

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004/07/09；2004-203646

2. 日本；2004/08/27；2004-248578

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機二氧化矽系膜及其形成方法、半導體裝置之絕緣膜形成用組成物、暨佈線構造體及半導體裝置。

【先前技術】

習知，大規模積體電路（LSI）等的半導體裝置之佈線層間絕緣膜，大多採用由 CVD 法等真空製程所形成的二氧化矽（ SiO_2 ）膜。然而，近年在以形成更均勻半導體佈線層間絕緣膜之目的下，已演變為使用通稱為 SOG（Spin on Glass，旋塗式玻璃）膜之以烷氧基矽烷的水解生成物為主成分的塗佈式絕緣膜。此外，隨 LSI 等的高集聚化，亦開發出以 MSQ（甲基倍半矽氧烷）為代表之以有機二氧化矽溶膠為主成分的低介質常數層間絕緣膜（美國專利第 6235101 號說明書、美國專利第 6413647 號說明書、美國專利第 6495264 號說明書）。

該等有機二氧化矽溶膠的硬化，係利用對溶膠中所含矽烷醇基施行 $350^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 的加熱，經產生脫水縮合反應而達成，可形成因應半導體裝置用層間絕緣膜，兼具介電係數、機械強度、及化學耐性的絕緣膜。但是，此有機二氧化矽溶膠的反應係屬於固相反應，難以利用擴散機制進行脫水縮合，而有需要長時間，最短亦需要 30 分鐘左右（通常為 1 小時以上）之加熱的困難點。為能施行此長時間的加熱處理，通常在處理旋塗式低介電係數層間絕緣膜之目的下，採用一次可處理 50 片~150 片晶圓的批次熱處理爐。

但是，以低介電係數層間絕緣膜為必要的半導體裝置係屬於邏輯裝置領域，此邏輯裝置的佈線製造步驟係在短時間內將晶圓移往一片片處理的單片式製程。其理由為，當生產邏輯裝置主流的 ASIC 與訂製 IC 等少量其他品種之時，在提升製造步驟自由度之目的下，單片式製程便形成製造程序的主流。

相關於短時間內將以有機二氧化矽溶膠作為主成分的低介電係數層間絕緣膜組成物硬化且提升強度的方法，提案有使用電子束的方法（美國專利第 6204201 號說明書、歐洲專利第 1122770 號說明書）。該等方法係具有在加熱之同時便照射電子束，不僅產生矽烷醇的縮合反應，有機二氧化矽系膜中的有機基亦將積極地分解、激活，可導入 $\text{Si}-\text{CH}_x-\text{Si}$ 等新交聯的特徵。若使用電子束，通常利用 5 分鐘以內的電子束照射處理，便可獲得吸濕性低且機械強度亦優越的膜，可施行晶圓的單片式處理。另一方面，因電子束照射所產生的電荷囤積恐有對 LSI 中的電晶體構造造成損傷之顧慮，因而便存在有是否贊成使用電子束施行低介電係數層間絕緣膜組成物硬化的兩極理論（E. Mickler et al. Proceedings of the International Interconnect Technology Conference, p190, 2004., Miyajima, et al. Proceedings of the International Interconnect Technology Conference, P222, 2004.）。

使用電子束以外，將以有機二氧化矽溶膠為主成分的低介電係數層間絕緣膜組成物在短時間內施行硬化的手法，

尚可考慮使用紫外線的方法。在此，暫時將焦點轉移至 LSI 用層間絕緣膜以外的技術。在二氧化矽溶膠與烷氧基矽烷中，調配入利用紫外線照射便可產生酸或鹼等的光酸產生劑或光鹼產生劑，便可促進矽烷醇與烷氧基醇鹽的縮合反應，俾使二氧化矽溶膠凝膠化的技術，已知有光溶膠凝膠技術，並應用於光導波路形成等方面（日本專利特開 2000-109695 號公報等）。使用此種光酸產生劑或光鹼產生劑經硬化所獲得的二氧化矽系膜，一般因為含有較多的殘留矽烷醇，因此吸濕性偏高，結果便形成介電係數亦高的膜。因殘留矽烷醇所產生的吸濕作用，在利用紫外線照射施行凝膠化之後，雖藉由在 $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 左右中施行一定時間以上（通常 30 分鐘以上）之加熱便可減少，但是此方法與上述利用加熱所施行的二氧化矽系膜硬化並無差異。況且，含有該等光酸產生劑或光鹼產生劑的組成物具有因為光酸產生劑、光鹼產生劑本身、甚至於由該等所生成的酸或鹼性物質形成電荷的載體而損及絕緣性且佈線金屬劣化等，無法滿足要求高絕緣信賴性 LSI 用半導體裝置絕緣膜品質等的問題。

因為矽烷化合物對紫外線具有優越透明性，因而使用波長 157nm 紫外線的 F2 光阻劑主骨架，也正熱烈的研究進行（日本專利特開 2002-288268 號公報等）。此技術係以矽烷為骨幹，但基本上係應用使用 KrF 或 ArF 光源的化學增感光阻劑原理。因為利用紫外線照射而使光酸產生劑產生酸性物質，經此酸所開裂的化學鍵結將生成羧酸等容易

溶解於鹼性顯影液中的官能基，因而並非屬於利用紫外線促進二氧化矽溶膠的交聯反應。

利用熱或電子束等而硬化的有機二氧化矽系膜表面富有疏水性，在以改良其表面疏水性之目的下，亦有施行紫外線照射的情況（美國專利第 6383913 號說明書、日本專利特開昭 63-248710 號公報、日本專利特開昭 63-289939 號公報、特公平 8-29932 號公報、日本專利特開 2001-110802 號公報等）。該等技術的特徵在於利用空氣中的紫外線照射而產生臭氧，並利用此臭氧將有機二氧化矽系膜的最表面氧化，藉以將疏水性表面改質為對矽烷醇等富有反應性的親水性表面。此改質主要係以提升與上層所形成膜間之黏著性為目的而實施。

依此，將聚矽氧烷樹脂溶液或有機二氧化矽溶膠溶液塗佈於基板上，經成膜後再照射紫外線的技術便備受探討。但是，在形成 LSI 用半導體裝置之層間絕緣膜的目的下，關於將紫外線積極的應用於有機二氧化矽溶膠硬化方面的技術，截至目前為止所出現的報告尚少。為數頗寡的前案例，散見於諸如：日本專利特開平 3-30427 號公報、日本專利特開平 1-194980 號公報、國際公開第 03/025994 號公報、及美國專利出願公開第 2004/0058090 號公報。

例如日本專利特開平 3-30427 號公報中揭示，將四烷氧基矽烷（例如四乙氧基矽烷：TEOS）溶解於火棉膠中而形成溶液，在將此溶液塗佈於半導體基板之後，藉由在氮環境下施行紫外線照射，便可在低溫中獲得二氧化矽膜的技

術。此技術的特徵在於將高揮發性 TEOS 利用火棉膠固定，利用紫外線照射促進火棉膠的分解與 TEOS 的脫水縮合。此外，在日本專利特開平 1-194980 號公報中，則揭示將有機矽氧烷樹脂塗佈於基板之後，再於 200℃ 以下溫度的加熱下照射以 254nm 為主波長的紫外線，利用依紫外線所發生的臭氧而將有機矽氧烷膜表面氧化，接著藉由在 400℃ 以上（特別係 900℃ 附近）施行加熱，便可獲得緻密化二氧化矽膜的技術。

另一方面，在國際公開第 03/025994 號公報與美國專利申請案公開第 2004/0058090 號公報中，揭示有將 HSQ（氫倍半氧矽烷）或 MSQ 利用紫外線硬化的手法。此技術主要係在氧存在下，藉由對 HSQ 或 HSQ/MSQ 共縮聚物施行紫外線照射，使系統中所發生的活性氧（例如臭氧等）促進 HSQ 中的 Si-H 氧化，形成富含 SiO₂ 鍵結的二氧化矽膜。此外，在該等前案例中，雖有述及相同手法對 MSQ 仍屬有效，但是其中敘述此情況仍是氧存在下的情況對硬化將較為有效，由此得知，上述技術可推定為主要係利用活性氧形成之 SiO₂ 鍵結係交聯反應的主要機制。依此，利用其他硬化方法將難以實現在短時間內形成 SiO₂ 鍵結，此種使用紫外線之事便成為上述技術的一項特徵，但是，利用上述手法所形成的二氧化矽膜，係隨 SiO₂ 鍵結的增加而獲得彈性率與硬度較高的膜，但是另一方面，膜的親水性卻提升，亦存在有導致吸濕性與介電係數上昇的問題點。吸濕性較高的膜，一般在半導體裝置用層間絕緣膜加工時，較容易受

到因 RIE(反應性離子蝕刻)造成之損傷，且對濕式清洗液的耐藥性亦差劣。特別係絕緣膜本身具有多孔性構造的介質常數 k 在 2.5 以下之低介電係數層間絕緣膜，此傾向將更為明顯。所以，

(a)未含有光酸產生劑、光鹼產生劑、增感劑等離子性物質以及電荷載體或腐蝕性化合物產生源，可在短時間內硬化的有機二氧化矽溶膠組成物；

(b)不致對電晶體構造造成損傷，可依單片式製程施行處理的有機二氧化矽系膜之硬化方法；

(c)無吸濕性且富有疏水性的有機二氧化矽系膜；以及

(d)具有可承受銅鑲嵌構造形成之機械強度的有機二氧化矽系膜；

係作為 LSI 用半導體裝置之低介電係數層間絕緣膜、及其形成方法而受到期望。

再者，通常在半導體裝置中所使用的低介電係數絕緣膜用有機二氧化矽溶膠組成物，係經考慮 CMP(Chemical Mechanical Polishing)、封裝等會產生力學應力步驟中的產率，依經熱硬化後所獲得有機二氧化矽膜顯示出高彈性率之方式，控制有機二氧化矽溶膠的組成(例如美國專利第 6495264 號說明書)。具體而言，通常藉由將有機二氧化矽溶膠內的 4 官能基性矽烷化合物(以下稱「Q 成分」)增加至 40 莫耳%以上，便可設計為經提升二氧化矽膜中的絕對性交聯密度。藉由提升 Q 成分便將提升交聯密度，而獲得彈性率、硬度較高的膜。但是，難以使 Q 成分所具有的交流

聯部位(矽烷醇)完全進行反應，若過度增加 Q 成分，熱硬化後的殘留矽烷醇將偏多，導致形成親水性且吸濕性高的膜。為求彌補此弱點，通常藉由使用與甲基三烷氧基矽烷等具有疏水性基的烷氧基矽烷間進行共縮合，利用鹼觸媒(例如氫或四烷基羥基銨)，生成縮合度較高的溶膠，以減少溶膠中的絕對矽烷醇量(美國專利第 6413647 號說明書)。此外，尚有追加高縮合溶膠而施行疏水化處理等步驟(日本專利特開 2004-59737 號公報、特開 2004-149714 號公報)。但是，此種含有大量 Q 成分的有機二氧化矽溶膠，因為交聯密度高、分子鏈的運動性低，因此固相反應時的擴散障礙非常地高。即便此種使含有大量 Q 成分的有機二氧化矽溶膠之硬化，例如在 400℃ 溫度中施行 5 分鐘以內的紫外線照射，仍完全未發現有促進縮合反應的徵兆。為能使此種有機二氧化矽溶膠產生反應，仍然需要 30 分鐘以上的硬化時間。

