

(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7月14日(14.07.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/111210 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) *C08G 77/28* (2006.01)
G03F 7/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086381
- (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
- (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 2015-003210 2015年1月9日(09.01.2015) JP
特願 2015-003214 2015年1月9日(09.01.2015) JP
特願 2015-070374 2015年3月30日(30.03.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 博允 (TANAKA Hiromitsu); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 石川 真義 (ISHI-KAWA Masayoshi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 瀬古 智昭 (SEKO Tomoaki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

Tokyo (JP). 河津 智晴 (KAWAZU Tomoharu); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 準也 (SUZUKI Junya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 酒井 達也 (SAKAI Tatsuya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 生井 準人 (NAMAI Hayato); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

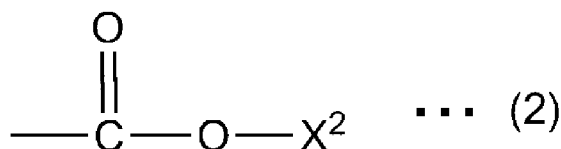
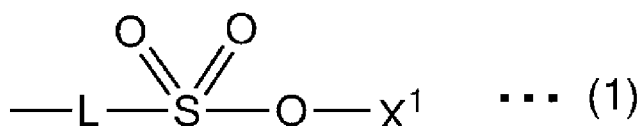
(74) 代理人: 渡邊 薫 (WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪2丁目20番29号サクセス泉岳寺ビル3階薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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.

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING SILICON-CONTAINING FILM AND PATTERN FORMING METHOD USING SAID COMPOSITION

(54) 発明の名称: シリコン含有膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法



(57) Abstract: To provide a novel composition for forming a silicon-containing film, which exhibits good removability when wet removal is carried out using a basic liquid; and a pattern forming method which uses this composition. A composition for forming a silicon-containing film, which is used for a multilayer resist process that comprises a step wherein a silicon-containing film is formed on the surface of a resist underlayer film and the silicon-containing film is removed by means of a basic liquid, and which is characterized by containing a compound that has one or more partial structures that are selected from the group consisting of partial structures represented by general formula (1) and partial structures represented by general formula (2). (In formula (1), in cases where L, -SO₂-O-* and X¹ do not constitute a ring, L represents a single bond or a divalent organic group, and X¹ represents a hydrogen atom or a monovalent organic group; and in cases where L, -SO₂-O-* and X constitute a ring, L represents a trivalent organic group, and X¹ represents a divalent organic group. (In this connection, * represents the bonding position of O and X¹.) (In formula (2), X² represents a hydrogen atom or a monovalent organic group.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/111210 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))

塩基性液を用いてウェット剥離を行う際の剥離性が良好な、新規なシリコン含有膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法を提供すること。レジスト下層膜表面にシリコン含有膜を形成し、該シリコン含有膜を塩基性液によって剥離する工程を含む多層レジストプロセスに用いるシリコン含有膜形成用組成物であって、下記一般式 (1) で表される部分構造及び下記一般式 (2) で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物を含むことを特徴とする、シリコン含有膜形成用組成物を提供する。(式 (1) 中、L、 $-SO_2-O-*$ 及び X^1 が環を構成しない場合、L は単結合又は 2 価の有機基であり、 X^1 は水素原子又は 1 価の有機基である。L、 $-SO_2-O-*$ 及び X が環を構成する場合、L は 3 価の有機基であり、 X^1 は 2 価の有機基である。(なお、* は O と X^1 との結合位置を示す。)) (式 (2) 中、 X^2 は水素原子又は 1 価の有機基である。)

明 細 書

発明の名称：

シリコン含有膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコン含有膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体用素子等を製造する際のパターン形成においては、リソグラフィ技術、レジスト現像プロセス及びエッチング技術を適用するパターン転写法により、有機材料又は無機材料よりなる基板の微細加工が行われている。

しかしながら、回路基板における半導体素子等の高集積化が進むにつれ、露光工程において光マスクのパターンを正確にレジスト膜に転写することが困難となり、例えば、基板に対する微細加工プロセスにおいて、レジスト膜中に形成される光の定在波の影響により、形成されるパターンの寸法に誤差（狂い）が生じることがある。このような定在波の影響を軽減するために、レジスト膜と基板表面との間に反射防止膜が形成されている。

[0003] また、シリコン酸化膜や無機層間絶縁膜等が形成された基板を加工する際、レジストパターンがマスクとして用いられるが、パターンの微細化が進むにつれ、レジスト膜及び反射防止膜を薄くする必要がある。このようにレジスト膜の薄膜化が進むと、レジスト膜のマスク性能が低下するため、基板にダメージを与えずに所望の微細加工を施すことが困難になる傾向にある。

[0004] そこで、加工対象である基板の酸化膜や層間絶縁膜上にシリコン含有膜を形成し、これにレジストパターンを転写し、このシリコン含有膜をマスクとして用いて、酸化膜や層間絶縁膜をエッチングするプロセスが行われている。

これまでに提案されているシリコン含有膜としては、例えば、特定のシラン化合物の加水分解物及び／又はその縮合物を含有する組成物からなるシリ

コン含有膜等を挙げることができる（特許文献１～３等参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開平３－４５５１０号公報

特許文献２：特開２０００－３５６８５４号公報

特許文献３：特開２００２－４０６６８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、エッチング後の基板には、マスクとして用いたシリコン含有膜及びシリコン含有膜とエッチングガスが反応したフォトリソ変質層が残留する。また、エッチングによって表面に露出する被エッチング材側壁には側壁保護堆積膜も残留する。そのため、次の製造工程に移行する前に、これらの残留物を基板上から除去する必要がある。

基板上の残留物を除去する方法には、剥離液と呼ばれる化学薬品を用いて、残留物を溶解若しくは部分的に溶解させることにより除去するウェット剥離と、アッシングと呼ばれるプラズマ状態の酸素ガス等を用いて、残留物を灰化除去するドライ剥離と、がある。

近年では、制御が容易であり、鮮明なパターンを生成できるため、ドライ剥離が主に用いられていた。

[0007] しかし、最近では、デバイスの更なる微細化が進み、これに伴い、レジストパターンについても更なる微細化が進んでいることから、エッチング条件が非常に厳しくなってきた。そのため、基板上の残留物の発生頻度が高くなり、ドライ剥離では残留物に由来する灰化物を確実に除去することが困難であり、要求される微細化のレベルに応えられないという問題が生じてきた。更には、ドライ剥離では加工対象である基板に対するダメージが大きいことも問題となっていた。

[0008] また、ドライ剥離の代わりにウェット剥離を行ったとしても、従来のシリ

コン含有膜ではウェット剥離の際に剥離液として多用されているフッ素化合物に対して脆弱であり、たとえ濃度の低い溶液を用いたとしても基板に対するダメージを回避することが困難であった。更に、従来のシリコン含有膜を用いた場合には、ウェット剥離時の温度条件を高温に設定する必要があるため、これにより、加工対象である基板がダメージを受けることも問題となっていた。

[0009] 以上の通り、最近のレジストパターンの超微細化傾向により、基板上の残留物を確実に除去するため、ドライ剥離の代替としてウェット剥離が注目されるようになってきた。しかしながら、従来のシリコン含有膜を用いた場合、ウェット剥離の際の基板に対するダメージを回避することが困難であるという問題があった。

[0010] そこで、本発明では、塩基性液を用いてウェット剥離を行う際の剥離性が良好な、新規なシリコン含有膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法を提供することを主目的とする。

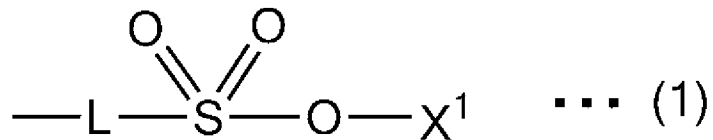
課題を解決するための手段

[0011] 本願発明者らは、上記課題を解決するために、シリコン含有膜形成用組成物を構成する化合物の構造に着目し、鋭意研究を行った結果、特定の構造を有する共重合体又は化合物を含むことで、塩基性液によるウェット剥離の際に優れた塩基性液剥離性能を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明では、まず、レジスト下層膜表面にシリコン含有膜を形成し、該シリコン含有膜を塩基性液によって剥離する工程を含む多層レジストプロセスに用いるシリコン含有膜形成用組成物であって、

下記一般式（１）で表される部分構造及び下記一般式（２）で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物を含むことを特徴とする、シリコン含有膜形成用組成物を提供する。

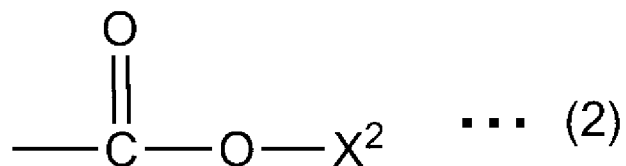
[化1]



(式(1)中、L、 $\text{---SO}_2\text{---O---}$ *及び X^1 が環を構成しない場合、Lは単結合又は2価の有機基であり、 X^1 は水素原子又は1価の有機基である。

L、 $\text{---SO}_2\text{---O---}$ *及び X が環を構成する場合、Lは3価の有機基であり、 X^1 は2価の有機基である。(なお、*はOと X^1 との結合位置を示す。))

[化2]

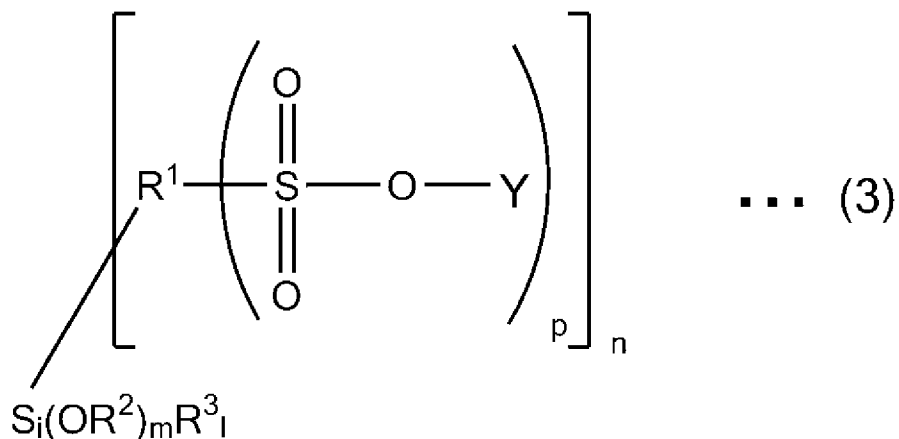


(式(2)中、 X^2 は水素原子又は1価の有機基である。)

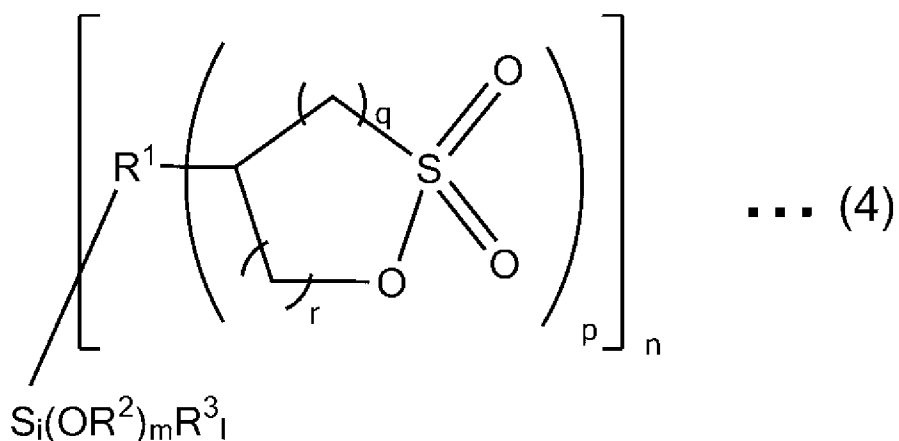
本発明では、前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が、(A)前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有するポリシロキサンを含むものであってもよい。

本発明では、前記(A)ポリシロキサンは、少なくとも、下記一般式(3)で表される化合物及び下記一般式(4)で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物から誘導される構造単位(1)を有するポリシロキサンであってよい。

[化3]



[化4]



(式(3)及び(4)中、 p は1以上の整数であり、 R^1 は単結合又は $(p+1)$ 価の基である。 R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、フッ素原子又は1価の有機基であり、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよい。 n は1~3の整数であり、 m は1~3の整数であり、 l は0~2の整数であり、 $m+l+n$ は4である。

式（３）中、Ｙは水素原子又は１価の有機基である。

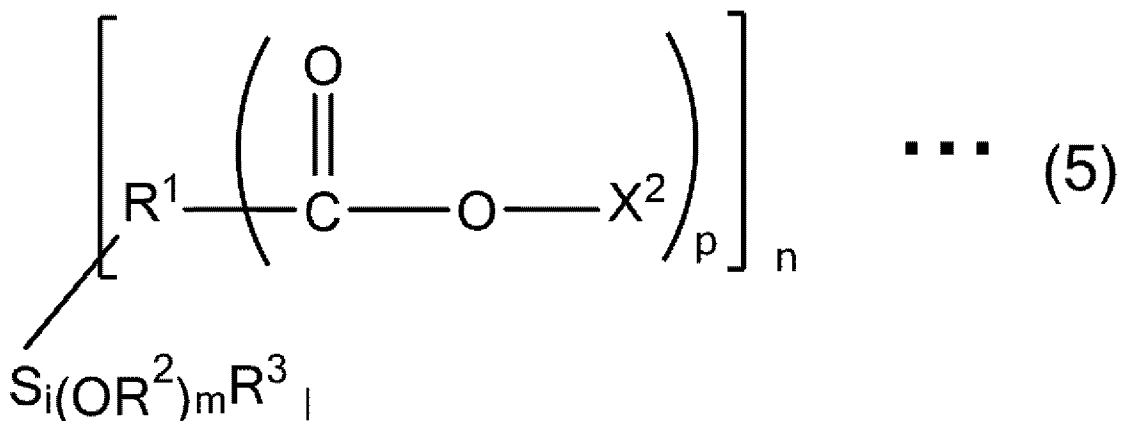
式(4)中、 q 及び r は各々独立して0～3の整数である。)

この場合、前記一般式(3)中、Yはアルキル基であってもよい。また、前記(A)ポリシロキサン中の前記構造単位(1)の割合が、原料モノマー基準で、1～60mol%であってもよい。

本発明では、前記（Ａ）ポリシロキサンは、少なくとも下記一般式（５）で表される化合物から誘導される構造単位（ⅠⅠ）を有するポリシロキサン

であってもよい。

[化5]



(式(5)中、 p は1以上の整数であり、 R^1 は単結合又は $(p+1)$ 価の基である。 R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、フッ素原子又は1価の有機基であり、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよい。 n は1～3の整数であり、 m は1～3の整数であり、 l は0～2の整数であり、 $m+l+n$ は4である。 X^2 は水素原子又は1価の有機基である。)

この場合、前記一般式(5)中、 R^1 は単結合、硫黄原子又は硫黄原子を含む基であってもよい。また、前記一般式(5)中、前記 X^2 はアルキル基であってもよい。更に、前記一般式(5)中、前記 X^2 は1価の酸解離性基であってもよい。更にまた、前記(A)ポリシロキサン中の前記構造単位(11)の割合が、原料モノマー基準で、5～30mol%であってもよい。

本発明では、前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が、(B)スルホ基及びスルホン酸エステル基から選ばれる少なくとも一種以上を有する化合物(但し、前記(A)ポリシロキサンを除く)を含むものとしてもよい。

この場合、更に(A')前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造のいずれも有さないポリシロキサンを含むものであってもよい。また、前記(B)化合物が、ビニル重合体であってもよい。更に、前記(A')ポリシロキサンの含有量100重量部に対して、(

B) 化合物の含有量が0.1～80重量部であってもよい。

[0012] また、本発明では、(1) シリコン含有膜形成用組成物を用いて基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程、

(2) 前記シリコン含有膜の上面側にレジストパターンを形成する工程、

(3) 前記レジストパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングにより前記シリコン含有膜にパターンを形成する工程、

(4) 前記シリコン含有膜に形成されたパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングにより前記基板にパターンを形成する工程、及び、

(5) 前記シリコン含有膜を塩基性液によって剥離する工程、
を行うパターン形成方法であって、

前記シリコン含有膜形成用組成物が、前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物を含むことを特徴とする、パターン形成方法も提供する。

本発明では、前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が、(A) 前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有するポリシロキサンを含むものであってもよい。

本発明では、前記(A)ポリシロキサンは、少なくとも、前記一般式(3)で表される化合物及び前記一般式(4)で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物から誘導される構造単位(I)を有するポリシロキサンであってもよい。

この場合、前記一般式(3)中、Yはアルキル基であってもよい。また、前記(A)ポリシロキサン中の前記構造単位(I)の割合が、原料モノマー基準で、1～60mol%であってもよい。

本発明では、前記(A)ポリシロキサンは、少なくとも前記一般式(5)で表される化合物から誘導される構造単位(II)を有するポリシロキサンであってもよい。

この場合、前記一般式（５）中、 R^1 は単結合、硫黄原子又は硫黄原子を含む基であってもよい。また、前記一般式（５）中、前記 X^2 はアルキル基であってもよい。更に、前記一般式（５）中、前記 X^2 は１価の酸解離性基であってもよい。更にまた、前記（Ａ）ポリシロキサン中の前記構造単位（１１）の割合が、原料モノマー基準で、５～３０ｍｏｌ％であってもよい。

本発明では、前記一般式（１）で表される部分構造及び前記一般式（２）で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が、（Ｂ）スルホ基及びスルホン酸エステル基から選ばれる少なくとも一種を有する化合物（但し、前記（Ａ）ポリシロキサンを除く）を含むものであってもよい。

この場合、前記シリコン含有膜形成用組成物が、更に（Ａ'）前記一般式（１）で表される部分構造及び前記一般式（２）で表される部分構造のいずれも有さないポリシロキサンを含むものであってもよい。また、前記（Ｂ）化合物が、ビニル重合体であってもよい。更に、前記（Ａ'）ポリシロキサンの含有量１００重量部に対して、（Ｂ）化合物の含有量が０．１～８０重量部であってもよい。

本発明では、（６）基板上にレジスト下層膜を形成する工程、を更に行い、

前記（１）の工程では、前記レジスト下層膜上に前記シリコン含有膜形成用組成物を用いてシリコン含有膜を形成してもよい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、塩基性液を用いてウェット剥離を行う際の剥離性が良好である。しかも、本発明のシリコン含有膜形成用組成物を用いれば、溶媒耐性に優れ、有機現像液耐性に優れるケイ素含有膜を形成することができる。なお、ここに記載された効果は、必ずしも限定されるものではなく、本開示中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための好適な実施形態について説明する。なお、

以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0015] 1. シリコン含有膜形成用組成物

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、レジスト下層膜表面にシリコン含有膜を形成し、該シリコン含有膜を塩基性液によって剥離する工程、即ち、ウェット剥離を行う工程を含む多層レジストプロセスに用いられるものである。

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物により形成されるシリコン含有膜は、現像液を選択することにより露光部の現像液に対する溶解性が増大された部分のみを除去する、所謂「ポジ型」と呼ばれるパターン形成方法に用いられた場合、及び、現像液を選択することにより露光部の現像液に対する溶解性を低下させ、現像後に露光部を残す、所謂「ネガ型」と呼ばれるパターン形成方法に用いられた場合、のいずれの場合においても、優れた溶媒耐性、及び、TMAH現像液耐性或いは有機現像液耐性を示す。そのため、ポジ型及びネガ型のいずれの用途に用いた場合においても、優れた塩基性液剥離性能を示す。

[0016] そして、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物により形成されたシリコン含有膜は、ウェット剥離の際に剥離液として多用されているフッ素化合物を用いることなく、基板に対するダメージが少ない他の塩基性液を用いた場合でも、基板上の残留物を確実に除去することができるため、基板に対するダメージを回避することが可能である。更に、該シリコン含有膜をウェット剥離する際に、温度条件を高温に設定する必要もないため、熱による基板へのダメージも軽減することも可能である。

[0017] 本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、少なくとも、前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物(以下、「(a)化合物」ともいう)を含む。(a)化合物としては、より具体的な構造は特に限定されないが、本実施形態では、(A)前記一般式(1)で表される部分構造及び前

記一般式（２）で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有するポリシロキサン（以下、「（Ａ）ポリシロキサン」ともいう）を含むものが好ましい。

[0018] <（Ａ）ポリシロキサン>

本実施形態において、（Ａ）ポリシロキサンは、前記一般式（１）で表される部分構造及び前記一般式（２）で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する。

[0019] 前記一般式（１）中、 L 、 $-SO_2-O-*$ 及び X^1 が環を構成しない場合、 L は単結合又は２価の有機基であり、 X^1 は水素原子又は１価の有機基である。なお、 $*$ は O と X^1 との結合位置を示す。

本実施形態において、単結合とは、連結する置換基同士を直接結合するものである。

[0020] L の２価の有機基としては、例えば、２価の炭化水素基、２価の炭化水素基と炭素原子及び水素原子以外の原子を含む連結基とを組み合わせる基、又は、これらの基の水素原子の一部がハロゲン原子で置換された基等が挙げられる。

[0021] X^1 の１価の有機基とは、少なくとも１つの炭素原子を含む基であり、例えば、シアノ基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～６のシアノアルキル基若しくはアルキルカルボニルオキシ基、炭素数２～５のアルケニル基、炭素数６～１０のアリール基又は炭素数７～１２のアラルキル基等が挙げられる。なお、これらの基に含まれる水素原子の一部又は全部はフッ素原子に置換されていてもよい。

[0022] 前記一般式（１）中、 L 、 $-SO_2-O-*$ 及び X^1 が環を構成する場合、 L は３価の有機基であり、 X^1 は２価の有機基である。なお、 $*$ は O と X との結合位置を示す。

３価の有機基としては、例えば、３価の炭化水素基、３価の炭化水素基と炭素原子及び水素原子以外の原子を含む連結基とを組み合わせる基、又は、これらの基の水素原子の一部がハロゲン原子で置換された基等であって

、 X^1 及び隣接する $-SO_2-O-$ と共に環を構成する基が挙げられる。

2価の有機基とは、2価の炭化水素基、2価の炭化水素基と炭素原子及び水素原子以外の原子を含む連結基とを組み合わせる基、又は、これらの基の水素原子の一部がハロゲン原子で置換された基等であって、 L 及び隣接する $-SO_2-O-$ と共に環を構成する基が挙げられる。

[0023] 前記一般式(2)の X^2 は、水素原子又は1価の有機基である。

X^2 の1価の有機基としては、後述する一般式(5)の R^2 の説明において例示する1価の有機基を挙げることができる。

[0024] 本実施形態において、物質の取り扱い容易性の観点から、 X^2 としては、アルキル基であることが好ましい。

[0025] 本実施形態で用いることができる(A)ポリシロキサンとしては、より具体的な構造は特に限定されないが、例えば、下記構造単位(1)又は下記構造単位(11)を有するポリシロキサンを用いることができる。

[0026] [構造単位(1)]

構造単位(1)は、例えば、前記一般式(3)で表される化合物及び前記一般式(4)で表される化合物から誘導される。

[0027] 本実施形態において、前記一般式(3)及び(4)の R^1 は、単結合又は($p+1$)価の基である。

前記一般式(3)及び(4)の p は1以上の整数であり、 p は1～2の整数であることが好ましく、 $p=1$ であることがより好ましい。

また、前記一般式(3)及び(4)の n は1～3の整数であり、 $n=1$ であることが好ましい。

なお、前記一般式(3)及び(4)における R^1 の主鎖結合に関与しない部位は置換されていてもよい。

[0028] $p=1$ である場合、 R^1 は2価の基であり、2価の基としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、置換若しくは非置換の炭素数1～30の2価の炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 若しくは $-NR-$ (R ; 水素原子又は炭素数1～30の1価の炭化水素基)、又は、これら

を組み合わせた2価の基等が挙げられる。

[0029] 炭素数1～30の2価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～30の直鎖状又は分岐状の2価の炭化水素基、炭素数3～30の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基、又は、これらの基を組み合わせた基等が挙げられる。

[0030] 炭素数1～30の直鎖状又は分岐状の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、イコサレン基等の直鎖状アルキレン基；1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基、2-メチル-1,4-ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、2-プロピリデン基等の分岐状アルキレン基等が挙げられる。

[0031] 炭素数3～30の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1,3-シクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,5-シクロオクチレン基等の炭素数3～30の単環型シクロアルキレン基；1,4-ノルボルニレン基、2,5-ノルボルニレン基、1,5-アダマンチレン基、2,6-アダマンチレン基等の多環型シクロアルキレン基等が挙げられる。

[0032] 炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、アントリレン基等のアリーレン基等が挙げられる。

[0033] -NR-のRで表される炭素数1～30の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～30の直鎖状若しくは分岐状の1価の鎖状炭化水素基、炭

