

發明專利說明書 200428526

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93106198

※申請日期：93年03月09日

※IPC分類：H01L21/316

壹、發明名稱：

(中) 形成多孔性膜用之組成物、多孔性膜及其製法、內絕緣膜、及半導體裝置

(外) Composition for forming porous film, porous film and method for forming the same, interlevel insulator film, and semiconductor device

貳、申請人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
代表人：(中) 1. 尾崎純
(英) 1. OZAKI, JUN
地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓名：(中) 松下電器產業股份有限公司
(英) MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.
代表人：(中) 1. 中村邦夫
(英) _____
地址：(中) 日本國大阪府門真市大字門真一〇〇六番地
(英) _____
國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 荻原勤
(英) OGIHARA, TSUTOMU
地址：(中) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地之一 信越化學工業股份有限公司 新機能材料技術研究所內
(英) c/o New Functional Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 28-1, Oaza Nishi-Fukushima, Kubiki-mura, Naka Kubiki-gun, Niigata-ken, Japan

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明涉及薄膜形成的組成物，其中可形成具有優良的介電性、黏合性、膜均勻性及機械強度的多孔膜，且降低吸濕性；多孔膜及其形成方法；以及內含該多孔膜的半導體裝置。

【先前技術】

在半導體積體電路的製造中，由於電路是較緊密擁擠，增加互連電容而導致增加互連延遲時間，由此阻礙半導體電路性能的提高，所述的電容是金屬互連之間的寄生電容。這一互連延遲時間稱為 RC 延遲，其正比於金屬互連的電阻和互連之間靜電容的乘積。降低互連延遲時間要求降低金屬互連的電阻或互連電容。

金屬互連的電阻和互連電容的降低能夠防止密集擁擠的半導體裝置引起互連延遲，由此得到較小和更快的低功率消耗的半導體裝置。

在試圖降低金屬互連的電阻中，近些年來，在多層互連結構中利用金屬銅互連係多於慣用的鋁互連。然而，單獨這一結構的使用在提高性能方面有其限制，因此降低互連電容對更高的半導體性能是迫切需要的。

降低互連電容的一種方法是降低在金屬互連之間設置的層間絕緣膜的相對介電常數。因而對具有低相對介電常數的絕緣膜，已經考慮使用多孔膜以代替已經慣用

(2)

使用的氧化矽膜。可以說，多孔膜是作為具有 2.0 或更小相對介電常數材料的僅有的實用膜，以及為形成多孔膜已經建議各種方法。

形成多孔膜的第一個方法如下：合成一種含有熱不穩定有機組分的矽氧烷聚合物的前體溶液；然後，前體溶液被施加到基質上形成一個塗覆膜；隨後，應用熱處理分解並揮發有機溶劑。結果是在薄膜中形成大量微孔。

形成多孔膜的第二個方法係眾所周知地進行如下之製程：藉由塗覆或 CVD 方法將矽膠溶液施加至基質上以形成濕膠；而後，該矽膠溶液經縮合反應，同時藉由控制濕膠溶劑的蒸發速度以限制體積減少。

形成多孔膜的第三個方法，眾所周知是氧化矽微觀粒子溶液被施加到基質上以形成塗覆膜，而後焙燒該塗覆膜形成氧化矽微觀粒子之間的大量微孔。

第四個方法，日本專利臨時公開案號 2000-44875 建議關於多孔膜形成的組成物，其中以其包含三種化合物為特徵，一種由 $(R')_nSi(O R'')_{4-n}$ 表示的化合物 (A)，(R'和 R''是單價有機自由基，以及 m 是 0~2 的一個整數)；一種金屬螯合物 (B)；及具有聚烯烴氧化物結構的化合物 (C)。

然而，該等方法分別有下述主要的缺點：

在形成多孔膜的第一個方法中，矽氧烷聚合物前體溶液的合成增加成本。另外，藉由塗覆前體溶液，塗覆

(3)

膜的形成增加矽雜醇基團殘留在塗覆膜中的量，其中引起脫氣現象表明水及類似物在其後進行的熱處理過程中的蒸發以及由於多孔膜的吸濕性亦損壞膜質量。

在形成多孔膜的第二個方法中，濕膠溶劑蒸發的速度控制要求特定類型的塗覆裝置，其增加成本。另外，顯著量的矽醇殘留在微孔的表面，所述表面必須矽烷化，因為否則吸濕性高從而膜質量降低。矽烷化產生更複雜的過程。在藉由 CVD 製程形成濕膠的情況下，就必須使用特定類型的 CVD 裝置，其不同於通常在半導體製程中使用的等離子 CVD 裝置，由此亦增加成本。

在形成多孔膜的第三個方法中，在矽石微粒子之間形成的微孔直徑變得很大，所述的直徑是藉由幾何聚集的矽石微粒子的聚集結構測定的。這使設置多孔膜的相對介電常數到 2 或更低變的困難。

在第四個方法的情況下，在三組分 (A)，(B)，(C) 中，為增加組分 (A)，(C) 的相容性，和在硬化之後產生塗覆膜厚度的均勻性，金屬螯合物 (B) 是必需的。然而，因為它使得製造製程複雜和增加成本，所以它不是優選的。因此，要求開發一種材料，其能夠使形成均相溶液而沒有螯合組分並且在硬化之後塗覆膜是平坦的。

在比較形成多孔膜的慣用方法中，已經發現可以如下形成具有中孔尺寸（具有 2~50 納米直徑的微孔）通道結構的多孔體：當使用由表面活性劑制得的膠束為模

(4)

板以形成該結構時，縮合矽鋁酸鹽、氧化矽或其類似物，而後藉由焙燒或溶劑萃取除去表面活性劑組分。例如，Inagaki 等人建議當使用表面活性劑為模板時（J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 680, 1993）使聚矽酸鹽在水中反應。進一步，日本專利臨時公開案號 9-194298 公開在使用表面活性劑為模板時，在水中酸性條件下四烷氧基矽烷反應，並施加到基質表面以便形成具有 1~2 納米直徑微孔的氧化矽孔膜。

然而，該方法有如下問題。在第一方法中，可以容易地形成粉狀多孔體，但是不可能在基質上形成作為薄膜的多孔膜，其為半導體裝置製造使用的基質。在第二方法中，孔體可以形成於薄膜中，但是它不可能控制微孔的取向，以及它亦不可能形成均勻的大面積薄膜。

日本專利臨時公開案號 2001-130911 公開一種形成氧化矽中孔薄膜的方法，為達到穩定，在調節混合物到 pH 3 或更低之後，使用烷氧基矽和表面活性劑之酸解縮合物的混合物。

然而，亦在這一方法中，溶質濃度的限制可能使合適地控制塗覆膜的厚度變得困難，由此亦產生其施加至實際半導體製程中的困難。當該溶液用水稀釋時，塗覆膜厚度變為可控制的，但是，氧化矽組分的縮聚速度增加失去塗覆溶液的穩定性。

另一方面，日本專利臨時公開案號 2001-115029 和 2001-203197 表明藉由矽烷化合物的水解和縮合製備介電

(5)

性質優良的塗覆溶液。因為，考慮到用在實際半導體製造製程中彈性係數必須是 5 GPa 或更高，所以該發明可以說在機械強度是不滿意的。

如上提到的，慣用材料有幾個問題，如在熱處理步驟中膜質量的損壞和高成本。然而，多孔膜的形成導致具有大直徑的孔以至很難得到低介電常數。當慣用多孔膜被摻入到半導體裝置的多層互連中作為絕緣膜時，有一個問題，不能得到作為半導體裝置必需的機械強度。

如此，在半導體裝置的多層互連中，當用於絕緣膜的多孔膜介電常數是太高時，在半導體裝置的多層互連中，增加 RC 延遲從而不能改進半導體裝置的性能（高速和低功率消耗）。這指出存在很大的問題。進一步，具有低機械強度的多孔膜損壞半導體裝置的可靠性。

