

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/068539 A1

(51) 国際特許分類: C08G 77/48, 77/42, C08L 83/14, C09D 183/14, H01L 21/312, H01B 3/46

(74) 代理人: 大淵 美千栄, 外(OFUCHI, Michie et al.); 〒1670051 東京都杉並区荻窪 5 丁目 2 番 1 3 号 荻窪 TMビル 2 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000373

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 14 日 (14.01.2005)

(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2004-009205 2004 年 1 月 16 日 (16.01.2004) 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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(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 1 0 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 1 0 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 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 黒澤 孝彦 (KUROSAWA, Takahiko) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地 5 丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 塩田 淳 (SHIOTA, Atsushi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地 5 丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).

(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, MC, 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 INSULATING FILM, METHOD FOR PRODUCING INSULATING FILM, AND INSULATING FILM

(54) 発明の名称: ポリマーの製造方法、ポリマー、絶縁膜形成用組成物、絶縁膜の製造方法、および絶縁膜

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a polymer including hydrolysis-condensation of a silane monomer (B) containing a hydrolyzable group in the presence of one or more polycarbosilanes (A) wherein at least one of the polycarbosilanes (A) is a polycarbosilane (I) as defined below. A polycarbosilane (I) is obtained by reacting a compound represented by the general formula (1) below in the presence of at least one of an alkali metal and an alkaline earth metal, and has a weight average molecular weight of not less than 500. $R^1_m Y_{3-m} Si CR^2_n X_{3-n}$ (1) (In the formula, R^1 and R^2 may be the same or different and respectively represent a monovalent organic group or a hydrogen atom; X represents a halogen atom; Y represents a halogen atom or an alkoxy group; k represents an integer of 0-3; and m and n may be the same or different and respectively represent an integer of 0-2.)

(57) 要約: 本発明のポリマーの製造方法は、1 種以上の (A) ポリカルボシランの存在下、(B) 加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含み、前記 (A) ポリカルボシランのうち少なくとも 1 種が、以下のポリカルボシラン (I) である。 (I) 下記一般式 (1) で表される化合物をアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の存在下に反応させて得られる、重量平均分子量 500 以上のポリカルボシラン (I): $R^1_m Y_{3-m} Si CR^2_n X_{3-n}$ (1) (式中、 R^1 , R^2 は同一または異なり、それぞれ 1 価の有機基または水素原子を示し、X はハロゲン原子を示し、Y はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、k は 0 ~ 3 の整数を示し、m および n は同一または異なり、0 ~ 2 の整数を示す。)

WO 2005/068539 A1

明 細 書

ポリマーの製造方法、ポリマー、絶縁膜形成用組成物、絶縁膜の製造方法、および絶縁膜

技術分野

[0001] 本発明は、ポリマーの製造方法、ポリマー、絶縁膜形成用組成物、絶縁膜の製造方法、および絶縁膜に関する。

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、機械的強度および密着性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

[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。

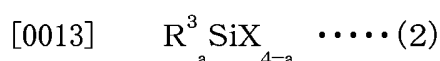
- [0005] また、有機金属シラン化合物からカーボンブリッジ含有シランオリゴマーを製造した後、加水分解縮合して得られる有機シリケート重合体を用いる方法（WO2002-098955）も提案されているが、この方法で得られる材料は、反応生成物の安定性が悪く、長期保管に向かない材料であり、加えて、基板への密着性が悪いという問題点があった。

発明の開示

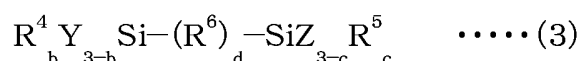
- [0006] 本発明は、例えば半導体素子などにおける層間絶縁膜として好適に用いることができ、かつ、比誘電率が小さく、機械的強度や密着性に優れ、均一な膜質を有する膜を形成することができるポリマーの製造方法およびポリマーを提供することにある。
- [0007] 本発明の他の目的は、前記本発明のポリマーを用いた絶縁膜形成用組成物、絶縁膜の製造方法および絶縁膜を提供することにある。
- [0008] 本発明に係るポリマーの製造方法は、
1種以上の(A)ポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含み、
前記(A)ポリカルボシランのうち少なくとも1種が、以下のポリカルボシラン(I)である。
- [0009] (I) 下記一般式(1)で表される化合物をアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の存在下に反応させて得られる、重量平均分子量500以上のポリカルボシラン(I)：
- $$\text{R}^1_{\text{m}} \text{Y}_{3-\text{m}} \text{SiCR}^2_{\text{n}} \text{X}_{3-\text{n}} \quad \cdots \cdots (1)$$
- (式中、 R^1 、 R^2 は同一または異なり、それぞれ1価の有機基または水素原子を示し、 X はハロゲン原子を示し、 Y はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 k は0～3の整数を示し、 m および n は同一または異なり、0～2の整数を示す。)
- [0010] ここで、上記本発明のポリマーの製造方法において、前記(A)ポリカルボシランの別の1種が、前記ポリカルボシラン(I)をさらに有機溶媒中でアルコールまたは有機酸と反応させて得られたポリカルボシラン(II)であることができる。
- [0011] ここで、上記本発明のポリマーの製造方法において、前記(A)ポリカルボシランのさ

らに別の1種が、前記ポリカルボシラン(I)および前記ポリカルボシラン(II)の少なくとも一方を、さらに有機溶媒中で還元剤を反応させて得られたポリカルボシラン(III)であることができる。

[0012] ここで、本発明のポリマーの製造方法において、前記(B)加水分解性基含有シランモノマーが、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物であることができる。



(式中、 R^3 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、Xはハロゲン原子あるいはアルコキシ基を示し、aは0〜3の整数を示す。)



(式中、 R^4 、 R^5 は同一または異なり、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは同一または異なり、0〜2の整数を示し、 R^6 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)を示し、YおよびZは同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、dは0または1を示す。)

[0014] 本発明に係るポリマーは、上述した本発明に係るポリマーの製造方法によって得られる。

[0015] 本発明に係る絶縁膜形成用組成物は、本発明に係るポリマーおよび有機溶剤を含有する。

[0016] 本発明に係るポリマー膜の製造方法は、本発明に係る絶縁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。

[0017] 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製造方法により得られる。

[0018] 本発明のポリマーの製造方法によれば、(A)ポリカルボシランの存在下で(B)加水分解性基含有シランモノマーを反応させることにより、かかる(B)加水分解性基含有シランモノマーに由来するポリシロキサンと(A)ポリカルボシランとが反応したポリマーを得ることができる。例えば、加水分解性基を有する(A)ポリカルボシランの存在下で、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することにより、一部が共縮合されたポリマーを得ることができる。このような特定のポリマーを含有する絶縁膜

形成用組成物を用いることにより、比誘電率が小さく、機械的強度や密着性に優れた膜中の相分離がないポリマー膜を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

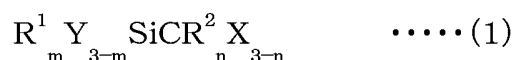
[0020] 1. ポリマー

本発明のポリマーは、1種以上の(A)ポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することによって得られる。

[0021] 1. 1. (A) ポリカルボシラン

本発明のポリマーにおいては、(A)ポリカルボシランのうち少なくとも1種が、以下のポリカルボシラン(I)である。

[0022] (I) 下記一般式(1)で表される化合物をアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の存在下に反応させて得られる、重量平均分子量500以上のポリカルボシラン(I)：



