

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-31222

(P2010-31222A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 183/00 (2006.01)	C09D 183/00	4J038
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	5F033
C09D 5/25 (2006.01)	C09D 5/25	5F058
H01L 21/312 (2006.01)	H01L 21/312 C	
H01L 21/768 (2006.01)	H01L 21/90 Q	
審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 42 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-319029 (P2008-319029)	(71) 出願人	000190024 日揮触媒化成株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成20年12月15日(2008.12.15)	(74) 代理人	100094341 弁理士 石田 政久
(31) 優先権主張番号	特願2008-169359 (P2008-169359)	(72) 発明者	濱崎 裕一 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 日 揮触媒化成株式会社北九州事業所内
(32) 優先日	平成20年6月27日(2008.6.27)	(72) 発明者	江上 美紀 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 日 揮触媒化成株式会社北九州事業所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	荒金 宏忠 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 日 揮触媒化成株式会社北九州事業所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 シリカ系塗膜形成用塗布液およびその調製方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、パターニング特性を備え、しかも比較的高い塗膜強度と比較的低い比誘電率を有し、さらには表面平坦性や耐クラック性などに優れたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなるシリカ系塗膜形成用塗布液およびその調製方法に関する。

【解決手段】 パターニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなるシリカ系塗膜形成用塗布液であって、塩基性触媒成分を含有するシリカ系微粒子、特定の有機珪素化合物を加水分解して得られる珪素化合物および紫外線照射により酸を発生する酸発生剤を少なくとも含むシリカ系塗膜形成用塗布液および該シリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パターンニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなるシリカ系塗膜形成用塗布液であって、

塩基性触媒成分を含有するシリカ系微粒子、下記一般式 (I) で表されるアルコキシシランおよび下記一般式 (II) で表されるハロゲン化シランから選ばれた少なくとも 1 種の有機珪素化合物を加水分解して得られる珪素化合物および紫外線照射により酸を発生する酸発生剤とを含むことを特徴とするシリカ系塗膜形成用塗布液。



(式中、R は水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、R' は水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、X はハロゲン原子を表す。また、n は 0 ~ 3 の整数である。)

【請求項 2】

前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分が、アンモニア、水酸化アンモニウムおよび第 4 級アンモニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項 3】

前記シリカ系微粒子が、前記塩基性触媒成分を 10 ~ 800 重量 ppm の範囲で含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項 4】

前記シリカ系微粒子が、下記一般式 (I) で表されるアルコキシシランを前記塩基性触媒成分の存在下で加水分解・縮重合させて得られるシリカ系微粒子であり、しかも該シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の量を調整したものであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。



(式中、R は水素原子、フッ素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、R' は水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表す。また、n は 0 ~ 3 の整数である。)

【請求項 5】

前記珪素化合物が、少なくとも前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって前記有機珪素化合物が加水分解された反応物であり、しかも該反応物の少なくとも一部が前記シリカ系微粒子の外部表面およびその細孔内表面に結合していることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項 6】

前記珪素化合物が、ポリスチレン換算基準で 400 ~ 3000 の数平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項 7】

前記酸発生剤が、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、2, 4, 6 - トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネートおよびビス(4 - t - ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項 8】

前記酸発生剤が、該酸発生剤を X で表し、さらに前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分を Y で表したとき、そのモル比 (X / Y) が 0.02 ~ 0.50 となる範囲で含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項 9】

前記液状組成物が、さらにプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレング

10

20

30

40

50

リコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびヘキシレングリコールから選ばれた少なくとも１種の有機溶媒を含むことを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項１０】

前記液状組成物が、さらにトリエタノールアミン、トリエチルアミンおよびトリ-*n*-ブチルアミンから選ばれた少なくとも１種のアミン化合物を含むことを特徴とする請求項１～９のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項１１】

前記アミン化合物が、該アミン化合物をＺで表し、さらに前記酸発生剤をＸで表したとき、そのモル比（Ｚ／Ｘ）が０．０１～１．０となる範囲で含むことを特徴とする請求項１０に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

10

【請求項１２】

前記液状組成物が、さらにアントラセン、９，１０-ジフェニルアントラセン、９，１０-ジメトキシアントラセン、９，１０-ジオトキシアントラセン、９，１０-ジプロポキシアントラセン、９，１０-ジブトキシアントラセンから選ばれた少なくとも１種の増感剤を含むことを特徴とする請求項１～１１のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

【請求項１３】

前記増感剤が、該増感剤をＷで表し、さらに前記酸発生剤をＸで表したとき、そのモル比（Ｗ／Ｘ）が０．０５～０．７となる範囲で含むことを特徴とする請求項１２に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液。

20

【請求項１４】

パターンニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなるシリカ系塗膜形成用塗布液を調製する方法であって、

（ａ）下記一般式（Ⅰ）で表されるアルコキシシランを塩基性触媒成分の存在下で加水分解・縮重合させて得られたシリカ系微粒子の水-アルコール系分散液を限外濾過装置にかけて、前記塩基性触媒成分の含有量を調整したシリカ系微粒子の水-アルコール系分散液を調製する工程、

（ｂ）前記シリカ系微粒子を含む水-アルコール分散液に、下記一般式（Ⅰ）で表されるアルコキシシランおよび下記一般式（Ⅱ）で表されるハロゲン化シランから選ばれた少なくとも１種の有機珪素化合物またはその部分加水分解物を含む水分散液を混合したのち、３０～８０の温度に加熱して、少なくとも前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって前記有機珪素化合物を加水分解して得られる珪素化合物と、前記塩基性触媒成分を含むシリカ系微粒子とを含有する水系混合液を調製する工程、

30

（ｃ）前記水系混合液中に含まれる水分およびアルコール成分を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびヘキシレングリコールから選ばれた少なくとも１種の有機溶媒と溶媒置換して、有機溶媒系混合液を調製する工程、および

（ｄ）前記有機溶媒系混合液に、紫外線照射により酸を発生する酸発生剤を混合して、少なくとも前記シリカ系微粒子、前記珪素化合物および前記酸発生剤を含有する液状組成物を調製する工程

40

を含むことを特徴とするシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。



（式中、Ｒは水素原子、フッ素原子、または炭素数１～８のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、Ｒ'は水素原子、または炭素数１～８のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、Ｘはハロゲン原子を表す。また、*n*は０～３の整数である。）

【請求項１５】

前記工程（ａ）で使用される塩基性触媒成分が、アンモニア、水酸化アンモニウムおよび

50

第４級アンモニウム化合物から選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項１４に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。

【請求項１６】

前記工程（ａ）から得られるシリカ系微粒子が、前記塩基性触媒成分を２００～１１００重量ｐｐｍの範囲で含有することを特徴とする請求項１４または１５に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。

【請求項１７】

前記工程（ｃ）から得られるシリカ系微粒子が、前記塩基性触媒成分を１０～８００重量ｐｐｍの範囲で含有することを特徴とする請求項１４または１５に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。

10

【請求項１８】

前記工程（ｄ）で使用される酸発生剤が、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、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネートおよびビス（４－ｔ－ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタンから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項１４～１７のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。

【請求項１９】

前記工程（ｄ）において前記酸発生剤を、該酸発生剤をＸで表し、さらに前記工程（ｂ）から得られるシリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分をＹで表したとき、そのモル比（Ｘ／Ｙ）が０．０２～０．５０となるような割合で混合することを特徴とする請求項１４～１８のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。

20

【請求項２０】

前記工程（ｄ）から得られる液状組成物に、さらにトリエタノールアミン、トリエチルアミンおよびトリ－ｎ－ブチルアミンから選ばれた少なくとも１種のアミン化合物を混合することを特徴とする請求項１４～１９のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。

【請求項２１】

前記アミン化合物を、該アミン化合物をＺで表し、さらに前記酸発生剤をＸで表したとき、そのモル比（Ｚ／Ｘ）が０．０１～１．０となるような割合で混合することを特徴とする請求項２０に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法。

30

【請求項２２】

前記工程（ｄ）から得られる液状組成物に、さらにアントラセン、９，１０－ジフェニルアントラセン、９，１０－ジメトキシアントラセン、９，１０－ジエトキシアントラセン、９，１０－ジプロポキシアントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセンから選ばれた少なくとも１種の増感剤を混合することを特徴とする請求項１４～２１のいずれかに記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の製造方法。

【請求項２３】

前記増感剤を、該増感剤をＷで表し、さらに前記酸発生剤をＸで表したとき、そのモル比（Ｗ／Ｘ）が０．０５～０．７となるような割合で混合することを特徴とする請求項２２に記載のシリカ系塗膜形成用塗布液の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、パターンニング特性を備え、しかも比較的高い塗膜強度と比較的低い比誘電率を有し、さらには表面平坦性や耐クラック性などに優れたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなるシリカ系塗膜形成用塗布液およびその調製方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

近年、半導体装置、液晶装置、センサー装置、表示装置などの製造業界においては、半導体基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面および／またはＰＮ接合部を設けてなる

50

基板上や液晶基板上などに、絶縁膜としてのシリカ系塗膜を形成して使用することが多い。

【0003】

このようなシリカ系塗膜を形成するための液状組成物としては、例えば、a) 一般式 $R_n Si(OR')_{4-n}$ (式中、R、R' は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、n は 0 ~ 3 の整数である。) で表されるアルコキシシランを加水分解重縮合させて得られるシリカゾルと前記アルコキシシランの部分加水分解物との反応物を含む塗膜形成用塗布液 (特許文献 1 に記載。) や、b) シリカ微粒子、および一般式 $X_n Si(OR)_{4-n}$ (式中、X は、H、F または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、R は、H または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、n は 0 ~ 3 の整数である。) で示されるアルコキシシランおよび / または一般式 $X_n SiX'_{4-n}$ (式中、X は、H、F または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アリール基またはビニル基を表し、X' はハロゲン原子を表し、n は 0 ~ 3 の整数である。) で示されるハロゲン化シランまたはこれらの加水分解物、との反応物を含有することを特徴とする低誘電率シリカ系塗膜形成用塗布液 (特許文献 2 に記載。) などがある。

10

【0004】

しかし、本発明者らが、これらの組成物と従来公知の塗膜形成方法 (スピンコート法やその他の塗布法) を用いて種々の装置を構成する基板やその他接合面にシリカ系塗膜を形成する試験を繰り返し行ったところ、前記の特性を備えた塗膜は得られるものの、塗膜中に前記シリカ微粒子が一部偏在して存在していたり、あるいは前記シリカ微粒子とアルコキシシランの部分加水分解物および / または加水分解物との反応が不十分であったりした場合には、膜全体に均一でかつ安定した強度 (圧縮強度および引っ張り強度) を有する塗膜が必ずしも得られず、場合によっては塗膜にピンホールやクラックなどが発生してしまうことがあった。

20

【0005】

また、これらの塗布液を用いて形成されたシリカ系塗膜は、当然のことながら、それ自体がパターニング特性を備えていない。

通常、このようなシリカ系塗膜にパターニングを施すためには、該塗膜上にフォトリソを塗布した後、その上にパターニング用マスクを載置して露光、現像してレジストパターンを形成し、その後ドライエッチングなどを用いて、レジストパターンを転写して必要なパターンを施した絶縁層を得るのが一般的である。

30

しかし、フォトリソを用いたパターニング方法は、そのプロセスの工程数が多く、極めて煩雑である。

【0006】

このようなプロセス上の煩雑性を解消するため、感光性を備えた絶縁材料を用いて、それ自体を露光・現像してパターンを形成する方法が知られている。しかし、半導体装置などの用途に使用される絶縁材料には、比較的高い耐熱性が要求されるため、一般的にフォトリソなどの用途に使用される感光性有機材料を用いることはできない。

そこで、比較的耐熱性が高く、しかも感光性を備えたシリコン系塗膜形成用組成物が少なからず提案されている。

40

例えば、特許文献 3 には、ポリラダーシロキサンおよび / または末端ヒドロキシポリラダーシロキサンと、芳香族アジド化合物および / または芳香族スルホニルアジド化合物とを含む感光性シリコン樹脂組成物が開示されており、また特許文献 4 には、ポリラダーシロキサンとジシラン誘導体とを含む感光性材料組成物が開示されている。

【0007】

さらに、特許文献 5 には、(i) シロキサンポリマー、(ii) 露光により酸または塩基を発生し前記シロキサンポリマーを架橋させる化合物、および (iii) 熱処理により気化する、および / または光により退色反応する増感剤を含むネガ型感光性樹脂組成物が開示されており、また特許文献 6 には、(i) シロキサンポリマー、(ii) キノンジアジド化合物および (iii) 溶剤を含むポジ型感光性シロキサン組成物が開示されている。

50

しかし、これらのシリコン系塗膜形成用組成物を基板上に塗布し、さらにキセノン・水銀灯、エキシマレーザー光、超高圧水銀灯などを用いて露光して現像すれば、絶縁膜上にそれなりのパターンを形成することはできるものの、上記の特許文献１や特許文献２に記載された塗膜と同様に、比較的耐熱性が高く、また比較的高い塗膜強度と比較的低い比誘電率を有し、さらには表面平坦性や耐クラック性などに優れたシリカ系塗膜を得ることは難しかった。

【０００８】

【特許文献１】特許第３１６３５７９号公報

【特許文献２】特許第３８１３２６８号公報

【特許文献３】特公平１－３６９８３号公報

【特許文献４】特許第２８５０４６０号公報

【特許文献５】特開２００６－１５４０３７号公報

【特許文献６】特開２００６－１７８４３６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

発明者らは、上記のような問題を解決することを目的として鋭意研究を続けたところ、以下に示すようなシリカ系塗膜形成用塗布液を用いればよいことを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであって、フォトレジストを用いることなく塗膜自体の特性でパターニングを施すことのできる、比較的高い塗膜強度と比較的低い比誘電率を有し、さらには表面平坦性、耐クラック性、耐熱性などに優れたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなるシリカ系塗膜形成用塗布液およびその調製方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明に係るシリカ系塗膜形成用塗布液は、パターニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなる塗布液であって、

塩基性触媒成分を含有するシリカ系微粒子、下記一般式（Ⅰ）で表されるアルコキシシランおよび下記一般式（Ⅱ）で表されるハロゲン化シランから選ばれた少なくとも１種の有機珪素化合物を加水分解して得られる珪素化合物および紫外線照射により酸を発生する酸発生剤とを含むことを特徴としている。



（式中、Rは水素原子、フッ素原子、または炭素数１～８のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、R'は水素原子、または炭素数１～８のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、Xはハロゲン原子を表す。また、nは０～３の整数である。）

【００１１】

前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分は、アンモニア、水酸化アンモニウムおよび第４級アンモニウム化合物から選ばれた少なくとも１種であることが好ましい。

また、前記シリカ系微粒子は、前記塩基性触媒成分を２００～１１００重量ppmの範囲で含有することが好ましい。

さらに、前記シリカ系微粒子は、下記一般式（Ⅰ）で表されるアルコキシシランを前記塩基性触媒成分の存在下に加水分解・縮重合させて得られるシリカ系微粒子であり、しかも該シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の量を調整したものであることが好ましい。



（式中、Rは水素原子、フッ素原子、または炭素数１～８のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、R'は水素原子、または炭素数１～８のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表す。また、nは０

10

20

30

40

50

～ 3 の整数である。)

【 0 0 1 2 】

前記珪素化合物は、少なくとも前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって前記有機珪素化合物が加水分解された反応物であり、しかも該反応物の少なくとも一部が前記シリカ系微粒子の外部表面およびその細孔内表面に結合していることが好ましい。

また、前記珪素化合物は、ポリスチレン換算基準で 4 0 0 ～ 3 0 0 0 の数平均分子量を有することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

前記酸発生剤は、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、2, 4, 6 - トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネートおよびビス (4 - t - ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタンから選ばれた少なくとも 1 種であることが好ましい。

また、前記酸発生剤は、該酸発生剤を X で表し、さらに前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分を Y で表したとき、そのモル比 (X / Y) が 0 . 0 2 ～ 0 . 5 0 となる範囲で含むことが好ましい。

【 0 0 1 4 】

前記液状組成物は、さらにプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびヘキシレングリコールから選ばれた少なくとも 1 種の有機溶媒を含むことが好ましい。

また、前記液状組成物は、さらにトリエタノールアミン、トリエチルアミンおよびトリ - n - ブチルアミンから選ばれた少なくとも 1 種のアミン化合物を含むことが好ましい。

さらに、前記アミン化合物は、該アミン化合物を Z で表し、さらに前記酸発生剤を X で表したとき、そのモル比 (Z / X) が 0 . 0 1 ～ 1 . 0 となる範囲で含むことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

