

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/145808 A1

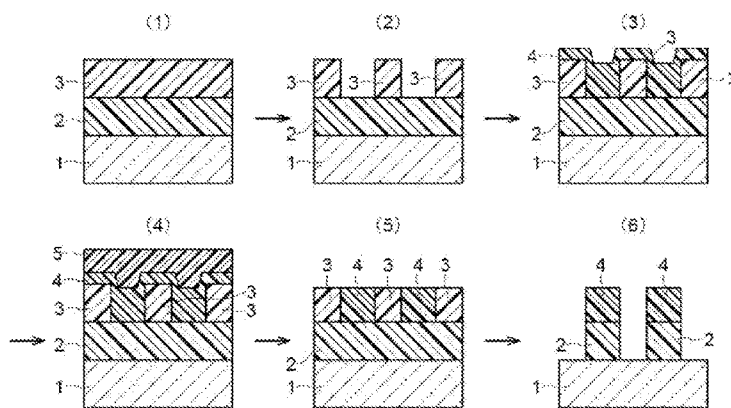
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/312 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004918
- (22) 国際出願日: 2017年2月10日(10.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-033393 2016年2月24日(24.02.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 志垣 修平(SHIGAKI Shuhei); 〒9392753 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); 〒9392753 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); 〒9392753 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 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター 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, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: PLANARIZATION METHOD FOR SEMICONDUCTOR SUBSTRATES USING SILICON-CONTAINING COMPOSITION

(54) 発明の名称: シリコン含有組成物を用いた半導体基板の平坦化方法

[図14]



(57) Abstract: Provided is a method for flatly covering a semiconductor substrate using a silicon-containing composition. A method for producing a polysiloxane-coated substrate, which comprises a first step for forming a first polysiloxane coating film by applying a first polysiloxane composition for coating to a stepped substrate and firing the composition thereon and a second step for forming a second polysiloxane coating film by applying a second polysiloxane composition for coating, which is different from the first polysiloxane composition for coating, to the first polysiloxane coating film and firing the composition thereon, and wherein: the second polysiloxane coating film has an Iso-dense bias of 50 nm or less; the first polysiloxane for coating contains a hydrolysis-condensation product of a hydrolyzable silane starting material that contains a first hydrolyzable silane having four hydrolyzable groups in each molecule at a ratio of 0-100% by mole in all the silanes; and the second polysiloxane for coating contains silanol groups at a ratio of 30% by mole or less relative to Si atoms, while having a weight average molecular weight of 1,000-50,000.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/145808 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

シリコン含有組成物を用いた半導体基板を平坦に被覆するための方法を提供する。段差基板上に、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作成する第一工程、さらに第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンを含む第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作成する第二工程を経て製造される、ポリシロキサン被覆基板の製造方法であって、上記第二ポリシロキサン被覆膜の Iso-dense バイアスが 50 nm 以下であり、上記第一被覆用ポリシロキサンが、全シラン中、一分子あたり 4 つの加水分解性基を有する第一加水分解性シランを 0 ~ 50 モル% となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含み、上記第二被覆用ポリシロキサンが、Si 原子に対し、シラノール基を 30 モル% 以下の割合で含み、且つ重量平均分子量が 1,000 ~ 50,000 である、該製造方法。

明 細 書

発明の名称：

シリコン含有組成物を用いた半導体基板の平坦化方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコン含有組成物を用いた半導体基板を平坦に被覆するための方法に関する。更に詳しくは、本発明は、特に被加工基板上に形成されたレジストパターンに高低差や疎密のある段差基板に対しても、当該レジストパターンに対する被覆性がよく、平坦な膜を形成するための方法に関する。

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。

[0003] リソグラフィ技術の進展に伴い微細パターン化が進み、KrFエキシマレーザー、ArF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。

[0004] 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。

[0005] 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。

[0006] 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1～5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、又はアリア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）。

[0007] また、ハイドロゲン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）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2011-118373

特許文献2：特開2010-151923

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、被加工基板上に形成されたレジストパターンに高低差や疎密のある段差基板に対し、レジストパターン間に良好に埋め込むことができる特定のシリコン含有組成物を用い、特定の手順により段差基板を平坦に被覆するための方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は以下を包含する。

[1] 段差基板上に、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作成する第一工程、さらに第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンを含む第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作成する第二工程を経て製造される、ポリシロキサン被覆基板の製造方法であって、

上記第二ポリシロキサン被覆膜の *iso-dense* バイアスが50nm以下であり、

上記第一被覆用ポリシロキサンが、全シラン中、一分子あたり4つの加水分

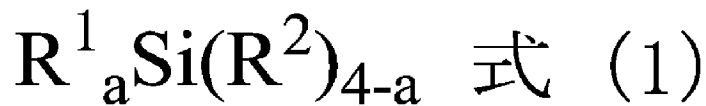
解性基を有する第一加水分解性シランを0～100モル%となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含み、

上記第二被覆用ポリシロキサンが、Si原子に対し、シラノール基を30モル%以下の割合で含み、且つ重量平均分子量が1,000～50,000である、該製造方法。

[2] 上記第一被覆用ポリシロキサンが、

式(1)：

[化1]



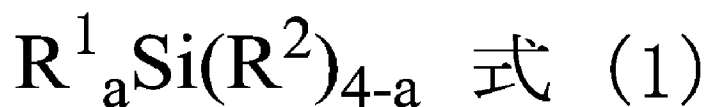
(式(1)中、R¹はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R²はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、aは0～2の整数を示す。)で示され、aが0である加水分解性シランを0～50モル%、及び

式(1)で示され、aが1又は2である加水分解性シランを50(超)～100モル%

となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む、[1]に記載の製造方法。

[3] 上記第二被覆用ポリシロキサンが、式(1)：

[化2]



(式(1)中、R¹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

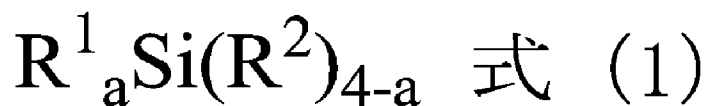
、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R²はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、aは1を示す。)で示される加水分解性シランを含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む、[1]又は[2]に記載の製造方法。

[4] 上記第二被覆用ポリシロキサンが、
上記式(1)で示され、aが1である加水分解性シランを100~50モル%、好ましくは95~50モル%、及び、
上記式(1)で示され、aが2である加水分解性シランを0~50モル%、好ましくは5~50モル%
となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む、[3]に記載の製造方法。

[5] 上記第二被覆用ポリシロキサンが、加水分解性シラン原料を加水分解して縮合したポリシロキサンのシラノール基をキャッピングした変性ポリシロキサンであって、該変性ポリシロキサンはSi原子に対するシラノール基の割合が20モル%以下であり、

該変性ポリシロキサンが式(1)：

[化3]



(式(1)中、R¹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、R²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である加水分解性シランを0~100モル%、好ましくは1~100モル%及び、aが1である加水分解性シランを0~100モル%、好ましくは0~99モル%となる割合で含むものである。)で示される加水分解性シラン原料

の加水分解縮合物を含むものである、[1]に記載の製造方法。

[6] 段差基板上に、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作成する第一工程、及び第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンの含む第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作成する第二工程を含む、段差基板上のポリシロキサン膜を平坦化する方法。

[7] 有機パターン基板上に、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作成する第一工程、さらに第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンを含む第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作成する第二工程を経て製造されるポリシロキサン被覆基板を、エッチバックし有機パターンを露出させる工程、さらに該有機パターンをエッチング除去してパターンを反転させる工程を含む、半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の被覆用ポリシロキサン組成物は、被加工基板上に形成されパターン化された有機下層膜とミキシングすることなく、このパターン化された有機下層膜の上に被覆して、該有機下層膜のパターン間に良好に埋め込む（充填する）ことができる。本発明においては、特定の低シラノール・低粘性材料を採用したことにより、大小様々なパターンに対して、膜厚差無く平坦に埋め込むことが可能となった。被覆用ポリシロキサン組成物は硬化してポリシロキサン組成物膜を形成し、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（灰化処理）により除去することができるので、有機下層膜によるパターンを、被覆用ポリシロキサン組成物が充填されてできたポリシロキサン組成物膜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。

[0012] 従来の技術としてフォトレジストパターン間に、ポリシロキサン系組成物を埋め込み（充填し）、その後に酸素系ガスによるエッチングによりポリシロキサンのパターンに反転する方法が行われていた。しかしながら、この従来の手法では、特にフォトレジストパターンの粗密差が大きい基板において、ポリシロキサン系組成物による埋め込み後の膜厚差が大きくなり *is order dense* バイアスが大きくなる課題がある。

さらに、この手法ではレジストの膜厚は薄いので高アスペクト比の反転パターンは得られない。しかし、本発明では被加工基板上のフォトレジストパターンと比較しアスペクト比の大きな段差基板を用いてパターンの反転を行うことができ、その結果高アスペクト比の反転パターンが得られる。本発明では、アスペクト比の大きな有機下層膜のパターン間への埋め込みが可能であるために、特定のポリシロキサン系組成物による被覆が有効である。

[0013] また、従来の技術としてフォトレジストパターン間に、ポリシロキサン系組成物を埋め込む（充填する）方法では、下層に有機系の膜が存在するためアッシング等の処理が難しく、ガスエッチングにより行われる場合が多い。しかし、本発明では被加工基板の直上又は酸化物膜上の有機下層膜をポリシロキサン系組成物で以てパターンの反転を行うことができるため、ポリシロキサン系組成物を埋め込んだ後に硬化してアッシング処理により簡単にパターンの反転が可能となる。

[0014] 特に本発明においては、2度塗布プロセスを採用したことにより、段差を完全に平坦化でき、被覆膜の超平坦化性を実現することができる。その結果、十分に残膜を残し、反転加工をすることが可能となる。更に、1度目の塗布に高エッチ耐性材料を採用することにより、被覆膜の平坦化性改善のみならず、高いエッチング耐性も実現できる。かくして、反転加工にエッチング耐性の高い膜が残るという利点が得られる。ここで、平坦化とは、レジストパターンに塗布した場合にレジストのパターンが存在する部分（ライン部）と、パターンが存在しない部分（スペース部）とが、その上部に存在する塗布された被覆物の膜厚差が少ないことを意味する。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]実施例A1で得られたポリシロキサン被覆膜について、断面の形状を観察し平坦化性を評価するために使用したSEM写真である。
- [図2]実施例A2で得られたポリシロキサン被覆膜について、断面の形状を観察し平坦化性を評価するために使用したSEM写真である。
- [図3]実施例A3で得られたポリシロキサン被覆膜について、断面の形状を観察し平坦化性を評価するために使用したSEM写真である。
- [図4]実施例A4で得られたポリシロキサン被覆膜について、断面の形状を観察し平坦化性を評価するために使用したSEM写真である。
- [図5]比較例A1で得られたポリシロキサン被覆膜について、断面の形状を観察し平坦化性を評価するために使用したSEM写真である。
- [図6]実施例A5で得られたポリシロキサン被覆膜について、断面の形状を観察し平坦化性を評価するために使用したSEM写真である。
- [図7]実施例A6で得られたポリシロキサン被覆膜について、断面の形状を観察し平坦化性を評価するために使用したSEM写真である。
- [図8]実施例A7で得られたポリシロキサン被覆膜について、断面の形状を観察し平坦化性を評価するために使用したSEM写真である。
- [図9]溝の深さ220nm、幅800nmの段差基板上に実施例B1の塗布組成物により形成した膜の断面図（倍率は150,000倍）。
- [図10]溝の深さ220nm、幅800nmの段差基板上に実施例B2の塗布組成物により形成した膜の断面図（倍率は150,000倍）。
- [図11]溝の深さ220nm、幅800nmの段差基板上に実施例B3の塗布組成物により形成した膜の断面図（倍率は150,000倍）。
- [図12]溝の深さ220nm、幅800nmの段差基板上に実施例B4の塗布組成物により形成した膜の断面図（倍率は150,000倍）。
- [図13]溝の深さ220nm、幅800nmの段差基板上に比較例B1の塗布組成物により形成した膜の断面図（倍率は150,000倍）。
- [図14]本発明の被覆用ポリシロキサン組成物を用いた塗布方法の一例を説明

