

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7620218号

(P7620218)

(45)発行日 令和7年1月23日(2025.1.23)

(24)登録日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

C 0 7 F 7/18

F C S P

C 0 8 G 77/24 (2006.01)

C 0 8 G 77/24

C 0 8 L 83/08 (2006.01)

C 0 8 L 83/08

G 0 3 F 7/039(2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

G 0 3 F 7/075(2006.01)

G 0 3 F 7/075 5 1 1

請求項の数 8 (全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-553485(P2021-553485)

(86)(22)出願日 令和2年10月21日(2020.10.21)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/039508

(87)国際公開番号 WO2021/085262

(87)国際公開日 令和3年5月6日(2021.5.6)

審査請求日 令和5年7月20日(2023.7.20)

(31)優先権主張番号 特願2019-195382(P2019-195382)

(32)優先日 令和1年10月28日(2019.10.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地

(74)代理人 100110928

弁理士 速水 進治

(72)発明者 増淵 毅

埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セ

ントラル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 及川 祐梨

埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セ

ントラル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 山中 一広

埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セ

ントラル硝子株式会社化学研究所内

審査官 松澤 優子

最終頁に続く

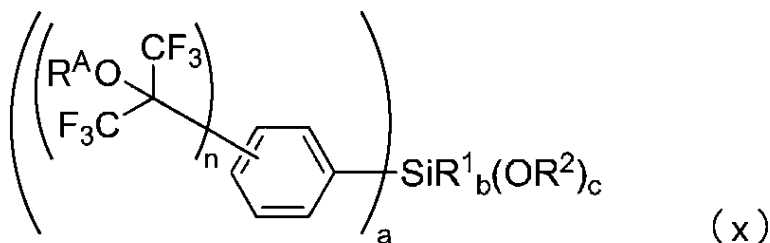
(54)【発明の名称】 ケイ素化合物、反応性材料、樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法、パターン硬化膜およびパターン硬化膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(x)で表されるケイ素化合物。

【化1】



一般式(x)中、

R¹は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルケニル基であり、アルキル基またはアルケニル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

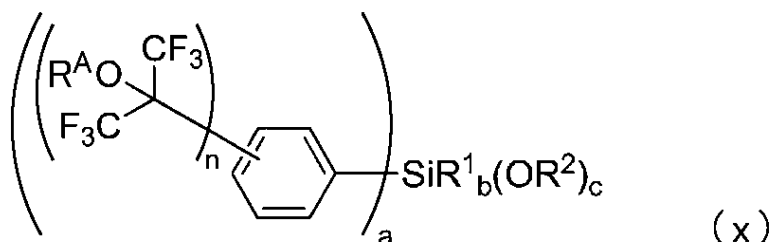
R²は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数1～4の直鎖状または炭素数3～4の分岐状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

R^A は、酸不安定性基であるアセタール基であり、
 a は1～3の整数、 b は0～2の整数、 c は1～3の整数であり、 $a + b + c = 4$ であり、
 n は1～5の整数である。

【請求項2】

下記一般式（x）で表されるケイ素化合物（X）を含む反応性材料。

【化2】



10

一般式（x）中、

R^1 は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルケニル基であり、アルキル基またはアルケニル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

20

R^2 は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数1～4の直鎖状または炭素数3～4の分岐状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

R^A は、酸不安定性基であるアセタール基であり、

a は1～3の整数、 b は0～2の整数、 c は1～3の整数であり、 $a + b + c = 4$ であり、
 n は1～5の整数である。

【請求項3】

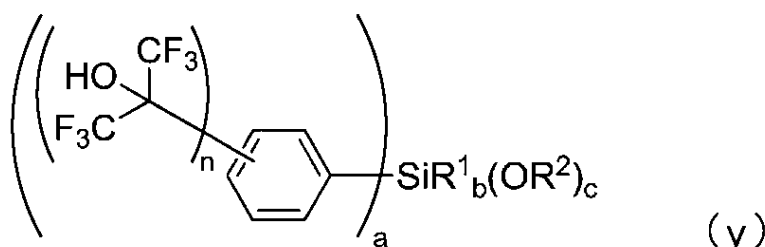
請求項2に記載の反応性材料であって、

さらに、下記一般式（y）で表されるケイ素化合物（Y）を含み、

30

当該反応性材料中に含まれる、前記ケイ素化合物（X）の質量を M_X 、前記ケイ素化合物（Y）の質量を M_Y としたとき、 $\{M_Y / (M_X + M_Y)\} \times 100$ で表されるケイ素化合物（Y）の比率が、 $1 \times 10^{-4} \sim 12$ 質量%である反応性材料。

【化3】



40

一般式（y）中、 R^1 、 R^2 、 a 、 b 、 c および n の定義は、一般式（x）と同様である。

【請求項4】

酸性触媒下または塩基性触媒下で、請求項1に記載のケイ素化合物、または、請求項2に記載の反応性材料を重縮合するポリシロキサン化合物の製造方法。

【請求項5】

請求項4に記載のポリシロキサン化合物の製造方法であって、

重量平均分子量が1,000～100,000であるポリシロキサン化合物の製造方法。

50

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載のポリシロキサン化合物の製造方法でポリシロキサン化合物を得る工程と、
前記工程で得られた前記ポリシロキサン化合物を、溶剤と混合して、樹脂組成物を得る工程と、
前記樹脂組成物を基材上に塗布した後、 $100 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱する加熱工程と、
を含む硬化膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 4 または 5 に記載のポリシロキサン化合物の製造方法でポリシロキサン化合物を得る工程と、
前記工程で得られた前記ポリシロキサン化合物を、光酸発生剤および溶剤と混合して、感光性樹脂組成物を得る工程と、
前記感光性樹脂組成物を基材上に塗布して感光性樹脂膜を形成する膜形成工程と、
前記感光性樹脂膜を露光する露光工程と、
露光後の前記感光性樹脂膜を現像して、パターン樹脂膜を形成する現像工程と、
前記パターン樹脂膜を加熱することによって前記パターン樹脂膜をパターン硬化膜にする硬化工程と、
を含むパターン硬化膜の製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のパターン硬化膜の製造方法であって、
前記露光工程の露光に用いられる光の波長が $100 \sim 600 \text{ nm}$ であるパターン硬化膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ素化合物、反応性材料、樹脂組成物、感光性樹脂組成物、硬化膜、硬化膜の製造方法、パターン硬化膜およびパターン硬化膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シロキサン結合を含む高分子化合物は、高い耐熱性や透明性を有する。これら特性により、シロキサン結合を含む高分子化合物を、例えば液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイのコーティング材料、イメージセンサーのコーティング剤、半導体分野での封止材、感光性樹脂組成物などに適用する試みが知られている。

また、シロキサン結合を含む高分子化合物は、高い酸素プラズマ耐性を有する。このため、シロキサン結合を含む高分子化合物は、例えば多層レジストのハードマスク材料としても検討されている。

【0003】

特許文献 1 には、ベンゼン環に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OX}$ で表される基（X は水素原子または酸不安定性基）が置換された構造を有するポリシロキサン化合物を含むポジ型感光性樹脂組成物が記載されている。

この特許文献 1 の段落 0106、実施例 3-1 には、ポリシロキサン化合物の合成方法として、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ で表される基を有するポリシロキサン化合物（ポリマー）に対して、二炭酸ジ-tert-ブチルを反応させることで、ポリマー中に酸不安定性基（tert-ブトキシカルボニル基）を導入したことが記載されている。

【0004】

特許文献 2 には、ベンゼン環に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ で表される基が置換された構造を有するシロキサン化合物の製造方法として、特定の 2 工程を含む製造方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第6323225号公報

【文献】国際公開第2019/167770号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、フッ素含有シロキサン化合物に関する検討の中で、従来のフッ素含有シロキサン化合物には、例えば貯蔵安定性の点で改良の余地があることを見出した。

【0007】

そこで、本発明者らは、貯蔵安定性が良好なフッ素含有シロキサン化合物を提供することを目的の1つとして、様々な検討を行った。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、検討の結果、以下に提供される発明を完成させ、上記課題を解決した。

本発明は、以下のように表される。

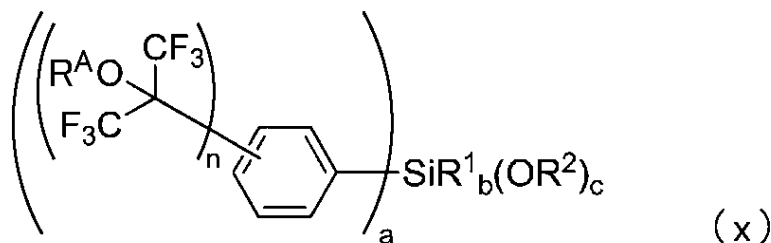
【0009】

1.

下記一般式（x）で表されるケイ素化合物。

【0010】

【化1】



一般式（x）中、

R^1 は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルケニル基であり、アルキル基またはアルケニル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

R^2 は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数1～4の直鎖状または炭素数3～4の分岐状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

R^{A} は、酸不安定性基であり、

aは1～3の整数、bは0～2の整数、cは1～3の整数であり、 $a + b + c = 4$ であり、

nは1～5の整数である。

【0011】

2.

1.に記載のケイ素化合物であって、

前記 R^{A} は、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アセタール基、シリル基およびアシル基からなる群より選ばれる少なくともいずれかであるケイ素化合物。

【0012】

3.

下記一般式（x）で表されるケイ素化合物（X）を含む反応性材料。

【0013】

10

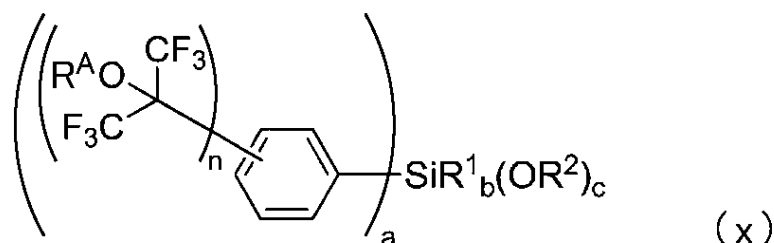
20

30

40

50

【化2】



【0014】

10

一般式 (x) 中、

R^1 は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数 1～10 の直鎖状、炭素数 3～10 の分岐状もしくは炭素数 3～10 の環状のアルキル基、炭素数 2～10 の直鎖状、炭素数 3～10 の分岐状もしくは炭素数 3～10 の環状のアルケニル基であり、アルキル基またはアルケニル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

R^2 は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数 1～4 の直鎖状または炭素数 3～4 の分岐状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

R^{A} は、酸不安定性基であり、

a は 1～3 の整数、 b は 0～2 の整数、 c は 1～3 の整数であり、 $a + b + c = 4$ であり、

20

n は 1～5 の整数である。

【0015】

4.

