明　細　書

発明の名称 ：

エステル基を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造に使用される基板とレジスト（例えば、フォトレジスト、電子線レジスト）の間に下層膜を形成するための組成物に関する。詳しくは、半導体装置製造のリソグラフィー工程においてフォトレジストの下層に使用される下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に関する。また、当該下層膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。

ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）からＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の半導体基板からの反射の影響が大きな問題となってきた。

また、半導体基板とフォトレジストとの間の下層膜として、シリコンやチタン等の金属元素を含むハードマスクとして知られる膜を使用することが行なわれている。この場合、レジストとハードマスクでは、その構成成分に大きな違いが有るため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。従って、ガス種を

適切に選択することにより、フォトレジストの膜厚の大きな減少を伴うことなく、ハードマスクをドライエッチングによって除去することが可能となる。

このように、近年の半導体装置の製造においては、反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトレジストの間にレジスト下層膜が配置されるようになってきている。そして、これまでもレジスト下層膜用の組成物の検討が行なわれてきているが、その要求される特性の多様性などから、レジスト下層膜用の新たな材料の開発が望まれている。

[0003] 例えば、エステル結合を有するシランを用いたポリシロキサンを含むレジスト下層膜が提案されている（特許文献１、特許文献２、特許文献３を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００７－２２６１７０

特許文献2：特開２００４－３１００１９

特許文献3：国際公開ＷＯ２００６－０５７７８２パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、半導体装置の製造に用いることのできるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することにある。詳しくは、ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することである。また、反射防止膜として使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することである。また、レジストとのインターミキシングを起こさず、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用レジスト下層膜及び該下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することである。

[0006] 特に本発明は、上層レジストを露光しアルカリ現像液や有機溶剤で現像した時に優れたレジストパターン形状が形成でき、後のドライエッチングにより下層に矩形なレジストパターンを転写することができるレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

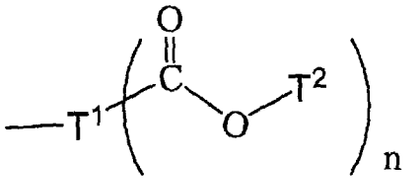
[0007] 本発明は第１観点として、シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含み、該加水分解性シランが式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランを含み、且つ該式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランが全シランの５０モル％未満である、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[化1]

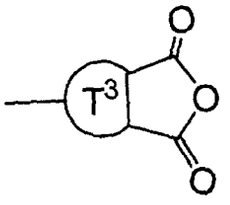
$$R^1{}_aR^2{}_bSi(R^3)_{4-(a+b)} \qquad 式(1)$$

〔式中、Ｒ[1]は式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）、式（１－４）、又は式（１－５）：

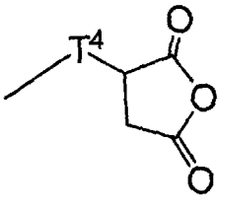
[化2]



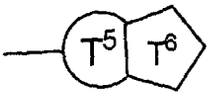
式(1－1)



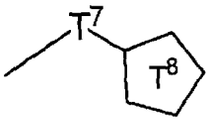
式(1－2)



式(1－3)



式(1－4)



式(1－5)

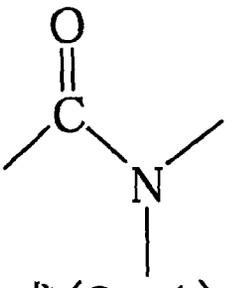
（式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）、式（１－４）、及び式（１－５）中、T^1、T^4及びT^7はそれぞれアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、２級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T^2はアルキル基であり、T^3及びT^5はそれぞれ脂肪族環、又は芳香族環であり、T^6及びT^8はそれぞれラクトン環である。ｎは１又は２の整数を示す。）で示される基を含む一価の有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。R^2はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。R^3はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基である。ａは１の整数を示し、ｂは０又は１の整数を示し、ａ＋ｂは１又は２の整数を示す。〕、

[化3]

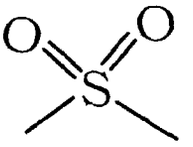
$$R^4_{a_1}R^5_{b_1}Si(R^6)_{4-(a_1+b_1)} \qquad 式(2)$$

〔式中、R^4は式（２－１）、式（２－２）、又は式（２－３）：

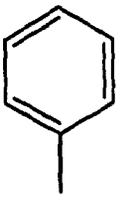
[化4]



式(2－1)



式(2－2)



式(2－3)

で示される基を含む一価の有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。Ｒ[5]はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。Ｒ[6]はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基である。a_1は１の整数を示し、b_1は０又は１の整数を示し、a_1+b_1は１又は２の整数を示す。〕、

第２観点として、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランは、全シランの５乃至４５モル％である第１観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第３観点として、式（２）で示される加水分解性シランは、Ｒ[4]が式（２－１）で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、Ｒ[4]が式（２－２）で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、Ｒ[4]が式（２－３）で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、又はそれらの混合物である第１観点又は第２観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第４観点として、式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランは、式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランをモル比で１：０．０１乃至１０の割合で含有する第１観点乃至第３観点のいずれか

一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第５観点として、加水分解性シランが、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランと、その他の加水分解性シランとを含み、その他の加水分解性シランが式（３）：

[化5]

$$R^{7}_{a_2}Si(R^{8})_{4-a_2} \qquad \text{式（３）}$$

（式中、R^{7}はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R^{8}はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、a_2は０乃至３の整数を示す。）で示される化合物、及び式（４）：

[化6]

$$[R^{9}_{c}Si(R^{10})_{3-c}]_2Y_{b_2} \qquad \text{式(4)}$$

（式中、R^{9}はアルキル基で且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R^{10}はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、Ｙはアルキレン基又はアリーレン基を示し、b_2は０又は１の整数を示し、ｃは０又は１の整数である。）で示される化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種の有機ケイ素化合物である第１観点乃至第４観点のいずれか一つに記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

第６観点として、第１観点乃至第４観点のいずれか一つに記載の式（１）で示される加水分解性シランと、第１観点乃至第４観点のいずれか一つに記載の式（２）で示される加水分解性シランと、第５観点に記載の式（３）で示される加水分解性シランとの加水分解物をポリマーとして含むレジスト下層

膜形成組成物、

第７観点として、更に加水分解触媒として酸を含む第１観点乃至第６観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第８観点として、更に水を含む第１観点乃至第７観点のいずれか一つに記載レジスト下層膜形成組成物、

第９観点として、第１観点乃至第８観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜、

第１０観点として、第１観点乃至第８観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜の上にレジスト用組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジストとレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法、及び

第１１観点として、半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に第１観点乃至第８観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜の上にレジスト用組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、パターン化されたレジスト下層膜により有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法である。

発明の効果

[0008] 本発明では基板上に有機下層膜を介するか、又は有機下層膜を介さず、その上に本発明の組成物から形成されるレジスト下層膜（無機系シリコン系化合物含有）を被覆し、その上にレジスト膜（有機レジスト膜）の順で被覆す

る。

[0009] そして本発明のレジスト下層膜はハードマスクとして機能するものであり、上記式（１）で示される加水分解性シラン化合物構造中のアルコキシ基やアシルオキシ基、ハロゲン基等の加水分解性基が加水分解乃至部分加水分解し、その後にシラノール基の縮合反応によりポリシロキサン構造のポリマーを形成する。このポリオルガノシロキサン構造（中間膜）は、その下に存在する有機下層膜のエッチングや、基板の加工（エッチング）にハードマスクとして有効である。即ち、基板加工時や有機下層膜の酸素系ドライエッチングガスに対して十分な耐ドライエッチング性を有するものである。

また、ポリオルガノシロキサン構造に含まれるこれらの結合部位は炭素－窒素結合や、炭素－酸素結合を有していて、炭素－炭素結合よりもハロゲン系ガスによるドライエッチング速度が高いので、上層レジストパターンをこのレジスト下層膜に転写する際に有効である。

[0010] このように本発明の組成物から形成されるレジスト下層膜はこれらの上層レジストに対するドライエッチング速度の向上と、基板加工時等の耐ドライエッチング性を具備するものである。

[0011] 従って、本発明の組成物に含まれる、エステル基（即ちエステル結合）を有する式（１）で示される加水分解性シラン化合物、又は該加水分解性シラン化合物と、アミド基（即ちアミド結合）、スルホン基（即ちスルホニル結合）、又はフェニル基を有する式（２）で示される加水分解性シラン化合物を組み合わせた加水分解性シランによるポリオルガノシロキサンをハードマスクとして用いることで、上層レジストを露光しアルカリ現像液や有機溶剤で現像した時に優れたレジストパターン形状が形成でき、後のドライエッチングにより下層に矩形なレジストパターンを転写することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含み、該シランが式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シラ

ンの組み合わせからなる加水分解性シランを含み、かつ式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランが全シランの５０モル％未満であることを特徴とするリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物である。

[0013] 式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランは、全シランの５０モル％未満、又は５乃至４５モル％、又は５乃至４０モル％、又は５乃至３５モル％、又は５乃至３０モル％、又は１０乃至２０モル％の範囲で用いることができる。

[0014] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物と、溶剤とを含む。そして任意成分として酸、水、アルコール、硬化触媒、酸発生剤、他の有機ポリマー、吸光性化合物、及び界面活性剤等を含むことができる。

[0015] 本発明のレジスト下層膜形成組成物における固形分は、例えば０．１乃至５０質量％、又は０．１乃至３０質量％、０．１乃至２５質量％である。ここで固形分とはレジスト下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

固形分中に占める加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物の割合は、２０質量％以上であり、例えば５０乃至１００質量％、６０乃至１００質量％、７０乃至１００質量％である。

[0016] そして上述の加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物はそれらの混合物として用いることもできる。加水分解性シランを加水分解し、得られた加水分解物を縮合した縮合物で用いることができる。加水分解縮合物を得る際に加水分解が完全に完了しない部分加水分解物やシラン化合物が加水分解縮合物に混合されて、その混合物を用いることもできる。この

縮合物はポリシロキサン構造を有するポリマーである。このポリシロキサンには式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランの加水分解物を含む。また、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランの加水分解物の加水分解縮合物（ポリシロキサン）に、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランを添加することができる。

また、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランの加水分解物を含まない加水分解縮合物（ポリシロキサン）に、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解シランを添加することができる。

[0017] 本発明に用いられる式（１）で示される加水分解性シラン中、R^1は式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）、式（１－４）、又は式（１－５）で示される基を含む一価の有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。R^2はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。R^3はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。ａは１の整数を示し、ｂは０又は１の整数を示し、ａ＋ｂは１又は２の整数を示す。式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）、式（１－４）、及び式（１－５）中、T^1、T^4及びT^7はそれぞれアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、２級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T^2はアルキル基、

T^3及びT^5はそれぞれ脂肪族環、又は芳香族環であり、T^6及びT^8はそれぞれラクトン環である。式（１－１）中のｎは１又は２の整数を示す。

式（１）で示される加水分解性シランは、式（１－１）で示される基を含む有機基を含む加水分解性シラン、式（１－２）で示される基を含む有機基を含む加水分解性シラン、式（１－３）で示される基を含む有機基を含む加水分解性シラン、式（１－４）で示される基を含む有機基を含む加水分解性シラン、式（１－５）で示される基を含む有機基を含む加水分解性シラン、又はそれらの混合物である場合がある。

T^6及びT^8が示すラクトン環は一つのカルボニル基の炭素原子と、一つのエステルの酸素原子が環上に存在するものである。

[0018] 本発明に用いられる式（２）で示される加水分解性シラン中、R^4は式（２－１）、式（２－２）、又は式（２－３）で示される基を含む一価の有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。R^5はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。R^6はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基である。a_1は１の整数を示し、b_1は０又は１の整数を示し、a_1+b_1は１又は２の整数を示す。

式（２）で示される加水分解性シランは、式（２－１）で示される基を含む有機基を含む加水分解性シラン、式（２－２）で示される基を含む有機基を含む加水分解性シラン、式（２－３）で示される基を含む有機基を含む加水分解性シラン、又はそれらの混合物である場合がある。

[0019] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物において、式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランをモル比で１：０．０１乃至１０、又は１：０．１乃至１０、又は１：０．１乃至５の割合で含有することができる。

[0020] 上記アルキル基は直鎖又は分枝を有する炭素原子数１乃至１０のアルキル基

であり、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、ｎ－ヘキシル、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基及び１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基等が挙げられる。

また環状アルキル基を用いることもでき、例えば炭素原子数１乃至１０の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、シクロペンチル基、１－メチル－シクロブチル基、２－メチル－シクロブチル基、３－メチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロプロピル基、２，３－ジメチル－シクロプロピル基、１－エチル－シクロプロピル基、２－エチル－シクロプロピル基、シクロヘキシル基、１－メチル－シクロペンチル基、２－メチル－シクロペンチル基、３－メチル－シクロペンチル基、１－エチル－シクロブチル基、２－エチル－シクロブチル基、３－エチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロブチル基、１，３－ジメチル－シクロブチル基、２，２－ジメチル－シクロブチル基、２，３－ジメチル－シクロブチル基、２，４－ジメチル－シクロブチル基、３，３－ジメチル－シクロブチル基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、１－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピル基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピル

基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピル基及び２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基等が挙げられる。

アルキレン基は上記アルキル基に由来するアルキレン基を挙げることができる。例えばメチル基であればメチレン基、エチル基であればエチレン基、プロピル基であればプロピレン基が挙げられる。

[0021] アルケニル基としては炭素数２乃至１０のアルケニル基であり、エテニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、１－メチル－１－エテニル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、２－メチル－１－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－エチルエテニル基、１－メチル－１－プロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基、１－ペンテニル基、２－ペンテニル基、３－ペンテニル基、４－ペンテニル基、１－ｎ－プロピルエテニル基、１－メチル－１－ブテニル基、１－メチル－２－ブテニル基、１－メチル－３－ブテニル基、２－エチル－２－プロペニル基、２－メチル－１－ブテニル基、２－メチル－２－ブテニル基、２－メチル－３－ブテニル基、３－メチル－１－ブテニル基、３－メチル－２－ブテニル基、３－メチル－３－ブテニル基、１，１－ジメチル－２－プロペニル基、１－ｉ－プロピルエテニル基、１，２－ジメチル－１－プロペニル基、１，２－ジメチル－２－プロペニル基、１－シクロペンテニル基、２－シクロペンテニル基、３－シクロペンテニル基、１－ヘキセニル基、２－ヘキセニル基、３－ヘキセニル基、４－ヘキセニル基、５－ヘキセニル基、１－メチル－１－ペンテニル基、１－メチル－２－ペンテニル基、１－メチル－３－ペンテニル基、１－メチル－４－ペンテニル基、１－ｎ－ブチルエテニル基、２－メチル－１－ペンテニル基、２－メチル－２－ペンテニル基、２－メチル－３－ペンテニル基、２－メチル－４－ペンテニル基、２－ｎ－プロピル－２－プロペニル基、３－メチル－１－ペンテニル基、３－メチル－２－ペンテニル基、３－メチル－３－ペンテニル基、３－メチル－４－ペンテニル基、３－エ

チルー３ーブテニル基、４ーメチルー１ーペンテニル基、４ーメチルー２ーペンテニル基、４ーメチルー３ーペンテニル基、４ーメチルー４ーペンテニル基、１，１ージメチルー２ーブテニル基、１，１ージメチルー３ーブテニル基、１，２ージメチルー１ーブテニル基、１，２ージメチルー２ーブテニル基、１，２ージメチルー３ーブテニル基、１ーメチルー２ーエチルー２ープロペニル基、１ーsーブチルエテニル基、１，３ージメチルー１ーブテニル基、１，３ージメチルー２ーブテニル基、１，３ージメチルー３ーブテニル基、１ーiーブチルエテニル基、２，２ージメチルー３ーブテニル基、２，３ージメチルー１ーブテニル基、２，３ージメチルー２ーブテニル基、２，３ージメチルー３ーブテニル基、２ーiープロピルー２ープロペニル基、３，３ージメチルー１ーブテニル基、１ーエチルー１ーブテニル基、１ーエチルー２ーブテニル基、１ーエチルー３ーブテニル基、１ーｎープロピルー１ープロペニル基、１ーｎープロピルー２ープロペニル基、２ーエチルー１ーブテニル基、２ーエチルー２ーブテニル基、２ーエチルー３ーブテニル基、１，１，２ートリメチルー２ープロペニル基、１ーtーブチルエテニル基、１ーメチルー１ーエチルー２ープロペニル基、１ーエチルー２ーメチルー１ープロペニル基、１ーエチルー２ーメチルー２ープロペニル基、１ーiープロピルー１ープロペニル基、１ーiープロピルー２ープロペニル基、１ーメチルー２ーシクロペンテニル基、１ーメチルー３ーシクロペンテニル基、２ーメチルー１ーシクロペンテニル基、２ーメチルー２ーシクロペンテニル基、２ーメチルー３ーシクロペンテニル基、２ーメチルー４ーシクロペンテニル基、２ーメチルー５ーシクロペンテニル基、２ーメチレンーシクロペンチル基、３ーメチルー１ーシクロペンテニル基、３ーメチルー２ーシクロペンテニル基、３ーメチルー３ーシクロペンテニル基、３ーメチルー４ーシクロペンテニル基、３ーメチルー５ーシクロペンテニル基、３ーメチレンーシクロペンチル基、１ーシクロヘキセニル基、２ーシクロヘキセニル基及び３ーシクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0022] アルケニレン基としては上記アルケニル基に由来するアルケニレン基が挙

