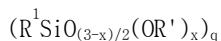
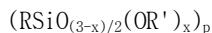
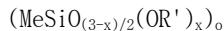
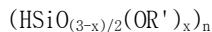
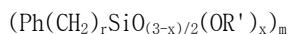

	(19) 대한민국특허청(KR)	(11) 공개번호 10-2011-0096063
	(12) 공개특허공보(A)	(43) 공개일자 2011년08월26일
(51) Int. Cl.	(71) 출원인 다우 코닝 코포레이션 미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 웨스트 살츠 버그 로드 2200 피.오.박스 994	
C08G 77/04 (2006.01) C08G 77/442 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)	(72) 발명자 푸, 펭-페이 미국 48642 미시간 미들랜드 레드핀 썬클 5004 모이어, 에릭 미국 48642 미시간 미들랜드 안드레 스트리트 4500 야클, 크레이그 미국 48640 미시간 미들랜드 엔도어 181	
(21) 출원번호 10-2011-7015675	(74) 대리인 남상선	
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년10월19일 심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자 2011년07월07일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/061125		
(87) 국제공개번호 WO 2010/068336 국제공개일자 2010년06월17일		
(30) 우선권주장 61/121,352 2008년12월10일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 실세스퀴옥산 수지**(57) 요 약**

본 발명은 반사방지 코팅에 유용한 실세스퀴옥산 수지에 관한 것이고, 여기서 실세스퀴옥산 수지는 하기 단위를 포함한다:

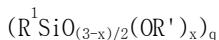
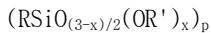
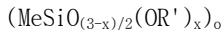
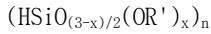
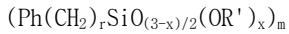


상기 단위에서, Ph는 폐닐기이고, Me는 메틸기이며; R'는 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는 탄화수소기이고; R은 카르복실산기, 카르복실산 형성기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고; R¹은 치환된 폐닐기, 에스테르기, 폴리에테르기; 메르캅토기, 황-함유 유기 작용기, 히드록실 생성기, 아릴 셀룰산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택되고; r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; x는 0, 1 또는 2의 값을 지니며; 이 때 수지에서 m은 0 내지 0.90의 값을 지니고; n은 0.05 내지 0.99의 값을 지니며; o는 0 내지 0.95의 값을 지니고; p는 0.01 내지 0.5의 값을 지니고; q는 0 내지 0.5의 값을 지니고; m + n + o + p + q ≈ 1이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단위를 포함하는 실세스퀴옥산 수지:



상기 단위에서, Ph는 폐닐기이고, Me는 메틸기이며; R'은 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는 탄화수소기이고; r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; x는 0, 1 또는 2의 값을 지니며; 이 때 수지에서 m은 0 내지 0.90의 값을 지니고; n은 0.05 내지 0.99의 값을 지니며; o는 0 내지 0.95의 값을 지니고; p는 0.01 내지 0.5의 값을 지니고; q는 0 내지 0.5의 값을 지니고; m + n + o + p + q ≈ 1이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 m이 0.05 내지 0.25의 값을 지니고, 상기 n이 0.15 내지 0.80의 값을 지니고, 상기 o가 0.25 내지 0.80의 값을 지니고, 상기 p가 0.015 내지 0.35의 값을 지니고, 상기 q가 0 내지 0.15의 값을 지니는 수지.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 R'가 H인 수지.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 R이 화학식 $-R^2C(O)OH$ (여기에서, R^2 는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬렌기로부터 선택된다)를 지니는 카르복실산기인 수지.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 R이 화학식 $-R^2C(O)OR^3$ (여기에서, R^2 는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬렌기로부터 선택되고 R^3 는 보호기이다)를 지니는 카르복실산 형성기인 수지.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 R이 카르복실산기와 카르복실산 형성기의 혼합물인 수지.

청구항 7

제 5항에 있어서, 상기 보호기가 t-부틸, 트리메틸실릴, 무수물기, 메틸티오메틸 에스테르, 벤질옥시메틸 에스테르, 디페닐메틸 에스테르, 및 p-메톡시벤질 에스테르로부터 선택되는 수지.

청구항 8

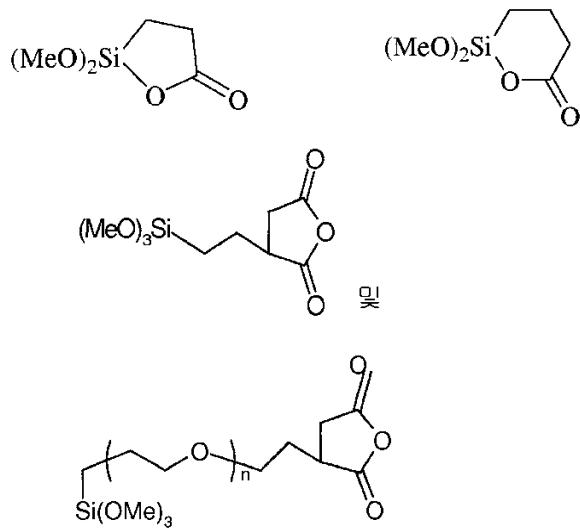
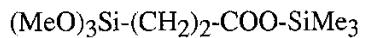
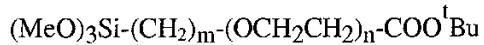
0 내지 90 몰%의 $Ph(CH_2)_rSiX_3$, 5 내지 99 몰%의 $HSiX_3$, 0 내지 95 몰%의 $MeSiX_3$, 1 내지 95 몰%의 $RSiX_3$, 및 0 내지 50 몰%의 R^1SiX_3 를 포함하는 실란 반응물의 혼합물 (A) (단, 실란 반응물의 합은 100 몰%이다); 및

상기 실란 반응물 중의 X의 몰 당 0.5 내지 2몰의 물 (B)를 유기 용매에서 반응시키는 것을 포함하여, 실세스퀴옥산 수지를 생산하는 방법으로서,

상기 Ph는 페닐기이고, 상기 Me는 메틸기이며, 상기 R은 카르복실산기, 카르복실산 형성기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고; 상기 R¹은 치환된 페닐기, 에스테르기, 폴리에테르기; 메르캅토기, 황-함유 유기 작용기, 히드록실 생성기, 아릴 셀론산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택되고; 상기 r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; 상기 X는 가수분해가능한 기인, 실세스퀴옥산 수지를 생산하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 RSiX_3 가 하기 화학식으로부터 선택되는 방법:



상기 식에서, Me는 메틸기이고, ^tBu는 t-부틸기이고, m은 2 또는 3의 값을 지니고, n은 1 내지 10의 값을 지닌다.

