

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 8 日 (08.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/059663 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/04 (2006.01) C09D 183/02 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022024
- (22) 国際出願日: 2005 年 11 月 30 日 (30.11.2005)
- (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 2004-350971 2004 年 12 月 3 日 (03.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京
応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸
子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 飯田 啓之 (IIDA,
Hiroyuki). 高濱 昌 (TAKAHAMA, Masaru).
- (74) 代理人: 内藤 照雄, 外 (NAITO, Teruo et al.); 〒
1076012 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アー
ク森ビル 1 2 階 信栄特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
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, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。



A1

(54) Title: COATING LIQUID FOR FORMING SILICA COATING FILM

(54) 発明の名称: シリカ系被膜形成用塗布液

(57) Abstract: Disclosed is a coating liquid for forming a silica coating film which comprises a siloxane polymer and a solvent. This coating liquid is characterized in that the solvent contains one having a boiling point of 100-170°C in an amount of 55 mass% or more. The siloxane polymer is preferably a reaction product obtained by hydrolyzing at least one silane compound selected from specific silane compounds with a hydrolysis rate of 50-200%, and preferably has a mass average molecular weight of 1000-3000.

(57) 要約: シロキサンポリマーと溶剤とを含むシリカ系被膜形成用塗布液において、上記溶剤は、沸点が 100～170°C のものを 55 質量% 以上含むことを特徴とする。該シロキサンポリマーは、特定のシラン化合物から選択される少なくとも 1 種を加水分解反応させて得られる反応生成物であること、質量平均分子量が 1000～3000 であること、加水分解率が 50～200% であること、が好ましい。

WO 2006/059663 A1

明 細 書

シリカ系被膜形成用塗布液

技術分野

[0001] 本発明は、シリカ系被膜形成用塗布液に関する。

背景技術

[0002] 従来より、半導体素子や液晶素子の基板製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜として、SOG (スピンオンガラス) 法によるシリカ系被膜がよく用いられる。この手法は、アルコキシシランの加水分解物等を含む塗布液を、基材上にスピコート法等により塗布した後、加熱処理することによりシリカ系被膜を形成する方法である。

[0003] かかるSOG法によりシリカ系被膜を形成するための塗布液(シリカ系被膜形成用塗布液)に関して種々の提案がなされている(例えば、下記特許文献1, 2, 3)。

[0004] 特許文献1:特開2001-131479号公報

特許文献2:特開2001-115029号公報

特許文献3:特開2004-96076号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、半導体素子や液晶素子の分野においては、高集積化、高速化、多機能化等の要求に応えるために、基板上に形成されるパターンの微細化が急速に進んでいる。このため、基板製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜にあつては、より厳密な平坦化が要求されている。

しかしながら、従来の、アルコキシシランの加水分解物等を含む塗布液を、基材上にスピコート法により塗布した塗膜に、ストライエーション(striation)が発生するため、この塗膜を加熱して形成されたシリカ系被膜の平坦性を得ることが困難であり、製品の品質を悪化させるという問題が発生することがあった。

本発明は、上記の従来技術の問題点を克服し、課題を解決するためになされたものであつて、スピコート法により塗布・成膜されるシリカ系被膜の表面のストライエーション発生が防止できるシリカ系被膜形成用塗布液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記の目的を達成するために、本発明のシリカ系被膜形成用塗布液は、シロキサンポリマーと溶剤とを含むシリカ系被膜形成用塗布液において、上記溶剤は、沸点が100～170℃のものを55質量%以上含むことを特徴とする。

発明の効果

- [0007] 本発明によれば、溶剤として、沸点が100～170℃のものを55質量%以上含むことにより、成膜されるシリカ系被膜の表面のストライエーション発生が防止できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0008] 本発明のシリカ系被膜形成用塗布液に含まれる溶剤は、沸点が100～170℃の溶剤を55質量%(全溶剤に対する質量%)以上含むものである。

