

300088

申請日期：91.3.25

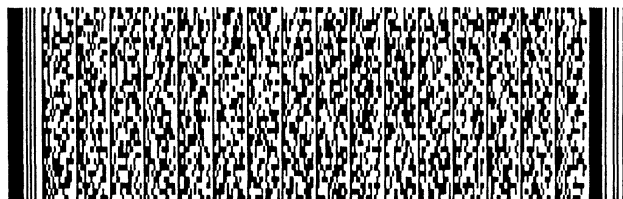
案號： 91105721

類別： CO9D183/00, H01L 21/312

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	薄膜形成用組成物，薄膜形成之方法及矽石基膜
	英文	COMPOSITION FOR FILM FORMATION, METHOD OF FILM FORMATION, AND SILICA-BASED FILM
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 林英治 2. 西川通則 3. 鹽田淳 4. 山田欣司
	姓名 (英文)	1. Eiji HAYASHI 2. Michinori NISHIKAWA 3. Atsushi SHIOTA 鹽田淳 4. Kinji YAMADA
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國茨城縣土浦市川口2-13-28, 404 2. 日本國茨城縣筑波市梅園2-16-1 3. 日本國茨城縣牛久市 ひたち野東104-4-4 4. 日本國茨城縣筑波市梅園2-14-35
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. JSR股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. JSR Corporation (ジェイエスアル株式会社)
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都中央區築地二丁目11番24號
	代表人 姓名 (中文)	1. 吉田淑則
	代表人 姓名 (英文)	1. Yoshinori YOSHIDA



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

2001/03/26 2001-086895

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

發明之領域

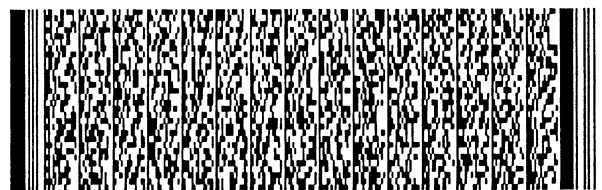
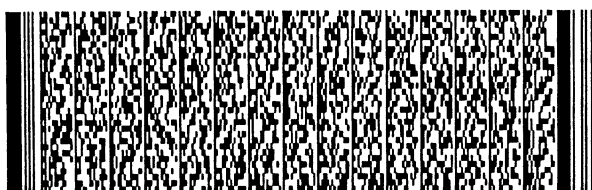
本發明係關於一種薄膜形成用組成物。更特定言之，本發明係關於一種可形成具低吸水性及2.1以下之介電常數，且有用作為半導體裝置等等中之層間絕緣薄膜材料之矽石基塗膜的薄膜形成用組成物。

相關技藝之說明

迄今為止經常將利用真空方法諸如CVD形成之矽石( $\text{SiO}_2$ )薄膜使用作為半導體裝置及其他裝置中之層間絕緣薄膜。近年來，為形成更均勻的層間絕緣薄膜，而使用包括四烷氧矽烷水解產物作為主成份，且被稱為SOG(旋塗玻璃)薄膜之絕緣塗膜。再者，由於在半導體裝置及其類似物中朝向較高度積體之趨勢的結果，已發展出一種包括聚有機氧矽烷為主成份，且具有低介電常數之稱為有機SOG薄膜的層間絕緣薄膜。

尤其，隨半導體裝置及其類似物中之積體程度或多層構造的進一步進展，而需要在導體之間之較佳的電絕緣，及因此而須要具較低介電常數及較低吸水性的層間絕緣薄膜材料。

關於達成低介電常數之材料，已有人提出一種包括經由使烷氧矽烷在氨之存在下縮合而製得之微細顆粒及烷氧矽烷之部分水解作用之鹼性產物之混合物的組成物(參見日本公開專利第263045/1993及315319/1993號)，及一種經由使聚烷氧矽烷之鹼性水解產物在氨之存在下縮合而製得之塗布流體(參見日本公開專利第340219/1999及



## 五、發明說明 (2)

340220/1999 號)。然而，由於反應產物之不穩定的性質，因而由此等方法製得之材料的薄膜性質諸如低吸水性及 2.1 以下之介電常數顯著地不均勻。因此，此等材料不適合於工業製造。

發明之概述

本發明之一目的為提供一種可消除前述問題的薄膜形成用組成物。更特定言之，其目的係要提供一種可產生具低吸水性及 2.1 以下之低介電常數，且有用作為半導體裝置及其類似物中之層間絕緣薄膜之矽石基塗膜的薄膜形成用組成物。

本發明之另一目的為提供一種由此組成物製成之矽石基膜。

本發明提供一種薄膜形成用組成物，其包括：

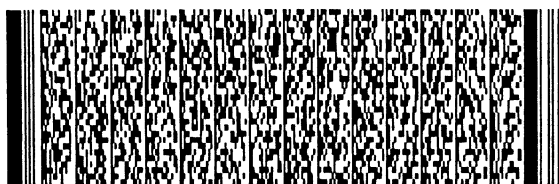
(A) 經由使選自由以下化學式(1)所表示之化合物(以下亦稱為「化合物(1)」)、由以下化學式(2)所表示之化合物(以下亦稱為「化合物(2)」)、及由以下化學式(3)所表示之化合物(以下亦稱為「化合物(3)」)所組成之群之至少一矽烷化合物在鹼性催化劑及水之存在下水解及縮合而製得之水解及縮合之產物，



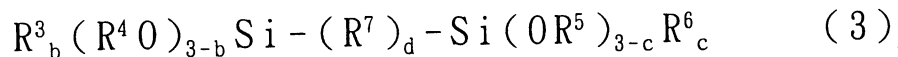
其中 R 代表氫原子、氟原子、或單價有機基團；R<sup>1</sup> 代表單價有機基團；及 a 為 1 或 2 之整數，



其中 R<sup>2</sup> 代表單價有機基團，



## 五、發明說明 (3)



其中 $R^3$ 至 $R^6$ 可相同或不同，且各代表單價有機基團； $b$ 及 $c$ 可相同或不同，且各為0至2之數目； $R^7$ 代表氧原子、伸苯基、或以 $-(CH_2)_n-$ 表示之基團，其中 $n$ 為1至6之整數；及 $d$ 為0或1；

(B)可與成份(A)相容或可分散於成份(A)中，且具有自250至450°C之沸點或分解溫度的化合物；及

(C)有機溶劑。

本發明更提供一種薄膜形成之方法，其包括將前述之薄膜形成用組成物塗布至基材，然後再將生成之塗層加熱。

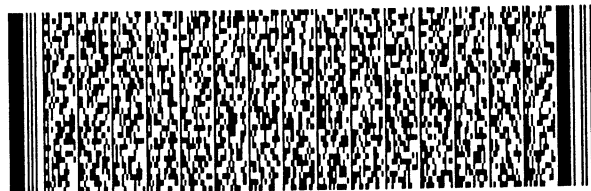
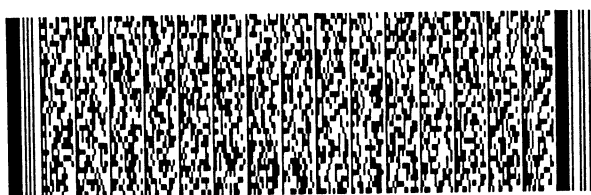
本發明再提供一種利用前述之薄膜形成之方法製得之矽石基膜。

#### 發明之詳細說明

本發明中之水解及縮合之產物(A)係指選自由化合物(1)至(3)所組成之群之至少一者之水解產物及水解產物之縮合物的混合物，或係指水解產物及縮合物之任一者。

在成份(A)中之水解產物中，包含於構成成份(A)之化合物(1)至(3)中之所有的 $R^1O-$ 、 $R^2O-$ 、 $R^4O-$ 、及 $R^5O-$ 基團不需要經水解。舉例來說，水解產物可為其中僅有其中一個該等基團經水解，或其中兩者以上經水解，或可為其混合物。

成份(A)中之縮合物係指由構成成份(A)之化合物(1)至(3)之水解產物經由縮合水解產物之矽烷醇基而形成之產物。然而，在本發明，不需所有的矽烷醇基皆經縮合。換



## 五、發明說明 (4)

言之，此處所使用之術語「縮合物」係指包括，例如，其中有些許比例之矽烷醇基經縮合之縮合物或縮合度不同之縮合物的混合物。

水解及縮合之產物(A)

水解及縮合之產物(A)係經由在特定之鹼性化合物之存在下，水解及縮合選自由化合物(1)至(3)所組成之群之至少一矽烷化合物而製得。

化合物(1)：

化學式(1)中之以R及R<sup>1</sup>表示之單價有機基團的例子包括烷基、芳基、烯丙基、及縮水甘油基。在化學式(1)中，R為單價有機基團較佳，烷基或苯基更佳。

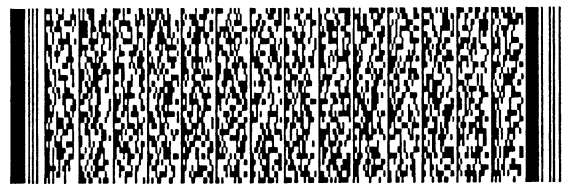
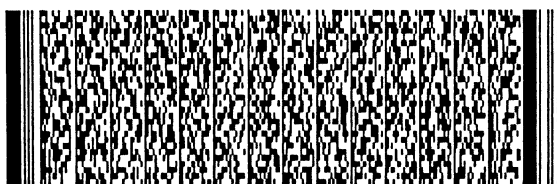
烷基以具有1至5個碳原子較佳，及其之例子包括甲基、乙基、丙基、及丁基。此等烷基可為直鏈或分支鏈，且可為其中之一或多個氫原子經例如，氟原子取代之烷基。

在化學式(1)中，芳基之例子包括苯基、萘基、甲苯基、乙苯基、氯苯基、溴苯基、及氟苯基。

以化學式(1)表示之化合物的明確例子包括：

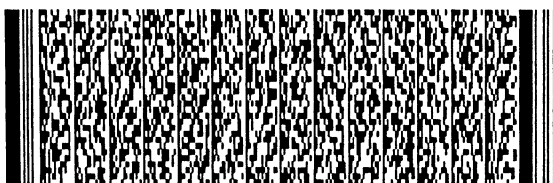
三甲氧矽烷、三乙氧矽烷、三正丙氧矽烷、三異丙氧矽烷、三正丁氧矽烷、三-第二丁氧矽烷、三-第三丁氧矽烷、三苯氧矽烷、氟三甲氧矽烷、氟三乙氧矽烷、氟三正丙氧矽烷、氟三異丙氧矽烷、氟三正丁氧矽烷、氟三-第二丁氧矽烷、氟三-第三丁氧矽烷、及氟三苯氧矽烷；

甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、甲基三正丙氧矽烷、甲基三異丙氧矽烷、甲基三正丁氧矽烷、甲基三-第



## 五、發明說明 (5)

二丁氧矽烷、甲基三-第三丁氧矽烷、甲基三苯氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、乙基三乙氧矽烷、乙基三正丙氧矽烷、乙基三異丙氧矽烷、乙基三正丁氧矽烷、乙基三-第二丁氧矽烷、乙基三-第三丁氧矽烷、乙基三苯氧矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、乙烯基三正丙氧矽烷、乙烯基三異丙氧矽烷、乙烯基三正丁氧矽烷、乙烯基三-第二丁氧矽烷、乙烯基三-第三丁氧矽烷、乙烯基三苯氧矽烷、正丙基三甲氧矽烷、正丙基三乙氧矽烷、正丙基三正丙氧矽烷、正丙基三異丙氧矽烷、正丙基三正丁氧矽烷、正丙基三-第二丁氧矽烷、正丙基三-第三丁氧矽烷、正丙基三苯氧矽烷、異丙基三甲氧矽烷、異丙基三乙氧矽烷、異丙基三正丙氧矽烷、異丙基三異丙氧矽烷、異丙基三正丁氧矽烷、異丙基三-第二丁氧矽烷、異丙基三-第三丁氧矽烷、異丙基三苯氧矽烷、正丁基三甲氧矽烷、正丁基三乙氧矽烷、正丁基三正丙氧矽烷、正丁基三異丙氧矽烷、正丁基三正丁氧矽烷、正丁基三-第二丁氧矽烷、正丁基三-第三丁氧矽烷、正丁基三苯氧矽烷、第二丁基三甲氧矽烷、第二丁基三乙氧矽烷、第二丁基三正丙氧矽烷、第二丁基三異丙氧矽烷、第二丁基三正丁氧矽烷、第二丁基三-第二丁氧矽烷、第二丁基三-第三丁氧矽烷、第二丁基三苯氧矽烷、第三丁基三甲氧矽烷、第三丁基三乙氧矽烷、第三丁基三正丙氧矽烷、第三丁基三異丙氧矽烷、第三丁基三正丁氧矽烷、第三丁基三-第二丁氧矽烷、第三丁基三-第三丁氧矽烷、第三丁基三苯氧矽烷、



