

公告本

申請日期：89.9.29

案號：89120208

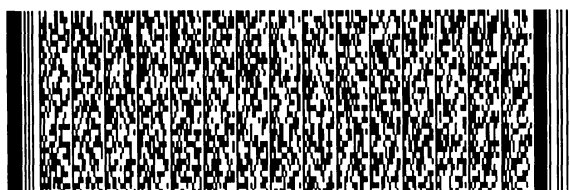
類別：C09D4/00, C08L83/04

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

565594


一、 發明名稱	中文	薄膜成形用組成物、薄膜成形方法及絕緣薄膜(二)
	英文	COMPOSITION FOR FILM FORMATION, METHOD OF FILM FORMATION, AND INSULATING FILM
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 黑澤孝彥 2. 林英治 3. 徐榮秀 4. 鹽田淳
	姓名 (英文)	1. 2. 3. 4. 塩田淳
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 韓國 4. 日本
	住、居所	1. 美國加州哥連塔市202恩西納路5717號 2. 日本國茨城縣土浦市川口2-13-28-404 3. 日本國茨城縣筑波市並木3-3-1-D102 4. 日本國茨城縣筑波市並木3-3-1-D202
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 捷時雅股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ジェイエスアル株式會社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都中央區築地二丁目11番24號
	代表人 姓名 (中文)	1. 松本榮一
代表人 姓名 (英文)	1. 松本栄一	



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 山田欣司
	姓名 (英文)	5.
	國籍	5. 日本
	住、居所	5. 日本國茨城縣筑波市梅園2-18-33-M1-2
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	
		

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種薄膜成形用之以聚有機矽氧烷為主之組成物，特別本發明係關於一種薄膜成形用之以聚有機矽氧烷為主之組成物，其當用作為層間絕緣薄膜材料用以製造半導體裝置等時可獲得具有低介電常數及高彈性模量之薄膜。

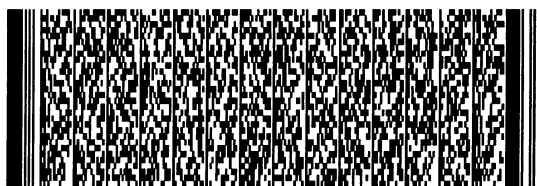
藉真空方法例如CVD方法形成的矽氧(SiO_2)薄膜至今為止常用作為半導體裝置等的層間絕緣薄膜。近年來包含四烷氧矽烷水解產物作為主要成分且稱做SOG(旋塗於玻璃上)薄膜之絕緣塗覆膜用於形成更均勻的層間絕緣薄膜。此外，由於半導體裝置的朝向更高集成程度的結果，發展出一種層間絕緣薄膜其包含一種聚有機矽氧烷作為主要成分，具有低介電常數，稱做有機SOG膜。

但目前已知之有機SOG膜之介電常數約為3至4，未知任何具有比該等有機SOG膜更低介電常數的有機SOG膜而有具有充分機械強度。

如此，本發明之目的係提供一種可克服前述問題之薄膜成形用組成物。

本發明之另一目的係提供一種一聚有機矽氧烷為主之組成物用於形成薄膜，其可獲得具有低介電常數及高彈性模量且可於半導體裝置等用作為層間絕緣薄膜之硬化膜。

本發明提供一種薄膜成形用組成物，包含(A)一種水解與縮合產物(後文稱做「水解與縮合產物(A)」)係經由於鹼性觸媒存在下水解與縮合至少一種選自下式(1)表示之化合物(後文亦稱「化合物(1)」)，下式(2)表示之化合物



五、發明說明 (2)

(後文亦稱「化合物(2)」)，以及下式(3)表示之化合物(後文亦稱「化合物(3)」)組成的組群之矽烷化合物，以及

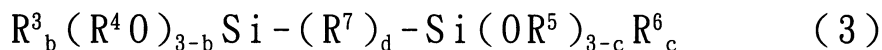
(B)一種水解與縮合產物(後文稱做「水解與縮合產物(B)」)係經由於金屬螯合化合物觸媒存在下水解與縮合至少一種選自化合物(1)，化合物(2)及化合物(3)組成的組群之矽烷化合物：



其中R表示氫原子，氟原子或一價有機基；R¹表示一價有機基；及a為1或2之整數；



其中R²表示一價有機基；



其中R³至R⁶可相同或相異且各自表示一價有機基；b及c為相同或相異且各自為0至2之整數；R⁷表示氧原子，伸苯基或-(CH₂)_n-基，其中n為1至6之整數及d為0或1。

本組成物中，水解與縮合產物(A)較佳具有藉GPC測定之重量平均分子量為50,000至3,000,000。

水解與縮合產物(B)較佳具有藉GPC測定之重量平均分子量為500至300,000。

成分(A)較佳含有至少一種式(2)表示之化合物之水解與縮合產物，含量為25至75%重量比(以完全水解與縮合產物表示)。

此外，成分(A)及(B)之較佳含量比例為每100份重量比



五、發明說明 (3)

成分(A)(以完全水解與縮合產物表示)為1至900份重量比(以完全水解與縮合產物表示)。

本發明進一步提供一種薄膜成形用組成物，包含施用前述薄膜成形用組成物於一基材上及然後加熱組成物。

藉前述薄膜成形方法所得薄膜之較佳用途為絕緣薄膜。

此外，本發明提供一種具有絕緣薄膜之半導體裝置。

本發明之薄膜成形用組成物為一種以聚有機矽氧烷為主之組成物，其含有成分(A)[一種水解與縮合產物(其水解產物及/或縮合產物)係經由於鹼性觸媒存在下水解與縮合至少一種選自化合物(1)、(2)及(3)組成的組群之成員獲得]以及成分(B)[一種水解與縮合產物(其水解產物及/或縮合產物)係經由於金屬螯合化合物觸媒存在下水解與縮合至少一種選自化合物(1)、(2)及(3)組成的組群之成員獲得]作為薄膜成形性基本聚合物。當此種本發明之組成物藉浸塗、旋塗或其它技術施用於基材例如矽晶圓且施用的組成物被加熱至可熱縮合聚合成分(A)及(B)時，則成分(A)及(B)獲得玻璃狀或巨分子量薄膜，其具有低介電常數、高彈性模量如此具有絕佳機械強度。因此形成一種層間絕緣薄膜材料。

「水解」一詞用於此處表示組成成分(A)及(B)之化合物(1)至(3)之 R^1O- ， R^2O- ， R^4O- 及 R^5O- 基與水反應而產生矽烷醇基。

「縮合」一詞用於此處表示組成成分(A)及(B)之化合物(1)至(3)之水解產物之矽烷醇基縮合而形成Si-O-Si鍵



五、發明說明 (4)

結。但於本發明中，全部矽烷醇基無需進行縮合。換言之，縮合包括產生縮合產物，其中微量比例的矽烷醇基已經被縮合以及產生具有不等縮合度的縮合產物之混合物。

水解與縮合產物(A)

水解與縮合產物(A)係經由鹼性觸媒存在下水解與縮合至少一種選自化合物(1)至(3)組成的組群之矽烷化合物獲得。化合物(1)至(3)及鹼性觸媒說明如下。

化合物(1)：

式(1)中R及R¹表示之一價有機基例如包括烷基，芳基，烯丙基及縮水甘油基。式(1)中，R較佳為一價有機基，特佳為烷基或苯基。

烷基較佳含1至5個碳原子，例如包括甲基，乙基，丙基及丁基。該等烷基可為直鏈或分支且可為其中一或多個氫原子已經使用例如氟原子置換者。

式(1)中芳基例如包括苯基，萘基，甲基苯基，乙基苯基，氯苯基，溴苯基及氟苯基。

式(1)表示之化合物之特例包括：

三甲氧矽烷，三乙氧矽烷，三正丙氧矽烷，三異丙氧矽烷，三正丁氧矽烷，三第二丁氧矽烷，三第三丁氧矽烷，三苯氧矽烷，氟三甲氧矽烷，氟三乙氧矽烷，氟三正丙氧矽烷，氟三異丙氧矽烷，氟三正丁氧矽烷，氟三第二丁氧矽烷，氟三第三丁氧矽烷，以及氟三苯氧矽烷；

甲基三甲氧矽烷，甲基三乙氧矽烷，甲基三正丙氧矽烷，甲基三異丙氧矽烷，甲基三正丁氧矽烷，甲基三第二



五、發明說明 (5)

