

Title	ハロゲン化シランの塩基付加体を經由したオリゴダーフェニルシルセスキオキサンの合成とフォトリソグラフィへの応用に関する研究
Author(s)	田代, 裕治
Citation	
Issue Date	2015-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/13488
Rights	
Description	Supervisor:海老谷 幸喜, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	田 代 裕 治
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)
学 位 記 番 号	博材第 386 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 27 年 9 月 24 日
論 文 題 目	ハロゲン化シランの塩基付加体を經由したオリゴラダーフェニルシルセスキオキサン の合成とフォトリソグラフィへの応用に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 海老谷 幸喜 北陸先端科学技術大学院大学 教授 山口 政之 同 教授 松見 紀佳 同 教授 松村 和明 同 准教授 松川 公洋 大阪市立工業研究所 電子材料部長

論文の内容の要旨

The organic-inorganic hybrid materials have received considerable interest in the past decades because of their prospects in developing materials with unique optical, thermal and electronic properties. Recently, silsesquioxanes (SQ) have been noticed as organic-inorganic hybrid material in the field of Flat Panel Displays. Especially, SQ's with high regularity structures like a ladder is expected to give superb properties such as high thermal resistance, high transparency, low dielectric constant, and high cracking threshold as compared to SQ with a low regularity structure.

Here, I found new synthesis methods for oligo-ladder PPSQ via silicon-amine adducts using phenyltrichlorosilane (TCP) as monomers by one-pot synthesis at an aqueous-organic boundary (*n*-propylacetate (nPA) /water). Furthermore, I also showed the possibility of photosensitive material formulation using oligo-ladder PPSQ to be applied to a photo-patternable dielectric layer in TFT (Thin Film Transistor)s.

In Chapter 2, silicon-amine(alkali ligand) adducts which affect the hydrolysis of TCP was described. The liquid boundary reaction which has a slow kinetic rate of homo-condensation is limited by the reaction area at the nPA-water liquid boundary. This leads to a thermodynamically stable ladder structure. The direct synthesis of ladder SQ using silicon-amine adduct at water-nPA liquid boundary has not been reported yet. Several amines such as pyridine, TMEDA(tetramethylethylenediamine), PMDETA(pentamethyldiethylenetriamine) were tested. These amines have a lone electron-pair initiates formation of interaction compounds with TCP via d_{π} - p_{π} overlap. The oligo-ladder PPSQ was formed in all types of amines (ligand), but best results were obtained by TMEDA. The developed methods are based on simple one-step reaction, which will open possibility for low cost ladder SQ production for industrial use. Moreover, reaction mechanism was studied using simulation techniques for the density of pyridine-complex by MP6 and MALDI-TOF/TOF MS. In the synthesis of ladder structure, most

important process was formation of phenyltrisilanol ($\text{PhSi}(\text{OH})_3$). The condensation scheme for this ladder structure was proposed as sequential reaction based on $\text{PhSi}(\text{OH})_3$. Amine-ligands are effective in controlling the hydrolysis reaction and homo-condensation of silanol.

Chapter 3 described positive-/negative-tone photosensitive oligo-ladder PPSQ based on Novolak resin's photoresist formulations. The pattern resolution was about $3\mu\text{m}$ in L/S. This value is also acceptable for dielectric layer in the display region. The silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) has its acidity higher than phenol in Novolak resin. Then negative-tone system with photo acid generator showed high resolution and high sensitivity for photon energies of $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$. The basic reaction in this case is also controlled by the homo-condensation of silanol.

On the other hand, electrical properties exhibit superior characteristics for application in optical and electrical field. Optical transmittance was over 98% at 400nm, this value is enough for optical devices. Dielectric constant was between 3.1 - 3.2. Our SQ showed characteristics similar to low-k materials. Furthermore, TGA analysis showed high thermal stability with a 5% weight loss at temperature 500°C and ceramics yield of 80% at 800°C .

Consequently, I found out new synthesis scheme for oligo-ladder PPSQ via silicon-amine (mono-, bi-, tri- ligand) adducts. TMEDA (bi-ligand amine compound) was most superior in term of the yield and reaction controllability. The photosensitive SQ was also investigated. It was shown that lithography is highly possible using synthesized oligo-ladder PPSQ. I believe that my research will open new pathway for mass production of ladder SQ and will be applicable to new architecture of display in near future.

Key words: silsesquioxane, ladder structure, amine-ligand, pyridine, TMEDA, PMDETA, photosensitive.

論文審査の結果の要旨

シルセスキオキサンは $\text{SiO}_{1.5}$ ユニットで示されるシロキサンポリマーの一種である。構造制御が可能であり従来のシリコン化合物にはない物性の発現が期待されており、電子材料分野での応用が検討されている。特に高次に制御されたラダー型シルセスキオキサンは注目されてきている。近年、ディスプレイ分野において画面の大型化による Thin Film Transistor Gate 電極の厚膜化、それに伴う耐熱性膜平坦化、電子移動度の観点より酸化物半導体の導入による透明誘電体層への耐熱性の賦与などが研究課題である。このため、透明で耐熱性に優れた無機材料が要求されている。ラダー型シルセスキオキサンをこれらの用途に適用するには、工業的大量合成方法の確立及び微細加工技術の開発が必須である。

本論文では、出発原料としてハロシラン(PhSiCl_3)を選択し、1~3座のアミン化合物を interaction 触媒として用い、酢酸プロピル—水層の界面で $d_\pi\text{-}p_\pi$ 結合によるハロシラン—アミン付加体を形成させ、hydrolysis 反応及びシラノールの homo-Condensation 反応を進行させた。界面は攪拌せず、反応を緩やかに進行させ、熱力学的に安定なシラン—アミン付加体を經由させた点が新規な

アプローチである。得られたポリマーの構造を FT-IR, MALDI-TOF/TOF MS 及び ^{29}Si -NMR などの分光手法を用い解析し、その結果、規則性構造を持つラダー型シルセスキオキサン生成が高収率で起こることが見いだされた。その中でも 2 座窒素配位子を持つ *N, N, N', N'*-tetramethylethylenediamine が最も高い収率 (90%, ケイ素換算) でオリゴラダー型シルセスキオキサンを与える事がわかった。このオリゴラダー型シルセスキオキサンは、極めて高い耐熱性と透過性および低い誘電率を示すことも見出した。さらに、ラダー型シルセスキオキサンの生成機構は MALDI-TOF/TOF MS 及び半経験的分子軌道法により、フェニルシラントリオールの逐次反応を経由する機構が推察された。

次に、得られたオリゴラダー型シルセスキオキサンの末端シラノール基のアルカリ溶液への可溶性を利用し、ポジ型及びネガ型感光性組成物を検討した。ポジ型感光性組成物はシルセスキオキサンポリマーと PAC(Photo-Active Compound)から構成され、PAC として diazonaphtoquinone を選択した。また、ネガ型感光組成物はオリゴラダー型シルセスキオキサンポリマーと photo-acid generator で構成した。いずれも紫外線で露光し現像した結果、約 $3\mu\text{m}$ の溝型・穴型微細パターンが作成される事を示した。

本論文は、工業的に重要なシラノールの縮合反応において構造制御触媒の指針および新規な大量合成法を見出し、そのリソグラフィー機能を解明しており、学術的・工業的に貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分に価値があると認めた。