



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201439109 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：103102154

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C07F7/18 (2006.01)

C08G77/14 (2006.01)

C08G77/24 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C09D5/00 (2006.01)

H01L23/28 (2006.01)

H01L21/31 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/21 日本

2013-008127

2014/01/10 日本

2014-003330

(71)申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：小田雅文 ODA, MASAFUMI (JP)；中十惇也 NAKATSUJI, JUNYA (JP)；小川毅 OGAWA, TSUYOSHI (JP)；山中一廣 YAMANAKA, KAZUHIRO (JP)；情野真 SEINO, MAKOTO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 48 頁

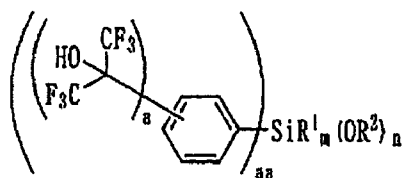
(54)名稱

含六氟異丙醇基之矽化合物及其製造方法、以及其聚合而成之高分子化合物

(57)摘要

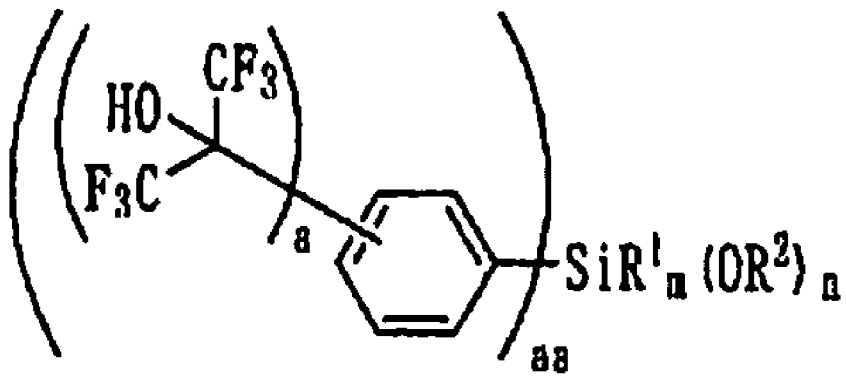
本發明提供一種於聚矽氧烷高分子化合物中可溶於鹼性顯影液且具有優異之耐熱性之含 HFIP (hexafluoroisopropanol, 六氟異丙醇)基之聚矽氧烷高分子化合物、以及作為其前驅物之含 HFIP 基之矽化合物。本發明係一種矽化合物及其聚合而成之高分子化合物，該矽化合物以下述通式(1)表示，

[化49]



(1)

(式中，R¹ 為氫原子，碳數為 1~10 之直鏈狀、碳數為 3~10 之支鏈狀或碳數為 3~10 之環狀之烷基，碳數為 2~10 之直鏈狀、碳數為 3~10 之支鏈狀或碳數為 3~10 之環狀之烯基，或碳數為 6~10 之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，R² 分別獨立為碳數為 1~4 之直鏈狀或碳數為 3、4 之支鏈狀之烷基，a 為 1~5，aa 為 1~3，m 為 0~2 及 n 為 1~3 之整數，且 aa+m+n=4)。



(1)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201439109 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：103102154

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C07F7/18 (2006.01)

C08G77/14 (2006.01)

C08G77/24 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C09D5/00 (2006.01)

H01L23/28 (2006.01)

H01L21/31 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/21 日本

2013-008127

2014/01/10 日本

2014-003330

(71)申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：小田雅文 ODA, MASAFUMI (JP)；中十惇也 NAKATSUJI, JUNYA (JP)；小川毅
OGAWA, TSUYOSHI (JP)；山中一廣 YAMANAKA, KAZUHIRO (JP)；情野真
SEINO, MAKOTO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 48 頁

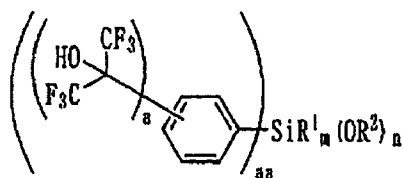
(54)名稱

含六氟異丙醇基之矽化合物及其製造方法、以及其聚合而成之高分子化合物

(57)摘要

本發明提供一種於聚矽氧烷高分子化合物中可溶於鹼性顯影液且具有優異之耐熱性之含 HFIP (hexafluoroisopropanol, 六氟異丙醇)基之聚矽氧烷高分子化合物、以及作為其前驅物之含 HFIP 基之矽化合物。本發明係一種矽化合物及其聚合而成之高分子化合物，該矽化合物以下述通式(1)表示，

[化49]



(1)

(式中，R¹ 為氫原子，碳數為 1~10 之直鏈狀、碳數為 3~10 之支鏈狀或碳數為 3~10 之環狀之烷基，碳數為 2~10 之直鏈狀、碳數為 3~10 之支鏈狀或碳數為 3~10 之環狀之烯基，或碳數為 6~10 之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，R² 分別獨立為碳數為 1~4 之直鏈狀或碳數為 3、4 之支鏈狀之烷基，a 為 1~5，aa 為 1~3，m 為 0~2 及 n 為 1~3 之整數，且 aa+m+n=4)。

發明摘要

C07F7/18(2006.01)
 C08G77/14(2006.01)
 C08G77/24(2006.01)
 C08J5/18(2006.01)
 C09D5/00(2006.01)
 H01L23/28(2006.01)
 H01L21/31(2006.01)

※ 申請案號：103102154

※ 申請日：

103.1.21

※IPC 分類：C07C

【發明名稱】

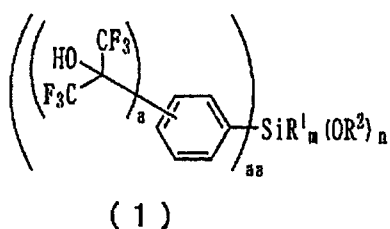
含六氟異丙醇基之矽化合物及其製造方法、以及其聚合而成之高分子化合物

【中文】

○ 本發明提供一種於聚矽氧烷高分子化合物中可溶於鹼性顯影液且具有優異之耐熱性之含HFIP(hexafluoroisopropanol，六氟異丙醇)基之聚矽氧烷高分子化合物、以及作為其前驅物之含HFIP基之矽化合物。

本發明係一種矽化合物及其聚合而成之高分子化合物，該矽化合物以下述通式(1)表示，

[化49]



(式中，R¹為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，R²分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基，a為1

201439109

～5，aa為1～3，m為0～2及n為1～3之整數，且 $aa + m + n = 4$)。

【英文】

無

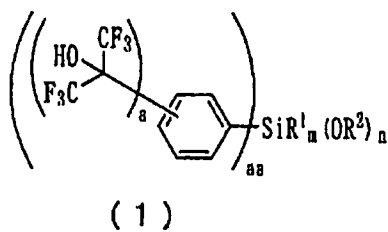
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

含六氟異丙醇基之矽化合物及其製造方法、以及其聚合而成之高分子化合物

【技術領域】

本發明係關於一種含六氟異丙醇基之矽化合物及其製造方法、以及其聚合而成之高分子化合物。本發明之高分子化合物可用於半導體領域中要求較高之耐熱性的塗佈材料或密封劑，尤其可用於要求鹼可溶性之抗蝕劑材料等。

【先前技術】

含矽氧烷鍵之高分子化合物(以下，有時稱為聚矽氧烷高分子化合物)係運用其較高之耐熱性及透明性等，作為塗佈材料及密封材而用於半導體領域。

近年來，對抗蝕劑材料之耐熱性要求提高，業界已開發出可溶於鹼性顯影液之聚矽氧烷高分子化合物。再者，關於鹼性顯影液，通常於光微影法中使用濃度為2.38質量%之氫氧化四甲基銨水溶液。

例如專利文獻1中揭示有一種可溶於鹼之聚矽氧烷樹脂，其特徵在於含有含鹼可溶性基之矽氧烷單元以及不具有酸解離性基之含鹼不溶性基之矽氧烷單元。本聚矽氧烷樹脂對於以較KrF準分子雷射(248 nm)為短波長、例如F₂準分子雷射(157 nm)或EUV(真空紫外線13 nm)為光源之製程有用，被認為是可以高解像性形成剖面形狀良好之抗蝕劑圖案的正型抗蝕劑組合物。

