

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5707042号
(P5707042)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G	77/06	(2006.01)	C08G	77/06
C08L	83/04	(2006.01)	C08L	83/04
C08K	5/05	(2006.01)	C08K	5/05

請求項の数 21 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-551234 (P2009-551234)
(86) (22) 出願日	平成20年2月26日 (2008.2.26)
(65) 公表番号	特表2010-519397 (P2010-519397A)
(43) 公表日	平成22年6月3日 (2010.6.3)
(86) 國際出願番号	PCT/FI2008/050092
(87) 國際公開番号	W02008/104641
(87) 國際公開日	平成20年9月4日 (2008.9.4)
審査請求日	平成23年2月17日 (2011.2.17)
(31) 優先権主張番号	60/891,832
(32) 優先日	平成19年2月27日 (2007.2.27)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	506415126 オプティチューン オサケ ユキチュア フィンランド国 90570 オウル カ イトヴァイラ 1
(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(74) 代理人	100175477 弁理士 高橋 林太郎
(74) 代理人	100144266 弁理士 鈴木 一寿
(74) 代理人	100141900 弁理士 荒川 桂子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機シロキサン重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トリアルコキシラン単量体およびテトラアルコキシラン単量体を、第一の有機溶媒と第二の有機溶媒とを含む反応媒体内で行われる加水分解工程で加水分解し、

前記加水分解単量体に重合をもたらす条件を施して有機シロキサン重合体を形成することにより、これら単量体を重合工程で重合し、

前記加水分解工程後そして前記重合工程の前に、前記第二の有機溶媒を第三の有機溶媒と交換することを備え、

前記第一の有機溶媒が、ヒドロキシル基を有する有機化合物であり、

前記第二の有機溶媒が、脂肪族および芳香族炭化水素、脂肪族または芳香族エーテル、脂肪族または芳香族エステル並びにその混合物の群から選択されることを特徴とする有機シロキサン重合体の製造方法。 10

【請求項 2】

少なくとも 50 モル% のテトラアルコキシラン単量体に由來した残基を含む有機シロキサン重合体を製造する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記加水分解工程の反応媒体が 5 ~ 95 モル% の前記ヒドロキシル基を有する有機化合物を含む請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記反応媒体が、40 ~ 75 モル% の前記第二の有機溶媒を含む請求項 1 ~ 3 のいずれ

かに記載の方法。

【請求項 5】

前記反応媒体が、1～30モル%の水を含む請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記反応媒体が、少なくとも50モル%の前記第二の有機溶媒と、最低10モル%の前記有機ヒドロキシル化合物と、最低10モル%の水とを備える請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記第二の有機溶媒が、前記加水分解单量体を溶解し得る請求項1～6のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 8】

前記有機ヒドロキシ化合物と、前記第一の有機溶媒とが互いに混和性である請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記有機ヒドロキシ化合物が、式 R^5-OH を有するアルコールであり、

R^5 が1～10の炭素原子を有する直鎖、分岐または環式のアルキルで、該アルキルを1または複数の水酸基、ハロゲン基、チオール基、カルボン酸基およびアリール基で任意に置換したものか、または、

6～12の炭素原子を有するアリール基で、該アリール基を1または複数の水酸基、ハロゲン基、チオール基、カルボン酸基およびアリール基で任意に置換したものである請求項1～8のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 10】

水を前記重合工程の前に除去する請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記加水分解工程に用いる反応媒体が、7未満のpHを有する請求項1～10のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記有機ヒドロキシ化合物が、前記单量体の加水分解および重合中の両方に存在する請求項1～11のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 13】

前記有機シロキサン重合体を回収することを備え、該重合体を反応媒体から回収する請求項1～12のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

前記有機シロキサン重合体を回収することを備え、該重合体を少なくとも20モル%の有機ヒドロキシル化合物を含む組成物に調製する請求項1～13のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

次式I：



(式中の R^1 は、独立して水素、直鎖および分枝鎖のアルキルおよびシクロアルキル、アルケニル、アルキニル、(アルキル)アクリレート、エポキシ並びにアルコキシおよび1～6の炭素環を有するアリールからなる群から選択され、各Xは、加水分解性基または炭化水素残基を示し、aは1～3の整数である)に係わる单量体を加水分解および重合することを備える請求項1～14のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 16】

次式II：



(式中の R^3 は、水素、任意に1または複数の置換基を担持するアルキル若しくはシクロアルキル、またはアルコキシを表し、各Xは、加水分解性基または炭化水素残基を示し、cは1～3の整数である)に対応する少なくとも一つの单量体を使用することを備える請

50

求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシビニルシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェナントレン - 9 - トリエトキシシラン並びにその混合物の群から選択した単量体を使用し、該単量体の少なくとも 50 モル% をテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシビニルシランおよびジメチルジエトキシシラン並びにその混合物の群から選択することを備える請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 18】

