

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-24229

(P2010-24229A)

(43) 公開日 平成22年2月4日 (2010. 2. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/21 (2006.01)	C07F 7/21 CSP	2H125
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 502	4H039
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075 501	4H049
C08G 77/38 (2006.01)	C08G 77/38	4J127
C08F 299/08 (2006.01)	C08F 299/08	4J246
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

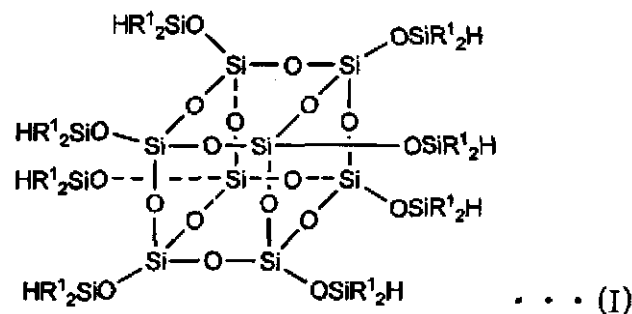
(21) 出願番号	特願2009-145503 (P2009-145503)	(71) 出願人	000002004
(22) 出願日	平成21年6月18日 (2009. 6. 18)		昭和電工株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-161985 (P2008-161985)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(32) 優先日	平成20年6月20日 (2008. 6. 20)	(74) 代理人	100103218
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(72) 発明者	新井 良和
			千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	内田 博
			千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内
		Fターム (参考)	2H125 AC31 AC78 AD02 AN39P CA12 CB02 CC01 CC13 EA01P
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】レジスト材料、封止材料、積層材料、接着剤、粉体塗料等に好適な(メタ)アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物およびその製造方法の提供する。

【解決手段】下式(I)で表される籠状シルセスキオキサン化合物を、末端二重結合を有するエポキシ化合物に10～200℃で付加反応させ、次いで導入されたエポキシ基に(メタ)アクリル酸を60～150℃で反応させることにより得られる(メタ)アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。



(式中、R¹はそれぞれ独立して炭素原子数が1～5のアルキル基を示す。)

【選択図】 なし

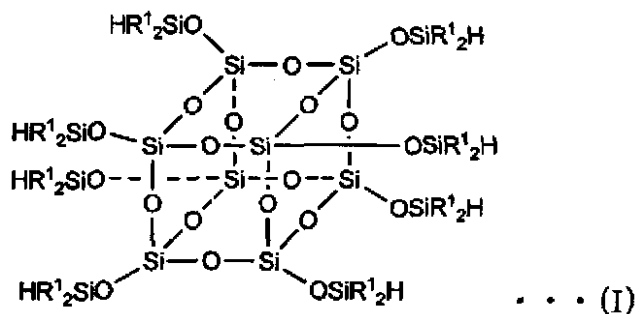
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の一般式 (I) で表される籠状シルセスキオキサン化合物に、

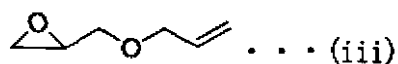
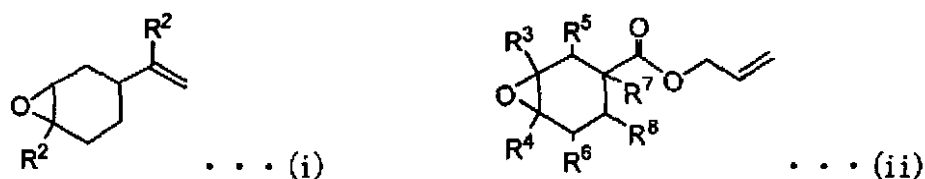
以下の (i) ~ (iii) 式のいずれかで表される二重結合を有するエポキシ化合物を 10 ~ 200 °C で反応させて、次いでさらに、(メタ) アクリル酸を 60 ~ 150 °C で反応させて得られることを特徴とする (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

【化 1】



(式 (I) 中、R¹ はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基を示す。)

【化 2】



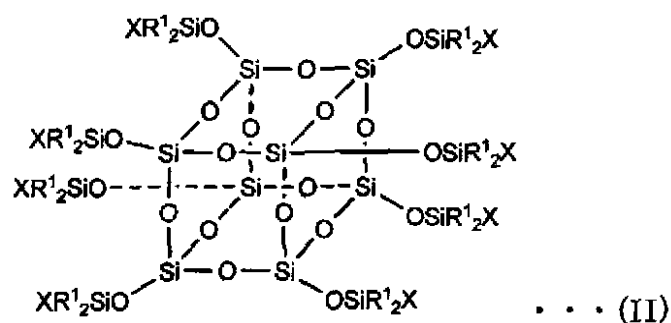
(式 (i) 中、R² はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、式 (ii) 中、R³ ~ R⁷ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素原子数 3 ~ 8 のトリアルキルシリル基を示し、R⁸ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基を示す。)

30

【請求項 2】

以下の一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と、(メタ) アクリル酸とを 60 ~ 150 °C で反応させて得られることを特徴とする (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

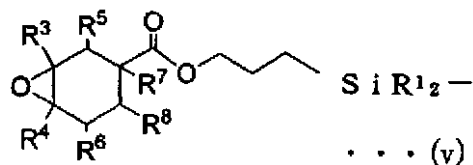
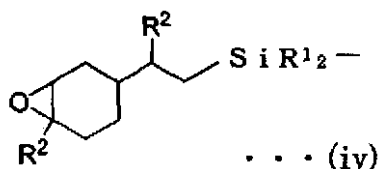
【化 3】



(式 (II) 中、R¹ はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基を示し、8 個の -SiR¹₂X は、以下の (iv) ~ (vi) 式のいずれかで表される。

50

【化 4】



10

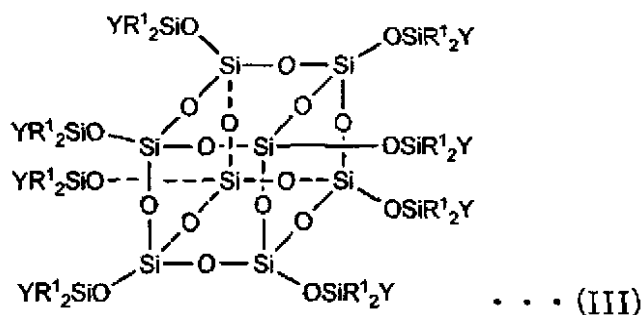
(上記 (iv) 式中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、上記 (v) 式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、または炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ～ 14 のアリール基を示す。))

【請求項 3】

以下の一般式 (III) で表されることを特徴とする (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

【化 5】

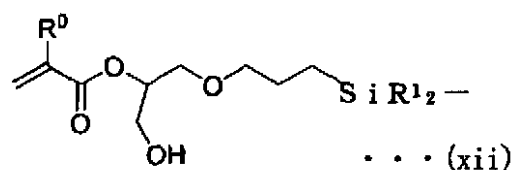
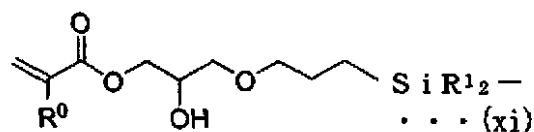
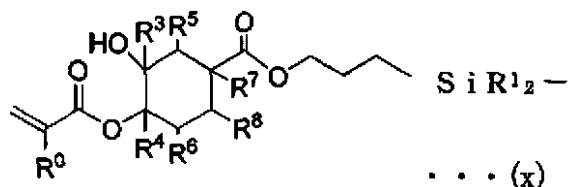
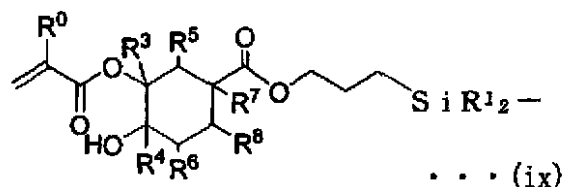
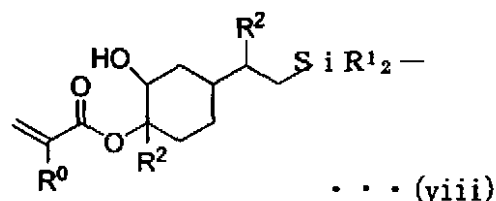
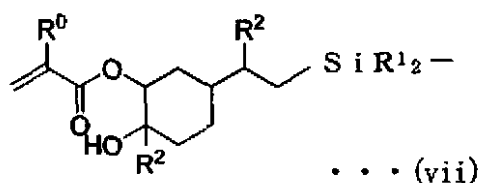
20



(式 (III) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $-\text{SiR}^1_2\text{Y}$ のうち少なくとも 1 つは、以下の (vii) ～ (xii) 式のいずれかで表される。

30

【化 6】



10

20

(上記 (vii) ~ (xii) 式中、 R^0 はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を示し、上記 (vii) および (viii) 式中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、上記 (ix) および (x) 式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素原子数 3 ~ 8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基を示す。))

【請求項 4】

前記 R^1 がメチル基またはエチル基である請求項 1 ~ 3 のいずれかーに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

30

【請求項 5】

前記 $R^2 \sim R^7$ がそれぞれ独立して水素原子またはメチル基であり、前記 R^8 が水素原子、メチル基またはフェニル基である請求項 1 ~ 4 のいずれかーに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

【請求項 6】

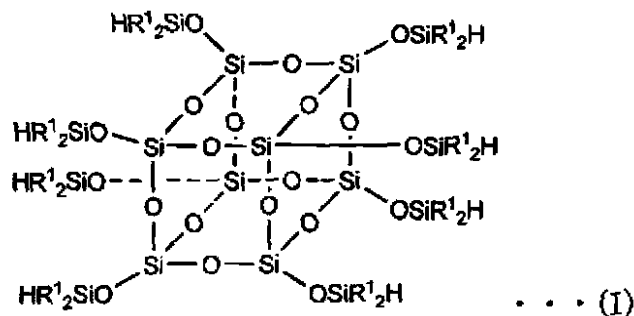
請求項 1 ~ 3 のいずれかーに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法であって、

以下の一般式 (I) で表される籠状シルセスキオキサン化合物に、

以下の (i) ~ (iii) 式のいずれかで表される二重結合を有するエポキシ化合物を 10 ~ 200 °C で反応させて、次いでさらに、(メタ) アクリル酸を 60 ~ 150 °C で反応させることを特徴とする (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法。