する図である。

[図15] Iso-denseバイアスを説明する図である。

発明を実施するための形態

[0016] 1. 半導体基板の平坦化方法

以下本発明の半導体基板の平坦化方法を含む半導体装置の製造方法の一例を以下に説明する。また、概要を図14に示す。

なお、本発明にいう段差基板としては、例えば、半導体デバイス又はMEMSデバイス向けのウエハが挙げられる。例えば、(1) ボッシュ法もしくはアルカリ水により段差が形成されたシリコンウエハで、片面にこの段差を有するもの、(2) 同様にシリコンウエハとシリコンウエハの間にシリコン酸化膜が存在するSOI (Silicon on Insulator) ウエハで、片面段差を有するもの、(3) ガリウムヒ素基板で、片面に段差形状を有するもの、(4) シリコンウエハ上に金属・絶縁膜が形成されていて、片面に段差形状を有するものなどが例示される。

[0017] 本発明の半導体基板の平坦化方法を含む半導体装置の製造方法は通常、基板上にレジストを塗布する工程(1)、レジストを露光と現像する工程(2)、現像中又は現像後のレジストパターンに被覆用ポリシロキサン組成物を塗布する工程(3)、レジストパターンをエッチング除去してパターンを反転させる工程(4)を含む半導体装置の製造方法において、工程(3)が、段差基板上に、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作成する第一工程、及び第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンを含む第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作成する第二工程を含むものである。

上記組成物は粗と密なレイアウトを有するレジストパターン上に被覆されるものである。上記組成物は被覆される前のレジストパターンが、ナノインプリントで形成されたものを用いることができる。

[0018] [工程(1) (図14(1))]

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

[0019] また、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。

[0020] レジスト溶液は塗布した後に焼成温度70～150℃で、焼成時間0.5～5分間行い、レジスト膜厚は10～1000nmの範囲で得られる。レジスト溶液や現像液や以下に示す塗布材料は、スピコート、ディップ法、スプレー法等で被覆できるが、特にスピコート法が好ましい。レジストの露光は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EUV光（波長13.5nm）、電子線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（PEB：Post Exposure Bake）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70℃～150℃、加熱時間0.3～10分間から適宜、選択される。

[0021] 工程（1）の前に、基板上にレジスト下層膜を形成する工程（1-1）を含むことができる。レジスト下層膜は反射防止や有機系のハードマスク機能を有するものである。工程（1）のレジストの形成が、半導体基板上にレジスト下層膜が形成され、その上にレジストを形成する工程（1-1）を行うことができる。また、工程（1-1）が、半導体基板上にレジスト下層膜を形成し、その上にケイ素のハードマスクを形成し、その上にレジストを形成させることができる。上記工程（1-1）で用いられるレジスト下層膜は上層レジストの露光時の乱反射を防止するものであり、また、レジストとの密着性を向上する目的で用いるものであり、例えばアクリル系樹脂やノボラック系樹脂を用いることができる。レジスト下層膜は半導体基板上に膜厚1～1,000nmの被膜を形成することができる。また上記工程（1-1）に用いられるレジスト下層膜は有機樹脂を用いたハードマスクであり、炭素含有量が高く水素含有量が低い材料が用いられる。例えばポリビニルナフタレン系樹脂、カルバゾールノボラック樹脂、フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられる。これらは半導体基板上に膜厚5～1,000nmで被膜を形成することができる。また上記工程（1-1）に用いられるケイ素のハードマスクとしては、加水分解性シランを加水分解して

得られたポリシロキサンを用いることができる。例えば、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、及びフェニルトリエトキシシランを加水分解し得られるポリシロキサンを例示することができる。これらは上記レジスト下層膜の上に膜厚5～200nmで被膜を形成することができる。

[0022] [工程(2) (図14(2))]

工程(2)において、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EUV(波長13.5nm)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℃～150℃、加熱時間0.3～10分間から適宜、選択された条件で行われる。次いで、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。

[0023] 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5～50℃、時間10～600秒から適宜選択される。また、本願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。

[0024] 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5~50℃、時間10~600秒から

適宜選択される。

[0025] [工程(3) (図14(3)、(4))]

工程(3)として、現像中又は現像後のレジストに、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作製し、第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンを含む第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作製することにより、該レジストのパターン間を該組成物で埋め込んだポリシロキサン組成物膜を形成する。塗布された被覆用ポリシロキサン組成物の焼成はそれぞれ、加熱温度50～180℃で0.5～5分間行われる。第二ポリシロキサン被覆膜の $iso-dense$ バイアスは50nm以下とする。なお、第二ポリシロキサン被覆膜の $iso-dense$ バイアスとは、上記段差基板の膜と接する側の界面から第二ポリシロキサン被覆膜の大気と接する側の界面までの長さの最も小さい箇所と最も大きい箇所との膜厚差をいう。具体的には、図15で表される b の長さが $iso-dense$ バイアスである。図中、 a は密のスペース部の中心でのポリシロキサン被覆膜の凹み深さであり、 b はオープンスペース部の中心でのポリシロキサン被覆膜の凹み深さであり、 c は使用した段差基板における当初のスペースの深さであり、 d はポリシロキサン被覆膜であり、 e は段差基板である。また、段差基板は有機パターン(フォトレジストパターン、下層半導体基板のエッチングマスクとして機能するレジスト下層膜(塗布型、蒸着型)パターン、ナノインプリントにて形成されたパターン等)基板とすることができる。

[0026] そして、本願では工程(3)の後に塗膜表面をエッチバックしてレジストパターン(例えば有機パターン)表面を露出する工程(3-1)を含むことができる。これにより、後の工程(4)において、レジストパターン表面と塗布組成物の表面が一致し、レジストパターンと塗布組成物のガスエッチング速度の違いから、レジスト成分のみを除去し、塗布組成物による成分が残り、結果的にパターンの反転が生じる。エッチバックは塗布組成物が除去でき

るガス（例えばフッ素系ガス）によってレジストパターンの露出が行われる。

[0027] [工程（４）（図１４（５）、（６））]

工程（４）ではレジストパターンをエッチング除去してパターンを反転させる。工程（４）において、ドライエッチングはテトラフルオロメタン、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等のガスを用いて行われる。特に酸素系のガスによりドライエッチングが行われることが好ましい。

[0028] これにより当初のレジストパターンを除去し、塗布組成物中に含まれていたパターン反転形成用ポリマー（加水分解性シランを加水分解し縮合したポリシロキサン）によるリバースパターン（反転パターン）が形成される。

[0029] ２．第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物

本発明に係るポリシロキサン被覆基板の製造方法の第一工程において使用する第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物について以下に説明する。

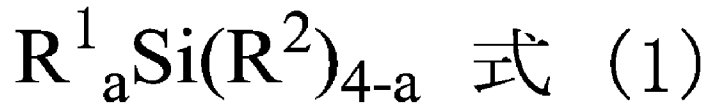
[0030] 上記工程（３）において、パターン化された有機下層膜の上に第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布するが、そのときに有機下層膜の上面に部分的にシリコンハードマスクが残存していても良い。後に第一被覆用ポリシロキサン組成物はエッチバックにより有機下層膜の上面を露出させることになるので、被覆用ポリシロキサンとシリコンハードマスクが同時にエッチバックにより除去されるからである。

[0031] 第一被覆用ポリシロキサンは通常、加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む。加水分解性シラン原料は一種又は二種以上のシランを含むことができる。この加水分解性シランは、全シラン中、一分子あたり４つの加水分解性基を有する第一加水分解性シランを０～１００モル％となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含み、より好ましくは全シラン中、一分子あたり４つの加水分解性基を有する第一加水分解性シランを０～５

0モル%となる割合及び、全シラン中、一分子あたり3つ又は2つの加水分解性基を有する第一加水分解性シランを50（超）～100モル%となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む。

[0032] 好ましくは、上記加水分解性シランは、式（1）：

[化4]



（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0～2の整数を示す。）で示される。

[0033] より好ましくは、上記加水分解性シラン原料は、全シラン中に、式（1）中 a が0である加水分解性シランを0～50モル%及び、式（1）中 a が1又は2である加水分解性シランを50（超）～100モル%となる割合で含む。

[0034] 好ましくは、本発明の第一被覆用ポリシロキサン組成物は、上記式（1）で示されるような加水分解性シラン原料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。本発明の第一被覆用ポリシロキサン組成物における固形分は、例えば0.1～50質量%、0.1～30質量%、0.1～25質量%、0.5～20.0質量%、又は1.0～10.0質量%である。ここで固形分とは第一被覆用ポリシロキサン組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。固形分中に占める加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物の割合は、20質量%以上であり、例えば50～100質量%、60～99質量%、70～99質量%である。該組成物中の上記加水分解性シラン、その加水分

解物、及びその加水分解縮合物（ポリシロキサン）の濃度は、0.5～20.0質量%である。

本発明ではレジストの露光後に用いられる塗布用組成物であるため、マスクを通じてレジストの露光し現像中又は現像後に上記組成物で充填される。

[0035] 上記加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物はレジストとは異なる樹脂成分を有するものである。

これにより後のドライエッチング工程で、ガス種の選定により、レジストを選択的にドライエッチング除去して充填した加水分解縮合物（ポリシロキサン）による新たなパターンが形成される。

[0036] 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。

[0037] 典型的な上記アルキル基としては直鎖又は分枝を有する炭素数1～10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。

[0038] また環状アルキル基を用いることもでき、例えば炭素数1~10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。

[0039] 典型的な上記アルケニル基としては炭素数2~10のアルケニル基であり、例えばエテニル基、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-1-ブテニル基、2,3-ジメチル-2-ブテニル基、2,3-ジメチル-3-ブテニル基、2-*i*-プロピル-2-プロペニル基、3,3-ジメチル-1-ブテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、1-*n*-プロピル-1-プロペニル基、1-*n*-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-

エチル-3-ブテニル基、1, 1, 2-トリメチル-2-プロペニル基、1-t-ブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-プロペニル基、1-i-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シクロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基及び3-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0040] 典型的な上記アリアル基としては炭素数6~20のアリアル基が挙げられ、例えばフェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、o-クロルフェニル基、m-クロルフェニル基、p-クロルフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-メルカプトフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-アミノフェニル基、p-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基及び9-フェナントリル基が挙げられる。

[0041] 上記エポキシ基を有する典型的な有機基としては、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。上記アクリロイル基を有する典型的な有機基としては、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。上記メタクリロイル基を有する典型的な有機基とし

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。上記メルカプト基を有する典型的な有機基としては、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。上記シアノ基を有する典型的な有機基としては、シアノエチル、シアノプロピル等が挙げられる。

