

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102498440 A

(43) 申请公布日 2012.06.13

(21) 申请号 201080041030.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.09.07

G03F 7/11(2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 77/28(2006.01)

214488/2009 2009.09.16 JP

G03F 7/26(2006.01)

H01L 21/027(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.03.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/065307 2010.09.07

(87) PCT申请的公布数据

W02011/033965 JA 2011.03.24

(71) 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 菅野裕太 中岛诚 柴山亘

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 陈海红

权利要求书 2 页 说明书 52 页

(54) 发明名称

含有具有磺酰胺基的硅的形成抗蚀剂下层膜的组合物

(57) 摘要

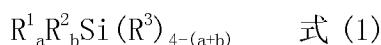
本发明的课题是提供用于形成可以作为硬掩模使用的抗蚀剂下层膜的形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物。用于解决本发明课题的方法是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物的形成抗蚀剂下层膜的组合物，该具有磺酰胺基的硅烷化合物是分子内具有磺酰胺基的水解性有机硅烷、其水解物或其水解缩合物的形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物。用于解决本发明课题的方法是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物和不具有磺酰胺基的硅烷化合物的组合物，在该硅烷化合物整体中，具有磺酰胺基的硅烷化合物以低于 1 摩尔%，例如 0.1 ~ 0.95 摩尔% 的比例存在。

1. 一种形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物，其是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物的形成抗蚀剂下层膜的组合物，该具有磺酰胺基的硅烷化合物为分子内具有磺酰胺基的水解性有机硅烷、其水解物或其水解缩合物。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物和不具有磺酰胺基的硅烷化合物的组合物，在该硅烷化合物整体中，具有磺酰胺基的硅烷化合物以低于 1 摩尔% 的比例存在。

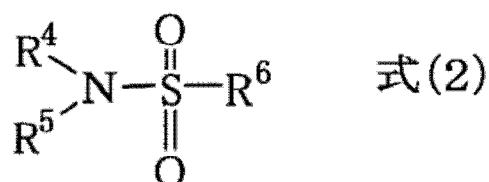
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物和不具有磺酰胺基的硅烷化合物的组合物，在该硅烷化合物整体中，具有磺酰胺基的硅烷化合物以 0.1 ~ 0.95 摩尔% 的比例存在。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的组合物，水解性有机硅烷以式 (1) 表示，



式中， R^1 为磺酰胺基或包含磺酰胺基的有机基团，且其通过 Si-N 键、Si-S 键或 Si-C 键与硅原子结合； R^2 为烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的有机基团，且其通过 Si-C 键与硅原子结合； R^3 表示烷氧基、酰氧基或卤原子； a 表示 1 或 2 的整数， b 表示 0 或 1 的整数， $a+b$ 表示 1 或 2 的整数。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物，与上述式 (1) 中的 R^1 相当的磺酰胺基或该 R^1 所含的磺酰胺基以式 (2) 表示，

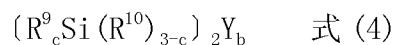


式 (2) 中， R^4 、 R^5 和 R^6 中至少 1 个基团直接或介由连接基团与 Si 原子结合，其余基团表示氢原子、烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的基团。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的组合物，其包含选自由上述式 (1) 所示的水解性有机硅烷和式 (3) 所示的有机硅化合物、上述式 (1) 所示的水解性有机硅烷和式 (4) 所示的有机硅化合物、以及上述式 (1) 所示的水解性有机硅烷、式 (3) 所示的有机硅化合物和式 (4) 所示的有机硅化合物组成的组中的至少 1 种化合物、其水解物、其水解缩合物或它们的混合物，



式中， R^7 为烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的有机基团，且其通过 Si-C 键与硅原子结合， R^8 表示烷氧基、酰氧基或卤原子， a 表示 0 ~ 3 的整数；



式中， R^9 为烷基，且其通过 Si-C 键与硅原子结合， R^{10} 表示烷氧基、酰氧基或卤原子， Y 表示亚烷基或亚芳基， b 表示 0 或 1 的整数， c 表示 0 或 1 的整数。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 的任一项所述的组合物，其以聚合物形式包含式 (1) 所示的化合物或式 (1) 所示的化合物的水解缩合物、以及式 (3) 所示的化合物的水解缩合物。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 的任一项所述的组合物，其还包含酸作为水解催化剂。

9. 根据权利要求 1 ~ 8 的任一项所述的组合物，其还包含水。

10. 一种抗蚀剂下层膜，其是通过将权利要求 1 ~ 9 的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布到半导体基板上进行烘烤而获得的。

11. 一种半导体装置的制造方法，其包括以下工序：将权利要求 1 ~ 9 的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布到半导体基板上，进行烘烤，形成抗蚀剂下层膜的工序；在所述下层膜上涂布抗蚀剂用组合物，形成抗蚀剂膜的工序；将所述抗蚀剂膜曝光的工序；曝光后，将抗蚀剂显影，获得抗蚀剂图案的工序；通过抗蚀剂图案对抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序；以及通过已被图案化的抗蚀剂和抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

12. 一种半导体装置的制造方法，其包括以下工序：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 ~ 9 的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物，进行烘烤，形成抗蚀剂下层膜的工序；在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂用组合物，形成抗蚀剂层的工序；将所述抗蚀剂膜曝光的工序；曝光后，将抗蚀剂显影，获得抗蚀剂图案的工序；通过抗蚀剂图案对抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序；通过已被图案化的抗蚀剂下层膜对有机下层膜进行蚀刻的工序；以及通过已被图案化的有机下层膜对半导体基板进行加工的工序。

含有具有磺酰胺基的硅的形成抗蚀剂下层膜的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在半导体装置的制造中使用的基板与抗蚀剂（例如，光致抗蚀剂、电子束抗蚀剂）之间形成下层膜的组合物。具体而言，涉及在半导体装置制造的光刻工序中用于形成在光致抗蚀剂的下层使用的下层膜的形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物。此外，涉及使用该形成下层膜的组合物的抗蚀剂图案的形成方法。

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来进行微细加工。上述微细加工为下述加工法：在硅片等半导体基板上形成光致抗蚀剂的薄膜，在该薄膜上隔着描绘有半导体器件的图案的掩模图案来照射紫外线等活性光线，进行显影，将所得的光致抗蚀剂图案作为保护膜对基板进行蚀刻处理，从而在基板表面形成与上述图案对应的微细凹凸。然而，近年来，半导体器件的高集成度化进步，所使用的活性光线也倾向于从KrF准分子激光(248nm)向ArF准分子激光(193nm)短波长化。与此相伴，活性光线从半导体基板反射的影响成为大问题。因此，为了解决该问题，广泛研究了在光致抗蚀剂与基板之间设置防反射膜(bottom anti-reflective coating)的方法。作为这样的防反射膜，从其使用的容易性等考虑，对由具有吸光基团的聚合物等形成的有机防反射膜进行了大量研究。可列举例如，在同一分子内具有作为交联反应基团的羟基和吸光基团的丙烯酸系树脂型防反射膜、在同一分子内具有作为交联反应基团的羟基和吸光基团的酚醛清漆树脂型防反射膜等。

[0003] 作为防反射膜所要求的特性，有对光、放射线具有较大吸光度、不会发生与光致抗蚀剂的混合（不溶于光致抗蚀剂溶剂）、在加热烘烤时不会发生低分子物质从防反射膜向上层的光致抗蚀剂扩散、具有与光致抗蚀剂相比大的干蚀刻速度等。

[0004] 此外，近年来，为了解决随着半导体装置的图案规则微细化的进行而明确起来的布线延迟的问题，进行了使用铜作为布线材料的研究。而且，与此同时进行了作为对半导体基板的布线形成方法的双镶嵌工艺的研究。而且，在双镶嵌工艺中，对形成有通孔、具有大纵横比的基板形成防反射膜。因此，对该工艺中使用的防反射膜要求可以没有间隙地填充孔的埋入特性、在基板表面形成平坦的膜的平坦化特性等。

[0005] 此外，作为半导体基板与光致抗蚀剂之间的下层膜，使用作为包含硅、钛等金属元素的硬掩模而已知的膜（例如，参照专利文献1）。在该情况下，对于抗蚀剂和硬掩模，由于其构成成分具有较大差别，因此将它们通过干蚀刻而除去的速度较大取决于干蚀刻所使用的气体种类。而且，通过适当地选择气体种类，能够不伴随光致抗蚀剂的膜厚的大幅减少而通过干蚀刻来除去硬掩模。这样，在近年来的半导体装置的制造中，为了达成以防反射效果为代表的各种效果，在半导体基板与光致抗蚀剂之间配置抗蚀剂下层膜。而且，迄今为止也已经进行了抗蚀剂下层膜用组合物的研究，但由于所要求的特性的多样性等，因此期望抗蚀剂下层膜用的新材料的开发。

[0006] 已知使用了具有硅与硅的键的化合物的组合物、图案形成方法（例如，参照专利

文献 2)。

[0007] 公开了含有具有磺酰胺基的硅的形成抗蚀剂上层膜的组合物（例如，参照专利文献 3)。

[0008] 此外，公开了含有具有磺酰胺基的硅的形成抗蚀剂下层膜的组合物（例如，参照专利文献 4)。

[0009] 专利文献 1：日本特开平 11-258813 号公报

[0010] 专利文献 2：日本特开平 10-209134 号公报

[0011] 专利文献 3：日本特表 2008-519297 号公报

[0012] 专利文献 4：日本特开 2009-244722 号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 本发明的目的是提供可以在半导体装置的制造中使用的形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物。具体而言，提供用于形成可以作为硬掩模使用的抗蚀剂下层膜的形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物。此外，还提供用于形成可以作为防反射膜使用的抗蚀剂下层膜的形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物。此外，还提供不发生与抗蚀剂的混合、与抗蚀剂相比具有较大干蚀刻速度的光刻用抗蚀剂下层膜以及用于形成该下层膜的形成抗蚀剂下层膜的组合物。

[0015] 而且，本发明的目的是提供使用了该形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物的半导体装置的制造方法。

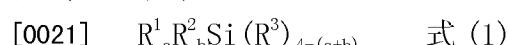
[0016] 用于解决课题的方法

[0017] 本发明中作为第 1 观点，涉及一种形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物，其是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物的形成抗蚀剂下层膜的组合物，该具有磺酰胺基的硅烷化合物为分子内具有磺酰胺基的水解性有机硅烷、其水解物或其水解缩合物。

[0018] 作为第 2 观点，涉及第 1 观点所述的组合物，其是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物和不具有磺酰胺基的硅烷化合物的组合物，在该硅烷化合物整体中，具有磺酰胺基的硅烷化合物以低于 1 摩尔% 的比例存在。

[0019] 作为第 3 观点，涉及第 1 观点或第 2 观点所述的组合物，其是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物和不具有磺酰胺基的硅烷化合物的组合物，在该硅烷化合物整体中，具有磺酰胺基的硅烷化合物以 0.1 ~ 0.95 摩尔% 的比例存在。

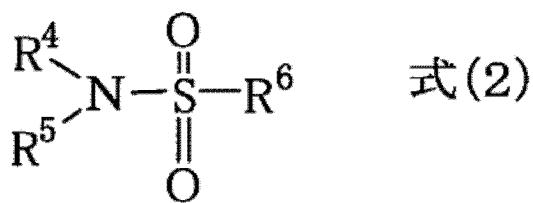
[0020] 作为第 4 观点，涉及第 1 观点～第 3 观点的任一项所述的组合物，水解性有机硅烷以式 (1) 表示，



[0022] 式中， R^1 为磺酰胺基或包含磺酰胺基的有机基团，且其通过 Si-N 键、Si-S 键或 Si-C 键与硅原子结合； R^2 为烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的有机基团，且其通过 Si-C 键与硅原子结合； R^3 表示烷氧基、酰氧基或卤原子； a 表示 1 或 2 的整数， b 表示 0 或 1 的整数， $a+b$ 表示 1 或 2 的整数。

[0023] 作为第 5 观点，涉及第 4 观点所述的组合物，与上述式 (1) 中的 R^1 相当的磺酰胺基或该 R^1 所含的磺酰胺基以式 (2) 表示，

[0024]



[0025] 式(2)中, R^4 、 R^5 和 R^6 中至少 1 个基团直接或介由连接基团与 Si 原子结合, 其余基团表示氢原子、烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的基团。

[0026] 作为第 6 观点, 涉及第 1 观点~第 5 观点的任一项所述的组合物, 其包含选自由上述式(1)所示的水解性有机硅烷和式(3)所示的有机硅化合物、上述式(1)所示的水解性有机硅烷和式(4)所示的有机硅化合物、以及上述式(1)所示的水解性有机硅烷、式(3)所示的有机硅化合物和式(4)所示的有机硅化合物组成的组中的至少 1 种化合物、其水解物、其水解缩合物或它们的混合物,

[0027] $\text{R}_a^7 \text{Si}(\text{R}^8)_{4-a}$ 式(3)

[0028] 式中, R^7 为烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的有机基团, 且其通过 Si-C 键与硅原子结合, R^8 表示烷氧基、酰氧基或卤原子, a 表示 0 ~ 3 的整数;

[0029] $(\text{R}_c^9 \text{Si}(\text{R}^{10})_{3-c})_2 \text{Y}_b$ 式(4)

[0030] 式中, R^9 为烷基, 且其通过 Si-C 键与硅原子结合, R^{10} 表示烷氧基、酰氧基或卤原子, Y 表示亚烷基或亚芳基, b 表示 0 或 1 的整数, c 表示 0 或 1 的整数。

[0031] 作为第 7 观点, 涉及第 1 观点~第 6 观点的任一项所述的组合物, 其以聚合物形式包含式(1)所示的化合物的水解缩合物或式(1)所示的化合物、以及式(3)所示的化合物的水解缩合物。

[0032] 作为第 8 观点, 涉及第 1 观点~第 7 观点的任一项所述的组合物, 其还包含酸作为水解催化剂。

[0033] 作为第 9 观点, 涉及第 1 观点~第 8 观点的任一项所述的组合物, 其还包含水。

[0034] 作为第 10 观点, 涉及一种抗蚀剂下层膜, 其是通过将第 1 观点~第 9 观点的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布到半导体基板上进行烘烤而获得的。

[0035] 作为第 11 观点, 涉及一种半导体装置的制造方法, 其包括以下工序: 将第 1 观点~第 9 观点的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布到半导体基板上, 进行烘烤, 形成抗蚀剂下层膜的工序; 在所述下层膜上涂布抗蚀剂用组合物, 形成抗蚀剂膜的工序; 将所述抗蚀剂膜曝光的工序; 曝光后, 将抗蚀剂显影, 获得抗蚀剂图案的工序; 通过抗蚀剂图案对抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序; 以及通过已被图案化的抗蚀剂和抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0036] 作为第 12 观点, 涉及一种半导体装置的制造方法, 其包括以下工序: 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第 1 观点~第 9 观点的任一项所述的形成抗蚀剂下层膜的组合物, 进行烘烤, 形成抗蚀剂下层膜的工序; 在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂用组合物, 形成抗蚀剂层的工序; 将所述抗蚀剂膜曝光的工序; 曝光后, 将抗蚀剂显影, 获得抗蚀剂图案的工序; 通过抗蚀剂图案对抗蚀剂下层膜进行蚀刻的工序; 通

过已被图案化的抗蚀剂下层膜对有机下层膜进行蚀刻的工序；以及通过已被图案化的有机下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0037] 发明的效果

[0038] 在本发明中，在基板上通过涂布法形成抗蚀剂下层膜、或隔着基板上的有机下层膜在其上通过涂布法形成抗蚀剂下层膜，在该抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜（例如，光致抗蚀剂、电子束抗蚀剂）。然后，通过曝光和显影而形成抗蚀剂图案，使用该抗蚀剂图案对抗蚀剂下层膜进行干蚀刻来进行图案的转印，通过该图案对基板进行加工，或通过蚀刻对有机下层膜进行图案转印，通过该有机下层膜进行基板的加工。

[0039] 形成微细图案后，为了防止图案倒塌，抗蚀剂膜厚倾向于变薄。由于抗蚀剂的薄膜化，用于将图案转印至其下层存在的膜的干蚀刻时如果蚀刻速度不高于上层的膜，则不能进行图案转印。在本发明中，在基板上隔着有机下层膜或不隔着有机下层膜在其上被覆本申请抗蚀剂下层膜（含有无机系硅系化合物），在抗蚀剂下层膜上被覆抗蚀剂膜（有机抗蚀剂膜）。有机系成分的膜和无机系成分的膜根据蚀刻气体的选择而干蚀刻速度差别较大，有机系成分的膜在氧系气体中干蚀刻速度高，无机系成分的膜在含卤素气体中干蚀刻速度高。

[0040] 例如，形成抗蚀剂图案，将在其下层存在的本申请抗蚀剂下层膜用含卤素气体进行干蚀刻，将图案转印至抗蚀剂下层膜，采用已被转印至该抗蚀剂下层膜的图案，使用含卤素气体进行基板加工。或者，使用转印有图案的抗蚀剂下层膜，将其下层的有机下层膜用氧系气体进行干蚀刻，在有机下层膜上进行图案转印，采用该转印有图案的有机下层膜，使用含卤素气体进行基板加工。

[0041] 本发明中，该抗蚀剂下层膜作为硬掩模起作用，上述式（1）的结构中的烷氧基、酰氧基、卤原子等水解性基团水解或部分水解，然后，通过硅烷醇基的缩合反应来形成聚硅氧烷结构的聚合物。该聚有机硅氧烷结构具有作为硬掩模的充分的功能。

