分解之取代基(酸分解性取代基)的含氮化合物(Qn)而言，可例示：於側鏈具有在氮原子上具有因酸而分解之取代基的水解性矽化合物(Qn-1)、它們的水解縮合物或含有它們作為單體的一部分之含矽化合物之化合物的混合物所製成的聚矽氧烷。

【0175】

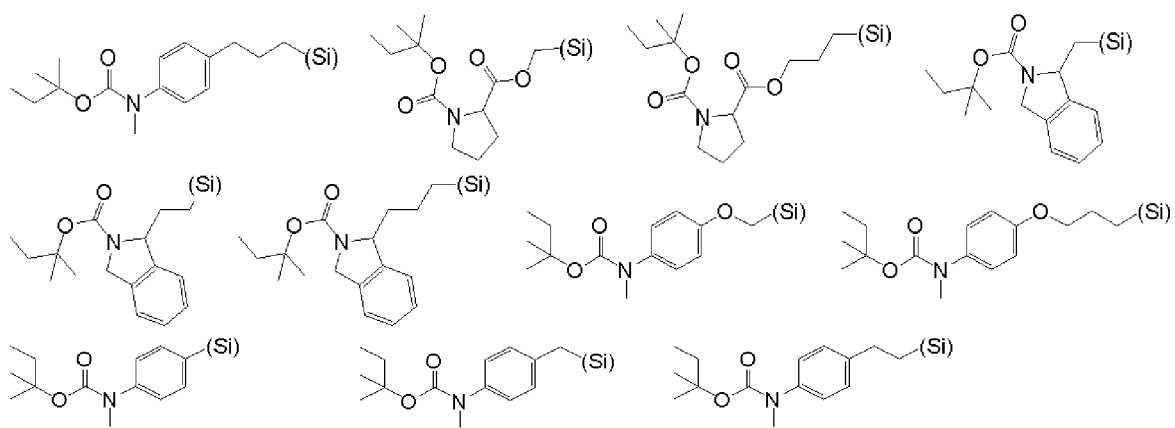
(Qn-1)具體而言可例示如下者，但不限於這些化合物。這些化合物之中，為具有環狀結構之化合物特佳。

[化41]



【0176】

[化42]



【0177】

為了製造含有酸分解性取代基的含氮化合物(Qn)，可例示選擇1種以上之上述水解性矽化合物(Qn-1)、或選擇(Qn-1)與上述所示之水解性矽化合物中之1種以上，若有必要再選擇(Mm)中之1種以上，並於反應前或反應中進行混合來製成形成Qn的原料。反應條件以和熱硬化性含矽之材料(Sx)之合成方法同樣的方法即可。

【0178】

得到的含有因酸而分解之取代基的含氮化合物(Qn)之分子量不僅可藉由單體的選擇來調整，還可藉由控制聚合時的反應條件來調整。宜使用100,000以下者，使用200~50,000者更佳，使用300~30,000者再更佳。使用重量平均分子量為100,000以下者的話，不會有異物的產生、發生塗佈不均的情況。

另外，上述重量平均分子量相關之數據係利用使用RI作為檢測器並使用四氫呋喃作為溶離溶劑之凝膠滲透層析法(GPC)，並使用聚苯乙烯作為標準物質，以聚苯乙烯換算來表示分子量。

【0179】

另外，上述Qn可單獨使用1種或將2種以上組合使用。添加量相對於基礎聚合物(利用上述方法得到的熱硬化性含矽之材料(Sx))100質量份，宜為0.001~50質量份，為0.01~10質量份更佳。

【0180】

(有機酸)

為了使本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物的安定性改善，宜添加碳數為1~30之1元或2元以上之有機酸。此時所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、亞麻油酸、次亞麻油酸、苯甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、水楊酸、三氟乙酸、單氯乙酸、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、馬來酸、富馬酸、檸康酸、檸檬酸等。為草酸、馬來酸、甲酸、乙酸、丙酸、檸檬酸等特佳。又，為了保持安定性，也可將2種以上的酸混合使用。添加量相對於組成物所含的矽100質量份，為0.001~25質量份，宜為0.01~15質量份，為0.1~5質量份更佳。

【0181】

或，也可摻合上述有機酸以使換算成組成物的pH成為 $0 \leq \text{pH} \leq 7$ 較理想，成為 $0.3 \leq \text{pH} \leq 6.5$ 更佳，成為 $0.5 \leq \text{pH} \leq 6$ 再更佳。

【0182】

(水)

本發明中，也可在組成物中添加水。添加水的話，組成物中的聚矽氧烷化合物會進行水合，故微影性能會改善。組成物的溶劑成分中的水之含有率超過0質量%且未達50質量%，為0.3~30質量%特佳，為0.5~20質量%更佳。

【0183】

有機酸及水的添加量若分別落在上述範圍內，則含矽之阻劑下層膜的均勻性不會變差，且也不會有產生縮孔的疑慮，又，也不會有微影性能降低的疑慮。

【0184】

包含水之全部溶劑的使用量相對於基礎聚合物即聚矽氧烷化合物100質量份，宜為100~100,000質量份，為200~50,000質量份特佳。

【0185】

(光酸產生劑)

本發明中，也可於組成物中添加通式(P-0)表示之化合物以外的光酸產生劑。本發明所使用的光酸產生劑，具體而言可添加日本特開2009-126940號公報(0160)~(0179)段落所記載之材料。

【0186】

(安定劑)

此外，本發明可在組成物中添加安定劑。安定劑可添加具有環狀醚作為取代基之1元或2元以上的醇。尤其添加日本特開2009-126940號公報(0181)~(0182)段落所記載之安定劑的話，可使含矽之阻劑下層膜形成用組成物的安定性改善。

【0187】

(界面活性劑)

此外，本發明可因應需要在組成物中摻合界面活性劑。如此的界面活性劑，具體而言可添加日本特開2009-126940號公報(0185)段落所記載之材料。

【0188】

(其它成分)

此外，本發明還可因應需要在組成物中添加沸點為180度以上之高沸點溶劑。此高沸點溶劑可例示1-辛醇、2-乙基己醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十一醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊烷二醇、2-甲基-2,4-戊烷二醇、2,5-己烷二醇、2,4-庚烷二醇、2-乙基-1,3-己烷二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、甘油、 γ -丁內酯、三丙二醇單甲醚、二丙酮醇、乙酸正壬酯、乙酸乙二醇單乙醚、1,2-二乙醯氧基乙烷、1-乙醯氧基-2-甲氧基乙烷、1,2-二乙醯氧基

丙烷、乙酸二乙二醇單甲醚、乙酸二乙二醇單乙醚、乙酸二乙二醇單正丁醚、乙酸丙二醇單甲醚、乙酸丙二醇單丙醚、乙酸丙二醇單丁醚、乙酸二丙二醇單甲醚、乙酸二丙二醇單乙醚等。

【0189】

[負型圖案形成方法]

(負型圖案形成方法1)

本發明可提供一種圖案形成方法，其特徵為：於被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料來形成有機下層膜，於該有機下層膜之上使用上述含矽之阻劑下層膜形成用組成物來形成含矽之阻劑下層膜，於該含矽之阻劑下層膜上使用化學增幅型阻劑組成物來形成光阻膜，於加熱處理後以高能射線等對前述光阻膜進行曝光，使用有機溶劑顯影液使前述光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以該形成有負型圖案之光阻膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於前述含矽之阻劑下層膜，以該轉印有圖案之含矽之阻劑下層膜作為遮罩並利用乾蝕刻對前述有機下層膜進行圖案轉印，再以該轉印有圖案之有機下層膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於前述被加工體(所謂「多層阻劑法」)。

【0190】

(負型圖案形成方法2)

又，本發明可提供一種圖案形成方法，其特徵為：於被加工體上利用CVD法形成以碳作為主成分之有機硬遮罩，於該有機硬遮罩之上使用上述含矽之阻劑下層膜形成用組成物來形成含矽之阻劑下層膜，於該含矽之阻劑下層膜上使用化學增幅型阻劑組成物來形成光阻膜，於加熱處理後以高能射線等對前述光阻膜進行曝光，使用有機溶劑顯影液使前述光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以該形成有負型圖案之光阻膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於前述含矽之阻劑下層膜，以該轉印有圖案之含矽之阻劑下層膜作為遮罩並利用

第 77 頁，共 104 頁(發明說明書)

乾蝕刻對前述有機硬遮罩進行圖案轉印，再以該轉印有圖案之有機硬遮罩作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於前述被加工體(所謂「多層阻劑法」)。

