

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5152464号
(P5152464)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.		F I	
CO9D 183/02	(2006.01)	CO9D 183/02	
CO9D 183/04	(2006.01)	CO9D 183/04	
CO9D 183/14	(2006.01)	CO9D 183/14	
CO9D 5/25	(2006.01)	CO9D 5/25	
HO1B 3/46	(2006.01)	HO1B 3/46	
			E
			請求項の数 8 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-33688 (P2007-33688)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成19年2月14日(2007.2.14)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2008-195861 (P2008-195861A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成20年8月28日(2008.8.28)	(74) 代理人	100090398
審査請求日	平成21年9月2日(2009.9.2)		弁理士 大淵 美千栄
		(74) 代理人	100090387
			弁理士 布施 行夫
		(72) 発明者	中川 恭志
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	野辺 洋平
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜形成用組成物、ならびにシリカ系膜およびその形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

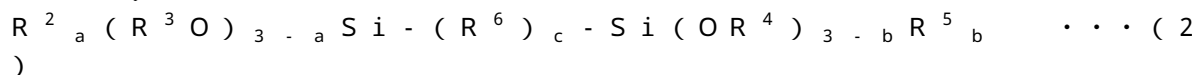
下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物50~100モル%と、他のシラン化合物0~50モル%とを加水分解縮合して得られた第1の加水分解縮合物と、

下記一般式(1)で表される少なくとも1種のシラン化合物30~100モル%と、他のシラン化合物0~70モル%とを加水分解縮合して得られた第2の加水分解縮合物と、有機溶媒と、
を含み、

前記第2の加水分解縮合物の分子量は、前記第1の加水分解縮合物の分子量より大きい、絶縁膜形成用組成物。



(式中、R¹はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリル基またはグリシジル基を示す。)



(式中、R²~R⁵は独立して、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリル基またはグリシジル基を表し、aおよびbは独立して、0~1の数を示し、R⁶は酸素原子、フェニレン基または-(CH₂)_m-で表される基(ここで、mは1~6の整数である)を表し、cは0または1を示す。)

【請求項 2】

請求項 1 において、

第 1 の加水分解縮合物の重量平均分子量が 700 以上 10,000 未満であることを特徴とする絶縁膜形成用組成物。

【請求項 3】

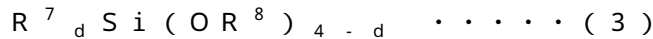
請求項 1 または 2 において

第 2 の加水分解縮合物の重量平均分子量が 10,000 以上 500,000 以下であることを特徴とする絶縁膜形成用組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかにおいて、

前記他のシラン化合物は、下記一般式 (3) で表される化合物を含む、絶縁膜形成用組成物。



(式中、 $R^7 \sim R^8$ は独立して、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリル基またはグリシジル基を表し、 d は 1 ~ 2 の数を示す。)

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかにおいて、

前記第 1 の加水分解縮合物および前記第 2 の加水分解縮合物の総量に対する該第 1 の加水分解縮合物の割合が 50 ~ 95 質量%である、絶縁膜形成用組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかにおいて、

膜中空孔形成剤として有機高分子をさらに含む、絶縁膜形成用組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の絶縁膜形成用組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する工程と、前記塗膜に硬化処理を施す工程と、を含む、シリカ系膜の形成方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のシリカ系膜の形成方法により得られる、シリカ系膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁膜形成用組成物、ならびにシリカ系膜およびその形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。

【0003】

通常、半導体装置に用いられる低比誘電率絶縁膜用の有機シリカゾル組成物は、CMP (Chemical Mechanical Polishing) やパッケージング等の力学的ストレスの生ずる工程での収率を考慮して、熱硬化後に得られた有機シリカ膜が高い弾性率を示すように、有機シリカゾルの組成が制御されている(例えば米国特許第6495264号明細書)。具体的には、有機シリカゾル内の4官能性シラン化合物あるいはそれ以上の数の加水分解性置換基を有するシラン化合物を通常40モル%以上に増やすことで、シリカ膜中の絶対的な架橋密度の向上を図っている。これらのシラン化合物の成分比を上げることで架橋密度が上昇し、弾性率および硬度が高い膜が得られる。しかしながら、これらのシラン化合物が有する架橋部位(シラノール)を完全に反応させることは難しいため、シラン化合物からなる膜を基板上に成膜し、この膜について焼成などの架橋処理を施した場合、相当量の未反応シラノール基が残留し、絶縁膜の吸湿性が高くなることが知られている。

【0004】

10

20

30

40

50

膜の吸湿性が高いと、リーク電流が増大したり、エッチング処理・薬液処理などの半導体製造プロセスに使用される化学種に対する耐性が悪化したりなど、多くの面で欠陥を引き起こしやすいとされており、膜の吸湿性の低減は重要な課題の一つである。

【特許文献1】米国特許第6495264号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高集積化および多層化が望まれている半導体素子などにおいて好適に用いることができ、吸湿性が低く、低比誘電率であり、機械的強度に優れた絶縁膜の形成に用いることができる絶縁膜形成用組成物を提供することにある。

10

【0006】

本発明の他の目的は、低比誘電率であり、機械的強度に優れたシリカ系膜およびその形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様に係る絶縁膜形成用組成物は、

下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物50~100モル%と、他のシラン化合物0~50モル%とを加水分解縮合して得られた第1の加水分解縮合物と、

下記一般式(1)で表される少なくとも1種のシラン化合物30~100モル%と、他のシラン化合物0~70モル%とを加水分解縮合して得られた第2の加水分解縮合物と、有機溶媒と、

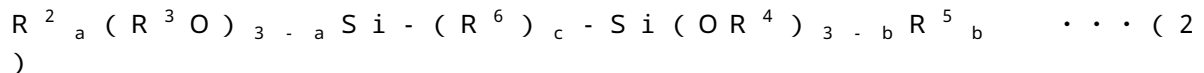
20

を含み、

前記第2の加水分解縮合物の分子量は、前記第1の加水分解縮合物の分子量より大きい



(式中、 R^1 は1価の有機基を示す。)

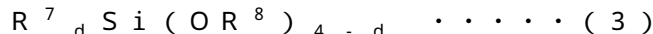


(式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は独立して、1価の有機基を表し、 a および b は独立して、0~1の数を示し、 R^6 は酸素原子、フェニレン基または $-(\text{CH}_2)_m-$ で表される基(ここで、 m は1~6の整数である)を表し、 c は0または1を示す。)

30

【0008】

上記絶縁膜形成用組成物において、前記他のシラン化合物は、下記一般式(3)で表される化合物を含むことができる。



(式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^8$ は独立して、1価の有機基を表し、 d は1~2の数を示す。)

