明　細　書

発明の名称 ：

膜形成用組成物、基板の製造方法、および膜形成用組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、膜形成用組成物、基板の製造方法、および膜形成用組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの高集積化、微小化の傾向が高まり、マスクとなる樹脂パターンやエッチング処理により作製された無機パターンの微細化・高アスペクト比化が進んでいる。しかし、その一方で、いわゆるパターン倒れの問題が生じるようになっている。このパターン倒れは、基板上に多数の樹脂パターンや無機パターンを並列して形成させる際、隣接するパターン同士がもたれ合うように近接し、場合によってはパターンが基部から折損したり、剥離したりするという現象のことである。このようなパターン倒れが生じると、所望の製品が得られないため、製品の歩留まりや信頼性の低下を引き起こすことになる。

このパターン倒れは、パターン形成後の洗浄処理において、洗浄液が乾燥する際、その洗浄液の表面張力により発生することがわかっている。つまり、乾燥過程で洗浄液が除去される際に、パターン間に洗浄液の表面張力に基づく応力が作用し、パターン倒れが生じることになる。

そこで、シリル化剤によってパターン表面に撥水性を付与し、パターン倒れを抑制する薬液が半導体製造現場では用いられている。

特許文献１には、ジシラザン構造を有する少なくとも１種の化合物を含むシリル化剤と溶媒とを含む表面処理剤が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１１－０９１３４９号公報

特許文献2：国際公開ＷＯ２０１１／１５５４０７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] シリル化剤による撥水性の付与効果をより向上させる目的で、薬液中に促進剤を添加する手法が行われている。しかしながら、促進剤として、塩素含有促進剤を使用した薬液について、これまで十分に検討されていないことが判明した。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記事情を踏まえて鋭意検討した結果、シリル化剤、塩素含有シリルエステル化合物、および非プロトン性溶媒を含む薬液により、基板表面に優れた撥水性を付与できるため、塩素含有促進剤を含む新規な薬液を見出し、本開示を完成するに至った。

[0006] 本開示の一態様によれば、以下の膜形成用組成物、基板の製造方法、および膜形成用組成物の製造方法が提供される。

[0007] １． 撥水性膜を形成するために用いる膜形成用組成物であって、

（Ｉ）シリル化剤と、

（ＩＩ）下記一般式［２］で示されるシリルエステル化合物と、

（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を含む、

膜形成用組成物。

$$(R^2-C(=O)O)_i-Si(H)_{4-i-h}(R^3)_h \qquad [2]$$

（上記一般式［２］中、

R^2は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^3は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｉは１～３の整数、ｈは１～３の整数、ｉ＋ｈは２～４の整数である。

）

２．　１．に記載の膜形成用組成物であって、

前記シリル化剤が、下記一般式［１］で示されるケイ素化合物を含む、膜形成用組成物。

$R^1{}_aSi(H)_bX_{4-a-b}$　　［１］

（上記一般式［１］中、

R^1は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の炭化水素基を含む有機基であり、

Ｘは、それぞれ独立して、Ｓｉ原子に結合する原子が窒素、酸素、炭素、又はハロゲンである１価の基であり、

ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。）

３．　１．又は２．に記載の膜形成用組成物であって、

前記一般式［２］中のR^2は、$-C_qY_{(2q+1-r)}Cl_r$（ただし、Ｙがそれぞれ独立して、炭素に結合する水素原子又はフッ素原子、Ｃｌは塩素原子、ｑは１～５の整数であり、ｒは１～２ｑである。）で表される前記シリルエステル化合物を含む、膜形成用組成物。

４．　１．～３．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、

前記非プロトン性溶媒が、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン原子含有溶媒、スルホキシド系溶媒、カーボネート系溶媒、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないもの、Ｎ－Ｈ基を持たない窒素原子含有溶媒、およびシリコーン溶媒からなる群から選ばれる一または二以上を含む、膜形成用組成物。

５．　１．～４．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、

前記シリル化剤の含有量が、当該膜形成用組成物１００質量％中０．１質量％以上３５質量％以下である、膜形成用組成物。

６．　１．～５．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、

前記シリルエステル化合物の含有量が、当該膜形成用組成物１００質量％中０．０１質量％以上１０質量％以下である、膜形成用組成物。

７．　１．～６．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、

当該膜形成用組成物を成膜したときの膜における、ＪＩＳ　Ｒ　３２５７：１９９９に準拠して測定される水接触角が、７０°以上である、膜形成用組成物。

８．　１．～７．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、

極性を有する前記（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒を含む、膜形成用組成物。

９．　１．～８．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、

下記一般式［４］で示されるアミド化合物を含まないか、アミド化合物の含有量が当該膜形成用組成物１００質量％中０．１質量％以下である、膜形成用組成物。

R^{b1}－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｈ）Ｚ　　［４］

（上記一般式［４］中、

R^{b1}は、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持つ炭化水素基であり、

Ｚは、窒素原子と結合する、水素原子又は炭素数が１～３の１価の炭化水素基である。）

１０．　９．に記載の膜形成用組成物であって、

前記一般式［４］において、R^{b1}が、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持たない炭化水素基である構造のアミド化合物を含む、膜形成用組成物。

１１．　１．～１０．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、

下記一般式［５］で示されるシリルアミド化合物、および下記一般式［６］で示されるアミノシラン化合物からなる群から選ばれる一または二以上を含む、膜形成用組成物。

$(R^{b2}$－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｈ））$_j$－Ｓｉ（Ｈ）$_{4-j-t}$（R^{b3}）$_t$　　［５］

（上記一般式［５］中、

R^{b2}は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^{b3}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｊは１～３の整数、ｔは１～３の整数、ｊ＋ｔは２～４の整数である。）

$(R^{b4})_uSi(H)_v(NH_2)_{4-u-v}$　　［６］

（上記一般式［５］中、

R^{b4}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｕは１～３の整数、ｖは０～２の整数であり、ｕとｖの合計は１～３である。）

１２．　基板を準備する工程と、

前記基板に膜形成用組成物を供給し、前記基板の表面の少なくとも一部に撥水性膜を形成する工程と、を含む、基板の製造方法であって、

前記膜形成用組成物が、

（Ｉ）シリル化剤と、

（ＩＩ）下記一般式［２］で示されるシリルエステル化合物と、

（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を含む、基板の製造方法。

$(R^2-C(=O)O)_i-Si(H)_{4-i-h}(R^3)_h$　　［２］

（上記一般式［２］中、

R^2は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^3は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｉは１～３の整数、ｈは１～３の整数、ｉ＋ｈは２～４の整数である。）

１３．　１２．に記載の基板の製造方法であって、

前記膜形成用組成物を供給する前に、前記基板を洗浄する工程を有する、基板の製造方法。

１４．　（Ｉ）シリル化剤と、（ＩＩ）シリルエステル化合物と、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を混合する工程を含む、膜形成用組成物の製造方法。

１５．　（Ｉ）シリル化剤と、クロロカルボン酸およびクロロカルボン酸無水物の少なくとも一方を含むクロロカルボン酸化合物と、を反応させて、（ＩＩ）シリルエステル化合物を得る反応工程を含む、膜形成用組成物の製造方法。

１６．　１５．に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記クロロカルボン酸が、下記一般式［７］で示される化合物の一または二以上を含み、

前記クロロカルボン酸無水物が、下記一般式［８］で示される化合物の一または二以上を含む、膜形成用組成物の製造方法。

R^{C2}－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ　　［７］

R^{C2}－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－Ｃ　（＝Ｏ）－R^{C2}　　［８］

（上記一般式［７］および［８］中、

R^{C2}は、それぞれ、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基である。）

１７．　１５．又は１６．に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記クロロカルボン酸化合物が、ｐＫａが－０．２以上４．５以下の前記

クロロカルボン酸、およびその無水物の少なくとも一方を含む、膜形成用組成物の製造方法。

１８．　１５．～１７．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記反応工程を、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒中で実施する、膜形成用組成物の製造方法。

１９．　１５．～１８．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記反応工程において、前記クロロカルボン酸化合物が、前記クロロカルボン酸を含み、かつ前記クロロカルボン酸無水物を含まない、膜形成用組成物の製造方法。

２０．　１５．～１９．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記（Ｉ）シリル化剤がシラザン化合物以外である、膜形成用組成物の製造方法。

２１．　１５．～２０．のいずれか一項に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記反応工程を、不活性雰囲気下で実施する、膜形成用組成物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、塩素含有促進剤を含む新規な薬液を実現できる膜形成用組成物、それを用いた基板の製造方法、および膜形成用組成物の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]基板の構成を模式的に示す上面図である。

[図2]基板の構成を模式的に示す断面図である。

[図3]基板の製造工程を模式的に示す工程断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。

[0011] 本実施形態の膜形成用組成物の概要を説明する。

[0012] 本実施形態の膜形成用組成物は、（Ｉ）シリル化剤と、（ＩＩ）下記一般式［２］で示されるシリルエステル化合物と、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を含む。

（R^2－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ）$_i$－Ｓｉ（Ｈ）$_{4-i-h}$（R^3）$_h$ ［２］

（上記一般式［２］中、

R^2は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^3は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子、塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｉは１～３の整数、ｈは１～３の整数、ｉ＋ｈは２～４の整数である。）

[0013] 本発明者の知見によれば、上記のシリル化剤、塩素含有シリルエステル化合物、および非プロトン性溶媒を含む膜形成用組成物により、基板表面に優れた撥水性を付与できることが判明した。

[0014] 本実施形態の膜形成用組成物は、基板表面の少なくとも一部に撥水性膜を形成するために用いる表面改質薬液である。

撥水性とは、下記のクーポン試験により測定される水接触角を指標として定義できる。

膜形成用組成物を成膜したときの撥水性膜における、ＪＩＳ Ｒ ３２５７：１９９９に準拠して測定される水接触角は、例えば、７０°以上、好ましくは７５°以上、より好ましくは８１°以上である。

（クーポン試験の手順）

表面に凹凸パターンがなく、表面に厚さ１μｍのシリコン酸化膜を有するシリコンウェハを切断して、長さ、幅、厚みの寸法が４ｃｍ、１ｃｍ、０．７５ｍｍとなるシリコン基板からなるクーポンを準備する。

前記クーポンを、室温で１質量％のフッ化水素酸に浸漬し、次いで、室温で水に浸漬し、次いで、室温で２－プロパノールに浸漬し、次いで、室温でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬して洗浄する。また、この時「室温」は２５℃とする。

当該膜形成用組成物からなる評価溶液を準備し、洗浄したクーポンを、室温で評価溶液に浸漬する。なお、評価溶液への浸漬時間は２０秒とした。

前記評価溶液から取り出したクーポンを、室温で２－プロパノールに浸漬して洗浄した後、窒素ガスによりクーポンの表面を乾燥させる。

乾燥したクーポンを水平面に置いた状態で、シリコン酸化膜が形成されたクーポンの表面に、室温下、２μｌの純水を置き、ＪＩＳ　Ｒ　３２５７：１９９９に準拠して、水接触角（°）を測定する。

[0015] 特許文献２には、表面に微細な凹凸パターンを有し該凹凸パターンの少なくとも一部がシリコン元素を含むウェハの洗浄時に、該凹凸パターンの少なくとも凹部表面に撥水性保護膜を形成するための薬液であり、所定構造のケイ素化合物Ａと酸Ａとを含み、該酸Ａはトリメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及び、オクチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートからなる群から選ばれる少なくとも１つであることを特徴とする、保護膜形成用薬液が開示されている。

特許文献２では、促進剤として、ＴＭＳＴＦＡ（トリメチルシリルトリフルオロアセテート）といったパーフルオロアルキル誘導体を用いると、優れた撥水性付与ができるとしながらも、非置換の硫酸とか、硝酸、酢酸を使う

と、撥水化が有意に劣るという結果が開示されていた。

そこから、パーフルオロアルキル誘導体のフッ素原子のうち少なくとも一部が塩素原子に置き換えられたトリメチルシリルクロロジフルオロアセテート（ＴＭＳＣＤＦＡ）やトリメチルシリルジクロロフルオロアセテート（ＴＭＳＤＣＦＡ）などの化合物では、塩素原子の電子吸引性が足りずに、撥水性付与が低下するものと予測していた。ところが、上記のような塩素原子を含有する化合物を促進剤に適用してみると意外にもそうはならず、ＴＭＳＴＦＡ等のパーフルオロアルキル誘導体と同等の撥水性能が達成できた。ここで、同等の撥水性能とは、非置換の硫酸、硝酸または酢酸を使用した場合と比べて有意に優れた撥水性を有すること、具体的には、水接触角が７０°以上という撥水性の基準を満たすことを意味する。

本実施形態によれば、パーフルオロアルキル誘導体のフッ素原子の少なくとも一部を塩素原子に置換することにより、同等の撥水性能を有する膜形成用組成物を提供できる。

また、天然のフッ素資源が枯渇状態にある状況を踏まえると、促進剤において、フッ素を塩素に代替する取り組みは、省資源化の観点から好ましい。

[0016] なお、本明細書における「撥水性膜」とは、基板表面と化学的に結合したシリル化剤由来のシリル基を有する化合物と、当該化合物の群とのどちらも指すものとし、当該化合物同士の相互作用の有無や結合の有無は問わないものとする。なお、上記の結合は直接結合する必要はなく、他の元素や置換基等を介して結合する場合も含むものとする。

[0017] 以下、本実施形態の膜形成用組成物の各組成について詳述する。

[0018] （（Ｉ）シリル化剤）

シリル化剤は、公知のシリル化剤を用いることができる。

シリル化剤は、例えば、下記の一般式［１］で表されるケイ素化合物を含んでもよい。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0019] $R^1_aSi(H)_bX_{4-a-b}$ ［１］

[0020] 上記一般式［１］中、

R^1は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の炭化水素基を含む有機基であり、

Ｘは、それぞれ独立して、Ｓｉ原子に結合する原子が窒素、酸素、炭素、又はハロゲンである１価の基であり、

ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。

なお、上記の炭化水素基は、全ての水素原子が水素原子以外の原子に置き換えられている場合でも、炭化水素基と記載するものとする。

[0021] 上記一般式［１］中のR^1には、水素、炭素、窒素、酸素、フッ素原子、塩素原子だけでなく、ケイ素、硫黄、（フッ素以外の）ハロゲン原子などが含まれていてもよい。また、上記一般式［１］中のR^1には、不飽和結合や芳香環や環状構造が含まれていてもよい。

[0022] 上記一般式［１］中のR^1としては、それぞれ独立して、C_eH_{2e+1}（ｅ＝１～１８）、および、$C_fF_{2f+1}CH_2CH_2$（ｆ＝１～８）から選ばれる少なくとも１つの基が挙げられる。

[0023] また、上記一般式［１］中のR^1がケイ素原子を含む場合は、以下に示す一般式［１－１］の構造をとってもよい。

$R^1{}_mX_{3-m-n}(H)_nSi-(CH_2)_p-Si(H)_nX_{3-m-n}R^1{}_m$ ［１－１］

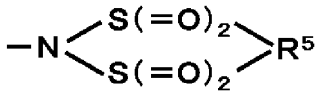
なお、上記一般式［１－１］において、R^1（ただしこのR^1中にはケイ素原子を含まない）およびＸは、上記一般式［１］と同様であり、ｍは１～２の整数、ｎは０～１の整数であり、ｍとｎの合計は１～２であり、ｐは１～１８の整数であり、－（CH_2）$_p$－で表されるメチレン鎖はハロゲン置換されていてもよい。

[0024] 上記一般式［１］中のＸは、Ｓｉ原子に結合する原子が窒素、酸素又は炭素の１価の基には、水素、炭素、窒素、酸素原子だけでなく、ケイ素、硫黄

、ハロゲン原子などが含まれていてもよい。

[0025] 上記一般式［１］中のＸにおいて、Ｓｉ原子と結合する原子が窒素の１価の基の例としては、例えば、イソシアネート基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、イソチオシアネート基、アジド基、アセトアミド基、－ＮＨＣ（＝Ｏ）CF_3、－Ｎ（CH_3）Ｃ（＝Ｏ）CH_3、－Ｎ（CH_3）Ｃ（＝Ｏ）CF_3、－Ｎ＝Ｃ（CH_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ＝Ｃ（CF_3）ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣ（＝Ｏ）－ＯＳｉ（CH_3）$_3$、－ＮＨＣ（＝Ｏ）－ＮＨ－Ｓｉ（CH_3）$_3$、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｓｉ（CH_3）$_3$、－Ｎ（Ｓ（＝Ｏ）$_2R^4$）$_2$（ここで、R^4は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～８の１価の炭化水素基、及び、フッ素原子からなる群から選ばれる基である）、また、下記一般式［１－２］の構造をとる置換基

