(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年10 月25 日 (25.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/119554 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 77/48 (2006.01) *C09D 183/16* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
C09D 5/25 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) *C08L 83/14* (2006.01)
C09D 183/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056597

(22) 国際出願日: 2007 年3 月28 日 (28.03.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-089987 2006 年3 月29 日 (29.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＪＳＲ株式会社 (**JSR CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地５丁目６番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 恭志 (**NAKAGAWA, Hisashi**) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地５丁目６番１０号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 野辺 洋平 (**NOBE, Youhei**) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地５丁目６番１０号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 服部 清太郎 (**HATTORI, Seitarou**) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地５丁目６番１０号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 秋山 将宏 (**AKIYAMA, Masahiro**) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地５丁目６番１０号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大渕 美千栄, 外(**OFUCHI, Michie et al.**); 〒1670051 東京都杉並区荻窪５丁目２６番１３号 荻窪ＴＭビル２階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

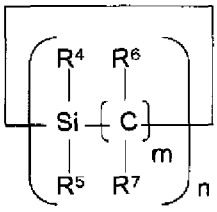
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER, POLYMER, COMPOSITION FOR FORMING POLYMER FILM, METHOD FOR FORMING POLYMER FILM, AND POLYMER FILM

(54) 発明の名称: ポリマーの製造方法、ポリマー、ポリマー膜形成用組成物、ポリマー膜の形成方法およびポリマー膜



・・・・・(3)

(57) Abstract: Disclosed is a composition for forming a polymer film, which contains a polymer obtained by co-condensing (A) at least one hydrolyzable group-containing silane compound selected from the group consisting of compounds represented by the general formulae (1) and (2) below, and (B) at least one cyclic silane monomer selected from the group consisting of compounds represented by the general formula (3) below, and an organic solvent. [Chemical formula 1] (3) (In the formula, R^4-R^7 may be the same as or different from one another and respectively represent a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxyl group, an acyloxy group, a sulfone group, a methanesulfone group, a trifluoromethanesulfone group or a monovalent hydrocarbon group; m represents an integer of 1-6; and n represents an integer of 1-10.)

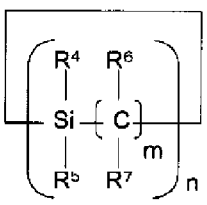
[続葉有]

WO 2007/119554 A1

(57) 要約:

ポリマー膜形成用組成物は、(A)下記一般式(1)および(2)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解性基含有シラン化合物と、(B)下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを共縮合することによって得られたポリマーと、有機溶剤とを含む。

[化1]



・・・・・(3)

(式中、R^4～R^7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, アシロキシ基、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または1価の炭化水素基、mは1～6の整数、nは1～10の整数を示す。)

明 細 書

ポリマーの製造方法、ポリマー、ポリマー膜形成用組成物、ポリマー膜の形成方法およびポリマー膜

技術分野

[0001] 本発明は、ポリマーの製造方法、ポリマー、ポリマー膜形成用組成物、ポリマー膜の形成方法およびポリマー膜に関する。

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で形成されたシリカ(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が開発されている。

[0003] 特に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、より低比誘電率でかつクラック耐性、機械的強度に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

[0004] 低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5－263045号公報、特開平5－315319号公報)や、ポリアルコキシシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下で縮合することにより得られた塗布液(特開平11－340219号公報、特開平11－340220号公報)が提案されている。しかしながら、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、塗膜の比誘電率、クラック耐性、機械的強度、密着性などのバラツキも大きいため、工業的生産には不向きであった。また、ポリカルボシラン溶液とポリシロキサン溶液を混合することにより塗布液を調製し、低誘電率絶縁膜を形成する方法(特開2001－127152号公報)が提案されているが、この方法ではカルボシランとシロキサンのドメイン

が不均一な状態で塗膜中にそれぞれ分散してしまうという問題があった。

[0005] さらに、近年の半導体装置の製造プロセスにおいては、膜の平坦化を目的としてCMP(Chemical Mechanical Polishing)工程が用いられている。そのため、絶縁膜材料に高いCMP耐性が求められている。また、半導体装置の製造プロセスにおいては、層間絶縁膜のエッチングあるいはレジストのアッシングの後に洗浄が行われ、この洗浄工程では、希フッ酸等の薬液が用いられる。そのため、絶縁膜材料には、高い薬液耐性が求められている。

[0006] 既に我々は、(A)加水分解性基含有シラン化合物および／またはその加水分解縮合物と、(B)環状シラン化合物とを混合し、加熱することで半導体製造プロセスに対する耐性を向上する方法を提案しているが(特開2005－200571号公報)、ポリマー構造中において1つのケイ素原子に4つの酸素が置換した部位が存在する場合、前記部位のないものと比較して上記プロセス耐性が劣ることが問題であった。

発明の開示

[0007] 本発明は、均一な膜質が得られ、さらに比誘電率が小さく、機械的強度、CMP耐性および薬液耐性に優れた絶縁膜を形成できるポリマーの製造方法およびポリマーを提供することにある。

[0008] 本発明の他の目的は、前記本発明のポリマーを用いたポリマー膜形成用組成物、ポリマー膜の形成方法およびポリマー膜を提供することにある。

[0009] 本発明に係るポリマーの製造方法は、

(A)下記一般式(1)および(2)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解性基含有シラン化合物と、(B)下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを共縮合することによって得られたポリマーと、有機溶剤と、を含有する、ポリマー膜形成用組成物を含む。

[0010] $R_a SiX_{4-a}$ ・・・・(1)

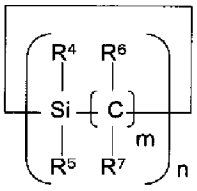
(式中、Rは水素原子，フッ素原子または1価の有機基、Xはアルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン元素、aは1～3の整数を示す。)

$R^1_b Y_{3-b} Si-(R^3)_d-SiZ_{3-c} R^2_c$ ・・・(2)

〔式中、R^1およびR^2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、0～3の整数を示し、R^3は酸素原子，フェニレン基または－$(CH_2)_e$－で表される基（ここで、eは1～6の整数である）、YおよびZは同一または異なり、アルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン元素、dは0または1を示す。〕

[0011] [化3]



・・・・・（3）

（式中、R^4～R^7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，アシロキシ基、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または1価の炭化水素基、mは1～6の整数、nは1～10の整数を示す。）

[0012] （A）下記一般式（1）および（2）で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解性基含有シラン化合物と、（B）下記一般式（3）で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを、有機溶媒存在下で混合し、加熱することを含む。

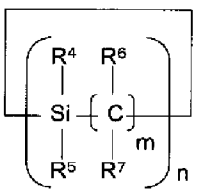
[0013] $R_a SiX_{4-a}$ ・・・・（1）

（式中、Rは水素原子，フッ素原子または1価の有機基、Xはアルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン元素、aは1～3の整数を示す。）

