

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006 年10 月12 日 (12.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2006/107029 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08G 77/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307057
- (22) 国際出願日: 2006 年4 月3 日 (03.04.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-107535 2005 年4 月4 日 (04.04.2005) JP  
特願2006-074767 2006 年3 月17 日 (17.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京  
応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸  
子150番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 健  
(NISHIKAWA, Takeshi) [JP/JP]; 〒5240041 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 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之 (SHOBAYASHI, Masayuki); 〒  
1700013 東京都豊島区東池袋1丁目25番8号 タ  
カセビル本館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILICONE COPOLYMER HAVING CONDENSED POLYCYCLIC HYDROCARBON GROUP

(54) 発明の名称: 縮合多環式炭化水素基を有するシリコン共重合体

(57) Abstract: Provided is a novel silicone copolymer which exhibits high absorption even in a far-ultraviolet region of 200 nm or more, and also is soluble in an alkaline reagent since it has a phenolic hydroxyl group. The silicone copolymer comprises a silsesquioxane having a phenol unit and comprises a silsesquioxane having a condensed polycyclic hydrocarbon.

(57) 要約: 200nmで以上の遠紫外線領域でも吸収が高く、かつフェノール性水酸基を有することによりアルカリ可溶性新規シリコン共重合体を提供する。フェノール単位を有するシルセスキオキサンと縮合多環式炭化水素基を有するシルセスキオキサンを含むシリコン共重合体を提供する。



WO 2006/107029 A1

## 明 細 書

### 縮合多環式炭化水素基を有するシリコーン共重合体

#### 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縮合多環式炭化水素基を有する新規シリコーン共重合体に関するものである。

#### 背景技術

- [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。その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。

その中で、フェノール性水酸基をもつポリオルガノシルセスキオキサンを用いて微細加工に使用する例は多く報告されており、フェノール性水酸基を有することによりアルカリ水溶液に可溶であることが特徴である(特許文献1参照)。

- [0003] 一方、微細パターンを作成するために、中間層を設ける三層レジストプロセスも考案されており、特に最近では、フェノール性水酸基をもつラダー型シリコーン共重合体を反射防止膜に用いる例も報告されている。その報告では、特に微細加工で用いられるArFレーザーで反射防止膜を形成している(特許文献2参照)。

しかしながら、フェノール性水酸基をもつポリシルセスキオキサンは、KrF露光のような248nmの遠紫外線吸収波長では、光透過性が高く、反射防止膜を形成することはできない。よって、フェノール性水酸基を有しアルカリに可溶である上、さらに200nm以上の紫外線吸収部に吸収があるシロキサン材料の提供が求められていた。

特許文献1:特開平08-334900号公報

特許文献2:特開2004-341479号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明は、200nm以上の紫外線吸収部にも吸収を高くするため縮合多環式炭化水素基を導入し、かつアルカリ水溶液にも可溶なフェノール性水酸基を有するシリコ

ーン共重合体を提供することを目的としてなされたものである。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、KrF (248nm) のような遠紫外線露光波長でも光を吸収し、かつフェノール性水酸基を有するシリコーン共重合体について、種々検討を重ねた結果、特定の組成をもつシリコーン共重合体では、例えばKrF (248nm) のような200nm以上遠紫外線露光波長で吸収があり、かつフェノール性水酸基を有することにより微細加工に使用される材料として好適な新規材料を見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

[0006] すなわち、本発明は、フェノール単位を有するシルセスキオキサンと縮合多環式炭化水素基を有するシルセスキオキサンを含むシリコーン共重合体を提供することである。

### 発明の効果

[0007] 本発明により、縮合多環式炭化水素基をもつため200nm以上の遠紫外線領域でも吸収が高く、かつフェノール性水酸基を有することによりアルカリ可溶なシリコーン共重合体が提供される。

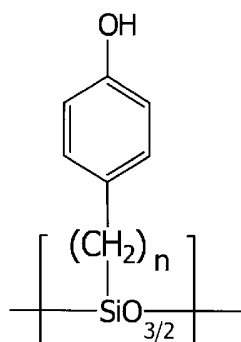
本発明に係るシリコーン共重合体は、例えば248nm露光波長のような200nm以上の遠紫外線領域で光を吸収し反射防止膜的な役割を果たすため、微細加工プロセスに導入することができる。また、フェノール性水酸基を反応ポイントにして、様々な置換基を導入することができることから、塗料、接着剤等にも応用することができる。

### 発明を実施するための形態

[0008] 本発明は、フェノール単位を有するシルセスキオキサンと縮合多環式炭化水素基を有するシルセスキオキサンを含むシリコーン共重合体である。

[0009] 本発明のシリコーン共重合体は、好ましくは、フェノール単位を有するシルセスキオキサンと縮合多環式炭化水素基を有するシルセスキオキサンを含むシリコーン共重合体は、下記一般式

