

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4465233号
(P4465233)

(45) 発行日 平成22年5月19日 (2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日 (2010.2.26)

(51) Int. Cl.	F I		
C07F 7/21 (2006.01)	C07F 7/21		
C07F 7/04 (2006.01)	C07F 7/04	N	
C07F 7/18 (2006.01)	C07F 7/18	B	
C08G 77/14 (2006.01)	C07F 7/18	W	
H01L 21/312 (2006.01)	C08G 77/14		

請求項の数 20 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-188031 (P2004-188031)	(73) 特許権者	390019839
(22) 出願日	平成16年6月25日 (2004.6.25)		三星電子株式会社
(65) 公開番号	特開2005-23075 (P2005-23075A)		SAMSUNG ELECTRONICS
(43) 公開日	平成17年1月27日 (2005.1.27)		CO., LTD.
審査請求日	平成19年1月9日 (2007.1.9)		大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞416
(31) 優先権主張番号	2003-043558		416, Maetan-dong, Yeongtong-gu,
(32) 優先日	平成15年6月30日 (2003.6.30)		Suwon-si,
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		Gyeonggi-do 442-742
(31) 優先権主張番号	2003-078009		(KR)
(32) 優先日	平成15年11月5日 (2003.11.5)	(74) 代理人	100072349
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 八田 幹雄
(31) 優先権主張番号	2004-042522	(74) 代理人	100110995
(32) 優先日	平成16年6月10日 (2004.6.10)		弁理士 奈良 泰男
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100111464
			弁理士 齋藤 悦子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多官能性環状シロキサン化合物、この化合物から製造されたシロキサン系重合体及びこの重合体を用いた絶縁膜の製造方法

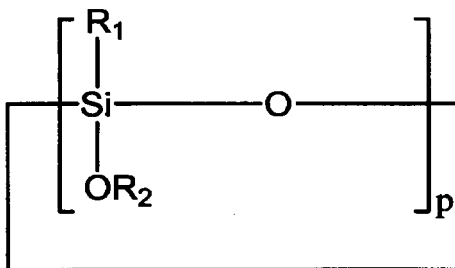
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1 a で表わされる多官能性環状シロキサン化合物。

【化1】

(化学式1 a)



[式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 15 のアール基を示し、 R_2 は $\text{Si}_i \text{X}_1 \text{X}_2 \text{X}_3$ を示し(ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基またはハロゲン原子である)、 p は 3 ~ 8 の整数を示す。]

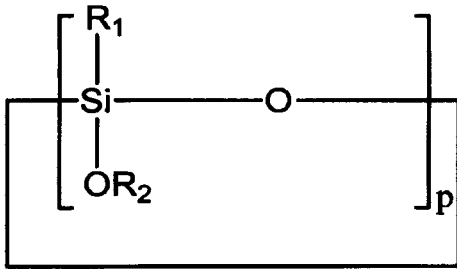
【請求項2】

下記化学式1 で表わされる多官能性環状シロキサン化合物を有機溶媒内で単独で或いは

2種以上組み合わせて、酸又は塩基触媒と水の存在下に加水分解及び縮合重合して製造されるシロキサン系重合体。

【化2】

(化学式1)



10

[式中、 R_1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数6～15のアリール基を示し、 R_2 は $\text{Si}X_1X_2X_3$ を示し(ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子である)、 p は3～8の整数を示す。]

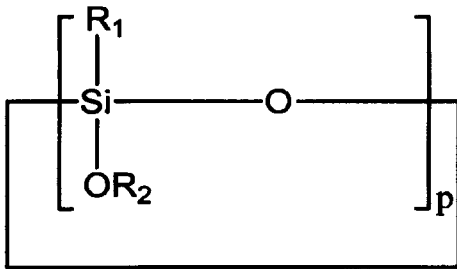
【請求項3】

下記化学式1で表わされる多官能性環状シロキサン化合物を、下記化学式2、3、4及び5で表わされる化合物からなる群より選択した1つ以上の単量体と共に、有機溶媒内で酸又は塩基触媒と水の存在下に加水分解及び縮合重合して製造されるシロキサン系共重合体。

20

【化3】

(化学式1)



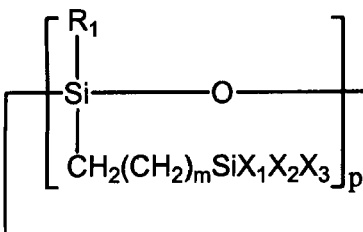
30

[式中、 R_1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数6～15のアリール基を示し、 R_2 は $\text{Si}X_1X_2X_3$ を示し(ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが炭素数1～10のアルコキシ基またはハロゲン原子である)、 p は3～8の整数を示す。]

【化4】

40

(化学式2)



(式中、 R_1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数6～15のアリール基を示し、 X_1 、 X_2 及び X_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭

50

素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、m は 0 ~ 10 の整数、p は 3 ~ 8 の整数である。)

【化 5】

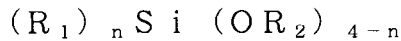
(化学式 3)



(式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基またはハロゲン原子であり、M は単結合、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基又は炭素数 6 ~ 15 のアリーレン基を示す。)

【化 6】

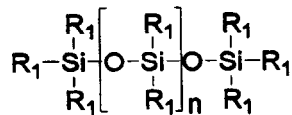
(化学式 4)



(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 6 ~ 15 のアリール基又はハロゲン原子を示し、 R_2 は水素原子、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基又は $C_6 \sim C_{15}$ のアリール基を示し、ここで、 R_1 がハロゲン原子の場合には、 R_2 は水素原子、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基又は $C_6 \sim C_{15}$ のアリール基であり、 R_1 が水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 15 のアリール基の場合には、 R_2 が $C_1 \sim C_3$ のアルキル基もしくは $C_6 \sim C_{15}$ のアリール基であり、n は 0 ~ 3 の整数を示す。)

【化 7】

(化学式 5)



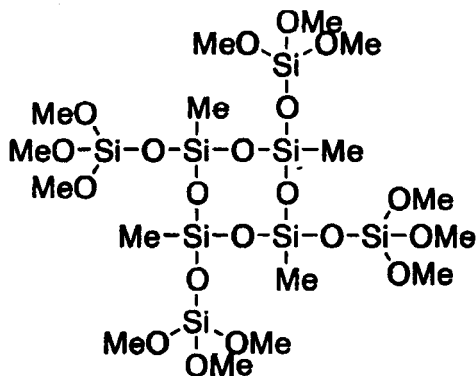
(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つがアルコキシ基またはハロゲン原子であり、n は 0 ~ 30 の整数を示す。)

【請求項 4】

化学式 1 で表わされる前記環状シロキサン化合物 (A) は化学式 6、9 及び 10 で表わされる化合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載のシロキサン系重合体。

【化 8】

(化学式 6)



10

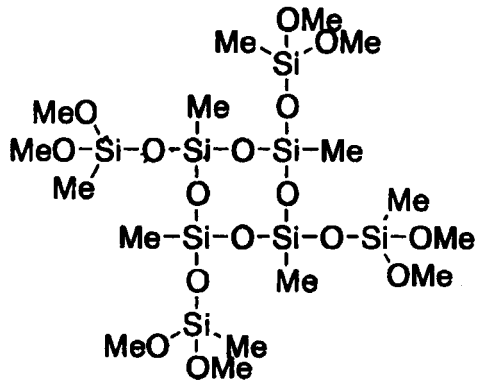
20

30

40

【化 9】

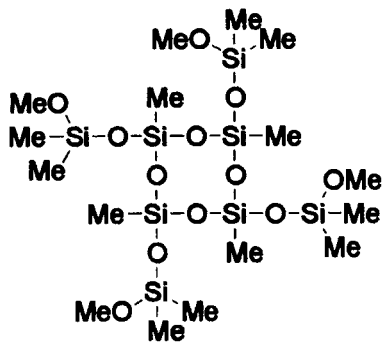
(化学式 9)



10

【化 1 0】

(化学式 1 0)



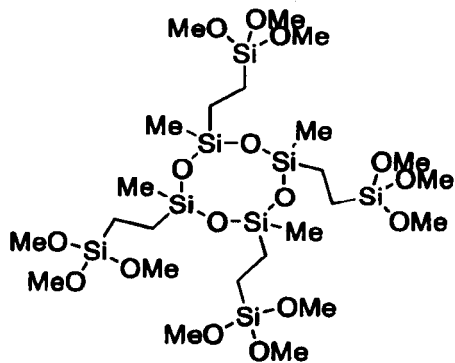
20

【請求項 5】

前記化学式 2 又は 3 で表わされる Si 単量体は、下記化学式 1 3、1 4 又は 1 5 の化合物であることを特徴とする請求項 3 または 4 記載のシロキサン系重合体。

【化 1 1】

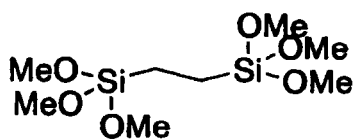
(化学式 1 3)



30

【化 1 2】

(化学式 1 4)

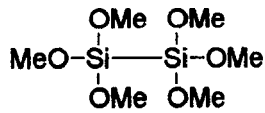


又は

40

【化 1 3】

(化学式 1 5)

