



(10) 申请公布号 CN 118647935 A

(43) 申请公布日 2024.09.13

(21) 申请号 202380020468.4

(22) 申请日 2023.02.17

(30) 优先权数据

2022-024068 2022.02.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005661 2023.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/157943 JA 2023.08.24

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 加藤宏大 武田谕 志垣修平

柴山亘

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

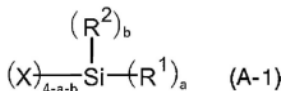
权利要求书4页 说明书59页

(54) 发明名称

具有不饱和键和环式结构的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物

(57) 摘要

一种含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物，其用于形成在含有金属的抗蚀剂膜与基板之间形成的含有硅的抗蚀剂下层膜，所述含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有：[A]成分：聚硅氧烷；以及[C]成分：溶剂，上述聚硅氧烷包含来源于下述式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的结构单元。(在式(A-1)中，a表示1~3的整数。b表示0~2的整数。a+b表示1~3的整数。R¹表示具有不饱和键并且具有环结构的有机基。)

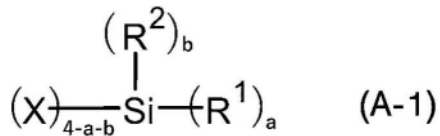


1. 一种含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其用于形成在含有金属的抗蚀剂膜与基板之间形成的含有硅的抗蚀剂下层膜,所述含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有:

[A]成分:聚硅氧烷;以及

[C]成分:溶剂,

所述聚硅氧烷包含来源于下述式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的结构单元,



在式(A-1)中,a表示1~3的整数;

b表示0~2的整数;

a+b表示1~3的整数;

R¹表示具有不饱和键并且具有环结构的有机基;

R²表示可以被取代的烷基、可以被取代的卤代烷基、可以被取代的烷氧基烷基、或可以被取代的烯基,或表示具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基、具有烷氧基的有机基、具有磺酰基的有机基、或具有氰基的有机基、或它们的2种以上的组合;

X表示烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、或卤原子;

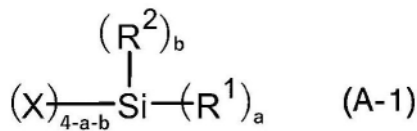
在R¹、R²及X各自为多个的情况下,多个R¹、R²及X可以相同,也可以不同。

2. 一种含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其用于形成在含有金属的抗蚀剂膜与基板之间形成的含有硅的抗蚀剂下层膜,所述含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有:

[A']成分:聚硅氧烷;

[B]成分:下述式(A-1)所示的水解性硅烷(A);以及

[C]成分:溶剂,



在式(A-1)中,a表示1~3的整数;

b表示0~2的整数;

a+b表示1~3的整数;

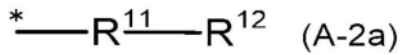
R¹表示具有不饱和键并且具有环结构的有机基;

R²表示可以被取代的烷基、可以被取代的卤代烷基、可以被取代的烷氧基烷基、或可以被取代的烯基,或表示具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基、具有烷氧基的有机基、具有磺酰基的有机基、或具有氰基的有机基、或它们的2种以上的组合;

X表示烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、或卤原子;

在R¹、R²及X各自为多个的情况下,多个R¹、R²及X可以相同,也可以不同。

3. 根据权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述式(A-1)中的R¹由下述式(A-2a)表示,

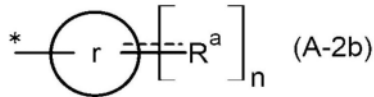


在式 (A-2a) 中, R^{11} 表示单键、或可以具有离子键的2价有机基;

R^{12} 表示具有不饱和键并且具有环结构的基团;

* 表示结合键。

4. 根据权利要求3所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述式 (A-2a) 中的 R^{12} 由下述式 (A-2b) 表示,



在式 (A-2b) 中, r 表示环结构;

--- 表示单键、或双键; 其中,

在 --- 为单键时, R^a 表示卤原子、或1价基团,

在 --- 为双键时, R^a 表示氧原子;

n 为0以上, 并且表示环结构 r 能够具有的取代基的数 n 以下;

在 n 为2以上时,

--- 及 R^a 可以相同, 也可以不同;

在环结构 r 在构成环的键中具有双键的情况下, n 可以为0;

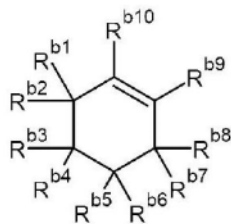
在环结构 r 仅具有单键作为构成环的键的情况下, n 为1以上, 并且,

--- 中的至少1个为双键, 或至少1个 R^a 具有不饱和键;

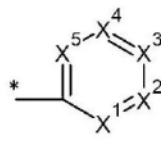
* 表示结合键。

5. 根据权利要求4所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 环结构 r 为单环式5元环结构、单环式6元环结构、二环式结构、或三环式结构。

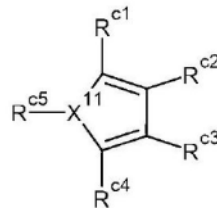
6. 根据权利要求4所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述式 (A-2b) 为下述式 (A-2c-1) ~ 式 (A-2c-6) 中的任一者,



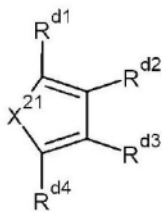
(A-2c-1)



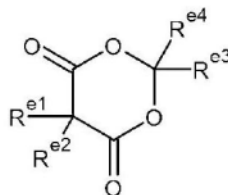
(A-2c-2)



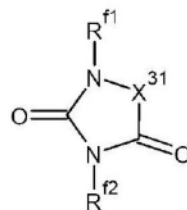
(A-2c-3)



(A-2c-4)



(A-2c-5)



(A-2c-6)

在式 (A-2c-1) 中, $R^{1b} \sim R^{b10}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团; R^{b1} 与 R^{b8} 可以一起形成亚甲基、或1,2-亚乙基; 其中, $R^{1b} \sim R^{b10}$ 的1个表示与所述式 (A-2a) 中的 R^{11} 结合的结构

合键；

在式(A-2c-2)中, $X^1 \sim X^5$ 表示N或CR, 其中,R各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团; *表示结合键;

在式(A-2c-3)中, X^{11} 表示N或CR, 其中,R表示氢原子、卤原子、或1价基团; $R^{c1} \sim R^{c5}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团; 其中, $R^{c1} \sim R^{c5}$ 的1个表示与所述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键;

在式(A-2c-4)中, X^{21} 表示O或S; $R^{d1} \sim R^{d4}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团; 其中, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 的1个表示与所述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键;

在式(A-2c-5)中, $R^{e1} \sim R^{e4}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团; 其中, $R^{e1} \sim R^{e4}$ 的1个表示与所述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键;

在式(A-2c-6)中, X^{31} 表示 $-C(=O)-N(R^{f3})-$ 、 $-C(=O)-C(R^{f4})(R^{f5})-$ 、或 $-C(R^{f6})(R^{f7})-$; $R^{f1} \sim R^{f7}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团; 其中, R^{f1} 和 R^{f2} 的1个表示与所述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

7. 根据权利要求1所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 作为所述[A]成分的聚硅氧烷为硅烷醇基的一部分被醇改性或被缩醛保护而得的聚硅氧烷改性物。

8. 根据权利要求2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 作为所述[A']成分的聚硅氧烷为硅烷醇基的一部分被醇改性或被缩醛保护而得的聚硅氧烷改性物。

9. 根据权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述[C]成分含有醇系溶剂。

10. 根据权利要求9所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述[C]成分含有丙二醇单烷基醚。

11. 根据权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 其进一步含有[D]成分: 固化催化剂。

12. 根据权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 其进一步含有[E]成分: 硝酸。

13. 根据权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 所述[C]成分含有水。

14. 根据权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物, 其为EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用。

15. 一种含有硅的抗蚀剂下层膜, 其为权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的固化物。

16. 一种半导体加工用基板, 其具备:

半导体基板; 以及

权利要求15所述的含有硅的抗蚀剂下层膜。

17. 一种半导体元件的制造方法, 其包含下述工序:

在基板上形成有机下层膜的工序;

在所述有机下层膜上, 使用权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成抗蚀剂下层膜的工序; 以及

在所述抗蚀剂下层膜上形成含有金属的抗蚀剂膜的工序。

18. 根据权利要求17所述的半导体元件的制造方法,所述含有金属的抗蚀剂膜由EUV光刻用含有金属的抗蚀剂形成。

19. 根据权利要求17所述的半导体元件的制造方法,在所述形成抗蚀剂下层膜的工序中,使用进行了尼龙过滤器过滤的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物。

20. 一种图案形成方法,其包含下述工序:

在半导体基板上形成有机下层膜的工序;

在所述有机下层膜上涂布权利要求1或2所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,进行烧成,形成抗蚀剂下层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上形成含有金属的抗蚀剂膜的工序;

将所述含有金属的抗蚀剂膜曝光、显影,获得抗蚀剂图案的工序;

将所述抗蚀剂图案用作掩模,将所述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及

使用被图案化了的所述抗蚀剂下层膜作为掩模,将所述有机下层膜进行蚀刻的工序。

21. 根据权利要求20所述的图案形成方法,其在将所述有机下层膜进行蚀刻的工序之后,进一步包含下述工序:通过使用了药液的湿式法将所述抗蚀剂下层膜除去的工序。

22. 根据权利要求20所述的图案形成方法,所述含有金属的抗蚀剂膜由EUV光刻用含有金属的抗蚀剂形成。

具有不饱和键和环式结构的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物、以及含有硅的抗蚀剂下层膜。

背景技术

[0002] 一直以来在半导体装置的制造中,通过使用了光致抗蚀剂的光刻进行了微细加工。上述微细加工为通过在硅晶片等半导体基板上形成光致抗蚀剂的薄膜,在其上经由描绘了半导体器件的图案的掩模图案而照射紫外线等活性光线,进行显影,以所得的光致抗蚀剂图案作为保护膜将基板进行蚀刻处理,从而在基板表面形成与上述图案对应的微细凹凸的加工法。

[0003] 半导体器件的高集成度化正在进展,所使用的活性光线也具有从KrF准分子激光(248nm)向ArF准分子激光(193nm)短波长化的倾向,进一步研究了使用了EUV(Extreme Ultra violet:超紫外线)、电子射线的曝光技术。随着活性光线的短波长化,活性光线从半导体基板的反射的影响正在成为大问题,广泛应用了在光致抗蚀剂与被加工基板之间设置被称为防反射膜(BottomAnti-ReflectiveCoating, BARC)的抗蚀剂下层膜的方法。作为这样的抗蚀剂下层膜,提出了例如含有硅等的下层膜(专利文献1等)。

[0004] 随着近年来的最尖端半导体器件中的抗蚀剂图案的微细化,对抗蚀剂的薄膜化的要求变得更显著。特别是在由抗蚀剂膜、含有硅的抗蚀剂下层膜、有机下层膜构成的3层工艺中,要求含有硅的抗蚀剂下层膜上的抗蚀剂的良好光刻特性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2007-163846号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 面向上述抗蚀剂的进一步微细图案形成,近年来活跃地进行了使用了与以往的化学放大型抗蚀剂相比耐蚀刻性优异的金属氧化物抗蚀剂(MOR)的光刻技术的开发。在今后进一步微细化中,抗蚀剂膜厚的薄膜化是必不可少的,该金属氧化物抗蚀剂(MOR)(以下,也称为“含有金属的抗蚀剂”)由于即使为薄膜也具有对于进行微细图案形成加工而言充分的耐蚀刻性,因此近年来作为下一代EUV光刻技术所使用的材料而被期待。在这样的背景下,与以往的化学放大型抗蚀剂下层膜不同的、金属氧化物抗蚀剂用下层膜的良好光刻特性的赋予性能可能成为重要的课题。

[0010] 本发明是鉴于上述情况而提出的,其以提供用于形成在采用含有金属的抗蚀剂的微细图案形成中可以改善图案宽度的粗糙度(Roughness)的抗蚀剂下层膜的、含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物作为目的。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,可以解决上述课题,完成了具有以下主旨的本发明。

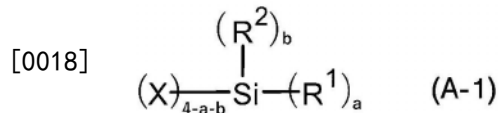
[0013] 即,本发明包含以下方案。

[0014] [1]一种含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其用于形成在含有金属的抗蚀剂膜与基板之间形成的含有硅的抗蚀剂下层膜,所述含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有:

[0015] [A]成分:聚硅氧烷;以及

[0016] [C]成分:溶剂,

[0017] 上述聚硅氧烷包含来源于下述式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的结构单元。



[0019] (在式(A-1)中,a表示1~3的整数。

[0020] b表示0~2的整数。

[0021] a+b表示1~3的整数。

[0022] R¹表示具有不饱和键并且具有环结构的有机基。

[0023] R²表示可以被取代的烷基、可以被取代的卤代烷基、可以被取代的烷氧基烷基、或可以被取代的烯基,或表示具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基、具有烷氧基的有机基、具有磺酰基的有机基、或具有氰基的有机基、或它们的2种以上的组合。

[0024] X表示烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、或卤原子。

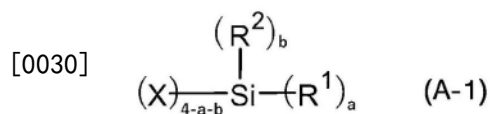
[0025] 在R¹、R²及X各自为多个的情况下,多个R¹、R²及X可以相同,也可以不同。)

[0026] [2]一种含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其用于形成在含有金属的抗蚀剂膜与基板之间形成的含有硅的抗蚀剂下层膜,所述含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有:

[0027] [A']成分:聚硅氧烷;

[0028] [B]成分:下述式(A-1)所示的水解性硅烷(A);以及

[0029] [C]成分:溶剂。



[0031] (在式(A-1)中,a表示1~3的整数。

[0032] b表示0~2的整数。

[0033] a+b表示1~3的整数。

[0034] R¹表示具有不饱和键并且具有环结构的有机基。

[0035] R²表示可以被取代的烷基、可以被取代的卤代烷基、可以被取代的烷氧基烷基、或可以被取代的烯基,或表示具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基、具有烷氧基的有机基、具有磺酰基的有机基、或具有氰基的有机基、或它们的2种以上的组合。

[0059] 在式(A-2c-1)中, $R^{1b} \sim R^{b10}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。 R^{b1} 与 R^{b8} 可以一起形成亚甲基、或1,2-亚乙基。其中, $R^{1b} \sim R^{b10}$ 的1个表示与上述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0060] 在式(A-2c-2)中, $X^1 \sim X^5$ 表示N或CR(其中,R各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。)*表示结合键。

[0061] 在式(A-2c-3)中, X^{11} 表示N或CR(其中,R表示氢原子、卤原子、或1价基团。) $R^{c1} \sim R^{c5}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。其中, $R^{c1} \sim R^{c5}$ 的1个表示与上述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0062] 在式(A-2c-4)中, X^{21} 表示O或S。 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。其中, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 的1个表示与上述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0063] 在式(A-2c-5)中, $R^{e1} \sim R^{e4}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。其中, $R^{e1} \sim R^{e4}$ 的1个表示与上述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0064] 在式(A-2c-6)中, X^{31} 表示 $-C(=O)-N(R^{f3})-$ 、 $-C(=O)-C(R^{f4})(R^{f5})-$ 、或 $-C(R^{f6})(R^{f7})-$ 。 $R^{f1} \sim R^{f7}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。其中, R^{f1} 和 R^{f2} 的1个表示与上述式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。)

[0065] [7]根据[1]所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,作为上述[A]成分的聚硅氧烷为硅烷醇基的一部分被醇改性或被缩醛保护而得的聚硅氧烷改性物。

[0066] [8]根据[2]所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,作为上述[A']成分的聚硅氧烷为硅烷醇基的一部分被醇改性或被缩醛保护而得的聚硅氧烷改性物。

[0067] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述[C]成分含有醇系溶剂。

[0068] [10]根据[9]所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述[C]成分含有丙二醇单烷基醚。

[0069] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步含有[D]成分:固化催化剂。

[0070] [12]根据[1]~[11]中任一项所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步含有[E]成分:硝酸。

[0071] [13]根据[1]~[12]中任一项所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述[C]成分含有水。

[0072] [14]根据[1]~[13]中任一项所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其为EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用。

[0073] [15]一种含有硅的抗蚀剂下层膜,其为[1]~[14]中任一项所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的固化物。

[0074] [16]一种半导体加工用基板,其具备:

[0075] 半导体基板;以及

[0076] [15]所述的含有硅的抗蚀剂下层膜。

[0077] [17]一种半导体元件的制造方法,其包含下述工序:

[0078] 在基板上形成有机下层膜的工序;

[0079] 在上述有机下层膜上,使用[1]~[14]中任一项所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形

成用组合物而形成抗蚀剂下层膜的工序;以及

[0080] 在上述抗蚀剂下层膜上形成含有金属的抗蚀剂膜的工序。

[0081] [18]根据[17]所述的半导体元件的制造方法,上述含有金属的抗蚀剂膜由EUV光刻用含有金属的抗蚀剂形成。

[0082] [19]根据[17]或[18]所述的半导体元件的制造方法,在上述形成抗蚀剂下层膜的工序中,使用进行了尼龙过滤器过滤的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0083] [20]一种图案形成方法,其包含下述工序:

[0084] 在半导体基板上形成有机下层膜的工序;

[0085] 在上述有机下层膜上涂布[1]~[14]中任一项所述的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,进行烧成,形成抗蚀剂下层膜的工序;

[0086] 在上述抗蚀剂下层膜上形成含有金属的抗蚀剂膜的工序;

[0087] 将上述含有金属的抗蚀剂膜曝光、显影,获得抗蚀剂图案的工序;

[0088] 将上述抗蚀剂图案用作掩模,将上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及

[0089] 使用被图案化了的上述抗蚀剂下层膜作为掩模,将上述有机下层膜进行蚀刻的工序。

[0090] [21]根据[20]所述的图案形成方法,其在将上述有机下层膜进行蚀刻的工序之后,进一步包含下述工序:通过使用了药液的湿式法将上述抗蚀剂下层膜除去的工序。

[0091] [22]根据[20]或[21]所述的图案形成方法,上述含有金属的抗蚀剂膜由EUV光刻用含有金属的抗蚀剂形成。

[0092] 发明的效果

[0093] 根据本发明,可以提供用于形成在采用含有金属的抗蚀剂的微细图案形成中可以改善图案宽度的粗糙度的抗蚀剂下层膜的、含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物。

具体实施方式

[0094] (含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物)

[0095] 本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物为用于形成在含有金属的抗蚀剂膜与基板之间形成的含有硅的抗蚀剂下层膜的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0096] <第1实施方式>

[0097] 本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的第1实施方式含有作为[A]成分的聚硅氧烷、和作为[C]成分的溶剂,进一步根据需要含有其它成分。

[0098] 作为[A]成分的聚硅氧烷包含来源于下述式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的结构单元。作为[A]成分的聚硅氧烷例如为包含下述式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0099] <第2实施方式>

[0100] 本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的第2实施方式含有作为[A']成分的聚硅氧烷(以下,有时称为“[A']聚硅氧烷”)、作为[B]成分的下述式(A-1)所示的水解性硅烷(A)、和作为[C]成分的溶剂,进一步根据需要含有其它成分。

[0101] 本发明人等进行了以下那样的考察。

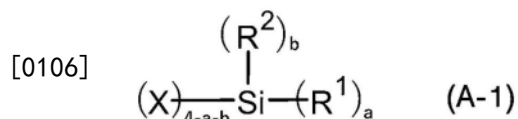
[0102] 通过由本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的含有硅的抗蚀剂下

层膜具有具有不饱和键并且具有环结构的有机基作为与Si结合的有机基,从而在采用含有金属的抗蚀剂的微细图案形成中可以改善图案宽度的粗糙度。认为电子参与含有金属的抗蚀剂的固化,认为通过含有硅的抗蚀剂下层膜中的不饱和键和环结构适度地捕获电子,从而抑制电子的过剩的扩散,图案宽度的粗糙度被改善。

[0103] 例如,在析像度 (hp) 小于25nm、进一步为8~20nm这样的极微细的含有金属的抗蚀剂图案形成中,图案宽度的粗糙度被改善。

[0104] <水解性硅烷(A)>

[0105] 水解性硅烷(A)为下述式(A-1)所示的化合物。



[0107] (在式(A-1)中,a表示1~3的整数。

[0108] b表示0~2的整数。

[0109] a+b表示1~3的整数。

[0110] R¹表示具有不饱和键并且具有环结构的有机基。

[0111] R²表示可以被取代的烷基、可以被取代的卤代烷基、可以被取代的烷氧基烷基、或可以被取代的烯基,或表示具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基、具有烷氧基的有机基、具有磺酰基的有机基、或具有氰基的有机基、或它们的2种以上的组合。

[0112] X表示烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、或卤原子。

[0113] 在R¹、R²及X各自为多个的情况下,多个R¹、R²及X可以相同,也可以不同。)

[0114] 需要说明的是,R²不是具有不饱和键并且具有环结构的有机基。

[0115] 需要说明的是,在本发明中,作为卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0116] <<式(A-1)中的R¹>>

[0117] 关于R¹，“具有不饱和键并且具有环结构的有机基”中的不饱和键也可以为在环结构中存在的饱和键。即,在R¹中,在环结构具有饱和键,R¹除该饱和键以外不具有饱和键的情况下,该R¹也相当于“具有不饱和键并且具有环结构的有机基”。

[0118] 作为饱和键,可举出双键、三键。

[0119] 作为饱和键,可举出例如,碳-碳饱和键(例如,C=C)、碳-氧饱和键(例如,C=O)、碳-氮饱和键(例如,C=N)等。

[0120] R¹所具有的饱和键可以为1个,也可以为多个。R¹所具有的饱和键例如可以为1个~8个,可以为1个~6个,可以为1个~4个。

[0121] 作为环结构,可以为烃环,也可以为杂环。作为除构成杂环的碳原子以外的原子,可举出例如,氧原子、硫原子、氮原子等。

[0122] 作为环结构,可以为芳香族环,也可以为非芳香族环。

[0123] 作为环结构,可举出例如,3元环~10元环等。具体而言,可举出3元环、4元环、5元环、6元环、7元环、8元环等。

[0124] 环结构可以为单环式结构,也可以为多环式结构。作为多环式结构,例如,可以为二环式结构,也可以为三环式结构。

[0155] 环结构r所具有的键例如仅为单键。

[0156] 环结构r所具有的键例如为单键和双键。

[0157] 环结构r例如为单环式5元环结构、单环式6元环结构、二环式结构、或三环式结构。

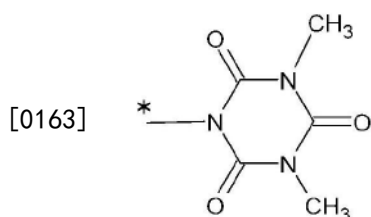
[0158] 作为 R^a 中的1价基团,可举出例如,卤原子、碳原子数1~10的1价有机基等。

