

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4058631号
(P4058631)

(45) 発行日 平成20年3月12日 (2008. 3. 12)

(24) 登録日 平成19年12月28日 (2007. 12. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 77/14 (2006. 01)

C O 8 G 77/14

C O 8 G 77/24 (2006. 01)

C O 8 G 77/24

G O 3 F 7/075 (2006. 01)

G O 3 F 7/075 5 1 1

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-189051 (P2003-189051)
 (22) 出願日 平成15年6月30日 (2003. 6. 30)
 (65) 公開番号 特開2005-23175 (P2005-23175A)
 (43) 公開日 平成17年1月27日 (2005. 1. 27)
 審査請求日 平成17年8月25日 (2005. 8. 25)

(73) 特許権者 000003034
 東亜合成株式会社
 東京都港区西新橋1丁目14番1号
 (72) 発明者 小室 勝彦
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
 亜合成株式会社 新製品開発研究所内
 (72) 発明者 鈴木 浩
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
 亜合成株式会社 新製品開発研究所内

審査官 芦原 ゆりか

最終頁に続く

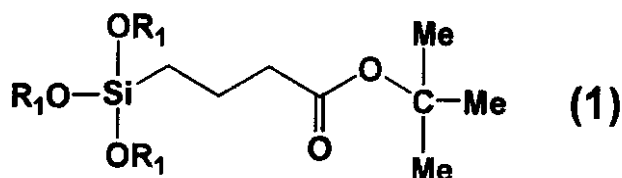
(54) 【発明の名称】 ケイ素系アルカリ可溶性樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

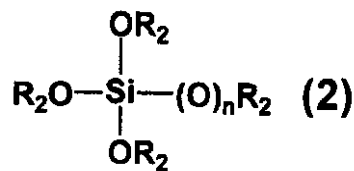
下記一般式 (1) で表される有機ケイ素化合物 (1) 、下記一般式 (2) で表される有機ケイ素化合物 (2) 及び下記一般式 (3) で表される有機ケイ素化合物 (3) とを加水分解共縮合してなるケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【化 1】



(式中、R₁は、炭素数 1 から 3 のアルキル基を示し、3 個のアルキル基は互いに同一であっても異なっても良い。)

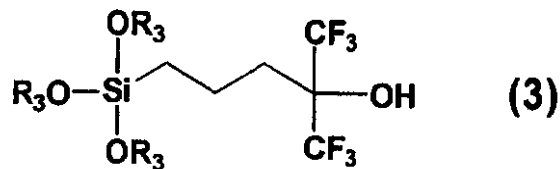
【化 2】



(式中、 R_2 は、炭素数 1 から 3 のアルキル基を示し、4 個のアルキル基は互いに同一であっても異なっても良い。 n は 0 又は 1 である。)

10

【化 3】



(式中、 R_3 は、炭素数 1 から 3 のアルキル基を示し、3 個のアルキル基は互いに同一であっても異なっても良い。)

20

【請求項 2】

有機ケイ素化合物 (2) 及び有機ケイ素化合物 (3) の仕込み割合が、各々有機ケイ素化合物 (1) 1 モル当たり、0.01 ~ 10 モルであることを特徴とする請求項 1 記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【請求項 3】

数平均分子量が 500 ~ 100,000 であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【請求項 4】

有機ケイ素化合物 (1)、有機ケイ素化合物 (2) 及び有機ケイ素化合物 (3) におけるアルコキシ基の全てを加水分解共縮合するのに必要な理論量以上の水を存在させて加水分解共縮合させてなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかの請求項に記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

30

【請求項 5】

樹脂末端シラノール基をトリメチルシリル化してなる請求項 1 ~ 4 の何れかの請求項に記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れかの請求項に記載のケイ素系アルカリ可溶性樹脂に光酸発生剤を配合してなる感光性アルカリ可溶性樹脂組成物。

【請求項 7】

上記一般式 (1) で表される有機ケイ素化合物 (1)、上記一般式 (2) で表される有機ケイ素化合物 (2) 及び上記一般式 (3) で表される有機ケイ素化合物 (3) とを加水分解共縮合するに際して、有機ケイ素化合物 (2) 及び有機ケイ素化合物 (3) の仕込み割合を、有機ケイ素化合物 (1) の 1 モル当たり、0.01 ~ 10 モルとするケイ素系アルカリ可溶性樹脂の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 t -ブチルエステルを有するアルコキシシラン、3 官能以上の多官能アルコキシシランおよびヘキサフルオロカルビノール基を有するアルコキシシランの加水分解共縮合を用いて調製される、感光性を有するアルカリ可溶性樹脂に関する。

