【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第２区分
【発行日】平成19年5月31日(2007.5.31)

【公表番号】特表2006-516363(P2006-516363A)
【公表日】平成18年6月29日(2006.6.29)
【年通号数】公開・登録公報2006-025
【出願番号】特願2006-500989(P2006-500989)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｌ　21/312　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｌ　21/312　Ａ

【手続補正書】
【提出日】平成19年4月4日(2007.4.4)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
無弗素のプラズマ硬化多孔質材料を製造する方法であって、第一の誘電率と、第一の弾性率と、第一の材料硬度を持つ多孔質誘電材料を用意し、該多孔質誘電材料を、無弗素プラズマガスを用いてプラズマ硬化させて第一の誘電率より小さいか略匹敵する第二の誘電率と、第一の弾性率より大きい第二の弾性率と、第一の材料硬度より大きい第二の材料硬度を持つ無弗素のプラズマ硬化多孔質誘電材料を製造し、ここで前記無弗素プラズマガスがCH_4プラズマガスおよびN_2プラズマガスの組み合わせを含むものである製造方法。
【請求項２】
多孔質誘電材料が、有機誘電材料、無機誘電材料またはその組み合わせから選ばれる請求項１の方法。
【請求項３】
有機誘電材料が、水素シルセスキオキサン誘電材料、メチルシルセスキオキサン誘電材料またはその組み合わせから選ばれる請求項２の方法。
【請求項４】
多孔質誘電材料が、スピン・オン法または化学的気相蒸着法を用いて、基板上に誘電材被膜を付着し、該被膜中に孔を形成して製造される請求項１の方法。
【請求項５】
多孔質誘電材料が、細孔形成剤製孔の多孔質誘電材料、溶媒形成性孔の多孔質誘電材料、分子工作性孔の多孔質誘電材料またはそれらの組み合わせから選ばれる請求項１の方法。
【請求項６】
多孔質誘電材料が、約450℃以下の温度で、プラズマ硬化される請求項１の方法。
【請求項７】
多孔質誘電材料が、約250℃～約450℃の温度で、プラズマ硬化される請求項１の方法。
【請求項８】
多孔質誘電材料が、約１.0Torr～約5.0Torrの圧力で、プラズマ硬化される、請求項１の方法。
【請求項９】
多孔質誘電材料が、約180秒以下の時間でプラズマ硬化される請求項１の方法。
【請求項１０】

無弗素プラズマガスが、さらにH_2プラズマガスを含む、請求項１の方法。
【請求項１１】
無弗素プラズマガスが、さら希ガスを含む請求項１の方法。
【請求項１２】
希ガスが、Ｈｅ、Ａｒ、Ｎｅまたはこれらの組み合わせである請求項１１の方法。
【請求項１３】
無弗素プラズマガスがＣH_4対N_2のガス比で規定され、該ガス比が約0.01～約0.05である請求項１の方法。
【請求項１４】
多孔質誘電材料の第一の弾性率と、無弗素プラズマ硬化した誘電多孔質材料の第二の弾性率との間の、弾性率の増大が約50%以上である請求項１の方法。
【請求項１５】
多孔質誘電材料の第一の弾性率と、無弗素プラズマ硬化した誘電多孔質材料の第二の弾性率との間の、弾性率の増大が約100%以上である請求項１の方法。
【請求項１６】
無弗素プラズマ硬化した誘電多孔質材料の第二の弾性率が、約３GPa以上である請求項１の方法。
【請求項１７】
無弗素プラズマ硬化した誘電多孔質材料の第二の弾性率が、約３GPa～約10GPaである請求項１の方法。
【請求項１８】
多孔質誘電材料の第一の材料硬度と、無弗素プラズマ硬化した誘電多孔質材料の第二の材料硬度との間の、材料硬度の増大が約５０%以上である請求項１の方法。
【請求項１９】
無弗素プラズマ硬化した誘電多孔質材料の第二の材料硬度が、約0.3GPa以上である、請求項１の方法。
【請求項２０】
無弗素プラズマ硬化した誘電多孔質材料の第二の材料硬度が、約0.5Gpa～約1.0GPaである請求項１の方法。
【請求項２１】
無弗素プラズマ硬化した多孔質誘電材料の脱ガスの水準が、熱硬化した多孔質の誘電材料に比べ、著しく低下しているか完全除去されている請求項１の方法。
【請求項２２】
請求項１の方法によって製造される無弗素プラズマ硬化した多孔質誘電材料。
【請求項２３】
請求項１の方法によって製造される無弗素プラズマ硬化した多孔質誘電材料を含む電子素子。
【請求項２４】
請求項１の方法によって調製される無弗素プラズマ硬化した被膜を有する基板。
【請求項２５】
約1.1～約2.7の誘電率、および約3GPa～約10GPaの弾性率を有する無弗素プラズマ硬化した多孔質誘電材料。
【請求項２６】
約1.5～約2.3の間の誘電率、および約3GPa～約10GPaの弾性率を有する、無弗素プラズマ硬化した多孔質誘電材料。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】