げられる。

アリール基としては炭素数６乃至２０のアリール基が挙げられ、例えばフェニル基、ｏ－メチルフェニル基、ｍ－メチルフェニル基、ｐ－メチルフェニル基、ｏ－クロルフェニル基、ｍ－クロルフェニル基、ｐ－クロルフェニル基、ｏ－フルオロフェニル基、ｐ－メルカプトフェニル基、ｏ－メトキシフェニル基、ｐ－メトキシフェニル基、ｐ－アミノフェニル基、ｐ－シアノフェニル基、α－ナフチル基、β－ナフチル基、ｏ－ビフェニリル基、ｍ－ビフェニリル基、ｐ－ビフェニリル基、１－アントリル基、２－アントリル基、9－アントリル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フェナントリル基及び9－フェナントリル基が挙げられる。

アリーレン基としては上記アリール基に由来するアリーレン基が挙げられる。

またこれらのフッ素、塩素、臭素、又はヨウ素等のハロゲン原子が置換した有機基が挙げられる。

[0023] イオウ原子を用いることでスルフィド結合を形成することができる。酸素原子を用いることでエーテル結合を形成することができる。オキシカルボニル基を用いることでエステル結合を形成することができる。アミド基を用いることでアミド結合を形成することができる。２級アミノ基を用いることでアミノ基を形成することができる。これらの官能基は上記例示と組み合わせることでそれぞれの結合を形成することができる。

[0024] また、脂肪族環を用いることで脂肪族環状構造を形成することができる。芳香族環を用いることで芳香族環状構造を形成することができる。ラクトン環を用いることでラクトン環構造を形成することができる。

[0025] エポキシ基を有する有機基としては、グリシドキシメチル、グリシドキシエチル、グリシドキシプロピル、グリシドキシブチル、エポキシシクロヘキシル等が挙げられる。

アクリロイル基を有する有機基としては、アクリロイルメチル、アクリロイ

ルエチル、アクリロイルプロピル等が挙げられる。

[0026] メタクリロイル基を有する有機基としては、メタクリロイルメチル、メタクリロイルエチル、メタクリロイルプロピル等が挙げられる。

[0027] メルカプト基を有する有機基としては、エチルメルカプト、ブチルメルカプト、ヘキシルメルカプト、オクチルメルカプト等が挙げられる。

[0028] アミノ基を有する有機基としては、アミノメチル、アミノエチル、アミノプロピル等が挙げられる。

シアノ基を有する有機基としては、シアノエチル、シアノプロピル等が挙げられる。

[0029] 上記アルコキシ基としては、炭素数１乃至２０の直鎖、分岐、環状のアルキル部分を有するアルコキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｓ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチロキシ基、１－メチル－ｎ－ブトキシ基、２－メチル－ｎ－ブトキシ基、３－メチル－ｎ－ブトキシ基、１，１－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、１，２－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、２，２－ジメチル－ｎ－プロポキシ基、１－エチル－ｎ－プロポキシ基、ｎ－ヘキシロキシ基、１－メチル－ｎ－ペンチロキシ基、２－メチル－ｎ－ペンチロキシ基、３－メチル－ｎ－ペンチロキシ基、４－メチル－ｎ－ペンチロキシ基、１，１－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１，２－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、２，２－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、２，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、３，３－ジメチル－ｎ－ブトキシ基、１－エチル－ｎ－ブトキシ基、２－エチル－ｎ－ブトキシ基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロポキシ基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロポキシ基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロポキシ基及び１－エチル－２－メチル－ｎ－プロポキシ基等が、また環状のアルコキシ基としてはシクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、１－メチル－シクロプロポキシ基、２－メチル－シクロプロポキシ基、シクロペンチロキシ基、１－メチル－シクロブトキシ基、２－メチル－シクロブトキシ基、３－メチル－シクロブトキシ基、１，２－

ジメチルーシクロプロポキシ基、２，３－ジメチルーシクロプロポキシ基、１－エチルーシクロプロポキシ基、２－エチルーシクロプロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、１－メチルーシクロペンチロキシ基、２－メチルーシクロペンチロキシ基、３－メチルーシクロペンチロキシ基、１－エチルーシクロブトキシ基、２－エチルーシクロブトキシ基、３－エチルーシクロブトキシ基、１，２－ジメチルーシクロブトキシ基、１，３－ジメチルーシクロブトキシ基、２，２－ジメチルーシクロブトキシ基、２，３－ジメチルーシクロブトキシ基、２，４－ジメチルーシクロブトキシ基、３，３－ジメチルーシクロブトキシ基、１－ｎ－プロピルーシクロプロポキシ基、２－ｎ－プロピルーシクロプロポキシ基、１－ｉ－プロピルーシクロプロポキシ基、２－ｉ－プロピルーシクロプロポキシ基、１，２，２－トリメチルーシクロプロポキシ基、１，２，３－トリメチルーシクロプロポキシ基、２，２，３－トリメチルーシクロプロポキシ基、１－エチル－２－メチルーシクロプロポキシ基、２－エチル－１－メチルーシクロプロポキシ基、２－エチル－２－メチルーシクロプロポキシ基及び２－エチル－３－メチルーシクロプロポキシ基等が挙げられる。

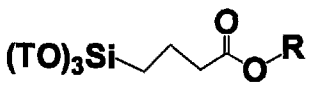
[0030] 上記アシルオキシ基としては、炭素数２乃至２０のアシルオキシ基が挙げられ、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、ｉ－プロピルカルボニルオキシ基、ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、ｉ－ブチルカルボニルオキシ基、ｓ－ブチルカルボニルオキシ基、ｔ－ブチルカルボニルオキシ基、ｎ－ペンチルカルボニルオキシ基、１－メチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、２－メチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、３－メチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、１－エチル－ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、ｎ－ヘキシルカルボニルオキシ基、１－メチル－ｎ－ペンチルカルボニルオキシ基、２－メチル－ｎ－ペンチルカルボニルオキシ基、３－メチル－ｎ－ペンチルカルボニルオキシ基、４－メチル－ｎ－ペンチルカルボニルオキシ基、１，１－ジメチル－ｎ－ブ

チルカルボニルオキシ基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、２，３－ジメチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、１－エチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、２－エチル－ｎ－ブチルカルボニルオキシ基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、及びトシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

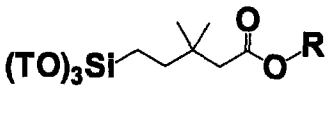
[0031] 上記ハロゲン基としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0032] 式（１）で示される加水分解性シランは以下に例示することができる。

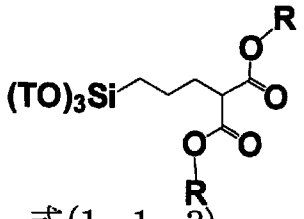
[化7]



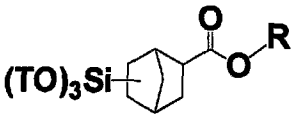
式(1－1－1)



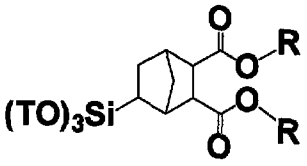
式(1－1－2)



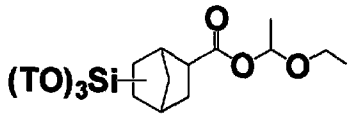
式(1－1－3)



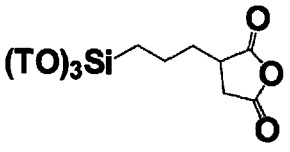
式(1－1－4)



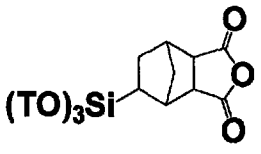
式(1－1－5)



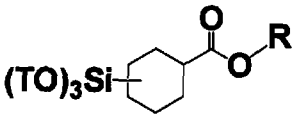
式(1－1－6)



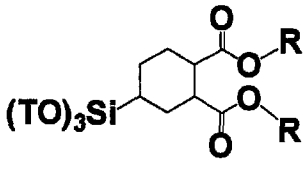
式(1－1－7)



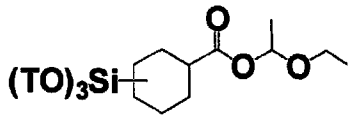
式(1－1－8)



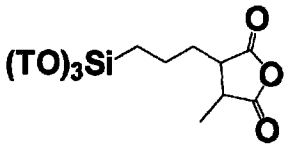
式(1－1－9)



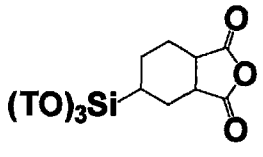
式(1－1－10)



式(1－1－11)

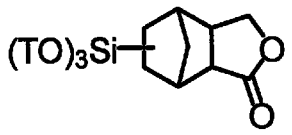


式(1－1－12)

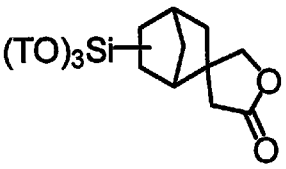


式(1－1－13)

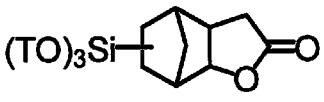
[化8]



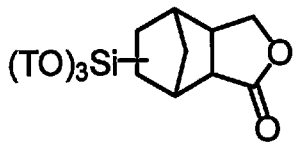
式(1－1－14)



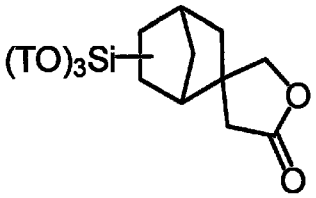
式(1－1－15)



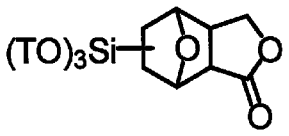
式(1－1－16)



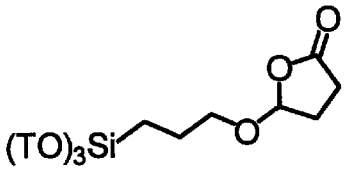
式(1－1－17)



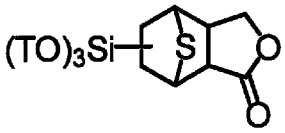
式(1－1－18)



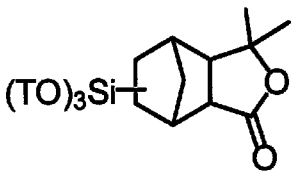
式(1－1－19)



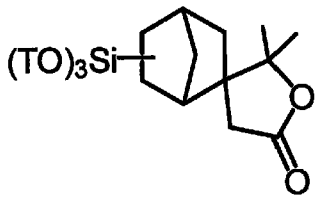
式(1－1－20)



式(1－1－21)



式(1－1－22)

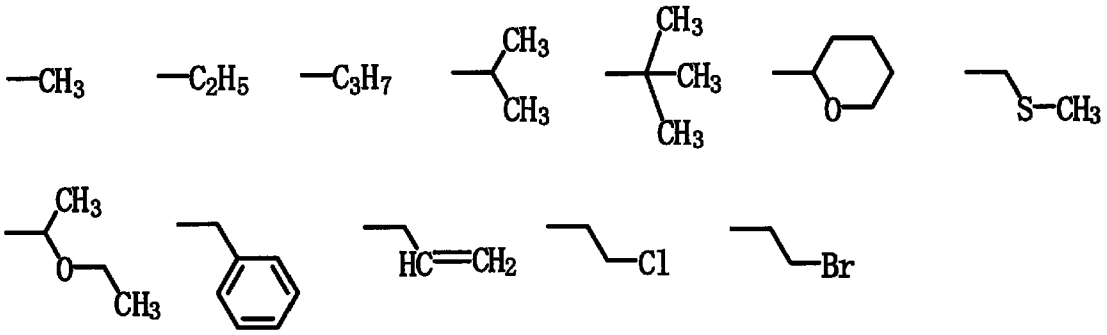


式(1－1－23)

[0033] 上記式においてＴはアルキル基であり、上述のアルキル基の例示が挙げられるが、例えばメチル基、エチル基が好ましい。

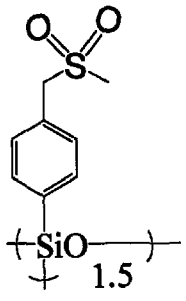
上記式においてＲは以下に例示される。

[化9]

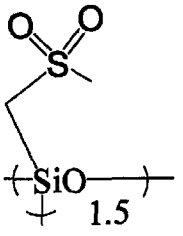


[0034] 式（２）で示される加水分解性シランは以下に例示することができる。

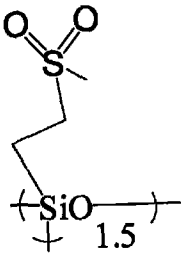
[化10]



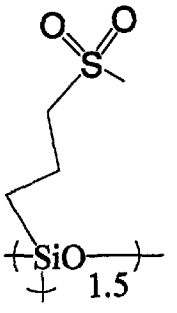
式(2－1－1)



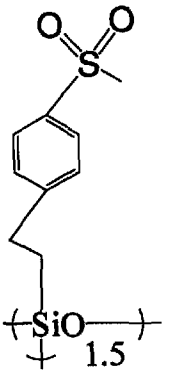
式(2－1－2)



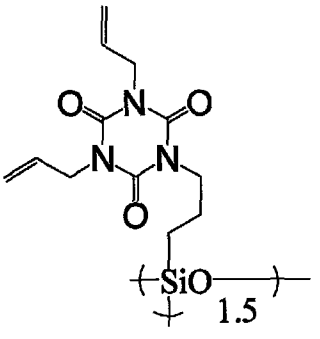
式(2－1－3)



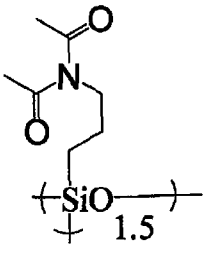
式(2－1－4)



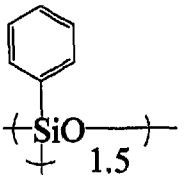
式(2－1－5)



式(2－2－1)



式(2－2－2)



式(2－3－1)

[0035] 本発明では加水分解性シランが、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランと、その他の加水分解性シランとを含み、その他の加水分解性シランが式（３）及び式（４）からなる群より選ばれた少なくとも１種の有機ケイ素化合物である。

[0036] 式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランと、その他の加水分解性シランの割合はモル比で、１：０．１乃至１００、又は１：１乃至１００、又は１：１乃至５０、又は１：１乃至２０の割合で配合することができる。

[0037] シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合

物を含むが、これらは加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）として使用することが好ましく、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせと、式（３）で示されるケイ素含有化合物との加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）を用いることが好ましい。

[0038] 式（３）及び式（４）で示されるケイ素含有化合物中のＲ^{7}、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、及びＲ^{10}で示されるアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクロロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基、更には加水分解性基に含まれるアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基は、上述に記載されたものを例示することができる。

[0039] 式（３）で示される加水分解性シランは、式（２）で例示されているフェニルシラン（例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、及びフェニルトリアセトキシシラン等）を含まないが、Ｒ^{7}のアリール基が置換フェニル基である置換フェニルシランは含む。

[0040] 式（３）のＲ^{7}のアリール基は置換アリール基が好ましく、例えば置換フェニル基が挙げられ、それらはアルコキシフェニル基又はアシルオキシフェニル基又はそれを含む有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。そして２つのＲ^{7}は互いに環を形成してＳｉ原子に結合することもできる。

[0041] 式（３）で示されるケイ素含有化合物は例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロルシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラｎ－プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラｎ－ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシド

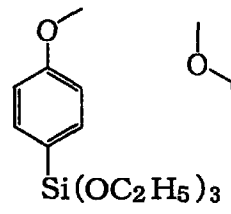
キシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α－グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β－グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β－グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、α－グリシドキシブチルトリメトキシシラン、α－グリシドキシブチルトリエトキシシラン、β－グリシドキシブチルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシブチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシブチルトリエトキシシラン、δ－グリシドキシブチルトリメトキシシラン、δ－グリシドキシブチルトリエトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリプロポキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリブトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリフェノキシシラン、γ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、γ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）プロピルトリエトキシシラン、δ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ブチルトリメトキシシラン、δ－（３，４－エポキシシクロヘキシル）ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、α－グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、α－グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、β－グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、β－グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、α

ーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、αーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、βーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、βーグリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γーグリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、γーグリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、γーグリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、γーグリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、γーグリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メトキシフェニルトリメトキシシラン、メトキシフェニルトリエトキシシラン、メトキシフェニルトリアセトキシシラン、メトキシフェニルトリクロロシラン、メトキシベンジルトリメトキシシラン、メトキシベンジルトリエトキシシラン、メトキシベンジルトリアセトキシシラン、メトキシベンジルトリクロロシラン、メトキシフェネチルトリメトキシシラン、メトキシフェネチルトリエトキシシラン、メトキシフェネチルトリアセトキシシラン、メトキシフェネチルトリクロロシラン、エトキシフェニルトリメトキシシラン、エトキシフェニルトリエトキシシラン、エトキシフェニルトリアセトキシシラン、エトキシフェニルトリクロロシラン、エトキシベンジルトリメトキシシラン、エトキシベンジルトリエトキシシラン、エトキシベンジルトリアセトキシシラン、エトキシベンジルトリクロロシラン、イソプロポキシフェニルトリメトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリエトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリアセトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリクロロシラン、イソプロポキシベンジルトリメトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリエトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリアセトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリクロロシラン、ｔーブトキシフェニルトリメトキ

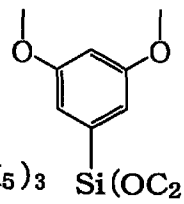
シシラン、ｔ－ブトキシフェニルトリエトキシシラン、ｔ－ブトキシフェニルトリアセトキシシラン、ｔ－ブトキシフェニルトリクロロシラン、ｔ－ブトキシベンジルトリメトキシシラン、ｔ－ブトキシベンジルトリエトキシシラン、ｔ－ブトキシベンジルトリアセトキシシラン、ｔ－ブトキシシベンジルトリクロロシラン、メトキシナフチルトリメトキシシラン、メトキシナフチルトリエトキシシラン、メトキシナフチルトリアセトキシシラン、メトキシナフチルトリクロロシラン、エトキシナフチルトリメトキシシラン、エトキシナフチルトリエトキシシラン、エトキシナフチルトリアセトキシシラン、エトキシナフチルトリクロロシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリエトキシシラン、γ－クロロプロピルトリアセトキシシラン、３、３、３－トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、β－シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ－クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0042] また式（３）のＲ^{7}のアリール基は置換アリール基が好ましく、例えば置換フェニル基が挙げられ、それらはアルコキシフェニル基又はアシルオキシフェニル基又はそれを含む有機基として例示されるシランは以下に挙げられる。

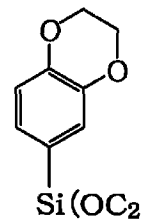
[化11]



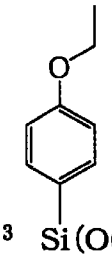
式(B−1)



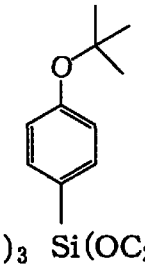
式(B−2)



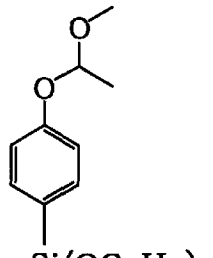
式(B−3)



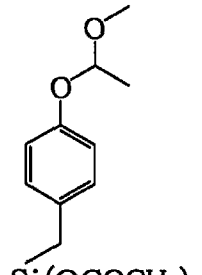
式(B−4)



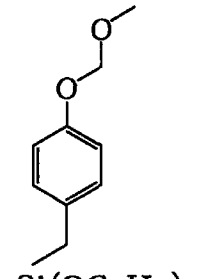
式(B−5)



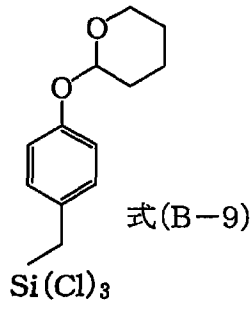
式(B−6)



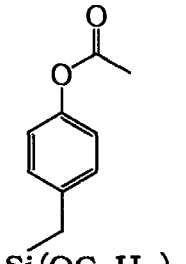
式(B−7)



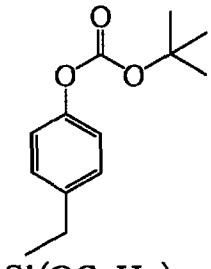
式(B−8)



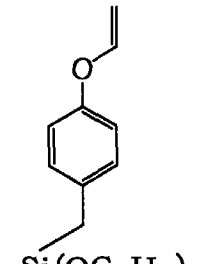
式(B−9)



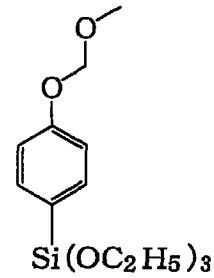
式(B−10)



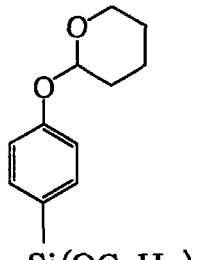
式(B−11)



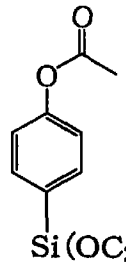
式(B−12)



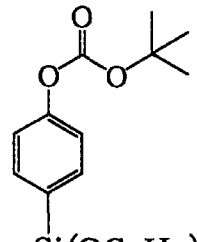
式(B−13)



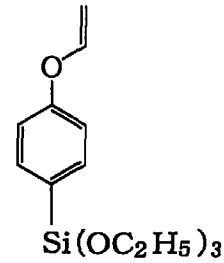
式(B−14)



式(B−15)

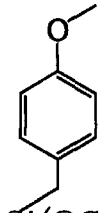


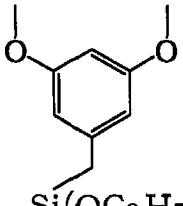
式(B−16)

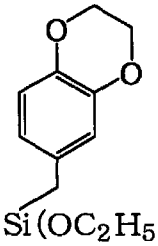


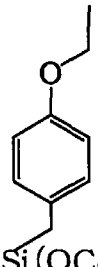
式(B−17)

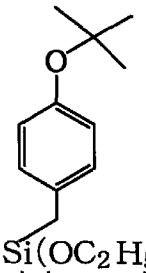
[化12]

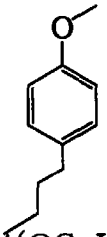

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−18)

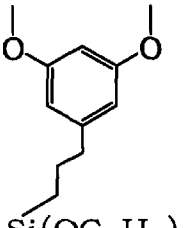

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−19)

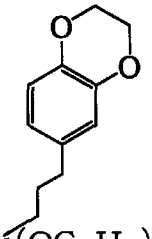

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−20)

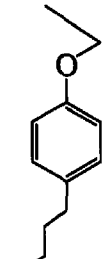

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−21)

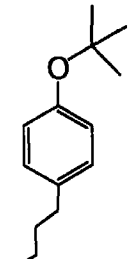

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−22)

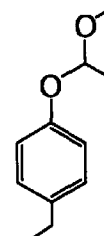

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−23)

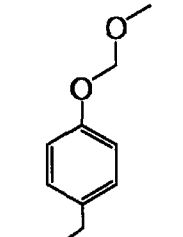

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−24)

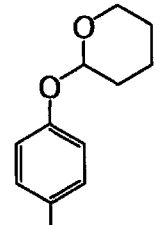

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−25)

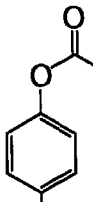

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−26)

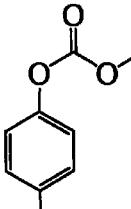

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−27)

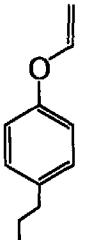

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−28)

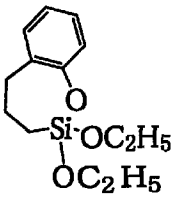

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−29)


$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−30)

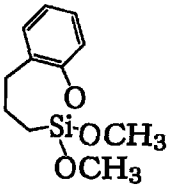

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−31)


$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−32)

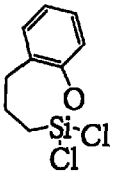

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−33)



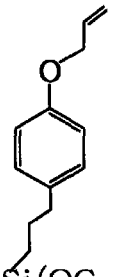
式(B−34)

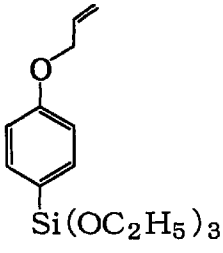


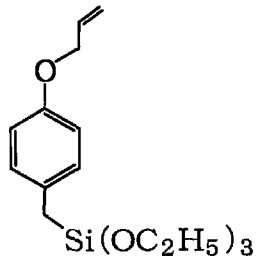
式(B−35)



式(B−36)


$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−37)

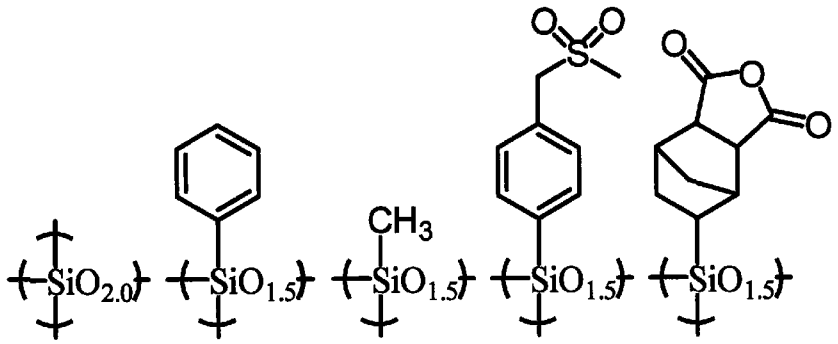

$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−38)


$Si(OC_2H_5)_3$
式(B−39)

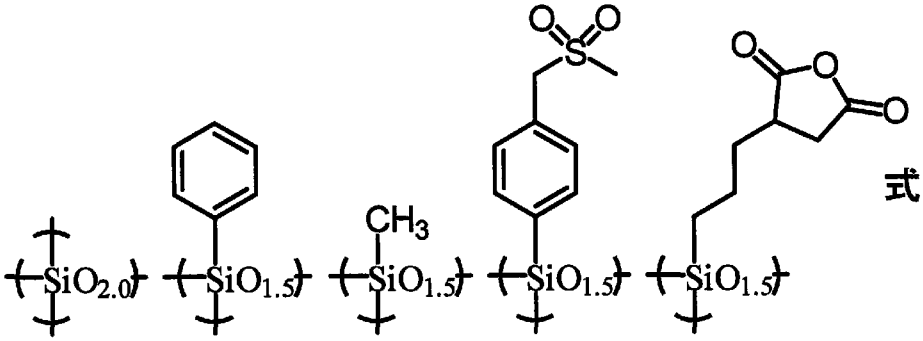
[0043] 式（４）で示されるケイ素含有化合物は例えば、メチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、プロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスメチルジメトキシジシラン等が挙げられる。

[0044] 本発明に用いられる加水分解縮合物の具体例としては以下に例示される。

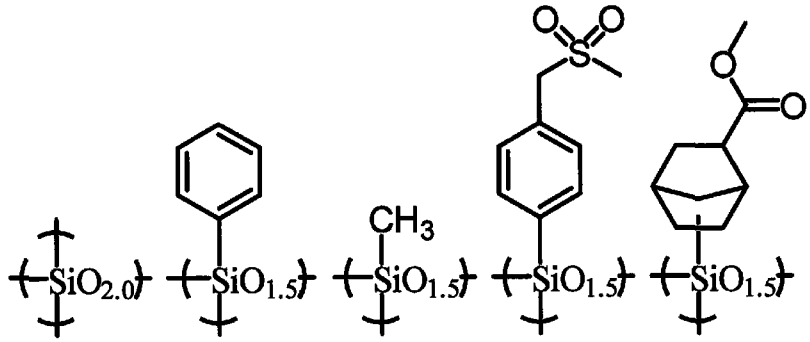
[化13]



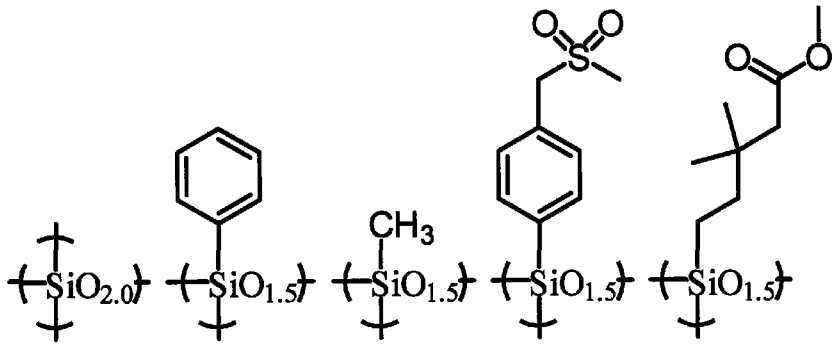
式(5-1)



式(5-2)

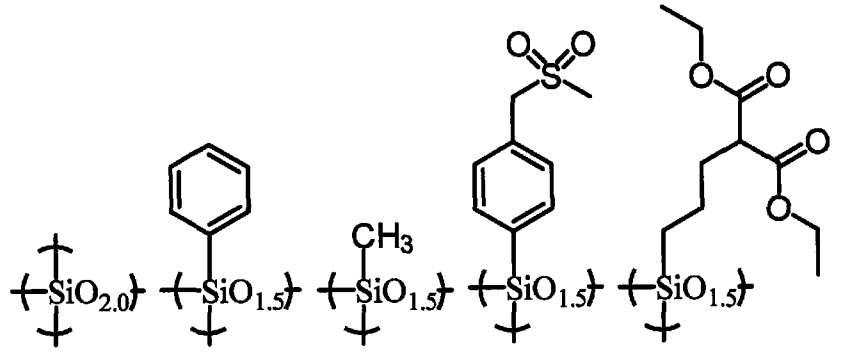


式(5-3)

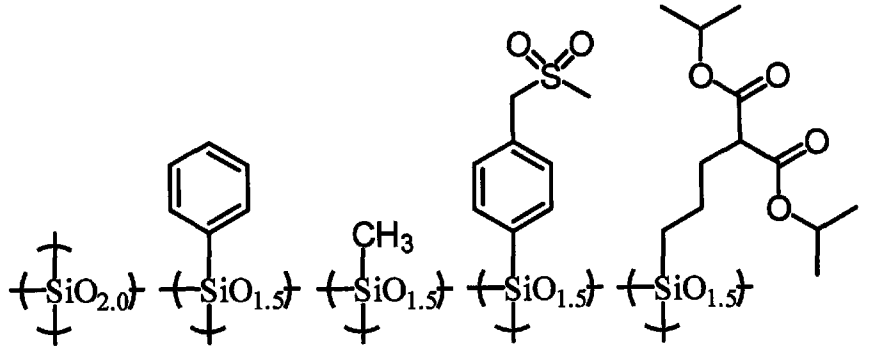


式(5-4)

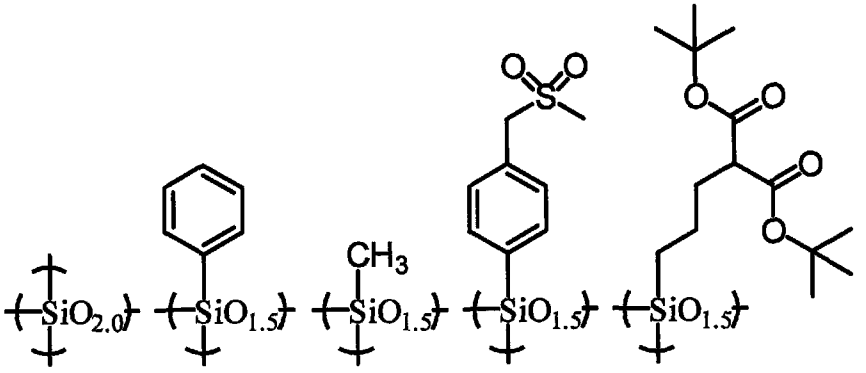
[化14]



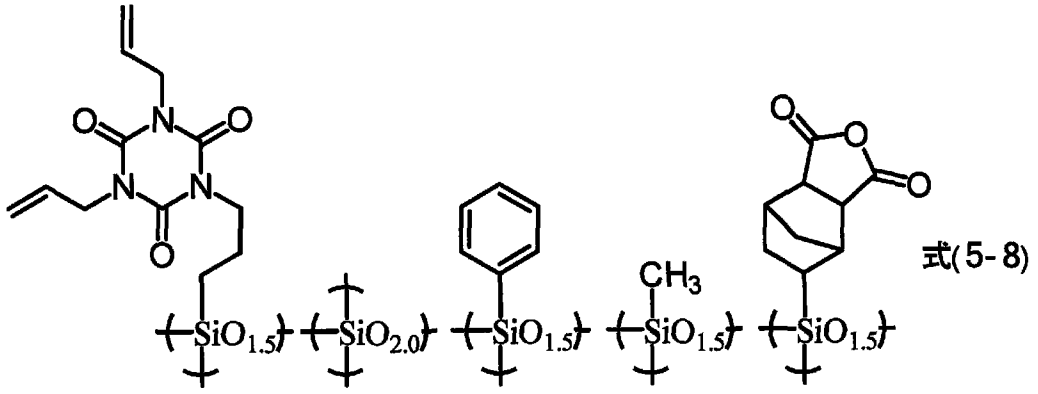
式(5-5)



式(5-6)

