

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-204626

(P2007-204626A)

(43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8G 77/50 (2006.01)		CO8G 77/50		4J246
HO1L 21/312 (2006.01)		HO1L 21/312	C	5F058

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2006-25573 (P2006-25573)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成18年2月2日(2006.2.2)	(74) 代理人	100090398 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	秋山 将宏 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】 ポリマーの製造方法、ポリマー、絶縁膜形成用組成物、絶縁膜の製造方法、およびシリカ系絶縁膜

(57) 【要約】

【課題】金属反応剤の使用量を少なくすることができ、除去を必要とする副生成物の発生を抑えることができ、かつ、比誘電率が小さく、機械的強度や密着性に優れ、均一な膜質を有する膜を形成することができるポリマーの製造方法、ポリマー、絶縁膜形成用組成物、絶縁膜の製造方法、およびシリカ系絶縁膜を提供する。

【解決手段】ポリマーの製造方法は、(A)ポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含み、前記(A)ポリカルボシランはポリマー(I)またはポリマー(II)である。

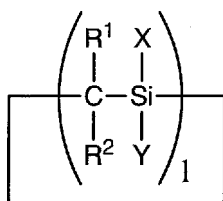
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 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種のシラン化合物を開環重合することにより得られるポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含む、ポリマーの製造方法。

【化 1】

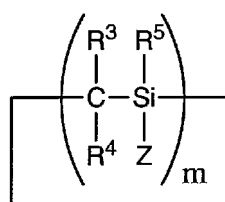


10

..... (1)

(式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、水素原子または1価の有機基を示し、 X および Y は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 1 は2~4の整数を示す。)

【化 2】



20

..... (2)

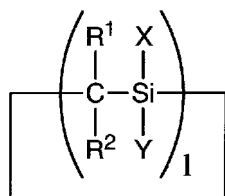
(式中、 R^3 および R^4 は同一または異なり、水素原子または1価の有機基を示し、 R^5 は水素原子またはアルコキシ基以外の1価の有機基を示し、 Z はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 m は2~4の整数を示す。)

【請求項 2】

(A) 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種のシラン化合物と、下記一般式(3)で表される少なくとも1種のシラン化合物とを開環重合することにより得られるポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含む、ポリマーの製造方法。

30

【化 3】

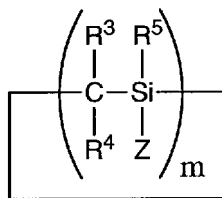


40

..... (1)

(式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、水素原子または1価の有機基を示し、 X および Y は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 1 は2~4の整数を示す。)

【化 4】

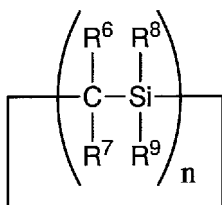


・・・・・・ (2)

(式中、 R^3 および R^4 は同一または異なり、水素原子または 1 価の有機基を示し、 R^5 は水素原子またはアルコキシ基以外の 1 価の有機基を示し、 Z はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 m は 2 ~ 4 の整数を示す。)

10

【化 5】



・・・・・・ (3)

(式中、 $R^6 \sim R^9$ は同一または異なり、水素原子または 1 価の有機基を示し、 n は 2 ~ 4 の整数を示す。)

20

【請求項 3】

請求項 1 において、

前記一般式 (1) および (2) において、 l および m が 2 である、ポリマーの製造方法

【請求項 4】

請求項 2 において、

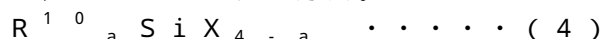
前記一般式 (1) ~ (3) において、 l 、 m および n が 2 である、ポリマーの製造方法

30

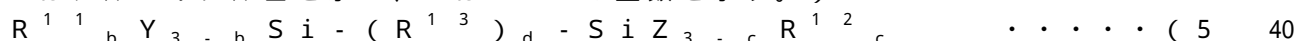
【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかにおいて、

前記 (B) 加水分解性基含有シランモノマーが、下記一般式 (4) で表される化合物および下記一般式 (5) で表される化合物の群から選ばれた少なくとも 1 種のシラン化合物である、ポリマーの製造方法。



(式中、 R^{10} は水素原子、フッ素原子または 1 価の有機基を示し、 X はハロゲン原子あるいはアルコシル基を示し、 a は 0 ~ 3 の整数を示す。)



40

(式中、 R^{11} 、 R^{12} は同一または異なり、1 価の有機基を示し、 b および c は同一または異なり、0 ~ 2 の整数を示し、 R^{13} は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_e-$ で表される基 (ここで、 e は 1 ~ 6 の整数である。) を示し、 Y および Z は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコシル基を示し、 d は 0 または 1 を示す。)

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のポリマーの製造方法によって得られるポリマー。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のポリマーおよび有機溶剤を含有する、絶縁膜形成用組成物。

【請求項 8】

50

請求項 7 に記載の絶縁膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを含む、絶縁膜の製造方法。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、電子線または紫外線を照射することを含む、絶縁膜の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の絶縁膜の製造方法により得られる、シリカ系絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマーの製造方法、ポリマー、絶縁膜形成用組成物、絶縁膜の製造方法、およびシリカ系絶縁膜に関する。

【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 (Chemical Vapor Deposition) 法などの真空プロセスで形成されたシリカ (SiO_2) 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が使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機 SOG と呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。

【0003】

特に、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率でかつクラック耐性、機械的強度および密着性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0004】

低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物 (特開平 5 - 263045 号公報、特開平 5 - 315319 号公報) や、ポリアルコキシシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下で縮合することにより得られた塗布液 (特開平 11 - 340219 号公報、特開平 11 - 340220 号公報) が提案されている。しかしながら、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、塗膜の比誘電率、クラック耐性、機械的強度、密着性などのバラツキも大きいため、工業的生産には不向きであった。また、ポリカルボシラン溶液とポリシロキサン溶液とを混合することにより塗布液を調製し、低誘電率絶縁膜を形成する方法 (特開 2001 - 127152 号公報) が提案されているが、この方法では、カルボシランのドメインとシロキサンのドメインとが不均一な状態で塗膜中にそれぞれ分散してしまうという問題があった。

【0005】

これに対して、以前、ポリカルボシランの存在下で加水分解性基含有シランモノマーを反応させることにより、かかる加水分解性基含有シランモノマーに由来するポリシロキサンとポリカルボシランとの共縮合物を得て、そのポリマーを含有する膜形成用組成物を用いる方法を、本発明者は提案した (国際特許出願公開 WO 2005 / 068538 号パンフレット)。この方法によれば、比誘電率が小さく、機械的強度および密着性に優れ、かつ膜中の相分離がない共縮合ポリマー膜を得ることができる。しかしながら、この方法に用いられるポリカルボシランは通常、有機シランモノマーを反応当量以上の金属を用いてカップリング反応により得られるものであり、この反応に伴い生成する副生成物の除去を行なう必要がある。この場合、濾別や抽出法などで大半の金属化合物を除去することは可能であるが、電子材料用途に用いるための水準まで不純物を除去するのは往々にして困難であり、反応段階から用いる金属量の少ないポリカルボシランの合成法が求められている。