(式中、 R^1 、 R^2 は同一または異なり、それぞれ1価の有機基または水素原子を示し、 X はハロゲン原子を示し、 Y はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 k は0～3の整数を示し、 m および n は同一または異なり、0～2の整数を示す。)

[0023] 本発明において、「加水分解性基」とは、本発明のポリマーの製造時に加水分解されうる基をいう。加水分解性基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、シリコン原子に結合した水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、スルホン基、メタンスルホン基、およびトリフルオロメタンスルホン基が挙げられる。

[0024] また、本発明のポリマーは、(A)ポリカルボシランとして、ポリカルボシラン(I)をさらに有機溶媒中でアルコールまたは有機酸と反応させて得られたポリカルボシラン(II)を使用して得られたものであることができる。

[0025] さらに、本発明のポリマーは、(A)ポリカルボシランとして、ポリカルボシラン(I)およびポリカルボシラン(II)の少なくとも一方を、さらに有機溶媒中で還元剤を反応させて得られたポリカルボシラン(III)を使用して得られたものであることができる。

[0026] 1. 1. 1. 一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」という)

一般式(1)において、 R^1 , R^2 は同一または異なり、水素原子、または1価の有機基である。 R^1 , R^2 の具体例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基などの炭素数1〜10の直鎖状または分岐鎖状脂肪族基;シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ビスシクロアルキル基などの炭素数が3〜20の脂環式基;炭素数が6〜20のアリール基;および炭素数が6〜20のアラルキル基を挙げることができる。

[0027] アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、テキシル基などを挙げることができる。

[0028] アルケニル基としては、例えばビニル基、プロペニル基、3-ブテニル基、3-ペンテニル基、3-ヘキセニル基を挙げることができる。

[0029] アルキニル基としては、例えばプロパギル基、3-メチルプロパギル基、3-エチルプロパギル基などを挙げることができる。

[0030] シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基などを挙げることができる。

[0031] アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、 α -チオフェン基、 β -チオフェン基などを挙げることができる。

[0032] アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基などを挙げることができる。

[0033] X, Yで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。また、Yで表されるアルコキシ基(—OR)のRとしては、前記 R^1 , R^2 のアルキル基およびアリール基と同様のものを挙げることができる。

[0034] 化合物1としては、クロロメチルトリクロロシラン、ブロモメチルトリクロロシラン、ヨードメチルトリクロロシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロメチルエチルジクロロシラン、クロロメチル-*n*-プロピルジクロロシラン、クロロメチルイソプロピルジクロロシラン、クロロメチル-*n*-ブチルジクロロシラン、クロロメチル-*t*-ブチルジクロロシラン、クロロメチルシクロヘキシルジクロロシラン、クロロメチルフェネチルジクロロシラン、クロロメチルビニルジクロロシラン、クロロメチルフェニルジクロロシラン、ブロモメチルメチ

ルジクロロシラン、ブロモメチルエチルジクロロシラン、ブロモメチル-*n*-プロピルジクロロシラン、ブロモメチルイソプロピルジクロロシラン、ブロモメチル-*n*-ブチルジクロロシラン、ブロモメチル-*t*-ブチルジクロロシラン、ブロモメチルシクロヘキシルジクロロシラン、ブロモメチルフェネチルジクロロシラン、ブロモメチルビニルジクロロシラン、ブロモメチルフェニルジクロロシラン、ヨードメチルメチルジクロロシラン、ヨードメチルエチルジクロロシラン、ヨードメチル-*n*-プロピルジクロロシラン、ヨードメチルイソプロピルジクロロシラン、ヨードメチル-*n*-ブチルジクロロシラン、ヨードメチル-*t*-ブチルジクロロシラン、ヨードメチルシクロヘキシルジクロロシラン、ヨードメチルフェネチルジクロロシラン、ヨードメチルビニルジクロロシラン、ヨードメチルフェニルジクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルジエチルクロロシラン、クロロメチルジ-*n*-プロピルクロロシラン、クロロメチルジイソプロピルクロロシラン、クロロメチル-*n*-ジブチルクロロシラン、クロロメチルジ-*t*-ブチルクロロシラン、クロロメチルジシクロヘキシルクロロシラン、クロロメチルジフェネチルクロロシラン、クロロメチルジビニルクロロシラン、クロロメチルジフェニルクロロシラン、ブロモメチルジメチルクロロシラン、ブロモメチルジエチルクロロシラン、ブロモメチルジ-*n*-プロピルクロロシラン、ブロモメチルジイソプロピルクロロシラン、ブロモメチルジ-*n*-ブチルクロロシラン、ブロモメチルジ-*t*-ブチルクロロシラン、ブロモメチルジシクロヘキシルクロロシラン、ブロモメチルジフェネチルクロロシラン、ブロモメチルジビニルクロロシラン、ブロモメチルジフェニルクロロシラン、ヨードメチルジメチルクロロシラン、ヨードメチルジエチルクロロシラン、ヨードメチルジ-*n*-プロピルクロロシラン、ヨードメチルジイソプロピルクロロシラン、ヨードメチルジ-*n*-ブチルクロロシラン、ヨードメチルジ-*t*-ブチルクロロシラン、ヨードメチルジシクロヘキシルクロロシラン、ヨードメチルジフェネチルクロロシラン、ヨードメチルジビニルクロロシラン、ヨードメチルジフェニルクロロシランなど；

(1-クロロエチル)トリクロロシラン、(1-クロロプロピル)トリクロロシラン、(2-クロロ-2-プロピル)トリクロロシラン、(1-クロロブチル)トリクロロシラン、(2-クロロ-2-ブチル)トリクロロシラン、(3-クロロ-3-ペンチル)トリクロロシラン、(1-クロロ-2-プロペニル)トリクロロシラン、(α -クロロベンジル)トリクロロシラン、ジクロロメチルトリクロロシラン、トリクロロメチルトリクロロシラン、(1-クロロエチル)メチルジクロロシラン、(1-ク

ロロプロピル)メチルジクロロシラン、(2-クロロ-2-プロピル)メチルジクロロシラン、(1-クロロブチル)メチルジクロロシラン、(2-クロロ-2-ブチル)メチルジクロロシラン、(3-クロロ-3-ペンチル)メチルジクロロシラン、(1-クロロ-2-プロペニル)メチルジクロロシラン、(α -クロロベンジル)メチルジクロロシラン、ジクロロメチルメチルジクロロシラン、トリクロロメチルメチルジクロロシラン、(1-クロロエチル)ジメチルクロロシラン、(1-クロロプロピル)ジメチルクロロシラン、(2-クロロ-2-プロピル)ジメチルクロロシラン、(1-クロロブチル)ジメチルクロロシラン、(2-クロロ-2-ブチル)ジメチルクロロシラン、(3-クロロ-3-ペンチル)ジメチルクロロシラン、(1-クロロ-2-プロペニル)ジメチルクロロシラン、(α -クロロベンジル)ジメチルクロロシラン、ジクロロメチルジメチルクロロシラン、トリクロロメチルジメチルクロロシランなど;

