

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/068181

発行日 平成20年6月12日(2008.6.12)

(43) 国際公開日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 201/00 (2006.01)	C O 9 D 201/00	4 G O 7 2
C O 9 D 183/04 (2006.01)	C O 9 D 183/04	4 J O 3 8
C O 9 D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	5 F O 5 8
H O 1 L 21/312 (2006.01)	H O 1 L 21/312 C	
C O 1 B 33/12 (2006.01)	C O 1 B 33/12 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 62 頁)		

出願番号	特願2006-519675 (P2006-519675)	(71) 出願人	000004455
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/023499		日立化成工業株式会社
(22) 国際出願日	平成17年12月21日(2005.12.21)		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2004-369221 (P2004-369221)	(74) 代理人	100088155
(32) 優先日	平成16年12月21日(2004.12.21)		弁理士 長谷川 芳樹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100092657
(31) 優先権主張番号	特願2005-2382 (P2005-2382)		弁理士 寺崎 史朗
(32) 優先日	平成17年1月7日(2005.1.7)	(74) 代理人	100127247
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 赤堀 龍吾
(31) 優先権主張番号	特願2005-114558 (P2005-114558)	(72) 発明者	桜井 治彰
(32) 優先日	平成17年4月12日(2005.4.12)		茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		化成工業株式会社 山崎事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2005-231202 (P2005-231202)	(72) 発明者	吉川 貴浩
(32) 優先日	平成17年8月9日(2005.8.9)		茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		化成工業株式会社 山崎事業所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 被膜、シリカ系被膜及びその形成方法、シリカ系被膜形成用組成物、並びに電子部品

(57) 【要約】

本発明の被膜は、沸点が80℃以上である有機溶媒を含む組成物の塗布により形成された塗布膜を硬化して得られる被膜であって、塗布直後の前記塗布膜からの膜厚の収縮率が27%以下であるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

沸点が 80℃以上である有機溶媒を含む組成物の塗布により形成された塗布膜を硬化して得られる被膜であって、塗布直後の前記塗布膜からの膜厚の収縮率が 27%以下である被膜。

【請求項 2】

前記組成物が熱または放射線での縮合反応により生成した樹脂を含有する、請求項 1 に記載の被膜。

【請求項 3】

シリカ系被膜形成用組成物から形成される請求項 1 又は 2 に記載の被膜。

10

【請求項 4】

表面に凹凸を有する基板の前記表面上に形成された塗布膜を硬化して得られる被膜であって、形成直後の前記塗布膜からの膜厚の収縮率が 27%以下である被膜。

【請求項 5】

請求項 3 記載の被膜を形成するシリカ系被膜形成用組成物であって、

(a) 成分：シロキサン樹脂と、

(b) 成分：少なくとも 1 種の非プロトン性溶媒を含む有機溶媒と、

(c) 成分：縮合促進触媒と、

を含有してなるシリカ系被膜形成用組成物。

20

【請求項 6】

前記 (c) 成分の配合割合が前記 (a) 成分の総量 100 重量部に対して 0.001～0.5 重量部である、請求項 5 記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項 7】

前記縮合促進触媒がオニウム塩である、請求項 5 又は 6 に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項 8】

前記非プロトン性溶媒が、エーテル系溶媒、エステル系溶媒およびケトン系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の非プロトン性溶媒を含む、請求項 5～7 のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項 9】

前記非プロトン性溶媒の沸点が 80～180℃である請求項 5～8 のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

30

【請求項 10】

(a) シロキサン樹脂、(b) 前記 (a) 成分を溶解可能な溶媒、及び、(c) オニウム塩を含有してなるシリカ系被膜形成用組成物であって、前記 (c) 成分の配合割合が前記 (a) 成分の総量 100 重量部に対して 0.001～0.5 重量部であるシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項 11】

前記 (c) 成分がアンモニウム塩である請求項 5～10 のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

40

【請求項 12】

前記 (c) 成分の配合割合が前記 (a) 成分の総量 100 重量部に対して 0.001～0.4 重量部である、請求項 5～11 のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項 13】

前記 (c) 成分の配合割合が前記 (a) 成分の総量 100 重量部に対して 0.001～0.3 重量部である、請求項 5～11 のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項 14】

前記 (c) 成分の配合割合が前記 (a) 成分の総量 100 重量部に対して 0.001～

50

0. 2重量部である、請求項5～11のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項15】

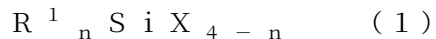
前記(c)成分の配合割合が前記(a)成分の総量100重量部に対して0.001～0.1重量部である、請求項5～11のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項16】

前記(c)成分の配合割合が前記(a)成分の総量100重量部に対して0.01～0.1重量部である、請求項5～11のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項17】

前記(a)成分が下記一般式(1)；



[式中、 R^1 はH原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0～2の整数を示す。但し、nが2のとき、各 R^1 は同一でも異なっているいてもよく、nが0～2のとき、各Xは同一でも異なっているいてもよい。]

で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂を含む、請求項5～16のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項18】

前記(a)成分は、シロキサン樹脂のシロキサン結合を形成しているSi原子の1原子あたりに結合しているH原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子及びC原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子の総数が1.0未満のものである、請求項17記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項19】

前記(a)成分は、シロキサン樹脂のシロキサン結合を形成しているSi原子の1原子あたりに結合しているH原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子及びC原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子の総数が0.65以下の樹脂を含む、請求項17記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項20】

200～500℃の加熱温度において熱分解又は揮発する空隙形成用化合物を更に含有してなる、請求項5～19のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項21】

表面に凹凸を有する基板に塗布される請求項5～20のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項22】

表面に凹凸を有する基板の前記表面上に塗布してシリカ系被膜を形成するためのシリカ系被膜形成用組成物であって、塗布直後の塗布膜から、その塗布膜を硬化して得られる前記シリカ系被膜への膜厚の収縮率が27%以下であり、沸点が80℃以上である有機溶媒を含むシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項23】

基板上にシリカ系被膜を形成する方法であって、請求項5～21のいずれかに一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜に含まれる有機溶媒を除去した後、該塗布膜を焼成するシリカ系被膜の形成方法。

【請求項24】

前記シリカ系被膜形成用組成物を塗布する前記基板の表面が凹凸を有する、請求項23記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項25】

表面に凹凸を有する基板の前記表面上にシリカ系被膜形成用組成物を塗布して塗布膜を形成する工程と、該塗布膜に含まれる有機溶媒を除去する工程と、前記除去する工程の後に前記塗布膜を焼成してシリカ系被膜を得る工程と、を有するシリカ系被膜の形成方法で

10

20

30

40

50

あって、

前記塗布膜を形成する工程直後の前記塗布膜から、前記焼成する工程直後の前記シリカ系被膜への膜厚の収縮率が27%以下となるように、前記シリカ系被膜を得る工程の前に前記シリカ系被膜形成用組成物における縮合反応を行うシリカ系被膜の形成方法。

【請求項26】

基板上に設けられており、請求項23又は24に記載のシリカ系被膜の形成方法により形成されてなるシリカ系被膜。

【請求項27】

前記基板上に設けられた複数の導電性層のうち互いに隣設された導電性層の間に形成されたものである請求項26に記載のシリカ系被膜。

10

【請求項28】

基板上に形成された請求項26又は27に記載のシリカ系被膜を備えてなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被膜、シリカ系被膜及びその形成方法、シリカ系被膜形成用組成物、並びに電子部品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、LSI等の半導体素子やフラットパネルディスプレイ(FPD)といった電子デバイス部品において、配線金属としてアルミニウム(Al)が用いられてきた。また、層間絶縁膜としては、CVD法によって形成され4.2程度の比誘電率を有するSiO₂膜が用いられてきた。しかし、配線金属の抵抗値を低減し、LSIの動作速度を向上させる観点から、ロジック系デバイスではより低抵抗である銅(Cu)配線への変更が切望され、デザインルール130nmからCu配線が適用され始めている。また、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上させる観点から、更なる低誘電率を発現できる材料が切望されていた。

20

【0003】

一方、DRAMなどのメモリー系デバイスやフラットパネルディスプレイ(FPD)において、配線金属は従来のアルミニウム(Al)のままで、層間絶縁膜を低誘電率化する検討・開発が開始されている。

30

【0004】

この低誘電率化の要望に対し、3.5程度の比誘電率を有し、CVD法で形成されるSiOF膜が開発されている。さらに、2.5~3.0の比誘電率を有する絶縁材料として、有機SOG(Spin On Glass)、有機ポリマー等が開発されている。さらにまた、比誘電率が2.5以下の絶縁材料として、被膜中に空隙を有するポーラス材料が有効と考えられており、LSIの層間絶縁膜にそのようなポーラス材料を適用するための検討・開発が盛んに行われている。

【0005】

このようなポーラス材料の形成方法として、特許文献1及び2には有機SOGを用いる方法が提案されている。この方法においては、金属アルコキシドの加水分解縮重合物と揮発又は分解特性を有するポリマーとを含む組成物を加熱して被膜を形成した後、この被膜を加熱して該被膜中に空隙を形成させてポーラス材料を得る。

40

【0006】

しかし、配線材料がAlの場合、Al配線形成後に配線間の溝(凹部)に絶縁膜を形成するため、低誘電率特性に付随して、配線間の凹部を隙間なく埋め込み、しかもその表面が平坦である絶縁膜を形成できる絶縁材料が要求されている。

【0007】

従来、このような表面の平坦化技術として、例えば、特許文献3及び4にはリフロー性を有するシロキサンポリマーが提案されている。また、ポリイミドなどの有機ポリマーを

50

用いる方法が知られている。

【0008】

また、基板中に水素、酸素、窒素などの残留ガスを含まないように基板を荷電粒子で軽くたたきながら被膜を形成する、いわゆるバイアススパッタリング法が知られている。この方法は、微細な部分での表面の平坦化に適しているが、膜の累積過程で下地基板に損傷を与える欠点がある。

【特許文献1】特開平11-322992号公報

【特許文献2】特開平11-310411号公報

【特許文献3】特許第3370792号明細書

【特許文献4】特開平01-216543号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、LSI等の半導体素子やフラットパネルディスプレイ(FPD)といった電子デバイス部品においては、高集積化による配線の微細化に伴い、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となっている。このため、電子デバイス部品の絶縁材料に対して、耐熱性、機械特性等の他、更なる低比誘電率と熱処理工程の低温化及び短縮とが求められている。

【0010】

一般に、配線の信号伝搬速度(v)と、配線材料が接する絶縁材料の比誘電率(ϵ)との間には、式; $v = k / \sqrt{\epsilon}$ で表される関係を有する(式中の k は定数である)。つまり、使用する周波数領域を高くすると共に、絶縁材料の比誘電率(ϵ)を低減することにより、信号伝搬の高速化が達成される。

20

【0011】

また、絶縁材料である従来の被膜形成用組成物を硬化させて被膜を形成させるためには、450℃以上の高温雰囲気が必要である。しかも、最終的に硬化が終了するまでには、1時間程度の長時間を要する傾向にある。このため、かかる被膜を層間絶縁膜として用いた場合、この被膜形成プロセスにおける入熱量(サーマルバジェット)による他の層の劣化が懸念される。例えば、LSI等の半導体素子の場合にはトランジスタ及び下層の配線層の劣化が懸念される。また、フラットパネルディスプレイ(FPD)の場合にはトランジスタの劣化が懸念される。また、入熱量の増加に伴って、電子デバイス部品における基板の反りが顕著になるといった問題も生じ得る。特に基板の反りに関しては大型ガラス基板を用いるフラットパネルディスプレイ(FPD)で顕著な課題である。

30

【0012】

さらに、上述の如く、高集積化による配線の微細化が加速しており、半導体デバイスを構成する各部材層の薄層化・多層化、及び配線層等の材料変更が進んでいる。これにより、入熱量による各部材層の材料劣化の影響は今まで以上に増大すると予想されるため、各プロセスでの熱負荷の低減による熱履歴の改善が急務となっている。

【0013】

さらに、Al配線を採用したデバイスの場合、被膜により配線間の凹部を隙間なく埋め込み、かつその被膜表面の平坦性を確保すること、基板表面の面内でストリエーション(基板の中央から外周部に向かう放射状のスジ)などの塗布ムラがないこと、及び、上層Al配線形成時のプラズマ耐性等が要求される。また、フラットパネルディスプレイ(FPD)用途では高い透明性も要求される。

40

【0014】

そこで、本発明者は、配線を設けた基板上に被膜を形成する従来の被膜形成方法について詳細に検討を行った。図3は、従来のリフロー性を有しない脱水縮合型シロキサンポリマーを被膜材料とした場合の塗布直後から被膜の硬化までの工程を示した端面工程図である。この場合、被膜材料の配線150を設けた基板100上への塗布直後(a)では、塗膜(以下、必要に応じて「塗布膜」ともいう。)110表面の平坦性は比較的良好である

50

。しかしながら、かかるシロキサンポリマーは、塗布直後（a）から乾燥工程（b）を経て硬化工程（c）に進むにしたいが、溶媒の揮発及び脱水縮合反応が起こるため、塗布直後の塗膜110から硬化後の被膜120への膜厚の収縮率（以下、「膜収縮率」という。）が大きくなる。その上リフロー性を有していないため、結果として凹部130上方の表面平坦性が悪くなり、凹部130に十分被膜が埋め込まれず、くぼみ170による隙間が生じることを見出した。特にフラットパネルディスプレイ（FPD）の場合、Al配線幅は1 μ m以上だが、面内の膜厚差は色ムラに繋がるので、半導体より厳しい平坦性が求められる。

【0015】

また、リフロー性を有しない脱水縮合型シロキサンポリマーの場合、膜収縮率が大きいため、結果として凹部に隙間（ボイド）が生成することを見出した。これは凹部の体積（スペース）が小さいほど顕著となる傾向にある。具体的には、配線間の溝よりも、コンタクトホール、ビアなどの方が顕著である。かかる隙間の発生は、塗布直後から硬化工程までの間に膜収縮が起こる一方で膜がリフローしないことに起因すると考えられる。

【0016】

図4は、従来のリフロー性を有する脱水縮合型シロキサンポリマーを被膜材料とした場合の図3と同様の端面工程図である。この被膜材料はリフロー性を有するため、塗布直後（a）から乾燥工程（b）の間では凹部230上に塗膜210表面のくぼみが生じて、塗膜210を構成する被膜材料がそのくぼみ270に流入する。したがって、凹部230を隙間なく埋め込み、平坦性に優れた被膜表面を形成するには好ましい。しかしながら、特許文献3に開示されたようなリフロー性を有するシロキサンポリマーの場合、塗布直後（a）の塗膜210から硬化工程（c）後の被膜220への膜収縮率が更に大きくなる。これは、ポリマー溶液中にアルコキシ基を故意に残存させているためと推測される。この膜の硬化時の膜収縮率が大きい場合、パターン基板の凹部では体積変化の影響を受けやすく、デザインルール130nm以降の微細化されたAl配線が倒れる、変形する、又はAl配線から層間絶縁膜が剥離する可能性があることを見出した。また、リフロー性を有するシロキサンポリマーは液中にアルコキシ基を故意に残存させているため、硬化温度の低下や硬化時間の短縮には不向きであることを見出した。

【0017】

特にフラットパネルディスプレイ（FPD）の場合、プロセスの制約上、硬化温度は350℃以下であることが望まれるため、上記のリフロー性を有するシロキサンポリマーは有用とはいえない。

【0018】

さらに、特許文献4に記載のリフロー性を有するシロキサンポリマーは反応付加型シロキサン樹脂（実施例1）や接着性・耐クラック性に乏しいラダーシロキサン（実施例2）であり、耐熱性や接着性に課題が残る。反応付加型シロキサンでは塗布直後の塗膜から硬化後の被膜への膜収縮率が小さいことが推測されるが、上記で指摘したように耐熱性に課題があり、プロセスに適合しない。

【0019】

また、特許文献3及び4に記載のリフロー性を有するシロキサンポリマーは、その比誘電率が3程度であり低誘電特性を有する。しかしながら、そのシロキサンポリマーは、Si原子1モルに対するC原子の総含有割合が多い傾向にあり、機械強度が劣る傾向にある。また、空隙を導入して比誘電率を低減した場合、機械強度がさらに劣る傾向がある。

【0020】

同様にポリイミドなどの有機ポリマーは、得られる被膜が300～450℃程度の温度で熱分解し易く、耐熱性、耐湿性に劣る欠点がある。また、波長300～800nmの領域において透明性に劣る傾向がある。さらに、上層Al配線加工時のプラズマに対して、耐性が低い傾向にある。

【0021】

上記のように従来の技術ではまだ種々の問題点があり、特に誘電率をある程度低くする

10

20

30

40

50

と同時に、良好な塗布性、耐熱性、高い機械強度、良好な表面平坦性及び小さな膜収縮率を全て満足する絶縁材料はない。

【0022】

そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、特に表面平坦性に優れた被膜、シリカ系被膜、シリカ系被膜形成用組成物及びその形成方法、並びにシリカ系被膜を備える電子部品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0023】

従来、膜の平坦性を向上させるためにはリフロー性を有するシロキサンポリマーが一般的に用いられていたが、このシロキサンポリマーから得られる膜は硬化過程における膜収縮率が大きい。一方、膜収縮率を抑制する方向で分子設計を行うと、リフローは起こらず表面平坦性は悪化する。

【0024】

そこで、本発明者らは従来の方法について詳細に検討を行い、リフロー性を有しない脱水縮合型シロキサンポリマーは、塗布直後の膜表面の平坦性が比較的良好であることに着目した。このようなリフロー性を有しない脱水縮合型シロキサンポリマーについて、塗布直後から硬化後への膜の体積変化、すなわち膜収縮率を小さくできれば、塗布直後の膜表面の平坦性を維持することができるため表面平坦性は良好であり、かつ硬化過程における膜収縮による微細化されたA1配線が倒れる、変形する、又はA1配線から層間絶縁膜がはく離することを抑制できる。これは膜収縮率を一定範囲に抑えることによって、膜の体積変化を抑えることができ、A1配線倒れの可能性を抑えることができることによると推定される。しかし、これまでに膜収縮率を抑制できる材料や膜収縮率を抑制して表面平坦性を向上するという思想はない。

【0025】

上記目的を達成するために、本発明者らは、絶縁膜に好適なシリカ系被膜を得るための材料成分及びその組成の観点から鋭意研究を重ねた結果、特定の成分を含有する組成物が、従来の種々の問題点を解消し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0026】

すなわち、本発明は、[1] 沸点が80℃以上である有機溶媒を含む組成物の塗布により形成された塗布膜を硬化して得られる被膜であって、塗布直後の塗布膜からの膜厚の収縮率が27%以下である被膜を提供する。この被膜は、上記塗布膜の膜厚に対して73%以上の膜厚を有するものである。

【0027】

本発明の有機溶媒の沸点が80℃以上である組成物から形成され、塗布直後の塗布膜からの膜厚の収縮率が27%以下である被膜は、A1配線間等に存在する凹部を隙間なく埋め込むことができ、その表面平坦性が十分に優れているので、A1配線や基板に対する負荷が低減される。

【0028】

この硬化時の膜厚の収縮率（以下、「膜収縮率」という。）を抑制するには2つの手法が考えられる。1つめは、塗布直後に縮合反応を十分に進行させ、その後の硬化過程における被膜の収縮を抑制する手法、2つめは塗布直後の塗布膜が硬化過程において、膜内に空隙を形成するなどして収縮を緩和しながら縮合反応を行う手法が考えられる。しかし、2つめの手法で被膜を形成できたとしても、膜密度は低くなり、機械強度に劣ることが予想される。そこで、1つめの手法で膜収縮率を抑制することを試みた。