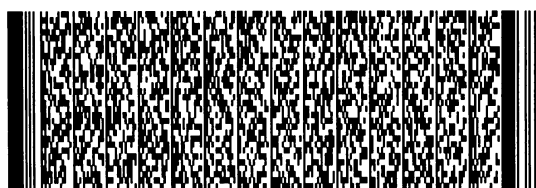
丁氧矽烷，甲基三第三丁氧矽烷，甲基三苯氧矽烷，乙基三甲氧矽烷，乙基三乙氧矽烷，乙基三正丙氧矽烷，乙基三異丙氧矽烷，乙基三正丁氧矽烷，乙基三第二丁氧矽烷，乙基三第三丁氧矽烷，乙基三苯氧矽烷，乙烯基三甲氧矽烷，乙烯基三乙氧矽烷，乙烯基三正丙氧矽烷，乙烯基三異丙氧矽烷，乙烯基三正丁氧矽烷，乙烯基三第二丁氧矽烷，乙烯基三第三丁氧矽烷，乙烯基三苯氧矽烷，正丙基三甲氧矽烷，正丙基三乙氧矽烷，正丙基三正丙氧矽烷，正丙基三異丙氧矽烷，正丙基三正丁氧矽烷，正丙基三第二丁氧矽烷，正丙基三第三丁氧矽烷，正丙基三苯氧矽烷，異丙基三甲氧矽烷，異丙基三乙氧矽烷，異丙基三正丙氧矽烷，異丙基三異丙氧矽烷，異丙基三正丁氧矽烷，異丙基三第二丁氧矽烷，異丙基三第三丁氧矽烷，異丙基三苯氧矽烷，正丁基三甲氧矽烷，正丁基三乙氧矽烷，正丁基三正丙氧矽烷，正丁基三異丙氧矽烷，正丁基三正丁氧矽烷，正丁基三第二丁氧矽烷，正丁基三第三丁氧矽烷，正丁基三苯氧矽烷，第二丁基三甲氧矽烷，第二丁基三異丙氧矽烷，第二丁基三正丁氧矽烷，第二丁基三第二丁氧矽烷，第二丁基三第三丁氧矽烷，第二丁基三苯氧矽烷，第三丁基三甲氧矽烷，第三丁基三乙氧矽烷，第三丁基三正丙氧矽烷，第三丁基三異丙氧矽烷，第三丁基三正丁氧矽烷，第三丁基三第二丁氧矽烷，第三丁基三第三丁氧矽烷，第三丁基三苯氧矽烷，苯基三甲氧矽烷，苯基三乙氧



五、發明說明 (6)

矽烷，苯基三正丙氧矽烷，苯基三異丙氧矽烷，苯基三正丁氧矽烷，苯基三第二丁氧矽烷，苯基三第三丁氧矽烷，苯基三苯氧矽烷，乙烯基三甲氧矽烷，乙烯基三乙氧矽烷， γ -胺基丙基三甲氧矽烷， γ -胺基丙基三乙氧矽烷， γ -縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷， γ -縮水甘油氧丙基三乙氧矽烷， γ -三氟丙基三甲氧矽烷，以及 γ -三氟丙基三乙氧矽烷；以及

二甲基二甲氧矽烷，二甲基二乙氧矽烷，二甲基二正丙氧矽烷，二甲基二異丙氧矽烷，二甲基二正丁氧矽烷，二甲基二第二丁氧矽烷，二甲基二第三丁氧矽烷，二甲基二苯氧矽烷，二乙基二甲氧矽烷，二乙基二乙氧矽烷，二乙基二正丙氧矽烷，二乙基二異丙氧矽烷，二乙基二正丁氧矽烷，二乙基二第二丁氧矽烷，二乙基二第三丁氧矽烷，二乙基二苯氧矽烷，二正丙基二甲氧矽烷，二正丙基二乙氧矽烷，二正丙基二正丙氧矽烷，二正丙基二異丙氧矽烷，二正丙基二正丁氧矽烷，二正丙基二第二丁氧矽烷，二正丙基二第三丁氧矽烷，二正丙基二苯氧矽烷，二正丁基二甲氧矽烷，二正丁基二乙氧矽烷，二正丁基二正丙氧矽烷，二正丁基二異丙氧矽烷，二正丁基二正丁氧矽烷，二正丁基二第二丁氧矽烷，二正丁基二第三丁氧矽烷，二正丁基二苯氧矽烷，二第二丁基二甲氧矽烷，二第二丁基二乙氧矽烷，二第二丁基二正丙氧矽烷，二第二丁基二異丙氧矽烷，二第二丁基二正丁氧矽烷，二第二丁基二第二丁氧矽烷，二第二丁基二第三丁氧矽烷，二第二丁基二苯



五、發明說明 (7)

氧矽烷，二第三丁基二甲氧矽烷，二第三丁基二乙氧矽烷，二第三丁基二正丙氧矽烷，二第三丁基二異丙氧矽烷，二第三丁基二正丁氧矽烷，二第三丁基二第二丁氧矽烷，二第三丁基二第三丁氧矽烷，二第三丁基二苯氧矽烷，二苯基二甲氧矽烷，二苯基二乙氧矽烷，二苯基二正丙氧矽烷，二苯基二異丙氧矽烷，二苯基二正丁氧矽烷，二苯基二第二丁氧矽烷，二苯基二第三丁氧矽烷，二苯基二苯氧矽烷，以及二乙烯基三甲氧矽烷。

其中較佳化合物為甲基三甲氧矽烷，甲基三正丙氧矽烷，甲基三異丙氧矽烷，乙基三甲氧矽烷，乙基三乙氧矽烷，乙烯基三甲氧矽烷，乙烯基三乙氧矽烷，苯基三甲氧矽烷，苯基三乙氧矽烷，二甲基二甲氧矽烷，二甲基二乙氧矽烷，二乙基二甲氧矽烷，二乙基二乙氧矽烷，二苯基二甲氧矽烷以及二苯基二乙氧矽烷。

該等化合物可單獨使用或呈其中二或多種之混合物使用。

化合物(2)：

式(2)之一價有機基例如包括前文就式(1)列舉的相同有機基。

式(2)表示之化合物例如包括四甲氧矽烷，四乙氧矽烷，四正丙氧矽烷，四異丙氧矽烷，四正丁氧矽烷，四第二丁氧矽烷，四第三丁氧矽烷，以及四苯氧矽烷。

化合物(3)：

式(3)之一價有機基例如包括前文就式(1)列舉的相同有



五、發明說明 (9)

氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四乙基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷以及1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷。

其中較佳化合物為六甲氧二矽氧烷, 六乙氧二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二甲基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四乙氧-1, 3-二甲基二矽氧烷, 1, 1, 3, 3-四甲氧-1, 3-二苯基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷, 1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四甲基二矽氧烷, 1, 3-二甲氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷以及1, 3-二乙氧-1, 1, 3, 3-四苯基二矽氧烷。

式(3)表示之化合物其中d為0例如包括六甲氧二矽烷, 六乙氧二矽烷, 六苯氧二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-甲基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-甲基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-甲基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-乙基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-乙基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-乙基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五甲氧-2-苯基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五乙氧-2-苯基二矽烷, 1, 1, 1, 2, 2-五苯氧-2-苯基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二甲基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二甲基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二乙基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二乙基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二乙基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二苯基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二苯基二矽烷, 1, 1, 2, 2-四甲氧-1, 2-二苯基二矽烷。



五、發明說明 (10)

基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三甲基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三甲基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三甲基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三乙基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三乙基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三乙基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三苯基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三苯基二矽烷，1,1,2-三甲氧-1,2,2-三苯基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四甲基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四甲基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四甲基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷以及1,2-二甲氧-1,1,2,2-四乙基二矽烷。

其中較佳化合物為六甲氧二矽烷，六乙氧二矽烷，1,1,2,2-四甲氧-1,2-二甲基二矽烷，1,1,2,2-四乙氧-1,2-二甲基二矽烷，1,1,2,2-四甲氧-1,2-二苯基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四甲基二矽烷，1,2-二乙氧-1,1,2,2-四甲基二矽烷，1,2-二甲氧-1,1,2,2-四苯基二矽烷以及1,2-二乙氧-1,1,2,2-四苯基二矽烷。

式(3)表示之化合物其中 R^7 以 $-(CH_2)_n-$ 基表示例如包括貳(三甲氧矽烷基)甲烷，貳(三乙氧矽烷基)甲烷，貳(三正丙氧矽烷基)甲烷，貳(三異丙氧矽烷基)甲烷，貳(三正丁氧矽烷基)甲烷，貳(三第二丁氧矽烷基)甲烷，貳(三第三丁氧矽烷基)甲烷，1,2-貳(三甲氧矽烷基)乙烷，1,2-貳



五、發明說明 (11)

(三乙氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三正丙氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三異丙氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三正丁氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三第二丁氧矽烷基)乙烷，1,2-貳(三第三丁氧矽烷基)乙烷，1-(二甲氧甲基矽烷基)-1-(三甲氧矽烷基)甲烷，1-(二乙氧甲基矽烷基)-1-(三乙氧矽烷基)甲烷，1-(二正丙氧甲基矽烷基)-1-(三正丙氧矽烷基)甲烷，1-(二異丙氧甲基矽烷基)-1-(三異丙氧矽烷基)甲烷，1-(二正丁氧甲基矽烷基)-1-(三正丁氧矽烷基)甲烷，1-(二第二丁氧甲基矽烷基)-1-(三第二丁氧矽烷基)甲烷，1-(二第三丁氧甲基矽烷基)-1-(三第三丁氧矽烷基)甲烷，1-(二甲氧甲基矽烷基)-2-(三甲氧矽烷基)乙烷，1-(二乙氧甲基矽烷基)-2-(三乙氧矽烷基)乙烷，1-(二正丙氧甲基矽烷基)-2-(三正丙氧矽烷基)乙烷，1-(二異丙氧甲基矽烷基)-2-(三異丙氧矽烷基)乙烷，1-(二正丁氧甲基矽烷基)-2-(三正丁氧矽烷基)乙烷，1-(二第二丁氧甲基矽烷基)-2-(三第二丁氧矽烷基)乙烷，1-(二第三丁氧甲基矽烷基)-2-(三第三丁氧矽烷基)乙烷，貳(二甲氧甲基矽烷基)甲烷，貳(二乙氧甲基矽烷基)甲烷，貳(二正丙氧甲基矽烷基)甲烷，貳(二異丙氧甲基矽烷基)甲烷，貳(二正丁氧甲基矽烷基)甲烷，貳(二第二丁氧甲基矽烷基)甲烷，貳(二第三丁氧甲基矽烷基)甲烷，1,2-貳(二甲氧甲基矽烷基)乙烷，1,2-貳(二乙氧甲基矽烷基)乙烷，1,2-貳(二正丙氧甲基矽烷基)乙烷，1,2-貳(二異丙氧甲基矽烷基)乙烷，1,2-貳(二正丁氧甲