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開平5 - 263045号公報

【特許文献2】特開平5 - 315319号公報

【特許文献3】特開平11 - 340219号公報

【特許文献4】特開平11 - 340220号公報

【特許文献5】特開2001 - 127152号公報

【特許文献6】国際特許出願公開WO2005 / 068538号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、金属反応剤の使用量を少なくすることができ、かつ、除去を必要とする副生成物の発生を抑えることができるポリマーの製造方法およびポリマーを提供することにある。

10

【0007】

また、本発明の他の目的は、例えば半導体素子などにおける層間絶縁膜として好適に用いることができ、かつ、比誘電率が小さく、機械的強度や密着性に優れ、均一な膜質を有する膜を形成することができるポリマーの製造方法およびポリマーを提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、前記本発明のポリマーを用いた絶縁膜形成用組成物、絶縁膜の製造方法およびシリカ系絶縁膜を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

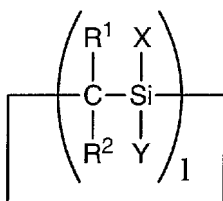
【0009】

本発明の第1の態様のポリマーの製造方法は、

(A) 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種のシラン化合物を開環重合することにより得られるポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含む。

【0010】

【化6】



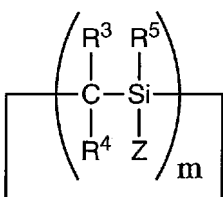
30

..... (1)

(式中、R¹ および R² は同一または異なり、水素原子または1価の有機基を示し、X および Y は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、l は2 ~ 4の整数を示す。)

【0011】

【化7】



..... (2)

(式中、R³ および R⁴ は同一または異なり、水素原子または1価の有機基を示し、R⁵ は水素原子またはアルコキシ基以外の1価の有機基を示し、Z はハロゲン原子またはア

50

ルコキシ基を示し、 m は2～4の整数を示す。)

この場合、前記一般式(1)および(2)において、 l および m が2であることができる。

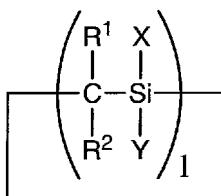
【0012】

本発明の第2の態様のポリマーの製造方法は、

(A) 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種のシラン化合物と、下記一般式(3)で表される少なくとも1種のシラン化合物とを開環重合することにより得られるポリカルボシランの存在下、
(B) 加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含む。

【0013】

【化8】

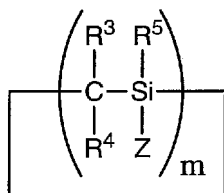


.....(1)

(式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、水素原子または1価の有機基を示し、 X および Y は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 l は2～4の整数を示す。)

【0014】

【化9】

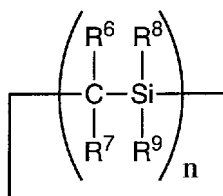


.....(2)

(式中、 R^3 および R^4 は同一または異なり、水素原子または1価の有機基を示し、 R^5 は水素原子またはアルコキシ基以外の1価の有機基を示し、 Z はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 m は2～4の整数を示す。)

【0015】

【化10】



.....(3)

(式中、 $R^6 \sim R^9$ は同一または異なり、水素原子または1価の有機基を示し、 n は2～4の整数を示す。)

この場合、前記一般式(1)～(3)において、 l 、 m および n が2であることができる。

【0016】

上記ポリマーの製造方法において、

前記(B)加水分解性基含有シランモノマーが、下記一般式(4)で表される化合物および下記一般式(5)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

10

20

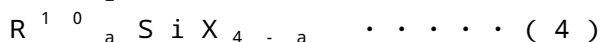
30

40

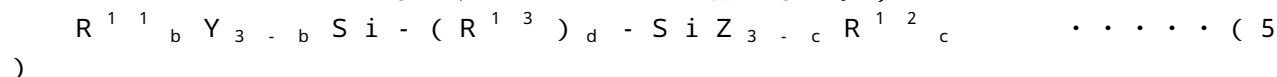
50

であることができる。

【0017】



(式中、 R^{10} は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 X はハロゲン原子あるいはアルコキシル基を示し、 a は0~3の整数を示す。)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} は同一または異なり、1価の有機基を示し、 b および c は同一または異なり、0~2の整数を示し、 R^{13} は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_e-$ で表される基(ここで、 e は1~6の整数である。)を示し、 Y および Z は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシル基を示し、 d は0または1を示す。)

10

【0018】

本発明の第3の態様のポリマーは、上記ポリマーの製造方法によって得られる。

【0019】

本発明の第4の態様の絶縁膜形成用組成物は、上記ポリマーおよび有機溶剤を含有する。

【0020】

本発明の第5の態様の絶縁膜の製造方法は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを含む。

【0021】

本発明の第6の態様の絶縁膜の製造方法は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、電子線または紫外線を照射することを含む。

20

【0022】

本発明の第7の態様のシリカ系絶縁膜は、上記絶縁膜の製造方法により得られる。

【発明の効果】

【0023】

上記ポリマーの製造方法によれば、(A)ポリカルボシランの存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマーを加水分解縮合することを含み、(A)ポリカルボシランが開環重合により得られたポリマー(I)またはポリマー(II)であることにより、金属反応剤の使用量を少なくすることができ、かつ、除去を必要とする副生成物の発生を抑えることができる。したがって、前記方法により得られたポリマーを含む絶縁膜形成用組成物を用いて、比誘電率が小さく、機械的強度や密着性に優れ、かつ、膜中の相分離がない絶縁膜を得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明の一実施形態のポリマーおよびその製造方法、該ポリマーを含有する絶縁膜形成用組成物、該絶縁膜を用いた絶縁膜の製造方法、および該絶縁膜の製造方法により得られるシリカ系絶縁膜について述べる。

【0025】

1. ポリマーおよびその製造方法

40

本発明の一実施形態のポリマーの製造方法は、(A)ポリカルボシラン(以下、「(A)成分」ともいう。)の存在下、(B)加水分解性基含有シランモノマー(以下、「(B)成分」ともいう。)を加水分解縮合することを含む。

【0026】

1.1. (A)成分

(A)ポリカルボシランは、下記ポリマー(I)またはポリマー(II)である。

【0027】

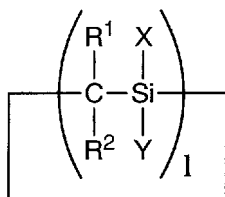
ポリマー(I): 下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(2)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を開環重合することにより得られるポリマー

