

(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 2005/068540 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/JP2005/000374
- (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
特願2004-141200 2004 年 5 月 11 日 (11.05.2004) 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 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).
- (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.
- (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: COMPOSITION FOR FORMING INSULATING FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, SILICA INSULATING FILM AND METHOD FOR FORMING SAME

(54) 発明の名称: 絶縁膜形成用組成物およびその製造方法、ならびにシリカ系絶縁膜およびその形成方法

(57) Abstract: Disclosed is a composition for forming an insulating film which contains a hydrolysis-condensation product obtained through hydrolysis-condensation of a silane monomer (A) containing a hydrolyzable group in the presence of a polycarbosilane (B) and a basic catalyst (C), and an organic solvent.

(57) 要約: 本発明の絶縁膜形成用組成物は、(B) ポリカルボシランおよび (C) 塩基性触媒の存在下、(A) 加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合して得られた加水分解縮合物と、有機溶媒と、を含む。



WO 2005/068540 A1

明 細 書

絶縁膜形成用組成物およびその製造方法、ならびにシリカ系絶縁膜およびその形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、絶縁膜形成用組成物およびその製造方法、ならびにシリカ系絶縁膜およびその形成方法に関し、さらに詳しくは、半導体素子における層間絶縁膜などに好適に用いることができる絶縁膜形成用組成物およびその製造方法、ならびにシリカ系絶縁膜およびその形成方法に関する。

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

[0003] しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、保存安定性が良好で、より低比誘電率で、より機械的強度に優れる層間絶縁膜が求められるようになっている。

[0004] また、半導体装置の製造過程では、絶縁層を平坦化するためのCMP (Chemical Mechanical Planarization) 工程や、各種洗浄工程が行なわれる。そのため、半導体装置の層間絶縁膜や保護膜などに適用するためには、誘電率特性の他に機械的強度や薬液による侵食に耐えられる程の薬液耐性を有することも求められている。

[0005] 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。

[0006] 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、特開2001-345317号公報)が提案されているが、この方法では、カルボシランとポリ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。

[0007] 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。

[0008] さらに、高分岐なポリカルボシランを加水分解縮合して得られる低誘電率絶縁膜の形成方法(US-6,807,041)も提案されているが、ポリマーを基板に塗布後、アンモニアによるエージング処理、トリメチルシリル化処理、500℃の高温キュア等のプロセス処理が必要であり、実用プロセスには不向きな材料であった。

発明の開示

[0009] 本発明の目的は、高集積化および多層化が望まれている半導体素子などにおいて好適に用いることができ、低比誘電率であり、機械的強度、保存安定性および薬液耐性などにも優れた絶縁膜を形成することができる絶縁膜形成用組成物およびその製造方法を提供することにある。

[0010] 本発明の他の目的は、低比誘電率であり、機械的強度、保存安定性および薬液耐性などにも優れたシリカ系絶縁膜およびその形成方法を提供することにある。

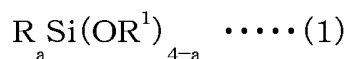
[0011] 本発明の絶縁膜形成用組成物は、

(B)ポリカルボシラン(本出願において単に、「(B)成分」ともいう)および(C)塩基性触媒の存在下、(A)加水分解性基含有シランモノマー(本出願において単に、「(A)成分」ともいう)を加水分解縮合して得られた加水分解縮合物と、有機溶媒と、を含む

。

[0012] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物において、前記(B)成分は、加水分解性基を有することができる。

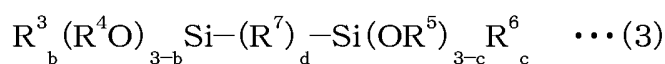
[0013] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物において、前記(A)成分は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物であり、前記(B)成分は、下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物であることができる。



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

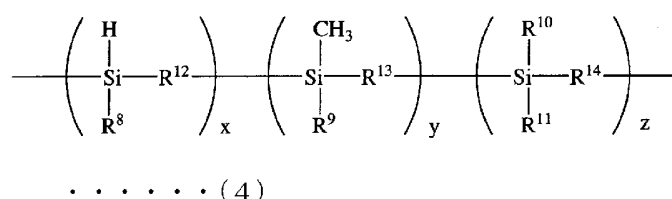


(式中、R²は1価の有機基を示す。)



(式中、R³～R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは同一または異なり、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_m-$ で表される基(ここで、mは1～6の整数である)を示し、dは0または1を示す。)

[0014] [化1]



(式中、R⁸は、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、トリフルオロメタンスルホン基、アルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、R⁹はハロゲン原子、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、トリフルオロメタンスルホン基、アルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、R¹⁰、R¹¹は同一または異なり、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、トリフルオロメタンスルホン

基、炭素数2～6のアルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、 $R^{12} \sim R^{14}$ は同一または異なり、置換または非置換のメチレン基、アルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示し、 x, y, z は、それぞれ0～10,000の数を示し、 $5 < x + y + z < 10,000$ の条件を満たす。)

[0015] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物において、前記(A)成分を(A)成分の完全加水分解縮合物に換算した100重量部に対して、前記(B)成分が1～1000重量部であることができる。

[0016] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物において、前記(C)塩基性触媒は、下記一般式(5)で表される含窒素化合物であることができる。

[0017] $(X^1 X^2 X^3 X^4 N)_a Y \cdots \cdots (5)$

(式中、 X^1, X^2, X^3, X^4 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、ヒドロキシアルキル基、アリール基およびアリールアルキル基からなる群より選ばれる基を示し、 Y はハロゲン原子または1～4価のアニオン性基を示し、 a は1～4の整数を示す。)

[0018] 本発明の絶縁膜形成用組成物の製造方法は、

(B)ポリカルボシランおよび(C)塩基性触媒の存在下、(A)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合する工程を含むことができる。

[0019] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物の製造方法において、前記加水分解縮合により得られた加水分解縮合物を有機溶媒に溶解させる工程をさらに含むことができる。

[0020] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物の製造方法において、前記(B)成分は、加水分解性基を有することができる。

