



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0131340
(43) 공개일자 2024년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/18 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 3/18 (2013.01)
H01L 21/02057 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7021004
(22) 출원일자(국제) 2022년12월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/048486
(87) 국제공개번호 WO 2023/127942
국제공개일자 2023년07월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-213908 2021년12월28일 일본(JP)

(71) 출원인
센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
(72) 발명자
오쿠무라 유조
일본국 도쿄도 지요다쿠 간다니시키토 3초메 7-1
센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내
데츠무라 미즈키
일본국 도쿄도 지요다쿠 간다니시키토 3초메 7-1
센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유)화우

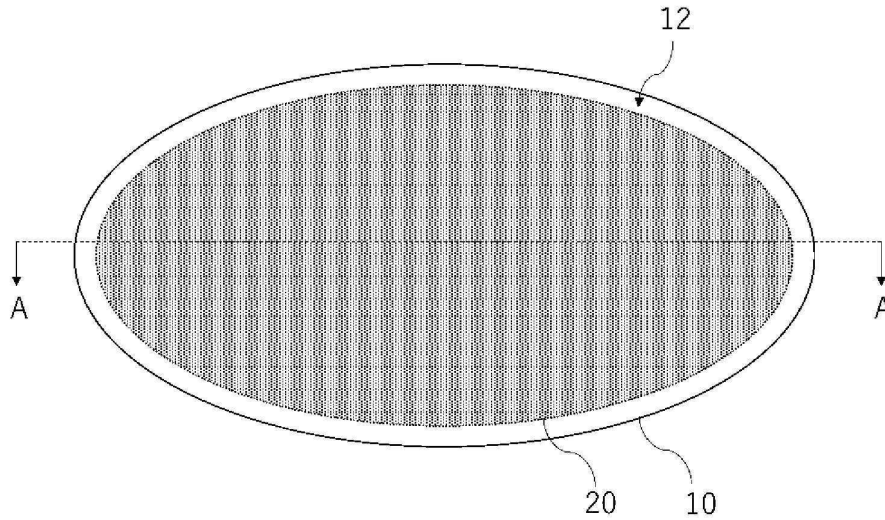
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **막 형성용 조성물, 및 기판의 제조 방법**

(57) 요약

본 개시의 막 형성용 조성물은, 표면이 프로톤성 액체로 덮인 상태의 기판에 공급하고, 그 표면의 적어도 일부에 발수성막을 형성하기 위하여 이용하는 막 형성용 조성물에 있어서, 기판의 표면을 실릴화하는, 실릴화제와, 실릴 화제에 의한 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물과, 비프로톤성 용매를 포함하며, 촉매성 화합물의 함유량이, 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중, 1.0질량% 이상이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

요시다 아야카

일본국 도쿄도 지요다쿠 간다니시키토 3초메 7-1
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내

시오타 사오리

일본국 도쿄도 지요다쿠 간다니시키토 3초메 7-1
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내

데루이 요시하루

일본국 도쿄도 지요다쿠 간다니시키토 3초메 7-1
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 내

명세서

청구범위

청구항 1

표면이 프로톤성 액체로 덮인 상태의 기판에 공급하고, 그 표면의 적어도 일부에 발수성막을 형성하기 위하여 이용하는 막 형성용 조성물에 있어서,

상기 기판의 표면을 실릴화하는, 실릴화제와,

상기 실릴화제에 의한 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물과,

비프로톤성 용매를 포함하며,

상기 촉매성 화합물의 함유량이, 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중, 1.0질량% 이상인, 막 형성용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기의 쿠폰 시험에 의해 측정되는, 2-프로판올을 2질량% 첨가 시의 수접촉각 CA2가, 80° 이상인, 막 형성용 조성물.

(쿠폰 시험의 수순)

표면에 요철 패턴이 없고, 표면에 두께 1 μ m의 실리콘 산화막을 가지는 실리콘 웨이퍼를 절단하여, 길이, 폭, 두께의 치수가 4cm, 1cm, 0.75mm가 되는 실리콘 기판으로 이루어지는 쿠폰을 준비한다.

상기 쿠폰을, 실온에서 1질량%의 불화수소산에 침지하고, 이어서, 실온에서 물에 4회 반복하여 침지하고, 이어서, 실온에서 2-프로판올에 2회 반복하여 침지하고, 실온에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 2회 반복하여 침지하여 세정한다.

당해 막 형성용 조성물과, 당해 막 형성용 조성물 100질량%에 대하여 질량 환산으로 2질량%, 또는 5질량%의 2-프로판올을 혼합하여 얻어지는 평가 용액을 준비하고, 세정한 쿠폰을, 실온에서 평가 용액에 침지한다.

상기 평가 용액으로부터 취출한 쿠폰을, 실온에서 2-프로판올에 3회 반복하여 침지하여 세정한 후, 질소 가스에 의해 쿠폰의 표면을 건조시킨다.

건조한 쿠폰을 수평면에 둔 상태에서, 실리콘 산화막이 형성된 쿠폰의 표면에, 실온 하, 2 μ l의 순수를 두고, JIS R 3257:1999에 준거하여, 수접촉각(°)을 측정한다.

2-프로판올을 2질량%, 또는 5질량% 첨가하였을 때의 평가 용액의 수접촉각을, 각각, CA2, CA5라고 한다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기의 쿠폰 시험에 의해 측정되는, 2-프로판올을 5질량% 첨가 시의 수접촉각 CA5가, 80° 이상인, 막 형성용 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

당해 막 형성용 조성물 100질량% 중에 있어서의, 질량 환산에서의 상기 실릴화제의 함유량을 X라고 하고, 상기 촉매성 화합물의 함유량을 Y라고 하였을 때, X, Y가, $1.0 < X/Y \leq 20$ 인, 막 형성용 조성물.

청구항 5

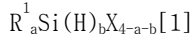
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매성 화합물의 함유량이, 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중, 30질량% 이하인, 막 형성용 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실릴화제는, 하기의 일반식 [1]로 나타내어지는 규소 화합물을 포함하는, 막 형성용 조성물.



(상기 일반식 [1] 중, R^1 은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 탄화수소기를 포함하는 유기기이며, X는, 각각 서로 독립하여, Si 원자에 결합하는 원자가 질소, 산소, 탄소, 또는 할로젠인 1가의 유기기이며, a는 1~3의 정수, b는 0~2의 정수이며, a와 b의 합계는 1~3이다.)

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매성 화합물은, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 데실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는, 막 형성용 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매성 화합물은, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로아세테이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는, 막 형성용 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매성 화합물은, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는, 막 형성용 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매성 화합물은, 구아니딘 골격을 가지는 화합물, 규소 원자를 포함하지 않는 함질소 복소환 화합물, 및 실릴화 복소환 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는, 막 형성용 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

당해 막 형성용 조성물 100질량% 중에 포함되는 상기 실릴화제와 상기 촉매성 화합물의 합계 함유량이, 8질량% 이상인, 막 형성용 조성물.

청구항 12

표면에 요철 패턴을 가지는 기관을 준비하는 공정과,
 상기 기관의 상기 표면에 프로톤성 액체를 공급하는 공정과,
 상기 프로톤성 액체를 보지한 상기 표면에 막 형성용 조성물을 공급하고, 상기 표면의 적어도 일부에 발수성막을 형성하는 공정을 포함하는, 기관의 제조 방법에 있어서,
 상기 막 형성용 조성물이,
 상기 기관의 표면을 실릴화하는, 실릴화제와,
 상기 실릴화제에 의한 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물과,
 비프로톤성 용매를 포함하며,
 상기 촉매성 화합물의 함유량이, 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중, 1.0질량% 이상인, 기관의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
 상기 발수성막을 형성하는 공정은, 상기 기관 상에 보지된 상기 프로톤성 액체와, 상기 기관에 공급된 상기 막 형성용 조성물을 혼합한 혼합 액체를 형성하는 공정을 가지는, 기관의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 막 형성용 조성물, 및 기관의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 반도체 디바이스의 고(高)집적화, 미소화(微小化)의 경향이 높아져, 마스크가 되는 수지 패턴이나 에칭 처리에 의해 제조된 무기 패턴의 미세화·고(高)에스펙트비화가 진행되고 있다. 그러나, 한편으로, 소위 패턴 붕괴의 문제가 발생되게 되어 있다. 이 패턴 붕괴는, 기관 상에 다수의 수지 패턴이나 무기 패턴을 병렬하여 형성시킬 때, 인접하는 패턴끼리가 서로 기대도록 근접하여, 경우에 따라서는 패턴이 기부(基部)로부터 파손되거나, 박리되거나 한다고 하는 현상이다. 이러한 패턴 붕괴가 생기면, 원하는 제품이 얻어지지 않기 때문에, 제품의 수율이나 신뢰성의 저하를 일으키게 된다.

[0003] 이 패턴 붕괴는, 패턴 형성 후의 세정 처리에 있어서, 세정액이 건조될 때, 그 세정액의 표면 장력에 의해 발생하는 것을 알고 있다. 즉, 건조 과정에서 세정액이 제거될 때에, 패턴 사이에 세정액의 표면 장력에 의거하는 응력이 작용하여, 패턴 붕괴가 생기게 된다.

[0004] 그래서, 특허문헌 1에서는, 기관 상에 마련된 무기 패턴 또는 수지 패턴의 패턴 붕괴를 방지하는 것을 목적으로 하여, 실릴화제와, 규소 원자를 포함하지 않는 함(含)질소 복소환 화합물을 조액(調液)한 표면 처리제로 피(被)처리체(당해 기관 상의 패턴)를 표면 처리하여 발수성(撥水性)을 부여하는 기술이 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 1에는, 패턴 표면을 표면 처리제로 처리하여 소수화(疎水化)한 후, 패턴의 표면을 세정함으로써(단락 0076), 세정 시에 패턴 사이에서 작용하는 힘을 저감할 수 있어, 패턴 붕괴를 방지할 수 있다(단락 0078)고 하는 개시가 있다. 또한, 특허문헌 1의 실시예에는, 표면 처리 후의 기관을, 이소프로필알코올(2-프로판올)로 세정한 후, 이온 교환 증류수에 의한 세정을 행하였다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허 특개2017-063179호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일반적으로 알려져 있지만, 실릴화제는 알코올이나 물 등의 히드록실기를 가지는 화합물과 반응하면, 가수 분해를 발생시키기 때문에, 실릴화제의 발수성 부여 효과가 저하된다.

[0008] 이러한 사정으로부터, 상기 특허문헌 1에 있어서, 2-프로판올이나 물 등의 프로톤성 액체로 세정한 후, 이 액체가 잔존한 상태의 패턴 표면에 대하여, 실릴화제를 포함하는 표면 처리제를 폭포함으로써, 기관에 발수 처리하는 방법에 대하여 충분하게 검토되어 있지 않다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는 추가로 검토한 바, 실릴화제를 포함하는 표면 처리제에 2-프로판올을 첨가한 평가 용액과 첨가하고 있지 않는 평가 용액을 이용하고, 각각에 의해 형성된 발수성막의 수(水)접촉각을 측정하고, 양자를 비교함으로써, 실릴화제를 포함하는 표면 처리제의 프로톤성 액체에 대한 내성을 안정적으로 평가할 수 있는 것이 판명되었다.

[0010] 이러한 지견에 의거하여 추가로 예의 연구한 바, 실릴화제 및 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물을 포함하는 막 형성용 조성물을 이용하고, 프로톤성 액체의 액막(液膜)이나 액적(液滴)이 잔존함(이하, 「액 부착되었다」고 기재하는 경우도 있다)으로써 프로톤성 액체에 의해 덮인 상태의 기관 표면에, 발수성막을 형성할 때, 막 형성용 조성물 중의 촉매성 화합물의 함유량을 적절하게 함으로써, 이러한 발수성막의 수접촉각의 저하를 억제할 수 있어 발수성 부여 효과가 우수한 발수성막을 실현할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하는 것에 이르렀다.

[0011] 본 개시의 일 양태에 의하면, 이하의 막 형성용 조성물, 및 기관의 제조 방법이 제공된다.

[0012] 1. 표면이 프로톤성 액체로 덮인 상태의 기관에 공급하고, 그 표면의 적어도 일부에 발수성막을 형성하기 위하여 이용하는 막 형성용 조성물에 있어서,

[0013] 상기 기관의 표면을 실릴화하는, 실릴화제와,

[0014] 상기 실릴화제에 의한 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물과,

[0015] 비(非)프로톤성 용매를 포함하며,

[0016] 상기 촉매성 화합물의 함유량이, 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중, 1.0질량% 이상인, 막 형성용 조성물.

[0017] 2. 1.에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,

[0018] 하기의 쿠폰 시험에 의해 측정되는, 2-프로판올을 2질량% 첨가 시의 수접촉각 CA2가, 80° 이상인, 막 형성용 조성물.

[0019] (쿠폰 시험의 수순)

[0020] 표면에 요철 패턴이 없고, 표면에 두께 1 μ m의 실리콘 산화막을 가지는 실리콘 웨이퍼를 절단하여, 길이, 폭, 두께의 치수가 4cm, 1cm, 0.75mm가 되는 실리콘 기관으로 이루어지는 쿠폰을 준비한다.

[0021] 상기 쿠폰을, 실온에서 1질량%의 불화수소산에 침지하고, 이어서, 실온에서 물에 4회 반복하여 침지하고, 이어서, 실온에서 2-프로판올에 2회 반복하여 침지하고, 실온에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 2회 반복하여 침지하여 세정한다.

[0022] 당해 막 형성용 조성물과, 당해 막 형성용 조성물 100질량%에 대하여 질량 환산으로 2질량%, 또는 5질량%의 2-프로판올을 혼합하여 얻어지는 평가 용액을 준비하고, 세정한 쿠폰을, 실온에서 평가 용액에 침지한다.

[0023] 상기 평가 용액으로부터 취출한 쿠폰을, 실온에서 2-프로판올에 3회 반복하여 침지하여 세정한 후, 질소 가스에 의해 쿠폰의 표면을 건조시킨다.

[0024] 건조한 쿠폰을 수평면에 둔 상태에서, 실리콘 산화막이 형성된 쿠폰의 표면에, 실온 하, 2 μ l의 순수를 두고, JIS R3257:1999에 준거하여, 수접촉각(°)을 측정한다.

[0025] 2-프로판올을 2질량%, 또는 5질량% 첨가하였을 때의 평가 용액의 수접촉각을, 각각, CA2, CA5라고 한다.

[0026] 3. 2.에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,

- [0027] 상기의 쿠폰 시험에 의해 측정되는, 2-프로판올을 5질량% 첨가 시의 수접촉각 CA5가, 80° 이상인, 막 형성용 조성물.
- [0028] 4. 1.~3.의 어느 하나에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,
- [0029] 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중에 있어서의, 질량 환산에서의 상기 실릴화제의 함유량을 X라고 하고, 상기 촉매성 화합물의 함유량을 Y라고 하였을 때, X, Y가, $1.0 < X/Y \leq 20$ 인, 막 형성용 조성물.
- [0030] 5. 1.~4.의 어느 하나에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,
- [0031] 상기 촉매성 화합물의 함유량이, 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중, 30질량% 이하인, 막 형성용 조성물.
- [0032] 6. 1.~5.의 어느 하나에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,
- [0033] 상기 실릴화제는, 하기의 일반식 [1]로 나타내어지는 구조 화합물을 포함하는, 막 형성용 조성물.
- [0034]
$$R^1_a Si(H)_b X_{4-a-b} \quad [1]$$
- [0035] (상기 일반식 [1] 중, R^1 은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 탄화수소기를 포함하는 유기기이며, X는, 각각 서로 독립하여, Si 원자에 결합하는 원자가 질소, 산소, 탄소, 또는 할로젠인 1가의 유기기이며, a는 1~3의 정수, b는 0~2의 정수이며, a와 b의 합계는 1~3이다.)
- [0036] 7. 1.~6.의 어느 하나에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,
- [0037] 상기 촉매성 화합물은, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 데실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는, 막 형성용 조성물.
- [0038] 8. 1.~6.의 어느 하나에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,
- [0039] 상기 촉매성 화합물은, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로아세테이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는, 막 형성용 조성물.
- [0040] 9. 1.~6.의 어느 하나에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,
- [0041] 상기 촉매성 화합물은, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는, 막 형성용 조성물.
- [0042] 10. 1.~6.의 어느 하나에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,
- [0043] 상기 촉매성 화합물은, 구아니딘 골격을 가지는 화합물, 구조 원자를 포함하지 않는 합질소 복소환 화합물, 및 실릴화 복소환 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는, 막 형성용 조성물.
- [0044] 11. 1.~10.의 어느 하나에 기재된 막 형성용 조성물에 있어서,
- [0045] 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중에 포함되는 상기 실릴화제와 상기 촉매성 화합물의 합계 함유량이, 8질량% 이상인, 막 형성용 조성물.
- [0046] 12. 표면에 요철 패턴을 가지는 기판을 준비하는 공정과,
- [0047] 상기 기판의 상기 표면에 프로톤성 액체를 공급하는 공정과,
- [0048] 상기 프로톤성 액체를 보지(保持)한 상기 표면에 막 형성용 조성물을 공급하고, 상기 표면의 적어도 일부에 발수성막을 형성하는 공정을 포함하는, 기판의 제조 방법에 있어서,

- [0049] 상기 막 형성용 조성물이,
- [0050] 상기 기관의 표면을 실릴화하는, 실릴화제와,
- [0051] 상기 실릴화제에 의한 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물과,
- [0052] 비프로톤성 용매를 포함하며,
- [0053] 상기 촉매성 화합물의 함유량이, 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중, 1.0질량% 이상인, 기관의 제조 방법.
- [0054] 13. 12.에 기재된 기관의 제조 방법에 있어서,
- [0055] 상기 발수성막을 형성하는 공정은, 상기 기관 상에 보지된 상기 프로톤성 액체와, 상기 기관에 공급된 상기 막 형성용 조성물을 혼합한 혼합 액체를 형성하는 공정을 가지는, 기관의 제조 방법.