청구항 10

제 8항에 있어서, (A) + (B)의 중량에 기초하여 0.05 내지 1 wt%의 촉매가 추가로 존재하는 방법.

청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 유기 용매가 (A) + (B)의 중량에 기초하여 1 내지 99 wt%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 12

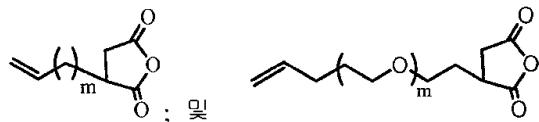
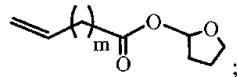
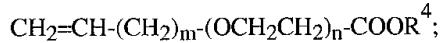
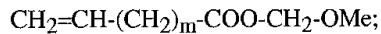
제 11항에 있어서, 상기 유기 용매가 포화된 지방족, 시클로지방족, 방향족, 에테르, 케톤, 할로겐 치환된 알칸, 할로겐화된 방향족, 에스테르 및 실리콘으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

카르복실레이트 올레핀을 전이 금속 촉매의 존재하에 Si-H 함유 실세스퀴옥산 수지 상으로 그래프팅(grafting)하는 것을 포함하여, 실세스퀴옥산 수지를 생산하는 방법.

청구항 14

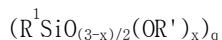
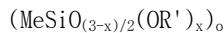
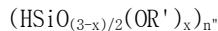
제 13항에 있어서, 상기 카르복실레이트 올레핀이 하기 화학식으로부터 선택되는 방법:



상기 식에서, R^4 는 $t\text{Bu}$, SiMe_3 , Si^tBuMe_2 , 또는 CPh_3 으로부터 선택되고; m 은 0 내지 8이다.

청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 Si-H 함유 실세스퀴옥산 수지가 하기 단위를 포함하는 방법:



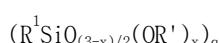
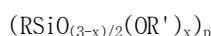
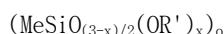
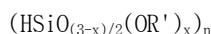
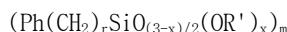
상기 단위에서, Ph는 페닐기이고, Me는 메틸기이며; R' 는 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는 탄화수소기이고; R^1 은 치환된 페닐기, 에스테르기, 폴리에테르기; 메르캅토기, 황-함유 유기 작용기, 히드록실 생성기, 아릴 살포산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택되고; r 은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; x 는 0, 1 또는 2의 값을 지니며; 이 때 수지에서 m 은 0 내지 0.90의 값을 지니고; n '은 0.10 내지 1의 값을 지니며; o 는 0 내지 0.95의 값을 지니고; q 는 0 내지 0.5의 값을 지니고; $m + n' + o + q \approx 1$ 이다.

청구항 16

제 16항에 있어서, 상기 전이 금속 촉매가 백금 촉매인 방법.

청구항 17

하기 단위를 포함하는 실세스퀴옥산 수지 (i):



(상기 단위에서, Ph는 페닐기이고, Me는 메틸기이며; R' 는 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는

탄화수소기이고; R은 카르복실산기, 카르복실산 형성기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고; R¹은 치환된 폐닐기, 에스테르기, 폴리에테르기; 메르캅토기, 흥-함유 유기 작용기, 히드록실 생성기, 아릴 셀프산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택되고; r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; x는 0, 1 또는 2의 값을 지니며; 이 때 수지에서 m은 >0 내지 0.90의 값을 지니고; n은 0.05 내지 0.99의 값을 지니며; o는 0 내지 0.95의 값을 지니고; p는 0.01 내지 0.5의 값을 지니고; q는 0 내지 0.5의 값을 지니고; m + n + o + p + q ≈ 1이다); 및

용매 (ii)를 포함하는 반사방지 코팅(ARC) 조성물.

청구항 18

제 17항에 있어서, ARC 조성물의 총 중량에 기초하여 10 내지 99.9 wt%의 용매가 존재하는 ARC 조성물.

청구항 19

제 17항에 있어서, 상기 용매가 1-메톡시-2-프로판올, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에틸 아세테이트 감마-부티로락톤, 및 시클로헥사논으로부터 선택되는 ARC 조성물.

명세서

배경기술

[0001]

포토리소그래피(photolithography) 공정에서, 포토레지스트(photoresist)를 UV 광에 노출시키는 것은 고해상도 이미지를 얻는데 있어서 중요한 단계이다. 반도체 산업에서는 보다 작은 피처 크기(feature size)에 대한 지속적인 요구와 함께, 매우 최근에 193 nm의 광 리소그래피(optical lithography)가 sub-100 nm 피처를 지니는 디바이스를 생산하기 위한 기술인 것으로 알려졌다. 그러한 더 짧은 파장의 광의 사용은 포토레지스트를 통과한 빛을 흡수함에 의해 포토레지스트 스윙 커브(swing curve)를 꺾고 기판 상의 반사를 감소시키기 위한 바닥 반사방지 코팅(bottom antireflective coating, BARC)을 필요로 한다. 시판되는 반사방지 코팅은 유기 및 무기 기재 물질 둘 모두로 구성된다. 통상적으로, 양호한 내식성을 나타내는 무기 ARC는 CVD 기재이고 극단적인 저형의 모든 집약적 불이익을 당하기 쉬운 반면, 유기 ARC 물질은 스핀-온(spin-on) 공정에 의해 도포되고 탁월한 채움(fill) 및 평탄화(planarization) 속성을 지니나 유기 포토레지스트에 좋지 않은 식각 선택성을 지닌다. 결과적으로, 유기 및 무기 ARC의 조합된 이점을 제공하는 물질이 매우 요구된다.

