

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-43200

(P2010-43200A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/14 (2006.01)	C08G 77/14	2H025
G03F 7/023 (2006.01)	G03F 7/023	4J002
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075 521	4J246
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038	
C08G 77/08 (2006.01)	C08G 77/08	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-208739 (P2008-208739)	(71) 出願人	504435829
(22) 出願日	平成20年8月13日 (2008.8.13)		AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社
			東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート
		(74) 代理人	100108350
			弁理士 鐘尾 宏紀
		(72) 発明者	田代 裕治
			静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
		(72) 発明者	關藤 高志
			静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アルカリ可溶性シルセスキオキサン及び感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 光学的及び電気的特性に優れた耐熱性絶縁膜を形成することのできる感光性組成物及びこの感光性組成物に用いられるアルカリ可溶性シルセスキオキサン並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) R^1SiX_3 (式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリアル基を表し、Xは塩素、臭素又は沃素を表す。) で表されるトリハロシランをアシル化して、アシル化されたトリハロシランを製造し、(B) 層間移動触媒を含有する有機溶媒層と、水あるいは水とアルコール及び/又はグリコールとの混合水性媒体との二層状態を作り、前記有機溶媒層に前記アシル化されたトリハロシランを滴下し、有機溶媒層及び界面にて制御された反応を行うことによりアシル化されたシルセスキオキサンを製造する。得られたアシル化シルセスキオキサンとキノンジアジド感光剤、あるいは光酸又は塩基発生剤とにより感光性組成物を製造し、これを基体上に塗布し、露光後現像し、加熱、硬化することにより、耐熱性パターン膜を形成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一般式 (1) :



(式中、Rは、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリール基を表し、Xは塩素、臭素又は沃素を表す。)

で表されるトリハロシランをアシル化して、アシル化されたトリハロシランを製造し、

(B) 層間移動触媒を含有する有機溶媒層と水性溶媒層の二層状態を作り、前記有機溶媒層に前記アシル化されたトリハロシランを滴下し、有機溶媒層及び界面にて制御された反応を行う

10

ことにより製造されたポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) が 2000 以下のアシル化されたシルセスキオキサン。

【請求項 2】

前記水性溶媒が、水あるいは水とアルコール及び / 又はグリコールとの混合溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載のアシル化されたシルセスキオキサン。

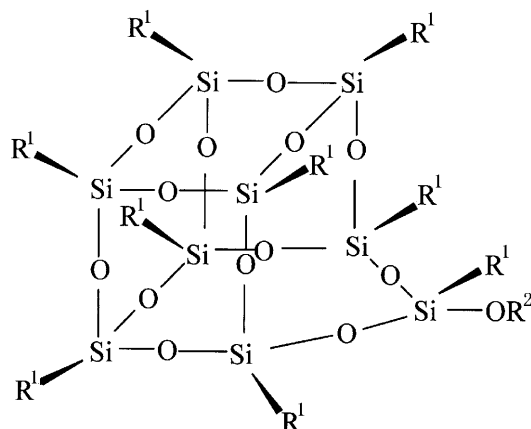
【請求項 3】

アシル化されたシルセスキオキサンが、下記一般式 (2) 又は (3) で表されるオープンケージ構造を有する籠型シルセスキオキサンを主成分とすることを特徴とする請求項 2 に記載のアシル化されたシルセスキオキサン。

一般式 (2) :

20

【化 1】

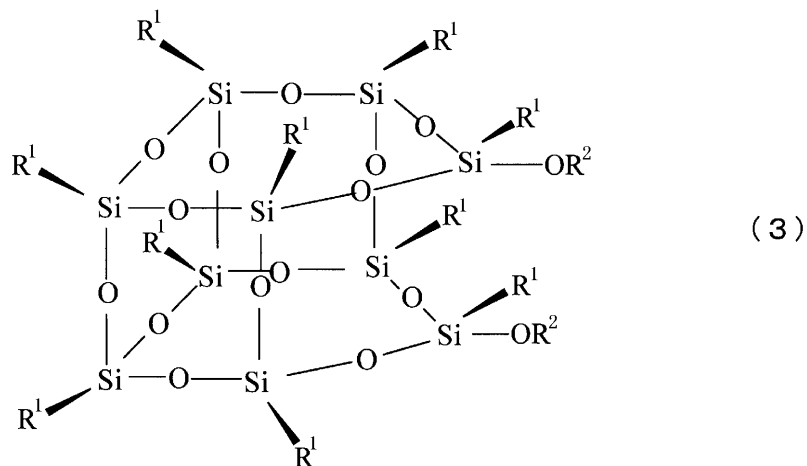


(2)

30

一般式 (3) :

【化 2】



10

(式中、 R^1 は、アセトキシ $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、アセトキシシクロヘキシル基、アセトキシ $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアセトキシアリール基を表し、 R^2 は水素原子、アルキル基、又はグリコール残基を表す。)

【請求項 4】

20

(A) 一般式 (1) :



(式中、 R は、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリール基を表し、 X は塩素、臭素又は沃素を表す。)

で表されるトリハロシランをアシル化剤によりアシル化して、アシル化されたトリハロシランを製造し、

(B) 層間移動触媒を含有する有機溶媒層と水性溶媒層との二層状態を作り、前記有機溶媒層に前記アシル化されたトリハロシランを滴下し、有機溶媒層及び界面にて制御された反応を行うことを特徴とするアシル化されたシルセスキオキサン製造方法。

【請求項 5】

30

前記水性溶媒が、水あるいは水とアルコール及び / 又はグリコールとの混合溶媒であることを特徴とする請求項 4 に記載のアシル化されたシルセスキオキサンの製造方法。

【請求項 6】

一般式 (1) :



(式中、 R は、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリール基を表し、 X は塩素、臭素又は沃素を表す。)

で表されるトリハロシランをアシル化することを特徴とするアシル化されたトリハロシランの製造方法。

【請求項 7】

40

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアシル化されたシルセスキオキサン及びキノンジアジド系感光剤を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアシル化されたシルセスキオキサン及び光酸発生剤又は光塩基発生剤を含有することを特徴とするネガ型感光性組成物。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の感光性組成物を、 g 線、 h 線及び / 又は i 線を用いて露光した後、現像し、その後硬化することを特徴とするパターン膜の形成方法。

【請求項 10】

請求項 7 又は 8 に記載の感光性組成物により形成されてなるフラットパネルディスプレイ

50

一用平坦化膜、半導体デバイス用層間絶縁膜又は半導体デバイス用バッファークート。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアシル化されたシルセスキオキサンを基板上に塗布し、窒素雰囲気、大気雰囲気あるいは真空雰囲気で 100 ~ 450 で硬化させて得られた絶縁膜。

【請求項 1 2】

請求項 10 に記載の平坦化膜、層間絶縁膜、又はバッファークートあるいは請求項 11 に記載の絶縁膜を有するフラットパネルディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、アルカリ可溶性シルセスキオキサン及びその製造方法、前記アルカリ可溶性シルセスキオキサンを含む感光性組成物、並びにこの感光性組成物によりパターン膜を形成する方法、この方法により形成された膜の用途に関する。さらに詳細には、本発明は、光により高解像度の微細パターン形成が可能であり、半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）などの製造において平坦化膜、層間絶縁膜、保護膜などとして好適に用いることのできる感光性組成物に好ましく使用することができるアルカリ可溶性シルセスキオキサン、及びその製造方法、該アルカリ可溶性シルセスキオキサンを用いた感光性組成物並びに該感光性組成物を用いたパターン膜の形成方法、さらに、該感光性組成物を用いて形成された FPD 用平坦化膜、半導体デバイス用層間絶縁膜又は半導体デバイス

20

【背景技術】

【0002】

LSI などの半導体集積回路や、FPD の表示面の製造などを初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が用いられている。フォトリソグラフィ技術においては、パターン形成のためにポジ型又はネガ型の感光性組成物が用いられている。これらパターンは、パターンの使用目的に応じ種々の組成物が知られている。

【0003】

例えば、半導体デバイスの製造の際には、半導体層、層間絶縁膜、配線のパターニングの際のエッチングレジストなどとして感光性樹脂が利用されている。従来、層間絶縁膜は、シリコン酸化膜などの無機膜をエッチングすることにより形成することが一般的であるが、近年層間絶縁膜を感光性組成物により直接形成することにより、工程の短縮化を図ることがなされるようになってきている。また、この他にも、半導体デバイス上に設けられる保護膜についても、感光性組成物が用いられるようになってきている。さらに、FPD の平坦化膜についても感光性組成物が用いられている。このような層間絶縁膜や保護膜、FPD などの平坦化膜用途には、従来感光性アクリル樹脂組成物等の感光性組成物が用いられており、種々の組成の感光性組成物が提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

30

【特許文献 1】特開 2003 - 131377 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 17666 号公報