素数 3～30 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6～30 の 1 価の芳香族炭化水素基、又は、これらを組み合わせた基等が挙げられる。

[0034] 炭素数 1～30 の直鎖状若しくは分岐状の 1 価の鎖状炭化水素基としては、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等が挙げられる。

[0035] 炭素数 3～30 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

[0036] 炭素数 6～30 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0037] 炭素数 1～30 の 1 価のオキシ炭化水素基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数 1～30 のアルコキシ基；シクロペンチルオキシ基、ノルボルニルオキシ基等の炭素数 3～30 のシクロアルキルオキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数 6～30 のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、ナフチルメトキシ基等の炭素数 7～30 のアラルキルオキシ基等が挙げられる。

[0038] 炭素数 1～30 の 1 価のスルファニル炭化水素基としては、例えば、メチルスルファニル基、エチルスルファニル基等の炭素数 1～30 のアルキルスルファニル基；シクロペンチルスルファニル基等の炭素数 3～30 のシクロアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基、ナフチルスルファニル基等の炭素数 6～30 のアリールスルファニル基；ベンジルスルファニル基等の炭素数 7～30 のアラルキルスルファニル基等が挙げられる。

[0039] p が 2～5 の整数である場合、 R^1 は $(p+1)$ 価の基であり、 $(p+1)$ 価の基としては、例えば、置換若しくは非置換の炭素数 1～30 の $(p+1)$ 価の炭化水素基、又は、これらと、酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-O$

C O —、— C S —、— S O —、— S O₂ —若しくは— N R —（R；水素原子又は炭素数 1 ～ 3 0 の 1 価の炭化水素基）とを組み合わせた、例えば、主鎖の一部に硫黄原子を含む（p + 1）価の基等が挙げられる。

[0040] 炭素数 1 ～ 3 0 の（p + 1）価の炭化水素基としては、例えば、炭素数 1 ～ 3 0 の直鎖状又は分岐状の（p + 1）価の炭化水素基、炭素数 3 ～ 3 0 の（p + 1）価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 3 0 の（p + 1）価の芳香族炭化水素基、又は、これらの基を組み合わせた基等が挙げられる。

[0041] 炭素数 1 ～ 3 0 の直鎖状又は分岐状の（p + 1）価の炭化水素基としては、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、ビニル基、エチニル基等に由来する（p + 1）価の基等が挙げられる。

[0042] 炭素数 3 ～ 3 0 の（p + 1）価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基等に由来する（p + 1）価の基等が挙げられる。

[0043] 炭素数 6 ～ 3 0 の（p + 1）価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレン基、コロネン基等に由来する（p + 1）価の基等が挙げられる。

[0044] — N R —のRで表される炭素数 1 ～ 3 0 の 1 価の炭化水素基としては、前述したものと同様であるため、ここでは説明を割愛する。

[0045] 前記一般式（1）におけるR¹の主鎖結合に関与しない部位は置換されていてもよい。

R¹の主鎖結合に関与しない部位を置換する置換基は特に限定されないが、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基が好ましい。

[0046] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0047] 炭素数 1 ～ 5 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、

2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

また、前記炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

なお、これらのアルキル基やアルコキシ基は、置換されていてもよく、該置換基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。

[0048] 本実施形態において、前記一般式(3)及び(4)の R^2 は、水素原子、フッ素原子又は1価の有機基である。

前記一般式(3)及び(4)の m は1～3の整数であり、 $m=3$ であることが好ましい。

[0049] R^2 の1価の有機基としては、前述の X^1 の説明において例示した1価の有機基を挙げることができる。

[0050] 本実施形態において、前記一般式(3)及び(4)の R^3 は、水素原子、フッ素原子又は1価の有機基である。

前記一般式(3)及び(4)の l は0～2の整数であり、 $l=0$ であることが好ましい。

R^3 の1価の有機基としては、 R^2 の説明において例示した1価の有機基を挙げることができる。

[0051] 本実施形態において、前記一般式(3)の Y は、水素原子又は1価の有機基である。

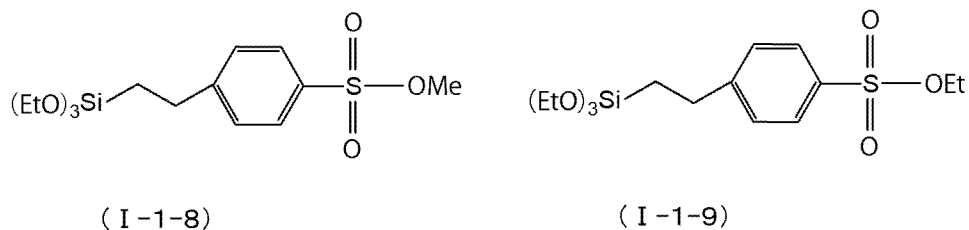
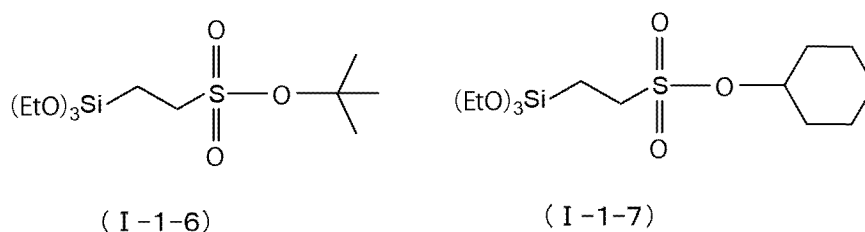
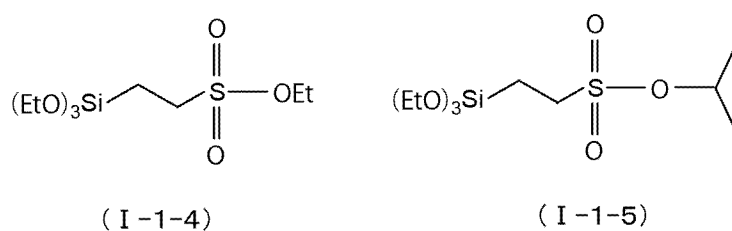
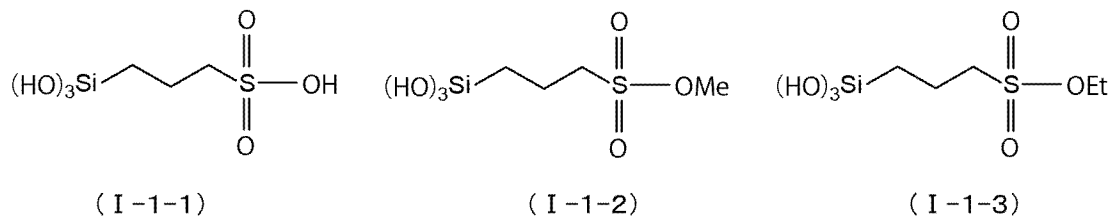
Y の1価の有機基としては、前述の X^1 の説明において例示した1価の有機基を挙げることができる。

[0052] この中でも特に、保存安定性を向上させる観点から、前記一般式(3)の Y としては、アルキル基であることが好ましく、メチル基、n-ブチル基、

t e r t -ブチル基であることがより好ましい。

[0053] 前記一般式(3)で表される構造単位(1)の具体例としては、例えば、下記化学式(1-1-1)～(1-1-9)で表される構造単位等が挙げられる。

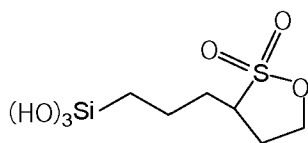
[0054] [化6]



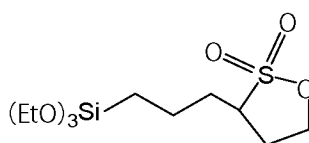
[0055] 前記一般式(4)で表される構造単位(1)の具体例としては、例えば、下記化学式(1-2-1)～(1-1-4)で表される構造単位等が挙げられる。

[0056]

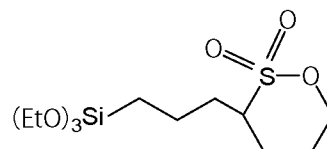
[化7]



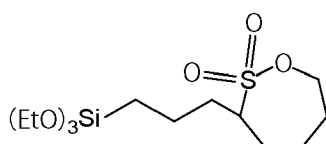
(I -2-1)



(I -2-2)



(I -2-3)



(I -2-4)

[0057] (A) ポリシロキサン中の構造単位 (I) の割合は、原料モノマー基準で、1～60mol%であることが好ましく、2～25mol%であることがより好ましく、5～20mol%であることが更に好ましい。この含有割合が、1mol%未満である場合、本発明の効果が十分に発現しないおそれがあり、60mol%を超えると、保存安定性の悪化のおそれがあるからである。

[0058] なお、本実施形態において、「原料モノマー基準」とは、共重合体製造の際に用いられる原料モノマー全量に対する、該当する構造単位を得るための原料モノマーの割合のことを指す。

このような各構造単位の含有割合は、例えば、 ^{29}Si -NMRスペクトルの解析結果から推定することができる。

[0059] [構造単位 (I I)]

構造単位 (I I) は、例えば、前記一般式 (5) で表される化合物から誘導される。

[0060] 本実施形態において、前記一般式 (5) の R^1 は、単結合又は $(p+1)$ 価の基である。

前記一般式 (5) の p は1以上の整数であり、 p は1～2の整数であることが好ましく、 $p=1$ であることがより好ましい。

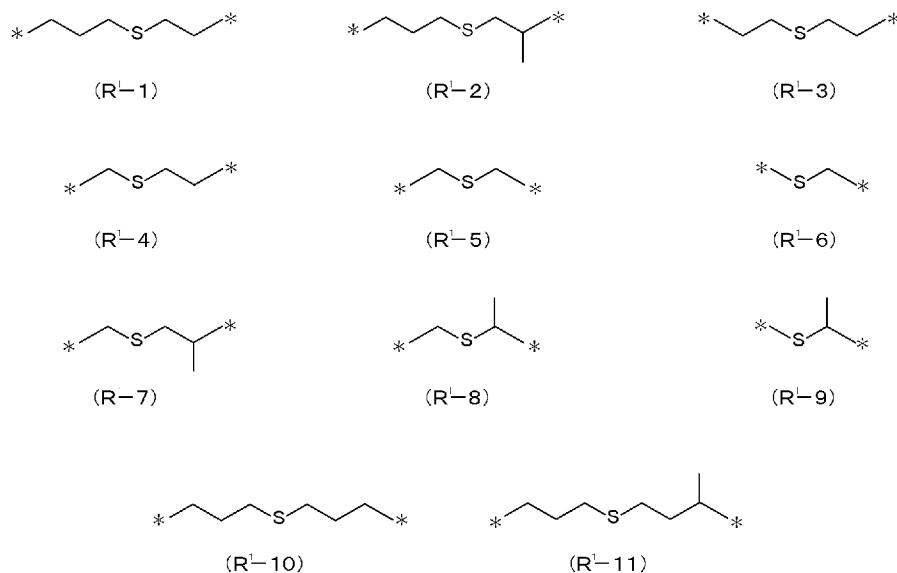
また、前記一般式（５）の n は 1 ～ 3 の整数であり、 $n = 1$ であることが好ましい。

なお、前記一般式（５）における R^1 の主鎖結合に関与しない部位は置換されていてもよい。

[0061] 前記一般式（５）の R^1 としては、前記一般式（３）及び（４）の R^1 で述べたものと同様であるため、ここでは説明を割愛するが、例えば、 $p = 1$ である場合、 R^1 は 2 価の基であり、硫黄原子を含む 2 価の基等とすることができる。

[0062] 硫黄原子を含む 2 価の基としては、例えば、下記化学式（ R^1-1 ）～（ R^1-11 ）で表される構造に由来する 2 価の基等が挙げられる。 $*$ は、前記一般式（５）中のカルボニル炭素又は S_i 原子との結合部位を示す。

[0063] [化8]



[0064] また、例えば、 p が 2 ～ 5 の整数である場合、 R^1 は $(p + 1)$ 価の基であり、硫黄原子を含む $(p + 1)$ 価の基等とすることができる。

[0065] 前記一般式（５）における R^1 の主鎖結合に関与しない部位は置換されていてもよい。

R^1 の主鎖結合に関与しない部位を置換する置換基の具体例としては、前記一般式（３）及び（４）の R^1 で述べたものと同様であるため、ここでは説明

を割愛する。

[0066] 本実施形態において、レジストとの密着性を高める観点から、前記一般式 (5) の R^1 としては、単結合、硫黄原子又は硫黄原子を含む基であることが好ましく、硫黄原子を含む基の中でも、より好ましくは、化学式 (R^1-1) 又は (R^1-2) で表される構造に由来する 2 価の基である。

[0067] 本実施形態において、前記一般式 (5) の R^2 は、水素原子、フッ素原子又は 1 価の有機基である。

前記一般式 (5) の m は 1 ~ 3 の整数であり、 $m = 3$ であることが好ましい。

[0068] 前記一般式 (5) の R^2 の 1 価の有機基としては、少なくとも 1 つの炭素原子を含む基であり、例えば、シアノ基、アルキル基、炭素数 2 ~ 6 のシアノアルキル基若しくはアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基等が挙げられる。

なお、これらの基に含まれる水素原子の一部又は全部はフッ素原子に置換されていてもよい。

[0069] この中でも特に、反応性、物質の取り扱い容易性の観点から、前記一般式 (5) の R^2 としては、アルキル基であることが好ましい。

[0070] 本実施形態において、前記一般式 (5) の R^3 は、水素原子、フッ素原子又は 1 価の有機基である。

前記一般式 (5) の l は 0 ~ 2 の整数であり、 $l = 0$ であることが好ましい。

R^3 の 1 価の有機基としては、前記一般式 (5) の R^2 の説明において例示した 1 価の有機基を挙げることができる。

[0071] 本実施形態において、前記一般式 (5) の X^2 は、水素原子又は 1 価の有機基である。

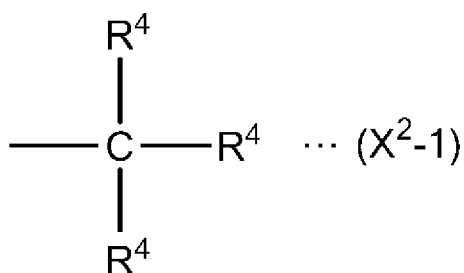
X^2 の 1 価の有機基としては、前記一般式 (5) の R^2 の説明において例示した 1 価の有機基を挙げることができる。

[0072] 本実施形態において、物質の取り扱い容易性の観点から、 X^2 としては、アルキル基であることが好ましい。

[0073] また、本実施形態において、反応性の観点から、 X^2 としては、1価の酸解離性基であることが特に好ましい。なお、本実施形態において、「酸解離性基」とは、カルボキシ基の水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基をいう。

X^2 の酸解離性基としては、例えば、下記一般式(X^2-1)で表される基等が挙げられる。

[0074] [化9]



(式(X^2-1)中、 R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその置換誘導体であるか、或いは何れか2つの R^4 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基若しくはその置換誘導体を形成し、残りの R^4 が炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその置換誘導体である。)

[0075] 炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*e*r*t-ブチル基等が挙げられる。

[0076] R^4 の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、及び何れか2つの R^4 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロペ

ンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン、又はシクロアルケン類に由来する基；ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、ビスクロ [2. 2. 2] オクタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン、アダマンタン等の脂環式炭化水素類に由来する基等が挙げられる。

[0077] 1 価又は 2 価の脂環式炭化水素基の置換誘導体における置換基としては、例えば、R¹の主鎖結合に関与しない部位を置換する置換基として記載したものと同様の基等が挙げられる。

これらの置換基は、各置換誘導体中に 1 個以上、或いは 1 種以上存在していてもよい。

[0078] 前記一般式 (X²-1) で表される基としては、例えば、tert-ブチル基、tert-アミル基、2-エチル-2-ブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基等のアルキル基；1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-n-プロピルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-n-プロピルシクロヘキシル基等の 1-アルキルシクロアルキル基；

[0079] 2-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-シアノビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-シアノビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチル-5-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチル-6-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-メチル-4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-メチル-4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-エチルトリシク

ロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-エチル-4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル基、4-エチル-9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル基、4-エチル-10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-n-ブチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-n-プロポキシメチルアダマンタン-2-イル基等のアルキル基で置換された脂環式炭化水素基；

[0080] 1-メチル-1-シクロペンチルエチル基、1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘプチルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-(ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(5-ヒドロキシビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル

）エチル基、1-メチル-1-（6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル）エチル基、1-メチル-1-（テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル）エチル基、1-メチル-1-（9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル）エチル基、1-メチル-1-（10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル）エチル基、1-メチル-1-（トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル）エチル基、1-メチル-1-（4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル）エチル基、1-メチル-1-（アダマンタン-1-イル）エチル基、1-メチル-1-（3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル）エチル基、1,1-ジシクロペンチルエチル基、1,1-ジ（2-ヒドロキシシクロペンチル）エチル基、1,1-ジ（3-ヒドロキシシクロペンチル）エチル基等のアルキル基で置換された脂環式炭化水素基を有するエチル基；

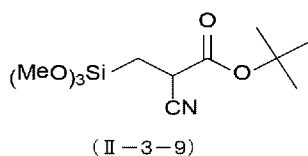
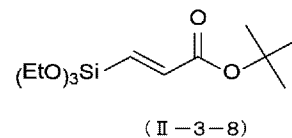
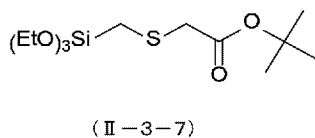
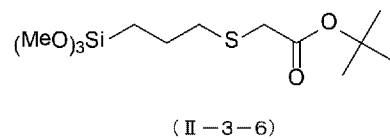
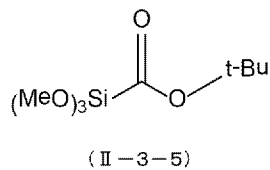
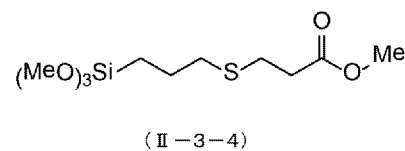
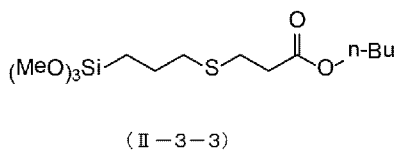
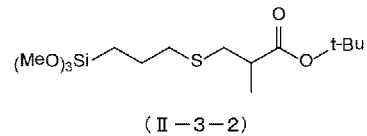
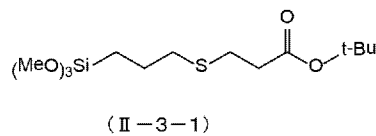
[0081] 1,1-ジシクロヘキシルエチル基、1,1-ジ（3-ヒドロキシシクロヘキシル）エチル基、1,1-ジ（4-ヒドロキシシクロヘキシル）エチル基、1,1-ジシクロヘプチルエチル基、1,1-ジ（3-ヒドロキシシクロヘプチル）エチル基、1,1-ジ（4-ヒドロキシシクロヘプチル）エチル基、1,1-ジ（ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル）エチル基、1,1-ジ（5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル）エチル基、1,1-ジ（6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル）エチル基、1,1-ジ（テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル）エチル基、1,1-ジ（9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル）エチル基、1,1-ジ（10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル）エチル基、1,1-ジ（トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル）エチル基、1,1-ジ（4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル）エチル基、1,1-ジ（アダマンタン-1-イル）エチル基、1,1-ジ（3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル）

）エチル基等の水酸基で置換された脂環式炭化水素基を有するエチル基等が挙げられる。

[0082] この中でも特に、剥離性を向上させる観点から、 X^2 は、炭素数1～5のアルキル基であることが好ましく、*tert*-ブチル基であることが特に好ましい。

[0083] 前記一般式（5）で表される構造単位（ⅠⅠ）の具体例としては、例えば、下記化学式（ⅠⅠ-3-1）～（ⅠⅠ-3-9）で表される構造単位等が挙げられる。

[0084] [化10]



[0085] （A）ポリシロキサン中の構造単位（ⅠⅠ）の割合は、原料モノマー基準で、5～30mol％であることが好ましく、5～25mol％であることがより好ましく、10～25mol％であることが更に好ましい。この含有割合が、5mol％未満である場合、本発明の効果が十分に発現しないおそ

れがあり、30mol%を超えると、保存安定性の悪化のおそれがあるからである。

[0086] (A) ポリシロキサンは、構造単位 (I I) を1種のみ含有していてもよいし、2種以上組み合わせて含有していてもよい。

[0087] [構造単位 (I I I)]

また、(A) ポリシロキサンは、耐酸素アッシング性の観点から、テトラアルコキシシラン由来の構造単位 (I I I) を含有していてもよい。

[0088] 構造単位 (I I I) を与えるテトラアルコキシシランにおいて、Si原子に結合する4つのアルコキシ基は、全て同一であってもよいし、全て又は一部が異なってもよい。

[0089] アルコキシ基は、炭素数1～8のアルコキシ基であることが好ましい。

また、アルコキシ基は、直鎖状のものに限られず、分岐状若しくは環状であってもよい。

[0090] 構造単位 (I I I) の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、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-isopropoxyシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン等が挙げられる。

[0091] この中でも特に、反応性、物質の取り扱い容易性の観点から、構造単位 (I I I) としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-isopropoxyシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシランであることが好ましく、テトラエトキシシランであることがより好ましい。

[0092] (A) ポリシロキサン中の構造単位 (I I I) の割合は、原料モノマー基準で、55～85mol%であることが好ましく、60～80mol%であることがより好ましい。この含有割合が、55～85mol%である場合、耐酸素アッシング性に優れたシリコン含有膜が形成でき、耐酸素アッシング性に優れた組成物を得ることができるからである。

[0093] (A) ポリシロキサンは、構造単位 (I I I) を 1 種のみ含有していてもよいし、2 種以上含有していてもよい。

[0094] [構造単位 (I V)]

また、(A) ポリシロキサンは、反射防止機能付与の観点から、下記一般式 (1 2) で表される化合物由来の構造単位 (I V) を含有していてもよい。

[0095] [化31]



(式 (1 2) 中、 R^9 は、吸光性基であり、 R^{10} 及び R^{11} は、1 価の有機基である。 a は 1 ～ 3 の整数であり、 b は 1 ～ 3 の整数であり、 c は 0 ～ 2 の整数であり、 $a + b + c$ は 4 である。)

[0096] 前記一般式 (1 2) の R^9 の吸光性基としては、芳香環を有する基、カルボニル基等が挙げられる。

なお、前記一般式 (1 2) において、 b が 2 又は 3 の場合、2 又は 3 つの R^9 は、全て同一であってもよいし、全て又は一部が異なってもよい。

[0097] 前記一般式 (1 2) の R^{10} 及び R^{11} は、1 価の有機基である。

R^{10} 及び R^{11} の 1 価の有機基としては、前述の X^1 の説明において例示した 1 価の有機基を挙げることができる。

[0098] この中でも特に、前記一般式 (1 2) の R^{10} 及び R^{11} としては、メチル基、エチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

なお、前記一般式 (1 2) において、 a が 2 又は 3 の場合、酸素原子に結合する 2 又は 3 つの R^7 は、全て同一であってもよいし、全て又は一部が異なってもよい。

また、前記一般式 (1 2) において、 c が 2 の場合、2 つの R^6 は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0099] 構造単位 (I V) の具体例としては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、4-メチルフェニルトリメトキシシラン、4-エチルフェニルトリメト

キシシラン、4-（n-プロピル）フェニルトリメトキシシラン、4-（iso-プロピル）フェニルトリメトキシシラン、4-（n-ブチル）フェニルトリメトキシシラン、4-（2-メチルプロピル）フェニルトリメトキシシラン、4-（1-メチルプロピル）フェニルトリメトキシシラン、4-（tert-ブチル）フェニルトリメトキシシラン、4-メトキシフェニルトリメトキシシラン、4-フェノキシフェニルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、4-アミノフェニルトリメトキシシラン、4-ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、4-アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、3-メチルフェニルトリメトキシシラン、3-エチルフェニルトリメトキシシラン、3-メトキシフェニルトリメトキシシラン、3-フェノキシフェニルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、3-アミノフェニルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、3-アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2-メチルフェニルトリメトキシシラン、2-エチルフェニルトリメトキシシラン、2-メトキシフェニルトリメトキシシラン、2-フェノキシフェニルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、2-アミノフェニルトリメトキシシラン、2-ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2-アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2, 4, 6-トリメチルフェニルトリメトキシシラン、4-メチルベンジルトリメトキシシラン、4-エチルベンジルトリメトキシシラン、4-メトキシベンジルトリメトキシシラン、4-フェノキシベンジルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシベンジルトリメトキシシラン、4-アミノベンジルトリメトキシシラン、4-ジメチルアミノベンジルトリメトキシシラン、4-アセチルアミノベンジルトリメトキシシラン、N-3-（トリエトキシシリル）プロピルベンジルスルホンアミド、N-3-（トリエトキシシリル）プロピルベンゾイルスルホンアミド、N-3-（トリエトキシシリル）プロピルベンジルスルホンアミド、N-3-（トリエトキシシリル）プロピル-2-オキソ-2-フェニルエチルスルホンアミド、N-3-（トリエト