前記液状組成物は、さらにアントラセン、9, 10 - ジフェニルアントラセン、9, 10 - ジメトキシアントラセン、9, 10 - ジエトキシアントラセン、9, 10 - ジプロポキシアントラセン、9, 10 - ジブトキシアントラセンから選ばれた少なくとも 1 種の増感剤を含むことが好ましい。

また、前記増感剤は、該増感剤を W で表し、さらに前記酸発生剤を X で表したとき、そのモル比 (W / X) が 0 . 0 5 ～ 0 . 7 となる範囲で含むことが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明に係るシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法は、バターニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなる塗布液を調製する方法であって、

(a) 下記一般式 (I) で表されるアルコキシシランを塩基性触媒成分の存在下で加水分解・縮重合させて得られたシリカ系微粒子の水 - アルコール系分散液を限外濾過装置にかけて、前記塩基性触媒成分の含有量を調整したシリカ系微粒子の水 - アルコール系分散液を調製する工程、

(b) 前記シリカ系微粒子を含む水 - アルコール分散液に、下記一般式 (I) で表されるアルコキシシランおよび下記一般式 (II) で表されるハロゲン化シランから選ばれた少なくとも 1 種の有機珪素化合物またはその部分加水分解物を含む水分散液を混合したのち、30 ～ 80 の温度に加熱して、少なくとも前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって前記有機珪素化合物を加水分解して得られる珪素化合物と、前記塩基性触媒成分を含むシリカ系微粒子とを含有する水系混合液を調製する工程、

(c) 前記水系混合液中に含まれる水分およびアルコール成分を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびヘキシレングリコールから選ばれた少なくとも 1 種の有機溶媒と溶媒置換して、有機溶媒系混合液を調製する工程、および

(d) 前記有機溶媒系混合液に、紫外線照射により酸を発生する酸発生剤を混合して、少

10

20

30

40

50

なくとも前記シリカ系微粒子、前記珪素化合物および前記酸発生剤を含有する液状組成物を調製する工程

を含むことを特徴としている。



(式中、Rは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、R'は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、Xはハロゲン原子を表す。また、nは0～3の整数である。)

【0017】

前記工程(a)で使用される塩基性触媒成分は、アンモニア、水酸化アンモニウムおよび第4級アンモニウム化合物から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

また、前記工程(a)から得られるシリカ系微粒子は、前記塩基性触媒成分を200～1100重量ppmの範囲で含有することが好ましい。

さらに、前記工程(c)から得られるシリカ系微粒子は、前記塩基性触媒成分を10～800重量ppmの範囲で含有することが好ましい。

【0018】

前記工程(d)で使用される酸発生剤は、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、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネートおよびビス(4-t-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

さらに、前記工程(d)において前記酸発生剤は、該酸発生剤をXで表し、さらに前記工程(b)から得られるシリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分をYで表したとき、そのモル比(X/Y)が0.02～0.50となるような割合で混合することが好ましい。

【0019】

前記工程(d)から得られる液状組成物には、さらにトリエタノールアミン、トリエチルアミンおよびトリ-n-ブチルアミンから選ばれた少なくとも1種のアミン化合物を混合することが好ましい。

また、前記アミン化合物は、該アミン化合物をZで表し、さらに前記酸発生剤をXで表したとき、そのモル比(Z/X)が0.01～1.0となるような割合で混合することが好ましい。

【0020】

前記工程(d)から得られる液状組成物には、さらにアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセンから選ばれた少なくとも1種の増感剤を混合することが好ましい。

また、前記増感剤は、該増感剤をWで表し、さらに前記酸発生剤をXで表したとき、そのモル比(W/X)が0.05～0.7となるような割合で混合することが好ましい。

【発明の効果】

【0021】

本発明に係るシリカ系塗膜形成用塗布液によれば、フォトレジストを用いたパターンニング法を採用しなくても、それ自体がパターンニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成することができ、しかも比較的高い塗膜強度と比較的低い比誘電率を有し、さらには表面平坦性、耐クラック性、耐熱性などに優れたシリカ系塗膜を形成することができる。

さらに詳しく述べれば、次のような特性を備えたシリカ系塗膜、特にシリカ系絶縁膜を基板上に容易に形成することができる。

【0022】

(1) 前記シリカ系塗膜形成用塗布液を用いれば、該塗布液を基板上に塗布して乾燥させたシリカ系塗膜上にパターンニング用マスクを載せて紫外線を照射したのち、該塗膜を加熱

10

20

30

40

50

処理して現像すると、従来のフォトリソストを用いなくとも、所望のパターニングを施したシリカ系塗膜を得ることができる。これにより、従来公知の方法で採用されてきた、煩雑なフォトリソストの形成操作や除去・洗浄操作、さらには塗膜のエッチング操作を行うことが省略できるので、極めて経済的である。

(2) 前記シリカ系塗膜形成用塗布液を用いれば、ヤング弾性率が3.0 GPa以上、好ましくは5.0 GPa以上の比較的高い塗膜強度と、4.0以下、好ましくは3.5以下の比較的低い比誘電率を有するシリカ系塗膜(特に、紫外線非照射領域の塗膜)を得ることができる。

【0023】

(3) 前記シリカ系塗膜形成用塗布液を用いれば、塗膜の表面に研磨処理などを施さなくとも、その表面粗さ(Rms)が5.0 nm以下である平滑な表面を有するシリカ系塗膜(特に、紫外線非照射領域の塗膜)を得ることができる。

(4) 前記シリカ系塗膜形成用塗布液を用いれば、たとえ比較的に厚い塗膜(ただし、5 μm以下)を基板上に形成しても、その表面にクラックやピンホールなどの発生が認められないシリカ系塗膜(特に、紫外線非照射領域の塗膜)を得ることができる。

【0024】

(5) 前記シリカ系塗膜形成用塗布液を用いれば、たとえ比較的に高い温度(ただし、400以下)の雰囲気下に該塗膜を晒しても、その塗膜に劣化が認められないシリカ系塗膜(特に、紫外線非照射領域の塗膜)を得ることができる。

(6) 前記シリカ系塗膜形成用塗布液を用いれば、上記の性状のほかに、半導体基板などの塗膜形成面との密着性や耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、さらには耐酸素プラズマ性やエッチング加工性などのプロセス適合性においても優れた特性を備えたシリカ系塗膜(特に、紫外線非照射領域の塗膜)を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明によるシリカ系塗膜形成用塗布液およびその調製方法について具体的に説明する。

【0026】

[シリカ系塗膜形成用塗布液]

本発明に係るシリカ系塗膜形成用塗布液は、パターニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなる塗布液であって、塩基性触媒成分を含有するシリカ系微粒子、下記一般式(I)で表されるアルコキシシランおよび下記一般式(II)で表されるハロゲン化シランから選ばれた少なくとも1種の有機珪素化合物を加水分解して得られる珪素化合物および紫外線照射により酸を発生する酸発生剤とを含むものである。



(式中、Rは水素原子、フッ素原子、または炭素数1~8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、R'は水素原子、または炭素数1~8のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、Xはハロゲン原子を表す。また、nは0~3の整数である。)

【0027】

前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分としては、アンモニア、水酸化アンモニウムおよび第4級アンモニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を使用することが好ましく、この中でもアンモニアまたは水酸化アンモニウムを使用することが望ましい。これは、これらの塩基性触媒成分を含むシリカ系微粒子を加熱すると、該塩基性触媒成分が前記シリカ系微粒子中から放出され易いからである。

また、前記シリカ系微粒子は、前記塩基性触媒成分を10~800重量ppmの範囲で含むことが好ましい。ここで、前記塩基性触媒成分の含有量が10重量ppm未満であると、後述するパターニング処理工程で塗膜に紫外線を照射した時に、紫外線照射領域で酸

10

20

30

40

50

発生剤から発生する酸と反応可能な塩基性触媒成分が少なすぎるため、発生した酸が該紫外線照射領域の塗膜中に残ってしまい、結果としてこの残余の酸によって該塗膜中に含まれる前記珪素化合物の架橋を進ませてしまうことがあるので、鮮明なパターンを基板上に形成することが難しくなる。また、前記含有量が800重量ppmを超えると、塩基性触媒成分が多すぎるため、この塩基性触媒成分によって前記紫外線照射領域で前記珪素化合物の架橋を進めないためには、該塩基性触媒成分と充分に反応できるだけの酸が必要となり、結果として前記酸発生剤の量を増やす必要があるため、経済的に好ましくない。さらに、紫外線非照射量域に残留する酸発生剤の量が増えるため、最終的に得られる塗膜の誘電率を増加させてしまう可能性があり、また前記酸発生剤の量を増やさなかった場合には、少ない酸発生剤で塩基性触媒成分と充分に反応できるだけの酸を発生させる必要があるため、紫外線の照射量を増やすことが必要となるので、好ましくない。

10

【0028】

さらに、前記シリカ系微粒子は、下記一般式(1)で表されるアルコキシシランを前記塩基性触媒成分の存在下で加水分解・縮重合させて得られるシリカ系微粒子であり、しかも該シリカ系微粒子中に含まれる前記塩基性触媒成分の量を調整したものであることが好ましい。



(式中、Rは水素原子、フッ素原子、または炭素数1～8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、R'は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表す。また、nは0～3の整数である。)

20

【0029】

前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の調整は、200～1100重量ppmの範囲となるように行うことが好ましい。ここで、前記含有量が200重量ppm未満であると、前記シリカ系微粒子の外部表面付近や細孔内表面付近で前記有機珪素化合物の部分加水分解反応や加水分解反応が余り進まない(すなわち、反応量が少ない)ため、このようにして得られる塗布液を用いてシリカ系被膜を形成した場合、十分な被膜強度が得られず、また1100重量ppmを超えると、前記の部分加水分解反応や加水分解反応が進みすぎるため、得られる塗布液の保存安定性が悪くなるので好ましくない。

30

また、前記シリカ系微粒子は、平均粒子径が5～500nmの範囲にあることが好ましい。ここで、前記平均粒子径が5nm未満であると、フィラーとしての効果を十分に発揮することができないため、塗膜の強度向上という面で問題となり、また前記平均粒子径が500nmを超えると、均一な分散液状態で保存しておくことが困難となるので、好ましくない。

【0030】

前記一般式(1)で表されるアルコキシシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジフルオロジメトキシシラン、ジフルオロジエトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが挙げられる。この中でも、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランまたはその混合物を使用することが好ましい。

40

【0031】

また、前記一般式(1)で表されるハロゲン化シランとしては、例えば、テトラクロロシ

50

ラン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルククロロシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、n-プロピルトリクロロシラン、トリメチルククロロシラン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、ジメチルビニルククロロシラン、メチルプロピルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、t-ブチルジメチルククロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどが挙げられる。この中でも、トリクロロシラン、メチルトリクロロシランまたはその混合物を使用することが好ましい。

【0032】

前記珪素化合物は、前記のアルコキシシランおよびハロゲン化シランから選ばれた少なくとも1種の有機珪素化合物を加水分解して得られるものである。

さらに、前記珪素化合物は、少なくとも前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって前記有機珪素化合物が加水分解された反応物であり、しかも該反応物の少なくとも一部が前記シリカ系微粒子の外部表面およびその細孔内表面に結合していることが好ましい。この場合、前記有機珪素化合物の加水分解は、前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の他に、前記有機珪素化合物を含む水—アルコール系分散液中に外部から所望の塩基性触媒成分および/または酸性触媒成分を添加して行わせてもよい。

また、前記珪素化合物は、ポリスチレン換算基準で400～3000の数平均分子量を有することが好ましい。

【0033】

前記シリカ系微粒子と前記珪素化合物との含有割合は、前記シリカ系微粒子の重量(SiO_2 換算基準)をAで表し、さらに前記珪素化合物の重量(SiO_2 換算基準)をBで表したとき、その重量比(A/B)が $1/9 \sim 9/1$ 、好ましくは $4/6 \sim 6/4$ の範囲にあることが好ましい。ここで、前記重量比が $1/9$ 未満であると、最終的に得られる塗膜(紫外線の非照射部分)の耐クラック性が悪くなり、また前記重量比が $9/1$ を超えると、前記塗膜の比誘電率が高まることになるので、好ましくない。

【0034】

前記酸発生剤としては、該酸発生剤を含む塗膜に紫外線を照射した時に分解して酸を発生するものであれば特に制限なく使用することができ、その具体例としては、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-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-(ビスクロ[2,2,1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、(4-フルオロフェニル)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-フルオロフェニル)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-フルオロフェニル)ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウム4-トルエンスルホネート、2,4,6-トリメチ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、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム

10

20

30

40

50

4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2, 4, 6 - トリメチルフェニルジフェニル
スルホニウム p - トルエンスルホネート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ジ
アゾメタン、ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニ
ル)ジアゾメタン、ビス(4 - トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4 - ジメ
チルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4 - t - ブチルフェニルスルホニル)ジ
アゾメタン、ビス(4 - クロロベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル・
4 - トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキサンスルホニル・4 - トルエンスルホ
ニルジアゾメタン、シクロヘキサンスルホニル・1, 1 - ジメチルエタンスルホニルジア
ゾメタン、ビス(1, 1 - ジメチルエタンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1 - メチル
エタンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 4 - ジオキサスピロ〔4.5〕デカン - 7
- スルホニル)ジアゾメタンなどを挙げることができる。この中でも、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、2, 4, 6 - トリメチルフェニルジフェニル
スルホニウム p - トルエンスルホネートおよびビス(4 - t - ブチルフェニルスルホニル
)ジアゾメタンから選ばれた少なくとも1種を使用することが好ましい。

【0035】

また、前記酸発生剤は、該酸発生剤をXで表し、さらに前記シリカ系微粒子中に含まれ
る塩基性触媒成分をYで表したとき、そのモル比(X/Y)が0.02~0.50、好ま
しくは0.05~0.3となる範囲で含むことが望ましい。ここで、前記モル比が0.0
2未満であると、乾燥塗膜に紫外線を照射しても発生する酸の量が少ないため、紫外線照
射領域に架橋の進んだ珪素化合物が残ってしまっ鮮明なパターンを基板上に形成するこ
とが難しくなり、また前記モル比が0.5を超えると、発生する酸の量が多くなり過ぎる
ため、紫外線非照射領域への酸のしみだしが多くなり、さらに紫外線照射領域において
も塩基性触媒成分やアミン化合物と反応せずに残った酸によって前記珪素化合物の架橋を進
ませてしまったりするので、好ましくない。

【0036】

前記液状組成物中には、さらに有機溶媒を含むことが好ましい。この有機溶媒は、250

以下の温度で蒸発するものであれば、特に制限なく使用することができるが、プロピレ
ングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ
レングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびヘキシレングリコールから選ばれた
少なくとも1種であることが好ましい。

【0037】

また、前記液状組成物中には、さらにアミン化合物を含むことが好ましい。このアミン化
合物としては、紫外線の照射により酸発生剤から生じた酸が紫外線の非照射領域の塗膜中
に拡散するのを防止できれば特に制限なく使用することができ、その具体例としては、n
- ヘキシルアミン、n - ヘプチルアミン、n - オクチルアミン、n - ノニルアミン、n -
デシルアミン、ジ - n - ブチルアミン、ジ - n - ペンチルアミン、ジ - n - ヘキシルアミ
ン、ジ - n - ヘプチルアミン、ジ - n - オクチルアミン、ジ - n - ノニルアミン、ジ - n
- デシルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン
、トリ - n - ブチルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、トリ
- n - ヘプチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - ノニルアミン、トリ -
n - デシルアミン、アニリン、N - メチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、2 - メ
チルアニリン、3 - メチルアニリン、4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、ジフェ
ニルアミン、トリフェニルアミン、1 - ナフチルアミンなどが挙げられる。この中でも、
トリエタノールアミン、トリエチルアミンおよびトリ - n - ブチルアミンから選ばれた少
なくとも1種のアミン化合物を使用することが好ましい。すなわち、このアミン化合物を
前記液状組成物中に含ませておくと、前記酸発生剤から生じた酸がパターンニング用マスク
の下部に位置する紫外線の非照射領域に拡散するのを防止できるので、所望する鮮明なパ
ターンを前記塗膜上に形成することができる。

【0038】

また、前記アミン化合物は、該アミン化合物をZで表し、さらに前記酸発生剤をXで表し

たとき、そのモル比 (Z/X) が $0.01 \sim 1.0$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5$ となる範囲で含むことが望ましい。ここで、前記モル比が 0.01 未満であると、紫外線照射領域で発生した酸が紫外線非照射領域にしみだすのを防止できなくなるため、鮮明なパターンを基板上に形成することが難しくなり、また前記モル比が 1.0 を超えると、乾燥塗膜に紫外線を照射しても発生する酸の量が不足するため、紫外線照射領域に架橋の進んだ珪素化合物が残ってしまっ鮮明なパターンを基板上に形成することが難しくなる。