40

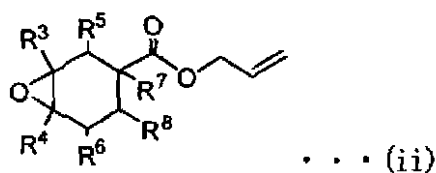
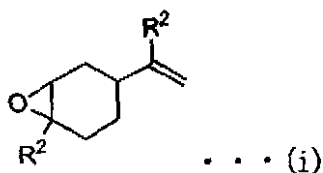
【化 7】



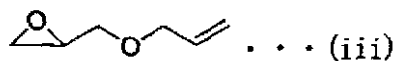
10

(式 (I) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す。)

【化 8】



20



(式 (i) 中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、式 (ii) 中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ～ 14 のアリール基を示す。)

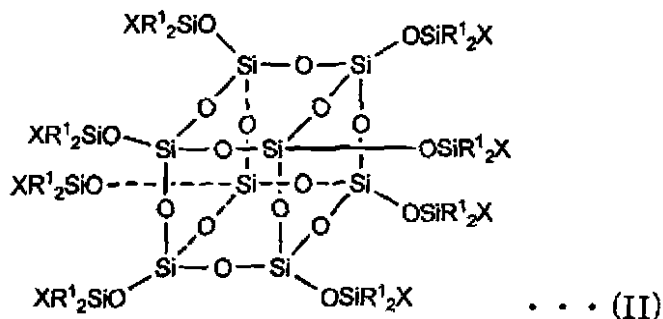
【請求項 7】

請求項 2 に記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法であって、

30

以下の一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と、(メタ) アクリル酸とを 60 ～ 150 °C で反応させることを特徴とする (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法。

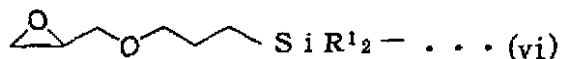
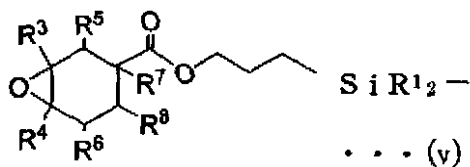
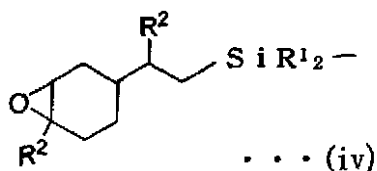
【化 9】



40

(式 (II) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、8 個の $-SiR^1_2X$ は、以下の (iv) ～ (vi) 式のいずれかで表される。

【化 10】



10

(上記 (iv) 式中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1～6 のアルキル基を示し、上記 (v) 式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、または炭素原子数 3～8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 3～8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6～14 のアリール基を示す。))

【請求項 8】

前記 R^1 がメチル基またはエチル基である請求項 6 または 7 に記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法。

【請求項 9】

前記 $R^2 \sim R^7$ がそれぞれ独立して水素原子またはメチル基であり、前記 R^8 が水素原子、メチル基またはフェニル基である請求項 6～8 のいずれかに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法。

20

【請求項 10】

請求項 1～5 のいずれかに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物とラジカル重合開始剤とを含むレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物およびその製造方法に関する。さらに、該 (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物を含むレジスト組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

シルセスキオキサン化合物は、耐熱性、耐候性や耐薬品性を有する無機材料の特性と、柔軟性や加工性を有する有機材料の特性を併せ持つ素材として注目されている。特許文献 1 および特許文献 2 には、反応性官能基を導入したシルセスキオキサン化合物と、感光剤とを含む硬化性樹脂組成物が開示されている。該硬化性樹脂組成物から形成された硬化物は、表面硬度が改善されており、コーティング剤として好適である。

【0003】

40

また、特許文献 3 の例 14 には、籠状シルセスキオキサン化合物にメタクリル酸メチルエステルを反応させて得られる化合物が記載されているが、最終生成物はイソ酪酸残基を有するものでありメタクリロイルオキシ基を有さない。

【0004】

また、半導体レジスト材料として硬化特性等十分な特性を有する籠状シルセスキオキサン化合物は得られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 11-29640 号公報

50

【特許文献 2】特開平 11-116682 号公報

【特許文献 3】特開平 2-67290 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

半導体レジストの生産性を上げるためにインプリント工程における時間の短縮が要求されている。したがって、半導体レジストには、硬化速度の速い材料を用いることが好適である。半導体レジスト材料として、籠状シルセスキオキサン化合物を用いる場合、硬化速度を速くするため、反応性官能基として（メタ）アクリロイルオキシ基を導入することが好ましい。しかしながら、特許文献 1～3 には、反応性官能基として（メタ）アクリロイルオキシ基が導入された籠状シルセスキオキサン化合物は記載されていない。

10

【0007】

また、反応性官能基としてメタクリロイルオキシ基が導入された化合物よりも、アクリロイルオキシ基が導入された化合物の方が、より硬化速度が速くなるため好ましい。しかしながら、従来の反応性官能基を導入する方法（例えばヒドロシリル化）では、アクリロイルオキシ基を導入することは難しい。

【0008】

また、半導体レジスト材料だけでなく、封止材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等としては、硬化速度が速いものを用いることが好ましい。

【0009】

20

本発明はレジスト材料、封止材料、積層材料、接着剤、粉体塗料等に好適な、（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、反応性官能基として、メタクリロイルオキシ基だけでなく、アクリロイルオキシ基をも導入することができる（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法を見出し、また、この製造方法により得られる新規の（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物を見出した。本発明は、たとえば以下の〔1〕～〔10〕に関する。

30

【0011】

〔1〕

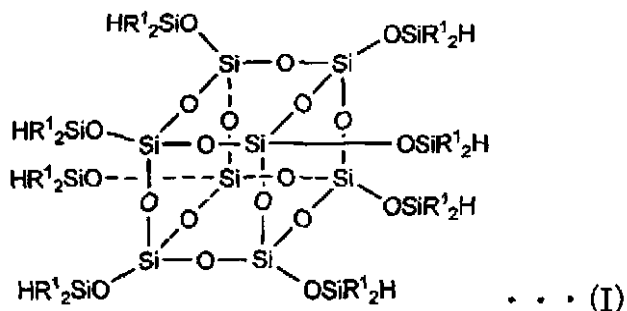
以下の一般式（I）で表される籠状シルセスキオキサン化合物に、

以下の（i）～（iii）式のいずれかで表される二重結合を有するエポキシ化合物を 10～200℃で反応させて、次いでさらに、（メタ）アクリル酸を 60～150℃で反応させて得られることを特徴とする（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

【0012】

【化 1】

40



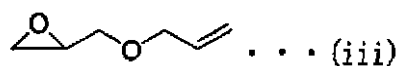
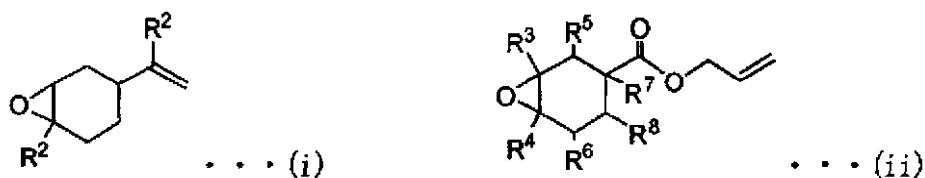
【0013】

（式（I）中、R¹はそれぞれ独立して炭素原子数が 1～5 のアルキル基を示す。）

50

【 0 0 1 4 】

【化 2】



【 0 0 1 5 】

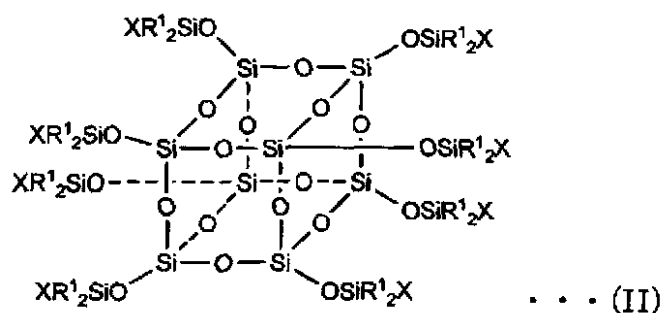
(式(i)中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基を示し、式(ii)中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基または炭素原子数3～8のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数3～8のトリアルキルシリル基または炭素原子数6～14のアリール基を示す。)

[2]

以下の一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と、(メタ) アクリル酸とを 60 ~ 150 °C で反応させて得られることを特徴とする (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

【 0 0 1 6 】

【化 3】

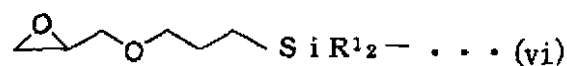
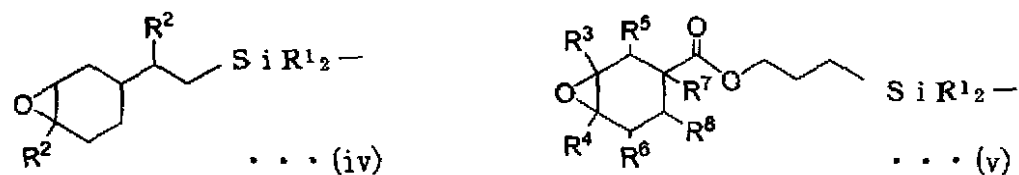


【 0 0 1 7 】

(式(II)中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、8個の $-SiR^1$, X は、以下の(iv)～(vi)式のいずれかで表される。

【 0 0 1 8 】

【化 4】



【 0 0 1 9 】

(上記 (iv) 式中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル

[3]

【 0 0 2 0 】

【化 5】

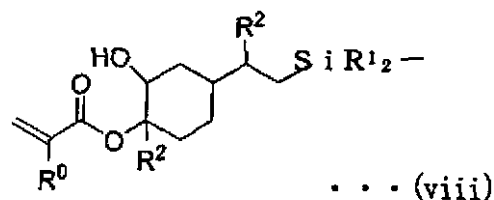


【 0 0 2 1 】

20

【 0 0 2 2 】

【化 6】



30



【 0 0 2 3 】

50

[4]

