

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5115043号
(P5115043)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012.10.26)

(51) Int.Cl.

C08G 77/28 (2006.01)

F I

C08G 77/28

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-156166 (P2007-156166)
 (22) 出願日 平成19年6月13日 (2007.6.13)
 (65) 公開番号 特開2008-308541 (P2008-308541A)
 (43) 公開日 平成20年12月25日 (2008.12.25)
 審査請求日 平成22年2月9日 (2010.2.9)

(73) 特許権者 000187046
 東レ・ファインケミカル株式会社
 千葉県浦安市美浜一丁目8番1号
 (74) 代理人 100104950
 弁理士 岩見 知典
 (72) 発明者 西川 健
 滋賀県守山市勝部六丁目1番1号 東レ・
 ファインケミカル株式会社守山工場内

審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

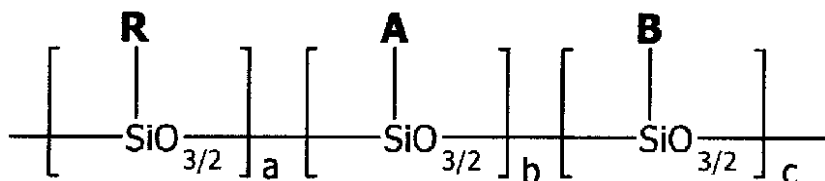
(54) 【発明の名称】 硫黄官能基を有するシリコン共重合体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式

【化1】

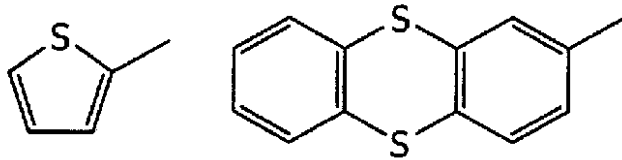


(式中、Rは環状スルフィド基、Aは芳香族環を有する炭化水素基、Bは芳香族を含まない炭化水素基を示す。a、b、cはモル%を示し、aは1～50モル%、bは1～50モル%、cは20～98%、但しb+cは21以上でa+b+c=100を示す)で示され、重量平均分子量(ポリスチレン換算)が、500から10,000であるシリコン共重合体。

【請求項2】

Rが

【化 2】



のいずれかである請求項 1 に記載のシリコン共重合体。

【請求項 3】

A がフェニル基である請求項 1 または 2 に記載のシリコン共重合体。

【請求項 4】

B がメチル基である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のシリコン共重合体。

10

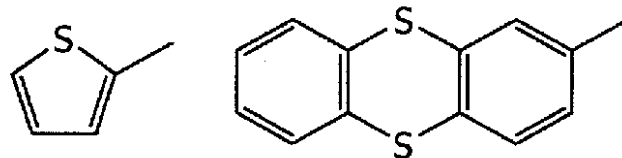
【請求項 5】

置換基 R (R は環状スルフィド基)、A (A は芳香族炭化水素基)、B (B は芳香族を含まない炭化水素基) を有するシリコンモノマーを、酸性条件下、加水分解して製造する請求項 1 に記載のシリコン共重合体の製造方法。

【請求項 6】

環状スルフィド基が

【化 3】



20

のいずれかである請求項 5 に記載のシリコン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子材料や微細加工の材料として有用な硫黄官能基を有する新規シリコン共重合体に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

近年、半導体素子の微細化が進むとともに、その製造に用いられるリソグラフィ工程についていっそうの微細化が求められるようになってきている。微細化が急速に発展してきた背景には、投影レンズの高 NA 化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。

【0003】

特に露光波長の短波長化は大きな変革をもたらしてきたが、さらに微細化の要求は大きく、KrF (248 nm) 露光から ArF (193 nm) 露光への短波長化が進んできている。

【0004】

半導体微細加工で開発されている ArF 液浸プロセスでは、光源のレンズとレジストとの間に水の層を設けるプロセスであり、水の屈折率 ($n = 1.44$) を利用して ArF 露光 (193 nm) の波長を見かけ上 134 nm の波長にすることにより、より微細パターンを作成しようとするプロセスである。