さらに詳しく述べれば、前記アミン化合物は、紫外線の照射領域で前記酸発生剤から生じた酸が、前記シリカ系微粒子から放出される塩基性触媒成分と該アミン化合物によって丁度中和される程度の量を添加することが望ましい。これは、前記酸が過剰に存在すると、この過剰な酸により紫外線照射領域の塗膜に含まれる前記珪素化合物の架橋が進んでしまふこととなり、また前記アミン化合物が過剰に存在すると、この過剰なアミン化合物により紫外線照射領域の塗膜に含まれる前記珪素化合物の架橋が進んでしまふことになるので、前記塗膜上に所望の鮮明なパターンを形成することができなくなるためである。

【0039】

また、前記液状組成物中には、さらに増感剤を含むことが好ましい。この増感剤としては、少なくとも $300 \sim 480 \text{ nm}$ の波長域における紫外線を吸収して、前記酸発生剤に対する電子供与性を有するものであれば特に制限なく使用することができ、その具体例としては、ピフェニル、1,4-ジメチルナフタレン、9-フルオレノン、フルオレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、アントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、ベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、ベンズアルデヒドなどの芳香族化合物などが挙げられる。この中でも、アントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセンおよび9,10-ジブトキシアントラセンから選ばれた少なくとも1種の芳香族化合物を使用することが好ましい。

【0040】

また、前記増感剤は、該増感剤を W で表し、さらに前記酸発生剤を X で表したとき、そのモル比 (W/X) が $0.05 \sim 0.7$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5$ となる範囲で含むことが望ましい。ここで、前記モル比が 0.05 未満であると、前記増感剤による増感機能（すなわち、少なくとも $300 \sim 480 \text{ nm}$ の波長域を有する紫外線を吸収してその紫外線のエネルギーにより前記酸発生剤を分解する機能）を十分に果たすことができないため、鮮明なパターンを基板上に形成することが難しくなる場合がある。ただし、以下で述べる紫外線ランプを使用する場合にはこの限りでない。また、前記モル比が 0.7 を超えると、前記増感剤による紫外線の吸収量が多くなり過ぎて、このように吸収された紫外線のエネルギーにより前記酸発生剤が過度に分解して酸の発生量が必要以上に多くなることがあるため、紫外線非照射領域への酸のしみだしが多くなったり、あるいは塗膜中に残存する酸の量が増大したりして、鮮明なパターンを基板上に形成することが難しくなる場合がある。

しかし、本発明に係る液状組成物においては、該液状組成物中に前記増感剤を含ませることは必ずしも必要でない。すなわち、 300 nm 未満の低波長域、特に 254 nm 付近の波長域を含む紫外線を照射可能な紫外線ランプ（たとえば、波長 254 nm 付近の紫外線をフィルターでカットしていない紫外線ランプや、低圧水銀ランプ、水銀キセノンランプなど）を用いて塗膜に紫外線を照射できる環境があれば、該液状組成物中に前記増感剤を含んでいなくとも、基板上に鮮明なパターンを形成することができる。

【0041】

前記液状組成物中に含まれる固形分（主に、珪素含有成分）の含有量は、その使用用途によっても異なるが、該組成物の重量に対し $2 \sim 60$ 重量%、好ましくは $10 \sim 50$ 重量%の範囲となるように調整することが望ましい。ここで、前記含有量が 60 重量%を超えると、前記組成物の経時安定性が悪くなり、また前記含有量が 2 重量%未満であると、均一

10

20

30

40

50

な塗膜を基板上に形成することが難しくなる。

さらに、本発明においては、前記液状組成物中にレベリング剤としての界面活性剤やポリシリコン樹脂などが添加されていてもよい。前記界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンジメチルポリシロキサン等のシリコン系界面活性剤やパーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物等のフッ素系界面活性剤などが挙げられ、また前記ポリシリコン樹脂としては、ポリエーテル変性シリコン樹脂、アミノ変性シリコン樹脂、エポキシ変性シリコン樹脂、アルコキシ変性樹脂などが挙げられる。この中でも、ポリシリコン樹脂を使用することが好ましい。

【0042】

以下に、本発明に係るシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法について具体的に説明するが、本発明は必ずしもこれに限定されるものではない。

〔シリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法〕

本発明に係るシリカ系塗膜形成用塗布液の調製方法は、パターンニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなる塗布液を調製する方法であって、

(a) 下記一般式(I)で表されるアルコキシシランを塩基性触媒成分の存在下で加水分解・縮重合させて得られたシリカ系微粒子の水-アルコール系分散液を限外濾過装置にかけて、前記塩基性触媒成分の含有量を調整したシリカ系微粒子の水-アルコール系分散液を調製する工程、

(b) 前記シリカ系微粒子を含む水-アルコール分散液に、下記一般式(I)で表されるアルコキシシランおよび下記一般式(II)で表されるハロゲン化シランから選ばれた少なくとも1種の有機珪素化合物またはその部分加水分解物を含む水分散液を混合したのち、30~80の温度に加熱して、少なくとも前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって前記有機珪素化合物を加水分解して得られる珪素化合物と、前記塩基性触媒成分を含むシリカ系微粒子とを含有する水系混合液を調製する工程、

(c) 前記水系混合液中に含まれる水分およびアルコール成分を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびヘキシレングリコールから選ばれた少なくとも1種の有機溶媒と溶媒置換して、有機溶媒系混合液を調製する工程、および

(d) 前記有機溶媒系混合液に、紫外線照射により酸を発生する酸発生剤を混合して、少なくとも前記シリカ系微粒子、前記珪素化合物および前記酸発生剤を含有する液状組成物を調製する工程

を含むものである。



(式中、Rは水素原子、フッ素原子、または炭素数1~8のアルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、R'は水素原子、または炭素数1~8のアルキル基、アリール基、ビニル基もしくはフェニル基を表し、Xはハロゲン原子を表す。また、nは0~3の整数である。)

【0043】

上記の各工程について具体的に述べれば、以下の通りである。

工程(a)

この工程では、前記アルコキシシランを前記塩基性触媒成分の存在下で加水分解・縮重合させて得られるシリカ系微粒子を含む水-アルコール系分散液を調製するが、その調製方法については、従来公知の方法を採用することができる。すなわち、1)前記アルコキシシランを含む水-アルコール分散液に塩基性触媒成分(例えば、アンモニア)の水溶液を添加した後、得られた加水分解・縮合物を熟成させる方法や、2)前記1)で得られたシリカ系微粒子を、さらにオートクレーブなどの圧力容器中で水熱処理して熟成させる方法などがある。ただし、前記シリカ系微粒子の平均粒子径は、5~500nmの範囲にあることが好ましい。

【0044】

しかし、本発明方法においては、前記シリカ系微粒子中に含まれる前記塩基性触媒成分の含有量を調整することが必要である。その方法について具体的に述べれば、以下の通りである。ただし、本発明方法は、ここに記載された方法に限定されるものではない。

(1) 先ず始めに、上記の方法で得られたシリカ系微粒子を含む水—アルコール系分散液を限外濾過装置にかけてその容量が約2分の1から約5分の1になるまで濃縮して、該分散液中に含まれる前記アルコキシシランの未反応物や中間反応物などを除去する。この場合、前記分散液中に含まれる水、アルコールおよび塩基性触媒成分(例えば、アンモニア)の一部が取り除かれる。

【0045】

(2) 次いで、前記(1)で得られた水—アルコール系分散液に約1~3倍の容量の純水(温度が5~25のものを使用し、以下同じ。)を加えて攪拌した後、限外濾過装置にかけてその容量が約2分の1になるまで濃縮して、該分散液中に含まれる塩基性触媒成分の一部を除去する。さらに必要に応じて、得られた水—アルコール系分散液と同容量の純水を加えて攪拌した後、限外濾過装置にかけて同様な操作を繰り返し行う。この操作を繰り返し行うことにより、前記シリカ系微粒子の中から塩基性触媒成分が徐々に前記分散液中に放出されるので、前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の含有量を調整することができる。ここで行われる前記操作の回数は、前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分やその含有量、さらには該シリカ系微粒子の性状などによっても異なるが、2~5回行うことが好ましい。

【0046】

(3) 次に、前記(1)または(2)で得られた水—アルコール系分散液(アルコール濃度は低い)に、同容量のアルコール(温度が5~25のものを使用し、以下同じ。)を加えて攪拌した後、限外濾過装置にかけてその容量が約2分の1になるまで濃縮して、該分散液中に含まれる水とアルコールとを溶媒置換する。さらに必要に応じて、得られた水—アルコール系分散液と同容量のアルコールを加えて攪拌した後、限外濾過装置にかけて同様な操作を繰り返し行う。この操作を2~4回程度、繰り返し行うことにより、前記水—アルコール分散液中に含まれるアルコール濃度を約60~90重量%に調整する。これにより、前記有機珪素化合物の水分散液との混合に適した水—アルコール分散液が得られる。また、この水—アルコール分散液中に含まれる前記シリカ系微粒子の濃度は、約5~20重量%に調整することが望ましい。

【0047】

これにより、前記塩基性触媒成分の含有量が200~1100重量ppmの範囲に調整されたシリカ系微粒子を含む水—アルコール系分散液が得られる。

しかし、前記塩基性触媒成分の必要量は、後段の工程(b)で使用される有機珪素化合物の種類や使用量、あるいはこれらを混合して得られる分散液中に含まれる触媒成分の種類やその含有量などによっても異なるので、これらの条件を考慮して前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の含有量を前記の範囲で調整することが望ましい。

なお、この水—アルコール系分散液中には、前記の加水分解・縮重合反応に使用された塩基性触媒成分が含まれている。すなわち、前記分散液中には、上記の限外濾過操作では除去されない塩基性触媒成分や、前記操作終了後に前記シリカ系微粒子から一部、放出された塩基性触媒成分を含んでいるが、後段の工程(b)で行われる加水分解反応に利用することができるので、そのまま含ませておいてもよい。

【0048】

この工程で使用される前記アルコキシシランについては、前記シリカ系微粒子を得ることができれば特に制限なく用いることができるが、エチルシリケートやメチルシリケートなどを使用することが好ましい。

また、前記塩基性触媒成分としては、アンモニア、水酸化アンモニウムおよび第4級アンモニウム化合物から選ばれた少なくとも1種を使用することができるが、この中でもアンモニアまたは水酸化アンモニウムを使用することが好ましい。

さらに、前記アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアル

10

20

30

40

50

コール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコールから選ばれた少なくとも1種を使用することができるが、この中でもメチルアルコールまたはエチルアルコールを使用することが好ましい。

【0049】

工程 (b)

この工程では、前記工程 (a) で得られた前記シリカ系微粒子を含む水—アルコール分散液と、下記一般式 (I) で表されるアルコキシシラン、下記一般式 (II) で表されるハロゲン化シランおよびその部分加水分解物から選ばれた少なくとも1種の有機珪素化合物を含む水分散液とが混合される。これにより、前記シリカ系微粒子、前記有機珪素化合物などを含む水系混合液が得られる。

10

ここで、前記アルコキシシランおよび/またはハロゲン化シランは、酸性触媒成分の存在下で予め部分加水分解させてから混合してもよい。これは、初期の段階で前記有機珪素化合物を酸性触媒成分の存在下で部分加水分解および/または加水分解させた後、さらに以下に述べる塩基性触媒成分によって加水分解させて得られた珪素化合物を含む組成物を用いて塗膜を形成すると、緻密なシリカ系塗膜を得ることができるからである。

前記酸性触媒成分としては、硝酸、塩酸、酢酸および硫酸などが挙げられる。この中でも、硝酸または塩酸を使用することが好ましい。

【0050】

また、この工程では、前記水系混合液中に、さらに外部から塩基性触媒成分を含有させることができる。この塩基性触媒成分としては、上記と同じものを使用することができる。

20

先にも述べたように、前記工程 (a) で得られた水—アルコール系分散液中には、塩基性触媒成分が含まれていることが多い。しかし、前記工程 (a) で得られるシリカ系微粒子に含まれる塩基性触媒成分の量が所望値より少ないときには、前記水系混合液中に、外部から前記塩基性触媒成分を添加することができる。このような場合としては、以下のようなケースがある。

【0051】

(1) 前記アルコキシシランを加水分解・縮重合させたシリカ系微粒子をさらにオートクレーブなどの圧力容器中で水熱処理して熟成させたシリカ系微粒子を含む水—アルコール系分散液を使用した場合であり、このケースにおいては、得られるシリカ系微粒子が比較的緻密な構造となっているため、該シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分が幾分少なくなってしまうことがある。

30

(2) 前記アルコキシシランを加水分解・縮重合させたシリカ系微粒子、あるいはこれをさらにオートクレーブなどの圧力容器中で水熱処理して熟成されたシリカ系微粒子を含む水—アルコール系分散液を限外濾過する際に、間違った操作 (例えば、過度の操作回数等) などを行って、得られるシリカ系微粒子や水—アルコール分散液に含まれる塩基性触媒成分の含有量が所望値より低下してしまった場合であり、このようなケースにおいては、前記塩基性触媒成分を外部から補ってやるが必要となるときがある。

【0052】

さらに、この工程では、上記の水系混合液を30~80の温度に加熱して、少なくとも前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって前記有機珪素化合物が加水分解される。

40

前記水系混合液は、前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分によっても異なるが、30~80、好ましくは40~70の温度に加熱することが望まれる。ここで、前記温度が30未満であると、前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の放出速度が遅いため、前記有機珪素化合物を部分加水分解および/または加水分解させるための時間が長くなり、また前記温度が80を超えると、前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の拡散が急速または急激に起こるため、前記分散液の安定性が悪くなるので、好ましくない。

このように、前記水系混合液を加熱することにより、前記シリカ系微粒子中に含まれる前

50

記塩基性触媒成分は、前記シリカ系微粒子から徐々に放出されるが、場合によっては前記の加熱操作を段階的に行ってよい。

【0053】

これにより、前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって前記有機珪素化合物は、前記シリカ系微粒子の外部表面やその細孔内表面の付近で部分加水分解および/または加水分解されるので、前記シリカ系微粒子と十分に結合した珪素化合物を得ることができる。この場合、前記有機珪素化合物は、前記混合液中に含まれる前記塩基性触媒成分によっても加水分解されるが、本発明方法においては、少なくとも前記シリカ系微粒子から放出される前記塩基性触媒成分によって加水分解させることが重要である。

なお、前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分と前記分散液中に含まれる塩基性触媒成分とは、同一であっても異なっているが、できるだけ同一なものを使用することが望ましい。

【0054】

このようにして得られる水系混合液中に含まれるシリカ系微粒子は、前記工程(a)で調整された塩基性触媒成分の含有量やこの工程(b)における塩基性触媒成分の放出量などによっても異なるが、前記塩基性触媒成分を200~1100重量ppmの範囲で含んでいることが好ましい。

また、前記珪素化合物は、ポリスチレン換算基準で400~3000、好ましくは800~2000の数平均分子量を有することが好ましい。この数平均分子量が上記の範囲にあれば、最終的に得られるシリカ系塗膜形成用塗布液において優れた経時安定性と良好な塗工性を示すことができる。

【0055】

工程(c)

この工程では、前記工程(b)で得られた水系混合液を、ロータリーエバポレーターなどの従来公知の溶媒置換工程に供して、該分散液中に含まれる水分とアルコール成分を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ヘキシレングリコールなどから選ばれた少なくとも1種の有機溶媒と溶媒置換して、有機溶媒系混合液を調製する。

その具体例(溶媒置換用の有機溶媒として、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(PGP)を使用した事例)を示せば、以下の通りである。しかし、本発明は、ここで述べる方法に限定されるものではない。

【0056】

(i) 上記で得られた水系混合液を、ロータリーエバポレーターのフラスコ中に入れ、さらにプロピレングリコールモノプロピルエーテルをフラスコ中に入れる。

(ii) 次いで、ロータリーエバポレーターを駆動して、50~90、好ましくは60~80の温度条件下、-0.05~-0.1MPa、好ましくは-0.08~-0.1MPaの減圧条件下で、前記フラスコを30~120rpm、好ましくは60~90rpmの速度で回転させる。すると、前記水系混合液中に含まれる水とアルコールが蒸発してくるので、これを冷却して系外に排出する。

(iii) 前記操作(ii)を必要時間、続けて行うことにより、前記水およびアルコールとプロピレングリコールモノプロピルエーテルとが溶媒置換された有機溶媒系混合液が得られる。

【0057】

このような溶媒置換を行うことにより、前記水系混合液中に含まれる水とアルコール、さらには前記アルコキシシランなどの加水分解で副生されるアルコール類などが分離・除去される。なお、上記の操作をロータリーエバポレーターを用いて行えば、前記の溶媒置換をほぼ完全に行うこともできるが、本発明においては、必ずしもこれを行う必要はない。

