(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101977919 B
(45)授权公告日 2014.04.23

(21)申请号 200980110402.4

(22)申请日 2009.03.23

(30)优先权数据
075344/2008 2008.03.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2010.09.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2009/055576 2009.03.23

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2009/119469 JA 2009.10.01

(73)专利权人 昭和电工株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 新井良和 内田博

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 段承恩 田欣

(51)Int.Cl.
C07F 7/21(2006.01)

(56)对比文件
WO 2008020637 A1,2008.02.21, 全文.
US 5484867 A,1996.01.16, 全文.
US 7026013 B2,2006.04.11, 全文.
WO 2007142248 A1,2007.12.13, 全文.
EP 1645560 A1,2006.04.12, 说明书实施例3.
张剑桥等,. 八乙烯基多面体低聚硅倍半氧烷及其环氧化物的合成与表征.《精细化工》.2007, 第24卷(第1期), 第17-20页.
Jiwon Choi等,.Organic/Inorganic Hybrid Composites from Cubic Silsesquioxanes. Epoxy Resins of Octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxide)Silsesquioxane.《Macromolecules》.2003, 第36卷(第15期), 第5666-5682页.

审查员 姜平元

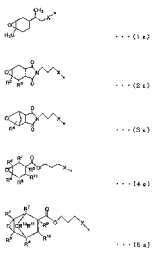
权利要求书2页 说明书27页 附图14页

(54)发明名称

环氧化合物及其制造方法

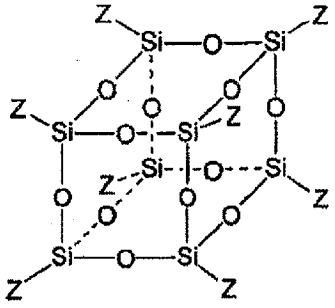
(57)摘要

本发明的目的在于提供固化速度快且抗蚀刻性和选择性优异、在室温下为液体的环氧化合物及其制造方法。本发明的环氧化合物以式(I)表示;$(YSiO_{3/2})_n$・・・(I)(式(I)中,n个Y中的p个(p是n以下的自然数)表示下述式(1a)～(5a)的任一个所表示的基团,(n-p)个Y表示氢原子或$-OSiR^1_2H$,n表示2～500的整数。R^1各自独立地表示烷基,$R^{2\sim12}$各自独立地表示氢原子或烷基等,X表示单键等,*表示与(I)所示的Si结合的部分)。



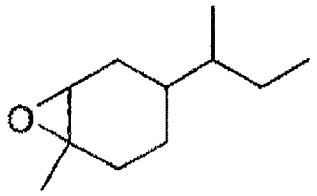
CN 101977919 B

1. 环氧化合物，其特征在于，以下述式 (II) 表示；

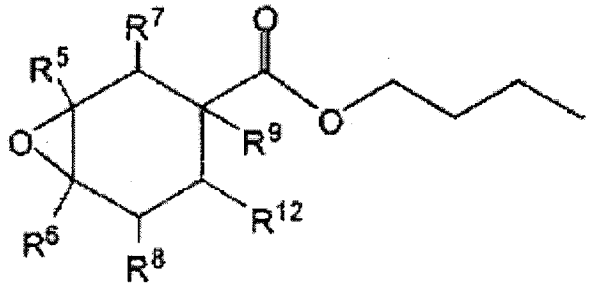


・・・(II)

式 (II) 中，8 个 Z 中 q 个表示 $-OSiR^1_2Y^1$，q 是 8 以下的自然数，(8-q) 个 Z 表示氢原子或 $-OSiR^1_2H$，R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基，Y^1 表示下述式 (1b) 或 (4b) 所表示的基团；



・・・(1b)



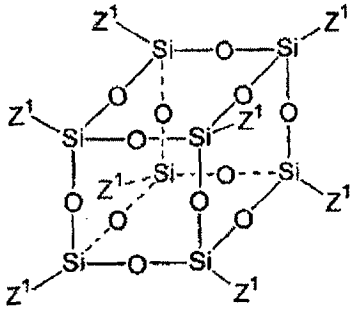
・・・(4b)

式 (4b) 中，R^5 ～ R^9 和 R^{12} 表示氢原子。

2. 根据权利要求 1 所述的环氧化合物，其特征在于，上述式 (II) 中，R^1 是甲基或乙基。

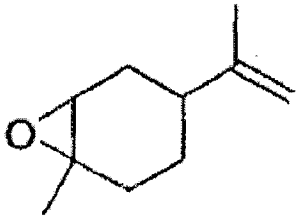
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的环氧化合物，其特征在于，在 10 ～ 30℃下为液体。

4. 一种权利要求 1 所述的环氧化合物的制造方法，其特征在于，包括将式 (IV) 所表示的多硅化合物与下述式 (6) 或 (9) 所表示的环氧化合物在 10 ～ 200℃下进行反应的工序；

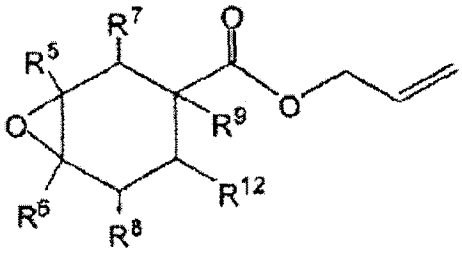


・・・(IV)

式 (IV) 中，Z^1 表示 $-OSiR^1_2H$，R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基，



・・・(6)



・・・(9)

式 (9) 中，R^5 ～ R^9 和 R^{12} 表示氢原子。

5. 根据权利要求 4 所述的环氧化合物的制造方法，其特征在于，所述多硅化合物是上述式 (IV) 所表示的多硅化合物，上述式 (IV) 中，R^1 是甲基或乙基。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的环氧化合物的制造方法，其特征在于，按照相对于所述环氧化合物所具有的烯属双键 1 当量，所述多硅化合物所具有的 -SiH 基的当量为 0.3 ～ 1.5 的方式进行配合。

环氧化合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新的环氧化合物及其制造方法，更详细地说，涉及作为电气·电子·光学部件的密封材料、涂布材料，或粘结剂、涂料、硅烷偶联剂、改性硅氧烷等的原料是有用的，作为例如半导体制造工艺、图案化介质的磁记录介质制造工艺等的抗蚀剂是有用的环氧化合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 环氧化合物通过用各种固化剂固化而提供机械性质、耐湿性、电性质等优异的固化物，因此在电气·电子·光学部件的密封材料、成型材料、注型材料、叠层材料、复合材料、粘结剂和粉体涂料等广泛领域中使用。近年来，随着技术的进步，作为环氧化合物，在固化性、加工容易性等方面要求高性能。特别是对于半导体制造工艺的抗蚀剂材料，还要求蚀刻选择性。

[0003] 例如，为了赋予对于各种蚀刻气体中的特定气体的耐性高这样的蚀刻选择性，考虑向环氧化合物导入硅氧烷骨架，作为具有含环氧基的有机基团的有机聚硅氧烷，提出了分子链末端或分子链侧链具有 3- 环氧丙氧基丙基或 2-(3,4- 环氧环己基）乙基的有机聚硅氧烷和环状硅氧烷（参照专利文献 1）。然而，在该文献记载的制造方法的情况下，需要硅氧烷的环氧化工序和高分子化工序这二步工序，而且还需要碱性催化剂的处理，因此导致在制造上较复杂。

[0004] 此外，由于例如具有缩水甘油基的环氧化合物，与其它固化性官能团相比，需要较长的固化时间，因此优选具有在更短时间内固化的特性的环氧化合物。此外，作为制造具有固化性官能团的硅氧烷化合物的一般方法，可列举通过将烷氧基硅烷进行水解反应来合成的所谓溶胶凝胶法，但是所得的产物是混合物，成分控制较困难、特别是长期保存时可能会凝胶化，因此需要不产生这些问题的环氧化合物及其制造方法。

[0005] 此外，在例如采用笼状氢化倍半硅氧烷与 1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷进行氢化硅烷化反应的情况下，产物为固体，因此不适合用于 UV 抗蚀剂等用途。因此，为了应用于这样的用途，期望在室温即约为 10 ～ 30℃下为液体的环氧化合物。

[0006] 专利文献 1 :特开平 3-255130 号公报

发明内容

[0007] 本申请的目的在于解决上述问题，提供固化性和蚀刻选择性优异的环氧化合物。另一目的在于从加工容易性的观点出发，提供除了具有上述特性以外，在常温下为液体的环氧化合物。

[0008] 本发明者们为了解决上述课题而进行了深入研究，结果发现了本发明。即，本发明涉及以下的 [1] ～ [15]。

[0009] [1] 式 (I) 所表示的环氧化合物 ；

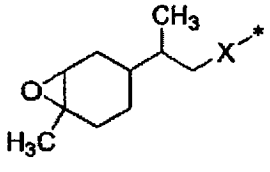
[0010] [化 1]

[0011] $(YSiO_{3/2})_n$ ・・・(I)

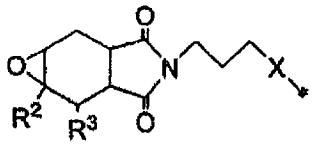
[0012] (式(I)中，n个Y中的p个(p是n以下的自然数)表示下述式(1a)～(5a)的任一个所表示的基团，(n-p)个Y表示氢原子或$-OSiR^1{}_2H$，n表示2～500的整数。上述R^1各自独立地表示碳原子数为1～5的烷基。)；

[0013] [化2]

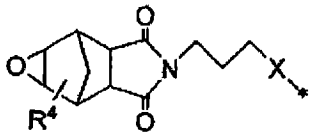
[0014]



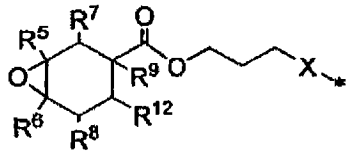
・・・(1a)



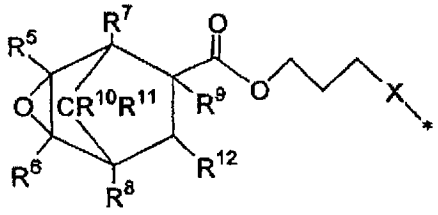
・・・(2a)



・・・(3a)



・・・(4a)



・・・(5a)

[0015] (式(1a)～(5a)中，R^2和R^3各自独立地表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基。

[0016] R^4表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基，R^5～R^{11}各自独立地表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基。

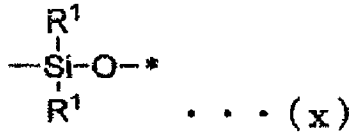
[0017] R^{12}表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基、或芳基。

[0018] ＊表示与式(I)所示的Si结合的部分，-X-＊表示X为单键时的-＊，或下述式

(x) 所表示的基团。）；

[0019] [化 3]

[0020]



[0021] （式 (x) 中，R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基。）。

[0022] [2] 根据上述 [1] 所述的环氧化合物，其特征在于，所述环氧化合物是具有笼状倍半硅氧烷结构或梯状倍半硅氧烷结构的环氧化合物。

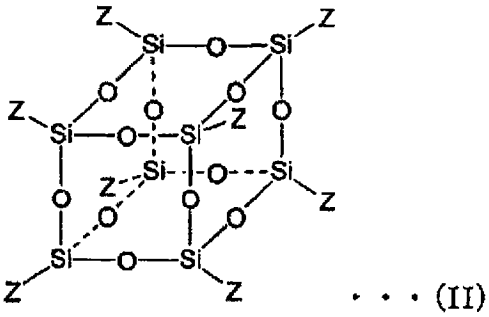
[0023] [3] 根据上述 [1] 或 [2] 所述的环氧化合物，其特征在于，上述式 (1a) ～ (5a) 中，-X- ＊是上述式 (x) 所表示的基团，上述式 (x) 中，R^1 是甲基或乙基。

[0024] [4] 根据上述 [1] ～ [3] 的任一项所述的环氧化合物，其特征在于，上述式 (1a) ～ (5a) 中，R^2 ～ R^{11} 各自独立地为氢原子或甲基，且 R^{12} 是氢原子、甲基或苯基。

[0025] [5] 环氧化合物，其特征在于，以下述式 (II) 表示；

[0026] [化 4]

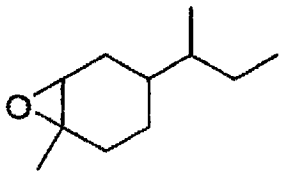
[0027]



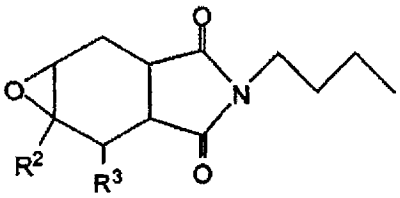
[0028] （式 (II) 中，8 个 Z 中的 q 个 (q 是 8 以下的自然数）表示 $-OSiR^1_2Y^1$，(8-q) 个 Z 表示氢原子或 $-OSiR^1_2H$，R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基，Y^1 表示下述式 (1b) ～ (5b) 的任一个所表示的基团。）；

[0029] [化 5]

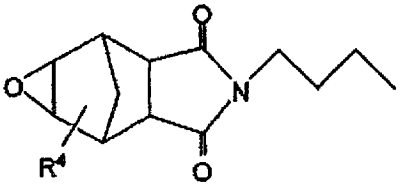
[0030]



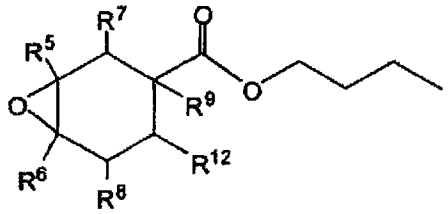
・・・(1b)



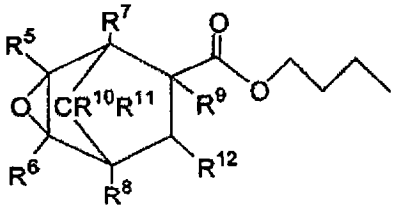
・・・(2b)



・・・(3b)



・・・(4b)



・・・(5b)

[0031] (式(1b)～(5b)中,R^2和R^3各自独立地表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基。

[0032] R^4表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基,R^5～R^{11}各自独立地表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基。

[0033] R^{12}表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基、或芳基。)。

[0034] [6]根据上述[5]所述的环氧化合物,其特征在于,上述式(II)中,R^1是甲基或乙基。

[0035] [7]根据上述[5]或[6]所述的环氧化合物,其特征在于,上述式(1b)～(5b)中,R^2～R^{11}各自独立地为氢原子或甲基,且R^{12}是氢原子、甲基或苯基。

[0036] [8]根据上述[1]～[7]的任一项所述的环氧化合物,其特征在于,在10～30℃下为液体。

[0037] [9]上述[1]所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,包括将式(III)或式(IV)所表示的多硅化合物与下述式(6)～(10)的任一个所表示的环氧化合物在10～200℃下进行反应的工序。

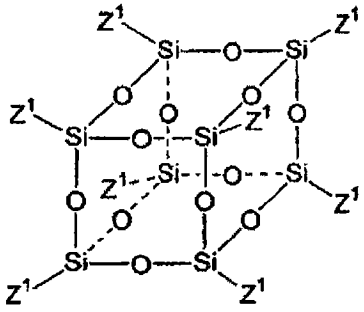
[0038] [化 6]

[0039] $(Y^1SiO_{3/2})_n$ ・・・(III)

[0040] (式 (III) 中，Y^1 表示氢原子或 $-OSiR^1_2H$，R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基，n 表示 2 ～ 500 的整数。)

[0041] [化 7]

[0042]

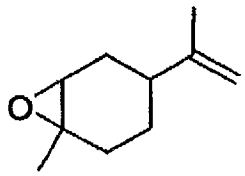


・・・(IV)

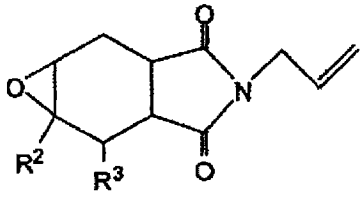
[0043] (式 (IV) 中，Z^1 表示 $-OSiR^1_2H$，R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基。)

[0044] [化 8]

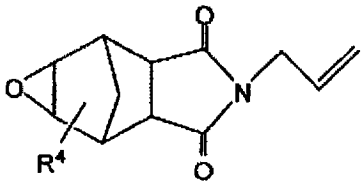
[0045]



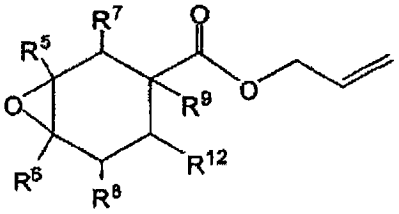
・・・(6)



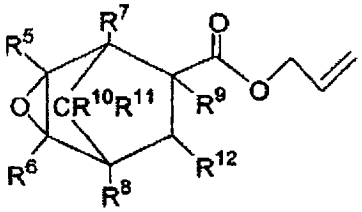
・・・(7)



・・・(8)



・・・(9)



・・・(10)

[0046] (式 (6) ～ (10) 中,R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基。

[0047] R^4 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基,R^5 ～ R^{11} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基。

[0048] R^{12} 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基、或芳基。)

[0049] [10] 根据上述 [9] 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,所述多硅化合物是上述式 (III) 所表示的多硅化合物,该多硅化合物是具有笼状倍半硅氧烷结构或梯状倍半硅氧烷结构的多硅化合物。

[0050] [11] 根据上述 [9] 所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,所述多硅化合物是上述式 (IV) 所表示的多硅化合物,上述式 (IV) 中,R^1 是甲基或乙基。

[0051] [12] 根据上述 [9] ～ [11] 的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,上述式 (6) ～ (10) 中,R^2 ～ R^{11} 各自独立地为氢原子或甲基,且 R^{12} 是氢原子、甲基或苯基。

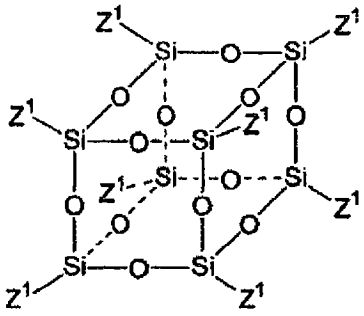
[0052] [13] 根据上述 [9] ～ [12] 的任一项所述的环氧化合物的制造方法,其特征在于,