## 五、發明說明 (6)

苯基三甲氧矽烷、苯基三乙氧矽烷、苯基三正丙氧矽烷、  
 苯基三異丙氧矽烷、苯基三正丁氧矽烷、苯基三-第二丁  
 氧矽烷、苯基三-第三丁氧矽烷、苯基三苯氧矽烷、乙烯  
 基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、 $\gamma$ -胺丙基三甲氧矽  
 烷、 $\gamma$ -胺丙基三乙氧矽烷、 $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基三甲氧  
 矽烷、 $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基三乙氧矽烷、 $\gamma$ -三氟丙基三  
 甲氧矽烷、及 $\gamma$ -三氟丙基三乙氧矽烷；及

二甲基二甲氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷、二甲基二正丙  
 氧矽烷、二甲基二異丙氧矽烷、二甲基二正丁氧矽烷、二  
 甲基二-第二丁氧矽烷、二甲基二-第三丁氧矽烷、二甲基  
 二苯氧矽烷、二乙基二甲氧矽烷、二乙基二乙氧矽烷、二  
 乙基二正丙氧矽烷、二乙基二異丙氧矽烷、二乙基二正丁  
 氧矽烷、二乙基二-第二丁氧矽烷、二乙基二-第三丁氧矽  
 烷、二乙基二苯氧矽烷、二正丙基二甲氧矽烷、二正丙基  
 二乙氧矽烷、二正丙基二正丙氧矽烷、二正丙基二異丙氧  
 矽烷、二正丙基二正丁氧矽烷、二正丙基二-第二丁氧矽  
 烷、二正丙基二-第三丁氧矽烷、二正丙基二苯氧矽烷、  
 二異丙基二甲氧矽烷、二異丙基二乙氧矽烷、二異丙基二  
 正丙氧矽烷、二異丙基二異丙氧矽烷、二異丙基二正丁氧  
 矽烷、二異丙基二-第二丁氧矽烷、二異丙基二-第三丁氧  
 矽烷、二異丙基二苯氧矽烷、二正丁基二甲氧矽烷、二正  
 丁基二乙氧矽烷、二正丁基二正丙氧矽烷、二正丁基二異  
 丙氧矽烷、二正丁基二正丁氧矽烷、二正丁基二-第二丁  
 氧矽烷、二正丁基二-第三丁氧矽烷、二正丁基二苯氧矽



## 五、發明說明 (7)

烷、二-第二丁基二甲氧矽烷、二-第二丁基二乙氧矽烷、二-第二丁基二正丙氧矽烷、二-第二丁基二異丙氧矽烷、二-第二丁基二正丁氧矽烷、二-第二丁基二-第二丁氧矽烷、二-第二丁基二-第三丁氧矽烷、二-第二丁基二苯氧矽烷、二-第三丁基二甲氧矽烷、二-第三丁基二乙氧矽烷、二-第三丁基二正丙氧矽烷、二-第三丁基二異丙氧矽烷、二-第三丁基二正丁氧矽烷、二-第三丁基二-第二丁氧矽烷、二-第三丁基三-第三丁氧矽烷、二-第三丁基二苯氧矽烷、二苯基二甲氧矽烷、二苯基二乙氧矽烷、二苯基二正丙氧矽烷、二苯基二異丙氧矽烷、二苯基二正丁氧矽烷、二苯基二-第二丁氧矽烷、二苯基二-第三丁氧矽烷、二苯基二苯氧矽烷、及二乙炔基三甲氧矽烷。

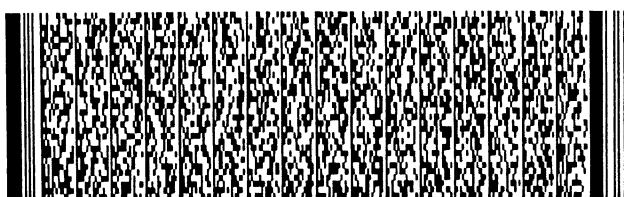
化合物(1)之較佳例子包括甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、甲基三正丙氧矽烷、甲基三異丙氧矽烷、乙基三甲氧矽烷、乙基三乙氧矽烷、乙炔基三甲氧矽烷、乙炔基三乙氧矽烷、苯基三甲氧矽烷、苯基三乙氧矽烷、二甲基二甲氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷、二乙基二甲氧矽烷、二乙基二乙氧矽烷、二苯基二甲氧矽烷、及二苯基二乙氧矽烷。

該等化合物可單獨或以其兩者以上之組合使用。

化合物(2)：

化學式(2)中之以 $R^2$ 表示之單價有機基團的例子包括如以上關於化學式(1)所列舉之相同的單價有機基團。

以化學式(2)表示之化合物的例子包括四甲氧矽烷、四



## 五、發明說明 (8)

乙氧矽烷、四正丙氧矽烷、四異丙氧矽烷、四正丁氧矽烷、四-第二丁氧矽烷、四-第三丁氧矽烷、及四苯氧矽烷。

化合物(3)：

化學式(3)中之以 $R^3$ 至 $R^6$ 表示之單價有機基團的例子包括如以上關於化學式(1)所列舉之相同的單價有機基團。

其中 $R^7$ 為氧原子之以化學式(3)表示之化合物的例子包括六甲氧二矽氧烷、六乙氧二矽氧烷、六苯氧二矽氧烷、

1, 1, 1, 3, 3-五甲氧-3-甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 1, 3, 3-五乙氧-3-甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 1, 3, 3-五苯氧-3-甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 1, 3, 3-五甲氧-3-乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 1, 3, 3-五乙氧-3-乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 1, 3, 3-五苯氧-3-乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 1, 3, 3-五甲氧-3-苯基二矽氧烷、  
 1, 1, 1, 3, 3-五乙氧-3-苯基二矽氧烷、  
 1, 1, 1, 3, 3-五苯氧-3-苯基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四苯氧-1, 3-二甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四苯氧-1, 3-二乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二苯基二矽氧烷、

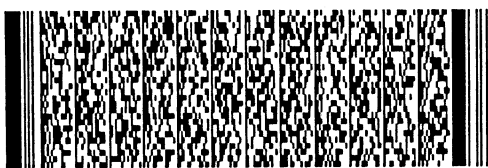


## 五、發明說明 (9)

1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二苯基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四苯氧-1, 3-二苯基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三甲氧-1, 3, 3-三甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三乙氧-1, 3, 3-三甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三苯氧-1, 3, 3-三甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三甲氧-1, 3, 3-三乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三乙氧-1, 3, 3-三乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三苯氧-1, 3, 3-三乙基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三甲氧-1, 3, 3-三苯基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三乙氧-1, 3, 3-三苯基二矽氧烷、  
 1, 1, 3-三苯氧-1, 3, 3-三苯基二矽氧烷、  
 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、  
 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、  
 1, 3-二苯氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、  
 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷、  
 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷、  
 1, 3-二苯氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷、  
 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷、  
 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷、及  
 1, 3-二苯氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷。

該等化合物之較佳者為六甲氧二矽氧烷、六乙氧二矽氧烷、

1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二甲基二矽氧烷、  
 1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二甲基二矽氧烷、

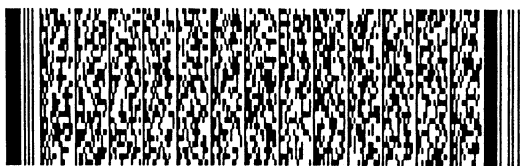


## 五、發明說明 (10)

1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二苯基二矽氧烷、  
 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、  
 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷、  
 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷、及  
 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷。

其中d為0之以化學式(3)表示之化合物的例子包括六甲  
 氧二矽烷、六乙氧二矽烷、六苯氧二矽烷、

1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-甲基二矽烷、  
 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-甲基二矽烷、  
 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-甲基二矽烷、  
 1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-乙基二矽烷、  
 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-乙基二矽烷、  
 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-乙基二矽烷、  
 1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-苯基二矽烷、  
 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-苯基二矽烷、  
 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-苯基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二甲基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四乙氧-1, 2-二甲基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四苯氧-1, 2-二甲基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二乙基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四乙氧-1, 2-二乙基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四苯氧-1, 2-二乙基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二苯基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四乙氧-1, 2-二苯基二矽烷、

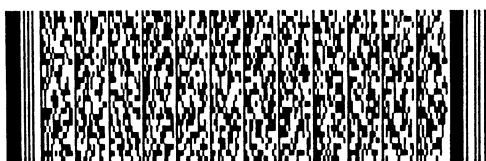


## 五、發明說明 (11)

1, 1, 2, 2-四苯氧-1, 2-二苯基二矽烷、  
 1, 1, 2-三甲氧-1, 2, 2-三甲基二矽烷、  
 1, 1, 2-三乙氧-1, 2, 2-三甲基二矽烷、  
 1, 1, 2-三苯氧-1, 2, 2-三甲基二矽烷、  
 1, 1, 2-三甲氧-1, 2, 2-三乙基二矽烷、  
 1, 1, 2-三乙氧-1, 2, 2-三乙基二矽烷、  
 1, 1, 2-三苯氧-1, 2, 2-三乙基二矽烷、  
 1, 1, 2-三甲氧-1, 2, 2-三苯基二矽烷、  
 1, 1, 2-三乙氧-1, 2, 2-三苯基二矽烷、  
 1, 1, 2-三苯氧-1, 2, 2-三苯基二矽烷、  
 1, 2-二甲氧-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、  
 1, 2-二乙氧-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、  
 1, 2-二苯氧-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、  
 1, 2-二甲氧-1, 1, 2, 2-四乙基二矽烷、  
 1, 2-二乙氧-1, 1, 2, 2-四乙基二矽烷、  
 1, 2-二苯氧-1, 1, 2, 2-四乙基二矽烷、  
 1, 2-二甲氧-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷、  
 1, 2-二乙氧-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷、及  
 1, 2-二苯氧-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷。

該等化合物之較佳者為六甲氧二矽烷、六乙氧二矽烷、

1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二甲基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四乙氧-1, 2-二甲基二矽烷、  
 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二苯基二矽烷、  
 1, 2-二甲氧-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、



## 五、發明說明 (12)

1, 2-二乙氧-1, 1, 2, 2-四甲基二矽烷、  
 1, 2-二甲氧-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷、及  
 1, 2-二乙氧-1, 1, 2, 2-四苯基二矽烷。

其中R<sup>7</sup>為以-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-表示之基團之以化學式(3)表示之化合物的例子包括雙(三甲氧矽烷基)甲烷、