【0191】

使用本發明之阻劑下層膜來形成負型圖案的話，可如上所述藉由將CVD膜、有機下層膜之組合最適化而在基板上形成以光阻形成的圖案，而不產生尺寸變換差。

【0192】

此外，在前述光阻膜之曝光時，對應於前述經曝光之光阻膜的曝光部之前述含矽之阻劑下層膜的部分之曝光後的接觸角，比起曝光前宜降低10度以上。

【0193】

含矽之阻劑下層膜之曝光部的接觸角比起曝光前降低10度以上的話，和負顯影後之阻劑圖案的接觸角之差變小，可改善密接性並防止圖案崩塌，且可形成微細的圖案。

【0194】

本發明之圖案形成方法所使用的含矽之阻劑下層膜，可和光阻膜同樣地以旋塗法等，由本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物製作於被加工體上。旋塗後，為了使溶劑蒸發、防止和光阻膜之互混，並為了促進交聯反應，宜實施烘烤。宜於烘烤溫度為50~500°C之範圍內，且烘烤時間為10~300秒之範圍內使用。特佳的溫度範圍雖然也取決於所製造的器件之結構，但為了減少對器件造成熱損壞，宜為400°C以下。

【0195】

在此，被加工體可使用半導體裝置基板，或使用於半導體裝置基板上成膜有金屬膜、合金膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜、及金屬氧化氮化膜中之任一種作為被加工層(被加工部分)者等。

【0196】

半導體裝置基板通常使用矽基板，但不特別限定，也可使用Si、非晶矽(α -Si)、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等且和被加工層不同的材質者。

【0197】

構成被加工體之金屬可使用矽、鎳、鈦、鎢、鉛、鋳、鉻、鍺、銅、銀、金、銻、砷、鈮、鉭、銻、鋁、鐵、鉬及鈷中之任一種，或使用它們的合金。包含如此的金屬之被加工層，例如可使用Si、SiO₂、SiN、SiON、SiOC、p-Si、 α -Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等及各種低介電膜及其蝕刻阻擋膜，並且通常可形成為50~10,000nm之厚度，尤其可形成為100~5,000nm之厚度。

【0198】

本發明之負型圖案形成方法中，光阻膜可為化學增幅型，若為可藉由使用了有機溶劑之顯影液的顯影來形成負型圖案者，則無特別限制。

【0199】

例如，將本發明中的曝光步驟設定為利用ArF準分子雷射光所為之曝光處理時，光阻膜可使用任一種通常的ArF準分子雷射光用阻劑組成物。

【0200】

如此的ArF準分子雷射光用阻劑組成物已公知有大量的候選，已公知的樹脂大致有聚(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、聚降莖烯系等，其中，使用有聚(甲基)丙烯酸系樹脂之阻劑組成物，由於在側鏈導入有脂環族骨架而確保了蝕刻耐性，故解析度性能比起其它樹脂系較為優良。

【0201】

負型圖案形成方法中，在形成含矽之阻劑下層膜後，於其上使用光阻組成物溶液來形成光阻膜，宜和含矽之阻劑下層膜同樣地使用旋塗法。旋塗光阻組成物後，實施預烘，溫度落在80~180°C之範圍內，時間落在10~300秒之範圍內較理想。其後實施曝光，並實施有機溶劑顯影，獲得負型之阻劑圖案。又，曝光後宜實施曝光後烘烤(PEB)。

【0202】

該有機溶劑的顯影液可使用含有選自於2-辛酮、2-壬酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-己酮、3-己酮、二異丁基酮、甲基環己酮、苯乙酮、甲基苯乙酮、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸丁烯酯、乙酸異戊酯、乙酸苯酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、戊酸甲酯、戊烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、乳酸戊酯、乳酸異戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、苯乙酸甲酯、甲酸苄酯、甲酸苯乙酯、3-苯基丙酸甲酯、丙酸苄酯、苯乙酸乙酯、乙酸-2-苯基乙酯中之1種以上作為成分之顯影液等，使用顯影液成分中之1種或2種以上的合計為50質量%以上之顯影液的話，考慮改善圖案崩塌等之觀點較理想。

【0203】

本發明之圖案形成方法中，使用含矽之阻劑下層膜作為蝕刻遮罩時，可使用以含有氟龍(flon)系氣體等含氟之氣體作為主成分之氣體來實施蝕刻。為了減小光阻膜的膜損失，含矽之阻劑下層膜之受前述氣體蝕刻的速度宜較快。

【0204】

如此的多層阻劑法中，在含矽之阻劑下層膜與被加工體之間設置有機下層膜，並以有機下層膜作為被加工體之蝕刻遮罩時，有機下層膜宜為具有芳香族

骨架之有機膜，在有機下層膜為犧牲膜的情況等，矽含量若為15質量%以下，則也可為含矽之有機下層膜。

【0205】

如此的有機下層膜可使用：已作為3層阻劑法用或使用矽阻劑組成物之2層阻劑法用之下層膜而公知者；係除日本特開2005-128509號公報記載之4,4'-(9-亞萘基)雙酚醌清漆樹脂(分子量11,000)之外更以醌清漆樹脂為代表之大量的樹脂，且作為2層阻劑法或3層阻劑法之阻劑下層膜材料而公知者等。又，欲比起通常的醌清漆樹脂更為提高耐熱性時，也可加入6,6'-(9-亞萘基)-二(2-萘酚)醌清漆樹脂之類的多環式骨架，亦可選擇聚醌亞胺系樹脂(例如日本特開2004-153125號公報)。

【0206】

上述有機下層膜可使用組成物溶液並和光阻組成物同樣地以旋塗法等形成於被加工體上。以旋塗法等形成有機下層膜後，為了使有機溶劑蒸發，宜實施烘烤。宜在烘烤溫度落在80~300°C之範圍內，且烘烤時間落在10~300秒之範圍內使用。

【0207】

另外，雖取決於蝕刻加工條件而有所不同，有機下層膜的厚度宜為5nm以上，為20nm以上特佳，且宜為50,000nm以下，但不特別限定，本發明之含矽之阻劑下層膜的厚度宜為1nm以上且500nm以下，為300nm以下更佳，為200nm以下再更佳。又，光阻膜的厚度宜為1nm以上且200nm以下。

【0208】

[利用3層阻劑法所為之本發明之圖案形成方法]

利用如於上述的3層阻劑法所為之本發明的負型圖案形成方法如下所述(參照圖1)。在該處理中，首先於被加工體1上利用旋塗製得有機下層膜2(圖1(I-A))。

由於該有機下層膜2係作為蝕刻被加工體1時的遮罩而發揮作用，故蝕刻耐性宜高，且要求不和上層之含矽之阻劑下層膜互混，故宜在以旋塗形成後利用熱或酸進行交聯。

【0209】

於其上使用本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物並利用旋塗法形成含矽之阻劑下層膜3(圖1(I-B))，再於其上利用旋塗法形成光阻膜4(圖1(I-C))。另外，含矽之阻劑下層膜3可使用在光阻膜4曝光時，對應於該曝光部之前述含矽之阻劑下層膜3的曝光後之對於純水的接觸角成為40度以上且未達70度之組成物來形成。

【0210】

光阻膜4係依循既定方法，並使用遮罩5，藉由和光阻膜4相應的光源P，例如藉由使用有KrF準分子雷射光、或ArF準分子雷射光、F₂雷射光、或EUV光來曝光圖案，宜藉由波長為10nm以上且300nm以下之光微影、電子束所為之直接描繪、及奈米壓印中之任一者、或它們的組合來形成圖案(圖1(I-D))，利用適合各別的光阻膜之條件進行加熱處理後(圖1(I-E))，藉由實施有機顯影液所為之顯影操作(負顯影)，其後因應需要實施淋洗，可獲得負型阻劑圖案4a(圖1(I-F))。另外，圖1(I-D)中的4'係因圖案曝光而光阻膜4發生變化的部分。

【0211】

然後，以該負型阻劑圖案4a作為蝕刻遮罩，實施相對於光阻膜4，含矽之阻劑下層膜3之蝕刻速度顯著較高的乾蝕刻條件，例如利用氟系氣體電漿所為之乾蝕刻的蝕刻。結果，可幾乎不受光阻膜之側蝕(side etching)所導致之圖案變化的影響而獲得負型含矽之阻劑下層膜圖案3a(圖1(I-G))。

【0212】

然後，對於轉印有上述得到的負型阻劑圖案4a之具有負型含矽之阻劑下層膜圖案3a之基板，實施有機下層膜2之蝕刻速度顯著較高的乾蝕刻條件，例如利用含氧之氣體電漿所為之反應性乾蝕刻、或含氫-氮之氣體電漿所為之反應性乾蝕刻，並對有機下層膜2進行蝕刻加工。利用該蝕刻步驟可獲得負型有機下層膜圖案2a，同時最上層的光阻膜通常會消失(圖1(I-H))。再以此處得到的負型有機下層膜圖案2a作為蝕刻遮罩，使用被加工體1之乾蝕刻，例如使用氟系乾蝕刻、氯系乾蝕刻，藉此能以良好精度對被加工體1進行蝕刻加工，並將負型圖案1a轉印於被加工體1(圖1(I-I))。