[化1]



［１－２］

（上記一般式［１－２］中、R^5は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～８の２価の炭化水素基である。）、－Ｎ＝Ｃ（NR^6_2）$_2$、－Ｎ＝Ｃ（NR^6_2）R^6（ここで、R^6は、それぞれ独立して、水素基、－Ｃ≡Ｎ基、－NO_2基、及び、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていてもよい炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよい。）、－Ｎ（R^{a1}）（R^{a2}）（ここで、上記R^{a1}は水素原子、又は飽和若しくは不飽和アルキル基を示し、R^{a2}は飽和若しくは不飽和アルキル基、飽和若しくは不飽和シクロアルキル基、又は飽和若しくは不飽和ヘテロシクロアルキル基を示す。R^{a1}及びR^{a2}は互いに結合して窒素原子を有する飽和又は不飽和ヘテロシクロアルキル基を形成してもよい。）、－Ｎ（R^{a3}）－

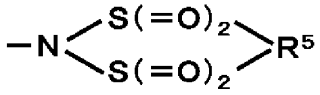
Ｓｉ（R^{a4}）（R^{a5}）（R^{a6}）（ここで、上記R^{a3}は水素原子、炭素数が１～４の炭化水素基、トリメチルシリル基、又はジメチルシリル基を示し、上記R^{a4}、R^{a5}及びR^{a6}はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表し、R^{a4}、R^{a5}及びR^{a6}に含まれる炭素原子の合計の個数は１個以上である。）、－Ｎ（R^{a7}）－Ｃ（＝Ｏ）R^{a8}（ここで、上記R^{a7}は、水素原子、メチル基、トリメチルシリル基、またはジメチルシリル基を示し、R^{a8}は、水素原子、飽和若しくは不飽和アルキル基、含フッ素アルキル基、又はトリアルキルシリルアミノ基を示す。）、などがある。

[0026] 上記一般式［１］中のＸが、Ｓｉ原子に結合する原子が窒素である１価の基であるシリル化剤としては、例えば、$CH_3Si(NH_2)_3$、$C_2H_5Si(NH_2)_3$、$C_3H_7Si(NH_2)_3$、$C_4H_9Si(NH_2)_3$、$C_5H_{11}Si(NH_2)_3$、$C_6H_{13}Si(NH_2)_3$、$C_7H_{15}Si(NH_2)_3$、$C_8H_{17}Si(NH_2)_3$、$C_9H_{19}Si(NH_2)_3$、$C_{10}H_{21}Si(NH_2)_3$、$C_{11}H_{23}Si(NH_2)_3$、$C_{12}H_{25}Si(NH_2)_3$、$C_{13}H_{27}Si(NH_2)_3$、$C_{14}H_{29}Si(NH_2)_3$、$C_{15}H_{31}Si(NH_2)_3$、$C_{16}H_{33}Si(NH_2)_3$、$C_{17}H_{35}Si(NH_2)_3$、$C_{18}H_{37}Si(NH_2)_3$、$(CH_3)_2Si(NH_2)_2$、$C_2H_5Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_2H_5)_2Si(NH_2)_2$、$C_3H_7Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_3H_7)_2Si(NH_2)_2$、$C_4H_9Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_4H_9)_2Si(NH_2)_2$、$C_5H_{11}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_7H_{15}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_8H_{17}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_9H_{19}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{13}H_{27}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(CH_3)_3SiNH_2$、$C_2H_5Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_2H_5)_2Si(CH_3)NH_2$、$(C_2H_5)_3SiNH_2$、$C_3H_7Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_3H_7)_2Si(CH_3)N$

H_2、$(C_3H_7)_3SiNH_2$、$C_4H_9Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_4H_9)_3SiNH_2$、$C_5H_{11}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_7H_{15}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_8H_{17}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_9H_{19}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{13}H_{27}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2NH_2$、$(CH_3)_2Si(H)NH_2$、$CH_3Si(H)_2NH_2$、$(C_2H_5)_2Si(H)NH_2$、$C_2H_5Si(H)_2NH_2$、$C_2H_5Si(CH_3)(H)NH_2$、$(C_3H_7)_2Si(H)NH_2$、$C_3H_7Si(H)_2NH_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(H)NH_2$、アミノジメチルビニルシラン、アミノジメチルフェニルエチルシラン、アミノジメチルフェニルシラン、アミノメチルジフェニルシラン、アミノジメチル－ｔ－ブチルシラン等のアミノシラン、あるいは、前記アミノシランのアミノ基（$-NH_2$基）を、－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ、ジアルキルアミノ基（$-N(CH_3)_2$、$-N(C_2H$

$_5)_2$等）、ｔ－ブチルアミノ基、アリルアミノ基、－Ｎ＝Ｃ＝Ｓ、－$Ｎ_3$、－ＮＨＣ（＝Ｏ）$ＣＨ_3$、－ＮＨＣ（＝Ｏ）$ＣＦ_3$、－Ｎ（$ＣＨ_3$）Ｃ（＝Ｏ）$ＣＨ_3$、－Ｎ（$ＣＨ_3$）Ｃ（＝Ｏ）$ＣＦ_3$、－Ｎ＝Ｃ（$ＣＨ_3$）ＯＳｉ（$ＣＨ_3$）$_3$、－Ｎ＝Ｃ（$ＣＦ_3$）ＯＳｉ（$ＣＨ_3$）$_3$、－ＮＨＣ（＝Ｏ）－ＯＳｉ（$ＣＨ_3$）$_3$、－ＮＨＣ（＝Ｏ）－ＮＨ－Ｓｉ（$ＣＨ_3$）$_3$（例えば、Ｎ，Ｎ’－ビス（トリメチルシリル）尿素等）、イミダゾール環（例えば、Ｎ－トリメチルシリルイミダゾール等）、トリアゾール環（例えば、Ｎ－トリメチルシリルトリアゾール等）、テトラゾール環、オキサゾリジノン環、モルホリン環、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｓｉ（$ＣＨ_3$）$_3$、－Ｎ（Ｓ（＝Ｏ）$_2Ｒ^4$）$_2$（$Ｒ^4$は上述したとおりである。例えば、Ｎ－（トリメチルシリル）ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等。）、また、上述した一般式［１－２］の構造をとる置換基

[化2]



［１－２］

（上記一般式［１－２］中、$Ｒ^5$は上述したとおりである。例えば、Ｎ－（トリメチルシリル）Ｎ，Ｎ－ジフルオロメタン－１，３－ビス（スルホニル）イミド等）、－Ｎ＝Ｃ（$ＮＲ^6{}_2$）$_2$、－Ｎ＝Ｃ（$ＮＲ^6{}_2$）$Ｒ^6$（$Ｒ^6$は上述したとおりである。例えば、２－トリメチルシリル－１，１，３，３－テトラメチルグアニジン等）、－Ｎ（$Ｒ^{a1}$）$Ｒ^{a2}$（$Ｒ^{a1}$、$Ｒ^{a2}$は上述したとおりである。）、－Ｎ（$Ｒ^{a3}$）－Ｓｉ（$Ｒ^{a4}$）（$Ｒ^{a5}$）（$Ｒ^{a6}$）（$Ｒ^{a3}$、$Ｒ^{a4}$、$Ｒ^{a5}$及び$Ｒ^{a6}$は上述したとおりである。例えば、ヘキサメチルジシラザン、Ｎ－メチルヘキサメチルジシラザン、１，１，３，３－テトラメチルジシラザン、１，３－ジメチルジシラザン、１，３－ジ－Ｎ－オクチルテトラメチルジシラザン、１，３－ジビニルテトラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、Ｎ－アリル－Ｎ，Ｎ－ビス（トリメチルシリル）アミン、１，３－ジフェニルテトラメチルジシラザン、１，１，３，３－テトラフェニル－

１，３－ジメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、ペンタメチルエチルジシラザン、ペンタメチルビニルジシラザン、ペンタメチルプロピルジシラザン、ペンタメチルエチルジシラザン、ペンタメチル－ｔ－ブチルジシラザン、ペンタメチルフェニルジシラザン、トリメチルトリエチルジシラザン等。）、－Ｎ（R^{a7}）－Ｃ（＝Ｏ）R^{a8}（R^{a7}、R^{a8}は上述したとおりである。例えば、Ｎ－トリメチルシリルアセトアミド、Ｎ－トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－トリメチルシリルアセトアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド等。）に置き換えたものなどが挙げられる。

[0027] 上記一般式［１］中のＸが、Ｓｉ原子に結合する原子が酸素である１価の基であるシリル化剤としては、例えば、上述のアミノシランのアミノ基（－NH_2基）を、－Ｏ－Ｃ（＝Ａ）R^{a9}（ここで、上記ＡはＯ、ＣＨR^{a10}、ＣＨＯR^{a10}、Ｃ$R^{a10}R^{a10}$、又はＮR^{a11}を示し、R^{a9}、R^{a10}はそれぞれ独立に水素原子、飽和若しくは不飽和アルキル基、飽和若しくは不飽和シクロアルキル基、含フッ素アルキル基、含塩素アルキル基、トリアルキルシリル基、トリアルキルシロキシ基、アルコキシ基、フェニル基、フェニルエチル基、又はアセチル基を示し、上記R^{a11}は水素原子、アルキル基、又はトリアルキルシリル基を示す。例えば、トリメチルシリルアセテート、ジメチルシリルアセテート、モノメチルシリルアセテート、トリメチルシリルトリフルオロアセテート、ジメチルシリルトリフルオロアセテート、モノメチルシリルトリフルオロアセテート、トリメチルシリルトリクロロアセテート、トリメチルシリルプロピオネート、トリメチルシリルブチレート等。）、－Ｏ－Ｃ（R^{a12}）＝Ｎ（R^{a13}）（ここで、上記R^{a12}は、水素原子、飽和若しくは不飽和アルキル基、含フッ素アルキル基、又はトリアルキルシリルアミノ基を示し、R^{a13}は水素原子、アルキル基、トリアルキルシリル基を示す。）、－Ｏ－Ｃ（R^{a14}）＝ＣＨ－Ｃ（＝Ｏ）R^{a15}（ここで、上記R^{a14}及びR^{a15}は、それぞれ独立に水素原子または有機基を示す。例えば、トリメチルシ

リルオキシ－３－ペンテン－２－オン、２－トリメチルシロキシペンター２－エン－４－オン等。）、－ＯＲ^{a16}（ここで、上記Ｒ^{a16}は、飽和若しくは不飽和アルキル基、飽和若しくは不飽和シクロアルキル基、含フッ素アルキル基を示す。例えば、$CH_3Si(OCH_3)_3$、$C_2H_5Si(OCH_3)_3$、$C_3H_7Si(OCH_3)_3$、$C_4H_9Si(OCH_3)_3$、$C_5H_{11}Si(OCH_3)_3$、$C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$、$C_7H_{15}Si(OCH_3)_3$、$C_8H_{17}Si(OCH_3)_3$、$C_9H_{19}Si(OCH_3)_3$、$C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$、$C_{11}H_{23}Si(OCH_3)_3$、$C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$、$C_{13}H_{27}Si(OCH_3)_3$、$C_{14}H_{29}Si(OCH_3)_3$、$C_{15}H_{31}Si(OCH_3)_3$、$C_{16}H_{33}Si(OCH_3)_3$、$C_{17}H_{35}Si(OCH_3)_3$、$C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$、$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$、$C_2H_5Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(C_2H_5)_2Si(OCH_3)_2$、$C_3H_7Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(C_3H_7)_2Si(OCH_3)_2$、$C_4H_9Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(C_4H_9)_2Si(OCH_3)_2$、$C_5H_{11}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_7H_{15}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_8H_{17}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_9H_{19}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{13}H_{27}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$(CH_3)_3SiOCH_3$、$C_2H_5Si(CH_3)_2OCH_3$、$(C_2H_5)_2Si(CH_3)OCH_3$、$(C_2H_5)_3SiOCH_3$、$C_3H_7Si(CH_3)_2OCH_3$、$(C_3H_7)_2Si(CH_3)OCH_3$、$(C_3H_7)_3SiOCH_3$、$C_4H_9Si(CH_3)_2OCH_3$、$(C_4H_9)_3SiOCH_3$、$C_5H_{11}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_6H_{13}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_7H_{15}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_8H_{17}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_9H_{19}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_1$

$_3H_{27}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2OCH_3$、$(CH_3)_2Si(H)OCH_3$、$CH_3Si(H)_2OCH_3$、$(C_2H_5)_2Si(H)OCH_3$、$C_2H_5Si(H)_2OCH_3$、$C_2H_5Si(CH_3)(H)OCH_3$、$(C_3H_7)_2Si(H)OCH_3$等のアルキルメトキシシラン、あるいは、$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)_2OCH_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(H)OCH_3$等のフルオロアルキルメトキシシラン、あるいは、上記メトキシシランのメトキシ基のメチル基部分を、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が２～１８の１価の炭化水素基に置き換えた化合物等。）、－Ｏ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－R^{a17}（ここで、上記R^{a17}は、炭素数が１～６のアルキル基、パーフルオロアルキル基、フェニル基、トリル基、－Ｏ－Ｓｉ（CH_3）$_3$基を示す。例えば、トリメチルシリルスルホネート、トリメチルシリルベンゼンスルホネート、トリメチルシリルトルエンス

ルホネート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、トリメチルシリルパーフルオロブタンスルホネート、ビストリメチルシリルスルフェート等）、－Ｏ－Ｐ（－Ｏ－Ｓｉ（CH_3）$_3$）$_2$（例えば、トリストリメチルシリルホスファイト等）に置き換えたものなどが挙げられる。

[0028] また、上記一般式［１］中のＸが、Ｓｉ原子に結合する原子が酸素である１価の基であるシリル化剤の、前述した以外の具体例としては、ヘキサメチルジシロキサン、１，３－ジフェニル－１，３－ジメチルジシロキサン、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，１，１－トリエチル－３，３－ジメチルジシロキサン、１，１，３，３－テトラ－ｎ－オクチルジメチルジシロキサン、ビス（ノナフルオロヘキシル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（トリフルオロプロピル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ－ｎ－ブチルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジ－ｎ－オクチルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジエチルテトラメチルジシロキサン、１，３－ジフェニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサ－ｎ－ブチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、１，１，３，３－テトライソプロピルジシロキサン、ビニルペンタメチルジシロキサン、１，３－ビス（３－クロロイソブチル）テトラメチルジシロキサン、ヘキサフェニルジシロキサン、１，１，１－トリエチル－３，３，３－トリメチルジシロキサン、１，３－ビス（クロロメチル）テトラメチルジシロキサン、１，１，３，３－テトラフェニルジメチルジシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、１，３－ビス（３－クロロプロピル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ジクロロ－１，３－ジフェニル－１，３－ジメチルジシロキサン、ｎ－ブチル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ－ｔ－ブチルジシロキサン、ビニル－１，１，３，３，－テトラメチルジシロキサン、１，１，１－トリメチル－３，３，３－トリフェニルジシロキサン、３，３－ジフェニルテトラメチルトリシロキサン、３－フェニルヘプタメチルトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ｎ－プロピルヘプタメチルトリシロキサン、３－エチルヘプタメチルトリシロキサン、