50

ポリマー (I I) : 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 種のシラン化合物と、下記一般式 (3) で表される少なくとも 1 種のシラン化合物とを開環重合することにより得られるポリマー

【 0 0 2 8 】

【 化 1 1 】



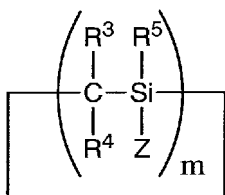
10

..... (1)

(式中、 R^1 および R^2 は同一または異なり、水素原子または 1 価の有機基を示し、 X および Y は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 l は 2 ~ 4 の整数を示す。)

【 0 0 2 9 】

【 化 1 2 】



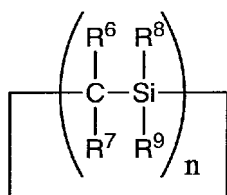
20

..... (2)

(式中、 R^3 および R^4 は同一または異なり、水素原子または 1 価の有機基を示し、 R^5 は水素原子またはアルコキシ基以外の 1 価の有機基を示し、 Z はハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、 m は 2 ~ 4 の整数を示す。)

【 0 0 3 0 】

【 化 1 3 】



30

..... (3)

(式中、 $R^6 \sim R^9$ は同一または異なり、水素原子または 1 価の有機基を示し、 n は 2 ~ 4 の整数を示す。)

【 0 0 3 1 】

上記一般式 (1) ~ (3) において、 $R^1 \sim R^9$ として使用可能な 1 価の有機基の具体例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基などの炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐鎖状脂肪族基；シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ピシクロアルキル基などの炭素数が 3 ~ 20 の脂環式基；炭素数が 6 ~ 20 のアリール基；および炭素数が 6 ~ 20 のアラルキル基を挙げることができる。

40

【 0 0 3 2 】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などを挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

アルケニル基としては、例えばビニル基、プロベニル基、3-ブテニル基、3-ペンテ

50

ニル基、3 - ヘキセニル基を挙げることができる。

【0034】

アルキニル基としては、例えばプロパギル基、3 - メチルプロパギル基、3 - エチルプロパギル基などを挙げることができる。

【0035】

シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基などを挙げることができる。

【0036】

アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、 α -チオフェン基、 β -チオフェン基などを挙げることができる。

10

【0037】

アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基などを挙げることができる。

【0038】

X, Y, Zとして使用可能なハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。また、X, Y, Zとして使用可能なアルコキシ基(-OR)のRとしては、アルキル基およびアリール基として上述したものを挙げることができる。

【0039】

また、上記一般式(1)~(3)において、l, mおよびnは2であることが好ましい。

20

【0040】

上記シラン化合物の開環重合は、例えば、無極性溶媒(例えばトルエン)中でハロゲン化白金酸(例えばクロロ白金酸)を触媒として用いることによって行なうことができる。さらに、開環重合は通常、アルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で行なうことが好ましい。

【0041】

また、上記シラン化合物の開環重合は、無溶媒または有機溶媒中に行なうことができる。ここで使用可能な有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの炭化水素系溶媒、が挙げられる。

30

【0042】

1.1.1. 化合物1

一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」という)としては、例えば、1, 1, 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラエトキシ - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラ - n - プロポキシ - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロポキシ - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラクロロ - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラプロモ - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラフルオロ - 1, 3 - ジシラシクロブタンが挙げられる。化合物1は1種単独でも使用できるし、2種以上を混合して使用することもできる。

40

【0043】

1.1.2. 化合物2

一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」という)としては、例えば、1, 3 - ジメトキシ - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 3 - ジエチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 3 - ジビニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジエトキシ - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジエトキシ - 1, 3 - ジエチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジエトキシ - 1, 3 - ジビニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジエトキシ - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ジメチ

50

ル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ジエチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ジビニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジクロロ - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジブプロモ - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジブプロモ - 1, 3 - ジエチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジブプロモ - 1, 3 - ジビニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジブプロモ - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - ジシラシクロブタンが挙げられる。化合物 2 は 1 種単独でも使用できるし、2 種以上を混合して使用することもできる。

【0044】

1. 1. 3. 化合物 3

一般式 (3) で表される化合物 (以下、「化合物 3」という) としては、例えば、1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラエチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラビニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラ - n - プロピル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトライソプロピル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 1, 3, 3 - テトラフェニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジエチル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジビニル - 1, 3 - ジシラシクロブタン、1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - ジシラシクロブタンが挙げられる。化合物 3 は 1 種単独でも使用できるし、2 種以上を混合して使用することもできる。

【0045】

なお、開環重合によりポリマー (II) を製造する場合、化合物 1 および化合物 2 の合計と、化合物 3 との割合は、95/5 ~ 30/70 であることが好ましく、90/10 ~ 50/50 であることがより好ましい。

【0046】

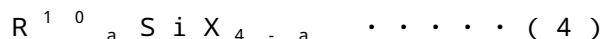
1. 2. (B) 成分

本発明において、「加水分解性基」とは、本発明のポリマーの製造時に加水分解されうる基をいう。加水分解性基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ケイ素原子に結合した水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、スルホン基、メタンスルホン基、およびトリフルオロメタンスルホン基が挙げられる。

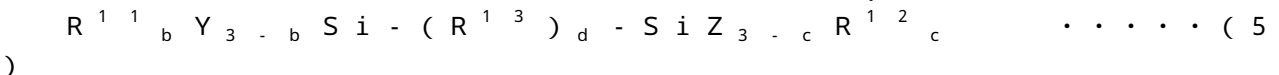
【0047】

(B) 加水分解性基含有シランモノマーは、例えば、下記一般式 (4) で表される化合物および下記一般式 (5) で表される化合物の群から選ばれた少なくとも 1 種のシラン化合物であることができる。

【0048】



(式中、 R^{10} は水素原子、フッ素原子または 1 価の有機基を示し、X はハロゲン原子あるいはアルコキシ基を示し、a は 0 ~ 3 の整数を示す。)



[式中、 R^{11} 、 R^{12} は同一または異なり、1 価の有機基を示し、b および c は同一または異なり、0 ~ 2 の整数を示し、 R^{13} は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_e-$ で表される基 (ここで、e は 1 ~ 6 の整数である。) を示し、Y および Z は同一または異なり、ハロゲン原子またはアルコキシ基を示し、d は 0 または 1 を示す。]

【0049】

前記一般式 (4) および (5) において、 R^{10} ~ R^{12} として使用可能な 1 価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基、ビニル基などを挙げることができる。また、前記一般式 (4) において、 R^{10} は 1 価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。

【0050】

10

20

30

40

50

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、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数 1 ~ 5 である。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、フッ素原子、アミノ基などに置換されていてもよい。