【書類名】　明細書
【発明の名称】多孔質低－ｋ材料用の無弗素プラズマ硬化方法
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、一般的には、半導体チップの製造に用いられる方法に関する。より詳しくは、本発明は、集積回路（ＩＣ）の誘電体として利用されるある多孔質材料の構造特性を改良する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
低誘電率の新材料（当技術では、「低－ｋ誘電体」として知られている）は、半導体チップ設計での絶縁体としての潜在的利用のための研究が進行中である。低誘電率の材料は、集積回路の特徴である面積の更なる減少を可能にさせる助けになる。最低誘電率の物質は、空気（ｋ＝１．０）である。それゆえ、多孔質の誘電体は、非常に低い誘電率を与える可能性があり、非常に期待できる候補である。しかし、そのような多孔質低－ｋ誘電体には、あいにく、概して機械的強度が不十分という問題がある。
【０００３】
回路素子上の薄膜誘電体被覆加工が、当技術では知られている。例えば、Haluskaらの米国特許第4,749,631号および第4,756,977号は、珪素アルコキシド類または水素シルセスキオキサンの溶液を、それぞれに基板に塗布し、ついでその塗布された基板を200～1000℃の温度で加熱するシリカ系被膜の製造方法を開示している。これらの被膜の誘電率は、一定の電子装置の素子および回路用途にはしばしば高すぎる。
【０００４】
Haluskaらの米国特許第4,847,162号および第4,842,888号は、アンモニアの存在下、200～1,000℃の温度に、水素シルセスキオキサン樹脂と珪酸エステルを、それぞれ加熱することによる窒化シリカ被膜形成を教示している。
【０００５】
Glasserら（Journal of Non-Crystalline Solids, 64巻（1984年）209－221頁）は、アンモニアの存在下、テトラエトキシシランの加熱によるセラミック被膜の形成を教示している。この参考文献は、無水アンモニアの使用と、結果として生じるシリカ被膜が窒素化されていることとを教示している。
【０００６】
Jadaの米国特許第4,636,440号は、基板を水性の第四級水酸化アンモニウムおよび／またはアルカノールアミン化合物に曝す工程を含む、ゾルーゲル被覆基板の乾燥時間の短縮方法を開示している。この方法は、被膜の加熱に先立っての乾燥を必要とする。これは、特に、加水分解された、または部分的に加水分解された、シリコンアルコキシドに限定される。
【０００７】
Chandraらの米国特許第5,262,201号およびBaneyらの米国特許第5,116,637号は、水素シルセスキオキサンを含む種々の先駆セラミック材料のセラミック被膜への変換に、必要温度を低下させる塩基性触媒の使用を開示している。これらの参考文献は、被膜が塩基触媒に接触する前の溶媒除去を教示している。
【０００８】
Camillettiらの米国特許第5,547,703号は、水素シルセスキオキサン樹脂を、湿アンモニア、乾アンモニアおよび 酸素の下で次々に加熱する工程を含む、基板上に低誘電率のＳｉ－Ｏ含有の被膜を形成する方法を教示している。得られた被膜は、１MHzで2.42もの低誘電率を有している。この参考文献は、被膜をセラミックに変換する前の溶媒除去を教示している。
【０００９】
Balanceらの米国特許第5,523,163号は、水素シルセスキオキサン樹脂を加熱してＳｉ－Ｏ

含有のセラミック被膜に変換させ、ついで水素ガスを含んでいるアニール処理雰囲気に曝す工程を含む、基板上にＳｉ－Ｏ含有被膜を形成する方法を教示している。得られた被膜は、１MHzで2.773もの低誘電率を有している。この参考文献は、被膜をセラミックに変換する前の溶媒除去を教示している。

【００１０】

Syktichらの米国特許第5,618,878号は、厚いセラミック被膜を形成するのに有用である飽和アルキル炭化水素に溶解した水素シルセスキオキサン樹脂を含む被覆用組成物を開示している。開示されたアルキル炭化水素はドデカンまでである。この参考文献は、溶媒除去前の被膜が形成された基板を塩基性触媒に曝すことを教示していない。