これにより、前記有機溶媒系混合液中に含まれる固形分(主に、珪素含有成分)の含有量を、該混合液の重量に対し2~60重量%、好ましくは10~50重量%の範囲となるよ

10

20

30

40

50

うに調整することができる。

さらに、前記有機溶媒系混合液中に含まれるシリカ系微粒子は、前記塩基性触媒成分を 10 ~ 800 重量 ppm の範囲で含んでいることが好ましい。

【0058】

工程 (d)

この工程では、前記工程 (c) で得られた有機溶媒系混合液に、紫外線照射により酸を発生する酸発生剤を混合して、少なくとも前記シリカ系微粒子、前記珪素化合物および前記酸発生剤を含有する液状組成物を調製する。

前記酸発生剤としては、先にも述べたように、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、2, 4, 6 - トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネートおよびビス (4 - t - ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタンから選ばれた少なくとも 1 種を使用することが好ましい。この場合、前記酸発生剤は、そのまゝ前記有機溶媒系混合液中に混合してもよいが、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ヘキシレングリコールなどの有機溶媒に溶解・分散させてから混合することが望ましい。この場合、前記酸発生剤を溶解・分散させる有機溶媒としては、前記有機溶媒系混合液中に含まれる有機溶媒と同じ種類のものを使用することが好ましい。

【0059】

前記酸発生剤は、前記有機溶媒系混合液に攪拌下で添加して、さらに室温にて十分に攪拌すれば、該酸発生剤を分散させた液状組成物を得ることができる。

ここで、前記酸発生剤は、該酸発生剤を X で表し、さらに前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分を Y で表したとき、そのモル比 (X / Y) が 0.02 ~ 0.50、好ましくは 0.05 ~ 0.3 となるような割合で添加することが好ましい。その理由は、上記の通りである。

【0060】

その他工程

この工程では、前記工程 (d) で得られた液状組成物に、さらに必要に応じて、紫外線の照射により酸発生剤から生じた酸が紫外線の非照射領域の塗膜中に拡散するのを防止するためのアミン化合物を混合して、少なくとも前記シリカ系微粒子、前記珪素化合物、前記酸発生剤および前記アミン化合物を含有する液状組成物を調製する。

しかし、紫外線の非照射領域の塗膜中に存在する前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分がその役目も果たす (ただし、その含有量と放出量に依存する) ことができるので、本発明においては、前記アミン化合物を添加することは必ずしも必須条件ではない。前記アミン化合物としては、先にも述べたように、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミンから選ばれた少なくとも 1 種のアミン化合物であることが好ましい。この場合、前記アミン化合物は、そのまゝ前記有機溶媒系混合液中に混合してもよいが、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ヘキシレングリコールなどの有機溶媒に溶解・分散させてから混合することが望ましい。この場合、前記アミン化合物を溶解・分散させる有機溶媒としては、前記有機溶媒系混合液中に含まれる有機溶媒と同じ種類のものを使用することが好ましい。

【0061】

前記アミン化合物は、前記工程 (d) で得られた液状組成物に攪拌下で混合して、さらに室温にて十分に攪拌すれば、該アミン化合物を分散させた液状組成物を得ることができる。

ここで、前記アミン化合物は、該アミン化合物を Z で表し、さらに前記酸発生剤を X で表したとき、そのモル比 (Z / X) が 0.01 ~ 1.0、好ましくは 0.05 ~ 0.5 となる範囲で含むことが望ましい。その理由は、上記の通りである。さらに詳しく述べれば、前記アミン化合物は、紫外線の照射領域で前記酸発生剤から生じた酸が、前記シリカ系微粒子から放出される塩基性触媒成分と該アミン化合物によって丁度中和される程度の量を

添加することが望ましい。

【0062】

この工程では、前記工程(d)で得られた液状組成物に、さらに必要に応じて、塗膜への紫外線照射時に少なくとも300～480nmの波長域における紫外線を吸収してその紫外線のエネルギーにより前記酸発生剤を分解することのできる機能を備えた増感剤を混合して、少なくとも前記シリカ系微粒子、前記珪素化合物、前記酸発生剤および前記増感剤を含有する液状組成物、あるいは少なくとも前記シリカ系微粒子、前記珪素化合物、前記酸発生剤、前記アミン化合物および前記増感剤を含有する液状組成物を調製する。しかし、本発明においては、前記工程(d)で得られた液状組成物に、前記増感剤を混合することは必ずしも必須条件ではない。ただし、該液状組成物中に前記増感剤を混合しない場合は、塗膜への紫外線照射時に、300nm未満の低波長域、特に254nm付近の波長域を含む紫外線を照射できる紫外線ランプ(たとえば、波長254nm付近の紫外線をフィルターでカットしていない紫外線ランプや、低圧水銀ランプ、水銀キセノンランプなど)を使用することが必要である。

10

【0063】

前記増感剤としては、先にも述べたように、アントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセンおよび9,10-ジブトキシアントラセンから選ばれた少なくとも1種の芳香族化合物を使用することが望ましい。この場合、前記増感剤は、そのまゝ前記有機溶媒系混合液中に混合してもよいが、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ヘキシレングリコールなどの有機溶媒に溶解・分散させてから混合することが望ましい。この場合、前記増感剤を溶解・分散させる有機溶媒としては、前記有機溶媒系混合液中に含まれる有機溶媒と同じ種類のものを使用することが好ましい。

20

【0064】

前記増感剤は、前記工程(d)で得られた液状組成物に攪拌下で混合して、さらに室温にて十分に攪拌すれば、該増感剤を分散させた液状組成物を得ることができる。

ここで、前記増感剤は、該増感剤をWで表し、さらに前記酸発生剤をXで表したとき、そのモル比(W/X)が0.05～0.7、好ましくは0.1～0.5となる範囲で含むことが望ましい。その理由は、上記の通りである。

30

このようにして、パターンニング特性を備え、しかも比較的高い塗膜強度と比較的低い比誘電率を有し、さらには表面平坦性や耐クラック性などに優れたシリカ系塗膜を形成するための液状組成物からなるシリカ系塗膜形成用塗布液を調製することができる。

【0065】

[パターンニングされたシリカ系塗膜の形成方法]

次に、本発明に係る前記シリカ系塗膜形成用塗布液を用いて、パターンニングされたシリカ系塗膜を基板上に形成する方法について説明する。その方法としては、次に示すようなものがあるが、本発明は必ずしもこれに限定されるものではない。

この方法は、パターンニングされたシリカ系塗膜を基板上に形成する方法であって、

- (1) 前記シリカ系塗膜形成用組成物を基板上に塗布する工程、
- (2) 前記工程で基板上に形成された塗膜を乾燥する工程、
- (3) 前記工程で乾燥された塗膜上にパターンニング用マスクを載置する工程、
- (4) 前記工程でマスクングされた塗膜上に紫外線を照射する工程、
- (5) 前記工程で紫外線が照射された塗膜を加熱する工程、
- (6) 前記工程で焼成された塗膜を現像液に浸漬する工程、および
- (7) 前記工程で現像液に浸漬された塗膜を洗浄する工程

40

を含むものである。

上記の各工程について具体的に述べれば、以下の通りである。

【0066】

工程(1)

50

一般に、塗膜形成用塗布液を基板上に塗布するためには、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、スリットコート法、転写法等の塗布方法が採用されているが、本発明においても、このような従来公知の方法を用いて前記シリカ系塗膜形成用塗布液を基板上に塗布することができる。この中でも、半導体基板上などに塗膜形成用塗布液を塗布する場合には、スピンコート法が好適で、塗布膜厚の均一性や低発塵性などにおいて優れている。従って、本発明塗布液においては、このスピンコート法による塗布法を採用することが望ましいが、たとえば、大口径の液晶基板上などに塗布する場合には、スリットコート法などを採用してもよい。

なお、本発明塗布液において「組成物を基板上に塗布すること」の意味は、前記組成物をシリコンウェハーなどの基板上に直接、塗布するだけでなく、該基板上に形成された半導体加工用保護膜やその他の塗膜の上部に塗布することも含むものである。

【 0 0 6 7 】

工程 (2)

この工程では、前記工程 (1) で塗布された塗膜を、 $25 \sim 120$ 、好ましくは $40 \sim 100$ の温度で乾燥処理する。ここで、この操作を 25 未満の温度で行うと、塗膜の乾燥が不十分であるため、後段の工程 (3) においてパターンニング用マスクを載置すると塗膜表面に付着したりするため、所望のパターンニングを施すことができず、また 120 を超えた温度で行うと、塗膜中に含まれる塩基性触媒成分によって前記珪素化合物の架橋が進んでしまったりすることがあるため、後述する工程で鮮明なパターンを基板上に形成することが難しくなる。

【 0 0 6 8 】

また、この乾燥処理は、塗膜の膜厚などによっても異なるが、 $10 \sim 300$ 秒、好ましくは $30 \sim 180$ 秒をかけて行うことが望ましい。ここで、この操作を 10 秒未満で行うと、後段の工程 (3) においてパターンニング用マスクを載置すると塗膜表面に付着したりするため、所望のパターンニングを施すことができず、また 300 秒以上かけて行うと、塗膜中に含まれる塩基性触媒成分によって前記珪素化合物の架橋が進んでしまったりすることがあるため、後述する工程で鮮明なパターンを基板上に形成することが難しくなる。

さらに、この乾燥処理は、空気雰囲気下または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うことができるが、経済的には空気雰囲気下で行うことが好ましい。これは、この処理が 120 以下という低い温度条件下で短時間行われるので、たとえ酸素を比較的多量に含んでいる空気雰囲気下で加熱処理しても半導体基板等の上部に配設された金属配線などに対し金属酸化などによるダメージを与えないからである。

なお、この乾燥処理は、前記の塗布工程で得られた基板を枚葉式のホットプレート上に載置して行うことが好ましい。

【 0 0 6 9 】

工程 (3)

この工程では、前記工程 (2) で乾燥された塗膜上にパターンニング用マスクを載置する。

ここで、前記パターンニング用マスクは、開口部以外は紫外線を透過せず、しかも紫外線の照射に耐えられる材料で構成されたものであれば、従来のフォトレジスト用に使用されていたものをそのまま使用することができる。たとえば、半導体層間絶縁膜用絶縁膜、素子分離用絶縁膜、液晶 TFT 素子用絶縁膜などに用いられる従来公知のパターンニング用マスクから、その用途に応じて適宜選択して使用することができる。

【 0 0 7 0 】

工程 (4)

この工程では、前記工程 (3) でマスクングされた塗膜上に紫外線を照射する。

この工程で使用される紫外線の照射量は、パターンニングを施す塗膜の種類やパターンニング用マスクのスリット間隔などによっても異なることがあるため、特に制限されるものではないが、前記塗膜の単位面積あたりの照射量が積算で $2 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ (ただし、以下で定義する波長 254 nm 付近の値と波長 405 nm 付近の値とを含む)の範囲となるように行うことが好ましい。さらに詳しく述べれば、 300 nm 未満の低波長域、

特に 254 nm 付近の波長域を含む紫外線を照射できる紫外線ランプを用いる場合は、積算照射量が $2 \sim 140 \text{ mJ/cm}^2$ (波長 254 nm 付近の値) の範囲にあることが好ましく、また 300 ~ 480 nm の波長域を有する紫外線を照射できる紫外線ランプを用いる場合は、積算照射量が $10 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ (波長 405 nm 付近の値) の範囲にあることが好ましい。ここで、前記積算照射量が、前者の紫外線ランプで 2 mJ/cm^2 (波長 254 nm 付近の値) 未満である場合、さらに後者の紫外線ランプで 10 mJ/cm^2 (波長 405 nm 付近の値) 未満である場合は、前記酸発生剤から発生する酸が不十分となり、また前記積算照射量が、前者の紫外線ランプで 140 mJ/cm^2 (波長 254 nm 付近の値) を超える場合、さらに後者の紫外線ランプで 1000 mJ/cm^2 (波長 405 nm 付近の値) を超える場合は、前記酸発生剤から発生する酸が多くなり過ぎることがあり、さらには紫外線の照射に要する時間が比較的長くなるので、好ましくない。

10

上記において、「紫外線の照射量」とは、塗膜の単位面積 (cm^2) あたりに照射される紫外線の量を意味し、また「積算照射量」とは、前記塗膜に 1 秒間あたりに照射される紫外線の量 (以下、「照度」という場合がある。) に照射時間 (秒) を掛けて得られる値を意味する。また、上記において「波長 254 nm 付近の値」とは、波長 254 nm 付近 (概ね、240 ~ 270 nm) の紫外線量をセンサーで測定して得られる値を意味し、さらに「波長 405 nm 付近の値」とは、波長 405 nm 付近 (概ね、360 ~ 480 nm) の紫外線量をセンサーで測定して得られる値を意味する。なお、これらについては、下記においても同様に解釈するものとする。

20

【0071】

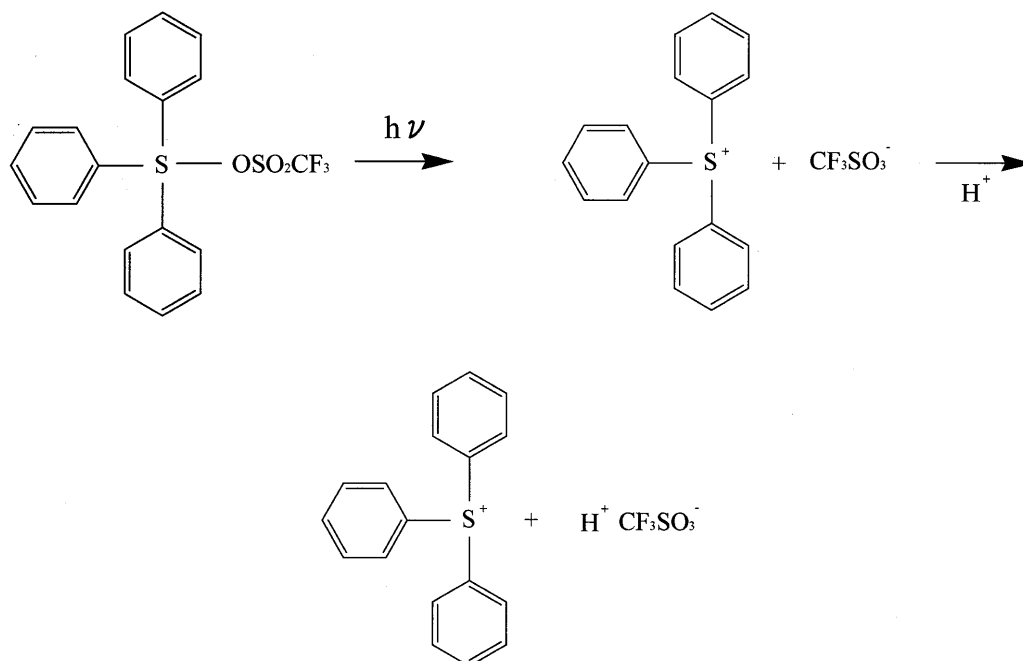
上記の紫外線照射量を達成するには、前者の紫外線ランプを用いる場合は、塗膜表面の照度が $0.5 \sim 5.0 \text{ mW/cm}^2$ (波長 254 nm 付近の値) となるように設定して 0.4 ~ 280 秒間かけて行うことが好ましく、また後者の紫外線ランプを用いる場合は、塗膜表面の照度が $5 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$ (波長 405 nm 付近の値) となるように設定して 0.2 ~ 200 秒間かけて行うことが好ましい。

これにより、前記紫外線が照射された領域 (パターンニング用マスクの開口部の下部に位置する) の塗膜に含まれる前記酸発生剤が分解して酸を発生する。たとえば、スルホニウム塩系酸発生剤を用いた場合の一例を示せば、以下の通りである。

【0072】

30

【化 1】



10

20

【0073】

なお、本発明においては、上記の各工程、すなわち前記工程(1)～(4)のいずれかにおいて操作上の過ちやその他で不具合が発生した場合には、次の加熱工程、すなわち工程(5)に供することなく、直接、以下の各工程、すなわち工程(6)および(7)に供することが望ましい。これは、前記工程(1)～(4)で基板上に形成されたシリカ系塗膜は、現像液中に浸漬すると、該塗膜に含まれる珪素化合物の架橋が進んでいないため、前記現像液中に溶出してしまうためである。

これにより、比較的高価な基板、たとえば半導体基板や液晶TFT基板などを簡単に再生することができるので、歩留まりがよくなり極めて経済的である。すなわち、このようにして再生された基板を再び上記の各工程に供すれば、パターンニングされたシリカ系塗膜を有する基板を容易に得ることができる。よって、これも本発明の一つの利点である。