【0009】

上記絶縁膜形成用組成物において、前記第1の加水分解縮合物および前記第2の加水分解縮合物の総量に対する該第1の加水分解縮合物の割合が50~95質量%であることができる。

40

【0010】

上記絶縁膜形成用組成物において、膜中空孔形成剤として有機高分子をさらに含むことができる。

【0011】

本発明の一態様に係るシリカ系膜の形成方法は、上記絶縁膜形成用組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する工程と、前記塗膜に硬化処理を施す工程と、を含む。

【0012】

本発明の一態様に係るシリカ系膜は、上記シリカ系膜の形成方法により得られる。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 3 】

上記絶縁膜形成用組成物によれば、第1および第2の加水分解縮合物と、有機溶媒とを含み、第2の加水分解縮合物の分子量が第1の加水分解縮合物の分子量より大きいことにより、機械的強度に優れ、吸湿性が低く、比誘電率が小さい絶縁膜を形成することができる。

【 0 0 1 4 】

上記シリカ系膜は比誘電率が小さく、機械的強度に優れ、かつ、吸湿性が小さい。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の一実施形態に係る絶縁膜形成用組成物、ならびにシリカ系膜およびその形成方法について具体的に説明する。

10

【 0 0 1 6 】

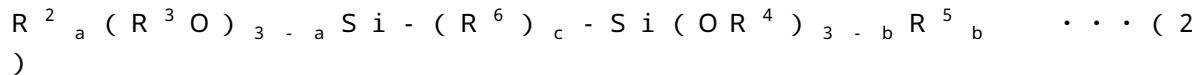
1. 絶縁膜形成用組成物およびその製造

本発明の一実施形態に係る絶縁膜形成用組成物は、下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」ともいう。)および下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」ともいう。)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物(以下、「(A)成分」ともいう。)50~100モル%と、他のシラン化合物(以下、「(B)成分」ともいう。)0~50モル%とを加水分解縮合して得られた第1の加水分解縮合物と、下記一般式(1)で表される少なくとも1種のシラン化合物(以下、「(C)成分」ともいう。)30~100モル%と、他のシラン化合物(以下、「(D)成分」ともいう。)0~70モル%とを加水分解縮合して得られた第2の加水分解縮合物と、有機溶媒と、を含み、第2の加水分解縮合物の分子量は第1の加水分解縮合物の分子量より大きい。

20



(式中、 R^1 は1価の有機基を示す。)



(式中、 $R^2 \sim R^5$ は独立して、1価の有機基を表し、 a および b は独立して、0~1の数を示し、 R^6 は酸素原子、フェニレン基または $-(\text{CH}_2)_m-$ で表される基(ここで、 m は1~6の整数である)を表し、 c は0または1を示す。)

30

【 0 0 1 7 】

第2の加水分解縮合物の分子量は第1の加水分解縮合物の分子量の2~200倍であることが好ましい。また、第1の加水分解縮合物および第2の加水分解縮合物の総量(100質量%)に対する第1の加水分解縮合物の割合が50~95質量%であることが好ましく、70~95質量%であることがより好ましい。上記割合が50質量%未満の場合は形成された絶縁膜の機械的強度が劣ることがあり、一方、95質量%を超える場合、形成された絶縁膜の吸湿性が高くなることがある。

【 0 0 1 8 】

以下、本実施形態に係る絶縁膜形成用組成物を製造するために使用する各成分について説明する。

【 0 0 1 9 】

1. 1. 第1の加水分解縮合物

本実施形態に係る絶縁膜形成用組成物において、第1の加水分解縮合物を製造するために使用する(A)成分および(B)成分は、(A)成分および(B)成分の合計を100モル%としたとき、(A)成分が50~100モル%であり、60~100モル%であることが好ましく、70~100モル%であることがより好ましい。(A)成分が50モル%より少ないと、形成される絶縁膜の機械的強度が劣ることがある。

40

【 0 0 2 0 】

また、(A)成分として使用される化合物1および化合物2はそれぞれを単独で使用しても良いし、あるいは、化合物1および化合物2の両方を使用しても良い。

【 0 0 2 1 】

50

第1の加水分解縮合物の重量平均分子量は、700以上10,000未満であることが好ましく、1,000以上8000以下であることがより好ましい。第1の加水分解縮合物の重量平均分子量は、700以上10000未満の範囲にない場合、形成される絶縁膜の吸湿性が高くなることがある。

【0022】

1.1.1.(A)成分

(A)成分として使用可能な化合物1および化合物2について説明する。

【0023】

1.1.1-1.化合物1

上記一般式(1)において、 R^1 で表される1価の有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アリル基、グリシジル基等を挙げることができる。なかでも、 R^1 で表される1価の有機基は、アルキル基またはフェニル基であることが好ましい。

10

【0024】

ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子等に置換されていてもよい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基等を挙げることができる。アルケニル基としては、例えばビニル基、プロペニル基、3-ブテニル基、3-ペンテニル基、3-ヘキセニル基を挙げることができる。

20

【0025】

化合物1の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどを挙げることができ、特に好ましい化合物としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが挙げられる。化合物1は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】

1.1.1-2.化合物2

上記一般式(2)において、 $R^2 \sim R^5$ としては、前記一般式(1)の R^1 として例示したものと同様の基を挙げることができる。

30

【0027】

上記一般式(2)において $c=0$ の化合物2としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1,1,1,2,2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタエトキシ-2-エチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1,1,1,2,2-ペンタフェノキシ-2-フェニルジシラン、1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジメチルジシラン、1,1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ジメチルジシラン、1,1,2,2-テトラフェノキシ-1,2-ジメチルジシラン、1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジエチルジシラン、1,1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ジエチルジシラン、1,1,2,2-テトラフェノキシ-1,2-ジエチルジシラン、1,1,2,2-テトラメトキシ-1,2-ジフェニルジシラン、1,1,2,2-テトラエトキシ-1,2-ジフェニルジシラン、1,1,2-トリメトキシ-1,2,2-トリメチルジシラン、1,1,2-トリエトキシ-1,2,2-トリメチルジシラン、1,1,2-トリフェノキシ-1,2,2-トリメチルジシラン、1,1,2-トリメトキシ-1,2,2-トリエチルジシラン、1,1,2-トリエトキシ-1,

40

50

2, 2 - トリエチルジシラン、1, 1, 2 - トリフェノキシ - 1, 2, 2 - トリエチルジシラン、1, 1, 2 - トリメトキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 1, 2 - トリエトキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 1, 2 - トリフェノキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジフェノキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジフェノキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン等を挙げることができる。

10

【0028】

これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラエトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジフェニルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン等を、好ましい例として挙げることができる。