[0002]

이와 관련하여, 본 발명자들은 특정 폐닐-수소화물 기재 실세스퀴옥산 수지가 193 nm 광에 대해 탁월한 반사방지 코팅 특성을 나타내는 것을 최근에 발견하였다. 바닥 반사방지 코팅(BARC) 물질이 활성화 방사선의 반사를 효과적으로 감소시킬 수 있을지도, 위에 있는 포토레지스트 및/또는 밑에 있는 기판을 손상시키지 않으며 BARC 물질을 제거하는 것은 매우 어려운 일이었다. BARC를 제거하는 통상적인 공정은 플라즈마 식각 공정에 의한 것이다. 그러나, 플라즈마 식각은 종종 포토레지스트 층을 얇게 한다. 결과적으로, 포토레지스트 층 상의 패턴이 파괴될 수 있거나 기판 층으로 이송할 수 없게 된다. 플라즈마 식각은 또한 기판을 손상시켜 최종 디바이스의 성능에 영향을 줄 수 있다. 게다가, BARC 물질을 제거하기 위한 추가의 식각 단계는 포토리소그래피 실시에 있어서 비용 및 공정의 복잡성을 증가시킨다. 따라서, 플라즈마 식각 이외의 수단에 의해 제거될 수 있는 반사방지 코팅 물질을 확보할 것이 요망된다.

발명의 내용

[0003]

본 발명은 포토리소그래피용 반사방지 코팅 층으로서 유용한 실세스퀴옥산 수지에 관한 것이다. 본 발명은 보다 구체적으로 카르복시 부분을 함유하는 실세스퀴옥산 물질에 관한 것이다. 카르복시 작용성 실세스퀴옥산 수지는 양호한 스핀-온 필름을 형성하며 PGMEA, 2-헵토넨과 같은 유기 용매에 내성이거나, 250°C 또는 그 미만에서 경화될 때 현상액-가용성이다. 추가로, 카르복실 작용 실세스퀴옥산 수지로부터 생산된 Si-부화(rich) ARC가 양호한 건식-식각 내성을 나타낸다.

[0004]

발명의 개요

[0005]

본 발명은 반사방지 코팅에 유용한 카르복실 작용성 실세스퀴옥산 수지에 관한 것이며, 여기서 실세스퀴옥산 수지는 하기 단위를 포함한다:

- [0006] $(Ph(CH_2)_rSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_m$
- [0007] $(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_n$
- [0008] $(MeSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_o$
- [0009] $(RSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_p$
- [0010] $(R^1SiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_q$
- [0011] 상기 단위에서, Ph는 폐닐기이고, Me는 메틸기이며; R'는 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는 탄화수소기이고; R은 카르복실산기, 카르복실산 형성기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고; R¹은 치환된 폐닐기, 에스테르기, 폴리에스테르기; 메르캅토기, 황-함유 유기 작용기, 히드록실 생성기, 아릴 셀폰산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택되고; r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; x는 0, 1 또는 2의 값을 지니며; 이 때 수지에서 m은 0 내지 0.95의 값을 지니고; n은 0.05 내지 0.95의 값을 지니며; o는 0 내지 0.95의 값을 지니고; p는 0.05 내지 0.5의 값을 지니고; q는 0 내지 0.95의 값을 지니고; m + n + o + p + q ≈ 1이다. 이러한 수지들이 반사방지 코팅에 사용될 때, 경화된 필름은 양호한 용매 내성 (즉, PGMEA)을 나타내고 에칭(etching), 습식 디벨롭핑(wet developing), 습식 스트리핑(wet stripping) 등을 포함하는 다양한 수단에 의해 제거될 수 있다.
- [0012] 발명의 상세한 설명
- [0013] 반사방지 코팅을 형성하는데 유용한 실세스퀴옥산 수지는 하기 단위를 포함한다:
- [0014] $(Ph(CH_2)_rSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_m$
- [0015] $(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_n$
- [0016] $(MeSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_o$
- [0017] $(RSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_p$
- [0018] $(R^1SiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_q$
- [0019] 상기 단위에서, Ph는 폐닐기이고, Me는 메틸기이며; R'는 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는 탄화수소기이고; R은 카르복실산기, 카르복실산 형성기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고; R¹은 치환된 폐닐기, 에스테르기, 폴리에스테르기; 메르캅토기, 황-함유 유기 작용기, 히드록실 생성기, 아릴 셀폰산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택되고; r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; x는 0, 1 또는 2의 값을 지니며; 이 때 수지에서 m은 0 내지 0.90의 값을 지니고; n은 0.05 내지 0.99의 값을 지니며; o는 0 내지 0.95의 값을 지니고; p는 0.01 내지 0.5의 값을 지니고; q는 0 내지 0.5의 값을 지니고; m + n + o + p + q ≈ 1이다. 통상적으로, m은 0.05 내지 0.25, 대안적으로 0.05 내지 0.15의 값을 지닌다. 통상적으로, n은 0.15 내지 0.80, 대안적으로 0.2 내지 0.75의 값을 지닌다. 통상적으로, o는 0.25 내지 0.80, 대안적으로 0.4 내지 0.75의 값을 지닌다. 통상적으로, p는 0.015 내지 0.35, 대안적으로 0.025 내지 0.25의 값을 지닌다. 통상적으로, q는 0 내지 0.15, 대안적으로 0 내지 0.1의 값을 지닌다.
- [0020] R'는 독립적으로 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는 탄화수소기이다. R'는 H, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필 및 부틸로 예시될 수 있다.
- [0021] 수지에서 R은 카르복실산기, 카르복실산 형성기 또는 이들의 혼합물이다. 카르복실산기의 예는 일반식 $-R^2C(O)OH$ (여기에서, R²는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬렌기로부터 선택된다)의 것들이다. 카르복실산 형성기의 예는 일반식 $-R^2C(O)OR^3$ (여기에서, R²는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 알킬렌기로부터 선택되고 R³는 보호기이다)의 것들이다. 보호기는 산성 조건하에 제거되어 상용하는 카르복실산기를 생성하는 유기기 또는 실릴기이다. 보호기는 t-부틸, 트리메틸실릴, 무수물기, 메틸티오메틸 에스테르, 벤질옥시메틸 에스

테르, 디페닐메틸 에스테르, p-메톡시벤질 에스테르 등으로 예시될 수 있으나 이로 제한되지 않는다. 다수의 보호기가 문헌["Protective groups in organic synthesis" by Greene and Wuts, 3rd Edition, page369-453]에 개시되어 있다.