40

【0004】

これら層間絶縁膜、保護膜、平坦化膜などの用途に感光性組成物を用いる場合には、それぞれの膜に要求される電気的特性、光学的特性、耐久性などの種々の物性を満たす必要がある。例えば、低温ポリシリコン（LTPS）などの半導体の層間絶縁膜には、製造工程での温度に耐えるべく 350 以上の耐熱性が要求される。また、FPD などの平坦化膜としては、低誘電率で光透過率の高い膜が要求される。従来、このような用途に用いられているアクリル系材料は耐熱性に乏しく、比誘電率は 3、4 程度であり、また透過率も 94 % 程度であることから、さらに諸特性の改善された膜を形成しうる感光性組成物が求められている。

【0005】

50

一方、従来からシルセスキオキサンに関しては、籠型及びラダー型シリコンなどの構造及び合成に関し数多くの研究がなされてきている。古くはブラウンによりシルセスキオキサンの合成が行われたが、分子量は1万以上であり、いくつかの構造が混在したものと推測されている。その後、分子量が小さいオリゴマーが作られているが、単量体は合成されていない。また、籠型シルセスキオキサンは工業的には全く製造されておらず、実用性のあるシルセスキオキサンの合成方法は確立されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記のごとき諸要求を満たす、シルセスキオキサン、その製造法、該シルセスキオキサンを含む感光性組成物、該感光性組成物を用いたパターン膜の形成及び特性のよい各種膜を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明は、ポリスチレン換算重量平均分子量が2000以下の分子量を有し、狭い範囲の分子量分布を有するシルセスキオキサン、特に好ましくはアルカリ可溶性シルセスキオキサン及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、耐熱性、光透過性、比誘電率など、半導体デバイスの層間絶縁膜、保護膜、FPDの平坦化膜などの用途に要求される諸特性に優れた膜を形成することのできる感光性組成物を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、該感光性組成物を用いるパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、前記感光性組成物で形成された特性の優れたFPD用平坦化膜、半導体デバイス用層間絶縁膜及び半導体デバイス用バッファークートを提供することを目的とするものである。

また、本発明は、前記アルカリ可溶性シルセスキオキサンを用いた絶縁膜並びにこの絶縁膜を有するFPDを提供することを目的とするものである。

【0007】

本発明者らは、アルカリに容易に溶解するシルセスキオキサンの工業的合成について鋭意検討を重ねた結果、アルカリ可溶性のシルセスキオキサンの合成に成功した。また、このアルカリ可溶性のシルセスキオキサンを用いた感光性組成物が、半導体デバイスの層間絶縁膜、保護膜、FPDの平坦化膜などの用途に従来要求される耐熱性、光透過性、電気的特性などにおいて、アクリル系感光性組成物に比べ大きく改善された特性を示すことを見出した。本発明は、これら知見に基づいてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下に列記する、アルカリ可溶性シルセスキオキサン、その製造方法、該アルカリ可溶性シルセスキオキサンを含有する感光性組成物、該感光性組成物を用いてパターンを形成する方法、前記感光性組成物により形成されたFPD用平坦化膜、半導体デバイス、例えば低温ポリシリコン用層間絶縁膜又は半導体デバイス、例えばICチップ用バッファークート、前記アルカリ可溶性新規シルセスキオキサンにより形成された絶縁膜及びこの絶縁膜を有するFPDに関する。

【0009】

[1] (A) 一般式(1)：



(式中、Rは、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリアル基を表し、Xは塩素、臭素又は沃素を表す。)

で表されるトリハロシランをアシル化して、アシル化されたトリハロシランを製造し、

(B) 層間移動触媒を含有する有機溶媒層と水性溶媒層の二層状態を作り、前記有機溶媒層に前記アシル化されたトリハロシランを滴下し、有機溶媒層及び界面にて制御された反応を行う

ことにより製造されたポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が2000以下のアシル

化されたシルセスキオキサン。

【 0 0 1 0 】

[2] 前記水性溶媒が、水あるいは水とアルコール及び / 又はグリコールとの混合溶媒であることを特徴とする上記 [1] に記載のアシル化されたシルセスキオキサン。

【 0 0 1 1 】

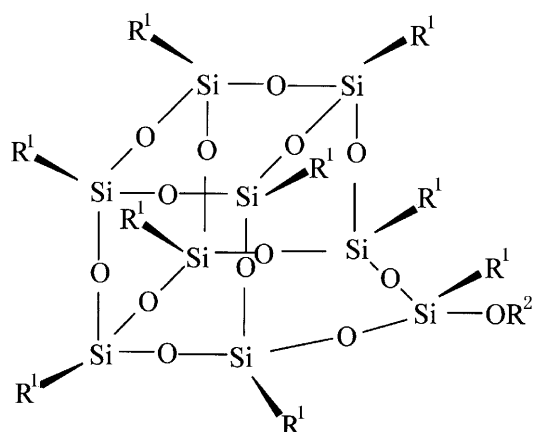
[3] アシル化されたシルセスキオキサンが、下記一般式 (2) 又は (3) で表されるオープンケージ構造を有する籠型シルセスキオキサンを主成分とすることを特徴とする上記 [2] に記載のアシル化されたシルセスキオキサン。

【 0 0 1 2 】

一般式 (2) :

10

【 化 3 】



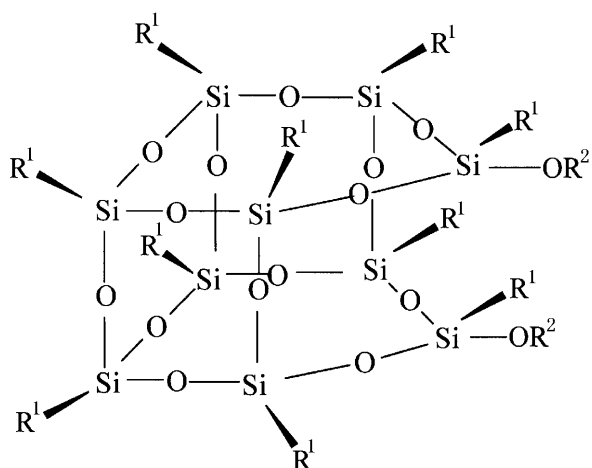
(2)

20

【 0 0 1 3 】

一般式 (3) :

【 化 4 】



(3)

30

40

【 0 0 1 4 】

(式中、R¹は、アセトキシC₁～C₅の脂肪族炭化水素基、アセトキシシクロヘキシル基、アセトキシC₂～C₅のアルケニル基、又はアセトキシアリール基を表し、R²は水素原子、アルキル基、又はグリコール残基を表す。)

【 0 0 1 5 】

[4] (A) 一般式 (1) :



50

(式中、Rは、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリール基を表し、Xは塩素、臭素又は沃素を表す。)

で表されるトリハロシランをアシル化剤によりアシル化して、アシル化されたトリハロシランを製造し、

(B) 層間移動触媒を含有する有機溶媒層と水性溶媒層との二層状態を作り、前記有機溶媒層に前記アシル化されたトリハロシランを滴下し、有機溶媒層及び界面にて制御された反応を行うことを特徴とするアシル化されたシルセスキオキサン製造方法。

【0016】

[5] 前記水性溶媒が、水あるいは水とアルコール及び/又はグリコールとの混合溶媒であることを特徴とする上記[4]に記載のアシル化されたシルセスキオキサンの製造方法

10

。

【0017】

[6] 一般式(1)：



(式中、Rは、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリール基を表し、Xは塩素、臭素又は沃素を表す。)

で表されるトリハロシランをアシル化することを特徴とするアシル化されたトリハロシランの製造方法。

【0018】

[7] 上記[1]～[3]のいずれかに記載のアシル化されたシルセスキオキサン及びキノンジアジド系感光剤を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

20

【0019】

[8] 上記[1]～[3]のいずれかに記載のアシル化されたシルセスキオキサン及び光酸発生剤又は光塩基発生剤を含有することを特徴とするネガ型感光性組成物。

【0020】

[9] 上記[7]又は[8]に記載の感光性組成物を、g線、h線及び/又はi線を用いて露光した後、現像し、その後硬化することを特徴とするパターン膜の形成方法。

【0021】

[10] 上記[7]又は[8]に記載の感光性組成物により形成されてなるフラットパネルディスプレイ用平坦化膜、半導体デバイス用層間絶縁膜又は半導体デバイス用バッファークコート。

30

【0022】

[11] 上記[1]～[3]のいずれかに記載のアシル化されたシルセスキオキサンを基板上に塗布し、窒素雰囲気、大気雰囲気あるいは真空雰囲気で100～450℃で硬化させて得られた絶縁膜。

