

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4737361号
(P4737361)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/312 (2006.01)	HO 1 L 21/312 M
CO 9 D 183/02 (2006.01)	CO 9 D 183/02
CO 9 D 183/04 (2006.01)	CO 9 D 183/04
CO 9 D 183/14 (2006.01)	CO 9 D 183/14
CO 9 D 183/16 (2006.01)	CO 9 D 183/16

請求項の数 4 (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-423047 (P2003-423047)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成15年12月19日(2003.12.19)	(74) 代理人	100090398 弁理士 大淵 美千栄
(65) 公開番号	特開2005-183697 (P2005-183697A)	(74) 代理人	100090387 弁理士 布施 行夫
(43) 公開日	平成17年7月7日(2005.7.7)	(74) 代理人	100090479 弁理士 井上 一
審査請求日	平成17年12月19日(2005.12.19)	(72) 発明者	塩田 淳 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		審査官	宮本 靖史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜およびその形成方法

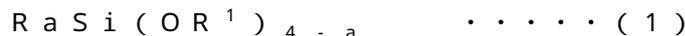
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材の上にポリシロキサン系絶縁膜を形成する工程と、
前記ポリシロキサン系絶縁膜の上に、ポリカルボシラン系絶縁膜を形成する工程と、
前記ポリカルボシラン系絶縁膜と接して、有機系絶縁膜を形成する工程と、を含む絶縁膜の形成方法であって、

前記ポリシロキサン系絶縁膜は、

下記一般式(1)~(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解縮合して形成され、



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)



(式中、R²は1価の有機基を示す。)



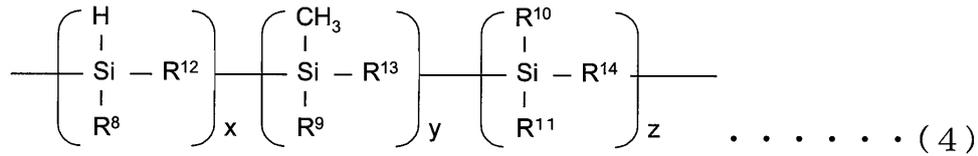
[式中、R³~R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、bおよびcは同一または異なり、0~2の数を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または-(CH₂)_m-で表される基(ここで、mは1~6の整数である)、dは0または1を示す。]

前記ポリカルボシラン系絶縁膜は、

下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物を溶媒に溶解して得られた溶液を

塗布した後、塗膜を加熱して形成される、絶縁膜の形成方法。

【化 1】



(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、スルホン基、メタンスルホン基、トリフルオロメタンスルホン基、1価の有機基を示し、 $R^{12} \sim R^{14}$ は同一または異なり、置換または非置換のアルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示す。 x, y, z は、 $0 \sim 10, 000$ の整数で $10 < x + y + z < 20, 000$ の条件を満たす。)

10

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記有機系絶縁膜は、ポリアリーレン、ポリアリーレンエーテル、ポリオキサゾリンおよびポリベンゾシクロブテン骨格を有する重合体の少なくとも一種を溶剤に溶解または分散して得られた溶液を塗布した後、塗膜を加熱して形成される、絶縁膜の形成方法。

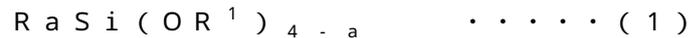
【請求項 3】

基材の上に形成されたポリシロキサン系絶縁膜と、
前記ポリシロキサン系絶縁膜の上に形成されたポリカルボシラン系絶縁膜と、
前記ポリカルボシラン系絶縁膜と接して形成された有機系絶縁膜と、を含む絶縁膜であって、

20

前記ポリシロキサン系絶縁膜は、

下記一般式(1)～(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解縮合して形成されたものであり、



(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は1～2の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)

30

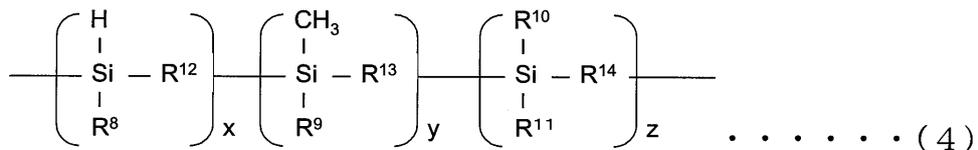


[式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(\text{CH}_2)_m-$ で表される基(ここで、 m は1～6の整数である)、 d は0または1を示す。]

前記ポリカルボシラン系絶縁膜は、

下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物を溶媒に溶解して得られた溶液を塗布した後、塗膜を加熱して形成されたものである、絶縁膜。

【化 2】



40

(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、スルホン基、メタンスルホン基、トリフルオロメタンスルホン基、1価の有機基を示し、 $R^{12} \sim R^{14}$ は同一または異なり、置換または非置換のアルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示す。 x, y, z は、 $0 \sim 10, 000$ の整数で $10 < x + y + z < 20, 000$ の条件を満たす。)

【請求項 4】

50

請求項3において、

前記有機系絶縁膜は、ポリアリレン、ポリアリレンエーテル、ポリオキサゾリンおよびポリベンゾシクロブテンの少なくとも1種を溶剤に溶解または分散して得られた溶液を塗布した後、塗膜を加熱して形成されたものである、絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁膜の形成方法に関し、さらに詳しくは、半導体素子における層間絶縁膜などに好適に用いることができる絶縁膜およびその形成方法、ならびに膜形成用組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などの真空プロセスにより形成されたシリカ (SiO_2) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な膜厚を有する層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜の開発も行なわれている。

【0003】

20

そして、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、保存安定性が良好でより低比誘電率 (Low-k) でリーク電流特性に優れた層間絶縁膜が求められるようになってきている。

【0004】

ところで、半導体装置の配線層の形成において、デュアルダマシン構造をとる配線の場合、ビアを形成する層としてポリシロキサン系絶縁膜に代表されるLow-k絶縁膜を形成し、トレンチを形成する層として、同じようにLow-k絶縁膜である有機系絶縁膜を形成することがある。有機系絶縁膜にトレンチを形成する場合、アンモニアや H_2/N_2 などのガスを用いてリアクティブイオンエッチング (RIE) が行なわれることが、このとき、下方に形成されているポリシロキサン系絶縁膜にエッチングによるダメージが生じてしまうことがある。このようなダメージが絶縁膜に発生すると、絶縁膜の比誘電率が上昇したり、エッチング、アッシングあるいはウエット洗浄などのプロセスに対する絶縁膜の耐性が低下する問題が生じる。このことは、配線の特性を低下させ、半導体装置の信頼性を損ねることがある。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高集積化および多層化が望まれている半導体素子などにおいて好適に用いることができ、低比誘電率であり、エッチング、アッシングあるいはウエット洗浄などのプロセスに対する耐性などにも優れた絶縁膜を形成することができる形成方法および絶縁膜を提供することにある。

40

【0006】

本発明の他の目的は、かかる絶縁膜の形成方法に好適に用いることができる膜形成用組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明にかかる絶縁膜の形成方法は、

基材の上にポリシロキサン系絶縁膜を形成する工程と、

前記ポリシロキサン系絶縁膜の上に、ポリカルボシラン系絶縁膜を形成する工程と、

前記ポリカルボシラン系絶縁膜の上に、有機系絶縁膜を形成する工程と、を含む絶縁膜

50

の形成方法であって、

前記ポリシロキサン系絶縁膜は、

下記一般式(1)~(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解縮合して形成され、



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)



(式中、R²は1価の有機基を示す。)



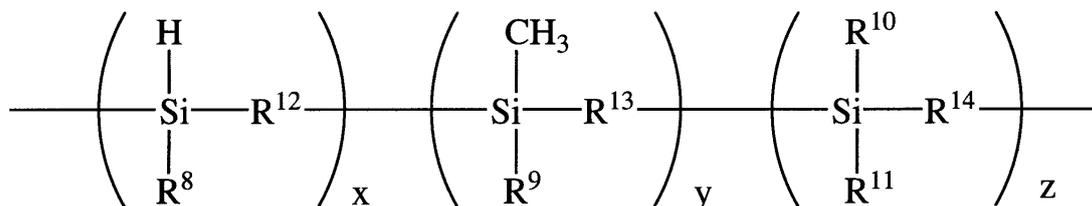
[式中、R³~R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、bおよびcは同一または異なり、0~2の数を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または-(CH₂)_m-で表される基(ここで、mは1~6の整数である)、dは0または1を示す。]

前記ポリカルボシラン系絶縁膜は、

下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物を溶媒に溶解して得られた溶液を塗布した後、塗膜を加熱して形成される。

【0008】

【化4】



.....(4)

(式中、R⁸~R¹¹は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、スルホン基、メタンスルホン基、トリフルオロメタンスルホン基、1価の有機基を示し、R¹²~R¹⁴は同一または異なり、置換または非置換のアルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示す。x, y, zは、0~10, 000の整数で10 < x + y + z < 20, 000の条件を満たす。)

【0009】

本発明にかかる絶縁膜は、

基材の上に形成されたポリシロキサン系絶縁膜と、

前記ポリシロキサン系絶縁膜の上に形成されたポリカルボシラン系絶縁膜と、

前記ポリカルボシラン系絶縁膜の上に有機系絶縁膜と、を含む絶縁膜であって、

前記ポリシロキサン系絶縁膜は、

下記一般式(1)~(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解縮合して形成されたものであり、



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)



(式中、R²は1価の有機基を示す。)



[式中、R³~R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、bおよびcは同一または異なり、0~2の数を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または-(CH₂)_m-で表される基(ここで、mは1~6の整数である)、dは0または1を示す。]

【0010】

前記ポリカルボシラン系絶縁膜は、

10

20

30

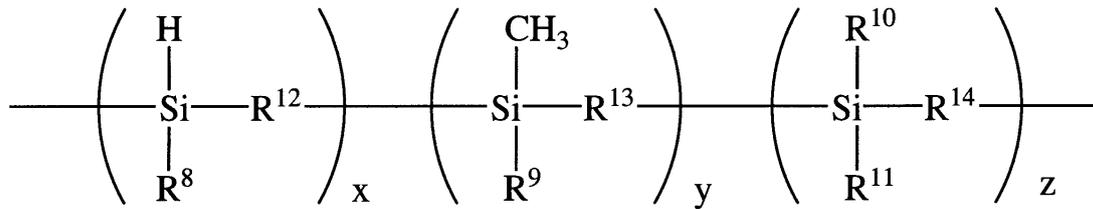
40

50

下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物を溶媒に溶解して得られた溶液を塗布した後、塗膜を加熱して形成されたものである。

【0011】

【化5】



10

.....(4)

(式中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、スルホン基、メタンスルホン基、トリフルオロメタンスルホン基、1価の有機基を示し、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は同一または異なり、置換または非置換のアルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示す。 x, y, z は、 $0 \sim 10$ 、 000 の整数で $10 < x + y + z < 20$ 、 000 の条件を満たす。)

【0012】

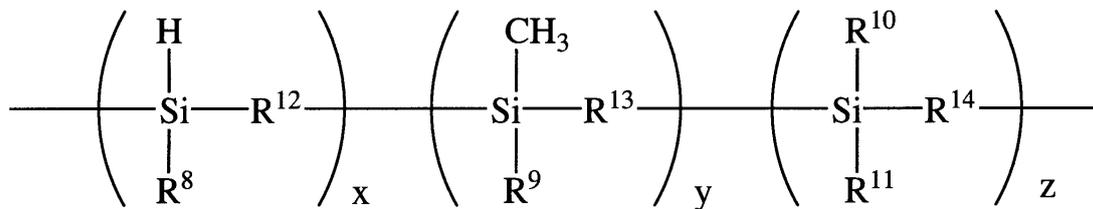
本発明にかかる組成物は、本発明の絶縁膜の形成方法に用いられるポリカルボシラン系絶縁膜のための膜形成用組成物であって、

20

下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物を溶媒に溶解した溶液からなる。

【0013】

【化6】



30

.....(4)

(式中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、スルホン基、メタンスルホン基、トリフルオロメタンスルホン基、1価の有機基を示し、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は同一または異なり、置換または非置換のアルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示す。 x, y, z は、 $0 \sim 10$ 、 000 の整数で $10 < x + y + z < 20$ 、 000 の条件を満たす。)

【0014】

本発明にかかる絶縁膜の形成方法によれば、いわゆるLow-k膜であるポリシロキサン系絶縁膜を形成した後に、ポリカルボシラン系絶縁膜を形成することにより、有機系絶縁膜のRIEの際にエッチングの影響を直接的にポリシロキサン系絶縁膜に及ぼすことがなく、したがって、ポリシロキサン系絶縁膜にダメージを与えることがない。ポリシロキサン系絶縁膜と有機系絶縁膜との間に挿入されるポリカルボシラン系絶縁膜は、プラズマに暴露されてもダメージを受けにくく、絶縁性や機械的強度などが影響を受けにくい。