キシシリル) プロピル-C-ベンゾオキサゾール-2-イルスルホンアミド、N-3-(トリエトキシシリル) プロピル-C-ベンゾオキサゾール-2-イルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチルベンジルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチルベンゾイルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチル-2-フェニルエチルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチル-3-ニトロフェニルスルホンアミド、N-3-(トリメトキシシリル) プロピルベンジルスルホンアミド、N-3-(トリメトキシシリル) プロピルベンゾイルスルホンアミド、N-3-(トリメトキシシリル) プロピルベンジルスルホンアミド、N-3-(トリメトキシシリル) プロピル-2-オキソ-2-フェニルエチルスルホンアミド、N-3-(トリメトキシシリル) プロピル-C-ベンゾオキサゾール-2-イルスルホンアミド、N-3-(トリメトキシシリル) プロピル-C-ベンゾオキサゾール-2-イルスルホンアミド、N-2-(トリメトキシシリル) エチルベンジルスルホンアミド、N-2-(トリメトキシシリル) エチルベンゾイルスルホンアミド、N-2-(トリメトキシシリル) エチル-2-フェニルエチルスルホンアミド、N-2-(トリメトキシシリル) エチル-3-ニトロフェニルスルホンアミド、N-2-(トリメトキシシリル) エチル-4-ニトロフェニルスルホンアミド、ジフェニルジメトキシシラン、アリルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、tert-ブチルフェニルジクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェネチルメチルジクロロシラン、ジ(p-トリル)ジクロロシラン等が挙げられる。

[0100] この中でも特に、反応性、物質の取り扱い容易性の観点から、構造単位(IV)としては、フェニルトリメトキシシラン、4-メチルフェニルトリメトキシシラン、4-エチルフェニルトリメトキシシラン、4-(n-プロピル)フェニルトリメトキシシラン、4-(iso-プロピル)フェニルトリメトキシシラン、4-(n-ブチル)フェニルトリメトキシシラン、4-(2-メチルプロピル)フェニルトリメトキシシラン、4-(1-メチルプロ

ピル) フェニルトリメトキシシラン、4-(tert-ブチル) フェニルトリメトキシシラン、4-メトキシフェニルトリメトキシシラン、4-メチルベンジルトリメトキシシランであることが好ましく、フェニルトリメトキシシランであることがより好ましい。

[0101] (A) ポリシロキサン中の構造単位 (I V) の割合は、原料モノマー基準で、1~40mol%であることが好ましく、5~30mol%であることがより好ましく、10~20mol%であることが更に好ましい。この含有割合が、10~40mol%である場合、反射防止機能に優れた組成物を得ることができるからである。

[0102] (A) ポリシロキサンは、構造単位 (I V) を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0103] [構造単位 (V)]

また、(A) ポリシロキサンは、その他の構造単位として、構造単位 (V) を含有していてもよい。

[0104] 構造単位 (V) の具体例としては、例えば、N-3-(トリエトキシシリル) プロピルメチルスルホンアミド、N-3-(トリエトキシシリル) プロピルビニルスルホンアミド、N-3-(トリエトキシシリル) プロピルシアノメチルスルホンアミド、N-3-(トリエトキシシリル) プロピル-3-メルカプトプロピル-1-スルホンアミド、N-3-(トリエトキシシリル) プロピル-C-(2-シアノフェニル) メチルスルホンアミド、N-3-(トリエトキシシリル) プロピル-3, 3-ジメチルブチルスルホンアミド、N-3-(トリエトキシシリル) プロピル-2-(2, 5-ジオキソイミダゾリン-4-イル) エチルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチルメチルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチルエチルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチル-n-ブチルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチル-isobutylスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチルオクチルスルホンアミド、N-2-(トリエトキシシリル) エチルビニルスルホンアミド、

- N-2- (トリエトキシシリル) エチルアリルスルホンアミド、N-2- (トリエトキシシリル) エチル-3-アミノプロピルスルホンアミド、N-2- (トリエトキシシリル) エチル-2-シアノエチルスルホンアミド、N-2- (トリエトキシシリル) エチル-4-ニトロフェニルスルホンアミド、
- [0105] N-3- (トリメトキシシリル) プロピルビニルスルホンアミド、N-3- (トリメトキシシリル) プロピルシアノメチルスルホンアミド、N-3- (トリメトキシシリル) プロピル-3-メルカプトプロピル-1-スルホンアミド、N-3- (トリメトキシシリル) プロピル-C- (2-シアノフェニル) メチルスルホンアミド、N-3- (トリメトキシシリル) プロピル-3, 3-ジメチルブチルスルホンアミド、N-3- (トリメトキシシリル) プロピル-2- (2, 5-ジオキソイミダゾリン-4-イル) エチルスルホンアミド、N-2- (トリエトキシシリル) エチルメチルスルホンアミド、N-2- (トリメトキシシリル) エチルエチルスルホンアミド、N-2- (トリメトキシシリル) エチル-n-ブチルスルホンアミド、N-2- (トリメトキシシリル) エチル-i s o-ブチルスルホンアミド、N-2- (トリメトキシシリル) エチルオクチルスルホンアミド、N-2- (トリメトキシシリル) エチルビニルスルホンアミド、N-2- (トリメトキシシリル) エチルアリルスルホンアミド、N-2- (トリメトキシシリル) エチル-3-アミノプロピルスルホンアミド、N-2- (トリメトキシシリル) エチル-2-シアノエチルスルホンアミド、
- [0106] ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル) メチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジクロロシラン、ジエトキシジビニルシラン、ジ(3-メタクリロキシプロピル) ジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメシチルジメトキシシラン、ジメシチルジクロロシラン、ジ-i s o-プロピルジメトキシシラン、ジ-i s o-ブチルジメトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジクロロシラン、ジ-tert-ブチルジク

ロロシラン、ジシクロヘキシルジクロロシラン、アセトキシプロピルジクロロシラン、（３－アクリロキシプロピル）メチルジクロロシラン、アリルヘキシルジクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメタクリロキシジメトキシシラン、*tert*-ブチルメチルジクロロシラン、２－（カルボメトキシ）エチルメチルジクロロシラン、２－シアノエチルメチルジクロロシラン、３－シアノプロピルメチルジクロロシラン、３－シアノプロピルメチルジメトキシシラン、３－シアノプロピルフェニルジクロロシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、イソブチルメチルジメトキシシラン、エチルメチルジクロロシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、*p*-トリルメチルジクロロシラン、ジ（３－グリシドキシプロピル）ジメトキシシラン、ジ（３－グリシドキシプロピル）ジエトキシシラン、（３－シクロヘキセニル）プロピルジメトキシシラン、

[0107] メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー*n*-プロポキシシラン、メチルトリー*iso*-プロポキシシラン、メチルトリー*n*-ブトキシシラン、メチルトリー*sec*-ブトキシシラン、メチルトリー*tert*-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリス（ジメチルシロキシ）シラン、メチルトリス（メトキシエトキシ）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルトリス（トリメチルシロキシ）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、エチルトリー*n*-プロポキシシラン、エチルトリー*iso*-プロポキシシラン、エチルトリー*n*-ブトキシシラン、エチルトリー*sec*-ブトキシシラン、エチルトリー*tert*-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、エチルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、エチルトリアセトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-

ープロピルトリー n-プロポキシシラン、 n-プロピルトリー i s o-プロ
 ポキシシラン、 n-プロピルトリー n-ブトキシシラン、 n-プロピルトリ
 ー s e c-ブトキシシラン、 n-プロピルトリー t e r t-ブトキシシラン
 、 n-プロピルトリフェノキシシラン、 n-プロピルトリアセトキシシラン
 、 i s o-プロピルトリメトキシシラン、 i s o-プロピルトリエトキシシ
 ラン、 i s o-プロピルトリー n-プロポキシシラン、 i s o-プロピルト
 リー i s o-プロポキシシラン、 i s o-プロピルトリー n-ブトキシシラ
 ン、 i s o-プロピルトリー s e c-ブトキシシラン、 i s o-プロピルト
 リー t e r t-ブトキシシラン、 i s o-プロピルトリフェノキシシラン、
 [0108] n-ブチルトリメトキシシラン、 n-ブチルトリエトキシシラン、 n-ブ
 チルトリー n-プロポキシシラン、 n-ブチルトリー i s o-プロポキシシ
 ラン、 n-ブチルトリー n-ブトキシシラン、 n-ブチルトリー s e c-ブ
 トキシシラン、 n-ブチルトリー t e r t-ブトキシシラン、 n-ブチルト
 リフェノキシシラン、 2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 2-メチル
 プロピルトリエトキシシラン、 2-メチルプロピルトリー n-プロポキシシ
 ラン、 2-メチルプロピルトリー i s o-プロポキシシラン、 2-メチルプ
 ロピルトリー n-ブトキシシラン、 2-メチルプロピルトリー s e c-ブト
 キキシシラン、 2-メチルプロピルトリー t e r t-ブトキシシラン、 2-メ
 チルプロピルトリフェノキシシラン、 1-メチルプロピルトリメトキシシラ
 ン、 1-メチルプロピルトリエトキシシラン、 1-メチルプロピルトリー n
 -プロポキシシラン、 1-メチルプロピルトリー i s o-プロポキシシラン
 、 1-メチルプロピルトリー n-ブトキシシラン、 1-メチルプロピルトリ
 ー s e c-ブトキシシラン、 1-メチルプロピルトリー t e r t-ブトキシ
 シラン、 1-メチルプロピルトリフェノキシシラン、 t e r t-ブチルトリ
 メトキシシラン、 t e r t-ブチルトリエトキシシラン、 t e r t-ブチルト
 リー n-プロポキシシラン、 t e r t-ブチルトリー i s o-プロポキシシ
 ラン、 t e r t-ブチルトリー n-ブトキシシラン、 t e r t-ブチルト
 リー s e c-ブトキシシラン、 t e r t-ブチルトリー t e r t-ブトキシ

シラン、*tert*-ブチルトリフェノキシシラン等の化合物に由来する構造単位が挙げられる。

[0109] (A) ポリシロキサン中の構造単位 (V) の割合は、原料モノマー基準で、10mol%以下であることが好ましく、7mol%以下であることがより好ましい。この含有割合が、10mol%以下である場合、表面親水・疎水性制御によるレジストパターン密着性に優れた組成物を得ることができるからである。

[0110] (A) ポリシロキサンは、これらの構造単位 (V) を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0111] (A) ポリシロキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (以下、「*M_w*」ともいう) は、1,000~15,000であることが好ましく、1,000~10,000であることがより好ましく、1,500~6,000であることが更に好ましい。*M_w*が1,000~15,000である場合には、塗布性及び保存安定性が良好であるからである。

[0112] (A) ポリシロキサンの製造方法は特に限定されず、前述の各構造単位 (I) ~ (V) を与える化合物を原料モノマー (出発原料) として用い、加水分解縮合反応させることにより得ることができる。

具体的には、例えば、出発原料を有機溶媒中に溶解し、この溶液中に水を断続的に或いは連続的に添加して、加水分解縮合反応させることにより調製することができる。このとき、触媒は、予め有機溶媒中に溶解又は分散させておいてもよく、添加される水中に溶解又は分散させておいてもよい。また、加水分解縮合反応を行うための温度は、通常、0~100℃である。

[0113] なお、(A) ポリシロキサンを調製する際においては、(1) 出発原料である各化合物の混合物を加水分解縮合反応させてもよいし、(2) 各化合物の加水分解物及びその縮合物のうちの少なくとも一方や、選択された化合物の混合物の加水分解物及びその縮合物のうちの少なくとも一方を用いて、加水分解縮合反応又は縮合反応させてもよい。

[0114] 加水分解縮合反応を行うための水としては、特に限定されないが、イオン交換水を用いることが好ましい。また、水は、原料として用いられる化合物のアルコキシ基 1 mol 当たり 0.25 ~ 3 mol、好ましくは 0.3 ~ 2.5 mol となる量で用いられる。前述の範囲の量で水を用いることにより、形成される塗膜の均一性が低下するおそれがなく、組成物の保存安定性が低下するおそれも少ないからである。

[0115] 有機溶媒としては、この種の用途に使用される有機溶媒であれば特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1,4-ブタンジオール、1-ペンタノール、1-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、1-ヘプタノール、シクロヘプタノール、1-オクタノール、n-ノニルアルコール、n-デシルアルコール、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、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ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-iso-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエタノール、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、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、4-メトキシ-1-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-iso-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-iso-ブトキシエタノール、2-ヘキシロキシエタノール、2-(2-エチル)ヘキシロキシエタノール、2-アリロキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-

ベンジロキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール等が挙げられる。

[0116] 触媒としては、例えば、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基等が挙げられる。

[0117] 金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*i*s*o*-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-*s*e*c*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-*t*e*r*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*s*o*-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-*s*e*c*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-*t*e*r*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*s*o*-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-*s*e*c*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-*t*e*r*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、

[0118] 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*s*o*-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-*s*e*c*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-*t*e*r*t-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタ

ン、ジーンープロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジー i s o ープロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジーンーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジース ec ーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジート e r t ーブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー n ープロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー i s o ープロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー n ーブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー s e c ーブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノー t e r t ーブトキシ・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；

[0119] 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 ープロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー i s o ープロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー n ーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー s e c ーブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリー t e r t ーブトキシ・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、ジーンープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジー i s o ープロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジーンーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジース ec ーブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジート e r t ーブトキシ・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、モノー n ープロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノー i s o ープロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、

モノー n -ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノー sec -ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノー $tert$ -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、

[0120] トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ- n -プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ- iso -プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ- n -ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ- 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- $tert$ -ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ- n -プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ- iso -プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ- n -ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ- sec -ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ- $tert$ -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- iso -プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ- n -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ- sec -ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ- $tert$ -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等を用いることができる。

[0121] 有機酸としては、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、酒石酸等が挙げられる。

また、前記無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等が挙げられる。

[0122] 有機塩基としては、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ラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

また、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が挙げられる。

[0123] この中でも特に、触媒としては、有機塩基や無機塩基等の塩基触媒が好ましい。

なお、これらの触媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0124] また、触媒の使用量は、原料化合物の合計100質量部に対して、0.001～10質量部であることが好ましく、0.01～10質量部であることがより好ましい。

[0125] また、加水分解縮合反応を行った後には、例えば、メタノール、エタノール等の低級アルコール類等の反応副生成物の除去処理を行うことが好ましい。これにより、有機溶媒の純度が高くなるため、優れた塗布性を有し、しか

も、良好な保存安定性を有する組成物を得ることができる。

反応副生成物の除去処理の方法としては、加水分解物又はその縮合物の反応が進行しない方法であれば特に限定されず、例えば、反応副生成物の沸点が有機溶媒の沸点より低いものである場合には、減圧によって留去することができる。

[0126] 本実施形態において、(A) ポリシロキサンの使用量は、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物の100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.1～3質量部であることがより好ましく、0.5～2質量部であることが更に好ましい。

[0127] (A) ポリシロキサンは、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物に、1種のみ含有されていてもよいし、2種以上含有されていてもよい。

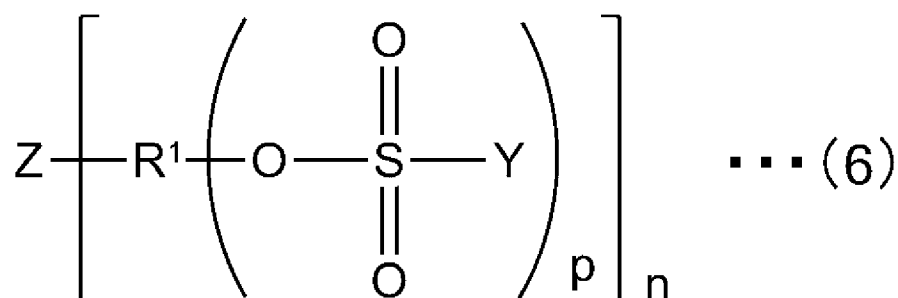
[0128] <(B) 化合物>

本実施形態では、(a) 化合物が、(B) スルホ基及びスルホン酸エステル基から選ばれる少なくとも一種を有する化合物（但し、(A) ポリシロキサンを除く）（以下、「(B) 化合物」ともいう）を含むものとすることもできる。

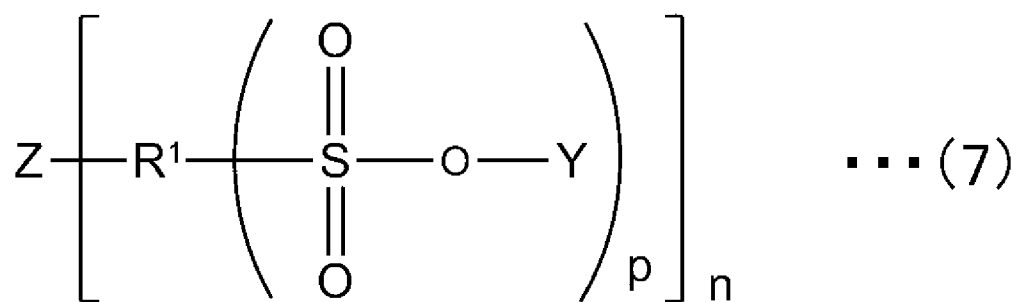
[0129] (B) 化合物としては、より具体的な構造は特に限定されないが、例えば、下記一般式(6)～(8)で表される化合物や下記一般式(9)又は(10)で表される繰り返し単位を有するビニル重合体、及び下記一般式(11)で表される構造を有する化合物を用いることが好ましい。

前記化合物やビニル重合体は、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物に、1種のみ含有されていてもよいし、2種以上含有されていてもよい。

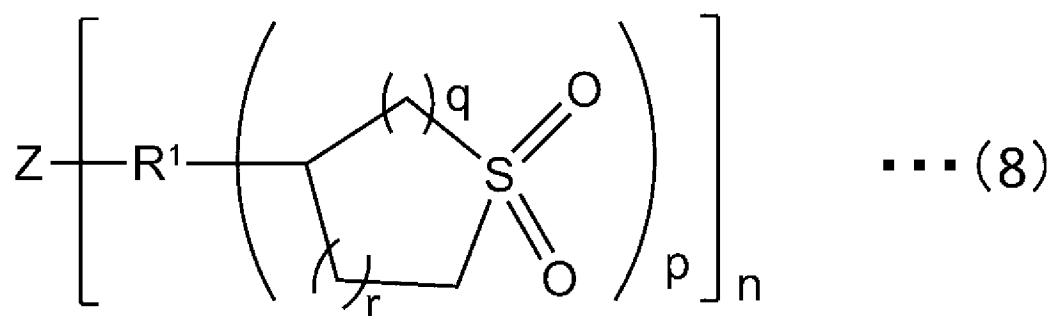
[0130] [化11]



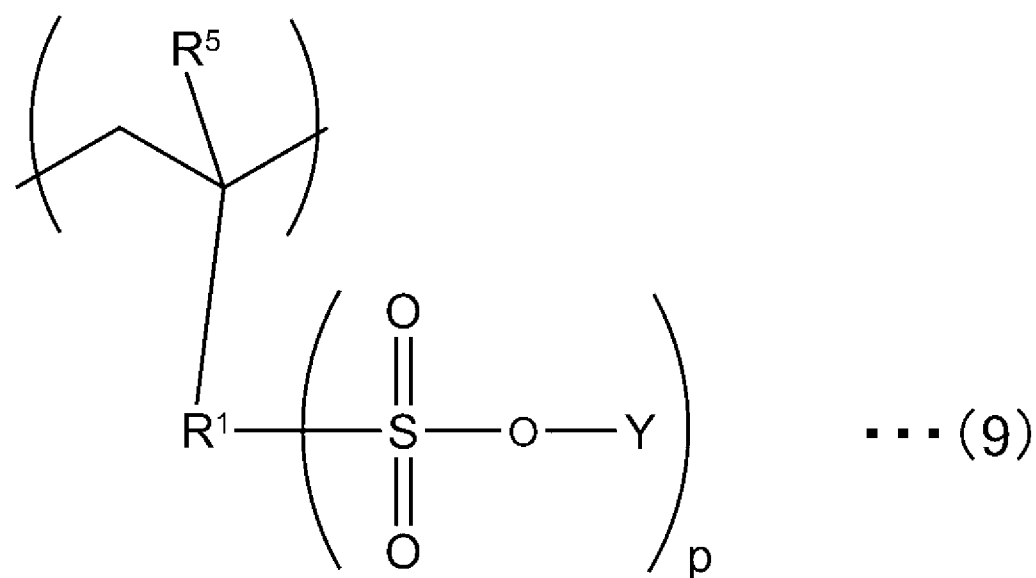
[0131] [化12]



[0132] [化13]



[0133] [化14]



[0134]

である。

前記一般式(6)中、Yの1価の有機基とは、少なくとも1つの炭素原子を含む基であり、例えば、シアノ基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のシアノアルキル基若しくはアルキルカルボニルオキシ基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基等が挙げられる。

なお、これらの基に含まれる水素原子の一部又は全部はフッ素原子に置換されていてもよい。

前記一般式(7)及び(9)中、Yの1価の有機基とは、少なくとも1つの炭素原子を含む基であり、例えば、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のシアノアルキル基若しくは炭素数2～5のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基等が挙げられる。

なお、これらの基に含まれる水素原子の一部又は全部はフッ素原子に置換されていてもよい。

[0137] 本実施形態において、前記一般式(6)～(10)の R^1 は、単結合又は($p+1$)価の基である。

前記一般式(6)～(10)の p は1以上の整数であり、 p は1～2の整数であることが好ましく、 $p=1$ であることがより好ましい。

また、前記一般式(6)の n は2～4の整数であることが好ましく、 n は2の整数であることが特に好ましく、前記一般式(7)及び(8)の n は1～4の整数であり、 n は1～2の整数であることが好ましい。

なお、前記一般式(6)～(10)における R^1 の主鎖結合に関与しない部位は置換されていてもよい。

[0138] 前記一般式(6)～(10)の R^1 としては、前記一般式(3)及び(4)の R^1 で述べたものと同様であるため、ここでは説明を割愛する。

[0139] 前記一般式(6)～(10)における R^1 の主鎖結合に関与しない部位は置換されていてもよい。

R^1 の主鎖結合に関与しない部位を置換する置換基の具体例としては、前記

一般式（３）及び（４）の R^1 で述べたものと同様であるため、ここでは説明を割愛する。

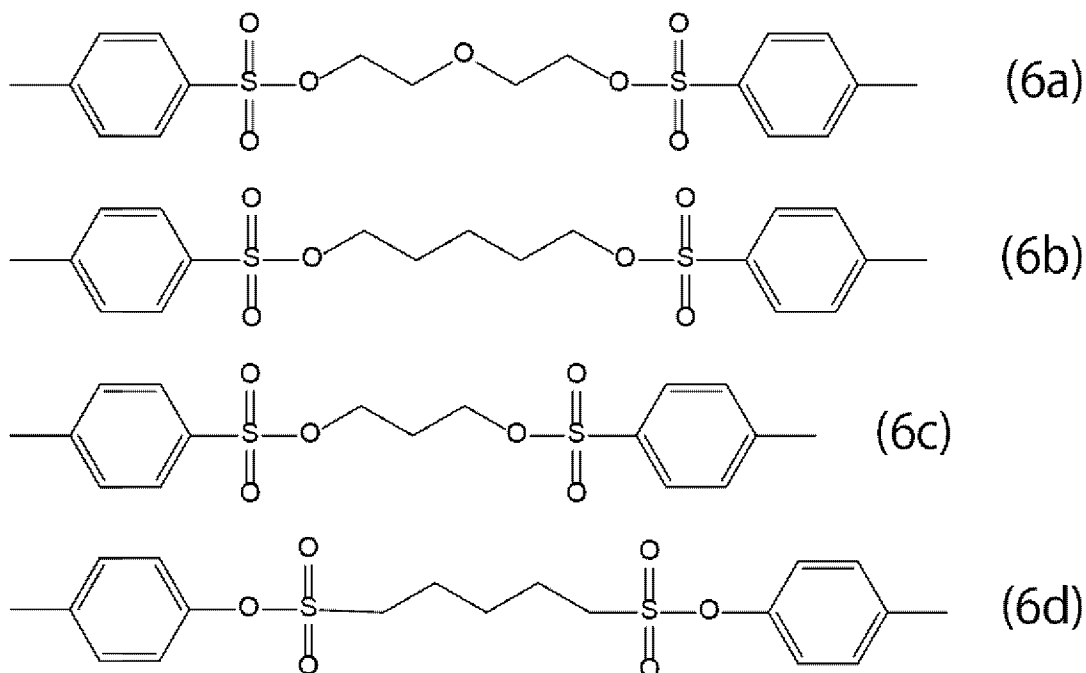
[0140] 本実施形態において、前記一般式（６）～（８）中、 Z は n 価の有機基又は $-Si(OH)_3$ （この場合は n は１の整数）である。