【0213】

又，上述利用3層阻劑法所為之圖案形成方法中，對光阻膜4進行曝光來形成圖案時，有時會有不僅光阻膜4，其下層之含矽之阻劑下層膜3也發生變化的情況。以下，針對該情況邊參照圖2邊進行說明。另外，針對和上述共通之處則省略其說明。

【0214】

對光阻膜4利用使用有遮罩5之圖案曝光來形成圖案(圖2(II-D))。然後實施加熱處理的話，例如含矽之阻劑下層膜3所含的熱硬化性含矽之材料(Sx)具有保護基時，由於光阻膜4的曝光部分所產生的酸之作用，下層之含矽之阻劑下層膜3所含的熱硬化性含矽之材料之保護基會脫離並產生親水性基(羥基或羧基等)。其結果，在光阻膜4之曝光後發生變化的部分4'之下層會形成含矽之阻劑下層膜3發生變化的部分3'(圖2(II-E))。而且，該發生變化的部分3'之對於純水的接觸角會因為保護基的脫離(亦即產生親水性基)而變得比含矽之阻劑下層膜3之接觸角更低。藉由利用該變化，即使在含矽之阻劑下層膜3本身的接觸角較高時，也可在光阻膜4進行曝光時將對應於曝光部之含矽之阻劑下層膜3的曝光後發生變化的部分3'之對於純水的接觸角調節為40度以上且未達70度。

之後的處理和上述同樣地實施即可(圖2(II-F)~(II-I))。

【0215】

如此，取決於含矽之阻劑下層膜3所含的熱硬化性含矽之材料是否有保護基，而可調節含矽之阻劑下層膜3發生變化的部分3'之接觸角。藉此，提高了能使用的含矽之阻劑下層膜形成用組成物的組成之自由度，也可提高顯影方法之自由度。

【0216】

另外，上述係針對熱硬化性含矽之材料具有因酸而脫離之保護基的情況進行說明，但保護基也可因曝光時的熱而脫離，也可為除保護基的脫離之外的變化，並無特別限制。又，針對曝光而形成圖案後之含矽之阻劑下層膜3的變化態樣亦無特別限制。

【0217】

又，上述利用3層阻劑法所為之處理中，也可使用以CVD法形成的有機硬遮罩來替換有機下層膜2。此時也可利用和上述同樣的程序來加工被加工體。

【0218】

本發明之含矽之阻劑下層膜形成用組成物，不僅可形成LWR、CDU良好的上層阻劑圖案，且和上層阻劑與下層有機膜或CVD碳膜等有機硬遮罩之乾蝕刻選擇性優良，故能以良好產率於基板形成半導體裝置用之圖案。

[實施例]

【0219】

以下，例示合成例及實施例與比較例具體地說明本發明，但本發明不限於這些記載。另外，下述例中%表示質量%，分子量測定係利用GPC來進行。

【0220】

[含矽之聚合物的合成]

[合成例1]

於甲醇200g、甲磺酸0.1g及去離子水60g的混合物中添加17.0g之單體101、53.3g之單體102、及7.5g之單體130的混合物，於40°C保持12小時，使其水解縮合。反應結束後，添加丙二醇乙醚(PGEE)200g，並將副產物醇以減壓餾去。於此添加乙酸乙酯1000ml及PGEE 280g，並將水層進行分液。於殘留的有機層中添加離子交換水100ml並進行攪拌、靜置、分液。重複該步驟3次。將殘留的有機層以減壓進行濃縮，獲得含矽之化合物1之PGEE溶液480g(化合物濃度10%)。測定該物質之以聚苯乙烯換算之分子量時， $M_w=2,400$ 。

【0221】

以和合成例1同樣的條件使用表1-1~1-2所示之單體(含矽之聚合物的反應原料)，實施合成例2至合成例55，分別獲得標的物。

【0222】

[合成例56]

於甲醇200g、35%鹽酸0.1g及去離子水60g的混合物中添加6.8g之單體101、60.9g之單體102、及20.1g之單體149的混合物，於40°C保持12小時，使其水解縮合。反應結束後，添加丙二醇乙醚(PGEE)620g，並將副產物醇以減壓餾去，獲得含矽之化合物20之PGEE溶液570g(化合物濃度10%)。測定該物質之以聚苯乙烯換算之分子量時， $M_w=2,100$ 。

【0223】

以和合成例56同樣的條件使用表1-2所示之單體，實施合成例57至合成例60，分別獲得標的物。

【0224】

[表1-1]

合成例	反應原料	Mw
1	單體101：17.0g、單體102：53.3g、單體130：7.5g	2400
2	單體100：5.0g、單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體131：7.6g	2700
3	單體100：5.0g、單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體132：7.9g	2700
4	單體100：5.0g、單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體133：6.5g	2200
5	單體100：5.0g、單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體134：6.9g	2600
6	單體101：17.0g、單體102：53.3g、單體135：6.4g	2700
7	單體100：5.0g、單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體136：6.8g	2600
8	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體137：15.7g	2400
9	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體138：13.1g	2600
10	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體139：14.8g	2500
11	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體140：13.9g	2400
12	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體141：10.4g	2700
13	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體142：20.8g	2200
14	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體143：19.1g	2400
15	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體144：9.0g	2300
16	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體145：13.2g	2300
17	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體146：12.7g	2800
18	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體147：13.3g	2900
19	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體148：12.1g	2800
20	單體101：17.0g、單體102：45.7g、單體154：21.6g	2800
21	單體101：17.0g、單體102：45.7g、單體155：20.3g	2800
22	單體101：17.0g、單體102：45.7g、單體156：20.3g	2300
23	單體101：17.0g、單體102：45.7g、單體157：23.4g	2700
24	單體101：17.0g、單體102：45.7g、單體158：23.6g	2200
25	單體101：20.4g、單體102：38.1g、單體159：27g	2700
26	單體101：20.4g、單體102：38.1g、單體160：34.3g	2200
27	單體101：20.4g、單體102：38.1g、單體161：26.7g、單體170：8.4g	2000
28	單體101：20.4g、單體102：38.1g、單體162：19.1g、單體170：8.4g	2300
29	單體101：20.4g、單體102：38.1g、單體163：20.0g、單體170：8.4g	2400
30	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體140：7.0g、單體111：7.0g	2800
31	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體130：7.5g、單體111：7.0g	2300
32	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體140：7.0g、單體114：6.2g	2200
33	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體144：4.5g、單體111：7.0g	2300
34	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體151：6.6g、單體116：8.9g	2400
35	單體101：13.6g、單體102：53.3g、單體134：6.9g、單體114：6.2g	2600
36	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體133：13.0g、單體115：5.1g	2200
37	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體138：13.1g、單體113：7.3g	2200
38	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體139：14.8g、單體113：7.3g	2500
39	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體159：13.5g、單體113：7.3g	2400
40	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體157：15.6g、單體110：5.9g	2600
41	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體146：12.7g、單體110：5.9g	3000
42	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體144：9.0g、單體113：7.3g	2800
43	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體158：15.7g、單體111：7.0g	2000
44	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體144：9.0g、單體110：5.9g	2900

【0225】

[表1-2]

合成例	反應原料	Mw
45	單體101：10.2g、單體102：53.3g、單體158：15.7g、單體116：8.9g	2600
46	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體135：19.2g、單體112：6.6g	2000
47	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體146：19.1g、單體116：8.9g	2300
48	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體143：28.7g、單體112：6.6g	2500
49	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體133：19.5g、單體110：5.9g	2100
50	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體150：19.4g、單體111：7.0g	2500
51	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體150：19.4g、單體116：8.9g	2900
52	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體133：19.5g、單體114：6.2g	2400
53	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體147：20.0g、單體111：7.0g	2500
54	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體143：28.7g、單體111：7.0g	2700
55	單體101：6.8g、單體102：53.3g、單體146：19.1g、單體111：7.0g	2800
56	單體101：6.8g、單體102：60.9g、單體149：20.1g	2100
57	單體101：6.8g、單體102：60.9g、單體150：12.9g	2500
58	單體101：6.8g、單體102：60.9g、單體151：13.2g	2000
59	單體101：6.8g、單體102：60.9g、單體152：15.9g	2200
60	單體101：6.8g、單體102：60.9g、單體153：14.7g	2000