五、發明說明 (12)

基矽烷基)乙烷, 1,2-貳(二第二丁氧甲基矽烷基)乙烷, 1,2-貳(二第三丁氧甲基矽烷基)乙烷, 1,2-貳(三甲氧矽烷基)苯, 1,2-貳(三乙氧矽烷基)苯, 1,2-貳(三正丙氧矽烷基)苯, 1,2-貳(三異丙氧矽烷基)苯, 1,2-貳(三正丁氧矽烷基)苯, 1,2-貳(三第二丁氧矽烷基)苯, 1,2-貳(三第三丁氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三甲氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三乙氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三正丙氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三異丙氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三正丁氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三第二丁氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三第三丁氧矽烷基)苯, 1,4-貳(三甲氧矽烷基)苯, 1,4-貳(三乙氧矽烷基)苯, 1,4-貳(三正丙氧矽烷基)苯, 1,4-貳(三異丙氧矽烷基)苯, 1,4-貳(三正丁氧矽烷基)苯, 1,4-貳(三第二丁氧矽烷基)苯以及1,4-貳(三第三丁氧矽烷基)苯。

其中較佳化合物為貳(三甲氧矽烷基)甲烷, 貳(三乙氧矽烷基)甲烷, 1,2-貳(三甲氧矽烷基)乙烷, 1,2-貳(三乙氧矽烷基)乙烷, 1-(二甲氧甲基矽烷基)-1-(三甲氧矽烷基)甲烷, 1-(二乙氧甲基矽烷基)-1-(三乙氧矽烷基)甲烷, 1-(二甲氧甲基矽烷基)-2-(三甲氧矽烷基)乙烷, 1-(二乙氧甲基矽烷基)-2-(三乙氧矽烷基)乙烷, 貳(二甲氧甲基矽烷基)甲烷, 貳(二乙氧甲基矽烷基)甲烷, 1,2-貳(二甲氧甲基矽烷基)乙烷, 1,2-貳(二乙氧甲基矽烷基)乙烷, 1,2-貳(三甲氧矽烷基)苯, 1,2-貳(三乙氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三甲氧矽烷基)苯, 1,3-貳(三乙氧矽烷基)苯, 1,4-貳(三甲氧矽烷基)苯以及1,4-貳(三乙氧矽烷基)



五、發明說明 (13)

苯。

本發明中，前述化合物(1)、(2)及(3)可單獨使用或組合其中二或多種而組成成分(A)。

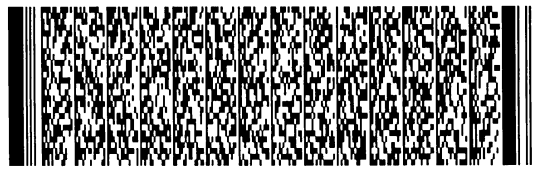
當至少一種選自化合物(1)至(3)組成的組群之矽烷化合物用作為成分(A)之材料被水解及縮合時，水之較佳用量相對於每莫耳 R^1O- ， R^2O- ， R^4O- 及 R^5O- 基之和為5至50莫耳及更佳7至30莫耳。若水之添加量低於5莫耳，則可能出現無法獲得足夠介電常數及足夠彈性模量的情況。若水之添加量大於50莫耳，則可能發生於水解及縮合反應期間聚合物沈澱或膠凝情況。

鹼性觸媒：

鹼性觸媒用於水解及縮合至少一種選自化合物(1)至(3)組成的組群之矽烷化合物用以製造本發明使用之水解及縮合產物(A)。鹼性觸媒例如包括無機鹼及有機鹼。

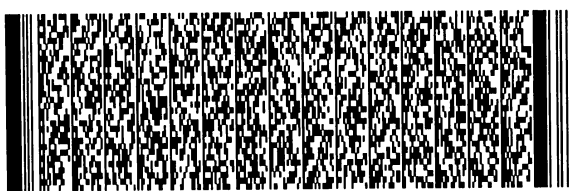
無機鹼例如包括氫，氫氧化鈉，氫氧化鉀，氫氧化鋇及氫氧化鈣。

有機鹼例如包括甲醇胺，乙醇胺，丙醇胺，丁醇胺，N-甲基甲醇胺，N-乙基甲醇胺，N-丙基甲醇胺，N-丁基甲醇胺，N-甲基乙醇胺，N-乙基乙醇胺，N-丙基乙醇胺，N-丁基乙醇胺，N-甲基丙醇胺，N-乙基丙醇胺，N-丙基丙醇胺，N-丁基丙醇胺，N-甲基丁醇胺，N-乙基丁醇胺，N-丙基丁醇胺，N-丁基丁醇胺，N,N-二甲基甲醇胺，N,N-二乙基甲醇胺，N,N-二丙基甲醇胺，N,N-二丁基甲醇胺，N,N-二甲基乙醇胺，N,N-二乙基乙醇胺，N,N-二丙基乙醇胺，



五、發明說明 (14)

N, N-二丁基乙醇胺, N, N-二甲基丙醇胺, N, N-二乙基丙醇
 胺, N, N-二丙基丙醇胺, N, N-二丁基丙醇胺, N, N-二甲基
 丁醇胺, N, N-二乙基丁醇胺, N, N-二丙基丁醇胺, N, N-二
 丁基丁醇胺, N-甲基二甲醇胺, N-乙基二甲醇胺, N-丙基
 二甲醇胺, N-丁基二甲醇胺, N-甲基二乙醇胺, N-乙基二
 乙醇胺, N-丙基二乙醇胺, N-丁基二乙醇胺, N-甲基二丙
 醇胺, N-乙基二丙醇胺, N-丙基二丙醇胺, N-丁基二丙醇
 胺, N-甲基二丁醇胺, N-乙基二丁醇胺, N-丙基二丁醇
 胺, N-丁基二丁醇胺, N-(胺基甲基)甲醇胺, N-(胺基甲
 基)乙醇胺, N-(胺基甲基)丙醇胺, N-(胺基甲基)丁醇
 胺, N-(胺基乙基)甲醇胺, N-(胺基乙基)乙醇胺, N-(胺
 基乙基)丙醇胺, N-(胺基乙基)丁醇胺, N-(胺基丙基)甲
 醇胺, N-(胺基丙基)乙醇胺, N-(胺基丙基)丙醇胺,
 N-(胺基丙基)丁醇胺, N-(胺基丁基)甲醇胺, N-(胺基丁
 基)乙醇胺, N-(胺基丁基)丙醇胺, N-(胺基丁基)丁醇
 胺, 甲氧甲基胺, 甲氧乙基胺, 甲氧丙基胺, 甲氧丁基
 胺, 乙氧甲基胺, 乙氧乙基胺, 乙氧丙基胺, 乙氧丁基
 胺, 丙氧甲基胺, 丙氧乙基胺, 丙氧丙基胺, 丙氧丁基
 胺, 丁氧甲基胺, 丁氧乙基胺, 丁氧丙基胺, 丁氧丁基
 胺, 甲基胺, 乙基胺, 丙基胺, 丁基胺, N, N-二甲基胺,
 N, N-二乙基胺, N, N-二丙基胺, N, N-二丁基胺, 三甲基
 胺, 三乙基胺, 三丙基胺, 三丁基胺, 四甲基伸乙基二
 胺, 四乙基伸乙基二胺, 四丙基伸乙基二胺, 四丁基伸乙
 基二胺, 甲基胺基甲基胺, 甲基胺基乙基胺, 甲基胺基丙



五、發明說明 (15)

基胺，甲基胺基丁基胺，乙基胺基甲基胺，乙基胺基乙基胺，乙基胺基丙基胺，乙基胺基丁基胺，丙基胺基甲基胺，丙基胺基乙基胺，丙基胺基丙基胺，丙基胺基丁基胺，

丁基胺基甲基胺，丁基胺基乙基胺，丁基胺基丙基胺，丁基胺基丁基胺，吡啶，吡咯，六氫吡啶，吡咯啉，六氫吡啶，甲基吡啶，嗎啉，甲基嗎啉，二吡雙環辛烷，二吡雙環壬烷，以及二吡雙環十一碳烯。

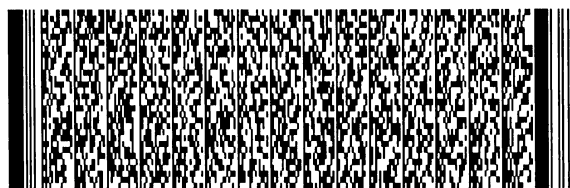
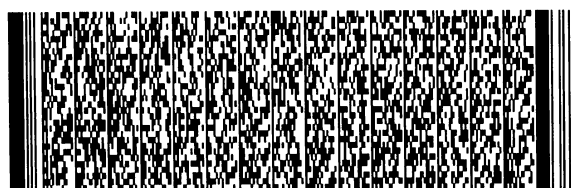
該等鹼性觸媒可單獨使用或呈二或多種之混合物使用。

鹼性觸媒用量通常相對於每莫耳化合物(1)至(3)所含之 R^1O- ， R^2O- ， R^4O- 及 R^5O- 基之和為0.00001至0.5莫耳及較佳0.00005至0.5莫耳。只要鹼性觸媒用量係於此種範圍，則反應期間極少可能發生聚合物沈澱或膠凝。