【００１１】

被膜形成方法という名称のChungらの米国特許第 6,231,989号は、低誘電率を有する多孔質の網状組織被膜を作る方法を開示している。この方法では、少なくとも二つのＳｉ－Ｈ基を含む樹脂および溶媒を含む溶液を、付着後に少なくとも5容量%の溶媒が残留するように基板上に被膜を付着させる。この被膜は、次いで塩基性触媒および水を含む環境に曝される。最後に被膜から溶媒を蒸発させ、多孔質の網状組織が形成される。所望によりこの被膜を加熱硬化して、セラミックが形成できる。この方法で作られた被膜は、1.5 ～2.4の誘電率と、約2～約3GPの弾性率とを有する。

【００１２】

スピン・オンおよび化学的気相蒸着法によって製造される多孔質低－ｋ誘電材料は、一般に、堆積の後に硬化操作を必要とする。これら低－ｋ膜の一般的な硬化操作条件には、約350～約450℃の温度で、30～180分間の窒素パージ炉でのアニールが含まれる。参考のために、その開示を本明細書に組み入れる米国特許出願第09/681,332号、第09/952,649号、第09/906,276号および第09/952,398号に記載されているように、熱硬化およびプラズマ処理の代わりに、多孔質網状組織の被膜をプラズマまたはUV硬化することができ、これによって事前の炉硬化の必要が解消される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

しかしながら、電気特性を損なったり劣化させたりすることなく、改良された弾性率や材料硬度のような改良された構造特性を持つ多孔質低－ｋ材料を作る方法の必要性は残存している。

【００１４】

本発明は、多孔質低－ｋ材料用の無弗素プラズマ硬化方法を提供することによって、その要望を充たすものである。

【００１５】

本発明は、特定の有利な点または機能性に限定されるものではないが、この方法により、低誘電率で改良された弾性率および材料硬度を有する材料が製造されることが特筆される。この方法は、誘電体を弗素プラズマ核種に曝さないようにすることに関連した有利な点に加えて、従来の熱硬化の技法に比べ著しく硬化操作時間を短縮し、また低ウェーハー温度での硬化ができる。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

本発明の一実施態様にしたがって、無弗素プラズマ硬化した材料を製造する方法が提供され、そこでは、第一の誘電率と第一の弾性率と第一の材料硬度とを持つ多孔質誘電材料が準備される。その多孔質誘電材料は、無弗素プラズマガスを用いてプラズマ硬化され、第一の誘電率に匹敵する第二の誘電率を持ち、第一の弾性率よりも大きい第二の弾性率を持ち、また第一の材料硬度よりも大きい第二の材料硬度を持つ、無弗素プラズマ硬化多孔質の誘電材料が製造される。"匹敵する"の意味は、互角または僅かに小さいの双方であり、例えば第二の誘電率が第一の誘電率より0.05小さいの如くである。弾性率の増大は、一般に約50%以上、より典型的には約100%以上である。材料硬度の増大は、一般に約50%以上で