３－（３，３，３－トリフルオロプロピル）ヘプタメチルトリシロキサン、１，１，３，５，５－ペンタフェニル－１，３，５－トリメチルトリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、１，１，５，５－テトラフェニル－１，３，３，５－テトラメチルトリシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、１，１，１，５，５，５－ヘキサメチルトリシロキサン、３－フェニル－１，１，３，５，５－ペンタメチルトリシロキサン、１，３，５－トリビニル－１，１，３，５，５－ペンタメチルトリシロキサン、１，３，５－トリビニル－１，３，５－トリメチルシクロトリシロキサン、３－オクチルヘプタメチルトリシロキサン、１，３，５－トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサン、１，１，１，３，３，５，５－ヘプタメチルトリシロキサン、１，１，３，３，５，５－ヘキサメチルトリシロキサン、１，１，１，５，５，５－ヘキサエチル－３－メチルトリシロキサン、フルフリルオキシトリシロキサン、テトラキス（ジメチルシロキシ）シラン、１，１，３，３，５，５，７，７－オクタメチルテトラシロキサン、ジフェニルシロキサン－ジメチルシロキサン共重合体、１，３－ジフェニル－１，３－ジメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、１，３－ビス（トリメチルシロキシ）－１，３－ジメチルジシロキサン、テトラ－ｎ－プロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリオクタデシルメチルシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ポリ（３，３，３－トリフルオロプロピルメチルシロキサン）、トリメチルシロキシで末端化されたポリジメチルシロキサン、１，１，３，３，５，５，７，７，９，９－デカメチルペンタシロキサンなどのシロキサン化合物も挙げられる。

[0029] 上記一般式［１］中のＸが、Ｓｉ原子に結合する原子が炭素である１価の基であるシリル化剤としては、例えば、上述のアミノシランのアミノ基（－

NH_2基）を、－C（S（＝O）$_2R^7$）$_3$（ここで、R^7は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～８の１価の炭化水素基、及び、フッ素原子からなる群から選ばれる基である。例えば、（トリメチルシリル）トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド等）に置き換えたものなどが挙げられる。

[0030] また、上記一般式［１］中のＸが、Ｓｉ原子と結合する原子がハロゲンである１価の基であるシリル化剤としては、例えば、上述のアミノシランのアミノ基（－NH_2基）を、クロロ基やブロモ基、ヨード基に置き換えたもの（例えば、クロロトリメチルシラン、ブロモトリメチルシラン等）などが挙げられる。

[0031] 上記一般式［１］としては、トリアルキルシリル基を有するケイ素化合物が好ましい。また、R^1としてはメチル基が好ましい。また、ｂは０が好ましい。また、ＸとしてはＳｉ原子に結合する原子が窒素または酸素である１価の基がより好ましく、さらに好ましくはＳｉ原子に結合する原子が窒素としてもよい。

[0032] 上記一般式［１］のＸのＳｉ原子に結合する原子が窒素であるシリル化剤としては、シラザン化合物を用いることがより好ましい。シラザン化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ジエチルテトラメチルジシラザン、ジプロピルテトラメチルジシラザン、ジブチルテトラメチルジシラザン、ジヘキシルテトラメチルジシラザン、ジオクチルテトラメチルジシラザン、ジデシルテトラメチルジシラザン等の非環状ジシラザン化合物、２，２，５，５－テトラメチル－２，５－ジシラ－１－アザシクロペンタン、２，２，６，６－テトラメチル－２，６－ジシラ－１－アザシクロヘキサン等の環状ジシラザン化合物；２，２，４，４，６，６－ヘキサメチルシクロトリシラザン、２，４，６－トリメチル－２，４，６－トリビニルシクロトリシラザン等の環状トリシラザン化合物；２，２，４，４，６，６，８，８－オクタメチルシクロテトラシラザン等の環状テトラシラザン化合物；等が挙げられる。

[0033] また、シリル化剤のより好適な具体例としては、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、Ｎ－（トリメチルシリル）ジメチルアミン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、Ｎ－トリメチルシリルアセトアミド、Ｎ－トリメチルシリルイミダゾール、トリメチルシリルトリアゾール、ビストリメチルシリルスルフェート、２，２，５，５－テトラメチル－２，５－ジシラ－１－アザシクロペンタン、および２，２，４，４，６，６－ヘキサメチルシクロトリシラザンからなる群から選択される一又は二以上を挙げることができる。

[0034] 膜形成用組成物１００質量％中におけるシリル化剤の含有量は、基板に所望の撥水性を付与可能であれば特に限定されるものではない。

また、シリル化剤の含有量の下限は、例えば、０．１質量％以上、好ましくは０．２質量％以上、より好ましくは０．３質量％以上、さらに好ましくは０．５質量％以上としてもよい。これにより、基板の撥水性が向上しやすくなる。

一方、シリル化剤の含有量の上限は、例えば、３５質量％以下、好ましくは３３質量％以下、より好ましくは３０質量％以下としてもよい。上記範囲内とすることで、シリル化剤の含有量に対してより効率的に撥水性能を付与できる。

[0035] 上記シリル化剤を２種類以上用いる場合、シリル化剤の合計の含有量が上記の含有量の範囲内となるようにすればよい。また、後述するシリルアミド化合物やアミノシラン化合物を併用する場合は、シリル化剤、シリルアミド化合物、及びアミノシラン化合物の合計量が、上記の含有量の範囲内となることが好ましい。

また、２種類以上用いる場合、膜形成用組成物中に含まれるシリル化剤のうち、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、Ｎ－（トリメチルシリル）ジメチルアミン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－トリメ

チルシリルトリフルオロアセトアミド、Ｎ－トリメチルシリルアセトアミド、Ｎ－トリメチルシリルイミダゾール、トリメチルシリルトリアゾール、ビストリメチルシリルスルフェート、２，２，５，５－テトラメチル－２，５－ジシラ－１－アザシクロペンタン、および２，２，４，４，６，６－ヘキサメチルシクロトリシラザンのうちいずれかの含有量が最も多いと撥水性が向上しやすいため好適である。

[0036] （（ＩＩ）シリルエステル化合物）

シリルエステル化合物は、膜形成用組成物の薬液中で促進剤として作用する、塩素含有促進剤である。シリルエステル化合物は、下記一般式［２］で示される化合物を一種または二種以上含む。

$(R^2-C(=O)O)_i-Si(H)_{4-i-h}(R^3)_h$ ［２］

上記一般式［２］中、

R^2は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^3は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｉは１～３の整数、ｈは１～３の整数、ｉ＋ｈは２～４の整数である。

[0037] 一般式［２］中のR^2の１価の炭化水素基において、炭素数が１～５、好ましくは１～３、より好ましくは１～２である。これにより、撥水性を高められる。また、R^2は、全ての水素原子が塩素原子に置き換えられている場合も含むものとし、水素原子の全てが水素原子以外の原子に置き換えられている場合も炭化水素基と記載するものとする。

また、一般式［２］中のR^2の１価の炭化水素基において、「Ｃ（＝Ｏ）Ｏ」骨格に最も近い炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一つが塩素原子に置換されていることが好ましい。これにより、シリルエステル化合物の触媒性能を高められる。

また、一般式［２］中、R^2が炭素数２以上の炭化水素基である場合、各炭化水素基の水素原子が少なくとも１つが塩素原子に置換されていることがより好ましい。

[0038] 一般式［２］中のR^2は、$-C_qY_{(2q+1-r)}Cl_r$（ただし、Ｙがそれぞれ独立して、炭素に結合する水素原子又はフッ素原子、Ｃｌは塩素原子、ｑは１～５の整数であり、ｒは１～２ｑである。）で表された基であってもよい。

また、R^2に含まれる炭素と結合する原子としては、水素原子の合計数よりも、塩素原子とフッ素原子の合計数の方が多いと、膜形成用組成物の撥水性を向上させやすいため好ましい。

より好ましくは、R^2に含まれる炭素と結合する原子が、フッ素原子と塩素原子のみ（ただしR^2には$-CF_3$および$-CF_2-$は含まれない）としてもよいし、R^2に含まれる炭素と結合する原子が、水素原子と塩素原子のみ（ただし水素原子の合計数よりも、塩素原子の合計数の方が多い）としてもよい。

[0039] 上記のR^2としては、良好な撥水性を得る観点から、$-CHClF$、$-CCl_2F$、$-CHCl_2$、$-CCl_2F$、$-CHClCH_3$、$-CCl_2CH_3$、$-CH_2CHCl_2$、$-CHClCH_2Cl$、$-CHClCCl_3$、$-CCl_2CHCl_2$、$-CCl_2CCl_3$、$-CClFCF_3$、$-CF_2CClF_2$、CCl_2CF_3、$-CClFCCl_2F$、$-CF_2CCl_3$、$-CClFCCl_3$、$-CCl_2CCl_2F$、$-CClFCH_3$、$-CCl_2CH_2F$、$-CHFCHCl_2$、$-CClFCH_2Cl$、$-CHClCHClF$、$-CCl_2CHClF$、$-CF_2CH_2Cl$、$-CHClCF_3$、$-CClFCHF_2$、$-CF_2CHClF$、$-CHFCClF_2$等を用いるのが好ましく、$-CHClF$、$-CCl_2F$、$-CHCl_2$、$-CCl_2F$、$-CHClCH_3$、$-CCl_2CH_3$、$-CH_2CHCl_2$、$-CHClCH_2Cl$、$-CHClCCl_3$、$-CCl_2CHCl_2$、$-CCl_2CCl_3$、$-CClFCCl_2F$、$-CClFCCl_3$、$-CCl_2CCl_2F$、$-CClFCH_3$、$-CCl_2CH_2F$、$-CHFCHCl_2$、$-CClFCH_2Cl$、$-CHClCHClF$、$-CCl_2CHClF$、$-CClF$

CHF_2、－$CHFCCIF_2$等を用いるのがより好ましい。

[0040] 一般式［２］の中のR^3は、水素、炭素、窒素、酸素、フッ素原子、塩素原子だけでなく、ケイ素、硫黄、（フッ素以外の）ハロゲン原子などが含まれていてもよい。また、上記一般式［２］中のR^3には、不飽和結合や芳香環や環状構造が含まれていてもよい。

[0041] 上記一般式［２］中のR^3としては、それぞれ独立して、$C_{ee}H_{2ee+1}$（ｅｅ＝１～１８）、および、$C_{ff}F_{2ff+1}CH_2CH_2$（ｆｆ＝１～８）から選ばれる少なくとも１つの基が挙げられる。

[0042] シリルエステル化合物の具体例として、例えば、トリメチルシリルクロロアセテート、トリメチルシリルジクロロアセテート、トリメチルシリルクロロジフルオロアセテート、トリメチルシリルジクロロフルオロアセテート、トリメチルシリルクロロフルオロアセテート、ジメチルシリルクロロアセテート、ジメチルシリルジクロロアセテート、ジメチルシリルクロロジフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルクロロアセテート、トリメチルシリル－２－クロロプロピオネート、トリメチルシリル－３－クロロプロピオネート、トリメチルシリル－２、２－ジクロロプロピオネート、トリメチルシリル－２、３－ジクロロプロピオネート、トリエチルシリル－２－クロロプロピオネート、トリメチルシリルトリクロロアセテート等が挙げられる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。上記のうち、トリメチルシリルジクロロアセテート、トリメチルシリルクロロジフルオロアセテート、トリメチルシリルジクロロフルオロアセテート、トリメチルシリル－２、２－ジクロロプロピオネート、トリメチルシリル－２、３－ジクロロプロピオネートがより好ましい。

[0043] 膜形成用組成物１００質量％中におけるシリルエステル化合物の含有量は、基板に所望の撥水性を付与可能であれば特に限定されるものではない。

シリルエステル化合物の含有量の下限は、例えば、０．０１質量％以上、好ましくは０．０５質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上である。

一方、シリルエステル化合物の含有量の上限は、例えば、１０質量％以下

、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。

上記の範囲内とすることで、基板の撥水性を向上させやすくなるため好適である。

[0044] また、膜形成用組成物１００質量％中におけるシリル化剤の含有量をC_{Si}とし、シリルエステル化合物C_{es}の含有量をとしたとき、C_{Si}/C_{es}の下限は、例えば、１．０以上、好ましくは５．０以上、より好ましくは１０以上である。これにより、より短時間の処理で撥水性を付与できる。

一方、C_{Si}/C_{es}の上限は、所望の撥水性が得られるのであれば特に限定されるものではないが、例えば、４０以下としてもよい。好ましくは３０以下である。

[0045] シリルエステル化合物を２種類以上用いる場合は、膜形成用組成物内に含まれるシリルエステル化合物の含有量の合計量を、上記のシリルエステル化合物の含有量とする。また、シリルエステル化合物を２種類以上用いる場合、最も含有量の多いシリルエステル化合物を、トリメチルシリルクロロアセテート、トリメチルシリルジクロロアセテート、トリメチルシリルクロロジフルオロアセテート、トリメチルシリルジクロロフルオロアセテート、トリメチルシリルクロロフルオロアセテート、ジメチルシリルクロロアセテート、ジメチルシリルジクロロアセテート、ジメチルシリルクロロジフルオロアセテート、ブチルジメチルシリルクロロアセテート、トリメチルシリル－２－クロロプロピオネート、トリメチルシリル－３－クロロプロピオネート、トリメチルシリル－２、３－ジクロロプロピオネート、トリエチルシリル－２－クロロプロピオネート、又はトリメチルシリルトリクロロアセテートとするのが好ましい。また、上記のうち、トリメチルシリルジクロロアセテート、トリメチルシリルクロロジフルオロアセテート、トリメチルシリルジクロロフルオロアセテート、トリメチルシリル－２、２－ジクロロプロピオネート、トリメチルシリル－２、３－ジクロロプロピオネートがより好ましい。

[0046] （（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒）

非プロトン性溶媒は、水酸基やアミノ基といった、水素原子が酸素原子や窒素原子に結合した基を含まない溶媒を指すものとする。ただし、非プロトン性溶媒は、上記シリル化剤及びシリルエステル化合物を溶解するものであれば特に限定されない。

[0047] 非プロトン性溶媒の一例は、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン原子含有溶媒、スルホキシド系溶媒、カーボネート系溶媒、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないもの、Ｎ－Ｈ基を持たない窒素原子含有溶媒、およびシリコーン溶媒からなる群から選ばれる一または二以上を含んでもよい。

この中でも、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ハロゲン原子含有溶媒、スルホキシド系溶媒、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないものが好ましい。

[0048] 上記炭化水素類の例としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、テルペン系溶媒等があり、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン、ｎ－ウンデカン、ｎ－ドデカン、ｎ－テトラデカン、ｎ－ヘキサデカン、ｎ－オクタデカン、ｎ－アイコサン、並びにそれらの炭素数に対応する分岐状の炭化水素（例えば、イソドデカン、イソセタンなど）、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレン、（オルト－、メタ－、又はパラ－）ジエチルベンゼン、１，３，５－トリメチルベンゼン、ブチルベンゼン、ナフタレン、ｐ－メンタン、ｏ－メンタン、ｍ－メンタン、ジフェニルメンタン、リモネン、α－テルピネン、β－テルピネン、γ－テルピネン、ボルナン、ノルボルナン、ピナン、α－ピネン、β－ピネン、カラン、ロンギホレン、アビエタンなどがある。

[0049] 上記エステル類の例としては、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、酢酸ｎ－ペンチル、酢酸ｉ－ペンチル、酢酸ｎ－ヘキシル、酢酸ｎ－ヘプチル、酢酸ｎ－オクチル、ギ酸ｎ－ペンチル、プロピオン酸ｎ－ブチル、酪酸エチル、酪酸ｎ－プロピル、

酪酸ｉ－プロピル、酪酸ｎ－ブチル、ｎ－オクタン酸メチル、デカン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸ｎ－プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸エチル、アジピン酸ジメチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチルなどがある。

[0050] また上記エステル類として、ラクトン化合物などの環状エステル類を用いてもよい。ラクトン化合物の例としては、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、γ－ヘキサノラクトン、γ－ヘプタノラクトン、γ－オクタノラクトン、γ－ノナノラクトン、γ－デカノラクトン、γ－ウンデカノラクトン、γ－ドデカノラクトン、δ－バレロラクトン、δ－ヘキサノラクトン、δ－オクタノラクトン、δ－ノナノラクトン、δ－デカノラクトン、δ－ウンデカノラクトン、δ－ドデカノラクトン、ε－ヘキサノラクトンなどがある。

[0051] 上記エーテル類の例としては、ジ－ｎ－プロピルエーテル、エチル－ｎ－ブチルエーテル、ジ－ｎ－ブチルエーテル、エチル－ｎ－アミルエーテル、ジ－ｎ－アミルエーテル、エチル－ｎ－ヘキシルエーテル、ジ－ｎ－ヘキシルエーテル、ジ－ｎ－オクチルエーテル、並びにそれらの炭素数に対応するジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテルなどの分岐状の炭化水素基を有するエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどがある。