[0021] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物の製造方法において、前記(A)成分は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物であり、前記(B)成分は、下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物であることができる。

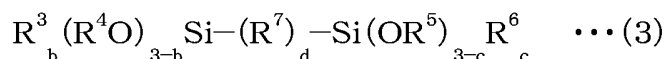
$R Si(OR^1)_a \cdots \cdots (1)$

(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^1 は1価の有機基を

示し、aは1～2の整数を示す。)

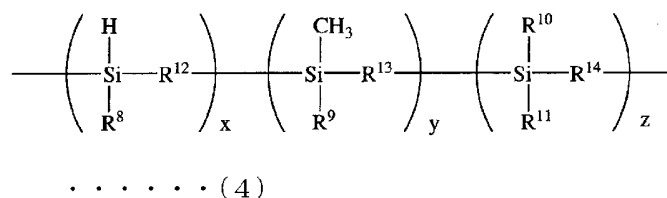


(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)



(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 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の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(\text{CH}_2)_m-$ で表される基(ここで、mは1～6の整数である)を示し、dは0または1を示す。)

[0022] [化2]



(式中、 R^8 は、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、トリフルオロメタンスルホン基、アルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、 R^9 はハロゲン原子、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、トリフルオロメタンスルホン基、アルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、 R^{10} 、 R^{11} は同一または異なり、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、トリフルオロメタンスルホン基、炭素数2～6のアルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は同一または異なり、置換または非置換のメチレン基、アルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示し、x、y、zは、それぞれ0～10,000の数を示し、 $5 < x + y + z < 10,000$ の条件を満たす。)

[0023] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物の製造方法において、前記(A)成分を(A)成分の完全加水分解縮合物換算とした100重量部に対して、前記(B)成分が1～1000重量部であることができる。

[0024] ここで、上記本発明の絶縁膜形成用組成物の製造方法において、前記(C)塩基性触媒は、下記一般式(5)で表される含窒素化合物であることができる。

[0025] $(X^1X^2X^3X^4N)_aY \cdots \cdots (5)$

(式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 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、ヒドロキシアルキル基、アリール基およびアリールアルキル基からなる群より選ばれる基を示し、Yはハロゲン原子または1〜4価のアニオン性基を示し、aは1〜4の整数を示す。)

[0026] 本発明のシリカ系絶縁膜の形成方法は、

上記本発明の絶縁膜形成用組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する工程と、前記塗膜について、加熱、電子線照射、紫外線照射、および酸素プラズマから選ばれる少なくとも1種の硬化処理を行なう工程と、を含む。

[0027] 本発明に係るシリカ系絶縁膜は、上記本発明のシリカ系絶縁膜の形成方法により得られる。

[0028] 本発明の膜形成用組成物によれば、(B)ポリカルボシランおよび(C)塩基性触媒の存在下、(A)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合して得られた加水分解縮合物を含む。この加水分解縮合においては、(A)加水分解性基含有シランモノマーが、加水分解を起こしシラノール基($-Si-OH$)を形成すると同時に、(B)ポリカルボシラン内にも加水分解によるシラノール基($-Si-OH$)の生成が進行する。この反応は(C)塩基性触媒の存在下で進行し、さらに縮合反応を起こして $Si-O-Si$ 結合を形成するため、三次構造的に分岐度の高く、分子量の大きい加水分解性縮合物が得られる。このため、本発明の絶縁膜形成用組成物を用いることにより、比誘電率が小さな絶縁膜を形成することができる。

[0029] また、この加水分解縮合物は、(B)ポリカルボシランが、(A)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化学的結合を形成し、三次構造内に取り込まれた構造を有するため、本発明の絶縁膜形成用組成物を用いることにより、機械的強度が高く、密着性および薬液耐性に優れ、かつ膜中の層分離がない絶縁膜を形成することができる。

[0030] 本発明の膜形成用組成物の製造方法によれば、(B)ポリカルボシランおよび(C)塩基性触媒の存在下、(A)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合する工程を含むことにより、比較的穏和な条件にて加水分解縮合物を得ることができる。

め、反応の制御が容易である。

- [0031] 本発明のシリカ系絶縁膜の形成方法によれば、上記本発明の絶縁膜形成用組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する工程と、前記塗膜について、加熱、電子線照射、紫外線照射、および酸素プラズマから選ばれる少なくとも1種の硬化処理を行なう工程と、を含む。これにより、得られるシリカ系絶縁膜は、比誘電率が小さく、機械的強度、密着性、および薬液耐性に優れ、かつ膜中の相分離がない。

発明を実施するための最良の形態

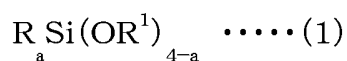
- [0032] 以下に、本発明について具体的に説明する。

- [0033] 1. 膜形成用組成物およびその製造方法

本発明に係る膜形成用組成物(絶縁膜形成用組成物)は、(A)成分を、(B)成分および(C)塩基性触媒の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物(以下、「特定加水分解縮合物」という)と、有機溶媒とを含む。以下、各成分について説明する。

- [0034] 1. 1. (A)成分

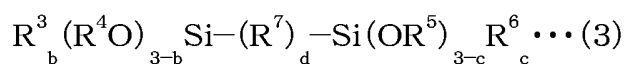
(A)成分は、下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」という)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」という)および下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物3」という)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物である。



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



(式中、R²は1価の有機基を示す。)



(式中、R³〜R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは同一または異なり、0〜2の数を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または $-(\text{CH}_2)_m-$ で表される基(ここで、mは1〜6の整数である)を示し、dは0または1を示す。)