ある。
【００１７】
したがって、本発明の目的は、改良された弾性率および材料硬度、並びに低誘電率を持つ多孔質の誘電材料を製造することである。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１８】
本発明のこれらおよび他の特徴ならびに利点は、下記の発明の詳細な説明によって、より完全に理解されるであろう。請求項の技術的範囲は、その記載によって限定され、本文に展示した特徴および利点の特有の議論によるものではないことを書き留める。
【００１９】
本発明は、プラズマ硬化が、ほとんどどんな多孔質の誘電材料でも、材料の熱硬化を必要とせず、その低誘電率特性を悪化させることなく、劇的に短縮された硬化操作時間を維持しながら、材料の弾性率（ヤング率）およびその硬度を増大させるという発見に基づく。この多孔質の誘電材料としては、限定されるのではないが、有機誘電材料、例えば水素シルセスキオキサン(HSQ)、メチルシルセスキオキサン(MSQ)およびそれらの組み合わせ、無機誘電材料およびその組み合わせが挙げられ、スピン・オンまたは化学的気相蒸着（CVD）法で基板上に誘電被膜を付着させて製造できる。多孔質の誘電材料は、細孔形成剤製の孔、溶媒形成性の孔または分子工作性の孔を有し、それらの孔は、相互に連結しても閉じていてもよく、分布は不規則でも、また垂直孔のように規則正しくてもよい。
【００２０】
本発明の方法は、中水準誘電層、トランジスター様素子の製造用のドープした誘電層、蓄電器等の素子製造用の珪素含有顔料を担持した結合剤系、多層素子、3-D素子、珪素を乗せた絶縁体素子、スーパー格子素子などとして機能できる電子素子または電子回路の上への被膜の堆積に、特に適用できる。しかしながら、本発明によって被覆されるべき基板および素子の選択は、本発明に用いられる温度および圧力での熱的および化学的安定性の理由によってのみ制限される。そういうものとして、本発明の多孔質の誘電材料は、例えばポリイミド、エポキシ樹脂、ポリテトラフロロエチレンおよびそのコポリマー類、ポリカーバネート、アクリル樹脂およびポリエステル、を含むプラスチックス、セラミックス、革、布地、金属などの基板の上に用いることができる。
【００２１】
本発明においては、「セラミック」という表現は、無定形シリカのようなセラミックスおよび、炭素および／または水素が全く無いのではなくても、その他の点では特性がセラミックである無定形シリカ様材料のようなセラミック様材料を含んでいる。「電子素子」または「電子回路」という表現には、限定されるものではないが、シリカ素子、砒化ガリウム素子、炭化珪素素子、焦点平面の配列、光電子素子、光電池および光学素子が含まれる。
【００２２】
多孔質の誘電材料が、本発明の出発材料として必要になる。本発明に用いられる一般的なHSQ系誘電材料としては、ダウコーニング社（ミシガン州、ミッドランド）から市販されているFox（HSQ系誘電材料）およびXLK（多孔質HSQ基誘電材料）が挙げられる。また、本発明に使用できるスピン・オン法でつくられる典型的な超低－ｋ多孔質の誘電MSQ-基材料が、Chemat Technology社（カルフォニア州、ノースリッジ）およびJSR株式会社(日本、東京)から市販されている。
【００２３】
下記の多孔質の網状組織被膜の製造法は、典型的な多孔質の誘電材料製造の一例である。本発明をHSQ系フイルムに限定するのは、発明者らの本意ではない。本発明の方法は、ほとんどどんな多孔質の誘電材料にも適用できる。
【００２４】
ＬＫＤ（日本、東京、ＪＳＲ株式会社製）は、少なくとも一つのシロキサン化合物を有機溶媒に溶解して調製される被覆組成物（以下、「被覆組成物」という）である。本発明の

シロキサン化合物である成分(A)は、下式（１）で表される一群から選ばれた少なくとも一種の化合物の化合物（以下、化合物（１）という）：
$R^1{}_aSi(OR^2)_{4-a}$ （１）
（ここで、R^1は水素原子または一価の有機基、R^2は一価の有機基、およびａは０ないし２の 整数であり）、
及び、下記の式(２)で表される化合物 （以下、化合物（２）という）；
$R^3{}_b(R^4O)_{3-b}Si(R^7)_dSi(OR^5)_{3-c}R^6{}_c$ （２）
（ここで、R^3、R^4、R^5およびR^6は、同一でも異なってもよく、それぞれ一価の有機基であり；ｂおよびｃは同一でも異なってもよく、それぞれ０ないし２の整数であり；R^7は、酸素原子または$(CH_2)_n$ーで表される基であり、ここでnは０ないし６の整数であり；ｄは０または１である）
の加水分解および／または縮合の生成物である。
【００２５】
式（１）中のR^1およびR^2で表されている一価の有機基の例としては、アルキル、アリール、アリルおよびグリシジルの基が挙げられる。式（１）中、R^1は一般的には一価の有機基であり、概してアルキルまたはフェニル基である。
【００２６】
アルキル基は、一般的には１～５の炭素原子を有し、その例としては、メチル、エチル、プロピルおよびブチルが挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖でもよく、また、一以上の水素原子が、例えば弗素原子で置換されたものでもよい。
【００２７】
式（１）中、アリール 基の例としては、フェニル、ナフチル、メチルフェニル、エチルフェニル、クロロフェニル、ブロモフェニルおよびフロロフェニルが挙げられる。
【００２８】
式（１）の化合物の具体的な例としては、下記が挙げられる：
トリアルコキシシラン類、例えば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、トリイソプロポキシシラン、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、フロロトリメトキシシラン、フロロトリエトキシシラン、フロロトリ-n-プロポキシシラン、フロロトリイソプロポキシシラン、フロロトリ-n-ブトキシシラン、フロロトリ-sec-ブトキシシラン、フロロトリ-tert-ブトキシシラン、およびフロロトリフェノキシシラン;テトラアルコキシシラン、例えば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、テトライソプロポキシシラン、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、およびテトラフェノキシシラン;アルキルトリアルコキシシラン、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-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、ビニルトリイソプロポキシシラン、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-プロピルトリイソプロポキシシラン、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、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリ-n-プロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリ-n-ブトキシシラン、イソプロピルトリ-sec-ブトキシシラン、イソプロピルトリ-tert-ブトキシシラン、イソプロピルトリフェノキシシラン、