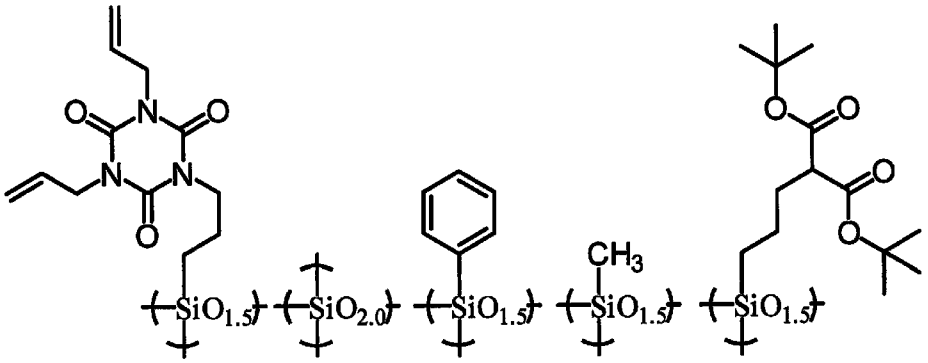


式(5-7)

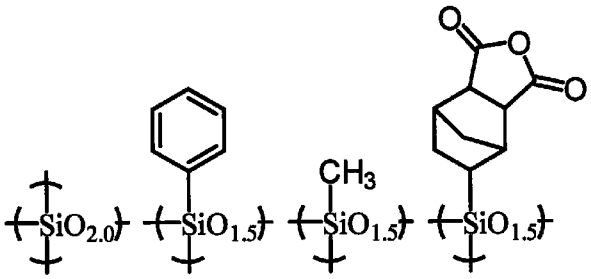


式(5-8)

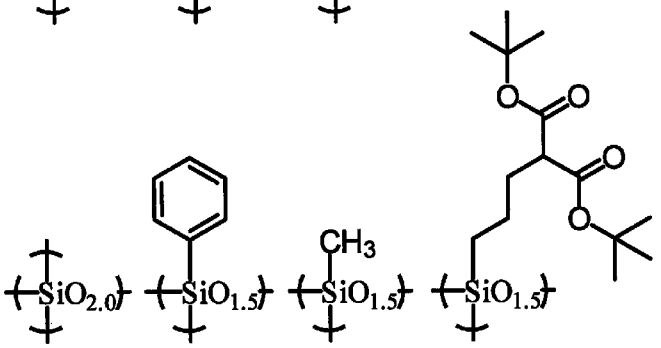
[化15]



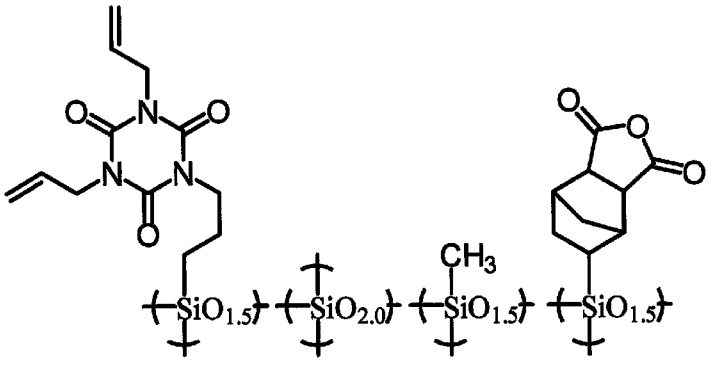
式(5－9)



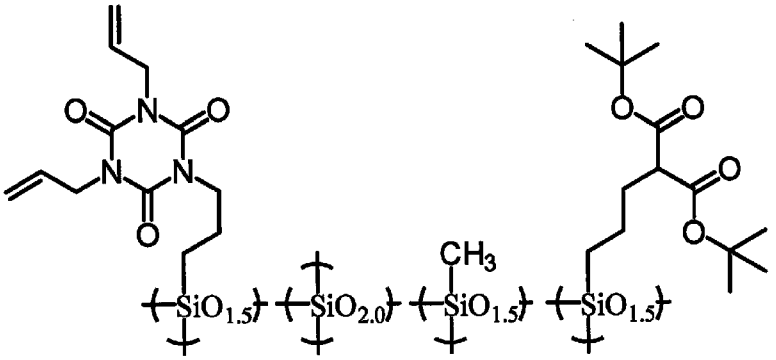
式(5－10)



式(5－11)



式(5－12)



式(5－13)

[0045] 上記の加水分解性シランの加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）は、重量平均分子量１０００乃至１０００００、又は１０００乃至１００００の縮合物として得ることができる。これらの分子量はＧＰＣ分析によるポリスチレン換算で得られる分子量である。

ＧＰＣの測定条件は、例えばＧＰＣ装置（商品名HLC－８２２０ＧＰＣ、東ソー株式会社製）、ＧＰＣカラム（商品名ＳｈｏｄｅｘＫＦ８０３Ｌ、ＫＦ８０２、ＫＦ８０１、昭和電工製）、カラム温度は４０℃、溶離液（溶出溶媒）はテトラヒドロフラン、流量（流速）は１．０ｍｌ／ｍｉｎ、標準試料はポリスチレン（昭和電工株式会社製）を用いて行うことができる。

[0046] アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、又はハロゲン化シリル基の加水分解には、加水分解性基の１モル当たり、０．５乃至１００モル、好ましくは１乃至１０モルの水を用いる。

また、加水分解性基の1モル当たり０．００１乃至１０モル、好ましくは０．００１乃至１モルの加水分解触媒を用いることができる。

[0047] 加水分解と縮合を行う際の反応温度は、通常２０乃至８０℃である。

[0048] 加水分解は完全に加水分解を行うことも、部分加水分解することでも良い。即ち、加水分解縮合物中に加水分解物やモノマーが残存していても良い。

[0049] 加水分解し縮合させる際に触媒を用いることができる。

加水分解触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

[0050] 加水分解触媒としての金属キレート化合物は、例えばトリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーｎープロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーｉープロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーｎーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーｓｅｃーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーｔーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーｎープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーｉープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン

、ジーｎーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーｓｅｃーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーｔーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーｎープロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーｉープロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーｎーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーｓｅｃーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノーｔーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキス（アセチルアセトナート）チタン、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーｎープロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーｉープロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーｎーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーｓｅｃーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーｔーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーｎープロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーｉープロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーｎーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーｓｅｃーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーｔーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーｎープロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーｉープロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーｎーブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーｓｅｃーブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノーｔーブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ（ア

セチルアセトナート）ジルコニウム、トリーｎープロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーｉープロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーｎーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーｓｅｃーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーｔーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジーｎープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジーｉープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジーｎーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジーｓｅｃーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジーｔーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノーｎープロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノーｉープロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノーｎーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノーｓｅｃーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノーｔーブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリーｎープロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリーｉープロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリーｎーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリーｓｅｃーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリーｔーブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジーｎープロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジーｉープロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジーｎーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジーｓｅｃーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジーｔーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウ

ム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－ｎ－プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－ｉ－プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－ｎ－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－ｓｅｃ－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ－ｔ－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができる。

[0051] 加水分解触媒としての有機酸は、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、２－エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

加水分解触媒としての無機酸は、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

[0052] 加水分解触媒としての有機塩基は、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビ

シクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。これら触媒の内、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、これらは１種あるいは２種以上を同時に使用しても良い。

[0053] 加水分解に用いられる有機溶媒としては、例えばｎ－ペンタン、ｉ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｉ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｉ－ヘプタン、２，２，４－トリメチルペンタン、ｎ－オクタン、ｉ－オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ｎ－プロピルベンセン、ｉ－プロピルベンセン、ジエチルベンゼン、ｉ－ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ－ｉ－プロピルベンセン、ｎ－アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｉ－ペンタノール、２－メチルブタノール、ｓｅｃ－ペンタノール、ｔ－ペンタノール、３－メトキシブタノール、ｎ－ヘキサノール、２－メチルペンタノール、ｓｅｃ－ヘキサノール、２－エチルブタノール、ｓｅｃ－ヘプタノール、ヘプタノール－３、ｎ－オクタノール、２－エチルヘキサノール、ｓｅｃ－オクタノール、ｎ－ノニルアルコール、２，６－ジメチルヘプタノール－４、ｎ－デカノール、ｓｅｃ－ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、ｓｅｃ－テトラデシルアルコール、ｓｅｃ－ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、ペンタンジオール－２，４、２－メチルペンタンジオール－

２，４、ヘキサンジオール－２，５、ヘプタンジオール－２，４、２－エチルヘキサンジオール－１，３、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル－ｎ－プロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル－ｉ－ブチルケトン、メチル－ｎ－ペンチルケトン、エチル－ｎ－ブチルケトン、メチル－ｎ－ヘキシルケトン、ジ－ｉ－ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、２，４－ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチョン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、ｉ－プロピルエーテル、ｎ－ブチルエーテル、ｎ－ヘキシルエーテル、２－エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、ジオキソラン、４－メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、エチレングリコールモノ－ｎ－ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ－２－エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ－ｎ－ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ－ｎ－ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ－ｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピ

レングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ｎ－ペンチル、酢酸ｓｅｃ－ペンチル、酢酸３－メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸２－エチルブチル、酢酸２－エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ｎ－ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ｎ－ブチル、プロピオン酸ｉ－アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ－ｎ－ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸ｎ－アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロピオンアミド、Ｎ－メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、１，３－プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらの溶剤は１種又は２種以上の組み合わせで用いることができる。

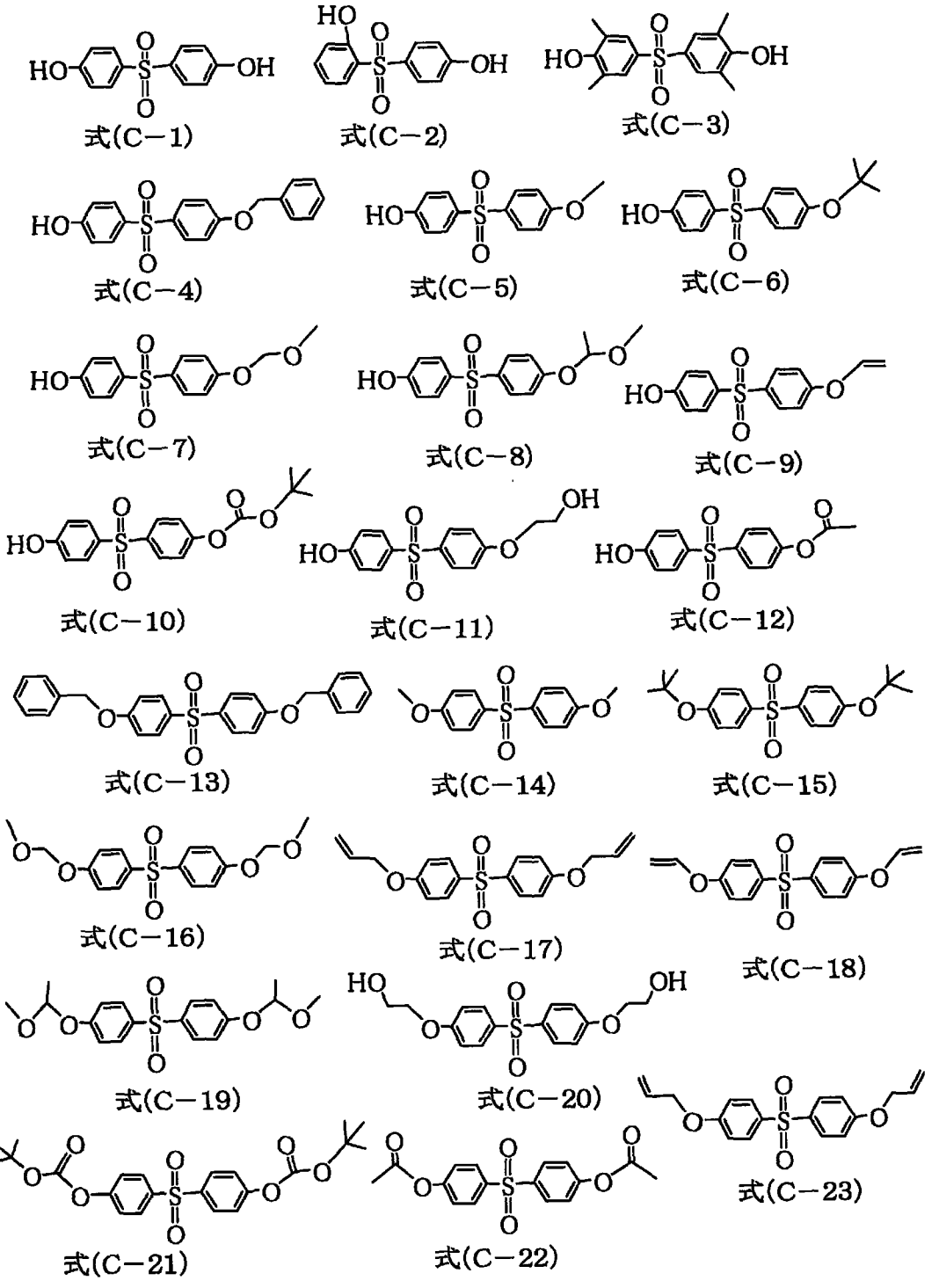
[0054] 特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチル－ｎ－プロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル－ｉ－ブチルケトン、メチ

ルーｎーペンチルケトン、エチルーｎーブチルケトン、メチルーｎーヘキシルケトン、ジーｉーブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、２，４ーペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチョン等のケトン系溶媒が溶液の保存安定性の点で好ましい。

また、添加剤としてビスフェノールＳ、又はビスフェノールＳ誘導体を添加することができる。ビスフェノールＳ、又はビスフェノールＳ誘導体はポリオルガノシロキサン１００質量部に対して、０．０１乃至２０質量部、または０．０１乃至１０質量部、または０．０１乃至５質量部である。

[0055] 好ましいビスフェノールＳ、又はビスフェノールＳ誘導体は以下に例示される。

[化16]

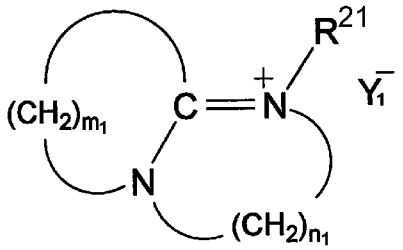


[0056] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は硬化触媒を含有することができる。硬化触媒は、加水分解縮合物からなるポリオルガノシロキサンを含有する塗布膜を加熱し硬化させる時に硬化触媒の働きをする。

[0057] 硬化触媒としては、アンモニウム塩、ホスフィン類、ホスホニウム塩、スルホニウム塩を用いることができる。

アンモニウム塩としては、式（Ｄ－１）：

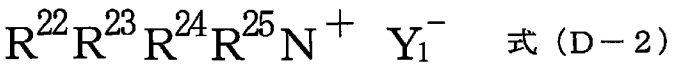
[化17]



式（Ｄ－１）

（但し、m_1は２乃至１１、n_1は２乃至３の整数を、R^{21}はアルキル基又はアリール基を、Y_1^-は陰イオンを示す。）で示される構造を有する第４級アンモニウム塩、式（Ｄ－２）：

[化18]

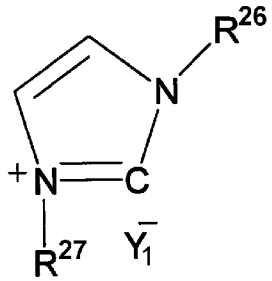


式（Ｄ－２）

（但し、R^{22}、R^{23}、R^{24}及びR^{25}はアルキル基又はアリール基を、Ｎは窒素原子を、Y_1^-は陰イオンを示し、且つR^{22}、R^{23}、R^{24}、及びR^{25}はそれぞれＣ－Ｎ結合により窒素原子と結合されているものである）で示される構造を有する第４級アンモニウム塩、

式（Ｄ－３）：

[化19]

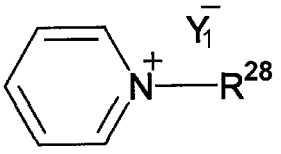


式（Ｄ－３）

（但し、R^{26}及びR^{27}はアルキル基又はアリール基を、Y_1^-は陰イオンを示す）で示される構造を有する第４級アンモニウム塩、

式（Ｄ－４）：

[化20]

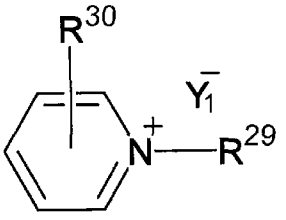


式（Ｄ－４）

（但し、Ｒ^{28}はアルキル基又はアリール基を、Ｙ$_1$$^-$は陰イオンを示す）で示される構造を有する第４級アンモニウム塩、

式（Ｄ－５）：

[化21]