40

【0015】

したがって、本発明にかかる絶縁膜の形成方法によれば、ポリシロキサン系絶縁膜の低比誘電率を保持しながら、たとえば、デュアルダマシン構造を形成する際のRIEなどの処理に耐性を揺する絶縁膜を形成することができる。その結果、信頼性の高い配線層を形成することができる。本発明の絶縁膜は、ポリシロキサン系絶縁膜、ポリカルボシラン系絶縁膜および有機系絶縁膜を含んでいればよく、さらにこれ以外の絶縁膜を有することもできる。

50

【0016】

本発明の絶縁膜は、上述したように、低比誘電率であり、プロセス耐性に優れているため、たとえば、半導体素子の層間絶縁膜として好適に用いることができる。特に、デュアルダマシン構造をとる配線層の形成においても、好適に用いることができる。

【0017】

以下に、本発明の絶縁膜の形成方法、絶縁膜および膜形成用組成物について、さらに詳細に説明する。

【0018】

本発明にかかる絶縁膜の形成方法は、基材の上にポリシロキサン系絶縁膜を形成する工程と、前記ポリシロキサン系絶縁膜の上に、ポリカルボシラン系絶縁膜を形成する工程と、前記ポリカルボシラン系絶縁膜の上に、有機系絶縁膜を形成する工程と、を含む。なお、本発明において、「塗膜」とは、膜形成用組成物を基材上に塗布して、有機溶媒を除去することにより形成される膜のことをいう。

【0019】

1. ポリシロキサン系絶縁膜の形成方法

1.1. ポリシロキサン系絶縁膜を形成するための成分((A)成分)

本発明の絶縁膜の形成方法において(A)成分とは、下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」という)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」という)および下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物3」という)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解縮合して得られるポリシロキサン化合物である。なお、以下の説明において、(A)成分というとき、前記ポリシロキサン化合物が有機溶媒に溶解もしくは分散している場合も含まれるものとする。

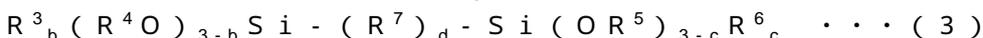
【0020】



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)



(式中、R²は1価の有機基を示す。)



[式中、R³~R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、bおよびcは同一または異なり、0~2の数を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または-(CH₂)_m-で表される基(ここで、mは1~6の整数である)、dは0または1を示す。]

【0021】

1.1.1. 化合物1

前記一般式(1)において、R、R¹で表される1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アシル基、グリシジル基などを挙げることができる。なかでも、一般式(1)において、R¹の1価の有機基は、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。前記一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0022】

化合物1の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-t

10

20

30

40

50

e r t - ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n - プロピルトリメトキシシ
 ラン、n - プロピルトリエトキシシラン、n - プロピルトリ - n - プロボキシシラン、n -
 プロピルトリイソプロボキシシラン、n - プロピルトリ - n - ブトキシシラン、n - プロ
 ピルトリ - s e c - ブトキシシラン、n - プロピルトリ - t e r t - ブトキシシラン、n
 - プロピルトリフェノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリ
 エトキシシラン、イソプロピルトリ - n - プロボキシシラン、イソプロピルトリイソプロ
 ボキシシラン、イソプロピルトリ - n - ブトキシシラン、イソプロピルトリ - s e c - ブ
 トキシシラン、イソプロピルトリ - t e r t - ブトキシシラン、イソプロピルトリフェノ
 キシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、n - ブチ
 ルトリ - n - プロボキシシラン、n - ブチルトリイソプロボキシシラン、n - ブチルトリ
 - n - ブトキシシラン、n - ブチルトリ - s e c - ブトキシシラン、n - ブチルトリ - t
 e r t - ブトキシシラン、n - ブチルトリフェノキシシラン、s e c - ブチルトリメトキシ
 シシラン、s e c - ブチルイソトリエトキシシラン、s e c - ブチルトリ - n - プロボキシ
 シシラン、s e c - ブチルトリイソプロボキシシラン、s e c - ブチルトリ - n - ブトキシ
 シシラン、s e c - ブチルトリ - s e c - ブトキシシラン、s e c - ブチルトリ - t e r t
 - ブトキシシラン、s e c - ブチルトリフェノキシシラン、t e r t - ブチルトリメト
 キシシラン、t e r t - ブチルトリエトキシシラン、t e r t - ブチルト - n - プロボキシ
 シシラン、t e r t - ブチルトリイソプロボキシシラン、t e r t - ブチルトリ - n - ブ
 トキシシラン、t e r t - ブチルトリ - s e c - ブトキシシラン、t e r t - ブチルトリ
 - t e r t - ブトキシシラン、t e r t - ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメ
 トキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ - n - プロボキシシラン、フェ
 ニルトリイソプロボキシシラン、フェニルトリ - n - ブトキシシラン、フェニルトリ -
 s e c - ブトキシシラン、フェニルトリ - t e r t - ブトキシシラン、フェニルトリフェ
 ノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ - n
 - プロボキシシラン、ジメチルジイソプロボキシシラン、ジメチルジ - n - ブトキシシラ
 ン、ジメチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジメチルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ
 メチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ
 エチルジ - n - プロボキシシラン、ジエチルジイソプロボキシシラン、ジエチルジ - n -
 ブトキシシラン、ジエチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジエチルジ - t e r t - ブトキシ
 シシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ - n - プロピルジメトキシシラン、ジ - n -
 プロピルジエトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - n - プロボキシシラン、ジ - n - プロ
 ピルジイソプロボキシシラン、ジ - n - プロピルジ - n - ブトキシシラン、ジ - n - プロ
 ピルジ - s e c - ブトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ
 - n - プロピルジ - フェノキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピ
 ルジエトキシシラン、ジイソプロピルジ - n - プロボキシシラン、ジイソプロピルジイソ
 プロボキシシラン、ジイソプロピルジ - n - ブトキシシラン、ジイソプロピルジ - s e c
 - ブトキシシラン、ジイソプロピルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジイソプロピルジフ
 エノキシシラン、ジ - n - ブチルジメトキシシラン、ジ - n - ブチルジエトキシシラン、
 ジ - n - ブチルジ - n - プロボキシシラン、ジ - n - ブチルジイソプロボキシシラン、ジ
 - n - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - s e c - ブトキシシラン、ジ
 - n - ブチルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - フェノキシシラン、ジ
 - s e c - ブチルジメトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジエトキシシラン、ジ - s e c
 - ブチルジ - n - プロボキシシラン、ジ - s e c - ブチルジイソプロボキシシラン、ジ -
 s e c - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジ - s e c - ブトキシシラ
 ン、ジ - s e c - ブチルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジ - s e c - ブチルジ - フェノ
 キシシラン、ジ - t e r t - ブチルジメトキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジエトキシ
 シラン、ジ - t e r t - ブチルジ - n - プロボキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジイソ
 プロボキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - t e r t - ブチ
 ルジ - s e c - ブトキシシラン、ジ - t e r t - ブチルジ - t e r t - ブトキシシラン、
 ジ - t e r t - ブチルジ - フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル

10

20

30

40

50

ジ - エトキシシラン、ジフェニルジ - n - プロポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジ - n - ブトキシシラン、ジフェニルジ - s e c - ブトキシシラン、ジフェニルジ - t e r t - ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 - トリフルオロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0023】

化合物1として特に好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロポキシシラン、メチルトリ - i s o - プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラ - i s o - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - s e c - ブトキシシラン、テトラ - t e r t - ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどである。

【0024】

1.1.2. 化合物2

一般式(2)において、 R^2 の1価の有機基としては、前記一般式(1)において例示したものと同様の基を挙げることができる。

【0025】

化合物2の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラ - i s o - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - s e c - ブトキシシラン、テトラ - t e r t - ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどを挙げることができ、特に好ましい化合物としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】

1.1.3. 化合物3

一般式(3)において、 $d = 0$ の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタメトキシ - 2 - メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタエトキシ - 2 - メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフェノキシ - 2 - メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタメトキシ - 2 - エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタエトキシ - 2 - エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフェノキシ - 2 - エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタメトキシ - 2 - フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタエトキシ - 2 - フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフェノキシ - 2 - フェニルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラエトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラフェノキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラエトキシ - 1, 2 - ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラフェノキシ - 1, 2 - ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラフェノキシ - 1, 2 - ジフェニルジシラン、1, 1, 2 - トリメトキシ - 1, 2, 2 - トリメチルジシラン、1, 1, 2 - トリエトキシ - 1, 2, 2 - トリメチルジシラン、1, 1, 2 - トリフェノキシ - 1, 2, 2 - トリメチルジシラン、1, 1, 2 - トリメトキシ - 1, 2, 2 - トリエチルジシラン、1, 1, 2 - トリエトキシ - 1, 2,

10

20

30

40

50

2 - トリエチルジシラン、1, 1, 2 - トリフェノキシ - 1, 2, 2 - トリエチルジシラン、1, 1, 2 - トリメトキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 1, 2 - トリエトキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 1, 2 - トリフェノキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジフェノキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジフェノキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

10

【0027】

これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラエトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジフェニルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシランなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0028】

20

さらに、一般式(3)において、 R^7 が $-(CH_2)_m-$ で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-iso-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)メタン、1, 2 - ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ-iso-プロポキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)エタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 1 - (トリメトキシシリル)メタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 1 - (トリエトキシシリル)メタン、1 - (ジ-n-プロポキシメチルシリル) - 1 - (トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1 - (ジ-iso-プロポキシメチルシリル) - 1 - (トリ-iso-プロポキシシリル)メタン、1 - (ジ-n-ブトキシメチルシリル) - 1 - (トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1 - (ジ-sec-ブトキシメチルシリル) - 1 - (トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1 - (ジ-tert-ブトキシメチルシリル) - 1 - (トリ-tert-ブトキシシリル)メタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 2 - (トリメトキシシリル)エタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 2 - (トリエトキシシリル)エタン、1 - (ジ-n-プロポキシメチルシリル) - 2 - (トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1 - (ジ-iso-プロポキシメチルシリル) - 2 - (トリ-iso-プロポキシシリル)エタン、1 - (ジ-n-ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1 - (ジ-sec-ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1 - (ジ-tert-ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ-tert-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-iso-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2 - ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジ-iso-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1

30

40

50

、2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリ-iso-プロポキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリ-iso-プロポキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリ-iso-プロポキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げることができる。

10

【0029】

これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1,2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。

20

【0030】

前記の化合物1~3は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

30

【0031】

化合物1~3で表される化合物を加水分解、部分縮合させる際に、一般式(1)~(3)においてR¹O-、R²O-、R⁴O-およびR⁵O-で表される基1モル当たり、0.3~10モルの水を用いることが好ましい。上記シロキサン化合物が縮合物である場合には、ポリスチレン換算重量平均分子量で500~10,000であることが好ましい。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、シロキサン化合物成分中R¹O-、R²O-、R⁴O-およびR⁵O-で表される基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。

40

【0032】

1.1.4. 触媒

本発明の絶縁膜の形成方法において、(A)成分には、必要に応じて触媒が含有されていてもよい。この触媒としては、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基、金属キレートなどを挙げることができる。

【0033】

有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノ

50

クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【 0 0 3 5 】

有機塩基としては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N - メチルメタノールアミン、N - エチルメタノールアミン、N - プロピルメタノールアミン、N - ブチルメタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、N - プロピルエタノールアミン、N - ブチルエタノールアミン、N - メチルプロパノールアミン、N - エチルプロパノールアミン、N - プロピルプロパノールアミン、N - ブチルプロパノールアミン、N - メチルブタノールアミン、N - エチルブタノールアミン、N - プロピルブタノールアミン、N - ブチルブタノールアミン、N, N - ジメチルメタノールアミン、N, N - ジエチルメタノールアミン、N, N - ジプロピルメタノールアミン、N, N - ジブチルメタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、N, N - ジプロピルエタノールアミン、N, N - ジブチルエタノールアミン、N, N - ジメチルプロパノールアミン、N, N - ジエチルプロパノールアミン、N, N - ジプロピルプロパノールアミン、N, N - ジブチルプロパノールアミン、N, N - ジメチルブタノールアミン、N, N - ジエチルブタノールアミン、N, N - ジプロピルブタノールアミン、N, N - ジブチルブタノールアミン、N - メチルジメタノールアミン、N - エチルジメタノールアミン、N - プロピルジメタノールアミン、N - ブチルジメタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - プロピルジエタノールアミン、N - ブチルジエタノールアミン、N - メチルジプロパノールアミン、N - エチルジプロパノールアミン、N - プロピルジプロパノールアミン、N - ブチルジプロパノールアミン、N - メチルジブタノールアミン、N - エチルジブタノールアミン、N - プロピルジブタノールアミン、N - ブチルジブタノールアミン、N - (アミノメチル)メタノールアミン、N - (アミノメチル)エタノールアミン、N - (アミノメチル)プロパノールアミン、N - (アミノメチル)ブタノールアミン、N - (アミノエチル)メタノールアミン、N - (アミノエチル)エタノールアミン、N - (アミノエチル)プロパノールアミン、N - (アミノエチル)ブタノールアミン、N - (アミノプロピル)メタノールアミン、N - (アミノプロピル)エタノールアミン、N - (アミノプロピル)プロパノールアミン、N - (アミノプロピル)ブタノールアミン、N - (アミノブチル)メタノールアミン、N - (アミノブチル)エタノールアミン、N - (アミノブチル)プロパノールアミン、N - (アミノブチル)ブタノールアミン、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロポキシメチルアミン、プロポキシエチルアミン、プロポキシプロピルアミン、プロポキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N, N - ジメチルアミン、N, N - ジエチルアミン、N, N - ジプロピルアミン、N, N - ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルアミノメチルアミン、エチルアミノエチルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノブチルアミン、プロピルアミノメチルアミン、プロピルアミノエチルアミン、プロピルアミノプロピルアミン、プロピル