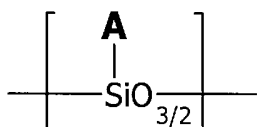
[化1]



(式中、nは0～10を示す)

で示されるフェノール単位を有するシルセスキオキサン単位と下記一般式

[化2]

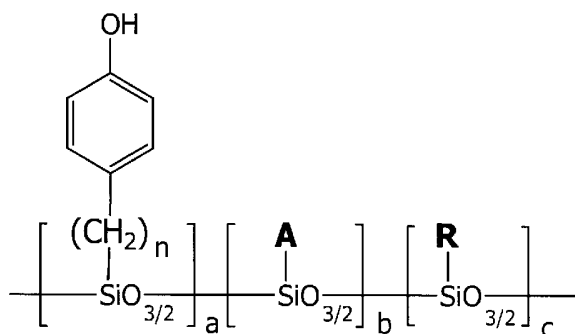


(Aは縮合多環式炭化水素基)

で示されるシルセスキオキサン単位を含む骨格を有するシリコーン共重合体であり、

より好ましくは、下記一般式

[化3]



(式中、nは0～10を示し、Aは縮合多環式炭化水素基、Rは有機基を示す。a、b、cはモル%を示し、a、bは1～99モル%、cは0モル%でも良く、 $a+b+c=100$ を満たす)

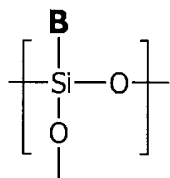
で示される繰り返し単位を有するものである。

[0010] 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500～100000の範囲にあるものが好ましく、1000～10000の範囲にあるものが最も好ましい。分散度は1.0～10.0の範囲にあるものが好ましく、1.2～5.0の範囲にあるもの

が最も好ましい。

また、本発明のシリコーン共重合体は、好ましくは、下記一般式

[化4]

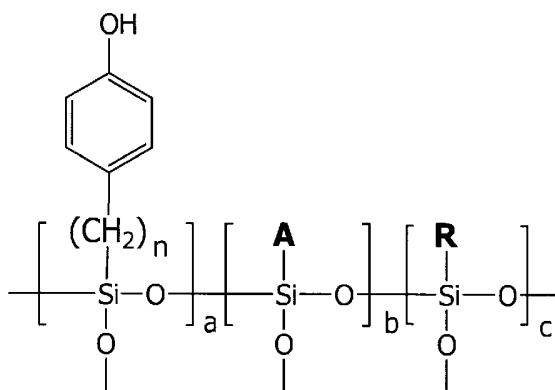


(ここでのBは一般的な有機基を示す)

で示す各ケイ素原子に3個の酸素原子と結合し、各酸素原子が2個のケイ素原子に結合している。

[0011] 本発明のシリコーン共重合体は下記一般式

[化5]

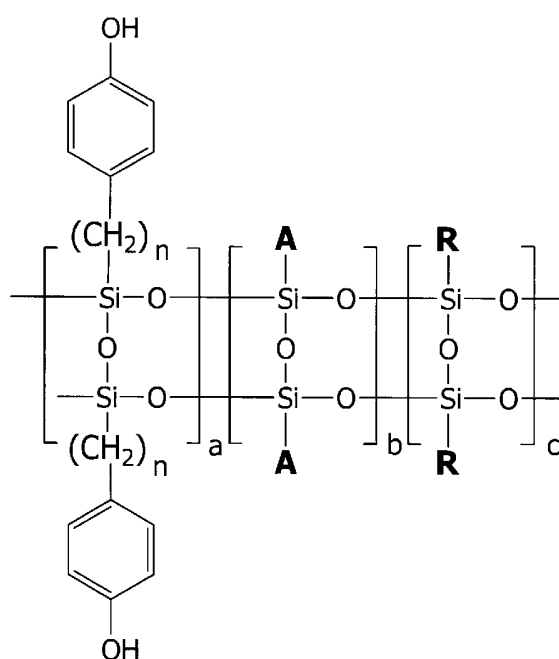


(式中、nは0～10を示し、Aは縮合多環式炭化水素基、Rは有機基を示す。a、b、cはモル%を示し、a、bは1～99モル%、cは0モル%でも良く、a+b+c=100を満たす)

に示す構造式で示すこともできる。

[0012] また、本発明のシリコーン共重合体は、下記一般式

[化6]