作為可溶於鹼性顯影液之方法，可列舉向聚矽氧烷高分子化合物中導入酸性基。作為此種酸性基，可列舉酚基、羧基、氟甲醇基

等。但是，已知包含酚基或羧基之聚矽氧烷高分子化合物若於高溫下使用，則有透明性劣化及著色等情況，耐熱性差。

專利文獻2及專利文獻3中揭示有於聚矽氧烷高分子化合物中導入有作為酸性基之氟甲醇基、例如六氟異丙醇基{2-羥基-1,1,1,3,3,3-氟異丙基 $[-C(CF_3)_2OH]$ ，以下有時稱為HFIP基}的聚矽氧烷高分子化合物。

專利文獻2中揭示有具有HFIP基之有機矽化合物($R_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-C(CF_3)_2OH$)之製造方法。該有機矽化合物係藉由使具有以 $CH_2=CH-CH_2-C(CF_3)_2OH$ 表示之HFIP基的化合物與含有碳數為1~3之烷氧基的三烷氧基矽烷進行矽氫化而獲得。

專利文獻3中揭示有一種高分子化合物，其係於僅包含矽氧烷之主鏈上介隔碳數為1~20之直鏈狀、支鏈狀、環狀或橋環狀之二價烴基而鍵結有氟甲醇基者。

專利文獻2中所記載之有機矽化合物於HFIP基與矽原子Si之間含有伸乙基鍵($-CH_2-CH_2-$)，專利文獻3中所記載之高分子化合物於HFIP基與矽氧烷主鏈之矽原子間介隔有脂肪族烴基，因此存在有損耐熱性之問題。

為了解決上述耐熱性之問題，認為有效的是於矽氧烷主鏈中之矽原子上直接導入熱穩定性優異之具有HFIP基之芳香環。

非專利文獻1中，作為使矽烷基直接鍵結於芳香環上而獲得芳香族矽化合物之方法，記載有直接使芳香族鹵化物與金屬矽反應之方法、及使用格氏反應之方法。但是，該等方法難以獲得含有HFIP基之類的於反應中容易引起副反應之取代基的芳香族矽化合物，僅能獲得特定化學結構之芳香族矽化合物。

非專利文獻1~2以及專利文獻4中揭示有以芳香族鹵化物及含氫矽烷基($Si-H$)之化合物(以下，有時稱為氫矽烷基化合物)作為原料化

合物，使用過渡金屬觸媒而合成芳香族矽化合物之方法。

又，非專利文獻2中揭示有含有羥基(OH)之芳香族矽化合物之合成。又，專利文獻4中揭示有以廉價之芳香族氯化物作為原料而進行本製造方法之方法。

又，專利文獻5及非專利文獻3及4中揭示有含HFIP基之芳香族鹵化物之合成方法。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2005-330488號公報

專利文獻2：日本專利特開2004-256503號公報

專利文獻3：日本專利特開2002-55456號公報

專利文獻4：日本專利特開2004-99547號公報

專利文獻5：日本專利特開2007-045820號公報

非專利文獻

非專利文獻1：有機合成化學協會誌，2009，Vol. 67，No.8，
p.778-786

非專利文獻2："The Journal of Organic Chemistry", 2001, 66,
p.7449-7455

非專利文獻3："Journal of Fluorine Chemistry", 1998, 89, p.137-
139

非專利文獻4："Journal of the American Chemical Society", 1965,
87, p.2410-2420

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種可溶於鹼性顯影液且具有優異之耐熱性之聚矽氧烷高分子化合物及作為其前驅物之矽化合物。

[解決問題之技術手段]

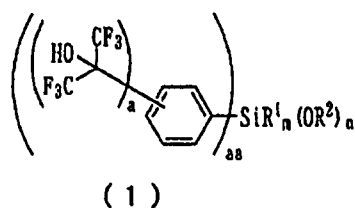
本發明者等人經過努力研究，結果發現：藉由使具有鹵基之含HFIP基之芳香族化合物於過渡金屬觸媒之存在下與具有氫矽烷基及烷氧基矽烷基之矽化合物進行反應，可合成HFIP基及烷氧基矽烷基直接鍵結於芳香環上之含HFIP基之矽化合物。判明使該含HFIP基之矽化合物聚合而獲得之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物顯示出較高之耐熱性及鹼可溶性，從而完成本發明。

本發明包含以下之發明1～8。

[發明1]

一種矽化合物，其以下述通式(1)表示，

[化1]

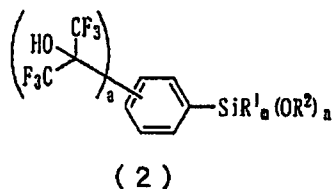


(式中， R^1 為氫原子，碳數為1～10之直鏈狀、碳數為3～10之支鏈狀或碳數為3～10之環狀之烷基，碳數為2～10之直鏈狀、碳數為3～10之支鏈狀或碳數為3～10之環狀之烯基，或碳數為6～10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1～4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基， a 為1～5， aa 為1～3， m 為0～2及 n 為1～3之整數， $aa + m + n = 4$)。

[發明2]

如發明1之矽化合物，其以下述通式(2)表示，

[化2]

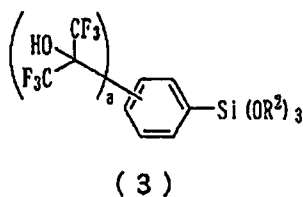


(式中， R^1 為氫原子，或碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， m 為0~2及 n 為1~3之整數， $m+n=3$)。

[發明3]

如發明1或2之矽化合物，其以下述通式(3)表示，

[化3]

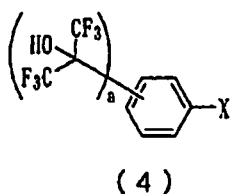


(式中， R^2 為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基， a 為1~5之整數)。

[發明4]

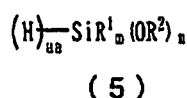
一種矽化合物之製造方法，其係使下述通式(4)所表示之芳香族化合物及下述通式(5)所表示之矽化合物於過渡金屬觸媒之存在下進行反應，而獲得下述通式(1)所表示之矽化合物，

[化4]



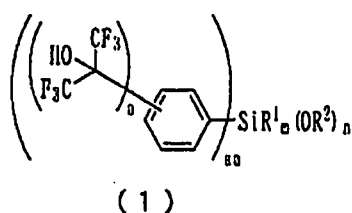
(式中，X為氯原子、溴原子、碘原子、-OSO₂(p-C₆H₄CH₃)基或-OSO₂CF₃基，a為1~5之範圍之整數)

[化5]



(式中，R¹為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，R²分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基，a為1~5，aa為1~3，m為0~2及n為1~3之整數，aa+m+n=4)

[化6]



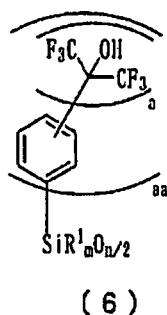
(式中，R¹為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，R²

分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基，a為1~5，aa為1~3，m為0~2及n為1~3之整數， $aa + m + n = 4$ 。

[發明5]

一種高分子化合物，其含有下述通式(6)所表示之重複單元，

[化7]

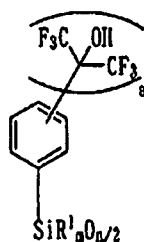


(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，a為1~5，aa為1~3，m為0~2，及n為1~3之整數， $aa + m + n = 4$)。

[發明6]

如發明5之高分子化合物，其含有下述通式(7)所表示之重複單元，

[化8]



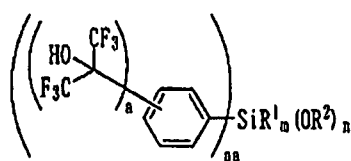
(7)

(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， a 為1~5， m 為0~2，及 n 為1~3之整數， $m+n=3$)。

[發明7]

一種高分子化合物之製造方法，其係藉由使下述通式(1)所表示之矽化合物水解聚縮合而獲得含有下述通式(6)所表示之重複單元的高分子化合物，

[化9]

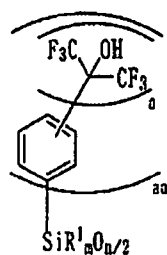


(1)

(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基， a 為1

~5, aa為1~3, m為0~2及n為1~3之整數, $aa + m + n = 4$)