【發明內容】

（發明概述）

經以上描述之問題，本發明的目的是提供形成具有極好機械強度和優良介電性質的多孔膜的塗覆液，其中使用半導體製程的慣用方法容易地形成具有要求的可控制厚度的薄膜。本發明的另一個目的是提供高性能和高可靠性半導體裝置，其中內部包括多孔膜。

直到現在，在低介電常數絕緣膜的製造領域中，在酸或鹼性觸媒存在下，藉由烷氧基矽烷化合物或鹵化的矽烷化合物原料的水解和縮合形成多數低介電常數絕緣

(6)

膜。

尤其共同的是從縮合產物得到塗覆的膜，其中在鹼性觸媒存在下，已經藉由烷氧基矽烷化合物的水解和縮合生產縮合產物。在這一製程中，建議用許多辦法加入含矽交聯劑（以後稱，“交聯劑”）以改進塗覆膜的機械強度。例如，在專利公開案號中發現許多方法如日本專利臨時公開案號 2001-354904 和日本專利臨時公開案號 2002-20688。然而，發現慣用交聯劑不能獲得膜的足夠的機械強度，因為一個交聯劑分子僅僅有二個官能矽原子，其中能夠交聯由水解和縮合生產的聚合物。

按照本發明，加入每個分子具有 3 或 4 個官能矽原子的交聯劑從而增加機械強度。如此，對於半導體製造製程，發現一種形成具有足夠機械強度和介電性質多孔膜的組成物，及形成多孔膜的方法。根據該發現完成本發明。

按照本發明，提供形成多孔膜的組成物，所述的組成物包括縮合產物和有機溶劑，其中在鹼性觸媒存在下，藉由如下組分的水解和縮合反應得到該縮合產物：

一種或多種由通式 (1)： $R^1_k Si(OR^2)_{4-k}$ 代表的矽烷化合物，其中 R^1 代表有 1~8 個碳原子的有機基團，且當有二個或多個 R^1 時，該 R^1 可以獨立地相同或不同； R^2 代表有 1~4 個碳原子的烷基，且當有二個或多個 R^2 時，該 R^2 可以獨立地相同或不同； k 是 0~3 的整數；

及一種或多種由通式 (2)： $\{X_j(Y)_{3-j}Si-(L)_m\}_n MZ_{4-n}$

(7)

代表的交聯劑，其中 X 代表氫原子、鹵原子或具有 1~4 個碳原子的烷氧基；Y 代表氫原子、具有 1~4 個碳原子的烷基或苯基；Z 代表氫原子、鹵原子、具有 1~4 個碳原子的烷基，具有 1~4 個碳原子的烷氧基或苯基；L 代表直鏈或支鏈具有 1~6 個碳原子的烷撐基，具有 1~6 個碳原子的烯撐基，具有 1~6 個碳原子的炔撐基或苯撐基；M 代表碳原子或矽原子；j 是 1~3 的整數；m 是 0 或 1；且 n 是 3 或 4。

按照本發明，提供製造多孔膜的方法，所述的方法包括下述步驟：施加所述的組成物至基質上以形成膜，乾燥該膜及加熱該經乾燥的膜以硬化該膜。其能夠被應用至半導體製程中，提供優良的介電性質和機械強度的層間（中間層）絕緣膜。

本發明的半導體裝置包括其中的多孔膜，即由組成物形成該多孔膜，所述的組成物包括縮合產物和有機溶劑，其中在鹼性觸媒存在下，藉由如下組分的水解和縮合反應得到該縮合產物：

一種或多種由通式 (1)： $R^1_k Si(OR^2)_{4-k}$ 代表的矽烷化合物，其中 R^1 代表有 1~8 個碳原子的有機基團，且當有二個或多個 R^1 時，該 R^1 可以獨立地相同或不同； R^2 代表有 1~4 個碳原子的烷基，且當有二個或多個 R^2 時，該 R^2 可以獨立地相同或不同；k 是 0~3 的整數；

及一種或多種由通式 (2)： $\{X_j(Y)_{3-j}Si-(L)_m\}_n MZ_{4-n}$ 代表的交聯劑，其中 X 代表氫原子、鹵原子或具有 1~4

(8)

個碳原子的烷氧基；Y 代表氫原子、具有 1~4 個碳原子的烷基或苯基；Z 代表氫原子、鹵原子、具有 1~4 個碳原子的烷基、具有 1~4 個碳原子的烷氧基或苯基；L 代表直鏈或支鏈的具有 1~6 個碳原子的烷撐基、具有 1~6 個碳原子的烯撐基、具有 1~6 個碳原子的炔撐基或苯撐基；M 代表碳原子或矽原子；j 是 1~3 的整數；m 是 0 或 1；且 n 是 3 或 4。

具體地，在半導體裝置中，所述的多孔膜可以用於多層互連之間的絕緣膜。

如此，保持半導體裝置牢固的機械強度，降低多孔膜的吸濕性質。因此，獲得半導體裝置具有低介電常數的內置絕緣膜。因為降低絕緣膜的介電常數，所以降低圍繞多層互連區域的寄生電容，導致半導體裝置的高速運行和低功率消耗。

而且，對本發明半導體裝置，優選所述的多孔膜是藉由絕緣膜或層間絕緣膜組成，所述的絕緣膜是在多層的互連的相同層中金屬互連之間的絕緣膜，所述的層間絕緣膜是直立的金屬互連層之間的層間絕緣膜。這種構造可以得到高性能和高度可靠的半導體裝置。

為形成本發明的多孔膜，組成物的使用能夠促進具有合適控制厚度的多孔膜的形成。多孔膜有低介電常數，和優良的黏合性，膜均勻性和機械強度。另外，多孔膜的使用可以得到高性能和高度可靠的半導體裝置，所述的多孔膜是藉由本發明組成物形成的並作為多層互

(9)

連的絕緣膜。

(較佳體系的詳細描述)

在用於本發明的通式(1)中， R^1 代表具有1~8碳原子的有機基團。有機基團可包括烷基，鏈烯基，炔基，芳基，或該基團的一個或多個氫原子由如下基團取代，如羥基，烷氧基，氨基，烷基氨基，或二烷基氨基。有機基團可以包括甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，異丁基，另丁基，特丁基，戊基，環戊基，己基，環己基，庚基，原冰片基(nornornyl)，辛基，乙炔基，烯丙基，乙炔基，炔丙基，苯基，甲苯磺醯基，3-甲氧基丙基，3-乙氧基丙基，3-丙基丙基，4-甲氧基丁基，4-乙氧基丁基，4-丙基丁基，3-甲基胺基丙基，3-乙基胺基丙基，3-丙基胺基丙基，4-甲基胺基丁基，4-乙基胺基丁基，4-丙基胺基丁基，3-(N,N-二甲基胺基)丙基，3-(N,N-二乙基胺基)丙基，4-(N,N-二甲基胺基)丁基，4-(N,N-二乙基胺基)丁基，和4-甲氧基苯基。

用在這一發明中由通式(1)代表的矽烷化合物可以優選包括，但是並不限於該，四甲氧基矽烷，四乙氧基矽烷，四丙氧基矽烷，四丁氧基矽烷，甲基三甲氧基矽烷，甲基三乙氧基矽烷，甲基三丙氧基矽烷，乙基三甲氧基矽烷，丙基三甲氧基矽烷，丁基三甲氧基矽烷，戊基三甲氧基矽烷，己基三甲氧基矽烷，2-乙基己基三甲氧

(10)