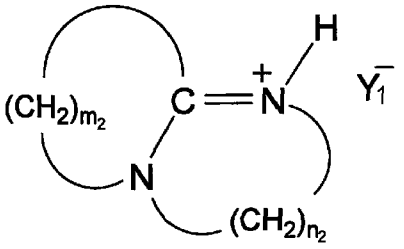


式（Ｄ－５）

（但し、Ｒ^{29}及びＲ^{30}はアルキル基又はアリール基を、Ｙ$_1$$^-$は陰イオンを示す）で示される構造を有する第４級アンモニウム塩、

式（Ｄ－６）：

[化22]

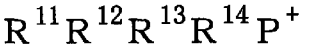


式（Ｄ－６）

（但し、ｍ$_2$は２乃至１１、ｎ$_2$は２乃至３の整数を、Ｈは水素原子を、Ｙ$_1$$^-$は陰イオンを示す）で示される構造を有する第３級アンモニウム塩が上げられる。

[0058] また、ホスホニウム塩としては、式（Ｄ－７）：

[化23]



式（Ｄ－７）

（但し、R^{11}、R^{12}、R^{13}、及びR^{14}はアルキル基又はアリール基を、Ｐはリン原子を、Y_1^-は陰イオンを示し、且つR^{11}、R^{12}、R^{13}、及びR^{14}はそれぞれＣ－Ｐ結合によりリン原子と結合されているものである）で示される第４級ホスホニウム塩が上げられる。

[0059] また、スルホニウム塩としては、式（Ｄ－８）：

[化24]

$$R^{15}R^{16}R^{17}S^+ \ Y_1^- \qquad \text{式 (D-8)}$$

（但し、R^{15}、R^{16}、及びR^{17}はアルキル基又はアリール基を、Ｓは硫黄原子を、Y_1^-は陰イオンを示し、且つR^{15}、R^{16}、及びR^{17}はそれぞれＣ－Ｓ結合により硫黄原子と結合されているものである）で示される第３級スルホニウム塩が上げられる。

[0060] 上記の式（Ｄ－１）で示される化合物は、アミンから誘導される第４級アンモニウム塩であり、m_1は２乃至１１、n_1は２乃至３の整数を示す。この第４級アンモニウム塩のR^{21}は炭素数１乃至１８、好ましくは２乃至１０のアルキル基又はアリール基を示し、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基等の直鎖アルキル基や、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ジシクロペンタジエニル基等が挙げられる。また陰イオン（Y_1^-）は、塩素イオン（Cl^-）、臭素イオン（Br^-）、ヨウ素イオン（I^-）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（$-COO^-$）、スルホナト（$-SO_3^-$）、アルコラート（$-O^-$）等の酸基を挙げることが出来る。

[0061] 上記の式（Ｄ－２）で示される化合物は、$R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^+Y_1^-$で示される第４級アンモニウム塩である。この第４級アンモニウム塩のR^{22}、R^{23}、R^{24}及びR^{25}は炭素数１乃至１８のアルキル基又はアリール基、またはＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物である。陰イオン（Y_1^-）は、塩素イオン（Cl^-）、臭素イオン（Br^-）、ヨウ素イオン（I^-）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（$-COO^-$）、スルホナト（$-SO_3^-$）、アルコラート（$-O^-$）等の酸基を挙げることが出来る。この

第４級アンモニウム塩は、市販品で入手する事が可能であり、例えばテトラメチルアンモニウムアセテート、テトラブチルアンモニウムアセテート、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム等が例示される。

[0062] 上記の式（Ｄ－３）で示される化合物は、１－置換イミダゾールから誘導される第４級アンモニウム塩であり、R^{26}及びR^{27}は炭素数１乃至１８であり、R^{26}及びR^{27}の炭素数の総和が７以上で有ることが好ましい。例えばR^{26}はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ベンジル基を、R^{27}はベンジル基、オクチル基、オクタデシル基を例示する事が出来る。陰イオン（Y_1^-）は、塩素イオン（Cl^-）、臭素イオン（Br^-）、ヨウ素イオン（I^-）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（－COO^-）、スルホナト（－SO_3^-）、アルコラート（－O^-）等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は、市販品で入手する事も出来るが、例えば１－メチルイミダゾール、１－ベンジルイミダゾール等のイミダゾール系化合物と、臭化ベンジル、臭化メチル等のハロゲン化アルキルやハロゲン化アリールを反応させて製造する事ができる。

[0063] 上記の式（Ｄ－４）で示される化合物は、ピリジンから誘導される第４級アンモニウム塩であり、R^{28}は炭素数１乃至１８、好ましくは炭素数４乃至１８のアルキル基又はアリール基であり、例えばブチル基、オクチル基、ベンジル基、ラウリル基を例示する事が出来る。陰イオン（Y_1^-）は、塩素イオン（Cl^-）、臭素イオン（Br^-）、ヨウ素イオン（I^-）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（－COO^-）、スルホナト（－SO_3^-）、アルコラート（－O^-）等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は、市販品として入手する事も出来るが、例えばピリジンと、塩化ラウリル、塩化ベンジル、臭化ベンジル、臭化メチル、臭化オクチル等のハロゲン化アルキル、又はハロゲン化アリールを反応させて製造する事が出来る。この化合物は例えば、塩化Ｎ－ラウリルピリジニウム、臭化Ｎ－ベンジルピリジニウム等を例示

する事が出来る。

[0064] 上記の式（Ｄ－５）で示される化合物は、ピコリン等に代表される置換ピリジンから誘導される第４級アンモニウム塩であり、R^{29}は炭素数１乃至１８、好ましくは４乃至１８のアルキル基又はアリール基であり、例えばメチル基、オクチル基、ラウリル基、ベンジル基等を例示する事が出来る。R^{30}は炭素数１乃至１８のアルキル基又はアリール基であり、例えばピコリンから誘導される第４級アンモニウムである場合はR^{30}はメチル基である。陰イオン（Y_1^-）は、塩素イオン（Cl^-）、臭素イオン（Br^-）、ヨウ素イオン（I^-）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（－COO^-）、スルホナト（－SO_3^-）、アルコラート（－O^-）等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事も出来るが、例えばピコリン等の置換ピリジンと、臭化メチル、臭化オクチル、塩化ラウリル、塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化アルキル、又はハロゲン化アリールを反応させて製造する事が出来る。この化合物は例えば、Ｎ－ベンジルピコリニウムクロライド、Ｎ－ベンジルピコリニウムブロマイド、Ｎ－ラウリルピコリニウムクロライド等を例示することが出来る。

[0065] 上記の式（Ｄ－６）で示される化合物は、アミンから誘導される第３級アンモニウム塩であり、m_2は２乃至１１、n_2は２乃至３の整数を示す。また陰イオン（Y_1^-）は、塩素イオン（Cl^-）、臭素イオン（Br^-）、ヨウ素イオン（I^-）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（－COO^-）、スルホナト（－SO_3^-）、アルコラート（－O^-）等の酸基を挙げることが出来る。アミンとカルボン酸やフェノール等の弱酸との反応によって製造する事が出来る。カルボン酸としてはギ酸や酢酸が挙げられ、ギ酸を使用した場合は、陰イオン（Y_1^-）は（$HCOO^-$）であり、酢酸を使用した場合は、陰イオン（Y_1^-）は（CH_3COO^-）である。またフェノールを使用した場合は、陰イオン（Y_1^-）は（$C_6H_5O^-$）である。

[0066] 上記の式（Ｄ－７）で示される化合物は、$R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}P^+$ Y_1^-の構造を有する第４級ホスホニウム塩である。R^{11}、R^{12}、R^{13}、及びR^{14}は

炭素数１乃至１８のアルキル基又はアリール基、またはＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物であるが、好ましくはR^{11}乃至R^{14}の４つの置換基の内で３つがフェニル基又は置換されたフェニル基であり、例えばフェニル基やトリル基を例示する事が出来、また残りの１つは炭素数１乃至１８のアルキル基、アリール基、又はＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物である。また陰イオン（Y_1^-）は、塩素イオン（Cl^-）、臭素イオン（Br^-）、ヨウ素イオン（I^-）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（－ＣＯＯ$^-$）、スルホナト（$-SO_3^-$）、アルコラート（－Ｏ$^-$）等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事が可能であり、例えばハロゲン化テトラｎ－ブチルホスホニウム、ハロゲン化テトラｎ－プロピルホスホニウム等のハロゲン化テトラアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリエチルベンジルホスホニウム等のハロゲン化トリアルキルベンジルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルメチルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスホニウム、ハロゲン化テトラフェニルホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノアリールホスホニウム、或いはハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）が挙げられる。特に、ハロゲン化トリフェニルメチルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアリールホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノフェニルホスホニウム等のハロゲン化トリトリルモノアリールホスホニウムや、ハロゲン化トリトリルモノメチルホスホニウム等のハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）が好ましい。

[0067] また、ホスフィン類としては、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、イソプロピルホスフィン、イソブチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第一ホスフィン、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフ

ィン、ジイソプロピルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第二ホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン等の第三ホスフィンが上げられる。

[0068] 上記の式（Ｄ－８）で示される化合物は、$R^{15}R^{16}R^{17}S^{+}Y_1^{-}$の構造を有する第３級スルホニウム塩である。$R^{15}$、$R^{16}$、及び$R^{17}$は炭素数１乃至１８のアルキル基又はアリール基、またはＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物であるが、好ましくはR^{15}乃至R^{17}の４つの置換基の内で３つがフェニル基又は置換されたフェニル基であり、例えばフェニル基やトリル基を例示する事が出来、また残りの１つは炭素数１乃至１８のアルキル基、又はアリール基である。また陰イオン（Y_1^{-}）は、塩素イオン（Ｃｌ$^{-}$）、臭素イオン（Ｂｒ$^{-}$）、ヨウ素イオン（Ｉ$^{-}$）等のハロゲンイオンや、カルボキシラート（－ＣＯＯ$^{-}$）、スルホナト（－SO_3^{-}）、アルコラート（－Ｏ$^{-}$）等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事が可能であり、例えばハロゲン化トリｎ－ブチルスルホニウム、ハロゲン化トリｎ－プロピルスルホニウム等のハロゲン化テトラアルキルスルホニウム、ハロゲン化ジエチルベンジルスルホニウム等のハロゲン化トリアルキルベンジルスルホニウム、ハロゲン化ジフェニルメチルスルホニウム、ハロゲン化ジフェニルエチルスルホニウム等のハロゲン化ジフェニルモノアルキルスルホニウム、ハロゲン化トリフェニルスルホニウム、（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）、トリｎ－ブチルスルホニウムカルボキシラート、トリｎ－プロピルスルホニウムカルボキシラート等のテトラアルキルホスフォニウムカルボキシラート、ジエチルベンジルスルホニウムカルボキシラート等のトリアルキルベンジルスルホニウムカルボキシラート、ジフェニルメチルスルホニウムカルボキシラート、ジフェニルエチルスルホニウムカルボキシラート等のジフェニルモノアルキルスルホニウムカルボキシラート、トリフェニルスルホニウムカルボキシラートが挙げられる。特に、ハロゲン化トリフェニルスルホニウム、トリフェニルスルホニウムカルボキシラートが好

ましい。

[0069] 硬化触媒はポリオルガノシロキサン１００質量部に対して、０．０１乃至１０質量部、または０．０１乃至５質量部、または０．０１乃至３質量部である。

[0070] 加水分解性シランを溶剤中で触媒を用いて加水分解し縮合し、得られた加水分解縮合物（ポリマー）は減圧蒸留等により副生成物のアルコールや用いた加水分解触媒や水を同時に除去することができる。また、加水分解に用いた酸や塩基触媒を中和やイオン交換により取り除くことができる。そして本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物では、その加水分解縮合物を含むレジスト下層膜形成組成物は安定化のために有機酸、水、アルコール、又はそれらの組み合わせを添加することができる。

[0071] 上記有機酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、クエン酸、グルタル酸、クエン酸、乳酸、サリチル酸等が挙げられる。中でも、シュウ酸、マレイン酸等が好ましい。加える有機酸は縮合物（ポリオルガノシロキサン）１００質量部に対して０．１乃至５．０質量部である。また加える水は純水、超純水、イオン交換水等を用いることができ、その添加量はレジスト下層膜形成組成物１００質量部に対して１乃至２０質量部とすることができる。

[0072] また加えるアルコールとしては塗布後の加熱により飛散しやすいものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。加えるアルコールはレジスト下層膜形成組成物１００質量部に対して１乃至２０質量部とすることができる。

本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物は、上記の成分の他、必要に応じて有機ポリマー化合物、光酸発生剤及び界面活性剤等を含むことができる。

[0073] 有機ポリマー化合物を使用することにより、本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜のドライエッチング速度（単位時間当たりの膜厚の減少量）、減衰係数及び屈折率等を調整することがで

きる。

[0074] 有機ポリマー化合物としては特に制限はなく、種々の有機ポリマーを使用することができる。縮重合ポリマー及び付加重合ポリマー等を使用することができる。ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合ポリマー及び縮重合ポリマーを使用することができる。吸光部位として機能するベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、及びキノキサリン環等の芳香環構造を有する有機ポリマーが好ましく使用される。

[0075] そのような有機ポリマー化合物としては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル及びＮ－フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合ポリマーや、フェノールノボラック及びナフトールノボラック等の縮重合ポリマーが挙げられる。

[0076] 有機ポリマー化合物として付加重合ポリマーが使用される場合、そのポリマー化合物は単独重合体でもよく共重合体であってもよい。付加重合ポリマーの製造には付加重合性モノマーが使用される。そのような付加重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0077] アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、３-クロ

ロ-２-ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート、２，２，２－トリクロロエチルアクリレート、２－ブロモエチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、２－メチル－２－アダマンチルアクリレート、５－アクリロイルオキシ－６－ヒドロキシノルボルネン－２－カルボキシリック－６－ラクトン、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン及びグリシジルアクリレート等が挙げられる。

[0078] メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート、２，２，２－トリクロロエチルメタクリレート、２－ブロモエチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、２－メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、２－メチル－２－アダマンチルメタクリレート、５－メタクリロイルオキシ－６－ヒドロキシノルボルネン－２－カルボキシリック－６－ラクトン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、２－フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート及びブロモフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0079] アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－ベンジルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド及びＮ－アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

メタクリルアミド化合物としては、メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－ベンジルメタクリルアミド、Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド及びＮ

ーアントリルアクリルアミド等が挙げられる。

[0080] ビニル化合物としては、ビニルアルコール、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、２－クロロエチルビニルエーテル、２－メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等が挙げられる。

[0081] スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン及びアセチルスチレン等が挙げられる。

[0082] マレイミド化合物としては、マレイミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド及びＮ－ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

[0083] ポリマーとして縮重合ポリマーが使用される場合、そのようなポリマーとしては、例えば、グリコール化合物とジカルボン酸化合物との縮重合ポリマーが挙げられる。グリコール化合物としてはジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。ジカルボン酸化合物としては、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。また、例えば、ポリピロメリットイミド、ポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドが挙げられる。

[0084] 有機ポリマー化合物にヒドロキシル基が含有されている場合は、このヒドロキシル基はポリオルガノシロキサンと架橋反応を形成することができる。

有機ポリマー化合物としては、重量平均分子量が、例えば１０００乃至１０００００であり、または３０００乃至３００００であり、または５０００乃至２００００であり、または１００００乃至１００００であるポリマー化合物を使用することができる。

有機ポリマー化合物は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0085] 有機ポリマー化合物が使用される場合、その割合としては、縮合物（ポリオルガノシロキサン）１００質量部に対して、１乃至２００質量部、または５乃至１００質量部、または１０乃至５０質量部、または２０乃至３０質量部である。

[0086] 本発明のレジスト下層膜形成組成物では酸発生剤を含有することができる。酸発生剤としては、熱酸発生剤や光酸発生剤が挙げられる。

[0087] 光酸発生剤は、レジストの露光時に酸を生ずる。そのため、下層膜の酸性度の調整ができる。これは、下層膜の酸性度を上層のレジストとの酸性度に合わせるための一方法である。また、下層膜の酸性度の調整によって、上層に形成されるレジストのパターン形状の調整ができる。

[0088] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれる光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0089] オニウム塩化合物としてはジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート及びビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0090] スルホンイミド化合物としては、例えばＮ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びＮ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等

が挙げられる。

[0091] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル－ｐ－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0092] 光酸発生剤は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0093] 光酸発生剤が使用される場合、その割合としては、縮合物（ポリオルガノシロキサン）１００質量部に対して、０．０１乃至５質量部、または０．１乃至３質量部、または０．５乃至１質量部である。

[0094] 界面活性剤は、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を基板に塗布した際に、ピンホール及びストレーション等の発生を抑制するのに有効である。

本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロツクコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエ

チレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、ＥＦ３５２（（株）トーケムプロダクツ製）、商品名メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｒ－０８、Ｒ－３０（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードＦＣ４３０、ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製）、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）製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また二種以上の組み合わせで使用することもできる。界面活性剤が使用される場合、その割合としては、縮合物（ポリオルガノシロキサン）１００質量部に対して０．０００１乃至５質量部、または０．００１乃至１質量部、または０．０１乃至０．５質量部である。