雙(三乙氧矽烷基)甲烷、

雙(三正丙氧矽烷基)甲烷、

雙(三異丙氧矽烷基)甲烷、

雙(三正丁氧矽烷基)甲烷、

雙(三-第二丁氧矽烷基)甲烷、

雙(三-第三丁氧矽烷基)甲烷、

1, 2-雙(三甲氧矽烷基)乙烷、

1, 2-雙(三乙氧矽烷基)乙烷、

1, 2-雙(三正丙氧矽烷基)乙烷、

1, 2-雙(三異丙氧矽烷基)乙烷、

1, 2-雙(三正丁氧矽烷基)乙烷、

1, 2-雙(三-第二丁氧矽烷基)乙烷、

1, 2-雙(三-第三丁氧矽烷基)乙烷、

1-(二甲氧甲矽烷基)-1-(三甲氧矽烷基)甲烷、

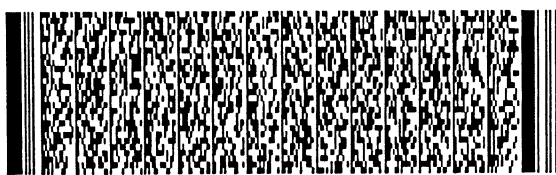
1-(二乙氧甲矽烷基)-1-(三乙氧矽烷基)甲烷、

1-(二正丙氧甲矽烷基)-1-(三正丙氧矽烷基)甲烷、

1-(二異丙氧甲矽烷基)-1-(三異丙氧矽烷基)甲烷、

1-(二正丁氧甲矽烷基)-1-(三正丁氧矽烷基)甲烷、

1-(二-第二丁氧甲矽烷基)-1-(三-第二丁氧矽烷基)甲



## 五、發明說明 (13)

烷、

1-(二-第三丁氧甲矽烷基)-1-(三-第三丁氧矽烷基)甲烷、

1-(二甲氧甲矽烷基)-2-(三甲氧矽烷基)乙烷、

1-(二乙氧甲矽烷基)-2-(三乙氧矽烷基)乙烷、

1-(二正丙氧甲矽烷基)-2-(三正丙氧矽烷基)乙烷、

1-(二異丙氧甲矽烷基)-2-(三異丙氧矽烷基)乙烷、

1-(二正丁氧甲矽烷基)-2-(三正丁氧矽烷基)乙烷、

1-(二-第二丁氧甲矽烷基)-2-(三-第二丁氧矽烷基)乙烷、

1-(二-第三丁氧甲矽烷基)-2-(三-第三丁氧矽烷基)乙烷、

雙(二甲氧甲矽烷基)甲烷、

雙(二乙氧甲矽烷基)甲烷、

雙(二正丙氧甲矽烷基)甲烷、

雙(二異丙氧甲矽烷基)甲烷、

雙(二正丁氧甲矽烷基)甲烷、

雙(二-第二丁氧甲矽烷基)甲烷、

雙(二-第三丁氧甲矽烷基)甲烷、

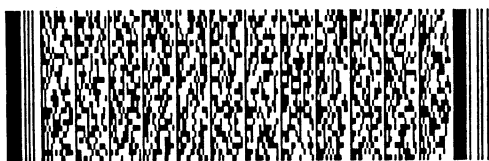
1,2-雙(二甲氧甲矽烷基)乙烷、

1,2-雙(二乙氧甲矽烷基)乙烷、

1,2-雙(二正丙氧甲矽烷基)乙烷、

1,2-雙(二異丙氧甲矽烷基)乙烷、

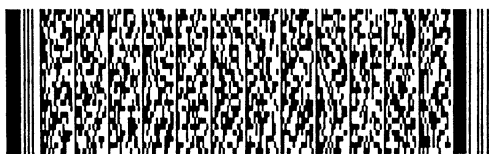
1,2-雙(二正丁氧甲矽烷基)乙烷、



## 五、發明說明 (14)

- 1, 2-雙(二-第二丁氧甲矽烷基)乙烷、
- 1, 2-雙(二-第三丁氧甲矽烷基)乙烷、
- 1, 2-雙(三甲氧矽烷基)苯、
- 1, 2-雙(三乙氧矽烷基)苯、
- 1, 2-雙(三正丙氧矽烷基)苯、
- 1, 2-雙(三異丙氧矽烷基)苯、
- 1, 2-雙(三正丁氧矽烷基)苯、
- 1, 2-雙(三-第二丁氧矽烷基)苯、
- 1, 2-雙(三-第三丁氧矽烷基)苯、
- 1, 3-雙(三甲氧矽烷基)苯、
- 1, 3-雙(三乙氧矽烷基)苯、
- 1, 3-雙(三正丙氧矽烷基)苯、
- 1, 3-雙(三異丙氧矽烷基)苯、
- 1, 3-雙(三正丁氧矽烷基)苯、
- 1, 3-雙(三-第二丁氧矽烷基)苯、
- 1, 3-雙(三-第三丁氧矽烷基)苯、
- 1, 4-雙(三甲氧矽烷基)苯、
- 1, 4-雙(三乙氧矽烷基)苯、
- 1, 4-雙(三正丙氧矽烷基)苯、
- 1, 4-雙(三異丙氧矽烷基)苯、
- 1, 4-雙(三正丁氧矽烷基)苯、
- 1, 4-雙(三-第二丁氧矽烷基)苯、及
- 1, 4-雙(三-第三丁氧矽烷基)苯。

該等化合物之較佳者為雙(三甲氧矽烷基)甲烷、

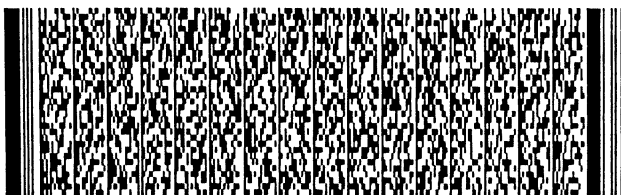


## 五、發明說明 (15)

- 雙(三乙氧矽烷基)甲烷、  
 1,2-雙(三甲氧矽烷基)乙烷、  
 1,2-雙(三乙氧矽烷基)乙烷、  
 1-(二甲氧甲矽烷基)-1-(三甲氧矽烷基)甲烷、  
 1-(二乙氧甲矽烷基)-1-(三乙氧矽烷基)甲烷、  
 1-(二甲氧甲矽烷基)-2-(三甲氧矽烷基)乙烷、  
 1-(二乙氧甲矽烷基)-2-(三乙氧矽烷基)乙烷、  
 雙(二甲氧甲矽烷基)甲烷、  
 雙(二乙氧甲矽烷基)甲烷、  
 1,2-雙(二甲氧甲矽烷基)乙烷、  
 1,2-雙(二乙氧甲矽烷基)乙烷、  
 1,2-雙(三甲氧矽烷基)苯、  
 1,2-雙(三乙氧矽烷基)苯、  
 1,3-雙(三甲氧矽烷基)苯、  
 1,3-雙(三乙氧矽烷基)苯、  
 1,4-雙(三甲氧矽烷基)苯、及  
 1,4-雙(三乙氧矽烷基)苯。

在本發明，前述之化合物(1)、(2)、及(3)可單獨或以其兩者以上之組合使用，以構成成份(A)。

當將選自由化合物(1)至(3)所組成之群之至少一矽烷化合物水解及縮合時，對每莫耳之選自化合物(1)至(3)之至少一化合物，水係以自多於20莫耳至150莫耳之量使用較佳，自多於20莫耳至130莫耳更佳。在將水以20莫耳以下之量加入之情況中，生成之組成物會產生具不良耐龜裂性



## 五、發明說明 (16)

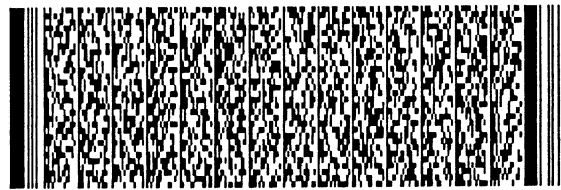
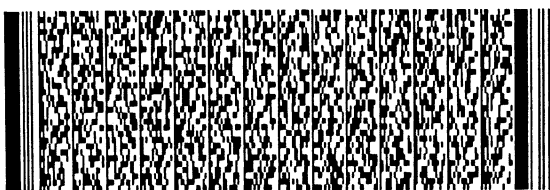
之塗膜。另一方面，以超過150莫耳之量加入水會造成在水解及縮合反應中的聚合物沈澱或膠凝。

將選自化合物(1)至(3)之至少一矽烷化合物加至反應混合物可一次進行，或可連續或間歇地進行。當將至少一矽烷化合物連續或間歇地加入時，加入期間係自5分鐘至12小時較佳，自10分鐘至6小時更佳。

使用於本發明之水解及縮合之產物(A)之製造的特徵在於在水解及縮合選自由化合物(1)至(3)所組成之群之至少一矽烷化合物時使用鹼性催化劑。

經由使用鹼性催化劑，可製得具低介電常數之矽石基膜。可使用於本發明之鹼性催化劑的例子包括胺化合物諸如吡啶、吡咯、六氫吡啶、吡咯啶、六氫吡啶、甲吡啶、單乙醇胺、二乙醇胺、二甲基單乙醇胺、單甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二偶氮雙環辛烷、二吡雙環壬烷、二吡雙環十一烯、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙銨、氫氧化四丁銨、氨、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、N,N-二甲胺、N,N-二乙胺、N,N-二丙胺、N,N-二丁胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、環己胺、三甲亞胺、1-胺基-3-甲基丁烷、二甲基甘胺酸、及3-胺基-3-甲胺；及無機氫氧化物諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀、及氫氧化鋰。

其中較佳的例子包括氨、烷基胺、氫氧化四烷基銨、氫氧化鈉、及氫氧化鉀。特佳者為烷基胺及氫氧化四烷基銨。



## 五、發明說明 (17)

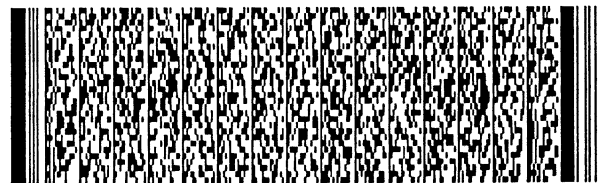
該等鹼性催化劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。

對每莫耳之包含於化合物(1)至(3)中之 $R^1O-$ 、 $R^2O-$ 、 $R^4O-$ 、及 $R^5O-$ 基團之總量，鹼性催化劑之使用量一般係自0.00001至10莫耳，自0.00005至5莫耳較佳，自0.001至1莫耳更佳，自0.01至0.5莫耳最佳。只要特定的鹼性化合物係以在該範圍內之量使用，則在反應過程中較不易發生聚合物沈澱或膠凝。

以利用GPC(折射率、黏度、或光散射)方法測得之迴轉半徑計之如此製得之水解及縮合之產物(A)的迴轉半徑係自5至50毫微米較佳，自8至40毫微米更佳，自9至20毫微米最佳。當水解及縮合之產物具有自5至50毫微米之迴轉半徑時，組成物可產生介電常數及機械強度尤其優異的矽石基膜。

如此製得之水解及縮合之產物(A)的特徵在於為非顆粒，因此而具有對基材的優異塗布性。水解及縮合之產物(A)不為顆粒的事實可透過利用，例如，穿透式電子顯微鏡(TEM)的檢查而確定。

在成份(A)中，以完全水解及縮合之產物計之衍生自各化合物之水解及縮合之產物的比例如下。以衍生自化合物(1)至(3)之所有水解及縮合之產物之總和計，衍生自化合物(2)之水解及縮合之產物的含量一般係自5至75重量百分比，以自10至70重量百分比較佳，自15至70重量百分比更佳。以衍生自化合物(1)至(3)之所有水解及縮合之產物之總和計，衍生自化合物(1)及化合物(3)或衍生自任一者之



## 五、發明說明 (18)

水解及縮合之產物的含量一般係自95至25重量百分比，以自90至30重量百分比較佳，自85至30重量百分比更佳。當以衍生自化合物(1)至(3)之所有水解及縮合之產物之總和計之衍生自化合物(2)之水解及縮合之產物的含量係自5至75重量百分比時，則製得之塗膜具有高彈性模數及異常低的介電常數。

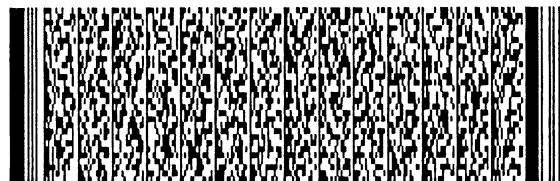
此處所使用之術語「完全水解及縮合之產物」係指包含於化合物(1)、(2)、或(3)中之所有的 $R^1O-$ 、 $R^2O-$ 、 $R^4O-$ 、及 $R^5O-$ 基團皆經水解成為 $SiOH$ 基，然後再完全縮合形成矽氧烷結構之產物。

