

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 1 日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/190261 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/40 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065090
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 20 日(20.05.2016)
- (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 2015-105781 2015 年 5 月 25 日(25.05.2015) JP
特願 2015-180167 2015 年 9 月 11 日(11.09.2015) JP
特願 2015-248927 2015 年 12 月 21 日(21.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柴山 亘(SHIBAYAMA, Wataru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 中島 誠(NAKAJIMA, Makoto); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 志垣修平(SHIGAKI, Shuhei); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 谷口 博昭(YAGUCHI, Hiroaki); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 坂本 力丸(SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5

日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR COATING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: レジストパターン塗布用組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a composition for coating a resist pattern and using the difference in the etching rates to form a reverse of the pattern. [Solution] A composition which is applied to a resist pattern and includes component (A) and component (B). The composition includes: component (A), which is at least one compound selected from the group consisting of a metal oxide (a1), a polyacid (a2), a salt (a3) of a polyacid, a hydrolyzable silane (a4), a hydrolysate (a5) of the hydrolyzable silane, and a hydrolytic condensation product (a6) of the hydrolyzable silane; and component (B), which is an aqueous solvent. The hydrolyzable silane (a4) is (i) a hydrolyzable silane that includes an organic group having an amino group, (ii) a hydrolyzable silane that includes an organic group having an ionic functional group, (iii) a hydrolyzable silane that includes an organic group having a hydroxyl group, or (iv) a hydrolyzable silane that includes an organic group having a functional group that is convertible to a hydroxyl group.

(57) 要約: 【課題】 レジストパターンに塗布しエッチング速度差を利用してパターンの反転を行うための組成物を提供する。【解決手段】 下記 (A) 成分及び (B) 成分とを含むレジストパターンに塗布される組成物であり、 (A) 成分: 金属酸化物 (a1)、ポリ酸 (a2)、ポリ酸塩 (a3)、加水分解性シラン (a4)、上記加水分解性シランの加水分解物 (a5)、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物 (a6) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、 (B) 成分: 水性溶媒とを含み、上記加水分解性シラン (a4) がアミノ基を有する有機基を含む加水分解性シラン (i)、イオン性官能基を有する有機基を含む加水分解性シラン (ii)、ヒドロキシル基を有する有機基を含む加水分解性シラン (iii)、又はヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基を含む加水分解性シラン (iv) である該組成物。

WO 2016/190261 A1

明 細 書

発明の名称：レジストパターン塗布用組成物

技術分野

[0001] 本発明はリソグラフィプロセスによって現像中にレジストから形成される過程のレジストパターンに、又は現像後のレジストパターンに塗布するための塗布組成物、および該塗布組成物を塗布し、前記レジストパターンに該塗布組成物を充填した後にレジストをドライエッチング等でエッチング除去することによる、パターンを反転する技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、パターンの微細化によりリソグラフィ工程でレジストの露光後に行われる現像と現像液のリンス工程でパターンが倒れる現象が問題になっている。

このパターン倒れの原因は、現像液やリンス液が乾燥する際の表面張力や液の流動に伴う力によるパターン間に働く力、即ちラプラス力によるものと考えられている。また、現像液やリンス液を遠心力を用いて外側に飛ばす時にも上記ラプラス力を生じパターン倒れが生じることと考えられている。

このような問題を解決するために、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜にエネルギー線を選択照射する工程と、前記潜像が形成された前記レジスト膜からレジストパターンを形成するために、前記レジスト膜上に現像液（アルカリ現像液）を供給する工程と、前記基板上的現像液をリンス液に置換するために、前記基板上に前記リンス液を供給する工程と、前記基板上的リンス液の少なくとも一部の溶剤と前記レジスト膜と異なる溶質とを含む塗布膜用材料に置換するために、前記基板上に前記塗布膜用材料を供給する工程と、前記基板上にレジスト膜を覆う塗布膜を形成するために、前記塗布膜用材料中の溶剤を揮発させる工程と、前記レジストパターン上面の少なくとも一部分を露出させる及び前記塗布膜で構成されたマスクパターンを形成するために、前記塗布膜

の表面の少なくとも一部分を後退させる工程と、前記マスクパターンを用いて前記基板を加工する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法が開示されている（特許文献1参照）。

[0003] また、露光したフォトリソ層を多官能性アミノ又はヒドロキシシロキサンの水溶液又は水性アルコール溶液で処理し、酸素含有プラズマ中でエッチングすることを特徴とするレジスト構造物の製造方法が開示されている（特許文献2参照）。

[0004] さらに塩基発生剤を含有するレジスト材料によるレジストパターンを形成後、ケイ素含有物質を被覆してケイ素含有物質の架橋部と未架橋部を形成し、未架橋部を除去するパターン形成方法が開示されている（特許文献3参照）。そのケイ素含有物質にヒドロキシル基含有有機基が用いられている。

[0005] また、リンス液乃至その後の塗布液がノボラック樹脂又はポリアルキルシロキサンの有機溶剤を用いるパターン形成方法が開示されている（特許文献4参照）。

[0006] そして、リンス液乃至その後の塗布液がポリアルキルシロキサンの水性溶媒を用いるパターン形成方法が開示されている（特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-277052

特許文献2：特開平7-050286号

特許文献3：特開2011-027980

特許文献4：国際公開2012/128251号パンフレット

特許文献5：国際公開2015/025665号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように従来技術は、露光後のレジスト表面を現像液で現像後、リンス液で洗浄し、ポリマー成分を含有した塗布液でリンス液を置き換え、レジ

ストパターンをポリマー成分で被覆し、その後にドライエッチングでレジストを除去して置き換えられたポリマー成分でリバースパターンを形成する方法である。

しかし、上記方法では現像液やリンス液でレジストを除去しレジストパターンを形成する時にラプラス力が働きパターン倒れを生じる可能性がある。

[0009] さらにレジストパターンが微細になると現像時に現像液をスピンドライするときにも、やはりラプラス力によりパターン倒れを生じる。本発明はこの様なパターン倒れを防ぐための材料とその方法を提供するものである。

[0010] より具体的には本発明は微細なパターンを形成する時に、レジストパターン倒れを生じないように、レジストパターン上に塗布してパターン間にポリマー含有塗布組成物を充填し、乾燥後はレジストパターン間に該組成物中の該ポリマーからなる層が形成され、レジストパターンとその間に形成された該ポリマー層とのガスエッチング速度差を利用して、ガスエッチングによるパターンの反転を行うことができる材料を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は第1観点として、下記（A）成分及び（B）成分とを含むレジストパターンに塗布される組成物であり、

（A）成分：金属酸化物（a1）、ポリ酸（a2）、ポリ酸塩（a3）、加水分解性シラン（a4）、上記加水分解性シランの加水分解物（a5）、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物（a6）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、

（B）成分：水性溶媒とを含み、
上記加水分解性シラン（a4）がアミノ基を有する有機基を含む加水分解性シラン（i）、イオン性官能基を有する有機基を含む加水分解性シラン（ii）、ヒドロキシル基を有する有機基を含む加水分解性シラン（iii）、又はヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基を含む加水分解性シラン（iv）である該組成物、

第2観点として、金属酸化物（a1）がチタン、タングステン、ジルコニウ

ム、アルミニウム、又はハフニウム、又はハフニウムの酸化物である第1観点に記載の組成物、

第3観点として、ポリ酸(a2)がメタタングステン酸、又はモリブデン酸から選ばれるイソポリ酸である第1観点に記載の組成物、

第4観点として、ポリ酸(a2)がケイタングステン酸、又はリンモリブデン酸から選ばれるヘテロポリ酸である第1観点に記載の組成物、

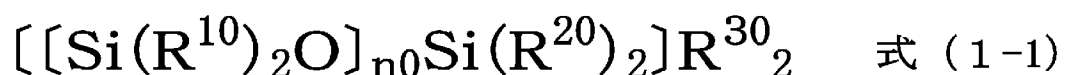
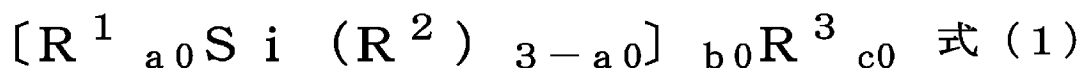
第5観点として、ポリ酸塩(a3)が第3観点に記載のイソポリ酸のアンモニウム塩又は第4観点に記載のヘテロポリ酸のアンモニウム塩である第1観点に記載の組成物、

第6観点として、加水分解性シラン(a4)の加水分解物は加水分解性シラン(a4)をアルカリ性物質の存在下で加水分解したものである第1観点に記載の組成物、

第7観点として、アルカリ性物質が加水分解性シランの加水分解の際に添加されるアルカリ性触媒であるか、又は加水分解性シランの分子内部に存在するアミノ基である第6観点に記載の組成物、

第8観点として、加水分解性シラン(a4)の加水分解物は加水分解性シラン(a4)を酸性物質の存在下で加水分解したものである第1観点に記載の組成物、

第9観点として、加水分解性シラン(a4)が式(1)又は式(1-1)：
[化1]

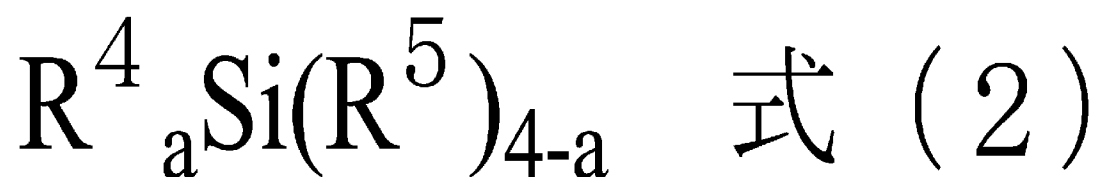


(式中R³は、アミノ基を有する有機基、イオン性官能基を有する有機基、ヒドロキシル基を有する有機基、又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基であって、且つSi-C結合又はSi-N結合に

よりケイ素原子と結合しているものを示し、そして該 R^3 は環を形成し Si 原子に結合していても良い。 R^1 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基であり且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものを示す。 R^2 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。 a_0 は0又は1の整数を示し、 b_0 は1乃至3の整数を示し、 c_0 は1乃至2の整数を示す。

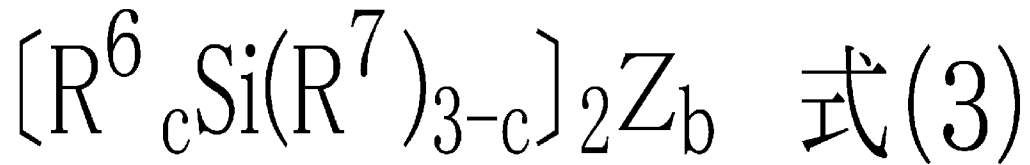
R^{10} 及び R^{20} はそれぞれヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 R^{30} は、アミノ基を有する有機基、イオン性官能基を有する有機基、ヒドロキシル基を有する有機基、又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基であって、且つ $Si-C$ 結合又は $Si-N$ 結合によりケイ素原子と結合しているものを示し、そして該 R^{30} は環を形成し Si 原子に結合していても良く、 n_0 は1乃至10の整数を示す。)で示される加水分解性シランである第1観点に記載の組成物、第10観点として、式(1)又は式(1-1)で示される加水分解性シラン(a4)と、式(2)：

[化2]



(式中 R^4 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はアクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものを示し、 R^5 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 a は0乃至3の整数を示す。)で示される加水分解シラン、及び式(3)：

[化3]



(式中 R^6 はアルキル基を示し、 R^7 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 Z はアルキレン基又はアリーレン基を示し、 b は0又は1の整数を示し、 c は0又は1の整数である。)で示される加水分解性シランからなる群より選ばれた少なくとも1種の加水分解性シラン(b)との組み合わせを含む第9観点に記載の組成物、

第11観点として、加水分解性シランとして、加水分解性シラン($a4$)と加水分解性シラン(b)とをモル比で($a4$):(b)=3:97乃至100:0の割合で含む加水分解性シランである第10観点に記載の組成物、

第12観点として、加水分解性シランの加水分解縮合物($a6$)が、ランダム型、ラダー型、又はかご型のシルセスキオキサンである第1観点に記載の組成物、

第13観点として、更に酸又は塩基を含む第1観点乃至第12観点のいずれか一つに記載の組成物、

第14観点として、更に界面活性剤を含む第1観点乃至第13観点のいずれか一つに記載の組成物、

第15観点として、更に光酸発生剤を含む第1観点乃至第14観点のいずれか一つに記載の組成物、

第16観点として、基板上にレジストを塗布する工程(1)、レジストを露光し現像する工程(2)、現像中又は現像後のレジストパターンに第1観点乃至第15観点のいずれか一つに記載の組成物を塗布する工程(3)、レジストパターンをエッチング除去してパターンを反転させる工程(4)を含む半導体装置の製造方法、

第17観点として、工程(1)の前に、基板上にレジスト下層膜を形成する工程(1-1)を含む第16観点に記載の製造方法、

第18観点として、工程（3）の後に形成された塗膜の表面をエッチバックしてレジストパターン表面を露出する工程（3-1）を含む第16観点又は第17観点到記載の製造方法、及び

第19観点として、基板上にレジスト下層膜を形成する工程（a）、その上にハードマスクを形成する工程（b）、更にその上にレジスト膜を形成する工程（c）、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程（d）、レジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程（e）、パターン化されたハードマスクによりレジスト下層膜をエッチングする工程（f）、パターン化されたレジスト下層膜に第1観点乃至第15観点的組成物を塗布する工程（g）、レジスト下層膜をエッチング除去してパターンを反転させる工程（h）を含む半導体装置の製造方法である。

発明の効果

[0012] 本発明のパターン形成用ポリマーを含む塗布組成物は、マスク露光後、レジストの現像中または現像後に、レジスト表面に接触させ、該ポリマーでレジストパターン間を充填することにより、レジストパターンの倒壊を防ぐことができる。その後、レジストパターン間が該ポリマーで充填された表面をドライエッチングし、レジストパターンを除去すると、充填されたポリマーが新たなレジストパターンとなる。本発明はこのリバースプロセスにより倒壊しない微細なパターンを形成することができる。

[0013] レジストパターンに塗布し充填した塗布組成物は、レジストパターン上を完全に被覆している場合は、ドライエッチングでエッチバックしてレジスト表面を露出してから、パターンを反転するためにレジストのエッチング速度が高いガス（酸素系ガス）でドライエッチングしてパターンの反転を行うことができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は下記（A）成分及び（B）成分とを含むレジストパターンに塗布される組成物であり、

（A）成分：金属酸化物（a1）、ポリ酸（a2）、ポリ酸塩（a3）、加

水分解性シラン（a 4）、上記加水分解性シランの加水分解物（a 5）、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物（a 6）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、

（B）成分：水性溶媒とを含み、

加水分解性シラン（a 4）がアミノ基を有する有機基を含む加水分解性シラン（i）、イオン性官能基を有する有機基を含む加水分解性シラン（ii）、ヒドロキシル基を有する有機基を含む加水分解性シラン（iii）、又はヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基を含む加水分解性シラン（iv）である該組成物である。

[0015] 該組成物は溶媒に金属酸化物（a 1）、ポリ酸（a 2）、ポリ酸塩（a 3）、加水分解性シラン（a 4）、上記加水分解性シランの加水分解物（a 5）、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物（a 6）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が溶解しているものであり、固形分は0.5乃至20.0質量%、又は1.0乃至10.0質量%である。固形分とは該組成物から溶媒を取り除いた残りの割合である。上記（a 6）はポリシロキサンである。

固形分中に占める上記金属酸化物（a 1）、ポリ酸（a 2）、ポリ酸塩（a 3）、加水分解性シラン（a 4）、上記加水分解性シランの加水分解物（a 5）、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物（a 6）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の割合は、50乃至100質量%、又は80乃至100質量%である。

該組成物中の上記金属酸化物（a 1）、ポリ酸（a 2）、ポリ酸塩（a 3）、加水分解性シラン（a 4）、上記加水分解性シランの加水分解物（a 5）、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物（a 6）からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の濃度は、0.5乃至20.0質量%である。

（A）成分において、金属酸化物（a 1）、ポリ酸（a 2）、及びポリ酸塩（a 3）から選ばれる成分（A 1）と、加水分解性シラン（a 4）、上記加水分解性シランの加水分解物（a 5）、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物（a 6）からなる群から選ばれる成分（A 2）と、

解縮合物（a 6）から選ばれる成分（A 2）に分類した場合、（A 1）成分を単独で用いる場合と、（A 2）成分を単独で用いる場合と、（A 1）成分と（A 2）成分を混合して用いる場合がある。（A 1）と（A 2）を混合して用いる場合には、その割合は質量比で（A 1）：（A 2）＝50：1乃至0.05：1の割合で用いることができる。

[0016] 本発明ではレジストの露光後に用いられる塗布用組成物であるため、マスクを通じて行うレジストの露光に続いて、現像中又は現像後のレジストパターン上に上記組成物を充填する。

[0017] 上記加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物はレジストとは異なる樹脂成分を有するものである。

これにより後のドライエッチング工程で、ガス種の選定により、レジストが選択的にドライエッチング除去され、充填した加水分解縮合物（ポリシロキサン）や無機化合物によって新たなパターンが形成される。

[0018] 上記組成物に用いられる溶媒は水を好ましく用いることができ、好ましくは溶媒中で水が100%、即ち水のための溶媒とすることができる。これはレジストパターンに塗布するため、レジストパターンを溶解する可能性がある溶媒は使用することができないためである。しかし、水溶媒に混合可能な水溶性有機溶媒でレジストパターンを溶解しない溶媒、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒を含むことができる。

[0019] そして上述の加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物はそれらの混合物として用いることもできる。また、加水分解性シランを加水分解し、得られた加水分解物を縮合した縮合物で用いることができる。加水分解縮合物を得る際に加水分解が完全に完了しない部分加水分解物やシラン化合物が加水分解縮合物に混合されて、その混合物を用いることもできる。この縮合物はポリシロキサン構造を有するポリマーである。

[0020] 金属酸化物（a 1）、ポリ酸（a 2）、ポリ酸塩（a 3）、加水分解性シラン（a 4）、上記加水分解性シランの加水分解物（a 5）、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物（a 6）からなる群から選ばれる少なくとも

1種の化合物はレジストパターンに塗布される組成物100質量部に対して0.001乃至100質量部を含むことができる。

[0021] 金属酸化物(a1)はチタン、タングステン、ジルコニウム、アルミニウム、またはハフニウムの酸化物を選択することができる。

[0022] ポリ酸(a2)はメタタングステン酸、又はモリブデン酸から選ばれるイソポリ酸を用いることができる。

[0023] またポリ酸(a2)はケイタングステン酸、又はリンモリブデン酸から選ばれるヘテロポリ酸を用いることができる。

[0024] ポリ酸塩(a3)は上記のイソポリ酸のアンモニウム塩又はヘテロポリ酸のアンモニウム塩として用いることができる。

[0025] 上記金属酸化物は部分金属酸化物として用いることも可能である。 TiO_x (酸化チタン、 $x=1$ 乃至2)を含む加水分解縮合物、 WO_x (酸化タングステン、 $x=1$ 乃至3)を含む加水分解縮合物、 HfO_x (酸化ハフニウム、 $x=1$ 乃至2)を含む加水分解縮合物、 ZrO_x (酸化ジルコニウム、 $x=1$ 乃至2)を含む加水分解縮合物、 AlO_x (酸化アルミニウム、 $x=1$ 乃至1.5)を含む加水分解縮合物、メタタングステン酸、メタタングステン酸アンモニウム塩、ケイタングステン酸、ケイタングステン酸アンモニウム塩、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム塩、リンモリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム塩等が挙げられる。加える金属酸化物はレジストパターンに塗布される組成物100質量部に対して0.001乃至100質量部とすることができる。金属酸化物又は部分金属酸化物は金属アルコキシドの加水分解縮合物として得ることが可能であり、部分金属酸化物はアルコキシド基を含んでいても良い。

[0026] 加水分解性シラン(a4)は式(1)又は式(1-1)で示される加水分解性シランを用いることができる。

加水分解性シランの加水分解物(a5)は、加水分解性シラン(a4)の加水分解物に相当するものである。また、加水分解性シランの加水分解縮合物(a6)は、加水分解性シラン(a4)の加水分解物(a5)の縮合物であ

る。

式(1)中、 R^3 は、アミノ基を有する有機基、イオン性官能基を有する有機基、ヒドロキシル基を有する有機基、又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基であって、且つ S_i-C 結合又は S_i-N 結合によりケイ素原子と結合しているものを示し、そして該 R^3 は環を形成し S_i 原子に結合していても良い。 R^1 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ S_i-C 結合によりケイ素原子と結合しているものを示す。 R^2 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。 a_0 は0又は1の整数を示し、 b_0 は1乃至3の整数を示し、 c_0 は1乃至2の整数を示す。

式(1-1)中、 R^{10} 及び R^{20} はそれぞれヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 R^{30} は、アミノ基を有する有機基、イオン性官能基を有する有機基、ヒドロキシル基を有する有機基、又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基であって、且つ S_i-C 結合又は S_i-N 結合によりケイ素原子と結合しているものを示し、そして該 R^{30} は環を形成し S_i 原子に結合していても良い。 n_0 は1乃至10の整数、又は1乃至5の整数、又は1の整数を挙げることができる。

[0027] 式(1)中の R^3 又は式(1-1)中の R^{30} として、アミノ基を有する有機基を挙げることができる。アミノ基としては1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基を用いることが可能であり、分子中にアミノ基を1個有する場合や、複数個(2個、3個)有することもできる。それらは脂肪族アミノ基、芳香族アミノ基等を用いることができる。

また、式(1)中の R^3 又は式(1-1)中の R^{30} として、イオン性官能基を有する有機基を挙げることができる。イオン性官能基としてはアンモニウムカチオン、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、硝酸アニオン、リン

酸アニオン、スルホニウムアニオン、アルコラートアニオン等が挙げられる。アンモニウムカチオンは第1級アンモニウム、第2級アンモニウム、第3級アンモニウム、第4級アンモニウムが挙げられる。

[0028] イオン性官能基の対イオンはアニオンとしてクロライドアニオン、フルオリドアニオン、ブロマイドアニオン、ヨーダイドアニオン、硝酸アニオン、硫酸アニオン、リン酸アニオン、ギ酸アニオン、酢酸アニオン、プロピオン酸アニオン、マレイン酸アニオン、シュウ酸アニオン、マロン酸アニオン、メチルマロン酸アニオン、コハク酸アニオン、リンゴ酸アニオン、酒石酸アニオン、フタル酸アニオン、クエン酸アニオン、グルタル酸アニオン、クエン酸アニオン、乳酸アニオン、サリチル酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、オクタン酸アニオン、デカン酸アニオン、オクタンスルホン酸アニオン、デカンスルホン酸アニオン、ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン、フェノールスルホン酸アニオン、スルホサリチル酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、クメンスルホン酸アニオン、p-オクチルベンゼンスルホン酸アニオン、p-デシルベンゼンスルホン酸アニオン、4-オクチル2-フェノキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-カルボキシベンゼンスルホン酸アニオン等を示すことができる。また、アニオン性官能基を有するシラン、又はアニオン性官能基を有するポリシロキサン、又は分子内塩を形成するためのアニオン性官能基を有するポリシロキサンの単位構造で合っても良い。

そして、イオン性官能基の対イオンはカチオンとして、水素カチオン、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、オキソニウムカチオン等が挙げられる。

[0029] また、式(1)中の R^3 又は式(1-1)中の R^{30} として、ヒドロキシル基を有する有機基又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基を挙げることができる。

ヒドロキシル基を有する有機基又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可

能な官能基を有する有機基において、該有機基としてはエーテル結合やアミノ基を含んでいても良いアルキル基、アリール基等が挙げられる。

ヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基としては、例えばアセトキシ基等のアシロキシ基、グリシジル基等のエポキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フッ素基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等のハロゲン基等を有する有機基が挙げられる。

[0030] 上述したアルキル基としては、直鎖又は分枝を有する炭素原子数1乃至10のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基及び1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられる。

[0031] また環状アルキル基を用いることもでき、例えば炭素原子数1乃至10の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-

ル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロブチル基、1,3-ジメチル-シクロブチル基、2,2-ジメチル-シクロブチル基、2,3-ジメチル-シクロブチル基、2,4-ジメチル-シクロブチル基、3,3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0032] 上述したアリール基としては炭素数6乃至20のアリール基が挙げられ、例えばフェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、o-クロルフェニル基、m-クロルフェニル基、p-クロルフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-メルカプトフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-アミノフェニル基、p-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基及び9-フェナントリル基が挙げられる。

また上述したハロゲン化アルキル基およびハロゲン化アリール基としては、上述したアルキル基およびアリール基の水素原子がフッ素、塩素、臭素、又はヨウ素等のハロゲン原子により置換した基が挙げられる。

[0033] 上述したアルケニル基としては炭素数2乃至10のアルケニル基であり、例えばエテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メ

チル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-n-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1, 1-ジメチル-2-プロペニル基、1-i-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチル-1-プロペニル基、1, 2-ジメチル-2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-n-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-n-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1, 1-ジメチル-2-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1, 2-ジメチル-1-ブテニル基、1, 2-ジメチル-2-ブテニル基、1, 2-ジメチル-3-ブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-s-ブチルエテニル基、1, 3-ジメチル-1-ブテニル基、1, 3-ジメチル-2-ブテニル基、1, 3-ジメチル-3-ブテニル基、1-i-ブチルエテニル基、2, 2-ジメチル-3-ブテニル基、2, 3-ジメチル-1-ブテニル基、2, 3-ジメチル-2-ブテニル基、2, 3-ジメチル-3-ブテニル基、2-i-プロピル

ー2ープロペニル基、3, 3ージメチルー1ーブテニル基、1ーエチルー1ーブテニル基、1ーエチルー2ーブテニル基、1ーエチルー3ーブテニル基、1ーnープロピルー1ープロペニル基、1ーnープロピルー2ープロペニル基、2ーエチルー1ーブテニル基、2ーエチルー2ーブテニル基、2ーエチルー3ーブテニル基、1, 1, 2ートリメチルー2ープロペニル基、1ーtーブチルエテニル基、1ーメチルー1ーエチルー2ープロペニル基、1ーエチルー2ーメチルー1ープロペニル基、1ーエチルー2ーメチルー2ープロペニル基、1ーiープロピルー1ープロペニル基、1ーiープロピルー2ープロペニル基、1ーメチルー2ーシクロペンテニル基、1ーメチルー3ーシクロペンテニル基、2ーメチルー1ーシクロペンテニル基、2ーメチルー2ーシクロペンテニル基、2ーメチルー3ーシクロペンテニル基、2ーメチルー4ーシクロペンテニル基、2ーメチルー5ーシクロペンテニル基、2ーメチレンーシクロペンチル基、3ーメチルー1ーシクロペンテニル基、3ーメチルー2ーシクロペンテニル基、3ーメチルー3ーシクロペンテニル基、3ーメチルー4ーシクロペンテニル基、3ーメチルー5ーシクロペンテニル基、3ーメチレンーシクロペンチル基、1ーシクロヘキセニル基、2ーシクロヘキセニル基及び3ーシクロヘキセニル基等が挙げられる。

またこれらのフッ素、塩素、臭素、又はヨウ素等のハロゲン原子が置換した有機基が挙げられる。

[0034] 上述したエポキシ基を有する有機基としては、グリシドキシメチル、グリシドキシエチル、グリシドキシプロピル、グリシドキシブチル、エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。

上述したアクリロイル基を有する有機基としては、アクリロイルメチル、アクリロイルエチル、アクリロイルプロピル基等が挙げられる。

上述したメタクリロイル基を有する有機基としては、メタクリロイルメチル、メタクリロイルエチル、メタクリロイルプロピル基等が挙げられる。

上述したメルカプト基を有する有機基としては、エチルメルカプト、ブチルメルカプト、ヘキシルメルカプト、オクチルメルカプト基等が挙げられる。

上述したシアノ基を有する有機基としては、シアノエチル、シアノプロピル基等が挙げられる。

[0035] 上述した式(1)中の R^2 、式(1-1)中の R^{10} および R^{20} 、式(2)中の R^5 、式(3)中の R^7 におけるアルコキシ基としては、炭素数1乃至20の直鎖、分岐、環状のアルキル部分を有するアルコキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチロキシ基、1-メチル-*n*-ブトキシ基、2-メチル-*n*-ブトキシ基、3-メチル-*n*-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-*n*-プロポキシ基、*n*-ヘキシロキシ基、1-メチル-*n*-ペンチロキシ基、2-メチル-*n*-ペンチロキシ基、3-メチル-*n*-ペンチロキシ基、4-メチル-*n*-ペンチロキシ基、1, 1-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1, 2-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1, 3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、2, 2-ジメチル-*n*-ブトキシ基、2, 3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、3, 3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1-エチル-*n*-ブトキシ基、2-エチル-*n*-ブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロポキシ基及び1-エチル-2-メチル-*n*-プロポキシ基等が、また環状のアルコキシ基としてはシクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、1-メチル-シクロプロポキシ基、2-メチル-シクロプロポキシ基、シクロペンチロキシ基、1-メチル-シクロブトキシ基、2-メチル-シクロブトキシ基、3-メチル-シクロブトキシ基、1, 2-ジメチル-シクロプロポキシ基、2, 3-ジメチル-シクロプロポキシ基、1-エチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-シクロプロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、1-メチル-シクロペンチロキシ基、2-メチル-シクロペンチロキシ基、3-メチル-シクロペンチロキシ基、1-エチル-シクロブトキシ基、2-エチル-シクロブトキシ基、3-エチル-シクロブトキシ基、1, 2-ジメチル

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

[0036] 上述した式(1)中の R^2 、式(1-1)中の R^{10} および R^{20} 、式(2)中の R^5 、式(3)中の R^7 におけるアシルオキシ基は、炭素数1乃至20のアシルオキシ基が挙げられ、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、*i*-プロピルカルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基、*i*-ブチルカルボニルオキシ基、*s*-ブチルカルボニルオキシ基、*t*-ブチルカルボニルオキシ基、*n*-ペンチルカルボニルオキシ基、1-メチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、2-メチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、3-メチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピルカルボニルオキシ基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピルカルボニルオキシ基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチル-*n*-プロピルカルボニルオキシ基、*n*-ヘキシルカルボニルオキシ基、1-メチル-*n*-ペンチルカルボニルオキシ基、2-メチル-*n*-ペンチルカルボニルオキシ基、3-メチル-*n*-ペンチルカルボニルオキシ基、4-メチル-*n*-ペンチルカルボニルオキシ基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチルカルボニルオキシ基、3, 3-ジメチル-*n*-

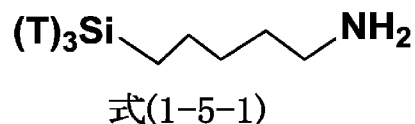
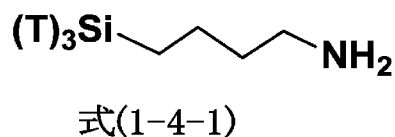
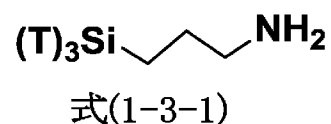
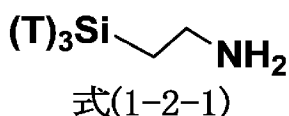
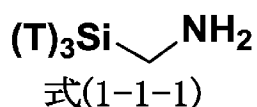
ブチルカルボニルオキシ基、1-エチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2-エチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチル-1-メチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチル-2-メチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、及びトシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

上述した式(1)中の R^2 、式(1-1)中の R^{10} および R^{20} 、式(2)中の R^5 、式(3)中の R^7 におけるハロゲン基としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

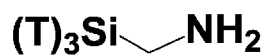
[0037] 上述したZにおけるアルキレン基又はアリーレン基としては、上述したアルキル基又はアリール基由来の2価の有機基が挙げられる

[0038] 式(1)で示される加水分解性シランにおいて、 R^3 がアミノ基を有する有機基を含むものの例を以下に示す。なお、下記例示化合物の中でTは加水分解性基を示し、例えばアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示すものであり、これらの基の具体的例としては上述の例を挙げることができる。特にメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

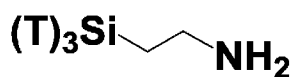
[0039] [化4]



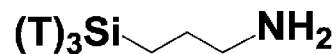
[化5]



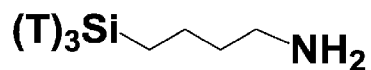
式(1-6-1)



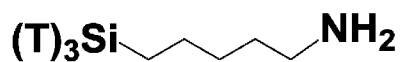
式(1-7-1)



式(1-8-1)

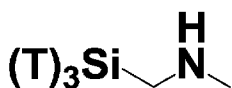


式(1-9-1)

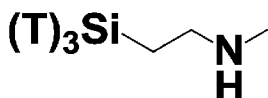


式(1-10-1)

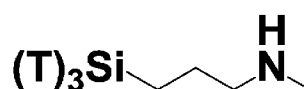
[化6]



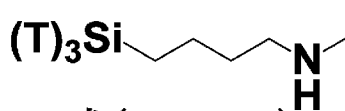
式(1-11-1)



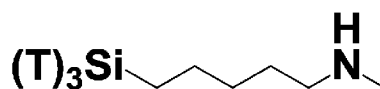
式(1-12-1)



式(1-13-1)

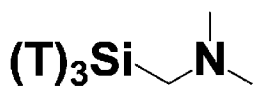


式(1-14-1)

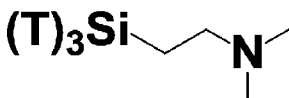


式(1-15-1)

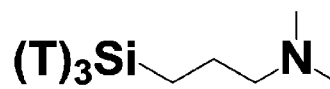
[0040] [化7]



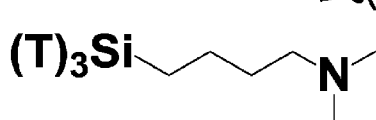
式(1-16-1)



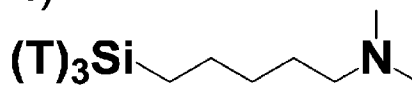
式(1-17-1)



式(1-18-1)

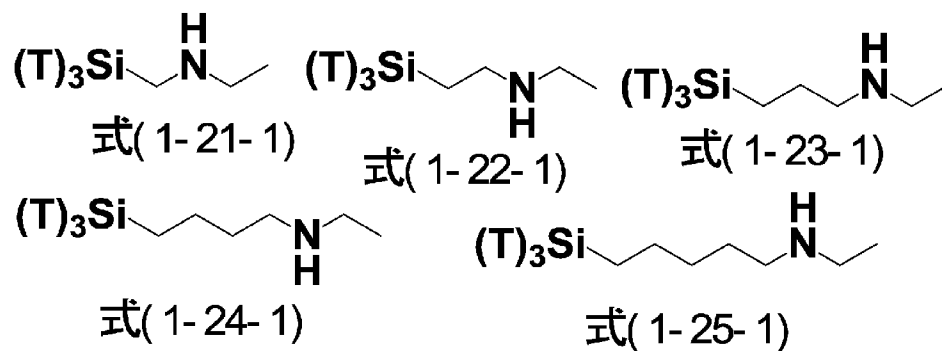


式(1-19-1)

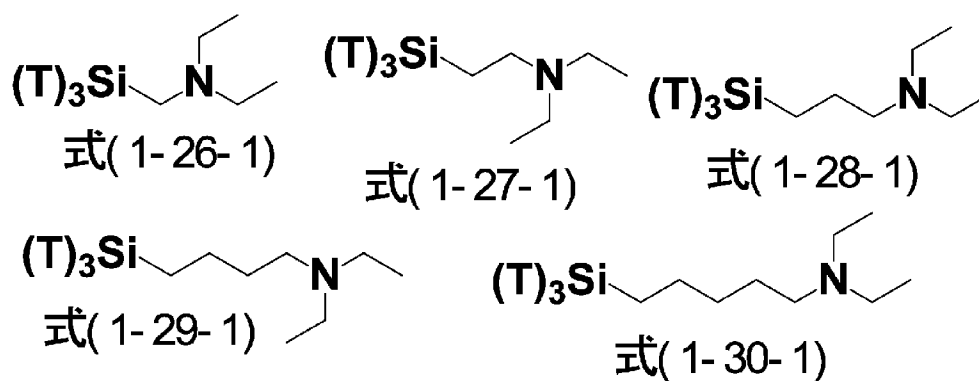


式(1-20-1)

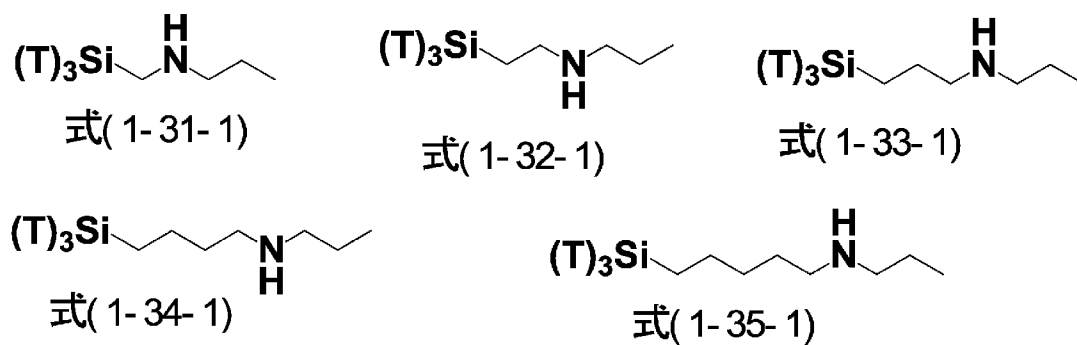
[化8]



