

(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2009-203216

(P2009-203216A)

(43) 公開日 平成21年9月10日(2009.9.10)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 7 F 7/18 (2006.01) C O 7 F 7/18 W 4 H O 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 46 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2008-177899 (P2008-177899) | (71) 出願人 | 000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号 |
| (22) 出願日 | 平成20年7月8日(2008.7.8) | (74) 代理人 | 100090398 弁理士 大淵 美千栄 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2008-20297 (P2008-20297) | (74) 代理人 | 100090387 弁理士 布施 行夫 |
| (32) 優先日 | 平成20年1月31日(2008.1.31) | (74) 代理人 | 100121278 弁理士 都築 美奈 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | (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】 ケイ素化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】グリニャール反応を用いた合成過程において合成時間を短縮し、かつ簡便な工程で高い収率の生成物を得ることのできるケイ素化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】有機マグネシウム化合物と、有機シラン化合物とを、下記一般式(3)で表される化合物を含む溶媒の下で反応させて、ケイ素化合物を製造する。



$$\cdots (3)$$

(式中、 R^6 および R^8 は同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、 R^7 は炭素数1~6のアルキレン基、炭素数2~6のアルケニレン基、またはフェニレン基を示す。なお、 R^6 と R^8 とが環状構造を形成してもよい。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

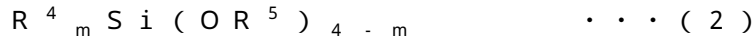
【請求項 1】

下記一般式(4)で表されるケイ素化合物を製造する方法であって、

下記一般式(1)で表される有機マグネシウム化合物と、下記一般式(2)で表される有機シラン化合物とを、下記一般式(3)で表される化合物を含む溶媒の下で反応させる工程を含む、ケイ素化合物の製造方法。



(式中、R⁴は1価の有機基を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

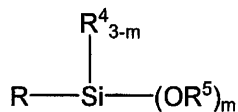


(式中、R⁴は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、R⁵は炭素数1~4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、mは0から2の整数を示す。)



(式中、R⁶およびR⁸は同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、R⁷は炭素数1~6のアルキレン基、炭素数2~6のアルケレン基、またはフェニレン基を示す。なお、R⁶とR⁸の置換基同士が環状構造を形成してもよい。)

【化1】



⋯ (4)

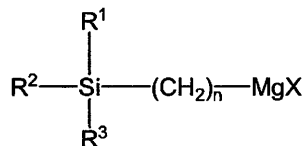
(式中、Rは1価の有機基を示し、R⁴は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、R⁵は炭素数1~4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、mは0から2の整数を示す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)で表される有機マグネシウム化合物は、下記一般式(5)で表される有機マグネシウム化合物であり、

前記一般式(4)で表されるケイ素化合物は、下記一般式(6)で表されるケイ素化合物である、請求項1に記載のケイ素化合物の製造方法。

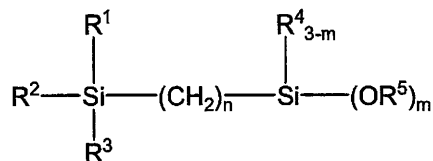
【化2】



⋯ (5)

(式中、R¹~R³は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、またはアルコキシ基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは1から3の整数を示す。)

【化3】



⋯ (6)

(式中、R¹~R³は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、または

アルコキシ基を示し、 R^4 は同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、 m は0から2の整数を示し、 n は1から3の整数を示す。)

【請求項3】

前記一般式(5)および前記一般式(6)において、 n は1である、請求項2に記載のケイ素化合物の製造方法。

【請求項4】

下記一般式(7)で表されるハロゲン化アルキルをマグネシウムと反応させて、前記一般式(1)で表される有機マグネシウム化合物を生成する工程をさらに含む、請求項1ないし3のいずれかに記載のケイ素化合物の製造方法。



(式中、 R は1価の有機基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ素化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大規模半導体集積回路(ULSI)は、増大する情報処理量や機能の複雑さに対応するため、さらなる高速処理が強く望まれている。ULSIの高速化は、チップ内素子の微細化・高集積化や膜の多層化により実現されてきている。しかしながら、素子の微細化に伴い配線抵抗や配線間寄生容量が増大し、配線遅延がデバイス全体の信号遅延の支配的要因となりつつある。この問題を回避するために、低抵抗率配線材料や低誘電率(Low- k)層間絶縁膜材料の導入が必須の技術となっている。

【0003】

配線材料としては、 Al に代わり抵抗率の低い金属である Cu の使用が検討され、実用化されている。一方、層間絶縁膜材料は、化学的気相成長(CVD)法などの真空プロセスにより形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されているが、層間絶縁膜の低誘電率(Low- k)化に対しては、種々の提案がなされている。

【0004】

低誘電率の層間絶縁膜としては、例えば、シリカ(SiO_2)の膜密度を低下させたポーラスシリカ膜、 F をドーブしたシリカ膜である FSG 、 C をドーブした $SiOC$ 膜等の無機系層間絶縁膜や、ポリイミド、ポリアリレン、ポリアリレンエーテル等の有機系層間絶縁膜が挙げられる。

【0005】

また、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、 SOG 膜と呼ばれるテトラアルコキシシランの加水分解縮合生成物を主成分とする塗布型の層間絶縁膜や、有機アルコキシシランを加水分解縮合して得られるポリシロキサンからなる有機 SOG 膜が提案されている。

【0006】

ここで、層間絶縁膜の形成方法について話題を転換する。層間絶縁膜の形成方法については、大別して2つの方法に分類できる。一つは、スピンコーター等を用いて絶縁膜形成用ポリマー溶液を塗布して成膜を行う塗布法(またはスピンコート法)であり、もう一つは、反応ガスをチャンパー内に送り込み気相中での反応を利用して膜を堆積させる化学気相成長(CVD)法である。

【0007】

塗布法および化学気相成長法のいずれにおいても、無機系材料および有機系材料の提案がなされている。一般的に、塗布法では膜の均一性が良好であるものの、基板やバリアメタルとの密着性が劣る場合が多い。一方、化学気相成長法では、膜の均一性が課題となったり、膜の低誘電率化が不十分である場合が多いことが指摘されているが、汎用されてい

10

20

30

40

50

る層間絶縁膜の多くがCVD法によって成膜されているため、操作上優位であったり、基板との密着性が良好であるといった利点が勝っており、成膜手法としては優位性がある。

【0008】

したがって、化学的気相成長法による提案が多数なされている。とりわけ、反応に使用するシラン化合物に特徴があるものが多数提案されている。例えば、ジアルコキシシランを用いたもの（特開平11-288931号公報、特開2002-329718号公報）、環状シラン化合物を用いたもの（特表2002-503879号公報、特表2005-513766号公報）、第3級炭素または第2級炭素とSiとが結合したシラン化合物を用いたもの（特開2004-6607号公報、特開2005-51192号公報）が提案されている。このような材料を用いることで、低誘電率でかつバリアメタル等との密着性が十分確保された膜が得られるとしている。

