

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043407 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/04 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030753
- (22) 国際出願日: 2017年8月28日(28.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-167251 2016年8月29日(29.08.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社
(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/
JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町
三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 遠藤 勇樹(Endo, Yuki); 〒9392792 富山
県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業
株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 谷
口 博昭(Yaguchi, Hiroaki); 〒9392792 富山
県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株
式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 中
島 誠(Nakajima, Makoto); 〒9392792 富山
県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式
会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標
事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK
OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田
駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバ
ントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: ACETAL-PROTECTED SILANOL GROUP-CONTAINING POLYSILOXANE COMPOSITION

(54) 発明の名称: アセタール保護されたシラノール基を含むポリシロキサン組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a composition containing an acetal-protected polysiloxane, which is able to be used as a photosensitive composition or a coating composition for forming a flat film on a substrate to be processed for performing pattern reversal. [Solution] A coating composition or photosensitive composition which contains a polysiloxane that is obtained from a hydrolysis-condensation product of a hydrolyzable silane having 2 to 4 hydrolyzable groups in each molecule by acetal-protecting a silanol group of the hydrolysis-condensation product, and wherein the hydrolysis-condensation product contains an organic group at a molar ratio satisfying $0 \leq (\text{organic group})/(\text{Si}) \leq 0.29$ on average, said organic group being bonded to a silicon atom by means of an Si-C bond. A method for manufacturing a semiconductor device, which comprises: a step (A) for forming a resist film on a semiconductor substrate; a step (B) for obtaining a resist pattern by exposing the resist film to light and by developing the resist after the light exposure; a step (C) for embedding a polysiloxane in the patterned resist film by applying a coating composition of the present invention thereto; a step (D) for reversing the pattern by etching the resist film after curing the embedded polysiloxane; and a step (E) for processing the substrate with use of the polysiloxane film.

(57) 要約: 【課題】 被加工基板上に平坦な膜を形成しパターン反転を行う被覆組成物や、感光性組成物として利用できるアセタール保護されたポリシロキサンを含む組成物を提供する。【解決手段】 分子内に2乃至4個の加水分解性基を有する加水分解性シランの加水分解縮合物より、該縮合物が有するシラノール基をアセタール保護して得られたポリシロキサンを含む被覆組成物または感光性組成物であって、該加水分解縮合物はSi-C結合でケイ素原子に結合する有機基が平均として、 $0 \leq (\text{該有機基})/(\text{Si}) \leq 0.29$ のモル比割合で存在する該被覆組成物または感光性組成物。半導体基板上にレジスト膜を形成する工程(A)、前記レジスト膜を露光し、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(B)、パターン化されたレジスト膜上に本件被覆用組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程(C)、埋め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、レジスト膜をエッチングしてパターンを反転する工程(D)、ポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程(E)を含む半導体装置の製造方法。

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

アセタール保護されたシラノール基を含むポリシロキサン組成物

技術分野

[0001] 感光性組成物、微細パターンを形成するためのパターン反転のための被覆組成物等に利用するアセタール保護されたシラノール基を含むポリシロキサンを含む組成物に関する。

背景技術

[0002] 基板上に微細なパターンを形成し、このパターンに従ってエッチングを行い基板を加工する技術は半導体製造の分野で広く用いられている。

リソグラフィー技術の進展に伴い微細パターン化が進み、 k_1rF エキシマレーザー、 A_1rF エキシマレーザーが用いられ、更に電子線やEUV（極端紫外線）を用いた露光技術が検討されている。

[0003] パターン形成技術の一つとして、パターン反転法がある。半導体基板上にレジストパターンを形成し、そのレジストパターンをシリコン系塗布液で被覆する。これによりレジストパターン間にシリコン系塗布液が充填され、その後焼成し、塗膜を形成する。その後シリコン含有塗膜の上部をフッ素系ガスでエッチングによりエッチバックしてレジストパターン上部を露出させ、そしてガスを変えてレジストパターンを酸素系エッチングガスで除去して、レジストパターンが消失しシリコン系塗膜に由来するシリコン系のパターンが残り、パターンの反転が行われる。

[0004] この反転パターンが形成されたシリコン系膜をエッチングマスクとして、その下層や基板のエッチングを行うと反転パターンが転写され、基板上にパターンが形成される。

その様な反転パターンを利用したパターンの形成方法として、水素原子、フッ素原子、炭素数1乃至5の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニル基、又

はアリール基を有するシランと、テトラエトキシシランとの共加水分解によるポリシロキサンとエーテル系溶剤を用いた材料を利用する発明がある（特許文献1参照）。

また、ポリアルキルシロキサンを用いた材料を利用する発明がある（特許文献2参照）。

ケイ素原子と直接結合している水酸基の一部の水素原子がアセタール基で置換されていて、 $(\text{アセタール基}) / (\text{Si}) \geq 0.3$ のモル比割合で存在するポリシロキサンと、そのポリシロキサンを用いた感光性樹脂組成物が開示されている（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-118373号公報

特許文献2：特開2008-287176号公報

特許文献3：特開2009-263522号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] レジストパターン上にパターン反転のためのポリシロキサン組成物を塗布する方法では、レジストパターンを酸素系ガスで消失して反転パターンを得る時にエッチング耐性の向上が求められている。エッチング耐性の向上のために高シリコン含有のポリシロキサン組成物にしたときに保存安定性に問題がある場合が多い。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明では高シリコン含有率を有するポリシロキサン組成物であり、それらのシラノール基をアセタール基で保護することによりエッチング耐性の向上と、組成物の保存安定性の向上が両立できることが判った。そして、シラノール基をアセタール保護したポリシロキサン組成物は酸発生剤を含むことにより感光性を有している。シラノール基をアセタール保護したポリシロキ

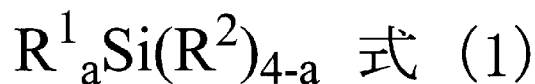
サンと光酸発生剤とを組み合わせることにより感光性組成物（レジスト）としても使用可能である。

[0008] 本発明はレジストパターン上にパターン反転のためのポリシロキサン組成物と、感光性ポリシロキサン組成物を提供する。

[0009] 本発明は第1観点として、分子内に2乃至4個の加水分解性基を有する加水分解性シランの加水分解縮合物より、該縮合物が有するシラノール基をアセタール保護して得られたポリシロキサンを含む被覆組成物または感光性組成物であって、該加水分解縮合物はSi-C結合でケイ素原子に結合する有機基が平均として、 $0 \leq (\text{該有機基}) / (\text{Si}) \leq 0.29$ のモル比割合で存在する該被覆組成物または感光性組成物、

[0010] 第2観点として、上記加水分解性シランが式(1)：

[化1]



(式(1)中、 R^1 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、アルコキシアリール基、アルケニル基、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^2 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 は0乃至3の整数を示す。)で表される加水分解性シランを含む加水分解性シランである第1観点に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[0011] 第3観点として、式(1)で表される前記加水分解性シランが式(1)中、 a が0であるテトラアルコキシシラン、式(1)中 a が1であるメチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン又はフェニルトリアルコキシシラン、式(1)中 a が2であるジメチルジアルコキシシランのうちいずれかを含む第2観点に記載の被覆組成物または感光性組成物。

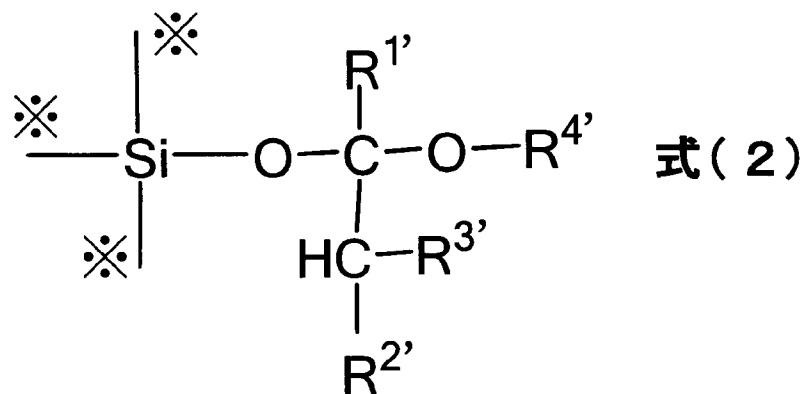
[0012] 第4観点として、前記加水分解性シランが式(1)中、 a が0である加水分解性シランを71モル%乃至100モル%、式(1)中 a が1である加水分解性シランを71モル%乃至100モル%、式(1)中 a が2である加水分解性シランを71モル%乃至100モル%、式(1)中 a が3である加水分解性シランを71モル%乃至100モル%を含む第3観点に記載の被覆組成物または感光性組成物。

解性シランを 0 モル%乃至 29 モル%の割合で含むものである第 2 観点に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[0013] 第 5 観点として、前記加水分解性シランが式 (1) 中、a が 0 である加水分解性シランを 85.5 モル%乃至 100 モル%、a が 2 である加水分解性シランを 0 モル%乃至 14.5 モル%の割合で含むものである第 2 観点に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[0014] 第 6 観点として、シラノール基をアセタール保護して得られたポリシロキサンが、式 (2) で表される部分構造を有するポリシロキサンである第 1 観点に記載の被覆組成物または感光性組成物。

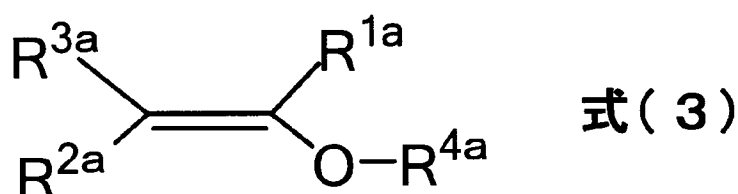
[化2]



(上記式 (2) において、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ 、及び $\text{R}^{3'}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表し、 $\text{R}^{4'}$ は炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を示し、 $\text{R}^{2'}$ と $\text{R}^{4'}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。※印は隣接原子との結合を示す。)

[0015] 第 7 観点として、シラノール基のアセタール保護が式 (3) で表されるビニルエーテルで行われるものである第 1 観点に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[化3]



(上記式(3)において、 R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} はそれぞれ水素原子、又は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、 R^{4a} は炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、 R^{2a} と R^{4a} は互いに結合して環を形成していてもよい。)

[0016] 第8観点として、式(3)で表されるビニルエーテルがエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、3、4-ジヒドロ-2H-ピラン又は2、3-ジヒドロフランである第7観点に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[0017] 第9観点として、更に熱酸発生剤又は光酸発生剤を含む第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載の被覆組成物であって、レジストパターン上、又はレジストパターンを下層に転写した有機下層膜上に被覆される上記被覆組成物、

[0018] 第10観点として、更に水、酸、クエンチャー、及び硬化触媒からなる群から選ばれた一つ以上を含む第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載の被覆組成物。

[0019] 第11観点として、第1観点乃至第8観点のいずれか一つに被覆組成物に更に光酸発生剤を含むレジスト組成物。

[0020] 第12観点として、半導体基板上にナノインプリント法によるパターンを形成する工程(I)、パターン上に第1観点乃至第10観点のいずれか一つに記載の被覆組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程(II)、埋め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、ナノインプリント法によるパターンをエッチング又はアッシングしてパターンを反転する工程(III)、ポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程(IV)を含む半導体装置の製造方法。

[0021] 第13観点として、半導体基板上にレジスト膜を形成する工程(A)、前記レジスト膜を露光し、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(B)、パターン化されたレジスト膜上に第1観点乃至第10観点のいずれ

れか一つに記載の被覆組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程（C）、埋め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、レジスト膜をエッチング又はアッシングしてパターンを反転する工程（D）、ポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程（E）を含む半導体装置の製造方法。

[0022] 第14観点として、半導体基板上に有機下層膜を形成する工程（a）、その上にシリコンハードマスク形成組成物を塗布し焼成しシリコンハードマスクを形成する工程（b）、前記シリコンハードマスクの上にレジスト用組成物を塗布しレジスト層を形成する工程（c）、前記レジスト膜を露光し、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（d）、レジストパターンに第1観点乃至第10観点のいずれか一つに記載の被覆組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程（e）、埋め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、レジスト膜をエッチング又はアッシングしてパターンを反転させる工程（f）、反転パターンによりシリコンハードマスクをエッチングする工程（g）、パターン化されたシリコンハードマスクにより有機下層膜をエッチングしパターン化された有機下層膜を形成する工程（h）、パターン化された有機下層膜により基板を加工する工程（i）を含む半導体装置の製造方法。

[0023] 第15観点として、半導体基板上に有機下層膜を形成する工程（1）、その上にシリコンハードマスク形成組成物を塗布し焼成しシリコンハードマスクを形成する工程（2）、前記シリコンハードマスクの上にレジスト用組成物を塗布しレジスト層を形成する工程（3）、前記レジスト膜を露光し、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（4）、レジストパターンによりシリコンハードマスクをエッチングする工程（5）、パターン化されたシリコンハードマスクにより有機下層膜をエッチングしパターン化された有機下層膜を形成する工程（6）、パターン化された有機下層膜に第1観点乃至第10観点のいずれか一つに記載の被覆組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程（7）、埋め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、有機下層膜をエッチング又はアッシングしてパターンを反転する工程（8）、

ポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程（９）を含む半導体装置の製造方法。

[0024] 第１６観点として、半導体基板上に第１１観点到記載のレジスト組成物によりレジスト膜を形成する工程（ｉ）、前記レジスト膜を露光し、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（ｉｉ）、パターン化されたレジスト膜で基板を加工する工程（ｉｉｉ）を含む半導体装置の製造方法である。

発明の効果

[0025] 本発明ではポリシロキサンを含む被覆組成物は、被加工基板上に形成されレジストパターン上、又はレジストパターンを下層に転写したパターン化された有機下層膜とインターミキシングすることなく、このレジストパターン上、又はレジストパターンを下層に転写したパターン化された有機下層膜上に被覆して、該レジストパターン間、又は有機下層膜のパターン間に良好に埋め込む（充填）ことができる。

ポリシロキサンを含む被覆組成物は硬化してポリシロキサンを形成し、後にエッチング（ガスエッチング）によるエッチバックにより平坦な面を形成することができる。更に有機下層膜はアッシング（灰化处理）により除去することができるので、レジストや有機下層膜によるパターンを、ポリシロキサンの被覆組成物が充填されてできたポリシロキサンのパターンに反転することができる。これらの反転パターンにより被加工基板の加工を行うことができる。