[0052] 上記ケトン類の例としては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、シクロヘキサンノン、イソホロンなどがある。

[0053] 上記ハロゲン原子含有溶媒の例としては、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼンなどのパーフルオロカーボン、１，１，１，３，

３－ペンタフルオロブタン、オクタフルオロシクロペンタン、２，３－ジハイドロデカフルオロペンタン、ゼオローラＨ（日本ゼオン株式会社製）などのハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロプロピルエーテル、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロヘキシルエーテル、エチルパーフルオロヘキシルエーテル、アサヒクリンＡＥ－３０００（ＡＧＣ株式会社製）、ノベック　ＨＦＥ－７１００、ノベック　ＨＦＥ－７２００、ノベック７３００、ノベック７６００（いずれもスリーエムジャパン株式会社製）などのハイドロフルオロエーテル、テトラクロロメタンなどのクロロカーボン、クロロホルムなどのハイドロクロロカーボン、ジクロロジフルオロメタンなどのクロロフルオロカーボン、１，１－ジクロロ－２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパン、１，３－ジクロロ－１，１，２，２，３－ペンタフルオロプロパン、１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン、１，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンなどのハイドロクロロフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテルなどがある。

[0054] 上記スルホキシド系溶媒の例としては、ジメチルスルホキシドなどがある。

[0055] 上記カーボネート系溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどがある。

[0056] 上記多価アルコールの誘導体でＯＨ基を持たないものの例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレン

グリコールブチルメチルエーテル、ジ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アセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコール

ジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネートなどがある。

[0057] 上記Ｎ－Ｈ基を持たない非環状の窒素原子含有溶媒の例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、トリエチルアミンなどがある。

[0058] 上記シリコーン溶媒の例としては、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサンなどがある。

[0059] コストや溶解性の観点から、多価アルコールの誘導体（ただし、分子内にＯＨ基を持たないもの）が好ましく、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、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メチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、３－メトキシ－３－メチル－１－ブチルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロ

ピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、及びジプロピレングリコールジアセテートからなる群から選ばれる少なくとも１つが好ましい。また、プロピレンカーボネート、炭素数６～１２の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素系溶媒、ｐ－メンタン、ジフェニルメンタン、リモネン、テルピネン、ボルナン、ノルボルナン、ピナンなども好ましい。

[0060] 上記の各非プロトン性溶媒の中でも、極性を有するもの（以下、非プロトン性極性溶媒と記載することもある）を用いてもよい。当該非プロトン性極性溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドで代表される非環状の窒素原子含有溶媒、γ－ブチロラクトンで代表されるラクトン化合物、ジメチルスルホキシドで代表されるスルホキシド系溶媒等が挙げられる。

[0061] 膜形成用組成物に含まれる溶媒は、実質的に、非プロトン性溶媒のみであることが好ましい。また、非プロトン性溶媒を複数用いてもよい。具体的には、膜形成用組成物に含まれる全溶媒を１００質量％とした場合、質量比で９０質量％以上が非プロトン性溶媒であることが好ましく、より好ましくは９５質量％以上、さらに好ましくは９８質量％以上、さらに好ましくは９９．５質量％以上としてもよい。なお、上記の「非プロトン性溶媒」の中には、非プロトン性極性溶媒も含まれるものとし、溶媒が２種以上の時は、その含有量の合計量を非プロトン性溶媒の含有量とする。

[0062] 膜形成用組成物は、実質的に水を含まないことが望ましい。また、膜形成用組成物を調製時に水を加えない、又は各成分の原料として水分を含まないか含水率が低いものを用いることで得た、実質的に水を含まない膜形成用組成物がより好ましい。例えば、膜形成用組成物中に含まれる水が０．３質量％以下、好ましくは０．１質量％以下であるとしてもよい。また、カールフィッシャー滴定法の測定限界未満としてもよく、例えば１０質量ｐｐｍ未満としてもよい。このような膜形成用組成物とすることで、シリル化剤が失活することを抑制することが可能である。

[0063] 膜形成用組成物は、下記一般式［５］で示されるシリルアミド化合物、お

よび下記一般式［６］で示されるアミノシラン化合物からなる群から選ばれる一または二以上をさらに含んでもよい。前述した（Ｉ）シリル化剤と併用することにより、組成物の組成変動を抑制しやすくなり、また、再現性良く撥水性を付与しやすくなる。なお、下記一般式［５］及び下記一般式［６］は、前述した（Ｉ）シリル化剤の一般式［１］に含まれ、どちらも単独で用いた場合は（Ｉ）シリル化剤として利用可能である。なお、下記一般式［６］の化合物は、本開示の膜形成用組成物が水などのプロトン性物質に接触することで生じるものであってもよい。例えば、上記膜形成用組成物を大気下で調液した際の大気中の水分により生じるものであってもよい。

以下は、（Ｉ）シリル化剤と併用して用いた場合について記載するものとする。具体的には、膜形成用組成物に含まれる（Ｉ）シリル化剤として用いる化合物の含有量よりも含有量の少ない一般式［５］を「併用したシリルアミド化合物」、及び膜形成用組成物に含まれる（Ｉ）シリル化剤として用いる化合物の含有量よりも含有量の少ない一般式［６］を「併用したアミノシラン化合物」とする。なお、膜形成用組成物に含まれる（Ｉ）シリル化剤として用いる化合物の含有量よりも含有量の少ない一般式［６］を「併用したアミノシラン化合物」に該当する膜形成用組成物では、基板表面により優れた撥水性を付与しやすいため好ましい。

[0064] $(R^{b2}-C(=O)N(H))_j-Si(H)_{4-j-t}(R^{b3})_t$ ［５］

[0065] 上記一般式［５］中、

R^{b2}は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^{b3}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｊは１～３の整数、ｔは１～３の整数、ｊ＋ｔは２～４の整数である。

[0066] $(R^{b4})_uSi(H)_v(NH_2)_{4-u-v}$ ［６］

[0067] 上記一般式［６］中、

R^{b4}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｕは１～３の整数、ｖは０～２の整数であり、ｕとｖの合計は１～３である。

[0068] 上記の一般式［５］のR^{b2}は、前述した一般式［２］のR^2と同様であり、詳細はR^2に準じるものとして以下説明は省略する。また、一般式［５］のR^{b3}は、前述した一般式［２］のR^3と同様であり、詳細はR^3に準じるものとして以下説明は省略する。

上記の一般式［６］のR^{b4}は、前述した一般式［１］のR^1と同様であり、詳細はR^1に準じるものとして以下説明は省略する。

[0069] 一般式［５］で示されるシリルアミド化合物としては、例えば、Ｎ－（トリメチルシリル）クロロアセトアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）ジクロロアセトアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２－クロロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－３－クロロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，３－ジクロロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，２－ジクロロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，２，３－トリクロロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，３，３，３－テトラクロロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，２，３，３，３－ペンタクロロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）クロロジフルオロアセトアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）ジクロロフルオロアセトアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）クロロフルオロアセトアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－３－クロロ－２，２－ジフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－３－クロロ－２，２，３，３－テトラフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル

）－２，３－ジクロロ－２，３－ジフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－３，３－ジクロロ－２，２－ジフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，３－ジクロロ－２，３，３－トリフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，２，３－トリクロロ－３，３－ジフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，３，３－トリクロロ－２，３－ジフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－３，３，３－トリクロロ－２，２－ジフルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，３，３，３－テトラクロロ－２－フルオロプロピオンアミド、Ｎ－（トリメチルシリル）－２，２，３，３－テトラクロロ－３－フルオロプロピオンアミド等が挙げられる。

[0070] 一般式［６］で示されるアミノシラン化合物の具体例としては、例えば、$CH_3Si(NH_2)_3$、$C_2H_5Si(NH_2)_3$、$C_3H_7Si(NH_2)_3$、$C_4H_9Si(NH_2)_3$、$C_5H_{11}Si(NH_2)_3$、$C_6H_{13}Si(NH_2)_3$、$C_7H_{15}Si(NH_2)_3$、$C_8H_{17}Si(NH_2)_3$、$C_9H_{19}Si(NH_2)_3$、$C_{10}H_{21}Si(NH_2)_3$、$C_{11}H_{23}Si(NH_2)_3$、$C_{12}H_{25}Si(NH_2)_3$、$C_{13}H_{27}Si(NH_2)_3$、$C_{14}H_{29}Si(NH_2)_3$、$C_{15}H_{31}Si(NH_2)_3$、$C_{16}H_{33}Si(NH_2)_3$、$C_{17}H_{35}Si(NH_2)_3$、$C_{18}H_{37}Si(NH_2)_3$、$(CH_3)_2Si(NH_2)_2$、$C_2H_5Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_2H_5)_2Si(NH_2)_2$、$C_3H_7Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_3H_7)_2Si(NH_2)_2$、$C_4H_9Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(C_4H_9)_2Si(NH_2)_2$、$C_5H_{11}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_7H_{15}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_8H_{17}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_9H_{19}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{13}H_{27}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)$

$(NH_2)_2$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)(NH_2)_2$、$(CH_3)_3SiNH_2$、$C_2H_5Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_2H_5)_2Si(CH_3)NH_2$、$(C_2H_5)_3SiNH_2$、$C_3H_7Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_3H_7)_2Si(CH_3)NH_2$、$(C_3H_7)_3SiNH_2$、$C_4H_9Si(CH_3)_2NH_2$、$(C_4H_9)_3SiNH_2$、$C_5H_{11}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_6H_{13}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_7H_{15}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_8H_{17}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_9H_{19}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{10}H_{21}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{11}H_{23}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{12}H_{25}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{13}H_{27}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{14}H_{29}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{15}H_{31}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{16}H_{33}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{17}H_{35}Si(CH_3)_2NH_2$、$C_{18}H_{37}Si(CH_3)_2NH_2$、$(CH_3)_2Si(H)NH_2$、$CH_3Si(H)_2NH_2$、$(C_2H_5)_2Si(H)NH_2$、$C_2H_5Si(H)_2NH_2$、$C_2H_5Si(CH_3)(H)NH_2$、$(C_3H_7)_2Si(H)NH_2$、$C_3H_7Si(H)_2NH_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(NH_2)_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)(NH_2)_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_2F_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_3F_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_4F_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_5F_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_6F_{13}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_7F_{15}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$C_8F_{17}CH_2CH_2Si(CH_3)_2NH_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)(H)NH_2$などが挙げられる。

[0071] （Ｉ）シリル化剤と併用する上記のシリルアミド化合物及びアミノシラン化合物は、膜形成用組成物の性能を損なわない範囲であれば、含有量は特に限定されるものではない。例えば、（Ｉ）シリル化剤と併用して用いるシリルアミド化合物及びアミノシラン化合物は、当該膜形成用組成物１００質量％中それぞれ１０質量％以下としてもよい。下限は特に限定されるものではないが、例えば０．０１質量％以上としてもよい。

[0072] 本発明者らの実験によれば、膜形成用組成物に白濁が生じる場合があることが確認された。

さらなる検討の結果、白濁の発生要因の一つが、一部のアミド化合物（特に、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持つ炭化水素基を有するアミド化合物）が、膜形成用組成物中に不溶状態として存在することであることが判明した。

[0073] 膜形成用組成物が上記シリルアミド化合物を含む場合、上記シリルアミド化合物からの分解生成物と推定される、上述の一部のアミド化合物（特に、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持つ炭化水素基を有するアミド化合物）も組成物中に含まれることがある。

[0074] ここで、上記の一部のアミド化合物（特に、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持つ炭化水素基を有するアミド化合物）は、下記一般式［４］で表されるアミド化合物により定義される。

$R^{b1}-C(=O)N(H)Z$ ［４］

上記一般式［４］中、

R^{b1}は、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持つ炭化水素基であり、

Ｚは、窒素原子と結合する、水素原子又は炭素数が１～３の１価の炭化水素基である。

[0075] 膜形成用組成物は、一般式［４］で表されるアミド化合物の１種または２種以上を含んでもよいが、膜形成用組成物の白濁を抑制する観点から、膜形成用組成物中の一般式［４］で表されるアミド化合物の含有量が少ないほど

好ましい。

上記一般式［４］で示されるアミド化合物としては、例えば、２，２－ジクロロアセトアミド、２，２、２－トリクロロアセトアミド、２，３，３，３－テトラクロロプロピオンアミド、２，２，３，３，３－ペンタクロロプロピオンアミド、２，２－ジクロロー２－フルオロアセトアミド、３，３－ジクロロ－２，２－ジフルオロプロピオンアミド、２，３，３－トリクロロ－２，３－ジフルオロプロピオンアミド、３，３，３－トリクロロ－２，２－ジフルオロプロピオンアミド、２，３，３，３－テトラクロロ－２－フルオロプロピオンアミド、２，２，３，３－テトラクロロ－３－フルオロプロピオンアミドなどが挙げられる。

[0076] このような知見を踏まえ鋭意検討した結果、以下の手法（ｉ）～（ｉｖ）により、膜形成用組成物の白濁化を抑制できることが分かった。各手法は単独で用いてもよく、任意の２つ以上を組み合わせて用いてもよい。

[0077] （ｉ）膜形成用組成物が、上記一般式［４］で表されるアミド化合物を含まないこと。

後述の膜形成用組成物の製造工程の一例は、（ｌ）シリル化剤と、クロロカルボン酸化合物と、を反応させて、（ｌｌ）シリルエステル化合物を得る反応工程を含む。

（ｉａ）上記反応工程において、クロロカルボン酸化合物には、クロロカルボン酸を使用し、クロロカルボン酸無水物を使用しないことが好ましい。クロロカルボン酸無水物を使用しないことにより、シリルアミド化合物が発生せず、その分解生成物と推定される上記一般式［４］で表されるアミド化合物が生成することがないため、組成物の白濁化を抑制できる。

（ｉｂ）また、（ｌ）シリル化剤としてシラザン化合物を使用しない場合はクロロカルボン酸無水物を使用してもシリルアミド化合物は発生せず、その分解生成物と推定される上記一般式［４］で表されるアミド化合物が生成することがないため、組成物の白濁化を抑制できる。

（ｉｃ）上記反応工程を、窒素雰囲気等の不活性雰囲気下で実施すること

が好ましい。これにより、組成物がシリルアミド化合物を含む場合でも、上記一般式［４］で表されるアミド化合物の発生を抑制できる。このため、組成物の白濁化を抑制できる。

なお、本明細書において成分を含まないとは、成分が検出限界以下であることを含む。

[0078] （ｉｉ）膜形成用組成物が、上記一般式［４］で表されるアミド化合物に対する溶解性が比較的高い非プロトン性溶媒を含むこと。

膜形成用組成物中の（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒が、上記非プロトン性極性溶媒を含むことが好ましい。

また、膜形成用組成物に含まれる非プロトン性溶媒のうち、全てが上記の非プロトン性極性溶媒であってもよいが、非プロトン性極性溶媒と他の溶媒と共存させてもよい。このように共存させる場合は、膜形成用組成物中に含まれる溶媒を１００質量％としたとき、非プロトン性極性溶媒が５０質量％以上であることが好ましく、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上である。また、非プロトン性極性溶媒と共存させる溶媒としては、非プロトン性極性溶媒と相溶する非プロトン性溶媒であれば特に限定されるものではない。例えば、前述したような多価アルコールの誘導体（ただし、分子内にＯＨ基を持たないもの）等を用いると、安価であるため好ましい。

[0079] （ｉｉｉ）膜形成用組成物が、上記一般式［４］で表されるアミド化合物の少なくとも一部または全部の代わりに、溶媒溶解性が高い構造のアミド化合物を含むようにすること。

上記一般式［４］において、上記R^{b1}が、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持たない炭化水素基である構造のアミド化合物を、上記一般式［４］で表されるアミド化合物の代わりに、膜形成用組成物が含むことが好ましい。上述のように、上記一般式［４］の上記R^{b1}がCI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持たない炭化水素基である構造とすることにより、上記一般式［４］で表されるアミド化合物よりも（ＩＩＩ）非

プロトン性溶媒に対する溶解性を高めることができる。これにより、組成物の白濁化を抑制できる。

この場合、上述の溶媒溶解性が高い構造のアミド化合物の含有量は、当該膜形成用組成物１００質量％中、例えば、３．０質量％以下が好ましく、１．２質量％以下がより好ましく、１．０質量％以下がさらに好ましい。