按照相对于所述环氧化合物所具有的烯属双键 1 当量，所述多硅化合物所具有的 -SiH 基的当量为 0.3 ～ 1.5 那样地配合。

[0053] [14] 环氧化合物，其特征在于，是通过将式 (IV) 所表示的多硅化合物与下述式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的环氧化合物按照相对于所述环氧化合物所具有的烯属双键 1 当量，所述多硅化合物所具有的 -SiH 基的当量为 0.3 ～ 1.5 那样地配合，在 10 ～ 200℃下进行氢化硅烷化反应而获得的；

[0054] [化 9]

[0055]

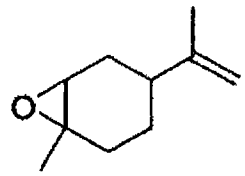


・・・(IV)

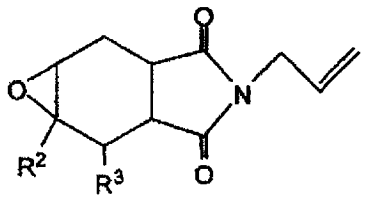
[0056] (式 (IV) 中，Z^1 表示 $-OSiR^1{}_2H$，R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基。)

[0057] [化 10]

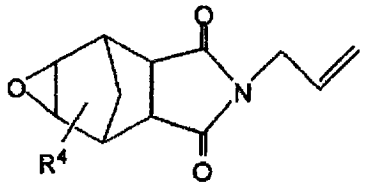
[0058]



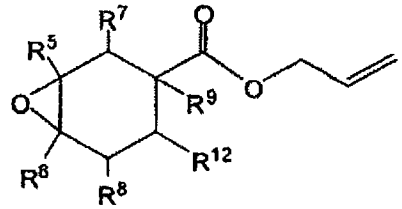
・・・(6)



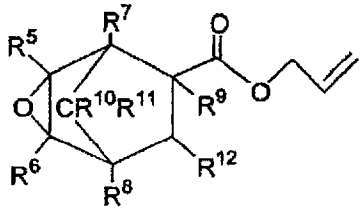
・・・(7)



・・・(8)



・・・(9)



・・・(10)

[0059] (式 (6) ～ (10) 中，R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基。

[0060] R^4 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基，R^5 ～ R^{11} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基。

[0061] R^{12} 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基、或芳基。)。

[0062] [15] 根据上述 [14] 所述的环氧化合物，其特征在于，上述式 (IV) 所表示的多硅化合物的 R^1 是甲基，所述环氧化合物是上述式 (6) 或 (9)。

[0063] 本发明的环氧化合物是具有脂环式环氧基的所谓脂环式环氧化合物，与缩水甘油基型环氧化合物相比，储存稳定性更高，工业使用更容易。此外，本发明的环氧化合物所具有的脂环式环氧基与通常的缩水甘油基相比，与环氧基的阳离子聚合性更高。因此，该环氧化合物，作为要求在更低温下且更短时间内固化的电子材料，是非常适合的。

[0064] 因此，本发明的环氧化合物例如作为半导体制造工艺、图案化介质的磁记录介质制造工艺等干蚀刻工序中使用的抗蚀剂而发挥优异的抗蚀刻性。即，该环氧化合物在电

气·电子·光学部件的成型材料、密封材料，以及注型材料、叠层材料、复合材料、粘结剂或粉体涂料等广泛领域中是有用的。

[0065] 本发明的环氧化合物的制造方法包括使特定的多硅化合物与特定的环氧化合物在规定的条件下进行反应的工序，因此与一般已知的采用溶胶凝胶法的制造方法相比，可以获得稳定性更高的环氧化合物。

[0066] 此外，由于本发明的环氧化合物的制造方法采用苧烯氧化物、3,4- 环氧环己烷 -1- 甲酸烯丙酯那样具有官能团的所谓脂环式环氧化合物作为特定的环氧化合物，因此可以容易地使所得的环氧化合物为液体。因此，该环氧化合物适合用于要求为液体状的 UV 纳米压印等用途。

附图说明

[0067] 图 1 是实施例 1 中获得的环氧化合物 (V) 的 DSC 和 DDSC 的图。

[0068] 图 2 是比较例 2 中获得的环氧化合物 (VI) 的 DSC 和 DDSC 的图。

[0069] 图 3 是将图 1 ～图 2 的各个图重叠而得的比较图。

[0070] 图 4 是实施例 2 中获得的环氧化合物 (VII) 的 DSC 的图。

[0071] 图 5 是实施例 3 中获得的产物的 ^{1}H-NMR 光谱。

[0072] 图 6 是实施例 3 中获得的产物的 ^{13}C-NMR 光谱。

[0073] 图 7 是实施例 3 中获得的产物的 IR 光谱。

[0074] 图 8 是实施例 4 中获得的产物的 ^{1}H-NMR 光谱。

[0075] 图 9 是实施例 4 中获得的产物的 ^{13}C-NMR 光谱。

[0076] 图 10 是实施例 4 中获得的产物的 IR 光谱。

[0077] 图 11 是实施例 5 中获得的产物的 ^{1}H-NMR 光谱。

[0078] 图 12 是实施例 5 中获得的产物的 ^{13}C-NMR 光谱。

[0079] 图 13 是实施例 5 中获得的产物的 IR 光谱。

[0080] 图 14 是实施例 6 中获得的产物的 ^{1}H-NMR 光谱。

[0081] 图 15 是实施例 6 中获得的产物的 ^{13}C-NMR 光谱。

[0082] 图 16 是实施例 6 中获得的产物的 IR 光谱。

具体实施方式

[0083] 以下，详细地说明本发明。

[0084] < 环氧化合物 >

[0085] 本发明的环氧化合物的特征在于，以式 (I) 表示。

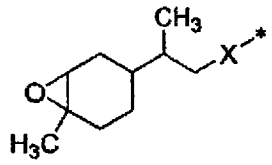
[0086] [化 11]

[0087] $(YSiO_{3/2})_n$ ・・・(I)

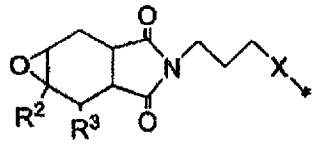
[0088] 式 (I) 中，Y 中的 p 个 (p 是 n 以下的自然数) 表示下述式 (1a) ～ (5a) 的任一个所表示的基团，(n-p) 个 Y 表示氢原子或 $-OSiR^1_2H$，n 表示 2 ～ 500 的整数，优选为 6 ～ 18 的偶数，更优选为 8。

[0089] [化 12]

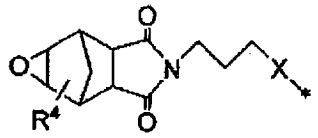
[0090]



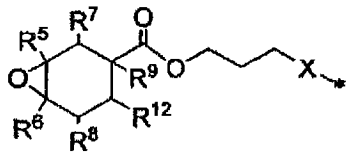
・・・(1a)



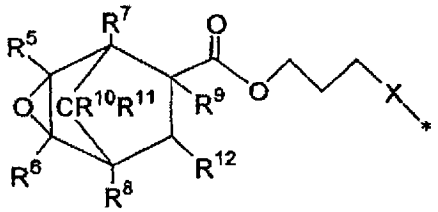
・・・(2a)



・・・(3a)



・・・(4a)



・・・(5a)

[0091] 式(1a)～(5a)中,R^2和R^3各自独立地表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基。作为R^2和R^3,具体而言,可列举氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基,但不限于这些基团。其中,优选为氢原子、甲基、三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基,更优选为氢原子和甲基。R^2和R^3可以彼此相同也可以不同,优选相同。

[0092] R^4表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基。作为R^4,具体而言,可列举氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基,但不限于这些基团。其中,优选为氢原子、甲基、三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基,更优选为氢原子和甲基。

[0093] R^5～R^{11}各自独立地表示氢原子、碳原子数为1～6的烷基、或碳原子数为1～4的三烷基甲硅烷基。作为R^5和R^{11},具体而言,可列举氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基,但

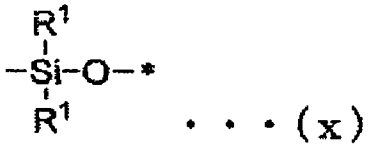
不限于这些基团。其中，优选为氢原子、甲基、三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基，更优选为氢原子和甲基。R^5 ～ R^{11} 可以彼此相同也可以不同，优选相同。

[0094] R^{12} 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基、或芳基。作为 R^{12}，具体而言，可列举氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、苯基，但不限于这些基团。其中，优选为氢原子、甲基、三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、苯基，更优选为氢原子、甲基、苯基。

[0095] ＊表示与式 (I) 所示的 Si 结合的部分，-X- ＊表示 X 为单键时的 - ＊、或下述式 (x) 所表示的基团。

[0096] [化 13]

[0097]



$$\cdots(x)$$

[0098] 式 (x) 中，R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基，优选为碳原子数为 1 或 2 的烷基。作为 R^1，具体而言，可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基，但不限于这些基团。其中，优选为甲基和乙基。

[0099] 式 (I) 所表示的环氧化合物具有 n 个 Y。其中至少 1 个，即 p 个 (p 是 n 以下的自然数) 的 Y 如上所述，是上述式 (1a) ～ (5a) 的任一个所表示的基团。其中，Y 优选为式 (1a)、(4a)、(5a) 的任一个所表示的基团，更优选为式 (4a) 所表示的基团。

[0100] 上述式 (I) 所表示的本发明的环氧化合物中，优选 R^1 是甲基或乙基的环氧化合物。此外，优选 R^2 ～ R^{11} 各自独立地为氢原子或甲基，且 R^{12} 是氢原子、甲基或苯基的环氧化合物。此外，更优选在 R^1 是甲基或乙基的同时，R^2 ～ R^{11} 各自独立地为氢原子或甲基，且 R^{12} 是氢原子、甲基或苯基的环氧化合物。

[0101] 因此，本发明的环氧化合物是式 (I) 所示那样地具有脂环式环氧基的所谓脂环式环氧化合物。此外，本发明的环氧化合物优选是具有笼状倍半硅氧烷结构或梯状倍半硅氧烷结构的环氧化合物。

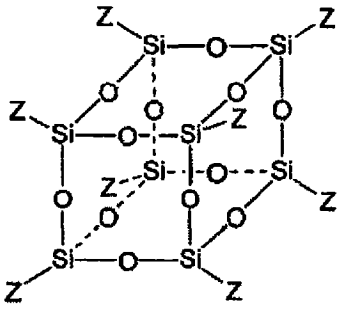
[0102] 另外，除了式 (I) 所表示的环氧化合物的 n 个 Y 全部是上述式 (1a) ～ (5a) 的任一个所表示的基团的情况以外，即在 p 为小于 n 的自然数的情况下，式 (I) 所表示的环氧化合物具有 (n-p) 个式 (1a) ～ (5a) 所表示的基团以外的 Y。该 (n-p) 个 Y 是氢原子或 $-OSiR^1_2H$。此处，R^1 与式 (x) 中的 R^1 相同，表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基。在下述的式 (I) 所表示的环氧化合物的制造方法中，上述 (n-p) 个 Y 是来自作为式 (I) 所表示的环氧化合物的制造用原料的多硅化合物的残基。

[0103] 《具有笼状倍半硅氧烷结构的环氧化合物》

[0104] 作为具有笼状倍半硅氧烷结构的环氧化合物，可优选列举例如下述式 (II) 所表示的环氧化合物，即在上述式 (I) 中，n 为 8 的环氧化合物。

[0105] [化 14]

[0106]

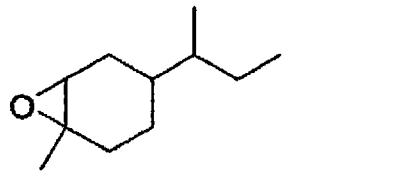


・・・(II)

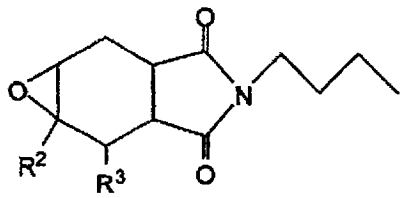
[0107] 式 (II) 中,8 个 Z 中的 q 个 (q 是 8 以下的自然数) 表示 $-OSiR^1_2Y^1$,R^1 表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基,与上述式 (x) 的 R^1 含义相同,Y^1 表示下述式 (1b) ～ (5b) 的任一个所表示的基团。

[0108] [化 15]

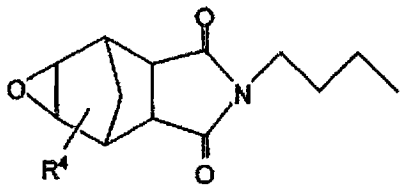
[0109]



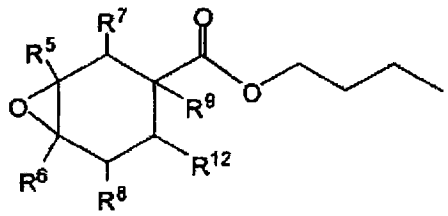
・・・(1b)



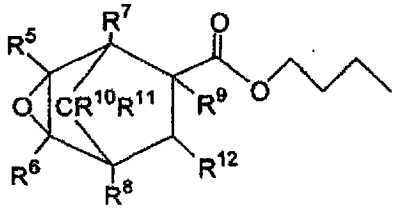
・・・(2b)



・・・(3b)



・・・(4b)



・・・(5b)

[0110] 式 (1b) ～ (5b) 中,R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基,与上述式 (1a) ～ (5a) 中的 R^2 和 R^3 含义相同。

[0111] R^4 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基,与上述式 (1a) ～ (5a) 中的 R^4 含义相同。R^5 ～ R^{11} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～

6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基，与上述式 (1a) ～ (5a) 中的 R^5 ～ R^{11} 含义相同。

[0112] R^{12} 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基、或芳基，与上述式 (1a) ～ (5a) 中的 R^{12} 含义相同。

[0113] Y^1 如上所述，是下述式 (1b) ～ (5b) 的任一个所表示的基团，其中，优选为式 (1b)、(4b)、(5b) 的任一个所表示的基团，更优选为式 (4b) 所表示的基团。

[0114] 另外，在上述式 (II) 所表示的本发明的环氧化合物中，优选 R^1 是甲基或乙基的环氧化合物。此外，优选 R^2 ～ R^{11} 各自独立地为氢原子或甲基，且 R^{12} 是氢原子、甲基或苯基的环氧化合物。进而，更优选在 R^1 是甲基或乙基的同时，R^2 ～ R^{11} 各自独立地为氢原子或甲基，且 R^{12} 是氢原子、甲基或苯基的环氧化合物。

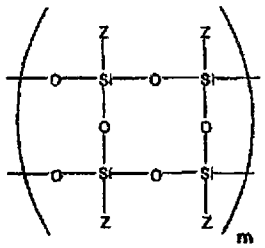
[0115] 另外，除了上述式 (II) 所表示的环氧化合物的 8 个 Z 全部是上述式 (1b) ～ (5b) 的任一个所表示的基团的情况以外，即在 q 为小于 8 的自然数的情况下，上述式 (II) 所表示的环氧化合物具有 (8-q) 个式 (1b) ～ (5b) 所表示的基团以外的 Z。该 (8-q) 个 Z 是 $-OSiR^1_2H$。此处，R^1 与式 (x) 中的 R^1 相同，表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基。在下述的式 (II) 所表示的环氧化合物的制造方法中，上述 (8-q) 个 Z 是来自作为式 (II) 所表示的环氧化合物的制造用原料的多硅化合物的残基。

[0116] 《具有梯状倍半硅氧烷结构的环氧化合物》

[0117] 作为具有梯状倍半硅氧烷结构的环氧化合物，可优选列举例如下述式 (II') 所表示的环氧化合物，但不限于这些。

[0118] [化 16]

[0119]



• • • (II')

[0120] 式 (II') 中，m 表示 2 ～ 125、优选为 2 ～ 50、更优选为 2 ～ 30 的整数。Z 与上述式 (II) 的含义相同。即上述式 (II') 所表示的环氧化合物是在上述式 (I) 中 n 为 8 ～ 500 的环氧化合物。式 (II') 具有 4m 个 Z，但除了 4m 个 Z 全部是上述式 (1b) ～ (5b) 的任一个所表示的基团的情况以外，上述式 (II') 所表示的环氧化合物具有式 (1b) ～ (5b) 所表示的基团以外的 Z。此时的式 (1b) ～ (5b) 所表示的基团以外的 Z 是 $-OSiR^1_2H$。此处，R^1 与式 (x) 中的 R^1 相同，表示碳原子数为 1 ～ 5 的烷基。在下述的式 (II') 所表示的环氧化合物的制造方法中，式 (1b) ～ (5b) 所表示的基团以外的 Z 是来自作为式 (II') 所表示的环氧化合物的制造用原料的多硅化合物的残基。

[0121] 如上述那样，本发明的环氧化合物是具有脂环式环氧基的所谓脂环式环氧化合物，因此与缩水甘油基型环氧化合物相比，储存稳定性更高，工业使用更容易。此外，该脂环式环氧基与通常的缩水甘油基相比，由于与羧基的阳离子聚合性更高，因此可以在更低温下且更短时间内固化。

[0122] 本发明的环氧化合物在室温附近，即 10 ～ 30℃下为液体。因此，可以适合用于要

求为液体状的UV纳米压印等用途。所谓为液体，具体而言，是指在除去溶剂等之后，可以采用粘度测定仪器（VISCOMETERDV-II+Pro，BROOKFIELD制）来测定粘度（mpa·s），该粘度通常为1000～30000mPa·s，优选为5000～20000mPa·s。

[0123] 〈环氧化合物的制造方法〉

[0124] 本发明的环氧化合物的制造方法的特征在于，包括将式（III）所表示的多硅化合物或式（IV）所表示的多硅化合物与下述式（6）～（10）的任一个所表示的环氧化合物在10～200℃下进行反应的工序。该反应即是氢化硅烷化反应，在室温附近也可以充分反应。