10

20

30

40

50

アミノブチルアミン、ブチルアミノメチルアミン、ブチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノブチルアミン、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モルホリン、メチルモルホリン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセンなどを挙げることができる。

【0036】

金属キレートとしては、例えばトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン、等のチタンキレート化合物；

トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウ

10

20

30

40

50

ム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ・*n*・プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ・*i*・プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ・*n*・プトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ・*sec*・プトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ・*t*・プトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ・*n*・プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ・*i*・プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ・*n*・プトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ・*sec*・プトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ・*t*・プトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ・*n*・プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ・*i*・プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ・*n*・プトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ・*sec*・プトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ・*t*・プトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物；

トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；などを挙げるができる。

【0037】

これらの触媒の使用量は、化合物（1）～（3）の総量1モルに対して通常0.001～1モル、好ましくは0.001～0.1モルである。

【0038】

1.2. 膜形成用組成物の製造方法

ポリシロキサン系絶縁膜を形成するための膜形成用組成物（以下、これを「組成物1」ともいう）の製造方法では、上述の化合物1ないし化合物3から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物を、上述の触媒、水、および後述する有機溶媒の存在下で加水分解縮合を行なう。

【0039】

この加水分解縮合は、通常20～180℃で10分～48時間、好ましくは30～150℃で10分～24時間程度行われる。反応は開放容器もしくは密閉容器中で、通常0.05～3MPa程度の圧力下で行われる。

【0040】

このようにして得られる組成物1の全固形分濃度は、好ましくは0.5～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度が0.5～30重量%であることにより、絶縁膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および有機溶媒による希釈によって行なうことができる。

【0041】

さらに、組成物1の製造方法では、最終的な組成物のpHを7以下に調整することが好ましい。

【0042】

pHを調整する方法としては、以下の（I）～（V）の方法が挙げられる。

【0043】

（I）pH調整剤を添加する方法

（II）常圧または減圧下で、組成物中より水酸化テトラアルキルアンモニウムを留去する方法

（III）窒素、アルゴンなどのガスをバブリングすることにより、組成物中から水酸化

10

20

30

40

50

テトラアルキルアンモニウムを除去する方法

(IV) イオン交換樹脂により、組成物中から水酸化テトラアルキルアンモニウムを除く方法

(V) 抽出や洗浄によって水酸化テトラアルキルアンモニウムを系外に除去する方法、などが挙げられる。これらの方法は、それぞれ、組み合わせて用いてもよい。

【0044】

(I)の方法において用いることができるpH調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。

【0045】

無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などを挙げることができる。

10

【0046】

また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物などを挙げることができる。

20

【0047】

これら化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0048】

最終的には膜形成用組成物のpHは、7以下、好ましくは1~6に調整される。このように、前記pH調整剤により前記範囲内にpHを調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。

【0049】

pH調整剤の使用量は、組成物のpHが前記範囲内となる量であり、その使用量は、適宜選択される。

30

【0050】

1.2.1. 有機溶媒

また、上述の加水分解縮合は、有機溶媒存在下で行うことができる。

【0051】

かかる有機溶媒としてはアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0052】

ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

40

エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4、2-メチルペンタンジオール-2,4、ヘキサジオール-

50

2, 5、ヘプタンジオール - 2, 4、2 - エチルヘキサジオール - 1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；

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、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；

などを挙げることができる。

【0053】

これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0054】

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル - i - ブチルケトン、メチル - n - ペンチルケトン、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジ - i - ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2 - ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4 - ヘキサジオン、2, 4 - ヘプタンジオン、3, 5 - ヘプタンジオン、2, 4 - オクタンジオン、3, 5 - オクタンジオン、2, 4 - ノナンジオン、3, 5 - ノナンジオン、5 - メチル - 2, 4 - ヘキサジオン、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ヘプタンジオンなどの - ジケトン類などが挙げられる。

【0055】

これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0056】

アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - エチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - エチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド、N - メチルピロリドン、N - ホルミルモルホリン、N - ホルミルピペリジン、N - ホルミルピロリジン、N - アセチルモルホリン、N - アセチルピペリジン、N - アセチルピロリジンなどが挙げられる。

【0057】

これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0058】

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 - ブチロラクトン、 - バレロラクトン、酢酸 n - プロピル、酢酸 i - プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、酢酸 s e c - ブチル、酢酸 n - ペンチル、酢酸 s e c - ペンチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2 - エチルブチル、酢酸 2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n - ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸

10

20

30

40

50

プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。

【0059】

これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、*N,N,N',N'*-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、*N*-メチルモルホリン、*N*-メチルピロール、*N*-エチルピロール、*N*-メチル-3-ピロリン、*N*-メチルピペリジン、*N*-エチルピペリジン、*N,N*-ジメチルピペラジン、*N*-メチルイミダゾール、*N*-メチル-4-ピペリドン、*N*-メチル-2-ピペリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチルテトラヒドロ-2(1*H*)-ピリミジノンなどを挙げるができる。

【0060】

これら非プロトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0061】

これらの有機溶媒中で特にアルコール類が好ましい。以上の有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0062】

1.3. ポリシロキサン系絶縁膜の成膜方法

ポリシロキサン系絶縁膜は、前記の組成物1を基材に塗布し、溶媒を除去した後、塗膜を加熱によって硬化することにより形成できる。まず、組成物1の基材への塗布方法としては、スピコート、ディッピング、ローラーブレード、スプレー法などが挙げられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.01~1.5 μm程度、2回塗りでは厚さ0.02~3 μm程度の塗膜を形成することができる。

【0063】

加熱する方法としては、たとえば、60~600 程度の温度で、通常、1分~240分程度加熱して塗膜を乾燥させることができる。この場合、加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができ、この場合は、乾燥時間を短縮可能な点で好ましい。

【0064】

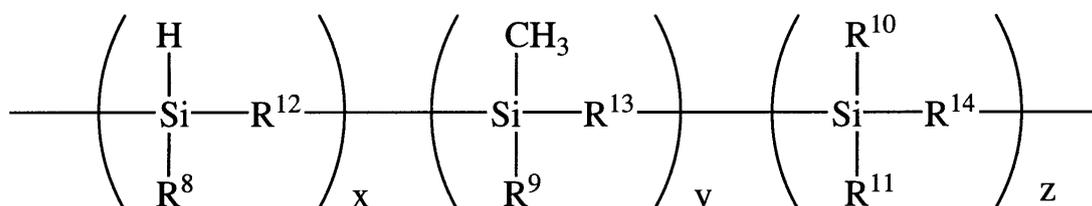
2. ポリカルボシラン系絶縁膜の形成方法

2.1. ポリカルボシラン系絶縁膜を形成するための成分((B)成分)

(B)成分は、下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物(以下、「化合物4」ということもある)である。なお、以下の説明において、(B)成分というとき、前記ポリカルボシラン化合物が有機溶媒に溶解もしくは分散している場合も含まれるものとする。

【0065】

【化7】



10

20

30

40

50

．．．．．(4)

前記一般式(4)において、 $R^8 \sim R^{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、スルホン基、メタンスルホン基、トリフルオロメタンスルホン基、1価の有機基を示す。1価の有機基としては、化合物(1)において例示した基と同様のものを挙げる事ができる。また、 $R^8 \sim R^{11}$ は、同一の基でも異なる基であってもよい。

【0066】

$R^{12} \sim R^{14}$ は、置換または非置換のアルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示す。また、 $R^8 \sim R^{11}$ は、同一の基でも異なる基であってもよい。

【0067】

アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などを挙げる事ができる。

【0068】

アルケニル基としては、ビニレン基、プロペニレン基などを挙げる事ができる。

【0069】

アルキニル基としては、エチニレン基などを挙げる事ができる。

【0070】

アリール基としては、フェニレン基、ナフチレン基などを挙げる事ができる。

【0071】

x, y, z は、 $0 \sim 10$ 、 000 の整数であり、好ましくは $10 < x + y + z < 20$ 、 000 、より好ましくは、 $500 < x + y + z < 10$ 、 000 の条件を満たすような値であることが好ましい。低分子量のポリカルボシランの場合は、揮発成分が多くなり、成膜過程で様々な問題を生じることがある。

【0072】

ポリカルボシラン系化合物としては、ポリアリルヒドリドカルボシラン、ポリジメチルカルボシラン、ポリジメトキシカルボシラン、ポリメチルヒドリドカルボシラン、ポリジヒドロカルボシランなどを挙げる事ができる。

【0073】

2.2. 膜形成用組成物の製造方法

ポリカルボシラン系絶縁膜を形成するための膜形成用組成物(以下、これを「組成物2」ともいう)の製造方法では、上述の化合物4を溶媒に溶解して得られる。

【0074】

このようにして得られる組成物2の全固形分濃度は、好ましくは $0.1 \sim 25$ 重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物2の全固形分濃度が上記範囲にあることにより、絶縁膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および有機溶媒による希釈によって行なうことができる。組成物2の割合は、ポリカルボシラン化合物が $0.1 \sim 20$ 重量%、溶媒が $99.9 \sim 80$ 重量%であることが好ましい。ポリカルボシラン系化合物の割合がこの範囲にあると、得られた組成物をスピンコート法により塗布するのに適した組成物とすることができる。

【0075】

組成物2は、必要に応じて界面活性剤、pH調整剤、レベリング剤などの添加剤を含むことができる。

【0076】

2.2.1. 有機溶媒

組成物2を調整するための有機溶媒としては、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、芳香族系溶媒などを挙げる事ができる。

【0077】

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n

10

20

30

40

50

-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2-ヘプタン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタンジオンなどのジケトン類などが挙げられる。

【0078】

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。

【0079】

アルコール系溶媒としては、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、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒などが挙げられる。

【0080】

芳香族系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどが挙げられる。

【0081】

2.2.2. 界面活性剤

界面活性剤としては、たとえば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

【0082】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、1,1,2,2-テトラフルオロオクチル(1,

10

20

30

40

50

1, 2, 2 - テトラフルオロプロピル) エーテル、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブチル) エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロペンチル) エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブチル) エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロペンチル) エーテル、パーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10 - デカフルオロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロデカン、N - [3 - (パーフルオロオクタンスルホンアミド) プロピル] - N, N - ジメチル - N - カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチレンアンモニウム塩、パーフルオロアルキル - N - エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N - パーフルオロオクチルスルホニル - N - エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルなどの末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。

10

【0083】

また、市販品としては、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183〔以上、大日本インキ化学工業(株)製〕、エフトップEF301、同303、同352〔新秋田化成(株)製〕、フロラードFC-430、同FC-431〔住友スリーエム(株)製〕、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106〔旭硝子(株)製〕、BM-1000、BM-1100〔裕商(株)製〕、NBX-15〔(株)ネオス〕などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

20

【0084】

シリコン系界面活性剤としては、例えば、SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA〔いずれも東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製〕などを用いることができる。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。

【0085】

界面活性剤の使用量は、(B)成分100重量部に対して、通常、0.00001~1重量部である。

30

【0086】

これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0087】

上述の添加物の他にレベリング剤などが含まれていてもよい。

【0088】

2.3. ポリカルボシラン系絶縁膜の形成方法

ポリカルボシラン系絶縁膜は、前記の組成物2を1.3.で述べたポリシロキサン系絶縁膜の上に塗布し、溶媒を除去した後、塗膜を加熱して硬化することにより形成できる。組成物2の塗布方法としては、スピコート、ディッピング、ローラーブレード、スプレー法、スキャンコート、スリットダイコートなどが挙げられる。

40

【0089】

ポリカルボシラン系絶縁膜の膜厚は、ポリカルボシラン系絶縁膜の上に形成される有機系絶縁膜をたとえばRIEによりエッチングする際に、当該ポリカルボシラン系絶縁膜より下に位置するポリシロキサン系絶縁膜が、エッチングダメージを受けない程度であればよい。この点を考慮すると、ポリカルボシラン系絶縁膜の膜厚は、例えば乾燥膜厚として、好ましくは0.5~100nm、より好ましくは1~10nmである。所望の膜厚のポリカルボシラン系絶縁膜を形成するためには、組成物2の粘度を調整したり、塗布する回数を適宜選択すればよい。

【0090】

50

硬化（キュア）のための塗膜の加熱は、ポリカルボシラン系化合物が重合によって三次元架橋するのに適した温度で行われることが望ましく、好ましくは60以上、より好ましくは80～600程度の温度で行われる。加熱時間は特に限定されないが、通常、1分～240分程度である。塗膜の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーンネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。