如此所得水解與縮合產物(A)之分子量就藉GPC(折射指數、黏度或光繞射)方法得知較佳為50,000至3,000,000，更佳為100,000至2,000,000及最佳為150,000至2,000,000。若成分(A)之分子量係低於50,000，則可能出現無法獲得足夠介電常數及足夠彈性模量案例。它方面，若分子量超過3,000,000，則有塗膜均勻度降低的情況。

如此所得水解與縮合產物(A)之特徵為非粒狀因此不具有對基材的絕佳施用性。該水解與縮合產物(A)並非粒狀可經由使用透射電子顯微鏡(TEM)查驗確定。

成分(A)中，由各化合物衍生而得的水解與縮合產物之比例如後，以完全水解與縮合產物表示。由化合物(2)衍



五、發明說明 (16)

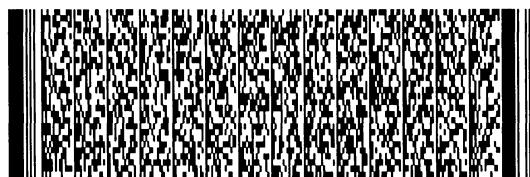
生而得之水解與縮合產物含量通常基於由化合物(1)至(3)衍生而得之全部水解與縮合產物之和為25至75%重量比，較佳30至70%重量比及更佳35至65%重量比。由化合物(1)及/或化合物(3)衍生而得之水解與縮合產物含量通常係占由化合物(1)至(3)衍生而得之全部水解與縮合產物之和的75至25%重量比，較佳70至30%重量比及更佳65至35%重量比。當由化合物(2)衍生而得之水解與縮合產物含量係占由化合物(1)至(3)衍生而得的全部水解與縮合產物之和之25至75%重量比時，所得塗膜具有高彈性模量，特別過低介電常數。

「完全水解與縮合產物」一詞用以此處表示經由一種方法所得產物，其中含於化合物(1)、(2)或(3)的全部 R^1O- ， R^2O- ， R^4O- 及 R^5O- 基被水解成 $SiOH$ 基且此等 $SiOH$ 基完全縮合而形成矽氧烷結構。

製造水解與縮合產物(A)時，至少一種選自化合物(1)至(3)組成的組群之矽烷化合物於鹼性觸媒存在下被水解與縮合，故所得水解與縮合產物較佳具有重量平均分子量由50,000至3,000,000。較佳調整所得組成物之pH至7或以下。

pH調整技術例如包括：

- (1) 加入pH調節劑；
- (2) 於常壓或減壓由組成物蒸餾去除鹼性觸媒；
- (3) 將氮氣或氫氣等氣體通入組成物因而由組成物去除鹼性觸媒；以及



五、發明說明 (17)

(4) 使用離子交換樹脂由組成物去除鹼性觸媒。

該等技術可單獨或合併二或多種技術使用。

pH調節劑例如包括無機酸及有機酸。

無機酸例如包括氫氯酸，硝酸，硫酸，氫氟酸，磷酸，硼酸及草酸。

有機酸例如包括乙酸，丙酸，丁酸，戊酸，己酸，庚酸，辛酸，壬酸，癸酸，草酸，馬來酸，甲基丙二酸，己二酸，癸二酸，五倍子酸，丁酸，苯六甲酸，花生四烯酸，莽草酸，2-乙基己酸，油酸，硬脂酸，亞油酸，亞麻酸，水楊酸，苯甲酸，對胺基苯甲酸，對甲苯磺酸，苯磺酸，一氯乙酸，二氯乙酸，三氯乙酸，三氟乙酸，甲酸，丙二酸，磺酸，苯二甲酸，反丁烯二酸，檸檬酸，酒石酸及丁二酸。

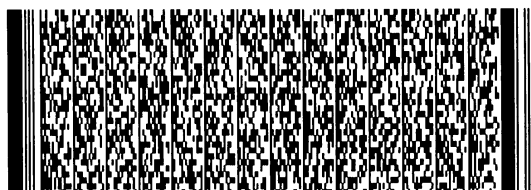
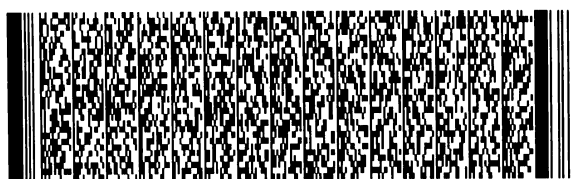
此種pH調節劑用以調整組成物pH至7或以下且較佳為1至6。前述方法包含調節水解與縮合產物之重量平均分子量自50,000至3,000,000，以及然後使用pH調節劑調整其pH至可產生所得組成物具有改良儲存安定性之效果之範圍。

pH調節劑之用量適合選擇使組成物pH變成於該範圍內之數值。

水解與縮合產物(B)

水解與縮合產物(B)係經由於金屬螯合化合物觸媒存在下水解與縮合產物至少一種選自化合物(1)至(3)組成的組群之矽烷化合物獲得。

化合物(1)至(3)同用於水解與縮合產物(A)之矽烷化合



五、發明說明 (18)

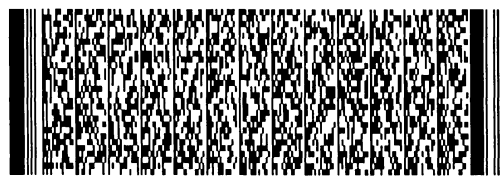
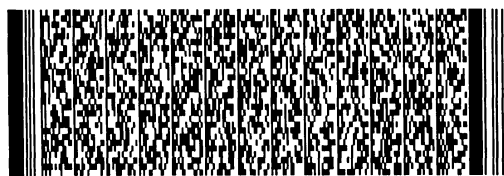
物故後文將刪除其說明。

當至少一種選自化合物(1)至(3)組成的組群之矽烷化合物作為成分(B)之材料被水解與縮合時，水之較佳用量相對於每莫耳 R^1O- ， R^2O- ， R^4O- 及 R^5O- 基之和為0.25至5莫耳及更佳為0.3至3莫耳。只要水之添加量係於0.25至5莫耳之範圍，則塗膜均勻度不可能降低，且於水解與縮合反應期間極少可能發生聚合物沈澱或膠凝。

金屬螯合化合物觸媒：

金屬螯合化合物觸媒用於水解與縮合至少一種選自化合物(1)至(3)組成的組群之矽烷化合物，用以製造本發明使用之水解與縮合產物(B)。

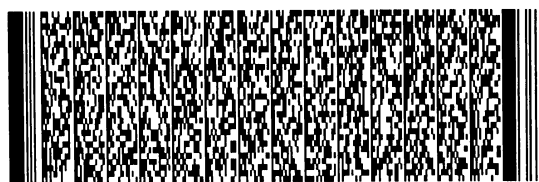
金屬螯合化合物例如包括鈦螯合化合物如三乙氧單(乙醯基丙酮酸根)鈦，三正丙氧單(乙醯基丙酮酸根)鈦，三異丙氧單(乙醯基丙酮酸根)鈦，三正丁氧單(乙醯基丙酮酸根)鈦，三-第二丁氧單(乙醯基丙酮酸根)鈦，三-第三丁氧單(乙醯基丙酮酸根)鈦，二乙氧貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二正丙氧貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二異丙氧貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二正丁氧貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二-第二丁氧貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，二-第三丁氧貳(乙醯基丙酮酸根)鈦，一乙氧參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一正丙氧參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一異丙氧參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一正丁氧參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一-第二丁氧參(乙醯基丙酮酸根)鈦，一-第三丁氧參(乙醯基丙酮酸根)鈦，肆(乙醯基丙酮酸根)鈦，三乙氧單(乙基乙醯乙酸根)鈦，三



五、發明說明 (19)

正丙氧單(乙基乙醯乙酸根)鈦，三異丙氧單(乙基乙醯乙酸根)鈦，三正丁氧單(乙基乙醯乙酸根)鈦，三-第二丁氧單(乙基乙醯乙酸根)鈦，三-第三丁氧單(乙基乙醯乙酸根)鈦，二乙氧貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二正丙氧貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二異丙氧貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二正丁氧貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二-第二丁氧貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，二-第三丁氧貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，一乙氧參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一正丙氧參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一異丙氧參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一正丁氧參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一-第二丁氧參(乙基乙醯乙酸根)鈦，一-第三丁氧參(乙基乙醯乙酸根)鈦，肆(乙基乙醯乙酸根)鈦，單(乙醯基丙酮酸根)參(乙基乙醯乙酸根)鈦，貳(乙醯基丙酮酸根)貳(乙基乙醯乙酸根)鈦，以及參(乙醯基丙酮酸根)單(乙基乙醯乙酸根)鈦；

鋯整合化合物例如三乙氧單(乙醯基丙酮酸根)鋯，三正丙氧單(乙醯基丙酮酸根)鋯，三異丙氧單(乙醯基丙酮酸根)鋯，三正丁氧單(乙醯基丙酮酸根)鋯，三-第二丁氧單(乙醯基丙酮酸根)鋯，三-第三丁氧單(乙醯基丙酮酸根)鋯，二乙氧貳(乙醯基丙酮酸根)鋯，二正丙氧貳(乙醯基丙酮酸根)鋯，二異丙氧貳(乙醯基丙酮酸根)鋯，二正丁氧貳(乙醯基丙酮酸根)鋯，二-第二丁氧貳(乙醯基丙酮酸根)鋯，二-第三丁氧貳(乙醯基丙酮酸根)鋯，一乙氧參(乙醯基丙酮酸根)鋯，一正丙氧參(乙醯基丙酮酸根)鋯，一異丙氧參(乙醯基丙酮酸根)鋯，一正丁氧參(乙醯基丙