- [0035] 本発明において、「加水分解性基」とは、本発明の膜形成用組成物の製造時に加

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。

[0036] 1. 1. 1. 化合物1

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

[0037] 化合物1の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリー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、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリー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-プロピルトリーn-ブトキシシラン、n-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、n-プロピルトリー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、イソプロピルトリー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、イソプロピルトリーn-ブトキシシラン、イソプロピルトリーsec-ブトキシシラン、イソプロピルトリー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-ブチルトリー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-ブチルトリーn-ブトキシシラン、n-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、n-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、n-ブチルトリーフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルイソトリエトキシシラン、sec-ブチルトリーn-プロポキシシラン、sec-ブチルトリーイソプロポキシシラン、sec-ブチルトリーn-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーフェノキシシラン、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-ブチルトリーn-プロポキシシラン、tert-ブチルトリーイソプロポキシシラン、tert-ブチルトリーn-ブトキシシラン、tert-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、tert-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、tert-ブチルトリーフェノキシシラン、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、フェニルトリーn-プロポキシシラン、フェニルトリーイソプロポキシシラン、フェニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリーsec-ブトキシシラン、フェニルトリーtert-ブトキシシラン、フェニルトリーフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリーn-プロポキシシラン、ビニルトリーイソプロポキシシラン、ビニルトリーn-ブトキシシラン、ビニルトリーsec-ブトキシシラン、ビニルトリーtert-ブトキシシラン、ビニルトリーフェノキシシラン、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、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、

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、ジビニルジメトキシシラン、 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 -トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 γ -トリフルオロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0038] 化合物1として特に好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-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。

[0039] 1. 1. 2. 化合物2

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

[0040] 化合物2の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*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などを挙げることができ、特に好ましい化合物としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0041] 1. 1. 3. 化合物3

一般式(3)において、 R^3 ~ R^6 の1価の有機基としては、前記一般式(1)において R , R^1 として例示した1価の有機基と同様の基を挙げることができる。

[0042] 一般式(3)において、 $d=0$ の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-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。

[0043] 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。

[0044] さらに、化合物3として、一般式(3)において、 R^7 が $-(CH_2)_m-$ で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-iso-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-iso-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-iso-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-iso-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-tert-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ

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

- [0045] 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

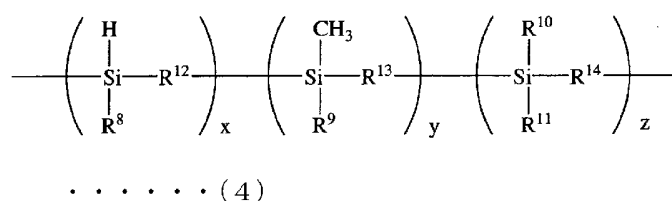
トキシメチルシリル)−2−(トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1, 2−ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2−ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2−ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2−ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3−ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3−ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4−ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4−ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。前記化合物1〜3は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0046] 化合物1〜3で表される化合物を加水分解、部分縮合させる際に、一般式(1)〜(3)において R^1O- 、 R^2O- 、 R^4O- および R^5O- で表される基1モル当たり、0.1〜100モルの水を用いることが好ましい。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、縮合物成分中 R^1O- 、 R^2O- 、 R^4O- および R^5O- で表される基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。

[0047] 1. 2. (B)成分

次に(B)成分について説明する。本発明において、(B)成分とは、前記(A)成分と縮合し、Si—O—Si結合を形成できるポリカルボシランである。(B)成分は、例えば、下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物(以下、「化合物4」ということもある)であることができる。なお、以下の説明において、(B)成分というとき、前記ポリカルボシラン化合物が有機溶媒に溶解している場合も含まれるものとする。

[0048] [化3]



[0049] 前記一般式(4)において、 R^8 は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、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、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基を示し、 R^9 はハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、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、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基を示し、 R^{10} 、 R^{11} は同一または異なり、ハロゲン原子、ヒ

ドロキシ基、アルコキシ基、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、炭素数2〜6のアルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基を示し、 $R^{12} \sim R^1$ は、置換または非置換のメチレン基、アルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示す。

[0050] ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などを、アルコキシ基としては、メキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基などを、アシロキシ基としては、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などを、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、ヘキシル基、シクロヘキシル基などを、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挙げることができる。

[0051] アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、デシレン基等が挙げられ、好ましくは炭素数2〜6であり、これらのアルキレン基は鎖状でも分岐していても、さらに環を形成していてもよく、水素原子がフッ素原子などに置換されていても良い。前記一般式(4)において、アルケニル基としては、エテニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基等を挙げられ、ジエニルであってもよく、好ましくは炭素数1〜4であり、水素原子がフッ素原子などに置換されていても良い。アルキニル基としては、アセチレン基、プロピニレン基等を挙げることができる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等を挙げることができ、水素原子がフッ素原子などに置換されていても良い。

[0052] また、前記一般式(4)において、 x , y , z は、0〜10,000の数で、 $5 < x + y + z < 10,000$ である。 $x + y + z < 5$ の場合には、膜形成用組成物の保存安定性が劣る場合があり、また $10,000 < x + y + z$ の場合には、(A)成分と層分離を起こし、均一な膜を形成しないことがある。好ましくは、 x , y , z はそれぞれ、 $0 \leq x \leq 800$, $0 \leq y \leq 500$, $0 \leq z \leq 1,000$ であり、より好ましくは、 $0 \leq x \leq 500$, $0 \leq y \leq 300$, $0 \leq z \leq 500$ であり、さらに好ましくは、 $0 \leq x \leq 100$, $0 \leq y \leq 50$, $0 \leq z \leq 100$ である。

[0053] また、前記一般式(4)において、 $5 < x + y + z < 1,000$ であるのが好ましく、 $5 < x + y + z < 500$ であるのがより好ましく、 $5 < x + y + z < 250$ であるのがさらに好ましく、 $5 < x + y + z < 100$ であるのが最も好ましい。

[0054] (A)成分と(B)成分の混合比としては、(A)成分の完全加水分解縮合物100重量部に対して、(B)成分が1〜1000重量部であることが好ましく、特に5〜200重量部であることがより好ましく、5〜100重量部であることがさらに好ましい。(B)成分が1重量部未満である場合には、膜形成後に十分な薬液耐性を発現することができない場合があり、また1000重量部を越えると膜の低誘電率化を達成できない場合がある。