[0026] 対象とする被加工基板とその上に被覆される膜との密着性が、有機下層膜よりポリシロキサンを含む被覆組成物による膜の方が改善される場合には、このようなパターンの反転を用いることによって、密着性の高い膜により被加工基板を加工することができる。

[0027] 本発明では、ポリシロキサンはアセタール保護されたシラノール基を含むものであり、酸発生剤により生じた酸によりアセタール基が脱離してシラノール基を生じ、そのシラノール基により架橋が形成される。シラノール基が

アセタール基により保護されているため、組成物としてケイ素を高濃度に安定に含有することが可能である。

[0028] この様な性質を利用してレジストパターン上、又はレジストパターンを下層に転写したパターンを有する有機下層膜上に被覆される被覆組成物や、感光性組成物として上記ポリシロキサンを含むことができ、被覆組成物や感光性組成物として良好な性質を有する。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明は分子内に2乃至4個の加水分解性基を有する加水分解性シランの加水分解縮合物より、該縮合物が有するシラノール基をアセタール保護して得られたポリシロキサンを含む被覆組成物または感光性組成物であって、該加水分解縮合物はSi-C結合でケイ素原子に結合する有機基が平均として、 $0 \leq (\text{該有機基}) / (\text{Si}) \leq 0.29$ のモル比割合で存在する該被覆組成物または感光性組成物である。

[0030] 該加水分解縮合物は加水分解性シランを加水分解して縮合したものでありポリシロキサンである。

[0031] 該加水分解縮合物はSi-C結合でケイ素原子に結合する有機基が平均として、 $0 \leq (\text{該有機基}) / (\text{Si}) \leq 0.29$ のモル比割合で存在し、ケイ素原子に対して該有機基が 0.29 以下のモル比で結合している。即ち該加水分解縮合物は、 $0 \leq (\text{該有機基}) / (\text{Si}) \leq 0.29$ のモル比を有する。

[0032] 加水分解性シランが式(1)で表される加水分解性シランを含む加水分解性シランを用いることができる。

[0033] 式(1)中、 R^1 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、アルコキシアリール基、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^2 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 は0乃至3の整数を示す。

[0034] 上記加水分解性シランが式(1)中、 a が0である加水分解性シランを71

モル%乃至100モル%、式(1)中aが1である加水分解性シランを0モル%乃至29モル%の割合で含むことができる。

また、加水分解性シランが式(1)中、aが0である加水分解性シランを85.5モル%乃至100モル%、式(1)中aが2である加水分解性シランを0モル%乃至14.5モル%の割合で含むことができる。

[0035] 本発明のポリシロキサンを含む組成物は、式(1)で表される加水分解性シラン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。

[0036] 本発明のポリシロキサンを含む組成物における固形分は、例えば0.1質量%乃至50質量%、又は0.1質量%乃至30質量%、0.1質量%乃至25質量%である。ここで固形分とはポリシロキサンを含む組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[0037] 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質量%乃至100質量%、60質量%乃至99質量%、70質量%乃至99質量%である。

[0038] 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として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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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-3-ブテニル基、 4-メチル-1-ペンテニル基、 4-メチル-2-ペンテニル基、 4-メチル-3-ペンテニル基、 4-メチル-4-ペンテニル基、 1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、 1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、 1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、 1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、 1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、 1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、 1-s-ブチルエテニル基、 1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、 1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、 1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、 1-i-ブチルエテニル基、 2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、 2, 3-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。

[0042] アリール基としては炭素数6乃至40のアリール基が挙げられ、例えばフェニル基、oーメチルフェニル基、mーメチルフェニル基、pーメチルフェニル基、oークロルフェニル基、mークロルフェニル基、pークロルフェニル基、oーフルオロフェニル基、pーメルカプトフェニル基、oーメトキシフェニル基、pーメトキシフェニル基、pーアミノフェニル基、pーシアノフェニル基、 α ーナフチル基、 β ーナフチル基、oービフェニリル基、mービフェニリル基、pービフェニリル基、1ーアントリル基、2ーアントリル基、9ーアントリル基、1ーフェナントリル基、2ーフェナントリル基、3ーフェナントリル基、4ーフェナントリル基及び9ーフェナントリル基が挙げら

れる。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 上記炭素数 1 乃至 20 の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-メチルー*n*-ブトキシ基、2-メチルー*n*-ブトキシ基、3-メチルー*n*-ブトキシ基、1,1-ジメチルー*n*-プロポキシ基、1,2-ジメチルー*n*-プロポキシ基、2,2-ジメチルー*n*-プロポキシ基、1-エチルー*n*-プロポキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、1-メチルー*n*-ペンチロキシ基、2-メチルー*n*-ペンチロキシ基、3-メチルー*n*-ペンチロキシ基、4-メチルー*n*-ペンチロキシ基、1,1-ジメチルー*n*-ブトキシ基、1,2-ジメチルー*n*-ブトキシ基、1,3-ジメチルー*n*-ブトキシ基、2,2-ジメチルー*n*-ブトキシ基、2,3-ジメチルー*n*-ブトキシ基、3,3-ジメチルー*n*-ブトキシ基、1-エチルー*n*-ブトキシ基、2-エチルー*n*-ブトキシ基、1,1,2-トリメチルー*n*-プロポキシ基、1,2,2-トリメチルー*n*-プロポキシ基、1-エチルー1-メチルー*n*-プロポキシ基及び1-エチルー2-メチルー*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-シクロプロポキシ基、2,3-ジメチル-シクロプロポキシ基、1-エチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-シクロプロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、1-メチル-シクロペンチロキシ基、2-メチル-シクロペンチロキシ基、3-メチル-シクロペンチロキシ基、1-エチル-シクロブトキシ基、2-エチル-シクロブトキシ基、3-エチル-シクロブトキシ基、1,2-ジメチル-シクロブトキシ基、1,3-ジメチル-シクロブトキシ基、2,2-ジメチル-シクロブトキシ基、2,3-ジメチル-シクロブトキシ基、2,4-ジメチル-シクロブトキシ基、3,3-ジメチル-シクロブトキシ基、1-n-プロピル-シクロプロポキシ基、2-n-プロピル-シクロプロポキシ基、1-i-プロピル-シクロプロポキシ基、2-i-プロピル-シクロプロポキシ基、1,2,2-トリメチル-シクロプロポキシ基、1,2,3-トリメチル-シクロプロポキシ基、2,2,3-トリメチル-シクロプロポキシ基、1-エチル-2-メチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-1-メチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-2-メチル-シクロプロポキシ基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロポキシ基等が挙げられる。

[0049] 上記炭素数2乃至20のアシルオキシ基は、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

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。

[0050] 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。

[0051] 式(1)で表される前記加水分解性シランが式(1)中、*a*が0であるテトラアルコキシシラン、式(1)中*a*が1であるメチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン又はフェニルトリアルコキシシラン、式(1)中*a*が2であるジメチルジアルコキシシランのうちいずれかを含んでいる。

[0052] 上記加水分解性シランの加水分解縮合物より、該縮合物が有するシラノール基をアセタール保護したポリシロキサンを用いることができる。

[0053] シラノール基をアセタール保護して得られたポリシロキサンは、式(2)で表される部分構造を有するポリシロキサンである。

[0054] 上記式(2)において、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、及び $R^{3'}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、 $R^{4'}$ は炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、 $R^{2'}$ と $R^{4'}$ は互いに結合して環を形成していてもよい。式(2)において※印は隣接原子との結合を示す。隣接原子は例えばシロキサン結合の酸素原子や、シラノール基の酸素原子や、式(1)の $R^{1'}$ に由

来する炭素原子が挙げられる。上記アルキル基は上述の例示を挙げることができる。

[0055] シラノール基のアセタール保護は式（３）で表されるビニルエーテルを用いて行うことができる。

[0056] 加水分解性シランの加水分解縮合物のシラノール基と、式（３）で表されるビニルエーテル化合物を反応させて、式（２）で表される部分構造を有する加水分解縮合物（ポリシロキサン）が得られる。

[0057] 上記式（３）において、 R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} はそれぞれ水素原子、又は炭素原子数１乃至１０のアルキル基を表し、 R^{4a} は炭素原子数１乃至１０のアルキル基を示し、 R^{2a} と R^{4a} は互いに結合して環を形成していてもよい。上記アルキル基は上述の例示を挙げることができる。

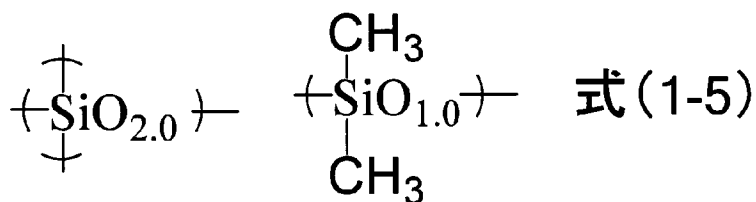
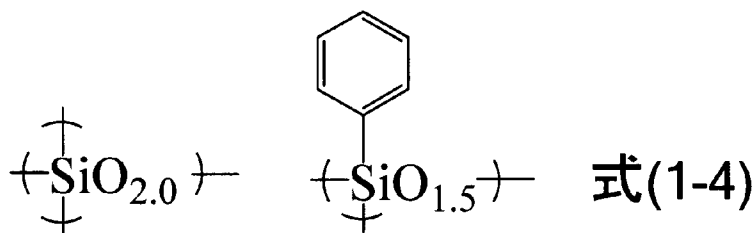
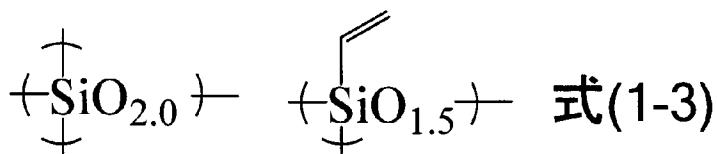
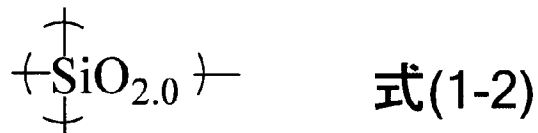
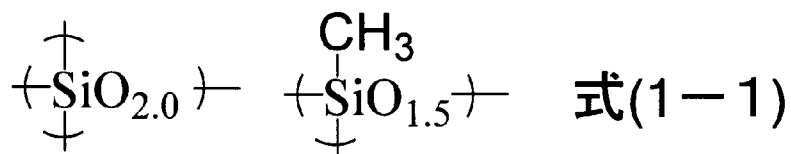
[0058] アセタール保護する際の反応条件としては、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等の非プロトン性溶媒を用いることができる。触媒としては、ピリジウムパラトルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、塩酸、硫酸等を用いることができ、特にピリジウムパラトルエンスルホン酸等の弱酸が好ましい。

[0059] 式（３）のビニルエーテルは例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ノルマルブチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、及びシクロヘキシルビニルエーテル等の脂肪族ビニルエーテル化合物や、２，３－ジヒドロフラン、４－メチル－２，３－ジヒドロフラン、及び２，３－ジヒドロ－４Ｈ－ピラン等の環状ビニルエーテル化合物が挙げられる。特に、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン、又は２，３－ジヒドロフランが好ましく用いることができる。

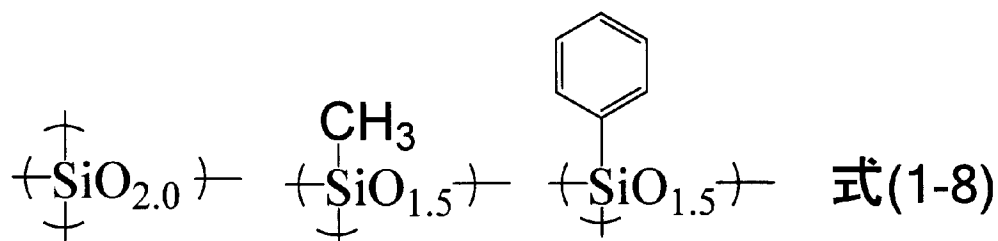
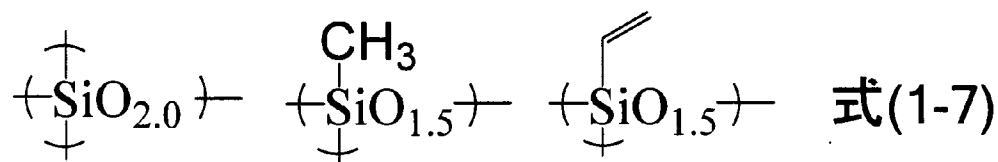
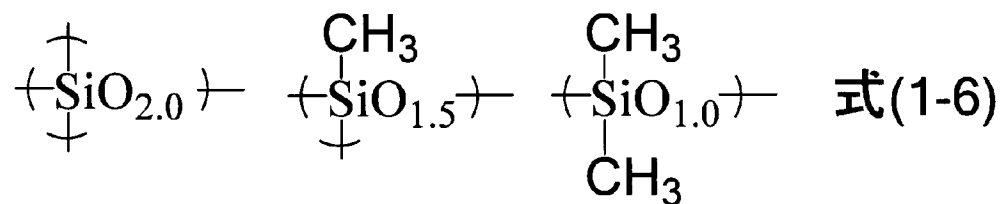
[0060] 本発明では加水分解性シランの加水分解縮合物は任意の割合でシラノール基をアセタール保護することができる。得られるポリシロキサンはシラノール基とアセタール保護されたシラノール基が、（アセタール基）／（アセタール基＋シラノール基）＝１モル％乃至１００モル％、又は５モル％乃至８５モル％で存在することができる。

[0061] 本発明に用いられる加水分解縮合物（ポリシロキサン）の具体例としては以下に例示される。

[化4]



[化5]



[0062] 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1000000、又は1000乃至1000000の縮合物を得ることができる。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。

[0063] 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。

[0064] 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モル乃至100モル、好ましくは1モル乃至10モルの水を用いる。

[0065] また、加水分解性基の1モル当たり0.001モル乃至10モル、好ましくは0.001モル乃至1モルの加水分解触媒を用いることができる。

- [0066] 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。
- [0067] 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よい。加水分解し縮合させる際に触媒を用いることができる。
- [0068] 加水分解触媒としては、酸又は塩基を用いることができる。
- [0069] 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。

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-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリー i-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリー n-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリー sec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリー t-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 n-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ i-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ n-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ sec-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ t-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 n-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ i-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ n-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ sec-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ t-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキシ（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-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-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-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリー sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリー t-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-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*t*-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-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*t*-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-*n*-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-*i*-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-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*t*-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-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*t*-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-*n*-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-*i*-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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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、モノー 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、モノー 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、モノー 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、モノー 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、モノー 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。

