【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成26年5月22日(2014.5.22)

【公開番号】特開2013-1721(P2013-1721A)
【公開日】平成25年1月7日(2013.1.7)
【年通号数】公開・登録公報2013-001
【出願番号】特願2011-131146(P2011-131146)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｇ　77/62　(2006.01)
Ｃ０８Ｌ　83/16　(2006.01)
Ｃ０８Ｋ　 5/00　(2006.01)
Ｈ０１Ｌ　21/316　(2006.01)
Ｃ０１Ｂ　21/082　(2006.01)
Ｃ０１Ｂ　33/12　(2006.01)
Ｃ０９Ｄ 183/16　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｇ　77/62
Ｃ０８Ｌ　83/16
Ｃ０８Ｋ　 5/00
Ｈ０１Ｌ　21/316　Ｇ
Ｃ０１Ｂ　21/082　Ｃ
Ｃ０１Ｂ　33/12　Ｃ
Ｃ０９Ｄ 183/16

【手続補正書】
【提出日】平成26年4月8日(2014.4.8)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３３】
本発明におけるＮＨ／ＳｉＨ吸光度比は、無機ポリシラザンの赤外スペクトルのスペクトルチャートから頂点強度法により得られた値である。例えば、図１において、２０５０ｃｍ$^{-1}$、２４００ｃｍ$^{-1}$、３３００ｃｍ$^{-1}$及び３４５０ｃｍ$^{-1}$における、吸光度曲線上の点をそれぞれ点Ａ、点Ｂ、点Ｅ及び点Ｆとし、２０５０～２４００ｃｍ$^{-1}$の範囲及び３３００～３４５０ｃｍ$^{-1}$の範囲で吸光度が最大となる波数の、吸光度曲線上の点をそれぞれ点Ｃ及び点Ｇとし、点Ｃから基準線（吸光度０となる線、ブランク）への垂線と線ＡＢとの交点を点Ｄ、点Ｇから基準線への垂線と線ＥＦとの交点を点Ｈとするとき、ＮＨ／ＳｉＨ吸光度比は、線分ＣＤに対する線分ＧＨの比に相当する。即ち、本発明のＮＨ／ＳｉＨ吸光度比は、無機ポリシラザンの赤外スペクトルのスペクトルチャートにおいて、２０５０ｃｍ$^{-1}$の吸光度の点と２４００ｃｍ$^{-1}$の吸光度の点を結ぶ線をベースラインとした２０５０～２４００ｃｍ$^{-1}$の吸光度最大値に対する、３３００ｃｍ$^{-1}$の吸光度の点と３４５０ｃｍ$^{-1}$の吸光度の点を結ぶ線をベースラインとして３３００～３４５０ｃｍ$^{-1}$の吸光度最大値の比である。
尚、通常、無機ポリシラザンは、２０５０～２４００ｃｍ$^{-1}$の範囲で吸光度が最大となるのは２１６６ｃｍ$^{-1}$付近であり、３３００～３４５０ｃｍ$^{-1}$の範囲で吸光度が最大となるのは３３７７ｃｍ$^{-1}$付近である。
【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４５】
また、本発明の無機ポリシラザンは、生成した塩の除去前、又は除去後に、無機ポリシラザン分子中のＳｉＨ基とＮＨ基とを反応させてＳｉ－Ｎ結合を生成させることにより、分子内反応による環状化、分子間反応による高分子量化等を行ってもよく、これにより、SiH_3基の減少、質量平均分子量の増加、質量平均分子量が８００以下である成分の減少、ＮＨ／ＳｉＨ吸光度比の増加、屈折率の増加等の調整を図ってもよい。無機ポリシラザンのＳｉＨ基とＮＨ基を反応させてＳｉ－Ｎ結合を生成させる方法としては、例えば、ピリジン、ピコリン等の塩基性溶媒中で加熱する方法（例えば、特開平１－１３８１０８号公報を参照）、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属アルコキシド、無水アルカリ金属水酸化物等のアルカリ金属含有塩基性触媒による方法（例えば、特開昭６０－２２６８９０号公報を参照）、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の４級アンモニウム化合物を触媒とする方法（例えば、特開平５－１７０９１４号公報を参照）、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム等の酸触媒を使用する方法（例えば、特表２００３－５１４８２２号公報を参照）等が挙げられ、反応に使用した付加物又は当該付加物を含有する溶媒中で加熱する方法が好ましい。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４７】