[0125] [化17]

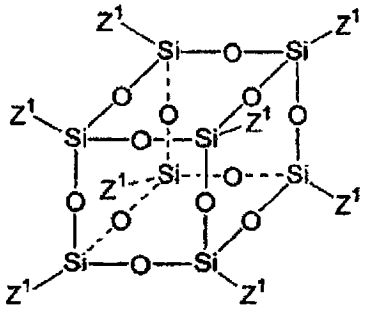
[0126] $(Y^1SiO_{3/2})_n$ ・・・(III)

[0127] 式（III）中，Y^1表示氢原子或$-OSiR^1_2H$，R^1是碳原子数为1～5的烷基。

[0128] 式（III）中，n表示2～500的整数，优选为6～18的偶数，更优选为8。

[0129] [化18]

[0130]

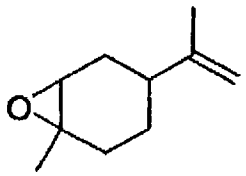


・・・(IV)

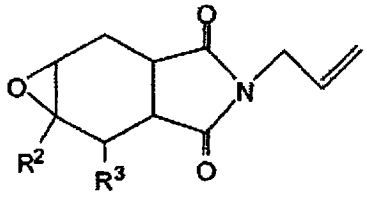
[0131] （式（IV）中，Z^1表示$-OSiR^1_2H$，R^1表示碳原子数为1～5的烷基。）

[0132] [化19]

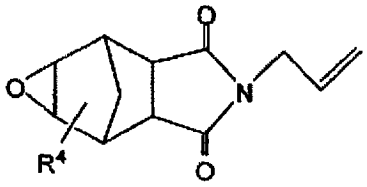
[0133]



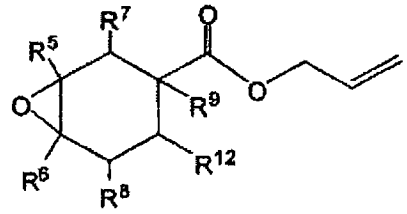
···(6)



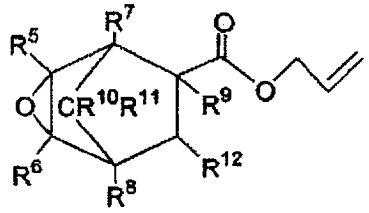
···(7)



···(8)



···(9)



···(10)

[0134] 式 (6) ～ (10) 中，R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基，与上述式 (1a) ～ (5a) 中的 R^2 和 R^3 含义相同。

[0135] R^4 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基，与上述式 (1a) ～ (5a) 中的 R^4 含义相同。

[0136] R^5 ～ R^{11} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、或碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基，与上述式 (1a) ～ (5a) 中的 R^5 ～ R^{11} 含义相同。

[0137] R^{12} 表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 6 的烷基、碳原子数为 1 ～ 4 的三烷基甲硅烷基、或芳基，与上述式 (1a) ～ (5a) 中的 R^{12} 含义相同。

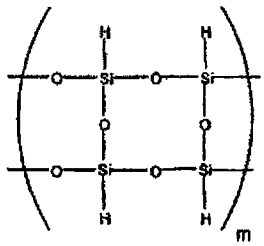
[0138] 《多硅化合物》

[0139] 作为上述式 (III) 所表示的多硅化合物，优选为具有笼状倍半硅氧烷结构或梯状倍半硅氧烷结构的多硅化合物。

[0140] 作为具有梯状倍半硅氧烷结构的多硅化合物，可优选列举例如下述式 (III') 所表示的多硅化合物，但不限于这些。

[0141] [化 20]

[0142]



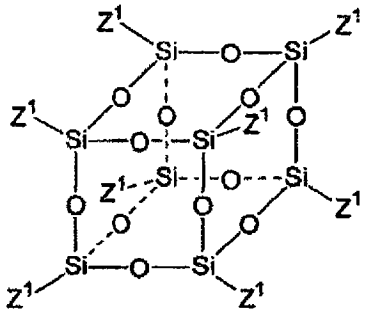
・・・(III')

[0143] 式(III')中,m表示2～125、优选为2～50、更优选为2～30的整数。即,在上述式(III)中,n是8～500的多硅化合物。

[0144] 作为上述式(III)所表示的具有笼状倍半硅氧烷结构的多硅化合物以外的具有笼状倍半硅氧烷结构的多硅化合物,可优选列举例如下述式(IV)所表示的多硅化合物。

[0145] [化21]

[0146]



・・・(IV)

[0147] 式(IV)中,Z^1表示$-OSiR^1_2H$,R^1表示碳原子数为1～5的烷基,优选为碳原子数为1或2的烷基。作为R^1,具体而言,可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基,但不限于这些基团。其中,优选为甲基和乙基。

[0148] 《环氧化合物》

[0149] 上述环氧化合物是上述式(6)～(10)的任一个所表示的具有双键的化合物,其中,优选为式(6)、(9)、(10)的任一个所表示的环氧化合物,更优选为式(9)所表示的环氧化合物。

[0150] 此外,优选R^2～R^{11}各自独立地为氢原子或甲基,且R^{12}是氢原子、甲基或苯基的环氧化合物。

[0151] 作为上述多硅化合物与多硅化合物的组合,优选以上述式(IV)表示的R^1是甲基或乙基的多硅化合物与R^2～R^{11}各自独立地为氢原子或甲基且R^{12}是氢原子、甲基或苯基的多硅化合物的组合。

[0152] 上述式(III)或(IV)所表示的多硅化合物与上述式(6)～(10)的任一个所表示的具有双键的环氧化合物的配合比是任意的,不特别地限定,以相对于上述环氧化合物中的烯属双键1当量,上述多硅化合物中的-SiH基通常为0.3～1.5倍的当量,优选为0.5～1.1倍的当量配合。如果它们的配合量在上述范围以外,则有时一方的化合物未反应而直接残存,因此在经济方面是不利的。

[0153] 作为上述多硅化合物与环氧化合物的反应,即氢化硅烷化反应中使用的催化剂,可以选择包含铂、铑、钯、镍、铱、钌等过渡金属类或其化合物的加成反应催化剂。具体而言,可列举氯铂酸、铂的各种配合物、排除了氯的铂与乙烯基硅氧烷的配合物、Karsted催化剂、铂化合物的各种溶液(溶解或分散在醇、酮、醚、酯、芳香族烃等中而得的溶液),Speier催

化剂、负载于各种固体（硅胶、活性碳等）的催化剂、Wilkinson 配合物等 Rh 催化剂、钯的各种配合物催化剂，对其种类或形态不特别地限定。

[0154] 例如，在使用铂催化剂的情况下，对其使用量不特别地限定，相对于氢化烷氧基硅烷 (Hydro alkoxy silane) 的摩尔数，铂原子通常为 1×10^{-2} ～ 10^{-8} 倍摩尔，优选为 1×10^{-3} ～ 10^{-6} 倍摩尔的量。如果铂原子低于上述下限值，则有时反应速度会极度降低，如果超过上述上限值，则虽然反应速度会提高，但可能会发生环氧基的开环聚合，因而有时在经济方面是不利的。

[0155] 在本发明的制造方法中，不一定需要使用溶剂，但根据需要可以使用溶剂作为反应溶剂、或作为催化剂溶液的介质。例如，为了使上述多硅化合物或环氧化合物溶解或稀释，为了控制反应体系的温度，为了确保搅拌所需的容积，为了容易添加催化剂等，可以根据需要使用溶剂。作为这样的溶剂，具体而言，可列举戊烷、己烷、异辛烷、癸烷、环己烷等饱和烃类，甲苯、二甲苯、1,3,5- 三甲基苯、乙苯、十氢化萘、四氢化萘等芳香族烃类，乙醚、THF 等醚类，酯类，以及聚二甲基硅氧烷类等各种硅氧烷类等，可以从其中任意选择，其使用量也可以任意决定。另外，这些溶剂可以单独使用一种，也可以 2 种以上混合使用。

[0156] 为了实现上述多硅化合物与环氧化合物的反应，即氢化硅烷化反应，通常，首先，在充分充满了干燥氮气等惰性气体的反应器中加入上述式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的环氧化合物和催化剂。此时，可以根据需要加入溶剂类。接着，一边搅拌，一边升温至规定温度，然后向上述混合物中滴加式 (III) 或 (IV) 所表示的多硅化合物，进行加成反应，滴加结束后进行熟化直至反应结束。

[0157] 另外，也可以是首先将式 (III) 或 (IV) 所表示的多硅化合物加入上述反应器中，接着加入式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的环氧化合物的方法。还可以是向催化剂和 / 或溶剂中加入式 (III) 或 (IV) 所表示的多硅化合物与式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的环氧化合物的混合液的方法，可以是将全部原料一并加入然后进行升温的方法。此外，本发明的制造方法也可以应用于间歇式、连续式、半连续式的任一反应方式。

[0158] 反应温度优选为 10 ～ 200℃的范围，特别是 10 ～ 150℃。如果反应温度低于上述下限值，则有时反应速度会降低，而在实用工序时间内反应尚未结束。此外，如果反应温度超过上述上限值，则虽然反应速度会提高，但有时式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的环氧化合物或作为目标物质的环氧化合物的环氧基会发生开环聚合。

[0159] 压力条件通常在大气压下条件下即可，该条件从操作性和经济性方面出发也是优选的。然而，也可以根据需要在加压下实施。

[0160] 作为反应器内的气氛，优选氮气等惰性气体气氛。水分（或包含水分的空气）的混入不仅会对反应带来不良影响，而且式 (III) 所表示的多硅化合物也会水解，因而作为目标物质的环氧化合物的收率可能会降低。另外，为了提高加成反应的催化活性，可以应用向反应气氛中导入干燥空气或含氧的惰性气体等这样的公知技术。

[0161] 关于反应时间，可以根据反应温度、压力条件、催化剂浓度和原料在反应体系中的浓度而变化，但是通常为 0.1 ～ 100 小时，可以在上述范围内任意选择反应时间。

[0162] 如上所述，通过将式 (III) 所表示的多硅化合物或式 (IV) 所表示的多硅化合物与式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的环氧化合物在 10 ～ 200℃下进行氢化硅烷化反应来获得式 (I) 或式 (II) 所表示的本发明的环氧化合物。

[0163] 通过该反应而获得的式 (I) 所表示的环氧化合物具有 n 个 Y，但是也包括 n 个 Y 全部是来自式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的化合物的基团的情况以外的情况。即，通过该反应而获得的环氧化合物是该化合物中所含的 n 个 Y 中的 p(p 是 n 以下的自然数，即，1 ～ n 的自然数) 个是上述式 (1a) ～ (5a) 的任一个所表示的基团的化合物的一种或者二种以上，往往作为不同的 p 的上述环氧化合物的混合物而获得。除了通过该反应而获得的环氧化合物的 n 个 Y 全部是来自式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的化合物的基团的情况以外，该环氧化合物具有 (n-p) 个式 (1a) ～ (5a) 所表示的基团以外的 Y。此时，该 (n-p) 个 Y 是作为该反应的原料的式 (III) 所表示的多硅化合物的氢原子，是未反应的氢原子。

[0164] 同样地通过该反应而获得的式 (II) 所表示的环氧化合物具有 8 个 Z，但是还包括 8 个 Z 全部是式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的化合物的情况以外的情况。即，通过该反应而获得的环氧化合物是该化合物中所含的 8 个 Z 中的 q(q 是 8 以下的自然数，即，1 ～ 8 的自然数) 个是作为上述式 (1a) ～ (5a) 的任一个所表示的基团的化合物的一种或者二种以上，往往获得了不同的 q 的上述环氧化合物的混合物。除了通过该反应而获得的环氧化合物的 8 个 Z 全部是来自式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的化合物的基团的情况以外，还具有 (8-q) 个式 (1a) ～ (5a) 所表示的基团以外的 Z。此时，该 (8-q) 个 Z 是作为该反应的原料的式 (IV) 所表示的多硅化合物的 Z^1，即，$-OSiR^1{}_2H$，未反应的 Z^1。

[0165] 在产物的纯化中，可以使用一般方法。可列举例如，吸附分离方法，具体而言，可列举使用活性碳、酸性白土、活性白土等吸附剂的方法。除此以外，可列举杂质、着色物质的吸附除去方法，或柱色谱、薄层色谱。作为吸附除去方法，具体而言，可列举采用了硅胶、含水硅胶、氧化铝、活性碳、二氧化钛、氧化锆的吸附除去方法。作为柱色谱，可列举使用了这些硅胶、含水硅胶、氧化铝作为填充剂的柱色谱。此外，可以通过减压蒸馏、分子蒸馏等蒸馏来纯化。蒸馏时，可以在蒸馏之前与反应液一起少量添加胺类、含硫化合物类等，而实施用于抑制蒸馏中的本发明的环氧化合物和作为原料的式 (6) ～ (10) 的任一个所表示的环氧化合物的环氧基的开环聚合的公知方法。此外，根据本发明的环氧化合物的使用目的，不一定需要纯化，也可以直接使用反应混合物。

[0166] 对本发明中的反应容器不特别地限定，优选具备搅拌装置、温度计、回流冷凝器、滴加装置等装置。

[0167] 实施例

[0168] 以下，采用实施例详细地说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

[0169] 另外，对于实施例和比较例，各测定条件和评价项目根据以下的条件和基准来进行。

[0170] 《DSC(差示扫描量热法) 测定条件》

[0171] 仪器 :差示扫描量热计 EXSTAR6000DSC(SII 社制)

[0172] UV 照射机 :UV-1(SII 社制)

[0173] UV 照度 :6.0mw/cm^2，或 7.8mw/cm^2

[0174] UV 照射时间 :20 分钟

[0175] 《反应性离子蚀刻速度的测定方法》

[0176] 在固化后的薄膜上粘贴玻璃小片，按照以下条件来实施蚀刻处理。取下玻璃小片，测定被玻璃小片保护了的薄膜部分与被蚀刻了的薄膜部分的台阶差。由反应性离子蚀刻的

处理时间和台阶差根据下述式求出蚀刻速度。

[0177] 蚀刻速度 (nm/ 秒) ＝台阶差 (nm) ÷ 处理时间 (秒)

[0178] 反应性离子蚀刻的条件

[0179] (氟系气体)

[0180] 蚀刻气体 :四氟化碳

[0181] 压力 :0.5Pa

[0182] 气体流量 :40sccm

[0183] 等离子体电压 :200W

[0184] 偏置电压 :20W

[0185] 处理时间 :30 秒

[0186] (氧气)

[0187] 蚀刻气体 :氧气

[0188] 压力 :0.5Pa

[0189] 气体流量 :40sccm

[0190] 等离子体电压 :200W

[0191] 偏置电压 :20W

[0192] 处理时间 :600 秒

[0193] 《粘度测定)》

[0194] 测定仪器 :VISCOMETER DV-II+Pro(BROOKFIELD 制)

[0195] 测定温度 :24.9℃

[0196] [配制例 1]

[0197] 向具备回流冷凝器、温度计、搅拌装置、滴液漏斗和油浴的 500mL 三口烧瓶中加入 3- 环己烯 -1- 甲酸烯丙酯 100.0g、2.34g 甲基三辛基硫酸氢铵、钨酸钠二水合物 3.96g、氨基甲基膦酸 0.45g。采用保持 90℃的油浴进行加热，通过滴液漏斗经 180 分钟滴加 30％过氧化氢水溶液 80ml，直接使其熟化 4 小时。用冰浴冷却，用饱和硫代硫酸钠水溶液 300ml 除去剩余的过氧化氢，然后用乙酸乙酯 200ml 萃取 2 次。将所得的乙酸乙酯溶液在无水硫酸钠上干燥一晚，采用旋转蒸发器除去溶剂的乙酸乙酯，然后通过填充了 25％含水硅胶的柱色谱来纯化，从而获得了 3,4- 环氧环己烷 -1- 甲酸烯丙酯 79.6g。

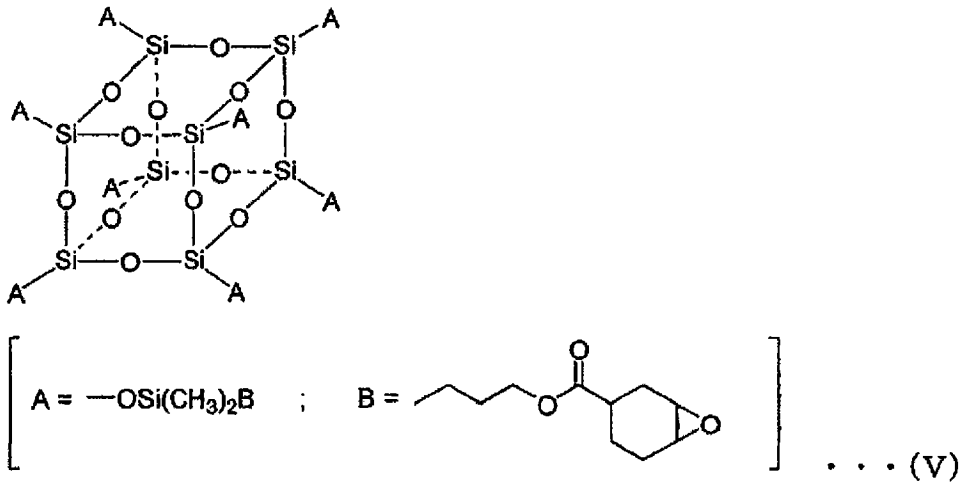
[0198] [实施例 1]