발명의 효과

- [0056] 본 개시에 의하면, 프로톤성 액체와 접촉 시 또는 혼합하여도 우수한 발수성 부여 효과를 가지는 막 형성용 조성물, 및 그것을 이용한 기관의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은 기관의 주면(主面)측의 구성의 일례를 모식적으로 나타내는 사시도이다.
- 도 2는 도 1의 기관의 A-A 화살 방향에서 보았을 때에 있어서 단면의 일부를 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 3은 기관의 제조 공정의 일례를 모식적으로 나타내는 공정 단면도이다.
- 도 4는 기관의 제조 공정의 일례를 모식적으로 나타내는 공정 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 이하, 본 개시의 실시형태에 대하여, 도면을 이용하여 설명한다. 또한, 모든 도면에 있어서, 동일한 구성 요소에는 동일한 부호를 붙이고, 적절히 설명을 생략한다. 또한, 도는 개략도이며, 실제의 치수 비율과는 일치하고 있지 않다.
- [0059] 본 실시형태의 막 형성용 조성물의 개요를 설명한다.
- [0060] 본 실시형태의 막 형성용 조성물은, 표면이 프로톤성 액체로 덮인 상태의 기관에 공급하여, 기관 표면의 적어도 일부에 발수성막을 형성하기 위하여 이용하는 약액이다.
- [0061] 이 막 형성용 조성물은, 기관의 표면을 실릴화하는, 실릴화제와, 실릴화제에 의한 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물과, 비(非)프로톤성 용매를 포함하며, 촉매성 화합물의 함유량이, 당해 막 형성용 조성물 100질량% 중, 1.0질량% 이상이 되도록 구성된다.
- [0062] 본 발명자가 검토한 결과, 실릴화제를 포함하는 약액을 이용하고, 건조 상태의 기관 표면에 약액을 공급하여 발수화 처리한 전자의 경우와, 2-프로판올과 같은 프로톤성 액체로 액 부착된 기관 표면에 약액을 공급하여 발수화 처리를 행한 후자의 경우에서, 처리 후의 기관 표면에 형성된 발수성막의 수접촉각을 비교하면, 후자의 경우의 수접촉각이, 전자의 경우보다도, 수도(度) 정도 내지 그 이상 작아지는 것이 판명되었다.
- [0063] 실제의 반도체 기관의 제조 프로세스로 치환하여 생각하면, 세정 공정에서 기관 표면에 프로톤성 액체가 공급되고, 그 후, 후자의 경우와 같이, 프로톤성 액체가 액 부착된 기관 표면에 약액이 공급된다.
- [0064] 또한, 작금의 패턴의 미세화·고해상도화, 기관의 대형화 등에 수반하여, 기관의 패턴 붕괴의 억제에는, 보다 우수한 발수성 부여 효과를 가지는 것이 약액에 요구되고 있다.
- [0065] 본 발명자들은, 상기를 의거하여 예의 검토한 결과, 후자의 경우와 같이, 프로톤성 액체가 액 부착된 기관 표면에 공급되었을 때의, 약액과 프로톤성 액체의 「혼합 상태의 액」에 있어서의 발수성 부여 효과를 조사하였다. 단, 실제 프로세스에서의 「혼합 상태의 액」을 회수하는 것은 곤란하다.
- [0066] 이 때문에, 대신에, 후술의 쿠폰 시험을 이용하여, 약액과 프로톤성 액체인 2-프로판올의 혼합액을, 상기 「혼합 상태의 액」으로 보고, 당해 혼합액으로 기관을 표면 처리하고 수접촉각을 측정하여, 발수성 부여 효과의 일례를 평가하였다.

- [0067] 그 결과, 약액으로서, 실릴화제 및 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물을 포함하는 약액(막 형성용 조성물)에 있어서, 촉매성 화합물의 함유량을 소정 이상으로 하는 것 등에 의해, 2-프로판올을 저농도로 첨가하였을 때의 수접촉각의 저하를 억제할 수 있고, 수접촉각의 저하를 일정한 레벨로 억제할 수 있는 것이 판명되었다. 추가로, 촉매성 화합물의 종류나 실릴화제의 함유량을 적절하게 선택하는 것 등에 의해, 2-프로판올의 농도를 소정 농도까지 높인 고농도의 경우에도, 수접촉각의 저하를 억제할 수 있는 것이 판명되었다.
- [0068] 또한, 보다 실제 프로세스에 가까운 형(形)으로 시험을 이용하여 발수성 부여 효과의 일례를 평가하였다. 즉, 웨이퍼(기판)의 표면 중심에 프로톤성 액체를 공급하고 스핀 처리한 후에, 약액을 공급하고 스핀 처리함으로써 기판 표면에 발수성막을 형성하고, 그 발수성막에 대하여, 기판 중심으로부터 기판 에지까지의 사이의 소정 간격마다의 수접촉각을 측정하는 시험을 행하였다. 그 결과, 약액으로서, 실릴화제 및 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물을 포함하는 약액(막 형성용 조성물)에 있어서, 촉매성 화합물의 함유량을 소정 이상으로 함으로써, 수접촉각의 최대값과 최소값의 차분을 작게 할 수 있고, 기판면 내에 있어서의 수접촉각의 균일성을 일정한 레벨로 향상할 수 있는 것이 판명되었다.
- [0069] 본 실시형태의 막 형성용 조성물을 이용함으로써, 기판 표면에 액 부착된 프로톤성 액체와의 혼합·치환에 의해 야기될 수 있는 상기 수접촉각의 기판면 내에 있어서의 편차(기판 중심과 기판 에지까지의 영역에 있어서의 수접촉각의 최대값과 최소값의 차분)가 증대하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 상기의 편차가 작으면, 수접촉각의 면 내 균일성이 높다고 말할 수 있다.
- [0070] 또한, 본 실시형태의 막 형성용 조성물을 이용함으로써, 상기의 수접촉각의 면 내 균일성에 추가하여, 프로톤성 액체의 농도 증가 시에 있어서의 수접촉각의 저하를 억제할 수 있다.
- [0071] 이러한 발수성 부여 효과가 우수한 막 형성용 조성물을 이용함으로써, 기판의 패턴 붕괴의 억제 효과를 높이는 것이 가능하게 된다.
- [0072] 촉매성 화합물의 함유량의 하한은, 막 형성용 조성물 100질량% 중, 1.0질량% 이상, 바람직하게는 1.5질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.0질량% 이상, 더 바람직하게는 2.5질량% 이상이다. 이에 의해, 프로톤성 액체와 접촉 시 또는 혼합하여도 막 형성용 조성물에 의해 형성된 발수성막의 발수성 부여 효과를 향상할 수 있다.
- [0073] 촉매성 화합물의 함유량의 상한은, 막 형성용 조성물 100질량% 중, 예를 들면, 30질량% 이하, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이하로 하여도 된다. 이에 의해, 막 형성용 조성물의 보관 중에 일어나는 성분 변화를 억제하기 쉽다.
- [0074] 실릴화제의 농도의 하한은, 막 형성용 조성물 100질량% 중, 예를 들면, 1질량% 이상, 바람직하게는 2질량% 이상, 보다 바람직하게는 5질량% 이상, 더 바람직하게는 7질량% 이상으로 하여도 된다. 이에 의해, 막 형성용 조성물이 프로톤성 액체와 접촉한 후에도 발수성 부여 효과의 저하를 보다 억제할 수 있다. 또한, 상한은, 예를 들면 90질량% 이하, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하로 하여도 된다. 이에 의해, 기판 표면에 액 부착된 프로톤성 액체와 막 형성용 조성물의 치환을 진행하기 쉽게 할 수 있다.
- [0075] 막 형성용 조성물 100질량% 중에 포함되는 실릴화제와 촉매성 화합물의 합계 함유량의 하한은, 예를 들면, 8질량% 이상, 바람직하게는 9질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상으로 하여도 된다. 이에 의해, 상기의 쿠폰 시험에 의해 측정되는, 2-프로판올 5질량% 첨가 시의 수접촉각 CA5의 수접촉각을 향상하기 쉽다.
- [0076] 상기의 실릴화제와 촉매성 화합물의 합계 함유량의 상한은, 예를 들면, 95질량% 이하, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하로 하여도 된다. 이에 의해, 기판 표면에 액 부착된 프로톤성 액체와 막 형성용 조성물의 치환을 진행하기 쉽게 할 수 있다.
- [0077] 막 형성용 조성물 100질량% 중에 있어서의, 질량 환산에서의 실릴화제의 함유량을 X라고 하고, 촉매성 화합물의 함유량을 Y라고 하였을 때, 막 형성용 조성물은, X, Y가, $1.0 < X/Y \leq 20$ 이 되도록 구성되어도 된다.
- [0078] X/Y의 하한은, 예를 들면, 1.0 초과, 바람직하게는 2.0 이상, 보다 바람직하게는 2.5 이상으로 하여도 된다. X/Y가 1.0 초과인 경우, 같은 유량으로 공급 시간을 짧게 하여 표면 처리하였을 때에도, 수접촉각의 면 내 균일성의 저하를 억제하기 쉽다. X/Y가 2.0 이상 또는 2.5 이상인 경우, 2-프로판올을 5질량% 첨가 시의 수접촉각 CA5의 저하를 저감하기 쉬운 경향이 있다.
- [0079] X/Y의 상한은, 예를 들면, 20 이하, 바람직하게는 14 이하, 보다 바람직하게는 10 이하로 하여도 된다. 이에 의해, 같은 유량으로 공급 시간을 짧게 하여 표면 처리하였을 때에도, 수접촉각의 저하를 억제하기 쉽다.

- [0080] 하기의 쿠폰 시험에 의해 측정되는, 2-프로판올 2질량% 첨가 시의 수접촉각 CA2는, 예를 들면, 80° 이상, 바람직하게는 82° 이상, 보다 바람직하게는 85° 이상으로 하여도 된다. 이에 의해, 기관 표면에 있어서의 비교적 소량의 프로톤성 액체와의 접촉 시, 또는 프로톤성 액체와 혼합 후에 당해 혼합액 중에 비교적 저농도이면서 프로톤성 액체가 존재할 때, 우수한 발수성 부여 효과를 가지는 막 형성용 조성물을 실현하기 쉽다.
- [0081] 하기의 쿠폰 시험에 의해 측정되는, 2-프로판올 5질량% 첨가 시의 수접촉각 CA5가, 예를 들면, 80° 이상, 바람직하게는 82° 이상, 보다 바람직하게는 85° 이상으로 하여도 된다. 이에 의해, 기관 표면에 있어서의 상기 CA2보다도 다량의 프로톤성 액체와의 접촉 시, 또는 프로톤성 액체와 혼합 후에 상기 CA2보다도 고농도의 프로톤성 액체가 존재할 때, 우수한 발수성 부여 효과를 가지는 막 형성용 조성물을 실현하기 쉽다.
- [0082] 상기의 CA2 및 CA5가, 어느 것도 80° 이상인 것이 바람직하고, 85° 이상인 것이 보다 바람직하다고 하여도 된다. 이에 의해, 기관 표면에 있어서의 비교적 소량의 프로톤성 액체와의 접촉 시, 또는 프로톤성 액체와 혼합 후에 당해 혼합액 중에 비교적 저농도이면서 프로톤성 액체가 존재할 때, 우수한 발수성 부여 효과를 가지는 막 형성용 조성물을 실현하기 쉽다.
- [0083] 또한, CA5가 80° 이상이며, 또한 CA2-CA5가 4° 이하인 것이 보다 바람직하고, 더 바람직하게는 CA2-CA5가 3° 이하로 하여도 된다. 이에 의해, 기관 표면에 있어서 접촉하는 프로톤성 액체의 양이나 혼합되는 프로톤성 액체의 양이 5질량%를 초과하여 소량 증가한 경우에도, 발수성 부여 효과의 현저한 감소를 억제하기 쉽다.
- [0084] (쿠폰 시험의 수순)
- [0085] 표면에 요철 패턴이 없고, 표면에 두께 1 μ m의 실리콘 산화막을 가지는 실리콘 웨이퍼를 절단하여, 길이, 폭, 두께의 치수가 4cm, 1cm, 0.75mm가 되는 실리콘 기관으로 이루어지는 쿠폰을 준비한다. 또한, 상기의 실리콘 산화막이 형성된 면을 주면으로 보고, 이하의 시험을 행하는 것으로 한다.
- [0086] 상기 쿠폰을, 실온에서 1질량%의 불화수소산에 침지하고, 이어서, 실온에서 물에 4회 반복하여 침지하고, 이어서, 실온에서 2-프로판올에 2회 반복하여 침지하고, 이어서, 실온에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 2회 반복하여 침지하여 세정한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「실온」이란 23℃ \pm 2℃를 가리키는 것으로 한다.
- [0087] 당해 막 형성용 조성물과, 당해 막 형성용 조성물 100질량%에 대하여 질량 환산으로 2질량%, 또는 5질량%의 2-프로판올을 혼합하여 얻어지는 평가 용액을 준비하고, 세정한 쿠폰을, 실온에서 평가 용액에 침지한다. 또한, 평가 용액에 대한 침지 시간은 20초로 하였다.
- [0088] 상기 평가 용액으로부터 취출한 쿠폰을, 실온에서 2-프로판올에 3회 반복하여 침지하여 세정한 후, 질소 가스에 의해 쿠폰의 표면을 건조시킨다.
- [0089] 건조한 쿠폰을 수평면에 둔 상태에서, 실리콘 산화막이 형성된 쿠폰의 표면에, 실온 하, 2 μ l의 순수를 두고, JIS R 3257:1999에 준거하여, 수접촉각(°)을 측정한다.
- [0090] 2-프로판올을 2질량%, 또는 5질량% 첨가하였을 때의 평가 용액의 수접촉각을, 각각, CA2, CA5라고 한다.
- [0091] (기관의 제조 방법)
- [0092] 이하, 본 실시형태의 막 형성용 조성물을 이용한 기관의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0093] 상기의 기관의 제조 방법의 일례는, 표면에 요철 패턴을 가지는 기관을 준비하는 준비 공정과, 기관의 표면에 프로톤성 액체를 공급하는 보지 공정과, 프로톤성 액체를 보지한 표면에 막 형성용 조성물을 공급하고, 표면의 적어도 일부에 발수성막을 형성하는 표면 처리 공정을 포함한다.
- [0094] 각 공정에 대하여, 도 1~4를 이용하여 설명하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 도 1은, 기관(10)의 주면(12)측에 있어서의 사시 모식도이다. 도 2는, 도 1의 기관(10)의 A-A 화살 방향에서 보았을 때에 있어서 단면 모식도의 일부이다. 도 3, 4는, 제조 공정을 나타내는 단면 모식도이다. 또한, 상기 「주면」이란, 요철 패턴을 가지는 측의 기관면을 가리키는 것으로 한다.
- [0096] 우선, 준비 공정에서는, 도 1, 2에 나타내는 바와 같이, 주면(12)에 패턴(요철 구조(20))이 형성된 기관(10)을 준비한다.
- [0097] 상기 기관(10)의 준비 공정에 있어서, 기관(10)의 표면에 요철 구조(20)를 형성하는 방법의 일례인 이하의 방법

을 이용하여도 된다.

