

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年6月4日 (04.06.2009)

PCT

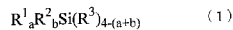
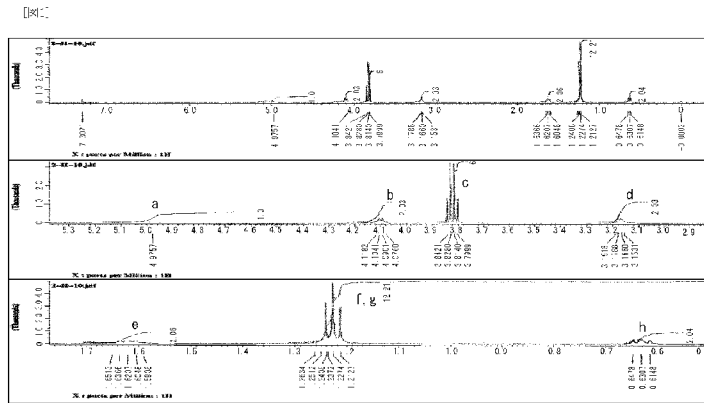
(10) 国際公開番号
WO 2009/069712 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/071577
- (22) 国際出願日: 2008年11月27日 (27.11.2008)
- (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 2007-311268 2007年11月30日 (30.11.2007) JP
特願 2008-011115 2008年1月22日 (22.01.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 誠 (NAKAJIMA, Makoto) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 菅野 裕太 (KANNO, Yuta) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 柴山 亘 (SHIBAYAMA, Wataru) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萠 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒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 萠特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

[続葉有]

(54) Title: BLOCKED ISOCYANATO BEARING SILICON CONTAINING COMPOSITION FOR THE FORMATION OF RESIST UNDERCOAT

(54) 発明の名称: ブロック化イソシアネート基を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a resist undercoat forming composition for use in lithography which can form a resist undercoat usable as hard mask or antireflection film. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A resist undercoat forming composition for use in lithography which comprises a hydrolyzable organosilane containing an isocyanato group or a blocked isocyanato group, a hydrolyzate of the same, or a hydrolytic condensate thereof, wherein the hydrolyzable organosilane is one represented by the general formula (1): [Chemical formula 1] (1) wherein R¹ is isocyanato, blocked isocyanato, or an organic group containing either, where the end N or C atom is bonded to the Si atom to form an Si-N linkage or an Si-C linkage; R² is alkyl, aryl, halogenated alkyl, halogenated aryl, alkenyl, or an organic group bearing epoxy, acryloyl, methacryloyl, mercapto, amino or cyano, where the end C atom is bonded to the Si atom to form an Si-C linkage; R³ is alkoxy, acyloxy or halogeno; a is an integer of 1 or 2; and b is an integer of 0 or 1 with the proviso that the sum of a and b is an integer of 1 or 2.

[続葉有]



WO 2009/069712 A1



GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: 【課題】 ハードマスク又は反射防止膜として使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供する。【解決手段】 イソシアネート基もしくはブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。前記加水分解性オルガノシランが式(1): (式中、 R^1 は、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、又はそれを含む有機基を表し、且つ末端のN原子又はC原子がSi原子と結合してSi-N結合又はSi-C結合を形成しているものであり、 R^2 は、アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基を表し、且つ末端のC原子がSi原子と結合してSi-C結合を形成しているものであり、 R^3 は、アルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を表し、 a は1又は2の整数を表し、 b は0又は1の整数を表し、 $a+b$ は1又は2の整数を表す。)で表されるものである。

明 細 書

ブロック化イソシアネート基を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物

技術分野

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

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウェハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー(248nm)からArFエキシマレーザー(193nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の半導体基板からの反射の影響が大きな問題となってきた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に反射防止膜(bottom anti-reflective coating)を設ける方法が広く検討されている。かかる反射防止膜としては、その使用の容易さなどから、吸光基を有するポリマー等からなる有機反射防止膜について数多くの検討が行われている。例えば、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜や架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる。

[0003] 反射防止膜に要求される特性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジストとのインターミキシングが起こらないこと(フォトレジスト溶剤に不

溶であること)、加熱焼成時に反射防止膜から上層のフォトレジストへの低分子物質の拡散が生じないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等がある。

[0004] また、近年、半導体装置のパターンルール微細化の進行に伴い明らかになってきた配線遅延の問題を解決するために、配線材料として銅を使用する検討が行われている。そして、それと共に半導体基板への配線形成方法としてデュアルダマシンプロセスの検討が行われている。そして、デュアルダマシンプロセスでは、ビアホールが形成されている、大きなアスペクト比を有する基板に対して反射防止膜が形成されることになる。そのため、このプロセスに使用される反射防止膜に対しては、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み特性や、基板表面に平坦な膜が形成されるようになる平坦化特性などが要求されている。

[0005] また、半導体基板とフォトレジストとの間の下層膜として、シリコンやチタン等の金属元素を含むハードマスクとして知られる膜を使用することが行なわれている(例えば、特許文献1参照)。この場合、レジストとハードマスクでは、その構成成分に大きな違いが有るため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を適切に選択することにより、フォトレジストの膜厚の大きな減少を伴うことなく、ハードマスクをドライエッチングによって除去することが可能となる。このように、近年の半導体装置の製造においては、反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトレジストの間にレジスト下層膜が配置されるようになってきている。そして、これまでもレジスト下層膜用の組成物の検討が行なわれてきているが、その要求される特性の多様性などから、レジスト下層膜用の新たな材料の開発が望まれている。

シリコンとシリコンの結合を有する化合物を用いた組成物やパターン形成方法が知られている(例えば、特許文献2参照)。

イソシアネート基又はブロックイソシアネート基を含有する反射防止膜形成組成物が開示されている(例えば、特許文献3参照)。

ポリカルボシランを含む樹脂を用いるハードマスク材料が開示されている(例えば特許文献4、特許文献5)。

窒素含有不飽和基を有するシラン化合物を用いたレジスト下層膜が開示されている(特許文献6)。

特許文献1:特開平11-258813号公報

特許文献2:特開平10-209134号公報

特許文献3:国際公開第2000/01752号パンフレット

特許文献4:特開2001-93824号公報

特許文献5:特開2005-70776号公報

特許文献6:国際公開第2006/093057号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、半導体装置の製造に用いることのできるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することにある。詳しくは、ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することである。また、反射防止膜として使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することである。また、レジストとのインターミキシングを起こさず、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用レジスト下層膜及び該下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することである。

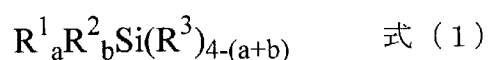
そして、該リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は第1観点として、イソシアネート基もしくはブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

第2観点として、前記加水分解性オルガノシランが式(1):

[化1]



(式中

R^1 は、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、又はそれを含む有機基を表し、且つ末端のN原子又はC原子がSi原子と結合してSi-N結合又はSi-C結合を形成しているものであり、

R^2 は、アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基を表し、且つ末端のC原子がSi原子と結合してSi-C結合を形成しているものであり、

R^3 は、アルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を表し、

aは1又は2の整数を表し、

bは0又は1の整数を表し、

a+bは1又は2の整数を表す。)で表される第1観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第3観点として、前記イソシアネート基が式(2):

[化2]

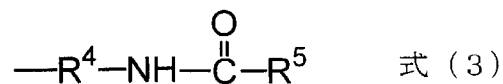


(式中、

R^4 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。)で表される第1観点又は第2観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第4観点として、前記ブロック化イソシアネート基が式(3):

[化3]



(式中、

R^4 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表し、

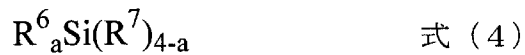
R^5 は活性水素含有化合物残基を表す。)で表される第1観点又は第2観点に記載

のレジスト下層膜形成組成物、

第5観点として、前記活性水素含有化合物残基が、アルコール残基、フェノール残基、フェノール誘導体残基、多環フェノール残基、アミド残基、イミド残基、イミン残基、チオール残基、オキシム残基、ラクタム残基、活性水素含有複素環残基又は活性メチレン含有化合物残基である第4観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第6観点として、式(4)

[化4]



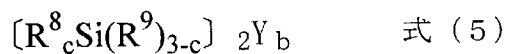
(式中、

R^6 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基を表し、且つ末端のC原子がSi原子と結合してSi-C結合を形成しているものであり、

R^7 はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を表し、

aは0ないし3の整数を表す。)及び式(5)

[化5]



(式中、

R^8 はアルキル基を表し、

R^9 はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を表し、

Yはアルキレン基又はアリーレン基を表し、

bは0又は1の整数を表し、

cは0又は1の整数を表す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機ケイ素化合物と上記式(1)の加水分解性オルガノシランとの組み合わせ、それらの加水分解物、又はそれらの加水分解縮合物を含む第2観点ないし第5観点のいずれか1つに

記載のレジスト下層膜形成組成物、

第7観点として、第2観点ないし第6観点のいずれか1つに記載の式(1)の化合物、又は式(1)と式(4)の化合物の加水分解縮合物をポリマーとして含むリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、

第8観点として、更に硬化触媒を含む第1観点ないし第7観点のいずれか1つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

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

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

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

発明の効果

[0008] 本発明では基板上にレジスト下層膜を塗布法により形成するか、又は基板上の有機下層膜を介してその上にレジスト下層膜を塗布法により形成し、そのレジスト下層膜上にレジスト膜(例えば、フォトリソ、電子線レジスト)を形成する。そして、露光と現像によりレジストパターンを形成し、そのレジストパターンを用いてレジスト下層膜

をドライエッチングしてパターン転写を行い、そのパターンにより基板を加工するか、又は有機下層膜をエッチングによりパターン転写しその有機下層膜により基板の加工を行う。

[0009] 微細なパターンを形成する上で、パターン倒れを防ぐためにレジスト膜厚が薄くなる傾向がある。レジストの薄膜化によりその下層に存在する膜にパターンを転写するためのドライエッチングは、上層の膜よりもエッチング速度が高くなければパターン転写ができない。本発明では基板上に有機下層膜を介するか、又は有機下層膜を介さず、その上に本願レジスト下層膜(無機系シリコン系化合物含有)を被覆し、その上にレジスト膜(有機レジスト膜)の順で被覆される。有機系成分の膜と無機系成分の膜はエッチングガスの選択によりドライエッチング速度が大きく異なり、有機系成分の膜は酸素系ガスでドライエッチング速度が高くなり、無機系成分の膜はハロゲン含有ガスでドライエッチング速度が高くなる。

[0010] 例えばレジストパターンが形成され、その下層に存在している本願レジスト下層膜をハロゲン含有ガスでドライエッチングしてレジスト下層膜にパターンを転写し、そのレジスト下層膜に転写されたパターンでハロゲン含有ガスを用いて基板加工を行う。あるいは、パターン転写されたレジスト下層膜を用いて、その下層の有機下層膜を酸素系ガスでドライエッチングして有機下層膜にパターン転写を行って、そのパターン転写された有機下層膜で、ハロゲン含有ガスを用いて基板加工を行う。

[0011] 本発明では当該レジスト下層膜がハードマスクとして機能するものであり、上記式(1)の構造中のアルコキシ基やアシルオキシ基やハロゲン原子等の加水分解性基は加水分解ないし部分加水分解し、その後にシラノール基の縮合反応によりポリシロキサン構造を形成する。このポリオルガノシロキサン構造はハードマスクとしての十分な機能を有している。またそのポリオルガノシロキサン構造中に含まれるイソシアネート基は、トリアルキルホスフィン等の触媒を用いることで、イソシアネート基の3分子が環化反応を起こし、トリアジントリオン環を形成することによってポリオルガノシロキサン構造を架橋化することができる。

[0012] また、ポリオルガノシロキサンはその構造中に含まれるイソシアネート基をブロック化剤でブロック化イソシアネート基に変換し、このブロック化イソシアネート基が脱ブロッ

ク化を起し、その2分子が反応し尿素構造、ビュレット構造、ウレタン構造、アルファナート構造などの架橋結合を形成することができる。本発明では例えばイソシアネート基を有する加水分解性オルガノシランをアルコール中に溶解させることで、イソシアネート基をアルコールでブロックしたブロック化イソシアネートに変換することができる。イソシアネート基をブロック化することで、ゾルゲル反応時にイソシアネート基を保護することができる。このアルコール中で、ゾルゲル反応により加水分解と縮合反応により、ブロック化イソシアネート基を側鎖に有するポリオルガノシロキサンを形成しポリマーとすることができる。このブロック化イソシアネート基を含むポリオルガノシロキサンを含むレジスト下層膜形成組成物を塗布して得られた膜は、加熱によりブロック化イソシアネート基が脱ブロック化を起しイソシアネート基を生じ、このイソシアネート基同士がトリアジントリオン構造や、尿素構造、ビュレット構造、ウレタン構造、アルファナート構造などを形成し、膜中で架橋形成することができる。

脱ブロック化は加熱により生じるが、ブロック化剤として選択した化合物により脱ブロック化の温度は異なる。従って、所望の温度で脱ブロック化による生じたイソシアネート基による架橋結合を形成したい場合に、この原理を用いてブロック化剤を選択することが可能である。