[0042] 典型的な上記アルコキシ基としては、炭素数1~20の直鎖、分岐、環状のアルキル部分を有するアルコキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチロキシ基、1-メチル-n-ブトキシ基、2-メチル-n-ブトキシ基、3-メチル-n-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-n-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-n-プロポキシ基、n-ヘキシロキシ基、1-メチル-n-ペンチロキシ基、2-メチル-n-ペンチロキシ基、3-メチル-n-ペンチロキシ基、4-メチル-n-ペンチロキシ基、1, 1-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、3, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、1-エチル-n-ブトキシ基、2-エチル-n-ブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ基及び1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基等が、また環状のアルコキシ基としてはシクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、1-メチル-シクロプロポキシ基、2-メチル-シクロプロポキシ基、シクロペンチロキシ基、1-メチル-シクロブトキシ基、2-メチル-シクロブトキシ基、3-メチル-シクロブトキシ基、1, 2-ジメチル-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。

[0043] 典型的な上記アシルオキシ基としては、上記炭素数2~20のアシルオキシ基が挙げられ、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、i-プロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、i-ブチルカルボニルオキシ基、s-ブチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基、n-ペンチルカルボニルオキシ基、1-メチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2-メチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、3-メチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1,1-ジメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1,2-ジメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、2,2-ジメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、n-ヘキシルカルボニルオキシ基、1-メチル-n-ペンチルカルボニルオキシ基、2-メチル-n-ペンチルカルボニルオキシ基、3-メチル-n-ペンチルカルボニルオキシ基、4-メチル-n-ペンチルカルボニルオキシ基、1,1-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1,2-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1,3-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2,2-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2,3-ジ

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

[0044] 典型的な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。以上に記載した基の例は、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におけるアルキル基、アリール基、アルコキシ基及びハロゲン基の部分にも適用される。

[0045] 式(1)中、R¹がメチル基又はハロゲン基若しくはアルコキシ基で置換されていても良いフェニル基であることが好ましい。

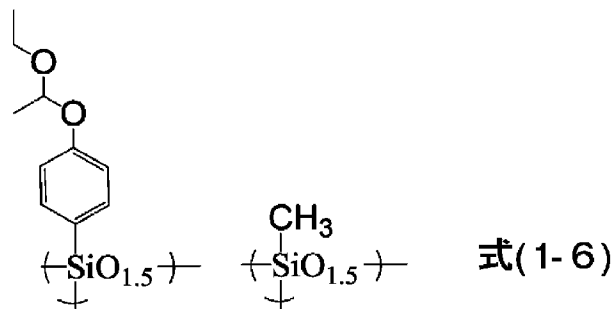
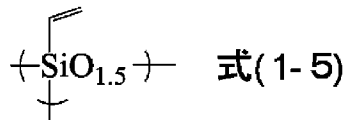
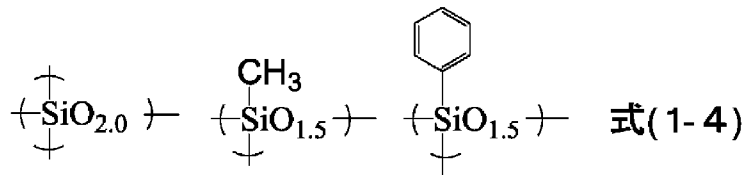
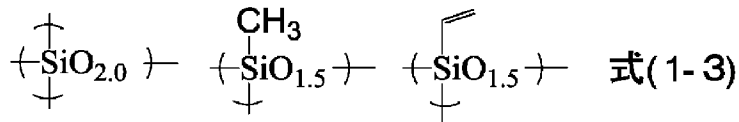
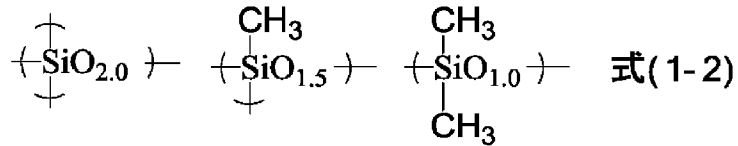
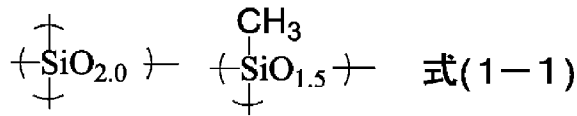
[0046] また、本発明では全シラン中に、式(1) (式中、*a*が1~2である。)で示される加水分解性シランを100モル%となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物と、一分子あたり2~6個のメトキシメチル基を有する架橋性化合物とを含む被覆用ポリシロキサン組成物を用いることができる。上記一分子あたり2~6個のメトキシメチル基を有する架橋性化合物は、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全固形分に対して0.001~80質量%、好ましくは0.01~50質量%、さらに好ましくは0.0

5～40質量%である。

[0047] 本発明では上記架橋反応を促進するための触媒としてとして、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等の酸性化合物又は／及び2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤を配合する事が出来る。配合量は全固形分に対して、0.0001～20質量%、好ましくは0.0005～10質量%、好ましくは0.01～3質量%である。

[0048] 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5]



[0049] 上記の加水分解性シラン原料の加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）は、重量平均分子量1,000~1,000,000、又は1,000~100,000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。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1.0 ml/分、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。

[0050] 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、0.5～100モル、好ましくは1～10モルの水を用いる。加水分解は加水分解触媒を用いることができるが、加水分解触媒を用いずに行うこともできる。加水分解触媒を用いる場合は、加水分解性基の1モル当たり0.001～10モル、好ましくは0.001～1モルの加水分解触媒を用いることができる。加水分解と縮合を行う際の反応温度は、通常20～110℃である。加水分解は完全に加水分解を行うことも、部分加水分解することでも良い。即ち、加水分解縮合物中に加水分解物やモノマーが残存していても良い。

[0051] 加水分解し縮合させる際に触媒を用いることができる。加水分解触媒としては、酸又は塩基を用いることができる。また、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。

[0052] 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

、モノー n -ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノー s
 $e c$ -ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノー t -ブト
キシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキス（アセチルアセ
トナート）チタン、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン
、トリー n -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 $s e c$ -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、ジー n -プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、
ジー i -プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジー n -ブ
トキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジー $s e c$ -ブトキシ・
ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジー 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、モノー n -プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チ
タン、モノー i -プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、
モノー n -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー s
 $e c$ -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー t -ブ
トキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルア
セトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルア
セトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセ
トアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセ
トアセテート）チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ（
アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー n -プロポキシ・モノ（アセ
チルアセトナート）ジルコニウム、トリー i -プロポキシ・モノ（アセチル
アセトナート）ジルコニウム、トリー n -ブトキシ・モノ（アセチルアセト
ナート）ジルコニウム、トリー $s e c$ -ブトキシ・モノ（アセチルアセトナ
ート）ジルコニウム、トリー t -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－s e c－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－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－s e c－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－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－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－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－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－s e c－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－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－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－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－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－s e c－ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジ
ルコニウム、ジ－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－n－プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モ
ノ－i－プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モ
ノ－n－ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ
－s e c－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

ノーターブトキシ・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；などを挙げるができる。

[0053] 加水分解触媒としての有機酸は、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げるができる。

[0054] 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、リン酸等を挙げるができる。

[0055] 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、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド等を挙げるができる。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。

[0056] 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*

ーブチルケトン、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；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。

[0057] 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。

[0058] 3. 第二被覆用ポリシロキサンを含む第二被覆用ポリシロキサン組成物

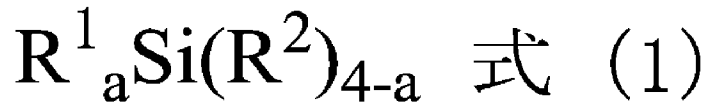
本発明に係るポリシロキサン被覆基板の製造方法の第一工程において使用する第二被覆用ポリシロキサンを含む第二被覆用ポリシロキサン組成物について以下に説明する。

[0059] 第二被覆用ポリシロキサンは、第一被覆用ポリシロキサンとは異なるものである。

[0060] 上記第二被覆用ポリシロキサンは、Si原子に対し、シラノール基を30モル%以下の割合で含み、且つ重量平均分子量が1,000~50,000である。シラノール基の割合は、5~30モル%、又は10~30モル%、又は5~20モル%、又は10~20モル%とすることができる。

[0061] 好ましくは、上記第二被覆用ポリシロキサンは、式(1)：

[化6]



(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1を示す。)で示される加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む。

ここで、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、シアノ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン基等については、上記項目「2. 第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物」に述べたとおりである。

[0062] 好ましくは、上記第二被覆用ポリシロキサンは、上記式(1)で示される加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含み、かつ全シラン中に、式(1)中 a が1である加水分解性シランを100~50モル%、より好ましくは

95～50モル%及び、式(1)中aが2である加水分解性シランを0～50モル%、より好ましくは5～50モル%となる割合で含む。

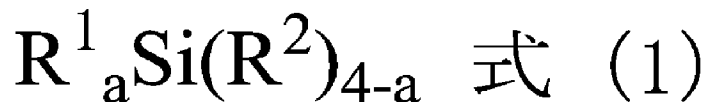
さらに好ましくは、式(1)中aが1である加水分解性シランを95～70モル%及び、式(1)中aが2である加水分解性シランを5～30モル%となる割合で含む。

[0063] 好ましくは、上記第二被覆用ポリシロキサンは、加水分解性シラン原料を加水分解して縮合したポリシロキサンのシラノール基をキャッピングした変性ポリシロキサンである。

[0064] 好ましくは、上記変性ポリシロキサンは、Si原子に対するシラノール基の割合が30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下である。

[0065] 好ましくは、上記変性ポリシロキサンは、式(1)：

[化7]



(式(1)中、R¹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、R²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である加水分解性シランを0～100モル%、より好ましくは1～100モル%及び、aが1である加水分解性シランを0～100モル%、より好ましくは0～99モル%となる割合で含むものである。)で示される加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む。

[0066] 本願発明ではポリシロキサン中のシラノール基とアルコールを反応させてシラノール基の割合を調製した変性ポリシロキサンを用いることができる。シラノール基をアルコールでキャッピングしたものであり、上記アルコールは1価アルコールを用いることができる。これら炭素原子数3～10のアルコールであり、直鎖アルコールよりも分岐状アルコールを好ましく用いるこ

とができる。

例えば、4-メチル-2-ペンタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-プロパノール等を用いることができる。

[0067] ポリシロキサンをキャッピング剤となるアルコールと接触し、温度110～160℃、例えば150℃に、0.1～48時間、例えば24時間反応させることでシラノール基をキャッピングした変性ポリシロキサンが得られる。この時、キャッピング剤のアルコールはレジストパターンに塗布される組成物において溶媒として使用することができる。

そして上述のポリシロキサン（加水分解縮合物）は、加水分解性シラン、又はその加水分解物を混合物として用いることもできる。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。

変性ポリシロキサンは、加水分解性シランを加水分解し縮合したポリシロキサンをアルコールと酸で脱水処理し、反応系外に生成水を除去する装置で合成したものをを用いることができる。

[0068] 上記の酸は、酸解離定数（ pK_a ）が-1～5、好ましくは4～5である有機酸を用いることができる。例えば、酸は、トリフルオロ酢酸、マレイン酸、安息香酸、イソ酪酸、酢酸等、中でも安息香酸、イソ酪酸、酢酸等を例示することができる。