Z が n 価の有機基である場合、 n 価の基としては、例えば、置換若しくは非置換の炭素数１～３０の n 価の炭化水素基、又は、これらと、酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 若しくは $-NR-$ （ R ；水素原子又は炭素数１～３０の１価の炭化水素基）とを組み合わせた、例えば、主鎖の一部に硫黄原子を含む n 価の基等が挙げられる。

また、 Z が１価の有機基である場合、 Z としては、 $-Si(OR^2)_mR^3$ が挙げられる。

[0141] 前記一般式（６）において R^1 が単結合、 $p=1$ 、 $n=2$ である化合物の具体例としては、例えば、下記化学式（６ａ）～（６ｄ）で表される化合物等が挙げられる。

[0142] [化17]



[0143] Z が $-Si(OR^2)_mR^3$ である場合、 n は１～３の整数であり、 m は１

～3の整数であり、 l は0～2の整数であり、 $m+l+n$ は4である（ Z として $-Si(OH)_3$ を含む）。

$-Si(OR^2)_mR^3_l$ の R^2 は、水素原子、フッ素原子又は1価の有機基である。 $-Si(OR^2)_mR^3_l$ の m は1～3の整数であり、 $m=3$ であることが好ましい。

[0144] R^2 の1価の有機基としては、前記一般式（6）、（7）及び（9）の Y の説明において例示した1価の有機基を挙げることができる。

[0145] 本実施形態において、 $-Si(OR^2)_mR^3_l$ の R^3 は、水素原子、フッ素原子又は1価の有機基である。

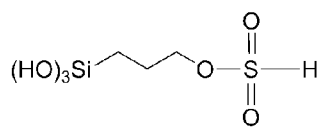
$-Si(OR^2)_mR^3_l$ の l は0～2の整数であり、 $l=0$ であることが好ましい。

R^3 の1価の有機基としては、前記一般式（6）、（7）及び（9）の Y の説明において例示した1価の有機基を挙げることができる。

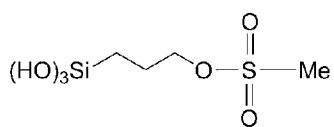
[0146] 前記一般式（6）の Z が $-Si(OR^2)_mR^3_l$ である化合物の具体例としては、例えば、下記化学式（6e）～（6m）で表される化合物等が挙げられる。

[0147]

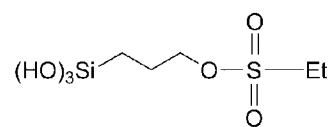
[化18]



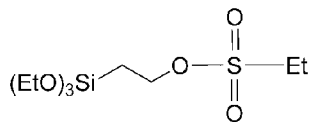
(6e)



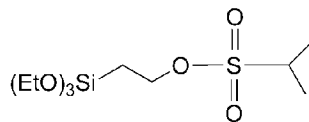
(6f)



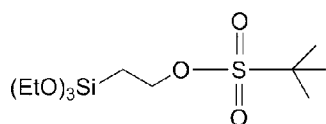
(6g)



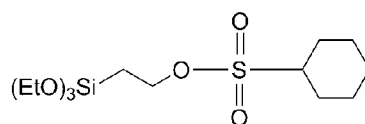
(6h)



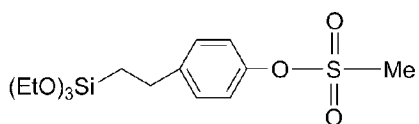
(6i)



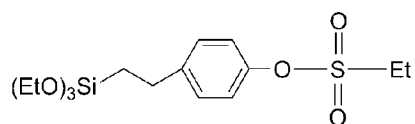
(6j)



(6k)



(6l)



(6m)

[0148] 前記一般式(7)のZが $-\text{Si}(\text{OR}^2)_m\text{R}^3$ である化合物の具体例としては、例えば、下記化学式(7a)～(7i)で表される化合物等が挙げられる。

[0149]

[化19]

OS(=O)(=O)CC[Si](O)(O)O

(7a)

COS(=O)(=O)CCCC(O)(O)O

(7b)

CCOS(=O)(=O)CCCC(O)(O)O

(7c)

CCOC(=O)SCC[Si](CCOC)CCOC

(7d)

CC(C)OS(=O)(=O)CC[Si](OCC)(OCC)OCC

(7e)

CC(C)(C)OS(=O)(=O)CC[Si](CC)(CC)CC

(7f)

CCOC(=O)CCOS(=O)(=O)OCC1CCCCC1

(7g)

CCOC(=O)S(=O)(=O)c1ccc(cc1)CC[Si](OCC)(OCC)OCC

(7h)

CCOC(=O)S(=O)(=O)c1ccc(cc1)CC[Si](OC)(OC)OC

(7i)

[0150] 前記一般式(8)のZが $-Si(OR^2)_mR^3$ である化合物の具体例としては、例えば、下記化学式(8a)～(8d)で表される化合物等が挙げられる。

[0151] [化20]

OSi(O)(O)CCCC1OC(=O)S1=O

(8a)

CCOC(=O)C1(CCCC1Si(C)(C)C)S(=O)(=O)C1

(8b)

CCOC(=O)C(CCCSi(CCCOC(=O)C)CC)C(=O)OCC

(8c)

CCOC[Si](CC)(CC)CCCC1C(=O)S(=O)(=O)O1

(8d)

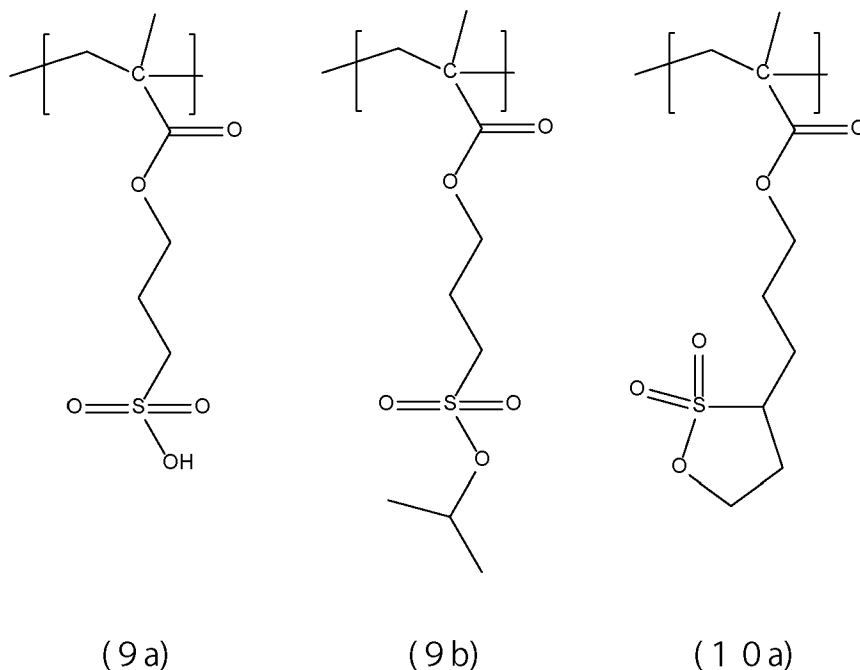
[0152] 本実施形態において、前記一般式（９）及び（１０）中、 R^5 は水素原子、

フッ素原子又は 1 価の有機基であり、 R^1 は単結合又は $(p+1)$ 価の基である。

R^5 の 1 価の有機基としては、前記一般式 (6)、(7) 及び (9) の Y の説明において例示した 1 価の有機基を挙げることができる。

[0153] 前記一般式 (9) 及び (10) で表される繰り返し単位を有するビニル重合体の具体例としては、例えば、下記化学式 (9a) ~ (10a) で表される繰り返し単位を有する重合体が挙げられる。

[化21]

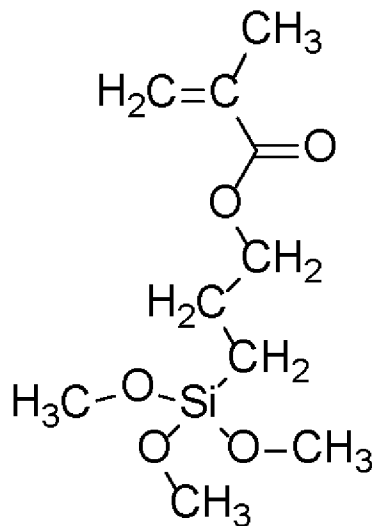


[0154] 前記一般式 (9) 及び (10) で表される繰り返し単位の割合は、原料モノマー基準で、1 ~ 100 mol % であることが好ましく、10 ~ 100 mol % であることがより好ましく、20 ~ 100 mol % であることが更に好ましい。

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (以下、「 M_w 」ともいう) は、1,000 ~ 15,000 であることが好ましく、2,000 ~ 13,000 であることがより好ましく、5,000 ~ 12,000 であることが更に好ましい。

[0155] 前記一般式（９）及び（１０）で表される繰り返し単位と共重合させるモノマーとしては、例えば、下記化学式（M－０）で表される化合物が好ましい。

[0156] [化22]



(M-0)

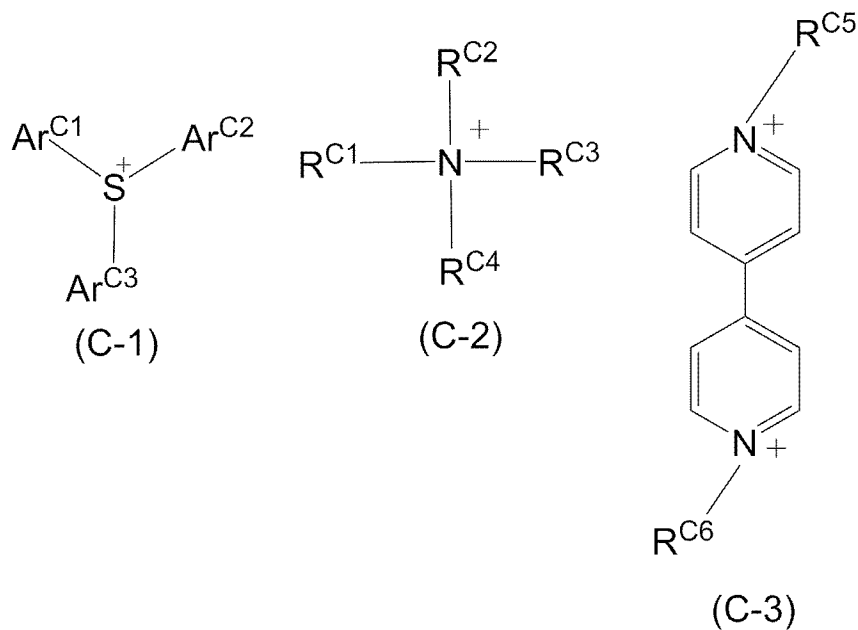
[0157] 前記一般式（１１）で表される構造を有する化合物のオニウムカチオンとしては、例えば、S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi等の元素を含むオニウムカチオンが挙げられる。

元素としてS（イオウ）を含むカチオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン等が挙げられ、元素としてN（窒素）を含むカチオンとしては、アンモニウムカチオン等が挙げられる。

[0158] スルホニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式（C－１）で表されるカチオン等が、アンモニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式（C－２）で表される４級アンモニウムカチオンや、下記一般式（C－３）で表されるカチオン等が挙げられる。

[0159]

[化23]



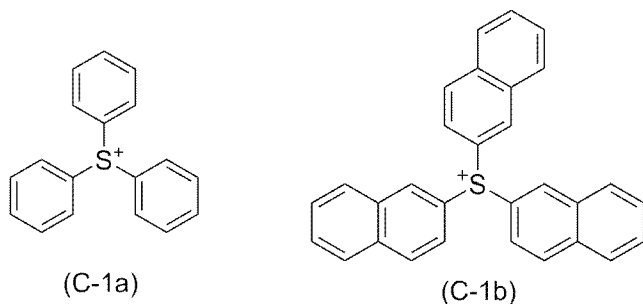
(式 (C-1) 中、A r^{C1}、A r^{C2} 及び A r^{C3} は、それぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 10 のアリール基である。

式 (C-2) 中、R^{C1}、R^{C2}、R^{C3} 及び R^{C4} は、それぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。

式 (C-3) 中、R^{C5} 及び R^{C6} は、それぞれ独立して置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 7 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。)

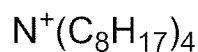
[0160] 前記一般式 (C-1) のアリール基 (A r^{C1}、A r^{C2} 及び A r^{C3}) としては、フェニル基やナフチル基等が挙げられ、前記一般 (C-1) で表される化合物の具体例としては、下記化学式 (C-1 a) 及び (C-1 b) で表される化合物等が挙げられる。

[0161] [化24]

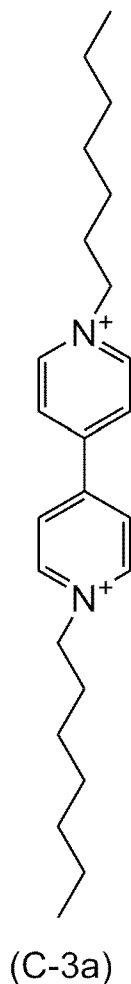


[0162] 前記一般式（C－2）で表されるカチオンの具体例としては、下記化学式（C－2 a）で表される化合物等が、一般式（C－3）で表される化合物の具体例としては、下記化学式（C－3 a）で表されるカチオン等が挙げられる。

[0163] [化25]



(C-2a)

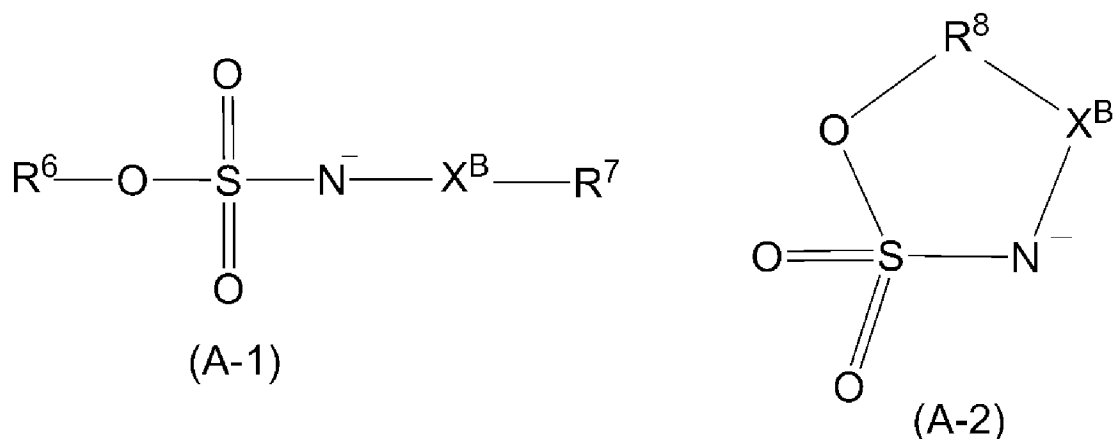


[0164] なお、前記一般式（1 1）で表される構造を有する化合物のオニウムカチオンとしては、例えば、化学式（C－3 a）で表される化合物等のように、化合物中に二つの1価のカチオンを含むオニウムカチオンも包含する。

[0165] 前記一般式（1 1）で表される構造を有する化合物のアニオンとしては、下記一般式（A－1）で表されるアニオン、下記一般式（A－2）で表されるアニオン等が挙げられる。

[0166]

[化26]



(式 (A-1) 及び (A-2) 中、 X^B は、一般式 (11) と同義である。

式 (A-1) 中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、炭素数 1～20 の 1 価の有機基である。

式 (A-2) 中、 R^8 は、炭素数 1～20 の 2 価の有機基である。)

[0167] R^6 及び R^7 で表される炭素数 1～20 の 1 価の有機基としては、例えば、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間又は結合手側の末端に 2 価のヘテロ原子含有基を含む基 (q)、前記炭化水素基及び基 (q) が有する水素原子の一部又は全部を 1 価のヘテロ原子含有基で置換した基等が挙げられる。

[0168] 炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基としては、例えば、炭素数 1～20 の鎖状炭化水素基、炭素数 3～20 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0169] 鎖状炭化水素基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基；
 エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；
 エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。

[0170] 脂環式炭化水素基としては、例えば、

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基；

シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；

ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロデシル基等の多環のシクロアルキル基；

ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基、テトラシクロドデセニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

[0171] 芳香族炭化水素基としては、例えば、

フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；

ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

[0172] 1価及び2価のヘテロ原子含有基が有するヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子、リン原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。これらの中で、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子が好ましく、酸素原子、フッ素原子がより好ましい。

[0173] 2価のヘテロ原子含有基としては、例えば $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR'$ (R' ；水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基)、これらを組み合わせた基等があげられる。

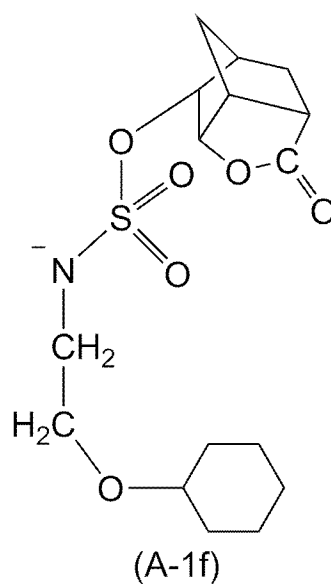
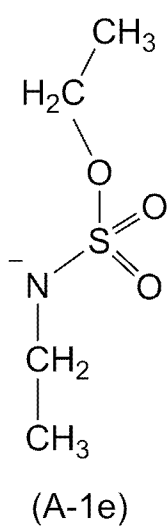
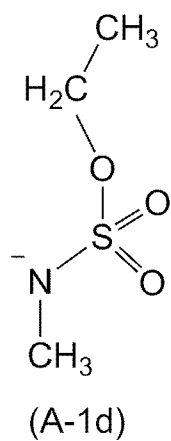
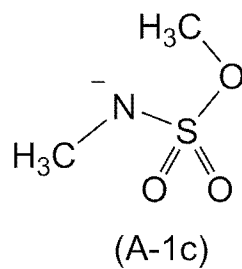
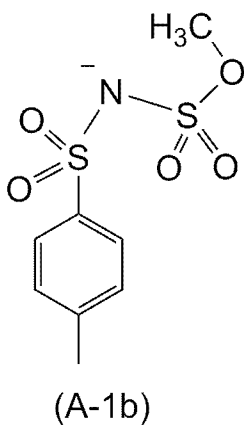
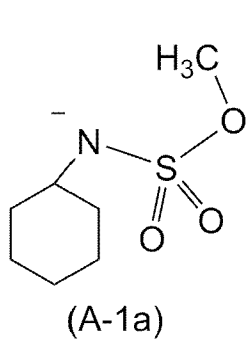
[0174] 1価のヘテロ原子含有基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルファニル基 ($-SH$)、アミノ基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0175] R^8 で表される炭素数1～20の2価の有機基としては、例えば、 R^6 及び R^7 として例示した炭素数1～20の1価の有機基から、1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0176] 前記一般式 (A-1) で表されるアニオンとしては、例えば、下記化学式

(A-1a) ~ (A-1f) で表されるアニオンを挙げることができる。

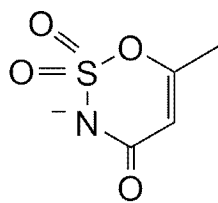
[0177] [化27]



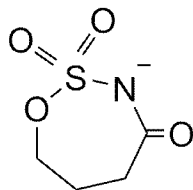
[0178] 前記一般式 (A-2) で表されるアニオンとしては、例えば、下記化学式 (A-2a) ~ (A-2f) で表されるアニオンを挙げることができる。

[0179]

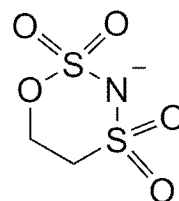
[化28]



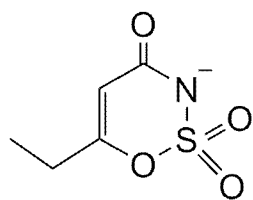
(A-2a)



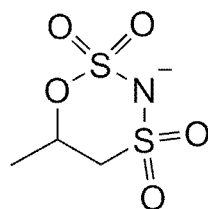
(A-2b)



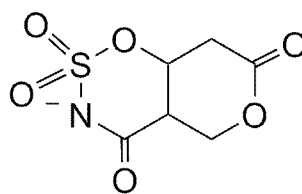
(A-2c)



(A-2d)



(A-2e)

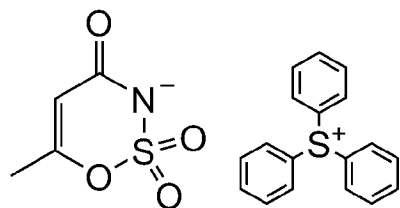


(A-2f)

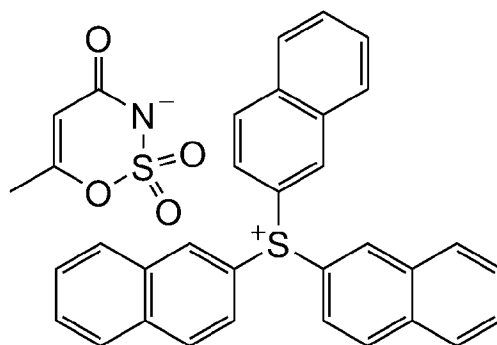
[0180] 前記一般式（A-2）で表されるアニオンを有する化合物の具体例としては、例えば、下記化学式（11a）～（11d）で表される化合物が挙げられる。

[0181]

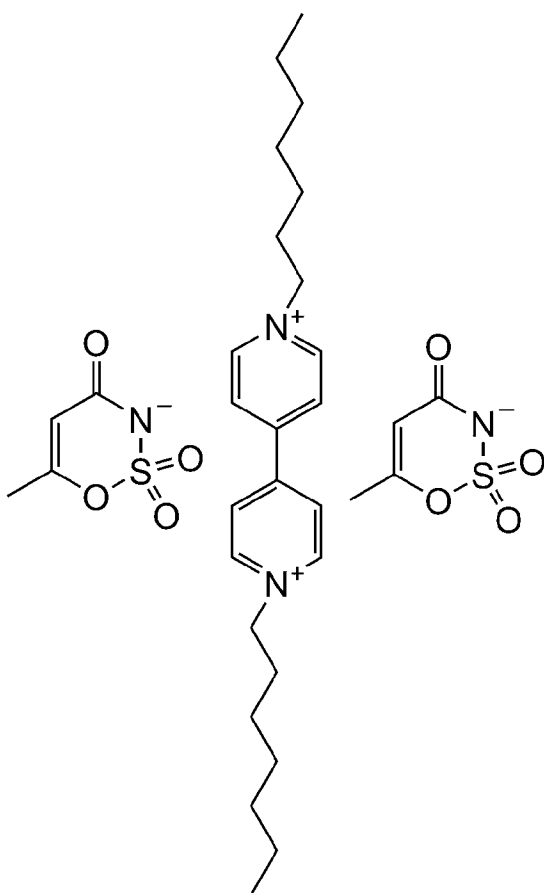
[化29]



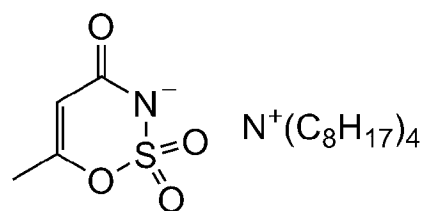
(11a)



(11b)



(11c)



(11d)

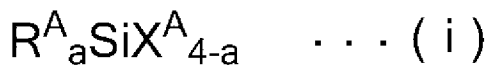
[0182] 本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物における（B）化合物の含有量は、本発明に係るシリコン含有膜形成用組成物の固形分100質量部に対して、下限値は、0.1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが更に好ましい。上限値は、80質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることが更に好ましい。

[0183] (B) 化合物は、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物に、1 種のみ含有されていてもよいし、2 種以上含有されていてもよい。

[0184] < (A') ポリシロキサン >

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、更に (A') 前記一般式 (1) で表される部分構造及び前記一般式 (2) で表される部分構造のいずれも有さないポリシロキサン（以下、「(A') ポリシロキサン」ともいう）を含むものとすることができる。(A') ポリシロキサンとしては、前記一般式 (1) で表される部分構造及び前記一般式 (2) で表される部分構造のいずれも有さなければ、より具体的な構造は特に限定されないが、例えば、下記一般式 (i) で表されるシラン化合物を含む化合物の加水分解縮合物であることが好ましい。

[0185] [化30]