50

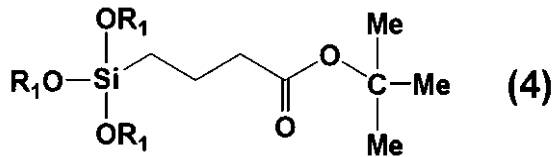
【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

下記一般式（４）で表される有機ケイ素化合物の加水分解縮合物は、Loyらにより報告されている（非特許文献１）。

【 0 0 0 3 】

【化４】



10

【 0 0 0 4 】

（式中、R 1 は、炭素数 1 または 2 のアルキル基を示す）

【 0 0 0 5 】

しかし、上記一般式（４）で表される有機ケイ素化合物は、縮合速度が遅く、製膜性を有する程度に縮合させるには 1 週間以上の縮合時間を要する。従って、上記一般式（４）で表される有機ケイ素化合物単独では、成膜材料の原料として実用的でなく、工業的な面を考えると、より短時間で縮合させることができる材料が望まれている。

20

一方、ヘキサフルオロカルビノール基を有するケイ素系アルカリ可溶性樹脂として、種々の樹脂が知られている（例えば、特許文献 1、特許文献 2）。

【 0 0 0 6 】

【非特許文献 1】

マクロモレキュールズ（Macromolecules）, 2002, 35, P2452-2454。

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 5 5 4 5 6 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 7 号公報

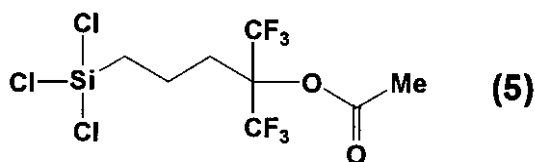
【 0 0 0 7 】

30

しかし、これらの樹脂の製法では、下記化合物（５）の加水分解縮合を利用している。これは、トリクロロシリル基を加水分解性基として用いているため、ヘキサフルオロカルビノール基を保護する必要があるためである。

【 0 0 0 8 】

【化５】



40

【 0 0 0 9 】

また、塩素が問題となり易い分野で生成物を用いる場合には、生成物における塩素の含有率を極めて小さくする必要があり、原料の取り扱いにも注意を要する。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記一般式（４）で表される有機ケイ素化合物の縮合速度が遅い点を克服すると共に、アルカリ可溶性基を含むクロロシラン類を用いて合成される従来の樹脂の問題点、即ち以下の 2 点を解消したケイ素系アルカリ可溶性樹脂を提供するものである。

50

- ・ 目的の樹脂を得るには、脱ハロゲン化工程が必要である。
- ・ ヘキサフルオロカルピノール基の保護および脱保護反応が必要であり、工程が複雑である。

【 0 0 1 1 】

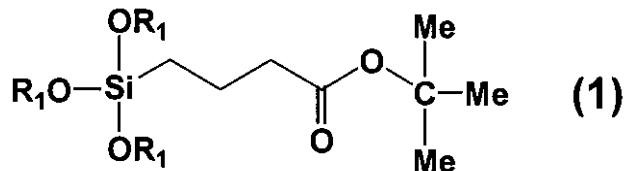
【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式（１）で表される有機ケイ素化合物（１）、下記一般式（２）で表される有機ケイ素化合物（２）及び下記一般式（３）で表される有機ケイ素化合物（３）とを加水分解共縮合してなるケイ素系アルカリ可溶性樹脂である。