[0022] R^1 은 치환된 페닐기, 에스테르기, 폴리에테르기; 메르캅토기, 황-함유 유기 작용기, 히드록실 생성기, 아릴 철폰산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택된다. 치환된 페닐기는 하나 이상의 HO-, MeO-, Me-, Et- C1- 및/또는 다른 치환기를 함유한다. 에스테르기는 하나 이상의 에스테르 작용기를 함유하는 임의의 유기 치환기일 수 있다. 본 명세서에서 유용한 에스테르기의 예는 $-(CH_2)_2-O-C(O)Me$ 및 $-(CH_2)_2-C(O)-OMe$ 이다. 폴리에테르기는 산소 원자를 통해 연결된 탄화수소 단위를 지니는 유기 치환기이며, 비제한적으로 하기 구조식 $-(CH_2)_a[O(CH_2)_b]_cOR^4$ (여기에서, a는 2 내지 12이고; b는 2 내지 6이고; c는 2 내지 200이고; R은 H, 알킬, 또는 다른 유기기이다)으로 표시된다. 본 명세서에서 유용한 폴리에테르기의 예는 $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)c-OMe$, $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)c-OH$ 및 $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_7-OAc$ 및 $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)c-OC(O)Me$ 이다. 메르캅토기는 일반식 $HS(CH_2)_d-$ (여기에서, d는 1 내지 18의 값이다)를 지니고, 예를 들어 메르캅토프로필, 메르캅토에틸, 및 메르캅토메틸이다. 아릴 철폰산 에스테르기는 화학식 $R^5O-SO_2-Ph-(CH_2)_r-$ (여기에서, R^5 는 수소 원자, 지방족기 또는 방향족기이고 r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값이다)을 지닌다. 아릴 철폰산 에스테르기는 비제한적으로 $HO-SO_2-Ph-(CH_2)_r-$ 또는 $(CH_3)_2CHO-SO_2-Ph-(CH_2)_r-$ 로 예시될 수 있다. 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기는 비제한적으로 알케닐기, 예를 들어 비닐 및 알릴; 에폭시기, 예를 들어 글리시도시프로필기 및 에폭시시클로헥산기; 아크릴레이트기, 예를 들어 메타크리옥시프로필기, 아크릴옥시프로필 등으로 예시될 수 있다.

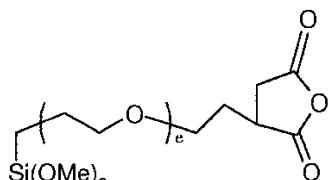
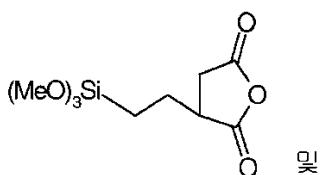
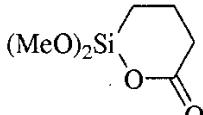
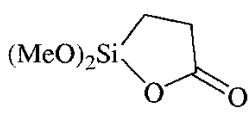
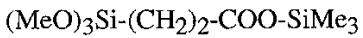
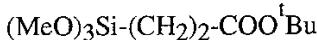
[0023] 실세스퀴옥산 수지를 생산하는 통상적인 방법은 가수분해 및 적합한 할로 또는 알콕시 실란의 축합을 포함한다. 일례는 가수분해 및 페닐트리클로로실란, 트리클로로실란, 카르복실산 또는 카르복실산 형성기를 지니는 실란, 메틸트리클로로실란 및 임의로 다른 유기작용성 트리클로로실란의 혼합물의 축합이다. 이러한 방법에 의해, 잔여 -OH 및/또는 -OR'이 불완전 가수분해 또는 축합의 결과로서 실세스퀴옥산 수지에 남아 있을 수 있다. 실세스퀴옥산 중의 -OR' 기를 함유하는 단위의 총량이 40 몰%를 초과하면 겔화 및 수지의 불안정이 나타날 수 있다. 통상적으로, 실세스퀴옥산 수지는 6 내지 38 몰%, 대안적으로 5 몰% 미만, 대안적으로 1 몰% 미만의 -OR' 기 함유 단위를 함유한다.

[0024] 실세스퀴옥산 수지는 RI 검출 및 폴리스티렌 표준을 적용한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정시 500 내지 200,000의 범위, 대안적으로 500 내지 100,000의 범위, 대안적으로 700 내지 30,000의 범위의 중량 평균 분자량(Mw)을 지닌다.

[0025] 실록산 수지를 제조하는 방법은 $HSiX_3$, 및 $RSiX_3$, 및 임의로 $MeSiX_3$, $Ph(CH_2)_rSiX_3$, 및 R^1SiX_3 을 포함하는 실란 반응물들의 혼합물 (A)를 물 (B)와 유기 용매에서 반응시키는 것을 포함한다 (여기에서, X는 Cl, Br, $CH_3CO_2^-$, 알콕시기 -OR', 또는 다른 가수분해가능한 기로부터 독립적으로 선택된 가수분해가능한 기이다). 본 명세서에서 유용한 실란은 비제한적으로 $HSi(OEt)_3$, $HSiCl_3$, $PhCH_2CH_2SiCl_3$, 및 $PhSiCl_3$, $MeSi(OMe)_3$, $MeSiCl_3$, R^1SiCl_3 및 $R^1Si(OMe)_3$ (여기에서, R은 상기 정의된 바와 같고, Me는 메틸기이고, Et는 에틸기이며 Ph는 페닐기이다)로 예시될 수 있다. 반응 혼합물에는 통상적으로 0 내지 90 몰%, 대안적으로 5 내지 25 몰%의 $Ph(CH_2)_rSiX_3$, 5 내지 99 몰%, 대안적으로 15 내지 80 몰%의 $HSiX_3$, 0 내지 95 몰%, 대안적으로 25 내지 80 몰%의 $MeSiX_3$, 1 내지 95 몰%, 대안적으로 1.5 내지 35 몰%의 $RSiX_3$, 및 0 내지 50 몰%, 대안적으로 0 내지 15 몰%의 R^1SiX_3 가 존재하며, 단, 반응물의 합은 100 몰%이다.