基矽烷，苯基三甲氧基矽烷，二甲基二甲氧基矽烷，二甲基二乙氧基矽烷，三甲基甲氧基矽烷，三乙基甲氧基矽烷和丁基二甲基甲氧基矽烷。

用在本發明中由通式(2)代表的膠聯劑可以優選包括，但是並不限於該，三甲矽烷基甲烷，三(甲基甲矽烷基)甲烷，三(苯基甲矽烷基)甲烷，三(二甲氧基甲矽烷基)甲烷，三(三甲氧基甲矽烷基)甲烷，三(二甲氧基甲基甲矽烷基)甲烷，三(二甲氧基苯基甲矽烷基)甲烷，三(二甲氧基甲矽烷基甲基)甲烷，三(三甲氧基甲矽烷基甲基)甲烷，三(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)甲烷，三(二甲氧基苯基甲矽烷基甲基)甲烷，三(1-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷，三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷，三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲烷，三(1-(二甲氧基苯基甲矽烷基)乙基)甲烷，三(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷，三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷，三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲烷，三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基)乙基)甲烷，三(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲烷，三(2-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲烷，三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲烷，三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丙基)甲烷，三(3-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲烷，三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲烷，三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲烷，三(3-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丙基)甲

(11)

烷，三（4-（二甲氧基甲矽烷基）丁基）甲烷，三（4-（三甲氧基甲矽烷基）丁基）甲烷，三（4-（二甲氧基甲基甲矽烷基）丁基）甲烷，三（4-（二甲氧基苯基甲矽烷基）丁基）甲烷，三（5-（二甲氧基甲矽烷基）戊基）甲烷，三（5-（三甲氧基甲矽烷基）戊基）甲烷，三（5-（二甲氧基甲基甲矽烷基）戊基）甲烷，三（5-（二甲氧基苯基甲矽烷基）戊基）甲烷，三（6-（二甲氧基甲矽烷基）己基）甲烷，三（6-（三甲氧基甲矽烷基）己基）甲烷，三（6-（二甲氧基甲基甲矽烷基）己基）甲烷，三（6-（二甲氧基苯基甲矽烷基）己基）甲烷，三（2-（二甲氧基甲矽烷基）乙炔基）甲烷，三（2-（三甲氧基甲矽烷基）乙炔基）甲烷，三（2-（二甲氧基甲基甲矽烷基）乙炔基）甲烷，三（2-（二甲氧基苯基甲矽烷基）乙炔基）甲烷，三（4-（二甲氧基甲矽烷基）苯基）甲烷，三（4-（三甲氧基甲矽烷基）苯基）甲烷，三（4-（二甲氧基甲基甲矽烷基）苯基）甲烷，三（4-（二甲氧基苯基甲矽烷基）苯基）甲烷，1，1，1-三（二甲氧基甲矽烷基）乙烷，1，1，1-三（三甲氧基甲矽烷基）乙烷，1，1，1-三（二甲氧基甲基甲矽烷基）乙烷，1，1，1-三（二甲氧基苯基甲矽烷基）乙烷，1，1，1-三（二甲氧基甲矽烷基甲基）乙烷，1，1，1-三（三甲氧基甲矽烷基甲基）乙烷，1，1，1-三（二甲氧基甲基甲矽烷基甲基）乙烷，1，1，1-三（二甲氧基苯基甲矽烷基甲基）乙烷，1，1，1-三（1-（二甲氧基甲矽烷基）乙基）乙烷，1，1，1-三

(12)

(1- (三甲氧基甲矽烷基) 乙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (1-
 (二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (1-
 (二甲氧基苯基甲矽烷基) 乙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (2-
 (二甲氧基甲矽烷基) 乙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (2- (三
 甲氧基甲矽烷基) 乙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (2- (二甲氧
 基苯基甲矽烷基) 乙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (2- (二甲氧
 基苯基甲矽烷基) 乙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (2- (二甲氧
 基甲矽烷基) 丙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (2- (三甲氧基甲
 矽烷基) 丙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (2- (二甲氧基苯基甲
 矽烷基) 丙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (2- (二甲氧基苯基甲
 矽烷基) 丙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (3- (二甲氧基甲矽烷
 基) 丙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (3- (三甲氧基甲矽烷基)
 丙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (3- (二甲氧基甲基甲矽烷基)
 丙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (3- (二甲氧基苯基甲矽烷基)
 丙基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (4- (二甲氧基甲矽烷基) 丁
 基) 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (4- (三甲氧基甲矽烷基) 丁基)
 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (4- (二甲氧基甲基甲矽烷基) 丁基)
 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (4- (二甲氧基苯基甲矽烷基) 丁基)
 乙烷 , 1 , 1 , 1-三 (5- (二甲氧基甲矽烷基) 戊基) 乙
 烷 , 1 , 1 , 1-三 (5- (三甲氧基甲矽烷基) 戊基) 乙烷 ,
 1 , 1 , 1-三 (5- (二甲氧基甲基甲矽烷基) 戊基) 乙烷 ,
 1 , 1 , 1-三 (5- (二甲氧基苯基甲矽烷基) 戊基) 乙烷 ,
 1 , 1 , 1-三 (6- (二甲氧基甲矽烷基) 己基) 乙烷 , 1 ,
 1 , 1-三 (6- (三甲氧基甲矽烷基) 己基) 乙烷 , 1 , 1 ,

(13)

1-三 (6- (二甲氧基甲基甲矽烷基) 己基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (6- (二甲氧基苯基甲矽烷基) 己基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (2- (二甲氧基甲矽烷基) 乙炔基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (2- (三甲氧基甲矽烷基) 乙炔基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (2- (二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙炔基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (2- (二甲氧基苯基甲矽烷基) 乙炔基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (4- (二甲氧基甲矽烷基) 苯基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (4- (三甲氧基甲矽烷基) 苯基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (4- (二甲氧基甲基甲矽烷基) 苯基) 乙烷 , 1, 1, 1-三 (4- (二甲氧基苯基甲矽烷基) 苯基) 乙烷 , α , α , α -三 (二甲氧基甲矽烷基) 甲苯 , α , α , α -三 (三甲氧基甲矽烷基) 甲苯 , α , α , α -三 (二甲氧基甲基甲矽烷基) 甲苯 , α , α , α -三 (二甲氧基苯基甲矽烷基) 甲苯 , α , α , α -三 (二甲氧基甲矽烷基甲基) 甲苯 , α , α , α -三 (三甲氧基甲矽烷基甲基) 甲苯 , α , α , α -三 (二甲氧基甲基甲矽烷基甲基) 甲苯 , α , α , α -三 (二甲氧基苯基甲矽烷基甲基) 甲苯 , α , α , α -三 (2- (二甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲苯 , α , α , α -三 (2- (三甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲苯 , α , α , α -三 (2- (二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙基) 甲苯 , α , α , α -三 (2- (二甲氧基苯基甲矽烷基) 乙基) 甲苯 , α , α , α -三 (3- (二甲氧基甲矽烷基) 丙基) 甲苯 , α , α , α -三 (3- (三甲氧基甲矽烷基) 丙基) 甲苯 , α , α , α -三 (3- (二甲氧基甲基甲矽烷基) 丙基) 甲苯 , α , α , α -三 (3- (二甲氧基苯基

(14)