[0070] 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、シユウ酸、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。

[0071] 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。

[0072] 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-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、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-プロピルベンゼン、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、ヘキサジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサジオール-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、フェンシ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。

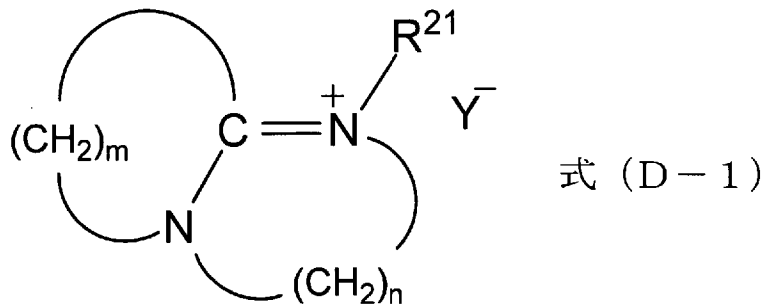
[0073] 特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2，4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等のケトン系溶媒が溶液の保存安定性の点で好ましい。

[0074] 本発明のポリシロキサンを含む被覆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。

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。

[0075] アンモニウム塩としては、式（D-1）：

[化6]



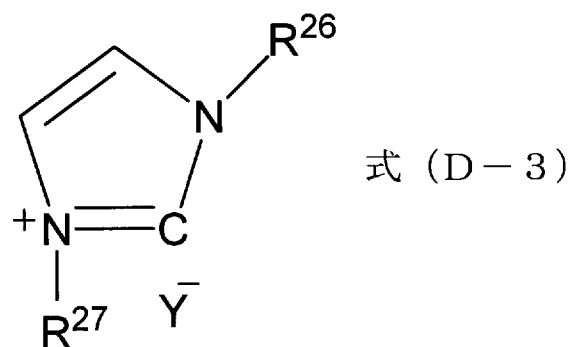
(但し、 m は2乃至11、 n は2乃至3の整数を、 R^{21} はアルキル基又はアリール基を、 Y^- は陰イオンを示す。)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、式(D-2)：

[化7]



(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^- 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)：

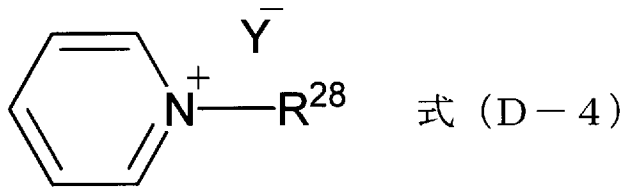
[化8]



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

式 (D-4) :

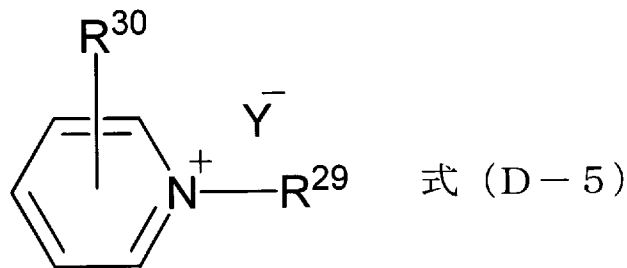
[化9]



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

式 (D-5) :

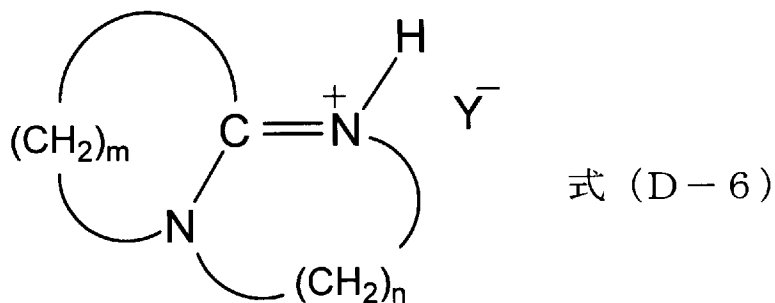
[化10]



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

式 (D-6) :

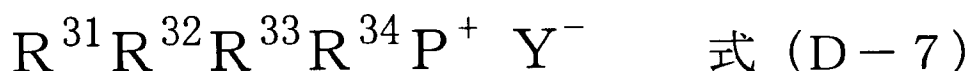
[化11]



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

[0076] また、ホスホニウム塩としては、式 (D-7) :

[化12]



(但し、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} はアルキル基又はアリール基を、 P はリン原子を、 Y^- は陰イオンを示し、且つ R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} 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。

[0077] また、スルホニウム塩としては、式 (D-8) :

[化13]



(但し、 R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} はアルキル基又はアリール基を、 S は硫黄原子を、 Y^- は陰イオンを示し、且つ R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} 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。

[0078] 上記の式 (D-1) の化合物は、アミンから誘導される第4級アンモニウム塩であり、 m は2乃至11、 n 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^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲン化物イオンや、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。

[0079] 上記の式 (D-2) の化合物は、 $R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^+Y^-$ 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^-) は

、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート ($-\text{COO}^-$)、スルホナト ($-\text{SO}_3^-$)、アルコラート ($-\text{O}^-$) 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。

[0080] 上記の式 (D-3) の化合物は、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^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート ($-\text{COO}^-$)、スルホナト ($-\text{SO}_3^-$)、アルコラート ($-\text{O}^-$) 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。

[0081] 上記の式 (D-4) の化合物は、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^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート ($-\text{COO}^-$)、スルホナト ($-\text{SO}_3^-$)、アルコラート ($-\text{O}^-$) 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。

[0082] 上記の式 (D-5) の化合物は、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^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲン化物イオンや、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。

[0083] 上記の式 (D-6) の化合物は、アミンから誘導される第3級アンモニウム塩であり、 m は2乃至11、 n は2乃至3の整数を示す。また陰イオン (Y^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲン化物イオンや、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^-) は ($HCOO^-$) であり、酢酸を使用した場合は、陰イオン (Y^-) 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⁻)は(C₆H₅O⁻)である。

[0084] 上記の式(D-7)の化合物は、R³¹R³²R³³R³⁴P+Y⁻の構造を有する第4級ホスホニウム塩である。R³¹、R³²、R³³、及びR³⁴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R³¹乃至R³⁴の4つの置換基の中で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⁻)は、塩素イオン(Cl⁻)、臭素イオン(Br⁻)、ヨウ素イオン(I⁻)等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート(-COO⁻)、スルホナト(-SO₃⁻)、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。

[0085] 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。

[0086] 上記の式 (D-8) の化合物は、 $R^{35}R^{36}R^{37}S^+Y^-$ の構造を有する第3級スルホニウム塩である。 R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} は炭素数1乃至18のアルキル基又はアリール基、またはS-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^{35} 乃至 R^{37} の3つの置換基の中で2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^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (I^-) 等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$)、マレイン酸アニオン、硝酸アニオン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トリアルキルスルホ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ジ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。また、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く用いることができる。

[0087] また、本発明では硬化触媒として窒素含有シラン化合物を添加することができる。窒素含有シラン化合物としてはN-(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等のイミダゾール環含有シラン化合物が挙げられる。

[0088] 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質量部乃至10質量部、または0.01質量部乃至5質量部、または0.01質量部乃至3質量部である。

[0089] 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。そして本発明のポリシロキサンを含む被覆組成物では、その加水分解縮合物（ポリシロキサン）を含む被覆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。

[0090] 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、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質量部乃至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、その添加量はポリシロキサンを含む被覆組成物100質量部に対して1質量部乃至20質量部とすることができる。

[0091] 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ポリシロキサンを含む被覆

組成物 100 質量部に対して 1 質量部乃至 20 質量部とすることができる。

[0092] ポリシロキサンを含む被覆組成物は、水、酸、クエンチャー、及び硬化触媒からなる群から選ばれた一つ以上を含むことができる。

[0093] 本発明のポリシロキサンを含む被覆組成物は、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。

[0094] 有機ポリマー化合物を使用することにより、本発明のポリシロキサンを含む被覆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。

[0095] 本発明を被覆組成物、特に感放射線性組成物（レジスト組成物）として用いる時には活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物（光酸発生剤）を含有する。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでもかまわない。

[0096] 好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-〇-スルホネート型酸発生剤等がある。以下に詳述するがこれらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

[0097] スルホニウム塩はスルホニウムカチオンとスルホネートあるいはビス（置換アルキルスルホニル）イミド、トリス（置換アルキルスルホニル）メチドの塩である。

[0098] スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、（4-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（4-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（4-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、（3-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（3-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（3-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、（3,4-ジtert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、ビス（3,4-ジtert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリス（3,4-ジ

t e r t -ブトキシフェニル) スルホニウム、ジフェニル (4 -チオフェノキシフェニル) スルホニウム、 (4 -t e r t -ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリス (4 -t e r t -ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) スルホニウム、 (4 -t e r t -ブトキシフェニル) ビス (4 -ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、トリス (4 -ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、2 -ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル2 -ナフチルスルホニウム、4 -ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4 -メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2 -オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2 -オキソ-2 -フェニルエチルチアシクロペンタニウム、4 -n -ブトキシナフチル-1 -チアシクロペンタニウム、2 -n -ブトキシナフチル-1 -チアシクロペンタニウム等が挙げられる。

[0099] スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2 -トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4 -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4 -フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2, 4, 6 -トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4 - (4' -トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2 -ベンゾイルオキシー-1, 1, 3, 3, 3 -ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 -ペンタフルオロ-2 - (4 -フェニルベンゾイルオキシ) プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3 -ペンタフルオロ-2 -ピバロイ

ルオキシプロパンスルホネート、2-シクロヘキサンカルボニルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-フロイルオキシプロパンスルホネート、2-ナフトイルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-(4-tert-ブチルベンゾイルオキシ)-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アダンマンタンカルボニルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アセチルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-トシルオキシプロパンスルホネート、1, 1-ジフルオロ-2-ナフチル-エタンスルホネート、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン-8-イル)エタンスルホネート等が挙げられる。

[0100] ビス（置換アルキルスルホニル）イミドとしてはビストリフルオロメチルスルホニルイミド、ビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、ビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、1, 3-プロピレンビススルホニルイミド等が挙げられる。トリス（置換アルキルスルホニル）メチドとしてはトリトリフルオロメチルスルホニルメチドが挙げられる。これらの組み合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

[0101] ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネートあるいはビス（置換アルキルスルホニル）イミド、トリス（置換アルキルスルホニル）メチドの塩である。

[0102] ヨードニウムカチオンとしては、ジフェニルヨードニウム、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンが挙げられる。スルホネートあるいはビス（置

換アルキルスルホニル) イミド、トリス (置換アルキルスルホニル) メチドは上述の例が挙げられる。これらの組み合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

[0103] スルホニルジアゾメタンとしては、ビス (エチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1-メチルプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-メチルプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) 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 (パーフルオロイソプロピルスルホニル) 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 (4-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-ナフチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-アセチルオキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メタンスルホニルオキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-(4-トルエンシルホニルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-n-ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-メチル-4-(n-ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 5-ジメチル-4-(n-ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3, 5-ジメチル-4-(n-ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-メチル-5-イソプロピル-4-(n-ヘキシルオキシ) フェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、2-ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニル2-ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブトキシカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニル-カルボニルジアゾメタンが挙げられる。

[0104] N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナ

フタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、7-オキサビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸イミド等のイミド骨格と、スルホネートとの組み合わせである。

[0105] スルホネートとしてはトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンブタンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、メシチレンスルホネート、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2-ベンゾイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-(4-フェニルベンゾイルオキシ)プロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2-シクロヘキサンカルボニルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-フロイルオキシプロパンスルホネート、2-ナフトイルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アダンマンタンカルボニルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アセチルオキシ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-トシルオキシプロパンスルホネート、1,1-ジフルオロ-2-ナフチル-エタンスルホネート、1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、1,1,2,2

ーテトラフルオロ-2-（テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン-8-イル）エタンスルホネート等であり、その組み合わせの化合物が挙げられる。

[0106] ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレート、ベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。

[0107] ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基のすべてを以下の基で置換したものが挙げられる。置換基としてはトリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ドデカフルオロヘキサンスルホネート、ペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート、2-ベンゾイルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-（4-フェニルベンゾイルオキシ）プロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-ピバロイルオキシプロパンスルホネート、2-シクロヘキサンカルボニルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-フロイルオキシプロパンスルホネート、2-ナフトイルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-（4-tert-ブチルベンゾイルオキシ）-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アダンマンタンカルボニルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、2-アセチルオキシ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3-

ペンタフルオロ-2-ヒドロキシプロパンスルホネート、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-トシロキシプロパンスルホネート、1, 1-ジフルオロ-2-ナフチル-エタンスルホネート、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}])ドデカ-3-エン-8-イル)エタンスルホネート等であり、それらで置換した化合物が挙げられる。

スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)メタン、2, 2-ビス(フェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(2-ナフチルスルホニル)プロパン、2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2, 4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン等が挙げられる。

[0108] グリオキシム誘導体型の光酸発生剤は、例えばビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(10-カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼン

スルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- O - (p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- O - (キシレンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- O - (トリフルオロメタンスルホニル) - ニオキシム、ビス- O - (2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホニル) - ニオキシム、ビス- O - (10-カンファースルホニル) - ニオキシム、ビス- O - (ベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス- O - (p-フルオロベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス- O - (p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル) - ニオキシム、ビス- O - (キシレンスルホニル) - ニオキシム等が挙げられる。

[0109] また、オキシムスルホネート、特に (5- (4-トルエンスルホニル) オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) フェニルアセトニトリル、(5- (10-カンファースルホニル) オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) フェニルアセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) フェニルアセトニトリル、(5- (4-トルエンスルホニル) オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) (2-メチルフェニル) アセトニトリル、(5- (10-カンファースルホニル) オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) (2-メチルフェニル) アセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) (2-メチルフェニル) アセトニトリル等が挙げられ、更に (5- (4- (4-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニル) オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) フェニルアセトニトリル、(5- (2, 5-ビス (4-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニル) オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン) フェニルアセトニトリル等が挙げられる。

[0110] また、オキシムスルホネート、特に 2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム- O -メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム- O - (10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム- O -

(4-メトキシフェニルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(メチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルチオフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(3, 4-ジメトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-フェニル-ブタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(フェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(フェニル)-エタノン