[0042] 本发明中使用的式（1）的具有磺酰胺基的水解性有机硅烷化合物通过水解和其后的缩合反应来形成聚有机硅氧烷。

[0043] 通过导入磺酰胺基，与上涂抗蚀剂的附着性提高，所得的抗蚀剂形状良好。

[0044] 此外，聚有机硅氧烷中包含的这些结合部位具有碳-氮键、氮-硫键，与碳-碳键相比，利用卤系气体的干蚀刻速度大，在将上层抗蚀剂图案转印至该抗蚀剂下层膜时是有效的。

[0045] 而且，聚有机硅氧烷结构（中间膜）在其下存在的有机下层膜的蚀刻、基板的加工（蚀刻）中作为硬掩模是有效的。即，在基板加工时或对有机下层膜的氧系干蚀刻气体具有充分的耐干蚀刻性。

[0046] 本发明的抗蚀剂下层膜具备相对于这些上层抗蚀剂的干蚀刻速度的提高和基板加工时等的耐干蚀刻性。

[0047] 如上所述，通过本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物，可以作为硬掩模和防反射膜利用并且不发生与抗蚀剂的混合，此外，可以形成与抗蚀剂相比具有较大干蚀刻速度的光刻用抗蚀剂下层膜。

[0048] 此外，根据本发明的半导体装置的制造方法，可以在硅片等半导体基板上加工微细图案。

具体实施方式

[0049] 本发明是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物的形成膜的组合物，该具有磺酰胺基的硅烷化合物为分子内具有磺酰胺基的水解性有机硅烷、其水解物或其水解缩合物。而且，形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物的形成抗蚀剂下层膜的组合物，该具有磺酰胺基的硅烷化合物为分子内具有磺酰胺基的水解性有机硅烷、其水解物或其水解缩合物。

[0050] 本发明中，上述组合物是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物和不具有磺酰胺基的硅烷化合物的组合物，在该硅烷化合物整体中，具有磺酰胺基的硅烷化合物可以以低于 1 摩尔% 的比例存在。

[0051] 此外，上述组合物是包含具有磺酰胺基的硅烷化合物和不具有磺酰胺基的硅烷化合物的组合物，在该硅烷化合物整体中，具有磺酰胺基的硅烷化合物可以以 0.1 ~ 0.95 摩尔% 的比例存在。

[0052] 此外，上述的水解性硅烷、其水解物及其水解缩合物也可以作为它们的混合物来使用。可以将水解性硅烷水解、将所得的水解物缩合成的缩合物来使用。在获得水解缩合物时水解没有完全完成的部分水解物、硅烷化合物被混合到水解缩合物中，也可以使用该混合物。该缩合物是具有聚硅氧烷结构的聚合物。在该聚硅氧烷中结合有磺酰胺基或包含磺酰胺基的有机基团。也可以在不具有磺酰胺的水解缩合物中添加具有磺酰胺基的水解性硅烷化合物。

[0053] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物包含分子内具有磺酰胺基的水解性有机硅烷、其水解物或其水解缩合物、和溶剂。而且作为任意成分，可以包含酸、水、醇、固化催化剂、产酸剂、其它有机聚合物、吸光性化合物和表面活性剂等。

[0054] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物中的固体成分为例如 0.5 ~ 50 质量%、1 ~ 30 质量% 或 1 ~ 25 质量%。这里，固体成分是指从形成（抗蚀剂下层膜）膜的组合物的全部成分中除去了溶剂成分后的成分。

[0055] 水解性有机硅烷、其水解物和其水解缩合物在固体成分中所占的比例为 20 质量% 以上，例如 50 ~ 100 质量%、60 ~ 100 质量%、70 ~ 100 质量%。

[0056] 本发明中使用的水解性有机硅烷具有式 (1) 的结构。

[0057] 式中，R¹ 为磺酰胺基或包含磺酰胺基的有机基团，且其通过 Si-N 键、Si-S 键或 Si-C 键与硅原子结合。

[0058] R² 为烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的有机基团，且其通过 Si-C 键与硅原子结合。R³ 为烷氧基、酰氧基或卤原子。a 表示 1 或 2 的整数，b 表示 0 或 1 的整数，a+b 表示 1 或 2 的整数。

[0059] 式 (1) 的 R² 中，烷基为直链或具有支链的碳原子数 1 ~ 10 的烷基，可列举例如，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。

[0060] 此外,也可以使用环状烷基,例如,作为碳原子数1~10的环状烷基,可列举环丙基、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。

[0061] 作为芳基,可列举碳原子数6~20的芳基,可列举例如,苯基、邻甲基苯基、间甲基苯基、对甲基苯基、邻氯苯基、间氯苯基、对氯苯基、邻氟苯基、对巯基苯基、邻甲氧基苯基、对甲氧基苯基、对氨基苯基、对氰基苯基、 α -萘基、 β -萘基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和9-菲基。

[0062] 作为链烯基,是碳原子数2~10的链烯基,可列举例如,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。

[0063] 此外,可列举它们被氟、氯、溴或碘等卤原子取代了的有机基团。

[0064] 作为具有环氧基的有机基团,可列举环氧丙氧基甲基、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。

[0065] 作为具有丙烯酰基的有机基团,可列举丙烯酰甲基、丙烯酰乙基、丙烯酰丙基等。

[0066] 作为具有甲基丙烯酰基的有机基团,可列举甲基丙烯酰甲基、甲基丙烯酰乙基、甲基丙烯酰丙基等。

[0067] 作为具有巯基的有机基团,可列举乙基巯基、丁基巯基、己基巯基、辛基巯基等。

[0068] 作为具有氰基的有机基团,可列举氰基乙基、氰基丙基等。

[0069] 作为式(1)的R³中碳原子数1~20的烷氧基,可列举碳原子数1~20的具有直链、支链、环状的烷基部分的烷氧基,可列举例如,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,此外,作为环状的烷氧基,可列举环丙氧基、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。

[0070] 式(1)的R³中碳原子数1~20的酰氧基,可列举例如,甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基、正丁基羰基、异丁基羰基、仲丁基羰基、叔丁基羰基、正戊基羰基、1-甲基正丁基羰基、2-甲基正丁基羰基、3-甲基正丁基羰基、1,1-二甲基正丙基羰基、1,2-二甲基正丙基羰基、2,2-二甲基正丙基羰基、1-乙基正丙基羰基、正己基羰基、1-甲基正戊基羰基、2-甲基正戊基羰基、3-甲基正戊基羰基、4-甲基正戊基羰基、1,1-二甲基正丁基羰基、1,2-二甲基正丁基羰基、1,3-二甲基正丁基羰基、2,2-二甲基正丁基羰基、2,3-二甲基正丁基羰基、3,3-二甲基正丁基羰基、1-乙基正丁基羰基、2-乙基正丁基羰基、1,1,2-三甲基正丙基羰基、1,2,2-三甲基正丙基羰基、1-乙基-1-甲基正丙基羰基、1-乙基-2-甲基正丙基羰基、苯基羰基和对甲苯磺酰基羰基等。

[0071] 作为式(1)的R³的卤原子,可列举氟、氯、溴、碘等。

[0072] 式(1)的R¹为磺酰胺基或包含磺酰胺基的有机基团。

[0073] 磺酰胺基可以使用式(2)的结构。式(2)中R⁴、R⁵和R⁶中至少1个基团直接或介

由连接基团与 Si 原子结合,其余基团为氢原子、烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的基团。这些有机基团可以例示上述的有机基团。

[0074] 式(1)所示的水解性有机硅烷可以使用市售品。

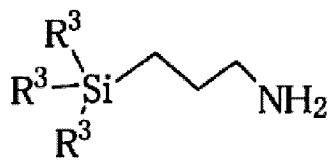
[0075] 此外,具有磺酰胺基的水解性有机硅烷可以通过例如胺与磺酰卤的反应或环状醚与磺酰胺化合物的反应来获得。

[0076] 需要使胺与磺酰卤的至少一方包含水解性硅烷。可列举例如,使含有氨基的水解性硅烷与磺酰卤进行反应的方法、使胺与含有磺酰卤的水解性硅烷进行反应的方法、使含有氨基的水解性硅烷与含有磺酰卤的水解性硅烷进行反应的方法。卤化物中使用的卤原子可列举氟、氯、溴和碘,优选使用氯。

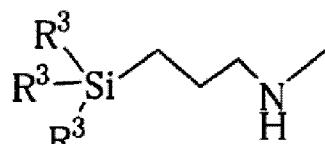
[0077] 胺与磺酰卤的合成条件是例如使用二氯甲烷等溶剂,在 -20 ~ 40°C 进行 0.5 ~ 24 小时的反应。此外,在该反应时,作为催化剂,也可以使用 N,N-二甲基-4-氨基吡啶等。

[0078] 作为上述含有氨基的水解性硅烷化合物,可以使用分子内包含伯胺或仲胺的水解性硅烷化合物,例如,例示如下。

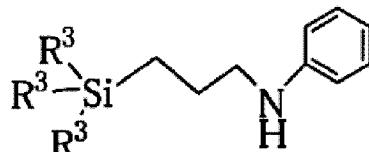
[0079]



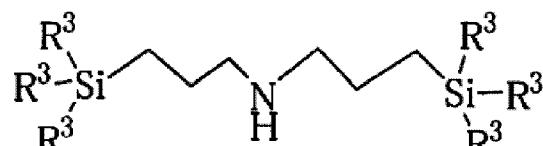
式(1-1)



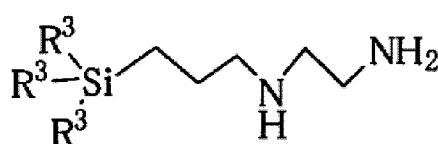
式(1-2)



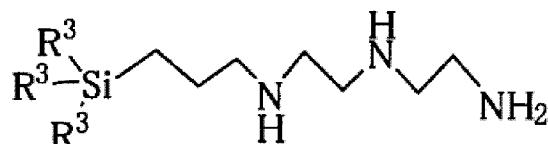
式(1-3)



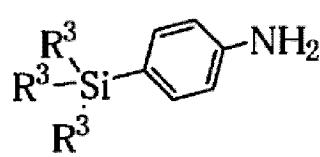
式(1-4)



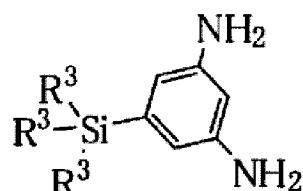
式(1-5)



式(1-6)



式(1-7)

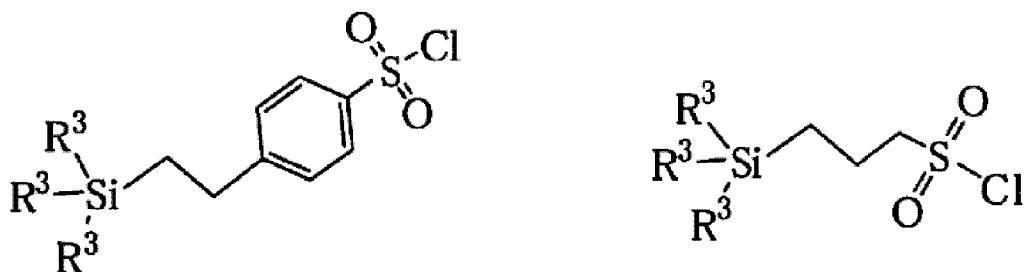


式(1-8)

[0080] 上述 R³ 为烷氧基、酰氧基或卤原子,可列举上述例示的基团。

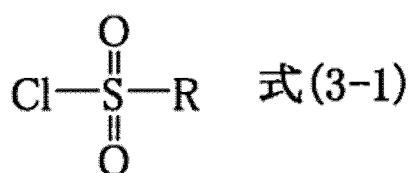
[0081] 作为上述含有磺酰卤的水解性硅烷化合物,例如,例示如下。

[0082]

[0083] 上述 R³ 为烷氧基、酰氧基或卤原子, 可列举上述例示的基团。

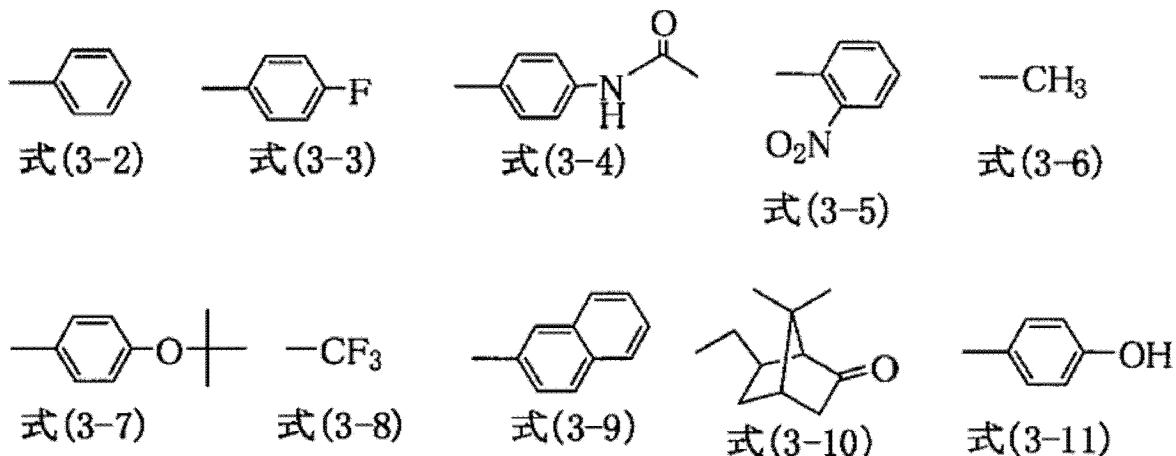
[0084] 作为与上述含有氨基的水解性硅烷化合物反应的磺酰卤, 例如, 可以例示如下。

[0085]



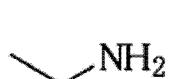
[0086] 上述 R 可列举例如以下的有机基团。

[0087]

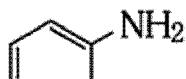


[0088] 作为与上述含有磺酰卤基的水解性硅烷化合物反应的胺, 能够使用分子内包含伯胺或仲胺的化合物, 例如可以例示如下。

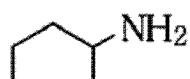
[0089]



式(4-1)



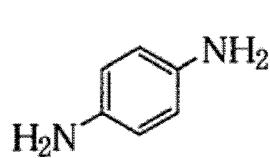
式(4-2)



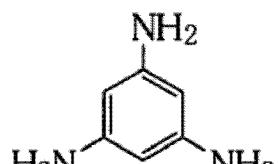
式(4-3)



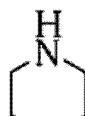
式(4-4)



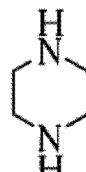
式(4-5)



式(4-6)



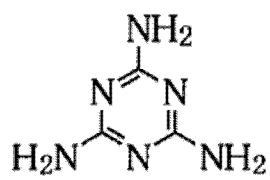
式(4-7)



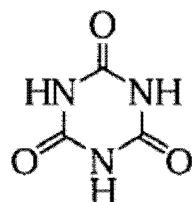
式(4-8)



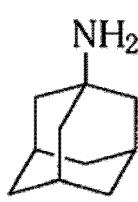
式(4-9)



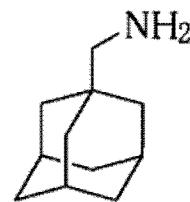
式(4-10)



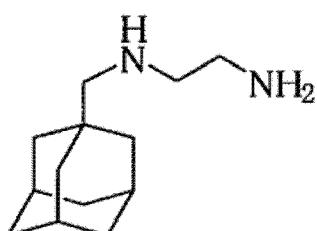
式(4-11)



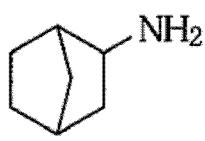
式(4-12)



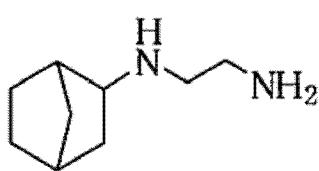
式(4-13)



式(4-14)



式(4-15)