クロロメチルトリメトキシシラン、ブロモメチルトリメトキシシラン、ヨードメチルトリメトキシシラン、クロロメチルメチルジメトキシシラン、クロロメチルエチルジメトキシシラン、クロロメチル- n -プロピルジメトキシシラン、クロロメチルイソプロピルジメトキシシラン、クロロメチル- n -ブチルジメトキシシラン、クロロメチル- t -ブチルジメトキシシラン、クロロメチルシクロヘキシルジメトキシシラン、クロロメチルフェネチルジメトキシシラン、クロロメチルビニルジメトキシシラン、クロロメチルフェニルジメトキシシラン、ブロモメチルメチルジメトキシシラン、ブロモメチルエチルジメトキシシラン、ブロモメチル- n -プロピルジメトキシシラン、ブロモメチルイソプロピルジメトキシシラン、ブロモメチル- n -ブチルジメトキシシラン、ブロモメチル- t -ブチルジメトキシシラン、ブロモメチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ブロモメチルフェネチルジメトキシシラン、ブロモメチルビニルジメトキシシラン、ブロモメチルフェニルジメトキシシラン、ヨードメチルメチルジメトキシシラン、ヨードメチルエチルジメトキシシラン、ヨードメチル- n -プロピルジメトキシシラン、ヨードメチルイソプロピルジメトキシシラン、ヨードメチル- n -ブチルジメトキシシラン、ヨードメチル- t -ブチルジメトキシシラン、ヨードメチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ヨードメチルフェネチルジメトキシシラン、ヨードメチルビニルジメトキシシラン、ヨードメチルフェニルジメトキシシラン、クロロメチルジメチルメトキシシラン、クロロメチルジエチルメトキシシラン、クロロメチルジ- n -プロピルメトキシシラン、クロロメチルジイソプロピルメトキシシラン、クロロメチル- n -ジブチルメトキシシラン、クロロメチルジ- t -ブチ

ルメトキシシラン、クロロメチルジシクロヘキシルメトキシシラン、クロロメチルジフェネチルメトキシシラン、クロロメチルジビニルメトキシシラン、クロロメチルジフェニルメトキシシラン、ブロモメチルジメチルメトキシシラン、ブロモメチルジエチルメトキシシラン、ブロモメチルジ-n-プロピルメトキシシラン、ブロモメチルジイソプロピルメトキシシラン、ブロモメチルジ-n-ブチルメトキシシラン、ブロモメチルジ-t-ブチルメトキシシラン、ブロモメチルジシクロヘキシルメトキシシラン、ブロモメチルジフェネチルメトキシシラン、ブロモメチルジビニルメトキシシラン、ブロモメチルジフェニルメトキシシラン、ヨードメチルジメチルメトキシシラン、ヨードメチルジエチルメトキシシラン、ヨードメチルジ-n-プロピルメトキシシラン、ヨードメチルジイソプロピルメトキシシラン、ヨードメチルジ-n-ブチルメトキシシラン、ヨードメチルジ-t-ブチルメトキシシラン、ヨードメチルジシクロヘキシルメトキシシラン、ヨードメチルジフェネチルメトキシシラン、ヨードメチルジビニルメトキシシラン、ヨードメチルジフェニルメトキシシランなど；

クロロメチルトリエトキシシラン、ブロモメチルトリエトキシシラン、ヨードメチルトリエトキシシラン、クロロメチルメチルジエトキシシラン、クロロメチルエチルジエトキシシラン、クロロメチル-n-プロピルジエトキシシラン、クロロメチルイソプロピルジエトキシシラン、クロロメチル-n-ブチルジエトキシシラン、クロロメチル-t-ブチルジエトキシシラン、クロロメチルシクロヘキシルジエトキシシラン、クロロメチルフェネチルジエトキシシラン、クロロメチルビニルジエトキシシラン、クロロメチルフェニルジエトキシシラン、ブロモメチルメチルジエトキシシラン、ブロモメチルエチルジエトキシシラン、ブロモメチル-n-プロピルジエトキシシラン、ブロモメチルイソプロピルジエトキシシラン、ブロモメチル-n-ブチルジエトキシシラン、ブロモメチル-t-ブチルジエトキシシラン、ブロモメチルシクロヘキシルジエトキシシラン、ブロモメチルフェネチルジエトキシシラン、ブロモメチルビニルジエトキシシラン、ブロモメチルフェニルジエトキシシラン、ヨードメチルメチルジエトキシシラン、ヨードメチルエチルジエトキシシラン、ヨードメチル-n-プロピルジエトキシシラン、ヨードメチルイソプロピルジエトキシシラン、ヨードメチル-n-ブチルジエトキシシラン、ヨードメチル-t-ブチルジエトキシシラン、ヨードメチルシクロヘキシルジエトキシシラン、ヨードメチルフェネチルジエトキシシラン、ヨードメチルビニルジエトキシシラン、ヨードメチルフェニルジエトキシシラン、クロロメチルジメチルエトキシ

シラン、クロロメチルジエチルエトキシシラン、クロロメチルジ-*n*-プロピルエトキシシラン、クロロメチルジイソプロピルエトキシシラン、クロロメチル-*n*-ジブチルエトキシシラン、クロロメチルジ-*t*-ブチルエトキシシラン、クロロメチルジシクロヘキシルエトキシシラン、クロロメチルジフェネチルエトキシシラン、クロロメチルジビニルエトキシシラン、クロロメチルジフェニルエトキシシラン、ブロモメチルジメチルエトキシシラン、ブロモメチルジエチルエトキシシラン、ブロモメチルジ-*n*-プロピルエトキシシラン、ブロモメチルジイソプロピルエトキシシラン、ブロモメチルジ-*n*-ブチルエトキシシラン、ブロモメチルジ-*t*-ブチルエトキシシラン、ブロモメチルジシクロヘキシルエトキシシラン、ブロモメチルジフェネチルエトキシシラン、ブロモメチルジビニルエトキシシラン、ブロモメチルジフェニルエトキシシラン、ヨードメチルジメチルエトキシシラン、ヨードメチルジエチルエトキシシラン、ヨードメチルジ-*n*-プロピルエトキシシラン、ヨードメチルジイソプロピルエトキシシラン、ヨードメチルジ-*n*-ブチルエトキシシラン、ヨードメチルジ-*t*-ブチルエトキシシラン、ヨードメチルジシクロヘキシルエトキシシラン、ヨードメチルジフェネチルエトキシシラン、ヨードメチルジビニルエトキシシラン、ヨードメチルジフェニルエトキシシランなど；

クロロメチルトリ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルトリ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルトリ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルメチルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルエチルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチル-*n*-プロピルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルイソプロピルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチル-*n*-ブチルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチル-*t*-ブチルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルシクロヘキシルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルフェネチルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルビニルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルフェニルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルメチルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルエチルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチル-*n*-プロピルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルイソプロピルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチル-*n*-ブチルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチル-*t*-ブチルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルシクロヘキシルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルフェネチルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルビニルジ-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルフェニルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチル

ルメチルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルエチルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチル-*n*-プロピルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルイソプロピルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチル-*n*-ブチルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチル-*t*-ブチルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルシクロヘキシルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルフェネチルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルビニルジ-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルフェニルジ-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジメチル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジエチル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジ-*n*-プロピル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジイソプロピル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチル-*n*-ジブチル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジ-*t*-ブチル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジシクロヘキシル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジフェネチル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジビニル-*n*-プロポキシシラン、クロロメチルジフェニル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジメチル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジエチル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジ-*n*-プロピル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジイソプロピル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジ-*n*-ブチル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジ-*t*-ブチル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジシクロヘキシル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジフェネチル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジビニル-*n*-プロポキシシラン、ブロモメチルジフェニル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジメチル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジエチル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジ-*n*-プロピル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジイソプロピル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジ-*n*-ブチル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジ-*t*-ブチル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジシクロヘキシル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジフェネチル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジビニル-*n*-プロポキシシラン、ヨードメチルジフェニル-*n*-プロポキシシランなど；