【0029】

20

また、上記一般式(2)において $c = 1$ の化合物2としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ - *n* - プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ - *iso* - プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ - *n* - ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ - *sec* - ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ - *tert* - ブトキシシリル)メタン、1, 2 - ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ - *n* - プロポキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ - *iso* - プロポキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ - *n* - ブトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ - *sec* - ブトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ - *tert* - ブトキシシリル)エタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 1 - (トリメトキシシリル)メタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 1 - (トリエトキシシリル)メタン、1 - (ジ - *n* - プロポキシメチルシリル) - 1 - (トリ - *n* - プロポキシシリル)メタン、1 - (ジ - *iso* - プロポキシメチルシリル) - 1 - (トリ - *iso* - プロポキシシリル)メタン、1 - (ジ - *n* - ブトキシメチルシリル) - 1 - (トリ - *n* - ブトキシシリル)メタン、1 - (ジ - *sec* - ブトキシメチルシリル) - 1 - (トリ - *sec* - ブトキシシリル)メタン、1 - (ジ - *tert* - ブトキシメチルシリル) - 1 - (トリ - *tert* - ブトキシシリル)メタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 2 - (トリメトキシシリル)エタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 2 - (トリエトキシシリル)エタン、1 - (ジ - *n* - プロポキシメチルシリル) - 2 - (トリ - *n* - プロポキシシリル)エタン、1 - (ジ - *iso* - プロポキシメチルシリル) - 2 - (トリ - *iso* - プロポキシシリル)エタン、1 - (ジ - *n* - ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ - *n* - ブトキシシリル)エタン、1 - (ジ - *sec* - ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ - *sec* - ブトキシシリル)エタン、1 - (ジ - *tert* - ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ - *tert* - ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ - *n* - プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ - *iso* - プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ - *n* - ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ - *sec* - ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ - *tert* - ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2 - ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジ - *n* - プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジ - *iso* - プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジ - *n* - ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジ - *sec* - ブ

30

40

50

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

10

【0030】

これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1,2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン等を好ましい例として挙げることができる。

20

【0031】

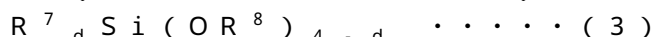
上述した化合物2は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

30

【0032】

1.1.2.(B)成分

(B)成分である他のシラン化合物は加水分解性シラン化合物(加水分解縮合時に加水分解されうる基を有するシラン化合物)であり、例えば、下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物3」ともいう。)であることが好ましい。



(式中、 $R^7 \sim R^8$ は独立して、1価の有機基を表し、dは1~2の数を示す。)

【0033】

上記一般式(3)において、 R^7 、 R^8 で表される1価の有機基としては、前記一般式(1)の R^1 として例示したものと同様の基を挙げることができる。

40

【0034】

化合物3の具体例としては、例えば、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、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、

50

n - プロピルトリ - *sec* - ブトキシシラン、n - プロピルトリ - *tert* - ブトキシシ
 ラン、n - プロピルトリフェノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロ
 ピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリ - n - プロボキシシラン、イソプロピルトリ
 イソプロボキシシラン、イソプロピルトリ - n - ブトキシシラン、イソプロピルトリ - *sec*
 - ブトキシシラン、イソプロピルトリ - *tert* - ブトキシシラン、イソプロピルト
 リフェノキシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、
 n - ブチルトリ - n - プロボキシシラン、n - ブチルトリイソプロボキシシラン、n - ブ
 チルトリ - n - ブトキシシラン、n - ブチルトリ - *sec* - ブトキシシラン、n - ブチルト
 リ - *tert* - ブトキシシラン、n - ブチルトリフェノキシシラン、*sec* - ブチルト
 リメトキシシラン、*sec* - ブチルイソトリエトキシシラン、*sec* - ブチルトリ - n -
 プロボキシシラン、*sec* - ブチルトリイソプロボキシシラン、*sec* - ブチルトリ - n
 - ブトキシシラン、*sec* - ブチルトリ - *sec* - ブトキシシラン、*sec* - ブチルトリ
 - *tert* - ブトキシシラン、*sec* - ブチルトリフェノキシシラン、*tert* - ブチルト
 リメトキシシラン、*tert* - ブチルトリエトキシシラン、*tert* - ブチルト - n -
 プロボキシシラン、*tert* - ブチルトリイソプロボキシシラン、*tert* - ブチルトリ
 - n - ブトキシシラン、*tert* - ブチルトリ - *sec* - ブトキシシラン、*tert* - ブ
 チルトリ - *tert* - ブトキシシラン、*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 - n - プロボキシシ
 ラン、フェニルトリイソプロボキシシラン、フェニルトリ - n - ブトキシシラン、フェニ
 ルトリ - *sec* - ブトキシシラン、フェニルトリ - *tert* - ブトキシシラン、フェニル
 トリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチ
 ルジ - n - プロボキシシラン、ジメチルジイソプロボキシシラン、ジメチルジ - n - ブト
 キシシラン、ジメチルジ - *sec* - ブトキシシラン、ジメチルジ - *tert* - ブトキシシ
 ラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシ
 ラン、ジエチルジ - n - プロボキシシラン、ジエチルジイソプロボキシシラン、ジエチル
 ジ - n - ブトキシシラン、ジエチルジ - *sec* - ブトキシシラン、ジエチルジ - *tert*
 - ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ - n - プロピルジメトキシシラン、
 ジ - n - プロピルジエトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - n - プロボキシシラン、ジ -
 n - プロピルジイソプロボキシシラン、ジ - n - プロピルジ - n - ブトキシシラン、ジ -
 n - プロピルジ - *sec* - ブトキシシラン、ジ - n - プロピルジ - *tert* - ブトキシシ
 ラン、ジ - n - プロピルジ - フェノキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイ
 ソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジ - n - プロボキシシラン、ジイソプロピ
 ルジイソプロボキシシラン、ジイソプロピルジ - n - ブトキシシラン、ジイソプロピルジ
 - *sec* - ブトキシシラン、ジイソプロピルジ - *tert* - ブトキシシラン、ジイソプロ
 ピルジフェノキシシラン、ジ - n - ブチルジメトキシシラン、ジ - n - ブチルジエトキシ
 シラン、ジ - n - ブチルジ - n - プロボキシシラン、ジ - n - ブチルジイソプロボキシシ
 ラン、ジ - n - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - *sec* - ブトキシシ
 ラン、ジ - n - ブチルジ - *tert* - ブトキシシラン、ジ - n - ブチルジ - フェノキシシ
 ラン、ジ - *sec* - ブチルジメトキシシラン、ジ - *sec* - ブチルジエトキシシラン、ジ
 - *sec* - ブチルジ - n - プロボキシシラン、ジ - *sec* - ブチルジイソプロボキシシラ
 ン、ジ - *sec* - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - *sec* - ブチルジ - *sec* - ブト
 キシシラン、ジ - *sec* - ブチルジ - *tert* - ブトキシシラン、ジ - *sec* - ブチルジ
 - フェノキシシラン、ジ - *tert* - ブチルジメトキシシラン、ジ - *tert* - ブチルジ
 エトキシシラン、ジ - *tert* - ブチルジ - n - プロボキシシラン、ジ - *tert* - ブチ
 ルジイソプロボキシシラン、ジ - *tert* - ブチルジ - n - ブトキシシラン、ジ - *ter*
t - ブチルジ - *sec* - ブトキシシラン、ジ - *tert* - ブチルジ - *tert* - ブトキシ
 シラン、ジ - *tert* - ブチルジ - フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジ
 フェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ - n - プロボキシシラン、ジフェニルジイソプ
 ロボキシシラン、ジフェニルジ - n - ブトキシシラン、ジフェニルジ - *sec* - ブトキシ
 シラン、ジフェニルジ - *tert* - ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシランが拳