(式 (i) 中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基又はシアノ基である。前記アルキル基の水素原子の一部又は全部は、エポキシアルキルオキシ基、酸無水物基又はシアノ基で置換されていてもよい。前記アリール基の水素原子の一部又は全部は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。 X^A は、ハロゲン原子又は $-OR^B$ である。但し、 R^B は、1 価の有機基である。 a は、0 ～ 3 の整数である。但し、 R^A 及び X^A がそれぞれ複数の場合、複数の R^A 及び X^A は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[0186] なお、ここでの「シラン化合物を含む化合物の加水分解縮合物」とは、一般式 (i) で表されるシラン化合物の加水分解縮合物、又は一般式 (i) で表されるシラン化合物と一般式 (i) で表されるシラン化合物以外のシラン化合物（以下、「その他のシラン化合物」ともいう）との加水分解縮合物を意味する。その他のシラン化合物としては、加水分解されてシラノール基を生成するものであれば特に限定されない。

[0187] R^A で表される炭素数 1 ～ 5 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エ

チル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソアミル基等の分岐状のアルキル基等が挙げられる。

本実施形態では、これらの中でも特に、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0188] R^A で表される炭素数2～10のアルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペン-1-イル基、1-プロペン-2-イル基、1-プロペン-3-イル基、1-ブテン-1-イル基、1-ブテン-2-イル基、1-ブテン-3-イル基、1-ブテン-4-イル基、2-ブテン-1-イル基、2-ブテン-2-イル基、1-ペンテン-5-イル基、2-ペンテン-1-イル基、2-ペンテン-2-イル基、1-ヘキセン-6-イル基、2-ヘキセン-1-イル基、2-ヘキセン-2-イル基等が挙げられる。

[0189] R^A で表される炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基等が挙げられる。

[0190] なお、本実施形態において、「エポキシ」とは、オキシラニル及びオキセタニルの両者を含むものである。

[0191] エポキシアルキルオキシ基で置換されたアルキル基としては、例えば、2-グリシジルオキシエチル基、3-グリシジルオキシプロピル基、4-グリシジルオキシブチル基等のオキシラニルアルキルオキシ基；3-エチル-3-オキセタニルプロピル基、3-メチル-3-オキセタニルプロピル基、3-エチル-2-オキセタニルプロピル基、2-オキセタニルエチル基等のオキセタニルアルキルオキシ基等が挙げられる。

本実施形態では、これらの中でも特に、3-グリシジルオキシプロピル基、3-エチル-3-オキセタニルプロピル基が好ましい。

[0192] 酸無水物基で置換されたアルキル基としては、例えば、2-無水コハク酸基置換エチル基、3-無水コハク酸基置換プロピル基、4-無水コハク酸基置換ブチル基等が挙げられる。

本実施形態では、これらの中でも特に、3-無水コハク酸基置換プロピル基がより好ましい。

[0193] シアノ基で置換されたアルキル基としては、例えば、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等が挙げられる。

[0194] ヒドロキシ基で置換されたアリール基としては、例えば、4-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル基、4-ヒドロキシナフチル基等が挙げられる。

本実施形態では、これらの中でも特に、4-ヒドロキシフェニル基が好ましい。

[0195] また、前記一般式 (i) 中、 X^A は、ハロゲン原子又は $-OR^B$ である。但し、 R^B は、1価の有機基である。

[0196] X^A で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0197] なお、本実施形態において、「1価の有機基」とは、炭素原子を少なくとも1個含む1価の基をいう。

[0198] 本実施形態では、 R^B で表される1価の有機基としては、アルキル基、アルキルカルボニル基が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

また、アルキルカルボニル基としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基が好ましい。

[0199] また、本実施形態では、前記一般式 (i) 中、*a*は、0～3の整数である。

但し、 R^A 及び X^A がそれぞれ複数の場合、複数の R^A 及び X^A は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0200] 前記一般式 (i) で表されるシラン化合物としては、例えば、芳香環含有トリアルコキシシランとして、フェニルトリメトキシシラン、4-メチルフ

エニルトリメトキシシラン、4-エチルフェニルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、3-メチルフェニルトリメトキシシラン、3-エチルフェニルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、2-メチルフェニルトリメトキシシラン、2-エチルフェニルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、2, 4, 6-トリメチルフェニルトリメトキシシラン等；

アルキルトリアルコキシシラン類として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリーt-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリス（ジメチルシロキシ）シラン、メチルトリス（メトキシエトキシ）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、メチルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーt-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、エチルビストリス（トリメチルシロキシ）シラン、エチルジクロロシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリーn-プロポキシシラン、n-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、n-プロピルトリーn-ブトキシシラン、n-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、n-プロピルトリーt-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリアセトキシシラン、n-プロピルトリクロロシラン、iso-プロピルトリメトキシシラン、iso-プロピルトリエトキシシラン、iso-プロピルトリーn-プロポキシシラン、iso-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、iso-プロピルトリーn-ブトキシシ

ラン、i s o-プロピルトリーse c-ブトキシシラン、i s o-プロピルトリーt-ブトキシシラン、i s o-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリーn-プロポキシシラン、n-ブチルトリーi s o-プロポキシシラン、n-ブチルトリーn-ブトキシシラン、n-ブチルトリーse c-ブトキシシラン、n-ブチルトリーt-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリクロロシラン、2-メチルプロピルトリメトキシシラン、2-メチルプロピルトリエトキシシラン、2-メチルプロピルトリーn-プロポキシシラン、2-メチルプロピルトリーi s o-プロポキシシラン、2-メチルプロピルトリーn-ブトキシシラン、2-メチルプロピルトリーse c-ブトキシシラン、2-メチルプロピルトリーt-ブトキシシラン、2-メチルプロピルトリフェノキシシラン、1-メチルプロピルトリメトキシシラン、1-メチルプロピルトリエトキシシラン、1-メチルプロピルトリーn-プロポキシシラン、1-メチルプロピルトリーi s o-プロポキシシラン、1-メチルプロピルトリーn-ブトキシシラン、1-メチルプロピルトリーse c-ブトキシシラン、1-メチルプロピルトリーt-ブトキシシラン、1-メチルプロピルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリーn-プロポキシシラン、t-ブチルトリーi s o-プロポキシシラン、t-ブチルトリーn-ブトキシシラン、t-ブチルトリーse c-ブトキシシラン、t-ブチルトリーt-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリクロロシラン、t-ブチルジクロロシラン等；

アルケニルトリアルコキシシラン類として、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリーn-プロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリーn-ブトキシシラン、ビニルトリーse c-ブトキシシラン、ビニルトリーt-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリーn-プロポキシシラン、アリルトリイソプロポキシシラン、ア

リルトリー *n* -ブトキシシラン、アリルトリー *sec* -ブトキシシラン、ア
リルトリー *t* -ブトキシシラン、アリルトリフェノキシシラン等；

テトラアルコキシシラン類として、テトラメトキシシラン、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 *iso* -プロポキシシ
ラン、テトラ *n* -ブトキシシラン、テトラ *sec* -ブトキシシラン、テト
ラ *t* -ブトキシシラン等；

テトラアリアルシラン類として、テトラフェノキシシラン等；

エポキシ基含有シラン類として、3-オキセタニルメチルオキシプロピル
トリメトキシシラン、3-オキセタニルエチルオキシプロピルトリメトキシ
シラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン等；

酸無水物基含有シラン類として、3-（トリメトキシシリル）プロピル無
水コハク酸、2-（トリメトキシシリル）エチル無水コハク酸、3-（トリ
メトキシシリル）プロピル無水マレイン酸、2-（トリメトキシシリル）エ
チル無水グルタル酸等；

テトラハロシラン類等として、テトラクロロシラン等が挙げられる。

[0201] その他のシラン化合物としては、例えば、ベンジルトリメトキシシラン、
フェネチルトリメトキシシラン、4-フェノキシフェニルトリメトキシシラ
ン、4-アミノフェニルトリメトキシシラン、4-ジメチルアミノフェニル
トリメトキシシラン、4-アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、3
-メトキシフェニルトリメトキシシラン、3-フェノキシフェニルトリメト
キシシラン、3-アミノフェニルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノ
フェニルトリメトキシシラン、3-アセチルアミノフェニルトリメトキシシ
ラン、2-メトキシフェニルトリメトキシシラン、2-フェノキシフェニル
トリメトキシシラン、2-アミノフェニルトリメトキシシラン、2-ジメチ
ルアミノフェニルトリメトキシシラン、2-アセチルアミノフェニルトリメ
トキシシラン、4-メチルベンジルトリメトキシシラン、4-エチルベンジ
ルトリメトキシシラン、4-メトキシベンジルトリメトキシシラン、4-フ
ェノキシベンジルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシベンジルトリメトキ

シシラン、4-アミノベンジルトリメトキシシシラン、4-ジメチルアミノベンジルトリメトキシシシラン、4-アセチルアミノベンジルトリメトキシシシラン等が挙げられる。

[0202] 加水分解縮合をさせる条件としては、前記一般式 (i) で表されるシラン化合物の少なくとも一部を加水分解して、加水分解性基 ($-OR^B$) をシラノール基に変換し、縮合反応を起こさせるものである限り特に限定されるものではないが、例えば、以下のように実施することができる。

[0203] 加水分解縮合に用いられる水は特に限定されないが、逆浸透膜処理、イオン交換処理、蒸留等の方法により精製された水を使用することが好ましい。このような精製水を用いることによって、副反応を抑制し、加水分解の反応性を向上させることができる。

水の使用量は、一般式 (i) で表されるシラン化合物の加水分解性基の合計量 1 モルに対して、好ましくは 0.1 ~ 3 モル、より好ましくは 0.3 ~ 2 モル、更に好ましくは 0.5 ~ 1.5 モルの量である。このような量の水を用いることによって、加水分解・縮合の反応速度を最適化することができる。

[0204] 加水分解縮合に使用することができる溶媒は特に限定されないが、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピオン酸エステル類が好ましく、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は 3-メトキシプロピオン酸メチル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン（ジアセトンアルコール）がより好ましい。

[0205] 加水分解縮合反応は、好ましくは、酸触媒（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、シュウ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リン酸、酸性イオン交換樹脂、各種ルイス酸等）、塩基触媒（例えば、ア

ンモニア、1級アミン類、2級アミン類、3級アミン類、ピリジンなどの含窒素化合物；塩基性イオン交換樹脂；水酸化ナトリウムなどの水酸化物；炭酸カリウムなどの炭酸塩；酢酸ナトリウムなどのカルボン酸塩；各種ルイス塩基等）、アルコキシド（例えば、ジルコニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等）等の触媒等の存在下で行われる。

アルミニウムアルコキシドとしては、例えば、トリ－i－プロポキシアルミニウム等を用いることができる。

触媒の使用量としては、加水分解縮合反応の促進の観点から、加水分解性シラン化合物のモノマー1モルに対して、0.2モル以下であることが好ましく、0.00001～0.1モルであることがより好ましい。

[0206] 本実施形態では、加水分解縮合における反応温度及び反応時間も、適宜設定することができる。例えば、以下のような条件を採用することができる。

[0207] 反応温度は、好ましくは40℃～200℃、より好ましくは50℃～150℃である。

反応時間は、好ましくは30分～24時間、より好ましくは1時間～12時間である。

このような反応温度及び反応時間とすることによって、加水分解縮合反応を最も効率的に行なうことができる。この加水分解縮合においては、反応系内に加水分解性シラン化合物、水及び触媒を一度に添加して反応を一段階で行なってもよく、或いは、加水分解性シラン化合物、水及び触媒を、数回に分けて反応系内に添加することによって、加水分解縮合反応を多段階で行なってもよい。

なお、加水分解縮合反応の後には、脱水剤を加え、次いで、エバポレーションにかけることによって、水及び生成したアルコールを反応系から除去することができる。

[0208] 本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、(A')ポリシロキサンを1種のみ含有していてもよく、2種以上含有していてもよい。

[0209] (A') ポリシロキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) としては、通常 500～50,000 であり、1,000～30,000 が好ましく、1,000～15,000 がより好ましく、1,000～5,000 が更に好ましい。

[0210] <(C) 酸発生化合物>

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、(C) 酸発生化合物を含有していてもよい。

このような酸発生化合物を含有する場合には、レジストを露光することにより、又は露光後に加熱することにより、シリコン含有膜中に酸が発生し、該シリコン含有膜とレジスト膜との界面に酸が供給される。この酸により、特に、(A) ポリシロキサンが前記一般式 (2) で表される部分構造を有する場合に、(A) ポリシロキサン中のカルボキシ基の保護体が脱保護されることで、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物により形成されたシリコン含有膜は優れた塩基性液剥離性能を示し、基板へのダメージを回避しつつ、良好なレジストパターンの形成が可能となる。

[0211] 酸発生化合物としては、加熱処理を行うことによって酸を発生する化合物（以下、「潜在性熱酸発生化合物」ともいう。）及び紫外光照射処理を行うことによって酸を発生する化合物（以下、「潜在性光酸発生化合物」ともいう。）が挙げられる。

[0212] 潜在性熱酸発生化合物は、通常、50～450℃、好ましくは200～350℃に加熱することにより酸を発生する化合物である。

[0213] 潜在性熱酸発生化合物としては、例えば、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0214] スルホニウム塩としては、例えば、4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチルー4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネー

ト、ジメチルー４－（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルー４－（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチルー３－クロロ－４－アセトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート等のアルキルスルホニウム塩；ベンジル－４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル－４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル－４－メトキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル－２－メチルー４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル－３－クロロ－４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、４－メトキシベンジル－４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ベンゾイントシレート、２－ニトロベンジルトシレート等のベンジルスルホニウム塩；

- [0215] ジベンジル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、４－アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル－４－メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル－３－クロロ－４－ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル－３－メチルー４－ヒドロキシ－５－tert-ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル－４－メトキシベンジル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート等のジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル－４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル－４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル－４－ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサ

フルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート等の置換ベンジルスルホニウム塩；

[0216] ベンゾチアゾニウム塩としては、例えば、3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム テトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネート等のベンジルベンゾチアゾリウム塩が挙げられる。

また、前記以外の熱酸発生化合物として、2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノンを挙げることもできる。

[0217] この中でも特に、潜在性熱酸発生化合物としては、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウム ヘキサフルオロアンチモネートであることが好ましい。

なお、これらの市販品としては、サンエイド S I-L 85、同S I-L 110、同S I-L 145、同S I-L 150、同S I-L 160〔三新化学工業社製〕等が挙げられる。

[0218] また、潜在性光酸発生化合物は、通常、1~100mJ、好ましくは10

～50 mJの紫外光照射により酸を発生する化合物である。

[0219] 潜在性光酸発生化合物としては、例えば、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン酸化合物等が挙げられる。

[0220] スルホニウム塩としては、例えば、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ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジ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、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジ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、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルホスホニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-6-(1-アダマンタンカルボニロキシ)-ヘキサノー-1-スルホネート等が挙げられる。

[0221] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ

n -オクタンスルホネート、 $1-(4-n$ -ブトキシナフタレン- 1 -イル)テトラヒドロチオフェニウム- 2 -ビシクロ[$2.2.1$]ヘプト- 2 -イル- $1,1,2,2$ -テトラフルオロエタンスルホネート、 $1-(6-n$ -ブトキシナフタレン- 2 -イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 $1-(6-n$ -ブトキシナフタレン- 2 -イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、 $1-(6-n$ -ブトキシナフタレン- 2 -イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ- n -オクタンスルホネート、 $1-(6-n$ -ブトキシナフタレン- 2 -イル)テトラヒドロチオフェニウム- 2 -ビシクロ[$2.2.1$]ヘプト- 2 -イル- $1,1,2,2$ -テトラフルオロエタンスルホネート、 $1-(3,5$ -ジメチル- 4 -ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、 $1-(3,5$ -ジメチル- 4 -ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、 $1-(3,5$ -ジメチル- 4 -ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ- n -オクタンスルホネート、 $1-(3,5$ -ジメチル- 4 -ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム- 2 -ビシクロ[$2.2.1$]ヘプト- 2 -イル- $1,1,2,2$ -テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0222] ヨードニウム塩としては、例えば、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- n -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- n -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム- 2 -ビシクロ[$2.2.1$]ヘプト- 2 -イル- $1,1,2,2$ -テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4- t -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、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ- n -オクタンスルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウム- 2 -ビシクロ[$2.2.1$]ヘプト- 2 -イル- $1,1,2,2$ -テトラフルオロエ

タンスルホネート等が挙げられる。

[0223] ハロゲン含有化合物としては、例えば、フェニルビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、メトキシフェニルビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、ナフチルビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン等が挙げられる。

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホニルクロリド、1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホニルクロリド、2，3，4，4’－テトラベンゾフェノンの1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル又は1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル等が挙げられる。

スルホン酸化合物としては、例えば、4－トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホネート、ニトロベンジル－9，10－ジエトキシアントラセン－2－スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ〔2，2，1〕ヘプト－5－エン－2，3－ジカルボジイミド、N－ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1，8－ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

[0224] この中でも特に、潜在性光酸発生化合物としては、テトラヒドロチオフェニウム塩であることが好ましく、テトラヒドロチオフェニウム塩の中でも、より好ましくは、1－（4－n－ブトキシナフタレン－1－イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn－ブタンスルホネートである。

[0225] これらの（C）酸発生化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0226] 本実施形態において、（C）酸発生化合物の使用量は、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物の固形分100質量部に対して、0.001～5質量部であることが好ましく、0.01～2質量部であることがより好ましい。

[0227] < (D) 溶媒 >

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない限り、(A) ポリシロキサンや (A') ポリシロキサンを溶解又は分散させる目的で、(D) 溶媒を含有していてもよい。

[0228] (D) 溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*i*so-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*so-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*so-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*so-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*so-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*so-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*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*so-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*tert*-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、3-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール

ール、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；

[0229] 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*s*o*-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*s*o*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、*i*s*o*-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、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、エチレングリコールジエチルエーテル、2-*n*-ブトキシエタノール、2-*n*-ヘキソキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-(2-エチルブトキシ)エタノール、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、1-*n*-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、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；

[0230] 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*s*o*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*s*o*-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*s*o*-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。

[0231] この中でも特に、(D) 溶媒としては、エーテル系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒の中でも、より好ましくは、成膜性に優れるため、グリコール系溶媒である。

グリコール系溶媒としては、例えば、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、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等が挙げられる。

なお、これらの（D）溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0232] 本実施形態において、（D）溶媒の使用量は、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物100質量部に対して、88.0～99.88質量部であることが好ましく、97.5～99.8質量部であることがより好ましい。

[0233] ＜（E）他の共重合体、他のポリシロキサン＞

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、（E）他の共重合体、他のポリシロキサンを含有していてもよい。

[0234] 本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物が（E）他の共重合体、他のポリシロキサンを含有する場合には、その使用量は、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物の固形分100質量部に対して、0.01～1質量部であることが好ましく、0.1～0.5質量部であることがより好ましい。

[0235] （E）他の共重合体、他のポリシロキサンは、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物に、1種のみ含有されていてもよいし、2種以上含有されていてもよい。

[0236] ＜その他の成分＞

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、その他の成分を含有していてもよい。

[0237] [β -ジケトン]

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、形成される塗膜の均一性及び保存安定性の向上の観点から、 β -ジケトン含有していてもよい。

β -ジケトンとしては、例えば、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオン等が挙げられる。

なお、これらの β -ジケトンは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0238] [コロイド状シリカ]

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、コロイド状シリカを含有していてもよい。

コロイド状シリカは、高純度の無水珪酸を親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30 nm、好ましくは10～20 nm、固形分濃度が10～40質量%程度のものである。

コロイド状シリカとしては、例えば、メタノールシリカゾル、イソプロパノールシリカゾル〔日産化学工業社製〕；オスカル〔触媒化成工業社製〕等が挙げられる。

なお、これらのコロイド状シリカは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0239] [コロイド状アルミナ]

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、コロイド状アルミナを含有していてもよい。

コロイド状アルミナとしては、例えば、アルミナゾル520、同100、同200〔日産化学工業社製〕；アルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132〔川研ファインケミカル社製〕；等が挙げられる。

なお、これらのコロイド状アルミナは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0240] [有機ポリマー]

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、有機ポリマーを含有していてもよい。

有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、アクリレート化合物、メタクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体等が挙げられる。

なお、これらの有機ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0241] [界面活性剤]

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、塗布性、ストリエーション等を改良する目的で、界面活性剤を含有していてもよい。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下商品名として、K P 3 4 1 [信越化学工業社製]、ポリフローNo. 7 5、同No. 9 5 [以上、共栄社化学社製]、エフトップE F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 2 [以上、トーケムプロダクツ社製]、メガファックF 1 7 1、同F 1 7 3 [以上、大日本インキ化学工業社製]、フロラードF C 4 3 0、同F C 4 3 1 [以上、住友スリーエム社製]、アサヒガードA G 7 1 0、サーフロンS-3 8 2、同S C-1 0 1、同S C-1 0 2、同S C-1 0 3、同S C-1 0 4、同S C-1 0 5、同S C-1 0 6 [以上、旭硝子社製]等が挙げられる。

なお、これらの界面活性剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、界面活性剤の配合量は、その目的に応じて適宜決定することができる。

[0242] <シリコン含有膜形成用組成物の調製方法>

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物の調製方法は特に限定されず、例えば、前述した各成分を所定の割合で混合することにより調製することができる。

[0243] <シリコン含有膜>

本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、多層レジストプロセスにおいて好適に用いることができる。また、多層レジストプロセスの中でも、90nmよりも微細な領域（ArF、液浸露光でのArF、F₂、EUV、ナノインプリント）での多層レジストプロセスを用いたパターン形成において、特に好適に用いることができる。

[0244] シリコン含有膜は、具体的には、例えば、レジスト被膜や他の下層膜（反射防止膜）等の表面に塗布することにより、シリコン含有膜形成用組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理することにより、硬化させ、シリコン含有膜を形成することができる。

[0245] 本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物を塗布する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ディップ法等を利用することができる。

[0246] また、形成される塗膜の加熱温度は、通常、50～450℃であり、加熱処理後の膜厚は、通常、10～1000nm、好ましくは10～500nmである。

[0247] 2. パターン形成方法

本実施形態に係るパターン形成方法は、（1）シリコン含有膜形成用組成物を用いて基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程（以下、「工程（1）」ともいう）、（2）前記シリコン含有膜の上面側にレジストパターンを形成する工程（以下、「工程（2）」ともいう）、（3）前記レジストパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングにより前記シリコン含有膜にパターンを形成する工程（以下、「工程（3）」ともいう）、（4）前記シリコン含有膜に形成されたパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングにより前記基板にパターンを形成する工程（以下、「工程（4）」ともいう）を含む。

いう)、及び、(5) 前記シリコン含有膜を塩基性液によって剥離する工程(以下、「工程(5)」ともいう)、を少なくとも行う。

[0248] また、必要に応じて、(6) 基板上にレジスト下層膜を形成する工程(以下、「工程(6)」という)、を更に行い、工程(1)では、前記レジスト下層膜上に前記シリコン含有膜形成用組成物を用いてシリコン含有膜を形成してもよい。

[0249] 本実施形態に係るパターン形成方法では、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物を用いているため、ウェット剥離において優れた塩基性剥離性能を示し、良好なレジストパターンの形成が可能である。

[0250] <工程(1)>

工程(1)は、シリコン含有膜形成用組成物を用いて、基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程である。これにより、基板の上面側にシリコン含有膜が形成されたシリコン含有膜付き基板が得られる。

[0251] 本実施形態に係るパターン形成方法において、シリコン含有膜形成用組成物としては、1. シリコン含有膜形成用組成物にて述べたものを用いることが好ましい。

[0252] 基板としては、例えば、シリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の従来公知の基板等が挙げられる。

また、基板として、配線溝(トレンチ)、プラグ溝(ビア)等のパターン化された基板を用いてもよい。

[0253] 基板は、後述する工程(6)を経ることにより、予めレジスト下層膜(本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物を用いて得られるシリコン含有膜とは異なる他の膜)が形成されていてもよい。

[0254] シリコン含有膜形成用組成物としては、孔径0.2 μm 程度のフィルターを用いてろ過したものを好適に用いることができる。

また、シリコン含有膜形成用組成物の固形分濃度は特に限定されないが、0.1~10質量%であることが好ましい。

[0255] シリコン含有膜は、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物を塗布

することによって形成された塗膜をバークすることにより、塗膜中の溶媒（即ち、シリコン含有膜形成用組成物中に含有される溶媒）を揮発させて形成することができる。

バークの温度は、使用されるシリコン含有膜形成用組成物の種類等に応じて、適宜設定することができるが、30～450℃であることが好ましく、50～350℃であることがより好ましい。