[化10]



(6)

(式中, R¹為氫原子, 碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基, 碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基, 或碳數為6~10之芳基, 烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子, 烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子, a為1~5, aa為1~3, m為0~2, 及n為1~3之整數, $aa + m + n = 4$)。

[發明8]

一種膜, 其含有如發明5或6之高分子化合物。

[發明之效果]

本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物可溶於鹼性顯影液且具有優異之耐熱性, 其前驅物化合物之含HFIP基之矽化合物對於該含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之製造有用。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

依序說明本發明之含HFIP基之矽化合物及其製造方法, 繼而說明藉由本發明之含HFIP基之矽化合物之聚合反應而獲得之含HFIP基

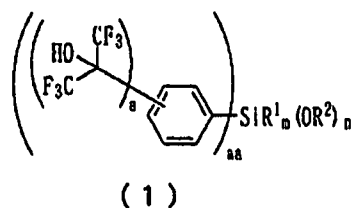
之聚矽氧烷高分子化合物。

1.含HFIP基之矽化合物

[通式(1)所表示之含HFIP基之矽化合物]

對本發明之通式(1)所表示之含HFIP基之矽化合物(1)進行說明。

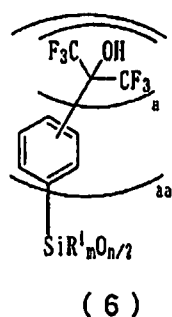
[化11]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， aa 為1~3， m 為0~2及 n 為1~3之整數，且 $aa + m + n = 4$)

使HFIP基及烷氧基矽烷基直接鍵結於芳香環上之含HFIP基之矽化合物(1)聚合而成之含有以下之通式(6)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)顯示出較高之耐熱性及鹼可溶性。

[化12]



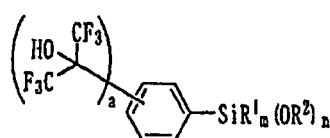
(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， a 為1~5， aa 為1~3， m 為0~2，及 n 為1~3之整數，且 $aa + m + n = 4$)

再者，於含HFIP基之矽化合物(1)及含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)中，作為 R^1 ，具體可例示甲基、乙基、苯基。 m 較佳為0。作為 R^2 ，具體可例示甲基、乙基、異丙基等，較佳為甲基或乙基($-C_2H_5$ ，以下有時表示為Et)。 n 較佳為3。 a 較佳為1或2， aa 較佳為1。

[通式(2)所表示之含HFIP基之矽化合物]

就製造容易性之觀點而言，較佳為含HFIP基之矽化合物(1)中所含有之含HFIP基之芳基之數量為1個，具體而言，較佳為通式(2)所表示之含HFIP基之矽化合物(2)。

[化13]

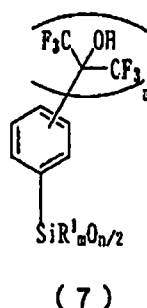


(2)

(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， m 為0~2及 n 為1~3之整數， $m + n = 3$)

使HFIP基及烷氧基矽烷基直接鍵結於芳香環上之含HFIP基之矽化合物(2)聚合而成之包含以下之通式(7)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(7)顯示出較高之耐熱性及鹼可溶性。

[化14]

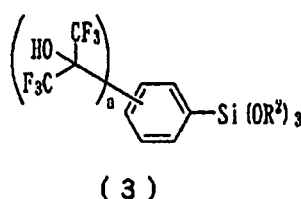


(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， a 為1~5， m 為0~2，及 n 為1~3之整數， $m+n=3$)

[通式(3)所表示之含HFIP基之矽化合物]

含HFIP基之矽化合物(1)中，進而較佳為以下之通式(3)所表示之含HFIP基之矽化合物(3)。

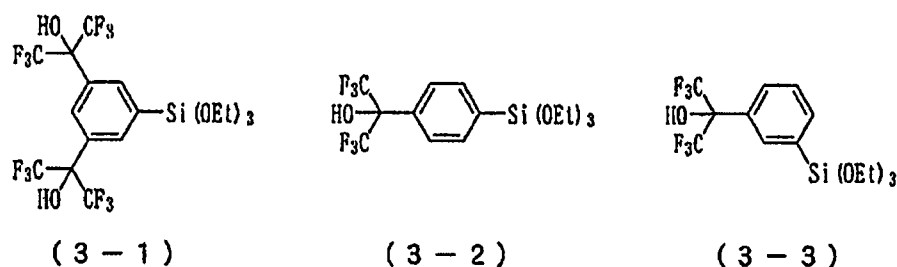
[化15]



(式中， R^2 為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基， a 為1~5之整數)

具體而言，作為本發明之含HFIP基之矽化合物，可例示以下之式(3-1)所表示之含HFIP基之化合物(3-1)、式(3-2)所表示之含HFIP基之化合物(3-2)、及式(3-3)所表示之含HFIP基之化合物(3-3)。

[化16]

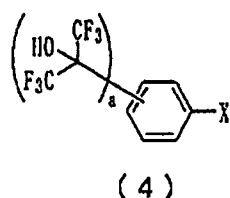


再者，Et為乙基(-CH₂CH₃)，以下相同。

2.含HFIP基之矽化合物之製造方法

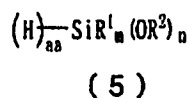
本發明係使下述通式(4)所表示之含HFIP基之芳香族化合物(4)及下述通式(5)所表示之含氫矽烷基之矽化合物(5)於過渡金屬觸媒之存在下進行反應，而獲得下述通式(1)所表示之含HFIP基之矽化合物(1)的製造方法。

[化17]



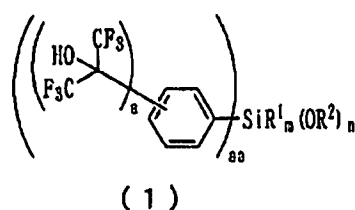
(式中，X為氯原子、溴原子、碘原子、-OSO₂(p-C₆H₄CH₃)基或-OSO₂CF₃基，a為1~5之整數)

[化18]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基， aa 為1~3， m 為0~2及 n 為1~3之整數， $aa + m + n = 4$)

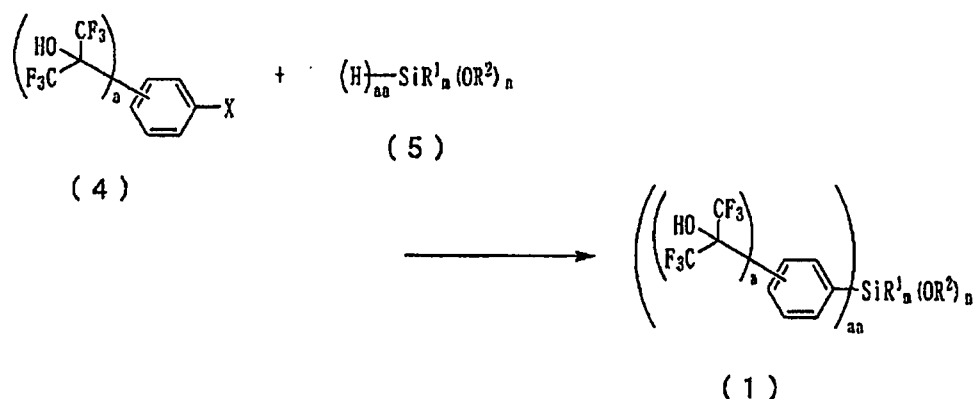
[化19]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， aa 為1~3， m 為0~2及 n 為1~3之整數， $aa + m + n = 4$)

於本方法中，如以下之反應式所示，含HFIP基之矽化合物(1)係藉由於有機溶劑中、於過渡金屬觸媒之存在下將通式(4)所表示之含HFIP基之芳香族化合物(4)及以通式(5)表示之含氫矽烷基之矽化合物(5)加熱，使之反應而獲得。

[化20]



(式中，X為氯原子、溴原子、碘原子、 $-\text{OSO}_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ 基或 $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 基， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基，a為1~5，aa為1~3，m為0~2及n為1~3之整數， $aa+m+n=4$)