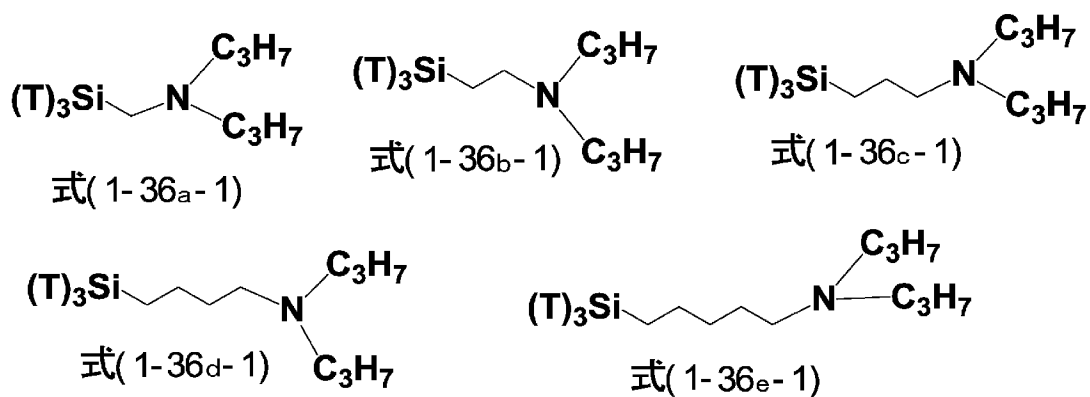
[化9]



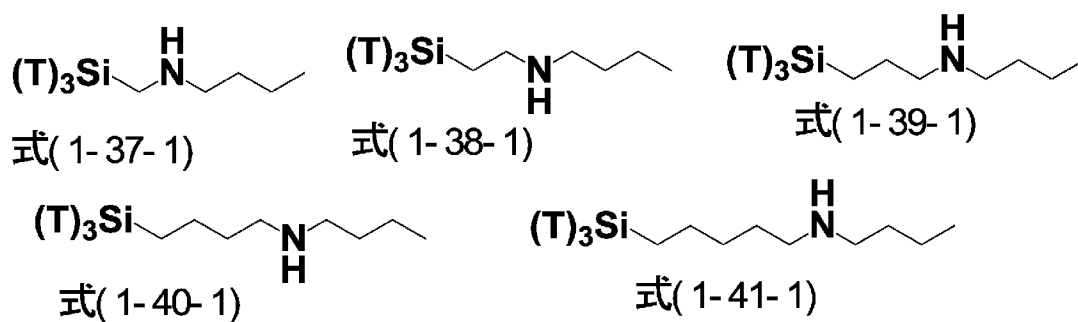
[0041] [化10]



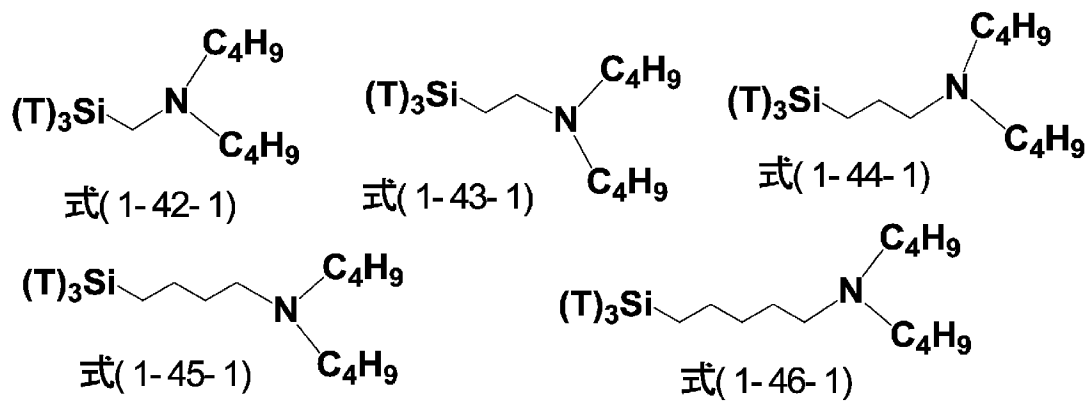
[化11]



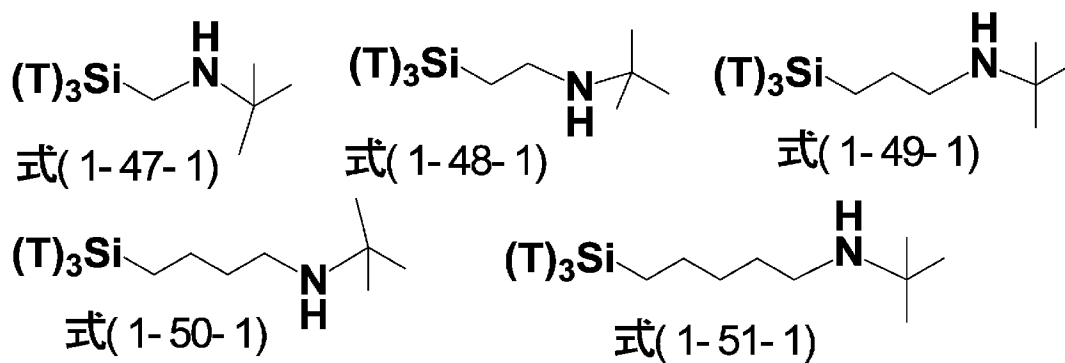
[化12]



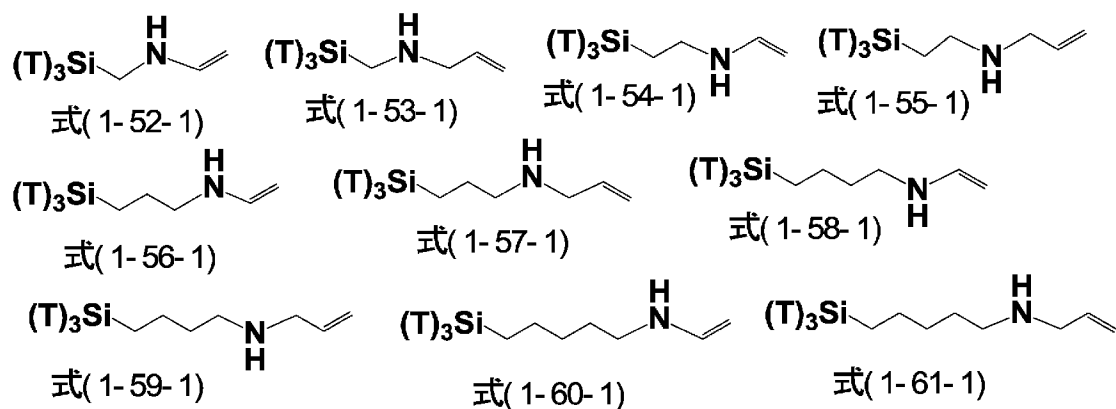
[0042] [化13]



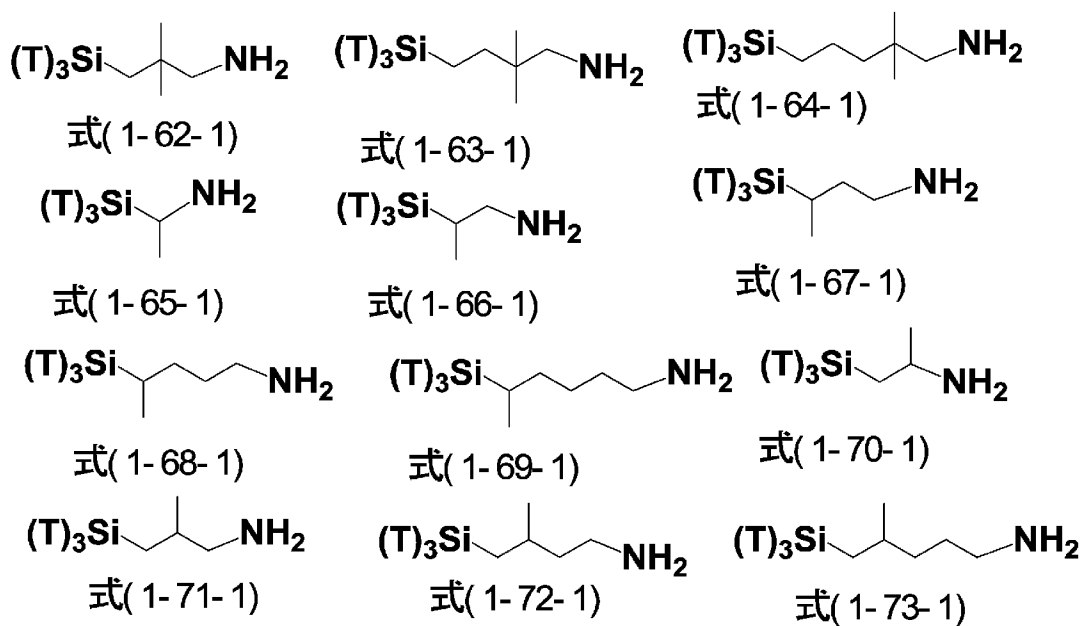
[化14]



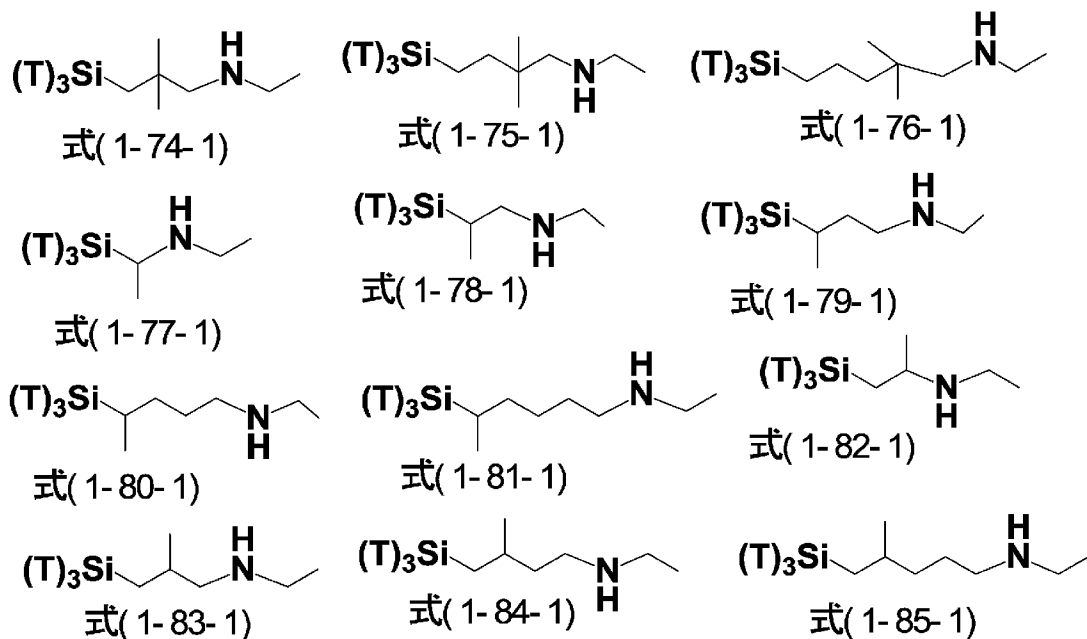
[化15]



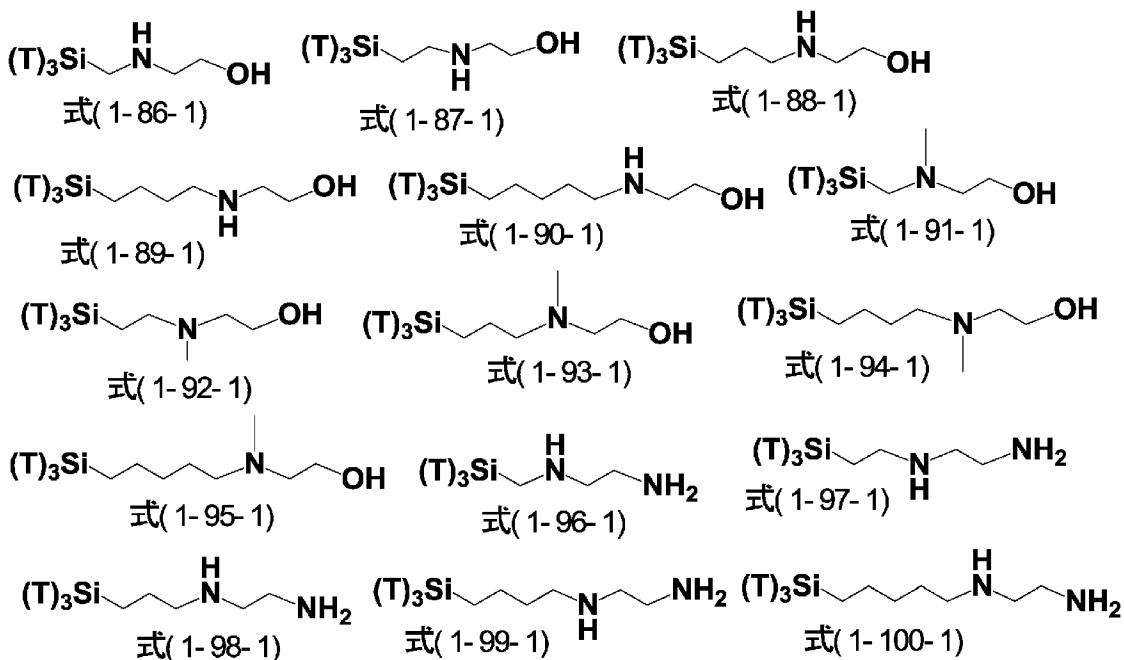
[0043] [化16]



[化17]

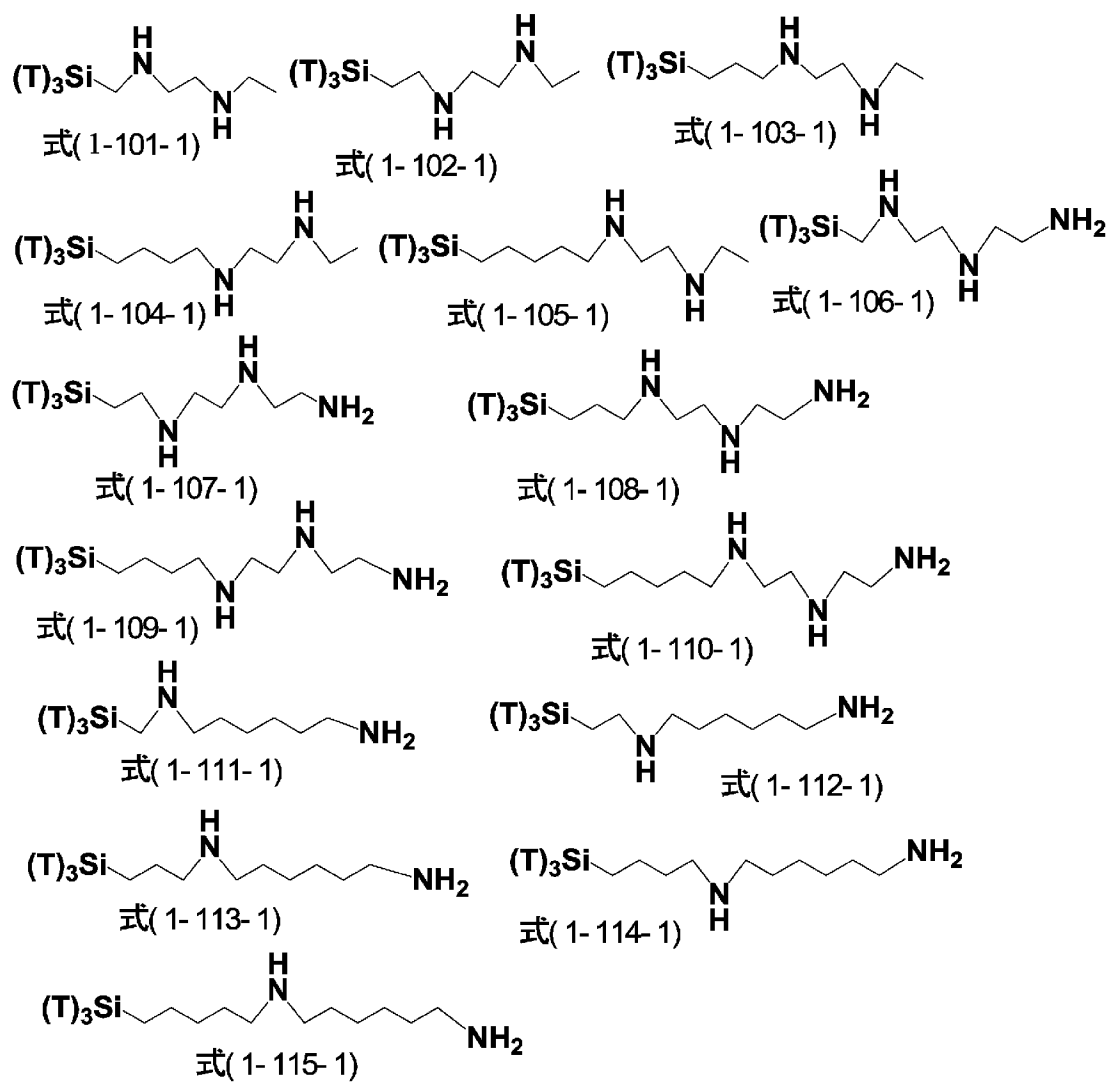


[化18]

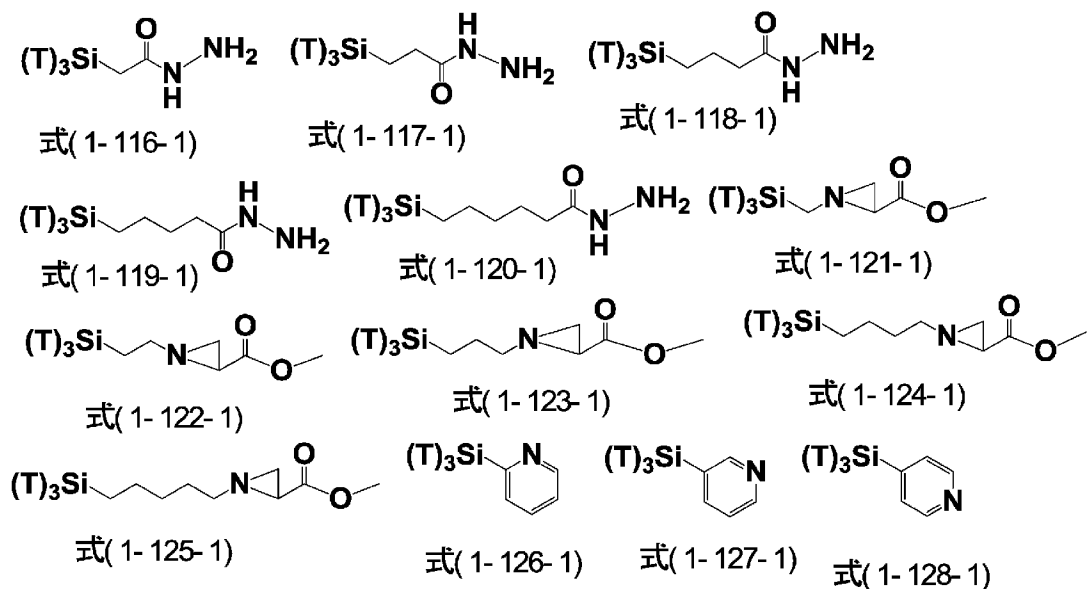


[0044]

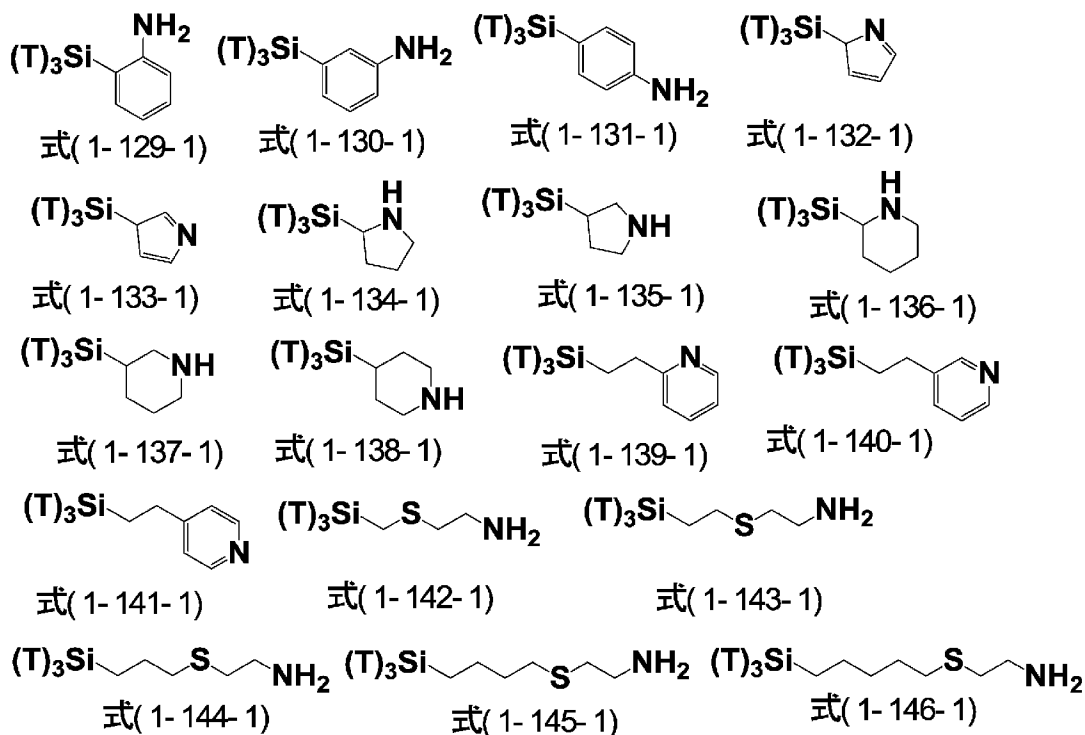
[化19]



[化20]

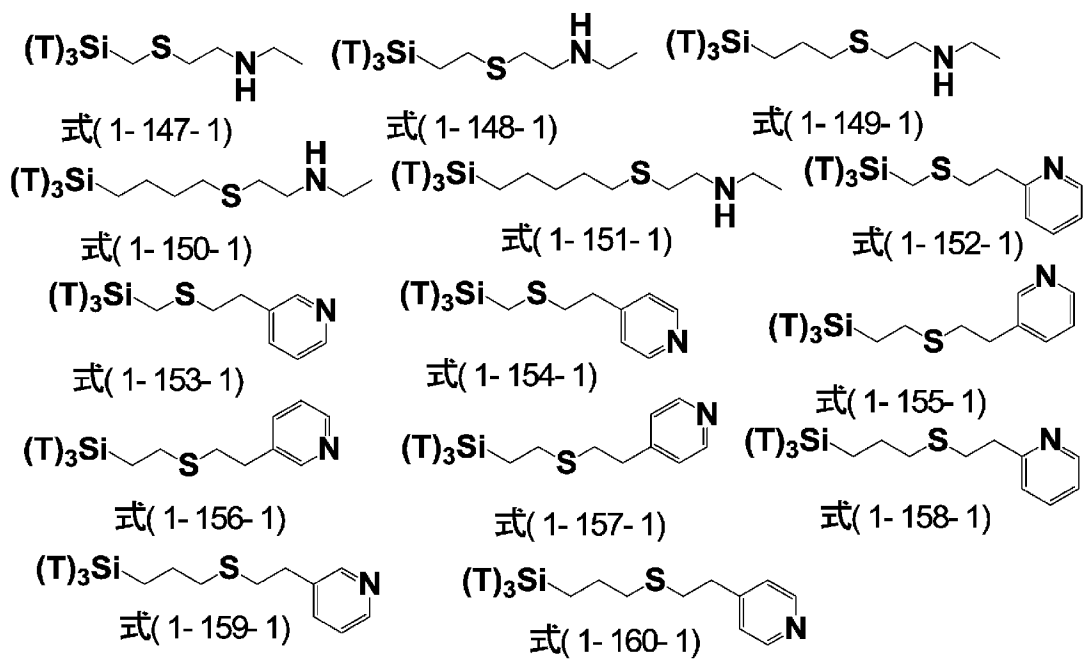


[化21]

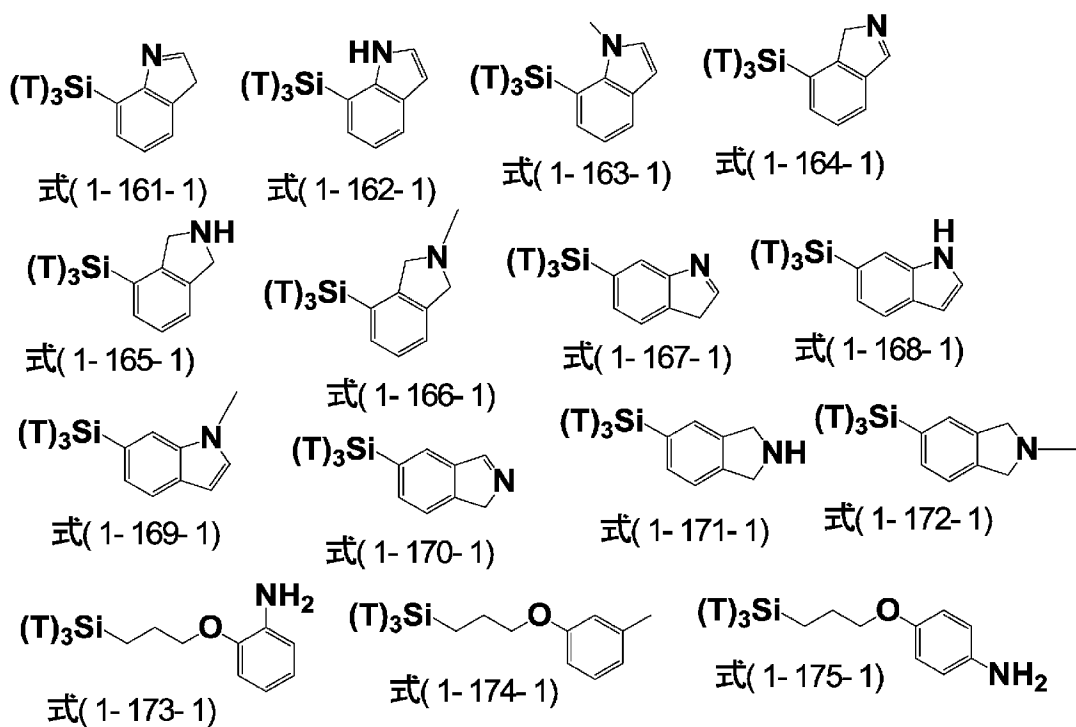


[0045]

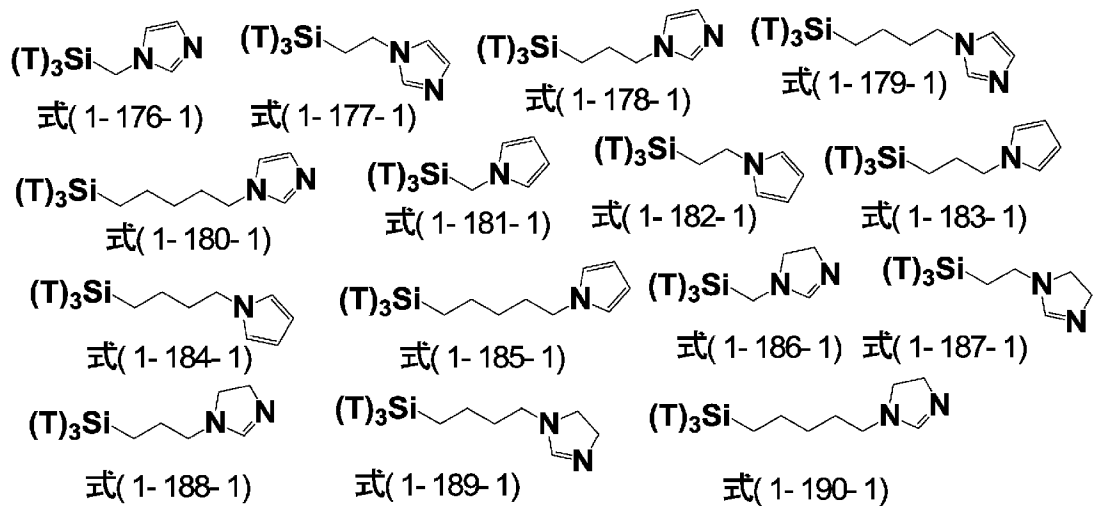
[化22]



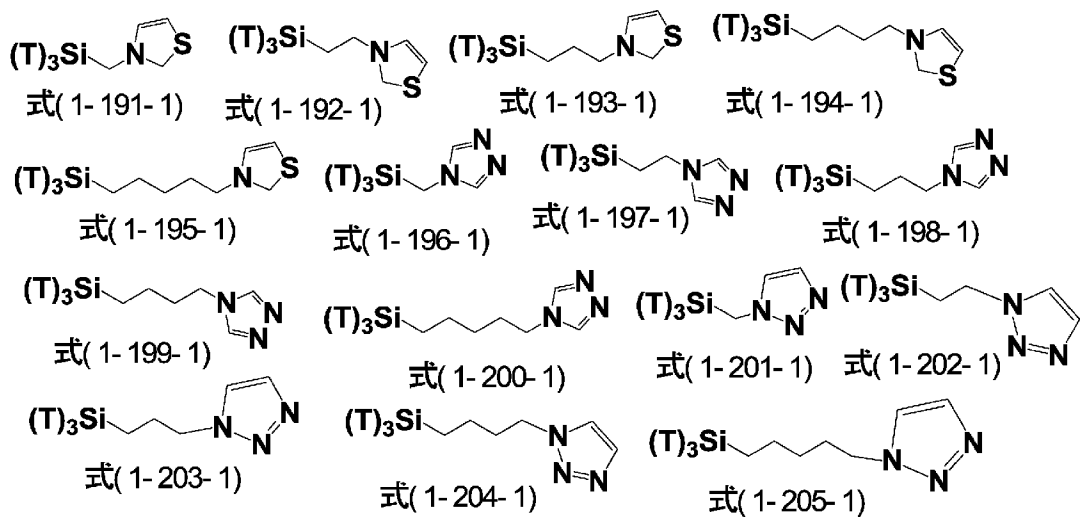
[化23]



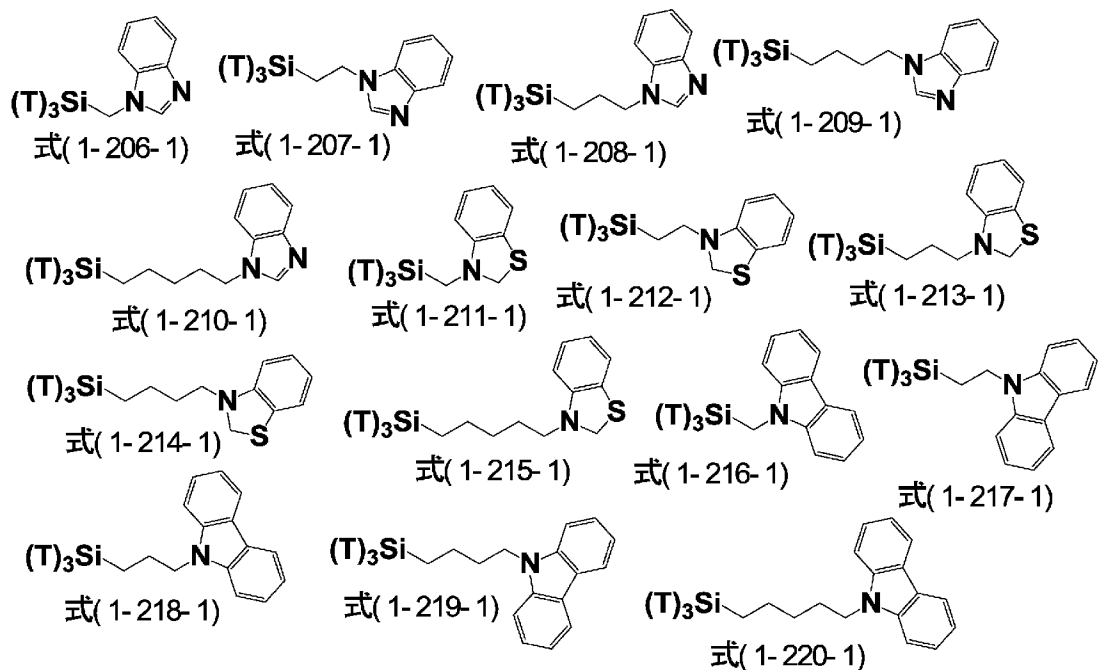
[化24]



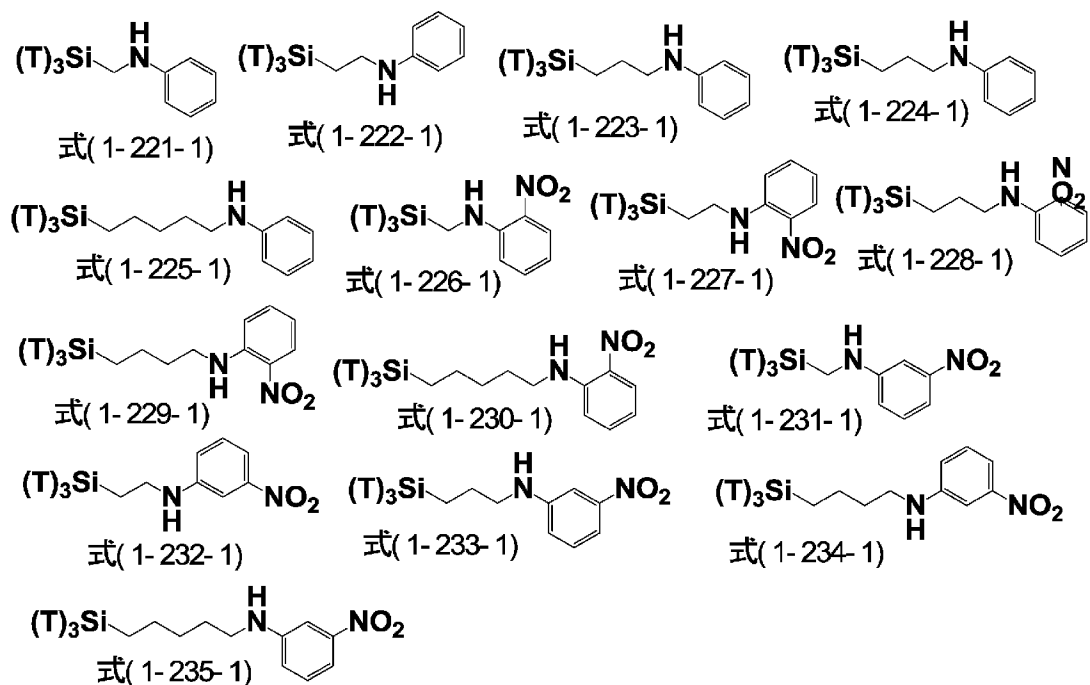
[0046] [化25]



[化26]

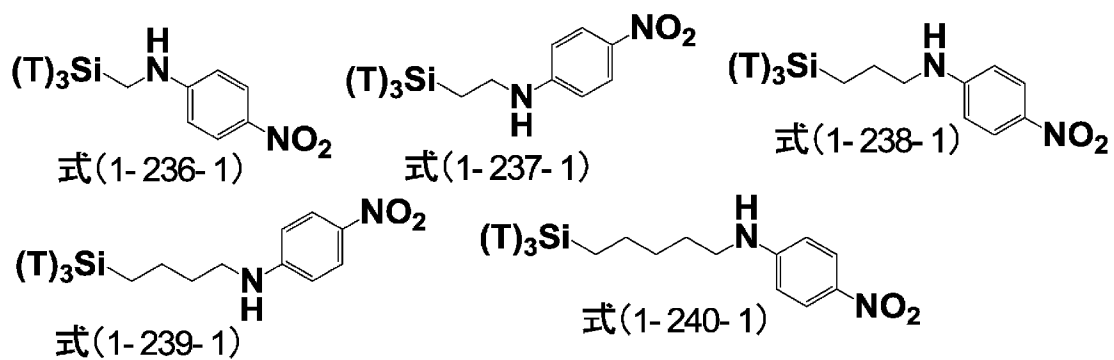


[化27]

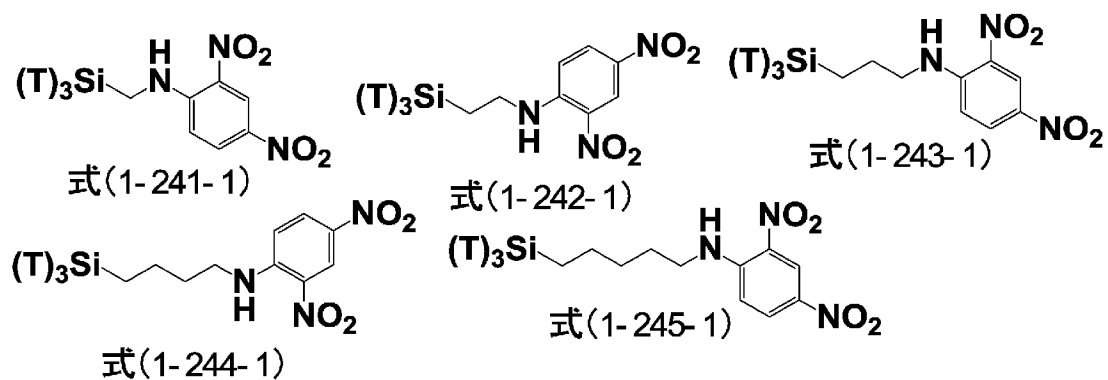


[0047]