10

【0009】

しかしながら、これらのシラン化合物は、化学的に安定であるため化学的気相成長法による成膜時に極度な条件を必要とするものや、逆に化学的に不安定であり、チャンパー内に供給する配管中で反応を起こすものや、さらにはシラン化合物自身の貯蔵安定性が悪いものが存在する。また、実際の半導体装置の製造工程においては、層間絶縁膜をRIE（Reactive Ion Etching）を用いて加工する工程が多く用いられており、このRIEの際に膜の誘電率が上昇する問題や、その後の洗浄工程で用いられるフッ素酸系の薬液により層間絶縁膜にダメージが入る問題が存在しており、加工耐性が高い層間絶縁膜が求められている。

20

【0010】

この課題に対して本願出願人は、炭素鎖と結合された1つのケイ素原子を含み、そのケイ素原子にアルコキシ基が結合したケイ素化合物を提案し、これを用いて得られた絶縁膜が薬液耐性に優れていることを示している（例えば特開2005-350653号公報参照）。

【0011】

さて、これらの化合物を合成するためにはグリニャール反応を用いることが有用であるが、いくつか問題がある。一つには、グリニャール反応剤とアルコキシシランのカップリング反応の速度が遅いことが挙げられる。従来用いられていた反応溶媒では、反応が完結するまでに十数時間以上かかることもあり工業生産上好ましくない。

30

【0012】

また、カップリング反応の後には、副生成物のマグネシウム塩を除去する必要がある。このマグネシウム塩の除去工程において、主生成物であるケイ素化合物が加水分解性を示すため、水や酸性の水溶液を用いた液相抽出を用いることができない。そのため塩の分離には、ろ過あるいは傾斜法・上澄み抜き取り等の方法を経る必要がある。ろ過による方法は大量合成の際、処理する塩の量も膨大になり煩雑である。一方、傾斜法・上澄み抜き取り等の方法は前者に比べ簡便ではあるが、従来の溶媒を用いて合成した場合、副生したマグネシウム塩の分散度が高いため一般的には遠心分離などの手法を用いた沈降操作が不可欠であった。

【0013】

なお、グリニャール反応におけるマグネシウム塩除去を、非水溶液系を用いた液相抽出について行う方法については既に公知である（特許第3656168号公報）。しかしながら、当該事例は比較的極性溶媒に溶解しやすいハロゲン化マグネシウムの除去を開示するものであって、アルコキシ化マグネシウムについてはその難溶性から適用が困難であり、また有機溶剤同士の液相抽出であるため目的物の非極性溶媒相への分配比が小さく、その回収には大量の非極性溶媒を要することも課題であった。

40

【特許文献1】特開平11-288931号公報

【特許文献2】特開2002-329718号公報

【特許文献3】特表2002-503879号公報

【特許文献4】特表2005-513766号公報

50

- 【特許文献5】特開2004-6607号公報
 【特許文献6】特開2005-51192号公報
 【特許文献7】特開2005-350653号公報
 【特許文献8】特許第3656168号公報
 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、グリニャール反応を用いた合成過程において反応時間を短縮し、かつ簡便な工程で高い収率の生成物を得ることのできるケイ素化合物の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の一態様にかかるケイ素化合物の製造方法は、

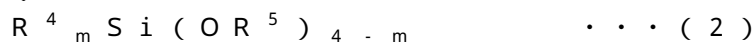
下記一般式(4)で表されるケイ素化合物を製造する方法であって、

下記一般式(1)で表される有機マグネシウム化合物と、下記一般式(2)で表される有機シラン化合物とを、下記一般式(3)で表される化合物を含む溶媒の下で反応させる工程を含む。

【0016】



(式中、Rは1価の有機基を示し、Xはハロゲン原子を示す。)



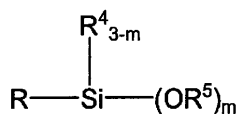
(式中、R⁴は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、R⁵は炭素数1~4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、mは0から2の整数を示す。)



(式中、R⁶およびR⁸は同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、R⁷は炭素数1~6のアルキレン基、炭素数2~6のアルケニレン基、またはフェニレン基を示す。なお、R⁶とR⁸の置換基同士が環状構造を形成してもよい。)

【0017】

【化4】



⋯ (4)

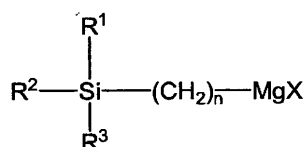
(式中、Rは1価の有機基を示し、R⁴は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、R⁵は炭素数1~4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、mは0から2の整数を示す。)

【0018】

上記ケイ素化合物の製造方法において、前記一般式(1)で表される有機マグネシウム化合物は、下記一般式(5)で表される有機マグネシウム化合物であり、前記一般式(4)で表されるケイ素化合物は、下記一般式(6)で表されるケイ素化合物であることができる。

【0019】

【化5】



10

20

30

40

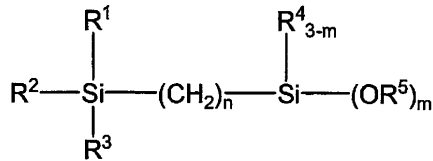
50

・・・(5)

(式中、 $R^1 \sim R^3$ は同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、フェニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、またはアルコキシ基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 n は1から3の整数を示す。)

【0020】

【化6】



10

・・・(6)

(式中、 $R^1 \sim R^3$ は同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、フェニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、またはアルコキシ基を示し、 R^4 は同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、 m は0から2の整数を示し、 n は1から3の整数を示す。)

【0021】

この場合、前記一般式(5)および前記一般式(6)において、 n は1であることができる。

20

【0022】

上記ケイ素化合物の製造方法において、下記一般式(7)で表されるハロゲン化アルキルをマグネシウムと反応させて、前記一般式(1)で表される有機マグネシウム化合物を生成する工程をさらに含むことができる。

【0023】



(式中、 R は1価の有機基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

【発明の効果】

【0024】

上記ケイ素化合物の製造方法によれば、上記一般式(3)で表される化合物を含む溶媒を用いて、上記一般式(1)および(2)で表される化合物をグリニャール反応させるため、反応時間を短縮し、副生成物であるマグネシウム塩を簡便な工程で除去し、高い収率で上記一般式(4)で表されるケイ素化合物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】

【0025】

以下に、本発明について具体的に説明する。

【0026】

1. ケイ素化合物の製造方法

1.1. 製造方法

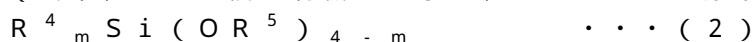
本実施の形態にかかるケイ素化合物の製造方法は、下記一般式(1)で示される有機マグネシウム化合物と下記一般式(2)で示される有機シラン化合物とを、下記一般式(3)で示される溶媒の下で反応させて、下記一般式(4)で示されるケイ素化合物を製造することができる。

40

【0027】



(式中、 R は1価の有機基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)



(式中、 R^4 は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、 m は0から2の整数を示す。)

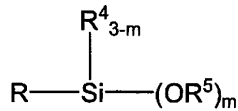
50



(式中、 R^6 および R^8 は同一または異なり、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、 R^7 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基、またはフェニレン基を示す。なお、 R^6 と R^8 の置換基同士が環状構造を形成してもよい。)

【0028】

【化7】



10

・ ・ ・ (4)

(式中、 R は 1 価の有機基を示し、 R^4 は同一または異なり、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、 R^5 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、 m は 0 から 2 の整数を示す。)