【0023】

[12] 上記[10]に記載の平坦化膜、層間絶縁膜、又はバッファークコートあるいは[11]に記載の絶縁膜を有するフラットパネルディスプレイ。

【発明の効果】

【0024】

40

本発明により、親水性基を有し、アルカリ可溶である新規シルセスキオキサンが提供される。また、本発明のシルセスキオキサンの製造方法により、簡単な方法で、親水性基を有し、アルカリ可溶のシルセスキオキサン及びその製造中間体であるアシル化トリハロシランを製造することができる。さらに、本発明のアルカリ可溶性新規シルセスキオキサンを感光性組成物の構成成分として用いることにより、耐熱性、光透過性に優れ、低誘電率の膜を形成することができ、この膜はフラットパネルディスプレイ用平坦化膜、半導体デバイス用層間絶縁膜又は半導体デバイス用バッファークコート等として好適に使用することができる。また、本発明の新規シルセスキオキサンを熱硬化させることにより、耐熱性、光透過性、低誘電率の絶縁膜を形成することができ、この絶縁膜により特性の良好なフラットパネルディスプレイを製造することができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明のアルカリ可溶性シルセスキオキサンは、次の(A)及び(B)の二工程により製造される。

(A)一般式(1)：



(式中、Rは、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリール基を表し、Xは塩素、臭素又は沃素を表す。)

で表されるトリハロシランをアシル化して、アシル化されたトリハロシランを製造する工程。

(B)層間移動触媒を含有する有機溶媒層と水性溶媒層の二層状態を作り、前記有機溶媒層に前記(A)工程で得られたアシル化されたトリハロシランを滴下し、有機溶媒層及び界面にて制御された反応を行い、アシル化されたシルセスキオキサンを製造する工程。

【0026】

第一工程では、上記一般式(1)で表されるトリハロシランを、アシル化剤を用いて、例えばフリーデル-クラフト反応によりアシル化することにより、アルカリ可溶性シルセスキオキサンを合成するための原料モノマーである下記一般式(4)で表されるアシル化されたトリハロシランが製造される。

【0027】

一般式(4)：



(式中、 R^1 は、アセトキシ $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、アセトキシシクロヘキシル基、アセトキシ $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアセトキシアリール基を表す。)

【0028】

上記一般式(1)で表されるトリハロシランにおいて、Xは塩素、臭素又は沃素を表すが、塩素が好ましい。また、Rは、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基、又はアリール基を表し、 $C_1 \sim C_5$ の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などが、 $C_2 \sim C_5$ のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などが、アリール基としては、フェニル基等が挙げられ、これらの中ではフェニル基が好ましい。

【0029】

アシル化は、先ずトリハロシランをアセトクロライドのようなアシル化剤と混合し、相溶させる。これとは別に、例えば、塩化アルミニウム($AlCl_3$)のようなフリーデル-クラフツ触媒をアセトクロライドのようなアシル化剤に溶解し、この溶液に先に作製したアシル化トリハロシランとアシル化剤の溶液を適宜のスピード(シルセスキオキサンのモル数換算で通常1.0モル/min以下、好ましくは0.1モル/min以下)で滴下し、滴下後必要に応じ更に攪拌を続け、反応を完結させることによりアシル化を行うことができる。このときの反応温度は、例えば-5~20であることが好ましい。アシル化トリハロシランは、次工程では反応液をそのまま用いることもできるし、必要であれば回収、精製し、次工程で用いてもよい。

【0030】

次いで、第二工程である(B)工程で、前記第一工程で得られたアシル化されたトリハロシランを用い、触媒として18-crown-6-ether等の層間移動触媒を用いてアシル化されたシルセスキオキサンが製造される。具体的には、水性溶媒、例えば水、あるいは水とアルコール及び/又はグリコールとの混合溶媒と、これに溶解性を有しない有機溶媒に層間移動触媒を溶解させた溶液とを、有機溶媒層が上となるように二層状態で反応容器内に保持し、この二層状態の有機溶媒層に、例えば第一工程で合成されたアシル化されたトリハロシラン-アシル化剤溶液をゆっくり滴下する。このときのアシル化されたトリハロシランの添加速度は、10以下の温度及び0.02モル/分以下の添加速度であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

前記水性溶媒を形成するために用いられるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどが挙げられる。また、グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。さらに、前記有機溶媒層を形成するために用いられる溶媒としては、例えば酢酸エチル、酢酸プロピル、アセトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。また、層間移動触媒としては、18-crown-6-etherの他、12-crown-4-ether、8-crown-2-etherなどが挙げられる。反応温度は、通常-5～20が好ましく、より好ましくは-5～10である。

【 0 0 3 2 】

反応終了後、水性溶媒層と有機溶媒層との界面に集まった反応生成物を回収する。反応生成物の回収は、次のようにして行うことができる。すなわち、二層の溶媒のうち、水性溶媒層を分取し、廃棄する。残った有機溶媒層と反応生成物に水を多量に加え、アセトクロライドなどのアシル化剤の分解でできた酸を洗浄する。洗浄を重ねていくと、反応生成物は完全に有機溶媒層に溶解する。有機溶媒層をエバポレーターで除去し、シルセスキオキサンを単離する。このとき、エバポレーターの温度は分子量上昇（重合）を防ぐために、50とすることが好ましい。

10

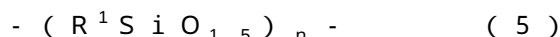
【 0 0 3 3 】

上記制御された反応により、上記一般式(2)又は(3)で表されるオープンケージ構造を有するシルセスキオキサンを主成分とする、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)が2000以下、好ましくは1000以下で、分子量分布の狭いアシル化されたシルセスキオキサンが得られる。

20

【 0 0 3 4 】

得られたシルセスキオキサンは一般式(5)：

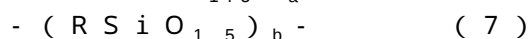
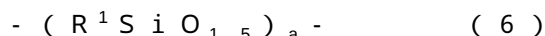


の繰り返し単位を有し、末端基(R²)は、水性溶媒として水のみが用いられれば、水酸基となり、水性溶媒にアルコール又はグリコールが用いられれば、該当するアルコール或いはグリコールのエーテルとなる。なお、アシル化の際にRの全てをアシル化する必要はなく、Rの一部が未反応で残っていてもよい。この場合には、得られたシルセスキオキサンは、R¹とともに一部Rが存在する下記一般式(6)および(7)の繰り返し単位を有するアシル化シルセスキオキサンとなる。また、一般式(4)で表されるアシル化トリハロシランとともに一般式(1)で表されるトリハロシランを用いることによって、下記一般式(6)および(7)の繰り返し単位を有するアシル化シルセスキオキサンが得られる。

30

【 0 0 3 5 】

一般式(6)及び(7)：



(式中、R及びR¹は、上記で定義したものを表し、aは1以上の整数、bは0又は1以上の整数で、aとbの合計は15以下である。)

40

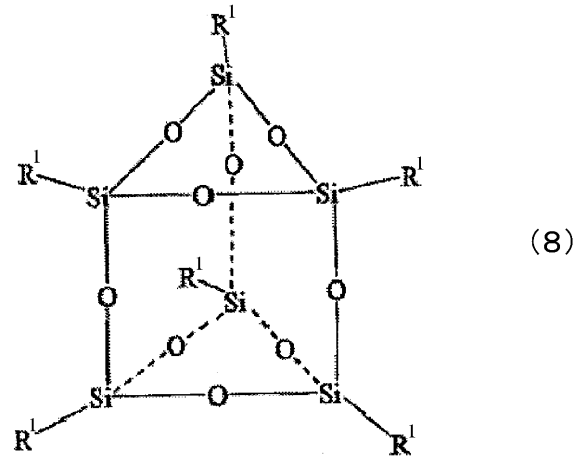
【 0 0 3 6 】

上記反応により得られるシルセスキオキサンとしては、例えば上記一般式(2)又は(3)で示されるような構造式を有するオープンケージ構造を有する籠型アシル化シルセスキオキサンあるいは一般式(8)～(16)で示されるような籠型アシル化シルセスキオキサンを挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

一般式(8)

【化 5】

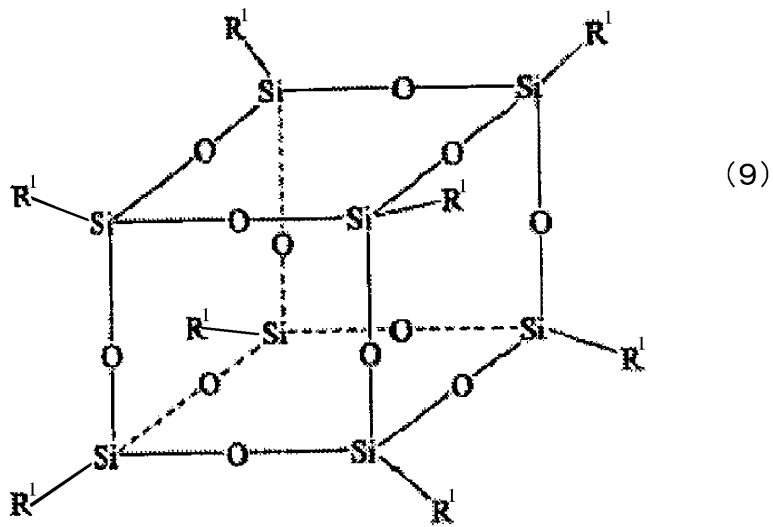


10

【 0 0 3 8 】

一般式 (9)