[0014] $R^1_b Y_{3-b} Si-(R^3)_d-SiZ_{3-c} R^2_c$ ・・・（2）

〔式中、R^1およびR^2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、0～3の整数を示し、R^3は酸素原子，フェニレン基または－$(CH_2)_e$－で表される基（ここで、eは1～6の整数である）、YおよびZは同一または異なり、アルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン元素、dは0または1を示す。〕

[0015] [化4]



・・・・・（3）

（式中、R^4～R^7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，アシロキシ基、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または1価の炭化水素基、mは1～6の整数、nは1～10の整数を示す。）

[0016] 本発明に係るポリマーの製造方法によれば、(A)加水分解性基含有シラン化合物および／またはその加水分解縮合物と、(B)環状シランモノマーとを混合し、加熱することにより、ポリシロキサンとポリカルボシランとが複合化されたポリマーを得ることができる。このポリマーは、ポリシロキサンとポリカルボシランとをブレンドした場合のように、膜中に相分離を発生することがない。このような特定のポリマーを含有する膜形成用組成物を用いることにより、比誘電率が小さく、機械的強度、CMP耐性ならびに薬液耐性に優れたポリマー膜を得ることができる。

[0017] 本発明に係るポリマーは、上述した本発明に係る製造方法によって得られる。

[0018] 本発明に係るポリマー膜の形成方法は、本発明に係るポリマー膜形成用組成物を基板に塗布し、30～450℃に加熱することを含むことができる。

[0019] 本発明に係るポリマー膜の形成方法は、本発明に係るポリマー膜形成用組成物を基板に塗布し、高エネルギー線の照射下で30～450℃に加熱することを含むことができる。

[0020] 本発明に係るシリカ系のポリマー膜は、本発明に係るポリマー膜の形成方法により得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0022] 本発明のポリマーは、例えば、前記一般式(1)および(2)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物と、前記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを、有機溶媒中で触媒の存在下で混合し、加熱して得られる。

[0023] 1．加水分解性基含有シラン化合物

まず、一般式(1)または(2)で表されるシラン化合物について説明する。

[0024] 1．1．一般式(1)で表される化合物

前記一般式(1)において、Rは水素原子，フッ素原子または1価の有機基である。1

価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、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。

[0025] 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、ビニル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5である。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。

[0026] 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、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

[0027] また、前記一般式(1)において、Xはアルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン原子である。Xのアルコキシル基の炭化水素部位については、Rの1価の有機基として挙げられたものを例示できる。

[0028] 一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」ともいう)の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ－n－プロポキシシラン、トリ－iso－プロポキシシラン、トリ－n－ブトキシシラン、トリ－sec－ブトキシシラン、トリ－tert－ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ－n－プロポキシシラン、フルオロトリ－iso－プロポキシシラン、フルオロトリ－n－ブトキシシラン、フルオロトリ－sec－ブトキシシラン、フルオロトリ－tert－ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど;

[0029] 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－iso－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－iso－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－tert－ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ－n－プロポキシシラン、ビニルトリ－iso－プロポキシシラン、ビニルトリ－n－ブトキシシラン、ビニルトリ－sec－ブトキシシラン、ビニルトリ－tert－ブトキシシラン、ビニ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－プロポキシシラン、n－プロピルトリ－iso－プロポキシシラン、n－プロピルトリ－n－ブトキシシラン、n－プロピルトリ－sec－ブトキシシラン、n－プロピルトリ－tert－ブトキシシラン、n－プロピルトリフェノキシシラン、i－プロピルトリメトキシシラン、i－プロピルトリエトキシシラン、i－プロピルトリ－n－プロポキシシラン、i－プロピルトリ－iso－プロポキシシラン、i－プロピルトリ－n－ブトキシシラン、i－プロピルトリ－sec－ブトキシシラン、i－プロピルトリ－tert－ブトキシシラン、i－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－プロポキシシラン、n－ブチルトリ－iso－プロポキシシラン、n－ブチルトリ－n－ブトキシシラン、n－ブチルトリ－sec－ブトキシシラン、n－ブチルトリ－tert－ブトキシシラン、n－ブチルトリフェノキシシラン、sec－ブチルトリメトキシシラン、sec－ブチルトリエトキシシラン、sec－ブチル－トリ－n－プロポキシシラン、sec－ブチル－トリ－iso－プロポキシシラン、sec－ブチル－トリ－n－ブトキシシラン、sec－ブチル－トリ－sec－ブトキシシラン、sec－ブチル－トリ－tert－ブトキシシラン、sec－ブチル－トリフェノキシシラン、t－ブチルトリメトキシシラン、t－ブチルトリエトキシシラン、t－ブチルトリ－n－プロポキシシラン、t－ブチルトリ－iso－プロポキシシラン、t－ブチルトリ－n－ブトキシシラン、t－ブチルトリ－sec－ブトキシシラン、t－ブチルトリ－tert－ブトキシシラン、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－プロポキシシラン、フェニルトリ－iso－プロポキシシラン、フェニルトリ－n－ブトキシシラン、フェニルトリ－sec－ブトキシシラン、フェニルトリ－tert－ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ－トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；

[0030] 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－プロポキシシラン、ジメチル－ジ－iso－プロポキシシラン、ジメチル－ジ－n－ブトキシシラン、ジメチル－ジ－sec－ブトキシシラン、ジメチル－ジ－tert－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－プロポキシシラン、ジエチル－ジ－iso－プロポキシシラン、ジエチル－ジ－n－ブトキシシラン、ジエチル－ジ－sec－ブトキシシラン、ジエチル－ジ－tert－ブトキシシラン、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－プロポキシシラン、ジ－n－プロピル－ジ－iso－プロポキシシラン、ジ－n－プロピル－ジ－n－ブトキシシラン、ジ－n－プロピル－ジ－sec－ブトキシシラン、ジ－n－プロピル－ジ－tert－ブトキシシラン、ジ－n－プロピル－ジ－フェノキシシラン、ジ－iso－プロピルジメトキシシラン、ジ－iso－プロピルジエトキシシラン、ジ－iso－プロピル－ジ－n－プロポキシシラン、ジ－iso－プロピル－ジ－iso－プロポキシシラン、ジ－iso－プロピル－ジ－n－ブトキシシラン、ジ－iso－プロピル－ジ－sec－ブトキシシラン、ジ－iso－プロピル－ジ－tert－ブトキシシラン、ジ－iso－プロピル－ジ－フェノキシシラン、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－プロポキシシラン、ジ－n－ブチル－ジ－iso－プロポキシシラン、ジ－n－ブチル－ジ－n－ブトキシシラン、ジ－n－ブチル－ジ－sec－ブトキシシラン、ジ－n－ブチル－ジ－tert－ブトキシシラン、ジ－n－ブチル－ジ－フェノキシシラン、ジ－sec－ブチルジメトキシシラン、ジ－sec－ブチルジエトキシシラン、ジ－sec－ブチル－ジ－n－プロポキシシラン、ジ－sec－ブチル－ジ－iso－プロポキシシラン、ジ－sec－ブチル－ジ－n－ブトキシシラン、ジ－sec－ブチル－ジ－sec－ブトキシシラン、ジ－sec－ブチル－ジ－tert－ブトキシシラン、ジ－sec－ブチル－ジ－フェノキシシラン、ジ－tert－ブチルジメトキシシラン、ジ－tert－ブチルジエトキシシラン、ジ－tert－ブチル－ジ－n－プロポキシシラン、ジ－tert－ブチル－ジ－iso－プロポキシシラン、ジ－tert－ブチル－ジ－n－ブトキシシラン、ジ－tert－ブチル－ジ－sec－ブトキシシラン、ジ－tert－ブチル－ジ－tert－ブトキシシラン、ジ－tert－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－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－iso－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－sec－ブトキシシラン、ジフェニル－ジ－tert－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など；