- [0098] 우선, 웨이퍼 표면에 레지스트를 도포한 후, 레지스트 마스크를 개재하여 레지스트에 노광하고, 노광된 레지스트, 또는, 노광되지 않은 레지스트를 제거함으로써 원하는 요철 패턴을 가지는 레지스트를 제조한다. 또한, 레지스트에 패턴을 가지는 몰드를 누르는 것으로도, 요철 패턴을 가지는 레지스트를 얻을 수 있다. 다음으로, 웨이퍼를 에칭한다. 이 때, 레지스트 패턴의 오목한 부분에 대응하는 기판 표면이 선택적으로 에칭된다. 마지막으로, 레지스트를 박리하면, 표면에 요철 구조(20)를 가지는 웨이퍼(기판(10))가 얻어진다.
- [0099] 기판(10)으로서, 일반적인 반도체 기판이 이용되지만, 요철 구조(20)가 형성된 웨이퍼, 및 요철 구조(20)의 재질에 대해서는 특별하게 한정되지 않는다.
- [0100] 웨이퍼의 재질로서는, 실리콘 웨이퍼, 실리콘카바이드 웨이퍼, 실리콘 원자를 포함하는 복수의 성분으로부터 구성된 웨이퍼, 사파이어 웨이퍼, 각종 화합물 반도체 웨이퍼 등 각종의 웨이퍼를 이용할 수 있다.
- [0101] 요철 구조(20)의 재질로서는, Si, Ti, Ge, W, 및 Ru, 이들을 1종 이상 포함하는, 산화물, 질화물, 질소 산화물, 탄화 질화물, 및 탄화 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하여도 된다. 예를 들면, 요철 구조(20)의 재질로서, 산화규소, 질화규소, 탄화규소, 다결정 실리콘, 단결정 실리콘, 실리콘 게르마늄, low-k 재료 등의 실리콘계 재료, 질화티탄, 텅스텐, 루테튬, 질화탄탈, 주석 등 메탈계 재료, 및 각각을 조합시킨 재료, 레지스트(포토리지스트) 재료 등을 이용할 수 있다. 또한, low-k 재료란, 예를 들면, SiON, SiCN, SiCO, SiCOH, SiOCN 등을 들 수 있다. 또한, 당해 low-k 재료의 조성은 대표적으로 기재한 것에 지나지 않고, 화학량론비는 기재한 대로의 정수비가 아니어도 된다. 구체적으로는, SiON의 경우, Si:O:N=1:1:1에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] 또한, 발수성막을 형성하고 싶은 영역, 특히 요철 구조(20)의 표면에는, 실릴화제가 결합을 형성하기 쉬운 재질이나 흡착하기 쉬운 재질을 가지는 것이 바람직하다.
- [0103] 실릴화제가 결합을 형성하기 쉬운 재질이나 흡착하기 쉬운 재질로서는, Si 원자를 가지는 실리콘계 재료가 바람직하고, 예를 들면, 산화규소, 질화규소, 탄화규소, 다결정 실리콘, 단결정 실리콘, 실리콘 게르마늄, 및 low-k 재료로 이루어지는 적어도 1종을 들 수 있으며, 특히 산화규소가 바람직하다. 또한, 상기의 실리콘계 재료에 필요에 따라 다른 원소(C, N, 그 외 금속 원소 등)가 1종류 또는 2종류 이상 함유되어 있어도 된다.
- [0104] 또한, 요철 구조(20)의 표면에 Si-OH기를 가지는 것도 바람직하고, Si-OH기를 가지는 영역과 Si-OH기를 가지지 않는 영역이 혼합되어 있어도 된다. 상기의 규소 원소를 포함하는 재질을 표면 처리함으로써, 표면에 Si-OH기를 형성시킨 것이어도 된다.
- [0105] 기판(10)은, 주면(12) 상에, 패턴(요철 구조(20))이 형성된 패턴 형성 영역을 가지고 있으며, 필요에 따라, 패턴 형성 영역의 주위에, 패턴이 형성되어 있지 않은 패턴 비형성 영역을 가져도 된다.
- [0106] 패턴 형성 영역 중에, 및/또는 패턴 형성 영역과 패턴 비형성 영역의 사이에, 다이싱을 위한 컷트 영역이 1 또는 2 이상 형성되어도 된다.
- [0107] 기판(10)은, 주면(12)의 일부에 절결부(切欠部)가 형성되어도 된다. 절결부는, 노광 장치 등에 있어서의 위치 결정을 위하여, 오리엔테이션 플랫(Orientation Flat)이라고 불리는 결정(結晶)축의 방향을 나타내는 직선의 슬릿이나 노치(notch)라고 불리는 V자형의 슬릿이 형성되어 있어도 된다.
- [0108] 기판(10)에는, 단부의 적어도 일부에, 베벨 영역이 형성되어도 된다. 베벨 영역에 있어서의 기판(10)에는, 적어도 주면(12)측에 경사면(베벨)이 형성되어 있으며, 구체적으로는, 탑 에지, 상측 베벨, 프론트 슬더, 단면, 및 하측 베벨이 연속적으로 형성되어도 된다.
- [0109] 패턴 형성 영역은, 주면(12)에 대하여 수직 방향으로부터 보았을 때, 즉, 상면에서 보았을 때에 있어서, 1 또는 2 이상의 요철 구조(20)가 형성된 영역이다. 패턴 형성 영역은, 1개 또는 2개 이상의 반도체 소자가 형성되는 소자 형성 영역을 포함하여도 된다.
- [0110] 요철 구조(20)는, 예를 들면, 주면(12)의 수직 방향을 따라 배치된 1 또는 2 이상의 구조체, 및/또는, 수직 방향과 직교하는 수평 방향을 따라 배치된 1 또는 2 이상의 구조체를 가지는 삼차원 구조로 구성되어도 된다. 이러한 삼차원 구조의 일례로서는, 로직 디바이스나 메모리 디바이스의 적어도 일부를 구성하여도 되고, 예를 들면, FinFET, 나노 와이어 FET, 나노 시트 FET, 또는 다른 멀티 게이트형의 FET, 삼차원 메모리셀 등을 들 수 있다.

- [0111] 요철 구조(20)의 패턴 치수는, 주면(12)의 면 내 방향에 있어서의 적어도 하나의 폭방향의 치수, 및/또는, 주면(12)에 대하여 수직 방향에 있어서의 적어도 하나의 높이 방향의 치수라고 정의할 수 있다.
- [0112] 요철 구조(20)의 패턴에 있어서의 (기관 두께 방향의) 단면 구조에 있어서, 그 폭 및 높이의 적어도 1 이상의 패턴 치수, 또는 요철 구조(20)의 패턴에 있어서의 삼차원 구조(XYZ의 3차원 좌표)에 있어서, 그 폭(X축방향의 길이), 높이(Y축방향의 길이), 및 안길이(Z축방향의 길이)의 적어도 1 이상의 패턴 치수가, 예를 들면, 30nm 이하여도 되고, 20nm 이하여도 되고, 10nm 이하여도 된다. 이것은 패턴끼리의 간격이어도 된다. 이러한 미세한 요철 구조(20)를 가지는 기관(10)을 이용하였을 경우에 있어서도, 본 실시형태의 막 형성용 조성물을 적용할 수 있다.
- [0113] 이러한 막 형성용 조성물은, 예를 들면, 패턴 치수가 30nm 이하, 바람직하게는 20nm 이하인 요철 구조(20)를 가지는 기관(10)을 표면 처리하기 위하여 이용하는 것으로서 적합하다.
- [0114] 블록부(22)의 애스펙트비는, 예를 들면, 3 이상이어도, 5 이상이어도, 10 이상이어도 된다. 취약한 구조의 블록부(22)를 가지는 요철 구조(20)에 있어서도 패턴 붕괴를 억제할 수 있다.
- [0115] 한편, 블록부(22)의 애스펙트비는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 100 이하여도 된다.
- [0116] 블록부(22)의 애스펙트비는, 블록부(22)의 높이를 블록부(22)의 폭으로 나눈 값으로 나타내어진다.
- [0117] 이어서, 보지 공정에서는, 도 3에 나타내는 바와 같이, 기관(10)의 주면(12)에 프로톤성 액체(30)를 공급한다.
- [0118] 보지 공정의 일례는, 프로톤성 액체(30)를 이용한, 후술의 세정 공정에 의해 실시된다. 구체적으로는, 표면 처리 공정 직전에 실시되는 세정 공정에 있어서, 프로톤성 액체(30)를 사용하면 된다. 또한, 세정 공정은 복수회 행하여도 되고, 프로톤성 액체(30) 이외의 세정액을 사용한 세정 공정 후, 프로톤성 액체(30)를 사용한 세정 공정을 실시하여도 된다.
- [0119] 다음의 표면 처리 공정 직전의 기관(10)의 주면(12)에 프로톤성 액체(30)가 보지되어 있으면 되고, 예를 들면, 요철 구조(20)의 오목부(24)의 일부 또는 전부를 충전하도록 프로톤성 액체(30)가 보지되어 있어도 된다.
- [0120] 프로톤성 액체(30)는, 예를 들면, 수산기나 아미노기와 같은, 수소 원자가 산소 원자나 질소 원자에 결합한 기를 포함하는 액체를 의미한다. 구체적으로는, 물, 알코올, 유기산, 무기산, 유기 염기, 무기 염기, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0121] 상기의 세정 공정은, 세정액을 이용하여 기관(10)의 주면(12)으로부터 불순물이나 불필요한 잔류물을 제거하는 것이나, 주면(12)과 접촉하는 액체를 세정액과 치환할 목적으로 행해진다. 또한, 세정 공정은, 표면 처리 공정 전에, 1회 또는 2회 이상 행하여도 되고, 복수의 세정 공정의 사이, 세정 공정과 표면 처리 공정의 사이에, 다른 공정이 포함되어도 된다.
- [0122] 세정액으로서, 예를 들면, 물이나 유기 용매, 그들의 혼합물, 혹은, 그들에 산, 알칼리, 계면 활성제, 산화제 중 적어도 1종이 혼합된 것 등을 들 수 있다. 또한, 상기의 프로톤성 액체(30)를 이용하여도 된다.
- [0123] 구체적으로는, 물, 수산화암모늄 수용액, 테트라메틸암모늄 수용액, 염산 수용액, 과산화수소 수용액, 황산 수용액, 및 유기 용매와 물을 혼합한 것 등을 들 수 있다. 이들 수성 세정액을 단독으로 이용하여도 2종 이상을 조합시켜서 이용하여도 된다.
- [0124] 또한, 유기 용매의 구체예로서, 탄화수소류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 할로젠 원자 함유 용매, 술폰사이드계 용매, 알코올류, 다가 알코올의 유도체, 질소 원자 함유 용매 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 유기 용매로서, 메탄올, 1-프로판올, 및 2-프로판올(이소프로판올) 등의 탄소수 3 이하의 알코올에서 선택되는 적어도 1종을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0125] 이어서, 표면 처리 공정에서는, 도 4에 나타내는 바와 같이, 프로톤성 액체(30)를 보지한 기관(10)의 주면(12)(표면)에, 본 실시형태의 막 형성용 조성물(60)을 접촉시켜, 기관(10)의 주면(12)의 적어도 일부에 발수성막(70)을 형성한다.
- [0126] 막 형성용 조성물(60)의 공급은, 주면(12) 상에 프로톤성 액체(30)가 보지된 상태로 행해진다. 즉, 프로톤성 액체(30)를 막 형성용 조성물(60)로 치환함으로써, 기관(10)의 주면(12)에 있어서의 요철 구조(20)의 표면이 건조 상태가 되기 전에, 표면 처리 공정을 행한다.
- [0127] 이 때, 주면(12) 상의 프로톤성 액체(30)는 막 형성용 조성물(60)에 압출되도록 치환한다고 생각되지만, 적어도

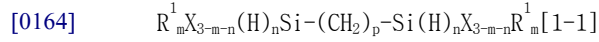
일부는, 보지된 프로톤성 액체(30)와, 공급된 막 형성용 조성물(60)이 혼합하여, 혼합 액체를 형성한다고 추측된다. 본 발명의 바람직한 실시형태의 하나는, 상기와 같은 혼합 액체가 생겨도, 발수성 부여 효과를 유지하는 것이 가능하다. 또한, 상기 혼합 액체는, 질량비로, 막 형성용 조성물:프로톤성 액체=100:5 이하가 되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100:2 이하로 하여도 된다.

- [0128] 액체인 막 형성용 조성물(60)을, 기관(10)의 표면에 형성된 요철 구조(20)에 공급하는 것이 바람직하다. 이때, 요철 구조(20)의 오목부(24)의 일부 또는 전부를 충전하도록 공급하여도 된다.
- [0129] 막 형성용 조성물(60)의 공급 방법은, 공지의 수단을 이용할 수 있지만, 예를 들면, 웨이퍼를 1매씩 대략 수평으로 보지하여 회전시키면서 회전 중심 부근에 당해 조성물을 공급하여 웨이퍼의 요철 패턴에 보지되어 있는 프로톤성 액체(30)를 치환하고, 당해 조성물을 충전하는 스핀 방식(스핀 코팅법)으로 대표되는 매엽 방식이 바람직하고, 조성물조 내에서 복수매의 웨이퍼를 침지하여 웨이퍼의 요철 패턴에 보지되어 있는 프로톤성 액체(30)를 치환하고, 당해 조성물을 충전하는 배치(batch) 방식 등을 이용하여도 된다. 또한, 막 형성용 조성물(60)을, 예를 들면, 증기화하여 당해 증기를 웨이퍼의 피(被)처리 표면에 공급하고, 당해 피처리 표면에 응집시켜서 액체 상태로 함으로써, 웨이퍼의 요철 패턴에 보지되어 있는 프로톤성 액체(30)를 치환할 수도 있다.
- [0130] 필요에 따라, 주면(12) 상의 막 형성용 조성물(60)에 대하여, 가온 처리, 감압 처리, 건조 처리 등의 공지의 수단을 적용하여 발수성막(70)의 형성을 촉진시켜도 된다.
- [0131] 이어서, 필요에 따라, 발수성막(70)이 형성된 주면(12)을, 세정액과 접촉시켜도 된다(후세정 공정).
- [0132] 이 때의 세정액으로서는, 상기 세정 공정에서 이용되는 세정액으로 예시한 것을 이용할 수 있다.
- [0133] 상기의 표면 처리 공정에 있어서의 막 형성용 조성물(60)의 조제 시에는, 막 형성용 조성물(60)의 발수성 부여 효과를 양호한 것으로 하기 위하여, 건조 분위기 하나 불활성 분위기 하에서 조제하는 것이 바람직하다. 또한, 표면 처리 공정에 있어서의 막 형성용 조성물(60)의 기관(10)으로의 공급 시에는, 제조 장치 내를 건조 분위기 하나 불활성 분위기 하로 하거나, 기관(10)의 주면(12) 또는 주면(12) 근방에 건조 기체나 불활성 기체를 공급하는 것이 바람직하다. 또한, 표면 처리 공정의 전체 공정이나, 상기 서술한 보지 공정, 세정 공정, 후술하는 후세정 공정, 건조 공정, 제거 공정 등에 대해서도, 마찬가지로의 조작을 행하여도 된다.
- [0134] 또한, 본 개시에 있어서의 바람직한 실시형태의 하나인 막 형성용 조성물(60)은, 프로톤성 액체와 접촉하여도 우수한 발수성 부여 효과를 가지므로, 건조 분위기나 불활성 분위기에 포함되는 수분 등의 기준을 완만하게 하여도 되고, 상기 건조 분위기나 불활성 분위기, 또는 건조 기체나 불활성 기체는, 막 형성용 조성물(60)의 성능을 크게 손상하지 않을 정도로 수분 등을 포함하고 있어도 된다.
- [0135] 후세정 공정은, 표면 처리 공정 후에, 1회 또는 2회 이상 행하여도 된다. 복수의 후세정 공정의 사이, 표면 처리 공정과 후세정 공정의 사이에, 다른 공정이 포함되어도 된다.
- [0136] 이어서, 필요에 따라, 기관(10)의 주면(12)을 건조시키는 건조 공정을 행하여도 된다.
- [0137] 건조 공정에 의해, 기관(10)의 주면(12) 상에 존재하는 액체를 제거할 수 있다.
- [0138] 건조 수단으로서는, 예를 들면, 스핀 건조법, IPA(2-프로판올) 증기 건조, 마랑고니 건조, 가열 건조, 온풍 건조, 진공 건조 등의 공지의 수단을 이용하여도 된다.
- [0139] 건조 공정은, 1회 또는 2회 이상 행하여도 되고, 예를 들면, 표면 처리 공정 후나 후세정 공정 후에 행하여도 된다. 또한, 건조 공정과 후세정 공정은 번갈아 반복하여도 된다.
- [0140] 이어서, 기관(10)의 주면(12) 상의 발수성막(70)을 제거하여도 된다(제거 공정).
- [0141] 제거 수단으로서는, 가열, UV 조사, 오존 폭로, 플라즈마 조사, 코로나 방전 등을 들 수 있다. 또한, 초임계 유체 등의 농축 유체(산, 염기, 산화제를 포함하여도 된다)에 의한 처리, 증기 처리를 행하여도 된다. 이들을 단독으로 이용하여도 2종 이상을 조합시켜서 이용하여도 된다. 이들의 처리는, 대기압 하 또는 감압 하에서 행하여도 된다.
- [0142] 이상에 의해, 본 실시형태의 막 형성용 조성물을 이용한 기관의 제조 방법에 의해 반도체 기관(기관(10))이 얻어진다.
- [0143] 도 3에 나타내는 제조 방법은, 웨이퍼 패턴을 대상으로 하는 것이지만, 본 개시는 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0144] 반도체 기판의 제조 방법의 일례로서는, 반도체 기판의 주면에 대하여, 패턴 형성, 보지 공정을 포함하는 세정 공정, 막 형성용 조성물에 의한 표면 처리 공정, 후세정 공정, 건조 공정, 발수성막의 제거, 등을 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0145] 본 실시형태의 기판의 제조 방법은, 레지스트 패턴을 대상으로 하여, 그 세정·건조 공정에 있어서 본 개시의 막 형성용 조성물을 이용함으로써 레지스트 패턴의 붕괴를 억제하는 것도 가능하다.
- [0146] 상기의 표면 처리 공정은, 세정 공정 후에 실시하는 제조 방법을 설명하였지만, 이에 한정되지 않고, 요철 구조(20)에 대하여 실시되는 다양한 처리 후에 실시하여도 된다.
- [0147] 기판의 제조 방법은, 상기의 공정 이외에도, 공지의 처리를 1 또는 2 이상 조합시켜서 이용하여도 된다. 예를 들면, 상기의 제거 공정 후에, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 행하여도 된다.
- [0148] 또다른 형태의 막 형성용 조성물은, 선택성 보호막을 형성하기 위하여 이용하는 것이 가능하다.
- [0149] 선택성 보호막이란, 표면에 복수의 재질을 가지는 기판에 있어서, 특정한 재질의 표면을 선택적으로 보호하는 보호막을 가리킨다. 예를 들면, 상기 서술한 바와 같이 요철 구조(20)가 복수 종류의 재질로 구성되는 경우나, 요철 구조(20)와 패턴 비형성 영역에서 재질이 다른 경우 등을 들 수 있다. 또한, 상기 패턴 비형성 영역에 있어서도 재질이 다른 영역이 각각 존재하여도 된다. 선택성 보호막을 형성한 후에, 보호막을 형성한 영역에 대하여, 선택적으로 비보호 영역에 에칭 처리나 세정 처리를 실시하거나, 선택적으로 임의의 막을 형성하여도 된다.
- [0150] 상기의 「선택적으로 보호」란, 제 1 표면에 있어서의 수접촉각과 제 2 표면의 수접촉각을 다르게 하는 것이면 되고, 바람직하게는, 제 1 표면에 발수성막(70)을 형성하고, 또한 제 2 표면에 발수성막(70)을 형성하지 않아도 된다.
- [0151] 제 1 표면과 제 2 표면의 조합은, 예를 들면, 제 1 표면을 Si를 함유하는 표면, 제 2 표면을 Si를 함유하지 않고, 또한 금속을 함유하는 표면으로 하여도 된다. 또한, 요철 구조(20)를 가지는 기판에 선택성 보호막을 형성하는 경우에는, 요철 구조(20)의 표면을 제 1 표면으로 함으로써, 패턴 붕괴를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0152] 상기의 제 1 표면으로서, 산화규소, 질화규소, 탄화규소, 다결정 실리콘, 단결정 실리콘, 실리콘 게르마늄, 및 low-k 재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0153] 상기의 제 2 표면으로서, W, Co, Ti, Ta, Cu, Ge, Ru, 등을 1종류 또는 2종류 이상 포함하는 금속 재료나, 이들 금속 재료의 산화물, 질화물, 질소 산화물, 탄화 산화물 등이 바람직하다.
- [0154] 이하, 상기의 기판의 제조 방법에 이용하는 막 형성용 조성물의 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0155] (실릴화제)
- [0156] 본 실시형태의 막 형성용 조성물은, 실릴화제를 포함한다.
- [0157] 상기 실릴화제는, 공지의 실릴화제를 이용할 수 있다. 실릴화제로서는, 예를 들면, 하기의 일반식 [1]로 나타내어지는 규소 화합물을 이용하여도 된다. 이들을 단독으로 이용하여도 2종 이상을 조합시켜서 이용하여도 된다.
- [0158] $R^1_aSi(H)_bX_{1-a-b}$ [1]
- [0159] 상기 일반식 [1] 중, R^1 은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 탄화수소기를 포함하는 유기기이며, X는, 각각 서로 독립하여, Si 원자에 결합하는 원자로 질소, 산소, 탄소, 또는 할로젠인 1가의 유기기이며, a는 1~3의 정수, b는 0~2의 정수이며, a와 b의 합계는 1~3이다.
- [0160] 상기 일반식 [1] 중의 R^1 에는, 수소, 탄소, 질소, 산소, 불소 원자뿐만 아니라, 규소, 유황, (불소 이외의) 할로젠 원자 등이 포함되어 있어도 된다.
- [0161] 또한, 상기 일반식 [1] 중의 R^1 에는, 불포화 결합이나 방향환이나 환상(環狀) 구조가 포함되어 있어도 된다.