【化 6】



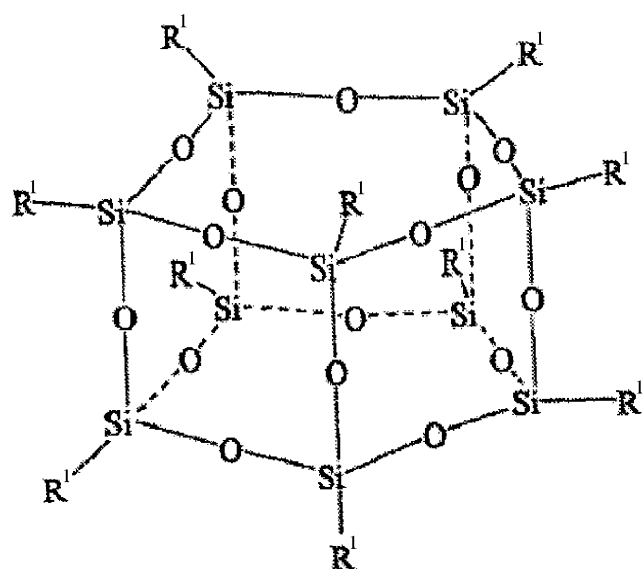
20

30

【 0 0 3 9 】

一般式 (1 0)

【化 7】



(10)

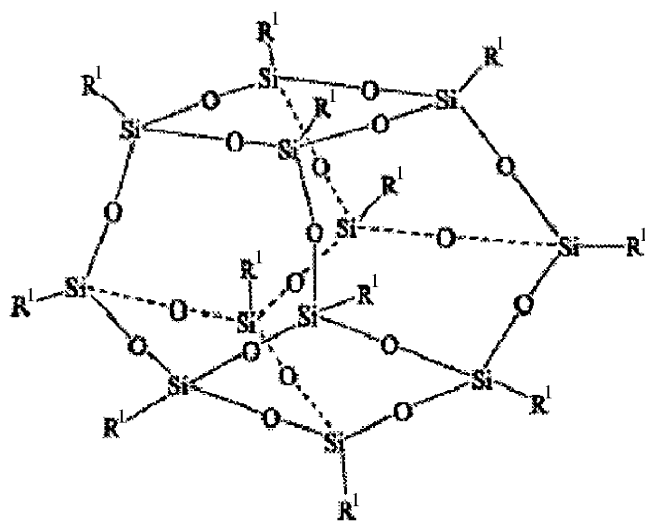
10

【 0 0 4 0 】

一般式 (1 1)

【化 8】

20



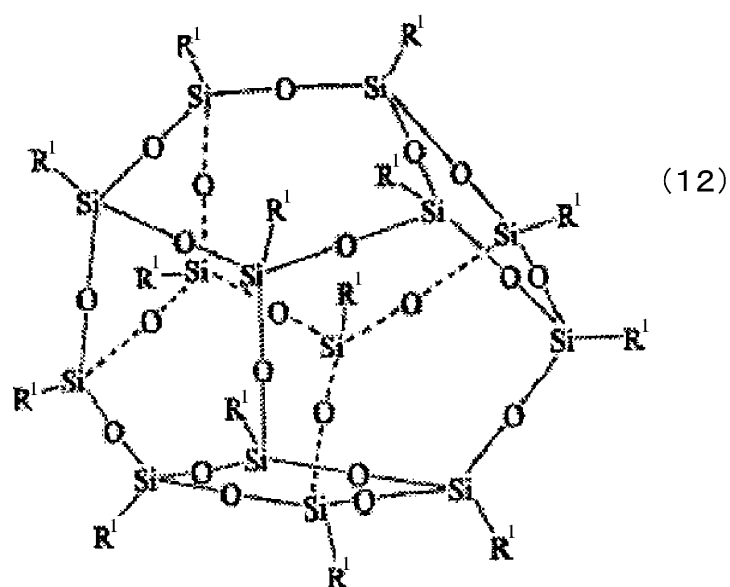
(11)

30

【 0 0 4 1 】

一般式 (1 2)

【化 9】



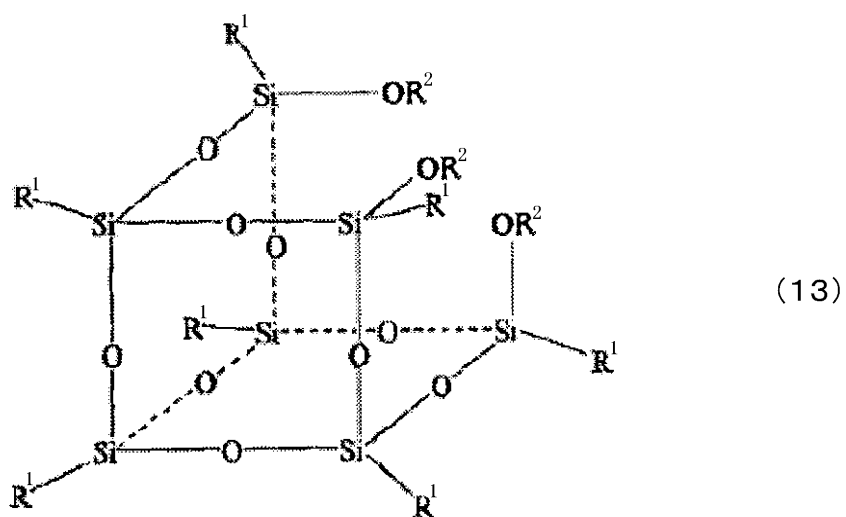
10

【 0 0 4 2 】

20

一般式 (1 3)

【化 1 0】



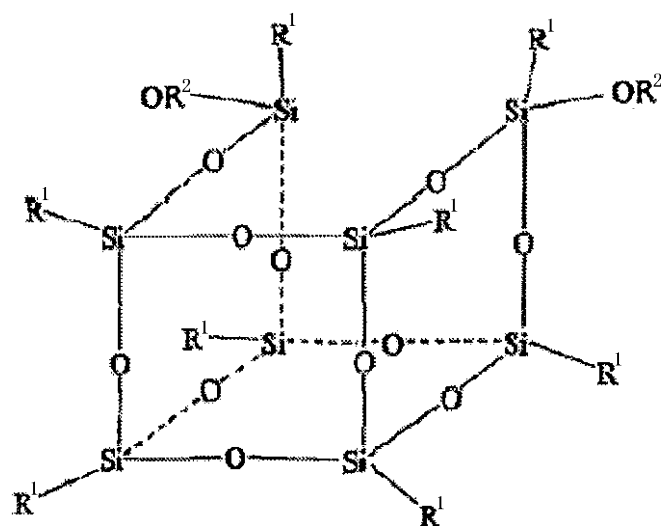
30

【 0 0 4 3 】

40

一般式 (1 4)

【化 1 1】



(14)

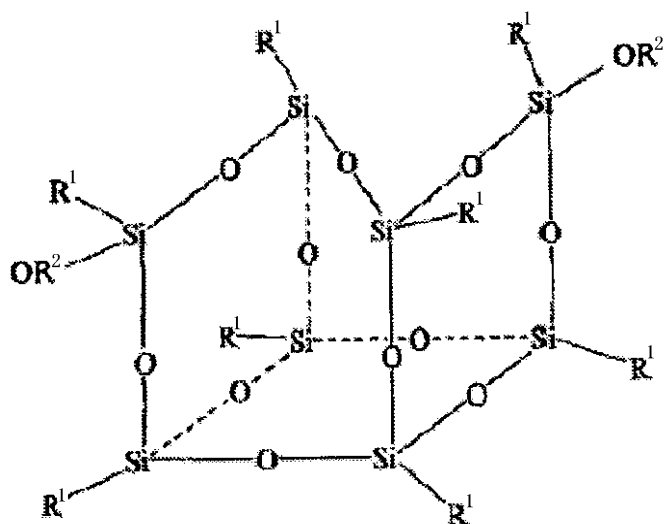
10

【 0 0 4 4 】

一般式 (1 5)

【化 1 2】

20



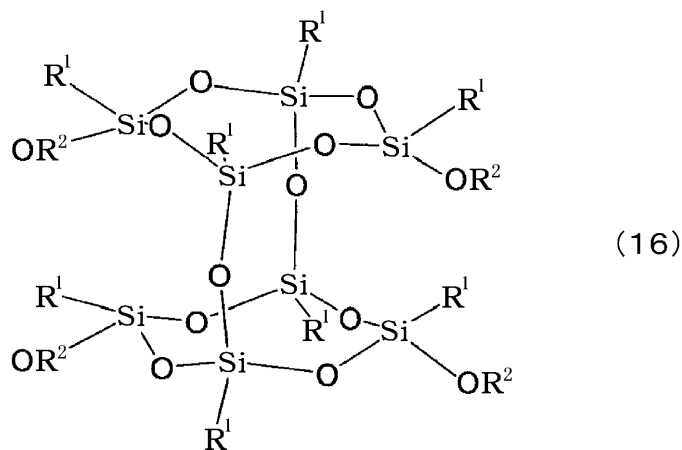
(15)