クロロメチルトリイソプロポキシシラン、ブロモメチルトリイソプロポキシシラン、ヨードメチルトリイソプロポキシシラン、クロロメチルメチルジイソプロポキシシラン、クロロメチルエチルジイソプロポキシシラン、クロロメチル-*n*-プロピルジイソプロポキシシラン、クロロメチルイソプロピルジイソプロポキシシラン、クロロメチル-*n*-ブチルジイソプロポキシシラン、クロロメチル-*t*-ブチルジイソプロポキシシラン、クロロメチルシクロヘキシ

ルジイソプロポキシシラン、クロロメチルフェネチルジイソプロポキシシラン、クロロメチルビニルジイソプロポキシシラン、クロロメチルフェニルジイソプロポキシシラン、ブロモメチルメチルジイソプロポキシシラン、ブロモメチルエチルジイソプロポキシシラン、ブロモメチル n -プロピルジイソプロポキシシラン、ブロモメチルイソプロピルジイソプロポキシシラン、ブロモメチル n -ブチルジイソプロポキシシラン、ブロモメチル t -ブチルジイソプロポキシシラン、ブロモメチルシクロヘキシルジイソプロポキシシラン、ブロモメチルフェネチルジイソプロポキシシラン、ブロモメチルビニルジイソプロポキシシラン、ブロモメチルフェニルジイソプロポキシシラン、ヨードメチルメチルジイソプロポキシシラン、ヨードメチルエチルジイソプロポキシシラン、ヨードメチル n -プロピルジイソプロポキシシラン、ヨードメチルイソプロピルジイソプロポキシシラン、ヨードメチル n -ブチルジイソプロポキシシラン、ヨードメチル t -ブチルジイソプロポキシシラン、ヨードメチルシクロヘキシルジイソプロポキシシラン、ヨードメチルフェネチルジイソプロポキシシラン、ヨードメチルビニルジイソプロポキシシラン、ヨードメチルフェニルジイソプロポキシシラン、クロロメチルジメチルイソプロポキシシラン、クロロメチルジエチルイソプロポキシシラン、クロロメチル n -プロピルイソプロポキシシラン、クロロメチルジイソプロピルイソプロポキシシラン、クロロメチル n -ジブチルイソプロポキシシラン、クロロメチル t -ブチルイソプロポキシシラン、クロロメチルジシクロヘキシルイソプロポキシシラン、クロロメチルジフェネチルイソプロポキシシラン、クロロメチルジビニルイソプロポキシシラン、クロロメチルジフェニルイソプロポキシシラン、ブロモメチルジメチルイソプロポキシシラン、ブロモメチルジエチルイソプロポキシシラン、ブロモメチル n -プロピルイソプロポキシシラン、ブロモメチルジイソプロピルイソプロポキシシラン、ブロモメチル n -ブチルイソプロポキシシラン、ブロモメチル t -ブチルイソプロポキシシラン、ブロモメチルジシクロヘキシルイソプロポキシシラン、ブロモメチルジフェネチルイソプロポキシシラン、ブロモメチルジビニルイソプロポキシシラン、ブロモメチルジフェニルイソプロポキシシラン、ヨードメチルジメチルイソプロポキシシラン、ヨードメチルジエチルイソプロポキシシラン、ヨードメチル n -プロピルイソプロポキシシラン、ヨードメチルジイソプロピルイソプロポキシシラン、ヨードメチル n -ブチルイソプロポキシシラン、ヨードメチル t -ブチルイソプロポキシシラン、ヨードメチルジシ

クロヘキシルイソプロポキシシラン、ヨードメチルジフェネチルイソプロポキシシラン、ヨードメチルジビニルイソプロポキシシラン、ヨードメチルジフェニルイソプロポキシシランなどのケイ素化合物を挙げることができる。

[0035] これらの化合物1のうち、クロロメチルトリクロロシラン、ブロモメチルトリクロロシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロメチルエチルジクロロシラン、クロロメチルビニルジクロロシラン、クロロメチルフェニルジクロロシラン、ブロモメチルメチルジクロロシラン、ブロモメチルビニルジクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルジビニルクロロシラン、ブロモメチルジメチルクロロシラン、(1-クロロエチル)トリクロロシラン、(1-クロロプロピル)トリクロロシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、ブロモメチルトリメトキシシラン、クロロメチルメチルジメトキシシラン、クロロメチルビニルジメトキシシラン、クロロメチルフェニルジメトキシシラン、ブロモメチルメチルジメトキシシラン、ブロモメチルビニルジメトキシシラン、ブロモメチルフェニルジメトキシシラン、クロロメチルジメチルメトキシシラン、クロロメチルジビニルメトキシシラン、クロロメチルジフェニルメトキシシラン、ブロモメチルジメチルメトキシシラン、ブロモメチルジイソプロピルメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、ブロモメチルトリエトキシシラン、クロロメチルメチルジエトキシシラン、クロロメチルエチルジエトキシシラン、クロロメチルビニルジエトキシシラン、クロロメチルフェニルジエトキシシラン、ブロモメチルメチルジエトキシシラン、ブロモメチルビニルジエトキシシラン、ブロモメチルフェニルジエトキシシラン、クロロメチルジメチルエトキシシラン、クロロメチルジエチルエトキシシラン、ブロモメチルジビニルエトキシシラン、クロロメチルトリイソプロポキシシラン、ブロモメチルトリイソプロポキシシラン等を好ましい化合物として挙げることができる。

[0036] これらの化合物1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。

[0037] 1. 2. ポリカルボシランの製造

ポリカルボシラン(I)は、「1. ポリマー」の欄で説明したように、化合物1をアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の存在下に反応させて得られる。

本発明で使用するアルカリ金属としてはリチウム、カリウム、ナトリウムが、アルカリ土類金属としてはマグネシウムが挙げられるが、本発明においてはマグネシウムを使用

することが最も好ましい。

- [0038] アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、化合物1から還元的にハロゲン原子またはアルコキシ基を脱離させてハロゲン化金属にさせるために使用するものであり、その使用量は好ましくは化合物1の炭素-ハロゲン結合および炭素-アルコキシ基結合の総量と当量である。
- [0039] また、本発明のポリマーの製造方法において、(A)ポリカルボシランの別の1種が、ポリカルボシラン(I)をさらに有機溶媒中でアルコールまたは有機酸と反応させて得られたポリカルボシラン(II)であることができる。
- [0040] さらに、本発明のポリマーの製造方法において、(A)ポリカルボシランのさらに別の1種が、ポリカルボシラン(I)およびポリカルボシラン(II)の少なくとも一方を、さらに有機溶媒中で還元剤を反応させて得られたポリカルボシラン(III)であることができる。
- [0041] ポリカルボシラン(I)〜(III)の製造方法では、必要に応じて外部から反応液に超音波を照射することにより反応を促進することができる。ここで使用される超音波の振動数としては10〜70KHz程度のものが望ましい。
- [0042] ポリカルボシラン(I)〜(III)の製造において、使用する溶媒としてはエーテル系溶媒を好ましいものとして使用することができる。通常のKipping反応で使用する炭化水素系溶媒では目的とする可溶性ケイ素オリゴマーの収率が低くなり易い。
- [0043] エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、アニソール、フェネトール、ジフェニルエーテル、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ジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、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ジブチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを挙げるこ