上記沸点が100～170℃の溶剤の中でも、沸点が110～160℃の溶剤がシリカ系被膜形成用塗布液の塗布性、乾燥性の面でより好ましい。この溶剤としては、特に限定されないが、ブタノール(b.p.:117. 7℃)、メチルー3-メトキシプロピオネート(MMP)(b.p.:142℃)、乳酸エチル(EL)(b.p.:154. 1℃)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(PGP)(b. p. :149. 8℃)等が挙げられる。

沸点が170℃を超える溶剤が含まれる場合は、シリカ系被膜形成用塗布液を塗布した塗膜の乾燥性が悪くなる可能性があり、沸点が100℃未満の溶剤を45質量%より多く含む場合には、塗膜の乾燥性が高くなりすぎストライエーションの発生する可能性が高くなる。よって沸点が170℃を超える溶剤は含まないことが好ましい。

なお、本発明のシリカ系被膜形成用塗布液に含まれる溶剤における、沸点が100～170℃の溶剤以外の溶剤としては、エタノール等の一般的な有機溶剤の他、水もその範疇に含むものである。

- [0009] また、本発明のシリカ系被膜形成用塗布液に含まれる溶剤とは、意図的に添加するものの他に、用いるシロキサンポリマーが、後述の如くシラン化合物の加水分解反応させて得られる反応生成物の場合、その加水分解反応の反応副産物も含むものである。その反応副産物として、水、下記シラン化合物のアルコキシ基に由来するアルコール(エタノール等)が挙げられる。

また、前記の意図的に添加する溶剤とは、該シリカ系被膜形成用塗布液を希釈す

るために添加するものの他に、用いるシロキサンポリマーが、後述の如くシラン化合物を加水分解反応させて得られる反応生成物の場合、その加水分解反応の反応溶媒として添加するものも含むものである。また、沸点が100～170℃の溶剤を60質量％以上にすることにより、より一層ストライエーションの発生を防ぐことができる。

[0010] 本発明のシリカ系被膜形成用塗布液に含まれるシロキサンポリマーは、SOG法によるシリカ系被膜の形成材料として知られているものを適宜用いることができる。好ましくは下記一般式(I)で表されるシラン化合物から選択される少なくとも1種を加水分解反応させて得られる反応生成物が用いられる。

[0011]
$$R_{4-n}Si(OR')_n \quad \cdots (I)$$

[0012] 一般式(I)において、Rは水素原子、アルキル基またはフェニル基を表し、R'はアルキル基またはフェニル基を表し、nは2～4の整数を表す。Siに複数のRが結合している場合、該複数のRは同じであっても異なってもよい。またSiに結合している複数の(OR')基は同じであっても異なってもよい。

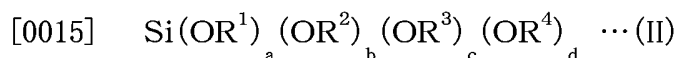
Rとしてのアルキル基は、好ましくは炭素数1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基である。

R'としてのアルキル基は好ましくは炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキル基である。R'としてのアルキル基は、特に加水分解速度の点から炭素数1または2が好ましい。

[0013] 上記シラン化合物を加水分解反応させて得られる反応生成物には、低分子量の加水分解物、および加水分解反応と同時に分子間で脱水縮合反応を生じて生成された縮合物(シロキサンオリゴマー)が含まれ得る。本発明におけるシロキサンポリマーとは、かかる加水分解物または縮合物を含む場合、これらをも含む全体を指す。

本発明のシリカ系被膜形成用塗布液に含まれるシロキサンポリマーの質量平均分子量(Mw)(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算基準、以下同様、)は、1000～3000が好ましい。より好ましい範囲は1200～2700であり、さらに好ましい範囲は1500～2000である。該シロキサンポリマーのMwを上記範囲の下限值以上とすることにより良好な膜形成能が得られ、上記範囲の上限値以下とすることにより良好な埋め込み性および平坦性が得られる。