【0029】

具体的には以下のとおりである。

【0030】

まず、下記一般式(7)で表されるハロゲン化アルキルをマグネシウムと反応させて、上記一般式(1)で表される有機マグネシウム化合物を生成する。この反応は、下記一般式(4)で示されるケイ素化合物を製造する際に使用する溶媒(上記一般式(3)で表される溶媒)と同一の溶媒を用いることが好ましい。

20

【0031】

ハロゲン化アルキルとマグネシウムとの混合比は、ハロゲン化アルキル 1 モルに対してマグネシウムが 0.7 ~ 1.5 モルであることが好ましい。マグネシウムが 0.7 モル未満だと原料の消費が少なすぎてしまい、マグネシウムが 1.5 モルより多いと未反応のマグネシウムが大量に残ってしまうからである。

【0032】

また、このときの反応温度は 0 ~ 100 が好ましい。温度が 0 未満だと反応が進みにくくなり、100 より高いと反応が制御できず暴走してしまう恐れがあるからである。

30

【0033】



(式中、 R は 1 価の有機基を示し、 X はハロゲン原子を示す。)

【0034】

ついで、上記溶媒中に生成されたグリニャール試薬としての有機マグネシウム化合物に、上記一般式(2)で表される有機シラン化合物を加え、上述した一般式(3)で表される溶媒下で反応させる。

【0035】

有機マグネシウム化合物と有機シラン化合物との混合比は、有機マグネシウム化合物 1 モルに対して有機シラン化合物が 0.7 ~ 1.0 モルであることが好ましく、0.8 ~ 3 モルであることがさらに好ましい。また、このときの反応温度は 0 ~ 250 が好ましく、40 ~ 150 がさらに好ましい。

40

【0036】

1.2. 有機マグネシウム化合物

上記工程で用いられる各材料および生成物について以下に説明する。

【0037】

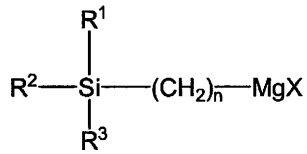
本実施の形態にかかるケイ素化合物の製造方法で用いられる有機マグネシウム化合物としては、上記一般式(1)で表されるもののうち、少なくとも 1 つ以上の水素または炭化水素基が結合したケイ素を含む化合物であることが好ましく、より具体的には下記一般式

50

(5) で表される有機マグネシウム化合物であることが好ましい。

【0038】

【化8】



・・・(5)

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は同一または異なり、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、フェニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、またはアルコキシ基を示し、 X はハロゲン原子を、 n は1から3の整数を示す。)

【0039】

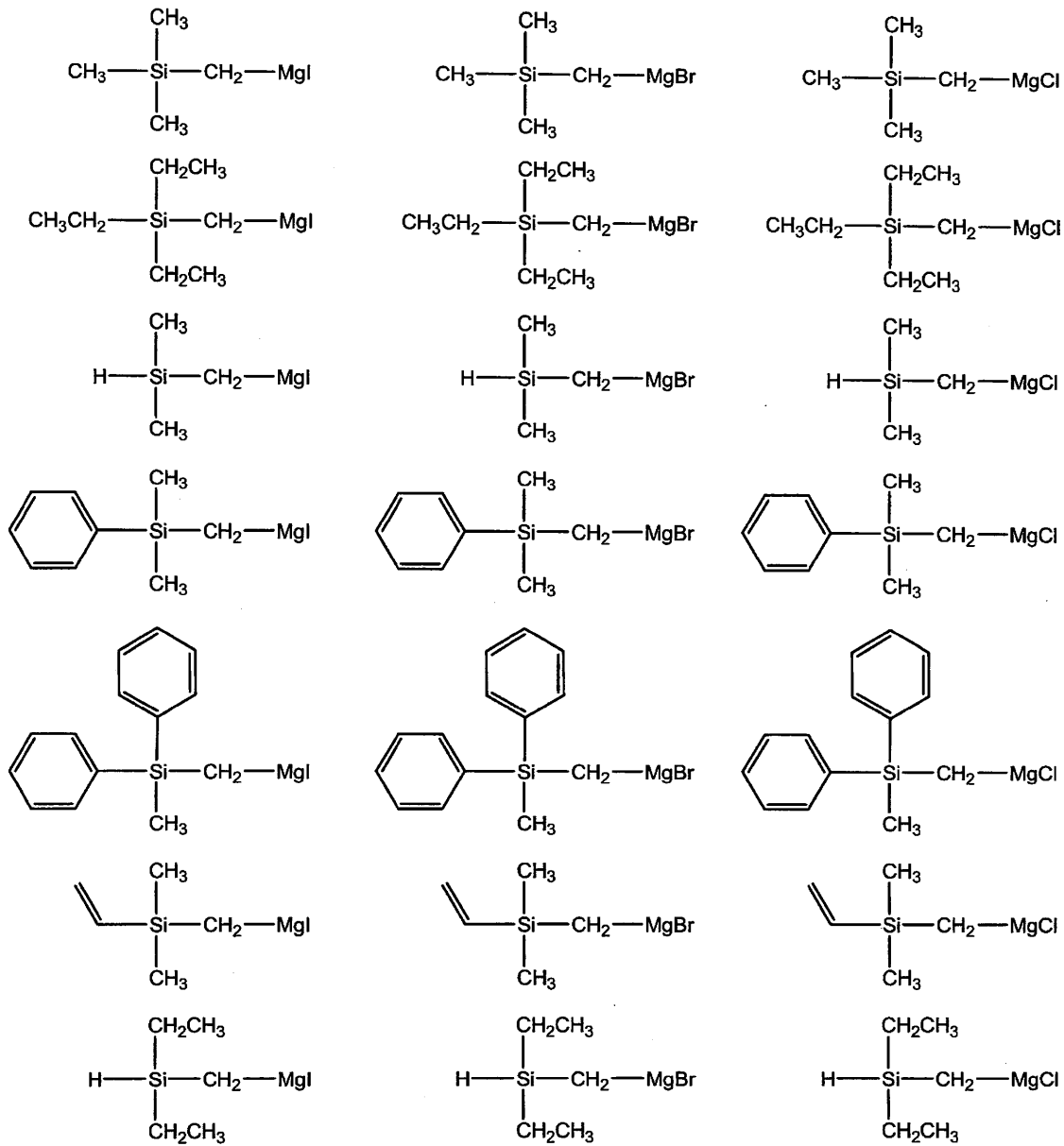
式(5)中、アルコキシ基としては、炭素数1～10であることが好ましく、炭素数3～10であることがさらに好ましい。