[0055] (B)成分のポリスチレン換算重量平均分子量は、400〜50,000であることが好ましく、500〜10,000であることがより好ましく、500〜3,000であることがさらに好ましい。(B)成分のポリスチレン換算重量平均分子量が50,000を超えると、(A)成分と層分離を起こし、均一な膜を形成しないことがある。

[0056] 本発明の膜形成用組成物に含まれる加水分解縮合物を製造する際に、(B)成分として化合物4を用いて、(C)塩基性触媒および(B)成分の存在下、(A)成分を加水分解縮合することにより、(A)成分同士の加水分解縮合とともに、(B)成分と(A)成分に由来するポリシロキサンとの加水分解縮合を進行させることができる。これにより、得られる加水分解縮合物は、(B)成分(ポリカルボシラン)を核とするポリマーが、(A)成分(加水分解基含有シランモノマー)に由来するポリシロキサンの三次構造内に取り込まれた構造を有する。本発明の絶縁膜形成用組成物が上記加水分解縮合物を含むことにより、比誘電率がより小さく、機械的強度、密着性および薬液耐性が非常に優れ、かつ膜中の相分離がない絶縁膜を得ることができる。

[0057] 1. 3. (C)塩基性触媒

本発明の膜形成用組成物に含まれる加水分解縮合物を製造する際、(C)塩基性触媒を使用することにより、得られる加水分解縮合物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加水分解縮合物を得ることができる。

[0058] 本発明に係る(C)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、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、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。

[0059] (C) 塩基性触媒としては、特に、下記一般式(5)で表される含窒素化合物(以下、化合物5ともいう)であることが好ましい。

[0060] $(X^1X^2X^3X^4N)_a Y \cdots \cdots (5)$

前記一般式(5)において、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 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、aは1〜4の整数を示す。

[0061] 化合物5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

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。前記の化合物5は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0062] 上述した(C)塩基性触媒の使用量は、(A)成分(化合物1〜3の総量)1モルに対して通常0.0001〜1モル、好ましくは0.001〜0.1モルである。

[0063] 1. 4. 特定加水分解縮合物の製造方法

特定加水分解縮合物は、上記(B)成分および(C)塩基性触媒の存在下に、上記(A)成分を加水分解縮合することにより得られる。

[0064] ここで、(A)成分および(B)成分を有機溶媒に溶解させた状態で、(A)成分を加水分解することができる。この場合に使用可能な有機溶媒としては、例えば、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-ブタノール等のアルコール系溶媒；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などの多価アルコール部分エーテル系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、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などのエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、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、などのケトン系溶媒が挙げられる。

- [0065] 有機溶媒中における(B)成分および(A)成分の合計量の濃度は1〜30重量%であることが好ましい。
- [0066] 加水分解縮合における反応温度は0〜100℃、好ましくは20〜80℃、反応時間は30〜1000分、好ましくは30〜180分である。
- [0067] 各成分の添加順としては、特に限定されないが、例えば有機溶媒に(C)塩基性触媒を添加した液に、(A)成分および(B)成分をそれぞれ有機溶媒に添加したものを逐次添加していく方法が好ましい。
- [0068] 得られた特定加水分解縮合物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。特定加水分解縮合物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。

[0069] 1. 5. 有機溶媒

本発明の絶縁膜形成用組成物に含まれる有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒および含ハロゲン溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

[0070] 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、フルフリルアルコール、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

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。

[0071] 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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒を挙げることができる。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。

[0072] アミド系溶媒としては、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒を挙げることができる。これらのアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0073] エーテル溶媒系としては、エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエ

チルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ
n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリ
コールモノn-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ
n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール
モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコー
ルモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリ
コールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロ
フラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソールなどのエーテル
系溶媒を挙げることができる。これらのエーテル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同
時に使用してもよい。

[0074] エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メ
チル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-
プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢
酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチ
ル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロ
ヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリ
コールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチ
レングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、
酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメ
チルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリ
コールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジ
プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエ
ーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピ
オン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、
乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル
酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒を挙げることができる。これらの
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。

[0075] 脂肪族炭化水素系溶媒としては、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサ

ン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの脂肪族炭化水素系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

[0076] 芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの芳香族炭化水素系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。含ハロゲン溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、フロン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、などの含ハロゲン溶媒を挙げることができる。

[0077] 本発明においては、沸点が150°C未満の有機溶媒を使用することが望ましく、溶剤種としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤が特に望ましく、さらにそれらを1種あるいは2種以上を同時に使用することが望ましい。

[0078] これらの有機溶媒は、特定加水分解縮合物の合成に用いたものと同じものであってもよいし、特定加水分解縮合物の合成が終了した後に溶剤を所望の有機溶媒に置換することもできる。

[0079] 1. 6. その他の添加物

本発明の絶縁膜形成用組成物には、さらに有機ポリマーや界面活性剤などの成分を添加してもよい。また、これらの添加物は、(A)成分および(B)成分を混合する前の各成分が溶解もしくは分散された溶剤中に添加されていてもよい。

[0080] 1. 6. 1. 有機ポリマー

有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する重合体、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系重合体、 dendrimer、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重合体などを挙げることができる。

[0081] ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体としては、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、ポリブチレンオキソ構造などが挙げられる。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084]
$$\begin{aligned} &-(X')_1-(Y')_m- \\ &-(X')_1-(Y')_m-(X')_n- \end{aligned}$$

(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、 l は 1～90、 m は 10～99、 n 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。前述の有機ポリマーは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

[0085] 1. 6. 2. 界面活性剤

界面活性剤としては、たとえば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、

カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、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、シリコン系界面活性剤を挙げることができる。

[0086] 界面活性剤の使用量は、得られる重合体100重量部に対して、通常、0.00001〜1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。