n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリイソプロポキシシラン、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-ブチルトリイソプロポキシシラン、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、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、tert-ブチルトリイソプロポキシシラン、tert-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、tert-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、およびtert-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン;tert-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、フェニルトリイソプロポキシシラン、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、およびγ-トリフロロプロピルトリエトキシシラン；および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、ジメチルジイソプロポキシシラン、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、ジエチルジイソプロポキシシラン、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-プロピルジイソプロポキシシラン、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、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジ-n-プロポキシシラン、ジイソプロピルジイソプロポキシシラン、ジイソプロピルジ-n-ブトキシシラン、ジイソプロピルジ-sec-ブトキシシラン、ジイソプロピルジ-tert-ブトキシシラン、ジイソ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-ブチルジイソプロポキシシラン、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-ブチルジイソプロポキシシラン、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-ブチルジイソプロポキシシラン、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、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジ-n-ブトキシシラン、ジフェニルジ-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、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、およびγ-トリフロロプロピルトリエトキシシラン。

【００２９】

これらの化合物（１）を代表するのは、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、テトライソプロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、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、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、およびトリフェニルモノエトキシシランである。

【００３０】

式（２）で、一価の有機基の例としては、式（１）について上に列挙されたものと同じ有機基が挙げられる。

【００３１】

式（２）中のR^7で代表される二価の有機基の例としては、メチレンのような２～６の炭素原子を有するアルキレン基が挙げられる。

【００３２】

式（２）で代表される化合物であって、R^7が酸素原子である例は、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、1,1,3,3-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、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,1,3-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、1,3-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、および1,3-ジエトキシ-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサンである。典型的には、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,I,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、その他同種類のもの。

【００３３】

式（２）で表される化合物で、ｄが整数０である例としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1,1,1,2,2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタメトキシ-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、1,1,2,2-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、1,1,2,2-テトラエトキシ-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、1,2-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、および1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルジシランが挙げられる。

【００３４】

式（２）で代表される化合物であって、R^7が－（CH_2）－である例としては、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)メタン、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(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メ

タン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1,3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパン、1,3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、および1,3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンが挙げられる。

典型的には、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1,1,2,2-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、1,1,2,2-テトラエトキシ-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、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、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(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、およびビス(エトキシジフェニルシリル)メタンである。

【００３５】

本発明では、上に列挙した化合物（１）および（２）の中から、アルキルトリアルコキシシランと テトラアルコキシシランとの組み合わせを用いるのが一般的である。この場合、加水分解と縮合が完結した製品量を基準として、テトラアルコキシシランの比率は、一般に約5～75重量％、典型的には約10～70重量％、より典型的には約15～70重量％であり、アルキルトリアルコキシシランの比率は、一般に約25～95重量％、典型的には約30～90重量％、より典型的には約30～85重量％である。テトラアルコキシシランおよびトリアルコキシシランが、この範囲内の比率で用いられると、得られた被膜が、高弾性率と非常に低い誘電率を持つ。

【００３６】

ここでの"加水分解と縮合が完結した製品"という用語は、化合物（１）および（２）の中のR^2O-、R^4O-、およびR^5O-の全ての基が、加水分解されてＳｉＯＨ基になり、さらに縮合してシロキサン構造を形成している製品を意味する。

【００３７】

化合物（１）および（２）は、有機溶媒中で加水分解され縮合する。この加水分解・縮合では、化合物（１）および（２）の中のR^2O-、R^4O-およびR^5O-で表わされる基の１モル当たり、一般に水の使用量は、約0.3～10モルである。

【００３８】

有機溶媒中での化合物（１）および（２）の加水分解・縮合には、一般に触媒が用いられる。

【００３９】

この触媒の例としては、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基および 金属キレートが挙げられる。

【００４０】

有機酸の例としては、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、蓚酸、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、トリフロロ酢酸、蟻酸、マロン酸、スルホン酸類、フタル酸、フマル酸、くえん酸、および酒石酸が挙げられる。

【００４１】

無機酸の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、弗化水素酸、および燐酸が挙げられる。

【００４２】

無機塩基の例としては、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、 および水酸化カルシウムが挙げられる。

【００４３】

有機塩基の例は、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、水酸化テトラメチルアンモニウム、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、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、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タン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、および尿素が挙げられる。