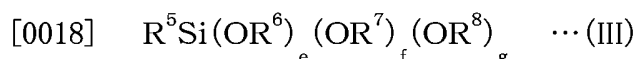
[0014] 上記一般式(I)におけるnが4の場合のシラン化合物(i)は下記一般式(II)で表される。



[0016] 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に上記 R' と同じアルキル基またはフェニル基を表す。

a 、 b 、 c 及び d は、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ であって、かつ $a + b + c + d = 4$ の条件を満たす整数である。

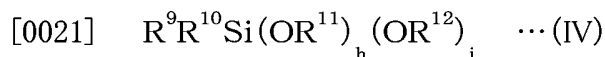
[0017] 一般式(I)におけるnが3の場合のシラン化合物(ii)は下記一般式(III)で表される。



[0019] 式中、 R^5 は水素原子、上記 R と同じアルキル基、またはフェニル基を表す。 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、それぞれ独立に上記 R' と同じアルキル基またはフェニル基を表す。

e 、 f 、及び g は、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 3$ であって、かつ $e + f + g = 3$ の条件を満たす整数である。

[0020] 一般式(I)におけるnが2の場合のシラン化合物(iii)は下記一般式(IV)で表される。



[0022] 式中、 R^9 及び R^{10} は水素原子、上記 R と同じアルキル基、またはフェニル基を表す。 R^{11} 、及び R^{12} は、それぞれ独立に上記 R' と同じアルキル基またはフェニル基を表す。

h 及び i は、 $0 \leq h \leq 2$ 、 $0 \leq i \leq 2$ であって、かつ $h + i = 2$ の条件を満たす整数である。

[0023] シラン化合物(i)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラペンチルオキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリペンチルオキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシ

ラン、トリプトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノブトキシシランなどのテトラアルコキシシランが挙げられ、中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

- [0024] シラン化合物(ii)の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリペンチルオキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシシランモノメトキシシラン、ジペンチルオキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノプロポキシシラン、ジフェニルオキシシランモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノペンチルオキシジエトキシシラン、モノフェニルオキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリペンチルオキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリペンチルオキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリペンチルオキシシラン、プロピルトリフェニルオキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリペンチルオキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジペンチルオキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジプロ

ポキシシラン、ブチルモノメキシジペンチルオキシシラン、ブチルモノメキシジフェニルオキシシラン、メチルメキシエトキシプロポキシシラン、プロピルメキシエトキシプロポキシシラン、ブチルメキシエトキシプロポキシシラン、メチルモノメキシモノエトキシモノブトキシシラン、エチルモノメキシモノエトキシモノブトキシシラン、プロピルモノメキシモノエトキシモノブトキシシラン、ブチルモノメキシモノエトキシモノブトキシシランなどが挙げられ、中でもトリメキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメキシシランが好ましい。

- [0025] シラン化合物 (iii) の具体例としては、ジメキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジペンチルオキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メキシエトキシシラン、メキシプロポキシシラン、メキシペンチルオキシシラン、メキシフェニルオキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシペンチルオキシシラン、エトキシフェニルオキシシラン、メチルジメキシシラン、メチルメキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメキシプロポキシシラン、メチルメキシペンチルオキシシラン、メチルメキシフェニルオキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメキシプロポキシシラン、エチルジペンチルオキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、プロピルジメキシシラン、プロピルメキシエトキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルジペンチルオキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、ブチルジメキシシラン、ブチルメキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチルジペンチルオキシシラン、ブチルメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルジメキシシラン、ジメチルメキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジペンチルオキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメキシシラン、ジエチルメキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジメキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジペンチルオキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジブチルジメキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルメキシペンチルオキシシラン、ジブチルメキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメキシシラン、メチルエチルジエトキシシラ

ン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジペンチルオキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジプロポキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロポキシシラン、ジブチルエトキシプロポキシシランなどが挙げられ、中でもジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシランが好ましい。