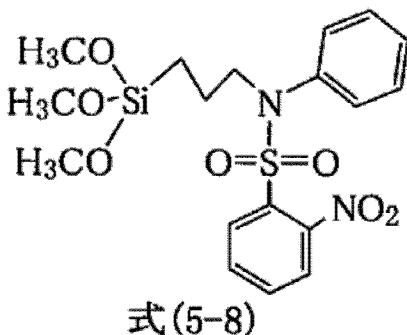
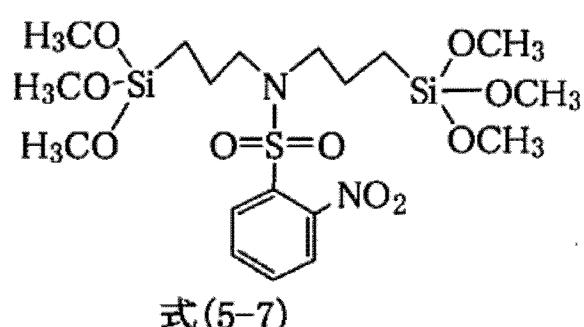
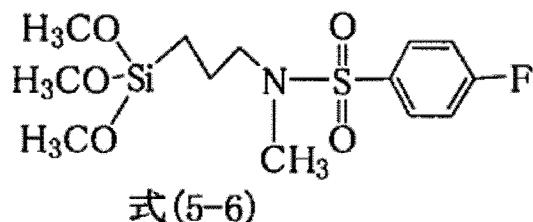
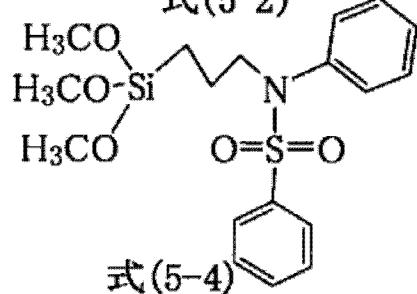
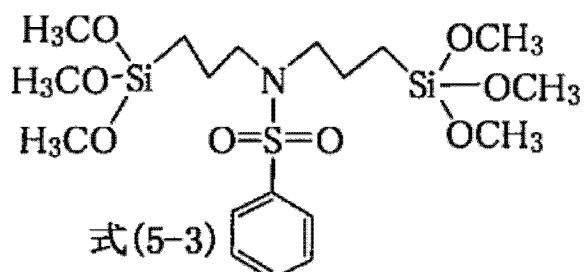
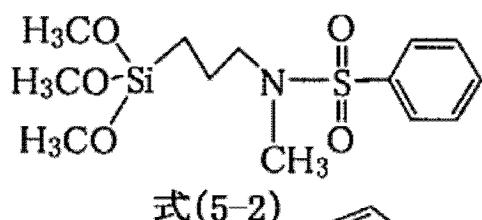
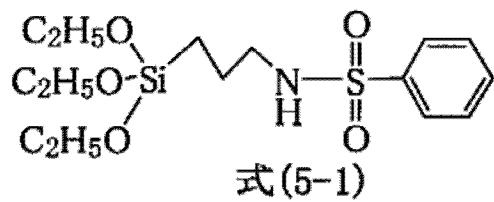


式(4-16)

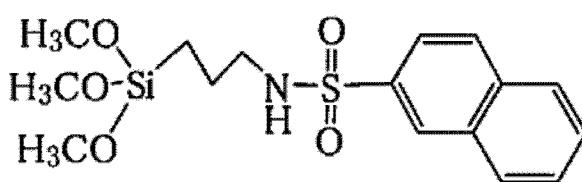
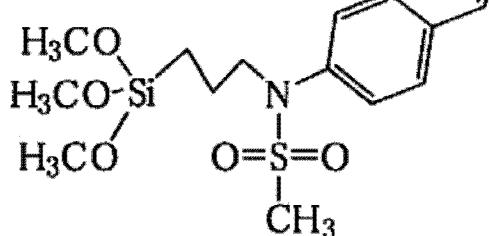
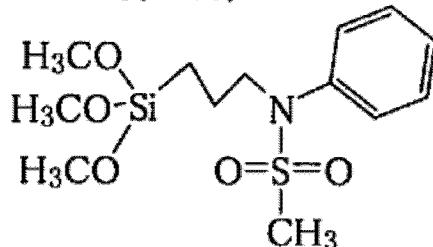
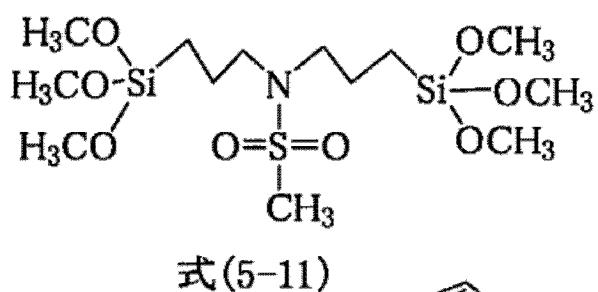
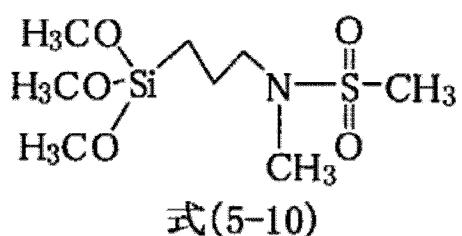
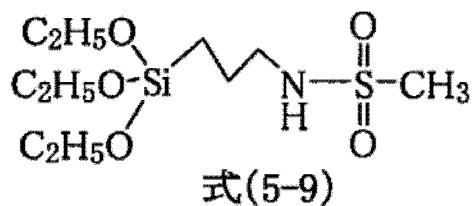
[0090] 此外,也能够使上述含有氨基的水解性硅烷化合物与上述含有磺酰卤基的水解性硅烷化合物进行反应。

[0091] 作为使胺与磺酰卤反应而得的式(1)的化合物,例如可以例示如下。

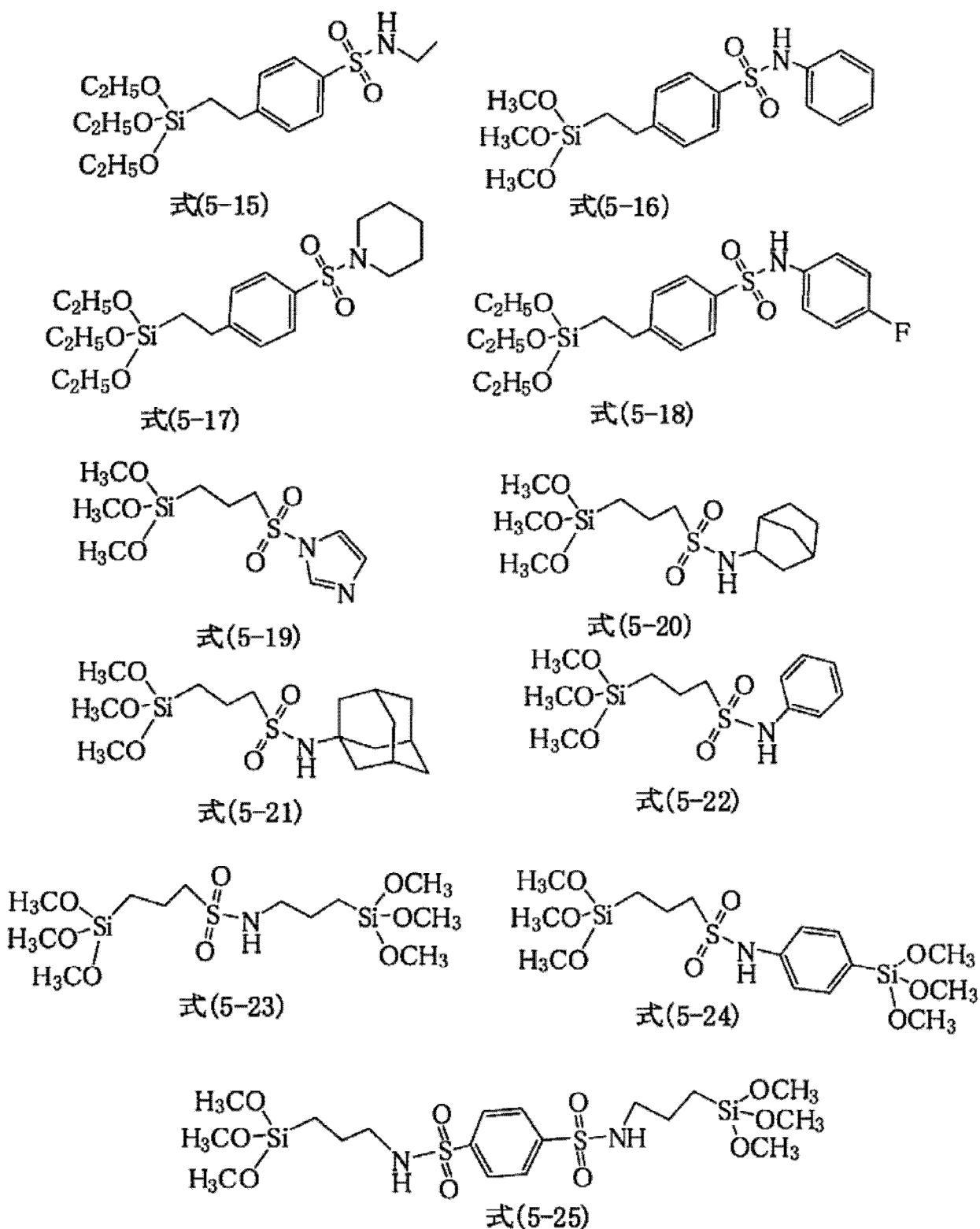
[0092]



[0093]



[0094]



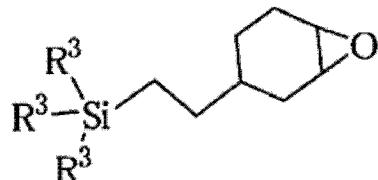
[0095] 此外，在本发明中，环状醚与磺酰胺的至少一方可以使用包含水解性硅烷的化合物。可列举例如，使下述式(6-1)～式(6-2)等所示的含有环状醚基的水解性硅烷与磺酰胺进行反应的方法、使上述式5所示的含有磺酰胺基的水解性硅烷与下述式(8-1)～式(8-7)等的环状醚进行反应的方法、使含有环状醚基的水解性硅烷与上述式5所示的含有磺酰胺基的水解性硅烷进行反应的方法。

[0096] 环状胺与磺酰胺的合成条件是例如使用甲醇等溶剂，在-20～70℃进行0.5～48

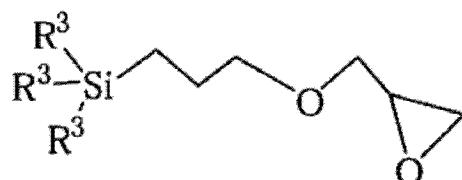
小时的反应。此外，在该反应时，作为催化剂，也可以使用碳酸铯等。

[0097] 作为上述含有环状醚基的水解性硅烷化合物，例如例示如下。

[0098]



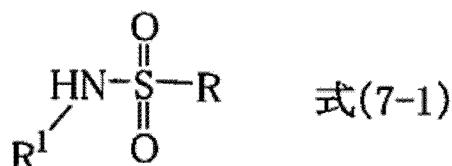
式(6-1)



式(6-2)

[0099] 作为与上述含有环状醚基的水解性硅烷化合物反应的磺酰胺化合物，例如可以例示如下。

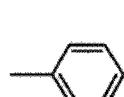
[0100]



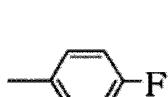
式(7-1)

[0101] 上述 R 可列举例如以下的有机基团。

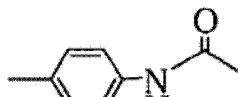
[0102]



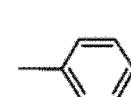
式(7-2)



式(7-3)



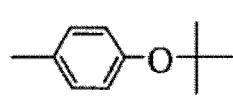
式(7-4)



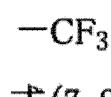
式(7-5)



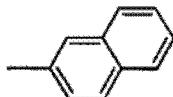
式(7-6)



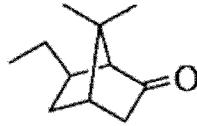
式(7-7)



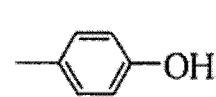
式(7-8)



式(7-9)



式(7-10)

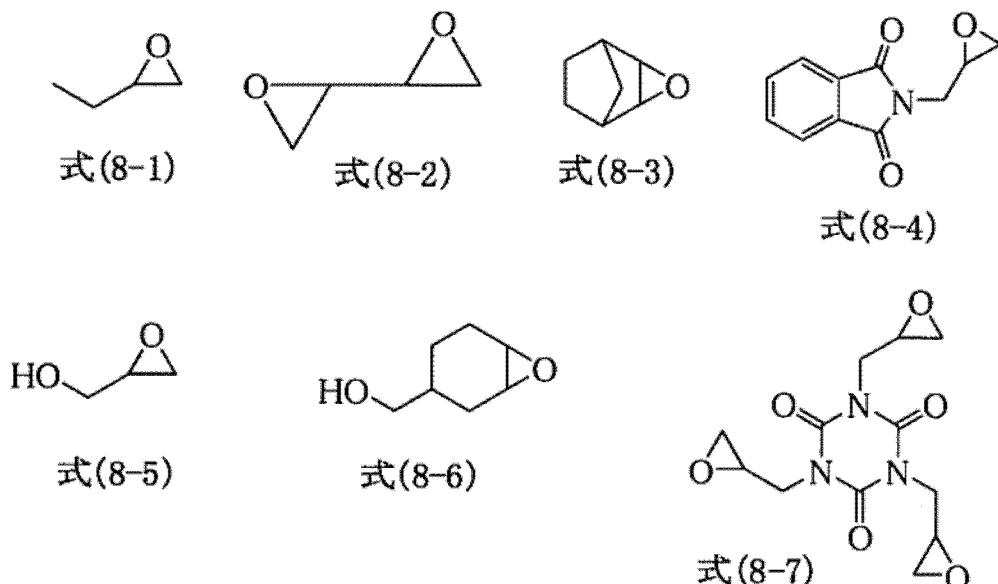


式(7-11)

[0103] 上述 R¹ 可以例示上述的烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、或者具有链烯基、丙烯酰基或甲基丙烯酰基的有机基团。

[0104] 作为与上述式 5 所示的含有磺酰胺基的水解性硅烷反应的环状醚化合物，例如可以例示如下。

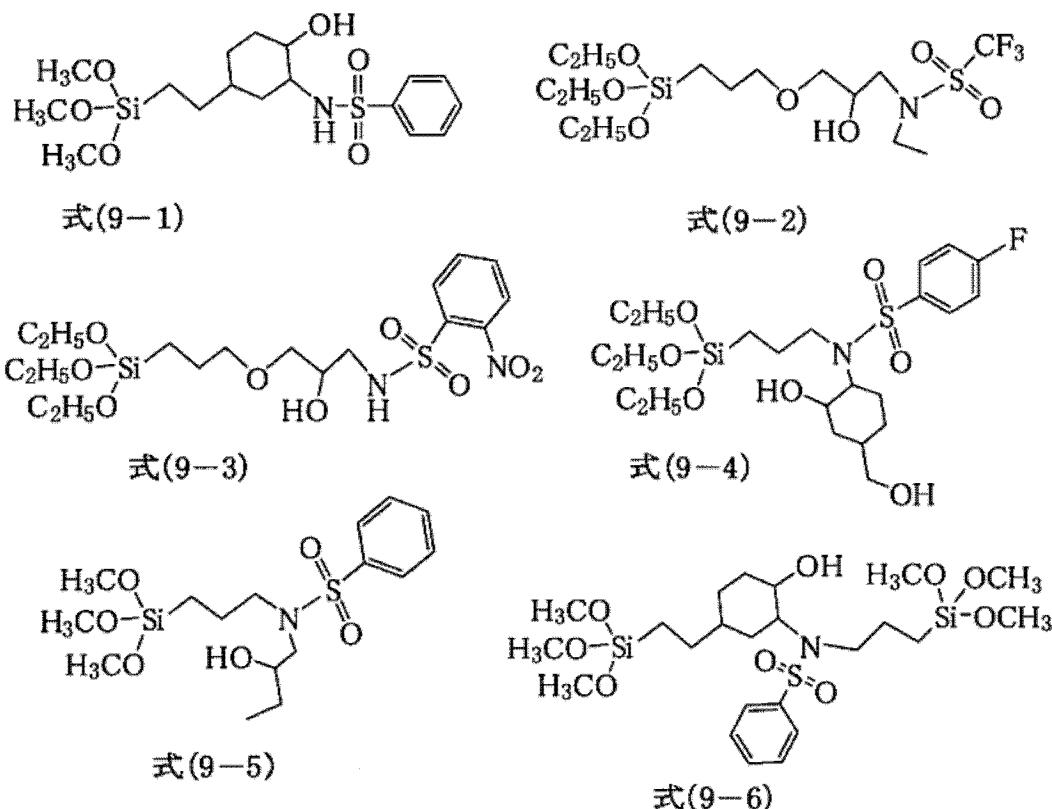
[0105]



[0106] 此外,也能够使上述含有环状醚基的水解性硅烷化合物与上述含有磺酰胺基的水解性硅烷化合物进行反应。

[0107] 作为使环状醚与磺酰胺反应而得的式(1)的化合物,例如可以例示如下。

[0108]



[0109] 本发明中,可以将式(1)所示的水解性有机硅烷与选自式(3)和式(4)所示的组中的至少1种含硅化合物合并使用来使用。

[0110] 即,可以将式(1)所示的水解性有机硅烷、其水解物或其水解缩合物与选自式(3)和式(4)所示的组中的至少1种含硅化合物、其水解物或水解缩合物合并使用来使用。

[0111] 可以在上述的式(1)的水解性有机硅烷与式(3)和/或式(4)的含硅化合物的比例以摩尔比计为1:0~1:100000的范围内使用。选自由式(3)和式(4)组成的组中

的含硅化合物优选使用式(3)的含硅化合物。

[0112] 它们优选作为水解缩合物(聚有机硅氧烷)来使用,优选使用式(1)所示的水解性有机硅烷与式(3)所示的含硅化合物的水解缩合物(聚有机硅氧烷)。

[0113] 式(3)和式(4)所示的含硅化合物中的R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰所示的烷基、芳基、卤代烷基、卤代芳基、链烯基、或者具有环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、巯基或氰基的有机基团、以及水解性基团中包含的烷氧基、酰氧基或卤原子可例示上述式(1)中记载的基团。