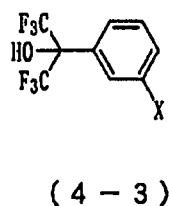
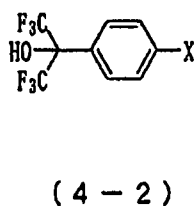
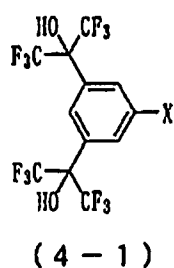
具體而言，採取含HFIP基之芳香族化合物(4)及含氫矽烷基之矽化合物(5)、與過渡金屬觸媒、有機溶劑、鹼、添加劑置於反應容器內加以混合，並加熱而進行反應，對反應物進行蒸餾精製而獲得含HFIP基之矽化合物(1)。

以下，對反應及原料化合物、反應產物、觸媒、有機溶劑及反應條件等進行說明。

[含HFIP基之芳香族化合物]

作為含HFIP基之芳香族化合物(4)之具體例，可例示下述之通式(4-1)所表示之含HFIP基之芳香族化合物(4-1)、通式(4-2)所表示之含HFIP基之芳香族化合物(4-2)、通式(4-3)所表示之含HFIP基之芳香族化合物(4-3)。

[化21]



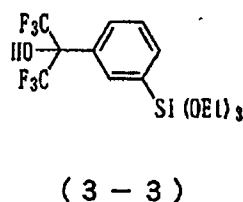
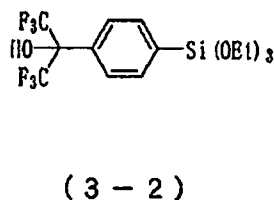
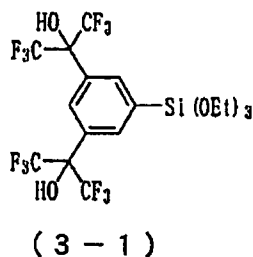
(式中，X為氯原子、溴原子、碘原子、 $-\text{OSO}_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ 基或 $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 基)

關於含HFIP基之芳香族化合物(4-1)~(4-3)之各式中之X為溴原子(Br)之情形，於以下之先前文獻中分別記載有合成方法。具體而言，於專利文獻5中記載有含HFIP基之芳香族化合物(4-1)之合成方法，於非專利文獻3中記載有含HFIP基之芳香族化合物(4-2)之合成方法，於非專利文獻4中記載有含HFIP基之芳香族化合物(4-3)之合成方法。

就合成之容易性方面而言，較佳為含HFIP基之芳香族化合物(4)中之X為溴原子。

如上述反應式所示，含HFIP基之矽化合物(1)係由含HFIP基之芳香族化合物(4)與含氫矽烷基之矽化合物(5)所獲得。含HFIP基之芳香族化合物(4)與含氫矽烷基之矽化合物(5)之組合並無特別限定。以下，例示使用三乙氧基矽烷作為含氫矽烷基之矽化合物(5)之情形。此時，若使用含HFIP基之芳香族化合物(4-1)~(4-3)作為含HFIP基之芳香族化合物(4)，則可分別獲得下述式(3-1)~(3-3)所表示之含HFIP基之矽化合物(3-1)~(3-3)。

[化22]



[含氫矽烷基之矽化合物]

含氫矽烷基之矽化合物(5)可自單烷氧基矽烷、二烷氧基矽烷或三烷氧基矽烷中選擇。

作為單烷氧基矽烷，例如可例示：甲氧基矽烷、乙氧基矽烷、異丙氧基矽烷、乙氧基二甲基矽烷、甲氧基二甲基矽烷、乙氧基甲基矽烷或甲氧基甲基矽烷。作為二烷氧基矽烷，例如可例示：二乙氧基矽烷、二甲氧基矽烷、二乙氧基甲基矽烷、二甲氧基甲基矽烷、二乙氧基苯基矽烷或二甲氧基苯基矽烷。作為三烷氧基矽烷，例如可例示：三乙氧基矽烷、三甲氧基矽烷、三異丙氧基矽烷。

其中，較佳為三乙氧基矽烷、三甲氧基矽烷、二乙氧基甲基矽烷或二甲氧基甲基矽烷。該等化合物容易獲得，又，關於以該等化合物作為原料之含HFIP基之矽化合物，藉由聚合反應可獲得相對高分子量體之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物。

[過渡金屬觸媒]

關於本反應所使用之過渡金屬觸媒，可例示第8族～第10族元素之單質，例如鐵、鈷、鎳、鈦、鎳、鈮、鈮、鐵、鈮或鈮，及該等之有機金屬錯合物、金屬鹽或金屬氧化物。

就能夠以高產率獲得本發明之含HFIP基之矽化合物(1)之方面而言，作為較佳例，具體可列舉：氯(1,5-環辛二烯)鈮(I)二聚物、雙(乙腈)(1,5-環辛二烯)鈮(I)四氟硼酸鹽、雙(1,5-環辛二烯)鈮(I)四氟硼酸鹽、氯化雙(三苯基膦)羰基鈮(I)、二氯化鈮(II)、四(三苯基膦)鈮(0)、

三(二亞苺基丙酮)二鈮(0)-氯仿加成物、雙(三-第三丁基膦)鈮(0)、乙酸鈮(II)或氧化鈮(IV)。過渡金屬觸媒之使用量並無特別限定，較佳為相對於含HFIP基之芳香族化合物(4) 1莫耳為0.001莫耳以上且0.1莫耳以下。

[有機溶劑]

本反應所使用之有機溶劑只要為溶解原料化合物之溶劑即可。具體可例示：N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、乙腈、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二乙醚或二異丙醚。

[鹼]

為了使反應順利地進行，較佳為使用以捕捉副產生之酸的鹼共存於反應體系中。具體可例示：三乙胺、二乙胺、二異丙基乙基胺、吡啶、碳酸鉀、乙酸鉀、磷酸鉀、氫氧化鉀、氫氧化鈉或氫氧化鋰。關於鹼之量，只要可捕捉副產生之酸即可，並無特別限定。較佳為上述鹼之量相對於含HFIP基之芳香族化合物(4)1莫耳為0.1莫耳以上且10莫耳以下。

[添加劑]

於本反應中使用式中之X為碘原子以外者之含HFIP基之芳香族化合物(4)之情形時，具體而言，於X為溴原子、氯原子、-OSO₂(p-C₆H₄CH₃)基或-OSO₂CF₃基之情形時，可藉由向反應體系中添加含碘離子之添加劑而提高反應速度。關於添加劑，具體可例示碘化四丁基銨、碘化四丙基銨、碘化四乙基銨、碘化四甲基銨、碘化四己基銨、碘化鉀或碘化鈉。

[反應溫度]

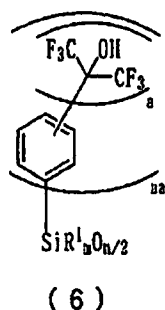
本反應中之反應溫度較佳為室溫(於本發明中設為約20℃)至120℃之範圍。

3.含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物

[含有通式(6)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物]

對含有通式(6)所表示之重複單元的本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)進行說明。

[化23]

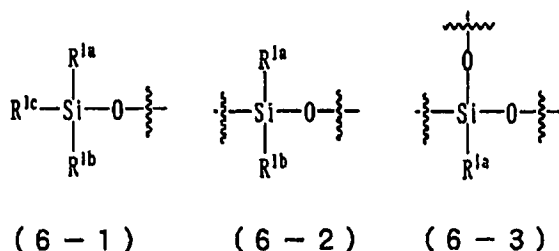


(式中， R^1 為氫原子、碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， aa 為1~3， m 為0~2，及 n 為1~3之整數， $aa + m + n = 4$)

式(6)中之 $O_{n/2}$ 係通常用作聚矽氧烷高分子化合物之表述者。本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物含有以下之式(6-1)~式(6-3)中之任一式之結構。式(6-1)係表示式(6)中之 n 為1之情形者，式(6-2)係表示式(6)中之 n 為2之情形者，式(6-3)係表示式(6)中之 n 為3之情形者。於 $n=1$ 之情形時為式(6-1)，於聚矽氧烷高分子化合物中位於聚矽氧烷鏈之末端。

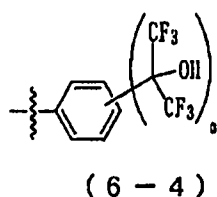
關於式(6-1)、式(6-2)及式(6-3)之結構，亦可於聚矽氧烷鏈中相互混合，即亦可共存。