(專利文獻 1)美國專利第 6235101 號說明書

(專利文獻 2)美國專利第 6413647 號說明書

(專利文獻 3)美國專利第 6495264 號說明書

(專利文獻 4)美國專利第 6204201 號說明書

(專利文獻 5)歐洲專利第 1122770 號說明書

(專利文獻 6)日本專利特開 2000-109695 號公報

(專利文獻 7)日本專利特開 2002-288268 號公報

(專利文獻 8)美國專利第 6383913 號說明書

(專利文獻 9)日本專利特開昭 63-248710 號公報

(專利文獻 10)日本專利特開昭 63-289939 號公報

(專利文獻 11)日本專利特公平 8-29932 號公報

(專利文獻 12)日本專利特開 2001-110802 號公報

(專利文獻 13)日本專利特開平 3-30427 號公報

(專利文獻 14)日本專利特開平 1-194980 號公報

(專利文獻 15)國際公開第 03/025994 號公報

(專利文獻 16)美國專利公開第 2004/0058090 號公報

(專利文獻 17)日本專利特開 2004-59737 號公報

(專利文獻 18)日本專利特開 2004-149714 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明之目的在於提供一種使用依熱與紫外線施行硬化的半導體裝置之絕緣膜形成組成物，依較短於習知加熱時間，形成屬於低介質常數、機械強度優越且疏水性高之有機二氧化矽系膜的有機二氧化矽系膜之形成方法、及有機二氧化矽系膜。

本發明之另一目的在於提供一種可適用於期待高集積化與多層化的 LSI 用半導體裝置之製造等方面，利用紫外線照射可較習知更加縮短加熱時間，形成低介質常數、機械強度等均優越絕緣膜的半導體裝置之絕緣膜形成組成物。

本發明之另一目的在於提供使用本發明之有機二氧化矽系膜的佈線構造體及含有該佈線構造體的半導體裝置。

(解決問題之手段)

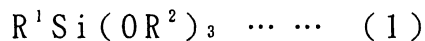
本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法，係包含有：

將使用熱與紫外線施行的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物塗佈於基板上，而形成塗膜的步驟；

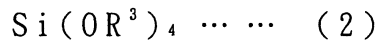
對上述塗膜加熱的步驟；以及

對上述塗膜照射熱與紫外線而施行硬化處理的步驟；

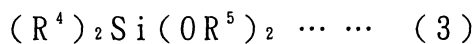
上述絕緣膜形成用組成物係包含：屬於將選擇自下述一般式(1)所示化合物、下述一般式(2)所示化合物、下述一般式(3)所示化合物及下述一般式(4)所示化合物中的矽烷化合物，施行水解、縮合的水解縮合物，且含有碳原子11.8~16.7莫耳%的有機二氧化矽溶膠；與有機溶劑。



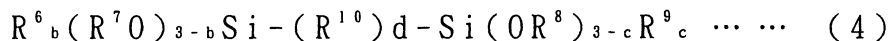
(式中， R^1 係指烷基或芳基， R^2 係指烷基或芳基。)



(式中， R^3 係指烷基或芳基。)



(式中， R^4 係指烷基或芳基， R^5 係指烷基或芳基。)



[式中， $R^6 \sim R^9$ 分別指相同或互異的烷基或芳基； b 與 c 係指相同或互異的0~2數值； R^{10} 係指氧原子、伸苯基或 $-(CH_2)_m-$ 所示基(其中， m 係指1~6整數)； d 係指0或1。]

本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述紫外線係可為波長250nm以下。

本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法中，係可同時施行加熱與紫外線照射。

本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法中，其中，上述加熱係可在 300~450℃ 中實施。

本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法中，其中，上述紫外線的照射係可在無氧存在下實施。

本發明的有機二氧化矽系膜係利用本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法而所獲得之介質常數 1.5~3.5 與膜密度 0.7~1.3 g/cm³ 者。

本發明的佈線構造體係將本發明的有機二氧化矽系膜，使用為層間絕緣膜。此外，本發明的半導體裝置係含有本發明的佈線構造體。

本發明的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物，係使用於本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法中；

包含：屬於將選擇自上述一般式(1)所示化合物、上述一般式(2)所示化合物、上述一般式(3)所示化合物及上述一般式(4)所示化合物中的矽烷化合物，施行水解、縮合的水解縮合物，且含有碳原子 11.8~16.7 莫耳%的有機二氧化矽溶膠；及有機溶劑；並使用熱與紫外線施行硬化。

本發明的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物中，其中，上述矽烷化合物的 60 莫耳%以上，係上述一般式(1)所示化合物。

本發明的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物中，其中，上述矽烷化合物中，上述一般式(2)所示化合物係在 40 莫耳%以下。

本發明的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物中，上述矽

烷化合物係含有上述一般式(1)所示化合物 65~95 莫耳%與上述一般式(2)所示化合物 5~35 莫耳%。

本發明的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物中，在紫外線中並未含有活性的反應促進劑。該反應促進劑係為反應起始劑、酸產生劑、鹼產生劑、及具有紫外線吸收機能的增感劑中之任 1 種、或組合 2 種以上。

本發明的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物中，其中，鈉、鉀、鐵含有量分別為 100ppb 以下。

本發明的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物(以下簡稱「膜形成用組成物」)，係將具特定組成範圍的有機二氧化矽溶膠組成物塗佈於基板上且經乾燥後，藉由施行加熱與紫外線照射而硬化(cure)，便可形成低介質常數且機械強度等方面均優越的絕緣膜。

以下，針對本發明的膜形成用組成物及有機二氧化矽系膜之形成方法的特徵進行說明。

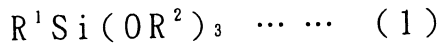
【實施方式】

以下，針對本發明進行具體的說明。

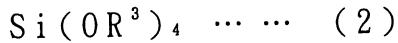
1. 膜形成用組成物

本發明的膜形成用組成物，係包含：屬於將選擇自下述一般式(1)所示化合物(以下稱「T成分」)、下述一般式(2)所示化合物(Q成分)、下述一般式(3)所示化合物(以下稱「D成分」)及下述一般式(4)所示化合物中的矽烷化合物施行水解、縮合的水解縮合物並含有碳原子 11.8~16.7 莫耳%的有機二氧化矽溶膠；及有機溶劑；並使用熱與紫外線

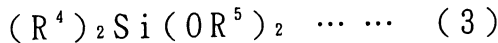
施行硬化。



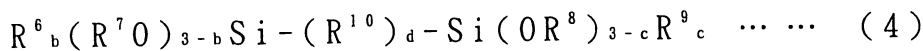
(式中， R^1 係指烷基或芳基， R^2 係指烷基或芳基。)



(式中， R^3 係指烷基或芳基。)



(式中， R^4 係指烷基或芳基， R^5 係指烷基或芳基。)



[式中， $R^6 \sim R^9$ 係分別指相同或互異的烷基或芳基； b 與 c 係指相同或互異的0~2數值； R^{10} 係指氧原子、伸苯基或 $-(CH_2)_m-$ 所示基(其中， m 係指1~6整數)； d 係指0或1。]

以下，針對矽烷化合物、組成、有機溶劑、添加劑等，進行具體的說明。

1.1. 矽烷化合物

上述一般式(1)所示化合物(以下稱「化合物1」)、上述一般式(2)所示化合物(以下稱「化合物2」)、上述一般式(3)所示化合物(以下稱「化合物3」)、上述一般式(4)所示化合物(以下稱「化合物4」)，係可使用下述化合物。

1.1.1. 化合物1

上述一般式(1)中， R^1 、 R^2 所示1價有機基係有如：烷基、芳基。其中，一般式(1)中， R^2 的1價有機基特別以烷基或苯基為佳。其中，烷基可舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基等，最好為碳數1~5，該等烷基可為鏈狀，亦可分支，而且亦可將氫原子取代為氟原子等。上述一般式(1)中，芳

基可舉例如：苯基、萘基、甲基苯基、乙基苯基、氯化苯基、溴化苯基、氟化苯基等。

化合物 1 之具體例，可舉例如：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三正丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、甲基三正丁氧基矽烷、甲基三第二丁氧基矽烷、甲基三第三丁氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三正丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基三正丁氧基矽烷、乙基三第二丁氧基矽烷、乙基三第三丁氧基矽烷、乙基三苯氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、正丙基三正丙氧基矽烷、正丙基三異丙氧基矽烷、正丙基三正丁氧基矽烷、正丙基三第二丁氧基矽烷、正丙基三第三丁氧基矽烷、正丙基三苯氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、異丙基三正丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三正丁氧基矽烷、異丙基三第二丁氧基矽烷、異丙基三第三丁氧基矽烷、異丙基三苯氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、正丁基三正丙氧基矽烷、正丁基三異丙氧基矽烷、正丁基三正丁氧基矽烷、正丁基三第二丁氧基矽烷、正丁基三第三丁氧基矽烷、正丁基三苯氧基矽烷、第二丁基三甲氧基矽烷、第二丁基三乙氧基矽烷、第二丁基三正丙氧基矽烷、第二丁基三異丙氧基矽烷、第二丁基三正丁氧基矽烷、第二丁基三第二丁氧基矽烷、第二丁基三第三丁氧基矽烷、第二丁基三苯氧基矽烷、第三丁基三甲氧基矽烷、第三丁基三乙氧基矽烷、第

三丁基三正丙氧基矽烷、第三丁基三異丙氧基矽烷、第三丁基三正丁氧基矽烷、第三丁基三第二丁氧基矽烷、第三丁基三第三丁氧基矽烷、第三丁基三苯氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三正丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、苯基三正丁氧基矽烷、苯基三第二丁氧基矽烷、苯基三第三丁氧基矽烷、苯基三苯氧基矽烷。該等可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

化合物 1 特別佳的化合物有如：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三正丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等。

1.1.2. 化合物 2

上述一般式(2)中， R^3 的 1 價有機基係可為如上述一般式(1)的 R^1 、 R^2 所例示相同基。

化合物 2 之具體例可舉例如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、四第二丁氧基矽烷、四第三丁氧基矽烷、四苯氧基矽烷等，特別佳的化合物有如：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷。該等可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

1.1.3. 化合物 3

上述一般式(3)中， R^4 、 R^5 係可為如上述一般式(1)的 R^1 、 R^2 所例示相同基。

化合物 3 之具體例可舉例如：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二正丙氧基矽烷、二甲基二異

丙氧基矽烷、二甲基二正丁氧基矽烷、二甲基二第二丁氧基矽烷、二甲基二第三丁氧基矽烷、二甲基二苯氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二正丙氧基矽烷、二乙基二異丙氧基矽烷、二乙基二正丁氧基矽烷、二乙基二第二丁氧基矽烷、二乙基二第三丁氧基矽烷、二乙基二苯氧基矽烷、二正丙基二甲氧基矽烷、二正丙基二乙氧基矽烷、二正丙基二正丙氧基矽烷、二正丙基二異丙氧基矽烷、二正丙基二正丁氧基矽烷、二正丙基二第二丁氧基矽烷、二正丙基二第三丁氧基矽烷、二正丙基二苯氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丙基二乙氧基矽烷、二異丙基二正丙氧基矽烷、二異丙基二異丙氧基矽烷、二異丙基二正丁氧基矽烷、二異丙基二第二丁氧基矽烷、二異丙基二第三丁氧基矽烷、二異丙基二苯氧基矽烷、二正丁基二甲氧基矽烷、二正丁基二乙氧基矽烷、二正丁基二正丙氧基矽烷、二正丁基二異丙氧基矽烷、二正丁基二正丁氧基矽烷、二正丁基二第二丁氧基矽烷、二正丁基二第三丁氧基矽烷、二正丁基二苯氧基矽烷、二第二丁基二甲氧基矽烷、二第二丁基二乙氧基矽烷、二第二丁基二正丙氧基矽烷、二第二丁基二異丙氧基矽烷、二第二丁基二正丁氧基矽烷、二第二丁基二第二丁氧基矽烷、二第二丁基二第三丁氧基矽烷、二第二丁基二苯氧基矽烷、二第三丁基二甲氧基矽烷、二第三丁基二乙氧基矽烷、二第三丁基二正丙氧基矽烷、二第三丁基二異丙氧基矽烷、二第三丁基二正丁氧基矽烷、二第三丁基二第二丁氧基矽