[0031] トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリヨードシラン、トリアセトキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、n－プロピルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、n－ブチルトリクロロシラン、t－ブチルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、フェネチルトリクロロシラン、2－ノルボルニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、エチルトリブロモシラン、n－プロピルトリブロモシラン、イソプロピルトリブロモシラン、n－ブチルトリブロモシラン、t－ブチルトリブロモシラン、シクロヘキシルトリブロモシラン、フェネチルトリブロモシラン、2－ノルボルニルトリブロモシラン、ビニルトリブロモシラン、フェニルトリブロモシラン、メチルトリヨードシラン、エチルトリヨードシラン、n－プロピルトリヨードシラン、イソプロピルトリヨードシラン、n－ブチルトリヨードシラン、t－ブチルトリヨードシラン、シクロヘキシルトリヨードシラン、フェネチルトリヨードシラン、2－ノルボルニルトリヨードシラン、ビニルトリヨードシラン、フェニルトリヨードシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、n－プロピルトリアセトキシシラン、イソプロピルトリアセトキシシラン、n－ブチルトリアセトキシシラン、t－ブチルトリアセトキシシラン、シクロヘキシルトリアセトキシシラン、フェネチルトリアセトキシシラン、2－ノルボルニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジ－n－プロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジ－n－ブチルジクロロシラン、ジ－t－ブチルジクロロシラン、ジシクロヘキシルジクロロシラン、ジフェネチルジクロロシラン、ジ－2－ノルボルニルジクロロシラン、ジビニルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン、ジエチルジブロモシラン、ジ－n－プロピルジブロモシラン、ジイソプロピルジブロモシラン、ジ－n－ブチルジブロモシラン、ジ－t－ブチルジブロモシラン、ジシクロヘキシルジブロモシラン、ジフェネチルジブロモシラン、ジ－2－ノルボルニルジブロモシラン、ジビニルジブロモシラン、ジフェニルジブロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジヨードシラン、ジ－n－プロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジ－n－ブチルジヨードシラン、ジ－t－ブチルジヨードシラン、ジシクロヘキシルジヨードシラン、ジフェネチルジヨードシラン、ジ－2－ノルボルニルジヨードシラン、ジビニルジヨードシラン、ジフェニルジヨードシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジア

セトキシシラン、ジ－n－プロピルジアセトキシシラン、ジイソプロピルジアセトキシシラン、ジ－n－ブチルジアセトキシシラン、ジ－t－ブチルジアセトキシシラン、ジシクロヘキシルジアセトキシシラン、ジフェネチルジアセトキシシラン、ジ－2－ノルボルニルジアセトキシシラン、ジビニルジアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリ－n－プロピルクロロシラン、トリイソプロピルクロロシラン、トリ－n－ブチルクロロシラン、トリ－t－ブチルクロロシラン、トリシクロヘキシルクロロシラン、トリフェネチルクロロシラン、トリ－2－ノルボルニルクロロシラン、トリビニルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、トリメチルブロモシラン、トリエチルブロモシラン、トリ－n－プロピルブロモシラン、トリイソプロピルブロモシラン、トリ－n－ブチルブロモシラン、トリ－t－ブチルブロモシラン、トリシクロヘキシルブロモシラン、トリフェネチルブロモシラン、トリ－2－ノルボルニルブロモシラン、トリビニルブロモシラン、トリフェニルブロモシラン、トリメチルヨードシラン、トリエチルヨードシラン、トリ－n－プロピルヨードシラン、トリイソプロピルヨードシラン、トリ－n－ブチルヨードシラン、トリ－t－ブチルヨードシラン、トリシクロヘキシルヨードシラン、トリフェネチルヨードシラン、トリ－2－ノルボルニルヨードシラン、トリビニルヨードシラン、トリフェニルヨードシラン、トリメチルアセトキシシラン、トリエチルアセトキシシラン、トリ－n－プロピルアセトキシシラン、トリイソプロピルアセトキシシラン、トリ－n－ブチルアセトキシシラン、トリ－t－ブチルアセトキシシラン、トリシクロヘキシルアセトキシシラン、トリフェネチルアセトキシシラン、トリ－2－ノルボルニルアセトキシシラン、トリビニルアセトキシシラン、トリフェニルアセトキシシランなどのケイ素化合物を挙げることができる。これらの化合物は1種単独でも使用できるし、2種以上を混合して使用することもできる。

[0032] 化合物1としては、好ましくは、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－iso－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などである。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。

[0033] 1．2．一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」ともいう)

一般式(2)において、R^1, R^2で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)で表される化合物においてRとして例示した有機基と同じものを挙げることができる。

一般式(2)のうち、R^3が酸素原子の化合物としては、ヘキサクロロジシロキサン、ヘキサブロモジシロキサン、ヘキサヨードシジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタメトキシ－3－メチルジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタエトキシ－3－メチルジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタフェノキシ－3－メチルジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタメトキシ－3－エチルジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタエトキシ－3－エチルジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタフェノキシ－3－エチルジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタメトキシ－3－フェニルジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタエトキシ－3－フェニルジシロキサン、1，1，1，3，3－ペンタフェノキシ－3－フェニルジシロキサン、1，1，3，3－テトラメトキシ－1，3－ジメチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラエトキシ－1，3－ジメチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラフェノキシ－1，3－ジメチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラメトキシ－1，3－ジエチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラエトキシ－1，3－ジエチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラフェノキシ－1，3－ジエチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラメトキシ－1，3－ジフェニルジシロキサン、1，1，3，3－テトラエトキシ－1，3－ジフェニルジシロキサン、1，1，3，3－テトラフェノキシ－1，3－ジフェニルジシロキサン、1，1，3－トリメトキシ－1，3，3－トリメチルジシロキサン、1，1，3－トリエトキシ－1，3，3－トリメチルジシロキサン、1，1，3－トリフェノキシ－1，3，3－トリメチルジシロキサン、1，1，3－トリメトキシ－1，3，3－トリエチルジシロキサン、1，1，3－トリエトキシ－1，3，3－トリエチルジシロキサン、1，1，3－トリフェノキシ－1，3，3－トリエチルジシロキサン、1，1，3－トリメトキシ－1，3，3－トリフェニルジシロキサン、1，1，3－トリエトキシ－1，3，3－トリフェニルジシロキサン、1，1，3－トリフェノキシ－1，3，3－トリフェニルジシロキサン、1，3－ジメトキシ－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3－ジエトキシ－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3－ジフェノキシ－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3－ジメトキシ－1，1，3，3－テトラエチルジシロキサン、1，3－ジエトキシ