前記 R^1 がメチル基またはエチル基である [1] ~ [3] のいずれかに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

【 0 0 2 4 】

[5]

前記 $R^2 \sim R^7$ がそれぞれ独立して水素原子またはメチル基であり、前記 R^8 が水素原子、メチル基またはフェニル基である [1] ~ [4] のいずれかに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物。

【 0 0 2 5 】

[6]

10

[1] ~ [3] のいずれかに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法であって、

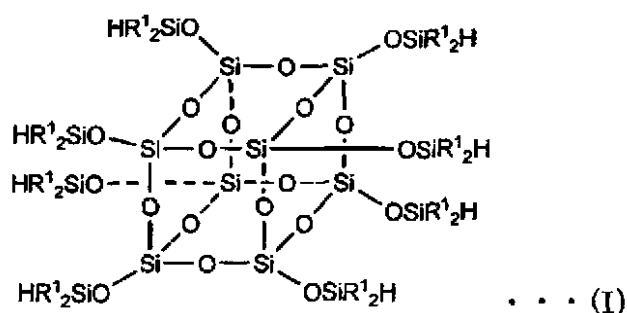
以下の一般式 (I) で表される籠状シルセスキオキサン化合物に、

以下の (i) ~ (iii) 式のいずれかで表される二重結合を有するエポキシ化合物を $10 \sim 200^\circ\text{C}$ で反応させて、次いでさらに、(メタ) アクリル酸を $60 \sim 150^\circ\text{C}$ で反応させることを特徴とする (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法。

【 0 0 2 6 】

【化 7】

20



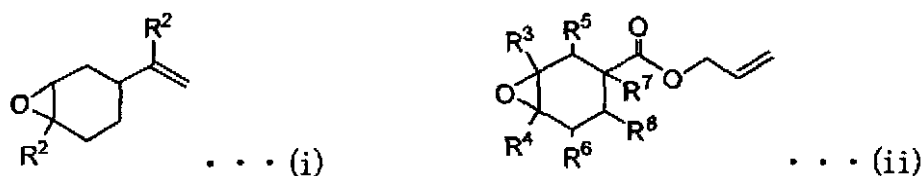
【 0 0 2 7 】

(式 (I) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数が $1 \sim 5$ のアルキル基を示す。)

30

【 0 0 2 8 】

【化 8】



40

【 0 0 2 9 】

(式 (i) 中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 $1 \sim 6$ のアルキル基を示し、式 (ii) 中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 $1 \sim 6$ のアルキル基または炭素原子数 $3 \sim 8$ のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 $1 \sim 6$ のアルキル基、炭素原子数 $3 \sim 8$ のトリアルキルシリル基または炭素原子数 $6 \sim 14$ のアリール基を示す。)

[7]

[2] に記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造

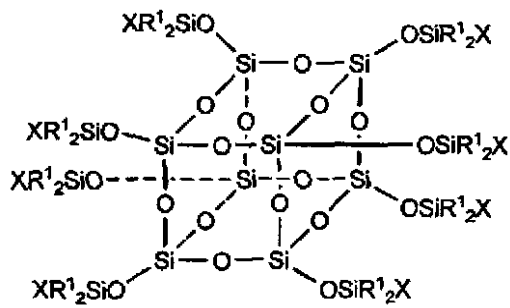
50

方法であって、

以下の一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と、(メタ) アクリル酸とを 60 ~ 150 °C で反応させることを特徴とする (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法。

【0030】

【化9】



10

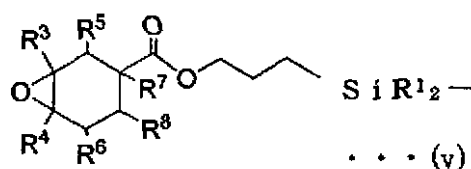
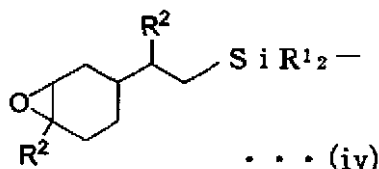
【0031】

(式 (II) 中、R¹ はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基を示し、8 個の -SiR¹₂X は、以下の (iv) ~ (vi) 式のいずれかで表される。

【0032】

【化10】

20



【0033】

30

(上記 (iv) 式中、R² はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、上記 (v) 式中、R³ ~ R⁷ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素原子数 3 ~ 8 のトリアルキルシリル基を示し、R⁸ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基を示す。))

[8]

前記 R¹ がメチル基またはエチル基である [6] または [7] に記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法。

【0034】

[9]

40

前記 R² ~ R⁷ がそれぞれ独立して水素原子またはメチル基であり、前記 R⁸ が水素原子、メチル基またはフェニル基である [6] ~ [8] のいずれかーに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造方法。

【0035】

[10]

[1] ~ [5] のいずれかーに記載の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物とラジカル重合開始剤とを含むレジスト組成物。

【発明の効果】

【0036】

本発明の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、硬化特

50

性、エッチング選択性などの特性が非常に優れているため、レジスト材料、封止材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等などの幅広い分野において有用である。また、本発明の（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、特にエッチング速度の選択性が高いため、例えば半導体製造プロセスまたはパターンドメディア等の磁気記録媒体製造プロセスなどに使用するレジスト材料として有用である。ここで、エッチング選択性とは、エッチングのガスの種類によりエッチング速度が異なることをいう。そして、エッチング速度が大きく異なることをエッチング選択性が高いという。

【図面の簡単な説明】

【0037】

10

【図1】実施例1におけるDSC結果を示す図である。

【図2】実施例2におけるDSC結果を示す図である。

【図3】参考例1におけるDSC結果を示す図である。

【図4】実施例1、2および参考例1におけるDSC結果、ならびにそれらの微分曲線を示す図である。

【図5】実施例2および3におけるDSC結果、ならびにそれらの微分曲線を示す図である。

【図6】実施例2で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の ^1H -NMRである。

【図7】実施例2で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の ^{13}C -NMRである。

20

【図8】実施例2で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の ^{29}Si -NMRである。

【図9】実施例1で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の ^1H -NMRである。

【図10-1】実施例1で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の ^{13}C -NMRである。

【図10-2】実施例1で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の ^{13}C -NMRである。

【図11】実施例1で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の ^{29}Si -NMRである。

30

【発明を実施するための形態】

【0038】

以下、本発明を詳細に説明する。

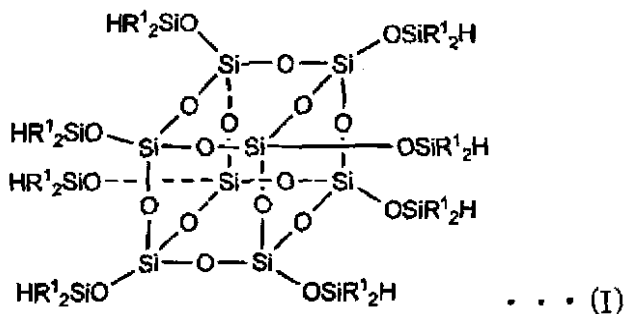
【0039】

本発明の第一の（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、以下の一般式（I）で表される籠状シルセスキオキサン化合物（以下単に「籠状シルセスキオキサン化合物」とも記す。）に、以下の（i）～（iii）式のいずれかで表される二重結合を有するエポキシ化合物（以下単に「エポキシ化合物」とも記す。）を10～200℃で反応させて、次いでさらに、その反応生成物に（メタ）アクリル酸を60～150℃

40

【0040】

【化 1 1】



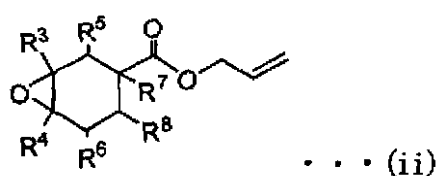
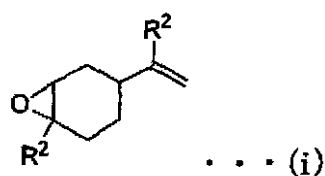
10

【0 0 4 1】

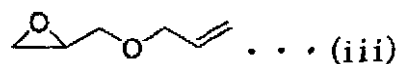
(式 (I) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示す。)

【0 0 4 2】

【化 1 2】



20



【0 0 4 3】

(式 (i) 中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、式 (ii) 中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ～ 14 のアリール基を示す。)

30

該 (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、硬化特性およびエッチング選択性などの特性が非常に優れているため、レジスト材料、封止材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等などの幅広い分野において有用である。

【0 0 4 4】

上記一般式 (I) における R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびペンチル基等が挙げられるが、より好ましくはメチル基またはエチル基であり、さらに好ましくはメチル基である。また、上記一般式 (I) において、 R^1 は全て同じ基であることが好ましい。

【0 0 4 5】

40

上記 (i) 式中、 R^2 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基またはヘキシル基等が挙げられるが、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

【0 0 4 6】

上記 (ii) 式中、 $R^3 \sim R^7$ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基またはターシャリーブチルジメチルシリル基等が挙げられるが、より好ましくは水素原子、メチル基、トリメチルシリル基またはターシャリーブチルジメチルシリル基であり、さらに好ましくは、水素原子またはメチル基である。

50

【0047】

上記(ii)式中、 R^8 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ターシャリーブチルジメチルシリル基またはアリール基（例えば、フェニル基）等が挙げられるが、より好ましくは、水素原子、メチル基、トリメチルシリル基、ターシャリーブチルジメチルシリル基またはフェニル基であり、さらに好ましくは、水素原子、メチル基またはフェニル基である。

【0048】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物とを反応させる温度については、室温程度であっても十分に反応は進行するが、場合によっては温度を変えてもよい。該温度は、好ましくは $10 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $15 \sim 50^\circ\text{C}$ である。該温度が上記下限値未満であると反応速度が低下し、反応が進行しない場合、もしくは実用的な工程時間内に反応が完結しない場合がある。また、該温度が上記上限値を超えると、反応速度は向上するが、エポキシ基の開環重合が生じる場合がある。

【0049】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物との反応は、操作性および経済性の点から大気圧下で行うことができ、必要に応じて、加圧下で行ってもよい。