【0029】

これまでの考察では、リフロー性を有するシロキサンポリマーは液中にアルコキシ基を故意に残存させているため、膜収縮率が大きくなると考えられる。また、膜収縮率が大きくなる他の要因としては、塗布直後から硬化過程に進むにしたがい、溶媒の揮発と脱水縮合反応が起こることが推測される。そこで、膜収縮率を抑制するには、アルコキシ基を残存させないこと、塗布直後の塗布膜中に溶媒が残存しないこと、及び、塗布直後の状態で

比較的脱水縮合反応が進んでいることが好ましいと考え、27%以下の膜収縮率を達成する被膜形成用組成物を完成するに至った。

【0030】

また、本発明は、[2] 上記被膜が熱または放射線での縮合反応により生成した樹脂を含有する組成物から形成される被膜に関する。

【0031】

また、本発明は、[3] シリカ系被膜形成用組成物から形成される上記[1] または上記[2] に記載の被膜に関する。

【0032】

被膜がシリカ系被膜形成用組成物から形成されるシリカ系被膜であると、この縮合反応を行う系は、密着性が向上する傾向にあるため好ましい。密着性の向上は、塗布時に下層と化学的結合を作ることにより起因すると考えられる。さらにシリカ系被膜は、有機系ポリマーからなる被膜と比較して、耐熱性や耐湿性に優れたものである。

【0033】

本発明は、[4] 表面に凹凸を有する基板のその表面上に形成された塗布膜を硬化して得られる被膜であって、形成直後の塗布膜からの膜厚の収縮率が27%以下である被膜に関する。

【0034】

また、本発明は、[5] 上記[3] 記載の被膜を形成するシリカ系被膜形成用組成物であって、(a) 成分：シロキサン樹脂と、(b) 成分：少なくとも1種の非プロトン性溶媒を含む有機溶媒と、(c) 成分：縮合促進触媒とを含有してなるシリカ系被膜形成用組成物に関する。

【0035】

本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、被膜形成成分としてシロキサン樹脂を含み、シロキサン樹脂を溶解させる有機溶媒成分として非プロトン性溶媒を必須成分とし、縮合促進触媒を更に含有する。このシリカ系被膜形成用組成物から形成される被膜は、特に、ストリエーションといった膜ムラを生じ難く、膜厚の面内均一性に優れ、凹部を隙間なく埋め込み、しかも表面平坦性に優れる。表面平坦性に優れるのは、シリカ系被膜形成用組成物からなる塗布膜を硬化する時の膜収縮率が小さいことによると考えられる。またこの本発明により、表面平坦性に優れ、低誘電性、特に高周波領域(100kHz以上の高周波領域で、例えば1MHz)における低誘電性に優れると共に、十分な機械的強度を有し、従来に比して低温且つ短時間で硬化可能なシリカ系被膜を形成できるようになる。また、上記組成物の低温且つ短時間での硬化が可能となることから、被膜形成プロセスにおける入熱量も軽減される。したがって、配線層等の劣化や基板の反り等の問題も解消できる。

【0036】

上記効果が生じる要因は必ずしも明らかではないが、シリカ系被膜が低誘電性及び十分な機械的強度を有するようになるのは、上記シロキサン樹脂と非プロトン性溶媒を使用したことに主に起因しており、膜収縮率が小さく、凹部を隙間なく埋め込み表面平坦性に優れることと、低温且つ短時間での硬化が可能となるのは、非プロトン性溶媒と縮合促進触媒を使用したことに主に起因しているものと推測される。また、シリカ系被膜がストリエーションといった膜ムラを生じにくく膜厚の面内均一性に優れているのは上記シロキサン樹脂と非プロトン性溶媒を使用したことに主に起因していると考えられ、特に溶媒の沸点が80~180℃であるとその傾向が強くなると考えられる。

【0037】

本発明は、[6] (c) 成分の配合割合が(a) 成分の総量100重量部に対して0.001~0.5重量部である上記[5] 記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。これにより得られるシリカ系被膜の表面平坦性が一層向上する。

【0038】

また、本発明は、[7] 上記縮合促進触媒がオニウム塩である上記[5] 又は[6] に記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。オニウム塩は、得られる硬化物の電気特性及

10

20

30

40

50

び機械強度を向上でき、更に、組成物の安定性を高めることができるという観点から好ましい。

【0039】

本発明は、[8] 上記非プロトン性溶媒が、エーテル系溶媒、エステル系溶媒およびケトン系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の非プロトン性溶媒を含む上記[5]ないし[7]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

【0040】

また、本発明は、[9] 上記非プロトン性溶媒の沸点が80～180℃である上記[5]ないし[8]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

【0041】

本発明は、[10] (a) シロキサン樹脂、(b) 前記(a)成分を溶解可能な溶媒、及び、(c) オニウム塩を含有してなるシリカ系被膜形成用組成物であって、前記(c)成分の配合割合が前記(a)成分の総量100重量部に対して0.001～0.5重量部であるシリカ系被膜形成用組成物を提供する。

【0042】

本発明者らは、特定の配合割合のオニウム塩を含有するシリカ系被膜形成用組成物を、表面に凹凸を有する基板に塗布したところ、オニウム塩を上記特定の配合割合以外の配合割合で含有したシリカ系被膜形成用組成物と比べ、得られるシリカ系被膜の平坦性が向上するという事を見出した。この発明の重要なポイントはオニウム塩の配合割合を特定の配合割合にしたことにある。

【0043】

本発明は、[11] 上記(c)成分がアンモニウム塩である上記[5]ないし[10]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。アンモニウム塩、特に第4級アンモニウム塩を縮合促進触媒として用いることにより、膜収縮率を抑制し、膜表面の平坦性を向上させることができ、該組成物の安定性を高めることができ、シリカ系被膜の電気特性及び機械特性もより向上させることが可能となる。

【0044】

本発明は、[12] (c) オニウム塩の配合割合が上記(a)成分の総量100重量部に対して0.001～0.4重量部である上記[5]ないし[11]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物を提供する。

【0045】

また、本発明は、[13] (c) オニウム塩の配合割合が上記(a)成分の総量100重量部に対して0.001～0.3重量部である上記[5]ないし[11]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物を提供する。

【0046】

また、本発明は、[14] (c) オニウム塩の配合割合が上記(a)成分の総量100重量部に対して0.001～0.2重量部である上記[5]ないし[11]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物を提供する。

【0047】

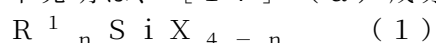
また、本発明は、[15] (c) オニウム塩の配合割合が上記(a)成分の総量100重量部に対して0.001～0.1重量部である上記[5]ないし[11]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物を提供する。

【0048】

また、本発明は、[16] (c) オニウム塩の配合割合が上記(a)成分の総量100重量部に対して0.01～0.1重量部である上記[5]ないし[11]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物を提供する。

【0049】

本発明は、[17] (a) 成分が、下記一般式(1)；



[式中、 R^1 はH原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原

10

20

30

40

50

子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0～2の整数を示す。但し、nが2のとき、各R¹は同一でも異なっているいてもよく、nが0～2のとき、各Xは同一でも異なっているいてもよい。]

で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂を含む上記[5]ないし[16]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

【0050】

また、本発明は、[18]上記(a)成分が、シロキサン樹脂のシロキサン結合を形成しているSi原子の1原子あたりに結合しているH原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子及びC原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子の総数が1.0モル未満の樹脂を含む上記[17]記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

10

【0051】

本発明は、[19](a)上記(a)成分が、シロキサン樹脂のシロキサン結合を形成しているSi原子の1原子あたりに結合しているH原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子及びC原子からなる群より選ばれる少なくとも一種の原子の総数が0.65モル以下の樹脂を含む上記[17]記載のシリカ系被膜形成用組成物を提供する。

【0052】

本発明は、[20]200～500℃の加熱温度において熱分解又は揮発する空隙形成用化合物を更に含有してなる上記[5]ないし[19]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。かかる構成のシリカ系被膜形成用組成物は、機械的強度の著しい低下を抑制しつつ、低誘電率化を達成可能なシリカ系被膜を形成できる。

20

【0053】

また、本発明は、[21]表面に凹凸を有する基板に塗布する上記[5]ないし[20]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物に関する。

【0054】

本発明は、[22]表面に凹凸を有する基板のその表面上に塗布してシリカ系被膜を形成するためのシリカ系被膜形成用組成物であって、塗布直後の塗布膜から、その塗布膜を硬化して得られるシリカ系被膜への膜厚の収縮率が27%以下であり、沸点が80℃以上である有機溶媒を含むシリカ系被膜形成用組成物に関する。

30

【0055】

本発明は、[23]基板上にシリカ系被膜を形成する方法であって、上記[5]ないし[21]のいずれかに記載のシリカ系被膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜に含まれる有機溶媒を除去した後、該塗布膜を焼成するシリカ系被膜の形成方法を提供する。

【0056】

本発明は、[24]シリカ系被膜形成用組成物を塗布する基板の表面が凹凸を有する上記[23]記載のシリカ系被膜の形成方法を提供する。

【0057】

本発明は、[25]表面に凹凸を有する基板のその表面上にシリカ系被膜形成用組成物を塗布して塗布膜を形成する工程と、該塗布膜に含まれる有機溶媒を除去する工程と、除去する工程の後に塗布膜を焼成してシリカ系被膜を得る工程とを有するシリカ系被膜の形成方法であって、塗布膜を形成する工程直後の塗布膜から、焼成する工程直後のシリカ系被膜への膜厚の収縮率が27%以下となるように、上記シリカ系被膜を得る工程の前にシリカ系被膜形成用組成物における縮合反応を行うシリカ系被膜の形成方法に関する。

40

【0058】

また、本発明は、[26]基板上に設けられており、上記[23]又は[24]に記載のシリカ系被膜の形成方法により形成されてなるシリカ系被膜に関する。

【0059】

本発明は、[27]上記基板上に設けられた複数の導電性層のうち互いに隣設された導

50

電性層の間に形成されたものである上記〔26〕に記載のシリカ系被膜に関する。かかる被膜は、特に、基板上に設けられた複数の導電性層のうち互いに隣設された導電性層の間に形成されたもの、すなわち、リーク電流を十分に低減する必要のある絶縁膜、例えば層間絶縁膜として有用である。

【0060】

本発明は、〔28〕基板上に形成された上記〔26〕又は〔27〕に記載のシリカ系被膜を備えてなる電子部品に関する。かかる電子部品は、半導体装置といった電子デバイスを構成するものである。

【発明の効果】

【0061】

本発明の被膜、シリカ系被膜及びその形成方法、シリカ系被膜形成用組成物、並びに上記シリカ系被膜を備える電子部品は、特に優れた表面平坦性を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】膜厚の面内均一性の測定点を示す模式平面図である。

【図2】本発明に係る電子部品の好適な一実施形態を示す模式端面図である。

【図3】従来のリフロー性を有しないシロキサンポリマーを材料とした被膜の形成工程を示した端面工程図である。

【図4】従来のリフロー性を有するシロキサンポリマーを材料とした被膜の形成工程を示した端面工程図である。

【図5】本発明に係る被膜の形成工程を示した端面工程図である。

【図6】平坦率を説明するための模式断面図である。

【符号の説明】

【0063】

1…ガラス基板、2…アンダーコート膜、3…伝導層、4…ソース、5…ドレイン、6…ゲート酸化膜、7…ゲート電極、8…第1層間絶縁膜、9…金属配線、10…第2層間絶縁膜、11…透明電極。

【発明を実施するための最良の形態】

【0064】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0065】

本発明にかかる被膜は塗布直後の被膜の膜厚と硬化後の被膜の膜厚の収縮率、すなわち塗布直後の塗布膜から、その塗布膜を硬化して得られる被膜への膜厚の収縮率（以下、単に「膜収縮率」ともいう。）が27%以下のものである。

【0066】

被膜の膜厚の収縮率、すなわち膜収縮率は以下のようにして算出する。

（1）まず、塗布直後の被膜、つまり塗膜（以下、「塗布膜」ともいう。）の膜厚を求める。この塗布直後の被膜の膜厚は溶剤を含有してなる場合が多いため、塗布時間の経過と共に溶媒が揮発し、膜厚が減少することがある。そこで、塗布直後の膜厚とは塗布後、3分以内に測定した膜厚を用いる。

【0067】

被膜の原料液、例えばシリカ系被膜形成用組成物をシリコンウエハの中心に滴下し、塗布後の膜厚が400～600nmになる回転数で30秒間回転塗布する。ついで、3分以内に面内の被膜の膜厚を3点測定し、その平均値をT1とする。たとえば、装置の状況によるが、1点目は塗布直後から30秒以内、2点目は90秒以内、3点目は150秒以内に測定を開始すれば容易に測定を行うことができる。

【0068】

(2) 次いで、硬化後の膜厚、すなわち上記塗布膜を硬化して得られる被膜の膜厚を求める。このとき、(1) で用いた塗布直後の基板を用いるのではなく、新しい基板を用いる。これは材料によっては塗布直後からの放置時間により、膜収縮率が異なる可能性があるからである。

【0069】

被膜の原料液、例えばシリカ系被膜形成用組成物をシリコンウエハの中心に滴下し、(1) と同じ条件、回転数で30秒間回転塗布し、30秒以内に250℃で3分間バイク(焼成)する。ついで、窒素雰囲気下400℃で30分間硬化して、硬化後の被膜を得る。この被膜の面内の膜厚を3点測定し、その平均値をT2とする。

【0070】

用いる基板や装置等の制約により、バイク温度が100～350℃や硬化温度が300～450℃の場合でも、体積変化を抑えることが好ましい。なお、膜厚の測定は、例えば、下記の実施例における測定と同様にして行われる。すなわち、得られたシリカ系被膜上にHe-Neレーザー光を照射し、波長633nmにおける光照射により生じた位相差から求められる膜厚を、分光エリプソメータ(ガートナー社製、エリプソメータL116B、商品名)で測定する。

【0071】

(3) 膜収縮率T0は以下の式(A)により、求める。

$$T0(\%) = (1 - T2/T1) \times 100 \quad (A)$$

【0072】

この膜収縮率(T0)は良好な平坦性(表面平坦性)を得るため、及び硬化時の膜収縮による不具合を抑制するために27%以下であり、好ましくは、25%以下であり、さらに好ましいのは20%以下である。膜収縮率が27%を超えると平坦性に劣る傾向にある。有機溶媒の沸点が80℃以上である組成物から形成され、塗布直後の被膜の膜厚と硬化後の被膜の膜厚の収縮率が27%以下である被膜は、凹部を隙間なく埋め込むことができ、その表面平坦性に優れており、Al配線や基板に対する負荷が低減される。

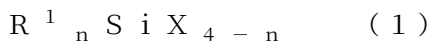
【0073】

本発明にかかるシリカ系被膜形成用組成物は、以下に説明する(a)～(c)成分を含有しているが、本発明において特徴的なことは、(b)成分として少なくとも1種のプロトン性溶媒と、(c)成分：縮合促進触媒とを含むシリカ系被膜形成用組成物とすることである。以下、本発明のシリカ系被膜形成用組成物の各成分について詳細に説明する。

【0074】

＜(a)成分＞

本発明において、(a)成分として用いられるシロキサン樹脂は、後述のシリカ系被膜の被膜形成成分として機能する。かかる機能を発揮するために、本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、(a)成分として下記式(1)で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂を含有することが好ましい。



【0075】

上記一般式(1)中、R¹は、H原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基(好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは1～6の有機基)を示す。

【0076】

また、シロキサン樹脂のシロキサン結合を形成しているSi原子の1原子あたりに結合しているH原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子及びC原子から成る群より選ばれる少なくとも一種の原子(以下、「特定の結合原子」という)の総数(M)が1.0未満であることが好ましく、0.7以下であるとより好ましく、0.65以下であると特に好ましく、0.5以下であると極めて好ましい。また、Mの下限値としては0.20程度が好ましい。

【0077】

Mの値が、1.0を超える場合には、最終的に得られるシリカ系被膜の他の膜（層）との接着性、機械強度等が劣る傾向がある。一方、Mの値が0.20未満であると、絶縁膜として用いたときの誘電特性が劣る傾向にある。なお、シロキサン樹脂は、上記特定の結合原子の中でも、シリカ系被膜の成膜性の点で、H原子、F原子、N原子、Si原子、Ti原子及びC原子のうちの少なくとも一種を含むとより好ましく、それらのなかでも誘電特性及び機械強度の点において、H原子、F原子、N原子、Si原子及びC原子のうち少なくとも一種を含むと一層好ましい。

【0078】

なお、Mの値は、シロキサン樹脂の原料である上記一般式（1）で表される化合物の仕込み量から求めることができる。例えば、下記式（B）；

$$M = [M1 + (M2 / 2) + (M3 / 3)] / MSi \quad (B)$$

を用いて算出することができる。式中、M1は特定の結合原子のうち単一の（ただ1つの）ケイ素（Si）原子と結合している原子の総数を示し、M2は特定の結合原子のうち2つのケイ素原子で共有されている原子の総数を示し、M3は特定の結合原子のうち3つのケイ素原子で共有されている原子の総数を示し、MSiはケイ素原子の総数を示す。

【0079】

例えば、テトラエトキシシラン（TEOS）154.6gと、メチルトリエトキシシラン（MTES）120.6gと、を仕込んで加水分解縮合した樹脂のMの値は以下のようになる。

TEOS仕込量 154.6g

MTES仕込量 120.6g

TEOS分子量 208.3g/mol

MTES分子量 178.3g/mol

$$M = \{ (120.6 / 178.3) \times 6.02 \times 10^{23} \} / \{ (154.6 / 208.3) + (120.6 / 178.3) \times 6.02 \times 10^{23} \} = 0.48$$

【0080】

上記一般式（1）のXは加水分解性基を示す。Xとしては、例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アセトキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシル基が挙げられ、アルコキシ基又はアリールオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることがより好ましい。Xをアルコキシ基とすることにより、上記組成物の液状安定性や塗布特性等が優れるようになる。

【0081】

シロキサン樹脂中のアルコキシ基等の加水分解性基が増加するほど、塗布膜からシリカ系被膜への膜収縮率は上昇し、加水分解性基が少なくなるほど、膜収縮率は小さくなる傾向にあると推測される。よって、シリカ系被膜への膜収縮率を小さくするためには、シロキサン樹脂中の加水分解性基の割合を少なくすることが好ましい。

【0082】

加水分解性基Xがアルコキシ基である場合の上記一般式（1）で表される化合物としては、それぞれ置換されていてもよい、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン等が挙げられる。

【0083】

テトラアルコキシシランとしては、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-isopropoxy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-ブトキシシラン等が例示できる。

【0084】

トリアルコキシシランとしては、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、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-isopropoxyシラン、メ

10

20

30

40

50

チルトリー-n-ブトキシシラン、メチルトリー-i s o-ブトキシシラン、メチルトリー-t
 e r t-ブトキシシラン、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、エチルトリー-i s o-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-i s o-ブトキシシラン、エチルトリー-t e r t-ブ
 トキシシラン、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-プロピルトリー-i s o-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-i s o-ブトキシシラン
 、n-プロピルトリー-t e r t-ブトキシシラン、i s o-プロピルトリメトキシシラン
 、i s o-プロピルトリエトキシシラン、i s o-プロピルトリー-n-プロポキシシラン
 、i s o-プロピルトリー-i s o-プロポキシシラン、i s o-プロピルトリー-n-ブト
 キシシラン、i s o-プロピルトリー-i s o-ブトキシシラン、i s o-プロピルトリー
 t e r t-ブトキシシラン、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-ブチルトリー-i s o-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-i s o-ブトキシシラン
 、n-ブチルトリー-t e r t-ブトキシシラン、s e c-ブチルトリメトキシシラン、s
 e c-ブチルトリエトキシシラン、s e c-ブチルトリー-n-プロポキシシラン、s e c
 -ブチルトリー-i s o-プロポキシシラン、s e c-ブチルトリー-n-ブトキシシラン、
 s e c-ブチルトリー-i s o-ブトキシシラン、s e c-ブチルトリー-t e r t-ブトキ
 シシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチル
 トリー-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリー-i s o-プロポキシシラン、t-ブチル
 トリー-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリー-i s o-ブトキシシラン、t-ブチルトリ
 -t e r t-ブトキシシラン、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、フェニルトリー-n-プロポキシシラン、フェニルトリー-i s o-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-i s o-ブトキシシラン、フェニル
 トリー-t e r t-ブトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフル
 オロエチルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン
 、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