[0159] R^a 中的1价基团可以具有不饱和键,也可以不具有不饱和键。

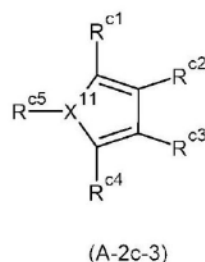
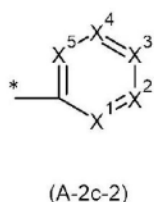
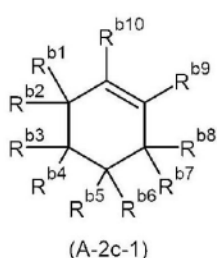
[0160] R^a 中的1价基团可以具有环结构,也可以不具有环结构。

[0161] 式(A-2b)中的n例如可以为0~8,可以为0~6,可以为0~5。

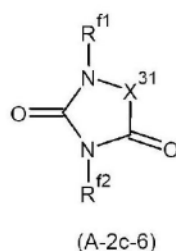
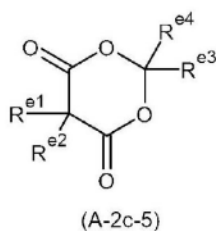
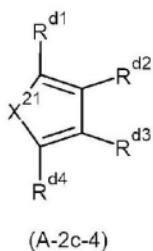
[0162] 例如,在式(A-2b)由以下式表示的情况下,环结构r为由3个碳原子和3个氮原子构成的6元环,n为5,2个 R^a 为甲基,3个 R^a 为与环结构r通过碳-氧双键而结合的氧原子。环结构r所具有的键仅为碳-氮单键。



[0164] 从适合获得本发明的效果的观点考虑,式(A-2b)优选为下述式(A-2c-1)~式(A-2c-6)中的任一者。换言之,从适合获得本发明的效果的观点考虑,式(A-2a)中的 R^{12} 优选为下述式(A-2c-1)~式(A-2c-6)中的任一者。



[0165]



[0166] (在式(A-2c-1)中, $R^{b1} \sim R^{b10}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。 R^{b1} 与 R^{b8} 可以一起形成亚甲基、或1,2-亚乙基。其中, $R^{b1} \sim R^{b10}$ 的1个表示与式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0167] 在式(A-2c-2)中, $X^1 \sim X^5$ 表示N或CR(其中,R各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团)。 $*$ 表示结合键。

[0168] 在式(A-2c-3)中, X^{11} 表示N或CR(其中,R表示氢原子、卤原子、或1价基团)。 $R^{c1} \sim R^{c5}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。其中, $R^{c1} \sim R^{c5}$ 的1个表示与式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0169] 在式(A-2c-4)中, X^{21} 表示O或S。 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基

团。其中, $R^{d1} \sim R^{d4}$ 的1个表示与式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0170] 在式(A-2c-5)中, $R^{e1} \sim R^{e4}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。其中, $R^{e1} \sim R^{e4}$ 的1个表示与式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0171] 在式(A-2c-6)中, X^{31} 表示 $-C(=O)-N(R^{f3})-$ 、 $-C(=O)-C(R^{f4})(R^{f5})-$ 、或 $-C(R^{f6})(R^{f7})-$ 。 $R^{f1} \sim R^{f7}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。其中, R^{f1} 和 R^{f2} 的1个表示与式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。

[0172] 作为 $R^{1b} \sim R^{b10}$ 、 $R^{c1} \sim R^{c5}$ 、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ 、 $R^{e1} \sim R^{e4}$ 、 $R^{f1} \sim R^{f7}$ 、和CR的R中的1价基团,可举出例如,碳原子数1~10的1价有机基。作为碳原子数1~10的1价有机基,可举出例如,碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数2~10的烯基。

[0173] 作为碳原子数1~10的烷基,可举出例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、1-甲基-环丙基、2-甲基-环丙基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、环戊基、1-甲基-环丁基、2-甲基-环丁基、3-甲基-环丁基、1,2-二甲基-环丙基、2,3-二甲基-环丙基、1-乙基-环丙基、2-乙基-环丙基、正己基、1-甲基-正戊基、2-甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基、1-乙基-2-甲基-正丙基、环己基、1-甲基-环戊基、2-甲基-环戊基、3-甲基-环戊基、1-乙基-环丁基、2-乙基-环丁基、3-乙基-环丁基、1,2-二甲基-环丁基、1,3-二甲基-环丁基、2,2-二甲基-环丁基、2,3-二甲基-环丁基、2,4-二甲基-环丁基、3,3-二甲基-环丁基、1-正丙基-环丙基、2-正丙基-环丙基、1-异丙基-环丙基、2-异丙基-环丙基、1,2,2-三甲基-环丙基、1,2,3-三甲基-环丙基、2,2,3-三甲基-环丙基、1-乙基-2-甲基-环丙基、2-乙基-1-甲基-环丙基、2-乙基-2-甲基-环丙基、2-乙基-3-甲基-环丙基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等。

[0174] 作为碳原子数1~10的烷氧基,可举出例如,甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊基氧基、1-甲基-正丁氧基、2-甲基-正丁氧基、3-甲基-正丁氧基、1,1-二甲基-正丙氧基、1,2-二甲基-正丙氧基、2,2-二甲基-正丙氧基、1-乙基-正丙氧基、正己基氧基、1-甲基-正戊基氧基、2-甲基-正戊基氧基、3-甲基-正戊基氧基、4-甲基-正戊基氧基、1,1-二甲基-正丁氧基、1,2-二甲基-正丁氧基、1,3-二甲基-正丁氧基、2,2-二甲基-正丁氧基、2,3-二甲基-正丁氧基、3,3-二甲基-正丁氧基、1-乙基-正丁氧基、2-乙基-正丁氧基、1,1,2-三甲基-正丙氧基、1,2,2-三甲基-正丙氧基、1-乙基-1-甲基-正丙氧基、和1-乙基-2-甲基-正丙氧基、环戊基氧基、环己基氧基、降冰片基氧基、金刚烷基氧基、金刚烷甲基氧基、金刚烷乙基氧基、四环癸基氧基、三环癸基氧基等。

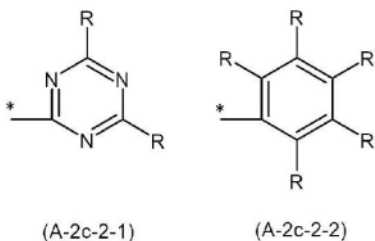
[0175] 作为碳原子数2~10的烯基,可举出例如,乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙烯基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、

3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-异丙基乙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙烯基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-仲丁基乙烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-异丁基乙烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-异丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-叔丁基乙烯基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-异丙基-1-丙烯基、1-异丙基-2-丙烯基、1-甲基-2-环戊烯基、1-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-1-环戊烯基、2-甲基-2-环戊烯基、2-甲基-3-环戊烯基、2-甲基-4-环戊烯基、2-甲基-5-环戊烯基、2-亚甲基-环戊基、3-甲基-1-环戊烯基、3-甲基-2-环戊烯基、3-甲基-3-环戊烯基、3-甲基-4-环戊烯基、3-甲基-5-环戊烯基、3-亚甲基-环戊基、1-环己烯基、2-环己烯基和3-环己烯基等。

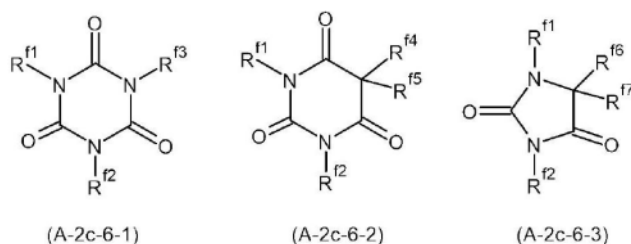
[0176] 需要说明的是,在本说明书中,“i”是指“异”,“s”是指“仲”,“t”是指“叔”。

[0177] 作为式(A-2c-2),可举出例如,下述式(A-2c-2-1)、和式(A-2c-2-2)。

[0178] 作为式(A-2c-6),可举出例如,下述式(A-2c-6-1)~式(A-2c-6-3)。



[0179]



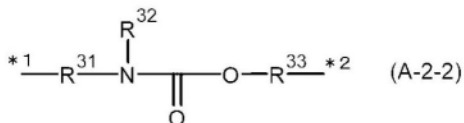
[0180] (在式(A-2c-2-1)、和式(A-2c-2-2)中,R各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。*表示结合键。

[0181] 在式(A-2c-6-1)~式(A-2c-6-3)中, R^{f1} ~ R^{f7} 各自独立地表示氢原子、卤原子、或1价基团。其中, R^{f1} 和 R^{f2} 的1个表示与式(A-2a)中的 R^{11} 结合的结合键。)

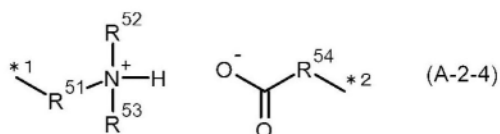
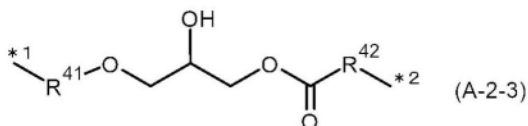
[0182] $\lll R^{11} \ggg$

[0183] 作为 R^{11} ,优选为单键、或下述式(A-2-1)~式(A-2-4)所示的2价有机基中的任一

者。



[0184]



[0185] (在式(A-2-1)中, R^{21} 表示碳原子数1~6的亚烷基。

[0186] 在式(A-2-2)中, R^{31} 表示碳原子数1~6的亚烷基。 R^{32} 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。 R^{33} 表示单键或碳原子数1~6的亚烷基。

[0187] 在式(A-2-3)中, R^{41} 表示碳原子数1~6的亚烷基。 R^{42} 表示单键或碳原子数1~6的亚烷基。

[0188] 在式(A-2-4)中, R^{51} 表示碳原子数1~6的亚烷基。 R^{52} 和 R^{53} 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。 R^{54} 表示单键或碳原子数1~6的亚烷基。

[0189] 在式(A-2-1)~式(A-2-4)中, *1表示与Si结合的结合键。*2表示与 R^{12} 结合的结合键。)

[0190] 需要说明的是,在含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物和抗蚀剂下层膜中,式(A-2-2)中的氨基(-N(R^{32})-)可以被阳离子化。例如,在含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物中添加了硝酸的情况下,式(A-2-2)中的氨基(-N(R^{32})-)可以被阳离子化,形成硝酸盐。

[0191] 作为 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{33} 、 R^{41} 、 R^{42} 、和 R^{51} 中的碳原子数1~6的亚烷基,直链状和支链状都可以。作为碳原子数1~6的亚烷基,可举出例如,亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基等直链状亚烷基。它们之中,优选为亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基。

[0192] 作为 R^{32} 、 R^{52} 、和 R^{53} 中的碳原子数1~4的烷基,直链状和支链状都可以。作为碳原子数1~4的烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基。

[0193] 作为 R^{32} 、 R^{52} 、和 R^{53} ,优选为氢原子、甲基、乙基。

[0194] <<式(A-1)中的 R^2 >>

[0195] 烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一者,其碳原子数没有特别限定,但优选为40以下,更优选为30以下,更加优选为20以下,进一步优选为10以下。

[0196] 作为烷基,作为直链状或支链状烷基的具体例,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、正己

基、1-甲基-正戊基、2-甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基和1-乙基-2-甲基-正丙基等。

[0197] 作为环状烷基的具体例,可举出环丙基、环丁基、1-甲基-环丙基、2-甲基-环丙基、环戊基、1-甲基-环丁基、2-甲基-环丁基、3-甲基-环丁基、1,2-二甲基-环丙基、2,3-二甲基-环丙基、1-乙基-环丙基、2-乙基-环丙基、环己基、1-甲基-环戊基、2-甲基-环戊基、3-甲基-环戊基、1-乙基-环丁基、2-乙基-环丁基、3-乙基-环丁基、1,2-二甲基-环丁基、1,3-二甲基-环丁基、2,2-二甲基-环丁基、2,3-二甲基-环丁基、2,4-二甲基-环丁基、3,3-二甲基-环丁基、1-正丙基-环丙基、2-正丙基-环丙基、1-异丙基-环丙基、2-异丙基-环丙基、1,2,2-三甲基-环丙基、1,2,3-三甲基-环丙基、2,2,3-三甲基-环丙基、1-乙基-2-甲基-环丙基、2-乙基-1-甲基-环丙基、2-乙基-2-甲基-环丙基和2-乙基-3-甲基-环丙基等环烷基、二环丁基、二环戊基、二环己基、二环庚基、二环辛基、二环壬基和二环癸基等交联环式的环烷基等。

[0198] 卤代烷基为被1个以上卤原子取代了的烷基,作为这样的烷基的具体例,可举出与上述相同的内容。

[0199] 作为卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0200] 卤代烷基的碳原子数没有特别限定,但优选为40以下,更优选为30以下,更加优选为20以下,进一步优选为10以下。

[0201] 作为卤代烷基的具体例,可举出单氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、溴二氟甲基、2-氯乙基、2-溴乙基、1,1-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、2-氯-1,1,2-三氟乙基、五氟乙基、3-溴丙基、2,2,3,3-四氟丙基、1,1,2,3,3,3-六氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基、3-溴-2-甲基丙基、4-溴丁基、全氟戊基等,但不限定于这些。

[0202] 烷氧基烷基为被1个以上烷氧基取代了的烷基,作为这样的烷基的具体例,可举出与上述相同的内容。

[0203] 作为作为取代基的烷氧基,可举出例如,具有碳原子数1~20的直链状、支链状、和环状中的至少任一烷基部分的烷氧基。

[0204] 作为直链状或支链状的烷氧基,可举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、1-甲基-正丁氧基、2-甲基-正丁氧基、3-甲基-正丁氧基、1,1-二甲基-正丙氧基、1,2-二甲基-正丙氧基、2,2-二甲基-正丙氧基、1-乙基-正丙氧基、正己氧基、1-甲基-正戊氧基、2-甲基-正戊氧基、3-甲基-正戊氧基、4-甲基-正戊氧基、1,1-二甲基-正丁氧基、1,2-二甲基-正丁氧基、1,3-二甲基-正丁氧基、2,2-二甲基-正丁氧基、2,3-二甲基-正丁氧基、3,3-二甲基-正丁氧基、1-乙基-正丁氧基、2-乙基-正丁氧基、1,1,2-三甲基-正丙氧基、1,2,2-三甲基-正丙氧基、1-乙基-1-甲基-正丙氧基和1-乙基-2-甲基-正丙氧基等。

[0205] 此外作为环状的烷氧基,可举出例如环丙氧基、环丁氧基、1-甲基-环丙氧基、2-甲基-环丙氧基、环戊氧基、1-甲基-环丁氧基、2-甲基-环丁氧基、3-甲基-环丁氧基、1,2-二甲基-环丙氧基、2,3-二甲基-环丙氧基、1-乙基-环丙氧基、2-乙基-环丙氧基、环己氧基、1-甲基-环戊氧基、2-甲基-环戊氧基、3-甲基-环戊氧基、1-乙基-环丁氧基、2-乙基-环丁氧基、

3-乙基-环丁氧基、1,2-二甲基-环丁氧基、1,3-二甲基-环丁氧基、2,2-二甲基-环丁氧基、2,3-二甲基-环丁氧基、2,4-二甲基-环丁氧基、3,3-二甲基-环丁氧基、1-正丙基-环丙氧基、2-正丙基-环丙氧基、1-异丙基-环丙氧基、2-异丙基-环丙氧基、1,2,2-三甲基-环丙氧基、1,2,3-三甲基-环丙氧基、2,2,3-三甲基-环丙氧基、1-乙基-2-甲基-环丙氧基、2-乙基-1-甲基-环丙氧基、2-乙基-2-甲基-环丙氧基和2-乙基-3-甲基-环丙氧基等。

[0206] 作为烷氧基烷基的具体例,可举出甲氧基甲基、乙氧基甲基、1-乙氧基乙基、2-乙氧基乙基、乙氧基甲基等低级(碳原子数5以下左右)烷基氧基低级(碳原子数5以下左右)烷基等,但不限定于这些。

[0207] 烯基可以为直链状或支链状的任一者,其碳原子数没有特别限定,但优选为40以下,更优选为30以下,更加优选为20以下,进一步优选为10以下。

[0208] 作为烯基的具体例,可举出乙烯基(vinyl group)、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙炔基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙炔基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-正丙基乙炔基、1-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-乙基-2-丙烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-异丙基乙炔基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、1-正丁基乙炔基、2-甲基-1-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、2-正丙基-2-丙烯基、3-甲基-1-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、3-乙基-3-丁烯基、4-甲基-1-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1-甲基-2-乙基-2-丙烯基、1-仲丁基乙炔基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、1-异丁基乙炔基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、2-异丙基-2-丙烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、1-正丙基-1-丙烯基、1-正丙基-2-丙烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-叔丁基乙炔基、1-甲基-1-乙基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基、1-异丙基-1-丙烯基、1-异丙基-2-丙烯基等。

[0209] 此外,作为上述烷基、卤代烷基、烷氧基烷基、和烯基中的取代基,可举出例如,烷基、卤代烷基、烷氧基烷基、烯基、烷氧基等,作为它们的具体例和它们的适合的碳原子数,可举出与上述或后述相同的内容。

[0210] 此外,在取代基存在2个以上的情况下,取代基彼此可以结合而形成环。

[0211] 作为具有环氧基的有机基,可举出环氧丙氧基甲基、环氧丙氧基乙基、环氧丙氧基丙基、环氧丙氧基丁基、环氧环己基等。

[0212] 作为具有丙烯酰基的有机基,可举出丙烯酰氧基甲基、丙烯酰氧基乙基、丙烯酰氧基丙基等。

[0213] 作为具有甲基丙烯酰基的有机基,可举出甲基丙烯酰氧基甲基、甲基丙烯酰氧基乙基、甲基丙烯酰氧基丙基等。

[0214] 作为具有巯基的有机基,可举出巯基乙基、巯基丁基、巯基己基、巯基辛基等。

[0215] 作为具有氨基的有机基,可举出氨基、氨基甲基、氨基乙基、二甲基氨基乙基、二甲基氨基丙基等,但不限定于这些。关于具有氨基的有机基,进一步详细内容在后面进行描述。

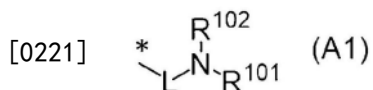
[0216] 作为具有烷氧基的有机基,可举出例如甲氧基甲基、甲氧基乙基,但不限定于这些。其中,烷氧基直接与硅原子结合的基团除外。

[0217] 作为具有磺酰基的有机基,可举出例如磺酰烷基,但不限定于这些。

[0218] 作为具有氰基的有机基,可举出氰基乙基、氰基丙基、硫氰酸酯基等。

[0219] 作为具有氨基的有机基,可举出具有伯氨基、仲氨基、和叔氨基中的至少一者的有机基。可以优选使用将具有叔氨基的水解性硅烷用强酸进行水解而成为具有叔铵基的抗衡阳离子的水解缩合物。此外有机基除了构成氨基的氮原子以外,还可以含有氧原子、硫原子等杂原子。

[0220] 关于具有氨基的有机基,作为优选的一例,可举出下述式(A1)所示的基团。



[0222] 在式(A1)中, R^{101} 和 R^{102} 彼此独立地表示氢原子或烃基,L彼此独立地表示可以被取代的亚烷基。*表示结合键。

[0223] 作为烃基,可举出烷基、烯基等,但不限定于这些。作为这些烷基、和烯基的具体例,可举出与在 R^2 中上述的相同的内容。

[0224] 此外作为亚烷基,直链状和支链状都可以,其碳原子数通常为1~10,优选为1~5。可举出例如,亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,7-亚庚基、1,8-亚辛基、1,9-亚壬基、1,10-亚癸基等直链状亚烷基。