【0050】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物との反応を行う際の雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガスであるのが好ましい。水分（もしくは水分を含んだ空気）の混入は反応への悪影響を及ぼすだけでなく、上記籠状シルセスキオキサン化合物が加水分解して、最終生成物の収率を低下させるおそれがある。なお、後述する触媒の活性を高める目的で、反応雰囲気中へ乾燥空気または酸素含有の不活性ガス等を導入するという公知技術を適用してもよい。

【0051】

当該反応の時間に関しては、温度、圧力、触媒濃度、または原料の濃度によって変動し得るが、通常、 $0.1 \sim 100$ 時間であり、上記範囲内で時間を任意に選択することができる。

【0052】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物とを反応させる際に、これらの配合比は、特に限定されないが、上記エポキシ化合物中のエチレン性二重結合1当量に対して、上記籠状シルセスキオキサン化合物中の $-SiH$ 基が、通常 $0.7 \sim 1.5$ 倍の当量で配合され、好ましくは $0.9 \sim 1.1$ 倍の当量で配合される。これらの配合量が上記範囲外であると、一方の化合物が未反応のまま多く残存するため、経済的に不利になる場合がある。

【0053】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物との反応の際に用いる触媒としては、白金、ロジウム、パラジウム、ニッケル、イリジウム、ルテニウムなどの遷移金属類またはその化合物からなる触媒を選択することができる。具体的には、塩化白金酸、白金の各種錯体（例えば白金とビニルシロキサンの錯体の一種であるKarstedt触媒）、白金化合物の各種溶液（アルコール、ケトン、エーテル、エステル、芳香族炭化水素等に溶解もしくは分散したもの）、Speier触媒、各種固体（シリカゲル、活性炭等）に担持した触媒、Wilkinson錯体等のRh触媒、パラジウムの各種錯体触媒が挙げられ、特にその種類または形態に制限はない。

【0054】

たとえば、白金触媒を用いる場合、その使用量は、特に限定されないが、上記籠状シルセスキオキサン化合物1モルに対して、白金原子が通常 $8 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-8}$ 倍モル、好ましくは $8 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-6}$ 倍モルの量である。白金原子が上記下限値未満であると、反応速度が極度に低下する場合があり、上記上限値を超えると、反応速度は向上するが、エポキシ基の開環重合が生じるおそれがあり、経済的にも不利となる場合がある。

【0055】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物との反応においては、必ずしも溶媒を用いる必要はないが、必要に応じて溶媒として、または触媒溶液の媒体として溶媒を用いてもよい。たとえば、上記籠状シルセスキオキサン化合物または上記エポキシ化合物を溶解もしくは希釈させるため、反応温度を制御するため、攪拌に必要な容積を確保するため、または触媒の添加をしやすくするため等の必要性に応じて、溶媒を用いることができる。このような溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、イソオクタン、デカン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、デカリン、テトラリン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、THF等のエーテル類、エステル類またはポリジメチルシロキサン類等の各種シリコン類等が挙げられ、これらの中から任意に選択することができ、その使用量も任意に決定してもよい。なお、これらの溶媒は、一種単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

10

【0056】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物とを反応させる際に、通常、まず窒素ガスのような乾燥した不活性なガスを十分に充填させた反応器に、上記エポキシ化合物および上記触媒を仕込む。この際、必要に応じて溶媒類を仕込んでよい。次いで、攪拌しながら、所定温度に昇温した後、上記籠状シルセスキオキサン化合物を上記混合物中に滴下して反応させ、滴下終了後は上記所定時間熟成を行う。

【0057】

なお、まず上記籠状シルセスキオキサン化合物を仕込み、次いで上記エポキシ化合物を加える方法でもよい。また、触媒および／または溶媒に、上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物との混合液を加える方法でもよく、全ての原料を一括して仕込んだ後に昇温する方法でもよい。また、当該反応は回分式、連続式、半連続式のいずれの方法においても適用可能である。

20

【0058】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物との反応後、得られる反応物の精製には、一般的な方法のいずれをも用いることができる。たとえば、吸着分離方法が挙げられ、具体的には活性炭、酸性白土、活性白土等の吸着剤を用いる方法である。そのほか、不純物や着色物質の吸着除去方法、またはカラムクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーが挙げられる。具体的にはシリカゲル、含水シリカゲル、アルミナ、活性炭、チタニア、ジルコニアを用いた吸着除去方法、またはこれらシリカゲル、含水シリカゲル、アルミナを充填剤として用いたカラムクロマトグラフィーである。また、減圧蒸留、分子蒸留などの蒸留によって精製することもできる。蒸留時には蒸留の前に反応液と共に、アミン類や硫黄含有化合物類等を少量添加して、蒸留中、エポキシ基の開環重合を抑制する公知の手段を実施してもよい。また、必ずしも精製する必要はなく、得られる状態のまま用いてもよい。

30

【0059】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物とを反応させる際の容器には、特に制限はないが、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下装置等の装置を具備していることが好ましい。

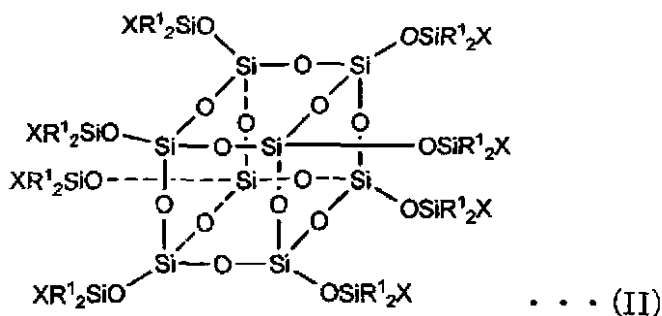
40

【0060】

上記籠状シルセスキオキサン化合物と上記エポキシ化合物とを10～200℃で反応させると、ヒドロシリル化反応により、下記一般式(II)で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物が生成すると本発明者らは推定している。

【0061】

【化 1 3】



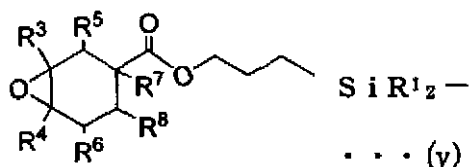
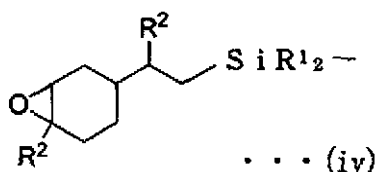
10

【0062】

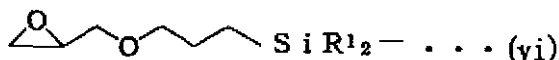
(式 (II) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、8 個の $-SiR^1_2X$ は、以下の (iv) ～ (vi) 式のいずれかで表される。

【0063】

【化 1 4】



20



【0064】

(上記 (iv) 式中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、上記 (v) 式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、または炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ～ 14 のアリール基を示す。))

30

ただし、上記一般式 (II) 中、 $-SiR^1_2X$ のうち少なくとも 1 つは、上記 (iv) ～ (vi) 式でいずれかで表される基であるが、 $-SiR^1_2X$ は、原料の籠状シルセスキオキサン化合物に由来する $-SiR^1_2H$ 、または原料のエポキシ化合物に由来する基 (例えば (iii) 式のエポキシ化合物を使用した場合は $-SiR^1_2CH_2CH_2CH_3$ 等) である場合があると推定される。

【0065】

上記籠状シルセスキオキサン化合物とエポキシ化合物との反応後、次いでさらに、(メタ) アクリル酸を 60 ～ 150 °C で反応させることにより、本発明の第一の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物を得ることができる。(メタ) アクリル酸を反応させる条件については、上記籠状シルセスキオキサン化合物とエポキシ化合物との反応後、得られる反応物が、上記一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物であると仮定して以下説明する。

40

【0066】

上記一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と、(メタ) アクリル酸とを反応させる際に、これらの配合比は、特に限定されないが、一般的には、(メタ) アクリル酸 8 モルに対して、上記一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物が 0.7 ～ 1.5 モルであり、特に 0.9 ～ 1.1 モルであることが好ましい。この範囲を外れると一方の原料が使われずに大量に残るため、経済的に不利になる場合がある。

50

【0067】

上記一般式(II)で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル化反応に用いる触媒としては、公知のエステル化触媒を用いることができる。このようなエステル化触媒としては、トリフェニルホスフィン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、イミダゾールまたは2-メチルイミダゾールなどが挙げられる。前記エステル化触媒の添加量は、特に限定されないが、上記一般式(II)で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と(メタ)アクリル酸との合計100質量部に対して、0.01~10質量部の範囲であり、好ましくは0.05~5質量部の範囲である。前記エステル化触媒の添加量が、前記下限よりも少ないと、反応の進行が遅く、経済的に不利になるおそれがある。また、前記上限よりも多いと、反応が急激に進行し、発熱の制御が困難になるおそれがある。

10

【0068】

また、上記エステル化反応において、(メタ)アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の硬化性官能基となる官能基の重合反応を防止するために、重合禁止剤を添加することができる。このような重合禁止剤としては、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、トルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジン、tert-ブチルカテコール、ピロガロール等を挙げられるが、目的において使い分けることができる。

【0069】

また、上記エステル化反応において、溶媒は、本質的に用いなくても構わないが、必要に応じて反応溶媒として、もしくは触媒溶液の媒体として用いても特に問題はない。その目的が、原料を溶解・希釈・均一化させるため、反応系の温度を制御するため、攪拌に必要な容積を確保するため、触媒の添加をしやすくするため等の必要性に応じるものであれば、以下の具体例の中から任意に選んで、任意の量で使用しても構わない。このような溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、イソオクタン、デカン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、デカリン、テトラリン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類、エステル類又はポリジメチルシロキサン類等の各種シリコン類等が挙げられる。なお、これらの溶媒は、一種単独でもよく、二種以上混合してもよい。

20

【0070】

上記エステル化反応の一般的な手順は、以下のとおりである。まず、空気中で、開放系の反応容器に、一般式(II)で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物、(メタ)アクリル酸、エステル化触媒および重合禁止剤を仕込む。この際、必要に応じて溶媒類を仕込んでよい。次いで、攪拌しながら、反応温度まで昇温し、反応が完了するまで熟成を行うというプロセスをとる。また、本発明においては、回分式、連続式、半連続式のいずれの反応方法も適用可能である。