また、酸は、70～160℃の沸点を有する酸が好ましい。例えば、トリフルオロ酢酸、イソ酪酸、酢酸等が挙げられる。

上記の酸は、酸解離定数（ pK_a ）が4～5であるか、又は沸点が70～160℃であるか、いずれかの物性を有するものが好ましい。即ち、酸性度が弱いものか、又は酸性度は強くても沸点が低いものを用いることができる。

そして、酸としては酸解離定数、沸点の性質からいずれの性質を利用することも可能であるが、両方の性質を持つ酢酸は好ましく用いることができる。

。

[0069] 本願発明に用いられる原料であって、変性前のポリシロキサンは式(1)からなる群より選ばれる少なくとも1種の加水分解性シランを加水分解し縮合した加水分解縮合物を用いることができる。

[0070] 第二被覆用ポリシロキサン及び第二被覆用ポリシロキサン組成物に関する上記以外の点については、上記項目「2. 第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物」に述べたことと同様である。

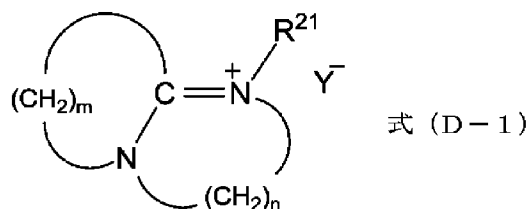
[0071] 4. その他の成分

第一被覆用ポリシロキサン組成物及び第二被覆用ポリシロキサン組成物に共通して含まれていても良い成分について以下に説明する。なお、簡単のために「第一」、「第二」という接頭辞を省き、単に「被覆用ポリシロキサン組成物」と称することとする。

[0072] 本発明の被覆用ポリシロキサン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。

[0073] アンモニウム塩としては、式(D-1)：

[化8]



(但し、 m は2～11、 n は2～3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)：

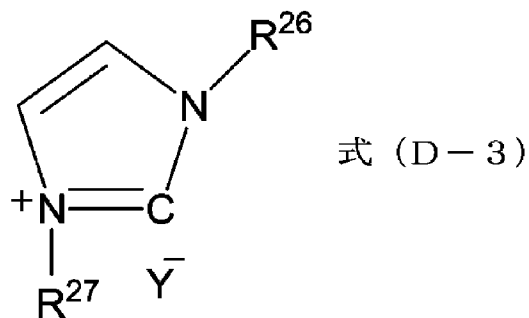
[化9]



(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) :

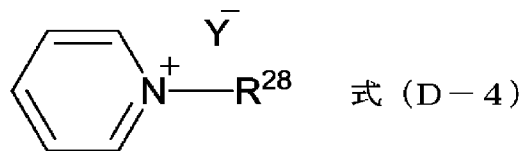
[化10]



(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) :

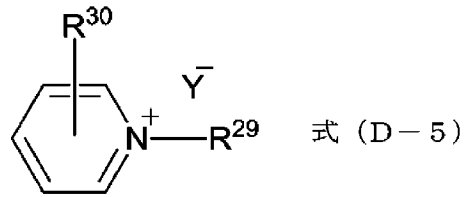
[化11]



(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) :

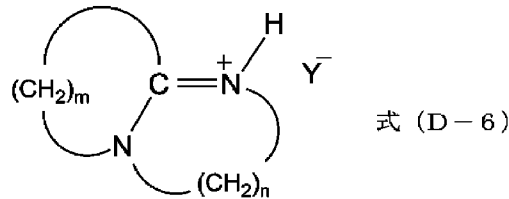
[化12]



(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) :

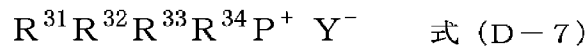
[化13]



(但し、 m は2~11、 n は2~3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。

[0074] また、ホスホニウム塩としては、式 (D-7) :

[化14]



(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。

[0075] また、スルホニウム塩としては、式 (D-8) :

[化15]



(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。

[0076] 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2~11、 n は2~3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1~18、好ましくは2~10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($-O^-$)等の酸基を挙げる事が出来る。

[0077] 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1~18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($-O^-$)等の酸基を挙げる事が出来る。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。

[0078] 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1~18のアルキル基又はアリール基であり、 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 ($-O^-$) 等の酸基を挙げる事が出来る。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。

[0079] 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1~18、好ましくは炭素数4~18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 ($-O^-$) 等の酸基を挙げる事が出来る。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。

[0080] 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1~18、好ましくは4~18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1~18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 ($-O^-$) 等の酸基を挙げる事が出来る。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。

[0081] 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2~11、 n は2~3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 ($C_6H_5O^-$) である。

[0082] 上記の式 (D-7) の化合物は、 $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}P^+Y^-$ の構造を有する第4級ホスホニウム塩である。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} は炭素数1~18のアルキル基又はアリール基、またはSi-C結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物であるが、好ましくは R^{31} ~ R^{34} の4つの置換基の内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1~18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^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシラート ($-COO^-$)、スルホナト ($-SO_3^-$)、アルコラート ($-O^-$) 等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事が可能であり、例えばハロゲン化テトラ n -ブチルホスホニウム、ハロゲン化テトラ

n-プロピルホスホニウム等のハロゲン化テトラアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリエチルベンジルホスホニウム等のハロゲン化トリアルキルベンジルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルメチルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスホニウム、ハロゲン化テトラフェニルホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノアリールホスホニウム、或いはハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）が挙げられる。特に、ハロゲン化トリフェニルメチルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアリールホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノフェニルホスホニウム等のハロゲン化トリトリルモノアリールホスホニウムや、ハロゲン化トリトリルモノメチルホスホニウム等のハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）が好ましい。

[0083] 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。

[0084] 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1~18のアルキル基又はアリール基、またはSi-C結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物であるが、好ましくは R^{35} ~ R^{37} 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1~18のアルキル基、又は

アリアル基である。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^-) 等のハロゲンイオンや、カルボキシレート ($-COO^-$)、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レート、トリ n -プロピルスルホニウムカルボキシレート等のテトラアルキルホスフォニウムカルボキシレート、ジエチルベンジルスルホニウムカルボキシレート等のトリアルキルベンジルスルホニウムカルボキシレート、ジフェニルメチルスルホニウムカルボキシレート、ジフェニルエチルスルホニウムカルボキシレ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レート、トリフェニルスルホニウムカルボキシレート。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レートが好ましく用いることができる。

[0085] 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 $N-(3\text{-トリエトキシシリルプロピル})-4,5\text{-ジヒドロイミダゾール}$ 等のイミダゾール環含有シラン化合物が挙げられる。硬化触媒はポリオルガノシロキサン 100 質量部に対して、0.01~10 質量部、または 0.01~5 質量部、または 0.01~3 質量部である。

[0086] 硬化触媒としては、上記窒素含有シラン化合物が特に好ましい。

[0087] 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。そして本発明の被覆用ポリシロキサン組成物には、その加水分解縮合物を含む被覆用ポリシロキサン組成物の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。

[0088] 上記有機酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、クエン酸、グルタル酸、クエン酸、乳酸、サリチル酸等が挙げられる。中でも、シュウ酸、マレイン酸等が好ましい。加える有機酸は縮合物（ポリオルガノシロキサン）100質量部に対して0.1～5.0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、その添加量は被覆用ポリシロキサン組成物100質量部に対して1～20質量部とすることができる。また加えるアルコールとしては塗布後の加熱により飛散しやすいものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。加えるアルコールはレジスト下層膜形成組成物100質量部に対して1～20質量部とすることができる。

[0089] 従って、被覆用ポリシロキサン組成物は、水、酸、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。本発明の被覆用ポリシロキサン組成物は、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。

[0090] 有機ポリマー化合物を使用することにより、本発明の被覆用ポリシロキサン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。

[0091] 本発明の被覆用ポリシロキサン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。オニウム塩化合物としてはジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネ

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

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。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、0.01~15質量部、または0.1~10質量部、または0.5~1質量部である。

[0095] 界面活性剤は、本発明の被覆用ポリシロキサン組成物を基板に塗布した際に、ピンホール及びストレーション等の発生を抑制するのに有効である。本発明の被覆用ポリシロキサン組成物に含まれる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエ

ーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロッコポリマー類、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0.0001～5質量部、または0.001～1質量部、または0.01～1質量部である。

[0096] また、本発明の被覆用ポリシロキサン組成物には、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。

[0097] 本発明の被覆用ポリシロキサン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、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、4-メチル-2-ペンタノール、及びγ-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上の組み合わせで使用することができる。

実施例

[0098] 以下、本発明を例により、詳細に説明するが本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0099] <合成例 A 1>

テトラエトキシシラン 22.2 g (30 mol%)、メチルトリエトキシシラン 44.4 g (70 mol%) およびアセトン 100 g を 500 ml のフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01 mol/L の塩酸 21.2 g をその混合溶液に滴下した。滴下後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で4時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液に4-メチル-2-ペンタノールを100 g 加え、アセトン、水及び塩酸、

並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）のメチルイソブチルカルビノール溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で13質量%となるように調整した。

作成したポリマー溶液15gに対し酢酸を20mg加えた。150℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で48時間反応させた。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で5,300であった。得られたポリシロキサンは、シラノール基の一部が4-メチル-2-ペンタノールでキャッピングされたポリシロキサンであった。

[0100] <合成例A2>

ビニルトリメトキシシラン30.0g（80mol%）、ジメチルジエトキシシラン7.5g（20mol%）およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート56gを300mlのフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01mol/Lの酢酸16.4gをその混合溶液に滴下した。滴下後、95℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、24時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを19g加え、アセトン、水及び酢酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で30質量%となるように調整した。

作成したポリマー溶液15gを100mlフラスコに移し、100℃に調整されたオイルバス中で12時間反応させた。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で10,000であった。

[0101] <合成例A3>

35質量%のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液17.0g、2-プロパノール27.4g、テトラヒドロフラン54.8gを200ml

ナスフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、ビニルトリメトキシシラン 9.0 g (30 mol%)、メチルトリエトキシシラン 25.3 g (70 mol%) を滴下した。滴下後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で4時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却して500 ml の分液ロートに移した。分液ロートに酢酸エチル 100 g、6規定塩酸 34 g、超純水 68 g を加え、分液操作を行い、酢酸エチル層を得た。得られた酢酸エチル層に 68 g の超純水を加え、洗浄を行った。洗浄操作をさらに1度繰り返し、得られた酢酸エチル層をエバポレーターにより減圧濃縮した。得られた加水分解縮合物（ポリマー）の酢酸エチル溶液の固形分濃度は140℃における固形残物換算で20質量%となるように調整した。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で4,000であった。

[0102] <比較合成例 A 1>

テトラエトキシシラン 53.9 g (50 mol%)、メチルトリエトキシシラン 46.1 g (50 mol%) およびアセトン 100 g を 500 ml のフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01 mol/L の塩酸 32.6 g をその混合溶液に滴下した。滴下後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で4時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液に4-メチル-2-ペンタノールを100 g 加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリマー）の4-メチル-2-ペンタノール溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で13質量%となるように調整した。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で1,400であった。

[0103] [シラノール量の算出]

ポリマー中のシラノール基比率は¹H NMRにて算出した。測定はJNM-ECA 500 (JEOL製) を用いて行った。まずトリエトキシメチルシランまたはジメチ

ルジエトキシシランのメチルプロトンの化学シフト値（0.0–0.6 ppm）の積分比を取り基準とした場合、シラノール基は5–7 ppmでブロードなピークとして検出される。この5–7 ppmの積分比を比較することで、ポリマー中のSi原子1個に対するシラノール基の比率（モル%）を算出した。

