

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6562221号
(P6562221)

(45) 発行日 令和1年8月21日(2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日(2019.8.2)

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

F I

C O 7 F 7/18

Q

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2016-529408 (P2016-529408)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月17日 (2015.6.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/067483
 (87) 国際公開番号 W02015/198945
 (87) 国際公開日 平成27年12月30日 (2015.12.30)
 審査請求日 平成30年5月22日 (2018.5.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-128284 (P2014-128284)
 (32) 優先日 平成26年6月23日 (2014.6.23)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003986
 日産化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
 (74) 代理人 110001999
 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所
 (72) 発明者 高瀬 顕司
 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学
 工業株式会社材料科学研究所内
 審査官 山本 吾一

最終頁に続く

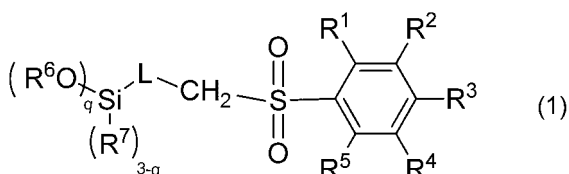
(54) 【発明の名称】 スルホニル結合を有するシラン化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルコキシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる置換基を表し、さらに、 R^2 と R^1 もしくは R^3 とが一緒になって $-CH=CH-CH=CH-$ を形成していてもよく、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至5のアルキル基を表し、 L は単結合を表すか、または、炭素原子数1乃至19の、直鎖、分岐、環状またはそれらを組み合わせた構造を有する飽和または不飽和の2価の炭化水素基を表し、 q は1乃至3の整数を表す。)

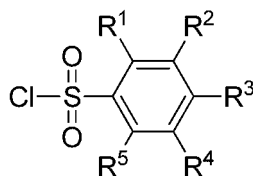
で表されるスルホニル結合を有するシラン化合物の製造方法であって、

式(I)

10

20

【化 2】



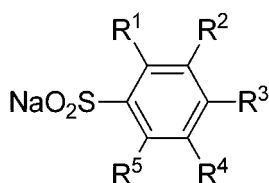
(I)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を表す。) で表されるクロロスルホニル化合物を、

10

水溶媒中、塩基存在下、亜硫酸ナトリウムと反応させて式 (I I)

【化 3】

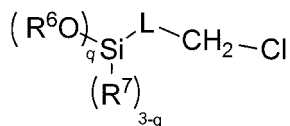


(II)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を表す。) で表されるスルフィン酸ナトリウム塩を生成させる工程 (A) と、この反応系に芳香族炭化水素溶媒を加えて共沸脱水をした後、非プロトン系極性溶媒と式 (I I I)

20

【化 4】



(III)

(式中、 R^6 、 R^7 、L 及び q は前記の意味を表す。) で表されるクロロアルキルシラン化合物を添加して反応させる工程 (B) とを含むことを特徴とする、製造方法。

30

【請求項 2】

工程 (B) において、非プロトン性極性溶媒を添加した後、反応系内の芳香族炭化水素溶媒を留去しながら反応を行うことを特徴とする、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

非プロトン性極性溶媒が N - メチル - 2 - ピロリドンである、請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基、炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルキル基または炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルコキシ基である、請求項 1

40

記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体装置の製造に使用される基板とレジスト (例えば、フォトリジスト、電子線レジスト、EUV レジスト) の間に下層膜を形成するための組成物において、その原料として有用なスルホニル結合を有するシラン化合物の新規な製造方法を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

50

従来から半導体装置の製造において、フォトリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハー等の半導体基板上にフォトリソの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトリソパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー(248nm)からArFエキシマレーザー(193nm)、EUV光(13.5nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の半導体基板からの反射の影響が大きな問題となってきた。

【0003】

10

また、半導体基板とフォトリソとの間の下層膜として、シリコン等を含み従来ハードマスクとして知られる膜を使用することが行なわれている(例えば、特許文献1参照)。この場合、レジストとハードマスク(下層膜)では、その構成成分に大きな違いがあるため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を適切に選択することにより、フォトリソの膜厚の大きな減少を伴うことなく、ハードマスクのみを選択的にドライエッチングによって除去することが可能となる。