【 0 0 1 2 】

【化６】

10



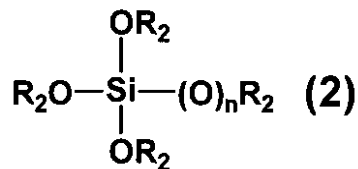
【 0 0 1 3 】

（式中、 R_1 は、炭素数１から３のアルキル基を示し、３個のアルキル基は互いに同一であっても異なっても良い。）

20

【 0 0 1 4 】

【化７】



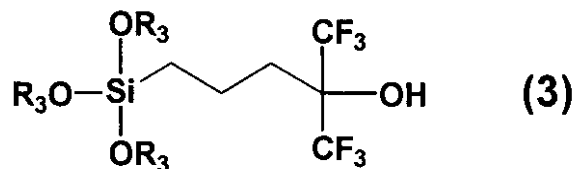
【 0 0 1 5 】

（式中、 R_2 は、炭素数１から３のアルキル基を示し、４個のアルキル基は互いに同一であっても異なっても良い。 n は０又は１である。）

30

【 0 0 1 6 】

【化８】



40

【 0 0 1 7 】

（式中、 R_3 は、炭素数１から３のアルキル基を示し、３個のアルキル基は互いに同一であっても異なっても良い。）

以下、本発明について詳述する。

【 0 0 1 8 】

【発明実施の形態】

「アルコキシシラン」

上記一般式（１）、一般式（２）および一般式（３）における R_1 、 R_2 および R_3 は、炭素数１から３のアルキル基である。その中でも、原料が得易く、合成が容易なことから、

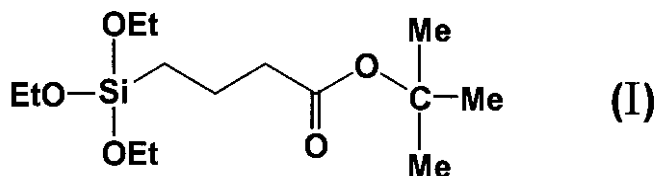
50

一般的にエチル基が好ましい。

最も好ましい有機ケイ素化合物(1)は、以下の構造式で示される化合物(I)(以下、TESStBuと略す)である。

【0019】

【化9】



10

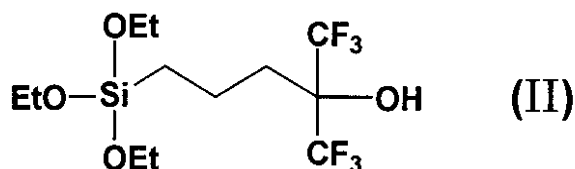
【0020】

最も好ましい有機ケイ素化合物(2)は、テトラエトキシシランである。

最も好ましい有機ケイ素化合物(3)は、以下の構造式で示される化合物(II)(以下、TESHFC-OHと略す)である。

【0021】

【化10】



20

【0022】

「ケイ素系アルカリ可溶性樹脂」

本発明のケイ素系アルカリ可溶性樹脂は、例えば次のようにして製造することができる。樹脂骨格を形成させる有機ケイ素化合物(1)、有機ケイ素化合物(2)、有機ケイ素化合物(3)、触媒、水及び溶媒を反応器に加え、これらを攪拌することにより、ベース樹脂が得られる。

30

【0023】

好ましい触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸及び酢酸等の酸触媒、並びに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等がある。

好ましい溶媒としては、水、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及びブタノール等の極性溶媒、並びにヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム及び塩化メチレン等の非極性溶媒がある。

【0024】

有機ケイ素化合物(2)及び有機ケイ素化合物(3)の好ましい仕込み割合は、各々、有機ケイ素化合物(1)1モル当たり0.01~10モルであり、より好ましくは、0.01~4モルであり、最も好ましくは、0.1~3モルである。もし、有機ケイ素化合物(2)の仕込み割合を有機ケイ素化合物(1)の1モル当たり10モルより大きくすると、これらの加水分解共縮合物はゲル化物となってしまう恐れがある。

40

【0025】

有機ケイ素化合物(1)、有機ケイ素化合物(2)及び有機ケイ素化合物(3)の加水分解共縮合を行う際、これらの化合物におけるアルコキシ基の全てを加水分解共縮合するのに必要な理論量以上の水を存在させることが好ましい。

【0026】

50

樹脂末端にフリーのシラノール基が残る場合、予期せぬ反応が起こることを防止するため、フリーのシラノールの水素を保護基で置換しておくことが望ましい。

【0027】

好ましい保護基として、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、ジシクロヘキシルメチルシリル基、シクロヘキシルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリビニルシリル基、ジビニルメチルシリル基及びジメチルビニルシリル基等がある。

フリーのシラノール基をトリメチルシリル基で保護する場合、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)等のシランカップリング剤で処理することにより、容易にトリメチルシリル化することができる。