[0087] 2. 膜の形成方法

本発明の膜(絶縁膜)の形成方法は、膜形成用組成物を基材に塗布し、塗膜を形成する工程と、前記塗膜に加熱処理を行なう工程と、を含む。

[0088] 膜形成用組成物が塗布される基材としては、Si、SiO₂、SiN、SiC、SiCN等のSi含有層が挙げられる。膜形成用組成物を基材に塗布する方法としては、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。基材に膜形成用組成物を塗布した後、溶剤を除去し塗膜を形成する。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 μm、2回塗りでは厚さ0.1〜5.0 μmの塗膜を形成することができる。その後、得られた塗膜に対して、硬化処理を施すことでシリカ系膜を形成することができる。

[0089] 硬化処理としては、加熱あるいは電子線照射あるいは紫外線照射あるいはプラズマ処理等を挙げることができる。

[0090] 加熱により硬化を行なう場合は、この塗膜を不活性雰囲気下または減圧下で80℃〜450℃に加熱する。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、不活性雰囲気下または減圧下で行なうことができる。

[0091] また、上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。このような工程により、シリカ系膜の製造を行なうことができる。

[0092] 3. シリカ系膜(シリカ系絶縁膜)

本発明のシリカ系膜は、低誘電率であり、かつ表面平坦性に優れるため、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間

絶縁膜として特に優れており、かつ、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に好適に用いることができる。

[0093] 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。

[0094] 4. 1. 評価方法

各種の評価は、次のようにして行った。

[0095] 4. 1. 1. 比誘電率測定

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて膜形成用組成物を塗布し、ホットプレート上にて90℃で3分間、次いで窒素雰囲気下200℃で3分間乾燥し、さらに50mTorrの減圧下(真空雰囲気)420℃の縦型ファーネスで1時間焼成した。得られた膜に、蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成し、比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルについて、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プレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該膜の比誘電率を測定した。

[0096] 4. 1. 2. 絶縁膜の硬度および弾性率(ヤング率)評価

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

[0097] 4. 1. 3. 保存安定性

40℃で30日保存した膜形成用組成物を、スピンコート法を用いて基材に塗布し、ホットプレート上にて90℃で3分間、次いで窒素雰囲気下200℃で3分間基板を乾燥し、さらに50mTorrの減圧下にて420℃の縦型ファーネスで1時間焼成した。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser200)を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜の膜厚を測定

し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。

[0098]
$$\text{膜厚増加率}(\%) = ((\text{保存後の膜厚}) - (\text{保存前の膜厚})) \div (\text{保存前の膜厚}) \times 100$$

A: 膜厚増加率が4%以下である。

B: 膜厚増加率が4%を超える。

[0099] 4. 1. 4. 薬液耐性

シリカ系膜が形成された8インチウエハを、室温で0.2%の希フッ酸水溶液中に1分間浸漬し、浸漬前後のシリカ系膜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と判断する。

[0100]
$$\text{残膜率}(\%) = (\text{浸漬後の膜の膜厚}) \div (\text{浸漬前の膜の膜厚}) \times 100$$

A: 残膜率が99%以上である。

B: 残膜率が99%未満である。

[0101] 4. 1. 5. 膜の相分離有無の確認

絶縁膜の断面を、集束イオンビーム法で観察用に加工し、TEMを用いて18000倍にて外観を調べた。判断結果を以下のようにして示す。

[0102] A: 断面の形状観察では、均一な塗膜が得られている。

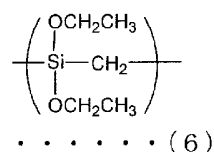
B: 塗膜に海島状のドメイン相分離が確認される。

[0103] 4. 2. 膜形成用組成物の製造

4. 2. 1. 実施例1

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中に、40%メチルアミン水溶液2.71g、超純水187.36g、およびエタノール425.22gを秤取り、60℃で攪拌した。次いで、メルトリメトキシシラン48.77g、テトラエトキシシラン31.96g、および下記構造式(6)を有するポリカルボシラン(Mw=800)3.98gを加えた後、60℃で6時間攪拌し、ポリスチレン換算重量平均分子量45,000の加水分解縮合物を含む反応液を得た。反応液を室温に冷却後、プロピレングリコールモノプロピルエーテル612.58gおよび20%酢酸水溶液31.49gを加えた。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物1を得た。

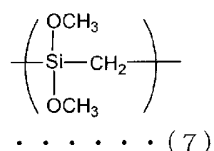
[0104] [化4]



[0105] 4. 2. 2. 実施例2

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中に、20%水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液14.68g、超純水161.71g、およびイソプロパノール474.70gを秤取り、60℃で攪拌した。次いで、メチルトリメトキシシラン27.86g、テトラプロポキシシラン13.52g、および下記構造式(7)を有するポリカルボシラン(Mw=840)7.53gを加えた後、60℃で4時間攪拌し、ポリスチレン換算重量平均分子量55,000の加水分解縮合物を含む反応液を得た。反応液を室温に冷却後、プロピレングリコールモノプロピルエーテル636.41gおよび20%酢酸水溶液13.01gを加えた。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物2を得た。

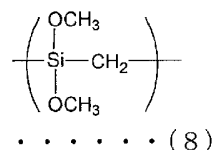
[0106] [化5]



[0107] 4. 2. 3. 実施例3

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中に、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液6.77g、超純水162.26g、およびエタノール488.58gを秤取り、60℃で攪拌した。次いで、ジメチルジメトキシシラン6.08g、メチルトリメトキシシラン17.23g、テトラメトキシシラン11.55g、および下記構造式(8)を有するポリカルボシラン(Mw=840)7.53gを連続的に1時間かけて加えた後、さらに60℃で2時間攪拌し、ポリスチレン換算重量平均分子量40,000の加水分解縮合物を含む反応液を得た。反応液を室温に冷却後、プロピレングリコールモノプロピルエーテル650.84gおよび20%酢酸水溶液12.83gを加えた。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物3を得た。

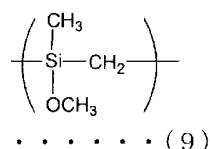
[0108] [化6]