－1，1，3，3－テトラエチルジシロキサン、1，3－ジフェノキシ－1，1，3，3－テトラエチルジシロキサン、1，3－ジメトキシ－1，1，3，3－テトラフェニルジシロキサン、1，3－ジエトキシ－1，1，3，3－テトラフェニルジシロキサン、1，3－ジフェノキシ－1，1，3，3－テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

[0034] これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1，1，3，3－テトラメトキシ－1，3－ジメチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラエトキシ－1，3－ジメチルジシロキサン、1，1，3，3－テトラメトキシ－1，3－ジフェニルジシロキサン、1，3－ジメトキシ－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3－ジエトキシ－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3－ジメトキシ－1，1，3，3－テトラフェニルジシロキサン、1，3－ジエトキシ－1，1，3，3－テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

[0035] また、一般式(2)において、dが0の化合物としては、ヘキサクロロジシラン、ヘキサブロモジシラン、ヘキサヨードシジシラン、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－テトラエトキシ－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－1，2，2－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、1，2－ジフェノキシ－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。

[0036] 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。

[0037] さらに、一般式(2)において、R^3が－$(CH_2)_e$－で表される基の化合物としては、ビス(トリクロロシリル)メタン、ビス(トリブロモシリル)メタン、ビス(トリヨードシリル)メタン、ビス(トリクロロシリル)エタン、ビス(トリブロモシリル)エタン、ビス(トリヨードシリル)エタン、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－i－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－t－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－i－プロポキシシリル)エタン、1，2－ビス(トリ－n－1、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、1，2、2－ビス(トリ－t－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－i－プロポキシメチルシリル)－1－(トリ－i－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－t－ブトキシメチルシリル)－1－(トリ－t－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－i－プロポキシメチルシリル)－2－(トリ－i－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－t－ブトキシメチルシリル)－2－(トリ－t－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－i－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－t－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－i－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、1，2－ビス(ジ－sec－ブトキシメチルシリル)エタン、1，2－ビス(ジ－t－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－i－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－t－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－i－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－t－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－i－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－t－ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げることができる。

[0038] 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。

[0039] 化合物1，2としては、1種もしくは2種以上を用いることができる。

[0040] 2．環状シランモノマー

環状シランモノマーとしては、前記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーであることができる。

[0041] 2．1．一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物3」ともいう)

化合物3としては、1，1－ジメチル－シラシクロブタン、1，1－ジクロロ－シラシクロブタン、1，1－ジブロモ－シラシクロブタン、1，1－ジヨード－シラシクロブタン、1，1－ジアセトキシ－シラシクロブタン、1，1－ジメトキシ－シラシクロブタン、1，1－ジエトキシ－シラシクロブタン、1，1－ジイソプロポキシ－シラシクロブタン、1，1－ジジメチル－シラシクロペンタン、1，1－ジメトキシ－シラシクロペンタン、1，1－ジエトキシ－シラシクロペンタン、1，1－ジイソプロポキシ－シラシクロペンタン、1，1，3，3－テトラメチル－1，3－ジシラシクロブタン、1，1，3，3－テトラクロロ－1，3－ジシラシクロブタン、1，1，3，3－テトラブロモ－1，3－ジシラシクロブタン、1，1，3，3－テトラヨード－1，3－ジシラシクロブタン、1，1，3，3－テトラアセトキシ－1，3－ジシラシクロブタン、1，1，3，3－テトラメトキシ－1，3－ジシラシクロブタン、1，1，3，3－テトラ

エトキシ－1，3－ジシラシクロブタン、1，1，3，3－テトライソプロポキシ－1，3－ジシラシクロブタン、1，3－ジメチル－1，3－ジクロロ－1，3－ジシラシクロブタン、1，3－ジメチル－1，3－ジブロモ－1，3－ジシラシクロブタン、1，3－ジメチル－1，3－ジヨード－1，3－ジシラシクロブタン、1，3－ジメチル－1，3－ジアセトキシ－1，3－ジシラシクロブタン、1，3－ジメチル－1，3－ジメトキシ－1，3－ジシラシクロブタン、1，3－ジメチル－1，3－ジエトキシ－1，3－ジシラシクロブタン、1，3－ジメチル－1，3－ジイソプロポキシ－1，3－ジシラシクロブタン、1，1，3，3，5，5－ヘキサメチル－1，3，5－トリシラシクロヘキサン、1，1，3，3，5，5－ヘキサクロロ－1，3，5－トリシラシクロヘキサン、1，1，3，3，5，5－ヘキサブロモ－1，3，5－トリシラシクロヘキサン、1，1，3，3，5，5－ヘキサヨード－1，3，5－トリシラシクロヘキサン、1，1，3，3，5，5－ヘキサアセトキシ－1，3，5－トリシラシクロヘキサン、1，1，3，3，5，5－ヘキサメトキシ－1，3，5－トリシラシクロヘキサン、1，1，3，3，5，5－ヘキサエトキシ－1，3，5－トリシラシクロヘキサン、1，1，3，3，5，5－ヘキサエトキシ－1，3，5－トリシラシクロヘキサン、1，1，3，3，5，5－ヘキサイソプロポキシ－1，3，5－トリシラシクロヘキサンなどを挙げることができる。これらの環状シランモノマーは、1種もしくは2種以上を用いることができる。

[0042] 3．ポリマーの製造方法

本発明のポリマーは、例えば、化合物1，2の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物と、化合物3の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを、有機溶媒中で混合し、加熱することにより、化合物1～3が加水分解，縮合して得られる。

[0043] 化合物1，2の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物と、化合物3の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを混合、加熱する際に、化合物1，2の1モル当たり0．5モルを越え150モル以下の水を用いることが好ましく、0．5モルを越え130モル以下の水を加えることが特に好ましい。

[0044] 本発明のポリマーを製造するに際しては、化合物1，2の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物と、化合物3の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを加水分解，縮合させる際に、特定の触媒を用いることができる。触媒としては、塩基性触媒、金属キレート触媒、酸触媒の群から選ばれる少なくとも1種を使用する