[0026] 上記反応生成物を得るのに用いるシラン化合物は、上記シラン化合物(i)～(iii)の中から適宜選択することができる。

より好ましい組み合わせはシラン化合物(i)とシラン化合物(ii)との組み合わせである。シラン化合物(i)とシラン化合物(ii)とを用いる場合、これらの使用割合はシラン化合物(i)が5～90モル%で、シラン化合物(ii)が95～10モル%の範囲内が好ましく、シラン化合物(i)が10～80モル%で、シラン化合物(ii)が90～20モル%の範囲内がより好ましく、シラン化合物(i)が15～75モル%で、シラン化合物(ii)が85～25モル%の範囲内がさらに好ましい。またシラン化合物(ii)は、上記一般式(III)における R^5 がアルキル基またはフェニル基、好ましくはアルキル基であるものがより好ましい。

[0027] 上記反応生成物は、例えば、上記シラン化合物(i)～(iii)の中から選ばれる1種以上を、酸触媒、水、有機溶剤の存在下で加水分解、縮合反応せしめる方法で調製することができる。

[0028] 上記酸触媒は有機酸、無機酸のいずれも使用できる。

無機酸としては、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸などが使用でき、中でも、リン酸、硝酸が好適である。

上記有機酸としては、ギ酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、 n -酪酸などのカルボン酸及び硫黄含有酸残基をもつ有機酸が用いられる。上記硫黄含有酸残基をもつ有機酸としては、有機スルホン酸が挙げられ、それらのエステル化物としては有機硫酸エステル、有機亜硫酸エステルなどが挙げら

れる。これらの中で、特に有機スルホン酸、例えば、下記一般式(V)で表わされる化合物が好ましい。

[0029] $R^{13}-X \quad \cdots (V)$

[0030] (式中、 R^{13} は、置換基を有していてもよい炭化水素基、Xはスルホン酸基である。)

[0031] 上記一般式(V)において、 R^{13} としての炭化水素基は、炭素数1～20の炭化水素基が好ましく、この炭化水素基は飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。

R^{13} の炭化水素基が環状の場合、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基などの芳香族炭化水素基がよく、中でもフェニル基が好ましい。この芳香族炭化水素基における芳香環には置換基として炭素数1～20の炭化水素基が1個又は複数個結合していてもよい。該芳香環上の置換基としての炭化水素基は飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。

また、 R^{13} としての炭化水素基は1個又は複数個の置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えばフッ素原子等のハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基などが挙げられる。

上記一般式(V)で表わされる有機スルホン酸としては、レジストパターン下部の形状改善効果の点から、特にノナフルオロブタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸又はこれらの混合物などが好ましい。

[0032] 上記酸触媒は、水の存在下でシラン化合物を加水分解するときの触媒として作用するが、使用する酸触媒の量は、加水分解反応の反応系中の濃度が1～1000ppm、特に5～800ppmの範囲になるように調製するのがよい。

水の添加量は、これによってシロキサンポリマーの加水分解率が変わるので、得ようとする加水分解率に応じて決められる。

本明細書におけるシロキサンポリマーの加水分解率とは、該シロキサンポリマーを合成するための加水分解反応の反応系中に存在する、シラン化合物中のアルコキシ基の数(モル数)に対する水分子の数(モル数)の割合(単位:%)である。

本発明において、シロキサンポリマーの加水分解率は50～200%が好ましく、より

好ましい範囲は75～180%である。該加水分解率を上記範囲の下限值以上とすることによりシリカ系被膜における良好な膜質が安定して得られる。上記範囲の上限値以下とすることによりシリカ系被膜形成用塗布液の保存安定性が良好となる。

- [0033] 加水分解反応の反応系における有機溶剤は、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノールのような一価アルコール、メチル-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のようなアルキルカルボン酸エステル、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の多価アルコール、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、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モノプロピルエーテル、ジエチ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、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等の多価アルコールのモノエーテル類あるいはこれらのモノアセテート類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトンのようなケトン類、エチレングリコールジメチルエーテル、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ジプロピルエーテル、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、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メチルエチルエーテルのような多価アルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類などが挙げられる。