また一部ポリマーによっては5–7 ppmにシラノール基以外のシランモノマー構造に由来する化学シフトが検出されてしまうことがあるため、見かけ上、シラノール基が多く検出されてしまうことがある。トリエトキシメチルシランまたはジメチルジエトキシシランとその他の構成シランモノマーの配合比率が既存であるため、トリエトキシメチルシランまたはジメチルジエトキシシランメチルプロトンの積分比から、構成シランモノマーの5–7 ppmで検出されるモノマー由来ピークの積分比を見積もることができる。シラノール基と同一の化学シフトの範囲に化学シフトを持つシランモノマーを加える場合は、上記のようにして構成シランモノマーの積分比を差し引くことで正味のシラノール量を算出した。

上記方法で算出された各合成例ポリマーおよび市販のポリシルセスキオキサン樹脂（製品名：SR-13H（小西化学製，実施例A4））のシラノール量は下記のようになった。

[表1]

合成例	Si原子1個に対するシラノール量（モル%）
合成例A2	13
合成例A3	16
SR-13H	10
比較合成例A1	35

[0104] [塗布液の調製]

上記合成例A1～A3及び比較合成例A1で得られたポリマー並びに上記SR-13Hの各々と、酸、硬化触媒、溶媒、超純水とを表1に示す割合で混合し、塗布膜形成組成物をそれぞれ調製した。表1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。表1

中でマレイン酸はMA、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はIMIDTEOS、4-メチル-2-ペンタノールはMIBC、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートはPGMEA、プロピレングリコールモノエチルエーテルはPGEE、プロピレングリコールモノメチルエーテルはPGME、超純水はDIWと略した。各添加量は質量部で示した。

[0105] [表2]

表1

		調製例A1	調製例A2	調製例A3	調製例A4	比較調製例A1
ポリマー	種類	合成例A1	合成例A2	合成例A3	SR-13H	比較合成例A1
	質量部	3	3	3	3	3
酸	種類	-	MA	MA	MA	MA
	質量部	-	0.03	0.03	0.03	0.03
硬化触媒	種類	-	IMIDTEOS	IMIDTEOS	IMIDTEOS	IMIDTEOS
	質量部	-	0.02	0.02	0.02	0.02
溶剤	種類	PGME	PGME	PGME	MIBC	PGME
	質量部	5	5	5	100	5
	種類	PGEE	PGEE	PGEE	-	PGEE
	質量部	63	63	63	-	63
	種類	PGMEA	PGMEA	PGMEA	-	PGMEA
	質量部	20	20	20	-	20
	種類	DIW	DIW	DIW	-	DIW
	質量部	12	12	12	-	12

[0106] 以下に本願発明の塗布液を用いた評価結果を示す。

[塗布液の平坦化性 (Si 基板上での平坦化性評価)]

実施例A1~A4、比較例A1における各被覆用ポリシロキサン組成物について、下記のように平坦化性評価を行った。その評価結果を表2に示す。

溝の深さ220nm、幅800nmの段差基板上に、スピコートを用いて、回転数1500rpm、60秒間の条件にて、実施例A1~A4、比較例A1の各被覆用ポリシロキサン組成物を塗布し、その後110℃のホットプレート上で1分間乾燥することにより、ポリシロキサン被覆膜を形成した。ポリシロキサン被覆膜の膜厚は90nmとした。次いで、得られたポリシロキサン被覆膜について、断面SEMにより断面の形状を観察し平坦化性を評価した。深さ220nm、幅800nmの溝パターンを観察し、溝底部

を基準として膜厚（すなわち、シリコン基板の膜と接する側の界面からポリシロキサン被覆膜の大気と接する側の界面までの長さ）の最も小さい箇所と最も大き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。また評価に使用したSEM写真を図1～5に記載する。

[0107] [表3]

表2

例	塗布液	膜厚差 (nm)	SEM写真
実施例A1	調製例A1	54	図1
実施例A2	調製例A2	24	図2
実施例A3	調製例A3	32	図3
実施例A4	調製例A4	50	図4
比較例A1	比較調製例A1	104	図5

[0108] [Si基板上での2度塗布工程での平坦化性評価]

実施例A1～A3、比較例A1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2度塗布工程でそれぞれの塗布液を塗布し、平坦化性評価を行った。その評価結果を表3に示す。

溝の深さ220nm、幅800nmの段差基板上に、スピコーターを用いて、回転数1,500rpm、60秒間の条件にて、比較例A1の被覆用ポリシロキサン組成物を塗布し、その後160℃のホットプレート上で1分間乾燥することにより、第一ポリシロキサン被覆膜を形成した。第一ポリシロキサン被覆膜の膜厚は90nmとした。次いで、得られた第一ポリシロキサン被覆膜上に実施例A1～A3の各被覆用ポリシロキサン組成物を塗布し、その後110℃のホットプレート上で1分間乾燥することにより、比較例A1の第一ポリシロキサン被覆膜および実施例A1～A3のいずれかの第二ポリシロキサン被覆膜の2層から形成される積層膜を形成した。第二ポリシロキサン被覆膜の膜厚は90nmとし、積層膜の膜厚は先に塗布した比較例A1の第一ポリシロキサン被覆膜の膜厚90nmと合わせて合計180nmとした。作成した積層膜について、断面SEMにより断面の形状を観察し平坦化性を評価した。深さ220nm、幅800nmの溝パターンを観察し、

溝底部を基準として膜厚（すなわち、シリコン基板の膜と接する側の界面から第二ポリシロキサン被覆膜の大気と接する側の界面までの長さ）の最も小さい箇所と最も大き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。また評価に使用したSEM写真を図6～8に記載する。

[0109] [表4]

表3

例	塗布液	膜厚差 (nm)	SEM写真
実施例A5	比較調製例A1および調製例A1	26	図6
実施例A6	比較調製例A1および調製例A2	0	図7
実施例A7	比較調製例A1および調製例A3	8	図8

[0110] [ナノインプリント基板上での平坦化性評価]

次に、ナノインプリントによりパターンニングされた基板上での平坦化性を評価した。

[0111] [ナノインプリント用光硬化レジストの準備]

ナノインプリント用レジストは一般的なアクリル系光ナノインプリント用レジストを用いた。石英基板上にスピコートし、100℃のホットプレートで1分間仮焼成を行い、光ナノインプリント用被膜を得た。

[0112] [光ナノインプリント]

ナノインプリント装置は、NM-0801HB（明昌機構株式会社製）を使用した。

用いたモールドはシリコン製であり、パターン寸法は500nmとした。モールドは事前にオプツール（登録商標）HD（ダイキン工業株式会社製）に浸漬し、温度が90℃、湿度が90RH%の高温高湿装置を用いて2時間処理し、純水でリンス後、エアーで乾燥させたものを使用した。

[0113] 前述光ナノインプリント用被覆膜にシリコンモールドを接着させた状態で、光ナノインプリント装置に設置した。光ナノインプリントは、常時23℃の条件で、a) 10秒間かけて1,000Nまで加圧、b) 高圧水銀ランプを用いて500mJ/cm²の露光、c) 10秒間かけて除圧、d) モール

ドと基板を分離して離型、というシーケンスで行った。

[0114] [ナノインプリント基板上での平坦化性評価]

実施例 A 1、A 5、A 6 および比較例 A 1 における各被覆用ポリシロキサン組成物について、下記のように平坦化性評価を行った。その評価結果を表 4 に示す。

前述のナノインプリント基板上に、スピコーターを用いて、回転数 1, 500 rpm、60 秒間の条件にて、実施例 A 1 および A 2 並びに比較例 A 1 の各被覆用ポリシロキサン組成物を塗布し、その後 110℃ のホットプレート上で 1 分間乾燥することにより、ポリシロキサン被覆膜を形成した。ポリシロキサン被覆膜の膜厚は 120 nm とした。次いで、得られたポリシロキサン被覆膜について、断面 SEM により断面の形状を観察し平坦化性を評価した。膜厚、すなわち、石英基板の膜と接する側の界面からポリシロキサン被覆膜の大気と接する側の界面までの長さの最も小さい箇所と最も大き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。

[0115] [表 5]

表 4

例	塗布液	膜厚差 (nm)	評価
実施例 A 8	調製例 A 1	2.7	良好
実施例 A 9	比較調製例 A 1 および調製例 A 1	1.8	良好
実施例 A 10	比較調製例 A 1 および調製例 A 2	1.1	良好
比較例 A 1	比較調製例 A 1	3.7	不良

[0116] <合成例 B 1>

テトラエトキシシラン 53.9 g (50 mol%)、メチルトリエトキシシラン 46.1 g (50 mol%) およびアセトン 100 g を 500 ml のフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01 mol/L の塩酸 32.6 g をその混合溶液に滴下した。滴下後、85℃ に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 4 時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液

に4-メチル-2-ペンタノールを100g加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリシロキサン）の4-メチル-2-ペンタノール溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で13質量%となるように調整した。

作成したポリマー溶液15gに対し酢酸を20mg加えた。150℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で24時間反応させた。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で3,700であった。得られたポリシロキサンはシラノール基の一部が4-メチル-2-ペンタノールでキャッピングされたポリシロキサンであった。

[0117] <合成例B2>

テトラエトキシシラン22.2g(30mol%)、メチルトリエトキシシラン44.4g(70mol%)およびアセトン100gを500mlのフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01mol/Lの塩酸21.2gをその混合溶液に滴下した。滴下後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で4時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液に4-メチル-2-ペンタノールを100g加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリシロキサン）のメチルイソブチルカルビノール溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で13質量%となるように調整した。

作成したポリマー溶液15gに対し酢酸を20mg加えた。150℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で48時間反応させた。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で5,300であった。得られたポリシロキサンはシラノール基の一部が4-メチル-2-ペンタノールでキャッピングされたポリシロキサンであった。

[0118] <合成例B3>

テトラエトキシシラン 22, 2 g (30 mol%), メチルトリエトキシシラン 44, 4 g (70 mol%) およびアセトン 100 g を 500 ml のフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01 mol/L の塩酸 21, 2 g をその混合溶液に滴下した。滴下後、85°C に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 4 時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液に 2-プロパノールを 100 g 加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリシロキサン）の 2-プロパノール溶液を得た。固形分濃度は 140°C における固形残物換算で 13 質量% となるように調整した。

作成したポリマー溶液 15 g に対し酢酸を 20 mg 加えた。150°C に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 12 時間反応させた。GPC による重量平均分子量 M_w はポリスチレン換算で 6,000 であった。得られたポリシロキサンはシラノール基の一部が 2-プロパノールでキャッピングされたポリシロキサンであった。

[0119] <合成例 B4>

テトラエトキシシラン 22, 2 g (30 mol%), メチルトリエトキシシラン 44, 4 g (70 mol%) およびアセトン 100 g を 500 ml のフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01 mol/L の塩酸 21, 2 g をその混合溶液に滴下した。滴下後、85°C に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 4 時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液に 1-メトキシ-2-プロパノールを 100 g 加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物（ポリシロキサン）の 1-メトキシ-2-プロパノール溶液を得た。固形分濃度は 140°C における固形残物換算で 13 質量% となるように調整した。

作成したポリマー溶液 15 g に対し酢酸を 20 mg 加えた。150°C に調

整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で12時間反応させた。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で4,000であった。得られたポリシロキサンはシラノール基の一部が1-メトキシ-2-プロパノールでキャッピングされたポリシロキサンであった。