ができる。これらのうち、生成するポリマーの溶解性の点から、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどが好ましい。

[0044] これらのエーテル系溶媒は水分を予め除去しておくことが望ましい。水分の除去法としては、ナトリウムベンゾフェノンケチルの存在下での脱気蒸留法などが好ましい。これらの溶媒の使用量は特に限定されないが、化合物1の総量に対して、好ましくは1〜30重量部であり、より好ましくは2〜20重量部である。

[0045] ポリカルボシラン(I)を製造する際の反応温度は、好ましくは30〜150℃、より好ましくは30〜100℃である。反応温度が30℃未満では反応速度が遅く生産性が上がらず、また反応温度が150℃より高い場合には、反応が複雑になり、得られるポリマーの溶解性が低下し易くなる。さらに、反応は通常、アルゴンや窒素などの不活性ガス中で行なうことが好ましい。

[0046] ポリカルボシラン(II)の製造方法においては、分子末端あるいは側鎖に未反応の加水分解性ハロゲン原子を有するポリカルボシラン(I)を、アルコールまたは有機酸と反応させることでハロゲン原子をより安定なアルコキシ基またはエステル基に置換処理することができる。

[0047] アルコールとしては、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、3-ヘプタノール、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-4-ヘプタノール、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；

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、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、2

, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、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;

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;

などを挙げることができる。

[0048] 有機酸としては、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、グルタル酸などを挙げることができる。

[0049] アルコールまたは酸は、単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

[0050] アルコールまたは酸の使用量は、各々のヒドロキシル基が残留するポリマーのハロゲン原子に対して少なくとも当量であり、より好ましくは1.0〜4.0倍当量である。また、この際に使用する溶媒としては、使用するアルコールまたは酸と反応しない溶媒であれば特に限定されないが、通常芳香族系溶媒が好ましく、例えばベンゼン、トル

エンキシレン、メシチレンなどを挙げることができる。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。また、この反応の際に生成するハロゲン化水素の捕捉のため、ハロゲン化水素と対になり塩を生成し、かつ活性水素を有しない有機アミンの添加を行なうことが好ましい。かかる有機アミンの具体例としては、ピリジン、ピロール、ピコリン、ジアザビスシクロオクタン、ジアザビスシクロノナン、ジアザビスシクロウンデセン、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、トリブチルアミンなどを挙げることができる。これらのアルカリ触媒は1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

[0051] ポリカルボシラン(III)の製造方法においては、分子末端に未反応の加水分解性ハロゲン原子を有するポリカルボシラン(I)、および前記のアルコキシ化あるいはエステル化されたポリカルボシラン(II)の少なくとも一方を、還元剤で還元することにより、ケイ素原子上の置換基を安定な水素原子に置換処理させることができる。

[0052] かかる還元剤としては、例えば LiAlH_4 、 NaH 、 LiBu_3BH 、 $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{BH}$ 、 B_2H_6 、 NaBH_4 、 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 、 NaBH_3CN 、 Bu_2AlH 、 $\text{Li}(\text{OBu})_3\text{AlH}$ などを挙げることができる。また、 LiAlH_4 、 NaH 、 B_2H_6 、 NaBH_4 をより好ましい例として挙げることができる。

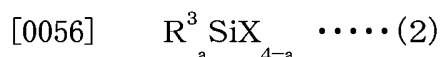
[0053] 還元剤の使用量は、還元剤中の水素原子が残留するポリマーのハロゲン原子に対して少なくとも当量であり、好ましくは1.0〜4.0倍当量である。また、この際に使用する溶媒としては還元剤と反応しない溶媒であれば特に限定されないが、通常エーテル系溶媒が好ましく、先に例示したエーテル系溶媒と同じものを使用することができる。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

[0054] この際の反応温度は、好ましくは -78°C 〜 $+60^\circ\text{C}$ である。反応温度が -78°C 未満では反応が遅く生産性が上がらず、また $+60^\circ\text{C}$ より高い場合には反応生成物の溶解性が下がり、ポリマーの生成収率が下がり易い。さらに、反応は通常、アルゴンや窒素などの不活性ガス中に行なうことが好ましい。

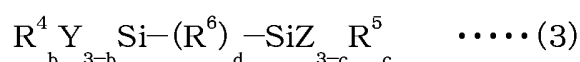
本発明で用いるポリカルボシラン(I)の重量平均分子量は500以上、好ましくは700以上、特に好ましくは500〜30000である。この重量平均分子量が500未満であると、加水分解縮合反応時に急激な高分子化によるゲル化を伴ったり、結晶性の高い低分子化合物を形成し、異物の原因となったりする場合がある。

[0055] 1. 3. ポリマーの製造

本発明のポリマーの製造方法において、上記1. の(A)ポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーとして、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、有機溶媒中で触媒の存在下、加水分解縮合して得ることができる。



(式中、 R^3 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、Xはハロゲン原子あるいはアルコキシ基を示し、aは0～3の整数を示す。)



(式中、 R^4 、 R^5 は同一または異なり、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは同一または異なり、0～2の整数を示し、 R^6 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)を示し、YおよびZは同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、dは0または1を示す。)

[0057] 1. 3. 1. 一般式(2)で表される化合物(以下「化合物2」ともいう)

前記一般式(2)において、 R^3 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、グリンジル基、ビニル基などを挙げることができる。また、一般式(2)において、 R^3 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。

[0058] 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、アミノ基などに置換されていてもよい。

[0059] 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romo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。

[0060] また、Xのアルコキシ基の炭化水素部位については、 R^3 の1価の有機基として挙げられたものをそのまま当てはめることができる。

[0061] 一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」ともいう)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-iso-プロポ

キシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、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；

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；

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルルージ-*n*-プロポキシシラン、ジメチルルージ-*iso*-プロポキシシラン、ジメチルルージ-*n*-ブトキシシラン、ジメチルルージ-*sec*-ブトキシシラン、ジメチルルージ-*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、ジエチルルージ-*n*-プロポキシシラン、ジエチルルージ-*iso*-プロポキシシラン、ジエチルルージ-*n*-ブトキシシラン、ジエチルルージ-*sec*-ブトキシシラン、ジエチルルージ-*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*-プロピルルージ-*n*-プロポキシシラン、ジ-*n*-プロピルルージ-*iso*-プロポキシシラン、ジ-*n*-プロピルルージ-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-プロピルルージ-*sec*-ブトキシシラン、ジ-*n*-プロピルルージ-*tert*-ブトキシシラン、ジ-*n*-プロピルルージ-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*-プロピルルージ-*n*-プロポキシシラン、ジ-*iso*-プロピルルージ-*iso*-プロポキシシラン、ジ-*iso*-プロピルルージ-*n*-ブトキシシラン、ジ-*iso*-プロピルルージ-*sec*-ブトキシシラン、ジ-*iso*-プロピルルージ-*tert*-ブトキシシラン、ジ-*iso*-プロピルルージ-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*-ブチルルージ-*n*-プロポキシシラン、ジ-*n*-ブチルルージ-*iso*-プロポキシシラン、ジ-*n*-ブチルルージ-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチルルージ-*sec*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブチルルージ-*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；

テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、テトラヨードシラン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリヨードシラン、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、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、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、トリエ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、トリエ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、トリエ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。

[0062] 化合物2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。

[0063] 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。

[0064] 1. 3. 2. 一般式(3)で表される化合物(以下「化合物3」ともいう)

前記一般式(3)において、 R^4 , R^5 で表される1価の有機基としては、先の一般式(2)と同様の有機基を挙げることができる。

[0065] 化合物3のうち、一般式(3)において、 R^6 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ROMジシロキサン、ヘキサヨードジシロキサン、ヘキサメキシジシロキサン、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, 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。

[0066] 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。

[0067] また、化合物3のうち、一般式(3)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ROMOジシラン、ヘキサヨードジシラン、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-トリフエノキシ-1, 2, 2-トリフエニルジシラン、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-ジフエノキシ-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-ジフエノキシ-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-テトラフエニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフエニルジシラン、1, 2-ジフエノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフエニルジシランなどを挙げることができる。

[0068] 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。

[0069] さらに、化合物3のうち、一般式(3)において、 R^6 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。

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。

[0070] 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。

[0071] 化合物2, 3としては、1種もしくは2種以上を用いることができる。

[0072] なお、先に述べたポリカルボシラン(I)〜(III)のうち少なくとも1種の存在下、化合物2, 3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させる際に、化合物2, 3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。

[0073] 本発明のポリマーを製造するに際しては、(A)ポリカルボシラン(ポリカルボシラン(I)〜(III)の少なくとも1種)の存在下、前記化合物2, 3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、アルカリ触媒、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。

[0074] アルカリ触媒としては、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、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、ジアザビスシクロオクタン、ジアザビスシクロノナン、ジアザビスシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、アンモニア、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、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ペンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、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、シクロヘキシルアミン、トリメチルイミジン、1-アミノ-3-メチルブタ

ン、ジメチルグリシン、3-アミノ-3-メチルアミンなどを挙げることができ、アミンあるいはアミン塩が好ましく、有機アミンあるいは有機アミン塩が特に好ましく、アルキルアミン、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイドが最も好ましい。これらのアルカリ触媒は1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

[0075] 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、

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;

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、

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-*tert*-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。

- [0076] 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。

- [0077] 前記触媒の使用量は、化合物2, 3中のX, Y, Zで表される基の総量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2, 3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。

- [0078] 本発明において、「完全加水分解縮合物」とは、(A)ポリカルボシランならびに化合物2, 3中の加水分解性基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。
- [0079] また、縮合物としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れているという点から、(A)ポリカルボシランと化合物2の加水分解縮合物であることが好ましい。本発明において、(A)ポリカルボシランに対する化合物2, 3の使用量は、(A)ポリカルボシラン100重量部に対して化合物2, 3の総量成分が500〜4000重量部、より好ましくは1000〜3000重量部である。
- [0080] 本発明においてポリマーのポリスチレン換算重量平均分子量は、通常、1, 500〜500, 000であるのが好ましく、2, 000〜200, 000であるのがより好ましく、2, 000〜100, 000であるのがさらに好ましい。ポリマーのポリスチレン換算重量平均分子量が1, 500未満であると、目的とする比誘電率が得られない場合があり、一方、500, 000を超えると、塗膜の面内均一性が劣る場合がある。
- [0081] 2. ポリマー膜形成用組成物(絶縁膜形成用組成物)
- 本発明のポリマー膜形成用組成物(絶縁膜形成用組成物)には、本発明のポリマーに加え、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。
- [0082] 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。
- [0083] 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、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。
- [0084] 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。

[0085] 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。

[0086] $-(X')_j-(Y')_k-$

$-(X')_j-(Y')_k-(X')_l-$

(式中、 X' は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ で表される基を、 Y' は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 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。)

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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、前記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

[0091] 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できる。これらの中でも、前記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。

[0092] 界面活性剤の使用量は、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。

[0093] 本発明の絶縁膜形成用組成物では、本発明のポリマー(加水分解縮合物)および必要に応じてさらに添加剤を有機溶剤に溶解あるいは分散させることができる。

[0094] この際使用できる有機溶剤としては、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。

[0095] 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、3-ヘプタノール、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-4-ヘプタノール、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；

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、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、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。

- [0096] 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。
- [0097] 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。
- [0098] 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。

[0099] 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- 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。

[0100] このようにして得られる本発明の絶縁膜形成用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。絶縁膜形成用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。

[0101] 3. ポリマー膜(絶縁膜)

本発明のポリマー膜は、上記絶縁膜形成用組成物を塗布して塗膜を形成した後、塗膜を加熱することによって得られる。

[0102] 本発明の絶縁膜形成用組成物を、シリコンウエハ、SiO₂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。

[0103] この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05〜2.5 μ m程度、2回塗りでは厚さ0.1〜5.0 μ m程度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80〜600℃程度の温度で、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。

[0104] 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なうことができる。

[0105] 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、あるいは窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択したりすることができる。

[0106] また、本発明では、絶縁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℃に加熱することもできる。

[0107] 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/cm³、好ましくは0.4〜1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5〜1.0g/cm³である。膜密度が0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³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。

[0108] 本発明のポリマー膜は、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。この特徴により絶縁性、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の弾性率、塗膜の密着性に優れる。

[0109] 本発明のポリマー膜は、低比誘電率でかつクラック耐性や機械的強度や密着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。

[0110] 4. 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。

[0111] 4. 1. 評価方法

各種の評価は、次のようにして行なった。

[0112] 4. 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。

[0113] 試料:テトラヒドロフランを溶媒として使用し、ポリマー(加水分解縮合物)1gを、100 ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

[0114] 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。

[0115] 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-C ALC/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

[0116] 4. 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LC Rメータを用いてCV法により室温における当該塗膜の比誘電率を測定した。

[0117] 4. 1. 3. 機械的強度(弾性率・硬度)

得られたポリマー膜を、ナノインデントーXP(ナノインストルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

[0118] 4. 1. 4. 密着性

得られたポリマー膜上にスパッタ法でSiO₂膜を400nm形成し、これを適当な大きさに切断し、そのウェハ片上に同じ大きさのブランクシリコンウェハをエポキシ樹脂を用いて接着し、オーブン中135℃で2時間加熱した。これを、ダイシングマシンで小片に切り分け、それぞれに対して4点曲げ密着力測定法による、剥離試験を行った。結果は以下のように示す。

[0119] A:密着エネルギーが3.0ジュール毎平方メートル以上のもの

B:密着エネルギーが3.0ジュール毎平方メートル未満のもの

[0120] 4. 1. 5. 膜の相分離有無の確認

ポリマー膜の断面を、集束イオンビーム法で観察用に加工し、TEMを用いて1800

0倍にて外観を調べた。判断結果を以下のようにして示す。

[0121] A:断面の形状観察では、均一な塗膜が得られている。

B:塗膜に海島状のドメイン相分離が確認される。

[0122] 4. 2. (A) ポリカルボシランの合成例

4. 2. 1. 合成例1

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が3Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1Lおよび金属マグネシウム60gを仕込み、アルゴンガスでバブリングした。これに、20℃で攪拌しながらクロロメチルジメチルクロロシラン143gおよびクロロメチルメチルジクロロシラン82gの混合物を滴下ロートよりゆっくり添加した。