【0091】

3. 有機系絶縁膜の形成方法

3.1 有機系絶縁膜を形成するための成分

本発明の有機系絶縁膜は、ポリアリーレン、ポリアリーレンエーテル、ポリオキサゾリン、ポリベンゾシクロブテン骨格を有する重合体から選択される少なくとも一種を主成分とする膜である。

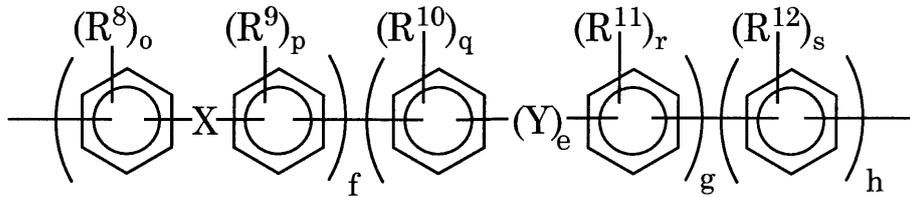
10

【0092】

これらの重合体としては、下記一般式(5)～(7)、(11)および(16)から選ばれる少なくとも1種の繰り返し構造単位からなる重合体を含むものが例示される。

【0093】

【化8】

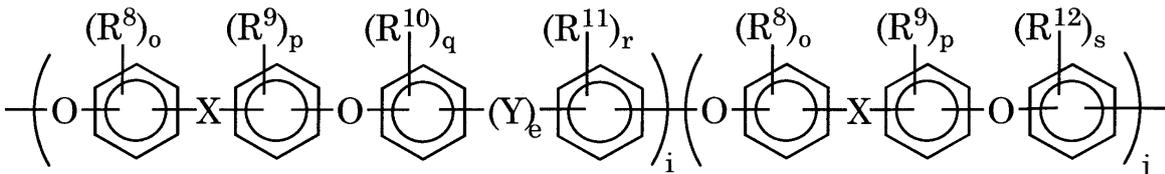


20

..... (5)

【0094】

【化9】

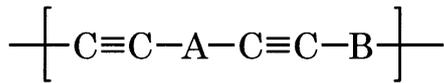


30

..... (6)

【0095】

【化10】



..... (7)

40

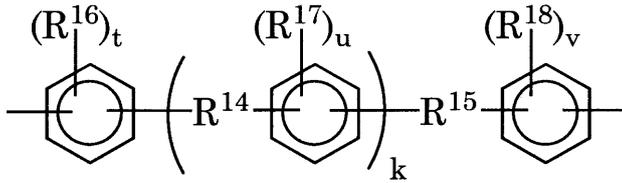
(式(5)～(7)中、R⁸～R¹²はそれぞれ独立して炭素数1～20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～20のアルコキシル基、アリール基、またはハロゲン原子を示し、Xは-CQQ'- (ここで、Q、Q'は同一であっても異なっていてもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、またはアリール基を示す)で示される基およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、Yは-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-、およびフェニレン基の群から選ばれる少なくとも1種を示し、eは0または1を表し、o～sは0～4の整数を表し、fは5～100モル%、gは0～95モル%、hは0～95モル%(ただし、f+g+h=100モル%)、iは0～100モル%、jは0～100モル%(ただし、i+j=100モル%)であり、AおよびBはそれぞれ独立に、下記一般式(8)～

50

(10) で表される 2 価の芳香族基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を示す。
)

【0096】

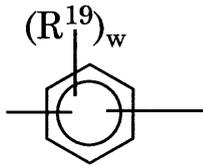
【化11】



..... (8)

【0097】

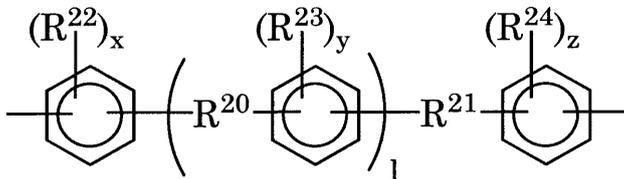
【化12】



..... (9)

【0098】

【化13】

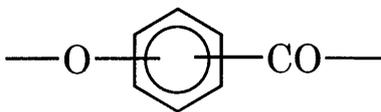


..... (10)

〔式(8)~(10)中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} および R^{21} は独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、フェニレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、ジフェニルメチリデン基、フルオレニレン基、または式

【0099】

【化14】



で表される基を示し、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 R^{19} および $R^{22} \sim R^{24}$ は独立に、炭素原子数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1~20のアルコキシル基、またはアリール基を示し、 k は0~3の整数を表し、 l は2~3の整数を表し、 $t \sim z$ は独立に0~4の整数を表す。]

【0100】

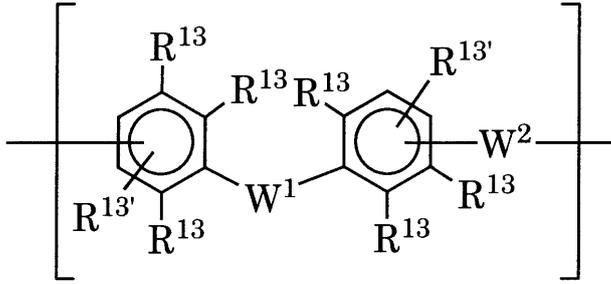
10

20

30

40

【化15】



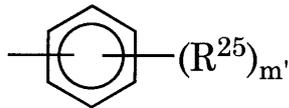
..... (11)

10

(式(11)中において、 R^{13} 、 $R^{13'}$ は水素原子または下記一般式(12)および(13)で表される芳香族基の群から選ばれる少なくとも1種の基を示し、 W^1 、 W^2 は下記一般式(14)および(15)で表される2価の芳香族基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を示す。)

【0101】

【化16】



..... (12)

20

【0102】

【化17】



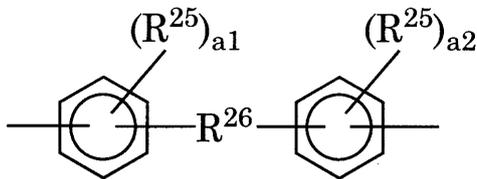
..... (13)

(式(12)および(13)中、 R^{25} はハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基、炭素原子数1~20のアルコキシル基、フェノキシ基またはアリール基を示し、 m' は0~5の整数を表し、 n' は0~7の整数を表す。)

30

【0103】

【化18】

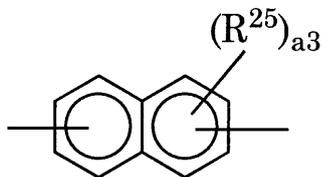


..... (14)

40

【0104】

【化19】



..... (15)

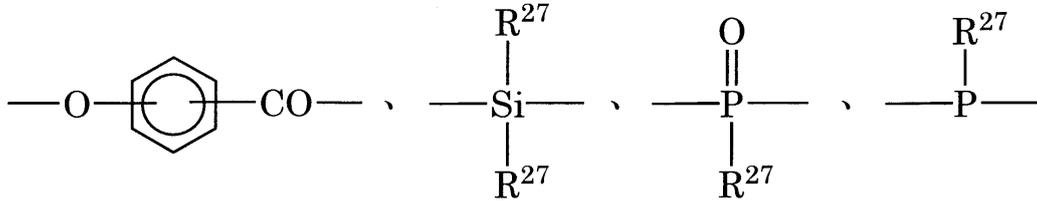
(式(14)および(15)中、 R^{25} はハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素

50

基、ハロゲン化アルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシル基、フェノキシ基またはアリール基を示し、R²⁶ は単結合、-O-、-CO-、-CH₂-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-、フェニレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、ジフェニルメチリデン基、メチルフェニルメチリデン基、トリフルオロメチルメチルメチリデン基、トリフルオロメチルフェニルメチリデン基、フルオレニレン基、または式

【0105】

【化20】

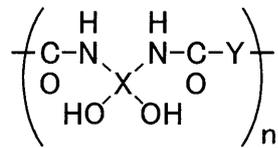


10

で表される基を示し、上式中 R²⁷ は、独立に水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 の炭化水素基、またはフェニル基を表し、a₁、a₂ は独立に 0 ~ 4 の整数を表し、a₃ は 0 ~ 6 の整数を表す。）

【0106】

【化21】



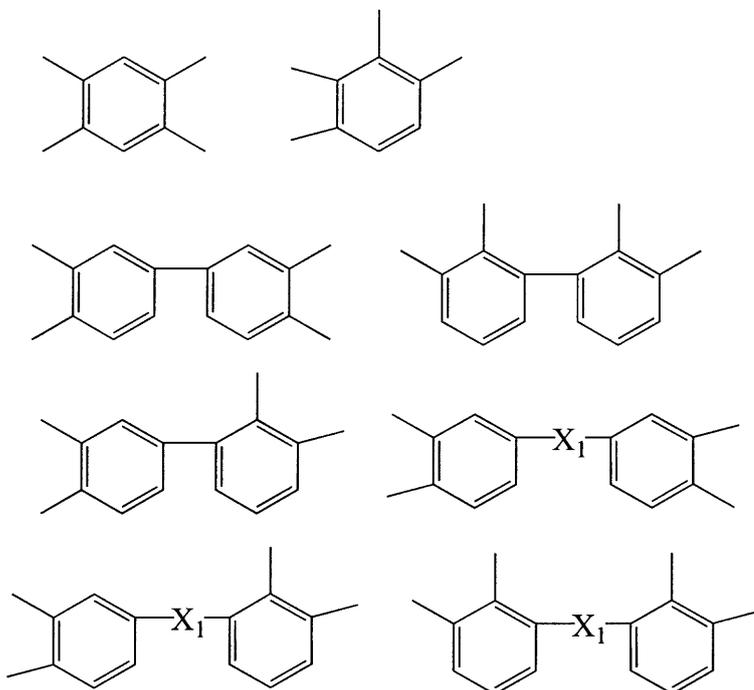
20

..... (16)

(式(16)において、nは、2 ~ 1000の整数で、Xは式(17)より、Yは、式(18)または式(19)よりそれぞれ選ばれる)

【0107】

【化22】



40

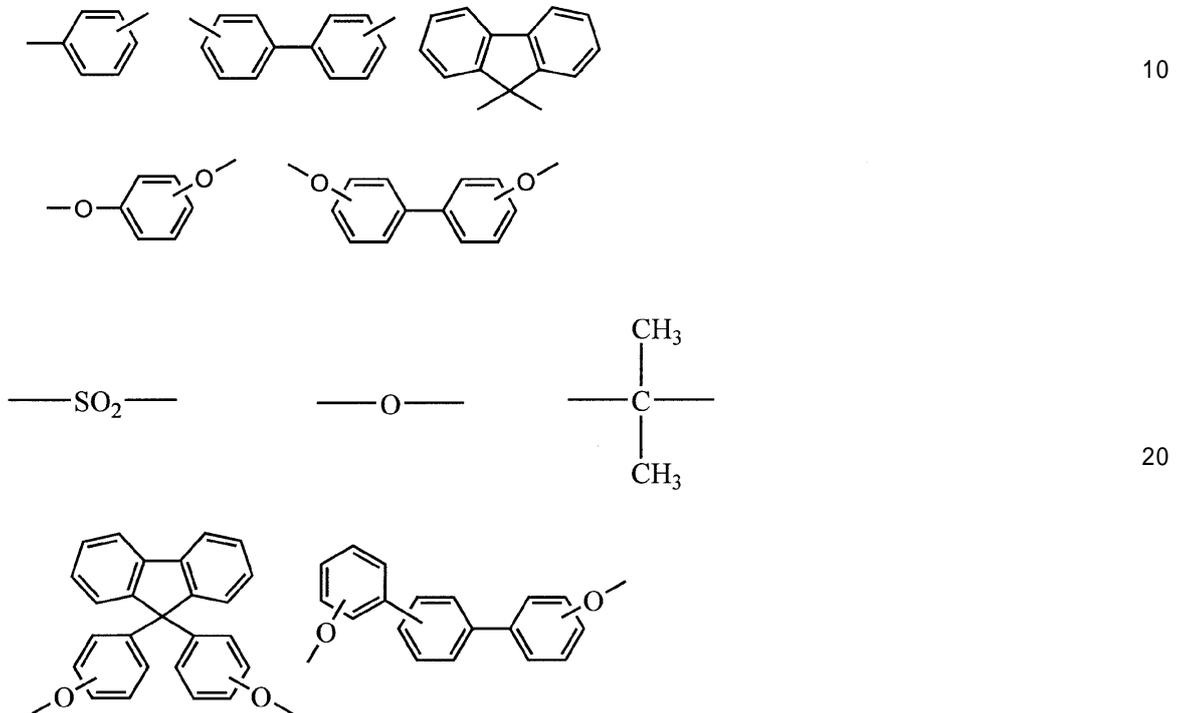
50

..... (17)

(式(17)において、X¹は下記の式より選ばれる構造を示し、これらの構造中のベンゼン環上の水素原子のうち少なくとも1個は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる、一価の有機基で置換されていてもよい。)