20

【0085】

ジアルコキシシランとしては、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジ
 メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロポキシシラ
 ン、ジメチルジ-i s o-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-s e c-ブトキシシラン、ジメチルジ-t e r t-ブトキシシラン、ジエチルジメ
 トキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロポキシシラン、ジエチ
 ルジ-i s o-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-s e
 c-ブトキシシラン、ジエチルジ-t e r t-ブトキシシラン、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-i s o-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-s e c-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-t
 e r t-ブトキシシラン、ジ-i s o-プロピルジメトキシシラン、ジ-i s o-プロピ
 ルジエトキシシラン、ジ-i s o-プロピルジ-n-プロポキシシラン、ジ-i s o-ブ
 ロピルジ-i s o-プロポキシシラン、ジ-i s o-プロピルジ-n-ブトキシシラン、
 ジ-i s o-プロピルジ-s e c-ブトキシシラン、ジ-i s o-プロピルジ-t e r t
 -ブトキシシラン、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-i s o-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-s e c-ブトキシシ
 ラン、ジ-n-ブチルジ-t e r t-ブトキシシラン、ジ-s e c-ブチルジメトキシシ
 ラン、ジ-s e c-ブチルジエトキシシラン、ジ-s e c-ブチルジ-n-プロポキシシ
 ラン、ジ-s e c-ブチルジ-i s o-プロポキシシラン、ジ-s e c-ブチルジ-n
 -ブトキシシラン、ジ-s e c-ブチルジ-s e c-ブトキシシラン、ジ-s e c-ブチル
 ジ-t e r t-ブトキシシラン、ジ-t e r t-ブチルジメトキシシラン、ジ-t e r t

30

40

50

ー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-i-so-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-i-so-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、ビス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン等が挙げられる。

【0086】

また、R¹が炭素数1~20の有機基である一般式(1)の化合物で、上記以外の化合物としては、例えば、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-i-so-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、ビス(トリ-i-so-プロポキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)プロパン、ビス(トリエトキシシリル)プロパン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)プロパン、ビス(トリ-i-so-プロポキシシリル)プロパン、ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、ビス(トリ-i-so-プロポキシシリル)ベンゼン等のビスシリルアルカン、ビスシリルベンゼンなどが挙げられる。

【0087】

また、R¹がSi原子を含む基である一般式(1)の化合物としては、例えば、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-n-プロポキシジシラン、ヘキサ-i-so-プロポキシジシラン等のヘキサアルコキシジシラン類、1, 2-ジメチルテトラメトキシジシラン、1, 2-ジメチルテトラエトキシジシラン、1, 2-ジメチルテトラプロポキシジシラン等のジアルキルテトラアルコキシジシラン類などが挙げられる。

【0088】

加水分解性基Xがアリールオキシ基である場合の上記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、それぞれ置換されていてもよい、テトラアリールオキシシラン、トリアリールオキシシラン、ジアリールオキシシラン等が挙げられる。テトラアリールオキシシランとしては、例えば、テトラフェノキシシラン等が挙げられる。トリアリールオキシシランとしては、例えば、トリフェノキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-so-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、tert-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン等が挙げられる。ジアリールオキシシランとしては、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジフェノキシシラン、ジ-i-so-プロピルジフェノキシシラン、ジ-n-ブチルジフェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジフェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン等が挙げられる。

【0089】

また、Xがハロゲン原子(ハロゲン基)である場合の上記一般式(1)で表される化合物(ハロゲン化シラン)としては、上述の各アルコキシシラン分子中のアルコキシ基がハロゲン原子で置換された化合物が例示できる。さらにまた、Xがアセトキシ基である場合の上記式(1)で表される化合物(アセトキシシラン)としては、上述の各アルコキシシラン分子中のアルコキシ基がアセトキシ基で置換された化合物が挙げられる。また、さらに、Xがイソシアネート基である場合の上記式(1)で表される化合物(イソシアネートシラン)としては、上述の各アルコキシシラン分子中のアルコキシ基がイソシアネート基で置換された化合物が挙げられる。さらにまた、Xがヒドロキシル基である場合の上記式(1)で表される化合物(ヒドロキシシラン)としては、上述の各アルコキシシラン分子中のアルコキシ基がヒドロキシル基で置換された化合物が例示できる。なお、上記式(1)で表される化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0090】

また、一般式(1)で表される化合物の多量体等の部分縮合物を加水分解縮合して得られる樹脂、一般式(1)で表される化合物の多量体等の部分縮合物と一般式(1)で表される化合物とを加水分解縮合して得られる樹脂、一般式(1)で表される化合物とその他の化合物とを加水分解縮合して得られる樹脂、一般式(1)で表される化合物の多量体等の部分縮合物と一般式(1)で表される化合物と「その他の化合物」とを加水分解縮合して得られる樹脂、などを使用することもできる。

【0091】

一般式(1)で表される化合物の多量体等の部分縮合物としては、例えば、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサ-*n*-プロポキシジシロキサン、ヘキサ-*i*so-プロポキシジシロキサン等のヘキサアルコキシジシロキサン、部分縮合が進んだトリシロキサン、テトラシロキサン、オリゴシロキサン等が挙げられる。

【0092】

上記「その他の化合物」としては、例えば、重合性の2重結合又は3重結合を有する化合物等が挙げられる。重合性の2重結合を有する化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、アクリロニトリル、スチレン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*i*so-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸フェニル、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、アクリルアミド、アリルベンゼン、ジアリルベンゼン等やこれらの化合物が部分縮合したものなどが挙げられる。3重結合を有する化合物としてはアセチレン、エチニルベンゼン等が挙げられる。

【0093】

このようにして得られる樹脂は1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。2種類以上のシロキサン樹脂を組み合わせる方法としては、例えば、異なる重量平均分子量を有する2種類以上のシロキサン樹脂を組み合わせる方法、異なる化合物を必須成分として加水分解縮合して得られる2種類以上のシロキサン樹脂を組み合わせる方法等が挙げられる。

【0094】

上記一般式(1)の*n*は0~2の整数を示す。但し、*n*が2のとき、上記R¹は各々同一でも異なってもよい。また、*n*が0~2のとき、上記Xは各々同一でも異なってもよい。なお、*n*は0~1であることが好ましく、*n*が0である上記一般式(1)で表される化合物と*n*が1である上記一般式(1)で表される化合物を組み合わせて使用することが好ましい。*n*が0及び1である化合物を組み合わせた場合には、シロキサン樹脂は、SiO₂で表される単位及びR¹SiO_{3/2}で表される単位を含む。但し、R¹は上記と同義である。かかるシロキサン樹脂は、例えば多官能性を有する上述のテトラアルコキシシランとトリアルコキシシランとを共加水分解縮合させて得られる。なお、SiO₂で表される単位はテトラアルコキシシランに由来する単位であり、R¹SiO_{3/2}で表される単位はトリアルコキシシランに由来する単位である。シロキサン樹脂はかかる単位を含むことにより架橋密度が向上するため、被膜特性を向上させることができる。

【0095】

また、一般式(1)で表される化合物の加水分解縮合において、触媒を使用することも好ましい。このような触媒の種類としては、例えば、酸触媒、アルカリ触媒、金属キレート化合物等が挙げられる。

【0096】

酸触媒としては、例えば、蟻酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、クエン酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、アジピン酸、セ

バシン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、ベンゼンスルホン酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸等の有機酸、塩酸、燐酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、フッ酸等の無機酸などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0097】

アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、ピリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、アンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、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、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデカシルアミン、ドデカシルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、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、N, N-ジペンチルアミン、N, N-ジヘキシルアミン、N, N-ジシクロペンチルアミン、N, N-ジシクロヘキシルアミン、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、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0098】

金属キレート化合物としては、例えば、トリメトキシ・モノ（アセチルアセトナト）チタン、トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナト）チタン、トリーn-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナト）チタン、トリーi s o-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナト）チタン、トリーn-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナト）チタン、トリーs e c-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナト）チタン、トリーt e r t-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナト）チタン、ジメトキシ・ジ（アセチルアセトナト）チタン、ジエトキシ・ジ（アセチルアセトナト）チタン、ジn-プロポキシ・ジ（アセチルアセトナト）チタン、ジi s o-プロポキシ・ジ（アセチルアセトナト）チタン、ジn-ブトキシ・ジ（アセチルアセトナト）チタン、ジs e c-ブトキシ・ジ（アセチルアセトナト）チタン、ジt e r t-ブトキシ・ジ（アセチルアセトナト）チタン、モノメトキシ・トリス（アセチルアセトナト）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナト）チタン、モノn-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナト）チタン、モノi s o-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナト）チタン、モノn-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナト）チタン、モノs e c-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナト）チタン、モノt e r t-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナト）チタン、テトラキス（アセチルアセトナト）チタン、トリメトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーn-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーi s o-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーn-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーs e c-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーt e r t-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジメトキシ・ジ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ジ（エチルアセトアセテート）チタン、ジn-プロポキシ・ジ（エチルアセトアセテート）チタン、ジi s o-プロポキシ・ジ（エチルアセトアセテート）チタン、ジn-ブトキシ・ジ（エチルアセトアセテート）チタン、ジs e c-ブトキシ・ジ（エチルアセトアセテート）チタン、ジt e r t-ブトキシ・ジ（エチルアセトアセテート）チタン、モノメトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノn-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノi s o-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノn-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノs e c-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノt e r t-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、

ート)チタン、モノtert-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン等のチタンを有する金属キレート化合物、前記チタンを有する金属キレート化合物のチタンがジルコニウム、アルミニウム等に置換された化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0099】

一般式(1)で表される化合物の加水分解縮合に際し、上記触媒を用い加水分解を行うことが好ましい。しかしながら、組成物の安定性が悪化する場合や触媒を含むことにより他材料への腐食等の影響が懸念される場合は、例えば、加水分解後に上記触媒を組成物から取り除いたり、反応させて触媒としての機能を失活させたりしてもよい。取り除く方法や反応させる方法に特に制限はないが、蒸留やイオンクロマトカラム等を用いて取り除いてもよい。また、組成物から一般式(1)から得られる加水分解物を再沈等に取り出してもよい。また、反応させて触媒としての機能を失活させる方法としては、例えば、触媒がアルカリ触媒の時は酸触媒を添加して、中和したり、pHを酸性側にしたりする方法がある。

【0100】

この触媒の使用量は、一般式(1)で表される化合物1モルに対して0.0001~1モルの範囲であることが好ましい。この使用量が0.0001モル未満では実質的に反応が進行しない傾向があり、1モルを超えると加水分解縮合時にゲル化が促進される傾向がある。

【0101】

さらに、この反応において、加水分解によって副生するアルコールはプロトン性溶媒であることより、エバポレータ等を用いて除去することが好ましい。

【0102】

これら樹脂は、溶媒への溶解性、機械特性、成形性等の観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という)により測定され且つ標準ポリスチレンの検量線を使用して換算された重量平均分子量が、500~1000000であることが好ましく、500~500000であるとより好ましく、500~100000であることが更に好ましく、500~20000であることが特に好ましく、500~10000であることが非常に好ましく、500~5000であることが極めて好ましい。この重量平均分子量が500未満では硬化物の成膜性が劣る傾向があり、この重量平均分子量が1000000を超えると、溶媒との相溶性が低下する傾向がある。また、シロキサン樹脂の分子量が大きくなるほど、塗布膜からシリカ系被膜への膜収縮率は低下する傾向にある。よって、膜収縮率を低下させるためには、シロキサン樹脂の分子量を大きくすることが好ましい。

【0103】

なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という。)により測定され且つ標準ポリスチレンの検量線を使用して換算されたものである。

【0104】

重量平均分子量(Mw)は、例えば、以下の条件によるGPCにより測定することができる。

試料：10μL

標準ポリスチレン：東ソー株式会社製標準ポリスチレン(分子量；190000、17900、9100、2980、578、474、370、266)

検出器：株式会社日立製作所社製RIモニター、商品名「L-3000」

インテグレータ：株式会社日立製作所社製GPCインテグレータ、商品名「D-2200」

ポンプ：株式会社日立製作所社製、商品名「L-6000」

デガス装置：昭和電工株式会社製、商品名「Shodex DEGAS」

カラム：日立化成工業株式会社製、商品名「GL-R440」、「GL-R430」、「GL-R420」をこの順番で連結して使用

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

測定温度：23℃

流速：1.75 mL/分

測定時間：45分

【0105】

また、加水分解縮合反応に使用する水の量については、適宜決定することができるが、この水の量としては、上記一般式（1）で表される化合物のアルコキシ基等の加水分解性基1モルに対して0.1～20モルの範囲内の値とすることが好ましい。この水の量が0.1モル未満の場合及び20モルを超える場合には、シリカ系被膜の成膜性が悪化すると共に、組成物自体の保存安定性が低下する傾向がある。

10

【0106】

また、その水の量は、一般式（1）で表される化合物1モル当たり0.1～1000モルであることが好ましく、さらに好ましくは0.5～100モルであり、特に好ましくは0.5～20モルである。この水の量が0.1モル未満では加水分解縮合反応が十分に進行しない傾向にあり、水の量が1000モルを超えると加水分解中又は縮合中にゲル化物を生じる傾向にある。

【0107】

＜（b）成分＞

20

アルコールに代表されるプロトン性溶媒は、電気陰性度の大きい酸素に結合した水素を持っている。そのために、プロトン性溶媒分子は求核試薬などと水素結合を作って溶媒和する。すなわち、プロトン性溶媒は一般式（1）で表される化合物を加水分解して得られるシロキサン樹脂と溶媒和するため、シロキサン樹脂が縮合するためにはこの溶媒分子を取り除かなければならず、低温での硬化を阻害する傾向がある。そのため、塗布直後の被膜に多くの溶媒が残る可能性があり、硬化時の膜収縮率を大きくする傾向がある。一方、非プロトン性溶媒は、電気陰性度の大きい元素上に水素原子を持たない溶媒であり、プロトン性溶媒よりも反応阻害の要因は小さいと考えられる。そのため、非プロトン性溶媒の場合、塗布直後の被膜ではシロキサンの縮合反応がある程度進み、かつ被膜中に含まれる溶媒の量が少ないと考えられる。

30

【0108】

（b）成分は、（a）成分であるシロキサン樹脂を溶解させ、その粘度を低下させることにより取り扱い等の簡便化を図ることを可能とする有機溶媒である。この有機溶媒におけるプロトン性溶媒の含有割合が高くなると塗布膜からシリカ系被膜への膜収縮率が上昇し、非プロトン性溶媒の含有割合が高くなると膜収縮率が低下すると考えられる。よって、膜収縮率を低下させるには、非プロトン性溶媒の含有割合を高くすることが好ましい。非プロトン性溶媒を所定値以上とすることにより、膜収縮率は小さくなる。

【0109】

かかる機能を発揮するために、本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、非プロトン性溶媒を（b）成分の重量基準で30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より望ましくは70重量%以上、更に望ましくは80重量%以上、最も望ましいのは90重量%以上含有する。（b）成分に占める非プロトン性溶媒の含有割合が少ないと、上記組成物の硬化時における膜収縮率の増加、低温度化と短時間化を妨げる恐れがある。また、被膜の比誘電率の上昇や機械強度の低下を招く恐れがある。

40

【0110】

非プロトン性溶媒としては、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ニトリル系溶媒、アミド系溶媒、スルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらの中では、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、およびエステル系溶媒が好ましい。さらに、エーテル系溶媒では2価アルコールのジアルキル、2価アルコールのジエステル、2価アルコールのアルキルエステルが好ましい。エステル系溶媒ではエーテル系溶媒で列記した2価アルコールの

50

ジエステル、２価アルコールのアルキルエステルの他にアルキルアセテートが好ましい。

【０１１１】

これらの中ではジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびシクロヘキサノンがシロキサン樹脂との相溶性やシリカ系被膜の機械強度等の観点から、特に好ましい。

【０１１２】

また、溶媒の沸点は８０℃以上であると好ましく、８０～１８０℃であることがより好ましい。さらには１００℃～１８０℃であることが好ましい。さらには１００～１６０℃であることがより好ましく、１２０℃～１６０℃であることが最も好ましい。成膜直後の膜厚を薄くして、硬化過程での膜収縮率を抑制するためには、溶媒の沸点は低いことが好ましい。しかし、これはその機構は明らかではないが溶媒の沸点が８０℃未満であると成膜時にストリエーションなどの膜ムラを生じやすい傾向にあり、硬化直後の面内の膜厚均一性に劣る傾向にある。溶媒の沸点が１８０℃を超えて高いと、塗布直後の被膜に残存しやすく膜収縮率が大きくなる傾向にある。かかる溶媒は、１種を単独で又は２種を組み合わせ使用される。

【０１１３】

上記膜ムラを更に抑制し膜厚均一性を更に向上させる観点から、沸点が８０℃以上である１種又は２種以上の有機溶媒が、（ｂ）成分の有機溶媒中、最も高い割合で含まれていることが好ましい。具体的には、沸点が８０℃以上である１種又は２種以上の有機溶媒が、（ｂ）成分の総量に対して、５０重量％以上であると好ましく、７５重量％以上であるとより好ましく、８０重量％以上であると更に好ましく、９０重量％以上であると特に好ましい。

【０１１４】

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－ｉｓｏ－プロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン、メチル－ｉｓｏ－ブチルケトン、メチル－ｎ－ペンチルケトン、メチル－ｎ－ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジ－ｉｓｏ－ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、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、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等が挙げられる。

【０１１５】

エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチル－ｎ－ジ－ｎ－プロピルエーテル、ジ－ｉｓｏ－プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、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ジ－ｎ－プロピルエーテル、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ジメチルエーテル、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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルモノ－ｎ－プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルモノ－ｎ－ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ－ｎ－プロピルエーテル、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メチルモノ－ｎ－ヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルモノ－ｎ－ブチルエーテル、トリエチレングリコールジ－ｎ－ブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルモノ－ｎ－ヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルモノ－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、テトラエチレングリコールメチルモノ－ｎ－ヘキシルエーテル、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ジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ－ｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレ

10

20

30

40

50

ングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルモノー n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルモノー n -ヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルモノー n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルモノー n -ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルモノー n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、テトラプロピレングリコールメチルモノー n -ヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル等が挙げられる。

10

【0116】

エステル系溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、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、酢酸ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、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 -ブチル等が挙げられる。

20

【0117】

エーテルアセテート系溶媒としては、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール- n -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

30

【0118】

アミド系溶媒としてはアセトニトリル、 N -メチルピロリジノン、 N -エチルピロリジノン、 N -プロピルピロリジノン、 N -ブチルピロリジノン、 N -ヘキシルピロリジノン、 N -シクロヘキシルピロリジノン、 N ， N -ジメチルホルムアミド、 N ， N -ジメチルアセトアミド、 N ， N -ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0119】

これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0120】

シリカ系被膜形成用組成物の安定性を考慮すると、(b)成分は水に対する溶解性又は水の溶解性があることが好ましく、水に対する溶解性及び水の溶解性があることが好ましい。また、溶媒に極性があることが好ましい。極性がない場合、(a)成分との相溶性に劣る傾向があり、溶液の安定性に問題のある可能性がある。したがって、非プロトン性溶媒が水に対する溶解性又は水の溶解性を有していない場合は、プロトン性溶媒を添加することが好ましい。非プロトン性溶媒が水に対する溶解性又は水の溶解性を有しておらず、かつプロトン性溶媒を含まない場合は、(a)成分の溶媒に対する相溶性が低下し、安定性が低下する傾向がある。しかしながら、安定性を多少犠牲にしても平坦性が求められるような場合はプロトン性溶媒が少ない方がよいと考えられる。