3. に記載の反応性材料であって、

前記 R^{A} は、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アセタール基、シリル基およびアシル基からなる群より選ばれる少なくともいずれかである反応性材料。

【0016】

5.

3. または 4. に記載の反応性材料であって、

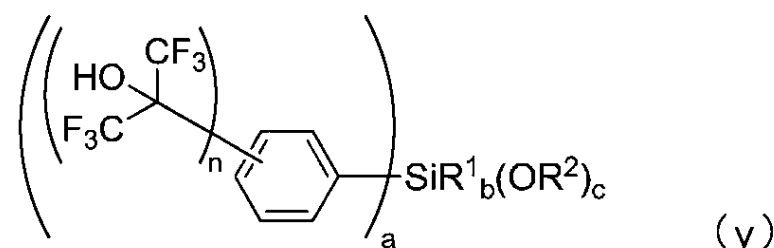
30

さらに、下記一般式 (y) で表されるケイ素化合物 (Y) を含み、

当該反応性材料中に含まれる、前記ケイ素化合物 (X) の質量を M_X 、前記ケイ素化合物 (Y) の質量を M_Y としたとき、 $\{M_Y / (M_X + M_Y)\} \times 100$ で表されるケイ素化合物 (Y) の比率が、 $1 \times 10^{-4} \sim 12$ 質量% である反応性材料。

【0017】

【化3】



40

【0018】

一般式 (y) 中、 R^1 、 R^2 、 a 、 b 、 c および n の定義は、一般式 (x) と同様である。

6. 酸性触媒下または塩基性触媒下で、1. もしくは 2 に記載のケイ素化合物、または、3. ～ 5. のいずれか 1 つに記載の反応性材料を重縮合することで得られるポリシロキサン化合物。

50

【0019】

7.

6. に記載のポリシロキサン化合物であって、
重量平均分子量が1,000～100,000であるポリシロキサン化合物。

【0020】

8.

6. または7. に記載のポリシロキサン化合物と、溶剤とを含む樹脂組成物。

【0021】

9.

8. に記載の樹脂組成物であって、

前記溶剤が、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メチルエーテル、シクロヘキサノン、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、ジアセトンアルコール、ジグライム、メチルイソブチルケトン、酢酸3-メトキシブチル、2-ヘプタノン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、グリコール類、グリコールエーテル類およびグリコールエーテルエステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む樹脂組成物。

【0022】

10.

8. または9. に記載の樹脂組成物と、光酸発生剤とを含む感光性樹脂組成物。

【0023】

11.

8. または9. に記載の樹脂組成物の硬化膜。

【0024】

12.

8. または9. に記載の樹脂組成物を基材上に塗布した後、100～350℃の温度で加熱する加熱工程を含む硬化膜の製造方法。

【0025】

13.

10. に記載の感光性樹脂組成物のパターン硬化膜。

【0026】

14.

10. に記載の感光性樹脂組成物を基材上に塗布して感光性樹脂膜を形成する膜形成工程と、

前記感光性樹脂膜を露光する露光工程と、

露光後の前記感光性樹脂膜を現像して、パターン樹脂膜を形成する現像工程と、

前記パターン樹脂膜を加熱することによって前記パターン樹脂膜をパターン硬化膜にする硬化工程と、

を含むパターン硬化膜の製造方法。

【0027】

15.

14. に記載のパターン硬化膜の製造方法であって、

前記露光工程の露光に用いられる光の波長が100～600nmであるパターン硬化膜の製造方法。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、貯蔵安定性が良好なフッ素含有シロキサン化合物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

【0030】

10

20

30

40

50

本明細書中、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表す。例えば、「1～5質量%」とは「1質量%以上5質量%以下」を意味する。

【0031】

本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書において、「環状のアルキル基」は、単環構造だけでなく多環構造も含む。「シクロアルキル基」も同様である。

本明細書における「（メタ）アクリル」との表記は、アクリルとメタクリルの両方を包含する概念を表す。「（メタ）アクリレート」等の類似の表記についても同様である。

本明細書における「有機基」の語は、特に断りが無い限り、有機化合物から1つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「1価の有機基」とは、任意の有機化合物から1つの水素原子を除いた原子団のことを表す。

【0032】

本明細書中、 $-C(CF_3)_2OH$ で表される基のことを、ヘキサフルオロイソプロパノール基の頭文字を取って「HFIP基」とも表記することがある。

【0033】

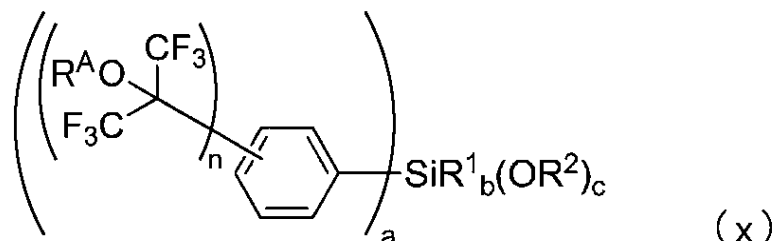
<ケイ素化合物および反応性材料>

本実施形態のケイ素化合物（ケイ素化合物（X））は、下記一般式（x）で表される。

また、本実施形態の反応性材料は、下記一般式（x）で表されるケイ素化合物（X）を含む。

【0034】

【化4】



【0035】

一般式（x）中、

R^1 は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルケニル基であり、アルキル基またはアルケニル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

R^2 は、複数ある場合はそれぞれ独立に、炭素数1～4の直鎖状または炭素数3～4の分岐状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子により置換されていてもよく、

R^A は、酸不安定性基であり、

aは1～3の整数、bは0～2の整数、cは1～3の整数であり、 $a + b + c = 4$ であり、

nは1～5の整数である。

【0036】

ケイ素化合物（X）中、HFIP基の水素原子（酸性を示す）は酸不安定性基で保護されている。これにより、一般式（x）中の $-SiR^1_b(OR^2)_c$ 部分の加水分解や重縮合が抑えられ、良好な貯蔵安定性が得られると考えられる。良好な貯蔵安定性は、化学材

料の工業的利用において非常に望ましい性質である。

【0037】

以下、本実施形態のケイ素化合物（X）／反応性材料についてより詳しく説明する。

【0038】

（一般式（x）について）

原料の入手容易性やコストなどの点で、 R^1 は好ましくは炭素数1～6のアルキル基、より好ましくはメチル基である。

同様に原料の入手容易性やコストなどの点で、 R^2 は好ましくはメチル基またはエチル基である。

合成の容易性の点で、aは1が好ましい。

10

同様に合成の容易性の点で、nは1または2が好ましく、1がより好ましい。

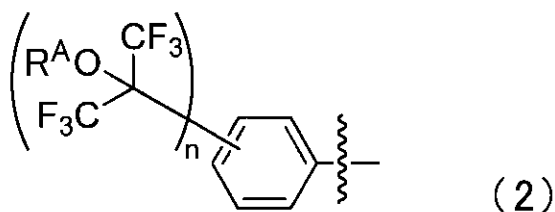
cは、2または3が好ましい。2以上の OR^2 が存在することで、ケイ素化合物（X）を用いてポリシロキサン化合物（ポリマーまたはオリゴマー）を製造することができる。

ベンゼン環の反応性（配向性）の関係から、 $-C(CF_3)_2OR^A$ で表される基は、好ましくは $-SiR^1_b(OR^2)_c$ で表される基に対してメタ位に存在することが好ましい。より具体的には、一般式（x）中の下記基（2）の部分は、式（2A）～式（2D）で表わされる構造のいずれかであることができるが、なかでも式（2A）または式（2D）で表される構造が好ましい。

【0039】

【化5】

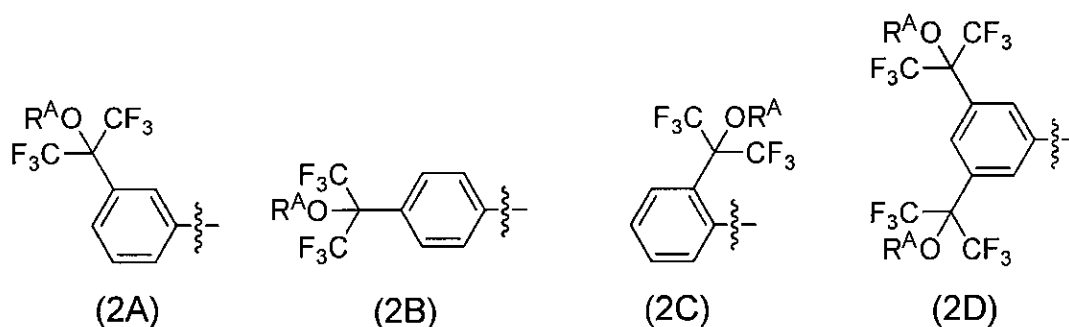
20



【0040】

【化6】

30



【0041】

40

基（2）および式（2A）～式（2D）において、波線は、交差する線分が結合手であることを示す。

【0042】

R^A の酸不安定性基としては、感光性樹脂組成物の分野において酸不安定性基として知られているものを特に制限なく挙げることができる。例えば、酸不安定性基として、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アセタール基、シリル基、アシル基等を挙げることができる。

アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、アリル基、1-ピレニルメチル基、5-ジベンゾスベリル基、トリフェニルメチル基、1-エチル-

50

1-メチルブチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチル-1-フェニルメチル基、1-メチル-1-エチル-1-フェニルメチル基、1,1-ジエチル-1-フェニルメチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-イソボルニル基、1-メチルアダマンチル基、1-エチルアダマンチル基、1-イソプロピルアダマンチル基、1-イソプロピルボルニル基、1-イソプロピル-(4-メチルシクロヘキシル)基等が挙げられる。アルキル基は好ましくは第3級アルキル基であり、より好ましくは $-CR^P R^Q R^r$ で表される基である(R^P 、 R^Q および R^r は、それぞれ独立に、直鎖または分岐アルキル基、単環または多環のシクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、 R^P 、 R^Q および R^r のうち2つが結合して環構造を形成してもよい)。