[0162] 상기 일반식 [1] 중의 R^1 로서, 각각 서로 독립하여, C_eH_{2e+1} ($e=1\sim 18$), 및, $C_fF_{2f+1}CH_2CH_2$ ($f=1\sim 8$)에서 선택되는 적어도 1개의 기를 들 수 있다. 이 중에서도, 트리알킬실릴기를 가지는 규소 화합물을 이용할 수 있다.

[0163] 상기 일반식 [1] 중의 R^1 이 규소 원자를 포함하는 경우에는, 이하에 나타내는 일반식 [1-1]의 구조를 취하여야 된다.

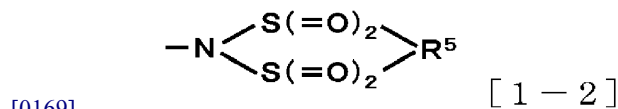


[0165] 또한, 상기 일반식 [1-1]에 있어서, R^1 (단 이 R^1 중에는 규소 원자를 포함하지 않는다) 및 X 는, 상기 일반식 [1]과 마찬가지로이며, m 은 1~2의 정수, n 은 0~1의 정수이며, m 과 n 의 합계는 1~2이며, p 은 1~18의 정수이며, $-(CH_2)_p$ -로 나타내어지는 메틸렌쇄는 할로젠 치환되어 있어도 된다.

[0166] 상기 일반식 [1] 중의 X 에 있어서, Si 원자에 결합하는 원자가 질소, 산소 또는 탄소의 1가의 유기기로는, 수소, 탄소, 질소, 산소 원자뿐만 아니라, 규소, 유황, 할로젠 원자 등이 포함되어 있어도 된다.

[0167] 상기 Si 원자와 결합하는 원자가 질소의 1가의 유기기의 예로서는, 예를 들면, 이소시아네이트기, 아미노기, 디알킬아미노기, 이소티오시아네이트기, 아지드기, 아세트아미드기, $-NHC(=O)CF_3$, $-N(CH_3)C(=O)CH_3$, $-N(CH_3)C(=O)CF_3$, $-N=C(CH_3)OSi(CH_3)_3$, $-N=C(CF_3)OSi(CH_3)_3$, $-NHC(=O)-OSi(CH_3)_3$, $-NHC(=O)-NH-Si(CH_3)_3$, 이미다졸환, 트리아졸환, 테트라졸환, 옥사졸리디논환, 모르폴린환, $-NH-C(=O)-Si(CH_3)_3$, $-N(S(=O)_2R^4)_2$ (여기서, R^4 는, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다), 또한, 하기 일반식 [1-2]의 구조를 취하는 치환기

[0168] [화학식 1]

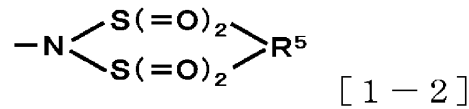


[0170] (상기 일반식 [1-2] 중, R^5 는, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 2가의 탄화수소기이다.), $-N=C(NR^6)_2$, $-N=C(NR^6)_2R^6$ (여기서, R^6 은, 각각 서로 독립하여, 수소기, $-C\equiv N$ 기, $-NO_2$ 기, 및, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로부터 선택되며, 상기 탄화수소기는 산소 원자 및/또는 질소 원자를 가지고 있어도 된다.), $-N(R^{a1})(R^{a2})$ (여기서, 상기 R^{a1} 은 수소 원자, 또는 포화 혹은 불포화 알킬기를 나타내고, R^{a2} 는 포화 혹은 불포화 알킬기, 포화 혹은 불포화 시클로알킬기, 또는 포화 혹은 불포화 헤테로시클로알킬기를 나타낸다. R^{a1} 및 R^{a2} 는 서로 결합하여 질소 원자를 가지는 포화 또는 불포화 헤테로시클로알킬기를 형성하여도 된다.), $-N(R^{a3})-Si(R^{a4})(R^{a5})(R^{a6})$ (여기서, 상기 R^{a3} 은 수소 원자, 탄소수가 1~4의 탄화수소기, 트리메틸실릴기, 또는 디메틸실릴기를 나타내고, 상기 R^{a4} , R^{a5} 및 R^{a6} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, R^{a4} , R^{a5} 및 R^{a6} 에 포함되는 탄소 원자의 합계의 개수는 1개 이상이다.), $-N(R^{a7})-C(=O)R^{a8}$ (여기서, 상기 R^{a7} 은, 수소 원자, 메틸기, 트리메틸실릴기, 또는 디메틸실릴기를 나타내고, R^{a8} 은, 수소 원자, 포화 혹은 불포화 알킬기, 함불소알킬기, 또는 트리알킬실릴아미노기를 나타낸다.), 등이 있다.

[0171] 상기 일반식 [1] 중의 X 가, Si 원자에 결합하는 원자가 질소인 1가의 유기기인 실릴화제로서는, 예를 들면, $CH_3Si(NH_2)_3$, $C_2H_5Si(NH_2)_3$, $C_3H_7Si(NH_2)_3$, $C_4H_9Si(NH_2)_3$, $C_5H_{11}Si(NH_2)_3$, $C_6H_{13}Si(NH_2)_3$, $C_7H_{15}Si(NH_2)_3$, $C_8H_{17}Si(NH_2)_3$, $C_9H_{19}Si(NH_2)_3$, $C_{10}H_{21}Si(NH_2)_3$, $C_{11}H_{23}Si(NH_2)_3$, $C_{12}H_{25}Si(NH_2)_3$, $C_{13}H_{27}Si(NH_2)_3$, $C_{14}H_{29}Si(NH_2)_3$, $C_{15}H_{31}Si(NH_2)_3$, $C_{16}H_{33}Si(NH_2)_3$, $C_{17}H_{35}Si(NH_2)_3$, $C_{18}H_{37}Si(NH_2)_3$, $(CH_3)_2Si(NH_2)_2$, $C_2H_5Si(CH_3)(NH_2)_2$, $(C_2H_5)_2Si(NH_2)_2$, $C_3H_7Si(CH_3)(NH_2)_2$, $(C_3H_7)_2Si(NH_2)_2$, $C_4H_9Si(CH_3)(NH_2)_2$, $(C_4H_9)_2Si(NH_2)_2$, $C_5H_{11}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_6H_{13}Si(CH_3)(NH_2)_2$,

$C_7H_{15}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_8H_{17}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_9H_{19}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_{10}H_{21}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_{11}H_{23}Si(CH_3)(NH_2)_2$,
 $C_{12}H_{25}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_{13}H_{27}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_{14}H_{29}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_{15}H_{31}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_{16}H_{33}Si(CH_3)(NH_2)_2$,
 $C_{17}H_{35}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_{18}H_{37}Si(CH_3)(NH_2)_2$, $(CH_3)_3SiNH_2$, $C_2H_5Si(CH_3)_2NH_2$, $(C_2H_5)_2Si(CH_3)NH_2$, $(C_2H_5)_3SiNH_2$,
 $C_3H_7Si(CH_3)_2NH_2$, $(C_3H_7)_2Si(CH_3)NH_2$, $(C_3H_7)_3SiNH_2$, $C_4H_9Si(CH_3)_2NH_2$, $(C_4H_9)_3SiNH_2$, $C_5H_{11}Si(CH_3)_2NH_2$,
 $C_6H_{13}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_7H_{15}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_8H_{17}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_9H_{19}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2NH_2$,
 $C_{12}H_{25}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_{13}H_{27}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_{14}H_{29}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_{15}H_{31}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2NH_2$, $C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2NH_2$,
 $C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2NH_2$, $(CH_3)_2Si(H)NH_2$, $CH_3Si(H)_2NH_2$, $(C_2H_5)_2Si(H)NH_2$, $C_2H_5Si(H)_2NH_2$, $C_2H_5Si(CH_3)(H)NH_2$,
 $(C_3H_7)_2Si(H)NH_2$, $C_3H_7Si(H)_2NH_2$, $CF_3CH_2CH_2Si(NH_2)_3$, $C_2F_5CH_2CH_2Si(NH_2)_3$, $C_3F_7CH_2CH_2Si(NH_2)_3$, $C_4F_9CH_2CH_2Si(NH_2)_3$,
 $C_5F_{11}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$, $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$, $C_7F_{15}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$, $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$, $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$,
 $C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$,
 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$, $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$, $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$,
 $C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$, $C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$, $C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$, $C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$, $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$,
 $C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$, $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$, $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(H)NH_2$, 아미노디메틸비닐실란, 아미노디메틸페닐
 에틸실란, 아미노디메틸페닐실란, 아미노메틸디페닐실란, 아미노디메틸-t-부틸실란 등의 아미노실란, 혹은, 상
 기 아미노실란의 아미노기(-NH₂기)를, -N=C=O, 디알킬아미노기(-N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂ 등), t-부틸아미노기, 알릴아
 미노기, -N=C=S, -N₃, -NHC(=O)CH₃, -NHC(=O)CF₃, -N(CH₃)C(=O)CH₃, -N(CH₃)C(=O)CF₃, -N=C(CH₃)OSi(CH₃)₃,
 -N=C(CF₃)OSi(CH₃)₃, -NHC(=O)-OSi(CH₃)₃, -NHC(=O)-NH-Si(CH₃)₃(예를 들면, N,N'-비스(트리메틸실릴) 요소 등),
 이미다졸환(예를 들면, N-트리메틸실릴이미다졸 등), 트리아졸환(예를 들면, N-트리메틸실릴트리아졸 등), 테트
 라졸환, 옥사졸리디논환, 모르폴린환, -NH-C(=O)-Si(CH₃)₃, -N(S(=O)₂R⁴)₂(R⁴는 상기 서술한 바와 같다. 예를 들
 면, N-(트리메틸실릴)비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 등.), 또한, 상기 서술한 일반식 [1-2]의 구조를 취
 하는 치환기

[0172] [화학식 2]



[0173]

[0174] (상기 일반식 [1-2] 중, R⁵는 상기 서술한 바와 같다. 예를 들면, N-(트리메틸실릴) N,N-디플루오로메탄-1,3-비스(술포닐)이미드 등), -N=C(NR⁶)₂, -N=C(NR⁶)₂R⁶(R⁶은 상기 서술한 바와 같다. 예를 들면, 2-트리메틸실릴-1,1,3,3-테트라메틸구아니딘 등), -N(R^{a1})R^{a2}(R^{a1}, R^{a2}는 상기 서술한 바와 같다.), -N(R^{a3})-Si(R^{a4})(R^{a5})(R^{a6})(R^{a3}, R^{a4}, R^{a5} 및 R^{a6}은 상기 서술한 바와 같다. 예를 들면, 헥사메틸디실라잔, N-메틸헥사메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,3-디메틸디실라잔, 1,3-디-N-옥틸테트라메틸디실라잔, 1,3-디비닐테트라메틸디실라잔, 헵타메틸디실라잔, N-알릴-N,N-비스(트리메틸실릴)아민, 1,3-디페닐테트라메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라페닐-1,3-디메틸디실라잔, 노나메틸트리실라잔, 펜타메틸에틸디실라잔, 펜타메틸비닐디실라잔, 펜타메틸프로필디실라잔, 펜타메틸-t-부틸디실라잔, 펜타메틸페닐디실라잔, 트리메틸트리에틸디실라잔 등.), -N(R^{a7})-C(=O)R^{a8}(R^{a7}, R^{a8}은 상기 서술한 바와 같다. 예를 들면, N-트리메틸실릴아세트아미드, N-트리메틸실릴트리플루오로아세트아미드, N-메틸-N-트리메틸실릴아세트아미드, N-메틸-N-트리메틸실릴트리플루오로아세트아미드, 비스(트리메틸실릴)아세트아미드, 비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드 등.)로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0175] 상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원자에 결합하는 원자가 산소인 1가의 유기기인 실릴화제로서는, 예를 들면, 상기 서술의 아미노실란의 아미노기(-NH₂기)를, -O-C(=A)R^{a9}(여기서, 상기 A는 O, CHR^{a10}, CHOR^{a10}, CR^{a10}R^{a10}, 또는 NR^{a11}을 나타내고, R^{a9}, R^{a10}은 각각 독립적으로 수소 원자, 포화 혹은 불포화 알킬기, 포화 혹은 불포화 시클로알킬기, 함불소알킬기, 함염소알킬기, 트리알킬실릴기, 트리알킬실록시기, 알콕시기, 페닐기, 페닐에틸기, 또는