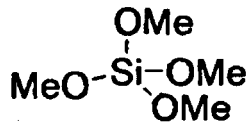


【請求項 6】

前記化学式 4 で表わされる化合物は、下記化学式 1 2、1 6 又は 1 7 の化合物であることを特徴とする請求項 3 または 5 記載のシロキサン系重合体。

【化 1 4】

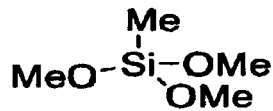
(化学式 1 2)



10

【化 1 5】

(化学式 1 6)



又は

20

【化 1 6】

(化学式 1 7)



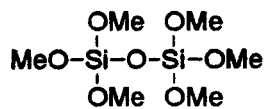
30

【請求項 7】

前記化学式 5 で表わされる化合物は、下記化学式 1 8、1 9、2 0、2 1 又は 2 2 の化合物であることを特徴とする請求項 3 ~ 6 のいずれか一項に記載のシロキサン系重合体。

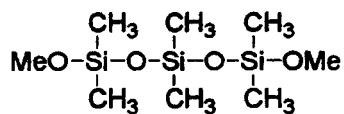
【化 1 7】

(化学式 1 8)



【化 1 8】

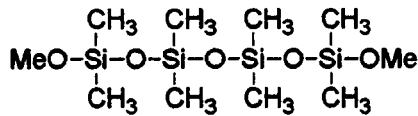
(化学式 1 9)



40

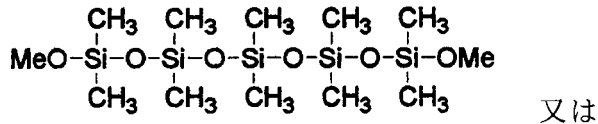
【化 19】

(化学式 20)



【化 20】

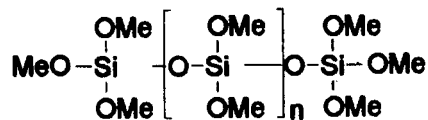
(化学式 21)



10

【化 21】

(化学式 22)



20

(式中、nは0～30の整数を示す。)

【請求項 8】

前記酸触媒は、塩酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸、シュウ酸、蟻酸又はこれらの混合物であり、前記塩基触媒は水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、炭酸水素ナトリウム、ピリジン又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項 2～7のいずれか一項に記載のシロキサン系重合体。

【請求項 9】

全単量体と使用された酸又は塩基触媒とのモル比が 1 : 1 × 10⁻⁵ ~ 1 : 10 であることを特徴とする請求項 2～8のいずれか一項に記載のシロキサン系重合体。

30

【請求項 10】

全単量体と使用された水とのモル比が 1 : 1 ~ 1 : 100 であることを特徴とする請求項 2～9のいずれか一項に記載のシロキサン系重合体。

【請求項 11】

加水分解及び縮合反応が 0～200 の温度で 0.1～100 時間行われることを特徴とする請求項 2～10のいずれか一項に記載のシロキサン系重合体。

【請求項 12】

前記有機溶媒が、ヘキサン又はヘプタンの脂肪族炭化水素溶媒；アニソール、メシレン又はキシレンの芳香族炭化水素溶媒；メチルイソブチルケトン、1-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン又はアセトンのケトン系溶媒；テトラヒドロフラン又はイソプロピルエーテルのエーテル系溶媒；エチルアセテート、ブチルアセテート又はプロピレングリコールメチルエーテルアセテートのアセテート系溶媒；イソプロピルアルコール又はブチルアルコールのアルコール系溶媒；ジメチルアセトアミド又はジメチルホルムアミドのアミド系溶媒；シリコン系溶媒；又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項 2～11のいずれか一項に記載のシロキサン系重合体。

40

【請求項 13】

前記シロキサン系重合体の重量平均分子量が 3,000～300,000 であることを特徴とする請求項 2～10のいずれか一項に記載のシロキサン系重合体。

【請求項 14】

i) 請求項 2～13のいずれか一項に記載のシロキサン系重合体を、或いは前記シロキ

50

サン系重合体と気孔形成物質を有機溶媒に溶解させてコーティング液を製造する段階と、
i i) 前記コーティング液を基板上に塗布し熱硬化させる段階とを含む半導体層間絶縁膜
の製造方法。

【請求項 15】

前記気孔形成物質は、シクロデキストリン、ポリカプロラクトン、Brij系界面活性
剤、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールの三
元ブロック共重合体、界面活性剤及びこれらの誘導体からなる群より選ばれることを特徴
とする請求項 14 記載の製造方法。

【請求項 16】

前記 i) 段階で、前記気孔形成物質はコーティング液中のシロキサン系重合体と気孔形
成物質の総質量を基準として 1 ~ 70 質量% 使用することを特徴とする請求項 14 または
15 記載の製造方法。

10

【請求項 17】

前記有機溶媒が、ヘキサン又はヘプタンの脂肪族炭化水素溶媒；アニソール、メシチレ
ン又はキシレンの芳香族炭化水素溶媒；メチルイソブチルケトン、1-メチル-2-ピロ
リジノン、シクロヘキサノン又はアセトンのケトン系溶媒；テトラヒドロフラン又はイソ
プロピルエーテルのエーテル系溶媒；エチルアセテート、ブチルアセテート又はプロピレ
ングリコールメチルエーテルアセテートのアセテート系溶媒；イソプロピルアルコール又
はブチルアルコールのアルコール系溶媒；ジメチルアセトアミド又はジメチルホルムアミ
ドのアミド系溶媒；シリコン系溶媒；又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項
14 ~ 16 のいずれか一項に記載の製造方法。

20

【請求項 18】

前記コーティング液中のシロキサン系重合体と気孔形成物質の含量がコーティング液の
総質量を基準として 5 ~ 70 質量% であることを特徴とする請求項 14 ~ 17 のいずれか
一項に記載の製造方法。

【請求項 19】

前記 i i) 段階における熱硬化が 150 ~ 600 の温度で 1 ~ 180 分間行われる
ことを特徴とする請求項 14 ~ 18 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 20】

請求項 14 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法で製造された絶縁膜。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多官能性環状(cyclic)シロキサン化合物(A)、前記化合物(A)
から製造されたシロキサン系重合体及び前記重合体を用いた絶縁膜の製造方法に関し、よ
り詳しくは、モジュラスなどの機械的物性に優れるうえ、炭素含量及び吸湿率がより低い
重合体を提供することが可能な新規の多官能性環状シロキサン化合物(A)、前記化合物
(A)又は、前記化合物(A)と有機ブリッジを有するSi単量体(B)、非環式アルコ
キシラン単量体(C)及び/又は線形シロキサン化合物(D)から製造されたシロキサ
ン系(共)重合体、及び前記(共)重合体を用いた絶縁膜の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

半導体の集積度が増加するにつれて、配線構造のRC delay (Resistance
Capacitance delay) の増加による信号伝達速度の遅延問題が深
刻になっており、半導体素子において層間絶縁薄膜の蓄電容量を低めることが重要な関心
事になっている。このため、特許文献1~4では、CVD (Chemical Vapor
Deposition) 法を用いたSiO₂ (誘電率4.0) 絶縁膜に代えて、SO
D (Spin on Deposition) 方式で製造することが可能なポリシルセス
キオキサン(polysilsesquioxane) (誘電率2.5~3.1程度) 絶
縁膜について開示されている。ハイドロジェンシルセスキオキサン及びその様々な製造方

50

法は、当該技術分野に公知になっている。例えば、特許文献1は、硫酸媒質内でトリクロロ、トリメトキシ、トリアセトキシシランを縮合し、完全に縮合された状態のハイドロジェンシルセスキオキサンを製造する方法を開示している。一方、特許文献5は、アリアルスルホン酸水和物を含んだ加水分解媒質内でヒドロシランを加水分解して樹脂を形成した後、この樹脂を中和剤と接触させてハイドロジェンシルセスキオキサンを製造する方法を開示している。また、特許文献6は、テトラアルコキシシラン(tetraalkoxysilane)、有機シラン(organosilane)及び有機トリアルコキシシラン(organotrialkoxysilane)を水と触媒の存在下に加水分解及び縮合反応させて製造した、溶液安定性及び溶解度に優れたシリコン樹脂組成物及びその製造方法を開示している。特許文献7は、酸素プラズマに対する抵抗性及びその他の物性が改善され、厚い薄膜形成が可能なシリカ系化合物を製造する方法を開示しているが、この方法は、アルコキシシラン(alkoxysilane)、フッ素含有アルコキシシラン(fluorine-containing alkoxysilane)及びアルキルアルコキシシラン(alkylalkoxysilane)の中から選ばれた単量体とチタニウム(Ti)又はジルコニウム(Zr)アルコキシド化合物を水と触媒の下に反応させてシリカ系化合物を製造する。特許文献8は、薄膜のSiO₂の含量を高めるために、有機シランの位置に反応性基(reactive group)が置換された化合物を用いて製造したシロキサン(siloxane)、シルセスキオキサン系重合体及びこれを用いた薄膜組成物を開示している。特許文献9は、モノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシランダイマーなどの様々なアルコキシシラン化合物の混合物を加水分解及び縮合反応させて得られた組成物及びこれを用いた絶縁膜を開示している。また、特許文献10は、優れた物性を有する有機無機ハイブリッド物質を開始しており、特許文献11は環状シロキサン単量体を加水分解及び縮合反応させて製造したシロキサン系組成物及びこれを用いた絶縁薄膜を開示している。