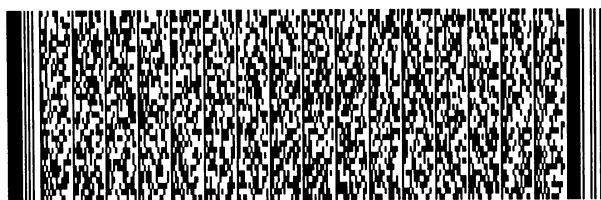


五、發明說明 (20)

酮酸根)鋳，一-第二丁氧參(乙醯基丙酮酸根)鋳，一-第三丁氧參(乙醯基丙酮酸根)鋳，肆(乙醯基丙酮酸根)鋳，三乙氧單(乙基乙醯乙酸根)鋳，三正丙氧單(乙基乙醯乙酸根)鋳，三異丙氧單(乙基乙醯乙酸根)鋳，三正丁氧單(乙基乙醯乙酸根)鋳，三-第二丁氧單(乙基乙醯乙酸根)鋳，三-第三丁氧單(乙基乙醯乙酸根)鋳，二乙氧貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二正丙氧貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二異丙氧貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二正丁氧貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二-第二丁氧貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，二-第三丁氧貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，一乙氧參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一正丙氧參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一異丙氧參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一正丁氧參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一-第二丁氧參(乙基乙醯乙酸根)鋳，一-第三丁氧參(乙基乙醯乙酸根)鋳，肆(乙基乙醯乙酸根)鋳，單(乙醯基丙酮酸根)參(乙基乙醯乙酸根)鋳，貳(乙醯基丙酮酸根)貳(乙基乙醯乙酸根)鋳，以及參(乙醯基丙酮酸根)單(乙基乙醯乙酸根)鋳；以及

鋁螯合化合物例如參(乙醯基丙酮酸根)鋁以及參(乙基乙醯乙酸根)鋁。

金屬螯合化合物觸媒之用量相對於每莫耳化合物(1)至(3)所含 R^1O- ， R^2O- ， R^4O- 及 R^5O- 基之和，通常由0.00001至0.5莫耳且較佳由0.00005至0.1莫耳。只要金屬螯合化合物觸媒用量係於該範圍，則於反應期間極少可能發生聚合物沈澱或膠凝。



五、發明說明 (21)

如此所得水解與縮合產物(B)之分子量以藉GPC(折射指數,黏度或光散射)方法測得之重量平均分子量表示,較佳為500至300,000,更佳由700至200,000,最佳由1,000至100,000。若成分(B)之分子量低於500,則可能有塗膜均勻度降低問題。它方面,若其分子量超過300,000,則有無法獲得足夠儲存安定性的情況下。

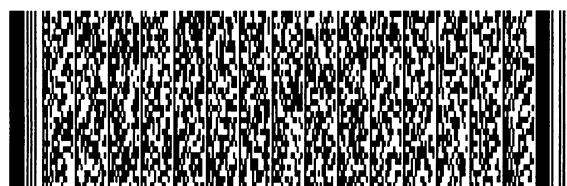
如此所得水解與縮合產物(B)也有特徵在於非粒狀因而對基材具有絕佳施用性。水解與縮合產物(B)非粒狀可經由例如使用透射電子顯微鏡(TEM)檢查確定。

製造水解與縮合產物(B)時,至少一種選自化合物(1)至(3)組成的組群之矽烷化合物於金屬螯合化合物觸媒存在下水解及縮合,故結果所得水解與縮合產物較佳具有重量平均分子量由500至300,000。較佳添加 β -二酮至所得組成物。

β -二酮例如包括乙醯基丙酮,2,4-己二酮,2,4-庚二酮,3,5-庚二酮,2,4-辛二酮,3,5-辛二酮,2,4-壬二酮,3,5-壬二酮,5-甲基-2,4-己二酮,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮以及1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-庚二酮。此種 β -二酮類可單獨使用或合併二或多種使用。

β -二酮之添加量相對於每100份重量比成分(B)(以完全水解與縮合產物表示)通常由0.1至100份重量比,較佳由0.2至80份重量比。

β -二酮之添加量係於下述範圍內,該範圍可有效獲得某種程度的儲存安定性,以及減少損害包括塗膜均勻度等



五、發明說明 (22)

性質的可能。

較佳係於製造成分(B)之水解與縮合反應後添加 β -二酮。

成分(A)及成分(B)之比例

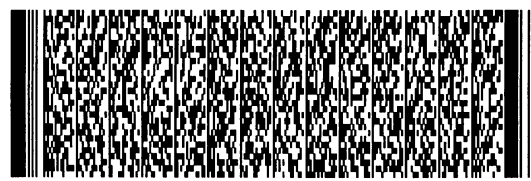
本發明之薄膜成形用組成物中，成分(A)及(B)之含量比例為相對於每100份重量比成分(A)(以完全水解與縮合產物表示)，成分(B)之含量(以完全水解與縮合產物表示)較佳由1至900份重量比，更佳由3至800份重量比及最佳由5至800份重量比。若成分(B)含量少於1份重量比，則出現所得塗膜之機械強度不足的情況。它方面，若含量超過900份重量比，則可能出現無法獲得夠低介電常數之案例。

溶劑(C)

本發明之薄膜成形用組成物係經由溶解或分散水解與縮合產物(A)及水解與縮合產物(B)與溶劑(C)獲得。

溶劑(C)包含至少一種選自醇溶劑，酮溶劑，醯胺溶劑及酯溶劑組成的組群之成員。

醇溶劑例如包括一元醇，例如甲醇，乙醇，正丙醇，異丙醇，正丁醇，異丁醇，第二丁醇，第三丁醇，正戊醇，異戊醇，2-甲基丁醇，第二戊醇，第三戊醇，3-甲氧丁醇，正己醇，2-甲基戊醇，第二己醇，2-乙基丁醇，第二庚醇，庚醇-3，正辛醇，2-乙基己醇，第二辛醇，正壬醇，2,6-二甲基庚醇-4，正癸醇，第二-十一烷醇，三甲基壬醇，第二-十四烷醇，第二-十七烷醇，酚，環己醇，



五、發明說明 (23)

甲基環己醇，3,3,5-三甲基環己醇，苜醇及二丙酮醇；

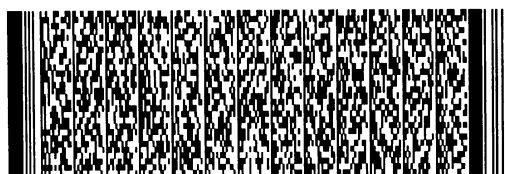
多元醇類例如乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丁二醇，戊二醇-2,4，2-甲基戊二醇-2,4，己二醇-2,5，庚二醇-2,4，2-乙基己二醇-1,3，二乙二醇，二丙二醇，三乙二醇及三丙二醇；以及

多元醇之部份醚類例如乙二醇一甲醚，乙二醇一乙醚，乙二醇一丙醚，乙二醇一丁醚，乙二醇一己醚，乙二醇一苜醚，乙二醇一-2-乙基丁基醚，二乙二醇一甲醚，二乙二醇一乙醚，二乙二醇一丙醚，二乙二醇一丁醚，二乙二醇一己醚，丙二醇一甲醚，丙二醇一乙醚，丙二醇一丙醚，丙二醇一丁醚，二丙二醇一甲醚，二丙二醇一乙醚，以及二丙二醇一丙醚。

醇溶劑可單獨使用或併用二者或二者以上。

該等溶劑中，較佳醇為正丙醇，異丙醇，正丁醇，異丁醇，第二丁醇，第三丁醇，正戊醇，異戊醇，2-甲基丁醇，第二戊醇，第三戊醇，3-甲氧丁醇，正己醇，2-甲基戊醇，第二己醇，2-乙基丁醇，丙二醇一甲醚，丙二醇一乙醚，丙二醇一丙醚以及丙二醇一丁醚。

酮溶劑例如包括丙酮，甲基乙基甲酮，甲基正丙基甲酮，甲基正丁基甲酮，二乙基甲酮，甲基異丁基甲酮，甲基正戊基甲酮，乙基正丁基甲酮，甲基正己基甲酮，二異丁基甲酮，三甲基壬酮，環己酮，2-己酮，甲基環己酮，2,4-戊二酮，丙酮基丙酮，苯乙酮以及葑酮(fenchone)。其範例進一步包括 β -二酮類例如乙醯基丙酮，2,4-己二



五、發明說明 (24)

酮，2,4-庚二酮，3,5-庚二酮，2,4-辛二酮，3,5-辛二酮，2,4-壬二酮，3,5-壬二酮，5-甲基-2,4-己二酮，2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮以及1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-庚二酮。

酮溶劑可單獨使用或合併兩種或多種使用。

醯胺溶劑例如包括甲醯胺，N-甲基甲醯胺，N,N-二甲基甲醯胺，N-乙基甲醯胺，N,N-二乙基甲醯胺，乙醯胺，N-甲基乙醯胺，N,N-二甲基乙醯胺，N-乙基乙醯胺，N,N-二乙基乙醯胺，N-甲基丙醯胺，N-甲基吡咯啉酮，N-甲醯基嗎啉，N-甲醯基六氫吡啶，N-甲醯基吡咯啉，N-乙醯基嗎啉，N-乙醯基六氫吡啶以及N-乙醯基吡咯啉。

