

明 細 書

発明の名称：膜形成用組成物、および基板の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、膜形成用組成物、および基板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。

[0003] 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。

[0004] そこで、特許文献1では、基板上に設けられた無機パターン又は樹脂パターンのパターン倒れを防止することを目的として、シリル化剤と、ケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物とを調液した表面処理剤で被処理体（当該基板上のパターン）を表面処理して撥水性を付与する技術が開示されている。

また、特許文献1には、パターン表面を表面処理剤で処理し疎水化した後、パターンの表面を洗浄することにより（段落0076）、洗浄時にパターン間に働く力を低減することができ、パターン倒れを防止することができる（段落0078）、という開示がある。なお、特許文献1の実施例には、表

面処理後の基板を、イソプロピルアルコール（２－プロパノール）で洗浄した後、イオン交換蒸留水による洗浄を行ったと記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 7－0 6 3 1 7 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一般的に知られているが、シリル化剤はアルコールや水等のヒドロキシル基を有する化合物と反応すると、加水分解を生じるため、シリル化剤の撥水性付与効果が低下する。

このような事情から、上記特許文献 1 において、２－プロパノールや水などのプロトン性液体で洗浄した後、この液体が残存した状態のパターン表面に対して、シリル化剤を含む表面処理剤を暴露することにより、基板に撥水処理する方法について十分に検討されていない。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者はさらに検討したところ、シリル化剤を含む表面処理剤に２－プロパノールを添加した評価溶液と添加していない評価溶液とを用いて、それぞれにより形成された撥水性膜の水接触角を測定し、両者を比較することにより、シリル化剤を含む表面処理剤のプロトン性液体に対する耐性を安定的に評価できることが判明した。

このような知見に基づきさらに鋭意研究したところ、シリル化剤およびシリル化反応を促進する触媒性化合物を含む膜形成用組成物を用いて、プロトン性液体の液膜や液滴が残存する（以下、「液盛りされた」と記載することもある）ことでプロトン性液体によって覆われた状態の基板表面に、撥水性膜を形成するとき、膜形成用組成物中の触媒性化合物の含有量を適切にすることにより、かかる撥水性膜の水接触角の低下を抑制でき撥水性付与効果に優れた撥水性膜を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本開示の一態様によれば、以下の膜形成用組成物、および基板の製造方法が提供される。

[0009] 1. 表面がプロトン性液体に覆われた状態の基板に供給して、その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膜形成用組成物であって、

前記基板の表面をシリル化する、シリル化剤と、
前記シリル化剤によるシリル化反応を促進する触媒性化合物と、
非プロトン性溶媒と、を含み、
前記触媒性化合物の含有量が、当該膜形成用組成物 100 質量%中、1.0 質量%以上である、
膜形成用組成物。

2. 1. に記載の膜形成用組成物であって、

下記のクーポン試験により測定される、2-プロパノールを 2 質量%添加時の水接触角 θ が、 80° 以上である、膜形成用組成物。

(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 $1\ \mu\text{m}$ 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 $4\ \text{cm}$ 、 $1\ \text{cm}$ 、 $0.75\ \text{mm}$ 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 4 回繰り返し浸漬し、次いで、室温で 2-プロパノールに 2 回繰り返し浸漬し、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 2 回繰り返し浸漬して洗浄する。

当該膜形成用組成物と、当該膜形成用組成物 100 質量%に対して質量換算で 2 質量%、または 5 質量%の 2-プロパノールと、を混合して得られ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。

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 3 回繰り返し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、 $2\mu\text{l}$ の純水を置き、J I S R 3 2 5 7 : 1 9 9 9 に準拠して、水接触角 ($^{\circ}$) を測定する。

2-プロパノールを2質量%、または5質量%添加したときの評価溶液の水接触角を、それぞれ、CA2、CA5とする。

3. 2. に記載の膜形成用組成物であって、

上記のクーポン試験により測定される、2-プロパノールを5質量%添加時の水接触角CA5が、 80° 以上である、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、

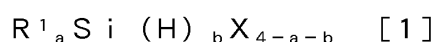
当該膜形成用組成物100質量%中における、質量換算での前記シリル化剤の含有量をXとし、前記触媒性化合物の含有量をYとしたとき、X、Yが、 $1.0 < X/Y \leq 2.0$ である、膜形成用組成物。

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、

前記触媒性化合物の含有量が、当該膜形成用組成物100質量%中、30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、

前記シリル化剤は、下記の一般式〔1〕で表されるケイ素化合物を含む、膜形成用組成物。



(上記一般式〔1〕中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、一部又はすべての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が1~18の炭化水素基を含む有機基であり、Xは、それぞれ互いに独立して、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価の有機基であり、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。)

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、

前記触媒性化合物は、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、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシ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、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、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及びデシ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一または二以上を含む、膜形成用組成物。

8. 1. ～ 6. のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

前記触媒性化合物は、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、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及びデシルジメチルシリルトリフルオロアセテート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。

9. 1. ～ 6. のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

前記触媒性化合物は、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メタンスルホネート、ヘキシ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メタンスルホネート、及びデシ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一または二以上を含む、膜形成用組成物。

10. 1. ～ 6. のいずれか一つに記載の膜形成用組成物であって、

前記触媒性化合物は、グアニジン骨格を有する化合物、ケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物、及びシリル化複素環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。

11. 1. ～ 10. 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 100 質量%中に含まれる前記シリル化剤と前記触媒

性化合物との合計含有量が、8質量%以上である、膜形成用組成物。

12. 表面に凹凸パターンを有する基板を準備する工程と、

前記基板の前記表面にプロトン性液体を供給する工程と、

前記プロトン性液体を保持した前記表面に膜形成用組成物を供給し、前記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、

前記基板の表面をシリル化する、シリル化剤と、

前記シリル化剤によるシリル化反応を促進する触媒性化合物と、

非プロトン性溶媒と、を含み、

前記触媒性化合物の含有量が、当該膜形成用組成物100質量%中、1.0質量%以上である、

基板の製造方法。

13. 12. に記載の基板の製造方法であって、

前記撥水性膜を形成する工程は、前記基板上に保持された前記プロトン性液体と、前記基板に供給された前記膜形成用組成物とを混合した混合液体を形成する工程を有する、基板の製造方法。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、プロトン性液体と接触時又は混合しても優れた撥水性付与効果を有する膜形成用組成物、およびそれを用いた基板の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]基板の主面側の構成の一例を模式的に示す斜視図ある。

[図2]図1の基板のA-A矢視における断面の一部を模式的に示す断面図である。

[図3]基板の製造工程の一例を模式的に示す工程断面図である。

[図4]基板の製造工程の一例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

[0012] 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。

[0013] 本実施形態の膜形成用組成物の概要を説明する。

[0014] 本実施形態の膜形成用組成物は、表面がプロトン性液体に覆われた状態の基板に供給して、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薬液である。

この膜形成用組成物は、基板の表面をシリル化する、シリル化剤と、シリル化剤によるシリル化反応を促進する触媒性化合物と、非プロトン性溶媒と、を含み、触媒性化合物の含有量が、当該膜形成用組成物 100 質量%中、1.0 質量%以上となるように構成される。

[0015] 本発明者が検討した結果、シリル化剤を含む薬液を用いて、乾燥状態の基板表面に薬液を供給して撥水化処理した前者の場合と、2-プロパノールのようなプロトン性液体で液盛りされた基板表面に薬液を供給して撥水化処理を行った後者の場合とで、処理後の基板表面に形成された撥水性膜の水接触角を比較すると、後者の場合の水接触角が、前者の場合よりも、数度程度ないしそれ以上小さくなることが判明した。

実際の半導体基板の製造プロセスに置き換えて考えると、洗浄工程で基板表面にプロトン性液体が供給され、その後、後者の場合のように、プロトン性液体が液盛りされた基板表面に薬液が供給される。

また、昨今のパターンの微細化・高アスペクト比化、基板の大型化等に伴い、基板のパターン倒れの抑制には、より優れた撥水性付与効果を有することが薬液に求められている。

[0016] 本発明者らは、上記を踏まえて鋭意検討した結果、後者の場合のように、プロトン性液体が液盛りされた基板表面に供給されたときの、薬液とプロトン性液体との「混合状態の液」における撥水性付与効果を調べた。ただし、実プロセスでの「混合状態の液」を回収することは困難である。

このため、代わりに、後述のクーポン試験を用いて、薬液とプロトン性液

体である２－プロパノールとの混合液を、前記「混合状態の液」に見立てて、当該混合液で基板を表面処理して水接触角を測定して、撥水性付与効果の一例を評価した。

その結果、薬液として、シリル化剤およびシリル化反応を促進する触媒性化合物を含む薬液（膜形成用組成物）において、触媒性化合物の含有量を所定以上とすること等により、２－プロパノールを低濃度で添加したときの水接触角の低下を抑制でき、水接触角の低下が一定のレベルで抑制できることが判明した。さらに、触媒性化合物の種類やシリル化剤の含有量を適切に選択すること等により、２－プロパノールの濃度を所定濃度まで高めた高濃度の場合でも、水接触角の低下を抑制できることが判明した。

また、より実プロセスに近い形での試験を用いて撥水性付与効果の一例を評価した。すなわち、ウェハ（基板）の表面中心にプロトン性液体を供給してスピン処理した後に、薬液を供給してスピン処理することにより基板表面に撥水性膜を形成し、その撥水成膜について、基板中心から基板エッジまでの間の所定間隔毎の水接触角を測定する試験を行った。その結果、薬液として、シリル化剤およびシリル化反応を促進する触媒性化合物を含む薬液（膜形成用組成物）において、触媒性化合物の含有量を所定以上とすることにより、水接触角の最大値と最小値との差分を小さくすることができ、基板面内における水接触角の均一性を一定のレベルで向上できることが判明した。