テトラアルコキシシランを単量体として使用し、当該シランのアルコキシ基が同じまたは異なり、式 - O - R⁴ を有するラジカル基の群から選択され、R⁴ が 1 ~ 10 の炭素原子を有し、ハロゲン、ヒドロキシル、ビニル、エポキシおよびアリルの群から選択した 1 または 2 の置換基を任意に示す直鎖または分枝鎖のアルキル基である請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

前記加水分解性基が、アルコキシ基である請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

前記有機ヒドロキシル化合物を第 1 、第 2 および第 3 級のアルコール群から選択する請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 21】

前記有機シロキサン重合体のケイ素含有量が、少なくとも 20 モル% である請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜用途に適した有機シロキサン重合体に関するものである。特に、本発明は、薄膜用途用の高ケイ素含有有機シロキサン重合体を製造する新規な方法および、かかる重合体を含む組成物に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス、例えば集積回路 (IC) において、様々な機構の大きさを減少させることに対する要求が常にある。この要求は、製造処理に難題をもたらす。フォトリソグラフィーは、かかる装置の製造、特に IC 中の構造を画成するパターンを作成するのに通常用いる技術の一例である。リソグラフィー法では、フォトレジスト材料の層を基板上に堆積する。該フォトレジスト層を紫外線または電子線のような輻射線に選択的に暴露し、所望の選択的暴露を生ずるための暴露ツールおよびマスクを用いる。次いで、ウェハーが次の「現像」工程に遭遇した際に、パターンがレジスト中に創出される。現像後に残るレジストの領域は、被覆される基板領域を保護するのに役立つ。レジストを除去した位置に、パターンを基板面上に転写する種々のサブトラクティブ法またはアディティブ法を施すことができる。

40

【0003】

通常、例えばスピノン用途に用いるシロキサン重合体は、有機溶媒に溶解または懸濁した適度の重合度を有する重合体、例えば約 1,000 ~ 10,000 g / モルの分子量を有するプレポリマーを含む液体組成物の形で提供される。

【0004】

重合体を製造する方法は、有機シロキサン重合体の特性、特に薄膜の製造用の重合体組成物の使用に影響を及ぼす。一般に、合成処理の失敗は、蒸着膜の品質の急激な減少につ

50

ながる。すなわち、一例を挙げると、高い二酸化ケイ素含有量の材料をトリおよびテトラアルコキシシラン単量体から製造することができる。しかしながら、これら単量体は、膜形成中、または貯蔵中でもゲル化傾向を有する高分子量重合体を直ちにもたらす。

【0005】

したがって、特に高二酸化ケイ素分の材料の合成方法を改善して高品質の薄膜を生じる有機シロキサン重合体組成物を付与する必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、有機シロキサン重合体を製造する改良された方法を提供することである。10

【0007】

更なる本発明の目的は、有機シロキサン重合体組成物を提供することである。

【0008】

本発明の第三の目的は、本発明で製造された組成物の用途および新規な組成物の使用を提供することである。

【0009】

本発明と関連して、有機シロキサン重合体の合成中、特に加水分解工程、潜在的には縮重合工程中に、シラン前駆体の反応が反応媒体として用いた溶媒によって影響されることを見出した。特に、前駆体若しくは加水分解された単量体、すなわち重合分子又はその組合せと相互作用し得る溶媒を組み込むことによって反応を制御することが可能であることを見出した。かかる溶媒の例は、水酸基を含む有機化合物である。ヒドロキシル化合物が、少なくとも50モル%が3~4個のアルコキシ基を含むシラン単量体からなるシラン前駆体の加水分解および縮重合によって得られた有機シロキサン組成物の膜形成特性に、特に有益な影響を有することを更に見出した。20

【0010】

従って、本発明は、ケイ素単量体を加水分解し、該単量体に縮重合をもたらす条件を施して重合して有機シロキサン重合体を形成し、該有機シロキサン重合体を回収する工程を備えた有機シロキサン重合体を製造する方法からなり、前記単量体の加水分解工程を、水酸基を有する有機化合物を備える反応媒体内で行う。30

【0011】

更に、水酸基を有する相当量の有機溶媒を含み、高い固形分(蒸発残渣)を示す薄膜形成組成物に有機シロキサン重合体を処方することができ、該有機シロキサン重合体が高ケイ素含有量を有することを見出した。

【0012】

より詳細には、本発明の方法は、請求項1の特徴部分で述べるものによって特徴づけられる。

【0013】

本発明に係る組成物は、請求項の特徴部分で述べるものによって特徴づけられる。

【0014】

本発明は、相当な利点を提供する。すなわち、本発明で開示した合成方法は、通常の加水分解および縮重合条件下では液相堆積技術を用いた処理が可能とはなり得ないであろう材料に終わるような、シロキサン重合体組成物を合成することを可能にする。上述の方法は、四官能および三官能シロキサン重合体前駆体の高含有量の使用を可能にする。40