40

【0005】

このように現在、露光波長を短くして微細パターンを作成しようとする試みと、使用するレンズの開口数を大きくして微細パターンを作成しようとする研究がなされている。しかし樹脂の屈折率が低い場合、使用するレンズの開口数が大きくなると、露光される光が樹脂界面で全反射して樹脂内に光が透過しなくなるという問題があり、レンズの開口数を大きくして微細パターンを作成するプロセスに適用できないという問題があった (特許文献 1 参照)。よって、電子材料用途、特に微細加工プロセスで使用するためには、樹脂の

50

屈折率を大きくして樹脂界面での光の全反射を防ぐ必要があった。

【0006】

一方、微細化作成に対応するため中間層を設ける三層レジストプロセスが考案されており、その中間層としてフェノール性水酸基をもつシリコン重合体の例は報告されている（特許文献2参照）。しかしながら、それら重合体では、フェノール骨格を有するため、微細加工で使用されるArF（193nm）のような遠紫外線露光波長には樹脂自体の吸収が大きく、光が透過しないという問題があった。

【0007】

このことから、電子材料用途、特に微細加工で用いることができるシリコン重合体で、屈折率が高い新規シリコン重合体が求められていた。

10

【特許文献1】特開2006-227632号公報

【特許文献2】特開2003-149822号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者は、遠紫外線露光波長で屈折率を向上させる材料について、種々検討を重ねた結果、硫黄官能基を有するシリコン共重合体が220nm以下の波長で屈折率を向上させることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【課題を解決するための手段】

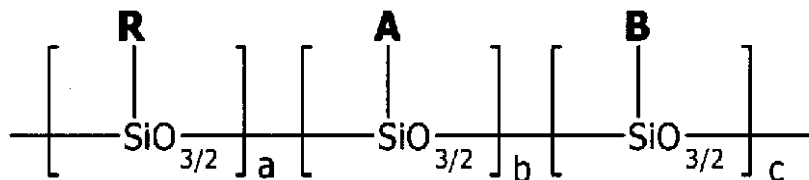
【0009】

20

すなわち、本発明は、下記一般式

【0010】

【化1】



【0013】

30

（式中、Rは環状スルフィド基、Aは芳香族環を有する炭化水素基、Bは芳香族を含まない炭化水素基を示す。a、b、cはモル%を示し、aは1～50モル%、bは1～50モル%、cは20～98%、但しb+cは21以上でa+b+c=100を示す）

で示され、重量平均分子量（ポリスチレン換算）が、500から10,000であるシリコン共重合体を提供することである。

【発明の効果】

【0014】

本発明の硫黄官能基を有するシリコン共重合体は、遠紫外線領域での短波長の露光波長で透過性が良く、高屈折率であり、遠紫外線領域で使用するのに適した材料である。本発明のシリコン共重合体は、200以上の熱をかけることにより、容易に硬化させることができることから、反射防止膜的な役割を果たすため、微細加工プロセスに導入することができる。

40

【0015】

また、本発明のシリコン共重合体は、電子材料分野に限らず、塗料や接着剤等、幅広い分野で応用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

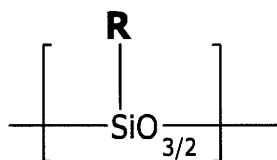
本発明のシリコン共重合体は、下記一般式

下記一般式

【0017】

50

【化 3】



【 0 0 1 8 】

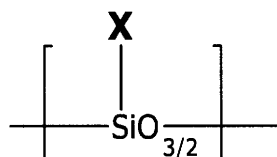
(式中、Rは硫黄官能基を含む炭化水素基を示す)

で示される繰り返し単位と下記一般式

10

【 0 0 1 9 】

【化 4】



【 0 0 2 0 】

(式中、Xは炭化水素基を示す)

20

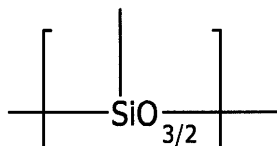
で示される繰り返し単位を含むシリコン共重合体である。

【 0 0 2 1 】

本発明のシリコン共重合体の下記骨格

【 0 0 2 2 】

【化 5】



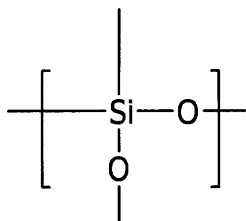
30

【 0 0 2 3 】

は、シルセスキオキサン骨格を示し、各ケイ素原子が3個の酸素原子に結合し、各酸素原子が2個のケイ素原子に結合していることを示す。シルセスキオキサン骨格は、例えば、下記一般式