烷、二第三丁基二第三丁氧基矽烷、二第三丁基二苯氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二苯基二正丙氧基矽烷、二苯基二異丙氧基矽烷、二苯基二正丁氧基矽烷、二苯基二第二丁氧基矽烷、二苯基二第三丁氧基矽烷、二苯基二苯氧基矽烷。

化合物 3 的特別佳化合物，有如：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷等。該等可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

1.1.4. 化合物 4

上述一般式 (4) 中， $R^6 \sim R^9$ 係可為如上述一般式 (1) 的 R^1 、 R^2 所例示相同基。

一般式 (4) 中， $d = 0$ 的化合物可舉例如：六甲氧基二矽烷、六乙氧基二矽烷、六苯氧基二矽烷、1,1,1,2,2-五甲氧基-2-甲基二矽烷、1,1,1,2,2-五乙氧基-2-甲基二矽烷、1,1,1,2,2-五苯氧基-2-甲基二矽烷、1,1,1,2,2-五甲氧基-2-乙基二矽烷、1,1,1,2,2-五乙氧基-2-乙基二矽烷、1,1,1,2,2-五苯氧基-2-乙基二矽烷、1,1,1,2,2-五甲氧基-2-苯基二矽烷、1,1,1,2,2-五乙氧基-2-苯基二矽烷、1,1,1,2,2-五苯氧基-2-苯基二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四苯氧基-1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四甲氧基-1,2-二乙基二矽烷、1,1,2,2-四乙氧基-1,2-二乙基二矽烷、1,1,2,2-四苯氧基-1,2-二乙基二矽烷、

1, 1, 2, 2-四甲氧基-1, 2-二苯基二矽烷、1, 1, 2, 2-四乙氧基-1, 2-二苯基二矽烷、1, 1, 2, 2-四苯氧基-1, 2-二苯基二矽烷、1, 1, 2-三甲氧基-1, 2, 2-三甲基二矽烷、1, 1, 2-三乙氧基-1, 2, 2-三甲基二矽烷、1, 1, 2-三苯氧基-1, 2, 2-三甲基二矽烷、1, 1, 2-三甲氧基-1, 2, 2-三乙基二矽烷、1, 1, 2-三乙氧基-1, 2, 2-三乙基二矽烷、1, 1, 2-三苯氧基-1, 2, 2-三乙基二矽烷、1, 1, 2-三甲氧基-1, 2, 2-三苯基二矽烷、1, 1, 2-三乙氧基-1, 2, 2-三苯基二矽烷、1, 2-二甲氧基-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、1, 2-二乙氧基-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、1, 2-二甲氧基-1, 1, 2, 2-四乙基二矽烷、1, 2-二乙氧基-1, 1, 2, 2-四乙基二矽烷、1, 2-二甲氧基-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷、1, 2-二乙氧基-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷等。

該等之中，較佳的例子有如：六甲氧基二矽烷、六乙氧基二矽烷、1, 1, 2, 2-四甲氧基-1, 2-二甲基二矽烷、1, 1, 2, 2-四乙氧基-1, 2-二甲基二矽烷、1, 1, 2, 2-四甲氧基-1, 2-二苯基二矽烷、1, 2-二甲氧基-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、1, 2-二乙氧基-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、1, 2-二甲氧基-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷、1, 2-二乙氧基-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷等。

再者，一般式(4)中， R^{10} 為 $d=1$ 的化合物可舉例如：雙(三甲氧基矽烷基)甲烷、雙(三乙氧基矽烷基)甲烷、雙(三正

丙氧基矽烷基)甲烷、雙(三異丙氧基矽烷基)甲烷、雙(三正丁氧基矽烷基)甲烷、雙(三第二丁氧基矽烷基)甲烷、雙(三第三丁氧基矽烷基)甲烷、1,2-雙(三甲氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三乙氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三正丙氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三異丙氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三正丁氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三第二丁氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三第三丁氧基矽烷基)乙烷、1-(二甲氧基甲基矽烷基)-1-(三甲氧基矽烷基)甲烷、1-(二乙氧基甲基矽烷基)-1-(三乙氧基矽烷基)甲烷、1-(二正丙氧基甲基矽烷基)-1-(三正丙氧基矽烷基)甲烷、1-(二異丙氧基甲基矽烷基)-1-(三異丙氧基矽烷基)甲烷、1-(二正丁氧基甲基矽烷基)-1-(三正丁氧基矽烷基)甲烷、1-(二第二丁氧基甲基矽烷基)-1-(三第二丁氧基矽烷基)甲烷、1-(二第三丁氧基甲基矽烷基)-1-(三第三丁氧基矽烷基)甲烷、1-(二甲氧基甲基矽烷基)-2-(三甲氧基矽烷基)乙烷、1-(二乙氧基甲基矽烷基)-2-(三乙氧基矽烷基)乙烷、1-(二正丙氧基甲基矽烷基)-2-(三正丙氧基矽烷基)乙烷、1-(二異丙氧基甲基矽烷基)-2-(三異丙氧基矽烷基)乙烷、1-(二正丁氧基甲基矽烷基)-2-(三正丁氧基矽烷基)乙烷、1-(二第二丁氧基甲基矽烷基)-2-(三第二丁氧基矽烷基)乙烷、1-(二第三丁氧基甲基矽烷基)-2-(三第三丁氧基矽烷基)乙烷、雙(二甲氧基甲基矽烷基)甲烷、雙(二乙氧基甲基矽烷基)甲烷、雙(二正丙氧基甲基矽烷基)甲烷、雙(二異丙氧基甲基矽烷基)甲烷、雙(二正丁氧基甲基矽烷基)甲烷、雙(二第二丁氧基甲

基矽烷基)甲烷、雙(二第三丁氧基甲基矽烷基)甲烷、1,2-雙(二甲氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(二乙氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(二正丙氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(二異丙氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(二正丁氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(二第二丁氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(二第三丁氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三正丙氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三異丙氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三正丁氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三第二丁氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三第三丁氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三正丙氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三異丙氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三正丁氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三第二丁氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三第三丁氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三正丙氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三異丙氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三正丁氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三第二丁氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三第三丁氧基矽烷基)苯等。

該等之中，較佳的例子有如：雙(三甲氧基矽烷基)甲烷、雙(三乙氧基矽烷基)甲烷、1,2-雙(三甲氧基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三乙氧基矽烷基)乙烷、1-(二甲氧基甲基矽烷基)-1-(三甲氧基矽烷基)甲烷、1-(二乙氧基甲基矽烷基)-1-(三乙氧基矽烷基)甲烷、1-(二甲氧基甲基矽烷基)-2-(三甲氧基矽烷基)乙烷、1-(二乙氧基甲基矽烷基)

基)-2-(三乙氧基矽烷基)乙烷、雙(二甲氧基甲基矽烷基)甲烷、雙(二乙氧基甲基矽烷基)甲烷、1,2-雙(二甲氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(二乙氧基甲基矽烷基)乙烷、1,2-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,2-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,3-雙(三乙氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三甲氧基矽烷基)苯、1,4-雙(三乙氧基矽烷基)苯等。

上述化合物 4 可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

1.1.5. 矽烷化合物之組成

本發明的膜形成用組成物中，有機二氧化矽溶膠的碳原子比例為 11.8~16.7 莫耳%。若碳含量少於 11.8 莫耳%，在固相反應中的擴散障礙較高，即便照射紫外線仍不易促進反應。若碳含量多於 16.7 莫耳%，分子的運動性將過高，彈性率將變低，依情況將有形成顯示玻璃轉移點之類的膜，因而最好避免。

再者，本發明的膜形成用組成物中，上述一般式(1)所示化合物 1，最好含有矽烷化合物 60 莫耳%以上，尤以 65~95 莫耳%的比例為佳。此外，矽烷化合物中的上述一般式(2)所示化合物 2，最好含有 40 莫耳%以下，尤以 5~35 莫耳%的比例為佳。本發明的膜形成用組成物中，如上述，至少含有化合物 1 與化合物 2。

本發明的膜形成用組成物，配合必要，可含有上述一般式(3)所示化合物 3、與上述一般式(4)所示化合物 4。該等化合物 3、4 含有量，最好相對於矽烷化合物整體含有 35 莫耳%以下。若化合物 3 與化合物 4 的含有量超越 35 莫耳

%，在獲得膜形成用組成物的階段中，將極難控制有機二氧化矽溶膠的分子量，依情況將引發凝膠化狀況，因而最好避免。

本發明的膜形成用組成物中之有機二氧化矽溶膠分子量係可為 500~500,000。若分子量大於此範圍，較容易生成粒子，且有機二氧化矽膜內的細孔將過大，所以最好避免。反之，若分子量低於此範圍，塗佈性與保存安定性較容易發生問題。

再者，本發明的膜形成用組成物中，可未含有供促進上述矽烷化合物水解反應及/或縮合反應用的反應促進劑。此處所謂「反應促進劑」係指反應起始劑、觸媒（酸產生劑、鹼產生劑）及具有紫外線吸收機能的增感劑中任 1 種或 2 種以上之組合。如上述，使用酸產生劑或鹼產生劑施行硬化的二氧化矽膜，一般將殘留較多的矽烷醇，吸濕性較高，結果將形成介電係數亦高的膜。此外，含有該等酸產生劑與鹼產生劑的組成物，將有因酸產生劑、鹼產生劑本身、甚至由該等所生成的酸或鹼物質形成電荷載體而損及膜的絕緣性，且佈線金屬劣化等問題，無法滿足要求高絕緣信賴性的 LSI 用半導體裝置之絕緣膜品質。本發明的膜形成用組成物因為即便不含此種反應促進劑仍可以加熱與紫外線照射施行硬化，所以可避免該等問題的發生。

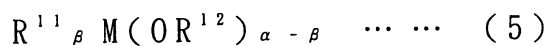
本發明的膜形成用組成物中，最好鈉、鉀、鐵含有量分別在 100ppb 以下。因為該等元素會成為半導體裝置的污染源，因而最好盡量排除。

1.1.6. 膜形成用組成物之製造方法

本發明的膜形成用組成物係含有將上述矽烷化合物 1~4 施行水解、縮合的水解縮合物。矽烷化合物 1~4 的水解縮合係可在金屬螯合化合物、酸性化合物或鹼化合物存在下實施。以下，針對金屬螯合化合物、酸性化合物、及鹼化合物分別進行說明。

1.1.6a. 金屬螯合化合物

在矽烷化合物 1~4 進行水解縮合時，可使用的金屬螯合化合物，係如下述一般式(5)所示。



[式中， R^{11} 係指螯合劑； M 係指金屬原子； R^{12} 係指碳數 2~5 的烷基或碳數 6~20 的芳基； α 係指金屬 M 的原子價； β 係指 1~ α 的整數。]