成份(A)係至少一化合物(1)及至少一化合物(2)兩者之水解及縮合之產物較佳，由於此成份(A)將可賦予製得之組成物較佳的儲存安定性。

在製造水解及縮合之產物(A)時，使選自由化合物(1)至(3)所組成之群之至少一矽烷化合物在特定鹼性化合物之存在下水解及縮合，以致生成之水解及縮合之產物具有自5至50毫微米之迴轉半徑較佳。將生成組成物之pH調整至7以下較佳。

pH調整技術之例子包括：

- (1) 加入pH調節劑；
- (2) 在常壓或減壓下將特定的鹼性化合物自組成物餾除；
- (3) 使氣體諸如氮或氫發泡進入組成物中，因而將特定的鹼性化合物自組成物移除；



## 五、發明說明 (19)

(4) 利用離子交換樹脂將特定的鹼性化合物自組成物移除；及

(5) 經由萃取或洗滌將特定的鹼性化合物自系統移除。

該等技術可單獨或以其兩者以上之組合使用。

pH調節劑之例子包括無機酸及有機酸。

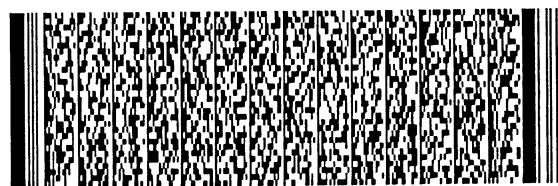
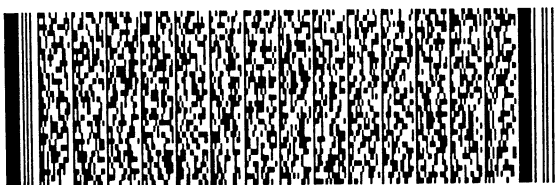
無機酸之例子包括氫氯酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸、硼酸、及草酸。

有機酸之例子包括醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、順丁烯二酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、五倍子酸、丁酸、苯六甲酸、花生油酸、莽草酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞麻仁油酸、次亞麻仁油酸、水楊酸、苯甲酸、對胺基苯甲酸、對甲苯磺酸、苯磺酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氯乙酸、甲酸、丙二酸、磺酸、酞酸、反丁烯二酸、檸檬酸、酒石酸、琥珀酸、伊康酸、中康酸、檸康酸、蘋果酸、戊二酸水解產物、順丁烯二酸酐水解產物、及酞酸酐水解產物。

該等化合物可單獨或以其兩者以上之組合使用。

使用此一pH調節劑，以將組成物之pH調整至7以下，以1至6較佳。包括將水解及縮合之產物之迴轉半徑調整至自5至50毫微米，然後再利用pH調節劑將其之pH調整至在該範圍內之值之前述方法產生製得之組成物具有改良儲存安定性的效果。

pH調節劑係以經適當選擇的量使用，以致組成物之pH成



## 五、發明說明 (20)

為在該範圍內之值。

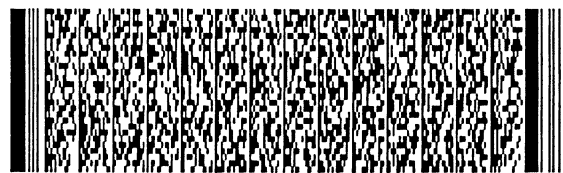
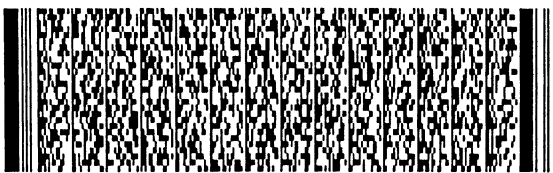
在合成使用於本發明之水解產物聚合物時，可使用選自由醇溶劑、酮溶劑、醯胺溶劑、酯溶劑、及非質子性溶劑所組成之群之至少一者作為反應溶劑。

醇溶劑之例子包括單羥醇諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、第二-十一醇、三甲基壬醇、第二-十四醇、第二-十七醇、酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苯甲醇、及二丙酮醇；

多羥醇諸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、及三丙二醇；及

多羥醇之部分醚，諸如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、乙二醇單苯醚、乙二醇單-2-乙基丁基醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單己醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、及二丙二醇單丙醚。

該等醇溶劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。



## 五、發明說明 (21)

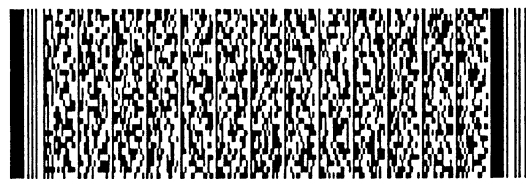
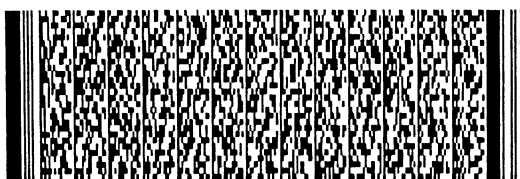
酮溶劑之例子包括丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基正戊基酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二異丁基酮、三甲基壬酮、環己酮、2-己酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、及蒽酮。其之例子更包括 $\beta$ -二酮諸如乙醯丙酮、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、2,4-辛二酮、3,5-辛二酮、2,4-壬二酮、3,5-壬二酮、5-甲基-2,4-己二酮、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、及1,1,1,5,5-六氟-2,4-庚二酮。

該等酮溶劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。

醯胺溶劑之例子包括甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-甲醯基嗎啉、N-甲醯基六氫吡啶、N-甲醯基吡咯啉、N-乙醯基嗎啉、N-乙醯基六氫吡啶、及N-乙醯基吡咯啉。

該等醯胺溶劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。

酯溶劑之例子包括碳酸二乙酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、 $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸正戊酯、乙酸第二戊酯、乙酸3-甲氧丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙酸苯甲酯、乙酸環己酯、乙酸甲基環己酯、乙酸正壬酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二



## 五、發明說明 (22)

醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單正丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、二乙酸乙二醇酯、乙酸甲氧三乙二醇酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、酞酸二甲酯、及酞酸二乙酯。

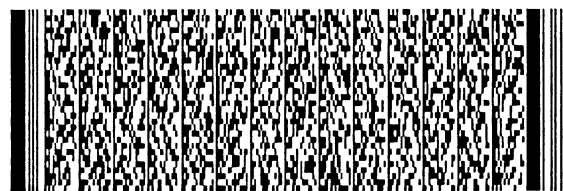
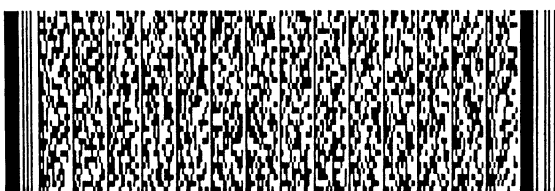
該等酯溶劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。

非質子性溶劑之例子包括乙腈、二甲亞砜、N, N, N', N'-四乙基磺醯二胺、六甲基磷三醯胺、N-甲基嗎啉酮、N-甲基吡咯、N-乙基吡咯、N-甲基- $\Delta^3$ -吡咯啉、N-甲基六氫吡啶、N-乙基六氫吡啶、N, N-二甲基六氫吡啶、N-甲基咪唑、N-甲基-4-六氫吡啶酮、N-甲基-2-六氫吡啶酮、N-甲基-2-吡咯啶酮、1, 3-二甲基-2-咪唑啶酮、及1, 3-二甲基四氫-2(1H)-嘧啶酮。

在合成使用於本發明之聚合物時的反應溫度一般係自0至100°C，以自15至90°C較佳。

成份(B)

使用於本發明之可與成份(A)相容或可分散於成份(A)中，且具有自250至450°C之沸點或分解溫度之化合物的例子包括(1)具有聚(氧化伸烷基)結構之化合物，(2)(甲基)丙烯酸酯聚合物，(3)乙烯醯胺聚合物，(4)芳族乙烯基聚合物，(5)枝狀體(dendrimer)，(6)親油性化合物及分散



## 五、發明說明 (23)

劑之組合，(7)超細顆粒，及(8)具有糖鏈結構之化合物。

在本發明，沸點或分解溫度係指在1大氣壓下測得之值。

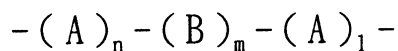
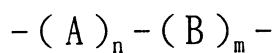
## (1) 具有聚(氧化伸烷基)結構之化合物

聚(氧化伸烷基)結構之例子包括聚(氧化乙烯)結構、聚(氧化丙烯)結構、聚(氧化四亞甲基)結構、及聚(氧化丁烯)結構。

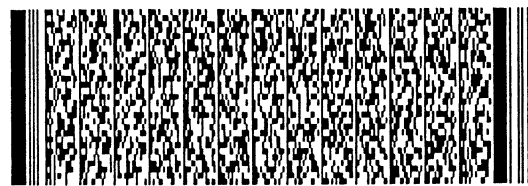
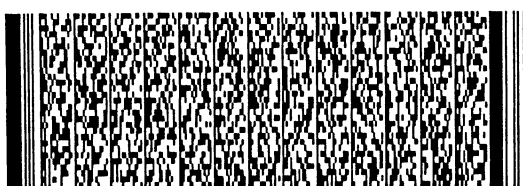
化合物之明確例子包括醚型化合物諸如聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基苯基醚、聚氧伸乙基固醇醚、聚氧伸乙基羊毛脂衍生物、烷基酚福馬林縮合物之環氧乙烷衍生物、聚氧伸乙基／聚氧伸丙基嵌段共聚物、及聚氧伸乙基／聚氧伸丙基烷基醚；醚-酯型化合物諸如聚氧伸乙基甘油脂肪酸酯、聚氧伸乙基脫水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇脂肪酸酯、及聚氧伸乙基脂肪酸烷醇醯胺硫酸鹽；及醚-酯型化合物諸如聚乙二醇脂肪酸酯、乙二醇脂肪酸酯、脂肪酸單甘油酯、聚甘油脂肪酸酯、脫水山梨糖醇脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、及蔗糖脂肪酸酯。

較佳的成份(B)為聚氧伸烷基嵌段共聚物諸如聚氧伸乙基／聚氧伸丙基嵌段共聚物。

聚氧伸乙基／聚氧伸丙基嵌段共聚物之例子包括具有以下之任一嵌段結構的化合物；



其中A代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ；B代表 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ；n為1至90之數



## 五、發明說明 (24)

目；m 為10至99之數目；及l 為0至90之數目。

## (2)(甲基)丙烯酸酯聚合物

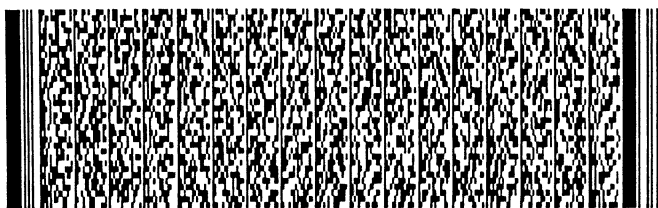
可使用於本發明之構成丙烯酸系聚合物之丙烯酸及甲基丙烯酸酯的例子包括丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸烷氧烷酯、及甲基丙烯酸烷氧烷酯。

丙烯酸烷酯之例子包括其中之烷基具有1至6個碳原子的化合物，諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、及丙烯酸己酯。甲基丙烯酸烷酯之例子包括其中之烷基具有1至6個碳原子的化合物，諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、及甲基丙烯酸己酯。丙烯酸烷氧烷酯之例子包括丙烯酸甲氧甲酯及丙烯酸乙氧乙酯。甲基丙烯酸烷氧烷酯之例子包括甲基丙烯酸甲氧甲酯及甲基丙烯酸乙氧乙酯。

其中較佳者為甲基丙烯酸烷酯。使用甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丁酯等等為特佳。

使用於本發明之丙烯酸系聚合物係經由將一或多個該等單體與具有烷氧矽烷基之單體共聚合而形成者較佳。

具有烷氧矽烷基之單體的例子包括甲基丙烯酸3-(三甲氧矽烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-(三乙氧矽烷基)丙酯、甲基丙烯酸3-[參(甲氧乙氧)矽烷基]丙酯、甲基丙烯酸3-(甲基二甲氧矽烷基)丙酯、及甲基丙烯酸3-(甲基二乙