10

20

30

40

50

げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0035】

化合物3としてより好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0036】

化合物3としては、機械的強度が高い膜を得ることができる点で、上記一般式(3)においてdが1である化合物(3官能性シラン化合物)であることがさらに好ましい。

【0037】

1.2.第2の加水分解縮合物

本実施形態に係る絶縁膜形成用組成物において、第2の加水分解縮合物を製造するために使用する(C)成分および(D)成分は、(C)成分および(D)成分の合計を100モル%としたとき、(C)成分が30~100モル%であり、40~90モル%であることが好ましく、50~80モル%であることがより好ましい。(C)成分が30モル%より少ないと、形成される絶縁膜の吸湿性が高いことがある。

【0038】

第2の加水分解縮合物の重量平均分子量は、10,000~200,000であることが好ましく、20,000~100,000であることがより好ましい。第2の加水分解縮合物の重量平均分子量が10,000~200,000の範囲にない場合、形成される絶縁膜の吸湿性が高くなることがある。

【0039】

(C)成分としては、上述の化合物1を使用することができる。また、(D)成分としては、上述の化合物3を使用することができる。

【0040】

1.3.第1および第2の加水分解縮合物の製造

1.3.1.(C)触媒

第1および第2の加水分解縮合物を製造する際に、(C)触媒を使用することができる。(C)触媒は、塩基性化合物、酸性化合物、および金属キレート化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

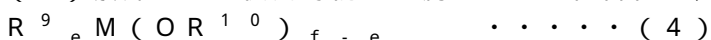
【0041】

例えば、第1の加水分解縮合物を製造する際に、酸性化合物および金属キレート化合物あるいはいずれか一方を(C)触媒として使用することができる。また、第2の加水分解縮合物を製造する際に、塩基性化合物を(C)触媒として使用することができる。この場合、第1の加水分解縮合物の重量平均分子量を第2の加水分解縮合物の重量平均分子量よりも確実に小さくすることができる。

【0042】

1.3.1-1.金属キレート化合物

(C)触媒として使用可能な金属キレート化合物は、下記一般式(4)で表される。



(式中、 R^9 はキレート剤、Mは金属原子、 R^{10} はアルキル基またはアリール基を示し、fは金属Mの原子価を示し、eは1~fの整数を示す。)

【0043】

ここで、金属Mとしては、IIIB族金属(アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム)およびIVA族金属(チタン、ジルコニウム、ハフニウム)より選ばれる少なくとも1種の金属であることが好ましく、チタン、アルミニウム、ジルコニウムがより好ましい。また、 R^{10} で表されるアルキル基またはアリール基としては、上記一般式(1)にお

10

20

30

40

50

ける R¹ で表されるアルキル基またはアリール基を挙げることができる。

【0044】

金属キレート化合物の具体例としては、トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリイソプロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノイソプロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキス（アセチルアセトナート）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-n-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリイソプロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス（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、モノイソプロポキシ・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-sec-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）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、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-tert-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、

10

20

30

40

50

【0045】

特に、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_3-t\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_3-t\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3-t\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3-t\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_3-t\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_3-t\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 等の1種または2種以上が、使用される金属キレート化合物として好ましい。

10

【0046】

金属キレート化合物の使用量は、シラン化合物の総量100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して、0.0001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部である。金属キレート化合物の使用割合が0.0001重量部未満であると、塗膜の塗布性が劣る場合があり、10重量部を超えるとポリマー成長を制御できずゲル化を起こす場合がある。

20

【0047】

金属キレート化合物の存在下でシラン化合物を加水分解縮合させる場合、シラン化合物の総量1モル当たり0.5~20モルの水を用いることが好ましく、1~10モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.5モル未満であると加水分解反応が十分に進行せず、塗布性および貯蔵安定性に問題が生じる場合があり、20モルを越えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。また、水は断

30

【0048】

1.3.1-2. 酸性化合物

(C) 触媒として使用可能な酸性化合物としては、有機酸または無機酸が例示できる。有機酸としては、例えば、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、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、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、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スル

40

【0049】

なかでも、加水分解縮合反応中のポリマーの析出やゲル化のおそれが少ない点で有機酸が好ましく、このうち、カルボキシル基を有する化合物がより好ましく、なかでも、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、ギ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、マロン酸、グルタル酸、無水マレイン酸の加水分解物などの有機酸が特に好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても

50

よい。

【 0 0 5 0 】

酸性化合物の使用量は、シラン化合物の総量 1 0 0 重量部（完全加水分解縮合物換算）に対して、0 . 0 0 0 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 5 重量部である。酸性化合物の使用量がシラン化合物の総量 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 0 1 重量部未満であると、塗膜の塗布性が劣る場合があり、一方、1 0 重量部を超えると、急激に加水分解縮合反応が進行しゲル化を起こす場合がある。

【 0 0 5 1 】

酸性化合物の存在下でシラン化合物を加水分解縮合させる場合、シラン化合物の総量 1 モル当たり 0 . 5 ~ 2 0 モルの水を用いることが好ましく、1 ~ 1 0 モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が 0 . 5 モル未満であると加水分解反応が十分に進行せず、塗布性および貯蔵安定性に問題が生じる場合があり、2 0 モルを越えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。また、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