[0123] 滴下終了後、45℃でさらに3時間攪拌を続けた。この反応系の上澄み液を、乾燥したテトラヒドロフラン300mlに LiAlH_4 10gを懸濁させた溶液に加え、室温下で5時間反応させた。

[0124] 次に、反応混合物を15Lの氷水に注ぎ、生成ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーを水で良く洗浄し真空乾燥することにより褐色の固体のポリマー(1) 65gを得た。

[0125] このようにして得られたポリマーの重量平均分子量は、11, 000であった。

[0126] 4. 2. 2. 合成例2

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が3Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1Lおよび金属マグネシウム60gを仕込み、アルゴンガスでバブリングした。これに、20℃で攪拌しながらクロロメチルジメチルクロロシラン72gおよびクロロメチルメチルジクロロシラン163gの混合物を滴下ロートよりゆっくり添加した。

[0127] 滴下終了後、45℃でさらに3時間攪拌を続けた。この反応系の上澄み液を、乾燥したテトラヒドロフラン300mlに LiAlH_4 10gを懸濁させた溶液に加え、室温下で5時間反応させた。

[0128] 次に、反応混合物を15Lの氷水に注ぎ、生成ポリマーを沈殿させた。生成ポリマーを水で良く洗浄し真空乾燥することにより褐色の固体のポリマー(2) 68gを得た。

[0129] このようにして得られたポリマーの重量平均分子量は、4, 000であった。

[0130] 4. 2. 3. 合成例3

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が3Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1Lおよび金属マグネシウム60gを仕込み、アルゴンガスでバブリングした。これに、20℃で攪拌しながらクロロメチルトリクロロシラン79gを滴下ロートよりゆっくり添加した。滴下終了後、45℃でさらに3時間攪拌を続けた。この反応系をろ過して無機塩を除去し、ろ液は減圧濃縮、真空乾燥をおこなった。

[0131] 次に、この反応生成物を、トルエン200gおよびトリエチルアミン190gを入れた4つ口フラスコ内に加えて、さらにメタノール150mlを滴下ロートより徐々に加えた。滴下終了後、室温でさらに2時間攪拌をおこなった。生成した塩をガラスフィルターで除去し、ろ液を減圧濃縮、真空乾燥することにより、白色の固体のポリマー(3)52gを得た。

[0132] このようにして得られたポリマーの重量平均分子量は、7, 100であった。

[0133] 4. 2. 4. 合成例4

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が4 Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1. 5Lおよび金属マグネシウム71gを仕込み、アルゴンガスでバブリングした。これに、これに、20℃で攪拌しながら、クロロメチルトリエトキシシラン500gを滴下ロートからゆっくり添加した。

[0134] 滴下終了後、0℃でさらに12時間攪拌を続けた。この反応液にヘキサンを添加した後セライトで濾過し、濾液を真空乾燥することにより真空オープンで有機溶媒を完全に除去し、褐色液体固体のポリマー(4)414gを得た。

[0135] このようにして得られたポリマー(4)の重量平均分子量は、420であった。

[0136] 4. 3. 実施例, 比較例

4. 3. 1. 実施例1

石英製セパラブルフラスコ中で、合成例1で得たポリマー(1)5. 0g、メチルトリメトキシシラン22g、テトラエトキシシラン28g、およびトリエチルアミン0. 0029gをメタノール249g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50.1gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテル202gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。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10gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。反応液からメタノールおよび水を含む溶液299gを50℃にてエバポレーションで除去し、反応液Aを得た。このようにして得られた縮合物の重量平均分子量は、22,000であった。

[0137] 4.3.2. 実施例2

石英製セパラブルフラスコ中で、合成例2で得たポリマー(2)5.0gおよびメチルトリメキシシラン51gをメタノール252gに溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌させて、溶液温度を55℃に安定させた。次に、イオン交換水50.2g、プロピレングリコールモノエチルエーテル200g、およびテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド25%水溶液0.0112gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。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10gを添加し、さらに30分間反応させて、反応液を室温まで冷却した。反応液からメタノールおよび水を含む溶液298gを50℃にてエバポレーションで除去し、反応液Bを得た。このようにして得られた縮合物の重量平均分子量は、12,000であった。

[0138] 4.3.3. 実施例3

石英製セパラブルフラスコ中で、合成例1で得たポリマー(1)5.0gおよびテトラエトキシシラン50gを、メタノール250gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させて、溶液温度を55℃に安定させた。次に、イオン交換水50.3g、プロピレングリコールモノエチルエーテル201g、およびメチルアミン40%水溶液0.0080gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。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10gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。

[0139] 反応液からメタノールおよび水を含む溶液298gを50℃にてエバポレーションで除去し、反応液Cを得た。このようにして得られた縮合物の重量平均分子量は、26,000であった。

[0140] 4.3.4. 実施例4

石英製セパラブルフラスコ中で、合成例2で得たポリマー(2) 5.0g、テトラエトキシシラン51g、およびトリエチルアミン0.0029gをメタノール250g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50.0gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテル201gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。

- [0141] その後、55℃で4時間反応させたのち、シュウ酸の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、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。反応液からメタノールおよび水を含む溶液297gを50℃にてエバポレーションで除去し、反応液Dを得た。このようにして得られた縮合物の重量平均分子量は、15,000であった。

[0142] 4.3.5. 実施例5

石英製セパラブルフラスコ中で、合成例3で得たポリマー(3) 4.6g、メチルトリメトキシシラン53g、およびトリエチルアミン0.0054gをメタノール246g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51.4gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテル201gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。

- [0143] 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10gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。反応液からメタノールおよび水を含む溶液279gを50℃にてエバポレーションで除去し、反応液Eを得た。このようにして得られた縮合物の重量平均分子量は、19,000であった。

[0144] 4.3.6. 実施例6

実施例1で得られた反応液Aを0.2 μ m孔径のテフロン(登録商標)製フィルターでろ過を行い、本発明の絶縁膜形成用組成物を得た。

- [0145] 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、ホットプレート上にて90℃で3分間、窒素雰囲気下200℃で3分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気下にてホットプレートで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、4.1.の評価方法のとおり評価した。評価結果を表

1に示す。

[0146] 4. 3. 7. 実施例7-10

実施例6において、それぞれ反応液B, C, D, Eを使用した以外は実施例6と同様にシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0147] 4. 3. 8. 比較例1

合成例1で得られたポリマー(1) 1. 0gを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル4. 0gで溶解した反応液Fを塗布溶液として使用した以外は実施例6と同様にしてシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0148] 4. 3. 9. 比較例2

石英製セパラブルフラスコに、蒸留エタノール430g、イオン交換水211gと25%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液15. 2g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40. 0gおよびテトラエトキシシラン61. 1gの混合物を添加した。溶液を60℃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20% (完全加水分解縮合物換算) となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液20gを添加し、反応液Gを得た。この反応液Gを使用した以外は実施例6と同様にしてシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0149] 4. 3. 10. 比較例3

式 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})-\text{CH}_2-$ で表される繰り返し単位からなる重量平均分子量20, 000のポリカルボシランのプロピレングリコールモノプロピルエーテル25%溶液(以下反応液Jという)と比較例2の反応液Eとを、J:E=2:8の重量比で混合した液を調製し、反応液Fを得た。この反応液Fを使用した以外は実施例6と同様にしてシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