ことができる。

[0045] 3．1．塩基性触媒

本発明の一実施形態に係るポリマーの製造において、(C)塩基性触媒の存在下で(A)成分および(B)成分を共縮合することにより、得られるポリマーの分子構造に存在する分子鎖の分岐度を高くすることができ、かつ、その分子量をより大きくすることができる。これにより、上述した構造を有するポリマーを得ることができる。

[0046] 塩基性触媒としては、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、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、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

。

[0047] 塩基性触媒としては、特に、下記一般式(4)で表される含窒素化合物(以下、「化合物4」ともいう。)であることが好ましい。

$(X1X2X3X4N)_f Y$ ・・・・・(4)

前記一般式(4)において、X1, X2, X3, X4は同一または異なり、それぞれ水素原子、炭素数1～20のアルキル基(好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基など)、ヒドロキシアルキル基(好ましくはヒドロキシエチル基など)、アリール基(好ましくはフェニル基など)、アリールアルキル基(好ましくはフェニルメチル基など)を示し、Yはハロゲン原子(好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、1～4価のアニオン性基(好ましくはヒドロキシ基など)を示し、fは1～4の整数を示す。

[0048] 化合物4の具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ－n－プロピルアンモニウム、水酸化テトラ－iso－プロピルアンモニウム、水酸化テトラ－n－ブチルアンモニウム、水酸化テトラ－iso－ブチルアンモニウム、水酸化テトラ－tert－ブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウム、水酸化テトラヘキシルアンモニウム、水酸化テトラヘプチルアンモニウム、水酸化テトラオクチルアンモニウム、水酸化テトラノニルアンモニウム、水酸化テトラデシルアンモニウム、水酸化テトラウンデシルアンモニウム、水酸化テトラドデシルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭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－n－プロピルアンモニウム、塩化テトラ－n－プロピルアンモニウム、臭化テトラ－n－ブチルアンモニウム、塩化テトラ－n－ブチルアンモニウム、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、臭化－n－ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、水酸化－n－オクタデシルトリメチルアンモニウム、臭化－n－オクタデシルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化トリデシルメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムハイドロジェンサルフェート、臭化トリブチルメチルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリラウリルメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、臭化ベンジルトリエチルアンモニウム、臭化ベンジルトリブチルアンモニウム、臭化フェニルトリメチルアンモニウム、コリン等を好ましい例として挙げることができる。これらのうち特

に好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ－ｎ－プロピルアンモニウム、水酸化テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭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－ｎ－プロピルアンモニウム、塩化テトラ－ｎ－プロピルアンモニウムである。化合物4は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0049] 3．2．金属キレート触媒

金属キレート触媒としては、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)チタンなどのチタンキレート化合物;

[0050] 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－ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ－sec－ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ－t－ブトキシ・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－ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウ

ム、ジ－sec－ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ－t－ブトキシ・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－ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ－sec－ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ－t－ブトキシ・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)ジルコニウムなど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)アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物;

などを挙げることができ、好ましくはチタンまたはアルミニウムのキレート化合物、特に好ましくはチタンのキレート化合物を挙げることができる。これらの金属キレート触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

[0051] 3. 3. 酸触媒媒

酸触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などの無機酸;

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の有機酸を挙げることができ、有機カルボン酸をより好ましい例として挙げることができる。これらの酸触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0052] 前記触媒は、単独であるいは2種以上を同時に使用してもよい。また、前記触媒の使用量は、化合物1，2中の加水分解性基X，Y，Zで表される基および化合物3の置換基R^4、R^5、R^6、R^7中の加水分解性基の総量1モルに対して、通常、0．00001～10モル、好ましくは0．00005～5モルである。触媒の使用量が前記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。また、本発明において、化合物1，2を加水分解するときの温度は、通常0～100℃、好ましくは15～80℃である。

本発明において、環状シランモノマー（化合物3）に対する化合物1，2の使用量は、環状シランモノマー100重量部に対して化合物1，2の総量成分が10～4000重量部、より好ましくは1000～3000重量部である。使用量がこの範囲であると、塗布膜の機械的強度の向上が効果的に発現する。

[0053] 4．ポリマー膜形成組成物

本発明のポリマー膜形成用組成物（以下、「膜形成用組成物」という）には、本発明のポリマーに加え、さらにβ－ジケトン、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤などの成分を添加してもよい。本発明のポリマー膜形成用組成物は例えば、絶縁膜形成用組成物として用いることができる。

[0054] β－ジケトンとしては、アセチルアセトン、2，4－ヘキサンジオン、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－ヘキサンジオン、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を挙げることができ、より好ましくはアセチルアセトン、2，4－ヘキサンジオン、2，4－ヘプタンジオン、3，5－ヘプタンジオンである。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。

[0055] コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30nm、好ましくは10～20nm、固形分濃度が10～40重量％程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業（株）製、オスカルなどが挙げられる。

[0056] コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200;川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。

[0057] 有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド, ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げることができる。

[0058] ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。

[0059] 具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエテテチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

[0060] ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

[0061] －(X')j－(Y')k－

－(X')j－(Y')k－(X')1－

(式中、X'は－CH_2CH_2O－で表される基を、Y'は－$CH_2CH(CH_3)O$－で表される基を示し、jは1～90、kは10～99、lは0～90の数を示す。)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。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。

[0062] 界面活性剤としては、例えば、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。

[0063] フッ素系界面活性剤としては、例えば1，1，2，2－テトラフロロオクチル(1，1，2，2－テトラフロロプロピル)エーテル、1，1，2，2－テトラフロ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－テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1，1，2，2，3，3－ヘキサフロロペンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1，1，2，2－テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1，1，2，2，3，3－ヘキサフロロペンチル)エーテル、パーフロ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－デカフロロドデカン、1，1，2，2，3，3－ヘキサフロロデカン、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ルアンモニウム塩、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等の末端、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。

[0064] 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AG7

10、サーフロンS－382、同SB－101、同SB－102、同SB－103、同SB－104、同SB－105、同SB－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、前記メガファックF172，BM－1000，BM－1100，NBX－15が特に好ましい。

[0065] シリコー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・シリコーン（株）製などを用いることが出来る。これらの中でも、前記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。

[0066] 界面活性剤の使用量は、本発明のポリマー（完全加水分解縮合物）に対して通常0．0001～10重量部である。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。

[0067] シランカップリング剤としては、例えば3－グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3－アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、3－アミノプロピルトリエトキシシラン、2－アミノプロピルトリメトキシシラン、2－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N－エトキシカルボニル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－エトキシカルボニル－3－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N－トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10－トリメトキシシリル－1，4，7－トリアザデカン、10－トリエトキシシリル－1，4，7－トリアザデカン、9－トリメトキシシリル－3，6－ジアザノニルアセテート、9－トリエトキシシリル－3，6－ジアザノニルアセテート、N－ベンジル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－ベンジル－3－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－フェニル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－フェニル－3－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－ビス（オキシエチレン）－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－ビス（オキシエチレン）－3－アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