其中，金屬 M 最好為從 III B 族金屬（鋁、鎂、銦、鉈）及 IV A 族金屬（鈦、鋯、鈦）中至少選擇 1 種的金屬，尤以鈦、鋁、鋯為佳。

金屬螯合化合物的具體例，可舉例如：三乙氧基・單（乙醯基丙酮）鈦、三正丙氧基・單（乙醯基丙酮）鈦、三異丙氧基・單（乙醯基丙酮）鈦、三正丁氧基・單（乙醯基丙酮）鈦、三第二丁氧基・單（乙醯基丙酮）鈦、三第三丁氧基・單（乙醯基丙酮）鈦、二乙氧基・雙（乙醯基丙酮）鈦、二正丙氧基・雙（乙醯基丙酮）鈦、二異丙氧基・雙（乙醯基丙酮）鈦、二正丁氧基・雙（乙醯基丙酮）鈦、二第二丁氧基・雙（乙醯基丙酮）鈦、二第三丁氧基・雙（乙醯基丙酮）鈦、單乙氧基・

參(乙醯基丙酮)鈦、單正丙氧基·參(乙醯基丙酮)鈦、單
 異丙氧基·參(乙醯基丙酮)鈦、單正丁氧基·參(乙醯基丙
 酮)鈦、單第二丁氧基·參(乙醯基丙酮)鈦、單第三丁氧基·
 參(乙醯基丙酮)鈦、肆(乙醯基丙酮)鈦、三乙氧基·單(乙
 基乙醯醋酸)鈦、三正丙氧基·單(乙基乙醯醋酸)鈦、三異
 丙氧基·單(乙基乙醯醋酸)鈦、三正丁氧基·單(乙基乙醯
 醋酸)鈦、三第二丁氧基·單(乙基乙醯醋酸)鈦、三第三丁
 氧基·單(乙基乙醯醋酸)鈦、二乙氧基·雙(乙基乙醯醋酸)
 鈦、二正丙氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鈦、二異丙氧基·雙(乙
 基乙醯醋酸)鈦、二正丁氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鈦、二第
 二丁氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鈦、二第三丁氧基·雙(乙基
 乙醯醋酸)鈦、單乙氧基·參(乙基乙醯醋酸)鈦、單正丙氧
 基·參(乙基乙醯醋酸)鈦、單異丙氧基·參(乙基乙醯醋酸)
 鈦、單正丁氧基·參(乙基乙醯醋酸)鈦、單第二丁氧基·
 參(乙基乙醯醋酸)鈦、單第三丁氧基·參(乙基乙醯醋酸)
 鈦、肆(乙基乙醯醋酸)鈦、單(乙醯基丙酮)參(乙基乙醯醋
 酸)鈦、雙(乙醯基丙酮)雙(乙基乙醯醋酸)鈦、參(乙醯基
 丙酮)單(乙基乙醯醋酸)鈦等鈦螯合化合物；三乙氧基·單
 (乙醯基丙酮)鋅、三正丙氧基·單(乙醯基丙酮)鋅、三異
 丙氧基·單(乙醯基丙酮)鋅、三正丁氧基·單(乙醯基丙酮)
 鋅、三第二丁氧基·單(乙醯基丙酮)鋅、三第三丁氧基·
 單(乙醯基丙酮)鋅、二乙氧基·雙(乙醯基丙酮)鋅、二正
 丙氧基·雙(乙醯基丙酮)鋅、二異丙氧基·雙(乙醯基丙酮)
 鋅、二正丁氧基·雙(乙醯基丙酮)鋅、二第二丁氧基·雙(乙

醯基丙酮)鋅、二第三丁氧基·雙(乙醯基丙酮)鋅、單乙氧基·參(乙醯基丙酮)鋅、單正丙氧基·參(乙醯基丙酮)鋅、單異丙氧基·參(乙醯基丙酮)鋅、單正丁氧基·參(乙醯基丙酮)鋅、單第二丁氧基·參(乙醯基丙酮)鋅、單第三丁氧基·參(乙醯基丙酮)鋅、肆(乙醯基丙酮)鋅、三乙氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋅、三正丙氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋅、三異丙氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋅、三正丁氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋅、三第二丁氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋅、三第三丁氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋅、二乙氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋅、二正丙氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋅、二異丙氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋅、二正丁氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋅、二第二丁氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋅、二第三丁氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋅、單乙氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋅、單正丙氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋅、單異丙氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋅、單正丁氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋅、單第二丁氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋅、單第三丁氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋅、肆(乙基乙醯醋酸)鋅、單(乙醯基丙酮)參(乙基乙醯醋酸)鋅、雙(乙醯基丙酮)雙(乙基乙醯醋酸)鋅、參(乙醯基丙酮)單(乙基乙醯醋酸)鋅等鋅螯合化合物；三乙氧基·單(乙醯基丙酮)鋁、三正丙氧基·單(乙醯基丙酮)鋁、三異丙氧基·單(乙醯基丙酮)鋁、三正丁氧基·單(乙醯基丙酮)鋁、三第二丁氧基·單(乙醯基丙酮)鋁、三第三丁氧基·單(乙醯基丙酮)鋁、二乙氧基·雙(乙醯基丙酮)鋁、二正丙氧基·雙(乙醯基丙酮)鋁、二異丙氧基·雙(乙醯基丙酮)

鋁、二正丁氧基·雙(乙醯基丙酮)鋁、二第二丁氧基·雙(乙醯基丙酮)鋁、二第三丁氧基·雙(乙醯基丙酮)鋁、單乙氧基·參(乙醯基丙酮)鋁、單正丙氧基·參(乙醯基丙酮)鋁、單異丙氧基·參(乙醯基丙酮)鋁、單正丁氧基·參(乙醯基丙酮)鋁、單第二丁氧基·參(乙醯基丙酮)鋁、單第三丁氧基·參(乙醯基丙酮)鋁、肆(乙醯基丙酮)鋁、三乙氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋁、三正丙氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋁、三異丙氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋁、三正丁氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋁、三第二丁氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋁、三第三丁氧基·單(乙基乙醯醋酸)鋁、二乙氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋁、二正丙氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋁、二異丙氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋁、二正丁氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋁、二第二丁氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋁、二第三丁氧基·雙(乙基乙醯醋酸)鋁、單乙氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋁、單正丙氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋁、單異丙氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋁、單正丁氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋁、單第二丁氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋁、單第三丁氧基·參(乙基乙醯醋酸)鋁、肆(乙基乙醯醋酸)鋁、單(乙醯基丙酮)參(乙基乙醯醋酸)鋁、雙(乙醯基丙酮)雙(乙基乙醯醋酸)鋁、參(乙醯基丙酮)單(乙基乙醯醋酸)鋁等鋁螯合化合物；等等中之 1 種或 2 種以上。

特別以使用 $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_2$

$\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 等中之 1 種或 2 種以上的金屬螯合化合物為佳。

金屬螯合化合物的使用量係相對於水解縮合時的矽烷化合物 1~4 總量 100 重量份（換算為完全水解縮合物），使用 0.0001~10 重量份，最好為 0.001~5 重量份。若金屬螯合化合物的使用比例未滿 0.0001 重量份，將有塗膜的塗佈性劣化的情況，反之，若超過 10 重量份，將無法控制聚合物成長，而有引發凝膠化（gelation）的情況。此外，金屬螯合化合物可在水解縮合時與矽烷化合物 1~4 一起預先添加於有機溶劑中，亦可在添加水時便溶解或分散於水中。

在金屬螯合化合物之存在下使矽烷化合物 1~4 進行水解縮合的情況，矽烷化合物 1~4 總量每 1 莫耳最好使用 0.5~20 莫耳的水，尤以添加 1~10 莫耳的水為佳。若所添加的水量未滿 0.5 莫耳，水解反應將無法充分的進行，將有在塗佈性及保存安定性方面發生問題的狀況，若超越 20 莫耳，水解及縮合反應中的聚合物將有析出與凝膠化的狀況。此外，水最好間歇式或連續式添加。

1.1.6b. 酸性化合物

在矽烷化合物 1~4 水解縮合時可使用的酸性化合物，可例示有機酸或無機酸。有機酸可舉例如：醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬烯酸、癸酸、草酸、順丁烯二酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、沒食子酸、酪酸、苯六甲酸、花生油酸、莽草酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞麻油酸、次亞麻酸、水楊酸、苯甲酸、對氨基苯甲酸、對甲苯基磺酸、苯磺酸、單氯醋酸、二氯醋酸、三氯醋酸、三氯醋酸、蟻酸、丙二酸、磺酸、酞酸、反丁烯二酸、檸檬酸、酒石酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、衣康酸、琥珀酸、中康酸、檸康酸、蘋果酸、丙二酸、戊二酸的水解物、順丁烯二酸酐的水解物、酞酸酐的水解物等。無機酸可舉例如：鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸等。其中，就水解及縮合反應中的聚合物發生析出與凝膠化狀況顧慮較少的觀點而言，最好為有機酸，其中，尤以含羧基的化合物為佳，其中更以醋酸、草酸、順丁烯二酸、蟻酸、丙二酸、酞酸、反丁烯二酸、衣康酸、琥珀酸、中康酸、檸康酸、蘋果酸、丙二酸、戊二酸、順丁烯二酸酐的水解物為佳。該等可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

酸性化合物的使用量，相對於水解縮合時的矽烷化合物 1~4 之總量 100 重量份（換算完全水解縮合物）下，係 0.0001~10 重量份，最好為 0.001~5 重量份。若酸性化合物的使用比例未滿 0.0001 重量份，將有塗膜塗佈性惡化的情況，若超過 10 重量份，將有水解縮合反應激烈進行而引發凝膠化的情況。此外，酸性化合物可在水解縮合時與矽

烷化合物 1~4 一起預先添加於有機溶劑中，亦可在添加水時便溶解或分散於水中。

在酸性化合物之存在下使矽烷化合物 1~4 進行水解縮合的情況，矽烷化合物 1~4 總量每 1 莫耳最好使用 0.5~20 莫耳的水，尤以添加 1~10 莫耳的水為佳。若所添加的水量未滿 0.5 莫耳，水解反應將無法充分的進行，將有在塗佈性及保存安定性方面發生問題的狀況，若超越 20 莫耳，水解及縮合反應中的聚合物將有析出與凝膠化的狀況。此外，水最好間歇式或連續式添加。

1.1.6c. 鹼化合物

在矽烷化合物 1~4 水解縮合時可使用的鹼化合物，可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化銻、氫氧化鋇、氫氧化鈣、吡啶、吡咯、哌啶、吡咯啉、哌啶、甲基吡啶、氨、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、單乙醇胺、二乙醇胺、二甲基單乙醇胺、單甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二氮雜雙環辛酮、二氮雜雙環壬烯、二氮雜雙環月桂烯、尿素、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙銨、氫氧化四丁銨、氫氧化苳基三甲銨、膽鹼等。該等之中，最好為如：氨、有機胺類、氫氧化銨類，尤以氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙銨為佳。該等鹼化合物可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

鹼化合物的使用量，係相對於矽烷化合物 1~4 之烷氧基總量的一般式 (1) 至 (4) 中 R^nO- ($n=2, 3, 5, 7, 8$) 所示基合計

1 莫耳，通常使用 0.00001~1 莫耳，最好為 0.00005~0.5 莫耳。鹼化合物的使用量若在上述範圍內，將減少反應中發生聚合物析出與凝膠化的威脅。

當在鹼化合物存在下使矽烷化合物 1~4 進行水解縮合的情況，矽烷化合物 1~4 總量每 1 莫耳最好使用 0.5~150 莫耳的水，尤以添加 0.5~130 莫耳的水為佳。若所添加的水量未滿 0.5 莫耳，水解縮合反應將需要長時間，就生產性的觀點而言較不佳。若超過 150 莫耳，在水解及總合反應中將有發生聚合物析出與凝膠化的情況。