【0051】

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などを挙げる事ができる。

【0052】

また、上記一般式(4)および(5)において、X, Y, Zとして使用可能なハロゲン原子の具体例としては、上記一般式(1)~(3)において、X, Y, Zとして使用可能なハロゲン原子として例示したものを挙げる事ができる。

10

【0053】

さらに、Xのアルコキシ基の炭化水素部位については、 R^{10} の1価の有機基として挙げられたものをそのまま当てはめる事ができる。

【0054】

1.2.1.化合物4

前記一般式(4)で表される化合物(以下、「化合物4」ともいう)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、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、トリ-iso-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、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、フルオロトリ-iso-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

20

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、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-iso-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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-iso-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニ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-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、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、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-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-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、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-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、s

30

40

50

ec - 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、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 - n - プロポキシシラン、t - ブチルトリ - iso - プロポキシシラン、t - ブチ
 ルトリ - n - ブトキシシラン、t - ブチルトリ - sec - ブトキシシラン、t - ブチルト
 リ - tert - ブトキシシラン、t - 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 - プロポキシシラン、フェニ
 ルトリ - iso - プロポキシシラン、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
 エノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 - アミノ
 プロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシ
 プロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - トリ
 フロロプロピルトリメトキシシラン、 - トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；
 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 - iso - 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 - 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 - プロポキシシラン、ジエチル - ジ - iso - 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 - 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 - プロポキ
 シシラン、ジ - n - プロピル - ジ - iso - 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 - 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 - i
 so - プロピルジメトキシシラン、ジ - iso - プロピルジエトキシシラン、ジ - iso
 - プロピル - ジ - n - プロポキシシラン、ジ - iso - プロピル - ジ - iso - プロポキ
 シシラン、ジ - iso - プロピル - ジ - n - ブトキシシラン、ジ - iso - プロピル - ジ
 - sec - ブトキシシラン、ジ - iso - プロピル - ジ - tert - ブトキシシラン、ジ
 - iso - 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 - プロポキシシラン、ジ - n - ブチ
 ル - ジ - iso - 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 - 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 - プロポキシシラン、
 ジ - sec - ブチル - ジ - iso - プロポキシシラン、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 - t
 ert - 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 - プロポキシシラン、ジ - tert - ブチル - ジ - iso - 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
 - 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、ジフェニルジフェノキ
 シシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；
 テトラクロロシラン、テトラブromoシラン、テトラヨードシラン、トリクロロシラン、
 トリブromoシラン、トリヨードシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラ
 ン、n - プロピルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、n - ブチルトリク
 ロロシラン、t - ブチルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、フェネチ

10

20

30

40

50

ルトリクロロシラン、2 - ノルボルニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルトリプロモシラン、エチルトリプロモシラン、n - プロピルトリプロモシラン、イソプロピルトリプロモシラン、n - ブチルトリプロモシラン、t - ブチルトリプロモシラン、シクロヘキシルトリプロモシラン、フェネチルトリプロモシラン、2 - ノルボルニルトリプロモシラン、ビニルトリプロモシラン、フェニルトリプロモシラン、メチルトリヨードシラン、エチルトリヨードシラン、n - プロピルトリヨードシラン、イソプロピルトリヨードシラン、n - ブチルトリヨードシラン、t - ブチルトリヨードシラン、シクロヘキシルトリヨードシラン、フェネチルトリヨードシラン、2 - ノルボルニルトリヨードシラン、ビニルトリヨードシラン、フェニルトリヨードシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジ - n - プロピルジクロロシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、ジ - n - ブチルジクロロシラン、ジ - t - ブチルジクロロシラン、ジシクロヘキシルジクロロシラン、ジフェネチルジクロロシラン、ジ - 2 - ノルボルニルジクロロシラン、ジビニルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジメチルジプロモシラン、ジエチルジプロモシラン、ジ - n - プロピルジプロモシラン、ジイソプロピルジプロモシラン、ジ - n - ブチルジプロモシラン、ジ - t - ブチルジプロモシラン、ジシクロヘキシルジプロモシラン、ジフェネチルジプロモシラン、ジ - 2 - ノルボルニルジプロモシラン、ジビニルジプロモシラン、ジフェニルジプロモシラン、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジヨードシラン、ジ - n - プロピルジヨードシラン、ジイソプロピルジヨードシラン、ジ - n - ブチルジヨードシラン、ジ - t - ブチルジヨードシラン、ジシクロヘキシルジヨードシラン、ジフェネチルジヨードシラン、ジ - 2 - ノルボルニルジヨードシラン、ジビニルジヨードシラン、ジフェニルジヨードシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリ - n - プロピルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリ - n - ブチルクロロシラン、トリ - t - ブチルクロロシラン、トリシクロヘキシルクロロシラン、トリフェネチルクロロシラン、トリ - 2 - ノルボルニルクロロシラン、トリビニルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、トリメチルプロモシラン、トリエチルプロモシラン、トリ - n - プロピルプロモシラン、トリエチルプロモシラン、トリ - n - ブチルプロモシラン、トリ - t - ブチルプロモシラン、トリシクロヘキシルプロモシラン、トリフェネチルプロモシラン、トリ - 2 - ノルボルニルプロモシラン、トリビニルプロモシラン、トリフェニルプロモシラン、トリメチルヨードシラン、トリエチルヨードシラン、トリ - n - プロピルヨードシラン、トリエチルヨードシラン、トリ - n - ブチルヨードシラン、トリ - t - ブチルヨードシラン、トリシクロヘキシルヨードシラン、トリフェネチルヨードシラン、トリ - 2 - ノルボルニルヨードシラン、トリビニルヨードシラン、トリフェニルヨードシランなどのケイ素化合物を挙げることができる。これらの化合物は1種単独でも使用できるし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0055】

化合物4としては、好ましくは、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 - i s o - 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、ビニルトリメトキシシラン、ビニ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、テトラメトキシシランなどである。