[0225] 作为具有氨基的有机基,可举出氨基、氨基甲基、氨基乙基、二甲基氨基乙基、二甲基氨基丙基等,但不限定于这些。

[0226] <<式(A-1)中的X>>

[0227] 作为X中的烷氧基,可举出例如,在 R^2 的说明中例示了的烷氧基。

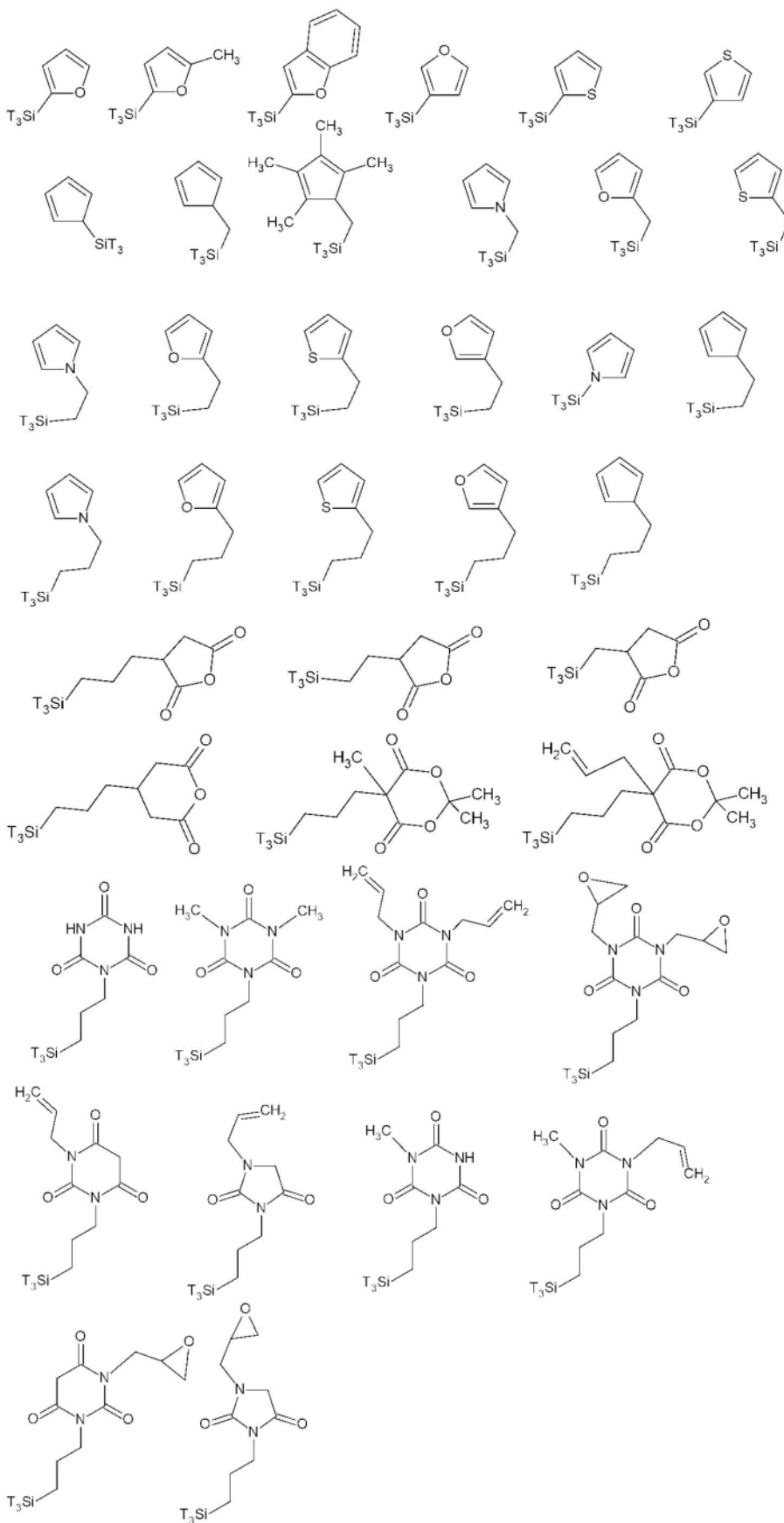
[0228] 作为X中的卤原子,可举出例如,在 R^2 的说明中例示了的卤原子。

[0229] 芳烷基氧基为从芳烷基醇的羟基除去氢原子而衍生的1价基团,作为芳烷基氧基中的芳烷基的具体例,可举出与上述相同的内容。

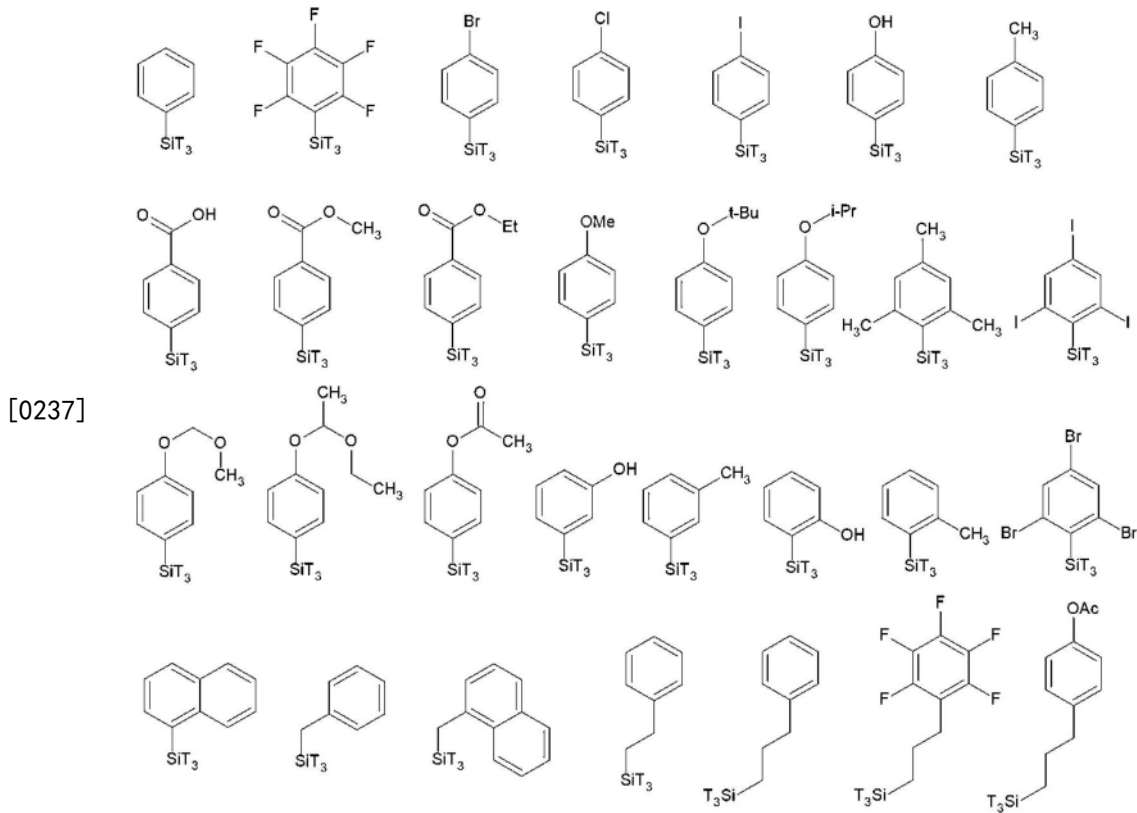
[0230] 芳烷基氧基的碳原子数没有特别限定,但例如可以为40以下,优选为30以下,更优选为20以下。

[0231] 作为芳烷基氧基的具体例,可举出苯基甲基氧基(苄基氧基)、2-苯基亚乙基氧基、3-苯基正丙基氧基、4-苯基正丁基氧基、5-苯基正戊基氧基、6-苯基正己基氧基、7-苯基正庚基氧基、8-苯基正辛基氧基、9-苯基正壬基氧基、10-苯基正癸基氧基等,但不限定于这些。

[0232] 酰氧基为从羧酸化合物的羧基(-COOH)除去氢原子而衍生的1价基团,典型地,可举出从烷基羧酸、芳基羧酸或芳烷基羧酸的羧基除去氢原子而衍生的烷基羧基、芳基羧基或芳烷基羧基,但不限定于这些。作为这样的烷基羧酸、芳基羧酸和芳烷基羧酸中的烷基、芳基和芳烷基的具体例,可举出与上述相同的内容。



[0236]



[0238] 式中,T表示式(A-1)中的X。T表示例如,甲氧基、或乙氧基。Me表示甲基,Et表示乙基,Pr表示丙基,Bu表示丁基,Ac表示乙酰基。

[0239] 在第1实施方式中,作为合成[A]包含来源于式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的结构单元的聚硅氧烷时的水解性硅烷(A)的量,从更充分地获得本发明的效果的观点考虑,相对于聚硅氧烷的合成所使用的水解性硅烷的总量100质量份,优选为0.01~100质量份,更优选为0.05~50质量份,更加优选为0.1~30质量份,特别优选为1~20质量份。

[0240] 在第2实施方式中,从更充分地获得本发明的效果的观点考虑,作为含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合中的[B]成分的式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的含量,相对于[A']聚硅氧烷100质量份,优选为0.01~100质量份,更优选为0.05~50质量份,更加优选为0.1~30质量份,特别优选为1~20质量份。

[0241] <[A]成分和[A']成分:聚硅氧烷>

[0242] 作为[A]成分的聚硅氧烷只要是包含来源于式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的结构单元,并且具有硅氧烷键的聚合物,就没有特别限定。

[0243] 作为[A']成分的聚硅氧烷只要是具有硅氧烷键的聚合物,就没有特别限定。作为[A']成分的聚硅氧烷也可以为作为[A]成分的聚硅氧烷。

[0244] 聚硅氧烷也可以为硅烷醇基的一部分被改性的了的改性聚硅氧烷,例如硅烷醇基的一部分被醇改性或被缩醛保护而得的聚硅氧烷改性物。

[0245] 此外关于聚硅氧烷,作为一例,可以为水解性硅烷的水解缩合物,也可以为水解缩合物所具有的硅烷醇基的至少一部分被醇改性或被缩醛保护而得的改性物(以下,有时称为“水解缩合物的改性物”)。水解缩合物涉及的水解性硅烷可以包含一种或二种以上水解性硅烷。

[0246] 此外作为[A]成分或[A']成分的聚硅氧烷可以为具有笼型、梯型、直链型、和支链型的任一主链的结构。进一步作为作为[A']成分的聚硅氧烷,可以使用市售的聚硅氧烷。

[0247] 需要说明的是,在本发明中,在水解性硅烷的“水解缩合物”,即水解缩合的生成物中,不仅包含作为缩合完全完成了的缩合物的聚有机硅氧烷聚合物,而且也包含作为缩合未完全完成的部分水解缩合物的聚有机硅氧烷聚合物。这样的部分水解缩合物也与缩合完全完成了的缩合物同样,为通过水解性硅烷的水解和缩合而获得的聚合物,但部分地止于水解,未缩合,因此, Si-OH基残存。此外,含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物除了水解缩合物以外,还可以残存未缩合的水解物(完全水解物、部分水解物)、单体(水解性硅烷)。

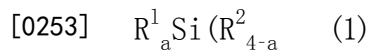
[0248] 需要说明的是,在本说明书中,有时将“水解性硅烷”也简称为“硅烷化合物”。

[0249] 作为作为[A]成分的聚硅氧烷,可以举出例如,包含式(A-1)所示的水解性硅烷(A)的水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0250] 作为作为[A]成分的聚硅氧烷,可以举出例如,包含式(A-1)所示的水解性硅烷(A)和下述式(1)所示的至少1种水解性硅烷的水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0251] 作为作为[A']成分的聚硅氧烷,可以举出例如包含下述式(1)所示的至少1种水解性硅烷的水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0252] <<式(1)>>



[0254] 在式(1)中, R^1 为与硅原子结合的基团,并且彼此独立地表示可以被取代的烷基、可以被取代的卤代烷基、可以被取代的烷氧基烷基、或可以被取代的烯基,或表示具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基、具有烷氧基的有机基、具有磺酰基的有机基、或具有氰基的有机基、或它们的2种以上的组合。

[0255] 此外 R^2 为与硅原子结合的基团或原子,并且彼此独立地表示烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、或卤原子。

[0256] a表示0~3的整数。

[0257] 作为式(1)中的 R^1 中的各基团和原子的具体例、以及它们的适合的碳原子数,可以举出关于式(A-1)中的 R^2 而上述的基团和碳原子数。

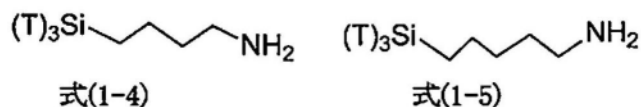
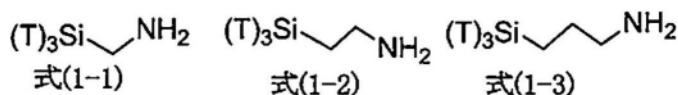
[0258] 作为式(1)中的 R^2 中的各基团和原子的具体例、以及它们的适合的碳原子数,可以举出关于式(A-1)中的X而上述的基团和原子以及碳原子数。

[0259] <<<式(1)所示的水解性硅烷的具体例>>>

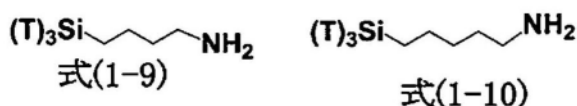
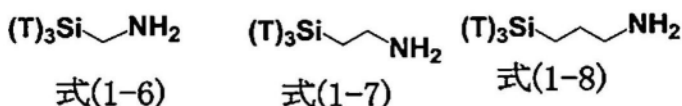
[0260] 作为式(1)所示的水解性硅烷的具体例,可举出四甲氧基硅烷、四氯硅烷、四乙酰氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四-正丙氧基硅烷、四-异丙氧基硅烷、四-正丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、甲基三戊氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、甲基三苄基氧基硅烷、甲基三苯乙氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三乙氧基硅烷、 α -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、 α -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三丙氧

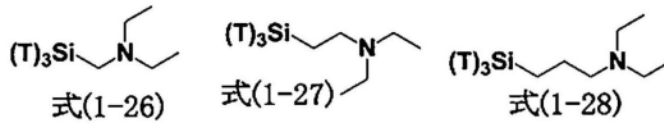
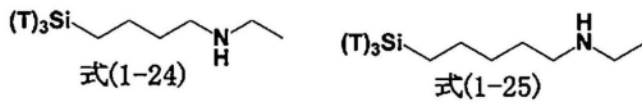
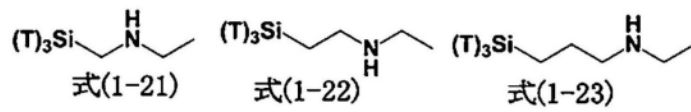
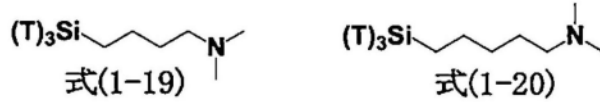
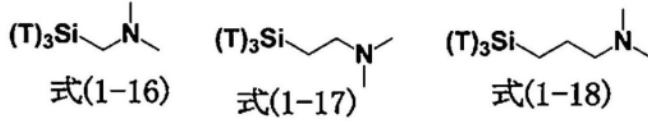
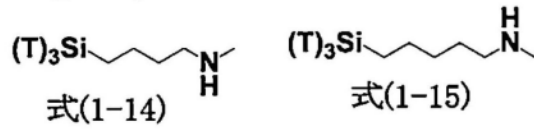
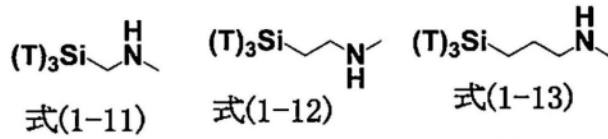
基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三丁氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三苯氧基硅烷、 α -环氧丙氧基丁基三甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧基丁基三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基丁基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丁基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丁基三乙氧基硅烷、 δ -环氧丙氧基丁基三甲氧基硅烷、 δ -环氧丙氧基丁基三乙氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)甲基三甲氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)甲基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三丙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三丁氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三苯氧基硅烷、 γ -(3,4-环氧环己基)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(3,4-环氧环己基)丙基三乙氧基硅烷、 δ -(3,4-环氧环己基)丁基三甲氧基硅烷、 δ -(3,4-环氧环己基)丁基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、环氧丙氧基甲基甲基二乙氧基硅烷、 α -环氧丙氧基乙基甲基二甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧基乙基甲基二乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基甲基二甲氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基乙基二甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 β -环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二丙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二丁氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二苯氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基乙基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基乙基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基乙烯基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基乙烯基二乙氧基硅烷、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、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、二甲基乙烯基甲氧基硅烷、二甲基乙烯基乙氧基硅烷、二甲基乙烯基氯硅烷、二甲基乙烯基乙氧基硅烷、二乙氧基二甲氧基硅烷、二乙氧基二氯硅烷、二乙氧基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基乙烯基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基乙烯基二乙氧基硅烷、芳基三甲氧基硅烷、芳基三乙氧基硅烷、芳基三氯硅烷、芳基三乙氧基硅烷、芳基三甲氧基硅烷、芳基甲基二甲氧基硅烷、芳基甲基二乙氧基硅烷、芳基甲基二氯硅烷、芳基甲基二乙氧基硅烷、芳基二甲基甲氧基硅烷、芳基二甲基乙氧基硅烷、芳基二甲基氯硅烷、芳基二甲基乙氧基硅烷、二芳基二甲氧基硅烷、二芳基二乙氧基硅烷、二芳基二氯硅烷、二芳基二乙氧基硅烷、3-芳基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-芳基氨基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、苯基甲基二氯硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、苯基二甲基甲氧基硅烷、苯基二甲基乙氧基硅烷、二苯基甲基甲氧基硅烷、二苯基甲基乙氧基硅烷、二苯基甲基氯硅烷、二苯基甲基乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷、三苯基乙氧基硅烷、三苯基乙氧基硅烷、三苯基氯硅烷、3-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-苯基氨基丙基三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基-3-(3-苯氧基丙基硫代丙基)硅烷、三乙氧基((2-甲氧基-4-(甲氧基甲基)苯氧基)甲基)硅烷、苄基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、苄基甲基二甲氧基硅烷、苄基甲基二乙氧基硅烷、苄基二甲基甲氧基硅烷、苄基二甲基乙氧基硅烷、苄基二甲基氯硅烷、苄基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、苄基三氯硅烷、苄基三乙氧基硅烷、苄基甲基二甲氧基硅烷、苄基甲基二乙氧基硅烷、苄基甲基

二氯硅烷、苯乙基甲基二乙酰氧基硅烷、甲氧基苯基三甲氧基硅烷、甲氧基苯基三乙氧基硅烷、甲氧基苯基三乙酰氧基硅烷、甲氧基苯基三氯硅烷、甲氧基苄基三甲氧基硅烷、甲氧基苄基三乙氧基硅烷、甲氧基苄基三乙酰氧基硅烷、甲氧基苄基三氯硅烷、甲氧基苯乙基三甲氧基硅烷、甲氧基苯乙基三乙氧基硅烷、甲氧基苯乙基三乙酰氧基硅烷、甲氧基苯乙基三氯硅烷、乙氧基苯基三甲氧基硅烷、乙氧基苯基三乙氧基硅烷、乙氧基苯基三乙酰氧基硅烷、乙氧基苯基三氯硅烷、乙氧基苄基三甲氧基硅烷、乙氧基苄基三乙氧基硅烷、乙氧基苄基三乙酰氧基硅烷、乙氧基苄基三氯硅烷、异丙氧基苯基三甲氧基硅烷、异丙氧基苯基三乙氧基硅烷、异丙氧基苯基三乙酰氧基硅烷、异丙氧基苄基三甲氧基硅烷、异丙氧基苄基三乙氧基硅烷、异丙氧基苄基三乙酰氧基硅烷、异丙氧基苄基三氯硅烷、叔丁氧基苯基三甲氧基硅烷、叔丁氧基苯基三乙氧基硅烷、叔丁氧基苯基三乙酰氧基硅烷、叔丁氧基苄基三甲氧基硅烷、叔丁氧基苄基三乙氧基硅烷、叔丁氧基苄基三乙酰氧基硅烷、叔丁氧基苄基三氯硅烷、甲氧基萘基三甲氧基硅烷、甲氧基萘基三乙氧基硅烷、甲氧基萘基三乙酰氧基硅烷、甲氧基萘基三氯硅烷、乙氧基萘基三甲氧基硅烷、乙氧基萘基三乙氧基硅烷、乙氧基萘基三乙酰氧基硅烷、乙氧基萘基三氯硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙酰氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 β -氰基乙基三乙氧基硅烷、硫氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷、三乙氧基甲硅烷基丙基二芳基异氰脲酸酯、二环[2,2,1]庚烯基三乙氧基硅烷、苯磺酰丙基三乙氧基硅烷、苯磺酰胺丙基三乙氧基硅烷、二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基甲基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷、下述式所示的硅烷等,但不限于于这些。

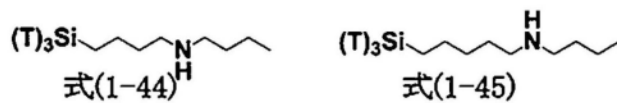
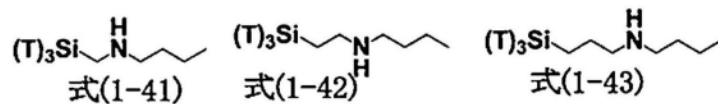
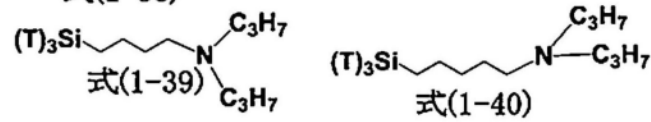
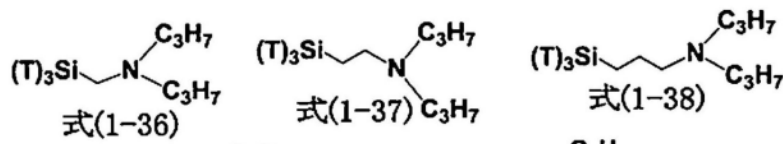
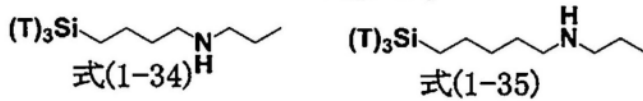
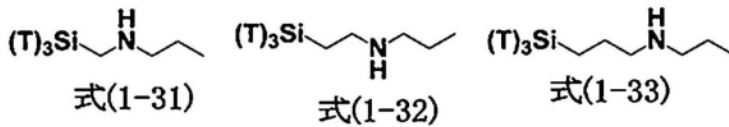
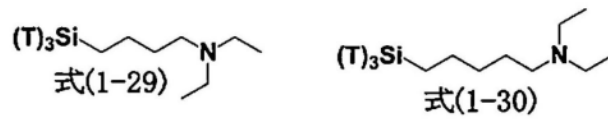