[0109] 4. 2. 4. 実施例4

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中に、20%水酸化テトラプロピルアンモニウム水溶液21.80g、超純水175.77g、およびイソプロパノール448.39gを秤取り、80℃で攪拌した。次いで、メチルトリメトキシシラン20.24g、テトラエトキシシラン30.95g、および下記構造式(9)を有するポリカルボシラン(Mw=1200)2.84gを加えた後、80℃で8時間攪拌し、ポリスチレン換算重量平均分子量48,000の加水分解縮合物を含む反応液を得た。反応液を室温に冷却後、プロピレングリコールモノプロピルエーテル624.16gおよび20%酢酸水溶液19.32gを加えた。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物4を得た。

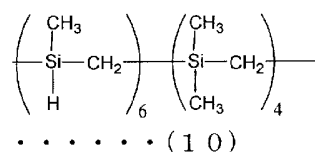
[0110] [化7]



[0111] 4. 2. 5. 実施例5

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中に、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液12.03g、超純水14.76g、およびメチルイソブチルケトン635.58gを秤取り、40℃で攪拌した。次いで、メチルトリエトキシシラン24.19g、テトラエトキシシラン12.11g、および下記構造式(10)を有するポリカルボシラン(Mw=1000)1.32gを連続的に1時間かけて加えた後、さらに80℃で1時間攪拌し、ポリスチレン換算重量平均分子量37,000の加水分解縮合物を含む反応液を得た。反応液を室温に冷却後、プロピレングリコールモノプロピルエーテル1300.68gおよび20%酢酸水溶液29.73gを加えた。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物5を得た。

[0112] [化8]



[0113] 4. 2. 6. 実施例6

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4L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、0℃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。

[0114] 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、真空オーブンで有機溶媒を完全に除去し、褐色液体のポリマー(A)414gを得た。このようにして得られたポリマー(A)の重量平均分子量は、420であった。

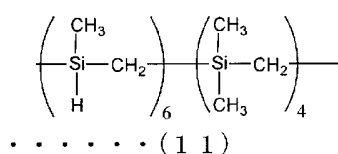
[0115] 次いで、得られたポリマー(A)9g、メチルトリエトキシシラン30.0g、およびテトラメトキシシラン3.4gをテトラヒドロフラン60mlに混合し、この混合液を0℃にして、40%メチルアミン水溶液0.46mlと水30mlの混合水溶液を徐々に添加して30分間反応させた。次に、50℃まで昇温して6時間反応させ、ポリスチレン換算重量平均分子量35,000の加水分解縮合物を含む反応液を得た。次いで、反応液を放冷後、ジエチルエーテル250mlで希釈してから、pHが中性になるまで蒸留水で3〜4回洗浄した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル200gを加え、その後、50℃のエバポレー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、膜形成用組成物6を得た。

[0116] 4. 2. 7. 比較例1

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中で、メチルトリエトキシシラン58.87g、テトラメトキシシラン50.26g、および下記構造式(11)を有するポリカルボシラン(Mw=1000)26.42gを、イソプロパノール232.99gおよびメチルイソブチルケトン232.99gの混合溶媒に溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌して溶液の温度を55℃に

安定させた。次に、シュウ酸0.41gを溶解させたイオン交換水98.06gを1時間かけて溶液に添加した。その後、55℃で3時間反応させ、ポリスチレン換算重量平均分子量2000の加水分解縮合物を含む反応液を得た後、プロピレングリコールモノエチルエーテル931.96gを加え、反応液を室温まで冷却した。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物7を得た。

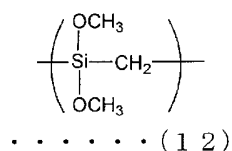
[0117] [化9]



[0118] 4.2.8. 比較例2

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中で、メチルトリメトキシシラン123.21g、テトラメトキシシラン59.01g、および下記構造式(12)を有するポリカルボシラン(Mw=840)100.39gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル193.35gに溶解させた後、スリーワンモーターで攪拌して溶液の温度を55℃に安定させた。次に、シュウ酸0.93gを溶解させたイオン交換水223.12gを1時間かけて溶液に添加した。その後、55℃で1時間反応させ、ポリスチレン換算重量平均分子量2300の加水分解縮合物を含む反応液を得た後、プロピレングリコールモノエチルエーテル825.50gを加え、反応液を室温まで冷却した。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物8を得た。

[0119] [化10]

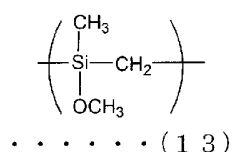


[0120] 4.2.8. 比較例3

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中で、メチルトリメトキシシラン92.40g、テトラメトキシシラン44.25g、および下記構造式(13)を有するポリカルボシラン(Mw=1200)56.85gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル402.05gに溶解させた

後、スリーワンモーターで攪拌して溶液の温度を55℃に安定させた。次に、シュウ酸0.58gを溶解させたイオン交換水103.85gを1時間かけて溶液に添加した。その後、55℃で1時間反応させ、ポリスチレン換算重量平均分子量2500の加水分解縮合物を含む反応液を得た後、プロピレングリコールモノエチルエーテル1007.25gを加え、反応液を室温まで冷却した。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物9を得た。

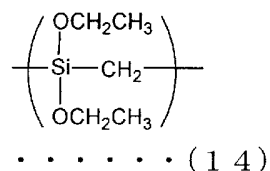
[0121] [化11]



[0122] 4.2.9. 比較例4

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中で、メチルトリメトキシシラン139.30g、テトラメトキシシラン38.92g、および下記構造式(14)を有するポリカルボシラン(Mw=800)127.42gをプロピレングリコールモノエチルエーテル105.34gに溶解させた。次に、イオン交換水216.87gを溶液に加え、室温で1時間攪拌した。その後テトラキス(アセチルアセトナート)チタン0.141gをプロピレングリコールモノエチルエーテル37.01gに溶解したものを添加し、温度50℃で3時間反応させ、ポリスチレン換算重量平均分子量1200の加水分解縮合物を含む反応液を得た後、プロピレングリコールモノエチルエーテル718.44gを加え、反応液を室温まで冷却した。この反応液を固形分濃度が10%となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物10を得た。