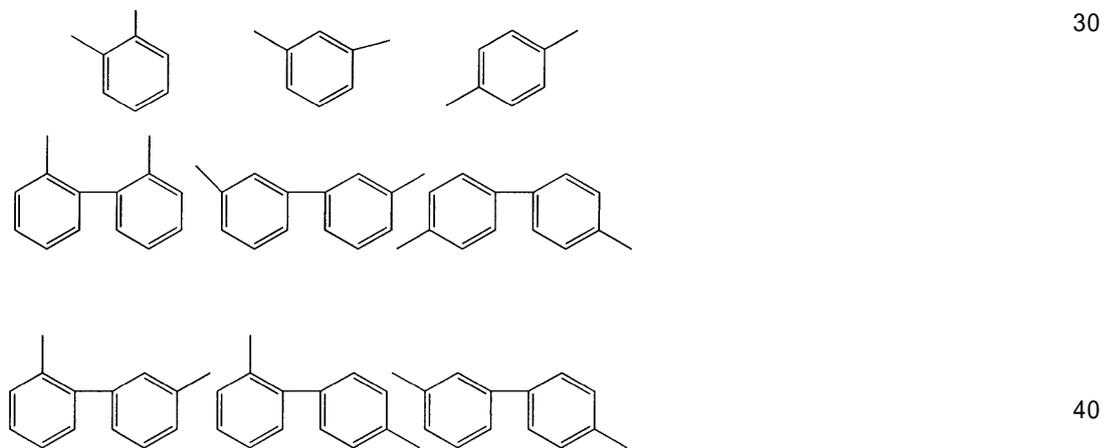
【0108】

【化23】



【0109】

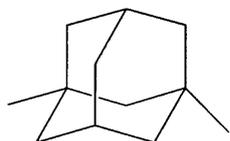
【化24】



..... (18)

【0110】

【化25】



10

20

30

40

50

..... (19)

【0111】

3.2 有機系絶縁膜形成用組成物の製造方法

有機系絶縁膜のための膜形成用組成物(以下、「組成物3」という)は、前記一般式(5)~(7)、(11)および(16)で表される重合体から選択される少なくとも1種が溶媒に溶解もしくは分散して得られるものである。まず、一般式(5)~(7)、(11)および(16)で表される重合体の製造方法について説明する。

【0112】

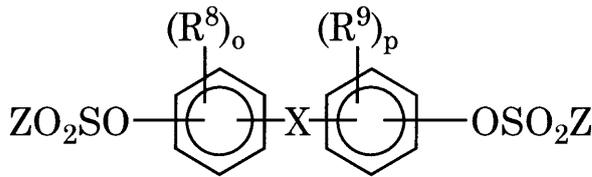
(化合物5)

一般式(5)で表される重合体(化合物5)は、例えば、下記一般式(20)に示す化合物20をモノマーとして、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に重合することによって製造することができる。

10

【0113】

【化26】



20

..... (20)

〔式(20)中、R⁸、R⁹はそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシ基、アリール基、またはハロゲン原子、Xは-CQQ'- (ここで、Q、Q'は同一であっても異なってもよく、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、またはアリール基を示す)で示される基およびフルオレニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、o、pは0~4の整数を表し、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。〕

【0114】

上記一般式(20)中のXを構成するQ、Q'のうち、アルキル基としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基など；ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など；アリールアルキル基としては、ベンジル基、ジフェニルメチル基など；アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げる事ができる。

30

【0115】

また、上記式(20)中の-OSO₂Zを構成するZとしては、アルキル基として、メチル基、エチル基など；ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など；アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、p-トリル基、p-ペンタフルオロフェニル基などを挙げる事ができる。上記一般式(20)中のXとしては、下記一般式(21)~(26)に示す2価の基が好ましい。これらのうちで

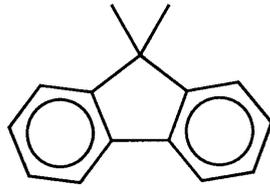
40

【0116】

- C(CH₃)₂- (21)
- C(CF₃)₂- (22)
- C(CF₃)(C₆H₅)- (23)
- CH(CH₃)- (24)
- C(C₆H₅)₂- (25)

【0117】

【化 27】



..... (26)

上記一般式(20)に示す化合物20(モノマー)の具体例としては、例えば、2,2-
 -ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-
 -メチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジフルオロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)プロパン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)プロパン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3,5-ジフルオロフェニル)プロパン、9,9-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニル

10

20

30

40

50

スルフォニロキシフェニル)フェニルメタン、 2, 2 - ビス(p - トリルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、 2, 2 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、 2, 2 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、 2, 2 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、 9, 9 - ビス(p - トリルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、 9, 9 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン、 9, 9 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)フルオレン、 9, 9 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - プロペニルフェニル)フルオレン、 9, 9 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - フェニルフェニル)フルオレン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - メチルフェニル)ジフェニルメタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - フルオロフェニル)ジフェニルメタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3, 5 - ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、 9, 9 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - フルオロフェニル)フルオレン、 9, 9 - ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3, 5 - ジフルオロフェニル)フルオレン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - メチルフェニル)メタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)メタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシ - 3 - プロペニルフェニル)メタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、 ビス(p - トリルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどを挙げるができる。本発明においては、上記一般式(20)に示す化合物20を2種以上共重合することもできる。

10

20

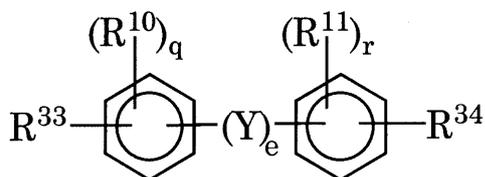
【0118】

本発明においては、上記一般式(20)に示す化合物20の少なくとも1種と、下記一般式(27)および一般式(28)に示す化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを共重合させてもよい。

【0119】

30

【化28】



..... (27)

[式(27)中、R¹⁰, R¹¹はそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシル基、アリール基、またはハロゲン原子、R³³, R³⁴は、-OSO₂Z(ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。)、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を示し、Yは-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-、およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも1種を示し、eは0または1を表し、q, rは0~4の整数を表す。]

40

【0120】

上記一般式(27)において、R¹⁰, R¹¹のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子など、1価の有機基としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など、アリル基として、プロペニル基など、アリール基として、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基

50

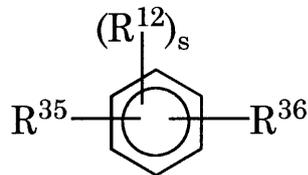
などを挙げることができる。また、 R^{33} , R^{34} 中の $-OSO_2Z$ を構成する Z としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基など、アリール基として、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0121】

上記一般式(27)に示す化合物としては、例えば、4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロペニルビフェニル、4,4'-ジプロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル、4,4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4,4'-メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニル、3,3'-ジアリル-4,4'-ビス(4-フルオロベンゼンスルフォニロキシ)ビフェニル、4,4'-ジクロロ-2,2'-トリフルオロメチルビフェニル、4,4'-ジプロモ-2,2'-トリフルオロメチルビフェニル、4,4'-ジヨード-2,2'-トリフルオロメチルビフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノンなどを挙げることができる。上記一般式(27)に示す化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0122】

【化29】



.....(28)

〔式(28)中、 R^{12} は、炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシル基、アリール基、またはハロゲン原子、 R^{35} , R^{36} は、 $-OSO_2Z$ (ここで、 Z はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、またはアリール基を示す。)、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を示し、 s は0~4の整数を表す。〕

【0123】

上記一般式(28)において、 R^{12} のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子など、1価の有機基としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基など、アリール基として、プロペニル基など、アリール基として、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることができる。また、 R^{35} , R^{36} 中の $-OSO_2Z$ を構成する Z としては、アルキル基として、メチル基、エチル基など、ハロゲン化アルキル基として、トリフルオロメチル基など、アリール基として、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0124】

上記一般式(28)に示す化合物としては、例えば、*o*-ジクロロベンゼン、*o*-ジプロモベンゼン、*o*-ジヨードベンゼン、*o*-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,3-ジクロロトルエン、2,3-ジプロモトルエン、2,3-ジヨードトルエン、3,4-ジクロロトルエン、3,4-ジプロモトルエン、3,4-ジヨードトルエン、2,3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3,4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*m*-ジプロモベンゼン、*m*-ジヨードベンゼン、*m*-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジプロモトルエン、2,4-ジヨードトルエン、3,5-ジクロロトルエン、3,5-ジプロモトルエン、3,5-ジヨードトルエン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジプロモトルエン、2,6-ジヨ-

ドトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,4-ジブromoベンゾトリフルオライド、2,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジブromoトリフルオライド、3,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,3-ジブromo-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン、2,4-ジクロロベンジルアルコール、3,5-ジクロロベンジルアルコール、2,4-ジブromoベンジルアルコール、3,5-ジブromoベンジルアルコール、3,5-ジクロロフェノール、3,5-ジブromoフェノール、3,5-ジクロロ-t-ブトキシカルボニロキシフェニル、3,5-ジブromo-t-ブトキシカルボニロキシフェニル、2,4-ジクロロ安息香酸、3,5-ジクロロ安息香酸、2,4-ジブromo安息香酸、3,5-ジブromo安息香酸、2,4-ジクロロ安息香酸メチル、3,5-ジクロロ安息香酸メチル、3,5-ジブromo安息香酸メチル、2,4-ジブromo安息香酸メチル、2,4-ジクロロ安息香酸-t-ブチル、3,5-ジクロロ安息香酸-t-ブチル、2,4-ジブromo安息香酸-t-ブチル、3,5-ジブromo安息香酸-t-ブチルなどを挙げることもでき、好ましくはm-ジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,4-ジクロロベンゾフェノン、2,4-ジクロロフェノキシベンゼンなどである。上記一般式(28)に示す化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0125】

化合物5中の繰り返し構造単位の割合は、上記一般式(5)において、fは5~100モル%、好ましくは5~95モル%、gは0~95モル%、好ましくは0~90モル%、hは0~95モル%、好ましくは0~90モル%(ただし、 $f + g + h = 100$ モル%)である。fが5モル%未満(gまたはhが95モル%を超える)では、重合体の有機溶剤への溶解性が劣る場合がある。

20

【0126】

化合物5を製造する際に用いられる触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系が好ましく、この触媒系としては、(I)遷移金属塩および配位子、または配位子が配位された遷移金属(塩)、ならびに(II)還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などを挙げる用いることができる。これらのうち、特に塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

30

【0127】

また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどを挙げる用いることができるが、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケル2-トリフェニルホスフィン、臭化ニッケル2-トリフェニルホスフィン、ヨウ化ニッケル2-トリフェニルホスフィン、硝酸ニッケル2-トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2,2'-ビピリジン、臭化ニッケル2,2'-ビピリジン、ヨウ化ニッケル2,2'-ビピリジン、硝酸ニッケル2,2'-ビピリジン、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどを挙げる用いることができるが、塩化ニッケル2-トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2,2'-ビピリジンが好ましい。

40

【0128】

このような触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げる用

50

できるが、亜鉛、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。また、このような触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などを挙げることができるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0129】

このような触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属（塩）が、上記一般式（20）、上記一般式（27）、および上記一般式（28）で示される化合物の総量1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満であると、重合反応が十分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。このような触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記一般式（20）で表される化合物、上記一般式（27）で表される化合物および上記一般式（28）で表される化合物の総量1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満であると、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

【0130】

さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記一般式（20）で表される化合物、上記一般式（27）で表される化合物および上記一般式（28）で表される化合物の総量1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満であると、重合速度を上げる効果が不十分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

【0131】

本発明で使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -ブチロラクタムなどを挙げることができ、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記一般式（20）で表される化合物、一般式（27）で表される化合物および一般式（28）で表される化合物の総量の濃度は、通常、1～100重量%、好ましくは5～40重量%である。また、上記重合体を重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～80℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。なお、上記化合物5のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、1,000～1,000,000である。

【0132】

（化合物6）

一般式（6）で表される重合体（以下「化合物6」という）は、例えば、下記一般式（29）～（31）に示す化合物を含むモノマーを触媒系の存在下に重合することによって製造することができる。

【0133】

10

20

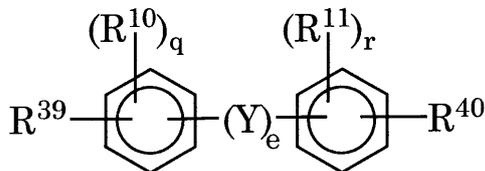
30

40

ル)プロパン、2,2-ビス(4-フルオロ-3,5-ジフルオロフェニル)プロパンなどを挙げることができる。上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含有する塩基性化合物によって、水酸基を-O M'基(M'はアルカリ金属である)に置換させてもよい。本発明においては、前記一般式(29)に示す化合物を2種以上共重合することもできる。

【0135】

【化31】



10

.....(30)