[0199] 向具备回流冷凝器、温度计、搅拌装置和橡胶盖 (serum cap) 的 50ml 三口烧瓶中加入式 (IV) 中的 8 个 Z^1 的 R^1 为甲基的多硅化合物即二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷 (PSS-octakis(dimethylsilyloxy)substituted,1,3,5,7,9,11,13,15- 八 (二甲基甲硅烷氧基) 五环 [9.5.1.$1^{3,9}$.$1^{5,15}$.$1^{7,13}$] 八硅氧烷，アルドリッチ社制)1.0g(0.98 毫摩尔)、配制例 1 中获得的 3,4- 环氧环己烷 -1- 甲酸烯丙酯 1.432g(7.84 毫摩尔)、甲苯 5.0ml，在氩气气流下，在室温 (25℃) 下搅拌 (相对于 3,4- 环氧环己烷 -1- 甲酸烯丙酯所具有的烯属双键 1 当量，二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷所具有的 -SiH 基相当于 1 当量)。采用注射器向该混合溶液中慢慢地滴加 2％二乙烯基四甲基二硅氧烷铂配合物二甲苯溶液 0.00093g(0.02 摩尔％)，在室温 (25℃) 下搅拌。保持该温度搅拌 2 小时，然后在减压下除去甲苯溶剂，从而作为不挥发性成分获得了下述式 (V) 所示的环氧化合物 (以下也称为“环氧化合物 (V)”，

在假定 8 个 A 全部反应的情况下的理论分子量＝ 2474.4)。

[0200] [化 22]

[0201]



[0202] [比较例 1]

[0203] 使用了双酚 A 型液体环氧树脂（ジヤパンエポキシレジン制：エピコート 828US，以下也称为“环氧树脂 X”）来代替环氧化合物。

[0204] 《反应性离子蚀刻速度的测定和评价：<实施例 1 和比较例 1>》

[0205] 将实施例 1 中获得的环氧化合物 (V) 溶解在丙二醇单甲基醚乙酸酯中，使得不挥发性成分浓度为 10 质量%，向溶液中添加相对于 100 质量份不挥发性成分为 1 质量份的光阳离子聚合引发剂三苯基六氟锑酸锍，使其溶解，然后用 0.2μm 的过滤器过滤，向固定在旋转涂布机内的玻璃基板上滴加 0.5ml。将玻璃基板以 500rpm 旋转 5 秒，然后以 3000rpm 旋转 2 秒，再以 5000rpm 旋转 20 秒，由此在玻璃基板上形成了环氧化合物 (V) 的薄膜。将形成了该环氧化合物 (V) 的薄膜的玻璃基板在氮气气流下照射紫外线。对于所得的环氧化合物 (V) 的固化薄膜，测定 CF_4 气体和氧气的反应性离子蚀刻速度。结果示于表 1。

[0206] 此外，将比较例 1 的环氧树脂 X 100 质量份、光阳离子聚合引发剂三苯基六氟锑酸锍 1 质量份、丙二醇单甲基醚乙酸酯 900 质量份溶解，用 0.2μm 的过滤器过滤，向固定在旋转涂布机内的玻璃基板上滴加 0.5ml。将玻璃基板以 500rpm 旋转 5 秒，然后以 3000rpm 旋转 2 秒，再以 5000rpm 旋转 20 秒，由此在玻璃基板上形成了薄膜。将该玻璃基板在氮气气流下照射紫外线。对于所得的环氧树脂 X 的固化薄膜，测定 CF_4 气体和氧的反应性离子蚀刻速度。结果示于表 1。

[0207] 表 1

[0208]

	实施例 1	比较例 1
O_2 蚀刻速度 (nm/ 秒)	0.03	3.11
CF_4 蚀刻速度 (nm/ 秒)	1.45	0.88

[0209] 如果采用实施例 1 中获得的环氧化合物 (V)，则与比较例 1 的环氧树脂 X 相比，氧气蚀刻的速度更低，氟系蚀刻的速度更高。因此，可知，由于环氧化合物 (V) 对于氧气蚀刻

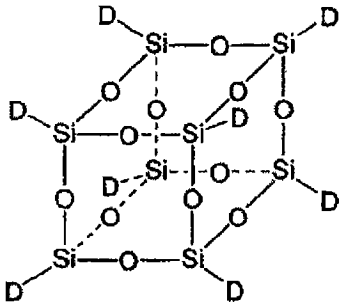
具有高耐性，因此选择性非常高，可以适合作为抗蚀剂使用。

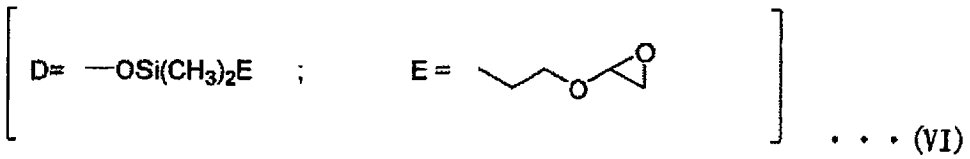
[0210] [比较例 2]

[0211] 向具备回流冷凝器、温度计、搅拌装置、橡胶盖的 100ml 三口烧瓶中加入二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷 1.0g(0.98 毫摩尔)、烯丙基缩水甘油基醚 0.897g(7.84 毫摩尔)、甲苯 5.0ml，在氩气气流下在室温 (25℃) 下搅拌。采用注射器向该混合溶液中慢慢地滴加 2%二乙烯基四甲基二硅氧烷铂配合物二甲苯溶液 0.00093g(0.02 摩尔%)，在室温 (25℃) 下搅拌。保持该温度搅拌 2 小时，然后在减压下除去甲苯溶剂，从而作为不挥发性成分获得了下述式 (VI) 所示的环氧化合物 (以下也称为“环氧化合物 (VI)”)。

[0212] [化 23]

[0213]





· · · (VI)

[0214] 《DSC 测定和评价 ;< 实施例 1 和比较例 2>》

[0215] 相对于 100 质量份实施例 1 中获得的环氧化合物 (V)，加入 1 质量份的光阳离子聚合引发剂三苯基六氟锑酸锍，进行 DSC 测定。另外，UV 照度为 6.0mw/cm^2。所得的 DSC 和 DDSC 的图示于图 1。

[0216] 此外，对于比较例 2 中获得的环氧化合物 (VI)，与上述环氧化合物 (V) 同样地进行 DSC 测定。所得的 DSC 和 DDSC 的图示于图 2。

[0217] 进而，将图 1 ～图 2 各自的图重叠而得的比较图示于图 3。因此，可知，在 DSC 的情况下，实施例 1 中获得的环氧化合物 (V) 的 DSC 曲线与比较例 2 中获得的环氧化合物 (VI) 的 DSC 曲线相比，放热峰的终点出现的更快，环氧化合物 (V) 更快地结束聚合反应。此外，可知，在 DDSC 的情况下，虽然实施例 1 中获得的环氧化合物 (V) 的 DDSC 曲线与比较例 2 中获得的环氧化合物 (VI) 的 DDSC 曲线相比，放热变化的终点出现的更快，但是环氧化合物 (V) 更快地结束聚合反应。

[0218] 即，显示出，本申请发明的具有脂环式环氧基的环氧化合物 (V) 与具有缩水甘油基型环氧基的环氧化合物 (Ⅵ) 相比，UV 引起的固化更快。

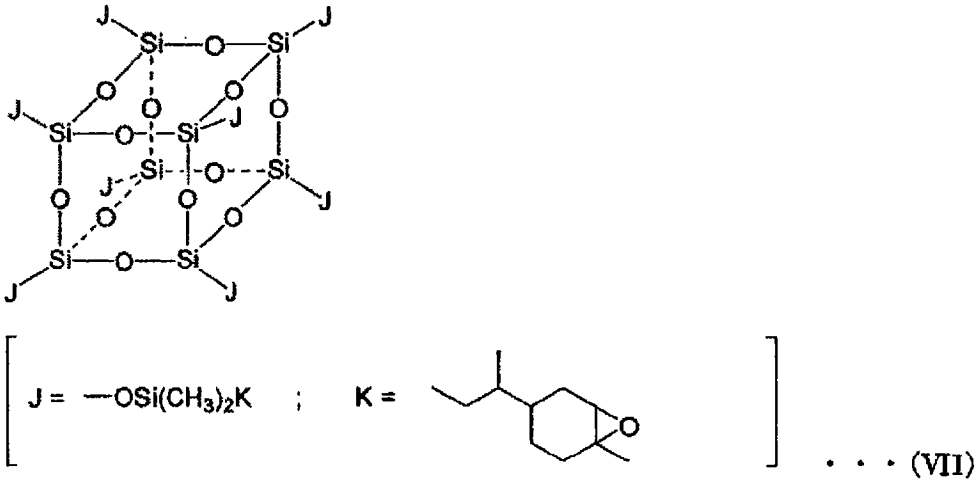
[0219] [实施例 2]

[0220] 向具备回流冷凝器、温度计、搅拌装置和橡胶盖的 100ml 三口烧瓶中加入二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷 1.0g(0.98 毫摩尔)，苧烯氧化物 1.1966g(7.84 毫摩尔)、甲苯 5.0ml，在氩气气流下在室温 (25℃) 下搅拌 (相对于苧烯氧化物所具有的烯属双键 1 当量，二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷所具有的 -SiH 基相当于 1 当量)。采用注射器向该

混合溶液中慢慢地滴加 2%二乙烯基四甲基二硅氧烷铂配合物二甲苯溶液 0.00093g(0.02 摩尔%),在室温 (25℃) 下搅拌。保持该温度搅拌 2 小时,然后在减压下除去甲苯溶剂,从而作为不挥发性成分获得了下述式 (VII) 所示的环氧化合物 (以下也称为“环氧化合物 (VII)”,假定 8 个 J 全部反应的情况下的理论分子量= 2234.4)。

[0221] [化 24]

[0222]



[0223] 《反应性离子蚀刻速度的测定和评价 ;< 实施例 2>》

[0224] 将实施例 2 中获得的环氧化合物 (VII) 溶解在丙二醇单甲基醚乙酸酯中,使得不挥发性成分浓度为 10 质量%,向溶液中添加相对于 100 质量份不挥发性成分为 1 质量份的光阳离子聚合引发剂三苯基六氟锑酸锍,使其溶解,然后用 0.2μm 的过滤器过滤,向固定在旋转涂布机内的玻璃基板上滴加 0.5ml。将玻璃基板以 500rpm 旋转 5 秒,然后以 3000rpm 旋转 2 秒,再以 5000rpm 旋转 20 秒,由此在玻璃基板上形成了环氧化合物 (VID 的薄膜。将形成了该环氧化合物 (VII) 的薄膜的玻璃基板在氮气气流下照射紫外线。对于所得的环氧化合物 (VII) 的固化薄膜,测定 CF_4 气体和氧气的反应性离子蚀刻速度。结果示于表 2。

[0225] 表 2

[0226]

	实施例 2
O_2 蚀刻速度 (nm/ 秒)	0.03
CF_4 蚀刻速度 (nm/ 秒)	0.78

[0227] 《DSC 测定和评价》

[0228] 相对于 100 质量份实施例 2 中获得的环氧化合物 (VII),加入 1 质量份的光阳离子聚合引发剂三苯基六氟锑酸锍,进行 DSC 测定。另外,UV 照度为 7.8mw/cm^2。所得的 DSC 图示于图 4。

[0229] 因此,可知,如果采用实施例 2 中获得的环氧化合物 (VII),则对于氧气蚀刻具有优异的蚀刻性能,固化时间短。

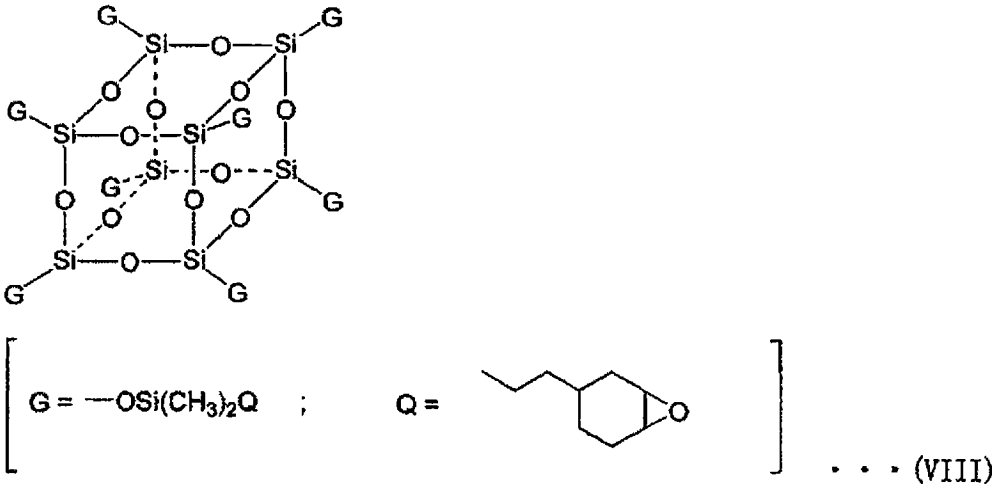
[0230] [比较例 3]

[0231] 向具备回流冷凝器、温度计、搅拌装置和橡胶盖的 100ml 三口烧瓶中加入二甲基

硅烷基笼状聚倍半硅氧烷 1.0g(0.98 毫摩尔)、1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷 0.9759g(7.84 毫摩尔)、甲苯 5.0ml,在氩气气流下在室温 (25℃) 下搅拌。采用注射器向该混合溶液中慢慢地滴加 2% 二乙烯基四甲基二硅氧烷铂配合物二甲苯溶液 0.00093g(0.02 摩尔%),在室温 (25℃) 下搅拌。在室温下搅拌 2 小时,然后在减压下除去甲苯溶剂,从而获得了下述式 (VIII) 所示的环氧化合物 (以下也称为“环氧化合物 (VIII)”)。

[0232] [化 25]

[0233]



· · · (VIII)

[0234] 《粘度测定和评价 ;< 实施例 1 ～ 2 和比较例 3>》

[0235] 采用实施例 1 中获得的环氧化合物 (V)、实施例 2 中获得的环氧化合物 (VII) 和比较例 3 中获得的环氧化合物 (VIII),分别采用蒸发器、真空泵完全除去溶剂,测定粘度。结果示于表 3。

[0236] 表 3

[0237]

	实施例 1	实施例 2	比较例 3
状态	液体	液体	固体
粘度 (cP)	7552	16760	-

[0238] 如上那样显示出实施例 1、2 的环氧化合物在室温附近为液体,可知,适合用于 UV 纳米压印用抗蚀剂的用途等。

[0239] [实施例 3]

[0240] 向具备回流冷凝器、温度计、搅拌装置和橡胶盖的 100ml 三口烧瓶中加入 3,4- 环氧环己烷 -1- 甲酸烯丙酯 1.429g(7.84 毫摩尔)、2% 二乙烯基四甲基二硅氧烷铂配合物二甲苯溶液 0.00093g(0.02 摩尔%),在氩气气流下在 60℃下搅拌。然后,采用滴液漏斗慢慢地加入溶解在甲苯 5.0ml 中的二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷 1.0g(0.98 毫摩尔)(相对于 3,4- 环氧环己烷 -1- 甲酸烯丙酯所具有的烯属双键 1 当量,二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷所具有的 -SiH 基相当于 1 当量),保持该温度搅拌 12 小时,然后通过气相色谱证实了二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷被全部消耗,然后结束反应,在减压下除去甲苯溶剂。然后,通过薄膜蒸馏装置来除去未反应的 3,4- 环氧环己烷 -1- 甲酸烯丙酯,从而获得了不挥

发性成分。

[0241] 所得的不挥发性成分的 ^{1}H-NMR 光谱、^{13}C-NMR 光谱和 IR 光谱分别示于图 5、图 6 和图 7。在图 5 中，标有 (a) ～ (d) 的峰是分别与结构式中标有 (a) ～ (d) 所示部分对应的峰。在图 6 以后的图中也是同样的。此外，在图 5 中，标有 (x) 的峰是与未反应的 Si-H 基的 H 对应的峰，标有 (y) 的峰是与上述以外的 H 对应的峰。

[0242] 由图 5 可知，未反应的 Si-H 基的峰存在于 4.73ppm，将该峰与存在于约 4ppm 的反应部分的氧原子邻近的亚甲基部分的 2H 的峰进行比较，在反应部分 8 个中，(未反应部分 (Si-H) 的个数)：(已反应部分的个数) = 1.45 ： 6.55。

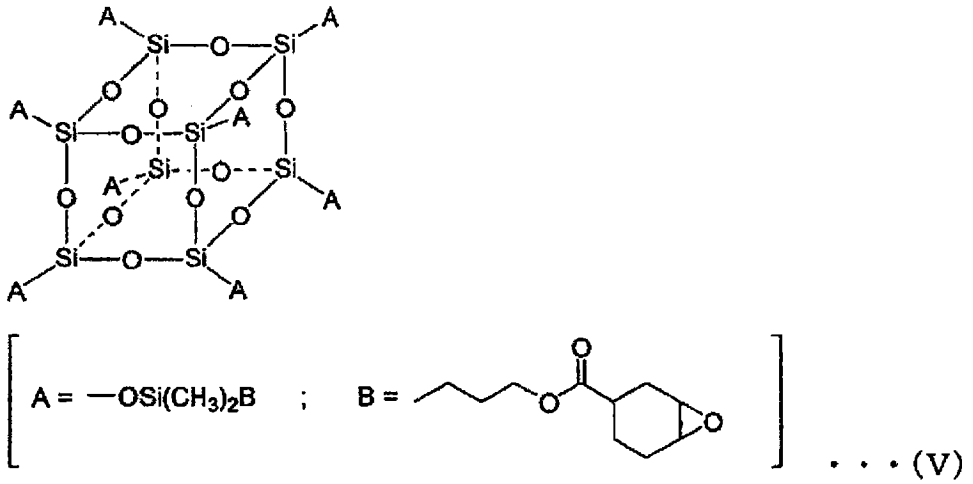
[0243] 在图 6 中，作为所得的不挥发性成分的特征峰，可观察到位于 175.8ppm 附近的羰基的碳的峰，位于 67.2ppm 附近的与氧原子相邻的亚甲基的碳的峰，位于 50ppm 附近的与环氧基的氧相邻的碳的峰，位于 14.0ppm 附近的与硅原子相邻的亚甲基的碳的峰和位于 0ppm 附近的与硅原子相邻的甲基的碳的峰。