ブロック化剤とゾルゲル溶媒(加水分解と縮合反応時の溶媒)は兼ねることもできるが、非溶媒(ブロック化剤にならない溶媒)中でイソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとブロック化剤によるブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランを生成し、その後加水分解と縮合反応により、ブロック化イソシアネート基を含むポリオルガノシロキサンを形成しポリマーとすることもできる。

[0013] ポリオルガノシロキサンに含まれるこれらの結合部位は炭素-窒素結合や、炭素-酸素結合を有していて、炭素-炭素結合よりもハロゲン系ガスによるドライエッチング速度が高く、上層レジストパターンをこのレジスト下層膜に転写する際に有効である。

[0014] そして、ポリオルガノシロキサン構造(中間膜)は、その下に存在する有機下層膜のエッチングや、基板の加工(エッチング)にハードマスクとして有効である。即ち、基板加工時や有機下層膜の酸素系ドライエッチングガスに対して十分な耐ドライエッチング性を有するものである。

[0015] 本発明のレジスト下層膜は、これらの上層レジストに対するドライエッチング速度の向上と、基板加工時等の耐ドライエッチング性を具備するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、イソシアネート基もしくはブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含む。そして上述の加水分解性オルガノシラン、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。本発明のレジスト下層膜形成組成物は、加水分解性オルガノシランを加水分解した加水分解物、またその結果得られた加水分解物を縮合した加水分解縮合物を用いることができる。また本発明のレジスト下層膜形成組成物は、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いるような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ものである。このポリシロキサンにはイソシアネート基もしくはブロック化イソシアネート基又はそれを含む有機基が結合している。

[0017] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、イソシアネート基もしくはブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物と、溶剤を含む。本発明のレジスト下層膜形成組成物としては、特にイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランの加水分解縮合物と、溶剤を含むものが好ましい。そして本発明のレジスト下層膜形成組成物は、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。

[0018] 本発明のレジスト下層膜形成組成物における固形分は、例えば0.5ないし50質量%、1ないし30質量%又は1ないし25質量%である。ここで固形分とはレジスト下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

固形分中に占める加水分解性オルガノシラン、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ないし100質量%、60ないし100質量%、70ないし100質量%である。

[0019] 本発明に用いられる加水分解性オルガノシランは式(1)で表される構造を有する。

式(1)中で R^1 はイソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、又はそれを含む有機基を表し、且つSi-N結合又はSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^2 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基を表し、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^3 はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を表す。 a は1又は2の整数を表し、 b は0又は1の整数を表し、 $a+b$ は1又は2の整数を表す。

[0020] 式(1)の R^1 はイソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、又はそれを含む有機基である。ブロック化とはイソシアネート基を保護するための官能基変換である。イソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を含む有機基は、イソシアネート基又はブロック化イソシアネート基だけでなく、末端に存在するイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基とケイ素原子との間の連結基を含んでいる有機基も意味する。

[0021] 式(1)中 R^1 のイソシアネート基又はブロックイソシアネート基は、それぞれ上記式(2)又は式(3)で表すことが出来る。前記式(2)と式(3)の R^4 は単結合又は連結基であり、連結基としては炭素原子数1ないし10のアルキレン基、炭素原子数3ないし10のシクロアルキレン基、炭素原子数6ないし20のアリーレン基が例示される。

[0022] 炭素原子数1ないし10のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、オクチレン基等が挙げられる。炭素原子数3ないし10のシクロアルキレン基としてはシクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキセン基等が挙げられる。炭素原子数6ないし20のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラレン基等が挙げられる。

[0023] 前記式(3)のブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランは、前記式(2)のイソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランにブロック化剤を反応させて得られる。イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランは市販品を入手することができる。

[0024] 前記式(2)のイソシアネート基とブロック化剤との反応は、20(室温)ないし100°Cで1ないし24時間で行うことができる。例えばイソシアネート基含有加水分解性オルガノシランのゾルゲル反応時(加水分解と縮合反応)の溶媒としてアルコールを用いる場

合、そのアルコールがブロック化剤でもあり、またゾルゲル反応時の溶媒にもなる。即ち、アルコール中でブロック化によりブロック化イソシアネート基含有加水分解性オルガノシランの生成と、それに続く加水分解と縮合により縮合物(ポリオルガノシロキサン)であるポリマーとすることができる。

[0025] 一方、不活性溶媒中で前記式(2)のイソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとブロック化剤とを反応させてブロック化イソシアネート基含有加水分解性オルガノシランを得ることもできる。それらのシランは続く加水分解と縮合により縮合物(ポリオルガノシロキサン)であるポリマーとすることができる。

[0026] ブロック化剤として使用されるのは、イソシアネートと反応可能な活性水素含有化合物であり、例えばアルコール、フェノール、多環フェノール、アミド、イミド、イミン、チオール、オキシム、ラクタム、活性水素含有複素環、活性メチレン含有化合物が挙げられる。

[0027] 従って、前記式(3)のR⁵は活性水素含有化合物残基であり、例えばアルコール残基、フェノール残基、フェノール誘導体残基、多環フェノール残基、アミド残基、イミド残基、イミン残基、チオール残基、オキシム残基、ラクタム残基、活性水素含有複素環残基、活性メチレン含有化合物残基が挙げられる。

[0028] ブロック化剤としてのアルコールは、例えば炭素原子数1ないし40のアルコールが挙げられ、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、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、エチレンクロロヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール、t-ブタノール、t-ペンタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ラウリルアルコール、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、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モノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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、ベンジルアルコール等が例示される。

[0029] ブロック化剤としてのフェノールは、例えば炭素原子数6ないし20のフェノール類が挙げられ、フェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール等が例示される。

[0030] ブロック化剤としてのフェノール誘導体は、例えば炭素原子数6ないし20のフェノー

ル誘導体が挙げられ、パラ-*t*-ブチルフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール等が例示される。

- [0031] ブロック化剤としての多環フェノールは、例えば炭素原子数10ないし20の多環フェノールが挙げられ、それらはフェノール性水酸基を有する芳香族縮合環であり、ヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン等が例示される。
- [0032] ブロック化剤としてのアミドは、例えば炭素原子数1ないし20のアミドが挙げられ、アセトアニリド、ヘキサナムド、オクタンジアミド、スクシナムド、ベンゼンスルホンアミド、エタンジアミド等が例示される。
- [0033] ブロック化剤としてのイミドは、例えば炭素原子数6ないし20のイミドが挙げられ、シクロヘキサンジカルボキシイミド、シクロヘキサエンジカルボキシイミド、ベンゼンジカルボキシイミド、シクロブタンジカルボキシイミド、カルボジイミド等が例示される。
- [0034] ブロック化剤としてのイミンは、例えば炭素原子数1ないし20のイミンが挙げられ、ヘキサ-1-イミン、2-プロパンイミン、エタン-1, 2-イミン等が例示される。
- [0035] ブロック化剤としてのチオールは、例えば炭素原子数1ないし20のチオールが挙げられ、エタンチオール、ブタンチオール、チオフェノール、2, 3-ブタンジチオール等が例示される。
- [0036] ブロック化剤としてのオキシムは、例えば炭素原子数1ないし20のオキシムであり、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ジメチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メチルアミルケトオキシム、ホルムアミドオキシム、アセトアルドキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等が例示される。
- [0037] ブロック化剤としてのラクタムは、例えば炭素原子数4ないし20のラクタムであり、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピルラクタム、 γ -ピロリドン、ラウリルラクタム等が例示される。
- [0038] ブロック化剤としての活性水素含有複素環化合物は、例えば炭素原子数3ないし30の活性水素含有複素環化合物であり、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピリンジン、インドール、インダゾール、プリン、カルバゾール等が例示される。

- [0039] ブロック化剤としての活性メチレン含有化合物としては、例えば炭素原子数3ないし20の活性メチレン含有化合物であり、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等が例示される。
- [0040] 式(1)のR²において、アルキル基としては環状又は鎖状アルキル基が挙げられる。
- [0041] 炭素原子数1ないし10の鎖状アルキル基としては、直鎖又は分枝を有するアルキル基であり、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-ヘキシル基、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。
- [0042] 炭素原子数3ないし10の環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、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。

[0043] R^2 においてアリール基としては、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*-ビフェニル基、*m*-ビフェニル基、*p*-ビフェニル基、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。

[0044] また、式(1)の R^2 におけるハロゲン化アルキル基又はハロゲン化アリール基としては、上記に例示されたアルキル基又はアリール基がフッ素原子、塩素原子、臭素又はヨウ素原子等のハロゲン原子によって置換された有機基が挙げられる。

[0045] 式(1)の R^2 において、アルケニル基としては炭素原子数2ないし10のアルケニル基、例えばエテニル(ビニル)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-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-、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-ジペンテニルメチル-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-プロペニル基及び1-i-プロピル-2-プロペニル基等が挙げられる。

[0046] 式(1)の R^2 において、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基、グリシドキシエチル基、グリシドキシプロピル基、グリシドキシブチル基、エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0047] 式(1)の R^2 において、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基、アクリロイルエチル基、アクリロイルプロピル基等が挙げられる。

[0048] 式(1)の R^2 において、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

基、メタクリロイルエチル基、メタクリロイルプロピル基等が挙げられる。

[0049] 式(1)の R^2 において、メルカプト基を有する有機基としては、エチルメルカプト基、ブチルメルカプト基、ヘキシルメルカプト基、オクチルメルカプト基等が挙げられる。

[0050] 式(1)の R^2 において、アミノ基を有する有機基としては、アミノエチル基、アミノプロピル基等が挙げられる。

[0051] 式(1)の R^2 において、シアノ基を有する有機基としては、シアノエチル基、シアノプロピル基等が挙げられる。

[0052] 式(1)の R^3 において、炭素原子数1ないし20のアルコキシ基としては、炭素原子数1ないし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-

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

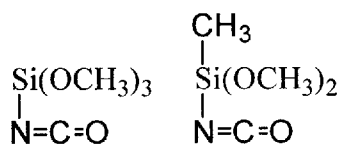
[0053] 式(1)のR³において、アシルオキシ基としては、炭素原子数1ないし20のアシルオキシ基、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、i-プロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、i-ブチルカルボニルオキシ基、s-ブチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基、n-ペンチルカルボニルオキシ基、1-メチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、2-メチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、3-メチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、1,1-ジメチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、1,2-ジメチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、2,2-ジメチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチルー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-メチルーn-ペンチルカルボニルオキシ基、2-メチルーn-ペンチルカルボニルオキシ基、3-メチルーn-ペンチルカルボニルオキシ基、4-メチルーn-ペンチルカルボニルオキシ基、1,1-ジメチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、1,2-ジメチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、1,3-ジメチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、2,2-ジメチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、2,3-ジメチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、3,3-ジメチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、1-エチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、2-エチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、1,1,2-トリメチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、1,2,2-トリメチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチルー1-メチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチルー2-メチルー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。

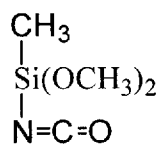
[0054] 式(1)のR³において、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0055] 式(1)で示される加水分解性オルガノシランの具体例は、例えば以下に例示される。

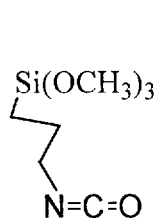
[化6]



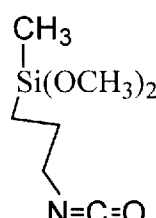
式(A-1)



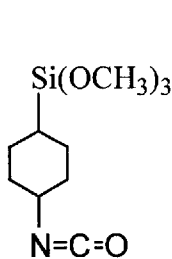
式(A-2)



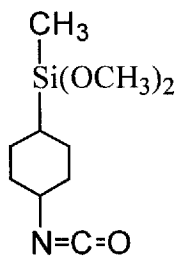
式(A-3)



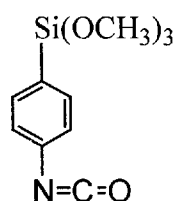
式(A-4)



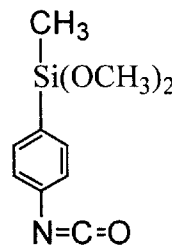
式(A-5)



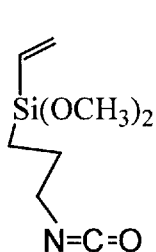
式(A-6)



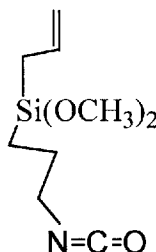
式(A-7)



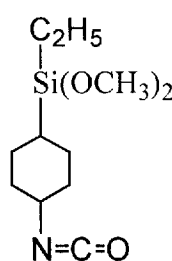
式(A-8)



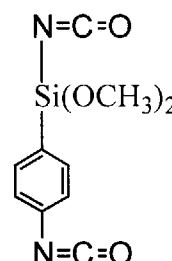
式(A-9)