30

【 0 0 4 5 】

一般式 (1 6)

【化 1 3】



10

【0046】

こうして得られた本発明のアシル化シルセスキオキサンは、感光性組成物に好ましく用いることができる。本発明のアシル化シルセスキオキサンを感光性組成物成分として用いる場合には、アシル化シルセスキオキサンのアルカリ溶解速度が、500 / sec 以上であることが好ましい。アルカリ溶解速度は、アシル化シルセスキオキサンのアシル化の程度によって変わる。アルカリ溶解速度は、次のようにして測定される。

20

【0047】

(アルカリ溶解速度の測定法)

アシル化シルセスキオキサンをシリコンウエハ上に2 μmの厚さとなるようにスピンコーティングし、その後100 °Cのホットプレート上で60秒加熱し溶剤を除去する。エリクソメーターで被膜の膜厚測定を行う。次に、この被膜を有するシリコンウエハを2.38% TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) 水溶液に10秒間浸漬した後の膜厚測定を行う。浸漬前との差を浸漬時間(秒)で除し、アルカリ溶解速度を算出する。

【0048】

本発明のアシル化シルセスキオキサンをキノンジアジド系感光剤と共に用いることによりポジ型感光性組成物とすることができるし、また光酸発生剤あるいは光塩基発生剤と共に用いることによりネガ型感光性組成物とすることができる。

30

【0049】

まず、本発明のアシル化シルセスキオキサンをキノンジアジド系感光剤と共に用い、ポジ型感光性組成物とする場合について説明する。ここで用いられるキノンジアジド系感光剤は、従来キノンジアジド-ノボラック系レジストで用いられている公知の感光剤のいずれのものであってもよい。このような感光剤としては、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリド等のキノンジアジドスルホン酸ハライドと、これら酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物又は高分子化合物とを反応させることによって得られた化合物が好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等があげられるが、特に水酸基が好適である。

40

【0050】

酸ハライドと縮合可能な水酸基を含む化合物としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、4,4',3'',4''-テトラヒ

50

ドロキシ - 3, 5, 3', 5' - テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4'' - ペンタヒドロキシ - 3, 5, 3', 5' - テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。キノンジアジド系感光剤の配合量は、アシル化シルセスキオキサン100重量部当たり、通常5～50重量部、好ましくは10～40重量部、より好ましくは10～25重量部である。

【0051】

上記キノンジアジド系感光剤としてはナフトキノンジアジドスルホン酸エステル系感光剤が好ましいものであり、具体的には、例えば、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシベンゾフェノン類の1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 2', 4, 3' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 2', 4, 3' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ - 3' - メトキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ - 3' - メトキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルなどのテトラヒドロキシベンゾフェノン類の1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルなどのペンタヒドロキシベンゾフェノン類の1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルなどのヘキサヒドロキシベンゾフェノン類の1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、1, 1, 1 - トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、1, 1, 1 - トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 2' - ビス(2, 3, 4 - ト

10

20

30

40

50

リヒドロキシフェニル)プロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 2' - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ビス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロピインデン - 5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキサノール - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロピインデン - 5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキサノール - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 2, 4 - トリメチル - 7, 2', 4' - トリヒドロキシフラバン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 2, 4 - トリメチル - 7, 2', 4' - トリヒドロキシフラバン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステルなどの(ポリヒドロキシフェニル)アルカン類の1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルなどが挙げられる。しかし、本発明で用いることのできるキノンジアジド系感光剤がこれら具体的に例示されたものに限定されないことは勿論である。

10

20

【0052】

また、本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じ界面活性剤が含有されてもよい。界面活性剤は、塗布特性、現像性等の向上を目的として添加される。本発明で使用するものことのできる界面活性剤としては、例えば非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。

【0053】

上記非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類やポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシ脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシピロピレンブロックポリマー、アセチレンアルコール、アセチレングリコール、アセチレンアルコールのポリエトキシレート、アセチレングリコールのポリエトキシレートなどのアセチレングリコール誘導体、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード(商品名、住友3M(株)製)、メガファック(商品名、DIC(株)製)、スルフロン(商品名、旭硝子(株)製)、又は有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341(商品名、信越化学工業(株)製)などが挙げられる。前記アセチレングリコールとしては、3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール、3 - メチル - 1 - ペンチン - 3 - オール、3, 6 - ジメチル - 4 - オクチン - 3, 6 - ジオール、2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジオールなどが挙げられる。

30

40

【0054】

またアニオン系界面活性剤としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩、アルキル硫酸のアンモニウム塩又は有機アミン塩などが挙げられる。

【0055】

50

さらに両性界面活性剤としては、2 - アルキル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなどが挙げられる。

【0056】

これら界面活性剤は、単独で又は2種以上混合して使用することができ、その配合量は、本発明の感光性組成物に対し、通常50～2,000ppm、好ましくは100～1,000ppmである。

【0057】

また、本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じ増感剤を添加することができる。本発明のポジ型感光性組成物で好ましく用いられる増感剤としては、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、アセトフェノン類等、具体的には、p - ビス(o - メチルスチリル)ベンゼン、7 - ジメチルアミノ - 4 - メチルキノロン - 2、7 - アミノ - 4 - メチルクマリン、4,6 - ジメチル - 7 - エチルアミノクマリン、2 - (p - ジメチルアミノスチリル) - ピリジルメチルヨージド、7 - ジエチルアミノクマリン、7 - ジエチルアミノ - 4 - メチルクマリン、2,3,5,6 - 1H,4H - テトラヒドロ - 8 - メチルキノリジノ - <9,9a,1 - gh>クマリン、7 - ジエチルアミノ - 4 - トリフルオロメチルクマリン、7 - ジメチルアミノ - 4 - トリフルオロメチルクマリン、7 - アミノ - 4 - トリフルオロメチルクマリン、2,3,5,6 - 1H,4H - テトラヒドロキノリジノ - <9,9a,1 - gh>クマリン、7 - エチルアミノ - 6 - メチル - 4 - トリフルオロメチルクマリン、7 - エチルアミノ - 4 - トリフルオロメチルクマリン、2,3,5,6 - 1H,4H - テトラヒドロ - 9 - カルボエトキシキノリジノ - <9,9a,1 - gh>クマリン、3 - (2' - N - メチルベンズイミダゾリル) - 7 - N,N - ジエチルアミノクマリン、N - メチル - 4 - トリフルオロメチルピペリジノ - <3,2 - g>クマリン、2 - (p - ジメチルアミノスチリル) - ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3 - (2' - ベンズイミダゾリル) - 7 - N,N - ジエチルアミノクマリン、3 - (2' - ベンゾチアゾリル) - 7 - N,N - ジエチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリリウム塩などの増感色素が挙げられる。増感色素の添加により、高圧水銀灯(360～430nm)などの安価な光源を用いたパターンニングが可能となる。

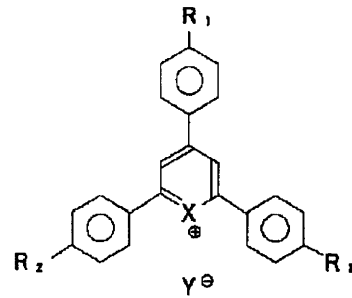
【0058】

10

20

30

【化 1 4】



10

X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₂ H ₅	H	H	BF ₄
S	OC ₂ H ₅	H	H	BF ₄
S	OC ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	ClO ₄
O	OC ₂ H ₅	H	H	SbF ₆

20

30

【0059】

また、本発明のアシル化シルセスキオキサンをネガ型感光性組成物として用いる場合には、上記したようにアシル化シルセスキオキサンと共に、光酸発生剤あるいは光塩基発生剤が用いられる。すなわち、本発明のアシル化シルセスキオキサンは酸及び塩基のいずれの存在下でも重合する。以下、本発明のネガ型感光性組成物で用いられる光酸発生剤あるいは光塩基発生剤について説明する。

【0060】

光酸発生剤としては、従来化学増幅型レジストにおける光酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。光酸発生剤としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾケトン化合物、ジアジソナフトキノン化合物などを例として挙げることができる。本発明においては、光酸発生剤は、単独で用いてもよい、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0061】

光酸発生剤の配合量は、アシル化シルセスキオキサン100重量部に対して、通常0.5重量部以上30重量部以下、好ましくは1重量部以上20重量部以下である。0.5重量部以上とすることによりパターン形成が十分に行われ、30重量部以下とすることにより、均一な溶液が得られることから、保存安定性が向上する。