【0015】

本発明の様々な応用を以下で検討する。ここで要約すると、本発明に係る塗膜(フィルム形成)組成物を、基板上に光学または電気的の薄膜コーティングを形成するか、反射防止塗膜を形成するか、リソグラフィー法における化学およびドライエッチング停止層を形成するか、有機発光デバイスにおける保護塗膜を形成するか、太陽電池の効率的な強化層を形成するのに用いることができる。更に、本発明は、光学薄膜フィルターにおける高い50

指標物質を形成するか、薄膜のエンボス、ホログラフィリソグラフィおよびナノインプリントィングによって光学回析格子および複合型薄膜回析格子を形成するのに使用することができます。

【0016】

次に、本発明を、詳細な説明および多くの実施例を用いてより詳細に検討する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

上述したように、本発明の一態様は、水酸基を含み、加水分解性単量体と相互作用し得る有機化合物を組み込むことによって、縮合により形成した重合体の化学的特徴に影響することが可能であるとの発見に基づくものである。 10

【0018】

特に好ましい一実施態様によれば、重合体中の三官能性または、好ましくは四官能性アルコキシド（アルコキシシラン）残基の含有量が少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも60モル%、特に少なくとも70モル%またはそれ以上である。これら残基は、例えばエトキシシラン、テトラメトキシシランまたはそれらの混合物のようなトリ（低級アルコキシ）シランまたはテトラ（低級アルコキシ）シランから誘導することができる。これら化合物の大部分を用いることにより、最終堆積膜の二酸化ケイ素含有量を最大にすることができる。当然、前駆体、すなわち有機官能性を有するシラン単量体を前駆体処理に使用することも可能である。

【0019】 20

一般に、シロキサン重合体組成物の合成は、二つの工程から成る。第一の合成工程（以下加水分解工程とも呼ぶ）において、前駆体分子を水および触媒、例えば塩酸または他の鉱酸または有機酸の存在下で加水分解し、第二工程（重合工程）では、該物質の分子量を縮重合によって増加する。加水分解工程に用いる水は、通常7未満、好ましくは6未満、特に5未満のpHを有する。

【0020】

この合成を、合成溶媒または溶媒混合物中で行う。

【0021】

上述のように、使用する溶媒または溶媒混合物は、合成時の加水分解および縮合反応に影響を与える。該溶媒は、それぞれ加水分解および重合反応との相互作用に対して不活性（または不活発）溶媒および活性溶媒として大体特徴づけることができる。 30

【0022】

一実施態様によれば、加水分解工程の反応媒体は、5～95モル%、好ましくは10～80モル%の水酸基含有有機化合物と、95～5モル%、好ましくは90～20モル%の水とからなる。

【0023】

加水分解工程の反応媒体は、第二の有機溶媒（ヒドロキシル基を有する有機化合物が「第一の」有機溶媒）を含むこともできる。この第二の有機溶媒は、脂肪族および芳香族炭化水素、脂肪族または芳香族エーテル、脂肪族または芳香族エステルおよびその混合物の群から選択される。 40

【0024】

好適な実施態様によれば、反応媒体は、5～90モル%、好ましくは約40～75モル%、特に約20～80モル%の第二の有機溶媒を含む。特に好ましい実施態様は、少なくとも50モル%の第二の有機溶媒、最低10モル%の有機ヒドロキシ化合物および最低10モル%の水を備える反応媒体の使用を提供する。

【0025】

通常、第二の有機溶媒は加水分解単量体を溶解することができる。

【0026】

有機ヒドロキシ化合物と第一の有機溶媒とは互いに混和性である。

【0027】 50

有機ヒドロキシ化合物は、式 R^5-OH を有するアルコールであるのが好ましく、 R^5 が 1 ~ 10 の炭素原子を有する直鎖、分岐または環式のアルキルで、該アルキルを 1 または複数の水酸基、ハロゲン基、チオール基、カルボン酸基およびアリール基で任意に置換したものか、または、

6 ~ 12 の炭素原子を有するアリール基で、該アリール基を 1 または複数の水酸基、ハロゲン基、チオール基、カルボン酸基およびアリール基で任意に置換したものである。

【0028】

特に、有機ヒドロキシ化合物は、第一級、第二級および第三級アルコールの群から選択される。典型的な例は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、t - ブタノール、アミルアルコール、並びにエタンジオール（エチレングリコール）、プロパンジオール（プロピレングリコール）およびその誘導体のような二官能性アルコール（ジオール）である。10

【0029】

水およびアルコールの混合物とすることができる、アルコールに対する水の重量比は約 5 : 95 ~ 95 : 5、好ましくは約 10 : 90 ~ 90 : 10、特に 20 : 80 ~ 80 : 20 である。