近年の半導体装置の製造においては、前述の反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトリソの間にレジスト下層膜が配置されるようになってきている。そして、これまでもレジスト下層膜用の組成物の検討が行なわれてきているが、その要求される特性の多様性などから、レジスト下層膜用の新たな材料の開発が望まれている。

20

【0004】

このような状況において、スルホニル結合を有するシラン化合物を一定量用いて得られるポリオルガノシロキサンを含有させたレジスト下層膜形成組成物によるレジスト下層膜は、上層レジストに対するドライエッチング速度の向上と、基板加工時等の耐ドライエッチング性を具備するとともに、露光と現像後のレジストパターンの形状が矩形になる。これにより微細なパターンによる基板加工が可能になることが最近見いだされた(特許文献2を参照)。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2011/033965号

【特許文献2】国際公開第2013/022099号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献2記載のスルホニル結合を有するシラン化合物は、従来、オルガノスルフィン酸ナトリウムと、ハロアルキルトリアルコキシシランとの反応により製造していた。しかし、この方法は、原料であるオルガノスルフィン酸ナトリウムの入手性が低いことが難点であった。

40

【0007】

このため、オルガノスルホン酸から容易に得られる汎用材料であるオルガノスルホン酸塩化物を原料としてオルガノスルフィン酸ナトリウムを製造できれば、これにハロアルキルトリアルコキシシランを反応させることで、上記の目的のスルホニル結合を有するシラン化合物を安価に製造することが期待できる。

しかし、オルガノスルホン酸塩化物からオルガノスルフィン酸ナトリウムを製造する反応系は水中で行われ、続くハロアルキルトリアルコキシシランの反応において系内に水が残存しているとトリアルコキシシランの縮合反応が起こり、所望の化合物が得られない。

【0008】

50

本発明の目的は、上記の課題を解決しうる、レジスト下層膜の原料として有用なスルホニル結合を有するシラン化合物の新規な製造方法を提供することである。

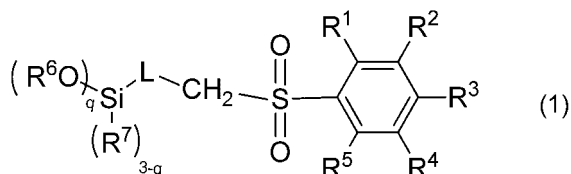
【課題を解決するための手段】

【0009】

本願発明は第1観点として、式(1)

【0010】

【化1】



10

【0011】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルコキシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる置換基を表し、さらに、 R^2 と R^1 もしくは R^3 とが一緒になって $-CH=CH-CH=CH-$ を形成していてもよく、

R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至5のアルキル基を表し、

Lは単結合を表すか、または、炭素原子数1乃至19の、直鎖、分岐、環状またはそれらを組み合わせた構造を有する飽和または不飽和の2価の炭化水素基を表し、
qは1乃至3の整数を表す。)

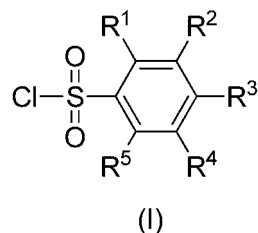
20

で表されるスルホニル結合を有するシラン化合物の製造方法であって、

式(I)

【0012】

【化2】



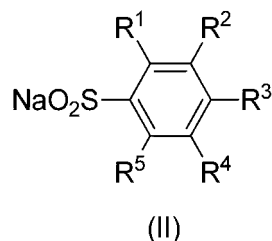
30

【0013】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を表す。)で表されるクロロスルホニル化合物を、水溶媒中、塩基存在下、亜硫酸ナトリウムと反応させて式(II)

【0014】

【化3】



40

【0015】

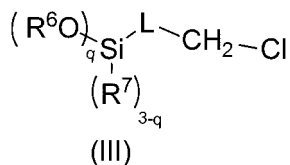
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を表す。)

で表されるスルフィン酸ナトリウム塩を生成させる工程(A)と、この反応系に芳香族炭化水素溶媒を加えて共沸脱水をした後、非プロトン系極性溶媒と式(III)