上記有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0034] 本発明のシリカ系被膜形成用塗布液は、溶剤として、沸点が100～170℃のものを55質量%以上必須の成分として含むものであるので、シロキサンポリマーを合成する反応系における有機溶剤として沸点が100～170℃のものをを用いることが好ましい。
- [0035] このような反応系で加水分解反応させることによりシロキサンポリマーが得られる。該加水分解反応は、通常5～100時間程度で完了するが、反応時間を短縮させるに

は、80℃を超えない温度範囲で加熱するのがよい。

- [0036] 反応終了後、合成されたシロキサンポリマーと、反応に用いた有機溶剤を含む反応溶液が得られる。該反応溶液は、含まれる溶剤が、沸点が100～170℃のものを55質量%以上含む、という本発明の条件を満たしていれば、そのままシリカ系被膜形成用塗布液として用いることができるが、該本発明条件を満たしていない場合や、好ましい固形分濃度に調整する場合には、さらに希釈溶剤として、上記溶剤を加えて希釈したものをシリカ系被膜形成用塗布液とする。

本発明のシリカ系被膜形成用塗布液の SiO_2 換算濃度は特に限定されないが、1～30質量%程度が好ましく、5～25質量%程度がより好ましい。

- [0037] 上記反応溶液を含むシリカ系被膜形成用塗布液中には、シラン化合物の加水分解反応により生成するアルコールが含まれるが、アルコールが過剰に混入した場合には減圧蒸留で除去すればよい。減圧蒸留は真空度 $39.9 \times 10^2 \sim 39.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、好ましくは $66.5 \times 10^2 \sim 26.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、温度20～50℃で2～6時間の範囲内で行うのがよい。

- [0038] 本発明のシリカ系被膜形成用塗布液は、平坦化膜や層間絶縁膜としてのシリカ系被膜を形成するのに好適に用いられる。本発明のシリカ系被膜形成用塗布液を用いてシリカ系被膜を形成する方法としては、通常の間転塗布（スピコート）法を用いる。

- [0039] 具体的には、まず基体上にシリカ系被膜形成用塗布液を所定の膜厚となるように、間転塗布法により塗布して塗膜を形成する。塗膜の厚さは適用する基体の種類により適宜選択される。

次いでホットプレート上でベークする。このときのベーク温度は、例えば80～500℃程度であり、より好ましくは80～300℃程度である。通常、このベークに要する時間は、10～360秒、好ましくは90～210秒である。ベーク処理はベーク温度を変えつつ複数段階で行ってもよい。

この後、高温で焼成することによりシリカ系被膜が得られる。焼成温度は、通常、350℃以上で行われ、350～450℃程度が好ましい。

- [0040] 本発明のシリカ系被膜形成用塗布液は、スピコート法によるシリカ系被膜の塗布・

成膜において、表面のストライエーション発生を防止でき、平坦化膜または層間絶縁膜として良好なシリカ系被膜を形成することができる。

実施例

[0041] (ストライエーションの有無の評価)

以下の実施例1～6および比較例1～5のシリカ系被膜形成用組成物を調製し、評価を行った。

得られたシリカ系被膜形成用組成物を、スピコート(回転数2000rpm)により、シリコンウエハ上に塗布し、ホットプレートにて80℃-150℃-200℃で各1分間の多段ベークを行った。これにより形成された膜を、光学顕微鏡で観察し、評価した。評価としてはストライエーションなし:A、ストライエーションが少々生じたが製品として使用可能レベル:B、ストライエーションが明らかに生じた:Cとした。

評価結果を下記表1に示す。

[0042] (実施例1)