[化24]



於上述式(6-1)~(6-3)中， R^{1a} 為以下之式(6-4)所表示之一價有機基， R^{1b} 及 R^{1c} 表示以下之式(6-4)所表示之一價有機基或上述 R^1 所表示之有機基。又，與波形線交差之線段表示鍵結位置。

[化25]



(式中，a為1~5之整數)

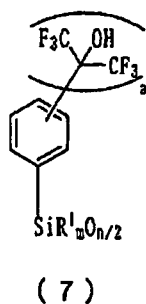
本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之分子量以藉由聚苯乙烯換算之重量平均分子量表示，較佳為1000以上且200000以下。

本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)之HFIP基之含有率只要能夠賦予鹼溶解性即可，並無特別限定，但就鹼溶解性之觀點而言，較佳為相對於1個矽原子為0.1~5個。

[含有通式(7)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物]

於含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)中，就製造之容易性之方面而言，較佳為所包含之含HFIP基之芳基為1個，較佳為含有通式(7)所表示之重複單元的含HFIP基之矽化合物(7)。

[化26]

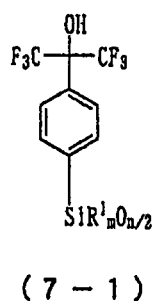


(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， a 為1~5， m 為0~2及 n 為1~3之整數， $m+n=3$)

[含有通式(7-1)、通式(7-2)或通式(7-3)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物]

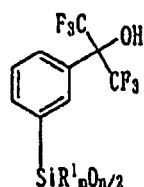
具體可例示：含有以下之通式(7-1)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(7-1)、含有以下之通式(7-2)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(7-2)、或含有以下之通式(7-3)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(7-3)。

[化27]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， m 為0~2之整數， n 為1~3之整數， $m+n=3$)

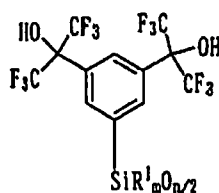
[化28]



(7-2)

(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， m 為0~2之整數， n 為1~3之整數， $m+n=3$)

[化29]



(7-3)

(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，

烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， m 為0~2之整數， n 為1~3之整數， $m+n=3$)

4.含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之製造方法

本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)、(7)、(7-1)、(7-2)或(7-3)係藉由使上述含HFIP基之矽化合物(1)~(3)水解並進行聚縮合反應而獲得。本水解及聚縮合反應可藉由烷氧基矽烷之水解及縮合反應之一般方法而進行。具體而言，採取含HFIP基之矽化合物(1)~(3)置於反應容器內之後，向反應器內添加用以使本含HFIP基之矽化合物(1)~(3)水解之水、用以使聚縮合反應進行之酸觸媒及反應溶劑，繼而於室溫下攪拌反應溶液，或一面加熱一面攪拌反應溶液，而進行水解及聚縮合反應，藉此可獲得本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物。

於一面加熱一面進行反應之情形時，為了防止反應體系中之未反應原料、水、酸觸媒或反應溶劑被蒸餾去除至反應體系外，較佳為將反應容器設為密閉體系，或安裝冷凝器使反應體系回流。縮合反應所需之時間亦根據酸觸媒之種類而異，但通常為3小時~24小時，反應溫度為室溫~180℃。於反應後，就含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之處理性之觀點而言，較佳為自含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物去除殘存於反應體系內之水、所生成之醇、及酸觸媒。上述水、醇、酸觸媒之去除可藉由萃取作業而進行，亦可向反應體系內添加甲苯等不會對反應產生不良影響之溶劑，並利用迪恩-斯達克管(Dean-Stark trap)將其共沸去除。

[水]

於用以獲得本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物的水解及聚縮合反應中，所使用之水以相對於原料之含HFIP基之芳香族矽化合物所具有之烷氧基總莫耳數之莫耳比表示，為0.5莫耳以上且5.0

莫耳以下，若上述所使用之水少於0.5莫耳，則無法高效率地進行水解，若上述所使用之水超過5.0莫耳，則容易變得難以處理，例如發生凝膠化等。

[酸觸媒]

關於聚縮合反應中所使用之酸觸媒，作為無機酸，具體可例示鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸或硼酸，作為有機酸，具體可例示乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、甲酸、草酸、順丁烯二酸、樟腦磺酸、苯磺酸或對甲苯磺酸。

[反應溶劑]

聚縮合反應中所使用之反應溶劑適宜為醇系溶劑。具體可例示：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單正丙醚、丙二醇單正丁醚、丙二醇單第三丁醚、3-甲氧基-1-丁醇或3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇。

[萃取溶劑]

關於用作聚縮合反應後之體系中之縮合物即含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)之萃取溶劑的有機溶劑，只要為可溶解含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)而進行萃取作業者即可，並無特別限定。具體可例示：二乙醚、二異丙醚、二丁基醚、氯仿、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲苯等。

[固體乾燥劑]

利用有機溶劑對反應體系進行萃取洗淨後，亦可視需要使用固體乾燥劑而去除萃取液中所溶解之微量之水。所使用之固體乾燥劑並無特別限定。具體可例示：硫酸鎂、硫酸鈉、硫酸鈣或合成沸石。

[其他烷氧基矽烷]

又，於含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(6)之製造中，為了調整在鹼性顯影液中之溶解性、耐熱性等物性，除了作為烷氧基矽烷之

通式(1)所表示之含HFIP基之芳香族矽化合物以外，亦可與其他之二烷氧基矽烷、三烷氧基矽烷或四烷氧基矽烷共聚合。

作為上述二烷氧基矽烷，具體可例示：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二丙氧基矽烷、二甲基二苯氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二丙氧基矽烷、二乙基二苯氧基矽烷、二丙基二甲氧基矽烷、二丙基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二苯基二苯氧基矽烷、雙(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基矽烷或甲基(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基矽烷。

作為上述三烷氧基矽烷，具體可例示：甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、丙基三丙氧基矽烷、異丙基三丙氧基矽烷、苯基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、三氟甲基三甲氧基矽烷、五氟乙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷或3,3,3-三氟丙基三乙氧基矽烷。

作為上述四烷氧基矽烷，具體可例示四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷或四異丙氧基矽烷。

上述二烷氧基矽烷、三烷氧基矽烷或四烷氧基矽烷可單獨使用，亦可混合使用兩種以上。

此處，將選自上述二烷氧基矽烷、三烷氧基矽烷及四烷氧基矽烷中之至少一種化合物表述為「其他烷氧基矽烷」。於本發明中使用該「其他烷氧基矽烷」之情形時，其總量並無特別限定，但相對於含HFIP基之芳香族化合物1莫耳，較佳為0.1～10莫耳，進而較佳為0.2

～5莫耳。若超過10莫耳，則有無法賦予鹼溶解性之情形。

5.含有含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物的膜

本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物可溶解於有機溶劑中，以塗佈液之形式進行塗佈而製成膜。此時可視需要添加氧化穩定劑、填料、矽烷偶合劑、感光劑、光聚合起始劑及增感劑等添加物。藉由使本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物溶解於有機溶劑中而製成塗佈液後，將其塗佈於玻璃基板、矽基板或金屬基板等基體上，其後使之乾燥而製成膜。

此時，作為有機溶劑，具體可例示：丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、環己酮、乳酸乙酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、或N-甲基吡咯啉酮等。

關於使本發明之含HFIP基之聚矽氧烷溶解於上述有機溶劑中時之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之濃度，並無特別限定。較佳為5質量%以上且50質量%以下之範圍，進而較佳為10質量%以上且40質量%以下。

作為塗佈上述塗佈液之方法，並無特別限制，可使用旋轉塗佈、棒式塗佈或浸漬塗佈等公知之方法。於本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物於室溫下為液體之情形時，可不使用有機溶劑而藉由上述方法獲得塗佈膜。

本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物及由其而獲得之膜可溶於鹼性顯影液，此情況係因其化學結構中具有HFIP基而產生之效果。進而，藉由於該化學結構中使矽原子與芳香環直接鍵結，本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物及由其而獲得之膜於耐熱性方面優異。