30

【0071】

上記エステル化反応の反応温度は、60~150℃の範囲、特に80~120℃が好ましい。60℃未満では反応速度が遅くなり、実用的な工程時間内で反応が完結しない場合がある。また、150℃を超えると、反応速度は速くなるが、発熱の制御が困難になるおそれがある。

40

【0072】

上記エステル化反応は、操作性・経済性の点から一般的には大気圧下条件で行うことが好ましいが、必要に応じて、加圧下で行っても構わない。

【0073】

上記エステル化反応の反応器内の雰囲気は、大気雰囲気下で構わない。水分の混入は反応への悪影響を及ぼすだけでなく、上記エステル化反応生成物のシルセスキオキサン骨格が加水分解するため、生成物の収率が低下するおそれがある。乾燥した空気雰囲気下で反応を実施することで、水分の混入を防止することができる。

【0074】

50

上記エステル化反応の反応時間に関しては、反応温度、圧力条件、触媒濃度および原料の反応系中濃度の如何によって、0.1～100時間の範囲で任意に変えることができる。

【0075】

生成物の精製方法としては、特に限定されず一般的な精製方法を用いることができる。たとえば、吸着分離、クロマトグラフィーまたは蒸留などが挙げられる。吸着分離の具体例としては、活性炭、酸性白土、活性白土等の吸着剤を用いて、不純物もしくは着色物質を吸着除去する方法が挙げられる。また、クロマトグラフィーの具体例としては、カラムクロマトグラフィーまたは薄層クロマトグラフィーなどが挙げられる。また、クロマトグラフィーの担体としては、シリカゲル、含水シリカゲル、アルミナ、活性炭、チタニアまたはジルコニアなどが挙げられる。シリカゲル、含水シリカゲルまたはアルミナなどは、カラムクロマトグラフィーの充填剤として用いる。また、蒸留の具体例としては、減圧蒸留または分子蒸留などが挙げられる。また、本発明の（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の使用目的によっては必ずしも精製する必要はなく、反応生成物のまま用いてもよい。

【0076】

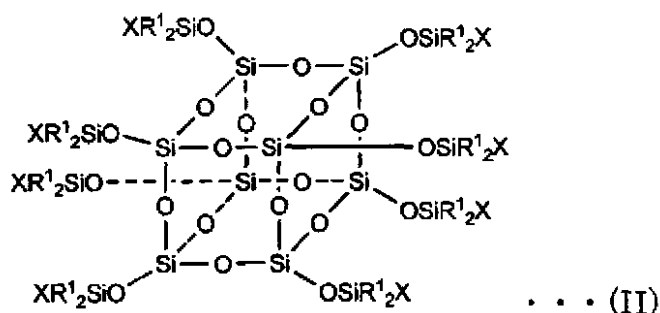
本発明における反応容器には、特に制限はないが、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下装置等の装置を具備していることが好ましい。

【0077】

本発明の第二の（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、以下の一般式（II）で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と、（メタ）アクリル酸とを60～150℃で反応させて得られることを特徴としている。

【0078】

【化15】

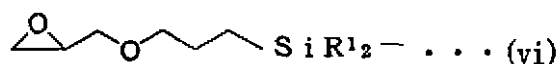
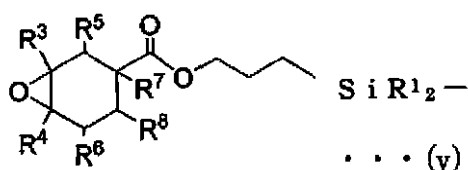
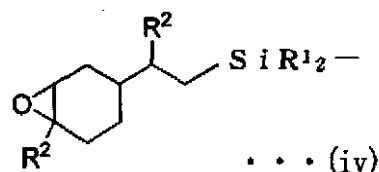


【0079】

（式（II）中、R¹はそれぞれ独立して炭素原子数が1～5のアルキル基を示し、8個の-SiR¹₂Xは、以下の（iv）～（vi）式のいずれかで表される。

【0080】

【化16】



【0081】

（上記（iv）式中、R²はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数1～6のアルキル

基を示し、上記 (v) 式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、または炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ～ 14 のアリール基を示す。))

該 (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、硬化特性およびエッチング選択性などの特性が非常に優れているため、レジスト材料、封止材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等などの幅広い分野において有用である。

【0082】

上記一般式 (II) 中、 R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基またはペンチル基等の炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基が挙げられるが、より好ましくはメチル基またはエチル基である。

【0083】

上記 (iv) 式中、 R^2 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基またはヘキシル基等が挙げられるが、水素原子またはメチル基であるとより好ましい。

【0084】

上記 (v) 式中、 $R^3 \sim R^7$ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基またはターシャリーブチルジメチルシリル基等が挙げられるが、より好ましくは水素原子、メチル基、トリメチルシリル基またはターシャリーブチルジメチルシリル基であり、さらに好ましくは、水素原子またはメチル基である。

【0085】

上記 (v) 式中、 R^8 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ターシャリーブチルジメチルシリル基またはアリール基 (たとえば、フェニル基) 等が挙げられるが、より好ましくは水素原子、メチル基、トリメチルシリル基、ターシャリーブチルジメチルシリル基またはフェニル基であり、さらに好ましくは水素原子、メチル基またはフェニル基である。

【0086】

上記一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と、(メタ) アクリル酸との反応条件は、本発明の第一の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物を得る際の、上記一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物と、(メタ) アクリル酸との反応条件と同様である。

【0087】

本発明の第二の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の製造原料である上記一般式 (II) で表されるエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物を得る方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。また、市販のエポキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物を用いてもよい。

【0088】

また、本発明の第三の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、以下の一般式 (III) で表されることを特徴とする。

【0089】

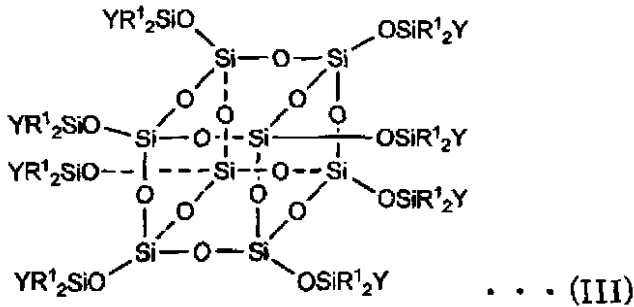
10

20

30

40

【化 1 7】



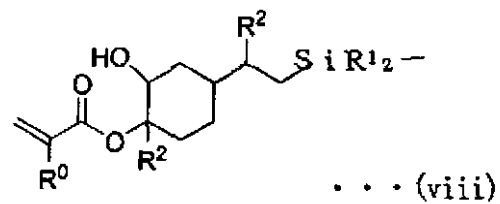
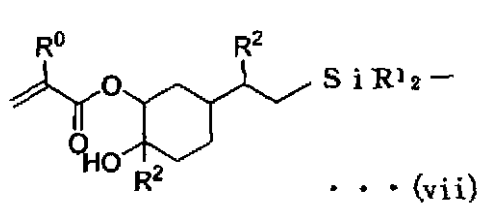
10

【0090】

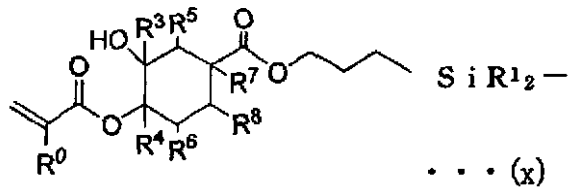
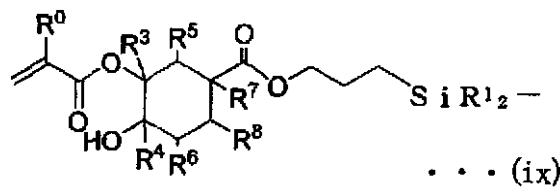
(式 (III) 中、 R^1 はそれぞれ独立して炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 $-SiR^1_2Y$ のうち少なくとも 1 つは、以下の (i) ～ (vi) 式のいずれかで表される。

【0091】

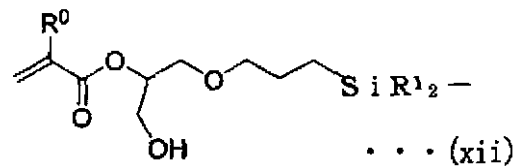
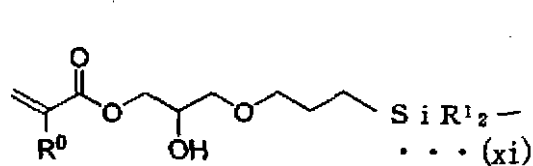
【化 1 8】



20



30



【0092】

(上記 (vii) ～ (xii) 式中、 R^0 はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を示し、上記 (vii) および (viii) 式中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、上記 (ix) および (x) 式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ～ 14 のアリール基を示す。))

40

上記一般式 (III) において、 $-SiR^1_2Y$ のうち少なくとも 1 つは、上記 (vii) ～ (xii) 式のいずれかである。

【0093】

上記一般式 (III) における R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびペンチル基等が挙げられるが、より好ましくはメチル基またはエチル基であり、さらに好ましくはメチル基である。また、上記一般式 (III) において、 R^1 は全て同じ基であることが好ましい。

【0094】

50

上記 (vii) ~ (xii) 式中、 R^0 は水素原子またはメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0095】

上記 (vii) および (viii) 式中、 R^2 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基またはヘキシル基等が挙げられるが、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

【0096】

上記 (ix) および (x) 式中、 $R^3 \sim R^7$ の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基またはターシャリーブチルジメチルシリル基等が挙げられるが、より好ましくは水素原子、メチル基、トリメチルシリル基またはターシャリーブチルジメチルシリル基であり、さらに好ましくは、水素原子またはメチル基である。

【0097】

上記 (ix) および (x) 式中、 R^8 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ターシャリーブチルジメチルシリル基またはアリール基（フェニル基）等が挙げられるが、より好ましくは、水素原子、メチル基、トリメチルシリル基、ターシャリーブチルジメチルシリル基またはフェニル基であり、さらに好ましくは、水素原子、メチル基またはフェニル基である。