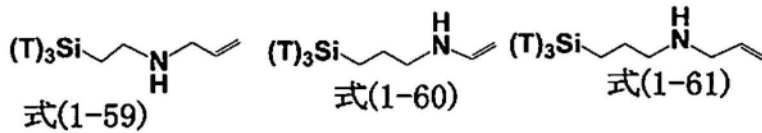
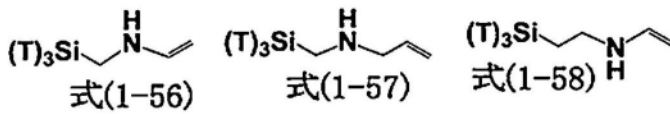
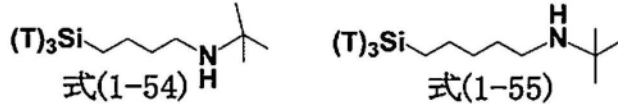
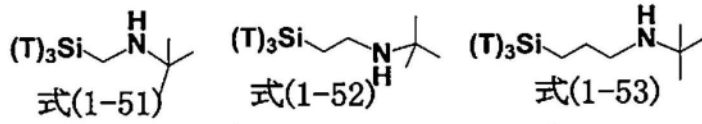
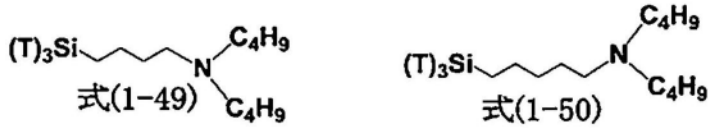
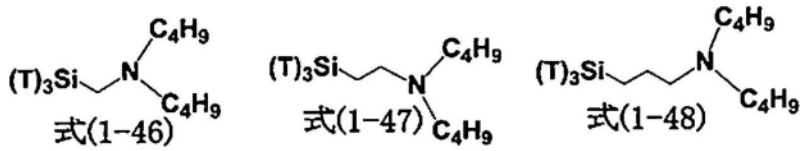
[0261]



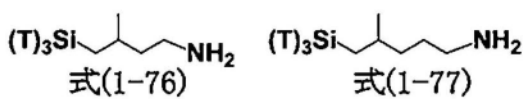
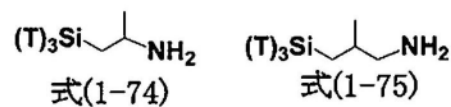
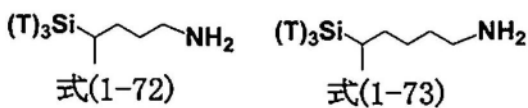
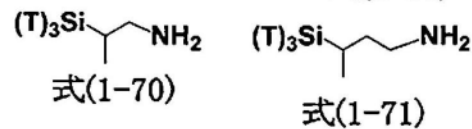
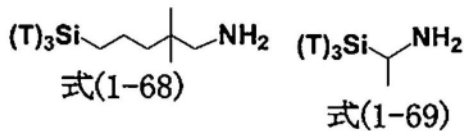
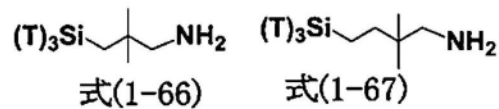
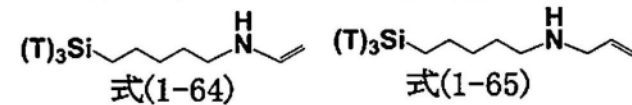
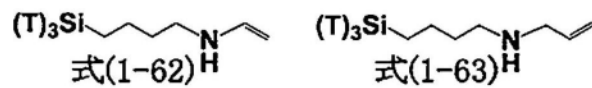


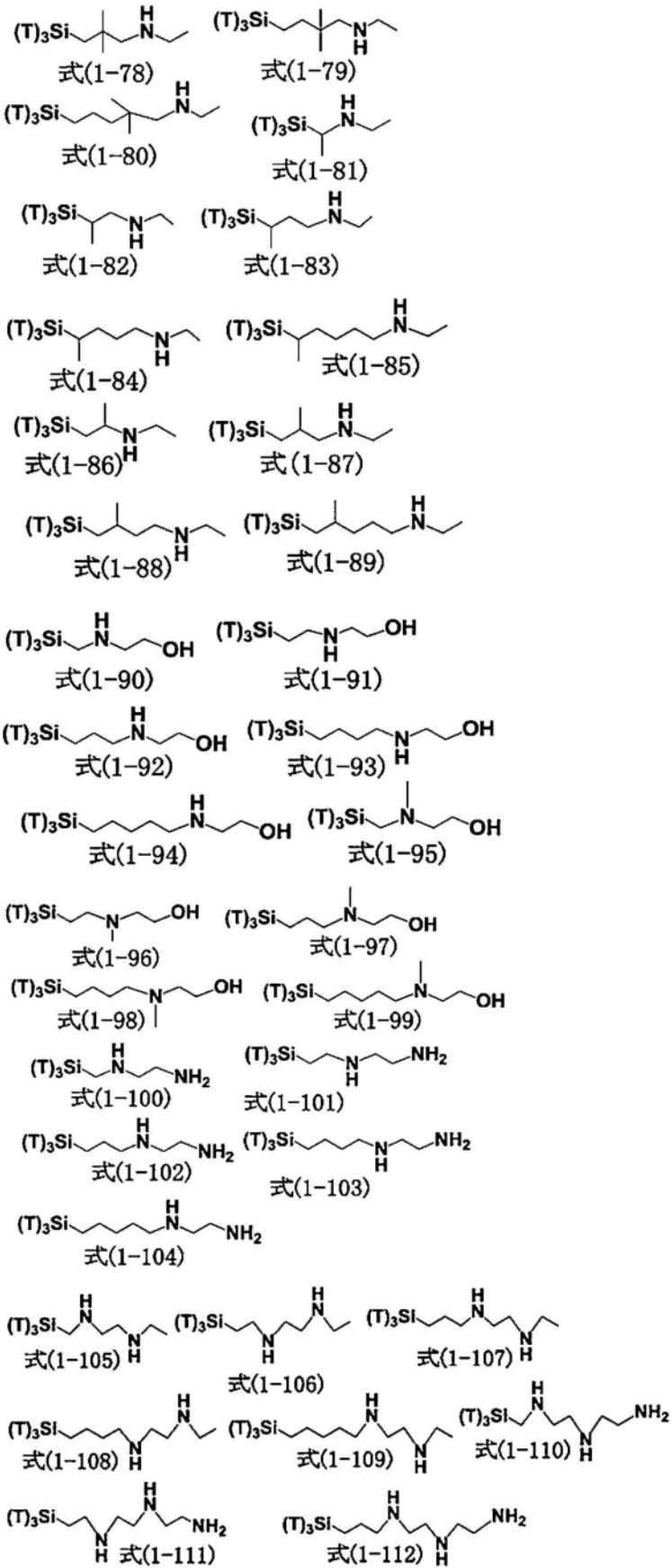
[0262]



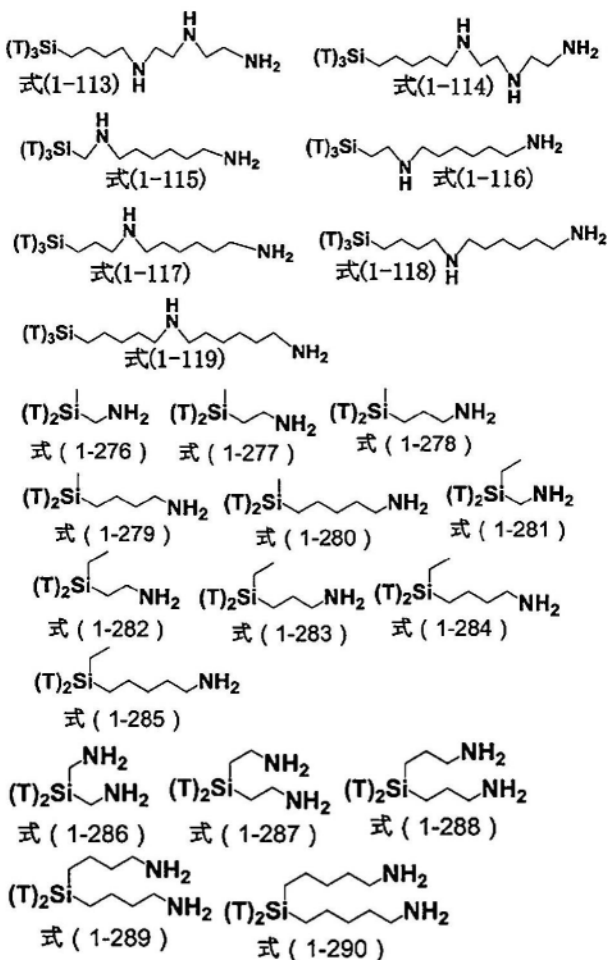


[0263]





[0264]



[0265]

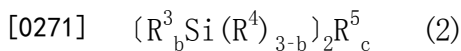
[0266] 式中,T彼此独立地表示烷氧基、酰氧基、或卤基,例如,优选表示甲氧基或乙氧基。

[0267] 此外作为[A]聚硅氧烷,可以举出包含式(A-1)所示的水解性硅烷(A)、和下述式(2)所示的水解性硅烷的、水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0268] 此外作为[A]聚硅氧烷,可以举出包含式(A-1)所示的水解性硅烷(A)、式(1)所示的水解性硅烷、和下述式(2)所示的水解性硅烷的、水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0269] 作为[A']聚硅氧烷,可以举出与式(1)所示的水解性硅烷一起,或代替式(1)所示的水解性硅烷而包含下述式(2)所示的水解性硅烷的、水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0270] <式(2)>



[0272] 在式(2)中,R³为与硅原子结合的基团,并且彼此独立地表示可以被取代的烷基、可以被取代的卤代烷基、可以被取代的烷氧基烷基、或可以被取代的烯基,或表示具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基、具有烷氧基的有机基、具有磺酰基的有机基、或具有氰基的有机基、或它们的2种以上的组合。

[0273] 此外R⁴为与硅原子结合的基团或原子,并且彼此独立地表示烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、或卤原子。

[0274] R⁵为与硅原子结合的基团,并且彼此独立地表示亚烷基或亚芳基。

[0275] b表示0或1,c表示0或1。

[0276] 作为 R^3 中的各基团和原子的具体例、以及它们的适合的碳原子数,可以举出关于式(A-1)中的 R^2 而上述的基团和碳原子数。

[0277] 作为 R^4 中的各基团和原子的具体例、以及它们的适合的碳原子数,可以举出关于式(A-1)中的X而上述的基团和原子以及碳原子数。

[0278] 作为 R^5 中的亚烷基的具体例,可举出亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,7-亚庚基、1,8-亚辛基、1,9-亚壬基、1,10-亚癸基等直链状亚烷基、1-甲基1,3-亚丙基、2-甲基1,3-亚丙基、1,1-二甲基亚乙基、1-甲基1,4-亚丁基、2-甲基1,4-亚丁基、1,1-二甲基1,3-亚丙基、1,2-二甲基1,3-亚丙基、2,2-二甲基1,3-亚丙基、1-乙基1,3-亚丙基等支链状亚烷基等亚烷基、甲烷三基、乙烷-1,1,2-三基、乙烷-1,2,2-三基、乙烷-2,2,2-三基、丙烷-1,1,1-三基、丙烷-1,1,2-三基、丙烷-1,2,3-三基、丙烷-1,2,2-三基、丙烷-1,1,3-三基、丁烷-1,1,1-三基、丁烷-1,1,2-三基、丁烷-1,1,3-三基、丁烷-1,2,3-三基、丁烷-1,2,4-三基、丁烷-1,2,2-三基、丁烷-2,2,3-三基、2-甲基丙烷-1,1,1-三基、2-甲基丙烷-1,1,2-三基、2-甲基丙烷-1,1,3-三基的烷烃三基等,但限定于这些。

[0279] 作为 R^5 中的亚芳基的具体例,可举出1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基;1,5-萘二基、1,8-萘二基、2,6-萘二基、2,7-萘二基、1,2-蒽二基、1,3-蒽二基、1,4-蒽二基、1,5-蒽二基、1,6-蒽二基、1,7-蒽二基、1,8-蒽二基、2,3-蒽二基、2,6-蒽二基、2,7-蒽二基、2,9-蒽二基、2,10-蒽二基、9,10-蒽二基等除去稠环芳香族烃化合物的芳香环上的二个氢原子而衍生的基团;4,4'-联苯二基、4,4'-对三联苯二基的除去环连接芳香族烃化合物的芳香环上的二个氢原子而衍生的基团等,但限定于这些。

[0280] b优选为0。

[0281] c优选为1。

[0282] 作为式(2)所示的水解性硅烷的具体例,可举出亚甲基双三甲氧基硅烷、亚甲基双三氯硅烷、亚甲基双三乙酰氧基硅烷、亚乙基双三乙氧基硅烷、亚乙基双三氯硅烷、亚乙基双三乙酰氧基硅烷、亚丙基双三乙氧基硅烷、亚丁基双三甲氧基硅烷、亚苯基双三甲氧基硅烷、亚苯基双三乙氧基硅烷、亚苯基双甲基二乙氧基硅烷、亚苯基双甲基二甲氧基硅烷、亚萘基双三甲氧基硅烷、双三甲氧基乙硅烷、双三乙氧基乙硅烷、双乙基二乙氧基乙硅烷、双甲基二甲氧基乙硅烷等,但限定于这些。

[0283] 作为[A]聚硅氧烷,可以举出包含式(A-1)所示的水解性硅烷(A)、和式(1)所示的水解性硅烷和/或式(2)所示的水解性硅烷,以及下述举出的其它水解性硅烷的、水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

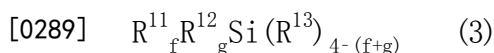
[0284] 作为[A']聚硅氧烷,可以举出包含式(1)所示的水解性硅烷和/或式(2)所示的水解性硅烷,以及下述举出的其它水解性硅烷的、水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0285] 作为其它水解性硅烷,可举出分子内具有 Si 基的硅烷化合物等,但限定于这些。

[0286] <<分子内具有 Si 基的硅烷化合物(水解性有机硅烷)>>

[0287] 期待分子内具有 Si 基的硅烷化合物可以有效果地并且有效率地促进水解性硅烷的交联反应。

[0288] 分子内具有 Si 基的硅烷化合物的适合的一例由式(3)表示。



[0290] R^{11} 为与硅原子结合的基团,并且表示**铵基**或具有**铵基**的有机基。

[0291] R^{12} 为与硅原子结合的基团,并且彼此独立地表示可以被取代的烷基、可以被取代的卤代烷基、可以被取代的烷氧基烷基、或可以被取代的烯基,或表示具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基、或具有氰基的有机基、或它们的2种以上的组合。

[0292] R^{13} 为与硅原子结合的基团或原子,并且彼此独立地表示烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、或卤原子。

[0293] f 表示1或2, g 表示0或1,且满足 $1 \leq f+g \leq 2$ 。

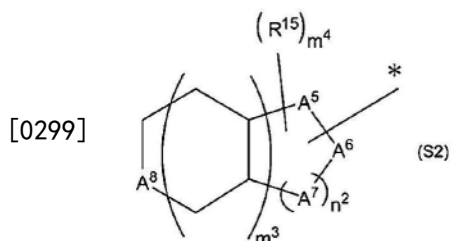
[0294] 作为烷基、卤代烷基、烷氧基烷基、烯基、以及具有环氧基的有机基、具有丙烯酰基的有机基、具有甲基丙烯酰基的有机基、具有巯基的有机基、具有氨基的有机基和具有氰基的有机基、烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、卤原子的具体例、此外烷基、卤代烷基、烷氧基烷基、和烯基的取代基的具体例、和它们的适合的碳原子数,关于 R^{12} ,可以举出关于式(A-1)中的 R^2 而上述的内容,关于 R^{13} ,可以举出关于式(A-1)中的X而上述的内容。

[0295] 如果更详述,则作为**铵基**的具体例,可举出环状铵基或链状铵基,优选叔铵基或季铵基。

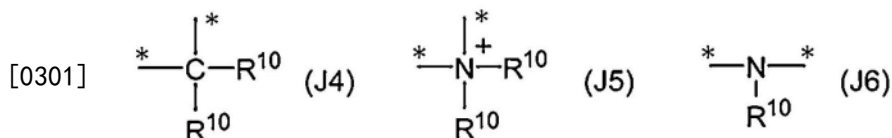
[0296] 即,作为**铵基**或具有**铵基**的有机基的适合的具体例,可举出环状铵基或链状铵基或具有它们中的至少一者的有机基,优选叔铵基或季铵基或具有它们中的至少一者的有机基。

[0297] 需要说明的是,在**铵基**为环状铵基的情况下,构成铵基的氮原子兼作构成环的原子。此时,有构成环的氮原子与硅原子直接或经由2价连接基而结合的情况、和构成环的碳原子与硅原子直接或经由2价连接基而结合的情况。

[0298] 在适合的方案的一例中,作为式(3)中的与硅原子结合的基团的 R^{11} 可以为下述式(S2)所示的杂脂肪族环状铵基。



[0300] 在式(S2)中, A^5 、 A^6 、 A^7 和 A^8 彼此独立地表示下述式(J4)~式(J6)中的任一者所示的基团,但 $A^5 \sim A^8$ 之中的至少1个为下述式(J5)所示的基团。根据式(3)中的硅原子与 $A^5 \sim A^8$ 的哪个结合,以被构成的环显示非芳香族性的方式,来确定 $A^5 \sim A^8$ 各自与与它们各自相邻而一起构成环的原子的结合为单键或为双键。*表示结合键。



[0302] 在式(J4)~式(J6)中, R^{10} 彼此独立地表示单键、氢原子、烷基、或卤代烷基,作为烷

基、和卤代烷基的具体例和它们的适合的碳原子数,可举出与上述的相同的内容。*表示结合键。

[0303] 在式(S2)中, R^{15} 彼此独立地表示烷基、卤代烷基、或羟基,在 R^{15} 存在2个以上的情况下,2个 R^{15} 可以彼此结合而形成环,2个 R^{15} 形成的环可以为交联环结构,在这样的情况下,环状铵基具有金刚烷环、螺环等。

[0304] 作为烷基、和卤代烷基的具体例和它们的适合的碳原子数,可举出与上述的相同的内容。

[0305] 在式(S2)中, n^2 为1~8的整数, m^3 为0或1, m^4 为0或1~在单环或多环上能够取代的最大数的正整数。

[0306] 在 m^3 为0的情况下,构成包含 $A^5 \sim A^8$ 的 $(4+n^2)$ 元环。即,在 n^2 为1时构成5元环,在 n^2 为2时构成6元环,在 n^2 为3时构成7元环,在 n^2 为4时构成8元环,在 n^2 为5时构成9元环,在 n^2 为6时构成10元环,在 n^2 为7时构成11元环,在 n^2 为8时构成12元环。

[0307] 在 m^3 为1的情况下,形成包含 $A^5 \sim A^7$ 的 $(4+n^2)$ 元环与包含 A^8 的6元环稠合而成的稠环。

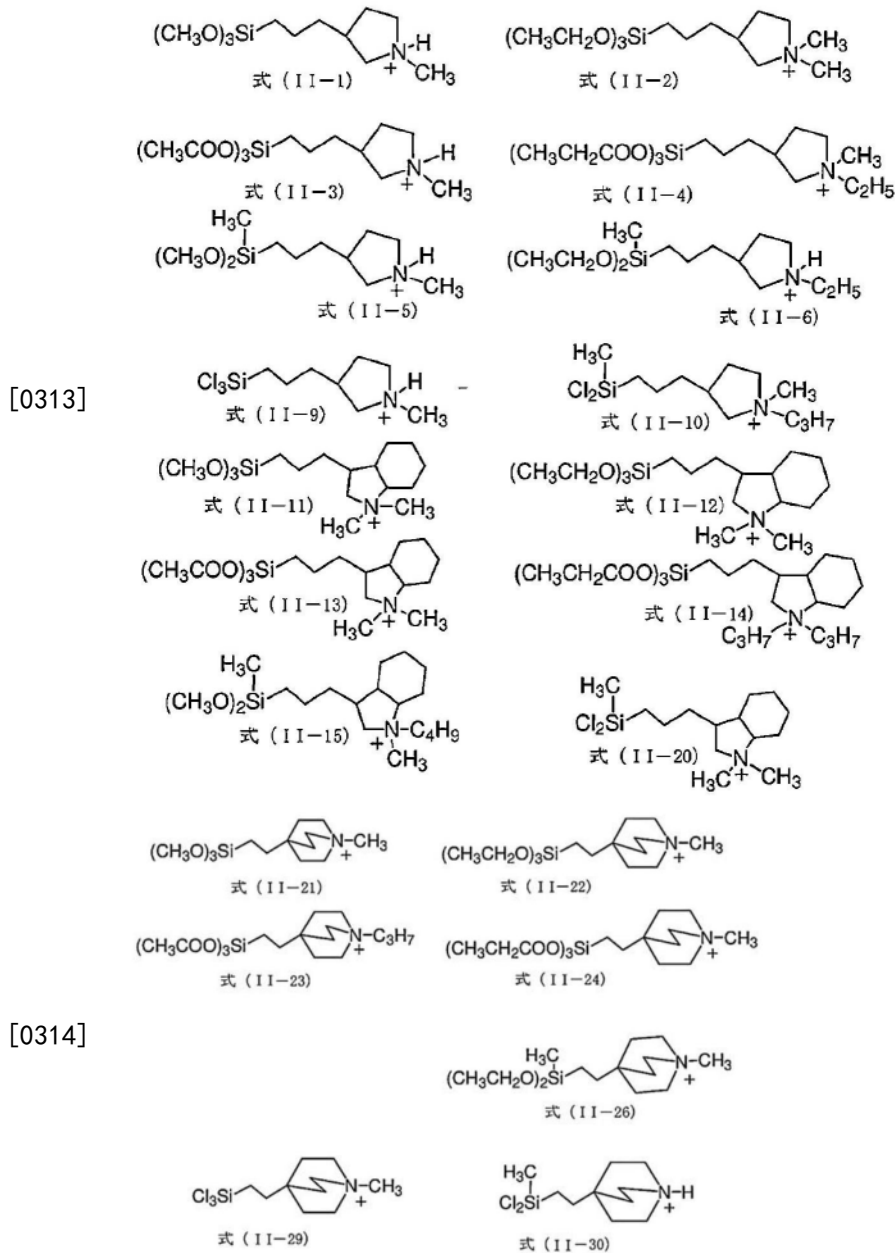
[0308] 根据 $A^5 \sim A^8$ 为式(J4)~式(J6)中的哪个,有在构成环的原子上具有氢原子的情况、和不具有氢原子的情况,但在 $A^5 \sim A^8$ 在构成环的原子上具有氢原子的情况下,该氢原子可以被置换成 R^{15} 。此外, R^{15} 可以在除 $A^5 \sim A^8$ 中的环构成原子以外的环构成原子上取代。

[0309] 由于这样的情况,如上所述, m^4 选自0或1~在单环或多环上能够取代的最大数的整数。

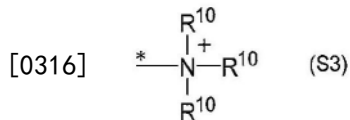
[0310] 式(S2)所示的杂脂肪族环状铵基的结合键存在于这样的单环或稠环上存在的任意的碳原子或氮原子,与硅原子直接结合,或连接基结合而构成具有环状铵的有机基,其与硅原子结合。