〔式(30)中、R¹⁰、R¹¹はそれぞれ独立して炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシル基、アリール基、またはハロゲン原子、R³⁹、R⁴⁰は水酸基、ハロゲン原子、-OM'基(M'はアルカリ金属である)からなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、Yは-O-、-CO-、-COO-、-CONH-、-S-、-SO₂-およびフェニレン基の群から選ばれた少なくとも1種を示し、eは0または1を表し、q、rは0~4の整数を表す。〕

【0136】

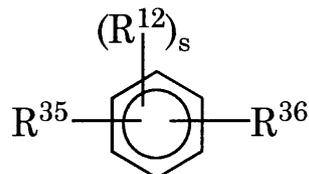
20

前記一般式(30)に示す化合物としては、例えば、4,4'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジブromoビフェニル、4,4'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジプロペニルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジエチルビフェニル、4,4'-ジメチルヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル、4,4'-ジブromoオクタフルオロビフェニル、4,4'-ジヒドロキシオクタフルオロビフェニル、3,3'-ジアリル-4,4'-ビス(4-ヒドロキシ)ビフェニル、4,4'-ジクロロ-2,2'-トリフルオロメチルビフェニル、4,4'-ジブromo-2,2'-トリフルオロメチルビフェニル、4,4'-ジヨード-2,2'-トリフルオロメチルビフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-クロロフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどを挙げることができる。上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含有する塩基性化合物によって、水酸基を-O M'基(M'はアルカリ金属である)に置換させてもよい。前記一般式(30)に示す化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

30

【0137】

【化32】



40

.....(31)

〔式(31)中、R¹²は炭素数1~20の炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~20のアルコキシル基、アリール基、またはハロゲン原子を示し、R³⁵、R³⁶は-O SO₂ Z(ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基、またはアリール基を示す。)、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を示し、sは0~4の整数を表す。〕

50

【 0 1 3 8 】

前記一般式(31)に示す化合物としては、例えば、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,4-ジヒドロキシベンゼン、2,3-ジヒドロキシトルエン、2,5-ジヒドロキシトルエン、2,6-ジヒドロキシトルエン、3,4-ジヒドロキシトルエン、3,5-ジヒドロキシトルエン、o-ジクロロベンゼン、o-ジブプロモベンゼン、o-ジヨードベンゼン、o-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,3-ジクロロトルエン、2,3-ジブプロモトルエン、2,3-ジヨードトルエン、3,4-ジクロロトルエン、3,4-ジブプロモトルエン、3,4-ジヨードトルエン、2,3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3,4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、m-ジクロロベンゼン、m-ジブプロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジブプロモトルエン、2,4-ジヨードトルエン、3,5-ジクロロトルエン、3,5-ジブプロモトルエン、3,5-ジヨードトルエン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジブプロモトルエン、2,6-ジヨードトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,4-ジブプロモベンゾトリフルオライド、2,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジブプロモトリフルオライド、3,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,3-ジブプロモ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン、2,4-ジクロロベンジルアルコール、3,5-ジクロロベンジルアルコール、2,4-ジブプロモベンジルアルコール、3,5-ジブプロモベンジルアルコール、3,5-ジクロロフェノール、3,5-ジブプロモフェノール、3,5-ジクロロ-t-ブトキシカルボニロキシフェニル、3,5-ジブプロモ-t-ブトキシカルボニロキシフェニル、2,4-ジクロロ安息香酸、3,5-ジクロロ安息香酸、2,4-ジブプロモ安息香酸、3,5-ジブプロモ安息香酸、2,4-ジクロロ安息香酸メチル、3,5-ジクロロ安息香酸メチル、3,5-ジブプロモ安息香酸メチル、2,4-ジブプロモ安息香酸メチル、2,4-ジクロロ安息香酸-t-ブチル、3,5-ジクロロ安息香酸-t-ブチル、2,4-ジブプロモ安息香酸-t-ブチル、3,5-ジブプロモ安息香酸-t-ブチルなどを挙げることもできる。上記ビスフェノール化合物はナトリウム、カリウムなどを含有する塩基性化合物によって、水酸基を-O M'基(M'はアルカリ金属である)に置換させても良い。前記一般式(31)に示す化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。一般式(6)で表される化合物6中の繰り返し構造単位の割合は、上記一般式(6)において、lは0~100モル%、jは0~100モル%(ただし、l+j=100モル%)である。

【 0 1 3 9 】

一般式(6)で表される化合物6の合成方法としては、例えば、ビスフェノール化合物とジハロゲン化合物をアルカリ金属化合物の存在下、溶剤中で加熱することにより得られる。上記ビスフェノール化合物およびジハロゲン化合物の使用割合は、ビスフェノール化合物が45~55モル%、好ましくは48~52モル%、ジハロゲン化合物が55~45モル%、好ましくは52~48モル%である。ビスフェノール化合物の使用割合が45モル%未満または55モル%を越えると重合体の分子量が上昇しにくく、塗膜の塗布性が劣る場合がある。この際使用するアルカリ金属化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属リチウムなどを挙げることもできる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。アルカリ金属化合物の使用量は、ビスフェノール化合物に対して、通常、100~400モル%、好ましくは100~250モル%である。また、反応を促進させるため、金属銅、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、酢酸第一銅、酢酸第二銅、ギ酸第一銅、ギ酸第二銅などの助触媒を使用しても良い。この助触媒の使用量は、ビスフェノール化合物に対し、通常、1~50モル%、好ましくは1~30モル%である。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 0 】

反応に使用する溶剤としては、例えばピリジン、キノリン、ベンゾフェノン、ジフェニルエーテル、ジアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数は1～4）、トリアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数は1～4）、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを使用することができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。一般式(6)で表される化合物6を合成する際の反応濃度としては、モノマーの重量を基準として、2～50重量%、反応温度としては50～250である。また、重合体合成時に生じる金属塩や未反応モノマーを除去するため、反応溶液をろ過することや反応溶液を重合体に対して貧溶剤である溶媒により再沈殿や酸性、アルカリ性水溶液により洗浄することが好ましい。このようにして得られる化合物6のGPC法による重量平均分子量は、通常、500～500,000、好ましくは800～100,000である。

10

【 0 1 4 1 】

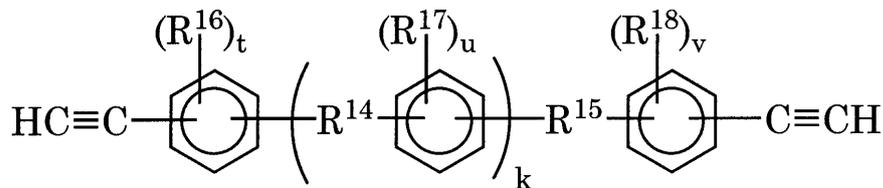
(化合物7)

一般式(7)で表される重合体(以下、「化合物7」という)は、例えば、下記一般式(32)および一般式(33)で表わされる化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、下記一般式(34)および一般式(35)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを触媒の存在下で重合することにより得ることができる。

20

【 0 1 4 2 】

【化33】

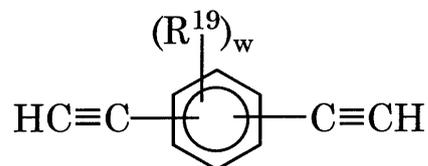


30

..... (32)

【 0 1 4 3 】

【化34】



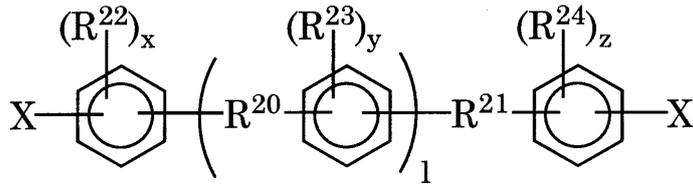
40

..... (33)

[式(32)、(33)中、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{19}$ および k, t, u, v, w は上記一般式(8)および上記一般式(9)に関して定義した通りである。]

【 0 1 4 4 】

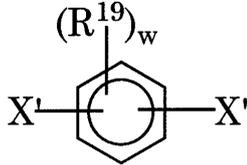
【化35】



..... (34)

【0145】

【化36】



..... (35)

〔式(34)、(35)中、 $R^{19} \sim R^{24}$ および l, w, x, y, z は上記一般式(9)および上記一般式(10)に関して定義した通りであり、 X' はハロゲン原子を示す。〕

【0146】

上記一般式(32)で表わされる化合物としては、例えば、4,4'-ジエチルピフェニル、3,3'-ジエチルピフェニル、3,4'-ジエチルピフェニル、4,4'-ジエチルジフェニルエーテル、3,3'-ジエチルジフェニルエーテル、3,4'-ジエチルジフェニルエーテル、4,4'-ジエチルベンゾフェノン、3,3'-ジエチルベンゾフェノン、3,4'-ジエチルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルジフェニルメタン、3,3'-ジエチルジフェニルメタン、3,4'-ジエチルジフェニルメタン、4,4'-ジエチルベンゾイックアシッドフェニルエステル、3,3'-ジエチルベンゾイックアシッドフェニルエステル、3,4'-ジエチルベンゾイックアシッドフェニルエステル、4,4'-ジエチルベンズアニリド、3,3'-ジエチルベンズアニリド、3,4'-ジエチルベンズアニリド、4,4'-ジエチルジフェニルスルフィド、3,3'-ジエチルジフェニルスルフィド、3,4'-ジエチルジフェニルスルフィド、4,4'-ジエチルジフェニルスルホン、3,3'-ジエチルジフェニルスルホン、3,4'-ジエチルジフェニルスルホン、2,4,4'-トリエチルジフェニルエーテル、9,9-ビス(4-エチルフェニル)フルオレン、4,4''-ジエチル-p-ターフェニル、4,4''-ジエチル-m-ターフェニル、4,4''-ジエチル-o-ターフェニルなどを挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

【0147】

上記一般式(33)で表わされる化合物としては、例えば、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、2,5-ジエチルトルエン、3,4-ジエチルトルエンなどを挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

【0148】

上記一般式(34)で表わされる化合物としては、例えば、1,2-ビス(2-プロモフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(2-ヨードフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(3-プロモフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(3-ヨードフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(4-プロモフェノキシ)ベンゼン、1,2-ビス(4-ヨードフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2-プロモフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(2-ヨードフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-プロモフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス

10

20

30

40

50

ロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(2-プロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(2-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-プロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-プロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、2,2'-ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルメチリデン、2,2'-ビス(4-ヨードフェニル)ジフェニルメチリデン、2,2'-ビス(4-プロモフェニル)ジフェニルメチリデン、2,2'-ビス(3-クロロフェニル)ジフェニルメチリデン、2,2'-ビス(3-ヨードフェニル)ジフェニルメチリデン、2,2'-ビス(3-プロモフェニル)ジフェニルメチリデン、9,9-ビス(4-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヨードフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-プロモフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-ヨードフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-プロモフェニル)フルオレン、4,4"-ジクロロ-m-ターフェニル、4,4"-ジヨード-m-ターフェニル、4,4"-ジプロモ-m-ターフェニル、4,4"-ジクロロ-p-ターフェニル、4,4"-ジヨード-p-ターフェニル、4,4"-ジプロモ-p-ターフェニルなどを挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

10

【0149】

上記一般式(35)で表わされる化合物としては、例えば、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,2-ジヨードベンゼン、1,3-ジヨードベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、1,2-ジプロモベンゼン、1,3-ジプロモベンゼン、1,4-ジプロモベンゼン、2,3-ジクロロトルエン、2,4-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロトルエン、2,6-ジクロロトルエン、3,4-ジクロロトルエン、2,3-ジヨードトルエン、2,4-ジヨードトルエン、2,5-ジヨードトルエン、2,6-ジヨードトルエン、3,4-ジヨードトルエン、2,3-ジプロモトルエン、2,4-ジプロモトルエン、2,5-ジプロモトルエン、2,6-ジプロモトルエン、3,4-ジプロモトルエンなどを挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。

20

【0150】

本発明において、化合物7は、上記一般式(32)で表される化合物および/または一般式(33)で表される化合物と、上記一般式(34)で表される化合物および/または一般式(35)で表される化合物を触媒の存在下で重合させることにより製造され、この際、上記一般式(32)で表される化合物および/または一般式(33)で表される化合物と、上記一般式(34)で表される化合物および/または一般式(35)で表される化合物の使用割合は、前者の化合物の総量1モルに対して、後者の化合物の総量が0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モル、特に好ましくは0.95~1.05である。後者の化合物の総量が0.8モル未満の場合や1.2モルを越える場合は、得られる重合体の分子量が上昇しにくい。

30

【0151】

化合物7の製造においては、上記一般式(32)~(35)で表される化合物を、遷移金属化合物を含む触媒の存在下で重合させることが好ましい。さらに、遷移金属化合物および塩基性化合物を含む触媒がより好ましく、特に下記の(a)成分、(b)成分および(c)成分から構成されているものが特に好ましい。

40

【0152】

(a)パラジウム塩およびパラジウムに対し配位子として結合するか、配位子として結合する基(原子団)を供給して錯体(錯イオンを含む)を形成し得る物質(以下、配位子形成体という)、またはパラジウム錯体(必要に応じて配位子形成体をさらに加えてもよい)