【 0 0 2 4 】

【化 6】



40

【 0 0 2 5 】

に示す構造式で示すことができる。

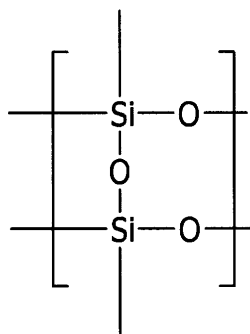
【 0 0 2 6 】

また、本発明のシリコン共重合体は、例えば、下記一般式

【 0 0 2 7 】

50

【化 7】



10

【0028】

で示されるラダー型シリコン共重合体でも良い。

【0029】

本発明のシリコン共重合体の R で示される 環状スルフィド基 は、環状骨格中に硫黄原子を有する炭化水素基を示す。

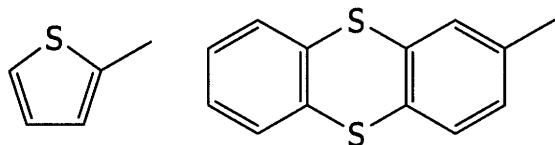
【0037】

R で示される 環状スルフィド基 は、下記一般式

【0038】

【化 10】

20



【0039】

で記載される 環状スルフィド が好ましい。

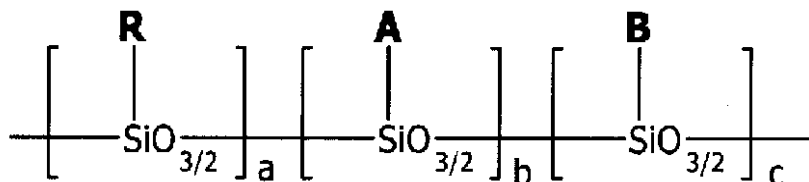
【0045】

本発明のシリコン共重合体は、下記一般式

30

【0046】

【化 12】



【0051】

(式中、R は環状スルフィド基、A は芳香族環を有する炭化水素基、B は芳香族を含まない炭化水素基を示す。a、b、c はモル%を示し、a は 1 ~ 50 モル%、b は 1 ~ 50 モル%、c は 20 ~ 98 %、但し b + c は 21 以上で a + b + c = 100 を示す) で示されるシリコン共重合体である。

40

【0052】

A は、芳香族環を有する炭化水素基を示し、193 nm で示される代表的な遠紫外線露光波長で光学特性を調整する部位である。すなわち 200 nm 以下の遠紫外線露光波長では芳香族環を含まない場合、光がすべて透過する。使いやすい樹脂にするために、芳香族環を有する炭化水素基を導入することにより、樹脂自体に吸収を持たせて光学特性と調整することが可能となる場合がある。

【0053】

50

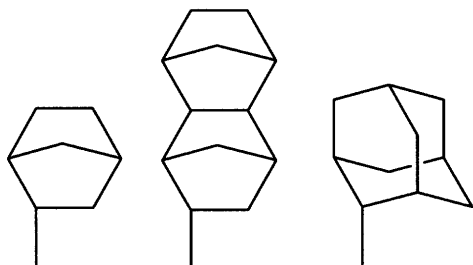
芳香族環を有する炭化水素基は、フェニル基、フェニルメチル基、フェニルエチル基等のベンゼン環を有する炭化水素基が好ましく、原料入手の観点からフェニル基がより好ましい。また、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントラセニル基、9-フェナントレニル基等の縮合多環式炭化水素も好ましく、原料入手の観点から1-ナフチル基、2-ナフチル基がより好ましい。芳香族環に置換基が結合した4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基等のベンゼン環を有する炭化水素基、2-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基等、縮合多環式炭化水素基に置換基が結合した形でも良い。

【0054】

Bは、芳香族環を有しない炭化水素基を示し、200nm以下の遠紫外線露光波長で透明性が高い、炭化水素基が好ましい。炭化水素基として、炭素数1から20の直鎖状、分枝状、環状の1価の炭化水素基が好ましく、架橋炭化水素基でも良い。芳香族環を有しない炭化水素基の好ましい例として、炭素数1から20の直鎖状炭化水素基は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭化水素が挙げられる。好ましい分枝状炭化水素基として、イソプロピル基、イソブチル基等の炭化水素基が挙げられる。好ましい環状炭化水素基として、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の環状炭化水素基が挙げられる。その環状炭化水素基に炭化水素基が結合していても良い。また、架橋炭化水素基の好ましい例として、下記構造式の架橋炭化水素基が挙げられる。