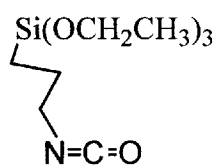
式(A-10)



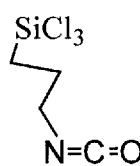
式(A-11)



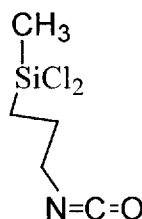
式(A-12)



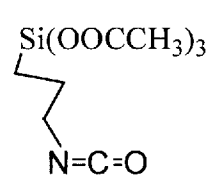
式(A-13)



式(A-14)

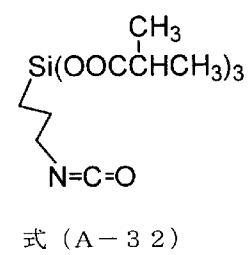
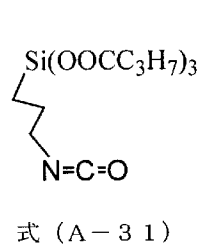
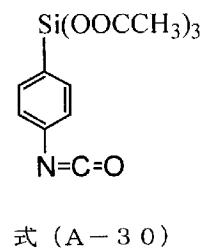
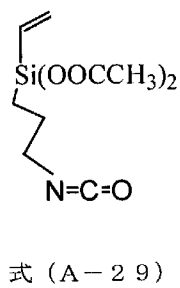
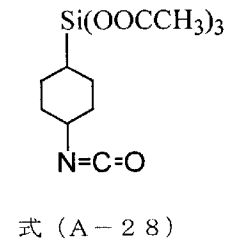
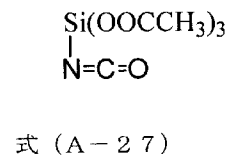
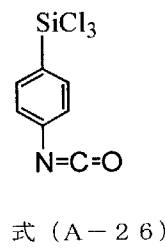
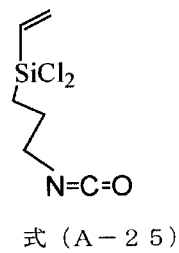
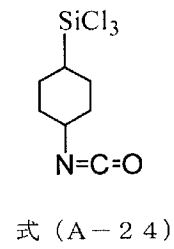
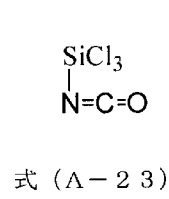
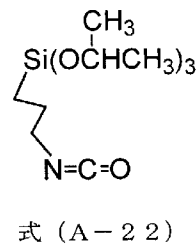
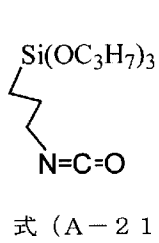
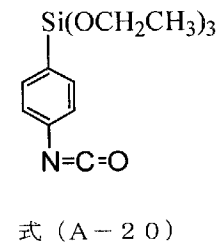
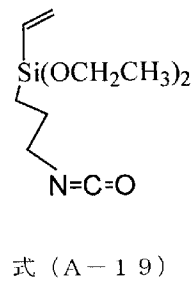
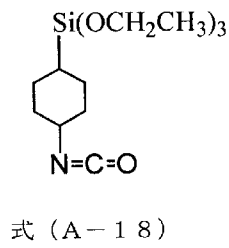
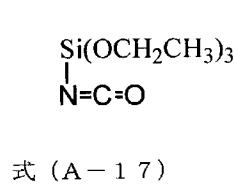


式(A-15)

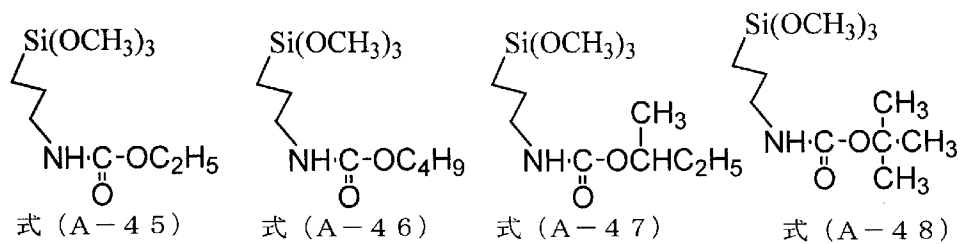
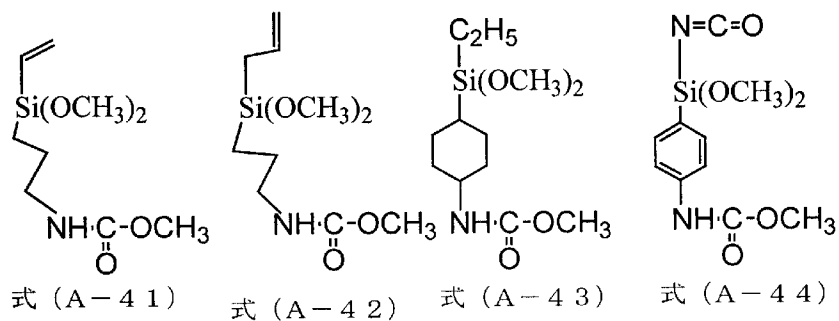
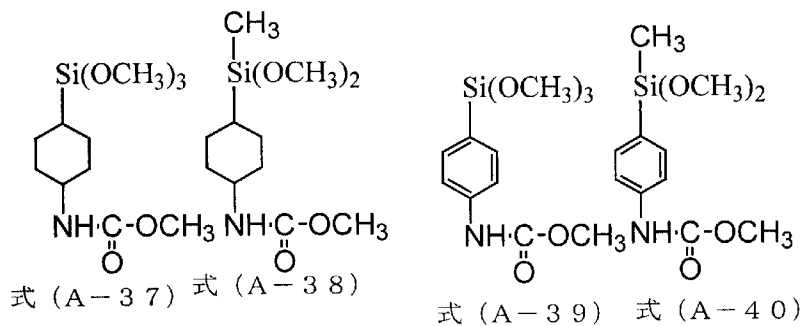
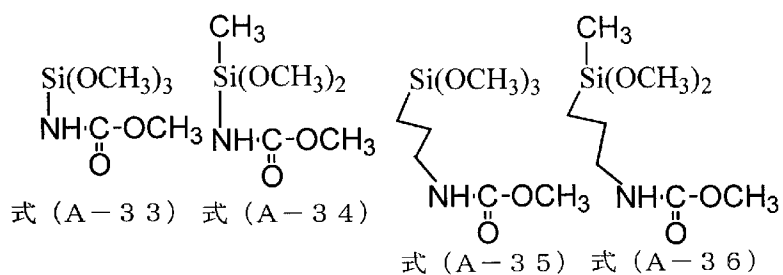


式(A-16)

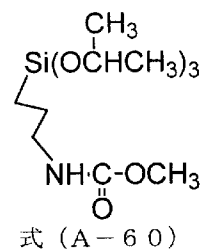
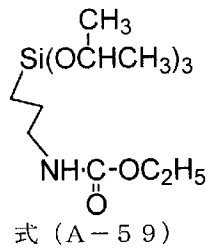
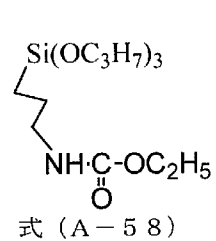
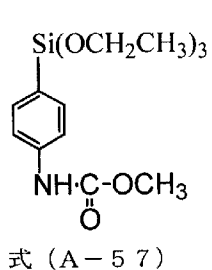
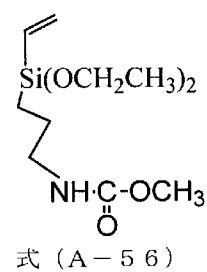
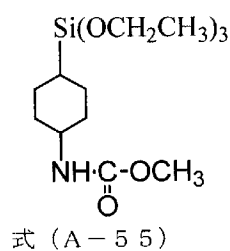
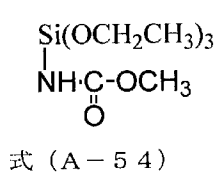
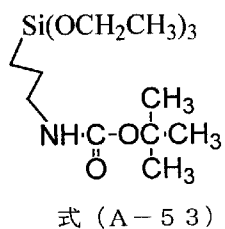
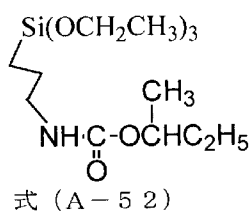
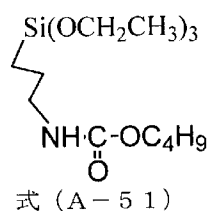
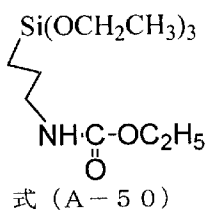
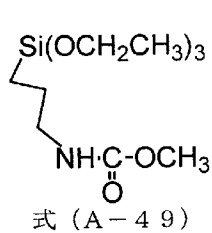
[化7]



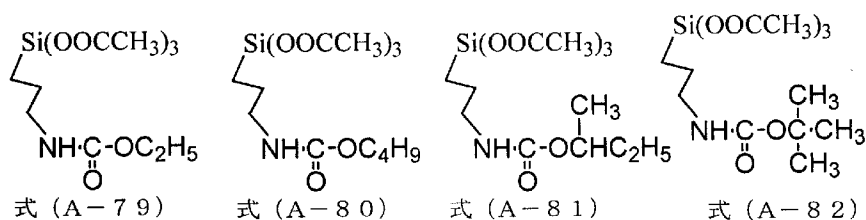
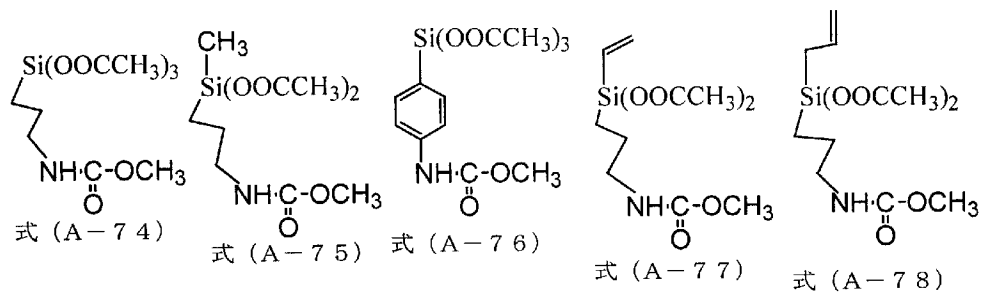
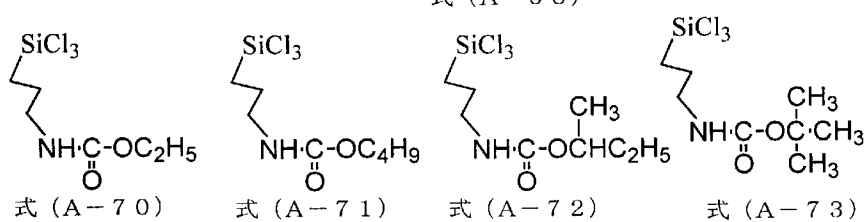
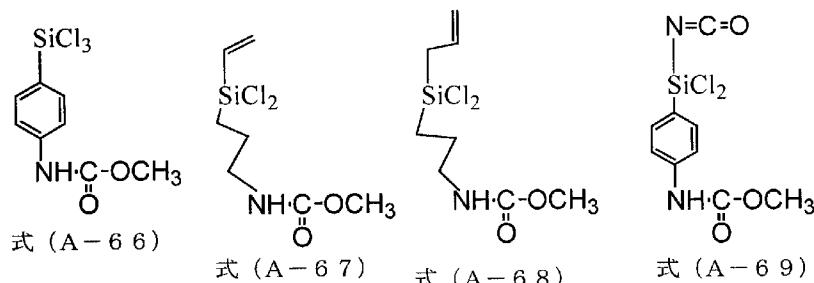
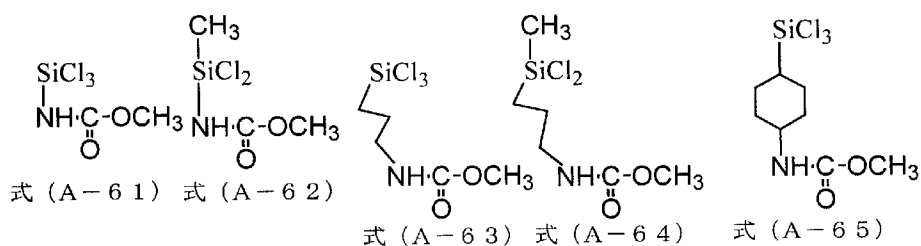
[化8]



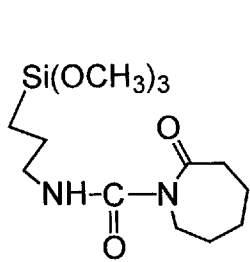
[化9]



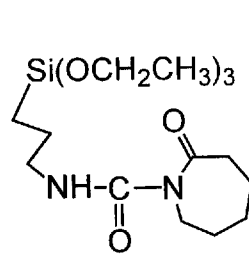
[化10]