(b)1価の銅化合物

50

(c) 塩基性化合物

(a) 成分のうちパラジウム塩としては、例えば、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム等を挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。ここで、パラジウム塩の使用割合は、上記一般式(32)~(35)で表される化合物の総量1モルに対し、好ましくは、0.0001~10モル、さらに好ましくは、0.001~1モルである。0.0001モル未満であると重合が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると精製が困難となることがある。

【0153】

(a) 成分のうち配位子形成体としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリシアノフェニルホスフィン、トリシアノメチルホスフィン等を挙げることができる。中でも、トリフェニルホスフィンが好ましい。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。配位子形成体の使用割合は、上記一般式(32)~(35)で表される化合物の総量1モルに対し、好ましくは、0.0004~50モル、さらに好ましくは0.004~5モルである。0.0004モル未満であると重合が十分に進行しないことがあり、一方、50モルを超えると精製が困難となることがある。

10

【0154】

(a) 成分のうちパラジウム錯体としては、例えば、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジプロモビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリシアノフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリシアノメチルホスフィン)パラジウム、ジプロモビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム、ジプロモビス(トリシアノフェニルホスフィン)パラジウム、ジプロモビス(トリシアノメチルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリシアノフェニルホスフィン)パラジウム、ジヨードビス(トリシアノメチルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリシアノフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリシアノメチルホスフィン)パラジウム等を挙げることができる。中でも、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムが好ましい。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。ここで、パラジウム錯体の使用割合は、上記一般式(32)~(35)で表される化合物の総量1モルに対し、好ましくは、0.0001~10モル、さらに好ましくは0.001~1モルである。0.0001モル未満であると重合が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると精製が困難となることがある。

20

30

【0155】

(b) 1価の銅化合物としては、例えば、塩化銅(I)、臭化銅(I)、ヨウ化銅(I)等を挙げることができる。これらの化合物は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。ここで、(b) 1価の銅化合物の使用割合は、上記一般式(32)~(35)で表される化合物の総量1モルに対し、好ましくは、0.0001~10モル、さらに好ましくは0.001~1モルである。0.0001モル未満であると重合が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると精製が困難となることがある。

40

【0156】

(c) 塩基性化合物としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザピシクロオクタン、ジアザピシクロノナン、ジアザピシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、ジエチルアミン、アンモニア、*n*-ブチルアミン、イミダゾール等を挙げることができる。中でも、ジエチルアミン、ピペリジン、*n*-ブチルアミンが好ましい。これらの化合物は1種単独で使用して

50

も2種以上を同時に使用してもよい。ここで、(c)塩基性化合物の使用割合は、上記一般式(32)~(35)で表される化合物の総量1モルに対し、好ましくは、1~1000モル、さらに好ましくは1~100モルである。1モル未満であると重合が十分に進行しないことがあり、一方、100モルを超えると経済的ではなくなる。

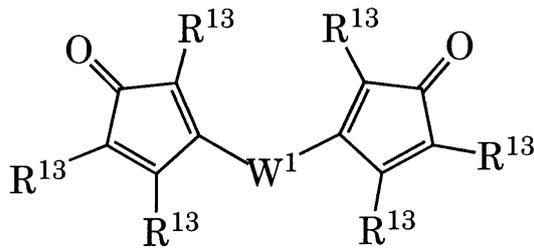
【0157】

(化合物8)

一般式(11)で表される重合体(以下、「化合物8」という)は、例えば、下記一般式(36)と、下記一般式(37)および(38)に示す化合物を反応させることによって製造することができる。

【0158】

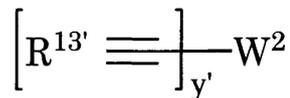
【化37】



.....(36)

【0159】

【化38】



.....(37)

【0160】

【化39】



.....(38)

(式(36)~(38)中、 R^{13} 、 $\text{R}^{13'}$ は水素原子または上記一般式(12)および(13)で表される芳香族基の群から選ばれる少なくとも1種の基を示し、 W^1 、 W^2 は上記一般式(14)および(15)で表される2価の芳香族基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を示す。)

【0161】

一般式(11)に表される化合物8は、一般式(36)のシクロペンタジエノン基と一般式(37)および(38)のアセチレン基とをディールズアルダー反応をすることにより得ることができる。

【0162】

化合物8の数平均分子量(M_n)は3,500より大きく、好ましくは4,000より大きく、好ましくは6,400未満であり、より好ましくは6,000未満である。また、化合物8の重量平均分子量(M_w)は500より大きく、好ましくは8,000より大きく、好ましくは15,000未満であり、より好ましくは12,000未満である。さらに、化合物8は好ましくは約2.5未満、より好ましくは約2.3未満の多分散性(M_w/M_n)を有する。

【0163】

10

20

30

40

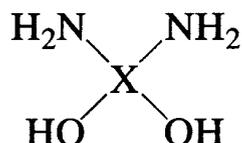
50

(化合物 9)

一般式 (16) により示される重合体 (以下、「化合物 9」という) は、以下の一般式 (39) ~ (41) の化合物を反応させることにより得られる。

【0164】

【化40】



10

..... (39)

(式 (39) において、X は、上述の式 (17) より選ばれた 1 つである構造を示す。)

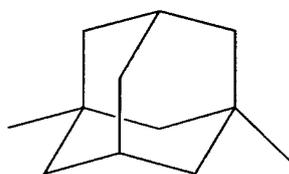
)

HOOC - Y - COOH (40)

(式 (40) において、Y は、上述の式 (18) または (19) より選ばれた 1 つである構造を示す。)

【0165】

【化41】



20

..... (41)

一般式 (39) で表される化合物としては、例えば、2,4 - ジアミノレゾルシノール、4,6 - ジアミノレゾルシノール、2,2 - ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2,2 - ビス (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) プロパン、3,3' - ジアミノ - 4,4' - ジヒドロキシビフェニルスルホン、4,4' - ジアミノ - 3,3' - ジヒドロキシビフェニルスルホン、3,3' - ジアミノ - 4,4' - ジヒドロキシビフェニル、4,4' - ジアミノ - 3,3' - ジヒドロキシビフェニル、9,9 - ビス - {4 - ((4 - アミノ - 3 - ヒドロキシ) フェノキシ) フェニル} フルオレン、9,9 - ビス - {4 - ((3 - アミノ - 4 - ヒドロキシ) フェノキシ) フェニル} フルオレン、9,9 - ビス - {4 - ((4 - アミノ - 3 - ヒドロキシ) フェノキシ - 3 - フェニル) フェニル} フルオレン、9,9 - ビス - {4 - ((3 - アミノ - 4 - ヒドロキシ) フェノキシ - 3 - フェニル) フェニル} フルオレン、3,3' - ジアミノ - 4,4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4' - ジアミノ - 3,3' - ジヒドロキシジフェニルエーテルなどを挙げることができるが、必ずしもこれらに限られるものではない。また、これら 2 種以上のジアミノフェノール化合物を組み合わせ使用することも可能である。

30

40

【0166】

一般式 (40) で表される化合物としては、たとえば、4 - メチルイソフタル酸、4 - フェニルイソフタル酸、4 - t - ブチルイソフタル酸、4 - トリメチルシリルイソフタル酸、4 - アダマンチルイソフタル酸、5 - メチルイソフタル酸、5 - フェニルイソフタル酸、5 - t - ブチルイソフタル酸、5 - トリメチルシリルイソフタル酸、5 - アダマンチルイソフタル酸、2 - メチルテレフタル酸、2 - フェニルテレフタル酸、2 - t - ブチルテレフタル酸、2 - トリメチルシリルテレフタル酸、2 - アダマンチルテレフタル酸、4,4' - ビス (2 - メチル) フェニルジカルボン酸、4,4' - ビス (3 - メチル) フェニルジカルボン酸、4,4' - ビス (2 - t - ブチル) フェニルジカルボン酸、4,4' - ビス (3 - t - ブチル) フェニルジカルボン酸、4,4' - ビス (2 - トリメチルシリル) フェニ

50

ルジカルボン酸、4,4'-ビス(3-トリメチルシリル)フェニルジカルボン酸、4,4'-ビス(2-アダマンチル)フェニルジカルボン酸、4,4'-ビス(3-アダマンチル)フェニルジカルボン酸、6-メチルナフタレン-1,4-ジカルボン酸、6-t-ブチルナフタレン-1,4-ジカルボン酸、6-トリメチルシリルナフタレン-1,4-ジカルボン酸、6-アダマンチルナフタレン-1,4-ジカルボン酸、4-メチルナフタレン-2,6-ジカルボン酸、4-t-ブチルナフタレン-2,6-ジカルボン酸、4-トリメチルシリルナフタレン-2,6-ジカルボン酸、4-アダマンチルナフタレン-2,6-ジカルボン酸などが挙げられるが、必ずしもこれらに限られるものではない。また、これらの化合物のうち2種以上のを組み合わせることも可能である。

【0167】

本発明に用いる一般式(41)で表される構造を含むジカルボン酸としては、例えば、1,3-アダマンタンジカルボン酸、2,5-ジメチルアダマンタン-1,3-ジカルボン酸、2,5-ジフェニルアダマンタン-1,3-ジカルボン酸、2,5-ビス(t-ブチル)アダマンタン-1,3-ジカルボン酸などが挙げられるが、必ずしもこれらに限られるものではない。また、これらの化合物のうち2種以上のを組み合わせることも可能である。

【0168】

化合物9の調整方法としては、公知の酸クロリド法、活性エステル法、ポリリン酸やジクロロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤の存在下での縮合反応による合成方法等により得ることができる。

【0169】

本発明において、一般式(39)で表されるジアミノフェノール化合物(Mモル)と、一般式(40)で表されるジカルボン酸(Nモル)とのモル比(N/M)が、0.5~0.99の範囲で反応させ、枝分かれ構造を有する重合体とするのが好ましい。モル比(N/M)が0.99よりも大きいと、ジカルボン酸の嵩高い置換基による低誘電率化の効果が低くなる恐れがあり、またモル比(N/M)が0.5よりも小さいと、得られる重合体の分子量が上がらず、未反応のジアミノフェノール化合物が残存し、有機絶縁膜の成膜において問題が生じるか、或いは脆い有機絶縁膜になってしまう恐れがある。

【0170】

重合方法の一例として、酸クロリド法により重合体を製造する場合を説明する。たとえば、N,N-ジメチルホルムアミド等の触媒存在下で、一般式(40)で表されるジカルボン酸、例えば、5-t-ブチルイソフタル酸と過剰量の塩化チオニルとを、室温ないし75で反応させ、過剰の塩化チオニルを加熱及び減圧により留去した後、残渣をヘキサン等の溶媒で再結晶することにより、5-t-ブチルイソフタル酸クロリドが得られる。ついで、一般式(39)で表されるジアミノフェノール化合物、例えば、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを、通常、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解し、これに予め調製した前記ジカルボン酸のクロリド化合物を、トリエチルアミン等の酸受容剤存在下で、室温ないし-30で反応させることにより、一般式(16)で表されるポリベンゾオキサゾール前駆体を主構造とする、重合体からなる化合物9を得ることができる。

【0171】

また、前記酸クロリド化合物の代わりに、一般式(40)で表されるジカルボン酸化合物の活性エステル化合物を、ジアミノフェノール化合物と反応させることによっても、化合物9を得ることができる。

【0172】

本発明の有機系絶縁膜のための膜形成用組成物の形成工程においては、必要に応じて溶媒を用いることができる。重合溶媒としては特に制限はないが、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグライム、ア

10

20

30

40

50

ニソール、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メチルエチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクルペンタノン等のケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は十分に乾燥、脱酸素して用いることが好ましい。これらの溶媒は1種単独で使用しても2種以上を同時に使用してもよい。重合溶媒中におけるモノマー（重合成分）濃度は、好ましくは1~80重量%、さらに好ましくは5~60重量%である。また、重合温度は、好ましくは、0~150℃、さらに好ましくは5~100℃である。また、重合時間は、好ましくは、0.5~100時間、さらに好ましくは1~40時間である。

【0173】

本発明において有機系絶縁膜を形成するためには、上記化合物5~9の群から選ばれる少なくとも1種の重合体を有機溶剤に溶解して組成物3を得て、この組成物3を基板に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を加熱する。これにより有機系絶縁膜が得られる。ここで、組成物3に使用できる有機溶剤としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4、2-メチルペンタンジオール-2,4、ヘキサンジオール-2,5、ヘプタンジオール-2,4、2-エチルヘキサンジオール-1,3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、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ジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジ

10

20

30

40

50

ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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モノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらの溶剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0174】

また、本発明の膜形成用組成物は、さらにコロイド状シリカ、有機系絶縁膜を形成するために用いられる化合物5~9以外の有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、重合性の二重結合を含有する化合物、重合性の三重結合などの成分を添加してもよい。

【0175】

3.3 有機系絶縁膜の成膜方法

有機系絶縁膜の形成では、前記の組成物3を基材に塗布し、溶媒を除去した後、塗膜を加熱によって硬化することにより形成できる。まず、組成物1の基材への塗布方法としては、スピコート、ディッピング、ローラーブレード、スプレー法などが挙げられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ1~1000nm程度、2回塗りで厚さ2~2000nm程度の塗膜を形成することができる。