[0080] （ｉｖ）膜形成用組成物中の、上記一般式［４］で表されるアミド化合物の含有量を低く抑えること。

膜形成用組成物は、上記一般式［４］で示されるアミド化合物を含まないか、含んだとしても当該アミド化合物の含有量が当該膜形成用組成物１００質量％中０．１質量％以下としてもよい。これにより、組成物の白濁化を抑制できる。

[0081] 本明細書において、白濁度合の指標として、濁度計を用いて測定される濁度を利用できる。

白濁が発生していない膜形成用組成物における濁度は、１０以下が好ましく、６以下がより好ましく、１．０以下がさらに好ましい。

[0082] 上記膜形成組成物は、本開示の目的を阻害しない範囲で、上述した成分以外の他の成分を含むことができる。この他の成分としては、例えば、過酸化水素、オゾンなどの酸化剤、界面活性剤、ＢＨＴなどの酸化防止剤等が挙げられる。

[0083]（膜形成用組成物の製造方法）

本実施形態の膜形成用組成物の製造方法について説明する。

[0084] 膜形成用組成物の製造方法の一例は、（Ｉ）シリル化剤と、（ＩＩ）シリルエステル化合物と、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を混合する工程を含むものである。

[0085] 製造方法の一例では、膜形成組成物は、上述の各成分を混合することで得られる。異なる成分の添加順番、同一成分の添加の回数はとくに限定されない。また各成分を溶媒に添加してもよいが、成分の混合物に溶媒を添加してもよく、一または二以上の成分と溶媒を含む混合液中にその他の成分を添加

してもよい。また、混合時の温度や雰囲気は、膜形成用組成物の性能を損なわないように適宜選択されればよい。

[0086] 膜形成用組成物の製造方法の他の例は、（ｉ）シリル化剤と、クロロカルボン酸およびクロロカルボン酸無水物の少なくとも一方を含むクロロカルボン酸化合物（ｉｉ’）と、を反応させて、（ｉｉ）シリルエステル化合物を得る反応工程を含むものである。これにより、少なくとも（ｉ）シリル化剤および（ｉｉ）シリルエステル化合物を含む反応液を得ることができる。

[0087] 製造方法の他の例では、反応工程を、（ｉｉｉ）非プロトン性溶媒中で実施してもよい。また、反応工程の後における反応液に対して、必要なら、（ｉ）シリル化剤および／または（ｉｉｉ）非プロトン性溶媒を添加する工程を含んでもよい。（ｉｉｉ）非プロトン性溶媒は、含水率を所定量以下に調整した後に、（ｉ）シリル化剤、（ｉｉ’）クロロカルボン酸化合物、又は（ｉｉ）シリルエステル化合物と混合させるのが好ましい。当該含水率は、膜形成用組成物の撥水性能を損なわない程度であれば特に限定されるものではないが、例えば（ｉｉｉ）非プロトン性溶媒を１００質量％としたとき、０．３質量％以下としてもよい。

[0088] 上記のクロロカルボン酸が、下記一般式［７］で示される化合物の一または二以上を含んでもよい。なお、クロロカルボン酸やクロロカルボン酸無水物に塩素原子以外の原子（例えばフッ素原子等）を含有している場合でも、本明細書ではクロロカルボン酸及びクロロカルボン酸無水物と記載する。

$R^{C2}-C(=O)OH$ ［７］

上記一般式［７］中、

R^{C2}は、それぞれ、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基である。

[0089] また、上記のクロロカルボン酸無水物が、下記一般式［８］で示される化合物の一または二以上を含んでもよい。

$R^{C2}-C(=O)O-C(=O)-R^{C2}$ ［８］

上記一般式［８］中、

R^{C2}は、それぞれ、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基である。

[0090] 上記の一般式［７］及び一般式［８］のR^{C2}は、前述した一般式［２］のR^2と同様であり、詳細はR^2に準じるものとして以下説明は省略する。

[0091] クロロカルボン酸としては、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、２－クロロプロピオン酸、３－クロロプロピオン酸、２，３－ジクロロプロピオン酸、２，２－ジクロロプロピオン酸、２，２，３－トリクロロプロピオン酸、２，３，３，３－テトラクロロプロピオン酸、２，２，３，３，３－ペンタクロロプロピオン酸、クロロジフルオロ酢酸、ジクロロフルオロ酢酸、クロロフルオロ酢酸、３－クロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、３－クロロ－２，２，３，３－テトラフルオロプロピオン酸、２－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロピオン酸、２，３－ジクロロ－２，３－ジフルオロプロピオン酸、３，３－ジクロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、２，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸、２，３－ジクロロ－２，３，３－トリフルオロプロピオン酸、２，２，３－トリクロロ－３，３－ジフルオロプロピオン酸、２，３，３－トリクロロ－２，３－ジフルオロプロピオン酸、３，３，３－トリクロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、２，３，３，３－テトラクロロ－２－フルオロプロピオン酸、２，２，３，３－テトラクロロ－３－フルオロプロピオン酸等が挙げられる。

好ましくは、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、２，３－ジクロロプロピオン酸、２，２－ジクロロプロピオン酸、２，２，３－トリクロロプロピオン酸、２，３，３，３－テトラクロロプロピオン酸、クロロジフルオロ酢酸、ジクロロフルオロ酢酸、３－クロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、２，３－ジクロロ－２，３－ジフルオロプロピオン酸、３，３－ジクロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、２，２－ジクロロ－３，３，３－トリフル

オロプロピオン酸、２，３－ジクロロ－２，３，３－トリフルオロプロピオン酸、２，２，３－トリクロロ－３，３－ジフルオロプロピオン酸、２，３，３－トリクロロ－２，３－ジフルオロプロピオン酸、３，３，３－トリクロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、２，３，３，３－テトラクロロ－２－フルオロプロピオン酸、２，２，３，３－テトラクロロ－３－フルオロプロピオン酸であり、より好ましくは、ジクロロ酢酸、２，３－ジクロロプロピオン酸、２，２－ジクロロプロピオン酸、２，２，３－トリクロロプロピオン酸、２，３，３，３－テトラクロロプロピオン酸、クロロジフルオロ酢酸、ジクロロフルオロ酢酸、３－クロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、２，３－ジクロロ－２，３－ジフルオロプロピオン酸、３，３－ジクロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、２，２－ジクロロ－３，３，３－トリフルオロプロピオン酸、２，３－ジクロロ－２，３，３－トリフルオロプロピオン酸、２，２，３－トリクロロ－３，３－ジフルオロプロピオン酸、２，３，３－トリクロロ－２，３－ジフルオロプロピオン酸、３，３，３－トリクロロ－２，２－ジフルオロプロピオン酸、２，３，３，３－テトラクロロ－２－フルオロプロピオン酸、２，２，３，３－テトラクロロ－３－フルオロプロピオン酸としてもよい。さらに好ましくは、ジクロロ酢酸、２，３－ジクロロプロピオン酸、２，２－ジクロロプロピオン酸、クロロジフルオロ酢酸、ジクロロフルオロ酢酸としてもよい。また、クロロカルボン酸無水物としては、上記で挙げたクロロカルボン酸の無水物が挙げられる。

[0092] また、クロロカルボン酸化合物が、ｐＫａが－０．２以上４．５以下のクロロカルボン酸、およびその無水物の少なくとも一方を含んでもよい。

クロロカルボン酸のｐＫａの下限値は、例えば－０．２以上でもよく、－０．１以上でもよく、０以上でもよく、０．２以上でもよい。また、上限値は、例えば４．５以下でもよく、３．０以下でもよく、２．０以下でもよく、１．５以下でもよい。ｐＫａを上限以下とすることにより、得られる（ＩＩ）シリルエステル化合物の（Ｉ）シリル化剤との反応性を向上させやすくなる。

[0093] また、膜形成用組成物を製造する各工程は、大気下で行っても、必要に応じて窒素雰囲気等の不活性雰囲気下で行ってもよい。例えば、クロロカルボン酸やクロロカルボン酸無水物と大気中の水分との反応性が高い場合は、湿度調整された環境下や不活性雰囲気下で各工程を行うことで、製造中に白濁が生じることを抑制できるため好適である。

[0094] 上記の他に、前述したシリルアミド化合物やアミノシラン化合物を混合してもよい。また、膜形成用組成物の製造過程で、各原料を混合後に副生成物としてシリルアミド化合物やアミノシラン化合物が生成される場合があり、これらを利用して（Ｉ）シリル化剤と併用する成分として用いてもよい。

例えば、シリルアミド化合物は、（Ｉ）シリル化剤の原料としてシラザン化合物を、（ＩＩ’）クロロカルボン酸化合物の原料としてクロロカルボン酸無水物を用いた場合に、（ＩＩ）シリルエステル化合物の副生成物として得られることがある。

また、例えばアミノシラン化合物は、（Ｉ）シリル化剤の原料としてシラザン化合物を、（ＩＩ’）クロロカルボン酸化合物の原料としてクロロカルボン酸を用いた場合に、（ＩＩ）シリルエステル化合物の副生成物として得られたり、原料や組成物中に含まれるＯＨ基を有する成分（例えば、水やアルコール、各種カルボン酸等）と（Ｉ）シリル化剤とが反応して生成されることがある。

[0095] 上記の一例で得られた混合液および／または他の例で得られた反応液は、必要に応じて、吸着剤やフィルターなどを用いて、精製されてもよい。また、各成分を予め蒸留で精製、吸着剤やフィルターなどを用いて精製してもよい。

[0096]（基板の製造方法）

本実施形態の膜形成用組成物を用いた、基板の製造方法について説明する。

図１～３は、基板の製造方法の一例を示すものである。図１は、基板１０の主面１２に対して垂直方向から見た上面図である。図２は、基板１０の所

定方向における断面図における模式図である。図３（ａ）から図３（ｃ）は、基板１０の製造工程における工程断面図の模式図である。

[0097] 基板の製造方法の一例としては、基板１０（半導体基板）を準備する基板準備工程と、基板１０に膜形成用組成物６０を供給し、基板１０の表面（主面１２）の少なくとも一部に撥水性膜７０を形成する表面処理工程と、を含む。

[0098] 上記基板１０の準備工程では、図１、２に示すように、主面１２にパターン（凹凸構造２０）が形成された基板１０を準備する。

[0099] ここで、基板１０の表面に凹凸構造２０を形成の一例として、下記の方法を用いてもよい。

まず、ウェハ表面にレジストを塗布したのち、レジストマスクを介してレジストに露光し、露光されたレジスト、または、露光されなかったレジストを除去することによって所望の凹凸パターンを有するレジストを作製する。また、レジストにパターンを有するモールドを押し当てることでも、凹凸パターンを有するレジストを得ることができる。次に、ウェハをエッチングする。このとき、レジストパターンの凹の部分に対応する基板表面が選択的にエッチングされる。最後に、レジストを剥離すると、表面に凹凸構造２０を有するウェハ（基板１０）が得られる。

[0100] 凹凸構造２０が形成されたウェハ、及び凹凸構造２０の材質については、特に限定されない。

ウェハの材質としては、シリコンウェハ、シリコンカーバイドウェハ、シリコン元素を含む複数の成分から構成されたウェハ、サファイアウェハ、各種化合物半導体ウェハなど各種のウェハを用いることができる。

[0101] 凹凸構造２０の材質としては、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｗ、並びにＲｕ、これらを１種以上含む、酸化物、窒化物、窒素酸化物、炭化窒化物、及び炭化酸化物からなる群から選ばれる一又は二以上を含んでもよい。例えば、凹凸構造２０の材質として、酸化ケイ素、窒化ケイ素、多結晶シリコン、単結晶シリコン、シリコンゲルマニウムなどのシリコン系材料、窒化チタン、タング

ステン、ルテニウム、窒化タンタル、スズなどメタル系材料、及びそれぞれを組み合わせた材料、レジスト（フォトレジスト）材料などを用いることができる。

中でも、酸化ケイ素、窒化ケイ素、多結晶シリコン、単結晶シリコン、シリコンゲルマニウムなどのシリコン系材料がより好ましい。

[0102] 図１の基板１０は、主面１２上に、パターン（凹凸構造２０）が形成されたパターン形成領域３０、および、パターンが形成されていないパターン非形成領域３２を有してもよい。

また、図１の基板１０は、周縁部の一部に切欠部１４が形成されてもよい。切欠部１４は、露光装置などにおける位置決めのために、オリフラ（ＯｒｉｅｎｔａｔｉｏｎＦｌａｔ）と呼ばれる結晶軸の方向を示す直線の切れ込みやノッチ（ｎｏｔｃｈ）と呼ばれるＶ字型の切れ込みが形成されていてもよい。

[0103] パターン形成領域３０は、主面１２に対して垂直方向から見たとき、すなわち、上面視において、１又は２以上の凹凸構造２０が形成された領域である。パターン形成領域３０は、１個又は２個以上の半導体素子が形成される素子形成領域を含んでもよい。

[0104] 凹凸構造２０は、例えば、主面１２の垂直方向に沿って配置された一または二以上の構造体、及び／又は、垂直方向と直交する水平方向に沿って配置された一または二以上の構造体を有する三次元構造で構成されてもよい。このような三次元構造の一例としては、ロジックデバイスやメモリーデバイスの少なくとも一部を構成してもよく、例えば、ＦｉｎＦＥＴ、ナノワイヤーＦＥＴ、ナノシートＦＥＴ、または他のマルチゲート型のＦＥＴ、三次元メモリーセル等が挙げられる。

[0105] パターン非形成領域３２は、上面視において、パターン形成領域３０の外周の少なくとも一部または外周全体に形成される領域である。パターン非形成領域３２は、互いに連続して形成されても、複数に区画されて形成されてもよい。

パターン非形成領域３２は、少なくとも一部が、凹凸構造２０が形成されていない平滑な平滑面領域を有する。

[0106] パターン形成領域３０中に、及び／又はパターン形成領域３０とパターン非形成領域３２との間に、ダイシングのためのカット領域が１又は２以上形成されてもよい。

[0107] 凹凸構造２０のパターン寸法は、図２に示すように、主面１２の面内方向における少なくとも一つの幅方向の寸法、及び／又は、主面１２に対して垂直方向における少なくとも一つの高さ方向の寸法と定義できる。

凹凸構造２０のパターンにおける（基板厚み方向の）断面構造において、その幅及び高さの少なくとも一以上のパターン寸法、又は凹凸構造２０のパターンにおける三次元構造（ＸＹＺの３次元座標）において、その幅（Ｘ軸方向の長さ）、高さ（Ｙ軸方向の長さ）、及び奥行き（Ｚ軸方向の長さ）の少なくとも一以上のパターン寸法が、例えば、３０ｎｍ以下でもよく、２０ｎｍ以下でもよく、１０ｎｍ以下でもよい。これはパターン同士の間隔であってもよい。このような微細な凹凸構造２０を有する基板１０を用いた場合においても、本実施形態の膜形成用組成物を適用できる。

[0108] このような膜形成用組成物は、例えば、パターン寸法が３０ｎｍ以下、好ましくは２０ｎｍ以下である凹凸構造２０を有する基板１０を表面処理するために用いるものとして好適である。

[0109] 凸部２２のアスペクト比は、例えば、３以上でも、５以上でも、１０以上でもよい。脆弱な構造の凸部２２を有する凹凸構造２０においてもパターン倒れを抑制できる。

一方、凸部２２のアスペクト比は、特に限定されないが、１００以下でもよい。

凸部２２のアスペクト比は、凸部２２の高さを凸部２２の幅で除した値で表される。

[0110] 基板１０は、図２に示すように、基板１０の端部の少なくとも一部に、ベベル領域５０が形成されてもよい。ベベル領域５０における基板１０は、主

面１２上に形成された傾斜面（ベベル）を備えるものであればよく、例えば、トップエッジ５１、上ベベル５２、フロントショルダー５３、端面５４、及び下ベベル５５を備える。

[0111] 必要に応じて、基板１０の主面１２を水性洗浄溶液と接触させる等により洗浄してもよい（洗浄工程）。

水性洗浄溶液としては、例えば、水、アルコール、水酸化アンモニウム水溶液、テトラメチルアンモニウム水溶液、塩酸水溶液、過酸化水素水溶液、硫酸水溶液、及び有機溶媒等が挙げられる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0112] 上記の洗浄工程は、表面処理工程の前や第一リンス工程の前に、１回又は２回以上行ってよい。