40

【0121】

50

さらに、(b)成分以外に、必要に応じて他のプロトン性溶媒成分を含むことができる。このようなプロトン性溶媒としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等が例示できる。

【0122】

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、*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、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、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、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等が挙げられる。

10

【0123】

エーテル系溶媒としては、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、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-*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モノ-*n*-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等が挙げられる。

20

【0124】

エステル系溶媒としては、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル等が例示できる。

【0125】

これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いられ、非プロトン性溶媒と共に用いられると好ましい。

【0126】

(b)成分を用いる方法は特に限定されないが、例えば、(a)成分を調製する際の溶媒として用いる方法、(b)成分を調製後、添加する方法、溶媒交換を行う方法、(a)成分を溶媒留去等で取り出して(b)溶媒を加える方法等がある。

30

【0127】

〈(c)成分〉

かかる機能を発揮するために、本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、(c)成分として縮合促進触媒を含有することが好ましい。(c)成分は、シリカ系被膜形成用組成物の安定性を高めると共に、シリカ系被膜の膜収縮率の低減、電気特性及び機械特性をより向上させる機能を有する。さらに、(a)成分の縮合反応を加速して、膜収縮率の低下、硬化温度の低温化と短時間化を可能とし、機械強度の低下をより一層抑制する機能も備え

40

【0128】

ある化合物が「縮合促進触媒能」を有するか否か、すなわち縮合促進触媒であるか否かは以下のようにして判断される。

(1) まず(a)成分及び(b)成分からなる組成物を準備する。

(2) ついで上記組成物の塗布直後の膜厚を求める。この塗布直後の被膜の膜厚は溶剤を含有してなる場合が多いため、塗布時間の経過と共に溶媒が揮発し、膜厚が減少することがある。そこで、塗布直後の膜厚とは塗布後、3分以内に測定した膜厚を用いる。シリカ系被膜形成用組成物をシリコンウエハの中心に滴下し、硬化後の膜厚が400~600nmになる回転数で30秒間回転塗布する。ついで、3分以内に面内の膜厚を3点測

50

定し、その平均値をT 3とする。たとえば、装置の状況によるが、1点目は塗布直後から30秒以内、2点目は90秒以内、3点目は150秒以内に測定を開始すれば容易に測定を行うことができる。

【0129】

(3)引き続き、上記組成物に縮合促進触媒能の有無を確認したい化合物を(a)成分の総量に対して0.1重量%添加して新たな組成物を得、その組成物について上記(2)を行い、塗布直後の膜厚T 4を求める。

【0130】

この結果、縮合促進触媒能の有無を確認したい化合物を添加することにより、塗布直後の膜厚が化合物を添加する前より5%以上薄くなっている場合、すなわち、T 3、T 4が

10

、下記式(C)；

$$(1 - T4 / T3) \times 100 \geq 5 \quad (C)$$

で表される条件を満足する場合、その化合物は縮合促進触媒能を有するものと判断される。

【0131】

(c)成分である縮合促進触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化カリウム等の縮合促進触媒能を有するアルカリ金属類、オニウム塩などが挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0132】

これらの中でも、得られる硬化物の電気特性及び機械強度を向上でき、更に、組成物の安定性を高めることができるという観点から、(c)成分が縮合促進触媒能を有するオニウム塩であると好ましく、縮合促進触媒能を有するアンモニウム塩、特に第4級アンモニウム塩であるとより好ましい。

20

【0133】

オニウム塩をシリカ系被膜形成用組成物に含有させることにより、塗布膜からシリカ系被膜への膜収縮率は低下する傾向にある。したがって、膜収縮率を低下させるには、オニウム塩をその組成物中に含有させることが好ましい。

【0134】

オニウム塩の一つとして、例えば、(c-1)窒素含有化合物と、(c-2)アニオン性基含有化合物及びハロゲン原子から選ばれる少なくとも一種と、から形成される塩が挙げられる。上記(c-1)窒素含有化合物の窒素と結合する原子は、H原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子、及びC原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子であることが好ましい。また、上記アニオン性基としては、例えば、水酸基、硝酸基、硫酸基、カルボニル基、カルボキシ基、カーボネート基及びフェノキシ基等が挙げられる。

30

【0135】

オニウム塩としては、例えば、アンモニウムハイドロオキシド、アンモニウムフルオリド、アンモニウムクロライド、アンモニウムブロマイド、ヨウ化アンモニウム、磷酸アンモニウム塩、硝酸アンモニウム塩、ホウ酸アンモニウム塩、硫酸アンモニウム塩、蟻酸アンモニウム塩、マレイン酸アンモニウム塩、フマル酸アンモニウム塩、フタル酸アンモニウム塩、マロン酸アンモニウム塩、コハク酸アンモニウム塩、酒石酸アンモニウム塩、リンゴ酸アンモニウム塩、乳酸アンモニウム塩、クエン酸アンモニウム塩、酢酸アンモニウム塩、プロピオン酸アンモニウム塩、ブタン酸アンモニウム塩、ペンタン酸アンモニウム塩、ヘキサン酸アンモニウム塩、ヘプタン酸アンモニウム塩、オクタン酸アンモニウム塩、ノナン酸アンモニウム塩、デカン酸アンモニウム塩、シュウ酸アンモニウム塩、アジピン酸アンモニウム塩、セバシン酸アンモニウム塩、酪酸アンモニウム塩、オレイン酸アンモニウム塩、ステアリン酸アンモニウム塩、リノール酸アンモニウム塩、リノレイン酸アンモニウム塩、サリチル酸アンモニウム塩、ベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、安息香酸アンモニウム塩、p-アミノ安息香酸アンモニウム塩、p-トルエンスルホン酸アン

40

50

モニウム塩、メタンスルホン酸アンモニウム塩、トリフルオロメタンスルホン酸アンモニウム塩、トリフルオロエタンスルホン酸アンモニウム塩、等のアンモニウム塩が挙げられる。

【0136】

また、上記アンモニウム塩のアンモニウムイオンがメチルアンモニウムイオン、ジメチルアンモニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、エチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、プロピルアンモニウムイオン、ジプロピルアンモニウムイオン、トリプロピルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、ブチルアンモニウムイオン、ジブチルアンモニウムイオン、トリブチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、エタノールアンモニウムイオン、ジエタノールアンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン等に置換されたアンモニウム塩なども挙げられる。

10

【0137】

上記したアンモニウム塩以外のオニウム塩として、例えば、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、スチボニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、スタノニウム塩、ヨードニウム塩等を用いることもできる。

【0138】

また、第4級アンモニウム塩の中では、硬化物の硬化促進の観点から、テトラメチルアンモニウム硝酸塩、テトラメチルアンモニウム酢酸塩、テトラメチルアンモニウムプロピオン酸塩、テトラメチルアンモニウムマレイン酸塩、テトラメチルアンモニウム硫酸塩等のアンモニウム塩が好ましい。

20

【0139】

これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0140】

なお、縮合促進触媒は、必要に応じて水や溶媒に溶解又は希釈した後で熱硬化性組成物もしくは放射線硬化性組成物（以下、必要に応じて、「放射線硬化性シリカ系被膜形成用組成物」ともいう。）に添加して、所望の濃度に調整することができる。また、縮合促進触媒を熱硬化性組成物もしくは放射線硬化性組成物に添加するタイミングは特に限定されないが、例えば、（a）成分の加水分解を行う時点、加水分解中、反応終了時、溶媒留去前後、酸発生剤を添加する時点等であってもよい。

30

【0141】

これらオニウム塩の配合割合は、（a）シロキサン樹脂の総量に対して0.001～5.0重量%であること、すなわち（a）シロキサン樹脂の総量に対して0.001～5.0重量部であることが好ましく、0.001～4.0重量%であること、すなわち0.001～4.0重量部であることがより好ましく、0.001～3.0重量%であること、すなわち0.001～3.0重量部であることが特に好ましく、0.001～2.0重量%であること、すなわち0.001～2.0重量部であることがさらに好ましく、0.001～2.0重量%であること、すなわち0.001～2.0重量部であることが非常に好ましい。この配合割合が0.001重量%未満では、最終的に得られるシリカ系被膜の電気特性、機械強度等が劣る傾向があり、5.0重量%を超えると組成物の安定性、成膜性等が劣る傾向があり、さらにシリカ系被膜の平坦性、電気特性、プロセス適合性が劣る傾向がある。

40

【0142】

また、シリカ系被膜表面の平坦性を特に向上させる観点から、オニウム塩の配合割合は、（a）シロキサン樹脂の総量に対して0.001～0.5重量%であること、すなわち（a）シロキサン樹脂の総量100重量部に対して0.001～0.5重量部であることが好ましく、（a）シロキサン樹脂の総量に対して0.001～0.4重量%であること、すなわち（a）シロキサン樹脂の総量100重量部に対して0.001～0.4重量部であることがより好ましく、（a）シロキサン樹脂の総量に対して0.001～0.3重

50

量%であること、すなわち (a) シロキサン樹脂の総量 100 重量部に対して 0.001 ~ 0.3 重量部であることが特に好ましく、(a) シロキサン樹脂の総量に対して 0.001 ~ 0.2 重量%であること、すなわち (a) シロキサン樹脂の総量 100 重量部に対して 0.001 ~ 0.2 重量部であることがさらに好ましく、(a) シロキサン樹脂の総量に対して 0.001 ~ 0.1 重量%であること、すなわち (a) シロキサン樹脂の総量 100 重量部に対して 0.001 ~ 0.1 重量部であることが非常に好ましく、(a) シロキサン樹脂の総量に対して 0.01 ~ 0.1 重量%であること、すなわち (a) シロキサン樹脂の総量 100 重量部に対して 0.01 ~ 0.1 重量部であることが最も好ましい。

【0143】

10

また、これら (c) 成分は、必要に応じて水や溶媒によって溶解あるいは希釈して所望の濃度になるよう添加することができる。

【0144】

また、オニウム塩を水溶液とした場合、その pH が 1.5 ~ 10 であると好ましく、2 ~ 8 であるとより好ましく、3 ~ 6 であると特に好ましい。この pH が範囲外では、組成物の安定性、成膜性等が劣る傾向がある。

【0145】

なお、オニウム塩を含有することによって上記効果が奏されるメカニズムの詳細は、未だ不明な点があるものの、オニウム塩によって塗布直後の脱水縮合反応が促進されてシロキサン結合の密度が増加し、さらに残留するシラノール基が減少するため、膜収縮率の低減、機械強度及び誘電特性が向上するといった機構によるものと推定される。但し、作用はこれに限定されない。

20

【0146】

被膜の膜厚の面内均一性は 5 インチシリコンウエハのオリエンテーションフラットもしくはノッチを手前にして、中心と、中心から X 軸と Y 軸に ±2 cm、±4 cm の計 9 点 (図 1 において「×」で示す点) の膜厚測定を行うことによって評価する。膜厚の面内均一性は下記の式 (D) から求める。

$$\text{面内均一性 (\%)} = (\text{膜厚最大値} - \text{膜厚最小値}) / \text{膜厚平均値} \times 100 \quad (D)$$

【0147】

この面内均一性は 5 % 以下であることが好ましく、3 % 以下であることがさらに好ましく、より好ましくは 2 % 以下であり、最も好ましいのは 1 % 以下である。

30

【0148】

被膜の面内均一性が大きいと上層にレジストをパターンニングする際に、フォーカスマージングが少なくなり、解像性に劣る傾向があり、好ましくない。また、フラットパネルディスプレイ (FPD) の場合、A1 配線幅は 1 μm 以上だが、面内の膜厚差は色ムラに繋がるので、半導体より厳しい平坦性、膜厚均一性が求められる。

【0149】

〈その他の成分〉

また、本発明の目的や効果を損なわない範囲で、さらに色素、界面活性剤、シランカップリング剤、増粘剤、無機充填剤、ポリプロピレングリコール等の熱分解性化合物、揮発性化合物などを添加してもよい。上記熱分解性化合物及び揮発性化合物は熱 (好ましくは 200 ~ 500 °C) により分解又は揮発し、空隙を形成可能であることが好ましい。また、(a) 成分であるシロキサン樹脂に空隙形成能を付与してもよい。更に、中空粒子やナノクラスターを添加することにより空隙を形成することができる。また、光酸発生剤、又は、光塩基発生剤を含有させ、シリカ系被膜形成用組成物を放射線硬化性組成物とすることもできる。その他の成分は本発明の膜収縮率の抑制を損なわないことが望ましい。

40

【0150】

上記熱分解性化合物及び揮発性化合物としては、200 ~ 500 °C の加熱温度で熱分解又は揮発する空隙形成用化合物 (以下、「(d) 成分」という。) を更に含むことが好ましい。かかる (d) 成分は、シリカ系被膜中に微細孔 (空隙、空孔) を徐々に形成し、最

50

終硬化時に空孔の更なる微細化及び形状の均一化を図る機能を有する。かかる機能を発揮するために、(d)成分は、温度200～500℃の窒素ガス雰囲気における減少率が95重量%以上であることが好ましく、97重量%以上であることがより好ましく、99重量%以上であることが更に好ましい。この減少率が95重量%未満であると、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を加熱する際に化合物の分解又は揮散が不十分となる傾向にある。すなわち、(d)成分、(d)成分の一部又は(d)成分由来の反応生成物が、最終的に得られるシリカ系被膜中に残留してしまうおそれがある。こうなると、比誘電率の上昇等、シリカ系被膜の電気特性の劣化を招来することがある。

【0151】

なお、本発明における(d)成分の「減少率」は、以下の装置及び条件によって求められる値である。すなわち、「減少率」は、上記(d)成分10mgを昇温開始温度50℃、昇温速度10℃/min、窒素(N₂)ガスの流速200ml/minとする条件下で、示差走査熱量計(セイコーインスツルメンツ社製、TG/DTA6300)を用いて測定する。なお、リファレンスとしてはα-アルミナ(セイコーインスツルメンツ社製)を用い、試料容器としては直径5mmのアルミニウム製オープンサンプルパン(セイコーインスツルメンツ社製)を使用する。

【0152】

なお、(d)成分の分解開始前の基準質量は、昇温途中である150℃における質量とする。これは、150℃以下における質量減少は吸着した水分等の除去によるものであって、(d)成分そのものの分解は実質的に生じていないと推定されることによる。また、この「減少率」の測定において、(d)成分が溶液に溶解している等の理由で、(d)成分のみを直接量り取ることができない場合には、(d)成分を含む溶液を、例えば金属シャーレに約2g程度とり、常圧の空气中、150℃にて3時間乾燥して得られる残渣物を試料として用いる。

【0153】

熱分解性化合物又は揮発性化合物は、熱分解性又は揮発性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体、(メタ)アクリレート系重合体、ポリエステル重合体、ポリカーボネート重合体、ポリアンハイドライド重合体、テトラキスシラン類等が挙げられる。この時、膜収縮率を抑制する観点から、熱分解性化合物及び揮発性化合物中にシロキサン樹脂との相互作用の強いヒドロキシル基(—OH)の量が少ないことが好ましい。

【0154】

ヒドロキシル基(—OH)を含む上記熱分解性化合物及び揮発性化合物は一般式(1)を加水分解して得られるシロキサン樹脂と溶媒和するため、シロキサン樹脂が縮合するためにはこの化合物を取り除かなければならず、低温での硬化を阻害する傾向がある。そのため、硬化時の膜収縮率を大きくする傾向がある。しかし、ヒドロキシル基(—OH)などの極性置換基を有しない場合、シロキサンポリマーとの相溶性が劣り、成膜不良や空隙のサイズが大きくなる傾向がある。したがって、塗布膜からシリカ系被膜への膜収縮率を低下させるには、空隙形成用化合物の分子中におけるヒドロキシル基を少なくすることが好ましい。

【0155】

上記熱分解性化合物及び揮発性化合物が200℃を下回る温度で熱分解性又は揮発性を有するものであると、シロキサン骨格形成前に熱分解揮発してしまうため、所望の誘電特性が得られない恐れがある。一方、500℃を超える温度で熱分解性又は揮発性を有するものであると、配線金属の劣化が生じる恐れがある。したがって、かかる温度範囲で熱分解又は揮発するものであれば、配線金属の劣化を抑えつつ、絶縁膜の誘電特性を調整し易くなる利点がある。

【0156】

上記ポリアルキレンオキサイド構造としては、例えば、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

10

20

30

40

50

サイド構造等が挙げられる。ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体は、具体的には、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ソ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等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等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等のエーテルエステル型化合物などが挙げられる。

10

【0157】

また、(メタ)アクリレート系重合体を構成するアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、例えば、ヒドロキシル基を有していてもよい、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステル等が挙げられる。

【0158】

上記アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数1~6のアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル等の炭素数1~6のアルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシエチルなどが挙げられる。

20

【0159】

上記ヒドロキシル基を有するアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシルエチル、アクリル酸2-ヒドロキシルプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシルエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシルプロピル等が挙げられる。

30

【0160】

上記ポリエステル重合体としては、例えば、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、ラク톤の開環重合体、脂肪族ポリオールと脂肪族ポリカルボン酸との重縮合物等が挙げられる。

【0161】

上記ポリカーボネート重合体としては、例えば、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等の炭酸とアルキレングリコールの重縮合物などが挙げられる。

40

【0162】

上記ポリアンハイドライド重合体としては、例えば、ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼライルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物等が挙げられる。

【0163】

上記テトラキスシラン類としては、例えば、テトラキス(トリメチルシロキシ)シラン、テトラキス(トリメチルシリル)シラン、テトラキス(メトキシエトキシ)シラン、テトラキス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、テトラキス(メトキシプロポキシ)シラン等が挙げられる。

【0164】

50

これらは単独で又は２種類以上を組み合わせ使用される。

【０１６５】

なお、（ｄ）成分のＭｗは、溶媒への溶解性、シロキサン樹脂との相溶性、膜の機械特性、膜の成形性等の点から、２００～１００００であることが好ましく、３００～５０００であることがより好ましく、４００～２０００であることがより好ましい。このＭｗが１００００を超えると、シロキサン樹脂との相溶性が低下する傾向にある。一方、２００未満であると、空隙の形成が不十分となる傾向にある。

【０１６６】

上記光酸発生剤、又は、光塩基発生剤（以下、「（ｅ）成分」という。）としては、限定されるものではないが、以下のものが挙げられる。

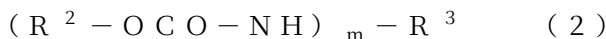
【０１６７】

以下に記載する酸発生剤の種類は、これらの限りではない。このような（ｅ）成分の化合物としては具体的にはジアリールスルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、アリールジアゾニウム塩、芳香族テトラカルボン酸エステル、芳香族スルホン酸エステル、ニトロベンジルエステル、オキシムスルホン酸エステル、芳香族Ｎ－オキシイミドスルフォネート、芳香族スルファミド、ハロアルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物、ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステルなどが用いられる。このような化合物は必要に応じて２種類以上併用したり、他の増感剤と組み合わせたりして使用することができる。

【０１６８】

以下に記載する塩基発生剤の種類は、これらの限りではない。このような（ｅ）成分の化合物としては具体的には非イオン性のものとして下記一般式（２）～（５）で示される化合物群、あるいはニフェジピン類などが、またイオン性のものとしてコバルトアミン錯体や下記一般式（６）、（７）で示される４級アンモニウム塩などが典型的な例として例示されるが、これらに限定されるものではない。

【０１６９】



（式中、 R^2 は炭素数１～３０の１価の有機基を示し、メトキシ基あるいはニトロ基で置換した芳香族環を含んでいてもよく、 R^3 は炭素数１～２０の１～４価の有機基、 m は１～４の整数を示す。）