10

アルコキシカルボニル基としては、例えば、tert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基などが挙げられる。

アセタール基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基、エトキシプロピル基、ベンジルオキシプロピル基、フェネチルオキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシイソブチル基などが挙げられる。

シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-tert-ブチルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

20

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ピバロイル基、イソパレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、(メタ)アクリロイル基、プロピオロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基などが挙げられる。

30

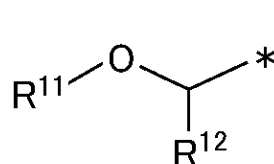
酸不安定性基の水素原子の一部又は全部は、フッ素原子で置換されていてもよい。

【0043】

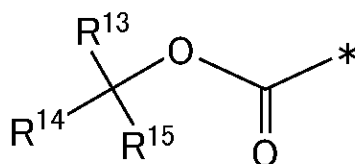
特に好ましい R^A の構造として、以下一般式(ALG-1)で表される構造や、以下一般式(ALG-2)で表される構造が挙げられる。

【0044】

【化7】



(ALG-1)



(ALG-2)

40

【0045】

一般式(ALG-1)中、

R^{11} は、炭素数1~10の直鎖状、炭素数3~10の分岐状もしくは炭素数3~10の環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~21のアラルキル基であり、

50

R^{12} は、水素原子、炭素数1～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～21のアラルキル基である。

【0046】

一般式(ALG-2)中、

R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖状、炭素数3～10の分岐状もしくは炭素数3～10の環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～21のアラルキル基であり、

R^{13} 、 R^{14} および R^{15} のうち2つは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0047】

一般式(ALG-1)および一般式(ALG-2)において、*は、酸素原子との結合部位を表す。

【0048】

一般式(x)においてnが2以上である場合、1分子のケイ素化合物(X)は、2以上の R^A を有することとなる。この場合、2以上存在する R^A は、同一であっても互いに異なっているもよい。

また、本実施形態の反応性材料は、互いに異なる化学構造の R^A を有する2種以上のケイ素化合物(X)を含むものであってもよい。もちろん、本実施形態の反応性材料は、ケイ素化合物(X)として実質的に1種のみを含むものであってもよい。

【0049】

ケイ素化合物(X)の具体例を以下に列挙する。

【0050】

10

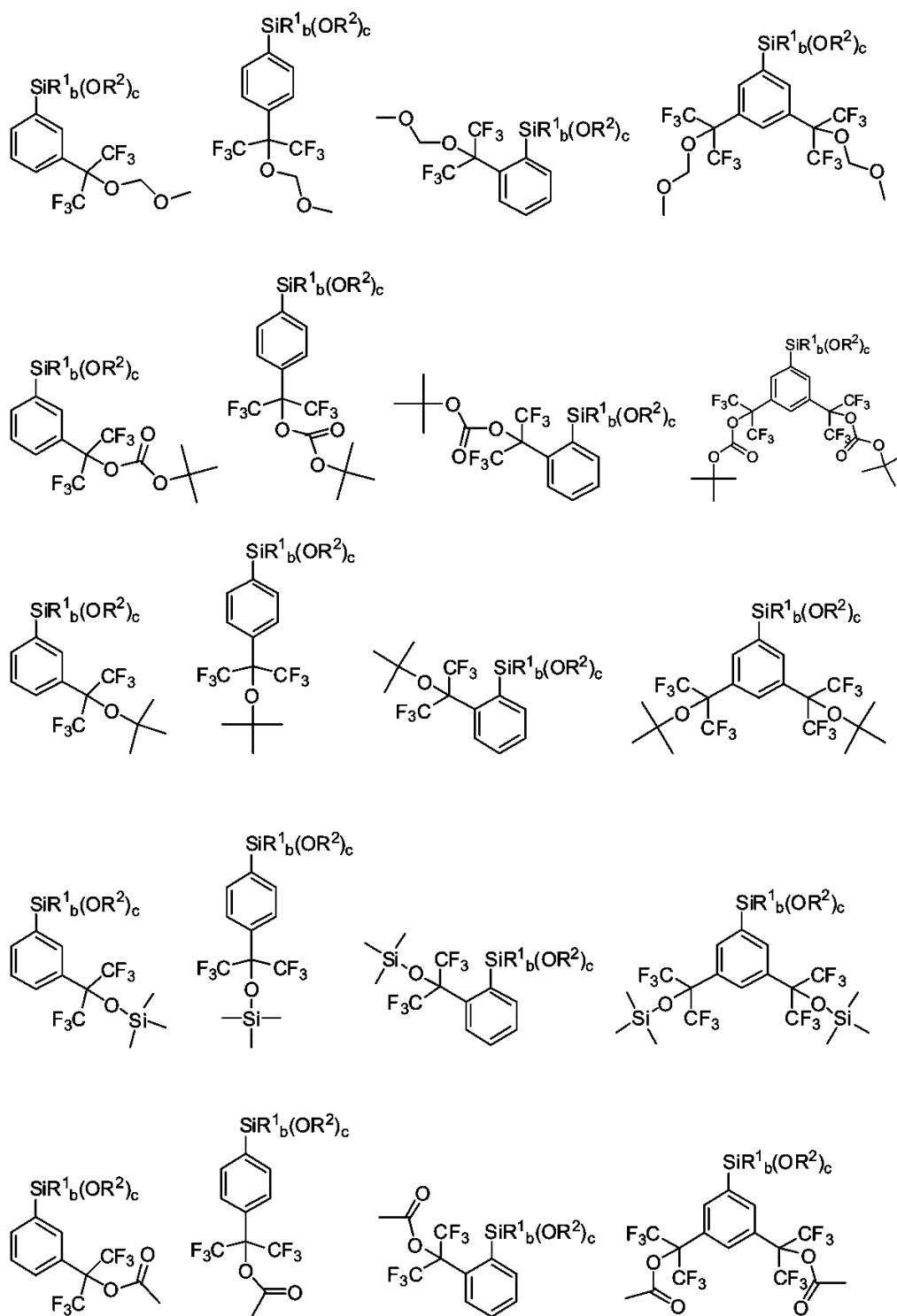
20

30

40

50

【化 8】



【 0 0 5 1】

上記各具体例において、 R^1 、 R^2 、 b および c の組み合わせは、例えば以下の表1に記載した組み合わせ1～6のいずれかである。表1中、Meはメチル基、Etはエチル基を表す。

【 0 0 5 2】

10

20

30

40

【表 1】

組み合わせ	R ¹	b	R ²	c
1	—	0	Et	3
2	Me	1	Et	2
3	Me	2	Et	1
4	—	0	Me	3
5	Me	1	Me	2
6	Me	2	Me	1

10

【0053】

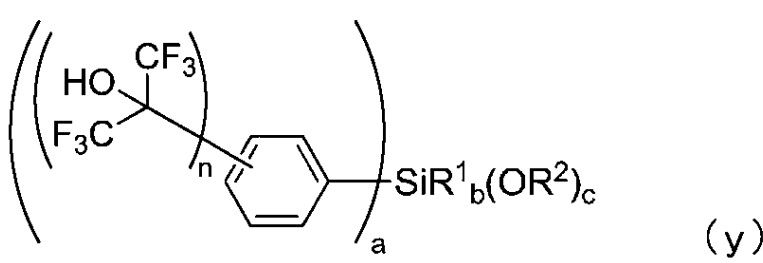
(ケイ素化合物 (Y) について)

本実施形態の反応性材料は、さらに下記一般式 (y) で表されるケイ素化合物 (Y) を含むことができる。このとき、反応性材料中に含まれるケイ素化合物 (X) の質量を M_X、ケイ素化合物 (Y) の質量を M_Yとしたとき、 $\{M_Y / (M_X + M_Y)\} \times 100$ で表されるケイ素化合物 (Y) の比率 (質量%) は、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 12\%$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 10\%$ 、さらにより好ましくは $0.001 \sim 8\%$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 5\%$ である。

20

【0054】

【化9】



30

【0055】

一般式 (y) 中、R¹、R²、a、b、c および n の定義および好ましい態様は、一般式 (x) と同様である。

【0056】

ケイ素化合物 (Y) は、酸不安定性基により保護されていない HFIP 基を有する。これにより、ケイ素化合物 (Y) は酸性を示す。酸性であるケイ素化合物 (Y) が反応性材料中に適量含まれることで、貯蔵安定性の効果を得つつ、良好な反応性の効果も得られると考えられる。

ケイ素化合物 (Y) は、酸触媒として、ケイ素化合物 (X) の反応、例えば重縮合 (脱水によるシロキサン結合の形成) に寄与すると考えられる。よって、本実施形態の反応性材料が適量のケイ素化合物 (Y) を含むことにより、例えば本実施形態の反応性材料をポリシロキサン化合物の原料モノマーとして用いる場合に、貯蔵安定性の効果を得つつ、良好な重合性が得られると考えられる。また、例えば本実施形態の反応性材料をプライマーとして用いた場合、貯蔵安定性の効果を得つつ、良好な密着性や硬化性を示すと考えられる。

40

さらに、例えば本実施形態の反応性材料をポリシロキサン化合物の原料モノマーとして用いる場合には、ケイ素化合物 (Y) は生成されるポリシロキサン化合物中に取り込まれると考えられる。このことは、ポリシロキサン化合物の合成後に触媒を除去する必要がないという利点につながると考えられる。

【0057】

50

(ケイ素化合物 (X) / 反応性材料の製造方法)

本実施形態のケイ素化合物 (X) / 反応性材料の製造方法は特に限定されない。典型的な製造方法を以下に説明する。

【0058】

まず、一般式 (x) において R^A が水素原子である化合物を準備する。このような化合物は公知であり、例えば前述の特許文献2に記載の方法を参考にして合成することができる。

【0059】

次に、一般式 (x) において R^A が水素原子である化合物に対し、酸不安定性基を導入する。酸不安定性基の導入方法は、アルコール化合物に酸不安定性基を導入する公知の方法を採用することができる。