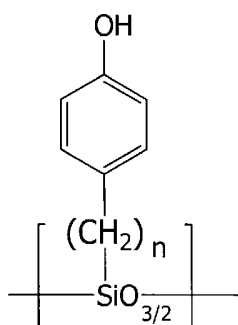


(式中、 $n$ は0～10を示し、 $A$ は縮合多環式炭化水素基、 $R$ は有機基を示す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ はモル%を示し、 $a$ 、 $b$ は1～99モル%、 $c$ は0モル%でも良く、 $a+b+c=100$ を満たす)

で示されるラダー型シリコーン共重合体でも良い。

[0013] ここで、下記一般式

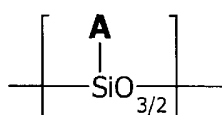
[化7]



の $n$ は0～10の整数を示すが、原料の入手から考えると $n$ は0～5が好ましく、合成上の容易さを考慮すると $n$ が0～3がより好ましい。

[0014] 下記一般式

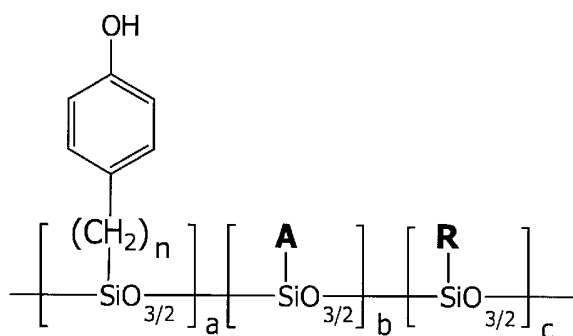
[化8]



の繰り返し単位中、Aで示される縮合多環式炭化水素基は、2個以上のベンゼン環が縮合している炭化水素を示し、好ましい例としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ペンタセン、ヘキサセン、トリフェニレン、ピレン、ピセン等が挙げられる。また、ベンゼン環以外の骨格を有するペンタレン、インデン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、アセナフチレン等も縮合多環式炭化水素基であり好ましい例として挙げられる。フェノール性水酸基の特性を活かし、アルカリ可溶性ポリシルセスキオキサンにするためには、立体的に嵩高い縮合多環式炭化水素基よりも立体的に小さいものがより好まれることから、より好ましい例として、ペンタレン、インデン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等のベンゼン環単位が3つ以下の縮合多環式炭化水素基である。

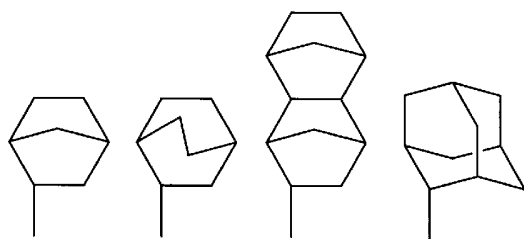
[0015] 下記一般式

[化9]



の繰り返し単位中、Rで示される有機基としては、特に選ばないが、炭素数1～20の直鎖状、分枝状または環状の1価炭化水素基が好ましく、架橋炭化水素基でも良い。好ましい例として、炭素数1～20の直鎖状飽和炭化水素基メチル基、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基が挙げられる。分枝状炭化水素基としては、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。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、シクロヘプチル基等の環状炭化水素基が挙げられる。また、架橋環状炭化水素基として、下記構造式の架橋炭化水素基等が挙げられる。

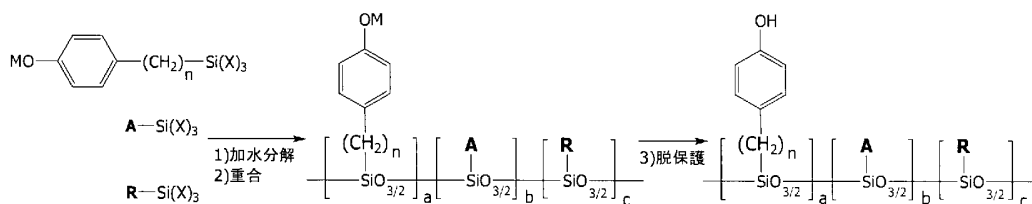
[化10]



[0016] 本発明のシリコン共重合体を製造する場合は、フェノール部位を保護したシリコンモノマーと縮合多環式炭化水素基を有するシリコンモノマーを加水分解して重合を行い、フェノール部位を保護したシロキサンポリマを製造し、最後にフェノール部位の保護部分を脱保護することにより製造することができる。

[0017] 本発明のシリコン共重合体を製造する場合は、好ましくは下記で示される合成法で製造することができる。

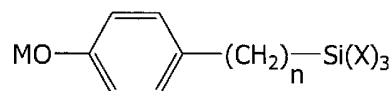
[化11]