【0098】

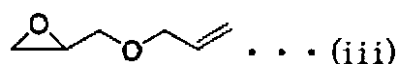
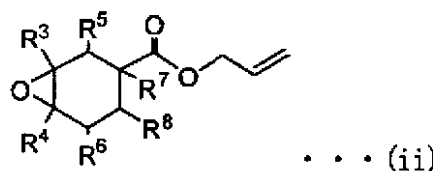
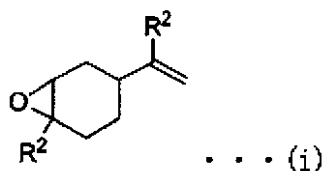
上記一般式 (III) で表される（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物を得る方法としては、上述した第一または第二の（メタ）アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物を得る方法が挙げられる。

【0099】

上記一般式 (III) において、8つの $-SiR^1_2Y$ のうち n 個（ n は 1 ~ 8 の整数）は、上記 (vii) ~ (xii) 式のいずれかで表される。残りの $(8 - n)$ 個の $-SiR^1_2Y$ は、上記合成原料に由来する、 $-SiR^1_2H$ 、下記 (i) ~ (iii) 式のいずれか、あるいは下記 (iv) ~ (vi) 式のいずれかで表される二重結合を有するエポキシ化合物に由来する（例えば (iii) 式のエポキシ化合物を使用した場合は $-SiR^1_2CH_2CH_2CH_3$ 等）である。

【0100】

【化19】



【0101】

（式 (i) 中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、式 (ii) 中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素原子数 3 ~ 8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 3 ~ 8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6 ~ 14

10

20

30

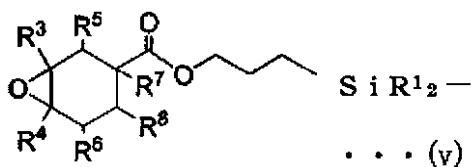
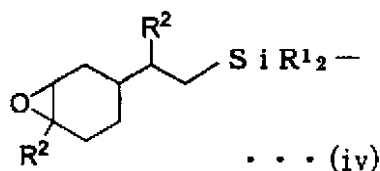
40

50

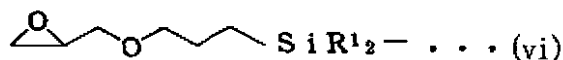
のアリール基を示す。)

【0102】

【化20】



10



【0103】

(上記 (iv) 式中、 R^2 はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1～6 のアルキル基を示し、上記 (v) 式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、または炭素原子数 3～8 のトリアルキルシリル基を示し、 R^8 は水素原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 3～8 のトリアルキルシリル基または炭素原子数 6～14 のアリール基を示す。)

本発明の第一～三の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、レジスト材料、封止材料、注型材料、積層材料、複合材料、接着剤及び粉体塗料等などの幅広い分野において有用である。

20

【0104】

本発明のレジスト組成物は、上記第一～三の (メタ) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物とラジカル重合開始剤とを含む。

【0105】

ラジカル重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤または光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

【0106】

熱ラジカル重合開始剤としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセテートパーオキシド、アセチルアセテートパーオキシド、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロドデカン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) -シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス (4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ヘキシルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、p-メチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3、イソブチルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、m-トルオイルベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシヘキシルパー

30

40

50

オキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-S-ブ
 チルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカ
 ーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、 t -
 ブチルパーオキシネオデカノエート、 t -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1
 , 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-
 メチルエチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、 t -ブ
 チルパーオキシピバレート、 t -ヘキシルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシ-
 2-エチルヘキサノエート、 t -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,
 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメ
 チル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシ
 ル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシ-
 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボ
 ネート、 t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシ-
 2-エチルヘキシルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、 t -
 ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシマレート、 t -ブチルパーオキ
 シベンゾエート、 t -ヘキシルパーオキシベンゾエート、 t -ブチルパーオキシ- m -トル
 イルベンゾエート、 t -ブチルパーオキシラウレート、 t -ブチルパーオキシアセテート、
 ビス(t -ブチルパーオキシ)イソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m -
 トルイルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキ
 シ)ヘキサン、 t -ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、3, 3', 4, 4'-テトラ
 (t -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフ
 ェニルブタンなどの、有機過酸化物、または、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)
 アゾ]ホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2
 , 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル
 、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2'-ア
 ズビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-
 ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒ
 ドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒ
 ドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオ
 ンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(4-ヒドロフェニル)-2
 -メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N
 -(2-プロペニル)プロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N
 -(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジヒドロクロリド、2,
 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジヒドロク
 ロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロ
 クロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロ
 クロリド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プ
 ロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)
 -2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2
 -(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]
 ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジ
 ン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキ
 シ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド
 、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス[2-メチル
 -N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス{2-メチル
 -N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド
 }、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル
]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス
 (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピ
 オネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス[2-(

10

20

30

40

50

ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] などの、アゾ化合物などが挙げられる。

【0107】

光ラジカル重合開始剤としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-フェニル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1などの、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤や、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタールなどの、ベンゾイン系光ラジカル重合開始剤や、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどの、ベンゾフェノン系光ラジカル重合開始剤や、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンなどの、チオキサントン系光ラジカル重合開始剤、 α -アシロキシムエステル、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアントラキノン、4', 4''-ジエチルイソフタロフェノンなどの、ケトン系光ラジカル重合開始剤や、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-イミダゾールなどの、イミダゾール系光ラジカル重合開始剤や、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイドなどのアシルホスフィンオキシサイド系光ラジカル重合開始剤や、カルバゾール系光ラジカル重合開始剤や、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、*p*-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-クロルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1-メチルエチル)ベンゼン]-鉄-ヘキサフルオロホスフェートなどの、ルイス酸のオニウム塩などの光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

【0108】

本発明のレジスト組成物は、上記以外に(メタ)アクリロイルオキシ基と反応する官能基を有する化合物および表面調整剤、粘度調整剤、界面活性剤、内部離型剤、溶剤などを必要に応じて含有することができる。

【0109】

上記(メタ)アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物は、非常に優れたエッチング選択性を示すため、該化合物を含むレジスト組成物は、例えば半導体製造プロセスまたはパターンドメディア等の磁気記録媒体製造プロセスなどに使用するレジスト材料として特に有用である。

【実施例】

【0110】

以下、参考例、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0111】

[実施例1]

(1) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物 (b-1) の合成
 還流冷却器、温度計、攪拌装置およびセラムキャップを備えた 500 ml 三ツ口フラスコに、オクタキスジメチルシリルオキシシルセスキオキサン (アルドリッチ製: PSS-Octakis(dimethylsilyloxy) substituted) 10.0 g (9.8 mmol)、3,4-エポキシシクロヘキサン-1-カルボン酸アリル 14.32 g (78.4 mmol)、およびトルエン 50 ml を加え、アルゴン気流下、室温で攪拌した。その混合溶液に 2% ジビニルテトラメチルジシロキサン白金錯体キシレン溶液 0.0093 g (白金量: 1.86×10^{-4} g) を、シリンジを用いてゆっくり滴下し、室温で攪拌した。2 時間室温で攪拌した後、減圧下でトルエン溶媒を除去し、液状物 (a-1) を得た。

10

【0112】

次に、還流冷却器、温度計、攪拌装置およびセラムキャップを備えた 50 ml 三ツ口フラスコに、液状物 (a-1) 5.0 g (2.02 mmol)、アクリル酸 1.164 g (16.2 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.054 g (0.28 mmol)、4-メトキシフェノール 0.028 g (0.23 mmol)、およびトルエン 10 ml を加え、空気雰囲気下、120 °C で攪拌した。6 時間 120 °C で攪拌した後、減圧下でトルエン溶媒を除去し、アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物 (b-1) を得た。

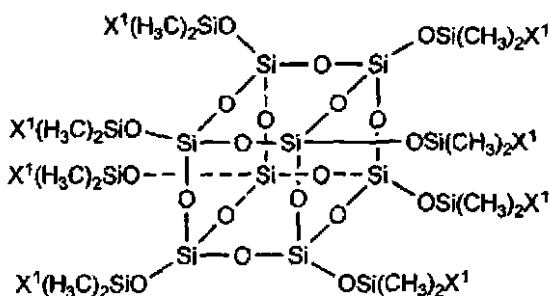
【0113】

なお、液状物 (a-1) のモル数は、液状物 (a-1) を下記 (IV) で表される化合物であると仮定して算出した値である。

20

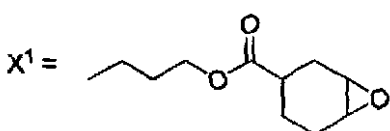
【0114】

【化 21】



(IV)

30



【0115】

得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物 (b-1) の NMR を図 9 ~ 11 に示す。

【0116】

図 9 (^1H -NMR) において、3.1 ppm 付近のピークが未反応エポキシ基の 2 つの H であり、5.8 ~ 6.5 ppm 付近のピークが、反応したアクリル基 ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2$) および未反応のアクリル基 ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2$) の 3 つの H である。これらのピーク強度から、(未反応エポキシ基ピーク強度 / 2) / (反応したアクリル基 ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2$) および未反応のアクリル基 ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2$) のピーク強度 / 3) $\times 100 = 35$ を算出し、未反応エポキシ基の割合は 35% であることがわかった。つまり、35% の未反応物が残存していたと考えられる。

40

【0117】

図 10-1 (^{13}C -NMR) において、51 ~ 53 ppm 付近のピークがエポキシ基の O に隣接する 2 つの炭素であり、66 ~ 68 ppm 付近のピークがエポキシ基にアクリル酸が付加した際に発生する OH 基に隣接する炭素であり、73 ~ 75 ppm 付近のピーク

50

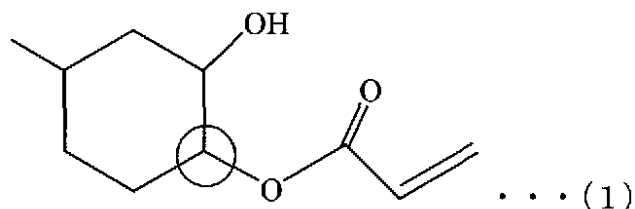
がエポキシ基に付加したアクリル酸に隣接する炭素であり、未反応エポキシ基およびアクリル酸の付加体を確認できた。