30

【0074】

工程(5)

この工程では、前記工程(4)で紫外線が照射された塗膜を100～200、好ましくは130～190の温度で加熱処理する。ここで、この操作を100未満の温度で行うと、紫外線非照射領域の塗膜に含まれる前記珪素化合物の架橋の進行が不充分となるため、後段の工程(6)で現像液に浸漬した際にこれらが溶解してしまい、また200を超えた温度で行うと、紫外線照射領域の塗膜に含まれる前記珪素化合物の架橋が熱により進行してしまうため、後段の工程(6)で現像液に浸漬してもこれらが溶解しなくなる

40

ので、好ましくない。また、この加熱処理は、塗膜の膜厚などによっても異なるが、10～300秒、好ましくは30～180秒をかけて行うことが望ましい。ここで、この操作を10秒未満で行うと、紫外線非照射領域の塗膜に含まれる前記珪素化合物の架橋の進行が不充分となるため、後段の工程(6)で現像液に浸漬した際にこれらが溶解してしまい、また300秒以上かけて行うと、紫外線照射領域の塗膜に含まれる前記珪素化合物の架橋が熱により進行してしまうため、後段の工程(6)で現像液に浸漬してもこれらが溶解しなくなるので、好ましくない。

【0075】

さらに、この加熱処理は、空気雰囲気下または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行う

50

ことができるが、経済的には空気雰囲気下で行うことが好ましい。これは、この処理が200以下という低い温度条件下で短時間行われるので、たとえ酸素を比較的多量に含んでいる空気雰囲気下で加熱処理しても半導体基板上に配設された金属配線などに対し金属酸化などによるダメージを与えないからである。

なお、この加熱処理は、前記の塗布工程で得られた基板を枚葉式のホットプレート上に載置して行うことが好ましい。

【0076】

これにより、前記シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分（例えば、アンモニア）が粒子外に放出されて、前記酸と反応する。さらに、前記アミン化合物も前記酸と反応するため、紫外線の照射を行った塗膜中には、前記珪素化合物の架橋を推し進めることのできる酸化合物やアルカリ化合物は単独で殆ど存在しないか、或いは少量しか存在しないことになる。

一方、紫外線の非照射領域における塗膜中では、前記酸発生剤が分解して発生しないため、上記のような中和反応は起こらず、結果として前記シリカ系微粒子から放出される塩基性触媒成分（例えば、アンモニア）と前記アミン化合物の作用効果により前記珪素化合物の架橋を推し進めることができる。よって、この領域では、 $-O-Si-O-$ 結合の架橋が或る程度、進んだシリカ系塗膜が形成される。また、前記アミン化合物は、紫外線の照射を行った塗膜中で発生した酸が、紫外線を照射していない塗膜中にしみ出してきた場合、これと反応して該塗膜中に拡散するのを防止する役目を果たす。

【0077】

工程（6）

この工程では、前記工程（4）で加熱処理された塗膜を現像液に浸漬して、紫外線の照射領域における塗膜（すなわち、珪素化合物の架橋が進んでいない箇所）を溶解する。

この工程で用いられる現像液は、従来公知の市販品から適宜選択して使用することができる。すなわち、紫外線の照射領域における塗膜を溶解して洗い流すことのできるものであれば特に制限なく使用することができるが、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシサイド、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選ばれた少なくとも1種のアルカリ化合物の水溶液であることが好ましい。この中でも、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドやテトラエチルアンモニウムヒドロキシサイドなどのテトラアルキルアンモニウムヒドロキシサイドからなるアルカリ化合物を使用することが望ましい。

また、現像液への浸漬時間は、現像液の種類によっても異なるが、1～20分であることが好ましい。ここで、前記浸漬時間が1分未満であると、紫外線の照射領域における塗膜の溶解が不十分となる可能性があり、また前記浸漬時間が20分を超えると、紫外線の非照射領域における塗膜中へ現像液が浸入してしまい、ごく僅かに存在する未架橋成分を溶解してしまう可能性があるため、好ましくない。

【0078】

工程（7）

この工程では、前記工程（6）で現像液に浸漬された塗膜や基板を洗浄する。これにより、架橋が殆ど進んでいない珪素化合物やシリカ系微粒子を現像液で溶解させた後の残留物（中和反応物等）をきれいに洗い流すと共に、前記の現像液などを塗膜や基板上から洗浄・除去する。

この工程で使用される洗浄液は、形成されるシリカ系塗膜（例えば、半導体層間絶縁膜用塗膜）の用途によっても異なるが、純水（イオン交換水）や超純水などを用いることが好ましく、またこの洗浄操作は、前記の現像液などを完全に除去するまで行うことが望ましい。

これにより、前記塗膜上に所望のパターンを形成することができ、さらには従来のポジ型レジストをパターンニングしてエッチングし、ポジ型レジストを剥離する操作を行わなくとも、溝（凹部）を塗膜上に築くことができる。

【0079】

本発明塗布液を用いてパターンニングされたシリカ系塗膜を形成する方法は、上記の通り

であるが、さらに以下の工程に処することが望ましい。

浸漬工程

上記したように、前記工程（２）で乾燥された塗膜上にパターンニング用マスクを載置して紫外線を照射すると、前記酸発生剤が分解して酸を発生するため、この塗膜をそれ以降の工程（５）～（７）で処理すれば、所望のパターンニングを施したシリカ系塗膜を得ることができる。しかし、前記工程（２）における塗膜の乾燥度合いが高すぎたりすると、所望のパターンを塗膜上に形成できないことがあった。

そこで、本発明者らは鋭意検討を繰り返したところ、前記工程（２）で乾燥された塗膜を純水や超純水などに浸漬してからこれをそれ以降の工程（３）～（７）で処理すれば、このような問題が生じないことが分かった。その理由は必ずしも明らかではないが、前記乾燥塗膜に紫外線を照射したときに起こる前記酸発生剤の分解や酸の生成などに水分が関与していることが考えられる。

10

【００８０】

よって、上記のシリカ系塗膜の形成方法では、さらに前記工程（２）で乾燥された塗膜を純水や超純水などに浸漬して該塗膜を湿らせておくことが好ましい。ただし、前記乾燥塗膜中に或る程度の水分を含む場合には、必ずしもこの浸漬処理を行う必要はない。ここで、純水とはイオン交換水をいい、また超純水とは純水中に含まれる不純物をさらに取り除いたもので、不純物の含有量が $0.01 \mu\text{g/L}$ 以下のものいう。

なお、前記乾燥塗膜の浸漬時間は、前記工程（２）における塗膜の乾燥度合いなどによっても異なるが、５～３０分であることが好ましい。ここで、前記浸漬時間が５分未満であると、該乾燥塗膜を十分に湿らすことができず、また前記浸漬時間が３０分を超えると、後述する焼成工程のような方法で焼成処理を施した塗膜の比誘電率を高くさせる可能性があるため、好ましくない。

20

【００８１】

焼成工程

前記工程（１）～（６）の各工程（さらに、必要に応じ前記浸漬工程）に処すれば、その表面に所望のパターンニングを施したシリカ系塗膜を得ることができる。

しかし、このシリカ系塗膜（前記紫外線の非照射領域の塗膜）は、前記工程（４）のところで説明したように、前記珪素化合物の架橋が或る程度進んだものとして得られるが、この工程（４）では、１００～２００の温度でしか加熱していないため、十分に架橋が進んだシリカ系塗膜を得ることはできない。よって、このシリカ系塗膜を、比較的高い塗膜強度や比較的低い比誘電率、さらには比較的高い耐吸湿性（疎水性）などが要求される用途にそのまま使用することはできない。

30

そこで、このような用途（例えば、半導体層間絶縁膜など）に使用する場合には、前記工程（６）で得られたシリカ系塗膜を、さらに乾燥したのち３００～４５０、好ましくは３５０～４００の温度で焼成処理することが望ましい。ここで、この操作を３００未満の温度で行うと、前記珪素化合物の架橋がよく進まないため十分な塗膜強度を有する塗膜が得られず、また４５０を超えた温度で行うと、たとえば、半導体基板を構成するアルミニウム配線や銅配線などが酸化されたり、あるいは溶融されたりして、当該配線層に致命的な損傷を与えることがあるので、好ましくない。

40

【００８２】

また、この焼成処理は、前記珪素化合物の種類や塗膜の膜厚などによっても異なるが、____５～９０分、好ましくは１０～６０分をかけて行うことが望ましい。ここで、この操作を____５分未満で行うと、前記珪素化合物の架橋がよく進まないため十分な塗膜強度を有する塗膜が得られず、また９０分以上かけて行うと、たとえば、半導体基板などを構成するアルミニウム配線や銅配線などが酸化されたり、あるいは溶融されたりして、当該配線層に致命的な損傷を与えることがあるので、好ましくない。

さらに、この焼成処理は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。ただし、これに酸素ガスまたは空気を加えて、少量の酸素（たとえば、５００～１００００容量ｐｐｍ程度の酸素）を含む不活性ガス（国際出願WO 01/48806 A1に記載）を使用する

50

こともできる。これは、この焼成処理を、比較的高い温度（たとえば、400 以上）の空気雰囲気下で行うと、半導体基板上に配設された金属配線などに対し金属酸化などによるダメージを与えてしまうからである。

なお、この加熱処理は、前記の塗布工程で得られた基板を枚葉式のホットプレート上に載置して行うことが好ましい。

【0083】

〔パターンニングされたシリカ系塗膜〕

次に、上記の方法から得られたシリカ系塗膜について説明する。

先にも述べたように、本発明に係るシリカ系塗膜形成用塗布液を用いれば、フォトリソストを用いたパターンニング法を採用しなくても、それ自体がパターンニング特性を備えたシリカ系塗膜を形成することができ、しかも比較的高い塗膜強度と比較的低い比誘電率を有し、さらには表面平坦性、耐クラック性、耐熱性などに優れたシリカ系塗膜を形成することができる。

すなわち、前記シリカ系塗膜形成用塗布液を使用すれば、従来より採用されてきた煩雑なフォトリソストの形成操作や除去・洗浄操作、さらには塗膜のエッチング操作などを行わなくとも、所望のパターンニングを施したシリカ系塗膜を容易に得ることができる。

【0084】

また、前記焼成工程から得られるシリカ系塗膜（特に、紫外線非照射領域の塗膜）は、ヤング弾性率が3.0 GPa以上、好ましくは5.0 GPa以上の比較的高い塗膜強度と、4.0 以下、好ましくは3.5 以下の比較的低い比誘電率を有しており、さらには該塗膜の表面に研磨処理などを施さなくとも、その表面粗さ（Rms）が5.0 nm以下である平滑な表面を備えている。

さらに、前記シリカ系塗膜（特に、紫外線非照射領域の塗膜）は、たとえ比較的に厚い膜（ただし、5 μm以下）になっても、その塗膜表面にクラックやピンホールなどの発生が認められず、またたとえ比較的高い温度（ただし、400 以下）の雰囲気下に晒しても、その塗膜に劣化が認められないという特性を有している。

また、前記シリカ系塗膜（特に、紫外線非照射領域の塗膜）は、上記の性状のほかに、半導体基板などの塗膜形成面との密着性や耐アルカリ性などの耐薬品性に優れ、さらには耐酸素プラズマ性やエッチング加工性などのプロセス適合性においても優れた特性を備えている。

このような特性を備えたシリカ系塗膜を形成できる本発明塗布液は、半導体基板上、多層配線構造の配線層間、素子表面および／またはPN接合部を設けてなる基板上、あるいは当該基板上に設けられた多層の配線層間などにシリカ系塗膜、特にシリカ系絶縁膜を形成するために使用される。この中でも、半導体用層間絶縁膜、液晶TFT素子用絶縁膜、センサー装置用絶縁膜、表示装置用絶縁膜などを形成する用途に用いることが好適である。

【0085】

〔測定方法〕

次に、本発明の実施例その他で採用された測定方法を具体的に述べれば、以下の通りである。

（１）シリカ系微粒子の平均粒子径

水—アルコール分散液（試料）中に含まれるシリカ系微粒子の10万倍拡大画像を透過型電子顕微鏡（TEM）（日立ハイテック社製H-800）にて撮影したTEM写真をルーゼックス自動画像処理解析装置（ニコレ社製LUZEX-AP）で解折し、さらに付属の解析ソフトを使用して前記シリカ微粒子の平均粒子径を算出する。

【0086】

（２）シリカ系微粒子中に含まれる塩基性触媒成分の含有量

（a）塩基性触媒成分を含むシリカ系微粒子が分散された水—アルコール分散液（試料）中に含まれる塩基性触媒成分の全量（例えば、アンモニア量）を測定するため、水酸化ナトリウム水溶液を添加して前記シリカ系微粒子を溶解した後、加熱して発生した塩基性ガスを希硫酸（ H_2SO_4 ：0.05 mol/L）を含む水溶液に吸収させる。次いで、これにメ

10

20

30

40

50

チルレッド溶液を2～3滴たらし、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH: 0.1 mol/L)で滴定し、該分散液中に含まれる塩基性触媒成分の全量(Q1)を測定する。

(b)次に、前記水—アルコール分散液(試料)を3000rpmの回転速度で遠心分離(遠心濃縮器:アズワン社製VS2001、遠心分離機:KUBOTA社製KUBOTA6930)して、該分散液中に含まれるシリカ系微粒子を分離する。次いで、得られた分散媒に含まれる塩基性触媒成分の量(例えば、アンモニア量)を、前記(a)と同様な方法で、該分散媒に含まれる塩基性触媒成分の全量(Q2)を測定する。

(c)前記(a)で測定された塩基性触媒成分量(Q1)から前記(b)で測定された塩基性触媒成分量(Q2)を差し引き、前記シリカ系微粒子に含まれる塩基性触媒成分の量(Q)を算出する。

10

【0087】

(3) 液状組成物のpH測定

pHメーター(HORIBA社製:D-54)を用いて測定する。水素イオン濃度が既知である水溶液を電極ガラス管の中に充填しておき、測定試料である液状組成物中にその電極を接触させて、該液状組成物と電極ガラス管内に充填された前記水溶液との電位差を測定する。次いで、測定した電位差から前記液状組成物中の水素イオン濃度を算出して、pHを求める。

【0088】

(4) 珪素化合物の数平均分子量

分子量測定装置(東ソー社製:GPC8020)を用いて、GPC(Gel Phase Chromatography)法により測定する。すなわち、試料としての液状組成物1mLを溶離液に乗せて、ゲルカラム(東ソー社製:TSKgel、東ソー社製:G5000Hx1、TSKgel G3000Hx1を連結)に通すことで、該試料中の分子成分を流体力学的体積の大きさに従って分離し、時間毎のリファレンスとの屈折率差により分子量分布を測定する。次いで、測定した分子量分布を予め測定した既知の分子量を持つポリスチレンの分布と比較して換算することにより、ポリスチレン換算の数平均分子量を算出する。

20

【0089】

(5) 液状組成物のイオン濃度測定

試料としての液状組成物10mLを精製純水90mLと混合して、室温で1時間攪拌した後、この混合液を濾過し、さらに濾過後の濾材に100mLの精製純水を通して濾液を回収する。次いで、この回収濾液に含まれている金属イオンなどの陽イオン濃度を原子吸光法で測定し、塩基性触媒成分などの陰イオン濃度をイオンクロマトグラフィー法で測定する。

30

【0090】

(6) シリカ系塗膜の比誘電率

試料としての液状組成物をシリコンウェハ上にスピンコート法にて4000rpmの回転速度で塗布し、120℃の温度で5分間乾燥させた後、窒素雰囲気下にて350℃の温度で30分間焼成して塗布膜(シリカ系塗膜)を形成する。次いで、水銀プローブ法(Solid State Measurements 製SSM495、周波数1MHz)により測定する。すなわち、前記塗布膜に水銀電極を接触させて、電圧を変えて該塗布膜の電気容量を測定して、得られた電気容量と膜厚から塗布膜の比誘電率を算出する。

40

【0091】

(7) シリカ系塗膜の塗膜強度

試料としての液状組成物をシリコンウェハ上にスピンコート法にて4000rpmの回転速度で塗布し、120℃の温度で5分間乾燥させた後、窒素雰囲気下にて350℃の温度で30分間焼成して塗布膜(シリカ系塗膜)を形成する。次いで、ナノインデンテーション法(MTS Systems Corp製ナノインデントーXP)によりヤング弾性率(Young's Modulus)を測定する。すなわち、ダイヤモンド製の圧子を前記塗布膜に押し込み、該圧子と塗布膜の接触面積および押し込み強度を測定して、ヤング弾性率を算出する。