【0040】

かかる有機マグネシウム化合物としては、たとえば以下のものが挙げられる。

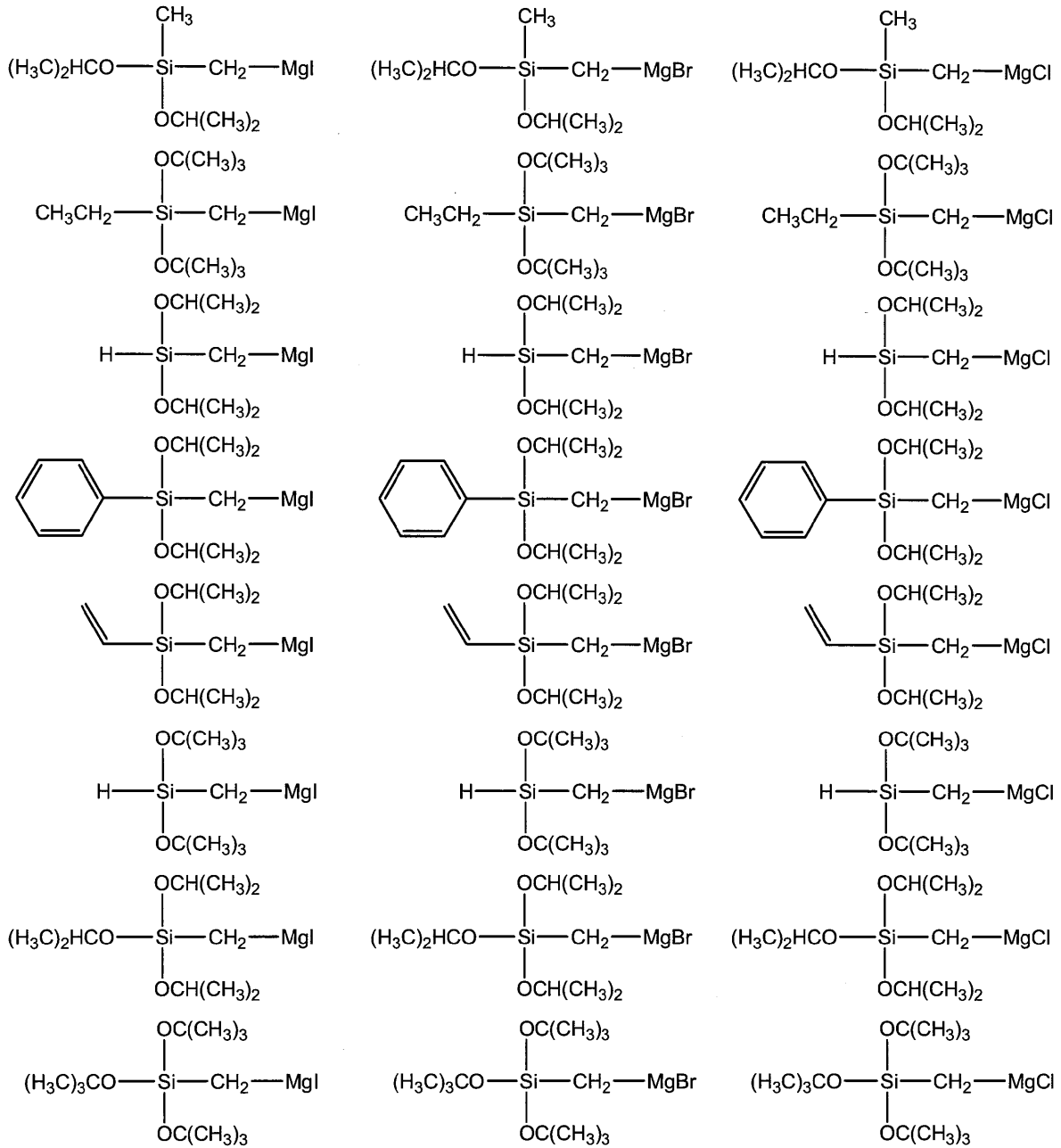
【0041】

【化 9】



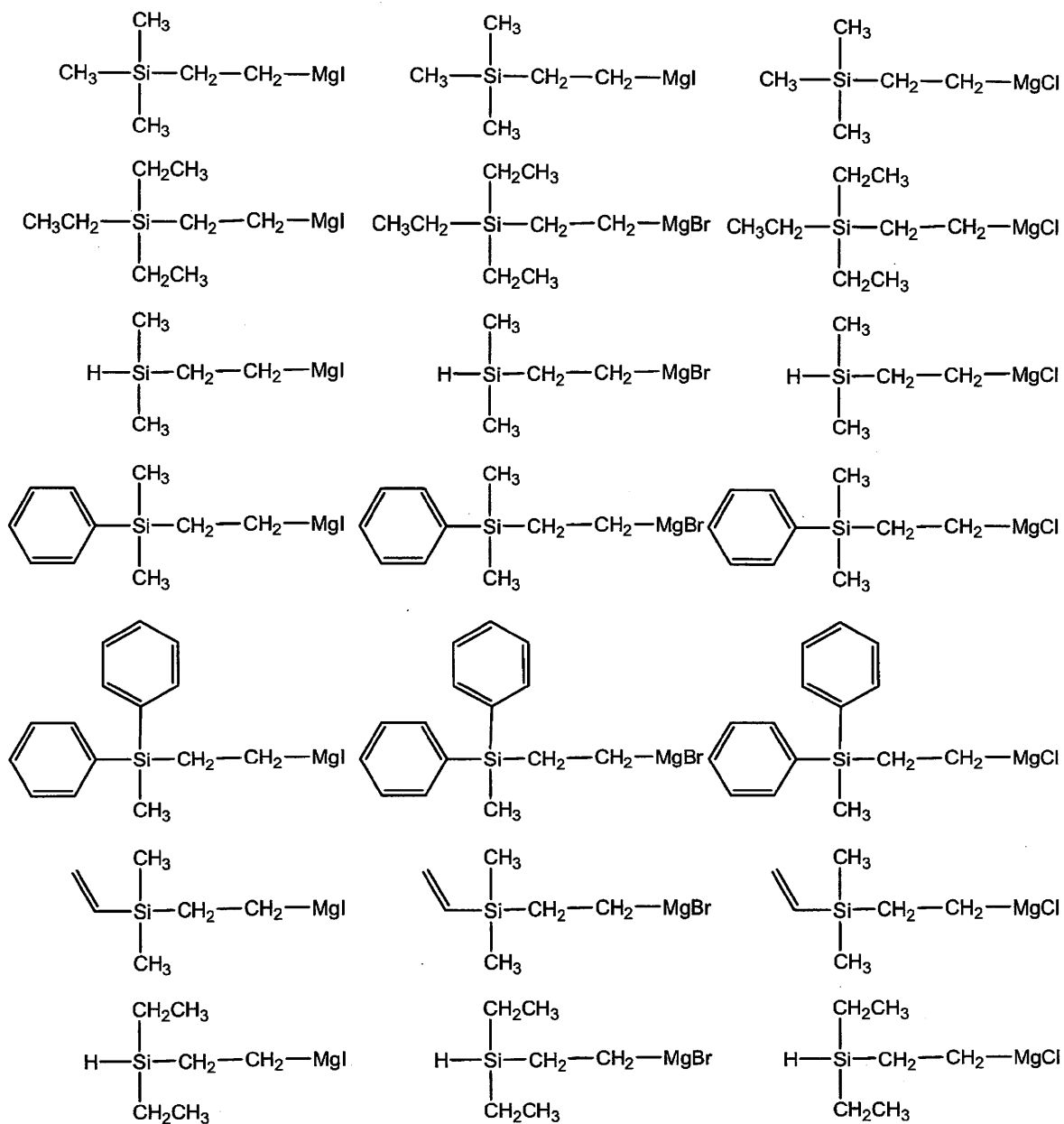
【 0 0 4 2 】

【化 1 1】



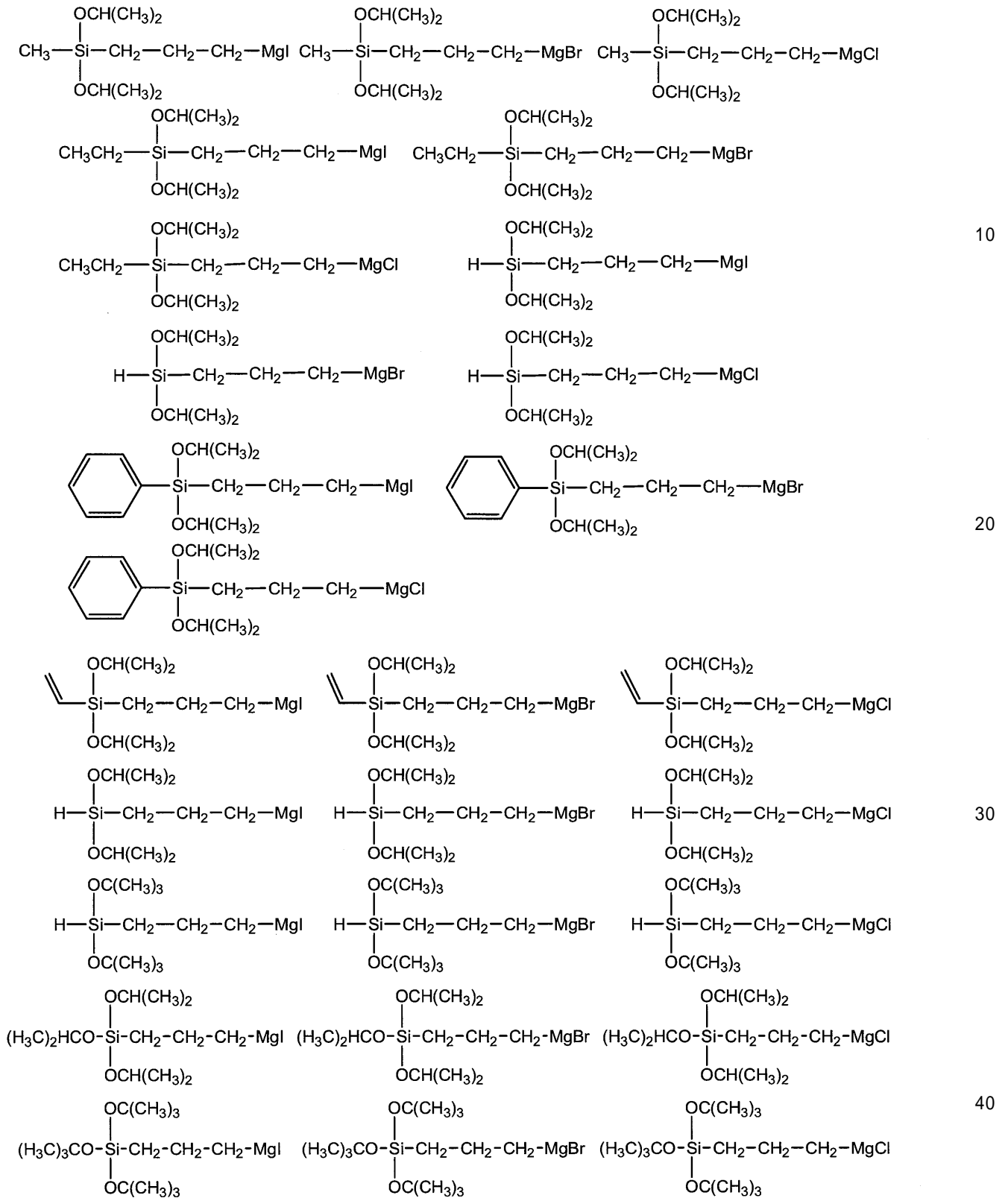
【 0 0 4 4 】

【化 1 2】



【 0 0 4 5 】

【化 17】



【0050】

1.3. 有機シラン化合物

本実施の形態にかかるケイ素化合物の製造方法で用いられる有機シラン化合物は、上記一般式(2)で表される。

【0051】

上記一般式(2)において、置換基 R⁴ としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、ビニル

基、アリアル基等が挙げられる。

【0052】

また、上記一般式(2)において、置換基OR⁵としては、メトキシ基、エトキシ基、ビニルオキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

【0053】

上記一般式(2)で表される有機シラン化合物としては、たと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、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリノルマルプロポキシシラン、メチルトリイソブトキシシラン、メチルトリノルマルブトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリノルマルプロポキシシラン、トリイソブトキシシラン、トリノルマルブトキシシラン、トリアセトキシシラン、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、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、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジノルマルプロポキシシラン、ジメチルジイソブトキシシラン、ジメチルジノルマルブトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジイソプロポキシシラン、メチルジノルマルプロポキシシラン、メチルジイソブトキシシラン、メチルジノルマルブトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、メチルジフェノキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジイソプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラノルマルプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラノルマルブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラフェノキシシラン等が挙げられる。