メチルトリメトキシシラン29.5g、テトラメトキシシラン33.0g、ブタノール(b. p:117.7℃)83.0gを混合、攪拌した。そこに、水54.6g、60%硝酸4.7μLを加え、さらに3時間攪拌した。その後、26℃で2日間熟成させた。得られた組成物をSiO₂換算固形分値が7%となるようにブタノールで希釈し、シリカ系被膜形成用組成物を得た。最終的にブタノールは171.5g(全溶剤中84質量%)含まれていた。その他にMeOH(b. p:64.7℃)及びH₂Oは、全溶剤中16質量%含まれていた。

[0043] (実施例2)

実施例1において、ブタノールをメチルー3-メトキシプロピオネート(MMP)(b. p:142)に代えてシリカ系被膜形成用組成物を得た。最終的にMMPは171.5g(全溶剤中84質量%)含まれていた。その他にMeOH及びH₂Oは、全溶剤中16質量%含まれていた。

(実施例3)

実施例1において、ブタノールを乳酸エチル(EL)(b. p:154.1℃)に代えてシリカ系被膜形成用組成物を得た。最終的にELは171.5g(全溶剤中84質量%)含まれていた。その他にMeOH及びH₂Oは、全溶剤中16%含まれていた。

(実施例4)

実施例1において、ブタノールをプロピレングリコールモノプロピルエーテル (PGP) (b. p:149. 8°C) に代えてシリカ系被膜形成用組成物を得た。最終的にPGPは171. 5g (全溶剤中84質量%) 含まれていた。その他にMeOH及びH₂Oは、全溶剤中16質量%含まれていた。

[0044] (実施例5)

メチルトリメトキシシラン36. 7g、テトラメトキシシラン41. 1g、EtOH (b. p:78. 3°C) 138. 2gを混合、攪拌した。そこに水34. 0g、60%硝酸5. 9 μ Lを加え、さらに3時間攪拌した。その後、26°Cで2日間熟成させた。このときの分子量は約1300だった。得られた目的物をSiO₂ 換算固形分値が7%となるようにEtOHで希釈して、組成物Aを得た。この組成物Aにおいて、EtOHは最終的に2214. 3g含まれ、その他にMeOH及びH₂Oは、全溶剤中16質量%含まれていた。

これとは別に、メチルトリメトキシシラン36. 7g、テトラメトキシシラン41. 1g、PGP138. 2gを混合、攪拌した。そこに水34. 0g、60%硝酸5. 9 μ Lを加え、さらに3時間攪拌した。その後、26°Cで2日間熟成させた。このときの分子量は約1500だった。得られた目的物をSiO₂ 換算固形分値が7%となるようにPGPで希釈して、組成物Bを得た。この組成物Bにおいて、最終的にPGPは214. 3g含まれ、その他にMeOH及びH₂Oは、全溶剤中質量16%含まれていた。

組成物A:組成物B=2:8の割合で混合して、シリカ系被膜形成用組成物を得た。このときの全溶剤におけるPGPの割合は、64質量%であった。

[0045] (実施例6)

前記組成物A:組成物B=3:7の割合で混合して、シリカ系被膜形成用組成物を得た。このときの全溶剤におけるPGPの割合は、56質量%であった。

[0046] (比較例1)

前記組成物A:組成物B=4:6の割合で混合して、シリカ系被膜形成用組成物を得た。このときの全溶剤におけるPGPの割合は、48質量%であった。

(比較例2)

前記組成物A:組成物B=5:5の割合で混合して、シリカ系被膜形成用組成物を得

た。このときの全溶剤におけるPGPの割合は、40質量％であった。

[0047] (比較例3)

実施例1において、ブタノールをイソプロピルアルコール(IPA) (b. p:83℃)に代えて、シリカ系被膜形成用組成物を得た。

(比較例4)

実施例1において、ブタノールをプロピレングリコールジメチルエーテル(PGDM) (b. P:98℃)に代えて、シリカ系被膜形成用組成物を得た。

[0048] [表1]