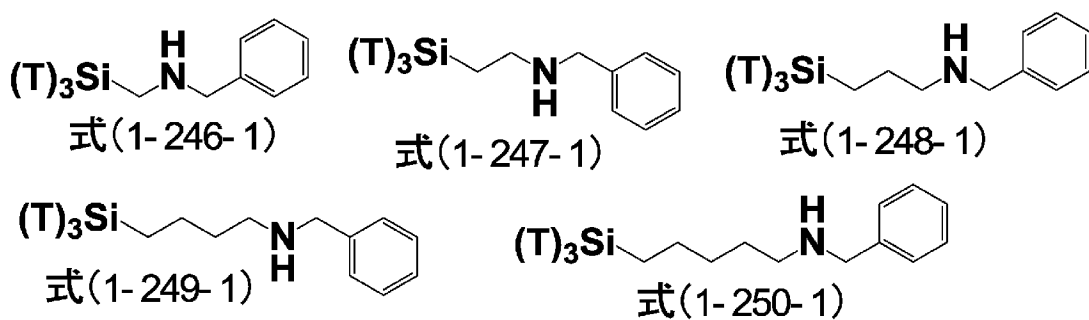
[化28]



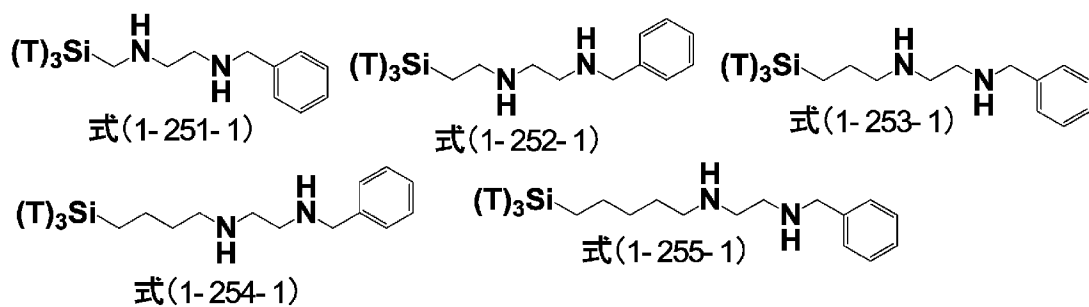
[化29]



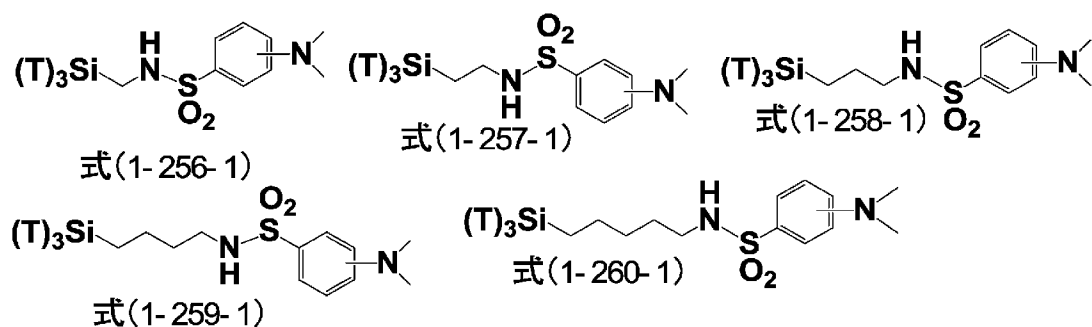
[化30]



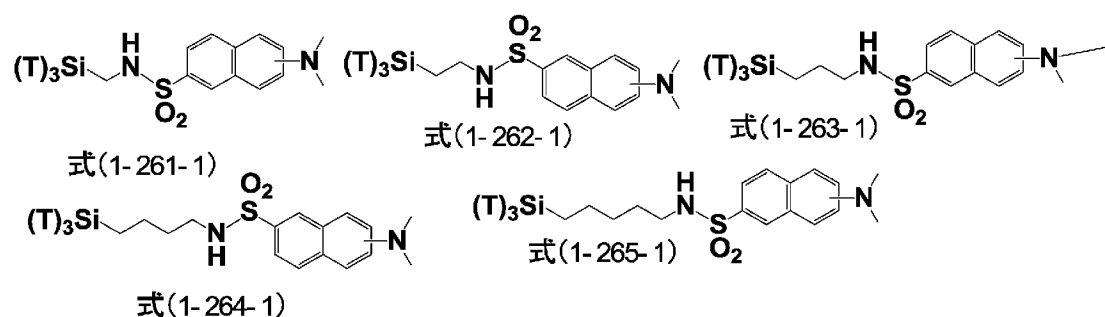
[0048] [化31]



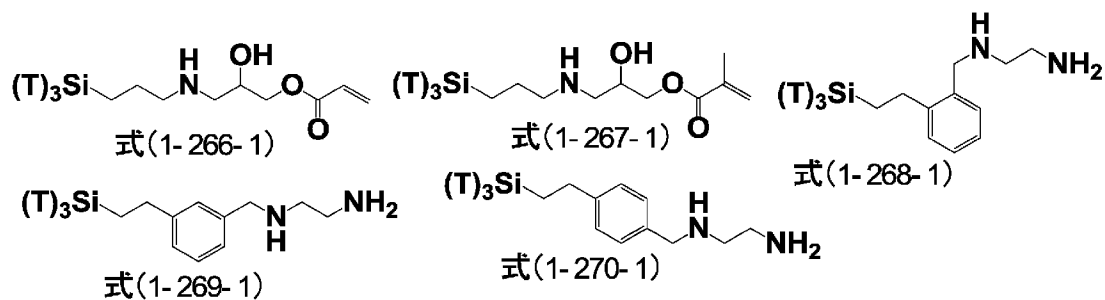
[化32]



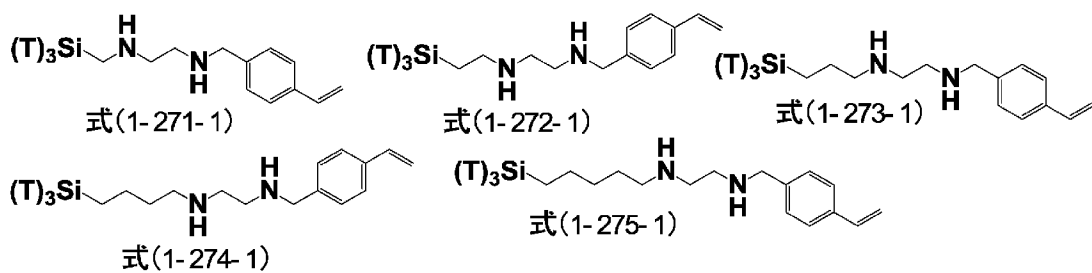
[化33]



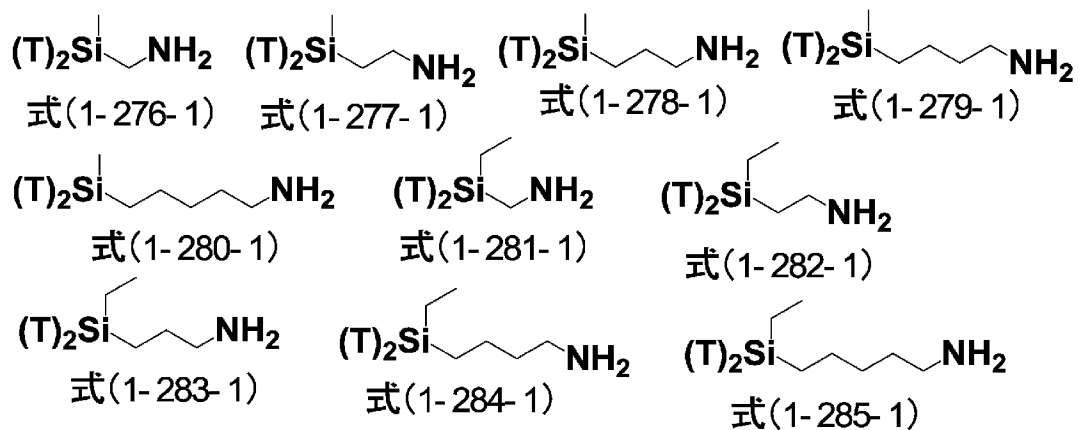
[0049] [化34]



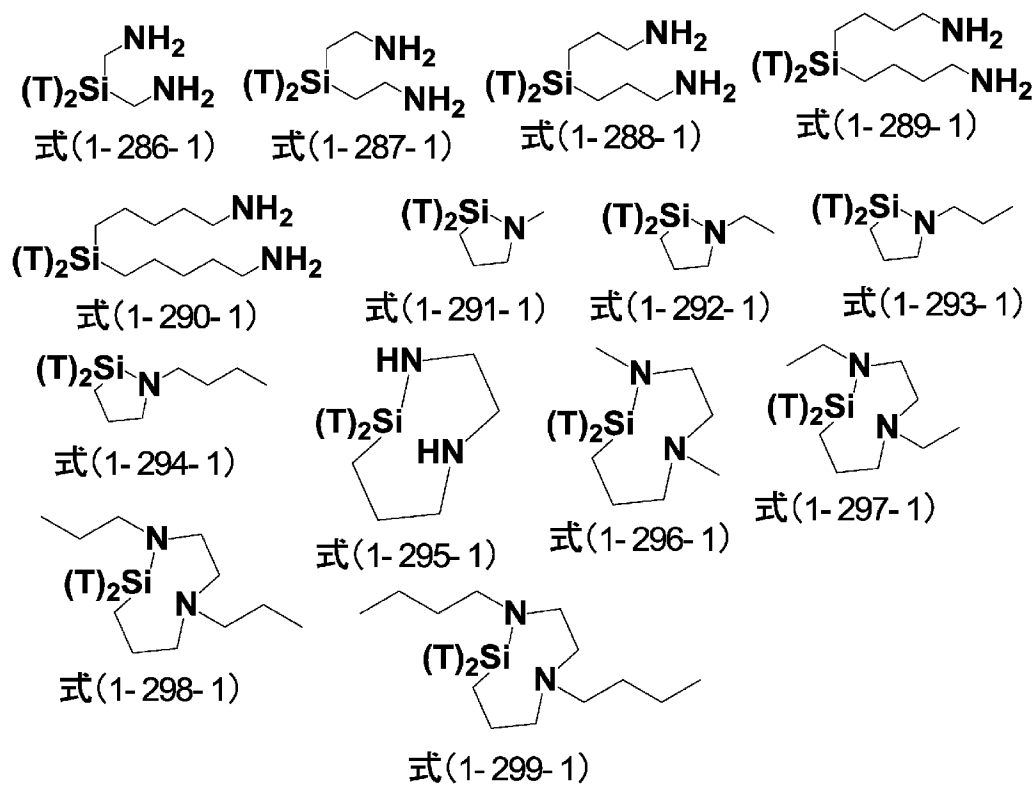
[化35]



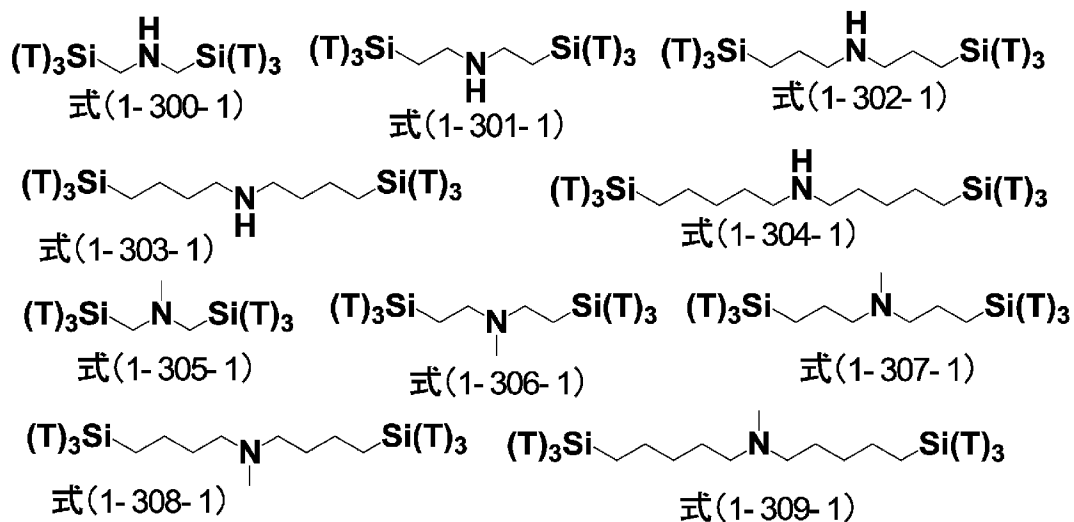
[化36]



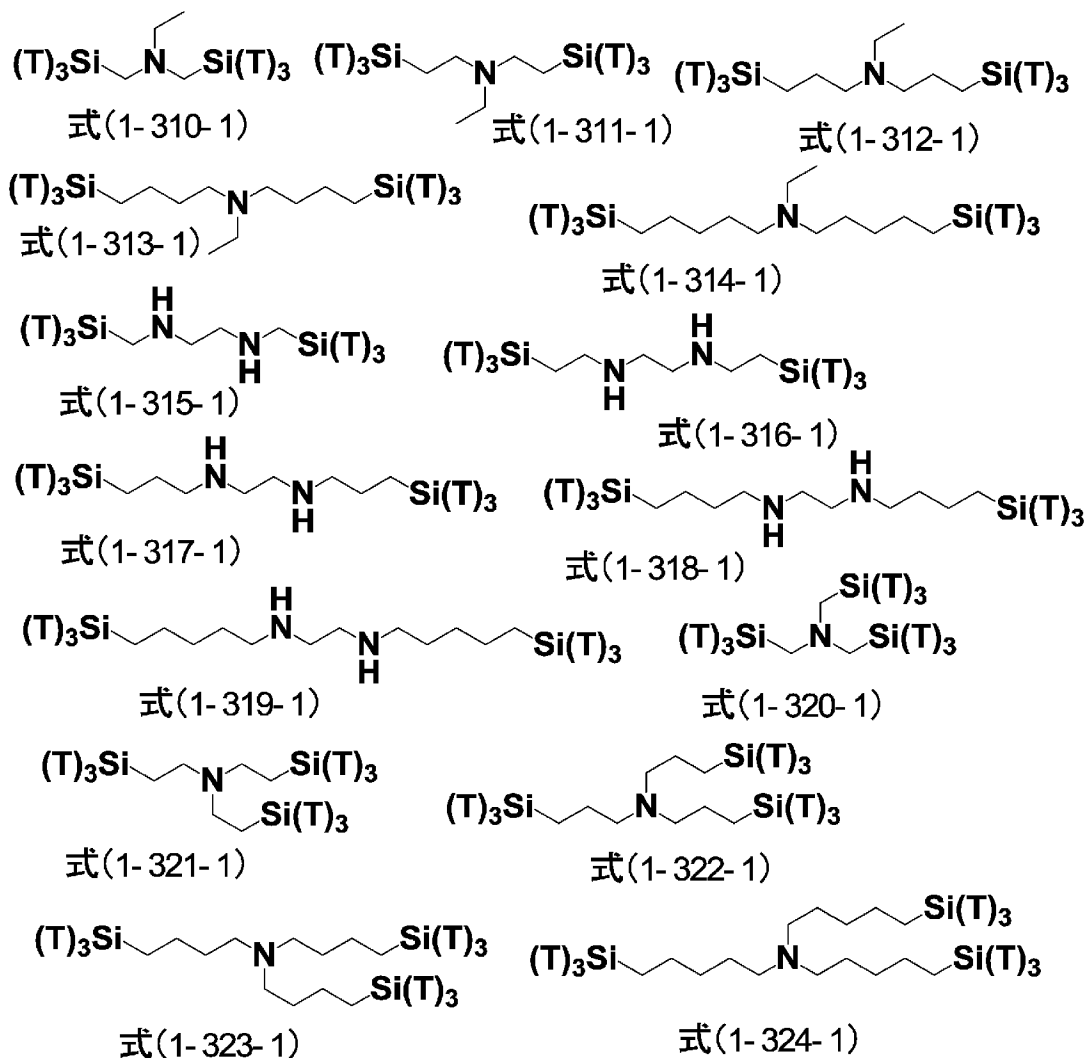
[0050] [化37]



[化38]

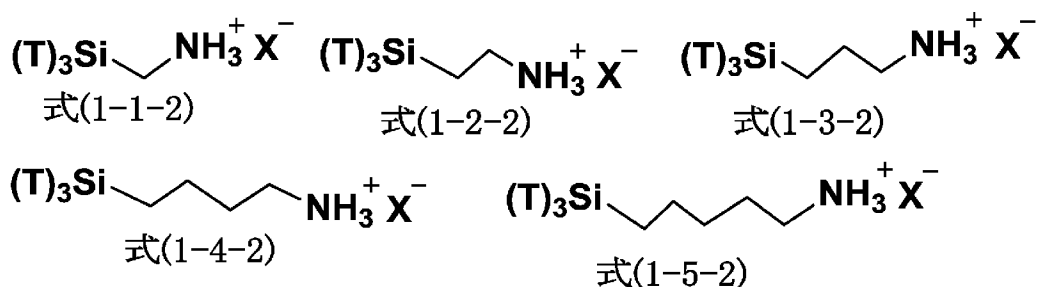


[化39]

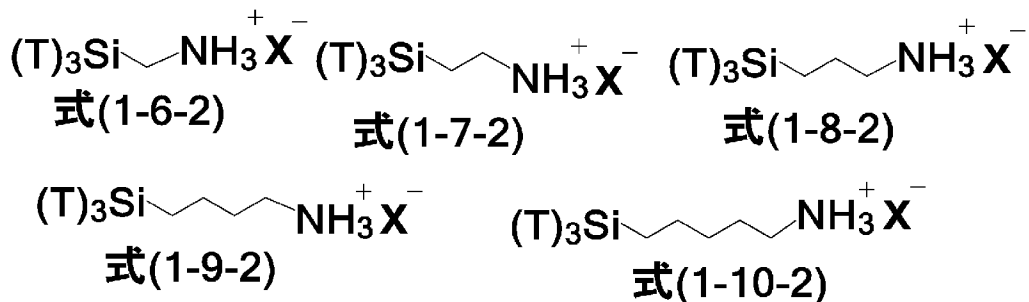


[0051] 式(1)で示される加水分解性シランにおいて、 R^3 がイオン性官能基を有する有機基を含むものの例示ならびに式(1-1)で示される加水分解性シランにおいて、 R^{30} がイオン性官能基を有する有機基を含むものの例示は以下に挙げられるものである。なお、下記例示化合物の中でTは加水分解性基を示し、アルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示すものであり、それらは例えば上述の例を挙げることができる。特にメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。下記式中のX、Yはイオン性官能基の対イオンを意味し、具体例として上述したイオン性官能基の対イオンとしてのアニオン、カチオンが挙げられる。なお、式中では X^- 、 Y^+ はそれぞれ1価の陰イオン、1価の陽イオンとして示されているが、 X^- 、 Y^+ が上述のイオンの例示の中で2価イオンを示す場合はイオン表示の前にある係数は1/2倍した数値となり、同様に3価イオンを示す場合はイオン表示の係数は1/3倍した数値となる。

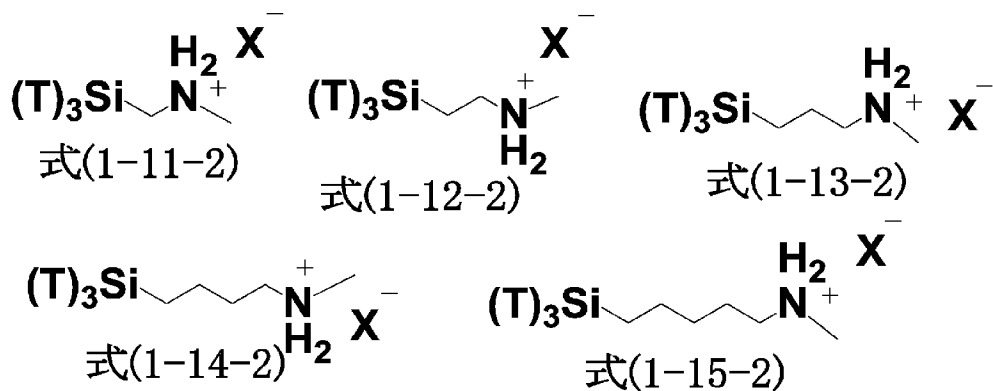
[0052] [化40]



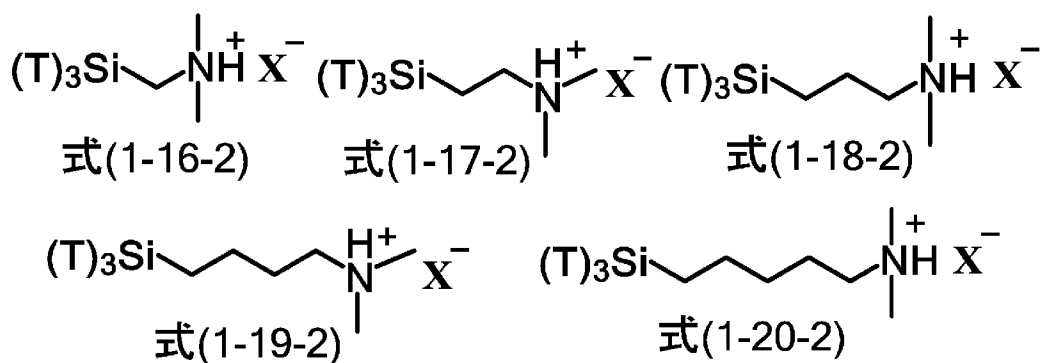
[化41]



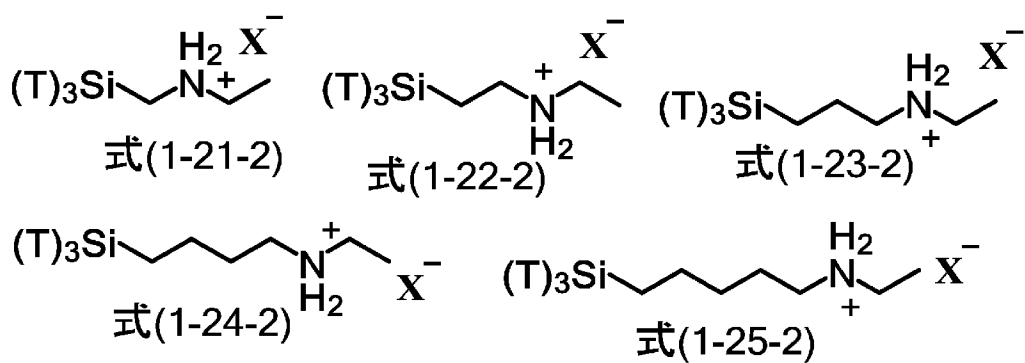
[化42]



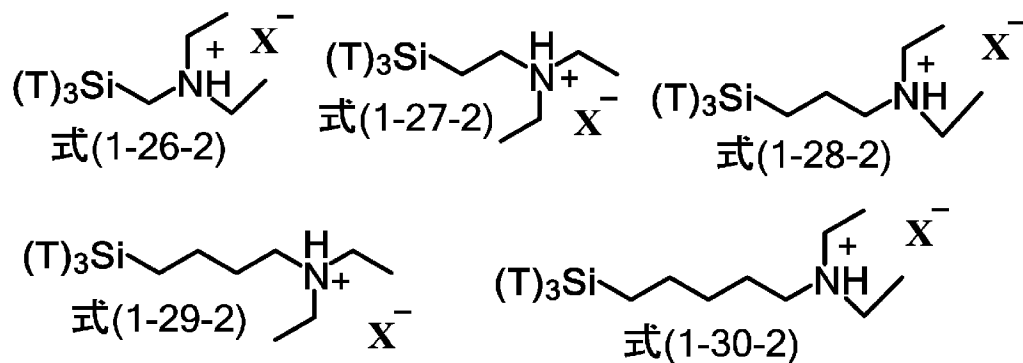
[化43]



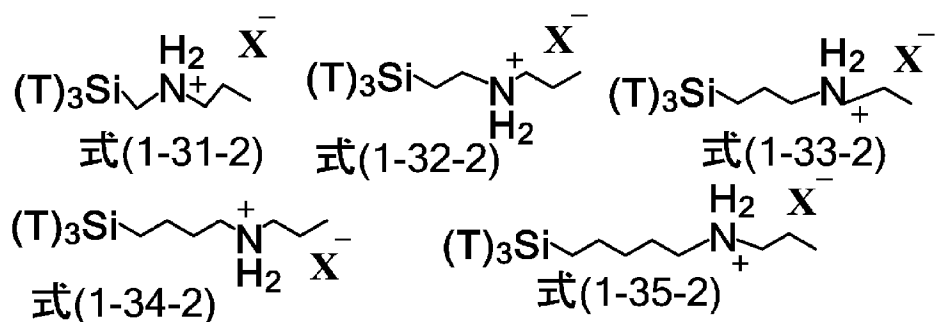
[0053] [化44]



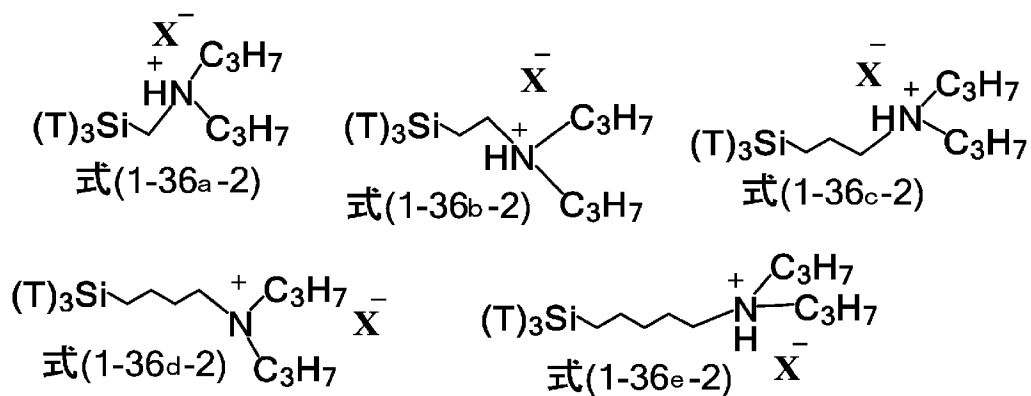
[化45]



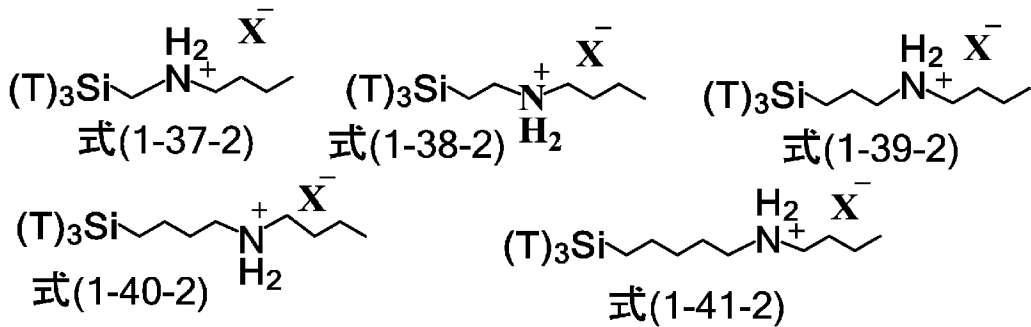
[化46]



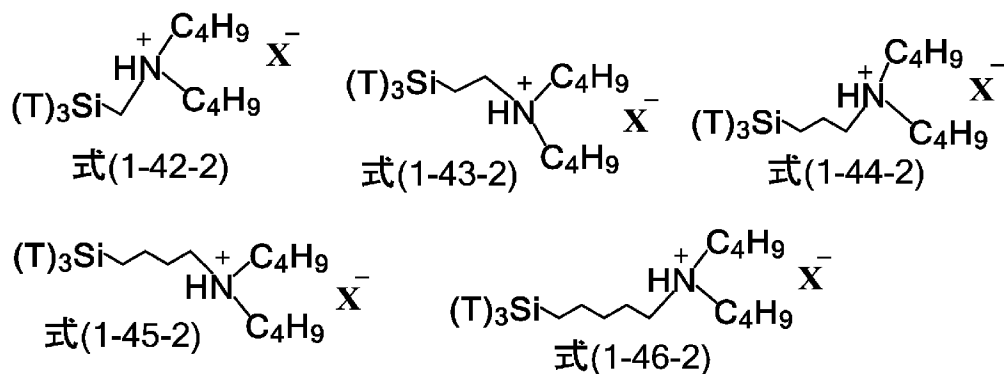
[0054] [化47]



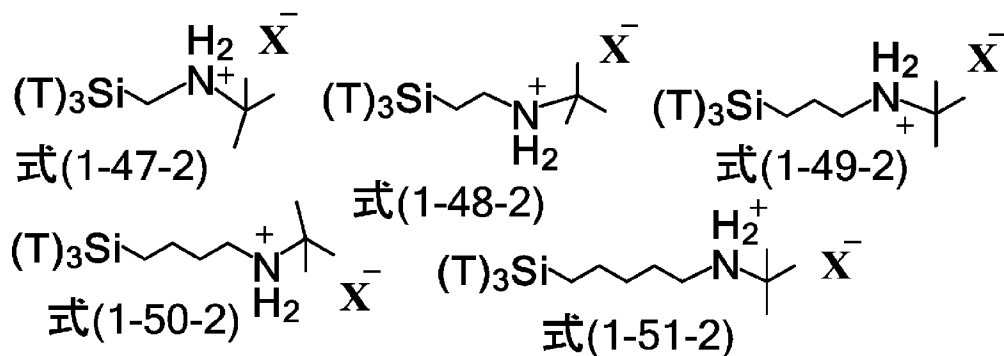
[化48]



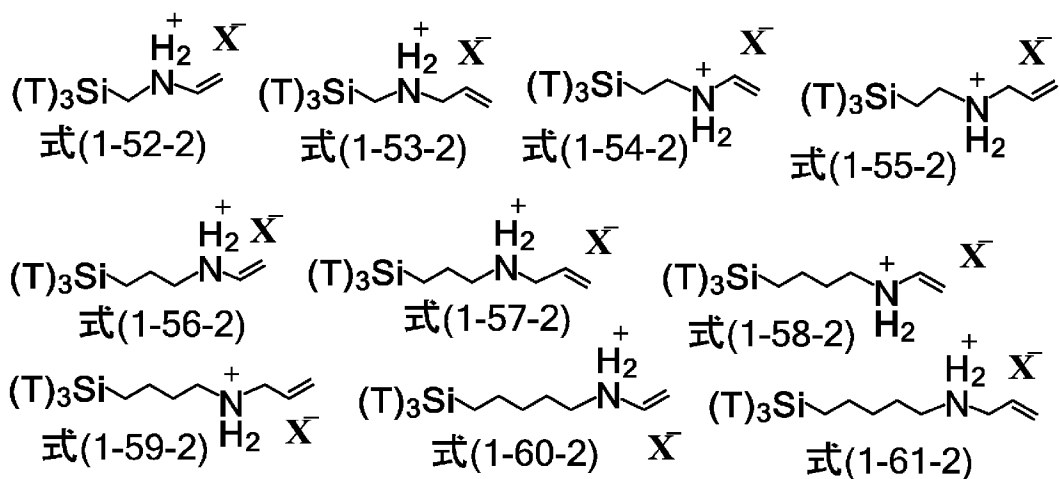
[化49]



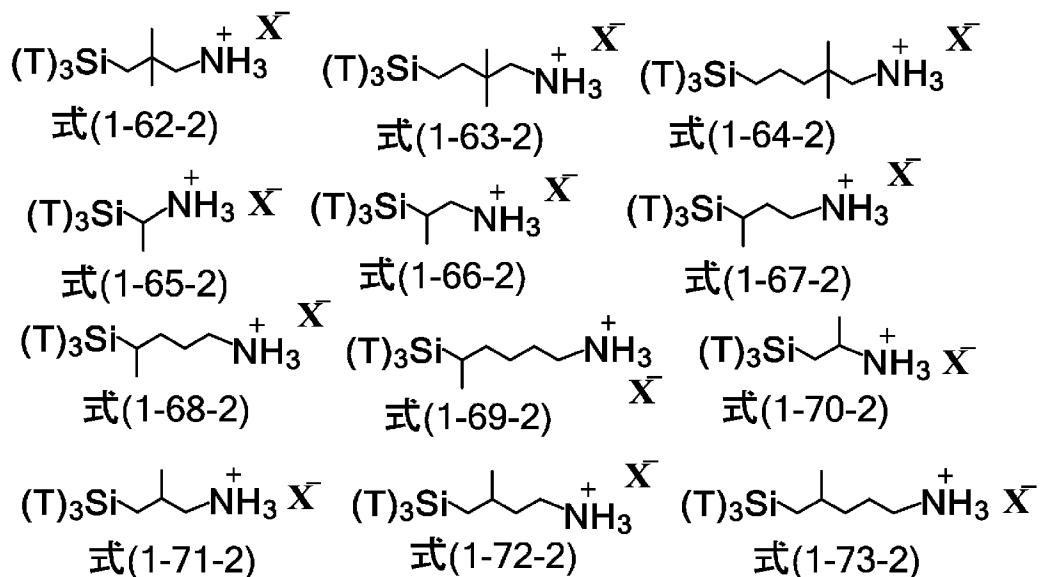
[0055] [化50]



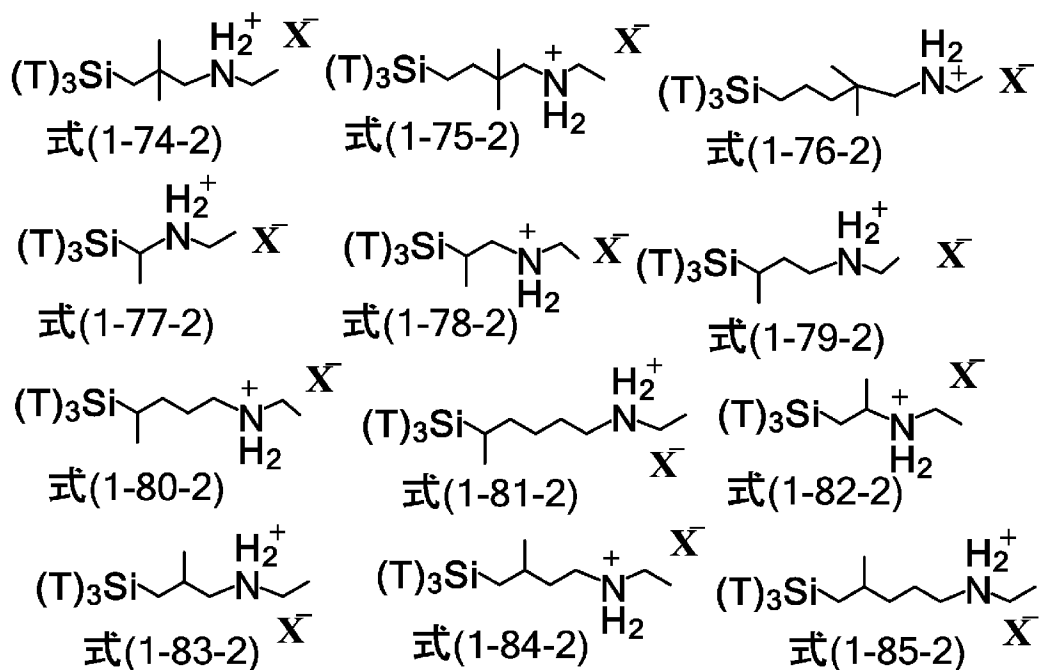
[化51]



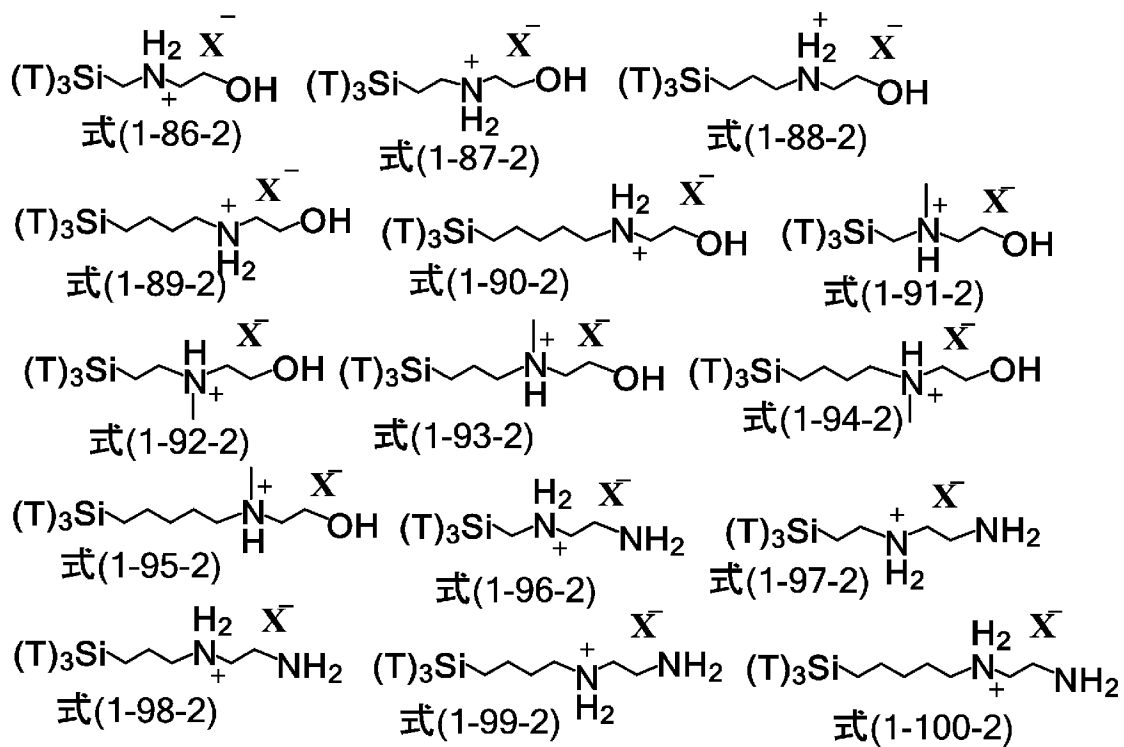
[化52]