【０１７０】



（式中、 R^3 は一般式（２）におけるものと同義であり、 R^4 、 R^5 は各々独立に炭素数１～３０の１価の有機基を示すが、互いが結合することで環状構造を形成していてもよい。 m は１～４の整数を示す。）

【０１７１】



（式中、 R^2 は一般式（２）におけるものと同義であり、 R^6 、 R^7 は各々独立に炭素数１～３０の１価の有機基を示すが、互いが結合することで環状構造を形成していてもよい。また R^6 及び R^7 のどちらか一方が水素原子であってもよい。）

【０１７２】



（式中、 R^6 、 R^7 は一般式（４）におけるものと同義であり、 R^8 は炭素数１～３０の１価の有機基を示し、アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキル置換アミノ基、アルキルチオ基で置換した芳香族環を含んでいてもよく、 R^9 は炭素数１～３０の２価の有機基を示す。）

【０１７３】

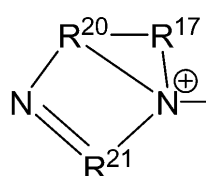
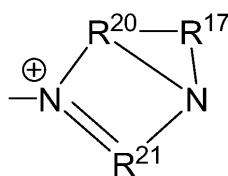
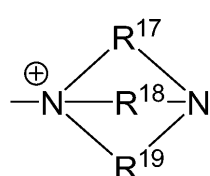
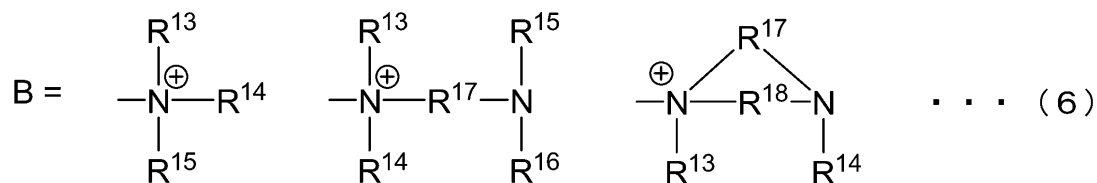
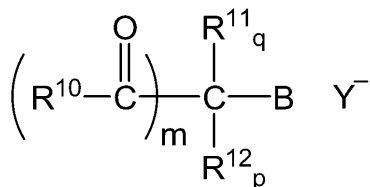
10

20

30

40

【化 1】

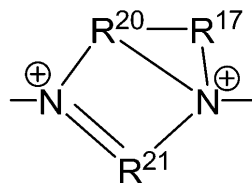
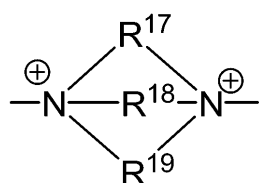
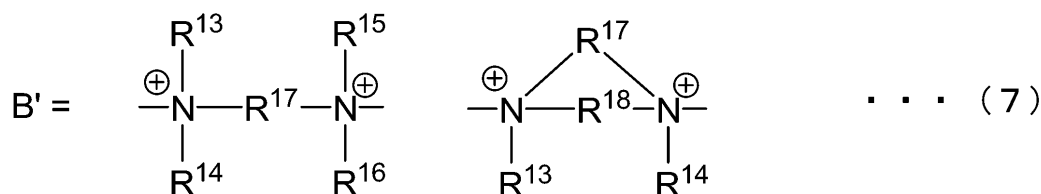
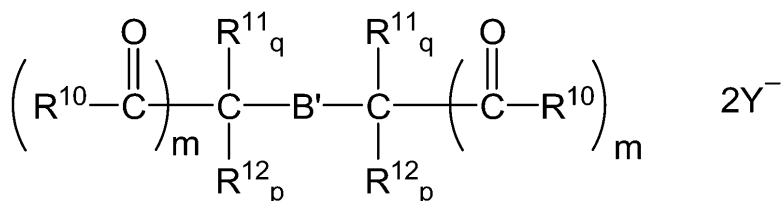


のいずれか

(式中、 R^{10} は炭素数 1～30 の 1 価の有機基、 R^{11} 、 R^{12} は炭素数 1～30 の水素または 1 価の有機基を示す。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は各々独立に炭素数 1～30 の 1 価の有機基、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は各々独立に炭素数 0～30 の 2 価の有機基、 R^{20} 、 R^{21} は各々独立に炭素数 1～30 の 3 価の有機基を示し、Y はアンモニウム塩の対イオンを示す。m は 1～3 の整数を示し、q、p は 0、1 または 2 でかつ $m+q+p=3$ である。)

【0174】

【化 2】



のいずれか

(式中、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{21}$ 、Y、m、q、p は一般式 (6) におけるものと同義である。)

【0175】

(e) 成分の添加量は特に制限されるものではないが、用いる酸発生剤もしくは塩基発

10

20

30

40

50

生剤の感度や効率、用いる光源、所望とする硬化物の厚さに依存するため、その範囲は広きに渡る。具体的にはシリカ系被膜形成用組成物である放射線硬化性組成物中の樹脂分に対して0.0001～50重量%であることが好ましく、0.001～20重量%であるより好ましく、0.01～10重量%であるとさらに好ましい。この使用量が0.0001重量%未満であると、光硬化性が低下する、もしくは硬化させるために多大な露光量を必要とする傾向がある。一方、この使用量が50重量%を超えると、組成物の安定性、成膜性等が劣る傾向にあると共に、硬化物の電気特性及びプロセス適合性が低下する傾向にある。

【0176】

また、放射線硬化性組成物に光増感剤を併用してもよい。光増感剤を用いることにより、効率的に放射線のエネルギー線を吸収することが出来、光塩基発生剤の感度を向上させることが出来る。光増感剤としては、アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、アントラキノン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン等を挙げることが出来る。

【0177】

また、放射線硬化性組成物に色素を添加してもよい。色素を添加する事により、感度を調整する効果および定在波効果を抑制する効果がある。

【0178】

また、本発明の目的や効果を損なわない範囲で、界面活性剤、シランカップリング剤、増粘剤、無機充填剤等を添加してもよい。

【0179】

次に、本発明のシリカ系被膜形成用組成物の各成分の含有量について説明する。本発明のシリカ系被膜形成用組成物に占める(a)成分の含有量は、3～25重量%が好ましい。(a)成分の濃度が25重量%を超えると、有機溶媒の量が過少となりシリカ系被膜の成膜性等が悪化すると共に、組成物自体の安定性が低下する傾向にある。一方、(a)成分の濃度が3重量%を下回ると、溶媒の量が過多となり所望の膜厚を有するシリカ系被膜を形成し難くなる傾向にある。

【0180】

なお、(b)成分の含有量は、(a)成分、(c)成分、(d)成分、(e)成分及び必要に応じて添加するその他の成分の合計重量を上記組成物の重量から除いた残部である。

【0181】

本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含有しないことが望ましい。かかる金属を含有する場合でも、上記組成物中の金属イオン濃度が100ppb以下であると好ましく、20ppb以下であるとより好ましい。金属イオン濃度が100ppbを超えると、上記組成物から得られるシリカ系被膜を有する半導体素子に金属イオンが流入し易くなってデバイス性能そのものに悪影響を及ぼす恐れがある。よって、必要に応じてイオン交換フィルター等を使用してアルカリ金属やアルカリ土類金属を組成物中から除去することが有効である。

【0182】

このような本発明のシリカ系被膜形成用組成物を用いて、基板上にシリカ系被膜を形成する方法について、一般に成膜性及び膜均一性に優れるスピコート法を例にとって説明する。ただし、シリカ系被膜形成方法はスピコート法に限定されるものではない。また、基板は表面が平坦なものでも、電極等が形成され凹凸を有しているものであってもよいが、本発明のシリカ系被膜形成用組成物は電極等が形成され表面に凹凸を有する基板であるとその特性を十分に発揮する。これら基板の材料として、上記の他にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリル、ナイロン、ポリエーテルサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、トリアセチルセルロース等の有機高分子なども使用することができる。また、前記有機高分子等のプラスチックフィルムなども使用可能である。

【0183】

(シリカ系被膜の形成方法、シリカ系被膜及び電子部品)

次に、図面を参照しつつ本発明にかかるシリカ系被膜の形成方法、シリカ系被膜及び電子部品について、これらの好適な実施形態について説明する。

【0184】

上記本発明のシリカ系被膜形成用組成物を用いて、例えば、以下に述べるスピコート法により、本発明によるシリカ系被膜を形成することができる。スピコート法は、被膜の成膜性及び膜均一性に優れるため、本発明のシリカ系被膜の形成に好適である。なお、塗布法としては、スピコート法には限定されず、その他の塗布法、例えばスプレーコート法を用いることもできる。

【0185】

まず、シリカ系被膜形成用組成物をシリコンウエハ等の基板上に好ましくは500～5000回転/分、より好ましくは700～3000回転/分でスピ塗布して塗布膜(塗膜)を形成する。この際、回転数が500回転/分未満であると、膜均一性が悪化する傾向にある。一方、5000回転/分を超えると、成膜性が悪化するおそれがある。

【0186】

塗膜の膜厚は使用用途により異なり、例えば、得られる硬化膜(被膜状の硬化物)をLSI等の層間絶縁膜に使用する場合の塗膜は、その硬化膜(被膜)の膜厚が0.010～2.0 μ mとなるような膜厚であることが好ましく、硬化膜(被膜)をパッシベーション層に使用する場合の塗膜は、硬化膜(被膜)の膜厚が2.0～40 μ mとなるような膜厚であることが好ましい。硬化膜(被膜)を液晶用途に使用する場合の塗膜は、硬化膜(被膜)の膜厚が0.10～20 μ mとなるような膜厚であることが好ましく、フォトレジストに使用する場合の塗膜は、硬化膜(被膜)の膜厚が0.10～2.0 μ mとなるような膜厚であることが好ましく、光導波路に使用する場合の塗膜は1.0～50 μ mとなるような膜厚であることが好ましい。通常、この硬化膜(被膜)の膜厚は概して0.010～10 μ mであることが好ましく、0.010～5.0 μ mであることがより好ましく、0.010～3.0 μ mであることが更に好ましく、0.010～2.0 μ mであることが特に好ましく、0.10～2.0 μ mであることが極めて好ましい。硬化膜(被膜)の膜厚を調整するためには、例えば、組成物中の(a)成分の配合割合を調整してもよい。また、スピ塗布法を用いる場合、回転数及び塗布回数を調整することにより膜厚を調整することができる。(a)成分の配合割合を調整して膜厚を制御する場合は、例えば、膜厚を厚くする場合には(a)成分の濃度を高くし、膜厚を薄くする場合には(a)成分の濃度を低くすることにより制御することができる。また、スピ塗布法を用いて膜厚を調整する場合は、例えば、膜厚を厚くする場合には回転数を下げたり、塗布回数を増やしたりし、膜厚を薄くする場合には回転数を上げたり、塗布回数を減らしたりすることにより調整することができる。

【0187】

次いで、好ましくは50～350℃、より好ましくは100～300℃、特に好ましくは100～250℃でホットプレート等にて塗布膜中の有機溶媒を揮発させて乾燥させる。この乾燥温度が50℃未満であると、有機溶媒の乾燥が十分に行われない傾向にある。一方、乾燥温度が350℃を超えると、シロキサン樹脂のシロキサン骨格が十分に形成される前にポーラス(空隙)形成用の(d)成分が熱分解して揮発量が不都合な程に増大してしまい、所望の機械強度及び低誘電特性を有するシリカ系被膜を得難くなるおそれがある。

【0188】

次いで、有機溶媒が除去された塗布膜を250～500℃、好ましくは300～500℃、より好ましくは上述の有機溶媒を除去する際の温度よりも高い温度の加熱温度で焼成して最終硬化を行う。このようにして、100kHz以上の高周波領域においても低い比誘電率を発現できるシリカ系被膜(Low-k膜)が形成される。なお、本発明における「比誘電率」とは、23℃ $\pm$ 2℃、湿度40% $\pm$ 10%の雰囲気下で測定された値をいい、4.0以下であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましく、3.0以下

10

20

30

40

50

であることが更に好ましく、2.6以下であることがなお更に好ましく、2.5以下であることが特に好ましく、2.2以下であることが極めて好ましい。下限は通常1.5程度である。1.5を下回ると、機械強度の低下を招く恐れがあるので好ましくない。この比誘電率を低下させるためには、例えば、微細孔を導入する量を多くすることが有効である。しかし、微細孔の導入量をあまりに多くしすぎると、シリカ系被膜の機械強度の低下を招く恐れがある。なお、比誘電率は、例えば、Al金属とN型低抵抗率基板（Siウエハ）間の電荷容量を測定することにより求められる。

【0189】

より詳しくは、比誘電率は、以下のようにして求められる。まず、被膜の膜厚は0.5～0.6 μmになるように被膜を形成する。具体的には、低抵抗率シリコンウエハ（抵抗率<10 Ωcm）上にスピコート法で塗布した後、200℃に加熱したホットプレートで溶媒除去し、最後に窒素雰囲気下400℃/30分最終硬化することにより被膜を形成する。被膜形成後、真空蒸着装置でAl金属を直径2mm、厚さ約0.1 μmになるように真空蒸着する。絶縁被膜がAl金属と低抵抗率シリコンウエハに挟まれた構造を形成して電荷容量を測定する。ここで、膜の膜厚は、ガートナー製のエリプソメータL116Bで測定された膜厚であり、具体的には被膜上にHe-Neレーザー照射し、照射により生じた位相差から求められる膜厚を用いる。

【0190】

被膜の比誘電率の測定は、Al金属と低抵抗率シリコンウエハ間の電荷容量を測定することにより行う。電荷容量は、LFインピーダンスアナライザー（横河電機製：HP4192A）に誘電体テスト・フィクスチャー（横河電機製：HP16451B）を接続させて測定する。測定時の周波数を1MHzとして測定された値を用いる。上記測定値を下記の式（E）に代入して、被膜の比誘電率を測定する。

（被膜の比誘電率）＝ $3.597 \times 10^{-2} \times$ （電荷容量〔単位pF〕） $\times$ （被膜の膜厚〔単位μm〕） （E）

【0191】

また、本発明のシリカ系被膜は、弾性率が2.5GPa以上であることが好ましく、3.0GPa以上であることがより好ましく、3.5GPa以上であることが特に好ましく、4.0GPa以上であることが極めて好ましく、4.5GPa以上であることが最も好ましい。上限は特に制限はないが通常は30GPa程度である。この弾性率が2.5GPa未満では、例えば、半導体絶縁膜として使用する場合の加工時に問題が起こる可能性があるので好ましくない。弾性率の増大は、例えば、シリカ系被膜中に含有する空孔の割合を減少させることにより達成することができる。

【0192】

本発明において膜の弾性率とは、膜の表面近傍での弾性率であり、MTS社製のナノインデントーDCMを用いて得られた値を用いる。被膜の形成方法としては、シリコンウエハ上に被膜の膜厚が0.5～0.6 μmになるように回転塗布し、ホットプレートで溶媒除去をした後、425℃/30分硬化した被膜を用いる。被膜の膜厚が薄いと下地の影響を受けてしまうため好ましくない。表面近傍とは、膜厚の1/10以内の深度で、具体的には膜表面から深さ15～50nm潜り込んだところでの弾性率を示す。

【0193】

また、荷重と荷重速度とは、下記式（F）で表されるような関係で変動させる。

$$dL/dt \times 1/L = 0.05 \quad [\text{単位 } \text{sec}^{-1}] \quad (\text{F})$$

ここでLは荷重を示し、tは時間を示す。また、押し込みを行う圧子には、バーコビッチ圧子（素材：ダイヤモンド）を用い、圧子の振幅周波数を45Hzに設定して測定する。

【0194】

本発明の被膜の平坦化率は、80%～100%であることが好ましく、85%～100%であることがより好ましい。ここで「平坦化率」とは以下のようにして導出される値である。

【0195】

10

20

30

40

50

(1) まず、評価ウエハを作製する。評価ウエハを得るには、まずシリコンウエハ上に SiO_2 膜を 700 nm 厚さで成膜する。次いでその上にレジストを形成して、そのレジストをライン／スペース幅が 800 / 800 nm であるマスクを介してパターンニングする。その後、 SiO_2 膜を 700 nm 深さにエッチングする。次いでレジストを剥離した後、 SiO_2 膜をその上から更に 100 nm (ラインの両側には 50 nm) 成膜する。これにより、高さ 700 nm、ライン／スペース幅が 900 / 700 nm のパターンウエハ (評価ウエハ) が得られる。平坦化率の評価には、評価ウエハにおける上記ラインが 6 本ある中心のスペースを用いる。

(2) 次いで、シリカ系被膜形成用組成物を上記シリコンウエハの中心に滴下する。更に、シリコンウエハ上の塗布膜を硬化した後の膜厚が 500 ± 10 nm になる回転数で 30 秒間回転塗布し、それから 30 秒以内に 250°C まで昇温して、その温度で 3 分間ベイクする。次いで、窒素雰囲気下 400°C で 30 分間硬化して、硬化被膜を得る。

(3) 900 nm ラインが 6 本ある中心のスペース (スペース幅: 700 nm) の断面を SEM で観察し、凹部中央部の被膜 52 の膜厚 (D2) と評価ウエハ 51 のライン上部高さ (D1) を実測し、下記式 (G) より平坦化率を算出する (図 6 参照)。

$$\text{平坦化率 (\%)} = D2 / D1 \times 100 \quad (G)$$

【0196】

本発明のシリカ系被膜は、十分な機械的強度を有し、従来に比して低温且つ短時間で硬化が可能となる。なお、最終硬化は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気下で行うのが好ましく、この場合、酸素濃度が 1000 ppm 以下であると好ましい。この加熱温度が 250°C 未満であると、十分な硬化が達成されない傾向にあると共に、(d) 成分の分解・揮発を十分に促進できない傾向にある。これに対し、加熱温度が 500°C を超えると、金属配線層がある場合に、入熱量が増大して配線金属の劣化が生じるおそれがある。

【0197】

また、この硬化の際の加熱時間は 2 ~ 60 分が好ましく、2 ~ 30 分であるとより好ましい。この加熱時間が 60 分を超えると、入熱量が過度に増大して配線金属の劣化が生じるおそれがある。また、加熱装置としては、石英チューブ炉その他の炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール (RTA) 等の加熱処理装置を用いることが好ましい。

【0198】

このようにして形成されるシリカ系被膜の膜厚は、 $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であるとより好ましい。かかる膜厚が $40 \mu\text{m}$ を超えると、応力によってクラックが発生し易くなる。一方、 $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、シリカ系被膜の上下層に金属配線層が存在する場合に、上下層の配線間でのリーク特性が悪化する傾向がある。

【0199】

図 5 は本発明に係るシリカ系被膜の形成方法の一実施形態を示す部分端面工程図である。まず、(a) 工程において、上述のスピンコート法等により本発明に係るシリカ系被膜形成用組成物を、基板 300 及び基板 300 上に設けられた電極 350 上に塗布して、塗膜 310 を形成する。本発明のシリカ系被膜形成用組成物から形成されているため、この塗膜 310 の表面は、電極 350 間の凹部 330 表面であっても、それほど大きくくぼみは生じない。次いで、(b) 工程において、ホットプレート等を用いて塗膜 310 中の有機溶媒を揮発させて乾燥させる。この際、本発明のシリカ系被膜形成用組成物は膜収縮率が小さいため、凹部 330 表面にくぼみ 370 が生じ難く、くぼみ 370 が生じたとしてもその大きさは十分に小さい。また、膜収縮率が低い塗膜であるため、この乾燥段階における塗膜の収縮も十分に防止される。そして (c) 工程において、塗膜 310 を焼成により最終硬化させてシリカ系被膜 320 を得る。このシリカ系被膜 320 は、電極 350 間に存在する凹部 330 を隙間なく埋め込むことができ、しかもその表面平坦性を十分に優れたものとすることができる。また、シリカ系被膜 320 の膜収縮率が 27% 以下に抑えられているため電極 350 が倒れる、変形する、又は電極 350 からシリカ系被膜 320