【0055】

【化15】



【0056】

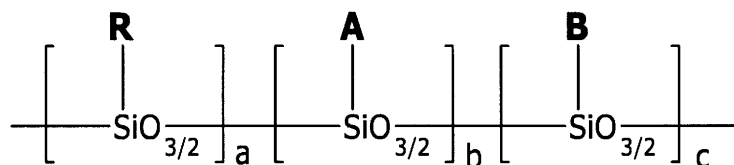
この架橋炭化水素基に炭化水素基が結合していても良い。原料入手の容易さから、メチル基、エチル基、n-プロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルナニル基がより好ましく、立体的に小さい炭化水素基を使用すれば樹脂に占めるSi-Oの存在比が高くなることからさらに好ましく、メチル基が一番好ましい。

【0057】

本発明のシリコン共重合体は、下記一般式

【0058】

【化16】



【0059】

(式中、Rは環状スルフィド基、Aは芳香族炭化水素基、Bは芳香族を含まない炭化水素基を示す。a、b、cはモル%を示し、aは1~50モル%、bは1~50モル%、cは20~98%、但しb+cは21以上でa+b+c=100を示す)

で示されるシリコン共重合体である。

【0060】

ここで、a成分は、環状スルフィドを有するシリコン共重合体部位を示す。

【0061】

a成分は1～50モル%である。

【0062】

b成分は、芳香族炭化水素基を有するシリコン共重合体部位を示す。b成分は、1モル%以上、50モル%以下である。b成分が、1モル%以上、50モル%以下であると、半導体分野で使用されている200nm以下の遠紫外線領域の露光波長で光を透過しないという問題が生じない。

10

【0064】

c成分は、芳香族を含まない炭化水素基を有するシリコン共重合体部位を示す。メチル基やエチル基のような炭素数が小さい置換基を導入した場合、シリコン共重合体に占めるSi-Oの割合が高くなる。Si-Oが占める割合が高くなれば、例えば半導体分野で使用されているエッチングに対する耐性が向上することから、非常に良い材料になる場合がある。c成分は、20モル%以上である。

【0065】

本発明のシリコン共重合体は、重量平均分子量（ポリスチレン換算）が、500から10,000の範囲にある。

【0066】

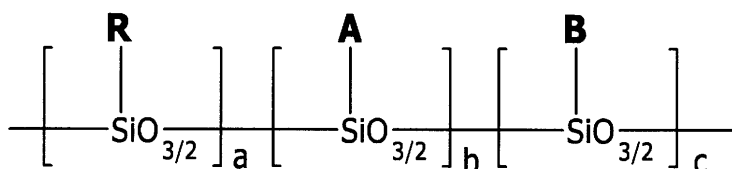
本発明のシリコン共重合体の分散度は、1.0から10.0の範囲にあるものが好ましく、1.0から2.0の分散度が小さいものが最も好ましい。

20

本発明のシリコン共重合体

【0067】

【化17】



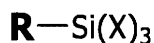
30

【0068】

を製造する場合、好ましくは、下記一般式

【0069】

【化18】



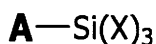
【0070】

（式中、Rは環状スルフィド基を示し、Xは、塩素またはアルコキシ基を示す）と下記一般式

40

【0071】

【化19】



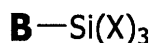
【0072】

（式中、Aは芳香族炭化水素基を示し、Xは、塩素またはアルコキシ基を示す）と下記一般式

50

【 0 0 7 3 】

【 化 2 0 】



【 0 0 7 4 】

(式中、Bは、芳香族を含まない炭化水素基を示し、Xは、塩素またはアルコキシ基を示す)

の混合液を反応溶媒中、水と触媒の存在下、加水分解反応及び縮重合反応をすることにより製造することができる。

10

【 0 0 7 5 】

ここで、Xは、塩素またはアルコキシ基を示すが、アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、n - プロピルオキシ基、n - ブチルオキシ基、イソプロピルオキシ基等が挙げられ、原料入手の容易さからメトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【 0 0 7 6 】