[0017] 本実施形態の膜形成用組成物を用いることにより、基板表面に液盛りされたプロトン性液体との混合・置換によって引き起こされ得る上記水接触角の基板面内におけるばらつき（基板中心と基板エッジまでの領域における水接触角の最大値と最小値との差分）が増大することを抑制できる。なお、上記のばらつきが小さいと、水接触角の面内均一性が高いと言える。

また、本実施形態の膜形成用組成物を用いることにより、上記の水接触角の面内均一性に加えて、プロトン性液体の濃度増加時における水接触角の低下を抑制することができる。

このような撥水性付与効果に優れた膜形成用組成物を用いることによって

、基板のパターン倒れの抑制効果を高めることが可能になる。

[0018] 触媒性化合物の含有量の下限は、膜形成用組成物 100 質量%中、1.0 質量%以上、好ましくは 1.5 質量%以上、より好ましくは 2.0 質量%以上、さらに好ましくは 2.5 質量%以上である。これにより、プロトン性液体と接触時または混合しても膜形成用組成物により形成された撥水性膜の撥水性付与効果を向上できる。

[0019] 触媒性化合物の含有量の上限は、膜形成用組成物 100 質量%中、例えば、30 質量%以下、好ましくは 20 質量%以下、より好ましくは 15 質量%以下としてもよい。これにより、膜形成用組成物の保管中に起こる成分変化を抑制しやすい。

[0020] シリル化剤の濃度の下限は、膜形成用組成物 100 質量%中、例えば、1 質量%以上、好ましくは 2 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上、さらに好ましくは 7 質量%以上としてもよい。これにより、膜形成用組成物がプロトン性液体と接触した後でも撥水性付与効果の低下をより抑制することができる。また、上限は、例えば 90 質量%以下、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下としてもよい。これにより、基板表面に液盛りされたプロトン性液体と膜形成用組成物との置換を進みやすくすることができる。

[0021] 膜形成用組成物 100 質量%中に含まれるシリル化剤と触媒性化合物との合計含有量の下限は、例えば、8 質量%以上、好ましくは 9 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上としてもよい。これにより、上記のクーポン試験により測定される、2-プロパノール 5 質量%添加時の水接触角 CA5 の水接触角を向上しやすい。

上記のシリル化剤と触媒性化合物との合計含有量の上限は、例えば、95 質量%以下、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下としてもよい。これにより、基板表面に液盛りされたプロトン性液体と膜形成用組成物との置換を進みやすくすることができる。

[0022] 膜形成用組成物 100 質量%中における、質量換算でのシリル化剤の含有

量をXとし、触媒性化合物の含有量をYとしたとき、膜形成用組成物は、X、Yが、 $1.0 < X/Y \leq 20$ となるように構成されてもよい。

X/Yの下限は、例えば、1.0超、好ましくは2.0以上、より好ましくは2.5以上としてもよい。X/Yが1.0超の場合、同じ流量で供給時間を短くして表面処理した時でも、水接触角の面内均一性の低下を抑制しやすい。X/Yが2.0以上または2.5以上の場合、2-プロパノールを5質量%添加時の水接触角CA5の低下を低減しやすい傾向がある。

X/Yの上限は、例えば、20以下、好ましくは14以下、より好ましくは10以下としてもよい。これにより、同じ流量で供給時間を短くして表面処理した時でも、水接触角の低下を抑制しやすい。

[0023] 下記のクーポン試験により測定される、2-プロパノール2質量%添加時の水接触角CA2は、例えば、 80° 以上、好ましくは 82° 以上、より好ましくは 85° 以上としてもよい。これにより、基板表面における比較的少量のプロトン性液体との接触時、又はプロトン性液体と混合後に当該混合液中に比較的低濃度ながらプロトン性液体が存在する時、優れた撥水性付与効果を有する膜形成用組成物を実現しやすい。

[0024] 下記のクーポン試験により測定される、2-プロパノール5質量%添加時の水接触角CA5が、例えば、 80° 以上、好ましくは 82° 以上、より好ましくは 85° 以上としてもよい。これにより、基板表面における上記CA2よりも多量のプロトン性液体との接触時、又はプロトン性液体と混合後に上記CA2よりも高濃度のプロトン性液体が存在する時、優れた撥水性付与効果を有する膜形成用組成物を実現しやすい。

[0025] 上記のCA2及びCA5が、どちらも 80° 以上であることが好ましく、 85° 以上であることがより好ましいとしてもよい。これにより、基板表面における比較的少量のプロトン性液体との接触時、又はプロトン性液体と混合後に当該混合液中に比較的低濃度ながらプロトン性液体が存在する時、優れた撥水性付与効果を有する膜形成用組成物を実現しやすい。

また、CA5が 80° 以上であり、かつCA2-CA5が 4° 以下である

ことがより好ましく、さらに好ましくはCA2-CA5が3°以下としてもよい。これにより、基板表面において接触するプロトン性液体の量や混合されるプロトン性液体の量が5質量%を超えて少量増えた場合でも、撥水性付与効果の著しい減少を抑制しやすい。

[0026] (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1 μ m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4 cm、1 cm、0.75 mmとなるシリコン基板からなるクーポンを準備する。なお、上記のシリコン酸化膜が形成された面を主面に見立てて、以下の試験を行うものとする。

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4回繰り返し浸漬し、次いで、室温で2-プロパノールに2回繰り返し浸漬し、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2回繰り返し浸漬して洗浄する。なお、本明細書において、「室温」とは23°C $\pm$ 2°Cを指すものとする。

当該膜形成用組成物と、当該膜形成用組成物100質量%に対して質量換算で2質量%、または5質量%の2-プロパノールと、を混合して得られ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3回繰り返し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、2 μ lの純水を置き、JIS R 3257:1999に準拠して、水接触角(°)を測定する。

2-プロパノールを2質量%、または5質量%添加したときの評価溶液の水接触角を、それぞれ、CA2、CA5とする。

[0027] (基板の製造方法)

以下、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。

[0028] 上記の基板の製造方法の一例は、表面に凹凸パターンを有する基板を準備する準備工程と、基板の表面にプロトン性液体を供給する保持工程と、プロトン性液体を保持した表面に膜形成用組成物を供給し、表面の少なくとも一部に撥水性膜を形成する表面処理工程と、を含む。

[0029] 各工程について、図1～4を用いて説明するが、これに限定されない。

図1は、基板10の主面12側における斜視模式図である。図2は、図1の基板10のA-A矢視における断面模式図の一部である。図3、4は、製造工程を示す断面模式図である。なお、上記「主面」とは、凹凸パターンを有する側の基板面を指すものとする。

[0030] まず、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。

[0031] 上記基板10の準備工程において、基板10の表面に凹凸構造20を形成する方法の一例である以下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。

[0032] 基板10として、一般的な半導体基板が用いられるが、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、シリコン原子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。

[0033] 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、炭化ケイ素、多結晶シリコン、単結晶シリコン、シリコンゲルマニウム、low-k材料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（フォトリソグ）材料などを用いることができる。なお、low-k材料とは、例えば、SiON、SiCN、SiCO、SiCOH、SiOCN等が挙げられる。なお、当該low-k材料の組成は代表的に記載したに過ぎず、化学量論比は記載した通りの整数比でなくとも良い。具体的には、SiONの場合、Si:O:N=1:1:1に限定されない。

[0034] また、撥水性膜を形成したい領域、特に凹凸構造20の表面には、シリル化剤が結合を形成しやすい材質や吸着しやすい材質を有するのが望ましい。

シリル化剤が結合を形成しやすい材質や吸着しやすい材質としては、Si原子を有するシリコン系材料が好ましく、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、多結晶シリコン、単結晶シリコン、シリコンゲルマニウム、及びlow-k材料からなる少なくとも1種が挙げられ、特に酸化ケイ素が好ましい。また、上記のシリコン系材料に必要な応じて他の元素（C、N、その他金属元素等）が1種類又は2種類以上含有されていてもよい。

また、凹凸構造20の表面にSi-OH基を有するものも好ましく、Si-OH基を有する領域とSi-OH基を持たない領域とが混合していてもよい。上記のケイ素元素を含む材質を表面処理することによって、表面にSi-OH基を形成させたものでも良い。

[0035] 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を有しており、必要に応じて、パターン形成領域の周囲に、パターンが形成されていないパターン非形成領域を有してもよい。

パターン形成領域中に、及び／又はパターン形成領域とパターン非形成領

域との間に、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。

基板10は、周縁部の一部に切欠部が形成されてもよい。切欠部は、露光装置などにおける位置決めのために、オリフラ（Orientation Flat）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。

基板10には、端部の少なくとも一部に、ベベル領域が形成されてもよい。ベベル領域における基板10には、少なくとも主面12側に傾斜面（ベベル）が形成されており、具体的には、トップエッジ、上ベベル、フロントショルダー、端面、及び下ベベルが連続的に形成されてもよい。

[0036] パターン形成領域は、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。

[0037] 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。

[0038] 凹凸構造20のパターン寸法は、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、30 nm以下でもよく、20 nm以下でもよく、10 nm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。

[0039] このような膜形成用組成物は、例えば、パターン寸法が30 nm以下、好ましくは20 nm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。