[0150] 4. 3. 11. 比較例4

合成例4で得られたポリマー(4) 9g、メチルトリメトキシシラン30. 0g、およびテトラメトキシシラン3. 4gをテトラヒドロフラン60mlに混合し、この混合液を0℃にした後、0. 01Nの硝酸37mlを徐々に添加して30分間反応させた。次に、70℃まで昇温して1

6時間還流させながら反応させた。次いで、反応液を放冷後、ジエチルエーテル250 mlで希釈してから、pHが中性になるまで蒸留水で3〜4回洗浄した。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200gを加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶液を20% (完全加水分解縮合物換算) となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液20gを添加し、反応液Iを得た。この反応液Iを使用した以外は実施例6と同様にしてシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0151] [表1]

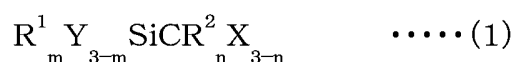
	反応液	塗膜処理 条件	膜厚 [μm]	比誘電率	弾性率 [Gpa]	硬度 [Gpa]	密着 性	TEM観察
実施例6	A	加熱焼成	0.50	2.46	8.9	0.9	A	A
実施例7	B	加熱焼成	0.50	2.55	8.7	1.0	A	A
実施例8	C	加熱焼成	0.50	2.59	8.8	0.8	A	A
実施例9	D	加熱焼成	0.50	2.91	9.6	1.0	A	A
実施例10	E	加熱焼成	0.50	2.62	9.3	0.9	A	A
比較例1	F	加熱焼成	0.50	2.92	7.4	0.6	A	A
比較例2	G	加熱焼成	0.50	2.86	7.2	0.7	B	A
比較例3	H	加熱焼成	0.50	2.90	8.1	0.6	A	B
比較例4	I	加熱焼成	0.50	3.10	9.1	0.9	B	A

請求の範囲

- [1] 1種以上の(A)ポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含み、

前記(A)ポリカルボシランのうち少なくとも1種が、以下のポリカルボシラン(I)である、ポリマーの製造方法。

(I) 下記一般式(1)で表される化合物をアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の存在下に反応させて得られる、重量平均分子量500以上のポリカルボシラン(I)：

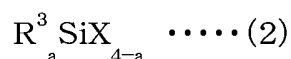


(式中、 R^1 、 R^2 は同一または異なり、それぞれ1価の有機基または水素原子を示し、 X はハロゲン原子を示し、 Y はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 k は0～3の整数を示し、 m および n は同一または異なり、0～2の整数を示す。)

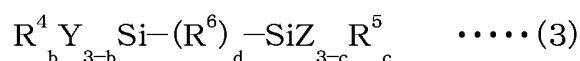
- [2] 請求項1において、
前記(A)ポリカルボシランの別の1種が、前記ポリカルボシラン(I)をさらに有機溶媒中でアルコールまたは有機酸と反応させて得られたポリカルボシラン(II)である、ポリマーの製造方法。

- [3] 請求項2において、
前記(A)ポリカルボシランのさらに別の1種が、前記ポリカルボシラン(I)および前記ポリカルボシラン(II)の少なくとも一方を、さらに有機溶媒中で還元剤を反応させて得られたポリカルボシラン(III)である、ポリマーの製造方法。

- [4] 請求項1ないし3のいずれかにおいて、
前記(B)加水分解性基含有シランモノマーが、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物である、ポリマーの製造方法。



(式中、 R^3 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 X はハロゲン原子あるいはアルコキシ基を示し、 a は0～3の整数を示す。)



(式中、 R^4 , R^5 は同一または異なり、それぞれ1価の有機基を示し、 b および c は同一または異なり、0～2の整数を示し、 R^6 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)を示し、 Y および Z は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 d は0または1を示す。)

- [5] 請求項1ないし4のいずれかに記載のポリマーの製造方法によって得られるポリマー。
- [6] 請求項5に記載のポリマーおよび有機溶剤を含有する、絶縁膜形成用組成物。
- [7] 請求項6に記載の絶縁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、絶縁膜の製造方法。
- [8] 請求項5ないし7のいずれかに記載の絶縁膜の製造方法により得られる、シリカ系の絶縁膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G77/48, C08L83/14, H01L21/312, C08G77/42, C09D183/14,
H01B3/46

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)

Int.Cl.⁷ C08G77/00-77/62, C08L83/00-83/16, H01L21/312-21/316,
C09D183/00-183/16, H01B3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-105759 A (Kaneka Corp.), 27 April, 1993 (27.04.93), Claim 1; formula (3) in the chemical formula 1; chemical formula 4; Par. Nos. [0023], [0026] (Family: none)	1-8
A	JP 2001-345317 A (Fujitsu Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claims 1 to 9 & US 2001/0033026 A1	1-8
A	JP 2001-127152 A (Fujitsu Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
30 March, 2005 (30.03.05)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-115482 A (Asahi Kasei Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-8
A	JP 2000-309752 A (JSR Corp.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-8
A	JP 54-61299 A (The Foundation: The Research Institute for Special Inorganic Materials), 17 May, 1979 (17.05.79), Claims & US 4220600 A	1-8
A	WO 02/098955 A1 (LG CHEM, LTD), 12 December, 2002 (12.12.02), Claims 1 to 5 & JP 2004-533517 A	1-8
E,A	JP 2005-76031 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 24 March, 2005 (24.03.05), Claims 1 to 14 (Family: none)	1-8
A	US 2004/0007753 A1 (KYOCERA CORP), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims 18, 20 & JP 2003-318423 A & JP 2004-31742 A & JP 2003-338630 A & JP 2004-56014 A & JP 2004-63792 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 08 G 77/48, C 08 L 83/14, H 01 L 21/312,
C 08 G 77/42, C 09 D 183/14, H 01 B 3/46,

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. Cl⁷ C 08 G 77/00-77/62, H 01 L 21/312-21/316,
C 08 L 83/00-83/16, H 01 B 3/46,
C 09 D 183/00-183/16,

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 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005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)

WPI/L
CAS ONLINE

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	J P 5-105759 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993.04.27, 請求項1, [化1]中の式(3), [化4], 段落[0023], 段落[0026] (ファミリーなし)	1-8
A	J P 2001-345317 A (富士通株式会社) 2001.12.14, 請求項1~9 & US 2001/0033026 A1	1-8
A	J P 2001-127152 A (富士通株式会社) 2001.05.11, 請求項1~3 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

30.03.2005

国際調査報告の発送日

19.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 2003-115482 A (旭化成株式会社) 2003.04.18, 請求項1~8 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-309752 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.11.07, 請求項1~3 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 54-61299 A (財団法人特殊無機材料研究所) 1979.05.17, 特許請求の範囲 & US 4220600 A	1-8
A	WO 02/098955 A1 (LG CHEM, LTD.) 2002.12.12, claim 1~5 & JP 2004-533517 A	1-8
EA	JP 2005-76031 A (三星電子株式会社) 2005.03.24, 請求項1~14 (ファミリーなし)	1-8
A	US 2004/0007753 A1 (KYOCERA CORPORATION) 2004.01.15, claim 18, claim 20 & JP 2003-318423 A & JP 2004-31742 A & JP 2003-338630 A & JP 2004-56014 A & JP 2004-63792 A	1-8