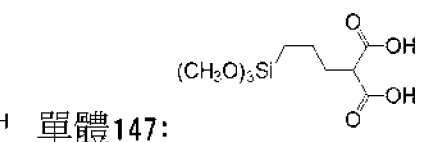
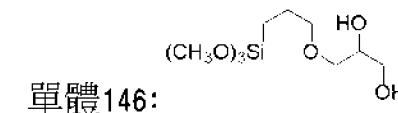
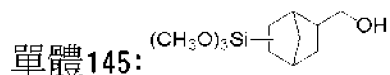
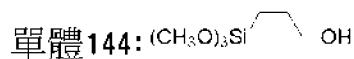
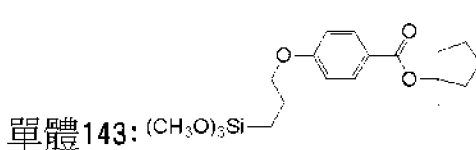
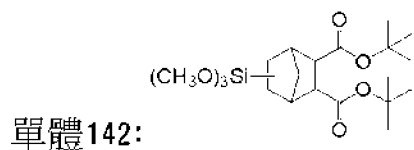
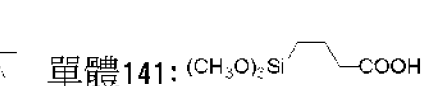
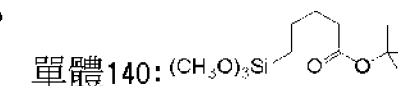
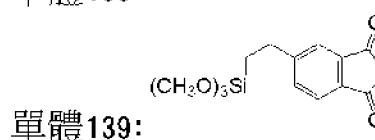
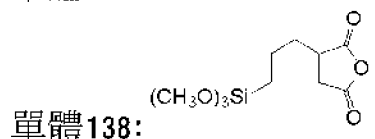
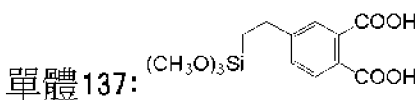
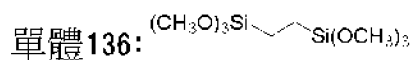
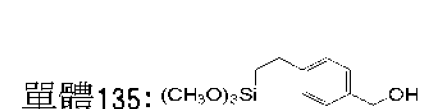
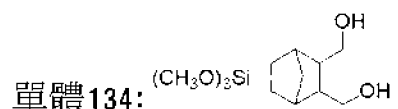
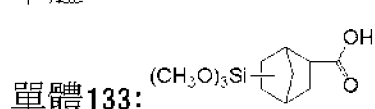
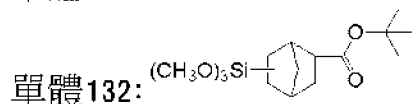
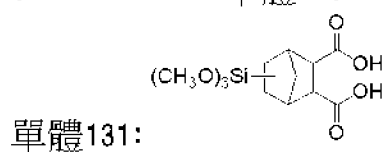
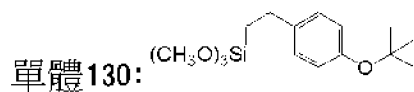
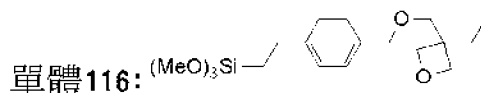
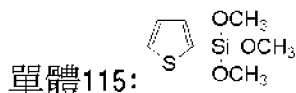
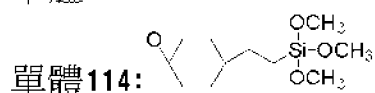
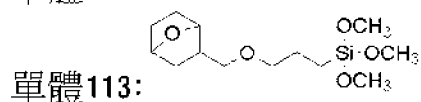
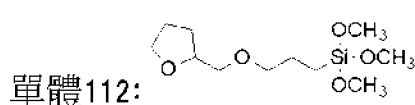
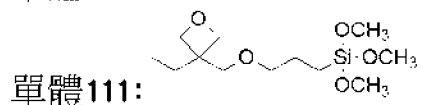
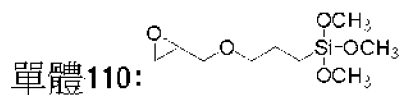
【0226】

[化43]

單體100: $C_6H_5Si(OCH_3)_3$

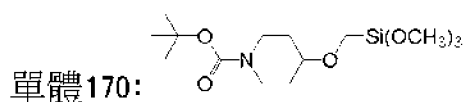
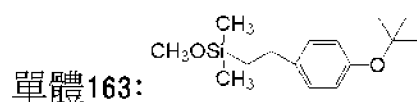
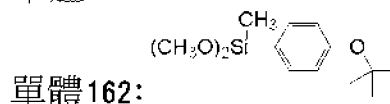
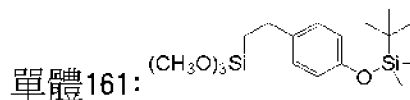
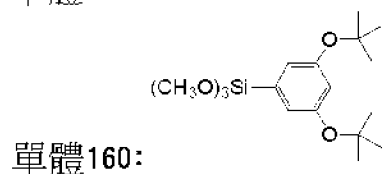
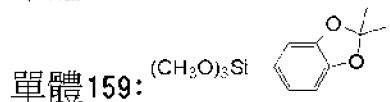
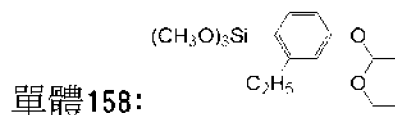
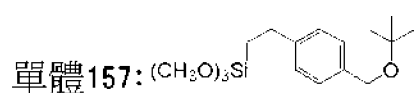
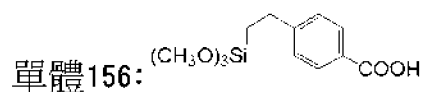
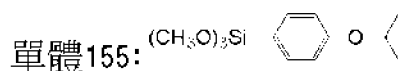
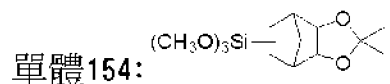
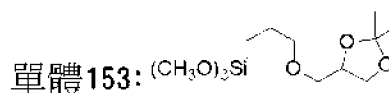
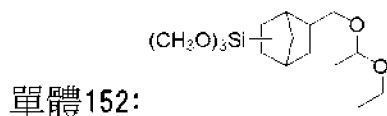
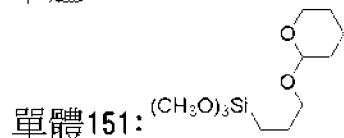
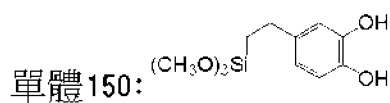
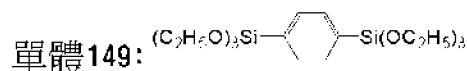
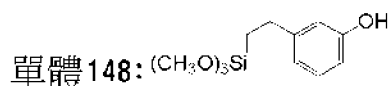
單體101: $CH_3Si(OCH_3)_3$

單體102: $Si(OCH_3)_4$



【0227】

[化44]



【0228】

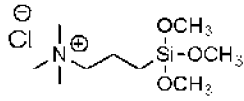
[含矽之硬化觸媒的合成]

[合成例2-1]

於甲醇120g、70%硝酸0.1g及去離子水60g的混合物中添加13.6g之單體101、53.3g之單體102、及12.9g之單體121的混合物，於室溫攪拌20小時。於得到的反應混合物中添加PGEE 500g，並將副產物醇及過量的水以減壓餾去，獲得聚矽氧烷化合物Z-1之PGEE溶液450g(聚合物濃度10%)。測定該物質之以聚苯乙烯換算之分子量時， $M_w=3,000$ 。

[化45]

單體 121:



【0229】

[實施例、比較例]

將上述合成例得到的含矽之化合物1~60、熱硬化觸媒、添加物、表3所示之光酸產生劑(通式(P-0)表示之化合物等)、溶劑、水，以表2-1~2-4所示之比例進行混合，並利用0.1 μm 之氟樹脂製過濾器進行過濾，藉此分別製得含矽之阻劑下層膜形成用組成物溶液，分別稱為Sol.1~77。

【0230】

[表2-1]

Sol. No.	含矽之化合物 (質量份)	熱硬化觸媒 (質量份)	添加物 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	溶劑 (質量份)	水 (質量份)
1	1 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-1 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
2	2 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-6 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
3	3 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-7 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
4	4 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-8 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
5	5 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-9 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
6	6 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-10 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
7	7 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-11 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
8	1 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-12 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
9	2 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-12 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
10	3 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-1 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
11	4 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-2 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
12	5 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-3 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
13	6 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-4 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
14	7 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-5 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
15	1 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-13 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
16	1 (1.0)	TPSMA (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-14 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
17	1 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-15 (0.01)	PGEE (150)	水 (15)
18	8 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-12 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
19	9 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-1 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
20	10 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-2 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
21	11 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-3 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
22	12 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-4 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
23	13 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-5 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
24	14 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-6 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
25	15 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-7 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)

【0231】

[表2-2]