(式中、 $n$ は0～10を示し、 $A$ は縮合多環式炭化水素基、 $R$ は有機基を示す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ はモル%を示し、 $a$ 、 $b$ は1～99モル%、 $c$ は0モル%でも良く、 $a+b+c=100$ を満たす。 $M$ は炭素数1～5の炭化水素基を示し、カルボニル基を有していても良い。 $X$ は加水分解性基を示す。)

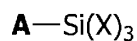
[0018] すなわち、下記構造式

[化12]



に示すフェノール性水酸基を保護したトリクロロシランモノマーあるいはトリアルコキシシランモノマーと下記構造式

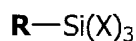
[化13]



( $A$ は縮合多環式炭化水素基)

で示されるトリクロロシランモノマーあるいはトリアルコキシシランモノマーと下記構造式

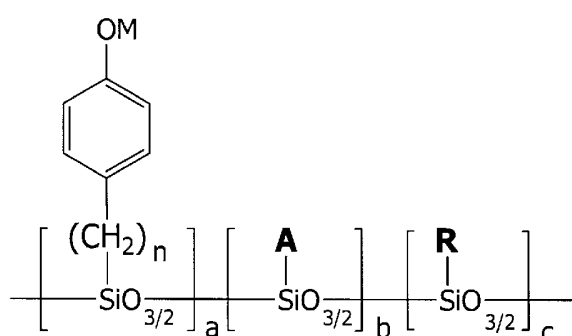
[化14]



(Rは有機基)

を加水分解後、重合することにより高分子化し、下記構造式

[化15]



(式中、nは0～10を示し、Aは縮合多環式炭化水素基、Rは有機基を示す。a、b、cはモル%を示し、a、bは1～99モル%、cは0モル%でも良く、a+b+c=100を満たす。Mは炭素数1～5の炭化水素基を示す)

のシリコーン共重合体を合成することができる。

[0019] ここで、Mはフェノール性水酸基を保護した保護基を示し、好ましい例として炭素数1～5の炭化水素基であるメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、iso-プロピル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等の炭化水素基が挙げられ、アセチル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基などのカルボニル基を有する場合でも良い。また、原料入手の容易さからメチル基、エチル基、tert-ブチル基が特に好ましく、カルボニル基を有する場合には原料入手の容易さからアセチル基が特に好ましい。

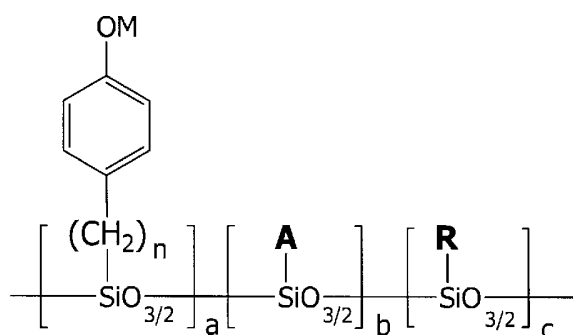
[0020] また、Xは加水分解性基を示し、ハロゲンもしくは炭素数1～5の直鎖状もしくは分枝状のアルコキシ基を示す。

この加水分解例として、使用するシランモノマーが共にトリクロロシランモノマーの場合は、炭酸水素ナトリウム水溶液のような中性に近い条件で容易に加水分解できる。

また、トリアルコキシシランモノマーを使用する場合は、強塩基条件では3次元化したポリマになりやすいため、塩酸やリン酸水溶液のような酸性条件もしくはアミンを用いた弱塩基性条件で行うほうが好ましい。

[0021] 次に加水分解で回収した油層を200℃まで加熱することにより、フェノール性水酸基が保護基Mで保護された下記化合物

[化16]

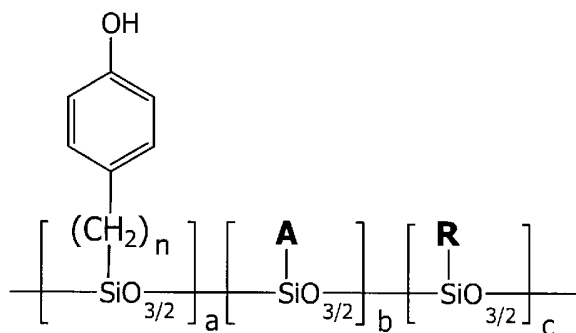


(式中、nは0～10を示し、Aは縮合多環式炭化水素基、Rは有機基を示す。a、b、cはモル%を示し、a、bは1～99モル%、cは0モル%でも良く、a+b+c=100を満たす。Mは炭素数1～5の炭化水素基を示す)

を得ることができる。この上記シリコン共重合体の重量平均分子量(ポリスチレン換算)が1000～100000の範囲にあるものが好ましく、2000～30000の範囲にあるものが最も好ましい。分散度は1.0～10.0の範囲にあるものが好ましく、1.5～5.0の範囲にあるものが最も好ましい。