[0311] 作为这样的连接基,可举出亚烷基,作为亚烷基的具体例和它们的适合的碳原子数,可举出与上述相同的内容。

[0312] 作为具有式(S2)所示的杂脂肪族环状铵基的式(3)所示的硅烷化合物(水解性有机硅烷)的具体例,可举出下述式所示的硅烷等,但不限于于这些。



[0315] 进一步在其它一例中,作为式(3)中的与硅原子结合的基团的R¹¹可以为下述式(S3)所示的链状铵基。

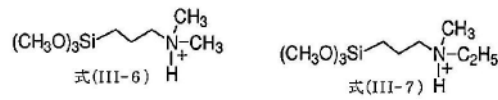
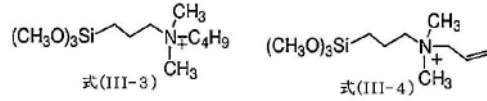
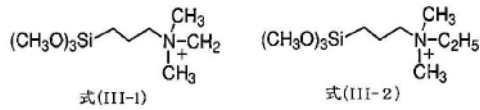


[0317] 在式(S3)中,R¹⁰彼此独立地表示氢原子、烷基、卤代烷基、或烯基,作为烷基、卤代烷基、和烯基的具体例和它们的适合的碳原子数,可举出与上述的相同的内容。*表示结合键。

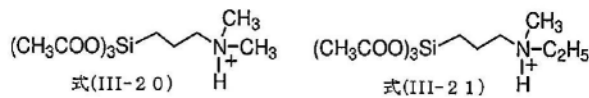
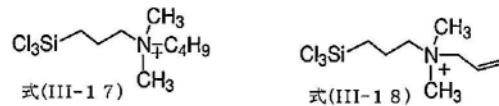
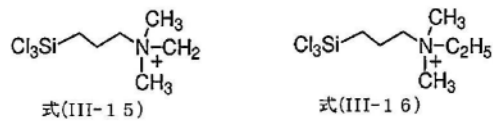
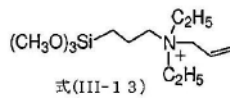
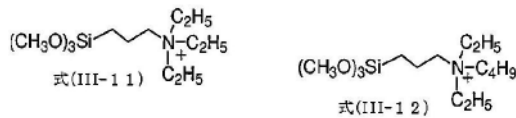
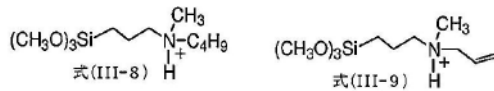
[0318] 式(S3)所示的链状铵基与硅原子直接结合,或连接基结合而构成具有链状铵基的有机基,其与硅原子结合。

[0319] 作为这样的连接基,可举出亚烷基、或亚烯基,作为亚烷基、和亚烯基的具体例,可举出与上述相同的内容。

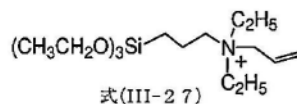
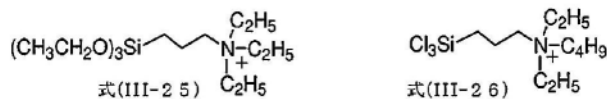
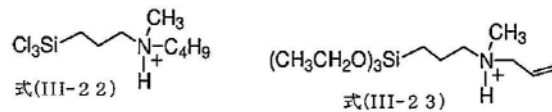
[0320] 作为具有式(S3)所示的链状铵基的式(3)所示的硅烷化合物(水解性有机硅烷)的具体例,可举出下述式所示的硅烷等,但不限于于这些。



[0321]



[0322]



[0323] 在不损害本发明的效果的范围内,[A]聚硅氧烷和[A']聚硅氧烷可以为包含除上述例示以外的其它硅烷化合物的水解性硅烷的水解缩合物或其改性物。

[0324] 如上述那样,作为[A]聚硅氧烷和[A']聚硅氧烷,可以使用水解缩合物的硅烷醇基

的至少一部分被改性的改性物。可以使用例如硅烷醇基的一部分被醇改性而得的改性物或被缩醛保护而得的改性物。

[0325] 作为该改性物的聚硅氧烷可以举出在上述水解性硅烷的水解缩合物中,该缩合物所具有的硅烷醇基的至少一部分与醇的羟基的反应而获得的反应生成物、该缩合物与醇的脱水反应物、此外将该缩合物所具有的硅烷醇基的至少一部分用缩醛基进行保护而得的改性物等。

[0326] 作为醇,可以使用1元醇,可举出例如甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-庚醇、2-庚醇、叔戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、环戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-二乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇和环己醇。

[0327] 此外可以使用例如3-甲氧基丁醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚(1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙基醚(1-乙氧基-2-丙醇)、丙二醇单丁基醚(1-丁氧基-2-丙醇)等含有烷氧基的醇。

[0328] 水解缩合物所具有的硅烷醇基、与醇的羟基的反应可以通过使水解缩合物与醇接触,在温度40~160℃例如60℃下,使其反应0.1~48小时例如24小时,从而获得硅烷醇基被封端了的改性物。此时,封端剂的醇可以在含有聚硅氧烷的组合物中作为溶剂而使用。

[0329] 此外水解性硅烷的水解缩合物与醇的脱水反应物可以通过在作为催化剂的酸的存在下,使水解缩合物与醇反应,将硅烷醇基利用醇进行封端,将通过脱水而产生的生成水除去到反应体系外来制造。

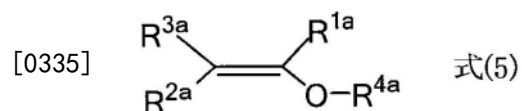
[0330] 酸可以使用酸解离常数(pka)为-1~5,优选为4~5的有机酸。例如,酸可以例示三氟乙酸、马来酸、苯甲酸、异丁酸、乙酸等、尤其是苯甲酸、异丁酸、乙酸等。

[0331] 此外,酸可以使用具有70~160℃的沸点的酸,可举出例如,三氟乙酸、异丁酸、乙酸、硝酸等。

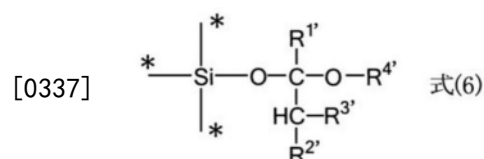
[0332] 作为这样的酸,优选酸解离常数(pka)为4~5,或沸点为70~160℃,具有任一物性的酸。即,可以使用酸度弱的酸、或酸度虽然强但沸点低的酸。

[0333] 进而,作为酸,也可以利用酸解离常数、沸点的性质中的任意性质。

[0334] 水解缩合物所具有的硅烷醇基的缩醛保护可以使用乙烯基醚,例如使用下述式(5)所示的乙烯基醚,可以通过它们的反应而将下述式(6)所示的部分结构导入到聚硅氧烷。



[0336] 在式(5)中, R^{1a} 、 R^{2a} 、和 R^{3a} 各自表示氢原子、或碳原子数1~10的烷基, R^{4a} 表示碳原子数1~10的烷基, R^{2a} 与 R^{4a} 可以彼此结合而形成环。烷基可以举出上述例示。



[0338] 在式(6)中, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、和 $R^{3'}$ 各自表示氢原子、或碳原子数1~10的烷基, $R^{4'}$ 表示碳原子数1~10的烷基, $R^{2'}$ 与 $R^{4'}$ 可以彼此结合而形成环。在式(6)中*表示与相邻原子的结合。相邻原子可举出例如硅氧烷键的氧原子、硅烷醇基的氧原子、来源于式(1)的 R^1 的碳原子。烷基可以举出上述例示。

[0339] 作为式(5)所示的乙烯基醚,可以使用例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、和环己基乙烯基醚等脂肪族乙烯基醚化合物、2,3-二氢呋喃、4-甲基-2,3-二氢呋喃、和3,4-二氢-2H-吡喃等环状乙烯基醚化合物。可以特别优选使用乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、3,4-二氢-2H-吡喃、或2,3-二氢呋喃。

[0340] 硅烷醇基的缩醛保护可以使用水解缩合物、乙烯基醚、和作为溶剂的丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、1,4-二噁烷等非质子性溶剂,使用吡啶、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、盐酸、硫酸等催化剂而实施。

[0341] 需要说明的是,这些硅烷醇基的采用醇的封端、缩醛保护可以与后述水解性硅烷的水解和缩合同时进行。

[0342] 水解性硅烷的水解缩合物或其改性物可以使其重均分子量例如为500~1,000,000。从抑制组合物中的水解缩合物或其改性物的析出等观点等考虑,可以优选使重均分子量为500,000以下,更优选为250,000以下,更加优选为100,000以下,从保存稳定性与涂布性的兼有的观点等考虑,可以优选为700以上,更优选为1,000以上。

[0343] 需要说明的是,重均分子量为由GPC分析得到的利用聚苯乙烯换算而获得的分子量。GPC分析可以使用例如GPC装置(商品名HLC-8220GPC,東ソー株式会社制)、GPC柱(商品名Shodex(注册商标)KF803L、KF802、KF801,昭和电工株式会社制),使柱温度为40℃,使用四氢呋喃作为洗脱液(洗脱溶剂),流量(流速)设为1.0mL/分钟,标准试样使用聚苯乙烯(昭和电工株式会社制Shodex(注册商标))而进行。

[0344] 水解性硅烷的水解缩合物通过将上述硅烷化合物(水解性硅烷)进行水解和缩合而获得。

[0345] 上述硅烷化合物(水解性硅烷)包含与硅原子直接结合的烷氧基、芳烷基氧基、酰氧基、或卤原子,即包含烷氧基甲硅烷基、芳烷基氧基甲硅烷基、酰氧基甲硅烷基、或卤代甲硅烷基(以下,称为水解性基)。

[0346] 在这些水解性基的水解中,水解性基的每1摩尔通常使用0.1~100摩尔,例如0.5~100摩尔,优选为1~10摩尔的水。

[0347] 在水解和缩合时,在促进反应的目的等,可以使用水解催化剂,也可以不使用而进行水解和缩合。在使用水解催化剂的情况下,水解性基的每1摩尔可以使用通常0.0001~10摩尔,优选0.001~1摩尔的水解催化剂。

[0348] 进行水解和缩合时的反应温度通常为室温以上、水解能够使用的有机溶剂的常压下的回流温度以下的范围,例如可以为20~110℃,此外例如为20~80℃。

[0349] 关于水解,可以完全进行水解,即,将全部水解性基变成硅烷醇基,也可以进行部分水解,即残留未反应的水解基。

[0350] 作为在使其水解缩合时能够使用的水解催化剂,可以举出金属螯合物、有机酸、无机酸、有机碱、无机碱。

[0351] 作为水解催化剂的金属螯合物,可以举出例如三乙氧基·单(乙酰丙酮)钛、三-正丙氧基·单(乙酰丙酮)钛、三-异丙氧基·单(乙酰丙酮)钛、三-正丁氧基·单(乙酰丙酮)钛、三-仲丁氧基·单(乙酰丙酮)钛、三-叔丁氧基·单(乙酰丙酮)钛、二乙氧基·双(乙酰丙酮)钛、二-正丙氧基·双(乙酰丙酮)钛、二-异丙氧基·双(乙酰丙酮)钛、二-正丁氧基·双(乙酰丙酮)钛、二-仲丁氧基·双(乙酰丙酮)钛、二-叔丁氧基·双(乙酰丙酮)钛、单乙氧基·三(乙酰丙酮)钛、单-正丙氧基·三(乙酰丙酮)钛、单-异丙氧基·三(乙酰丙酮)钛、单-正丁氧基·三(乙酰丙酮)钛、单-仲丁氧基·三(乙酰丙酮)钛、单-叔丁氧基·三(乙酰丙酮)钛、四(乙酰丙酮)钛、三乙氧基·单(乙氧乙酰乙酰)钛、三-正丙氧基·单(乙氧乙酰乙酰)钛、三-异丙氧基·单(乙氧乙酰乙酰)钛、三-正丁氧基·单(乙氧乙酰乙酰)钛、三-仲丁氧基·单(乙氧乙酰乙酰)钛、三-叔丁氧基·单(乙氧乙酰乙酰)钛、二乙氧基·双(乙氧乙酰乙酰)钛、二-正丙氧基·双(乙氧乙酰乙酰)钛、二-异丙氧基·双(乙氧乙酰乙酰)钛、二-正丁氧基·双(乙氧乙酰乙酰)钛、二-仲丁氧基·双(乙氧乙酰乙酰)钛、二-叔丁氧基·双(乙氧乙酰乙酰)钛、单乙氧基·三(乙氧乙酰乙酰)钛、单-正丙氧基·三(乙氧乙酰乙酰)钛、单-异丙氧基·三(乙氧乙酰乙酰)钛、单-正丁氧基·三(乙氧乙酰乙酰)钛、单-仲丁氧基·三(乙氧乙酰乙酰)钛、单-叔丁氧基·三(乙氧乙酰乙酰)钛、四(乙氧乙酰乙酰)钛、单(乙酰丙酮)三(乙氧乙酰乙酰)钛、双(乙酰丙酮)双(乙氧乙酰乙酰)钛、三(乙酰丙酮)单(乙氧乙酰乙酰)钛等钛螯合物;三乙氧基·单(乙酰丙酮)锆、三-正丙氧基·单(乙酰丙酮)锆、三-异丙氧基·单(乙酰丙酮)锆、三-正丁氧基·单(乙酰丙酮)锆、三-仲丁氧基·单(乙酰丙酮)锆、三-叔丁氧基·单(乙酰丙酮)锆、二乙氧基·双(乙酰丙酮)锆、二-正丙氧基·双(乙酰丙酮)锆、二-异丙氧基·双(乙酰丙酮)锆、二-正丁氧基·双(乙酰丙酮)锆、二-仲丁氧基·双(乙酰丙酮)锆、二-叔丁氧基·双(乙酰丙酮)锆、单乙氧基·三(乙酰丙酮)锆、单-正丙氧基·三(乙酰丙酮)锆、单-异丙氧基·三(乙酰丙酮)锆、单-正丁氧基·三(乙酰丙酮)锆、单-仲丁氧基·三(乙酰丙酮)锆、单-叔丁氧基·三(乙酰丙酮)锆、四(乙酰丙酮)锆、三乙氧基·单(乙氧乙酰乙酰)锆、三-正丙氧基·单(乙氧乙酰乙酰)锆、三-异丙氧基·单(乙氧乙酰乙酰)锆、三-正丁氧基·单(乙氧乙酰乙酰)锆、三-仲丁氧基·单(乙氧乙酰乙酰)锆、三-叔丁氧基·单(乙氧乙酰乙酰)锆、二乙氧基·双(乙氧乙酰乙酰)锆、二-正丙氧基·双(乙氧乙酰乙酰)锆、二-异丙氧基·双(乙氧乙酰乙酰)锆、二-正丁氧基·双(乙氧乙酰乙酰)锆、二-仲丁氧基·双(乙氧乙酰乙酰)锆、二-叔丁氧基·双(乙氧乙酰乙酰)锆、单乙氧基·三(乙氧乙酰乙酰)锆、单-正丙氧基·三(乙氧乙酰乙酰)锆、单-异丙氧基·三(乙氧乙酰乙酰)锆、单-正丁氧基·三(乙氧乙酰乙酰)锆、单-仲丁氧基·三(乙氧乙酰乙酰)锆、单-叔丁氧基·三(乙氧乙酰乙酰)锆、四(乙氧乙酰乙酰)锆、单(乙酰丙酮)三(乙氧乙酰乙酰)锆、双(乙酰丙酮)双(乙氧乙酰乙酰)锆、三(乙酰丙酮)单(乙氧乙酰乙酰)锆等锆螯合物;三(乙酰丙酮)铝、三(乙氧乙酰乙酰)铝等铝螯合物;等,但不限于于这些。

[0352] 作为水解催化剂的有机酸可以举出例如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、马来酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、没食子酸、丁酸、苯六甲酸、花生四烯酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亚油酸、亚麻酸、水杨酸、苯甲酸、对氨基苯甲酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、甲酸、丙二酸、磺酸、邻苯二甲酸、富马酸、柠檬酸、酒石酸等,但不限于于这些。

[0353] 作为水解催化剂的无机酸可以举出例如盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸等,但不限

定于这些。

[0354] 作为水解催化剂的有机碱可以举出例如吡啶、吡咯、哌嗪、吡咯烷、哌啶、皮考啉、三甲基胺、三乙基胺、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、二氮杂二环辛烷、二氮杂二环壬烷、二氮杂二环十一碳烯、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基苯基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵等,但不限于于这些。

[0355] 作为水解催化剂的无机碱可以举出例如氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钙等,但不限于于这些。

[0356] 这些催化剂中,优选金属螯合物、有机酸、无机酸,它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0357] 其中,在本发明中,可以适合使用硝酸作为水解催化剂。通过使用硝酸,从而可以使水解和缩合后的反应溶液的保存稳定性提高,特别是,可以抑制水解缩合物或其改性物的分子量变化。已知液体中的水解缩合物或其改性物的稳定性依赖于溶液的pH。进行了深入研究,结果发现,通过适量使用硝酸,从而溶液的pH成为稳定区域。

[0358] 此外,如上所述,硝酸由于在获得水解缩合物的改性物时,例如在硅烷醇基的采用醇的封端时也能够使用,因此从能够成为可以有助于水解性硅烷的水解和缩合、以及水解缩合物的醇封端的两者的反应的物质的观点考虑也是优选的。

[0359] 在进行水解和缩合时,可以使用有机溶剂作为溶剂,作为其具体例,可以举出正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷、异辛烷、环己烷、甲基环己烷等脂肪族烃系溶剂;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、正丙基苯、异丙基苯、二乙基苯、异丁基苯、三乙基苯、二-异丙基苯、正戊基萘等芳香族烃系溶剂;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、2-甲基丁醇、仲戊醇、叔戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、仲己醇、2-乙基丁醇、正庚醇、仲庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、仲辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、仲十一烷醇、三甲基壬醇、仲十四烷醇、仲十七烷醇、苯酚、环己醇、甲基环己醇、3,3,5-三甲基环己醇、苄醇、苯基甲基甲醇、双丙酮醇、甲酚等一元醇系溶剂;乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二甘醇、双丙甘醇、三甘醇、三丙二醇、甘油等多元醇系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基-正丙基酮、甲基-正丁基酮、二乙基酮、甲基-异丁基酮、甲基-正戊基酮、乙基-正丁基酮、甲基-正己基酮、二-异丁基酮、三甲基壬酮、环己酮、甲基环己酮、2,4-戊烷二酮、丙酮基丙酮、双丙酮醇、苯乙酮、茚酮等酮系溶剂;乙基醚、异丙基醚、正丁基醚、正己基醚、2-乙基己基醚、氧化乙烯、1,2-环氧丙烷、二氧戊环、4-甲基二氧戊环、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇单-正丁基醚、乙二醇单-正己基醚、乙二醇单苯基醚、乙二醇单-2-乙基丁基醚、乙二醇二丁基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇单-正丁基醚、二甘醇二-正丁基醚、二甘醇单-正己基醚、乙氧基三甘醇、四甘醇二-正丁基醚、丙二醇单甲基醚(1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙基醚(1-乙氧基-2-丙醇)、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯(1-甲氧基-2-丙醇单乙酸酯)、双丙甘醇单甲基醚、双丙甘醇单乙基醚、双丙甘醇单丙基醚、双丙甘醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚系溶剂;碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊

内酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸正戊酯、乙酸仲戊酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸苜酯、乙酸环己酯、乙酸甲基环己酯、乙酸正壬酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酸乙二醇单甲基醚、乙酸乙二醇单乙基醚、乙酸二甘醇单甲基醚、乙酸二甘醇单乙基醚、乙酸二甘醇单-正丁基醚、乙酸丙二醇单甲基醚、乙酸丙二醇单乙基醚、乙酸丙二醇单丙基醚、乙酸丙二醇单丁基醚、乙酸双丙甘醇单甲基醚、乙酸双丙甘醇单乙基醚、二乙酸二醇酯、乙酸甲氧三甘酯、乙二醇二乙酸酯、三甘醇甲基醚乙酸酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸异戊酯、草酸二乙酯、草酸二-正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯等酯系溶剂；N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基丙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等含氮系溶剂；甲硫醚、乙硫醚、噻吩、四氢噻吩、二甲亚砜、环丁砜、1,3-丙烷磺内酯等含硫系溶剂等,但不限定于这些。这些溶剂可以使用1种或以2种以上的组合使用。

[0360] 通过在水解和缩合反应的结束后,将反应溶液直接中和或进行稀释或浓缩后将其中和,使用离子交换树脂进行处理,从而可以将水解和缩合所使用的酸、碱等水解催化剂除去。此外,可以在这样的处理之前或后,通过减压蒸馏等从反应溶液除去副产物的醇、水、所使用的水解催化剂等。

[0361] 这样操作而获得的水解缩合物或其改性物(以下,也称为聚硅氧烷)可以作为在有机溶剂中溶解的聚硅氧烷清漆的形态而获得,将其直接用于含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的调制。即,可以将反应溶液直接(或稀释)用于含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的调制,此时,水解和缩合所使用的水解催化剂、副产物等只要不损害本发明的效果,就可以残存于反应溶液。例如水解催化剂、在硅烷醇基的醇封端时使用的硝酸可以在聚合物清漆溶液中残存100ppm~5,000ppm左右。

[0362] 所得的聚硅氧烷清漆可以进行溶剂置换,此外可以适当用溶剂稀释。需要说明的是,所得的聚硅氧烷清漆如果其保存稳定性不差,则也可以将有机溶剂蒸馏除去,成为膜形成成分浓度100%。需要说明的是,所谓膜形成成分,是指从组合物的全部成分除去溶剂成分后的成分。

[0363] 聚硅氧烷清漆的溶剂置换、稀释等所使用的有机溶剂与水解性硅烷的水解和缩合反应所使用的有机溶剂可以相同也可以不同。该稀释用溶剂没有特别限定,可以为1种也可以为2种以上,可以任意地选择而使用。

[0364] <[C]成分:溶剂>

[0365] 在第1实施方式中,作为[C]成分的溶剂只要是可以将[A]成分、和根据需要的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物所含有的其它成分溶解/混合的溶剂,就可以没有特别限制地使用。