【0054】

1.4. 溶媒

本実施の形態にかかる上記一般式(4)で表されるケイ素化合物の製造方法では、上記一般式(3)で表されるジエーテル化合物を溶媒として用いる。溶媒として、上記一般式(3)で表される化合物を1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。溶媒中には上記一般式(3)で表されるジエーテル化合物を20重量%以上含むことが好ましく、40重量%以上含むことがより好ましく、50重量%以上含むことがさらに好ましく、70重量%以上含むことが特に好ましい。

【0055】

上記一般式(3)で表されるジエーテル化合物を溶媒として用いた場合、有機マグネシウム塩とアルコキシランとの反応速度を向上するか、もしくは、副生するマグネシウム塩の沈降が促進されるが、その理由は溶媒の極性や立体構造によるものと推察される。

【0056】

詳細なメカニズムは明らかではないが、例えば、上記一般式(3)で表される化合物を溶媒として有機マグネシウム塩とアルコキシランとを反応させることにより、有機マグネシウム塩とアルコキシランとの反応を促進させることができ、かつ、マグネシウム塩を速やかに沈降させることができる。

【0057】

上記一般式(3)において、R⁶およびR⁸で表される炭素数1~6のアルキル基は例えば、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、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基などが挙げられ、なかでもメチル基、エチル基がより好ましい。なお、上記一般式(3)において、R⁶とR⁷とは同一または異なってもよい。

10

20

30

40

50

【0058】

また、上記一般式(3)において、 R^7 で表される炭素数1~6のアルキレン基は例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基が挙げられ、なかでもエチレン基、プロピレン基が好ましい。

【0059】

また、上記一般式(3)において、 R^7 で表される炭素数2~6のアルケニレン基は例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基が挙げられる。

【0060】

R^6 と R^8 とが環状構造を形成する場合、例えば、 $-R^6-R^8-$ は例えば炭素数2~6のアルキレン基であることができる。ここで、炭素数2~6のアルキレン基としては、 R^7 で表されるアルキレン基として例示したものが挙げられ、なかでもエチレン基が好ましい。