【0030】

上記に基づいた合成に適した溶媒は、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、2 - プロパノール、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、メチル - t - ブチルエーテル（MTBE）、プロピレングリコールモノメチルエチルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）およびプロピレングリコールプロピルエーテル（PnP）である。20

【0031】

第一の合成工程において、前駆体、水、触媒、合成溶媒の混合物を 0.1 ~ 24 時間、通常約 0.2 ~ 15 時間、特に約 1 ~ 5 時間還流する。その後、合成溶媒、水およびアルコールのような他の副産物を除去する。これは、蒸留によって行なう。

【0032】

アセトンのような不活性合成溶媒を加水分解中に用いる（参考例 1 参照）場合、そして中間生成物を蒸留によって完全に乾燥する、すなわち全ての溶媒、副産物および水を除去するときに、あらゆる処理溶媒に物質を溶解することは容易に可能でない。これは、通常高ケイ素含有量の組成物（反応混合物内の高濃度のテトラアルコキシラン単量体）を有する場合である。したがって、好ましい実施態様においては、溶媒交換を処理中に行なう（参考例 2 参照）。かかる溶媒交換工程では、第二の有機溶媒を該溶媒よりも高い沸点を有する第三の有機溶媒に変える。すなわち、いくつかの例を挙げると、アセトンを PGMEA、PGME または PnP に変えることができる。30

【0033】

更なる好ましい実施態様は、合成中に活性溶媒の使用を備える。通常、これは蒸留を用いることにより乾燥物まで乾燥し、次いで処理または更なる合成溶媒に容易に再融解することができる組成物をもたらす。40

【0034】

第二の合成工程、すなわち縮重合工程において、物質を更に溶媒、すなわち加水分解に用いた溶媒又は溶媒混合物よりも高い沸点を有する溶媒で約 0.1 ~ 24 時間、好ましくは 0.2 ~ 15 時間、特に約 1 ~ 5 時間の反応時間還流する。第二の合成工程中に、前記物質の分子量が縮重合により増加される。従来、重合体の平均分子量は、約 500 ~ 50,000 g / モル、特に約 1,000 ~ 10,000 g / モル、好ましくは約 2,000 ~ 8,000 g / モルおよび有利には約 3,000 ~ 6,000 g / モルであるが、これらは絶対的限界値ではない。

【0035】

第二工程の後、水およびアルコールのような反応副産物を、蒸留を用いて除去すること50

ができる。また、使用済み高沸点溶媒を、堆積処理に用いる必要がある他の溶媒に変更することができる。二つ以上の溶媒の混合物を処理溶媒として用いることもできる。

【0036】

合成中にある安定化剤溶媒または添加剤を使用することが可能であり、またはこれらを合成終了時で最終合成物質に添加して該物質の保持期限を改善することができる。

【0037】

上記から明らかなように、有機ヒドロキシ化合物が単量体の加水分解および重合の両方の間存在するのが好ましい。

【0038】

合成後、有機シロキサン重合体を反応媒体内から回収することができる。

10

【0039】

次いで、合成物質を、所望の膜厚をもたらす適当な溶媒または溶媒混合物を用いて希釈する。好適な実施態様によれば、有機シロキサン重合体を、少なくとも約20モル%の有機ヒドロキシル化合物を含む組成物に調製する。

【0040】

膜厚は、例えば5nm～10μmの範囲にすることができる。薄膜を製造する様々な方法が米国特許第7,094,709号に記載され、その内容をここに参照して援用する。

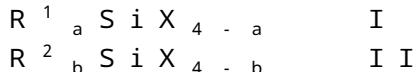
【0041】

上記方法において、様々なシラン単量体、特にシラン単量体の組合せを本有機シロキサン重合体の前駆体として使用することができる。

20

【0042】

一実施態様によれば、本発明に係る方法は、次式Iおよび式II



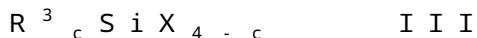
のいずれかまたは両方に係る単量体を加水分解し、重合することを備える。

ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立して水素、直鎖および分枝鎖のアルキルおよびシクロアルキル、アルケニル、アルキニル、(アルキル)アクリレート、エポキシおよびアルコキシおよび1～6の環を有するアリールからなる群から選択され、各Xは、加水分解性基または炭化水素残基をそれぞれ示し、a及びbは1～3の整数である。

【0043】

30

更に、上記式IまたはIIの単量体と組み合わせて、若しくはそのまま次式III



に想到する少なくとも一つの単量体を使用することができる。

ここで、R³は、水素、1または複数の置換基を任意に担持するアルキル若しくはシクロアルキル、またはアルコキシを表し、各Xは、上記と同意義を有する加水分解性基または炭化水素残基を示し、cは1～3の整数である。