## 五、發明說明 (25)

氧矽烷基)丙酯。

在此一丙烯酸系聚合物中，以構成丙烯酸系聚合物之所有單體單元計，衍生自具有烷氧矽烷基之單體之單元的量一般係自0.5至10莫耳百分比，以自1至7莫耳百分比較佳。

使用於本發明之丙烯酸系聚合物可包含至多40莫耳百分比之衍生自除丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、及含烷氧矽烷基之單體外之一或多個自由基可聚合單體的共單體單元。

自由基可聚合單體的例子包括不飽和羧酸諸如丙烯酸及甲基丙烯酸，不飽和醯胺諸如N,N-二甲基丙烯醯胺及N,N-二甲基甲基丙烯醯胺，不飽和腈諸如丙烯腈，不飽和酮諸如甲基乙烯基酮，及芳族化合物諸如苯乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

在本發明，丙烯酸系聚合物具有對標準聚苯乙烯計算得一般自1,000至100,000之數目平均分子量，以自1,000至20,000較佳。

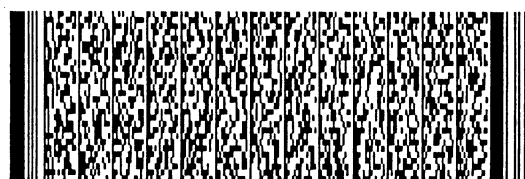
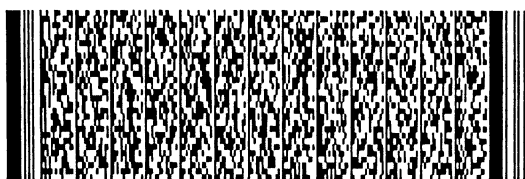
## (3) 乙烯醯胺聚合物

乙烯醯胺聚合物之例子包括聚(N-乙基乙醯胺)、聚(N-乙基吡咯啉酮)、聚(2-甲基-2-噁唑啉)、及聚(N,N-二甲基丙烯醯胺)。

## (4) 芳族乙烯基聚合物

芳族乙烯基聚合物之例子包括聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、及聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯。

## (5) 枝狀體



## 五、發明說明 (26)

枝狀體之例子包括苄基醚枝狀體、苄基乙炔枝狀體、聚胺枝狀體、及聚醯胺枝狀體。然而，由可熱分解性的觀點來看，聚胺枝狀體為較佳。

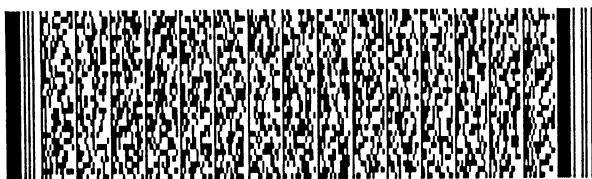
## (6) 親油性化合物及分散劑之組合

親油性化合物當單獨使用時並無法於寬廣的比例範圍內與成份(A)相容。然而，當在分散劑之存在下使用時，親油性化合物可於寬廣的比例範圍內與成份(A)相容。因此將兩成份結合使用。親油性化合物之例子包括聚羧酸酯諸如酞酸二癸酯、酞酸二-十一酯、酞酸二-十二酯、酞酸二-十三酯、偏苯三甲酸參(2-乙基己基)酯、偏苯三甲酸三癸酯、偏苯三甲酸三-十二酯、1,2,4,5-苯四甲酸四丁酯、偏苯三甲酸四己酯、1,2,4,5-苯四甲酸四辛酯、十二烷二酸雙(2-乙基己基)酯、及十二烷二酸雙癸酯。可與此等親油性化合物相容之分散劑的例子包括高碳醇諸如辛醇、月桂醇、癸醇、及十一醇。

作為分散劑之此一高碳醇可以親油性化合物之量之自0.1至10倍(以重量計)的量使用。

## (7) 超細顆粒

超細顆粒係邊經由選擇或調整乳化劑種類、乳化劑濃度、攪拌速率等等控制顆粒直徑，邊透過一般的乳液聚合作用製得之具有100毫微米以下之顆粒直徑的聚合物顆粒。顆粒可使用交聯單體於顆粒直徑調整，由包括芳族乙烯基化合物及(甲基)丙烯酸酯化合物之一或多種單體製得。



## 五、發明說明 (27)

## (8) 具有糖鏈結構之化合物

具有糖鏈結構之化合物的例子包括環糊精、蔗糖酯、寡糖、葡萄糖、果糖、甘露糖醇、澱粉糖、D-山梨糖醇、聚葡萄糖、黃酸樹膠、科德蘭(curdlan)、澱粉聚合物(pullulan)、環直鏈澱粉、異構化糖、麥芽糖醇、醋酸纖維素、纖維素、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、甲基纖維素、乙基羥乙基纖維素、羧甲基纖維素、殼糖、及聚葡萄糖胺糖。

在本發明，使用具有氧化伸烷基結構(1)或丙烯酸酯聚合物(2)之化合物作為成份(B)較佳。使用具有氧化伸烷基結構(1)之化合物更佳。

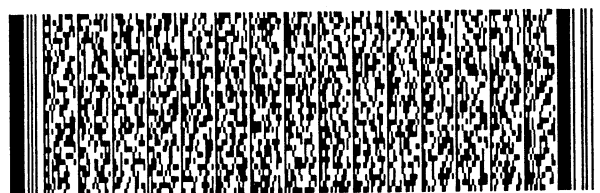
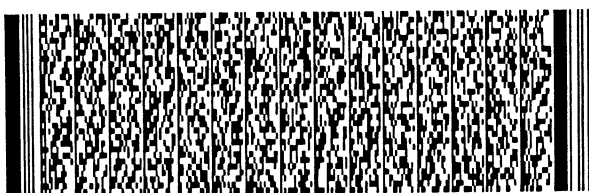
對每100份重量之成份(A)(以完全水解及縮合之產物計)，成份(B)之使用量一般係自50至250份重量，以自50至200份重量較佳，自50至150份重量更佳。當成份(B)之比例低於50份重量時，會有無法製得具2.1以下之介電常數之塗膜的情況發生。另一方面，超過250份重量之其之比例會在塗膜形成中造成減損的塗布性。

有機溶劑(C)

使用於本發明之溶劑的例子包括如可使用於製造成份(A)之聚合作用中之相同的有機溶劑。其中較佳者為以下式(4)表示之溶劑：



其中 $R^8$ 及 $R^9$ 各分別代表氫原子或選自由具1至4個碳原子之烷基及 $CH_3CO-$ 所組成之羧基單價有機基團； $R^{10}$ 代表伸烷



## 五、發明說明 (28)

基；及e為1或2之整數。

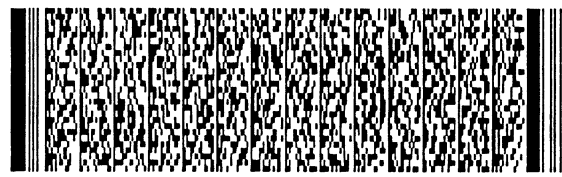
有機溶劑的明確例子包括乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、乙二醇二丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丙醚、丙二醇二丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單丁醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二丙醚、二丙二醇二丁醚、二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、二丙二醇單丙醚乙酸酯、及二丙二醇單乙醚乙酸酯。特佳者為丙二醇單烷基醚及丙二醇單烷基醚乙酸酯。

該等溶劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。

#### 其他添加劑

可將諸如膠態矽石、膠態氧化鋁、表面活性劑、矽烷偶合劑、自由基產生劑、及三氮烯化合物之成份加至於本發明中製得之薄膜形成用組成物中。

膠態矽石係包含，例如，任何前述之親水性有機溶劑及分散於其中之高純度矽酸酐的分散物。其具有一般自5至30毫微米，以自10至20毫微米較佳之平均顆粒直徑，及一般約自10至40重量百分比之固體濃度。膠態矽石之例子包



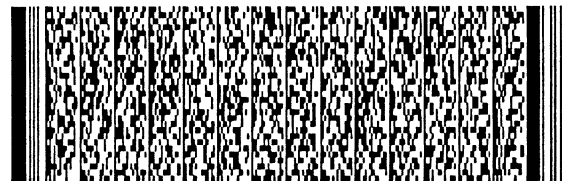
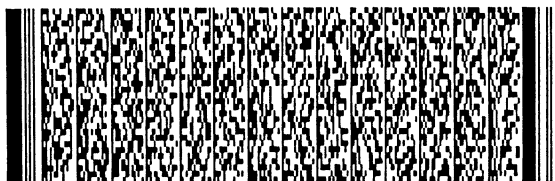
## 五、發明說明 (29)

括Nissan Chemical Industries, Ltd. 製造之甲醇矽石溶膠及異丙醇矽石溶膠，及Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd. 製造之Oscal。

膠態氧化鋁之例子包括Nissan Chemical Industries, Ltd. 製造之Alumina Sol 520、100、及200，及Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 製造之Alumina Clear Sol及Alumina Sol 10及132。

表面活性劑之例子包括非離子性表面活性劑、陰離子表面活性劑、陽離子表面活性劑、及兩性表面活性劑，且更包括氟化學表面活性劑、聚矽氧表面活性劑、聚(氧化伸烷基)表面活性劑、及聚(甲基)丙烯酸酯表面活性劑。其中較佳者為氟化學表面活性劑及聚矽氧表面活性劑。

氟化學表面活性劑為包括在選自端鏈、主鏈、及側鏈之至少一位置中具有氟烷基或氟伸烷基之化合物的表面活性劑。其例子包括1,1,2,2-四氟辛基1,1,2,2-四氟丙基醚、1,1,2,2-四氟辛基己基醚、八乙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六乙二醇1,1,2,2,3,3-六氟戊基醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六丙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、全氟十二基磺酸鈉、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷、1,1,2,2,3,3-六氟癸烷、N-[3-全氟辛烷磺醯胺基丙基]-N,N'-二甲基-N-羧亞甲銨甜菜鹼、全氟烷磺醯胺丙基三甲銨鹽、全氟烷基-N-乙磺醯基甘胺酸鹽、雙(N-全氟辛磺醯基-N-乙胺乙基)磷酸酯、及單全氟烷基乙基磷酸酯。



## 五、發明說明 (30)

此種氟化學表面活性劑之市售產物包括以下列商品名購得之產品：Megafac F142D、F172、F173、及F183 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 製造)；F-Top EF301、EF303、及EF352 (New Akita Chemical Company 製造)；Fluorad FC-430及FC-431 (Sumitomo 3M Ltd. 製造)；Asahi Guard AG710及Surflon S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、及SC-106 (Asahi Glass Co., Ltd. 製造)；BM-1000及BM-1100 (Yusho K.K 製造)；及NBX-15 (NEOS Co., Ltd. 製造)。其中特佳者為Megafac F172、BM-1000、BM-1100、及NBX-15。

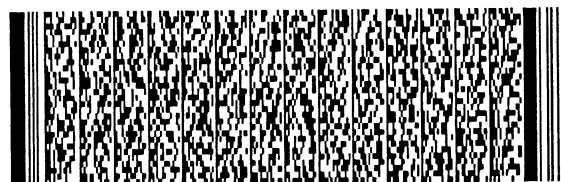
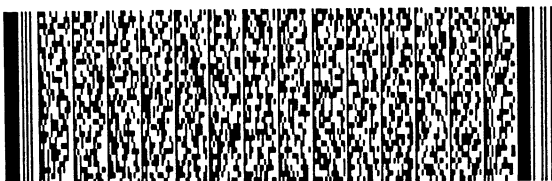
聚矽氧表面活性劑之例子包括SH7PA、SH21PA、SH30PA、及ST94PA (皆由Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 製造)。其中特佳者為SH28PA及SH30PA。

對每100份重量之成份(A) (以完全水解及縮合之產物計)，此一表面活性劑之使用量通常係自0.0001至10份重量。

該等表面活性劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。

矽烷偶合劑之例子包括

- 2-縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷、
- 3-胺基縮水甘油氧丙基三乙氧矽烷、
- 3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷、
- 3-縮水甘油氧丙基甲基二甲氧矽烷、
- 1-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧矽烷、
- 3-胺丙基三甲氧矽烷、