【００４４】

金属キレートの例は、チタニウムキレート化合物、例えば、トリエトキシモノ(アセチルアセトナト)チタニウム,トリ-n-プロポキシモノ(アセチルアセトナト)チタニウム、トリイソプロポキシモノ(アセチルアセトナト)チタニウム、トリ-n-ブトキシモノ(アセチルアセトナト)チタニウム；トリ-sec-ブトキシモノ(アセチルアセトナト)チタニウム、トリ-tert-ブトキシモノ(アセチルアセトナト)チタニウム、ジエトキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、ジ-n-プロポキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、ジn-ブトキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、ジ-sec-ブトキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、ジ-tert-ブトキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、モノエトキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、モノ-n-プロポキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、モノイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、モノ-n-ブトキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、モノ-sec-ブトキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、モノ-tert-ブトキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)チタニウム、トリエトキシモノ(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、トリ-n-プロポキシモノ(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、トリイソプロポキシモノ(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、トリ-n-ブトキシモノ(エチルアセチルアセトナト)チタニウム；トリ-sec-ブトキシモノ(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、トリ-tert-ブトキシモノ(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、ジエトキシビス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、ジ-n-プロポキシビス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、ジイソプロポキシビス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、ジn-ブトキシビス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、ジ-sec-ブトキシビス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、ジ-tert-ブトキシビス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、モノエトキシトリス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、モノ-n-プロポキシトリス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、モノイソプロポキシトリス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、モノ-n-ブトキシトリス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、モノ-sec-ブトキシトリス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、モノ-tert-ブトキシトリス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、テトラキス(エチルアセチルアセトナト)チタニウム、モノ(アセチルアセトナト)ビス(エチルアセトアセタト)チタニウム、ビス(アセチルアセトナト)ビス(エチルアセトアセタト)チタニウム、及びトリス(アセチルアセトナト)ビス(エチルアセトアセタト)チタニウム；ジルコニウムキレート化合物、例えばトリエトキシモノ(アセチルアセトナト)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシモノ(アセチルアセトナト)ジルコニウム、トリイソプロポキシモノ(アセチルアセトナト)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシモノ(アセチルアセトナト)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシモノ(アセチルアセトナト)ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシモノ(アセチルアセトナト)ジルコニウム、ジエトキシビス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシビス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシビス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシビス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシビス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、モノエトキシトリス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、モノ-n- プロポキシトリス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、モノイソプロポキシトリス(アセチルアセトナト)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(アセチルアセトナト)ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシトリス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、テトラキス(アセチルア

セトナト)ジルコニウム、トリエトキシモノ(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシモノ(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、トリイソプロポキシモノ(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシモノ(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシモノ(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシモノ(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、ジエトキシビス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシビス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシビス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシビス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシビス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、モノエトキシトリス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシトリス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、モノイソプロポキシトリス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシトリス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシトリス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシトリス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナト)トリス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナト)ビス(エチルアセトアセタト)ジルコニウム、およびトリス(アセチルアセトナト)モノ(エチルアセトアセタト)ジルコニウム；並びにアルミニウムキレート化合物、例えばトリス(アセチルアセトナト)アルミニウムおよびトリス(エチルアセトアセタト)アルミニウムが挙げられる。

【００４５】

触媒の使用量は、化合物（１）および（２）の全量の１モル当たり、一般には約0.0001～1モル、典型的には0.001～0.1モルである。

【００４６】

シロキサン化合物が縮合物である場合、その重量平均分子量は、標準ポリスチレンに対して算出して、約500～約100,000である。

【００４７】

本発明では、シロキサン化合物は、通常有機溶媒に溶解され、被覆組成物として利用される。

【００４８】

本発明で使用できる溶媒の例としては、脂肪族炭化水素溶媒例えばn-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、 n-ヘプタン、イソヘプタン、 2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサン；芳香族炭化水素溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、およびトリメチルベンゼン；一価のアルコール、例えばメタノール,エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、イソペンタノール、2- メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、 ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール=ジアセトンアルコール、およびクレゾール；多価アルコール類、例えば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およびグリセリン；ケトン溶媒、例えばアセトン、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、メチルイソブチルケトン