아세틸기를 나타내고, 상기 R^{a11}은 수소 원자, 알킬기, 또는 트리알킬실릴기를 나타낸다. 예를 들면, 트리메틸실릴아세테이트, 디메틸실릴아세테이트, 모노메틸실릴아세테이트, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 모노메틸실릴트리플루오로아세테이트, 트리메틸실릴트리클로로아세테이트, 트리메틸실릴프로피오네이트, 트리메틸실릴부티레이트 등.), -O-C(R^{a12})=N(R^{a13})(여기서, 상기 R^{a12}는, 수소 원자, 포화 혹은 불포화 알킬기, 함불소알킬기, 또는 트리알킬실릴아미노기를 나타내고, R^{a13}은 수소 원자, 알킬기, 트리알킬실릴기를 나타낸다.), -O-C(R^{a14})=CH-C(=O)R^{a15}(여기서, 상기 R^{a14} 및 R^{a15}는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 유기를 나타낸다. 예를 들면, 트리메틸실릴옥시-3-펜텐-2-온, 2-트리메틸실록시펜타-2-엔-4-온 등.), -OR^{a16}(여기서, 상기 R^{a16}은, 포화 혹은 불포화 알킬기, 포화 혹은 불포화 시클로알킬기, 함불소알킬기를 나타낸다. 예를 들면, CH₃Si(OCH₃)₃, C₂H₅Si(OCH₃)₃, C₃H₇Si(OCH₃)₃, C₄H₉Si(OCH₃)₃, C₅H₁₁Si(OCH₃)₃, C₆H₁₃Si(OCH₃)₃, C₇H₁₅Si(OCH₃)₃, C₈H₁₇Si(OCH₃)₃, C₉H₁₉Si(OCH₃)₃, C₁₀H₂₁Si(OCH₃)₃, C₁₁H₂₃Si(OCH₃)₃, C₁₂H₂₅Si(OCH₃)₃, C₁₃H₂₇Si(OCH₃)₃, C₁₄H₂₉Si(OCH₃)₃, C₁₅H₃₁Si(OCH₃)₃, C₁₆H₃₃Si(OCH₃)₃, C₁₇H₃₅Si(OCH₃)₃, C₁₈H₃₇Si(OCH₃)₃, (CH₃)₂Si(OCH₃)₂, C₂H₅Si(CH₃)(OCH₃)₂, (C₂H₅)₂Si(OCH₃)₂, C₃H₇Si(CH₃)(OCH₃)₂, (C₃H₇)₂Si(OCH₃)₂, C₄H₉Si(CH₃)(OCH₃)₂, (C₄H₉)₂Si(OCH₃)₂, C₅H₁₁Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₆H₁₃Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₇H₁₅Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₈H₁₇Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₉H₁₉Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₀H₂₁Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₁H₂₃Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₂H₂₅Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₃H₂₇Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₄H₂₉Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₅H₃₁Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₆H₃₃Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₇H₃₅Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₁₈H₃₇Si(CH₃)(OCH₃)₂, (CH₃)₃SiOCH₃, C₂H₅Si(CH₃)₂OCH₃, (C₂H₅)₂Si(CH₃)OCH₃, (C₂H₅)₃SiOCH₃, C₃H₇Si(CH₃)₂OCH₃, (C₃H₇)₂Si(CH₃)OCH₃, (C₃H₇)₃SiOCH₃, C₄H₉Si(CH₃)₂OCH₃, (C₄H₉)₃SiOCH₃, C₅H₁₁Si(CH₃)₂OCH₃, C₆H₁₃Si(CH₃)₂OCH₃, C₇H₁₅Si(CH₃)₂OCH₃, C₈H₁₇Si(CH₃)₂OCH₃, C₉H₁₉Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₀H₂₁Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₁H₂₃Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₂H₂₅Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₃H₂₇Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₄H₂₉Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₅H₃₁Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₆H₃₃Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₇H₃₅Si(CH₃)₂OCH₃, C₁₈H₃₇Si(CH₃)₂OCH₃, (CH₃)₂Si(H)OCH₃, CH₃Si(H)₂OCH₃, (C₂H₅)₂Si(H)OCH₃, C₂H₅Si(H)₂OCH₃, C₂H₅Si(CH₃)(H)OCH₃, (C₃H₇)₂Si(H)OCH₃ 등의 알킬메톡시실란, 혹은, CF₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, C₂F₅CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, C₃F₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, C₄F₉CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, C₅F₁₁CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, C₆F₁₃CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, C₇F₁₅CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, C₈F₁₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₂F₅CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₃F₇CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₄F₉CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₅F₁₁CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₆F₁₃CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₇F₁₅CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, C₈F₁₇CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃, C₂F₅CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃, C₃F₇CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃, C₄F₉CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃, C₅F₁₁CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃, C₆F₁₃CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃, C₇F₁₅CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃, C₈F₁₇CH₂CH₂Si(CH₃)₂OCH₃, CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)(H)OCH₃ 등의 플루오로 알킬메톡시실란, 혹은, 상기 메톡시실란의 메톡시기의 메틸기 부분을, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 2~18의 1가의 탄화수소기로 치환한 화합물 등.), -O-S(=O)₂-R^{a17}(여기서, 상기 R^{a17}은, 탄소수가 1~6의 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 페닐기, 톨릴기, -O-Si(CH₃)₃기를 나타낸다. 예를 들면, 트리메틸실릴술포네이트, 트리메틸실릴벤젠술포네이트, 트리메틸실릴트리엔술포네이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 트리메틸실릴퍼플루오로부탄술포네이트, 비스트리메틸실릴술포네이트 등), -O-P(-O-Si(CH₃)₃)₂(예를 들면, 트리스트리메틸실릴포스파이트 등)로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0176] 또한, 상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원자에 결합하는 원자가 산소인 1가의 유기기인 실릴화체로서는, 예를 들면, 헥사메틸디실록산, 1,3-디페닐-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,1-트리메틸-3,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라-n-옥틸디메틸디실록산, 비스(노나플루오로헥실)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(트리플루오로프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-디-n-부틸테트라메틸디실록산, 1,3-디-n-옥틸테트라메틸디실록산, 1,3-디에틸테트라메틸디실록산, 1,3-디페닐테트라메틸디실록산, 헥사-n-부틸디실록산, 헥사에틸디실록산, 헥사비닐디실록산, 1,1,3,3-테트라이소프로필디실록산, 비닐펜타메틸디실록산, 1,3-비스(3-클로로이소부틸)테트라메틸디실록산, 헥사페닐디실록산, 1,1,1-트리메틸-3,3,3-트리메틸디실록산, 1,3-비스(클로로메틸)테트라메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라페닐디메틸디실록산, 펜타메틸디실록산, 1,3-비스(3-클로로프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-디클로로-1,3-디페닐-1,3-디메틸디실록산, n-부틸-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디-t-부틸디실록산, 비닐-1,1,3,3,-테트라메틸디실록산, 1,1,1-트리메틸-3,3,3-트리페닐디실록산, 3,3-디페닐테트라메틸트리실록산,

3-페닐헵타메틸트리실록산, 헥사메틸시클로트리실록산, n-프로필헵타메틸트리실록산, 3-에틸헵타메틸트리실록산, 3-(3,3,3-트리플루오로프로필)헵타메틸트리실록산, 1,1,3,5,5-펜타페닐-1,3,5-트리메틸트리실록산, 옥타메틸트리실록산, 1,1,5,5-테트라페닐-1,3,3,5-테트라메틸트리실록산, 헥사페닐시클로트리실록산, 1,1,1,5,5,5-헥사메틸트리실록산, 3-페닐-1,1,3,5,5-펜타메틸트리실록산, 1,3,5-트리비닐-1,1,3,5,5-펜타메틸트리실록산, 1,3,5-트리비닐-1,3,5-트리메틸시클로트리실록산, 3-옥틸헵타메틸트리실록산, 1,3,5-트리페닐트리메틸시클로트리실록산, 1,1,1,3,3,5,5-헵타메틸트리실록산, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산, 1,1,1,5,5,5-헥사에틸-3-메틸트리실록산, 푸르푸릴옥시트리실록산, 테트라키스(디메틸실록시)실란, 1,1,3,3,5,5,7,7-옥타메틸테트라실록산, 디페닐실록산-디메틸실록산 공중합체, 옥타메틸시클로테트라실록산, 1,3-비스(트리메틸실록시)-1,3-디메틸디실록산, 테트라-n-프로필테트라메틸시클로테트라실록산, 옥타에틸시클로테트라실록산, 데카메틸테트라실록산, 도데카메틸시클로헥사실록산, 도데카메틸펜타실록산, 테트라데카메틸헥사실록산, 헥사페닐시클로트리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리옥타데실메틸실록산, 데카메틸시클로펜타실록산, 폴리(3,3,3-트리플루오로프로필메틸실록산), 트리메틸실록시로 말단화된 폴리디메틸실록산, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-데카메틸펜타실록산 등의 실록산 화합물도 들 수 있다.

[0177] 상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원자에 결합하는 원자가 탄소인 1가의 유기기인 실릴화제로서는, 예를 들면, 상기 서술의 아미노실란의 아미노기(-NH₂기)를, -C(S(=O)₂R⁷)₃(여기서, R⁷은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다. 예를 들면, (트리메틸실릴)트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드 등)로 치환한 것 등을 들 수 있다.

[0178] 또한, 상기 일반식 [1] 중의 X가, Si 원자와 결합하는 원자가 할로젠인 1가의 유기기인 실릴화제로서는, 예를 들면, 상기 서술의 아미노실란의 아미노기(-NH₂기)를, 클로로기나 브로모기, 요오도기로 치환한 것(예를 들면, 클로로트리메틸실란, 브로모트리메틸실란 등) 등을 들 수 있다.

[0179] 상기 일반식 [1]에 있어서, b는 0이 바람직하다. 또한, X로서는 Si 원자에 결합하는 원자가 질소 또는 산소인 1가의 유기기가 보다 바람직하다. 또한, R¹로서는 메틸기가 바람직하다.

[0180] 상기 실릴화제로서, 실라잔 화합물을 포함할 수 있다.

[0181] 상기 실라잔 화합물로서는, 헥사메틸디실라잔, 헵타메틸디실라잔, 테트라메틸디실라잔, 디에틸테트라메틸디실라잔, 디프로필테트라메틸디실라잔, 디부틸테트라메틸디실라잔, 디헥실테트라메틸디실라잔, 디옥틸테트라메틸디실라잔, 디데실테트라메틸디실라잔 등의 비환상 디실라잔 화합물; 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디실라-1-아자시클로펜탄, 2,2,6,6-테트라메틸-2,6-디실라-1-아자시클로헥산 등의 환상 디실라잔 화합물; 2,2,4,4,6,6-헥사메틸시클로트리실라잔, 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리비닐시클로트리실라잔 등의 환상 트리실라잔 화합물; 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸시클로테트라실라잔 등의 환상 테트라실라잔 화합물; 등을 들 수 있다.

[0182] 실릴화제의 보다 바람직한 구체예로서는, 헥사메틸디실라잔, 헵타메틸디실라잔, N-(트리메틸실릴)디메틸아민, 비스(디메틸아미노)디메틸실란, 비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드, N-메틸-N-트리메틸실릴트리플루오로아세트아미드, N-트리메틸실릴아세트아미드, N-트리메틸실릴이미다졸, 트리메틸실릴트리아졸, 비스(트리메틸실릴)술포이트, 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디실라-1-아자시클로펜탄, 2,2,4,4,6,6-헥사메틸시클로트리실라잔, 헥사메틸디실록산, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 트리메틸실릴벤젠술포네이트, 및 트리메틸실릴트리엔술포네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 들 수 있다.

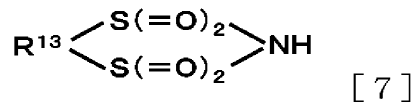
[0183] (촉매성 화합물)

[0184] 상기 막 형성용 조성물은, 상기 실릴화제에 추가하여, 실릴화제에 의한 실릴화 반응을 촉진하는 촉매성 화합물, 및 후술하는 비프로톤성 용매를 포함한다. 촉매성 화합물로서는, 후술의 화합물 A, 산 이미드화물, 구아니딘 골격을 가지는 화합물, 규소 원자를 포함하지 않는 합질소 복소환 화합물, 및 실릴화 복소환 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 바람직하다.

[0185] 여기서, 촉매성 화합물이란, 상기의 주면과 실릴화제의 반응을 촉진하거나, 형성되는 발수성막의 발액 성능을 높이거나 할 수 있는 것이며, 그자신 또는 변성물이 발수성막의 일부를 구성하여도 된다.

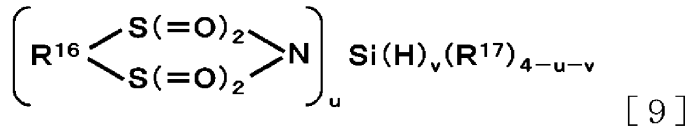
[0186] 또한, 상기 화합물 A는, 하기 일반식 [16]으로 나타내어지는 카르본산, 당해 카르본산의 무수물, 당해 카르본산의 염, 및 하기 일반식 [17]로 나타내어지는 카르본산 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이어도

된다.

- [0187] $R^{29}-C(=O)OH$ [16]
- [0188] [상기 일반식 [16] 중, R^{29} 는, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-8의 1가의 탄화수소기로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다.]
- [0189] $R^{29'}-C(=O)O-Si(H)_{3-h}(R^{30})_h$ [17]
- [0190] [상기 일반식 [17] 중, $R^{29'}$ 는, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-8의 1가의 탄화수소기이며, R^{30} 은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-18의 1가의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1개의 기이며, h는, 1-3의 정수이다.]
- [0191] 또한, 상기 화합물 A는, 하기 일반식 [3]으로 나타내어지는 술폰산, 당해 술폰산의 무수물, 당해 술폰산의 염, 및 하기 일반식 [4]로 나타내어지는 술폰산 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이어도 된다.
- [0192] $R^8-S(=O)_2OH$ [3]
- [0193] [상기 일반식 [3] 중, R^8 은, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-8의 1가의 탄화수소기, 및, 수산기로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다.]
- [0194] $R^{8'}-S(=O)_2O-Si(H)_{3-r}(R^9)_r$ [4]
- [0195] [상기 일반식 [4] 중, $R^{8'}$ 는, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-8의 1가의 탄화수소기이며, R^9 는, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-18의 1가의 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1개의 기이며, r은, 1-3의 정수이다.]
- [0196] 또한, 상기 화합물 A는, 하기 일반식 [5]로 나타내어지는 술폰산 에스테르, 하기 일반식 [6] 및 [7]로 나타내어지는 술폰이미드, 하기 일반식 [8] 및 [9]로 나타내어지는 술폰이미드 유도체, 하기 일반식 [10]으로 나타내어지는 술폰메티드, 및 하기 일반식 [11]로 나타내어지는 술폰메티드 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이어도 된다.
- [0197] $R^{10}-S(=O)_2OR^{11}$ [5]
- [0198] [상기 일반식 [5] 중, R^{10} 은, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, R^{11} 은, 탄소수가 1-18의 1가의 알킬기이다.]
- [0199] $(R^{12}-S(=O)_2)_2NH$ [6]
- [0200] [상기 일반식 [6] 중, R^{12} 는, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다.]
- [0201] [화학식 3]
- [0202]  [7]
- [0203] [상기 일반식 [7] 중, R^{13} 은, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1-8의 2가의 탄화수소기이다.]
- [0204] $((R^{14}-S(=O)_2)_2N)_sSi(H)_t(R^{15})_{4-s-t}$ [8]

[0205] [상기 일반식 [8] 중, R¹⁴는, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, R¹⁵는, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 1가의 탄화수소기이며, s는, 1~3의 정수, t는 0~2의 정수이며, s와 t의 합계는 3 이하이다.]

[0206] [화학식 4]



[0207]

[0208] [상기 일반식 [9] 중, R¹⁶은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 2가의 탄화수소기이며, R¹⁷은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 1가의 탄화수소기이며, u는, 1~3의 정수, v는 0~2의 정수이며, u와 v의 합계는 3 이하이다.]

[0209] (R¹⁸-S(=O)₂)₃CH [10]

[0210] [상기 일반식 [10] 중, R¹⁸은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다.]

[0211] ((R¹⁹-S(=O)₂)₃C)_wSi(H)_x(R²⁰)_{4-w-x} [11]

[0212] [상기 일반식 [11] 중, R¹⁹는, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 1가의 탄화수소기, 및, 불소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, R²⁰은, 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~18의 1가의 탄화수소기이며, w는, 1~3의 정수, x는 0~2의 정수이며, w와 x의 합계는 3 이하이다.]

[0213] 상기 화합물 A의 구체예로서는, 예를 들면, 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 데실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트를 들 수 있고, 그중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이들을 단독으로 이용하여도 2종 이상을 조합시켜서 이용하여도 된다.

[0214] 화합물 A의 더 바람직한 구체예의 하나로서는, 예를 들면 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트, 디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로아세테이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로아세테이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함한다고 하여도 된다.

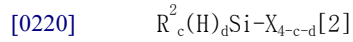
[0215] 화합물 A의 더 바람직한 구체예의 하나로서는, 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 부틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 헥실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 옥틸디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트, 및 데실디메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함한다고 하여도 된다.

[0216] 상기의 화합물 A를 이용함으로써, 수접촉각의 면 내 균일성이 우수하며, 프로톤성 액체와 접촉 시 또는 혼합 시에 있어서의 수접촉각의 저하 억제에 한층 우수한 막 형성용 조성물을 실현할 수 있다.

[0217] 또한, 상기의 화합물 A는 상기 서술의 실릴화제에 해당하는 것도 있지만, 촉매성 화합물로서 이용하는 경우에는, 화합물 A 이외의 그 외의 실릴화제와 병용하는 것을 의미한다. 병용하는 경우에는, 화합물 A의 농도를 그 외의 실릴화제의 농도 이하로 하면, 보다 촉매성 화합물로서 작용하기 쉬워지기 때문에 바람직하다.