此情況，最好與水一起使用沸點 100℃ 以下的醇。其中，沸點 100℃ 以下的醇可舉例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇。沸點 100℃ 以下的醇使用量係相對於矽烷化合物 1~4 總量 1 莫耳，通常使用 3~100 莫耳，最好為 5~80 莫耳。

另外，沸點 100℃ 以下的醇有在矽烷化合物 1~4 進行水解及 / 或縮合時會產生的情況，所以最好依含量成為 20 重量 % 以下 (最好 5 重量 % 以下) 之方式，利用蒸餾等方式進行去除。此外，添加劑可為鄰甲酸甲酯等脫水劑，亦可更含有金屬錯合物或均塗劑。

再者，在鹼化合物存在下經從矽烷化合物 1~4 獲得水解縮合物之後，最好將本發明之膜形成用組成物的 pH 調整至 7 以下。調整 pH 的方法有如：1) 添加 pH 調整劑的方法；2) 在常壓或減壓下，從組成物中餾除鹼化合物的方法；3) 藉由使氮、氫等氣體發泡，而從組成物中去除鹼化合物的方法；4) 利用離子交換樹脂，從組成物中去除鹼化合物的方

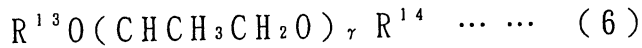
法；5)利用萃取或洗淨，將鹼化合物排除於系統外的方法等。該等方法亦可分別組合使用。

其中，上述 pH 調整劑有無機酸或有機酸。無機酸可舉例如：鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸、硼酸、草酸等。此外，有機酸可舉例如：醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬烯酸、癸酸、草酸、順丁烯二酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、沒食子酸、酪酸、苯六甲酸、花生油酸、莽草酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞麻油酸、次亞麻酸、水楊酸、苯甲酸、對氨基苯甲酸、對甲苯基磺酸、苯磺酸、單氯醋酸、二氯醋酸、三氯醋酸、三氯醋酸、蟻酸、丙二酸、磺酸、酞酸、反丁烯二酸、檸檬酸、酒石酸、琥珀酸、反丁烯二酸、衣康酸、中康酸、檸檬酸、蘋果酸、戊二酸的水解物、順丁烯二酸酐的水解物、酞酸酐的水解物等。該等化合物可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

利用上述 pH 調整劑所調整的組成物 pH 係調整至 7 以下，最好調整為 1~6。藉由利用上述 pH 調整劑將 pH 調整至上述範圍內，便可獲得提升膜形成用組成物之儲存安定性的效果。pH 調整劑的使用量係使膜形成用組成物的 pH 達上述範圍內的量，可適當選擇使用量。

1.1.6d. 有機溶劑

本發明中，可使矽烷化合物 1~4 在有機溶劑中進行水解縮合。其中，有機溶劑在後述有機溶劑中，最好為下述一般式(6)所示溶劑。



[R^{13} 及 R^{14} 係指分別獨立從氫原子、碳數 1~4 的烷基或 CH_3CO -選擇的 1 價有機基； γ 係指 1~2 整數。]

上述一般式(6)中，碳數 1~4 的烷基可如同之前一般式(1)中所例示的烷基。

上述一般式(6)所示有機溶劑，具體例有如：丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丙醚、丙二醇二丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單丁醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二丙醚、二丙二醇二丁醚、丙二醇單甲醚醋酸鹽、丙二醇單乙醚醋酸鹽、丙二醇單丙醚醋酸鹽、丙二醇單丁醚醋酸鹽、二丙二醇單甲醚醋酸鹽、二丙二醇單乙醚醋酸鹽、二丙二醇單丙醚醋酸鹽、二丙二醇單丁醚醋酸鹽、丙二醇二醋酸鹽、二丙二醇二醋酸鹽等，特別以如：丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇單甲醚醋酸鹽、丙二醇單乙醚醋酸鹽、丙二醇單丙醚醋酸鹽為佳。該等可單獨使用 1 種或同時使用 2 種以上。另外，除上述一般式(6)所示溶劑之外，尚可一併含有酯系溶劑或醃胺系溶劑等其他溶劑。

本發明的膜形成用組成物總固形份濃度最好為 0.1~10 重量%，可配合使用目的而適當調整。藉由將本發明的膜形成用組成物總固形份濃度設定在 0.1~10 重量%，可使塗膜

的膜厚在適當範圍內，俾具有更優越的保存安定性。另外，此總固形份濃度的調整，若必要的話，可利用濃縮及有機溶劑進行稀釋而實施調整。

1.2. 有機溶劑

本發明中可使用的有機溶劑，有如從醇系溶劑、酮系溶劑、醃胺系溶劑、醚系溶劑、酯系溶劑、脂肪族烴系溶劑、芳香族系溶劑及含鹵溶劑所構成組群中，至少選擇1種。

醇系溶劑可舉例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、庚醇-3、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基庚醇-4、正癸醇、第二-十一烷醇、三甲基壬醇、第二-十四烷醇、第二-十七烷醇、糠醇、酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苜醇、二丙酮醇等單醇系溶劑；

乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、戊二醇-2,4、2-甲基戊二醇-2,4、己二醇-2,5、庚二醇-2,4、2-乙基己二醇-1,3、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等多元醇系溶劑；

乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、乙二醇單苯醚、乙二醇單2-乙基丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單己醚、丙二醇單甲醚、

丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚等多元醇部分醚系溶劑；等。該等醇系溶劑可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

酮系溶劑可舉例如：丙酮、甲乙酮、甲基正丙酮、甲基正丁酮、二乙酮、甲基異丁酮、甲基正戊酮、乙基正丁酮、甲基正己酮、二異丁酮、三甲基壬酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、二丙酮醇、苯乙酮、蒴酮等酮系溶劑。該等酮系溶劑可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

醯胺系溶劑可舉例如：N,N-二甲基咪唑啉二酮、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-甲基吡咯酮等含氮系溶劑。該等醯胺系溶劑該等可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

醚溶劑系可舉例如：乙醚、異丙醚、正丁醚、正己醚、2-乙基己醚、環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、二氧雜戊環、4-甲基二氧雜戊環、二噁烷、二甲基二噁烷、乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇單正丁醚、乙二醇單正己醚、乙二醇單苯醚、乙二醇單 2-乙基丁醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇單正丁醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇單正己醚、乙氧基三甘醇、四乙二醇二正丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、

丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二苯醚、大茴香醚等醚系溶劑。該等醚系溶劑可單獨使用1種，或同時使用2種以上。

酯系溶劑可舉例如：碳酸二乙酯、碳酸丙烯酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、醋酸正丙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丁酯、醋酸異丁酯、醋酸第二丁酯、醋酸正戊酯、醋酸第二戊酯、醋酸3-甲氧基丁酯、醋酸甲基戊酯、醋酸2-乙基丁酯、醋酸2-乙基己酯、醋酸苜酯、醋酸環己酯、醋酸甲基環己酯、醋酸正壬酯、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯、醋酸乙二醇單甲醚、醋酸乙二醇單乙醚、醋酸二乙二醇單甲醚、醋酸二乙二醇單乙醚、醋酸二乙二醇單正丁醚、醋酸丙二醇單甲醚、醋酸丙二醇單乙醚、醋酸丙二醇單丙醚、醋酸丙二醇單丁醚、醋酸二丙二醇單甲醚、醋酸二丙二醇單乙醚、乙二醇二醋酸酯、醋酸甲氧基三甘醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯等酯系溶劑。該等酯系溶劑可單獨使用1種，或同時使用2種以上。

脂肪族烴系溶劑可舉例如：正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷、異辛烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶劑。該等脂肪族烴系溶劑可單獨使用1種，或同時使用2種以上。

芳香族烴系溶劑可舉例如：苯、甲苯基、二甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、正丙苯、異丙苯、二乙基苯、異丁基苯、三乙基苯、二異丙苯、正戊基苯、三甲基苯等芳香族烴系溶劑。該等芳香族烴系溶劑可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。含鹵溶劑可舉例如：二氯甲烷、氯仿、氟龍(flon)、氯化苯、二氯化苯等含鹵溶劑。

本發明中，最好使用沸點未滿 150℃ 的有機溶劑，溶劑種最好為醇系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑，而且該等可單獨使用 1 種，或同時使用 2 種以上。

1.3. 其他添加物

本發明的絕緣膜形成用組成物中，亦可添加諸如：有機聚合物、界面活性劑、矽烷偶合劑等成分。此外，該等添加物亦可添加於在製造膜形成用組成物之前，各成分所溶解或分散的溶劑中。

1.3.1. 有機聚合物

本發明所使用的有機聚合物可作為用以在二氧化矽系膜中形成空孔的易分解成分而添加。此種有機聚合物的添加，在日本專利特開 2000-290590 號公報、特開 2000-313612 號公報、Hedrick, J. L., et al. "Templating Nanoporosity in Thin Film Dielectric Insulators". Adv. Mater., 10(13), 1049. 1998. 等參考文獻中已有描述，亦可添加同樣的有機聚合物。

有機聚合物可舉例如：具有糖鏈構造的聚合物、乙烯醯胺系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、芳香族乙烯化合物

系聚合物、樹枝狀高分子、聚醯亞胺、聚醯胺酸、聚伸芳化合物 (polyarylene)、聚醯胺、聚喹喏啉、聚喹二唑、氟系聚合物、具有聚氧化伸烷構造的聚合物等。

1.3.2. 界面活性劑

界面活性劑可舉例如：非離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、兩性界面活性劑等，尚可舉例如：氟系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑、聚環氧烷系界面活性劑、聚(甲基)丙烯酸酯系界面活性劑等，最好為如：氟系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑。

氟系界面活性劑可舉例如：1,1,2,2-四氟辛基(1,1,2,2-四氟丙基)醚、1,1,2,2-四氟辛基己醚、八乙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六乙二醇(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六丙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、全氟十二烷基磺酸鈉、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷、1,1,2,2,3,3-六氟癸烷、N-[3-(全氟辛烷磺醯胺)丙基]-N,N'-二甲基-N-羧基亞甲基銨甜菜鹼、全氟烷基磺醯胺丙基三甲基銨鹽、全氟烷基-N-乙基磺醯基甘胺酸鹽、磷酸雙(N-全氟辛基磺醯基-N-乙胺基乙基)、磷酸單全氟烷基乙酯等由末端、主鏈及側鏈中至少任一部位具有氟化烷基或氟化伸烷基的化合物所構成之氟系界面活性劑。

再者，市售品則有如依美佳伐克 F142D、同 F172、同 F173、同 F183[以上均為大日本油墨化學工業(股)製]、艾伏得布 EF301、同 303、同 352[新秋田化成(股)製]、伏蘿

拉得 FC-430、同 FC-431[住友 3M(股)製]、亞撒佳德 AG710、薩福隆 S-382、同 SC-101、同 SC-102、同 SC-103、同 SC-104、同 SC-105、同 SC-106[旭硝子(股)製]、BM-1000、BM-1100[裕商(股)製]、NBX-15[尼歐斯(股)]等名稱市售的氟系界面活性劑。該等之中，特別以美佳伐克 F172、BM-1000、BM-1100、NBX-15 為佳。

聚矽氧系界面活性劑可採用如：SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA[均為東麗·道康寧·矽利康(股)製]等。該等之中最好為上述 SH28PA、SH30PA。