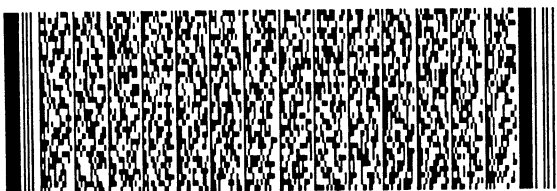


## 五、發明說明 (31)

3-胺丙基三乙氧矽烷、  
 2-胺丙基三甲氧矽烷、  
 2-胺丙基三乙氧矽烷、  
 N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、  
 N-(2-胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧矽烷、  
 3-脲丙基三甲氧矽烷、  
 3-脲丙基三乙氧矽烷、  
 N-乙氧羰基-3-胺丙基三甲氧矽烷、  
 N-乙氧羰基-3-胺丙基三乙氧矽烷、  
 N-三乙氧矽烷丙基三伸乙三胺、  
 N-三乙氧矽烷丙基三伸乙三胺、  
 10-三甲氧矽烷基-1,4,7-三吡癸烷、  
 10-三乙氧矽烷基-1,4,7-三吡癸烷、  
 9-三甲氧矽烷基-3,6-二吡壬基乙酸酯、  
 9-三乙氧矽烷基-3,6-二吡壬基乙酸酯、  
 N-苄基-3-胺丙基三甲氧矽烷、  
 N-苄基-3-胺丙基三乙氧矽烷、  
 N-苯基-3-胺丙基三甲氧矽烷、  
 N-苯基-3-胺丙基三乙氧矽烷、  
 N-雙(氧伸乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、及  
 N-雙(氧伸乙基)-3-胺丙基三乙氧矽烷。

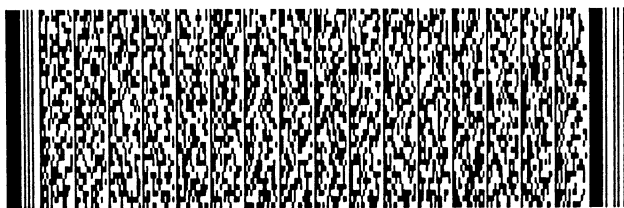
該等矽烷偶合劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。

自由基產生劑之例子包括過氧化異丁醯、 $\alpha, \alpha'$ -雙(新癸醯基過氧)二異丙苯、過氧新癸酸異丙苯酯、過氧二碳



## 五、發明說明 (32)

酸二正丙酯、過氧二碳酸二異丙酯、過氧新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧二碳酸雙(4-第三丁基環己基)酯、過氧新癸酸1-環己基-1-甲基乙酯、過氧二碳酸二-2-乙氧乙酯、過氧二碳酸二-2-乙基己酯、過氧新癸酸第三己酯、過氧二碳酸二甲氧丁酯、過氧二碳酸二(3-甲基-3-甲氧丁基)酯、過氧新癸酸第三丁酯、過氧化2,4-二氯苯甲醯、過氧三甲基乙酸第三己酯、過氧三甲基乙酸第三丁酯、過氧化3,5,5-三甲基己醯、過氧化辛醯、過氧化月桂醯、過氧化硬脂醯、過氧-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化琥珀酸、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧)己烷、過氧-2-乙基己酸1-環己基-1-甲基乙酯、過氧-2-乙基己酸第三己酯、過氧-2-乙基己酸第三丁酯、過氧化間甲苯醯苯甲醯、過氧化苯甲醯、過氧異丁酸第三丁酯、二-第三丁基過氧-2-甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧)環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧)環己烷、2,2-雙(4,4-二-第三丁基過氧環己基)丙烷、1,1-雙(第三丁基過氧)環癸烷、過氧異丙基單碳酸第三己酯、過氧順丁烯二酸第三丁酯、過氧-3,3,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧月桂酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(間甲苯醯過氧)己烷、過氧異丙基單碳酸第三丁酯、過氧-2-乙基己基單碳酸第三丁酯、過氧苯甲酸第三己酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧)己烷、過氧乙酸第三丁酯、2,2-雙(第三丁基過氧)丁烷、過



## 五、發明說明 (33)

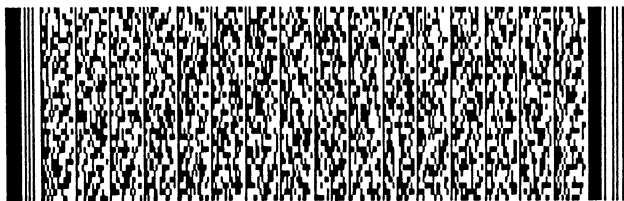
氧苯甲酸第三丁酯、4,4-雙(第三丁基過氧)戊酸正丁酯、過氧異酞酸二-第三丁酯、 $\alpha, \alpha'$ -雙(第三丁基過氧)二異丙苯、過氧化二異丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷、過氧化第三丁基異丙苯、過氧化二-第三丁基、氫過氧化對盞、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)-3-己炔、氫過氧化二異丙苯、過氧化第三丁基三甲基矽烷基、氫過氧化1,1,3,3-四甲基丁基、氫過氧化異丙苯、氫過氧化第三己基、氫過氧化第三丁基、及2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷。

對每100份重量之聚合物，此一自由基產生劑之添加量係自0.1至10份重量較佳。

該等自由基產生劑可單獨或以其兩者以上之組合使用。

三氮烯化合物之例子包括：

- 1,2-雙(3,3-二甲基三氮烯基)苯、
- 1,3-雙(3,3-二甲基三氮烯基)苯、
- 1,4-雙(3,3-二甲基三氮烯基)苯、
- 雙(3,3-二甲基三氮烯苯基)醚、
- 雙(3,3-二甲基三氮烯苯基)甲烷、
- 雙(3,3-二甲基三氮烯苯基)砒、
- 雙(3,3-二甲基三氮烯苯基)硫、
- 2,2-雙[4-(3,3-二甲基三氮烯苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、
- 2,2-雙[4-(3,3-二甲基三氮烯苯氧基)苯基]丙烷、
- 1,3,5-參(3,3-二甲基三氮烯基)苯、



## 五、發明說明 (34)

2,7-雙(3,3-二甲基三氮烯基)-9,9-雙[4-(3,3-二甲基三氮烯基)苯基]蒽、

2,7-雙(3,3-二甲基三氮烯基)-9,9-雙[3-甲基-4-(3,3-二甲基三氮烯基)苯基]蒽、

2,7-雙(3,3-二甲基三氮烯基)-9,9-雙[3-苯基-4-(3,3-二甲基三氮烯基)苯基]蒽、

2,7-雙(3,3-二甲基三氮烯基)-9,9-雙[3-丙烯基-4-(3,3-二甲基三氮烯基)苯基]蒽、

2,7-雙(3,3-二甲基三氮烯基)-9,9-雙[3-氟-4-(3,3-二甲基三氮烯基)苯基]蒽、

2,7-雙(3,3-二甲基三氮烯基)-9,9-雙[3,5-二氟-4-(3,3-二甲基三氮烯基)苯基]蒽、及

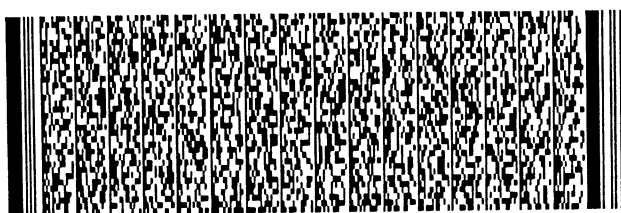
2,7-雙(3,3-二甲基三氮烯基)-9,9-雙[3-三氟甲基-4-(3,3-二甲基三氮烯基)苯基]蒽。

該等三氮烯化合物可單獨或以其兩者以上之組合使用。

如此製得之本發明之組成物具有自2至30重量百分比比較佳之總固體濃度。其固體濃度係根據其計畫用途而適當地調整。當組成物具有自2至30重量百分比之總固體濃度時，組成物不僅可產生具適當厚度之塗膜，並且具有較佳的儲存安定性。

組成物之總固體濃度係根據需求而藉由濃縮或利用有機溶劑稀釋調整。

為將本發明之組成物塗布至諸如矽晶圓、SiO<sub>2</sub>晶圓、SiN晶圓、SiC晶圓、SiCO晶圓、SiCN晶圓或SiOCN晶圓之



## 五、發明說明 (35)

基材，可使用諸如旋轉塗布、蘸塗、輥塗、或噴塗之塗布技術。

可進行此塗布操作，以形成具有在單一塗層之情況中約自0.02至2.5微米，或在雙重塗層之情況中約自0.04至5.0微米之乾基厚度的塗膜。其後可將濕塗膜在常溫下乾燥，或在約自80至600℃之溫度下加熱乾燥通常約自5至240分鐘。如此可形成玻化或巨分子絕緣薄膜。

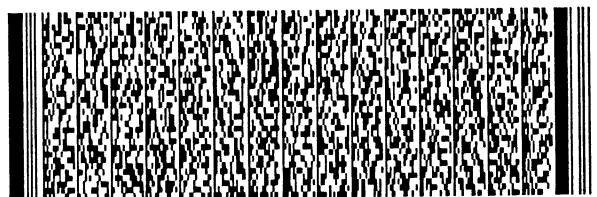
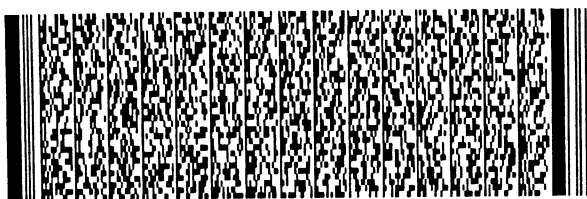
在此操作中，加熱可利用電熱板、烘箱、爐或其類似物，例如，於空氣中、於氮或氫大氣中、於真空中、或於具有控制氧濃度之減壓下進行。亦可使用利用電子束或紫外光之輻照於形成塗膜。

為控制塗膜之固化速率，可根據需求而使用逐步加熱或經適當選擇的大氣，諸如氮、空氣、氧、或減壓大氣。

如此製得之本發明之矽石基膜具有一般自0.35至1.2克／立方公分之密度，以自0.4至1.1克／立方公分較佳，自0.5至1.0克／立方公分更佳。在薄膜之密度低於0.35克／立方公分之情況中，塗膜具有減損的機械強度。另一方面，在其之密度超過1.2克／立方公分的情況中，無法得到低介電常數。

當利用BJH方法檢查本發明之矽石基膜的孔隙大小分佈時，於其中未觀察到10毫微米以上的孔隙。因此，此薄膜適合使用作為供微細佈線之間之絕緣用之層間絕緣薄膜材料。

再者，本發明之矽石基膜的特徵在於具低吸水性。舉例



## 五、發明說明 (36)

來說，當使塗膜於 $127^{\circ}\text{C}$ 、2.5大氣壓、及100% RH之大氣中靜置1小時時，利用IR光譜術未觀察到對塗膜的水份吸附。

此吸水性可經由控制在製備薄膜形成用組成物時，在本發明中使用作為化合物(1)之四烷氧矽烷之量而調整。

本發明之矽石基膜具有一般自2.1至1.2之介電常數，以自2.1至1.5較佳，自2.1至1.6更佳。

如此製得之層間絕緣薄膜具有低濕氣吸收係數，且具有2.1以下之介電常數。因此，本發明之組成物有用於諸如供半導體裝置諸如LSI、系統LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、及D-RDRAM用之層間絕緣薄膜或蝕刻止停薄膜，保護性薄膜諸如半導體裝置用之表面塗膜，使用於利用多層光阻劑之半導體製程之層間，多層印刷電路板用之層間絕緣薄膜，及液晶顯示裝置用之保護或絕緣薄膜之應用。