[0120] <比較合成例B1>

テトラエトキシシラン53.9g(50mol%)、メチルトリエトキシシラン46.1g(50mol%)およびアセトン100gを500mlのフラスコに入れ、そのフラスコ内の混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、0.01mol/Lの塩酸32.6gをその混合溶液に滴下した。滴下後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で4時間反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、その反応溶液に4-メチル-2-ペンタノールを100g加え、アセトン、水及び塩酸、並びに反応副生物であるエタノールを反応溶液から減圧留去し濃縮して、共加水分解縮合物(ポリシロキサン)の4-メチル-2-ペンタノール溶液を得た。固形分濃度は140℃における固形残物換算で13質量%となるように調整した。GPCによる重量平均分子量Mwはポリスチレン換算で1,400であった。得られたポリシロキサンはシラノール基の一部が4-メチル-2-ペンタノールでキャッピングされたポリシロキサンであった。

[0121] (キャッピング比率の測定)

ポリマー中のシラノール基比率、および4-メチル-2-ペンタノール、1-メトキシ-2-プロパノールおよび2-プロパノールのキャッピング比率は¹H NMRにて算出した。測定はJNM-ECA500(JEOL製)を用いて行った。まずトリエトキシメチルシランのメチルプロトンの化学シフト値(0.0-0.3ppm)の積分比を取り基準とした。4-メチル-2-ペンタノール、1-メトキシ-2-プロパノールおよび2-プロパノールのメチンプロトンの化学シフト値は3.8ppm付近に検出されるが、シラノール基との脱水縮合反応によりケイ素原子と結合を形成した場合、すなわちシラノール基に対してキャッピング反応が起こった場合、メチンプロ

トンの化学シフト値が4.2 ppm付近に移動する。4.2 ppm付近に移動したメチンプロトンの積分比を測定し、先に測定したトリエトキシメチルシランのメチルプロトンの積分比を比較することで、ポリマー中のケイ素原子1個に対する4-メチル-2-ペンタノール、1-メトキシ-2-プロパノールおよび2-プロパノールのキャッピング比率を算出した。

[0122] [塗布液の調製]

上記合成例B1～合成例B4及び比較合成例B1で得られたポリマー溶液を1-メトキシ-2-プロパノール、2-プロパノールまたは1-メトキシ-2-プロパノールにて希釈し、塗布液を得た。表5に示すポリマーの含有割合は、ポリマー溶液ではなく、ポリマー溶液から溶剤を除いた固形分の含有割合を示す。各成分の含有割合は質量部で表す。表5中では、4-メチル-2-ペンタノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールをそれぞれMIBC、IPA、PGMEと略記する。

[0123] [表6]

表5

	ポリマー		溶剤		シラノール基/キャッピング比率 (Si=1.00)
	種類	含有割合	種類	質量部	
調製例B1	合成例B1	4	MIBC	100	SiOH/MIBCキャッピング 0.25/0.27
調製例B2	合成例B2	4	MIBC	100	SiOH/MIBCキャッピング 0.24/0.20
調製例B3	合成例B3	4	IPA	100	SiOH/IPAキャッピング 0.25/0.19
調製例B4	合成例B4	4	PGME	100	SiOH/PGMEキャッピング 0.22/0.25
比較調製例B1	比較合成例B1	4	MIBC	100	SiOH/MIBCキャッピング 0.45/0.04

[0124] 以下に本願発明の塗布液を用いた評価結果を示す。

[塗布液の平坦化性 (Si基板上での平坦化性評価)]

実施例B1～B4、比較例B1における各被覆用ポリシロキサン組成物について、下記のように平坦化性評価を行った。その評価結果を表6に示す。

[0125] 溝の深さ220nm、幅800nmの段差基板の上に、スピンドーターを用いて、回転数1,500rpm、60秒間の条件にて、実施例B1～B4、比較例B1の各被覆用ポリシロキサン組成物（塗布組成物）を塗布し、その後110℃のホットプレート上で1分間乾燥することにより、ポリシロキサン被覆膜を形成した。ポリシロキサン被覆膜の膜厚は120nmとした。次いで、得られたポリシロキサン被覆膜について、断面SEMにより断面の形状を観察し平坦化性を評価した。深さ220nm、幅800nmの溝パターンを観察し、膜厚、すなわち、基板の膜と接する側の界面からポリシロキサン被覆膜の大気と接する側の界面までの長さの最も小さい箇所と最も大き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。また評価に使用したSEM写真を図9～13に記載する。

[0126] [表7]

表6

例	塗布液	膜厚差 (nm)	SEM写真
実施例B1	調製例B1	54	図9
実施例B2	調製例B2	26	図10
実施例B3	調製例B3	38	図11
実施例B4	調製例B4	30	図12
比較例B1	比較調製例B1	104	図13

[0127] [ナノインプリント基板上での平坦化性評価]

次に、ナノインプリントによりパターンニングされた基板上での平坦化性を評価した。

(ナノインプリント用光硬化レジストの準備)

ナノインプリント用レジストは一般的なアクリル系光ナノインプリント用レジストを用いた。石英基板上にスピンドーターで1分間仮焼成を行い、光ナノインプリント用被膜を得た。

(光ナノインプリント)

ナノインプリント装置は、NM-0801HB（明昌機構株式会社製）を使用した。

用いたモールドはシリコン製であり、パターン寸法は500nmとした。

モールドは事前にオプツール（登録商標）HD（ダイキン工業株式会社製）に浸漬し、温度が90℃、湿度が90RH%の高温高湿装置を用いて2時間処理し、純水でリンス後、エアーで乾燥させたものを使用した。

[0128] 前述光ナノインプリント用被覆膜にシリコンモールドを接着させた状態で、光ナノインプリント装置に設置した。光ナノインプリントは、常時23℃の条件で、a) 10秒間かけて1,000Nまで加圧、b) 高圧水銀ランプを用いて500mJ/cm²の露光、c) 10秒間かけて除圧、d) モールドと基板を分離して離型、というシーケンスで行った。

[0129] (ナノインプリント基板上での平坦化性評価)

実施例B1～B4、比較例B1における各被覆用ポリシロキサン組成物について、下記のように平坦化性評価を行った。その評価結果を表7に示す。

前述のナノインプリント基板上に、スピコーターを用いて、回転数1,500rpm、60秒間の条件にて、実施例B1～B4、比較例B1の各被覆用ポリシロキサン組成物（塗布組成物）を塗布し、その後110℃のホットプレート上で1分間乾燥することにより、被覆用ポリシロキサン組成物（塗布組成物）によるポリシロキサン被覆膜を形成した。被覆用ポリシロキサン組成物によるポリシロキサン被覆膜の膜厚は120nmとした。次いで、得られたポリシロキサン被覆膜について、断面SEMにより断面の形状を観察し平坦化性を評価した。膜厚、すなわち、基板の膜と接する側の界面からポリシロキサン被覆膜の大気と接する側の界面までの長さの最も小さい箇所と最も大き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。

[0130] [表8]

表7

例	塗布液	膜厚差 (nm)
実施例B1	調製例B1	2.7
実施例B2	調製例B2	2.3
実施例B3	調製例B3	2.3
実施例B4	調製例B4	2.4
比較例B1	比較調製例B1	3.7

実施例 B 1 ～ B 4 では膜厚差が 3 0 n m 以下、たとえば 5 ～ 3 0 n m 程度の平坦な膜が形成できる。

産業上の利用可能性

[0131] 被加工基板上に形成された段差基板に対し、このパターン間に良好に埋め込むことができると共に、平坦な被覆膜を形成する方法を提供することができる。

符号の説明

- [0132] 1 : 半導体基板
2 : 有機下層膜
3 : レジスト組成物
4 : 第一ポリシロキサン被覆膜
5 : 第二ポリシロキサン被覆膜
a : 密のスペース部の中心でのポリシロキサン被覆膜の凹み深さ
b : オープンスペース部の中心でのポリシロキサン被覆膜の凹み深さ
c : 使用した段差基板における当初のスペースの深さ
d : ポリシロキサン被覆膜
e : 段差基板

請求の範囲

[請求項1] 段差基板上に、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作成する第一工程、さらに第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンを含む第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作成する第二工程を経て製造される、ポリシロキサン被覆基板の製造方法であって、

上記第二ポリシロキサン被覆膜の *I s o - d e n s e* バイアスが 50 nm 以下であり、

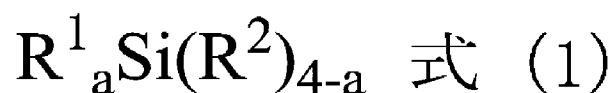
上記第一被覆用ポリシロキサンが、全シラン中、一分子あたり 4 つの加水分解性基を有する第一加水分解性シランを 0 ~ 100 モル% となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含み、

上記第二被覆用ポリシロキサンが、Si 原子に対し、シラノール基を 30 モル% 以下の割合で含み、且つ重量平均分子量が 1,000 ~ 50,000 である、該製造方法。

[請求項2] 上記第一被覆用ポリシロキサンが、

式 (1) :

[化16]



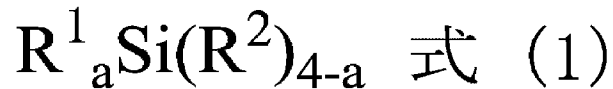
(式 (1) 中、 R^1 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^2 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 a は 0 ~ 2 の整数を示す。) で示され、 a が 0 である加水分解性シランを 0 ~ 50 モル%、及び

式（１）で示され、 a が１又は２である加水分解性シランを５０（超）～１００モル％

となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む、請求項１に記載の製造方法。

[請求項３] 上記第二被覆用ポリシロキサンが、式（１）：

[化17]



（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１を示す。）で示される加水分解性シランを含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む、請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項４] 上記第二被覆用ポリシロキサンが、
上記式（１）で示され、 a が１である加水分解性シランを１００～５０モル％、及び、

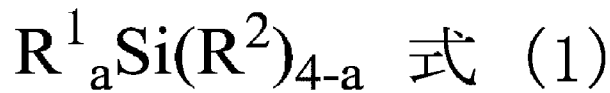
上記式（１）で示され、 a が２である加水分解性シランを０～５０モル％

となる割合で含む加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含む、請求項３に記載の製造方法。

[請求項５] 上記第二被覆用ポリシロキサンが、加水分解性シラン原料を加水分解して縮合したポリシロキサンのシラノール基をキャッピングした変性ポリシロキサンであって、該変性ポリシロキサンは Si 原子に対するシラノール基の割合が３０モル％以下であり、

該変性ポリシロキサンが式（１）：

[化18]



(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である加水分解性シランを0～100モル%及び、 a が1である加水分解性シランを0～100モル%となる割合で含むものである。)で示される加水分解性シラン原料の加水分解縮合物を含むものである、請求項1に記載の製造方法。

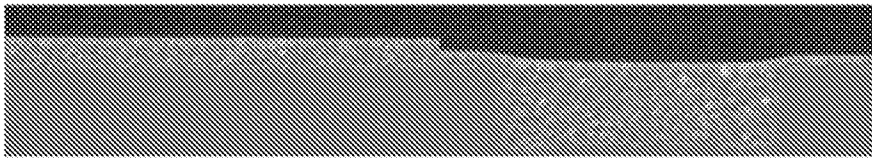
[請求項6]

段差基板上に、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作成する第一工程、及び第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンを含む第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作成する第二工程を含む、段差基板上のポリシロキサン膜を平坦化する方法。