[0068] ラジカル発生剤としては、例えばイソブチリルパーオキサイド、α、α'－ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ－nプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1，1,3,3－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4－t－ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1－シクロヘキシル－1－メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ－2－エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2－エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、t－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3－メチル－3－メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、t－ブチルパーオキシネオデカノエート、2,4－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t－ヘキシルパーオキシピバレート、t－ブチルパーオキシピバレート、3,5,5－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1,1,3,3－テトラメチルブチルパーオキシ2－エチルヘキサノエート、スクシニックパーオキサイド、2,5－ジメチル－2,5－ジ(2－エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1－シクロヘキシル－1－メチルエチルパーオキシ2－エチルヘキサノエート、t－ヘキシルパーオキシ2－エチルヘキサノエート、t－ブチルパーオキシ2－エチルヘキサノエート、m－トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t－ブチルパーオキシイソブチレート、ジ－t－ブチルパーオキシ－2－メチルシクロヘキサン、1，1－ビス(t－ヘキシルパーオキシ)－3,3,5－トリメチルシクロヘキサン、1，1－ビス(t－ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1－ビス(t－ブチルパーオキシ)－3,3,5－トリメチルシクロヘキサン、1,1－ビス(t－ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2－ビス(4，4－ジ－t－ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1，1－ビス(t－ブチルパーオキシ)シクロデカン、t－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t－ブチルパーオキシマレイン酸、t－ブチルパーオキシ－3,3,5－トリメチルヘキサノエート、t－ブチルパーオキシラウレート、2,5－ジメチル－2,5－ジ(m－トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t－ブチルパーオキシ2－エチルヘキシルモノカーボネート、t－ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5－ジメチル－2,5－ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t－ブチルパーオキシ

アセテート、2,2－ビス(t－ブチルパーオキシ)ブタン、t－ブチルパーオキシベンゾエート、n－ブチル－4,4－ビス(t－ブチルパーオキシ)バレレート、ジ－t－ブチルパーオキシイソフタレート、α、α'－ビス(t－ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5－ジメチル－2,5－ジ(t－ブチルパーオキシ)ヘキサン、t－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－t－ブチルパーオキサイド、p－メンタンヒドロパーオキサイド、2,5－ジメチル－2,5－ジ(t－ブチルパーオキシ)ヘキシン－3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、t－ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1,1,3,3－テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t－ヘキシルヒドロパーオキサイド、t－ブチルヒドロパーオキサイド、2,3－ジメチル－2,3－ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、ポリマー(完全加水分解縮合物)100重量部に対し、0.1～10重量部が好ましい。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。

[0069] 本発明の膜形成用組成物では、ポリマー(加水分解縮合物)および必要に応じて用いられる上記添加剤を溶媒に溶解あるいは分散してなる。

[0070] この際使用できる溶媒としては、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。

[0071] 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;

[0072] 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。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。

[0073] 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、トリメチルノナノン、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、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2，4－ヘキサンジオン、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－ヘキサンジオン、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β－ジケトン類などが挙げられる。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。

[0074] 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。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。

[0075] 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。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。

[0076] 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－メチルモルホロン、N－メチルピロール、N－エチルピロール、N－メチル－Δ_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（1Ｈ）－ピリミジノンなどを挙げることができる。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。

[0077] このようにして得られる本発明の膜形成組成物の全固形分濃度は、好ましくは、２～30重量％であり、使用目的に応じて適宜調整される。膜形成組成物の全固形分濃度が2～30重量％であると、塗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、濃縮および前記有機溶剤による希釈によって行われる。

[0078] ５．ポリマー膜

本発明のポリマー膜は、上記膜形成用組成物を塗布して塗膜を形成した後、塗膜を加熱および／または高エネルギー線照射するによって得られる。

本発明の膜形成組成物を、シリコンウエハ、SiO_2ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

[0079] この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0．05～2．５μｍ、2回塗りでは厚さ0．１～５．０μｍの塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは通常80～600℃、好ましくは30～450℃、より好ましくは60～430℃の温度で、通常5～240分程度、加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の塗膜を形成することができる。

[0080] この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

[0081] また、前記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。

[0082] 本発明では、膜形成用組成物を基板に塗布し、高エネルギー線照射下で通常25～500℃、好ましくは30～450℃、より好ましくは60～430℃に加熱することができる

。

[0083] 高エネルギー線としては、電子線、紫外線およびX線から選ばれる少なくとも1種の高エネルギー線であることができる。以下に、一例として電子線を使用した場合の照射条件を記す。

[0084] ここで、電子線を照射する場合のエネルギー(加速電圧)は0．1～50keV、好ましくは1～30keV、電子線照射量は1～1000μC／cm^2、好ましくは10～500μC／cm^2である。また、加速電圧が、0．1～50keVであると電子線が膜を透過して下部の半導体素子へダメージを与えることがなく、塗膜内部にまで電子線を十分に進入させる事ができる。さらに、電子線照射量が1～1000μC／cm^2であると、塗膜全体を反応させ、かつ塗膜へのダメージも少なくなる。電子線照射時の基板温度は、通常25～500℃、好ましくは30～450℃である。塗膜の電子線照射に先立ち基板を250～500℃に熱した状態で本発明の塗膜を予め熱硬化させた後、電子線を照射する事もできる。この方法によると、電子線照射量の不均一性に依存する膜厚ムラを低減することが可能であり有効である。電子線照射は酸素濃度が10，000ppm以下、好ましくは1，000ppmの雰囲気下で行うことが好ましい。また、電子線照射は、不活性ガス雰囲気下で行うこともできる。ここで、使用される不活性ガスとはN_2、He、Ar、KrおよびXe、好ましくはHeおよびArなどを挙げることができる。電子線照射を不活性ガス雰囲気下で行うことにより膜が酸化されにくくなり、得られる塗膜の低誘電率を維持する事ができる。電子線照射は、減圧雰囲気で行っても良く、その減圧度は、通常1000mTorr以下、好ましくは1～200mTorrの範囲である。また、電子線硬化に要する時間は、該して1分から5分ほどであり、熱硬化の場合に要する15分～2時間に比べて著しく短くてすみ、電子線照射はウエハーの枚葉処理に適しているといえる。

[0085] このようにして得られる本発明のシリカ系のポリマー膜は、膜密度が、通常、0．35～1．2g／cm^3、好ましくは0．4～1．1g／cm^3、さらに好ましくは0．5～1．0g／cm^3である。膜密度が0．35g／cm^3未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1．2g／cm^3を超えると低比誘電率が得られない。さらに、本発明のポリマー膜の比誘電率は、通常、3．2～1．2、好ましくは3．0～1．5、さらに好ましくは2．7～1．8である。