[0366] 在第2实施方式中,作为[C]成分的溶剂只要是可以将[A']成分、和[B]成分、以及根据需要含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物所含有的其它成分溶解/混合的溶剂,就可以没有特别限制地使用。

[0367] 作为[C]溶剂,优选为醇系溶剂,更优选为作为醇系溶剂的亚烷基二醇单烷基醚,更加优选为丙二醇单烷基醚。这些溶剂由于也为水解缩合物的硅烷醇基的封端剂,因此不需要溶剂置换等,可以从调制[A]聚硅氧烷或[A']聚硅氧烷而获得的溶液来调制含有硅的

抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0368] 作为亚烷基二醇单烷基醚,可举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚(1-甲氧基-2-丙醇)、丙二醇单乙基醚(1-乙氧基-2-丙醇)、甲基异丁基甲醇、丙二醇单丁基醚等。

[0369] 作为其它[C]溶剂的具体例,可以举出甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇丙二醇单甲基醚乙酸酯(1-甲氧基-2-丙醇单乙酸酯)、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇二丙基醚、二甘醇二丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇二丁基醚、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸异丙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸异丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丁酸酯、乙酰乙酸甲酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、4-甲基-2-戊醇、 γ -丁内酯等,溶剂可以单独使用1种或2种以上组合使用。

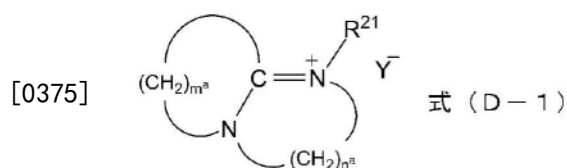
[0370] 此外本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以含有水作为溶剂。在含有水作为溶剂的情况下,其含量相对于该组合物含有的溶剂的合计质量,可以为例如30质量%以下,优选为20质量%以下,更加优选为15质量%以下。

[0371] <[D]成分:固化催化剂>

[0372] 含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以为不含有固化催化剂的组合物,但优选含有固化催化剂([D]成分)。

[0373] 作为固化催化剂,可以使用铵盐、磷类、磷盐、铈盐等。需要说明的是,作为固化催化剂的一例而记载了的下述盐类可以以盐的形态添加,也可以为在组合物中形成盐的物质(在添加时作为别的化合物而被添加,在体系内形成盐的物质)的任一者。

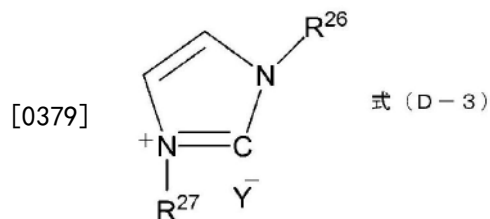
[0374] 作为铵盐,可以举出具有式(D-1)所示的结构的季铵盐、具有式(D-2)所示的结构的季铵盐、具有式(D-3)所示的结构的季铵盐、具有式(D-4)所示的结构的季铵盐、具有式(D-5)所示的结构的季铵盐、具有式(D-6)所示的结构的叔铵盐。



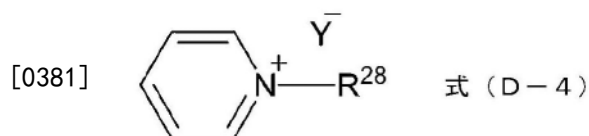
[0376] (式中, m^a 表示 2~11 的整数, n^a 表示 2~3 的整数, R^{21} 表示烷基、芳基、或芳烷基, Y^- 表示阴离子。)

[0377] $R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^+Y^-$ 式 (D-2)

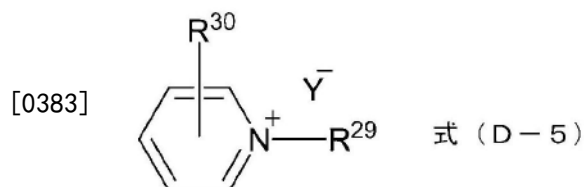
[0378] (式中, R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 彼此独立地表示烷基、芳基、或芳烷基, Y^- 表示阴离子, 并且 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、和 R^{25} 分别与氮原子结合。)



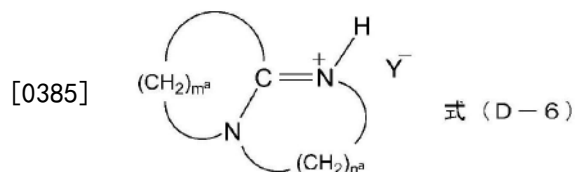
[0380] (式中, R^{26} 和 R^{27} 彼此独立地表示烷基、芳基、或芳烷基, Y^- 表示阴离子。)



[0382] (式中, R^{28} 表示烷基、芳基、或芳烷基, Y^- 表示阴离子。)



[0384] (式中, R^{29} 和 R^{30} 彼此独立地表示烷基、芳基、或芳烷基, Y^- 表示阴离子。)



[0386] (式中, m^a 表示 2~11 的整数, n^a 表示 2~3 的整数, Y^- 表示阴离子。)

[0387] 此外, 作为磷盐, 可以举出式 (D-7) 所示的季磷盐。

[0388] $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}P^+Y^-$ 式 (D-7)

[0389] (式中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、和 R^{34} 彼此独立地表示烷基、芳基、或芳烷基, Y^- 表示阴离子, 并且 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、和 R^{34} 分别与磷原子结合。)

[0390] 此外, 作为硫盐, 可以举出式 (D-8) 所示的叔硫盐。

[0391] $R^{35}R^{36}R^{37}S^+Y^-$ 式 (D-8)

[0392] (式中, R^{35} 、 R^{36} 、和 R^{37} 彼此独立地表示烷基、芳基、或芳烷基, Y^- 表示阴离子, 并且 R^{35} 、 R^{36} 、和 R^{37} 分别与硫原子结合。)

[0393] 式 (D-1) 的化合物为由胺衍生的季铵盐, m^a 表示 2~11 的整数, n^a 表示 2~3 的整数。该季铵盐的 R^{21} 表示例如碳原子数 1~18、优选 2~10 的烷基、碳原子数 6~18 的芳基、或碳原子数 7~18 的芳烷基, 可举出例如, 乙基、丙基、丁基等直链状烷基、苄基、环己基、环己基甲基、二环戊二烯基等。此外阴离子 (Y^-) 可以举出氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-) 等卤化物离子、羧酸根 ($-COO^-$)、磺酸根 ($-SO_3^-$)、醇根 ($-O^-$) 等酸基。

[0394] 式(D-2)的化合物为 $R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^+Y^-$ 所示的季铵盐。该季铵盐的 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 例如为乙基、丙基、丁基、环己基、环己基甲基等碳原子数1~18的烷基、苯基等碳原子数6~18的芳基、或苄基等碳原子数7~18的芳烷基。阴离子(Y^-)可以举出氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)等卤化物离子、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、醇根($-O^-$)等酸基。该季铵盐能够以市售品获得,可例示例如四甲基乙酸铵、四丁基乙酸铵、氯化三乙基苄基铵、溴化三乙基苄基铵、氯化三辛基甲基铵、氯化三丁基苄基铵、氯化三甲基苄基铵等。

[0395] 式(D-3)的化合物为由1-取代咪唑衍生的季铵盐, R^{26} 和 R^{27} 的碳原子数例如为1~18,优选 R^{26} 和 R^{27} 的碳原子数的总和为7以上。例如 R^{26} 可以例示甲基、乙基、丙基等烷基、苯基等芳基、苄基等芳烷基, R^{27} 可以例示苄基等芳烷基、辛基、十八烷基等烷基。阴离子(Y^-)可以举出氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)等卤化物离子、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、醇根($-O^-$)等酸基。该化合物也可以以市售品获得,但例如可以使1-甲基咪唑、1-苄基咪唑等咪唑系化合物、与苄基溴、溴甲烷、溴代苯等芳烷基卤、烷基卤、芳基卤反应而制造。

[0396] 式(D-4)的化合物为由吡啶衍生的季铵盐, R^{28} 例如为碳原子数1~18、优选碳原子数4~18的烷基、碳原子数6~18的芳基、或碳原子数7~18的芳烷基,可以例示例如丁基、辛基、苄基、月桂基。阴离子(Y^-)可以举出氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)等卤化物离子、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、醇根($-O^-$)等酸基。该化合物也可以作为市售品而获得,但例如可以使吡啶、与月桂基氯、苄基氯、苄基溴、溴甲烷、溴辛烷等烷基卤、或芳基卤反应而制造。该化合物可以例示例如,氯化N-月桂基吡啶 𧰨 、溴化N-苄基吡啶 𧰨 等。

[0397] 式(D-5)的化合物为由以皮考啉等为代表的取代吡啶衍生的季铵盐, R^{29} 例如为碳原子数1~18、优选碳原子数4~18的烷基、或碳原子数6~18的芳基、或碳原子数7~18的芳烷基,可以例示例如甲基、辛基、月桂基、苄基等。 R^{30} 例如为碳原子数1~18的烷基、碳原子数6~18的芳基、或碳原子数7~18的芳烷基,例如在式(D-5)所示的化合物为由皮考啉衍生的季铵的情况下, R^{30} 为甲基。阴离子(Y^-)可以举出氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)等卤化物离子、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、醇根($-O^-$)等酸基。该化合物也可以作为市售品而获得,但例如可以使皮考啉等取代吡啶、与溴甲烷、溴辛烷、月桂基氯、苄基氯、苄基溴等烷基卤、或芳基卤反应而制造。该化合物可以例示例如,N-苄基皮考啉 𧰨 氯化物、N-苄基皮考啉 𧰨 溴化物、N-月桂基皮考啉 𧰨 氯化物等。

[0398] 式(D-6)的化合物为由胺衍生的叔铵盐, m^a 表示2~11的整数, n^a 表示2或3。此外阴离子(Y^-)可以举出氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)等卤化物离子、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、醇根($-O^-$)等酸基。本化合物可以通过胺与羧酸、苯酚等弱酸的反应来制造。作为羧酸,可举出甲酸、乙酸,在使用了甲酸的情况下,阴离子(Y^-)为($HCOO^-$),在使用了乙酸的情况下,阴离子(Y^-)为(CH_3COO^-)。此外在使用了苯酚的情况下,阴离子(Y^-)为($C_6H_5O^-$)。

[0399] 式(D-7)的化合物为具有 $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}P^+Y^-$ 的结构季 𧰨 盐。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、和 R^{34} 例如为乙基、丙基、丁基、环己基甲基等碳原子数1~18的烷基、苯基等碳原子数6~18的芳基、或苄基等碳原子数7~18的芳烷基,优选为 R^{31} ~ R^{34} 的4个取代基之中的3个为未取代的苯基或被取代了的苯基,可以例示例如苯基、甲苯基,此外剩下的1个为碳原子数1~18的烷基、碳原子数6~18的芳基、或碳原子数7~18的芳烷基。此外阴离子(Y^-)可以举出氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)等卤化物离子、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、醇根($-O^-$)等酸基。该

化合物能够作为市售品而获得,可举出例如卤化四正丁基磷、卤化四正丙基磷等卤化四烷基磷、卤化三乙基苄基磷等卤化三烷基苄基磷、卤化三苯基甲基磷、卤化三苯基乙基磷等卤化三苯基单烷基磷、卤化三苯基苄基磷、卤化四苯基磷、卤化三甲苯基单芳基磷、或卤化三甲苯基单烷基磷(以上,卤原子为氯原子或溴原子)。特别优选卤化三苯基甲基磷、卤化三苯基乙基磷等卤化三苯基单烷基磷、卤化三苯基苄基磷等卤化三苯基单芳基磷、卤化三甲苯基单烷基磷等卤化三甲苯基单芳基磷、卤化三甲苯基单烷基磷等卤化三甲苯基单烷基磷(卤原子为氯原子或溴原子)。

[0400] 此外,作为磷类,可举出甲基磷、乙基磷、丙基磷、异丙基磷、异丁基磷、苯基磷等伯磷、二甲基磷、二乙基磷、二异丙基磷、二异戊基磷、二苯基磷等仲磷、三甲基磷、三乙基磷、三苯基磷、甲基二苯基磷、二甲基苯基磷等叔磷。

[0401] 式(D-8)的化合物为具有 $R^{35}R^{36}R^{37}S^+Y$ 的结构叔盐。 R^{35} 、 R^{36} 、和 R^{37} 例如为乙基、丙基、丁基、环己基甲基等碳原子数1~18的烷基、苯基等碳原子数6~18的芳基、或苄基等碳原子数7~18的芳烷基,优选 R^{35} ~ R^{37} 的3个取代基之中的2个为未取代的苯基或被取代了的苯基,可以例示例如苯基、甲苯基,此外剩下的1个为碳原子数1~18的烷基、碳原子数6~18的芳基、或碳原子数7~18的芳烷基。此外阴离子(Y^-)可以举出氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、碘离子(I^-)等卤化物离子、羧酸根($-COO^-$)、磺酸根($-SO_3^-$)、醇根($-O^-$)、马来酸阴离子、硝酸阴离子等酸基。该化合物能够作为市售品而获得,可举出例如卤化三正丁基铯、卤化三正丙基铯等卤化三烷基铯、卤化二乙基苄基铯等卤化二烷基苄基铯、卤化二苯基甲基铯、卤化二苯基乙基铯等卤化二苯基单烷基铯、卤化三苯基铯(以上,卤原子为氯原子或溴原子)、三正丁基铯羧酸盐、三正丙基铯羧酸盐等三烷基铯羧酸盐、二乙基苄基铯羧酸盐等二烷基苄基铯羧酸盐、二苯基甲基铯羧酸盐、二苯基乙基铯羧酸盐等二苯基单烷基铯羧酸盐、三苯基铯羧酸盐。此外,可以优选使用卤化三苯基铯、三苯基铯羧酸盐。

[0402] 此外,作为固化催化剂,可以添加含有氮的硅烷化合物。作为含有氮的硅烷化合物,可举出N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑等含有咪唑环的硅烷化合物。

[0403] 从更充分地获得本发明的效果的观点考虑,作为第1实施方式的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物中的[D]固化催化剂的含量相对于[A]聚硅氧烷100质量份,优选为0.1~30质量份,更优选为0.5~25质量份,更加优选为1~20质量份。

[0404] 从更充分地获得本发明的效果的观点考虑,作为第2实施方式的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物中的[D]固化催化剂的含量相对于[A']聚硅氧烷100质量份,优选为0.1~30质量份,更优选为0.5~25质量份,更加优选为1~20质量份。

[0405] <[E]成分:硝酸>

[0406] 含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物优选含有[E]硝酸。

[0407] [E]硝酸可以在含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的调制时添加,但也可以在上述聚硅氧烷的制造中,作为水解催化剂而使用,和/或在硅烷醇基的醇封端时使用,将其残存在聚硅氧烷清漆中的物质作为[E]硝酸而对待。

[0408] [E]硝酸的混配量(残余硝酸量)基于含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的总质量,例如可以为0.0001质量%~1质量%、或0.001质量%~0.1质量%、或0.005质量%~0.05质量%。

[0409] <其它添加剂>

[0410] 在含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合中,根据组合物的用途而能够混配各种添加剂。

[0411] 作为添加剂,可以举出例如,交联剂、交联催化剂、稳定剂(有机酸、水、醇等)、有机聚合物、产酸剂、表面活性剂(非离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、硅系表面活性剂、氟系表面活性剂、UV固化型表面活性剂等)、pH调节剂、金属氧化物、流变调节剂、粘接助剂等被混配在形成抗蚀剂下层膜、防反射膜、图案反转用膜等能够使用于半导体元件的制造的各种膜的材料(组合物)中的公知的添加剂。

[0412] 需要说明的是,以下例示各种添加剂,但不限于这些。

[0413] <<稳定剂>>

[0414] 稳定剂为了水解性硅烷的水解缩合物的稳定化等目的而能够被添加,作为其具体例,可以添加有机酸、水、醇、或它们的组合。

[0415] 作为有机酸,可举出例如草酸、丙二酸、甲基丙二酸、琥珀酸、马来酸、苹果酸、酒石酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、戊二酸、乳酸、水杨酸等。其中,优选草酸、马来酸。在添加有机酸的情况下,其添加量相对于水解性硅烷的水解缩合物为0.1~5.0质量%。这些有机酸也能够作为pH调节剂起作用。

[0416] 作为水,可以使用纯水、超纯水、离子交换水等,在使用的情况下,其添加量可以相对于含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物100质量份为1~20质量份。

[0417] 作为醇,优选通过涂布后的加热而易于飞散的物质,可举出例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等。在添加醇的情况下,其添加量可以相对于含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物100质量份为1~20质量份。

[0418] <<有机聚合物>>

[0419] 有机聚合物通过添加于含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,从而可以调整由组合物形成的膜(抗蚀剂下层膜)的干蚀刻速度(每单位时间的膜厚的减少量)、此外衰减系数、折射率等。作为有机聚合物,没有特别限制,根据其添加目的而从各种有机聚合物(缩聚物和加聚物)中适当选择。

[0420] 作为其具体例,可举出聚酯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、丙烯酸系聚合物、甲基丙烯酸系聚合物、聚乙烯基醚、苯酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯等加聚物和缩聚物。

[0421] 在本发明中,包含作为吸光部位起作用的苯环、萘环、蒽环、三嗪环、喹啉环、喹喔啉环等芳香环、杂芳香环的有机聚合物也在需要那样的功能的情况下能够适合地使用。作为那样的有机聚合物的具体例,可举出包含丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽甲酯、苯乙烯、羟基苯乙烯、苄基乙烯基醚和N-苯基马来酰亚胺等加聚性单体作为其结构单元的加聚物、苯酚酚醛清漆和萘酚酚醛清漆等缩聚物,但不限于这些。

[0422] 在使用加聚物作为有机聚合物的情况下,该聚合物可以为均聚物、共聚物中的一者。

[0423] 在加聚物的制造中使用加聚性单体,作为那样的加聚性单体的具体例,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺

化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、马来酰亚胺化合物、马来酸酐、丙烯腈等,但不限于这些。

[0424] 作为丙烯酸酯化化合物的具体例,可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄甲酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2,2,2-三氯乙酯、丙烯酸2-溴乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、2-甲基-2-金刚烷基丙烯酸酯、5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、丙烯酸缩水甘油酯等,但不限于这些。

[0425] 作为甲基丙烯酸酯化化合物的具体例,可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄甲酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氯乙酯、甲基丙烯酸2-溴乙酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、2-甲基-2-金刚烷基甲基丙烯酸酯、5-甲基丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸2-苯基乙酯、甲基丙烯酸羟基苯酯、甲基丙烯酸溴苯酯等,但不限于这些。

[0426] 作为丙烯酰胺化化合物的具体例,可举出丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺等,但不限于这些。

[0427] 作为甲基丙烯酰胺化化合物的具体例,可举出甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-苄基甲基丙烯酰胺、N-苯基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N-苄基甲基丙烯酰胺等,但不限于这些。

[0428] 作为乙烯基化合物的具体例,可举出乙烯醇、2-羟基乙基乙烯基醚、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、乙烯基乙酸、乙烯基三甲氧基硅烷、2-氯乙基乙烯基醚、2-甲氧基乙基乙烯基醚、乙烯基萘、乙烯基蒽等,但不限于这些。

[0429] 作为苯乙烯化合物的具体例,可举出苯乙烯、羟基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氰基苯乙烯、乙酰苯乙烯等,但不限于这些。

[0430] 作为马来酰亚胺化化合物的具体例,可举出马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-羟基乙基马来酰亚胺等,但不限于这些。

[0431] 在使用缩聚物作为聚合物的情况下,作为那样的聚合物,可举出例如,二醇化合物与二羧酸化合物的缩聚物。作为二醇化合物,可举出二甘醇、1,6-己二醇、丁二醇等。作为二羧酸化合物,可举出琥珀酸、己二酸、对苯二甲酸、马来酸酐等。此外,可举出例如,聚1,2,4,5-均苯四甲酰亚胺、聚(对苯二甲酰对苯二胺)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺,但不限于这些。

[0432] 在有机聚合物包含羟基的情况下,该羟基能够与水解缩合物等进行交联反应。

[0433] 有机聚合物的重均分子量通常可以为1,000~1,000,000。在混配有机聚合物的情况下,从充分地获得作为聚合物的功能的效果,同时抑制组合物中的析出的观点考虑,可以使其重均分子量例如为3,000~300,000、或5,000~300,000、或10,000~200,000等。

[0434] 这样的有机聚合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0435] 在含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有有机聚合物的情况下,其含量由于考虑该有机聚合物的功能等来适当确定因此不能笼统地规定,但通常,相对于[A]聚硅氧烷或[A']聚硅氧烷,可以为1~200质量%的范围,从抑制组合物中的析出的观点等考虑,例如可以为100质量%以下,优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,从充分地获得该效果的观点等考虑,例如可以为5质量%以上,优选为10质量%以上,更优选为30质量%以上。

[0436] <<产酸剂>>

[0437] 作为产酸剂,可举出热产酸剂、光产酸剂,可以优选使用光产酸剂。

[0438] 作为光产酸剂,可举出**磺**盐化合物、磺酰亚胺化合物、二磺酰重氮甲烷化合物等,但不限定于这些。需要说明的是,光产酸剂例如后述**磺**盐化合物中的硝酸盐、马来酸盐等羧酸盐、此外盐酸盐等根据其种类,也能够作为固化催化剂起作用。

[0439] 此外作为热产酸剂,可举出例如四甲基铵硝酸盐等,但不限定于此。

[0440] 作为**磺**盐化合物的具体例,可以举出二苯基碘**磺**六氟磷酸盐、二苯基碘**磺**三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘**磺**九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘**磺**全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘**磺**樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘**磺**樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘**磺**三氟甲烷磺酸盐等碘**磺**盐化合物、三苯基铊六氟锑酸盐、三苯基铊九氟正丁烷磺酸盐、三苯基铊樟脑磺酸盐、三苯基铊三氟甲烷磺酸盐、三苯基铊硝酸盐(硝酸盐)、三苯基铊三氟乙酸盐、三苯基铊马来酸盐、三苯基铊氯化物等铊盐化合物等,但不限定于这些。

[0441] 作为磺酰亚胺化合物的具体例,可举出N-(三氟甲磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等,但不限定于这些。