[0256] なお、工程（１）におけるシリコン含有膜の形成方法及び膜厚は、前述したものと同様であるため、ここでは説明を割愛する。

[0257] <工程（２）>

工程（２）は、工程（１）にて得られたシリコン含有膜の上面側にレジストパターンを形成する工程である。

[0258] 工程（２）において、レジストパターンを形成する方法は、特に限定されず、例えば、フォトリソグラフィを用いる方法が挙げられる。以下、詳細に説明する。

[0259] フォトリソグラフィを用いる方法としては、例えば、

（２－１）レジスト組成物を用い、シリコン含有膜の上面側にレジスト被膜を形成する工程と、

（２－２）前記レジスト被膜に、選択的に放射線を照射して、このレジスト被膜を液浸露光する工程と、

（２－３）液浸露光されたレジスト被膜を現像して、レジストパターンを形成する工程と、

を有する。

[0260] [工程（２－１）]

工程（２－１）は、レジスト組成物を用い、シリコン含有膜の上面側にレジスト被膜を形成する工程である。

具体的には、得られるレジスト被膜が所定の膜厚となるようにレジスト組成物を塗布した後、プレバークすることによって塗膜中の溶媒を揮発させ、レジスト被膜が形成される。

[0261] レジスト組成物としては、例えば、ポジ型化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト組成物、ネガ型化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト組成物等が挙げられる。

[0262] レジスト組成物としては、孔径0.2 μm 程度のフィルターを用いてろ過したものを好適に用いることができる。

また、レジスト組成物の固形分濃度は特に限定されないが、5～50質量％であることが好ましい。

なお、工程（2-1）では、市販のレジスト組成物をそのまま使用することもできる。

[0263] レジスト組成物の塗布方法は特に限定されず、例えば、スピコート法等により実施することができる。

[0264] また、プレベークの温度は、使用されるレジスト組成物の種類等に応じて、適宜設定することができるが、通常、30℃～200℃程度、好ましくは50℃～150℃である。

[0265] [工程（2-2）]

工程（2-2）は、レジスト被膜に、選択的に放射線を照射して、このレジスト被膜を液浸露光する工程である。

具体的には、通常、ステッパーと称される縮小投影型露光装置が用いられ、その装置の投影レンズと工程（1）にて得られたシリコン含有膜との間に液浸露光用液体を配置し、レチクル（フォトリソマスク）のパターンを投影レンズにより縮小して、ウェハ上を移動しながら投影露光する。

[0266] 液浸露光用液体としては、例えば、水、長鎖又は環状の脂肪族化合物等が挙げられる。液浸露光用液体は、露光波長に対して透明であり、且つ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましい。

露光光源がArFエキシマレーザー光である場合、前述した観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

。水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤をわずかな割合で添加してもよい。この添加剤は、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、且つレンズの下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。使用する水としては蒸留水、超純水が好ましい。

[0267] 液浸露光に用いられる露光光としては、使用されるシリコン含有膜形成用組成物の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、及びX線等の電磁波；電子線及び α 線等の荷電粒子線等から適宜選択することができる。

この中でも特に、液浸露光に用いられる露光光としては、遠紫外線が好ましく、ArFエキシマレーザー光、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）がより好ましく、ArFエキシマレーザー光が更に好ましい。また、露光量等の露光条件も、必要に応じて、適宜選択することができる。

[0268] [工程（2－3）]

工程（2－3）は、露光されたレジスト被膜を現像して、レジストパターンを形成する工程である。

具体的には、露光されたレジスト被膜を現像液で現像した後、洗浄、乾燥することによって、所定のレジストパターンが形成される。

[0269] 現像液は、使用されるレジスト組成物の種類に応じて、適宜選択することができる。

ポジ型化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト組成物の場合には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性水溶液等が挙げられる。

[0270] アルカリ性水溶液は、水溶性有機溶媒、界面活性剤等を適量添加したもの

であってもよい。

水溶性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロプロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメタノール等のアルコール類が挙げられる。

なお、これらの水溶性有機溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0271] 水溶性有機溶媒の含有量は、現像性が低下しないよう、また、露光部の現像残りが多くなならないよう、アルカリ性水溶液100体積部に対して、100体積部以下が好ましい。

[0272] 現像液としてアルカリ性水溶液を用いる場合、現像後にリンス液を用いて洗浄して乾燥することが好ましい。このリンス液としては、水が好ましく、超純水がより好ましい。

[0273] ネガ型化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト組成物の場合、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液等が挙げられる。

[0274] 現像液の濃度としては、露光領域を溶解し、且つ未露光領域を溶解させないようとする観点から、10質量%以下が好ましい。

[0275] 本実施形態に係るパターン形成方法では、工程(1)を経ることにより、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物を用いて、基板の上面側にシリコン含有膜を形成しているため、現像液による基板に対するダメージを抑

制することができる。

[0276] 工程（２－３）では、解像度、パターンプロファイル、現像性等を向上させるため、現像を行う前（即ち、工程（２－２）を行った後）に、ポストベークを行うことが好ましい。

[0277] ポストベークの温度は、使用されるレジスト組成物の種類に応じて、適宜設定することができるが、 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

[0278] <工程（３）>

工程（３）は、工程（２）にて得られたレジストパターンをマスクとした１又は複数回のエッチングにより、シリコン含有膜にパターンを形成する工程である。

[0279] 工程（３）において、エッチングとしては、ドライエッチング及びウェットエッチングのいずれも採用することができるが、ドライエッチングが好ましい。

[0280] ドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。

また、ドライエッチング時のソースガスとしては、エッチングされるケイ素含有膜の元素組成等により、適宜選択することができ、例えば、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス、 O_2 、 O_3 、 H_2O 等の酸素系ガス、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 NH_3 、 BCl_3 等の還元性ガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガス等が用いられ、これらのガスは混合して用いることもできる。ケイ素含有膜のドライエッチングには、通常、フッ素系ガスが用いられ、これに酸素系ガスと不活性ガスとを混合したものが好適に用いられる。

[0281] <工程（４）>

工程（４）は、工程（３）にて得られたシリコン含有膜に形成されたパターンをマスクとした１又は複数回のエッチングにより、基板にパターンを形

成する工程である。

[0282] 工程（４）において、エッチングとしては、ドライエッチング及びウェットエッチングのいずれも採用することができるが、ドライエッチングが好ましい。

ドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。

また、ドライエッチング時のソースガスとしては、被エッチ膜の元素組成にもよるが、 O_2 、 CO 、 CO_2 等の酸素原子を含むガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガス、 Cl_2 、 BCl_4 等の塩素系ガス、 H_2 、 NH_3 のガス等を使用することができる。

なお、これらのガスは、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、 N_2 と H_2 を組み合わせたガスなどが挙げられる。

[0283] 工程（４）では、後述する工程（６）を経ることにより、レジスト下層膜が形成された基板を用いた場合には、基板におけるレジスト下層膜部をエッチングしてパターンを形成し、得られたパターンをマスクとして、基板をエッチングしてパターンを形成することが好ましい。

[0284] なお、工程（４）におけるエッチングは、工程（３）にて記載したものと同様であるため、ここでは説明を割愛する。

[0285] <工程（５）>

工程（５）は、工程（４）を行った後に基板の上面側に残存するシリコン含有膜を、塩基性液によって剥離する工程である。これにより、レジストを確実に除去することが可能となる。

[0286] ウェット剥離に用いられる塩基性液は、塩基性である限り特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン

、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕－7－ウンデセン、1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕－5－ノネン等の塩基性水溶液等が挙げられる。

[0287] この中でも特に、基板へのダメージを回避する観点から、アンモニア水溶液が好ましい。

また、塩基性水溶液は、水溶性有機溶媒、界面活性剤等を適量添加したものであってもよい。更に、塩基性溶液であれば、水以外の有機溶媒を含む溶液であってもよい。

なお、水溶性有機溶媒については、工程（2－3）にて記載したものと同様であるため、ここでは説明を割愛する。

[0288] 前記塩基性溶液のpHとしては、7．5以上が好ましく、8．0以上がより好ましい。pHが7．5未満の場合は、シリコン含有膜が十分に除去されないおそれがある。

[0289] 本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物により形成されたシリコン含有膜は、ウェット剥離の際に剥離液として多用されているフッ素化合物を用いることなく、基板に対するダメージが少ない他の塩基性液を用いた場合でも、基板上の残留物を確実に除去することができるため、本実施形態に係るパターン形成方法を用いることで、基板に対するダメージを回避することが可能である。

[0290] ウェット剥離の方法としては、シリコン含有膜と塩基性溶液とが一定時間接触できる方法であれば特に限定されず、例えば、パターンが形成された基板を塩基性溶液に浸漬する方法、塩基性溶液を吹き付ける方法、塩基性溶液を塗布する方法等が挙げられる。これらの各方法の後、基板を水洗し、乾燥させるとよい。

[0291] なお、浸漬する方法における浸漬時間としては、例えば、0．2分～30分程度に設定することができる。しかし、浸漬時間を長くすると、基板へのダメージが出るおそれがあるため、20分以内に設定することが好ましく、

5分以内がより好ましい。

[0292] 工程（５）における設定温度は特に限定されないが、 $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。この温度が、 20°C 未満である場合、本発明の効果が十分に発現しないおそれがあり、 90°C を超えると、基板へのダメージが出るおそれがあるからである。

[0293] 本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物により形成されたシリコン含有膜は、ウェット剥離する際に、温度条件を高温に設定する必要がないため、本実施形態に係るパターン形成方法を用いることで、熱による基板へのダメージも軽減することが可能である。

[0294] <工程（６）>

工程（６）は、基板上にレジスト下層膜を形成する工程である。本発明では、必要に応じて、工程（６）を行うことができる。

工程（６）を行うこととした場合、工程（６）の後に、前述した工程（１）を行い、工程（１）において、レジスト下層膜上にシリコン含有膜形成用組成物を用いてシリコン含有膜を形成することとなる。

[0295] レジスト下層膜としては、例えば、「NFC HM8005」〔ＪＳＲ社製〕等の商品名で市販されている材料等を用いて形成することができる。

[0296] レジスト下層膜の形成方法は特に限定されず、例えば、レジスト下層膜形成用の材料を基板上に、スピンコート法等の公知の方法により塗布して形成された塗膜を、露光及び／又は加熱することにより硬化して形成することができる。

この露光に用いられる放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 γ 線、分子線、イオンビーム等が挙げられる。

[0297] また、塗膜を加熱する際の温度は、特に限定されないが、 $90\sim 550^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $90\sim 450^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $90\sim 300^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましい。

[0298] レジスト下層膜の膜厚は特に限定されないが、 $50\sim 20000\text{nm}$ であることが好ましい。

実施例

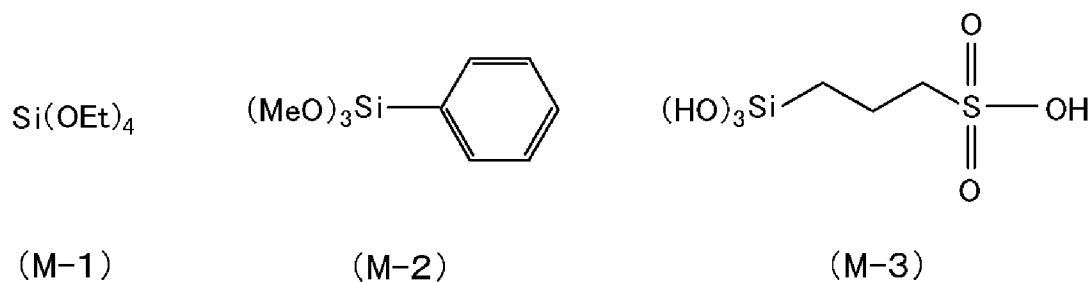
[0299] 以下、実施例を説明する。なお、以下に示す実施例は、本実施形態の代表的な実施例の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0300] 1-1. (A) ポリシロキサンの合成

以下に示す各合成例においては、下記化学式 (M-1) ~ (M-9) に示す化合物を単量体として用いて、(A) ポリシロキサンの合成を行った。

[0301]

[化32]



[0303] <合成例 1 : (A-1) ポリシロキサン>

シュウ酸 0.45 g を水 21.6 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、化学式 (M-1) に示す化合物 10.65 g、化学式 (M-2) に示す化合物 3.41 g、化学式 (M-3) に示す化合物 2.01 g、及びプロピレングリコール-1-エチルエーテル 53.5 g を入れたフラスコに、冷却管と、調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて 60℃ に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応により生成したメタノールを除去して樹脂溶液 45.4 g を得た。

この樹脂溶液中における固形分を (A-1) ポリシロキサンとした。

[0304] 得られた樹脂溶液中の固形分の含有割合は、焼成法により測定した結果、7.0% であった。また、固形分の重量平均分子量 (Mw) は 2000 であった。

[0305] なお、本実施例におけるポリシロキサンの固形分濃度及び重量平均分子量 (Mw) の測定は、下記の方法により行った。

[0306] [ポリシロキサンの固形分濃度の測定]

樹脂溶液 0.5 g を 30 分間 250℃ で焼成することで、樹脂溶液 0.5 g に対する固形分の重量を測定してポリシロキサンの固形分濃度 (質量%) を求めた。

[0307] [ポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) の測定]

GPC カラム [東ソー社製] (商品名「G2000HXL」2 本、商品名「G3000HXL」1 本、商品名「G4000HXL」1 本) を使用し、流量: 1.0 mL/分、溶出溶媒: テトラヒドロフラン、カラム温度: 40℃ の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によりポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) を測定した。

[0308] <合成例 2~7 : (A-2) ~ (A-7) ポリシロキサン、(E-1) 共重

合体＞

(A-2)～(A-7)ポリシロキサン、(E-1)共重合体は、表1に示す各単量体を、表1に示す配合量で用いた以外は、合成例1と同様の手法により合成した。

[0309] ＜比較合成例1及び2：(AR-1)及び(AR-2)ポリシロキサン＞

(AR-1)及び(AR-2)ポリシロキサンは、表1に示す各単量体を、表1に示す配合量で用いた以外は、合成例1と同様の手法により合成した。

[0310] なお、合成例2～7、比較合成例1及び2において得られた樹脂溶液における単量体の使用量、固形分濃度、及び固形分の重量平均分子量(Mw)は、合成例1と同様に測定した。

[0311] ＜結果＞

合成例1～7、比較合成例1及び2において得られた樹脂溶液における単量体の使用量、固形分濃度、及び固形分の重量平均分子量(Mw)について、表1に示す。

なお、表1及び2には、各単量体の使用量により求められる樹脂組成(理論値、単位：mol%)を併記した。

[0312]

[表1]

		ポリシロキサン 共重合体	使用化合物	樹脂組成 (mol%)	Mw	固形分濃度 (質量%)
合 成 例	1	A-1	M-1	75	2000	7
			M-2	10		
			M-3	15		
	2	A-2	M-1	75	2000	7
			M-2	10		
			M-4	15		
	3	A-3	M-1	75	2000	7
			M-2	10		
			M-5	15		
	4	A-4	M-1	75	2000	7
			M-2	10		
			M-6	15		
	5	A-5	M-1	75	2000	7
			M-2	10		
			M-7	15		
	6	A-6	M-1	75	2000	7
			M-2	10		
			M-8	15		
	7	E-1	M-1	50	2000	7
			M-9	50		
比 較 合 成 例	1	AR-1	M-1	90	2000	7
			M-2	10		
	2	AR-2	M-1	75	2000	7
			M-2	10		
			M-9	15		

[0313] 1-2. シリコン含有膜形成用組成物の調製

前述の各合成例で得られた(A-1)～(A-6)ポリシロキサン、(E-1)共重合体、及び前述の各比較合成例で得られた(AR-1)及び(AR-2)ポリシロキサン及び(D)溶媒を用いて、以下に示すように、実施例1～8及び比較例1及び2のシリコン含有膜形成用組成物を調製した。

なお、本実施例において、「部」とあるのは、全て質量部を示す。

[0314] <実施例 1>

表 2 に示すように、合成例 1 で得られた (A-1) ポリシロキサン 1. 10 部を、(D-1) 溶媒 69. 16 部に溶解させた後、この溶液を孔径 0. 2 μm のフィルターでろ過して、実施例 1 のシリコン含有膜形成用組成物を得た。

[0315] <実施例 2～8 及び比較例 1 及び 2>

表 2 に示す割合で各成分を用いる以外は、実施例 1 と同様の手法により、実施例 2～8、比較例 1 及び 2 のシリコン含有膜形成用組成物を調製した。なお、表 2 中、比較例 1 及び 2 の (E-2) 共重合体としては、プロピレングリコールエチルエーテルを用いた。

[0316] [表2]

		(A)ポリシロキサン		(E)他の共重合体		(D)溶剤	
		種類	使用量(部)	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)
実施例	1	A-1	1.20	—	—	D-1	98.8
	2	A-2	1.20	—	—	D-1	98.8
	3	A-3	1.20	—	—	D-1	98.8
	4	A-4	1.20	—	—	D-1	98.8
	5	A-5	1.20	—	—	D-1	98.8
	6	A-6	1.20	—	—	D-1	98.8
	7	A-1	1.00	E-1	0.20	D-1	98.8
	8	A-5	1.00	E-1	0.20	D-1	98.8
比較例	1	AR-1	1.00	E-2	0.20	D-1	98.8
	2	AR-2	1.00	E-2	0.20	D-1	98.8

[0317] 1-3. シリコン含有膜形成用組成物の評価

前述のようにして得られた実施例 1～8 及び比較例 1 及び 2 の各ポジ型シリコン含有膜形成用組成物を用いてシリコン含有膜付き基板を形成し、以下の各種評価を行った。

[0318] 基板の形成方法について、以下に示す。

前述のようにして得られた各シリコン含有膜形成用組成物をシリコンウェ

ハ（基板）上に、スピコート法により塗布した。

その後、大気雰囲気下にて、温度220℃及び時間60sのベーク条件でベークし、膜厚30nmのシリコン含有膜を形成し、基板上にシリコン含有膜が形成された「シリコン含有膜付き基板」を得た。

[0319] <溶媒耐性>

前述のようにして得られた基板を、シクロヘキサノン（室温）に10秒間浸漬した。

浸漬前後の膜厚を、分光エリプソメーターUV1280E〔KLA-TEK COR社製、以下同様。〕を用いて測定し、測定値から膜厚変化率を算出した。

溶媒耐性は、膜厚変化率が1%未満の場合は「A」（良好）と、1%以上の場合は「B」（不良）と評価した。

[0320] <TMAH現象液耐性>

前述のようにして得られた基板を、2.38%TMAH現象液（室温）に60秒間浸漬した。

浸漬前後の膜厚を、分光エリプソメーターUV1280Eを用いて測定し、測定値から膜厚変化率を算出した。

TMAH現象液耐性は、膜厚変化率が1%未満の場合は「A」（良好）と、1%以上の場合は「B」（不良）と評価した。

[0321] <塩基性液剥離性能>

前述のようにして得られた基板を、65℃に加温した（a）塩基性液（25%アンモニア水溶液：30%過酸化水素水溶液：水＝1：1：5混合水溶液）、（b）塩基性液（9%アンモニア水溶液）に5分間浸漬した。

浸漬前後の膜厚を、分光エリプソメーターUV1280Eを用いて測定した。

塩基性液剥離性能は、基板上に形成されたシリコン含有膜が3分以内で剥離可能な場合は「A」、3～5分間で剥離可能場合は「B」、5分以上で剥離可能な場合は「C」と評価した。

[0322] <結果>

実施例 1 ～ 8、比較例 1 及び 2 の各ポジ型シリコン含有膜形成用組成物について、溶媒耐性、TMAH 現像液耐性、及び塩基性液剥離性能の各項目の評価結果を表 3 に示す。

[0323] [表3]

		溶媒耐性	TMAH 現象液耐性	塩基性液剥離性能	
				(a)	(b)
実施例	1	A	A	A	A
	2	A	A	A	A
	3	A	A	A	A
	4	A	A	A	A
	5	A	A	A	A
	6	A	A	A	A
	7	A	A	A	A
	8	A	A	A	A
比較例	1	A	A	C	C
	2	A	A	C	C

[0324] <考察>

表 3 から明らかなように、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、溶媒耐性、及び TMAH 現像液耐性に優れていることが判明した。

また、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、優れた塩基性液剥離性能を有していることも判明した。

[0325] 2-1. (A) ポリシロキサン合成

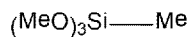
以下に示す各合成例においては、下記化学式 (M-10) ～ (M-21) に示す化合物を単量体として用いて、(A) ポリシロキサンの合成を行った。

[0326]

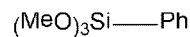
[化33]



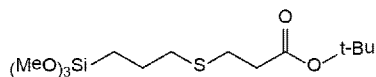
(M-10)



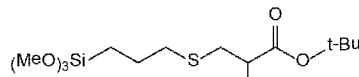
(M-11)



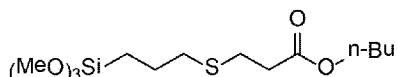
(M-12)



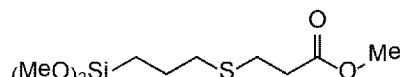
(M-13)



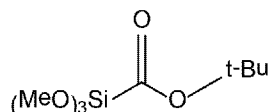
(M-14)



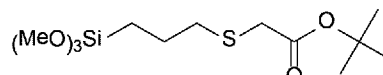
(M-15)



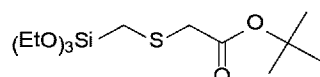
(M-16)



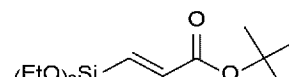
(M-17)



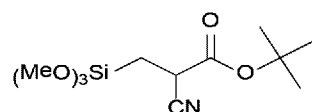
(M-18)



(M-19)



(M-20)



(M-21)

[0327] なお、化学式 (M-10) に示す化合物は、本明細書中における構造単位 (I I I) を与える化合物であり、化学式 (M-11) 及び (M-12) に示す化合物は、構造単位 (I V) を与える化合物であり、化学式 (M-13) ~ (M-21) に示す化合物は、構造単位 (I I) を与える化合物である。

[0328] <合成例 8 : (A-7) ポリシロキサン>

シュウ酸 0.45 g を水 21.6 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、化学式 (M-10) に示す化合物 10.65 g、化学式 (M-11) に示す化合物 3.41 g、化学式 (M-13) に示す化合物 2

、 0.1 g、及びプロピレングリコール-1-エチルエーテル 53.5 g を入れたフラスコに、冷却管と、調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて 60℃ に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応により生成したメタノールを除去して樹脂溶液 45.4 g を得た。

この樹脂溶液中における固形分を (A-7) ポリシロキサンとした。

[0329] 得られた樹脂溶液中の固形分の含有割合は、焼成法により測定した結果、7.0% であった。また、固形分の重量平均分子量 (Mw) は 2000 であった。

[0330] なお、本実施例におけるポリシロキサンの固形分濃度及び重量平均分子量 (Mw) の測定は、1-1. (A) ポリシロキサンの合成で述べた方法と同様の方法により行った。

[0331] <合成例 9 : (A-8) ポリシロキサン>

シュウ酸 1.31 g を水 11.88 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、化学式 (M-10) に示す化合物 28.87 g、化学式 (M-11) に示す化合物 3.93 g、化学式 (M-13) に示す化合物 12.85 g、及びメタノール 33.28 g を入れたフラスコに、冷却管と、調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて 60℃ に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 223.00 g を追加してエバポレーターにセットし、メタノールを除去して樹脂溶液 105.0 g を得た。

この樹脂溶液中における固形分を (A-8) ポリシロキサンとした。

[0332] <合成例 10~25 : (A-9) ~ (A-24) ポリシロキサン>

(A-9)、(A-11)、(A-13)、(A-15)、(A-17) 及び (A-19) ポリシロキサンは、表 4 及び 5 に示す各単量体を、表 4 及

び5に示す配合量で用いた以外は、合成例8と同様の手法により合成した。

(A-10)、(A-12)、(A-14)、(A-16)、(A-18)、(A-20)、(A-21)、(A-22)、(A-23)及び(A-24)ポリシロキサンは、表4及び5に示す各単量体を、表4及び5に示す配合量で用いた以外は、合成例9と同様の手法により合成した。

[0333] <比較合成例3及び4：(AR-3)及び(AR-4)ポリシロキサン>

(AR-3)ポリシロキサンは、表5に示す各単量体を、表5に示す配合量で用いた以外は、合成例1と同様の手法により合成した。

(AR-4)ポリシロキサンは、表5に示す各単量体を、表5に示す配合量で用いた以外は、合成例9と同様の手法により合成した。

[0334] なお、合成例9～25及び比較合成例3及び4において得られた樹脂溶液における単量体の使用量、固形分濃度、及び固形分の重量平均分子量(M_w)は、合成例8と同様に測定した。

[0335] <結果>

合成例8～25及び比較合成例3及び4において得られた樹脂溶液における単量体の使用量、固形分濃度、及び固形分の重量平均分子量(M_w)について、表4及び5に示す。

なお、表4及び5には、各単量体の使用量により求められる樹脂組成(理論値、単位：mol%)を併記した。

[0336]

[表4]