【0016】

50

【化 4】



【 0 0 1 7 】

(式中、 R^6 、 R^7 、 L 及び q は前記の意味を表す。)で表されるクロロアルキルシラン化合物を添加して反応させる工程(B)とを含むことを特徴とする、製造方法、

第2観点として、工程(B)において、非プロトン性極性溶媒を添加した後、反応系内の芳香族炭化水素溶媒を留去しながら反応を行うことを特徴とする1記載の製造方法、

第3観点として、非プロトン性極性溶媒がN-メチル-2-ピロリドンである第1観点または第2観点記載の製造方法、

第4観点として、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基または炭素原子数1乃至10のハロアルコキシ基である第1観点記載の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明の製造方法によれば、レジスト下層膜の原料として有用なスルホニル結合を有するシラン化合物を、入手が容易であり安価な原料から、副生成物の生成を抑制し且つ副反応を抑制つつ、効率よく製造することが出来る。

【発明を実施するための形態】

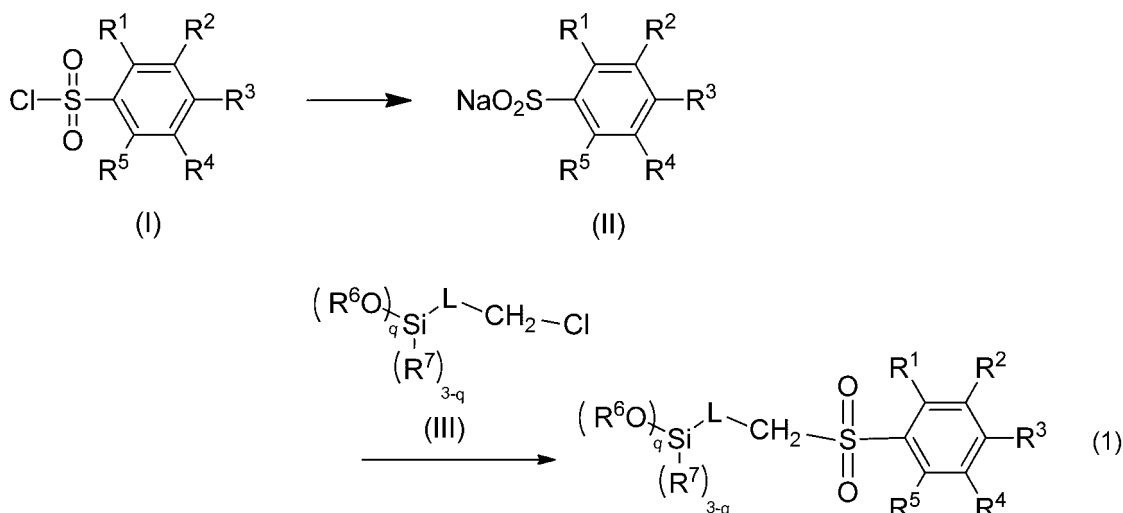
【 0 0 1 9 】

本発明の製造方法では、式(I)で表されるクロロスルホニル化合物を、水溶媒中、塩基存在下、亜硫酸ナトリウムと反応させて式(II)で表されるスルフィン酸ナトリウム塩を生成させ、この反応系に芳香族炭化水素溶媒を加えて共沸脱水をした後、非プロトン系極性溶媒と式(III)で表されるクロロアルキルシラン化合物を添加して反応させることにより、前記式(1)で表されるスルホニル結合を有するシラン化合物を得ることが出来る。

特に本発明においては、式(II)で表されるスルフィン酸ナトリウム塩の生成後、共沸脱水によって系内に存在する水溶媒を芳香族炭化水素溶媒へ溶媒置換した後、ここで芳香族炭化水素溶媒を留去して非プロトン系極性溶媒に溶媒置換しつつほぼ同時に式(III)で表されるクロロアルキルシラン化合物と反応させることにより、副生成物の発生や縮合等の副反応の発生を抑制し、目的化合物を相対的に高い純度で得ることを見出しなされたものである。