【0003】

ところが、上述した全ての公知技術によって製造されたシロキサン系重合体を用いた絶縁薄膜は、十分低い誘電率を提供しない、或いは十分低い誘電率を提供する場合にも膜の機械的物性が良くないか、絶縁膜内の有機炭素含量が高くて半導体工程への適用性が良くないという問題点がある。特に、テトラメトキシシランのようにQ構造のSi化合物から製造した重合体の場合、絶縁膜内の低い有機炭素含量と高い機械的物性を有するにも拘らず吸湿率が高く、これにより誘電率が大幅に上昇するという問題があって、絶縁膜(特に、SOD工程で製造される絶縁膜)としての使用が制限されている。一方、最近、シロキサン系重合体は、より低い絶縁係数を持たせるために共に使用される気孔形成物質に対して優れた相溶性をもつことが要求される。

【0004】

したがって、当該技術分野では、SOD方式によって製造可能な絶縁膜として、低い絶縁係数を有し、モジュラスなどの機械的物性に優れるうえ、気孔形成物質との相溶性にも優れ、工程適用性も大幅向上した絶縁膜形成材料を開発することが要求されている。

【特許文献1】米国特許第3,615,272号明細書

【特許文献2】米国特許第4,399,266号明細書

【特許文献3】米国特許第4,756,977号明細書

【特許文献4】米国特許第4,999,397号明細書

【特許文献5】米国特許第5,010,159号明細書

【特許文献6】米国特許第6,232,424号明細書

【特許文献7】米国特許第6,000,339号明細書

【特許文献8】米国特許第5,853,808号明細書

【特許文献9】欧州特許第0997497A1号明細書

【特許文献10】米国特許第5,378,790号明細書

【特許文献11】韓国特許第343938号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、かかる問題点を解決するために鋭意研究した結果、特定の構造を有する多官能性シロキサン化合物は、反応性に優れて重合時にハシゴ型又はネットワークの構造のない堅い構造物を形成することができる。前記多官能性シロキサン化合物を（共）重合し、或いは前記多官能性シロキサン化合物を、ネットワークの形成及び分子量の増加に有用な有機ブリッジ（organic bridge）を有するシロキサン又はシラン系単量体（以下、Si単量体という）及び/又は非環式の反応性シラン単量体と共に共重合して製造されたシロキサン系重合体は、機械的物性、熱安定性、亀裂抵抗性及び従来の気孔形成物質との相溶性に優れ、SOG（Spin on Glass）工程下でも吸湿性を低く保つことができ、高い絶縁特性が保障されるうえ、炭素含量は比較的低い。SiO₂の含量は高く、工程適用性にも優れることを確認し、本発明の完成に至った。

10

【0006】

結局、本発明の目的は、優れた機械的物性、熱安定性、絶縁特性及び亀裂抵抗性を有する絶縁膜を提供することが可能な、多官能性シロキサン化合物、この化合物から製造されたシロキサン系（共）重合体及びこの重合体を用いた絶縁膜の製造方法を提供することになる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

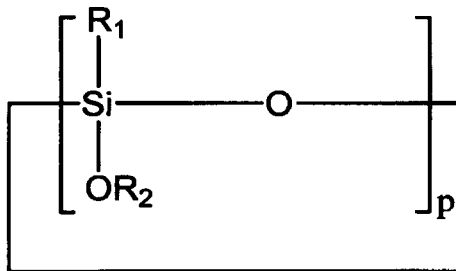
上記目的を達成するための本発明の一側面は、下記化学式1aで表わされる多官能性環状シロキサン化合物（A）が提供される。

20

【0008】

【化1】

（化学式1a）



30

【0009】

〔式中、R₁は水素原子、C₁～C₃のアルキル基又はC₆～C₁₅のアリール基を示し、R₂はC₁～C₁₀のアルキル基又はSiX₁X₂X₃を示し（ただし、X₁、X₂、X₃はそれぞれ独立に水素原子、C₁～C₃のアルキル基、C₁～C₁₀のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す）、pは3～8の整数を示す。〕

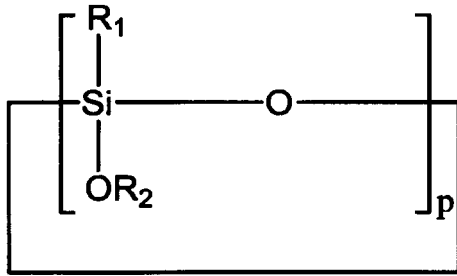
本発明の他の一側面によれば、下記化学式1で表わされる多官能性環状シロキサン化合物（A）を有機溶媒内で、酸又は塩基触媒と水の存在下に加水分解及び縮合重合して製造したシロキサン系重合体が提供される。

40

【0010】

【化2】

(化学式1)



10

【0011】

[式中、 R_1 は水素原子、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基又は $C_6 \sim C_{15}$ のアリール基を示し、 R_2 は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基又は $\text{SiX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ を示し(ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 はそれぞれ独立に水素原子、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが加水分解可能な基である)、 p は3~8の整数を示す。]

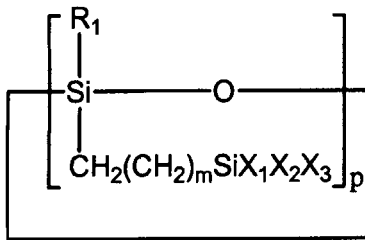
本発明のさらに他の側面によれば、前記化学式1で表わされる多官能性環状シロキサン化合物(A)を、下記化学式2又は3で表わされる有機ブリッジを有するSi単量体(B)、下記化学式4で表わされる非環式アルコキシシラン単量体(C)及び下記化学式5で表わされる線形シロキサン化合物(D)からなる群より選ばれた1つ以上の単量体と共に、有機溶媒内で酸又は塩基触媒と水の存在下に加水分解及び縮合重合して製造するシロキサン系共重合体が提供される。

20

【0012】

【化3】

(化学式2)



30

【0013】

(式中、 R_1 は水素原子、炭素数1~3のアルキル基又は炭素数6~15のアリール基を示し、 X_1 、 X_2 及び X_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが加水分解可能な基であり、 m は0~10の整数、 p は3~8の整数である。)

【0014】

【化4】

(化学式3)



【0015】

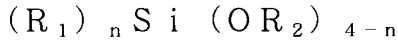
(式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが加水分解可能な基であり、Mは単一結合、炭素数1~10のアルキレン基又は炭素数6~15のアリレン基を示す。)

50

【0016】

【化5】

(化学式4)



【0017】

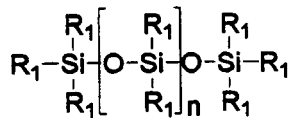
(式中、 R_1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数6～15のアリール基又はハロゲン原子を示し、 R_2 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数6～15のアリール基を示し、 R_1 及び OR_2 の少なくとも一つは加水分解可能な基であり、 n は0～3の整数を示す。)

10

【0018】

【化6】

(化学式5)



【0019】

(式中、 R_1 は水素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子を示し、少なくとも一つが加水分解可能な基で、 n は0～30の整数を示す。)

20

本発明のさらに他の側面は、前記のように製造されたシロキサン系(共)重合体を用いた絶縁膜の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明に係るシロキサン化合物は高い反応性を有し、それから製造された重合体は優れた機械的物性、熱安定性及び亀裂安定性を有するうえ、低い吸湿率を示し、気孔形成物質との相溶性に優れ、低い絶縁係数を持つことができ、ひいては重合体内に炭素含量が低く、 SiO_2 の含量が高くて半導体工程への適用性が向上して半導体素子の絶縁膜として有用に使用できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0022】

(多官能性(multi-functional)環状シロキサン系化合物(A))

前記化学式1で表わされる本発明に係る環状シロキサン系化合物(A)は、重合時に重合体がランダムに成長するので、その構造を明確に究明することは不可能であるが、通常ハシゴ構造又はその他の堅い構造物を形成するものと考えられ、製造された重合体が高い機械的物性を示す。特に、 R_2 が $SiX_1X_2X_3$ であり、前記 X_1 、 X_2 、 X_3 が全て $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基である場合、 R_2 の Si が4つの酸素を有するQ構造になり、主鎖環中の Si は3つの酸素を有するT構造になることにより、全体化合物がQ構造及びT構造を同時に有する。この場合、前記単量体は非常に高い反応性を有し、重合時に堅い構造物を形成することができるため、製造された重合体の機械的物性に優れるうえ、全ての Si 元素が酸素によって連結されて炭素含量を低く保ちながらも、得られた重合体の弾性及び気孔性を高めることができる。一方、一般にQ構造を有する Si 化合物は、それから製造された重合体が高い機械的物性を有する反面、高い吸湿率による誘電率上昇の問題を回避することができなかつた。ところが、本発明に係る環状シロキサン化合物は、(例えば、後述する化学式6の化合物の如く)Q構造が導入された場合、吸湿率を低く保つことができるため絶縁特性に優れる。これから製造された重合体は、多量の $Si-OH$ を有することができるため、通常の気孔形成物質との相溶性に優れる。