[0022] 次に、シリコン共重合体のフェノール性水酸基を保護基Mで保護した部位を脱保護して目的の水酸基を有する下記化合物

[化17]



(式中、 $n$ は0～10を示し、 $A$ は縮合多環式炭化水素基、 $R$ は有機基を示す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ はモル%を示し、 $a$ 、 $b$ は1～99モル%、 $c$ は0モル%でも良く、 $a+b+c=100$ を満たす)

のシリコーン共重合体を得ることができる。この脱保護条件例として、酸性条件下が好ましく、トリメチルシリルヨードのような脱保護試薬を使用することで容易に脱保護反応することができる。次いで水で加水分解することによりシリコーン共重合体を得ることができる。このトリメチルシリルヨードの代わりにトリメチルシリルクロライドとヨウ化ナトリウムを使用してもかまわない。アルカリ条件では $Si-O$ の結合が切断される可能性があるため避けるべきである。この脱保護反応の溶媒はアセトニトリルやクロロホルム等が使われるが、フェノール部位を保護されたシリコーン共重合体の溶解性により使い分ける。

[0023] このように脱保護することにより水酸基をもつシリコーン共重合体を合成することができる。

このシリコーン共重合体は、200nm以上の遠紫外線露光波長では光に吸収があり、248nmの波長で透過率は80%以下のものが好ましいが、反射防止膜用途で使用するためには248nmの波長で透過率50%以下のものがより好ましく、さらに20%以下のものがさらに好ましい。

[0024] 本発明により、縮合多環式炭化水素基をもつため200nm以上の紫外線領域でも吸収が高く、かつフェノール性水酸基を有することによりアルカリ可溶なシリコーン共重合体が提供される。

本発明シリコーン共重合体は、縮合多環式炭化水素基を有しており、200nm以上の紫外線領域でも吸収し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。また、フェノール性水酸基を反応ポイントにして、様々な置換基を導入することができることから、塗料、接着剤等にも応用できるが、その応用範囲が、これらに限られるものではない。

## 実施例

[0025] 以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

[0026] 測定には下記装置を使用し、原料は一般的な試薬メーカーから購入した。

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

UV測定・・・島津製UV-2400PC ( $2 \times 10^{-4}$  mol/lのエタノール溶液を調整し、光路長10mmの角形石英セルに入れ25℃で50Wハロゲンランプを使用して測定した)。

[0027] [実施例1]

p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・9-フェナントレニルシルセスキオキサン共重合体 (n=1, a=70mol%, b=30mol%, c=0mol%, A=9-フェナントレニル) 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500mL4つ口フラスコに、水117g仕込み、p-メトキシベンジルトリクロロシラン45.2g (0.187モル) と9-フェナントレニルトリメトキシシラン23.9g (0.080モル) のトルエン117g溶液を反応温度10～20℃で滴下した。滴下終了後、同温度で2時間熟成後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、トルエン油層を回収した。

[0028] 次にそのトルエン溶液を攪拌機、蒸留塔、冷却器及び温度計を備えた1L4つ口フラスコに移し、オイルバスに入れ、徐々に加熱し、トルエンを留去した。トルエン留去後にさらに温度を上げ、200℃で2時間熟成し、GPC分析により、重量平均分子量 (Mw:ポリスチレン換算) 3000、分散度 (Mw/Mn:ポリスチレン換算) 1.4のp-メトキシベンジルシルセスキオキサン・9-フェナントレニルシルセスキオキサン共重合体46.5g合成した。

[0029] NMRにより構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.82–2.40 (bs,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.30–3.70 (bs,  $-\text{OCH}_3$ ), 6.10–7.70 (m, ベンゼン環)

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1018–1196 (Si–O)

[0030] 次に、攪拌機、環流冷却器、滴下ろう斗及び温度計を備えた500mL4つ口フラスコに、アセトニトリル215gを仕込み、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン・9-フェナントレニルシルセスキオキサン共重合体40.2gとヨウ化ナトリウム66.8g(0.445モル)とトリメチルクロシラン48.4g(0.445モル)を順次加え、65～70℃で24時間還流した。還流後、水71.7gを滴下し、65～70℃で6時間還流後に冷却し、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離ヨウ素を還元した後、15%食塩水で2回洗浄し、油層を回収した。さらに、油層を水に落として結晶を回収し、その結晶を乾燥し、GPC分析により、重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)2500、分散度(Mw/Mn:ポリスチレン換算)1.3のp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・1-ナフチルシルセスキオキサン共重合体43.2g合成した。