【0062】

光酸発生剤であるオニウム塩の具体的な例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩

50

、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスニウム塩、オキシニウム塩などを挙げることができる。好ましいオニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネートなどが挙げられる。

【0063】

又ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては、1, 1 - ビス(4 - クロロフェニル) - 2, 2, 2 - トリクロロエタン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ナフチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジンなどを挙げることができる。

10

【0064】

ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p - トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4 - キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p - クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル - p - トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1, 1 - ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1 - ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

20

【0065】

スルホン化合物の具体的な例としては、β - ケトスルホン化合物、β - スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましい化合物としては、4 - トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが挙げられる。

【0066】

スルホン酸エステル化合物の例としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。スルホン酸化合物の具体的な例としてはベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネートなどを挙げることができる。

30

【0067】

スルホニイミド化合物の具体的な例としてはN - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) - 7 - オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 5, 6 - オキシ - 2, 3 - ジカルボキシルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N - (カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N - (カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシルイミド、N - (カンファースルホニルオキシ) - 7 - オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシルイミド、N - (カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン - 5, 6 - オキシ - 2, 3 - ジカルボキシルイミド、N - (カンファースルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]

40

50

ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘブタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘブタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシルイミド、N - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (2 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) - 7 - オキサビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘブタン - 5 , 6 - オキシ - 2 , 3 - ジカルボキシルイミド、N - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシルイミド等を挙げることができる。

10

20

【 0 0 6 8 】

ジアゾケトン化合物の具体的な例としては、1 , 3 - ジケト - 2 - ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

また、光酸発生剤は過酸化物であることができる。過酸化物系の光酸発生剤の具体例として、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、t - ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1 , 1 - ビス (t - ヘキシルペルオキシ) 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、1 , 1 - ビス (t - ヘキシルペルオキシ) シクロヘキサン、1 , 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジ - t - ブチルペルオキシ - 2 - メチルシクロヘキサン、1 , 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1 , 1 - ビス (t - ブチルペルオキシ) シクロドデカン、2 , 2 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ブタン、n - ブチル 4 , 4 - ビス (t - ブチルペルオキシ) パレレート、2 , 2 - ビス (4 , 4 - ジ - t - ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン、p - メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t - ヘキシルヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド、 α , α ' - ビス (t - ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ヘキサン、t - ブチルクミルペルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ビス (t - ブチルペルオキシ) ヘキシン - 3、イソブチリルペルオキシド、3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m - トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ - n - プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス (4 - t - ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ - 3 - メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ (3 - メチ

30

40

50

ル - 3 - メトキシブチル) ペルオキシジカーボネート、 α , α' - ビス (ネオデカノイルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルペルオキシネオデカノエート、t - ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t - ブチルペルオキシネオデカノエート、t - ヘキシルペルオキシビバレート、t - ブチルペルオキシビバレート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (2 - エチルヘキサノイルペルオキシ) ヘキサン、1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ヘキシルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシイソブチレート、t - ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルペルオキシマレイン酸、t - ブチルペルオキシ 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシラウレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - (m - トルオイルペルオキシ) ヘキサン、t - ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、t - ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン、t - ブチルペルオキシアセテート、t - ブチルペルオキシ - m - トルオイルベンゾエート、ビス (t - ブチルペルオキシ) イソフタレート、t - ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、t - ブチルトリメチルシリルペルオキシド、1, 3 - ジ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゼン、等が挙げられる。

10

20

【0070】

一方、本発明において好ましく用いられる光塩基発生剤としては、遷移金属錯体、オルトニトロベンジルカルボメート類、 α 、 α' - ジメチル - 3, 5 - ジメトキシベンジルカルボメート類、アシルオキシイミノ類などが挙げられる。

【0071】

前記遷移金属錯体としては、プロモペンタアンモニアコバルト過塩素酸塩、プロモペンタメチルアミンコバルト過塩素酸塩、プロモペンタプロピルアミンコバルト過塩素酸塩、ヘキサアンモニアコバルト過塩素酸塩、ヘキサメチルアミンコバルト過塩素酸塩、ヘキサプロピルアミンコバルト過塩素酸塩などが挙げられる。

【0072】

オルトニトロベンジルカルボメート類としては、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] アニリン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ピペリジン、ビス [[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、ビス [[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] フェレンジアミン、ビス [[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] トルエンジアミン、ビス [[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ジアミノジフェニルメタン、[[(2, 6 - ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミン、[[(2, 6 - ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、[[(2, 6 - ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ブチルアミン、[[(2, 6 - ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、[[(2, 6 - ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] アニリン、ビス [[(2, 6 - ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] エチレンジアミン、ビス [[(2, 6 - ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、ビス [[(2, 6 - ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] フェレンジアミンなどが挙げられる。

30

40

【0073】

α 、 α' - ジメチル - 3, 5 - ジメトキシベンジルカルボメート類としては、[[(α 、 α' - ジメチル - 3, 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミン、[[(α 、 α' - ジメチル - 3, 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、[[(α 、 α' - ジメチル - 3, 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ブチ

50

ルアミン、[[(α 、 α - ジメチル - 3 , 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、[[(α 、 α - ジメチル - 3 , 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、[[(α 、 α - ジメチル - 3 , 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] アニリン、[[(α 、 α - ジメチル - 3 , 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ピペリジン、ビス [[(α 、 α - ジメチル - 3 , 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] エチレンジアミン、ビス [[(α 、 α - ジメチル - 3 , 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、ビス [[(α 、 α - ジメチル - 3 , 5 - ジメトキシベンジル) オキシ] カルボニル] フェレンジアミンなどが挙げられる。

【 0 0 7 4 】

アシルオキシイミノ類としては、プロピオニルアセトフェノンオキシム、プロピオニルベンゾフェノンオキシム、プロピオニルアセトンオキシム、ブチリルアセトフェノンオキシム、ブチリルアセトンオキシム、アジポイルアセトフェノンオキシム、アジポイルアセトンオキシム、アクロイルアセトフェノンオキシム、アルロイルベンゾフェノンオキシム、アクロイルアセトンオキシムなどが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

光塩基発生剤は 1 種類を単独で使用しても良いし、2 種類以上の複数種を混合して用いても良い。なお、光塩基発生剤の配合の配合量は、アシル化シルセスキオキサン 1 0 0 重量部に対して、通常 0 . 5 重量部以上 5 0 重量部以下、好ましくは 1 重量部以上 1 0 重量部以下である。0 . 5 重量部以上とすることにより高コントラストを実現し、5 0 重量部以下にすることによって、感度を高く保つことができる。

【 0 0 7 6 】

本発明のネガ型感光性組成物には、未露光部位への酸あるいは塩基の拡散を防止し、正確なパターン幅を形成するためにクエンチャーを添加することが好ましい。クエンチャーは光酸発生剤が用いられる場合には、例えば含窒素有機化合物が用いられ、光塩基発生剤が用いられる場合には、例えばスルホニウム化合物が用いられる。

【 0 0 7 7 】

含窒素有機化合物としては、例えば、脂肪族アミン、特に第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂肪族アミンなどのモノアミン、1 分子中にあるアミンの窒素の数が複数個であるポリアミン、複数の窒素原子を環内に有するトリアジンなどの含窒素複素環化合物等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

モノアミンの例を挙げると、例えば、アンモニア (NH_3) の水素原子の少なくとも 1 つを、炭素数 1 2 以下のアルキル基又はヒドロキシルアルキル基で置換したアミン (アルキルアミン又はアルキルアルコールアミン) が挙げられる。更に具体的には、n - ヘキシルアミン、n - ヘプチルアミン、n - オクチルアミン、n - ノニルアミン、n - デシルアミン等のモノアルキルアミン；ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - n - ヘプチルアミン、ジ - n - オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - ヘプチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - ノニルアミン、トリ - n - デカニルアミン、トリ - n - ドデシルアミン等のトリアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ - n - オクタノールアミン、トリ - n - オクタノールアミン等のアルキルアルコールアミン等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

また、ポリアミンとしては、例えば脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンのいずれであってもよい。本発明に用いられるポリアミンのアミンの窒素の個数は、2 個以上が好ましく、3 個以上が更に好ましく、4 個以上が特に好ましい。

【 0 0 8 0 】

ポリアミンを形成するアミンの種類は特に限定されるものではなく、それぞれ独立に、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンのいずれであってもよい。また、アミンを形成する窒素原子に結合するアルキル基は、特に限定されるものではない。本発明においては、炭素数 12 以下のアルキル基又はヒドロキシアルキル基（アルキルアミン又はアルキルアルコールアミン）を挙げることができる。更に、ポリアミンの分子形状は特に限定されるものではなく、鎖状であっても分岐状であってもよいが、本発明においては、立体的に嵩高い構造を有するポリアミンを、好ましく用いることができる。