が剥離することを十分に防止できる。

【0200】

電極350上に形成されたシリカ系被膜320は、必要に応じて研磨処理等を行うことによって除去されてもよい。

【0201】

なお、シリカ系被膜を塗布する基板表面の凹凸のパターンについては特に制限はないが、例えば、凸部高さ（又は凹部深さ；図5におけるh）が100～1000nm（より好ましくは250～500nm）程度のパターンや、凹部幅（図5におけるw）が10～10000nm（より好ましくは20～1000nm）程度のパターンであることが好ましく、これらのパターンを複数有している基板であることが好ましい。

10

【0202】

また、上記のようにして形成されたシリカ系被膜を用いた本発明による電子部品としては、半導体素子、多層配線板等のシリカ系被膜を有する電子デバイス、シリカ系被膜を有するフラットパネルディスプレイ（FPD）が挙げられる。本発明のシリカ系被膜は、半導体素子においては、表面保護膜（パッシベーション膜）、バッファークोट膜、層間絶縁膜等として使用することができる。一方、多層配線板においては、層間絶縁膜として好適に使用することができる。また一方、フラットパネルディスプレイ（FPD）においてはトランジスタの絶縁膜、層間絶縁膜、低屈折率膜、保護膜として使用することができる。

【0203】

具体的には、半導体素子として、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体素子、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリー）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリー等の記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子等が挙げられる。また、多層配線板としては、MCM等の高密度配線板等が挙げられる。また、フラットパネルディスプレイ（FPD）としては液晶、有機EL、プラズマディスプレイ等のトランジスタが挙げられる。また、上記用途以外に光導波路、レジスト、太陽電池パネル等の被膜に用いることができる。

20

30

【0204】

上記光酸発生剤もしくは光塩基発生剤を添加したシリカ系被膜形成用組成物である放射線硬化性組成物は、好ましくは50～200℃、より好ましくは70～150℃でホットプレート等にて塗膜中の有機溶媒及び水を揮発させ塗膜を乾燥する。この乾燥温度が50℃未満であると、有機溶媒の揮発が十分に行われない傾向にある。一方、乾燥温度が200℃を超えると、後の現像処理の際に塗膜が現像液に溶解し難くなり、パターン精度が低下する傾向にある。

40

【0205】

次に、所望のパターンを有するマスクを介して、塗膜に放射線を照射して露光する。これにより放射線を照射された塗膜の露光部は硬化して硬化膜（被膜）を形成する。この露光量は5.0～5000mJ/cm²であることが好ましく、5.0～1000mJ/cm²であることがより好ましく、5.0～500mJ/cm²であることが特に好ましく、5.0～100mJ/cm²であることが極めて好ましい。この露光量が5.0mJ/cm²未満では光源によっては制御が困難となるおそれがあり、5000mJ/cm²を超えると露光時間が長くなり、生産性が悪くなる傾向がある。なお、従来の一般的なシロキサン系放射線硬化性組成物の露光量は500～5000mJ/cm²程度である。

【0206】

50

本発明における放射線は、電磁波又は粒子線のことをいい、例えば、可視光線、紫外線、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等が挙げられる。これらの中では、特に紫外線であることが好ましい。紫外線の発生源としては、例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマランプ等が挙げられる。

【0207】

また、露光後に、必要に応じて加熱（ポストエクスポージャバイク：PEB）工程を経てよい。この工程における加熱処理はホットプレート等の加熱手段にて、少なくとも露光により硬化した露光部（硬化膜、被膜）を加熱する。その際、未露光部の塗膜の現像液に対する溶解性が低下しない程度の温度領域で加熱することが好ましい。この加熱温度は50～200℃であることが好ましく、70～150℃であることがより好ましく、70～110℃であることが特に好ましく、70～100℃であることが極めて好ましい。一般に温度が高くなるほど発生した酸が拡散しやすくなるため、この加熱温度は低い方がよい。なお、従来の一般的なシロキサン系放射線硬化性組成物のPEB工程における加熱温度は115～120℃程度である。

【0208】

また、酸の拡散や生産コストの増大を抑制する観点からは、露光後、現像前に上述のような加熱工程を設けないことが好ましい。

【0209】

続いて、放射線硬化性組成物塗膜の未露光部の除去、すなわち現像を行う。露光の工程においてマスクにより放射線の照射が阻害される未露光部は、この現像の際に用いられる現像液に対して十分に溶解性を有する。一方、放射線の照射された露光部では露光により酸性活性物質や塩基性活性物質が発生し、加水分解縮合反応が起こり、現像液に対する溶解性が低下する。この作用により、基板上には露光部（硬化膜、被膜）のみが選択的に残存しパターンが形成される。

【0210】

現像に際しては、例えば、アルカリ性水溶液等の現像液を使用することができる。このアルカリ性水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ；エチルアミン、 n -プロピルアミン等の第1級アミン；ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン等の第2級アミン；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3級アミン；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン；テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド等の第4級アンモニウムなどの水溶液が挙げられる。また、これらのアルカリ水溶液に水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することもできる。放射性硬化組成物を電子部品の製造の際に用いる場合、電子部品はアルカリ金属の汚染を嫌うため、現像液としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液が好ましい。

【0211】

好適な現像時間は塗膜や硬化膜（被膜）の膜厚や溶剤にもよるが、5秒間～5分間であることが好ましく、30秒間～3分間であることがより好ましく、30秒間～1分間であることが特に好ましい。この現像時間が5秒間未満ではウエハ又は基板全面での時間制御が困難となる場合があり、5分間を超えると生産性が悪くなる傾向がある。現像時の処理温度は特に限定されないが、一般に20～30℃である。現像方法としては、例えば、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

【0212】

現像によって形成されたパターンは必要に応じて蒸留水等によりリンスされてもよい。

【0213】

こうしてパターン化された放射線硬化性組成物の硬化膜（被膜）はそのままレジストマスクとして使用することもできる。

【0214】

上述のようにしてパターン化された硬化膜（被膜）を層間絶縁膜、クラッド層等として

基板上や電子部品内に残存させる場合は、例えば、硬化膜（被膜）を100～500℃の加熱温度で焼成して最終硬化を行うことが好ましい。この最終硬化は、N₂、Ar、He等の不活性雰囲気下、大気中、減圧条件下等で行うのが好ましいが、用途に要求される特性を満足するのであれば、周囲の雰囲気や圧力の条件に特に制限はない。この最終硬化の際の加熱温度を100℃～500℃、好ましくは150～500℃、より好ましくは200～500℃とすることにより、露光部の硬化性を更に向上することができると共に、電気絶縁性を向上させることができる。また、この加熱温度が低い方が、基板やウエハ等の塗膜の下層に用いられる材料の劣化を抑制できる傾向にあるため好ましい。さらには、上述の有機溶媒を除去する際の加熱温度及び／又はPEB工程における加熱温度よりも高い温度であると好ましい。

10

【0215】

最終硬化における加熱時間は2～240分間であることが好ましく、2～120分間であることがより好ましい。この加熱時間が240分間を超えると量産性に向かない可能性がある。加熱装置としては、例えば、石英チューブ炉等の炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール（RTA）炉などの加熱処理装置などが挙げられる。

【0216】

かかる硬化膜（被膜、硬化物）を有する電子部品としては、例えば、半導体素子、多層配線板等の絶縁膜を有するデバイスなどが挙げられる。具体的には、半導体素子においては、硬化膜（被膜）を表面保護膜（パッシベーション膜）、バッファークコート膜、層間絶縁膜等として使用することができる。一方、多層配線板においては、硬化膜（被膜）を層間絶縁膜として好適に使用することができる。

20

【0217】

半導体素子としては、例えば、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリー）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリー等の記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子などが挙げられる。また、多層配線板としては、例えば、MCM等の高密度配線板などが挙げられる。

30

【0218】

さらには、液晶等のディスプレイ用部品、有機トランジスタ、光導波路、フォトレジスト等としても使用することができるが、用途はこの限りではない。液晶用部品等のディスプレイ用途に使用される場合は、シリカ系被膜の屈折率は1.42以下であることが好ましく、1.35以下であることがより好ましく、1.30以下であることが更に好ましい。

【0219】

図2は、TFT液晶ディスプレイに備えられる電子部品である、本発明に係るTFT（薄膜トランジスタ）の一実施形態を示す模式端面図である。このTFTでは、ガラス基板1上に形成されたアンダーコート膜2の上にポリシリコンからなる伝導層3が設けられており、その伝導層3を面内方向で挟むようにしてソース4及びドレイン5が配置されている。伝導層3上にはSiO₂を構成材料とするゲート酸化膜6を介してゲート電極7が備えられている。ゲート酸化膜6は、伝導層3をゲート電極7と直接接触させないように設けられている。アンダーコート膜2、並びに伝導層3、ソース4、ドレイン5、ゲート酸化膜6及びゲート電極7は、短絡防止用に第1層間絶縁膜8で覆われている。第1層間絶縁膜8の一部はTFT形成時に除去され、その部分からソース4及びドレイン5のそれぞれに接続した状態で金属配線9が引き出されている。金属配線9のうち、ドレイン5と接続した状態で引き出されている金属配線9は、透明電極11と電氣的に接続しており、そ

40

50

れ以外の部分は短絡しないように第２層間絶縁膜１０で覆われている。

【０２２０】

本発明のシリカ系被膜形成用組成物である熱硬化性組成物もしくは放射線硬化性組成物から得られる硬化膜（シリカ系被膜）は、主に第２層間絶縁膜１０としてこのＴＦＴに備えられているが、第１層間絶縁膜８に用いられてもよい。これらの層間絶縁膜８、１０は、例えば、以下のようにして形成される。まず、放射線硬化性組成物をその下地上にスピンコート法等により塗布し乾燥し塗膜を得る。次いで、所定パターンのマスクを介して塗膜を露光して所定部分（第１層間絶縁膜８の場合は金属配線９を形成すべき部分以外の部分、第２層間絶縁膜１０の場合は透明電極１１を形成すべき部分以外の部分など）を硬化させ、更に必要に応じて加熱処理する。そして未露光部を現像処理により除去して、層間絶縁膜８、１０が得られる。この後、必要に応じて加熱処理により最終硬化させることもできる。なお、層間絶縁膜８、１０は同一の組成を有していても異なる組成を有していてもよい。

10

【０２２１】

上記例示したような電子部品によれば、シリカ系被膜の比誘電率が従来に比して十分に低減されるので、信号伝搬における配線遅延時間を十分に短縮できると同時に高信頼性をも実現できる。また、電子部品の生産の歩留まり及びプロセス裕度の向上を図ることが可能となる。さらに、本発明のシリカ系被膜形成用組成物からなるシリカ系被膜の優れた上記特性により、高密度且つ高品位で信頼性に優れた電子部品を提供できる。

20

【０２２２】

上述の本発明の好適な実施形態によると、優れた表面平坦性に加えて、ストリエーションといった膜ムラを生じ難く膜厚の面内均一性に優れ、低誘電性に優れると共に、十分な機械的強度を有し、従来に比して低温、短時間で硬化可能であり、硬化時の膜収縮率が少なく、凹部を隙間なく埋め込むことができる被膜、シリカ系被膜、シリカ系被膜形成用組成物及びその形成方法、並びにシリカ系被膜を備える電子部品を提供することもできる。

【実施例】

【０２２３】

以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。但し、放射線硬化性組成物は光酸発生剤が励起されないように、光酸発生剤自身、光酸発生剤を添加した放射線硬化性組成物を現像工程が終了するまでは、使用する酸発生剤と増感剤の感光波長を含まない環境下で作業することが好ましい。

30

【０２２４】

<シリカ系被膜形成用組成物の作製>

（実施例１）

テトラエトキシシラン１７．３ｇとメチルトリエトキシシラン１３．５ｇとをシクロヘキサノン６０．３ｇに溶解させた溶液中に、０．６４４％硝酸水溶液９．１４ｇを攪拌下で２分かけて滴下した。滴下終了後１．５時間反応させ、続いて、２．３８％のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液（ｐＨ３．６）０．４３８ｇを添加し、さらに２時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びシクロヘキサノンの一部を留去して、ポリシロキサン溶液６３．３ｇを得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、ＰＰＧ７２５、商品名）２．９４ｇ、シクロヘキサノン３３．８ｇをそれぞれ添加し、室温（２５℃）で３０分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。なお、空隙形成用化合物として使用したポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、ＰＰＧ７２５、商品名）の３５０℃における重量減少率は９９．９％であった。

40

【０２２５】

（比較例１）

テトラエトキシシラン１７．３ｇとメチルトリエトキシシラン１３．５ｇとをシクロヘキサノン６０．７ｇに溶解させた溶液中に、０．６４４％硝酸水溶液９．１３ｇを攪拌下

50

で4分かけて滴下した。滴下終了後4時間反応させ、減圧下、温浴中で生成エタノール及びシクロヘキサノンの一部を留去して、ポリシロキサン溶液62.3gを得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、PPG725、商品名）2.94g、シクロヘキサノン34.8gをそれぞれ添加し、室温で30分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。なお、空隙形成用化合物として使用したポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、PPG725、商品名）の350℃における重量減少率は99.9%であった。

【0226】

<層間絶縁膜の製造>

実施例1及び比較例1で得たシリカ系被膜形成用組成物を2mLのプラスチック製の注射器にとり、先端にPTFE製で孔径0.20μmのフィルタを取りつけ、シリカ系被膜形成用組成物1.5mLをその注射器から5インチシリコンウエハ上に滴下し、回転塗布して塗膜を形成した。なお、塗布膜の形成は、硬化後225±25nmの膜厚を有する被膜になるように回転数を調整した。次いで、塗布膜中の有機溶媒を250℃で3分かけて除去した。そして、有機溶媒を除去した後の塗布膜を、O₂濃度が100ppm前後にコントロールされた石英チューブ炉を用いて400℃で30分間かけて最終硬化し、層間絶縁膜としてのシリカ系被膜を製造した。

【0227】

そして、得られたシリカ系被膜上にHe-Neレーザー光を照射し、波長633nmにおける光照射により生じた位相差から求められる膜厚を、分光エリプソメータ（ガートナー社製、エリプソメータL116B、商品名）で測定した。

【0228】

次いで、シリカ系被膜上に真空蒸着装置を用いてAl金属を直径2mmの円形状で、厚さ約0.1μmになるように真空蒸着した。これにより、Al金属とシリコンウエハ（低抵抗率基板）との間にシリカ系被膜を配置する構造を有する層間絶縁膜が製造された。

【0229】

[比誘電率測定]

得られた被膜である層間絶縁膜の電荷容量を、LFインピーダンスアナライザー（横河電機社製：HP4192A）に、誘電体テスト・フィクスチャー（横河電機製：HP16451B）を接続した装置を用いて、温度23℃±2℃、湿度40%±10%、使用周波数1MHzの条件で測定した。そして、電荷容量の測定値を上記式（E）に代入し、層間絶縁膜の比誘電率を算出した。なお、層間絶縁膜の膜厚は、上記シリカ系被膜の膜厚測定で得られた値を用いた。

【0230】

[弾性率測定]

ナノインデントァーSA2（DCM、MTS社製）を用いて（温度：23℃±2℃、周波数：75Hz、弾性率の測定範囲：層間絶縁膜厚の1/10以下で、押し込み深さで変動しない範囲）層間絶縁膜の弾性率を測定した。

【0231】

[被膜の平坦化率測定]

（1）まず、評価ウエハを作製した。まず、シリコンウエハ上にSiO₂膜を700nm厚さで成膜した。ついでその上にレジストを形成して、そのレジストをライン／スペース幅が800/800nmであるマスクを介してパターンニングした。その後、SiO₂膜を700nm深さにエッチングした。ついでレジストを剥離した後、SiO₂膜をその上から更に100nm（ラインの両側には50nm）成膜した。これにより、高さ700nm、ライン／スペース幅が900/700nmのパターンウエハ（評価ウエハ）ができた。平坦化率評価には上記ラインが6本ある中心のスペースを用いた。

（2）次いで、シリカ系被膜形成用組成物を上記シリコンウエハの中心に滴下した。更に、シリコンウエハ上の塗布膜を硬化した後の膜厚が500±10nmになる回転数で30秒間回転塗布し、それから30秒以内に250℃まで昇温して3分間ベイクした。ついで

10

20

30

40

50

で、窒素雰囲気下 400℃で 30 分間硬化して、硬化被膜を得た。

(3) 900nm ラインが 6 本ある中心のスペース (スペース幅: 700nm) の断面を SEM で観察し、凹部中央部の被膜 52 の膜厚 (D2) と評価ウエハ 51 のライン上部高さ (D1) を実測し、下記式 (G) より平坦化率を算出した (図 6 参照)。

$$\text{平坦化率 (\%)} = D2 / D1 \times 100 \quad (G)$$

【0232】

実施例 1 及び比較例 1 で得た層間絶縁膜の特性を表 1 に示した。

【0233】

表 1 の実施例 1 及び比較例 1 の塗布直後の膜厚比較により、実施例 1 で用いたテトラメチルアンモニウム硝酸塩は縮合促進触媒能があることが確認される。実施例 1 の膜厚の収縮率は 18% であり、比較例 1 の膜厚の収縮率 32% に比較して十分に小さい。また、表面に凹凸を有する基板での平坦化率は硬化過程の膜収縮率を反映しており、実施例 1 では 86% であり、比較例 1 の 79% よりも良好であった。また、実施例 1 の比誘電率は、2.5 以下であり、かつヤング率も 7GPa 以上であり、低誘電率特性と高機械強度を両立している。一方、比較例 1 ではヤング率は大きいものの、比誘電率は 2.5 以上と大きく、低誘電率特性及び高機械強度はトレードオフとなっている。

【0234】

【表 1】

項目	実施例 1	比較例 1
特定の結合原子の総数 (M)	0.48	0.48
溶媒の種類	非プロトン性	非プロトン性
主溶媒の沸点 / (°C)	150	150
縮合促進触媒 / (%)	0.1	0
硬化膜厚の面内均一性 / (%)	0.4	1.0
塗布直後の膜厚 / (nm)	594.7	727.3
硬化後の膜厚 / (nm)	485.1	493.2
収縮率 / (%)	18	32
平坦化率 / (%)	86	79
比誘電率	2.4	2.7
ヤング率 / GPa	7.1	8.5

【0235】

(実施例 2)

テトラエトキシシラン 13.3g とメチルトリエトキシシラン 10.4g とをメチルイソブチルケトン 46.4g に溶解させた溶液中に、0.644% 硝酸水溶液 7.01g を攪拌下で 5 分かけて滴下した。滴下終了後 2 時間反応させ、続いて、2.38% のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 0.324g を添加し、さらに 2 時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びメチルイソブチルケトンの一部を留去して、ポリシロキサン溶液 25.7g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液 553.9g に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG725、商品名) 2.26g、メチルイソブチルケトン 72.1g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。なお、空隙形成用化合物として使用したポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG725、商品名) の 350℃における重量減少率は 99.9% であった。

【0236】

(実施例 3)

テトラエトキシシラン 13.3 g とメチルトリエトキシシラン 10.4 g とをエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 47.5 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 7.01 g を攪拌下で 1 分かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、続いて、2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 0.32 g を添加し、さらに 3 時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートの一部を留去して、ポリシロキサン溶液 50.3 g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG 725、商品名) 2.26 g、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 47.5 g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

10

【0237】

(実施例 4)