[0031] NMRとIR分析により構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta(\text{ppm}) = 0.82-2.40(\text{bs}, -\text{CH}_2-), 6.10-7.70(\text{m}, \text{ベンゼン環}), 8.80-9.10(\text{bs}, -\text{OH})$

$\text{IR}(\text{KBr}): \nu(\text{cm}^{-1}) = 3340(-\text{OH}), 993-1251(\text{Si}-\text{O})$

[0032] [実施例2]

p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・1-ナフチルシルセスキオキサン共重合体(n=1, a=70mol%, b=30mol%, c=0mol%, A=ナフチル)の合成

実施例1の9-フェナントレニルトリメトキシシランを1-ナフチルトリメトキシシラン20.9gに変えた以外は、実施例1と同条件で合成し、GPC分析により、重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)2500、分散度(Mw/Mn:ポリスチレン換算)1.3のp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・1-ナフチルシルセスキオキサン共重合体を合成した。

[0033] NMRとIR分析により構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta(\text{ppm}) = 0.85-2.40(\text{bs}, -\text{CH}_2-), 6.20-8.20(\text{m}, \text{ベンゼン環}), 8.80-9.10(\text{bs}, -\text{OH})$

$\text{IR}(\text{KBr}): \nu(\text{cm}^{-1}) = 3335(-\text{OH}), 993-1251(\text{Si}-\text{O})$

[0034] [実施例3]

p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・1-アントラセニルシルセスキオキサン

共重合体 ( $n=1$ ,  $a=70\text{mol}\%$ ,  $b=30\text{mol}\%$ ,  $c=0\text{mol}\%$ ,  $A=\text{アントラセニル}$ ) の合成

実施例1の9-フェナントレニルトリメトキシシランを1-アントラセニルトリメトキシシラン20.9gに変えた以外は、実施例1と同条件で合成し、GPC分析により、重量平均分子量 ( $M_w$ :ポリスチレン換算) 2300、分散度 ( $M_w/M_n$ :ポリスチレン換算) 1.4のp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・1-アントラセニルシルセスキオキサン共重合体を合成した。

[0035] NMRとIR分析により構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.85–2.40 (bs,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.20–8.20 (m, ベンゼン環), 8.65–9.25 (bs,  $-\text{OH}$ )

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3338 ( $-\text{OH}$ ), 995–1250 (Si–O)

[0036] [実施例4]

p-ヒドロキシフェネチルシルセスキオキサン・9-フェナントレニルシルセスキオキサン共重合体 ( $n=1$ ,  $a=70\text{mol}\%$ ,  $b=30\text{mol}\%$ ,  $c=0\text{mol}\%$ ,  $A=\text{ナフチル}$ ) の合成

実施例1のp-メトキシベンジルトリクロシランをp-アセトキシフェネチルトリクロシラン22.8gに変えた以外は、実施例1と同条件で合成し、GPC分析により、重量平均分子量 ( $M_w$ :ポリスチレン換算) 2000、分散度 ( $M_w/M_n$ :ポリスチレン換算) 1.2のp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・1-ナフチルシルセスキオキサン共重合体を合成した。

[0037] NMRとIR分析により構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.82–2.45 (bs,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.20–8.20 (m, ベンゼン環), 8.80–9.10 (bs,  $-\text{OH}$ )

IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3335 ( $-\text{OH}$ ), 990–1250 (Si–O)

[0038] [参考例1]

p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン重合体 ( $n=1$ ,  $a=100\text{mol}\%$ ,  $b=0\text{mol}\%$ ,  $c=0\text{mol}\%$ ) の合成

実施例1の1-ナフチルトリクロシランを使用しない以外は実施例1と同条件で合

成し、GPC分析により、重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)4500、分散度(Mw/Mn:ポリスチレン換算)1.5のp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン重合体を合成した。

[0039] NMRとIR分析により構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta(\text{ppm}) = 0.82-2.40(\text{bs}, -\text{CH}_2-), 6.10-7.70(\text{m}, \text{ベンゼン環}), 8.80-9.10(\text{bs}, -\text{OH})$

$\text{IR}(\text{KBr}): \nu(\text{cm}^{-1}) = 3340(-\text{OH}), 993-1251(\text{Si}-\text{O})$

[0040] [参考例2]

p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン共重合体(n=1、a=70mol%、b=30mol%、c=0mol%、A=フェニル)の合成

実施例1の1-ナフチルトリクロロシランをフェニルトリクロロシラン16.9gに変更した以外は実施例1と同条件で合成し、GPC分析により、重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)8000、分散度(Mw/Mn:ポリスチレン換算)1.8のp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン共重合体を合成した。

[0041] NMRとIR分析により構造を確認した。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta(\text{ppm}) = 0.82-2.40(\text{bs}, -\text{CH}_2-), 6.10-7.70(\text{m}, \text{ベンゼン環}), 8.80-9.10(\text{bs}, -\text{OH})$