40

50

【 0 0 2 3 】

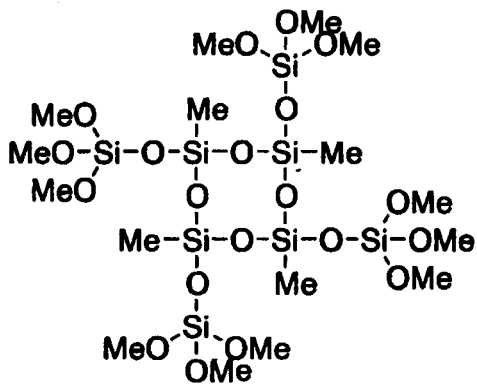
本発明に係る前記環形シロキサン化合物（A）の好適な例は、前記化学式（1 a）において、 R_1 がメチル、 R_2 が $Si(OCH_3)_3$ 、 p が4をそれぞれ示す下記化学式6の化合物、 R_1 がメチル、 R_2 が水素、 p が4をそれぞれ示す下記化学式7の化合物、 R_1 及び R_2 がメチル、 p が4をそれぞれ示す化学式8の化合物、及び R_1 がメチル、 R_2 が $SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 p が4をそれぞれ示す下記化学式9の化合物、 R_1 がメチル、 R_2 が $Si(OCH_3)_3$ 、 p が4をそれぞれ示す下記化学式10の化合物、 R_1 がメチル、 R_2 が $Si(OCH_3)_3$ 、 p が4をそれぞれ示す下記化学式11の化合物を含む。

【 0 0 2 4 】

10

【化7】

(化学式6)

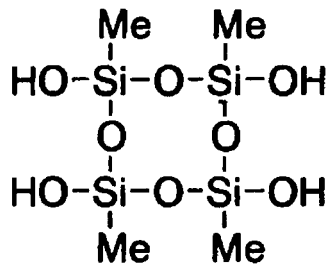


20

【 0 0 2 5 】

【化8】

(化学式7)

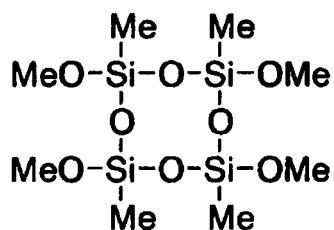


30

【 0 0 2 6 】

【化9】

(化学式8)

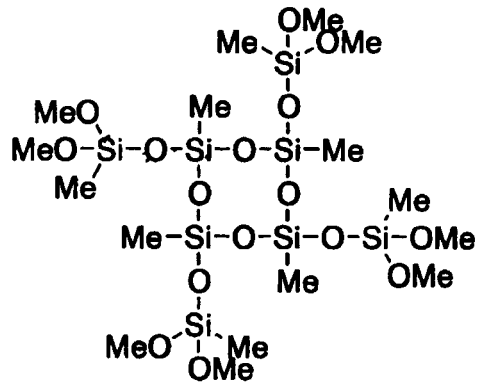


40

【 0 0 2 7 】

【化 1 0】

(化学式 9)

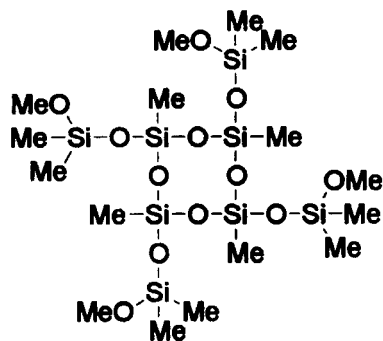


10

【 0 0 2 8】

【化 1 1】

(化学式 1 0)

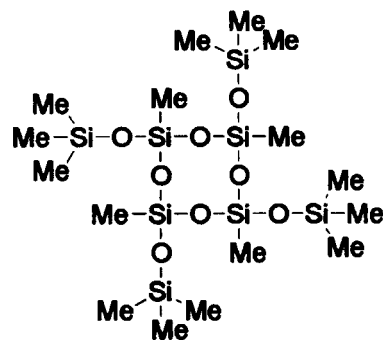


20

【 0 0 2 9】

【化 1 2】

(化学式 1 1)



30

【 0 0 3 0】

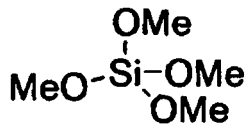
本発明に係る環状のシロキサン化合物のうち、 R_2 が $SiX_1X_2X_3$ であり、ただし、前記 X_1 、 X_2 、 X_3 が全て炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基である場合、 R_2 の Si が下記化学式 12 のテトラメトキシシランのように Q 構造を有するところ、1 モルのテトラメトキシシランを使用する場合、4 モルのテトラメトキシシランを使用したことと同一の効果を示して重合時に優れた機械的物性を有する重合体を提供することができる。

【 0 0 3 1】

40

【化 1 3】

(化学式 1 2)



【 0 0 3 2】

反面、高い吸湿性によって S O G 工程では適用できなかったテトラメトキシシランとは異なり、前記テトラメトキシシランより安定な構造を有し吸湿性を低く保つことができるため、S O G 工程に有用に使用できるという利点を有する。

10

【 0 0 3 3】

(シロキサン系重合体)

本発明は、さらに前記化学式 1 で表わされる多官能性環状シロキサン化合物 (A) を有機溶媒内で水と酸又は塩基触媒の存在下に加水分解及び縮合重合して製造したシロキサン系重合体を提供する。本発明に係る多官能性環状シロキサン化合物は、前述したように、多数個の反応性基を有するので、構造によって重合時に一部ハシゴ構造を有し或いは容易にネットワークを形成することができるため、製造された重合体に優れた機械的物性を示す一方、炭素含量を低く保つことができる。重合体の製造時、1 種の多官能性環状シロキサン (A) を単量体として用いた単独重合体を製造し、或いは末端に Q 構造を有する化合物 (例えば前記化学式 6 の化合物)、T 構造を有する化合物 (例えば、前記化学式 9 の化合物)、D 構造を有する化合物 (例えば、前記化学式 1 0 の化合物) を縮合重合して製造する場合の如く、2 種以上のシロキサン化合物 (A) を用いて共重合体を製造することができる。

20

【 0 0 3 4】

また、本発明によれば、化学式 1 の前記シロキサン化合物 (A) を、前記化学式 2 又は 3 で表わされる有機ブリッジを有する S i 単量体 (B)、前記化学式 4 で表わされる非環式アルコキシシラン単量体 (C) 及びノ又は前記化学式 5 で表わされる線形シロキサン化合物 (D) からなる群より選択された 1 つ以上の単量体と共に、水と酸又は塩基触媒の存在下に加水分解及び縮合重合して製造されたシロキサン系共重合体が提供される。

30

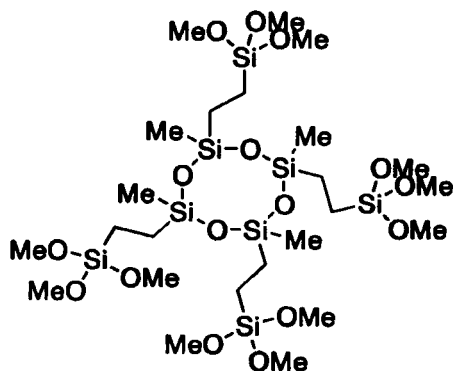
【 0 0 3 5】

前記化学式 2 又は 3 で表わされる有機ブリッジを有する S i 単量体の好ましい例は、下記化学式 1 3 ~ 1 5 の化合物を含む。

【 0 0 3 6】

【化 1 4】

(化学式 1 3)

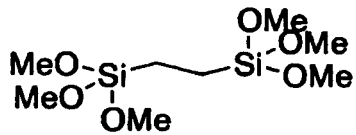


40

【 0 0 3 7】

【化 1 5】

(化学式 1 4)

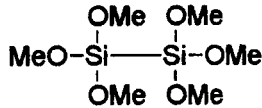


【0 0 3 8】

【化 1 6】

(化学式 1 5)

10



【0 0 3 9】

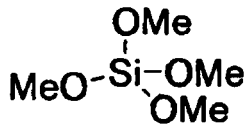
また、前記化学式 4 で表わされる化合物の好ましい例は、前記化学式 1 2 の化合物、下記化学式 1 6 の化合物及び下記化学式 1 7 の化合物を含む。

【0 0 4 0】

【化 1 7】

(化学式 1 2)

20

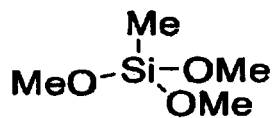


【0 0 4 1】

【化 1 8】

(化学式 1 6)

30

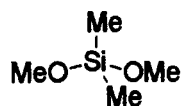


【0 0 4 2】

【化 1 9】

(化学式 1 7)

40



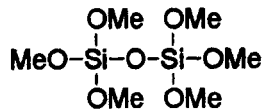
【0 0 4 3】

また、前記化学式 5 で表わされる化合物の好ましい例は、前記化学式 1 8 ~ 2 2 の化合物を含む。

【0 0 4 4】

【化20】

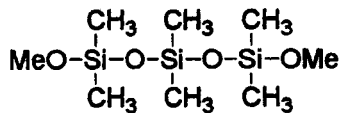
(化学式18)



【0045】

【化21】

(化学式19)

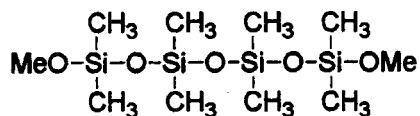


10

【0046】

【化22】

(化学式20)

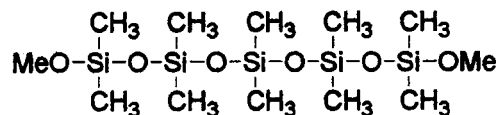


20

【0047】

【化23】

(化学式21)

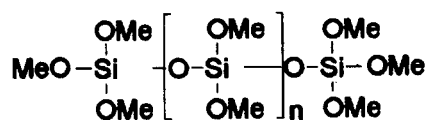


【0048】

【化24】

(化学式22)