、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-ヘキシケトン、ジイソブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロシクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノンおよびフェンコン；
エーテル溶媒類、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル，2-エチルヘキシルエーテル,エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチグリコールモノフェニルエーテル、エチグリコールモノ-2-エチルブチルエーテル，エチレングリコールジブチルエーテル、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、ジエレングリコールジエチルエーテル、ジエチグリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、および 2-メチルテトラヒドロフラン；
エステル溶媒、例えば炭酸ジエチル、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、酢酸イソプロピル、酢酸tert-ブチル、酢酸イソブチル、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、メチルアセトアセタート、エチルアセトアセタート、エチレングリコールグリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジエチグリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジプロピルグリコールモノメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、グリコールジアセタート、メトキシトリグリコールアセタート、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソアミル、蓚酸ジエチル、蓚酸ジ-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、フタル酸ジメチルおよびフタル酸ジエチル；含窒素溶媒、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミドおよびN-メチルピロリドン；および含硫黄溶媒、例えばジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルホキシド、スルホランおよび１,3-プロパンスルトンが挙げられる。これらの溶媒は、単独または二以上の混合物として使用できる。
【００４９】
約250℃よりも低い沸点を持つ有機溶媒が、本発明では、一般に用いられる。それらの例は、アルコール、例えばメタノール、エタノールおよびイソプロパノール；多価アルコール類、例えばエチレングリコールおよびグリセリン；グリコールエーテル溶媒、例えば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ブチルエーテル、ジエチルグリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールグリコールモノプロピルエーテルおよびジプロピレングリコールグリコールモノエチルエーテル；グリコールアセタート／エーテル溶媒、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エ

チグリコールジアセタート、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセタート；アミド溶媒例えば N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、およびN-メチル-2-ピロリドン；ケトン溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトンおよびメチルアミルケトン；ならびにカルボン酸エステル溶媒例えば乳酸エチル、プロピオン酸メトキシメチル、およびプロピオン酸エトキシエチルが挙げられる。これらの溶媒は、単独または二以上の混合物として使用できる。

【００５０】

本発明で用いられる有機溶媒の量は、一般に、（完全な加水分解・縮合の製品に置き換えた）シロキサン化合物量の約0.3～25倍(重量)である。本発明で用いられる被覆組成物は、シロキサン化合物を、有機溶媒と、必要に応じての他の成分と混合して製造できる。

【００５１】

低誘電率を有する多孔質誘電材料は好ましいが、より高い弾性率と材料硬度を持つ多孔質誘電材料はより好都合である。

【００５２】

多孔質誘電材料の弾性率を高めるために、プラズマ硬化に曝される。本発明においては、この製法は、無弗素プラズマガスを利用する。"無弗素"という表現は、弗素核種を含んでいないプラズマガスをいう。例えば無弗素プラズマガスは、CH_4とN_2の組み合わせ、あるいはCH_4とN_2と、H_2またはHe、Ar、Ne(及びその組合わせ)のような希ガスを組み合わせたものが使用できる。

【００５３】

無弗素プラズマガスを利用することによって、弗素核種が多孔質低－ｋ材料と反応したり材料中に潜入したりする機会は無い。多孔質網状組織中への、そのような弗素核種の取り込みは、空洞、腐食等の形態の誘電材料の損傷を先導しかねず、そのような材料を含む素子の直接の不全を引き起こすのみならず、素子収率に影響を及ぼし、および／または、素子の有用な寿命を著しく短縮させかねない。その上、結合していない弗素核種が誘電体中を移動して、他の吸収されたか閉じ込められた残余の化合物と反応し、あるいは、誘電体中の他の材料の界面に到達し、ひどい損害を引き起こしかねない。よって、多孔質誘電材料の硬化に無弗素プラズマガスを用いる本発明は、膜中の弗素の存在を、著しく減少させるか消滅させる。

【００５４】

無弗素プラズマ硬化は、無線周波数（ＲＦ）、誘導結合、RF容量結合、ヘリカル共振子、下流マイクロ波、およびマイクロ波電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマによって行うことができる。無弗素プラズマ硬化法は、誘電体の孔、構造、密度、および電気特性を維持しながら、材料硬度を増大して、低－ｋ誘電材料の機械的特性を改良する。

【００５５】

典型的なプラズマ硬化では、ウェーハーは所望の温度まで一気に進む態様で迅速に加熱され、プラズマ硬化化学種を発生させるCH_4およびN_2を含む混合ガスで、ウェーハーはプラズマ硬化される。このプラズマガスには、プラズマ弗素がまったく無い。

【００５６】

無弗素プラズマ硬化の厳密な条件は、どのタイプのプラズマ硬化をするかに、左右される。一般に、多孔質誘電材料がプラズマ硬化される操作圧力は、約１.0Torr～約5.0Torrである。