【0056】

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。

【0057】

1. 2. 2. 化合物5

一般式(5)で表される化合物(以下、「化合物5」ともいう。)のうち、一般式(5)において、 R^{1-3} が酸素原子の化合物としては、ヘキサクロロジシロキサン、ヘキサプロモジシロキサン、ヘキサヨードジシロキサン、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、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタメ
 トキシ - 3 - メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタエトキシ - 3 - メチルジ
 シロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフェノキシ - 3 - メチルジシロキサン、1, 1
 , 1, 3, 3 - ペンタメトキシ - 3 - エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタ
 エトキシ - 3 - エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフェノキシ - 3 - エチ
 ルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタメトキシ - 3 - フェニルジシロキサン、1
 , 1, 1, 3, 3 - ペンタエトキシ - 3 - フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3 -
 ペンタフェノキシ - 3 - フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメトキシ - 1,
 3 - ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラエトキシ - 1, 3 - ジメチルジシロ
 キサン、1, 1, 3, 3 - テトラフェノキシ - 1, 3 - ジメチルジシロキサン、1, 1,
 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラエト
 キシ - 1, 3 - ジエチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラフェノキシ - 1, 3 - ジ
 エチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジフェニルジシロキサ
 ン、1, 1, 3, 3 - テトラエトキシ - 1, 3 - ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3,
 3 - テトラフェノキシ - 1, 3 - ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3 - トリメトキシ -
 1, 3, 3 - トリメチルジシロキサン、1, 1, 3 - トリエトキシ - 1, 3, 3 - トリメ
 チルジシロキサン、1, 1, 3 - トリフェノキシ - 1, 3, 3 - トリメチルジシロキサン
 、1, 1, 3 - トリメトキシ - 1, 3, 3 - トリエチルジシロキサン、1, 1, 3 - トリ
 エトキシ - 1, 3, 3 - トリエチルジシロキサン、1, 1, 3 - トリフェノキシ - 1, 3
 , 3 - トリエチルジシロキサン、1, 1, 3 - トリメトキシ - 1, 3, 3 - トリフェニル
 ジシロキサン、1, 1, 3 - トリエトキシ - 1, 3, 3 - トリフェニルジシロキサン、1
 , 1, 3 - トリフェノキシ - 1, 3, 3 - トリフェニルジシロキサン、1, 3 - ジメトキ
 シ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジエトキシ - 1, 1, 3, 3
 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジフェノキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジ
 シロキサン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラエチルジシロキサン、1, 3
 - ジエトキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラエチルジシロキサン、1, 3 - ジフェノキシ - 1
 , 1, 3, 3 - テトラエチルジシロキサン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 1, 3, 3 - テト
 ラフェニルジシロキサン、1, 3 - ジエトキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシロ
 キサン、1, 3 - ジフェノキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシロキサンなどを挙
 げることができる。

10

20

30

【0058】

これらのうち、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、1, 1,
 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラエト
 キシ - 1, 3 - ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3 - テトラメトキシ - 1, 3 - ジフ
 エニルジシロキサン、1, 3 - ジメトキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン
 、1, 3 - ジエトキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジメトキ
 シ - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシロキサン、1, 3 - ジエトキシ - 1, 1, 3,
 3 - テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げるることができる。

【0059】

また、化合物5のうち、一般式(5)において、dが0の化合物としては、ヘキサクロ
 ロジシラン、ヘキサプロモジシラン、ヘキサヨードジシラン、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

40

50

, 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, 2 - テトラフェノキシ - 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, 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, 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などを挙げることができる。

10

【0060】

20

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などを、好ましい例として挙げることができる。

【0061】

さらに、化合物5のうち、一般式(5)において、 R^{1-3} が $-(CH_2)_n-$ で表される基の化合物としては、ビス(トリクロロシリル)メタン、ビス(トリプロモシリル)メタン、ビス(トリヨードシリル)メタン、ビス(トリクロロシリル)エタン、ビス(トリプロモシリル)エタン、ビス(トリヨードシリル)エタン、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-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-プトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-プトキシシリル)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-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ-n-1, 2-プトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ-sec-プトキシシリル)エタン、1, 1, 2, 2 - ビス(トリ-t-プトキシシリル)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-i-プロポキシメチルシリル) - 1 - (トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1 - (ジ-n-プトキシメチルシリル) - 1 - (トリ-n-プトキシシリル)メタン、1 - (ジ-sec-プトキシメチルシリル) - 1 - (トリ-sec-プトキシシリル)メタン、1 - (ジ-t-プトキシメチルシリル) - 1 - (トリ-t-プトキシシリル)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-i-プロポキシメチルシリル) - 2 - (トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1 - (ジ-n

30

40

50

- 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 - s e c - ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ - s e c - ブトキシシリル) エタン、1 - (ジ - t - ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ - t - 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 - i - 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 - s e c - ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ - t - 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 - i - 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 - s e c - ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジ - t - 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 - i - 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 - s e c - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2 - ビス(トリ - t - 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 - i - 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 - s e c - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリ - t - 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 - i - 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 - s e c - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリ - t - ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げることができる。

【0062】

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)ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。

【0063】

化合物5は1種単独でも使用できるし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0064】

1.3. ポリマーの製造

本実施形態のポリマーの製造方法においては、(A)成分の存在下、(B)成分(化合物4, 5の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物)を加水分解縮合させる際に、(B)成分の総量1モル当たり0.5モルを越え150モル以下の水を用いることが好ましく、0.5モルを越え130モル以下の水を加えることが特に好ましい。

【0065】

1.3.1. 触媒

また、本発明の一実施形態のポリマーの製造方法において、(A)成分の存在下、(B)成分を加水分解縮合させる際に、特定の触媒を用いることができる。触媒としては、例

えば、塩基性触媒、金属キレート触媒、酸性触媒の群から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0066】

塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、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、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、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、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、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、ペンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、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、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、シクロヘキシルアミン、トリメチルイミジン、1-アミノ-3-メチルブタン、ジメチルグリシン、3-アミノ-3-メチルアミンなどを挙げることができ、アミンあるいはアミン塩が好ましく、有機アミンあるいは有機アミン塩が特に好ましく、アルキルアミン、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイドが最も好ましい。これらの塩基性触媒は1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0067】

金属キレート触媒としては、例えば、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-i-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-t-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-i-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-t-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-i-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-t-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-i-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-t-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-i-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-t-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-i-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-t-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)チタンなどのチタンキ

10

20

30

40

50

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 - i - 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 - t - 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 - i - 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 - t - 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 - i - 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 - t - 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 - i - 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 - t - ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ - n - プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ - i - プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ - n - ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ - sec - ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ - t - ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ - n - プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ - i - プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ - n - ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ - sec - ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ - t - ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、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）ジルコニウム、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）ジルコニウム、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）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；

トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；

などを挙げることができ、好ましくはチタンまたはアルミニウムのキレート化合物、特に好ましくはチタンのキレート化合物を挙げることができる。これらの金属キレート触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0068】

酸性触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸などの無機酸；

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、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、シュウ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フ

タル酸の加水分解物などの有機酸を挙げることができ、有機カルボン酸をより好ましい例として挙げるができる。これらの酸性触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0069】

前記触媒の使用量は、(B)成分として化合物4, 5の少なくとも一方を使用する場合、化合物4, 5中のX, Y, Zで表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001~10モル、好ましくは0.00005~5モルである。触媒の使用量が前記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化のおそれが少ない。また、(B)成分を加水分解縮合するときの温度は、通常0~100、好ましくは15~80である。

【0070】

本発明において、「完全加水分解縮合物」とは、(A)成分および(B)成分中の加水分解性基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。

【0071】

また、本実施形態によって得られるポリマーは、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れることから、(A)成分と化合物4との加水分解縮合物であることが好ましい。