30



【0049】

(式中、nは0～30の整数を示す。)

本発明に係る前記環状シロキサン単量体化合物に、化学式2又は3の有機ブリッジを有するSi単量体を共に共重合する場合、化学式2及び/又は化学式3の単量体が側鎖に1つ以上の加水分解可能な反応性基(例えば、Si-OH又はSi-OMeなど)を含んでおり、これから得られた重合体が気孔形成物質と容易且つ均一に混合でき、重合時に架橋によるネットワーク形成が容易であって、これから製造される絶縁膜の靱性やモジュラスなど機械的物性に優れる。それだけでなく、化学式2又は3の単量体内に炭化水素からなる有機ブリッジが含まれているため、得られた重合体の弾力性が高く、それから形成される空間が重合体の多孔性(molecular porosity)を増加させ[Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 8, 541]、優れた絶縁特性を提供することができる。また、この場合、本発明に係る環状シロキサン系化合物(A)が全重合体中のSiO₂含量を高くするので、単量体(B)のみを用いた場合に発生する問題点(例えば、製造された重合体の炭素含量が高くて半導体配線形成及び二重象嵌工程に適用し難い)を解消することができ、製

40

50

造された重合体内にハシゴ構造が形成されて重合体が優れた物性をもつ。一方、有機ブリッジを有する前記Si単量体(B)を共重合する場合、重合速度を容易に調節することができ、入手可能な分子量が増加して重合条件の設定が容易になるという利点がある。

【0050】

また、本発明に係る前記環状シロキサン化合物(A)に化学式4のアルコキシシラン単量体(C)又は線形シロキサン化合物(D)を共に共重合する場合、機械的物性に優れると同時に吸湿性を低く保つことができるため、低い絶縁係数の確保のために添加される気孔形成物質の必要含量を低めることができるという利点がある。

【0051】

本発明に係る前記環状シロキサン化合物(A)と共単量体(B)、(C)及び/又は(D)から共重合体を製造する場合、各単量体間のモル比は特に制限されず、入手しようとする絶縁膜の特性を考慮して定める。例えば、化学式1の環状シロキサン化合物(A)と共単量体(B)、(C)又は(D)を共重合する場合、両単量体の比は0.01:99.99~99.99:0.01にすることができる。

【0052】

本発明のシロキサン系(共)重合体を提供するために使用される有機溶媒は、特に制限されないが、好ましくは、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒；アニソール、メシチレンやキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；メチルイソブチルケトンや1-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、アセトンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、イソプロピルエーテルなどのエーテル系溶媒；エチルアセテートやブチルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのアセテート系溶媒；イソプロピルアルコールやブチルアルコールなどのアルコール系溶媒；ジメチルアセトアミドやジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；シリコン系溶媒；又はこれらの混合物を使用することができる。

【0053】

一方、本発明で使用可能な酸触媒の例は、ポリシルセスキオキサンの製造に使用される全ての公知の酸触媒を含み、特に制限されないが、好ましくは塩酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸、シュウ酸又は蟻酸を使用する。本発明に使用可能な塩基触媒の例は、ポリシルセスキオキサンの製造に使用される全ての公知の塩基触媒を含み、特に制限されないが、好ましくは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、炭酸水素ナトリウム又はピリジンを使用する。全単量体混合物と使用される触媒とのモル比は1:1×10⁻⁵~1:10とする。一方、本発明に係るシロキサン系重合体の製造において、全単量体混合物と使用される水とのモル比は1:1~1:100とする。加水分解及び縮合反応は、適切な温度及び時間条件の下で行うことができ、好ましくは0~200の温度で0.1~100時間行う。

【0054】

製造されたシロキサン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは3,000~300,000であり、全重合体の末端基のうちSi-OHの含量が5%以上であることが好ましい。

【0055】

(絶縁膜の製造方法)

本発明は、さらにi)前記シロキサン系(共)重合体、及び必要に応じて、気孔形成物質を有機溶媒に溶解させてコーティング液を製造する段階と、ii)前記コーティング液を基板上に塗布し熱硬化させる段階とを含む絶縁膜の製造方法を提供する。

【0056】

本発明の方法で使用可能な気孔形成物質は、多孔性絶縁膜の形成のために使用される全ての公知の気孔形成物質を含む。好ましくは、シクロデキストリン、ポリカプロラクトン、Brij系界面活性剤、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールの三元ブロック共重合体(polyethylene glycol-polypropylene glycol-polyethylene glycol

10

20

30

40

50

triblock copolymer) 及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた化合物を単独で或いは2以上組み合わせて使用することができる。気孔形成物質はコーティング液中の固形分(すなわち、シロキサン系重合体と気孔形成物質)の総質量を基準として0~70質量%、好ましくは1~70質量%の量で存在することが望ましいが、これに制限されない。

【0057】

コーティング液の製造時に使用可能な有機溶媒としては、特に制限されず、好ましくは前述した全ての有機溶媒を使用することができる。コーティング液中の固形分の含量は特に制限されないが、総組成物の質量を基準として5~70質量%となるようにする。

【0058】

基板は、本発明の目的を阻害しない限り特に制限されず、熱硬化条件に耐えられる全ての基板、例えばガラス基板、シリコン基板、プラスチック基板などを用途に応じて選択して使用することができる。本発明で使用可能なコーティング液を塗布する方法の例は、スピニング(spin coating)、ディップコーティング、スプレーコーティング、フローコーティング及びスクリーン印刷を含むが、これに制限されない。便宜性及び均一性の面で最も好ましい塗布方法はスピニングである。スピニングを行う場合、スピニング速度は800~5,000rpmの範囲内で調節されることが好ましい。

【0059】

塗布完了の後、必要に応じて溶媒を蒸発させてフィルムを乾燥させる過程を含むことができる。フィルム乾燥過程は、単に周囲の環境に露出させるか、或いは硬化工程の初期段階で真空を適用するか、或いは200以下の比較的低い温度で加熱して行うことができる。

【0060】

次に、ii)段階として、前記フィルムを1~180分間150~600、好ましくは200~450の温度で熱硬化させて亀裂のない不溶性皮膜を形成させる。「亀裂のない皮膜」とは、1,000倍率の光学顕微鏡で観察するとき、肉眼で見ることが可能な任意の亀裂が観察されない皮膜を意味し、不溶性皮膜とはシロキサン系重合体を沈着させて膜を形成させる溶媒又は樹脂を塗布させるに有用なものと記述された溶媒に本質的に溶解されない皮膜を意味する。気孔形成物質が含まれた場合、気孔形成物質の分解温度を考慮して熱硬化温度を定める。

【0061】

前記シロキサン系重合体のみからなる絶縁膜は、3.0以下の誘電率を有し、半導体層間低誘電コーティング膜として使用でき、前記シロキサン系重合体及び気孔形成物質からなる絶縁膜は、2.5以下の誘電率を有する。本発明によって製造された絶縁膜は、靱性や弾性などの機械的物性に優れるうえ、膜内の炭素含量が低くて半導体層間絶縁膜として有用に使用できる。

【0062】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は本発明を説明するためのものに過ぎず、本発明を制限するものではない。

【実施例】

【0063】

まず、実施例で製造された絶縁膜の性能を測定するための測定方法について説明する。

【0064】

1) 誘電率の測定:

硼素がドーピング(boron-doping)されたp型のシリコン基板の上にシリコン熱酸化膜を3,000の厚さに塗布し、金属蒸着器でチタニウム100、アルミニウム薄膜2000、チタニウム100を蒸着した後、その上に測定対象の絶縁膜を形成する。前記絶縁膜上に電極直径1mmのハードマスクを用いて直径1mmの円形のチタニウム100、アルミニウム薄膜5,000を蒸着してMIM(metal-insul

10

20

30

40

50

ator-metal) 構造の誘電率測定用低誘電薄膜を完成する。完成した薄膜をプローブステーション (micromanipulator 6200 probe station) が装着された PRECISION LCR METER (HP4284A) を用いて約 10 kHz、100 kHz 及び 1 MHz の周波数で静電容量を測定し、プリズムカップラ (prism coupler) で薄膜の厚さを測定した後、次の式から誘電率を求める。

【0065】

$$k = C \times d / \epsilon_0 \times A$$

(式中、k は誘電率、C は静電容量、 ϵ_0 は真空の誘電定数 (dielectric constant, $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)、d は絶縁膜の厚さ、A は電極の接触断面積をそれぞれ示す。)

10

2) 硬度 (hardness) 及び弾性係数 (modulus) :

硬度及び弾性係数は、MTS社のナノインデント (nanoindenter) II を用いて絶縁膜を定量的に分析して決定する。より詳しくは、薄膜をナノインデントで圧入 (indent) し、圧入深さが薄膜の厚さの 10% であるとき、薄膜の硬度と弾性係数を求める。薄膜の厚さはプリズムカップラ (prism coupler) を用いて測定する。実施例及び比較例では、信頼度を確認するために、絶縁膜上の 9 箇所を圧入して平均値からそれぞれの硬度及び弾性係数を求めた。

【0066】

3) 炭素含量 :

20

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) を用いて絶縁膜の炭素含量を測定する。本実施例で使用された機器は、Physical Electronics社の Q2000モデルであり、X-ray 発生装置として単色性 (monochromatic) の Alソース (1486.6 eV) が用いられた。具体的に、3 keV のアルゴンイオンで薄膜をスパッタリング (sputtering) し、深さによる元素定量を行い、薄膜の各元素の含量が一定に保たれる一定の区間で平均定量値を炭素含量とした。