界面活性劑的使用量係相對於膜形成用組成物 100 重量份，通常使用 0.00001~1 重量份。該等可單獨使用 1 種、或同時使用 2 種以上。

1.3.3. 矽烷偶合劑

矽烷偶合劑可舉例如：3-縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、3-胺基縮水甘油氧丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧丙基甲基二甲氧基矽烷、1-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、2-胺基丙基三甲氧基矽烷、2-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、N-乙氧基羰基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-乙氧基羰基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-三乙氧基矽烷丙基三乙三胺、10-

三甲氧基矽烷-1,4,7-三氮雜癸烷、10-三乙氧基矽烷-1,4,7-三氮雜癸烷、9-三甲氧基矽烷-3,6-二氮雜壬基醋酸酯、9-三乙氧基矽烷-3,6-二氮雜壬基醋酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基矽烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基矽烷、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基矽烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基矽烷、N-雙(氧乙烯)-3-氨基丙基三甲氧基矽烷、N-雙(氧乙烯)-3-氨基丙基三乙氧基矽烷等。該等可單獨使用1種、或同時使用2種以上。

2. 膜之形成方法

本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法，係包含有：將上述膜形成用組成物塗佈於基材上，而形成塗膜的步驟；對該塗膜施行加熱的步驟；以及對該塗膜照射紫外線而施行硬化處理的步驟。本發明的硬化處理中，最好同時施行加熱與紫外線照射。依此，藉由同時施行加熱與紫外線照射，可依較低溫且短時間而充分達成有機二氧化矽溶膠的縮合反應，可獲得本發明目的之有機二氧化矽系膜。若同時施行加熱與紫外線照射，硬化處理最好施行30秒~10分鐘，尤以30秒~7分鐘為佳。

依此，若依照本發明的有機二氧化矽系膜之形成方法，因為可依低溫且短時間施行硬化處理，因此將不致對半導體裝置造成損傷，在LSI製程中可施行單片式處理。

以下，針對塗膜的硬化方法進行具體敘述。

在紫外線的照射中，最好利用含有250nm以下(尤以150~250nm為佳)波長的紫外線實施。藉由使用此範圍內之

波長的紫外線，紫外線便不需使用活性的反應促進劑，可低溫且短時間地施行有機二氧化矽溶膠中的分子縮合反應。若紫外線波長較長於 250nm，在有機二氧化矽溶膠中將無法發現到足夠的縮合反應促進效果。此外，若紫外線波長較短於 150nm，在有機二氧化矽溶膠中，將容易發生有機基的分解、與有機基脫離矽原子的狀況。

再者，在紫外線照射中，為防止因來自為能防止因從已塗佈著膜形成用組成物之基板的反射所產生的駐波而引發局部膜質變化狀況，最好使用含有 250nm 以下的複數波長光源。

本發明的塗膜硬化處理中，加熱最好依 300~450℃ 的溫度實施。若加熱溫度低於 300℃，有機二氧化矽溶膠中的分子鏈運動性將無法活躍，無法獲得充分高的縮合率。又，若加熱溫度高於 450℃，有機二氧化矽溶膠中的分子將容易分解。此外，若加熱溫度高於 450℃，半導體裝置製造程序中的步驟，例如通常在 450℃ 以下施行銅鑲嵌製程時將無法整合。在紫外線照射之同時施行加熱的手段，可例如使用加熱板或紅外線燈退火等。

本發明的塗膜硬化處理可在非活性環境下或減壓下實施。特別係在此硬化處理中，紫外線的照射最好在無氧存在下實施。在此，所謂「無氧存在」係指氧分壓最好為 0.1kPa 以下，尤以 0.01kPa 以下為佳。若氧分壓高於 0.1kPa 的話，在紫外線照射時將發生臭氧，也因該臭氧將使有機二氧化矽溶膠的縮合物被氧化，容易造成導致所獲得有機

二氧化矽系膜的親水性提升，導致膜的吸濕性或介質常數上昇。所以，藉由在無氧存在下施行硬化處理，可得到提高疏水性、不易引起介質常數上昇的有機二氧化矽系膜。

本發明中，紫外線的照射亦可在非活性氣體環境下實施。在此所使用的非活性氣體可舉例如： N_2 、He、Ar、Kr及Xe，最好為He與Ar等。藉由在非活性氣體環境下施行紫外線照射，便使膜較不易遭受氧化，將可維持所獲得塗膜的低介電係數。

本發明中，紫外線照射亦可在加壓下或減壓環境下實施。此時的壓力最好為 $0.001\sim 1000\text{kPa}$ ，尤以 $0.001\sim 101.3\text{kPa}$ 為佳。若壓力超越上述範圍，硬化度恐將發生面內不均勻性的狀況。此外，為控制上述塗膜的硬化速度，配合必要，可施行階段式加熱。或分別選擇氮等非活性氣體、減壓狀態等環境條件。

膜形成用組成物所塗佈的基材，可舉例如： Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiC 、 $SiCN$ 等含Si層。將膜形成用組成物塗佈於基材上的方法，可採取旋塗、浸漬法、輥式塗佈法、噴塗法等塗裝手段。在基材上塗佈膜形成用組成物之後，經去除溶劑便形成塗膜。此時的膜厚，乾燥膜厚可形成單次塗佈為厚度 $0.05\sim 2.5\mu\text{m}$ 、2次塗佈則為厚度 $0.1\sim 5.0\mu\text{m}$ 的塗膜。然後，藉由對所獲得塗膜施行上述硬化處理，便可形成有機二氧化矽系膜。

3. 有機二氧化矽系膜

本發明的有機二氧化矽系膜係如後述實施例中明顯可

知，彈性率與膜密度極高，且屬於低介電係數。此外，本發明的有機二氧化矽系膜，從膜的收縮率與彈性率等見解的觀點而言，交聯密度可謂充分高。具體而言，本發明有機二氧化矽系膜的介質常數，最好為 $1.5 \sim 3.5$ ，尤以 $1.8 \sim 3.0$ 為佳，彈性率最好為 $4.0 \sim 15.0 \text{ GPa}$ ，尤以 $4.0 \sim 12.0 \text{ GPa}$ 為佳，膜密度最好為 $0.7 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ ，尤以 $0.8 \sim 1.27 \text{ g/cm}^3$ 為佳。由該等現象可知，本發明的有機二氧化矽系膜可謂機械強度、介質常數等絕緣膜特性均極優越。

再者，本發明的有機二氧化矽系膜之水的接觸角最好在 60° 以上，尤以 70° 以上為佳。此特性顯示本發明的有機二氧化矽系膜屬於疏水性，且可維持低吸濕性、低介質常數。此外，此種有機二氧化矽系膜由於吸濕性低，較不易因半導體製程中所採取 RIE 而遭受損傷，且對濕式清洗液的耐藥性亦優越。特別係若絕緣膜本身屬於具多孔性構造且介質常數 k 在 2.5 以下之有機二氧化矽系膜的話，此傾向將較為明顯。

如上述，本發明的有機二氧化矽系膜具有下述特徵：

(a) 因為膜形成用組成物具有特定組成與碳濃度，因此介質常數、彈性率等絕緣膜特性均優越，並可在低溫且短時間內形成；

(b) 因為膜形成用組成物亦可未含紫外線活性的酸產生劑、鹼產生劑、增感劑等離子性物質、電荷載體或腐蝕性化合物的產生源，因而未含對半導體裝置造成污染的污染

物質；

(c)因 RIE 等半導體製程對電晶體構造所造成的損傷極少，且可採用依單片式製程施行處理的硬化方法；

(d)因為疏水性高、吸濕性低，因此可維持較低的介質常數；以及

(e)彈性率等機械強度優越，可承受例如銅鑲嵌構造的形成。

本發明的膜形成用組成物，藉由相對性的減少 Q 成分，並增加 3 官能基性矽烷化合物(T 成分)而形成富含 T 成分，可提高分子鏈的運動性，降低硬化後的殘留矽烷醇。該膜形成用組成物經塗佈、乾燥後，最好在非氧存在下，施行加熱與紫外線照射，相較於需要長時間熱硬化的膜，得知將可獲得低吸濕性有機二氧化矽膜。可獲得此種有機二氧化矽系膜的詳細機制雖尚不明確，但是可推斷為減少 Q 成分，且藉由施行加熱，便可降低固相反應時的擴散障礙，且提升因紫外線而提高激發部位的反應機率。

換言之，依照本發明的膜形成用組成物，可謂相較於需要長時間熱硬化的習知組成物，藉由短時間的加熱與紫外線照射，可更加提升縮合度。縮合度的提升係指殘留矽烷醇之減少，含有有機二氧化矽溶膠中的碳原子 11.8~16.7 莫耳%，相較於習知技術(例如美國專利第 6413647 號說明書，實施例 1)等，具有含較多碳成分的組成物特徵，此外，藉由提升縮合度，便將大幅提升硬化後的有機二氧化矽系膜疏水性。此外，縮合度的提升係指提升交聯密度，提升

彈性率等機械強度。當於本發明膜形成用組成物般 Q 成分較低的系統中施行熱硬化的情況，彈性率將不及於將富含 Q 成分的組成物施行熱硬化所獲得之有機二氧化矽膜。但是，藉由對本發明的膜形成用組成物施加加熱與紫外線照射而硬化，相較於使用上述富含 Q 成分的組成物之情況，彈性率將顯示出同等或超過的數值。如此，依照本發明的膜形成用組成物，便可獲得具有充分的疏水性，且具有高彈性率的有機二氧化矽系膜。

因為本發明的有機二氧化矽系膜具有此種特徵，因而除適用於 LSI、系統 LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM 等半導體元件用的層間絕緣膜之外，尚適用於如：蝕刻終止膜、半導體元件表面塗敷膜等保護膜、使用多層光阻的半導體製作步驟之中間層、多層佈線基板之層間絕緣膜等半導體裝置用途。此外，本發明的有機二氧化矽系膜亦適用於含有銅鑲嵌製程等的半導體裝置。

4. 實施例

以下，針對本發明舉實施例進行更具體的說明。本發明並不僅限於下述實施例。另外，實施例與比較例中的「份」與「%」，在無特別敘述的前提下，分別係指「重量份」與「重量%」。

4.1. 實施例、比較例

依下述，施行膜形成用組成物之製造、及二氧化矽系膜之形成。

4.1.1. 膜形成用組成物之製造方法

依表 1 所示組成，獲得實施例 1~3、比較例 1 的膜形成用組成物。

4.1.1a. 實施例 1

在具備冷凝器的石英製燒瓶中，將作為 Q 成分的四甲氧基矽烷 69.3g、作為 T 成分的甲基三甲氧基矽烷 135.3g、及作為 D 成分的二甲基二甲氧基矽烷 74.6g，溶解於丙二醇單乙醚 202.8g 溶劑中之後，利用三合一馬達施行攪拌，並將溶液溫度穩定於 55℃。其次，將溶解草酸 0.45g 的離子交換水 217.6g，歷時 1 小時添加於溶液中。然後，在 55℃ 下進行反應 3 小時後，再添加丙二醇單乙醚 837.2g 並將反應液冷卻至室溫。將此反應液在減壓下濃縮至固形份濃度達 10% 為止，獲得膜形成用組成物 1。此組成物 1 中所含有機二氧化矽溶膠的碳含量係 15.9 莫耳%，鈉含量為 0.7ppb、鉀含量為 0.4ppb、鐵含量為 1.7ppb。此外，縮合物的重量平均分子量為 2,100。