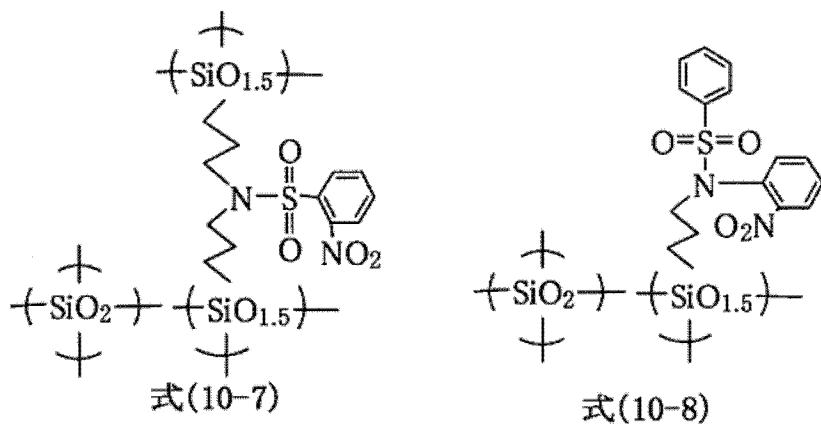
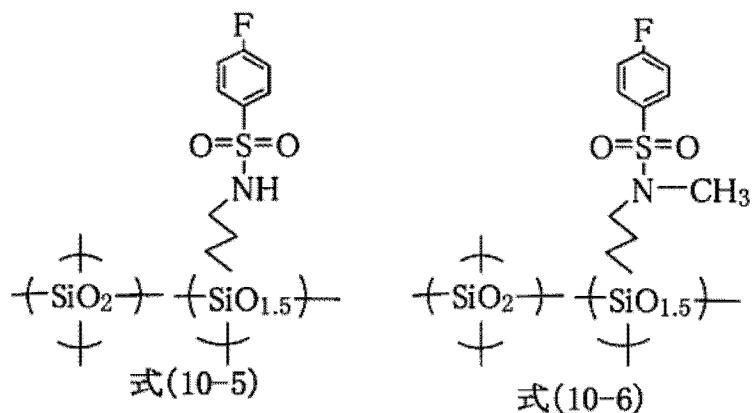
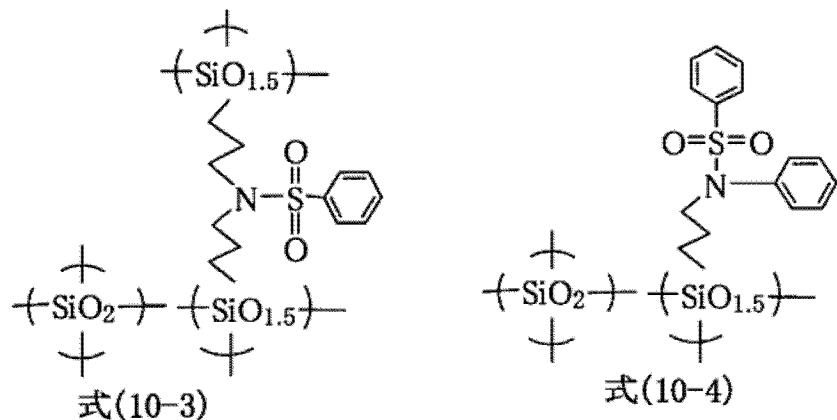
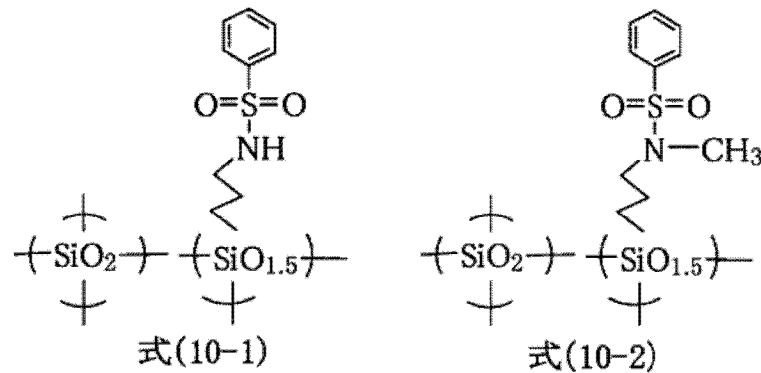
[0114] 式(3)所示的含硅化合物可列举例如,四甲氧基硅烷、四氯硅烷、四乙酰氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、甲基三戊氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、甲基三苄氧基硅烷、甲基三苯乙氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三乙氧基硅烷、 α -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、 β -环氧丙氧基乙基三乙氧基硅烷、 α -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 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 -环氧丙氧基丁基三甲氧基硅烷、 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、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、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。

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、异丙氧基苯基三乙酰氧基硅烷、异丙氧基苯基三乙酰氧基硅烷、异丙氧基苯基三氯硅烷、异丙氧基苄基三甲氧基硅烷、异丙氧基苄基三乙酰氧基硅烷、异丙氧基苄基三乙酰氧基硅烷、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、叔丁氧基苯基三乙酰氧基硅烷、叔丁氧基苯基三氯硅烷、叔丁氧基苄基三甲氧基硅烷、叔丁氧基苄基三乙酰氧基硅烷、叔丁氧基苄基三乙酰氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙酰氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙酰氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙酰氧基硅烷、 γ -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 -巯基丙基三乙酰氧基硅烷、 β -氰基乙基三乙酰氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三乙酰氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、苯基甲基二乙酰氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二乙酰氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙酰氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基甲基二乙酰氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙酰氧基硅烷等。

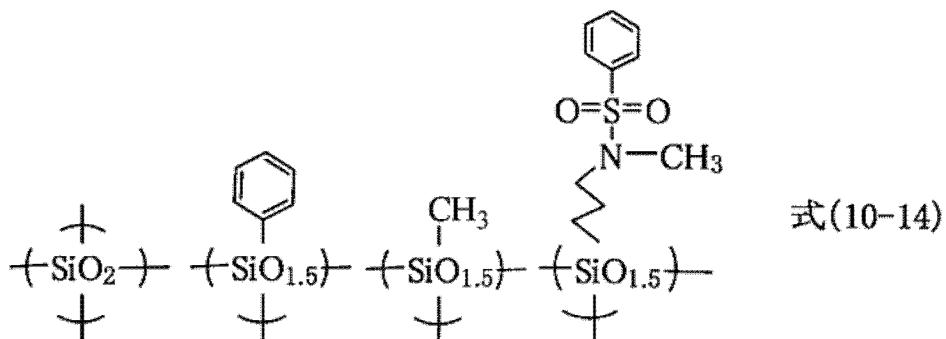
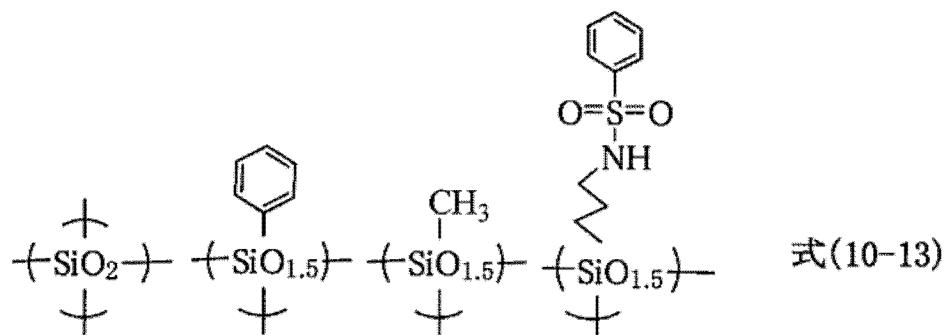
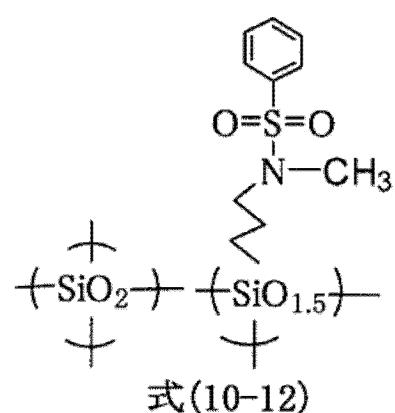
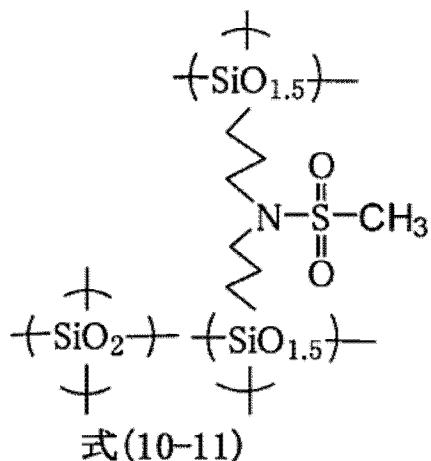
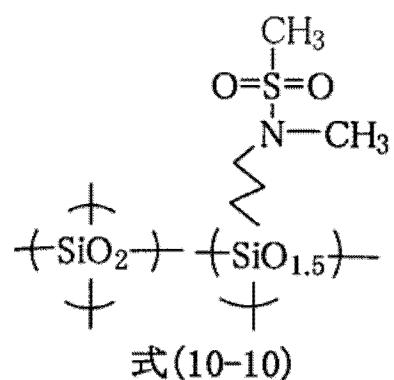
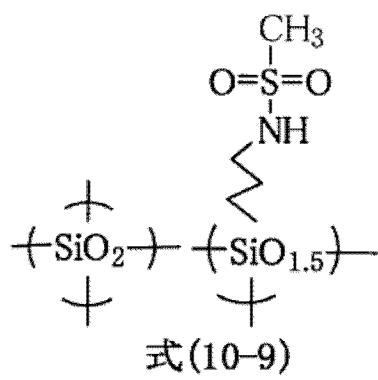
[0115] 式(4)所示的含硅化合物可列举例如，亚甲基双三甲氧基硅烷、亚甲基双三氯硅烷、亚甲基双三乙酰氧基硅烷、亚乙基双三乙酰氧基硅烷、亚乙基双三氯硅烷、亚乙基双三乙酰氧基硅烷、亚丙基双三乙酰氧基硅烷、亚丁基双三甲氧基硅烷、亚苯基双三甲氧基硅烷、亚苯基双三乙酰氧基硅烷、亚苯基双甲基二乙酰氧基硅烷、亚苯基双甲基二甲氧基硅烷、亚萘基双三甲氧基硅烷、双三甲氧基乙硅烷、双三乙酰氧基乙硅烷、双乙基二乙酰氧基乙硅烷、双甲基二甲氧基乙硅烷等。

[0116] 作为式(1)所示的水解性有机硅烷与式(3)所示的含硅化合物的水解缩合物的单元结构的具体例，例示如下。

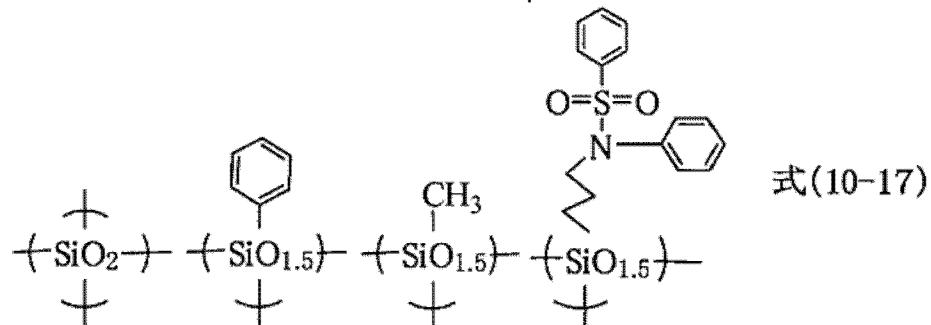
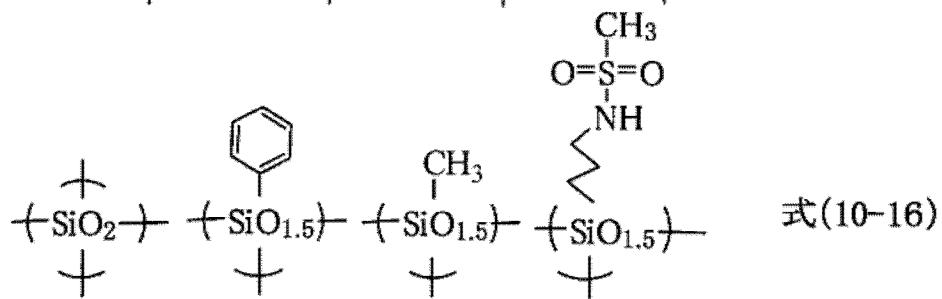
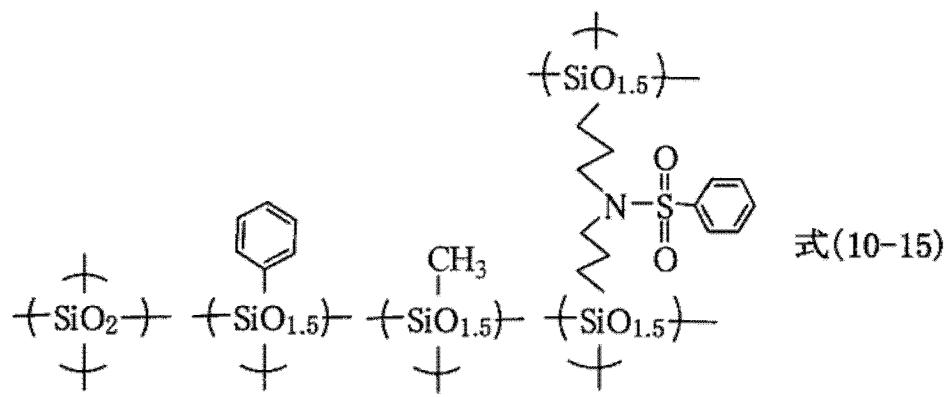
[0117]



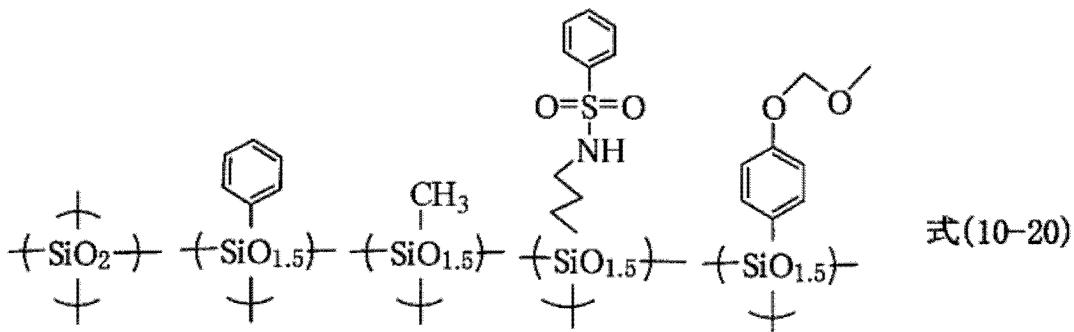
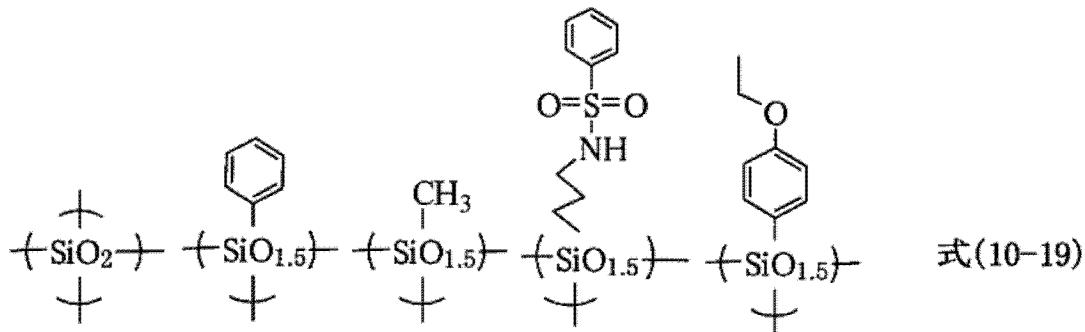
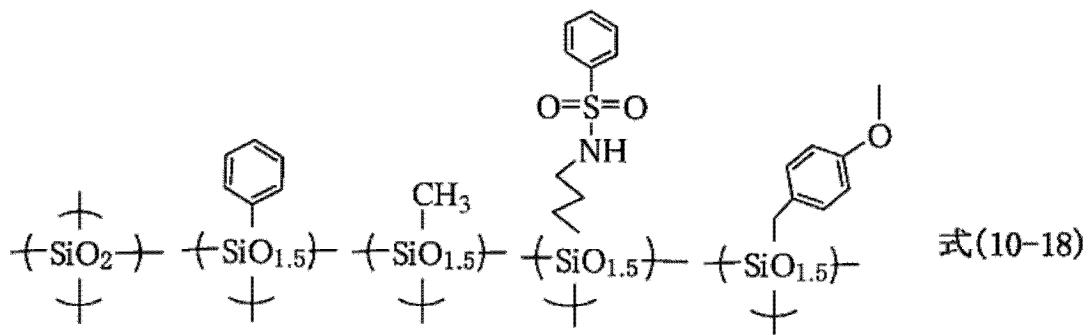
[0118]



[0119]



[0120]



[0121] 式(1)的水解性有机硅烷的水解缩合物(聚有机硅氧烷)或式(1)的水解性有机硅烷与式(3)和/或式(4)的有机硅化合物的水解缩合物(聚有机硅氧烷)可以获得重均分子量 $1000 \sim 1000000$ 或 $1000 \sim 100000$ 的缩合物。它们的分子量为通过GPC分析测得的以聚苯乙烯换算得到的分子量。