反応溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n - ブタノール、t - ブタノール等のアルコール溶媒、トルエン、キシレン等に非水溶性炭化水素溶媒、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の水溶性炭化水素溶媒が使用可能であるが、加水分解反応では水を使用することから、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール溶媒が好ましい。

20

【 0 0 7 7 】

加水分解で使用する水の量は、原料モノマーの合計モル数に対して、3 . 0 から 5 0 . 0 当量が好ましく、3 . 0 から 1 0 . 0 当量がより好ましい。

【 0 0 7 8 】

加水分解、縮重合で使用する触媒は、酸性触媒、塩基性触媒どちらも使用することができるが、塩基性触媒では、縮重合が進行し高分子量化が進むため、酸性触媒が好ましい。酸性触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、マロン酸、こはく酸、クエン酸等のカルボン酸、p - トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン化合物のような強酸が好ましい。

【 0 0 7 9 】

30

塩基性触媒を使用する場合は、テトラメチルアンモニウムハイドライドやテトラエチルアンモニウムハイドライド等のアンモニウム塩を使用することが好ましい。

【 0 0 8 0 】

本発明のシリコーン共重合体は、重量平均分子量(ポリスチレン換算)が 5 0 0 から 1 0 , 0 0 0 の範囲にある低分子量のものである。また、分散度は、1 . 0 から 1 0 . 0 の範囲にあるものが好ましく、1 . 0 から 2 . 0 の分散度が小さいものが最も好ましい。特に強酸性条件では得られたシリコーン共重合体が低分子量で、低分散になるため、特に好ましい。

【 0 0 8 1 】

加水分解反応、縮重合反応で得られた反応液をトルエン、酢酸エチル等の非プロトン性溶媒で抽出して水で洗浄後、油層中の溶媒を留去すれば目的のシリコーン共重合体を合成することができる。

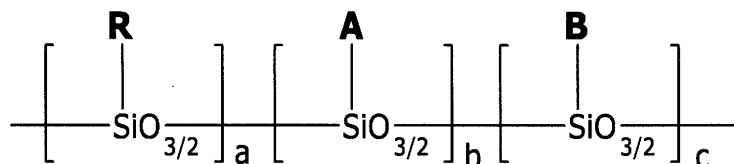
40

【 0 0 8 2 】

本発明では、下記一般式

【 0 0 8 3 】

【化 2 1】



【0084】

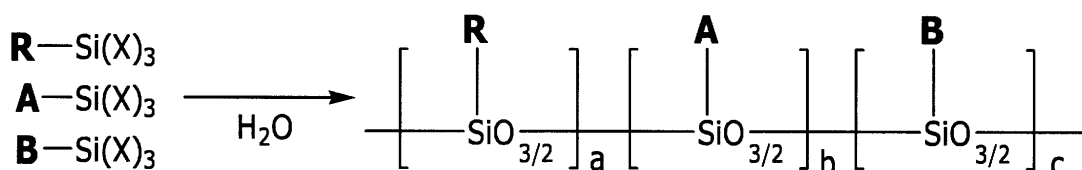
(式中、Rは環状スルフィド基、Aは芳香族炭化水素基、Bは芳香族を含まない炭化水素基を示す。a、b、cはモル%を示し、aは1～50モル%、bは1～50モル%、cは20～98%、但しb+cは21以上でa+b+c=100を示す)

10

で示されるシリコン共重合体を製造する場合、例えば、下記で示される合成法で合成することができる。

【0085】

【化 2 2】



20

【0086】

(式中、Rは環状スルフィド基、Aは芳香族炭化水素基、Bは芳香族を含まない炭化水素基を示す。a、b、cはモル%を示し、aは1～50モル%、bは1～50モル%、cは20～98%、但しb+cは21以上でa+b+c=100を示す。Xは塩素またはアルコキシ基を示し、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピル基、イソプロピル基を示す)

ここで、Xは、塩素またはアルコキシ基を示すが、アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソプロピルオキシ基等が挙げられ、原料入手の容易さから、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

30

【0087】

このようにして硫黄官能基を有するシリコン共重合体を合成することができ、200nm以下の露光波長で屈折率を向上させた新規な硫黄官能基を有するシリコン共重合体が提供される。また、本発明のシリコン共重合体には、硫黄官能基を有しており、硬化剤と反応させることによりシロキサン膜を形成することができることから、塗料、接着剤用途に展開することができる。