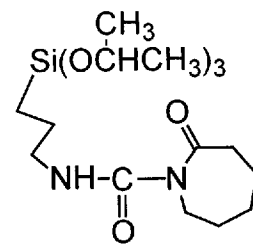
[化11]



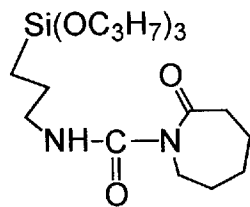
式 (A-83)



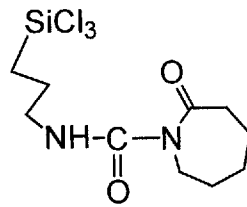
式 (A-84)



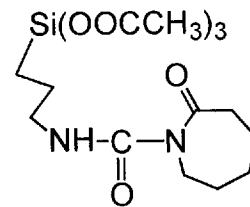
式 (A-85)



式 (A-86)



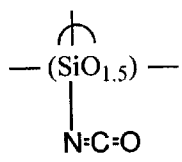
式 (A-87)



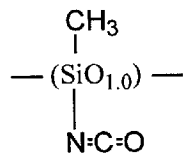
式 (A-88)

[0056] 式(1)の加水分解性オルガノシランの加水分解縮合物は、例えば以下に例示される。

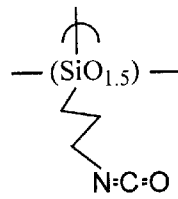
[化12]



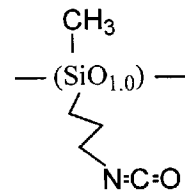
式 (B-1)



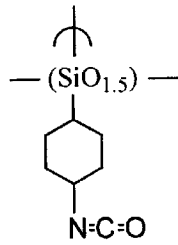
式 (B-2)



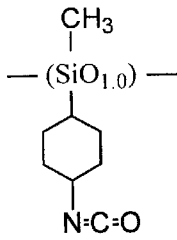
式 (B-3)



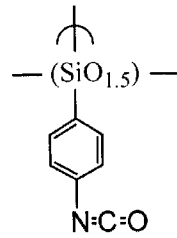
式 (B-4)



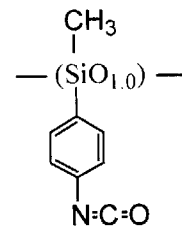
式 (B-5)



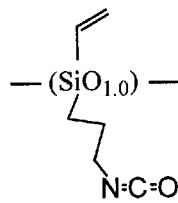
式 (B-6)



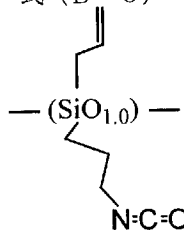
式 (B-7)



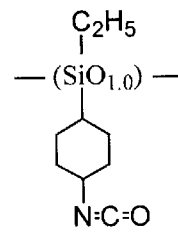
式 (B-8)



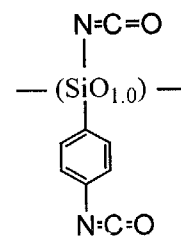
式 (B-9)



式 (B-10)

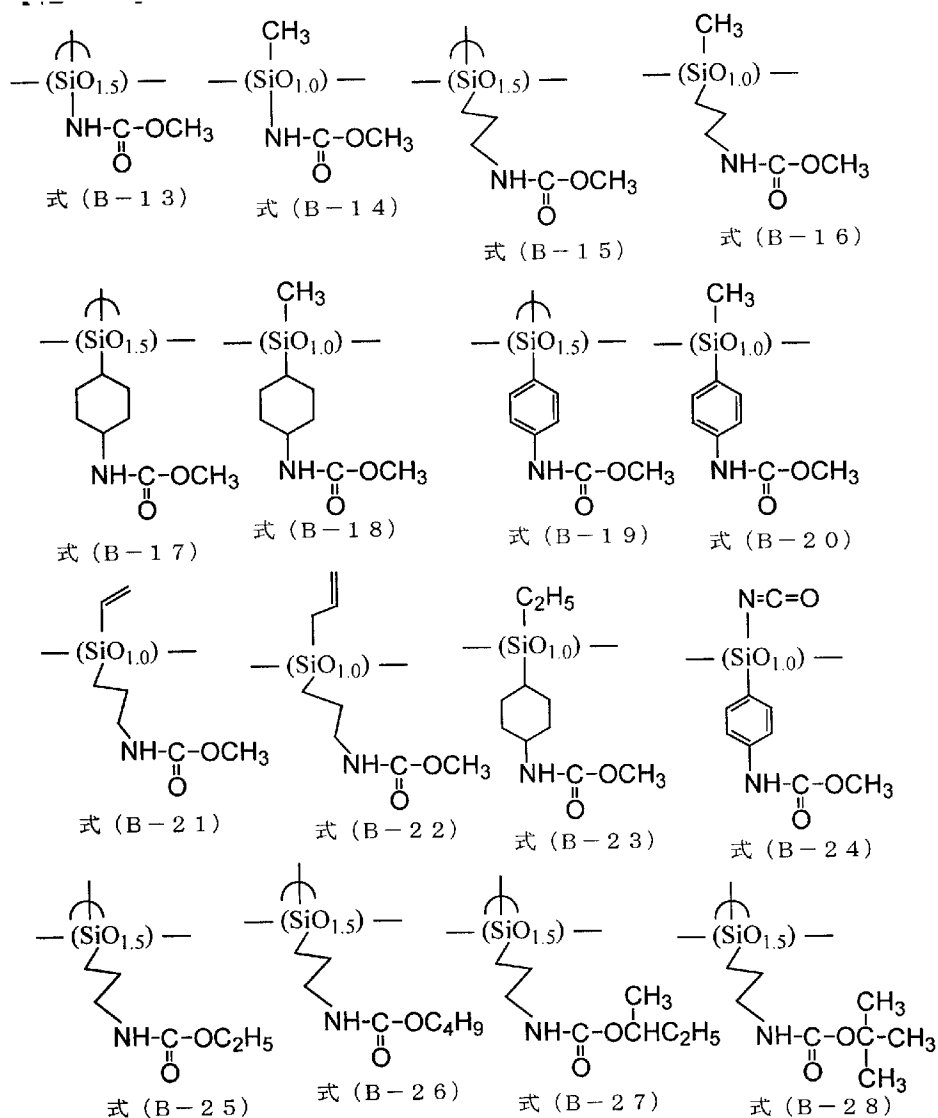


式 (B-11)

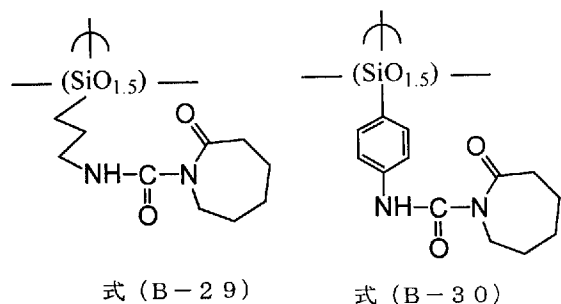


式 (B-12)

[化13]



[化14]



[0057] 本発明では、上記式(1)で示される加水分解性オルガノシランと、上記式(4)及び式(5)で示される群より選ばれる少なくとも1種のケイ素含有化合物を併用して使用することができる。

即ち、式(1)で示される加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物と、式(4)及び式(5)で示される群より選ばれる少なくとも1種のケイ素含有化合物、その加水分解物、又は加水分解縮合物を併用して使用することができる。

[0058] 上述の式(1)の加水分解性オルガノシランと、式(4)及び／又は式(5)のケイ素含有化合物との割合は、モル比で1:0ないし1:200の範囲で使用することができる。式(4)及び式(5)から成る群より選ばれるケイ素含有化合物は、式(4)のケイ素含有化合物を使用することが好ましい。

[0059] これらは加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサンのポリマー)として使用することが好ましく、式(1)で示される加水分解性オルガノシランと式(4)で示されるケイ素含有化合物との加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサンのポリマー)を用いることが好ましい。

[0060] 式(4)及び式(5)で示されるケイ素含有化合物中の R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で示されるアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクロロイル基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基、更には加水分解性基に含まれるアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子は、上述式(1)に記載されたものを例示することができる。

[0061] 式(4)で示されるケイ素含有化合物は、例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセチキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グ

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

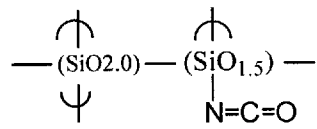
ラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリクロロシラン、 γ -アミノプロピルトリアセトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジクロロシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジアセトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジクロロシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0062] 式(5)で示されるケイ素含有化合物は、例えば、メチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、プロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン、ビストリメトキシシラン、ビストリエトキシシラン、ビスエチルジエトキシシラン、ビスメチルジメトキシシラン等が

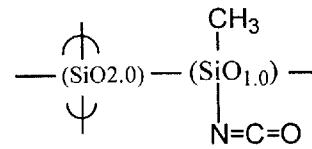
挙げられる。

[0063] 式(1)で示される加水分解性オルガノシランと式(4)で示されるケイ素含有化合物との加水分解縮合物の具体例は、以下に例示される。

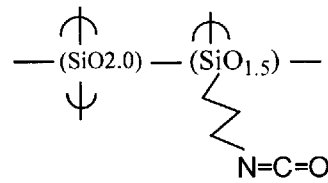
[化15]



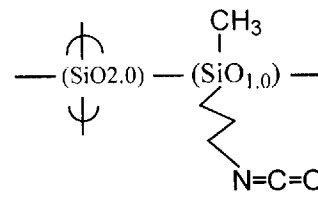
式 (C-1)



式 (C-2)

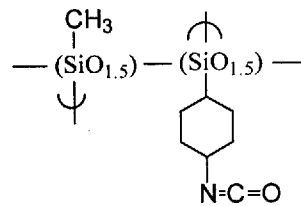


式 (C-3)

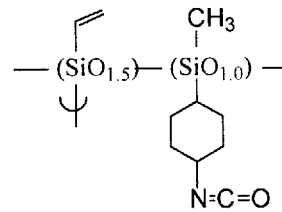


式 (C-4)

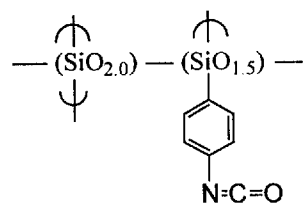
[化16]



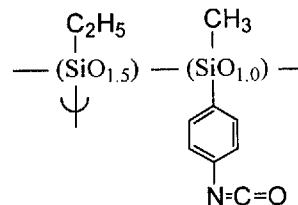
式 (C-5)



式 (C-6)

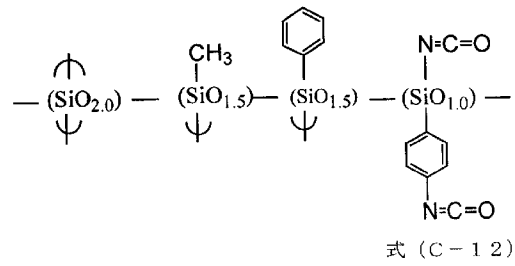
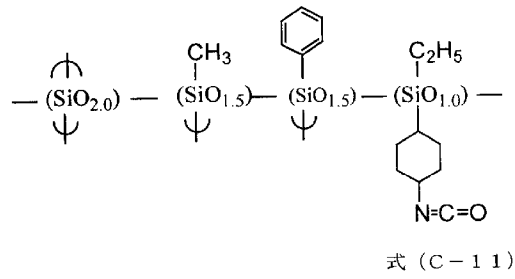
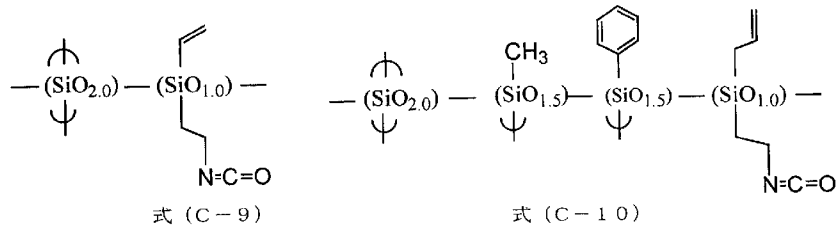


式 (C-7)

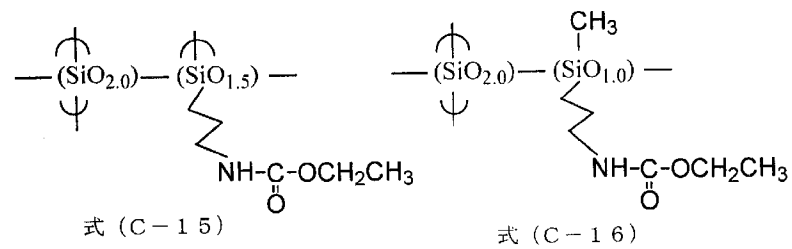
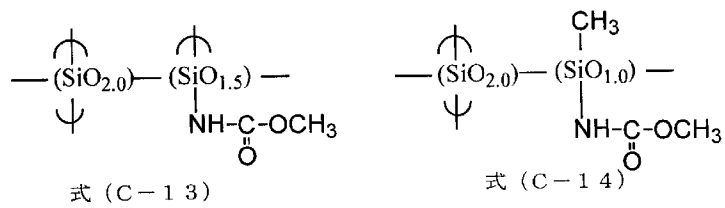