10

【0061】

R^6 と R^8 とが環状構造を形成する場合、上記一般式(3)で表される化合物の例としては、例えば、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサンが挙げられ、1,4-ジオキサンが好ましい。なお、沸点が低く分留操作が容易である点で、上記一般式(3)で表される化合物は総炭素数4~8であることが好ましい。

【0062】

上記一般式(3)で表されるジエーテル化合物としては、例えば1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシプロパン、または1,2-ジメトキシエタンが好適に用いられる。

20

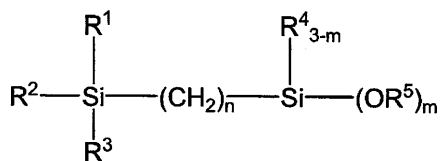
【0063】

1.5.ケイ素化合物

本実施の形態にかかるケイ素化合物の製造方法によって製造されるケイ素化合物は、上記一般式(4)で表される。そして、反応物である有機マグネシウム化合物として上記一般式(5)で表されるケイ素化合物を用いた場合、下記一般式(6)で表されるケイ素化合物が得られる。

【0064】

【化18】



30

・・・(6)

(式中、 $R^1 \sim R^3$ は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、またはアルコキシ基を示し、 R^4 は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、またはフェニル基を示し、 R^5 は炭素数1~4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示し、 m は0から2の整数を示し、 n は1から3の整数を示す。)

40

【0065】

上記一般式(6)において、 $R^1 \sim R^3$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アセトキシ基、フェノキシ基、またはアルコキシ基を示す。炭素数1~4の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、 $tert$ -ブチル基を挙げることができる。

【0066】

$R^1 \sim R^3$ としては、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、ビニル基であることが特に好ましい。

【0067】

50

また、上記一般式(6)において、 R^4 は同一または異なり、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基を示す。ここで、炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、上記 $R^1 \sim R^4$ として例示したものと同様のアルキル基を挙げることができる。 R^4 としては水素原子、メチル基、ビニル基であることが特に好ましい。

【0068】

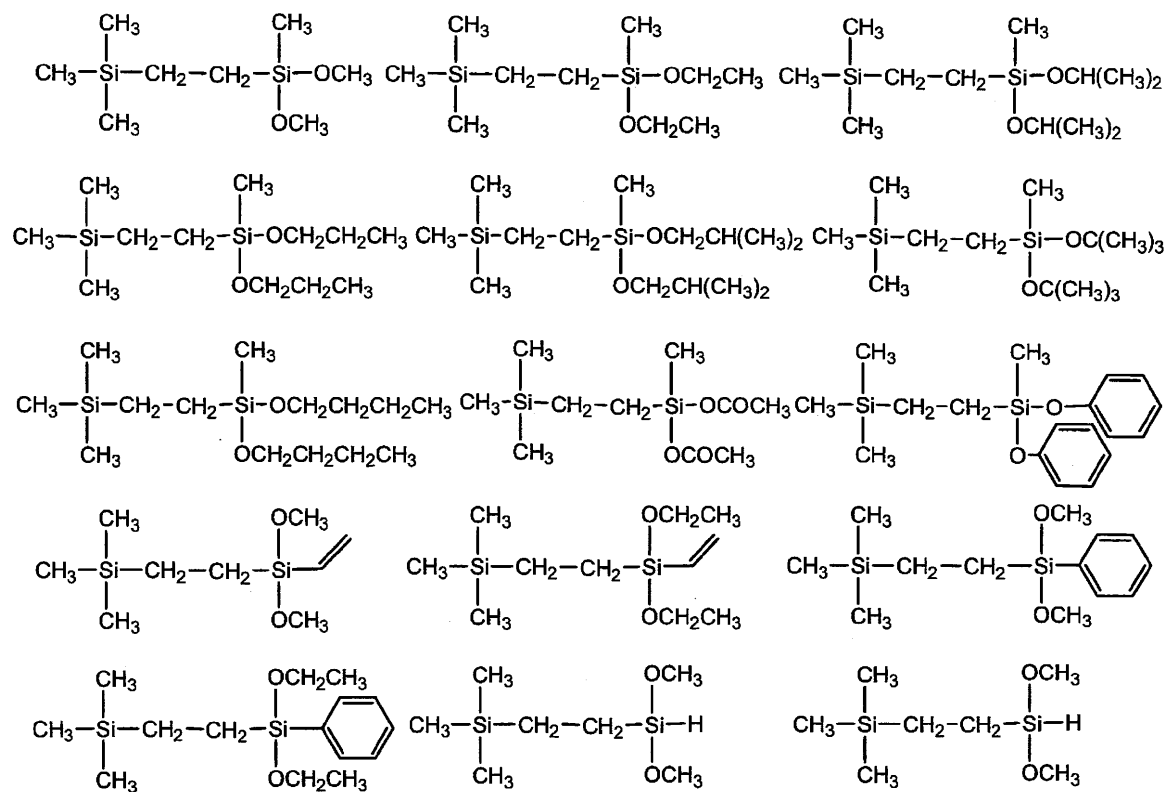
また、上記一般式(6)において、 R^5 は炭素数1~4のアルキル基、アセチル基、またはフェニル基を示す。ここで、炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、上記 $R^1 \sim R^3$ として例示したものと同様のアルキル基を挙げることができる。 R^5 としては、メチル基、エチル基が特に好ましい。

【0069】

上記一般式(6)において、 $n = 1$ でかつ $m = 1$ のケイ素化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0070】