[0026]

실세스퀴옥산 수지의 제조에 사용될 수 있는 카르복시 작용성 실란은 비제한적으로 하기로 예시될 수 있다:



[0027]

[0028]

상기 식에서, Me는 메틸기이고, ^tBu는 t-부틸기이고, m은 2 또는 3의 값을 지니고, n은 1 내지 10의 값을 지닌다.

[0029]

반응에서의 물의 양은 통상적으로 실란 반응물 중의 X 기의 몰 당 0.5 내지 2 몰의 물의 범위이고, 대안적으로 실란 반응물 중의 X 기의 몰 당 0.5 내지 1.5 몰이다.

[0030]

실세스퀴옥산 수지를 형성하기 위한 시간은 온도, 실란 반응물의 유형과 양, 및 존재하는 경우, 촉매의 양과 같은 수많은 인자에 의존적이다. 필수적으로 모든 X기가 가수분해 반응하기에 충분한 시간 동안 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 통상적으로 반응 시간은 수 분 내지 수 시간, 대안적으로 10분 내지 1시간이다. 실세스퀴옥산 수지를 생산하기 위한 반응은 현저한 겔화를 야기하지 않거나 실세스퀴옥산 수지의 경화를 야기하는 한 임의의 온도에서 수행될 수 있다. 반응을 수행하는 온도는 통상적으로 25°C에서 반응 혼합물의 환류 온도까지의 범위이다. 통상적으로, 반응은 환류하에 가열시킴에 의해 10분 내지 1시간 동안 수행된다.

[0031]

반응 단계는 가수분해와 실란 성분을 촉합시키는 것의 둘 모두를 포함한다. 반응의 달성을 촉진하기 위해 촉매를 이용할 수 있다. 촉매는 염기 또는 무기산(mineral acid)과 같은 산일 수 있다. 유용한 무기산으로는 특히 HCl, HF, HBr, HNO₃, 및 H₂SO₄가 있으나 이로 제한되지 않으며, 통상적으로 HCl이다. HCl 또는 다른 휘발성 산의 이점은 반응 완료 후에 휘발성 산이 조성물로부터 용이하게 제거될 수 있다는 것이다. 촉매의 양은 그 본질에 의존적일 수 있다. 촉매의 양은 (A) + (B)의 중량에 기초하여 통상적으로 0.05 wt% 내지 1 wt%이다.

[0032]

일반적으로, 실란 반응물은 물에 불용성이거나 물에 난용성이다. 이러한 관점에서, 반응은 유기 용매에서 수행된다. 유기 용매는 실란 반응물을 용해시키기에 충분한 임의의 양으로 존재한다. 통상적으로 유기 용매는 (A) + (B)의 중량에 기초하여 1 내지 99 wt%, 대안적으로 70 내지 90 wt%로 존재한다. 유용한 유기 용매는 비제한적으로 포화된 지방족, 예를 들어 n-펜탄, 헥산, n-헵탄, 및 이소옥탄; 시클로지방족, 예를 들어 시클로펜탄 및 시클로헥산; 방향족, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크릴렌, 메시틸렌; 에테르, 예를 들어 테트라히드로푸란, 디옥산, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 케톤, 예를 들어 메틸이소부틸 케톤(MIBK) 및 시클로헥사논; 할로겐 치환된 알кан, 예를 들어 트리클로로에탄; 할로겐화된 방향족, 예를 들어 브로모벤젠 및 클로로벤젠; 에스테르, 예를 들어 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 이소부틸

이소부티레이트 및 프로필 프로프로네이트로 예시될 수 있다. 유용한 실리콘 용매는 비제한적으로 시클릭 실록산, 예를 들어 옥타메틸시클로테트라실록산, 및 테카메틸시클로펜타실록산으로 예시될 수 있다. 단일 용매를 이용할 수 있거나 용매의 혼합물을 이용할 수 있다.

[0033] 실세스퀴옥산 수지를 제조하는 공정에서, 반응이 완료된 후, 감압하에 휘발물질을 실세스퀴옥산 수지 용액으로부터 제거할 수 있다. 그러한 휘발물질로는 알코올 부산물, 파인의 물, 촉매, 염산 (클로로실란 루트) 및 용매가 있다. 휘발물질을 제거하는 방법은 당 분야에 공지되어 있고, 예를 들어 감압하에 증류 및 스트리핑을 포함한다.

[0034] 반응의 완료 후에 임의로 촉매를 제거할 수 있다. 촉매를 제거하는 방법은 당 분야에 널리 공지되어 있고 중화, 스트리핑 또는 물 세척 또는 이들의 조합을 포함할 것이다. 촉매는 특히 용해 상태일 때 실세스퀴옥산 수지의 보존 수명에 나쁜 영향을 줄 수 있으므로 제거할 것이 제안된다.

[0035] 실세스퀴옥산 수지의 분자량을 증가시키고/거나 실세스퀴옥산 수지의 저장 안정성을 개선시키기 위해 40°C 내지 용매의 환류 온도까지 가열시키며 연장된 기간 동안 반응을 수행할 수 있다("보딩 단계(bodying step)"). 보딩 단계는 반응 단계 뒤에 또는 반응 단계의 일부로서 수행될 수 있다. 통상적으로, 보딩 단계는 10분 내지 6시간, 대안적으로 20분 내지 3시간의 기간 동안 수행된다.