[0244] 此外，在图 7 的 IR 光谱中，可见位于 2140cm^{-1} 的 Si-H 基的峰。此外，可见位于 1728cm^{-1} 的羰基的峰。

[0245] 由这些结果可知，所得的不挥发性成分是下述式 (V) 所示的环氧化合物 (以下也称为“环氧化合物 (V)”) 的 8 个 A 中的 1 ～ 8 个发生了反应而得的物质。

[0246] [化 26]

[0247]



[0248] [实施例 4]

[0249] 向具备回流冷凝器、温度计、搅拌装置和橡胶盖的 100ml 三口烧瓶中加入苧烯氧化物 0.897g(5.88 毫摩尔)、2％二乙烯基四甲基二硅氧烷铂配合物二甲苯溶液 0.00093g(0.02 摩尔％)，在氩气气流下在 110℃下搅拌。然后，用滴液漏斗慢慢地加入溶解在甲苯 5.0ml 中的二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷 1.0g(0.98 毫摩尔)，保持该温度搅拌 12 小时，然后通过气相色谱证实了苧烯氧化物全部被消耗，然后结束反应，在减压下除去甲苯溶剂，从而作为不挥发性成分获得了下述式 (VII) 所示的环氧化合物 (以下称为“环氧化合物 (VII)”)。

[0250] 所得的不挥发性成分的 ^{1}H-NMR 光谱、^{13}C-NMR 光谱和 IR 光谱分别示于图 8、图 9 和图 10。在图 8 中，标有 (x) 的峰是与未反应的 Si-H 基的 H 对应的峰，标有 (y) 的峰是与未反应 Si-H 基的 Si 结合了的 2 个 CH_3 的 H 对应的峰。

[0251] 由图 8 可知，未反应的 Si-H 基的峰存在于 4.74ppm，将该峰与存在于约 3ppm 的环氧基的氧原子的相邻碳上的 1H 的峰进行比较，在反应部分 8 个中，（未反应部分 (Si-H) 的个数）：（已反应部分的个数）＝ 2 ： 6，该结果与反应的添加比一致。

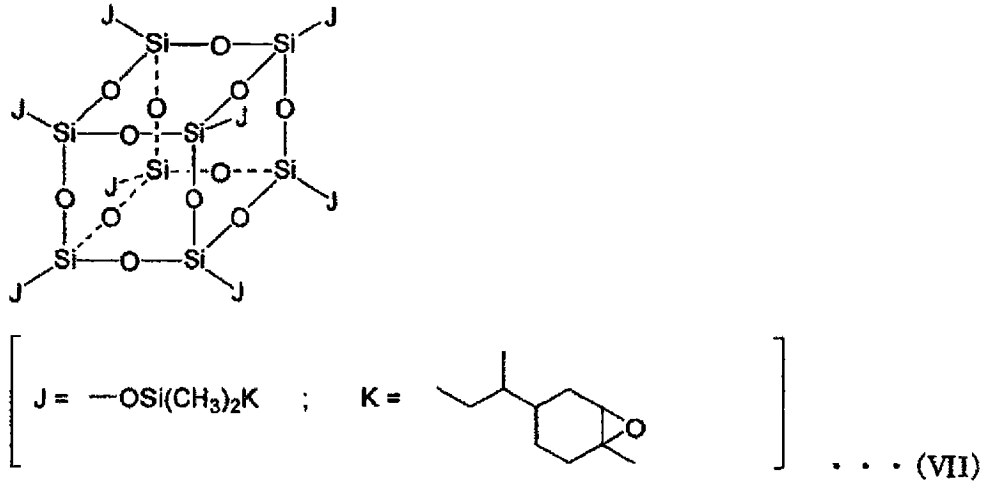
[0252] 在图 9 中，作为所得的不挥发性成分的特征峰，可观察到位于 60.9ppm 的与环氧基的氧原子相邻的碳的峰，位于 57ppm 附近的与环氧基的氧原子相邻并具有甲基的碳的峰和位于 0ppm 附近的与硅原子相邻的甲基的碳的峰。

[0253] 此外，在图 10 的 IR 光谱中，可见位于 2156cm^{-1} 的 Si-H 基的峰。

[0254] 由这些结果可知，所得的不挥发性成分是下述式 (VII) 所示的环氧化合物（以下也称为“环氧化合物 (VII)”）的 8 个 J 中的 6 个发生了反应而得的物质。

[0255] [化 27]

[0256]



[0257] [实施例 5]

[0258] 向具有回流冷凝器、温度计、搅拌装置和橡胶盖的 100ml 三口烧瓶中加入苧烯氧化物 0.598g(3.92 毫摩尔）、2％二乙烯基四甲基二硅氧烷铂配合物二甲苯溶液 0.00093g(0.02 摩尔％），在氩气气流下在 110℃下搅拌。然后，用滴液漏斗慢慢地加入溶解在甲苯 5.0ml 中的二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷 1.0g(0.98 毫摩尔），保持该温度搅拌 12 小时，然后通过气相色谱证实了苧烯氧化物全部被消耗，然后结束反应，在减压下除去甲苯溶剂，从而作为不挥发性成分获得了下述式 (VII) 所示的环氧化合物（以下称为“环氧化合物 (VII)”）。

[0259] 所得的不挥发性成分的 ^{1}H-NMR 光谱、^{13}C-NMR 光谱和 IR 光谱分别示于图 11、图 12 和图 13。在图 11 中，标有 (x) 的峰是与未反应的 Si-H 基的 H 对应的峰，标有 (y) 的峰是与未反应 Si-H 基的 Si 结合了的 2 个 CH_3 的 H 对应的峰。

[0260] 由图 11 可知，未反应的 Si-H 基的峰存在于 4.73ppm，将该峰与存在于约 3ppm 的环氧基的氧原子的相邻碳上的 1H 的峰进行比较，在反应部分 8 个中，（未反应部分 (Si-H) 的个数）：（已反应部分的个数）＝ 4 ： 4，该结果与反应的添加比一致。

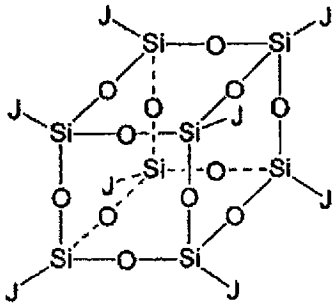
[0261] 在图 12 中，作为所得的不挥发性成分的特征峰，可观察到位于 61.0ppm 的与环氧基的氧原子相邻的碳的峰，位于 57ppm 附近的与环氧基的氧原子相邻并具有甲基的碳的峰和位于 0ppm 附近的与硅原子相邻的甲基的碳的峰。

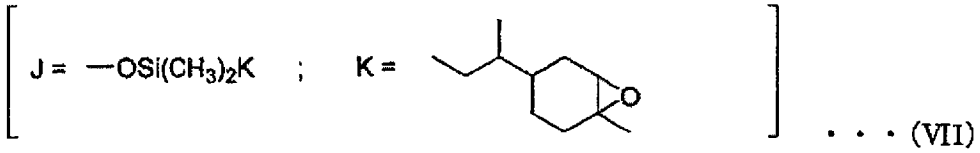
[0262] 此外，在图 13 的 IR 光谱中，可见位于 2140cm^{-1} 的 Si-H 基的峰。

[0263] 由这些结果可知，所得的不挥发性成分是下述式 (VII) 所示的环氧化合物（以下也称为“环氧化合物 (VII)”）的 8 个 J 中的 4 个发生了反应而得的物质。

[0264] [化 28]

[0265]





. . . (VII)

[0266] [实施例 6]

[0267] 向具备回流冷凝器、温度计、搅拌装置和橡胶盖的 100ml 三口烧瓶中加入苧烯氧化物 1.196g(7.84 毫摩尔)、2％二乙烯基四甲基二硅氧烷铂配合物二甲苯溶液 0.00093g(0.02 摩尔％)，在氩气气流下在 110℃下搅拌。然后，用滴液漏斗慢慢地加入溶解在甲苯 5.0ml 中的二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷 1.0g(0.98 毫摩尔)（相对于苧烯氧化物所具有的烯属双键 1 当量，二甲基硅烷基笼状聚倍半硅氧烷所具有的 -SiH 基相当于 1 当量），保持该温度搅拌 12 小时，然后通过气相色谱证实了苧烯氧化物全部被消耗，结束反应，在减压下除去甲苯溶剂，从而作为不挥发性成分获得了下述式 (VII) 所示的环氧化合物（以下称为“环氧化合物 (VII)”）。

[0268] 所得的不挥发性成分的 ^{1}H-NMR 光谱、^{13}C-NMR 光谱和 IR 光谱分别示于图 14、图 15 和图 16。

[0269] 在图 14 中，未观察到与未反应的 Si-H 基对应的位于 4.7ppm 附近的峰。

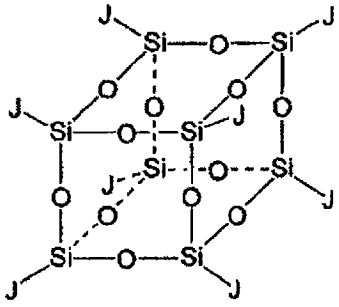
[0270] 在图 15 中，作为所得的不挥发性成分的特征峰，可观察到位于 61.0ppm 的与环氧基的氧原子相邻的碳的峰，位于 57ppm 附近的与环氧基的氧原子相邻并具有甲基的碳的峰和位于 0ppm 附近的与硅原相邻的甲基的碳的峰。

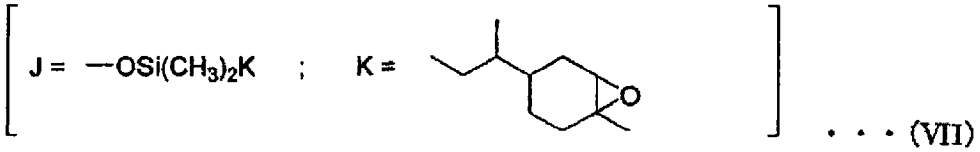
[0271] 此外，在图 16 的 IR 光谱中，未观察到归属于 Si-H 基的峰。进而通过 GC 分析证实了原料的苧烯氧化物也全部消失。

[0272] 由这些结果可知，所得的不挥发性成分是下述式 (VII) 所示的环氧化合物（以下也称为“环氧化合物 (VII)”）的 8 个 J 全部发生了反应而得的物质。

[0273] [化 29]

[0274]





. . . (VII)

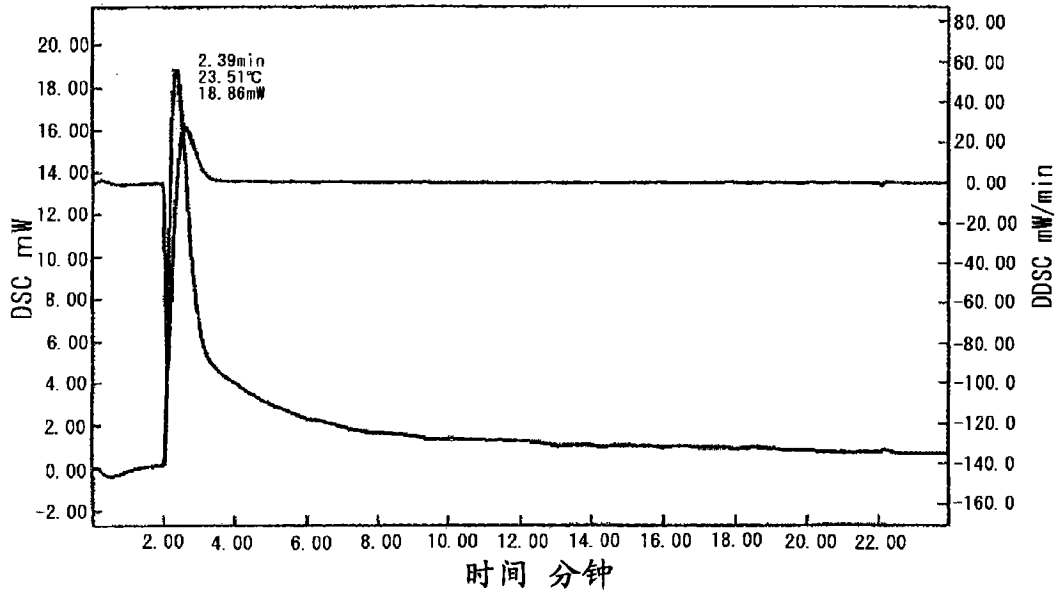

2.39min
23.51℃
18.86mW
DSC mW
DDSC mW/min
时间 分钟

图 1

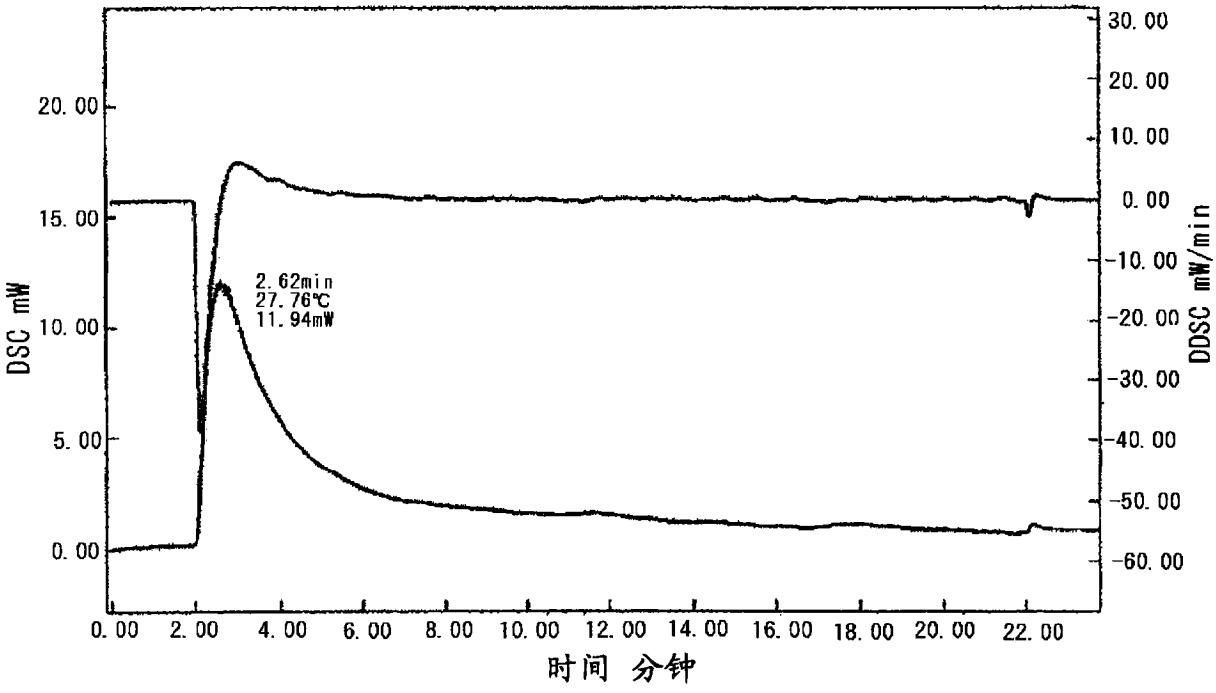

2.62min
27.76℃
11.94mW
DSC mW
DDSC mW/min
时间 分钟

图 2

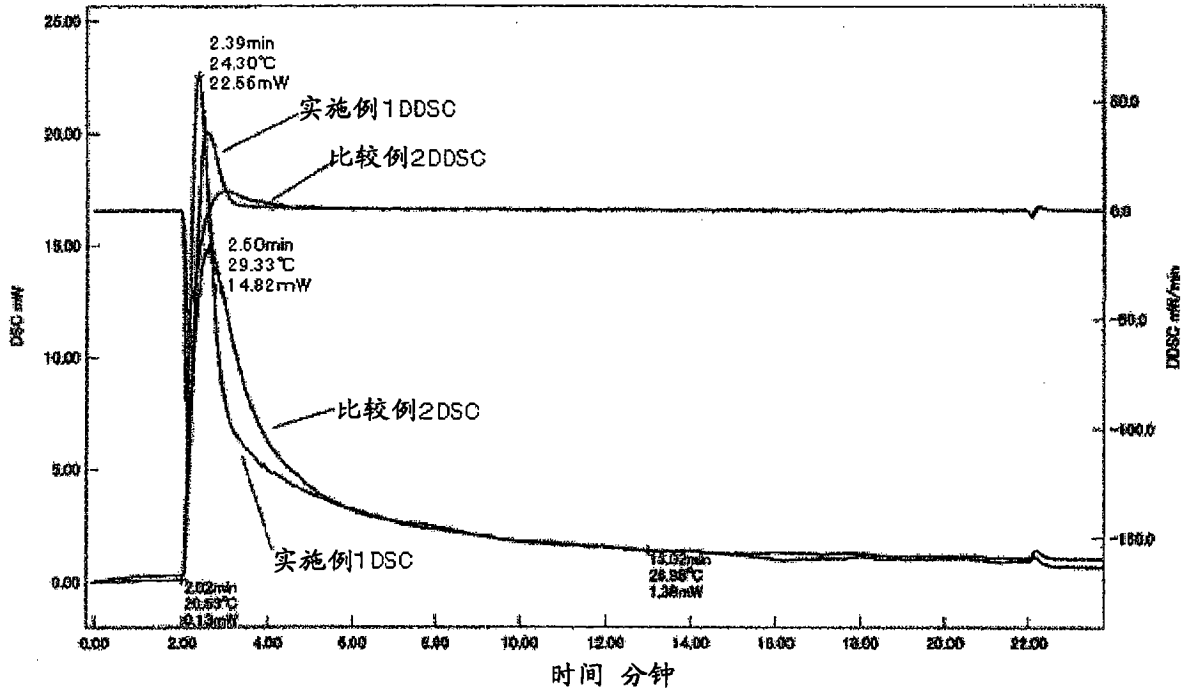

2.39min
24.30℃
22.56mW
实施例1DDSC
比较例2DDSC
2.60min
29.33℃
14.82mW
比较例2DSC
实施例1DSC
DSC mW
DDSC mW/min
时间 分钟