。

[0086] 本発明によって得られたポリマー膜は、膜構造中にケイ素－炭素結合を多く有するという特徴を有する。また、本発明によって得られたポリマーは、加水分解性基含有シラン化合物および／またはその加水分解縮合物と、環状シランモノマーとを共存させた状態で加水分解・縮合することにより、ポリシロキサンとポリカルボシランとが複合化されたポリマーである。このポリマーは、共縮合物であるので、ポリシロキサンとポリカルボシランとをブレンドした場合のように、膜中に相分離を発生することがなく、均質な膜を得ることができる。このポリマーを含有する膜形成用組成物を用いることにより、比誘電率が小さく、機械的強度、CMP耐性ならびに薬液耐性に優れたポリマー膜を得ることができる。

[0087] 本発明のポリマー膜は、低比誘電率でかつ機械的強度、CMP耐性ならびに薬液耐性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D－RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、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膜などの用途に有用である。

[0088] 6．実施例

以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。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。

[0089] 6．1．評価方法

各種の評価は、次のようにして行なった。

[0090] 6．1．1．ポリマーの重量平均分子量（Mw）

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。

[0091] 試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、ポリマー（共縮合物）1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

[0092] 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。

[0093] 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）

カラム:昭和電工(株)製のSHODEX A－80M(長さ50cm)

測定温度:40℃

流速:1cc／分

[0094] 6．1．2．比誘電率

得られたポリマー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。該サンプルを周波数100kHz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法により室温における当該ポリマー膜の比誘電率を測定した。

[0095] 6．1．3．機械的強度(弾性率・硬度)

MTS社製超微少硬度計(Nanoindentator XP)にバーコビッチ型圧子を取り付け、得られたポリマー膜のユニバーサル硬度を求めた。また、ポリマー膜の弾性率は連続剛性測定法により測定した。

[0096] 6．1．4．CMP耐性

得られたポリマー膜を以下の条件で研磨した。

[0097] スラリー:シリカ－過酸化水素系

研磨圧力:280g／cm^2

研磨時間:120秒

CMP後の膜の外観を35万ルクスの光源で観察し、以下の基準で評価した。

[0098] A:変化無し。

[0099] B:膜に傷や剥がれが確認される。

[0100] 6．1．5．薬液耐性

ポリマー膜が形成された8インチウエハーを、室温で0．2%の希フッ酸水溶液中に1分間浸漬し、ポリマー膜の浸漬前後の膜厚変化を観察した。下記に定義する残膜率が99%以上であれば、薬液耐性が良好である(表1における「A」)と判断し、上記残膜率が99%未満である場合、薬液耐性が良好でない(表1における「B」)と判断した。

[0101] 残膜率(%)＝(浸漬後の膜の膜厚)÷(浸漬前の膜の膜厚)×100

6．2．実施例，比較例

[0102] 6. 2. 1. 実施例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン55g、1，3－ジメチル－1，3－ジエトキシ－1，3－ジシラシクロブタン36g、およびテトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドの20％水溶液16gを、メタノール500gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55℃に安定させた。次に、イオン交換水44gとプロピレングリコールモノエチルエーテル500gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。

[0103] その後、55℃で4時間反応させたのち、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22gを添加し、さらに30分間反応させ、溶液を室温まで冷却した。50℃で溶液からメタノールと水とを含む溶液をエバポレーションで除去し、溶液（H－1）を得た。このようにして得られた本発明の縮合物の重量平均分子量は、52，000であった。

[0104] 6. 2. 2. 比較例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン40g、テトラメトキシシラン18g、1，3－ジメチル－1，3－ジエトキシ－1，3－ジシラシクロブタン36g、およびテトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイドの20％水溶液17gを、メタノール500gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55℃に安定させた。次に、イオン交換水47gとプロピレングリコールモノエチルエーテル500gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。

[0105] その後、55℃で4時間反応させたのち、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24gを添加し、さらに30分間反応させ、溶液を室温まで冷却した。50℃で溶液からメタノールと水とを含む溶液をエバポレーションで除去し、溶液（H－2）を得た。このようにして得られた本発明の縮合物の重量平均分子量は、61，000であった。

[0106] 6. 2. 3. 実施例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン71g、1，1，3，3－テトラメトキシ－1，3－ジシラシクロブタン27g、およびテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの20％水溶液21gを、メタノール500gに溶解させたのち、スリーワンモーターで

攪拌させ、溶液温度を55℃に安定させた。次に、イオン交換水58gとプロピレングリコールモノエチルエーテル500gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。

[0107] その後、55℃で4時間反応させたのち、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29gを添加し、さらに30分間反応させ、溶液を室温まで冷却した。50℃で溶液からメタノールと水とを含む溶液をエバポレーションで除去し、溶液(H－3)を得た。このようにして得られた本発明の縮合物の重量平均分子量は、74，000であった。

[0108] 6．2．4．比較例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン46g、テトラメトキシシラン31g、1，1，3，3－テトラメトキシ－1，3－ジシラシクロブタン28g、およびテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの20%水溶液24gを、メタノール500gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55℃に安定させた。次に、イオン交換水65gとプロピレングリコールモノエチルエーテル500gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。

[0109] その後、55℃で4時間反応させたのち、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32gを添加し、さらに30分間反応させ、溶液を室温まで冷却した。50℃で溶液からメタノールと水とを含む溶液をエバポレーションで除去し、溶液(H－4)を得た。このようにして得られた本発明の縮合物の重量平均分子量は、82，000であった。

[0110] 6．2．5．実施例3

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン58gと、1，1，3，3，5，5－ヘキサクロロ－1，3，5－トリシラシクロヘキサン41gならびにイオン交換水56gとを、プロピレングリコールモノエチルエーテル5000gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55℃に安定させた。その後、55℃で4時間反応させたのち、溶液を室温まで冷却した。50℃で溶液からメタノールと水とを含む溶液をエバポレーションで除去し、溶液(H－5)を得た。このようにして得られた本発明の縮合物の重量平均分子量は、5，300であった。

[0111] 6．2．6．比較例3

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン42gと、テトラメトキシシラン19g、1，1，3，3，　5，5－ヘキサクロロ－1，3，5－トリシラシクロヘキサン42gならびにイオン交換水61gとを、プロピレングリコールモノエチルエーテル5000gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55℃に安定させた。その後、55℃で4時間反応させたのち、溶液を室温まで冷却した。50℃で溶液からメタノールと水とを含む溶液をエバポレーションで除去し、溶液（H－6）を得た。このようにして得られた本発明の縮合物の重量平均分子量は、6，800であった。

[0112] 6．2．7．実施例4－6、比較例4－6

実施例1－3、ならびに比較例1－3で得られた溶液H－1、H－2、H－3、H－4、H－5、H－6を0．2μm径のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過を行い、本発明の膜形成用組成物を得た。