[0218] 상기 화합물 A는, 하기 일반식 [2]로 나타내어지는 규소 화합물과, 트리플루오로아세트산, 무수 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄술폰산, 무수 트리플루오로메탄술폰산으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 아세트산 또는 술폰산을 반응시켜서 얻어진 것이어도 된다.

[0219] 이 반응으로 소비되지 않고 잔존한 잉여의 하기 일반식 [2]로 나타내어지는 규소 화합물은, 상기 실릴화제로서, 반응으로 얻어진 화합물 A와 함께 사용할 수 있다. 하기 일반식 [2]로 나타내어지는 규소 화합물은, 상기 아세트산 또는 술폰산에 대하여, 예를 들면, 몰비로 0.2~10000배, 바람직하게는 0.5~50000배, 보다 바람직하게는 1~10000배로 반응시켜도 된다.



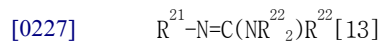
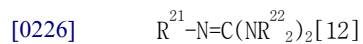
[0221] [상기 일반식 [2] 중, R^2 는, 상기 R^1 과 마찬가지로, X는, 상기 일반식 [1]과 마찬가지로, c는 1~3의 정수이며, d는 0~2의 정수이며, c와 d의 합계는 1~3이다.]

[0222] 상기의 c와 d의 합계는 3이 바람직하고, 보다 바람직하게는 d가 0으로 하여도 된다. 또한, 상기 일반식 [2] 중, $R^2_c(H)_dSi$ -로서는, 예를 들면, $(CH_3)_3Si-$, $(CH_3)_2(H)Si-$, $(C_4H_9)(CH_3)_2Si-$, $(C_6H_{13})(CH_3)_2Si-$, $(C_8H_{17})(CH_3)_2Si-$, $(C_{10}H_{21})(CH_3)_2Si-$ 등을 들 수 있다.

[0223] 또한, 상기 산 이미드화물로서는, 예를 들면, 카르본산, 인산 등의 산을 이미드화한 화학 구조를 가지는 화합물을 들 수 있다.

[0224] 상기 촉매성 화합물로서, 구아니딘 골격을 가지는 화합물, 규소 원자를 포함하지 않는 합질소 복소환 화합물, 및 실릴화 복소환 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하여도 된다.

[0225] 또한, 상기의 구아니딘 골격을 가지는 화합물로서는, 하기 일반식 [12] 및 [13]으로 나타내어지는 화합물 중 적어도 1종을 들 수 있다.

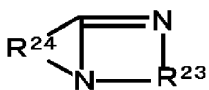


[0228] [상기 일반식 [12], [13] 중, R^{21} 은, 수소기, $-C\equiv N$ 기, $-NO_2$ 기, 알킬실릴기, 및, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로부터 선택되며, 상기 탄화수소기는 산소 원자 및/또는 질소 원자를 가지고 있어도 되지만, 질소 원자를 포함하는 경우에는, 비환상 구조를 취하는 것으로 한다. R^{22} 는, 각각 서로 독립하여, 수소기, $-C\equiv N$ 기, $-NO_2$ 기, 및, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로부터 선택되며, 상기 탄화수소기는 산소 원자 및/또는 질소 원자를 가지고 있어도 되지만, 질소 원자를 포함하는 경우에는, 비환상 구조를 취하는 것으로 한다.]

[0229] 또한, 상기의 구아니딘 골격을 가지는 화합물로서는, 예를 들면, 구아니딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 2-tert-부틸-1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,3-디페닐구아니딘, 1,2,3-트리페닐구아니딘, N,N'-디페닐포름아미딘, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필아미딘 등을 들 수 있다.

[0230] 또한, 상기의 규소 원자를 포함하지 않는 합질소 복소환 화합물, 및 실릴화 복소환 화합물로서는, 하기 일반식 [14] 및 [15]로 나타내어지는 화합물 중 적어도 1종을 들 수 있다.

[0231] [화학식 5]

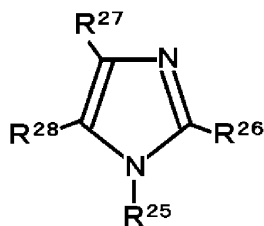


[1 4]

[0232]

[0233] [상기 일반식 [14] 중, R^{23} 및 R^{24} 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자 및/또는 질소 원자와, 수소 원자로 이루어지는 2가의 유기기이며, 탄소수와 질소수의 합계는 1~9이며, 2 이상의 경우에는 환을 구성하지 않는 탄소 원자가 존재하여도 된다.]

[0234] [화학식 6]



[1 5]

[0235]

[0236]

[상기 일반식 [15] 중, R²⁵는, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 3~8의 시클로알킬기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 알킬기를 가지는 트리알킬실릴기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 2~6의 알케닐기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알콕시기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 3~8의 시클로알킬옥시기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 2~7의 지방족 아실기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 6~20의 아릴기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 7~20의 아랄킬기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 7~20의 아릴카르보닐기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 2~7의 카르복시알킬기, 아미노기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기를 가지는 모노알킬아미노기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기를 가지는 디알킬아미노기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 아미노알킬기, 니트로기, 시아노기, 수소가, 수산기, 메르캅토기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬티오기, 또는, 할로젠기이며, R²⁶, R²⁷ 및 R²⁸은, 각각 독립적으로, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기, 또는, 수소가이다.]

[0237]

상기 서술한 R²⁵는, 바람직하게는, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 3~8의 시클로알킬기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~8의 알킬기를 가지는 트리알킬실릴기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 2~6의 알케닐기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 3~8의 시클로알킬옥시기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 2~7의 지방족 아실기, 페닐기, 벤질기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 7~20의 아릴카르보닐기, 아미노기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기를 가지는 모노알킬아미노기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬기를 가지는 디알킬아미노기, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 아미노알킬기, 수소가, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 1~6의 알킬티오기, 또는, 할로젠기로 하여도 된다.

[0238]

상기 서술한 R²⁵에 있어서의 탄소수가 1~6의 알킬기의 탄소 원자수는, 1~4가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다. 당해 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 및 n-헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 메틸기 및 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다. 또한, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자 등의 할로젠 원자를 포함하고 있어도 된다.

[0239]

상기 서술한 R²⁵에 있어서의 탄소수가 3~8의 시클로알킬기의 탄소 원자수는, 3~7이 바람직하고, 4~6이 보다 바람직하다. 당해 시클로알킬기의 구체예로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 및 시클로옥틸기 등을 들 수 있다.

[0240]

상기 서술한 R²⁵에 있어서의 탄소수가 1~8의 알킬기를 가지는 트리알킬실릴기의 탄소 원자수는, 2~8이 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하다. 당해 트리알킬실릴기의 구체예로서는, 트리메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 및

부틸디메틸실릴기 등을 들 수 있다.

- [0241] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 2~6의 알케닐기의 탄소 원자수는, 2~4가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하다. 당해 알케닐기의 구체예로서는, 비닐기, 1-프로페닐기, 및 2-프로페닐기 등을 들 수 있다.
- [0242] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 1~6의 알콕시기의 탄소 원자수는, 1~4가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다. 당해 알콕시기의 구체예는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부틸옥시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, tert-부틸옥시기, n-펜틸옥시기, 및 n-헥실옥시기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 메톡시기 및 에톡시기가 바람직하고, 메톡시기가 보다 바람직하다.
- [0243] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 3~8의 시클로알킬옥시기의 탄소 원자수는, 3~7이 바람직하고, 4~6이 보다 바람직하다. 당해 시클로알킬옥시기의 구체예는, 시클로프로필옥시기, 시클로부틸옥시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 및 시클로옥틸옥시기 등을 들 수 있다.
- [0244] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 2~7의 지방족 아실기의 탄소 원자수는, 2~5가 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하다. 당해 지방족 아실기의 구체예로서는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 펜타노일기, 헥사노일기, 및 헵타노일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 아세틸기 및 프로피오닐기가 바람직하고, 아세틸기가 보다 바람직하다. 또한, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자 등의 할로겐 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0245] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 6~20의 아릴기의 탄소 원자수는, 6~12가 바람직하다. 당해 아릴기의 구체예로서는, 페닐기, α -나프틸기, β -나프틸기, 비페닐-4-일기, 비페닐-3-일기, 비페닐-2-일기, 안트라센-1-일기, 안트라센-2-일기, 안트라센-9-일기, 페난트렌-1-일기, 페난트렌-2-일기, 페난트렌-3-일기, 페난트렌-4-일기, 및 페난트렌-9-일기를 들 수 있다. 이들 중에서는, 페닐기, α -나프틸기, β -나프틸기, 비페닐-4-일기, 비페닐-3-일기, 및 비페닐-2-일기 등이 바람직하고, 페닐기가 보다 바람직하다.
- [0246] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 7~20의 아랄킬기의 탄소 원자수는, 7~12가 바람직하다. 당해 아랄킬기의 구체예로서는, 벤질기, 페네틸기, 3-페닐-n-프로필기, 4-페닐-n-부틸기, α -나프틸메틸기, β -나프틸메틸기, 2-(α -나프틸)에틸기, 및 2-(β -나프틸)에틸기 등을 들 수 있다. 이들의 기 중에서는, 벤질기, 및 페네틸기가 바람직하고, 벤질기가 보다 바람직하다.
- [0247] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 7~20의 아릴카르보닐기의 탄소 원자수는, 7~13이 바람직하다. 당해 아릴카르보닐기의 구체예로서는, 벤조일기, α -나프토일기, 및 β -나프토일기 등을 들 수 있다.
- [0248] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 2~7의 카르복시알킬기의 탄소 원자수는, 2~5가 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하다. 당해 카르복시알킬기의 구체예로서는, 카르복시메틸기, 2-카르복시에틸기, 3-카르복시-n-프로필기, 4-카르복시-n-부틸기, 5-카르복시-n-펜틸기, 및 6-카르복시-n-헥실기를 들 수 있다. 이들 중에서는, 카르복시메틸기가 바람직하다.
- [0249] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수 1~6의 알킬기를 포함하는 모노알킬아미노기, 및 탄소수 1~6의 알킬기를 포함하는 디알킬아미노기에 포함되는 알킬기의 구체예는, 상기의 알킬기의 구체예와 마찬가지로이다. 당해 모노알킬아미노기의 구체예로서는, 에틸아미노기, 및 메틸아미노기가 바람직하고, 메틸아미노기가 보다 바람직하다. 또한, 당해 디알킬아미노기의 구체예로서는, 디에틸아미노기, 및 디메틸아미노기가 바람직하고, 디메틸아미노기가 보다 바람직하다.
- [0250] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 1~6의 아미노알킬기의 탄소 원자수는, 2~4가 바람직하다. 당해 아미노알킬기의 구체예로서는, 2-아미노에틸기, 3-아미노프로필기 등을 들 수 있다.
- [0251] 상기 서술한 R^{25} 에 있어서의 탄소수가 1~6의 알킬티오기의 탄소 원자수는, 1~4가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다. 당해 알킬티오기의 구체예로서는, 메틸티오기, 에틸티오기, n-프로필티오기, 이소프로필티오기, n-부틸티오기, 이소부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기, n-펜틸티오기, 및 n-헥실티오기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 메틸티오기 및 에틸티오기가 바람직하고, 메틸티오기가 보다 바람직하다.
- [0252] 또한, 상기의 규소 원자를 포함하지 않는 함질소 복소환 화합물은, 환 중에, 산소 원자, 유황 원자 등의 질소 원자 이외의 헤테로 원자를 포함하여도 되고, 방향성을 가져도 되고, 2 이상의 복수의 환이 단결합, 또는 2가

이상의 다가의 연결기에 의해 결합한 화합물이어도 된다. 또한, 치환기를 가지고 있어도 된다.

- [0253] 다가의 연결기 중에서는, 환끼리의 입체 장애가 작은 점에서 2가의 연결기가 바람직하다. 2가의 연결기의 구체 예로서는, 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기, -CO-, -CS-, -O-, -S-, -NH-, -N=N-, -CO-O-, -CO-NH-, -CO-S-, -CS-O-, -CS-S-, -CO-NH-CO-, -NH-CO-NH-, -SO-, 및 -SO₂- 등을 들 수 있다.
- [0254] 2 이상의 복수의 환이 다가의 연결기에 의해 결합한 화합물에 포함되는 환의 수는, 균일한 막 형성용 조성물을 조제하기 쉬운 점에서, 4 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하고, 2가 가장 바람직하다. 또한, 예를 들면 나프탈렌환과 같은 축합환에 대해서는, 환의 수를 2로 한다.
- [0255] 규소 원자를 포함하지 않는 함질소 복소환 화합물로서는, 예를 들면, 피리딘, 피리다진, 피라진, 피리미딘, 트리아진, 테트라진, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 프탈라진, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 인돌, 인다졸, 벤조이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조옥사졸, 벤조이소옥사졸, 벤조티아졸, 벤조이소티아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조티아디아졸, 사카린, 피롤리딘, 및 피페리딘 등을 들 수 있다.
- [0256] 이들 중에서는, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 인돌, 인다졸, 벤조이미다졸, 벤조트리아졸, 벤조옥사졸, 벤조이소옥사졸, 벤조티아졸, 벤조이소티아졸, 벤조옥사디아졸, 벤조티아디아졸, 및 사카린이 바람직하고, 이미다졸, 트리아졸, 테트라졸, 벤조트리아졸, 및 피라졸이 보다 바람직하다.
- [0257] 또한, 상기의 실릴화 복소환 화합물은, 실릴화 이미다졸 화합물, 실릴화 트리아졸 화합물을 들 수 있다. 실릴화 복소환 화합물의 일례로서는, 모노메틸실릴이미다졸, 디메틸실릴이미다졸, 트리메틸실릴이미다졸, 모노메틸실릴트리아졸, 디메틸실릴트리아졸, 트리메틸실릴트리아졸 등을 들 수 있다.
- [0258] 또한, 상기의 실릴화 복소환 화합물은 상기 서술의 실릴화제에 해당하는 것도 있지만, 촉매성 화합물로서 이용하는 경우에는, 실릴화 복소환 화합물 이외의 그 외의 실릴화제와 병용하는 것을 의미한다.
- [0259] (비프로톤성 용매)
- [0260] 막 형성용 조성물은, 비프로톤성 용매를 포함한다.
- [0261] 상기 비프로톤성 용매는, 수산기나 아미노기와 같은, 수소 원자가 산소 원자나 질소 원자에 결합한 기를 포함하지 않는 용매를 가리키는 것으로 한다. 당해 비프로톤성 용매는, 상기 실릴화제 및 촉매성 화합물을 용해하는 것이면 특별하게 한정되지 않는다. 비프로톤성 용매로서는, 예를 들면, 탄화수소류, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 할로젠 원자 함유 용매, 술폭시드계 용매, 카보네이트계 용매, 다가 알코올의 유도체 중 OH기를 가지지 않는 것, N-H기를 가지지 않는 질소 원자 함유 용매, 실리콘 용매 등의 유기 용매가 이용된다. 이중에서도, 탄화수소류, 에스테르류, 에테르류, 할로젠 원자 함유 용매, 술폭시드계 용매, 다가 알코올의 유도체 중 OH기를 가지지 않는 것이 바람직하다.
- [0262] 비프로톤성 용매는, 이들을 단독으로 이용하여도 2종 이상을 조합시켜서 이용하여도 된다.
- [0263] 상기 탄화수소류의 예로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상의 탄화수소계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 테르펜계 용매 등이 있으며, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, n-테트라데칸, n-헥사데칸, n-옥타데칸, n-아이코산, 및 그들의 탄소수에 대응하는 분기상의 탄화수소(예를 들면, 이소도데칸, 이소세탄 등), 시클로hexan, 메틸시클로hexan, 데칼린, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, (오르토-, 메타-, 또는 파라-)디에틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠, 부틸벤젠, 나프탈렌, p-멘탄, o-멘탄, m-멘탄, 디페닐멘탄, 리모넨, α-테르피넨, β-테르피넨, γ-테르피넨, 보르난, 노르보르난, 피난, α-피넨, β-피넨, 카란, 룡기폴렌, 아비에탄 등이 있다.
- [0264] 상기 에스테르류의 예로서는, 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 아세트산 n-펜틸, 아세트산 i-펜틸, 아세트산 n-헥실, 아세트산 n-헵틸, 아세트산 n-옥틸, 포름산 n-펜틸, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, n-옥탄산 메틸, 데칸산 메틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 n-프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 에틸, 아디프산 디메틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸 등이 있다.
- [0265] 또한 상기 에스테르류로서, 락톤 화합물 등의 환상 에스테르류를 이용하여도 된다. 락톤 화합물의 예로서는, β-프로피오락톤, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-헥사노락톤, γ-헵타노락톤, γ-옥타노락톤, γ-노나노락

톤, γ -데카노락톤, γ -운데카노락톤, γ -도데카노락톤, δ -발레로락톤, δ -헥사노락톤, δ -옥타노락톤, δ -노나노락톤, δ -데카노락톤, δ -운데카노락톤, δ -도데카노락톤, ϵ -헥사노락톤 등이 있다.