【実施例】

【0088】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明する。

【0089】

以下の実施例において、測定には下記装置を使用し、原料は試薬メーカーから購入した一般的な試薬を用いた。

40

【0090】

測定装置

NMR測定・・・日本電子製400MHz NMR測定器

IR測定・・・島津製IR Prestige-21

GPC測定・・・東ソー製HLC-8220

屈折率測定・・・J.A.WOOLLAM社製 屈折率測定装置Wvase 32

参考例 1

3-メルカプトプロピルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシ

50

ルセスキオキサン共重合体（モル組成比 20 : 10 : 70）の合成

攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた 1 L 4 口フラスコに、水 47.8 g と 35 % 塩酸 4.4 g を仕込み、3 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 16.3 g（0.083 モル）とフェニルトリメトキシシラン 5.7 g（0.042 モル）とメチルトリメトキシシラン 39.7 g（0.291 モル）のトルエン 252.2 g 溶液を反応温度 10 ~ 20 で 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 2 時間熟成後に、反応溶液を GC 分析することにより原料がすべて無くなっていることを確認した。次に静置後分液を行い、油層を回収した。次いで 5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに水で洗浄し、最後にトルエン油層を回収した。

【0091】

10

その得られた油層をエバポレーターで溶媒を除去し、白色粉末である 3 -メルカプトプロピルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体（モル組成比 20 : 10 : 70）を 33.8 g 得た。得られた共重合体の GPC 分析の結果、重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）1,230、分散度（Mw / Mn：ポリスチレン換算）1.4 であった。

【0092】

得られた共重合体のスペクトルデータを下記に示す。

【0093】

赤外線吸収スペクトル（IR）データ

2840 cm^{-1} (-SH)、1030-1120 cm^{-1} (Si-O)

20

核磁気共鳴スペクトル（NMR）データ（ ^1H -NMR 溶媒：DMSO- d_6 ）

0.565-1.021ppm(bs)、1.183-2.505ppm(bs)、7.550-8.615ppm(bs)。

【0094】

参考例 2

3 -メルカプトプロピルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体（モル組成比 40 : 10 : 50）の合成

攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた 1 L 4 口フラスコに、水 47.8 g と 35 % 塩酸 4.4 g を仕込み、3 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 32.7 g（0.166 モル）とフェニルトリメトキシシラン 5.7 g（0.042 モル）とメチルトリメトキシシラン 28.3 g（0.208 モル）のトルエン 252.2 g 溶液を反応温度 10 ~ 20 で 2 時間かけて滴下し参考例 1 記載の方法で抽出しトルエン油層を回収した。

30

【0095】

その得られた油層をエバポレーターで溶媒を除去し、白色粉末である 3 -メルカプトプロピルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体（モル組成比 40 : 10 : 50）を 42.7 g 得た。得られた共重合体の GPC 分析の結果、重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）1,210、分散度（Mw / Mn：ポリスチレン換算）1.4 であった。

【0096】

得られた共重合体のスペクトルデータを下記に示す。

40

【0097】

赤外線吸収スペクトル（IR）データ

2840 cm^{-1} (-SH)、1026-1111 cm^{-1} (Si-O)

核磁気共鳴スペクトル（NMR）データ（ ^1H -NMR 溶媒：DMSO- d_6 ）

0.560-1.035ppm(bs)、1.181-2.550ppm(bs)、7.021-8.252ppm(b)。

【0098】

参考例 3

メルカプトメチルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体（モル組成比 40 : 10 : 50）の合成

攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた 200 mL 4 口フラスコに、水

50

15.7 g と 35% 塩酸 1.47 g を仕込み、メルカプトメチルトリメトキシシラン 9.50 g (0.056 モル) とフェニルトリメトキシシラン 2.80 g (0.014 モル) とメチルトリメトキシシラン 9.61 g (0.071 モル) のトルエン 32.9 g 溶液を反応温度 10 ~ 20 で 2 時間かけて滴下し参考例 1 記載の方法で抽出しトルエン油層を回収した。