图 3

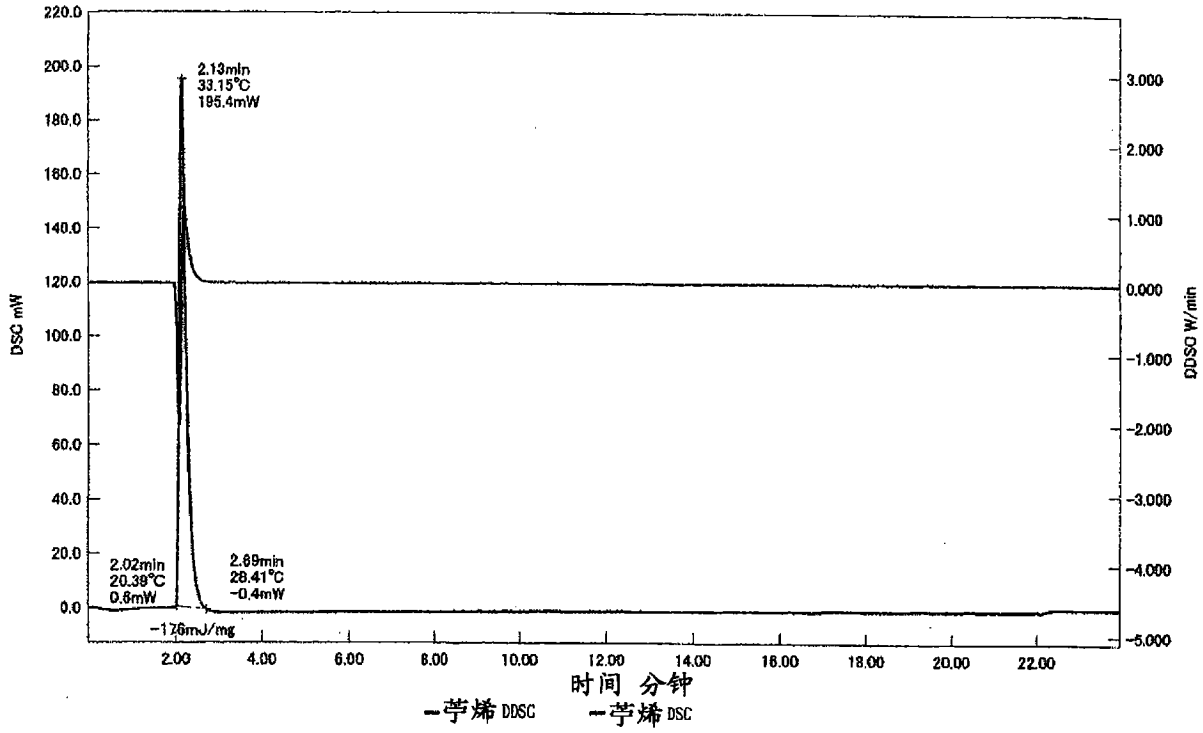

2.13min
33.15℃
195.4mW
2.02min
20.39℃
0.6mW
2.69min
28.41℃
-0.4mW
-176mJ/mg
DSC mW
DDSC W/min
时间 分钟
—苧烯 DDSC
—苧烯 DSC

图 4

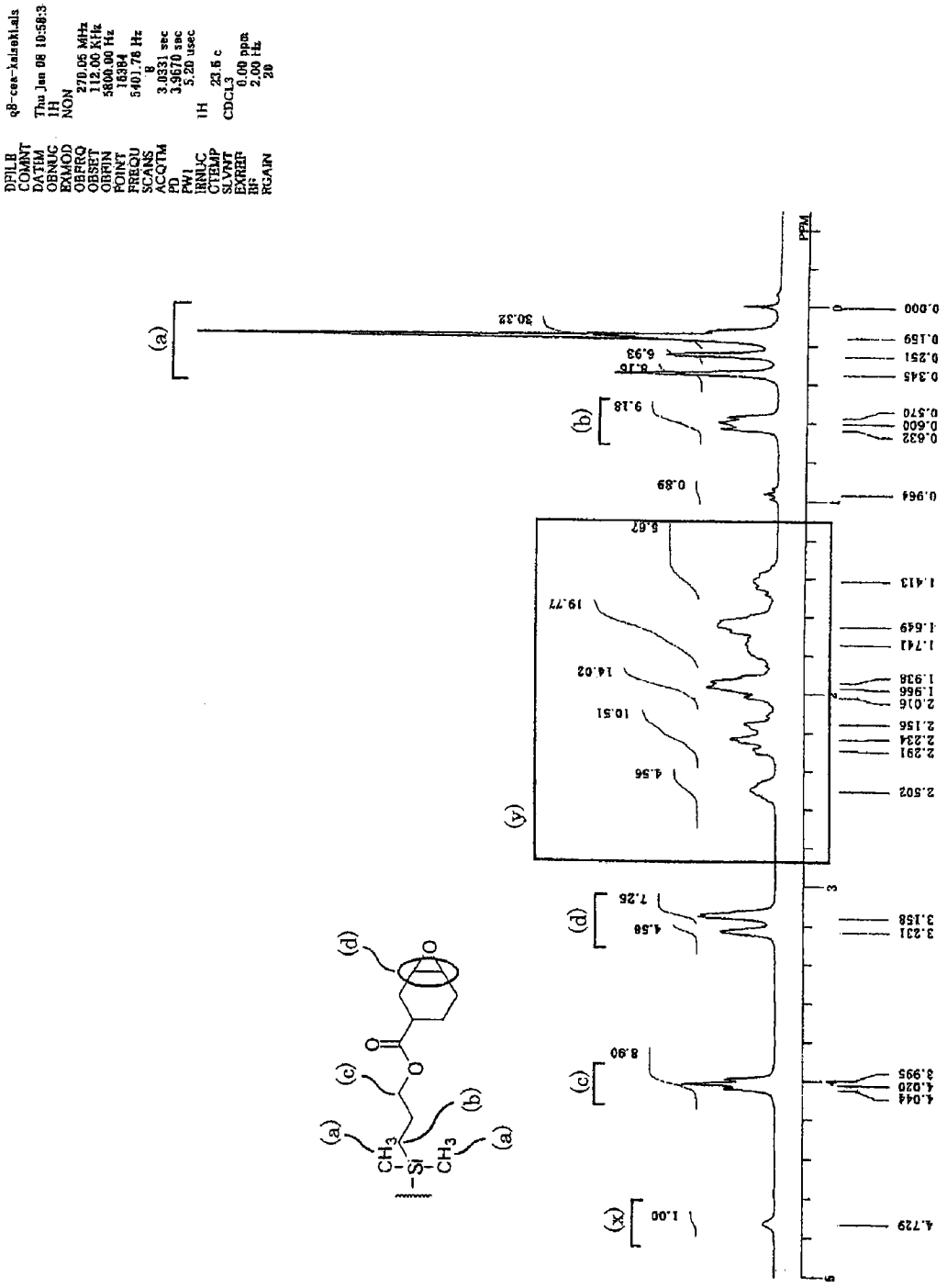

DFILB q8-cea-kaisaki.als
COMNT
DATIM Thu Jan 08 10:58:3
OBNUC 1H
EXMOD NON
OBFRQ 270.05 MHz
OBSET 112.00 KHz
OBFIN 5800.00 Hz
POINT 16384
FREQU 5401.78 Hz
SCANS 8
ACQTM 3.0331 sec
PD 3.9670 sec
PW1 5.20 usec
IRNUC 1H
CTEMP 23.5 c
SLVNT CDCL3
EXREF 0.00 ppm
BF 2.00 Hz
RGAIN 20
PPM
0.000
0.159
0.251
0.345
0.570
0.600
0.632
0.964
1.413
1.649
1.741
1.938
1.966
2.016
2.156
2.234
2.291
2.502
3.158
3.231
3.995
4.020
4.044
4.729
30.32
6.93
8.16
9.18
0.89
6.67
19.77
14.02
10.51
4.56
7.26
4.58
8.90
1.00
(a)
(b)
(c)
(d)
(x)
(y)
CH3
Si
O

图 5

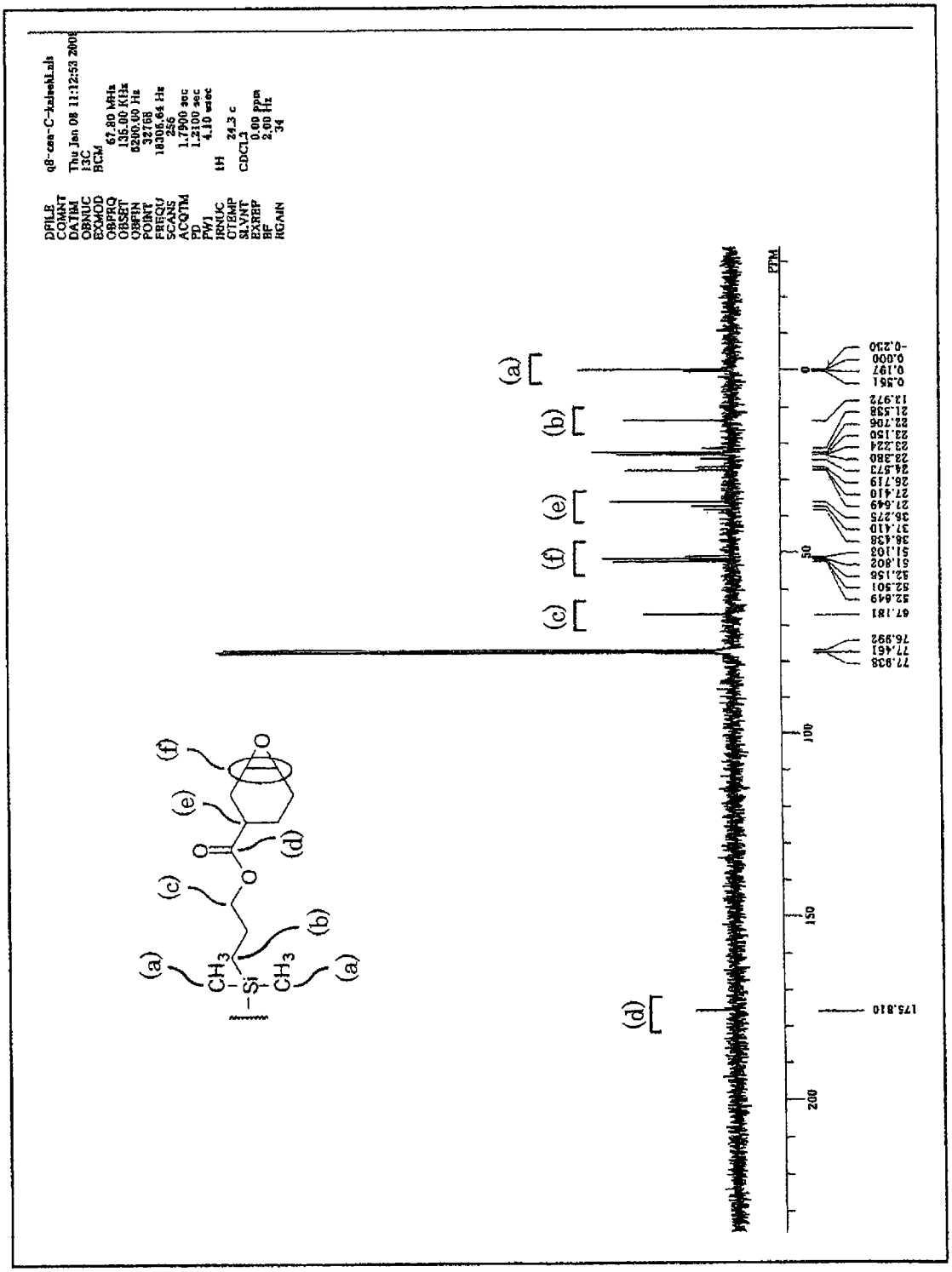

DFILE q8-cea-C-kaisekl.nis
COMNT
DATIM Thu Jan 08 11:12:53 2008
OBNUC 13C
EXMOD BCM
OBFRQ 67.80 MHz
OBSET 135.00 KHz
OBFIN 6200.00 Hz
POINT 32768
FREQU 18306.64 Hz
SCANS 256
ACQTM 1.7900 sec
PD 1.2100 sec
PW1 4.10 usec
IRNUC 1H 24.3 c
OTEMP
SLVNT CDCl3
EXRBP 0.00 ppm
BF 2.00 Hz
RGAIN 34
PPM
175.810
77.938
77.461
76.992
67.181
52.649
52.501
52.156
51.802
51.103
38.438
37.410
36.275
27.649
27.410
26.719
24.573
23.380
23.224
23.150
22.706
21.538
13.972
0.561
0.197
0.000
-0.230
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
CH3
Si
O

图 6

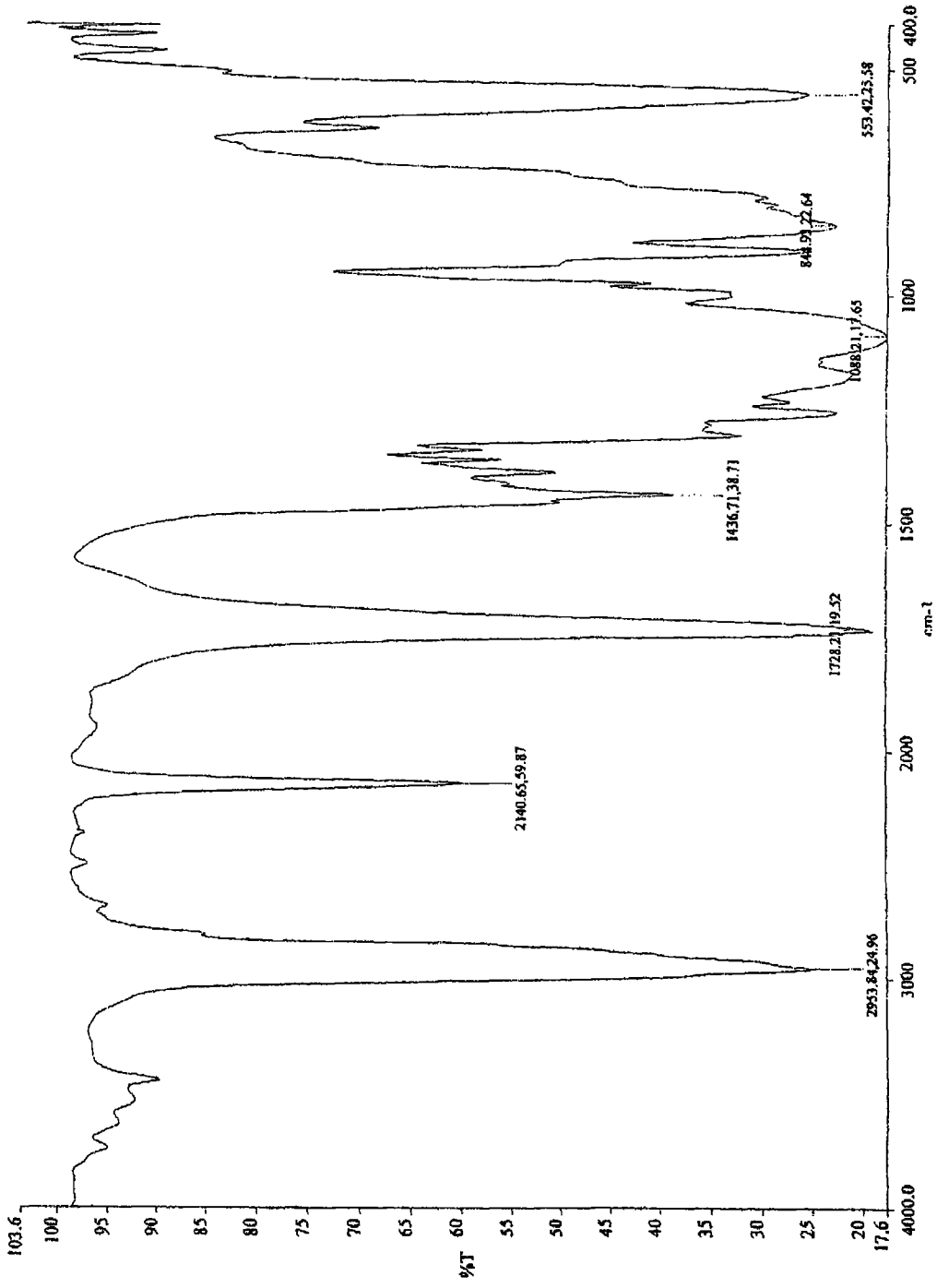

103.6
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
17.6
%T
4000.0
3000
2000
1500
1000
500 400.0
cm-1
2953.84,24.96
2140.65,59.87
1728.21,19.52
1436.71,38.71
1088.21,17.65
848.91,22.64
553.42,25.58