[0040] 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。

[0041] 続いて、保持工程では、図3に示すように、基板10の主面12にプロトン性液体30を供給する。

保持工程の一例は、プロトン性液体30を用いた、後述の洗浄工程により実施される。具体的には、表面処理工程の直前に実施される洗浄工程において、プロトン性液体30を使用すればよい。また、洗浄工程は複数回行ってよく、プロトン性液体30以外の洗浄液を使用した洗浄工程の後、プロトン性液体30を使用した洗浄工程を実施してもよい。

次の表面処理工程の直前の基板10の主面12にプロトン性液体30が保持されていればよく、例えば、凹凸構造20の凹部24の一部又は全部を充填するようにプロトン性液体30が保持されていてもよい。

[0042] プロトン性液体30は、例えば、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む液体を意味する。具体的には、水、アルコール、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基、これらの混合物などが挙げられる。

[0043] 上記の洗浄工程は、洗浄液を用いて基板 10 の主面 12 から不純物や不要な残留物を除去することや、主面 12 と接触する液体を洗浄液と置換する目的で行われる。また、洗浄工程は、表面処理工程の前に、1 回又は 2 回以上行ってよく、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。

[0044] 洗浄液としては、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。また、上記のプロトン性液体 30 を用いてもよい。

具体的には、水、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、及び有機溶媒と水とを混合したもの等が挙げられる。これら水性洗浄液を単独で用いても 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、有機溶媒の具体例として、炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、ハロゲン原子含有溶媒、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、窒素原子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。

[0045] 続いて、表面処理工程では、図 4 に示すように、プロトン性液体 30 を保持した基板 10 の主面 12（表面）に、本実施形態の膜形成用組成物 60 を接触させ、基板 10 の主面 12 の少なくとも一部に撥水性膜 70 を形成する。

[0046] 膜形成用組成物 60 の供給は、主面 12 上にプロトン性液体 30 が保持された状態で行われる。すなわち、プロトン性液体 30 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。

この時、主面 12 上のプロトン性液体 30 は膜形成用組成物 60 に押し出されるように置換すると考えられるが、少なくとも一部は、保持されたプロ

トン性液体 30 と、供給された膜形成用組成物 60 とが混合し、混合液体を形成すると推測される。本発明の好適な実施形態の一つは、上記のような混合液体を生じても、撥水性付与効果を維持することが可能である。また、前記の混合液体は、質量比で、膜形成用組成物：プロトン性液体＝100：5 以下となるのが好ましく、より好ましくは100：2 以下としてもよい。

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。

[0047] 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るが、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該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プロトン性液体 30 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が好ましく、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プロトン性液体 30 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、膜形成用組成物 60 を、例えば、蒸気化して当該蒸気をウェハの被処理表面に供給して、当該被処理表面に凝集させて液体状態にすることで、ウェハの凹凸パターンに保持されているプロトン性液体 30 を置換することもできる。

[0048] 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。

[0049] 続いて、必要に応じて、撥水性膜 70 が形成された主面 12 を、洗浄液と接触させてもよい（後洗浄工程）。

この時の洗浄液としては、前記の洗浄工程で用いられる洗浄液に例示したものをを用いることができる。

[0050] 上記の表面処理工程における膜形成用組成物 60 の調製時は、膜形成用組成物 60 の撥水性付与効果を良好なものとする為に、乾燥雰囲気下や不活性雰囲気下で調製するのが好ましい。また、表面処理工程における膜形成用組

成物60の基板10への供給時は、製造装置内を乾燥雰囲気下や不活性雰囲気下としたり、基板10の主面12又は主面12近傍に乾燥気体や不活性気体を供給するのが好ましい。また、表面処理工程の全工程や、前述した保持工程、洗浄工程、後述する後洗浄工程、乾燥工程、除去工程等についても、同様の操作を行ってもよい。

なお、本開示における好適な実施形態の一つである膜形成用組成物60は、プロトン性液体と接触しても優れた撥水性付与効果を有することから、乾燥雰囲気や不活性雰囲気に含まれる水分等の基準を緩やかにしてもよく、上記乾燥雰囲気や不活性雰囲気、又は乾燥気体や不活性気体は、膜形成用組成物60の性能を大きく損なわない程度に水分等を含んでいてもよい。

[0051] 後洗浄工程は、表面処理工程の後に、1回又は2回以上行ってよい。複数の後洗浄工程の間、表面処理工程と後洗浄工程との間に、他の工程が含まれてもよい。

[0052] 続いて、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。

[0053] 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後洗浄工程の後に行ってもよい。なお、乾燥工程と後洗浄工程は交互に繰り返してもよい。

[0054] 続いて、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。

[0055] 以上により、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よって半導体基板（基板１０）が得られる。

[0056] 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。

半導体基板の製造方法の一例としては、半導体基板の主面に対して、パターン形成、保持工程を含む洗浄工程、膜形成用組成物による表面処理工程、後洗浄工程、乾燥工程、撥水性膜の除去、等を行う方法が挙げられる。

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。

[0057] 上記の表面処理工程は、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る用いてもよい。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。

[0058] また別の形態の膜形成用組成物は、選択性保護膜を形成するために用いることが可能である。

[0059] 選択性保護膜とは、表面に複数の材質を有する基板において、特定の材質の表面を選択的に保護する保護膜を指す。例えば、前述したように凹凸構造２０が複数種類の材質で構成される場合や、凹凸構造２０とパターン非形成領域とで材質が異なる場合などが挙げられる。また、前記パターン非形成領域においても材質が異なる領域がそれぞれ存在してもよい。選択性保護膜を形成した後に、保護膜を形成した領域に対して、選択的に非保護領域にエッチング処理や洗浄処理を施したり、選択的に任意の膜を形成してもよい。

上記の「選択的に保護」とは、第１表面における水接触角と第２表面の水接触角とを異ならせるものであればよく、好ましくは、第１表面に撥水性膜

70を形成し、かつ第2表面に撥水性膜70を形成しないとしてもよい。

[0060] 第1表面と第2表面との組み合わせは、例えば、第1表面をSiを含有する表面、第2表面をSiを含有せず、かつ金属を含有する表面としてもよい。また、凹凸構造20を有する基板に選択性保護膜を形成する場合は、凹凸構造20の表面を第1表面とすることで、パターン倒れを抑制することができるため好ましい。

[0061] 上記の第1表面としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、多結晶シリコン、単結晶シリコン、シリコンゲルマニウム、及びlow-k材料からなる群から選ばれる少なくとも1つを用いるのが好ましい。

[0062] 上記の第2表面としては、W、Co、Ti、Ta、Cu、Ge、Ru、等を1種類又は2種類以上含む金属材料や、これら金属材料の酸化物、窒化物、窒素酸化物、炭化酸化物等が好ましい。

[0063] 以下、上記の基板の製造方法に用いる膜形成用組成物の各成分について説明する。

[0064] (シリル化剤)

本実施形態の膜形成用組成物は、シリル化剤を含む。

上記シリル化剤は、公知のシリル化剤を用いることができる。シリル化剤としては、例えば、下記の一般式[1]で表されるケイ素化合物を用いてもよい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] $R^1_a Si(H)_b X_{4-a-b}$ [1]

[0066] 上記一般式[1]中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、一部又はすべての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が1～18の炭化水素基を含む有機基であり、Xは、それぞれ互いに独立して、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価の有機基であり、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。

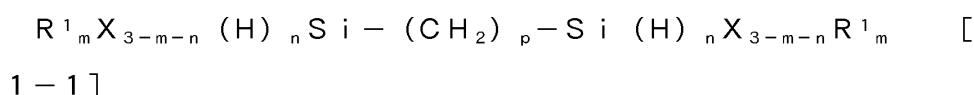
[0067] 上記一般式[1]中の R^1 には、水素、炭素、窒素、酸素、フッ素原子だけでなく、ケイ素、硫黄、(フッ素以外の)ハロゲン原子などが含まれていて

も良い。

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。

上記一般式〔1〕中の R^1 として、それぞれ互いに独立して、 C_eH_{2e+1} ($e = 1 \sim 18$)、および、 $C_fF_{2f+1}CH_2CH_2$ ($f = 1 \sim 8$) から選ばれる少なくとも1つの基が挙げられる。この中でも、トリアルキルシリル基を有するケイ素化合物を用いることができる。

[0068] 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。



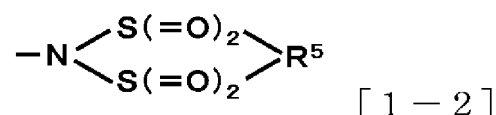
なお、上記一般式〔1-1〕において、 R^1 （ただしこの R^1 中にはケイ素原子を含まない）および X は、上記一般式〔1〕と同様であり、 m は1～2の整数、 n は0～1の整数であり、 m と n の合計は1～2であり、 p は1～18の整数であり、 $-(CH_2)_p-$ で表されるメチレン鎖はハロゲン置換されていてもよい。

[0069] 上記一般式〔1〕中の X において、 Si 原子に結合する原子が窒素、酸素又は炭素の1価の有機基には、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。

[0070] 上記 Si 原子と結合する原子が窒素の1価の有機基の例としては、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、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が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〕



（上記一般式〔1－2〕中、 R^5 は、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基である。）、 $\text{—N}=\text{C}(\text{NR}^6)_2$ 、 $\text{—N}=\text{C}(\text{NR}^6)_2\text{R}^6$ （ここで、 R^6 は、それぞれ互いに独立して、水素基、 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 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良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。）、 $\text{—N}(\text{R}^{a1})(\text{R}^{a2})$ （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。）、 $\text{—N}(\text{R}^{a3})\text{—Si}(\text{R}^{a4})(\text{R}^{a5})(\text{R}^{a6})$ （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。）、 $\text{—N}(\text{R}^{a7})\text{—C}(=\text{O})\text{R}^{a8}$ （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。