[0442] 作为二磺酰重氮甲烷化合物的具体例,可举出双(三氟甲基磺酰)重氮甲烷、双(环己基磺酰)重氮甲烷、双(苯基磺酰)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰)重氮甲烷、甲基磺酰-对甲苯磺酰重氮甲烷等,但不限定于这些。

[0443] 在含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有产酸剂的情况下,其含量由于考虑产酸剂的种类等来适当确定因此不能笼统地规定,但通常,相对于[A]聚硅氧烷或[A']聚硅氧烷为0.01~5质量%的范围,从抑制组合物中的产酸剂的析出的观点等考虑,优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下,从充分地获得该效果的观点等考虑,优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上。

[0444] 需要说明的是,产酸剂可以单独使用1种或2种以上组合使用,此外,可以将光产酸剂与热产酸剂并用。

[0445] <<表面活性剂>>

[0446] 表面活性剂对于在将含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布于基板、有机下层膜时,抑制针孔、条纹等的产生是有效的。作为表面活性剂,可举出非离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、硅系表面活性剂、氟系表面活性剂、UV固化型表面活性剂等。更具体而言,可以举出例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸

酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、商品名エフトップ(注册商标)EF301、EF303、EF352(三菱マテリアル電子化成(株)(旧(株)トーケムプロダクツ)制)、商品名メガファック(注册商标)F171、F173、R-08、R-30、R-30N、R-40LM(DIC(株)制)、フロラードFC430、FC431(スリーエムジャパン(株)制)、商品名アサヒガード(注册商标)AG710(AGC(株)制)、サーフロン(注册商标)S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGCセイミケミカル(株)制)等氟系表面活性剂、和有机硅氧烷聚合物-KP341(信越化学工业(株)制)等,但不限于于这些。

[0447] 表面活性剂可以单独使用1种或2种以上组合使用。

[0448] 在含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物含有表面活性剂的情况下,其含量相对于[A]聚硅氧烷或[A']聚硅氧烷,通常可以为0.0001~5质量%,优选为0.001~4质量%,更优选为0.01~3质量%。

[0449] <<流变调节剂>>

[0450] 流变调节剂主要以使含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的流动性提高,特别是在烘烤工序中,提高所形成的膜的膜厚均匀性、提高组合物向孔穴内部的填充性的目的而被添加。作为具体例,可以举出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二-异丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基-异癸基酯等邻苯二甲酸衍生物、己二酸二正丁酯、己二酸二-异丁酯、己二酸二-异辛酯、己二酸辛基癸基酯等己二酸衍生物、马来酸二正丁酯、马来酸二乙酯、马来酸二壬酯等马来酸衍生物、油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氢糠基酯等油酸衍生物、或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物等。

[0451] 在使用这些流变调节剂的情况下,其添加量相对于含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部膜形成成分通常小于30质量%。

[0452] <<粘接助剂>>

[0453] 粘接助剂主要以使基板、有机下层膜或抗蚀剂、与由含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的膜(抗蚀剂下层膜)的密合性提高,特别是在显影中抑制/防止抗蚀剂的剥离的目的而被添加。作为具体例,可以举出三甲基氯硅烷、二甲基乙氧基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷等氯硅烷类、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、二甲基乙氧基乙氧基硅烷等烷氧基硅烷类、六甲基二硅氮烷、N,N'-双(三甲基甲硅烷基)脲、二甲基三甲基甲硅烷基胺、三甲基甲硅烷基咪唑等硅氮烷类、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等其它硅烷类、苯并三唑、苯并咪唑、吡唑、咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、尿唑、硫尿嘧啶、巯基咪唑、巯基嘧啶等杂环式化合物、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲等脲、或硫脲化合物。

[0454] 在使用这些粘接助剂的情况下,其添加量相对于含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的膜形成成分,通常小于5质量%,优选小于2质量%。

[0455] <<pH调节剂>>

[0456] 此外,作为pH调节剂,可以举出作为上述稳定剂而举出的有机酸等具有1个或2个以上羧酸基的酸等。使用pH调节剂的情况下的其添加量相对于[A]聚硅氧烷或[A']聚硅氧烷的100质量份,可以为0.01~20质量份、或0.01~10质量份、或0.01~5质量份的比例。

[0457] <<金属氧化物>>

[0458] 此外作为在含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合中能够添加的金属氧化物,可以举出例如,锡(Sn)、钛(Ti)、铝(Al)、锆(Zr)、锌(Zn)、铌(Nb)、钽(Ta)和W(钨)等金属和硼(B)、硅(Si)、锗(Ge)、砷(As)、锑(Sb)、和碲(Te)等准金属之中的1种或2种以上的组合的氧化物,但不限于这些。

[0459] 含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合中的膜形成成分的浓度相对于该组合物的总量,例如可以为0.1~50质量%、0.1~30质量%、0.1~25质量%、0.5~20.0质量%。

[0460] 膜形成成分中的[A]聚硅氧烷或[A']聚硅氧烷的含量通常为20质量%~100质量%,但从再现性好地获得本发明的效果的观点等考虑,其下限值优选为50质量%,更优选为60质量%,更加优选为70质量%,进一步优选为80质量%,其上限值优选为99质量%,可以使其余为后述添加剂。

[0461] 此外该含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物优选具有pH2~5,更优选具有pH3~4。

[0462] 第1实施方式的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以通过将[A]聚硅氧烷、[C]溶剂、和在根据需要含有其它成分的情况下该其它成分混合来制造。此时,可以预先准备含有[A]聚硅氧烷的溶液,将该溶液与[C]溶剂、其它成分混合。

[0463] 混合顺序没有特别限定。例如,可以在含有[A]聚硅氧烷的溶液中加入[C]溶剂进行混合,在该混合物中加入其它成分,也可以将含有[A]聚硅氧烷的溶液、[C]溶剂、和其它成分同时混合。

[0464] 如果必要,则可以最后进一步追加加入[C]溶剂,或预先在混合物中不包含比较易于溶解于[C]溶剂的一部分成分,最后将其加入,但从抑制构成成分的凝集、分离,再现性好地调制均匀性优异的组合物的观点考虑,优选预先准备[A]聚硅氧烷良好地溶解了的溶液,使用其而调制组合物。需要说明的是,请注意,[A]聚硅氧烷根据一起混合的[C]溶剂的种类、量、其它成分的量、性质等,在它们被混合时具有凝集或沉淀的可能性。此外,也请注意,在使用[A]聚硅氧烷溶解了的溶液而调制组合物的情况下,需要以最终获得的组合物中的[A]聚硅氧烷成为所希望的量的方式,确定[A]聚硅氧烷的溶液的浓度、其使用量。

[0465] 在组合物的调制中,可以在成分不分解或变质的范围适当加热。

[0466] 第2实施方式的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以通过将[A']聚硅氧烷、[B]式(A-1)所示的水解性硅烷(A)、[C]溶剂、和在根据需要含有其它成分的情况下该其它成分混合来制造。此时,可以预先准备含有[A']聚硅氧烷的溶液,将该溶液与[B]式(A-1)所示的水解性硅烷(A)、[C]溶剂、其它成分混合。

[0467] 混合顺序没有特别限定。例如,可以在含有[A']聚硅氧烷的溶液中加入[B]式(A-1)所示的水解性硅烷(A)、和[C]溶剂进行混合,在该混合物中加入其它成分,也可以将含有[A']聚硅氧烷的溶液、[B]式(A-1)所示的水解性硅烷(A)、[C]溶剂、和其它成分同时混合。

[0468] 如果必要,则可以最后进一步追加加入[C]溶剂,或预先在混合物中不包含比较易于溶解于[C]溶剂的一部分成分,最后将其加入,但从抑制构成成分的凝集、分离,再现性好

地调制均匀性优异的组合物的观点考虑,优选预先准备[A']聚硅氧烷良好地溶解了的溶液,使用其而调制组合物。需要说明的是,请注意,[A']聚硅氧烷根据一起混合的[B]式(A-1)所示的水解性硅烷(A)和[C]溶剂的种类、量、其它成分的量、性质等,在它们被混合时具有凝集或沉淀的可能性。此外,也请注意,在使用[A']聚硅氧烷溶解了的溶液而调制组合物的情况下,需要以最终获得的组合物中的[A']聚硅氧烷成为所希望的量的方式,确定[A']聚硅氧烷的溶液的浓度、其使用量。

[0469] 在组合物的调制中,可以在成分不分解或变质的范围适当加热。

[0470] 在本发明中,可以在制造含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的中途的阶段,或在将全部成分进行了混合后,使用亚微米级的过滤器等进行过滤。需要说明的是,此时所使用的过滤器的材料种类无论如何都可以,可以使用例如尼龙制过滤器、氟树脂制过滤器等。

[0471] 本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以作为光刻工序所使用的抗蚀剂下层膜形成用的组合物而适合地使用。

[0472] (抗蚀剂下层膜、半导体加工用基板、图案形成方法和半导体元件的制造方法)

[0473] 本发明的抗蚀剂下层膜为本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的固化物。

[0474] 本发明的半导体加工用基板具备例如,本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜。

[0475] 本发明的半导体元件的制造方法例如包含下述工序:

[0476] 在基板上形成有机下层膜的工序;

[0477] 在有机下层膜上,使用本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成抗蚀剂下层膜的工序;以及

[0478] 在抗蚀剂下层膜上形成含有金属的抗蚀剂膜的工序。

[0479] 本发明的图案形成方法例如包含下述工序:

[0480] 在半导体基板上形成有机下层膜的工序;

[0481] 在有机下层膜上涂布本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,进行烧成,形成抗蚀剂下层膜的工序;

[0482] 在抗蚀剂下层膜上形成含有金属的抗蚀剂膜的工序;

[0483] 将含有金属的抗蚀剂膜曝光、显影,获得抗蚀剂图案的工序;

[0484] 将抗蚀剂图案用作掩模,将抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序;以及

[0485] 使用被图案化了的抗蚀剂下层膜作为掩模,将有机下层膜进行蚀刻的工序。

[0486] 以下,作为本发明的一方案,对使用了本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜、或本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的、半导体加工用基板、图案形成方法、以及半导体元件的制造方法进行说明。

[0487] 首先,通过在精密集成电路元件的制造所使用的基板(例如,被氧化硅膜、氮化硅膜或氧化氮化硅膜被覆了的硅晶片等半导体基板、氮化硅基板、石英基板、玻璃基板(包含无碱玻璃、低碱玻璃、结晶玻璃。)、形成了ITO(铟锡氧化物)膜、IZO(铟锌氧化物)膜的玻璃基板、塑料(聚酰亚胺、PET等)基板、低介电常数材料(low-k材料)被覆基板、柔性基板等)上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法而涂布本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,然后,使用电热板等加热手段进行烧成从而将组合物制成固化物,形成抗蚀剂下层膜。以下,在本说明书中,所谓抗蚀剂下层膜,是指本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜、或由本

发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的膜。

[0488] 作为进行烧成的条件,从烧成温度40℃~400℃、或80℃~250℃、烧成时间0.3分钟~60分钟中适当选择。优选烧成温度150℃~250℃、烧成时间0.5分钟~2分钟。

[0489] 作为这里所形成的抗蚀剂下层膜的膜厚,例如为10nm~1,000nm,或为20nm~500nm,或为50nm~300nm,或为100nm~200nm,或为10~150nm。

[0490] 需要说明的是,作为在抗蚀剂下层膜的形成时所使用的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,可以使用进行了尼龙过滤器过滤的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物。这里所谓进行了尼龙过滤器过滤的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物,是指在制造含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的中途的阶段中,或在将全部成分进行了混合后,进行了尼龙过滤器过滤的组合物。

[0491] 在本发明的一方案中,为在基板上形成了有机下层膜后,在其上形成了抗蚀剂下层膜的方案,但根据情况也可能为不设置有机下层膜的方案。

[0492] 作为这里所使用的有机下层膜,没有特别限制,可以从迄今为止在光刻工艺中被惯用的物质中任意地选择而使用。

[0493] 通过为在基板上设置了有机下层膜、在其上设置了抗蚀剂下层膜、进一步在其上设置了后述含有金属的抗蚀剂膜的方案,从而即使在含有金属的抗蚀剂膜的图案宽度变窄,为了防止图案倒塌而薄薄地被覆了含有金属的抗蚀剂膜的情况下,也能够通过选择后述适当的蚀刻气体来进行基板的加工。例如,使用相对于含有金属的抗蚀剂膜具有充分快的蚀刻速度的氟系气体作为蚀刻气体,能够进行抗蚀剂下层膜的加工,此外使用相对于抗蚀剂下层膜具有充分快的蚀刻速度的氧系气体作为蚀刻气体,能够进行有机下层膜的加工,进一步使用相对于有机下层膜具有充分快的蚀刻速度的氟系气体作为蚀刻气体,可以进行基板的加工。

[0494] 需要说明的是,此时能够使用的基板和涂布方法可举出与上述的相同的内容。

[0495] 接着,在抗蚀剂下层膜上,形成例如含有金属的抗蚀剂材料的层(含有金属的抗蚀剂膜)。含有金属的抗蚀剂膜的形成可以利用周知的方法,即,通过在抗蚀剂下层膜上涂布涂布型抗蚀剂材料(含有金属的抗蚀剂膜形成用组合物)进行烧成来进行。

[0496] 含有金属的抗蚀剂膜的膜厚例如为5nm~10,000nm,或为5nm~1,000nm,或为5nm~40nm。

[0497] 作为含有金属的抗蚀剂膜,没有特别限定,优选具有Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al、和Co中的至少任一元素。

[0498] 含有金属的抗蚀剂也被称为金属氧化物抗蚀剂(金属氧化物抗蚀剂(MOR)),代表性地,可举出锡氧化物系抗蚀剂。

[0499] 作为金属氧化物抗蚀剂材料,可举出例如,日本特开2019-113855号公报所记载的、包含通过金属碳键和/或金属羧酸盐键而具有有机配位体的金属氧-羟基网络的涂层组合物。

[0500] 含有金属的抗蚀剂的一例使用过氧化配位体作为放射线敏感性稳定化配位体。过氧化基础(ペルオキシベース)的金属氧-羟基化合物例如在日本公表2019-532489号公报的段落(0011)所记载的专利文献中说明了其详细内容。作为该专利文献,可举出例如,美国专利第9,176,377B2号说明书、美国专利申请公开第2013/0224652A1号说明书、美国专利第

9,310,684B2号说明书、美国专利申请公开第2016/0116839A1号说明书、美国专利申请公开第15/291738号说明书。

[0501] 含有金属的抗蚀剂的其它一例可举出日本特开2011-253185号公报、W02015/026482、W02016/065120、W02017/066319、W02017/156388、W02018/031896、日本特开2020-122959号公报、日本特开2020-122960号公报、W02019/099981、W02019/199467、W02019/195522、W02019/195522、W02020/210660、W02021/011367、和W02021/016229所记载的组合物。

[0502] 它们的内容以与全部被明确指出的同等程度被并入到本说明书中。

[0503] 此外,含有金属的抗蚀剂膜可以通过蒸镀而形成。作为采用蒸镀的含有金属的抗蚀剂膜的形成方法,可举出例如,日本特开2017-116923号公报所记载的方法。日本特开2017-116923号公报的内容为以与全部被明确指出的同等程度被并入到本说明书中。需要说明的是,在日本特开2017-116923号公报中,将本发明中的含有金属的抗蚀剂膜称为含有金属氧化物的膜。

[0504] 接下来,对被形成在抗蚀剂下层膜的上层的含有金属的抗蚀剂膜,通过规定的掩模(光罩)而进行曝光。曝光中可以使用KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)、F₂准分子激光(波长157nm)、EUV(波长13.5nm)、电子射线等。

[0505] 也可以在曝光后,根据需要进行曝光后加热(post exposure bake)。曝光后加热在从加热温度70℃~250℃、加热时间0.3分钟~10分钟中适当选择的条件下进行。

[0506] 此外在本发明中,可以使用有机溶剂作为显影液,在曝光后通过显影液(溶剂)进行显影。由此,例如在使用了负型含有金属的抗蚀剂膜的情况下,未被曝光的部分的含有金属的抗蚀剂膜被除去,形成含有金属的抗蚀剂膜的图案。

[0507] 作为显影液(有机溶剂),可以举出例如,乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、乙二醇单苯基醚乙酸酯、二甘醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单丙基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单苯基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯等作为例子。进一步,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。作为显影的条件,温度从5℃~50℃,时间从10秒~600秒中适当选择。

[0508] 以这样操作而形成的含有金属的抗蚀剂膜(上层)的图案作为保护膜而进行抗蚀剂下层膜(中间层)的除去,接着以由被图案化了的含有金属的抗蚀剂膜和被图案化了的抗

蚀剂下层膜(中间层)构成的膜作为保护膜,进行有机下层膜(下层)的除去。进而最后,以被图案化了的抗蚀剂下层膜(中间层)、和被图案化了的有机下层膜(下层)作为保护膜,进行基板的加工。

[0509] 以含有金属的抗蚀剂膜(上层)的图案作为保护膜而进行的抗蚀剂下层膜(中间层)的除去(图案化)通过干蚀刻而进行,可以使用四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、一氧化碳、氩气、氧气、氮气、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮、三氟化氯、氯气、三氯硼烷和二氯硼烷等气体。

[0510] 需要说明的是,在抗蚀剂下层膜的干蚀刻中,优选使用卤素系气体。对于采用卤素系气体的干蚀刻,基本上含有金属的抗蚀剂膜不易被除去。与此相对,大量包含硅原子的抗蚀剂下层膜通过卤素系气体而被迅速地除去。因此,可以抑制伴随该抗蚀剂下层膜的干蚀刻的含有金属的抗蚀剂膜的膜厚的减少。进而,其结果,能够以薄膜使用含有金属的抗蚀剂膜。因此,抗蚀剂下层膜的干蚀刻优选采用氟系气体,作为氟系气体,可举出例如,四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、二氟甲烷(CH_2F_2)等,但限定于这些。

[0511] 在基板与抗蚀剂下层膜之间具有有机下层膜的情况下,接着以由(在残存的情况下被图案化了的含有金属的抗蚀剂膜(上层)和被图案化了的抗蚀剂下层膜(中间层)构成的膜作为保护膜而进行的有机下层膜(下层)的除去(图案化)优选通过采用氧系气体(氧气、氧气/羰基硫(COS)混合气体等)的干蚀刻而进行。这是因为,大量包含硅原子的本发明的抗蚀剂下层膜不易通过采用氧系气体的干蚀刻而被除去。

[0512] 然后,以被图案化了的抗蚀剂下层膜(中间层)、和根据需要的被图案化了的有机下层膜(下层)作为保护膜而进行的(半导体)基板的加工(图案化)优选通过采用氟系气体的干蚀刻而进行。

[0513] 作为氟系气体,可举出例如,四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、和二氟甲烷(CH_2F_2)等。

[0514] 在有机下层膜的除去(图案化)后,或基板的加工(图案化)后,能够进行抗蚀剂下层膜的除去。抗蚀剂下层膜的除去能够通过干蚀刻或湿蚀刻(湿式法)而实施。

[0515] 抗蚀剂下层膜的干蚀刻优选如在图案化中举出那样地采用氟系气体,可举出例如,四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、二氟甲烷(CH_2F_2)等,但限定于这些。

[0516] 作为抗蚀剂下层膜的湿蚀刻所使用的药液,可举出稀氢氟酸(氟化氢酸)、缓冲氢氟酸(HF 与 NH_4F 的混合溶液)、含有盐酸和过氧化氢的水溶液(SC-2药液)、含有硫酸和过氧化氢的水溶液(SPM药液)、含有氢氟酸和过氧化氢的水溶液(FPM药液)、含有氨和过氧化氢的水溶液(SC-1药液)等碱性溶液。此外作为碱性溶液,除了上述由氨与过氧化氢水与水的混合得到的氨过氧化氢水溶液(SC-1药液)以外,还可以举出含有氨、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、胆碱氢氧化物、苜基三甲基氢氧化铵、苜基三乙基氢氧化铵、DBU(二氮杂二环十一碳烯)、DBN(二氮杂二环壬烯)、羟基胺、1-丁基-1-甲基吡咯烷 鎓 氢氧化物、1-丙基-1-甲基吡咯烷 鎓 氢氧化物、1-丁基-1-甲基哌啶 鎓 氢氧化物、1-丙基-1-甲基哌啶 鎓 氢氧化物、甲哌 鎓 氢氧化物、三甲基硫氢氧化物、胍类、乙二胺类、或胍1~99质量%的水溶液。这些药液也可以混合使用。

[0517] 此外可以在抗蚀剂下层膜的上层,在含有金属的抗蚀剂膜的形成前形成有机系的防反射膜。作为在那里被使用的防反射膜组合物,没有特别限制,例如,可以从迄今为止在光刻工艺中被惯用的物质中任意地选择而使用,此外,可以通过被惯用的方法,例如,采用旋涂器、涂布机的涂布和烧成而进行防反射膜的形成。

[0518] 此外,涂布含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物的基板可以在其表面具有通过CVD法等而形成的有机系或无机系的防反射膜,也可以在其上形成抗蚀剂下层膜。在基板上形成了有机下层膜后,在其上形成本发明的抗蚀剂下层膜的情况下,所使用的基板也可以在其表面具有通过CVD法等而形成的有机系或无机系的防反射膜。

[0519] 由含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜此外根据在光刻工艺中被使用的光的波长而有时具有对该光的吸收。进而,在那样的情况下,可以作为具有防止从基板的反射光的效果的防反射膜起作用。

[0520] 进一步抗蚀剂下层膜也能够作为用于防止基板与含有金属的抗蚀剂膜的相互作用的层、具有防止含有金属的抗蚀剂膜所使用的材料或在含有金属的抗蚀剂膜曝光时生成的物质对基板的不良作用的功能的层、具有防止在加热烧成时从基板生成的物质向含有金属的抗蚀剂膜的扩散的功能的层、和用于使由半导体基板电介质层引起的含有金属的抗蚀剂膜的中毒效果减少的阻挡层等而使用。

[0521] 抗蚀剂下层膜能够被应用于在双镶嵌工艺中被使用的形成了通孔的基板,可以作为可以没有间隙地填充孔穴的孔填充材料(埋入材料)而使用。此外,也可以作为用于将具有凹凸的半导体基板的表面平坦化的平坦化材料而使用。