[0123] [化12]

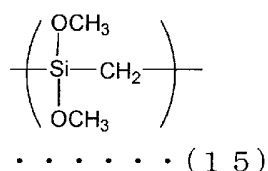


[0124] 4.2.10. 比較例5

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中で、ジメチルジメトキシシラン19.01g、メチルトリメトキシシラン53.84g、テトラメトキシシラン36.10g、および下記構造式(15)

を有するポリカルボシラン (Mw=840) 94.12g をプロピレングリコールモノエチルエーテル 256.34g に溶解させた。次に、イオン交換水 115.07g を溶液に加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン 0.106g をプロピレングリコールモノエチルエーテル 90.16g に溶解したものを添加し、温度 50℃ で 6 時間反応させ、ポリスチレン換算重量平均分子量 1500 の加水分解縮合物を含む反応液を得た後、プロピレングリコールモノエチルエーテル 923.68g を加え、反応液を室温まで冷却した。この反応液を固形分濃度が 10% となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物 11 を得た。

[0125] [化13]



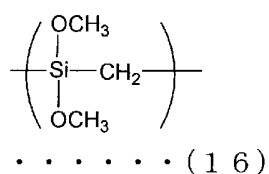
[0126] 4. 2. 11. 比較例 6

コンデンサーを備えた石英製フラスコ中に、40%メチルアミン水溶液 2.51g、超純水 173.26g、およびエタノール 444.43g を秤取り、60℃ で攪拌した。次いで、メルトリメトキシシラン 42.83g およびテトラエトキシシラン 28.07g を加えた後、60℃ で 6 時間攪拌し、ポリスチレン換算重量平均分子量 60,000 の加水分解縮合物を含む反応液を得た。反応液を室温に冷却後、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 617.69g および 20% 酢酸水溶液 26.47g を加えた。この反応液を固形分濃度が 10% となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物 12 を得た。

[0127] 4. 2. 12. 比較例 7

比較例 6 で得られた固形分濃度 10% の絶縁膜形成用組成物 (組成物 7) 111.90g に、下記構造式 (16) を有するポリカルボシラン (Mw=840) 17.86g を加え、50℃ で 6 時間攪拌した。その後、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 415.72g を加え、その後固形分濃度が 10% となるまで減圧下で濃縮し、膜形成用組成物 13 を得た。

[0128] [化14]



[0129] 4. 3. 評価結果

実施例1～6および比較例1～7で得られた膜形成用組成物1～13を用いて、比誘電率、弾性率、硬度、薬液耐性、保存安定性および断面観察結果について評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0130] [表1]

	誘電率	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)	薬液 耐性	保存 安定性	断面 観察
実施例1	2.3	5.5	0.99	A	A	A
実施例2	2.2	3.1	0.60	A	A	A
実施例3	2.3	3.1	0.59	A	A	A
実施例4	2.3	4.1	0.70	A	A	A
実施例5	2.4	5.2	0.87	A	A	A
実施例6	2.6	4.8	0.81	A	A	A
比較例1	3.0	5.1	0.87	A	A	B
比較例2	3.1	5.5	0.99	A	B	A
比較例3	2.8	5.4	0.88	A	B	A
比較例4	2.9	6.8	0.71	A	B	A
比較例5	2.8	5.9	0.80	A	B	A
比較例6	2.2	3.5	0.48	B	A	A
比較例7	2.5	4.2	0.51	A	B	B

[0131] 表1により明らかなように、実施例1～6によれば、比較例1～5および7と比較して、低い比誘電率を有し、弾性率および硬度が向上した膜の形成が可能であることが確認された。また、実施例1～6の膜形成用組成物によれば、比較例2～5および7の膜形成用組成物と比較して、保存安定性が良い。

[0132] また、比較例1は実施例5の塩基性触媒を酸性触媒に代えた例であるが、比較例1と実施例5との比較によれば、塩基性触媒を用いて加水分解縮合反応を行なうことにより、相分離の起こらない均質な塗膜を得られることがわかる。

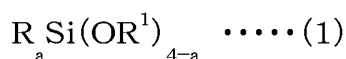
[0133] さらに、比較例6はポリカルボシランの非存在下で加水分解縮合反応を行った場合

であるが、薬液耐性の劣化が観察されており、ポリカルボシラン存在下で加水分解縮合することが有用であることを示している。

[0134] 以上により、本発明により得られるシリカ系膜は、機械的強度に優れ、比誘電率が低く、さらには薬液耐性および保存安定性においても優れているため、半導体素子などの層間絶縁膜として好適に用いることができる。

請求の範囲

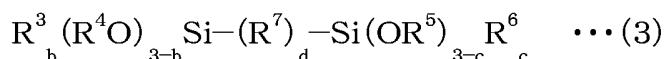
- [1] (B)ポリカルボシランおよび(C)塩基性触媒の存在下、(A)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合して得られた加水分解縮合物と、有機溶媒と、を含む、絶縁膜形成用組成物。
- [2] 請求項1において、前記(B)成分は、加水分解性基を有する、絶縁膜形成用組成物。
- [3] 請求項1において、前記(A)成分は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物であり、前記(B)成分は、下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物である、絶縁膜形成用組成物。



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

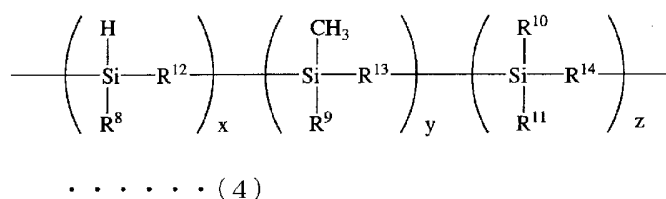


(式中、R²は1価の有機基を示す。)



(式中、R³～R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは同一または異なり、0～2の数値を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または $-(\text{CH}_2)_m-$ で表される基(ここで、mは1～6の整数である)を示し、dは0または1を示す。)

[化15]