甲 矽 烷 基) 丙 基) 甲 苯 , α , α , α -三 (4- (二 甲 氧 基 甲
 矽 烷 基) 丁 基) 甲 苯 , α , α , α -三 (4- (三 甲 氧 基 甲 矽
 烷 基) 丁 基) 甲 苯 , α , α , α -三 (4- (二 甲 氧 基 甲 基 甲
 矽 烷 基) 丁 基) 甲 苯 , α , α , α -三 (4- (二 甲 氧 基 苯 基
 甲 矽 烷 基) 丁 基) 甲 苯 , 四 (二 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 甲
 烷 , 四 (三 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 甲 烷 , 四 (二 甲 氧 基 甲 基
 甲 矽 烷 基) 甲 烷 , 四 (二 甲 氧 基 苯 基 甲 矽 烷 基) 甲 烷 ,
 四 (二 甲 氧 基 甲 矽 烷 基 甲 基) 甲 烷 , 四 (三 甲 氧 基 甲 矽
 烷 基 甲 基) 甲 烷 , 四 (二 甲 氧 基 甲 基 甲 矽 烷 基 甲 基) 甲
 烷 , 四 (二 甲 氧 基 苯 基 甲 矽 烷 基 甲 基) 甲 烷 , 四 (2- (二
 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 乙 基) 甲 烷 , 四 (2- (三 甲 氧 基 甲 矽 烷
 基) 乙 基) 甲 烷 , 四 (2- (二 甲 氧 基 甲 基 甲 矽 烷 基) 乙
 基) 甲 烷 , 四 (2- (二 甲 氧 基 苯 基 甲 矽 烷 基) 乙 基) 甲
 烷 , 四 (3- (二 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 丙 基) 甲 烷 , 四 (3-
 (三 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 丙 基) 甲 烷 , 四 (3- (二 甲 氧 基 甲
 基 甲 矽 烷 基) 丙 基) 甲 烷 , 四 (3- (二 甲 氧 基 苯 基 甲 矽 烷
 基) 丙 基) 甲 烷 , 四 (4- (二 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 丁 基) 甲
 烷 , 四 (4- (三 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 丁 基) 甲 烷 , 四 (4-
 (二 甲 氧 基 甲 基 甲 矽 烷 基) 丁 基) 甲 烷 , 四 (4- (二 甲 氧
 基 苯 基 甲 矽 烷 基) 丁 基) 甲 烷 , 四 (5- (二 甲 氧 基 甲 矽 烷
 基) 戊 基) 甲 烷 , 四 (5- (三 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 戊 基) 甲
 烷 , 四 (5- (二 甲 氧 基 甲 基 甲 矽 烷 基) 戊 基) 甲 烷 , 四
 (5- (二 甲 氧 基 苯 基 甲 矽 烷 基) 戊 基) 甲 烷 , 四 (6- (二
 甲 氧 基 甲 矽 烷 基) 己 基) 甲 烷 , 四 (6- (三 甲 氧 基 甲 矽 烷

(15)

基)己基)甲烷, 四(6-(二甲氧基甲基甲矽烷基)己基)甲烷, 四(6-(二甲氧基苯基甲矽烷基)己基)甲烷, 四(4-(二甲氧基甲矽烷基)苯基)甲烷, 四(4-(三甲氧基甲矽烷基)苯基)甲烷, 四(4-(二甲氧基甲基甲矽烷基)苯基)甲烷, 四(4-(二甲氧基苯基甲矽烷基)苯基)甲烷, 三(二甲氧基甲矽烷基甲基)矽烷, 三(三甲氧基甲矽烷基甲基)矽烷, 三(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)矽烷, 三(二甲氧基苯基甲矽烷基甲基)矽烷, 三(1-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷, 三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷, 三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)矽烷, 三(1-(二甲氧基苯基甲矽烷基)乙基)矽烷, 三(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷, 三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷, 三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)矽烷, 三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基)乙基)矽烷, 三(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷, 三(2-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷, 三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)矽烷, 三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丙基)矽烷, 三(3-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷, 三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷, 三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)矽烷, 三(3-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丙基)矽烷, 三(4-(二甲氧基甲矽烷基)丁基)矽烷, 三(4-(三甲氧基甲矽烷基)丁基)矽烷, 三(4-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丁基)矽烷, 三(4-(二甲氧基苯基甲

(16)

矽烷基) 丁基) 矽烷, 三(5-(二甲氧基甲矽烷基) 戊基) 矽烷, 三(5-(三甲氧基甲矽烷基) 戊基) 矽烷, 三(5-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 戊基) 矽烷, 三(5-(二甲氧基苯基甲矽烷基) 戊基) 矽烷, 三(6-(二甲氧基甲矽烷基) 己基) 矽烷, 三(6-(三甲氧基甲矽烷基) 己基) 矽烷, 三(6-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 己基) 矽烷, 三(6-(二甲氧基苯基甲矽烷基) 己基) 矽烷, 三(2-(二甲氧基甲矽烷基) 乙炔基) 矽烷, 三(2-(三甲氧基甲矽烷基) 乙炔基) 矽烷, 三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙炔基) 矽烷, 三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基) 乙炔基) 矽烷, 三(4-(二甲氧基甲矽烷基) 苯基) 矽烷, 三(4-(三甲氧基甲矽烷基) 苯基) 矽烷, 三(4-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 苯基) 矽烷, 三(4-(二甲氧基苯基甲矽烷基) 苯基) 矽烷, 三(二甲氧基甲矽烷基甲基) 甲氧基矽烷, 三(三甲氧基甲矽烷基甲基) 甲氧基矽烷, 三(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基) 甲氧基矽烷, 三(二甲氧基苯基甲矽烷基甲基) 甲氧基矽烷, 三(1-(二甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲氧基矽烷, 三(1-(三甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲氧基矽烷, 三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙基) 甲氧基矽烷, 三(1-(二甲氧基苯基甲矽烷基) 乙基) 甲氧基矽烷, 三(2-(二甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲氧基矽烷, 三(2-(三甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲氧基矽烷, 三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙基) 甲氧基矽烷, 三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷

(17)

基)乙基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(3-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(3-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(4-(二甲氧基甲矽烷基)丁基)甲氧基矽烷,三(4-(三甲氧基甲矽烷基)丁基)甲氧基矽烷,三(4-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丁基)甲氧基矽烷,三(4-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丁基)甲氧基矽烷,三(5-(二甲氧基甲矽烷基)戊基)甲氧基矽烷,三(5-(三甲氧基甲矽烷基)戊基)甲氧基矽烷,三(5-(二甲氧基甲基甲矽烷基)戊基)甲氧基矽烷,三(5-(二甲氧基苯基甲矽烷基)戊基)甲氧基矽烷,三(6-(二甲氧基甲矽烷基)己基)甲氧基矽烷,三(6-(三甲氧基甲矽烷基)己基)甲氧基矽烷,三(6-(二甲氧基甲基甲矽烷基)己基)甲氧基矽烷,三(6-(二甲氧基苯基甲矽烷基)己基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙炔基)甲氧基矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙炔基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙炔基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基)乙炔基)甲氧基矽烷,三(4-(二甲氧基甲矽烷基)苯基)甲氧基矽烷,三(4-

(18)

(三甲氧基甲矽烷基)苯基)甲氧基矽烷,三(4-(二甲氧基甲基甲矽烷基)苯基)甲氧基矽烷,三(4-(二甲氧基苯基甲矽烷基)苯基)甲氧基矽烷,三(二甲氧基甲矽烷基甲基)甲基矽烷,三(三甲氧基甲矽烷基甲基)甲基矽烷,三(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)甲基矽烷,三(二甲氧基苯基甲矽烷基甲基)甲基矽烷,三(1-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(1-(二甲氧基苯基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(3-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(3-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(4-(二甲氧基甲矽烷基)丁基)甲基矽烷,三(4-(三甲氧基甲矽烷基)丁基)甲基矽烷,三(4-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丁基)甲基矽烷,三(4-(二甲氧基苯基甲矽烷基)丁基)甲基矽烷,三(5-(二甲氧基甲

(19)

矽烷基)戊基)甲基矽烷,三(5-(三甲氧基甲矽烷基)
 戊基)甲基矽烷,三(5-(二甲氧基甲基甲矽烷基)戊
 基)甲基矽烷,三(5-(二甲氧基苯基甲矽烷基)戊基)
 甲基矽烷,三(6-(二甲氧基甲矽烷基)己基)甲基矽
 烷,三(6-(三甲氧基甲矽烷基)己基)甲基矽烷,三
 (6-(二甲氧基甲基甲矽烷基)己基)甲基矽烷,三(6-
 (二甲氧基苯基甲矽烷基)己基)甲基矽烷,三(2-(二
 甲氧基甲矽烷基)乙炔基)甲基矽烷,三(2-(三甲氧基
 甲矽烷基)乙炔基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲
 矽烷基)乙炔基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基苯基甲矽
 烷基)乙炔基)甲基矽烷,三(4-(二甲氧基甲矽烷基)
 苯基)甲基矽烷,三(4-(三甲氧基甲矽烷基)苯基)甲
 基矽烷,三(4-(二甲氧基甲基甲矽烷基)苯基)甲基矽
 烷,三(4-(二甲氧基苯基甲矽烷基)苯基)甲基矽烷,
 四(二甲氧基甲矽烷基甲基)矽烷,四(三甲氧基甲矽
 烷基甲基)矽烷,四(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)矽
 烷,四(二甲氧基苯基甲矽烷基甲基)矽烷,四(1-(二
 甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(1-(三甲氧基甲矽烷
 基)乙基)矽烷,四(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙
 基)矽烷,四(1-(二甲氧基苯基甲矽烷基)乙基)矽
 烷,四(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(2-
 (三甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(2-(二甲氧基甲
 基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(2-(二甲氧基苯基甲矽烷
 基)乙基)矽烷,四(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)矽