式 (C-8)

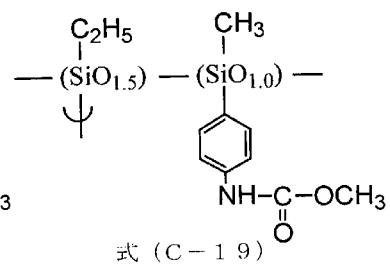
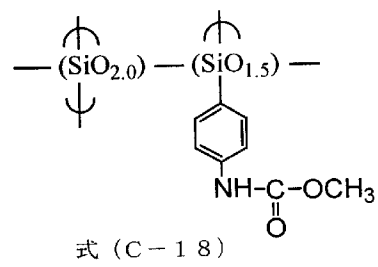
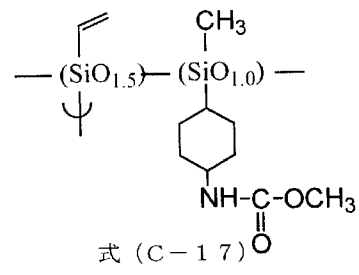
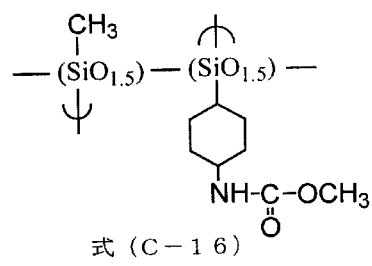
[化17]



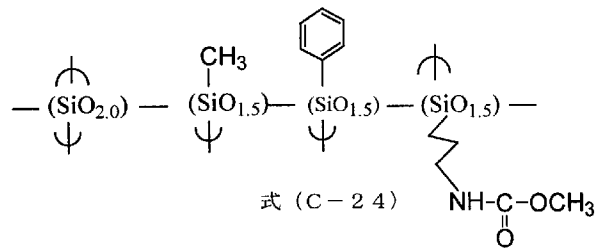
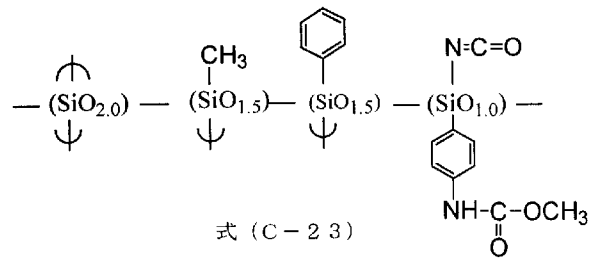
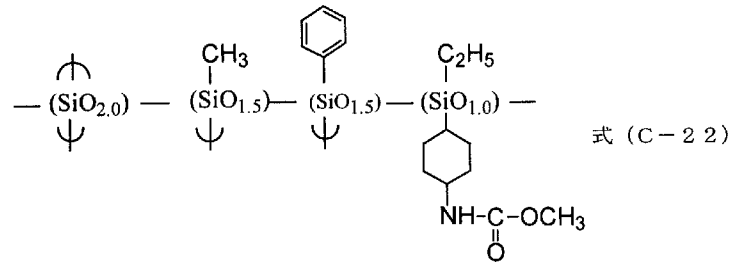
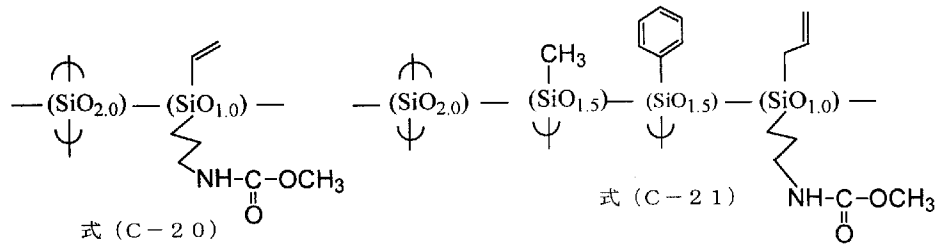
[化18]



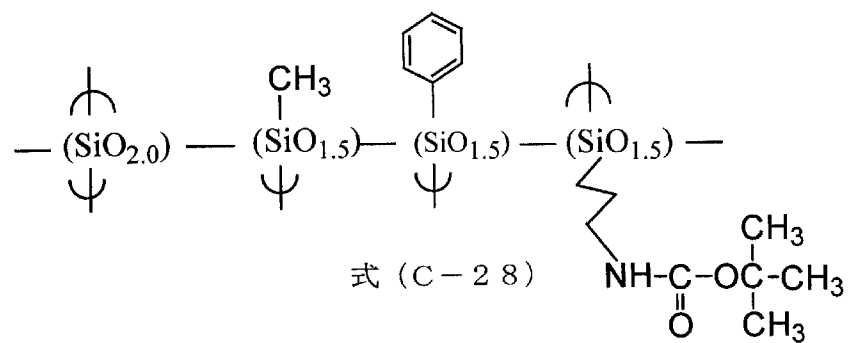
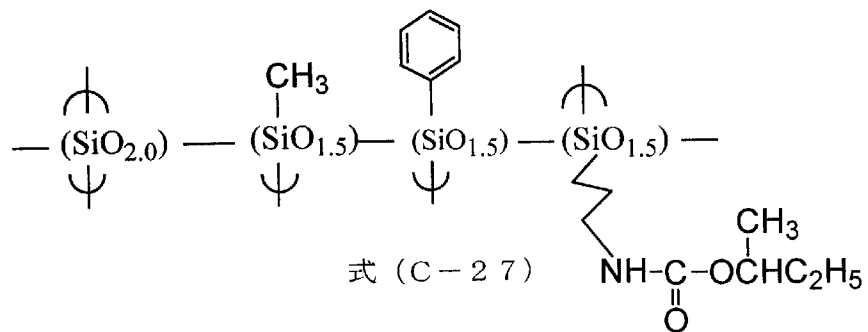
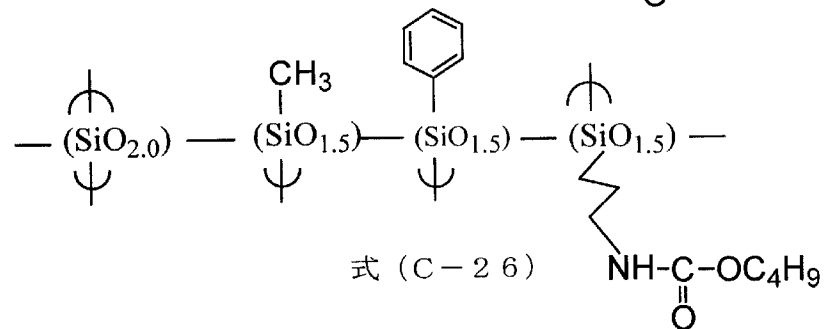
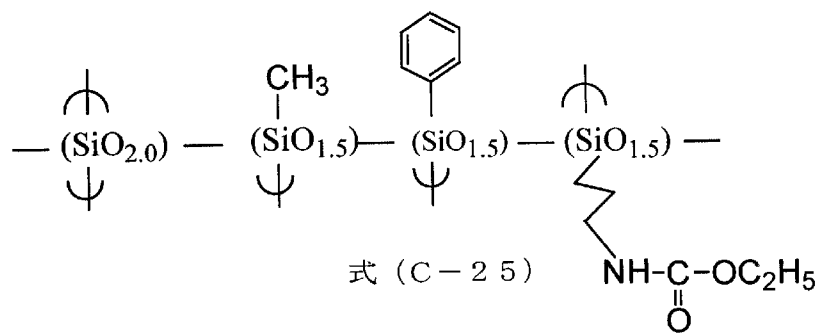
[化19]



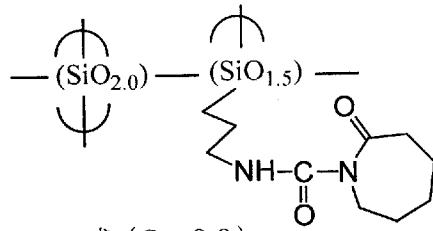
[化20]



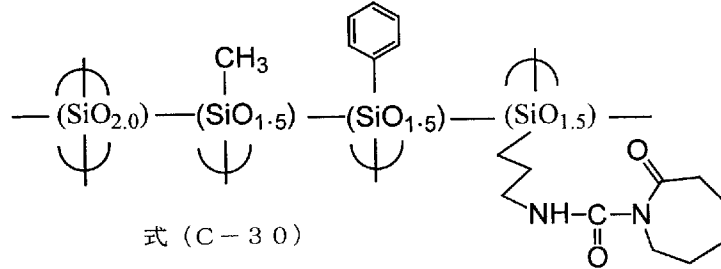
[化21]



[化22]



式 (C-29)



式 (C-30)

[0064] 式(1)の加水分解性オルガノシランの加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサン)、又は式(1)の加水分解性オルガノシランと式(4)及び/又は式(5)のケイ素含有化合物との加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサン)は、重量平均分子量1000ないし1000000又は1000ないし100000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。

[0065] 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)を用い、カラム温度は40°C、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。

[0066] アルコキシシリル基又はアシロキシ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ないし100モル、好ましくは1ないし10モルの水を用いる。

また、加水分解性基の1モル当たり0.001ないし10モル、好ましくは0.001ないし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ないし80°C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良い。

[0068] 加水分解し縮合させる際に触媒を用いることができる。

加水分解触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩

基を挙げることができる。

[0069] 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-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-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-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-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-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-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-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-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-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-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-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-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-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルア

セトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物;トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物;などを挙げるができる。

[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、ミキミ酸、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。

[0071] 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。

[0072] 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シ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。

[0073] 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、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。

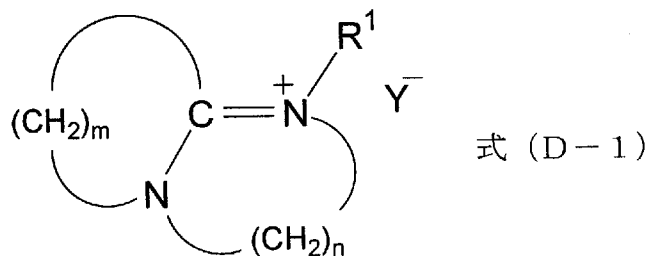
特に、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートが溶液の保存安定性の点で好ましい。

[0074] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は硬化触媒を含有することができる。硬化触媒は、加水分解縮合物からなるポリオルガノシロキサンを含有する塗布膜を加熱しポリオルガノシロキサンがシラノール基間、又はイソシアネート基間、又はシラノール基間とイソシアネート基間で架橋結合を形成する時に架橋触媒の働きをする。

[0075] 硬化触媒としては、アンモニウム塩、ホスフィン類、ホスホニウム塩を用いることができる。

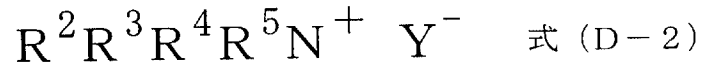
[0076] アンモニウム塩としては、式(D-1)：

[化23]



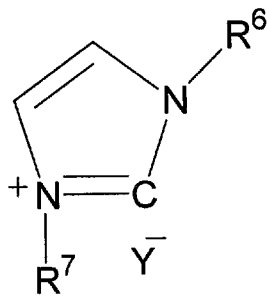
(式中、mは2ないし11の整数を表し、nは2ないし3の整数を表し、R¹はアルキル基又はアリール基を表し、Y⁻は陰イオンを表す。)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、式(D-2)：

[化24]



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はアルキル基又はアリール基を表し、Nは窒素原子を表し、 Y^- は陰イオンを表し、且つ R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 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25]

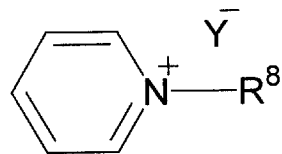


式 (D-3)

(式中、 R^6 及び R^7 はアルキル基又はアリール基を表し、 Y^- は陰イオンを表す。)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、

式(D-4):

[化26]

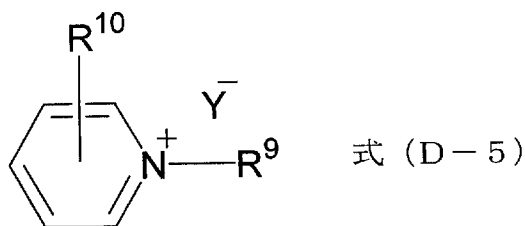


式 (D-4)

(式中、 R^8 はアルキル基又はアリール基を表し、 Y^- は陰イオンを表す。)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、

式(D-5):

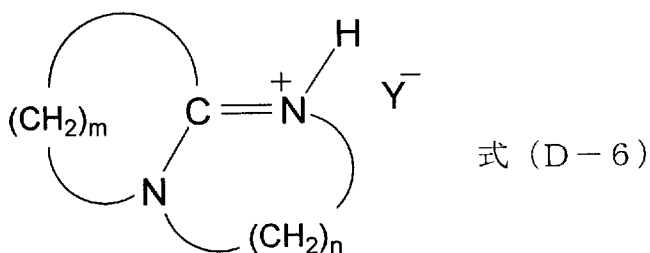
[化27]