$\text{IR}(\text{KBr}): \nu(\text{cm}^{-1}) = 3340(-\text{OH}), 993-1251(\text{Si}-\text{O})$

[0042] それぞれ合成したシリコーン共重合体をエタノールに溶解したときのUV測定結果(透過率)を次表に示す。248nmは遠紫外線の代表的な波長である。

[表1]

|       | 化合物名                                             | 組成比<br>(a:b:c) | 365nm での<br>透過率 (%) | 248nm での<br>透過率 (%) |
|-------|--------------------------------------------------|----------------|---------------------|---------------------|
| 実施例 1 | p-メトキシベンジールシルセスキオキサン・<br>9-フェナントレンシルセスキオキサン共重合体  | 70:30:0        | 92.3                | 0.4                 |
| 実施例 2 | p-ヒドロキシベンジールシルセスキオキサン・<br>1-ナフチルシルセスキオキサン共重合体    | 70:30:0        | 95.0                | 15.0                |
| 実施例 3 | p-ヒドロキシベンジールシルセスキオキサン・<br>1-アントラセニルシルセスキオキサン共重合体 | 70:30:0        | 92.0                | 0.5                 |
| 実施例 4 | p-ヒドロキシフェネチルシルセスキオキサン・<br>9-フェナントレンシルセスキオキサン共重合体 | 70:30:0        | 92.5                | 0.8                 |
| 参考例 1 | p-ヒドロキシベンジールシルセスキオキサン重合体                         | 100:0:0        | 99.9                | 92.0                |
| 参考例 2 | p-ヒドロキシベンジールシルセスキオキサン・<br>フェニルシルセスキオキサン共重合体      | 70:30:0        | 99.5                | 92.3                |

( $2 \times 10^{-4}$  mol/l エタノール溶液 (25°C) で測定)

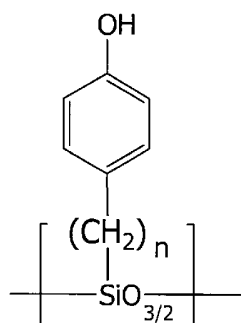
このように、縮合多環式炭化水素基を導入することにより、248nm波長でも透過率が小さいシリコーン共重合体を得られた。

## 請求の範囲

[1] フェノール単位を有するシルセスキオキサンと縮合多環式炭化水素基を有するシルセスキオキサンを含むシリコン共重合体。

[2] 下記一般式

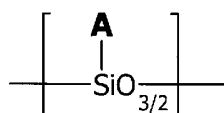
[化1]



(式中、nは0～10を示す)

で示されるフェノール単位を有するシルセスキオキサン単位と下記一般式

[化2]

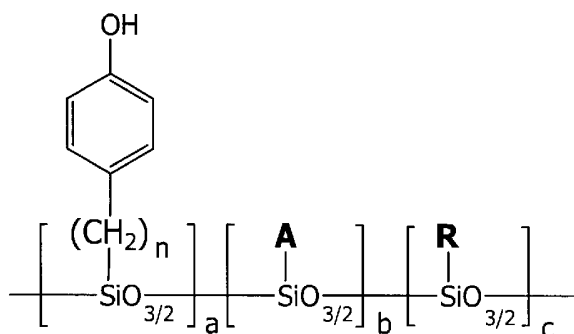


(Aは縮合多環式炭化水素基)

で示されるシルセスキオキサン単位を含む骨格を有する請求項1記載のシリコン共重合体。

[3] 下記一般式

[化3]



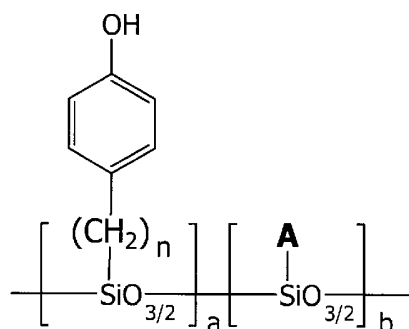
(式中、nは0～10を示し、Aは縮合多環式炭化水素基、Rは有機基を示す。a、b、c

はモル%を示し、a、bは1～99モル%、cは0モル%でも良く、 $a+b+c=100$ を満たす)

で示される繰り返し単位をもつ請求項1または2記載のシリコン共重合体。

[4] 下記一般式

[化4]