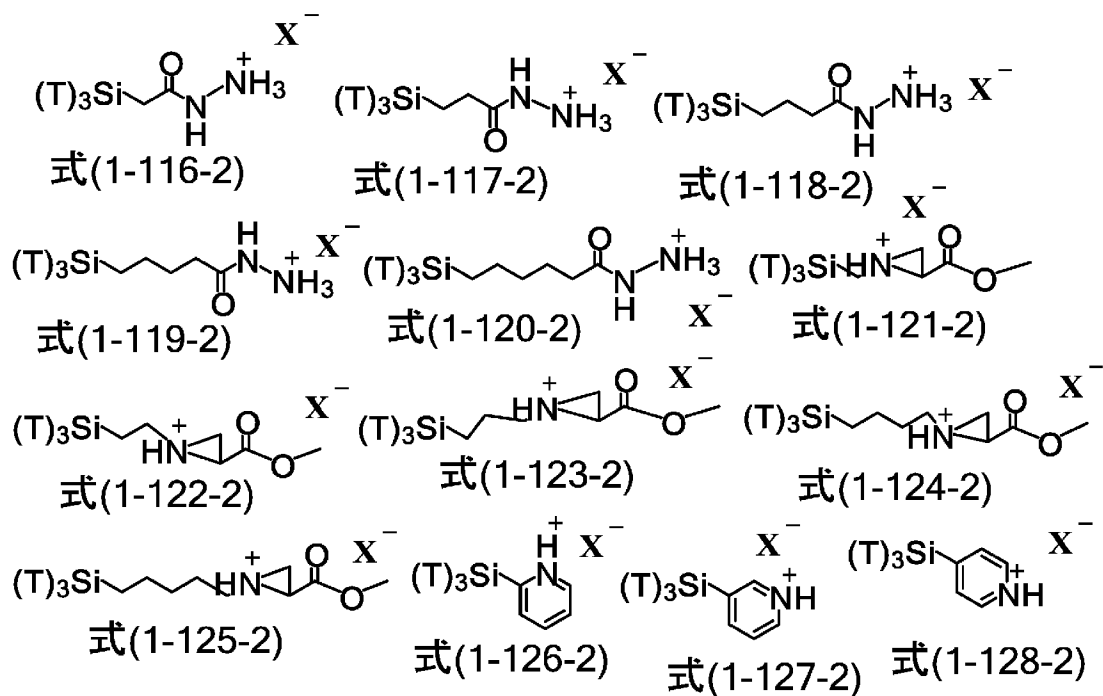
[0056] [化53]



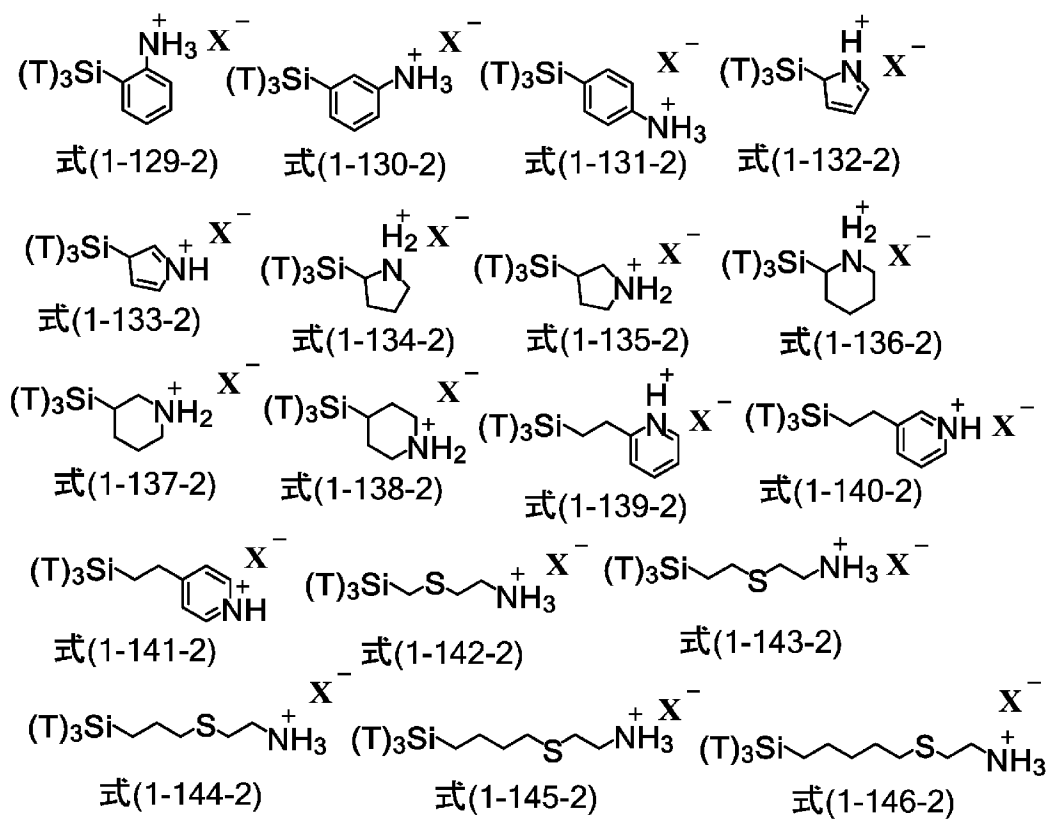
[化54]



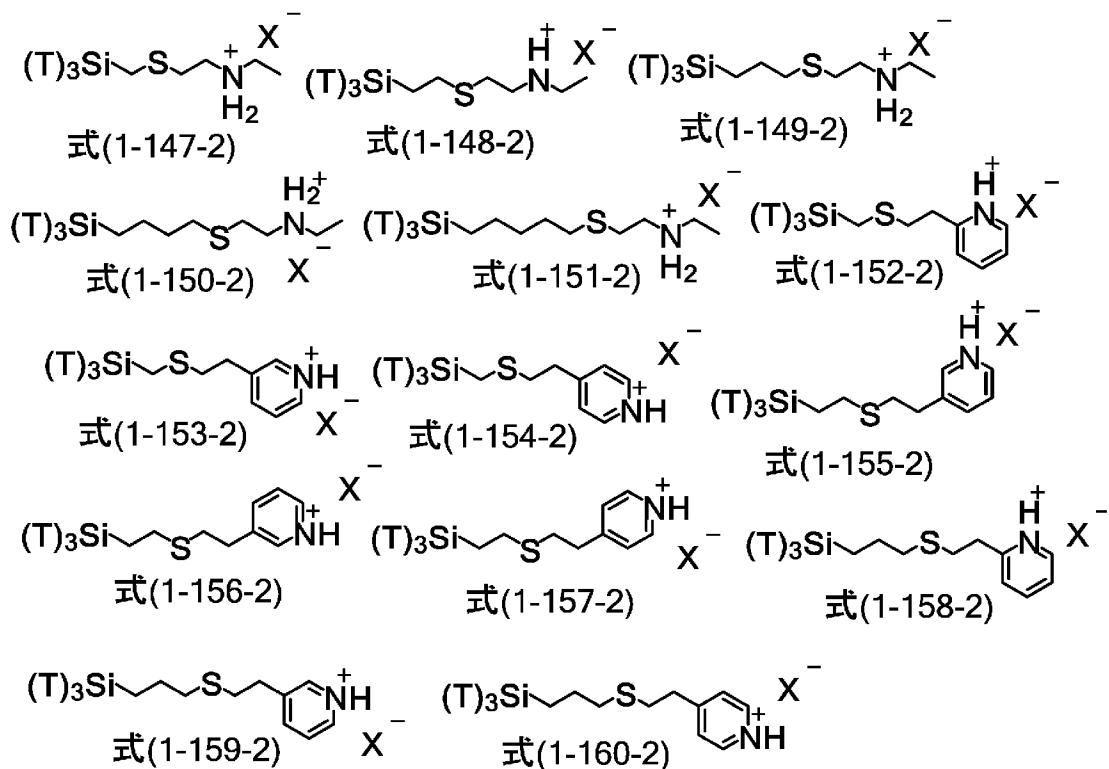
[化56]



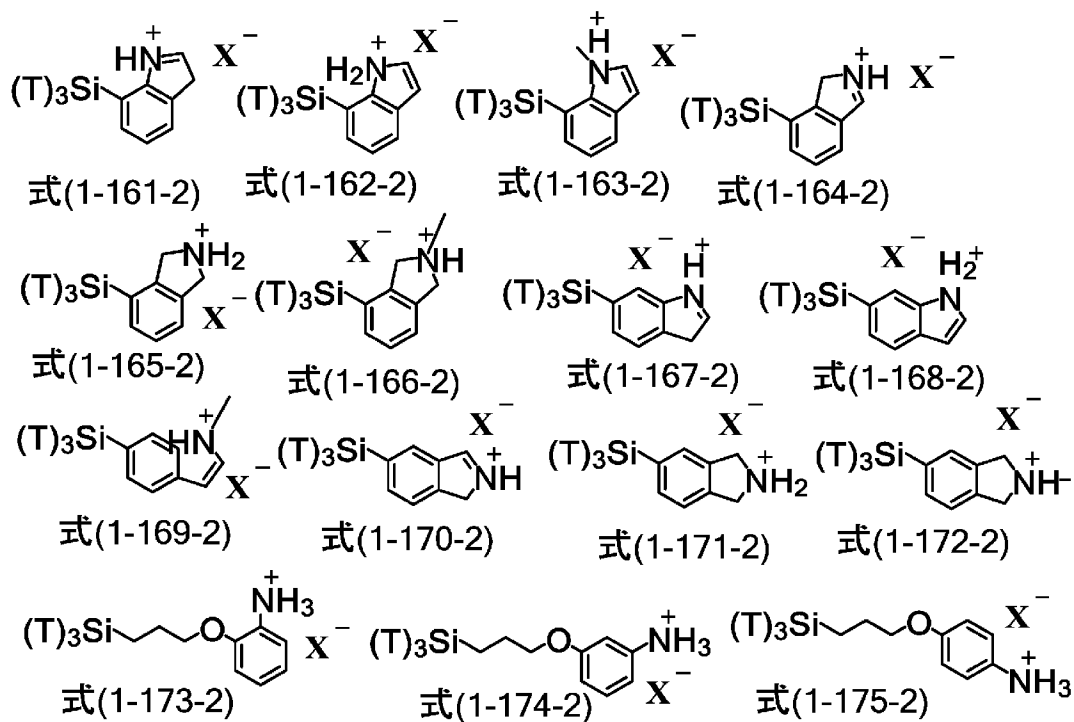
[化57]



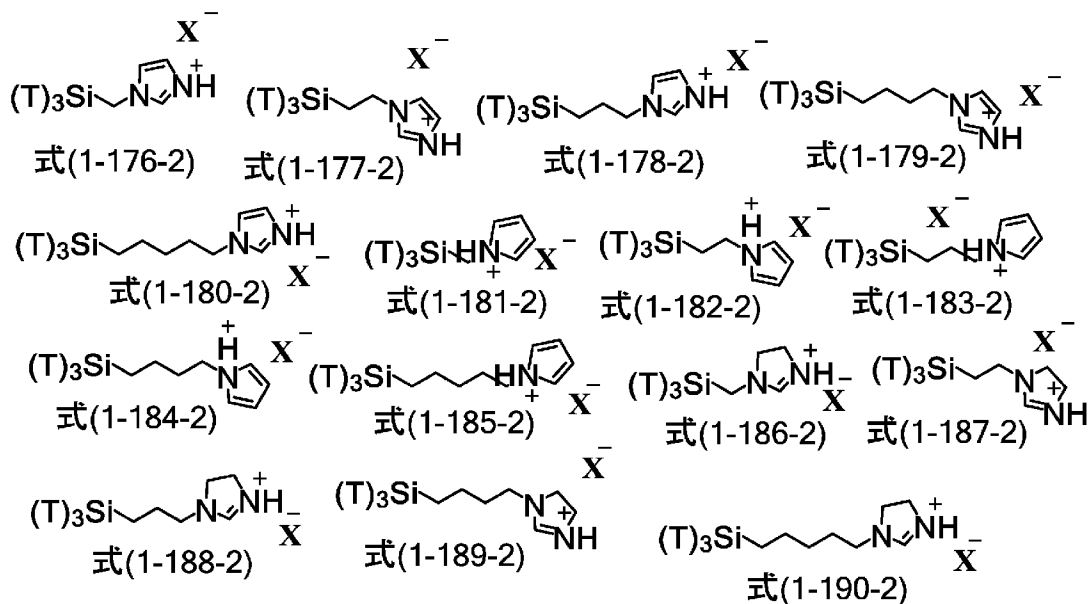
[化58]



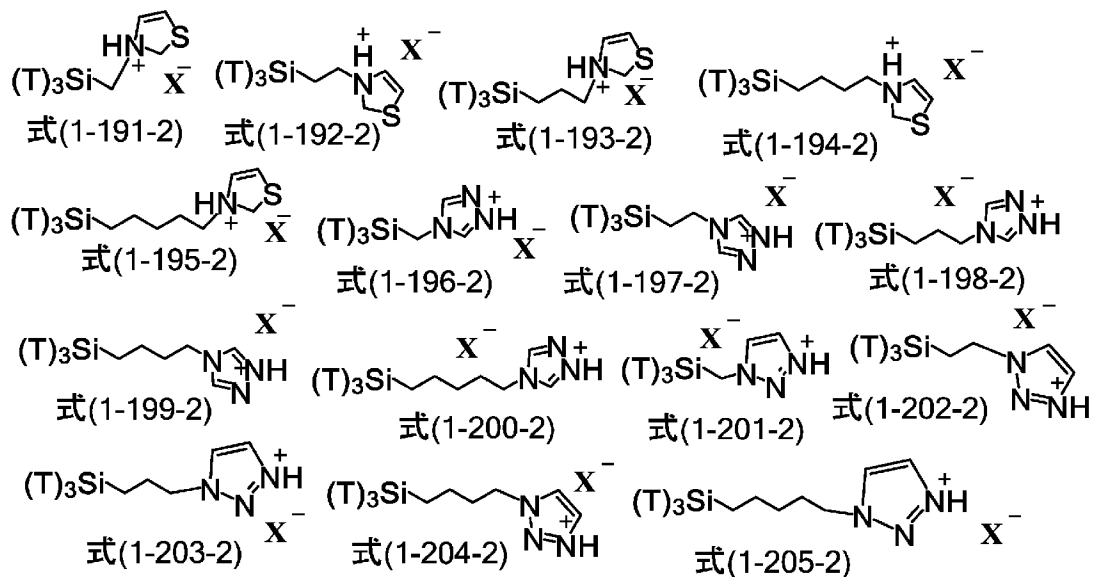
[0058] [化59]



[化60]

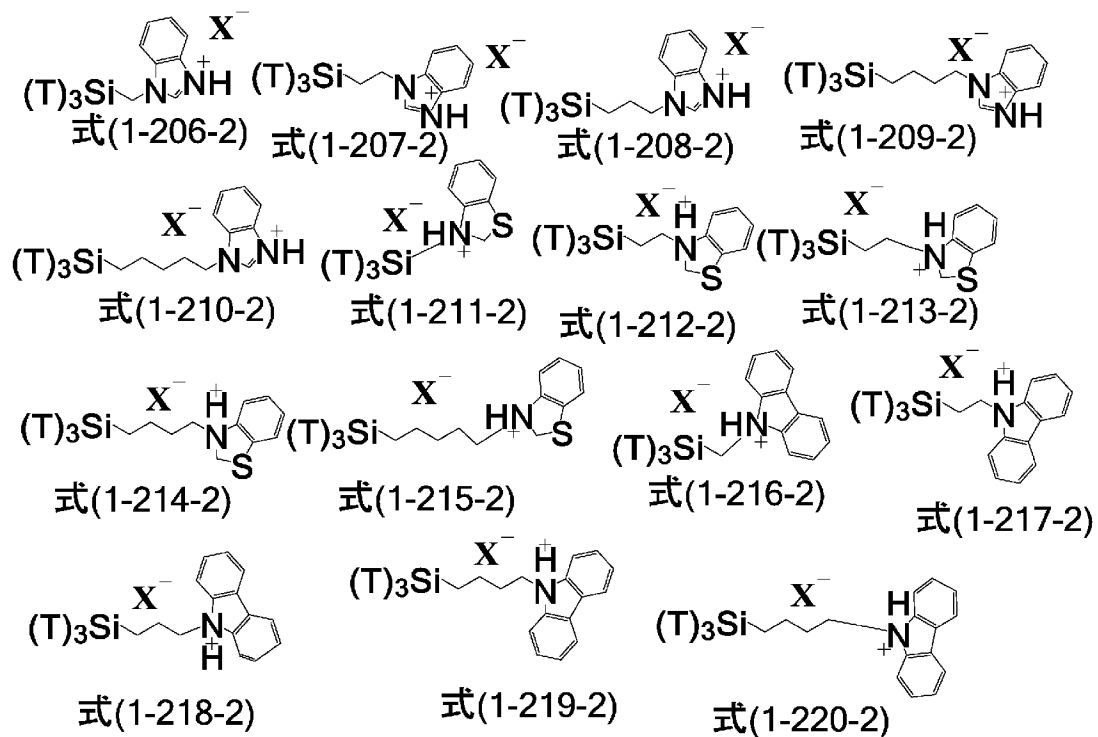


[化61]

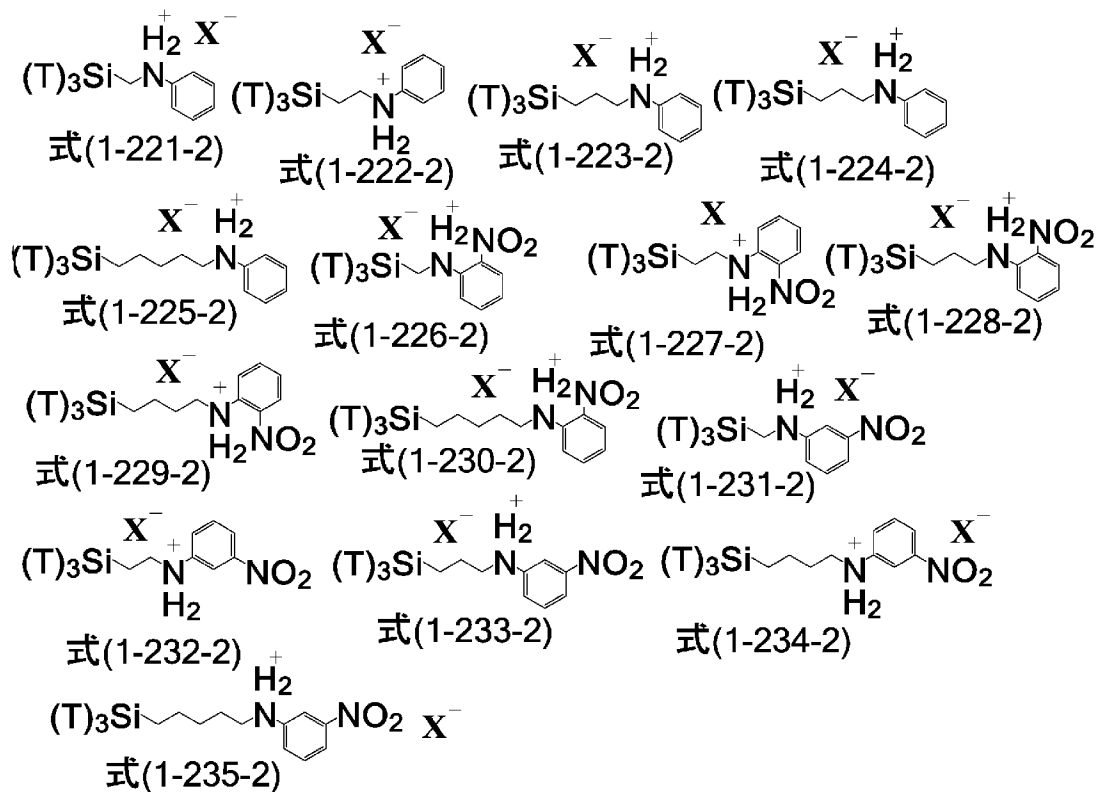


[0059]

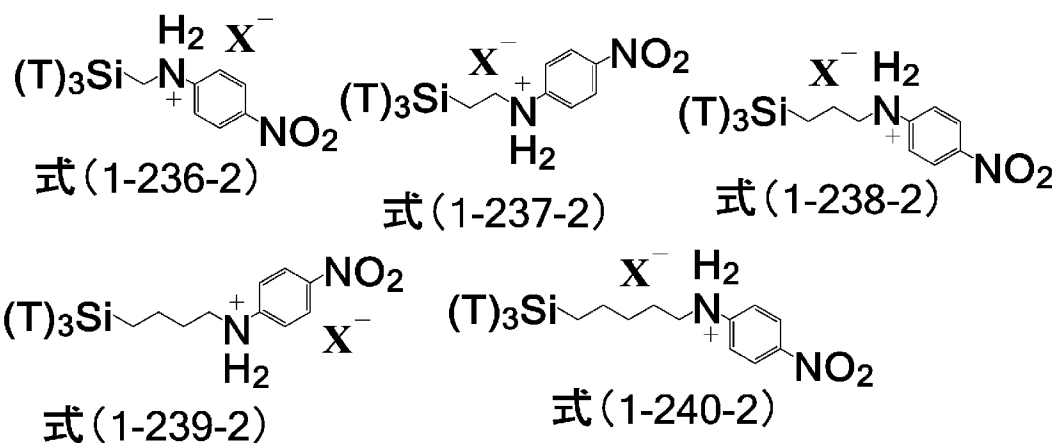
[化62]



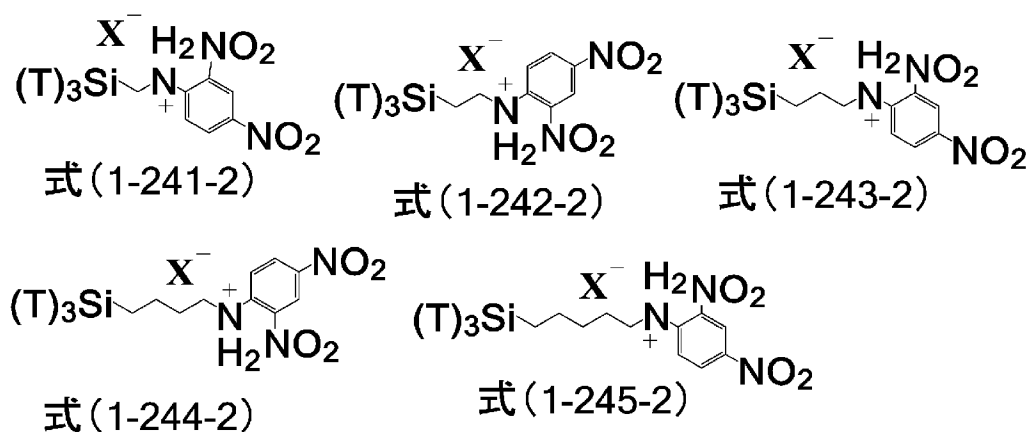
[化63]



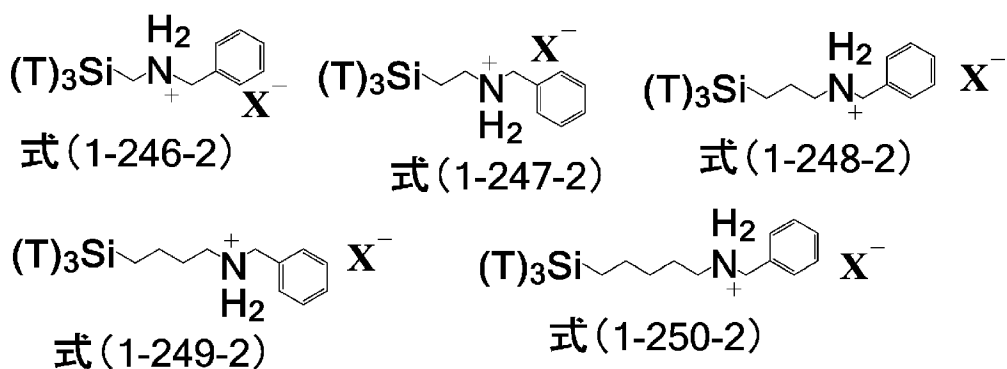
[化64]



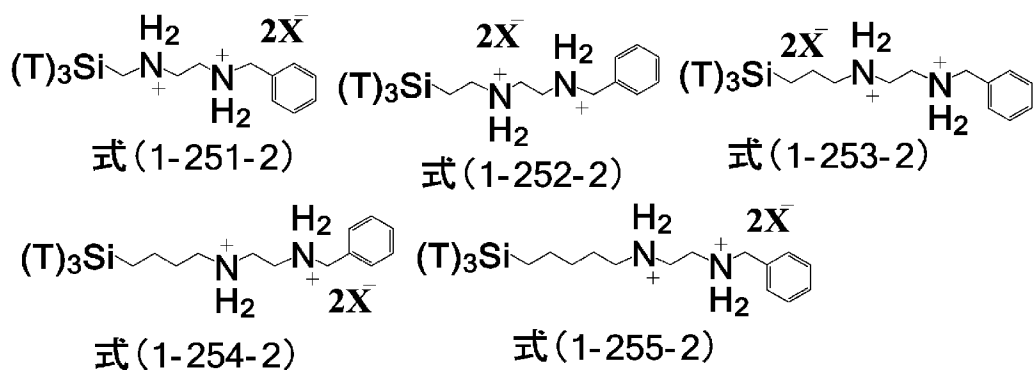
[0060] [化65]



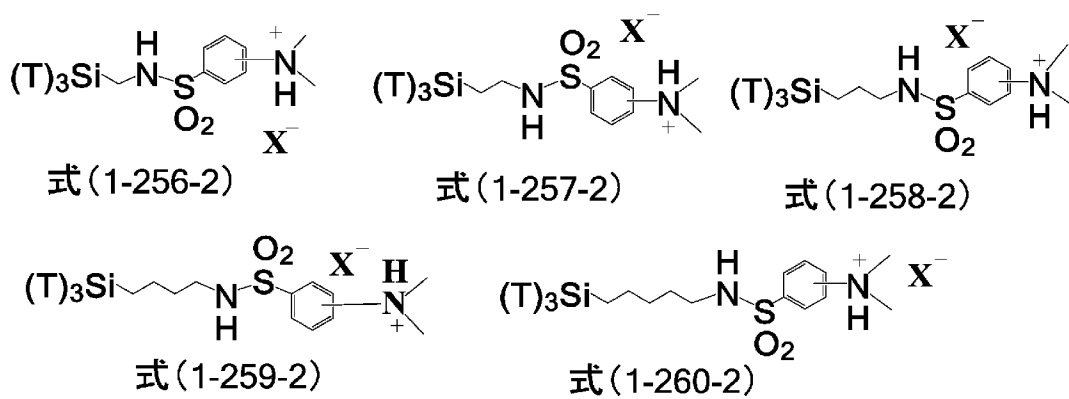
[化66]



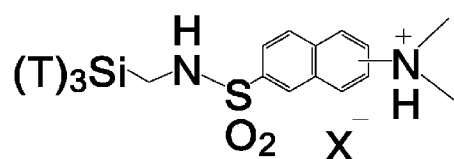
[化67]



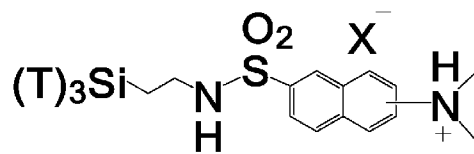
[0061] [化68]



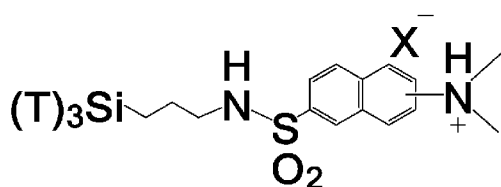
[化69]



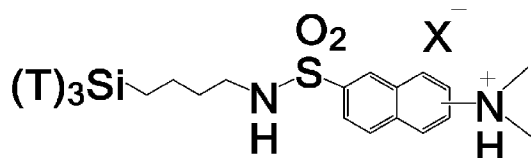
式(1-261-2)



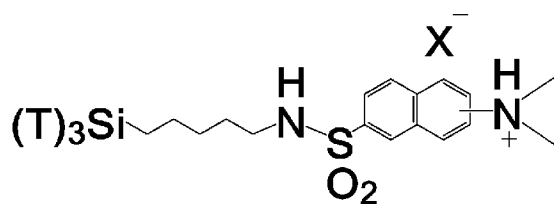
式(1-262-2)



式(1-263-2)

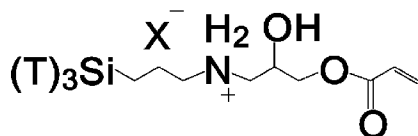


式(1-264-2)

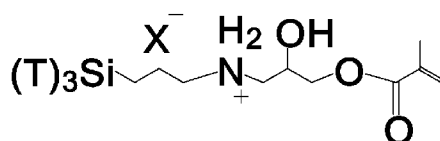


式(1-265-2)

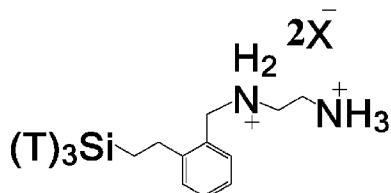
[化70]



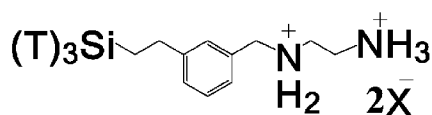
式(1-266-2)



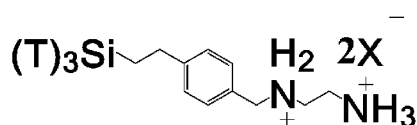
式(1-267-2)



式(1-268-2)



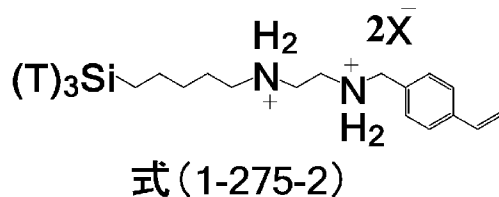
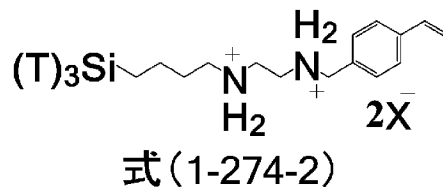
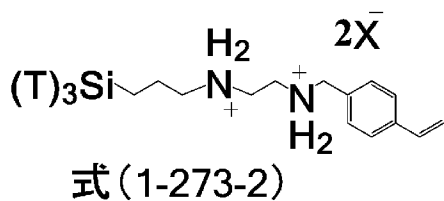
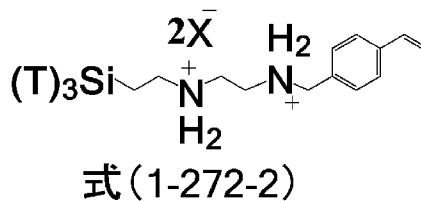
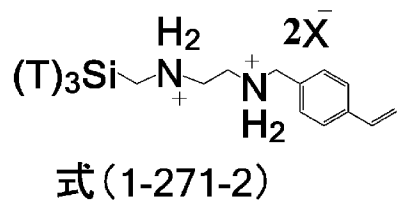
式(1-269-2)



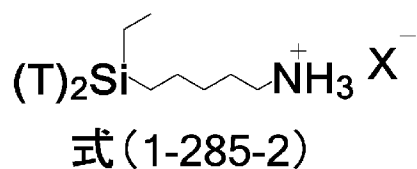
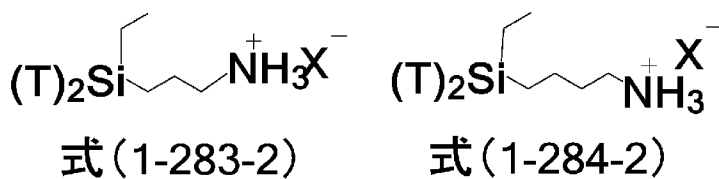
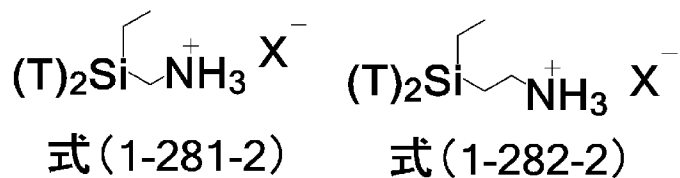
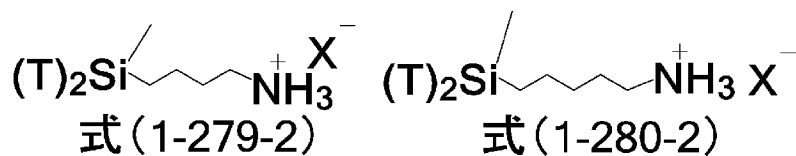
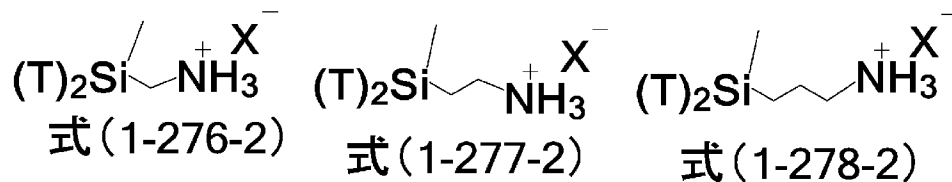
式(1-270-2)

[0062]

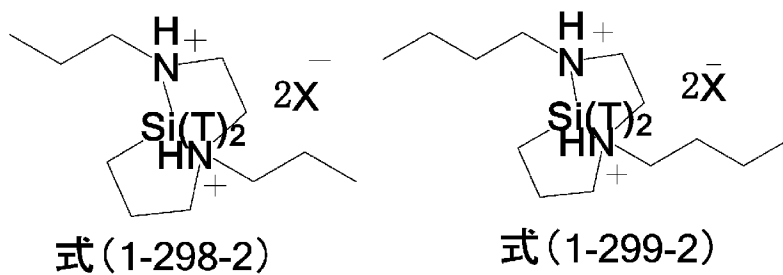
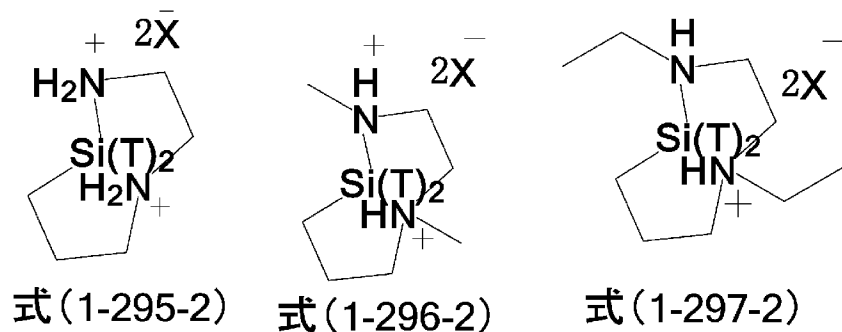
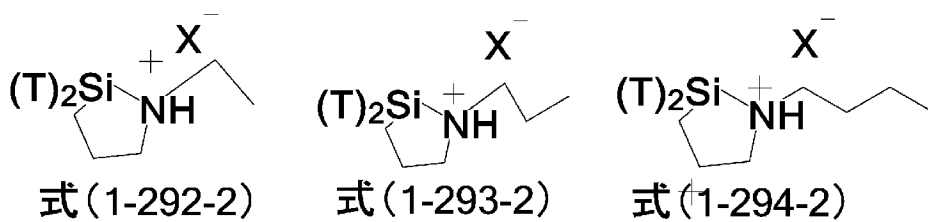
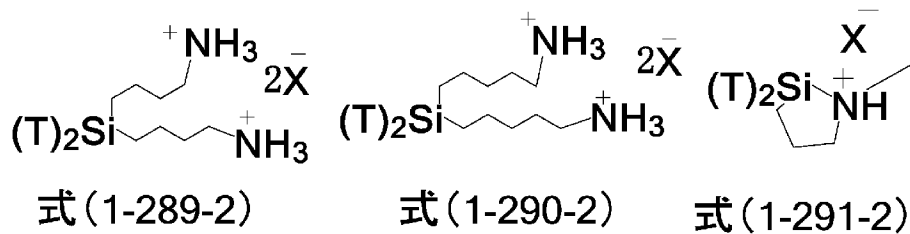
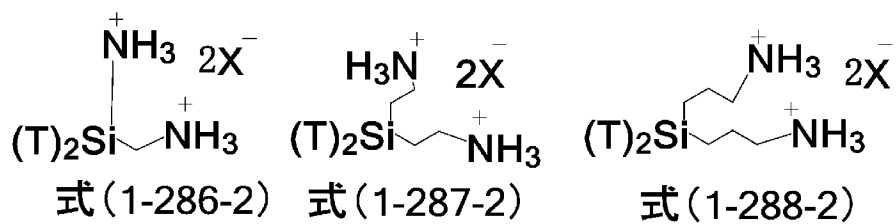
[化71]



[化72]