【 0 0 2 0 】

【化 5】



10

【0021】

上記式(1)、式(I)、式(II)及び式(III)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基および炭素原子数1乃至10のハロアルコキシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる置換基を表し、さらに、 R^2 と R^1 もしくは R^3 とが一緒になって $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ を形成していてもよく、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に炭素原子数1乃至5のアルキル基を表し、 L は単結合を表すか、または、炭素原子数1乃至19の、直鎖、分岐、環状またはそれらを組み合わせた構造を有する飽和または不飽和の2価の炭化水素基を表し、 q は1乃至3の整数を表す。

20

【0022】

本発明の式(1)で表される加水分解性オルガノシランにおいて、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の具体例としては、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロピルオキシ基、 i -プロピルオキシ基、 n -ブチルオキシ基、 i -ブチルオキシ基、 s -ブチルオキシ基、 t -ブチルオキシ基、 n -ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。さらに、 R^2 と R^1 もしくは R^3 とが一緒になって $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ を形成していてもよい。

30

【0023】

本発明の式(1)で表される加水分解性オルガノシランにおいて、 R^6 としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基が挙げられるが、特に、メチル基およびエチル基が好ましい。

40

【0024】

本発明の式(1)で表される加水分解性オルガノシランにおいて、 R^7 としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基が挙げられるが、特に、メチル基およびエチル基が好ましい。

【0025】

本発明の式(1)で表される加水分解性オルガノシランにおいて、 L としては単結合を表すか、あるいは、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、1

50

-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、n-ヘブチル基、1-メチル-n-ヘキシル基、2-メチル-n-ヘキシル基、3-メチル-n-ヘキシル基、1, 1-ジメチル-n-ペンチル基、1, 2-ジメチル-n-ペンチル基、1, 3-ジメチル-n-ペンチル基、2, 2-ジメチル-n-ペンチル基、2, 3-ジメチル-n-ペンチル基、3, 3-ジメチル-n-ペンチル基、1-エチル-n-ペンチル基、2-エチル-n-ペンチル基、3-エチル-n-ペンチル基、1-メチル-1-エチル-n-ブチル基、1-メチル-2-エチル-n-ブチル基、1-エチル-2-メチル-n-ブチル基、2-メチル-2-エチル-n-ブチル基、2-エチル-3-メチル-n-ブチル基、n-オクチル基、1-メチル-n-ヘブチル基、2-メチル-n-ヘブチル基、3-メチル-n-ヘブチル基、1, 1-ジメチル-n-ヘキシル基、1, 2-ジメチル-n-ヘキシル基、1, 3-ジメチル-n-ヘキシル基、2, 2-ジメチル-n-ヘキシル基、2, 3-ジメチル-n-ヘキシル基、3, 3-ジメチル-n-ヘキシル基、1-エチル-n-ヘキシル基、2-エチル-n-ヘキシル基、3-エチル-n-ヘキシル基、1-メチル-1-エチル-n-ペンチル基、1-メチル-2-エチル-n-ペンチル基、1-メチル-3-エチル-n-ペンチル基、2-メチル-2-エチル-n-ペンチル基、2-メチル-3-エチル-n-ペンチル基、3-メチル-3-エチル-n-ペンチル基、n-ノニル基、およびn-デシル基から選ばれるアルキル基からさらに1つの水素を取り去った2価の基(アルキレン基)、o-フェニレン基、m-フェニレン基またはp-フェニレン基、さらに、前記アルキレン基中のメチレン基の1つまたは複数がo-フェニレン基、m-フェニレン基またはp-フェニレン基に置き換わった基等が挙げられる。

10

20

中でも好ましいとして、エチレン基、p-フェニレン基、単結合等が挙げられる。

30

【0026】

本発明の式(1)で表される加水分解性オルガノシランにおいて、qとしては1乃至3の整数が挙げられる。

【0027】

[工程(A):式(I)で表される化合物から式(II)で表される化合物への反応]

式(I)で表されるクロロスルホニル化合物を、水溶媒中、塩基存在下、亜硫酸ナトリウムと反応させて式(II)で表されるスルフィン酸ナトリウム塩を生成させる反応((I)から(II)への反応)において、使用する亜硫酸ナトリウムの量としては、式(I)で表される化合物1当量に対し0.9当量~3.0当量が好ましい。さらに好ましくは1.0当量~1.5当量である。