[0266] 상기 에테르류의 예로서는, 디-n-프로필에테르, 에틸-n-부틸에테르, 디-n-부틸에테르, 에틸-n-아밀에테르, 디-n-아밀에테르, 에틸-n-헥실에테르, 디-n-헥실에테르, 디-n-옥틸에테르, 및 그들의 탄소수에 대응하는 디이소프로필에테르, 디이소아밀에테르 등의 분기상의 탄화수소기를 가지는 에테르, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 메틸시클로펜틸에테르, 디페닐에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등이 있다.

[0267] 상기 케톤류의 예로서는, 아세톤, 아세틸아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 시클로헥산온, 이소포론 등이 있다.

[0268] 상기 할로젠 원자 함유 용매의 예로서는, 퍼플루오로옥탄, 퍼플루오로노난, 퍼플루오로시클로펜탄, 퍼플루오로시클로헥산, 헥사플루오로벤젠 등의 퍼플루오로카본, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄, 옥타플루오로시클로펜탄, 2,3-디하이드로데카플루오로펜탄, 제오로라 H(니폰제온주식회사제) 등의 하이드로플루오로카본, 메틸퍼플루오로프로필에테르, 메틸퍼플루오로이소부틸에테르, 메틸퍼플루오로부틸에테르, 에틸퍼플루오로부틸에테르, 에틸퍼플루오로이소부틸에테르, 메틸퍼플루오로헥실에테르, 에틸퍼플루오로헥실에테르, 아사히클린 AE-3000(AGC주식회사제), 노백 HFE-7100, 노백 HFE-7200, 노백 7300, 노백 7600(모두 쓰리엠재팬주식회사제) 등의 하이드로플루오로에테르, 테트라클로로메탄 등의 클로로카본, 클로로포름 등의 하이드로클로로카본, 디클로로디플루오로메탄 등의 클로로플루오로카본, 1,1-디클로로-2,2,3,3,3-펜타플루오로프로판, 1,3-디클로로-1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판, 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜, 1,2-디클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 등의 하이드로클로로플루오로카본, 퍼플루오로에테르, 퍼플루오로폴리에테르 등이 있다.

[0269] 상기 술폭시드계 용매의 예로서는, 디메틸술폭시드 등이 있다.

[0270] 상기 카보네이트계 용매의 예로서는, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 프로필렌카보네이트 등이 있다.

[0271] 상기 다가 알코올의 유도체에서 OH기를 가지지 않는 것의 예로서는, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디아세테이트, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디부틸에테르, 트리에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜디아세테이트, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 테트라에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 테트라에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 테트라에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸프로필에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜디아세테이트, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜디부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 트리프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 트리프로필렌글리콜디아세테이트, 테트라프로필렌글리콜디메틸에테르, 테트라프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 테트라프로필렌글리콜디아세테이트, 부틸렌글리콜디메틸에테르, 부틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 부틸렌글리콜디아세테이트, 글리세린트리아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트 등이 있다.

[0272] 상기 N-H기를 가지지 않는 질소 원자 함유 용매의 예로서는, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-프로필-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디에틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디이소프로필-2-이미다졸리디논, 트리에틸아민, 피리딘 등이 있다.

[0273] 상기 실리콘 용매의 예로서는, 헥사메틸디실록산, 옥타메틸트리실록산, 데카메틸테트라실록산, 도데카메틸펜타

실록산 등이 있다.

- [0274] 비용이나 용해성의 관점에서, 다가 알코올의 유도체(단, 분자 내에 OH기를 가지지 않는 것)가 바람직하고, 예를 들면, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디아세테이트, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 3-메톡시-3-메틸-1-부틸아세테이트, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸프로필에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 및 디프로필렌글리콜디아세테이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개가 바람직하다. 또한, 프로필렌카보네이트, 탄소수 6~12의 직쇄상 혹은 분기쇄상의 탄화수소계 용매, p-멘탄, 디페닐멘탄, 리모넨, 테르피넨, 보르난, 노르보르난, 피난 등도 바람직하다.
- [0275] 또한, 상기 서술한 실릴화제의 바람직한 구체예와 조합시키는 비프로톤성 용매의 적절예로서는, 프로필렌카보네이트, 탄소수 7~10의 직쇄상의 탄화수소계 용제, 멘탄, 피난, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 및, 3-메톡시-3-메틸-1-부틸아세테이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함하는 것을 들 수 있다. 본 개시의 막 형성용 조성물은 추가로 상기 서술의 촉매성 화합물을 포함한다.
- [0276] 막 형성용 조성물은, 실질적으로 물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 막 형성용 조성물을 조제 시에 물을 추가하지 않는 것, 또는 각 성분의 원료로서 수분을 포함하지 않거나 함유율(含水率)이 낮은 것을 이용함으로써 얻은, 실질적으로 물을 포함하지 않는 막 형성용 조성물이 보다 바람직하다. 이러한 막 형성용 조성물로 함으로써, 프로톤성 액체와 접촉 시 또는 혼합하여도 우수한 발수성 부여 효과를 발휘하기 쉽다.
- [0277] 상기 막 형성용 조성물은, 본 개시의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 상기 서술한 성분 이외의 다른 성분을 포함할 수 있다. 이 외의 성분으로서, 예를 들면, 과산화수소, 오존 등의 산화제, 계면 활성제, BHT 등의 산화방지제 등을 들 수 있다.
- [0278] 상기 막 형성용 조성물의 일 실시형태로서는, 프로톤성 액체와의 접촉에 의해, 고(高)반응성의 부생물이 생기는 조성인 것이 바람직하다. 상기와 같은 부생물이 프로톤성 액체와의 반응성이 높은 경우에는, 프로톤성 액체에 의한 실릴화제나 촉매성 화합물의 분해가 진행되기 어려워지는 것으로 추정되며, 결과적으로 발수성막의 수접촉각의 저하를 억제하기 쉬워진다고 생각된다. 또한, 기재(基材)와 반응하기 쉬우며, 기재와의 반응에 의해 발수성 부여 효과에 기여하는 것 같은 부생물도 바람직하다.
- [0279] 상기한 바와 같은 고반응성의 부생물로서는, 예를 들면 트리알킬실릴아민, 디알킬실릴아민 등을 드는 것이 가능하다.
- [0280] 본 실시형태의 막 형성용 조성물은, 상기 서술의 각 성분을 혼합하여 용해함으로써 얻어진다. 얻어진 혼합액(즉 용액)은, 필요에 따라, 흡착제나 필터 등을 이용하여, 정제되어도 된다. 또한, 각 성분을 미리 증류로 정제, 흡착제나 필터 등을 이용하여 정제하여도 된다.
- [0281] 이상, 본 개시의 실시형태에 대하여 서술하였지만, 이들은 본 개시의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수 있다. 또한, 본 개시는 상기 서술의 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 개시의 목적을 달성할 수 있는 범위에서의 변형, 개량 등은 본 개시에 포함된다.
- [0282] (실시예)
- [0283] 이하, 본 개시에 대하여 실시예를 참조하여 상세하게 설명하지만, 본 개시는, 이들의 실시예의 기재에 조금도 한정되는 것은 아니다.
- [0284] <막 형성용 조성물의 조제>
- [0285] (막 형성용 조성물 1)
- [0286] 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔(원료 1)과, 트리플루오로아세트산(원료 2)을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(용매)에 용해함으로써, 표 1에 기재된 실릴화제 및 촉매성 화합물을 포함하는 막 형성용 조성물 1을 얻었다.

[0287] (막 형성용 조성물 2~45)

[0288] 표 1에 기재된 원료 및 혼합비를 이용한 것 이외에는, 상기의 막 형성용 조성물 1과 마찬가지로의 방법으로 조제를 행하여, 막 형성용 조성물 2~45를 조제하였다.

표 1

		원료			조성물 중의 조성		조성물 중의 함유량(질량%)			
		원료 1	원료 2	용매	실릴화제	촉매성 화합물	실릴화제 X	촉매성 화합물 Y	X+Y	X/Y
실시에 1	막 형성용 조성물 1	HMDS	TFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	12.2	4.6	16.8	2.7
실시에 2	막 형성용 조성물 2	HMDS	TFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.1	2.6	11.7	3.5
실시에 3	막 형성용 조성물 3	HMDS	TFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	7.4	2.6	10.0	2.8
실시에 4	막 형성용 조성물 4	HMDS	TMSTFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	10.4	4.1	14.5	2.5
실시에 5	막 형성용 조성물 5	HMDS	TMSTFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.4	3.4	12.8	2.8
실시에 6	막 형성용 조성물 6	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.1	2.8	12.0	3.2
실시에 7	막 형성용 조성물 7	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	7.3	1.1	8.4	6.6
실시에 8	막 형성용 조성물 8	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	5.5	1.7	7.2	3.2
실시에 9	막 형성용 조성물 9	HMDS	TMSTFSA	PGMEA	HMDS	TMSTFSA	8.6	3.2	11.8	2.7
실시에 10	막 형성용 조성물 10	HMDS	DMSTFA	PGMEA	HMDS	DMSTFA	8.2	1.8	10.0	4.6
실시에 11	막 형성용 조성물 11	HMDS	TMSTFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	8.5	9.3	17.8	0.9
실시에 12	막 형성용 조성물 12	HMDS	TFSA	PGMEA	HMDS	TMSTFSA	7.8	2.8	10.6	2.8
실시에 13	막 형성용 조성물 13	HMDS	TFSAA	PGMEA	HMDS	TMSTFSA	8.2	3.1	11.3	2.6
실시에 14	막 형성용 조성물 14	HMDS	MSA	PGMEA	HMDS	TMSMSA	8.1	3.3	11.4	2.5
실시에 15	막 형성용 조성물 15	TMSDMA	TFA	PGMEA	TMSDMA	TMSTFA	8.3	3.2	11.5	2.6
실시에 16	막 형성용 조성물 16	TMSDMA	TFAA	PGMEA	TMSDMA	TMSTFA	8.4	2.2	10.6	3.8
실시에 17	막 형성용 조성물 17	TMSDMA	TMSTFA	PGMEA	TMSDMA	TMSTFA	7.4	2.6	10.0	2.8
실시에 18	막 형성용 조성물 18	TMSDMA	TFSA	PGMEA	TMSDMA	TMSTFSA	8.1	2.4	10.5	3.4
실시에 19	막 형성용 조성물 19	HMDS	TFaClm	PGMEA	HMDS	TFaClm	7.7	2.5	10.2	3.1
실시에 20	막 형성용 조성물 20	HMDS	Tet	PGMEA	HMDS	Tet	8.2	3.0	11.2	2.7
실시에 21	막 형성용 조성물 21	HMDS	Tri	PGMEA	HMDS	Tri	7.5	1.9	9.4	3.9
실시에 22	막 형성용 조성물 22	HMDS	Tri	PGMEA	HMDS	Tri	9.1	6.5	15.6	1.4
실시에 23	막 형성용 조성물 23	HMDS	5-MeTet	PGMEA	HMDS	5-MeTet	8.7	2.7	11.4	3.2
실시에 24	막 형성용 조성물 24	MSTFA	5-MeTet	PGMEA	MSTFA	5-MeTet	7.6	2.8	10.4	2.7
실시에 25	막 형성용 조성물 25	HMDS	N-Melm	PGMEA	HMDS	N-Melm	7.7	2.7	10.4	2.9
실시에 26	막 형성용 조성물 26	MSTFA	4-Melm	PGMEA	MSTFA	4-Melm	7.6	2.9	10.5	2.6
실시에 27	막 형성용 조성물 27	BSMA	TMSTFA	PGMEA	BSMA	TMSTFA	7.8	2.9	10.7	2.7
실시에 28	막 형성용 조성물 28	BDMADMS	TMSTFA	PGMEA	BDMADMS	TMSTFA	7.9	2.1	10.0	3.8
실시에 29	막 형성용 조성물 29	TDACP	TMSTFA	PGMEA	TDACP	TMSTFA	8.4	2.7	11.1	3.1
실시에 30	막 형성용 조성물 30	MSTFA	N-Melm	PGMEA	MSTFA	N-Melm	7.8	2.4	10.2	3.3
실시에 31	막 형성용 조성물 31	MSTFA	Alm	PGMEA	MSTFA	Alm	8.1	3.2	11.3	2.5
실시에 32	막 형성용 조성물 32	MSTFA	TMS-Im	PGMEA	MSTFA	TMS-Im	8.4	2.5	10.9	3.4
실시에 33	막 형성용 조성물 33	TMSTFA	N-Melm	PGMEA	TMSTFA	N-Melm	8.2	2.4	10.6	3.4
실시에 34	막 형성용 조성물 34	TMSTFA	TMS-Im	PGMEA	TMSTFA	TMS-Im	8.6	2.4	11.0	3.6
실시에 35	막 형성용 조성물 35	BSTFA	5-MeTet	PGMEA	BSTFA	5-MeTet	8.4	2.2	10.6	3.8
비교예 1	막 형성용 조성물 36	HMDS	TFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.6	0.5	10.1	19.2
비교예 2	막 형성용 조성물 37	HMDS	TMSTFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.6	0.5	10.1	19.2
비교예 3	막 형성용 조성물 38	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.6	0.5	10.1	19.2
비교예 4	막 형성용 조성물 39	TMSDMA	Im	PGMEA	TMSDMA	TMS-Im	6.3	0.5	6.8	12.6
비교예 5	막 형성용 조성물 40	HMDS	N-Melm	PGMEA	HMDS	N-Melm	2.4	0.3	2.7	8.1
비교예 6	막 형성용 조성물 41	HMDS	Tet	PGMEA	HMDS	Tet	8.7	0.5	9.2	17.4
비교예 7	막 형성용 조성물 42	HMDS	Im	PGMEA	HMDS	TMS-Im	4.4	0.3	4.7	14.5
비교예 8	막 형성용 조성물 43	HMDS	Tri	PGMEA	HMDS	Tri	9.6	0.6	10.2	16.0
비교예 9	막 형성용 조성물 44	HMDS	TFA	태칸	HMDS	TMSTFA	5.1	0.6	5.7	8.5
비교예 10	막 형성용 조성물 45	HMDS	TFAA	iAE	HMDS	TMSTFA	5.1	0.5	5.6	10.2

[0289] 표 1 중에서는 이하의 약호를 이용하였다.

[0290] 표 1 중에서는 이하의 약호를 이용하였다.

[0291] 4-MeIm : 4-메틸이미다졸

[0292] 5-MeTet : 5-메틸테트라졸

[0293] Alm : 1-알릴이미다졸

[0294] BDMADMS : 비스(디메틸아미노)디메틸실란

[0295] BSTFA : N, O-비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드

[0296] BSMA : 헵타메틸디실라잔

[0297] DMSTFA : 디메틸실릴트리플루오로아세테이트

[0298] HMDS : 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔

[0299] iAE : 이소아미에테르

- [0300] Im : 이미다졸
- [0301] MSA : 메탄술폰산
- [0302] MSTFA : N-메틸-N-트리메틸실릴트리플루오로아세트아미드
- [0303] N-MeIm : N-메틸이미다졸
- [0304] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0305] TDACP : 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디실라-1-아자시클로펜탄
- [0306] Tet : 1H-테트라졸
- [0307] TFA : 트리플루오로아세트산
- [0308] TFAA : 트리플루오로아세트산 무수물
- [0309] TFAcIm : 1-(트리플루오로아세틸)이미다졸
- [0310] TFSA : 트리플루오로메탄술폰산
- [0311] TFSAA : 트리플루오로메탄술폰산 무수물
- [0312] TMS-Im : 트리메틸실릴이미다졸
- [0313] TMSDMA : N-(트리메틸실릴)디메틸아민
- [0314] TMSDFA : 트리메틸실릴디플루오로프로피오네이트
- [0315] TMSMSA : 트리메틸실릴메탄술포네이트
- [0316] TMSTFA : 트리메틸실릴트리플루오로아세테이트
- [0317] TMSTSFA : 트리메틸실릴트리플루오로메탄술포네이트
- [0318] Tri : 1,2,4-트리아졸
- [0319] <조성물 중의 각 성분의 함유량>
- [0320] 막 형성용 조성물 중의 실릴화제 및 촉매성 화합물의 함유량은, 이하의 방법으로 얻은 값을 사용하였다.
- [0321] 본원의 실시예나 비교예에서 이용하는 막 형성용 조성물은 조제 시에 원료가 반응하여, 얻어지는 막 형성용 조성물의 조성이 원료의 배합비와 다른 경우가 있다. 그 때문에, 우선 가스 크로마토그래피(주식회사시마즈제작 소재, GC-2010 가스 크로마토그래피, FID 검출기를 장착한 것)를 이용하여, 얻어진 막 형성용 조성물의 크로마토그래피를 얻었다.
- [0322] 다음으로, 측정된 크로마토그래피에 있어서의, 실릴화제와 촉매성 화합물의 면적분율을, 막 형성용 조성물 중의 각 성분의 함유량으로 환산하였다. 면적분율을 함유량으로 환산하기 위한 계수는, 실릴화제 또는 촉매성 화합물을 막 형성용 조성물의 용매에 용해시킨, 함유량 기지의 용액을 가스 크로마토그래피로 측정하여 산출하였다.
- [0323] 얻어진 막 형성용 조성물에 대하여, 이하의 평가 항목에 대하여 평가를 행하였다.
- [0324] <웨이퍼 시험에 의한 수접촉각의 면 내 균일성의 평가>
- [0325] 얻어진 막 형성용 조성물을 이용하고, 다음과 같이 하여, 프로톤성 액체를 표면에 보지된 실리콘 웨이퍼를 스핀 처리하였을 때의, 중심에서 단부(에지)까지의 수접촉각을 소정 간격마다 측정하였다.
- [0326] 우선, 직경 200mm, 두께 0.75mm로, 표면에 열산화막(실리콘 산화막)이 1 μ m의 두께로 형성된 원형의 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 또한, 상기의 열산화막이 형성된 면을 「주면」으로 보고 이하 평가를 행하였다.
- [0327] 실리콘 웨이퍼를, 실온에서 1질량%의 불화수소산에 침지하여 세정하였다.
- [0328] 세정한 실리콘 웨이퍼를, 열산화막 표면을 위로 하고 500rpm으로 회전시킨 상태에서, 웨이퍼 중앙에 질소 가스를 10L/분(표준 상태 환산)의 유량으로 대략 수직으로 분사하면서, 웨이퍼 중앙을 향하여 2-프로판올을 150mL/분의 유량으로 30초간 공급하였다.