(式中、 R^9 及び R^{10} はアルキル基又はアリール基を表し、 Y^- は陰イオンを表す。)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、

式(D-6):

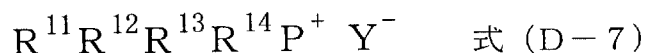
[化28]



(式中、 m は2ないし11の整数を表し、 n は2ないし3の整数を表し、 H は水素原子を表し、 Y^- は陰イオンを表す。)で示される構造を有する第3級アンモニウム塩が挙げられる。

[0077] また、ホスホニウム塩としては、式(D-7):

[化29]



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

[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ないし11の整数を表し、 n は2ないし3の整数を表す。この第4級アンモニウム

塩の R^1 は炭素原子数1ないし18、好ましくは2ないし10のアルキル基又はアリール基を表し、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($-SO_3^-$)、アルコール($-O^-$)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、 $R^2R^3R^4R^5N^+ Y^-$ 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^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は炭素原子数1ないし18のアルキル基又はアリール基である。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($-SO_3^-$)、アルコール($-O^-$)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^6 及び R^7 は炭素原子数1ないし18であり、 R^6 及び R^7 の炭素原子数の総和が7以上で有ることが好ましい。例えば R^6 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^7 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($-SO_3^-$)、アルコール($-O^-$)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^8 は炭素原子数1ないし18、好ましくは炭素原子数4ないし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^9 は炭素原子数1ないし18、好ましくは4ないし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^{10} は炭素原子数1ないし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^{10} 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ないし11の整数を表し、 n は2ないし3の整数を表す。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。

[0084] 上記の式(D-7)の化合物は、 $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}P^+ Y^-$ の構造を有する第4級ホスホニウム塩である。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は炭素原子数1ないし18のアルキル基又はアリーール基であるが、好ましくは R^{11} ないし R^{14} 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つは炭素原子数1ないし18のアルキル基、又はアリーール基である。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] 硬化触媒は縮合物(ポリオルガノシロキサン)100質量部に対して、0.01ないし10質量部、又は0.01ないし5質量部、又は0.01ないし3質量部である。
- [0087] 加水分解性オルガノシランを溶剤中で触媒を用いて加水分解し縮合し、得られた加水分解縮合物(ポリマー)は減圧蒸留等により副生成物のアルコールや用いた加水分解触媒や水を同時に除去することができる。また、加水分解に用いた酸や塩基触媒を中和やイオン交換により取り除くことができる。そして本発明のリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物では、その加水分解縮合物を含むレジスト下層膜形成組成物は安定化のために有機酸、水、アルコール、又はそれらの組み合わせを添加することができる。
- [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0.5ないし1.0質量部である。また加える水は純水、超純水、イオン交換水等を用いることができ、その添加量はレジスト下層膜形成組成物100質量部に対して1ないし20質量部とすることができる。
- [0089] 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ないし20質量部とすることができる。
- [0090] 本発明のリソグラフィ用下層膜形成組成物は、上記の成分の他、必要に応じて有機ポリマー化合物、光酸発生剤及び界面活性剤等を含むことができる。
- [0091] 有機ポリマー化合物を使用することにより、本発明のリソグラフィ用下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜のドライエッチング速度(単位時間当たりの膜厚の減少量)、減衰係数及び屈折率等を調整することができる。
- [0092] 有機ポリマー化合物としては特に制限はなく、種々の有機ポリマーを使用することができる。縮重合ポリマー及び付加重合ポリマー等を使用することができる。ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボ

ネット等の付加重合ポリマー及び縮重合ポリマーを使用することができる。吸光部位として機能するベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環及びキノキサリン環等の芳香環構造を有する有機ポリマーが好ましく使用される。

[0093] そのような有機ポリマー化合物としては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル及びN-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合ポリマーや、フェノールノボラック及びナフトールノボラック等の縮重合ポリマーが挙げられる。

[0094] 有機ポリマー化合物として付加重合ポリマーが使用される場合、そのポリマー化合物は単独重合体でもよく共重合体であってもよい。付加重合ポリマーの製造には付加重合性モノマーが使用される。そのような付加重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0095] アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン及びグリシジルアクリレート等が挙げられる。

[0096] メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-

ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリクロロエチルメタクリレート、2-ブromoエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラク톤、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート及びブromoフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0097] アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

[0098] メタクリルアミド化合物としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

[0099] ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等が挙げられる。

[0100] スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブromoスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン及びアセチルスチレン等が挙げられる。

[0101] マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド及びN-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

[0102] ポリマーとして縮重合ポリマーが使用される場合、そのようなポリマーとしては、例えば、グリコール化合物とジカルボン酸化合物との縮重合ポリマーが挙げられる。グリコール化合物としてはジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。ジカルボン酸化合物としては、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。また、例えば、ポリピロメリットイミド、ポリ(p-

フェニレンテレフタルアミド)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドが挙げられる。

[0103] 有機ポリマー化合物にヒドロキシル基が含有されている場合は、このヒドロキシル基はポリオルガノシロキサンと架橋反応を形成することができる。

[0104] 有機ポリマー化合物としては、重量平均分子量が、例えば1000ないし1000000であり、又は3000ないし300000であり、又は5000ないし200000であり、又は10000ないし100000であるポリマー化合物を使用することができる。

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

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

[0105] 本発明のレジスト下層膜形成組成物では酸発生剤を含有することができる。

酸発生剤としては、熱酸発生剤や光酸発生剤が挙げられる。

[0106] 光酸発生剤は、レジストの露光時に酸を生ずる。そのため、下層膜の酸性度の調整ができる。これは、下層膜の酸性度を上層のレジストとの酸性度に合わせるための一つの方法である。また、下層膜の酸性度の調整によって、上層に形成されるレジストのパターン形状の調整ができる。

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

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 光酸発生剤は一種のみを使用することができ、又は二種以上を組み合わせて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ないし5質量部、又は0.1ないし3質量部、又は0.5ないし1質量部である。

[0111] 界面活性剤は、本発明のリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物を基板に塗布した際に、ピンホール及びストレーション等の発生を抑制するのに有効である。

[0112] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、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ート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ製)、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また二種以上の組み合わせで使用することもできる。界面活性剤が使用される場合、その割合としては、縮合物(ポリオルガノシロキサン)100質量部に対して0.0001ないし5質量部、0.001ないし1質量部又は0.01ないし0.5質量部である。

[0113] また、本発明のレジスト下層膜形成組成物には、レオロジー調整剤及び接着補助剤等を添加することができる。レオロジー調整剤は、下層膜形成組成物の流動性を向上させるのに有効である。接着補助剤は、半導体基板又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。

[0114] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に使用される溶剤としては、前記の固形分を溶解できる溶剤であれば、特に制限なく使用することができる。そのような溶剤としては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、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、ジエチ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、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、又は二種以上の組み合わせで使用することができる。

[0115] 以下、本発明のレジスト下層膜形成組成物の使用について説明する。

半導体装置の製造に使用される基板(例えば、シリコンウェハー基板、シリコン/二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基

板、及び低誘電率材料(low-k材料)被覆基板等)の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することによりレジスト下層膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度80°Cないし250°C、焼成時間0.3ないし60分間の中から適宜、選択される。好ましくは、焼成温度150°Cないし250°C、焼成時間0.5ないし2分間である。ここで、形成される下層膜の膜厚としては、例えば、10ないし1000nmであり、又は20ないし500nmであり、又は50ないし300nmであり、又は100ないし200nmである。

[0116] 次いでそのレジスト下層膜の上に、例えばフォトレジストの層が形成される。フォトレジストの層の形成は、周知の方法、すなわち、フォトレジスト組成物溶液の下層膜上への塗布及び焼成によって行うことができる。フォトレジストの膜厚としては例えば50ないし10000nmであり、又は100ないし2000nmであり、又は200ないし1000nmである。

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

[0117] 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)を行うこともできる。露光後加熱は、加熱温度70°Cないし150°C、加熱時間0.3ないし10分間から適宜、選択された条件で行われる。

[0118] 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。

[0119] 次に、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。

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ないし50°C、時間10ないし600秒から適宜選択される。

[0120] そして、このようにして形成されたフォトレジスト(上層)のパターンを保護膜として本発明のレジスト下層膜(中間層)の除去が行われ、次いでパターン化されたフォトレジスト及び本発明のレジスト下層膜(中間層)からなる膜を保護膜として、有機下層膜(

下層)の除去が行われる。最後に、パターン化された本発明のレジスト下層膜(中間層)及び有機下層膜(下層)を保護膜として、半導体基板の加工が行なわれる。

[0121] まず、フォトリソが除去された部分の本発明のレジスト下層膜(中間層)をドライエッチングによって取り除き、半導体基板を露出させる。本発明のレジスト下層膜のドライエッチングにはテトラフルオロメタン(CF_4)、パーフルオロシクロブタン(C_4F_8)、パーフルオロプロパン(C_3F_8)、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素、塩素、トリクロロボラン及びジクロロボラン等のガスを使用することができる。レジスト下層膜のドライエッチングにはハロゲン系ガスを使用することが好ましい。ハロゲン系ガスによるドライエッチングでは、基本的に有機物質からなるフォトリソは除去されにくい。それに対し、シリコン原子を多く含む本発明のレジスト下層膜はハロゲン系ガスによって速やかに除去される。そのため、レジスト下層膜のドライエッチングに伴うフォトリソの膜厚の減少を抑えることができる。そして、その結果、フォトリソを薄膜で使うことが可能となる。レジスト下層膜のドライエッチングはフッ素系ガスによることが好ましく、フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン(CF_4)、パーフルオロシクロブタン(C_4F_8)、パーフルオロプロパン(C_3F_8)、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン(CH_2F_2)等が挙げられる。

[0122] その後、パターン化されたフォトリソ及び本発明のレジスト下層膜からなる膜を保護膜として有機下層膜の除去が行われる。有機下層膜(下層)は酸素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。シリコン原子を多く含む本発明のレジスト下層膜は、酸素系ガスによるドライエッチングでは除去されにくいからである。

[0123] 最後に、半導体基板の加工が行なわれる。半導体基板の加工はフッ素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。

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。

[0124] また、本発明のレジスト下層膜の上層には、フォトリソの形成前に有機系の反射

防止膜を形成することができる。そこで使用される反射防止膜組成物としては特に制限はなく、これまでリソグラフィプロセスにおいて慣用されているものの中から任意に選択して使用することができ、また、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーターによる塗布及び焼成によって反射防止膜の形成を行なうことができる。

[0125] 本発明では基板上に有機下層膜を成膜した後、この上に本発明のレジスト下層膜を成膜し、更にその上にフォトレジストを被覆することができる。これによりフォトレジストのパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にフォトレジストを薄く被覆した場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。例えば、フォトレジストに対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして用いることにより本発明のレジスト下層膜の加工が可能であり、また本発明のレジスト下層膜に対して十分に早いエッチング速度となる酸素系ガスをエッチングガスとして用いることにより有機下層膜の加工が可能であり、更に有機下層膜に対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして用いることにより基板の加工を行うことができる。

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

[0126] 本発明のレジスト下層膜形成組成物より形成されるレジスト下層膜は、また、リソグラフィプロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがある。そして、そのような場合には、本発明のレジスト下層膜は、基板からの反射光を防止する効果を有する反射防止膜として機能することができる。さらに、本発明の下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用を防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能を有する層、加熱焼成時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防ぐ機能を有する層、及び半導体基板誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することも可能である。

また、本発明のレジスト下層膜形成組成物より形成されるレジスト下層膜は、デュアルダマシンプロセスで用いられるビアホールが形成された基板に適用され、ホールを

隙間なく充填することができる埋め込み材として使用できる。また、本発明のレジスト下層膜は、凹凸のある半導体基板の表面を平坦化するための平坦化材として使用することもできる。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

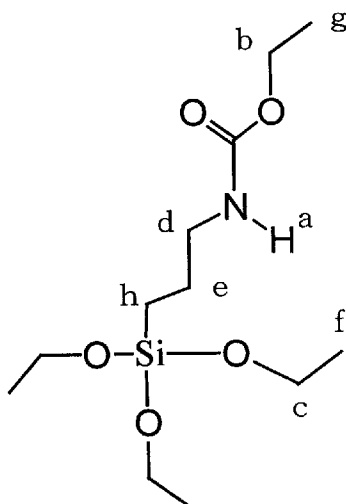
実施例

[0127] (イソシアネートとブロック化剤との反応生成物の解析)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート10gと、エタノール10gを200mLのフラスコに入れ2時間還流させた。その後、過剰のエタノールを減圧留去して式(A-50)に相当するブロック化イソシアネートシランを得た。このブロック化イソシアネートシランを下記に示すNMR(核磁気共鳴)とFT-IR(赤外線吸収)のスペクトルを測定し、式(A-50)に相当するブロック化イソシアネートシランであることを同定した。