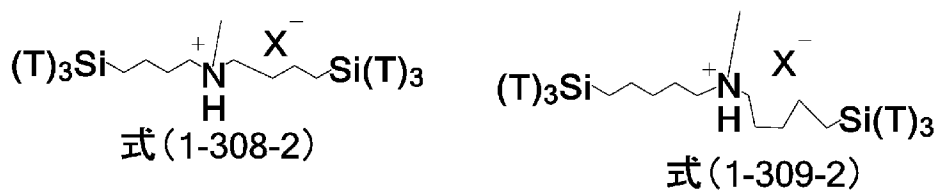
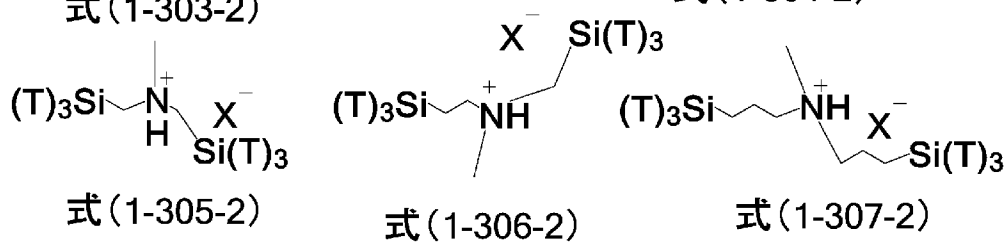
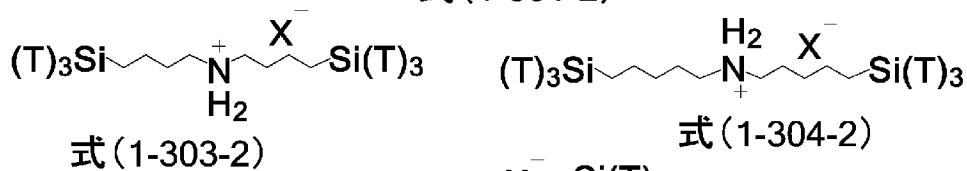
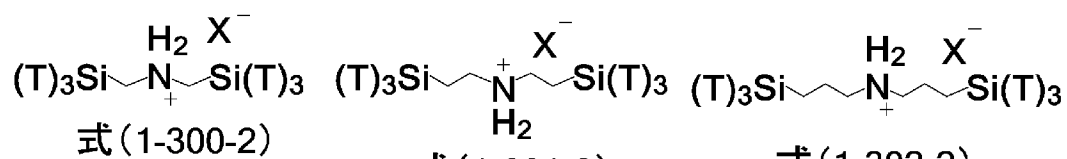


[化73]

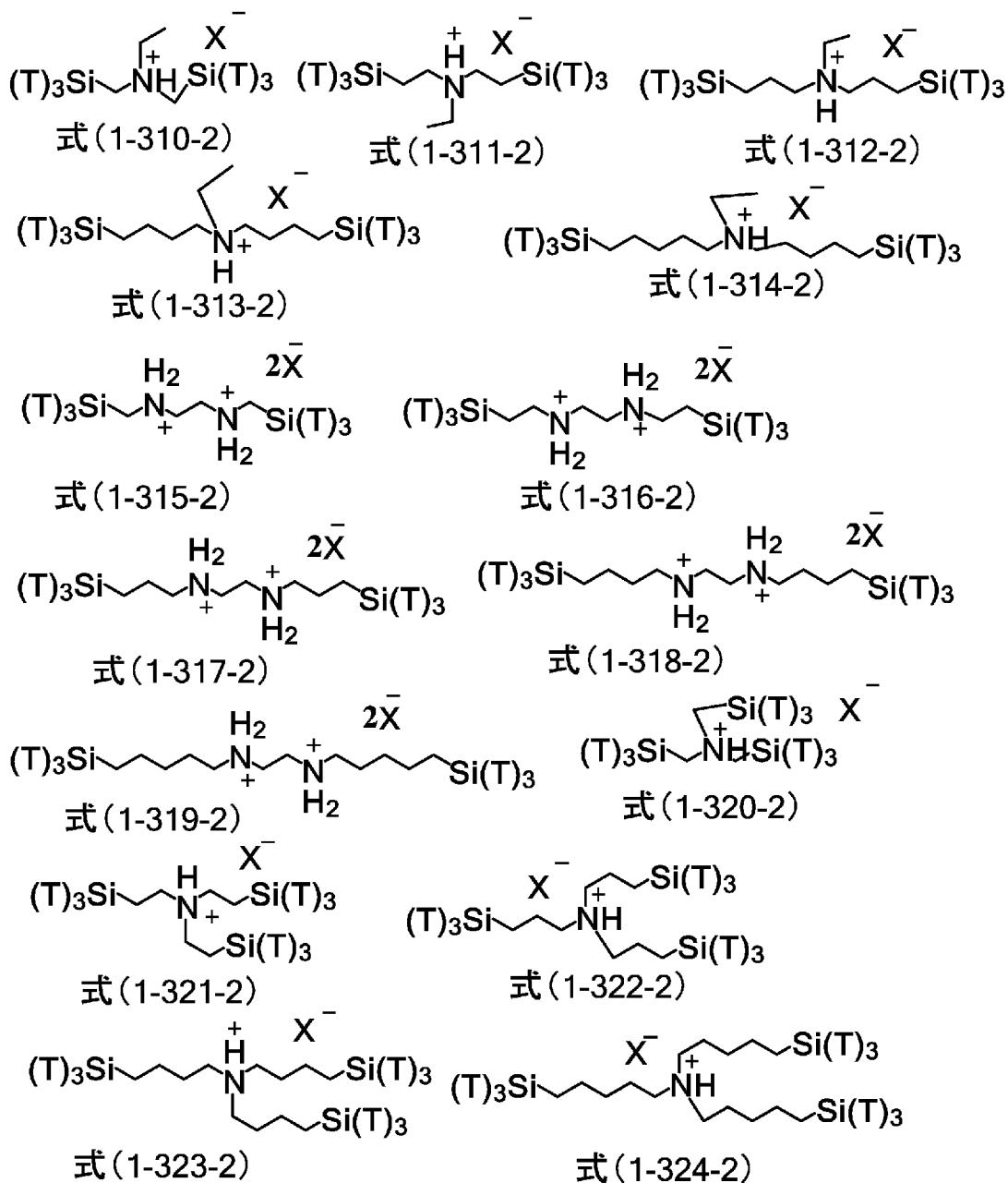


[0063]

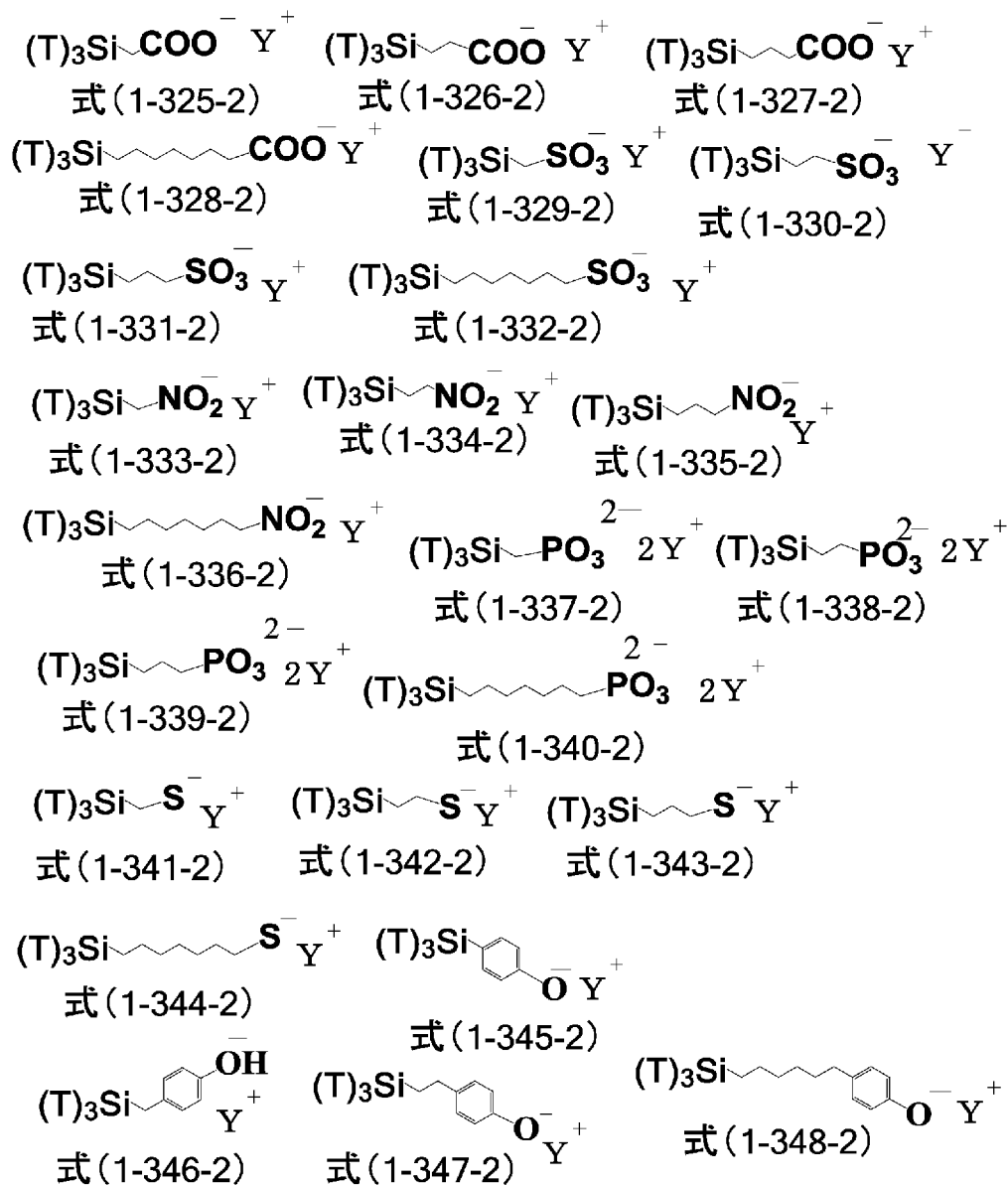
[化74]



[化75]

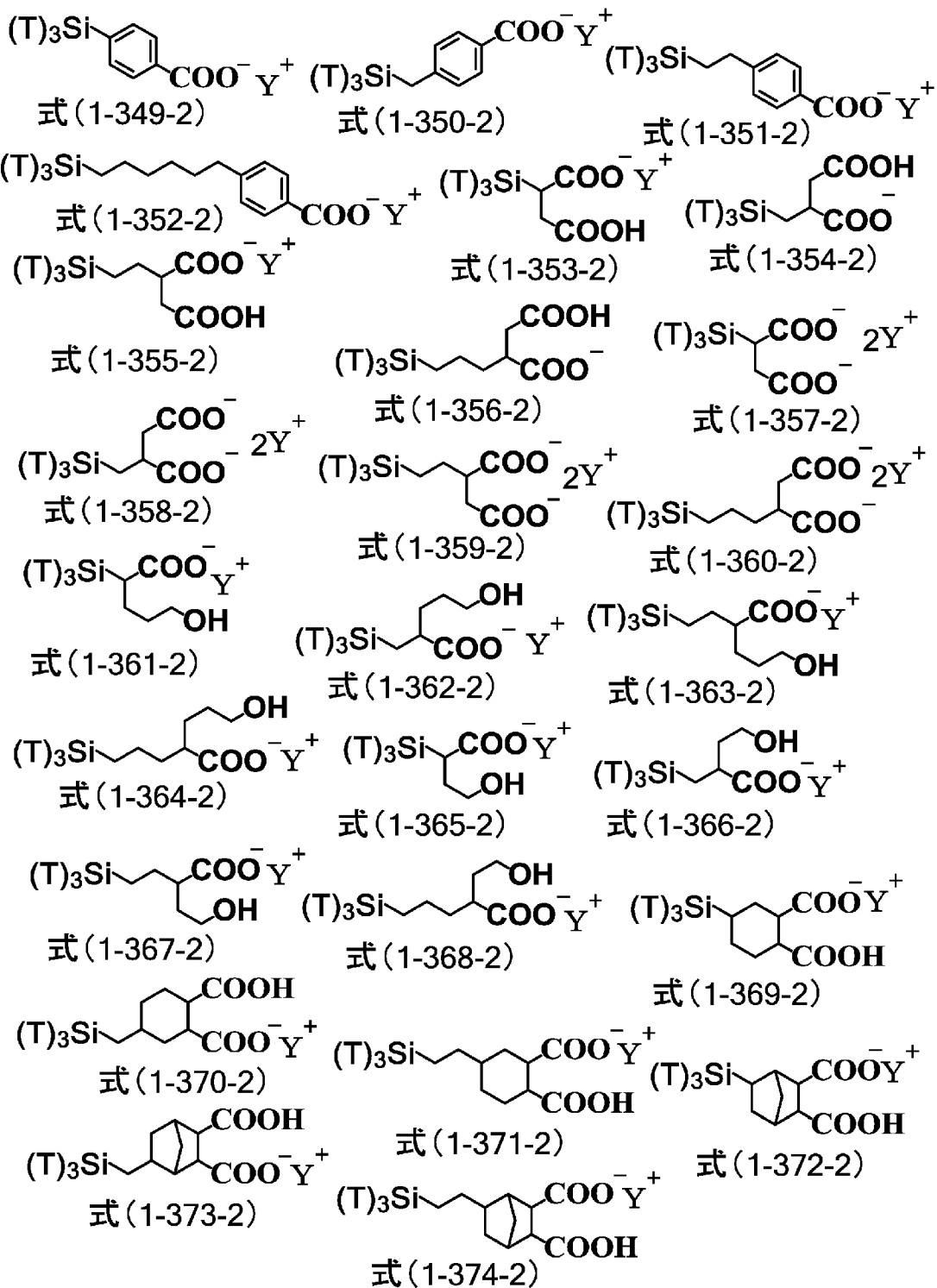


[化76]

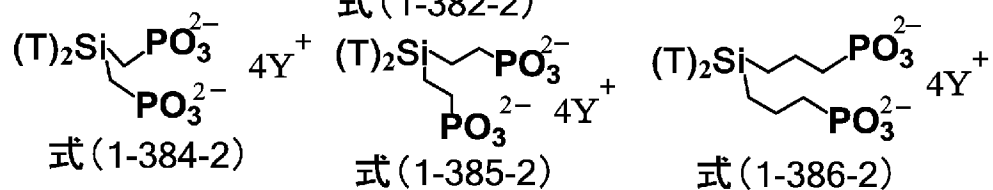
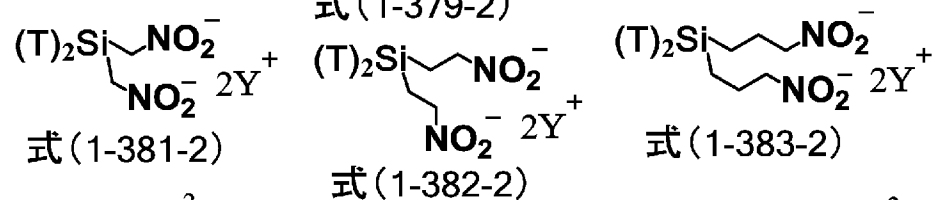
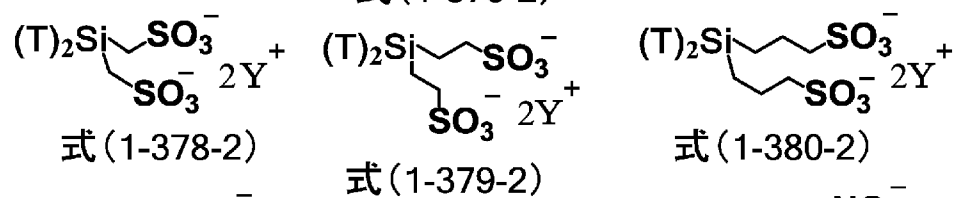
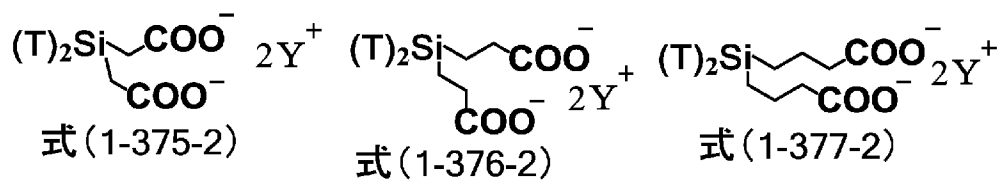


[0064]

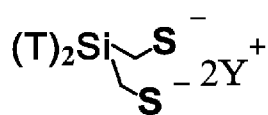
[化77]



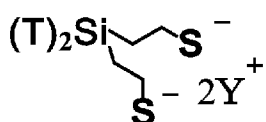
[化78]



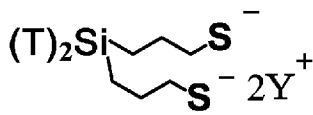
[化79]



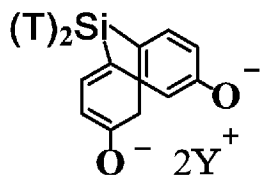
式(1-387-2)



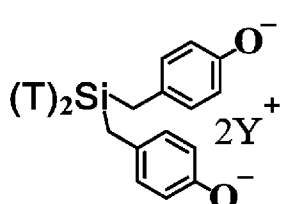
式(1-388-2)



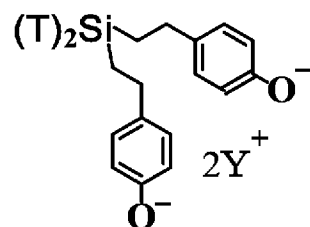
式(1-389-2)



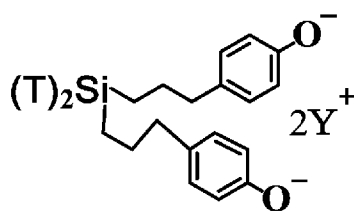
式(1-390-2)



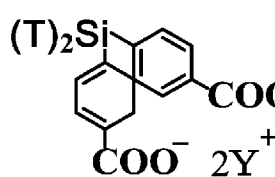
式(1-391-2)



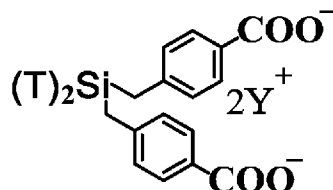
式(1-392-2)



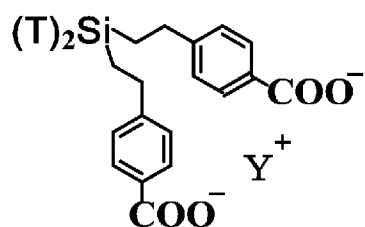
式(1-393-2)



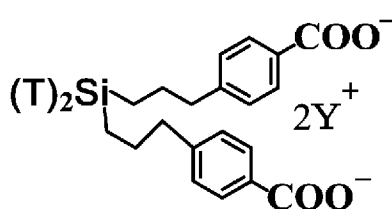
式(1-394-2)



式(1-395-2)



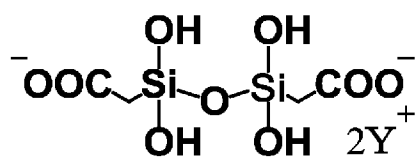
式(1-396-2)



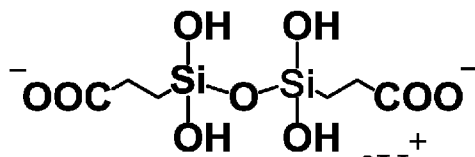
式(1-397-2)

[0065]

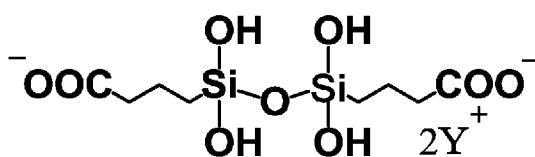
[化80]



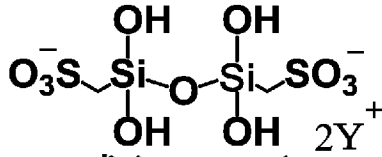
式(1-398-2)



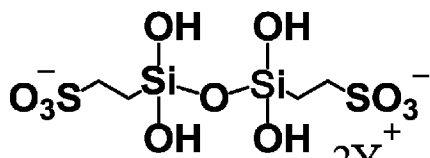
式(1-399-2)



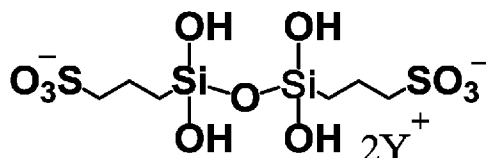
式(1-400-2)



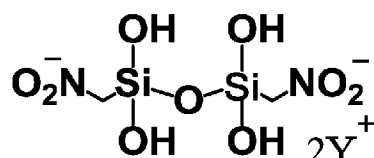
式(1-401-2)



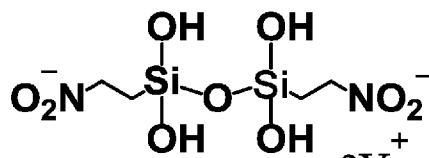
式(1-402-2)



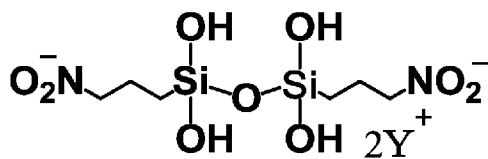
式(1-403-2)



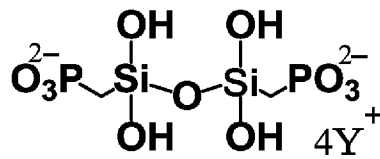
式(1-404-2)



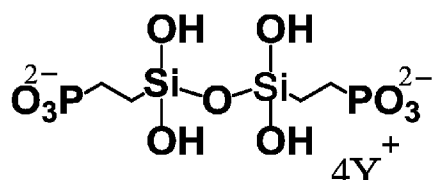
式(1-405-2)



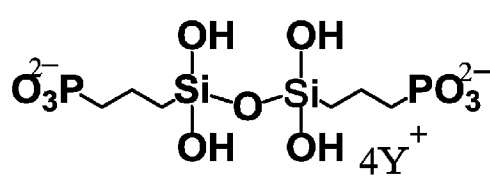
式(1-406-2)



式(1-407-2)

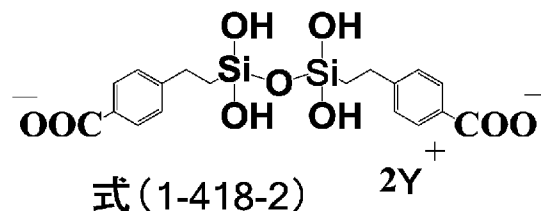
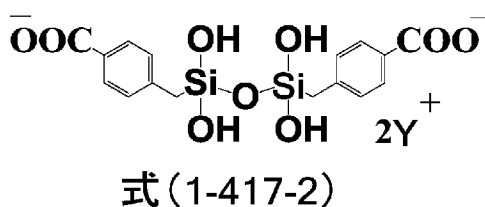
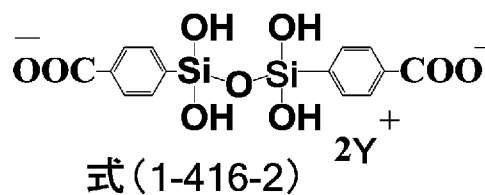
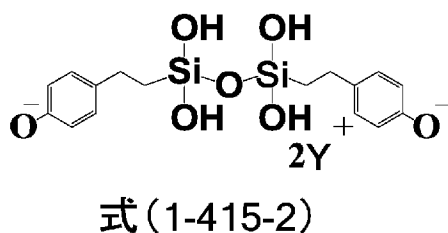
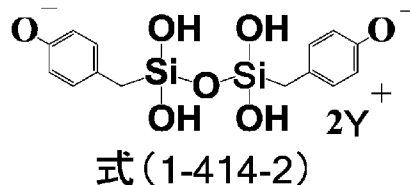
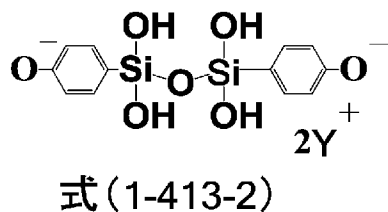
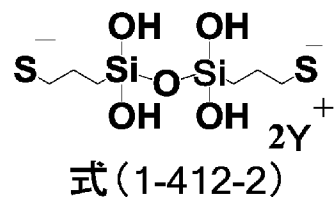
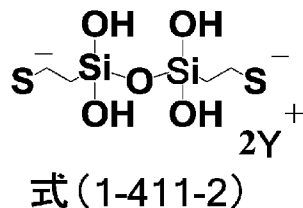
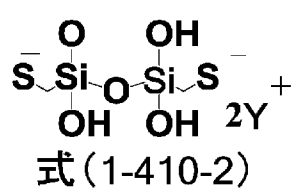


式(1-408-2)



式(1-409-2)

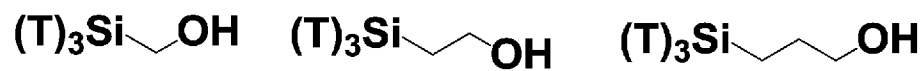
[化81]



[0066] 式(1)で示される加水分解性シランにおいて R^3 が、ならびに式(1-1)で示される加水分解性シランにおいて R^{30} が、ヒドロキシル基を有する有機基、又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基を含むものの例示は以下に挙げられる。なお、下記例示化合物の中でTは加水分解性基を示し、アルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示すものであり、これらの例示として上述の例を挙げることができる。特にメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

[0067]

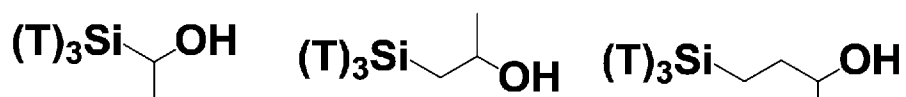
[化82]



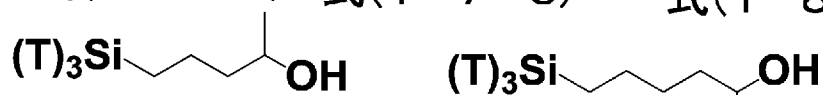
式(1-1-3) 式(1-2-3) 式(1-3-3)



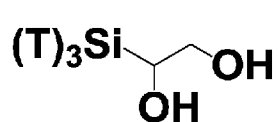
式(1-4-3) 式(1-5-3)



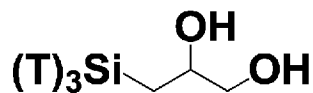
式(1-6-3) 式(1-7-3) 式(1-8-3)



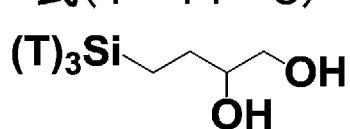
式(1-9-3) 式(1-10-3)



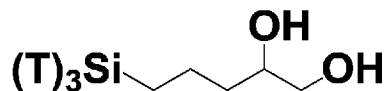
式(1-11-3)



式(1-12-3)

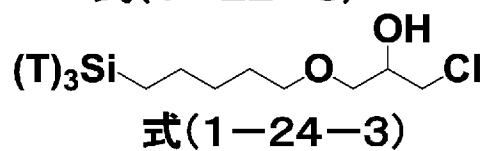
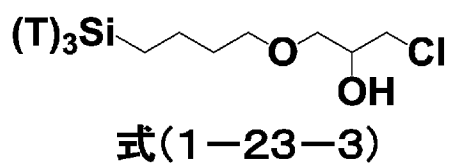
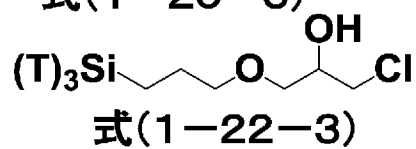
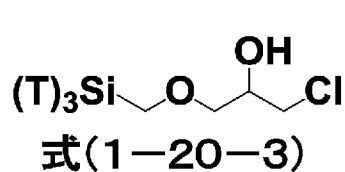
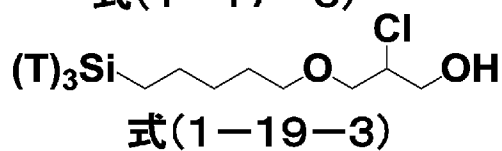
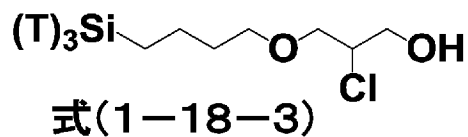
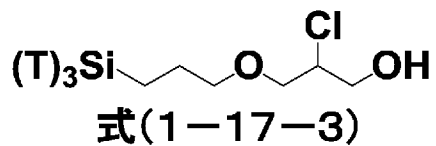
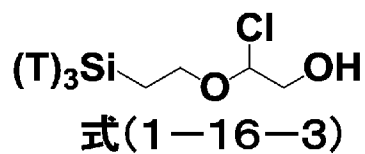
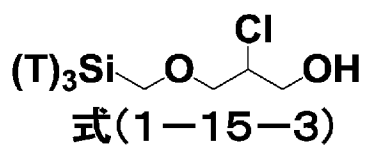


式(1-13-3)

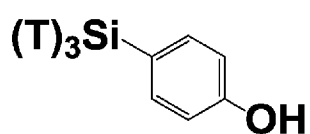


式(1-14-3)

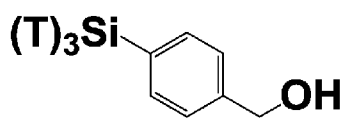
[化83]



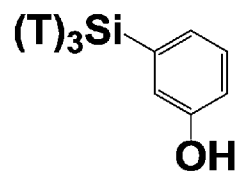
[化84]



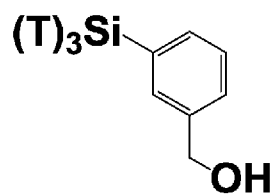
式(1-25-3)



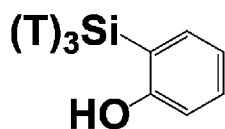
式(1-26-3)



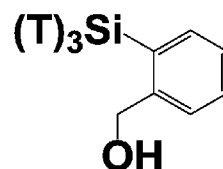
式(1-27-3)



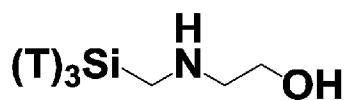
式(1-28-3)



式(1-29-3)



式(1-30-3)



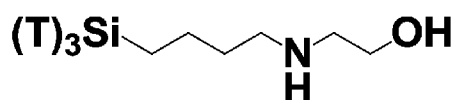
式(1-31-3)



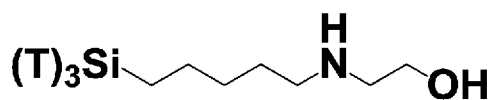
式(1-32-3)



式(1-33-3)



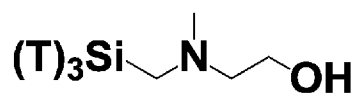
式(1-34-3)



式(1-35-3)

[0068]

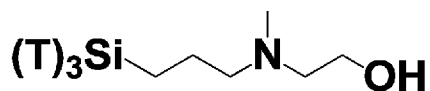
[化85]



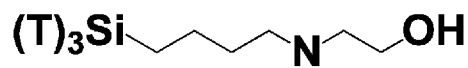
式(1-36-3)



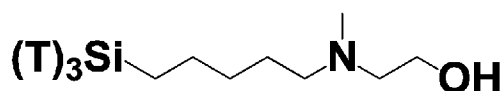
式(1-37-3)



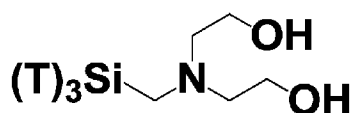
式(1-38-3)



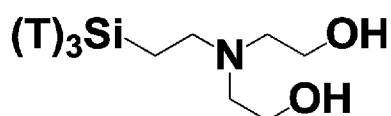
式(1-39-3)



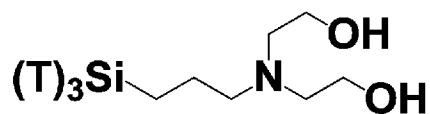
式(1-40-3)



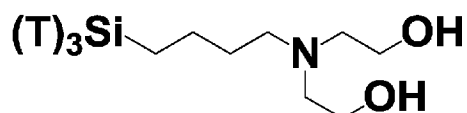
式(1-41-3)



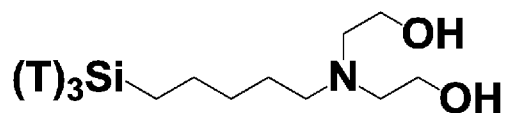
式(1-42-3)



式(1-43-3)



式(1-44-3)

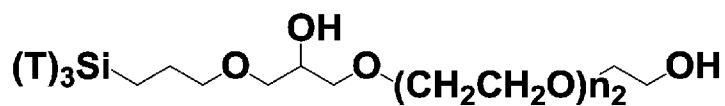


式(1-45-3)

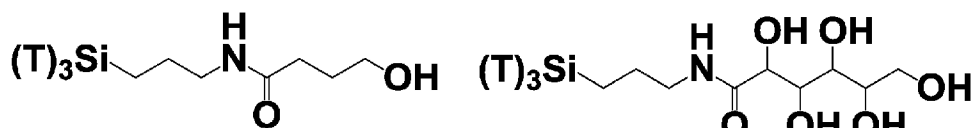
[化86]



式(1-46-3)

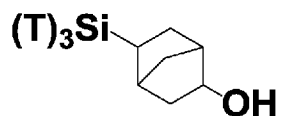


式(1-47-3)

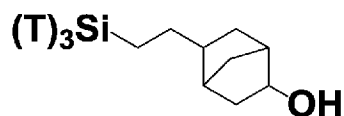


式(1-48-3)

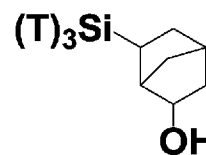
式(1-49-3)



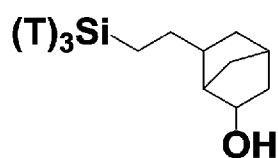
式(1-50-3)



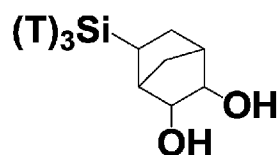
式(1-51-3)



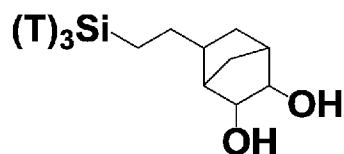
式(1-52-3)



式(1-53-3)

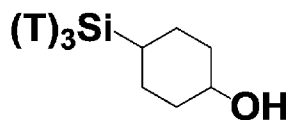


式(1-54-3)

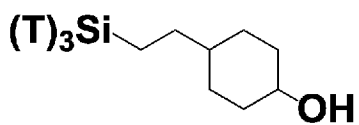


式(1-55-3)

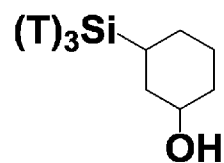
[化87]



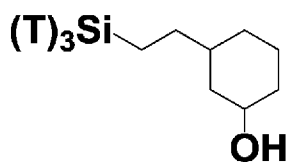
式(1-56-3)



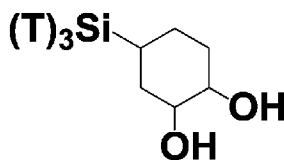
式(1-57-3)



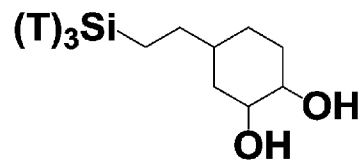
式(1-58-3)



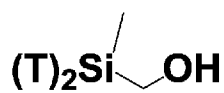
式(1-59-3)



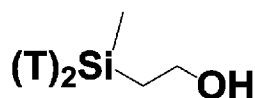
式(1-60-3)



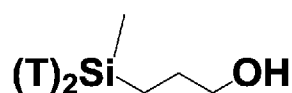
式(1-61-3)



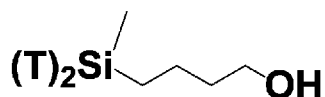
式(1-62-3)



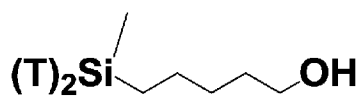
式(1-63-3)



式(1-64-3)

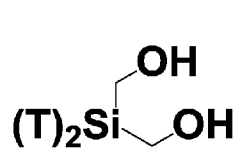


式(1-65-3)

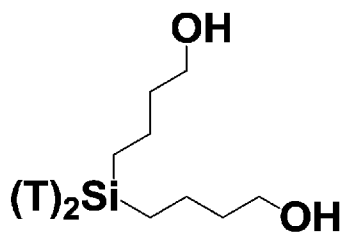


式(1-66-3)

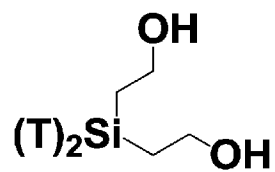
[化88]



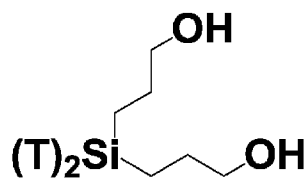
式(1-67-3)



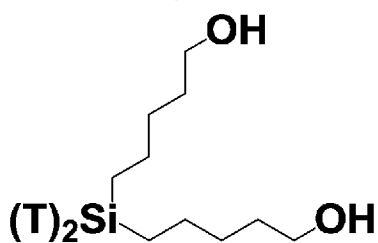
式(1-68-3)



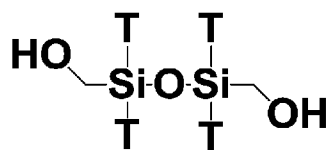
式(1-69-3)



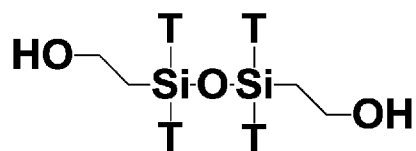
式(1-70-3)