複数の洗浄工程の間、洗浄工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0113] 必要に応じて、基板１０の主面１２を、第一のリンス溶液と接触させてもよい（第一リンス工程）。第一のリンス溶液としては、水性洗浄溶液と異なる洗浄液を用いることができ、例えば、水や有機溶媒、それらの混合物、あるいは、それらに酸、アルカリ、界面活性剤、酸化剤のうち少なくとも１種が混合されたもの等が挙げられる。

第一のリンス溶液に用いられる有機溶媒として、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド系溶媒、アルコール類、多価アルコールの誘導体、窒素元素含有溶媒等が挙げられる。この中でも、有機溶媒として、メタノール、１－プロパノール、及び２－プロパノール（イソプロパノール）等の炭素数３以下のアルコールから選ばれる少なくとも１種を用いることが好ましい。

[0114] また、第一のリンス溶液として、複数種を用いてもよい。例えば、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む溶液→有機溶媒の順でリンスを行うことができる。また、さらに水性洗浄溶液を追加し、酸水溶液あるいはアルカリ水溶液を含む溶液→水性洗浄溶液→有機溶媒の順で行ってもよい。

[0115] 上記の第一リンス工程は、洗浄工程の後や表面処理工程の前に、１回又は２回以上行ってよい。複数の第一リンス工程の間、第一リンス工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0116] 続いて、上記の表面処理工程では、図３（ａ）に示すように、基板１０の表面（主面１２）に、本実施形態の膜形成用組成物６０を供給する。

[0117] 液体である膜形成用組成物６０を、基板１０の表面に形成された凹凸構造２０に供給することが好ましい。このとき、凹凸構造２０の凹部２４の一部又は全部を充填するように供給してもよい。

膜形成用組成物６０の供給は、主面１２上に第一のリンス溶液や水性洗浄溶液が保持された状態で行われてもよい。すなわち、第一のリンス溶液や水性洗浄溶液を膜形成用組成物６０で置換することで、基板１０の主面１２における凹凸構造２０の表面が乾燥状態となる前に、表面処理工程を行うことが可能となる。

[0118] 膜形成用組成物６０の供給方法は、公知の手段を用いることができ、液体状態で供給しても、気体で供給してもよい。例えば、ウェハを１枚ずつほぼ水平に保持して回転させながら回転中心付近に液体の組成物を供給してウェハの凹凸パターンに保持されている洗浄液などを置換し、該組成物を充填するスピン方式（スピンコート法）に代表される枚葉方式や、組成物槽内で複数枚のウェハを浸漬しウェハの凹凸パターンに保持されている洗浄液などを置換し、該組成物を充填するバッチ方式等を用いてもよい。また、気体で供給する際は、膜形成組成物６０の蒸気をウェハの凹凸パターンへ供給し、ウェハ上で凝集させる方法を用いてもよい。

[0119] 続いて、図３（ｂ）に示すように、膜形成用組成物６０を基板１０の主面１２に接触させることにより、主面１２の少なくとも一部上に撥水性膜７０を形成できる。

必要に応じて、主面１２上の膜形成用組成物６０に対して、加温処理、減圧処理、乾燥処理等の公知の手段を適用して撥水性膜７０の形成を促進させてもよい。

[0120] 撥水性膜７０は、基板１０の主面１２上において、少なくともパターン形成領域３０及びパターン非形成領域３２に形成されている。撥水性膜７０は、主面１２上において、ベベル領域５０に形成されてもよく、主面１２の全体に形成されてもよい。

[0121] 必要に応じて、撥水性膜７０が形成された主面１２を、第二のリンス液と接触させてもよい（第二リンス工程）。

第二のリンス液としては、第一のリンス溶液に例示したものを用いることができる。

また、第二のリンス溶液として、複数種を用いてもよい。例えば、水→イソプロパノール等の有機溶媒の順やイソプロパノール等の有機溶媒→水の順でリンスを行うことができる。

[0122] 上記の第二リンス工程は、表面処理工程の後に、１回又は２回以上行ってよい。複数の第二リンス工程の間、第二リンス工程と表面処理工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0123] 必要に応じて、基板１０の主面１２を乾燥させる乾燥工程を行ってもよい。

乾燥工程により、基板１０の主面１２上に存在する液体を除去できる。

乾燥手段としては、例えば、スピン乾燥法、ＩＰＡ（２－プロパノール）蒸気乾燥、マランゴニ乾燥、加熱乾燥、温風乾燥、真空乾燥などの公知の手段を用いてもよい。

[0124] 上記の乾燥工程は、１回又は２回以上行ってもよく、例えば、表面処理工程の後や第二リンス工程の後に行ってもよい。なお、乾燥工程と第二リンス工程は交互に繰り返してもよい。

[0125] 必要なら、表面処理工程の後、図３（ｃ）に示すように、基板１０の主面１２上の撥水性膜７０を除去してもよい（除去工程）。

除去手段としては、加熱、ＵＶ照射、オゾン暴露、プラズマ照射、コロナ放電等が挙げられる。また、超臨界流体等の濃縮流体（酸、塩基、酸化剤を含んでもよい）による処理、蒸気処理を行ってもよい。これらを単独で用い

ても２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの処理は、大気圧下又は減圧下で行ってもよい。

[0126] 以上により、本実施形態の膜形成用組成物で表面処理された半導体基板（基板１０）が得られる。

これにより、半導体基板のパターン倒れを抑制できる。

[0127] 上記の供給工程は、洗浄工程の後に実施する製造方法を説明したが、これに限定されず、凹凸構造２０に対して実施される様々な処理の後に実施してもよい。

基板の製造方法は、上記の工程以外にも、公知の処理を一または二以上組み合わせて用いてもよい。例えば、上記の除去工程の後に、プラズマ処理などの表面処理を行ってもよい。

[0128] また、図３に示す製造方法は、ウェハパターンを対象とするものであるが、本開示はこれに限定されない。本実施形態の基板の製造方法は、レジストパターンを対象として、その洗浄・乾燥工程において本開示の膜形成用組成物を用いることでレジストパターンの倒れを抑制することも可能である。

本実施形態の膜形成用組成物は、基板表面におけるパターン倒れを抑制するために用いることができるが、用途はこれに限定されない。

他の用途として、本実施形態の膜形成用組成物は、選択性膜として利用できる。たとえば、基板表面における材質が異なる２以上の表面において、膜形成用組成物を用いることにより、少なくとも一部の表面上に選択的に撥水性を付与するために撥水性膜を形成できる。

[0129] 以上、本開示の実施形態について述べたが、これらは本開示の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本開示は上述の実施形態に限定されるものではなく、本開示の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本開示に含まれる。

以下、参考形態の例を付記する。

１． 撥水性膜を形成するために用いる膜形成用組成物であって、

（Ｉ）シリル化剤と、

（ＩＩ）下記一般式［２］で示されるシリルエステル化合物と、

（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を含む、

膜形成用組成物。

$（R^2－C（＝O）O）_i－Si（H）_{4-i-h}（R^3）_h$　　［２］

（上記一般式［２］中、

R^2は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^3は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｉは１～３の整数、ｈは１～３の整数、ｉ＋ｈは２～４の整数である。

）

２．　１．記載の膜形成用組成物であって、

前記シリル化剤が、下記一般式［１］で示されるケイ素化合物を含む、膜形成用組成物。

$R^1_aSi（H）_bX_{4-a-b}$　　［１］

（上記一般式［１］中、

R^1は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の炭化水素基を含む有機基であり、

Ｘは、それぞれ独立して、Ｓｉ原子に結合する原子が窒素、酸素、炭素、又はハロゲンである１価の基であり、

ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。）

３．　１．又は２記載の膜形成用組成物であって、

前記一般式［２］中のR^2は、$－C_qY_{（2q+1-r）}Cl_r$（ただし、Ｙがそれぞれ独立して、炭素に結合する水素原子又はフッ素原子、Ｃｌは塩素原子、

ｑは１～５の整数であり、ｒは１～２ｑ＋１である。）で表される前記シリルエステル化合物を含む、膜形成用組成物。

４．　１．～３．のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

前記非プロトン性溶媒が、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン原子含有溶媒、スルホキシド系溶媒、カーボネート系溶媒、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないもの、Ｎ－Ｈ基を持たない窒素原子含有溶媒、およびシリコーン溶媒からなる群から選ばれる一または二以上を含む、膜形成用組成物。

５．　１．～４．のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

前記シリル化剤の含有量が、当該膜形成用組成物１００質量％中０．１質量％以上３５質量％以下である、膜形成用組成物。

６．　１．～５．のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

前記シリルエステル化合物の含有量が、当該膜形成用組成物１００質量％中０．０１質量％以上１０質量％以下である、膜形成用組成物。

７．　１．～６．のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

当該膜形成用組成物を成膜したときの膜における、ＪＩＳ　Ｒ　３２５７：１９９９に準拠して測定される水接触角が、７０°以上である、膜形成用組成物。

８．　１．～７．のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

下記一般式［４］で示されるアミド化合物を含まないか、アミド化合物の含有量が当該膜形成用組成物１００質量％中１．０質量％以下である、膜形成用組成物。

R^{b1}－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｈ）Ｚ　　［４］

（上記一般式［４］中、

R^{b1}は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

Ｚは、窒素原子と結合する、水素原子又は炭素数が１～３の１価の炭化

水素基である。）

９．　１．～８．のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

下記一般式［５］で示されるシリルアミド化合物、および下記一般式［６］で示されるアミノシラン化合物からなる群から選ばれる一または二以上を含む、膜形成用組成物。

$(R^{b2}-C(=O)N(H))_j-Si(H)_{4-j-t}(R^{b3})_t$　［５］

（上記一般式［５］中、

R^{b2}は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^{b3}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｊは１～３の整数、ｔは１～３の整数、ｊ＋ｔは２～４の整数である。）

$(R^{b4})_uSi(H)_v(NH_2)_{4-u-v}$　［６］

（上記一般式［５］中、

R^{b4}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｕは１～３の整数、ｖは０～２の整数であり、ｕとｖの合計は１～３である。）

１０．　基板を準備する工程と、

前記基板に膜形成用組成物を供給し、前記基板の表面の少なくとも一部に撥水性膜を形成する工程と、を含む、基板の製造方法であって、

前記膜形成用組成物が、

（Ｉ）シリル化剤と、

（ＩＩ）下記一般式［２］で示されるシリルエステル化合物と、

（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を含む、基板の製造方法。

（R^2－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ）$_i$－Ｓｉ（Ｈ）$_{4-i-h}$（R^3）$_h$　　［２］

（上記一般式［２］中、

R^2は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^3は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｉは１～３の整数、ｈは１～３の整数、ｉ＋ｈは２～４の整数である。）

１１．　１０．に記載の基板の製造方法であって、

前記膜形成用組成物を供給する前に、前記基板を洗浄する工程を有する、基板の製造方法。

１２．　（Ｉ）シリル化剤と、（ＩＩ）シリルエステル化合物と、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を混合する工程を含む、膜形成用組成物の製造方法。

１３．　（Ｉ）シリル化剤と、クロロカルボン酸およびクロロカルボン酸無水物の少なくとも一方を含むクロロカルボン酸化合物と、を反応させて、（ＩＩ）シリルエステル化合物を得る反応工程を含む、膜形成用組成物の製造方法。

１４．　１３．に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記クロロカルボン酸が、下記一般式［７］で示される化合物の一または二以上を含み、

前記クロロカルボン酸無水物が、下記一般式［８］で示される化合物の一または二以上を含む、膜形成用組成物の製造方法。

R^{C2}－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ　　［７］

$R^{C2}-C(=O)O-C(=O)-R^{C2}$ ［８］

（上記一般式［７］および［８］中、

R^{C2}は、それぞれ、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基である。）

１５．　１３．又は１４．に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記クロロカルボン酸化合物が、ｐＫａが－０．２以上４．５以下の前記クロロカルボン酸、およびその無水物の少なくとも一方を含む、膜形成用組成物の製造方法。

１６．　１３．～１５．のいずれか一つに記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記反応工程を、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒中で実施する、膜形成用組成物の製造方法。

実施例

[0130] 以下、本開示について実施例を参照して詳細に説明するが、本開示は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0131] （膜形成用組成物の調製）

＜実施例１～３１、３６～４１＞

表１の原料に示される、（Ｉ）シリル化剤、（ＩＩ’）クロロカルボン酸化合物、および（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒を、所定の質量割合で、液温２５℃、大気下で混合し、１分間攪拌し、表１に示す質量比で（Ｉ）シリル化剤、（ＩＩ）シリルエステル化合物、および（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒を含む膜形成用組成物を得た。実施例の組成によっては、一般式［４］のアミド化合物、一般式［６］で示されるアミノシラン化合物、および／またはシリルアミド化合物を含むものがある。含まれる場合には、それらの種類や膜形成用組成物の総量に対する含有量を表１に表記し、含まれない場合には『－』と表１に表記した。なお、混合前の非プロトン性溶媒は、いずれも含水率が０．０１質量％以下のものを使用した。また、実施例３１は、原料を全

て混合した直後に目視で白濁が観察されたため、各種測定や評価を行う際は、測定対象から白濁（固形物）をろ過し、除去してから行った。また、表１において、膜形成用組成物の総量に対する（ＩＩＩ）以外の各成分の含有量は、下記のガスクロマトグラフィー測定によって求めた。

[0132] ＜実施例３２～３４＞

表１の原料を用いて、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒の含水率を０．１質量％とした他は、実施例１～３１と同様の方法で膜形成用組成物を得た。原料の（Ｉ）シリル化剤と水との反応で生成したと推定される一般式［６］で示されるアミノシラン化合物を上述と同様に測定し、表１に表記した。また、膜形成用組成物内に含まれるシリルアミド化合物を上述と同様に測定し、確認された化合物を、表１に記載した。一般式［４］で示されるアミド化合物も上述と同様に測定し、表１に記載した。

[0133] ＜実施例３５、４２～４４＞

表１の原料を用いて、（Ｉ）シリル化剤、（ＩＩ’）クロロカルボン酸化合物、および（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒を、所定の質量割合で、液温２５℃、窒素雰囲気下のグローブボックス内で混合し、１分間攪拌し、表１に示す質量比で（Ｉ）シリル化剤、（ＩＩ）シリルエステル化合物、および（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒を含む膜形成用組成物を得た。実施例３５は不活性雰囲気下で混合することで、一般式［４］のアミド化合物が形成されず、実施例３１のような白濁は生じない膜形成用組成物を得た。

[0134] 表１中の膜形成用組成物中の各成分の含有量（質量％）は、下記の分析条件のガスクロマトグラフィーを用いて、得られたガスクロマトグラフィーチャートのＧＣ面積から絶対検量線法に従い定量することにより求められる。なお、一般式［６］で示されるアミノシラン化合物の濃度は、各成分の総面積を１００ＧＣ面積％としたときの、ＧＣ面積％で示した。検出されたＧＣ面積％を表示桁数以下は四捨五入した。例えば、０．００％は０．００５ＧＣ面積％未満であることを示している。

（ガスクロマトグラフィー分析条件）

測定試料：１．０μＬ

装置：ＧＣ－２０１０ｐｌｕｓ（島津製作所製）

検出器：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）

使用カラム：ＴＣ－１　長さ３０ｍ×内径０．３２ｍｍ（ＧＬ　ＳＣＩＥＮＣＥＳ製）

分析条件：注入温度２７０℃、検出温度３００℃

キャリアガス：ヘリウム

[0135] ＜比較例１＞

表１の原料に示される、（Ｉ）シリル化剤と（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒とを、質量比が５質量％：９５質量％の割合で、液温２５℃、大気下で混合し、１分間攪拌し、膜形成用組成物を得た。なお、混合前の非プロトン性溶媒は含水率が０．０１質量％以下のものを使用した。

[0136] ＜比較例２～４＞

表１の原料に示される、（Ｉ）シリル化剤と（ＩＩ’）酸化合物、および（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒とを、所定の質量割合で、液温２５℃、大気下で混合し、１分間攪拌し、表１に示す質量比で（Ｉ）シリル化剤、（ＩＩ）本開示の一般式［２］に該当しないシリルエステル化合物、および（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒を含む膜形成用組成物を得た。