[0522] 此外本发明的抗蚀剂下层膜除了作为EUV含有金属的抗蚀剂膜的下层膜、作为硬掩模的功能以外,例如不与EUV含有金属的抗蚀剂膜混合,可以防止在EUV曝光(波长13.5nm)时不期望的曝光光例如UV(紫外)光、DUV(深紫外)光(ArF光、KrF光)从基板或界面的反射。因此,为了形成EUV含有金属的抗蚀剂膜的下层防反射膜,可以适合使用本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物。即可以作为EUV含有金属的抗蚀剂膜的下层而有效率地防止反射。在作为EUV抗蚀剂下层膜而使用了的情况下,该工艺可以与光致抗蚀剂用下层膜同样地进行。

[0523] 通过使用具备以上说明了的本发明的抗蚀剂下层膜、和半导体基板的半导体加工用基板,从而可以适合地将半导体基板进行加工。

[0524] 此外,由于根据如上所述的、包含形成有机下层膜的工序、在该有机下层膜上使用本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合物而形成抗蚀剂下层膜的工序、和在该抗蚀剂下层膜上形成含有金属的抗蚀剂膜的工序的、半导体元件的制造方法,可以再现性好地实现精度高的半导体基板的加工,因此可以期待半导体元件的稳定的制造。

[0525] 实施例

[0526] 以下,举出合成例和实施例更具体地说明本发明,但本发明不仅仅限定于下述实施例。

[0527] 需要说明的是,在实施例中,试样的物性的分析所使用的装置和条件如下所述。

[0528] (1)分子量测定

[0529] 本发明中使用的聚硅氧烷的分子量为由GPC分析得到的以聚苯乙烯换算而获得的分子量。

[0530] GPC的测定使用GPC装置(商品名HLC-8220GPC, 東ソー株式会社制)、GPC柱(商品名Shodex(注册商标)KF803L、KF802、KF801, 昭和电工株式会社制), 柱温度使用40℃, 洗脱液(洗脱溶剂)使用四氢呋喃, 流量(流速)使用1.0mL/分钟, 标准试样使用聚苯乙烯(昭和电工株式会社制)而进行。

[0531] (2) $^1\text{H-NMR}$

[0532] JEOL制核磁共振装置 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz), 溶剂使用d6-丙酮而进行了评价。

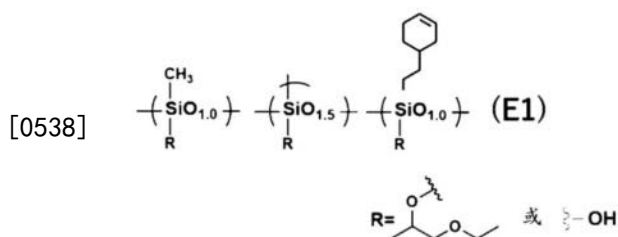
[0533] [1] 聚合物(水解缩合物)的合成

[0534] (合成例1)

[0535] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、4-环己烯基乙基三甲氧基硅烷1.8g、和丙二醇单乙基醚62.5g加入到300ml的烧瓶中, 一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0536] 滴加后, 将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中, 使其回流了20小时。然后, 将作为反应副产物的、乙醇、甲醇、和水减压蒸馏除去, 进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0537] 进一步加入丙二醇单乙基醚, 以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计, 以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整, 利用尼龙制过滤器(孔径0.1 μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E1)所示的结构, 关于其重均分子量, 由GPC得到的以聚苯乙烯换算为 M_w 1,500。

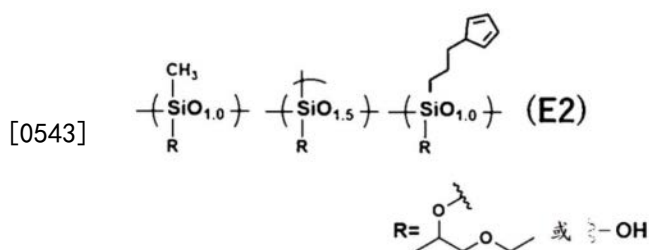


[0539] (合成例2)

[0540] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、1,4-戊二烯基-3-丙基三乙氧基硅烷2.1g、和丙二醇单乙基醚63.7g加入到300ml的烧瓶中, 一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0541] 滴加后, 将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中, 使其回流了20小时。然后, 将作为反应副产物的、乙醇、和水减压蒸馏除去, 进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0542] 进一步加入丙二醇单乙基醚, 以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计, 以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整, 利用尼龙制过滤器(孔径0.1 μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E2)所示的结构, 关于其重均分子量, 由GPC得到的以聚苯乙烯换算为 M_w 1,900。

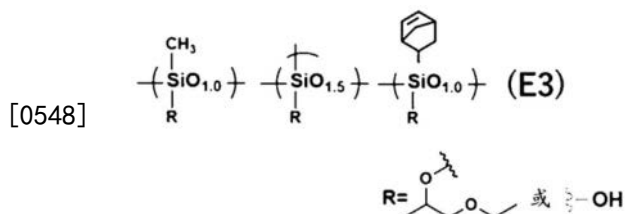


[0544] (合成例3)

[0545] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、降冰片烯三乙氧基硅烷2.0g、和丙二醇单乙基醚39.0g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0546] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0547] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E3)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw1,500。

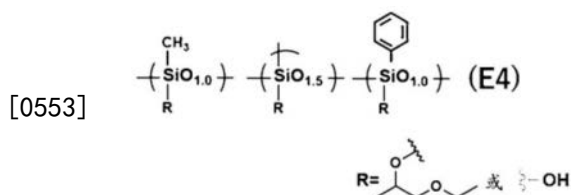


[0549] (合成例4)

[0550] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、苯基三甲氧基硅烷1.5g、和丙二醇单乙基醚61.5g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0551] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、甲醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0552] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E4)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw2,700。



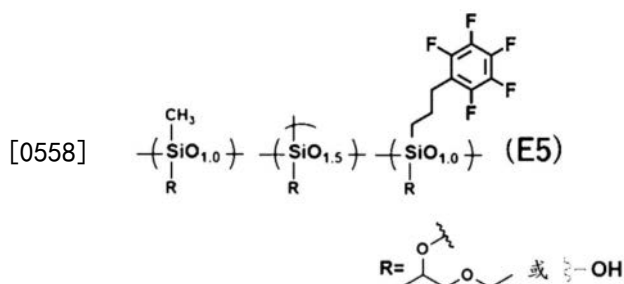
[0554] (合成例5)

[0555] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、五氟苯基三甲氧基硅烷2.5g、和丙二醇单乙基醚42.5g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0556] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、甲醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0557] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)

进行了过滤。所得的聚合物包含下述式 (E5) 所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw1,600。

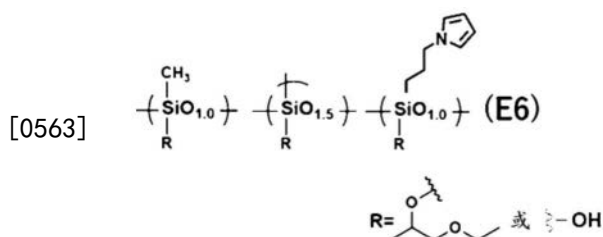


[0559] (合成例6)

[0560] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、N-丙基三甲氧基甲硅烷基吡咯1.8g、和丙二醇单乙基醚36.4g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0561] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、甲醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0562] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式 (E6) 所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw5,300。

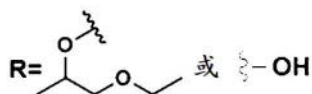
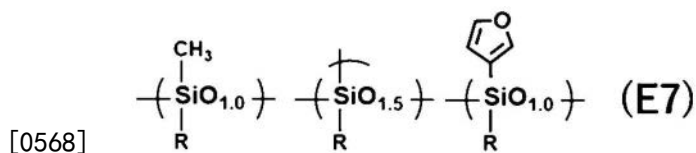


[0564] (合成例7)

[0565] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、呋喃基丙基三乙氧基硅烷1.8g、和丙二醇单乙基醚36.5g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0566] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0567] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式 (E7) 所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw4,800。

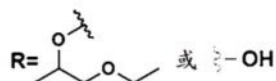
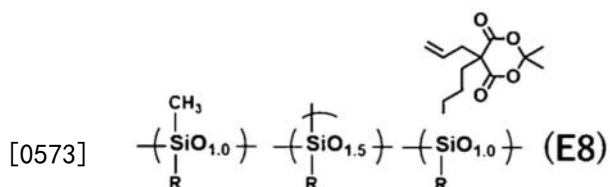


[0569] (合成例8)

[0570] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、米氏酸烯丙基丙基三乙氧基硅烷1.8g、和丙二醇单乙基醚36.5g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0571] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0572] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E8)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw3,000。

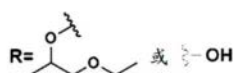
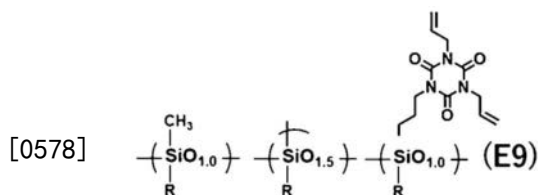


[0574] (合成例9)

[0575] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、N,N-二烯丙基异氰脲酸丙基三乙氧基硅烷3.2g、和丙二醇单乙基醚68.1g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0576] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0577] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E9)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw1,640。

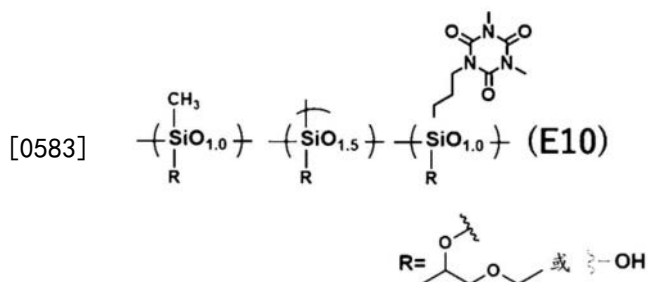


[0579] (合成例10)

[0580] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、N,N-二甲基异氰脲酸丙基三甲氧基硅烷3.1g、和丙二醇单乙基醚68.1g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0581] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、甲醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0582] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E10)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw1,600。

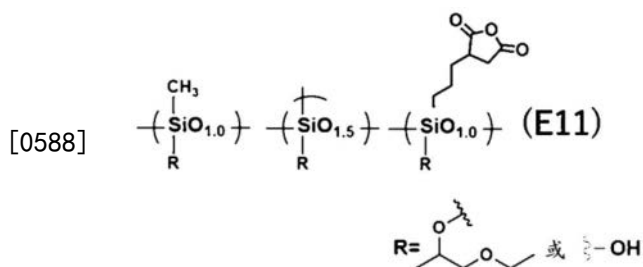


[0584] (合成例11)

[0585] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、丙基三乙氧基甲硅烷基琥珀酸酐2.3g、和丙二醇单乙基醚24.3g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0586] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0587] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E11)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw5,060。

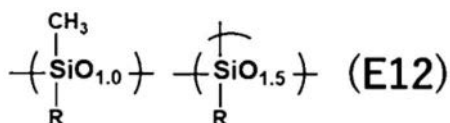


[0589] (比较合成例1)

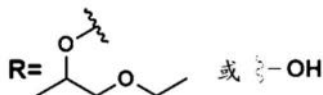
[0590] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷4.1g、和丙二醇单乙基醚22.7g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0591] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0592] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E12)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw5,500。



[0593]

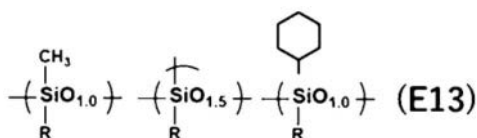


[0594] (比较合成例2)

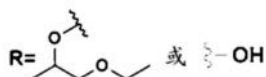
[0595] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷2.7g、和环己基三乙氧基硅烷1.5g、丙二醇单乙基醚61.5g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0596] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0597] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E13)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw2,400。



[0598]

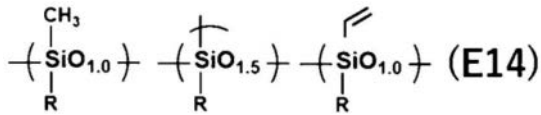


[0599] (比较合成例3)

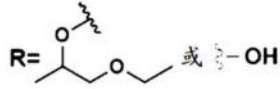
[0600] 将四乙氧基硅烷11.1g、甲基三乙氧基硅烷1.4g、乙烯基三甲氧基硅烷2.3g、和丙二醇单乙基醚34.5g加入到300ml的烧瓶中,一边将混合溶液利用电磁搅拌器进行搅拌一边滴加了0.2M硝酸水溶液8.4g。

[0601] 滴加后,将烧瓶转移到被调整为60℃的油浴中,使其回流了20小时。然后,将作为反应副产物的、乙醇、甲醇、和水减压蒸馏除去,进行浓缩而获得了水解缩合物(聚合物)水溶液。

[0602] 进一步加入丙二醇单乙基醚,以丙二醇单乙基醚100%的溶剂比率计,以150℃下的固体残留物换算而成为20质量%的方式进行浓度调整,利用尼龙制过滤器(孔径0.1μm)进行了过滤。所得的聚合物包含下述式(E14)所示的结构,关于其重均分子量,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为Mw2,151。



[0603]



[0604] [2]被涂布于抗蚀剂图案的组合物的调制

[0605] 将在上述合成例中获得的聚硅氧烷(聚合物)、稳定剂(添加剂1)、固化催化剂(添加剂2)、高沸点二醇化合物(添加剂3)、和溶剂以表1所示的比例混合,用0.1 μm 的氟树脂制的过滤器进行过滤,从而分别调制出被涂布于抗蚀剂图案的组合物。表1中的各添加量以质量份表示。

[0606] 需要说明的是,水解缩合物(聚合物)虽然以在合成例中获得的包含该缩合物的溶液的形式调制了组合物,但表1中的聚合物的添加比例不是聚合物溶液的添加量,而是表示聚合物本身的添加量。

[0607] 表1中的缩写如下所述。

[0608] <溶剂>

[0609] • DIW:超纯水

[0610] • PGEE:丙二醇单乙基醚

[0611] • PGME:丙二醇单甲基醚

[0612] <添加剂1>

[0613] • MA:马来酸

[0614] <添加剂2>

[0615] • TPSN03:三苯基铈硝酸盐

[0616] <添加剂3>

[0617] • Farnesol:法尼醇(异构体混合物,链状不饱和醇)

[0618] [表1]

[0619]

	聚合物	添加剂1	添加剂2	添加剂3	溶剂		
实施例1	合成例1	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例2	合成例2	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例3	合成例3	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例4	合成例4	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例5	合成例5	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例6	合成例6	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例7	合成例7	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例8	合成例8	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例9	合成例9	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例10	合成例10	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
实施例11	合成例11	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
比较例1	比较合成例1	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
比较例2	比较合成例2	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
比较例3	比较合成例3	MA	TPSN03		PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005		80	8	12
比较例4	比较合成例1	MA	TPSN03	Farnesol	PGEE	PGME	DIW
(质量份)	0.5	0.005	0.005	0.025	80	8	12

[0620] ※实施例1~11和比较例1~4进一步包含在合成例中调制出的聚合物溶液所包含的硝酸。

[0621] [3]有机抗蚀剂下层膜形成用组合物的调制

[0622] 在氮气下,在100ml的四口烧瓶中加入哌啶(6.69g,0.040mol,东京化成工业(株)制)、9-芴酮(7.28g,0.040mol,东京化成工业(株)制)、和对甲苯磺酸一水合物(0.76g,0.0040mol,东京化成工业(株)制),加入1,4-二噁烷(6.69g,关东化学(株)制)进行搅拌,升温直到100℃使其溶解而开始了聚合。在24小时后,放冷直到60℃。

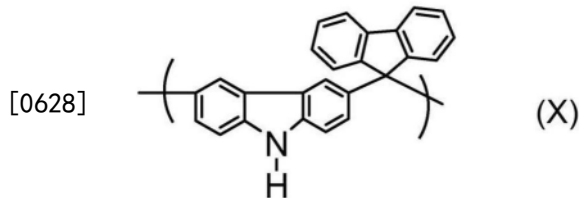
[0623] 在冷却了的反应混合物中,加入氯仿(34g,关东化学(株)制)进行稀释,将稀释了的混合物添加于甲醇(168g,关东化学(株)制)使其沉淀了。

[0624] 将所得的沉淀物过滤而回收,将回收了的固体用减压干燥机在80℃下干燥24小时,获得了作为目标的式(X)所示的聚合物(以下简称为PCzFL)9.37g。

[0625] 需要说明的是,PCzFL的¹H-NMR的测定结果如下所述。

[0626] ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ7.03-7.55 (br, 12H) , δ7.61-8.10 (br, 4H) , δ11.18 (br, 1H)

[0627] 此外,关于PCzFL的重均分子量M_w,由GPC得到的以聚苯乙烯换算为2,800,多分散度M_w/M_n为1.77。



[0629] 将PCzFL 20g、作为交联剂的四甲氧基甲基甘脲(日本サイテック・インダストリーズ(株)(旧三井サイテック(株))制,商品名パウダーリンク1174)3.0g、作为催化剂的吡啶鎓对甲苯磺酸盐0.30g、和作为表面活性剂的メガファックR-30(DIC(株)制,商品名)0.06g进行混合,使混合物溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯88g而制成了溶液。然后,将该溶液使用孔径0.10μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,进一步,使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出采用多层膜的光刻工艺所使用的有机抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0630] [4]耐溶剂性试验

[0631] 将在实施例1~11和比较例1~4中调制出的组合物使用旋涂器分别涂布在硅晶片上。在电热板上在215℃下加热1分钟,分别形成含有Si的抗蚀剂下层膜,测量了所得的下层膜的膜厚。膜厚为大约10nm。

[0632] 然后,在各含有Si的抗蚀剂下层膜上涂布丙二醇单甲基醚/丙二醇单甲基醚乙酸酯的混合溶剂(7/3(V/V))而进行了旋转干燥。测量涂布后的下层膜的膜厚,以混合溶剂涂布前的膜厚作为基准(100%),算出了混合溶剂涂布后的膜厚的变化的比例(%)。将混合溶剂涂布前后的膜厚变化的比例为1%以下的情况评价为“良好”,将膜厚变化的比例超过1%的情况评价为“未固化”。

[0633] [表2]

	耐溶剂性
实施例 1	良好
实施例 2	良好
实施例 3	良好
实施例 4	良好
实施例 5	良好
实施例 6	良好
实施例 7	良好

[0634]

[0635]	实施例 8	良好
	实施例 9	良好
	实施例 10	良好
	实施例 11	良好
	比较例 1	良好
	比较例 2	良好
	比较例 3	良好
	比较例 4	良好

[0636] [5]采用EUV曝光的抗蚀剂图案的形成:负型有机溶剂显影

[0637] 将上述有机抗蚀剂下层膜形成用组合物使用旋涂器涂布在硅晶片上,在电热板上在215℃下烘烤60秒,获得了膜厚60nm的有机下层膜(A层)。

[0638] 在其上旋转涂布在实施例1中获得的组合物,在215℃下加热1分钟,从而形成了抗蚀剂下层膜(B)层(膜厚10nm)。

[0639] 进一步在其上旋转涂布EUV用抗蚀剂溶液(锡氧化物系抗蚀剂),在130℃下加热1分钟,从而形成EUV抗蚀剂层(C)层,然后,使用ASML制EUV曝光装置(NXE3400B),在 $NA=0.33$ 、 $\sigma=0.878/0.353$ (外部/内部 outer/inner)、Dipole(双极)的条件下曝光了。需要说明的是,在曝光时,穿过以下述显影后EUV抗蚀剂的线宽和线间的宽度成为16nm的方式,即以形成16nm的线与间隙(L/S)=1/1的密集线的方式被设定了的掩模而进行了曝光。

[0640] 曝光后,进行曝光后加热(PEB,170℃1分钟),在冷却板上冷却直到室温,使用有机溶剂(丙二醇单甲基醚乙酸酯)而显影60秒,进行冲洗处理,形成了抗蚀剂图案。

[0641] 利用同样的步骤,使用在实施例2~11、比较例1~4中获得的各组合物而形成了抗蚀剂图案。

[0642] 使用(株)日立ハイテクノロジーズ制的测长SEM(CG4100),测定线尺寸以16nm被形成时的曝光量,将其设为灵敏度,此外,测定此时的120条的线宽,求出了线宽粗糙度(line width roughness:LWR)。将结果示于表3中。

[0643] [表3]

[0644]

	灵敏度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)
实施例 1	63.4	3.86
实施例 2	62.2	3.97
实施例 3	62.2	3.97
实施例 4	62.2	3.97
实施例 5	62.2	3.97
实施例 6	62.2	3.97
实施例 7	62.2	3.97
实施例 8	63.5	3.92
实施例 9	62.0	3.85
实施例 10	62.1	3.90
实施例 11	62.6	3.87
比较例 1	62.5	4.11
比较例 2	65.1	4.00
比较例 3	61.1	4.06
比较例 4	62.3	4.06

[0645] 如表3所示地那样,可知如果使用利用本发明的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合而形成了的膜作为抗蚀剂下层膜,则在微细图案形成中也不引起大的灵敏度降低,可以将图案宽度粗糙度(LWR)优化。另一方面,使用了不具有不饱和键和脂环式结构的水解性硅烷的比较例1、使用了具有环式结构但不具有不饱和键的水解性硅烷的比较例2、或使用了具有具有不饱和键但不具有环式结构的(链状结构的)基团作为与Si结合的基团的水解性硅烷的比较例3、进一步添加了链状不饱和醇作为添加剂的比较例4中图案宽度粗糙度(LWR)与实施例相比成为差的结果。

[0646] 利用了具有具有不饱和键并且具有环结构的有机基作为与Si结合的基团的水解性硅烷的含有硅的抗蚀剂下层膜形成用组合对金属氧化物抗蚀剂的微细图案形成中的粗糙度的改善具有效果的理由虽然严格来说并不清楚,但作为假说之一,受到了环结构的应变的影响的不饱和键或共轭体系将促进在金属氧化物抗蚀剂中的曝光部发生的抗蚀剂固化的化学种、二次电子的一部分淬灭,从而抑制这些化学种或二次电子向抗蚀剂未曝光部的扩散,作为结果,考虑改善粗糙度的可能性。关于机制,现在也在调查中。