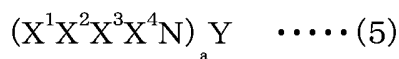


(式中、R⁸は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、スルホン基、メタンスルホン基、トリフルオロメタンスルホン基、アルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、R⁹はハロゲン原子

、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、トリフルオロメタンスルホン基、アルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、 R^{10} , R^{11} は同一または異なり、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、トリフルオロメタンスルホン基、炭素数2〜6のアルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、 R^{12} 〜 R^{14} は同一または異なり、置換または非置換のメチレン基、アルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示し、 x , y , z は、それぞれ0〜10,000の数を示し、 $5 < x + y + z < 10,000$ の条件を満たす。)

- [4] 請求項1において、
前記(A)成分を(A)成分の完全加水分解縮合物に換算した100重量部に対して、前記(B)成分が1〜1000重量部である、絶縁膜形成用組成物。

- [5] 請求項1において、
前記(C)塩基性触媒は、下記一般式(5)で表される含窒素化合物である、絶縁膜形成用組成物。



(式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 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、ヒドロキシアルキル基、アリール基およびアリールアルキル基からなる群より選ばれる基を示し、 Y はハロゲン原子または1〜4価のアニオン性基を示し、 a は1〜4の整数を示す。)

- [6] (B)ポリカルボシランおよび(C)塩基性触媒の存在下、(A)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合する工程を含む、絶縁膜形成用組成物の製造方法。

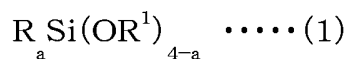
- [7] 請求項6において、
前記加水分解縮合により得られた加水分解縮合物を有機溶媒に溶解させる工程をさらに含む、絶縁膜形成用組成物の製造方法。

- [8] 請求項6において、
前記(B)成分は、加水分解性基を有する、絶縁膜形成用組成物の製造方法。

- [9] 請求項6において、
前記(A)成分は、下記一般式(1)〜(3)で表される化合物の群から選ばれた少なく

とも1種のシラン化合物であり、

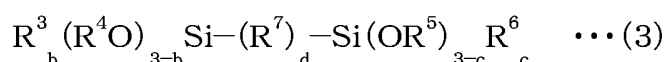
前記(B)成分は、下記一般式(4)で表されるポリカルボシラン化合物である、絶縁膜形成用組成物の製造方法。



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

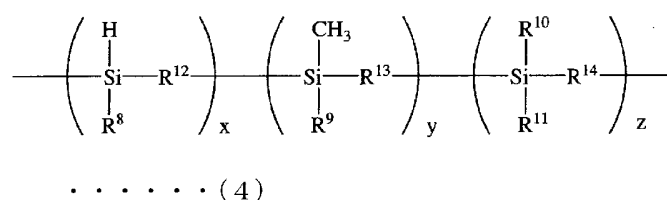


(式中、R²は1価の有機基を示す。)



(式中、R³～R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは同一または異なり、0～2の数を示し、R⁷は酸素原子、フェニレン基または $-(\text{CH}_2)_m-$ で表される基(ここで、mは1～6の整数である)を示し、dは0または1を示す。)

[化16]



(式中、R⁸は、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、トリフルオロメタンスルホン基、アルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、R⁹はハロゲン原子、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、トリフルオロメタンスルホン基、アルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、R¹⁰、R¹¹は同一または異なり、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、トリフルオロメタンスルホン基、炭素数2～6のアルキル基、アリール基、アリル基およびグリシジル基からなる群より選ばれる基を示し、R¹²～R¹⁴は同一または異なり、置換または非置換のメチレン基、アルキレン基、アルケニル基、アルキニル基、アリーレン基を示し、x、y、zは、それぞれ0～10,000の数値を示し、5<x+y+z<10,000の条件を満たす。)

- [10] 請求項6において、
前記(A)成分を(A)成分の完全加水分解縮合物換算とした100重量部に対して、
前記(B)成分が1〜1000重量部である、絶縁膜形成用組成物の製造方法。
- [11] 請求項6において、
前記(C)塩基性触媒は、下記一般式(5)で表される含窒素化合物である、絶縁膜
形成用組成物の製造方法。

$$(X^1X^2X^3X^4N)_aY \cdots \cdots (5)$$
(式中、 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 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、ヒドロキシアルキル基、アリール基およびアリールアルキル基からなる群
より選ばれる基を示し、Yはハロゲン原子または1〜4価のアニオン性基を示し、aは1
〜4の整数を示す。)
- [12] 請求項1ないし5のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物を基板に塗布し、塗膜
を形成する工程と、
前記塗膜について、加熱、電子線照射、紫外線照射、および酸素プラズマから選
ばれる少なくとも1種の硬化処理を行なう工程と、を含む、シリカ系絶縁膜の形成方法
。
- [13] 請求項12に記載のシリカ系絶縁膜の形成方法により得られる、シリカ系絶縁膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000374

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)	1-13
A	JP 2001-345317 A (Fujitsu Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claims 1 to 9 & US 2001/0033026 A1	1-13
A	JP 2001-127152 A (Fujitsu Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-13

☒ 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/JP2005/000374

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)	1-13
A	JP 2000-309752 A (JSR Corp.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-13
A	JP 54-61299 A (The Foundation: The Research Institute for Special Inorganic Materials), 17 May, 1979 (17.05.79), Claims & US 4220600 A	1-13
A	WO 02/098955 A1 (LG CHEM, LTD.), 12 December, 2002 (12.12.02), Claims 1 to 5 & JP 2004-533517 A	1-13
E,A	JP 2005-76031 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 24 March, 2005 (24.03.05), Claims 1 to 14 (Family: none)	1-13
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	1-13

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)	1-13
A	J P 2001-345317 A (富士通株式会社) 2001.12.14, 請求項1~9 & U S 2001/0033026 A1	1-13
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)	1-13

☒ 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/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)

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)	1-13
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)	1-13
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	1-13
A	WO 02/098955 A1 (LG CHEM, LTD.) 2002.12.12, claim 1~5 & JP 2004-533517 A	1-13
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)	1-13
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	1-13