【0072】

本実施形態のポリマーの製造方法において、(A)成分に対する(B)成分の使用量は、(A)成分100重量部に対して(B)成分の総量が10~1,000,000重量部であり、より好ましくは100~1,000重量部である。

【0073】

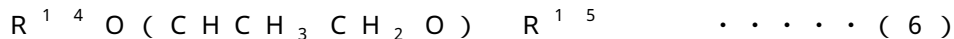
本実施形態の製造方法によって得られるポリマーのポリスチレン換算重量平均分子量は、通常、5,000~500,000であるのが好ましく、10,000~300,000であるのがより好ましく、20,000~200,000であるのがさらに好ましい。本実施形態のポリマーのポリスチレン換算重量平均分子量が5,000未満であると、目的とする比誘電率が得られない場合があり、一方、500,000を超えると、貯蔵安定性や塗膜の面内均一性が劣る場合がある。

【0074】

1.3.2. 有機溶媒

(B)成分の加水分解縮合は有機溶媒中で行なうことができる。ここで、有機溶媒としては、後述する有機溶媒の中でも下記一般式(6)で表される溶剤であることが好ましい。

【0075】



(R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または CH_3CO- から選ばれる1価の有機基を示し、 n は1~2の整数を表す。)

【0076】

上記一般式(6)において、炭素数1~4のアルキル基としては、先の一般式(1)においてアルキル基として示したものと同様のものを挙げるができる。

【0077】

上記一般式(6)で表される有機溶媒としては、具体例には、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、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、ジ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、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテ

10

20

30

40

50

ート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテートなどが挙げられ、特に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、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モノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートが好ましい。これらは1種または2種以上を同時に使用することができる。なお、上記一般式(6)で表される溶剤とともに、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、アミド系溶媒等の他の溶剤が多少含まれていてもよい。

【0078】

2. 絶縁膜形成用組成物

本発明の一実施形態の絶縁膜形成用組成物(以下、「膜形成用組成物」という)は、上記実施形態のポリマーに加えて、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を含有してもよい。

【0079】

有機ポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリル系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げるることができる。

【0080】

ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、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。

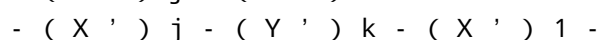
【0081】

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ることができる。

【0082】

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。

【0083】



(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、jは1~90、kは10~99、lは0~90の数を示す。)

【0084】

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ことができる。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。

【0085】

界面活性剤としては、例えば、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ことができ、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ことができる。

【0086】

フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。

【0087】

また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15((株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、前記メガファックF172, BM-1000, BM-1100, NBX-15が特に好ましい。

【0088】

シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることが出来る。これらの中でも、前記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。

【0089】

界面活性剤の使用量は、ポリマー(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001~10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。

【0090】

本実施形態の膜形成用組成物は、上記実施形態のポリマー(加水分解縮合物)および必要に応じてさらに添加剤を有機溶剤に溶解あるいは分散することができる。

【0091】

この際使用できる有機溶剤としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0092】

ここで、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 50

- 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 - ペタノール、i - ペタノール、2 - メチルブタノール、sec - ペタノール、t - ペタノール、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；

10

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；

20

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。

【0093】

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、シクロヘキサノン、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、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4 - ヘキサジオン、2, 4 - ヘプタンジオン、3, 5 - ヘプタンジオン、2, 4 - オクタンジオン、3, 5 - オクタンジオン、2, 4 - ノナンジオン、3, 5 - ノナンジオン、5 - メチル - 2, 4 - ヘキサジオン、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ヘプタンジオンなどのジケトン類などが挙げられる。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。

30

40

【0094】

アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - エチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - エチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド、N - メチルピロリドン、N - ホルミルモルホリン、N - ホルミルピペリジン、N - ホルミルピロリジン、N - アセチルモルホリン、N - アセチルピペリジン、N - アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0095】

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭

50

酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -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が挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

10

【0096】

非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、 N, N, N' , N' -テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、 N -メチルモルホロン、 N -メチルピロール、 N -エチルピロール、 N -メチル- γ -ピロリン、 N -メチルピペリジン、 N -エチルピペリジン、 N, N -ジメチルピペラジン、 N -メチルイミダゾール、 N -メチル-4-ピペリドン、 N -メチル-2-ピペリドン、 N -メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチルテトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンなどを挙げることができる。これら非プロトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

20

【0097】

このようにして得られる本実施形態の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。膜形成用組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および有機溶剤による希釈によって行われる。

30

【0098】

3. 絶縁膜

本発明の一実施形態の絶縁膜(シリカ系絶縁膜)は、上記膜形成用組成物を塗布して塗膜を形成した後、塗膜を加熱することによって得られる。ここで、加熱は30~450で行なうことができる。

【0099】

上記実施形態の膜形成用組成物を、シリコンウエハ、 SiO_2 ウエハ、 SiN ウエハなどの基材に塗布する場合、スピコート、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。

40

【0100】

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 程度、2回塗りで厚さ0.1~5.0 μm 程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600程度の温度で、通常、5~240分間程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の塗膜を形成することができる。

【0101】

この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。

【0102】

50

また、前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。

【0103】

また、本実施形態では、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、高エネルギー線（例えば、電子線、紫外線）照射下で例えば30～450 に加熱することもできる。

【0104】

このようにして得られる本実施形態のシリカ系絶縁膜は、膜密度が、通常0.35～1.2 g/cm³であり、好ましくは0.4～1.1 g/cm³であり、さらに好ましくは0.5～1.0 g/cm³である。膜密度が0.35 g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2 g/cm³を超えると低比誘電率が得られない。さらに、本実施形態の絶縁膜の比誘電率は、通常、3.2～1.2であり、好ましくは3.0～1.5であり、さらに好ましくは2.7～1.8である。

10

【0105】

本実施形態の絶縁膜は、膜構造中にケイ素-炭素結合を多く有するという特徴を有する。この特徴により絶縁性、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の弾性率、塗膜の密着性に優れる。

【0106】

本実施形態の絶縁膜は、低比誘電率でかつクラック耐性や機械的強度や密着性に優れることから、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や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の用途に有用である。

20

【0107】

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重量%であることを示している。

【0108】

4.1. 評価方法

各種の評価は、次のようにして行なった。

30

【0109】

4.1.1. ポリマーの重量平均分子量(Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

【0110】

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、ポリマー（加水分解縮合物）1gを100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-CALC/GPC）

40

カラム：昭和電工（株）製のSHODEX A-80M（長さ50cm）

測定温度：40

流速：1cc/分

【0111】

4.1.2. 比誘電率

得られたポリマー膜に蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ、比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード（株）製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いて、CV法により室温における当該塗膜の比誘電率を測定した。