オキシムーOー10ーカンホリルスルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(フェニル)ーエタノンオキシムーOー(4ーメトキシフェニル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(フェニル)ーエタノンオキシムーOー(1ーナフチル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(フェニル)ーエタノンオキシムーOー(2ーナフチル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(フェニル)ーエタノンオキシムーOー(2, 4, 6ートリメチルフェニル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(4ーメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOー(10ーカンホリル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(4ーメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOーメチルスルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(2ーメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOー(10ーカンホリル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(2, 4ージメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOー(1ーナフチル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(2, 4ージメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOー(2ーナフチル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(2, 4, 6ートリメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOー(10ーカンホリル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(2, 4, 6ートリメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOー(1ーナフチル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(2, 4, 6ートリメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOー(2ーナフチル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(4ーメトキシフェニル)ーエタノンオキシムーOーメチルスルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(4ーチオメチルフェニル)ーエタノンオキシムーOーメチルスルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(3, 4ージメトキシフェニル)ーエタノンオキシムーOーメチルスルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(4ーメトキシフェニル)ーエタノンオキシムーOー(4ーメチルフェニル)スルホナート、2, 2, 2ートリフルオロー1ー(4ーメトキシフェニル)ーエタノンオキシムーOー(4ーメトキシフェニル)スルホナート、2, 2, 2ートリフル

オロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-ドデシルフェニル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-オクチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-ドデシルフェニル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-オクチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-フェニルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-クロロフェニル)-エタノンオキシム-O-フェニルスルホナート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-(フェニル)-ブタノンオキシム-O-(10-カンホリル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルフェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-(フェニル-1, 4-ジオキサ-ブト-1-イル)フェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-メチルスルホニルフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、1, 3-ビス[1-(4-フェノキシフェニル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノ

ンオキシムーオースルホニル] フェニル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-
[4-メチルスルホニルオキシフェニル] -エタノンオキシムーO-プロピ
ルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- [4-メチルカルボニル
オキシフェニル] -エタノンオキシムーO-プロピルスルホナート、2, 2
, 2-トリフルオロ-1- [6H, 7H-5, 8-ジオキサナフト-2-イ
ル] -エタノンオキシムーO-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフ
ルオロ-1- [4-メトキシカルボニルメトキシフェニル] -エタノンオキ
シムーO-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- [4-
(メトキシカルボニル) - (4-アミノ-1-オキサ-ペンタ-1-イル)
-フェニル] -エタノンオキシムーO-プロピルスルホナート、2, 2, 2-
トリフルオロ-1- [3, 5-ジメチル-4-エトキシフェニル] -エタ
ノンオキシムーO-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1
- [4-ベンジルオキシフェニル] -エタノンオキシムーO-プロピルスル
ホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- [2-チオフェニル] -エタノ
ンオキシムーO-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-
[1-ジオキサ-チオフェン-2-イル] -エタノンオキシムーO-プロピ
ルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4- (3- (4- (2
, 2, 2-トリフルオロ-1- (トリフルオロメタンスルホニルオキシイミ
ノ) -エチル) -フェノキシ) -プロポキシ) -フェニル) エタノンオキシ
ム (トリフルオロメタンスルホネート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-
(4- (3- (4- (2, 2, 2-トリフルオロ-1- (1-プロパンスル
ホニルオキシイミノ) -エチル) -フェノキシ) -プロポキシ) -フェニル
) エタノンオキシム (1-プロパンスルホネート)、2, 2, 2-トリフル
オロ-1- (4- (3- (4- (2, 2, 2-トリフルオロ-1- (1-ブ
タンスルホニルオキシイミノ) -エチル) -フェノキシ) -プロポキシ) -
フェニル) エタノンオキシム (1-ブタンスルホネート) 等が挙げられ、更
に2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4- (3- (4- (2, 2, 2-トリ
フルオロ-1- (4- (4-メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルス

ルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (4 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) フェニルスルホネート)、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (4 - (3 - (4 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (2, 5 - ビス (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニルオキシ) フェニルスルホニルオキシイミノ) - エチル) - フェノキシ) - プロポキシ) - フェニル) エタノンオキシム (2, 5 - ビス (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ベンゼンスルホニルオキシ) フェニルスルホネート) 等が挙げられる。

[0111] また、オキシムスルホネート α - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (4 - ニトロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - クロロフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 - チエニルアセトニトリル、 α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - [(4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - (トシルオキシイミノ) - 3 - チエニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1 - シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ)

ー 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -（*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α -（エチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -（イソプロピルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α -（*n*-ブチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリル等が挙げられる。

[0112] また、オキシムスルホネートが挙げられる。具体的には、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-（ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ）-ペンチル]-フルオレン、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4-ペンタフルオロ-1-（ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ）-ブチル]-フルオレン、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1-（ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ）-ヘキシル]-フルオレン、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-（ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ）-ペンチル]-4-ビフェニル、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4-ペンタフルオロ-1-（ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ）-ブチル]-4-ビフェニル、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1-（ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ）-ヘキシル]-4-ビフェニルなどが挙げられる。

[0113] また、ビスオキシムスルホネートとして、特にビス（ α -（4-トルエンスルホニルオキシ）イミノ）-*p*-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（ベンゼンスルホニルオキシ）イミノ）-*p*-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（メタンスルホニルオキシ）イミノ）-*p*-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（ブタンスルホニルオキシ）イミノ）-*p*-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（10-カンファースルホニルオキシ）イミノ）-*p*-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（4-トルエンスルホニルオキシ）イミノ）-*p*-フェニレンジアセトニトリル、ビス（ α -（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）イミノ）-*p*-フェニレンジアセ

トニトリル、ビス (α - (4 - メトキシベンゼンスルホンイルオキシ) イミノ) - p - フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (4 - トルエンシルホンイルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (ベンゼンスルホンイルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (メタンスルホンイルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (ブタンスルホンイルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (10 - カンファースルホンイルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (4 - トルエンシルホンイルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (トリフルオロメタンスルホンイルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (4 - メトキシベンゼンスルホンイルオキシ) イミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル等が挙げられる。

[0114] 中でも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホンイルジアゾメタン、N - スルホンイルオキシイミド、オキシム - O - スルホネート、グリオキシム誘導体である。より好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホンイルジアゾメタン、N - スルホンイルオキシイミド、オキシム - O - スルホネートである。

[0115] 具体的にはトリフェニルスルホニウム p - トルエンシルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 4 - (4' - トルエンシルホンイルオキシ) ベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム - 2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム p - トルエンシルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4 - tert - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4 - (4' - トルエンシルホンイルオキシ) ベンゼンスルホネート、トリス (4 - メチルフェニル) スルホニウム、カンファースルホネート、トリス (4 - tert - ブチルフェニル)

ル) スルホニウムカンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-1-ブタンズルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムペンタフルオロエチルパーフルオロシクロヘキサンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-1-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1-ジフルオロ-2-ナフチル-エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ビス(tert-ブチルスルホニル)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(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチル-4-(n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 5-ジメチル-4-(n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-(n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチル-5-イソプロピル-4-(n-ヘキシルオキシ)フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、N-カンファースルホニルオキシ-5-ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸イミド、N-ポートルエンスルホニルオキシ-5-ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸イミド、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ)-ペンチル]-フルオレン、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4-ペンタフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ)-ブチル]-フルオレン、2-[2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロ-1-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシイミノ)-ヘキシル]-フルオレン等が挙げられる。

[0116] 即ち、上記の通り本発明のポリシロキサンを含む被覆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。

[0117] 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、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。

[0118] 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。

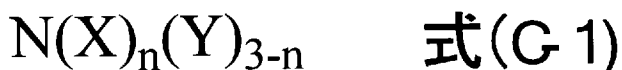
[0119] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0120] 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使用することができる。

[0121] 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質量部乃至30質量部、0.01質量部乃至15質量部、または0.1質量部乃至10質量部である。

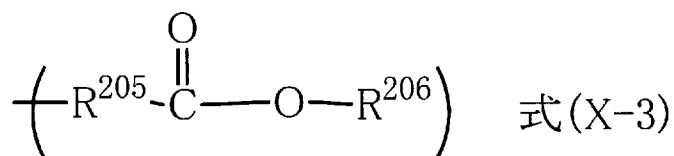
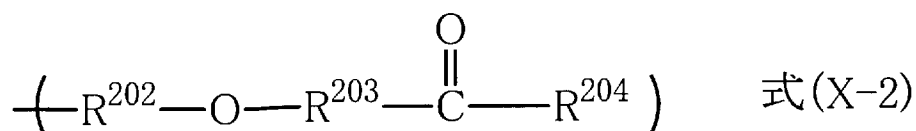
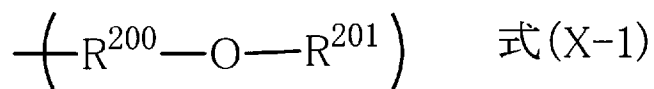
- [0122] 本発明では被覆組成物として用いる場合には熱酸発生剤を添加することができる。熱酸発生剤としてはアンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩が挙げられ、カウンターアニオンはスルホネート、アンチモネート、ホスフェート等があり、
特に、トリフルオロメタンスルホン酸のアンモニウム塩が好ましい。
- [0123] これらの熱酸発生剤は１種で、又は２種以上の組み合わせで用いることができる。
- [0124] 熱酸発生剤が使用される場合、その割合としては、縮合物（ポリオルガノシロキサン）１００質量部に対して、０．０１質量部乃至３０質量部、０．０１質量部乃至１５質量部、または０．１質量部乃至１０質量部である。
- [0125] 本発明をレジスト組成物として用いる場合には塩基性化合物（クエンチャー）として含窒素有機化合物を１種又は２種以上配合することができる。クエンチャーが使用される場合、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質量部乃至３０質量部、０．０１質量部乃至１５質量部、または０．１質量部乃至１０質量部である。
- [0126] 含窒素有機化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。含窒素有機化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。
- [0127] このような含窒素有機化合物（クエンチャー）としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド類、イミド類、カーバメート類、アンモニア、アンモニウム塩、スルホニウム塩等が挙げられる。
- [0128] このような含窒素有機化合物は下記一般式で示すことができる。

[化14]



上記式中、 n は0、1、2、又は3の整数である。 X は同一又は異なっているとしても良く、 $(X1)$ 、 $(X2)$ 、又は $(X3)$ で示すことができる。 Y は同一又は異種の水素原子、若しくは直鎖状、分岐状、又は環状の炭素原子数1乃至20又は1乃至10のアルキル基を示し、エーテル基若しくはヒドロキシル基を含んでいて良い。アルキル基の例示は上述の例示を示すことができる。

[0129] [化15]



式中、 R^{200} 、 R^{202} 、 R^{205} は炭素原子数1乃至10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、 R^{201} 、 R^{204} は水素原子、又は炭素原子数1乃至20、又は1乃至10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシル基、エーテル基、エステル基、又はラクトン環を1個又は複数個含んでいてよい。

[0130] R^{203} は単結合、又は炭素原子数1乃至10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

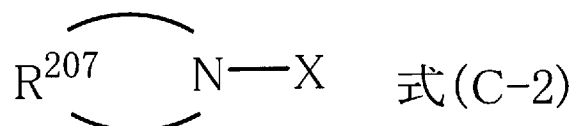
[0131] R^{206} は炭素原子数1乃至20、又は1乃至10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシル基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1個又は複数個含んでいて良い。

[0132] なお、アルキル基は上述の通りであり、アルキレン基はアルキル基に由来

する官能基とすることができる。

[0133] また、下記で示される環状構造の含窒素有機化合物を例示することができる。

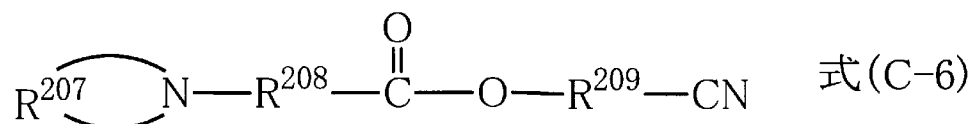
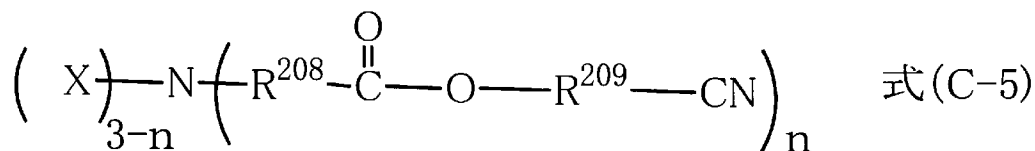
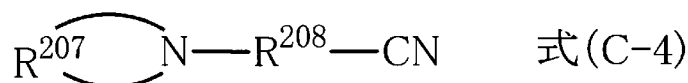
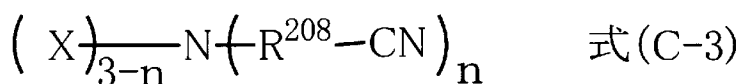
[化16]



式中Xは上記の通りであり、 R^{207} は炭素原子数1乃至20、又は1乃至10、又は2乃至20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、又はスルフィド基を1個又は複数個含んでいても良い。アルキレン基はアルキル基に由来する官能基でアルキル基は上述の例を挙げることができる。

[0134] また、シアノ基を含む含窒素有機化合物を例示することができる。

[化17]

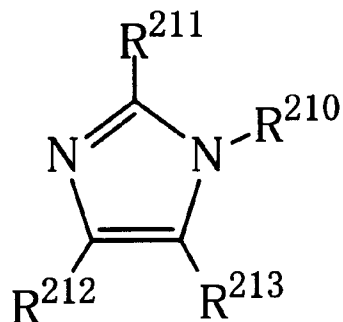


式中、X、 R^{207} は上述の通りであり、 n は1、2、又は3の整数である。 R^{208} 、 R^{209} は同一又は異種の炭素原子数1乃至10、又は1乃至4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。

[0135] また、イミダゾール骨格を有する含窒素有機化合物を例示することができ

る。

[化18]

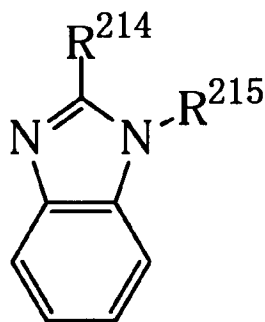


式(C-7)

式中、R²¹⁰は炭素原子数1乃至20、又は1乃至10、又は2乃至20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としては水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基、又はアセタール基である。R²¹¹、R²¹²、R²¹³は水素原子、炭素原子数1乃至10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である。

[0136] またベンズイミダゾール骨格を有する含窒素有機化合物を例示することができる。

[化19]