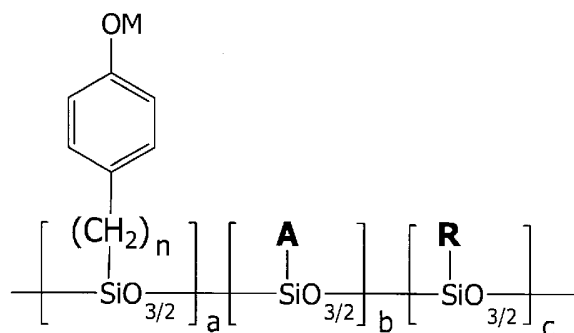


(式中、nは0～10を示し、Aは縮合多環式炭化水素基を示す。a、bはモル%を示し、a、bは1～99モル%、 $a+b=100$ を満たす)

で示される繰り返し単位をもつ請求項1から3記載のシリコン共重合体。

[5] 下記一般式

[化5]



(式中、nは0～10を示し、Aは縮合多環式炭化水素基、Rは有機基を示す。a、b、cはモル%を示し、a、bは1～99モル%、cは0モル%でも良く、 $a+b+c=100$ を満たす。Mは炭素数1～5の炭化水素基を示し、カルボニル基を有していても良い)

で示される繰り返し単位を有するシリコン共重合体を、脱保護することの特徴とする請求項1から4記載のシリコン共重合体の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307057

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C08G77/14** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G77/00-77/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2006 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2006 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2006 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 03/089992 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.),<br>30 October, 2003 (30.10.03),<br>Description; pages 5 to 6<br>& JP 2005-523474 A    | 1-5                   |
| X         | WO 2004/007192 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.),<br>22 January, 2004 (22.01.04),<br>Description; pages 5 to 7<br>& JP 2005-520354 A   | 1-5                   |
| P, X      | JP 2006-84799 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>30 March, 2006 (30.03.06),<br>Claims 1 to 12; Par. Nos. [0014], [0016]<br>& WO 2006/030641 A1 | 1-5                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
30 May, 2006 (30.05.06)

Date of mailing of the international search report  
06 June, 2006 (06.06.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2004-341479 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>02 December, 2004 (02.12.04),<br>Claim 1 to 9<br>& WO 2004/051376 A1               | 1-5                   |
| A         | JP 2004-536210 A (Dow Corning Corp.),<br>02 December, 2004 (02.12.04),<br>Claims 1 to 20<br>& WO 03/011944 A2                        | 1-5                   |
| A         | JP 2003-20335 A (JSR Corp.),<br>24 January, 2003 (24.01.03),<br>Claims 1 to 7<br>& WO 02/090423 A1                                   | 1-5                   |
| A         | JP 2002-55452 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>20 February, 2002 (20.02.02),<br>Par. Nos. [0019] to [0027]<br>& US 2002/0025495 A1 | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G77/14 (2006. 01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G77/00-77/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 6 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 6 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

W P I / L  
C A S O N L I N E

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                         | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X               | W O 0 3 / 0 8 9 9 9 2 A 1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 2 0 0 3 . 1 0 . 3 0 , 明細書第5~6頁<br>& J P 2 0 0 5 - 5 2 3 4 7 4 A   | 1-5              |
| X               | W O 2 0 0 4 / 0 0 7 1 9 2 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 2 0 0 4 . 0 1 . 2 2 , 明細書第5~7頁<br>& J P 2 0 0 5 - 5 2 0 3 5 4 A | 1-5              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 5 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                |                  |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                              | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| P X                   | J P 2 0 0 6 - 8 4 7 9 9 A (東京応化工業株式会社)<br>2 0 0 6 . 0 3 . 3 0 , 請求項1~12, 段落[0014], 段落[0016]<br>& W O 2 0 0 6 / 0 3 0 6 4 1 A 1 | 1-5              |
| A                     | J P 2 0 0 4 - 3 4 1 4 7 9 A (東京応化工業株式会社)<br>2 0 0 4 . 1 2 . 0 2 , 請求項1~9<br>& W O 2 0 0 4 / 0 5 1 3 7 6 A 1                    | 1-5              |
| A                     | J P 2 0 0 4 - 5 3 6 2 1 0 A (タウ・コーニング・コーポレーション)<br>2 0 0 4 . 1 2 . 0 2 , 請求項1~20 & W O 0 3 / 0 1 1 9 4 4 A 2                   | 1-5              |
| A                     | J P 2 0 0 3 - 2 0 3 3 5 A (ジェイエスアール株式会社)<br>2 0 0 3 . 0 1 . 2 4 , 請求項1~7 & W O 0 2 / 0 9 0 4 2 3 A 1                           | 1-5              |
| A                     | J P 2 0 0 2 - 5 5 4 5 2 A (東京応化工業株式会社)<br>2 0 0 2 . 0 2 . 2 0 , 段落[0019]~[0027]<br>& U S 2 0 0 2 / 0 0 2 5 4 9 5 A 1           | 1-5              |