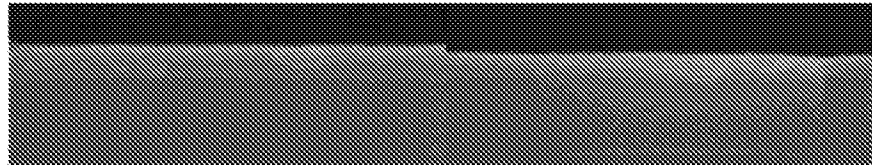
[請求項7]

有機パターン基板上に、第一被覆用ポリシロキサンを含む第一被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第一ポリシロキサン被覆膜を作成する第一工程、さらに第一被覆用ポリシロキサンとは異なる第二被覆用ポリシロキサンを含む第一ポリシロキサン被覆膜の上に、第二被覆用ポリシロキサン組成物を塗布・焼成して第二ポリシロキサン被覆膜を作成する第二工程を経て製造されるポリシロキサン被覆基板を、エッチバックし有機パターンを露出させる工程、さらに該有機パターンをエッチング除去してパターンを反転させる工程を含む、半導体装置の製造方法。

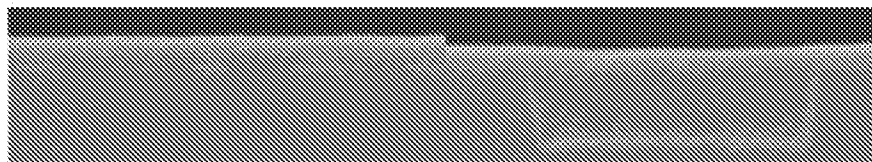
[図1]



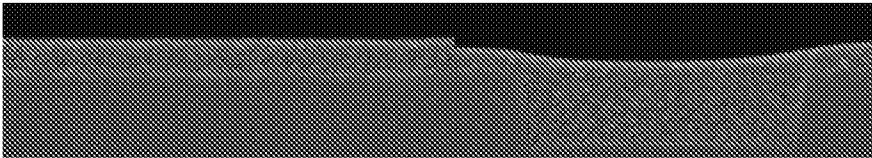
[図2]



[図3]



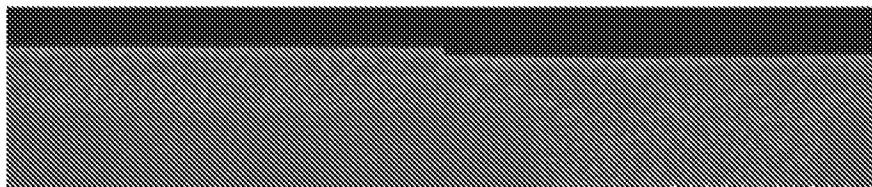
[図4]



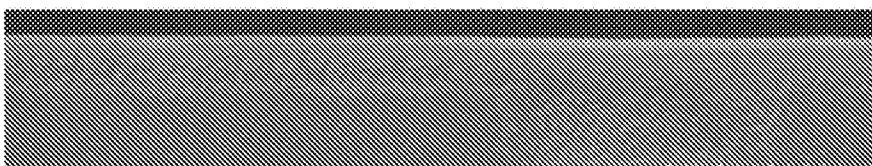
[図5]



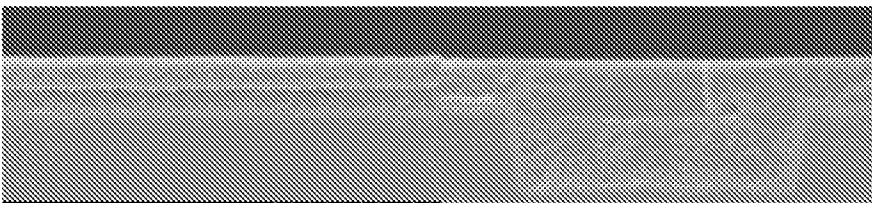
[図6]



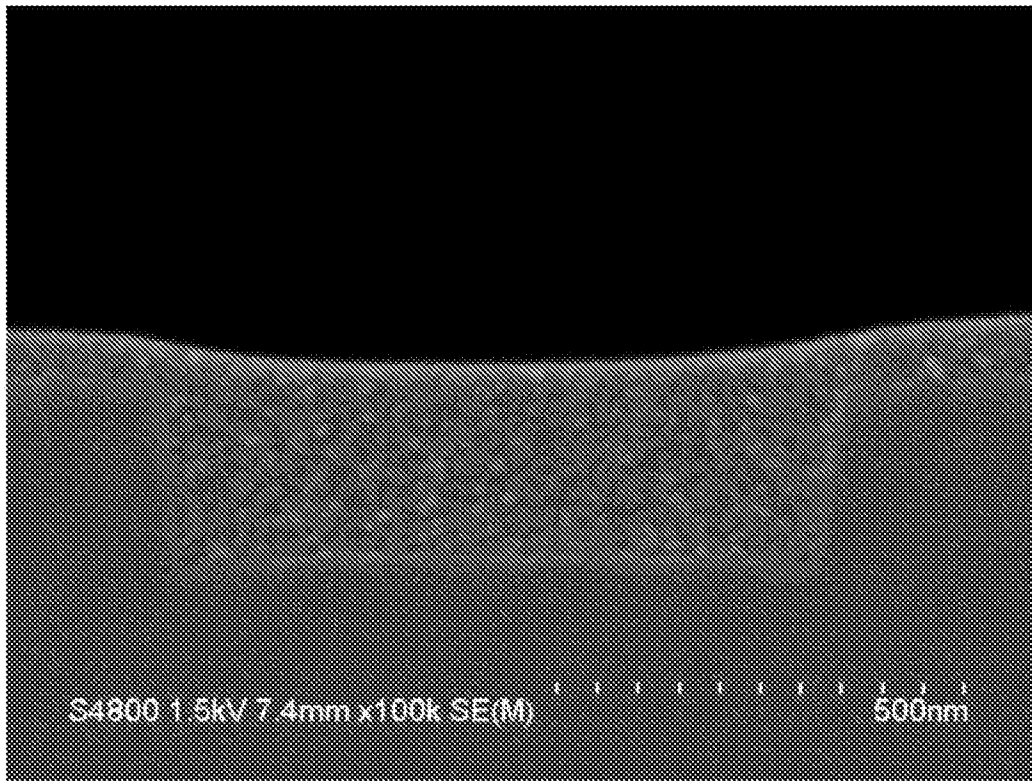
[図7]



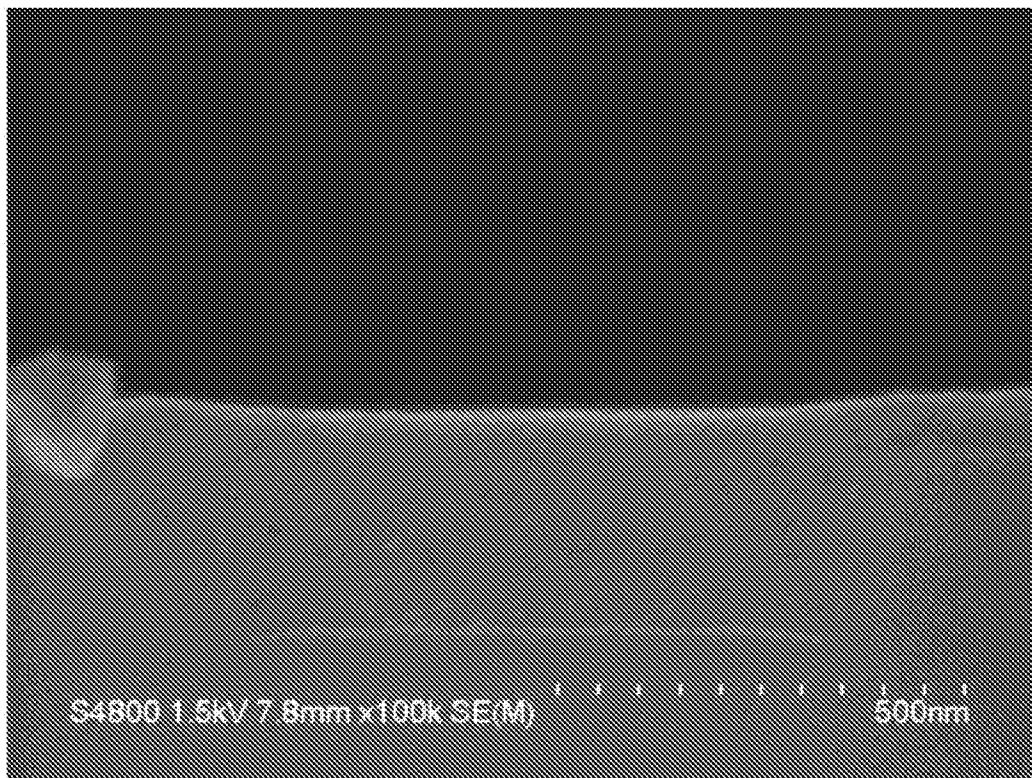
[図8]



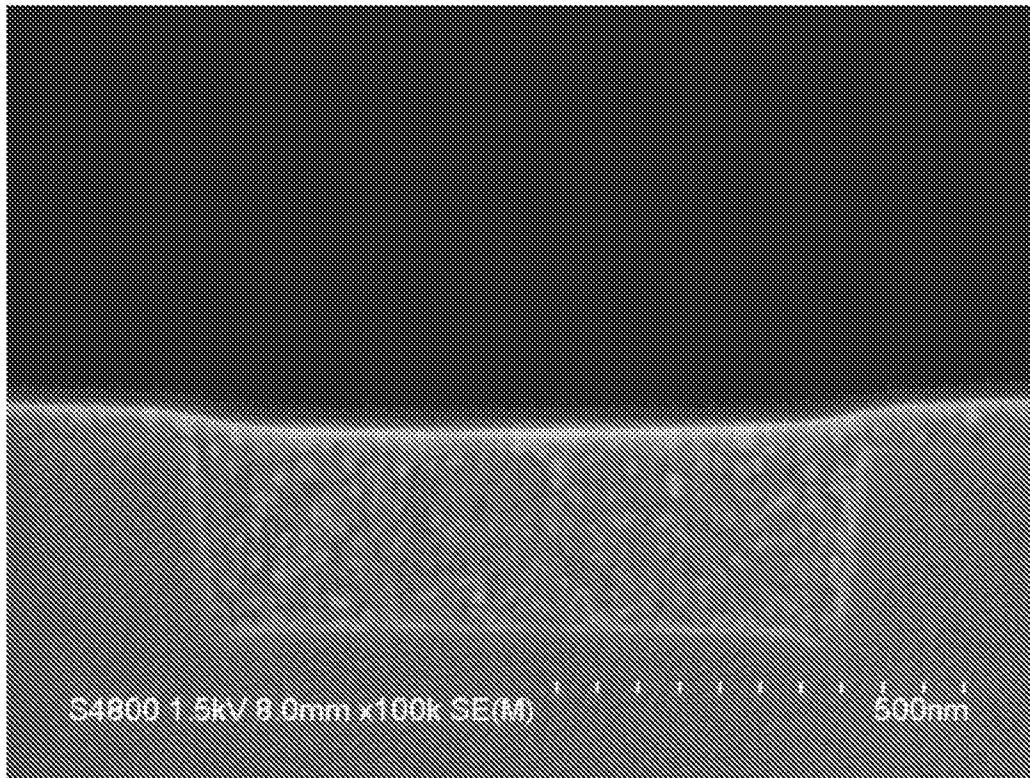
[圖9]