4.1.1b. 實施例 2

在具備冷凝器的石英製燒瓶中，將四甲氧基矽烷 41.2g、甲基三甲氧基矽烷 180.1g 溶解於丙二醇單乙醚 227.3g 中。其次，將離子交換水 136.5g 添加於溶液中，並在室溫下攪拌 1 小時。然後，添加將肆(乙醯基丙酮)鈦 0.106g 溶解於丙二醇單乙醚 79.9g 中的溶液，在溫度 50℃ 下進行 3 小時反應之後，添加丙二醇單乙醚 887.4g 並將反應液冷卻至室溫。將反應液在減壓下濃縮至固形份濃度達 15% 以上，然後添加乙醯丙酮 35.0g，進一步依丙二醇單

乙醚形成固形份濃度 10%之方式添加，獲得膜形成用組成物 2。此組成物 2 中所含的有機二氧化矽溶膠碳含量係 14.1 莫耳%，鈉含量為 0.3ppb、鉀含量為 0.1ppb、鐵含量為 2.4ppb。此外，縮合物的重量平均分子量為 1,500。

4.1.1c. 實施例 3

在具備冷凝器的石英製燒瓶中，秤取 25%氫氧化四丁銨水溶液 5.2g、超純水 124.1g 及乙醇 536.7g，並在 25℃ 中進行攪拌。其次，將 Q 成分的四乙氧基矽烷 13.5g、T 成分的甲基三乙氧基矽烷 20.5g，連續式歷時 1 小時添加之後，再於 60℃ 下攪拌 1 小時。將反應液冷卻至室溫之後，再添加丙二醇單丙醚 1321.6g 與 20%醋酸水溶液 34.1g。將此反應液在減壓下濃縮至固形份濃度達 10%為止，獲得膜形成用組成物 3。此組成物 3 中所有機二氧化矽溶膠的碳含量為 12.8 莫耳%，鈉含量為 0.3ppb、鉀含量為 0.2ppb、鐵含量為 1.9ppb。此外，縮合物的重量平均分子量為 58,000。

4.1.1d. 比較例 1

在具備冷凝器的石英製燒瓶中，秤取 20%氫氧化四丁銨水溶液 8.3g、超純水 118.6g 及異丙醇 516.1g，在 40℃ 下進行攪拌。其次，將四乙氧基矽烷 34.4g 與甲基三乙氧基矽烷 22.5g 連續式歷時 1 小時添加之後，進一步於 80℃ 下攪拌 1 小時。將反應液冷卻至室溫之後，添加丙二醇單丙醚 1269.4g 與 20%醋酸水溶液 55.5g。將此反應液在減壓下濃縮至固形份濃度達 10%為止，獲得膜形成用組成物 4。此組成物 4 中所含之有機二氧化矽溶膠的碳含量係 10.5 莫耳

％，鈉含量為 0.4ppb、鉀含量為 0.1ppb、鐵含量為 1.4ppb。

此外，縮合物的重量平均分子量為 52,000。

(表 1)

		碳含量 (mol%)	Q 成分 (mol%)	T 成分 (mol%)	D 成分 (mol%)	M _w
實施例 1	組成物 1	15.9	22	48	30	2,100
實施例 2	組成物 2	14.1	17	83	-	1,500
實施例 3	組成物 3	12.8	30	70	-	58,000
比較例 1	組成物 4	10.5	50	50	-	52,000

4.2. 有機二氧化矽系般之形成方法

採用表 2 所示組成物與硬化條件，獲得實施例 4~8、比較例 2~7、參考例 1 的有機二氧化矽系膜。

4.2.1. 實施例 4~8、比較例 2~7、參考例 1

在 8 吋矽晶圓上，採用旋塗法將 (1) 中所得的膜形成用組成物進行塗佈，然後將塗膜在加熱板上，於 90℃ 下施行 1 分鐘、在氮環境下於 200℃ 下施行 1 分鐘的乾燥。然後，在加熱板上一邊對塗膜施行加熱，一邊照射紫外線而施行塗膜硬化，獲得有機二氧化矽系膜的樣品。膜形成用組成物的種類與硬化條件係如表 2 所示。

紫外線源係採用含有波長 250nm 以下波長的白色紫外線 (紫外線 1) 及幾乎不含波長 250nm 以下波長的水銀燈 (紫外線 2) 2 種。另外，因為紫外線 1 屬於白色紫外光，因而並無有效方法可執行照度的測定。

實施例 4~8 中，在硬化處理方面，同時施行加熱與紫外

線 1 照射。相對於此，比較例 2、3、5、7 中，則取代紫外線的照射，改為僅在 420℃ 下施行 60 分鐘的熱處理，使塗膜硬化而獲得樣品。此外，比較例 4、6、參考例 1 中，雖同時施行加熱與紫外線照射，但是下述事項將不同於實施例。其為，參考例 1 雖採用紫外線 1，但是氧分壓為 1kPa，比較例 4 係使用紫外線 2，比較例 6 則使用比較例 1 的組成物 4。

(表 2)

	組成物	硬化方法	紫外線硬化條件			特性			
			溫度 (℃)	時間 (分)	氧分壓 (kPa)	介質常數	Δk	彈性率	接觸角
實施例 4	組成物 1	紫外線 1	400	3	0.01	2.78	0.13	5.2	101
比較例 2	"	熱硬化	-	-	-	2.91	0.27	3.7	93
實施例 5	組成物 2	紫外線 1	440	2	0.01	2.85	0.06	12.1	99
實施例 6	"	紫外線 1	400	3	0.01	2.87	0.09	11.7	98
實施例 7	"	紫外線 1	350	6	0.01	2.86	0.11	9.0	94
比較例 3	"	熱硬化	-	-	-	3.06	0.24	8.2	91
實施例 8	組成物 3	紫外線 1	400	3	0.01	2.29	0.06	4.2	96
參考例 1	"	紫外線 1	400	3	1.00	2.35	0.15	4.4	30
比較例 4	"	紫外線 2	400	3	0.01	2.40	0.19	2.9	55
比較例 5	"	熱硬化	-	-	-	2.33	0.13	3.2	86
比較例 6	組成物 4	紫外線 1	400	3	0.01	2.24	0.14	4.3	76
比較例 7	"	熱硬化	-	-	-	2.24	0.10	5.2	88

4.2.2. 評估方法

相關上述 4.1.(2) 中所獲得有機二氧化矽系膜的各種評估，依如下述實施。

4.2.2a. 介質常數、 Δk

在具有 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下電阻率的 8 吋 N 型矽晶圓上，對依上述方法所形成的有機二氧化矽系膜，利用蒸鍍法形成鋁電極圖案，而製成介質常數測定用樣品。將該樣品以頻率 100kHz 的頻率，採用 Agilent 公司製之 HP16451B 電極及 HP4284A 介電分析儀，利用 CV 法測定有機二氧化矽系膜

的介質常數。

Δk 係 24°C 、 $40\%\text{RH}$ 環境下所測得介質常數 ($k@RT$) 與 200°C 、乾燥氮環境下所測得介質常數 ($k@200^{\circ}\text{C}$) 的差 ($\Delta k = k@RT - k@200^{\circ}\text{C}$)。藉由該 Δk ，便可評估主要因膜吸濕所造成的介電係數上昇量。通常若 Δk 在 0.15 以上，可謂高吸水性的有機二氧化矽膜。

4.2.2b. 二氧化矽系膜之彈性率

在 MTS 社製超微小硬度計 (Nanoindentator XP) 中，安裝三角錐型壓痕器，並利用連續剛性測定法，測定依上述方法所形成的絕緣膜彈性率。

4.2.2c. 接觸角

在測定膜疏水性之目的下，採用協和界面科學公司製接觸角測定裝置 (Drop Master500)，在依上述方法所形成的絕緣膜表面上滴下超純水液滴，並施行接觸角測定。

4.2.2d. 縮合率

在測定矽氧烷鍵結縮合率之目的下，針對硬化後的塗膜 (有機二氧化矽系膜)，採取核磁共振 (NMR) 法，求取 ^{29}Si -NMR 光譜的訊號面積。

具體而言，從矽晶圓上削取依上述方法所獲得之有機二氧化矽系膜，再使用瑪瑙研鉢形成固體粉末試料。將此試料填裝於外徑 7mm 的氧化鋁製滾筒中，採用 300MHz 傅立葉轉換 NMR 分光計 (Bruker 公司製 Avance 300)，依 dipolar decoupled-magic angle Spining (^{29}Si -DD-MAS NMR) 施行 ^{29}Si -NMR。因為依本手法所獲得訊號的積分強度將反映出

Si 的存在比，故可測定縮合率。測定條件係依下述條件進行測定。依測定溫度 30°C 、脈衝間隔 10 秒、試料管旋轉數 $3000\sim7000\text{Hz}$ 、觀測中心頻率 59.62MHz 、觀測頻率範圍 15.53kHz 、數據點 16k、積分次數 $5,000\sim50,000$ 進行測定。預先測定作為化學位移標準試料的聚二甲基矽氧烷，讀取將聚二甲基矽氧烷之尖峰修正為 -34ppm 時的去耦頻率補償 (decoupler frequency offset) 值，並在各試料測定時輸入此數值俾進行修正。

4.2.2e. 分子量 (重量平均分子量: Mw)

膜形成用組成物的分子量 (重量平均分子量: Mw)，係依下述條件所施行的尺寸排除色層分析法 (SEC) 法進行測定。

試料：將濃度 10mmol/L LiBr- H_3PO_4 2-甲氧基乙醇溶液使用為溶劑，並將水解縮合物 0.1g 溶解於 100cc 的 10mmol/L LiBr- H_3PO_4 2-甲氧基乙醇溶液中而進行調整。

標準試料：使用 WAKO 公司製聚環氧乙烷。

裝置：東蘇 (股) 製高速 GPC 裝置 (型號 HLC-8120GPC)

管柱：使用直立連接設置三根東蘇 (股) 製 TSK-GEL SUPER AWM-H (長度 15cm)。

測定溫度： 40°C

流速： 0.6ml/min 。

檢測器：利用東蘇 (股) 製 UV-8220 RI 進行檢測。

4.3. 評估結果

4.3.1. 介質常數、 Δk 、彈性率、接觸角

該等的評估結果，如表 2 所示。

由實施例 4~8 與比較例 2、3、5 的比較中得知，有機二氧化矽溶膠的碳含量為 12.8 莫耳%、14.1 莫耳%、15.9 莫耳%之組成，當在加熱下使用紫外線施行硬化的情況，相較於熱硬化，可獲得 Δk 低、彈性率高、且具有優越機械強度的有機二氧化矽系膜。

另一方面，由比較例 6、7 中得知，當有機二氧化矽溶膠的碳含量為 10.5 莫耳%的情況，利用紫外線 1 與加熱施行硬化所獲得之有機二氧化矽系膜，將較依加熱施行硬化所獲得之有機二氧化矽系膜顯示較差劣的彈性率與 Δk 特性。

再者，由參考例 1 得知，若在氧分壓較高的環境下施行加熱與紫外線照射，可判斷將因膜的氧化，而觀察到接觸角降低與 Δk 上昇。

再者，由比較例 4 得知，當使用不含 250nm 以下波長之紫外線的情況，尤其彈性率與 Δk 特性會惡化。

4.3.2. 分子量(重量平均分子量:Mw)