【0081】

前記脂肪族ポリアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。前記芳香族ポリアミンとしては、フェニレンジアミン、キシレンジアミン、トリレンジアミン、ナフタレンジアミン、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラアミン等が挙げられる。これらのポリアミンは、1 種又は 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

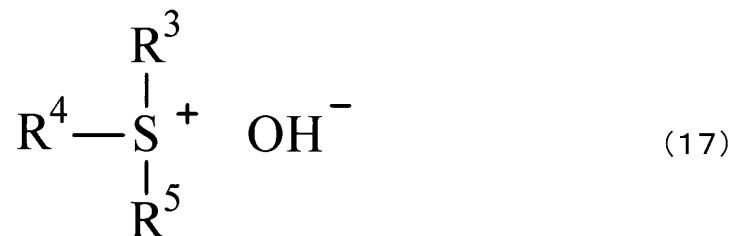
【0082】

また、スルホニウム化合物としては、下記一般式（17）で示されるスルホニウム化合物が挙げられる。

【0083】

【化15】

20



（式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、アルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、又は、置換基を有していてもよいアリール基を示す。）

30

【0084】

これらの含窒素化合物とスルホニウム化合物は適宜組み合わせ用いられてもよい。

また、ネガ型感光性組成物には、必要に応じ界面活性剤が含有されてもよい。界面活性剤としては、ポジ型感光性組成物において例示されたと同様のものが使用できる。

【0085】

本発明のポジ型感光性組成物及びネガ型感光性組成物には、さらに、必要に応じ接着助剤、溶解抑制剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤などを配合することができる。接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、t - ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が挙げられる。また、溶解抑制剤を感光性組成物に含有させた場合には、ラインエッジラフネスを効果的に向上させることができる。溶解抑制剤としては、例えば、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子の少なくとも 1 つが酸解離性溶解抑制基で置換された化合物を挙げることができ、3 成分系の化学増幅型ポジ型レジスト組成物において既に用いられている、公知の溶解抑制剤を使用することができる。溶解抑制剤としては、重量平均分子量が 1000 以下のものが好ましい。

40

【0086】

溶解抑制剤を構成し得るフェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール性水酸基を 3 ~ 5 個有するポリフェノール化合物、例えば、核置換基としてヒドロキシル基を有するトリフェニルメタン系化合物、ビス（フェニルメチル）ジフェニルメタン系化合物

50

、 1 , 1 - ジフェニル - 2 - ビフェニルエタン系化合物を挙げることができる。また、フェノール、m - クレゾール、2 , 5 - キシレノールから選ばれる少なくとも 1 種のフェノール類をホルマリン縮合して得られる 2 ~ 6 核体も用いることができる。

【 0 0 8 7 】

また、カルボキシ基が酸解離性溶解抑制基で保護されたカルボキシル化合物としては、例えば、ビフェニルカルボン酸、ナフタレン (ジ) カルボン酸、ベンゾイル安息香酸、アントラセンカルボン酸などが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

本発明の感光性組成物は、通常、溶剤と混合され、希釈された状態で使用される。溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) 、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、アセトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類、 γ - ブチロラクトンなどの環状エステル類などが挙げられる。かかる溶剤は、それぞれ単独で又は 2 種以上を組合わせて用いられ、その使用量は感光性組成物のうちの溶剤の割合が、重量分率で通常 5 0 % 以上、好ましくは 6 0 % 以上であり、通常 9 0 % 以下、好ましくは 8 5 % 以下となるように用いられる。

【 0 0 8 9 】

本発明においては、上記感光性組成物は適宜の方法により基材上に塗布し、露光後現像して、ポジ型感光性組成物である場合には露光部の塗膜を溶解除去し、またネガ型感光性組成物である場合は未露光部の塗膜を溶解除去して、パターン膜を形成し、この膜を加熱、硬化させることにより、低誘電率を有し、透明性、耐熱性に優れたパターン膜が形成される。

【 0 0 9 0 】

本発明における感光性組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬塗布、ロールコート、バーコート、刷毛塗り、スプレーコート、ドクターコート、フローコート、スピンコート、スリット塗布等、従来感光性組成物の塗布方法と知られた任意の方法により行うことができる。また基材としては、シリコン基板、ガラス基板、樹脂フィルム等の適当な基板上で行うことができる。基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。塗膜は必要に応じて 1 回又は 2 回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。層間絶縁膜について好適な硬化後の膜厚は 0 . 5 ~ 4 μ m の範囲である。

【 0 0 9 1 】

本発明の感光性組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、該塗膜をプリベーク (加熱処理) することが好ましい。プリベーク工程は、一般に 4 0 ~ 2 0 0 、好ましくは 6 0 ~ 1 2 0 の温度で、ホットプレートによる場合には 1 0 ~ 1 8 0 秒間、好ましくは 3 0 ~ 9 0 秒間、クリーンオープンによる場合には 1 ~ 3 0 分間実施することができる。

【 0 0 9 2 】

本発明の感光性組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリベーク処理した後、該塗膜に

光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザ、等を使用することができる。照射光としては g 線、h 線、i 線などの紫外線、KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザ光などの遠紫外線などが用いられる。半導体のような超微細加工を除き、360 ~ 430 nm の光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には 430 nm の光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。照射光のエネルギーは、光源や初期の膜厚にもよるが、一般に $5 \sim 4000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ とする。このエネルギーが 5 mJ/cm^2 よりも低いと組成物が十分に分解せず、反対に 4000 mJ/cm^2 よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

10

【0093】

パターン状に照射するためには一般的なフォトリソマスクを使用すればよく、そのようなフォトリソマスクについては当業者であれば周知である。照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよい。また、全面に膜を形成する場合には、全面露光すればよい。本発明においては、パターン膜とは、このような全面に膜が形成された場合をも含むものである。

【0094】

また、現像の際に用いられる現像剤としては、従来知感光性組成物の現像に用いられている任意の現像剤を用いることができる。好ましい現像剤としては、水酸化テトラアルキルアンモニウム（TMAH）、コリン、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属メタ珪酸塩（水和物）、アルカリ金属燐酸塩（水和物）、アンモニア水、アルキルアミン、アルカノールアミン、複素環式アミンなどのアルカリ性化合物の水溶液であるアルカリ現像液が挙げられ、特に好ましいアルカリ現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である。これらアルカリ現像液には、必要に応じ更にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶剤、あるいは界面活性剤が含まれていてもよい。アルカリ現像液により現像が行われた後には、通常水洗がなされる。

20

【0095】

現像後、パターン膜を加熱することにより、塗膜の架橋が行われる。加熱条件としては、塗膜の架橋が行える如何なる温度であってもよく、通常 $150 \sim 400$ であり、好ましくは $200 \sim 350$ である。

30

こうして得られた架橋膜は、 400 以上の耐熱性を有し、また膜の光透過率は 95% 以上、比誘電率も 3.3 以下である。このため、アクリル系材料にはない光透過率、比誘電率特性を有しており、FPD などの平坦化膜、低温ポリシリコン用層間絶縁膜あるいは IC チップ用バッファコート膜などとして好適に利用できる。

【0096】

上記では、本発明のアシル化シルセスキオキサンを感光性組成物の一成分として用いた例を示したが、本発明のアシル化シルセスキオキサンは、窒素雰囲気、大気雰囲気あるいは真空雰囲気で $100 \sim 450$ で硬化し、耐熱性、光透過性、電気的特性の優れた絶縁膜が得られる。したがって、本発明のアシル化シルセスキオキサンをフラットパネルディスプレイなどの表示素子の基板上に塗布し、加熱、硬化させることにより良好な特性を有する絶縁膜が形成され、これにより特性の良好な表示素子を得ることができる。

40

【実施例】

【0097】

以下に本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の例では、測定に当たって、次の装置が用いられた。

GPC : SIL 10 AD (島津製作所製)

FT-IR : FTIR 660 plus (日本分光社製)

LC-MS : LCQ Advantage Max (サーモフィッシャー社製)

50

【0098】

実施例1 (モノマーの合成: Friedel-Crafts acylation)

フェニルトリクロロシラン (PhSiCl_3) 0.1 mol を 500 cc のビーカーに仕込み、アセトクロライドを 150 g 加え完全に相溶させた。次に 1 L の三口フラスコに塩化アルミニウム (AlCl_3) 30 g を投入し、次いでアセトクロライド 200 g を投入し、塩化アルミニウムを完全に溶解させた。溶解後三口フラスコを冷却し、溶液温度を 10 にした。10 に冷却後、滴下ロートにて前記で作製されたフェニルトリクロロシランを含んだアセトクロライドを所定のスピードで滴下した。全量滴下後 30 分攪拌し反応を終了させた。ここで得られた反応溶液を、次のシルセスキオキサン合成に用いた。

10

【0099】

実施例2 (アシル化シルセスキオキサンの合成)