上述塗佈膜可藉由進行加熱、酸或鹼之添加、或利用光聚合起始劑所進行之縮合等，而製成機械強度及耐溶劑性更優異之硬化膜。

其中，關於藉由加熱所進行之硬化，硬化條件並無特別限定。溫度較佳為100℃以上且350℃以下，硬化時間較佳為1小時以上且24小時以下。藉由上述方法，使本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物進一步進行聚縮合反應而形成網狀之交聯結構，藉此獲得硬化膜。

本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物於室溫下為固體或液體，為液體之情形時，可藉由進行灌注成型及上述硬化方法，而獲得塊狀之硬化物。

本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物及由其而獲得之膜可溶於鹼性顯影液，且於耐熱性方面優異，因此可用於半導體用保護膜或顯示器用保護膜、抗蝕劑材料。又，其塊狀之硬化物可用於包括LED(Light-Emitting Diode，發光二極體)用途之光學系透明密封材、半導體用耐熱密封劑等。

實施例

以下具體揭示本發明之實施例，但本發明不受以下實施例限定。

[分析及評估方法]

將所合成之含HFIP基之矽化合物及含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之分析及評估方法示於以下之(1)~(4)。

(1)核磁共振(NMR：Nuclear Magnetic Resonance)測定

使用共振頻率為400 MHz之核磁共振裝置(日本電子股份有限公司製造，型號AL400)，進行¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR或²⁹Si-NMR之測定，藉此進行含HFIP基之矽化合物、含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之鑑定。

(2)凝膠滲透層析法(GPC：Gel Permeation Chromatography)測定

使用凝膠滲透層析儀(日本Tosoh股份有限公司製造，HLC-8320GPC)而測定GPC，藉由聚苯乙烯換算而算出含HFIP基之聚矽氧

烷高分子化合物之重量平均分子量(Mw : weight-average molecular weight)。

(3)鹼性顯影液中之溶解性試驗

製備含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之濃度為33質量%之丙二醇單甲醚乙酸酯溶液，滴於玻璃基板或矽基板上，使用旋轉塗佈機以400 rpm保持10秒鐘而進行塗佈，於加熱板上以90℃加熱1分鐘。將如此而獲得之塗佈膜浸漬於用作光微影法之鹼性顯影液的濃度為2.38質量%之氫氧化四甲基銨水溶液中，將藉由目視未見薄膜之干涉色之情形判為「溶解」，將可見薄膜之干涉色之情形判為「不溶」。

(4)熱分解溫度之測定

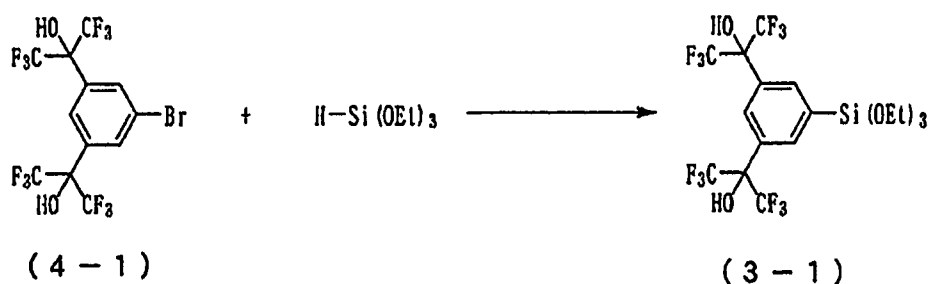
將下述實施例4～8中所獲得之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物8～12、及比較例1～3中所獲得之比較用聚矽氧烷高分子化合物1～3分別於150℃之烘箱中乾燥1小時後，實施熱重量測定(TGA，日本理學股份有限公司(Rigaku Corporation)製造，型號TG8120)，將相對於初始重量而有5%之重量損失的溫度設為熱分解溫度(T_{d5})。

實施例1

[含HFIP基之矽化合物(3-1)之合成]

進行用以合成含HFIP基之矽化合物(3-1)的以下之反應。

[化30]



Et為乙基(-CH₂CH₃)，以下相同。

於室溫下採取預先乾燥之碘化四丁基銨3.69 g(10.0 mmol)、及雙(乙腈)(1,5-環辛二烯)銻(I)四氟硼酸鹽0.1140 g(0.30 mmol)置於安裝有回流管之300 mL三口燒瓶內。繼而，於氬氣環境下，添加經脫水處理之N,N-二甲基甲醯胺143 mL、含HFIP基之芳香族化合物(4-1)4.89 g(10.0 mmol)、經脫水處理之三乙胺6.94 mL(50.0 mmol)、及三乙氧基矽烷3.69 mL(20.0 mmol)，升溫至80℃並攪拌3小時。待反應體系自然冷卻至室溫後，蒸餾去除作為溶劑之N,N-二甲基甲醯胺，繼而添加二異丙醚約50 mL。使所產生之沈澱接觸矽藻土，繼而接觸活性碳後，蒸餾去除二異丙醚而獲得反應物。繼而，使用Kugelrohr蒸餾裝置於溫度為130℃~140℃、壓力為180 Pa之條件下對反應物進行蒸餾精製，以32%之產率獲得作為無色液體之含HFIP基之矽化合物(3-1)1.82 g。

將所獲得之含HFIP基之矽化合物(3-1)之¹H-NMR、¹⁹F-NMR、¹³C-NMR及²⁹Si-NMR測定結果示於以下。

¹H-NMR (溶劑CDCl₃(氘化氯仿)、TMS(四甲基矽烷)): δ 8.18 (1H, s), 8.11 (2H, s), 3.88 (6H, q, J=7.0 Hz), 3.80 (2H, s), 1.24 (9H, t, J=7.0 Hz)

¹⁹F-NMR (溶劑CDCl₃, CCl₃F): δ -76.01 (s)

¹³C-NMR (溶劑CDCl₃, TMS): δ 134.66 (s), 133.12 (s), 130.06 (s), 127.26 (s), 122.71(q, J=285.7 Hz), 77.29 (sep, J=29.9 Hz), 59.25 (s), 18.12 (s)

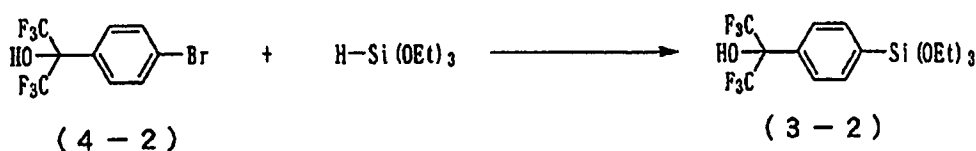
²⁹Si-NMR (溶劑CDCl₃, TMS, 緩和劑乙醯丙酮酸銻(III)): δ -60.38 (s)

實施例2

[含HFIP基之矽化合物(3-2)之合成]

進行用以合成含HFIP基之矽化合物(3-2)的以下之反應。

[化31]



具體而言，於室溫下採取預先乾燥之含HFIP基之芳香族化合物(4-2)6.46 g(20.0 mmol)、碘化四丁基銻7.38 g(40.0 mmol)、及雙(乙腈)(1,5-環辛二烯)銻(I)四氟硼酸鹽0.2280 g(0.60 mmol)置於安裝有回流管之300 mL三口燒瓶內。繼而，於氬氣環境下添加經脫水處理之N,N-二甲基甲醯胺120 mL、經脫水處理之三乙胺11.1 mL(80.0 mmol)、及三乙氧基矽烷7.40 mL(40.0 mmol)，升溫至80℃，攪拌4小時。待反應體系自然冷卻至室溫後，蒸餾去除作為溶劑之N,N-二甲基甲醯胺，繼而添加二異丙醚約200 mL。使所產生之沈澱接觸矽藻土並進行過濾後，利用100 mL之水將濾液清洗三次，添加Na₂SO₄進行脫水乾燥，進而加以過濾後，蒸餾去除溶劑。使用Kugelrohr蒸餾裝置於溫度為140℃～190℃、壓力為200 Pa之條件下對作為反應物之殘渣進行蒸餾精製，以56%之產率獲得作為無色液體之含HFIP基之矽化合物(3-2)4.56 g。