【0176】

加熱する方法としては、たとえば、60~600程度の温度で、通常、1分~240分程度加熱して塗膜を乾燥させることができる。この場合、加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができ、この場合は、乾燥時間を短縮可能な点で好ましい。

【0177】

これら積層絶縁膜を形成するにあたり、ポリシロキサン層、ポリカルボシラン層、有機膜をそれぞれ半硬化の状態に積層した後、3層を一括で硬化することにより、プロセス時間を短くすることもできる。

【0178】

4. 絶縁膜

本発明の絶縁膜は、上述の絶縁膜の形成方法により得られる絶縁膜である。すなわち、少なくともポリカルボシラン系絶縁膜、ポリカルボシラン系絶縁膜および有機系絶縁膜が積層された多層の絶縁膜である。この絶縁膜は、いわゆるLow-k膜であるポリシロキサン系絶縁膜と有機系絶縁膜との間に、ポリカルボシラン系絶縁膜が存在する。ポリカルボシラン系絶縁膜は、RIEなどによるエッチング処理雰囲気に曝された場合でも、エッチングダメージを受けることが少ない。そのため、有機系絶縁膜の下層にあるポリシロキサン系絶縁膜にエッチングダメージを与えることがない。したがって、本発明の絶縁膜は、ポリシロキサン系絶縁膜の低比誘電率を保持しながら、エッチング、アッシングあるいはウエット洗浄などのプロセスに対する耐性などにも優れる。

また、本発明の絶縁膜は、デュアルダマシ構造を有する配線層を有する半導体装置であって、ビア部を形成する層にはポリシロキサン系絶縁膜を用い、トレンチ部を形成する層には有機系絶縁膜を用いる場合、特に利点を有する。この態様では、まず、トレンチ部を形成するために有機系絶縁膜のエッチングが行なわれるが、このエッチングにおいて、下層にあるポリシロキサン系絶縁膜中にエッチングダメージが生じてしまうことがある。しかし、本発明によれば、ポリカルボシラン系絶縁膜を有機系絶縁膜と、ポリシロキサン系絶縁膜との間に介していることで、ポリシロキサン系絶縁膜を保護することができる。そのため、本発明の絶縁膜によれば、より信頼性の高い配線層を有する半導体装置を提供することができる。

【0179】

本発明の絶縁膜は、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用の層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0180】

5. 実施例

次に、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の「部」および「%」は、特記しない限りそれぞれ重量部および重量%であることを示している。ただし、以下の記載は本発明の態様を概括的に示すものであり、かかる記載により本発明は限定されるものではない。

【0181】

5.1. ポリカルボシラン溶液の調整

5.1.1. 調整例1

市販ポリカルボシラン(「NIPUSI Types」、日本カーボン株式会社から入手可能なポリジメチルシランのカルボシラン化ポリマー)を、プロピレングリコールモノプロピルエーテルとシクロヘキサノンの混合溶液(重量比;プロピレングリコールモノプロピルエーテル:シクロヘキサノン=50:50)に固形分含有量2%になるように溶解し、膜形成用組成物(A)を得た。

【0182】

5.1.2. 調整例2

ポリアリルジヒドロカルボシラン(「SP10」、スターファイアー社から入手可能なポリジメチルシランのカルボシラン化ポリマー)を、プロピレングリコールモノプロピルエーテルと2-ヘプタノンの混合溶液(重量比;プロピレングリコールモノプロピルエーテル:シクロヘキサノン=50:50)に固形分含有量2%になるように溶解し、膜形成用組成物(B)を得た。

【実施例1】

【0183】

まず、以下の方法でポリシロキサン化合物を得た。石英製セパラブルフラスコに、蒸留エタノール570g、イオン交換水160gおよび10%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液30gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン136gとテトラエトキシシラン209gの混合物を添加した。溶液を55℃に保ったまま、2時間反応を行った。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル300gを加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、その後、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10gを添加し、塗布液を得た。この塗布液を0.2μm孔径のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過を行い、ポリシロキサン化合物の膜形成用組成物（C）を得た。

10

【0184】

この膜形成用組成物（C）を8インチのシリコンウエハー上にスピンコートによって塗布し、400℃にて焼成し、Low k膜であるポリシロキサン系絶縁膜（膜厚400nm、誘電率2.3）を得た。

【0185】

ついで、このポリシロキサン系絶縁膜上に膜形成用組成物（A）をスピンコートで塗布し、80℃で1分間、さらに200℃で1分で乾燥し、保護層であるポリカルボシラン系絶縁膜（膜厚10nm）を形成した。

【0186】

ついで、このポリカルボシラン系絶縁膜上に、有機系絶縁膜を形成した。この有機系膜の形成の際には、まず、以下の方法により有機系膜のための膜形成用組成物（D）を調整した。

20

【0187】

温度計、アルゴンガス導入管、攪拌装置を備えた1,000mlの三口フラスコにテトラヒドロフラン120ml、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム3.46g、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム2.1g、ヨウ化銅1.44g、ピペリジン20ml、および4,4'-ビス(2-ヨードフェノキシ)ベンゾフェノン185.72gを加えた。次に、4,4'-ジエチルジフェニルエーテル65.48gを加えて25℃で20時間反応させた。この反応液を酢酸5リットルで再沈殿を2回繰り返した後、シクロヘキサノンに溶解させて超純水で2回洗浄した。次いで、メタノール5リットルで再沈殿して、得られた沈殿物をろ過、乾燥させて、重量平均分子量35,000の重合体を得た。この重合体20gをシクロヘキサノン180gに溶解させて、膜形成用組成物（D）を得た。

30

【0188】

なお、前記重合体の重量平均分子量（Mw）は、下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、重合体1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-CALC/GPC）

40

カラム：昭和電工（株）製のSHODEX A-80M（長さ50cm）

測定温度：40℃ 流速：

この膜形成用組成物（D）を、ポリカルボシラン系絶縁膜の上に、スピンコート法により塗布した。その後、400℃で1時間の焼成を行い、有機系絶縁膜を形成した。

【0189】

このようにして、3層の絶縁膜の積層体からなる実施例1の絶縁膜を得た。

【実施例2】

【0190】

実施例1で得られたと同様の膜形成用組成物（C）を用い、この膜形成用組成物（C）

50

を 8 インチのシリコンウエハー上にスピンコートによって塗布し、80 で 1 分間、次いで 200 で 1 分間乾燥し、未硬化のポリシロキサン系絶縁膜（膜厚 400 nm）を得た。

【0191】

ついで、この未硬化のポリシロキサン系絶縁膜上に膜形成用組成物（A）をスピンコートで塗布し、80 で 1 分間、さらに 200 で 1 分で乾燥し、保護層であるポリカルボシラン系絶縁膜（膜厚 10 nm）を形成した。

【0192】

ついで、膜形成用組成物（D）をポリカルボシラン系絶縁膜の上にスピンコート法により塗布した。その後、400 で 1 時間の焼成を行い、有機系絶縁膜を形成した。

10

【0193】

このようにして、3 層の絶縁膜の積層体からなる実施例 2 の絶縁膜を得た。

【実施例 3】

【0194】

実施例 1 で得られたと同様の膜形成用組成物（C）を用い、この膜形成用組成物（C）を 8 インチのシリコンウエハー上にスピンコートによって塗布し、80 で 1 分間、次いで 200 で 1 分間乾燥し、未硬化のポリシロキサン系絶縁膜（膜厚 400 nm）を得た。

【0195】

ついで、この未硬化のポリシロキサン系絶縁膜上に膜形成用組成物（B）をスピンコートで塗布し、80 で 1 分間、さらに 200 で 1 分で乾燥し、保護層であるポリカルボシラン系絶縁膜（膜厚 10 nm）を形成した。

20

【0196】

ついで、膜形成用組成物（D）をポリカルボシラン系絶縁膜の上にスピンコート法により塗布した。その後、400 で 1 時間の焼成を行い、有機系絶縁膜を形成した。

【0197】

このようにして、3 層の絶縁膜の積層体からなる実施例 3 の絶縁膜を得た。

[比較例 1]

実施例 1 で得られた膜形成用組成物（C）を 8 インチのシリコンウエハー上にスピンコートによって塗布し、400 にて焼成し、ポリシロキサン系絶縁膜（膜厚 400 nm，誘電率 2.3）を得た。

30

【0198】

ついで、膜形成用組成物（D）をポリシロキサン系絶縁膜の上にスピンコート法により塗布した。その後、400 で 1 時間の焼成を行い、有機系絶縁膜を形成した。この比較例では、保護層となるポリカルボシラン系絶縁膜を形成せず、2 層の絶縁層からなる絶縁膜を得た。

【0199】

5.2. 絶縁膜の評価

5.2.1. 比誘電率の測定

得られた絶縁膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ、比誘電率測定用サンプルを作成した。各サンプルについて、周波数 100 kHz の周波数で、横河・ヒューレットパッカード（株）製、HP16451B 電極および HP4284A プレシジョン LCR メータを用いて CV 法により比誘電率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

40

【0200】

5.2.2. 膜厚の評価

N&K テクノロジーズ社製、n & k アナライザー 1500 の多層解析モードを用いて、積層体からなる絶縁膜の各層の膜厚を算出した。このようにして算出した各層の膜厚は、5.2.3. の比誘電率を求める際に用いた。

【0201】

5.2.3. ポリシロキサン系絶縁膜の比誘電率の抽出

50

別途、Siウエハー上に成膜した有機絶縁膜の比誘電率を測定し、積層後にも有機膜はこの比誘電率を有するものとした。この比誘電率の値を用いて、多層解析によって得られた各層の膜厚、および積層体の比誘電率の測定結果から、直列キャパシターモデルを用いてポリシロキサン系絶縁膜の比誘電率を算出した。測定結果を表1に示す。

【0202】

5.2.4. 膜の薬液耐性（プロセス耐性）

各実施例1～3，および比較例1で得られたウエハー積層体を2mm×10mmのサイズで破断してサンプルを形成した。このサンプルを室温で0.2%の希フッ酸水溶液中に1分間浸漬した。サンプルの破断面をSEMにて観察し、ポリシロキサン系絶縁膜が希フッ酸によりエッチングされているかどうかを観察した。測定結果を表1に示す。

10

【0203】

5.2.5. RIE耐性評価

各実施例1～3および比較例1により得られた絶縁膜に対して400、1時間、窒素雰囲気下で焼成を行った後、各積層膜を東京エレクトロン社製プラズマエッチング装置を用いて、アンモニアまたは酸素を用いる有機Low-k膜エッチング条件に暴露し、暴露前後のシロキサンLow-k膜の誘電率変化よりRIE耐性を評価した。なお、暴露前後のポリシロキサン系絶縁膜の比誘電率は、測定結果を表1に示す。

【0204】

5.2.6. 破壊靱性測定

4点曲げ法を用いて、実施例1～3および比較例により得られた絶縁膜のポリシロキサン系絶縁膜および有機絶縁膜界面の接着強度を測定を行った。測定結果を表2に示す。

20

【0205】

【表1】

	エッチングガス	ポリシロキサン系絶縁膜の比誘電率	希フッ酸によるエッチングダメージ
実施例1	無し	2.29	無し
実施例1	アンモニア	2.33	無し
実施例1	酸素	2.35	無し
実施例2	無し	2.3	無し
実施例2	アンモニア	2.37	無し
実施例2	酸素	2.4	無し
実施例3	無し	2.31	無し
実施例3	アンモニア	2.36	無し
実施例3	酸素	2.38	無し
比較例1	無し	2.27	有り
比較例1	アンモニア	2.89	有り
比較例1	酸素	3.56	無し

30

【0206】

【表2】

	破壊靱性(J/m ²)
実施例1	6
実施例2	8.7
実施例3	10.5
比較例1	4.8

40

【0207】

表1に示すように、実施例1～3のようにポリカルボシラン系絶縁膜を保護層に用いると、誘電率の上昇およびフッ酸によるエッチングも認められず、ポリシロキサン系絶縁膜

50

の上方に形成された有機系絶縁膜をエッチングする際にプラズマダメージを抑制できることを確認した。これに対して、比較例 1 のようにポリカルボシラン系絶縁膜を形成しない場合は、エッチングによるダメージがあり、比誘電率が上昇することが確認された。また、表 2 にしめすように、実施例 1 ~ 3 は、比較例と比して、破壊靱性が良好であり、密着強度が向上していることが確認された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/768 (2006.01) H 0 1 L 21/90 Q

(56)参考文献 特表2003-508895(JP,A)
特開平09-315812(JP,A)
特開平10-150105(JP,A)
特開2003-273100(JP,A)
特表2003-512383(JP,A)
特開2001-287910(JP,A)
特開2003-142477(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 2 1 / 3 1 2
C 0 9 D 1 8 3 / 0 2
C 0 9 D 1 8 3 / 0 4
C 0 9 D 1 8 3 / 1 4
C 0 9 D 1 8 3 / 1 6
H 0 1 L 2 1 / 7 6 8