Sol. No.	含矽之化合物 (質量份)	熱硬化觸媒 (質量份)	添加物 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	溶劑 (質量份)	水 (質量份)
26	16 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-8 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
27	17 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-9 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
28	18 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-10 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
29	19 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-11 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
30	20 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-12 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
31	21 (1.0)	TPSMA (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-2 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
32	21 (1.0)	QBANO ₃ (0.04)	馬來酸 (0.01)	PAG-3 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
33	21 (1.0)	TPSTFA (0.04)	馬來酸 (0.01)	PAG-4 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
34	21 (1.0)	QMAMA (0.04)	馬來酸 (0.01)	PAG-5 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
35	21 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-1 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
36	22 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-2 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
37	23 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-3 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
38	24 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-4 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
39	25 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-5 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
40	26 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-6 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
41	27 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-7 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
42	28 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-8 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
43	29 (1.0)	TMPANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-9 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
44	30 (1.0)	TMPANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-10 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
45	31 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-6 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
46	32 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-7 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
47	33 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-8 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
48	34 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-9 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
49	35 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-10 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
50	36 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-11 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)

【0232】

[表2-3]

Sol. No.	含矽之化合物 (質量份)	熱硬化觸媒 (質量份)	添加物 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	溶劑 (質量份)	水 (質量份)
51	37 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-12 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
52	38 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-1 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
53	39 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-2 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
54	40 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-3 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
55	41 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-4 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
56	42 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-5 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
57	43 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-6 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
58	44 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-7 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
59	45 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-8 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
60	46 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-9 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
61	47 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-10 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
62	48 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-11 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
63	49 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-12 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
64	50 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-1 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
65	51 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-2 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
66	52 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-3 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
67	53 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-4 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
68	54 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-5 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
69	55 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-6 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
70	56 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-7 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
71	57 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-8 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
72	58 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-9 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
73	59 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-10 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
74	60 (1.0)	Z-1 (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-11 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)

【0233】

[表2-4]

Sol. No.	含矽之化合物 (質量份)	熱硬化觸媒 (質量份)	添加物 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	溶劑 (質量份)	水 (質量份)
75	19 (1.0)	QBANO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-13 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
76	19 (1.0)	TPSMA (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-14 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)
77	19 (1.0)	TPSNO ₃ (0.01)	馬來酸 (0.01)	PAG-15 (0.01)	PGEE (450)	水 (45)

【0234】

TPSNO₃：硝酸三苯基銻

TMPANO₃：硝酸三甲基苯基銻

TPSMA：馬來酸單(三苯基銻)

QBANO₃：硝酸四丁基銻

TPSTFA：三氟乙酸三苯基銻

QMAMA：馬來酸單(四甲基銻)

PGEE：丙二醇乙醚

【0235】

[表3]

PAG		PAG	
1		9	
2		10	
3		11	
4		12	
5		13	
6		14	
7		15	
8			

【0236】

[ArF曝光、負型顯影所為之圖案化試驗]

於矽晶圓上以膜厚200nm形成信越化學工業(股)製旋塗式碳膜ODL-301(碳含量88質量%)。於其上塗佈含矽之阻劑下層膜形成用組成物Sol.1~17並以240°C加熱60秒，製得膜厚35nm之含矽之膜Film1~17。

【0237】

然後，於該含矽之膜上塗佈表4記載之負顯影用ArF阻劑溶液(PR-A1、PR-A2)，並以100°C烘烤60秒，形成膜厚100nm之光阻層。於光阻膜上塗佈浸潤式保護膜(TC-1)，並以90°C烘烤60秒，形成膜厚50nm之保護膜。

另外於該含矽之膜上塗佈表4記載之負顯影用ArF阻劑溶液(PR-A3)，並以100°C烘烤60秒，形成膜厚100nm之光阻層。

然後，以ArF浸潤式曝光裝置(Nikon(股)製；NSR-S610C，NA1.30， σ 0.98/0.65，35度偶極偏光照明，6%半階調相位偏移遮罩)進行曝光，並以100°C烘烤(PEB)60秒，邊以30rpm使其旋轉邊從顯影噴嘴噴吐作為顯影液之乙酸丁酯3秒，其後停止旋轉實施浸置顯影27秒，以二異戊醚淋洗後進行旋轉乾燥，並以100°C烘烤20秒，使淋洗溶劑蒸發。

利用該圖案化獲得43nm之負型之線與間距圖案(line and space pattern)。以日立製作所(股)製電子顯微鏡(S-4700)測定得到的圖案之剖面形狀，並以日立先端科技(股)製電子顯微鏡(CG4000)測定圖案粗糙度(LWR)(表6-1~6-2)。

【0238】

[表4]

PR	聚合物 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	鹼 (質量份)	撥水性聚合物 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-A1	PRP-A1 (100)	PAG1 (7.0)	淬滅劑 (1.0)	無	PGMEA (2,500)
PR-A2	PRP-A2 (100)	PAG1 (7.0)	淬滅劑 (1.0)	無	PGMEA (2,500)
PR-A3	PRP-A2 (100)	PAG1 (10.0)	淬滅劑 (2.0)	撥水性聚合物1 (4.0)	PGMEA (2,500)

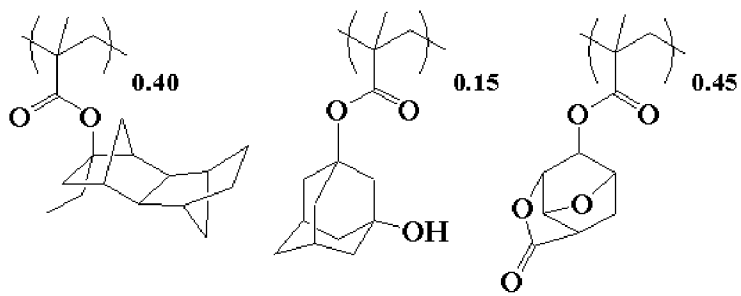
【0239】

阻劑用聚合物：PRP-A1

分子量(Mw)=8,600

分散度(Mw/Mn)=1.88

[化46]



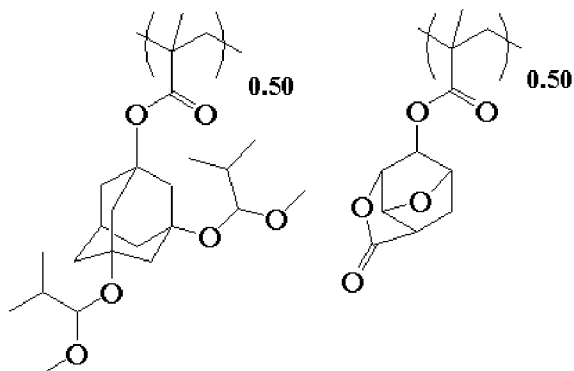
【0240】

阻劑用聚合物：PRP-A2

分子量(Mw)=8,900

分散度(Mw/Mn)=1.93

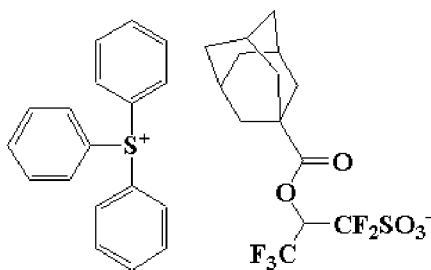
[化47]



【0241】

酸產生劑：PAG1(表4所記載者)

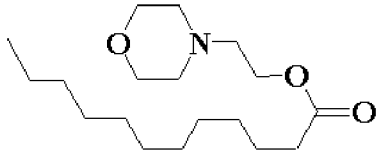
[化48]



【0242】

鹼：淬滅劑

[化49]



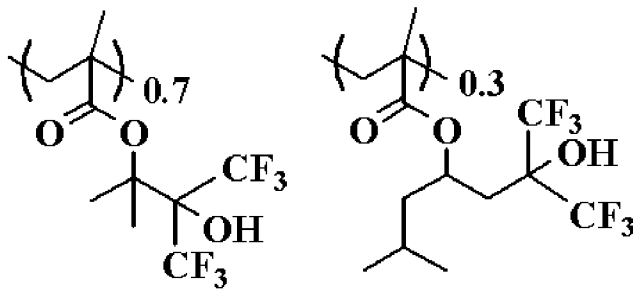
【0243】

就浸潤式保護膜(TC-1)而言，係藉由使表5所示之組成的樹脂溶解於溶劑中，並以 $0.1\mu\text{m}$ 之氟樹脂製過濾器進行過濾來製得。

保護膜聚合物

分子量(M_w)=8,800分散度(M_w/M_n)=1.69

[化50]



【0244】

[表5]

	聚合物 (質量份)	有機溶劑 (質量份)
TC-1	保護膜聚合物(100)	二異戊醚(2700) 2-甲基-1-丁醇(270)

【0245】

[表6-1]