醯胺溶劑可單獨使用或合併兩種或多種使用。

酯溶劑例如包括碳酸二乙酯，碳酸仲乙酯，碳酸仲丙酯，乙酸甲酯，乙酸乙酯， γ -丁內酯， γ -戊內酯，乙酸正丙酯，乙酸異丙酯，乙酸正丁酯，乙酸異丁酯，乙酸第二丁酯，乙酸正戊酯，乙酸第二戊酯，乙酸3-甲氧丁酯，乙酸甲基戊酯，乙酸2-乙基丁酯，乙酸2-乙基己酯，乙酸苜酯，乙酸環己酯，乙酸甲基環己酯，乙酸正壬酯，乙醯乙酸甲酯，乙醯乙酸乙酯，乙二醇一甲醚乙酸酯，乙二醇一乙醚乙酸酯，二乙二醇一甲醚乙酸酯，二乙二醇一乙醚乙酸酯，二乙二醇一正丁醚乙酸酯，丙二醇一甲醚乙酸酯，丙二醇一乙醚乙酸酯，丙二醇一丙醚乙酸酯，丙二醇一丁醚乙酸酯，二丙二醇一甲醚乙酸酯，二丙二醇一乙醚乙酸酯，二乙酸甘醇酯，乙酸甲氧三甘醇酯，丙酸乙酯，



五、發明說明 (25)

丙酸正丁酯，丙酸異戊酯，草酸二乙酯，草酸二正丁酯，乳酸甲酯，乳酸乙酯，乳酸正丁酯，乳酸正戊酯，丙二酸二乙酯，苯二甲酸二甲酯，以及苯二甲酸二乙酯。

酯溶劑可單獨使用或合併兩種或多種使用。

上列溶劑(C)可單獨使用或呈兩種或多種之混合物使用。

雖然本發明之薄膜成形用組成物含有溶劑(C)，但該溶劑也可用於水解及/或縮合作為成分(A)及(B)之材料的化合物(1)至(3)。

例如反應係以下述方式進行。水及鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)添加至溶劑(C)。然後選自化合物(1)至(3)之至少一員一次、間歇或連續添加至溶劑(C)俾進行水解與縮合反應。本例之反應溫度通常為0至100℃，較佳15至90℃。

其它添加劑

界面活性劑等成分可添加至本發明所得薄膜成形用組成物。

界面活性劑例如包括非離子性界面活性劑，陰離子性界面活性劑，陽離子性界面活性劑以及兩性離子性界面活性劑，且進一步包括聚矽氧界面活性劑，聚(環氧烷)界面活性劑以及含氟化學界面活性劑。

本發明之組成物要求不含矽氧粒子俾獲得均勻塗膜。

組合之製法

本發明組成物例如可經由下述製法製備，加入水及鹼性



五、發明說明 (26)

觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)至溶劑(C)，於其中一次、間歇、或連續添加至少一種選自化合物(1)至(3)的成員(後文稱做為「矽烷化合物」)，以及進行水解與縮合反應同時於0至100℃且較佳15至90℃溫度攪拌混合物歷1至12小時。組成可調節因而於各製備步驟使用溶劑(C)進行濃縮或稀釋而獲得任何預定固體含量。

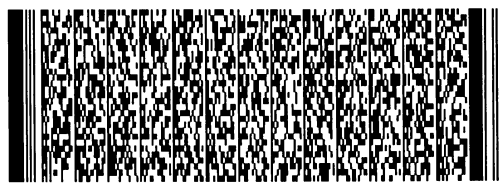
本發明組成物之製法特例包括下述成分(A)或成分(B)之製法，例如藉下列方法(1)至(12)之任一種方法製備且所得成分(A)及(B)彼此攪混。

(1)規定量之矽烷化合物添加至一種混合物，混合物包含水，鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)及溶劑(C)；以及進行水解/縮合反應獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

(2)規定量之矽烷化合物連續或間歇添加至一種混合物，混合物包含水，鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)及溶劑(C)；以及進行水解/縮合反應獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

(3)包含水及一種鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)以及選擇性進一步包含一種溶劑(C)之混合物添加至包含規定量矽烷化合物及溶劑(C)之混合物，以及進行水解/縮合反應俾獲得水解及縮合產物(A)[或水解及縮合產物(B)]。

(4)包含水及一種鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)以及選擇性進一步包含一種溶劑(C)之混合物連續或間歇添加至包含規定量矽烷化合物及溶劑(C)之混合物，以及進



五、發明說明 (27)

行水解/縮合反應俾獲得水解及縮合產物(A)[或水解及縮合產物(B)]。

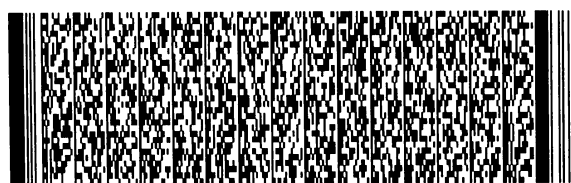
(5) 水或包含水及溶劑(C)作為選擇性成分之混合物添加至包含規定矽烷化合物、鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)及溶劑(C)之混合物，且進行水解/縮合反應獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

(6) 水或包含水及溶劑(C)作為選擇性成分之混合物連續或間歇添加至包含規定矽烷化合物、鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)及溶劑(C)之混合物，且進行水解/縮合反應獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

(7) 包含矽烷化合物及鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)分別為規定量以及選擇性進一步包含溶劑(C)之混合物添加至規定量之水或添加至包含規定量之水以及溶劑(C)作為選擇性成分之混合物，且進行水解/縮合反應而獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

(8) 包含矽烷化合物及鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)分別為規定量以及選擇性進一步包含溶劑(C)之混合物連續或間歇添加至規定量之水或添加至包含規定量之水以及溶劑(C)作為選擇性成分之混合物，且進行水解/縮合反應而獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

(9) 規定量之鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)或包含規定量之觸媒及溶劑(C)作為選擇性成分之混合物添加至包含水及矽烷化合物分別為規定量以及選擇性進一步包含溶劑(C)之混合物，以及進行水解/縮合反應獲得水解與縮



五、發明說明 (28)

合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

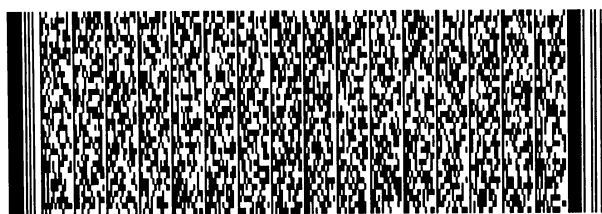
(10) 規定量之鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)或包含規定量之觸媒及溶劑(C)作為選擇性成分之混合物連續或間歇添加至包含水及矽烷化合物分別為規定量以及選擇性進一步包含溶劑(C)之混合物，以及進行水解/縮合反應獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

(11) 一種包含水及矽烷化合物分別為規定量以及選擇性進一步包含一種溶劑(C)之混合物添加至規定量之鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)或添加至包含規定量之觸媒以及溶劑(C)作為選擇性成分之混合物，且進行水解/縮合反應獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

(12) 一種包含水及矽烷化合物分別為規定量以及選擇性進一步包含一種溶劑(C)之混合物連續或間歇添加至規定量之鹼性觸媒(或金屬螯合化合物觸媒)或添加至包含規定量之觸媒以及溶劑(C)作為選擇性成分之混合物，且進行水解/縮合反應獲得水解與縮合產物(A)[或水解與縮合產物(B)]。

當矽烷化合物於本發明水解及縮合時，反應混合物具有固體濃度通常為0.1至50%重量比。

如此所得本發明組成物具有總固體濃度較佳由2至50%重量比及更佳由2至30%重量比。其固體濃度適合根據使用目的調節。當組成物具有總固體濃度為2至50%重量比時，組成物不僅獲得具有適當厚度之塗膜同時也具有更佳儲存安定性。



五、發明說明 (29)

組成物之總固體濃度視需要利用濃縮或使用溶劑(C)稀釋調節。

由本發明組成物成形薄膜時，本發明組成物首先施用於基材上成形塗膜。

本發明組成物可施用之基材例如包括半導體，玻璃，陶瓷及金屬。

有用的塗布技術例如包括旋塗、浸塗及滾軸刀塗。

本發明組成物特別適合用於組成物施用至矽晶圓、二氧化矽晶圓、氮化矽晶圓等而形成絕緣薄膜等應用用途。

此種應用用途中，加熱可使用熱板、烘箱、烤爐等例如於大氣壓下，於氮氣或氬氣氣氛下，於真空或於具有控制氧濃度之減壓下進行。

此種加熱處理較佳係於氮氣或氬氣氣氛下，於真空或減壓下，具有氧濃度100 ppm或以下及於450 °C或以下之溫度進行。

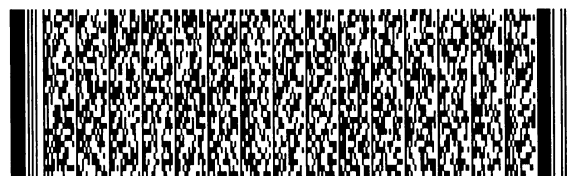
為了控制成分(A)的硬化速率但可視需要使用階段性加熱或適當選擇的氣氛例如氮氣、空氣、氧氣或減壓氣氛。

如此獲得的本發明薄膜具有低介電常數，通常由3.1至1.5，較佳由3.0至1.5且更佳由2.7至1.5。

本發明薄膜具有高彈性模量，及楊格氏模量通常為3至15 GPa且較佳為4至15 GPa。

如此高楊格氏模量可藉前述方法燒製藉前述任一種方法所得之水解與縮合產物(A)及(B)獲得。

本發明之薄膜進一步具有密度通常為0.5至1.4克/立方



五、發明說明 (30)