[0036] 실세스퀴옥산 수지를 생산하는 반응 이후에, 요망되는 형태의 실세스퀴옥산 수지를 수득하기 위해 다수의 임의적 단계를 수행할 수 있다. 예를 들어, 용매를 제거함에 의해 고체 형태의 실세스퀴옥산 수지를 회수할 수 있다. 용매 제거 방법은 중요하지 않으며 다수의 방법이 당 분야에 널리 공지되어 있다 (예를 들어, 가열 및/또는 진공하에 증류). 실세스퀴옥산 수지가 일단 고체 형태로 회수되면, 특정 용도를 위해 수지를 동일하거나 또 다른 용매에 임의로 재용해시킬 수 있다. 대안적으로, 반응에 사용된 용매 이외의 상이한 용매가 최종 생성물에 요망되는 경우, 예를 들어 이차 용매를 첨가하고 일차 용매를 증류를 통해 제거함에 의해 용매 교환을 수행할 수 있다. 추가로, 용매 중의 수지 농도는 용매의 일부를 제거하거나 추가량의 용매를 첨가함에 의해 조정될 수 있다.

[0037] 실세스퀴옥산 수지를 생산하는 또 다른 방법은 출발 실세스퀴옥산 수지 상으로 상응하는 카르복시 함유 모노머를 그래프팅(grafting)하는 것을 포함한다. 상응하는 카르복시 함유 모노머를 출발 실세스퀴옥산 수지 상으로 그래프팅하는 통상적인 방법은 전이 금속 촉매의 존재하에 카르복시 함유 올레핀을 Si-H 함유 실세스퀴옥산 수지 상으로 하이드로실릴화시킴에 의해 이루어진다.

[0038] 본 명세서에서 유용한 카르복시 함유 올레핀으로는 이중 결합 및 카르복시 함유 기, $-C(O)OR^3$ (여기에서, R^3 는 상기 정의된 바와 같다)를 함유하는 유기 분자가 있다. 카르복시 함유 기는 카르복실산 ($R^3 = H$), 무수 카르복실산 또는 카르복실산 에스테르에 의해 예시될 수 있다. 카르복실레이트 기가 카르복실산 에스테르 기일 때, 이것은 반응 조건하에 절단되어 상응하는 카르복실산을 생성할 수 있는 보호된 유기 기를 지닌다.

[0039] 본 명세서에서 유용한 카르복시 함유 올레핀은 비제한적으로 하기를 포함한다:

[0040] $CH_2=CH-(CH_2)_g-COOR^3$

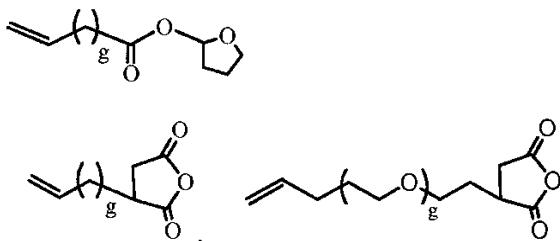
[0041] 여기에서, R^3 은 tBu , $SiMe_3$, $Si^{t}BuMe_2$, 또는 CPh_3O 이고; g 는 0 내지 8이다;

[0042] $CH_2=CH-(CH_2)_g-COO-CH_2-OMe$

[0043] 여기에서, m 은 0 내지 8이다;

[0044] $CH_2=CH-(CH_2)_g-(OCH_2CH_2)_n-COOR^3$

[0045] 여기에서, R은 t Bu, SiMe₃, Si t BuMe₂, 또는 CPh₃일 수 있고; g는 0 내지 8이고; h는 1 내지 10이다.



[0046]

[0047] 본 명세서에서 실세스퀴옥산 수지의 생산에 유용한 SiH 함유 실세스퀴옥산 수지는 하기 단위를 포함한다:

[0048] $(Ph(CH_2)_rSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_m$

[0049] $(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_n$

[0050] $(MeSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_o$

[0051] $(R^1SiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_q$

[0052] 상기 단위에서, Ph는 페닐기이고, Me는 메틸기이며; R'는 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는 탄화수소기이고; R¹은 치환된 페닐기, 에스테르기, 폴리에테르기; 메르캅토기, 황-함유 유기 작용기, 히드록실 생성기, 아릴 셀忿산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택되고; r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; x는 0, 1 또는 2의 값을 지니며; 이 때 수지에서 m은 0 내지 0.90의 값을 지니고; n'은 0.10 내지 1의 값을 지니며; o는 0 내지 0.95의 값을 지니고; q는 0 내지 0.5의 값을 지니고; m + n' + o + q ≈ 1이다.

[0053] 통상적으로, m은 0.05 내지 0.25, 대안적으로 0.5 내지 0.15의 값을 지닌다. 통상적으로, n은 0.165 내지 0.95, 대안적으로 0.10 내지 0.3의 값을 지닌다. 통상적으로, o는 0.25 내지 0.80, 대안적으로 0.25 내지 0.75의 값을 지닌다. 통상적으로, q는 0 내지 0.15, 대안적으로 0 내지 0.1의 값을 지닌다.

[0054] 카르복실레이트 올레핀 및 Si-H 함유 실세스퀴옥산 수지는 전이 금속 촉매의 존재하에 반응한다. 유용한 전이 금속 촉매는 비닐-작용성 라디칼과 실리콘-결합된 수소 원자의 반응을 진척시키는 것으로 공지된 다양한 하이드로실릴화 촉매로부터 선택될 수 있다. 적합한 전이 금속 촉매는 백금 및 로듐-함유 화합물 및 착물을 포함할 수 있다. 백금 아세틸아세토네이트 또는 클로로백금산과 같은 백금 촉매가 이러한 화합물들을 대표하며 사용하기 적합하다. 통상적인 전이 금속 촉매는 디메틸비닐실록시 엔드블록킹된(endblocked) 폴리디메틸실록산에 희석된 디비닐테트라메틸디실록산의 클로로백금산 착물이다.