例	含矽之阻劑下層膜	ArF阻劑	顯影後圖案剖面形狀	LWR
實施例1-1	Film1	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-2	Film2	PR-A1	垂直形狀	1.7
實施例1-3	Film3	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-4	Film4	PR-A1	垂直形狀	1.7
實施例1-5	Film5	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-6	Film6	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-7	Film7	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-8	Film8	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-9	Film9	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-10	Film10	PR-A1	垂直形狀	1.7
實施例1-11	Film11	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-12	Film12	PR-A1	垂直形狀	1.6
實施例1-13	Film13	PR-A1	垂直形狀	1.7
實施例1-14	Film14	PR-A1	垂直形狀	1.7
實施例1-15	Film1	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-16	Film2	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-17	Film3	PR-A2	垂直形狀	1.7
實施例1-18	Film4	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-19	Film5	PR-A2	垂直形狀	1.7
實施例1-20	Film6	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-21	Film7	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-22	Film8	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-23	Film9	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-24	Film10	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-25	Film11	PR-A2	垂直形狀	1.7
實施例1-26	Film12	PR-A2	垂直形狀	1.7
實施例1-27	Film13	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-28	Film14	PR-A2	垂直形狀	1.6
實施例1-29	Film1	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-30	Film2	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-31	Film3	PR-A3	垂直形狀	1.7
實施例1-32	Film4	PR-A3	垂直形狀	1.7
實施例1-33	Film5	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-34	Film6	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-35	Film7	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-36	Film8	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-37	Film9	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-38	Film10	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-39	Film11	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-40	Film12	PR-A3	垂直形狀	1.7
實施例1-41	Film13	PR-A3	垂直形狀	1.6
實施例1-42	Film14	PR-A3	垂直形狀	1.6

【0246】

[表6-2]

例	含矽之阻劑下層膜	ArF阻劑	顯影後圖案剖面形狀	LWR
比較例1-1	Film15	PR-A1	垂直形狀	1.9
比較例1-2	Film16	PR-A1	垂直形狀	2.2
比較例1-3	Film17	PR-A1	垂直形狀	2.1
比較例1-4	Film15	PR-A2	垂直形狀	1.9
比較例1-5	Film16	PR-A2	垂直形狀	2.0
比較例1-6	Film17	PR-A2	垂直形狀	2.0
比較例1-7	Film15	PR-A3	垂直形狀	2.0
比較例1-8	Film16	PR-A3	垂直形狀	2.0
比較例1-9	Film17	PR-A3	垂直形狀	2.1

【0247】

如表6-1~6-2所示，可確認添加本發明之酸產生劑的話，比起比較例所示之習知型的酸產生劑，可形成LWR小的圖案。

【0248】

[EUV曝光、負型顯影所為之圖案化試驗]

於矽晶圓上塗佈含矽之阻劑下層膜形成用組成物Sol.18~77，並以240°C加熱60秒，製得膜厚20nm之含矽之膜Film18~77。

【0249】

然後，將下述成分以表7之比例溶解而成的阻劑材料旋塗於Film18~77上，使用加熱板以105°C預烘60秒，製得膜厚60nm之阻劑膜。對此使用ASML公司製EUV掃描式曝光機NXE3300(NA0.33， σ 0.9/0.6，四極照明，晶圓上尺寸為節距50nm)進行曝光，於加熱板上實施100°C、60秒之PEB，邊以30rpm使其旋轉邊從顯影噴嘴噴吐作為顯影液之乙酸丁酯3秒鐘，其後停止旋轉並實施浸置顯影27秒，以二異戊醚淋洗後進行旋轉乾燥，並以100°C烘烤20秒使淋洗溶劑蒸發，獲得尺寸25nm之孔洞圖案。

使用日立先端科技(股)製之測長SEM(CG5000)觀察以孔洞尺寸為25nm之條件形成時的剖面形狀，並測定此時的孔洞50個之尺寸，求得尺寸偏差(CDU, 3σ)。結果如表10-1~10-2所示。

【0250】

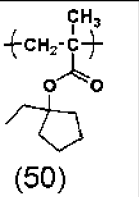
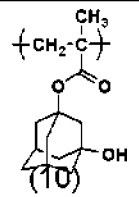
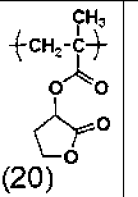
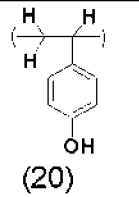
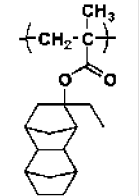
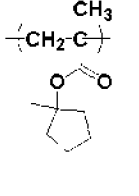
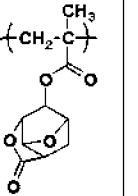
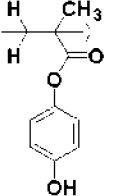
[表7]

	基礎樹脂 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	鹼性化合物 (質量份)	界面活性劑 (質量份)	溶劑 (質量份)
PR-E1	PRP-E1 (85)	PAG-E1 (15.0)	Q-E1 (0.3)	FC-4430 (0.1)	PGMEA(2800) CyHO(1400)
PR-E2	PRP-E2 (85)	PAG-E1 (15.0)	Q-E1 (0.3)	FC-4430 (0.1)	PGMEA(2800) CyHO(1400)

界面活性劑：3M公司製FC-4430

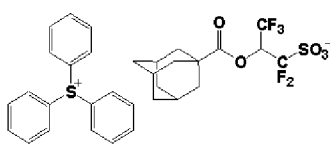
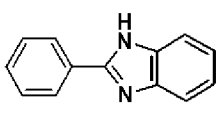
【0251】

[表8]

	構成單元				Mw	Mw/Mn
	單元 -1	單元 -2	單元 -3	單元 -4		
PRP-E1	 (50)	 (10)	 (20)	 (20)	9200	1.9
PRP-E2	 (10)	 (40)	 (20)	 (30)	8500	1.8

【0252】

[表9]

PAG-E1	Q-E1
	

【0253】

[表10-1]

例	含矽之阻劑下層膜	EUV阻劑	孔洞圖案之剖面形狀	CDU
實施例2-1	Film18	PR-E1	垂直形狀	2.6
實施例2-2	Film19	PR-E1	垂直形狀	2.8
實施例2-3	Film20	PR-E1	垂直形狀	2.6
實施例2-4	Film21	PR-E1	垂直形狀	2.5
實施例2-5	Film22	PR-E1	垂直形狀	2.7
實施例2-6	Film23	PR-E1	垂直形狀	2.9
實施例2-7	Film24	PR-E1	垂直形狀	2.8
實施例2-8	Film25	PR-E1	垂直形狀	2.5
實施例2-9	Film26	PR-E1	垂直形狀	2.5
實施例2-10	Film27	PR-E1	垂直形狀	2.8
實施例2-11	Film28	PR-E1	垂直形狀	2.7
實施例2-12	Film29	PR-E1	垂直形狀	2.7
實施例2-13	Film30	PR-E1	垂直形狀	2.6
實施例2-14	Film31	PR-E1	垂直形狀	2.7
實施例2-15	Film32	PR-E1	垂直形狀	2.5
實施例2-16	Film33	PR-E1	垂直形狀	2.7
實施例2-17	Film34	PR-E1	垂直形狀	2.8
實施例2-18	Film35	PR-E1	垂直形狀	2.6
實施例2-19	Film36	PR-E1	垂直形狀	2.7
實施例2-20	Film37	PR-E1	垂直形狀	2.5
實施例2-21	Film38	PR-E1	垂直形狀	2.7
實施例2-22	Film39	PR-E1	垂直形狀	2.7
實施例2-23	Film40	PR-E1	垂直形狀	2.8
實施例2-24	Film41	PR-E1	垂直形狀	2.9
實施例2-25	Film42	PR-E1	垂直形狀	2.8
實施例2-26	Film43	PR-E2	垂直形狀	2.8
實施例2-27	Film44	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-28	Film45	PR-E2	垂直形狀	2.5
實施例2-29	Film46	PR-E2	垂直形狀	2.7
實施例2-30	Film47	PR-E2	垂直形狀	2.7
實施例2-31	Film48	PR-E2	垂直形狀	2.9
實施例2-32	Film49	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-33	Film50	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-34	Film51	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-35	Film52	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-36	Film53	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-37	Film54	PR-E2	垂直形狀	2.5
實施例2-38	Film55	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-39	Film56	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-40	Film57	PR-E2	垂直形狀	2.9
實施例2-41	Film58	PR-E2	垂直形狀	2.8
實施例2-42	Film59	PR-E2	垂直形狀	2.5

【0254】

[表10-2]