【0060】

例えば、二炭酸ジアルキル化合物またはアルコキシカルボニルアルキルハライドと、一般式 (x) において R^A が水素原子である化合物を、溶媒中、塩基存在下で反応させることで酸不安定性基を導入することができる。

【0061】

酸不安定性基の導入方法の一例として、熱処理により容易に脱保護が可能で好適に使用される *tert*-ブトキシカルボニル基 (前述の一般式 (ALG-2) において、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} がメチル基である基) を導入する方法を説明する。

一般式 (x) において R^A が水素原子である化合物の分子中に存在する H F I P 基の量に対して、同モル量以上の二炭酸ジ-*tert*-ブチルを加え、ピリジン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアミノピリジン等の塩基存在下、溶媒に溶解させて反応させる。このようにして、*tert*-ブトキシカルボニル基を導入することができる。使用可能な溶媒は、上記の反応系に投入する化合物を溶解でき、反応に悪影響を与えるものでなければ特に限定されない。具体的には、トルエン、キシレン、ピリジンなどが好ましい。反応温度、反応時間は、使用する塩基の種類などによって異なるが、通常、反応温度は室温以上180℃以下、反応時間は1~24時間である。反応終了後、溶媒、塩基及び過剰量に加えた場合は二炭酸ジ-*tert*-ブチルを留去することによって、一般式 (x) において R^A が *tert*-ブトキシカルボニル基であるケイ素化合物 (X) を得ることができる。

【0062】

酸不安定性基の導入方法の別の例として、メトキシメチル基 (一般式 (ALG-1) において、 R^{11} がメチル基、 R^{12} が水素原子である基) を導入する方法を説明する。

一般式 (x) において R^A が水素原子である化合物の分子中に存在する H F I P 基の量に対して、同モル量以上の強塩基 (NaH等) と、同モル量以上のクロロメチルメチルエーテルを加え、反応させる。このようにして、メトキシメチル基を導入することができる。このとき使用可能な溶媒は特に限定されず、反応系に投入する化合物を溶解でき、反応に悪影響を与えない任意の溶媒を用いることができる。好ましい溶媒はテトラヒドロフラン等である。反応は室温でも進行する。反応終了後、後処理として、水洗時に2層分離させるための溶媒 (トルエン、ジイソプロピルエーテル等) の投入、水洗、食塩水による洗浄、単蒸留 (圧力2.5 kPa程度、温度200~220℃程度) などを行うことが好ましい。

【0063】

酸不安定性基の導入方法のさらに別の例として、ビニルアセタールを用いて酸不安定性基を導入する方法を説明する。

一般式 (x) において R^A が水素原子である化合物の分子中に存在する H F I P 基の量に対して、同モル量以上のビニルアセタール ($R^{11}-O-CH=CH_2$ で表される化合物、 R^{11} の定義は一般式 (ALG-1) と同様) を、酸触媒 (例えばパラトルエンスルホン酸) の存在下で反応させる。これにより、一般式 (ALG-1) において R^{12} がメチル基である酸不安定性基を導入することができる。このとき使用可能な溶媒は特に限定されず、反応系に投入する化合物を溶解でき、反応に悪影響を与えない任意の溶媒を用いる

10

20

30

40

50

ことができる。反応は室温でも進行する。反応終了後、洗浄、蒸留などの後処理を行ってもよい。

【0064】

＜ポリシロキサン化合物およびその製造方法＞

本実施形態のポリシロキサン化合物は、酸性触媒下または塩基性触媒下で、上記のケイ素化合物（ケイ素化合物（X））、または、上記の反応性材料を重縮合することで製造される。ケイ素化合物（X）は、酸性触媒下または塩基性触媒下で、一般式（x）中の「OR²」の部分が加水分解する。これによりシラノール基が生じる。発生したシラノール基の2以上が脱水縮合することによりポリシロキサン化合物が得られる。または、発生したシラノール基と「Si-OR²」部分の縮合反応によってもポリシロキサン化合物が得られる。

10

重縮合の際には、ケイ素化合物（X）やケイ素化合物（Y）とは異なる反応性材料（モノマー）を反応系中に存在させてもよい。これにより共重合体を得ることができる。これについては追って説明する。

【0065】

H F I P 基が酸不安定性基で保護された構造を備えるポリシロキサン化合物を製造する方法としては、大きくは以下の2つの製造方法が挙げられる。

・製造方法1：保護されていないH F I P 基を有する反応性材料（例えば一般式（x）において、R^Aが水素原子である化合物）を重縮合してポリマーまたはオリゴマーを得る。その後、そのポリマーまたはオリゴマーに対して酸不安定性基を導入する。

20

・製造方法2：ケイ素化合物（X）のような、予めH F I P 基が酸不安定性基で保護された反応性材料を重縮合する。

【0066】

前掲の特許文献1の実施例3-1では、上記「製造方法1」のようにして、酸不安定性基を有するポリシロキサン化合物を製造している。しかしながら、本発明者らの知見によれば、製造方法1のようにしてポリシロキサン化合物を製造した場合、望ましくない副生成物が生じる、最終生成物が着色する、重量平均分子量が大きいポリシロキサン化合物を作りにくい、等の問題が生じることがあった。

本発明者らは、上記問題の解決のために様々な検討を行った。検討を通じ、意外なことに、製造方法2のようにしてポリシロキサン化合物を製造すると、上記問題が生じにくいことを見出した。

30

【0067】

製造方法1で製造されたポリシロキサン化合物と、製造方法2で製造されたポリシロキサン化合物が、物としてどのように異なるかは必ずしも明確ではない。しかしながら、本発明者らは、製造方法1で製造されたポリシロキサン化合物と、製造方法2で製造されたポリシロキサン化合物は、例えば透明性などの点で異なるらしいという知見を得ている。

【0068】

あくまで推測であるが、製造方法1で製造されたポリシロキサン化合物と、製造方法2で製造されたポリシロキサン化合物が、物として異なる原因については、（1）製造方法1の場合には保護されていないH F I P 基が重合触媒（特に塩基性触媒）を失活させてしまうこと、（2）製造方法1の場合には意図せぬ副生成物が生じやすく、また、副生成物を除去しにくい可能性があること、などが関係していると考えられる。

40

上記（2）について補足すると、製造方法2のようにポリシロキサン化合物の製造前に原料のモノマーに酸不安定性基を導入するほうが、製造方法1よりも不純物（未反応物等）の除去が容易であり、このことは最終的なポリシロキサン化合物の透明性アップ等につながると考えられる。つまり、酸性触媒下または塩基性触媒下で、上記のケイ素化合物（ケイ素化合物（X））、または、上記の反応性材料を重縮合することで、高透明なポリシロキサン化合物を得やすい。

【0069】

本発明者らの知見として、製造方法2でポリシロキサン化合物を製造するほうが、製造

50

方法1でポリシロキサン化合物を製造するよりも、より大きな重量平均分子量のポリシロキサン化合物が得られる傾向がある。換言すると、本実施形態のケイ素化合物(X)を含む反応性材料は、貯蔵安定性が良好でありつつ、より大きな重量平均分子量のポリシロキサン化合物が得られるという点で反応性が良好ともいえる。

【0070】

本実施形態のポリシロキサン化合物の重量平均分子量は、好ましくは1,000~100,000、より好ましくは1,500~50,000である。上述のように、本実施形態の反応性材料を原料として、その原料を酸性触媒下または塩基性触媒下で重縮合させることで、重量平均分子量が比較的大きいポリシロキサン化合物が得られる傾向がある。

【0071】

本実施形態のポリシロキサン化合物を製造するにあたっての、重縮合の手順や反応条件については、アルコキシシランの加水分解および縮合反応における公知技術を適宜適用することができる。一例として、以下(1)~(4)のような手順および条件で本実施形態のポリシロキサン化合物を製造することができる。

【0072】

(1) まず、上述の反応性材料を、室温（特に加熱または冷却しない雰囲気温度を言い、通常、15~30℃程度）にて、反応容器内に所定量採取する。

(2) 加水分解のための水、重縮合反応を進行させるための触媒、および、所望により反応溶媒、を反応容器内に加え、適宜攪拌して反応溶液を調製する。これらの投入順序は特に限定されず、任意の順序で投入して反応溶液を調製することができる。この際、ケイ素化合物(X)やケイ素化合物(Y)に該当しないシロキサン化合物(モノマー)を反応容器内に加えてもよい。こうすることで、共重合体であるポリシロキサン化合物を製造することができる。

(3) (2)で調製した反応溶液を攪拌しながら加水分解および縮合反応を進行させる。触媒の種類にもよるが、反応に必要な時間は通常3~24時間、反応温度は通常室温(25℃)~200℃である。加熱する場合は、反応系中の未反応原料、水、反応溶媒および/または触媒が、反応系外へ留去されることを防ぐため、反応容器を閉鎖系にするか、コンデンサーなどの還流装置を取り付けて反応系を還流させることが好ましい。

(4) 好ましくは、反応終了後に、反応系内に残存する水、生成するアルコール、触媒などを除去する。水、アルコールおよび触媒の除去は、抽出により行ってもよいし、トルエンなどの反応に悪影響を与えない溶媒を反応系内に加え、ディーン・スターク管を用いることで共沸除去してもよい。

【0073】

加水分解および縮合反応において用いられる水の量は、特に限定されない。反応効率の観点からは、原料に含まれる加水分解性基(一般式(x)中のOR²など)の全モル数に対して、0.5~5倍であることが好ましい。

【0074】

重縮合を進行させるための触媒に特に制限はない。酸触媒または塩基触媒として公知のものを適宜用いることができる。

酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、酢酸、しゅう酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、ギ酸、多価カルボン酸あるいはその無水物などが挙げられる。

塩基触媒としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。

触媒の使用量としては、原料に含まれる加水分解性基(一般式(x)中のOR²など)の全モル数に対して、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ 倍であることが好ましい。

【0075】

ポリシロキサン化合物を製造するにあたっては、反応溶媒を用いてもよいし、用いなく

10

20

30

40

50

てもよい。

反応溶媒を用いる場合、その種類は特に限定されない。原料化合物、水、触媒に対する溶解性の観点からは極性溶媒が好ましく、さらに好ましくはアルコール系溶媒である。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。反応溶媒は単独溶媒であってもよいし混合溶媒であってもよい。反応溶媒を用いる場合の使用量については、反応が均一系で進行するのに必要な量であればよい。