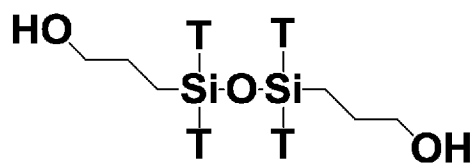
式(1-71-3)



式(1-72-3)

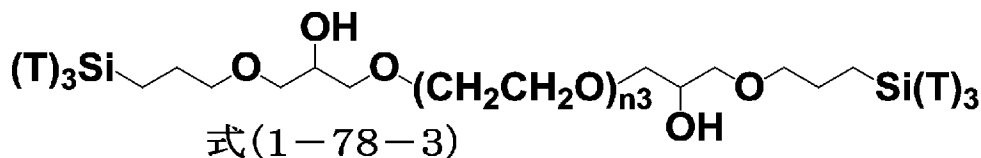
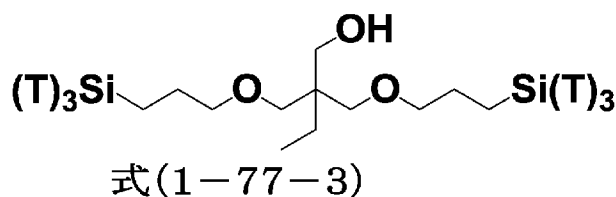
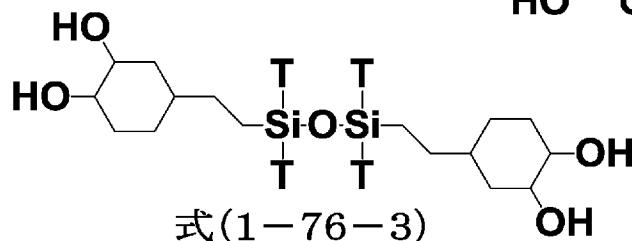
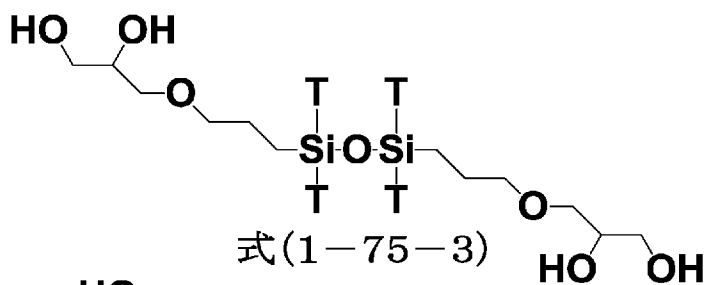


式(1-73-3)



式(1-74-3)

[化89]



[0069] 上記式中、 n_1 は 1 乃至 12、 n_2 は 1 乃至 12、 n_3 は 5 乃至 8 の整数を示す。

[0070] 本発明の組成物における加水分解性シラン (a4) は、式 (1) 又は式 (1-1) で示される加水分解性シラン (a4) と、さらに他の加水分解性シラン (b) とを組み合わせ用いることができる。本発明に用いられる加水分解性シラン (b) は式 (2) 及び式 (3) で示される加水分解性シランであり、式 (2) 及び式 (3) で示される加水分解性シランからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の有機ケイ素化合物を用いることができる。

[0071] 式 (2) 及び式 (3) で示される加水分解性シランから成る群より選ばれる加水分解性シラン (b) のうち、式 (2) で示される加水分解性シランを使用することが好ましい。

加水分解性シランは、加水分解性シラン (a4) と加水分解性シラン (b)

とをモル比で (a 4) : (b) = 3 : 97 乃至 100 乃至 0、又は 30 : 70 乃至 100 : 0、又は 50 : 50 乃至 100 : 0、又は 70 : 30 乃至 100 : 0、又は 97 : 3 乃至 100 : 0 の割合で含む加水分解性シランを使用することができる。

[0072] 式 (2) 中、 R^4 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はアクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ S - C 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^5 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 a は 0 乃至 3 の整数を示す。

[0073] また、式 (3) 中、 R^6 はアルキル基を示し、 R^7 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 Z はアルキレン基又はアリーレン基を示し、 b は 0 又は 1 の整数を示し、 c は 0 又は 1 の整数を示す。

これらの基の具体例は上述の例示を挙げることができる。

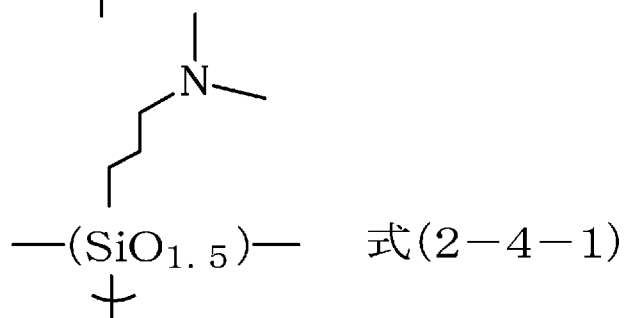
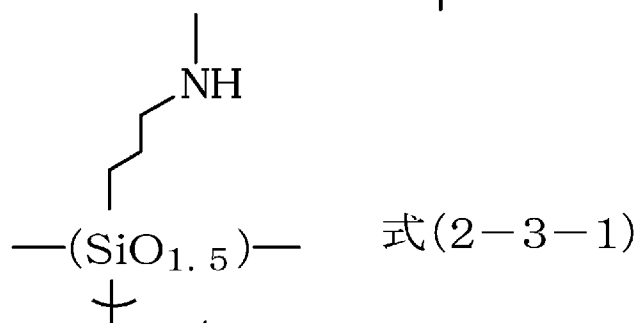
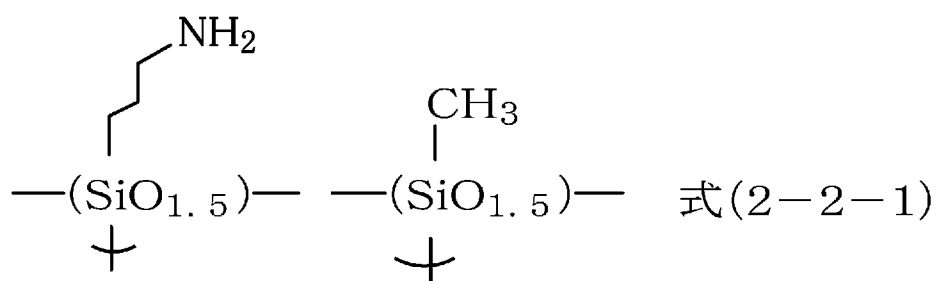
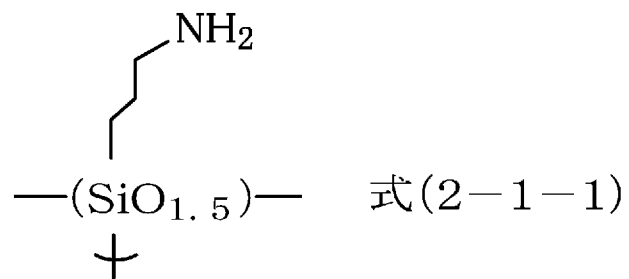
[0074] 式 (2) で示される加水分解性シランは例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n - プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n - ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセチキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリエ

トキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられる。

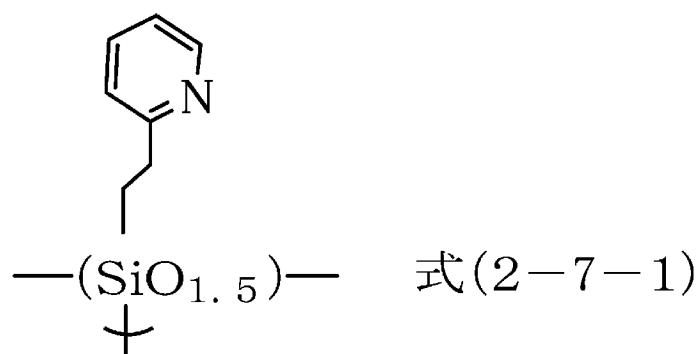
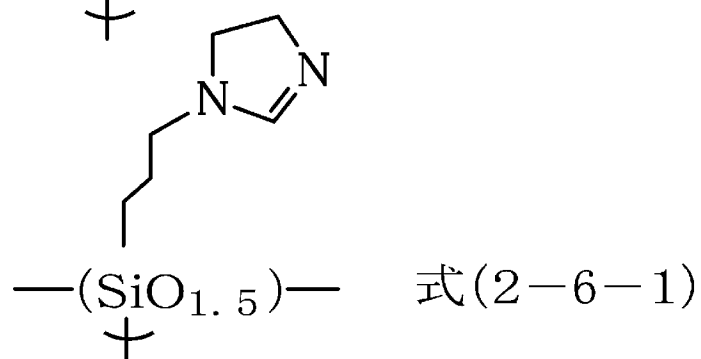
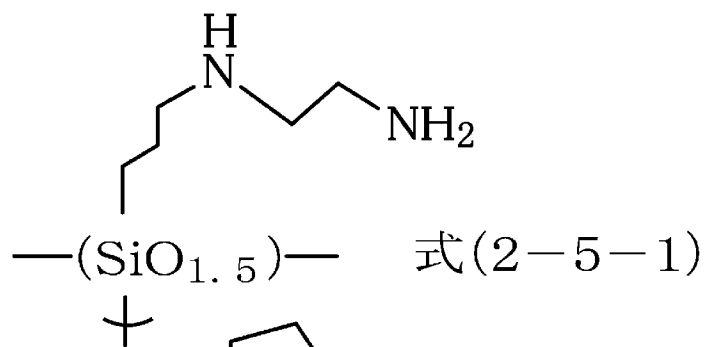
[0075] 式(3)で示される加水分解性シランは例えば、メチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、プロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスメチルジメトキシジシラン等が挙げられる。

[0076] 本発明に用いられる加水分解縮合物は以下に例示される。

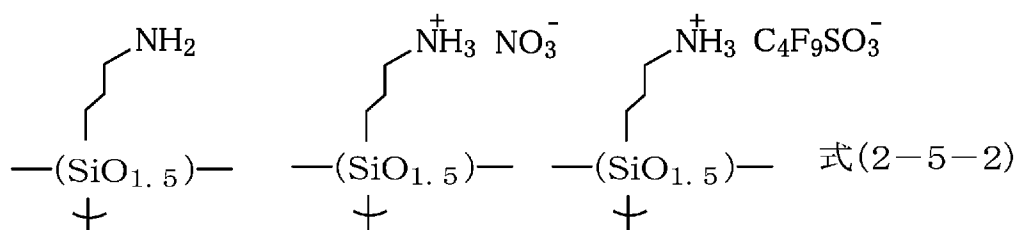
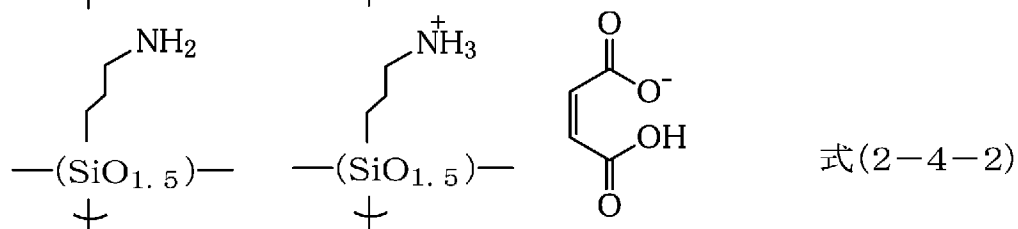
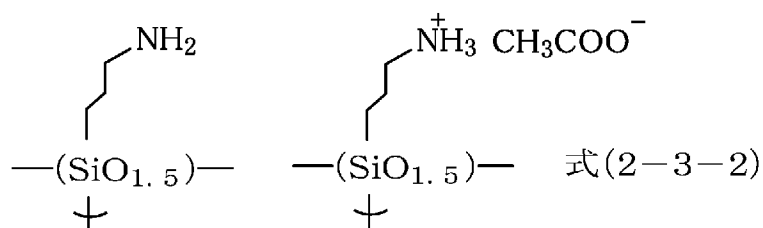
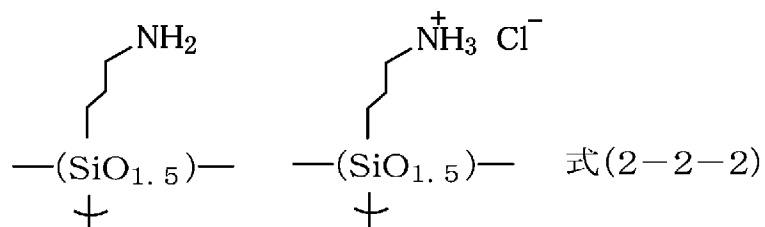
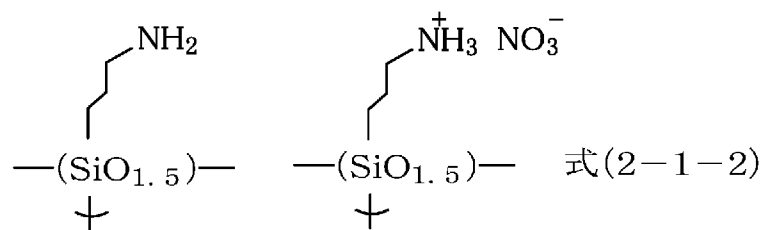
[化90]



[化91]

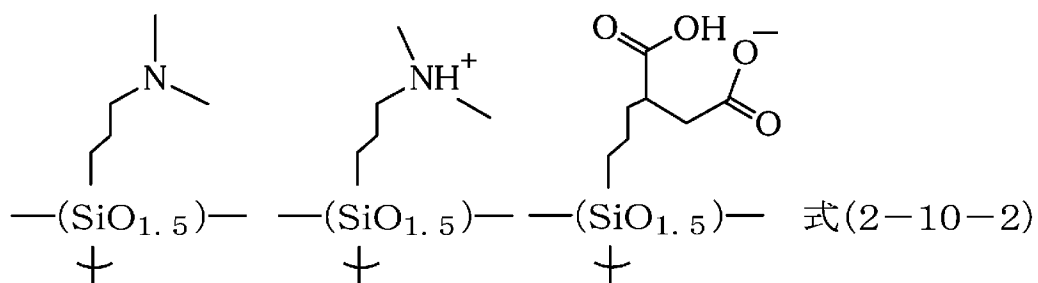
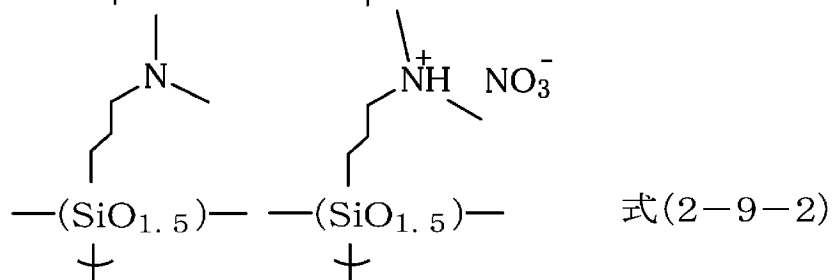
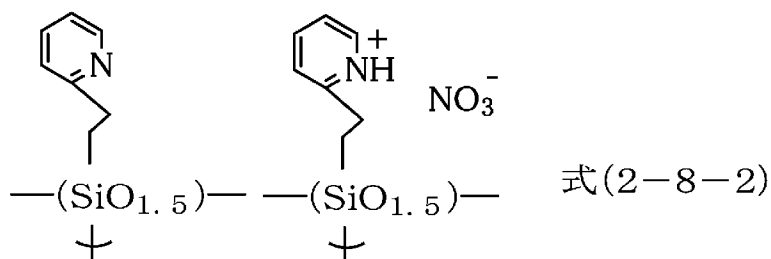
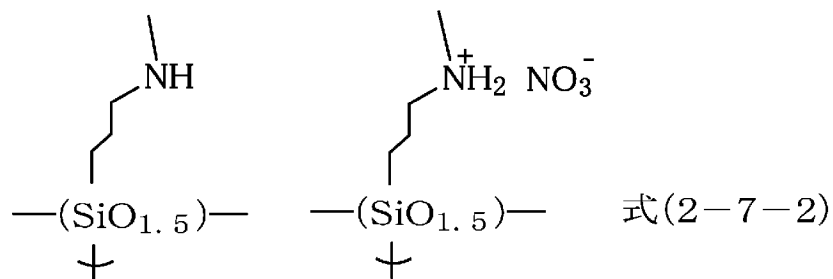
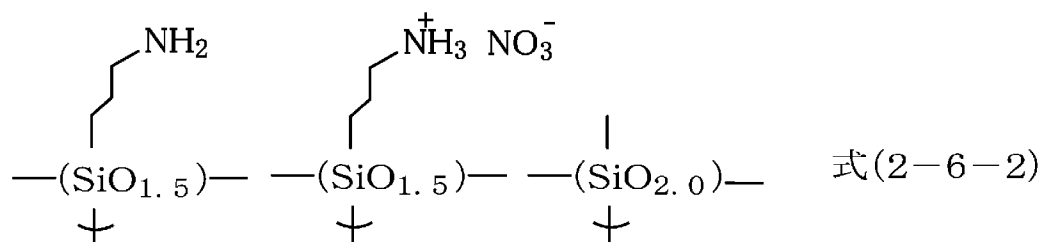


[化92]

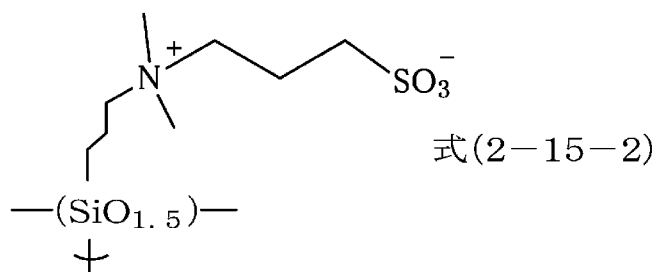
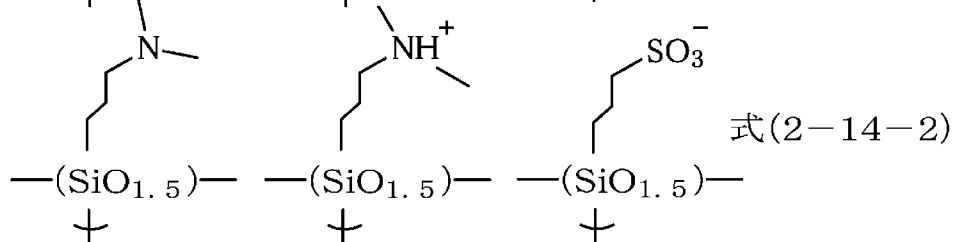
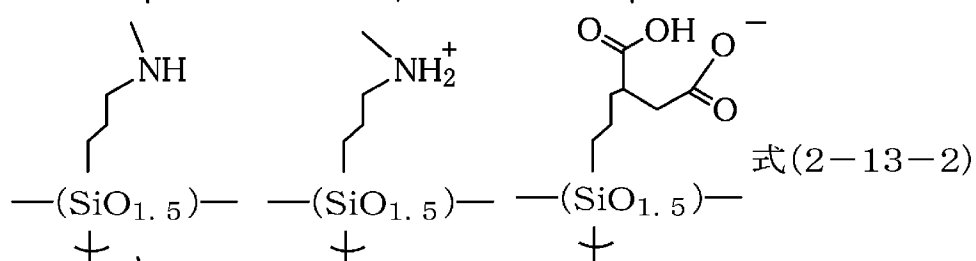
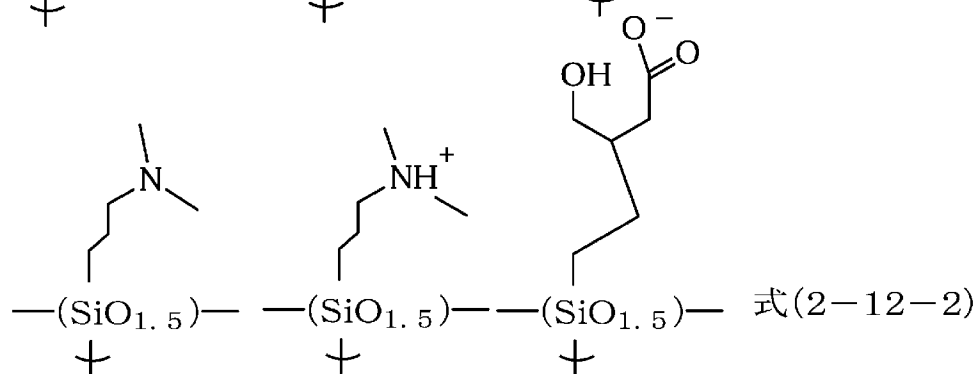
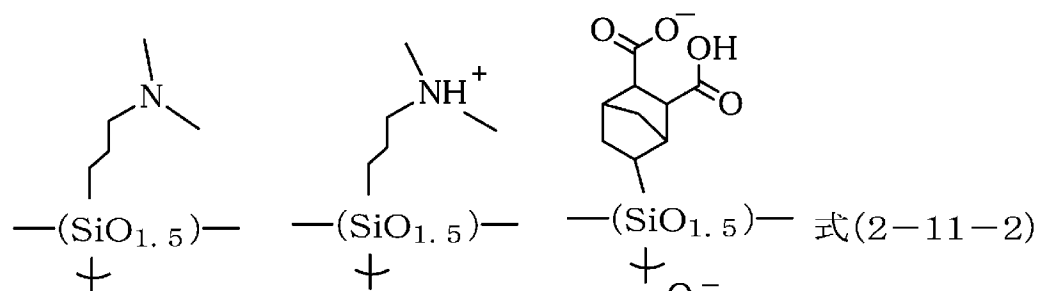


[0077]

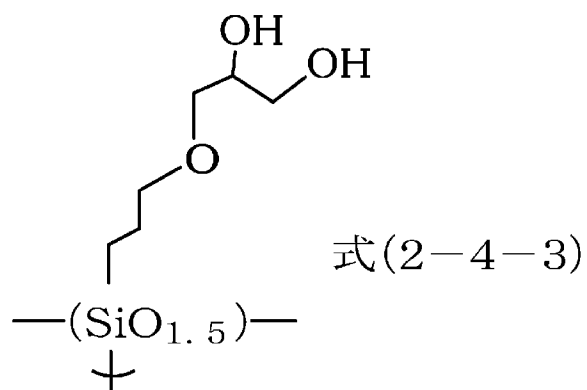
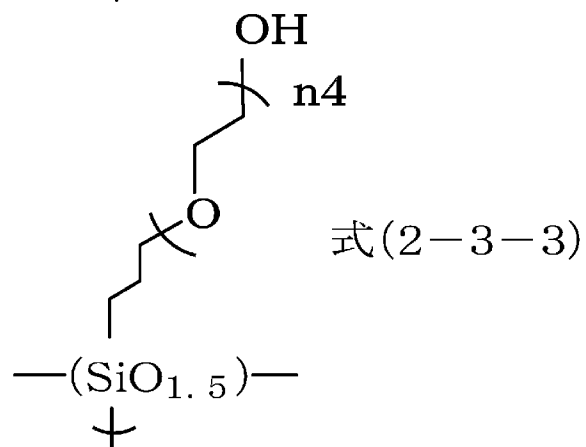
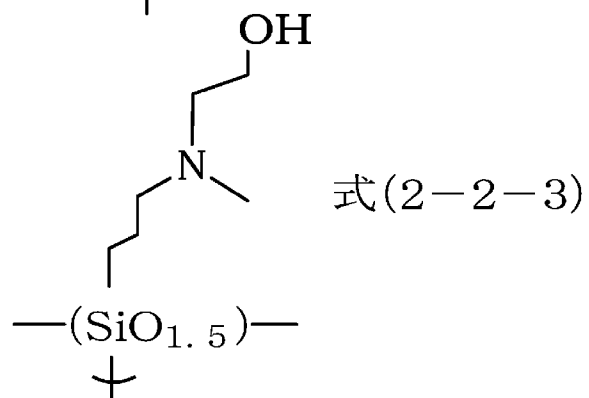
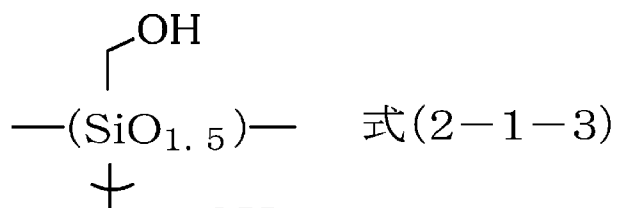
[化93]



[化94]



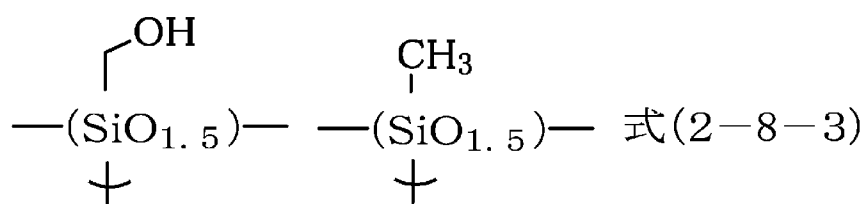
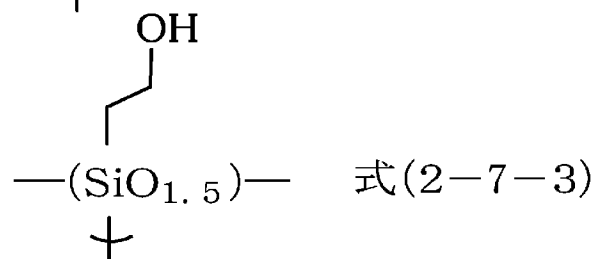
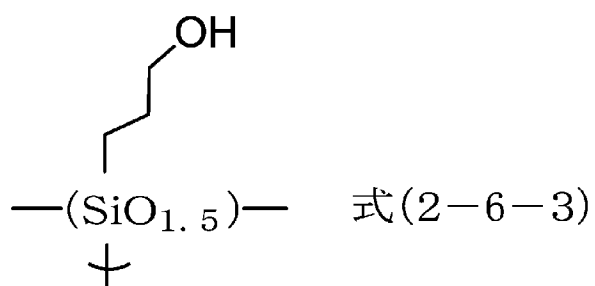
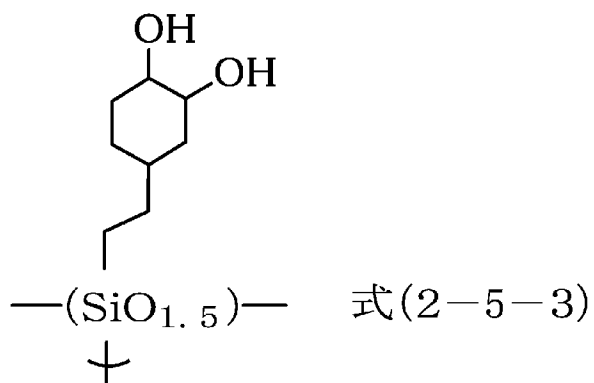
[化95]



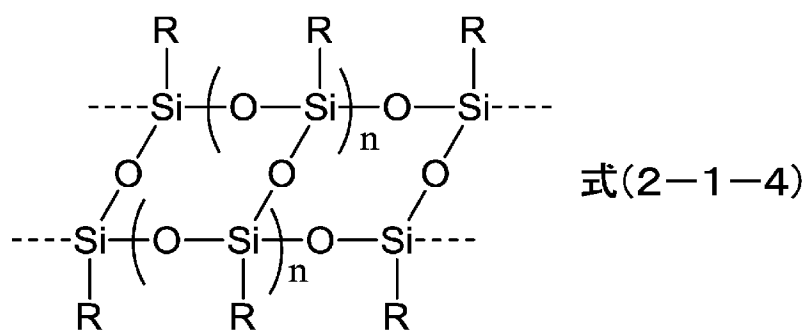
上記式(2-3-3)中、n4は8乃至12の整数を示す。

[0078]

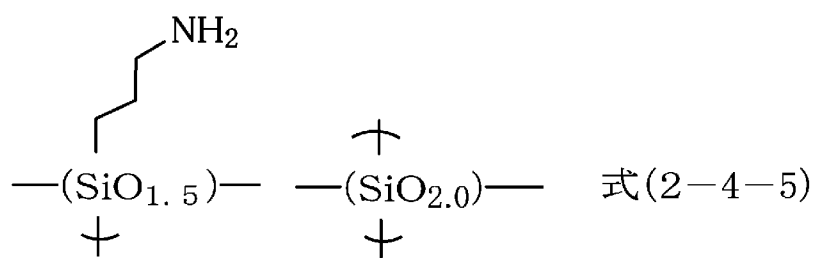
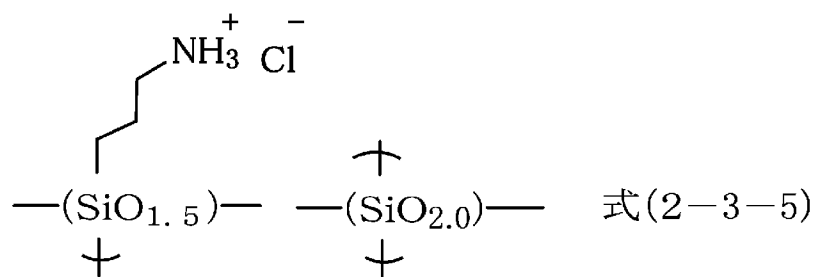
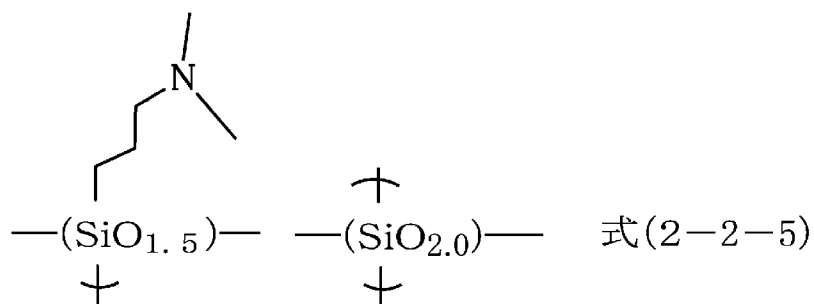
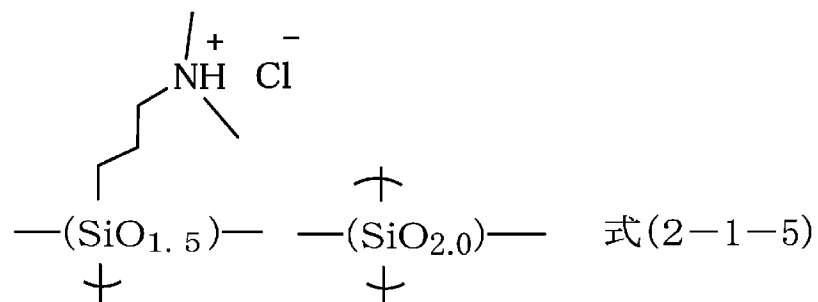
[化96]



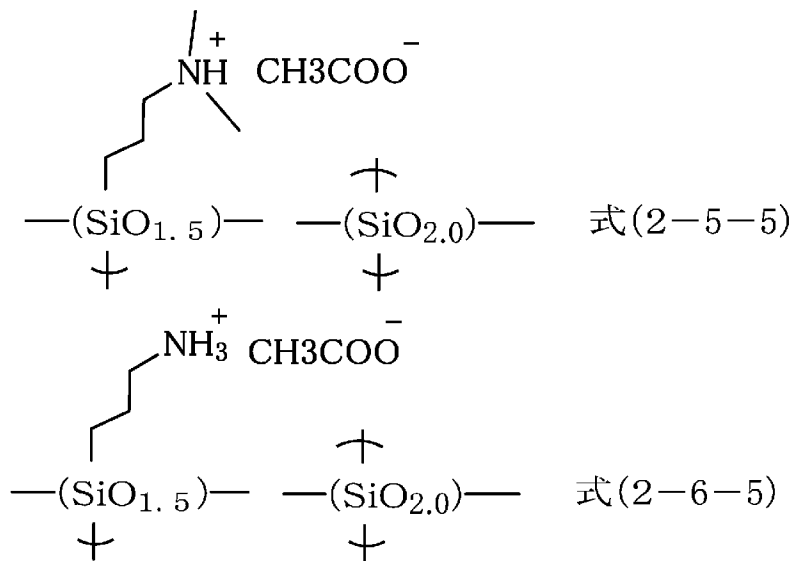
[化97]



[化98]



[化99]



[0080] シルセスキオキサン（ポリシルセスキオキサンとも呼ぶ）型のポリシロキサンとして式（2-1-4）、式（2-2-4）、式（2-3-4）が例示される。

式（2-1-4）はラダー型シルセスキオキサンを示し n は 1 乃至 1000、又は 1 乃至 200 を示す。式（2-2-4）はカゴ型シルセスキオキサンを示す。式（2-3-4）はランダム型シルセスキオキサンを示す。式（2-1-4）、式（2-2-4）、式（2-3-4）において、 R はアミノ基を有する有機基、イオン性官能基を有する有機基、ヒドロキシル基を有する有機基、又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基であり、且つ $\text{Si}-\text{C}$ 結合又は $\text{Si}-\text{N}$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、これらの例として、上述の例示を示すことができる。

[0081] 式（1）又は式（1-1）で示される加水分解性シラン（a4）の加水分解縮合物（a6）（ポリシロキサン）、又は式（1）又は式（1-1）で示される加水分解性シラン（a4）と式（2）及び／又は式（3）で示される加水分解性シラン（b）を含む加水分解性シランの加水分解縮合物（ポリシロキサン）は、重量平均分子量 500 乃至 1000000、又は 1000 乃至 100000 の縮合物を得ることができる。これらの分子量は GPC 分

析によるポリスチレン換算およびGFC（水系GPC）分析によるPEG／PEO換算で得られる分子量である。

GPCの測定条件は、例えばGPC装置（商品名HLC-8220GPC、東ソー株式会社製）、GPCカラム（商品名ShodexKF803L、KF802、KF801、昭和電工製）、カラム温度は40℃、溶離液（溶出溶媒）はテトラヒドロフラン、流量（流速）は1.0ml／分、標準試料はポリスチレン（昭和電工株式会社製）を用いて行うことができる。

GFCの測定条件は、例えばGFC装置（商品名RID-10A）、島津製作所製）、GFCカラム（商品名ShodexSB-803HQ、昭和電工製）、カラム温度は40℃、溶離液（溶出溶媒）は水および0.5M酢酸・0.5M硝酸ナトリウム水溶液、流量（流速）は1.0ml／分、標準試料はプルランおよびPEG／PEO（昭和電工株式会社製）を用いて行うことができる。

[0082] アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、又はハロゲン化シリル基の加水分解には、加水分解性基の1モル当たり、0.5乃至100モル、好ましくは1乃至10モルの水を用いる。

また、加水分解は加水分解触媒を用いることができるが、加水分解触媒を用いずに行うこともできる。加水分解触媒を用いる場合は、加水分解性基の1モル当たり0.001乃至10モル、好ましくは0.001乃至1モルの加水分解触媒を用いることができる。

加水分解と縮合を行う際の反応温度は、通常20乃至110℃である。

加水分解は完全に加水分解を行うことも、部分加水分解することでも良い。即ち、加水分解縮合物中に加水分解物やモノマーが残存していても良い。加水分解し縮合させる際に触媒を用いることができる。

[0083] 加水分解触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

加水分解触媒としての金属キレート化合物は、例えばトリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーn-プロポキシ・モノ（アセチルア

セトナート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*sec*

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

エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー n-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー i-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー n-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー s e c-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー t-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ n-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ i-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ n-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ s e c-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ t-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物; トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物; などを挙げることができる。

[0084] 加水分解触媒としての有機酸は、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、トリフルオロメタンスルホン酸等を挙げることができる。

[0085] 加水分解触媒としての無機酸は、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

[0086] 加水分解触媒としての有機塩基は、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクタン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキシド等を挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。

[0087] 具体的には本発明において加水分解性シラン（a 4）、又は加水分解性シラン（a 4）と加水分解性シラン（b）の加水分解物は、加水分解性シラン（a 4）、又は加水分解性シラン（a 4）と加水分解性シラン（b）をアルカリ性物質の存在下、特に有機塩基の存在下で加水分解したものであり、それら加水分解物をさらに縮合して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を形成することが好ましい

ここでアルカリ性物質は加水分解性シランの加水分解の際に添加されるアルカリ性触媒であるか、又は加水分解性シランの分子内に存在するアミノ基である。

[0088] 加水分解性シラン分子内に存在するアミノ基である場合には、上述の式（1）又は式（1-1）で示される加水分解性シラン（a 4）の例示の中で、側鎖にアミノ基を含有するシランが例示される。

[0089] また、アルカリ性触媒を添加する場合は、上述の加水分解触媒の中の無機塩基、有機塩基が挙げられる。特に有機塩基が好ましい。

[0090] 加水分解性シランの加水分解物はアルカリ性物質の存在下で加水分解したものであることが好ましい。

- [0091] 上記組成物は、更に加水分解性シラン、その加水分解性シランをアルカリ性物質存在下で加水分解した加水分解物、又はそれらの混合物を含むことができる。
- [0092] また、本発明は3個の加水分解性基を有するシランを加水分解したシルセスキオキサンを用いることができる。このシルセスキオキサンは酸性物質の存在下に3個の加水分解性基を有するシランを加水分解し縮合した加水分解縮合物（a 6）である。ここで用いる酸性物質は上述の加水分解触媒の中の酸性触媒を用いることができる。
- [0093] 加水分解縮合物（a 6）はランダム型、ラダー型、かご型のシルセスキオキサンを用いることができる。
- [0094] 上記加水分解に用いられる有機溶媒としては、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール

ール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンション等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエ

ーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。こ

これらの溶剤は1種又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

[0095] 加水分解性シランを溶剤中で触媒を用いて加水分解し縮合し、得られた加水分解縮合物（ポリマー）は減圧蒸留等により副生成物のアルコールや用いた加水分解触媒や水を同時に除去することができる。また、加水分解に用いた酸や塩基触媒を中和やイオン交換により取り除くことができる。そして本発明のレジストパターンに塗布される組成物では、その加水分解縮合物を含む組成物の安定化のために無機酸、有機酸、水、アルコール、有機アミン、光酸発生剤、金属酸化物、界面活性剤、又はそれらの組み合わせを添加することができる。

[0096] 上記無機酸としては塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。

上記有機酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、クエン酸、グルタル酸、クエン酸、乳酸、サリチル酸、メタンスルホン酸等が挙げられる。中でも、メタンスルホン酸、シュウ酸、マレイン酸、オクタン酸、デカン酸、オクタンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホサリチル酸、カンファースルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、クメンスルホン酸、p-オクチルベンゼンスルホン酸、p-デシルベンゼンスルホン酸、4-オクチル2-フェノキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸等が好ましい。加える酸は縮合物（ポリシロキサン）100質量部に対して0.5乃至15質量部である。

[0097] また加えるアルコールとしては塗布後の加熱により飛散しやすいものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。加えるアルコールはレジストパターンに塗布される組成物100質量部に対して0.001乃至20質量部とすることができる。

[0098] また加える有機アミンとしては、例えばアミノエタノール、メチルアミノエタノール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N

， N' ， N' -テトラエチルエチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラプロピルエチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソプロピルエチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラブチルエチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソブチルエチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラメチル-1， 2-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラエチル-1， 2-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラプロピル-1， 2-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソプロピル-1， 2-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラブチル-1， 2-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソブチル-1， 2-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラメチル-1， 3-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラエチル-1， 3-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラプロピル-1， 3-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソプロピル-1， 3-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラブチル-1， 3-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソブチル-1， 3-プロピレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラメチル-1， 2-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラエチル-1， 2-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラプロピル-1， 2-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソプロピル-1， 2-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラブチル-1， 2-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソブチル-1， 2-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラメチル-1， 3-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラエチル-1， 3-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラプロピル-1， 3-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソプロピル-1， 3-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラブチル-1， 3-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトライソブチル-1， 3-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラメチル-1， 4-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N' -テトラエチル-1， 4-ブチレンジアミン、 N， N， N' ， N

’-テトラプロピル-1, 4-ブチレンジアミン、N, N, N’, N’-テトライソプロピル-1, 4-ブチレンジアミン、N, N, N’, N’-テトラブチル-1, 4-ブチレンジアミン、N, N, N’, N’-テトライソブチル-1, 4-ブチレンジアミン、N, N, N’, N’-テトラメチル-1, 5-ペンチレンジアミン、N, N, N’, N’-テトラエチル-1, 5-ペンチレンジアミン等が挙げられる。加える有機アミンはレジストパターンに塗布される組成物100質量部に対して0.001乃至20質量部とすることができる。

また、加える光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0099] オニウム塩化合物としてはジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート及びビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムアダマンタンカルボキシレートトリフルオロエタンスルホン酸塩、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホン酸塩、トリフェニルスルホニウムメタンスルホン酸塩、トリフェニルスルホニウムフェノールスルホン酸塩、トリフェニルスルホニウム硝酸塩、トリフェニルスルホニウムマレイン酸塩、ビス(トリフェニルスルホニウム)マレイン酸塩、トリフェニルスルホニウム塩酸塩、トリフェニルスルホニウム酢酸塩、トリフェニルスルホニウムトリフルオロ酢酸塩、トリフェニルスルホニウムサリチル酸塩、トリフェニルスルホニウム安息

香酸塩、トリフェニルスルホニウム水酸化物等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0100] スルホンイミド化合物としては、例えばN－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びN－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0101] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2，4－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル－p－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0102] 光酸発生剤は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせ使用することができる。光酸発生剤が使用される場合、その割合としては、縮合物（ポリシロキサン）100質量部に対して、0.01乃至30質量部、または0.1乃至20質量部、または0.5乃至10質量部である。

[0103] 本発明の組成物に含まれる界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、UV硬化系界面活性剤が挙げられる。

[0104] 例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソ

ルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30、R-40、R-40N（DIC（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製、商品名）、BYK302、BYK307、BYK333、BYK341、BYK345、BYK346、BYK347、BYK348（BYK社製、商品名）等のシリコン系界面活性剤を挙げることができる。塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化デカリニウム等のカチオン系界面活性剤、オクタン酸塩、デカン酸塩、オクタンスルホン酸塩、デカン酸スルホン酸塩、パルミチン酸塩、パーフルオロブタンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤、BYK307、BYK333、BYK381、BYK-UV-3500、BYK-UV-3510、BYK-UV-3530（BYK社製、商品名）等のUV硬化系界面活性剤を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また二種以上の組み合わせで使用することもできる。界面活性剤が使用される場合、その割合としては、縮合物（ポリオルガノシロキサン）100質量部に対して0.0001乃至5質量部、または0.001乃至5質量部、または0.01乃至5質量部

である。

- [0105] 本発明のレジストパターンに塗布される組成物に使用される溶剤としては、水が好ましく用いられ、水に溶解する親水性有機溶剤を混合することもできる。
- [0106] 本発明のパターン形成用ポリマーを含む塗布組成物は、マスク露光後のレジスト表面に接触させ、該ポリマーでレジストパターン間を充填することにより、レジストパターンの倒壊を防ぐことができる。その後、レジストパターン間が該ポリマーで充填された表面をドライエッチングし、レジストパターンを除去すると、充填されたポリマーが新たなレジストパターンとなる。これはリバースプロセスということもできる。
- [0107] この場合、レジストと充填されるポリマーは、ドライエッチングに用いられるガス種によりドライエッチング速度が変化する組み合わせとすることが好ましく、例えばレジストとしてアクリル系レジスト材料を用いた場合に、充填されるポリマーはポリオルガノシロキサン材料や無機酸化物系材料を用いることが好ましい。
- [0108] 本発明は露光後の現像液による現像後、レジストを本発明のポリマーを含む塗布組成物で被覆することにより、レジストパターン間にその後の工程で新たにパターンを形成することが可能なポリマーで充填するので、当初のレジストパターンが倒壊することなく充填が可能であり、その後のドライエッチングプロセスでリバースパターン（逆パターン）により、倒壊しない微細なパターンを形成することができる。
- [0109] また、露光後の現像液による現像中に、現像液やリンス液に変え本発明の組成物（塗布液）を流入することによりレジストパターン間にポリマーを充填し、その後のドライエッチングプロセスでリバースパターンにより倒壊しない微細なパターンを形成することができる。
- [0110] レジストパターンに塗布した塗布組成物は、レジストパターン上を完全に被覆している場合は、ドライエッチングでエッチバックしてレジスト表面を露出してから、パターンを反転するためにレジストのエッチング速度が高い

ガス（酸素系ガス）でドライエッチングしてパターンの反転を行うことができる。

[0111] より詳細には、本発明は、基板上にレジストを塗布する工程（１）、レジストを露光と現像する工程（２）、現像中又は現像後のレジストパターンに上記記載の組成物を塗布する工程（３）、レジストパターンをエッチング除去してパターンを反転させる工程（４）を含む半導体装置の製造方法である。

[0112] 工程（１）に用いられるフォトレジストとしては露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。ノボラック樹脂と１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、及び酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジストなどがある。例えば、シプレー社製商品名ＡＰＥＸ－Ｅ、住友化学工業（株）製商品名ＰＡＲ７１０、及び信越化学工業（株）製商品名ＳＥＰＲ４３０等が挙げられる。また、例えば、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げることもできる。

[0113] また、電子線レジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物から

なる化学増幅型レジスト、酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、電子線によって分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる非化学増幅型レジスト、電子線によって切断されアルカリ溶解速度を変化させる部位を有するバインダーからなる非化学増幅型レジストなどがある。これらの電子線レジストを用いた場合も照射源を電子線としてフォトリソレジストを用いた場合と同様にレジストパターンを形成することができる。

[0114] レジスト溶液は塗布した後に焼成温度 70 乃至 150℃で、焼成時間 0.5 乃至 5 分間行い、レジスト膜厚は 10 乃至 1000 nm の範囲で得られる。レジスト溶液や現像液や以下に示す塗布材料は、スピコート、ディップ法、スプレー法等で被覆できるが、特にスピコート法が好ましい。レジストの露光は所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）及び EUV 光（波長 13.5 nm）、電子線等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度 70℃乃至 150℃、加熱時間 0.3 乃至 10 分間から適宜、選択される。

[0115] 上記工程（1）の前に、基板上にレジスト下層膜を形成する工程（1-1）を含むことができる。このレジスト下層膜は反射防止や有機系のハードマスク機能を有するものである。

具体的には工程（1）のレジストの塗布の前に、半導体基板上にレジスト下層膜を形成する工程（1-1）を行い、その上にレジストを形成する工程（1）を行うことができる。

また、工程（1-1）では、半導体基板上にレジスト下層膜を形成し、さらにその上にケイ素のハードマスクを形成し、その上にレジストを形成させることができる。

[0116] 上記工程（1-1）で用いられるレジスト下層膜は上層レジストの露光時

の乱反射を防止するものであり、また、レジストとの密着性を向上する目的で用いるものであり、例えばアクリル系樹脂やノボラック系樹脂を用いることができる。レジスト下層膜は半導体基板上に膜厚 1 乃至 1 0 0 0 n m の被膜を形成することができる。また上記工程（1-1）に用いられるレジスト下層膜は有機樹脂を用いたハードマスクであり、炭素含有量が高く水素含有量が低い材料が用いられる。例えばポリビニルナフタレン系樹脂、カルバゾールノボラック樹脂、フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられる。これらは半導体基板上に膜厚 5 乃至 1 0 0 0 n m で被膜を形成することができる。

[0117] また上記工程（1-1）に用いられるケイ素のハードマスクとしては、加水分解性シランを加水分解して得られたポリシロキサンを用いることができる。例えば、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、及びフェニルトリエトキシシランを加水分解し得られるポリシロキサンを例示することができる。これらは上記レジスト下層膜の上に膜厚 5 乃至 2 0 0 n m で被膜を形成することができる。

[0118] 工程（2）において、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、K r F エキシマレーザー（波長 2 4 8 n m）、A r F エキシマレーザー（波長 1 9 3 n m）及び E U V（波長 1 3. 5 n m）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（*post exposure bake*）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度 7 0℃乃至 1 5 0℃、加熱時間 0. 3 乃至 1 0 分間から適宜、選択された条件で行われる。

次いで、現像液によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトリソが使用された場合は、露光された部分のフォトリソが除去され、フォトリソのパターンが形成される。

[0119] 現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカ

り性水溶液を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度5乃至50℃、時間10乃至600秒から適宜選択される。

[0120] また、本発明では現像液として有機溶剤を用いることができる。露光後に現像液（溶剤）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトリソレジストが使用された場合は、露光されない部分のフォトリソレジストが除去され、フォトリソレジストのパターンが形成される。

[0121] 現像液としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メ

チル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度は5乃至50℃、時間は10乃至600秒から適宜選択される。

[0122] 工程（3）として、現像中又は現像後のレジストに本発明の塗布組成物を塗布する。工程（3）において塗布組成物を加熱して塗膜を形成することができる。加熱は焼成温度50乃至180℃で、0.5乃至5分間行われる。そして、本発明では工程（3）の後に形成された塗膜の表面をエッチバックしてレジストパターン表面を露出する工程（3-1）を含むことができる。これにより、後の工程（4）において、レジストパターン表面と塗布組成物の表面が一致し、レジストパターンと塗布組成物のガスエッチング速度の違いから、レジスト成分のみを除去し、塗布組成物による成分が残り、結果的にパターンの反転が生じる。エッチバックは塗布組成物が除去できるガス（例えばフッ素系ガス）によってレジストパターンの露出が行われる。

[0123] 工程（4）ではレジストパターンをエッチング除去してパターンを反転させる。工程（4）において、ドライエッチングはテトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素等のガスを用いて行われる。特に酸素系のガスによりドライエッチングが行われることが好ましい。これにより当初のレジストパターンを除去し、塗布組成物中に含まれていた

パターン反転形成用成分（（A）成分）によるリバースパターンが形成される。

[0124] また、本発明のレジストパターンに塗布される組成物は、パターン化されたレジスト下層膜上に塗布することもできる。

[0125] 即ち、基板上にレジスト下層膜を形成する工程（a）、その上にハードマスクを形成する工程（b）、更にその上にレジスト膜を形成する工程（c）、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程（d）、レジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程（e）、パターン化されたハードマスクによりレジスト下層膜をエッチングする工程（f）、パターン化されたレジスト下層膜に本発明の塗布組成物を塗布する工程（g）、レジスト下層膜をエッチング除去してパターンを反転させる工程（h）を含む半導体装置の製造方法である。

[0126] ここで用いられるレジスト下層膜は上述の有機樹脂を用いたハードマスクであり、用いられるハードマスクは上述のシランの加水分解縮合物であるポリシロキサンによるケイ素のハードマスクである。レジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程（e）ではフッ素系のガスによるエッチングが行われる。パターン化されたハードマスクによりレジスト下層膜をエッチングする工程（f）では酸素系のガスによるエッチングが行われる。また、レジスト下層膜をエッチング除去してパターンを反転させる工程（h）では酸素系のガスによるエッチングが行われる。

[0127] 工程（g）において塗布組成物を加熱して塗膜を形成することができる。加熱は焼成温度50乃至500℃で、0.5乃至5分間行われる。そして、本発明においては工程（g）の後に塗膜表面をエッチバックしてレジストパターン表面を露出する工程を含むことができる。これにより、後の工程（h）において、レジスト下層膜表面と塗布組成物の表面が一致し、レジスト下層膜パターンと塗布組成物のガスエッチング速度の違いから、レジスト下層膜成分のみを除去し、塗布組成物による成分が残り、結果的にパターンの反転が生じる。上述のエッチバックは塗布組成物が除去できるガス（

例えばフッ素系ガス）によってレジスト下層膜パターンの露出が行われる。

実施例

[0128] (合成例 1-1)

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液1.53g、水4.89g、テトラヒドロフラン120.54gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン40.18g（全シラン中で100モル%）該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水241.08gを加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-1-1）に相当した。

[0129] (合成例 2-1)

水5.89g、テトラヒドロフラン120.54gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン40.18g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水120.54gを加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-1-1）に相当した。

[0130] (合成例 3-1)

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液1.73g、水5.54g、テトラヒドロフラン128.58gを500mlのフラスコに入

れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン 31.86 g（全シラン中で 70 モル%）、トリエトキシメチルシラン 11.0 g（全シラン中で 30 モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 257.16 g を加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-2-1）に相当した。

[0131]（合成例 4-1）

35 質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 1.81 g、水 5.80 g、テトラヒドロフラン 131.76 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン 28.58 g（全シラン中で 60 モル%）、トリエトキシメチルシラン 15.34 g（全シラン中で 40 モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 263.52 g を加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-2-1）に相当した。

[0132]（合成例 5-1）

35 質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 1.35 g、水 4.34 g、テトラヒドロフラン 93.38 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらトリメトキシ〔3-（メチルアミノ）プロピル〕シラン 31.13 g（全シラン中で 100 モル

%)を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水172.40gを加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみの溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-3-1）に相当した。

[0133]（合成例6-1）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液1.22g、水3.90g、テトラヒドロフラン89.99gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら3-（N,N-ジメチルアミノプロピル）トリメトキシシラン30.00g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水179.98gを加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみの溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-4-1）に相当した。

[0134]（合成例7-1）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液1.10g、水3.52g、テトラヒドロフラン87.06gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン29.02g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水174.12gを加え、反応副生物であるエタノール、THF、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）

水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のみの溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-5-1）に相当した。

[0135]（合成例 8-1）

35 質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 1.03 g、水 3.30 g、テトラヒドロフラン 100.86 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら N-（3-トリエトキシシリルプロピル）-4,5-ジヒドロイミダゾール 33.62 g（全シラン中で 100 モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 201.72 g を加え、反応副生物であるエタノール、THF、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のみの溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-6-1）に相当した。

[0136]（合成例 9-1）

35 質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 1.06 g、水 3.41 g、テトラヒドロフラン 86.20 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 2-（2-ピリジルエチル）トリメトキシシラン（全シラン中で 100 モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 172.40 g を加え、反応副生物であるエタノール、THF、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のみの溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-7-1）に相当した。

[0137]（比較合成例 1-1）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液2.51g、水8.04g、テトラヒドロフラン159.39gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらトリエトキシメチルシラン53.13g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水318.77gを加え、反応副生物であるエタノール、THF、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得たが、白濁した。

[0138]（参考合成例1-1）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液2.48g、水7.93g、テトラヒドロフラン158.13gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン1.30g（全シラン中で2モル%）、トリエトキシメチルシラン51.41g（全シラン中で98モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水316.25gを加え、反応副生物であるエタノール、THF、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得たが、白濁した。

[0139]（合成例1-2）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液3.82g、水3.41g、アセトン120.54gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン40.18g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。その後、1M硝酸水溶液を9.08gを添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水241.08gを加え、反応副生物であるエタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（

水のための溶媒)として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(2-1-2)に相当した。

[0140] (合成例2-2)

水5.89g、アセトン120.54gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン40.18g(全シラン中で100モル%)を該混合溶液に滴下した。その後、1M硝酸水溶液を9.08gを添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水241.08gを加え、反応副生物であるエタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリシロキサン)水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率(水のための溶媒)として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(2-1-2)に相当した。

[0141] (合成例3-2)

水5.89g、アセトン120.54gを500mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン40.18gを該混合溶液に滴下した。その後、1M塩酸水溶液を9.08gを添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水241.08gを加え、反応副生物であるエタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリシロキサン)水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率(水のための溶媒)として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(2-2-2)に相当した。

[0142] (合成例4-2)

水5.89g、アセトン120.54gを500mlのフラスコに入れ、混

合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン40.18 gを該混合溶液に滴下した。その後、1 M酢酸水溶液を9.08 gを添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水241.08 gを加え、反応副生物であるエタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-3-2）に相当した。

[0143] （合成例5-2）

水5.89 g、アセトン120.54 gを500 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン40.18 gを該混合溶液に滴下した。その後、1 Mマレイン酸水溶液を9.08 gを添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水241.08 gを加え、反応副生物であるエタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-4-2）に相当した。

[0144] （合成例6-2）

水5.89 g、アセトン120.54 gを500 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン40.18 gを該混合溶液に滴下した。その後、1 M硝酸酸水溶液を9.08 g、1 Mノナフルオロブタンスルホン酸水溶液を1.82 g添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水241.08 gを加え、反応副生物であるエタノール、アセトン、水を減圧留去

し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-5-2）に相当した。

[0145]（合成例 7-2）

水 5.80 g、アセトン 131.76 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアミノプロピルトリエトキシシラン 28.58 g、メチルトリエトキシシラン 15.34 g を該混合溶液に滴下した。その後、1 M 硝酸酸水溶液を 10.76 g 添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 263.52 g を加え、反応副生物であるエタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-6-2）に相当した。

[0146]（合成例 8-2）

水 5.22 g、アセトン 93.38 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメチルアミノプロピルトリエトキシシラン 31.13 g を該混合溶液に滴下した。その後、1 M 硝酸酸水溶液を 8.05 g 添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 186.77 g を加え、反応副生物であるエタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-7-2）に相当した。

[0147]（合成例 9-2）

水 6.83 g、アセトン 86.20 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらピリジルエチルトリメトキシシラン 28.73 g を該混合溶液に滴下した。その後、1 M 硝酸酸水溶液を 6.32 g 添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 172.40 g を加え、反応副生物であるメタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-8-2）に相当した。

[0148]（合成例 10-2）

水 4.69 g、アセトン 89.99 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン 30.00 g を該混合溶液に滴下した。その後、1 M 硝酸酸水溶液を 7.23 g 添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 179.98 g を加え、反応副生物であるメタノール、アセトン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-9-2）に相当した。

[0149]（合成例 11-2）

水 91.16 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン 22.23 g、トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物 8.16 g を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 91.16 g を加え、反応副生物であるメタノール、水を減圧留去し、

濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-10-2）に相当した。

[0150] （合成例 12-2）

水 92.63 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン 12.51 g、トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物 18.37 g を該混合溶液に滴下した。その後、1 M 硝酸水溶液を 8.05 g 添加した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 92.63 g を加え、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-10-2）に相当した。

[0151] （合成例 13-2）

水 90.19 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン 21.54 g、トリエトキシシリルノルボルナンジカルボン酸無水物 8.53 g を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 90.19 g を加え、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-11-2）に相当した。

[0152] （合成例 14-2）

水 92.38 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン 23.10 g、トリエトキシシリルエチルγブチロラクトン 7.70 g を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 92.38 g を加え、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-12-2）に相当した。

[0153] （合成例 15-2）

水 93.70 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらメチルアミノプロピルトリメトキシシラン 22.41 g、トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物 8.82 g を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 93.70 g を加え、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-13-2）に相当した。

[0154] （合成例 16-2）

水 85.00 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン 22.78 g、トリヒドロキシシリルプロピルスルホン酸 30% 水溶液 8.82 g を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 85.00 g を加え、反応副生物であるエタノール、水を減

圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-14-2）に相当した。

[0155] （合成例 17-2）

水 75.93 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら N-トリメトキシシリルプロピルジメチルアンモニウムプロピルスルホネート 25.31 g を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 75.93 g を加え、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-15-2）に相当した。

[0156] （合成例 1-3）

35 質量% テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 10.12 g、水 1.22 g、テトラヒドロフラン 140.26 g を 1000 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらヒドロキシメチルトリエトキシシラン 50% エタノール溶液 93.50 g（全シラン中で 100 モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 280.51 g を加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-1-3）に相当した。

[0157] (合成例 2-3)

水 84.64 g を 1000 ml のフラスコに入れ、溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら N-(ヒドロキシエチル)-N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン 75%メタノール溶液 37.62 g (全シラン中で 100 モル%) を該混合溶液に滴下した。添加後、110℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 169.28 g を加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物 (ポリシロキサン) 水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率 (水のための溶媒) として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式 (2-2-3) に相当した。

[0158] (合成例 3-3)

35 質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 5.00 g、水 0.60 g、テトラヒドロフラン 84.64 g を 1000 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら N-(ヒドロキシエチル)-N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン 75%メタノール溶液 37.62 g (全シラン中で 100 モル%) を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 169.28 g を加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物 (ポリシロキサン) 水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率 (水のための溶媒) として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式 (2-2-3) に相当した。

[0159] (合成例 4-3)

35 質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 1.53 g、水 0.18 g、テトラヒドロフラン 72.10 g を 1000 ml のフラスコに入

れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらGelbst（ゲレスト）社製、商品名〔ヒドロキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル〕トリエトキシシラン（8-12EO）50%エタノール溶液48.07g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水144.20gを加え、反応副生物であるエタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-3-3）に相当した。

[0160]（合成例5-3）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液5.03g、水0.61g、テトラヒドロフラン84.80gを1000mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら（3-グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン28.27g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に1M硝酸19.93g、水169.59gを加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のための溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-4-3）に相当した。

[0161]（合成例6-3）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液4.75g、水0.57g、テトラヒドロフラン97.63gを1000mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら2-（3,4-エ

ポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン 32.54 g (全シラン中で100モル%) を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に1M硝酸18.80 g、水195.27 gを加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリシロキサン)水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率(水のための溶媒)として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(2-5-3)に相当した。

[0162] (合成例7-3)

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液64.92 g、テトラヒドロフラン91.99 gを1000mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら3-クロロプロピルトリメトキシシラン30.66 g (全シラン中で100モル%) を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水183.97 gを加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリシロキサン)水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率(水のための溶媒)として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(2-6-3)に相当した。

[0163] (合成例8-3)

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液48.34 g、テトラヒドロフラン83.82 gを1000mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら3-ブromoプロピルトリメトキシシラン27.94 g (全シラン中で100モル%) を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水167.

64 gを加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-6-3）に相当した。

[0164]（合成例9-3）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液38.06 g、テトラヒドロフラン78.75 gを1000 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら3-ヨードプロピルトリメトキシシラン26.25 g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水157.51 gを加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-6-3）に相当した。

[0165]（合成例10-3）

35質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液82.86 g、テトラヒドロフラン100.83 gを1000 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらクロロメチルトリメトキシシラン33.61 g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水201.66 gを加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水のみ溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマ

ーは式（２－１－３）に相当した。

[0166]（合成例１１－３）

３５質量％テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液１０１．２４ｇ、テトラヒドロフラン１４０．２３ｇを１０００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアセトキシメチルトリメトキシシラン４６．７４ｇ（全シラン中で１００モル％）を該混合溶液に滴下した。添加後、４０℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、２４０分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水２８０．４５ｇを加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水１００％の溶媒比率（水のための溶媒）として、１４０℃における固形残物換算で２０質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（２－１－３）に相当した。

[0167]（合成例１２－３）

３５質量％テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液８６．６２ｇ、テトラヒドロフラン１２８．６３ｇを１０００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアセトキシエチルトリメトキシシラン４２．８８ｇ（全シラン中で１００モル％）を該混合溶液に滴下した。添加後、４０℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、２４０分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水２５７．２７ｇを加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水１００％の溶媒比率（水のための溶媒）として、１４０℃における固形残物換算で２０質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（２－７－３）に相当した。

[0168]（合成例１３－３）

３５質量％テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液７５．６９ｇ、テトラヒドロフラン１１９．９８ｇを１０００ｍｌのフラスコに入れ、混合溶

液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらアセトキシプロピルトリメトキシシラン 39.99 g（全シラン中で 100 モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 239.97 g を加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水だけの溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-6-3）に相当した。

[0169]（合成例 14-3）

35 質量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 11.20 g、水、1.35 g、テトラヒドロフラン 148.80 g を 1000 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながらヒドロキシメチルトリエトキシシラン 50% エタノール溶液 51.73 g（全シラン中で 50 モル%）、メチルトリエトキシシラン 23.74 g（全シラン中で 50 モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 297.60 g を加え、反応副生物であるメタノール、テトラヒドロフラン、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得た。さらに水を加え、水 100% の溶媒比率（水だけの溶媒）として、140℃における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-8-3）に相当した。

[0170]（参考合成例 1-3）

（3-グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン 19.11 g を 500 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 1 M 硝酸水溶液を 80.88 g を該混合溶液に滴下した。添加後、110℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液に水 80.88 g を加え、反応副

生物であるメタノール、水、硝酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）水溶液を得たが、白濁した。得られたポリマーは式（2-4-3）に相当した。

[0171]（合成例1-4）

0.5 M塩酸水溶液93.13 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、アミノプロピルトリエトキシシラン6.87 g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、23℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、5日間反応させた。その後、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を得た。その後、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を得た。さらに水を加え、水100%の溶媒比率（水だけの溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーはラダー型シルセスキオキサンである式（2-1-4）に相当し、Rは塩化アンモニウムプロピル基であった。（ $R = C_3H_6NH_3^+Cl^-$ ）その後、アニオン交換樹脂6.8 g添加し、塩素イオンを除去した。得られたポリマーはラダー型シルセスキオキサンである式（2-1-4）に相当し、Rはアミノプロピル基であった。（ $R = C_3H_6NH_2$ ）

[0172]（合成例2-4）

0.5 Mトリフルオロメタンスルホン酸水溶液93.13 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、アミノプロピルトリエトキシシラン6.87 g（全シラン中で100モル%）を該混合溶液に滴下した。添加後、23℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、2時間反応させた。その後、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を得た。その後、50℃、続いて100℃で反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を得た。その後、水を加え、水100%の溶媒比率（水だけの溶媒）として、140℃における固形残物換

算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーはかご型シルセスキオキサンであり式(2-2-4)に相当し、Rはトリフルオロメタンスルホン酸アンモニウムプロピル基であった。 $(R = C_3H_6NH_3^+CF_3SO_3^-)$

その後、アニオン交換樹脂6.8g添加し、トリフルオロメタンスルホン酸イオンを除去した。得られたポリマーはかご型シルセスキオキサンであり式(2-2-4)に相当し、Rはアミノプロピル基であった。 $(R = C_3H_6NH_2)$

[0173] (合成例1-5)

6M塩酸水溶液14.97g、超純水177.57を300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン3.72g(全シラン中で30モル%)を該混合溶液に滴下した。室温にて5分攪拌後、その水溶液をテトラエトキシシラン8.73g(全シラン中で70モル%)に滴下した。添加後、23℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、2時間反応させた。その後、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリシロキサン)を得た。その後、50℃、続いて100℃で反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリシロキサン)を得た。その後、水を加え、水100%の溶媒比率(水だけの溶媒)として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(2-1-5)に相当した。

[0174] (合成例2-5)

合成例1-5で得られたポリマーに対しアニオン交換樹脂5g添加し、塩酸アニオンを除去した。得られたポリマーは式(2-2-5)に相当した。

[0175] (合成例3-5)

6M塩酸水溶液16.64g、超純水219.58gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、アミノプロピルトリエトキシシラン4.42g(全シラン中で30モル%)を該混合

溶液に滴下した。室温にて5分攪拌後、その水溶液をテトラエトキシシラン 9.71 g（全シラン中で70モル%）に滴下した。添加後、23℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、2時間反応させた。その後、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を得た。その後、50℃、続いて100℃で反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を得た。その後、水を加え、水100%の溶媒比率（水だけの溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-3-5）に相当した。

[0176]（合成例4-5）

合成例3-5で得られたポリマーに対しアニオン交換樹脂5 g添加し、塩酸アニオンを除去した。得られたポリマーは式（2-4-5）に相当した。

[0177]（合成例5-5）

酢酸5.39 g、超純水179.58 gを300 mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン3.72 g（全シラン中で30モル%）を該混合溶液に滴下した。室温にて5分攪拌後、その水溶液をテトラエトキシシラン8.73 g（全シラン中で70モル%）に滴下した。添加後、23℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、2時間反応させた。その後、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を得た。その後、50℃、続いて100℃で反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリシロキサン）を得た。その後、水を加え、水100%の溶媒比率（水だけの溶媒）として、140℃における固形残物換算で20質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（2-5-5）に相当した。

[0178]（合成例6-5）

合成例5-5で得られたポリマーに対しアニオン交換樹脂5 g添加し、酢酸アニオンを除去した。得られたポリマーは式（2-2-5）に相当した。

[0179] (合成例 7-5)

酢酸 6.0 g、超純水 199.70 を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、アミノプロピルトリエトキシシラン 4.42 g (全シラン中で 30 モル%) を該混合溶液に滴下した。室温にて 5 分攪拌後、その水溶液をテトラエトキシシラン 9.71 g (全シラン中で 70 モル%) に滴下した。添加後、23℃ に調整されたオイルバスにフラスコを移し、2 時間反応させた。その後、反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物 (ポリシロキサン) を得た。その後、50℃、続いて 100℃ で反応副生物であるエタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物 (ポリシロキサン) を得た。その後、水を加え、水 100% の溶媒比率 (水のための溶媒) として、140℃ における固形残物換算で 20 質量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式 (2-6-5) に相当した。

[0180] (合成例 8-5)

合成例 7-5 で得られたポリマーに対しアニオン交換樹脂 5 g 添加し、酢酸アニオンを除去した。得られたポリマーは式 (2-4-5) に相当した。

[0181] (レジストパターンに塗布される組成物の調製)

上記合成例で得られたポリシロキサン (ポリマー)、無機化合物、酸、溶媒をそれぞれ表 1-1 乃至表 1-6 に示す割合で混合し、0.1 μm のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、レジストパターンに塗布される組成物をそれぞれ調製した。表中のポリマーの添加割合はポリマー溶液の添加量ではなく、ポリマー自体の添加量を示した。

表中で水は超純水を用いた。各添加量は質量部で示した。APTEOS とは、アミノプロピルトリメトキシシランを指し、TPSCS とはトリフェニルスルホニウムカンファースルホン酸塩を指す。

金属酸化物 (a1)、ポリ酸 (a2)、及びポリ酸塩 (a3) で示される無機化合物の例示として下記無機化合物 1 乃至 7 を準備した。無機化合物 1 はメタタングステン酸アンモニウム塩、無機化合物 2 はケイタングステン酸、

無機化合物 3 はリンタングステン酸、無機化合物 4 はモリブデン酸アンモニウム塩、無機化合物 5 はリンモリブデン酸、無機化合物 6 はタングステン酸、無機化合物 7 はモリブデン酸を指す。

ノニオン系界面活性剤とはイオン性ではない界面活性剤を指し、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールを用いた。アニオン系界面活性剤はアニオン部位が主成分に結合している界面活性剤を指しパルミチン酸アンモニウム塩を用いた。カチオン系界面活性剤はカチオン部位が主成分に結合している界面活性剤を指し、カチオン系界面活性剤としてドデシルトリメチルアンモニウム塩を用いた。シリコン系界面活性剤とは主成分がシリコン原子を含む界面活性剤を指し B Y K 3 3 1（商品名、B Y K 社製）を用いた。U V 硬化系界面活性剤とは U V 照射により重合する部位を有する界面活性剤を指し B Y K 3 3 3（商品名、B Y K 社製）を用いた。

また、かご型 P S Q 1 として P S S - オクタ〔（3 - プロピルグリシジルエーテル）ジメチルシロキシ〕置換体、かご型 P S Q 2 として P S S - オクタ〔（3 - ヒドロキシプロピル）ジメチルシロキシ〕置換体、かご型 P S Q 3 としてオクタキス（テトラメチルアンモニウム）ペンタシクロオクタシロキサン - オクタキス（イロキシド）ハイドレートを用いた。

[0182] また、比較合成例 1 - 1 及び参考合成例 1 - 1 のポリシロキサン水溶液は白濁し十分均一な水溶液でないため、本発明のレジストパターンに塗布される組成物として用いることができなかった。

[0183]

[表1]

表 1 - 1

シラン又はポリシロキサン		添加剤	溶媒
実施例 1 - 1 (質量部)	合成例 1 - 1 5		水 1 0 0
実施例 2 - 1 (質量部)	合成例 2 - 1 5		水 1 0 0
実施例 3 - 1 (質量部)	合成例 3 - 1 5		水 1 0 0
実施例 4 - 1 (質量部)	合成例 4 - 1 5		水 1 0 0
実施例 5 - 1 (質量部)	合成例 5 - 1 5		水 1 0 0
実施例 6 - 1 (質量部)	合成例 6 - 1 5		水 1 0 0
実施例 7 - 1 (質量部)	合成例 1 - 1 5	マレイン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 8 - 1 (質量部)	合成例 3 - 1 5	硝酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 9 - 1 (質量部)	合成例 6 - 1 5	メタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 1 0 - 1 (質量部)	合成例 1 - 1 5	メチルアミノエタノール 0. 0 5	水 1 0 0

[表2]

表 1-1 (続き)

シラン又はポリシロキサン		添加剤	溶媒
実施例 1 1-1 (質量部)	A P T E O S 1 0		水 1 0 0
実施例 1 2-1 (質量部)	合成例 1-1 5	ノニオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 1 3-1 (質量部)	合成例 3-1 5	アニオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 1 4-1 (質量部)	合成例 5-1 5	カチオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 1 5-1 (質量部)	合成例 6-1 5	シリコン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 1 6-1 (質量部)	合成例 1-1 5	UV硬化系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 1 7-1 (質量部)	合成例 7-1 5		水 1 0 0
実施例 1 8-1 (質量部)	合成例 8-1 5		水 1 0 0
実施例 1 9-1 (質量部)	合成例 9-1 5		水 1 0 0
実施例 2 0-1 (質量部)	合成例 6-1 5	カチオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 1-1 (質量部)	合成例 6-1 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 2-1 (質量部)	合成例 6-1 5	T P S C S 0. 0 5	水 1 0 0

[0184]

[表3]

表 1 - 2

シラン又はポリシロキサン		添加剤	溶媒
実施例 1 - 2	合成例 1 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 2 - 2	合成例 2 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 3 - 2	合成例 3 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 4 - 2	合成例 4 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 5 - 2	合成例 5 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 6 - 2	合成例 6 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 7 - 2	合成例 7 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 8 - 2	合成例 8 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 9 - 2	合成例 9 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 1 0 - 2	合成例 1 0 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 1 1 - 2	合成例 1 1 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 1 2 - 2	合成例 1 2 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 1 3 - 2	合成例 1 3 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 1 4 - 2	合成例 1 4 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0
実施例 1 5 - 2	合成例 1 5 - 2		水
(質量部)	5		1 0 0

[表4]

表 1 - 2 (続き)

シラン又はボリシロキサン		添加剤	溶媒
実施例 1 6 - 2 (質量部)	合成例 1 6 - 2 5		水 1 0 0
実施例 1 7 - 2 (質量部)	合成例 1 7 - 2 5		水 1 0 0
実施例 1 8 - 2 (質量部)	合成例 1 1 - 2 5	マレイン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 9 - 2 (質量部)	合成例 1 2 - 2 5	硝酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 2 0 - 2 (質量部)	合成例 1 3 - 2 5	メタンスルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 2 1 - 2 (質量部)	合成例 1 4 - 2 5	メチルアミノエタノール 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 2 2 - 2 (質量部)	合成例 1 5 - 2 5	ノナフルオロブタンズルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 3 - 2 (質量部)	合成例 1 1 - 2 5	TPSCS 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 2 4 - 2 (質量部)	合成例 1 2 - 2 5	アニオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 5 - 2 (質量部)	合成例 1 3 - 2 5	カチオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 6 - 2 (質量部)	合成例 1 4 - 2 5	シリコン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 7 - 2 (質量部)	合成例 1 5 - 2 5	UV硬化系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 8 - 2 (質量部)	合成例 1 6 - 2 5	ケイタングステン酸 1. 0 0	水 1 0 0
実施例 2 9 - 2 (質量部)	APTEOS 1 0	硝酸 0. 2 5	水 1 0 0