例	含矽之阻劑下層膜	EUV阻劑	孔洞圖案之剖面形狀	CDU
實施例2-43	Film60	PR-E2	垂直形狀	2.7
實施例2-44	Film61	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-45	Film62	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-46	Film63	PR-E2	垂直形狀	2.5
實施例2-47	Film64	PR-E2	垂直形狀	2.4
實施例2-48	Film65	PR-E2	垂直形狀	2.5
實施例2-49	Film66	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-50	Film67	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-51	Film68	PR-E2	垂直形狀	2.7
實施例2-52	Film69	PR-E2	垂直形狀	2.4
實施例2-53	Film70	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-54	Film71	PR-E2	垂直形狀	2.6
實施例2-55	Film72	PR-E2	垂直形狀	2.5
實施例2-56	Film73	PR-E2	垂直形狀	2.5
實施例2-57	Film74	PR-E2	垂直形狀	2.6
比較例2-1	Film75	PR-E1	垂直形狀	3.1
比較例2-2	Film76	PR-E1	垂直形狀	3.0
比較例2-3	Film77	PR-E1	垂直形狀	3.0
比較例2-4	Film75	PR-E2	垂直形狀	3.0
比較例2-5	Film76	PR-E2	垂直形狀	3.3
比較例2-6	Film77	PR-E2	垂直形狀	3.1

【0255】

如表10-1~10-2所示，可確認添加本發明之酸產生劑的話，比起比較例所示之習知型的酸產生劑，可形成CDU優良的圖案。

【0256】

另外，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態為例示，具有和本發明之申請專利範圍所記載的技術思想實質上相同之構成、發揮同樣的作用效果者，皆意欲包含於本發明之技術範圍內。

【符號說明】

【0257】

1:被加工體

1a:負型圖案

2:有機下層膜

2a:負型有機下層膜圖案

3:含矽之阻劑下層膜

3':含矽之阻劑下層膜3發生變化的部分

3a:負型含矽之阻劑下層膜圖案

4:光阻膜

4':光阻膜4發生變化的部分

4a:負型阻劑圖案

5:遮罩

P:光源

【發明申請專利範圍】

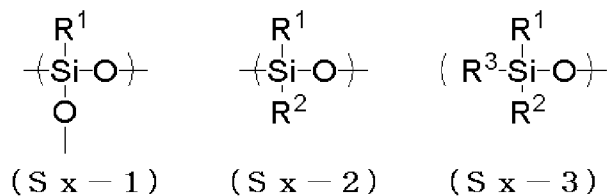
【請求項1】

一種含矽之阻劑下層膜形成用組成物，含有：

熱硬化性含矽之材料，包含下述通式(Sx-1)表示之重複單元、下述通式(Sx-2)表示之重複單元、及下述通式(Sx-3)表示之次結構中之任一種以上，及

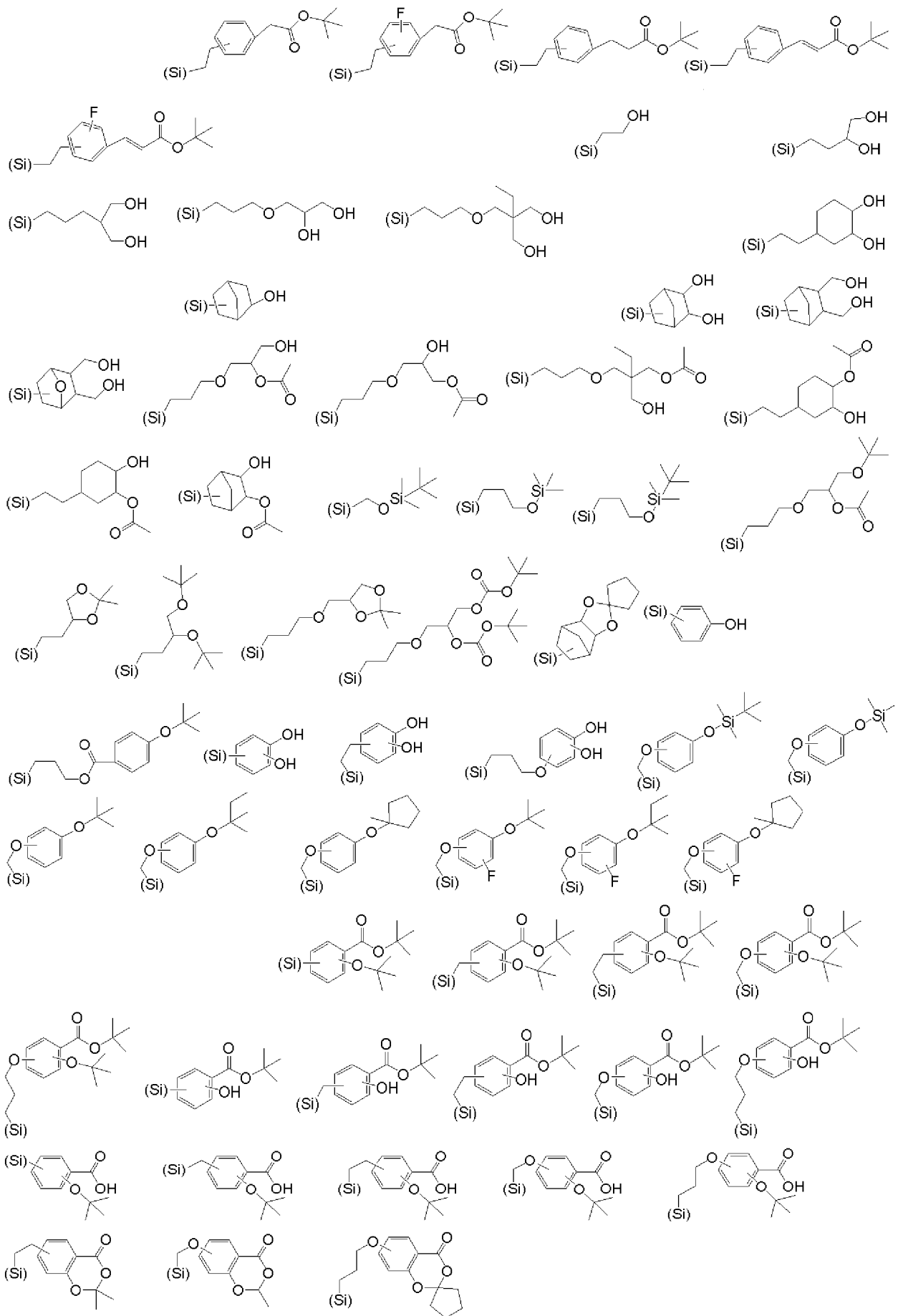
下述通式(P-0)表示之化合物；

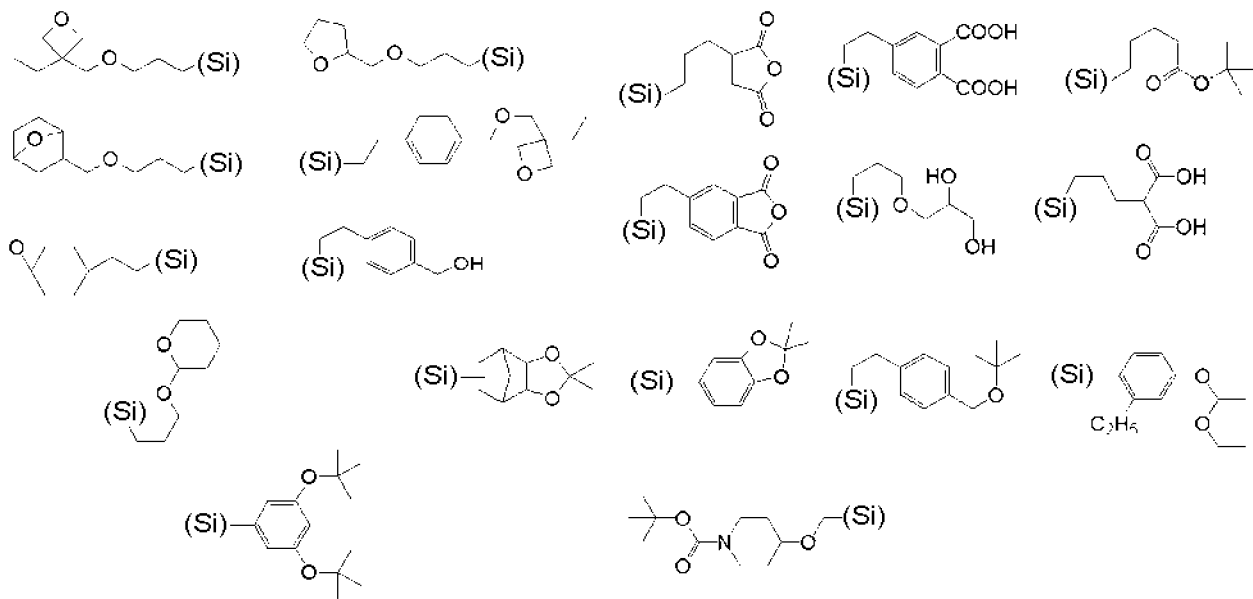
該通式(P-0)表示之化合物之含量，相對於該熱硬化性含矽之材料100質量份，為0.1~20質量份；