【0099】

その得られた油層をエバポレーターで溶媒を除去し、無色粘性液体である 3 - メルカプトメチルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体 (モル組成比 40 : 10 : 50) を 11.7 g 得た。得られた共重合体の GPC 分析の結果、重量平均分子量 (Mw : ポリスチレン換算) 1,190、分散度 (Mw / Mn : ポリスチレン換算) 1.4 であった。

10

【0100】

得られた共重合体のスペクトルデータを下記に示す。

【0101】

赤外線吸収スペクトル (IR) データ

2565 cm⁻¹ (-SH)、1042-1271 cm⁻¹ (Si-O)

核磁気共鳴スペクトル (NMR) データ (¹H-NMR 溶媒 : DMSO-d₆)

0.561ppm(bs)、7.545-8.610ppm(bs) 。

【0102】

実施例 1

20

2 - チエニルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体 (モル組成比 40 : 10 : 50) の合成

攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた 200 mL 4 口フラスコに、水 10.8 g と 35% 塩酸 1.01 g を仕込み、2 - チエニルトリエトキシシラン 9.76 g (0.039 モル) とフェニルトリメトキシシラン 1.92 g (0.010 モル) とメチルトリメトキシシラン 6.57 g (0.048 モル) のトルエン 27.0 g 溶液を反応温度 10 ~ 20 で 2 時間かけて滴下し参考例 1 記載の方法で抽出しトルエン油層を回収した。

【0103】

その得られた油層をエバポレーターで溶媒を除去し、無色粘性液体である 3 - メルカプトメチルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体 (モル組成比 40 : 10 : 50) を 9.54 g 得た。得られた共重合体の GPC 分析の結果、重量平均分子量 (Mw : ポリスチレン換算) 1,100、分散度 (Mw / Mn : ポリスチレン換算) 1.2 であった。

30

【0104】

得られた共重合体のスペクトルデータを下記に示す。

【0105】

赤外線吸収スペクトル (IR) データ

1026-1269 cm⁻¹ (Si-O)

核磁気共鳴スペクトル (NMR) データ (¹H-NMR 溶媒 : DMSO-d₆)

0.175ppm(bs)、6.995-7.1282ppm(bs)、7.551-8.612ppm(bs) 。

40

【0106】

比較例 1

フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体 (モル組成比 10 : 90) の合成

攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた 1 L 4 口フラスコに、水 57.8 g と 35% 塩酸水溶液 5.2 g を仕込み、フェニルトリメトキシシラン 10.0 g (0.050 モル) とメチルトリメトキシシラン 61.8 g (0.454 モル) のトルエン 107.8 g 溶液を反応温度 10 ~ 20 で滴下し実施例 1 記載の方法で抽出しトルエン油層を回収した。

50

【 0 1 0 7 】

その得られた油層をエバポレーターで溶媒を除去し、白色粉末である 1 - ナフチルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体を 35.7 g 得た。GPC 分析の結果、重量平均分子量 (Mw: ポリスチレン換算) 1,900、分散度 (Mw / Mn: ポリスチレン換算) 2.0 であった。

【 0 1 0 8 】

得られた共重合体のスペクトルデータを下記に示す。

【 0 1 0 9 】

赤外線吸収スペクトル (IR) データ

1018-1196cm⁻¹ (Si-O)

核磁気共鳴スペクトル (NMR) データ (¹H-NMR 溶媒: CDCl₃)

0.135ppm(bs)、7.210-8.194ppm(b) 。

【 0 1 1 0 】

実施例 1、参考例 1 ~ 3 と比較例 1 で合成したシリコーン共重合体を PGMEA (プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート) に溶解させて 20% 溶液にした。次にシリコンウェハーにスピンコーターで塗布しオープンで 250℃ まで昇温させて 0.5 ミクロンの硬化膜を形成した。その膜の 193 nm 波長での屈折率を測定した結果を表 1 に示す。193 nm 遠紫外線の代表的な波長である。シリコーン共重合体に硫黄原子を導入することにより、屈折率を向上させることができる。

【 0 1 1 1 】

【表 1】

【表 1】

	化合物名	モル組成比(%)	屈折率
参考例 1	3-メルカプトプロピルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体	20:10:70	1.76
参考例 2	3-メルカプトプロピルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体	40:10:50	1.78
参考例 3	3-メルカプトメチルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体	40:10:50	1.78
実施例 1	2-チエニルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体	40:10:50	1.77
比較例 1	フェニルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体	10:90	1.69