【0076】

(共重合成分について(ケイ素化合物(Z)))

前述のように、重縮合の際に、ケイ素化合物(X)やケイ素化合物(Y)とは異なる反応性材料(モノマー)を反応系中に1種または2種以上存在させて、共重合体を得てもよい。具体的には、上記の手順(2)において、ケイ素化合物(X)やケイ素化合物(Y)に該当しないシロキサン化合物またはシラン化合物モノマーを反応容器内に加えることで、共重合体を得ることができる。

以下、「ケイ素化合物(X)やケイ素化合物(Y)に該当しないシロキサン化合物またはシラン化合物モノマー」を総称して「ケイ素化合物(Z)」とも表記する。

【0077】

ケイ素化合物(Z)の一例として、一分子中に、(i)加水分解性のアルコキシシリル基と、(ii)エポキシ基、オキセタン基および(メタ)アクリロイル基からなる群より選ばれる少なくともいずれかの基と、を備える化合物を好ましく挙げることができる(以下、この化合物を、ケイ素化合物(Z1)とも表記する)。

本実施形態のポリシロキサン化合物中に、ケイ素化合物(Z1)に由来する構造単位が組み込まれることで、例えば本実施形態のポリシロキサン化合物を熱硬化性の樹脂組成物などに好ましく適用することができる。

【0078】

ケイ素化合物(Z1)は、より具体的には以下一般式(z1)で表される。

【0079】

【化10】



【0080】

一般式(z1)中、

R^1 、 R^2 、a、bおよびcの定義および好ましい態様は、一般式(x)と同様であり、

R^y は、エポキシ基、オキセタン基、(メタ)アクリロイル基のいずれかを含む炭素数2~30の一価の有機基である。

R^y がエポキシ基またはオキセタン基を含むことで、例えば本実施形態のポリシロキサン化合物を後述の樹脂組成物等に適用した場合、シリコン、ガラス、樹脂などの各種基材との密着性を高めることができる。また、 R^y が(メタ)アクリロイル基を含む場合、例えば本実施形態のポリシロキサン化合物を後述の硬化膜とするとき、良好な耐溶剤性が得られる。

【0081】

R^y がエポキシ基またはオキセタン基を含む場合、 R^y は次式(2a)、(2b)または(2c)で表される基であることが好ましい。

【0082】

10

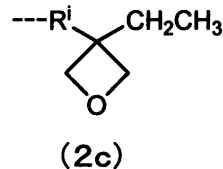
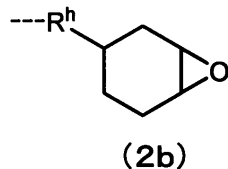
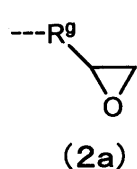
20

30

40

50

【化 1 1】



【 0 0 8 3 】

上記式中、 R^g 、 R^h および R^i は、それぞれ独立に、単結合または二価の有機基を表す。破線は結合手を表す。 R^g 、 R^h および R^i が二価の有機基である場合、その二価の有機基としては、例えば炭素数1～20のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基は、エーテル結合を形成している部位を1つまたはそれ以上含んでもよい。炭素数が3以上の場合、アルキレン基は枝分かれしていてもよく、また、離れた炭素同士がつながって環を形成してもよい。アルキレン基が2以上ある場合は、炭素—炭素の間に酸素が挿入されて、エーテル結合を形成している部位を1つまたはそれ以上含んでもよい。

10

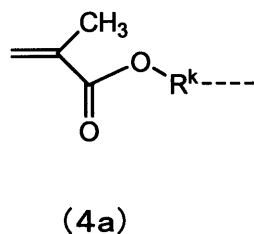
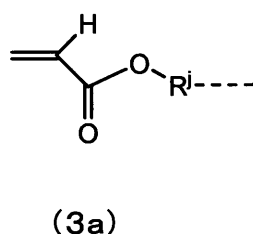
【 0 0 8 4 】

R^y が(メタ)アクリロイル基を含む場合、 R^y は次式(3a)もしくは(4a)から選ばれる基であることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

20

【化 1 2】



【 0 0 8 6 】

30

上記式中、 R^j および R^k は、それぞれ独立に、単結合または二価の有機基を表す。破線は結合手を表す。

R^j および R^k が二価の有機基である場合の好ましい例としては、 R^g 、 R^h および R^i で好ましい基として挙げたものを挙げるができる。

【 0 0 8 7 】

ケイ素化合物(Z1)の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、製品名: KBM-403)、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(同、製品名: KBE-403)、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(同、製品名: KBE-402)、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン(同、製品名: KBM-402)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(同、製品名: KBM-303)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、8-グリシドキシオクチルトリメトキシシラン(同、製品名: KBM-4803)、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

40

また、ケイ素化合物(Z1)の具体例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、製品名: KBM-503)、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(同、製品名: KBE-503)、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(同、製品名: KBM-502)、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン(同、製品名: KBE-502)、3-アクリロキシプロピ

50

ルトリメトキシシラン（同、製品名：KBM-5103）、8-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン（同、製品名：KBM-5803）なども挙げられる。

【0088】

ケイ素化合物（Z）の別の例として、テトラアルコキシシラン、テトラハロシランおよびこれらのオリゴマーを挙げることができる。オリゴマーとしては、シリケート40（平均5量体、多摩化学工業株式会社製）、エチルシリケート40（平均5量体、コルコート株式会社製）、シリケート45（平均7量体、多摩化学工業株式会社製）、Mシリケート51（平均4量体、多摩化学工業株式会社製）、メチルシリケート51（平均4量体、コルコート株式会社製）、メチルシリケート53A（平均7量体、コルコート株式会社製）、エチルシリケート48（平均10量体、コルコート株式会社）、EMS-485（エチルシリケートとメチルシリケートの混合品、コルコート株式会社製）などが挙げられる。

【0089】

ケイ素化合物（Z）のさらに別の例として、各種アルコキシシランなども挙げることができる。具体的には、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ビス（3，3，3-トリフルオロプロピル）ジメトキシシラン、メチル（3，3，3-トリフルオロプロピル）ジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロエチルトリメトキシシラン、3，3，3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3，3，3-トリフルオロプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0090】

上記例示のうち、ポリシロキサン化合物を硬化膜にしたときの耐熱性や透明性の点では、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシランおよびメチルフェニルジエトキシシランが好ましく挙げられる。また、ポリシロキサン化合物を硬化膜にしたときの柔軟性を高めクラックなどを防止する点では、ジメチルジメトキシシランおよびジメチルジエトキシシランが好ましく挙げられる。

【0091】

ケイ素化合物（Z）を用いる場合、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

ケイ素化合物（Z）を用いる場合、その量については、所望の性能等に応じて適宜調整すればよい。具体的には、ケイ素化合物（Z）を用いる場合、その量は、重縮合に用いられる全ての重合性成分（ケイ素化合物（X）、（Y）および（Z））中、例えば1～50mol%、好ましくは5～40mol%である。

また、ケイ素化合物（Z1）を用いる場合、その量は、硬化性その他性能とのバランスなどを考慮し、重縮合に用いられる全ての重合性成分中、好ましくは1～50mol%、より好ましくは5～40mol%である。

なお、通常は、ケイ素化合物（X）、（Y）および（Z）の仕込み比と、ポリシロキサン化合物中におけるケイ素化合物（X）、（Y）および（Z）それぞれに対応する構造単位の比率は、おおよそ同程度とみなすことができる。

【0092】

<樹脂組成物、樹脂組成物の硬化膜および硬化膜の製造方法>

本実施形態の樹脂組成物は、上記のポリシロキサン化合物と、溶剤とを含む。換言すると、本実施形態の樹脂組成物は、上記のポリシロキサン化合物が、溶剤に溶解および／または分散したものである。ポリシロキサン化合物を溶媒に溶解および／または分散させて樹脂組成物とし、その樹脂組成物を基材上に塗布し、そして溶剤を乾燥させることで、樹脂膜を形成することができる。また、その樹脂膜を加熱することで硬化膜を製造することができる。

【0093】

溶剤は、典型的には有機溶剤を含む。好ましく使用可能な溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、ジアセトンアルコール、ジグライム、メチルイソブチルケトン、酢酸3-メトキシブチル、2-ヘプタノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0094】

また、グリコール類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルエステル類なども使用可能な溶剤として挙げることができる。具体的には、株式会社ダイセル製のセルトール（登録商標）、東邦化学工業株式会社製のハイソルブ（登録商標）などが挙げられる。より具体的には、シクロヘキサノールアセテート、ジ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アセテート、ジプロピレングリコールメチル-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサジオールジアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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、トリアセチン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール-n-プロピルエーテル、プロピレングリコール-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコール-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、トリ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ブチルメチルエーテル、トリプロピ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メチルエーテルなどが挙げられる。

【0095】

溶剤は、単独溶剤であっても混合溶剤であってもよい。

溶剤の使用量は特に限定されないが、樹脂組成物中の全固形分（揮発性溶剤以外の成分）が、通常5～60質量%、好ましくは10～50質量%となるように用いられる。全固形分濃度を適切に調整することで、薄膜の形成しやすさや、膜厚の均一性などが良化する傾向がある。

【0096】

本実施形態の樹脂組成物は、ポリシロキサン化合物と溶剤のほか、1または2以上の添加成分を含んでもよい。

例えば、塗布性、レベリング性、成膜性、保存安定性または消泡性等を向上させる目的で、界面活性剤等の添加剤を配合することができる。具体的には、市販の界面活性剤である、DIC株式会社製の商品名メガファック、品番F142D、F172、F173もしくはF183、住友スリーエム株式会社製の商品名フロラード、品番、FC-135、FC-170C、FC-430もしくはFC-431、AGCセイミケミカル株式会社製の商品名サーフロン、品番S-112、S-113、S-131、S-141もしくはS-145、または東レ・ダウコーニングシリコン株式会社製、商品名、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032もしくはSF-8428が挙げられる。

(「メガファック」「フロラード」および「サーフロン」は、各社の登録商標である。)
【0097】

界面活性剤を用いる場合、1のみの界面活性剤を用いてもよいし、2以上の界面活性剤を用いてもよい。

界面活性剤を用いる場合、その量は、ポリシロキサン化合物100質量部に対して、通常0.001～10質量部である。

【0098】

他の添加成分として、硬化膜としたときの薬液耐性を向上させる目的で、硬化剤を用いることができる。硬化剤としては、メラミン硬化剤、尿素樹脂硬化剤、多塩基酸硬化剤、イソシアネート硬化剤、エポキシ硬化剤等を例示することができる。