(20)

烷，四（2-（三甲氧基甲矽烷基）丙基）矽烷，四（2-（二甲氧基甲基甲矽烷基）丙基）矽烷，四（2-（二甲氧基苯基甲矽烷基）丙基）矽烷，四（3-（二甲氧基甲矽烷基）丙基）矽烷，四（3-（三甲氧基甲矽烷基）丙基）矽烷，四（3-（二甲氧基甲基甲矽烷基）丙基）矽烷，四（3-（二甲氧基苯基甲矽烷基）丙基）矽烷，四（4-（二甲氧基甲矽烷基）丁基）矽烷，四（4-（三甲氧基甲矽烷基）丁基）矽烷，四（4-（二甲氧基甲基甲矽烷基）丁基）矽烷，四（4-（二甲氧基苯基甲矽烷基）丁基）矽烷，四（5-（二甲氧基甲矽烷基）戊基）矽烷，四（5-（三甲氧基甲矽烷基）戊基）矽烷，四（5-（二甲氧基甲基甲矽烷基）戊基）矽烷，四（5-（二甲氧基苯基甲矽烷基）戊基）矽烷，四（6-（二甲氧基甲矽烷基）己基）矽烷，四（6-（三甲氧基甲矽烷基）己基）矽烷，四（6-（二甲氧基甲基甲矽烷基）己基）矽烷，四（6-（二甲氧基苯基甲矽烷基）己基）矽烷，四（2-（二甲氧基甲矽烷基）乙炔基）矽烷，四（2-（三甲氧基甲矽烷基）乙炔基）矽烷，四（2-（二甲氧基甲基甲矽烷基）乙炔基）矽烷，四（2-（二甲氧基苯基甲矽烷基）乙炔基）矽烷，四（4-（二甲氧基甲矽烷基）苯基）矽烷，四（4-（三甲氧基甲矽烷基）苯基）矽烷，四（4-（二甲氧基甲基甲矽烷基）苯基）矽烷和四（4-（二甲氧基苯基甲矽烷基）苯基）矽烷。該化合物單獨使用，或作為二種或多種化合物的混合物使用。

(21)

用在本發明中由通式(2)代表的膠聯劑的優選示例可以包括三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲烷,三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲烷,三(4-(三甲氧基甲矽烷基)丁基)甲烷,三(4-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丁基)甲烷,1,1,1-三(三甲氧基甲矽烷基)乙烷,1,1,1-三(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙烷,四(三甲氧基甲矽烷基)甲烷,四(二甲氧基甲基甲矽烷基)甲烷,四(三甲氧基甲矽烷基甲基)甲烷,四(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)甲烷,四(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷,四(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(三甲氧基甲矽烷基甲基)矽烷,三(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)矽烷,三(1-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)矽烷,三(3-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷,三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷,三(3-(二甲氧基甲

(22)

基甲矽烷基)丙基)矽烷,三(三甲氧基甲矽烷基甲基)甲氧基矽烷,三(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)甲氧基矽烷,三(1-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)甲氧基矽烷,三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲氧基矽烷,三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)甲氧基矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(3-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲氧基矽烷,三(二甲氧基甲矽烷基甲基)甲基矽烷,三(三甲氧基甲矽烷基甲基)甲基矽烷,三(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)甲基矽烷,三(1-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷

(23)

基)丙基)甲基矽烷,三(3-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲基矽烷,四(二甲氧基甲矽烷基甲基)矽烷,四(三甲氧基甲矽烷基甲基)矽烷,四(二甲氧基甲基甲矽烷基甲基)矽烷,四(1-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(2-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)矽烷,四(2-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷,四(2-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷,四(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)矽烷,四(3-(二甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷,四(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)矽烷,四(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)矽烷。

在本發明使用的由通式(2)代表的膠聯劑的特別優選的示例可以包括三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)甲烷,三(3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基)甲烷,三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基)丙基)甲烷,三(1-(二甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(1-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基)乙基)矽烷,三(2-(二甲氧基甲矽烷

(24)

基) 乙基) 矽烷, 三(2-(三甲氧基甲矽烷基) 乙基) 矽烷, 三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙基) 矽烷, 三(2-(二甲氧基甲矽烷基) 丙基) 矽烷, 三(2-(三甲氧基甲矽烷基) 丙基) 矽烷, 三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 丙基) 矽烷, 三(3-(二甲氧基甲矽烷基) 丙基) 矽烷, 三(3-(三甲氧基甲矽烷基) 丙基) 矽烷, 三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 丙基) 矽烷, 三(1-(二甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲基矽烷, 三(1-(三甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲基矽烷, 三(1-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙基) 甲基矽烷, 三(2-(二甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲基矽烷, 三(2-(三甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲基矽烷, 三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 乙基) 甲基矽烷, 三(2-(二甲氧基甲矽烷基) 丙基) 甲基矽烷, 三(2-(三甲氧基甲矽烷基) 丙基) 甲基矽烷, 三(2-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 丙基) 甲基矽烷, 三(3-(二甲氧基甲矽烷基) 丙基) 甲基矽烷, 三(3-(三甲氧基甲矽烷基) 丙基) 甲基矽烷, 三(3-(二甲氧基甲基甲矽烷基) 丙基) 甲基矽烷。

按照矽烷一個或多個化合物的總量(摩爾), 優選可以加入 0.0001~1.0 倍量(摩爾)的膠聯劑, 更優選是 0.001~0.5 倍。

在本發明中使用的鹼性觸媒可以包括, 但是並不限於此, 胺類如氨, 乙胺, 丙胺, 二異丙胺, 三乙胺和三乙醇胺; 氫氧化季銨如氫氧化四甲銨, 氫氧化四乙基

(25)

鉍，氫氧化四丙鉍，氫氧化四丁基鉍，和 膽鹼。優選的鹼性觸媒可以是氫氧化季鉍。更優選的鹼性觸媒選自氫氧化四甲鉍，膽鹼和氫氧化四丙鉍。

按照矽烷一個或多個化合物原材料的量（摩爾），優選可以加入 0.001~100 倍量（摩爾）的鹼性觸媒，更優選 0.01~10 倍量。

在這個反應中使用的有機溶劑可以是這樣一種溶劑，如對應矽烷化合物的烷氧基團的醇類。該溶劑可以包括，但是不是限制於此，甲醇，乙醇，異丙醇，丁醇，丙二醇單甲醚，丙二醇單丙醚，丙二醇單丙醚乙酸酯，乳酸乙酯和環己酮。按照矽烷化合物總量（重量），優選該溶劑可以是在 0.1~500 倍的量（重量），更優選 1~100 倍。

按照矽烷一個或多個化合物的量（摩爾），用於水解和縮合的水優選可以是在 0.5~1000 的量（摩爾），更優選在 1~100 倍。

對於該反應優選的反應溫度通常可以是 0℃ 到該醇類的沸點，所述的醇類是藉由水解和縮合生產的，優選為室溫~100℃。儘管並不是特別限制反應時間，但是通常可以是在 10 分鐘~30 小時，更優選為 30 分鐘~10 小時。

利用聚乙烯的凝膠滲透色譜法（GPC），縮合產物優選可具有 10,000~1,000,000 的重量平均分子量。

藉由置換縮合產物溶液的溶劑以便製備塗覆液的溶

(26)