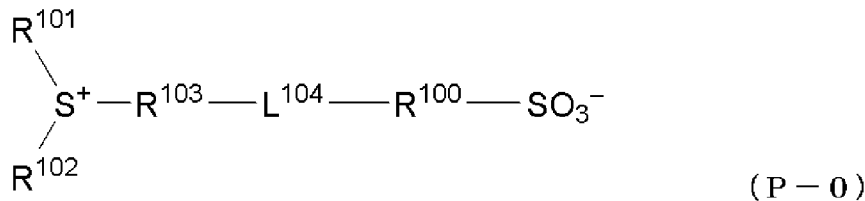
式中，R¹各自獨立地為選自下列群組中的有機基；R²、R³分別獨立地和R¹相同，或為氫原子或碳數1~30之1價取代基；

群組：





其中，(Si)係為了表示和Si的鍵結位置而記載；



式(P-0)中， R^{100} 表示經1個以上之氟原子取代的2價有機基， R^{101} 及 R^{102} 分別獨立地表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之1價烴基； R^{103} 表示也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基；又， R^{101} 與 R^{102} 、或 R^{101} 與 R^{103} 也可互相鍵結並和式中之硫原子一起形成環； L^{104} 表示單鍵、或也可經雜原子取代或也可插入雜原子之碳數1~20之直鏈狀或分支狀或環狀之2價烴基。

【請求項2】

如請求項1之含矽之阻劑下層膜形成用組成物，更含有交聯觸媒。

【請求項3】

如請求項2之含矽之阻劑下層膜形成用組成物，其中，該交聯觸媒為銻鹽、鋇鹽、鎘鹽、銨鹽或具有它們作為結構的一部分之聚矽氧烷、或鹼金屬鹽。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之含矽之阻劑下層膜形成用組成物，更含有具有酸分解性取代基之含氮化合物，且該含氮化合物係選自於由在氮原子上具有酸分解性取代基之水解性矽化合物、其水解縮合物、及含有它們之含矽化合物之化合物的混合物所製成的聚矽氧烷構成之群組。

【請求項5】

一種圖案形成方法，其特徵為：

於被加工體上使用塗佈型有機下層膜材料來形成有機下層膜，於該有機下層膜之上使用如請求項1至4中任一項之含矽之阻劑下層膜形成用組成物來形成含矽之阻劑下層膜，於該含矽之阻劑下層膜上使用化學增幅型阻劑組成物來形成光阻膜，於加熱處理後對該光阻膜進行曝光，使用有機溶劑顯影液使該光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以該形成有圖案之光阻膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於該含矽之阻劑下層膜，以該轉印有圖案之含矽之阻劑下層膜作為遮罩並利用乾蝕刻對該有機下層膜進行圖案轉印，再以該轉印有圖案之有機下層膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於該被加工體。

【請求項6】

一種圖案形成方法，其特徵為：

於被加工體上利用CVD法形成以碳作為主成分之有機硬遮罩，於該有機硬遮罩之上使用如請求項1至4中任一項之含矽之阻劑下層膜形成用組成物來形成含矽之阻劑下層膜，於該含矽之阻劑下層膜上使用化學增幅型阻劑組成物來形成光阻膜，於加熱處理後對該光阻膜進行曝光，使用有機溶劑顯影液使該光阻膜之未曝光部溶解，藉此形成負型圖案，以該形成有圖案之光阻膜作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於該含矽之阻劑下層膜，以該轉印有圖案之含矽之阻劑下層膜作為遮罩並利用乾蝕刻對該有機硬遮罩進行圖案轉印，再以該轉印有圖案之有機硬遮罩作為遮罩並利用乾蝕刻將圖案轉印於該被加工體。

【請求項7】

如請求項5或6之圖案形成方法，其中，該光阻膜之圖案形成係藉由利用波長為10nm以上且300nm以下之光微影、電子束所為之直接描繪、奈米壓印或它們的組合來進行之圖案形成。

【請求項8】

如請求項5或6之圖案形成方法，其中，該被加工體為半導體裝置基板、金屬膜、合金膜、金屬碳化膜、金屬氧化膜、金屬氮化膜、金屬氧化碳化膜或金屬氧化氮化膜。

【請求項9】

如請求項5或6之圖案形成方法，其中，構成該被加工體之金屬為矽、鎳、鈦、鎢、鉛、鋅、鉻、鎳、鎳、銅、銀、金、銻、砷、鈹、鉭、鉍、鋁、鐵、鉬、鈷或它們的合金。

【發明圖式】

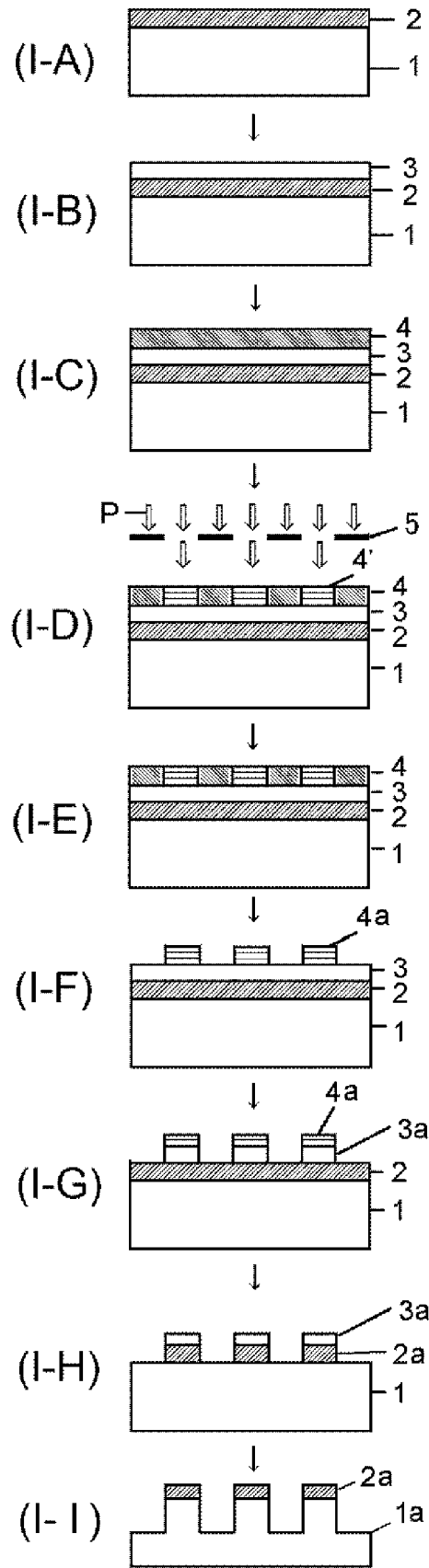


圖 1

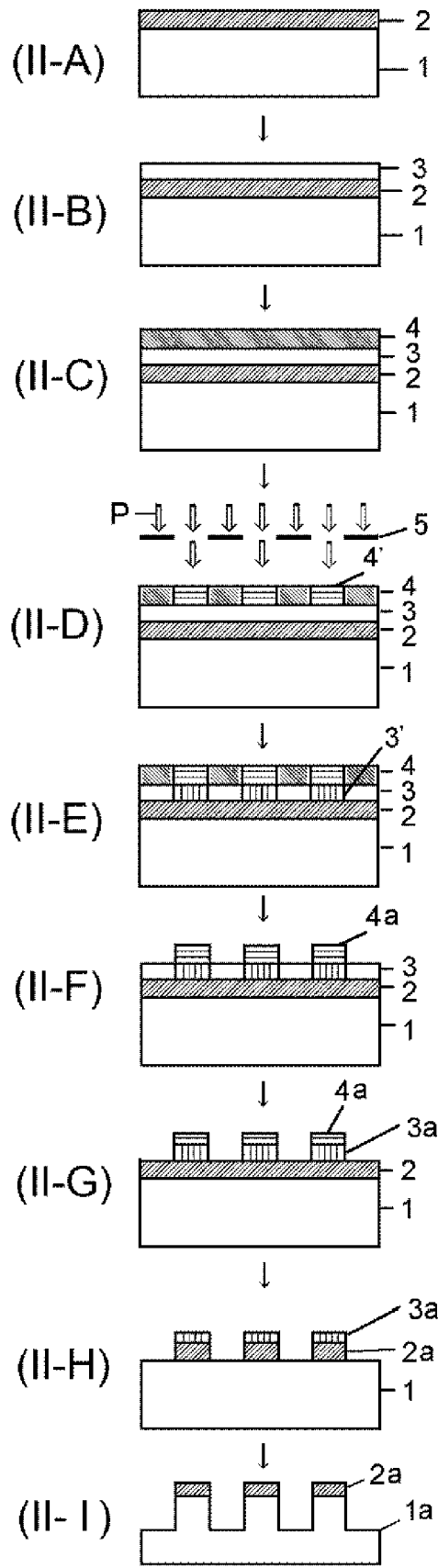


圖 2