10

好ましいシランカップリング剤としては、1,1,1,3,3,3-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、ヘプタメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、トリス(トリメチルシリル)アミン、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジフェニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルフェニルシラン、トリメチルシラノール及び*t*-ブチルアミノトリメチルシラン等のアミノシラン類並びにシラノール類がある。

【0028】

上記のように十分な水を存在させて加水分解共縮合を行い、樹脂末端に生成したフリーのシラノール基を保護することにより、原料として仕込んだ三種類の有機ケイ素化合物を完全に反応させることができ、安定な樹脂として組成を制御することができる。

20

【0029】

ケイ素系アルカリ可溶性樹脂の好ましい数平均分子量は、500~100,000である。本発明において、有機ケイ素化合物(2)、有機ケイ素化合物(3)を併用することにより、成膜性を有するケイ素系アルカリ可溶性樹脂を短時間で合成することができる。

【0030】

本発明の樹脂は、酸性またはアルカリ性で放置されると、予期せぬ反応が起こることがあるので、所定の合成反応が終了した後、十分に水洗し、樹脂のpHをほぼ中性にすることが好ましい。

30

【0031】

〔光酸発生剤の配合と成膜化〕

本発明のケイ素系アルカリ可溶性樹脂に光酸発生剤を配合することにより、本発明の樹脂に感光性を付与することができる。

好ましい光酸発生剤としては、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩等のオニウム塩、ベンジルトシレート、ベンジルスルホネート等のスルホン酸エステル、ジプロモビスフェノールA、トリスジプロモプロピルイソシアヌレート等のハロゲン類が例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0032】

光酸発生剤の好ましい添加量は、ケイ素系アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して0.1~20重量部であるのが好ましく、添加量がこれより少ないと実用的な光感度が得られないことがあり、これより多い場合には膜質や解像性が低下することがある。

40

【0033】

成膜材料として用いるには、通常、本発明の樹脂に溶剤を配合する。好ましい溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、*n*-ブチルエーテル、メチルイソブチルケトン等がある。

【0034】

光酸発生剤及び溶剤を配合したケイ素系アルカリ可溶性樹脂を被加工基板上に塗布する場合、スピンコート法が使用可能である。塗布膜厚は、0.01~1.0 μ mが好ましい。

【0035】

50

〔露光 - 現像工程〕

光酸発生剤を含有したケイ素系アルカリ可溶性樹脂は、露光により光酸発生剤から発生する酸触媒により、樹脂中の保護基である *t* - ブチル基が脱保護し、アルカリ可溶性が発現する。露光後さらに加熱することにより、脱保護反応が促進される。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

本発明によって、簡便な製法にて、組成の明確なケイ素系アルカリ可溶性樹脂が提供される。

本発明の樹脂を得る製造工程では、クロロシラン類を用いないため、脱ハロゲン化工程を省略することができる。また、ヘキサフルオロカルビノール基の保護および脱保護反応を省略することができる結果、本発明の樹脂は簡便な工程管理により合成可能になった。

また、有機ケイ素化合物 (1)、有機ケイ素化合物 (2)、有機ケイ素化合物 (3) からなる三種類の原料の仕込み比により樹脂の組成が決定されるため、樹脂組成の設計を容易に行うことができる。

また、末端シラノール基を保護しているため、経時に対しても安定であり、樹脂末端の架橋によるゲル化 (不溶化) を抑制することができる。

本発明のケイ素系アルカリ可溶性樹脂は、化学増幅型レジストのレジスト樹脂としても有用である。露光部の官能基が脱保護することにより、フリーのカルボン酸が生成し、優れたアルカリ可溶性を発現する。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

以下、本発明を参考例および実施例によって具体的に説明する。

以下、本発明のケイ素系アルカリ可溶性樹脂をベース樹脂と略す。

【 0 0 3 8 】

〔ベース樹脂の合成〕

実施例 1

磁気攪拌子を備えた反応器に TEstBu (75g、245mmol)、テトラエトキシシラン (51g、245mmol)、TESHFC-OH (9.0g、24.5 mmol)、1.5%塩酸水溶液 (27.6 g)、アセトン (60g) を加え、室温にて 1 2 時間攪拌した。GPCを用いて、TEStBu、テトラエトキシシランおよびTESHFC-OHが完全に消費されていることを確認した。減圧下にて、溶媒および揮発成分を留去し、ジイソプロピルエーテル (90g) を加えた。1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (HMDS) (39.6g、244.8mmol) をゆっくり加え、樹脂中の残存シラノールをトリメチルシリル化させた。室温にて 2 時間攪拌後、減圧下、揮発成分と過剰のHMDSを留去した。ジイソプロピルエーテル (90g)、水 (150g) を加え、水層が中性になるまで水洗した。有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、ベース樹脂を合成した (43g、69%)。分子量 : Mn = 7100、Mw/Mn = 2.2