40

【0028】

反応溶媒である水の使用量(反応濃度)は特に限定されないが、式(I)で表されるクロロスルホニル化合物に対し、0.1~100質量倍の水を用いてもよい。好ましくは1~10質量倍であり、さらに好ましくは2~5質量倍である。

【0029】

反応温度は特に限定されないが、例えば1~100、好ましくは10~90で、さらに好ましくは50から80である。

【0030】

反応時間は、通常、0.05ないし200時間、好ましくは0.5ないし100時間である。

50

【 0 0 3 1 】

(I) から (I I) への反応に用いる塩基としては、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど；アルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなど；アルカリ金属重炭酸塩、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなど；無機酸のアルカリ金属塩、例えばリン酸 2 - または 3 - ナトリウム、リン酸 2 - または 3 - カリウムなどの無機塩基が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

塩基の使用量は、式 (I) で表されるクロロスルホニル化合物の 1 モルに対し 2 ~ 1 0 モル使用してもよく、好ましくは 2 ~ 6 モル、さらに好ましくは 2 . 5 ~ 5 モルである。

【 0 0 3 3 】

本反応は、常圧または加圧下で行うことができ、また回分式でも連続式でもよい。

【 0 0 3 4 】

反応後は、有機溶媒と水を加えて分液操作を行い、有機相を濃縮してから減圧乾燥すると目的化合物である式 (I I) で表されるスルフィン酸ナトリウム塩が得られる。

本発明では後述するように、共沸脱水による水溶媒の留去及び芳香族炭化水素溶媒への溶媒置換に続いて、芳香族炭化水素溶媒の留去及び非プロトン系極性溶媒への溶媒置換を、式 (I I) で表されるスルフィン酸ナトリウム塩と式 (I I I) で表されるクロロアルキルシラン化合物との反応とほぼ同時に進めることで、ワンポットで出発原料から式 (1) で表される化合物を高い純度で得ることができる。

【 0 0 3 5 】

[工程 (B) : 式 (I I) で表される化合物から式 (1) で表される化合物への反応]

(I) から (I I) への反応終了後、水溶媒を共沸脱水により反応系内より留去し、ベンゼン、トルエン等から選ばれる芳香族炭化水素溶媒に溶媒置換した後、非プロトン系極性溶媒と式 (I I I) で表されるクロロアルキルシラン化合物を添加し、好ましくは芳香族炭化水素溶媒を反応系内より留去しながら式 (I I) で表される化合物と式 (I I I) で表される化合物とを反応させることにより、前記式 (1) で表されるスルホニル結合を有するシラン化合物を得ることが出来る。

【 0 0 3 6 】

共沸脱水における芳香族炭化水素溶媒の添加量は、反応系に存在する水に対して 0 . 8 ~ 1 0 質量倍であり、好ましくは 1 ~ 5 質量倍であり、さらに好ましくは 1 ~ 2 質量倍である。共沸脱水は、Dean - Stark 装置を設置した反応容器中で加熱還流することにより行うのが好ましい。

【 0 0 3 7 】

反応系内から水が完全に留去され、芳香族炭化水素溶媒への置換が完了したのち、反応系内に非プロトン系極性溶媒と式 (I I I) で表されるクロロアルキルシラン化合物を添加して反応させる。

【 0 0 3 8 】

非プロトン系極性溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等が挙げられるが、N - メチル - 2 - ピロリドンが特に好ましい。

【 0 0 3 9 】

この際、非プロトン系極性溶媒の添加量は、出発原料である式 (I) で表されるクロロスルホニル化合物に対し、0 . 1 ~ 1 0 0 質量倍であり、好ましくは 1 ~ 1 0 質量倍であり、さらに好ましくは 2 ~ 5 質量倍である。

【 0 0 4 0 】

式 (I I I) で表されるクロロアルキルシラン化合物の添加量は、出発原料である式 (I) で表されるクロロスルホニル化合物 1 モルに対し、0 . 4 ~ 0 . 9 9 モルであり、好ましくは 0 . 5 ~ 0 . 8 モルであり、さらに好ましくは 0 . 6 ~ 0 . 7 モルである。