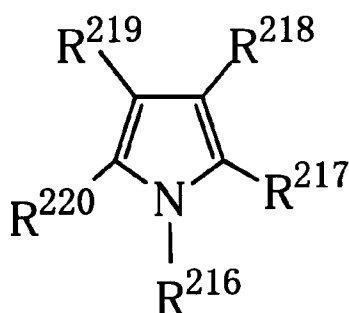
式(C-8)

式中、R²¹⁴は水素原子、炭素原子数1乃至10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、又はアラルキル基である。R²¹⁵は炭素原子数1乃至20、又は1乃至10の直鎖状、分岐状、又は環状の極性官能基を有するアルキル基である。アラルキル基はアリール基と

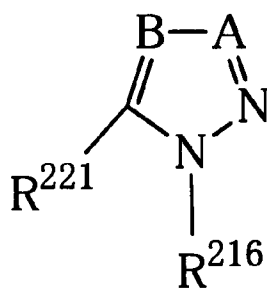
アルキル基の組み合わせであり、これらアリール基やアルキル基は上述の例示を示すことができる。極性官能基は上述の例示を挙げることができる。

[0137] また、極性官能基を有する含窒素有機化合物を例示することができる。

[化20]



式(C-9)

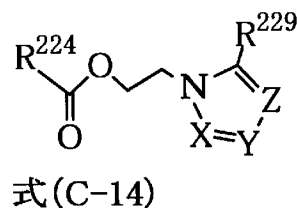
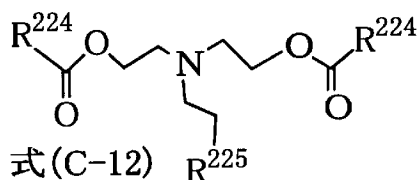
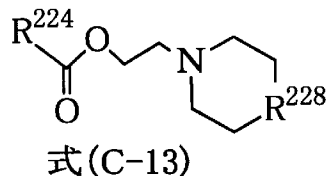
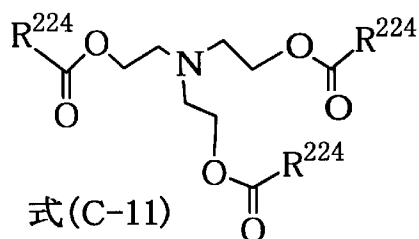


式(C-10)

式中、Aは窒素原子又は $=C-R^{222}$ であり、Bは窒素原子又は $=C-R^{223}$ である。R²¹⁶は炭素原子数1乃至20、又は1乃至10、又は2乃至20の直鎖状、分岐状、又は環状の極性官能基を有するアルキル基である。R²¹⁷、R²¹⁸、R²¹⁹、及びR²²⁰は水素原子、炭素原子数1乃至10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基である。R²¹⁷とR²¹⁸、R²¹⁹とR²²⁰はそれぞれ結合してベンゼン環、ナフタレン環、又はピリジン環を形成していても良い。R²²¹は水素原子、炭素原子数1乃至10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基又はアリール基である。R²²²及びR²²³は水素原子、炭素原子数1乃至10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基又はアリール基である。R²²¹とR²²³は結合してベンゼン環又はナフタレン環を形成してもよい。

[0138] また、芳香族カルボン酸エステル構造を有する含窒素有機化合物を例示することができる。

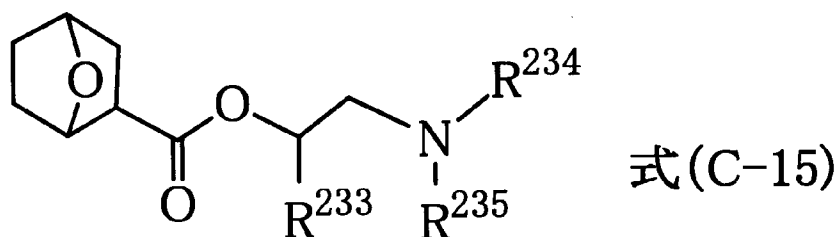
[化21]



式中、 R^{224} は炭素原子数6乃至40のアリール基又は炭素原子数4乃至20のヘテロ芳香族基であり、水素原子の一部又は全部がハロゲン原子である、炭素原子数1乃至10又は2乃至10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、炭素原子数7乃至20のアラルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数1乃至10のアシルオキシ基、又は炭素原子数1乃至10のアルキルチオ基で置換されていても良い。 R^{225} は $COOR^{226}$ 、 OR^{227} 又はシアノ基である。 R^{226} は一部のメチレン基が酸素原子で置換されていても良い炭素原子数1乃至10のアルキル基である。 R^{227} は一部のメチレン基が酸素原子で置換されていても良い炭素原子数1乃至10のアルキル基又はアシル基である。 R^{228} は単結合、メチレン基、エチレン基、硫黄原子又は $-O(CH_2CH_2O)_n-$ 基であり、 $n=0$ 乃至4の整数である。 R^{229} は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基である。 X は窒素原子又は CR^{230} である。 Y は窒素原子又は CR^{231} である。 Z は窒素原子又は CR^{232} である。 R^{230} 、 R^{231} 、及び R^{232} は水素原子、メチル基又はフェニル基であるか、又は R^{230} と R^{231} 又は R^{231} と R^{232} が結合してヘテロ芳香環を形成してもよい。

[0139] また、7-オキサノルボルナン-2-カルボン酸エステル構造を有する含窒素有機化合物を例示することができる。

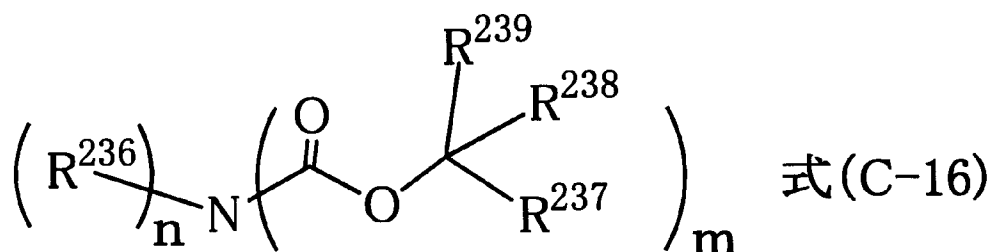
[化22]



式中、 R^{233} は水素原子、又は炭素原子数1乃至10の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。 R^{234} と R^{235} はそれぞれ極性官能基を含んでも良い炭素原子数1乃至20、又は1乃至10のアルキル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、又は炭素原子数7乃至20のアラルキル基であって、水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていても良い。 R^{234} と R^{235} は互いに結合して炭素原子数2乃至20のヘテロ環又はヘテロ芳香環を形成しても良い。

[0140] また、酸の作用により脱理する基を有する含窒素有機化合物を例示することができる。

[化23]



式中、 R^{236} は水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、シクロアルキル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、又はアラルキル基を示す。 n が2以上の時、2つの R^{236} は互いに結合して複素環式炭化水素基を形成しても良い。 R^{237} 、 R^{238} 及び R^{239} はそれぞれ水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、シクロアルキル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を示す。 $n=0$ 乃至2、 $m=1$ 乃至3、又は $n+m=3$ である。

[0141] これらの含窒素有機化合物の例えば以下に例示することができる。

第一級の脂肪族アミン類として、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

[0142] 第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*，*N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*，*N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*，*N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

[0143] 第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*，*N*，*N*'，*N*'-テトラメチルメチレンジアミン、*N*，*N*，*N*'，*N*'-テトラメチルエチレンジアミン、*N*，*N*，*N*'，*N*'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

[0144] また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例

示される。

[0145] 芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、4-ピロリジノピリジン、2-（1-

ーエチルプロ

ピル) ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピ

リミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン

誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導

体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、

3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン

誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カ

ルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1

, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体

、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

[0146] 更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドー

ルカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギ

ン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシ

ン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カ

ルボン酸、メトキシアラニン)等が例示される。

[0147] スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-ト

ルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

[0148] 水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノー1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド類としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、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、プロピオンアミド、ベンズアミド、1-シクロヘキシルピロリドン等が例示される。イミド類としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。カーバメート類としては、N-t-ブトキシカルボニル-N, N-ジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、オキサゾリジノン等が例示される。

[0149] また、 α 位がフッ素化されていないスルホン酸、硝酸、又はカルボン酸のスルホニウム塩、 α 位がフッ素化されていないスルホン酸、硝酸、又はカルボン酸のヨードニウム塩、 α 位がフッ素化されていないスルホン酸、硝酸、又はカルボン酸のアンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化ス

ルホニウム、ハロゲン化ヨードニウム等のオニウム塩を用いることができる。カルボン酸としてはマレイン酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸等が挙げられる。ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、塩素が好ましく用いられる。

[0150] スルホニウムカチオンの具体例を示すと、トリフェニルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2-オキソ-2-フェニルエチルチアシクロペンタニウム、ジフェニル2-チエニルスルホニウム、4-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム

、4-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム等が挙げられる。より好ましくはトリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。

更には、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム等が挙げられる。

[0151] アンモニウムカチオンはアンモニアや第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物等の窒素原子にプロトン付加したアンモニウムカチオン、4級アンモニウムカチオンが挙げられる。4級アンモニウムカチオンの例として、テトラエチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウムが挙げられる。

[0152] 界面活性剤は、本発明のポリシロキサンを含む被覆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。

[0153] 本発明のポリシロキサンを含む被覆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ェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノール

エーテル等のポリオキシエチレンアルキルア릴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ックコポリマー類、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、R-30N、R-40LM（DIC（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質量部乃至5質量部、または0.001質量部乃至1質量部、または0.01質量部乃至1質量部である。

[0154] また、本発明のポリシロキサンを含む被覆組成物には、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。

[0155] 本発明のポリシロキサンを含む被覆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、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、酪酸ブ

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、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、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。

[0156] 本発明に用いられる有機下層膜は、有機下層膜形成組成物を塗布して硬化することによって得られる。硬化は150℃乃至230℃程度の加熱によって硬化することができる。有機下層膜形成組成物は塗膜樹脂と溶剤を含むことができる。必要に応じて、架橋剤、酸、酸発生剤、吸光性化合物等を含むことができる。上記塗膜樹脂は膜形成を主に行うことが可能な樹脂であり、例えばノボラック樹脂、縮合エポキシ系樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリエーテル系樹脂、又はケイ素含有樹脂等が挙げられる。この組成物の固形分は0.1質量%乃至70質量%、または0.1質量%乃至60質量%である。固形分は膜形成組成物から溶剤を除いた成分の含有割合である。固形分中に上記の塗膜樹脂は1質量%乃至99.9質量%、または50質量%乃至99.9質量%、または50質量%乃至95質量%、または50質量%乃至90質量%の割合で含有することができる。塗膜樹脂は重量平均分子量が600乃至1000000、又は600乃至200000である。

[0157] 本発明に用いられるシリコンハードマスクは、シリコンハードマスク形成組

成物を塗布して硬化することにより得られる。加水分解性シランを加水分解して得られる縮合物が挙げられる。これはポリシロキサンであり、オルガノポリシロキサンも含まれる。加水分解性シランは、4つの加水分解性基を有する加水分解性シラン、3つの加水分解性基を有する加水分解性シラン、2つの加水分解性基を有する加水分解性シラン、及び1つの加水分解性基を有する加水分解性シランからなる群より選択される少なくとも1種の加水分解性シランを加水分解することにより得られる。加水分解は、有機溶剤中で触媒（例えば、酸触媒、又は塩基性触媒）を添加して行われ、その後、加熱により縮合が行われ加水分解縮合物（ポリシロキサン、オルガノポリシロキサン）が得られる。この組成物の固形分は0.1質量%乃至70質量%、または0.1質量%乃至60質量%である。固形分は膜形成組成物から溶剤を除いた成分の含有割合である。固形分中に上記の塗膜樹脂は1質量%乃至99.9質量%、または50質量%乃至99.9質量%、または50質量%乃至95質量%、または50質量%乃至90質量%の割合で含有することができる。塗膜樹脂は重量平均分子量が600乃至1000000、又は600乃至200000である。

[0158] また、上記シリコンハードマスクは蒸着によっても形成することができる。本発明では、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に用いられる組成物が塗布される。

[0159] 焼成することにより膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度80℃乃至250℃、焼成時間0.3分間乃至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分間乃至2分間である。ここで、形成される膜の膜厚としては、例えば、10nm乃至1000nmであり、または20nm乃至500nmであり、または50nm乃至300nmであり、または100nm乃至200nmである。

- [0160] ハードマスク上に、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 nm乃至10000 nmであり、または100 nm乃至2000 nmであり、または200 nm乃至1000 nmである。
- [0161] 本発明では基板上に有機下層膜を成膜した後、この上にハードマスクを成膜し、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ハードマスクに加工が可能であり、またハードマスク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る。更にはターンを反転して基板の加工を行うことができる。
- [0162] 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。

[0163] 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（post exposure bake）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分間乃至10分間から適宜、選択された条件で行われる。

[0164] 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。

[0165] 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、メタクリレート-ポリヒドロキシスチレンハイブリッド樹脂系レジスト、ポリヒドロキシスチレン樹脂系レジストを用いることができる。EUV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、EUV光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、EUV光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。

[0166] 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。

[0167] 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秒乃至600秒から適宜選択される。

[0168] 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。

[0169] 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秒乃至600秒から適宜選択される。

[0170] レジストパターンにポリシロキサンを含む被覆組成物を塗布しエッチバックでレジストパターン面を露出し、レジストパターンをエッチング又はアッシ

ングしてパターンを反転することができる。

[0171] そして、このようにして形成された反転パターンを保護膜としてハードマスクの除去が行われ、次いで反転パターン及びハードマスク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、パターン化された有機下層膜を用いて基板を加工する工程により半導体装置を製造することができる。

[0172] 本発明ではレジストパターン上に被覆して、レジストパターンをエッチング又はアッシングしてパターンを反転する方法、また、レジストパターンを下層に転写した有機下層膜のパターン上に被覆して有機下層膜をエッチング又はアッシングしてパターンを反転する方法が挙げられる。

[0173] まず、フォトリジストが除去された部分のハードマスクをドライエッチングによって取り除き、有機下層膜を露出させる。ハードマスク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。ハードマスク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リ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ハードマスク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、ハードマスクのドライエッチングに伴うフォトリ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、フォトリジストを薄膜で使用する事が可能となる。ハードマスク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。

[0174] その後、パターン化されたフォトリジスト及びハードマスクからなる膜を

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ハードマスクは、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。