[0137] ＜参考例１～５＞

表１の原料に示される、（Ｉ）シリル化剤、実施例の（ＩＩ’）に対応する成分として、塩素元素を含まない酸化合物、および（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒を、所定の質量割合で、液温２５℃、大気下で混合し、１分間攪拌し、表１に示す質量比で、表１に示す成分を含む膜形成用組成物を得た。なお、参考例１～５において、実施例の（ＩＩ）や一般式［４］で示されるアミド化合物に対応する成分は、いずれも、塩素元素を含まない。

[0138]

[表1]

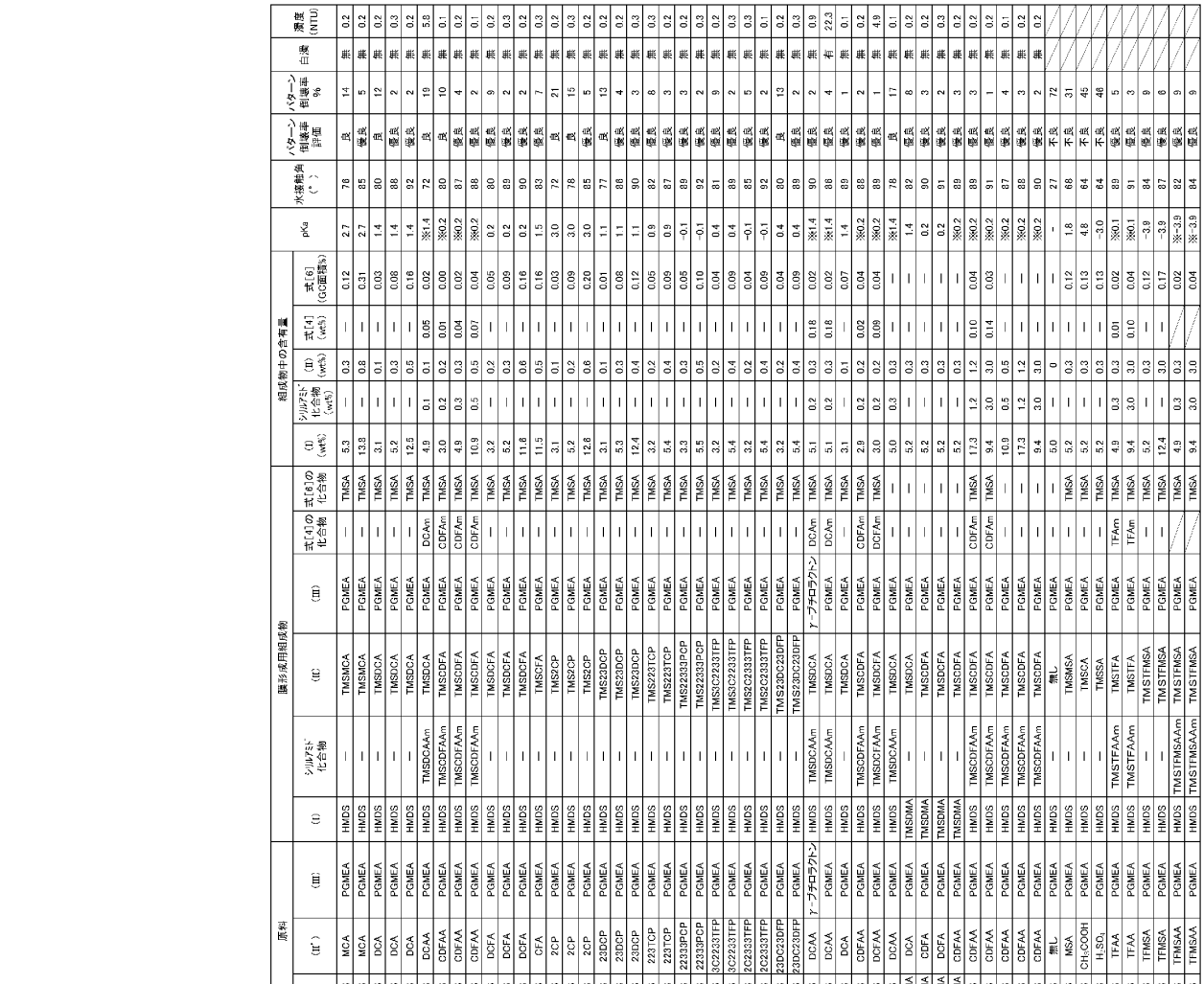


表1

	原料			膜形成用組成物				組成物中の含有量						pKa	水滴転倒角（°）	パターン倒壊評価	パターン倒壊率%	白濁	濁度（NTU）
	(I)	(II')	(II)	(I)	シリルアミド化合物	(II)	式[4]の化合物	(I) (wt%)	シリルアミド化合物 (wt%)	(II) (wt%)	式[4] (wt%)	式[6] (GC面積%)							
実施例1	HMDS	MCA	PGMEA	HMDS	—	TMSMCA	PGMEA	—	TMSA	5.3	—	0.3	—	0.12	2.7	78	良	14	無	0.2
実施例2	HMDS	MCA	PGMEA	HMDS	—	TMSMCA	PGMEA	—	TMSA	13.8	—	0.8	—	0.31	2.7	85	優良	5	無	0.2
実施例3	HMDS	DCA	PGMEA	HMDS	—	TMSDCA	PGMEA	—	TMSA	3.1	—	0.1	—	0.03	1.4	80	良	12	無	0.2
実施例4	HMDS	DCA	PGMEA	HMDS	—	TMSDCA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	0.08	1.4	88	優良	2	無	0.3
実施例5	HMDS	DCA	PGMEA	HMDS	—	TMSDCA	PGMEA	—	TMSA	12.5	—	0.5	—	0.16	1.4	92	優良	2	無	0.2
実施例6	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSDCAAm	TMSDCA	PGMEA	DCAm	TMSA	4.9	0.1	0.1	0.05	0.02	※1.4	72	良	19	無	5.8
実施例7	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	CDFAm	TMSA	3.0	0.2	0.2	0.01	0.00	※0.2	80	良	10	無	0.1
実施例8	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	CDFAm	TMSA	4.9	0.3	0.3	0.04	0.02	※0.2	87	優良	4	無	0.2
実施例9	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	CDFAm	TMSA	10.9	0.5	0.5	0.07	0.04	※0.2	88	優良	2	無	0.1
実施例10	HMDS	DCFA	PGMEA	HMDS	—	TMSDCFA	PGMEA	—	TMSA	3.2	—	0.2	—	0.05	0.2	80	優良	9	無	0.2
実施例11	HMDS	DCFA	PGMEA	HMDS	—	TMSDCFA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	0.09	0.2	89	優良	2	無	0.3
実施例12	HMDS	DCFA	PGMEA	HMDS	—	TMSDCFA	PGMEA	—	TMSA	11.6	—	0.6	—	0.16	0.2	90	優良	2	無	0.2
実施例13	HMDS	CFA	PGMEA	HMDS	—	TMSCFA	PGMEA	—	TMSA	11.5	—	0.5	—	0.16	1.5	83	優良	7	無	0.3
実施例14	HMDS	2CP	PGMEA	HMDS	—	TMS2CP	PGMEA	—	TMSA	3.1	—	0.1	—	0.03	3.0	72	良	21	無	0.2
実施例15	HMDS	2CP	PGMEA	HMDS	—	TMS2CP	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.2	—	0.09	3.0	78	良	15	無	0.3
実施例16	HMDS	2CP	PGMEA	HMDS	—	TMS2CP	PGMEA	—	TMSA	12.8	—	0.6	—	0.20	3.0	85	優良	5	無	0.2
実施例17	HMDS	23DCP	PGMEA	HMDS	—	TMS23DCP	PGMEA	—	TMSA	3.1	—	0.1	—	0.01	1.1	77	良	13	無	0.2
実施例18	HMDS	23DCP	PGMEA	HMDS	—	TMS23DCP	PGMEA	—	TMSA	5.3	—	0.3	—	0.08	1.1	88	優良	4	無	0.2
実施例19	HMDS	23DCP	PGMEA	HMDS	—	TMS23DCP	PGMEA	—	TMSA	12.4	—	0.4	—	0.12	1.1	90	優良	3	無	0.3
実施例20	HMDS	223TCP	PGMEA	HMDS	—	TMS223TCP	PGMEA	—	TMSA	3.2	—	0.2	—	0.05	0.9	82	優良	8	無	0.3
実施例21	HMDS	223TCP	PGMEA	HMDS	—	TMS223TCP	PGMEA	—	TMSA	5.4	—	0.4	—	0.09	0.9	87	優良	3	無	0.2
実施例22	HMDS	22333PCP	PGMEA	HMDS	—	TMS22333PCP	PGMEA	—	TMSA	3.3	—	0.3	—	0.05	-0.1	89	優良	3	無	0.2
実施例23	HMDS	22333PCP	PGMEA	HMDS	—	TMS22333PCP	PGMEA	—	TMSA	5.5	—	0.5	—	0.10	-0.1	92	優良	2	無	0.3
実施例24	HMDS	3CF2233TFP	PGMEA	HMDS	—	TMS3CF2233TFP	PGMEA	—	TMSA	3.2	—	0.2	—	0.04	0.4	81	優良	9	無	0.2
実施例25	HMDS	3CF2233TFP	PGMEA	HMDS	—	TMS3CF2233TFP	PGMEA	—	TMSA	5.4	—	0.4	—	0.09	0.4	89	優良	2	無	0.3
実施例26	HMDS	2CF2333TFP	PGMEA	HMDS	—	TMS2CF2333TFP	PGMEA	—	TMSA	3.2	—	0.2	—	0.04	-0.1	85	優良	5	無	0.3
実施例27	HMDS	2CF2333TFP	PGMEA	HMDS	—	TMS2CF2333TFP	PGMEA	—	TMSA	5.4	—	0.4	—	0.09	-0.1	92	優良	2	無	0.1
実施例28	HMDS	23DC23DFP	PGMEA	HMDS	—	TMS23DC23DFP	PGMEA	—	TMSA	3.2	—	0.2	—	0.04	0.4	80	良	13	無	0.2
実施例29	HMDS	23DC23DFP	PGMEA	HMDS	—	TMS23DC23DFP	PGMEA	—	TMSA	5.4	—	0.4	—	0.09	0.4	89	優良	2	無	0.3
実施例30	HMDS	DCAA	アープチロラクトン	HMDS	TMSDCAAm	TMSDCA	アープチロラクトン	DCAm	TMSA	5.1	0.2	0.3	0.18	0.02	※1.4	90	優良	2	無	0.9
実施例31	HMDS	DCAA	PGMEA	HMDS	TMSDCAAm	TMSDCA	PGMEA	DCAm	TMSA	5.1	0.2	0.3	0.18	0.02	※1.4	86	優良	4	有	22.3
実施例32	HMDS	DCA	PGMEA	HMDS	—	TMSDCA	PGMEA	—	TMSA	3.1	—	0.1	—	0.07	1.4	89	優良	1	無	0.1
実施例33	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	CDFAm	TMSA	2.9	0.2	0.2	0.02	0.04	※0.2	88	優良	2	無	0.2
実施例34	HMDS	DCFAA	PGMEA	HMDS	TMSDCFAAm	TMSDCFA	PGMEA	DCFAm	TMSA	3.0	0.2	0.2	0.09	0.04	※0.2	89	優良	1	無	4.9
実施例35	HMDS	DCAA	PGMEA	HMDS	TMSDCAAm	TMSDCA	PGMEA	—	TMSA	5.0	0.3	0.3	—	—	※1.4	78	良	17	無	0.1
実施例36	TMSDMA	DCA	PGMEA	TMSDMA	—	TMSDCA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	—	1.4	82	優良	8	無	0.2
実施例37	TMSDMA	CDFA	PGMEA	TMSDMA	—	TMSDCFA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	—	0.2	90	優良	3	無	0.2
実施例38	TMSDMA	DCFA	PGMEA	TMSDMA	—	TMSDCFA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	—	0.2	91	優良	2	無	0.3
実施例39	TMSDMA	CDFAA	PGMEA	TMSDMA	—	TMSDCFA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	—	※0.2	89	優良	3	無	0.2
実施例40	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	CDFAm	TMSA	17.3	1.2	1.2	0.10	0.04	※0.2	89	優良	3	無	0.2
実施例41	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	CDFAm	TMSA	9.4	3.0	3.0	0.14	0.03	※0.2	91	優良	1	無	0.2
実施例42	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	—	TMSA	10.9	0.5	0.5	—	—	※0.2	87	優良	4	無	0.1
実施例43	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	—	TMSA	17.3	1.2	1.2	—	—	※0.2	88	優良	3	無	0.2
実施例44	HMDS	CDFAA	PGMEA	HMDS	TMSCDFAAm	TMSCDFA	PGMEA	—	TMSA	9.4	3.0	3.0	—	—	※0.2	90	優良	2	無	0.2
比較例1	HMDS	無し	PGMEA	HMDS	—	無し	PGMEA	—	—	5.0	—	0	—	—	-	27	不良	72		
比較例2	HMDS	MSA	PGMEA	HMDS	—	TMSMSA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	0.12	1.8	68	不良	31		
比較例3	HMDS	CH_3COOH	PGMEA	HMDS	—	TMSCA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	0.13	4.8	64	不良	45		
比較例4	HMDS	H_2SO_4	PGMEA	HMDS	—	TMSSA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	0.13	-3.0	64	不良	48		
参考例1	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFAAm	TMSTFA	PGMEA	TFAm	TMSA	4.9	0.3	0.3	0.01	0.02	※0.1	83	優良	5		
参考例2	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFAAm	TMSTFA	PGMEA	TFAm	TMSA	9.4	3.0	3.0	0.10	0.04	※0.1	91	優良	3		
参考例3	HMDS	TFMSA	PGMEA	HMDS	—	TMSTFMSA	PGMEA	—	TMSA	5.2	—	0.3	—	0.12	-3.9	84	優良	9		
参考例4	HMDS	TFMSA	PGMEA	HMDS	—	TMSTFMSA	PGMEA	—	TMSA	12.4	—	3.0	—	0.17	-3.9	87	優良	6		
参考例5	HMDS	TFMSAA	PGMEA	HMDS	TMSTFMSAAm	TMSTFMSA	PGMEA		TMSA	4.9	0.3			0.02	※-3.9	82	優良	9		
参考例6	HMDS	TFMSAA	PGMEA	HMDS	TMSTFMSAAm	TMSTFMSA	PGMEA		TMSA	9.4	3.0	3.0		0.04	※-3.9	84	優良	9		