表 1 評価結果

実施例	溶剤		その他の溶媒 (MeOH、H ₂ O 等)	ストライエーション の評価
	低沸点溶剤	高沸点溶剤		
1	—	BuOH 8 4 %	1 6 %	A
2	—	MMP 8 4 %	1 6 %	A
3	—	EL 8 4 %	1 6 %	A
4	—	PGP 8 4 %	1 6 %	A
5	EtOH 2 0 %	PGP 6 4 %	1 6 %	A
6	EtOH 2 8 %	PGP 5 6 %	1 6 %	B
比較例				
1	EtOH 3 6 %	PGP 4 8 %	1 6 %	C
2	EtOH 4 4 %	PGP 4 0 %	1 6 %	C
3	IPA 8 4 %	—	1 6 %	C
4	PGDM 8 4 %	—	1 6 %	C

※表1中の“％”は、“質量％”を表す。

[0049] 表中、低沸点溶媒とは沸点が100℃未満のものを意味し、高沸点溶媒とは沸点が100～170℃のものを意味する。

[0050] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004年12月3日出願の日本特許出願(特願2004-350971)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明のシリカ系被膜形成用塗布液は、半導体素子や液晶素子の基板製造において使用される平坦化膜や層間絶縁膜に有用である。

請求の範囲

- [1] シロキサンポリマーと溶剤とを含むシリカ系被膜形成用塗布液において、
上記溶剤は、沸点が100～170℃のものを55質量%以上含むことを特徴とするシリカ系被膜形成用塗布液。
- [2] 上記シロキサンポリマーは、下記一般式(I)で表されるシラン化合物から選択される少なくとも1種を加水分解反応させて得られる反応生成物であることを特徴とする請求項1に記載のシリカ系被膜形成用塗布液。
- $$R_{4-n}Si(OR')_n \quad \cdots (I)$$
- 一般式(I)中、Rは水素原子、アルキル基またはフェニル基を表し、R'はアルキル基またはフェニル基を表し、nは2～4の整数を表す。
- [3] 前記反応生成物は、少なくとも下記一般式(II)で表されるシラン化合物及び下記一般式(III)で表されるシラン化合物を加水分解反応させて得られる反応生成物であることを特徴とする請求項2に記載のシリカ系被膜形成用塗布液。
- $$Si(OR^1)_a(OR^2)_b(OR^3)_c(OR^4)_d \quad \cdots (II)$$
- 一般式(II)中、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立に上記R'と同じアルキル基またはフェニル基を表す。a、b、c及びdは、0≤a≤4、0≤b≤4、0≤c≤4、0≤d≤4であって、かつa+b+c+d=4の条件を満たす整数である。
- $$R^5Si(OR^6)_e(OR^7)_f(OR^8)_g \quad \cdots (III)$$
- 一般式(III)中、R⁵は水素原子、上記Rと同じアルキル基、またはフェニル基を表す。R⁶、R⁷、及びR⁸は、それぞれ独立に上記R'と同じアルキル基またはフェニル基を表す。e、f、及びgは、0≤e≤3、0≤f≤3、0≤g≤3であって、かつe+f+g=3の条件を満たす整数である。
- [4] 上記シロキサンポリマーは、質量平均分子量が1000～3000であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のシリカ系被膜形成用塗布液。
- [5] 上記シロキサンポリマーは、加水分解率が50～200%であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のシリカ系被膜形成用塗布液。
- [6] 前記沸点が100～170℃の溶剤が、ブタノール、メチルー3-メトキシプロピオネート、乳酸エチル及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルから選択される少なく