[0175] パターン化された有機下層膜にポリシロキサンを含む被覆組成物を塗布しエッチバックで有機下層膜面を露出する工程では、エッチバックに用いられるガスは、上記フッ素系ガスが用いられる。そして、有機下層膜をエッチング又はアッシングしてパターンを反転することができる。そして、反転したポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程により半導体装置を製造することができる。

[0176] 本発明において、レジストパターンは上述のリソグラフィー法により作成することもできるが、ナノインプリント法により形成することができる。

[0177] 熱又は光により硬化するナノインプリント組成物を基板上に塗布し、モールドを押しあて熱硬化、又は光硬化によりレジストパターンを形成する。

[0178] 即ち、半導体基板上にナノインプリント法によるパターンを形成し、パターン上に上記の被覆用組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込み、ナノインプリント法によるパターンをエッチング又はアッシングしてパターンを反転し、該ポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程により半導体装置を製造することができる。

[0179] また、本発明では上記ポリシロキサンを含む組成物に光酸発生剤、更に必要に応じてクエンチャーを加えてレジスト組成物（感光性組成物）にすることができる。そして、このレジスト組成物は上述の被覆組成物に使われた光酸発生剤、各種添加剤、及び溶剤を用いることができる。

[0180] 半導体基板上に本発明のレジスト組成物によりレジスト膜を形成し、このレジスト膜を露光し、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得た後、パターン化されたレジスト膜で基板を加工する工程により半導体装置を製造することができる。

[0181] 上記露光は i 線（波長 365 nm）、KrF エキシマレーザー（波長 248

nm)、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。またこれらの波長が混在している広帯域光（ブロードバンド光）を用いることができる。

実施例

[0182]（合成例1）テトラエトキシシラン（TEOS）：メチルトリエトキシシラン（MTEOS）＝85モル%：15モル%から調製したポリシロキサン溶液の製造

テトラエトキシシラン100.09g（全シラン中に85モル%含有する）、メチルトリエトキシシラン15.08g（全シラン中に15モル%含有する）及びアセトン172.52gをフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液（0.01モル／リットル）30.37gを入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて85℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液196.3gを得た（式（1-1）に相当）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.7質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ （500MHz、 CD_3COCD_3 ）： δ ＝6.441（br、0.70H）、3.847（br、0.20H）、1.185（br、0.30H）、0.142（br、0.45H）

Si-Meの積分値を0.45Hと仮定

GPC（ポリスチレン換算）：重量平均分子量 M_w ＝2004

[0183]（合成例2）TEOS：MTEOS＝75モル%：25モル%から調製したポリシロキサン溶液の製造

テトラエトキシシラン100.02g（全シラン中に75モル%含有する）、メチルトリエトキシシラン28.52g（全シラン中に25モル%含有

する) 及びアセトン 192.43 g をフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液 (0.01 モル/リットル) 43.25 g を入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて 85℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液 225.6 g を得た (式 (1-1) に相当)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.3 質量% であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.718$ (br, 0.61 H)、3.845 (br, 0.20 H)、1.189 (br, 0.40 H)、0.140 (br, 0.75 H)

Si-Me の積分値を 0.75 H と仮定

GPC (ポリスチレン換算) : $M_w = 1810$

[0184] (合成例 3) TEOS : MTEOS = 80 モル% : 20 モル% から調製したポリシロキサン溶液の製造

テトラエトキシシラン 100.00 g (全シラン中に 80 モル% 含有する)、メチルトリエトキシシラン 21.41 g (全シラン中に 20 モル% 含有する) 及びアセトン 182.08 g をフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液 (0.01 モル/リットル) 41.11 g を入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて 85℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液 210.6 g を得た (式 (1-1) に相当)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.4 質

量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.457$ (br, 0.55H)、3.843 (br, 0.21H)、1.193 (br, 0.42H)、0.141 (br, 0.60H)

Si-Meの積分値を0.60Hと仮定

GPC (ポリスチレン換算) : $M_w = 1634$

[0185] (合成例4) TEOS : MTEOS = 90モル% : 10モル%から調製したポリシロキサン溶液の製造

テトラエトキシシラン100.00g (全シラン中に90モル%含有する)、メチルトリエトキシシラン9.52g (全シラン中に10モル%含有する) 及びアセトン164.26gをフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液 (0.01モル/リットル) 37.52gを入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて85℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液184.3gを得た (式(1-1)に相当)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、20.1質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.776$ (br, 0.70H)、3.848 (br, 0.19H)、1.150 (br, 0.38H)、0.146 (br, 0.30H)

Si-Meの積分値を0.30Hと仮定

GPC (ポリスチレン換算) : $M_w = 1996$

[0186] (合成例5) TEOS : MTEOS = 95モル% : 5モル%から調製したポリシロキサン溶液の製造

テトラエトキシシラン100.00g (全シラン中に95モル%含有する

）、メチルトリエトキシシラン 4.52 g（全シラン中に 5 モル%含有する）及びアセトン 156.62 g をフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液（0.01 モル／リットル）35.91 g を入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて 85℃で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液 185.8 g を得た（式（1-1）に相当）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、18.9 質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ （500 MHz、 CD_3COCD_3 ）： δ = 6.891（br、0.71 H）、3.846（br、0.20 H）、1.188（br、0.40 H）、0.157（br、0.15 H）

Si-Me の積分値を 0.15 H と仮定

GPC（ポリスチレン換算）： M_w = 2184

[0187]（合成例 6）TEOS：MTEOS = 100 モル%：0 モル%から調製したポリシロキサン溶液の製造

テトラエトキシシラン 100.02 g（全シラン中に 100 モル%含有する）及びアセトン 150.22 g をフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液（0.01 モル／リットル）34.54 g を入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて 85℃で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液 171.0 g を得た（式（1-2）に相当）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.7 質量%

であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.675$ (b r、0.50H)、3.856 (b r、0.12H)、1.193 (b r、0.18H)

SiOHの積分値を0.50Hと仮定

GPC (ポリスチレン換算) : $M_w = 2440$

[0188] (合成例7) TEOS : ビニルトリメトキシシラン (VinTMOS) = 85モル% : 15モル%から調製したポリシロキサン溶液の製造

テトラエトキシシラン120.00g (全シラン中に85モル%含有する)、ビニルトリメトキシシラン15.07g (全シラン中に15モル%含有する) 及びアセトン202.60gをフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液 (0.01モル/リットル) 47.01gを入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて85℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液248.51gを得た (式(1-3)に相当)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.9質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.370$ (b r、0.73H)、5.989 (b r、0.45H)、3.858 (b r、0.20H)、1.185 (b r、0.30H)

Si-Vinの積分値を0.45Hと仮定

GPC (ポリスチレン換算) : $M_w = 1808$

[0189] (合成例8) TEOS : フェニルトリメトキシシラン (PhTMOS) = 85モル% : 15モル%から調製したポリシロキサン溶液の調製

テトラエトキシシラン120.00g (全シラン中に85モル%含有する

）、フェニルトリメトキシシラン 20.16 g（全シラン中に 15 モル％含有する）及びアセトン 210.23 g をフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液（0.01 モル／リットル）47.01 g を入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて 85℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンを実プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液 278.89 g を得た（式（1-4）に相当）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.5 質量％であった。

$^1\text{H-NMR}$ （500 MHz、 CD_3COCD_3 ）： δ = 7.734、7.377（br、0.75 H）、6.456（br、0.59 H）、3.867（br、0.15 H）、1.196（br、0.23 H）

Si-Ph の積分値を 0.75 H と仮定

GPC（ポリスチレン換算）： M_w = 1608

[0190]（合成例 9）TEOS：ジメチルジエトキシシラン（DMDEOS）= 90 モル％：10 モル％から調製したポリシロキサン溶液の調製

テトラエトキシシラン 150.00 g（全シラン中に 90 モル％含有する）、ジメチルジエトキシシラン 11.86 g（全シラン中に 10 モル％含有する）及びアセトン 242.79 g をフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液（0.01 モル／リットル）56.22 g を入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて 85℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中に生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンを実プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液 286.15 g を得た（式（1-5）に相当）。尚

、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.6質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.318$ (br, 0.66H)、3.853 (br, 0.20H)、1.196 (br, 0.30H)、0.163 (br, 0.60H)

Si-Me 2の積分値を0.60Hと仮定

GPC (ポリスチレン換算) : $M_w = 2194$

[0191] (合成例10) TEOS : MTEOS = 85モル% : 15モル%から調製したポリシロキサンシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例1で得られたポリシロキサン溶液50.77g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50.10g、ピリジウムパラトルエンシルホネート500.5mg、エチルビニルエーテル9.15gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150mL、メチルイソブチルケトン50mL、酢酸水溶液(0.01モル/リットル)150mLを加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さら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に置換して反応生成物(ポリシロキサン)69.6gを得た(式(1-1)に存在するシラノール基が式(2)に変換した化合物)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、20.0質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.678$ (br, 0.21H)、5.182 (br, 0.59H)、3.912-3.819 (m, 1.07H)、3.479 (br, 0.59H)、1.359 (br, 1.77H)、1.164 (br, 2.13H)、0.278 (br, 0.45H)

Si-Meの積分値を0.45Hと仮定

保護率 : $\text{アセタール基} / (\text{アセタール基} + \text{SiOH基}) \times 100 = 73.8$ モル%

GPC（ポリスチレン換算）：Mw = 3164

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径0.1 μ mのフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0192]（合成例11）TEOS：MTEOS = 75モル%：25モル%から調製したポリシロキサンのシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例2で得られたポリシロキサン溶液51.79 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50.03 g、ピリジウムパラトルエンスルホネート494.6 mg、エチルビニルエーテル9.17 gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150 mL、メチルイソブチルケトン50 mL、酢酸水溶液（0.01モル／リットル）150 mLを加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにプロピレングリコールモノメチルアセテートに置換して反応生成物（ポリシロキサン）69.8 gを得た（式（1-1）に存在するシラノール基が式（2）に変換した化合物）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.9質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ （500 MHz、 CD_3COCD_3 ）： δ = 6.827（br、0.17 H）、5.171（br、0.51 H）、3.899–3.808（m、0.75 H）、3.470（br、0.51 H）、1.349（br、1.53 H）1.158（1.89 H）、0.255（br、0.75 H）
Si-Meの積分値を0.75 Hと仮定

保護率：アセタール基／（アセタール基＋SiOH基） $\times$ 100 = 75.0モル%

GPC（ポリスチレン換算）：Mw = 3210

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径0.1 μ mのフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0193] (合成例12) TEOS : MTEOS = 80モル% : 20モル%から調製したポリシロキサンシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例3で得られたポリシロキサン溶液51.54g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50.23g、ピリジウムパラトルエンスルホネート501.6mg、エチルビニルエーテル9.17gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150mL、メチルイソブチルケトン50mL、酢酸水溶液(0.01モル/リットル)150mLを加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにプロピレングリコールモノメチルアセテートに置換して反応生成物(ポリシロキサン)52.6gを得た(式(1-1)に存在するシラノール基が式(2)に変換した化合物)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、20.0質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : δ = 6.693 (br、0.39H)、5.158 (br、0.23H)、3.870–3.808 (m、0.47H)、3.459 (br、0.23H)、1.331 (br、0.69H) 1.145 (br、1.05H)、0.219 (br、0.60H)

Si-Meの積分値を0.60Hと仮定

保護率 : アセタール基 / (アセタール基 + SiOH基) $\times$ 100 = 37.1モル%

GPC (ポリスチレン換算) : M_w = 5619

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径0.1 μm のフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0194] (合成例13) TEOS : MTEOS = 90モル% : 10モル%から調製したポリシロキサンのシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例4で得られたポリシロキサン溶液49.76g、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテルアセテート50.03g、ピリジウムパラトルエンスルホネート496.4mg、エチルビニルエーテル9.17gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150mL、メチルイソブチルケトン50mL、酢酸水溶液(0.01モル/リットル)150mLを加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにプロピレングリコールモノメチルアセテートに置換して反応生成物(ポリシロキサン)48.8gを得た(式(1-1)に存在するシラノール基が式(2)に変換した化合物)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、20.0質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.624$ (br、0.32H)、5.143 (br、0.25H)、3.856–3.788 (m、0.47H)、3.437 (br、0.25H)、1.312 (br、0.75H) 1.124 (br、1.08H)、0.207 (br、0.30H)

Si-Meの積分値を0.30Hと仮定

保護率：アセタール基 / (アセタール基 + SiOH基) $\times 100 = 43.9$ モル%

GPC (ポリスチレン換算) : $M_w = 7953$

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径0.1 μm のフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0195] (合成例14) TEOS : MTEOS = 95モル% : 5モル%から調製したポリシロキサンのシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例5で得られたポリシロキサン溶液52.97g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50.03g、ピリジウムパラトルエンスルホネート502.8mg、エチルビニルエーテル9.17gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノ

メチルエーテルアセテート 150 mL、メチルイソブチルケトン 50 mL、酢酸水溶液（0.01 モル／リットル）150 mL を加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにプロピレングリコールモノメチルアセテートに置換して反応生成物（ポリシロキサン）48.7 g を得た（式（1-1）に存在するシラノール基が式（2）に変換した化合物）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、20.1 質量％であった。

$^1\text{H-NMR}$ （500 MHz、 CD_3COCD_3 ）： $\delta = 6.674$ （br、0.43 H）、5.171（br、0.25 H）、3.885–3.816（m、0.50 H）、3.467（br、0.25 H）、1.340（br、0.75 H）1.149（br、1.11 H）、0.243（br、0.15 H）

Si-Me の積分値を 0.15 H と仮定

保護率：アセタール基／（アセタール基＋SiOH 基） $\times 100 = 36.8$ モル％

GPC（ポリスチレン換算）： $M_w = 9374$

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径 0.1 μm のフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0196]（合成例 15）TEOS：MTEOS = 100 モル％：0 モル％から調製したポリシロキサンのシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例 6 で得られたポリシロキサン溶液 50.79 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.17 g、ピリジウムパラトルエンスルホネート 502.2 mg、エチルビニルエーテル 9.18 g をフラスコに加え、室温で 2 日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 150 mL、メチルイソブチルケトン 50 mL、酢酸水溶液（0.01 モル／リットル）150 mL を加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにプロピレングリコールモ

ノメチルアセテートに置換して反応生成物（ポリシロキサン）38.1gを得た（式（1-2）に存在するシラノール基が式（2）に変換した化合物）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.5質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ （500MHz、 CD_3COCD_3 ）： $\delta=6.654$ （br、0.29H）、5.175（br、0.02H）、3.866（m、0.12H）、3.472（br、0.02H）、1.326（br、0.06H）、1.148（br、0.21H）