【0118】

ここで、「エポキシ基にアクリル酸が付加した際に発生するOH基に隣接する炭素」とは、下記式(1)の場合を例にとると、シクロヘキサン骨格中の炭素のうち、OH基が結合している炭素のことであり、「エポキシ基に付加したアクリル酸に隣接する炭素」とは、下記式(1)の場合を例にとると、丸囲みした炭素のことである。

【0119】

【化22】



10

【0120】

図11 ($^{29}\text{Si-NMR}$)において、Siの主ピークは2本であり、籠状骨格を有していることがわかった。また、0ppm付近のピーク強度から、不純物として残存している未反応の $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ は、僅かであることが確認された。

【0121】

20

(3) 示差走査熱量(DSC)分析

上記(2)で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(b-1)100質量部に対し、光ラジカル重合開始剤2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(IRGACURE 369:チバ・スペシアルティ・ケミカルズ製)を3質量部添加し、これらを50質量%になるようにジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させ、UV照射しながら示差走査熱量(DSC)分析を実施した。図1に当該DSC分析結果を示す。

【0122】

(DSC測定条件)

機器: 示差走査熱量計 EXSTAR 6000 DSC (SII製)

30

UV照射機: UV-1 (SII製)

UV照度: 6.0 mW/cm²

UV照射時間: 20分

【0123】

(4) エッチング速度測定

上記(2)で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(b-1)を、濃度10質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、溶液(a)を調製した。溶液(a)に光ラジカル重合開始剤2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(IRGACURE 369:チバ・スペシアルティ・ケミカルズ製)を前記化合物(b-1)100質量部に対し、3質量部添加し溶解させ、溶液(b)を調製した。その後、溶液(b)を孔径0.2 μmのフィルター(シリジフィルター(ワットマンジャパン(株)製))でろ過し、0.5 mlをスピンコーター内にセットしたガラス基板上に滴下した。ガラス基板を500 rpmで5秒間回転、次いで3000 rpmで2秒間、さらに5000 rpmで20秒間回転させることによりガラス基板上に薄膜を形成した。このようにして生成物を塗布したガラス基板を窒素気流下、紫外線を照射した。得られた薄膜のCF₄ガスまたは酸素ガスによる反応性イオンエッチング速度を、以下に示す方法により測定した。当該測定結果を表1に示す。

40

【0124】

(エッチング速度測定方法)

50

硬化した薄膜上にガラス小片を貼り付け、薄膜に対して、反応性イオンエッチング装置を用いて以下の条件下でエッチング処理を実施した。ガラス小片を取り外し、薄膜のガラス小片に保護された部分とエッチングされた部分との段差を測定した。

【0125】

エッチング速度 (nm/sec) = 段差 (nm) ÷ 処理時間 (sec)

反応性イオンエッチングの条件

(フッ素系ガス)

エッチングガス : 四フッ化炭素
 圧力 : 0.5 Pa
 ガス流量 : 40 sccm
 プラズマ電圧 : 200 W
 バイアス電圧 : 20 W
 処理時間 : 30 sec

10

(酸素ガス)

エッチングガス : 酸素
 圧力 : 0.5 Pa
 ガス流量 : 40 sccm
 プラズマ電圧 : 200 W
 バイアス電圧 : 20 W
 処理時間 : 600 sec

20

【0126】

[実施例2]

(1) アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物 (b-2) の合成

還流冷却器、温度計、攪拌装置およびセラムキャップを備えた500ml三ツ口フラスコに、オクタキシジメチルシリルオキシシルセスキオキサン (アルドリッチ製: PSS-Octakis(dimethylsilyloxy)substituted) 10.0g (9.8mmol)、1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン 9.759g (78.4mmol)、およびトルエン50mlを加え、アルゴン気流下、室温で攪拌した。その混合溶液に2%ジビニルテトラメチルジシロキサン白金錯体キシレン溶液 0.0093g (白金量: 1.86×10^{-4} g)を、シリンジを用いてゆっくり滴下し、室温で攪拌した。2時間室温で攪拌した後、減圧下でトルエン溶媒を除去し、固体粉末 (a-2) を得た。

30

【0127】

次に、還流冷却器、温度計、攪拌装置およびセラムキャップを備えた50ml三ツ口フラスコに、上記固体粉末 (a-2) 5.0g (2.49mmol)、アクリル酸 1.43g (19.9mmol)、トリフェニルホスフィン 0.089g (0.34mmol)、4-メトキシフェノール 0.035g (0.28mmol)、トルエン10mlを加え、空気雰囲気下、120℃で攪拌した。6時間120℃で攪拌した後、減圧下でトルエン溶媒を除去し、アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物 (b-2) を得た。

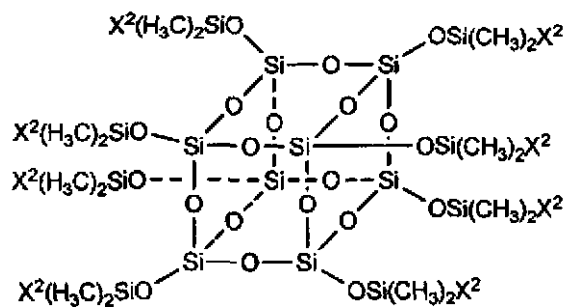
【0128】

40

なお、固体粉末 (a-2) のモル数は、固体粉末 (a-2) を下記式 (V) で表される化合物であると仮定して算出した値である。

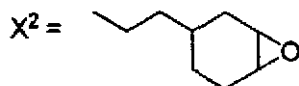
【0129】

【化 2 3】



(V)

10



【 0 1 3 0】

得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物（b-2）のNMRを図6～8に示す。

【 0 1 3 1】

図6において、3.1ppm付近のピークが未反応エポキシ基であり、3.7-3.9ppmが反応物のCH-OH、4.8-4.9ppmが反応物のCHOCO由来である（反応物で2本のピークがあるのは置換位置の違いによると考えられる。）これらのピーク強度から、未反応エポキシ基のHと反応し開環したHとの比率は25:75であることがわかった。つまり、25%のエポキシ基が未反応のまま残存していたと考えられる。

20

【 0 1 3 2】

図7において、51～53ppm付近のピークがエポキシ基のOに隣接する2つの炭素であり、68ppm付近のピークがエポキシ基にアクリル酸が付加した際に発生するOH基に隣接する炭素であり、73ppm付近のピークがエポキシ基に付加したアクリル酸に隣接する炭素であり、未反応エポキシ基およびアクリル酸の付加体が確認できた。

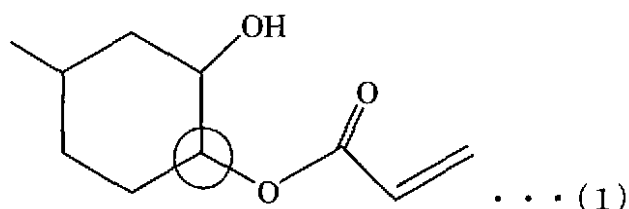
【 0 1 3 3】

30

ここで、「エポキシ基にアクリル酸が付加した際に発生するOH基に隣接する炭素」とは、下記式（1）の場合を例にとると、シクロヘキサン骨格中の炭素のうち、OH基が結合している炭素のことであり、「エポキシ基に付加したアクリル酸に隣接する炭素」とは、下記式（1）の場合を例にとると、丸囲みした炭素のことである。

【 0 1 3 4】

【化 2 4】



40

【 0 1 3 5】

図8において、 ^{29}Si -NMRではSiの主ピークは2本であり、籠状骨格を有していることがわかった。

【 0 1 3 6】

（2）示差走査熱量（DSC）分析

上記（1）で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物（b-2）について、実施例1と同様にして、UV照射しながら示差走査熱量（DSC）分析を実施した。図2に当該DSC分析結果を示す。

50

【0137】

(3) エッチング速度測定

上記(1)で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(b-2)について、実施例1と同様にして、エッチング速度を測定した。当該測定結果を表1に示す。

【0138】

[実施例3]

(1) メタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(b-3)の合成
還流冷却器、温度計、攪拌装置およびセラムキャップを備えた50ml三ツ口フラスコに、実施例2(1)で得られた固体粉末(a-2) 5.0g(2.02mmol)、メタクリル酸1.712g(19.9mmol)、トリフェニルホスフィン0.134g(0.51mol)、4-メトキシフェノール0.069g(0.56mmol)、およびトルエン15mlを加え、空気中下、120℃で攪拌した。6時間120℃で攪拌した後、減圧下でトルエン溶媒を除去し、メタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(b-3)を得た。

10

【0139】

(2) 示差走査熱量(DSC)分析

上記(1)で得られたメタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(b-3)について、実施例1と同様にして、UV照射しながら示差走査熱量(DSC)分析を実施した。図5に当該DSC分析結果を示す。

20

【0140】

(3) エッチング速度測定

上記(1)で得られたメタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(b-3)について、実施例1と同様にして、エッチング速度を測定した。当該測定結果を表1に示す。

【0141】

[参考例1]

(1) メタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(c-1)の合成
温度計および冷却管を取り付けた3口フラスコに、オクタキスジメチルシリルオキシシルセスキオキサン(アルドリッチ製: PSS-Octakis(dimethylsilyloxy)substituted) 1.0g(0.98mmol)、メタクリル酸アリル1.98g(15.7mmol、Si-H基基準2.0倍)、およびトルエン30mlを加えて、Ar気流下、室温で攪拌した。さらに2%ジビニルテトラメチルジシロキサン白金錯体キシレン溶液(GELEST INC. 製) 0.093g(白金金属の重量は原料仕込みの1000ppm)を少しずつ添加し、2時間室温で攪拌した。攪拌後、減圧でトルエン溶媒を留去し、メタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(c-1)を得た。

30

【0142】

(2) 示差走査熱量(DSC)分析

上記(1)で得られたメタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(c-1)について、実施例1と同様にして、UV照射しながら示差走査熱量(DSC)分析を実施した。図3に当該DSC分析結果を示す。

40

【0143】

(3) エッチング速度測定

上記(1)で得られたメタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物(c-1)について、実施例1と同様にして、エッチング速度を測定した。当該測定結果を表1に示す。