本發明將經由參照以下實施例而更詳細說明於下。然而，以下之說明僅顯示本發明之一般具體例的實施例，應明瞭不應無故將本發明解釋為受限於此說明。

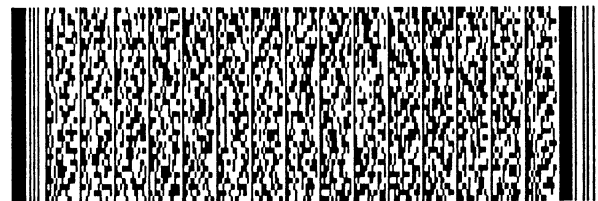
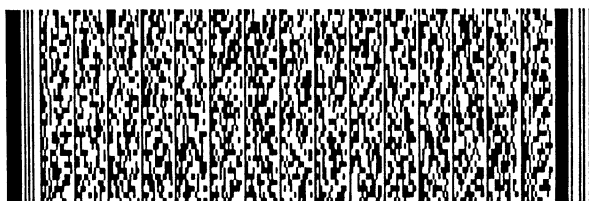
在以下的實施例及比較實施例中，除非特別指示，否則所有「份」及「百分比」係以重量計。

利用以下方法評估各種性質。

#### 迴轉半徑

在以下條件下利用凝膠滲透層析術(GPC)(折射率、黏度、或光散射測量)測量。

樣品溶液：以含10 mM LiBr之甲醇將矽烷化合物之水解



## 五、發明說明 (37)

及縮合之產物稀釋至0.25%之固體濃度，而製備得供GPC(折射率、黏度、或光散射測量)用之樣品溶液。

裝置：

GPC系統：型式GPC-8020，Tosoh Corp. 製造

管柱：Alpha 5000/3000，Tosoh Corp. 製造

黏度檢測器及光散射檢測器：型式T-60 Dual Meter，Viscotek Corp. 製造

載體溶液：含10 mM LiBr之甲醇

載體供給速率：1毫升/分鐘

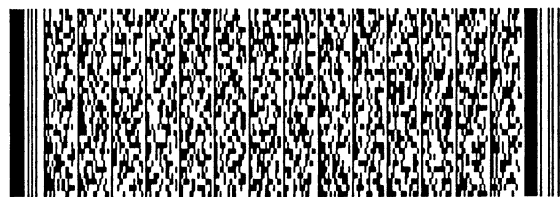
管柱溫度：40 °C

#### 介電常數

經由旋轉塗布將組成物樣品塗布至8英吋矽晶圓。使經塗布基材先於電熱板上在90 °C下乾燥3分鐘，接著再於氮大氣中於200 °C下乾燥3分鐘，然後於420 °C之立式爐中在50毫托爾(mTorr)之減壓下固化1小時。利用蒸氣沈積於製得之薄膜上形成鋁電極圖案。如此製得供介電常數測量用之樣品。利用CV方法，利用電極HP16451B及精密LCR計HP4284A(兩者皆係由Yokogawa-Hewlett-Packard, Ltd. 製造)在100仟赫(kHz)之頻率下檢測此樣品，以測定塗膜之介電常數。

#### 塗膜之濕氣吸收係數

經由旋轉塗布將組成物樣品塗布至8英吋矽晶圓。使經塗布基材先於電熱板上在90 °C下乾燥3分鐘，接著再於氮大氣中於200 °C下乾燥3分鐘，然後於420 °C之立式爐中在



## 五、發明說明 (38)

50 毫托爾之減壓下固化1小時。使製得之經塗布基材於127 °C、2.5 大氣壓、及100% RH之大氣中靜置1小時，然後再於電熱板上在100 °C下加熱5分鐘。利用TDS裝置(EMD-WA100S型，Denshi Kagaku製造)評估此基材之吸濕性。

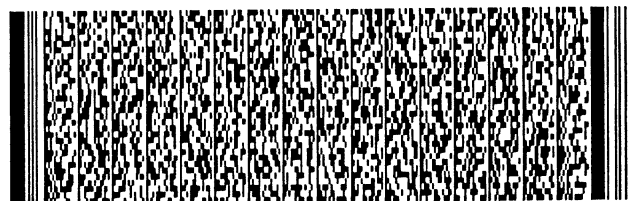
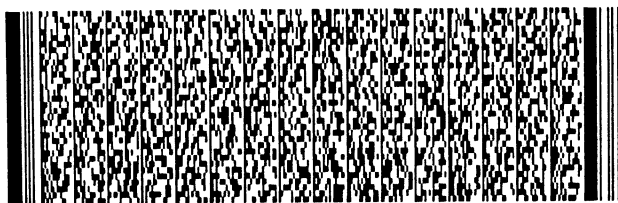
評估條件如下。在1 °C / 秒之加熱速率下將樣品自室溫加熱至600 °C以測得TDS光譜，並對500 毫微米之薄膜厚度測定及計算自室溫至400 °C之溫度範圍之水片斷(M/Z = 18)的面積。以相同方式分析利用CVD形成於8 英吋矽晶圓上之SiO<sub>2</sub>薄膜，以測定水片斷(M/Z=18)之面積。以兩者之間的面積比(組成物 / CVD SiO<sub>2</sub>)為基礎，計算樣品塗膜之吸濕性。

O：塗膜之吸濕性等於或低於CVD SiO<sub>2</sub>之吸濕性。

X：塗膜之吸濕性高於CVD SiO<sub>2</sub>之吸濕性。

合成實施例1

將470.9 克之經蒸餾乙醇、226.5 克之離子交換水、及17.2 克之25%氫氧化四甲銨水溶液引入至由石英製成之可分離燒瓶中。將內容物攪拌，使其均質化。於此溶液中加入44.9 克之甲基三甲氧矽烷及68.6 克之四乙氧矽烷之混合物。使生成溶液邊維持於55 °C下邊反應2小時。於此溶液中加入50 克之20%硝酸水溶液。將此混合物充分攪拌，然後冷卻至室溫。於此溶液中加入400 克之丙二醇單丙醚。接著利用50 °C之蒸發器濃縮生成之溶液，直至其濃度達到10%為止(以完全水解及縮合之產物的含量計)。其後將10 克之10%順丁烯二酸的丙二醇單丙醚溶液加至濃縮溶液。



## 五、發明說明 (39)

如此製得反應混合物(1)。

如此製得之縮合及其他反應之產物具有20.9毫微米之迴轉半徑。

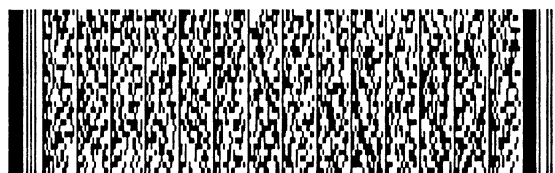
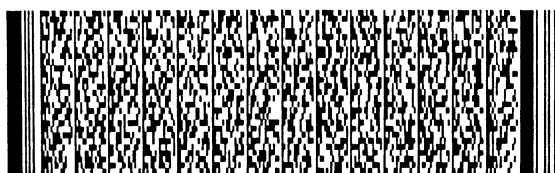
合成實施例2

將470.9克之經蒸餾乙醇、226.5克之離子交換水、及17.2克之25%氫氧化四甲銨水溶液引入至由石英製成之可分離燒瓶中。將內容物攪拌，使其均質化。於此溶液中於2小時內加入44.9克之甲基三甲氧矽烷及68.6克之四乙氧矽烷之混合物。使生成溶液邊維持於59℃下邊反應5小時。於此溶液中加入50克之20%硝酸水溶液。將此混合物充分攪拌，然後冷卻至室溫。於此溶液中加入400克之丙二醇單丙醚。接著利用50℃之蒸發器濃縮生成之溶液，直至其濃度達到10%為止(以完全水解及縮合之產物的含量計)。其後將10克之10%順丁烯二酸的丙二醇單丙醚溶液加至濃縮溶液。如此製得反應混合物(2)。

如此製得之縮合及其他反應之產物具有17.9毫微米之迴轉半徑。

合成實施例3

將470.9克之經蒸餾乙醇、233.3克之離子交換水、及10.4克之25%氫氧化鉀水溶液引入至由石英製成之可分離燒瓶中。將內容物攪拌，使其均質化。於此溶液中加入44.9克之甲基三甲氧矽烷及68.6克之四乙氧矽烷之混合物。使生成溶液邊維持於52℃下邊反應2小時。於此溶液中加入50克之20%硝酸水溶液。將此混合物充分攪拌，然



## 五、發明說明 (40)

後冷卻至室溫。於此溶液中加入400克之丙二醇單丙醚。接著利用50℃之蒸發器濃縮生成之溶液，直至其濃度達到10%為止(以完全水解及縮合之產物的含量計)。其後將10克之10%順丁烯二酸的丙二醇單丙醚溶液加至濃縮溶液。如此製得反應混合物(3)。

如此製得之縮合及其他反應之產物具有24.6毫微米之迴轉半徑。

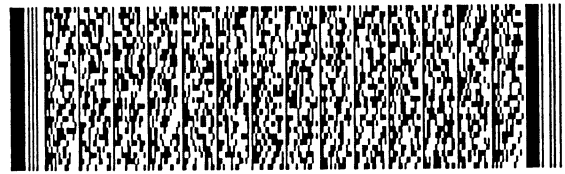
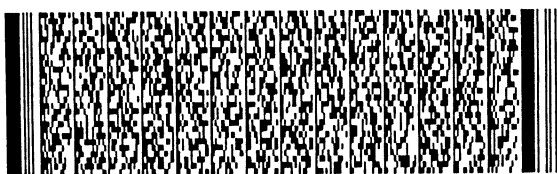
合成實施例4

將470.9克之經蒸餾乙醇、226.5克之離子交換水、及17.2克之25%氫氧化四甲銨水溶液引入至由石英製成之可分離燒瓶中。將內容物攪拌，使其均質化。於此溶液中加入44.9克之甲基三甲氧矽烷及68.6克之四乙氧矽烷之混合物。使生成溶液邊維持於55℃下邊反應2小時。於此溶液中加入50克之20%硝酸水溶液。將此混合物充分攪拌，然後冷卻至室溫。於此溶液中加入400克之丙二醇單乙醚。接著利用50℃之蒸發器濃縮生成之溶液，直至其濃度達到10%為止(以完全水解及縮合之產物的含量計)。其後將10克之10%順丁烯二酸的丙二醇單乙醚溶液加至濃縮溶液。如此製得反應混合物(4)。

如此製得之縮合及其他反應之產物具有19.9毫微米之迴轉半徑。

比較合成實施例1

將154.24克之甲基三甲氧矽烷、288.83克之四甲氧矽烷、及250克之經蒸餾的丙二醇單乙醚引入至由石英製成



## 五、發明說明 (41)

之可分離燒瓶中。使矽烷化合物溶解於溶劑中。於此溶液中在1小時內逐滴加入含有溶解於其中之10克順丁二烯酸之297克的離子交換水。使此溶液在50°C下反應3小時，然後加入400克之丙二醇單丙醚。利用50°C之蒸發器濃縮生成之溶液，直至其濃度達到20%為止(以完全水解及縮合之產物的含量計)。其後將10克之10%順丁烯二酸的丙二醇單丙醚溶液加至濃縮溶液。如此製得反應混合物(5)。

如此製得之縮合及其他反應之產物具有0.2毫微米之迴轉半徑。

實施例1

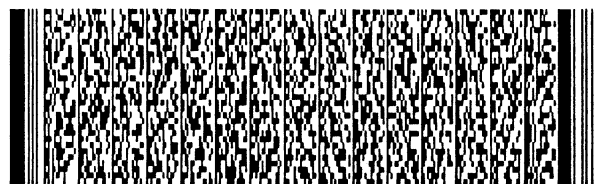
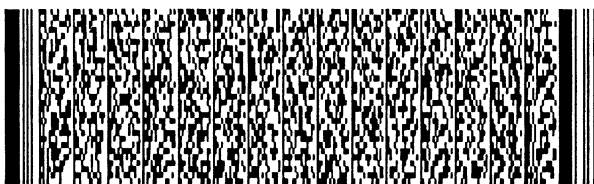
於在合成實施例1中製得之反應混合物(1)中，對混合物(1)中之每100份之成份(A)加入120份之重量平均分子量為2,000的聚乙二醇。將此溶液過濾通過具有0.2微米開口直徑之鐵氟龍(Teflon)過濾器，而得本發明之薄膜形成用組成物。