厘米，較佳0.5至1.3克/立方厘米，更佳0.5至1.2克/立方厘米。若薄膜密度低於0.5克/立方厘米，則塗膜之機械強度受損。它方面，若其密度超過1.4克/立方厘米，則無法獲得低介電常數。

此外，本發明之薄膜係以具有低水吸收性為特徵。例如當任塗膜於127°C，2.5大氣壓，及100%相對濕度氣氛下放置1小時時，藉紅外光譜術觀察未見塗膜有任何水吸收。

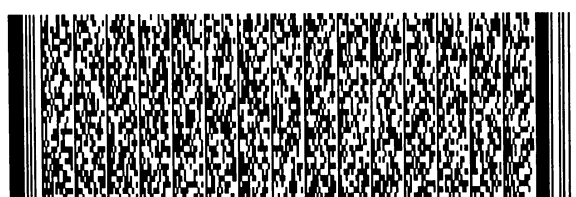
如此低水吸收性例如可經由將本發明之薄膜成形用組成物之衍生自化合物(2)之水解與縮合產物含量調節至前文規定範圍達成。

本發明之薄膜具有絕佳絕緣性質及高彈性模量。此種塗膜的均勻度、介電常數特性、耐裂性及表面硬度也絕佳。結果此種塗膜可用於下列用途例如半導體裝置之層間絕緣薄膜例如LSI，系統LSI，DRAM，SDRAM，RDRAM及D-RDRAM；保護膜例如半導體裝置之表面塗膜，多層印刷電路板之層間絕緣薄膜，以及液晶顯示器裝置之保護膜或絕緣薄膜。

根據本發明之半導體裝置具有本發明之薄膜作為絕緣薄膜插置於金屬佈線間。

於後文將參照下列實例說明本發明之進一步細節。但後文說明僅顯示本發明之一般性具體實施例，須了解本發明絕非視為受本文說明所限。

後述實例及比較例中，除非另行指示，否則全部「份數」及「百分比」皆為以重量計。



五、發明說明 (31)

多種性質係藉下列方法評估。

重量平均分子量

於下列條件下藉凝膠滲透層析術(GPC)(折射指數，黏度或光散射測量值)測量。

試樣溶液：矽烷化合物之水解與縮合產物以含10 mM 溴化鋰之甲醇稀釋至固體濃度0.25%而製備GPC(折射指數，黏度或光散射測量值)之試樣溶液。

裝置：

GPC系統：型號GPC-8020，脫索(Tosoh)公司製造。

管柱： α 5000/3000，脫索公司製造。

黏度偵測器及光散射偵測器：型號T-60兩用計，維科泰克(Visco Tech)公司製造。

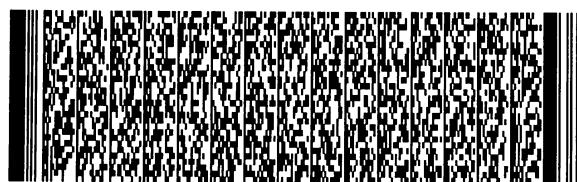
載劑溶液：含10 mM 溴化鋰之甲醇

載劑進給速率：1毫升/分鐘

管柱溫度：40 °C

儲存安定性

配備有螺旋蓋的容量100毫升之玻璃瓶內放置80毫升本發明組成物。封住玻璃瓶任其於40 °C 高壓鍋內放置1個月。放置之前及之後，於2,500 rpm及31秒的條件下旋塗施用試樣，然後藉實例所示方法燒製。如此所得塗膜厚度係使用橢圓儀(光譜雷射200，魯道夫(Rudolph)技術公司製造)測量。算出厚度變化，亦即 $\{[(\text{放置後試樣成形薄膜厚度}) - (\text{放置前試樣成形薄膜厚度})] / (\text{放置前試樣成形薄膜厚度})\} \times 100$ ，試樣係基於下列標準評估。



五、發明說明 (32)

- ◎：膜厚度變化 $<5\%$
 ○：膜厚度變化 $<10\%$
 ×：膜厚度變化 $\geq 10\%$

介電常數

介電常數測量用試樣係經由藉氣相沈積方法形成鋁電極圖樣於所得薄膜上製造。此試樣於100千赫頻率使用電極HP16451B及精確LCR計HP4284A(皆為橫川-惠普公司製造)藉CV方法檢查而測定塗膜之介電常數。

薄膜密度

薄膜密度係由薄膜重量以及由薄膜厚度及面積測得的容積計算而得。

彈性膜量(楊格氏模量)

所得薄膜使用毫微壓痕器XP(MST公司製造)藉剛硬度量測之連續方法檢查。

水吸收性

任所得塗膜於 127°C ，2.5大氣壓及100%相對濕度氣氛下放置1小時，然後藉紅外光譜術檢查獲得紅外光譜。此種紅外光譜比較未進行放置之圖膜之紅外光譜，檢查於 $3,500\text{厘米}^{-1}$ 由於水造成的吸收。水吸收性係基於下列標準評估。

- ：光譜不具吸收。
 ×：光譜有吸收。

參考例1

[成分(A-1)之製備]



五、發明說明 (33)

於5克25%氨水溶液，320克超純水及600克乙醇組成之溶液內加入15克甲基三甲氧矽烷(7.4克，以完全水解與縮合產物表示)及20克四乙氧矽烷(5.8克以完全水解與縮合產物表示)。此種混合物於60°C反應3小時，然後加入200克丙二醇一丙醚。所得混合物於減壓下濃縮至溶液總量降至200克為止。如此獲得成分(A-1)組成溶液具有固體含量6.6%。所得成分(A-1)具有重量平均分子量300,000。

參考例2

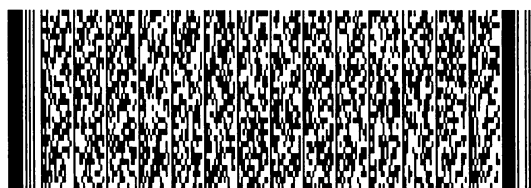
[成分(A-2)之製備]

200克參考例1所述成分(A-1)溶液進一步濃縮至溶液總量140克。此濃縮物內加入10克10%乙酸之丙二醇一丙醚溶液。如此獲得具有固體含量8.8%之組成溶液。所得成分(A-2)具有重量平均分子量300,000，藉導電計量術滴定計算殘餘矽烷醇基數目未因乙酸的添加而改變。

參考例3

[成分(B)之製備]

於101.3克四甲氧矽烷(40.0克以完全水解與縮合產物表示)，324.7克甲基三甲氧矽烷(160.0克以完全水解與縮合產物表示)，783.3克丙二醇一丙醚以及二異丙氧貳(乙基乙醯乙酸根)鈦(觸媒/SiOR比：0.004莫耳比)組成之溶液內以1小時時間伴以於60°C加熱逐滴加入176.8克水(水/SiOR比：1.0莫耳比)。反應完成後，混合物進一步於60°C反應二小時然後加入100.0克乙醯基丙酮。所得混合物於減壓下濃縮直至溶液總量縮小至1000克。如此獲得具有



五、發明說明 (34)

固體含量20%之成分(B)溶液。所得成分(B)具有重量平均分子量3,500。

比較參考例

144.5克甲基三甲氧矽烷，180.3克四甲氧矽烷及1.4克肆(乙醯基丙酮酸根)鈦於石英製成的分離瓶內溶解於461克丙二醇一乙醚，所得溶液使用三一馬達攪拌而於60℃溶液溫度使溶液安定化。71克離子交換水含10克馬來酸溶解於其中，離子交換水以1小時時間添加至溶液。然後於60℃反應2小時，冷卻反應溶液至室溫。經由於50℃蒸發而由反應溶液中去除200克含甲醇溶液而獲得反應溶液。

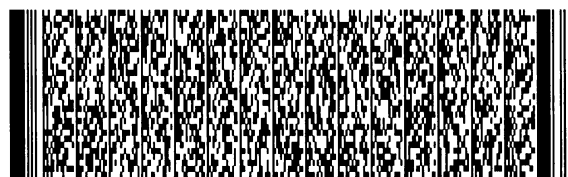
如此所得濃縮物等之重量平均分子量為9,400。

實例1

96.5克參考例1所述成分(A-1)溶液混合3.5克參考例3所述成分(B)溶液而獲得具有固體含量7.1%之組合溶液。所得組成物藉旋塗法施用於8吋矽晶圓。塗布後的晶圓首先於80℃於空氣中加熱5分鐘然後於200℃於氮氣中加熱5分鐘，隨後於真空以340℃、360℃及380℃的順序各加熱30分鐘，然後於425℃真空加熱1小時獲得無色透明薄膜。所得薄膜之評估結果示於下表。

實例2

84.1克參考例2所述成分(A-2)溶液混合15.9克參考例3所述成分(B)溶液而獲得具有固體含量10.6%之組合溶液。所得組成物藉旋塗法施用於8吋矽晶圓。塗布後的晶圓首先於80℃於空氣中加熱5分鐘然後於200℃於氮氣中加熱5



五、發明說明 (35)