SiOHの積分値を0.29と仮定

保護率：アセタール基／（アセタール基+SiOH基） $\times 100=6.8$ モル%

GPC（ポリスチレン換算）： $M_w=11401$

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径0.1 μm のフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

- [0197]（合成例16）TEOS：MTEOS=85モル%：15モル%から調製したポリシロキサンのシラノール基をイソブチルオキシエチル基で保護
- 合成例1で得られたポリシロキサン溶液51.07g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50.00g、ピリジウムパラトルエンシルホネート500.0mg、イソブチルビニルエーテル10.02gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150mL、メチルイソブチルケトン50mL、酢酸水溶液（0.01モル／リットル）150mLを加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにメチルイソブチルカルビノールに置換して反応生成物（ポリシロキサン）43.33gを得た（式（1-1）に存在するシラノール基が式（2）に変換した化合物）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.6質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.591$ (b r, 0.34H), 5.164 (b r, 0.35H), 3.905 (b r, 0.20H), 3.569 (b r, 0.35H), 3.180 (b r, 0.35H), 1.822 (b r, 0.35H), 1.363 (b r, 1.05H), 0.903 (b r, 2.40H), 0.246 (b r, 0.45H)

Si-Meの積分値を0.45Hと仮定

保護率：アセタール基 / (アセタール基 + SiOH基) $\times 100 = 50.7$ モル%

GPC (ポリスチレン換算) : $M_w = 5457$

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径0.1 μm のフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0198] (合成例17) TEOS : VinTMOS = 85モル% : 15モル%から調製したポリシロキサンのシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例7で得られたポリシロキサン溶液100.50g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100.00g、ピリジウムパラトルエンスルホネート1.00g、エチルビニルエーテル23.80gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200mL、メチルイソブチルケトン100mL、酢酸水溶液(0.01モル/リットル)200mLを加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにメチルイソブチルカルビノールに置換して反応生成物(ポリシロキサン)165.0gを得た(式(1-3)に存在するシラノール基が式(2)に変換した化合物)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.3質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : $\delta = 6.805$ (b r, 0.13H), 6.165 (b r, 0.45H), 5.186 (b r, 0.56H), 3.907 (b r, 0.18H), 3.818 (b r, 0.56H)

)、3.566 (br、0.56H)、1.361 (br、1.68H)、
1.161 (br、1.95H)

Si-Vinの積分値を0.45と仮定

保護率：アセタール基／(アセタール基+SiOH基)×100=81.2
モル%

GPC (ポリスチレン換算)：Mw=3592

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、
孔径0.1 μmのフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシ
ロキサン組成物を得た。

[0199] (合成例18) TEOS：PhTMOS=85モル%：15モル%から調製
したポリシロキサンのシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例8で得られたポリシロキサン溶液102.56g、プロピレングリ
コールモノメチルエーテルアセテート100.00g、ピリジウムパラトル
エンスルホネート1.00g、エチルビニルエーテル23.80gをフラス
コに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモ
ノメチルエーテルアセテート200mL、メチルイソブチルケトン100m
L、酢酸水溶液(0.01モル／リットル)200mLを加え、抽出した。
エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さら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に置換して反応生成物(ポリシロキサン)
162.23gを得た(式(1-4)に存在するシラノール基が式(2)に
変換した化合物)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測
定した結果、20.3質量%であった。

¹H-NMR (500MHz、CD₃COCD₃)：δ=7.784、7.47
4 (br、0.75H)、6.699 (br、0.25H)、5.206 (
br、0.69H)、3.907 (br、0.14H)、3.832 (br
、0.69H)、3.490 (br、0.69H)、1.375 (br、2
.07H)、1.152 (br、2.28H)

Si-Phの積分値を0.75と仮定

保護率：アセタール基／（アセタール基＋SiOH基）×100＝73.4
モル％

GPC（ポリスチレン換算）：Mw＝2769

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径0.1 μmのフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0200]（合成例19）TEOS：DMDEOS＝90モル％：10モル％から調製したポリシロキサンのシラノール基をエトキシエチル基で保護

合成例9で得られたポリシロキサン溶液102.04 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100.00 g、ピリジウムパラトルエンスルホネート1.00 g、エチルビニルエーテル23.80 gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200 mL、メチルイソブチルケトン100 mL、酢酸水溶液（0.01モル／リットル）200 mLを加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにメチルイソブリティカルピノールに置換して反応生成物（ポリシロキサン）156.62 gを得た（式（1-5）に存在するシラノール基が式（2）に変換した化合物）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.6質量％であった。

$^1\text{H-NMR}$ （500 MHz、 CD_3COCD_3 ）： δ ＝6.659（br、0.13H）、5.155（br、0.58H）、3.907（br、0.19H）、3.790（br、0.58H）、3.443（br、0.58H）、1.330（br、1.74H）、1.129（br、2.04H）

Si-Me 2の積分値を0.60と仮定

保護率：アセタール基／（アセタール基＋SiOH基）×100＝81.7
モル％

GPC（ポリスチレン換算）：Mw＝6021

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、

孔径0.1 μm のフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0201] (比較合成例1) TEOS : MTEOS = 70モル% : 30モル%から調製したポリシロキサン溶液の製造

テトラエトキシシラン200.00 g (全シラン中に70モル%含有する)、メチルトリエトキシシラン73.36 g (全シラン中に30モル%含有する) 及びアセトン410.04 gをフラスコに入れた。このフラスコに、冷却管を取り付け調製しておいた塩酸水溶液(0.01モル/リットル) 91.45 gを入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し数分攪拌した。その後オイルバスにて85℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応中生成したエタノールを除去し、さらに、エバポレーターを用いてアセトンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換してポリシロキサン溶液484.0 gを得た(式(1-1)に相当)。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.6質量%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_3COCD_3) : δ = 6.431 (br, 0.60H)、3.839 (br, 0.18H)、1.193 (br, 0.36H)、0.139 (br, 0.90H)

Si-Meの積分値を0.90Hと仮定

GPC (ポリスチレン換算) : M_w = 2124

[0202] (比較合成例2) TEOS : MTEOS = 70モル% : 30モル%から調製したポリシロキサンのシラノール基をエトキシエチル基で保護

比較合成例1で得られたポリシロキサン溶液51.19 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50.02 g、ピリジウムパラトルエンスルホネート502.0 mg、エチルビニルエーテル9.09 gをフラスコに加え、室温で2日間反応させた。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150 mL、メチルイソブチルケトン50 mL

、酢酸水溶液（0.01モル／リットル）150mLを加え、抽出した。エバポレーターを用いて有機層の溶媒を除去し、さらにプロピレングリコールモノメチルアセテートに置換して反応生成物（ポリシロキサン）53.4gを得た（式（1-1）に存在するシラノール基が式（2）に変換した化合物）。尚、得られた反応生成物中の固形分は、焼成法により測定した結果、19.5質量％であった。

$^1\text{H-NMR}$ （500MHz、 CD_3COCD_3 ）： $\delta=6.743$ （br、0.37H）、5.150（br、0.17H）、3.851–3.815（m、0.38H）、3.456（br、0.17H）、1.324（br、0.51H）、1.143（br、0.83H）、0.201（br、0.90H）

* Si-Me の積分値を 0.90H と仮定

保護率：アセタール基／（アセタール基＋SiOH基） $\times 100=31.5$ モル％

GPC（ポリスチレン換算）： $M_w=7416$

その後、上記のようにして得られたポリシロキサンを下表の割合で混合し、孔径0.1 μm のフィルターでろ過してパターン反転のための被覆用ポリシロキサン組成物を得た。

[0203]（ポリシロキサンの保存安定性）

上記合成例10のシラノール基をアセタール基で保護したポリシロキサン溶液を実施例1と実施例2として、合成例1のシラノール基をアセタール基で保護していないポリシロキサン溶液を比較例1と比較例2として、40℃、又は23℃で3週間保存し、GPCにて M_w （重量平均分子量）を比較した。

[表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2
ポリマー	合成例 10	合成例 10
温度	40℃	23℃
時間	3週間	3週間
Mw	4362	4416

[表2]

表 2

	比較例 1	比較例 2
ポリマー	合成例 1	合成例 1
温度	40℃	23℃
時間	3週間	3週間
Mw	ゲル化	6527

上記表に示すようにシラノール基をアセタール基で保護したポリシロキサン溶液は、シラノール基をアセタール基で保護していないポリシロキサン溶液と比較して、Mw（重量平均分子量）の増大が少なく、保存安定性に優れていることが分かる。

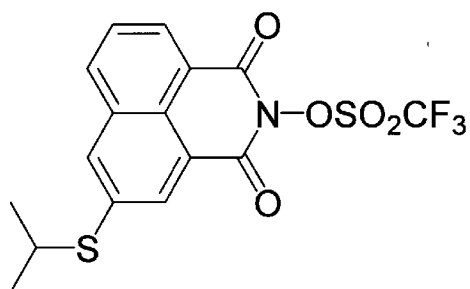
[0204]（ポリシロキサン組成物の調整）

上記合成例10乃至19、比較合成例2、合成例1で得られたポリシロキサン、PAG（光酸発生剤）、TAG（熱酸発生剤）、硬化触媒、クエンチャー、溶媒を下記表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、ポリシロキサン組成物の溶液をそれぞれ調製した。下記表中のポリマーの添加割合はポリマー溶液の添加量ではなく、ポリマー自体の添加量を示した。

下記表中で硬化触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロリドはBT

EAC、クエンチャーとしてトリエタノールアミンはTEA、溶剤として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、溶剤としてプロピレングリコールモノエチルエーテルはPGEE、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルはPGME、溶剤としてメチルイソブチルカルビノールはMIBCと略した。また、商品名ILP-113はヘレウス社製の光酸発生剤であり、以下の構造である。

[化24]



商品名TAG-2689はキングインダストリーズ社製の熱酸発生剤（成分はトリフルオロスルホネートのアンモニウム塩）、商品名R-30NはDIC社製の界面活性剤を用いた。各添加量は質量部で示した。

[表3]

表 3

	ポリマー	PAG	硬化触媒 クエンチャー	溶剤または界面活性剤		
実施例 3	合成例 1 0	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	
(質量部)	7.52	0.23	0.05	31.24	20.88	
実施例 4	合成例 1 1	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	PGEE
(質量部)	3.09	0.09	0.02	12.86	12.88	11.04
実施例 5	合成例 1 2	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	PGEE
(質量部)	3.09	0.09	0.02	12.88	12.88	11.04
実施例 6	合成例 1 3	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	PGEE
(質量部)	3.09	0.09	0.02	12.88	12.88	11.04
実施例 7	合成例 1 4	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	PGEE
(質量部)	3.09	0.09	0.02	12.90	12.88	11.04
実施例 8	合成例 1 5	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	PGEE
(質量部)	3.09	0.09	0.02	12.80	12.88	11.04
実施例 9	合成例 1 6	ILP-113	BTEAC	PGMEA	MIBC	
(質量部)	4.05	0.12	0.02	8.86	16.85	
実施例 1 0	合成例 1 0	ILP-113	TEA	PGMEA	PGME	
(質量部)	7.54	0.22	0.03	31.32	20.88	
実施例 1 1	合成例 1 7	ILP-113	BTEAC	PGMEA	MIBC	
(質量部)	6.75	0.20	0.04	10.32	32.68	
実施例 1 2	合成例 1 8	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	
(質量部)	7.52	0.22	0.05	31.32	20.88	
実施例 1 3	合成例 1 9	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	
(質量部)	6.75	0.20	0.04	10.75	32.25	
比較例 3	比較合成例 2	ILP-113	BTEAC	PGMEA	PGME	PGEE
(質量部)	3.09	0.09	0.02	12.80	12.88	11.04
比較例 4	合成例 1		BTEAC	PGMEA	PGME	R-30N
(質量部)	1.38		0.01	13.0	5.58	0.01

[表4]

表 4

ポリマー		T A G	硬化触媒	溶剤	
実施例 1 4	合成例 1 0	TAG-2689	BTEAC	PGMEA	PGME
(質量部)	3.76	0.11	0.02	18.27	7.83
実施例 1 5	合成例 1 5	TAG-2689	BTEAC	PGMEA	PGME
(質量部)	3.14	0.10	0.02	15.23	6.53
比較例 5	比較合成例 2	TAG-2689	BTEAC	PGMEA	PGME
(質量部)	3.76	0.11	0.02	18.27	7.83

[0205] (感光性、現像性評価)

実施例 3、実施例 9、実施例 1 0 乃至 1 3 における各被覆用ポリシロキサン組成物について、下記のように感光性、現像性評価を行った。その評価結果を下表に示す。

ウェハ上に、スピンコーターを用いて、回転数 1 5 0 0 r p m、6 0 秒間の条件にて、各被覆用ポリシロキサン組成物をそれぞれ塗布し、その後 8 0 °C で 1 分間ベークし、感光性樹脂膜を形成した。膜厚は約 1 7 0 n m 乃至 1 9 0 n m であった。次いで、ウシオ電機社製マルチライト U S H - 2 5 0 B Y を備えた三明社製自動露光装置 A E 8 1 0 e マスクアライナーを用い、1 c m × 2 c m 角のオープンマスクを通してブロードバンド光を 1 0 m J / c m ² 乃至 1 0 0 m J / c m ²、または 1 0 0 m J / c m ² 乃至 2 0 0 m J / c m ² まで露光を行った。その後、8 0 °C のホットプレートで 1 分間露光後加熱を行った。冷却後、現像液として 2 . 3 8 % 濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像した。現像後の組成物の膜厚 (n m) は下表の通りであった。

[表5]

表 5

露光量	実施例 3	実施例 9	実施例 10
10 mJ / cm ²	5.0 nm以下	5.0 nm以下	5.0 nm以下
20 mJ / cm ²	5.0 nm以下	5.0 nm以下	5.0 nm以下
30 mJ / cm ²	5.0 nm以下	5.0 nm以下	5.0 nm以下
40 mJ / cm ²	184.6 nm	5.0 nm以下	5.0 nm以下
50 mJ / cm ²	181.7 nm	185.4 nm	5.0 nm以下
60 mJ / cm ²	184.8 nm	171.6 nm	5.0 nm以下
70 mJ / cm ²	184.7 nm	187.4 nm	5.0 nm以下
80 mJ / cm ²	183.6 nm	187.3 nm	188.5 nm
90 mJ / cm ²	182.0 nm	185.6 nm	193.4 nm
100 mJ / cm ²	181.2 nm	184.8 nm	193.4 nm