劑可以包括脂肪烴溶劑如正-戊烷，異-戊烷，正-己烷，異-己烷，正-庚烷，2，2，4-三甲基戊烷，正-辛烷，異-辛烷，環己烷和甲基環己烷；芳基烴溶劑如苯，甲苯，二甲苯，乙苯，三甲基苯，甲乙苯，正-丙苯，異丙苯，二乙苯，異丁苯，三乙苯，二異丙苯和正-戊基萘；酮類溶劑如丙酮，甲基乙基酮，甲基正-丙基酮，甲基正-丁基酮，甲基異丁基酮，環己酮，2-己酮，甲基環己酮，2，4-戊二酮，2，5-己二酮，雙丙酮醇，苯乙酮和肟硫磷；醚類溶劑如乙醚，異丙基醚，正-丁基醚，正-己基醚，2-乙基己基醚，二氧戊環，4-甲基二氧戊環，二氧雜環己烷，二甲基二氧雜環己烷，乙二醇單正丁基醚，乙二醇單正己基醚，乙二醇單苯基醚，乙二醇單-2-乙基丁醚，乙二醇雙丁醚，二甘醇單甲基醚，二甘醇二甲基醚，二甘醇單乙基醚，二甘醇二乙基醚，二甘醇單丙基醚，二甘醇二丙基醚，二甘醇單丁基醚，二甘醇二丁基醚，四氫呋喃，2-甲基四氫呋喃，丙二醇單甲基醚，丙二醇二甲基醚，丙二醇單乙基醚，丙二醇二乙基醚，丙二醇單丙基醚，丙二醇二丙基醚，丙二醇單丁基醚，雙丙甘醇二甲醚，雙丙甘醇二乙醚，雙丙甘醇二丙醚和雙丙甘醇二丁醚；酯類溶劑如碳酸二乙酯，乙酸乙酯， γ -丁內酯， γ -戊內酯，乙酸正丙酯，乙酸異丙酯，乙酸正丁酯，乙酸異丁酯，乙酸仲丁酯，乙酸正戊酯，乙酸 3-甲氧基丁酯，乙酸甲基戊酯，乙酸 2-乙基丁酯，乙酸 2-乙基己酯，乙酸苄酯，乙酸環己酯，乙酸甲基環己酯，乙酸正

(27)

壬酯，乙醯乙酸甲酯，乙醯乙酸乙酯，乙二醇單甲基醚乙酸酯，乙二醇單乙基醚乙酸酯，二甘醇單甲基醚乙酸酯，二甘醇單乙基醚乙酸酯，二甘醇單正丁基醚乙酸酯，丙二醇單甲基醚乙酸酯，丙二醇單乙基醚乙酸酯，雙丙甘醇單甲基醚乙酸酯，雙丙甘醇單乙基醚乙酸酯，雙丙甘醇單正丁基醚乙酸酯，二乙酸乙二醇酯，乙酸甲氧基三甘醇酯，丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸異戊酯，丙酸乙酯，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，鄰苯二甲酸二甲酯，鄰苯二甲酸二乙酯；含氮溶劑如 N-甲基甲醯胺，N，N-二甲基甲醯胺，乙醯胺，N-甲基乙醯胺，N，N-二甲基乙醯胺，N-甲基丙醯胺和 N-甲基吡咯烷酮；含硫溶劑如甲硫醚，乙硫醚，噻吩，四氫噻吩，二甲亞砷，環丁砷和 1，3-丙磺酸內酯。可以單一或作為二種或以上的混合物使用該溶劑。

用這樣一種方法進行溶劑的交換，其中在低於一個大氣壓的壓強下，利用旋轉蒸發器或蒸發容器蒸發縮合產物溶液的溶劑，並且向其中加入新的溶劑。然而，可以用其他方法進行溶劑的交換。

具有合適自旋轉數下，藉由自旋-塗覆合適控制濃度的塗覆液可以形成要求厚度的薄膜。例如，薄膜的實際膜厚可以大約是 0.2~1 微米，但是不是限定於這一範圍。如藉由施加幾次塗覆液，可以增加薄膜的厚度。用於稀釋溶液的溶劑可以包括與所述溶劑相同的溶劑，所

(28)

述的溶劑是用於置換使用的溶劑。可以單獨或以二種及以上的混合物使用溶劑。

儘管稀釋的程度取決於黏度和設計的膜厚度，但是在稀釋溶液中通常可以包含 50~99wt%，優選 75~95wt%的溶劑。

在優選 50~150°C 加熱如此製備的膜幾分鐘，在乾燥步驟中（在半導體製程中通常稱為預烘）以便除去溶劑。為硬化塗覆膜，加熱步驟跟隨著乾燥步驟。在加熱步驟中，加熱塗覆膜優選 150~500°C，更優選 200~400°C。加熱時間可以優選是 1~300 分鐘，更優選為 1~100 分鐘。

得到的膜在整個膜中有高的機械強度。藉由納米壓頭測量，硬度一般是 1~10 GPa，和彈性模量一般是 5~50 GPa。這一表明得到的膜比多孔材料有較高的機械強度，所述的多孔材料藉由加入熱分解聚合物到聚矽氧烷樹脂中，及熱除去聚合物以便形成孔。這是因為材料具有 0.05~2 GPa 的硬度和 1.0~4.0 GPa 的彈性模量。

本發明的多孔膜可以特別優選作為在半導體積體電路中互連的層間絕緣膜。要求半導體裝置降低互連電容從而防止當高度集成化時互連的延遲。為達到這一目的已經開發各種辦法，並它們之一是降低在金屬互連之間設置的層間絕緣膜的相對介電常數。當藉由使用本發明的形成多孔膜的組成物製備層間絕緣膜時，可使半導體裝置小型化和快速以及低能耗。

(29)

有一個慣用的問題，當藉由引入膜中孔以便降低介電常數製備多孔膜時，膜的機械強度隨著組成薄膜材料密度的降低而降低。機械強度的降低不僅影響半導體裝置本身的強度，而且在在製造製程中通常使用的化工機械拋光製程中由於不足的強度引起剝落。特別是，當用於半導體的層間的絕緣膜時，本發明的具有高機械強度和相對低介電常數的多孔膜可防止這種剝落，由此使得有可能製造高速，高可靠和小體積的半導體裝置。

如下將描述本發明的半導體裝置的實施例。圖 1 表明本發明半導體裝置示例的截面圖。

在圖 1 中，基質 1 是 Si 半導體基質如 Si 基質或 SOI (Si 在絕緣體上) 基質；然而，它可能是一個複合半導體基質如 SiGe 或 GaAs。層間絕緣膜包括接觸層的層間絕緣膜 2；互連層的層間絕緣膜 3，5，7，9，11，13，15 和 17；中間層的層間絕緣膜 4，6，8，10，12，14，和 16。相應最低層間絕緣膜 3 經過最高層絕緣膜 17 的互連層被分別縮記為 M1，M2，M3，M4，M5，M6，M7，和 M8。相應最低層間絕緣膜 4 經過最高層絕緣膜 16 的中間層被分別縮記為 V1，V2，V3，V4，V5，V6，和 V7。儘管一些金屬互連指標號 18 和 21~24，但是沒有標記數位具有相同型式的其他區域亦表示金屬互連。通道塞 19 由金屬製造。在銅互連情況下，通常使用銅。與通道塞 19 相同型式的區域代表經過通道塞儘管它們在簡圖中沒有標記數位。接觸塞 20 與在基質 1 的頂部表面或到

(30)

該基質形成的半導體門（圖中沒有畫出）相連接。如此，互連層和中間層交替地堆積，和通常多層互連表示 M1 和高於 M1 的區域。一般地，M1 ~ M3 稱為局部互連，M4 和 M5 稱為中間互連或半全部互連，和 M6 ~ M8 稱為全部連接。