この樹脂について、270MHzの¹H-NMRの測定を行ったところ、第 1 図のスペクトルを得た。値とその帰属は第 1 表のとおりであった。これにより得られた樹脂は、*t* - ブチルエステル、ヘキサフルオロカルビノールを含有するケイ素樹脂であることが確認できた。

【 0 0 3 9 】

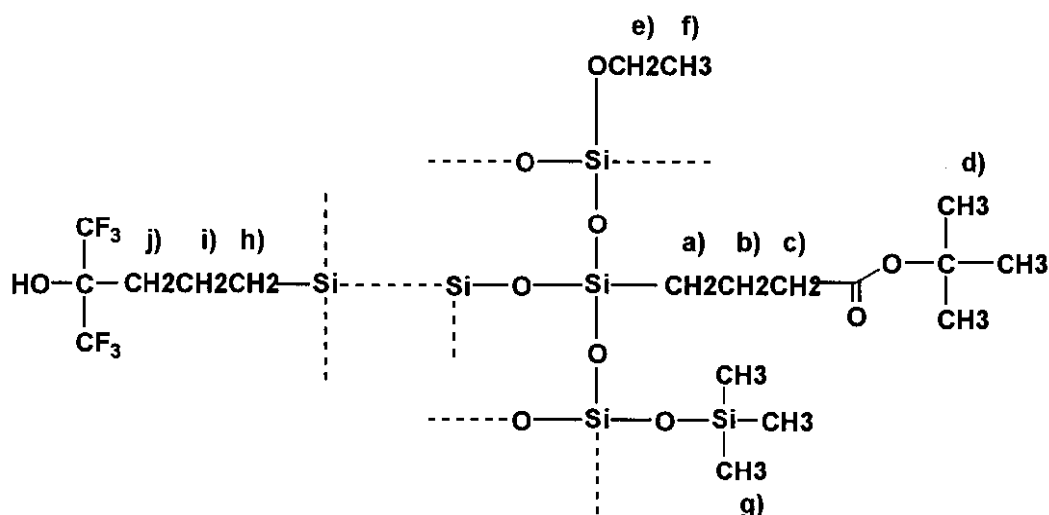
【表 1】

第 1 表

測定法	δ (ppm)	帰 属
NMR	0. 1	g)
	0. 6	a), h)
	1. 2	f)
	1. 4	d)
	1. 7	b), i)
	1. 9	j)
	2. 2	c)
	3. 8	e)

【 0 0 4 0 】

【化 1 1】



【 0 0 4 1 】

实施例 2

磁気攪拌子を備えた反応器にTESBu (75g、245mmol)、テトラエトキシシラン (51g、245mmol)、TESHFC-OH (18.0g、49.0 mmol)、1.5%塩酸水溶液(27.6 g)、アセトン(60g)を加え、室温にて12時間攪拌した。GPCを用いて、TESBu、テトラエトキシシランおよびTESHFC-OHが完全に消費されていることを確認した。減圧下にて、溶媒および揮発成分を留去し、ジイソプロピルエーテル(90g)を加えた。1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (HMD S) (39.6g、244.8mmol)をゆっくり加え、樹脂中の残存シラノールをトリメチルシリル化させた。室温にて2時間攪拌後、減圧下、揮発成分と過剰のHMDSを留去した。ジイソプロピルエーテル(90g)、水(150g)を加え、水層が中性になるまで水洗した。有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、ベース樹脂を合成した(27g、43%)。分子量：Mn = 6100、Mw/Mn = 1.9