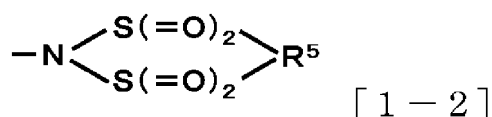
〔0071〕 上記一般式〔1〕中のXが、Si原子に結合する原子が窒素である1価の有機基であるシリル化剤としては、例えば、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$

$i(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiNH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiNH}_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{H})\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{H})_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{H})\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{H})_2\text{NH}_2$ 、

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{NH}_2$ 、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 ($-\text{NH}_2$ 基) を、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、ジアルキルアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等)、*t*-ブチルアミノ基、アリルアミノ基、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (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、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{N}(\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^4)_2$ (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]



(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)、 $-\text{N}=\text{C}(\text{NR}^6)_2$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{NR}^6)\text{R}^6$ (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)、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{a}1})\text{R}^{\text{a}2}$ ($\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}2}$ は上述したとおりである。)、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{a}3})-\text{Si}(\text{R}^{\text{a}4})(\text{R}^{\text{a}5})(\text{R}^{\text{a}6})$ ($\text{R}^{\text{a}3}$ 、 $\text{R}^{\text{a}4}$ 、 $\text{R}^{\text{a}5}$ 及び $\text{R}^{\text{a}6}$ 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。)、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{a}7})-\text{C}(=\text{O})\text{R}^{\text{a}8}$ ($\text{R}^{\text{a}7}$ 、 $\text{R}^{\text{a}8}$ 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。

[0072] 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価の有機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 ($-\text{NH}_2$ 基) を、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{A})\text{R}^{\text{a}9}$ (ここで、上記AはO、 $\text{CHR}^{\text{a}10}$ 、 $\text{CHOR}^{\text{a}10}$ 、 $\text{CR}^{\text{a}10}\text{R}^{\text{a}10}$ 、又は $\text{NR}^{\text{a}11}$ を示し、 $\text{R}^{\text{a}9}$ 、 $\text{R}^{\text{a}10}$ 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 $\text{R}^{\text{a}11}$ 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。)、 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}^{\text{a}12})=\text{N}(\text{R}^{\text{a}13})$ (ここで、上記 $\text{R}^{\text{a}12}$ 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、 $\text{R}^{\text{a}13}$ は水素原子、アルキル基、トリアルキルシリル基を示す。)、 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}^{\text{a}14})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{R}^{\text{a}15}$ (ここで、上記 $\text{R}^{\text{a}14}$ 及び $\text{R}^{\text{a}15}$ 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-2-エン-4-オン等。)、 $-\text{OR}^{\text{a}16}$ (ここで、上記 $\text{R}^{\text{a}16}$ 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、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$,
 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}$
 $(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOCH}_3$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOCH}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})_2\text{OCH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{H})_2\text{OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OCH}_3$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{H})\text{OCH}_3$ 等のアルキルメトキシシラン、あるいは、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, C

$\text{F}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OCH}_3$ 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良い炭素数が2～18の1価の炭化水素基に置き換えた化合物等。)、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^{a17}$ （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、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 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)、 $-\text{O}-\text{P}(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ （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。

[0073] 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価の有機基であるシリル化剤としては、例えば、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の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。

[0074] 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価の有機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（-NH₂基）を、-C（S（=O）₂R⁷）₃（ここで、R⁷は、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が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。

[0075] 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価の有機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（-NH₂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。

[0076] 上記一般式〔1〕において、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 価の有機基がより好ましい。また、 R^1 としてはメチル基が好ましい。

[0077] 上記シリル化剤として、シラザン化合物を含むことができる。

上記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。

[0078] 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、2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、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、トリメチルシリルベンゼンスルホネート、およびトリメチルシリルトルエンズルホネート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。

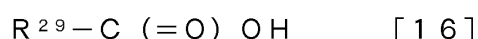
[0079] (触媒性化合物)

上記膜形成用組成物は、上記シリル化剤に加えて、シリル化剤によるシリ

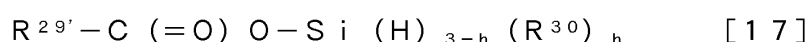
ル化反応を促進する触媒性化合物、及び後述する非プロトン性溶媒を含む。
触媒性化合物としては、後述の化合物A、酸イミド化物、グアニジン骨格を有する化合物、ケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物、およびシリル化複素環化合物からなる群から選択される一種以上を用いることが好ましい。

ここで、触媒性化合物とは、上記の主面とシリル化剤との反応を促進したり、形成される撥水性膜の撥液性能を高めたりできるものであって、それ自身又は変性物が撥水性膜の一部を構成してもよい。

[0080] また、上記化合物Aは、下記一般式[16]で表されるカルボン酸、該カルボン酸の無水物、該カルボン酸の塩、及び下記一般式[17]で表されるカルボン酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種でもよい。

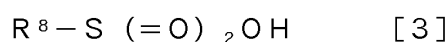


[上記一般式[16]中、 R^{29} は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基からなる群から選ばれる基である。]

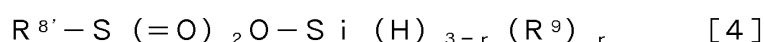


[上記一般式[17]中、 $R^{29'}$ は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基であり、 R^{30} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基から選ばれる少なくとも1つの基であり、 h は、1～3の整数である。]

[0081] また、上記化合物Aは、下記一般式[3]で表されるスルホン酸、該スルホン酸の無水物、該スルホン酸の塩、及び下記一般式[4]で表されるスルホン酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種でもよい。

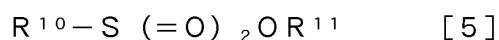


[上記一般式[3]中、 R^8 は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が1～8の1価の炭化水素基、及び、水酸基からなる群から選ばれる基である。]

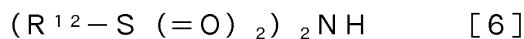


[上記一般式 [4] 中、 $R^{8'}$ は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が 1～8 の 1 価の炭化水素基であり、 R^9 は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が 1～18 の 1 価の炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 つの基であり、 r は、1～3 の整数である。]

[0082] また、上記化合物 A は、下記一般式 [5] で表されるスルホン酸エステル、下記一般式 [6] 及び [7] で表されるスルホンイミド、下記一般式 [8] 及び [9] で表されるスルホンイミド誘導体、下記一般式 [10] で表されるスルホンメチド、及び下記一般式 [11] で表されるスルホンメチド誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種でもよい。

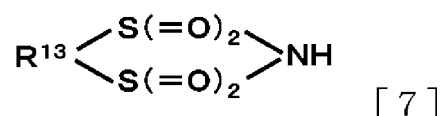


[上記一般式 [5] 中、 R^{10} は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が 1～8 の 1 価の炭化水素基、及び、フッ素原子からなる群から選ばれる基であり、 R^{11} は、炭素数が 1～18 の 1 価のアルキル基である。]

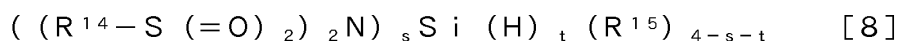


[上記一般式 [6] 中、 R^{12} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が 1～8 の 1 価の炭化水素基、及び、フッ素原子からなる群から選ばれる基である。]

[化3]



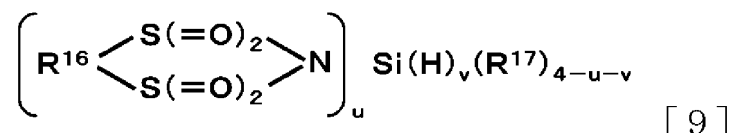
[上記一般式 [7] 中、 R^{13} は、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が 1～8 の 2 価の炭化水素基である。]



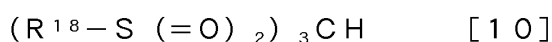
[上記一般式 [8] 中、 R^{14} は、それぞれ互いに独立して、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が 1～8 の 1 価の

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り、 R^{15} は、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 s は、1～3の整数、 t は0～2の整数であり、 s と t の合計は3以下である。]

[化4]



[上記一般式 [9] 中、 R^{16} は、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が1～8の2価の炭化水素基であり、 R^{17} は、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 u は、1～3の整数、 v は0～2の整数であり、 u と v の合計は3以下である。]



[上記一般式 [10] 中、 R^{18} は、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が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。]



[上記一般式 [11] 中、 R^{19} は、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が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り、 R^{20} は、それぞれ互いに独立して、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良い炭素数が1～18の1価の炭化水素基であり、 w は、1～3の整数、 x は0～2の整数であり、 w と x の合計は3以下である。]

[0083] 上記化合物Aの具体例としては、例えば、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、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシ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、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、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及びデシルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートが挙げられ、それらの中から選択される一種以上を含むことができる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0084] 化合物Aのさらに好ましい具体例の一つとしては、例えば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、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及びデシルジメチルシリルトリフルオロアセテートからなる群から選ばれる一または二以上を含むとしてもよい。

[0085] 化合物Aのさらに好ましい具体例の一つとしては、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メタンスルホネート、ヘキシ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メタンスルホネート、及びデシ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一または二以上を含むとしてもよい。

[0086] 上記の化合物Aを用いることにより、水接触角の面内均一性に優れており、プロトン性液体と接触時又は混合時における水接触角の低下抑制に一層優れた膜形成用組成物を実現できる。

[0087] なお、上記の化合物Aは上述のシリル化剤に該当するものもあるが、触媒性化合物として用いる場合は、化合物A以外のその他のシリル化剤と併用することを意味する。併用する場合は、化合物Aの濃度をその他のシリル化剤の濃度以下とすると、より触媒性化合物として作用しやすくなるため好まし