50

【 0 0 9 2 】

(8) シリカ系塗膜のクラック耐性限界膜厚

試料としての液状組成物をシリコンウェハ上にスピンコート法にて 3 0 0 ~ 7 0 0 r p m の回転速度で塗布し、1 2 0 の温度で 5 分間乾燥させた後、窒素雰囲気下にて 3 5 0 の温度で 3 0 分間焼成して塗布膜（シリカ系塗膜）を形成する。次いで、得られた塗布膜を顕微鏡（倍率：5 0 倍）で観察し、クラックの有無を確認する。さらに、接触式段差膜厚測定法（A C C R E T E C H 社製 S U R F C O M 1 4 0 0 D）により、クラックが発生しない限界膜厚を測定する。

【 0 0 9 3 】

(9) シリカ系塗膜の表面粗さ

試料としての液状組成物をシリコンウェハ上にスピンコート法にて 4 0 0 0 r p m の回転速度で塗布し、1 2 0 の温度で 5 分間乾燥させた後、窒素雰囲気下にて 3 5 0 の温度で 3 0 分間焼成して塗布膜（シリカ系塗膜）を形成する。次いで、前記塗布膜に導電性が付与された探針付きカンチレバー（日本ビーコ（株）製 NCH-10V）を走査させ、探針と塗布膜の分子間力から表面形状を観測して、表面粗さ（R m s）を算出する。

【 実施例 】

【 0 0 9 4 】

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[調製例 1]

9 9 . 9 重量%濃度のメタノール（関東化学（株）製）5 0 8 g と純水 7 6 0 g からなる敷き水 1 2 6 8 g を調製した。9 9 . 9 重量%濃度のメタノール 1 6 0 4 8 g とエチルシリケート（多摩化学工業（株）製）を 8 4 5 2 g 加えて攪拌したエチルシリケート溶液 2 4 5 0 0 g を調製した。

次に、前記敷き水 1 2 6 8 g を 6 5 の温度に加熱して保持し、これに前記エチルシリケート溶液 2 4 5 0 0 g および 1 . 9 重量%濃度のアンモニア水 9 4 9 0 g を同時に 5 時間かけて攪拌下で添加した。添加終了後、さらに前記温度に保って 3 時間、熟成操作を行い、7 . 4 重量%のシリカ微粒子を含む水 - メタノール分散液（以下、「水 - メタノール分散液」という。）3 5 2 5 8 g を得た。

【 0 0 9 5 】

次いで、得られた水 - メタノール分散液を室温まで冷却し、該水 - メタノール分散液のうち 3 1 8 6 0 g に、純水 2 0 3 4 0 g を加えて攪拌した後、2 5 の温度条件下で限外濾過フィルタ（旭化成（株）製、A C P - 2 0 1 3）を用いて、その重量が 1 8 7 1 1 g になるまで濃縮した。これにより、該水 - メタノール分散液中に含まれる前記エチルシリケートの未反応物や中間反応物などを除去した水 - メタノール分散液（以下、「水 - メタノール精製液」という。）1 8 7 1 1 g を得た。

【 0 0 9 6 】

次いで、上記で得られた水 - メタノール精製液のうち 1 0 3 9 5 g に、9 9 . 5 重量%濃度のエタノール（和光純薬工業（株）製）1 3 8 6 0 g を加えて攪拌した後、2 5 の温度条件下で前記限外濾過フィルタを用いて、その重量が 1 0 3 9 5 g になるまで濃縮した。さらに、得られた分散液にエタノール 1 3 8 6 0 g を加えて攪拌した後、再度、前記限外濾過フィルタを用いて、その重量が 1 0 3 9 5 g になるまで濃縮した。これにより、前記水 - メタノール精製液中に含まれる水とメタノールを溶媒置換させた、シリカ微粒子を含む水 - エタノール分散液（以下、「水 - エタノール分散液」という。）1 0 3 9 5 g を得た。

【 0 0 9 7 】

この水 - エタノール分散液にエタノール 2 7 0 3 g を加えて該分散液中に含まれるシリカ系微粒子の濃度を 1 0 重量%に調整し、さらにロータリーエバポレーター（柴田科学（株）製 R E 2 0 E U）を用いて濃縮して、シリカ微粒子を 1 9 . 4 重量%含む水 - エタノール分散液の試料 1 A 6 7 5 2 g を得た。

このようにして得られた試料 1 A 中に含まれるシリカ系微粒子の平均粒子径を測定したところ、概ね 20 nm であった。

さらに、前記試料 1 A 中に含まれるアンモニアの全含有量および前記シリカ系微粒子中に含まれるアンモニアの含有量を測定したところ、表 1 に示す通りであった。

【0098】

[調製例 2]

調製例 1 と同様な方法で、水—メタノール精製液 18711 g を調製した。

次に、調製した前記水—メタノール精製液を 10150 g 取り出し、29 重量%濃度のアンモニア水 47 g を加えて攪拌した後、オートクレーブ（耐圧ガラス工業（株）製、TAS-13 型）に入れて、150 の温度で 15 時間、処理して、該水—メタノール精製液中に含まれるシリカ微粒子の熟成を行った。

次に、これを室温まで冷却して得られた水—メタノール精製液（熟成液）を 10045 g 取り出し、純水 13020 g を加えて攪拌した後、25 の温度条件下で限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9998 g になるまで濃縮した。更に純水 13020 g を加えて攪拌した後、再度、前記限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9998 g になるまで濃縮する作業を 2 回繰り返した。これにより、前記シリカ系微粒子中に含まれるアンモニアを一部除去した水—メタノール精製液 9998 g を得た。

【0099】

次いで、上記で得られた水—メタノール精製液 9998 g に、エタノール（和光純薬工業（株）製）13331 g を加えて攪拌した後、25 の温度条件下で限外濾過フィルタを用いて濾過し、その重量が 9998 g になるまで濃縮した。さらに、エタノール 13331 g を加えて攪拌した後、再度、前記限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9998 g になるまで濃縮した。これにより、前記水—メタノール分散液中に含まれる水とメタノールを溶媒置換させた水—エタノール分散液 9998 g を得た。

この水—エタノール分散液にエタノール 2600 g を加えて該分散液中に含まれるシリカ系微粒子の濃度を 10 重量%に調整し、さらにロータリーエバポレーター（柴田科学（株）製 RE20EU）を用いて濃縮して、シリカ微粒子を 19.4 重量%含む水—エタノール分散液の試料 2 A 6494 g を得た。

このようにして得られた前記試料 2 A 中に含まれるシリカ系微粒子の平均粒子径を測定したところ、概ね 25 nm であった。

さらに、調製例 1 の場合と同様に、前記試料 2 A 中に含まれるアンモニアの全含有量および前記シリカ系微粒子中に含まれるアンモニアの含有量を測定したところ、表 1 に示す通りであった。

【0100】

[調製例 3]

水—メタノール精製液を得るまでは、調製例 1 と同様な方法で、水—メタノール精製液 18711 g を得た。

次いで、得られた水—メタノール精製液 9998 g を取り出し、アンモニア濃度を減らすために、再度、純水 13331 g を加えて攪拌した後、25 の温度条件下で限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9998 g になるまで濃縮した。次いで、エタノール（和光純薬工業（株）製）13331 g を加えて攪拌した後、25 の温度条件下で限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9998 g になるまで濃縮した。さらに、エタノールを 13331 g 加えて攪拌した後、再度、前記限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9998 g になるまで濃縮した。これにより、前記水—メタノール精製液中に含まれる水とメタノールを溶媒置換させた水—エタノール分散液 9998 g を得た。

【0101】

この水—エタノール分散液にエタノール 2600 g を加えて、該分散液中に含まれるシリカ系微粒子の濃度を 10 重量%に調製し、さらにロータリーエバポレーター（柴田科学（株）製 RE20EU）を用いて濃縮して、シリカ微粒子を 19.4 重量%含む水—エタノール分散液の試料 3 A 6494 g を得た。

このようにして得られた試料 3 A 中に含まれるシリカ系微粒子の平均粒子径を測定したところ、概ね 25 nm であった。

さらに、調製例 1 の場合と同様に、前記試料 3 A 中に含まれるアンモニアの全含有量および前記シリカ系微粒子中に含まれるアンモニアの含有量を測定したところ、表 1 に示す通りであった。

【 0 1 0 2 】

[調製例 4]

水 - メタノール精製液を得るまでは、調製例 1 と同様な方法で、水 - メタノール精製液の試料 1 8 7 1 1 g を調製した。

次に、前記水 - メタノール精製液のうち 1 0 1 5 0 g を取り、該試料中のアンモニア濃度を増やすために、前記水 - メタノール精製液に 2 9 重量 % 濃度のアンモニア水 1 9 0 g を加えて攪拌した後、オートクレーブ (耐圧ガラス工業 (株) 製、T A S - 1 3 型) に入れて、1 5 0 の温度で 1 5 時間、処理して、該水 - メタノール精製液中に含まれるシリカ微粒子の熟成を行った。

次に、これを室温まで冷却して得られた水 - メタノール精製液 (熟成液) 1 0 3 4 0 g のうち、1 0 0 4 5 g を取り出し、純水 1 3 0 2 0 g を加えて攪拌した後、2 5 の温度条件下で限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9 8 6 1 g になるまで濃縮した。更に純水 1 3 0 2 0 g を加えて攪拌した後、再度、前記限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9 8 6 1 g になるまで濃縮する作業を 2 回繰り返した。これにより、前記シリカ系微粒子中に含まれるアンモニアを一部除去した水 - メタノール精製液 9 8 6 1 g を得た。

【 0 1 0 3 】

次いで、上記で得られた水 - メタノール精製液 9 8 6 1 g に、エタノール (和光純薬工業 (株) 製) 1 3 1 4 7 g を加えて攪拌した後、2 5 の温度条件下で限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9 8 6 1 g になるまで濃縮した。さらに、エタノールを 1 3 1 4 7 g 加えて攪拌した後、再度、前記限外濾過フィルタを用いて、その重量が 9 8 6 1 g になるまで濃縮した。これにより、前記水 - メタノール精製液中に含まれる水とメタノールを溶媒置換させた水 - エタノール分散液をそれぞれ 9 8 6 1 g を得た。

この水 - エタノール分散液にエタノール 2 5 6 4 g を加えて、該分散液中に含まれるシリカ系微粒子の濃度を 1 0 重量 % に調製し、さらにロータリーエバポレーター (柴田科学 (株) 製 R E 2 0 E U) を用いて濃縮して、シリカ微粒子を 1 9 . 4 重量 % 含む水 - エタノール分散液の試料 4 A 6 4 0 4 g を得た。

このようにして得られた試料 4 A 中に含まれるシリカ系微粒子の平均粒子径を測定したところ、概ね 25 nm であった。

さらに、調製例 1 の場合と同様に、前記試料 4 A 中に含まれるアンモニアの全含有量および前記シリカ系微粒子中に含まれるアンモニアの含有量を測定したところ、表 1 に示す通りであった。

【 0 1 0 4 】

【 表 1 】

	水 - エタノール分散液 試料番号	試料中に含まれる アンモニアの全量 (重量 p p m)	シリカ系微粒子中に含 まれるアンモニアの量 (重量 p p m)
調製例 1	1 A	4 2 0	4 0 0
調製例 2	2 A	7 0 0	6 7 0
調製例 3	3 A	1 0 0	9 0
調製例 4	4 A	1 4 0 0	1 2 0 0

【 0 1 0 5 】

[実施例 1]

調製例 1 で調製された前記試料 1 A および調製例 2 で調製された前記試料 2 A (共に、シリカ微粒子を 19.4 重量%含む水 - エタノール分散液) をそれぞれ 6050 g ずつ取り出し、これらにメチルトリメトキシシラン (MTMS、信越化学工業 (株) 製) 1778 g と 0.44 重量%濃度の硝酸 (関東化学 (株) 製) の水溶液 1409 g とを混合して、室温から徐々に 50 の温度まで加熱した。さらに、この温度 (50) に保って 200 r p m の速度で 15 時間、攪拌しながら、前記メチルトリメトキシシランの部分加水分解および / または加水分解を行った。

この時の混合液の pH を測定したところ、前記試料 1 A を使用したものは、当初 (加熱前) 、酸性触媒成分として加えた硝酸の影響で pH 2.1 であったが、温度の上昇とともに pH 7.8 となり、その状態で安定化した。また、前記試料 2 A を使用したものは、当初 (加熱前) 、酸性触媒成分として加えた硝酸の影響で pH 2.4 であったが、温度の上昇とともに pH 8.0 となり、その状態で安定化した。すなわち、前記試料中に含まれるシリカ系微粒子から塩基性触媒成分としてのアンモニアが放出され、前記メチルトリメトキシシランの部分加水分解反応および / または加水分解反応に寄与していることが分かった。

【 0106 】

次いで、得られた水 - エタノール分散液をロータリーエバポレーター (柴田科学 (株) 製 RE20EU) に供して、該分散液中に含まれる水やエタノールなどをプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM、ダイセル化学工業 (株) 製) と溶媒置換した。さらに、この溶媒置換された PGM 溶液中に含まれる珪素化合物の含有量を、SiO₂基準で 25 重量%に調整して、有機溶媒系混合液 1 B (前記試料 1 A を使用して調製されたもの) および有機溶媒系混合液 2 B (前記試料 2 A を使用して調製されたもの) を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 1 B および 2 B から 200 g を採取し、これらに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 (和光純薬工業 (株) 製) 0.05 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 0.45 g に分散させた酸発生剤溶液 0.5 g を攪拌下で添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 1 C および 2 C を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれる珪素化合物 (加水分解物) の数平均分子量 (ポリスチレン換算基準) 、シリカ系微粒子中の塩基性触媒成分 (アンモニア) の含有量および酸発生剤 (X) / 塩基性触媒成分 (Y) のモル比を測定・算出したところ、表 2 に示す通りであった。

【 0107 】

[実施例 2]

調製例 2 で調製された前記試料 2 A と、メチルトリメトキシシランの代わりにフェニルトリメトキシシラン (PhTMS、信越化学工業 (株) 製) とフェニルトリクロロシラン (PhTCS、信越化学工業 (株) 製) とをそれぞれ使用した以外は、実施例 1 の場合と同様な方法で、反応物である珪素化合物を SiO₂基準で 25 重量%含む有機溶媒系混合液 3 B (前記試料 2 A とフェニルトリメトキシシランを使用して調製されたもの) および有機溶媒系混合液 4 B (前記試料 2 A とフェニルトリクロロシランを使用して調製されたもの) を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 3 B および 4 B から 200 g を採取し、これらに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 0.05 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 0.45 g に分散させた酸発生剤溶液 0.5 g を攪拌下で添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 3 C および 4 C を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれる珪素化合物 (加水分解物) の数平均分子量 (ポリスチレン換算基準) 、シリカ系微粒子中の塩基性触媒成分 (アンモニア) の含有量および酸発生剤 (X) / 塩基性触媒成分 (Y) のモル比を測定・算出したところ、表 2 に示す通りであった。

【 0108 】

10

20

30

40

50

〔実施例 3〕

実施例 1 の場合と同様な方法で、有機溶媒系混合液 5 B（前記試料 1 A を使用して調製されたもの）および有機溶媒系混合液 6 B（前記試料 2 A を使用して調製されたもの）を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 5 B および 6 B から 200 g を採取し、これらに 2, 4, 6 - トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネート 0.05 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 0.45 g に分散させた酸発生剤溶液 0.5 g を攪拌下で添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 5 C および 6 C を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれる珪素化合物（加水分解物）の数平均分子量（ポリスチレン換算基準）、シリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量および酸発生剤（X）/塩基性触媒成分（Y）のモル比を測定・算出したところ、表 2 に示す通りであった。

【0109】

〔実施例 4〕

実施例 1 の場合と同様な方法で、有機溶媒系混合液 7 B（前記試料 1 A を使用して調製されたもの）および有機溶媒系混合液 8 B（前記試料 2 A を使用して調製されたもの）を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 7 B および 8 B から 200 g を採取し、これらにビス（4 - t - ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン 0.05 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 0.45 g に分散させた酸発生剤溶液 0.5 g を攪拌下で添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 7 C および 8 C を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれる珪素化合物（加水分解物）の数平均分子量（ポリスチレン換算基準）、シリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量および酸発生剤（X）/塩基性触媒成分（Y）のモル比を測定・算出したところ、表 2 に示す通りであった。

【0110】

〔比較例 1〕

調製例 3 で調製された試料 3 A を使用した以外は、実施例 1 の場合と同様な方法で、前記メチルトリメトキシシランの部分加水分解および/または加水分解を行った。