[0055] Si-H 함유 실세스퀴옥산 수지에 대한 카르복실레이트 올레핀의 양은 통상적으로 최종 수지가 5 내지 99 몰%의 $(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)$ 및 1 내지 50 몰%의 $(RSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)$ 를 함유하고, 대안적으로 15 내지 80 몰%의 $(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)$ 및 1.5 내지 35 몰%의 $(RSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)$ 를 함유하고, 대안적으로 20 내지 75 몰%의 $(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)$ 및 2.5 내지 25 몰%의 $(RSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)$ 를 함유하게 하는 양이다. 사용된 전이 금속 촉매는 통상적으로 카르복실레이트 올레핀 및 Si-H 함유 실세스퀴옥산의 총 중량에 기초하여 2 ppm, 대안적으로 5 내지 200 ppm의 전이 금속 (즉, Pt)을 제공하는 양으로 존재한다.

[0056] 또한, 본 발명은,

[0057] 하기 단위를 포함하는 실세스퀴옥산 수지 (i):

[0058] $(Ph(CH_2)_rSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_m$

[0059] $(HSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_n$

[0060] $(MeSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_o$

[0061] $(RSiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_p$

[0062] $(R^1SiO_{(3-x)/2}(OR')_x)_q$

[0063] 상기 단위에서, Ph는 페닐기이고, Me는 메틸기이며; R'는 수소 원자 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 지니는 탄화수소기이고; R은 카르복실산기, 카르복실산 형성기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고; R^1 은 치환된 페닐기, 에스테르기, 폴리에테르기; 메르캅토기, 황-함유 유기 작용기, 헤드록실 생성기, 아릴 설폰산 에스테르기, 및 반응성 또는 경화가능한 유기 작용기로부터 선택되고; r은 0, 1, 2, 3, 또는 4의 값을 지니고; x는 0, 1 또는 2의 값을 지니며; 이 때 수지에서 m은 >0 내지 0.90의 값을 지니고; n은 0.05 내지 0.99의 값을 지니며; o는 0 내지 0.95의 값을 지니고; p는 0.01 내지 0.5의 값을 지니고; q는 0 내지 0.5의 값을 지니고; m + n + o + p + q ≈ 1이다; 및

[0064] 용매 (ii)를 포함하는 반사방지 코팅(ARC) 조성물에 관한 것이다.

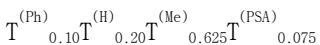
[0065] 유용한 용매 (ii)는 특히 1-메톡시-2-프로판올, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에틸 아세테이트 감마-부티로라톤, 및 시클로헥사논을 포함하나, 이로 제한되지 않는다. ARC 조성물은 통상적으로 ARC 조성물의 총 중량에 기초하여 10 내지 99.9 wt%, 대안적으로 80 내지 95 wt%의 용매를 포함한다.

[0066] 실세스퀴옥산 수지와 용매, 및 임의로 여하한 다른 첨가제를 함께 혼합시킴에 의해 반사방지 코팅 조성물을 형성한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

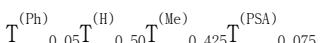
[0067] 하기 실시예는 본 발명의 구체예를 입증하기 위해 포함된 것이다. 다음에 오는 실시예에 개시된 기술들은 본 발명의 실시에 잘 기능하도록 발명자에 의해 발견된 기술들을 나타내는 것임을 당업자는 인지하여야 한다. 그러나, 당업자는 본 명세서의 기재에 비추어 많은 변화가 기재된 특정 구체예에서 수행될 수 있고 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않으며 여전히 같거나 유사한 결과를 달성할 수 있음을 인지하여야 한다. 모든 백분율은 wt%이다. 실시예 1 내지 6에 제시된 구조들은 반응물에 기초한 이론적인 구조들이다.

실시예 1



[0069] 반응기에 445.1 g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 30.89 g의 3-(트리에톡시실릴)프로필 속신산 무수물 (0.101 mol), 28.62 g의 페닐트리클로로실란 (0.135 mol), 126.40 g의 메틸트리클로로실란 (0.846 mol), 및 36.65 g의 트리클로로실란 (0.271 mol)을 부하시켰다. 자켓 온도를 25°C로 설정하였다. 용액을 강하게 교반하였다. 플라스크에 1080 g의 PGMEA 및 54.1 g의 탈이온수를 담았다. 물이 모두 PGMEA에 용해될 때까지 PGMEA와 물의 혼합물을 강하게 교반하였다. 다음, 반응물을 강하게 교반하면서 PGMEA/물 용액을 질소하에 1시간에 걸쳐 반응기에 첨가하였다. 첨가 완료 후, 반응기의 혼합물을 DI 수 (2 x 571 g)로 3회 세척하였다. 그 후 120 g의 에탄올 (EtOH)을 첨가한 후 용액을 스트리핑하여 투명한 PGMEA 용액을 수득하였다. PGMEA를 더 첨가하여 용액을 10 wt%로 희석시킨 다음 0.2 mm 테플론 필터를 통해 여과하였다. GPC (vs. 폴리스티렌): M_w = 11300, M_w/M_n = 2.70.

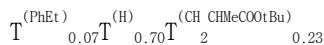
실시예 2



[0073] 반응기에 672.5 g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 11.42 g의 3-(트리에톡시실릴)프로필 속신산 무수물 (0.038 mol), 15.87 g의 페닐트리클로로실란 (0.075 mol), 95.29 g의 메틸트리클로로실란 (0.638 mol), 및 101.59 g의 트리클로로실란 (0.750 mol)을 부하시켰다. 자켓 온도를 25°C로 설정하였다. 용액을 강하게 교반하였다. 플라스크에 1080 g의 PGMEA 및 59.4 g의 탈이온수를 담았다. 물이 모두 PGMEA에 용해될 때까지 PGMEA와 물의 혼합물을 강하게 교반하였다. 다음, 반응물을 강하게 교반하면서 PGMEA/물 용액을 질소하에 1시간에 걸쳐 반응기에 첨가하였다. 첨가 완료 후, 반응기의 혼합물을 DI 수 (2 x 500 g)로 3회 세척하였다. 그 후 EtOH (120 g)을 첨가한 후 용액을 스트리핑하여 투명한 PGMEA 용액을 수득하였다. PGMEA를 더 첨가하여 용액을 10 wt%로 희석시킨 다음 0.2 mm 테플론 필터를 통해 여과하였다. GPC (vs. 폴리스티렌): M_w = 44300,