[0122] GPC的测定条件可以使用如下条件:例如GPC装置(商品名HLC-8220GPC,东洋株式会社制),GPC柱(商品名ShodexKF803L,KF802,KF801,昭和电工制),柱温度为 40°C ,洗脱液(溶出溶剂)为四氢呋喃,流量(流速)为 $1.0\text{ml}/\text{分钟}$,标准试样为聚苯乙烯(昭和电工株式会社制)。

[0123] 在烷氧基甲硅烷基、酰氧基甲硅烷基或卤化甲硅烷基的水解时,使用每1摩尔水解性基团为 $0.5 \sim 100$ 摩尔、优选为 $1 \sim 10$ 摩尔的水。

[0124] 此外,可以使用每1摩尔水解性基团为 $0.001 \sim 10$ 摩尔、优选为 $0.001 \sim 1$ 摩尔的水解催化剂。

[0125] 进行水解和缩合时的反应温度通常为 $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

[0126] 水解可以完全进行水解,也可以部分水解。即,可以在水解缩合物中残存水解物、单体。可以在水解缩合时使用催化剂。

[0127] 作为水解催化剂,可列举金属螯合物、有机酸、无机酸、有机碱、无机碱。

[0128] 作为水解催化剂的金属螯合物可列举例如,三乙氧基·单(乙酰丙酮根)合钛、三

正丙氧基·单(乙酰丙酮根)合钛、三异丙氧基·单(乙酰丙酮根)合钛、三正丁氧基·单(乙酰丙酮根)合钛、三仲丁氧基·单(乙酰丙酮根)合钛、三叔丁氧基·单(乙酰丙酮根)合钛、二乙氧基·双(乙酰丙酮根)合钛、二正丙氧基·双(乙酰丙酮根)合钛、二异丙氧基·双(乙酰丙酮根)合钛、二正丁氧基·双(乙酰丙酮根)合钛、二仲丁氧基·双(乙酰丙酮根)合钛、二叔丁氧基·双(乙酰丙酮根)合钛、单乙氧基·三(乙酰丙酮根)合钛、单正丙氧基·三(乙酰丙酮根)合钛、单异丙氧基·三(乙酰丙酮根)合钛、单正丁氧基·三(乙酰丙酮根)合钛、单仲丁氧基·三(乙酰丙酮根)合钛、单叔丁氧基·三(乙酰丙酮根)合钛、四(乙酰丙酮根)合钛、三乙氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合钛、三正丙氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合钛、三异丙氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合钛、三正丁氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合钛、三仲丁氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合钛、三叔丁氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合钛、二乙氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合钛、二正丙氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合钛、二异丙氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合钛、二正丁氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合钛、二仲丁氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合钛、二叔丁氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合钛、单乙氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合钛、单正丙氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合钛、单正丁氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合钛、单仲丁氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合钛、单叔丁氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合钛、四(乙基乙酰乙酸根)合钛、单(乙酰丙酮根)三(乙基乙酰乙酸根)合钛、双(乙酰丙酮根)双(乙基乙酰乙酸根)合钛、三(乙酰丙酮根)单(乙基乙酰乙酸根)合钛等钛鳌合物；三乙氧基·单(乙酰丙酮根)合锆、三正丙氧基·单(乙酰丙酮根)合锆、三异丙氧基·单(乙酰丙酮根)合锆、三正丁氧基·单(乙酰丙酮根)合锆、三仲丁氧基·单(乙酰丙酮根)合锆、三叔丁氧基·单(乙酰丙酮根)合锆、二乙氧基·双(乙酰丙酮根)合锆、二正丙氧基·双(乙酰丙酮根)合锆、二异丙氧基·双(乙酰丙酮根)合锆、二正丁氧基·双(乙酰丙酮根)合锆、二仲丁氧基·双(乙酰丙酮根)合锆、二叔丁氧基·双(乙酰丙酮根)合锆、单乙氧基·三(乙酰丙酮根)合锆、单正丙氧基·三(乙酰丙酮根)合锆、单异丙氧基·三(乙酰丙酮根)合锆、单正丁氧基·三(乙酰丙酮根)合锆、单仲丁氧基·三(乙酰丙酮根)合锆、单叔丁氧基·三(乙酰丙酮根)合锆、四(乙酰丙酮根)合锆、三乙氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合锆、三正丙氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合锆、三异丙氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合锆、三正丁氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合锆、三仲丁氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合锆、三叔丁氧基·单(乙基乙酰乙酸根)合锆、二乙氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合锆、二正丙氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合锆、二异丙氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合锆、二正丁氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合锆、二仲丁氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合锆、二叔丁氧基·双(乙基乙酰乙酸根)合锆、单乙氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合锆、单正丙氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合锆、单正丁氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合锆、单仲丁氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合锆、单叔丁氧基·三(乙基乙酰乙酸根)合锆、四(乙基乙酰乙酸根)合锆等锆鳌合物；三(乙酰丙酮根)合铝、三(乙基乙酰乙酸根)合铝等铝鳌合物；等等。

[0129] 作为水解催化剂的有机酸，可列举例如，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、一氯代乙酸、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。

[0130] 作为水解催化剂的无机酸可列举例如，盐酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、磷酸等。

[0131] 作为水解催化剂的有机碱可列举例如，吡啶、吡咯、哌嗪、吡咯烷、哌啶、皮考啉、三甲胺、三乙胺、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、氢氧化四甲铵等。作为无机碱，可列举例如氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钙等。这些催化剂中，优选金属螯合物、有机酸、无机酸，它们可以使用 1 种或同时使用 2 种以上。

[0132] 作为水解中使用的有机溶剂，可列举例如，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、三甲基苯等芳香族烃系溶剂；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、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-戊二酮、丙酮基丙酮、双丙酮醇、苯乙酮、葑酮等酮系溶剂；乙醚、异丙基醚、正丁基醚、正己基醚、2-乙基己基醚、环氧乙烷、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、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、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、乙酸苄酯、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、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇单正丁基醚乙酸酯、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、丙二醇单丁基醚乙酸酯、双丙甘醇单甲基醚乙酸酯、双丙甘醇单乙基醚乙酸酯、双丙甘醇单丙基醚乙酸酯、二乙酸乙二醇酯、乙酸甲氧基三甘醇酯、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-甲基吡咯烷酮等含氮系溶剂；二甲基硫醚、二乙基硫醚、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。这些溶剂可以使用1种或2种以上的组合使用。

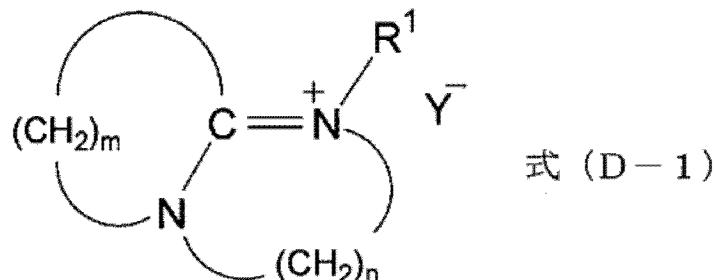
[0133] 特别是，从溶液的保存稳定性方面出发，优选为丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正戊基酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二异丁基酮、三甲基壬酮、环己酮、甲基环己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、双丙酮醇、苯乙酮、葑酮等酮系溶剂。

[0134] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物可以含有固化催化剂。固化催化剂在将含有由水解缩合物形成的聚有机硅氧烷的涂布膜加热进行固化时发挥固化催化剂的作用。

[0135] 作为固化催化剂，可以使用铵盐、膦类、𬭸盐、锍盐。

[0136] 作为铵盐，可列举具有式(D-1)所示的结构的季铵盐、

[0137]



[0138] (其中，m表示2～11的整数，n表示2～3的整数，R¹表示烷基或芳基，Y⁻表示阴离子。)

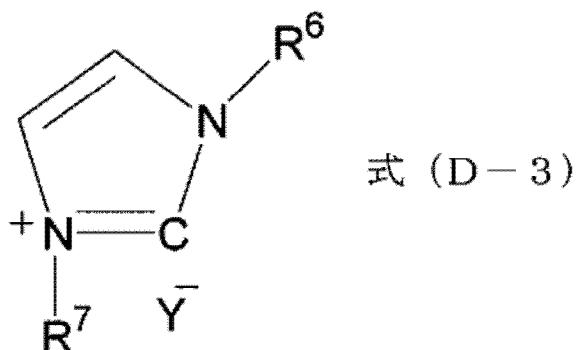
[0139] 具有式(D-2)所示的结构的季铵盐、

[0140] R²R³R⁴R⁵N⁺Y⁻ 式(D-2)

[0141] (其中，R²、R³、R⁴和R⁵表示烷基或芳基，N表示氮原子，Y⁻表示阴离子，且R²、R³、R⁴和R⁵分别通过C-N键与氮原子结合)

[0142] 具有式(D-3)的结构的季铵盐、

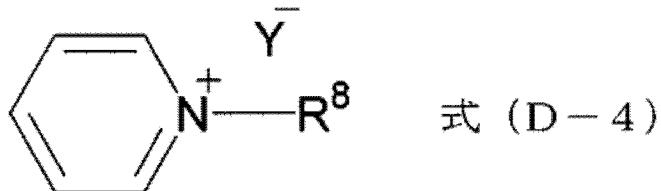
[0143]



[0144] (其中，R⁶和R⁷表示烷基或芳基，Y⁻表示阴离子)

[0145] 具有式(D-4)的结构的季铵盐、

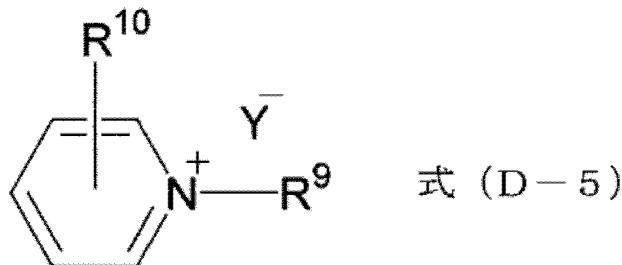
[0146]



[0147] (其中, R^8 表示烷基或芳基, Y^- 表示阴离子)

[0148] 具有式 (D-5) 的结构的季铵盐、

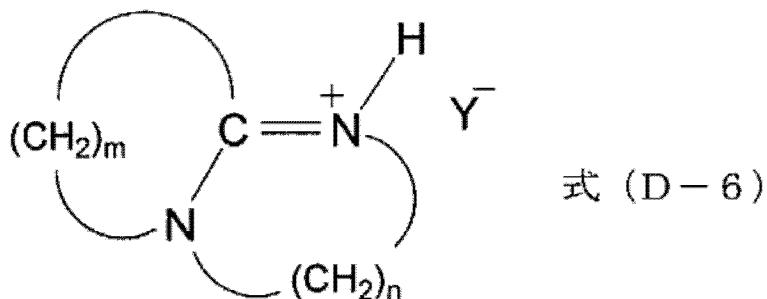
[0149]



[0150] (其中, R^9 和 R^{10} 表示烷基或芳基, Y^- 表示阴离子)

[0151] 具有式 (D-6) 的结构的叔铵盐。

[0152]



[0153] (其中, m 表示 2 ~ 11 的整数, n 表示 2 ~ 3 的整数, H 表示氢原子, Y^- 表示阴离子)

[0154] 此外, 作为𬭸盐, 可列举式 (D-7) 所示的季𬭸盐。

[0155] $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}P^+Y^-$ 式 (D-7)

[0156] (其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 表示烷基或芳基, P 表示磷原子, Y^- 表示阴离子, 且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 分别通过 C-P 键与磷原子结合)

[0157] 此外, 作为锍盐, 可列举式 (D-8) 所示的叔锍盐。

[0158] $R^{15}R^{16}R^{17}S^+Y^-$ 式 (D-8)

[0159] (其中, R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 表示烷基或芳基, S 表示硫原子, Y^- 表示阴离子, 且 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 分别通过 C-S 键与硫原子结合)

[0160] 上述的式 (D-1) 的化合物是由胺衍生的季铵盐, m 表示 2 ~ 11 的整数, n 表示 2 ~ 3 的整数。该季铵盐的 R^1 表示碳原子数 1 ~ 18、优选为 2 ~ 10 的烷基或芳基, 可列举例如, 乙基、丙基、丁基等直链烷基、苄基、环己基、环己基甲基、二环戊二烯基等。此外, 阴离子 (Y^-) 可列举氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-) 等卤离子、羧酸根 ($-COO^-$)、磺酸根 ($-SO_3^-$)、羟氧离子 ($-O^-$) 等酸根。

[0161] 上述的式 (D-2) 的化合物是 $R^2R^3R^4R^5N^+Y^-$ 所示的季铵盐。该季铵盐的 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 为碳原子数 1 ~ 18 的烷基或芳基, 或通过 Si-C 键与硅原子结合的硅烷化合物。阴离子 (Y^-)

可列举氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-) 等卤离子、羧酸根 ($-\text{COO}^-$)、磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、羟氧离子 ($-\text{O}^-$) 等酸根。该季铵盐能够以市售品获得, 可例示例如, 乙酸四甲铵、乙酸四丁铵、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。

[0162] 上述的式 (D-3) 的化合物为由 1-取代咪唑衍生的季铵盐, R^6 和 R^7 的碳原子数为 1 ~ 18, R^6 和 R^7 的碳原子数的总和优选为 7 以上。例如 R^6 可以例示甲基、乙基、丙基、苯基、苄基, R^7 可以例示苄基、辛基、十八烷基。阴离子 (Y^-) 可列举氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-) 等卤离子、羧酸根 ($-\text{COO}^-$)、磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、羟氧离子 ($-\text{O}^-$) 等酸根。该化合物还可以以市售品获得, 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、溴代甲烷等烷基卤、芳基卤进行反应来制造。

[0163] 上述的式 (D-4) 的化合物为由吡啶衍生的季铵盐, R^8 为碳原子数 1 ~ 18、优选为碳原子数 4 ~ 18 的烷基或芳基, 可例示例如, 丁基、辛基、苄基、月桂基。阴离子 (Y^-) 可列举氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-) 等卤离子、羧酸根 ($-\text{COO}^-$)、磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、羟氧离子 ($-\text{O}^-$) 等酸根。该化合物可以作为市售品来获得, 例如, 可以使吡啶与月桂基氯、苄基氯、苄基溴、溴代甲烷、溴代辛烷等烷基卤或芳基卤进行反应来制造。该化合物可例示例如, 氯化 N-月桂基吡啶鎓、溴化 N-苄基吡啶鎓等。

[0164] 上述的式 (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^9 为碳原子数 1 ~ 18、优选为 4 ~ 18 的烷基或芳基, 可例示例如, 甲基、辛基、月桂基、苄基等。 R^{10} 为碳原子数 1 ~ 18 的烷基或芳基, 在例如为由皮考啉衍生的季铵的情况下, R^{10} 为甲基。阴离子 (Y^-) 可列举氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-) 等卤离子、羧酸根 ($-\text{COO}^-$)、磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、羟氧离子 ($-\text{O}^-$) 等酸根。该化合物也可以作为市售品来获得, 例如, 可以通过使皮考啉等取代吡啶与溴代甲烷、溴代辛烷、月桂基氯、苄基氯、苄基溴等烷基卤或芳基卤进行反应来制造。该化合物可例示例如, 氯化 N-苄基皮考啉鎓、溴化 N-苄基皮考啉鎓、氯化 N-月桂基皮考啉鎓等。

[0165] 上述的式 (D-6) 的化合物为由胺衍生的叔铵盐, m 表示 2 ~ 11 的整数, n 表示 2 ~ 3 的整数。此外, 阴离子 (Y^-) 可列举氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-) 等卤离子、羧酸根 ($-\text{COO}^-$)、磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、羟氧离子 ($-\text{O}^-$) 等酸根。可以通过胺与羧酸、酚等弱酸的反应来制造。作为羧酸, 可列举甲酸、乙酸, 在使用甲酸的情况下, 阴离子 (Y^-) 为 $(\text{HCOO})^-$, 在使用乙酸的情况下, 阴离子 (Y^-) 为 $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ 。此外, 在使用苯酚的情况下, 阴离子 (Y^-) 为 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})^-$ 。

[0166] 上述的式 (D-7) 的化合物为具有 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{P}^+\text{Y}^-$ 的结构的季𬭸盐。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 为碳原子数 1 ~ 18 的烷基或芳基, 或通过 Si-C 键与硅原子结合的硅烷化合物, 优选为在 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ 的 4 个取代基内 3 个为苯基或被取代了的苯基, 可例示例如苯基、甲苯基, 此外, 其余 1 个为碳原子数 1 ~ 18 的烷基、芳基、或通过 Si-C 键与硅原子结合的硅烷化合物。此外, 阴离子 (Y^-) 可列举氯离子 (Cl^-)、溴离子 (Br^-)、碘离子 (I^-) 等卤离子、羧酸根 ($-\text{COO}^-$)、磺酸根 ($-\text{SO}_3^-$)、羟氧离子 ($-\text{O}^-$) 等酸根。该化合物能够作为市售品来获得, 可列举例如卤化四正丁基𬭸、卤化四正丙基𬭸等卤化四烷基𬭸、卤化三乙基苄基𬭸等卤化三烷基苄基𬭸、卤化三苯基甲基𬭸、卤化三苯基乙基𬭸等卤化三苯基单烷基𬭸、卤化三苯基苄基𬭸、卤化四苯