【0144】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	参考例 1
O_2 エッチング速度 (nm/sec)	0.06	0.06	0.05	0.04
CF_4 エッチング速度 (nm/sec)	1.47	1.29	1.22	1.48

【0145】

[実施例 1～3 および参考例 1 の対比]

(1) DSC 測定結果について

10

また、図 4 は、実施例 1、実施例 2 および参考例 1 で得られた DSC 測定結果を、重ね合わせた図である。

【0146】

これらの結果から、DSC の場合、実施例 1 および実施例 2 で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の DSC 曲線の方が、参考例 1 で得られたメタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の DSC 曲線よりも発熱ピークの終点が速く、アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の方がより早く重合反応が終了していることがわかった。また、DDSC の場合、実施例 1 および実施例 2 で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の DDSC 曲線の方が、参考例 1 で得られたメタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の DDSC 曲線よりも、発熱変化の終点が速く、このことによってもアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の方がより早く重合反応が終了していることがわかった。

20

【0147】

すなわち、アクリロイルオキシ基を有する籠状シルセスキオキサン化合物の方が、メタクリロイルオキシ基を有する籠状シルセスキオキサン化合物よりも、UV による硬化が速いことを示している。

【0148】

また、図 5 は、実施例 2 および 3 で得られた DSC 測定結果をまとめて示した図である。これらの結果から、実施例 2 で得られたアクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の DSC 曲線の発熱ピーク頂点 (2.22 min)、終点 (6.18 min) の方が、実施例 3 で得られたメタクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の DSC 曲線の発熱ピーク頂点 (2.32 min)、終点 (7.72 min) よりも速く、アクリロイルオキシ基含有籠状シルセスキオキサン化合物の方がより早く重合反応が開始・終了していることがわかった。

30

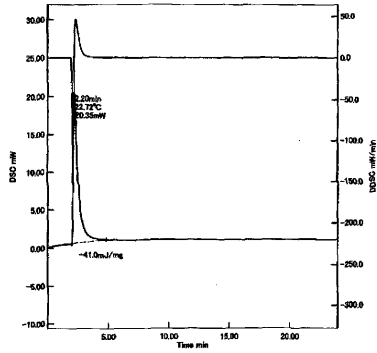
【0149】

(2) エッチング速度測定結果について

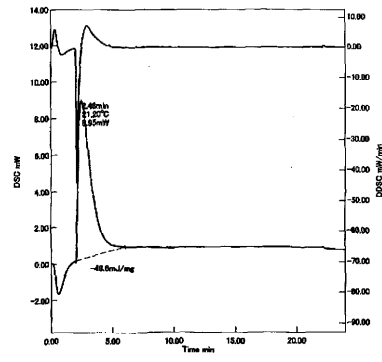
また、実施例 1～3 で得られた生成物を用いると、酸素ガスに非常に耐性を有し、 CF_4 ガスに素早くエッチングされた。当該エッチング速度測定結果より、実施例 1～3 の生成物は選択的なエッチング性能を有していることがわかった。

40

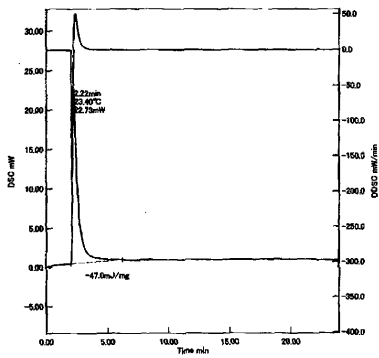
【図 1】



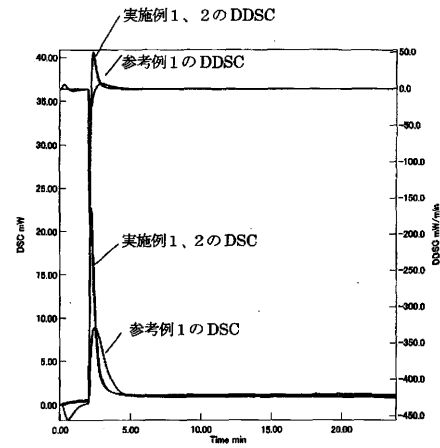
【図 3】



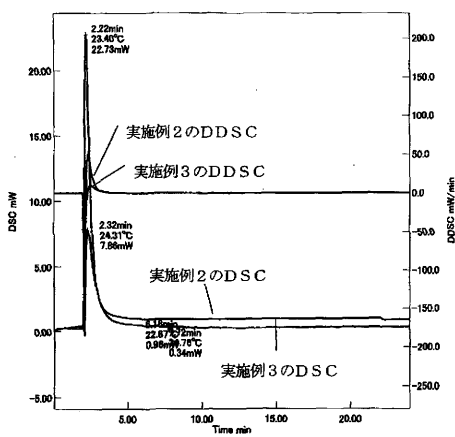
【図 2】



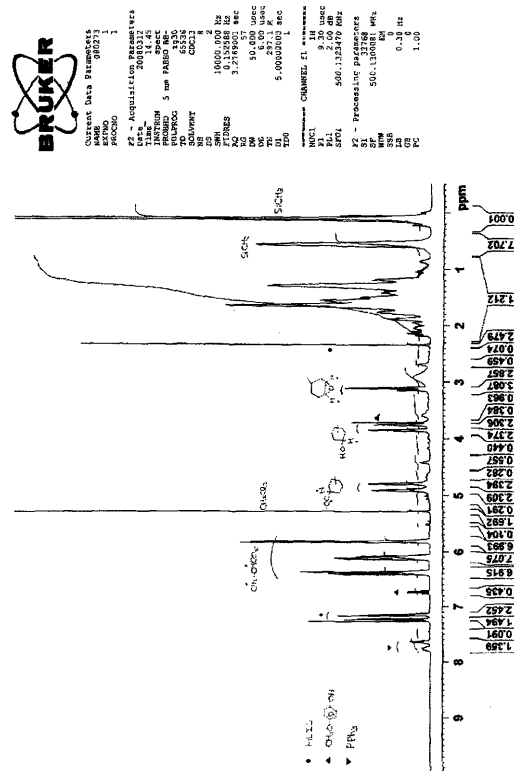
【図 4】



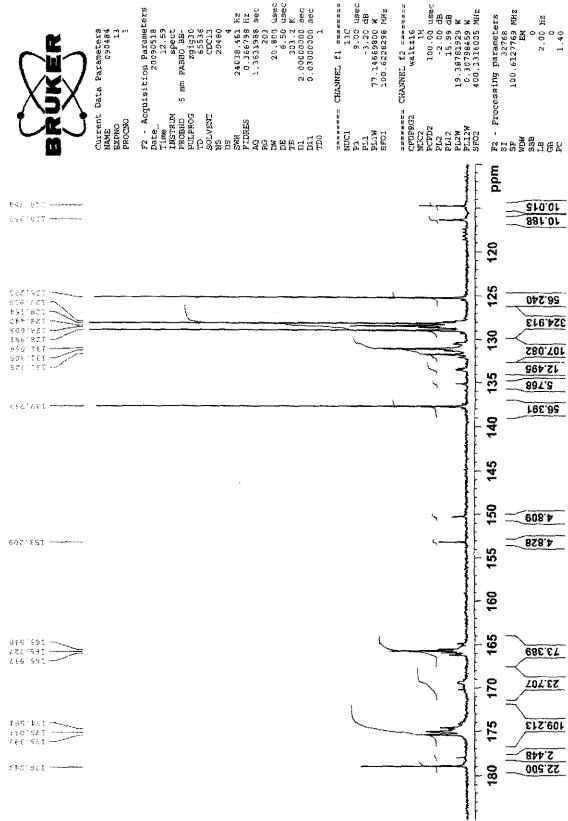
【図 5】



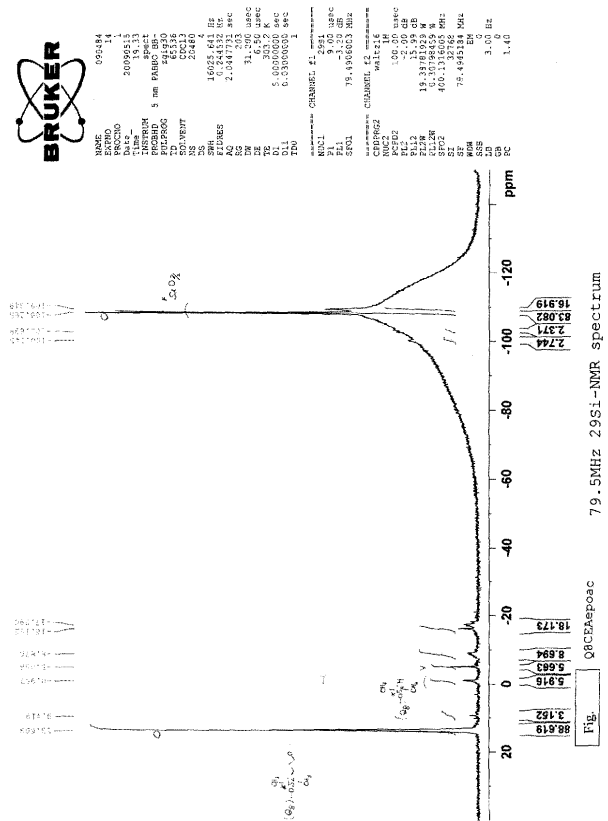
【図 6】



【 10 - 2 】



【 11 - 1 】



79.5MHz 29Si-NMR spectrum

Fig. 08CEApoc

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

Fターム(参考) 4H039 CA92 CF10
4H049 VN01 VP09 VQ88 VR21 VR43 VR44 VS88 VT44 VU21 VW02
VW11 VW32 VW35
4J127 AA01 AA02 AA03 BB041 BB091 BB221 BC061 BD171 BD311 BD341
BE34Y BE341 BF26X BF261 BF29Y BF291 BF78X BF781 BG04Y BG041
BG10Y BG101 BG17Y BG171 BG20Y BG201 BG38Y BG381 FA07 FA14
FA17 FA37 FA41
4J246 AA03 AB07 CA65M CA65X CA69M CA69X GC26 HA15 HA22 HA29
HA63 HA69