图 7

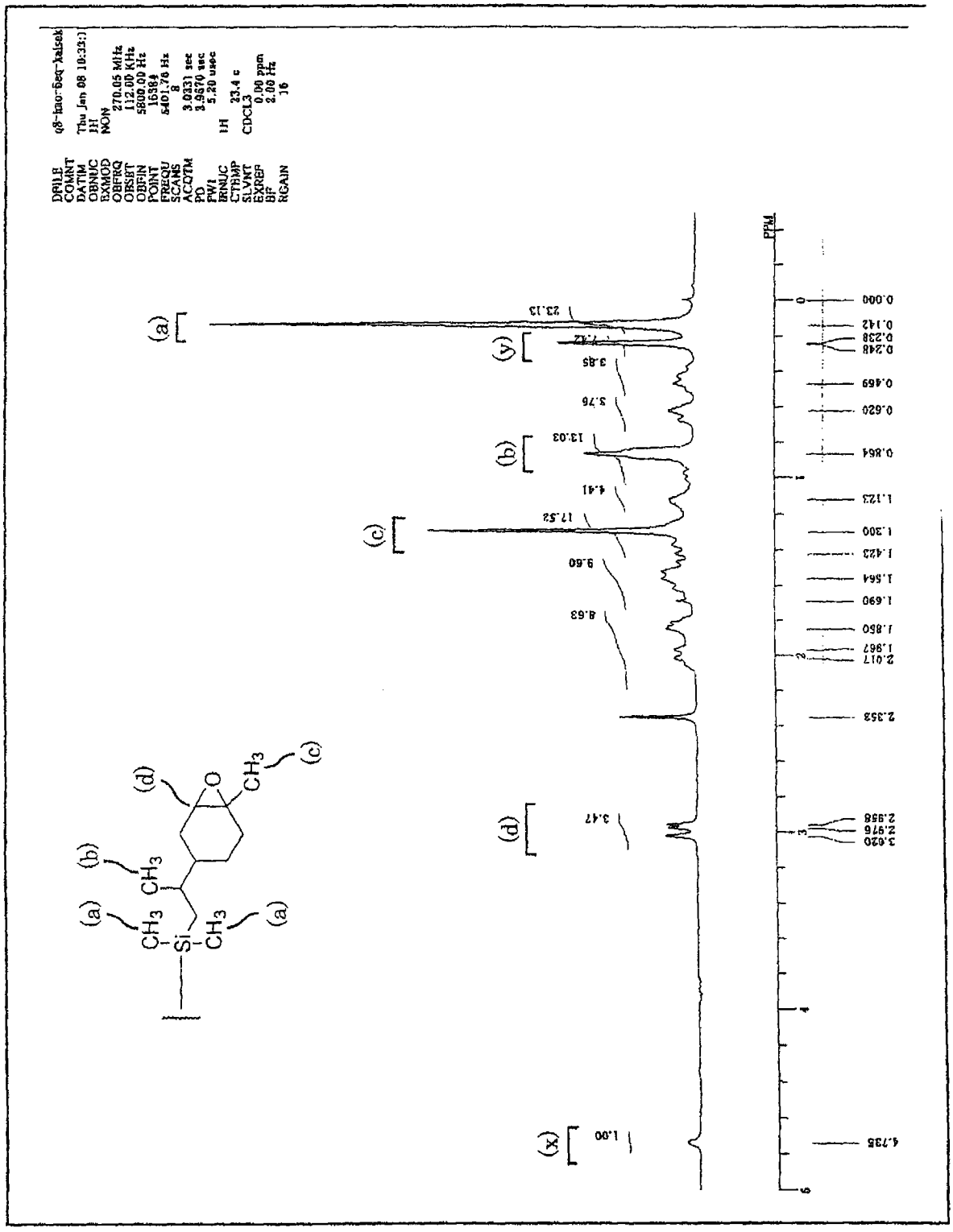

(a)
(y)
(b)
(c)
(d)
(x)
23.13
7.42
3.85
3.76
13.03
4.41
17.52
9.60
8.63
3.47
1.00
PPM
0.000
0.142
0.238
0.248
0.469
0.620
0.864
1.123
1.300
1.423
1.564
1.690
1.850
1.967
2.017
2.358
2.958
2.976
3.020
4.735
CH3
Si
O

图 8

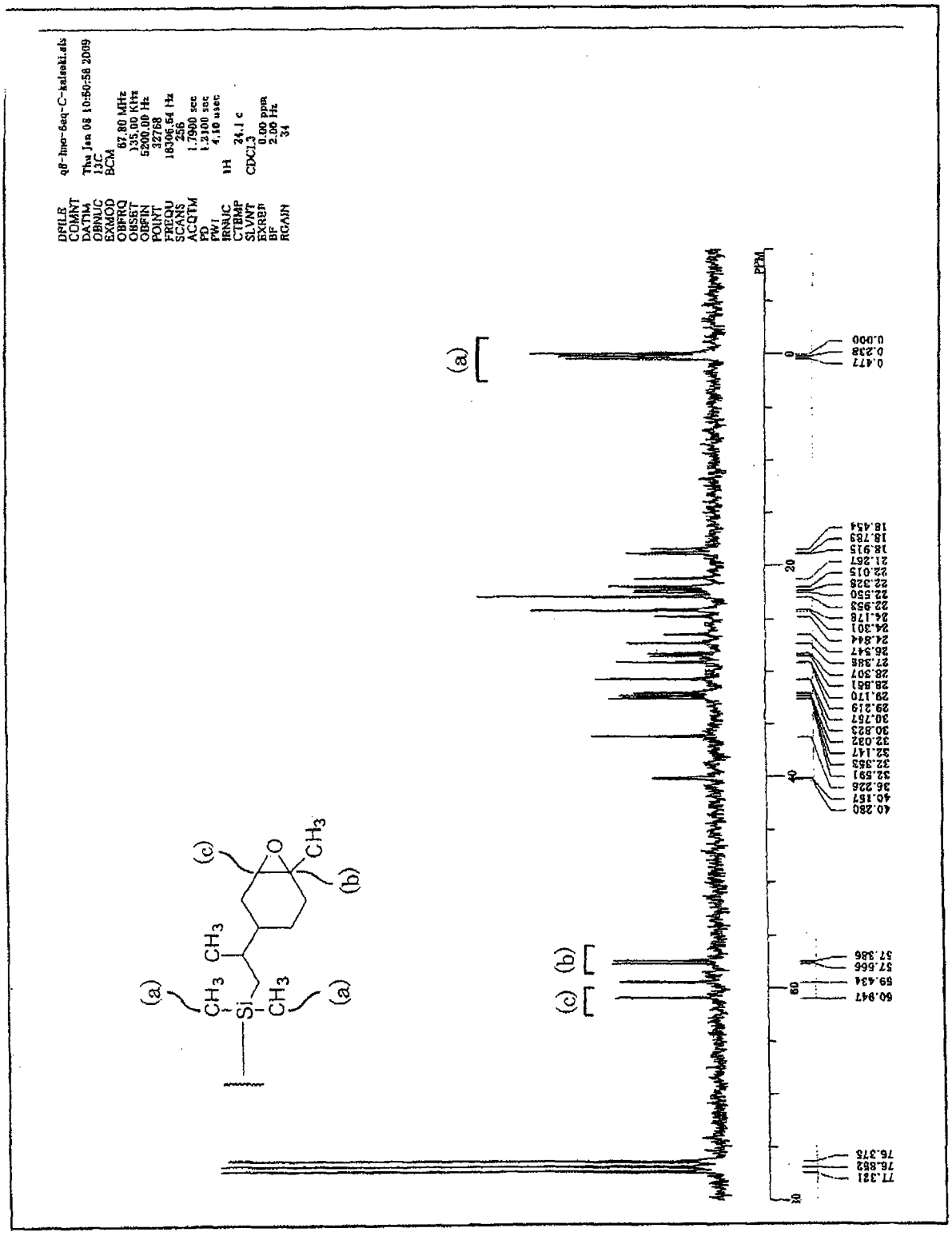

DFILE q8-hmo-6eq-C-kaiseki.als
COMNT
DATIM Thu Jan 08 10:50:58 2009
OBNUC 13C
EXMOD BCM
OBFRQ 67.80 MHz
OBSET 135.00 KHz
OBFIN 5200.00 Hz
POINT 32768
FREQU 18306.64 Hz
SCANS 256
ACQTM 1.7900 sec
PD 1.2100 sec
PW1 4.10 usec
IRNUC 1H
CTEMP 24.1 c
SLVNT CDCl3
EXREF 0.00 ppm
BF 2.00 Hz
RGAIN 34
(a)
(b)
(c)
PPM

图 9

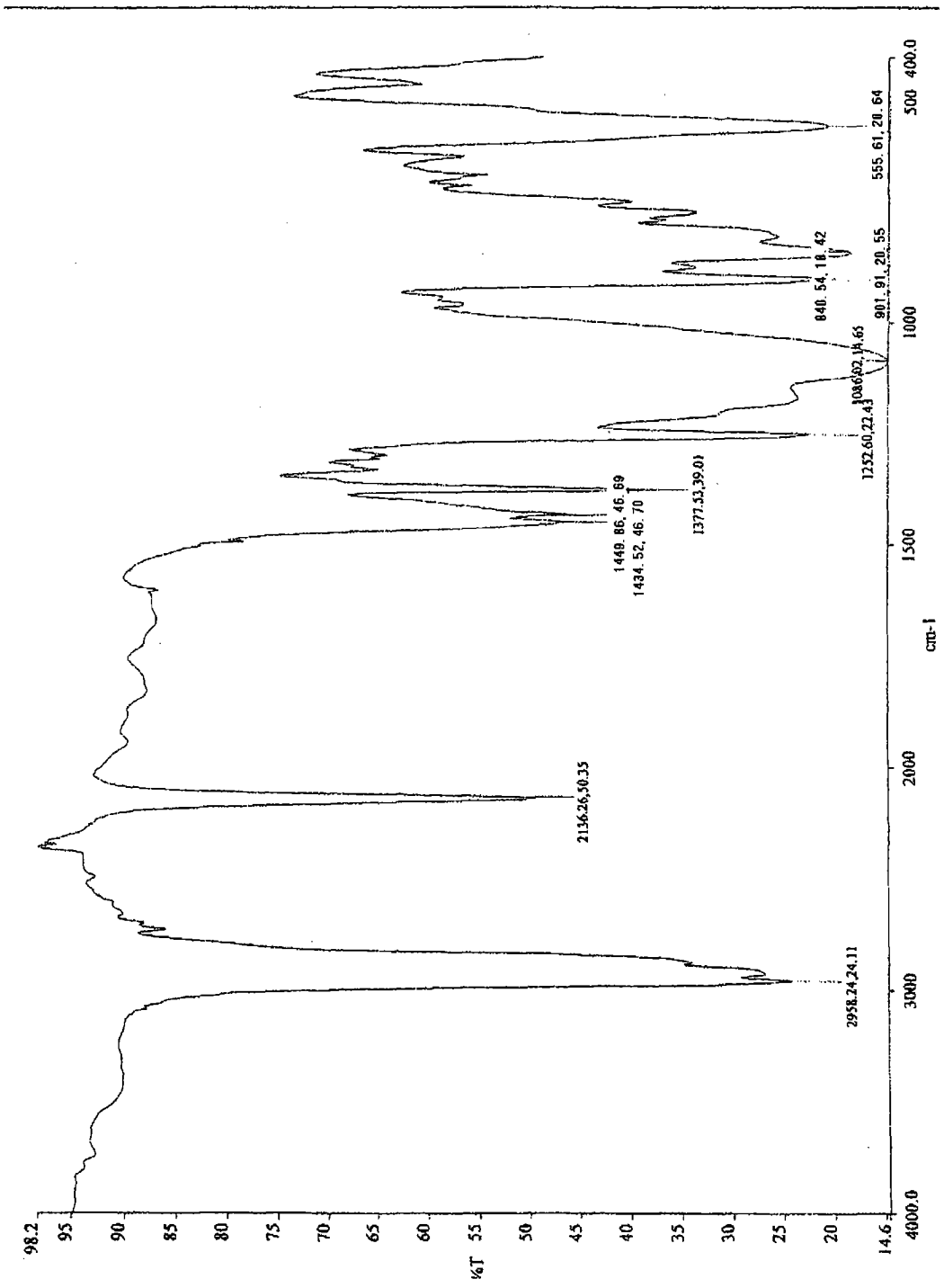

98.2
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
14.6
%T
4000.0
3000
2000
1500
1000
500 400.0
cm-1
2958.24,24.11
2136.26,50.35
1449.86,46.69
1434.52,46.70
1377.53,39.01
1252.60,22.43
1086.02,14.65
901.91,20.55
840.54,18.42
555.61,20.64

图 10

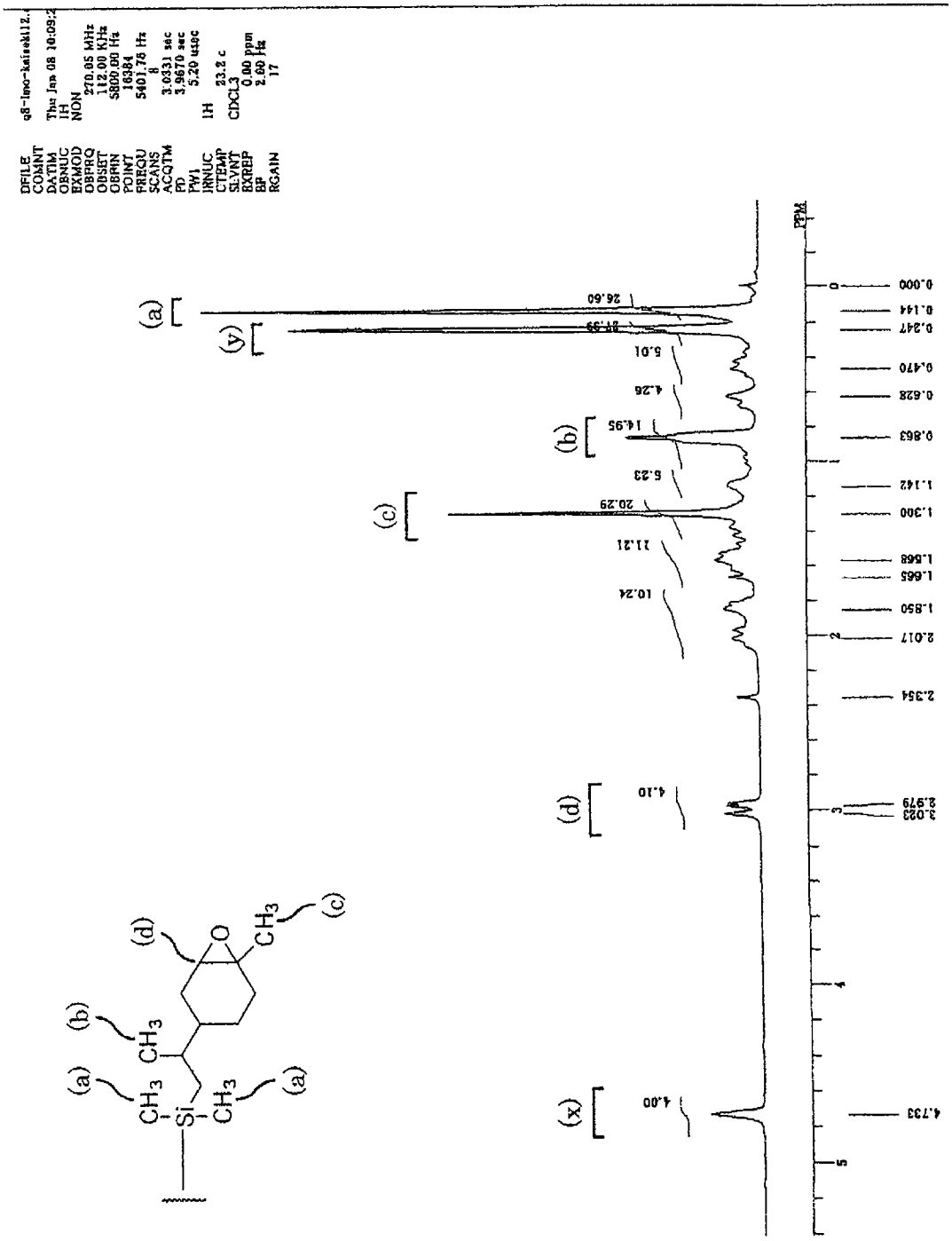

(a)
(b)
(c)
(d)
(x)
(y)
26.60
21.39
5.01
4.26
14.95
5.23
20.29
11.21
10.24
4.10
4.00
0.000
0.144
0.247
0.470
0.628
0.863
1.142
1.300
1.668
1.665
1.850
2.017
2.354
2.979
3.023
4.733
PPM
Si
CH3
O