前記試料 3 A を用いた場合の混合液の pH を測定したところ、当初（加熱前）は、酸性触媒成分として加えた硝酸の影響で pH 2.2 であったが、温度の上昇とともに徐々に増加して pH 4.1 となった。すなわち、シリカ系微粒子から塩基性触媒成分として放出されるアンモニアの量が不十分であり、前記メチルトリメトキシシランの部分加水分解反応および/または加水分解反応に寄与する塩基性触媒が少ないことが分かった。

【0111】

次いで、得られた水 - エタノール分散液をロータリーエバポレーター（柴田科学（株）製 RE20EU）に供して、該分散液中に含まれる水やエタノールなどをプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM、日本乳化剤（株）製）と溶媒置換した。さらに、この溶媒置換された PGM 溶液中に含まれる珪素化合物の含有量を、SiO₂ 基準で 25 重量 % に調整して、有機溶媒系混合液 9 B（前記試料 3 A を使用して調製されたもの）を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 9 B から 200 g を採取し、これに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 0.05 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 0.45 g に分散させた酸発生剤溶液 0.5 g を攪拌下で添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 9 C を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれる珪素化合物（加水分解物）の数平均分子量（ポリスチレン換算基準）、シリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量および酸発生剤（X）/塩基性触媒成分（Y）のモル比を測定・算出したところ、表 2 に示す通りであった。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 2 】

[比較例 2]

調製例 4 で調製された前記試料 4 A を使用した以外は、実施例 1 の場合と同様な方法で、前記メチルトリメトキシシランの部分加水分解および / または加水分解を行った。

前記試料 4 A を用いた場合の混合液の pH を測定したところ、当初（加熱前）は、pH 8 . 3 であり、温度の上昇とともに少し増加して pH 8 . 5 になった。このように、酸性触媒としての硝酸を同量、混合したにもかかわらず、当初から pH 値が高く、しかもその値が殆ど変化しなかった理由は、前記試料 4 A の水 - エタノール分散液中に含まれるアンモニア量が多いばかりでなく、シリカ系微粒子中にも塩基性触媒成分としてのアンモニアが多量に存在しているためである。これにより、前記メチルトリメトキシシランの加水分解反応が、過剰のアンモニア（塩基性触媒成分）によって進みすぎていることが予想される。

10

【 0 1 1 3 】

次いで、得られた水 - エタノール分散液をロータリーエバポレーター（柴田科学（株）製 R E 2 0 E U ）に供して、該分散液中に含まれる水やエタノールなどをプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM、日本乳化剤（株）製）に溶媒置換した。さらに、この溶媒置換された P G M 溶液中に含まれる珪素化合物の含有量を、 SiO_2 基準で 2 5 重量 % に調整して、有機溶媒系混合液 1 0 B （前記試料 4 A を使用して調製されたもの）を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 1 0 B から 2 0 0 g を採取し、これに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 0 . 0 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 0 . 4 5 g に分散させた酸発生剤溶液 0 . 5 g を攪拌下で添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 1 0 C を得た。

20

このようにして得られた液状組成物中に含まれる珪素化合物（加水分解物）の数平均分子量（ポリスチレン換算基準）、シリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量および酸発生剤（X） / 塩基性触媒成分（Y）のモル比を測定・算出したところ、表 2 に示す通りであった。また、この液状組成物は、長期保存するとゲル化して安定性に欠けることが分かった。

【 0 1 1 4 】

【表 2】

30

	液状組成物の番号	使用された水-エタノール分散液	珪素化合物（加水分解物）の数平均分子量	塩基性触媒成分の含有量（重量 ppm）	酸発生剤(X) / 塩基性触媒成分(Y)のモル比
実施例 1	1 C	1 A	1 2 2 5	7 8	0 . 1 3 2
	2 C	2 A	1 3 6 5	1 3 0	0 . 0 7 9
実施例 2	3 C	2 A	1 4 7 0	1 3 0	0 . 0 7 9
	4 C	2 A	1 4 9 0	1 3 0	0 . 0 7 9
実施例 3	5 C	1 A	1 2 2 5	7 8	0 . 1 3 2
	6 C	2 A	1 3 6 5	1 3 0	0 . 0 7 9
実施例 4	7 C	1 A	1 2 2 0	7 8	0 . 1 3 2
	8 C	2 A	1 3 7 0	1 3 0	0 . 0 7 9
比較例 1	9 C	3 A	1 0 0 5	5	2 . 0 5 4
比較例 2	1 0 C	4 A	3 1 0 0	9 1 0	0 . 0 1 1

40

【 0 1 1 5 】

[実施例 5 および比較例 3]

実施例 1 の場合と同様な方法で、有機溶媒系混合液 1 1 B、1 2 B、1 3 B および 1 4

50

B（共に、前記試料 2 A を使用して調製されたもの）を得た。

次いで、これらの有機溶媒系混合液 1 1 B、1 2 B、1 3 B および 1 4 B から 2 0 0 g づつを採取し、これらに前記酸発生剤溶液（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 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4 5 g に分散させたもの）をそれぞれ 0 . 0 3 g、0 . 3 8 g、1 . 2 6 g および 9 . 4 7 g づつ添加した以外は、実施例 1 の場合と同様な方法で、液状組成物 1 1 C、1 2 C、1 3 C および 1 4 C を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれる珪素化合物（加水分解物）の数平均分子量（ポリスチレン換算基準）、シリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量および酸発生剤（X）／塩基性触媒成分（Y）のモル比を測定・算出したところ、表 3 に示す通りであった。

【 0 1 1 6 】

【表 3】

	液状組成物の番号	使用された水－エタノール分散液	珪素化合物（加水分解物）の数平均分子量	塩基性触媒成分の含有量（重量 p p m）	酸発生剤(X)／塩基性触媒成分(Y)のモル比
実施例 5	1 2 C	2 A	1 3 6 5	1 3 0	0 . 0 6 0
	1 3 C	2 A	1 3 7 0	1 3 0	0 . 2 0 0
比較例 3	1 1 C	2 A	1 3 6 0	1 3 0	0 . 0 0 5
	1 4 C	2 A	1 3 6 5	1 3 0	1 . 5 0 0

【 0 1 1 7 】

[実施例 6]

実施例 1 の場合と同様な方法で、有機溶媒系混合液 1 5 B（前記試料 1 A を使用して調製されたもの）および有機溶媒系混合液 1 6 B（前記試料 2 A を使用して調製されたもの）を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 1 5 B および 1 6 B から 2 0 0 g を採取し、これらに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 0 . 0 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 0 . 4 5 g に分散させた酸発生剤溶液 0 . 5 g を攪拌下で添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 1 5 C および 1 6 C を得た。

次いで、これらの液状組成物 1 5 C および 1 6 C に、トリエタノールアミン 0 . 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4 9 . 5 g に分散させたアミン化合物溶液のうち 0 . 5 g を攪拌下で添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 1 5 D および 1 6 D を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれるシリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量、酸発生剤（X）／塩基性触媒成分（Y）のモル比およびアミン化合物（Z）／酸発生剤（X）のモル比を測定・算出したところ、表 4 に示す通りであった。

【 0 1 1 8 】

[実施例 7 および比較例 4]

実施例 1 の場合と同様な方法で、有機溶媒系混合液 1 7 B、1 8 B、1 9 B および 2 0 B（共に、前記試料 2 A を使用して調製されたもの）を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 1 7 B、1 8 B、1 9 B および 2 0 B から 2 0 0 g づつを採取し、これらに前記酸発生剤溶液（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 0 . 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4 . 5 g に分散させたもの）を 0 . 5 g づつ添加した。次いで、十分に攪拌して混合して、液状組成物 1 7 C、1 8 C、1 9 C および 2 0 C を得た。

次いで、これらの液状組成物液状組成物 1 7 C、1 8 C、1 9 C および 2 0 C に、前記ア

ミン化合物溶液（トリエタノールアミン 0.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 49.5 g に分散させたもの）をそれぞれ 0.01 g、0.11 g、0.37 g および 2.76 g ずつ添加した以外は、実施例 6 の場合と同様な方法で、液状組成物 17 D、18 D、19 D および 20 D を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれるシリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量、酸発生剤（X）／塩基性触媒成分（Y）のモル比およびアミン化合物（Z）／酸発生剤（X）のモル比を測定・算出したところ、表 4 に示す通りであった。

【0119】

【表 4】

	液状組成物の番号	使用された水-エタノール分散液	塩基性触媒成分の含有量 (重量 ppm)	酸発生剤(X)／ 塩基性触媒成分 (Y)のモル比	アミン化合物 (Z)／酸発生剤 (X)のモル比
実施例 6	15 D	1 A	78	0.132	0.272
	16 D	2 A	130	0.079	0.272
実施例 7	18 D	2 A	130	0.079	0.060
	19 D	2 A	130	0.079	0.200
比較例 4	17 D	2 A	130	0.079	0.005
	20 D	2 A	130	0.079	1.500

10

20

【0120】

[実施例 8 および 比較例 5]

実施例 1 の場合と同様な方法で、有機溶媒系混合液 21 B、22 B、23 B、24 B および 25 B（共に、前記試料 2 A を使用して調製されたもの）を得た。

次に、これらの有機溶媒系混合液 21 B、22 B、23 B、24 B および 25 B から 200 g ずつを採取し、これらに前記酸発生剤溶液（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 0.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4.5 g に分散させたもの）を 0.5 g ずつ添加した。次いで、十分に攪拌し混合して、液状組成物 21 C、22 C、23 C、24 C および 25 C を得た。

30

次に、前記アミン化合物溶液（トリエタノールアミン 0.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 49.5 g に分散させたもの）を 0.5 g ずつ添加した。次いで、十分に攪拌し混合して、液状組成物 21 D、22 D、23 D、24 D および 25 D を得た。

次に、これらの液状組成物 21 D、22 D、23 D、24 D および 25 D に、増感剤として 9,10-ジプロボキシアントラセン 0.3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 9.7 g に分散させた増感剤溶液をそれぞれ 0.02 g、0.15 g、0.24 g、0.5 g および 1.07 g ずつ添加した。次いで、十分に攪拌し混合して、液状組成物 21 E、22 E、23 E、24 E および 25 E を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれるシリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量、酸発生剤（X）／塩基性触媒成分（Y）のモル比、アミン化合物（Z）／酸発生剤（X）のモル比、増感剤（W）／酸発生剤（X）のモル比を測定・算出したところ、表 5 に示す通りであった。

40

【0121】

[実施例 9]

実施例 1 の場合と同様な方法で、有機溶媒系混合液 26 B（前記試料 2 A を使用して調製されたもの）を得た。

次いで、実施例 8 と同様な方法で、前記酸発生剤溶液（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 0.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4.5 g に分散させたもの）0.5 g および前記アミン化合物溶液（トリエタノールアミン 0.5

50

g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 49.5 g に分散させたもの) 0.5 g を含む液状組成物 26D を得た。

次に、この液状組成物 26D に、増感剤としての 9,10-ジブトキシアントラセン_____ 0.3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 9.7 g に分散させた増感剤溶液を 0.26 g 添加した。次いで、十分に攪拌し混合して、液状組成物 26E を得た。

このようにして得られた液状組成物中に含まれるシリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）の含有量、酸発生剤（X）／塩基性触媒成分（Y）のモル比、アミン化合物（Z）／酸発生剤（X）のモル比、増感剤（W）／酸発生剤（X）のモル比を測定・算出したところ、表 5 に示す通りであった。

【0122】

【表 5】

	液状組成物の番号	使用された水エタノール分散液	塩基性触媒成分の含有量 (重量 ppm)	酸発生剤(X)／ 塩基性触媒成分 (Y)のモル比	アミン化合物 (Z)／酸発生剤 (X)のモル比	増感剤(W)／ 酸発生剤(X) のモル比
実施例 8	22E	2A	130	0.079	0.272	0.13
	23E	2A	130	0.079	0.272	0.20
	24E	2A	130	0.079	0.272	0.42
	26E	2A	130	0.079	0.272	0.20
比較例 5	21E	2A	130	0.079	0.272	0.02
	25E	2A	130	0.079	0.272	0.90

【0123】

[実施例 10 および 比較例 6]

実施例 1～6 で調製された前記液状組成物 1C～8C、12C、13C、15D、16D、18D および 19D、さらには比較例 1～4 で調製された前記液状組成物 9C、10C、11C、14C、17D および 20D をそれぞれ 5 ml ずつ従来公知のスピンコート法（MIKASA 社製：1H-360S）を用いて 6 インチサイズのシリコンウェハー基板上に滴下して、500 rpm の速度で 15 秒間、塗布処理を行った。このような操作を繰り返し行い、塗布処理を施した基板 1C～8C、12C、13C、15D、16D、18D および 19D、さらには基板 9C、10C、11C、14C、17D および 20D を得た。

次いで、これらの基板をホットプレート（IUCHI 社製：EC-1200）上に載置して大気雰囲気下で 100℃にて 1 分間、乾燥処理を施した。この乾燥処理工程では、塗膜中に含まれる有機溶媒（PGM）などが蒸発してくるので、これらを系外に排出した。

【0124】

次に、得られた乾燥塗膜付き基板を超純水に 20 分間、浸漬して、シリカ系塗膜（膜厚：約 1.5 μm）を得た。

次いで、このシリカ系塗膜上に、50 μm 幅のラインアンドスペース 1：1 のパターンを形成するためのパターンニング用マスク（大日本印刷（株）製）を載置して、G 線（波長 435 nm）、H 線（波長 405 nm）、I 線（波長 365 nm）および殺菌線（波長 254 nm）の波長域を有する紫外線ランプ（（株）オーク製作所製、AHD200）を用いて、該塗膜上に紫外線を 20 秒間かけて照射した。この時、前記紫外線ランプに取り付けられた 2 基のセンサー、すなわち波長 405 nm 付近の紫外線量を測定するためのセンサー（岩崎電気（株）製、UVPF-A1 PD-405）および波長 254 nm 付近の紫外線量を測定するためのセンサー（岩崎電気（株）製、UVPF-A1 PD-254

）を用いて塗膜表面における紫外線の照度と積算照射量を測定したところ、前者のセンサーでは、照度が $7.6 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、積算照射量（照度 × 照射時間）が $152 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、また後者のセンサーでは、照度が $1.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、積算照射量（照度 × 照射時間）が $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であった。これにより、前記シリカ系塗膜（乾燥塗膜）中に含まれる酸発生剤が分解して酸を発生させることになる。

次に、得られたシリカ系塗膜付き基板を大気雰囲気下で 180°C の温度にて 1 分間、加熱処理した。これにより、前記シリカ系塗膜中に含まれるシリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）が粒子外に放出されて、前記紫外線の照射領域においては前記酸との反応（中和反応）が進み、また前記紫外線の非照射領域においては前記シリカ系塗膜中に含まれる珪素化合物の架橋が進むことになる。さらに、前記基板 15 D ~ 20 D 上に形成されたシリカ系塗膜においては、該塗膜中に含まれるアミン化合物が前記の中和反応と架橋をさらに推し進めると共に、前記酸が紫外線の非照射領域にしみ出すのを抑制することになる。

【0125】

次いで、得られたシリカ系塗膜付き基板を、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH（25%）、多摩化学工業（株）製） 11.9 g と超純水 488.1 g を混合して調製した 2.38 重量% TMAH 水溶液（現像液） 500 g 中に 5 分間、浸漬して、前記シリカ系塗膜の現像を行った。これにより、少なくとも実施例に基づく基板上に形成されたシリカ系塗膜においては、紫外線の照射領域に存在する珪素化合物や中和反応物などが前記現像液によって溶解されて洗い流されることになる。

次に、前記シリカ系塗膜付き基板を超純水を用いて 1 分間洗浄して、パターニングを施したシリカ系塗膜を有する実施例基板 1 C ~ 8 C、12 C、13 C、15 D、16 D、18 D および 19 D、さらには比較例基板 9 C、10 C、11 C、14 C、17 D および 20 D を得た。

【0126】

このようにして得られたこれらの基板を走査型電子顕微鏡（日本電子データム（株）製、JSM-5600）を用いて観測・評価した結果を表 6 に示す。なお、これらの結果は、以下の評価基準に基づき評価したものである。

（a）パターン形成の有無

- 何ら問題なく、パターンが形成されている。
紫外線照射領域に一部、異物が見られるが、パターンは形成されている。
- × パターンが形成されていない。

（b）紫外線非照射領域への酸のしみ出しの有無

- 酸のしみ出しは、何ら見られない。
酸のしみ出しが、一部見られる。
- × 酸のしみ出しが、多く見られる。

【0127】

また、比較例基板 9 C および実施例基板 16 D を用いてパターニングを施したシリカ系塗膜の表面を光学顕微鏡（オリンパス（株）製、MX50）で撮影した倍率 500 倍の写真を、それぞれ図 1 および図 2 に示す。