本発明のシリカ膜形成用塗布液は、上記の本発明の無機ポリシラザンと、有機溶剤を必須成分として含有する組成物であり、基体に塗布しやすい濃度に調製される。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４８】
本発明のシリカ膜形成用塗布液に使用される有機溶剤は、無機ポリシラザンと反応することで塗布性を損ねる程の変質や反応をきたすものでなければ、特に限定されない。水酸基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、エステル基等は、無機ポリシラザンとの高い反応性を有することから、これらの基を有しないものが好ましい。本発明のシリカ膜形成用塗布液の好ましい有機溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、２，２，４－トリメチルペンタン（イソオクタンともいう）、イソノナン、２，２，４，６，６－ペンタメチルヘプタン（イソドデカンともいう)等の飽和鎖状炭化水素化合物；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和環状炭化水素化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、プソイドクメン、テトラリン等の芳香族炭化水素化合物；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン等のエーテル化合物等が挙げられ、中でも、塗布性が良好であることから、キシレン、ジブチルエーテルが好ましく、保存安定性が良好であることからジブチルエーテルが更に好ましい。有機溶剤は、１種類のみでもよいが、蒸発速度の調整等の目的で２種以上を組み合わせて用いてもよい。
【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６７】
＜分析：^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析＞
実施例１～３で得たシリカ膜形成用塗布液Ｎｏ．１～３及び比較例１～９で得た比較用塗布液１～９について、^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。シリカ膜形成用塗布液Ｎｏ．１～Ｎｏ．３のチャートを図２～図４に示す。^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにおいて、４．７５ｐｐｍ以上で５．４ｐｐｍ未満の範囲のピーク面積をＡとし、４．５ｐｐｍ以上で４．７５ｐｐｍ未満の範囲のピーク面積をＢ、４．２ｐｐｍ以上で４．５ｐｐｍ未満の範囲のピーク面積をＣとして、Ａ／（Ｂ＋Ｃ）の値、（Ａ＋Ｂ）／Ｃの値を算出した。結果を〔表１〕に示す。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６９】
＜無機ポリシラザン塗膜の分析：膜厚、ＩＲ分析＞
実施例１～３で得たシリカ膜形成用塗布液Ｎｏ．１～３及び比較例１～９で得た比較用塗布液１～９を、両面を研磨した直径４インチのシリコンウェハーに、乾燥後の無機ポリシラザンの膜厚が５８０～６２０ｎｍとなるようにスピンコート法により塗布してから１５０℃で３分間乾燥して、無機ポリシラザンの塗膜を有するシリコンウェハーを調製し、塗膜の膜厚、ＦＴ－ＩＲを測定した。なお、ＦＴ－ＩＲ測定では、両面を研磨したシリコンウェハーをリファレンスとした。また、膜厚は、Ｆｉｌｍｅｔｒｉｃｓ社製、Ｆ－２０を用いて測定した。膜厚及びＦＴ－ＩＲの結果から算出したＮＨ／ＳｉＨ吸光度比を〔表１〕に示す。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７１】
［実施例４及び比較例１０］
上記の無機ポリシラザンの塗膜の分析に用いたシリコンウェハーを用いて、1段目の焼成として、相対湿度９０％で温度３００℃のオーブンに３０分、２段目の焼成として、相対湿度１０％で温度９００℃のオーブンで３０分、焼成することによりシリカ絶縁膜を形成させ、シリカ膜の膜厚を測定した。乾燥後の無機ポリシラザンの膜厚に対するシリカ絶縁膜の膜厚を硬化収縮率（％）とした。結果を〔表２〕に示す。