【0099】

具体的には、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート類、およびそのイソシアヌレート、ブロックイソシアネートもしくはビュレット体等、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、イミノメラミン等のメラミン樹脂もしくは尿素樹脂等のアミノ化合物、ビスフェノールA等の多価フェノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られる2個以上のエポキシ基を有するエポキシ硬化剤、などを例示することができる。

【0100】

硬化剤を用いる場合、1のみの硬化剤を用いてもよいし、2以上の硬化剤を用いてもよい。

硬化剤を用いる場合、その量は、ポリシロキサン化合物100質量部に対して、通常、0.001～10質量部である。

【0101】

本実施形態の樹脂組成物を用いた硬化膜の製造方法は、例えば、
本実施形態の樹脂組成物を基材上に塗布して樹脂膜を形成する膜形成工程と、
その樹脂膜を加熱することによって硬化膜にする硬化工程と、
を含むことができる。

以下、膜形成工程および硬化工程について具体的に説明する。

【0102】

・膜形成工程

膜形成工程において、樹脂組成物を塗布する基材は特に限定されない。形成される硬化膜の用途に応じて、シリコンウェハ、金属、ガラス、セラミック、プラスチック製の基材から選択される。

膜形成の際の塗布方法や塗布装置は特に限定されない。スピンコート、ディップコート、スプレーコート、バーコート、アPLICエーター、インクジェット、ロールコート等、公知の塗布方法／装置が適用可能である。

【0103】

樹脂組成物が塗布された基材を、例えば80～120℃で30秒～5分加熱することで、樹脂組成物中の溶剤を揮発させて、樹脂膜を得ることができる。

【0104】

・硬化工程

膜形成工程で形成された樹脂膜を更に加熱処理することで、硬化膜を得ることができる。加熱処理の温度は、通常100～350℃である。溶剤の沸点にもよるが、より好ましい温度は150～280℃である。適度に高い温度で加熱することで、処理スピードを上げることができる。一方、加熱温度が高すぎないことにより、硬化膜の均一性を向上させることができる。

【0105】

<感光性樹脂組成物、パターン硬化膜およびパターン硬化膜の製造方法>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記ポリシロキサン化合物と、光酸発生剤と、溶剤とを含む。別の言い方として、上述の樹脂組成物に、更に光酸発生剤を加えることで、本

10

20

30

40

50

実施形態の感光性樹脂組成物を製造することができる。

【0106】

光酸発生剤は、紫外線などの光照射により酸を発生する化合物である限り特に限定されない。

光照射により発生した酸がポリシロキサン化合物中の酸不安定性基に作用することで、酸不安定性基が脱離してHFIP基が産生する。これによりポリシロキサン化合物がアルカリ現像液に可溶となる。一方、光照射が無いと、ポリシロキサン化合物はアルカリ現像液に不溶のままである。このような、光照射によるアルカリ現像液への溶解性変化を利用して、感光性樹脂組成物によるパターン樹脂膜を製造することができる。また、そのパターンを硬化させることでパターン硬化膜を得ることができる。

10

【0107】

光酸発生剤として具体的には、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート等が挙げられる。光酸発生剤は、酸不安定性基を脱離させることができる酸を発生するものである限り特に限定されない。光酸発生剤は単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0108】

光酸発生剤の市販品としては、商品名：Irgacure PAG121、Irgacure PAG103、Irgacure CGI1380、Irgacure CGI725（以上、BASF社製）、商品名：PAI-101、PAI-106、NAI-105、NAI-106、TAZ-110、TAZ-204（以上、みどり化学株式会社製）、商品名：CPI-200K、CPI-210S、CPI-101A、CPI-110A、CPI-100P、CPI-110P、CPI-100TF、CPI-110TF、HS-1、HS-1A、HS-1P、HS-1N、HS-1TF、HS-1NF、HS-1MS、HS-1CS、LW-S1、LW-S1NF（以上、サンアプロ株式会社製）、商品名：TFE-トリアジン、TME-トリアジンまたはMP-トリアジン（以上、株式会社三和ケミカル製）が挙げられる。もちろん、使用可能な光酸発生剤はこれらのみに限定されない。

20

【0109】

光酸発生剤を用いる場合、1のみの光酸発生剤を用いてもよいし、2以上の光酸発生剤を用いてもよい。

30

光酸発生剤の量は、ポリシロキサン化合物を100質量部としたときに、例えば0.01～10質量部、好ましくは0.05～5質量部である。適度な量の光酸発生剤を用いることで、十分な感度や解像力と、組成物の貯蔵安定性の両立を図ることができる。

【0110】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上述の樹脂組成物と同様、1または2以上の添加成分を含んでもよい。添加可能な添加成分の例も上述のとおりである。

【0111】

「感光性」という点では、添加成分として増感剤を用いてもよい。増感剤は、露光処理における露光波長（例えば、365nm（i線）、405nm（h線）、436nm（g線））に対して光吸収をもつことが好ましい。しかし、増感剤がそのまま硬化膜に残存すると透明性低下の問題が生じうる。そこで、増感剤は、熱硬化などの熱処理で気化する化合物や、ブリーチング露光などの光照射によって退色する化合物が好ましい。

40

【0112】

増感剤の具体例としては、3,3'-カルボニルビス（ジエチルアミノクマリン）などのクマリン、9,10-アントラキノンなどのアントラキノン、ベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、ベンズアルデヒドなどの芳香族ケトン、ビフェニル、1,4-ジメチルナフタレン、9-フルオレノン、フルオレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、アントラセン、9-フェニルアントラセン、9-メトキシアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス（4-メトキシフェニル）アントラセン、9,10-ビス（トリフェニルシリ

50

ル) アントラセン、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジオキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジペンタオキシアントラセン、2-セーブチル-9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ビス(トリメチルシリルエチニル) アントラセンなどの縮合芳香族などが挙げられる。商業的に入手できるものとしては、アントラキユアー(川崎化成工業株式会社製)などが挙げられる。

【0113】

増感剤を用いる場合、1種のみを用いてもよいし2種以上を用いてもよい。

増感剤を用いる場合、その配合量は、ポリシロキサン化合物100質量部に対して、通常、0.001~10質量部である。

【0114】

また、添加成分としては、酸不安定性基を含む感光性樹脂組成物で慣用される、有機塩基性化合物(アミン化合物、含窒素複素環化合物)なども挙げることができる。

【0115】

本実施形態の感光性樹脂組成物において、溶剤の使用量は、上述の樹脂組成物と同様とすることができる。

【0116】

本実施形態の感光性樹脂組成物を用いて、パターン硬化膜を製造することができる。パターン硬化膜は、例えば、

感光性樹脂組成物を基材上に塗布して感光性樹脂膜を形成する膜形成工程と、

感光性樹脂膜を露光する露光工程と、

露光後の感光性樹脂膜を現像して、パターン樹脂膜を形成する現像工程と、

パターン樹脂膜を加熱することによってパターン樹脂膜をパターン硬化膜にする硬化工程と、

を含む一連の工程により製造することができる。

【0117】

以下、上記の各工程において説明を加える。

【0118】

・膜形成工程

感光性樹脂組成物を塗布する基材としては、形成される硬化膜の用途に応じて、例えば、シリコンウェハ、金属、ガラス、セラミック、プラスチック製の基材から選択される。

塗布方法としては、スピコート、ディップコート、スプレーコート、バーコート、アプリケーション、インクジェットまたはロールコーター等、公知の塗布方法を特に制限無く適用できる。

【0119】

感光性樹脂組成物を塗布した基材を、例えば80~120℃で、30秒~5分程度加熱して溶剤を乾燥させる。こうすることで感光性樹脂膜を得ることができる。

【0120】

・露光工程

例えば、膜形成工程で得られた感光性樹脂膜に対し、目的のパターンを形成するためのフォトリソグラフィを介して光を照射する。

【0121】

露光には、公知の方法・装置を用いることができる。光源としては、光源波長が100~600nmの範囲のものを用いることができる。具体的に例示すると、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)などを用いることができる。露光量は、通常1~10000mJ/cm²程度、好ましくは10~5000mJ/cm²程度である。

【0122】

露光後、必要に応じて現像工程の前に露光後加熱を行うこともできる。露光後加熱の温度は60~180℃、露光後加熱の時間は0.5~10分間が好ましい。

10

20

30

40

50

【0123】

・現像工程

次に、露光工程で得られた、露光後の感光性樹脂膜を現像することで、パターン形状を有する膜（以下、「パターン樹脂膜」とも記載する）を作成する。アルカリ性の水溶液を現像液として用いることで、露光後の感光性樹脂膜における露光部が溶解し、パターン樹脂膜が形成される。

【0124】

現像液としては、露光部の感光性樹脂膜を除去できるものであれば特に限定されない。具体的には、無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、4級アンモニウム塩、これらの混合物等が溶解したアルカリ水溶液が挙げられる。

より具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（略称：TMAH）などのアルカリ水溶液が挙げられる。中でも、TMAH水溶液を用いることが好ましく、特に、0.1質量%以上5質量%以下、より好ましくは2質量%以上3質量%以下のTMAH水溶液を用いることが好ましい。

【0125】

現像法としては、浸漬法、パドル法、スプレー法等の公知の方法を用いることができる。現像時間は、通常0.1～3分、好ましくは0.5～2分である。その後、必要に応じて洗浄、リンス、乾燥などを行い、基材上に目的のパターン状の膜（パターン樹脂膜）を形成することができる。

【0126】

・硬化工程

現像工程で得られたパターン樹脂膜を加熱処理することで、最終的なパターン硬化膜が得られる。加熱処理により、ポリシロキサン化合物において未反応性基として残存するアルコキシ基やシラノール基を縮合させることができる。また、感光性樹脂組成物中にエポキシ基、オキセタン基、メタクリロイル基、アクリロイル基等が含まれる場合は、それらを十分に硬化させることができる。