【 0 0 4 1 】

反応系内に非プロトン系極性溶媒と式 (I I I) で表されるクロロアルキルシラン化合

10

20

30

40

50

物を添加したあとの反応において、反応温度は160以下であることが好ましい。160以上で加熱すると副反応等が起こり、好ましくない。

【0042】

反応時間は、通常、0.05ないし200時間、好ましくは0.5ないし100時間である。

【0043】

前述したように、反応系内に非プロトン系極性溶媒と式(III)で表されるクロロアルキルシラン化合物を添加したあとの反応は、芳香族炭化水素溶媒を反応系内から留去しながら行う、すなわち系内の芳香族炭化水素溶媒を非プロトン系極性溶媒に溶媒置換しながら式(II)で表される化合物と式(III)で表される化合物との反応を進めると、
10

【0044】

芳香族炭化水素溶媒の留去は、常圧でも減圧下でも行うことができる。

【0045】

芳香族炭化水素溶媒を留去する際の温度は、芳香族炭化水素溶媒の沸点以上であり、160以下である温度が好ましい。160以上で加熱すると副反応等が起こり、好ましくない。

【0046】

また、(II)と(III)との反応をより効率的に進行させるため、ヨウ化テトラ-
n-ブチルアンモニウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムなどのヨウ化物を添加すること
20

【0047】

こうして得られる式(1)で表される化合物の粗物は、反応液を室温まで冷却した後、水と分離する有機溶媒と水とを加えて分液することにより得られる。得られた粗物を蒸留精製することにより、式(1)で表される化合物が得られる。