い。

[0088] 上記化合物Aは、下記一般式〔2〕で表されるケイ素化合物と、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸からなる群から選択される一種以上の酢酸またはスルホン酸とを反応させて得られたものであってもよい。

この反応で消費されずに残存した余剰の下記一般式〔2〕で表されるケイ素化合物は、上記シリル化剤として、反応で得られた化合物Aとともに使用することができる。下記一般式〔2〕で表されるケイ素化合物は、上記酢酸またはスルホン酸に対して、例えば、モル比で0.2～10000倍、好ましくは0.5～5000倍、より好ましくは1～10000倍で反応させてもよい。

[0089] $R^{2c}(H)_dSi-X_{4-c-d}$ 〔2〕

[上記一般式〔2〕中、 R^2 は、上記 R^1 と同様であり、Xは、上記一般式〔1〕と同様であり、cは1～3の整数であり、dは0～2の整数であり、cとdの合計は1～3である。]

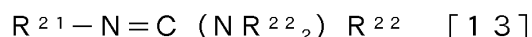
[0090] 上記のcとdの合計は3が好ましく、より好ましくはdが0としてもよい。また、上記一般式〔2〕中、 $R^{2c}(H)_dSi-$ としては、例えば、 $(CH_3)_3Si-$ 、 $(CH_3)_2(H)Si-$ 、 $(C_4H_9)(CH_3)_2Si-$ 、 $(C_6H_{13})(CH_3)_2Si-$ 、 $(C_8H_{17})(CH_3)_2Si-$ 、 $(C_{10}H_{21})(CH_3)_2Si-$ 等が挙げられる。

[0091] また、上記酸イミド化物としては、例えば、カルボン酸、リン酸等の酸をイミド化した化学構造を有する化合物が挙げられる。

[0092] 上記触媒性化合物として、グアニジン骨格を有する化合物、ケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物、及びシリル化複素環化合物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。

[0093] また、上記のグアニジン骨格を有する化合物としては、下記一般式〔12〕及び〔13〕で表される化合物のうち少なくとも1種が挙げられる。



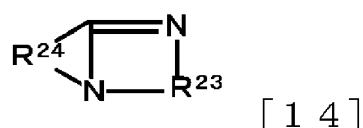


[上記一般式 [12]、[13] 中、 R^{21} は、水素基、 $-C\equiv N$ 基、 $-NO_2$ 基、アルキルシリル基、及び、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよいが、窒素原子を含む場合は、非環状構造を取るものとする。 R^{22} は、それぞれ互いに独立して、水素基、 $-C\equiv N$ 基、 $-NO_2$ 基、及び、一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭化水素基から選択され、上記炭化水素基は酸素原子及び／又は窒素原子を有していてもよいが、窒素原子を含む場合は、非環状構造を取るものとする。]

また、上記のグアニジン骨格を有する化合物としては、例えば、グアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-tert-ブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、1, 3-ジフェニルグアニジン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、N, N'-ジフェニルホルムアミジン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアミジン等が挙げられる。

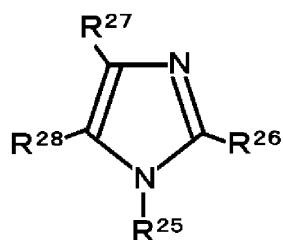
[0094] また、上記のケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物、およびシリル化複素環化合物としては、下記一般式 [14] 及び [15] で表される化合物のうち少なくとも1種が挙げられる。

[化5]



[上記一般式 [14] 中、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立に、炭素原子及び／又は窒素原子と、水素原子とからなる2価の有機基であり、炭素数と窒素数の合計は1～9であり、2以上の場合は環を構成しない炭素原子が存在してもよい。]

[化6]



[1 5]

[上記一般式 [1 5] 中、R²⁵は、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良い炭素数が1～6のアルキル基、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良い炭素数が3～8のシクロアルキル基、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良い炭素数が1～8のアルキル基を持つトリアルキルシリル基、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良い炭素数が2～6のアルケニル基、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良い炭素数が1～6のアルコキシ基、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良い炭素数が3～8のシクロアルキルオキシ基、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良い炭素数が2～7の脂肪族アシル基、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良い炭素数が6～20のアリール基、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良い炭素数が7～20のアラルキル基、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良い炭素数が7～20のアリールカルボニル基、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良い炭素数が2～7のカルボキシアルキル基、アミノ基、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良い炭素数が1～6のアルキル基を持つモノアルキルアミノ基、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良い炭素数が1～6のアルキル基を持つジアルキルアミノ基、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良い炭素数が1～6のアミノアルキル基、ニトロ基、シアノ基、水素基、水酸基、メルカプト基、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良い炭素数が1～6のアルキルチオ基、又は、ハロゲン基であり、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立に、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良い炭素数が1～6のアルキル基、又は、水素基である。]

[0095] 上述した R^{25} は、好ましくは、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良い炭素数が1～6のアルキル基、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良い炭素数が3～8のシクロアルキル基、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良い炭素数が1～8のアルキル基を持つトリアルキルシリル基、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良い炭素数が2～6のアルケニル基、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良い炭素数が3～8のシクロアルキルオキシ基、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良い炭素数が2～7の脂肪族アシル基、フェニル基、ベンジル基、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良い炭素数が7～20のアリールカルボニル基、アミノ基、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良い炭素数が1～6のアルキル基を持つモノアルキルアミノ基、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良い炭素数が1～6のアルキル基を持つジアルキルアミノ基、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良い炭素数が1～6のアミノアルキル基、水素基、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良い炭素数が1～6のアルキルチオ基、又は、ハロゲン基としてもよい。

[0096] 上述した R^{25} における炭素数が1～6のアルキル基の炭素原子数は、1～4が好ましく、1又は2がより好ましい。当該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、及び*n*-ヘキシル基等が挙げられる。これらの中では、メチル基及びエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。また、塩素原子、臭素原子、及び

ヨウ素原子等のハロゲン原子を含んでいてもよい。

- [0097] 上述した R^{25} における炭素数が 3～8 のシクロアルキル基の炭素原子数は、3～7 が好ましく、4～6 がより好ましい。当該シクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。
- [0098] 上述した R^{25} における炭素数が 1～8 のアルキル基を持つトリアルキルシリル基の炭素原子数は、2～8 が好ましく、3～6 がより好ましい。当該トリアルキルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、及びブチルジメチルシリル基等が挙げられる。
- [0099] 上述した R^{25} における炭素数が 2～6 のアルケニル基の炭素原子数は、2～4 が好ましく、2～3 がより好ましい。当該アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、及び2-プロペニル基等が挙げられる。
- [0100] 上述した R^{25} における炭素数が 1～6 のアルコキシ基の炭素原子数は、1～4 が好ましく、1又は2がより好ましい。当該アルコキシ基の具体例は、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、及び *n*-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。これらの中では、メトキシ基及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。
- [0101] 上述した R^{25} における炭素数が 3～8 のシクロアルキルオキシ基の炭素原子数は、3～7 が好ましく、4～6 がより好ましい。当該シクロアルキルオキシ基の具体例は、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、及びシクロオクチルオキシ基等が挙げられる。
- [0102] 上述した R^{25} における炭素数が 2～7 の脂肪族アシル基の炭素原子数は、2～5 が好ましく、2又は3がより好ましい。当該脂肪族アシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、及びヘプタノイル基等が挙げられる。これらの中では、ア

セチル基及びプロパノイル基が好ましく、アセチル基がより好ましい。また、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等のハロゲン原子を含んでいてもよい。

[0103] 上述した R^{25} における炭素数が 6 ～ 20 のアリール基の炭素原子数は、6 ～ 12 が好ましい。当該アリール基の具体例としては、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、ビフェニル-2-イル基、アントラセン-1-イル基、アントラセン-2-イル基、アントラセン-9-イル基、フェナントレン-1-イル基、フェナントレン-2-イル基、フェナントレン-3-イル基、フェナントレン-4-イル基、及びフェナントレン-9-イル基が挙げられる。これらの中では、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、ビフェニル-4-イル基、ビフェニル-3-イル基、及びビフェニル-2-イル基等が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0104] 上述した R^{25} における炭素数が 7 ～ 20 のアラルキル基の炭素原子数は、7 ～ 12 が好ましい。当該アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニル-n-プロピル基、4-フェニル-n-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基、2-(α -ナフチル)エチル基、及び2-(β -ナフチル)エチル基等が挙げられる。これらの基の中では、ベンジル基、及びフェネチル基が好ましく、ベンジル基がより好ましい。

[0105] 上述した R^{25} における炭素数が 7 ～ 20 のアリールカルボニル基の炭素原子数は、7 ～ 13 が好ましい。当該アリールカルボニル基の具体例としては、ベンゾイル基、 α -ナフトイル基、及び β -ナフトイル基等が挙げられる。

[0106] 上述した R^{25} における炭素数が 2 ～ 7 のカルボキシアルキル基の炭素原子数は、2 ～ 5 が好ましく、2又は3がより好ましい。当該カルボキシアルキル基の具体例としては、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシ-n-プロピル基、4-カルボキシ-n-ブチル基、5-カル

ボキシ-*n*-ペンチル基、及び6-カルボキシ-*n*-ヘキシル基が挙げられる。これらの中では、カルボキシメチル基が好ましい。

[0107] 上述した R^{25} における炭素数1～6のアルキル基を含むモノアルキルアミノ基、及び炭素数1～6のアルキル基を含むジアルキルアミノ基に含まれるアルキル基の具体例は、上記のアルキル基の具体例と同様である。当該モノアルキルアミノ基の具体例としては、エチルアミノ基、及びメチルアミノ基が好ましく、メチルアミノ基がより好ましい。また、当該ジアルキルアミノ基の具体例としては、ジエチルアミノ基、及びジメチルアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基がより好ましい。