在本發明的半導體裝置中，本發明的多孔膜被用為互連層的一個或多個層間絕緣膜 3，5，7，9，11，13，15，和 17 或中間層的絕緣膜 4，6，8，10，12，14，和 16。

例如，當本發明的多孔膜被用為互連層（M1）的層間絕緣膜 3 時，可以極大地降低金屬互連 21 和金屬互連 22 之間的互連電容。當本發明的多孔膜被用為中間層（V1）的層間絕緣膜 4 時，可以極大地降低金屬互連 23 和金屬互連 24 之間的互連電容。使用本發明的低相對介電常數的多孔膜作為互連層能夠極大地降低在同樣層中的金屬互連電容。另一方面，使用本發明的低相對介電常數多孔膜作為中間層能夠極大地降低直立金屬互連之間的層間電容。

因此，對所有互連層和中間層使用本發明的多孔膜能夠極大地降低互連寄生電容。所以，使用本發明的多孔膜作為互連的絕緣膜可防止慣用的問題，那就是，當藉由堆積多孔膜形成多層互連時，由於多孔膜吸濕導致介電常數的增加。結果，半導體裝置能夠以高速和低能耗性能運行。

(31)

本發明的多孔膜能夠使半導體裝置藉由其高機械強度有較高的機械強度，由此極大地改進製造產率和半導體裝置的可靠性。

經過如下示例將具體地描述本發明，但是並不局限於它們。

【實施方式】

實施例 1

均勻地混合 95 克 1.68 wt% 的氫氧化四甲銨（Tama 化學品公司製造）溶液和 178 克乙醇。升溫該溶液到 60 °C 之後，在該溫度經 2 小時逐滴加入 19.3 克甲基三甲氧基矽烷，26.9 克四乙氧基矽烷和 5 克三（2-（三甲氧基甲矽烷基）乙基）甲基矽烷的混合物。而後，在 60 °C 攪拌溶液 2 小時並另外加入 10.5 克 20 wt% 的馬來酸和 165 克丙二醇單丙醚。利用旋轉蒸發器濃縮合成溶液直到溶液為 160 克。加入 150 克乙酸乙酯和 150 克超純水，攪拌，而後靜置分離得到有機相。再次濃縮有機相直到溶液重量達到 150 克從而生產要求的塗覆液。塗覆液被施加到具有 1500 rpm 的旋轉塗覆機的 8 英寸片上一分鐘。在 120 °C 加熱塗覆膜二分鐘在熱板上生產有 5600 埃厚度的薄膜。在 250 °C 又加熱 3 分鐘，然後，在清潔的爐中和氮氣氛下 450 °C 加熱 1 小時。得到的膜有 7200 埃的厚度。薄膜有 2.3 的介電常數和 8.1 GPa 的彈性模量。

使用自動汞探測 CV 法藉由自動汞 CV 測量裝置 495-

(32)

CV 系統 (由日本 SSM 公司製造) 測量介電常數。使用納米壓頭 (由納米儀器公司製造) 測量彈性模量。

實施例 2

按照實施例中相同的方式得到塗覆液，不同的是加入 95.8 克 2.23 wt% 的膽鹼 (Tama 化學品公司製造) 水溶液代替 1.68 wt% 的氫氧化四甲銨溶液。按照實施例 1 同樣的方式得到塗覆的膜。膜有 5800 埃的厚度，2.3 的介電常數和 7.9 GPa 的彈性模量。

實施例 3

按照實施例中相同的方式得到塗覆液，不同的是加入 97.5 克 3.78 wt% 的氫氧化四丙銨 (Tama 化學品公司製造) 水溶液代替 1.68 wt% 的氫氧化四甲銨溶液。按照實施例 1 同樣的方式得到塗覆的膜。膜有 4800 埃的厚度，2.2 的介電常數和 5.9 GPa 的彈性模量。

比較實施例 1

按照實施例中相同的方式得到塗覆液，不同的是不加入實施例 1 中的三 (2- (三甲氧基甲矽烷基) 乙基) 甲基矽烷。按照實施例 1 同樣的方式得到塗覆的膜。膜有 4900 埃的厚度，2.2 的介電常數和 4.5 GPa 的彈性模量。

比較實施例 2

(33)

按照實施例中相同的方式得到塗覆液，不同的是加入 5 克 1, 2-二(三甲氧基甲矽烷基)乙烷代替三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷。按照實施例 1 同樣的方式得到塗覆的膜。膜有 5200 埃的厚度，2.3 的介電常數和 4.8 GPa 的彈性模量。

結果見表 1。

表 1

	矽烷化合物	含矽交聯劑	鹼性觸媒	介電常數	模量 (GPa)
實施例 1	甲基三甲氧基矽烷四乙氧基矽烷	三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷	氫氧化四甲銨	2.3	8.1
實施例 2	甲基三甲氧基矽烷四乙氧基矽烷	三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷	膽鹼	2.3	7.9
實施例 3	甲基三甲氧基矽烷四乙氧基矽烷	三(2-(三甲氧基甲矽烷基)乙基)甲基矽烷	氫氧化四丙銨	2.2	5.9
比較例 1	甲基三甲氧基矽烷四乙氧基矽烷	無	氫氧化四甲銨	2.2	4.5
比較例 2	甲基三甲氧基矽烷四乙氧基矽烷	2-二(三甲氧基甲矽烷基)乙烷	氫氧化四甲銨	2.3	4.8

【圖式簡單說明】

圖 1 是本發明半導體裝置的截面圖。

【符號說明】

(34)

- 1 基質
- 2 層間絕緣膜(接觸層)
- 3 層間絕緣膜(互連層)
- 4 層間絕緣膜(中間層)
- 5 層間絕緣膜(互連層)
- 6 層間絕緣膜(中間層)
- 7 層間絕緣膜(互連層)
- 8 層間絕緣膜(中間層)
- 9 層間絕緣膜(互連層)
- 10 層間絕緣膜(中間層)
- 11 層間絕緣膜(互連層)
- 12 層間絕緣膜(中間層)
- 13 層間絕緣膜(互連層)
- 14 層間絕緣膜(中間層)
- 15 層間絕緣膜(互連層)
- 16 層間絕緣膜(中間層)
- 17 層間絕緣膜(互連層)
- 18 金屬互連
- 19 通路基
- 20 接觸基
- 21~24 金屬互連

伍、中文發明摘要

發明之名稱：形成多孔性膜用之組成物、多孔性膜及其製法、內絕緣膜、及半導體裝置

使用慣用的半導體製程，本發明提供一種用於形成多孔膜的塗覆液，所述的多孔膜具有要求可控的厚度和優良的介電和機械性質。特別是，本發明提供一種形成多孔膜的組成物，所述的組成物包括縮合產物和有機溶劑，其中在鹼性觸媒存在下藉由一種或多種由通式(1)： $R^1_k Si(OR^2)_{4-k}$ 代表的矽烷化合物和一種或多種由通式(2)： $\{X_j(Y)_{3-j}Si-(L)_m-\}_n MZ_{4-n}$ 代表的交聯劑的水解和縮合反應得到該縮合產物。

進一步，本發明提供一種製造多孔膜的方法，其包含下述步驟：施加所述組成物以形成膜，乾燥該膜及加熱該經乾燥的膜以硬化該膜。本發明亦提供其他體系。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：COMPOSITION FOR FORMING POROUS FILM, POROUS FILM AND METHOD FOR FORMING THE SAME, INTERLEVEL INSULATOR FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

Provided is a coating liquid for forming a porous film having desirably controlled thickness and having excellent dielectric and mechanical properties, using the conventional semiconductor process. Specifically, provided is a composition for forming a porous film comprising a condensation product and an organic solvent wherein the condensation product is obtained by hydrolysis and condensation, at presence of a basic catalyst, of

one or more silane compounds represented by formula (1): $R^1_k Si(OR^2)_{4-k}$,

and one or more crosslinking agents represented by formula (2): $\{X_j(Y)_{3-j}Si-(L)_m-\}_n MZ_{4-n}$.