【0048】

上記(1)の加水分解性オルガノシランは例えば以下に例示される。下記式でMeはメチル基を示し、Etはエチル基を示す。

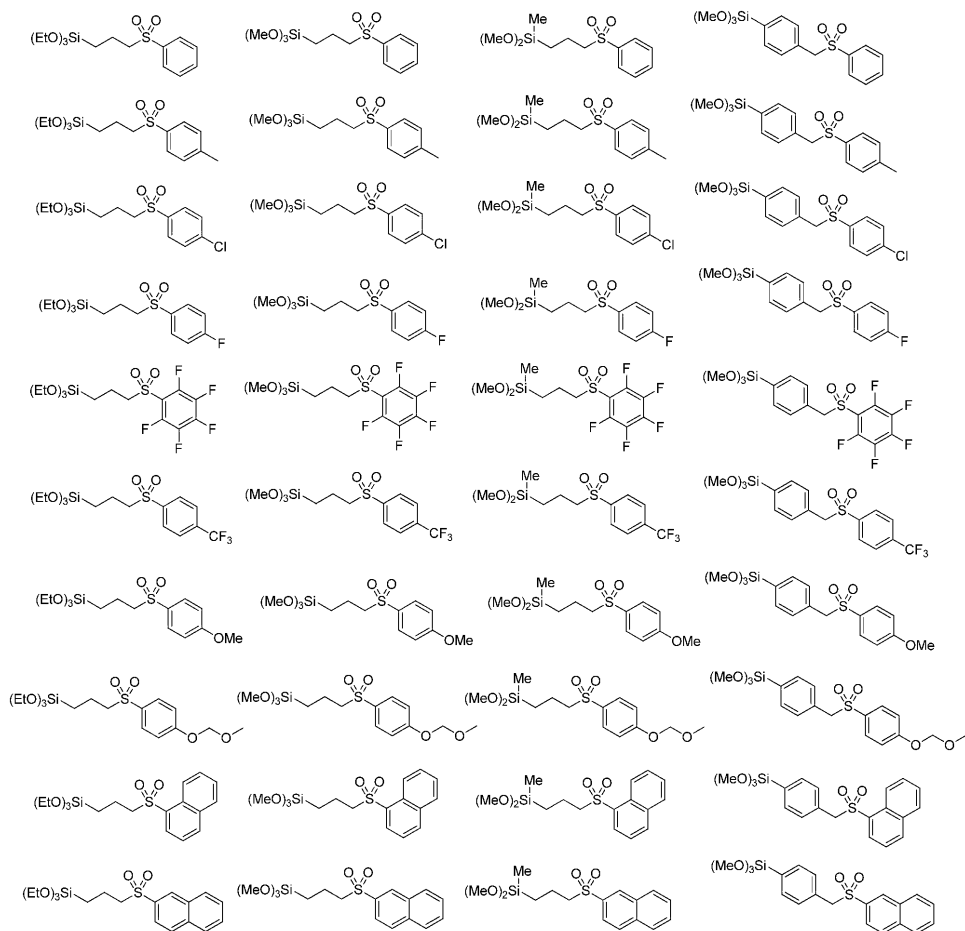
【0049】

10

20

30

【化 6】



10

20

【 0 0 5 0】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

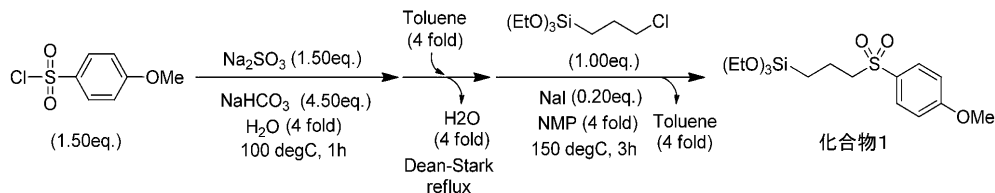
【実施例】

【 0 0 5 1】

実施例 1 化合物 1 の製造

【 0 0 5 2】

【化 7】



【 0 0 5 3】

500 mL ナスフラスコに、4 - メトキシベンゼン - 1 - スルホニルクロリド 32.2 g (0.156 mol)、亜硫酸ナトリウム 19.6 g (0.156 mol)、炭酸水素ナトリウム 39.3 g (0.467 mol)、水 100 g を入れ、100 に加熱し、1 時間反応させた。その後、トルエン 100 g を加え、還流状態まで加熱し、Dean - Stark にて水の回収を行った。そこに 3 - クロロプロピルトリエトキシシラン 25.0 g (0.104 mol)、ヨウ化ナトリウム 3.1 g (0.021 mol)、N - メチル - 2 - ピロリドン 100 g を加え、150 にて溶媒を留去しながら 3 時間加熱撹拌を行った。反応液は、トルエン、水にて分液を行った後、有機相に活性炭を添加して撹拌・ろ過を行い、エバポレーターにてトルエンを除去することで、粗生成物を得た。粗生成物を、減圧蒸留することで、目的物である化合物 1 を収率 24% にて得た。

¹H - NMR (500 MHz、DMSO - d₆) : 0.63 ppm (m、2H)、1.1

40

30

50

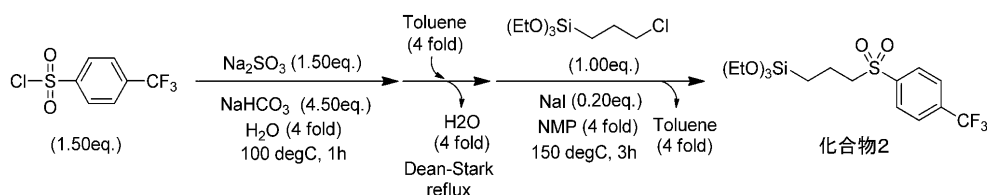
0 ppm (t, 9 H)、1.55 ppm (m, 2 H)、3.24 ppm (m, 2 H)、3.71 ppm (m, 6 H)、3.86 ppm (s, 3 H)、7.17 ppm (d, 2 H)、7.79 ppm (d, 2 H)

【0054】

実施例2 化合物2の製造

【0055】

【化8】



10

【0056】

500 mL ナスフラスコに、4-トリフルオロメチルベンゼン-1-スルホニルクロリド 38.1 g (0.156 mol)、亜硫酸ナトリウム 19.6 g (0.156 mol)、炭酸水素ナトリウム 39.3 g (0.467 mol)、水 100 g を入れ、100 に加熱し、1 時間反応させた。その後、トルエン 100 g を加え、還流状態まで加熱し、Dean-Stark にて水の回収を行った。そこに 3-クロロプロピルトリエトキシシラン 25.0 g (0.104 mol)、ヨウ化ナトリウム 3.1 g (0.021 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 100 g を加え、150 にて溶媒を留去しながら 3 時間加熱撹拌を行った。反応液は、トルエン、水にて分液を行った後、有機相に活性炭を添加して撹拌・ろ過を行い、エバポレーターにてトルエンを除去することで、粗生成物を得た。粗生成物を、減圧蒸留することで、目的物である化合物 2 を収率 46 % にて得た。