基¹⁵、卤化三甲苯基单芳基¹⁶或卤化三甲苯基单烷基¹⁷（卤原子为氯原子或溴原子）。特别优选为卤化三苯基甲基¹⁸、卤化三苯基乙基¹⁹等卤化三苯基单烷基¹⁵、卤化三苯基苄基²⁰等卤化三苯基单芳基¹⁵、卤化三甲苯基单苯基²¹等卤化三甲苯基单芳基¹⁵、卤化三甲苯基单甲基²²等卤化三甲苯基单烷基¹⁵（卤原子为氯原子或溴原子）。

[0167] 此外，作为膦类，可列举甲基膦、乙基膦、丙基膦、异丙基膦、异丁基膦、苯基膦等伯膦、二甲基膦、二乙基膦、二异丙基膦、二异戊基膦、二苯基膦等仲膦、三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦、甲基二苯基膦、二甲基苯基膦等叔膦。

[0168] 上述的式(D-8)的化合物为具有 $R^{15}R^{16}R^{17}S^+Y^-$ 的结构的叔锍盐。 R^{15} 、 R^{16} 和 R^{17} 为碳原子数1~18的烷基或芳基，或通过Si-C键与硅原子结合的硅烷化合物，优选为在 $R^{15} \sim R^{17}$ 的4个取代基内3个为苯基或被取代了的苯基，可例示例如，苯基、甲苯基，此外，其余1个为碳原子数1~18的烷基或芳基。此外，阴离子(Y⁻)可列举氯离子(Cl⁻)、溴离子(Br⁻)、碘离子(I⁻)等卤离子、羧酸根(-COO⁻)、磺酸根(-SO₃⁻)、羟氧离子(-O⁻)等酸根。该化合物能够作为市售品来获得，可列举例如，卤化三正丁基锍、卤化三正丙基锍等卤化四烷基锍、卤化二乙基苄基锍等卤化三烷基苄基锍、卤化二苯基甲基锍、卤化二苯基乙基锍等卤化二苯基单烷基锍、卤化三苯基锍、(卤原子为氯原子或溴原子)、三正丁基锍羧酸盐、三正丙基锍羧酸盐等四烷基²³羧酸盐、二乙基苄基锍羧酸盐等三烷基苄基锍羧酸盐、二苯基甲基锍羧酸盐、二苯基乙基锍羧酸盐等二苯基单烷基锍羧酸盐、三苯基锍羧酸盐、三苯基锍马来酸盐。特别优选为卤化三苯基锍、三苯基锍羧酸盐。

[0169] 此外，可以添加胺。可以添加例如N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑等。

[0170] 固化催化剂相对于聚有机硅氧烷100质量份为0.01~10质量份或0.01~5质量份或0.01~3质量份。

[0171] 在溶剂中使用催化剂将水解性有机硅烷水解并缩合而得的水解缩合物(聚合物)可以通过减压蒸馏等来同时除去产生的副产物的醇、所使用的水解催化剂、水。此外，可以将水解所使用的酸、碱催化剂通过中和、离子交换来除去。而且，在本发明的形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物中，为了稳定化，该包含水解缩合物的形成抗蚀剂下层膜的组合物可以添加有机酸、水、醇、或它们的组合。

[0172] 作为上述有机酸，可列举例如，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、柠檬酸、乳酸、水杨酸等。其中，优选为草酸、马来酸等。添加的有机酸相对于缩合物(聚有机硅氧烷)100质量份为0.1~5.0质量份。此外，添加的水可以使用纯水、超纯水、离子交换水等，其添加量可以相对于形成抗蚀剂下层膜的组合物100质量份为1~20质量份。

[0173] 此外，作为添加的醇，优选通过涂布后的加热易于气化的醇，可列举例如，甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等。添加的醇相对于形成抗蚀剂下层膜的组合物100质量份可以为1~20质量份。

[0174] 本发明的形成光刻用下层膜的组合物除了上述的成分以外，可以根据需要包含有机聚合物化合物、光产酸剂和表面活性剂等。

[0175] 通过使用有机聚合物化合物，可以调整由本发明的形成光刻用下层膜的组合物形

成的抗蚀剂下层膜的干蚀刻速度（每单位时间的膜厚的减少量）、衰减系数和折射率等。

[0176] 作为有机聚合物化合物，没有特别的限制，可以使用各种有机聚合物。可以使用缩聚物和加聚物等。可以使用聚酯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、丙烯酸类聚合物、甲基丙烯酸类聚合物、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。优选使用具有作为吸光部位起作用的苯环、萘环、蒽环、三嗪环、喹啉环和喹喔啉环等芳香环结构的有机聚合物。

[0177] 作为这样的有机聚合物化合物，可列举例如，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。

[0178] 在使用加聚物作为有机聚合物化合物的情况下，该聚合物化合物可以是均聚物，也可以是共聚物。加聚物的制造时使用加聚性单体。作为这样的加聚性单体，可列举丙烯酸、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。

[0179] 作为丙烯酸酯化合物，可列举丙烯酸甲酯、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、丙烯酸蒽甲酯、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、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、5-丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧酸-6-内酯、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和丙烯酸缩水甘油酯等。

[0180] 作为甲基丙烯酸酯化合物，可列举甲基丙烯酸甲酯、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、甲基丙烯酸蒽甲酯、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、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、5-甲基丙烯酰氧基-6-羟基降冰片烯-2-羧酸-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和甲基丙烯酸溴苯酯等。

[0181] 作为丙烯酰胺化合物，可列举丙烯酰胺、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-二甲基丙烯酰胺和N-蒽基丙烯酰胺等。

[0182] 作为甲基丙烯酰胺化合物，可列举甲基丙烯酰胺、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和N-蒽基丙烯酰胺等。

[0183] 作为乙烯基化合物，可列举乙烯醇、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、乙烯基萘和乙烯基蒽等。

[0184] 作为苯乙烯化合物，可列举苯乙烯、羟基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、甲氧基苯乙烯、氰基苯乙烯和乙酰苯乙烯等。

[0185] 作为马来酰亚胺化合物，可列举马来酰亚胺、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- 苄基马来酰亚胺和 N- 羟基乙基马来酰亚胺等。

[0186] 在使用缩聚物作为聚合物的情况下,作为这样的聚合物,可列举例如,二醇化合物与二羧酸化合物的缩聚物。作为二醇化合物,可列举二甘醇、1,6- 己二醇、丁二醇等。作为二羧酸化合物,可列举琥珀酸、己二酸、对苯二甲酸、马来酸酐等。此外,可列举例如,聚 1,2,4,5- 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的聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺。

[0187] 在有机聚合物化合物中含有羟基的情况下,该羟基可以与聚有机硅氧烷形成交联反应。

[0188] 作为有机聚合物化合物,可以使用重均分子量为例如 1000 ~ 1000000、或 3000 ~ 300000、或 5000 ~ 200000、或 10000 ~ 100000 的聚合物化合物。

[0189] 有机聚合物化合物可以仅使用一种,或可以将两种以上组合使用。

[0190] 在使用有机聚合物化合物的情况下,作为其比例,相对于缩合物(聚有机硅氧烷)100 质量份为 1 ~ 200 质量份、或 5 ~ 100 质量份、或 10 ~ 50 质量份、或 20 ~ 30 质量份。

[0191] 本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物可以含有产酸剂。

[0192] 作为产酸剂,可列举热产酸剂、光产酸剂。

[0193] 光产酸剂在抗蚀剂的曝光时产生酸。因此,可以调整下层膜的酸度。这是用于使下层膜的酸度与上层的抗蚀剂的酸度相一致的一种方法。此外,通过调整下层膜的酸度,可以调整上层所形成的抗蚀剂的图案形状。

[0194] 作为本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物中包含的光产酸剂,可列举锍盐化合物、磺酰亚胺化合物和二磺酰基重氮甲烷化合物等。

[0195] 作为锍盐化合物,可列举二苯基碘锍六氟磷酸盐、二苯基碘锍三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘锍九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘锍全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘锍樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘锍樟脑磺酸盐和双(4-叔丁基苯基)碘锍三氟甲烷磺酸盐等碘锍盐化合物、以及三苯基锍六氟锑酸盐、三苯基锍九氟正丁烷磺酸盐、三苯基锍樟脑磺酸盐和三苯基锍三氟甲烷磺酸盐等锍盐化合物等。

[0196] 作为磺酰亚胺化合物,可列举例如,N-(三氟甲烷磺酰氧基)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)琥珀酰亚胺和 N-(三氟甲烷磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等。

[0197] 作为二磺酰基重氮甲烷化合物,可列举例如,双(三氟甲基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷和甲基磺酰基对甲苯磺酰基重氮甲烷等。

[0198] 光产酸剂可以仅使用一种,或可以将两种以上组合使用。

[0199] 在使用光产酸剂的情况下,作为其比例,相对于缩合物(聚有机硅氧烷)100 质量份为 0.01 ~ 5 质量份、或 0.1 ~ 3 质量份、或 0.5 ~ 1 质量份。

[0200] 表面活性剂在将本发明的形成光刻用抗蚀剂下层膜的组合物涂布于基板时对抑制针孔和条痕等的发生是有效的。

[0201] 作为本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物中包含的表面活性剂,可列举例如,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、商品名エフトツプ EF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ制)、商品名メガファツク F171、F173、R-08、R-30(大日本インキ化学工业(株)制)、フローラード FC430、FC431(住友スリーエム(株)制)、商品名アサヒガード AG710、サーフロン S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(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。这些表面活性剂可以单独使用,也可以两种以上组合使用。在使用表面活性剂的情况下,作为其比例,相对于缩合物(聚有机硅氧烷)100质量份为0.0001~5质量份、或0.001~1质量份、或0.01~0.5质量份。

[0202] 此外,在本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物中可以添加流变调节剂和粘接辅助剂等。流变调节剂对于提高形成下层膜的组合物的流动性是有效的。粘接辅助剂对于提高半导体基板或抗蚀剂与下层膜的附着性是有效的。

[0203] 作为本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物中使用的溶剂,只要是可以溶解上述的固体成分的溶剂,就可以没有特别限制地使用。作为这样的溶剂,可列举例如,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、丙二醇单乙基醚、甲基异丁基甲醇、丙二醇单丁基醚、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、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、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、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-甲基吡咯烷酮和γ-丁内酯等。这些溶剂可以单独使用,或可以两种以上组合使用。

[0204] 以下,对本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物的使用进行说明。

[0205] 在半导体装置的制造中使用的基板（例如，硅片基板、硅 / 二氧化硅被覆基板、氮化硅基板、玻璃基板、ITO 基板、聚酰亚胺基板和低介电常数材料（low-k 材料）被覆基板等）上，通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法来涂布本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物，然后，通过烘烤来形成抗蚀剂下层膜。作为烘烤的条件，从烘烤温度 80℃～250℃，烘烤时间 0.3～60 分钟中进行适当选择。优选为烘烤温度 150℃～250℃，烘烤时间 0.5～2 分钟。这里，作为所形成的下层膜的膜厚，为例如 10～1000nm、或 20～500nm、或 50～300nm、或 100～200nm。

[0206] 接着，在该抗蚀剂下层膜上形成例如光致抗蚀剂的层。光致抗蚀剂的层的形成可以通过众所周知的方法来进行，即，通过将光致抗蚀剂组合物溶液在下层膜上涂布和烘烤来进行。作为光致抗蚀剂的膜厚，为例如 50～10000nm、或 100～2000nm、或 200～1000nm。

[0207] 作为在本发明的抗蚀剂下层膜上形成的光致抗蚀剂，只要对曝光所使用的光感光，就没有特别的限制。可以使用负型光致抗蚀剂和正型光致抗蚀剂的任一种。有下述光致抗蚀剂：包含酚醛清漆树脂和 1,2-萘醌二叠氨基磺酸酯的正型光致抗蚀剂；包含具有通过酸而分解从而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和光产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂；包含通过酸而分解从而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物、碱溶性粘合剂和光产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂；以及包含具有通过酸而分解从而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂、通过酸而分解使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和光产酸剂的化学放大型光致抗蚀剂等。可列举例如，シブレー社制商品名 APEX-E、住友化学工业（株）制商品名 PAR710 和信越化学工业（株）制商品名 SEPR430 等。此外，可列举例如，Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000) 中记载的那样的含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

[0208] 接下来，通过规定的掩模来进行曝光。曝光可以使用 KrF 准分子激光（波长 248nm）、ArF 准分子激光（波长 193nm）和 F₂ 准分子激光（波长 157nm）等。在曝光后，也可以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℃～150℃、加热时间 0.3～10 分钟中适当选择的条件下进行。

[0209] 此外，在本发明中，作为抗蚀剂，可以代替光致抗蚀剂而使用电子束光刻用抗蚀剂。作为电子束抗蚀剂，可以使用负型、正型中的任一种。有下述抗蚀剂：包含产酸剂和具有通过酸而分解从而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂的化学放大型抗蚀剂；包含碱溶性粘合剂、产酸剂和具有通过酸而分解从而使抗蚀剂的碱溶解速度变化的低分子化合物的化学放大型抗蚀剂；包含产酸剂、具有通过酸而分解从而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂和通过酸而分解从而使抗蚀剂的碱溶解速度变化的低分子化合物的化学放大型抗蚀剂；包含具有通过电子束而分解从而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂的非化学放大型抗蚀剂；包含具有通过电子束而被切断从而使碱溶解速度变化的部位的粘合剂的非化学放大型抗蚀剂等。使用这些电子束抗蚀剂的情况下，使照射源为电子束，可以与使用光致抗蚀剂的情况同样地形成抗蚀剂图案。

[0210] 接着，通过显影液来进行显影。由此，例如在使用正型光致抗蚀剂的情况下，除去已被曝光的部分的光致抗蚀剂，形成光致抗蚀剂的图案。

[0211] 作为显影液，可列举氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水

溶液作为例子。此外，也可以在这些显影液中添加表面活性剂等。作为显影的条件，从温度5～50℃、时间10～600秒进行适当选择。

[0212] 然后，将这样形成的光致抗蚀剂（上层）的图案作为保护膜来进行本发明的抗蚀剂下层膜（中间层）的除去，接着，将包含已被图案化的光致抗蚀剂和本发明的抗蚀剂下层膜（中间层）的膜作为保护膜，进行有机下层膜（下层）的除去。最后，将已被图案化的本发明的抗蚀剂下层膜（中间层）和有机下层膜（下层）作为保护膜，进行半导体基板的加工。

[0213] 首先，将除去了光致抗蚀剂的部分的本发明的抗蚀剂下层膜（中间层）通过干蚀刻来除去，使半导体基板露出。本发明的抗蚀剂下层膜的干蚀刻可以使用四氟甲烷(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、三氟化氮和三氟化氯、氯气、三氯硼烷和二氯硼烷等气体。抗蚀剂下层膜的干蚀刻优选使用卤系气体。在通过卤系气体进行的干蚀刻中，不易除去基本上由有机物质构成的光致抗蚀剂。与此相对，大量包含硅原子的本发明的抗蚀剂下层膜通过卤系气体被迅速地除去。因此，可以抑制与抗蚀剂下层膜的干蚀刻相伴随的光致抗蚀剂的膜厚的减少。而且，其结果是能够以薄膜形式使用光致抗蚀剂。抗蚀剂下层膜的干蚀刻优选采用氟系气体，作为氟系气体，可列举例如，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。

[0214] 然后，将包含已被图案化的光致抗蚀剂和本发明的抗蚀剂下层膜的膜作为保护膜来进行有机下层膜的除去。优选通过利用氧系气体进行的干蚀刻来进行有机下层膜（下层）的除去。因为大量包含硅原子的本发明的抗蚀剂下层膜不易通过利用氧系气体进行的干蚀刻被除去。

[0215] 最后，进行半导体基板的加工。半导体基板的加工优选通过利用氟系气体进行的干蚀刻来进行。

[0216] 作为氟系气体，可列举例如，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。

[0217] 此外，可以在本发明的抗蚀剂下层膜的上层在光致抗蚀剂的形成前形成有机系的防反射膜。作为这里所使用的防反射膜组合物，没有特别的限制，可以从迄今为止光刻工艺中惯用的组合物中任意地选择使用，此外，可以通过惯用的方法，例如，利用旋涂器、涂布机进行的涂布和烘烤来进行防反射膜的形成。

[0218] 在本发明中，可以在基板上成膜有机下层膜后，在该有机下层膜上成膜本发明的抗蚀剂下层膜，进一步在该抗蚀剂下层膜上被覆光致抗蚀剂。由此，即使在光致抗蚀剂的图案宽度变窄、为了防止图案倒塌而薄薄地被覆光致抗蚀剂的情况下，也能够通过选择适当的蚀刻气体来进行基板的加工。例如，能够将相对于光致抗蚀剂为充分快速的蚀刻速度的氟系气体作为蚀刻气体对本发明的抗蚀剂下层膜进行加工，此外，能够将相对于本发明的抗蚀剂下层膜为充分快速的蚀刻速度的氧系气体作为蚀刻气体进行有机下层膜的加工，此外，可以将相对于有机下层膜为充分快速的蚀刻速度的氟系气体作为蚀刻气体进行基板的加工。

[0219] 此外，待涂布本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物的基板，可以在其表面具有通过CVD法等形成的有机系或无机系的防反射膜，也可以在其上形成本发明的下层膜。