- [0329] 그 후, 회전과 질소 가스의 분사는 유지한 채, 2-프로판올의 공급을 정지하고, 웨이퍼 중앙을 향하여 상기의 막 형성용 조성물을 70mL/분의 유량으로 15초간 공급하였다.
- [0330] 그 후, 회전과 질소 가스의 분사는 유지한 채, 막 형성용 조성물의 공급을 정지하고, 웨이퍼 중앙을 향하여 2-프로판올을 150mL/분의 유량으로 60초간 공급하였다.
- [0331] 그 후, 질소 가스의 분사는 유지한 채, 2-프로판올의 공급을 정지하고, 회전을 1000rpm으로 변경하고 나서 60초 보지하였다.
- [0332] 그 후, 질소 가스의 분사와 회전을 정지하였다.
- [0333] 실리콘 웨이퍼의 중앙에서 에지를 향하여, 거리 2cm, 4cm, 6cm, 8cm의 점 각각 4점에서 수집촉각을 측정하고, 각 거리의 데이터를 평균하여 반경 방향의 수집촉각의 분포를 얻었다. 4점 중의 최대값과 최소값의 차를 수집촉각의 편차로 하였다.
- [0334] 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0335] <쿠폰 시험에 의한 수집촉각의 평가>
- [0336] (평가 용액의 준비)
- [0337] 얻어진 각 막 형성용 조성물을 그대로 평가 용액 1로서 사용하였다.
- [0338] 각 막 형성용 조성물과 2-프로판올을, 질량비 100:2로, 10초간 혼합하여, 평가 용액 2를 조제하였다.
- [0339] 각 막 형성용 조성물과 2-프로판올을, 질량비 100:5로, 10초간 혼합하여, 평가 용액 3을 조제하였다.
- [0340] 평가 용액 1~3의 각각을 이용하고, 다음과 같이 하여, 쿠폰 표면에 있어서의 수집촉각을 측정하였다.
- [0341] (수집촉각의 측정)
- [0342] 우선, 표면에 요철 패턴이 없고, 표면에 두께 1 μ m의 실리콘 산화막을 가지는 실리콘 웨이퍼를 절단하여, 길이, 폭, 두께의 치수가 4cm, 1cm, 0.75mm가 되는 실리콘 기관으로 이루어지는 쿠폰(시험편)을 복수개 준비하였다. 또한, 상기의 실리콘 산화막이 형성된 면을 「주면」으로 보고, 이하의 평가를 행하였다.
- [0343] 얻어진 쿠폰을, 실온에서 1질량%의 불화수소산에 10분 침지하고, 이어서, 실온에서 이온 교환수에 20초 침지하는 것을 4회 반복하고, 이어서, 실온에서 2-프로판올에 20초 침지하는 것을 2회 반복하고, 이어서, 실온에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 20초 침지하는 것을 2회 반복함으로써 세정하였다.
- [0344] 세정한 쿠폰을, 실온에서, 상기에서 준비한 평가 용액 1~3 중 어느 것에 20초 침지하였다.
- [0345] 평가 용액 1~3으로부터 취출한 각 쿠폰을, 실온에서 2-프로판올에 20초 침지하는 것을 3회 반복하고 세정한 후, 질소 가스에 의해 각 쿠폰의 표면을 건조시켰다.
- [0346] 건조한 각 쿠폰을 수평면에 둔 상태에서, 실리콘 산화막이 형성된 각 쿠폰의 표면에, 실온 하, 2 μ l의 순수를 두고, JIS R 3257:1999에 준거하여, 수적(水滴)과 쿠폰 표면이 이루는 각(수집촉각)을 접촉각계(교와계면과학제 : CA-X형)로 측정하였다.
- [0347] 평가 용액 1~3의 수집촉각을, 각각, CA0, CA2, CA5라고 하고, 그 값을 표 2에 나타낸다.
- [0348] 또한, CA0에 의해, 표면이 프로톤성 액체로 덮여 있지 않는 실리콘 기관을 막 형성용 조성물로 처리하였을 경우의 발수성 부여 효과를, CA2 및 CA5에 의해, 표면이 소정량의 프로톤성 액체로 덮인 실리콘 기관을 막 형성용 조성물로 처리한 것처럼 보았을 경우의 발수성 부여 효과를, 평가할 수 있다.

표 2

		웨이퍼 시험 : 수집축각(°)			쿠폰 시험 : 수집축각(°)					
		최대	최소	편차	CA0	CA2	CA5	CA0-CA2	CA0-CA5	CA2-CA5
실시에 1	막 형성용 조성물 1	91	89	2	91	92	91	-1	0	1
실시에 2	막 형성용 조성물 2	89	87	2	90	89	88	1	2	1
실시에 3	막 형성용 조성물 3	89	87	2	89	88	87	1	2	1
실시에 4	막 형성용 조성물 4	91	89	2	91	89	88	2	3	1
실시에 5	막 형성용 조성물 5	88	84	4	89	88	85	1	4	3
실시에 6	막 형성용 조성물 6	92	91	1	91	92	91	-1	0	1
실시에 7	막 형성용 조성물 7	90	88	2	90	91	72	-1	18	19
실시에 8	막 형성용 조성물 8	89	87	2	90	91	69	-1	21	22
실시에 9	막 형성용 조성물 9	81	79	2	87	87	85	0	2	2
실시에 10	막 형성용 조성물 10	82	79	3	87	86	85	1	2	1
실시에 11	막 형성용 조성물 11	85	80	5	85	80	74	5	11	6
실시에 12	막 형성용 조성물 12	86	84	2	86	85	82	1	4	3
실시에 13	막 형성용 조성물 13	85	83	2	87	86	84	1	3	2
실시에 14	막 형성용 조성물 14	86	84	2	88	86	83	2	5	3
실시에 15	막 형성용 조성물 15	87	84	3	91	90	89	1	2	1
실시에 16	막 형성용 조성물 16	90	88	2	91	89	86	2	5	3
실시에 17	막 형성용 조성물 17	89	86	3	90	89	87	1	3	2
실시에 18	막 형성용 조성물 18	83	80	3	87	86	85	1	2	1
실시에 19	막 형성용 조성물 19	82	79	3	83	80	76	3	7	4
실시에 20	막 형성용 조성물 20	91	90	1	92	88	79	4	13	9
실시에 21	막 형성용 조성물 21	90	85	5	88	89	65	-1	23	24
실시에 22	막 형성용 조성물 22	91	88	3	91	90	72	1	19	18
실시에 23	막 형성용 조성물 23	86	82	4	86	82	71	4	15	11
실시에 24	막 형성용 조성물 24	89	86	3	89	86	82	3	7	4
실시에 25	막 형성용 조성물 25	82	80	2	83	82	79	1	4	3
실시에 26	막 형성용 조성물 26	84	80	4	85	80	69	5	16	11
실시에 27	막 형성용 조성물 27	86	84	2	87	84	80	3	7	4
실시에 28	막 형성용 조성물 28	89	85	4	90	87	81	3	9	6
실시에 29	막 형성용 조성물 29	90	87	3	91	88	83	3	8	5
실시에 30	막 형성용 조성물 30	92	90	2	94	91	85	3	9	6
실시에 31	막 형성용 조성물 31	95	93	2	96	94	89	2	7	5
실시에 32	막 형성용 조성물 32	84	80	4	85	81	69	4	16	12
실시에 33	막 형성용 조성물 33	80	77	3	88	86	75	2	13	11
실시에 34	막 형성용 조성물 34	91	90	1	92	90	80	2	12	10
실시에 35	막 형성용 조성물 35	81	77	4	82	80	74	2	8	6
비교예 1	막 형성용 조성물 36	90	79	11	90	81	60	9	30	21
비교예 2	막 형성용 조성물 37	89	79	10	89	87	62	2	27	25
비교예 3	막 형성용 조성물 38	89	80	9	88	79	65	9	23	14
비교예 4	막 형성용 조성물 39	68	58	10	70	62	51	8	19	11
비교예 5	막 형성용 조성물 40	58	49	9	60	55	46	5	14	9
비교예 6	막 형성용 조성물 41	84	76	8	86	75	61	11	25	14
비교예 7	막 형성용 조성물 42	64	51	13	65	58	49	7	16	9
비교예 8	막 형성용 조성물 43	70	58	12	83	59	51	24	32	8
비교예 9	막 형성용 조성물 44	83	73	10	84	71	60	13	24	11
비교예 10	막 형성용 조성물 45	85	77	8	87	73	62	14	25	11

[0349]

[0350]

이상으로부터, 실시예 1~35의 막 형성용 조성물은, 막 형성용 조성물 중의 촉매성 화합물의 함유량이 적은 비교예 1~10과 비교하여, 수집축각의 편차가 작고, 수집축각의 면 내 균일성이 우수하기 때문에, 표면이 프로톤성 액체로 덮인 상태의 기관에 공급하였을 때의, 발수성막의 수집축각이 저하되는 것을 억제할 수 있는 결과(우수한 발수성 부여 효과)를 나타냈다. 또한, 실시예 1~35, 비교예 1~10의 어느 것의 경우에도, 실리콘 웨이퍼의 중앙에서 가장 먼 측정점의 수집축각이 가장 낮은 값으로 되었다.

[0351]

실시예 1~35는, 모두 CA2의 수집축각이 80° 이상이며, 프로톤성 액체(2-프로판올; IPA)를 외부에서(外配) 2질량% 첨가하였을 때에도, 수집축각의 저하를 억제할 수 있는 결과를 나타냈다.

[0352]

또한, 실시예 1~6, 9, 10, 15~18에서는 모두 CA5가 85° 이상, 또한 CA2-CA5가 4° 이하이며, 첨가하는 IPA가 어느 정도 증가하여도, IPA 무첨가의 초기의 수집축각을 유지하고, 첨가의 한계량을 초과할 때까지 수집축각의 저하가 억제되어 있었다. 이러한 거동의 이유의 상세는 불분명하지만, 막 형성용 조성물 내에 고반응성의 부생성물(예를 들면, 촉매성 화합물이 TMSTFA, TMSTFSA, DMSTFA의 경우에는 TMS-NH₂ 등)이 생성되어, IPA에 의한 실릴화제나 촉매성 화합물의 분해가 진행되기 어려워지기 때문이라고 추정된다. 또한, 특히 상기 실시예 1~6, 15~17에서는, 촉매성 화합물의 TMSTFA가 IPA에 의해 분해되었다고 하여도, 분해된 TMSTFA가 부생물과 반응하여 TMSTFA로 되돌아갈 수 있는 것도, 한가지 원인이라고 생각된다.

[0353]

상기 서술한 바와 같은 각 실시예의 막 형성용 조성물은, 프로톤성 액체로 덮인 기관 표면에 있어서의 패턴 붕괴를 억제할 수 있는 것을 기대할 수 있으므로, 기재 표면의 패턴 붕괴 억제용 약액으로서 적합하게 이용할 수

있다.

[0354] 상기 실시예 1의 막 형성용 조성물을 사용하고, 상기 <쿠폰 시험에 의한 수접촉각의 평가>에 있어서, 표면에 「실리콘 산화막」과 「텅스텐막」을 가지는 실리콘 웨이퍼를 이용하고, 마찬가지로의 조건으로, CAO에 있어서의 수접촉각(°)을 측정하였다. 그 결과, 「실리콘 산화막」에 있어서의 수접촉각이, 「텅스텐막」에 있어서의 수접촉각보다도 큰 값이 되는 것이 판명되었다.

[0355] 이러한 결과로부터, 각 실시예의 막 형성용 조성물은, 선택성 보호막을 형성하기 위해서도 적합하게 이용하는 것이 가능한 것이 시사되었다.

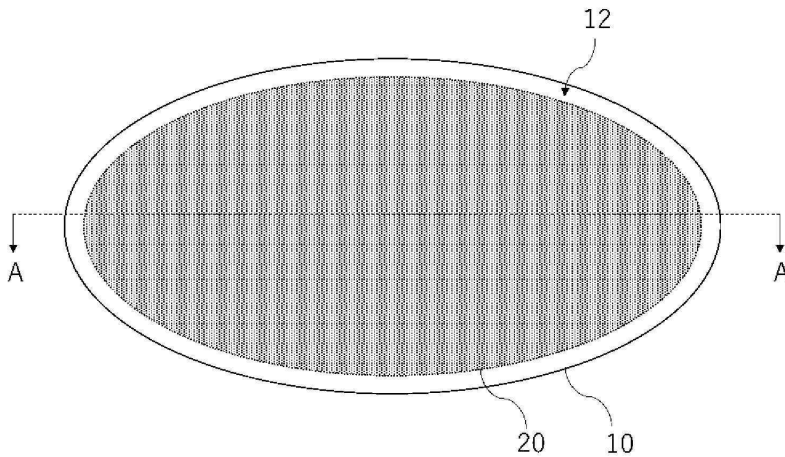
[0356] 이 출원은, 2021년 12월 28일에 출원된 일본국 출원특허 특원2021-213908호를 기초로 하는 우선권을 주장하며, 그 개시의 모두를 여기에 포함한다.

부호의 설명

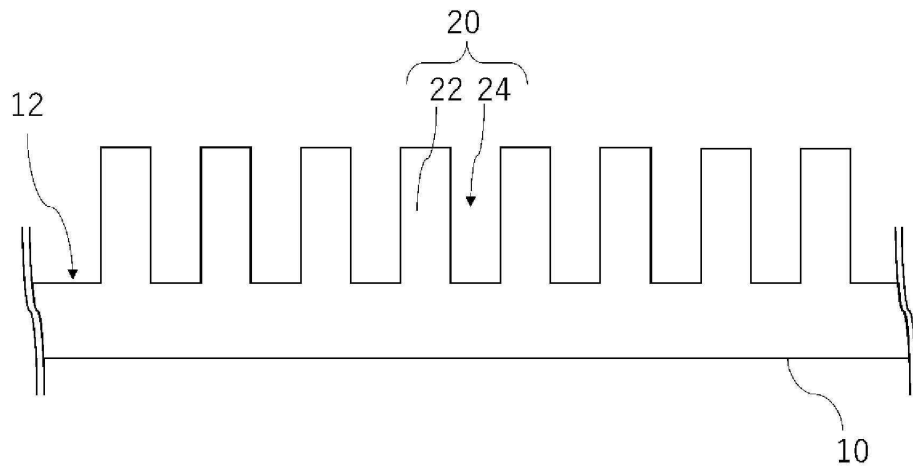
- [0357] 10 기관
- 12 주면
- 20 요철 구조
- 22 블록부
- 24 오목부
- 30 프로톤성 액체
- 60 막 형성용 조성물
- 70 발수성막

도면

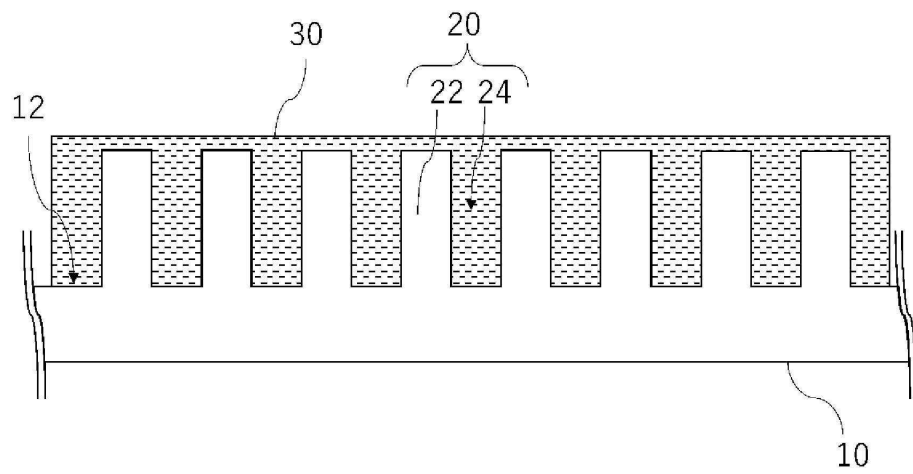
도면1



도면2



도면3



도면4