[0108] 上述した R^{25} における炭素数が1～6のアミノアルキル基の炭素原子数は、2～4が好ましい。当該アミノアルキル基の具体例としては、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基等が挙げられる。

[0109] 上述した R^{25} における炭素数が1～6のアルキルチオ基の炭素原子数は、1～4が好ましく、1又は2がより好ましい。当該アルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、及び*n*-ヘキシルチオ基等が挙げられる。これらの中では、メチルチオ基及びエチルチオ基が好ましく、メチルチオ基がより好ましい。

[0110] また、上記のケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物は、環中に、酸素原子、硫黄原子等の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでもよく、芳香性を有してもよく、2以上の複数の環が単結合、又は2価以上の多価の連結基により結合した化合物でもよい。また、置換基を有していてもよい。

[0111] 多価の連結基の中では、環同士の立体障害が小さい点から2価の連結基が好ましい。2価の連結基の具体例としては、炭素原子数1～6のアルキレン基、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CS-O-$ 、 $-CS-S-$ 、 $-CO-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-SO-$ 、及び $-SO_2-$ 等が

挙げられる。

2以上の複数の環が多価の連結基により結合した化合物に含まれる環の数は、均一な膜形成用組成物を調製しやすい点から、4以下が好ましく、3以下がより好ましく、2が最も好ましい。なお、例えばナフタレン環のような縮合環については、環の数を2とする。

[0112] ケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物としては、例えば、ピリジン、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、テトラジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、インドール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、サッカリン、ピロリジン、及びピペリジン等が挙げられる。

これらの中では、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、インドール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、及びサッカリンが好ましく、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、及びピラゾールがより好ましい。

[0113] また、上記のシリル化複素環化合物は、シリル化イミダゾール化合物、シリル化トリアゾール化合物が挙げられる。シリル化複素環化合物の一例としては、モノメチルシリルイミダゾール、ジメチルシリルイミダゾール、トリメチルシリルイミダゾール、モノメチルシリルトリアゾール、ジメチルシリルトリアゾール、トリメチルシリルトリアゾール等が挙げられる。

なお、上記のシリル化複素環化合物は上述のシリル化剤に該当するものも

あるが、触媒性化合物として用いる場合は、シリル化複素環化合物以外のその他のシリル化剤と併用することを意味する。

[0114] (非プロトン性溶媒)

膜形成用組成物は、非プロトン性溶媒を含む。

[0115] 上記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。当該非プロトン性溶媒は、上記シリル化剤及び触媒性化合物を溶解するものであれば特に限定されない。非プロトン性溶媒としては、例えば、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、シリコーン溶媒などの有機溶媒が用いられる。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。

非プロトン性溶媒は、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0116] 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。

- [0117] 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。
- [0118] 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。
- [0119] 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。
- [0120] 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

ーヘプタノン、シクロヘキサンノン、イソホロンなどがある。

[0121] 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-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2-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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 上記N-H基を持たない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、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン、トリエチルアミン、ピリジンなどがある。

[0126] 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。

[0127] 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

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。

[0128] また、上述したシリル化剤の好適な具体例と組み合わせる非プロトン性溶媒の好適例としては、プロピレンカーボネート、炭素数7～10の直鎖状の炭化水素系溶剤、メンタン、ピナン、γ-ブチロラクトン、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、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテートからなる群から選択される一又は二以上を含むものを挙げることができる。本開示の膜形成用組成物はさらに上述の触媒性化合物を含む。

[0129] 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。このような膜形成用組成物とすることで、プロトン性液体と接触時又は混合しても優れた撥水性付与効果を発揮し易い。

[0130] 上記膜形成用組成物は、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。

- [0131] 上記膜形成用組成物の一実施形態としては、プロトン性液体との接触により、高反応性の副生物が生じる組成であることが好ましい。上記のような副生物がプロトン性液体との反応性が高い場合は、プロトン性液体によるシリル化剤や触媒性化合物の分解が進みにくくなると推定され、結果として撥水性膜の水接触角の低下を抑制しやすくなると考えられる。また、基材と反応しやすく、基材との反応により撥水性付与効果に寄与するような副生物も好ましい。

上記のような高反応性の副生物としては、例えばトリアルキルシリルアミン、ジアルキルシリルアミン等を挙げることが可能である。

- [0132] 本実施形態の膜形成用組成物は、上述の各成分を混合し溶解することで得られる。得られた混合液（すなわち溶液）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。

- [0133] 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。

実施例

- [0134] 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。

- [0135] <膜形成用組成物の調製>

（膜形成用組成物 1）

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（原料 1）と、トリフルオロ酢酸（原料 2）を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）に溶解することで、表 1 に記載のシリル化剤および触媒性化合物を含む膜形成用組成物 1 を得た。

- [0136] （膜形成用組成物 2～45）

表 1 に記載の原料および混合比を用いた以外は、上記の膜形成用組成物 1
と同様の方法で調製を行って、膜形成用組成物 2 ～ 4 5 を調製した。

[0137] [表1]

		原料			組成物中の組成		組成物中の含有量(質量%)			
		原料1	原料2	溶媒	シリル化剤	触媒性化合物	シリル化剤 X	触媒性化合物 Y	X+Y	X/Y
実施例 1	膜形成用組成物 1	HMDS	TFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	12.2	4.6	16.8	2.7
実施例 2	膜形成用組成物 2	HMDS	TFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.1	2.6	11.7	3.5
実施例 3	膜形成用組成物 3	HMDS	TFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	7.4	2.6	10.0	2.8
実施例 4	膜形成用組成物 4	HMDS	TMSTFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	10.4	4.1	14.5	2.5
実施例 5	膜形成用組成物 5	HMDS	TMSTFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.4	3.4	12.8	2.8
実施例 6	膜形成用組成物 6	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.1	2.8	12.0	3.2
実施例 7	膜形成用組成物 7	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	7.3	1.1	8.4	6.6
実施例 8	膜形成用組成物 8	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	5.5	1.7	7.2	3.2
実施例 9	膜形成用組成物 9	HMDS	TMSTFSA	PGMEA	HMDS	TMSTFSA	8.6	3.2	11.8	2.7
実施例 10	膜形成用組成物 10	HMDS	DMSTFA	PGMEA	HMDS	DMSTFA	8.2	1.8	10.0	4.6
実施例 11	膜形成用組成物 11	HMDS	TMSTFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	8.5	9.3	17.8	0.9
実施例 12	膜形成用組成物 12	HMDS	TFSA	PGMEA	HMDS	TMSTFSA	7.8	2.6	10.6	2.8
実施例 13	膜形成用組成物 13	HMDS	TFSAA	PGMEA	HMDS	TMSTFSA	8.2	3.1	11.3	2.6
実施例 14	膜形成用組成物 14	HMDS	MSA	PGMEA	HMDS	TMSMSA	8.1	3.3	11.4	2.5
実施例 15	膜形成用組成物 15	TMSDMA	TFA	PGMEA	TMSDMA	TMSTFA	8.3	3.2	11.5	2.6
実施例 16	膜形成用組成物 16	TMSDMA	TFAA	PGMEA	TMSDMA	TMSTFA	8.4	2.2	10.6	3.8
実施例 17	膜形成用組成物 17	TMSDMA	TMSTFA	PGMEA	TMSDMA	TMSTFA	7.4	2.6	10.0	2.8
実施例 18	膜形成用組成物 18	TMSDMA	TFSA	PGMEA	TMSDMA	TMSTFSA	8.1	2.4	10.5	3.4
実施例 19	膜形成用組成物 19	HMDS	TFAClm	PGMEA	HMDS	TFAClm	7.7	2.5	10.2	3.1
実施例 20	膜形成用組成物 20	HMDS	Tet	PGMEA	HMDS	Tet	8.2	3.0	11.2	2.7
実施例 21	膜形成用組成物 21	HMDS	Tri	PGMEA	HMDS	Tri	7.5	1.9	9.4	3.9
実施例 22	膜形成用組成物 22	HMDS	Tri	PGMEA	HMDS	Tri	9.1	6.5	15.6	1.4
実施例 23	膜形成用組成物 23	HMDS	5-MeTet	PGMEA	HMDS	5-MeTet	8.7	2.7	11.4	3.2
実施例 24	膜形成用組成物 24	MSTFA	5-MeTet	PGMEA	MSTFA	5-MeTet	7.6	2.8	10.4	2.7
実施例 25	膜形成用組成物 25	HMDS	N-Melm	PGMEA	HMDS	N-Melm	7.7	2.7	10.4	2.9
実施例 26	膜形成用組成物 26	MSTFA	4-Melm	PGMEA	MSTFA	4-Melm	7.6	2.9	10.5	2.6
実施例 27	膜形成用組成物 27	BSMA	TMSTFA	PGMEA	BSMA	TMSTFA	7.8	2.9	10.7	2.7
実施例 28	膜形成用組成物 28	BDMADMS	TMSTFA	PGMEA	BDMADMS	TMSTFA	7.9	2.1	10.0	3.8
実施例 29	膜形成用組成物 29	TDACP	TMSTFA	PGMEA	TDACP	TMSTFA	8.4	2.7	11.1	3.1
実施例 30	膜形成用組成物 30	MSTFA	N-Melm	PGMEA	MSTFA	N-Melm	7.8	2.4	10.2	3.3
実施例 31	膜形成用組成物 31	MSTFA	Alm	PGMEA	MSTFA	Alm	8.1	3.2	11.3	2.5
実施例 32	膜形成用組成物 32	MSTFA	TMS-Im	PGMEA	MSTFA	TMS-Im	8.4	2.5	10.9	3.4
実施例 33	膜形成用組成物 33	TMSTFA	N-Melm	PGMEA	TMSTFA	N-Melm	8.2	2.4	10.6	3.4
実施例 34	膜形成用組成物 34	TMSTFA	TMS-Im	PGMEA	TMSTFA	TMS-Im	8.6	2.4	11.0	3.6
実施例 35	膜形成用組成物 35	BSTFA	5-MeTet	PGMEA	BSTFA	5-MeTet	8.4	2.2	10.6	3.8
比較例 1	膜形成用組成物 36	HMDS	TFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.6	0.5	10.1	19.2
比較例 2	膜形成用組成物 37	HMDS	TMSTFA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.6	0.5	10.1	19.2
比較例 3	膜形成用組成物 38	HMDS	TFAA	PGMEA	HMDS	TMSTFA	9.6	0.5	10.1	19.2
比較例 4	膜形成用組成物 39	TMSDMA	Im	PGMEA	TMSDMA	TMS-Im	6.3	0.5	6.8	12.6
比較例 5	膜形成用組成物 40	HMDS	N-Melm	PGMEA	HMDS	N-Melm	2.4	0.3	2.7	8.1
比較例 6	膜形成用組成物 41	HMDS	Tet	PGMEA	HMDS	Tet	8.7	0.5	9.2	17.4
比較例 7	膜形成用組成物 42	HMDS	Im	PGMEA	HMDS	TMS-Im	4.4	0.3	4.7	14.5
比較例 8	膜形成用組成物 43	HMDS	Tri	PGMEA	HMDS	Tri	9.6	0.6	10.2	16.0
比較例 9	膜形成用組成物 44	HMDS	TFA	デカン	HMDS	TMSTFA	5.1	0.6	5.7	8.5
比較例 10	膜形成用組成物 45	HMDS	TFAA	IAE	HMDS	TMSTFA	5.1	0.5	5.6	10.2