1 . 3 . 1 - 3 . 塩基性化合物

(C) 触媒として使用可能な塩基性化合物としては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N - メチルメタノールアミン、N - エチルメタノールアミン、N - プロピルメタノールアミン、N - ブチルメタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、N - プロピルエタノールアミン、N - ブチルエタノールアミン、N - メチルプロパノールアミン、N - エチルプロパノールアミン、N - プロピルプロパノールアミン、N - ブチルプロパノールアミン、N - メチルブタノールアミン、N - エチルブタノールアミン、N - プロピルブタノールアミン、N - ブチルブタノールアミン、N , N - ジメチルメタノールアミン、N , N - ジエチルメタノールアミン、N , N - ジプロピルメタノールアミン、N , N - ジブチルメタノールアミン、N , N - ジメチルエタノールアミン、N , N - ジエチルエタノールアミン、N , N - ジプロピルエタノールアミン、N , N - ジブチルエタノールアミン、N , N - ジメチルプロパノールアミン、N , N - ジエチルプロパノールアミン、N , N - ジプロピルプロパノールアミン、N , N - ジブチルプロパノールアミン、N , N - ジメチルブタノールアミン、N , N - ジエチルブタノールアミン、N , N - ジプロピルブタノールアミン、N , N - ジブチルブタノールアミン、N - メチルジメタノールアミン、N - エチルジメタノールアミン、N - プロピルジメタノールアミン、N - ブチルジメタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - プロピルジエタノールアミン、N - ブチルジエタノールアミン、N - メチルジプロパノールアミン、N - エチルジプロパノールアミン、N - プロピルジプロパノールアミン、N - ブチルジプロパノールアミン、N - メチルジブタノールアミン、N - エチルジブタノールアミン、N - プロピルジブタノールアミン、N - ブチルジブタノールアミン、N - (アミノメチル) メタノールアミン、N - (アミノメチル) エタノールアミン、N - (アミノメチル) プロパノールアミン、N - (アミノメチル) ブタノールアミン、N - (アミノエチル) メタノールアミン、N - (アミノエチル) エタノールアミン、N - (アミノエチル) プロパノールアミン、N - (アミノエチル) ブタノールアミン、N - (アミノプロピル) メタノールアミン、N - (アミノプロピル) エタノールアミン、N - (アミノプロピル) プロパノールアミン、N - (アミノプロピル) ブタノールアミン、N - (アミノブチル) メタノールアミン、N - (アミノブチル) エタノールアミン、N - (アミノブチル) プロパノールアミン、N - (アミノブチル) ブタノールアミン、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロポキシメチルアミン、プロポキシエチルアミン、プロポキシプロピルアミン、プロポキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N , N - ジメチルア

10

20

30

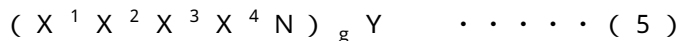
40

50

ミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジプロピルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルアミノメチルアミン、エチルアミノエチルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノブチルアミン、プロピルアミノメチルアミン、プロピルアミノエチルアミン、プロピルアミノプロピルアミン、プロピルアミノブチルアミン、ブチルアミノメチルアミン、ブチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノブチルアミン、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ペペリジン、ピコリン、モルホリン、メチルモルホリン、ジアザピシクロオクラン、ジアザピシクロノナン、ジアザピシクロウンデセン、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げるができる。

【0053】

塩基性化合物としては、特に、下記一般式(5)で表される含窒素化合物(以下、「化合物4」ともいう。)であることが好ましい。



【0054】

上記一般式(5)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は同一または異なり、それぞれ水素原子、炭素数1~20のアルキル基(好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基など)、ヒドロキシアルキル基(好ましくはヒドロキシエチル基など)、アリール基(好ましくはフェニル基など)、アリールアルキル基(好ましくはフェニルメチル基など)を示し、Yはハロゲン原子(好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、1~4価のアニオン性基(好ましくはヒドロキシ基など)を示し、gは1~4の整数を示す。

【0055】

化合物4の具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-プロピルアンモニウム、水酸化テトラ-iso-プロピルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化テトラ-iso-ブチルアンモニウム、水酸化テトラ-tert-ブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウム、水酸化テトラヘキシルアンモニウム、水酸化テトラヘブチルアンモニウム、水酸化テトラオクチルアンモニウム、水酸化テトラノニルアンモニウム、水酸化テトラデシルアンモニウム、水酸化テトラウンデシルアンモニウム、水酸化テトラドデシルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ-n-プロピルアンモニウム、塩化テトラ-n-プロピルアンモニウム、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム、塩化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、臭化-n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、水酸化-n-オクタデシルトリメチルアンモニウム、臭化-n-オクタデシルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化トリデシルメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムヒドロジェンサルフェート、臭化トリブチルメチルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリラウリルメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、臭化ベンジルトリエチルアンモニウム、臭化ベンジルトリブチルアンモニウム、臭化フェニルトリメチルアンモニウム、コリン等を好ましい例として挙げるができる。これらのうち特に好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-プロピルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、臭化テ

10

20

30

40

50

トラメチルアンモニウム、塩化トラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ - n - プロピルアンモニウム、塩化テトラ - n - プロピルアンモニウムである。化合物 4 は、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

【 0 0 5 6 】

塩基性化合物の使用量は、シラン化合物中の加水分解性基の総量 1 モルに対して、通常、0 . 0 0 0 0 1 ~ 1 0 モル、好ましくは 0 . 0 0 0 0 5 ~ 5 モルである。

【 0 0 5 7 】

塩基性化合物の存在下でシラン化合物を加水分解縮合させる場合、シラン化合物の総量 1 モル当たり 0 . 5 ~ 2 0 モルの水を用いることが好ましく、1 ~ 1 0 モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が 0 . 5 モル未満であると加水分解反応が十分に進行せず、塗布性および貯蔵安定性に問題が生じる場合があり、2 0 モルを越えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。また、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。

10

【 0 0 5 8 】

塩基性化合物を (C) 触媒として使用する場合、加水分解縮合反応の後、酸性化合物を使用して、組成物の pH を調整してもよい。ここで使用する酸性化合物としては、(C) 触媒として例示した酸性化合物を使用することができ、有機酸を使用するのがより好ましい。

【 0 0 5 9 】

20

1 . 3 . 2 . 有機溶剤

第 1 および第 2 の加水分解縮合物を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、sec - ブタノール、t - ブタノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、2, 4 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 5 - ヘキサジオール、2, 4 - ヘブタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶剤；エチルエーテル、i - プロピルエーテル、n - ブチルエーテル、n - ヘキシルエーテル、2 - エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2 - プロピレンオキシド、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル - i - ブチルケトン、メチル - n - ペンチルケトン、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジ - i - ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、2 - ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、などのケトン系溶剤が挙げられる。

30

40

【 0 0 6 0 】

第 1 および第 2 の加水分解縮合物を製造するための加水分解縮合における反応温度は 0 ~ 1 0 0 、好ましくは 2 0 ~ 8 0 、反応時間は 3 0 ~ 1 0 0 0 分間、好ましくは 3 0 ~ 1 8 0 分間である。