分鐘，隨後於真空以340℃、360℃及380℃的順序各加熱30分鐘，然後於425℃真空加熱1小時獲得無色透明薄膜。所得薄膜之評估結果示於下表。

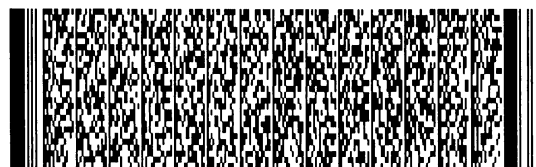
比較例

87.6克比較參考例1所述組合溶液混合12.4克參考例3所述成分(B)溶液而獲得具有固體含量8.3%之組合溶液。所得組成物藉旋塗法施用於8吋矽晶圓。塗布後的晶圓首先於80℃於空氣中加熱5分鐘然後於200℃於氮氣中加熱5分鐘，隨後於真空以340℃、360℃及380℃的順序各加熱30分鐘，然後於425℃真空加熱1小時獲得無色透明薄膜。所得薄膜之評估結果示於下表。

表

	實例1	實例2	比較例1
儲存安定性	○	◎	×
介電常數	2.4	2.6	3.2
薄膜密度(克/立方厘米)	1.2	1.3	1.6
彈性模量(GPa)	4.6	6.3	3.4
水吸收性	○	○	×

根據本發明可提供以聚有機矽氧烷為主之薄膜成形用組成物，其獲得具有低介電常數及高彈性模量之薄膜，且可用作為層間絕緣薄膜材料用於製造半導體裝置等。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：薄膜成形用組成物、薄膜成形方法及絕緣薄膜(二))

一種以聚有機矽氧烷為主的組成物用於薄膜成形，及獲得具有低介電常數以及高彈性模量之薄膜而可用於半導體裝置等作為層間絕緣薄膜。

薄膜成形用組成物包含：(A)一種水解與縮合產物，係經由鹼性觸媒存在下水解及縮合至少一選自下列化合物組成之組群之成員：化合物(1)以 $R_a Si(OR^1)_{4-a}$ 表示(其中R表示氫，氟或一價有機基； R^1 表示一價有機基；及a為1或2之整數)，化合物(2)以 $Si(OR^2)_4$ 表示(其中 R^2 表示一價有機基)，以及化合物(3)以 $R^3_b (R^4O)_{3-b} Si-(R^7)_d - Si(OR^5)_{3-c} R^6_c$ [其中 R^3 至 R^6 為相同或相異且各自表示一價有機基；b及c可相同或相異且各自為0至2之整數； R^7 表示氧，伸苯基或 $-(CH_2)_n-$ 表示之基其中n為1至6之整數及d為0或1]；以

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITION FOR FILM FORMATION, METHOD OF FILM FORMATION, AND INSULATING FILM)

A polyorganosiloxane-based composition for film formation which gives a film having low dielectric constant and high modulus of elasticity and useful as an interlayer insulating film in semiconductor devices and the like.

The composition for film formation comprises:(A) a product of hydrolysis and condensation obtained by hydrolyzing and condensing, in the presence of an alkali catalyst, at least one member selected from the group consisting of compounds (1)

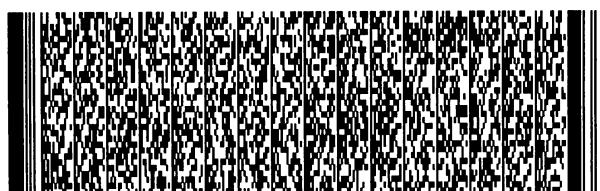


四、中文發明摘要 (發明之名稱：薄膜成形用組成物、薄膜成形方法及絕緣薄膜(二))

及(B)一種水解與縮合產物，係經由於金屬螯合化合物觸媒存在下水解與縮合至少一種選自化合物(1)、(2)及(3)組成之組群之成員。

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITION FOR FILM FORMATION, METHOD OF FILM FORMATION, AND INSULATING FILM)

represented by $R_a Si(OR^1)_{4-a}$ (wherein R represents hydrogen, fluorine, or a monovalent organic group; R^1 represents a monovalent organic group; and a is an integer of 1 or 2), compounds (2) represented by $Si(OR^2)_4$ (wherein R^2 represents a monovalent organic group), and compounds (3) represented by $R^3_b (R^4O)_{3-b} Si-(R^7)_d - Si(OR^5)_{3-c} R^6_c$ [wherein R^3 to R^6 may be the same or different and each represent a monovalent organic group; b and c may be the same or different and each are an integer of 0 to 2;



四、中文發明摘要 (發明之名稱：薄膜成形用組成物、薄膜成形方法及絕緣薄膜(二))

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPOSITION FOR FILM FORMATION, METHOD OF FILM FORMATION, AND INSULATING FILM)

R^7 represents oxygen, phenylene, or a group represented by $-(CH_2)_n-$, wherein n is an integer of 1 to 6; and d is 0 or 1]; and (B) a product of hydrolysis and condensation obtained by hydrolyzing and condensing, in the presence of a metal chelate compound catalyst, at least one member selected from the group consisting of the compounds (1), (2), and (3).



六、申請專利範圍

1. 一種薄膜成形用組成物，包含：

(A) 一種水解與縮合產物，係經由於鹼性觸媒存在下水解與縮合至少一種選自下式(1)表示之化合物，下式(2)表示之化合物以及下式(3)表示之化合物組成的組群之矽烷化合物獲得，以及

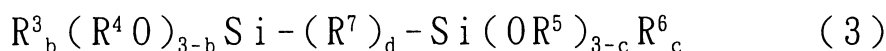
(B) 一種水解與縮合產物，係經由於金屬螯合化合物觸媒存在下水解與縮合至少一種選自下式(1)表示之化合物，下式(2)表示之化合物以及下式(3)表示之化合物組成的組群之矽烷化合物獲得：



其中R表示氫原子，氟原子或一價有機基；R¹表示一價有機基；及a為1或2之整數；



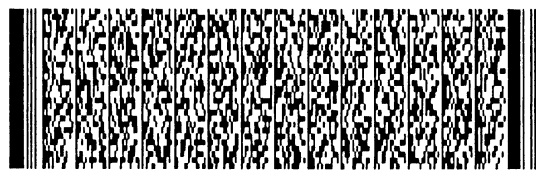
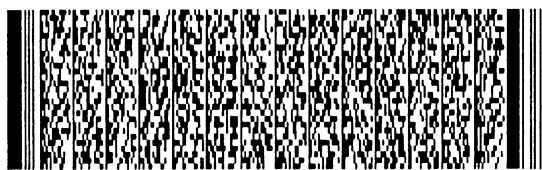
其中R²表示一價有機基；



其中R³至R⁶可相同或相異且各自表示一價有機基；b及c為相同或相異且各自為0至2之整數；R⁷表示氧原子，伸苯基或-(CH₂)_n-基，其中n為1至6之整數及d為0或1；

該作為成分(A)之水解與縮合產物具有藉GPC測定之重量平均分子量由50,000至3,000,000，以及該鹼性觸媒為一種胺化合物；以及

該作為成分(B)之水解與縮合產物具有藉GPC測定之重量平均分子量由500至3,000,000，以及該金屬螯合化合物觸媒為一種二烷氧基貳(烷基丙酮酸根)鈦觸媒。



六、申請專利範圍

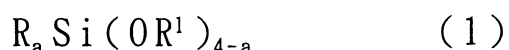
2. 如申請專利範圍第1項之薄膜成形用組成物，其中該成分(A)含有至少一種式(2)表示之化合物之水解與縮合產物含量由5至75%重量比(以完全水解與縮合產物表示)。

3. 如申請專利範圍第1或2項之薄膜成形用組成物，包含100份重量比成分(A)(以完全水解與縮合產物表示)以及1至900份重量比成分(B)(以完全水解與縮合產物表示)。

4. 一種薄膜成形方法，包含施用一種薄膜成形用組成物於一基材上及然後加熱該組成物，該薄膜成形用組成物包含：

(A) 一種水解與縮合產物，係經由於鹼性觸媒存在下水解與縮合至少一種選自下式(1)表示之化合物，下式(2)表示之化合物以及下式(3)表示之化合物組成的組群之矽烷化合物獲得，以及

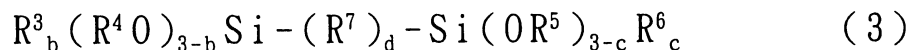
(B) 一種水解與縮合產物，係經由於金屬螯合化合物觸媒存在下水解與縮合至少一種選自下式(1)表示之化合物，下式(2)表示之化合物以及下式(3)表示之化合物組成的組群之矽烷化合物獲得：



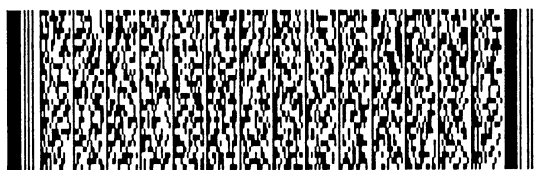
其中R表示氫原子，氟原子或一價有機基；R¹表示一價有機基；及a為1或2之整數；



其中R²表示一價有機基；



其中R³至R⁶可相同或相異且各自表示一價有機基；b及c為



六、申請專利範圍

相同或相異且各自為0至2之整數； R^7 表示氧原子，伸苯基或 $-(CH_2)_n-$ 基，其中n為1至6之整數及d為0或1；

該作為成分(A)之水解與縮合產物具有藉GPC測定之重量平均分子量由50,000至3,000,000，以及該鹼性觸媒為一種胺化合物；以及

該作為成分(B)之水解與縮合產物具有藉GPC測定之重量平均分子量由500至3,000,000，以及該金屬螯合化合物觸媒為一種二烷氧基貳(烷基丙酮酸根)鈦觸媒。

5. 一種絕緣薄膜，係經由如申請專利範圍第4項之薄膜成形方法獲得。

6. 如申請專利範圍第5項之絕緣薄膜，其中該薄膜係用於半導體裝置中，作為層間絕緣用之薄膜。