【0067】

(多官能性環状シロキサン単量体 (A) の合成)

合成例 1) 単量体 (A-1) の合成 :

30

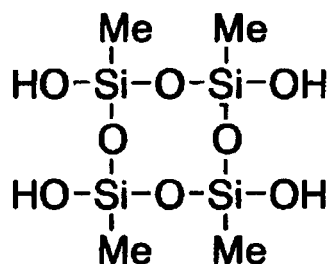
2, 4, 6, 8 - テトラメチル - 2, 4, 6, 8 - シクロテトラシロキサン 41.6 mmol (10.00 g) をフラスコに投入し、テトラヒドロフラン 100 ml を仕込んで希釈させた後、10 wt% の Pd/C (palladium/charcoal) を 700 mg 添加した。次に、蒸留水 177.8 mmol (3.20 ml) を添加し、この時に発生する水素ガスを除去した。常温で 5 時間反応を行わせた後、反応液をセライト (celite) と MgSO₄ を用いて濾過し、濾液を 0.1 torr 程度の減圧下に置き、揮発性物質を除去して下記化学式 7 を有する無色の液状単量体 TS-T4 (OH) [以下、(A-1) という] を合成した。

【0068】

【化 25】

40

(化学式 7)



【0069】

50

合成された前記単量体 (acetone-d₂ 溶液) の ¹H-NMR (300 MHz) 測定結果は次の通りである: 0.067 (s, 12H, 4 × [-CH₃]), 5.52 (s, 4H, 4 × [-OH])。

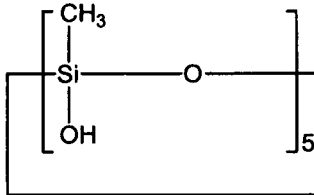
【0070】

合成例2) 単量体 (A-2) の合成:

2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-シクロテトラシロキサンに代りに2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチル-2, 4, 6, 8, 10-シクロペンタシロキサンを使用したことを除いては、前記1と同一の方法を用いて、下記化学式を有する単量体 (A-2) を合成した。

【0071】

【化26】



【0072】

合成された単量体の ¹H-NMR (300 MHz) 測定結果は次の通りである: 0.092 (s, 15H, 5 × [-CH₃]), 5.71 (s, 5H, 5 × [-OH])。

【0073】

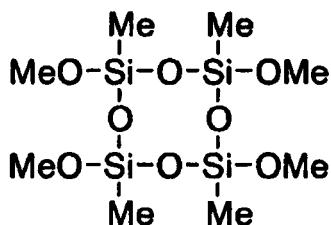
合成例3) 単量体 (A-3) の合成:

パラジウムジクロライド (II) [PdCl₂ (II)] 21.4 mmol (3.8 g) をフラスコに入れて四塩化炭素 50 ml に溶かした後、2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-シクロテトラシロキサン 41.6 mmol (10.00 g) を徐々に添加した。常温で約 10 分間反応させ、反応液をセライトと MgSO₄ によって濾過し、濾液を 200 ml のテトラヒドロフランで希釈させ、トリエチルアミン 183.0 mmol (18.5 g) を加えた。10 分間常温で攪拌させた後、過量のメチルアルコール 366.1 mmol (11.7 g) を添加し、5 時間反応させた。反応液はセライトで濾過し、濾液を 0.1 torr 程度の減圧下に置き、揮発性物質を除去して下記化学式 8 の液状単量体 [以下、(A-3) という] を合成した。

【0074】

【化27】

(化学式 8)



【0075】

合成された単量体の ¹H-NMR (300 MHz) 測定結果は次の通りである: 0.067 (s, 12H, 4 × [-CH₃]), 3.55 (s, 3H, 4 × [-OCH₃])。

【0076】

合成例4) 単量体 (A-4) の合成:

前記合成例1で得られた TS-T4 (OH) 41.6 mmol (12.6 g) を 200 ml の THF (テトラヒドロフラン) で希釈した溶液にトリエチルアミン 177.8 mmol (13.83 g) を添加した。前記溶液の温度を -0 に低めた後、クロロジメトキ

10

20

30

40

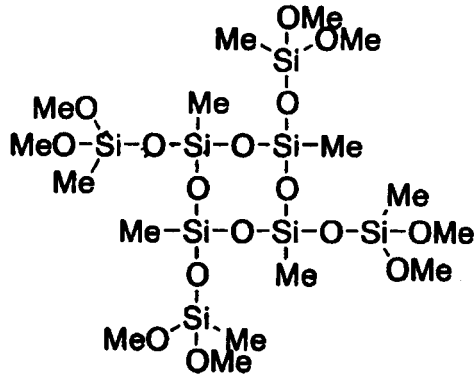
50

シメチルシラン 177.8 mmol (25.0 g) を徐々に加え、徐々に常温まで昇温して 12 時間反応を行わせた。反応液はセライトで濾過し、濾液を 0.1 torr 程度の減圧下に置き、揮発性物性を除去して濃縮し、下記化学式 9 を有する無色の液状単量体 [以下、(A-4) という] を製造した。

【0077】

【化28】

(化学式 9)



10

【0078】

合成された単量体の $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) 測定結果は次の通りである： 0.12 (s, 12H, 4 × [-CH₃]), 0.24 (s, 12H, 4 × [-CH₃]), 3.53 (s, 24H, 4 × [-OCH₃]₂)。

20

【0079】

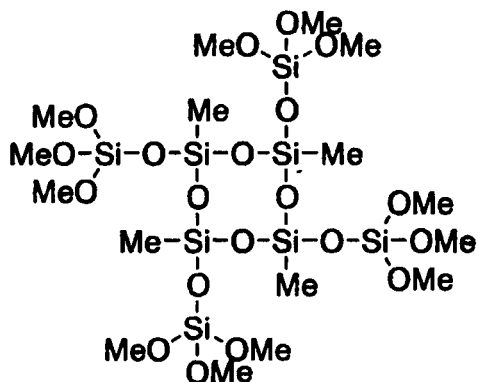
合成例 5) 単量体 (A-5) の合成：

クロロジメトキシシメチルシランの代わりにクロロトリメトキシシランを使用することを除いては、合成例 6 と同一の方法を用いて下記化学式 6 の化合物 [以下、(A-5) という] を合成した。

【0080】

【化29】

(化学式 6)



30

40

【0081】

合成された単量体の $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) 測定結果は次の通りである： 0.092 (s, 12H, 4 × [-CH₃]), 3.58 (s, 36H, 4 × [-OCH₃]₃)。

【0082】

合成例 6) 単量体 (A-6) の合成：

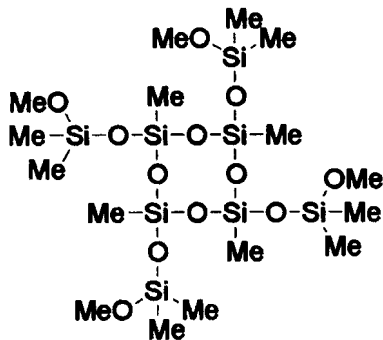
クロロジメトキシシメチルシランの代わりにクロロジメチルメトキシシランを使用することを除いては、合成例 4 と同一の方法を用いて下記化学式 10 の化合物 [以下、(A-6) という] を合成した。

50

【 0 0 8 3 】

【 化 3 0 】

(化学式 1 0)



10

【 0 0 8 4 】

合成された単量体の¹H-NMR(300MHz)測定結果は次の通りである： 0.068(s, 24H, 4×[-CH₃]₂), 0.092(s, 12H, 4×[-OCH₃]₁), 3.58(s, 12H, 4×[-OCH₃]₂)。

【 0 0 8 5 】

(合成例 7) 単量体 (A - 7) の合成：

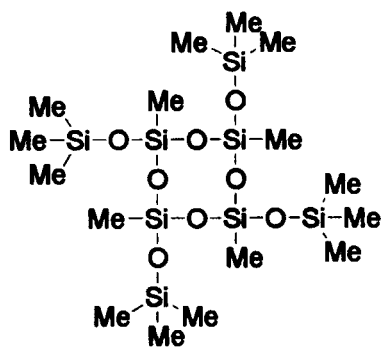
クロロジメトキシメチルシシランの代わりにトリメチルシランを使用することを除いては、合成例 4 と同一の方法を用いて下記化学式 1 1 の化合物 [以下、(A - 7) という] を合成した。

20

【 0 0 8 6 】

【 化 3 1 】

(化学式 1 1)



30

【 0 0 8 7 】

合成された単量体の¹H-NMR(300MHz)測定結果は次の通りである： 0.059(s, 36H, 4×[-CH₃]₃), 0.092(s, 12H, 4×[-CH₃]₁)。

40

【 0 0 8 8 】

(単量体 (B) の合成)

2, 4, 6, 8 - テトラメチル - 2, 4, 6, 8 - テトラビニールシクロテトラシロキサン 29.01 mmol (10.0 g) 及びプラチナム (0) - 1, 3 - ジビニール - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン化合物配位体のキシレン溶液 0.164 g が溶解されている溶液をフラスコに投入し、ジエチルエーテル 300 ml を仕込んで希釈させた。反応液の温度を - 78 に低めた後、トリクロロシラン 127.66 mmol (17.29 g) を徐々に加え、温度を徐々に常温まで昇温した後、40 時間反応を行わせた。反応液を 0.1 torr 程度の減圧下に置き、揮発性物質を除去して濃縮させ、この濃縮液にヘキサン 100 ml を加え、1 時間攪拌した後、セライトを用いて濾過した。その後