【００５７】

200mmウェーハー向きの典型的なマイクロ波プラズマ硬化条件の例を、下記表1に示す。

【００５８】

【表１】

200 mm ウェーハー向きの典型的な無弗素プラズマ硬化条件

マイクロ波プラズマ電力	１０００－２０００ W
ウェーハー温度	２５０－４５０ ℃
操作圧力	1.0－5.0 Torr
プラズマ硬化時間	＜ １８０ 秒
プラズマガス	CH_4 / N_2 または CH_4 / N_2 / H_2
CH_4/N_2 流速	２０００－３０００ sccm
CH_4 : N_2 ガス比	０.０１－０.０５

本発明の無弗素プラズマ硬化多孔質誘電材料は、その弾性率および硬度が、炉(熱的)硬化の多孔質誘電材料に匹敵するか、それを凌駕する。炉硬化の多孔質誘電材料の弾性率は、誘電率が１.6ないし2.4の場合、一般に約0.5GPaないし約5GPaである。本発明の無弗素プラズマ硬化多孔質誘電材料の弾性率は、一般に約３GPa以上であり、より一般的には約3GPaないし約5 GPaである。炉硬化の多孔質誘電材料の硬度は、約0.1GPaないし約０.8GPaである。本発明の無弗素プラズマ硬化多孔質誘電材料の材料硬度は、一般に約0.3GPa以上であり、より一般的には約0.5GPaないし約1.0GPaである。

【００５９】

本発明の無弗素プラズマ硬化方法、弗素含有プラズマ硬化方法、および垂直炉での熱硬化方法について、操作条件および材料の諸特性の比較を、下の表２に示す。

【００６０】

【表２】

異なった硬化条件ごとの、操作条件および材料の諸特性

	無弗素プラズマ硬化	含弗素プラズマ硬化	垂直炉熱硬化
手段	プラズマ硬化	プラズマ硬化	垂直炉
雰囲気	CH_4/N_2	CF_4+H_2/N_2	LP STD
圧力 (Torr)	3.50	3.50	0.15
硬化 温度 (℃)	420	420	420
硬化 時間 (分)	2	1.5	60
プラズマ電力	2000W	2000W	なし
R.I.	1.2458	1.2580	1.2514
Th/A	6036	6252	5972
３σ (%)	1.5	1.45	1.5
膜収縮 (%)	-1.9	-2.8	-2.7
誘電率 (k)	2.32	2.23	2.22
200℃ 誘電率	2.15	2.13	2.12
デルタ k	0.17	0.10	0.10
弾性率 (GPa)	3.82 標準偏差 0.20	3.95 標準偏差 0.16	3.82 標準偏差 0.13
材料硬度 (GPa)	0.62 標準偏差 0.02	0.62 標準偏差 0.05	0.63 標準偏差 0.03

表2は、無弗素プラズマ硬化が、熱費用が減少することを示している。

【００６１】

操作時間は、垂直炉での熱硬化の60分から、無弗素プラズマ硬化の2分に短縮されているが、温度は同様の420℃である。本発明の無弗素プラズマ硬化の多孔質誘電材料は、炉による硬化材料と同等の化学的安定性と、改良された寸法安定性を有している。化学的安定性というのは、この無弗素多孔質誘電材料が、洗浄用溶液や化学研磨液のような化学薬品、およびフォトレジストの灰化やドライエッチング操作間の、プラズマ損傷に耐性があることを意味する。

【００６２】

炉または熱による硬化低－ｋ膜に比べて、この無弗素プラズマ硬化では、その多孔質被膜からの低分子量シリカ重合体や他の物質の脱ガスを著しく減少させるか、消滅させる。加えて、弗素を含むプラズマガスを活用するプラズマ硬化方法とは違って、本発明の無弗素プラズマ硬化方法は、被膜中に注目に値する量の極性種を発生させない。通常、このような弗素系のプラズマ硬化方法では、膜の最初のプラズマ硬化で化学的および電気的の諸変化を生じさせることがあり、被膜を調整するための第二の後硬化のプラズマ処理を施して、元に戻すか修理している。しかし、無弗素プラズマガスを使用することによって、本発明のプラズマ硬化方法は、好ましくない変化を起こすことなく膜を硬化させる一段操作を特徴とする。したがって、膜の追加の後硬化処理を行う必要が無い。

【００６３】

一定の代表的実施態様および詳細を、本発明を説明する目的で示したが、ここに開示された組成や方法の種々の変改が、本発明の範囲を逸脱することなくなされることは、当業者には明白であろう。したがってこの発明が開示された実施態様に限られること無く、請求項の文言に対して許される十分な技術的範囲を有するものである。