【 0 0 4 2 】

实施例 3

磁気攪拌子を備えた反応器にTESStBu (2.5g、8.16 mmol)、テトラエトキシシラン (3.4 g、16.3 mmol)、TESHFC-OH (0.30g、0.82 mmol)、1.5%塩酸水溶液(0.92 g)、アセトン(2.0g)を加え、室温にて12時間攪拌した。GPCを用いて、TESStBu、テトラエトキシシランおよびTESHFC-OHが完全に消費されていることを確認した。ジイソプロピルエーテル(15g)を加え、硫酸マグネシウムを加え、1.5時間放置した。減圧下にて、溶媒および揮発成分を

留去し、ジイソプロピルエーテル(15g)を加えた。1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)(1.32g、8.16mmol)をゆっくり加え、樹脂中の残存シラノールをトリメチルシリル化させた。室温にて2時間攪拌後、減圧下、揮発成分と過剰のHMDSを留去した。ジイソプロピルエーテル(15g)、水(20g)を加え、水層が中性になるまで水洗した。有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、ベース樹脂を合成した(0.88g、34%)。分子量：Mn = 7700、Mw/Mn = 5.8

【0043】

〔光酸発生剤の配合と製膜化〕

実施例4

実施例1にて合成したベース樹脂(1.0g)にMIBK(15.6g)を加え、6wt%のMIBK溶液を調製した。調製したベース樹脂の6wt%MIBK溶液にトリフェニルスルホニウムトリプレート(0.05g)を加え、溶解させた。この溶液を0.5mLシリンジに取り、3インチシリコンウエハーにスピンコートした(スピンコート条件：2500rpm、10秒)。スピンコートしたシリコンウエハーをホットプレートで、110℃、2分バークし、溶媒を揮発させた。膜厚は、0.27μmであった。

【0044】

〔露光 - 現像工程〕

実施例5

実施例4にて調製したシリコンウエハーにマスクを設置し、UV(254nm)を用いて露光した(17mJ/cm²)。シリコンウエハーを110℃、2分バークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキッド(TMAH)溶液に浸漬させた(室温、2分)。シリコンウエハーを水洗し、露光部分がアルカリ可溶性を示したことを目視にて確認した。

【0045】

比較例1(テトラエトキシシランが存在しない場合)

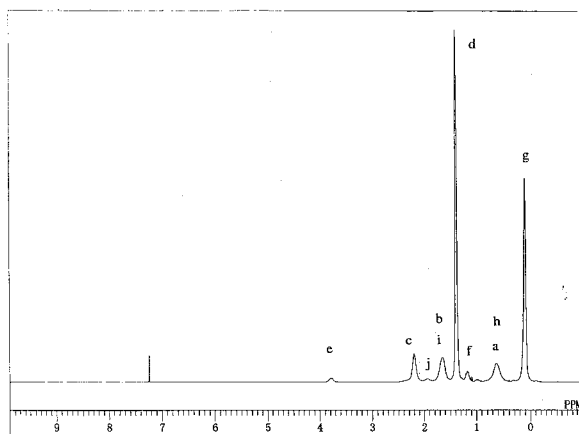
磁気攪拌子を備えた反応器にTESStBu(75g、245mmol)、TESHFC-OH(9.0g、24.5mmol)、1.5%塩酸水溶液(27.6g)、アセトン(60g)を加え、室温にて12時間攪拌した。GPCを用いて、TESStBu、テトラエトキシシランおよびTESHFC-OHが完全に消費されていることを確認した。減圧下にて、溶媒および揮発成分を留去し、ジイソプロピルエーテル(90g)を加えた。1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)(39.6g、244.8mmol)をゆっくり加え、樹脂中の残存シラノールをトリメチルシリル化させた。室温にて2時間攪拌後、減圧下、揮発成分と過剰のHMDSを留去した。ジイソプロピルエーテル(90g)、水(150g)を加え、水層が中性になるまで水洗した。有機層を回収し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下、溶媒を留去し、ベース樹脂を合成した(40g、84%)。分子量：Mn = 1300、Mw/Mn = 1.2

実施例5と同様に、得られたベース樹脂の成膜を試みたが、ハジキが多く、成膜が困難であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は実施例1で得られた各生成物の¹H-NMRスペクトルを示す。

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 4 - 1 0 6 5 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 6 1 8 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 5 4 4 1 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 5 5 4 5 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 0 5 1 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07F 7/00- 7/30

C08G 77/00-77/62

G03F 7/00- 7/42

CA(STN)

REGISTRY(STN)