テトラエトキシシラン 13.3 g とメチルトリエトキシシラン 10.4 g とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 46.4 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 7.01 g を攪拌下で 1 分かけて滴下した。滴下終了後 2 時間反応させ、続いて、2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 0.327 g を添加し、さらに 1 時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの一部を留去して、ポリシロキサン溶液 46.8 g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG 725、商品名) 2.26 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50.9 g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

20

【0238】

(実施例 5)

テトラエトキシシラン 79.8 g とメチルトリエトキシシラン 62.2 g とをジエチレングリコールジメチルエーテル 280.3 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 42.1 g を攪拌下で 5 分かけて滴下した。滴下終了後 3 時間反応させ、減圧下、温浴中で生成エタノール及びジエチレングリコールジメチルエーテルの一部を留去して、ポリシロキサン溶液 251.0 g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 9.75 g を添加し、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG 725、商品名) 13.6 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル 116.2 g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

30

【0239】

(比較例 2)

テトラエトキシシラン 13.3 g とメチルトリエトキシシラン 10.4 g とをエタノール 46.4 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 7.01 g を攪拌下で 1 分かけて滴下した。滴下終了後 3 時間反応させ、続いて、2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 0.327 g を添加し、ポリシロキサン溶液 77.4 g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG 725、商品名) 2.26 g、エタノール 20.3 g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

40

【0240】

(比較例 3)

テトラエトキシシラン 13.3 g とメチルトリエトキシシラン 10.4 g とを 1-ブタノール 46.4 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 7.00 g を攪拌下で 3 分かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、続いて、2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 0.32 g を添加し、さらに 3 時間攪拌後、

50

減圧下、温浴中で生成エタノール及び1-ブタノールの一部を留去して、ポリシロキサン溶液50.3gを得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、PPG725、商品名）2.26g、1-ブタノール47.5gをそれぞれ添加し、室温で30分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0241】

（比較例4）

テトラエトキシシラン13.3gとメチルトリエトキシシラン10.4gとをエチレングリコールモノメチルエーテル46.4gに溶解させた溶液中に、0.644%硝酸水溶液7.01gを攪拌下で1分かけて滴下した。滴下終了後2時間反応させ、続いて、2.38%のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液（pH3.6）0.33gを添加し、さらに2時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びエチレングリコールモノメチルエーテルの一部を留去して、ポリシロキサン溶液41.2gを得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、PPG725、商品名）2.28g、エチレングリコールモノメチルエーテル56.6gをそれぞれ添加し、室温で30分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

10

【0242】

（比較例5）

テトラエトキシシラン13.3gとメチルトリエトキシシラン10.4gとをプロピレングリコールモノプロピルエーテル46.4gに溶解させた溶液中に、0.644%硝酸水溶液7.01gを攪拌下で1分かけて滴下した。滴下終了後2時間反応させ、続いて、2.38%のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液（pH3.6）0.32gを添加し、さらに1時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルの一部を留去して、ポリシロキサン溶液51.0gを得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、PPG725、商品名）2.27g、プロピレングリコールモノプロピルエーテル46.8gをそれぞれ添加し、室温で30分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

20

【0243】

（比較例6）

テトラエトキシシラン13.3gとメチルトリエトキシシラン10.4gとをアセトン46.4gに溶解させた溶液中に、0.644%硝酸水溶液7.01gを攪拌下で1分かけて滴下した。滴下終了後2時間反応させ、続いて、2.38%のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液（pH3.6）0.333gを添加し、ポリシロキサン溶液77.3gを得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、PPG725、商品名）2.26g、アセトン20.5gをそれぞれ添加し、室温で30分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

30

【0244】

（比較例7）

テトラエトキシシラン13.3gとメチルトリエトキシシラン10.4gとをプロピレングリコールジアセテート46.4gに溶解させた溶液中に、0.644%硝酸水溶液7.01gと2.38%のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液（pH3.6）0.326gを攪拌下で1分以内に滴下した。滴下終了後3.5時間反応させ、減圧下、温浴中で生成エタノール及びプロピレングリコールジアセテートの一部を留去して、ポリシロキサン溶液55.1gを得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール（アルドリッチ社製、PPG725、商品名）2.26g、プロピレングリコールジアセテート42.7gをそれぞれ添加し、室温で30分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

40

【0245】

（比較例8）

50

テトラエトキシシラン 13.3 g とメチルトリエトキシシラン 10.4 g とをガンマブチロラクトン 46.4 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 7.01 g と 2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 0.328 g を攪拌下で 1 分以内に滴下した。滴下終了後 3 時間反応させ、減圧下、温浴中で生成エタノール及びガンマブチロラクトンの一部を留去して、ポリシロキサン溶液 54.9 g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG 725、商品名) 2.26 g、ガンマブチロラクトン 42.9 g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0246】

(参考例 1)

テトラメトキシシラン 30.4 g とメチルトリメトキシシラン 108.8 g とをイソプロピルアルコール 400.0 g に溶解させた溶液中に、リン酸 5.88 g を溶解させた水溶液 50.0 g を攪拌下で 5 分かけて滴下した。滴下終了後 3 時間反応させ、シリカ系被膜形成用組成物を作製した。参考例 1 の組成は特許文献 3 の実施例 1 に示されているリフロー性を有するシロキサンポリマーを追試したものであり、リフロー性のため凹部を有するパターンウエハでの平坦性は良好であることを確認した。しかし、硬化時の膜収縮は大きいものであった。

【0247】

(実施例 6)

テトラエトキシシラン 17.3 g とメチルトリエトキシシラン 13.5 g とをシクロヘキサノン 60.5 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 9.13 g を攪拌下で 3 分かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、続いて、2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 0.221 g を添加し、さらに 2.5 時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びシクロヘキサノンの一部を留去して、ポリシロキサン溶液 62.3 g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG 725、商品名) 2.96 g、シクロヘキサノン 34.8 g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0248】

(実施例 7)

テトラエトキシシラン 17.3 g とメチルトリエトキシシラン 13.5 g とをシクロヘキサノン 60.3 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 9.12 g を攪拌下で 2 分かけて滴下した。滴下終了後 2 時間反応させ、続いて、2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 1.28 g を添加し、さらに 1.5 時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びシクロヘキサノンの一部を留去して、ポリシロキサン溶液 62.9 g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG 725、商品名) 3.00 g、シクロヘキサノン 34.1 g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0249】

(実施例 8)

テトラエトキシシラン 17.3 g とメチルトリエトキシシラン 13.5 g とをシクロヘキサノン 60.3 g に溶解させた溶液中に、0.644 % 硝酸水溶液 9.13 g を攪拌下で 2 分かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、続いて、2.38 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 (pH 3.6) 4.24 g を添加し、さらに 2.5 時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びシクロヘキサノンの一部を留去して、ポリシロキサン溶液 60.2 g を得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール (アルドリッチ社製、PPG 725、商品名) 2.93 g、シクロヘキサノン 36.9 g をそれぞれ添加し、室温で 30 分間攪拌溶解して、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0250】

(実施例9)

テトラエトキシシラン17.3gとメチルトリエトキシシラン13.5gとをシクロヘキサノン52.4gに溶解させた溶液中に、0.644%硝酸水溶液9.13gを攪拌下で3分かけて滴下した。滴下終了後2時間反応させ、続いて、2.38%のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液(pH3.6)8.45gを添加し、さらに2時間攪拌後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びシクロヘキサノンの一部を留去して、ポリシロキサン溶液58.2gを得た。次いで、ポリシロキサン溶液に、空隙形成用化合物であるポリプロピレングリコール(アルドリッチ社製、PPG725、商品名)2.94g、シクロヘキサノン38.9gをそれぞれ添加し、室温で30分間攪拌溶解して、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

10

【0251】

<放射線硬化性のシリカ系被膜形成用組成物の作製>

(実施例10)

テトラエトキシシラン320.4g、メチルトリエトキシシラン551.5g、光酸発生剤(PAI-101、みどり化学社製、商品名)6.00gと2.38%のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液(pH3.6)1.276gとをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1916.9gに溶解させた溶液中に、脱イオン水208.3gに60重量%硝酸1.62gを溶解させた水溶液を攪拌下で15分間かけて滴下した。滴下終了後3時間反応させた後、減圧下、温浴中で生成エタノール及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの一部を留去して、ポリシロキサン溶液1082.3gを得た。このポリシロキサン溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート417.7gを添加し、室温(25℃)で30分間攪拌溶解して、本発明の放射線硬化性シリカ系被膜形成用組成物を作製した。

20

【0252】

次いで、この放射線硬化性組成物を用いてパターンニング(パターンの形成)を行った。まず、上記放射線硬化性組成物を6インチシリコンウエハの中心に2mL滴下して、スピン塗布(コート)法(700回転/分で30秒間回転)によりそのウエハ上に塗膜を形成し、それを100℃のホットプレート上で30秒間乾燥させた。その後、乾燥させた塗膜に対して、最小線幅が2μmのライン状パターンを有するネガ用のマスクを介して、露光機(FPA-3000 iW、キャノン社製、商品名)でi線を100mJ/cm²照射した。露光後の被膜を備えたウエハを100℃のホットプレートで30秒間加熱し、次いで、冷却用のプレート(23℃)で30秒間冷却した。

30

【0253】

次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液を現像液として、コータ・デベロッパ(Mark 7、東京エレクトロン社製、商品名)を用いてそのウエハを30秒間パドル現像して、未露光部を溶解させた。その後、ウエハを水洗、スピン乾燥した。そして、炉体を用い、スピン乾燥後のウエハを窒素雰囲気下、350℃で30分間加熱し、ウエハ上に硬化物である被膜を得た。

【0254】

その硬化物のパターン形状について、光学顕微鏡による上部からの観察、及びSEMによる断面形状の観察を行ったところ、ラインが精度よく形成されていた。このことから、実施例1の放射線硬化性組成物を用いると、パターン精度は2μm以下であることが確認された。

40

【0255】

実施例2~10、参考例1、比較例2~8で得た層間絶縁膜の特性を表2~6に示した。

【0256】

【表 2】

項目	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 1	実施例 5
特定の結合原子の総数 (M)	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8
溶媒の種類	非プロトン性	非プロトン性	非プロトン性	非プロトン性	非プロトン性
主溶媒の沸点 ／ (°C)	1 1 6	1 4 3	1 4 5	1 5 0	1 6 0
縮合促進触媒 ／ (%)	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
硬化膜厚の面内 均一性／ (%)	0. 6	0. 5	0. 4	0. 4	0. 6
収縮率／ (%)	1 1	1 7	1 1	1 8	1 8
平坦化率／ (%)	—	—	8 8	8 6	—
比誘電率	2. 4	2. 4	2. 4	2. 4	2. 4
ヤング率 ／ G P a	7. 1	7. 0	6. 9	7. 1	6. 7

10

20

【 0 2 5 7 】

【表 3】

項目	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
特定の結合原子の総数 (M)	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8
溶媒の種類	プロトン性	プロトン性	プロトン性	プロトン性	非プロトン性	非プロトン性	非プロトン性
主溶媒の沸点 ／ (°C)	7 8	1 1 7	1 2 7	1 5 0	5 6	1 9 0	2 0 4
縮合促進触媒 ／ (%)	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
硬化膜厚の面内 均一性／ (%)	1 0. 3	1. 2	2. 4	1. 1	6. 2	1 0. 2	1 2. 2
収縮率／ (%)	1 5	3 6	2 8	3 5	1 3	9 0	8 0
平坦化率／ (%)	—	7 5	—	—	—	—	—
比誘電率	2. 6	2. 8	—	2. 4	2. 4	2. 4	—
ヤング率 ／ G P a	6. 0	5. 8	—	5. 0	7. 5	7. 3	—

30

40

【 0 2 5 8 】

【表 4】

項目	参考例 1
特定の結合原子の総数 (M)	1. 0
溶媒の種類	プロトン性
主溶媒の沸点 / (°C)	8 2
縮合促進触媒 / (%)	0
硬化膜厚の面内均一性 / (%)	4. 2
収縮率 / (%)	4 0
平坦化率 / (%)	8 5
比誘電率	3. 1
ヤング率 / G P a	4. 4

10

【 0 2 5 9 】

【表 5】

項目	実施例 6	実施例 1	実施例 7	実施例 8	実施例 9
特定の結合原子の総数 (M)	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8
溶媒の種類	非プロトン性	非プロトン性	非プロトン性	非プロトン性	非プロトン性
主溶媒の沸点 / (°C)	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0
縮合促進触媒 / (%)	0. 0 5	0. 1	0. 3	1. 0	2. 0
硬化膜厚の面内均一性 / (%)	0. 9	0. 6	1. 7	0. 6	0. 9
収縮率 / (%)	1 9	1 8	1 8	1 8	1 9
平坦化率 / (%)	—	8 6	—	—	8 8
比誘電率	2. 5	2. 4	2. 4	2. 4	2. 4
ヤング率 / G P a	6. 5	7. 1	6. 3	6. 2	6. 2

20

30

40

【 0 2 6 0 】

【表 6】

項目	実施例 10
特定の結合原子の総数 (M)	0. 6 7
溶媒の種類	非プロトン性
主溶媒の沸点 / (°C)	1 4 5
縮合促進触媒 / (%)	0. 0 1
硬化膜厚の面内均一性 / (%)	2. 9
収縮率 / (%)	2 2
平坦化率 / (%)	—
比誘電率	3. 6
ヤング率 / G P a	8. 8

10

【0 2 6 1】

実施例 2～6 に係る被膜の膜厚の収縮率は 1 1～1 8 % であり、比較例 1 に係る被膜の膜厚の収縮率 3 2 % に比較して十分に小さくなった。また、表面に凹凸を有する基板表面での平坦化率は硬化過程を経た膜厚の収縮率を反映していた。この平坦化率は、実施例 4

20

【0 2 6 2】

比較例 2 に係る被膜の膜厚の収縮率は 1 5 % と小さいものであるが、被膜の面内均一性が 1 0 % を超えており、平坦性の求められる用途には適さない。この小さな膜厚の収縮率及び大きな硬化膜の面内均一性は主溶媒の沸点が 8 0 °C 以下であることに起因すると考えられる。また、比誘電率は 2. 5 以上であり、かつヤング率も 6 G P a 以下であり、低誘電率特性及び高機械強度を満足していない。

30

【0 2 6 3】

比較例 3～5 の被膜の面内均一性は 3 % 以下であるが、膜厚の収縮率は 2 8 % 以上であり、かつ低誘電率特性及び高機械強度を満足していない。また、表面に凹凸を有する基板表面での平坦化率は硬化過程を経た膜厚の収縮率を反映しており、比較例 3 では 7 5 % であった。

【0 2 6 4】

比較例 6 に係る被膜の膜厚の収縮率は 1 3 % と小さいものであるが、膜厚の面内均一性が 6 % を超えており、平坦性の求められる用途には適さない。この小さな膜厚の収縮率及び大きな膜厚の面内均一性は主溶媒の沸点が 8 0 °C 以下であることに起因すると考えられる。比誘電率は 2. 5 以下であり、かつヤング率も 7 G P a 以上であり、低誘電率特性と高機械強度を両立しているといえる。これは主溶媒が非プロトン性溶媒であることに起因していると考えられる。

40

【0 2 6 5】

比較例 7～8 に係る被膜の膜厚の収縮率は 8 0 % 以上であり、膜厚の面内均一性が 1 0 % を超えており、平坦性の求められる用途には適さない。この大きな膜厚の収縮率及び大きな膜厚の面内均一性は主溶媒の沸点が 1 8 0 °C 以上であることに起因すると考えられる。比誘電率は 2. 5 以下であり、かつヤング率も 7 G P a 以上であり、低誘電率特性と高機械強度を両立しているといえる。これは主溶媒が非プロトン性溶媒であることに起因していると考えられる。

【0 2 6 6】

50

参考例 1 に係る被膜の膜厚の収縮率は 40 % と大きいものであるが、リフロー性を有するため、その平坦化率は 85 % と良好である。しかし、比誘電率は 3.3、ヤング率は 4.4 GPa であり、低誘電率特性及び高機械強度を満足していない。

【0267】

実施例 6～9 に係る被膜の膜厚の収縮率は 18～19 % であり、比較例 1 に係る被膜の膜厚の収縮率 32 % に比較して十分に小さい。また、表面に凹凸を有する基板表面での平坦化率は硬化過程を経た膜厚の収縮率を反映しており、実施例 9 では 88 % であり、比較例 1 の 79 % よりも良好であった。

【0268】

実施例 10 に係る被膜の膜厚の収縮率は 22 % であり、比較例 1 における収縮率 32 % に比較して十分に小さい。また、膜厚の面内均一性は 3 % 以下と良好であった。

【0269】

〔実施例 11 (TMA 0.05 重量部)〕

テトラエトキシシラン 77.3 g 及びメチルトリエトキシシラン 60.3 g をシクロヘキサノン 270.8 g に溶解させた溶液中に、60 % 硝酸 0.44 g を溶解させた水 40.5 g を攪拌下で 10 分間かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、次いで 2.4 重量 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 0.95 g を添加して、0.5 時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。その後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、温浴中で生成エタノール、低沸点物を留去し、ポリプロピレングリコール 11.8 g を添加し 400 g のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0270】

〔実施例 12 (TMA 0.1 重量部)〕

テトラエトキシシラン 77.3 g 及びメチルトリエトキシシラン 60.3 g をシクロヘキサノン 269.8 g に溶解させた溶液中に、60 % 硝酸 0.44 g を溶解させた水 40.5 g を攪拌下で 10 分間かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、次いで 2.4 重量 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 1.9 g を添加して、0.5 時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。その後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、温浴中で生成エタノール、低沸点物を留去し、ポリプロピレングリコール 11.8 g を添加し 400 g のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0271】

〔実施例 13 (TMA 0.3 重量部)〕

テトラエトキシシラン 77.3 g 及びメチルトリエトキシシラン 60.3 g をシクロヘキサノン 266.0 g に溶解させた溶液中に、60 % 硝酸 0.44 g を溶解させた水 40.5 g を攪拌下で 10 分間かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、次いで 2.4 重量 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 5.7 g を添加して、0.5 時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。その後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、温浴中で生成エタノール、低沸点物を留去し、ポリプロピレングリコール 11.8 g を添加し 400 g のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0272】

〔比較例 9 (TMA 1.0 重量部)〕

テトラエトキシシラン 77.3 g 及びメチルトリエトキシシラン 60.3 g をシクロヘキサノン 252.7 g に溶解させた溶液中に、60 % 硝酸 0.44 g を溶解させた水 40.5 g を攪拌下で 10 分間かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、次いで 2.4 重量 % のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 19 g を添加して、0.5 時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。その後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、温浴中で生成エタノール、低沸点物を留去し、ポリプロピレングリコール 11.8 g を添加し 400 g のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0273】

〔比較例 10 (TMA 2.0 重量部)〕

テトラエトキシシラン 77.3 g 及びメチルトリエトキシシラン 60.3 g をシクロヘ

10

20

30

40

50

キサノン 233.8 g に溶解させた溶液中に、60%硝酸 0.44 g を溶解させた水 40.5 g を攪拌下で 10 分間かけて滴下した。滴下終了後 1.5 時間反応させ、次いで 2.4 重量%のテトラメチルアンモニウム硝酸塩水溶液 37.8 g を添加して、0.5 時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。その後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下、温浴中で生成エタノール、低沸点物を留去し、ポリプロピレングリコール 11.8 g を添加し 400 g のシリカ系被膜形成用組成物を作製した。

【0274】

〔平坦性評価用被膜作製〕

実施例 11～13、並びに、比較例 9 及び 10 で作製したシリカ系被膜形成用組成物を幅 750 nm、深さ 700 nm の凹部を有するパターンウェハ上に、最終加熱過程（最終硬化）後の膜厚が凹部の深さに対して 45% になるように、回転数 2000～3000 rpm で 30 秒間回転塗布した（すなわち、平らな Si ウェハ上にシリカ系被膜形成用組成物を塗布して最終加熱した後にシリカ系被膜の膜厚が 700 nm の 45% になるような塗布条件で塗布した）。回転塗布後、250℃で 3 分間加熱した。その後、O₂ 濃度が 100 ppm 前後にコントロールされている石英チューブ炉内で 425℃で 30 分間かけて被膜を最終硬化した。