		(A)ポリシロキサン	使用化合物	樹脂組成 (mol%)	Mw	固形分濃度 (質量%)
合成例	8	A-7	M-10	80	2000	7
			M-11	10		
			M-13	10		
	9	A-8	M-10	70	2000	7
			M-11	10		
			M-13	20		
	10	A-9	M-10	80	2000	7
			M-11	10		
			M-14	10		
	11	A-10	M-10	70	2000	7
			M-11	10		
			M-14	20		
	12	A-11	M-10	80	2000	7
			M-11	10		
			M-15	10		
	13	A-12	M-10	70	2000	7
			M-11	10		
			M-15	20		
	14	A-13	M-10	80	2000	7
			M-11	10		
			M-16	10		
	15	A-14	M-10	70	2000	7
			M-11	10		
			M-16	20		

[0337]

[表5]

		(A)ポリシロキサン	使用化合物	樹脂組成 (mol%)	Mw	固形分濃度 (質量%)
合 成 例	16	A-15	M-10	80	2000	7
			M-11	10		
			M-17	10		
	17	A-16	M-10	70	2000	7
			M-11	10		
			M-17	20		
	18	A-17	M-10	61	2000	7
			M-11	14		
			M-12	5		
			M-13	10		
	19	A-18	M-10	71	2000	7
			M-11	14		
			M-12	5		
			M-13	20		
	20	A-19	M-10	61	2000	7
			M-11	14		
			M-12	5		
			M-15	10		
	21	A-20	M-10	71	2000	7
			M-11	14		
			M-12	5		
			M-15	20		
	22	A-21	M-10	75	2000	7
			M-12	15		
			M-18	10		
	23	A-22	M-10	75	2000	7
			M-12	15		
			M-19	10		
	24	A-23	M-10	75	2000	7
			M-12	15		
			M-20	10		
	25	A-24	M-10	75	2000	7
			M-12	15		
			M-21	10		
比 較 合 成 例	3	AR-3	M-10	90	2000	7
			M-11	10		
	4	AR-4	M-10	81	2000	7
			M-11	14		
			M-12	5		

[0338] 2-2. シリコン含有膜形成用組成物の調製

(1) シリコン含有膜形成用組成物の調製 1

前述の各合成例で得られた (A-7) ~ (A-24) ポリシロキサン並びに前述の各比較合成例で得られた (AR-3) 及び (AR-4) ポリシロキサンと、(E) 他のポリシロキサン、(C) 酸発生化合物及び (D) 溶媒と、を用いて、以下に示すように、実施例 9 ~ 26 及び比較例 3 及び 4 のシリコン含有膜形成用組成物を調製した。

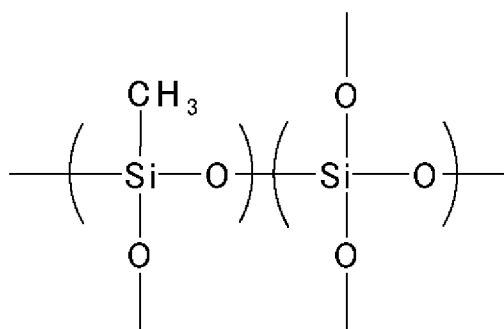
なお、本実施例において、「部」とあるのは、全て質量部を示す。

[0339] <実施例 9>

表 6 に示すように、合成例 8 で得られた (A-7) ポリシロキサン 1.10 部、(E-3) 他のポリシロキサン 0.10 部及び (C-1) 酸発生化合物 0.01 部を、(D-2) 溶媒 69.16 部及び (D-3) 溶媒 29.63 部に溶解させた後、この溶液を孔径 0.2 μm のフィルターでろ過して、実施例 1 のシリコン含有膜形成用組成物を得た。

[0340] 表 6 における (E-3) 他のポリシロキサンは、下記化学式に示す重合体を用いた。

[0341] [化 34]



[0342] また、表 6 における (C-1) 酸発生化合物、(D-2) 溶媒及び (D-3) 溶媒は、以下のものを用いた。

C-1 : 1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

D-2 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

D-3：プロピレングリコールモノエチルエーテル

[0343] <実施例 10～26 及び比較例 3 及び 4>

表 6 に示す割合で各成分を用いる以外は、実施例 9 と同様の手法により、実施例 10～26 及び比較例 3 及び 4 のシリコン含有膜形成用組成物を調製した。

[0344] [表6]

		(A)ポリシロキサン		(E)他のポリシロキサン		(C)酸発生化合物		(D)溶剤			
		種類	使用量(部)	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)
実施例	9	A-7	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	10	A-8	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	11	A-9	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	12	A-10	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	13	A-11	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	14	A-12	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	15	A-13	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	16	A-14	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	17	A-15	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	18	A-16	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	19	A-17	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	88.91	D-3	9.88
	20	A-18	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	88.91	D-3	9.88
	21	A-19	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	88.91	D-3	9.88
	22	A-20	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	88.91	D-3	9.88
	23	A-21	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	88.91	D-3	9.88
	24	A-22	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	88.91	D-3	9.88
	25	A-23	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	88.91	D-3	9.88
	26	A-24	0.95	E-3	0.25	C-1	0.01	D-2	88.91	D-3	9.88
比較例	3	AR-3	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63
	4	AR-4	1.10	E-3	0.10	C-1	0.01	D-2	69.16	D-3	29.63

[0345] (2) シリコン含有膜形成用組成物の調製 2

前述の各合成例で得られた (A-7) ～ (A-24) ポリシロキサン並びに前述の各比較合成例で得られた (AR-3) 及び (AR-4) ポリシロキサンと、(C) 酸発生化合物及び (D) 溶媒と、を用いて、以下に示すように、実施例 27～44 及び比較例 5 及び 6 のシリコン含有膜形成用組成物を調製した。

[0346] <実施例 27>

表 7 に示すように、合成例 1 で得られた (A-7) ポリシロキサン 1.20 部及び (C-1) 酸発生化合物 0.01 部を、(D-2) 溶媒 69.16 部及び (D-3) 溶媒 29.60 部に溶解させた後、この溶液を孔径 0.2

μm のフィルターでろ過して、実施例23のシリコン含有膜形成用組成物を得た。

[0347] なお、表7における(C-1)酸発生化合物、(D-2)溶媒及び(D-3)溶媒は、表6における(C-1)酸発生化合物、(D-2)溶媒及び(D-3)溶媒と同様のものを用いた。

[0348] <実施例28～44及び比較例5及び6>

表7に示す割合で各成分を用いる以外は、実施例27と同様の手法により、実施例28～44、比較例5及び6のシリコン含有膜形成用組成物を調製した。

[0349] [表7]

		(A)ポリシロキサン		(C)酸発生化合物		(D)溶剤			
		種類	使用量(部)	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)
実施例	27	A-7	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	28	A-8	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	29	A-9	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	30	A-10	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	31	A-11	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	32	A-12	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	33	A-13	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	34	A-14	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	35	A-15	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	36	A-16	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	37	A-17	1.20	C-1	0.01	D-2	98.79	D-3	0.00
	38	A-18	1.20	C-1	0.01	D-2	98.79	D-3	0.00
	39	A-19	1.20	C-1	0.01	D-2	98.79	D-3	0.00
	40	A-20	1.20	C-1	0.01	D-2	98.79	D-3	0.00
	41	A-21	1.20	C-1	0.01	D-2	98.79	D-3	0.00
	42	A-22	1.20	C-1	0.01	D-2	98.79	D-3	0.00
	43	A-23	1.20	C-1	0.01	D-2	98.79	D-3	0.00
	44	A-24	1.20	C-1	0.01	D-2	98.79	D-3	0.00
比較例	5	AR-3	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60
	6	AR-4	1.20	C-1	0.01	D-2	69.19	D-3	29.60

[0350] 2-3. シリコン含有膜形成用組成物の評価

前述のようにして得られた実施例9～44及び比較例3～6の各シリコン含有膜形成用組成物を用いてシリコン含有膜付き基板を形成し、以下の各種評価を行った。

[0351] 基板の形成方法について、以下に示す。

前述のようにして得られた各シリコン含有膜形成用組成物をシリコンウェハ（基板）上に、スピコート法により塗布した。

その後、大気雰囲気下にて、温度 220℃及び時間 60 s のベーク条件でベークし、膜厚 30 nm のシリコン含有膜を形成し、基板上にシリコン含有膜が形成された「シリコン含有膜付き基板」を得た。

[0352] 溶媒耐性、TMAH 現象液耐性、及び塩基性液剥離性能は、1-3. シリコン含有膜形成用組成物の評価で述べた方法と同様の方法により評価した。

[0353] <有機現象液耐性>

前述のようにして得られた基板を、有機現象液（酢酸ブチル、室温）に 60 秒間浸漬した。

浸漬前後の膜厚を、分光エリプソメーター UV 1280E を用いて測定し、測定値から膜厚変化率を算出した。

有機現象液耐性は、膜厚変化率が 1%未満の場合は「A」（良好）と、1%以上の場合は「B」（不良）と評価した。

[0354] <結果>

実施例 9～26、比較例 3 及び 4 の各シリコン含有膜形成用組成物について、溶媒耐性、TMAH 現象液耐性、及び塩基性液剥離性能の各項目の評価結果を表 8 に示す。

[0355]

[表8]

		溶媒耐性	TMAH現象液耐性	塩基性液剥離性能	
				(a)	(b)
実施例	9	A	A	A	A
	10	A	A	A	A
	11	A	A	A	A
	12	A	A	A	A
	13	A	A	A	A
	14	A	A	A	A
	15	A	A	A	A
	16	A	A	A	A
	17	A	A	A	A
	18	A	A	A	A
	19	A	A	A	A
	20	A	A	A	A
	21	A	A	A	A
	22	A	A	A	A
	23	A	A	A	A
	24	A	A	A	A
	25	A	A	A	A
	26	A	A	A	A
比較例	3	A	A	C	C
	4	A	A	C	C

[0356] 実施例27～44、比較例5及び6の各シリコン含有膜形成用組成物について、溶媒耐性、有機現像液耐性及び塩基性液剥離性能の各項目の評価結果を表9に示す。

[表9]

		溶媒耐性	有機現像液耐性	塩基性液剥離性能	
				(a)	(b)
実施例	27	A	A	A	A
	28	A	A	A	A
	29	A	A	A	A
	30	A	A	A	A
	31	A	A	A	A
	32	A	A	A	A
	33	A	A	A	A
	34	A	A	A	A
	35	A	A	A	A
	36	A	A	A	A
	37	A	A	A	A
	38	A	A	A	A
	39	A	A	A	A
	40	A	A	A	A
	41	A	A	A	A
	42	A	A	A	A
	43	A	A	A	A
	44	A	A	A	A
比較例	5	A	A	B	B
	6	A	A	B	B

[0357] <考察>

表8及び9から明らかなように、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、溶媒耐性、及び、TMAH現像液耐性或いは有機現像液耐性に優れていることが判明した。

更に、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、優れた塩基性液剥離性能を有していることも判明した。

[0358] 3-1. (A) ポリシロキサン合成

下記のシラン化合物を用いて、[A] ポリシロキサンを合成した。

M-22 : テトラメトキシシラン

M-23 : フェニルトリメトキシシラン

M-24 : 4-メチルフェニルトリメトキシシラン

M-25 : メチルトリメトキシシラン

[0359] なお、本実施例におけるポリシロキサン（A-25）の固形分濃度及び重量平均分子量（M_w）の測定は、1-1.（A）ポリシロキサンの合成で述べた方法と同様の方法により行った。

[0360] [合成例26 : ポリシロキサン（A-25）]

シュウ酸1.28gを水12.85gに加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、（M-22）25.05g（90モル%）、（M-23）3.63g（10モル%）及びメタノール43.21gを入れたフラスコに、冷却管及び上記シュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、上記フラスコをオイルバスにて60℃に加熱した後、上記シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート129.00gを上記反応溶液に追加してエバポレーターにセットし、残存する水及び生成したメタノールを除去して固形分としてのポリシロキサン（A-25）を含む溶液86.0gを得た。

上記溶液中のポリシロキサン（A-25）の固形分濃度は18.0質量%、ポリシロキサン（A-25）のM_wは2,000であった。

[0361] [合成例27 : ポリシロキサン（A-26）]

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.92gを水8.75gに加熱溶解させて、テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液を調製した。その後、上記テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液11.67g、水4.53g及びメタノール20gを入れたフラスコに、冷却管並びに（M-22）10.66g（70モル%）、（M-24）2.12g（10モル%）、（M-25）2.72g（20モル%）及びメタノール20gからなるメタノール溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、上記フラスコをオイルバスに

て50℃に加熱した後、上記メタノール溶液をゆっくり滴下し、50℃で2時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷した。その後、無水マレイン酸4.39gを、水16.14g及びメタノール16.14gに溶解させて別途調製したマレイン酸メタノール溶液36.67gに対し、上述のように放冷した反応溶液を滴下し、30分間攪拌した。次いで、4-メチル-2-ペンテノン50gを添加してからエバポレーターにセットし、残存する水、反応溶媒及び反応により生成したメタノールを除去して4-メチル-2-ペンテノン樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を分液ロートへ移してから、水80gを添加して1回目の水洗を行い、水40gを添加して2回目の水洗を行った。その後、分液ロートからフラスコへ移した4-メチル-2-ペンテノン樹脂溶液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50gを添加してからエバポレーターにセットし、4-メチル-2-ペンテノン除去して固形分としてのポリシロキサン(A-26)を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液51gを得た。

上記溶液中のポリシロキサン(A-26)の固形分濃度は14.5質量%、ポリシロキサン(A-26)のMwは4,000であった。

[0362] [合成例28～30：ポリシロキサン(A-27)～(A-29)]

[A] ポリシロキサンを与える各単量体を表1に示す使用量で用いた以外は、合成例26と同様の手法にて、ポリシロキサン(A-27)～(A-29)を含む溶液を合成した。

なお、得られた各[A]ポリシロキサンを含む溶液中の[A]ポリシロキサンの固形分濃度及び[A]ポリシロキサンのMwは、表10に示す。

[0363] [合成例31：ポリシロキサン(A-30)]

シュウ酸1.28gを水12.85gに加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、(M-22)13.92g(50モル%)、(M-25)18.15g(50モル%)及び2,6-ジメチル-7-オクテン-2-オール57.19gを入れたフラスコに、冷却管及び上記シュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、上記フラスコをオイルバスにて

60℃に加熱した後、上記シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、残存する水及び生成したメタノールを除去して固形分としてのポリシロキサン（A-30）を含む溶液97.3gを得た。

上記溶液中のポリシロキサン（A-30）の固形分濃度は18.0質量%、ポリシロキサン（A-30）のMwは2,000であった。

[0364] <結果>

合成例26～31において得られた樹脂溶液における単量体の使用量、固形分濃度、及び固形分の重量平均分子量（Mw）について、表10に示す。

なお、表10には、各単量体の使用量により求められる樹脂組成（理論値、単位：モル%）を併記した。

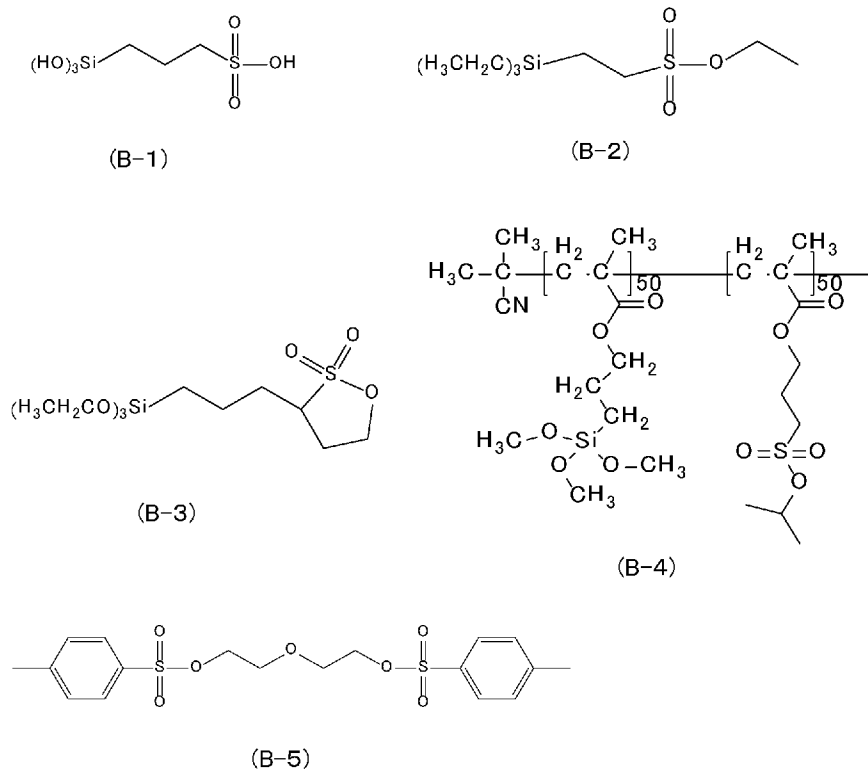
[0365] [表10]

		[A]ポリシロキサン	[A]ポリシロキサン を与える単量体		固形分濃度 (質量%)	Mw
			種類	使用量(モル%)		
合 成 例	26	A-25	M-22	90	18.0	2,000
			M-23	10		
	27	A-26	M-22	70	14.5	4,000
			M-24	10		
			M-25	20		
	28	A-27	M-22	75	18.5	2,000
			M-23	10		
			M-25	15		
	29	A-28	M-22	80	16.7	1,900
			M-24	5		
			M-25	15		
	30	A-29	M-22	80	16.2	1,900
			M-19	3		
			M-23	5		
			M-25	12		
	31	A-30	M-22	50	18.0	2,000
			M-25	50		

[0366] 3-2. (B) 化合物

(B) 化合物として、下記化学式 (B-1) ~ (B-5) で表される化合物を用いた。なお、化合物 (B-4) (「重合体 (B-4)」ともいう) は、下記の方法で合成した。

[0367] [化35]

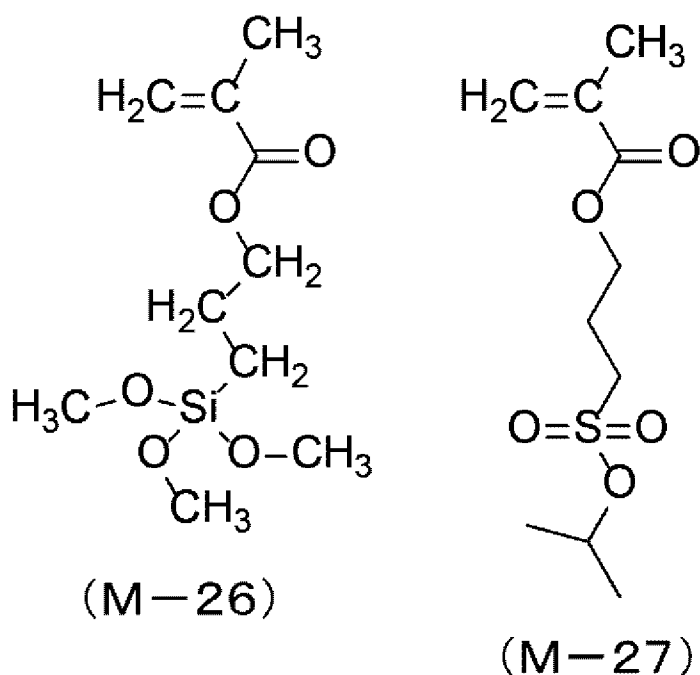


[0368] [重合体 B-4 の合成]

下記化合物 (M-26) 3.49 g (50 モル%)、化合物 (M-27) 7.03 g (50 モル%) をアセトニトリル 10.49 g に溶解し、ラジカル重合開始剤としての AIBN 0.23 g (全単量体に対して 5 モル%) を添加して単量体溶液を調製した。次いで 20 g のアセトニトリルを入れた 100 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージした後、攪拌しながら 80℃ に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗にて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合反応終

了後、重合反応液を水冷して30℃以下に冷却した。その後、ヘキサン/アセトニトリル/イソプロピルアルコール=105g/5.25g/39.38gの混合液を用いて抽出洗浄し、さらにヘキサン/アセトニトリル/イソプロピルアルコール=105g/13.13g/19.69gの混合液を用いて抽出洗浄を2回実施した。プロピレングリコールモノエチルエーテルを74.67gの加え減圧濃縮をし、固形分濃度13%の重合体（B-4）溶液を合成した（37.3g、収率64%）。重合体（B-4）のMwは10,000であった。

[0369] [化36]



[0370] 3-3. シリコン含有膜形成用組成物の調製

前述の各合成例で得られた（A-25）～（A-30）ポリシロキサン、（B-1）～（B-5）化合物及び（D）溶媒を用いて、以下に示すように、実施例37～47及び比較例7及び8のシリコン含有膜形成用組成物を調製した。

なお、本実施例において、「部」とあるのは、全て質量部を示す。

[0371] <実施例37>

表11に示すように、合成例22で得られた（A-25）ポリシロキサン

1. 0部及び(B-1)化合物0.3部を(D-4)溶媒98.7部に溶解させた後、この溶液を孔径0.2 μ mのフィルターでろ過して、実施例1のシリコン含有膜形成用組成物を得た。

[0372] <実施例46～55及び比較例7及び8>

表11に示す割合で各成分を用いる以外は、実施例45と同様の手法により、実施例46～55、比較例7及び8のシリコン含有膜形成用組成物を調製した。

[0373] [表11]

		(A)ポリシロキサン		(B)化合物		(D)溶剤	
		種類	使用量(部)	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)
実施例	45	A-25	1.0	B-1	0.3	D-4	98.7
	46	A-25	1.0	B-2	0.3	D-4	98.7
	47	A-25	1.0	B-3	0.3	D-4	98.7
	48	A-25	1.0	B-1	0.2	D-4	98.8
	49	A-25	1.0	B-2	0.1	D-4	98.9
	50	A-26	1.0	B-1	0.3	D-4	98.7
	51	A-27	1.0	B-1	0.3	D-4	98.7
	52	A-28	1.0	B-1	0.3	D-4	98.7
	53	A-29	1.0	B-1	0.3	D-4	98.7
	54	A-25	0.8	B-4	0.3	D-4	98.7
		A-30	0.2				
	55	A-25	0.8	B-5	0.3	D-4	98.7
		A-30	0.2				
比較例	7	A-25	1.3	—	—	D-4	98.7
	8	A-26	1.3	—	—	D-4	98.7

[0374] 3-4. シリコン含有膜形成用組成物の評価

前述のようにして得られた実施例45～55及び比較例7及び8の各ポジ型シリコン含有膜形成用組成物を用いてシリコン含有膜付き基板を形成し、以下の各種評価を行った。

[0375] 基板の形成方法について、以下に示す。

前述のようにして得られた各シリコン含有膜形成用組成物をシリコンウェ

ハ（基板）上に、スピコート法により塗布した。

その後、大気雰囲気下にて、温度 220℃及び時間 60 s のベーク条件でベークし、膜厚 30 nm のシリコン含有膜を形成し、基板上にシリコン含有膜が形成された「シリコン含有膜付き基板」を得た。

[0376] 溶媒耐性、TMAH 現象液耐性、及び塩基性液剥離性能は、1-3. シリコン含有膜形成用組成物の評価で述べた方法と同様の方法により評価した。

[0377] <結果>

実施例 45～55 及び比較例 7 及び 8 の各ポジ型シリコン含有膜形成用組成物について、溶媒耐性、TMAH 現象液耐性及び塩基性液剥離性能の各項目の評価結果を表 12 に示す。

[0378] [表12]

		溶剤耐性	TMAH耐性	塩基性液剥離性能	
				(a)	(b)
実施例	45	A	A	A	A
	46	A	A	A	A
	47	A	A	A	A
	48	A	A	A	A
	49	A	A	A	A
	50	A	A	A	A
	51	A	A	A	A
	52	A	A	A	A
	53	A	A	A	A
	54	A	A	A	A
	55	A	A	A	A
比較例	7	A	A	B	B
	8	A	A	C	C

[0379] <考察>

表 12 から明らかなように、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、溶媒耐性、及び、TMAH 現象液耐性に優れていることが判明した。

また、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物は、優れた塩基性液剥離性能を有していることも判明した。

産業上の利用可能性

- [0380] 本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法は、多層レジストプロセスに好適に用いることができる。多層レジストプロセスにおいて好適に用いることができる。また、多層レジストプロセスの中でも、90nmよりも微細な領域（ArF、液浸露光でのArF、F₂、EUV、ナノインプリント）での多層レジストプロセスを用いたパターン形成において、特に好適に用いることができる。
- [0381] また、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物により形成されるシリコン含有膜は、優れた塩基性液剥離性能を示す。そのため、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法は、剥離液の中でも、特に、塩基性液により、ウェット剥離を行う工程を含む多層レジストプロセスを用いたパターン形成において、好適に用いることができる。
- [0382] 更に、本実施形態に係るシリコン含有膜形成用組成物により形成されたシリコン含有膜は、ウェット剥離の際に剥離液として多用されているフッ素化合物を用いることなく、基板に対するダメージが少ない他の塩基性剥離液を用いた場合でも、基板上の残留物を確実に除去することができるため、基板に対するダメージを回避することが可能である。加えて、該シリコン含有膜をウェット剥離する際に、温度条件を高温に設定する必要がなく、熱による基板へのダメージも軽減することが可能である。