Mw/Mn = 5.99

실시예 3



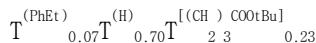
[0076] 200 mL의 툴루엔 중의 하이드로젠헬세스퀴옥산 수지(Mn = 2200, 37.10 g, 0.7 mol)를 함유하는 플라스크에 스티렌(7.29g, 0.07 mol) 및 t-부틸 메타크릴레이트(32.71 g, 0.23 mol)를 첨가한 후, 백금 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 교반하고 실온에서 UV 램프를 조사하였다. 18시간 후, 휘발물질을 40°C에서 제거함으로써 표제 수지를 점성 오일로서 수득하였다. 오일을 PGMEA에 용해시켜 10 wt% 용액을 수득하였고 용액을 0.2 mm 테플론 필터를 통해 여과하였다. GPC (vs. 폴리스티렌): Mw = 4890, Mw/Mn = 2.44.

실시예 4



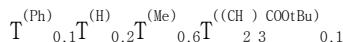
[0079] 200 mL의 툴루엔 중의 하이드로젠헬세스퀴옥산 수지(Mn = 2200, 26.5 g, 0.5 mol)를 함유하는 플라스크에 스티렌(3.65 g, 0.035 mol) 및 t-부틸 부타노에이트(17.0 g, 0.115 mol)를 첨가한 후, 백금 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 교반하고 밤새 환류시켰다. 그 후, 휘발물질을 40°C에서 제거함으로써 점성 오일을 수득하였다. 오일을 PGMEA에 용해시켜 10 wt% 용액을 수득하였고 용액을 0.2 mm 테플론 필터를 통해 여과하였다. GPC (vs. 폴리스티렌): Mw = 5730, Mw/Mn = 2.21.

실시예 5



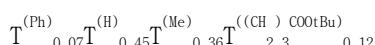
[0082] 100 mL의 툴루엔 중의 하이드로젠헬세스퀴옥산 수지(Mn = 11,800, 20 g, 0.38 mol)를 함유하는 플라스크에 스티렌(3.65 g, 0.035 mol) 및 t-부틸 부타노에이트(14.22 g, 0.095 mol)를 첨가한 후, 백금 촉매를 첨가하였다. 40°C에서의 회전 증발로 점성 오일을 수득하였다. 오일을 PGMEA에 용해시켜 10 wt% 용액을 수득하였고 용액을 0.2 mm 테플론 필터를 통해 여과하였다. GPC (vs. 폴리스티렌): Mw = 15,300, Mw/Mn = 2.78.

실시예 6



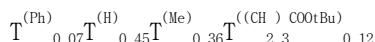
[0085] 100 mL의 툴루엔 중의 $T(\text{Ph})_{0.1} T(\text{H})_{0.3} T(\text{Me})_{0.6}$ 수지(20 g, 0.38 mol)를 함유하는 플라스크에 t-부틸 부타노에이트(3.26 g, 0.022 mol)를 첨가한 후, 백금 촉매를 첨가하였다. 혼합물을 교반하고 밤새 환류시켰다. 그 후, 회전 증발을 이용하여 휘발물질을 40°C에서 제거함으로써 백색 고형물을 수득하였다. 수지를 PGMEA에 용해시켜 10 wt% 용액을 수득하였고 용액을 0.2 mm 테플론 필터를 통해 여과하였다. GPC (vs. 폴리스티렌): Mw = 12,450, Mw/Mn = 2.95.

실시예 7



[0088] PGMEA(600 g), 페닐트리메톡시실란(13.9 g, 0.07 mol), 트리에톡시실란(73.9 g, 0.45 mol), 메틸트리에톡시실란(64.2 g, 0.36 mol), (3-tert-부틸)프로필 트리메톡시실란(31.7 g, 0.12 mol), 및 탈이온수(54 g, 3 mol)를 플라스크에 부하시켰다. 용액을 실온에서 5분 동안 교반한 다음 질산(70%, 0.64 g)을 첨가하였다. 혼합물을 80°C에서 밤새 교반한 다음 4시간 동안 환류시킴으로써, 저 비등성 휘발물질을 응축시켜 제거하였다. 용액을 실온으로 냉각시켜 투명한 무색 용액을 수득하였다. 그 후 용액을 탈이온수로 세척하였다. 남은 물을 일부 PGMEA와 함께 스트리핑하였다. PGMEA를 이용하여 용액을 PGMEA 중의 10% 용액으로 희석시켰다. GPC (vs. PS): Mw = 6300; Mw/Mn = 2.58.

실시예 8



[0091]

PGMEA (600 g), 페닐트리메톡시실란 (19.8 g, 0.10 mol), 트리에톡시실란 (32.8 g, 0.20 mol), 메틸트리에톡시실란 (111.4 g, 0.625 mol), (3-*tert*-부틸)프로필 트리메톡시실란 (19.8 g, 0.075 mol), 및 탈이온수 (54g, 3 mol)를 플라스크에 부하시켰다. 용액을 실온에서 5분 동안 교반한 다음 질산 (70%, 0.64 g)을 첨가하였다. 혼합물을 80°C에서 밤새 교반한 다음 4시간 동안 환류시킴으로써, 저 비등성 휘발물질을 제거하였다. 용액을 실온으로 냉각시켜 투명한 무색 용액을 수득하였다. 그 후 용액을 탈이온수로 세척하였다. 남은 물을 일부 PGMEA와 함께 스트리핑하였다. PGMEA를 이용하여 용액을 PGMEA 중의 10% 용액으로 희석시켰다. GPC (vs. PS): $M_w = 5300$; $M_w/M_n = 2.45$.