NMRスペクトルの結果を図1に示した。NMRは500MHzの¹H-NMR(装置名ECP500、日本電子(株)製)を用いて重DMSO溶媒中、室温で測定を行った。下記構造の(a)に相当するピークは5.0ppm付近にブロードなピークが存在し、(b)に相当するピークは4.0ないし4.2ppmに四重線が存在し、(c)に相当するピークは3.75ないし3.85ppmに四重線が存在し、(d)に相当するピークは3.1ないし3.2ppmに四重線が存在し、(e)に相当するピークは1.55ないし1.62ppmに五重線が存在し、(f)と(g)に相当するピークは1.15ないし1.30ppmに三重線が存在し、(h)に相当するピークは0.60ないし0.65ppmに三重線が存在した。

[化30]



FT-IRスペクトルの測定はATR法で測定を行った。装置名Nicolet6700(Thermo FISHER SCIENTIFIC社製)装置を用い、測定波数は4000ないし650 cm^{-1} で、スキャン回数は32回、分解能は8 cm^{-1} で行った。IRスペクトルの測定スペクトルを図2に示した。

N-H伸縮振動に相当するピークは3340 cm^{-1} に存在し、 CH_3 のC-H伸縮振動に相当するピークは2975 cm^{-1} に存在し、 CH_2 のC-H伸縮振動に相当するピークは2929 cm^{-1} 、2887 cm^{-1} に存在し、C=O伸縮振動(アミドI)に相当するピークは1700 cm^{-1} に存在し、アミドN-H変角振動(アミドII)に相当するピークは1533 cm^{-1} に存在し、 CH_2 のC-H変角振動に相当するピークは1444 cm^{-1} に存在し、 CH_3 のC-H変角振動は1390 cm^{-1} に存在し、C-O逆対称伸縮振動は1247 cm^{-1} に存在し、Si-O-C骨格振動は1102 cm^{-1} 、1066 cm^{-1} に存在し、Si-C変角振動は775 cm^{-1} に存在した。

[0128] 合成例1(ICY70の合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート(東京化成工業(株)製)64.64g、テトラエトキシシラン(東京化成工業(株)製)23.33g、エタノール87.98gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。

この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして式(

A-50)及びテトラエトキシシランの混合物を含むエタノール溶液が生成した。

次にイオン交換水22.19gに塩酸1.36gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-15)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマーは、式(1)に由来する繰り返し単位を約70モル%含有していた。

得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量は、ポリスチレン換算でMw2200であった。

[0129] 合成例2(ICY50の合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート47.25g、テトラエトキシシラン39.79g、エタノール87.04gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして式(A-50)及びテトラエトキシシランの混合物を含むエタノール溶液が生成した。

次にイオン交換水24.08gに塩酸1.39gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-15)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマーは、式(1)に由来する繰り返し単位を約50モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量は、ポリスチレン換算でMw2600であった。

[0130] 合成例3(ICY30の合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート29.15g、テトラエトキシシラン57.29g、エタノール86.44gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして式(A-50)及びテトラエトキシシランの混合物を含むエタノール溶液が生成した。次にイオン交換水26.1

8gに塩酸1.43gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-15)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマーは、式(1)に由来する繰り返し単位を約30モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量は、ポリスチレン換算でMw3100であった。

[0131] 合成例4(ICY10の合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート9.95g、テトラエトキシシラン75.42g、エタノール87.04gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして式(A-50)及びテトラエトキシシランの混合物を含むエタノール溶液が生成した。次にイオン交換水28.25gに塩酸1.47gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-15)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマーは、式(1)に由来する繰り返し単位を約10モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw6500であった。

[0132] 合成例5(MeOHでの合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート5.26g、テトラエトキシシラン51.20g、メチルトリエトキシシラン(東京化成工業(株)製)22.77g、フェニルトリメトキシシラン(東京化成工業(株)製)4.22g、メタノール85.45gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして(A-49)、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランの混合物を含むメタノール溶液が生成した。

次にイオン交換水27.59gに塩酸1.55gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-24)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマーは、式(1)に由来する繰り返し単位を約5モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw8000であった。

[0133] 合成例6 (EtOHでの合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート5.26g、テトラエトキシシラン51.20g、メチルトリエトキシシラン22.77g、フェニルトリメトキシシラン4.22g、エタノール85.45gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして(A-50)、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランの混合物を含むエタノール溶液が生成した。

次にイオン交換水27.59gに塩酸1.55gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-25)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマーは、式(1)に由来する繰り返し単位を約5モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw6300であった。

[0134] 合成例7 (1-BuOHでの合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート5.26g、テトラエトキシシラン51.20g、メチルトリエトキシシラン22.77g、フェニルトリメトキシシラン4.22g、1-ブタノール85.45gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして(A-51)、テトラエトキシシラン、メチ

ルトリエトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランの混合物を含む1-ブタノール溶液が生成した。次にイオン交換水27.59gに塩酸1.55gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-26)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマー中で式(1)に由来する繰り返し単位を約5モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw21000であった。

[0135] 合成例8(2-BuOHでの合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート5.26g、テトラエトキシシラン51.20g、メチルトリエトキシシラン22.77g、フェニルトリメトキシシラン4.22g、2-ブタノール85.45gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして(A-52)、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランの混合物を含む2-ブタノール溶液が生成した。次にイオン交換水27.59gに塩酸1.55gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-27)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマー中で式(1)に由来する繰り返し単位を約5モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw10500であった。

[0136] 合成例9(t-BuOHでの合成)

3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネート5.26g、テトラエトキシシラン51.20g、メチルトリエトキシシラン22.77g、フェニルトリメトキシシラン4.22g、t-ブタノール85.45gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。この時点で、ブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシランとして(A-53)、テトラエトキシシラン、メチ

ルトリエトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランの混合物を含む2-ブタノール溶液が生成した。次にイオン交換水27.59gに塩酸1.55gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-28)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマーは、式(1)に由来する繰り返し単位を約5モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw8300であった。

[0137] 合成例10

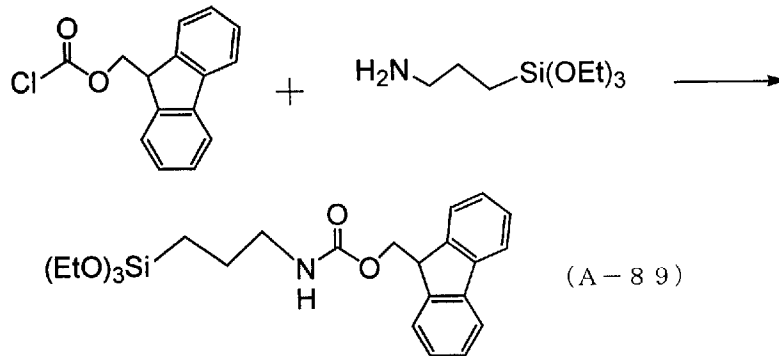
N-[5-(トリメトキシシリル)-2-アザ-1-オキソ-ペンチル]カプロラクタム(式(A-83)、アヅマックス(株)製)6.68g、テトラエトキシシラン52.50g、メチルトリエトキシシラン22.47g、フェニルトリメトキシシラン4.16g、アセトン85.82gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し還流させた。

次にイオン交換水27.23gに塩酸1.53gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。120分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーは式(C-30)に相当する部分構造を有すると考えられる。得られたポリマーは、式(1)に由来する繰り返し単位を約5モル%含有していた。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw5000であった。

[0138] 合成例11

150mLのテトラヒドロフランに溶解した9-フルオレニルメチルクロロホーメート6.78gの溶液に、70mLのテトラヒドロフランに溶解した5.80gの3-アミノプロピルトリエトキシシランと2.98gのトリエチルアミンを氷浴下で攪拌しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温に放置して40分間攪拌した後、トリエチルアミン塩酸塩をろ別し、ろ液を溶媒除去して白色固体を得た。得られた固体をヘキサンで再結晶することにより、目的物である化合物(A-89)を得た。

[化31]



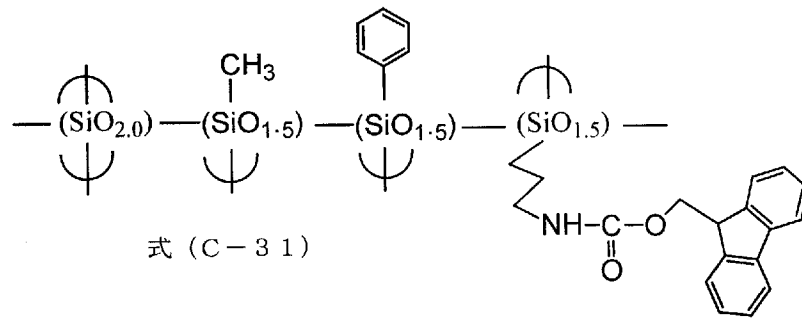
得られた化合物(A-89)は $^1\text{H-NMR}$ 測定により同定を行った。
測定は、試料管(5mm)、溶媒(重水素化クロロホルム)、測定温度(室温)、パルス間隔(5秒)、積算回数(16回)、基準試料(テトラメチルシラン:TMS)により行った。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz)の測定結果は、0.64ppm(t, 2H)、1.23ppm(t, 9H)、1.65ppm(quint, 2H)、3.21ppm(q, 2H)、3.82ppm(q, 3.82H)、4.22ppm(t, 1H)、4.39ppm(d, 2H)、5.06ppm(s, 1H)、7.30~7.42ppm(m, 4H)、7.59~7.77ppm(m, 4H)であった。

次に、2.00gの化合物(A-89)、0.89gのフェニルトリメトキシシラン、11.25gのテトラエトキシシラン、4.81gのメチルトリエトキシシラン、28.43gのアセトンを100mLの3つ口フラスコに入れ溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し還流させた。次にイオン交換水5.83gに塩酸0.01gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。240分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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20.00gを加え、副生成物であるメタノール、エタノール、未時、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。

得られたポリマーは式(C-31)の部分構造を有していると考えられる。

[化32]



得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw2100であった。

[0139] 比較合成例1 (ICY0 (TEOS100) の合成)

テトラエトキシシラン84.63g、エタノール84.63gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。次にイオン交換水29.26gに塩酸1.48gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。60分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw6200であった。

[0140] 実施例1

合成例1で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0141] 実施例2

合成例2で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0142] 実施例3

合成例3で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0143] 実施例4

合成例4で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0144] 実施例5

合成例5で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0145] 実施例6

合成例6で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調整した。

[0146] 実施例7

合成例7で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0147] 実施例8

合成例8で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0148] 実施例9

合成例9で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0149] 実施例10

合成例10で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0gに、プロピレングリコールモノメチルエーテル25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0150] 実施例11

合成例11で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0gに、プロピレングリコールモノメチルエーテル25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0151] 比較例1

比較合成例1で得られたポリマーを含む溶液(ポリマー濃度は15質量パーセント)5.0g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25.0gを添加してレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0152] (耐溶剤性試験)

シリコンウェハー上にレジスト下層膜形成組成物をスピコート法にて塗布し、240℃においてホットプレート上で1分間焼成させレジスト下層膜を形成した。その後、上塗りレジスト組成物の溶剤に用いられる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一分間浸漬し、浸漬の前後でのレジスト下層膜の膜厚の変化が2nm以下である場合は良好であると判断し、記号「○」で示した。結果を表1に示した。

[0153] (光学定数)

レジスト下層膜形成組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃1分間加熱し、レジスト下層膜(膜厚0.09 μ m)を形成した。そして、これらのレジスト下層膜を分光エリプソメーター(J. A. Woollam社製、VUV-VASE VU-302)を用い、波長193nmでの屈折率(n値)及び光学吸光係数(k値、減衰係数とも呼ぶ)を測定した。結果を表1に示す。

[0154] (ドライエッチング速度の測定)

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

ES401(日本サイエンティフィック製):CF₄

RIE-10NR(サムコ製):O₂

実施例1ないし11及び比較例1で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液をスピナーを用い、それぞれシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240℃1分間加熱し、レジスト下層膜を形成し、エッチングガスとしてそれぞれCF₄ガス、O₂ガ

スを用いエッチング速度を測定した。

また、同様にフォトリソ液(シプレー社製・商品名UV113)をスピナーを用い、シリコンウェハー上にそれぞれ0.20 μ mのレジスト膜を形成した。エッチングガスとしてそれぞれCF₄ガス及びO₂ガスを使用してドライエッチング速度を測定した。そしてレジスト下層膜とレジスト膜とのドライエッチング速度の比較を行った。結果を表1に示す。エッチング速度比は(レジスト下層膜)/(レジスト)のドライエッチング速度比である。

[表1]

[表1]

	耐溶剤性	屈折率 n (波長 193nm)	光学吸光係数 k (波長 193nm)	エッチング速度比	
				CF ₄	O ₂
実施例 1	○	1.68	0.04	2.30	0.06
実施例 2	○	1.68	0.03	2.15	0.05
実施例 3	○	1.56	0.03	2.11	0.04
実施例 4	○	1.46	0.03	1.79	0.02
比較例 1	○	1.48	0.00	1.32	0.01