[0113] 得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布したのち、ホットプレート上で90℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気ホットプレートで60分基板を焼成した。焼成後に得られたポリマー膜（以下、「シリカ系膜」という）を、前記評価方法のとおり評価した。評価結果を表1に示す。

[0114] [表1]

	反応液	塗膜処理条件	膜厚［μm］	比誘電率	弾性率［GPa］	硬度［GPa］	CMP耐性	薬液耐性	
								1分	3分
実施例4	H－1	加熱焼成	0．50	2．34	5．3	0．6	A	A	A
実施例5	H－3	加熱焼成	0．50	2．52	6．3	0．7	A	A	A
実施例6	H－5	加熱焼成	0．50	2．73	8．7	1．1	A	A	A
比較例4	H－2	加熱焼成	0．50	2．41	5．9	0．7	A	A	B
比較例5	H－4	加熱焼成	0．50	2．56	7．1	0．8	A	A	B
比較例6	H－6	加熱焼成	0．50	2．81	9．1	1．2	A	A	B

[0115] 6．3．評価結果

実施例4～6から明らかであるが、本発明のポリマー膜形成用組成物を用いて作成した絶縁膜は、比較例4～6と比べて誘電率が低く、薬液耐性が高いことがわかった。

[0116] 以上の実施例からも明らかであるように、本発明のポリマーの製造方法を用いてポ

リマーを形成し、該ポリマーを含むポリマー膜形成用組成物を用いることにより、比誘電率が低く、機械的強度、CMP耐性、および薬液耐性に優れたシリカ系絶縁膜の形成が可能である。したがって、本発明のシリカ系膜は、機械的強度、CMP耐性、および薬液耐性に優れ、比誘電率が低いため、半導体装置の層間絶縁膜などとして好適に用いることができる。

請求の範囲

[1] (A)下記一般式(1)および(2)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解性基含有シラン化合物と、(B)下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを共縮合することによって得られたポリマーと、有機溶剤と、を含有する、ポリマー膜形成用組成物。

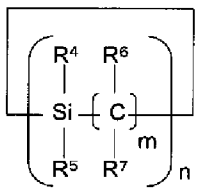
R_aSiX_{4-a} ・・・・(1)

(式中、Rは水素原子, フッ素原子または1価の有機基、Xはアルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン元素、aは1～3の整数を示す。)

$R^1_bY_{3-b}Si-(R^3)_d-SiZ_{3-c}R^2_c$ ・・・(2)

〔式中、R^1およびR^2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、0～3の整数を示し、R^3は酸素原子, フェニレン基または$-(CH_2)_e-$で表される基(ここで、eは1～6の整数である)、YおよびZは同一または異なり、アルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン元素、dは0または1を示す。〕

[化1]



・・・・・(3)

(式中、R^4～R^7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, アシロキシ基、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または1価の炭化水素基、mは1～6の整数、nは1～10の整数を示す。)

[2] (A)下記一般式(1)および(2)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解性基含有シラン化合物と、(B)下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の環状シランモノマーとを、有機溶媒存在下で混合し、加熱することを含む、ポリマーの製造方法。

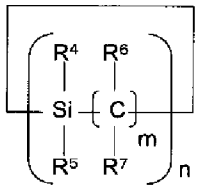
R_aSiX_{4-a} ・・・・(1)

(式中、Rは水素原子, フッ素原子または1価の有機基、Xはアルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン元素、aは1～3の整数を示す。)

$R^1_bY_{3-b}Si-(R^3)_d-SiZ_{3-c}R^2_c$ ・・・(2)

〔式中、R^1およびR^2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、0～3の整数を示し、R^3は酸素原子，フェニレン基または$-(CH_2)_e-$で表される基(ここで、eは1～6の整数である)、YおよびZは同一または異なり、アルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン元素、dは0または1を示す。〕

[化2]



・・・・・(3)

(式中、R^4～R^7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，アシロキシ基、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または1価の炭化水素基、mは1～6の整数、nは1～10の整数を示す。)

[3] 請求項2に記載の製造方法によって得られるポリマー。

[4] 請求項3に記載のポリマー膜形成用組成物を基板に塗布し、30～450℃に加熱することを含む、ポリマー膜の形成方法。

[5] 請求項3に記載のポリマー膜形成用組成物を基板に塗布し、高エネルギー線照射下で30～450℃に加熱することを含む、ポリマー膜の形成方法。

[6] 請求項5において、

前記高エネルギー線は、電子線、紫外線、X線から選ばれる少なくとも1種の高エネルギー線である、ポリマー膜の形成方法。

[7] 請求項4～6のいずれかに記載の形成方法により得られる、シリカ系のポリマー膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/056597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/48(2006.01)i, *B05D7/24*(2006.01)i, *C09D5/25*(2006.01)i, *C09D183/04*(2006.01)i, *C09D183/14*(2006.01)i, *C09D183/16*(2006.01)i, *H01L21/312*(2006.01)i, *C08K5/00*(2006.01)n, *C08L83/14*(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G77/48, B05D7/24, C09D5/25, C09D183/04, C09D183/14, C09D183/16, H01L21/312, C08K5/00, C08L83/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-200571 A (JSR Corp.), 28 July, 2005 (28.07.05), Claims; Par. Nos. [0039] to [0040], [0072] to [0078], [0081] to [0082] (Family: none)	1-7
A	JP 2005-350653 A (JSR Corp.), 22 December, 2005 (22.12.05), Claims; Par. Nos. [0037] to [0039] & WO 2005/068540 A1 & EP 1705208 A1	1-7
A	WO 2005/068538 A1 (JSR Corp.), 28 July, 2005 (28.07.05), Claims & EP 1705206 A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 April, 2007 (17.04.07)	01 May, 2007 (01.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５６５９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G77/48(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/25(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/14(2006.01)i, C09D183/16(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)n, C08L83/14(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G77/48, B05D7/24, C09D5/25, C09D183/04, C09D183/14, C09D183/16, H01L21/312, C08K5/00, C08L83/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＣＡ，ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ ２００５－２００５７１ Ａ（ＪＳＲ株式会社）２００５．０７．２８，特許請求の範囲，【００３９】～【００４０】，【００７２】～【００７８】，【００８１】～【００８２】（ファミリーなし）	１－７
Ａ	ＪＰ ２００５－３５０６５３ Ａ（ＪＳＲ株式会社）２００５．１２．２２，特許請求の範囲，【００３７】～【００３９】&WO ２００５／０６８５４０ Ａ１&ＥＰ １７０５２０８ Ａ１	１－７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １７．０４．２００７	国際調査報告の発送日 ０１．０５．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　９２７２ 天野　宏樹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＷＯ ２００５／０６８５３８ Ａ１（ＪＳＲ株式会社）２００５．０７．２８，特許請求の範囲＆ＥＰ １７０５２０６ Ａ１	１－７