【0044】

上記いずれかの式において、加水分解性基は特にアルコキシ基(式IV参照)である。

【0045】

上述したように、本発明は、トリアルコキシシランまたはテトラアルコキシシランを主な単量体として用いる有機シロキサン重合体の製造を提供するもので、前記トリアルコキシシランまたはテトラアルコキシシランが単量体総量の少なくとも60モル%、特に少なくとも70モル%、最適に少なくとも80モル%(最高100モル%)を占める。シランのアルコキシ基は、同じまたは異なったものとすることができます、次式



を有するラジカルから選択するのが好ましい。

ここで、R⁴は、1～10、好ましくは1～6の炭素原子を有し、ハロゲン、ヒドロキシル基、ビニル基、エポキシ基およびアリル基から選択した1又は2個の置換基を任意に示す直鎖または分枝鎖のアルキル基を表す。

【0046】

40

50

特に適切な単量体は、トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、メチルジエトキビニルシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェナントレン-9-トリエトキシシラン並びにその混合物の群から選択される。

【0047】

一実施態様によれば、単量体の少なくとも50モル%をテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、メチルジエトキビニルシランおよびジメチルジエトキシシラン並びにそれらの混合物の群から選択する。

【0048】

最終的な反射防止塗膜の膜厚を、各デバイス製造処理に従って最適化しなければならない。例えば、PGMEAを合成用溶媒として上述した合成工程の一方または両方に用いる場合、PGMEAが半導体工業における処理溶媒として通常使用されるので、最終的な物質に対し溶媒を変える必要がない。これは、該物質の合成処理をより容易にし、時間がかからなくなる。

【0049】

本発明は、テトラアルコキシシラン単量体に由来する残基を備える部分的に架橋したシロキサン骨格によって形成し、前記残基が少なくとも50モル%のシロキサン骨格を形成する有機シロキサン重合体と、少なくとも30モル%の有機ヒドロキシリル化合物を含む溶媒混合物とを備える新規な有機シロキサン重合体組成を提供する。

【0050】

シロキサンを部分的に架橋し、平均分子量が約500～50,000g/mol、特に約1,000～10,000g/mol、好ましくは約2,000～8,000g/molおよび有利には約3,000～6,000g/molとなる。

【0051】

一実施態様によれば、溶媒混合物は本質的に非水溶性である。

【0052】

組成物の固体濃度は、少なくとも15重量%である。更に、有機シロキサン重合体は少なくとも60モル%、特に少なくとも70モル%のテトラアルコキシシラン単量体に由来する残基を含むのが好ましい。

【0053】

溶媒混合物の他の成分は、上記と同じとができる。興味深い実施態様によれば、溶媒混合物は、少なくとも30モル%、好ましくは30～75モル%のアルコールまたは類似のヒドロキシリル化合物と、脂肪族および芳香族性炭化水素、脂肪族または芳香族エーテル、脂肪族または芳香族エステル並びにその混合物の群から選択した70～25モル%の少なくとも一つの他の有機溶媒とを備える。

【0054】

簡潔に上述したように、本物質は多くの興味深い新規な用途を有する。例示すると以下を含む。

- A . 光学および電気的塗膜
- B . 高誘電率(高k)ゲート酸化物および中間層高k誘電体
- C . ARC(反射防止)塗膜
- D . エッティングおよびCMP停止層
- E . 保護および封止物(OLED等)
- F . 有機太陽電池
- G . 光学薄膜フィルター
- H . 光学回析格子および複合型薄膜回析格子構造体
- I . 高屈折率耐摩耗塗膜

【実施例】

【0055】

10

20

30

40

50

以下の実施例は、本発明を明瞭にする。

【0056】

(参考例1)

テトラエトキシシラン(300.00 g、100モル%)を丸底フラスコに秤量した。300.0 gのPGME(プロピルエンギリコールモノメチルエーテル)を丸底フラスコに加えた。103.68 gの水(0.01 MのHCl)を前記反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を常に攪拌した。この後、反応混合物をRTで15分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、溶媒交換処理を行った(206 gのPGMEを加えた)。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEを加えることによって)し、0.1 μmのPTFEフィルターを用いて濾過した。
10

【0057】

上記例からわかるように、重合体の合成処理における前駆体分子としてテトラエトキシシランのみを使用することにより前記組成物を合成する。該組成物は、最終物質中で非常に高いケイ素含有量をもたらす。これを理論的なケイ素含有量(%)値として算出することができる。算出は、最終組成物の原子重量に基づく。一例として、純粋なSiO₂に対するケイ素含有量は、46.7%(28.09/60.09 × 100% = 46.7%)である。トリエトキシシランを出発物質として用いる場合、さらに高いケイ素含有量の値を達成することができる。合成を例えばアセトンのような不活性溶媒で行い、かつ全ての溶媒を5時間の加水分解後に蒸発除去する場合、物質がおそらくいずれの溶媒にも溶解することはない。
20