50

6 溶液)は次の通りである： 3.58 (s, 18H, 6 × [-OCH₃])。

【0095】

共重合体(a)の製造

前記合成例で得られた多官能性シロキサン系単量体(A-1) 8.24 mmol及び単量体(A-5) 3.53 mmolをフラスコに入れ、溶液の濃度が0.05~0.07 Mとなるように、テトラヒドロフランを仕込んで希釈させた後、反応液の温度を-78 とした。前記フラスコに、塩酸0.424 mmolと水141.2 mmolをそれぞれ添加した後、反応液の温度を-78 から70 に徐々に昇温して16時間反応を行った。反応溶液を分別漏斗に移した後、最初に仕込んだテトラヒドロフランと同量のジエチルエーテルとテトラヒドロフランを添加し、全溶媒の約1/10程度の水で3回洗浄した後、減圧下で揮発性物質を除去して白色粉末状の重合体を得た。このような方法で得た重合体をテトラヒドロフランに溶解させて透明な溶液に作り、これを孔径0.2 μmのフィルタで濾過した後、濾液に水を徐々に添加して白い粉末の沈澱を得た。前記白い粉末は、0~20、0.1 torrの圧力下で10時間乾燥させ、シロキサン系重合体4.0 gを得た。前記重合体においてSi-OH含量、Si-OCH₃含量及びSi-CH₃含量はそれぞれ28.80%、0.95%及び70.25%であった。但し、前記Si-OH、Si-OCH₃及びSi-CH₃含量は下記の式によって核磁気共鳴分析器(NMR、Bruker社)で分析した。

$$\text{Si-OH}(\%) = \text{Area}(\text{Si-OH}) \div [\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) / 3 + \text{Area}(\text{Si-CH}_3) / 3] \times 100、$$

$$\text{Si-OCH}_3(\%) = \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) / 3 \div [\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) / 3 + \text{Area}(\text{Si-CH}_3) / 3] \times 100、$$

$$\text{Si-CH}_3(\%) = \text{Area}(\text{Si-CH}_3) / 3 \div [\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) / 3 + \text{Area}(\text{Si-CH}_3) / 3] \times 100。$$

【0096】

共重合体(b)~(d)の製造：

単量体として多官能性環状シロキサン(A-1)を、有機ブリッジを有する単量体(B)として化学式13の化合物を使用したことを除いては、共重合体(a)の製造と同一の方法で重合体(b)、(c)及び(d)を製造した。各重合体の製造に用いた単量体、水及びHClの量と、得られた重合体の量、それぞれの共重合体におけるSi-OH、Si-OCH₃及びSi-CH₃含量を表1に示す。

【0097】

【表1】

重合体	単量体(mmol)		HCl (mmol)	H ₂ O (mmol)	得られた 重合体の量(g)	Si-OH (%)	Si-OCH ₃ (%)	Si-CH ₃ (%)
	(A-1)	(B)						
(b)	2.04	8.16	0.098	326.4	5.20	33.31	1.43	65.26
(c)	8.31	8.31	0.100	332.4	4.90	25.57	1.10	73.33
(d)	20.69	2.30	0.028	92.0	3.40	26.14	3.95	69.91

【0098】

重合体製造例(e)~(g)の製造：

多官能性環状シロキサン単量体(A-1)及び有機ブリッジを有するSi単量体としての1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン[BTMSE、Aldrich社製造]を使用したことを除いては、共重合体(a)の製造と同一の方法で重合体(e)、(f)及び(g)を製造した。各重合体の製造に使用した単量体の量、水及びHClの量は表2の通りである。得られた重合体の量、Si-OH含量、Si-OCH₃含量及びSi-CH₃含量を表2に示す。

【0099】

10

20

30

40

【表 2】

重合体	単量体 (mmol)		HCl (mmol)	H ₂ O (mmol)	得られた重合体の量 (g)	Si-OH (%)	Si-OCH ₃ (%)	Si-CH ₃ (%)
	(A-1)	BTMSE						
(e)	2.04	8.16	0.049	163.2	1.80	19.24	1.32	79.44
(f)	8.31	8.31	0.050	166.2	1.60	16.55	1.25	82.20
(g)	20.69	2.30	0.014	46.0	1.60	15.68	1.10	83.22

【0100】

重合体 (h) の製造 :

多官能性環状シロキサン単量体 (A-5) を 5.09 mmol 使用し、有機ブリッジを有する Si 単量体として BTMSE [Aldrich 社製造] を 11.88 mmol 使用したことを除いては、共重合体 (a) の製造と同一の方法によって重合体 (h) を製造した。この際、水は 441.2 mmol を使用し、HCl は 1.324 mmol を使用した。得られた重合体の量は 3.90 g であり、Si-OH 含量、Si-OCH₃ 含量及び Si-CH₃ 含量はそれぞれ 27.50%、0.92% 及び 71.58% であった。

10

【0101】

重合体 (i) ~ (m) の製造

多官能性環状シロキサン単量体 (A-5)、及び非環式アルコキシシラン単量体としてのメチルトリメトキシシラン (Methyltrimethoxysilane: MTMS、Aldrich 社製造) を使用したことを除いては、重合体 (a) の製造と同一の方法によって重合体 (i)、(j)、(k)、(l) 及び (m) を製造した。それぞれの重合体の製造時に使用した単量体の量、使用した HCl 及び水の量は表 3 の通りである。一方、それぞれ得られた重合体の量、Si-OH 含量、Si-OCH₃ 含量及び Si-CH₃ 含量を表 3 に共に示す。

20

【0102】

【表 3】

重合体	単量体 (mmol)		HCl (mmol)	H ₂ O (mmol)	得られた重合体の量 (g)	Si-OH (%)	Si-OCH ₃ (%)	Si-CH ₃ (%)
	(A-5)	MTMS						
(i)	2.55	124.95	4.055	1351.4	2.30	21.80	0.60	77.50
(j)	3.82	72.58	2.636	878.5	3.40	25.40	0.80	73.80
(k)	5.09	45.81	1.985	661.6	4.40	28.20	0.90	70.90
(l)	5.09	28.84	1.476	492.0	4.20	31.40	1.20	67.40
(m)	5.09	20.36	1.222	407.2	3.70	33.60	1.30	65.10

30

【0103】

重合体 (n) の製造 :

多官能性環状シロキサン単量体 (A-3) 20.69 mmol 及び有機ブリッジを有する Si 単量体 (B) としての化学式 10 の化合物を 2.30 mmol 使用し、HCl 1.104 mmol と水 367.8 mmol を使用したことを除いては、共重合体 (a) と同一の方法によって共重合体 (n) を製造した。得られた重合体の量は 2.80 g であり、Si-OH 含量、Si-OCH₃ 含量及び Si-CH₃ 含量はそれぞれ 29.91%、1.09% 及び 72.00% であった。

40

【0104】

重合体 (o) の製造

多官能性環状シロキサン単量体 (A-4) 20.69 mmol 及び有機ブリッジを有する Si 単量体 (B) としての化学式 10 の化合物を 2.30 mmol 使用し、HCl 1.932 mmol と水 643.7 mmol を使用したことを除いては、共重合体 (a) と同一の方法によって共重合体 (o) を製造した。得られた重合体の量は 3.60 g であり、Si-OH 含量、Si-OCH₃ 含量及び Si-CH₃ 含量はそれぞれ 16.58%、0.98% 及び 82.04% であった。

50

【0105】

重合体 (p) ~ (u) の製造 :

(A-5) 及び環状アルコキシシラン単量体としての単量体 (A-6) を使用したことを除いては、重合体 (a) の製造と同一の方法によって重合体 (p)、(q)、(r)、(s)、(t)、及び (u) を製造した。それぞれの重合体の製造時に使用した単量体の量、使用した HCl 及び水の量は表 4 の通りである。一方、それぞれ得られた重合体の量、Si-OH 含量、Si-OCH₃ 含量及び Si-CH₃ 含量を表 4 に共に示す。

【0106】

【表 4】

重合体	単量体 (mmol)		HCl (mmol)	H ₂ O (mmol)	得られた重合体の量 (g)	Si-OH (%)	Si-OCH ₃ (%)	Si-CH ₃ (%)
	(A-5)	(A-4)						
(p)	10	0	4.055	1351.4	2.30	21.80	0.60	77.50
(q)	5	5	2.636	878.5	3.40	25.40	0.80	73.80
(r)	0	10	1.985	661.6	4.40	28.20	0.90	70.90
	(A-5)	(A-6)						
(s)	5	5	1.476	492.0	4.20	31.40	1.20	67.40
(t)	0	10	1.222	407.2	3.70	33.60	1.30	65.10
	(A-4)	(A-6)						
(u)	5	5	1.222	407.2	3.70	33.60	1.30	65.10

10

20

【0107】

重合体 (v) の製造 :

多官能性環状シロキサン単量体 (A-5) 5.09 mmol 及び非環式シロキサン単量体としてのジメチルジメトキシシラン (Dimethyldimethoxysilane : DMDMS、Aldrich 社製造) を使用し、HCl 1.222 mmol と水 407.2 mmol を使用したことを除いては、重合体 (a) の製造と同一の方法によって重合体 (v) を製造した。得られた重合体の量は 3.40 g であり、Si-OH 含量、Si-OCH₃ 含量及び Si-CH₃ 含量はそれぞれ 26.4%、0.6% 及び 73.0% であった。