【0112】

50

4.1.3. 機械的強度（弾性率・硬度）

得られたポリマー膜について、ナノインデントー X P（ナノインストルメント社製）を用いて、連続剛性測定法により弾性率および硬度を測定した。

【0113】

4.1.4. 密着性

得られたポリマー膜上にスパッタ法で厚さ400nmのSiO₂膜を形成し、これを適当な大きさに切断し、そのウエハ片上にエポキシ樹脂を用いて同じ大きさのブランクシリコンウエハを接着し、オープン中にて135℃で2時間加熱した。これをダイシングマシンで小片に切り分け、それぞれに対して4点曲げ密着力測定法による剥離試験を行った。結果は以下のように示す。

A：密着エネルギーが3.0ジュール毎平方メートル以上のもの

B：密着エネルギーが3.0ジュール毎平方メートル未満のもの

【0114】

4.1.5. 膜の相分離有無の確認

ポリマー膜の断面を、集束イオンビーム法で観察用に加工し、TEMを用いて18000倍にて外観を調べた。判断結果を以下のようにして示す。

A：断面の形状観察では、均一な塗膜が得られている

B：塗膜に海島状のドメイン相分離が確認される

【0115】

4.2. ポリマーの製造例

4.2.1. 合成例1

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が100mlの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジシラシクロブタン4g（化合物1）をフラスコ内に加えた。さらにトルエン10gとクロロ白金酸5mgを加えた後、100℃で10時間攪拌した。反応液を1μm径のディスポカップフィルターでろ過して白金触媒を除去し、このろ液を濃縮することにより、3.8gのポリマー（i）（ポリマー（I））を得た。このポリマー（i）の重量平均分子量は、5,100であった。

【0116】

4.2.2. 実施例1

石英製セパラブルフラスコ中で、合成例1で得られたポリマー（i）3.5g（（A）成分）と、メチルトリメトキシシラン40g（（B）成分）と、トリエチルアミン30mgとをメタノール250gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させて、メタノール溶液の温度を55℃に安定させた。次に、イオン交換水40gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテル160gの混合溶液を1時間かけて前記メタノール溶液に添加した。

【0117】

その後、55℃で4時間反応させたのち、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液8gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールおよび水を含む溶液をエバポレーションで除去して、ポリマー（反応液）Aを得た。このようにして得られたポリマーAの重量平均分子量は、25,000であった。

【0118】

4.2.3. 合成例2

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が100mlの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、1,3-ジエトキシ-1,3-ジメチル-1,3-ジシラシクロブタン4g（化合物2）をフラスコ内に加えた。さらに、トルエン10gおよびクロロ白金酸15mgを加えた後、100℃で10時間攪拌した。反応液を1μm径のディスポカップフィルターでろ過して白金触媒を除去し、この濾液を濃縮することにより、3.6gのポリマー（ii）（ポリマー（I））を得た。このポリマ

10

20

30

40

50

ー (i i) の重量平均分子量は、 1 2 , 1 0 0 であった。

【 0 1 1 9 】

4 . 2 . 4 . 実施例 2

石英製セパラブルフラスコ中で、合成例 2 で得られたポリマー (2) 3 . 5 g ((A) 成分) と、メチルトリメトキシシラン 4 0 g およびテトラメトキシシラン 3 g ((B) 成分) と、トリエチルアミン 4 0 m g とをメタノール 2 5 0 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 5 5 に安定させた。次に、イオン交換水 4 0 g およびプロピレングリコールモノエチルエーテル 1 6 0 g の混合溶液を 1 時間かけて溶液に添加した。

【 0 1 2 0 】

その後、5 5 で 4 時間反応させたのち、酢酸の 1 0 % プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 8 g を添加し、さらに 3 0 分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。5 0 で反応液からメタノールおよび水を含む溶液をエバポレーションで除去し、ポリマー (反応液) B を得た。このようにして得られたポリマー B の重量平均分子量は、 3 5 , 0 0 0 であった。

【 0 1 2 1 】

4 . 2 . 5 . 合成例 3

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が 1 0 0 m l の 4 つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、1 , 1 , 3 , 3 - テトラクロロ - 1 , 3 - ジシラシクロブタン 2 . 3 g (化合物 1) と、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - 1 , 3 - ジシラシクロブタン 1 . 4 g (化合物 3) とをフラスコ内に加えた。さらにトルエン 1 0 g およびクロロ白金酸 1 5 m g を加えた後、1 0 0 で 1 0 時間攪拌した。反応液を 1 μ m 径のディスポカップフィルターでろ過して白金触媒を除去し、このろ液を濃縮することにより、3 . 5 g のポリマー (i i i) (ポリマー (I I)) を得た。このポリマー (i i i) の重量平均分子量は、 1 2 , 0 0 0 であった。

【 0 1 2 2 】

4 . 2 . 6 . 実施例 3

石英製セパラブルフラスコ中で、合成例 3 で得られたポリマー (i i i) 3 . 5 g ((A) 成分)、メチルトリメトキシシラン 4 0 g およびテトラメトキシシラン 3 g ((B) 成分)、シュウ酸 5 0 0 m g 、およびイオン交換水 4 0 g とを、プロピレングリコールモノエチルエーテル 1 6 0 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 5 5 に安定させた。その後、5 5 で 4 時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。5 0 で反応液からメタノールおよび水を含む溶液をエバポレーションで除去し、ポリマー (反応液) C を得た。このようにして得られたポリマー C の重量平均分子量は、 1 8 , 0 0 0 であった。

【 0 1 2 3 】

4 . 2 . 7 . 比較合成例 1

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が 3 L の 4 つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン 1 L およびマグネシウム金属 6 0 g を仕込み、アルゴンガスでパブリングした。これに、2 0 で攪拌しながらクロロメチルトリエトキシシラン 4 6 7 . 5 g を滴下ロートよりゆっくり添加した。

【 0 1 2 4 】

滴下終了後、4 5 でさらに 2 4 時間攪拌を続けた。冷却後、この反応液からろ過により生成したマグネシウム塩を除去した。続いて、濾液を減圧加熱操作することによりテトラヒドロフランを濾液から除いて、褐色液体状のポリマー (i v) を 2 6 0 . 1 g 得た。このポリマー (i v) の分子量は、 1 , 2 0 0 であった。

【 0 1 2 5 】

4 . 2 . 8 . 比較例 1

石英製セパラブルフラスコ中で、比較合成例 1 で得られたポリマー (i v) 3 . 5 g (

10

20

30

40

50

(A)成分)、メチルトリメトキシシラン40g((B)成分)、およびトリエチルアミン30mgをメタノール250gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55に安定させた。次に、イオン交換水40gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテル160gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。

【0126】

その後、55で4時間反応させたのち、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液8gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50で反応液からメタノールおよび水を含む溶液をエバポレーションで除去して、ポリマー(反応液)Dを得た。このようにして得られたポリマーDの重量平均分子量は、21,000であった。