【0058】

これを防止する一つの方法は、以下の実施例、参考例で示すように例えばPGMEAまたはPGMEへの溶媒交換処理を用いることである。この方法は、堆積用の実用的なシロキサン重合体溶液を作ることが可能になる。さらにまた、合成処理(例えばイソプロパノールのようなアルコール、PGME、PnP等)中に「活性な」溶媒(または溶媒混合物、活性または不活性溶媒)を使用して加水分解および縮合反応を制御することができる。参考例1に例示したように、PGMEを合成溶媒として用いる。
30

【0059】

加水分解処理後、完全に合成溶媒を蒸発させることができ、前記物質を処理溶媒に溶解して膜堆積用の材料組成物を作ることも可能である。この場合明らかに、溶媒交換を使用して、処理溶媒を好ましくはPGMEAまたはPnPのような他の溶媒に変えることができる。溶媒交換処理は、より繰返し可能な合成処理をもたらすことになる。

【0060】

組成物(ケイ素含有量または他の物理的、光学的、機械的または化学的特性)を修正するために、合成中前駆体分子を支持する有機官能基を加えることが可能である。例としては、芳香族置換基または他の発色性置換基を有するシラン類である。さらに、処理中熱または照射活性化重合を使用することが可能ないいくつかの光活性官能性を、前駆体に使用することができる。この種の官能基は、エポキシ、ビニルおよびアリル基を含む。これは、ポジティブリソグラフィトーンおよびネガティブリソグラフィトーン両方のシロキサン重合体組成物を作ることを可能にする部分を含む。
40

【0061】

下記実施例、参考例は合成組成物のいくつかの例を示す。これらはただ実施例、参考例であり、本発明はこれら下記のケースに限定されるものでない。

【0062】

(参考例2)

フェニルトリメトキシシラン(26.03 g、13モル%)、テトラエトキシシラン(119.97 g、57モル%)およびメチルトリエトキシシラン(53.98 g、30モル%)を丸底フラスコに秤量した。100.0 gのPGME(プロピルエンギリコールモ
50

ノメチルエーテル)を丸底フラスコに加えた。64.85gの水(0.01MのHCl)を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を用いて反応混合物を常に攪拌した。この後、反応混合物をRTで27分間攪拌し、電気マントルを用いて5時間還流した。還流後、PGMEAからPGMEA(230gのPGMEAを加えた)への溶媒交換処理を行った。溶媒交換処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEAを加えることによって)し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。

【0063】

(参考例3)

フェニルトリメトキシラン(1.60g, 5モル%)、テトラエトキシラン(26.81g, 80モル%)およびフェナントレン-9-トリエトキシラン(8.24g, 15モル%)を丸底フラスコに秤量した。73.3gのアセトンを丸底フラスコに加えた。10.75gの水(0.01MのHCl)を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を常に攪拌した。この後、反応混合物をRTで27分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、大部分のアセトンを反応混合物からロータリーエバポレーター(圧力350->250mbar, t(浴槽)=50)を用いて除去した。大部分のアセトンを除去した後、72gのPGMEAをフラスコに加えた。PGMEA添加後、反応混合物をロータリーエバポレーター(圧力45mbar, t(浴槽)=50, 1時間)で更に蒸発して溶媒交換を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEAを加えることによって)し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。10

【0064】

(参考例4)

フェニルトリメトキシラン(4.80g, 5モル%)、テトラエトキシラン(85.47g, 85モル%)およびフェナントレン-9-トリエトキシラン(16.47g, 10モル%)を丸底フラスコに秤量した。213.48gのアセトンを丸底フラスコに加えた。33.48gの水(0.01MHC1)を該反応フラスコに4分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで26分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、大部分のアセトンを反応混合物からロータリーエバポレーター(圧力400->200mbar, t(浴槽)=50)を使用して除去した。大部分のアセトンを除去した後、105gのPGMEAをフラスコに加えた。PGMEA添加後、反応混合物をロータリーエバポレーター(圧力45mbar, t(浴槽)=50, 1時間)で更に蒸発して溶媒交換を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEAを加えることによって)し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。20

【0065】

(参考例5)

参考例3と同じ組成物をより大規模な反応で以下の通り生成した。フェニルトリメトキシラン(80g, 5モル%)、テトラエトキシラン(1340.5g, 80モル%)およびフェナントレン-9-トリエトキシラン(412g, 15モル%)を丸底フラスコに秤量した。3665.0gのアセトンを丸底フラスコに加えた。550.74gの水(0.01MのHCl)を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで27分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、大部分のアセトンを反応混合物からロータリーエバポレーター(圧力350->250mbar, t(浴槽)=50)を使用して除去した。大部分のアセトンを除去した後、600gのPGMEAをフラスコに加えた。PGMEA添加後、反応混合物をロータリーエバポレーター(圧力45mbar, t(浴槽)=50, 1時間)で更に蒸発して溶媒交換を行った。溶媒交換後、物質溶液を120304050