由實施例 2、3、比較例 1 可知，縮合物的重量平均分子量為約 1,000~約 60,000。而從實施例 4~8 的結果得知，可獲得分子量範圍廣且 Δk 低、彈性率高、具有優越機械強度的有機二氧化矽系膜。此外，從實施例 8 與比較例 6 的比較中得知，在幾乎相同的重量平均分子量中，僅碳含量 12.8 莫耳%的實施例 8 之 Δk 較低。

4.3.3. ^{29}Si -DDMAS NMR

實施例 7 與比較例 3 所獲得的 ^{29}Si -DDMAS NMR 結果係如

圖 1 所示。圖 1 中，符號 a 所示線係實施例 7，符號 b 所示線係比較例 3 的結果。

由圖 1 得知，比較例 3 的光譜將發現到含 Si-OH 的尖峰 T2，相對於此，實施例 7 中確認到此尖峰將縮小。此外，由圖 1 確認到實施例 7 之光譜中的 Si-O 尖峰 T3 大於比較例 3 的尖峰 T3。具體而言，實施例 1 中的尖峰面積比 ($T3/T2$) 為 8.6，相對於此，比較例 1 中的尖峰面積比 ($T3/T2$) 為 3.1。

由該等結果可知，僅單純地加熱硬化，並無法進行縮合反應，相對於此，本實施例中，含 Si-OH 的成分減少，可知已充分的進行縮合反應。

由上述可知，依照本發明，相較於比較例，確認可形成提升特性（特別係彈性率、 Δk 及疏水性）的有機二氧化矽系膜。所以，由本發明所獲得的有機二氧化矽系膜，適用為機械強度優越、介質常數低、吸濕性低的半導體裝置層間絕緣膜等方面。

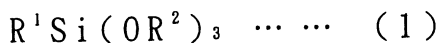
【圖式簡單說明】

圖 1 為針對實施例所求得之 ^{29}Si -DDMAS NMR 光譜圖。

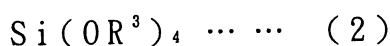
五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供適用於半導體裝置的有機二氧化矽系膜及其形成方法、半導體裝置之絕緣膜形成用組成物、暨佈線構造體及半導體裝置。

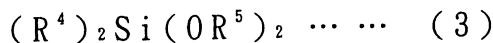
本發明之有機二氧化矽系膜之形成方法係包含有：將使用熱與紫外線而硬化的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物塗佈於基板上，而形成塗膜的步驟；對上述塗膜加熱的步驟；以及對上述塗膜照射熱與紫外線而施行硬化處理的步驟。上述絕緣膜形成用組成物係包含：屬於將選擇自下述一般式(1)所示化合物、下述一般式(2)所示化合物、下述一般式(3)所示化合物及下述一般式(4)所示化合物的矽烷化合物水解、縮合的水解縮合物，且含有碳原子 11.8~16.7 莫耳%的有機二氧化矽溶膠；以及有機溶劑。



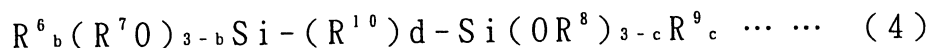
(式中， R^1 係指烷基或芳基， R^2 係指烷基或芳基。)



(式中， R^3 係指烷基或芳基。)



(式中， R^4 係指烷基或芳基， R^5 係指烷基或芳基。)



[式中， $R^6 \sim R^9$ 係相同或互異，分別表示烷基或芳基； b 與 c 係相同或互異，表示 0~2 之數值； R^{10} 係指氧原子、伸苯基或 $-(CH_2)_m-$ 所示之基(其中， m 係指 1~6 之整數)； d 係指 0 或 1。]

六、英文發明摘要：

A method of forming an organic silica-based film, including: applying a composition for forming an insulating film for a semiconductor device, which is cured by using heat and ultraviolet radiation, to a substrate to form a coating; heating the coating; and applying heat and ultraviolet radiation to the coating to effect a curing treatment, wherein the composition includes organic silica sol having a carbon content of 11.8 to 16.7 mol%, and an organic solvent, the organic silica sol being a hydrolysis-condensation product produced by hydrolysis and condensation of a silane compound selected from compounds shown by the general formulae (1): $R^1Si(OR^2)_3$, (2): $Si(OR^3)_4$, (3): $(R^4)_2Si(OR^5)_2$, and (4): $R^6_b(R^7O)_{3-b}Si(R^{10})_d-Si(OR^8)_{3-c}R^9_c$.

十一、圖式：

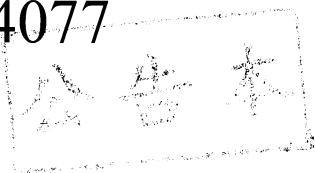
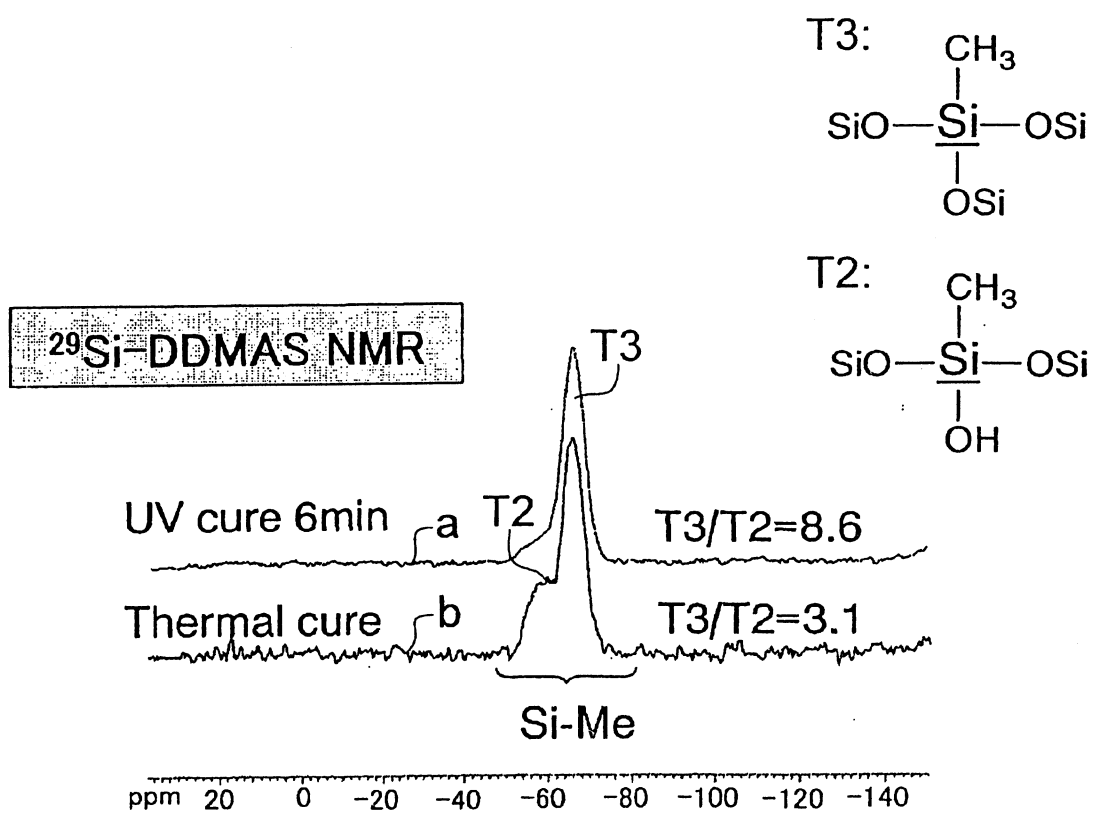


圖 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94123138

※ 申請日期：94/07/08

※IPC 分類：C08G 17/04, H01L 21/312

一、發明名稱：(中文/英文)

有機二氧化矽系膜之形成方法

METHOD OF FORMING ORGANIC SILICA-BASED FILM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

JSR 股份有限公司 / JSR CORPORATION (JSR 株式会社)

代表人：(中文/英文)

吉田淑則 / Yoshinori YOSHIDA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區築地五丁目 6 番 10 號

6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 土屋元 / Hajime TSUCHIYA

(2) 江川洋美 / Hiromi EGAWA

(3) 小久保輝一 / Terukazu KOKUBO

(4) 鹽田淳 / Atsushi SHIOTA (塩田淳)

國 籍：(中文/英文)

(1)~(4) 日本 / Japan

十、申請專利範圍：

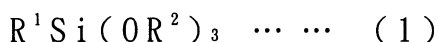
1. 一種有機二氧化矽系膜之形成方法，係包含有：

將使用熱與紫外線而硬化的半導體裝置之絕緣膜形成用組成物塗佈於基板上，而形成塗膜的步驟；

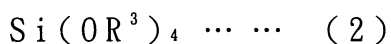
對上述塗膜加熱的步驟；以及

對上述塗膜照射熱與紫外線而施行硬化處理的步驟；

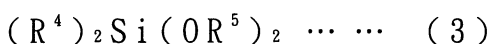
上述絕緣膜形成用組成物係包含：屬於將選擇自下述一般式(1)所示化合物、下述一般式(2)所示化合物、下述一般式(3)所示化合物及下述一般式(4)所示化合物的矽烷化合物水解、縮合的水解縮合物，且含有碳原子 11.8~16.7 莫耳%的有機二氧化矽溶膠；與有機溶劑；



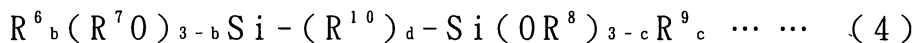
(式中， R^1 係指烷基或芳基， R^2 係指烷基或芳基)；



(式中， R^3 係指烷基或芳基)；



(式中， R^4 係指烷基或芳基， R^5 係指烷基或芳基)；



[式中， $R^6 \sim R^9$ 係相同或互異，分別表示烷基或芳基； b 與 c 係相同或互異，表示0~2之數； R^{10} 係指氧原子、伸苯基或 $-(CH_2)_m-$ 所示之基(其中， m 係指1~6之整數)； d 係指0或1]。

2. 如申請專利範圍第1項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述紫外線係波長250nm以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，同時施行加熱與紫外線照射。

4. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述加熱係在 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ 下實施。

5. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述紫外線的照射係在無氧存在下實施。

6. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其係獲得介質常數 $1.5\sim 3.5$ 與膜密度 $0.7\sim 1.3\text{g/cm}^3$ 之有機二氧化矽系膜。

7. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述矽烷化合物的 60 莫耳%以上，係上述一般式(1)所示化合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述矽烷化合物中，上述一般式(2)所示化合物係在 40 莫耳%以下。

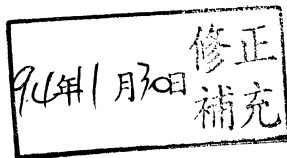
9. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述矽烷化合物係含有上述一般式(1)所示化合物 65~95 莫耳%、與上述一般式(2)所示化合物 5~35 莫耳%。

10. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述絕緣膜形成用組成物係不含對紫外線為活性的反應促進劑。

11. 如申請專利範圍第 10 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，上述反應促進劑係反應起始劑、酸產生劑、鹼產生劑及具有紫外線吸收機能的增感劑中之任 1 種或 2

種以上之組合。

12. 如申請專利範圍第 1 項之有機二氧化矽系膜之形成方法，其中，鈉、鉀、鐵之含有量分別係 100ppb 以下。



94123138

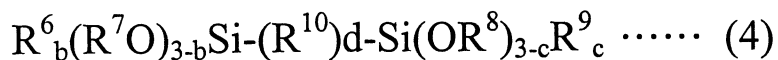
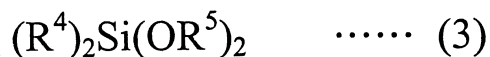
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容