20

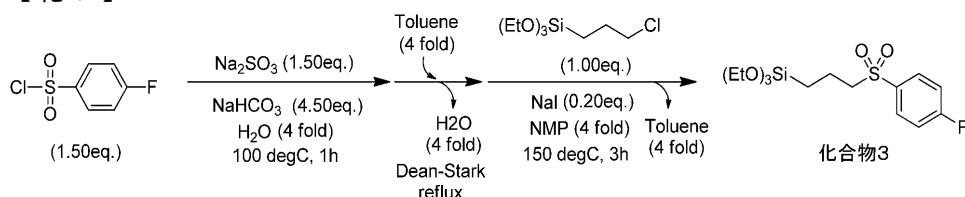
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): 0.64 ppm (m, 2 H)、1.09 ppm (t, 9 H)、1.58 ppm (m, 2 H)、3.43 ppm (m, 2 H)、3.68 ppm (m, 6 H)、8.07 ppm (d, 2 H)、8.12 ppm (d, 2 H)

【0057】

実施例3 化合物3の製造

【0058】

【化9】



30

【0059】

500 mL ナスフラスコに、4-フルオロベンゼン-1-スルホニルクロリド 24.25 g (0.125 mol)、亜硫酸ナトリウム 15.7 g (0.125 mol)、炭酸水素ナトリウム 31.4 g (0.374 mol)、水 100 g を入れ、100 に加熱し、1 時間反応させた。その後、トルエン 100 g を加え、還流状態まで加熱し、Dean-Stark にて水の回収を行った。そこに 3-クロロプロピルトリエトキシシラン 20.0 g (0.083 mol)、ヨウ化ナトリウム 2.5 g (0.017 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 100 g を加え、150 にて溶媒を留去しながら 3 時間加熱撹拌を行った。反応液は、トルエン、水にて分液を行った後、有機相に活性炭を添加して撹拌・ろ過を行い、エバポレーターにてトルエンを除去することで、粗生成物を得た。粗生成物を、減圧蒸留することで、目的物である化合物 3 を収率 28 % にて得た。

40

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): 0.63 ppm (m, 2 H)、1.10 ppm (t, 9 H)、1.58 ppm (m, 2 H)、3.33 ppm (m, 2 H)、3.69 ppm (m, 6 H)、7.52 ppm (d, 2 H)、7.95 ppm (d, 2 H)

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 6 0 】

本発明の製造方法によれば、ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物として利用できるスルホニル結合を有するシラン化合物を容易に得ることができる。そして本発明により得られるスルホニル結合を有するシラン化合物をレジスト下層膜形成組成物の一成分として使用することにより、上塗りレジストとのインターミキシングを起こさないレジスト下層膜の形成が可能となる。さらに該レジスト下層膜は、フッ素系のエッチングガスではレジストに比較して大きなドライエッチング速度を有することから、レジストパターンを当該レジスト下層膜に転写することができる。また該レジスト下層膜は、酸素系エッチングガスではエッチング耐性を示すことから、当該レジスト下層膜に転写されたレジストパターンを、レジスト下層膜の下層に形成された有機下層膜にレジストパターンを転写することができる。このように、矩形なパターンで基板加工が可能なレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供するために重要となる、スルホニル結合を有するシラン化合物を本発明の製造方法により提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2013/022099(WO, A1)

特開2002-20364(JP, A)

特開平5-25119(JP, A)

特開平11-323129(JP, A)

特表2003-512451(JP, A)

特開2011-201868(JP, A)

特表2002-520399(JP, A)

特開昭63-22062(JP, A)

米国特許第5008369(US, A)

特開昭63-227564(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/18

CAPLUS/REGISTRY(STN)

CASREACT(STN)