【化 2 9】

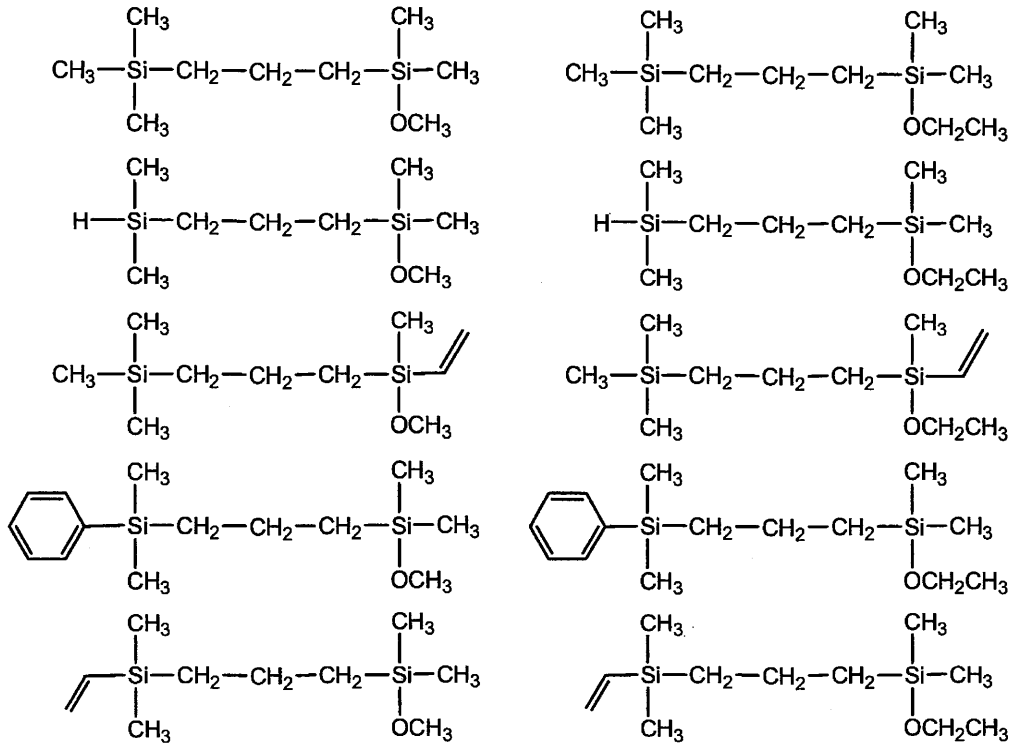


10

20

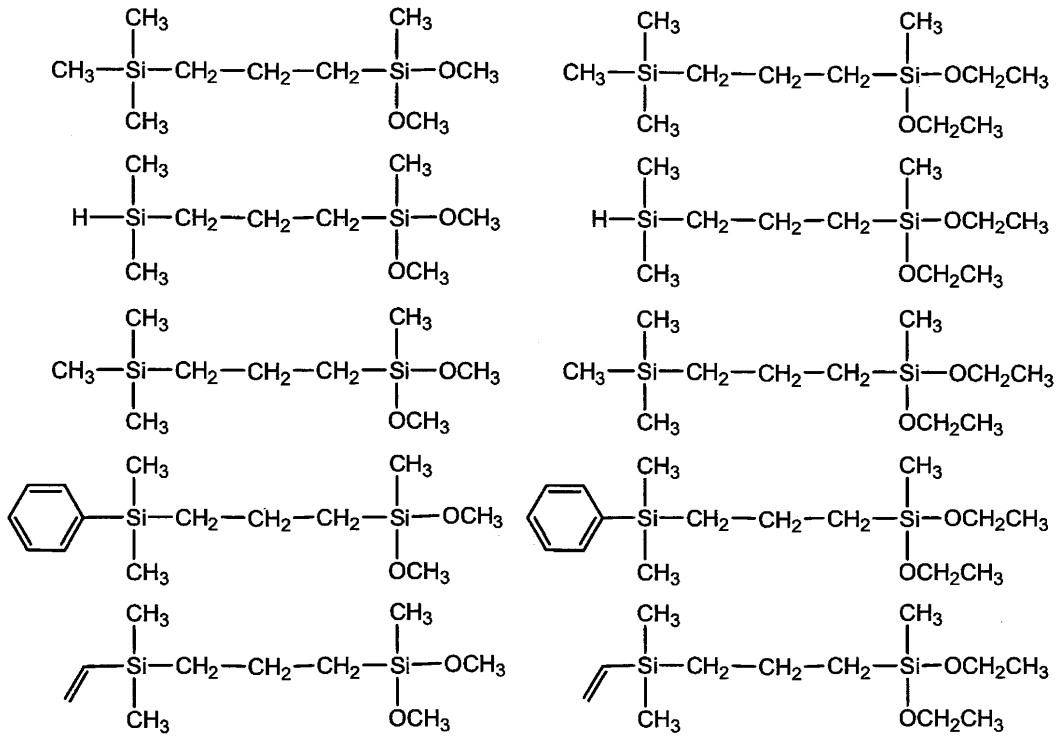
【 0 0 8 3 】

【化 3 8】



【 0 0 9 4 】

【化 4 0】



10

20

【 0 0 9 7 】

成するために用いることができる。このような絶縁膜は、半導体製造工程中の洗浄工程で汎用されているフッ酸系の薬液に対して高い耐性を有するため、加工耐性が高いという特徴を有する。上記一般式(6)で表されるケイ素化合物を絶縁膜材料として用いる場合には、ケイ素含有膜の機械的強度の観点から、 $m = 0, 1$ であることがより好ましい。また、同様に上記一般式(6)で表されるケイ素化合物を絶縁膜材料として用いる場合には、 $n = 1, 2$ であるのが好ましく、 $n = 1$ であることがより好ましい。

【0100】

また、本実施形態に係るケイ素化合物は、絶縁膜形成用材料として使用する場合、ケイ素、炭素、酸素、および水素以外の元素(以下、「不純物」ともいう。)の含有量が10ppb未満であり、かつ含水量が100ppm未満であることが好ましい。このような絶縁膜形成用材料を用いて絶縁膜を形成することにより、低比誘電率でかつ加工耐性に優れた絶縁膜を収率良く得ることができる。

10

【0101】

2. 実施例および比較例

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「%」は、特記しない限り、それぞれ重量%であることを示している。

【0102】

2.1. 評価方法

各種の評価は、次のようにして行った。

20

【0103】

2.1.1. 反応進行度測定

反応途中の溶液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィー(装置本体: Agilent technologies社製6890N、カラム: Supelco社製SPB-35)により溶液中の化合物存在比を調べた。なお各化合物の同定は標品のGCを測定することによって実施した。

【0104】

なおサンプリングの箇所は、加熱開始前および加熱開始後2時間、6時間、10時間、16時間にて行い、直後にGC測定を実施した。なお、測定結果については原料のアルコキシラン、および目的生成物の2成分の比を示した。

30

【0105】

2.1.2. 副生塩の沈降度測定

各反応において、合成終了後の反応液を、磁気攪拌子を用いて分速1000回転の速度で攪拌したのち、室温に放置した。この後30分、1時間、3時間後の塩の沈降度合いを上澄み層と沈殿層との高さ比で計測し、沈降度の指標とした。

【0106】

2.1.3. 傾斜法試験

上記静置試験を開始してから24時間後、反応液の上澄み部の分離を傾斜法にて実施した。具体的には、反応液の入った容器を傾けて上澄み液だけを流し出すことで上澄み部の分離を実施した。この際、その様子により以下の判定を行った。

40

A: 沈殿が落ちることなく、上澄みを回収することができた。

B: 傾斜と同時に沈殿も流れたため、傾斜法による上澄みの分離は困難だった。

【0107】

2.2. ケイ素化合物の合成

上述したケイ素化合物の製造方法を適用してケイ素化合物を合成した。具体的には以下のとおりである。

【0108】

2.2.1. 実施例1

冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた3口フラスコを50で減圧乾燥した後、窒素充填した。次いで、フラスコ内にマグネシウム20gおよびジメトキシエタン50

50

0 ml を加え、室温で攪拌しながら（クロロメチル）トリメチルシラン 2.5 g を加えた。しばらく攪拌し、発熱を確認した後、滴下ロートから（クロロメチル）トリメチルシラン 5.5 g を 30 分かけて加えて、有機マグネシウム塩として（クロロメチル）トリメチルシランを得た。滴下終了後、液温が室温に戻ったのを確認した後、フラスコにジメトキシエタン 250 ml およびメチルトリメトキシシラン 8.9 g の混合液を 2 時間かけて滴下した。続いて、70 °C で 16 時間加熱還流させた。反応後の液において、マグネシウム塩の副生による白濁析出が確認された。生成したマグネシウム塩および未反応のマグネシウムを濾別し、濾液を分留することで、[(トリメチルシリル)メチル]メチルジメトキシシラン 8.0 g を得た。なお、分留後の生成物の収率は 6.7 %、純度は 99.5 % であった。