[0138] 表 1 中では以下の略号を用いた。

4-MeIm : 4-メチルイミダゾール

5-MeTet : 5-メチルテトラゾール

Alm : 1-アリルイミダゾール

BDMADMS : ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン

BSTFA : N, O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド

BSMA : ヘプタメチルジシラザン

DMSTFA : ジメチルシリルトリフルオロアセテート

HMDS : 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン

iAE : イソアミルエーテル

Im : イミダゾール

MSA : メタンスルホン酸

MSTFA : 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-MeIm : N-メチルイミダゾール

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

TDACP : 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

Tet : 1H-テトラゾール

TFA : トリフルオロ酢酸

TFAA : トリフルオロ酢酸無水物

TFAcIm : 1-(トリフルオロアセチル) イミダゾール

TFA : トリフルオロメタンスルホン酸

TFAA : トリフルオロメタンスルホン酸無水物

TMS-Im : トリメチルシリルイミダゾール

TMSDMA : N-(トリメチルシリル) ジメチルアミン

TMSDFA : トリメチルシリル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ナート

TMSTFA : トリメチルシリルトリフルオロアセテート

TMSTSA : トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート

Tri : 1, 2, 4-トリアゾール

[0139] <組成物中の各成分の含有量>

膜形成用組成物中のシリル化剤及び触媒性化合物の含有量は、以下の方法で得た値を使用した。

本願の実施例や比較例で用いる膜形成用組成物は調製時に原料が反応し、得られる膜形成用組成物の組成が原料の配合比と異なる場合がある。そのため、まずガスクロマトグラフィー（株式会社島津製作所製、GC-2010 ガスクロマトグラフィー、FID検出器を取り付けたもの）を用いて、得られた膜形成用組成物のクロマトグラフィーを得た。

次に、測定したクロマトグラフィーにおける、シリル化剤と触媒性化合物の面積分率を、膜形成用組成物中の各成分の含有量に換算した。面積分率を含有量に換算するための係数は、シリル化剤又は触媒性化合物を膜形成用組成物の溶媒に溶解させた、含有量既知の溶液をガスクロマトグラフィーで測定して算出した。

[0140] 得られた膜形成用組成物について、以下の評価項目について評価を行った。

[0141] <ウェハ試験による水接触角の面内均一性の評価>

得られた膜形成用組成物を用いて、次のようにして、プロトン性液体を表面に保持されたシリコンウェハをスピン処理した際の、中心から端部（エッジ）までの水接触角を所定間隔毎に測定した。

まず、直径200mm、厚み0.75mmで、表面に熱酸化膜（シリコン酸化膜）が1μmの厚さで形成された円形のシリコンウェハを準備した。なお、上記の熱酸化膜が形成された面を「主面」に見立てて以下評価を行った。

シリコンウェハを、室温で1質量%のフッ化水素酸に浸漬して洗浄した。

洗浄したシリコンウェハを、熱酸化膜表面を上にして500rpmで回転させた状態で、ウェハ中央に窒素ガスを10L/分（標準状態換算）の流量で略垂直に吹き付けながら、ウェハ中央へ向けて2-プロパノールを150mL/分の流量で30秒間供給した。

その後、回転と窒素ガスの吹き付けは保ったまま、2-プロパノールの供給を停止し、ウェハ中央へ向けて上記の膜形成用組成物を70mL/分の流量で15秒間供給した。

その後、回転と窒素ガスの吹き付けは保ったまま、膜形成用組成物の供給を停止し、ウェハ中央へ向けて2-プロパノールを150 mL／分の流量で60秒間供給した。

その後、窒素ガスの吹き付けは保ったまま、2-プロパノールの供給を停止して、回転を1000 rpmに変更してから60秒保持した。

その後、窒素ガスの吹き付けと回転を止めた。

シリコンウェハの中央からエッジに向かって、距離2 cm、4 cm、6 cm、8 cmの点それぞれ4点で水接触角を測定し、各距離のデータを平均して半径方向の水接触角の分布を得た。4点中の最大値と最小値の差を水接触角のばらつきとした。

結果を表2に示す。

[0142] <クーボン試験による水接触角の評価>

(評価溶液の準備)

得られた各膜形成用組成物をそのまま評価溶液1として使用した。

各膜形成用組成物と2-プロパノールとを、質量比100：2で、10秒間混合して、評価溶液2を調製した。

各膜形成用組成物と2-プロパノールとを、質量比100：5で、10秒間混合して、評価溶液3を調製した。

評価溶液1～3のそれぞれを用いて、次のようにして、クーボン表面における水接触角を測定した。

[0143] (水接触角の測定)

まず、表面に凹凸パターンがなく、表面に厚さ1 μ m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4 cm、1 cm、0.75 mmとなるシリコン基板からなるクーボン（試験片）を複数個準備した。なお、上記のシリコン酸化膜が形成された面を「主面」に見立てて、以下の評価を行った。

得られたクーボンを、室温で1質量%のフッ化水素酸に10分浸漬し、次いで、室温でイオン交換水に20秒浸漬するのを4回繰り返し、次いで、室

温で2-プロパノールに20秒浸漬するのを2回繰り返し、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20秒浸漬するのを2回繰り返すことで洗浄した。

洗浄したクーポンを、室温で、上記で準備した評価溶液1～3のいずれかに20秒浸漬した。

評価溶液1～3から取り出した各クーポンを、室温で2-プロパノールに20秒浸漬するのを3回繰り返して洗浄した後、窒素ガスにより各クーポンの表面を乾燥させた。

乾燥した各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各クーポンの表面に、室温下、 $2\mu\text{l}$ の純水を置き、JIS R 3257:1999に準拠して、水滴とクーポン表面とのなす角（水接触角）を接触角計（協和界面科学製：CA-X型）で測定した。

評価溶液1～3の水接触角を、それぞれ、CA0、CA2、CA5とし、その値を表2に示す。

なお、CA0により、表面がプロトン性液体に覆われていないシリコン基板を膜形成用組成物で処理した場合の撥水性付与効果を、CA2およびCA5により、表面が所定量のプロトン性液体に覆われたシリコン基板を膜形成用組成物で処理したように見立てた場合の撥水性付与効果を、評価することができる。

[0144]

[表2]