【0275】

〔電気特性（比誘電率）・膜強度（弾性率）測定用被膜作製〕

実施例 11～13、並びに、比較例 9 及び 10 で作製したシリカ系被膜形成用組成物を Si ウェハ上に滴下後、シリカ系被膜の膜厚が 0.5～0.6 μm になるように、回転数 1000～3000 rpm で 30 秒間回転塗布した。回転塗布後、250℃で 3 分間加熱した。その後、O₂ 濃度が 100 ppm 前後にコントロールされている石英チューブ炉内で 425℃で 30 分間かけて被膜を最終硬化した。ここでシリカ系被膜の膜厚が薄いと下地の影響を受けてしまうため好ましくない。

【0276】

上記成膜方法により成膜されたシリカ系被膜に対して、上述の方法でシリカ系被膜の平坦性、電気特性及び膜強度評価を行った。

【0277】

〔評価結果〕

評価結果を表 7 に示す。

【0278】

【表 7】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 9	比較例 10
テトラメチルアンモニウム 硝酸塩配合割合（重量部）	0.05	0.1	0.3	1.0	2.0
平坦化率（%）	85	83	80	73	73
比誘電率（－）	2.4	2.4	2.4	2.4	2.3
弾性率（GPa）	5.7	5.9	6.0	6.2	8.0

【0279】

本発明の（a）シロキサン樹脂、（b）（a）成分を溶解可能な溶媒、及び、（c）オニウム塩を含有してなるシリカ系被膜形成用組成物で、（c）成分の配合割合が（a）成分の総量に対して 0.001～0.5 重量%であるシリカ系被膜形成用組成物を用いた実施例 1～3 は、平坦性に優れる。また、十分な低誘電性、機械強度を有する。

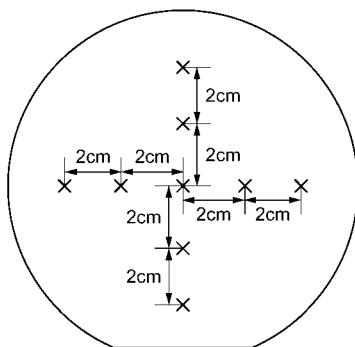
【産業上の利用可能性】

【0280】

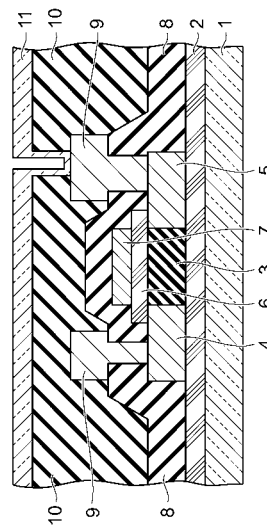
本発明の被膜、シリカ系被膜及びその形成方法、シリカ系被膜形成用組成物、並びに上

記シリカ系被膜を備える電子部品は、特に優れた表面平坦性を実現できる。

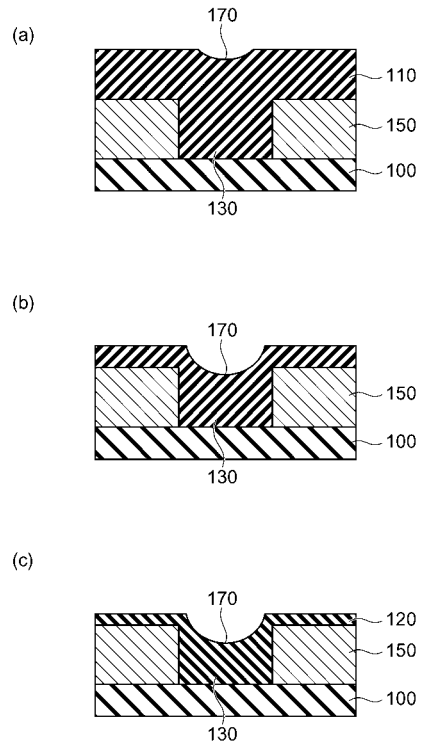
【図 1】



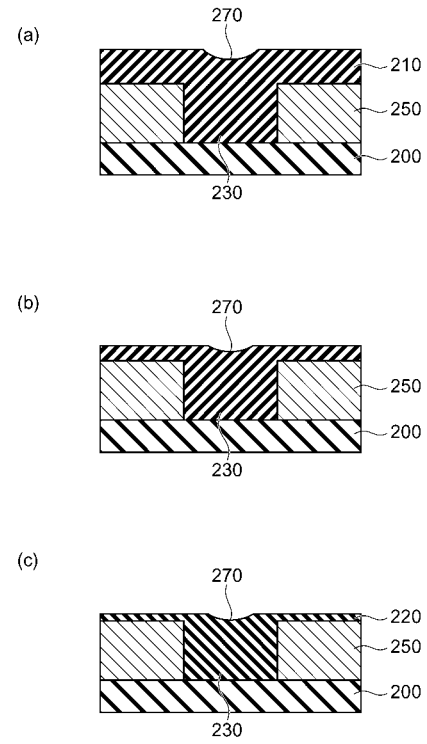
【図 2】



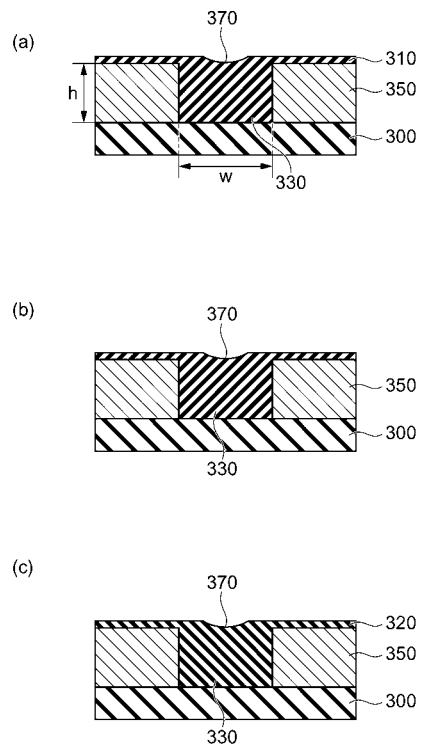
【図 3】



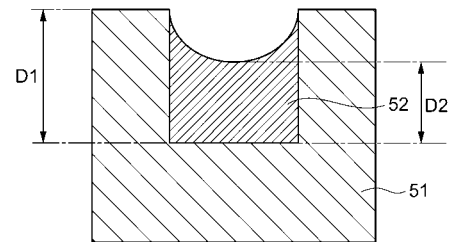
【図 4】



【図 5】



【図 6】



$$\text{平坦率}(\%) = (D2/D1) \times 100$$

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D201/00 (2006.01), C01B33/12 (2006.01), C09D1/00 (2006.01), C09D183/02 (2006.01), C09D183/04 (2006.01), H01L21/316 (2006.01) 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) C01B33/00-C01B33/46, C09D1/00-C09D201/10, H01L21/316 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-88304 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 2004-277501 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 2003-64306 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text (Family: none)	1-3
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 March, 2006 (20.03.06)		Date of mailing of the international search report 04 April, 2006 (04.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023499

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-98218 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text (Family: none)	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023499

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1 - 3

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023499

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

(A) Claims 1-28

(B) Reasons

At least the following technical matters (1)-(4) are not considered to fall under the category of "special technical features" in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT because the matters are already known in the art as apparent from the fact that they are described in, e.g., the documents (D1)-(D4) shown below.

Therefore, there is no technical relationship, among the 20 invention groups included in the claims of this international application, which involves one or more, identical or corresponding "special technical features." They are hence not so linked as to form a single general inventive concept.

<Known technical matters>

(1)

A film which is obtained by applying a composition containing an organic solvent having a boiling point of 80°C or higher and curing the resultant coating film and which has undergone a shrinkage in thickness of 27% or less based on the coating film immediately after application.

(2)

A silica film-forming composition which forms a film and comprises: ingredient (a), i.e., a siloxane resin; ingredient (b), i.e., an organic solvent comprising at least one aprotic solvent; and ingredient (c), i.e., a condensation acceleration catalyst.

(3)

A silica film-forming composition which comprises a siloxane resin (a), a solvent (b) in which the ingredient (a) is soluble, and an onium salt (c), wherein the amount of the ingredient (c) is 0.001-0.5 parts by weight per 100 parts by weight of the whole ingredient (a).

(4)

A method of silica film formation which comprises applying a silica film-forming composition on a substrate to form a coating film, removing the organic solvent from the coating film, and then burning the coating film.

<Documents>

D1: JP 2002-88304 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.) March 27, 2002
D2: JP 2004-277501 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.) October 7, 2004
D3: JP 2003-64306 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.) March 5, 2003
D4: JP 2001-98218 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.) April 10, 2001

(continued on next page)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023499

<Twenty invention groups involved in the claims of this international application>

- Invention group 1 (main invention)
 - A given film whose technical feature resides in that it has been obtained by applying a composition containing a resin produced through a given condensation reaction and curing the resultant coating film (claims 1-3)
- Invention group 2 (2nd invention)
 - A given film whose technical feature resides in that it has been obtained by applying a silica film-forming composition and curing the resultant coating film (claim 3)
- Invention group 3 (3rd invention)
 - A film obtained by curing a coating film formed on a substrate of a given shape, the film having a degree of given thickness shrinkage within a given range (claim 4)
- Invention group 4 (4th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 5 whose technical feature resides in the ingredient (c) (claims 5-7 and 11-16)
- Invention group 5 (5th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 5 whose technical feature resides in the ingredient (b) (claims 5 and 8-9)
- Invention group 6 (6th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 5 whose technical feature resides in the ingredient (a) (claims 5 and 17-19)
- Invention group 7 (7th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 5 whose technical feature resides in that it contains a given void-forming compound (claims 5 and 20)
- Invention group 8 (8th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 5 whose technical feature resides in that it is to be applied on a given substrate (claims 5 and 21)
- Invention group 9 (9th invention)
 - A method of forming a silica film on a substrate by a given means from the silica film-forming composition of claim 5 (claims 5 and 23-24)
- Invention group 10 (10th invention)
 - A silica film formed on a substrate by a given means from the silica film-forming composition of claim 5 (claims 5 and 26-27)
- Invention group 11 (11th invention)
 - An electronic part having a silica film formed on a substrate by a given means from the silica film-forming composition of claim 5 (claims 5 and 28)
- Invention group 12 (12th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 10 whose technical feature resides in the ingredient (c) (claims 10-16)
- Invention group 13 (13th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 10 whose technical feature resides in the ingredient (a) (claims 10 and 17-19)
- Invention group 14 (14th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 10 whose technical feature resides in that it contains a given void-forming compound (claims 5 and 20)

(continued on next page)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023499

- Invention group 15 (15th invention)
 - The silica film-forming composition of claim 10 whose technical feature resides in that it is to be applied on a given substrate (claims 10 and 21)
- Invention group 16 (16th invention)
 - A method of forming a silica film on a substrate by a given means from the silica film-forming composition of claim 10 (claims 10 and 23-24)
- Invention group 17 (17th invention)
 - A silica film formed on a substrate by a given means from the silica film-forming composition of claim 10 (claims 10 and 26-27)
- Invention group 18 (18th invention)
 - An electronic part having a silica film formed on a substrate by a given means from the silica film-forming composition of claim 10 (claims 10 and 28)
- Invention group 19 (19th invention)
 - A silica film-forming composition which is for forming a silica film through application on the surface of a substrate of a given shape, the composition having a degree of given thickness shrinkage within a given range and containing a given organic solvent (claim 22)
- Invention group 20 (20th invention)
 - A method of silica film formation which comprises given steps (claim 25)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 2 3 4 9 9													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D201/00(2006.01), C01B33/12(2006.01), C09D1/00(2006.01), C09D183/02(2006.01), C09D183/04(2006.01), H01L21/316(2006.01)															
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.Cl. C01B33/00~C01B33/46, C09D1/00~C09D201/10, H01L21/316															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2006年														
日本国実用新案登録公報	1996-2006年														
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)															
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリ*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>J P 2 0 0 2 - 8 8 3 0 4 A (宇部日東化成株式会社) 2002.03.27 全文 (ファミリーなし)</td> <td>1~3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>J P 2 0 0 4 - 2 7 7 5 0 1 A (日立化成工業株式会社) 2004.10.07 全文 (ファミリーなし)</td> <td>1~3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>J P 2 0 0 3 - 6 4 3 0 6 A (日立化成工業株式会社) 2003.03.05 全文 (ファミリーなし)</td> <td>1~3</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリ*	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 2 0 0 2 - 8 8 3 0 4 A (宇部日東化成株式会社) 2002.03.27 全文 (ファミリーなし)	1~3	X	J P 2 0 0 4 - 2 7 7 5 0 1 A (日立化成工業株式会社) 2004.10.07 全文 (ファミリーなし)	1~3	X	J P 2 0 0 3 - 6 4 3 0 6 A (日立化成工業株式会社) 2003.03.05 全文 (ファミリーなし)	1~3
引用文献の カテゴリ*	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 2 0 0 2 - 8 8 3 0 4 A (宇部日東化成株式会社) 2002.03.27 全文 (ファミリーなし)	1~3													
X	J P 2 0 0 4 - 2 7 7 5 0 1 A (日立化成工業株式会社) 2004.10.07 全文 (ファミリーなし)	1~3													
X	J P 2 0 0 3 - 6 4 3 0 6 A (日立化成工業株式会社) 2003.03.05 全文 (ファミリーなし)	1~3													
☒ 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 「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 20.03.2006		国際調査報告の発送日 04.04.2006													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 安 藤 達 也	4 V 9 2 8 5												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/023499
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
X	JP 2001-98218 A (日立化成工業株式会社) 2001.04.10 全文 (ファミリーなし)	1～3

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 2 3 4 9 9

(A) 請求の範囲 1-28

(B) 理由

少なくとも下記技術事項(1)～(4)は、例えば下記に示す文献D1～D4に記載されるように当技術分野において既に知られているものであるから、PCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」に該当するものとは認められない。

したがって、この国際出願の請求の範囲に含まれる20の発明群は、互いに一又は二以上の同一又は対応する「特別な技術的特徴」を含む技術的關係にないことから、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

<既に知られている技術事項>

(1)

沸点が80℃以上である有機溶媒を含む組成物の塗布により形成された塗布膜を硬化して得られる被膜であって、塗布直後の前記塗布膜からの膜厚の収縮率が27%以下である被膜。

(2)

被膜を形成するシリカ系被膜形成用組成物であって、(a)成分：シロキサン樹脂と、(b)成分：少なくとも1種の非プロトン性溶媒を含む有機溶媒と、(c)成分：縮合促進触媒と、を含有してなるシリカ系被膜形成用組成物。

(3)

(a)シロキサン樹脂、(b)前記(a)成分を溶解可能な溶媒、及び、(c)オニウム塩を含有してなるシリカ系被膜形成用組成物であって、前記(c)成分の配合割合が前記(a)成分の総量100重量部に対して0.001～0.5重量部であるシリカ系被膜形成用組成物。

(4)

シリカ系被膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜に含まれる有機溶媒を除去した後、該塗布膜を焼成するシリカ系被膜の形成方法。

<文献>

D1:JP 2002-88304 A(宇部日東化成株式会社)2002.03.27

D2:JP 2004-277501 A(日立化成工業株式会社)2004.10.07

D3:JP 2003-64306 A(日立化成工業株式会社)2003.03.05

D4:JP 2001-98218 A(日立化成工業株式会社)2001.04.10

(続葉ページ有り)

＜この国際出願の請求の範囲に存在する 20 の発明群＞

●発明群 1（主発明）

・所定の被膜において、所定の縮合反応により生成した樹脂を含有する組成物の塗布により形成された塗布膜を硬化したものである点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 1－3）

●発明群 2（第 2 発明）

・所定の被膜において、シリカ系被膜形成用組成物の塗布により形成された塗布膜を硬化したものである点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 3）

●発明群 3（第 3 発明）

・所定の形状の基板上に形成された塗布膜を硬化して得られる被膜において、所定の膜厚の収縮率が所定範囲にある被膜（請求の範囲 4）

●発明群 4（第 4 発明）

・請求の範囲 5 のシリカ系被膜形成用組成物において、（c）成分に関する点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 5－7， 11－16）

●発明群 5（第 5 発明）

・請求の範囲 5 のシリカ系被膜形成用組成物において、（b）成分に関する点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 5， 8－9）

●発明群 6（第 6 発明）

・請求の範囲 5 のシリカ系被膜形成用組成物において、（a）成分に関する点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 5， 17－19）

●発明群 7（第 7 発明）

・請求の範囲 5 のシリカ系被膜形成用組成物において、所定の空隙形成用化合物を含有する点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 5， 20）

●発明群 8（第 8 発明）

・請求の範囲 5 のシリカ系被膜形成用組成物において、所定の基板に塗布されるものである点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 5， 21）

●発明群 9（第 9 発明）

・請求の範囲 5 のシリカ系被膜形成用組成物を用い、所定の手段により基板上にシリカ系被膜を形成する方法（請求の範囲 5， 23－24）

●発明群 10（第 10 発明）

・請求の範囲 5 のシリカ系被膜形成用組成物を用い、所定の手段により基板上に形成されてなるシリカ系被膜（請求の範囲 5， 26－27）

●発明群 11（第 11 発明）

・請求の範囲 5 のシリカ系被膜形成用組成物を用い、所定の手段により基板上に形成されてなるシリカ系被膜を備えてなる電子部品（請求の範囲 5， 28）

●発明群 12（第 12 発明）

・請求の範囲 10 のシリカ系被膜形成用組成物において、（c）成分に関する点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 10－16）

●発明群 13（第 13 発明）

・請求の範囲 10 のシリカ系被膜形成用組成物において、（a）成分に関する点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 10， 17－19）

●発明群 14（第 14 発明）

・請求の範囲 10 のシリカ系被膜形成用組成物において、所定の空隙形成用化合物を含有する点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 5， 20）

●発明群 15（第 15 発明）

・請求の範囲 10 のシリカ系被膜形成用組成物において、所定の基板に塗布されるものである点に技術的特徴を有するもの（請求の範囲 10， 21）

（続葉ページ有り）

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/023499

●発明群 16 (第 16 発明)

・請求の範囲 10 のシリカ系被膜形成用組成物を用い、所定的手段により基板上にシリカ系被膜を形成する方法 (請求の範囲 10, 23-24)

●発明群 17 (第 17 発明)

・請求の範囲 10 のシリカ系被膜形成用組成物を用い、所定的手段により基板上に形成されてなるシリカ系被膜 (請求の範囲 10, 26-27)

●発明群 18 (第 18 発明)

・請求の範囲 10 のシリカ系被膜形成用組成物を用い、所定的手段により基板上に形成されてなるシリカ系被膜を備えてなる電子部品 (請求の範囲 10, 28)

●発明群 19 (第 19 発明)

・所定の形状の基板の表面上に塗布してシリカ系被膜を形成するための組成物であって、所定の膜厚収縮率が所定範囲にあり、所定の有機溶媒を含むシリカ系被膜形成組成物 (請求の範囲 22)

●発明群 20 (第 20 発明)

・所定の工程を有するシリカ系被膜の形成方法 (請求の範囲 25)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4G072 AA25 BB09 GG01 GG03 HH33 KK15 LL13 LL15 NN21 UU30
 4J038 DL021 DL031 HA326 HA336 HA366 HA376 HA416 HA476 JA17 JA20
 JA28 JA32 JA35 JA43 JA44 JA59 JB01 JB02 JC30 KA04
 KA06 NA12 PA14 PA19 PB09 PC03
 5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH02

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。