とも1種であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のシリカ系被膜形成用塗布液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D183/04 (2006.01), C09D7/12 (2006.01), C09D183/02 (2006.01)				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D183/04, C09D7/12, C09D183/02				
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006				
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	JP 7-97548 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 11 April, 1995 (11.04.95), Claims 1 to 5; Par. No. [0020]; preparation examples 2, 4 & US 5496402 A & US 5614251 A	1-6 1-6		
X Y	JP 9-235514 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0010], [0015] to [0017]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-6 1-6		
X Y	JP 2000-77410 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 14 March, 2000 (14.03.00), Claims 4 to 8; example 1 & US 6767839 B1	1-6 1-6		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 23 February, 2006 (23.02.06)		Date of mailing of the international search report 07 March, 2006 (07.03.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-226767 A (Mitsubishi Electric Corp.), 25 August, 1998 (25.08.98), Claim 1; Par. Nos. [0011], [0012]; examples 1, 2 (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 10-316935 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0011], [0012]; examples 1 to 3 (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 2001-294811 A (JSR Corp.), 23 October, 2001 (23.10.01), Claims 1 to 9; examples 1 to 4 (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 2003-253206 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims 1 to 13; Par. No. [0032]; example 1 (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 2004-277501 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0031] to [0035], [0068]; examples 1, 2 (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 6-326202 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 November, 1994 (25.11.94), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0012], [0014] to [0018]; examples 1 to 7 (Family: none)	1-6 1-6
P,X	JP 2005-187657 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0036] to [0038]; examples 1 to 8 (Family: none)	1,2,4-6
E,X	JP 2005-338380 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims 1 to 12; Par. No. [0028]; examples 1, 2 & US 2005/0267277 A1	1,2,4-6
P,X	JP 2005-213491 A (JSR Corp.), 11 August, 2005 (11.08.05), Claims 1 to 11; Par. No. [0048]; examples 1, 2 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D183/04(2006.01), C09D7/12(2006.01), C09D183/02(2006.01)															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D183/04, C09D7/12, C09D183/02															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2006年														
日本国実用新案登録公報	1996-2006年														
日本国登録実用新案公報	1994-2006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	JP 7-97548 A (東京応化工業株式会社) 1995.04.11,	1-6													
Y	請求項1-5、【0020】、製造例2, 4 & US 5496402 A & US 5614251 A	1-6													
X	JP 9-235514 A (東京応化工業株式会社) 1997.09.09,	1-6													
Y	請求項1-4、【0010】【0015】-【0017】、 実施例1-5 (ファミリーなし)	1-6													
☒ 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。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「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	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 23.02.2006		国際調査報告の発送日 07.03.2006													
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) 山本 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 3444												

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
X Y	JP 2000-77410 A (東京応化工業株式会社) 2000.03.14, 請求項4-8、実施例1 & US 6767839 B1	1-6 1-6
X Y	JP 10-226767 A (三菱化学株式会社) 1998.08.25, 請求項1、【0011】【0012】、実施例1, 2 (ファミリーなし)	1-6 1-6
X Y	JP 10-316935 A (三菱化学株式会社) 1998.12.02, 請求項1-4、【0011】【0012】、実施例1-3 (ファミリーなし)	1-6 1-6
X Y	JP 2001-294811 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.10.23, 請求項1-9、実施例1-4 (ファミリーなし)	1-6 1-6
X Y	JP 2003-253206 A (日立化成工業株式会社) 2003.09.10, 請求項1-13、【0032】、実施例1 (ファミリーなし)	1-6 1-6
X Y	JP 2004-277501 A (日立化成工業株式会社) 2004.10.07, 請求項1-11、【0031】-【0035】【0068】、 実施例1, 2 (ファミリーなし)	1-6 1-6
X Y	JP 6-326202 A (昭和電工株式会社) 1994.11.25, 請求項1-5、【0012】【0014】-【0018】、 実施例1-7 (ファミリーなし)	1-6 1-6
P, X	JP 2005-187657 A (東京応化工業株式会社) 2005.07.14, 請求項1-6、【0036】-【0038】、実施例1-8 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6
E, X	JP 2005-338380 A (東京応化工業株式会社) 2005.12.08, 請求項1-12、【0028】、実施例1, 2 & US 2005/0267277 A1	1, 2, 4-6
P, X	JP 2005-213491 A (JSR株式会社) 2005.08.11, 請求項1-11、【0048】、実施例1, 2 (ファミリーなし)	1-6