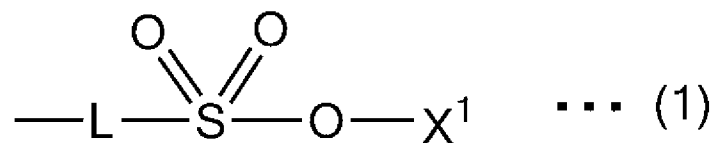
請求の範囲

[請求項1]

レジスト下層膜表面にシリコン含有膜を形成し、該シリコン含有膜を塩基性液によって剥離する工程を含む多層レジストプロセスに用いるシリコン含有膜形成用組成物であって、

下記一般式（１）で表される部分構造及び下記一般式（２）で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物を含むことを特徴とする、シリコン含有膜形成用組成物。

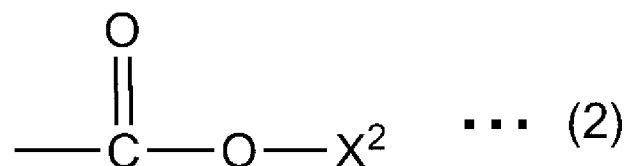
[化1]



（式（１）中、L、 $\text{---SO}_2\text{---O---}$ 及び X^1 が環を構成しない場合、Lは単結合又は２価の有機基であり、 X^1 は水素原子又は１価の有機基である。

L、 $\text{---SO}_2\text{---O---}$ 及びXが環を構成する場合、Lは３価の有機基であり、 X^1 は２価の有機基である。（なお、*はOと X^1 との結合位置を示す。））

[化2]



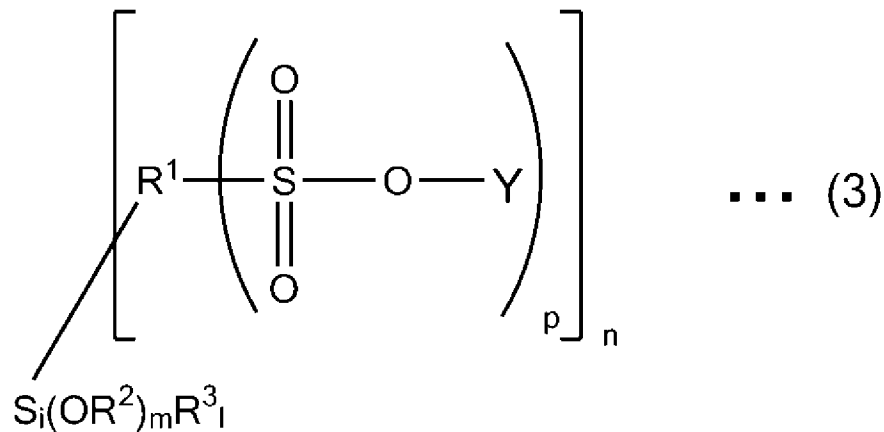
（式（２）中、 X^2 は水素原子又は１価の有機基である。）

[請求項2]

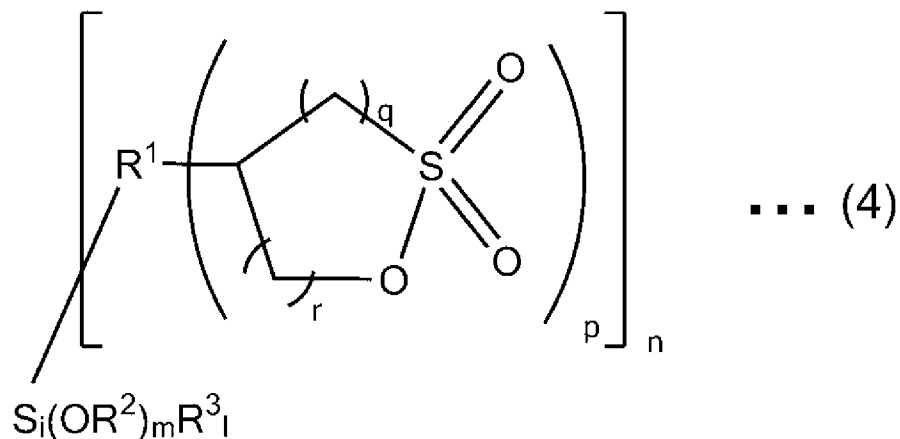
前記一般式（１）で表される部分構造及び前記一般式（２）で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が、（A）前記一般式（１）で表される部分構造及び前記一般式（２）で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有するポリシロキサンを含むものである、請求項１に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項3] 前記 (A) ポリシロキサンは、少なくとも、下記一般式 (3) で表される化合物及び下記一般式 (4) で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物から誘導される構造単位 (I) を有するポリシロキサンである、請求項 2 に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[化3]



[化4]



(式 (3) 及び (4) 中、 p は 1 以上の整数であり、 R^1 は単結合又は $(p+1)$ 価の基である。 R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、フッ素原子又は 1 価の有機基であり、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよい。 n は 1 ~ 3 の整数であり、 m は 1 ~ 3 の整数であり、 I は 0 ~ 2 の整数であり、 $m+I+n$ は 4 である。

式 (3) 中、 Y は水素原子又は 1 価の有機基である。

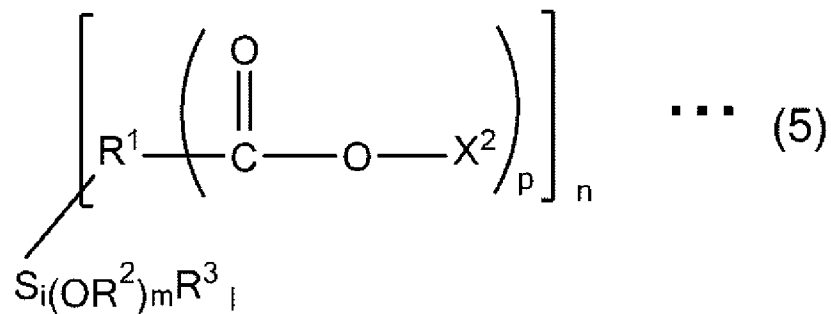
式 (4) 中、 q 及び r は各々独立して 0 ~ 3 の整数である。)

[請求項4] 前記一般式(3)中、Yはアルキル基である、請求項3に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項5] 前記(A)ポリシロキサン中の前記構造単位(Ⅰ)の割合が、原料モノマー基準で、1～60mol%である請求項3又は4に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項6] 前記(A)ポリシロキサンは、少なくとも下記一般式(5)で表される化合物から誘導される構造単位(ⅠⅠ)を有するポリシロキサンである、請求項2に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[化5]



(式(5)中、pは1以上の整数であり、R¹は単結合又は(p+1)価の基である。R²及びR³は各々独立して水素原子、フッ素原子又は1価の有機基であり、R²及びR³は同一でも異なってもよい。nは1～3の整数であり、mは1～3の整数であり、lは0～2の整数であり、m+l+nは4である。X²は水素原子又は1価の有機基である。)

[請求項7] 前記一般式(5)中、R¹は単結合、硫黄原子又は硫黄原子を含む基である、請求項6に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項8] 前記一般式(5)中、X²はアルキル基である、請求項6又は7に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項9] 前記一般式(5)中、X²は1価の酸解離性基である、請求項6から8のいずれか一項に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項10] 前記(A)ポリシロキサン中の前記構造単位(ⅠⅠ)の割合が、原料モノマー基準で、5～30mol%である請求項6から9のいずれ

か一項に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項11] 前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が、(B)スルホ基及びスルホン酸エステル基から選ばれる少なくとも一種を有する化合物(但し、前記(A)ポリシロキサンを除く)を含むものである、請求項1から10のいずれか一項に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項12] 更に(A')前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造のいずれも有さないポリシロキサンを含む、請求項11に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項13] 前記(B)化合物が、ビニル重合体である請求項11又は12に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

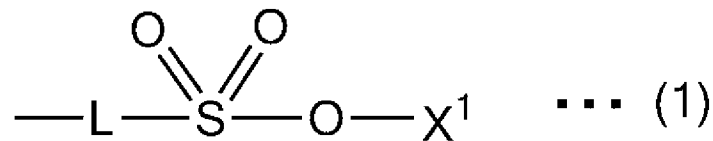
[請求項14] 前記(A')ポリシロキサンの含有量100重量部に対して、(B)化合物の含有量が0.1~80重量部である、請求項11から13のいずれか一項に記載のシリコン含有膜形成用組成物。

[請求項15] (1)シリコン含有膜形成用組成物を用いて基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程、
(2)前記シリコン含有膜の上面側にレジストパターンを形成する工程、
(3)前記レジストパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングにより前記シリコン含有膜にパターンを形成する工程、
(4)前記シリコン含有膜に形成されたパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングにより前記基板にパターンを形成する工程、及び、
(5)前記シリコン含有膜を塩基性液によって剥離する工程、
を行うパターン形成方法であって、

前記シリコン含有膜形成用組成物が、下記一般式(1)で表される部分構造及び下記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選

ばれる一種以上を有する化合物を含むことを特徴とする、パターン形成方法。

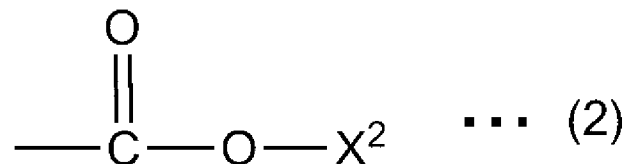
[化1]



(式(1)中、L、 $-\text{SO}_2-\text{O}-*$ 及び X^1 が環を構成しない場合、Lは単結合又は2価の有機基であり、 X^1 は水素原子又は1価の有機基である。

L、 $-\text{SO}_2-\text{O}-*$ 及びXが環を構成する場合、Lは3価の有機基であり、 X^1 は2価の有機基である。(なお、*はOと X^1 との結合位置を示す。))

[化2]



(式(2)中、 X^2 は水素原子又は1価の有機基である。)

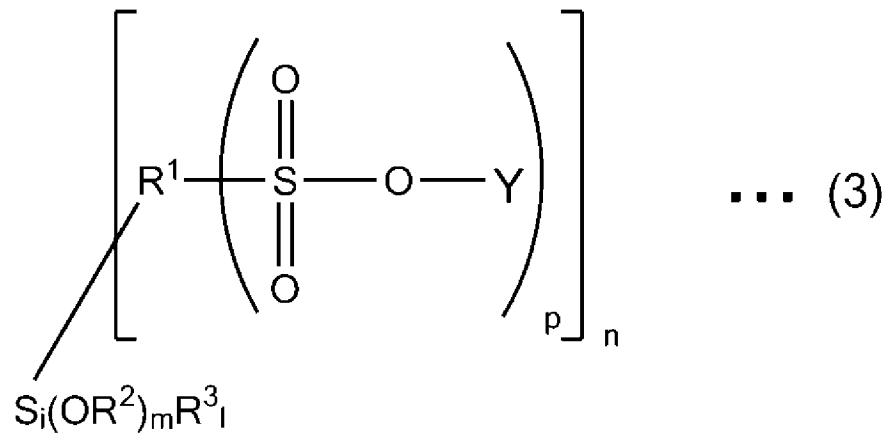
[請求項16]

前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が、(A)前記一般式(1)で表される部分構造及び前記一般式(2)で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有するポリシロキサンを含むものである、請求項15に記載のパターン形成方法。

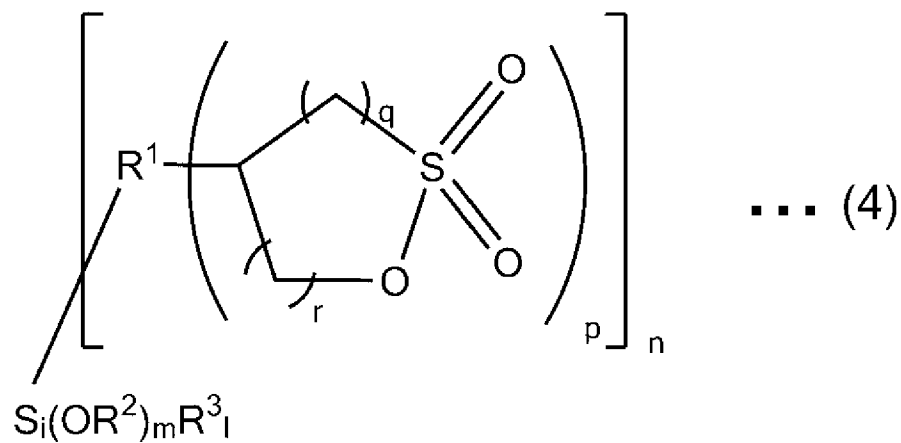
[請求項17]

前記(A)ポリシロキサンは、少なくとも、下記一般式(3)で表される化合物及び下記一般式(4)で表される化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物から誘導される構造単位(1)を有するポリシロキサンである、請求項16に記載のパターン形成方法。

[化3]



[化4]



(式(3)及び(4)中、 p は1以上の整数であり、 R^1 は単結合又は $(p+1)$ 価の基である。 R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、フッ素原子又は1価の有機基であり、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよい。 n は1～3の整数であり、 m は1～3の整数であり、 I は0～2の整数であり、 $m+I+n$ は4である。

式(3)中、 Y は水素原子又は1価の有機基である。

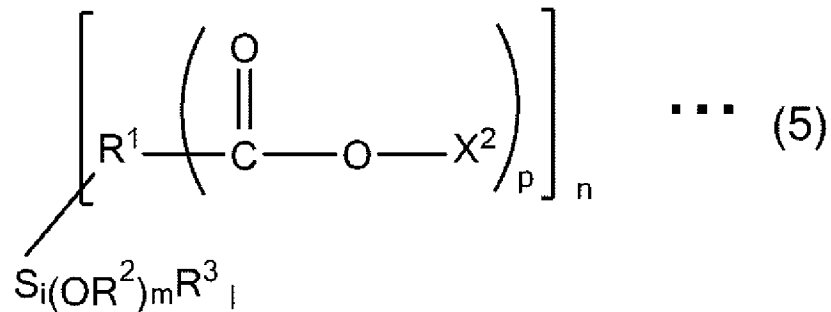
式(4)中、 q 及び r は各々独立して0～3の整数である。)

[請求項18] 前記一般式(3)中、 Y はアルキル基である、請求項17に記載のパターン形成方法。

[請求項19] 前記(A)ポリシロキサン中の前記構造単位(I)の割合が、原料モノマー基準で、1～60mol%である請求項17又は18に記載のパターン形成方法。

[請求項20] 前記（A）ポリシロキサンは、少なくとも下記一般式（5）で表される化合物から誘導される構造単位（ⅠⅠ）を有するポリシロキサンである、請求項16に記載のパターン形成方法。

[化5]



（式（5）中、 p は1以上の整数であり、 R^1 は単結合又は（ $p+1$ ）価の基である。 R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、フッ素原子又は1価の有機基であり、 R^2 及び R^3 は同一でも異なってもよい。 n は1～3の整数であり、 m は1～3の整数であり、 l は0～2の整数であり、 $m+l+n$ は4である。 X^2 は水素原子又は1価の有機基である。）

[請求項21] 前記一般式（5）中、 R^1 は単結合、硫黄原子又は硫黄原子を含む基である、請求項20記載のパターン形成方法。

[請求項22] 前記一般式（5）中、 X^2 はアルキル基である、請求項20又は21のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項23] 前記一般式（5）中、 X^2 は1価の酸解離性基である、請求項20から22のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項24] 前記（A）ポリシロキサン中の前記構造単位（ⅠⅠ）の割合が、原料モノマー基準で、5～30mol%である請求項20から23のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項25] 前記一般式（1）で表される部分構造及び前記一般式（2）で表される部分構造からなる群より選ばれる一種以上を有する化合物が、（B）スルホ基及びスルホン酸エステル基から選ばれる少なくとも一種を有する化合物（但し、前記（A）ポリシロキサンを除く）を含むも

のである、請求項 15 から 24 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項26] 前記シリコン含有膜形成用組成物が、更に (A') 前記一般式 (1) で表される部分構造及び前記一般式 (2) で表される部分構造のいずれも有さないポリシロキサンを含む、請求項 25 に記載のパターン形成方法。

[請求項27] 前記 (B) 化合物が、ビニル重合体である請求項 25 又は 26 に記載のパターン形成方法。

[請求項28] 前記 (A') ポリシロキサンの含有量 100 重量部に対して、(B) 化合物の含有量が 0.1 ~ 80 重量部である、請求項 25 から 27 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項29] (6) 基板上にレジスト下層膜を形成する工程、
を更に行い、

前記 (1) の工程では、前記レジスト下層膜上に前記シリコン含有膜形成用組成物を用いてシリコン含有膜を形成する請求項 15 から 28 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, G03F7/42(2006.01)i, H01L21/027
(2006.01)i, C08G77/28(2006.01)n

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)

G03F7/00-7/42, H01L21/027, H01L21/304

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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-170220 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., International Business Machines Corp.), 18 September 2014 (18.09.2014), claims; paragraphs [0001] to [0014], [0089], [0114] to [0126]	1-2, 6, 8-10, 15-16, 20, 22-24, 29
Y	& US 8759220 B1 claims; column 1, line 1 to column 4, line 2; column 34, lines 8 to 17; column 37, line 44 to column 42, line 19 & KR 10-2014-0108130 A & TW 201435510 A	15-16, 20-24, 25-26, 28-29

☒ 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
22 January 2016 (22.01.16)

Date of mailing of the international search report
09 February 2016 (09.02.16)

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/JP2015/086381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-352104 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., International Business Machines Corp.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; paragraph [0016]; each example; each comparative example & US 2005/0277058 A1 claims; paragraph [0015]; examples; comparative examples & KR 10-2006-0046423 A & TW I312443 B	1-2 15-16, 29
X	US 2015/0004791 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 January 2015 (01.01.2015), claims; examples & JP 2015-28145 A & EP 2826826 A1 & KR 10-2015-0001644 A & TW 201510123 A	1-2, 6, 8-12, 14-16, 20, 22-26, 28-29
X	JP 2014-134592 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 July 2014 (24.07.2014), claims; paragraph [0139]; each example & US 2014/0193975 A1 claims; paragraph [0159]; examples & KR 10-2014-0090110 A & TW 201432387 A	1-2, 6, 8-10, 15-16, 20, 22-24, 29
X Y	WO 2010/140551 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; each example & JP 5618095 B & US 2012/0070994 A1 claims; examples & CN 102460301 A & TW 201113644 A & KR 10-2012-0031018 A	1-2, 6-8, 10 15-16, 20-22, 24, 29
X Y	JP 2012-078602 A (JSR Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; paragraphs [0138] to [0141]; each example (Family: none)	1-2, 11-12, 14 15-16, 25-26, 28-29
X Y	JP 2000-194128 A (Toshiba Corp.), 14 July 2000 (14.07.2000), claims; each example (Family: none)	1, 15 29
X Y	JP 2005-070776 A (International Business Machines Corp.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims; example 4 & US 2005/0042538 A1 claims; example 4 & CN 1585097 A	1 15, 29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-054206 A (Hynix Semiconductor Inc.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims; each example & US 2004/0018346 A1 claims; examples & GB 2391013 A & DE 10303511 A1 & KR 10-2004-0008434 A & TW 200401817 A & CN 1469196 A	1, 11-12, 14
X Y	JP 2003-149822 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), claims; example 12 & US 2003/0092854 A1 claims; example 8 & KR 10-2003-0011664 A & TW 299338 B	1, 11-12, 14 15, 25-26, 28-29
X Y	WO 2010/071155 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims; each example; each comparative example & JP 5534230 B & US 2011/0287369 A1 claims; examples; comparative examples & EP 2372458 A1 & CN 102257435 A & TW 201035688 A & KR 10-2011-0106888 A	1-3, 5-7, 10 15-16, 20-21, 24, 29
X Y	JP 2013-083964 A (JSR Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims; paragraphs [0002], [0023]; each example & US 2013/0101942 A1 claims; paragraphs [0004], [0043]; examples & KR 10-2013-0035949 A	1-2, 6-10 15-16, 20-24, 29
X Y	JP 2011-515514 A (Dow Corning Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), claims; paragraphs [0002] to [0005], [0031]; each examples & US 2011/0003249 A1 claims; paragraphs [0002] to [0005], [0040]; examples & WO 2009/111122 A2 & EP 2250213 A2 & KR 10-2010-0134578 A & CN 101990551 A & TW 200948900 A	1-5, 15-19 29

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, G03F7/42(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, C08G77/28(2006.01)n

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. G03F7/00-7/42
H01L21/027
H01L21/304

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-170220 A（信越化学工業株式会社，インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション）2014.09.18，特許請求の範囲，[0001]～[0014]，[0089]，[0114]～[0126] & US 8759220 B1, claims, col.1 1.1-col.4 1.2, col.34 1.8-17, col.37 1.44-col.42 1.19 & KR 10-2014-0108130 A & TW 201435510 A	1-2, 6, 8-10, 15-16, 20, 22-24, 29 15-16, 20-24, 25-26, 28-29

☒ 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

22.01.2016

国際調査報告の発送日

09.02.2016

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）

石附 直弥

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

4006

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 Y	JP 2005-352104 A (信越化学工業株式会社, インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2005.12.22, 特許請求の範囲, [0016], 各実施例, 各比較例 & US 2005/0277058 A1, claims, [0015], examples, comparative examples & KR 10-2006-0046423 A & TW I312443 B	1-2 15-16, 29
X	US 2015/0004791 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2015.01.01, claims, examples & JP 2015-28145 A & EP 2826826 A1 & KR 10-2015-0001644 A & TW 201510123 A	1-2, 6, 8-12, 14-16, 20, 22-26, 28-29
X	JP 2014-134592 A (信越化学工業株式会社) 2014.07.24, 特許請求の範囲, [0139], 各実施例 & US 2014/0193975 A1, claims, [0159], examples & KR 10-2014-0090110 A & TW 201432387 A	1-2, 6, 8-10, 15-16, 20, 22-24, 29
X Y	WO 2010/140551 A1 (日産化学工業株式会社) 2010.12.09, 請求の範囲, 各実施例 & JP 5618095 B & US 2012/0070994 A1, claims, examples & CN 102460301 A & TW 201113644 A & KR 10-2012-0031018 A	1-2, 6-8, 10 15-16, 20-22, 24, 29
X Y	JP 2012-078602 A (J S R株式会社) 2012.04.19, 特許請求の範囲, [0138] ~ [0141], 各実施例 (ファミリーなし)	1-2, 11-12, 14 15-16, 25-26, 28-29
X Y	JP 2000-194128 A (株式会社東芝) 2000.07.14, 特許請求の範囲, 各実施例 (ファミリーなし)	1, 15 29
X Y	JP 2005-070776 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2005.03.17, 特許請求の範囲, 実施例4 & US 2005/0042538 A1, claims, example 4 & CN 1585097 A	1 15, 29
X	JP 2004-054206 A (株式会社ハイニックスセミコンダクター) 2004.02.19, 特許請求の範囲, 各実施例 & US 2004/0018346 A1, claims, examples & GB 2391013 A & DE 10303511 A1 & KR 10-2004-0008434 A & TW 200401817 A & CN 1469196 A	1, 11-12, 14
X Y	JP 2003-149822 A (住友化学工業株式会社) 2003.05.21, 特許請求の範囲, 実施例12 & US 2003/0092854 A1, claims, example 8 & KR 10-2003-0011664 A & TW 299338 B	1, 11-12, 14 15, 25-26, 28-29

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 Y	WO 2010/071155 A1 (日産化学工業株式会社) 2010.06.24, 請求の範囲, 各実施例, 各比較例 & JP 5534230 B & US 2011/0287369 A1, claims, examples, comparative examples & EP 2372458 A1 & CN 102257435 A & TW 201035688 A & KR 10-2011-0106888 A	1-3, 5-7, 10 15-16, 20-21, 24, 29
X Y	JP 2013-083964 A (J S R株式会社) 2013.05.09, 特許請求の範囲, [0002], [0023], 各実施例 & US 2013/0101942 A1, claims, [0004], [0043], examples & KR 10-2013-0035949 A	1-2, 6-10 15-16, 20-24, 29
X Y	JP 2011-515514 A (ダウ・コーニング・コーポレイション) 2011.05.19, 特許請求の範囲, [0002] ~ [0005], [0031], 各実施例 & US 2011/0003249 A1, claims, [0002]-[0005], [0040], examples & WO 2009/111122 A2 & EP 2250213 A2 & KR 10-2010-0134578 A & CN 101990551 A & TW 200948900 A	1-5, 15-19 29