[0220] 此外,由本发明的形成抗蚀剂下层膜的组合物形成的抗蚀剂下层膜根据在光刻工艺中使用的光的波长而有时会对该光具有吸收。而且,在这样的情况下,可以作为具有防止来自基板的反射光的效果的防反射膜起作用。此外,本发明的下层膜还能够用作用于防止基板与光致抗蚀剂的相互作用的层、具有防止光致抗蚀剂中使用的材料或光致抗蚀剂曝光时所生成的物质对基板的不良作用的功能的层、具有防止加热烘烤时由基板生成的物质向上层光致抗蚀剂扩散的功能的层、和用于使由半导体基板电介质层导致的光致抗蚀剂层的毒化效果减少的阻挡层等。

[0221] 此外,由形成抗蚀剂下层膜的组合物形成的抗蚀剂下层膜可以适用于双镶嵌工艺中使用的形成了通孔的基板,可以作为无间隙地填充孔的埋入材料使用。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使用。

[0222] 以下,通过实施例更具体地说明本发明,但本发明不限于此。

实施例

[0223] 关于下述获得的化合物,通过¹H-NMR 测定来进行鉴定。

[0224] 试样管:5mm,溶剂:氘代氯仿,测定温度:室温,脉冲间隔:5 秒,累计次数:32 次,基准试样:四甲基硅烷(TMS)

[0225] (化合物 1 的合成)

[0226] 在 100ml 的 3 口烧瓶中加入氨基丙基三乙氧基硅烷 6.27g、三乙胺 3.22g、二氯甲烷 15g 并搅拌。然后,在室温滴加溶解于二氯甲烷 5g 中的苯磺酰氯 5.00g,在室温搅拌 6 小时。

[0227] 反应后,过滤溶液,将滤液用水洗涤几次。然后,用硫酸镁干燥,过滤,减压除去溶剂,从而获得粗组合物。然后,通过减压蒸馏进行纯化后,获得作为目标物质的化合物(1)。该化合物相当于式(5-1)。

[0228] ¹H-NMR(400MHz):0.57ppm(t,2H),1.20ppm(t,9H),1.59ppm(五重峰,2H),2.97ppm(t,2H),3.77ppm(q,6H),4.98ppm(t,1H),7.49~7.88ppm(m,5H)

[0229] (化合物 2 的合成)

[0230] 在 100ml 的 3 口烧瓶中加入 N- 甲基氨基丙基三甲氧基硅烷 5.47g、三乙胺 3.22g、二氯甲烷 15g 并搅拌。然后,在室温滴加溶解于二氯甲烷 5g 中的苯磺酰氯 5.00g,在室温搅拌 6 小时。该化合物相当于式(5-2)。

[0231] 反应后,过滤溶液,将滤液用水洗涤几次。然后,用硫酸镁干燥,过滤,减压除去溶剂,从而获得粗组合物。然后,通过减压蒸馏进行纯化后,获得作为目标物质的化合物(2)。

[0232] ¹H-NMR(400MHz):0.65ppm(t,2H),1.64ppm(五重峰,2H),2.72ppm(s,3H),3.00ppm(t,2H),3.56ppm(s,9H),7.50~7.80ppm(m,5H)

[0233] (化合物 3 的合成)

[0234] 在 100ml 的 3 口烧瓶中加入双 [(3- 三甲氧基甲硅烷基) 丙基] 胺 5.00g、三乙胺 1.67g、二氯甲烷 15g 并搅拌。然后,在室温滴加溶解于二氯甲烷 5g 中的苯磺酰氯 2.59g,在室温搅拌 6 小时。

[0235] 反应后,过滤溶液,将滤液用水洗涤几次。然后,用硫酸镁脱水,过滤,减压除去溶剂,从而获得粗组合物。然后,通过减压蒸馏进行纯化后,获得作为目标物质的化合物(3)。

该化合物相当于式 (5-3)。

[0236] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz) : 0.57 ppm (t, 4H), 1.63 ppm (五重峰, 4H), 3.11 ppm (t, 4H), 3.55 ppm (s, 18H), 7.47 ~ 7.82 ppm (m, 5H)

[0237] (化合物 4 的合成)

[0238] 在 100ml 的 3 口烧瓶中加入氨基丙基三乙氧基硅烷 5.00g、三乙胺 2.57g、二氯甲烷 15g 并搅拌。然后，在室温滴加溶解于二氯甲烷 5g 中的甲磺酰氯 2.58g，在室温搅拌 6 小时。

[0239] 反应后，过滤溶液，将滤液用水洗涤几次。然后，用硫酸镁干燥，过滤，减压除去溶剂，从而获得粗组合物。然后，通过减压蒸馏进行纯化后，获得作为目标物质的化合物 (4)。该化合物相当于式 (5-9)。

[0240] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz) : 0.57 ppm (t, 2H), 1.20 ppm (t, 9H), 1.59 ppm (五重峰, 2H), 2.97 ppm (t, 2H), 3.00 ppm (s, 3H), 3.77 ppm (q, 6H), 4.98 ppm (t, 1H)

[0241] (合成例 1)

[0242] 将化合物 (1) 0.044g、四乙氧基硅烷 14.76g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.61g、丙酮 30.59g 加入至 100ml 的烧瓶中使其溶解，将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌，一边加热回流。接着，将离子交换水 6.74g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后，将所得的反应溶液冷却至室温。然后，在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g，减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸，从而获得水解缩合物（聚合物）溶液。所得的聚合物相当于式 (10-13)，为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.12 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1500。

[0243] (合成例 2)

[0244] 将化合物 (1) 0.36g、四乙氧基硅烷 16.02g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.92g、丙酮 33.43g 加入至 100ml 的烧瓶中使其溶解，将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌，一边加热回流。接着，将离子交换水 7.32g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后，将所得的反应溶液冷却至室温。然后，在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 22.00g，减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸，从而获得水解缩合物（聚合物）溶液。所得的聚合物相当于式 (10-13)，为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.91 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1900。

[0245] (合成例 3)

[0246] 将化合物 (2) 0.040g、四乙氧基硅烷 14.76g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.61g、丙酮 30.59g 加入至 100ml 的烧瓶中使其溶解，将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌，一边加热回流。接着，将离子交换水 6.74g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后，将所得的反应溶液冷却至室温。然后，在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g，减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸，从而获得水解缩合物（聚合物）溶液。所得的聚合物相当于式 (10-14)，为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.12 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0247] (合成例 4)

[0248] 将化合物 (2) 0.33g、四乙氧基硅烷 16.02g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.92g、丙酮 33.38g 加入至 100ml 的烧瓶中使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将离子交换水 6.48g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 22.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物相当于式 (10-14), 为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.91 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0249] (合成例 5)

[0250] 将化合物 (3) 0.059g、四乙氧基硅烷 14.76g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.61g、丙酮 30.62g 加入至 100ml 的烧瓶中使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将离子交换水 6.74g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物相当于式 (10-15), 为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.12 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0251] (合成例 6)

[0252] 将化合物 (3) 0.48g、四乙氧基硅烷 16.02g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.92g、丙酮 33.61g 加入至 100ml 的烧瓶中使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将离子交换水 7.37g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 22.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物相当于式 (10-15), 为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.91 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw2200。

[0253] (合成例 7)

[0254] 将化合物 (4) 0.036g、四乙氧基硅烷 14.76g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.61g、丙酮 30.58g 加入至 100ml 的烧瓶中使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将离子交换水 6.74g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物相当于式 (10-16), 为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.12 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0255] (合成例 8)

[0256] 将化合物 (4) 0.30g、四乙氧基硅烷 16.02g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.92g、丙酮 33.33g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用

电磁搅拌器搅拌,一边加热回流。接着,将离子交换水 7.32g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后,将所得的反应溶液冷却至室温。然后,在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 22.00g,减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸,从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物相当于式(10-16),为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.91 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw2200。

[0257] (合成例 9)

[0258] 将化合物(1)0.018g、四乙氧基硅烷 13.61g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 4.48g、丙酮 30.14g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解,将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌,一边加热回流。接着,将离子交换水 6.61g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后,将所得的反应溶液冷却至室温。然后,在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g,减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸,从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物相当于式(10-13),为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.05 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1600。

[0259] (合成例 10)

[0260] 将化合物(1)0.54g、四乙氧基硅烷 16.76g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 4.10g、丙酮 35.07g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解,将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌,一边加热回流。接着,将离子交换水 7.65g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后,将所得的反应溶液冷却至室温。然后,在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 22.00g,减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸,从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物相当于式(10-13),为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 1.30 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1900。

[0261] (合成例 11)

[0262] 将化合物(2)0.017g、四乙氧基硅烷 14.65g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.58g、丙酮 30.36g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解,将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌,一边加热回流。接着,将离子交换水 6.70g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后,将所得的反应溶液冷却至室温。然后,在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g,减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸,从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物相当于式(10-14),为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.05 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1700。

[0263] (合成例 12)

[0264] 将化合物(2)0.50g、四乙氧基硅烷 16.76g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 4.10g、丙酮 35.01g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解,将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌,一边加热回流。接着,将离子交换水 7.65g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后,将所得的反应溶液冷却至室温。然后,在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 22.00g,减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸,

从而获得水解缩合物（聚合物）溶液。所得的聚合物相当于式（10-14），为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 1.30 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1900。

[0265] （合成例 13）

[0266] 将化合物（3）0.024g、四乙氧基硅烷 14.66g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.58g、丙酮 30.37g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解，将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌，一边加热回流。接着，将离子交换水 6.70g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后，将所得的反应溶液冷却至室温。然后，在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g，减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸，从而获得水解缩合物（聚合物）溶液。所得的聚合物相当于式（10-15），为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.05 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1700。

[0267] （合成例 14）

[0268] 将化合物（3）0.72g、四乙氧基硅烷 16.76g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 4.10g、丙酮 34.34g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解，将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌，一边加热回流。接着，将离子交换水 7.73g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后，将所得的反应溶液冷却至室温。然后，在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 22.00g，减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸，从而获得水解缩合物（聚合物）溶液。所得的聚合物相当于式（10-15），为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 1.30 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw2100。

[0269] （合成例 15）

[0270] 将化合物（4）0.015g、四乙氧基硅烷 14.66g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.58g、丙酮 30.56g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解，将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌，一边加热回流。接着，将离子交换水 6.72g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后，将所得的反应溶液冷却至室温。然后，在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g，减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸，从而获得水解缩合物（聚合物）溶液。所得的聚合物相当于式（10-16），为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.05 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1900。

[0271] （合成例 16）

[0272] 将化合物（4）0.45g、四乙氧基硅烷 16.76g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 4.10g、丙酮 34.94g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解，将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌，一边加热回流。接着，将离子交换水 7.65g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后，将所得的反应溶液冷却至室温。然后，在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 22.00g，减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸，从而获得水解缩合物（聚合物）溶液。所得的聚合物相当于式（10-16），为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 1.30 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw2100。

[0273] (合成例 17)

[0274] 将四乙氧基硅烷 14.58g、苯基三甲氧基硅烷 1.98g、甲基三乙氧基硅烷 3.57g、丙酮 30.20g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将离子交换水 6.66g 中溶解了盐酸 0.01g 的水溶液添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物(聚合物)溶液。所得的聚合物中在全部硅烷中不含具有磺酰胺基的硅烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1600。

[0275] (合成例 18)

[0276] 将化合物(1)0.075g、四乙氧基硅烷 15.19g、苯基三甲氧基硅烷 0.99g、甲基三乙氧基硅烷 4.09g、4-甲氧基苯基三甲氧基硅烷 0.76g、丙酮 31.65g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将 0.01M 的盐酸水溶液 6.95g 添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 21.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物溶液。所得的聚合物相当于式(10-18), 为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.2 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0277] (合成例 19)

[0278] 将化合物(1)0.075g、四乙氧基硅烷 15.19g、苯基三甲氧基硅烷 0.99g、甲基三乙氧基硅烷 4.09g、4-乙氧基苯基三甲氧基硅烷 0.76g、丙酮 31.65g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将 0.01M 的盐酸水溶液 6.95g 添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 21.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物溶液。所得的聚合物相当于式(10-19), 为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.2 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0279] (合成例 20)

[0280] 将化合物(1)0.075g、四乙氧基硅烷 15.19g、苯基三甲氧基硅烷 0.99g、甲基三乙氧基硅烷 4.09g、4-(甲氧基甲氧基)-三甲氧基甲硅烷基苯 0.81g、丙酮 31.73g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将 0.01M 的盐酸水溶液 6.95g 添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 21.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物溶液。所得的聚合物相当于式(10-20), 为来源于在全部硅烷中具有磺酰胺基的硅烷以 0.2 摩尔% 的比例存在的原料的聚硅氧烷。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1700。

[0281] (合成例 21)

[0282] 将四乙氧基硅烷 14.58g、苯基三甲氧基硅烷 0.99g、甲基三乙氧基硅烷 3.92g、4-甲氧基苯基三甲氧基硅烷 0.73g、丙酮 30.34g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将 0.01M 的盐酸水溶液

6.67g 添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物溶液。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0283] (合成例 22)

[0284] 将四乙氧基硅烷 14.58g、苯基三甲氧基硅烷 0.99g、甲基三乙氧基硅烷 3.92g、4-乙氧基苯基三甲氧基硅烷 0.73g、丙酮 30.34g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将 0.01M 的盐酸水溶液 6.67g 添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物溶液。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0285] (合成例 23)

[0286] 将四乙氧基硅烷 14.58g、苯基三甲氧基硅烷 0.99g、甲基三乙氧基硅烷 3.92g、4-(甲氧基甲氧基)-三甲氧基甲硅烷基苯 0.78g、丙酮 30.41g 加入至 100ml 的烧瓶中并使其溶解, 将所得的混合溶液一边利用电磁搅拌器搅拌, 一边加热回流。接着, 将 0.01M 的盐酸水溶液 6.67g 添加至混合溶液中。进行 240 分钟反应后, 将所得的反应溶液冷却至室温。然后, 在反应溶液中添加丙二醇单甲基醚乙酸酯 20.00g, 减压蒸馏除去作为反应副产物的乙醇、水、盐酸, 从而获得水解缩合物溶液。所得的聚合物的通过 GPC 得到的重均分子量以聚苯乙烯换算为 Mw1800。

[0287] (实施例 1)

[0288] 在由合成例 1 获得的聚合物溶液 (29.42 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.81g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.49g、丙二醇单甲基醚 7.54g、丙二醇单乙基醚 50.54g, 从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0289] (实施例 2)

[0290] 在由合成例 2 获得的聚合物溶液 (28.78 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.59g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.26g、丙二醇单甲基醚 7.38g、丙二醇单乙基醚 49.44g, 从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0291] (实施例 3)

[0292] 在由合成例 3 获得的聚合物溶液 (29.59 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.86g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.55g、丙二醇单甲基醚 7.59g、丙二醇单乙基醚 50.80g, 从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0293] (实施例 4)

[0294] 在由合成例 4 获得的聚合物溶液 (28.92 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.64g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 7.41g、丙二醇单甲基醚 25.96g、丙二醇单乙基醚 49.67g, 从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0295] (实施例 5)

[0296] 在由合成例 5 获得的聚合物溶液 (28.52 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.51g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.16g、丙二醇单甲基醚

7.31g、丙二醇单乙基醚 49.00g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0297] (实施例 6)

[0298] 在由合成例 6 获得的聚合物溶液 (30.34 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 10.11g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.81g、丙二醇单甲基醚 7.78g、丙二醇单乙基醚 52.10g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0299] (实施例 7)

[0300] 在由合成例 7 获得的聚合物溶液 (29.69 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.89g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.58g、丙二醇单甲基醚 7.61g、丙二醇单乙基醚 51.01g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0301] (实施例 8)

[0302] 在由合成例 8 获得的聚合物溶液 (28.75 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.58g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.25g、丙二醇单甲基醚 7.37g、丙二醇单乙基醚 49.38g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0303] (实施例 9)

[0304] 在由合成例 1 获得的聚合物溶液 (29.42 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.81g、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.49g、丙二醇单甲基醚 7.54g、丙二醇单乙基醚 50.54g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0305] (实施例 10)

[0306] 在由合成例 9 获得的聚合物溶液 (29.98 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.99g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.69g、丙二醇单甲基醚 7.69g、丙二醇单乙基醚 51.49g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0307] (实施例 11)

[0308] 在由合成例 10 获得的聚合物溶液 (28.68 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.56g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.22g、丙二醇单甲基醚 7.35g、丙二醇单乙基醚 49.26g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0309] (实施例 12)

[0310] 在由合成例 11 获得的聚合物溶液 (29.64 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.88g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.56g、丙二醇单甲基醚 7.60g、丙二醇单乙基醚 50.92g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0311] (实施例 13)

[0312] 在由合成例 12 获得的聚合物溶液 (30.23 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 10.08g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.77g、丙二醇单甲基醚 7.75g、丙二醇单乙基醚 51.92g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0313] (实施例 14)

[0314] 在由合成例 13 获得的聚合物溶液 (30.29 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 10.10g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.79g、丙二醇单甲基醚 7.77g、丙二醇单乙基醚 52.04g,从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0315] (实施例 15)

[0316] 在由合成例 14 获得的聚合物溶液 (28.99 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、

超纯水 9.66g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.33g、丙二醇单甲基醚 7.43g、丙二醇单乙基醚 49.80g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0317] (实施例 16)

[0318] 在由合成例 15 获得的聚合物溶液 (29.84 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.95g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.63g、丙二醇单甲基醚 7.65g、丙二醇单乙基醚 51.26g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0319] (实施例 17)

[0320] 在由合成例 16 获得的聚合物溶液 (29.62 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.87g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.56g、丙二醇单甲基醚 7.60g、丙二醇单乙基醚 50.88g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0321] (实施例 18)