で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈（PGMEAを加えることによって）し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。

【0066】

(参考例6)

フェニルトリメトキシシラン（80g, 5モル%）、テトラエトキシシラン（1340.5g, 80モル%）およびフェナントレン-9-トリエトキシシラン（412g, 15モル%）を丸底フラスコに秤量した。3665.0gのアセトンを丸底フラスコに加えた。550.74gの水（0.01MのHCl）を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで27分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、大部分のアセトンを反応混合物からロータリーエバポレーター（圧力350->250mbar、t（浴槽）=50）を使用して除去した。大部分のアセトンを除去した後、600gのPGMEAをフラスコに加えた。PGMEA添加後、反応混合物をロータリーエバポレーター（圧力45mbar、t（浴槽）=50、1時間）で更に蒸発して溶媒交換を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を25%固形分まで希釈（PGMEAを加えることによって）した。

【0067】

(参考例7)

フェニルトリメトキシシラン（80g, 5モル%）、テトラエトキシシラン（1340.5g, 80モル%）およびフェナントレン-9-トリエトキシシラン（412g, 15モル%）を丸底フラスコに秤量した。3665.0gのアセトンを丸底フラスコに加えた。550.74gの水（0.01MのHCl）を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで27分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、大部分のアセトンを反応混合物からロータリーエバポレーター（圧力350->250mbar、t（浴槽）=50）を使用して除去した。大部分のアセトンを除去した後、600gのPGMEAはフラスコに加えた。PGMEA添加後、反応混合物をロータリーエバポレーター（45のmbar、t（浴槽）=50、1時間に加压する）で更に蒸発して溶媒交換を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈（PGMEAを加えることによって）し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。PGMEAを加えた後に、物質溶液をPGMEによって更に希釈して11%の最終固形分および1:1のPGMEA:PGME溶液にした。

【0068】

(参考例8)

フェニルトリメトキシシラン（13.10g, 5モル%）、テトラエトキシシラン（219.99g, 80モル%）およびフェナントレン-9-トリエトキシシラン（67.58g, 15モル%）を丸底フラスコに秤量した。300.66gのPGMEを丸底フラスコに加えた。90.29gの水（0.01MのHCl）を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌器を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで15分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、PGMEからPGME（203gのPGMEを加えた）への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質溶液を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈（PGMEを加えることによって）し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。

【0069】

(実施例9)

フェニルトリメトキシシラン（44.62g, 15モル%）、テトラエトキシシラン（

10

20

30

40

50

250.00 g, 80モル%) およびフェナントレン - 9 - トリエトキシシラン (25.62 g, 5モル%) を丸底フラスコに秤量した。320.24 g の IPA / PGME 混合物 (1 : 1) を丸底フラスコに加えた。102.60 g の水 (0.01 M の HCl) を該反応フラスコに 5 分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物を RT で 15 分間攪拌し、電気マントルを使用して 5 時間還流した。還流後、IPA / PGME 混合物から PGME (200 g の PGME を加えた) への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を 120 で 2 時間還流した。還流後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を 20 % 固形分まで希釈 (PGME を加えることによって) し、0.1 μm の PTFE フィルターを使用して濾過した。

【0070】

10

(参考例 9)

フェニルトリメトキシシラン (25.05 g, 10モル%) 、テトラエトキシシラン (150.00 g, 57モル%) 、フェナントレン - 9 - トリエトキシシラン (12.95 g, 3モル%) およびメチルトリエトキシシラン (67.57 g, 30モル%) を丸底フラスコに秤量した。255.57 g の PGME を丸底フラスコに加えた。81.16 g の水 (0.01 M の HCl) を該反応フラスコに 5 分以内で加え、その間磁気攪拌器を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物を RT で 15 分間攪拌し、電気マントルを使用して 5 時間還流した。還流後、PGME から PGME (200 g の PGME を加えた) への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を 120 で 2 時間還流した。還流後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を 20 % 固形分まで希釈 (PGME を加えることによって) し、0.1 μm の PTFE フィルターを使用して濾過した。

20

【0071】

(実施例 11)

フェニルトリメトキシシラン (28.43 g, 10モル%) 、テトラエトキシシラン (230.0 g, 77モル%) 、フェナントレン - 9 - トリエトキシシラン (14.69 g, 3モル%) およびトリエトキシシラン (23.55 g, 10モル%) を丸底フラスコに秤量した。296.67 g の IPA / PGME 混合物 (1 : 1) を丸底フラスコに加えた。97.25 g の水 (0.01 M の HCl) を該反応フラスコに 5 分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物を RT で 15 分間攪拌し、電気マントルを使用して 5 時間還流した。還流後、IPA / PGME 混合物から PGME (202 g の PGME を加えた) への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を 120 で 2 時間還流した。還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を 20 % 固形分まで希釈 (PGME を加えることによって) し、0.1 μm の PTFE フィルターを使用して濾過した。