[0185]

[表5]

表 1 - 3

シラン又はポリシロキサン		添加剤	溶媒
実施例 1 - 3 (質量部)	合成例 1 - 3 5		水 1 0 0
実施例 2 - 3 (質量部)	合成例 2 - 3 5		水 1 0 0
実施例 3 - 3 (質量部)	合成例 3 - 3 5		水 1 0 0
実施例 4 - 3 (質量部)	合成例 4 - 3 5		水 1 0 0
実施例 5 - 3 (質量部)	合成例 5 - 3 5		水 1 0 0
実施例 6 - 3 (質量部)	合成例 6 - 3 5		水 1 0 0
実施例 7 - 3 (質量部)	合成例 7 - 3 5		水 1 0 0
実施例 8 - 3 (質量部)	合成例 8 - 3 5		水 1 0 0
実施例 9 - 3 (質量部)	合成例 9 - 3 5		水 1 0 0
実施例 1 0 - 3 (質量部)	合成例 1 0 - 3 5		水 1 0 0
実施例 1 1 - 3 (質量部)	合成例 1 1 - 3 5		水 1 0 0
実施例 1 2 - 3 (質量部)	合成例 1 2 - 3 5		水 1 0 0
実施例 1 3 - 3 (質量部)	合成例 1 3 - 3 5		水 1 0 0
実施例 1 4 - 3 (質量部)	合成例 1 4 - 3 5		水 1 0 0

[表6]

表 1 - 3 (続き)

シラン又はポリシロキサン		添加剤	溶媒
実施例 1 5 - 3 (質量部)	合成例 1 - 3 5	マレイン酸 0. 1 5	水 1 0 0
実施例 1 6 - 3 (質量部)	合成例 6 - 3 5	硝酸 0. 1 5	水 1 0 0
実施例 1 7 - 3 (質量部)	合成例 7 - 3 5	メタンスルホン酸 0. 1 5	水 1 0 0
実施例 1 8 - 3 (質量部)	合成例 1 - 3 5	メチルアミノエタノール 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 9 - 3 (質量部)	合成例 1 - 3 5	ノニオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 0 - 3 (質量部)	合成例 6 - 3 5	アニオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 1 - 3 (質量部)	合成例 7 - 3 5	カチオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 2 - 3 (質量部)	合成例 1 - 3 5	シリコン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 3 - 3 (質量部)	合成例 6 - 3 5	UV硬化系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 4 - 3 (質量部)	合成例 1 - 3 5	ドデシルベンゼンスルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 2 5 - 3 (質量部)	合成例 6 - 3 5	ノナフルオロブタンズルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 2 6 - 3 (質量部)	合成例 7 - 3 5	TPSCS 0. 2 5	水 1 0 0

[0186]

[表7]

表 1 - 4

	無機化合物	シラン又はポリシロキサン	添加剤	溶媒
実施例 1 - 4 (質量部)	無機化合物 1 5			水 1 0 0
実施例 2 - 4 (質量部)	無機化合物 2 5			水 1 0 0
実施例 3 - 4 (質量部)	無機化合物 3 5			水 1 0 0
実施例 4 - 4 (質量部)	無機化合物 4 5			水 1 0 0
実施例 5 - 4 (質量部)	無機化合物 5 5			水 1 0 0
実施例 6 - 4 (質量部)	無機化合物 6 5			水 1 0 0
実施例 7 - 4 (質量部)	無機化合物 7 5			水 1 0 0
実施例 8 - 4 (質量部)	無機化合物 1 3. 5	合成例 2 - 1 1. 5		水 1 0 0
実施例 9 - 4 (質量部)	無機化合物 2 3. 5	合成例 6 - 1 1. 5		水 1 0 0
実施例 1 0 - 4 (質量部)	無機化合物 3 3. 5	合成例 1 - 3 1. 5		水 1 0 0
実施例 1 1 - 4 (質量部)	無機化合物 4 3. 5	合成例 5 - 3 1. 5		水 1 0 0
実施例 1 2 - 4 (質量部)	無機化合物 5 3. 5	合成例 2 - 1 1. 5		水 1 0 0
実施例 1 3 - 4 (質量部)	無機化合物 6 3. 5	合成例 6 - 1 1. 5		水 1 0 0
実施例 1 4 - 4 (質量部)	無機化合物 7 3. 5	合成例 1 - 3 1. 5		水 1 0 0

[表8]

表 1 - 4 (続き)

	無機化合物	シラン又はポリシロキサン	添加剤	溶媒
実施例 1 5 - 4 (質量部)	無機化合物 1 3. 5	合成例 2 - 1 1. 5	マレイン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 6 - 4 (質量部)	無機化合物 2 3. 5	合成例 6 - 1 1. 5	硝酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 7 - 4 (質量部)	無機化合物 3 3. 5	合成例 1 - 3 1. 5	メタンスルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 8 - 4 (質量部)	無機化合物 4 3. 5	合成例 5 - 3 1. 5	メチルアミノエタノール 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 9 - 4 (質量部)	無機化合物 5 3. 5	合成例 2 - 1 1. 5	ノニオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 0 - 4 (質量部)	無機化合物 1 3. 5	合成例 2 - 1 1. 5	アニオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 1 - 4 (質量部)	無機化合物 2 3. 5	合成例 6 - 1 1. 5	カチオン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 2 - 4 (質量部)	無機化合物 1 3. 5	合成例 2 - 1 1. 5	シリコン系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 3 - 4 (質量部)	無機化合物 2 3. 5	合成例 6 - 1 1. 5	UV硬化系界面活性剤 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 4 - 4 (質量部)	無機化合物 1 5		ドデシルベンゼンスルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 2 5 - 4 (質量部)	無機化合物 2 5		ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 2 6 - 4 (質量部)	無機化合物 3 5		TPSCS 0. 2 5	水 1 0 0

[0187]

[表9]

表 1 - 5

シラン又はポリシロキサン		添加剤	溶媒
実施例 1 - 5 (質量部)	合成例 1 - 4 5		水 1 0 0
実施例 2 - 5 (質量部)	合成例 1 - 4 5		水 1 0 0
実施例 3 - 5 (質量部)	合成例 2 - 4 5		水 1 0 0
実施例 4 - 5 (質量部)	合成例 2 - 4 5		水 1 0 0
実施例 5 - 5 (質量部)	合成例 1 - 4 5	硝酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 6 - 5 (質量部)	合成例 2 - 4 5	硝酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 7 - 5 (質量部)	かご型 P S Q 1 5	硝酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 8 - 5 (質量部)	かご型 P S Q 2 5	硝酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 9 - 5 (質量部)	かご型 P S Q 3 5	硝酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 0 - 5 (質量部)	合成例 1 - 4 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 1 - 5 (質量部)	合成例 2 - 4 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0
実施例 1 2 - 5 (質量部)	かご型 P S Q 1 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 2 5	水 1 0 0

[表10]

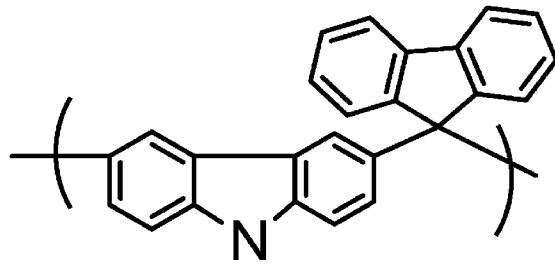
表 1 - 6

シラン又はポリシロキサン 添加剤			溶媒
実施例 1 - 6 (質量部)	合成例 1 - 5 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 2 - 6 (質量部)	合成例 2 - 5 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 3 - 6 (質量部)	合成例 3 - 5 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 4 - 6 (質量部)	合成例 4 - 5 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 5 - 6 (質量部)	合成例 5 - 5 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 6 - 6 (質量部)	合成例 6 - 5 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 7 - 6 (質量部)	合成例 7 - 5 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0
実施例 8 - 6 (質量部)	合成例 8 - 5 5	ノナフルオロブタンスルホン酸 0. 0 5	水 1 0 0

[0188] (有機レジスト下層膜形成組成物の調製)

窒素下、100mlの四口フラスコにカルバゾール（6.69g、0.040mol、東京化成工業（株）製）、9-フルオレノン（7.28g、0.040mol、東京化成工業（株）製）、パラトルエンスルホン酸一水和物（0.76g、0.0040mol、東京化成工業（株）製）を加え、1,4-ジオキサン（6.69g、関東化学（株）製）を仕込み攪拌し、100℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。24時間後60℃まで放冷後、クロロホルム（34g、関東化学（株）製）を加え希釈し、メタノール（168g、関東化学（株）製）へ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で80℃、24時間乾燥し、目的とするポリマー（式（3-1）、以下PCzFLと略す）9.37gを得た。

[化100]



式(3-1)

[0189] PCzFLの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) : δ 7.03–7.55 (br, 12H), δ 7.61–8.10 (br, 4H), δ 11.18 (br, 1H)

PCzFLのGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は2800、多分散度 M_w/M_n は1.77であった。

得られた樹脂20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル(三井サイテック(株)製、商品名パウダーリンク1174)3.0g、触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホネート0.30g、界面活性剤としてメガファックR-30(大日本インキ化学(株)製、商品名)0.06gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート88gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0190] (ドライエッチング速度の測定)

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

ES401(日本サイエンティフィック製) : CF_4

RIE-10NR(サムコ製) : O_2

実施例で調製したレジストパターンに塗布される組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で100℃1分間加熱

し、S i 含有塗布膜（膜厚0.1 μm （C F₄ガスでのエッチング速度測定用）、膜厚0.1 μm （O₂ガスでのエッチング速度測定用））をそれぞれ形成した。また、同様に有機レジスト下層膜形成組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗膜を形成（膜厚0.20 μm ）した。エッチングガスとしてC F₄ガス、O₂ガスを使用してドライエッチング速度を測定し、実施例から調製されたS i 含有塗布膜のドライエッチング速度との比較を行った。結果を表2-1乃至表2-6に示す。

[0191]

[表11]

表 2 - 1

	フッ素系ガス エッチレート (nm/min)	酸素系ガス 耐性 (対有機レジスト下層膜)
実施例 1 - 1	2.9	0.08
実施例 2 - 1	2.9	0.08
実施例 3 - 1	2.9	0.04
実施例 4 - 1	3.0	0.03
実施例 5 - 1	3.0	0.05
実施例 6 - 1	2.9	0.07
実施例 7 - 1	2.9	0.08
実施例 8 - 1	2.9	0.04
実施例 9 - 1	2.9	0.07
実施例 10 - 1	2.9	0.08
実施例 11 - 1	2.9	0.06
実施例 12 - 1	2.9	0.08
実施例 13 - 1	2.9	0.04
実施例 14 - 1	3.0	0.05
実施例 15 - 1	2.9	0.07
実施例 16 - 1	2.9	0.08
実施例 17 - 1	3.0	0.10
実施例 18 - 1	3.5	0.10
実施例 19 - 1	3.5	0.14
実施例 20 - 1	2.9	0.08
実施例 21 - 1	2.9	0.08
実施例 22 - 1	2.9	0.08

[表12]

表 2 - 2

	フッ素系ガス エッチレート (nm/min)	酸素系ガス 耐性 (対有機レジスト下層膜)
実施例 1 - 2	2.9	0.08
実施例 2 - 2	2.9	0.08
実施例 3 - 2	2.9	0.08
実施例 4 - 2	3.0	0.08
実施例 5 - 2	3.0	0.08
実施例 6 - 2	2.9	0.08
実施例 7 - 2	2.9	0.04
実施例 8 - 2	2.9	0.08
実施例 9 - 2	2.6	0.10
実施例 10 - 2	2.8	0.09
実施例 11 - 2	2.8	0.10
実施例 12 - 2	2.7	0.12
実施例 13 - 2	2.8	0.10
実施例 14 - 2	2.8	0.10
実施例 15 - 2	2.8	0.10
実施例 16 - 2	2.9	0.10
実施例 17 - 2	2.6	0.13
実施例 18 - 2	2.8	0.10
実施例 19 - 2	2.7	0.12
実施例 20 - 2	2.8	0.10
実施例 21 - 2	2.8	0.10
実施例 22 - 2	2.8	0.10
実施例 23 - 2	2.8	0.10
実施例 24 - 2	2.7	0.12
実施例 25 - 2	2.8	0.10
実施例 26 - 2	2.7	0.10
実施例 27 - 2	2.8	0.10
実施例 28 - 2	3.2	0.05
実施例 29 - 2	2.8	0.08

[表13]

表 2 - 3

	フッ素系ガス エッチレート (nm/min)	酸素系ガス 耐性 (対有機レジスト下層膜)
実施例 1 - 3	2.7	0.05
実施例 2 - 3	2.9	0.08
実施例 3 - 3	2.9	0.08
実施例 4 - 3	3.2	0.14
実施例 5 - 3	2.8	0.07
実施例 6 - 3	2.9	0.07
実施例 7 - 3	2.9	0.07
実施例 8 - 3	2.9	0.07
実施例 9 - 3	2.9	0.07
実施例 10 - 3	2.7	0.05
実施例 11 - 3	2.7	0.05
実施例 12 - 3	2.9	0.06
実施例 13 - 3	2.9	0.07
実施例 14 - 3	2.7	0.03
実施例 15 - 3	2.7	0.05
実施例 16 - 3	2.9	0.07
実施例 17 - 3	2.9	0.07
実施例 18 - 3	2.7	0.05
実施例 19 - 3	2.7	0.05
実施例 20 - 3	2.9	0.07
実施例 21 - 3	2.9	0.07
実施例 22 - 3	2.7	0.05
実施例 23 - 3	2.9	0.07
実施例 24 - 3	2.7	0.05
実施例 25 - 3	2.9	0.07
実施例 26 - 3	2.9	0.07

[表14]

表 2 - 4

	フッ素系ガス エッチレート (n m / m i n)	酸素系ガス 耐性 (対有機レジスト下層膜)
実施例 1 - 4	2 4	0 . 0 1
実施例 2 - 4	2 2	0 . 0 0
実施例 3 - 4	1 8	0 . 0 0
実施例 4 - 4	2 0	0 . 0 0
実施例 5 - 4	5 4	0 . 0 0
実施例 6 - 4	2 0	0 . 0 0
実施例 7 - 4	2 0	0 . 0 0
実施例 8 - 4	2 8	0 . 0 2
実施例 9 - 4	2 4	0 . 0 2
実施例 1 0 - 4	2 0	0 . 0 2
実施例 1 1 - 4	2 2	0 . 0 2
実施例 1 2 - 4	4 0	0 . 0 2
実施例 1 3 - 4	2 4	0 . 0 2
実施例 1 4 - 4	2 4	0 . 0 2
実施例 1 5 - 4	2 8	0 . 0 2
実施例 1 6 - 4	2 4	0 . 0 2
実施例 1 7 - 4	2 0	0 . 0 2
実施例 1 8 - 4	2 2	0 . 0 2
実施例 1 9 - 4	4 0	0 . 0 2
実施例 2 0 - 4	2 8	0 . 0 2
実施例 2 1 - 4	2 4	0 . 0 2
実施例 2 2 - 4	2 7	0 . 0 2
実施例 2 3 - 4	2 9	0 . 0 2
実施例 2 4 - 4	2 7	0 . 0 1
実施例 2 5 - 4	2 9	0 . 0 0
実施例 2 6 - 4	2 9	0 . 0 0

[0193]

[表15]

表 2 - 5

	フッ素系ガス エッチレート (nm/min)	酸素系ガス 耐性 (対有機レジスト下層膜)
実施例 1 - 5	2.8	0.12
実施例 2 - 5	3.0	0.08
実施例 3 - 5	2.8	0.12
実施例 4 - 5	3.0	0.08
実施例 5 - 5	2.8	0.08
実施例 6 - 5	2.8	0.08
実施例 7 - 5	2.6	0.10
実施例 8 - 5	2.6	0.12
実施例 9 - 5	2.6	0.12
実施例 10 - 5	2.8	0.08
実施例 11 - 5	2.7	0.08
実施例 12 - 5	2.9	0.10

[表16]

表 2 - 6

	フッ素系ガス エッチレート (nm/min)	酸素系ガス 耐性 (対有機レジスト下層膜)
実施例 1 - 6	2.4	0.07
実施例 2 - 6	2.4	0.06
実施例 3 - 6	2.4	0.06
実施例 4 - 6	2.4	0.05
実施例 5 - 6	2.4	0.08
実施例 6 - 6	2.4	0.06
実施例 7 - 6	2.4	0.07
実施例 8 - 6	2.4	0.05

[0194] [ArF露光によるレジストパターンの埋め込み]

シリコン基板上に調製した有機レジスト下層膜形成組成物を、スピナーを用いて塗布し、240℃で60秒間加熱することにより膜厚400nmのレジスト下層膜を形成し、その膜上にArF用レジスト溶液（JSR（株）製、商品名：AR2772JN）を、スピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で、110℃で90秒間加熱することにより、膜厚210nmのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザー用露光装置（（株）ニコン製、S307E）を用い、そのレジスト膜に対し所定の条件で露光した。目的の線幅を65nm、スペース幅を195nmとした上記露光後、110℃で90秒間加熱（PEB）を行い、クーリングプレート上で上記シリコン基板を室温まで冷却した。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて現像して、レジストパターンが形成された。続いて、このレジストパターンに実施例の塗布組成物（塗布液）を塗布し、現像に用いた2.38質量%テトラメチルアンモニウム水溶液をこの塗布組成物に置き換えた。その後、上記シリコン基板を1500rpmで60秒間スピンして塗布組成物中の溶剤を乾燥させた後、100℃で60秒間加熱して塗膜を形成し、上記レジストパターンの埋め込みを行った。

[0195] 実施例の塗布組成物を用いて形成した塗膜を、CF₄（流量50sccm）とAr（流量200sccm）の混合ガスを用いたドライエッチングによりエッチバックし、レジストパターンの上部を露出させた。その後、O₂（流量10sccm）とN₂（流量20sccm）の混合ガスを用いたドライエッチングにより上記レジストパターンを除去し、反転パターンを得た。

実施例の塗布組成物にて埋め込みを行った結果を、断面SEMにより観察した。さらに、ドライエッチング後に得られた反転パターンのパターン形状を断面SEMにより観察した。さらに比較例1として、現像後のレジストパターンに実施例の塗布組成物を塗布する替わりに、従来のリンス液として純水を用い現像後のリンスを行った後のレジストパターンのパターン形状を、断面SEMにより観察した。下記表3-1乃至表3-6に、パターンの埋め込み性及びパターン形状の評価結果をまとめた。表3-1乃至表3-6におい

て、「良好」とは、パターン埋め込み性に関してはボイドが発生することなくレジストパターンを埋め込めたことを表し、パターン形状に関してはパターンが倒れることなく反転パターンが形成されたことを表す。

なお、比較例 1 はフォトリジストパターンが倒れていることが確認された。

[0196] [表17]

表 3 - 1

パターン埋め込み性		パターン形状
実施例 1 - 1	良好	良好
実施例 2 - 1	良好	良好
実施例 3 - 1	良好	良好
実施例 4 - 1	良好	良好
実施例 5 - 1	良好	良好
実施例 6 - 1	良好	良好
実施例 7 - 1	良好	良好
実施例 8 - 1	良好	良好
実施例 9 - 1	良好	良好
実施例 10 - 1	良好	良好
実施例 11 - 1	良好	良好
実施例 12 - 1	良好	良好
実施例 13 - 1	良好	良好
実施例 14 - 1	良好	良好
実施例 15 - 1	良好	良好
実施例 16 - 1	良好	良好
実施例 17 - 1	良好	良好
実施例 18 - 1	良好	良好
実施例 19 - 1	良好	良好
実施例 20 - 1	良好	良好
実施例 21 - 1	良好	良好
実施例 22 - 1	良好	良好

[表18]

表 3 - 2

	パターン埋め込み性	パターン形状
実施例 1 - 2	良好	良好
実施例 2 - 2	良好	良好
実施例 3 - 2	良好	良好
実施例 4 - 2	良好	良好
実施例 5 - 2	良好	良好
実施例 6 - 2	良好	良好
実施例 7 - 2	良好	良好
実施例 8 - 2	良好	良好
実施例 9 - 2	良好	良好
実施例 10 - 2	良好	良好
実施例 11 - 2	良好	良好
実施例 12 - 2	良好	良好
実施例 13 - 2	良好	良好
実施例 14 - 2	良好	良好
実施例 15 - 2	良好	良好
実施例 16 - 2	良好	良好
実施例 17 - 2	良好	良好
実施例 18 - 2	良好	良好
実施例 19 - 2	良好	良好
実施例 20 - 2	良好	良好
実施例 21 - 2	良好	良好
実施例 22 - 2	良好	良好
実施例 23 - 2	良好	良好
実施例 24 - 2	良好	良好
実施例 25 - 2	良好	良好
実施例 26 - 2	良好	良好
実施例 27 - 2	良好	良好
実施例 28 - 2	良好	良好
実施例 29 - 2	良好	良好

[0197]

[表19]

表 3 - 3

	パターン埋め込み性	パターン形状
実施例 1 - 3	良好	良好
実施例 2 - 3	良好	良好
実施例 3 - 3	良好	良好
実施例 4 - 3	良好	良好
実施例 5 - 3	良好	良好
実施例 6 - 3	良好	良好
実施例 7 - 3	良好	良好
実施例 8 - 3	良好	良好
実施例 9 - 3	良好	良好
実施例 10 - 3	良好	良好
実施例 11 - 3	良好	良好
実施例 12 - 3	良好	良好
実施例 13 - 3	良好	良好
実施例 14 - 3	良好	良好
実施例 15 - 3	良好	良好
実施例 16 - 3	良好	良好
実施例 17 - 3	良好	良好
実施例 18 - 3	良好	良好
実施例 19 - 3	良好	良好
実施例 20 - 3	良好	良好
実施例 21 - 3	良好	良好
実施例 22 - 3	良好	良好
実施例 23 - 3	良好	良好
実施例 24 - 3	良好	良好
実施例 25 - 3	良好	良好
実施例 26 - 3	良好	良好

[0198]

[表20]

表 3 - 4

	パターン埋め込み性	パターン形状
実施例 1 - 4	良好	良好
実施例 2 - 4	良好	良好
実施例 3 - 4	良好	良好
実施例 4 - 4	良好	良好
実施例 5 - 4	良好	良好
実施例 6 - 4	良好	良好
実施例 7 - 4	良好	良好
実施例 8 - 4	良好	良好
実施例 9 - 4	良好	良好
実施例 1 0 - 4	良好	良好
実施例 1 1 - 4	良好	良好
実施例 1 2 - 4	良好	良好
実施例 1 3 - 4	良好	良好
実施例 1 4 - 4	良好	良好
実施例 1 5 - 4	良好	良好
実施例 1 6 - 4	良好	良好
実施例 1 7 - 4	良好	良好
実施例 1 8 - 4	良好	良好
実施例 1 9 - 4	良好	良好
実施例 2 0 - 4	良好	良好
実施例 2 1 - 4	良好	良好
実施例 2 2 - 4	良好	良好
実施例 2 3 - 4	良好	良好
実施例 2 4 - 4	良好	良好
実施例 2 5 - 4	良好	良好
実施例 2 6 - 4	良好	良好

[表21]

表 3 - 5

	パターン埋め込み性	パターン形状
実施例 1 - 5	良好	良好
実施例 2 - 5	良好	良好
実施例 3 - 5	良好	良好
実施例 4 - 5	良好	良好
実施例 5 - 5	良好	良好
実施例 6 - 5	良好	良好
実施例 7 - 5	良好	良好
実施例 8 - 5	良好	良好
実施例 9 - 5	良好	良好
実施例 10 - 5	良好	良好
実施例 11 - 5	良好	良好
実施例 12 - 5	良好	良好

[表22]

表 3 - 6

	パターン埋め込み性	パターン形状
実施例 1 - 6	良好	良好
実施例 2 - 6	良好	良好
実施例 3 - 6	良好	良好
実施例 4 - 6	良好	良好
実施例 5 - 6	良好	良好
実施例 6 - 6	良好	良好
実施例 7 - 6	良好	良好
実施例 8 - 6	良好	良好

産業上の利用可能性

[0199] 本発明のレジストパターンに塗布される組成物は、リソグラフィプロセス

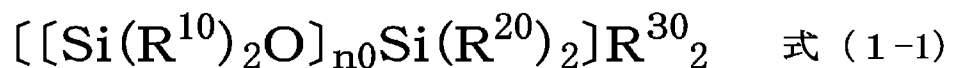
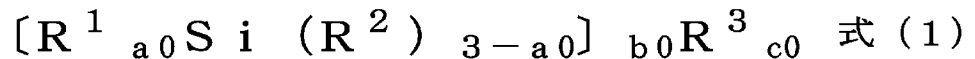
スにおいて微細なパターンを形成する際に、レジストパターン上に塗布することによりパターン間に該組成物が充填されレジストパターン倒れを生じさせない。さらに乾燥後はレジストパターン間にポリマーによる塗膜が形成され、レジストパターンとその間に形成されたポリマー塗膜とのガスエッチング速度差を利用してパターンの反転を行うことができる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分とを含むレジストパターンに塗布される組成物であり、
- （Ａ）成分：金属酸化物（a 1）、ポリ酸（a 2）、ポリ酸塩（a 3）、加水分解性シラン（a 4）、上記加水分解性シランの加水分解物（a 5）、及び上記加水分解性シランの加水分解縮合物（a 6）からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物と、
- （Ｂ）成分：水性溶媒とを含み、
- 上記加水分解性シラン（a 4）がアミノ基を有する有機基を含む加水分解性シラン（i）、イオン性官能基を有する有機基を含む加水分解性シラン（i i）、ヒドロキシル基を有する有機基を含む加水分解性シラン（i i i）、又はヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基を含む加水分解性シラン（i v）である該組成物。
- [請求項2] 金属酸化物（a 1）がチタン、タングステン、ジルコニウム、アルミニウム、又はハフニウムの酸化物である請求項１に記載の組成物。
- [請求項3] ポリ酸（a 2）がメタタングステン酸、又はモリブデン酸から選ばれるイソポリ酸である請求項１に記載の組成物。
- [請求項4] ポリ酸（a 2）がケイタングステン酸、又はリンモリブデン酸から選ばれるヘテロポリ酸である請求項１に記載の組成物。
- [請求項5] ポリ酸塩（a 3）が請求項３に記載のイソポリ酸のアンモニウム塩又は請求項４に記載のヘテロポリ酸のアンモニウム塩である請求項１に記載の組成物。
- [請求項6] 加水分解性シラン（a 4）の加水分解物は加水分解性シラン（a 4）をアルカリ性物質の存在下で加水分解したものである請求項１に記載の組成物。
- [請求項7] アルカリ性物質が加水分解性シランの加水分解の際に添加されるアルカリ性触媒であるか、又は加水分解性シランの分子内部に存在するアミノ基である請求項６に記載の組成物。

[請求項8] 加水分解性シラン（a 4）の加水分解物は加水分解性シラン（a 4）を酸性物質の存在下で加水分解したものである請求項1に記載の組成物。

[請求項9] 加水分解性シラン（a 4）が式（1）又は式（1-1）：
[化1]



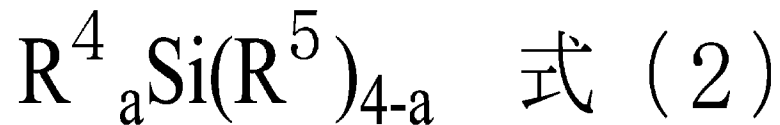
（式中 R^3 は、アミノ基を有する有機基、イオン性官能基を有する有機基、ヒドロキシル基を有する有機基、又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基であって、且つ $Si-C$ 結合又は $Si-N$ 結合によりケイ素原子と結合しているものを示し、そして該 R^3 は環を形成し Si 原子に結合していても良い。 R^1 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基であり且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものを示す。 R^2 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。 a_0 は0又は1の整数を示し、 b_0 は1乃至3の整数を示し、 c_0 は1乃至2の整数を示す。

R^{10} 及び R^{20} はそれぞれヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 R^{30} は、アミノ基を有する有機基、イオン性官能基を有する有機基、ヒドロキシル基を有する有機基、又は加水分解によりヒドロキシル基に変換可能な官能基を有する有機基であって、且つ $Si-C$ 結合又は $Si-N$ 結合によりケイ素原子と結合しているものを示し、そして該 R^{30} は環を形成し Si 原子に結合していても良く、 n_0 は1乃至10の整数を示す。）で示される加

水分解性シランである請求項 1 に記載の組成物。

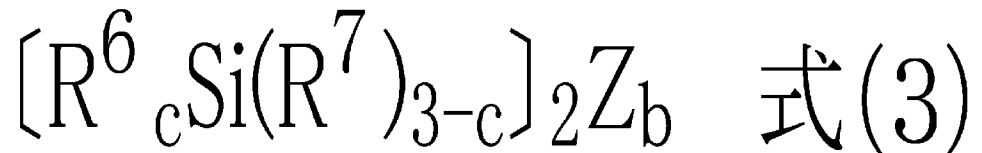
[請求項10] 式 (1) 又は式 (1-1) で示される加水分解性シラン (a 4) と、式 (2) :

[化2]



(式中 R^4 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はアクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものを示し、 R^5 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 a は 0 乃至 3 の整数を示す。) で示される加水分解シラン、及び式 (3) :

[化3]



(式中 R^6 はアルキル基を示し、 R^7 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 Z はアルキレン基又はアリーレン基を示し、 b は 0 又は 1 の整数を示し、 c は 0 又は 1 の整数である。) で示される加水分解性シランからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の加水分解性シラン (b) との組み合わせを含む請求項 9 に記載の組成物。

[請求項11] 加水分解性シランとして、加水分解性シラン (a 4) と加水分解性シラン (b) とをモル比で (a 4) : (b) = 3 : 97 乃至 100 : 0 の割合で含む加水分解性シランである請求項 10 に記載の組成物。

[請求項12] 加水分解性シランの加水分解縮合物 (a 6) が、ランダム型、ラダー型、又はかご型のシルセスキオキサンである請求項 1 に記載の組成物

。

- [請求項13] 更に酸又は塩基を含む請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項14] 更に界面活性剤を含む請求項1乃至請求項13のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項15] 更に光酸発生剤を含む請求項1乃至請求項14のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項16] 基板上にレジストを塗布する工程（1）、レジストを露光し現像する工程（2）、現像中又は現像後のレジストパターンに請求項1乃至請求項15のいずれか1項に記載の組成物を塗布する工程（3）、レジストパターンをエッチング除去してパターンを反転させる工程（4）を含む半導体装置の製造方法。
- [請求項17] 工程（1）の前に、基板上にレジスト下層膜を形成する工程（1-1）を含む請求項16に記載の製造方法。
- [請求項18] 工程（3）の後に形成された塗膜の表面をエッチバックしてレジストパターン表面を露出する工程（3-1）を含む請求項16又は請求項17に記載の製造方法。
- [請求項19] 基板上にレジスト下層膜を形成する工程（a）、その上にハードマスクを形成する工程（b）、更にその上にレジスト膜を形成する工程（c）、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程（d）、レジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程（e）、パターン化されたハードマスクによりレジスト下層膜をエッチングする工程（f）、パターン化されたレジスト下層膜に請求項1乃至請求項15の組成物を塗布する工程（g）、レジスト下層膜をエッチング除去してパターンを反転させる工程（h）を含む半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/40(2006.01)i, C08G77/26(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/00-7/18, 7/26-7/42

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/022081 A1 (AZ Electronic Materials IP Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraph [0038]; examples & JP 2013-40993 A & US 2014/0356792 A1 claims; paragraph [0061]; examples & KR 10-2014-0051995 A & TW 201318976 A	1-9, 12-14, 16-18 10-11, 15, 19
X A	JP 2013-536463 A (AZ Electronic Materials USA Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims; examples & US 2012/0028195 A1 claims; examples & WO 2012/014059 A1 & EP 2598589 A & TW 201213467 A & CN 103025835 A & KR 10-2013-0048771 A	1-14, 16, 18 15, 17, 19

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August 2016 (03.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065090

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-96896 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; examples (Family: none)	1-12, 16-17 13-15, 18-19
X A	JP 2010-66597 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; example 9 (Family: none)	1-12, 16-17 13-15, 18-19
X A	WO 2015/025665 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 26 February 2015 (26.02.2015), claims; example 5 & US 2016/0179010 A1 claims; example 5 & CN 105474103 A & TW 201522539 A & KR 10-2016-0045058 A	1-14, 16-18 15, 19
X A	JP 2014-157301 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), claims; paragraphs [0105], [0107]; example 2-17 & US 2014/0234781 A1 claims; paragraphs [0099], [0101]; example 2-17 & KR 10-2014-0103841 A & TW 201437758 A	1-14, 16-18 15, 19
X A	WO 2014/080835 A1 (Fujifilm Corp.), 30 May 2014 (30.05.2014), claims; paragraphs [0372], [0387], [0389], [0391]; examples & JP 2014-106298 A & US 2015/0253673 A1 claims; paragraphs [0599], [0618], [0620], [0622]; examples & KR 10-2015-0079815 A & TW 201435502 A	1-14, 16 15, 17-19
X A	JP 2009-301007 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; paragraphs [0231], [0246], [0253]; examples & US 2009/0286188 A1 claims; paragraphs [0260], [0277], [0283]; examples & KR 10-2009-0119721 A & TW 201009515 A	1-14, 16-18 15, 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065090

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/012068 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims; paragraphs [0017], [0053], [0084], [0127]; examples 5, 11 to 13 & US 2014/0120730 A1 claims; paragraphs [0044], [0104], [0161], [0197]; examples 5, 11 to 13 & EP 2735904 A1 & CN 103718111 A & KR 10-2014-0037889 A & TW 201316127 A	1-16, 18 17, 19
X A	WO 2015/053194 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 16 April 2015 (16.04.2015), claims; paragraphs [0014], [0059], [0095]; examples & CN 105612459 A & TW 201527432 A & KR 10-2016-0065811 A	1-9, 12-16, 18 10-11, 17, 19
P, X	WO 2016/031563 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 03 March 2016 (03.03.2016), claims; example 25 (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/40(2006.01)i, C08G77/26(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/00-7/18, 7/26-7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	W0 2013/022081 A1（A Zエレクトロニックマテリアルズ I P株式会社）2013.02.14, 請求の範囲, 段落[0038], 実施例 & JP 2013-40993 A & US 2014/0356792 A1 Claims, [0061], Examples & KR 10-2014-0051995 A & TW 201318976 A	1-9, 12-14, 16-18 10-11, 15, 19

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

03.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

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）

清水 裕勝

2H

5262

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2013-536463 A (エイゼット・エレクトロニック・マテリアルズ・ユーエスエイ・コーポレーション) 2013.09.19, [特許請求の範囲], [実施例] & US 2012/0028195 A1 Claims, Examples & WO 2012/014059 A1 & EP 2598589 A & TW 201213467 A & CN 103025835 A & KR 10-2013-0048771 A	1-14, 16, 18 15, 17, 19
X A	JP 2010-96896 A (信越化学工業株式会社) 2010.04.30, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-12, 16-17 13-15, 18-19
X A	JP 2010-66597 A (信越化学工業株式会社) 2010.03.25, [特許請求の範囲], 実施例9 (ファミリーなし)	1-12, 16-17 13-15, 18-19
X A	WO 2015/025665 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.02.26, 請求の範囲, 実施例5 & US 2016/0179010 A1 Claims, Example 5 & CN 105474103 A & TW 201522539 A & KR 10-2016-0045058 A	1-14, 16-18 15, 19
X A	JP 2014-157301 A (信越化学工業株式会社) 2014.08.28, [特許請求の範囲], 段落[0105], [0107], 実施例2-17 & US 2014/0234781 A1 Claims, [0099], [0101], Example 2-17 & KR 10-2014-0103841 A & TW 201437758 A	1-14, 16-18 15, 19
X A	WO 2014/080835 A1 (富士フイルム株式会社) 2014.05.30, 請求の範囲, 段落[0372], [0387], [0389], [0391], 実施例 & JP 2014-106298 A & US 2015/0253673 A1 Claims, [0599], [0618], [0620], [0622], Examples & KR 10-2015-0079815 A & TW 201435502 A	1-14, 16 15, 17-19
X A	JP 2009-301007 A (信越化学工業株式会社) 2009.12.24, [特許請求の範囲], 段落[0231], [0246], [0253], [実施例] & US 2009/0286188 A1 Claims, [0260], [0277], [0283], Examples & KR 10-2009-0119721 A & TW 201009515 A	1-14, 16-18 15, 19
X A	WO 2013/012068 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.01.24, 請求の範囲, 段落[0017], [0053], [0084], [0127], 実施例5, 11-13 & US 2014/0120730 A1 Claims, [0044], [0104], [0161], [0197], Examples 5, 11-13 & EP 2735904 A1 & CN 103718111 A & KR 10-2014-0037889 A & TW 201316127 A	1-16, 18 17, 19
X A	WO 2015/053194 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.04.16, 請求の範囲, 段落[0014], [0059], [0095], 実施例 & CN 105612459 A & TW 201527432 A & KR 10-2016-0065811 A	1-9, 12-16, 18 10-11, 17, 19

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2016/031563 A1 (日産化学工業株式会社) 2016.03.03, 請求の範囲, 実施例 25 (ファミリーなし)	1-19