3 L の分液ロートに水 1 L を仕込んだ。その後 18-crown-6 ether 1.5 g を酢酸エチル 1 L に溶解させ、この溶液を分液ロートに仕込み、水の層と酢酸エチル層を二層に分離させた。上層に有機層、下層に水の層が来た。実施例1で合成したアシル化したモノマー及び過剰なアセトクロライド (塩化アセチル) の混合溶液全量を有機溶媒層に滴下した。滴下液は有機溶媒中を拡散し、反応が起こり、白色固体が界面に集まった。このようにして作成した白色粉末を回収するため、水の層を分取し、廃棄した。残った有機層と反応精製物に水を多量に加えアセトクロライドの分解でできた酸を洗浄した。洗浄を重ねると精製物は完全に酢酸エチルに溶解した。得られた溶液の酢酸エチルをエバポレーターにより完全に除去し、目的とするアシル化シルセスキオキサンが得られた。得られたアシル化シルセスキオキサンを以下の条件で GPC 測定を行った。結果を図1に示す。 $M_n = 550$ 、 $M_w = 650$ のシングルピークが観測された。

20

【0100】

また、FT-IR 測定の結果、 1600 cm^{-1} にアセトキシ基に起因するピーク、 1140 cm^{-1} 及び 1100 cm^{-1} にシルセスキオキサン特有のスプリットした Si-O 結合が観測された。また 3400 cm^{-1} 付近に末端シラノール結合に起因するピークが観測された。

【0101】

さらに、LC-MS 測定の結果 (図2参照)、生成物は混合物であり、前記一般式 (2) および (3) において、 R^2 が H であり、 R^1 は少なくとも一部がアセトキシフェニル基であるシルセスキオキサンであることが確認された。

30

【0102】

また、得られたアセトキシシルセスキオキサンのアルカリ溶解速度 (2.38% の TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) 水溶液を使用) は、 3500 / sec であった。

このシルセスキオキサンをスピンコートにてシリコンウエハに成膜し 400°C で硬化させたところ、膜厚限界 (400°C での膜厚限界) は $4.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0103】

実施例3

実施例1で合成したモノマーを用い、水の層をエタノールとの混合液にした以外は実施例2と同様にして合成を実施した。得られたものは GPC 測定結果 $M_n = 530$ 、 $M_w = 640$ であり、単一ピークであった。

40

また、FT-IR 測定結果 1600 cm^{-1} にアセトキシ基に起因するピーク、 1140 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} にシルセスキオキサンのピークに関する Si-O のピークが観測された。さらに 2900 cm^{-1} にエトキシ基に起因するピークが観測された。

【0104】

この実施例3で得られた化合物は、一般式 (2) および (3) の構造を有し、式中 R^2 がエチル基で、 R^1 は少なくとも一部がアセトキシフェニル基であるシルセスキオキサンであることが確認された。

50

得られたアセトキシシルセスキオキサンの上アルカリ溶解速度（2.38%のTMAH水溶液を使用）は、2000 / secであった。400 の膜厚限界は4.1 μmであった。

【0105】

実施例4（ポジ型感光性組成物）

実施例2で得られたアシル化シルセスキオキサンをプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PGMEA）35wt%に調整し、4,4'-（1-（4-（1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビスフェノールのジアゾナフトキノン1.5mol変性体をシルセスキオキサンに対して20wt%添加した。また界面活性剤として信越化学工業社製（KS-53）をアシル化シルセスキオキサンに対して0.2wt%加え感光性組成物を得た。

10

【0106】

この感光性組成物をスピンコートにてシリコンウエハに3 μmになるように回転数を調整し塗布した。塗布後ホットプレート上90 でプリベークし、その後ニコン FX-604F（NA=0.1）のg,h線露光機を用い300mj/cm²で露光し、2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液で現像した。その結果、3 μmのラインアンドスペース（L/S）パターン及びホールパターンが残渣等無く抜けていることが確認された。これを230 で硬化した膜は、比誘電率3.2、400nmでの透過率95%であった。

【0107】

20

実施例5（ネガ型感光性組成物）

実施例3で得られたアシル化シルセスキオキサンをPGMEA35wt%に調整し、光塩基発生剤としてミドリ化学社製NCB-101を5wt%添加した。この感光性組成物を実施例4と同様に所定のスピードでスピンコートし、膜厚3 μmに調整した。この膜をホットプレート上90 でプリベークし、その後ニコン FX-604（NA=0.1）のg,h線露光機で露光した。その後2.38%TMAHで現像した結果、3 μmのL/Sパターン及びホールパターンが残渣等抜けていることを確認した。これを230 で硬化した膜は、比誘電率3.2、400nmでの透過率97%であった。

【0108】

比較例1（アシル化シルセスキオキサンの合成及び感光性組成物としての特性）

30

3Lの三口フラスコに水1Lを投入し、容器温度を10 に制御し実施例1で得られたモノマーを静かに滴下した。すぐに白色沈殿が生成した。全量投入後30分攪拌を続け、ろ過を実施し沈殿物を回収した。この沈殿物をPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）に溶解し、GPCにて分子量を確認したところ、Mn=5,000, MW=27,000であった。ピークも高分子量から低分子量まで幅広く分布しており、種々の構造が混在したものである。これを用いて、実施例4と同様に感光性組成物を作成し、g,h線露光機で露光し、2.38%TMAHで現像してみたが全く現像できなかった。

【図面の簡単な説明】

【0109】

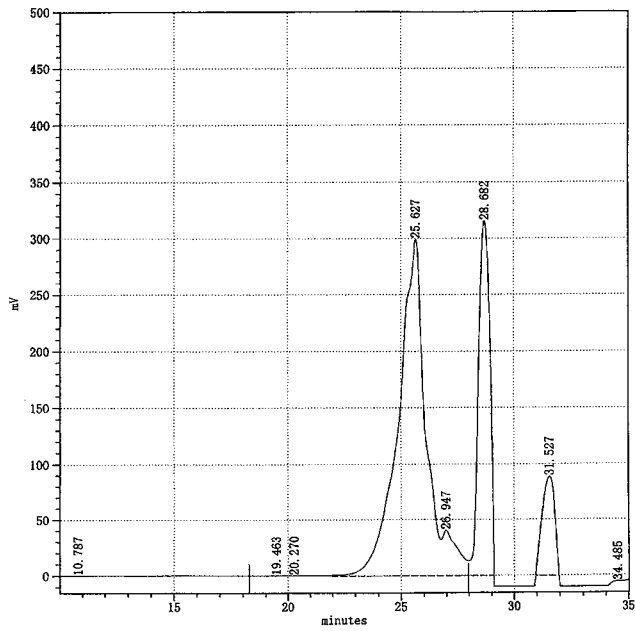
40

【図1】実施例2で得られたアシル化シルセスキオキサンのGPCチャート図である。

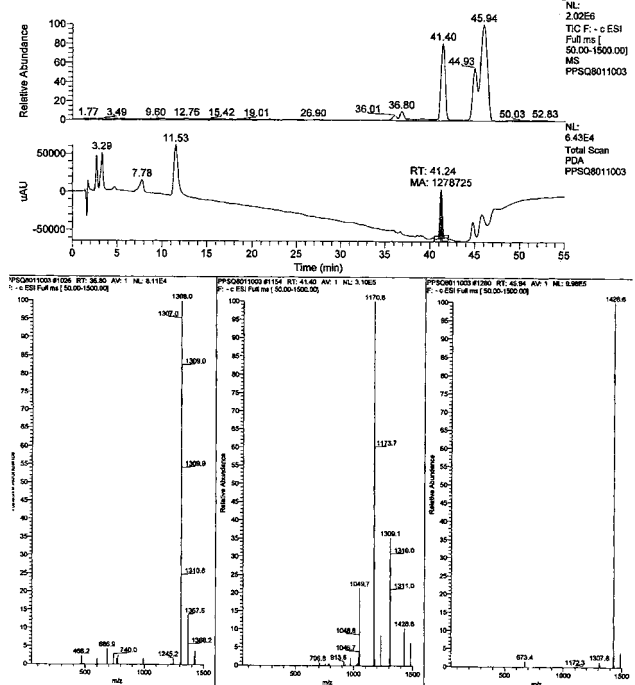
【図2】実施例2で得られたアシル化シルセスキオキサンのLC-MSチャート図である。

。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 L 83/06 (2006.01) C 0 8 L 83/06

(72)発明者 能谷 敦子
 静岡県掛川市千浜 3 3 3 0 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 岩田 孝文
 静岡県掛川市千浜 3 3 3 0 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 野中 敏章
 静岡県掛川市千浜 3 3 3 0 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 横山 大志
 静岡県掛川市千浜 3 3 3 0 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB14 AB16 AC01 AD01 AD03 BE00 BE01 CB33 CC04 FA17

FA29

4J002 CP051 GP03

4J246 AA03 AB07 BA12X BA120 BB02X BB020 BB022 CA120 CA140 CA57X

CA570 FA021 FA151 FA421 FA441 GA01 HA15 HA63