加熱温度としては、80～400℃が好ましく、100～350℃がより好ましい。加熱時間は、通常1～90分、好ましくは5～60分である。加熱温度および時間を適切に調整することで、樹脂膜中に含まれる成分の分解を抑えつつ、樹脂膜を十分に硬化させることができる。そして、薬液耐性が良好で、透明性が高く、クラック発生が抑えられた硬化膜を得やすい。

【0127】

<参考形態>

上記<ケイ素化合物および反応性材料>の項で、本実施形態の反応性材料は、さらに下記一般式（y）で表されるケイ素化合物（Y）を含むことができること等を述べた。

これに関して、本発明の実施形態の一部は、以下のような「組成物」として捉えることもできる。

【0128】

「一般式（x）で表されるケイ素化合物（X）と、一般式（y）で表されるケイ素化合物（Y）を含む組成物であって、

この組成物に含まれるケイ素化合物（X）の質量を M_X 、ケイ素化合物（Y）の質量を M_Y としたとき、 $\{M_Y / (M_X + M_Y)\} \times 100$ で表されるケイ素化合物（Y）の比率（質量%）は、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 12\%$ 、より好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 10\%$ 、さらにより好ましくは $0.001 \sim 8\%$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 5\%$ である組成物。」

【0129】

この組成物において、一般式（x）で表されるケイ素化合物（X）や、一般式（y）で表されるケイ素化合物（Y）の定義や好ましい態様は、前掲のとおりである。この組成物は、ケイ素化合物（X）とケイ素化合物（Y）以外の任意成分を含んでもよいし、含まな

10

20

30

40

50

くてもよい。任意成分としては、溶剤（有機溶剤など）、安定剤、不可避免的に含まれる水や不純物などが挙げられる。

【0130】

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

【実施例】

【0131】

本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。念のため述べておくと、本発明は実施例のみに限定されない。

【0132】

実施例中、特に断りが無い限り、一部化合物を以下のように表記する。

【0133】

THF：テトラヒドロフラン

MOMCl：クロロメチルメチルエーテル

Boc₂O：二炭酸ジ-tert-ブチル

TBAI：テトラブチルアンモニウムヨード

TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

Ph-Si：フェニルトリエトキシシラン

KBM-303：信越化学工業株式会社製、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

KBM-5103：信越化学工業株式会社製、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

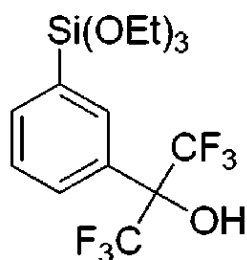
エチルポリシリケート：多摩化学工業株式会社製、シリケート40

【0134】

HFA-Si：以下化学式で表される化合物

【0135】

【化13】

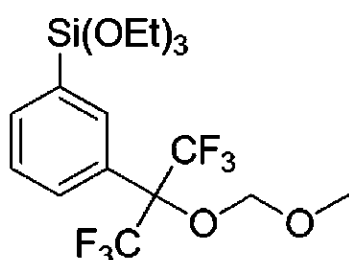


【0136】

HFA-Si-MOM：以下化学式で表される化合物

【0137】

【化14】

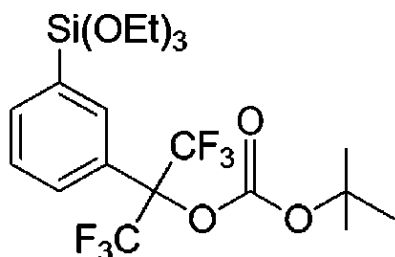


【0138】

HFA-Si-BOC：以下化学式で表される化合物

【0139】

【化15】



10

【0140】

各種測定に用いた装置や、測定条件について予め述べておく。

【0141】

(核磁気共鳴 (NMR))

共鳴周波数400MHzの核磁気共鳴装置(日本電子株式会社製、機器名JNM-EC A-400)を使用し、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRを測定した。

【0142】

(ガスクロマトグラフィー (GC))

ガスクロマトグラフとしては、株式会社島津製作所、機器名Shimadzu GC-2010を用い、キャピラリーカラムとしては、アジレント社、形式DB5(長さ30mm×内径0.25mm×膜厚0.25μm)を用いた。

20

【0143】

(ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC))

東ソー株式会社製の高速GPC装置、機器名HLC-8320GPCを用い、ポリスチレン換算での重量平均分子量を測定した。

【0144】

<反応性材料の製造>

(合成例1-1：HFA-Si-MOMを含む反応性材料の製造)

氷浴につけた三口フラスコ中のTHF(150g)およびNaH(16.2g、0.41mol)の混合液に、HFA-Si(150g、0.37mol)を滴下し、その後、MOMCl(32.6g、0.38mol)を滴下した。その後、室温で20時間攪拌した。

30

上記の攪拌終了後、エバポレーターで反応液を濃縮した。濃縮された反応液に、トルエン300gと水150gとを投入して攪拌した。攪拌後にしばらく静置して二層分離後、下層の水層を除去した。得られた上層の有機層に対して、さらに水150gを投入して、同様の操作を繰り返した。最終的に得られた上層の有機層をエバポレーターで濃縮して、180gの粗体を得た。

得られた粗体を単蒸留(減圧度2.5kPa、バス温200~220℃、トップ温170℃)して、HFA-Si-MOMを含む反応性材料(液状)を145g得た。

40

上記において、HFA-Si-MOMの収率は84.3%、GC純度は97%であった。また、得られた反応性材料中には微量のHFA-Siが含まれており、{HFA-Siの量/(HFA-Si-MOMの量+HFA-Siの量)}×100で計算されるHFA-Siの比率は、0.1質量%であった。

【0145】

NMR測定で得られたシグナルを以下に示す。

^1H -NMR(溶媒 CDCl_3 、TMS): δ 7.92(s, 1H)、7.79-7.76(m, 1H)、7.68-7.67(m, 1H)、7.49-7.45(m, 1H)、4.83(s, 2H)、3.86(q, 6H)、3.55(s, 3H)、1.23(t,

50

9 H)

^{19}F -NMR (溶媒 CDCl_3 、 C_6F_6) : δ -71.4 (s, 6 F)

【0146】

(合成例 1-2 : HFA-Si-BOC の製造)

氷浴につけた三口フラスコ中に、THF (10 g)、NaH (1.2 g、0.03 mol)、HFA-Si (10 g、0.025 mol) を加え、30 分攪拌した。その後、フラスコ中に Boc_2O (5.2 g、0.027 mol) および TBAI (0.3 g、0.001 mol) を加え、室温で 18 時間攪拌した。

得られた反応生成物に、ジイソプロピルエーテル (20 g) と水 (10 g) を加え、攪拌し、その後しばらく静置した。静置して二層分離した後の下層の水層を除去した。得られた上層の有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、その後、エバポレーターで濃縮して、HFA-Si-BOC 10 g (収率 83%、GC 純度 95%) を得た。

【0147】

NMR 測定で得られたシグナルを以下に示す。

^1H -NMR (溶媒 CDCl_3 、TMS) : δ 7.78-7.75 (m, 2 H)、7.52-7.43 (m, 2 H)、3.84 (q, 6 H)、1.46 (s, 9 H)、1.22 (t, 9 H)

^{19}F -NMR (溶媒 CDCl_3 、 C_6F_6) : δ -70.2 (s, 6 F)

【0148】

<比較用化合物の準備>

国際公開第 2019/167770 号の段落 0124、実施例 5 に記載の手順に準じて、HFA-Si を合成した。

【0149】

<保存安定性の評価>

評価用サンプルとして、合成例 1-1 で製造された反応性材料 (ケイ素化合物 (Y) に該当する HFA-Si を 0.1 質量% 含有) を準備した (これを「サンプル 1」とする)。また、サンプル 1 に、さらにその反応性材料にさらに HFA-Si を加えたサンプル 2 ~ 5 を準備した。

各サンプルにおける、 $\{M_Y / (M_X + M_Y)\} \times 100$ で表されるケイ素化合物 (Y) の比率は、後掲の表に示す。

【0150】

各サンプルにおいて、HFA-Si-MOM と HFA-Si の合計量を 100 質量部としたときに、5 質量部の水を添加して、冷蔵庫で 24 時間保管した。保管前後で、GPC 測定と GC 測定を行い、保存安定性を評価した。

後掲の表 2 には、以下の評価基準に基づく評価結果を記載した。

【0151】

・GPC 測定 : 冷蔵 24 時間保管後の重量平均分子量 Mw の値について、保管開始時の Mw に対して、

変化なし : Mw 値の変化量が ± 20 以内

変化あり : Mw 値の増加量が 200 以上

【0152】

・GC 測定 : 冷蔵 24 時間保管後の GC 純度について、保管開始時の GC 純度に対して、

変化なし : GC 純度の変化量が $\pm 1.5\%$ 以内

変化あり : GC 純度の減少量が 10% 以上

(「GC 純度」とは、ガスクロマトグラフ測定で得られるチャートの面積から求めた、サンプル中の HFA-Si-MOM の純度を表す。)

【0153】

以下に、各サンプルの評価結果を示す。

【0154】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

サンプルNo.	ケイ素化合物 (Y) の比率 $\{M_Y / (M_X + M_Y)\} \times 100$ (質量%)	GPC 測定結果	GC 測定結果
サンプル 1	0.1	変化なし	変化なし
サンプル 2	5	変化なし	変化なし
サンプル 3	10	変化なし	変化なし
サンプル 4	15	変化あり	変化あり
サンプル 5	20	変化あり	変化あり

【0155】

表 2 より、 $\{M_Y / (M_X + M_Y)\} \times 100$ で表されるケイ素化合物 (Y) の比率が小さい反応性材料の保存安定性は特に良好なことが示された。

【0156】

<ポリシロキサン化合物の製造>

(合成例 2-1: 塩基条件でのポリシロキサン化合物の合成)

反応容器中に、合成例 1-1 で得られた HFA-Si-MOM を含む反応性材料 (1.0 g、2.2 mmol)、EtOH (0.5 g)、水 (0.13 g、7.0 mmol)、25 質量% TMAH 水溶液 (TMAH として 0.002 g、0.02 mmol) を入れ、攪拌しながら 60℃ で 4 時間反応を実施した。

その後、反応液にトルエン (5 g) を加え、105℃ で 20 時間、ディーン・スターク装置を付け還流させ、水と EtOH を留去した。さらに水洗を 3 回行い (各回水を 2 g 使用)、そして有機層をエバポレーターで濃縮した (条件: 30 hPa、60℃、30 min)。