【 0 0 6 1 】

1 . 3 . 3 . 膜形成用組成物の製造

本実施形態に係る膜形成用組成物は、第 1 の加水分解縮合物および第 2 の加水分解縮合物を別々に製造し、これらを混合することにより得ることができる。例えば、第 1 の加水

50

分解縮合物および有機溶媒を含む第1の組成物と、第2の加水分解縮合物および有機溶媒を含む第2の組成物とを混合することにより、本実施形態に係る膜形成用組成物を得ることができる。

【0062】

1.4. 有機溶媒

本実施形態に係る絶縁膜形成用組成物で使用可能な有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒および含ハロゲン溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0063】

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、3-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、2,4-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0064】

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒を挙げることができる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0065】

アミド系溶媒としては、*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-

10

20

30

40

50

メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド、N - メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒を挙げることができる。これらのアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0066】

エーテル系溶媒としては、エチルエーテル、i - プロピルエーテル、n - ブチルエーテル、n - ヘキシルエーテル、2 - エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2 - プロピレンオキシド、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソールなどのエーテル系溶媒を挙げることができる。これらのエーテル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0067】

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ - ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n - プロピル、酢酸i - プロピル、酢酸n - ブチル、酢酸i - ブチル、酢酸sec - ブチル、酢酸n - ペンチル、酢酸sec - ペンチル、酢酸3 - メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2 - エチルブチル、酢酸2 - エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n - ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n - ブチル、プロピオン酸i - アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ - n - ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n - ブチル、乳酸n - アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒を挙げることができる。これらのエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0068】

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

【0069】

芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n - プロピルベンゼン、i - プロピルベンゼン

10

20

30

40

50

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

【0070】

本実施形態に係る絶縁膜形成用組成物においては、沸点が150 未満の有機溶媒を使用することが望ましく、溶媒種としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒が特に望ましく、さらにそれらを1種あるいは2種以上を同時に使用することが望ましい。

10

【0071】

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

【0072】

本発明の一実施形態に係る膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは0.1 ~ 20 質量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。本発明の一実施形態に係る膜形成用組成物の全固形分濃度が0.1 ~ 20 質量%であることにより、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、より優れた貯蔵安定性を有するものとなる。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および有機溶媒による希釈によって行われる。

20

【0073】

1.5. その他の添加物

本実施形態に係る膜形成用組成物には、さらに有機高分子や界面活性剤などの成分を添加してもよい。

【0074】

1.5.1. 有機高分子

本実施形態に係る膜形成用組成物は、膜中空孔形成剤として有機高分子をさらに含むことができる。

【0075】

有機高分子としては、例えば、糖鎖構造を有する重合体、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物系重合体、 dendrimer、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体などを挙げることができる。

30

【0076】

ポリアルキレンオキサイド構造を有する重合体としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。

【0077】

具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

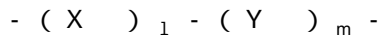
40

50

【 0 0 7 8 】

ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては、下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

【 0 0 7 9 】



(式中、X は $-CH_2CH_2O-$ で表される基を、Y は $-CH_2CH(CH_3)O-$ で表される基を示し、l は 1 ~ 90、m は 10 ~ 99、n は 0 ~ 90 の数を示す。)

【 0 0 8 0 】

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げる事ができる。前述の有機ポリマーは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

10

【 0 0 8 1 】

1.5.2. 界面活性剤

界面活性剤としては、たとえば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げる事ができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げる事ができる。

20

【 0 0 8 2 】

界面活性剤の使用量は、得られる加水分解縮合物 100 重量部に対して、通常、0.0001 ~ 1 重量部である。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【 0 0 8 3 】

2. シリカ系膜の形成方法

本発明の一実施形態に係るシリカ系膜(絶縁膜)の形成方法は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する工程と、塗膜に硬化処理を施す工程とを含む。

【 0 0 8 4 】

膜形成用組成物が塗布される基板としては、Si、SiO₂、SiN、SiC、SiCN等のSi含有層が挙げられる。膜形成用組成物を基板に塗布する方法としては、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。基板に膜形成用組成物を塗布した後、溶剤を除去し塗膜を形成する。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05 ~ 2.5 μm、2回塗りで厚さ0.1 ~ 5.0 μmの塗膜を形成することができる。その後、得られた塗膜に対して、硬化処理を施すことでシリカ系膜を形成することができる。

30

【 0 0 8 5 】

硬化処理としては、加熱、電子線や紫外線などの高エネルギー線照射、プラズマ処理、およびこれらの組み合わせを挙げる事ができ、加熱処理、または加熱処理と高エネルギー線(紫外線)照射との組み合わせが好ましい。

40

【 0 0 8 6 】

加熱により硬化を行なう場合は、この塗膜を不活性雰囲気下または減圧下で80 ~ 450 (好ましくは300 ~ 450)に加熱する。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーンズなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、不活性雰囲気下または減圧下で行なうことができる。

【 0 0 8 7 】

また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、あるいは窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択したりすることができる。このような工程により、シリカ系膜の製造を行なうことができる。

50

【 0 0 8 8 】

3 . シリカ系膜

本発明の一実施形態に係るシリカ系膜は、低誘電率であり、かつ表面平坦性に優れるため、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜として特に優れており、かつ、エッチングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などに好適に用いることができる。また、本実施形態に係るシリカ系膜は、銅ダマシンプロセスを含む半導体装置に有用である。

【 0 0 8 9 】

本実施形態に係るシリカ系膜は、その比誘電率が、好ましくは1.8~4.0、より好ましくは2.0~3.5であり、その弾性率が、好ましくは2~50GPa、より好ましくは3~50GPaであり、その膜密度が、好ましくは0.7~1.8g/cm³、より好ましくは0.8~1.5g/cm³である。これらのことから、本実施形態に係る有機シリカ系膜は、機械的特性、低吸湿性、および低比誘電率等の絶縁膜特性に極めて優れているといえる。

【 0 0 9 0 】

4 . 実施例

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の「部」および「%」は、特記しない限り、それぞれ重量部および質量%であることを示している。

【 0 0 9 1 】

4 . 1 . 評価方法

各種の評価は、次のようにして行った。

【 0 0 9 2 】

4 . 1 . 1 . 比誘電率測定 , k

0.1cm以下の抵抗率を有する8インチのN型シリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて膜形成用組成物を塗布し、ホットプレート上にて90℃で3分間、次いで窒素雰囲気下200℃で3分間乾燥し、さらに50mTorrの減圧下(真空雰囲気)420℃の縦型ファーンネスで1時間焼成して膜を得た。