[0095] また、本発明のレジスト下層膜形成組成物には、レオロジー調整剤及び接着補助剤等を添加することができる。レオロジー調整剤は、下層膜形成組成物の流動性を向上させるのに有効である。接着補助剤は、半導体基板またはレジストと下層膜の密着性を向上させるのに有効である。

[0096] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に使用される溶剤としては、前記の固形分を溶解できる溶剤であれば、特に制限なく使用することができる。そのような溶剤としては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルイソブチルカルビノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエテルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、

エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、３－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－メトキシブチルアセテート、３－メトキシプロピルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、

トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、シクロヘキサノン、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、４－メチル－２－ペンタノール、及びγ－ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上の組み合わせで使用することができる。

[0097] 以下、本発明のレジスト下層膜形成組成物の使用について説明する。

[0098] 本発明のレジスト下層膜形成組成物を使用して、基板上にレジスト下層膜を塗布法により形成するか、又は基板上の有機下層膜を介してその上にレジスト下層膜を塗布法により形成し、そのレジスト下層膜上にレジスト膜（例えば、フォトレジスト、電子線レジスト）を形成する。そして、露光と現像によりレジストパターンを形成し、そのレジストパターンを用いてレジスト下層膜をドライエッチングしてパターンの転写を行い、そのパターンにより基板を加工するか、又は有機下層膜をエッチングによりパターン転写しその有機下層膜により基板の加工を行う。

[0099] 微細なパターンを形成する上で、パターン倒れを防ぐためにレジスト膜厚が薄くなる傾向がある。レジストの薄膜化によりその下層に存在する膜にパターンを転写するためのドライエッチングは、上層の膜よりもエッチング速度が高くなければパターン転写ができない。そして、有機系成分の膜と無機系成分の膜はエッチングガスの選択によりドライエッチング速度が大きく異なり、有機系成分の膜は酸素系ガスでドライエッチング速度が高くなり、無機系成分の膜はハロゲン含有ガスでドライエッチング速度が高くなる。

[0100] 従って、例えばレジストパターンが形成され、その下層に存在している本発明の組成物から形成されたレジスト下層膜をハロゲン含有ガスでドライエッチングしてレジスト下層膜にパターンを転写し、そのレジスト下層膜に転写されたパターンでハロゲン含有ガスを用いて基板加工を行う。あるいは、パターン転写されたレジスト下層膜を用いて、その下層の有機下層膜を酸素系ガスでドライエッチングして有機下層膜にパターン転写を行って、そのパ

ターン転写された有機下層膜で、ハロゲン含有ガスを用いて基板加工を行う。

[0101] 半導体装置の製造に使用される基板（例えば、シリコンウエハー基板、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ＩＴＯ基板、ポリイミド基板、及び低誘電率材料（ｌｏｗ－ｋ材料）被覆基板等）の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することによりレジスト下層膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度８０℃乃至２５０℃、焼成時間０．３乃至６０分間の中から適宜、選択される。好ましくは、焼成温度１５０℃乃至２５０℃、焼成時間０．５乃至２分間である。ここで、形成される下層膜の膜厚としては、例えば、１０乃至１０００ｎｍであり、または２０乃至５００ｎｍであり、または５０乃至３００ｎｍであり、または１００乃至２００ｎｍである。

[0102] 次いでそのレジスト下層膜の上に、例えばフォトレジストの層が形成される。フォトレジストの層の形成は、周知の方法、すなわち、フォトレジスト組成物溶液の下層膜上への塗布及び焼成によって行なうことができる。フォトレジストの膜厚としては例えば５０乃至１００００ｎｍであり、または１００乃至２０００ｎｍであり、または２００乃至１０００ｎｍである。

[0103] 本発明では基板上に有機下層膜を成膜した後、この上に本発明の組成物によりレジスト下層膜を成膜し、更にその上にフォトレジストを被覆することができる。これによりフォトレジストのパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にフォトレジストを薄く被覆した場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。例えば、フォトレジストに対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして本発明のレジスト下層膜に加工が可能であり、また本発明のレジスト下層膜に対して十分に早いエッチング速度となる酸素系ガスをエッチングガスとして有機下層膜の加工が可能であり、更に有機下層膜に対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして基板の加工を行

うことができる。

[0104] 本発明のレジスト下層膜の上に形成されるフォトレジストとしては露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。ノボラック樹脂と１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、及び酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストなどがある。例えば、シプレー社製商品名ＡＰＥＸ－Ｅ、住友化学工業（株）製商品名ＰＡＲ７１０、及び信越化学工業（株）製商品名ＳＥＰＲ４３０等が挙げられる。また、例えば、Ｐｒｏｃ．ＳＰＩＥ，Ｖｏｌ．３９９９，３３０－３３４（２０００）、Ｐｒｏｃ．ＳＰＩＥ，Ｖｏｌ．３９９９，３５７－３６４（２０００）、やＰｒｏｃ．ＳＰＩＥ，Ｖｏｌ．３９９９，３６５－３７４（２０００）に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げることができる。

[0105] 次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）及びＦ２エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（ｐｏｓｔｅｘｐｏｓｕｒｅｂａｋｅ）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度７０℃乃至１５０℃、加熱時間０．３乃至１０分間から適宜、選択された条件で行われる。

[0106] また、本発明ではレジストとしてフォトレジストに変えて電子線リソグラフィー用レジスト、又はＥＵＶリソグラフィー用レジストを用いることができる。電子線レジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。酸発生剤

と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、電子線によって分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる非化学増幅型レジスト、電子線によって切断されアルカリ溶解速度を変化させる部位を有するバインダーからなる非化学増幅型レジストなどがある。これらの電子線レジストを用いた場合も照射源を電子線としてフォトレジストを用いた場合と同様にレジストパターンを形成することができる。

また、ＥＵＶレジストとしてはメタクリレート樹脂系レジストを用いることができる。

[0107] 次いで、現像液（例えばアルカリ現像液）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

[0108] 現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度５乃至５０℃、時間１０乃至６００秒から適宜選択される。

[0109] また、本発明では現像液として有機溶剤を用いることができる。露光後に現像液（溶剤）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光されない部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

[0110] 現像液としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソ

プロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、２－メトキシブチルアセテート、３-メトキシブチルアセテート、４－メトキシブチルアセテート、３-メチル-３-メトキシブチルアセテート、３－エチル－３－メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、２－エトキシブチルアセテート、４－エトキシブチルアセテート、４－プロポキシブチルアセテート、２－メトキシペンチルアセテート、３－メトキシペンチルアセテート、４－メトキシペンチルアセテート、２－メチル－３－メトキシペンチルアセテート、３－メチル－３－メトキシペンチルアセテート、３－メチル－４－メトキシペンチルアセテート、４－メチル－４－メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－メトキシプロピオネート、エチル－３－エトキシプロピオネート、プロピル－３－メトキシプロピオネート等を例として挙げること

ができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度５乃至５０℃、時間１０乃至６００秒から適宜選択される。

[0111] そして、このようにして形成されたフォトレジスト（上層）のパターンを保護膜として本発明のレジスト下層膜（中間層）の除去が行われ、次いでパターン化されたフォトレジスト及び本発明のレジスト下層膜（中間層）からなる膜を保護膜として、有機下層膜（下層）の除去が行われる。最後に、パターン化された本発明のレジスト下層膜（中間層）及び有機下層膜（下層）を保護膜として、半導体基板の加工が行なわれる。

[0112] まず、フォトレジストが除去された部分の本発明のレジスト下層膜（中間層）をドライエッチングによって取り除き、半導体基板を露出させる。本発明のレジスト下層膜のドライエッチングにはテトラフルオロメタン（CF_4）、パーフルオロシクロブタン（C_4F_8）、パーフルオロプロパン（C_3F_8）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素、塩素、トリクロロボラン及びジクロロボラン等のガスを使用することができる。レジスト下層膜のドライエッチングにはハロゲン系ガスを使用することが好ましい。ハロゲン系ガスによるドライエッチングでは、基本的に有機物質からなるフォトレジストは除去されにくい。それに対し、シリコン原子を多く含む本発明のレジスト下層膜はハロゲン系ガスによって速やかに除去される。そのため、レジスト下層膜のドライエッチングに伴うフォトレジストの膜厚の減少を抑えることができる。そして、その結果、フォトレジストを薄膜で使用することが可能となる。レジスト下層膜のドライエッチングはフッ素系ガスによることが好ましく、フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン（CF_4）、パーフルオロシクロブタン（C_4F_8）、パーフルオロプロパン（C_3F_8）、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン（CH_2F_2）等が挙げられる。

[0113] その後、パターン化されたフォトレジスト及び本発明のレジスト下層膜か

らなる膜を保護膜として有機下層膜の除去が行われる。有機下層膜（下層）は酸素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。シリコン原子を多く含む本発明のレジスト下層膜は、酸素系ガスによるドライエッチングでは除去されにくいからである。

最後に、半導体基板の加工が行なわれる。半導体基板の加工はフッ素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。

[0114] フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン（CF_4）、パーフルオロシクロブタン（C_4F_8）、パーフルオロプロパン（C_3F_8）、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン（CH_2F_2）等が挙げられる。

[0115] また、本発明のレジスト下層膜の上層には、フォトレジストの形成前に有機系の反射防止膜を形成することができる。そこで使用される反射防止膜組成物としては特に制限はなく、これまでリソグラフィープロセスにおいて慣用されているものの中から任意に選択して使用することができ、また、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーターによる塗布及び焼成によって反射防止膜の形成を行なうことができる。

[0116] また、本発明のレジスト下層膜形成組成物が塗布される基板は、その表面にＣＶＤ法などで形成された有機系または無機系の反射防止膜を有するものであってもよく、その上に本発明の下層膜を形成することもできる。

[0117] 本発明のレジスト下層膜形成組成物より形成されるレジスト下層膜は、また、リソグラフィープロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがある。そして、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する反射防止膜として機能することができる。さらに、本発明の下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用の防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する層、加熱焼成時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防ぐ機能を有する層、及び半導体基板誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することも可能である。

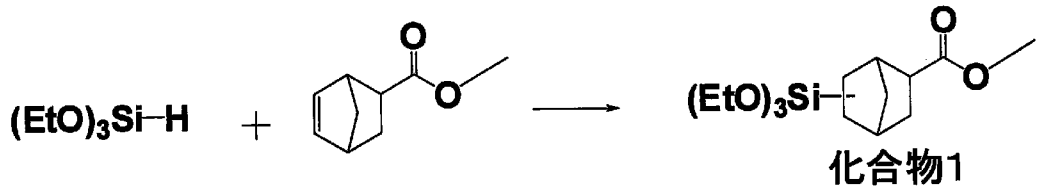
[0118] また、レジスト下層膜形成組成物より形成されるレジスト下層膜は、デュアルダマシンプロセスで用いられるビアホールが形成された基板に適用され、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み材として使用できる。また、凹凸のある半導体基板の表面を平坦化するための平坦化材として使用することもできる。

また、ＥＵＶレジストの下層膜としてはハードマスクとしての機能以外に以下の目的にも使用できる。ＥＵＶレジストとインターミキシングすることなく、ＥＵＶ露光（波長１３．５ｎｍ）に際して好ましくない露光光、例えば上述のＵＶやＤＵＶ（ＡｒＦ光、ＫｒＦ光）の基板又は界面からの反射を防止することができるＥＵＶレジストの下層反射防止膜として、上記レジスト下層膜形成組成物を用いることができる。ＥＵＶレジストの下層で効率的に反射を防止することができる。ＥＵＶレジスト下層膜として用いた場合は、プロセスはフォトレジスト用下層膜と同様に行うことができる。

実施例

[0119] （化合物１の合成）

[化25]



化合物1

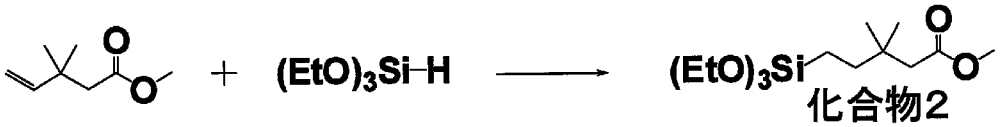
マグネチックスターラーを付けた２００ｍｌの４つ口フラスコに、１５．００ｇの５－ノルボルネン－２－カルボン酸メチル、３．７６ｇのｋａｒｓｔｅｄｔ‘ｓ触媒（白金（０）－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体の２質量％キシレン溶液）、１１２ｇのトルエンを入れ、１７．８１ｇのトリエトキシシランを１０分かけて滴下した。室温にて５時間攪拌後、反応液を濃縮乾燥し、得られた粗生成物を減圧蒸留にて精製を行い、化合物１を得た。

ＤＭＳＯ－d_6中の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）：０．６２～０．７９ｐｐ

ｍ（ｍ、１Ｈ）、１．１２～１．７９ｐｐｍ（ｍ、１５Ｈ）、２．２０～２．５０ｐｐｍ（ｍ、３Ｈ）、３．５７ｐｐｍ（ｑ、３Ｈ）、３．７０～３．７７ｐｐｍ（ｍ、６Ｈ）

[0120] （化合物２の合成）

[化26]

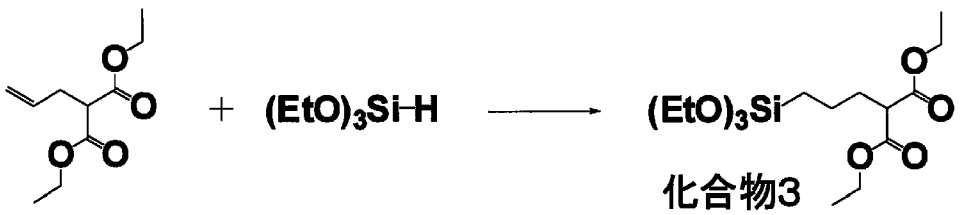


マグネチックスターラーを付けた２００ｍｌの４つ口フラスコに、１５．００ｇの３，３－ジメチル－４－ペンテン酸メチル、１．９１ｇのｋａｒｓｔｅｄｔ‘ｓ触媒（白金（０）－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体の２質量％キシレン溶液）、１１２ｇのトルエンを入れ、１９．０６ｇのトリエトキシシランを１０分かけて滴下した。室温にて５時間攪拌後、反応液を濃縮乾燥し、得られた粗生成物を減圧蒸留にて精製を行い、化合物２を得た。

ＤＭＳＯ－ｄ$_6$中の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）：０．５０ｐｐｍ（ｔ、２Ｈ）、０．９０ｐｐｍ（ｓ、６Ｈ）、１．１５ｐｐｍ（ｑ、９Ｈ）、１．３１ｐｐｍ（ｑｕｉｎｔ、２Ｈ）、２．２２ｐｐｍ（ｓ、２Ｈ）、３．５６ｐｐｍ（ｓ、３Ｈ）、３．７３ｐｐｍ（ｑ、６Ｈ）

[0121] （化合物３の合成）

[化27]



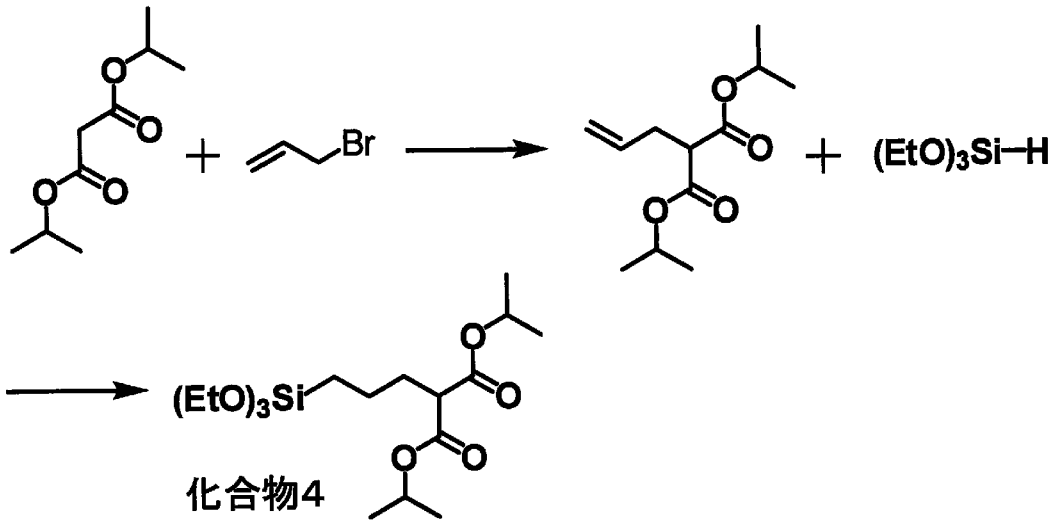
マグネチックスターラーを付けた２００ｍｌの４つ口フラスコに、１５．００ｇのアリルマロン酸ジエチル、１．９１ｇのｋａｒｓｔｅｄｔ‘ｓ触媒（白金（０）－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサ

ン錯体の２質量％キシレン溶液）、１１２ｇのトルエンを入れ、１３．５４ｇのトリエトキシシランを１０分かけて滴下した。室温にて５時間攪拌後、反応液を濃縮乾燥し、得られた粗生成物を減圧蒸留にて精製を行い、化合物３を得た。