經由旋轉塗布將製得之組成物塗布至矽晶圓。

如此形成之塗膜具有低至2.01之極低的介電常數，且具有不高於CVD SiO<sub>2</sub>之濕氣吸收係數。

實施例2至8

根據表1所示之組成製備薄膜形成用組成物，並以與實施例1相同之方式進行評估。所得之評估結果示於表1。

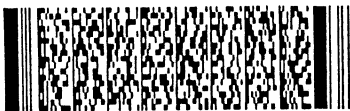


## 五、發明說明 (42)

表 1

實施 例	成份(A)	成份(B)[對每 100 份成份 (A)之量]	介電 常數	濕氣吸 收係數
1	反應混合物(1)	重量平均分子量為 2,000 之 聚乙二醇, 120 份	2.01	○
2	反應混合物(1)	重量平均分子量為 2,000 之 聚乙二醇, 150 份	1.80	○
3	反應混合物(2)	PE-61*, 55 份	2.19	○
4	反應混合物(2)	PE-61*, 120 份	1.93	○
5	反應混合物(2)	PE-61*, 150 份	1.73	○
6	反應混合物(3)	重量平均分子量為 1,500 之聚 (甲基丙烯酸異丁酯), 100 份	1.82	○
7	反應混合物(3)	PE-61*, 150 份	1.69	○
8	反應混合物(4)	重量平均分子量為 1,500 之聚 (甲基丙烯酸己酯), 100 份	2.02	○

\* PE-61: 聚(氧化乙烯)嵌段/聚(氧化丙烯)嵌段/聚(氧化乙烯)  
嵌段共聚物(Nupol PE61, Sanyo Chemical Industries, Ltd. 製  
造)



## 五、發明說明 (43)

比較實施例1

以與實施例1相同之方式形成及評估塗膜，除了僅使用於合成實施例4中製得之反應混合物(4)。

比較實施例2

以與實施例1相同之方式形成及評估塗膜，除了將重量平均分子量為2,000之聚乙二醇以對混合物(5)中之每100份成份(A)120份之量加至於比較合成實施例1中製得之反應混合物(5)中。

參考實施例1

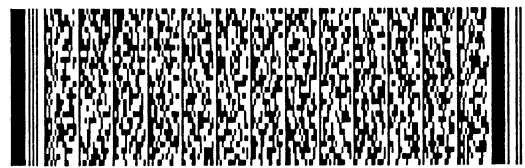
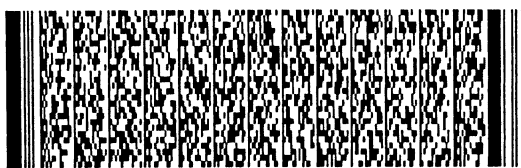
以與實施例1相同之方式形成及評估塗膜，除了將重量平均分子量為2,000之聚乙二醇以對混合物(4)中之每100份成份(A)40份之量加至於合成實施例4中製得之反應混合物(4)中。

製得之塗膜具有低至2.18之介電常數。然而，無法製得具有2.1以下之標的介電常數的塗膜。

參考實施例2

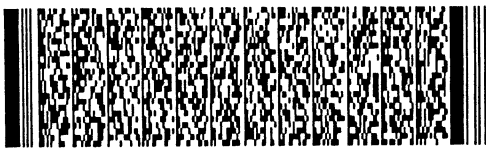
以與實施例1相同之方式形成及評估塗膜，除了將重量平均分子量為2,000之聚乙二醇以對混合物(4)中之每100份成份(A)300份之量加至於合成實施例4中製得之反應混合物(4)中。然而，組成物具有不良的塗布性，且當塗布以形成薄膜時產生許多條紋。

根據本發明，可經由使用(A)經由在鹼性催化劑及水之存在下水解及／或縮合一或多種烷氧矽烷而製得之產物，(B)可與成份(A)相容或可分散於成份(A)中，且具有自250



## 五、發明說明 (44)

至450℃之沸點或分解溫度的化合物，及(C)有機溶劑，作為組成物之成份，而提供可產生具低濕氣吸收係數及2.1以下之介電常數之塗膜的薄膜形成用組成物(層間絕緣薄膜之材料)。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：薄膜形成用組成物，薄膜形成之方法及矽石基膜)

一種可形成具低吸水性及2.1以下之介電常數，且有用作為半導體裝置等等中之層間絕緣薄膜材料之矽石基塗膜的薄膜形成用組成物。此組成物包含：(A)經由使選自由以化學式(1)表示之化合物、以化學式(2)表示之化合物、及以化學式(3)表示之化合物所組成之群之至少一矽烷化合物在鹼性催化劑及水之存在下水解及縮合而製得之水解及縮合之產物，



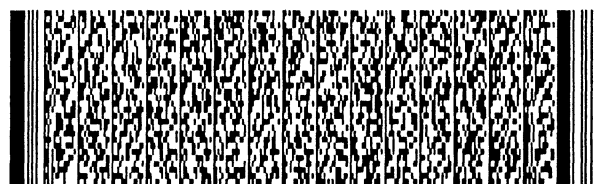
其中R代表氫原子、氟原子、或單價有機基團；R<sup>1</sup>代表單價有機基團；及a為1或2之整數，



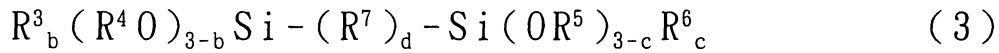
其中R<sup>2</sup>代表單價有機基團，

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITION FOR FILM FORMATION, METHOD OF FILM FORMATION, AND SILICA-BASED FILM)

A composition for film formation capable of forming a silica-based coating film having low water absorption and dielectric constant of 2.1 or lower and useful as an interlayer insulating film material in semiconductor devices, etc. The composition contains: (A) a product of hydrolysis and condensation obtained by hydrolyzing and condensing at least one silane compound selected from the group consisting of compounds represented by formula (1), compounds represented by formula



四、中文發明摘要 (發明之名稱：薄膜形成用組成物，薄膜形成之方法及矽石基膜)



其中 $R^3$ 至 $R^6$ 可相同或不同，且各代表單價有機基團； $b$ 及 $c$ 可相同或不同，且各為0至2之數目； $R^7$ 代表氧原子、伸苯基、或以 $-(CH_2)_n-$ 表示之基團，其中 $n$ 為1至6之整數；及 $d$ 為0或1；(B)可與成份(A)相容或可分散於成份(A)中，且具有自250至450℃之沸點或分解溫度的化合物；及(C)有機溶劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITION FOR FILM FORMATION, METHOD OF FILM FORMATION, AND SILICA-BASED FILM)

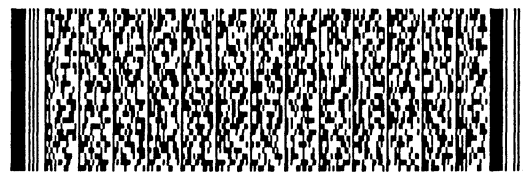
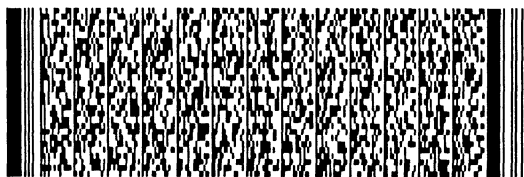
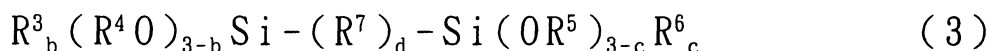
(2), and compounds represented by formula (3) in the presence of a basic catalyst and water,



wherein R represents a hydrogen atom, a fluorine atom, or a monovalent organic group,  $R^1$  represents a monovalent organic group, and a is an integer of 1 or 2,



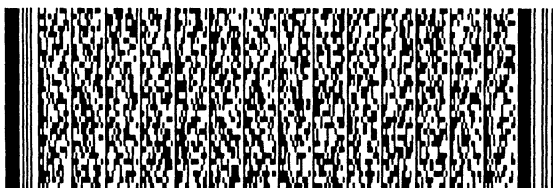
wherein  $R^2$  represents a monovalent organic group,



四、中文發明摘要 (發明之名稱：薄膜形成用組成物，薄膜形成之方法及矽石基膜)

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITION FOR FILM FORMATION, METHOD OF FILM FORMATION, AND SILICA-BASED FILM)

wherein  $R^3$  to  $R^6$  may be the same or different and each represents a monovalent organic group,  $b$  and  $c$  may be the same or different and each is a number of 0 to 2,  $R^7$  represents an oxygen atom, a phenylene group, or a group represented by  $-(CH_2)_n-$ , wherein  $n$  is an integer of 1 to 6, and  $d$  is 0 or 1; (B) a compound compatible with or dispersible in ingredient (A) and having a boiling point or decomposition temperature of from 250 to 450 °C; and (C) an organic solvent.



## 六、申請專利範圍

1. 一種薄膜形成用組成物，其包括：

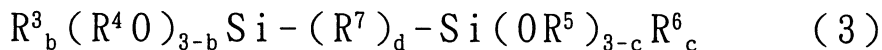
(A) 經由使選自由以下化學式(1)所表示之化合物、由以下化學式(2)所表示之化合物、及由以下化學式(3)所表示之化合物所組成之群之至少一矽烷化合物在鹼性催化劑及水之存在下水解及縮合而製得之水解及縮合之產物，



其中R代表氫原子、氟原子、或單價有機基團；R<sup>1</sup>代表單價有機基團；及a為1或2之整數，



其中R<sup>2</sup>代表單價有機基團，



其中R<sup>3</sup>至R<sup>6</sup>可相同或不同，且各代表單價有機基團；b及c可相同或不同，且各為0至2之數目；R<sup>7</sup>代表氧原子、伸苯基、或以-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-表示之基團，其中n為1至6之整數；及d為0或1；

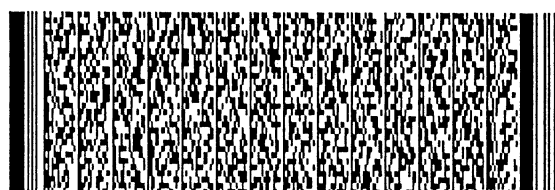
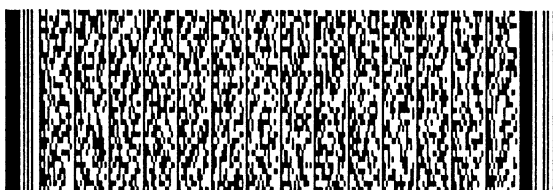
(B) 可與成份(A)相容或可分散於成份(A)中，且具有自250至450℃之沸點或分解溫度的化合物；及

(C) 有機溶劑，

其特徵為：該水解及縮合之產物具有自5至50毫微米之迴轉半徑。

2. 如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物，其中，對每100份重量之成份(A)(以完全水解及縮合之產物計)，成份(B)之量係自50至250份重量。

3. 如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物，其中，



## 六、申請專利範圍

成份(B)係具有聚(氧化伸烷基)結構之化合物或丙烯酸系聚合物。

4. 如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物，其中，該鹼性催化劑包括選自由氨、烷基胺、氫氧化四烷基銨、氫氧化鈉、及氫氧化鉀所組成之群之至少一者。

5. 如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物，其中，成份(C)包括由下式(4)所表示之至少一有機溶劑：



其中 $R^8$ 及 $R^9$ 各分別代表氫原子或選自由具1至4個碳原子之烷基及 $CH_3CO-$ 所組成之群之單價有機基團； $R^{10}$ 代表伸烷基；及 $e$ 為1或2之整數。

6. 如申請專利範圍第5項之薄膜形成用組成物，其中，成份(C)包括選自由乙二醇單烷基醚、乙二醇二烷基醚、乙二醇單烷基醚乙酸酯、丙二醇單烷基醚、丙二醇二烷基醚、丙二醇單烷基醚乙酸酯、二丙二醇單烷基醚、二丙二醇二烷基醚、及二丙二醇單烷基醚乙酸酯所組成之群之至少一者。

7. 一種薄膜形成之方法，其包括將如申請專利範圍第1項之薄膜形成用組成物塗布至基材，然後再將生成之塗層加熱。

8. 一種利用如申請專利範圍第7項之薄膜形成之方法製得之矽石基膜。

9. 如申請專利範圍第8項之矽石基膜，其具有2.1以下之介電常數。