表1より、ポリマー中にエタノールでブロックしたイソシアネート基量が多くなるにつれ、CF₄ドライエッチング速度が向上していることが分かる。

[0155] (最低硬化温度)

シリコンウェハー上に実施例5ないし11のレジスト下層膜形成組成物をそれぞれ基板にスピコート法にて塗布し、100°Cから300°Cまで20°C刻みでホットプレート上で1分間焼成させレジスト下層膜を形成した。その後、上塗りレジスト組成物の溶剤に用いられる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1分間浸漬し、浸漬の前後でのレジスト下層膜の膜厚の変化が2nm以下である温度を最低硬化温度と定義した(表2)。

[表2]

〔表 2〕

	最低硬化温度	屈折率 n (波長 193nm)	光学吸光係数 k (波長 193nm)	エッチング速度比	
				CF ₄	O ₂
実施例 5	180℃	1.60	0.11	1.83	0.02
実施例 6	160℃	1.61	0.12	1.77	0.02
実施例 7	260℃	1.61	0.11	1.94	0.03
実施例 8	160℃	1.61	0.10	1.91	0.02
実施例 9	100℃	1.61	0.10	1.92	0.02
実施例 10	160℃	1.59	0.11	2.00	0.02
実施例 11	140℃	1.60	0.16	1.89	0.02

ブロックイソシアネートのブロック化剤の種類を変更することで、脱ブロック化の温度が異なり、それによって架橋が生ずる温度も異なることから、硬化性を制御することが可能である。

[0156] 本発明によるレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は、フォトリソ膜に対して十分に高いドライエッチング速度を有している。

得られた加水分解縮合物はポリマーであって、そのポリマーの全ての繰り返し単位の中で、式(1)に由来する繰り返し単位を1モル%ないし100モル%の割合で含有することができる。実施例で示す様に、ポリマー中に式(1)に由来する繰り返し単位を5モル%以上含有することで耐溶剤性を付与することができる。また、ポリマー中に式(1)に由来する繰り返し単位を80モル%含有することでエッチング速度の向上した膜を得ることができる。

脱ブロック化剤の種類により脱ブロック化温度が異なり、適切な脱ブロック化剤の選択により硬化温度を決定することができる。脱ブロック化剤は1種類で使用することも、数種類混合して用いることもできる。

産業上の利用可能性

[0157] 本発明によるレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は、高いドライエッチング速度を有している。従って、パターンサイズの微細化に伴うパターン倒れ

を防ぐために、レジスト膜厚を薄くした場合でもレジスト下層膜は十分に高いエッチング速度を有しているために、レジストパターンを下層に転写することが可能である。

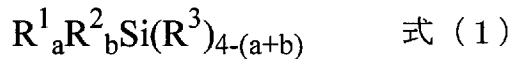
図面の簡単な説明

[0158] [図1]図1は、3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネートとエタノールとを反応して得られるブロック化イソシアネートシランのNMRスペクトルである。

[図2]図2は、3-(トリエトキシシリルプロピル)-イソシアネートとエタノールとを反応して得られるブロック化イソシアネートシランのIRスペクトルである。

請求の範囲

- [1] イソシアネート基もしくはブロック化イソシアネート基を含む加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。
- [2] 前記加水分解性オルガノシランが式(1):
[化1]



(式中、

R^1 は、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、又はそれを含む有機基を表し、且つ末端のN原子又はC原子がSi原子と結合してSi-N結合又はSi-C結合を形成しているものであり、

R^2 は、アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基を表し、且つ末端のC原子がSi原子と結合してSi-C結合を形成しているものであり、

R^3 は、アルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を表し、

aは1又は2の整数を表し、

bは0又は1の整数を表し、

a+bは1又は2の整数を表す。)で表される請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

- [3] 前記イソシアネート基が式(2):
[化2]



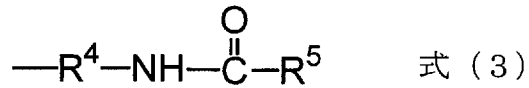
(式中、

R^4 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。)で表され

る請求項1又は請求項2に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[4] 前記ブロック化イソシアネート基が式(3)：

[化3]



(式中、

R⁴は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表し、
R⁵は活性水素含有化合物残基を表す。)で表される請求項1又は請求項2に記載の
レジスト下層膜形成組成物。

[5] 前記活性水素含有化合物残基が、アルコール残基、フェノール残基、フェノール誘
導体残基、多環フェノール残基、アミド残基、イミド残基、イミン残基、チオール残基、
オキシム残基、ラクタム残基、活性水素含有複素環残基又は活性メチレン含有化合
物残基である請求項4に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[6] 式(4)

[化4]



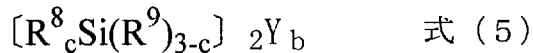
(式中、

R⁶はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケ
ニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基もし
くはシアノ基を有する有機基を表し、且つ末端のC原子がSi原子と結合してSi—C結
合を形成しているものであり、

R⁷はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を表し、

aは0ないし3の整数を表す。)及び式(5)

[化5]



(式中、

R^8 はアルキル基を表し、

R^9 はアルコキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子を表し、

Y はアルキレン基又はアリーレン基を表し、

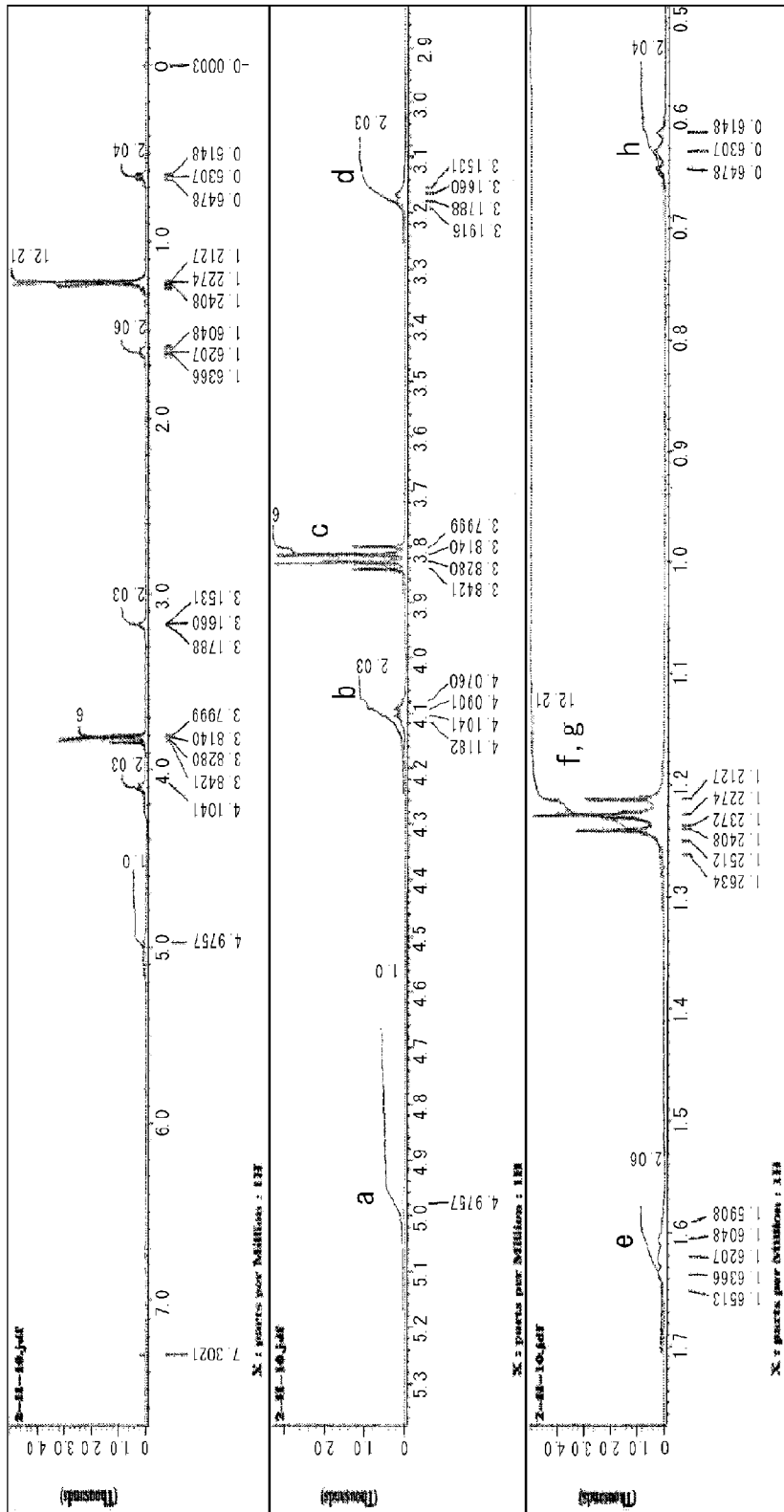
b は0又は1の整数を表し、

c は0又は1の整数を表す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機ケイ素化合物と上記式(1)の加水分解性オルガノシランとの組み合わせ、それらの加水分解物、又はそれらの加水分解縮合物を含む請求項2ないし請求項5のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

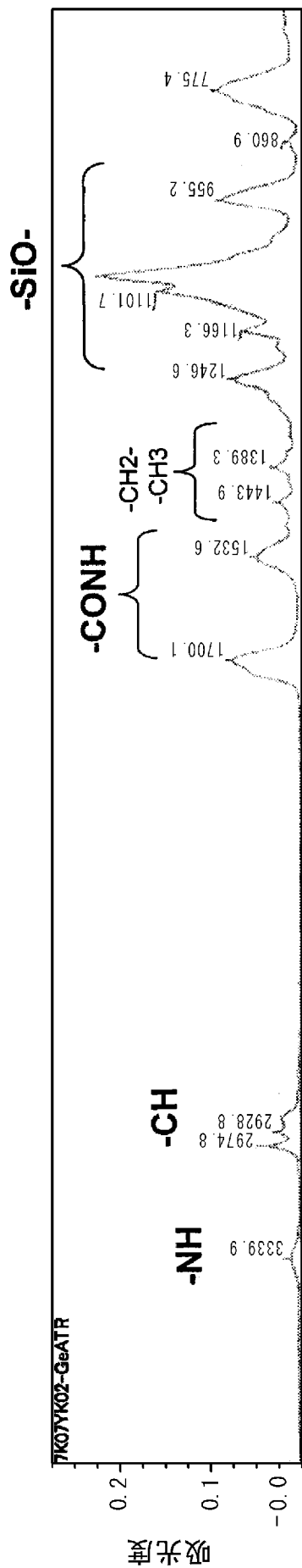
- [7] 請求項2ないし請求項6のいずれか1項に記載の式(1)の化合物、又は式(1)と式(4)の化合物の加水分解縮合物をポリマーとして含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。
- [8] 更に硬化触媒を含む請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [9] 請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜。
- [10] 請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成し、レジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜の上にレジスト用組成物を塗布し、レジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジストを現像し、レジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジストとレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。
- [11] 半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、前記有機下層膜の上に請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し、焼成し、レジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜の上にレジスト用組成物を塗布し

、レジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジストを現像し、レジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、パターン化されたレジスト下層膜により有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/071577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/11(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)
G03F7/11, H01L21/027, C08G77/26, C08L83/08

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 A	JP 2003-122018 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims (Family: none)	1-5, 7, 9, 10 6, 8, 11
A	JP 2007-178455 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 July, 2007 (12.07.07), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2005-352104 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., International Business Machines Corp.), 22 December, 2005 (22.12.05), Full text; all drawings & US 2005/0277058 A1 & KR 10-2006-0046423 A	1-11

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 10 December, 2008 (10.12.08)	Date of mailing of the international search report 22 December, 2008 (22.12.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071577

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 00/01752 A1 (Clariant International Ltd.), 13 January, 2000 (13.01.00), Full text & US 2003/0027078 A1 & US 6465148 B1 & EP 1035147 A1 & DE 69928216 D & DE 69928216 T & TW 457403 B & CN 1273590 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03F7/11(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. G03F7/11, H01L21/027, C08G77/26, C08L83/08		
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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-122018 A (信越化学工業株式会社) 2003.04.25, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9, 10 6, 8, 11
A	JP 2007-178455 A (東京応化工業株式会社) 2007.07.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-352104 A (信越化学工業株式会, インターナショナル・ ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2005.12.22, 全文, 全図 & US 2005/0277058 A1 & KR 10-2006-0046423 A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10.12.2008	国際調査報告の発送日 22.12.2008	
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) 倉持 俊輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 3209

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 請求の範囲の番号
A	WO 00/01752 A1 (クラリアントインターナショナルリミテッド) 2000.01.13, 全文 & US 2003/0027078 A1 & US 6465148 B1 & EP 1035147 A1 & DE 69928216 D & DE 69928216 T & TW 457403 B & CN 1273590 A	1-11