【 0 0 9 3 】

得られた膜に、蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成し、比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルについて、周波数100kHzの周波数で、アジレント社製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により、室温(24℃)および200℃における当該膜の比誘電率を測定した。

【 0 0 9 4 】

kは、室温(24℃)、40%RHの雰囲気中で測定した比誘電率(k@RT)と、200℃、乾燥窒素雰囲気下で測定した比誘電率(k@200℃)との差(k = k@RT - k@200℃)である。かかるkにより、主に、膜の吸湿による比誘電率の上昇分を評価することができる。通常、kが0.15以上であると、吸湿性が高い有機シリカ膜であるといえる。

【 0 0 9 5 】

4 . 1 . 2 . 膜の弾性率(ヤング率)評価

膜の弾性率は連続剛性測定法により測定した。なお、弾性率は、以下の方法で形成されたポリマー膜(シリカ系膜)について測定した。すなわち、各実施例および比較例で得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布したのち、ホットプレート上にて90℃で3分間、窒素雰囲気下200℃で3分間基板を乾燥し、さらに400℃の窒素雰囲気下にてホットプレート上で基板を60分間焼成して、膜厚500μmのポリマー膜を得、このポリマー膜を弾性率の評価に使用した。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

4.1.3. 重量平均分子量 Mw

加水分解縮合物の重量平均分子量 (Mw) は、下記条件によるサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 法により測定した。

【0097】

試料：濃度 10 mmol/L の LiBr - H₃PO₄ の 2 - メトキシエタノール溶液を溶媒として使用し、加水分解縮合物 0.1 g を 100 cc の 10 mmol/L LiBr - H₃PO₄ の 2 - メトキシエタノール溶液に溶解して調製した。

標準試料：WAKO 社製、ポリエチレンオキサイドを使用した。

装置：東ソー (株) 社製、高速 GPC 装置 (モデル HLC - 8120 GPC) を使用した。

10

カラム：東ソー (株) 社製、TSK - GEL SUPER AWM - H (長さ 15 cm) を直列に 3 本設置して使用した。

測定温度：40

流速：0.6 ml/min.

検出器：東ソー (株) 社製、高速 GPC 装置 (モデル HLC - 8120 GPC) 内臓の RI により検出した。

【0098】

4.2. 絶縁膜形成用組成物の製造

4.2.1. 合成例 1

窒素置換した石英製セパラブルフラスコ内に、メチルトリメトキシシラン 60.9 g、
テトラメトキシシラン 177.3 g、およびプロピレングリコールモノエチルエーテル 5
99.1 g を加え、この反応液を水浴で 60 に加熱した後に、20% シュウ酸水溶液 2
.3 g および超純水 160.4 g を加えて 60 で 5 時間攪拌させた。この液を減圧下で
全溶液量 500 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% とした後に、プロピレングリコ
ールモノエチルエーテルにて固形分 10% まで希釈し、加水分解縮合物 (第 1 の加水分解
縮合物) および有機溶媒を含む組成物 A を得た。本合成例から得られたポリシロキサン (加
水分解縮合物) の重量平均分子量は 2,300 であった。

20

【0099】

4.2.2. 合成例 2

窒素置換した石英製セパラブルフラスコ内に、メチルトリメトキシシラン 101.5 g
、ビス (トリエトキシシリル) エタン 134.1 g、およびプロピレングリコールモノエ
チルエーテル 642.3 g を加え、この反応液を水浴で 60 に加熱した後に、20% マ
レイン酸水溶液 2.2 g および超純水 120.0 g を加えて 60 で 5 時間攪拌させた。
この液を減圧下で全溶液量 500 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% とした後に、
プロピレングリコールモノエチルエーテルにて固形分 10% まで希釈し、加水分解縮合物
(第 1 の加水分解縮合物) および有機溶媒を含む組成物 B を得た。本合成例から得られた
ポリシロキサン (加水分解縮合物) の重量平均分子量は 3,700 であった。

30

【0100】

4.2.3. 合成例 3

窒素置換した石英製セパラブルフラスコ内に、テトラメトキシシラン 253.3 g およ
びプロピレングリコールモノエチルエーテル 506.7 g を加え、これを水浴で 60 に
加熱した後に、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン 0.010 g および超純水 2
39.9 g を加えて 60 で 2 時間攪拌させた。この反応液を減圧下で全溶液量 500 g
となるまで濃縮し、固形分含有量 20% とした後に、プロピレングリコールモノエチルエ
ーテルにて固形分 10% まで希釈し、加水分解縮合物 (第 1 の加水分解縮合物) および有
機溶媒を含む組成物 C を得た。本合成例から得られたポリシロキサン (加水分解縮合物)
の重量平均分子量は 4,100 であった。

40

【0101】

4.2.4. 比較合成例 1

窒素置換した石英製セパラブルフラスコ内に、メチルトリメトキシシラン 101.5 g

50

、テトラメトキシシラン 76.0 g、およびプロピレングリコールモノエチルエーテル 643.0 g を加え、これを水浴で 60 に加熱した後に 20% シュウ酸水溶液 1.9 g および超純水 137.0 g を加えて 60 で 5 時間攪拌させた。この反応液を減圧下で全溶液量 500 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% とした後に、プロピレングリコールモノエチルエーテルにて固形分 10% まで希釈し、加水分解縮合物および有機溶媒を含む組成物 D を得た。本比較合成例から得られたポリシロキサン（加水分解縮合物）の重量平均分子量は 1,900 であった。

【0102】

4.2.5. 合成例 4

窒素置換した石英製セパラブルフラスコ内に、メチルトリメトキシシラン 50.7 g、
テトラメトキシシラン 63.3 g、およびエタノール 573.8 g を加え、これを水浴で
60 に加熱した後に、20% テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド水溶液 56
.6 g および超純水 255.8 g を加えて 60 で 1 時間攪拌させた。この反応液を氷浴
で 10 以下に冷却した後に、20% マレイン酸水溶液 40.4 g を加えて中和し、この
有機相を減圧下で全溶液量 333 g となるまで濃縮し、固形分含有量 15% とし、次いで
、プロピレングリコールモノエチルエーテルにて固形分 10% まで希釈し、加水分解縮合
物（第 2 の加水分解縮合物）および有機溶媒を含む組成物 E を得た。本合成例から得られ
たポリシロキサン（加水分解縮合物）の重量平均分子量は 42,000 であった。