图 11

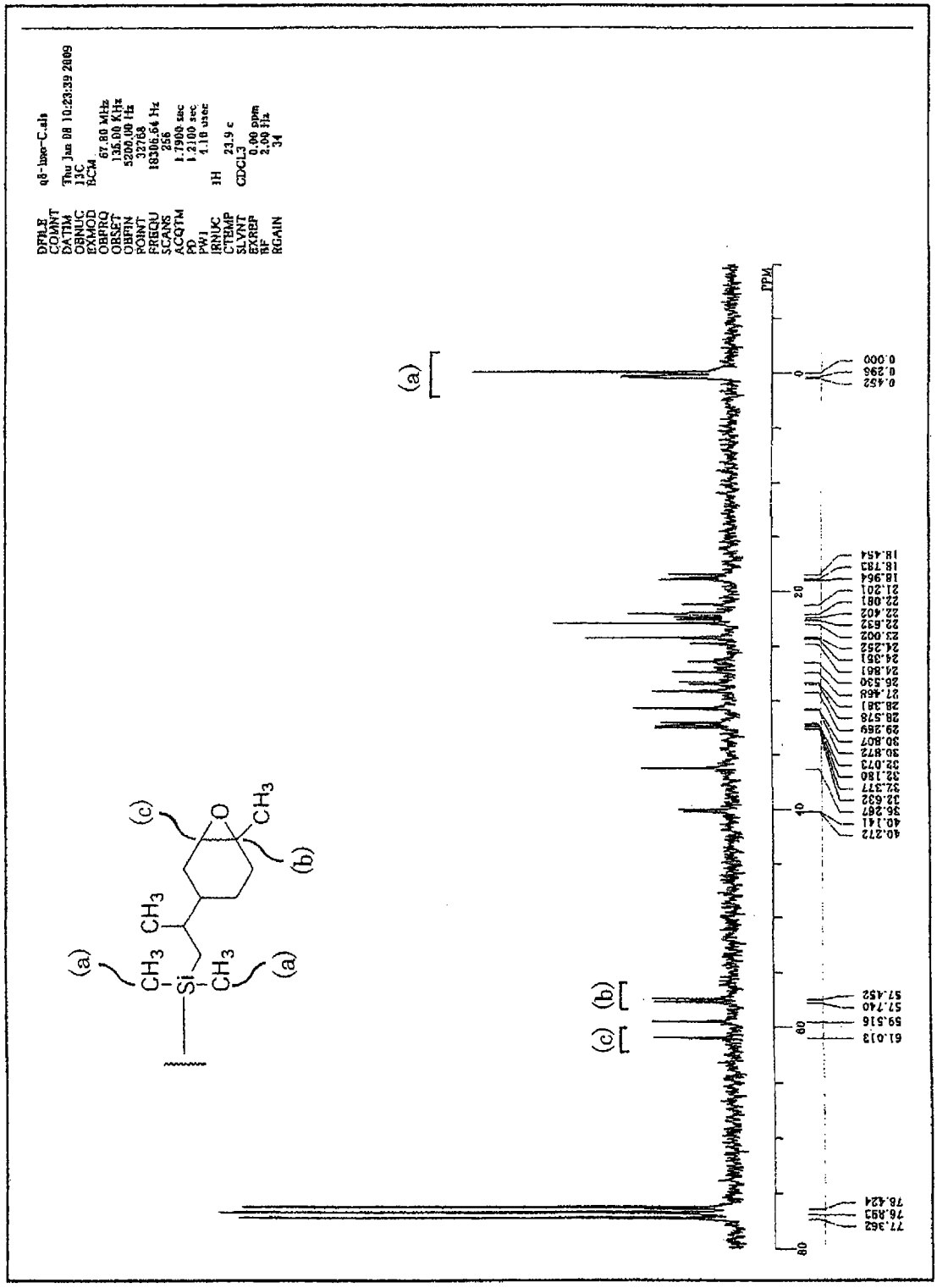


图 12

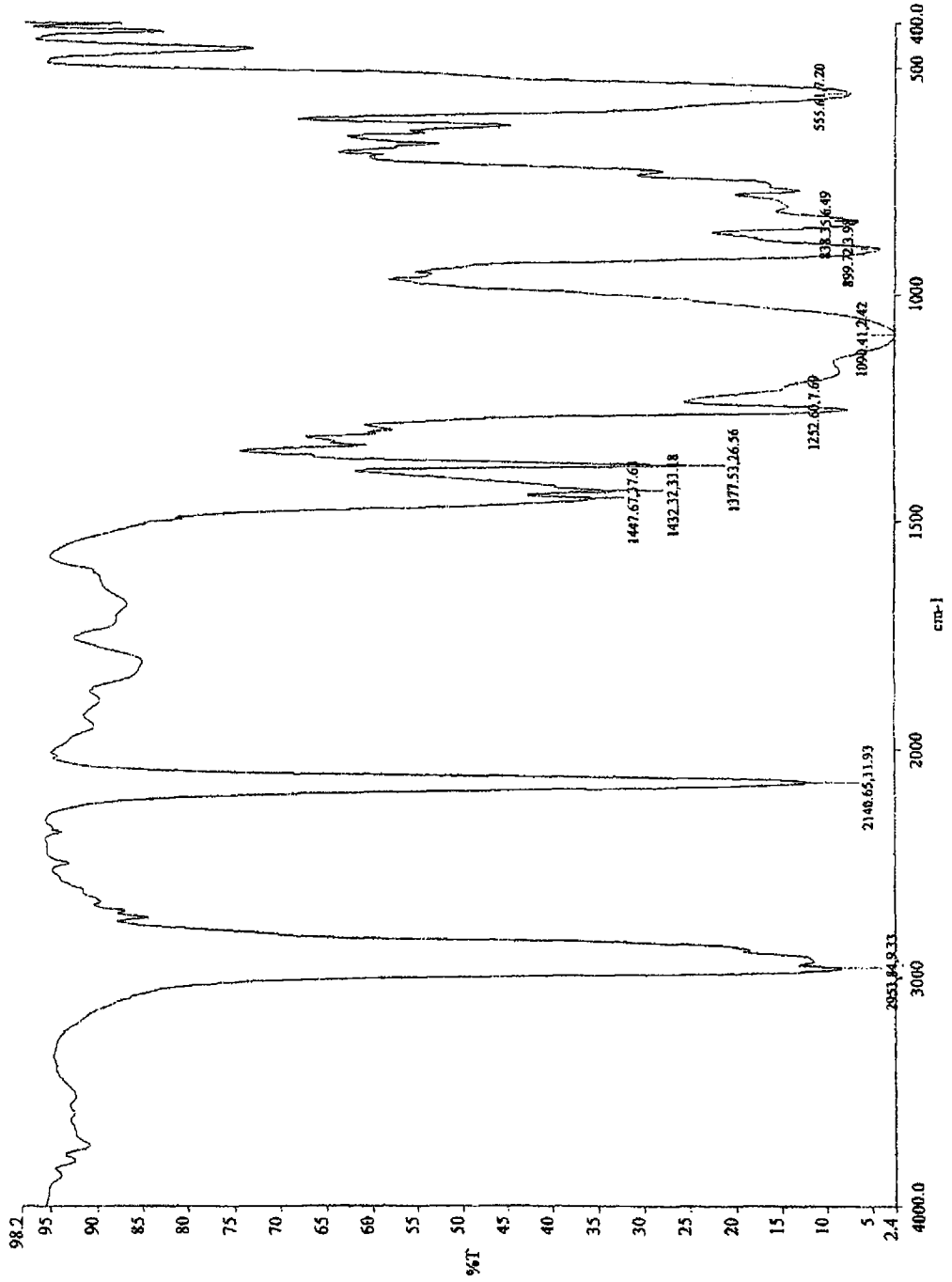

4000.0
3000
2000
1500
1000
500
400.0
cm-1
%T
98.2
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
2.4
2953.84,9.33
2148.65,31.93
1447.67,17.63
1432.32,31.18
1377.53,26.56
1252.60,7.60
1090.41,2.42
899.72,3.90
838.35,6.49
555.61,7.20

图 13

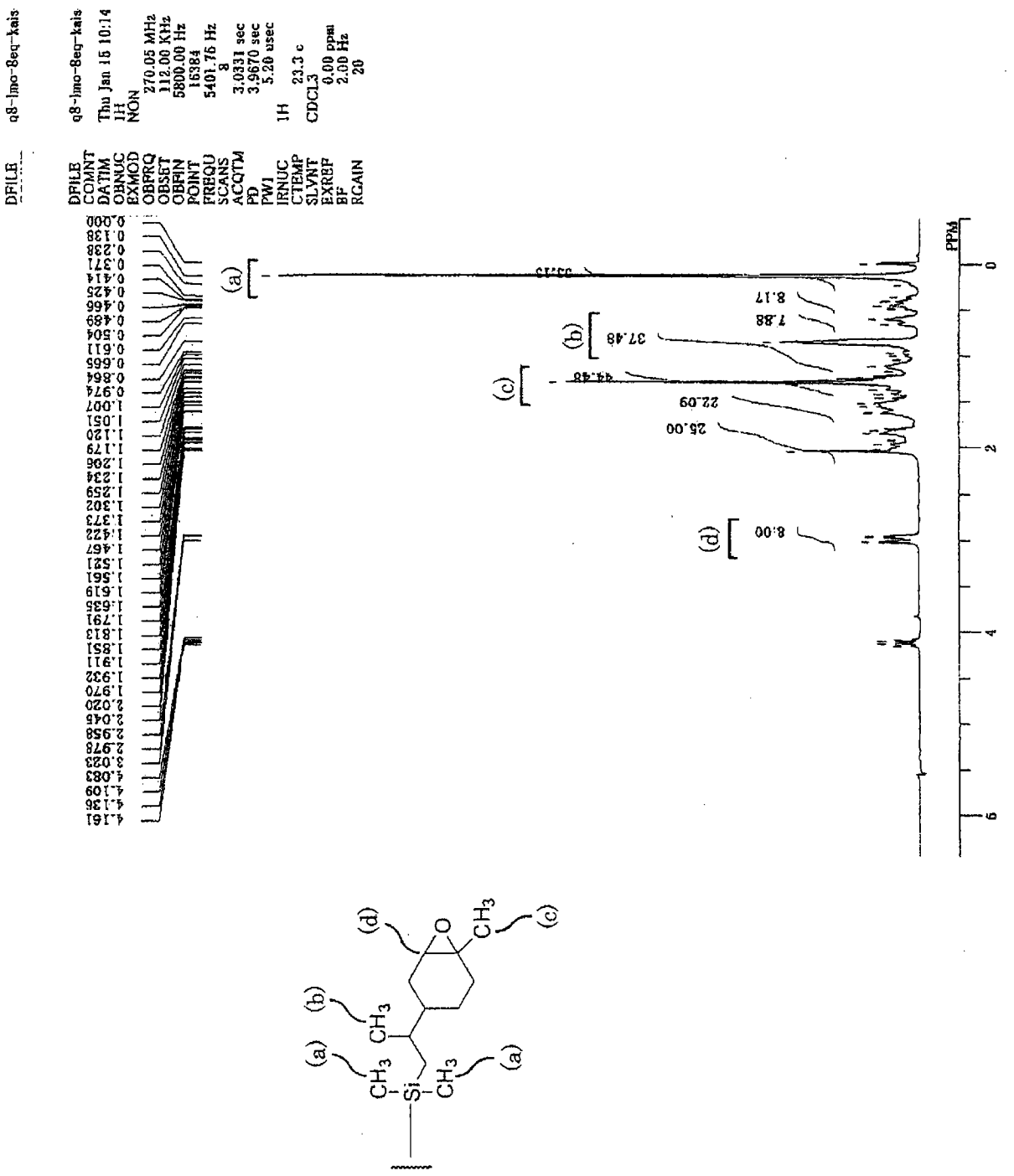

DFILE q8-lmo-8eq-kais
DFILE q8-lmo-8eq-kais
COMNT Thu Jan 15 10:14
DATIM
OBNUC 1H
EXMOD NON
OBFRQ 270.05 MHz
OBSET 112.00 KHz
OBFIN 5800.00 Hz
POINT 16384
FREQU 5401.76 Hz
SCANS 8
ACQTM 3.0331 sec
PD 3.9670 sec
PW1 5.20 usec
IRNUC 1H
CTEMP 23.3 c
SLVNT CDCL3
EXREF 0.00 ppm
BF 2.00 Hz
RGAIN 20
PPM
(a)
(b)
(c)
(d)
33.13
8.17
7.88
37.48
44.48
22.09
25.00
8.00
CH3
Si
O

图 14

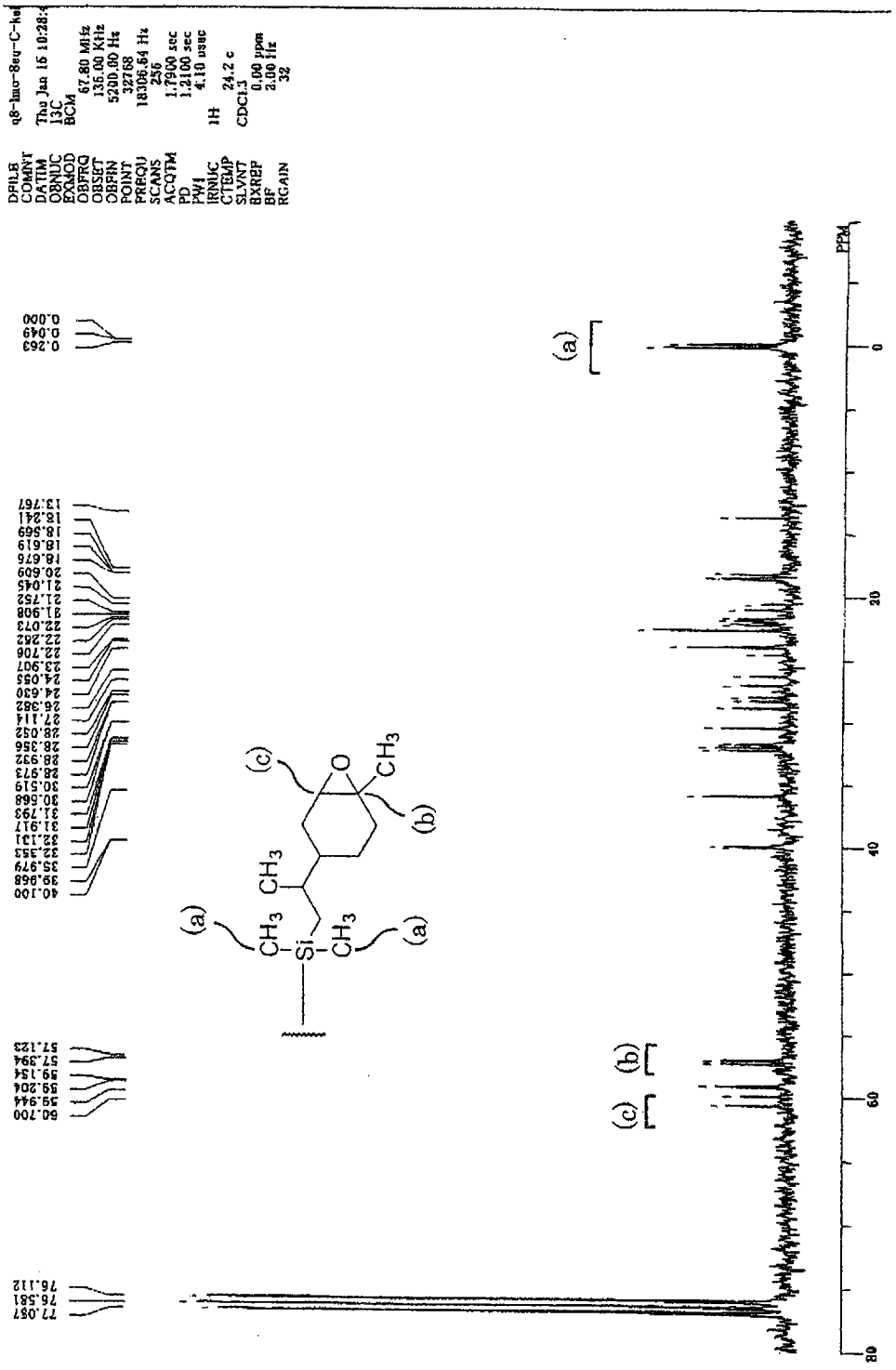


图 15

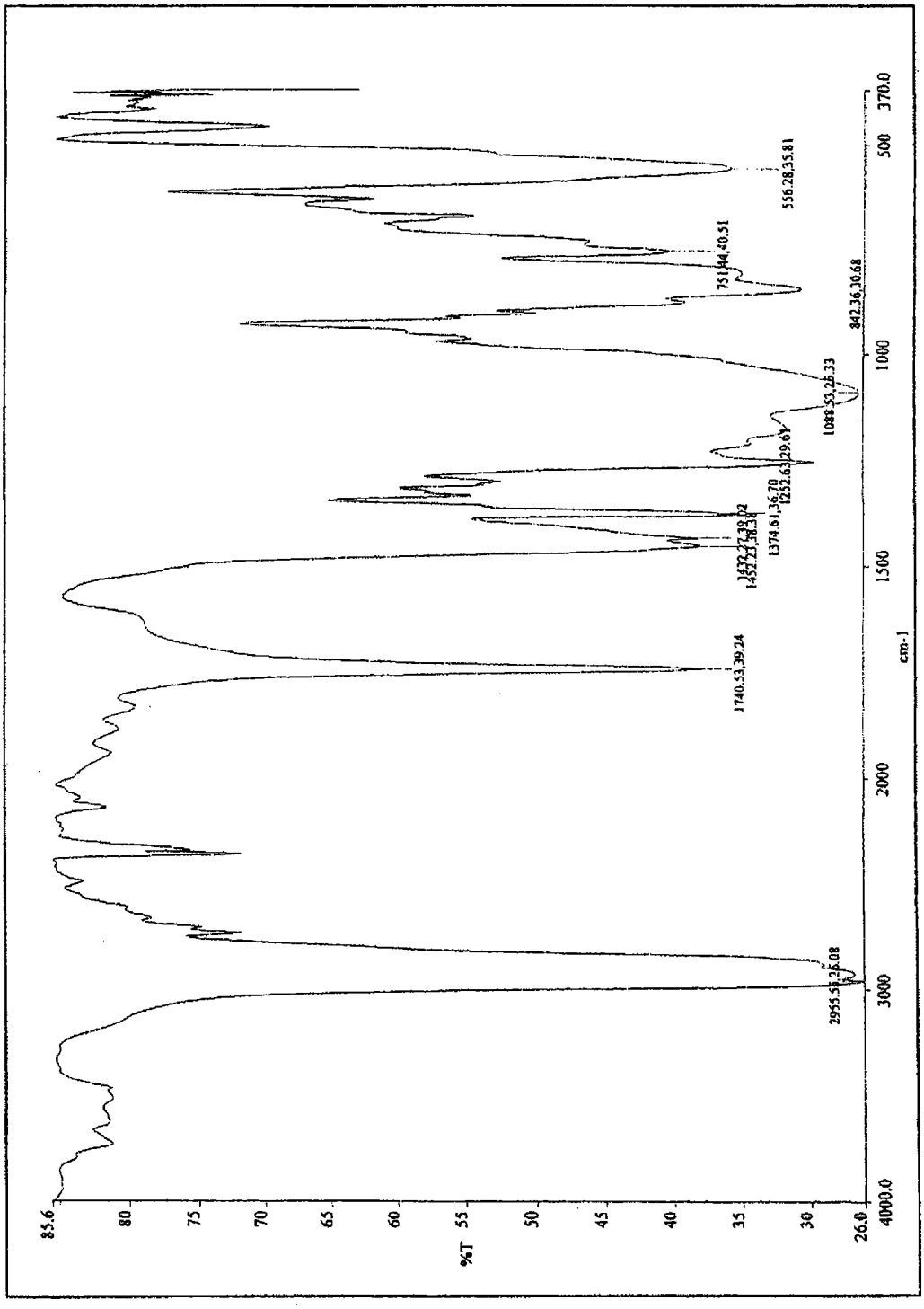

85.6
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
26.0
%T
4000.0
3000
2000
1500
1000
500
370.0
cm-1
2955.58,26.08
1740.53,39.24
1374.61,36.70
1252.63,29.61
1088.53,26.33
842.36,30.68
751.44,40.51
556.28,35.81

图 16