さらに、実施例基板 16 D を用いてパターニングを施したシリカ系塗膜の断面を走査型電子顕微鏡（日本電子データム（株）製、JSM-5600）で撮影した倍率 1500 倍の写真（SEM 写真）を図 3 に示す。

【0128】

10

20

30

40

【表 6】

	基板の 番号	使用された液状 組成物の番号	パターン形成の 有無	紫外線非照射領域への酸の しみ出しの有無
実施例 10	1 C	1 C	○	△
	2 C	2 C	○	△
	3 C	3 C	○	△
	4 C	4 C	○	△
	5 C	5 C	○	△
	6 C	6 C	○	△
	7 C	7 C	○	△
	8 C	8 C	○	△
	1 2 C	1 2 C	○	△
	1 3 C	1 3 C	○	△
	1 5 D	1 5 D	○	○
	1 6 D	1 6 D	○	○
	1 8 D	1 8 D	○	○
	1 9 D	1 9 D	○	○
比較例 6	9 C	9 C	×	確認不可能
	1 0 C	1 0 C	△	△
	1 1 C	1 1 C	×	確認不可能
	1 4 C	1 4 C	×	確認不可能
	1 7 D	1 7 D	△	△
	2 0 D	2 0 D	△	△

【 0 1 2 9 】

[実施例 1 1 および比較例 7]

実施例 8 で調製された前記液状組成物 2 2 E ~ 2 4 E、実施例 9 で調製された前記液状組成物 2 6 E、さらには比較例 5 で調製された前記液状組成物 2 1 E および 2 5 E をそれぞれ 5 m l ずつ従来公知のスピンコート法 (M I K A S A 社製 : 1 H - 3 6 0 S) を用いて 6 インチサイズのシリコンウェハース基板上に滴下して、5 0 0 r p m の速度で 1 5 秒間、塗布処理を行った。このような操作を繰り返し行い、塗布処理を施した基板 2 2 E ~ 2 4 E、基板 2 6 E、さらには基板 2 1 E および 2 5 E を得た。

さらに、実施例 1 0 と同様な方法で、前記液状組成物 1 6 D および 1 9 D を用いて塗布処理を施した基板 1 6 D および 1 9 D を得た。

次いで、これらの基板をホットプレート (I U C H I 社製 : E C - 1 2 0 0) 上に載置して大気雰囲気下で 1 0 0 にて 1 分間、乾燥処理を施した。この乾燥処理工程では、塗膜中に含まれる有機溶媒 (P G M) などが蒸発してくるので、これらを系外に排出した。

【 0 1 3 0 】

次に、得られた乾燥塗膜付き基板を超純水に 2 0 分間、浸漬して、シリカ系塗膜 (膜厚 : 約 1 . 5 μ m) を得た。

次いで、このシリカ系塗膜上に、5 0 μ m 幅のラインアンドスペース 1 : 1 のパターンを形成するためのパターンニング用マスク (大日本印刷 (株) 製) を載置して、G 線 (波長 4 3 5 n m)、H 線 (波長 4 0 5 n m) および I 線 (波長 3 6 5 n m) の波長域 (すなわち、3 0 0 n m 未満、特に 2 5 4 n m 付近の低波長域の紫外線をフィルターでカットしたもの) を有する紫外線ランプ ((株) オーク製作所製、A H D 2 0 0) を用いて、該塗膜

上に紫外線を26.3秒間かけて照射した。この時、前記紫外線ランプに取り付けられた2基のセンサー、すなわち波長405nm付近の紫外線量を測定するためのセンサー（岩崎電気（株）製、UVPF-A1PD-405）および波長254nm付近の紫外線量を測定するためのセンサー（岩崎電気（株）製、UVPF-A1PD-254）を用いて塗膜表面における紫外線の照度と積算照射量を測定したところ、前者のセンサーでは、照度が7.6mW/cm²、積算照射量（照度×照射時間）が200mJ/cm²であり、また後者のセンサーでは、照度が0mW/cm²、積算照射量（照度×照射時間）が0mJ/cm²であった。

これにより、前記シリカ系塗膜（乾燥塗膜）中に含まれる増感剤が紫外線照射により励起状態に達し、励起電子が酸発生剤に伝播することにより、該シリカ系塗膜中に含まれる酸発生剤が分解して酸を発生させることになる。一方、前記シリカ系塗膜（乾燥塗膜）中に増感剤が含まれない基板（すなわち、基板16Dおよび19D）においては、前記紫外線ランプ（主として300～480nmの波長域の紫外線が照射されるもの）を用いて紫外線を照射しても、前記酸発生剤の分解が進まず、酸の発生が見られなかった。

【0131】

次に、得られたシリカ系塗膜付き基板を大気雰囲気下で180℃の温度にて1分間、加熱処理した。これにより、前記シリカ系塗膜中に含まれるシリカ系微粒子中の塩基性触媒成分（アンモニア）が粒子外に放出されて、前記紫外線の照射領域においては前記酸との反応（中和反応）が進み、また前記紫外線の非照射領域においては前記シリカ系塗膜中に含まれる珪素化合物の架橋が進むことになる。しかし、前記基板16Dおよび19D上に形成されたシリカ系塗膜においては、前記紫外線の照射領域においても、前記紫外線の非照射領域と同様に、前記シリカ系塗膜中に含まれる珪素化合物の架橋が進むことになる。これは、前記紫外線を照射しても、前記酸発生剤の分解に基づく酸が発生しないので、前記シリカ系微粒子から放出される塩基性触媒成分（アンモニア）との中和反応が進まないためである。

【0132】

次いで、得られたシリカ系塗膜付き基板を、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH（25%）、多摩化学工業（株）製）11.9gと超純水488.1gを混合して調製した2.38重量% TMAH水溶液（現像液）500g中に5分間、浸漬して、前記シリカ系塗膜の現像を行った。これにより、少なくとも増感剤を用いて形成されたシリカ系塗膜においては、紫外線の照射領域に存在する珪素化合物や中和反応物などが前記現像液によって溶解されて洗い流されることになる。

次に、前記シリカ系塗膜付き基板を超純水を用いて1分間洗浄して、パターニングを施したシリカ系塗膜を有する実施例基板22E～24E、実施例基板26E、さらには比較例基板21Eおよび25Eを得た。さらに、パターニングを施すことのできなかったシリカ系塗膜を有する比較例基板16Dおよび19Dを得た。

このようにして得られたこれらの基板を走査型電子顕微鏡（日本電子データム（株）製、JSM-5600）を用いて観測・評価した結果を表7に示す。なお、これらの結果は、実施例10に示す評価基準と同じ評価基準に基づき評価したものである。

【0133】

【表 7】

	基板の 番号	使用された液状 組成物の番号	パターン形成の 有無	紫外線非照射領域への酸 のしみ出しの有無
実施例 11	2 2 E	2 2 E	○	○
	2 3 E	2 3 E	○	○
	2 4 E	2 4 E	○	○
	2 6 E	2 6 E	○	○
比較例 7	2 1 E	2 1 E	×	確認不可能
	2 5 E	2 5 E	○	×
	1 6 D	1 6 D	×	確認不可能
	1 9 D	1 9 D	×	確認不可能

10

【 0 1 3 4 】

[実施例 1 2]

実施例 1 で調製された液状組成物 2 C および実施例 6 で調製された液状組成物 1 6 D をそれぞれ 5 m l ずつ従来公知のスピンコート法を用いて 6 インチサイズのシリコンウェハー基板上に滴下して、3 0 0 r p m の速度で 1 5 秒間、塗布処理を行った。このような操作を繰り返し行い、塗布処理を施した基板 2 7 C および 2 8 D を得た。

20

次いで、これらの基板をホットプレート上に載置して大気雰囲気下で 1 0 0 の温度にて 1 分間、乾燥処理を施した。この乾燥処理工程では、塗膜中に含まれる有機溶媒 (P G M) などが蒸発してくるので、これらを系外に排出した。

次に、得られた乾燥塗膜付き基板を超純水に 2 0 分間、浸漬して、シリカ系塗膜 (膜厚 : 約 3 . 2 μ m) を得た。次に、前記シリカ系塗膜を大気雰囲気下で 1 8 0 の温度にて 1 分間、加熱処理した。次いで、得られたシリカ系塗膜付き基板を、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (T M A H (2 5 %)) 1 1 . 9 g と超純水 4 8 8 . 1 g を混合して調製した 2 . 3 8 重量 % T M A H 水溶液 (現像液) 5 0 0 g 中に 5 分間、浸漬したのち、超純水を用いて 1 分間洗浄してシリカ系塗膜を有する実施例基板 2 7 X および 2 8 Y を得た。

30

【 0 1 3 5 】

このようにして、本発明塗布液を用いて得られるシリカ系塗膜の比誘電率、塗膜強度および表面粗さを簡便に測定するために、紫外線非照射であること以外は実施例 1 0 と同じ条件下で、パターンニング用マスクを載置して紫外線を照射した際の紫外線非照射領域と同等の性状を有するシリカ系塗膜付き基板を作製した。

さらに、これらの基板をホットプレート上に載せたまま、その処理環境を大気雰囲気下から窒素ガス雰囲気下に変更して、3 5 0 にて 3 0 分間、焼成処理を施した。次に、これらの基板を室温近くの温度まで冷却した後、系外に取り出した。

なお、このようにして得られたシリカ系塗膜の膜厚は、約 3 . 1 μ m であった。

40

次いで、基板上に形成されたシリカ系塗膜の比誘電率、塗膜強度 (ヤング弾性率) および表面粗さを上記の方法で測定した。さらに、この塗膜にクラックが発生しているかどうかを観察した。これらの測定結果および観察結果を表 8 に示す。

なお、前記液状組成物 2 C を使用した場合の限界膜厚は、4 . 5 μ m 程度であることが分かった。

【 0 1 3 6 】

【表 8】

	基板の 番号	使用された 液状組成物 の番号	比誘電率	塗膜強度 (GPa)	表面粗さ (nm)	クラック 発生の有無
実施例 12	2 7 X	2 C	3 . 8 0	7 . 0	3 . 8	無
	2 8 Y	1 6 D	3 . 6 3	7 . 3	4 . 0	無

【図面の簡単な説明】

10

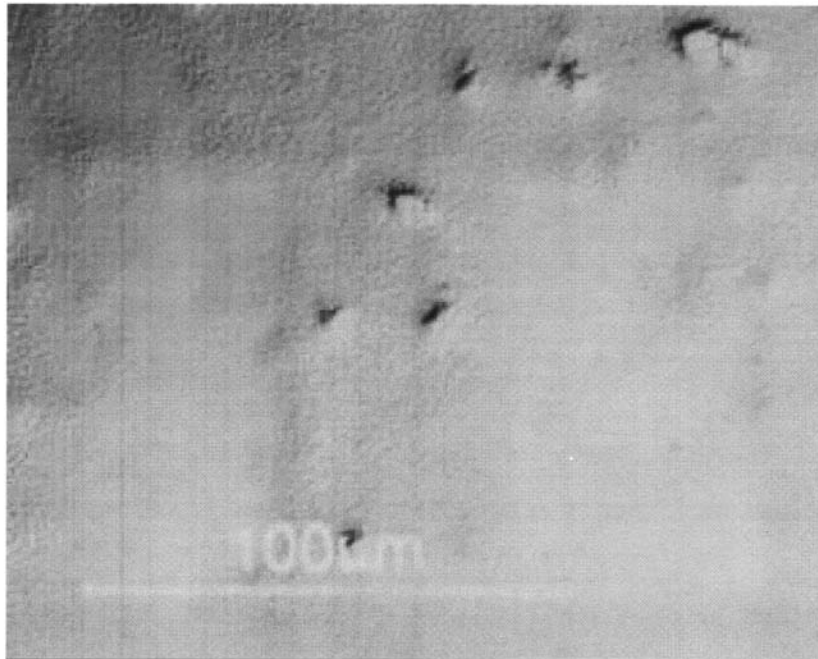
【 0 1 3 7 】

【図 1】図 1 は、比較例基板 9 C を用いてパターニングを施したシリカ系塗膜の表面を光学顕微鏡で撮影した倍率 5 0 0 倍の写真である。

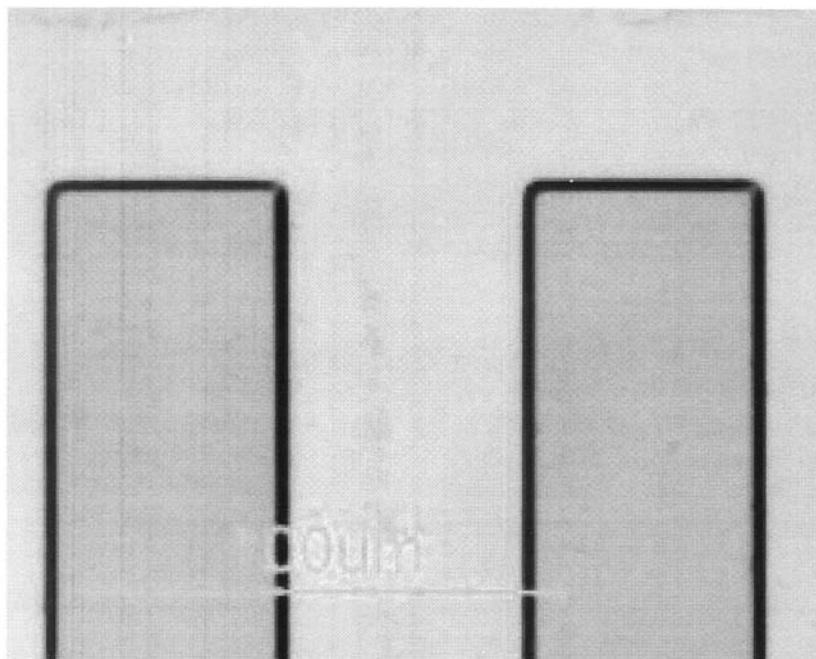
【図 2】図 2 は、実施例基板 1 6 D を用いてパターニングを施したシリカ系塗膜の表面を光学顕微鏡で撮影した倍率 5 0 0 倍の写真である。

【図 3】図 3 は、実施例基板 1 6 D を用いてパターニングを施したシリカ系塗膜の断面を走査型電子顕微鏡で撮影した倍率 1 5 0 0 倍の写真（S E M 写真）である。

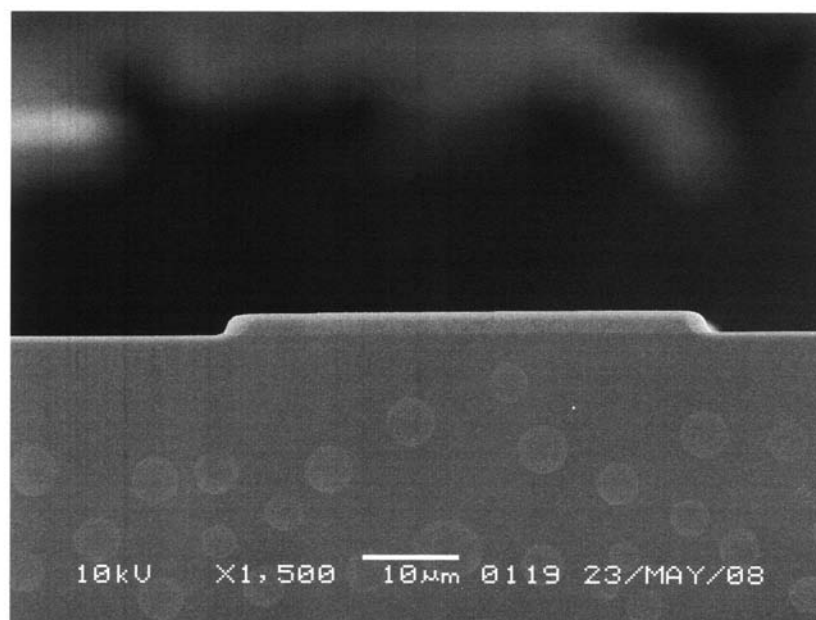
【図 1】



【図2】



【図3】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 23/522 (2006.01) H 0 1 L 21/90 S

(72)発明者 吉田 宣昭

福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 - 2 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内

(72)発明者 中島 昭

福岡県北九州市若松区北湊町 1 3 - 2 日揮触媒化成株式会社北九州事業所内

F ターム(参考) 4J038 DL021 DL031 DL071 HA446 JA02 JA04 JA25 JA32 JA53 JB02
 JB09 JC17 KA06 KA08 KA09 KA12 KA20 MA09 NA14 NA17
 NA21 PA20 PA21 PB09
 5F033 QQ54 QQ74 RR25 RR27 SS21 SS22 WW00 WW03 WW04 XX01
 XX17
 5F058 AC03 AD05 AF04 AG09 AH02