【0103】

4.2.6. 比較合成例 2

窒素置換した石英製セパラブルフラスコ内に、メチルトリメトキシシラン 76.1 g、
テトラメトキシシラン 31.7 g、およびエタノール 610.8 g を加え、これを水浴で
60 に加熱した後に、20% テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド水溶液 51
.0 g および超純水 230.4 g を加えて 60 で 1 時間攪拌させた。この反応液を氷浴
で 10 以下に冷却した後に、20% マレイン酸水溶液を 36.4 g 加えて中和し、この
有機相を減圧下で全溶液量 333 g となるまで濃縮し、固形分含有量 15% とした後に、
プロピレングリコールモノエチルエーテルにて固形分 10% まで希釈し、加水分解縮合物
および有機溶媒を含む組成物 F を得た。本比較合成例から得られたポリシロキサン（加水
分解縮合物）の分子量は 38,000 であった。

【0104】

4.3. 膜の形成（実施例 1～9 および比較例 1～10）

各合成例で得られた組成物を表 1 に示す質量比で混合して、塗布用組成物を調製した。
なお、添加剤として「PE-61」が用いられている例においては、ポリシロキサンの固
形分換算で 60 部の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（商
品名「PE-61」、三洋化成工業製）を組成物に添加した。

【0105】

各塗布用組成物を 8 インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中 8
0 で 5 分間、次いで窒素下 200 で 5 分間加熱した。さらに、各例に示された方法に
より架橋処理を実施し、無色透明の膜を形成した。溶液および膜の評価結果を表 1 に示す
。

【0106】

なお、架橋処理方法として、熱処理ならびに紫外線照射を採用した。熱処理および紫外
線照射の手順は以下の通りである。

【0107】

4.3.1. 熱処理

得られた膜を真空下、425 で 1 時間加熱した。

【0108】

4.3.2. 紫外線照射

酸素分圧 0.01 kPa のチャンバー内にて、ホットプレート上で塗膜を 400 で加
熱しながら、紫外線を照射した。紫外線源は、波長 250 nm 以下の波長を含む白色紫外

10

20

30

40

50

線を用いた。なお、この紫外線は白色紫外光のため、有効な方法で照度の測定は行なえなかった。

【 0 1 0 9 】

【 表 1 】

例	組成物1	組成物2	組成物1:2 の重量比	添加剤	膜厚 (μm)	架橋処理	比誘電率	Δk	弾性率 (GPa)
実施例1	A	E	70:30	-	0.5	熱処理	3.01	0.14	16.9
実施例2	A	E	40:60	-	0.5	熱処理	2.90	0.11	10.3
比較例1	A	-	-	-	0.5	熱処理	3.22	0.67	17.3
比較例2	A	F	70:30	-	0.5	熱処理	3.05	0.35	13.5
実施例3	A	E	70:30	-	0.5	紫外線照射	3.03	0.12	18.4
実施例4	A	E	40:60	-	0.5	紫外線照射	2.91	0.10	12.3
比較例3	A	-	-	-	0.5	紫外線照射	3.13	0.43	20.3
比較例4	A	F	70:30	-	0.5	紫外線照射	3.10	0.29	15.0
実施例5	B	E	90:10	PE-61	0.5	熱処理	2.32	0.13	8.0
実施例6	B	E	60:40	PE-61	0.5	熱処理	2.28	0.08	7.6
実施例7	B	E	40:60	PE-61	0.5	熱処理	2.23	0.07	5.9
比較例5	B	-	-	PE-61	0.5	熱処理	2.36	0.89	8.3
実施例8	C	E	70:30	-	0.5	熱処理	3.29	0.14	18.0
実施例9	C	E	40:60	-	0.5	熱処理	3.11	0.12	12.3
比較例6	C	-	-	-	0.5	熱処理	3.53	1.03	18.5
比較例7	D	E	70:30	-	0.5	熱処理	2.83	0.25	9.0
比較例8	D	-	-	-	0.5	熱処理	2.92	0.54	9.4
比較例9	-	E	-	-	0.5	熱処理	2.34	0.11	5.6
比較例10	-	F	-	-	0.5	熱処理	2.28	0.10	4.3

4.4. 結果の考察

(1) 実施例1で得られた膜は、組成物Aと組成物Eとを70:30の比で混合して得られた組成物を使用して形成されたものである。実施例1で得られた膜は、組成物Aのみを使用して形成された膜(比較例1)と比較して、弾性率がほぼ同一であるにも関わらず、比誘電率および k が大幅に減少していることがわかる。また、実施例2では、組成物Aおよび組成物Eの総量に対する組成物Aの割合が50質量%未満である混合物を用いて膜を形成しており、比誘電率や k は低いものの弾性率も明らかに低下しており、機械的強度の観点から好ましくない。さらに、比較例2は、組成物Eのかわりに組成物Fを使用した以外は実施例1と同様の条件で膜を形成した結果であり、比較例2で得られた膜の

10

20

30

40

50

kの値は、実施例1で得られた膜のkの値と比較して依然大きく、吸湿性が高い膜であることがわかる。

【0110】

(2)実施例3・4および比較例3・4はそれぞれ、実施例1・2および比較例1・2の架橋処理を熱焼成から紫外線処理に変更したものであり、この場合でも上述の(1)と同様の傾向が現れている。

【0111】

(3)実施例5-7および比較例5で使用した組成物は、比誘電率の低減を目的として有機高分子を含有するものである。実施例5・6によれば、組成物Bの割合が50質量%を超える混合物を用いて形成された膜は、弾性率が高くkが小さくなる傾向があり、本発明の効果を発現していることがわかる。

10

【0112】

(4)実施例8・9および比較例6では、4官能シラン化合物(化合物1)のみを用いて合成された組成物Cと、組成物Eとの混合物を使用して膜を形成しており、実施例8・9および比較例6の間には、上述の(1)における実施例1・2および比較例1との関係と同様の関係が成立している。

【0113】

(5)比較例7では、3官能シラン化合物(化合物3のうち上記一般式(3)においてdが1である化合物)が原料の大半である組成物Dと、組成物Eとの混合物を使用して膜を形成しており、この場合、比較例7で得られた膜のkの値は、実施例1~9で得られた膜のkの値よりもやや高く、吸湿性が低いことがわかる。また、組成物Dは、架橋性が元来小さい3官能シラン化合物を主成分とするポリシロキサン(加水分解縮合物)を構成要素としているため、比較例7・8によれば、組成物Dを用いて形成された膜は、組成物Eの混合の有無に関わらず弾性率が低いことがわかる。

20

【0114】

(6)比較例8、9では、組成物E、Fをそれぞれ単独で使用して膜を形成しており、この場合得られた膜の弾性率が低いことがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/312 (2006.01) H 0 1 L 21/312 C

(72)発明者 古川 剛
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 小久保 輝一
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開2001-002993(JP,A)
特開2001-115021(JP,A)
特開2001-019903(JP,A)
特開2006-093657(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D1/00-10/00、
C09D101/00-201/10、
C01B33/00-33/193、
H01B3/00-3/14