[0322] 在由合成例 1 获得的聚合物溶液 (29.42 重量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.81g、三苯基锍马来酸盐 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.49g、丙二醇单甲基醚 7.54g、丙二醇单乙基醚 50.54g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0323] (实施例 19)

[0324] 在由合成例 1 获得的聚合物溶液 (29.42 重量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.81g、三苯基氯化锍 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.49g、丙二醇单甲基醚 7.54g、丙二醇单乙基醚 50.54g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0325] (实施例 20)

[0326] 在由合成例 18 获得的聚合物溶液 (28.42 重量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.47g、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.13g、丙二醇单甲基醚 7.29g、丙二醇单乙基醚 48.83g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0327] (实施例 21)

[0328] 在由合成例 19 获得的聚合物溶液 (28.89 重量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.63g、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.30g、丙二醇单甲基醚 7.41g、丙二醇单乙基醚 49.64g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0329] (实施例 22)

[0330] 在由合成例 20 获得的聚合物溶液 (28.10 重量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.37g、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.02g、丙二醇单甲基醚 7.21g、丙二醇单乙基醚 48.28g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0331] (比较例 1)

[0332] 在由合成例 17 获得的聚合物溶液 (29.12 质量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.71g、苄基三乙基氯化铵 0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.38g、丙二醇单甲基醚 7.47g、丙二醇单乙基醚 50.02g，从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0333] (比较例 2)

[0334] 在由合成例 21 获得的聚合物溶液 (28.67 重量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超

纯水 9.56g、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑 0.01g、0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.22g、丙二醇单甲基醚 7.35g、丙二醇单乙基醚 49.26g, 从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0335] (比较例 3)

[0336] 在由合成例 22 获得的聚合物溶液 (29.01 重量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.67g、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑 0.01g、0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.02g、丙二醇单甲基醚 7.44g、丙二醇单乙基醚 49.85g, 从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0337] (比较例 4)

[0338] 在由合成例 23 获得的聚合物溶液 (29.87 重量%) 10.00g 中添加马来酸 0.03g、超纯水 9.96g、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-4,5-二氢咪唑 0.01g、0.01g、丙二醇单甲基醚乙酸酯 0.65g、丙二醇单甲基醚 7.66g、丙二醇单乙基醚 51.30g, 从而调制出抗蚀剂下层膜材料。

[0339] (耐溶剂性试验)

[0340] 通过旋转涂布法在硅片上涂布形成抗蚀剂下层膜的组合物, 在 140℃的电热板上烘烤 1 分钟, 从而形成抗蚀剂下层膜。然后, 在上涂抗蚀剂组合物的溶剂所使用的丙二醇单甲基醚乙酸酯中浸渍一分钟, 将浸渍前后的抗蚀剂下层膜的膜厚的变化为 1nm 以下的情况判断为“良好”, 在表 1 中表示为“○”。

[0341] 表 1 耐溶剂性试验结果

实施例 1	○
实施例 2	○
实施例 3	○
实施例 4	○
实施例 5	○
实施例 6	○
实施例 7	○
实施例 8	○
实施例 9	○
实施例 10	○
实施例 11	○
实施例 12	○
实施例 13	○
实施例 14	○
实施例 15	○
实施例 16	○
实施例 17	○
实施例 18	○
实施例 19	○
实施例 20	○
实施例 21	○
实施例 22	○
比较例 1	○
比较例 2	○
比较例 3	○
比较例 4	○

[0342]

[0343] (光学常数)

[0344] 使用旋涂器将形成抗蚀剂下层膜的组合物涂布到硅片上。在电热板上在 240℃加

热 1 分钟, 从而形成了抗蚀剂下层膜(膜厚 0.09 μm)。然后, 使用光谱椭偏仪(J. A. Woollam 社制, VUV-VASE VU-302), 测定这些抗蚀剂下层膜的波长 193nm 的折射率(n 值)和光学吸光系数(k 值, 也称为衰减系数)。将结果示于表 2 中。

[0345] 表 2 折射率 n 和光学吸光系数 k

	折射率 n (波长 193 nm)	光学吸光系数 k (波长 193 nm)
实施例 1	1.67	0.19
实施例 2	1.68	0.19
实施例 3	1.67	0.19
实施例 4	1.68	0.19
实施例 5	1.68	0.19
实施例 6	1.68	0.19
实施例 7	1.67	0.19
实施例 8	1.67	0.18
实施例 9	1.67	0.19
实施例 10	1.67	0.19
实施例 11	1.68	0.19
[0346]	实施例 12	1.67
	实施例 13	0.19
	实施例 14	0.19
	实施例 15	0.19
	实施例 16	0.19
	实施例 17	0.18
	实施例 18	0.21
	实施例 19	0.21
	实施例 20	0.16
	实施例 21	0.16
	实施例 22	0.16
	比较例 1	0.19
	比较例 2	0.16
	比较例 3	0.16
	比较例 4	0.16

[0347] (干蚀刻速度的测定)

[0348] 干蚀刻速度的测定中使用的蚀刻器和蚀刻气体如下。

[0349] 蚀刻器使用 ES401(商品名, 日本サイエンティフィック制), 采用 CF₄ 气体进行蚀刻。

[0350] 蚀刻器使用 RIE-10NR(商品名, サムコ制), 采用 O₂ 气体进行蚀刻。

[0351] 使用旋涂器将由实施例 1 ~ 22 和比较例 1 ~ 4 调制的形成抗蚀剂下层膜的组合

物的溶液分别涂布到硅片上。在电热板上在 240°C 加热 1 分钟, 形成抗蚀剂下层膜, 使用各蚀刻气体来测定蚀刻速度。抗蚀剂下层膜的膜厚 0.20 μm, 使用 CF₄ 气体作为蚀刻气体来测定蚀刻速度, 抗蚀剂下层膜的膜厚 0.08 μm, 使用 O₂ 气体作为蚀刻气体来测定蚀刻速度。

[0352] 此外, 同样地使用旋涂器将光致抗蚀剂溶液 (シブレー社制・商品名 UV113) 在硅片上分别形成 0.20 μm 和 0.08 μm 的抗蚀剂膜。使用 CF₄ 气体和 O₂ 气体作为蚀刻气体来测定干蚀刻速度。然后, 进行抗蚀剂下层膜与抗蚀剂膜的干蚀刻速度的比较。将结果示于表 3 中。速度比为 (抗蚀剂下层膜)/(抗蚀剂膜) 的干蚀刻速度比。

[0353] 表 3 干蚀刻速度比

	C F ₄ 气体	O ₂ 气体
实施例 1	1. 7 3	0. 0 2
实施例 2	1. 8 5	0. 0 2
实施例 3	1. 7 2	0. 0 2
实施例 4	1. 8 4	0. 0 2
实施例 5	1. 7 3	0. 0 2
实施例 6	1. 7 9	0. 0 2
实施例 7	1. 7 6	0. 0 2
实施例 8	1. 8 4	0. 0 2
实施例 9	1. 7 3	0. 0 2
实施例 10	1. 7 5	0. 0 2
实施例 11	1. 8 5	0. 0 2
实施例 12	1. 7 3	0. 0 2
[0354]		
实施例 13	1. 8 5	0. 0 2
实施例 14	1. 7 4	0. 0 2
实施例 15	1. 8 0	0. 0 2
实施例 16	1. 7 7	0. 0 2
实施例 17	1. 8 5	0. 0 2
实施例 18	1. 7 3	0. 0 2
实施例 19	1. 7 3	0. 0 2
实施例 20	1. 7 5	0. 0 2
实施例 21	1. 7 5	0. 0 2
实施例 22	1. 7 6	0. 0 2
比较例 1	1. 6 8	0. 0 2
比较例 2	1. 6 9	0. 0 2
比较例 3	1. 6 9	0. 0 2
比较例 4	1. 7 0	0. 0 2

[0355] (有机下层膜的调制)

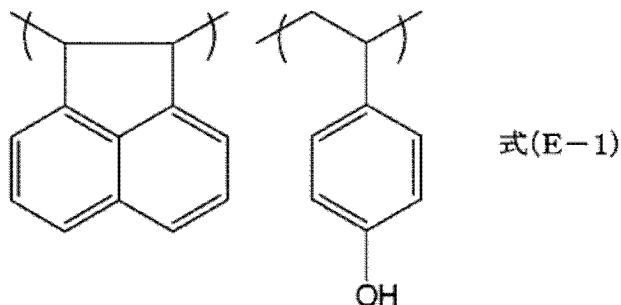
[0356] 在 200mL 的烧瓶中添加苊 16.5g、4-羟基苯乙烯 1.5g、作为溶剂的 1,2-二氯乙烷 60g。作为聚合引发剂加入三氟硼 1g, 升温至 60℃后, 进行 24 小时反应。在该溶液中添加甲醇 1L、水 500g, 通过再沉淀来进行纯化, 将所得的白色固体过滤后, 进行干燥, 从而获得

白色聚合物 11g。

[0357] 将所得的聚合物（式 (E-1)）进行 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR 和 GPC 测定，结果聚合物中的摩尔比为范：4-羟基苯乙烯 = 86 : 14。Mw : 6000, Mw/Mn = 1.5。

[0358] 在所得的聚合物 10g 中添加四甲氧基甲基甘脲（三井サイテツク（株）制，商品名パウダーリンク 1174) 1.0g、作为交联催化剂的对甲苯磺酸 0.01g、作为表面活性剂的メガファツク R-30(大日本インキ化学(株)制，商品名) 0.03g, 溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯 101.57g、丙二醇单甲基醚 25.39g 中。然后，使用孔径 0.10 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤，接着，使用孔径 0.05 μm 的聚乙烯制微型过滤器进行过滤，从而调制在利用多层膜进行的光刻工艺中使用的形成抗蚀剂下层膜的组合物的溶液。

[0359]



[0360] (抗蚀剂图案形成评价 1)

[0361] 将包含上述聚合物（式 (E-1)）的形成有机下层膜 (A 层) 的组合物涂布到硅片上，在电热板上在 240°C 加热 1 分钟，从而获得膜厚 250nm 的有机下层膜 (A 层)。在其上分别涂布由实施例 1 ~ 实施例 22 和比较例 1 ~ 4 获得的含有 Si 的抗蚀剂下层膜 (B 层) 组合物，在电热板上在 240°C 加热 1 分钟，从而获得膜厚 80nm 的含有 Si 的抗蚀剂下层膜 (B 层)。通过旋涂器在其上分别涂布市售的光致抗蚀剂溶液（住友化学工业(株)制，商品名 PAR855），在电热板上在 100°C 加热 1 分钟，从而形成膜厚 150nm 的光致抗蚀剂膜 (C 层)。

[0362] 抗蚀剂的图案形成使用 ASML 社制 PAS5500/1100 扫描仪（波长 193nm, NA, σ : 0.75, 0.89/0.59(Dipole)）来进行。目标为显影后光致抗蚀剂的线宽和其线间的宽度为 0.08 μm，是所谓的线与间隙（密集线），通过以形成线条数为 9 条的方式被设定的掩模进行曝光。然后，在电热板上在 105°C 烘烤 60 秒，冷却后，利用 60 秒单浆（シングルパドル）式工序，用 2.38 质量% 浓度的氢氧化四甲铵水溶液（显影液）进行显影。

[0363] 在进行了光刻后的抗蚀剂图案下部形状中，将线为直线的形状设为良好，将底切（底部变细）、足部（footing）（底部变粗）、图案倒塌设为不良。

[0364] 表 4 抗蚀剂形状评价

抗蚀剂下部形状

	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
	实施例 8	良好
	实施例 9	良好
	实施例 10	良好(一部分底切形状)
[0365]	实施例 11	良好(一部分足部形状)
	实施例 12	良好(一部分底切形状)
	实施例 13	良好(一部分足部形状)
	实施例 14	良好(一部分底切形状)
	实施例 15	良好(一部分足部形状)
	实施例 16	良好(一部分底切形状)
	实施例 17	良好(一部分足部形状)
	实施例 18	良好
	实施例 19	良好
	实施例 20	良好
	实施例 21	良好
	实施例 22	良好
	比较例 1	底切形状(一部分图案倒塌)
	比较例 2	底切形状(一部分图案倒塌)
	比较例 3	底切形状(一部分图案倒塌)
	比较例 4	底切形状(一部分图案倒塌)

[0366] (抗蚀剂图案形成评价 2)

[0367] 将包含上述聚合物（式 (E-1)）的形成有机下层膜 (A 层) 的组合物涂布到硅片

上,在电热板上在 240℃加热 1 分钟,从而获得膜厚 250nm 的有机下层膜 (A 层)。在其上分别涂布由实施例 1 ~ 实施例 22 和比较例 1 ~ 4 获得的含有 Si 的抗蚀剂下层膜 (B 层) 组合物,在电热板上在 240℃加热 1 分钟,从而获得膜厚 35nm 的含有 Si 的抗蚀剂下层膜 (B 层)。在其上通过旋涂器分别涂布市售的光致抗蚀剂溶液 (住友化学工业 (株) 制,商品名 PAR855),在电热板上在 100℃加热 1 分钟,从而形成膜厚 150nm 的光致抗蚀剂膜 (C 层)。抗蚀剂的图案形成使用 ASML 社制液浸曝光机 TWINSCAN XT :1900Gi 扫描仪 (波长 193nm, NA, σ :1.20, 0.94/0.74 (C-quad) 液浸液 :水) 来进行。目标为显影后光致抗蚀剂的线宽和其线间的宽度为 0.05 μm,是所谓的线与间隙 (密集线),通过以形成线条数为 15 条的方式被设定的掩模进行曝光。

[0368] 然后,在电热板上在 105℃烘烤 60 秒,冷却后,利用 60 秒单浆式工序,用 2.38 质量%浓度的氢氧化四甲铵水溶液 (显影液) 进行显影。

[0369] 表 5 抗蚀剂形状评价

抗蚀剂下部形状

	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
	实施例 8	良好
	实施例 9	良好
	实施例 10	底切形状
[0370]	实施例 11	足部形状
	实施例 12	底切形状
	实施例 13	足部形状
	实施例 14	底切形状
	实施例 15	足部形状
	实施例 16	底切形状
	实施例 17	足部形状
	实施例 18	良好
	实施例 19	良好
	实施例 20	良好
	实施例 21	良好
	实施例 22	良好
	比较例 1	底切形状(一部分图案倒塌)
	比较例 2	底切形状(一部分图案倒塌)
	比较例 3	底切形状(一部分图案倒塌)
	比较例 4	底切形状(一部分图案倒塌)

[0371] 由本发明的具有磺酰胺基的形成抗蚀剂下层膜的组合物获得的抗蚀剂下层膜由于大量包含异质元素，因此相对于光致抗蚀剂膜具有充分高的干蚀刻速度。关于实施例

1～22,与比较例1～4相比,利用氟系气体的蚀刻速度提高,因此能够将本申请抗蚀剂下层膜的上层的抗蚀剂图案准确地转印至本申请抗蚀剂下层膜。

[0372] 此外,关于实施例1～22,与比较例1～4相比,利用氧气的蚀刻耐性是同等的,因此在对本申请抗蚀剂下层膜的更下层的有机下层膜、基材进行加工时具有作为硬掩模的充分高的功能。

[0373] 此外,在进行 $0.08\mu m$ 的抗蚀剂图案形成时,如果将实施例1～22和比较例1～4进行比较,则折射率N、光学吸光系数k为同等的值,但通过导入含有磺酰胺的单体量,从而能够获得良好的抗蚀剂图案。

[0374] 此外,在进行 $0.05\mu m$ 的抗蚀剂图案形成时,实施例1～9和18～22中,获得了良好的图案形状,但在含有磺酰胺的单体量低于0.1摩尔%的实施例10、实施例12、实施例14和实施例16中,变为底切形状,在含有磺酰胺的单体量为1.0摩尔%以上的实施例11、实施例13、实施例15和实施例17中,变为足部形状,此外,在不具有磺酰胺基的比较例1～4中,发生图案倒塌。如上所述,通过改变具有磺酰胺基的单体的导入量,能够控制抗蚀剂形状。

[0375] (保存稳定性评价)

[0376] 将实施例1～22和比较例1～4的形成抗蚀剂下层膜的组合物分别在35℃保存2个月,再次进行涂布膜厚测定和抗蚀剂图案形成评价2。

[0377] 将在35℃保存2个月后的涂布膜厚无变化的情况以○表示,在有变化的情况下,显示其变化量。

[0378] 表6

	35℃2个月后的涂布膜厚变化	35℃2个月后的抗蚀剂形状评价
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
实施例 8	○	良好
实施例 9	○	良好
实施例 10	○	底切形状
实施例 11	○	足部形状
实施例 12	○	底切形状
实施例 13	○	足部形状
实施例 14	○	底切形状
实施例 15	○	足部形状
实施例 16	○	底切形状
实施例 17	○	足部形状
实施例 18	○	良好
实施例 19	○	良好
实施例 20	○	良好
实施例 21	○	良好
实施例 22	○	良好
比较例 1	○	底切形状(一部分图案倒塌)
比较例 2	○	底切形状(一部分图案倒塌)
比较例 3	○	底切形状(一部分图案倒塌)
比较例 4	○	底切形状(一部分图案倒塌)

[0379]

[0380] 由实施例 1～9 和 18～22 获得的形成抗蚀剂下层膜的组合物即使在 35℃保存 2 个月后, 涂布膜厚也没有变化, 抗蚀剂形状也良好。