Moreover, a method for manufacturing a porous film comprising steps of applying said composition so as to form a film, drying the film and heating the dried film so as to harden the film, and others are provided.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種用於形成多孔膜的組成物，其包含縮合產物和有機溶劑，其中在鹼性觸媒存在下，藉由如下組分的水解和縮合反應得到該縮合產物：

一種或多種由通式(1)： $R^1_k Si(OR^2)_{4-k}$ 代表的矽烷化合物，其中 R^1 代表有1~8個碳原子的有機基團，且當有二個或多個 R^1 時，該 R^1 可以獨立地相同或不同； R^2 代表有1~4個碳原子的烷基，且當有二個或多個 R^2 時，該 R^2 可以獨立地相同或不同；且 k 是0~3的整數；

及一種或多種由通式(2)： $\{X_j(Y)_{3-j}Si-(L)_m\}_n MZ_{4-n}$ 代表的交聯劑，其中 X 代表氫原子、鹵原子或具有1~4個碳原子的烷氧基； Y 代表氫原子、具有1~4個碳原子的烷基或苯基； Z 代表氫原子、鹵原子、具有1~4個碳原子的烷基、具有1~4個碳原子的烷氧基或苯基； L 代表直鏈或支鏈具有1~6個碳原子的烷撐基、具有1~6個碳原子的烯撐基、具有1~6個碳原子的炔撐基或苯撐基； M 代表碳原子或矽原子； j 是1~3的整數； m 是0或1；且 n 是3或4。

2. 如申請專利範圍第1項之用於形成多孔膜的組成物，其中所述的鹼性觸媒是氫氧化季銨鹽。

3. 如申請專利範圍第2項之用於形成多孔膜的組成物，其中所述的氫氧化季銨鹽係選自氫氧化四甲銨、膽鹼或氫氧化四丙銨。

4. 一種製造多孔膜的方法，其包含下述步驟：施加

(2)

申請專利範圍第 1~3 項中任一項的組成物至基質上以在其上形成薄膜，乾燥該膜及加熱該經乾燥的膜以硬化該膜。

5. 一種多孔膜，其係由申請專利範圍第 1~3 項中任一項的組成物所形成。

6. 一種層間絕緣膜，其係由申請專利範圍第 1~3 項中任一項的組成物所形成。

7. 一種半導體裝置，其包含多孔膜，該多孔膜係藉由包含縮合產物和有機溶劑的組成物所形成，其中在鹼性觸媒存在下，藉由如下組分的水解和縮合反應得到該縮合產物：

一種或多種由通式 (1)： $R^1_k Si(OR^2)_{4-k}$ 代表的矽烷化合物，其中 R^1 代表有 1~8 個碳原子的有機基團，且當有二個或多個 R^1 時，該 R^1 可以獨立地相同或不同； R^2 代表有 1~4 個碳原子的烷基，且當有二個或多個 R^2 時，該 R^2 可以獨立地相同或不同； k 是 0~3 的整數；

及一種或多種由通式 (2)： $\{X_j(Y)_{3-j}Si-(L)_m\}_n MZ_{4-n}$ 代表的交聯劑，其中 X 代表氫原子、鹵原子或具有 1~4 個碳原子的烷氧基； Y 代表氫原子、具有 1~4 個碳原子的烷基或苯基； Z 代表氫原子、鹵原子、具有 1~4 個碳原子的烷基、具有 1~4 個碳原子的烷氧基或苯基； L 代表直鏈或支鏈具有 1~6 個碳原子的烷撐基、具有 1~6 個碳原子的烯撐基、具有 1~6 個碳原子的炔撐基或苯撐基； M 代表碳原子或矽原子； j 是 1~3 的整數； m 是 0

(3)

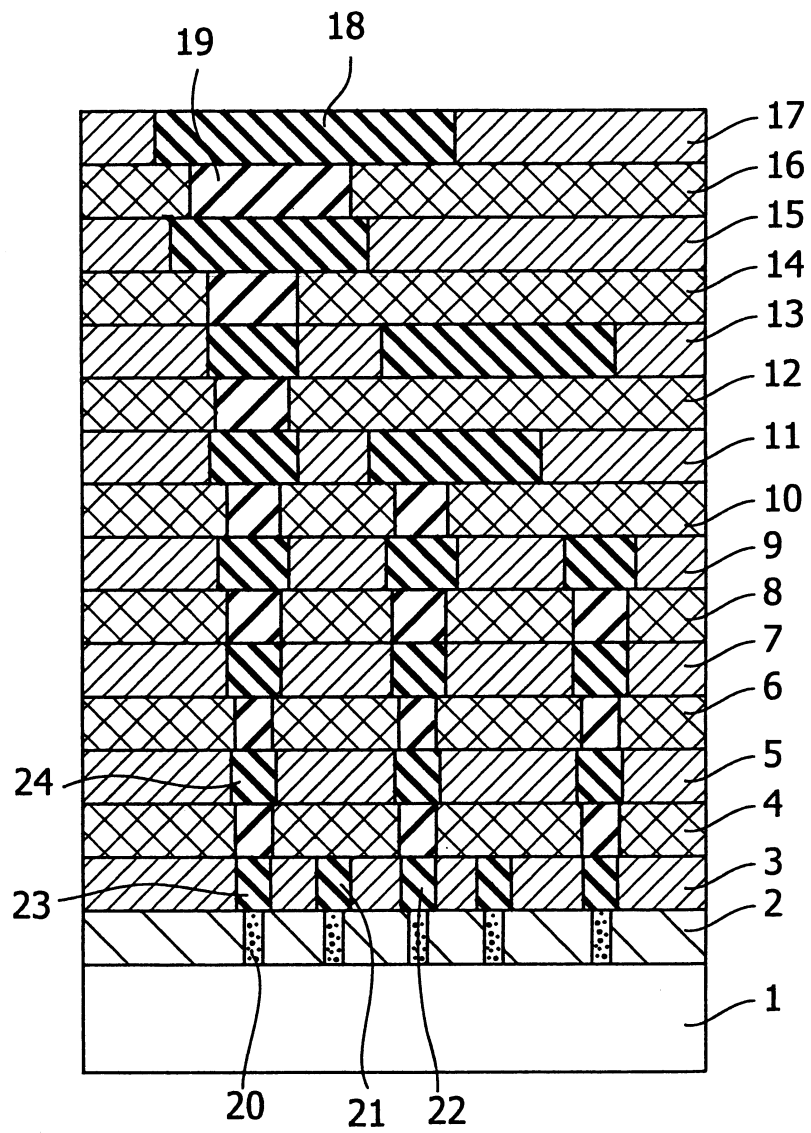
或 1；且 n 是 3 或 4。

8. 如申請專利範圍第 7 項的半導體裝置，其中所述的鹼性觸媒是氫氧化季銨鹽。

9. 如申請專利範圍第 7 項的半導體裝置，其中所述的氫氧化季銨鹽係選自氫氧化四甲銨、膽鹼和氫氧化四丙銨。

10. 如申請專利範圍第 7~9 項中任一項的半導體裝置，其中所述的多孔膜係在多層互連之相同層中的金屬互連之間，或在上下金屬互連層之間。

圖 1



柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1	基質	2	層間絕緣膜(接觸層)
3	層間絕緣膜(互連層)	4	層間絕緣膜(中間層)
5	層間絕緣膜(互連層)	6	層間絕緣膜(中間層)
7	層間絕緣膜(互連層)	8	層間絕緣膜(中間層)
9	層間絕緣膜(互連層)	10	層間絕緣膜(中間層)
11	層間絕緣膜(互連層)	12	層間絕緣膜(中間層)
13	層間絕緣膜(互連層)	14	層間絕緣膜(中間層)
15	層間絕緣膜(互連層)	16	層間絕緣膜(中間層)
17	層間絕緣膜(互連層)	18	金屬互連
19	通路基	20	接觸基
21~24	金屬互連		

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：