ＤＭＳＯ－ｄ$_6$中の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）：０．６６ｐｐｍ（ｔ、２Ｈ）、１．１５ｐｐｍ（ｑ、９Ｈ）、１．３２ｐｐｍ（ｑｕｉｎｔ、２Ｈ）、１．７８ｐｐｍ（ｑ、２Ｈ）、３．４７ｐｐｍ（ｔ、１Ｈ）、３．７３ｐｐｍ（ｔ、６Ｈ）、４．１１ｐｐｍ（ｔ、４Ｈ）

[0122] （化合物４の合成）

[化28]



化合物4

マグネチックスターラーを付けた２００ｍｌの４つ口フラスコに、８．０１ｇのナトリウムｔｅｒｔ－ブトキシドと１００ｇのＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を入れ、反応容器内温を１７℃以下に保持しながら１８．０３ｇのマロン酸ジイソプロピルを滴下した。滴下終了後、反応容器に１０．０９ｇのアリルブロミドを加え、そのまま攪拌を行った。反応溶液を水、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルで抽出し、減圧蒸留にて精製を行い、反応中間体であるアリルマロン酸ジイソプロピルを得た。

ＣＤＣｌ$_3$中の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）；１．２０～１．２７ｐｐｍ（ｍ、１２Ｈ）、２．６２ｐｐｍ（ｔ、２Ｈ）、３．３４ｐｐｍ（ｍ、１Ｈ）

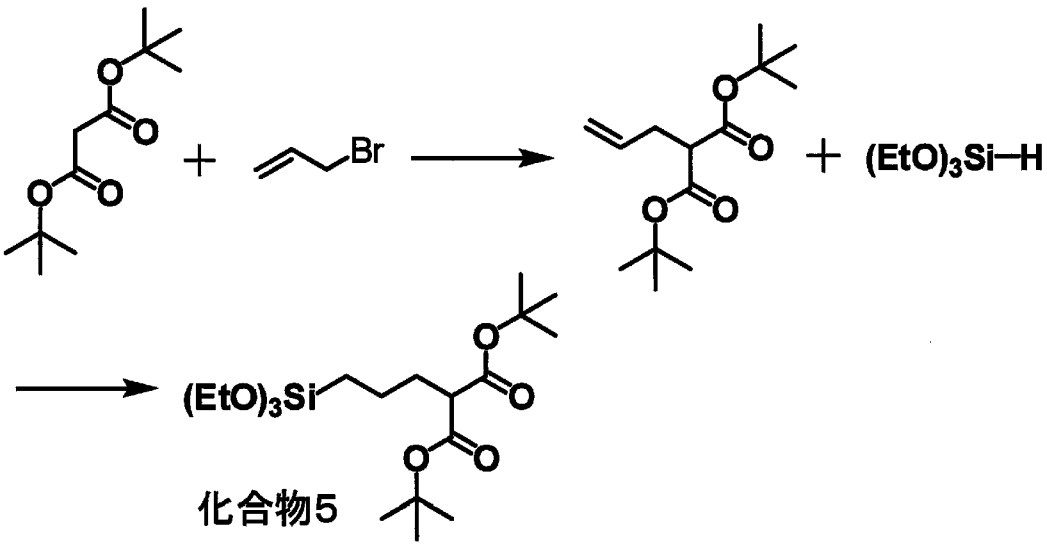
、５．０２～５．１４ｐｐｍ（ｍ、４Ｈ）、５．７７～５．９２ｐｐｍ（ｍ、１Ｈ）

マグネチックスターラーを付けた２００ｍｌの４つ口フラスコに、１０．００ｇのアリルマロン酸ジイソプロピル、１．９１ｇのｋａｒｓｔｅｄｔ‘ｓ触媒（白金（０）－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体の２質量％キシレン溶液）、７５．００ｇのトルエンを入れ、７．９２ｇのトリエトキシシランを１０分かけて滴下した。室温にて５時間撹拌後、反応液を濃縮乾燥し、得られた粗生成物を減圧蒸留にて精製を行い、化合物４を得た。

ＤＭＳＯ－ｄ$_6$中の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）：０．５６ｐｐｍ（ｔ、２Ｈ）、１．１１～１．１８ｐｐｍ（ｍ、２１Ｈ）、１．１８ｐｐｍ（ｑｕｉｎｔ、２Ｈ）、１．７６ｐｐｍ（ｑ、２Ｈ）、３．３４～３．３９ｐｐｍ（ｍ、１Ｈ）、３．７２ｐｐｍ（ｑ、６Ｈ）、４．９０～４．９５ｐｐｍ（ｍ、２Ｈ）

[0123] （化合物５の合成）

[化29]



化合物5

マグネチックスターラーを付けた２００ｍｌの４つ口フラスコに、８．０１ｇのナトリウムｔｅｒｔ－ブトキシドと１００ｇのＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を入れ、反応容器内温を１７℃以下に保持しながら１８．０３ｇの

マロン酸ジーｔｅｒｔ－プロピルを滴下した。滴下終了後、反応容器に１０．０９ｇのアリルブロミドを加え、そのまま攪拌を行った。反応溶液を水、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテルで抽出し、減圧蒸留にて精製を行い、反応中間体であるアリルマロン酸ジーｔｅｒｔ－ブチルを得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）ｉｎＣＤＣｌ$_3$；１．４８ｐｐｍ（ｓ、１８Ｈ）、２．５５ｐｐｍ（ｔ、２Ｈ）、３．１８～３．２４ｐｐｍ（ｍ、１Ｈ）、５．０２～５．１４ｐｐｍ（ｍ、２Ｈ）、５．７９～５．９２ｐｐｍ（ｍ、１Ｈ）

マグネチックスターラーを付けた２００ｍｌの４つ口フラスコに、１０．００ｇのアリルマロン酸ジーｔｅｒｔ－ブチル、１．９１ｇのｋａｒｓｔｅｄｔ‘ｓ触媒（白金（０）－１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン錯体の２質量％キシレン溶液）、７５．００ｇのトルエンを入れ、７．０５ｇのトリエトキシシランを１０分かけて滴下した。室温にて５時間攪拌後、反応液を濃縮乾燥し、得られた粗生成物を減圧蒸留にて精製を行い、化合物５を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）ｉｎＤＭＳＯ－ｄ$_6$：０．５６ｐｐｍ（ｔ、２Ｈ）、１．１３ｐｐｍ（ｔ、９Ｈ）、１．３１～１．４１ｐｐｍ（ｍ、２０Ｈ）、１．６９ｐｐｍ（ｑ、２Ｈ）、３．１６～３．２２ｐｐｍ（ｍ、１Ｈ）、３．７３ｐｐｍ（ｑ、６Ｈ）

[0124] （合成例１）

１５．４０ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．２３ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．３７ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．７２ｇ（全シラン中で６ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、１．６２ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の（５－（トリエトキシシリル）ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、３２．００ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．６６ｇを混合溶液に滴下した。

添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－１）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0125] （合成例２）

１５．４８ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．２４ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．３７ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．７３ｇ（全シラン中で６ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、１．５１ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の３－（トリエトキシシリル）プロピルコハク酸無水物、３１．９８ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．６９ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－２）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量

はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0126] （合成例３）

１５．４４ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．２３ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．３７ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．７２ｇ（全シラン中で６ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、１．５６ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の化合物１、３１．９９ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．６８ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－３）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0127] （合成例４）

１５．４７ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．２４ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．３７ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．７３ｇ（全シラン中で６ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、１．５２ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の化合物２、３１．９９ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．６９ｇを混合溶液に滴

下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－４）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0128] （合成例５）

１５．２９ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．２２ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．３６ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．７０ｇ（全シラン中で６ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、１．７８ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の化合物３、３２．０３ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．６１ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－５）に相当し

、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0129] （合成例６）

１５．２０ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．２１ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．３５ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．７０ｇ（全シラン中で６ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、１．７０ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の化合物４、３２．０５ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．５７ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－６）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0130] （合成例７）

１５．１２ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．２１ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．３４ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．６９ｇ（全シラン中で６ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、２．０３ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の化合物５、３２．０８ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスタ

ーラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．５３ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－７）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0131] （合成例８）

１５．６６ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．８８ｇ（全シラン中で１０．５ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．６９ｇ（全シラン中で８．５ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．６５ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の（５－（トリエトキシシリル）ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、０．４１ｇ（全シラン中で１ｍｏｌ％）の３－（トリエトキシシリルプロピル）ジアリルイソシアヌレート、３１．９４ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．７７ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノ

エチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－８）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0132]（合成例９）

１５．３７ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．８４ｇ（全シラン中で１０．５ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．６６ｇ（全シラン中で８．５ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、２．０７ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の化合物５、０．４１ｇ（全シラン中で１ｍｏｌ％）の３－（トリエトキシシリルプロピル）ジアリルイソシアヌレート、３２．０１ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．６４ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－９）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0133]（合成例１０）

１５．８０ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．８０ｇ（全シラン中で１０．０ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、２．０１ｇ（全シラン中で１０．０ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．６６ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の（５－（トリエトキシシリル）

ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、３１．９０ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．８３ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（５－１０）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0134] （合成例１１）

１５．５０ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、１．７７ｇ（全シラン中で１０．０ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．９７ｇ（全シラン中で１０．０ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、２．０９ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の化合物５、３１．９８ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．７０ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセント

となるように調整した。得られたポリマーは式（５－１１）に相当し、ＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0135] （合成例１２）

１５．１７ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、２．６０ｇ（全シラン中で１５ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、２．０１ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の３－（トリエトキシシリルプロピル）ジアリルイソシアヌレート、１．５９ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の５－（トリエトキシシリル）ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、３２．０６ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．５６ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマー式（５－１２）のＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0136] （合成例１３）

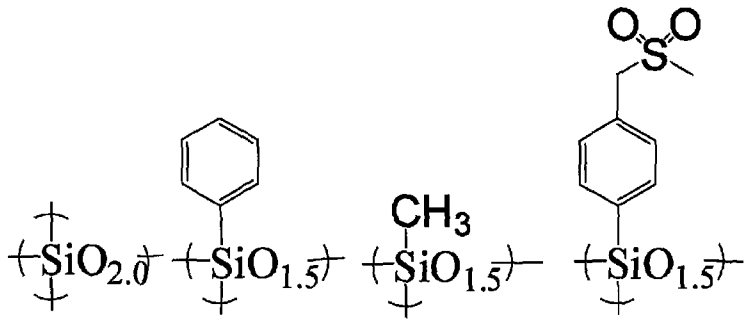
１４．９０ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、２．５５ｇ（全シラン中で１５ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．９７ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の３－（トリエトキシシリルプロピル）ジアリルイソシアヌレート、２．０１ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の化合物５、３２．１３ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．４４ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコ

を移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマー式（５－１３）のＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[0137] （合成例１４）

１５．８９ｇ（全シラン中で７５ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、２．１８ｇ（全シラン中で１２ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１．４１ｇ（全シラン中で７ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．７７ｇ（全シラン中で６ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、３１．８８ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．８８ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマー式（Ｅ－１）のＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１６００であった。

[化30]

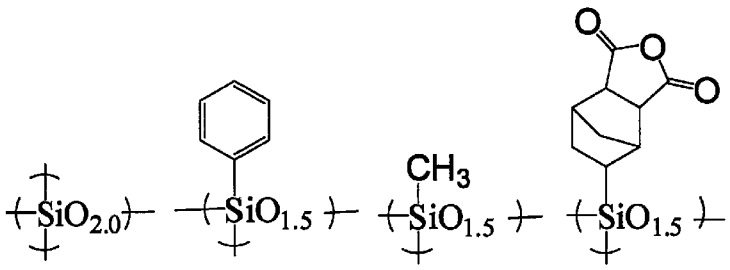


式(Ｅ－１)

[0138] （比較合成例１）

４．３０ｇ（全シラン中で２０ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、３．６８ｇ（全シラン中で２０ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１０．２４ｇ（全シラン中で５０ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、３．３９ｇ（全シラン中で１０ｍｏｌ％）の（５－（トリエトキシシリル）ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、３２．４３ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸５．９６ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマー式（Ｅ－２）のＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ８００であった。

[化31]

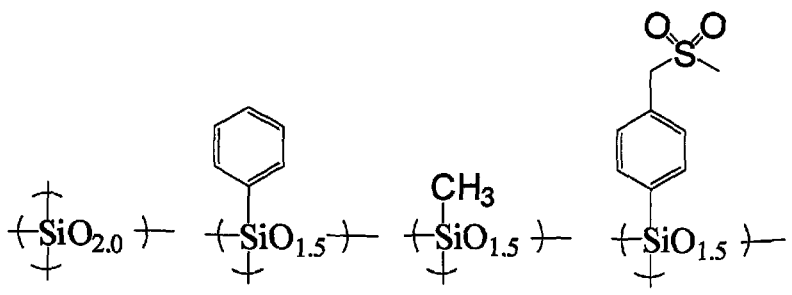


式(Ｅ－２)

[0139] （比較合成例２）

４．３７ｇ（全シラン中で２０ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、３．７４ｇ（全シラン中で２０ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１０．４１ｇ（全シラン中で５０ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、３．０５ｇ（全シラン中で１０ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、３２．３７ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．０５ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマー式（Ｅ－３）のＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１０００であった。

[化32]

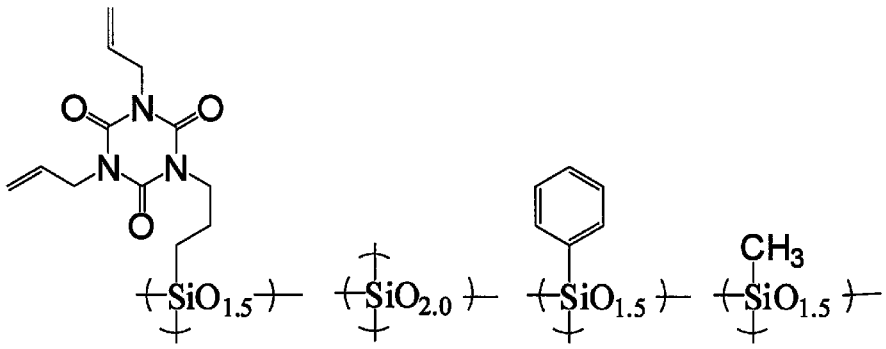


式(Ｅ－３)

[0140] （比較合成例３）

４．１５ｇ（全シラン中で２０ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、３．５５ｇ（全シラン中で２０ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、９．８８ｇ（全シラン中で５０ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、４．１２ｇ（全シラン中で１０ｍｏｌ％）の３－（トリエトキシシリルプロピル）ジアリルイソシアヌレート、３２．５５ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸５．７５ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマー式（Ｅ－４）のＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ１０００であった。

[化33]

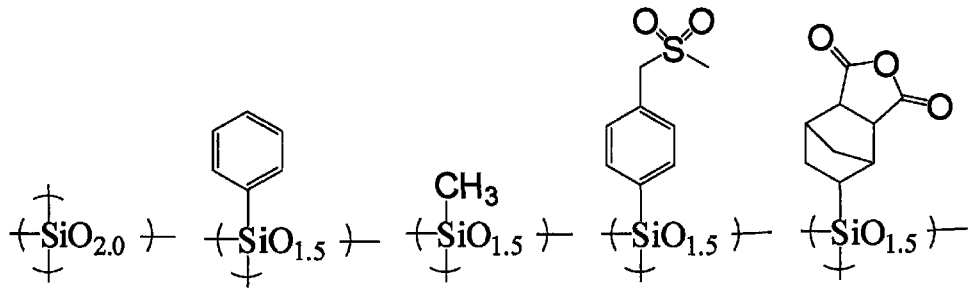


式(Ｅ－４)

[0141] （比較合成例４）

４．３４ｇ（全シラン中で２０ｍｏｌ％）のテトラエトキシシラン、３．７１ｇ（全シラン中で２０ｍｏｌ％）のメチルトリエトキシシラン、１０．３２ｇ（全シラン中で５０ｍｏｌ％）のフェニルトリメトキシシラン、１．５１ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、１．７１ｇ（全シラン中で５ｍｏｌ％）の（５－（トリエトキシシリル）ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、３２．４０ｇのアセトンを１００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて撹拌しながら０．０１ｍｏｌ／ｌの塩酸６．００ｇを混合溶液に滴下した。添加後、８５℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で２４０分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２１ｇを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル２０／８０の溶媒比率として１４０℃における固形残物換算で１５重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマー式（Ｅ－５）のＧＰＣによる重量平均分子量はポリスチレン換算でＭｗ９００であった。

[化34]



式(E－5)

[0142] （レジスト下層膜の調整）

上記合成例１乃至１４、比較合成例１乃至４で得られたケイ素含有ポリマー、酸、硬化触媒、添加剤、溶媒、水を表１に示す割合で混合し、０．１μｍのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、レジスト下層膜形成用組成物の溶液をそれぞれ調製した。

表１及び表２中でマレイン酸はＭＡ、（３－トリエトキシシリプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾールはＩＭＩＤＴＥＯＳ、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートはＴＰＳ１０５、マレイン酸モノトリフェニルスルフォニウムはＴＰＳＭＡ、トリフェニルスルホニウムカンファスルホネートはＴＰＳＣＳ、（５－（トリエトキシシリル）ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物はＮｏｒＡｎＴＥＯＳ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートはＰＧＭＥＡ、プロピレングリコールモノエチルエーテルはＰＧＥＥと略した。水は超純水を用いた。各添加量は質量部で示した。ポリマーの添加量はポリマー溶液の質量ではなく、ポリマーの質量である。