[0139] 表１中の略記に対応する化合物名を以下に示す。

・（Ｉ）シリル化剤

ＨＭＤＳ：１，１，１，３，３，３－ヘキサメチルジシラザン

ＴＭＳＤＭＡ：Ｎ－（トリメチルシリル）ジメチルアミン

・シリルアミド化合物、参考例に係るシリルアミド化合物

ＴＭＳＤＣＡＡｍ：Ｎ－トリメチルシリルジクロロアセトアミド

ＴＭＳＣＤＦＡＡｍ：Ｎ－トリメチルシリルクロロジフルオロアセトアミド

ＴＭＳＤＣＦＡＡｍ：Ｎ－トリメチルシリルジクロロフルオロアセトアミド

ＴＭＳＴＦＡＡｍ：Ｎ－トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド

ＴＭＳＴＦＭＳＡＡｍ：Ｎ－トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホンアミド

[0140] ・（ＩＩ’）実施例で用いたクロロカルボン酸化合物、比較例で用いた酸化合物

ＭＣＡ：モノクロロ酢酸

ＤＣＡ：ジクロロ酢酸

ＤＣＡＡ：ジクロロ酢酸無水物

ＣＤＦＡ：クロロジフルオロ酢酸

ＣＤＦＡＡ：クロロジフルオロ酢酸無水物

ＤＣＦＡ：ジクロロフルオロ酢酸

ＣＦＡ：クロロフルオロ酢酸

２ＣＰ：２－クロロプロピオン酸

２３ＤＣＰ：２，３－ジクロロプロピオン酸

２２３３３ＰＣＰ：２，２，３，３，３－ペンタクロロプロピオン酸

２２３ＴＣＰ：２，２，３－トリクロロプロピオン酸

３Ｃ２２３３ＴＦＰ：３－クロロ－２，２，３，３－テトラフルオロプロピオン酸

２Ｃ２３３３ＴＦＰ：２－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロピオン酸

２３ＤＣ２３ＤＦＰ：２，３－ジクロロ－２，３－ジフルオロプロピオン酸

ＤＣＦＡＡ：ジクロロフルオロ酢酸無水物

ＴＦＡＡ：トリフルオロ酢酸無水物

ＴＦＭＳＡ：トリフルオロメタンスルホン酸

ＴＦＭＳＡＡ：トリフルオロメタンスルホン酸無水物

ＭＳＡ：メタンスルホン酸

[0141] ・（ＩＩ）実施例及び比較例に係るシリルエステル化合物、比較例に係るシ

リル化合物

ＴＭＳＭＣＡ：トリメチルシリルクロロアセテート

ＴＭＳＤＣＡ：トリメチルシリルジクロロアセテート

ＴＭＳＣＤＦＡ：トリメチルシリルクロロジフルオロアセテート

ＴＭＳＤＣＦＡ：トリメチルシリルージクロロフルオロアセテート

ＴＭＳＣＦＡ：トリメチルシリルークロロフルオロアセテート

ＴＭＳ２ＣＰ：トリメチルシリル－２－クロロプロピオネート

ＴＭＳ２３ＤＣＰ：トリメチルシリル－２，３－ジクロロプロピオネート

ＴＭＳ２２３３３ＰＣＰ：トリメチルシリル－２，２，３，３，３－ペンタクロロプロピオネート

ＴＭＳ２２３ＴＣＰ：トリメチルシリル－２，２，３－トリクロロプロピオネート

ＴＭＳ３Ｃ２２３３ＴＦＰ：トリメチルシリル－３－クロロ－２，２，３，３－テトラフルオロプロピオネート

ＴＭＳ２Ｃ２３３３ＴＦＰ：トリメチルシリル－２－クロロ－２，３，３，３－テトラフルオロプロピオネート

ＴＭＳ２３ＤＣ２３ＤＦＰ：トリメチルシリル－２，３－ジクロロ－２，３－ジフルオロプロピオネート

ＴＭＳＭＳＡ：トリメチルシリルメタンスルホネート

ＴＭＳＣＡ：トリメチルシリルアセテート

ＴＭＳＳＡ：トリメチルシリルスルホネート

ＴＭＳＴＦＡ：トリメチルシリルトリフルオロアセテート

ＴＭＳＴＦＭＳＡ：トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート

[0142] ・（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0143] ・（ＩＶ）アミド化合物

ＤＣＡｍ：２，２－ジクロロアセトアミド

ＣＤＦＡｍ：２－クロロ－２，２－ジフルオロアセトアミド

ＤＣＦＡｍ：２，２－ジクロロ－２－フルオロアセトアミド

ＴＦＡｍ：トリフルオロアセトアミド

[0144] ・（ＶＩ）アミノシラン化合物

ＴＭＳＡ：アミノトリメチルシラン

[0145] ＜実施例で用いたクロロカルボン酸、比較例で用いた酸化合物のｐＫａ＞

表１中、ｐＫａは、ＣＡＳ　ＳｃｉＦｉｎｄｅｒⁿの化学物質検索により確認した計算値を用いた。ここでは、Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ（ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）Ｓｏｆｔｗａｒｅ　Ｖ１１．０２（Ｃｏｐｙｒｉｇｈｔ　１９９４－２０２３　ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）によって算出されたｐＫａ値を採用した。

また、表１中の※が記されたｐＫａの値は、酸無水物に対応する酸のものを示す。

[0146] 得られた膜形成用組成物について、以下の項目について評価した。

[0147] 表１中、濁度は、膜形成用組成物を１０秒間攪拌した後に室温で携帯用濁度計である２１００Ｑ（ＨＡＣＨ社製）を用いて測定した。濁度は、値が小さいほど透明度が高い指標となり、１０以下で白濁は生じていないと判定した。

[0148] ＜水接触角＞

得られた膜形成用組成物について、下記のクーポン試験の手順に従い、水接触角（°）を測定した。結果を表１に示す。なお、実施例３５のみ窒素雰囲気下でクーポン試験を行い、その他の実施例は大気下で行った。

（クーポン試験の手順）

表面に凹凸パターンがなく、表面に厚さ１μｍのシリコン酸化膜を有するシリコンウェハを切断して、長さ、幅、厚みの寸法が４ｃｍ、１ｃｍ、０．７５ｍｍとなるシリコン基板からなるクーポンを準備した。

前記クーポンを、室温で１質量％のフッ化水素酸に浸漬し、次いで、室温で水に浸漬し、次いで、室温で２－プロパノールに浸漬し、次いで、室温でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬して洗浄した。

また、この時「室温」は２５℃であった。

膜形成用組成物からなる評価溶液を準備し、洗浄したクーポンを、室温で評価溶液に浸漬した。なお、評価溶液への浸漬時間は２０秒とした。

前記評価溶液から取り出したクーポンを、室温で２－プロパノールに浸漬して洗浄した後、窒素ガスによりクーポンの表面を乾燥させた。

乾燥したクーポンを水平面に置いた状態で、シリコン酸化膜が形成されたクーポンの表面に、室温２５度下、２μｌの純水を置き、ＪＩＳ　Ｒ　３２５７：１９９９に準拠して、水接触角（°）を測定した。

なお、実施例３１を評価溶液として用いたクーポンは、表面に白濁由来の付着物があったが、その後の２－プロパノールへの浸漬中に除去されたため、乾燥して水接触角の測定を行った。

[0149] ＜パターン倒壊率の評価＞

まず、断面視におけるアスペクト比が２２、パターン幅が１９ｎｍの略円柱状の凸部の複数を、９０ｎｍのピッチ（凸部の幅及び凸部の隣接間隔の合計距離）で有する凸構造を表面に形成したパターン形成領域を有するシリコン基板を準備した。

上記基板の表面に対して、ＵＶ／O_3照射によるドライ洗浄を行った。上記基板の表面は酸化され、酸化シリコンになった。続いて、基板をスピンコーターに設置して、２００ｒｐｍの速度で基板を回転させながら、２－プロパノール（ＩＰＡ）、表１に記載の膜形成用組成物、ＩＰＡの順で２００ｃｃ／ｍｉｎの速度で吐出し、最後にN_2を基板に吐出しながら基板を乾燥させた。

このように膜形成用組成物により表面処理された基板を用いて、パターン形成領域を、凸部が５００本～６００本視野に入るような倍率で電子顕微鏡（ＳＥＭ、株式会社日立ハイテクノロジーズ製ＳＵ８０１０）で観察し、パターン倒れの生じた凸部の本数を計数した。全凸部に対する倒れの生じた凸部の割合をパターン倒壊率（％）として表１に記載した。また、算出した値から、下記に沿って評価を行い、表１に記載した。

なお、実施例３１を膜形成用組成物として用いる際は、白濁を除去した後に基板表面へ供給した。

＜評価基準＞

優良：パターン倒壊率が１０％未満

良：パターン倒壊率が１０％以上、３０％未満

不良：パターン倒壊率が３０％以上

[0150] 実施例１～４４の膜形成用組成物は、比較例１～４に比べて、基板表面に優れた撥水性を付与できる結果を示した。また、実施例１～４４の膜形成組成物は、水接触角が７０°以上という撥水性の基準を満たすため、パーフルオロアルキル誘導体を促進剤として用いる参考例１～５と同等の撥水性能を有することが確認できた。

また、実施例１～４４は、いずれもパターン倒壊率が３０％未満であり、良好にパターン倒れを抑制できることがわかった。さらに、水接触角が８１°以上の場合、パターン倒壊率が１０％未満となり、よりパターン倒れを抑制しやすくなることが示された。

また、原料として無水物を用いた実施例６～９、３０、３１、３３、３４、４０、４１では、シリルアミド化合物が確認された。これらシリルアミド化合物は、シラザン化合物のシリル化剤とクロロカルボン酸無水物とが反応する過程で生成された副生物だと推測される。

また、実施例１～３４、４０、４１ではアミノシラン化合物が観測された。

また、大気下で調製した実施例３１と窒素雰囲気下で調製した実施例３５（両者の原料は同じ）を比較すると、膜形成用組成物中にアミノシラン化合物が含まれる実施例３１のほうが基板表面により優れた撥水性を付与できることが示された。

[0151] この出願は、２０２３年５月３１日に出願された日本出願特願２０２３－０９０１７６号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0152] １０　基板

１２　主面　切欠部

１６　裏面

２０　凹凸構造

２２　凸部

２４　凹部

３０　パターン形成領域

３２　パターン非形成領域

５０　ベベル領域

５１　トップエッジ

５２　上ベベル

５３　フロントショルダー

５４　端面

５５　下ベベル

６０　膜形成用組成物

７０　撥水性膜

請求の範囲

[請求項1] 撥水性膜を形成するために用いる膜形成用組成物であって、

（Ｉ）シリル化剤と、

（ＩＩ）下記一般式［２］で示されるシリルエステル化合物と、

（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を含む、

膜形成用組成物。

$$（R^{2}－C（＝O）O）_{i}－Si（H）_{4-i-h}（R^{3}）_{h}$$ ［２］

（上記一般式［２］中、

R^{2}は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^{3}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｉは１～３の整数、ｈは１～３の整数、ｉ＋ｈは２～４の整数である。）

[請求項2] 請求項１に記載の膜形成用組成物であって、

前記シリル化剤が、下記一般式［１］で示されるケイ素化合物を含む、膜形成用組成物。

$$R^{1}_{a}Si（H）_{b}X_{4-a-b}$$ ［１］

（上記一般式［１］中、

R^{1}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の炭化水素基を含む有機基であり、

Ｘは、それぞれ独立して、Ｓｉ原子に結合する原子が窒素、酸素、炭素、又はハロゲンである１価の基であり、

ａは１～３の整数、ｂは０～２の整数であり、ａとｂの合計は１～３である。）

[請求項3] 請求項１又は２に記載の膜形成用組成物であって、

前記一般式［２］中のＲ^{2}は、－Ｃ$_{q}$Ｙ$_{(2q+1-r)}$Ｃｌ$_{r}$（ただし、Ｙがそれぞれ独立して、炭素に結合する水素原子又はフッ素原子、Ｃｌは塩素原子、ｑは１～５の整数であり、ｒは１～２ｑである。）で表される前記シリルエステル化合物を含む、膜形成用組成物。

[請求項4] 請求項１又は２に記載の膜形成用組成物であって、

前記非プロトン性溶媒が、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン原子含有溶媒、スルホキシド系溶媒、カーボネート系溶媒、多価アルコールの誘導体のうちＯＨ基を持たないもの、Ｎ－Ｈ基を持たない窒素原子含有溶媒、およびシリコーン溶媒からなる群から選ばれる一または二以上を含む、膜形成用組成物。

[請求項5] 請求項１又は２に記載の膜形成用組成物であって、

前記シリル化剤の含有量が、当該膜形成用組成物１００質量％中０．１質量％以上３５質量％以下である、膜形成用組成物。

[請求項6] 請求項１又は２に記載の膜形成用組成物であって、

前記シリルエステル化合物の含有量が、当該膜形成用組成物１００質量％中０．０１質量％以上１０質量％以下である、膜形成用組成物。

[請求項7] 請求項１又は２に記載の膜形成用組成物であって、

当該膜形成用組成物を成膜したときの膜における、ＪＩＳ　Ｒ　３２５７：１９９９に準拠して測定される水接触角が、７０°以上である、膜形成用組成物。

[請求項8] 請求項１又は２に記載の膜形成用組成物であって、

極性を有する前記（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒を含む、膜形成用組成物。

[請求項9] 請求項１又は２に記載の膜形成用組成物であって、

下記一般式［４］で示されるアミド化合物を含まないか、アミド化合物の含有量が当該膜形成用組成物１００質量％中０．１質量％以下である、膜形成用組成物。

R^{b1}－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｈ）Ｚ　　［４］

（上記一般式［４］中、

R^{b1}は、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持つ炭化水素基であり、

Ｚは、窒素原子と結合する、水素原子又は炭素数が１～３の１価の炭化水素基である。）

[請求項10] 請求項９に記載の膜形成用組成物であって、

前記一般式［４］において、R^{b1}が、CI_3C部位、CI_2HC部位、又はCI_2FC部位を持たない炭化水素基である構造のアミド化合物を含む、膜形成用組成物。

[請求項11] 請求項１又は２に記載の膜形成用組成物であって、

下記一般式［５］で示されるシリルアミド化合物、および下記一般式［６］で示されるアミノシラン化合物からなる群から選ばれる一または二以上を含む、膜形成用組成物。

$(R^{b2}$－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｈ））$_j$－Ｓｉ（Ｈ）$_{4-j-t}$（R^{b3}）$_t$

［５］

（上記一般式［５］中、

R^{b2}は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^{b3}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｊは１～３の整数、ｔは１～３の整数、ｊ＋ｔは２～４の整数で

ある。）

$(R^{b4})_uSi(H)_v(NH_2)_{4-u-v}$ ［６］

（上記一般式［５］中、

R^{b4}は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｕは１～３の整数、ｖは０～２の整数であり、ｕとｖの合計は１～３である。）

［請求項12］ 基板を準備する工程と、

前記基板に膜形成用組成物を供給し、前記基板の表面の少なくとも一部に撥水性膜を形成する工程と、を含む、基板の製造方法であって、

前記膜形成用組成物が、

（Ｉ）シリル化剤と、

（ＩＩ）下記一般式［２］で示されるシリルエステル化合物と、

（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を含む、基板の製造方法。

$(R^2-C(=O)O)_i-Si(H)_{4-i-h}(R^3)_h$ ［２］

（上記一般式［２］中、

R^2は、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基であり、

R^3は、それぞれ独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子又は塩素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～１８の１価の炭化水素基を含む有機基であり、

ｉは１～３の整数、ｈは１～３の整数、ｉ＋ｈは２～４の整数である。）

[請求項13] 請求項１２に記載の基板の製造方法であって、

前記膜形成用組成物を供給する前に、前記基板を洗浄する工程を有する、基板の製造方法。

[請求項14] （Ｉ）シリル化剤と、（ＩＩ）シリルエステル化合物と、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒と、を混合する工程を含む、膜形成用組成物の製造方法。

[請求項15] （Ｉ）シリル化剤と、クロロカルボン酸およびクロロカルボン酸無水物の少なくとも一方を含むクロロカルボン酸化合物と、を反応させて、（ＩＩ）シリルエステル化合物を得る反応工程を含む、膜形成用組成物の製造方法。

[請求項16] 請求項１５に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記クロロカルボン酸が、下記一般式［７］で示される化合物の一または二以上を含み、

前記クロロカルボン酸無水物が、下記一般式［８］で示される化合物の一または二以上を含む、膜形成用組成物の製造方法。

R^{C2}－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ ［７］

R^{C2}－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－Ｃ （＝Ｏ）－R^{C2} ［８］

（上記一般式［７］および［８］中、

R^{C2}は、それぞれ、一部又は全ての水素原子が塩素原子に置き換えられており、置き換えられていない他の水素原子は一部又は全てがフッ素原子に置き換えられていてもよい炭素数が１～５の１価の炭化水素基である。）

[請求項17] 請求項１５又は１６に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記クロロカルボン酸化合物が、ｐＫａが－０．２以上４．５以下の前記クロロカルボン酸、およびその無水物の少なくとも一方を含む、膜形成用組成物の製造方法。

[請求項18] 請求項１５又は１６に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記反応工程を、（ＩＩＩ）非プロトン性溶媒中で実施する、膜形

成用組成物の製造方法。

[請求項19] 請求項１５又は１６に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記反応工程において、前記クロロカルボン酸化合物が、前記クロロカルボン酸を含み、かつ前記クロロカルボン酸無水物を含まない、膜形成用組成物の製造方法。

[請求項20] 請求項１５又は１６に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記（ｉ）シリル化剤がシラザン化合物以外である、膜形成用組成物の製造方法。

[請求項21] 請求項１５又は１６に記載の膜形成用組成物の製造方法であって、

前記反応工程を、不活性雰囲気下で実施する、膜形成用組成物の製造方法。