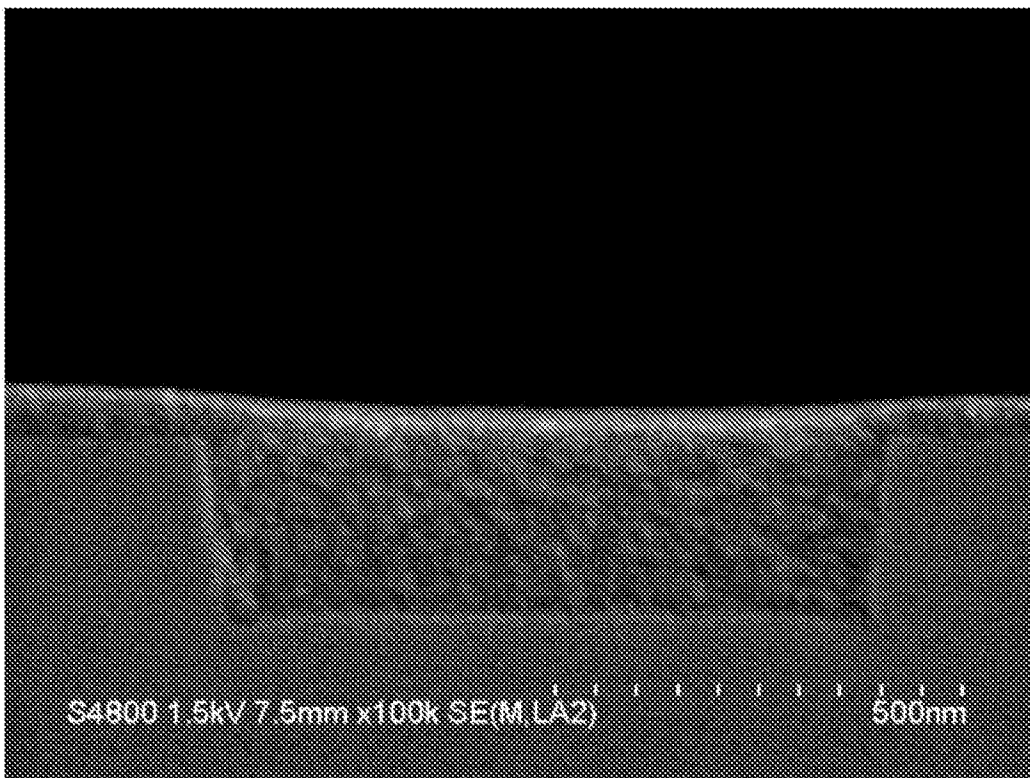
[圖10]



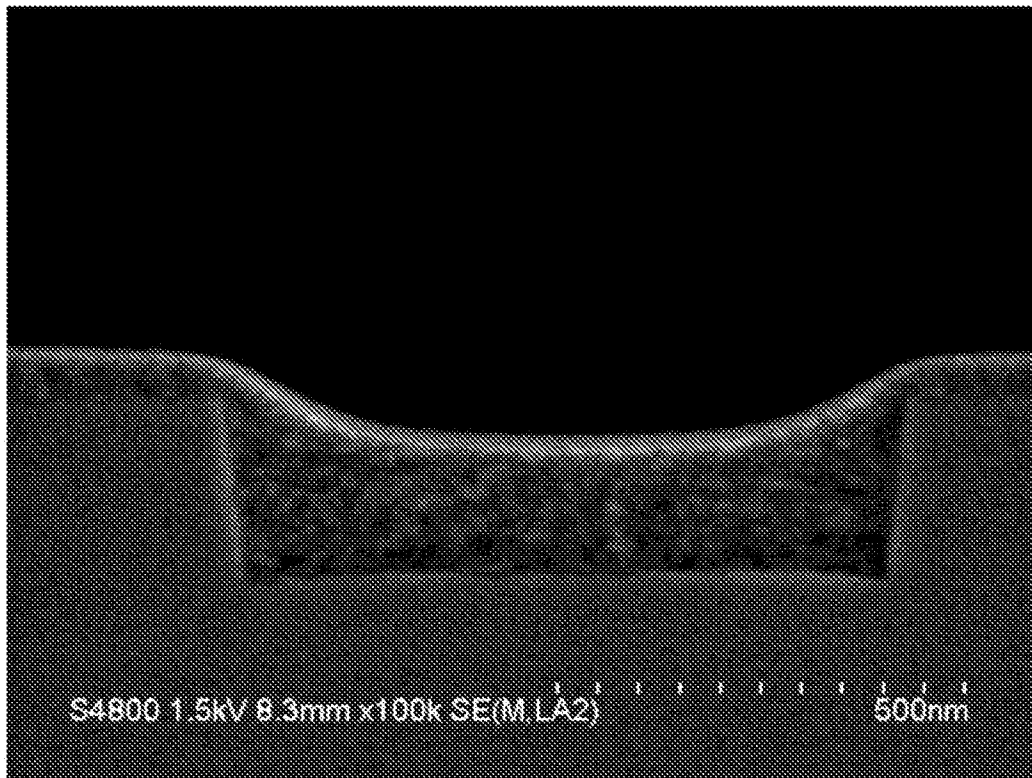
[図11]



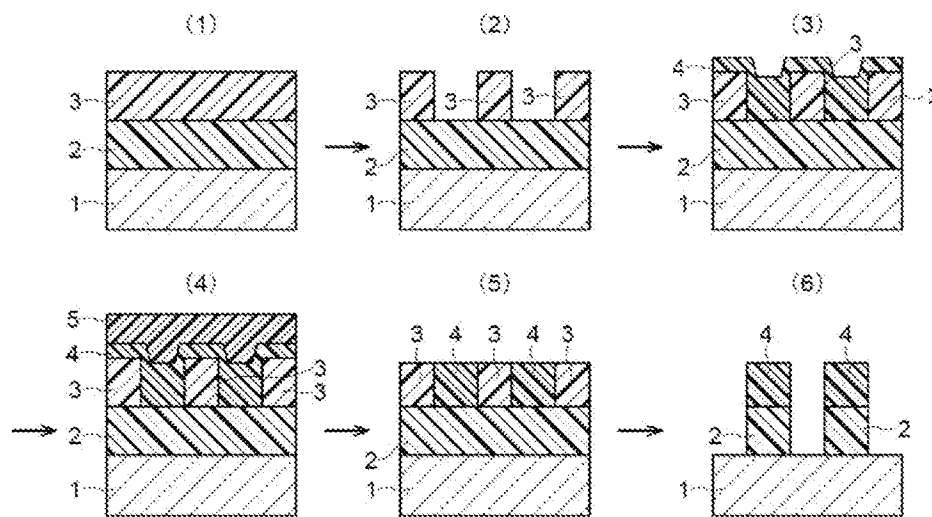
[図12]



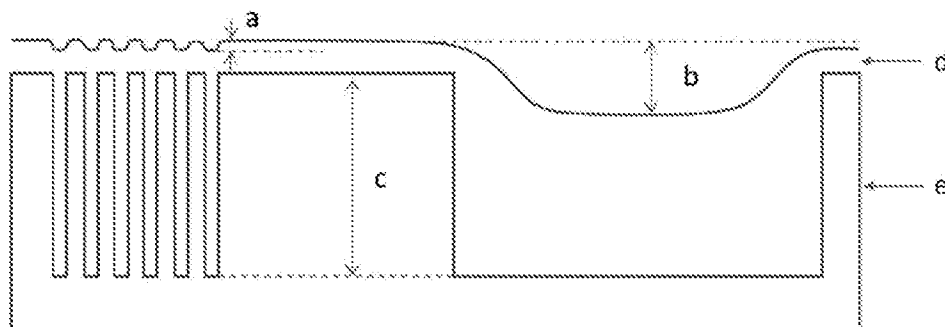
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/004918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/312(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/027(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)
H01L21/312, B05D7/24, G03F7/20, G03F7/40, H01L21/027

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.
X Y A	JP 01-313942 A (Fujitsu Ltd.), 19 December 1989 (19.12.1989), page 2, lower right column, line 1 to page 5, upper left column, line 20 (Family: none)	6 7 3-5
X Y A	JP 11-003888 A (Texas Instruments Inc.), 06 January 1999 (06.01.1999), paragraphs [0004] to [0008], [0018] to [0029], [0064]; fig. 3 to 9 & US 6008540 A column 1, lines 34 to 61; column 3, line 43 to column 5, line 33; column 10, lines 38 to 46; fig. 1c to 2b & EP 881678 A2 & TW 411559 B & SG 71794 A	6 1,2 3-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 April 2017 (18.04.17)	Date of mailing of the international search report 09 May 2017 (09.05.17)
---	--

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/JP2017/004918

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 11-311865 A (Toshiba Corp.), 09 November 1999 (09.11.1999), paragraphs [0019], [0022], [0030] to [0031], [0041] to [0042]; fig. 1, 3 (Family: none)	1, 2 3-5
Y A	JP 10-229079 A (Dow Corning Corp.), 25 August 1998 (25.08.1998), paragraphs [0006], [0008] & EP 849240 A1 page 2, lines 39 to 63; page 2, line 57 to page 3, line 3 & DE 69700403 T2 & TW 367273 B	1, 2 3-5
Y A	JP 10-237307 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), paragraphs [0017], [0022] & US 6191183 B1 column 6, lines 45 to 63; column 8, lines 38 to 57 & EP 860462 A2 & SG 65053 A & TW 364184 B	1, 2 3-5
Y A	JP 2001-343757 A (Toshiba Corp.), 14 December 2001 (14.12.2001), paragraphs [0011] to [0025]; fig. 1 (Family: none)	7 3-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/312(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/027(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. H01L21/312, B05D7/24, G03F7/20, G03F7/40, H01L21/027

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
X	JP 01-313942 A (富士通株式会社)	6
Y	1989.12.19, 第2頁右下欄第1行-第5頁左上欄第20行	7
A	(ファミリーなし)	3-5
X	JP 11-003888 A (テキサス インストルメンツ インコーポレイテツ	6
Y	ド) 1999.01.06, 段落[0004]-[0008], [0018]-[0029], [0064],	1, 2
A	図3-9 & US 6008540 A, 第1欄第34-61行, 第3欄第43行-第5欄 第33行, 第10欄第38-46行, 図1c-2b & EP 881678 A2 & TW 411559 B & SG 71794 A	3-5

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

18.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

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)
 長谷川 直也

50 4549

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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
Y A	JP 11-311865 A (株式会社東芝) 1999. 11. 09, 段落[0019], [0022], [0030]-[0031], [0041]-[0042], 図 1, 3 (ファミリーなし)	1, 2 3-5
Y A	JP 10-229079 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1998. 08. 25, 段落[0006], [0008] & EP 849240 A1, 第 2 頁第 39-63 行, 第 2 頁第 57 行-第 3 頁第 3 行 & DE 69700403 T2 & TW 367273 B	1, 2 3-5
Y A	JP 10-237307 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 1998. 09. 08, 段落[0017], [0022] & US 6191183 B1, 第 6 欄第 45-63 行, 第 8 欄第 38-57 行 & EP 860462 A2 & SG 65053 A & TW 364184 B	1, 2 3-5
Y A	JP 2001-343757 A (株式会社東芝) 2001. 12. 14, 段落[0011]-[0025], 図 1 (ファミリーなし)	7 3-5