30

【0072】

(参考例 10)

フェニルトリメトキシシラン (8.39 g, 5モル%) 、テトラエトキシシラン (140.86 g, 80モル%) およびフェナントレン - 9 - トリエトキシシラン (43.27 g, 15モル%) を丸底フラスコに秤量した。192.51 g の PGME を丸底フラスコに加えた。57.81 g の水 (0.01 M の HCl) を該反応フラスコに 5 分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物を RT で 15 分間攪拌し、電気マントルを使用して 5 時間還流した。還流後に、PGME から PGME (230 g の PGME を加えた) への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を 120 で 2 時間還流した。2 時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を 20 % 固形分まで希釈 (PGME を加えることによって) し、0.1 μm の PTFE フィルターを使用して濾過した。この溶液を PnP (プロピレングリコールブロピルエーテル) で更に希釈して 11 % の溶液 (1 : 1 , PGME : PnP) をもたらした。

40

【0073】

50

(参考例11)

フェニルトリメトキシシラン(8.39g, 5モル%)、テトラエトキシシラン(140.86g, 80モル%)およびフェナントレン-9-トリエトキシシラン(43.27g, 15モル%)を丸底フラスコに秤量した。192.51gのPGMEを丸底フラスコに加えた。57.81gの水(0.01MのHCl)を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで15分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、PGMEからPGME(230gのPGMEを加えた)への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEを加えることによって)し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。この溶液をNPA(n-プロピルアセタート)で更に希釈して11%の溶液(1:1, PGME:NPA)をもたらした。
10

【0074】

(参考例12)

フェニルトリメトキシシラン(8.39g, 5モル%)、テトラエトキシシラン(140.86g, 80モル%)およびフェナントレン-9-トリエトキシシラン(43.27g, 15モル%)を丸底フラスコに秤量した。192.51gのPGMEを丸底フラスコに加えた。57.81gの水(0.01MのHCl)を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで15分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、PGMEからPGME(230gのPGMEを加えた)への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEを加えることによって)し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。この溶液をNBA(n-ブチルアセテート)で更に希釈して11%の溶液(1:1, PGME:NBA)をもたらした。
20

【0075】

(参考例13)

フェニルトリメトキシシラン(13.10g, 5モル%)、テトラエトキシシラン(220.00g, 80モル%)およびフェナントレン-9-トリエトキシシラン(67.58g, 15モル%)を丸底フラスコに秤量した。601.32gのアセトンを丸底フラスコに加えた。90.29gの水(0.01MのHCl)を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで15分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、アセトンからPGMEA(380gのPGMEAを加えた)への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEAを加えることによって)し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。この溶液をPnPで更に希釈して11%の溶液(1:1, PGME: PnP)をもたらした。
30

【0076】

(参考例14)

フェニルトリメトキシシラン(13.10g, 5モル%)、テトラエトキシシラン(220.00g, 80モル%)およびフェナントレン-9-トリエトキシシラン(67.58g, 15モル%)を丸底フラスコに秤量した。601.32gのアセトンを丸底フラスコに加えた。90.29gの水(0.01MのHCl)を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで15分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、アセトンからPGMEA(380gのPGMEAを加えた)への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEAを加えることによって)し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。この溶液をNPAで更に希釈して11
40
50

%溶液(1:1, PGMEA:NBA)をもたらした。

【0077】

(参考例15)

フェニルトリメトキシシラン(13.10g, 5モル%)、テトラエトキシシラン(220.00g, 80モル%)およびフェナントレン-9-トリエトキシシラン(67.58g, 15モル%)を丸底フラスコに秤量した。601.32gのアセトンを丸底フラスコに加えた。90.29gの水(0.01MのHCl)を該反応フラスコに5分以内で加え、その間磁気攪拌機を使用して反応混合物を絶えず攪拌した。この後、反応混合物をRTで15分間攪拌し、電気マントルを使用して5時間還流した。還流後、アセトンからPGMEA(380gのPGMEAを加えた)への溶媒交換処理を行った。溶媒交換後、物質溶液を120で2時間還流した。2時間の還流処理後、物質を希釈および濾過後使用に供した。該物質を20%固形分まで希釈(PGMEAを加えることによって)し、0.1μmのPTFEフィルターを使用して濾過した。この溶液をNBAで更に希釈して11%溶液(1:1, PGMEA:NBA)をもたらした。10

フロントページの続き

(72)発明者 アリ カルカイネン

フィンランド国 90570 オウル カイトヴァイラ 1 ブラゴーン オサケ ユキチュア内

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特表2005-509914 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 G 77/00 - 77/62

C 08 K 5/00 - 5/59

C 08 L 83/00 - 83/16