以上により、目的物であるポリシロキサン化合物を 0.8 g 得た。GPC 測定による重量平均分子量 Mw は 2100 であった。

【0157】

(比較合成例 2-1: 塩基条件でのポリシロキサン化合物の合成)

反応容器中に HFA-Si (1 g、2.5 mmol)、EtOH (1 g) 水 (0.14 g、7.8 mmol)、25 質量% TMAH 水溶液 (TMAH として 0.002 g、0.02 mmol) を加え、攪拌しながら 60℃ で 4 時間反応させた。

その後、反応液にトルエン (5 g) を加え、105℃ で 20 時間、ディーン・スターク装置を付け還流させ、水と EtOH を留去した。さらに水洗を 3 回行い (各回水を 2 g 使用)、そして有機層をエバポレーターで濃縮した (条件: 30 hPa、60℃、30 min)。

以上により、ポリシロキサン化合物を 0.8 g 得た。GPC 測定による重量平均分子量 Mw は 1000 であった。

【0158】

(比較合成例 2-2: 塩基条件でのポリシロキサン化合物の合成)

反応容器中に、HFA-Si (1 g、2.5 mmol)、NaOH (0.4 g、3.0 mmol)、水 (0.14 g、7.8 mmol)、EtOH (1 g) を入れ、攪拌しながら 60℃ で 4 時間反応させた。これによりポリシロキサン化合物を得た。GPC 測定による重量平均分子量 Mw は 1300 であった。

【0159】

合成例 2-1 では、比較的大きな Mw のポリシロキサン化合物が得られたが、比較合成例 2-1 および比較合成例 2-2 で得られたポリシロキサン化合物の Mw は、合成例 2-1 の Mw よりもかなり小さかった。このことより、少なくとも重合性という観点で、本実

施形態の反応性材料の反応性は良好であるといえる。

また、前述の、反応性材料の保存安定性の評価結果（保存安定性は良好であった）とあわせ、本実施形態の反応性材料は、保存安定性が良好でありつつ、反応性も良好であることが示された。

【0160】

（合成例2-2：酸性条件でのポリシロキサン化合物の合成）

反応容器中に、合成例1-1で得られたHFA-Si-MOMを含む反応性材料（1.0 g、2.2 mmol）、アセトン（2 g）、水（4.13 g、7.0 mmol）、酢酸（0.02 g、0.1 mmol）を加え、60℃で20時間反応させた。その後、エバポレーターを用いて、反応液からアセトンと水、を留去して、ポリマーを0.8 g得た（収率100%）。GPC測定による重量平均分子量Mwは1600であった。また、¹⁹F-NMRでの分析によると、メトキシメチル基は脱離していなかった。

以上より、本実施形態の反応性材料は、酸性条件下においても、ポリシロキサン化合物の原料などとして好ましく使用可能なことが示された。

【0161】

（合成例2-1'、合成例2-3～2-9：ポリシロキサン化合物の合成と、溶液組成物の調製）

合成例2-1において、重合触媒としてTMAHではなくKOHを用いた以外は、同様にしてポリシロキサン化合物を得た（合成例2-1'）。

また、合成例2-2において、重合触媒として酢酸ではなく塩酸を用いた以外は、同様にしてポリシロキサン化合物を得た（合成例2-3）。

さらに、合成例2-1において、原料の種類および仕込み比を後掲の表のように変更した以外は、同様にしてポリシロキサン化合物を得た（合成例2-4～2-9）。

【0162】

そして、合成例2-1、2-1'、2-2～2-9で得られたポリシロキサン化合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解させて、濃度25質量%の溶液組成物（樹脂組成物）P-1、P-1'、P-2～P-9を得た。

【0163】

上記に関する事項をまとめて下表に示す。下表において「HFA-Si-MOM」は、合成例1-1で得られたHFA-Si-MOMを含む反応性材料を表す。

【0164】

10

20

30

40

50

【表 3】

合成例番号	溶液組成物	仕込み組成比 (モル比)	重合触媒	ポリシロキサン の Mw
2-1	P-1	HFA-Si-MOM	TMAH	2100
2-1'	P-1'	HFA-Si-MOM	KOH	2600
2-2	P-2	HFA-Si-MOM	酢酸	1600
2-3	P-3	HFA-Si-MOM	塩酸	1700
2-4	P-4	HFA-Si-Boc	TMAH	1800
2-5	P-5	HFA-Si-MOM/Ph-Si/KBM-303 (1/8/1)	TMAH	1700
2-6	P-6	HFA-Si-MOM/Ph-Si/KBM-303 (3/5/2)	TMAH	2000
2-7	P-7	HFA-Si-MOM/Ph-Si/KBM-303 (5/2/3)	TMAH	1900
2-8	P-8	HFA-Si-MOM/Ph-Si/KBM-5103 (1/1/1)	TMAH	1800
2-9	P-9	HFA-Si-MOM/エチルポリシリケート (8/2)	TMAH	1700

表 3

【0165】

<溶液組成物の製膜と、タック性評価>

溶液組成物 P-1、P-1'、P-2～P-9 を、それぞれ、株式会社 SUMCO 製の直径 4 インチ、厚み 525 μm のシリコンウェハ上に、回転数 500 rpm でスピンコートした。その後、シリコンウェハをホットプレート上で 100℃、3 分間乾燥させた。さらにその後、230℃で 1 時間焼成させた。このようにして膜厚 1～2 μm のポリシロキサンの硬化膜を得た。

触指によりタック性の有無を確認したところ、いずれの膜でもタック性は認められなかった。つまり、本実施形態の反応性材料を、酸性触媒下または塩基性触媒下で重縮合することで得られたポリシロキサン化合物は、膜形成などへの適用において、大きな問題がないことを確認した。

【0166】

<透明性評価>

10

20

30

40

50

溶液組成物 P-1、P-1'、P-2～P-9 を用いて、4 インチシリコンウエハの代わりに 4 インチガラス基板を用いたこと以外は上記と同様にして、膜厚 1～2 μm のポリシロキサン硬化膜を得た。そして、硬化膜の透過スペクトルを測定した。

溶液組成物 P-1、P-1'、P-2～P-9 から得られた硬化膜の、膜厚 2 μm 換算での波長 400 nm の光の透過率は、全て 90% 超であった。また、P-1、P-1'、P-2～P-4、および P-9 から得られた硬化膜の、膜厚 2 μm 換算での波長 350 nm の光の透過率は、全て 90% 超であった。

このような、波長 350～400 nm の良好な光透過性より、本実施形態の反応性材料を、酸性触媒下または塩基性触媒下で重縮合することで得られたポリシロキサン化合物は、例えば i 線露光に適用される感光性樹脂組成物、有機 EL や液晶ディスプレイ、CMOS イメージセンサーなどのコーティング材料などに好ましく適用可能であるといえる。

【0167】

＜感光性樹脂組成物の調製と、パターニング性評価＞

溶液組成物 P-1、P-1'、P-2～P-4 それぞれ 3 g に対して、光酸発生剤である C P I-100 T F (サンアプロ社製) 0.04 g を添加し、攪拌して、均一な感光性樹脂組成物 (5 種) を作成した。

各感光性樹脂組成物を、株式会社 S U M C O 製の直径 4 インチ、厚み 525 μm のシリコンウエハ上に、回転数 500 rpm でスピコートで塗布した。その後、シリコンウエハをホットプレート上で 100℃、3 分間加熱処理し、膜厚 1～2 μm の感光性樹脂膜を得た。

【0168】

次に、高圧水銀灯を備える露光装置を用いて、感光性樹脂膜に対し、フォトマスクを介して 108 mJ/cm² の光を照射した。その後、ホットプレートで 150℃、1 分間加熱処理した。加熱処理後、2.38 質量% T M A H 水溶液に 1 分間浸漬して現像し、その後、水に 30 秒浸漬して洗浄した。洗浄後、大気下、230℃で 1 時間、オーブンで焼成した。

以上により、ポジ型パターンが形成されたパターン硬化膜を得た。5 種の感光性樹脂組成物全てにおいて、10～20 μm のラインアンドスペースパターンを解像することができた。すなわち、本反応性材料を重縮合することで得られるポリシロキサン化合物は、感光性樹脂組成物に好ましく適用可能といえる。

【産業上の利用可能性】

【0169】

本実施形態のケイ素化合物および反応性材料は、ポリマーの合成原料の他、ポリマーの改質剤、無機化合物の表面処理剤、各種材料のカップリング剤、有機合成の中間原料などとして有用である。

また、本実施形態のケイ素化合物または反応性材料を重縮合して得られるポリシロキサン化合物を含む樹脂組成物に感光剤を添加することで、アルカリ現像によるパターニング可能な感光性樹脂組成物とすることが可能である。

さらに、本実施形態の樹脂組成物または感光性樹脂組成物から得られる硬化膜は、透明性に優れる。このことから、本実施形態の樹脂組成物または感光性樹脂組成物は、半導体用保護膜、有機 EL や液晶ディスプレイ用保護膜、イメージセンサー用のコーティング材、平坦化材料、マイクロレンズ材料、タッチパネル用の絶縁性保護膜材料、液晶ディスプレイ T F T 平坦化材料、光導波路のコアやクラッドの形成材料、電子線用レジスト、多層レジスト用の中間膜、下層膜、反射防止膜等に好適に用いられる。これらの用途の内、ディスプレイやイメージセンサーなどの光学系部材に用いられる場合は、ポリテトラフルオロエチレン、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化マグネシウムなどの微粒子を、屈折率調整の目的で任意の割合で混合して用いることができる。

【0170】

この出願は、2019 年 10 月 28 日に提出された日本出願特願 2019-195382 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。

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I			
G 0 3 F	7/20 (2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 0 1	
		G 0 3 F	7/20	5 2 1	
(56)参考文献					
特許第 6 3 2 3 2 2 5 (J P , B 2)					
特許第 7 5 1 0 0 6 0 (J P , B 2)					
特開 2 0 0 2 - 3 0 8 9 9 0 (J P , A)					
特開 2 0 0 5 - 0 3 1 5 6 4 (J P , A)					
(58)調査した分野		(Int.Cl., D B 名)			
		C 0 7 F			
		C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)			