30

【0108】

重合体 (w) の製造 :

多官能性環状シロキサン単量体 (A-5) 4.07 mmol、メチルトリメトキシシラン (Methyltrimethoxysilane : MTMS、Aldrich 社製造) 及び線形シロキサン単量体としてのヘキサメトキシジシロキサン (D) を使用し、HCl 1.222 mmol と水 407.2 mmol を使用したことを除いては、重合体 (a) の製造と同一の方法によって重合体 (w) を製造した。得られた重合体の量は 3.90 g であり、Si-OH 含量、Si-OCH₃ 含量及び Si-CH₃ 含量はそれぞれ 32.0%、0.6% 及び 67.4% であった。

40

【0109】

重合体 (x) の製造 :

多官能性環状シロキサン単量体 (A-5) 5.09 mmol 及び非環式シロキサン単量体としてのポリ (メチルヒドロシロキサン) (mw = 3174、Aldrich 社製造) を使用し、HCl 0.611 mmol と水 407.2 mmol を使用したことを除いては、重合体 (a) の製造と同一の方法によって重合体 (x) を製造した。得られた重合体の量は 1.80 g であり、Si-OH 含量、Si-OCH₃ 含量及び Si-CH₃ 含量はそれぞれ 23.5%、0.6% 及び 75.9% であった。

【0110】

重合体 (y) の製造 :

50

多官能性環状シロキサン単量体 (A - 5) 5.09 mmol 及び非環式シロキサン単量体としてのポリ(メチルヒドロシロキサン) (mn = 390, Aldrich社製造) を使用し、HCl 0.611 mmol と水 407.2 mmol を使用したことを除いては、重合体 (a) の製造と同一の方法によって重合体 (y) を製造した。得られた重合体の量は 1.65 g であり、Si - OH 含量、Si - OCH₃ 含量及び Si - CH₃ 含量はそれぞれ 22.8%、0.6% 及び 76.6% であった。

【0111】

絶縁膜 A 及び A - 1 の製造 :

シロキサン系重合体 (a) 0.428 g のみを使用するか (絶縁膜 A)、シロキサン系重合体として重合体 (a) 0.428 g、気孔形成物質としてヘプタキス [2, 3, 6 - トリ - O - メトキシ] - シクロデキストリン (heptakis [2, 3, 6 - tri - O - methoxy] - cyclodextrin) 0.183 g (絶縁膜 A - 1) を使用し、溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (propylene glycol methyl ether acetate) を用いて固形分含量 30 質量% のコーティング液を製造した。前記コーティング液を 3000 rpm で 30 秒間シリコン基板の上にスピンコーティングを行い、窒素雰囲気ホットプレート上で、150 で 1 分間、250 で 1 分間予備加熱して乾燥させることにより、フィルムを製造した。前記フィルムを真空雰囲気中で 420 (昇温速度: 3 / min) で 1 時間熱処理して絶縁膜 A 及び A - 1 を製造した。製造された絶縁膜の厚さ (thickness)、屈折率 (refractive index)、誘電率 (dielectric constant)、硬度、弾性係数 (modulus) 及び炭素含量を測定した。その結果を表 5 に示す。

【0112】

絶縁膜の B ~ D、I ~ N、P ~ U 及び W ~ X の製造 :

重合体 (a) の代わりにそれぞれ共重合体 (b) ~ (d)、(i) ~ (n)、(p) ~ (u) 及び (w) ~ (x) を使用したことを除いては、絶縁膜 A 又は A - 1 の製造方法と同一の方法によって絶縁膜 B と B - 1、C と C - 1、D と D - 1、I と I - 1、J と J - 1、K と K - 1、L と L - 1、M と M - 1 及び N と N - 1、P と P - 1、Q と Q - 1、R と R - 1、S と S - 1、T と T - 1、U と U - 1、W と W - 1、X と X - 1 を製造した。製造された絶縁膜の厚さ、屈折率、誘電率、硬度、弾性係数及び炭素含量を測定し、その結果を表 5 に示す。

【0113】

10

20

30

【表 5】

絶縁膜	屈折率	厚さ (Å)	誘電率	硬度 (GPa)	弾性係数 (GPa)	炭素含量 (%)
(A)	1.388	14680	2.87	1.28	7.32	10.5
(A-1)	1.281	13200	2.25	0.52	3.18	8.30
(B)	1.436	9730	2.45	1.04	6.07	32.5
(B-1)	1.325	8430	2.10	0.45	3.15	29.1
(C)	1.418	11860	2.55	0.89	5.03	28.3
(C-1)	1.325	9760	2.17	0.42	2.90	25.2
(D)	1.400	7800	2.64	0.78	4.80	24.4
(D-1)	1.321	6790	2.20	0.37	2.75	22.2
(I)	1.378	8670	2.59	0.99	5.34	18.8
(I-1)	1.306	7140	2.35	0.57	3.24	15.3
(J)	1.381	8960	2.88	1.15	6.08	16.3
(J-1)	1.295	7140	2.30	0.56	3.32	13.6
(K)	1.383	9230	3.06	1.28	7.24	15.4
(K-1)	1.288	7730	2.28	0.50	3.08	11.1
(L)	1.385	6029	3.07	1.42	8.01	12.7
(L-1)	1.280	7915	2.07	0.55	3.22	9.4
(M)	1.397	6936	3.01	1.85	10.28	10.0
(M-1)	1.286	7099	2.09	0.71	4.15	7.9
(N)	1.402	11600	2.64	0.80	5.01	25.0
(N-1)	1.327	10900	2.24	0.39	2.92	22.5
(P)	1.385	7760	3.29	1.72	11.67	9.3
(P-1)	1.318	9740	2.60	0.95	6.64	7.2
(Q)	1.395	4920	2.50	1.45	8.48	11.7
(Q-1)	1.321	5640	2.02	0.37	3.95	10.1
(R)	1.401	3380	2.78	0.73	5.97	13.3
(R-1)	1.330	1840	2.45	0.66	4.00	11.6
(S)	1.379	3820	2.68	0.87	5.98	13.9
(S-1)	1.310	3900	1.85	0.58	3.92	12.0
(T)	1.377	3200	2.84	0.71	5.43	16.2
(T-1)	1.305	3800	2.38	0.35	3.68	13.9
(U)	1.381	2500	2.78	0.64	6.16	14.4
(U-1)	1.312	2900	2.21	0.30	3.69	11.8
(W)	1.387	9030	2.90	1.70	10.55	10.0
(W-1)	1.298	7660	2.30	0.70	4.50	8.2
(X)	1.377	6953	2.86	0.91	6.47	14.1
(X-1)	1.305	7469	2.41	0.65	3.91	12.5

10

20

30

【0114】

表5に示されるように、本発明のシロキサン化合物を利用して製造された絶縁膜は優れた機械的物性を有するだけでなく、気孔形成物質との相溶性も優れ、低い絶縁係数を有する。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/312 C

- (74)代理人 100114649
弁理士 宇谷 勝幸
- (74)代理人 100124615
弁理士 藤井 敏史
- (72)発明者 申 鉉 振
大韓民国 4 4 0 - 3 0 0 京畿道水原市長安區亭子洞 白雪マウル眞露アパート 5 2 4 棟 1 8 0 1 号
- (72)発明者 鄭 鉉 潭
大韓民国 4 4 3 - 7 0 7 京畿道水原市靈通區網浦洞 碧山アパート 1 1 1 棟 8 0 2 号
- (72)発明者 宣 鍾 白
大韓民国 4 4 9 - 7 1 2 京畿道龍仁市器興邑 三星綜合技術院寄宿舍 A 棟 3 0 1 号
- (72)発明者 馬 相 國
大韓民国 1 5 0 - 7 6 2 ソウル特別市永登浦區汝矣島洞 廣場アパート 1 0 棟 9 0 5 号
- (72)発明者 林 珍 亭
大韓民国 4 4 2 - 7 3 3 京畿道水原市靈通區靈通洞 シンナマシル 6 - 團地信元アパート 6 4 5 棟
1 0 3 号
- (72)発明者 李 在 俊
大韓民国 4 4 2 - 7 3 9 京畿道水原市靈通區靈通洞 ファンゴールマウル 1 - 團地アパート 1 1 0
棟 6 0 1 号
- (72)発明者 李 光 熙
大韓民国 4 4 2 - 7 0 7 京畿道水原市靈通區網浦洞 碧山アパート 1 1 5 棟 1 8 0 2 号
- (72)発明者 金 正 培
大韓民国 4 2 3 - 0 5 2 京畿道光明市所下 2 洞 正友住宅マール 棟 1 0 6 号

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 3 0 9 7 5 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 3 1 7 1 5 (J P , A)
国際公開第 9 9 / 0 0 3 9 2 6 (W O , A 1)
特表 2 0 0 5 - 5 2 3 3 7 7 (J P , A)
Macromolecules , Vol.33, No.17, p.6310-6314 (2000).
Inorganic Chemistry , Vol.41, No.25, p.6892-6904 (2002).
Bulleetin of the Chemical Society of Japan , Vol.31, No.1 , p.22-25 (1958).
Polymer Journal , Vol.30, No.9 , p.730-735 (1998).

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 F 7 / 0 0 - 7 / 3 0
C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)