將所獲得之含HFIP基之矽化合物(3-2)之¹H-NMR、¹⁹F-NMR之測定結果示於以下。

¹H-NMR (溶劑CDCl₃, TMS): δ 7.74 (4H, dd, J=18.6, 8.3 Hz), 3.89 (6H, q, J=7.0 Hz), 3.57 (1H, s), 1.26 (9H, t, J=7.0 Hz)

¹⁹F-NMR (溶劑CDCl₃, CCl₃F): δ-75.94 (s)

¹³C-NMR (溶劑CDCl₃): δ 134.87 (s), 133.32 (s), 132.02 (s), 125.97 (s), 122.74 (q, J=287.6 Hz), 77.15 (sep, J=29.7 Hz), 58.95 (s), 17.98

(s)

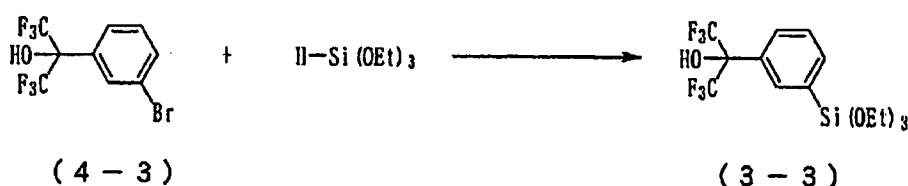
 ^{29}Si -NMR (溶劑 CDCl_3 ，緩和劑乙醯丙酮酸鉻(III)): δ -58.52 (s)

實施例3

[含HFIP基之矽化合物(3-3)之合成]

進行用以合成含HFIP基之矽化合物(3-3)的以下之反應。

[化32]



除了使用含HFIP基之芳香族化合物(4-3)代替含HFIP基之芳香族化合物(4-2)以外，與實施例2同樣地實施反應。

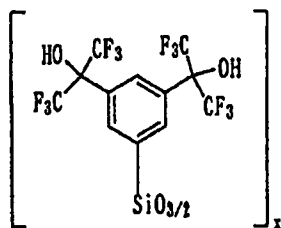
於反應結束後，與實施例2同樣地進行後處理，藉由使用Kugelrohr蒸餾裝置進行蒸餾精製，以35%之產率獲得作為無色液體之含HFIP基之矽化合物(3-3) 2.84 g。

實施例4

[以含HFIP基之矽化合物(3-1)作為原料化合物的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之合成]

將含HFIP基之矽化合物(3-1) 11.45 g (20.0 mmol) 溶解於甲醇中，使總量成為57 g後，添加水1.08 mL (60.0 mmol)、4 mol/L之鹽酸0.25 mL，於室溫下攪拌4小時。自反應液蒸餾去除溶劑，而獲得作為無色透明高黏性液體之含有以下之式(8)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(8)。

[化33]



(8)

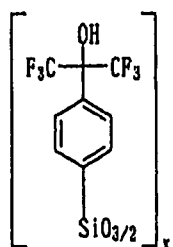
(式中，x表示任意之整數)

實施例5

[以含HFIP基之矽化合物(3-2)作為原料的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(9)之合成]

將含HFIP基之矽化合物(3-2) 8.13 g (20.0 mmol) 溶解於甲醇中，使總量成為 41 g 後，添加水 1.08 mL (60.0 mmol)、4 mol/L 之鹽酸 0.25 mL，於室溫下攪拌 4 小時。自反應液蒸餾去除溶劑，而獲得作為無色透明高黏性液體之含有以下之式(9)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(9)。

[化34]



(9)

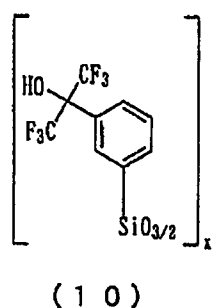
(式中，x表示任意之整數)

實施例6

[以含HFIP基之矽化合物(3-3)作為原料之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(10)之合成]

將含HFIP基之矽化合物(3-3)1.63 g(4.0 mmol)溶解於甲醇中，使總量成為8.2 g後，添加水0.216 mL(12.0 mmol)、4 mol/L之鹽酸0.05 mL，於室溫下攪拌4小時。自反應液蒸餾去除溶劑，而獲得作為無色透明高黏性液體之含有以下之式(10)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(10)。

[化35]



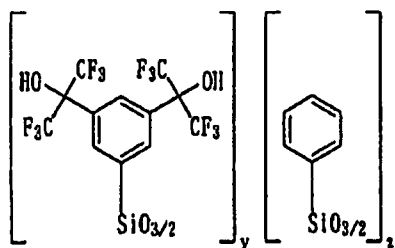
(式中，x表示任意之整數)

實施例7

[含有含HFIP基之矽化合物(3-1)的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(11)之合成]

於50 mL之燒瓶中添加含HFIP基之矽化合物(3-1)4.58 g(8 mmol)、苯基三甲氧基矽烷6.35 g(32 mmol)、水2.16 g(120 mmol)、乙酸0.12 g(2 mmol)，於100℃下攪拌12小時。於反應結束後，添加甲苯，藉由回流(浴溫度為150℃)而蒸餾去除水、所生成之乙醇、甲醇、乙酸，最後蒸餾去除甲苯，藉此獲得作為白色固體之含有以下之式(11)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(11)。

[化36]



(11)

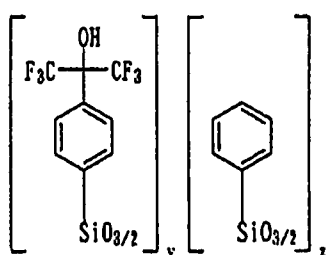
(式中，y及z表示莫耳比， $y/z=20/80$)

實施例8

[含有含HFIP基之矽化合物(3-2)的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(12)之合成]

於50 mL之燒瓶中添加含HFIP基之矽化合物(3-2)5.59 g(13.75 mmol)、苯基三甲氧基矽烷2.23 g(11.25 mmol)、水1.35 g(75 mmol)、乙酸0.075 g(1.25 mmol)，於100℃下攪拌12小時。於反應結束後，添加甲苯，藉由回流(浴溫度為150℃)而蒸餾去除水、所生成之乙醇、乙酸，最後蒸餾去除甲苯，藉此獲得作為白色固體之含有以下之式(12)所表示之重複單元的含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(12)。

[化37]



(12)

(式中，y及z表示莫耳比， $y/z=55/45$)

將實施例4～實施例8中之原料化合物之質量比示於表1。

[含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物於鹼性顯影液中之溶解性評

估]

測定所合成之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(8)~(12)之重量平均分子量 M_w 。繼而，藉由上述方法進行在鹼性顯影液(濃度為2.38質量%之氫氧化四甲基銨水溶液)中之溶解性之評估。將結果示於以下之表2。含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(8)~(12)均「溶解」於鹼性顯影液中。

[含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物之耐熱性評估]

依據上述方法測定熱分解溫度(T_{d5})，評估含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(8)~(12)之熱穩定性。將結果示於表2。結果得知含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(8)~(12)之 T_{d5} 均為390℃以上，具有較高之耐熱性。

比較例1

作為不在本發明之範疇內之聚矽氧烷高分子化合物，合成比較用聚矽氧烷高分子化合物1。將苯基三乙氧基矽烷4.80 g(20.0 mmol)溶解於甲醇中，使總量成為27 g，混合水1.08 mL、4 mol/L之鹽酸0.25 mL，以與實施例4相同之順序獲得比較用聚矽氧烷高分子化合物1。根據所獲得之比較用聚矽氧烷高分子化合物1之GPC測定而求出之 M_w 為2000，確認於鹼性顯影液中之溶解性，結果為「不溶」。

比較例2

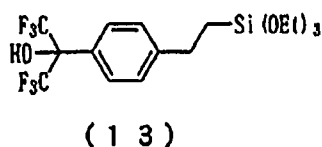
添加苯基三甲氧基矽烷19.83 g(100 mmol)、水5.40 g(300 mmol)、乙酸0.3 g(5 mmol)，於100℃下攪拌12小時。於反應結束後，添加甲苯，藉由回流(浴溫度為150℃)蒸餾去除水、所生成之乙醇、乙酸，最後蒸餾去除甲苯，藉此獲得比較用聚矽氧烷高分子化合物2。根據所獲得之比較用聚矽氧烷高分子化合物2之GPC測定而求出之 M_w 為3500，確認於鹼性顯影液中之溶解性，結果為「不溶」。