10

【0127】

4.2.9.比較合成例2

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が3Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1Lおよびマグネシウム金属55gを仕込み、アルゴンガスでバブリングした。これに、20で攪拌しながらクロロメチルメチルジエトキシシラン80.3gを滴下ロートよりゆっくり添加した。

【0128】

滴下終了後、45でさらに24時間攪拌を続けた。冷却後、この反応液からろ過により生成したマグネシウム塩を除去した。続いて、濾液を減圧加熱操作することによりテトラヒドロフランをろ液から除いて、褐色液体状のポリマー(v)を75.2g得た。このポリマー(v)の分子量は、1,400であった。

20

【0129】

4.2.10.比較例2

石英製セパラブルフラスコ中で、比較合成例2で得られたポリマー(v)3.5g((A)成分)と、メチルトリメトキシシラン40gおよびテトラメトキシシラン3g((B)成分)と、トリエチルアミン40mgとをメタノール250gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を55に安定させた。次に、イオン交換水40gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテル160gの混合溶液を1時間かけて溶液に添加した。

30

【0130】

その後、55で4時間反応させたのち、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液8gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50で反応液からメタノールおよび水を含む溶液をエバポレーションで除去し、ポリマー(反応液)Eを得た。このようにして得られたポリマーEの重量平均分子量は、28,000であった。

【0131】

4.2.11.比較合成例3

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび攪拌装置を取り付けた内容量が3Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1Lおよびマグネシウム金属60gを仕込み、アルゴンガスでバブリングした。これに、20で攪拌しながらクロロメチルトリクロロシラン183.9gおよびクロロメチルジメチルクロロシラン143.1gを滴下ロートよりゆっくり添加した。

40

【0132】

滴下終了後、45でさらに24時間攪拌を続けた。冷却後、この反応液からろ過により生成したマグネシウム塩を除去した。続いて、濾液を減圧加熱操作することによりテトラヒドロフランを濾液から除き、褐色液体状のポリマー(vi)を162.4g得た。このポリマー(vi)の分子量は、2,300であった。

【0133】

4.2.12.比較例3

50

石英製セパラブルフラスコ中で、比較合成例 3 で得られたポリマー (vi) 3 . 5 g と ((A) 成分)、メチルトリメトキシシラン 4 0 g およびテトラメトキシシラン 3 g ((B) 成分)、シュウ酸 5 0 0 m g、およびイオン交換水 4 0 g をプロピレングリコールモノエチルエーテル 1 6 0 g に溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 5 5 に安定させた。その後、5 5 で 4 時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。5 0 で反応液からメタノールおよび水とを含む溶液をエバポレーションにより除去して、ポリマー (反応液) F を得た。このようにして得られたポリマー F の重量平均分子量は、1 5 , 0 0 0 であった。

【 0 1 3 4 】

4 . 3 . ポリマー膜の製造例

10

4 . 3 . 1 . 実施例 4

実施例 1 で得られたポリマー A を 0 . 2 μ m 孔径のテフロン (登録商標) 製フィルターでろ過を行い、実施例 4 の膜形成用組成物を得た。

【 0 1 3 5 】

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 9 0 で 3 分間、窒素雰囲気下にて 2 0 0 で 3 分間基板を乾燥させ、さらに 4 0 0 の窒素雰囲気下にてホットプレート上で基板を 6 0 分間焼成した。焼成後に得られたポリマー膜 (以下、「シリカ系膜」という) を、前記評価方法のとおり評価した。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 6 】

20

4 . 3 . 2 . 実施例 5

実施例 4 においてポリマー A を用いる代わりに、ポリマー B を使用した以外は、実施例 4 と同様にシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 7 】

4 . 3 . 3 . 実施例 6

実施例 4 においてポリマー A を用いる代わりに、ポリマー C を使用した以外は実施例 4 と同様にシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

4 . 3 . 4 . 比較例 4

実施例 4 においてポリマー A を用いる代わりに、ポリマー D を使用した以外は実施例 4 と同様にシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 3 9 】

4 . 3 . 5 . 比較例 5

実施例 4 においてポリマー A を用いる代わりに、ポリマー E を使用した以外は実施例 4 と同様にシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 0 】

4 . 3 . 6 . 比較例 6

実施例 4 においてポリマー A を用いる代わりに、ポリマー F を使用した以外は実施例 4 と同様にシリカ系膜を形成し、その評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 1 】

40

4 . 3 . 7 . 実施例 7

実施例 1 - 3 で得られたポリマー A , B , C の含有金属濃度を測定した結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 2 】

4 . 3 . 8 . 比較例 7

比較例 1 - 3 で得られたポリマー D , E , F の含有金属濃度を測定した結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 3 】

【表 1】

	ポリマー	塗膜処理 条件	膜厚 [μm]	比誘電率	弾性率 [Gpa]	硬度 [Gpa]	密着性	TEM 観察
実施例 4	A	加熱焼成	0.50	2.52	8.9	0.8	A	A
実施例 5	B	加熱焼成	0.50	2.32	6.3	0.5	A	A
実施例 6	C	加熱焼成	0.50	2.68	4.2	0.4	A	A
比較例 4	D	加熱焼成	0.50	2.53	9.1	0.9	A	A
比較例 5	E	加熱焼成	0.50	2.35	6.5	0.5	A	A
比較例 6	F	加熱焼成	0.50	2.71	4.0	0.4	A	A

10

【表 2】

	ポリマー	金属の濃度 [ppb]				
		Na	K	Fe	Mg	Pt
実施例 1	A	10	12	7	9	12
実施例 2	B	8	13	10	15	10
実施例 3	C	9	10	8	12	11
比較合成例 1	D	12	10	9	1200	2
比較合成例 2	E	9	11	7	1080	1
比較合成例 3	F	8	13	12	1120	2

20

【0144】

表 2 によれば、実施例 1 ~ 3 では、比較合成例 1 ~ 3 と比較して、使用する金属反応剤の量が少量であった。このため、実施例 1 ~ 3 において、(A) 成分の存在下で (B) 成分を加水分解縮合して得られたポリマーは、比較合成例 1 ~ 3 にて得られたポリマーと比較して、残留するマグネシウムの濃度が低かった。

【0145】

また、実施例 4 ~ 6 では、実施例 1 ~ 3 で得られたポリマーを用いて、比誘電率が小さく、機械的強度や密着性に優れ、かつ、膜中の相分離がない絶縁膜を得ることができた。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J246 AA03 AA07 AB13 BA13X BA130 BB02X BB020 BB022 BB11X BB110
BB111 CA05U CA05X CA050 CA130 CA14U CA14X CA24U CA24X CA240
FA011 FA081 FA131 FA461 FB011 FC161 GA01 GB04 GC52 GD08
HA63
5F058 AA06 AA10 AC03 AD05 AF04 AG01 AG09 AH02 BD19