表2		ウエハ試験：水接触角(°)			クーボン試験：水接触角(°)					
		最大	最少	ばらつき	CA0	CA2	CA5	CA0-CA2	CA0-CA5	CA2-CA5
実施例1	膜形成用組成物1	91	89	2	91	92	91	-1	0	1
実施例2	膜形成用組成物2	89	87	2	90	89	88	1	2	1
実施例3	膜形成用組成物3	89	87	2	89	88	87	1	2	1
実施例4	膜形成用組成物4	91	89	2	91	89	88	2	3	1
実施例5	膜形成用組成物5	88	84	4	89	88	85	1	4	3
実施例6	膜形成用組成物6	92	91	1	91	92	91	-1	0	1
実施例7	膜形成用組成物7	90	88	2	90	91	72	-1	18	19
実施例8	膜形成用組成物8	89	87	2	90	91	69	-1	21	22
実施例9	膜形成用組成物9	81	79	2	87	87	85	0	2	2
実施例10	膜形成用組成物10	82	79	3	87	86	85	1	2	1
実施例11	膜形成用組成物11	85	80	5	85	80	74	5	11	6
実施例12	膜形成用組成物12	86	84	2	86	85	82	1	4	3
実施例13	膜形成用組成物13	85	83	2	87	86	84	1	3	2
実施例14	膜形成用組成物14	86	84	2	88	86	83	2	5	3
実施例15	膜形成用組成物15	87	84	3	91	90	89	1	2	1
実施例16	膜形成用組成物16	90	88	2	91	89	86	2	5	3
実施例17	膜形成用組成物17	89	86	3	90	89	87	1	3	2
実施例18	膜形成用組成物18	83	80	3	87	86	85	1	2	1
実施例19	膜形成用組成物19	82	79	3	83	80	76	3	7	4
実施例20	膜形成用組成物20	91	90	1	92	88	79	4	13	9
実施例21	膜形成用組成物21	90	85	5	88	89	65	-1	23	24
実施例22	膜形成用組成物22	91	88	3	91	90	72	1	19	18
実施例23	膜形成用組成物23	86	82	4	86	82	71	4	15	11
実施例24	膜形成用組成物24	89	86	3	89	86	82	3	7	4
実施例25	膜形成用組成物25	82	80	2	83	82	79	1	4	3
実施例26	膜形成用組成物26	84	80	4	85	80	69	5	16	11
実施例27	膜形成用組成物27	86	84	2	87	84	80	3	7	4
実施例28	膜形成用組成物28	89	85	4	90	87	81	3	9	6
実施例29	膜形成用組成物29	90	87	3	91	88	83	3	8	5
実施例30	膜形成用組成物30	92	90	2	94	91	85	3	9	6
実施例31	膜形成用組成物31	95	93	2	96	94	89	2	7	5
実施例32	膜形成用組成物32	84	80	4	85	81	69	4	16	12
実施例33	膜形成用組成物33	80	77	3	88	86	75	2	13	11
実施例34	膜形成用組成物34	91	90	1	92	90	80	2	12	10
実施例35	膜形成用組成物35	81	77	4	82	80	74	2	8	6
比較例1	膜形成用組成物36	90	79	11	90	81	60	9	30	21
比較例2	膜形成用組成物37	89	79	10	89	87	62	2	27	25
比較例3	膜形成用組成物38	89	80	9	88	79	65	9	23	14
比較例4	膜形成用組成物39	68	58	10	70	62	51	8	19	11
比較例5	膜形成用組成物40	58	49	9	60	55	48	5	14	9
比較例6	膜形成用組成物41	84	76	8	86	75	61	11	25	14
比較例7	膜形成用組成物42	64	51	13	65	58	49	7	16	9
比較例8	膜形成用組成物43	70	58	12	83	59	51	24	32	8
比較例9	膜形成用組成物44	83	73	10	84	71	60	13	24	11
比較例10	膜形成用組成物45	85	77	8	87	73	62	14	25	11

[0145] 以上より、実施例1～35の膜形成用組成物は、膜形成用組成物中の触媒性化合物の含有量が少ない比較例1～10と比べて、水接触角のばらつきが小さく、水接触角の面内均一性に優れるため、表面がプロトン性液体に覆われた状態の基板に供給したときの、撥水性膜の水接触角が低下するのを抑制できる結果（優れた撥水性付与効果）を示した。なお、実施例1～35、比較例1～10のいずれの場合も、シリコンウエハの中央から最も遠い測定点の水接触角が最も低い値となった。

[0146] 実施例 1～35 は、いずれも CA2 の水接触角が 80° 以上であり、プロトン性液体（2-プロパノール；IPA）を外配で 2 質量％添加した時でも、水接触角の低下が抑制できる結果を示した。

また、実施例 1～6、9、10、15～18 ではいずれも CA5 が 85° 以上、かつ CA2－CA5 が 4° 以下であり、添加する IPA が ある程度増加しても、IPA 無添加の初期の水接触角を維持し、添加の限界量を超えるまで水接触角の低下が抑制されていた。このような挙動の理由の詳細は不明だが、膜形成用組成物内に高反応性の副生成物（例えば、触媒性化合物が TMSTFA、TMSTFSA、DMSTFA の場合は TMS-NH_2 等）が生成され、IPA によるシリル化剤や触媒性化合物の分解が進みにくくなる為だと推定される。また、特に上記実施例 1～6、15～17 では、触媒性化合物の TMSTFA が IPA で分解したとしても、分解された TMSTFA が副生物と反応して TMSTFA に戻り得ることも、一因と考えられる。

[0147] 前述したような各実施例の膜形成用組成物は、プロトン性液体に覆われた基板表面におけるパターン倒れを抑制できることが期待できるので、基材表面のパターン倒れ抑制用薬液として好適に用いることができる。

[0148] 上記実施例 1 の膜形成用組成物を使用して、上記＜クーポン試験による水接触角の評価＞において、表面に「シリコン酸化膜」と「タングステン膜」とを有するシリコンウェハを用いて、同様の条件にて、CAO における水接触角（ $^{\circ}$ ）を測定した。その結果、「シリコン酸化膜」における水接触角が、「タングステン膜」における水接触角よりも大きい値となることが判明した。

このような結果から、各実施例の膜形成用組成物は、選択性保護膜を形成するためにも好適に用いることが可能であることが示唆された。

[0149] この出願は、2021 年 12 月 28 日に出願された日本出願特願 2021-213908 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

- [0150] 1 0 基板
- 1 2 主面
- 2 0 凹凸構造
- 2 2 凸部
- 2 4 凹部
- 3 0 プロトン性液体
- 6 0 膜形成用組成物
- 7 0 撥水性膜

請求の範囲

- [請求項1] 表面がプロトン性液体に覆われた状態の基板に供給して、その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膜形成用組成物であって、
- 前記基板の表面をシリル化する、シリル化剤と、
- 前記シリル化剤によるシリル化反応を促進する触媒性化合物と、
- 非プロトン性溶媒と、を含み、
- 前記触媒性化合物の含有量が、当該膜形成用組成物100質量%中、1.0質量%以上である、
- 膜形成用組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載の膜形成用組成物であって、
- 下記のクーポン試験により測定される、2-プロパノールを2質量%添加時の水接触角CA2が、80°以上である、膜形成用組成物。
- (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1 μ m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4 cm、1 cm、0.75 mm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4回繰り返し浸漬し、次いで、室温で2-プロパノールに2回繰り返し浸漬し、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2回繰り返し浸漬して洗浄する。
- 当該膜形成用組成物と、当該膜形成用組成物100質量%に対して質量換算で2質量%、または5質量%の2-プロパノールと、を混合して得られ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。
- 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3回繰り返し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、 $2\mu\text{l}$ の純水を置き、J I S R 3 2 5 7 : 1 9 9 9 に準拠して、水接触角 ($^{\circ}$) を測定する。

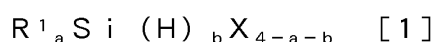
2-プロパノールを2質量%、または5質量%添加したときの評価溶液の水接触角を、それぞれ、CA2、CA5とする。

[請求項3] 請求項2に記載の膜形成用組成物であって、
上記のクーポン試験により測定される、2-プロパノールを5質量%添加時の水接触角CA5が、 80° 以上である、膜形成用組成物。

[請求項4] 請求項1～3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100質量%中における、質量換算での前記シリル化剤の含有量をXとし、前記触媒性化合物の含有量をYとしたとき、X、Yが、 $1.0 < X/Y \leq 20$ である、膜形成用組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、
前記触媒性化合物の含有量が、当該膜形成用組成物100質量%中、30質量%以下である、膜形成用組成物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、
前記シリル化剤は、下記の一般式[1]で表されるケイ素化合物を含む、膜形成用組成物。



(上記一般式[1]中、 R^1 は、それぞれ互いに独立して、一部又はすべての水素原子がフッ素原子に置き換えられていても良い炭素数が1～18の炭化水素基を含む有機基であり、Xは、それぞれ互いに独立して、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価の有機基であり、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7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、
前記触媒性化合物は、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、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシ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、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、デシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及びデシ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一または二以上を含む、膜形成用組成物。

[請求項8]

請求項1～6のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、
前記触媒性化合物は、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、ブチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、ヘキシルジメチルシリルトリフルオロアセテート、オクチルジメチルシリルトリフルオロアセテート、及びデシルジメチルシリルトリフルオロアセテート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9]

請求項1～6のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、
前記触媒性化合物は、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メタンスルホネート、ヘキシ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メタンスルホネート、及びデシ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一または二以上を含む、膜形成用組成物。

[請求項10]

請求項1～6のいずれか一項に記載の膜形成用組成物であって、
前記触媒性化合物は、グアニジン骨格を有する化合物、ケイ素原子を含まない含窒素複素環化合物、及びシリル化複素環化合物からなる

群から選ばれる一または二以上を含む、膜形成用組成物。

[請求項11] 請求項1～10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100質量%中に含まれる前記シリル化剤と前記触媒性化合物との合計含有量が、8質量%以上である、膜形成用組成物。

[請求項12] 表面に凹凸パターンを有する基板を準備する工程と、
前記基板の前記表面にプロトン性液体を供給する工程と、
前記プロトン性液体を保持した前記表面に膜形成用組成物を供給し、
前記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、
前記基板の表面をシリル化する、シリル化剤と、
前記シリル化剤によるシリル化反応を促進する触媒性化合物と、
非プロトン性溶媒と、を含み、
前記触媒性化合物の含有量が、当該膜形成用組成物100質量%中、
1.0質量%以上である、
基板の製造方法。

[請求項13] 請求項12に記載の基板の製造方法であって、
前記撥水性膜を形成する工程は、前記基板上に保持された前記プロトン性液体と、前記基板に供給された前記膜形成用組成物とを混合した混合液体を形成する工程を有する、基板の製造方法。