比較例3

將下述式(13)所表示之含HFIP基之矽化合物(13)4.34 g(10.0 mmol)溶解於甲醇中，使總量成為21.74 g。將其與水0.54 g與4 mol/L之鹽酸0.125 mL混合，以與實施例4相同之順序獲得比較用聚矽氧烷高分子化合物3。

含HFIP基之矽化合物(13)及由其獲得之比較用聚矽氧烷高分子化合物3於矽原子與芳香環之間具有伸乙基鍵(-CH₂-CH₂-)。因此，不同於矽原子與芳香環直接鍵結之本發明之含HFIP基之矽化合物及含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物。

[化38]



所獲得之比較用聚矽氧烷高分子化合物3之M_w為3400。確認於鹼性顯影液中之溶解性，結果為「溶解」。又，進行熱分解溫度之測定，結果5%質量減少之溫度(T_{d5})為320℃。該結果低於實施例4～8中所獲得之本發明之含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(8)～(12)之5%質量減少之溫度(T_{d5})。

將上述比較例1～3中之原料化合物示於表1。

將根據上述比較用聚矽氧烷高分子化合物1～3之GPC測定而求出之M_w、於鹼性顯影液中之溶解性、5%質量減少之溫度(T_{d5})示於表2。

[表1]

	聚矽氧烷高分子化合物	原料化合物 [莫耳比]
實施例4	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(8)	含HFIP基之矽化合物(3-1)
實施例5	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(9)	含HFIP基之矽化合物(3-2)
實施例6	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(10)	含HFIP基之矽化合物(3-3)
實施例7	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(11)	含HFIP基之矽化合物(3-1)/苯 基三甲氧基矽烷 [20/80]
實施例8	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(12)	含HFIP基之矽化合物(3-2)/苯 基三甲氧基矽烷 [55/45]
比較例1	比較用聚矽氧烷化合物1	苯基三乙氧基矽烷
比較例2	比較用聚矽氧烷化合物2	苯基三甲氧基矽烷
比較例3	比較用聚矽氧烷化合物3	含HFIP基之矽化合物(13)

[表2]

	聚矽氧烷高分子化合物	Mw	於鹼性顯影液 中之溶解性	T _{d5} [°C]
實施例4	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(8)	2400	溶解	390
實施例5	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(9)	6500	溶解	390
實施例6	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(10)	3200	溶解	420
實施例7	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(11)	3500	溶解	408
實施例8	含HFIP基之聚矽氧烷高分子化合物(12)	15600	溶解	419
比較例1	比較用聚矽氧烷化合物1	2000	不溶	500
比較例2	比較用聚矽氧烷化合物2	3500	不溶	500
比較例3	比較用聚矽氧烷化合物3	3400	溶解	320

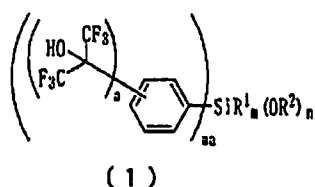
【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種矽化合物，其以下述通式(1)表示，

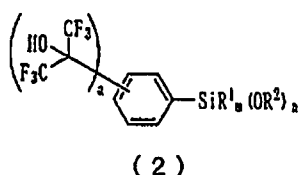
[化39]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， aa 為1~3， m 為0~2及 n 為1~3之整數，且 $aa + m + n = 4$)。

2. 如請求項1之矽化合物，其以下述通式(2)表示，

[化40]

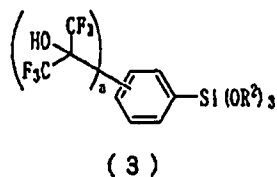


(式中， R^1 為氫原子，或碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， m 為0~2及 n 為1~3之整數，

且 $m + n = 3$)。

3. 如請求項1或2之矽化合物，其以下述通式(3)表示，

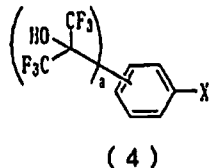
[化41]



(式中， R^2 為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基，且 a 為1~5之整數)。

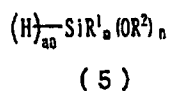
4. 一種矽化合物之製造方法，其係使下述通式(4)所表示之芳香族化合物及下述通式(5)所表示之矽化合物於過渡金屬觸媒之存在下進行反應，而獲得下述通式(1)所表示之矽化合物，

[化42]



(式中， X 為氯原子、溴原子、碘原子、 $-\text{OSO}_2(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ 基或 $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 基， a 為1~5之範圍之整數)

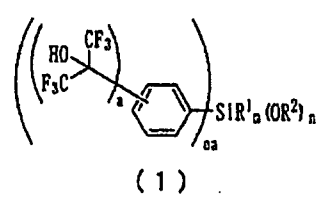
[化43]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可

被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， aa 為1~3， m 為0~2及 n 為1~3之整數，且 $aa + m + n = 4$)

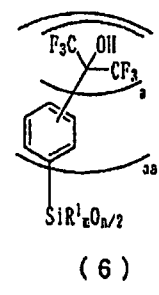
[化44]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1~4之直鏈狀或碳數為3、4之支鏈狀之烷基， a 為1~5， aa 為1~3， m 為0~2及 n 為1~3之整數，且 $aa + m + n = 4$)。

5. 一種高分子化合物，其含有下述通式(6)所表示之重複單元，

[化45]

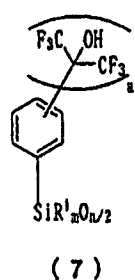


(式中， R^1 為氫原子，碳數為1~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烷基，碳數為2~10之直鏈狀、碳數為3~10之支鏈狀或碳數為3~10之環狀之烯基，或碳數為6~10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可

被取代為氟原子，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， a 為 $1\sim 5$ ， aa 為 $1\sim 3$ ， m 為 $0\sim 2$ ，及 n 為 $1\sim 3$ 之整數，且 $aa+m+n=4$)。

6. 如請求項5之高分子化合物，其含有下述通式(7)所表示之重複單元，

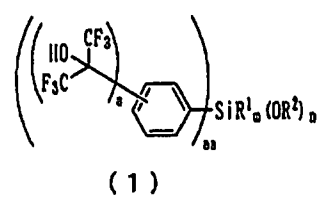
[化46]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為 $1\sim 10$ 之直鏈狀、碳數為 $3\sim 10$ 之支鏈狀或碳數為 $3\sim 10$ 之環狀之烷基，碳數為 $2\sim 10$ 之直鏈狀、碳數為 $3\sim 10$ 之支鏈狀或碳數為 $3\sim 10$ 之環狀之烯基，或碳數為 $6\sim 10$ 之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， a 為 $1\sim 5$ ， m 為 $0\sim 2$ ，及 n 為 $1\sim 3$ 之整數，且 $m+n=3$)。

7. 一種高分子化合物之製造方法，其係藉由使下述通式(1)所表示之矽化合物水解聚縮合，而獲得含有下述通式(6)所表示之重複單元的高分子化合物，

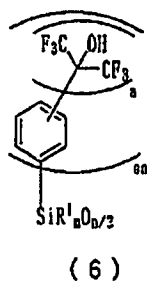
[化47]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為 $1\sim 10$ 之直鏈狀、碳數為 $3\sim 10$ 之

支鏈狀或碳數為3～10之環狀之烷基，碳數為2～10之直鏈狀、碳數為3～10之支鏈狀或碳數為3～10之環狀之烯基，或碳數為6～10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， R^2 分別獨立為碳數為1～4之直鏈狀或碳數為3或4之支鏈狀之烷基， a 為1～5， aa 為1～3， m 為0～2及 n 為1～3之整數，且 $aa + m + n = 4$)

[化48]



(式中， R^1 為氫原子，碳數為1～10之直鏈狀、碳數為3～10之支鏈狀或碳數為3～10之環狀之烷基，碳數為2～10之直鏈狀、碳數為3～10之支鏈狀或碳數為3～10之環狀之烯基，或碳數為6～10之芳基，烷基、烯基或芳基中之氫原子之全部或一部分可被取代為氟原子， a 為1～5， aa 為1～3， m 為0～2，及 n 為1～3之整數，且 $aa + m + n = 4$)。

8. 一種膜，其含有如請求項5或6之高分子化合物。