[表1]

表１

	ポリマー	酸	硬化触媒	添加剤	溶剤		水
実施例１	合成例１	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例２	合成例２	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例３	合成例３	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例４	合成例４	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例５	合成例５	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例６	合成例６	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例７	合成例７	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例８	合成例８	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例９	合成例９	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例１０	合成例１０	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例１１	合成例１１	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例１２	合成例１２	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例１３	合成例１３	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例１４	合成例１４	MA	IMIDTEOS	NorAnTEOS	PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006	0.10	7	80	13
実施例１５	合成例１４	MA	IMIDTEOS	化合物５	PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.06	0.012	0.10	7	80	13

[表2]

表２

	ポリマー	酸	硬化触媒	添加剤	溶剤		水
実施例１６	合成例１	MA	TPSMA		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例１７	合成例１	MA	TPS105		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例１８	合成例１	MA	TPSCS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
実施例１９	合成例１	MA	IMIDTEOS	TPS105	PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006	0.02	7	80	13
実施例２０	合成例１	MA	IMIDTEOS	TPSCS	PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006	0.02	7	80	13
実施例２１	合成例１	MA	TPSMA	TPS105	PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.02	0.02	7	80	13
実施例２２	合成例１	MA	TPSMA	TPSCS	PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.02	0.02	7	80	13
比較例１	比較合成例１	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
比較例２	比較合成例２	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
比較例３	比較合成例３	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13
比較例４	比較合成例４	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
（質量部）	2	0.02	0.006		7	80	13

[0143] （光学定数測定）

実施例１乃至２２、比較例１乃至４で調製したＳｉ含有レジスト下層膜形成組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上にそれぞれ塗布した。ホットプレート上で２００℃１分間加熱し、Ｓｉ含有レジスト下層膜（膜厚０．０５μｍ）を形成した。そして、これらのレジスト下層膜を分光エリプソメーター（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製、ＶＵＶ－ＶＡＳＥＶＵ－３０２）を用い、波長１９３ｎｍでの屈折率（ｎ値）及び光学吸光係数（ｋ値、減衰係数とも呼ぶ）を測定した。

[0144]（ドライエッチング速度の測定）

ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものを用いた。

ＥＳ４０１（日本サイエンティフィック製）：CF_4

ＲＩＥ－１０ＮＲ（サムコ製）：O_2

実施例１乃至２２、比較例１乃至４で調製したＳｉ含有レジスト下層膜形成組成物の溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で２４０℃１分間加熱し、Ｓｉ含有レジスト下層膜（膜厚０．０８μｍ（CF_4ガスでのエッチング速度測定用）、０．０５μｍ（O_2ガスでのエッチング速度測定用）をそれぞれ形成した。また、同様に有機下層膜形成組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗膜を形成（膜厚０．２０μｍ）した。エッチングガスとしてO_2ガスを使用してドライエッチング速度を測定し、実施例１乃至２２、比較例１乃至４のＳｉ含有レジスト下層膜のドライエッチング速度との比較を行った。

[表3]

表３

	屈折率	光学吸収係数	フッ素系ガスエッチレート	酸素系ガス耐性
実施例１	１．６４	０．２７	２３	０．０３
実施例２	１．６４	０．２８	２３	０．０３
実施例３	１．６４	０．２７	２３	０．０３
実施例４	１．６３	０．２７	２３	０．０３
実施例５	１．６５	０．２８	２３	０．０４
実施例６	１．６４	０．２７	２４	０．０４
実施例７	１．６３	０．２８	２４	０．０４
実施例８	１．７０	０．１８	２４	０．０３
実施例９	１．６９	０．１９	２５	０．０３
実施例１０	１．７０	０．２０	２３	０．０３
実施例１１	１．７１	０．２１	２３	０．０３
実施例１２	１．６７	０．０８	２３	０．０３
実施例１３	１．６７	０．０９	２４	０．０３
実施例１４	１．６４	０．２７	２３	０．０３
実施例１５	１．６５	０．２８	２３	０．０３

[表4]

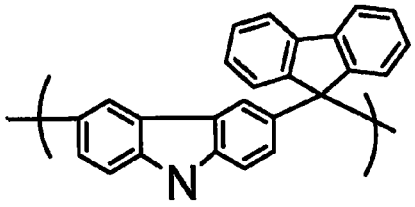
表４

	屈折率	光学吸収係数	フッ素系ガスエッチレート	酸素系ガス耐性
実施例１６	１．６３	０．２８	２３	０．０３
実施例１７	１．６３	０．２７	２４	０．０３
実施例１８	１．６３	０．２８	２３	０．０３
実施例１９	１．６３	０．２８	２３	０．０３
実施例１０	１．６３	０．２８	２３	０．０３
実施例２１	１．６２	０．２９	２３	０．０３
実施例２２	１．６２	０．２９	２３	０．０３
比較例１	１．８５	０．７１	２１	０．０５
比較例２	１．８０	０．８１	２２	０．０５
比較例３	１．９２	０．７６	２３	０．０６
比較例４	１．８３	０．７６	２２	０．０５

[0145] 有機レジスト下層膜Ａの調整

窒素下、１００mL四口フラスコにカルバゾール（６．６９ｇ、０．０４０ｍｏｌ、東京化成工業（株）製）、９－フルオレノン（７．２８ｇ、０．０４０ｍｏｌ、東京化成工業（株）製）、パラトルエンスルホン酸一水和物（０．７６ｇ、０．００４０ｍｏｌ、東京化成工業（株）製）を加え、１，４－ジオキサン（６．６９ｇ、関東化学（株）製）を仕込み撹拌し、１００℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。２４時間後６０℃まで放冷後、クロロホルム（３４ｇ、関東化学（株）製）を加え希釈し、メタノール（１６８ｇ、関東化学（株）製）へ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で８０℃、２４時間乾燥し、目的とするポリマー（式（Ｅ－６）、以下ＰＣｚＦＬと略す）９．３７ｇを得た。

[化39]



式（Ｅ－６）

ＰＣｚＦＬの^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定結果は以下の通りであった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＤＭＳＯ－ｄ$_{6}$）：δ７．０３－７．５５（br，１２Ｈ），δ７．６１－８．１０（br，４Ｈ），δ１１．１８（br，１Ｈ）

ＰＣｚＦＬのＧＰＣによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Ｍｗは２８００、多分散度Ｍｗ／Ｍｎは１．７７であった。

[0146] 得られた樹脂２０ｇに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名パウダーリンク１１７４）３．０ｇ、触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホネート０．３０ｇ、界面活性剤としてメガファックＲ－３０（大日本インキ化学（株）製、商品名）０．０６ｇを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート８８ｇに溶解させ溶液とした。その後、孔径０．１０μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過して、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0147] （レジストパターニング評価：有機溶媒での現像を行うＮＴＤ工程を経由した評価）

上記で得られた有機下層膜（Ａ層）形成組成物をシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で２４０℃で６０秒間ベークし、膜厚２００ｎｍの有機下層膜（Ａ層）を得た。その上に、実施例１乃至１１，１４乃至２２、比較例１乃至４で得られたＳｉ含有レジスト下層膜（Ｂ層）形成組成物を塗布し、ホットプレート上で２４０℃で６０秒間ベークし、Ｓｉ含有レジスト下層膜（Ｂ層）を得た。Ｓｉ含有レジスト下層膜（Ｂ層）の膜厚は３５ｎｍであった。

Ｂ層の上に市販のフォトレジスト溶液（富士フイルム（株）製、商品名ＦＡｉＲＳ－９５２１ＮＴ０５）をスピナーによりそれぞれ塗布し、ホットプレート上で１００℃にて１分間加熱し、膜厚８５ｎｍのフォトレジスト膜（Ｃ層）を形成した。

（株）ニコン製ＮＳＲ－Ｓ３０７Ｅスキャナー（波長１９３ｎｍ、ＮＡ、σ

：０．８５、０．９３／０．８５）を用い、現像後にフォトレジストのライン幅及びそのライン間の幅が０．０６０μｍ、すなわち０．０６０μｍのラインアンドスペース（Ｌ／Ｓ）＝１／２のデンスラインが形成されるように設定されたマスク、また現像後にフォトレジストのライン幅及びそのライン間の幅が０．０５８μｍ、すなわち０．０５８μｍのラインアンドスペース（Ｌ／Ｓ）＝１／１のデンスラインが形成されるように設定されたマスクにそれぞれを通して露光を行った。その後、ホットプレート上１００℃で６０秒間ベークし、冷却後、酢酸ブチル（溶剤現像液）を用いて６０秒現像し、レジスト下層膜（Ｂ層）上にネガ型のパターンを形成した。得られたフォトレジストパターンについて、大きなパターン剥がれやアンダーカット、ライン底部の太り（フッティング）が発生しないものを良好として評価した。

[0148] 表５、表６にリソグラフィー評価後のレジストのすそ形状を観察した結果を示した。

[表5]

表５

	パターンの幅と間隔 1／1	パターンの幅と間隔 1／2
実施例１	良好	良好
実施例２	良好	良好
実施例３	良好	良好（一部剥がれ）
実施例４	良好	良好（一部剥がれ）
実施例５	良好	良好（一部剥がれ）
実施例６	良好	良好（一部剥がれ）
実施例７	良好	良好
実施例８	良好	良好
実施例９	良好	良好
実施例１０	良好	良好
実施例１１	良好	良好
実施例１４	良好	良好
実施例１５	良好	良好

[表6]

表6

	パターンの幅と間隔 1／1	パターンの幅と間隔 1／2
実施例１６	良好	良好
実施例１７	良好	良好
実施例１８	良好	良好
実施例１９	良好	良好
実施例２０	良好	良好
実施例２１	良好	良好
実施例２２	良好	良好
比較例１	不良（大きな剥がれ）	不良（大きな剥がれ）
比較例２	不良（大きな剥がれ）	不良（大きな剥がれ）
比較例３	不良（大きな剥がれ）	不良（大きな剥がれ）
比較例４	不良（大きな剥がれ）	不良（大きな剥がれ）

[0149] （レジストパターニング評価：アルカリ現像液での現像を行うＰＴＤ工程を経由した評価）

上記で得られた有機下層膜（Ａ層）形成組成物をシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で２４０℃で６０秒間ベークし、膜厚２００ｎｍの有機下層膜（Ａ層）を得た。その上に、実施例１２乃至１３、比較例１乃至４で得られたＳｉ含有レジスト下層膜（Ｂ層）形成組成物を塗布し、ホットプレート上で２４０℃で６０秒間ベークし、Ｓｉ含有レジスト下層膜（Ｂ層）を得た。Ｓｉ含有レジスト下層膜（Ｂ層）の膜厚は３５ｎｍであった。B層の上に市販のフォトレジスト溶液（ＪＳＲ（株）製、商品名ＡＲ２７７２）をスピナーによりそれぞれ塗布し、ホットプレート上で１１０℃にて６０秒間ベークし、膜厚１２０ｎｍのフォトレジスト膜（Ｃ層）を形成した。レジストのパターニングはＮＩＫＯＮ社製ＡｒＦ露光機Ｓ－３０７Ｅ（波長１９３ｎｍ、ＮＡ、σ：０．８５、０．９３／０．８５（Ｄｉｐｏｌｅ）液浸液：水）を用いて行った。ターゲットは現像後にフォトレジストのライン幅およびそのライン間の幅が０．０６５μｍである、いわゆるラインアンドスペー

ス（デンスライン）が形成されるように設定されたマスクを通して露光を行った。

その後、ホットプレート上１１０℃で６０秒間ベークし、冷却後、６０秒シングルパドル式工程にて２．３８質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（現像液）で現像した。得られたフォトレジストパターンについて、大きなパターン剥がれやアンダーカット、ライン底部の太り（フッティング）が発生しないものを良好とて評価した。

表７にリソグラフィー評価後のレジストのすそ形状を観察した結果を示した。

[表7]

表７

実施例１２	良好
実施例１３	良好
比較例１	不良（大きな剥がれ）
比較例２	不良（大きな剥がれ）
比較例３	不良（大きな剥がれ）
比較例４	不良（大きな剥がれ）

産業上の利用可能性

[0150] 半導体装置の製造に用いることのできるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供する。ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供する。また、反射防止膜として使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供する。

請求の範囲

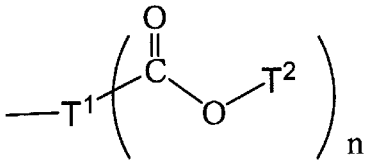
［請求項1］ シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含み、該加水分解性シランが式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランを含み、且つ該式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランが全シランの５０モル％未満である、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

［化1］

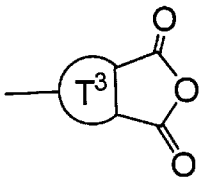
$$R^1{}_aR^2{}_bSi(R^3)_{4-(a+b)} \qquad 式(1)$$

〔式中、Ｒ[1]は式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）、式（１－４）、又は式（１－５）：

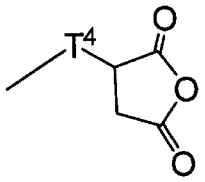
［化2］



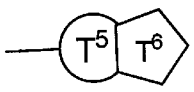
式(1－1)



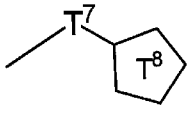
式(1－2)



式(1－3)



式(1－4)



式(1－5)

（式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）、式（１－４）、及び式（１－５）中、Ｔ[1]、Ｔ[4]及びＴ[7]はそれぞれアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、２級アミノ基、又はそれらの組み

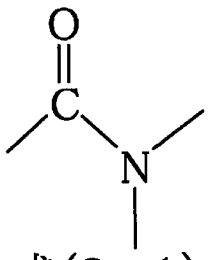
合わせであり、Ｔ[2]はアルキル基であり、Ｔ[3]及びＴ[5]はそれぞれ脂肪族環、又は芳香族環であり、Ｔ[6]及びＴ[8]はそれぞれラクトン環である。ｎは１又は２の整数を示す。）で示される基を含む一価の有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。Ｒ[2]はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。Ｒ[3]はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基である。ａは１の整数を示し、ｂは０又は１の整数を示し、ａ＋ｂは１又は２の整数を示す。〕、

[化3]

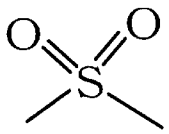
$$R^{4}_{a_1}R^{5}_{b_1}Si(R^{6})_{4-(a_1+b_1)} \qquad 式(2)$$

〔式中、Ｒ[4]は式（２－１）、式（２－２）、又は式（２－３）：

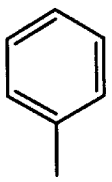
[化4]



式(2－1)



式(2－2)



式(2－3)

で示される基を含む一価の有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。Ｒ[5]はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものである。Ｒ[6]はアルコキシ基

、アシルオキシ基、又はハロゲン基である。a_1は１の整数を示し、b_1は０又は１の整数を示し、a_1+b_1は１又は２の整数を示す。〕。

［請求項2］ 式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランは、全シランの５乃至４５モル％である請求項１に記載のレジスト下層膜形成組成物。

［請求項3］ 式（２）で示される加水分解性シランは、R^4が式（２－１）で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、R^4が式（２－２）で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、R^4が式（２－３）で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、又はそれらの混合物である請求項１又は請求項２に記載のレジスト下層膜形成組成物。

［請求項4］ 式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランは、式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランをモル比で１：０．０１乃至１０の割合で含有する請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

［請求項5］ 加水分解性シランが、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランと、その他の加水分解性シランとを含み、その他の加水分解性シランが式（３）：

［化5］

$$R^7_{a_2}Si(R^8)_{4-a_2} \qquad \text{式（３）}$$

（式中、R^7はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有

機基であり、且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R^8はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、a_2は０乃至３の整数を示す。）で示される化合物、及び式（４）：

[化6]

$$[R^9_cSi(R^{10})_{3-c}]_2Y_{b_2} \quad 式(4)$$

（式中、R^9はアルキル基で且つＳｉ－Ｃ結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R^{10}はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、Ｙはアルキレン基又はアリーレン基を示し、b_2は０又は１の整数を示し、ｃは０又は１の整数である。）で示される化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種の有機ケイ素化合物である請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] 請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載の式（１）で示される加水分解性シランと、請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載の式（２）で示される加水分解性シランと、請求項５に記載の式（３）で示される加水分解性シランとの加水分解物をポリマーとして含むレジスト下層膜形成組成物。

[請求項7] 更に加水分解触媒として酸を含む請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項8] 更に水を含む請求項１乃至請求項７のいずれか１項に記載レジスト下層膜形成組成物。

[請求項9] 請求項１乃至請求項８のいずれか１項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜。

[請求項10] 請求項１乃至請求項８のいずれか１項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成しレジスト下層膜を形成する工程

、前記下層膜の上にレジスト用組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジストとレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項11] 半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に請求項１乃至請求項８のいずれか１項に記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜の上にレジスト用組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、パターン化されたレジスト下層膜により有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。