【 0 1 1 2 】

表 1 から、比較例 1 の硫黄原子が入っていないシリコーン共重合体では屈折率が 1.69 であったのに対し、硫黄原子を導入した実施例 1、参考例 1 ~ 3 では屈折率が 1.75 以上に向上した。

【 0 1 1 3 】

参考例 4

3 - メルカプトプロピルシルセスキオキサン・1 - ナフチルシルセスキオキサン・メチ

ルシルセスキオキサン共重合体（モル組成比 20 : 50 : 30）

攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた 1 L 4 つ口フラスコに、水 22.8 g と 35 % 塩酸 2.1 g を仕込み、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン 7.8 g（0.040 モル）と 1 - ナフチルトリメトキシシラン 24.6 g（0.099 モル）とメチルトリメトキシシラン 8.1 g（0.059 モル）のトルエン 61.3 g 溶液を反応温度 10 ~ 20 で 2 時間かけて滴下し参考例 1 記載の方法で抽出しトルエン油層を回収した。

【0114】

その得られた油層をエバポレーターで溶媒を除去し、白色粉末である 3 - メルカプトプロピルシルセスキオキサン・1 - ナフチルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体（モル組成比 20 : 50 : 30）を 30.3 g 得た。得られた共重合体の GPC 分析の結果、重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）750、分散度（Mw / Mn：ポリスチレン換算）1.2 であった。

10

【0115】

得られた共重合体のスペクトルデータを下記に示す。

【0116】

赤外線吸収スペクトル（IR）データ

2845 cm^{-1} (-SH)、3055、1504 cm^{-1} (ナフタレン)、1028-1115 cm^{-1} (Si-O)

核磁気共鳴スペクトル（NMR）データ（ ^1H -NMR 溶媒：DMSO- d_6 ）

0.561-1.025ppm(bs)、1.183-2.500ppm(bs)、6.697-8.315ppm(bs)。

20

【0117】

比較例 2

1 - ナフチルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体（モル組成比 50 : 50）の合成

攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた 3 L 4 つ口フラスコに、水 265.8 g と 35 % 塩酸水溶液 24.9 g を仕込み、1 - ナフチルトリメトキシシラン 297.0 g（1.196 モル）とメチルトリメトキシシラン 162.9 g（1.196 モル）のトルエン 689.9 g 溶液を反応温度 10 ~ 20 で滴下し実施例 1 記載の方法で抽出しトルエン油層を回収した。

【0118】

その得られた油層をエバポレーターで溶媒を除去し、白色粉末である 1 - ナフチルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体を 320.0 g 得た。GPC 分析の結果、重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）820、分散度（Mw / Mn：ポリスチレン換算）1.2 であった。

30

【0119】

得られた共重合体のスペクトルデータを下記に示す。

【0120】

赤外線吸収スペクトル（IR）データ

3055、1504 cm^{-1} (ナフタレン)、1026-1111 cm^{-1} (Si-O)

核磁気共鳴スペクトル（NMR）データ（ ^1H -NMR 溶媒： CDCl_3 ）

0.182ppm(bs)、7.021-8.252ppm(b)

40

実施例 5 と比較例 2 で合成したナフタレン骨格を有するシリコン共重合体を PGMEA（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）に溶解させて 20 % 溶液にした。次にシリコンウェハーにスピンコーターで塗布しオーブンで 250 まで昇温させて 0.5 ミクロンの硬化膜を形成した。その膜の 193 nm 波長での屈折率を測定した結果を表 2 に示す。193 nm 遠紫外線の代表的な波長である。

【0121】

【表 2】

【表 2】

	化合物名	モル組成比(%)	屈折率
参考例4	3-メルカプトプロピルシルセスキオキサン・1-ナフチルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体	20:50:30	1.57
比較例2	1-ナフチルシルセスキオキサン・メチルシルセスキオキサン共重合体	50:50	1.50

10

【0122】

比較例2のナフタレン骨格を有するシリコーン共重合体では、屈折率が1.50であったのに対し、硫黄原子を導入した参考例4のシリコーン共重合体では屈折率が1.57に向上した。シリコーン共重合体に硫黄原子を導入することにより、屈折率を向上させることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 3 0 6 1 7 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 7 3 5 9 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 3 4 2 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 1 3 2 4 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2