[表6]

表 6

露光量	実施例 11	実施例 12	実施例 13
110 mJ / cm ²	5.0 nm以下	5.0 nm以下	5.0 nm以下
120 mJ / cm ²	93.3 nm	5.0 nm以下	148.0 nm
130 mJ / cm ²	184.0 nm	133.1 nm	183.3 nm
140 mJ / cm ²	189.4 nm	150.8 nm	186.6 nm
150 mJ / cm ²	190.9 nm	159.0 nm	187.7 nm
160 mJ / cm ²	189.0 nm	161.7 nm	187.1 nm
170 mJ / cm ²	188.9 nm	165.5 nm	186.1 nm
180 mJ / cm ²	187.9 nm	167.9 nm	186.2 nm
190 mJ / cm ²	188.4 nm	170.5 nm	186.8 nm
200 mJ / cm ²	188.2 nm	171.3 nm	186.5 nm

十分な露光条件では、露光により光酸発生剤から発生した酸によりアセタール基が分解し生成したシラノール基は、露光後加熱によりポリシロキサン結合を形成したためアルカリ現像液に溶解せずにポリシロキサン膜が基板上に残ったものと考えられ、上記ポリシロキサン組成物は感光性を示すと考えら

れる。

露光量が十分でない場合は、光酸発生剤からの酸の発生が十分でないためアセタール基が分解せず、アルカリ現像液によりポリシロキサン膜が溶解したものと考えられる。

上記表に示すように、本発明の組成物を用いて形成したシロキサン塗布膜は感光性を示し、また現像性も良好であった。

[0206] (ドライエッチング速度の評価)

実施例3乃至実施例13、比較例3のポリシロキサンを含む組成物の溶液をウェハ上にスピナーを用いて、回転数1500rpm、60秒間の条件にて塗布し、その後80℃で1分間ベークし、樹脂膜を形成した。次いで、ウシオ電機社製マルチライトUSH-250BYを備えた三井社製自動露光装置AE810eマスクアライナーを用い、ブロードバンド光を200mJ/cm²全面露光を行った。ホットプレート上で1分間、215℃で加熱し、ポリシロキサン組成物膜（膜厚180nmに調製）を作成した。

また、実施例14、実施例15、比較例5のシロキサンを含む組成物の溶液をウェハ上にスピナーを用いて、回転数1500rpm、60秒間の条件にて塗布し、その後ホットプレート上に1分間、215℃で加熱し、ポリシロキサン組成物膜（膜厚180nmに調製）を作成した。

これらの塗膜のドライエッチングを行い、塩素ガスのエッチングレート（エッチング速度：nm/分）を測定し、結果を下表に示した。

なお、ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャーはLAM-2300（ラムリサーチ社製）を用いた。

[表7]

表 7

塩素ガスによるエッチング速度	
実施例 3	1 0 . 6
実施例 4	1 1 . 1
実施例 5	1 0 . 5
実施例 6	1 0 . 3
実施例 7	9 . 4
実施例 8	8 . 1
実施例 9	1 0 . 7
実施例 1 1	8 . 3
実施例 1 2	4 . 8
実施例 1 3	9 . 4
比較例 3	1 1 . 2

[表8]

表 8

塩素ガスによるエッチング速度	
実施例 1 4	1 1 . 8
実施例 1 5	1 0 . 0
比較例 5	1 3 . 4

上記表に示すように、本発明の組成物を用いて形成したシロキサン塗布膜は比較例に対して、良好なエッチング耐性を示した。これは被覆組成物、又はレジスト組成物として使用した時に、形成されたパターンを用いて基盤を加工するときに良好なエッチング耐性を示すものである。

[0207] (S i 基板上での平坦化性評価)

実施例 3、14、比較例 4 におけるポリシロキサン組成物について、下記のように平坦化性評価を行った。その評価結果を表 7 に示す。

溝の深さ 200 nm、幅 800 nm の段差基板上に、スピンのコーターを用いて、回転数 1500 rpm、60 秒間の条件にて、実施例 3 のポリシロキサン組成物を塗布し、その後 80℃ で 1 分間ベークし、感光性樹脂膜を形成した。次いで、ウシオ電機社製マルチライト U S H - 250 B Y を備えた三井社製自動露光装置 A E 810 e マスクアライナーを用い、ブロードバンド光を 100 m J / c m² 全面露光を行った。ホットプレート上で 1 分間、215℃ で加熱し、ポリシロキサン組成物膜（膜厚 120 nm に調製）を作成した。同様に、実施例 14、比較例 4 のポリシロキサン組成物を塗布し、ホットプレート上で 1 分間、215℃ で加熱し、ポリシロキサン組成物膜（膜厚 120 nm に調製）を作成した。次いで、得られたポリシロキサン組成物膜について、断面 S E M により断面の形状を観察し、平坦化性を評価した。深さ 200 nm、幅 800 nm の溝パターンを観察し、溝底部を基準として最も膜厚の低い箇所と最も膜厚が高い箇所の膜厚を測定し、膜厚差を算出し、膜厚差が少ないものほど平坦化性が良好と評価した。

[表 9]

表 9

	膜厚差
実施例 3	124.2 nm
実施例 14	144.1 nm
比較例 4	171.8 nm

上記表に示すように、本発明の組成物を用いて形成したシロキサン塗布膜は比較例に対して、良好な平坦化性を示した。

産業上の利用可能性

[0208] 被加工基板上に平坦な膜を形成しパターン反転を行う被覆組成物や、感光性組成物として利用できるアセタール保護されたポリシロキサンを含む組成

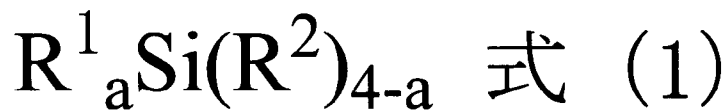
物を提供する。

請求の範囲

[請求項1] 分子内に2乃至4個の加水分解性基を有する加水分解性シランの加水分解縮合物より、該縮合物が有するシラノール基をアセタール保護して得られたポリシロキサンを含む被覆組成物または感光性組成物であって、該加水分解縮合物はSi-C結合でケイ素原子に結合する有機基が平均として、 $0 \leq (\text{該有機基}) / (\text{Si}) \leq 0.29$ のモル比割合で存在する被覆組成物または感光性組成物。

[請求項2] 前記加水分解性シランが式(1)：

[化1]



(式(1)中、 R^1 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、アルコキシアリール基、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^2 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 は0乃至3の整数を示す。)で表される加水分解性シランを含む加水分解性シランである請求項1に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[請求項3] 式(1)で表される前記加水分解性シランが式(1)中、 a が0であるテトラアルコキシシラン、式(1)中 a が1であるメチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン又はフェニルトリアルコキシシラン、式(1)中 a が2であるジメチルジアルコキシシランのうちいずれかを含む請求項2に記載の被覆組成物または感光性組成物。

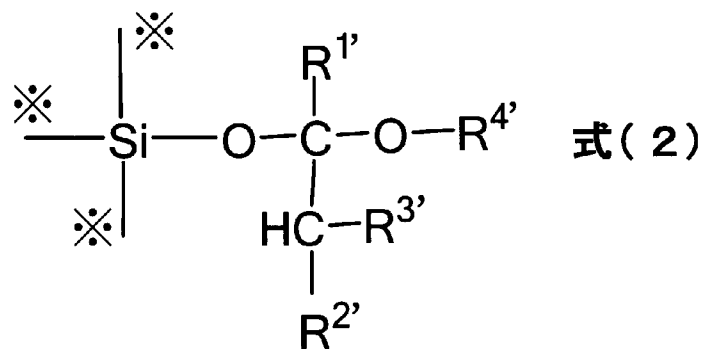
[請求項4] 前記加水分解性シランが式(1)中、 a が0である加水分解性シランを71モル%乃至100モル%、式(1)中 a が1である加水分解性

シランを 0 モル%乃至 29 モル%の割合で含むものである請求項 2 に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[請求項5] 前記加水分解性シランが式 (1) 中、 a が 0 である加水分解性シランを 85.5 モル%乃至 100 モル%、式 (1) 中 a が 2 である加水分解性シランを 0 モル%乃至 14.5 モル%の割合で含むものである請求項 2 に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[請求項6] シラノール基をアセタール保護して得られたポリシロキサンが、式 (2) で表される部分構造を有するポリシロキサンである請求項 1 に記載の被覆組成物または感光性組成物。

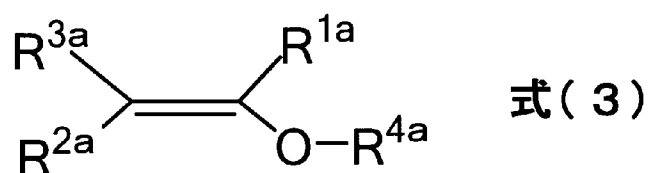
[化2]



(上記式 (2) において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ水素原子、又は炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表し、 R^4 は炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を示し、 R^2 と R^4 は互いに結合して環を形成していてもよい。※印は隣接原子との結合を示す。)

[請求項7] シラノール基のアセタール保護が式 (3) で表されるビニルエーテルで行われるものである請求項 1 に記載の被覆組成物または感光性組成物。

[化3]



(上記式(3)において、 R^{1a} 、 R^{2a} 、及び R^{3a} はそれぞれ水素原子、又は炭素原子数1乃至10のアルキル基を表し、 R^{4a} は炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、 R^{2a} と R^{4a} は互いに結合して環を形成していても良い。)

- [請求項8] 式(3)で表されるビニルエーテルがエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、3、4-ジヒドロ-2H-ピラン又は2、3-ジヒドロフランである請求項7に記載の被覆組成物または感光性組成物。
- [請求項9] 更に熱酸発生剤又は光酸発生剤を含む請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の被覆組成物であって、レジストパターン上、又はレジストパターンを下層に転写した有機下層膜上に被覆される前記被覆組成物。
- [請求項10] 更に水、酸、クエンチャー、及び硬化触媒からなる群から選ばれた一つ以上を含む請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の被覆組成物。
- [請求項11] 請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の被覆組成物に更に光酸発生剤を含むレジスト組成物。
- [請求項12] 半導体基板上にナノインプリント法によるパターンを形成する工程(I)、パターン上に請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の被覆組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程(II)、埋め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、ナノインプリント法によるパターンをエッチング又はアッシングしてパターンを反転する工程(III)、ポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程(IV)を含む半導体装置の製造方法。
- [請求項13] 半導体基板上にレジスト膜を形成する工程(A)、前記レジスト膜を露光し、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(B)、パターン化されたレジスト膜上に請求項1乃至請求項10のい

れか1項に記載の被覆組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程（C）、埋め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、レジスト膜をエッチング又はアッシングしてパターンを反転する工程（D）、ポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程（E）を含む半導体装置の製造方法。

[請求項14] 半導体基板上に有機下層膜を形成する工程（a）、その上にシリコンハードマスク形成組成物を塗布し焼成しシリコンハードマスクを形成する工程（b）、前記シリコンハードマスクの上にレジスト用組成物を塗布しレジスト層を形成する工程（c）、前記レジスト膜を露光し、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（d）、レジストパターンに請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の被覆組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程（e）、埋め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、レジスト膜をエッチング又はアッシングしてパターンを反転させる工程（f）、反転パターンによりシリコンハードマスクをエッチングする工程（g）、パターン化されたシリコンハードマスクにより有機下層膜をエッチングしパターン化された有機下層膜を形成する工程（h）、パターン化された有機下層膜により基板を加工する工程（i）を含む半導体装置の製造方法。

[請求項15] 半導体基板上に有機下層膜を形成する工程（1）、その上にシリコンハードマスク形成組成物を塗布し焼成しシリコンハードマスクを形成する工程（2）、前記シリコンハードマスクの上にレジスト用組成物を塗布しレジスト層を形成する工程（3）、前記レジスト膜を露光し、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（4）、レジストパターンによりシリコンハードマスクをエッチングする工程（5）、パターン化されたシリコンハードマスクにより有機下層膜をエッチングしパターン化された有機下層膜を形成する工程（6）、パターン化された有機下層膜に請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載の被覆組成物を塗布しポリシロキサンを埋め込む工程（7）、埋

め込んだ該ポリシロキサンを硬化させた後、有機下層膜をエッチング又はアッシングしてパターンを反転する工程（８）、ポリシロキサン膜を用いて基板を加工する工程（９）を含む半導体装置の製造方法。

[請求項16] 半導体基板上に請求項１１に記載のレジスト組成物によりレジスト膜を形成する工程（ｉ）、前記レジスト膜を露光し、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（ｉｉ）、パターン化されたレジスト膜で基板を加工する工程（ｉｉｉ）を含む半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D183/04(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D183/04, C08G77/38, G03F7/038, G03F7/075, G03F7/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-263522 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims & US 2009/0269697 A1 claims & EP 2112188 A1 & TW 201005009 A	1-16
A	JP 2002-082437 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 March 2002 (22.03.2002), claims (Family: none)	1-16
A	JP 11-130860 A (Fujitsu Ltd.), 18 May 1999 (18.05.1999), claims (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 October 2017 (02.10.17)

Date of mailing of the international search report
10 October 2017 (10.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030753

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/052390 A1 (Fujifilm Corp.), 07 April 2016 (07.04.2016), claims & TW 201612250 A	1-16
A	JP 2004-212946 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims & US 2004/0161698 A1 claims & US 2004/0209187 A1 & WO 2004/037866 A2	1-16
A	JP 04-345841 A (Toru YAMAMOTO), 01 December 1992 (01.12.1992), claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D183/04(2006.01)i, C08G77/38(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D183/04, C08G77/38, G03F7/038, G03F7/075, G03F7/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-263522 A (信越化学工業株式会社) 2009.11.12, 特許請求の範囲 & US 2009/0269697 A1, 請求の範囲 & EP 2112188 A1 & TW 201005009 A	1-16
A	JP 2002-082437 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.03.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.10.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松原 宜史

4Z

4162

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-130860 A (富士通株式会社) 1999. 05. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2016/052390 A1 (富士フイルム株式会社) 2016. 04. 07, 請求の範囲 & TW 201612250 A	1-16
A	JP 2004-212946 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・ マテリアルズ, エル. エル. シー.) 2004. 07. 29, 特許請求の範囲 & US 2004/0161698 A1 , 請求の範囲 & US 2004/0209187 A1 & WO 2004/037866 A2	1-16
A	JP 04-345841 A (山本 亨) 1992. 12. 01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16