【0109】

2.2.2. 実施例 2

冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた 3 つ口フラスコを 50 °C で減圧乾燥した後、窒素充填した。次いで、フラスコ内にマグネシウム 2.0 g および 1, 4 - ジオキサソ 500 ml を加え、室温で攪拌しながら（クロロメチル）トリメチルシラン 2.5 g を加えた。しばらく攪拌し、発熱を確認した後、滴下ロートから（クロロメチル）トリメチルシラン 5.5 g を 30 分かけて加えて、有機マグネシウム塩として（クロロメチル）トリメチルシランを得た。滴下終了後、液温が室温に戻ったのを確認した後、フラスコに 1, 4 - ジオキサソ 250 ml およびビニルトリメトキシシラン 9.6 g の混合液を 2 時間かけて滴下した。続いて、60 °C で 16 時間加熱還流させた。反応後の液において、マグネシウム塩の副生による白濁析出が確認された。生成したマグネシウム塩および未反応のマグネシウムを濾別し、濾液を分留することで、[(トリメチルシリル)メチル]ビニルジメトキシシラン 8.3 g を得た。なお、分留後の生成物の収率は 6.9 %、純度は 99.3 % であった。

【0110】

2.2.3. 実施例 3

冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた 3 つ口フラスコを 50 °C で減圧乾燥した後、窒素充填した。次いで、フラスコ内にマグネシウム 2.0 g およびジメトキシエタン 500 ml を加え、室温で攪拌しながら（クロロメチル）メチルジイソプロポキシシラン 2.5 g を加えた。しばらく攪拌し、発熱を確認した後、滴下ロートから（クロロメチル）メチルジイソプロポキシシラン 1.15 g を液温が 30 °C を超えないようにしながら 30 分かけて加えて、有機マグネシウム塩として（クロロメチル）メチルジイソプロポキシシランを得た。滴下終了後、フラスコにジメトキシエタン 250 ml およびメチルトリメトキシシラン 9.0 g の混合液を 2 時間かけて滴下した。続いて、70 °C で 16 時間加熱還流させた。反応後の液において、マグネシウム塩の副生による白濁析出が確認された。生成したマグネシウム塩および未反応のマグネシウムを濾別し、濾液を分留することで、[(メチルジイソプロポキシシリル)メチル]メチルジメトキシシラン 1.52 g を得た。なお、分留後の生成物の収率は 8.2 %、純度は 99.4 % であった。

【0111】

2.2.4. 比較例 1

冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた 3 つ口フラスコを 50 °C で減圧乾燥した後、窒素充填した。次いで、フラスコ内にマグネシウム 2.0 g および THF 500 ml を加え、室温で攪拌しながら（クロロメチル）トリメチルシラン 2.5 g を加えた。しばらく攪拌し、発熱を確認した後、滴下ロートから（クロロメチル）トリメチルシラン 5.5 g を 30 分かけて加えて、有機マグネシウム塩として（クロロメチル）トリメチルシランを得た。滴下終了後、液温が室温に戻ったのを確認した後、フラスコに THF 250 ml およびメチルトリメトキシシラン 8.9 g の混合液を 2 時間かけて滴下した。続いて、70 °C で 16 時間加熱還流させた。反応後の液において、マグネシウム塩の副生による白濁析出が確認された。生成したマグネシウム塩および未反応のマグネシウムを濾別し、濾液を分留することで、[(トリメチルシリル)メチル]メチルジメトキシシラン 7.7 g を得た。なお、分留後の生成物の収率は 6.2 %、純度は 99.3 % であった。

【0112】

10

20

30

40

50

2.2.5. 比較例 2

冷却コンデンサーおよび滴下ロートを備えた3つ口フラスコを50℃で減圧乾燥した後、窒素充填した。次いで、フラスコ内にマグネシウム20gおよびTHF500mlを加え、室温で攪拌しながら(クロロメチル)メチルジイソプロポキシシラン25gを加えた。しばらく攪拌し、発熱を確認した後、滴下ルートから(クロロメチル)メチルジイソプロポキシシラン115gを液温が30℃を超えないようにしながら30分かけて加えて、有機マグネシウム塩として(クロロメチル)メチルジイソプロポキシシランを得た。滴下終了後、フラスコにTHF250mlおよびメチルトリメトキシシラン90gの混合液を2時間かけて滴下した。続いて、70℃で16時間加熱還流させた。反応後の液において、マグネシウム塩の副生による白濁析出が確認された。生成したマグネシウム塩および未反応のマグネシウムを濾別し、濾液を分留することで、[(メチルジイソプロポキシシリル)メチル]メチルジメトキシシラン140gを得た。なお、分留後の生成物の収率は76%、純度は98.7%であった。

10

【0113】

2.3. 評価結果

上記実施例1~3で得られたケイ素化合物の反応進行度測定の測定結果をそれぞれ表1~表3に示す。また、上記比較例1および2で得られたケイ素化合物の反応進行度測定の測定結果をそれぞれ表4および表5に示す。表1~表5においては、上段に原料である有機シラン化合物(アルコキシシラン)の存在比(%)を、下段に生成物であるケイ素化合物の存在比(%)を示す。表1~表5によれば、溶媒として上記一般式(3)で表される化合物を溶媒として使用して上記一般式(4)で表されるケイ素化合物を製造する場合、溶媒としてTHFを適用した場合と比べて、反応に要する時間を短縮できることが確認された。

20

【0114】

【表1】

| | 化合物名 | 加熱時間(時間) | | | | |
|-----|----------------------------|----------|----|----|----|----|
| | | 0 | 2 | 6 | 10 | 16 |
| 原料 | メチルトリメトキシシラン | 32 | 15 | 8 | 5 | 2 |
| 生成物 | [(トリメチルシリル)メチル]メチルジメトキシシラン | 68 | 85 | 92 | 95 | 98 |

【0115】

30

【表2】

| | 化合物名 | 加熱時間(時間) | | | | |
|-----|----------------------------|----------|----|----|----|----|
| | | 0 | 2 | 6 | 10 | 16 |
| 原料 | ビニルトリメトキシシラン | 35 | 12 | 9 | 6 | 4 |
| 生成物 | [(トリメチルシリル)メチル]ビニルジメトキシシラン | 65 | 88 | 91 | 94 | 96 |

【0116】

【表3】

| | 化合物名 | 加熱時間(時間) | | | | |
|-----|----------------------------------|----------|----|----|----|----|
| | | 0 | 2 | 6 | 10 | 16 |
| 原料 | メチルトリメトキシシラン | 18 | 4 | 2 | 1 | 1 |
| 生成物 | [(メチルジイソプロポキシシリル)メチル]メチルジメトキシシラン | 82 | 96 | 98 | 99 | 99 |

40

【0117】

【表4】

| | 化合物名 | 加熱時間(時間) | | | | |
|-----|----------------------------|----------|----|----|----|----|
| | | 0 | 2 | 6 | 10 | 16 |
| 原料 | メチルトリメトキシシラン | 95 | 56 | 37 | 11 | 4 |
| 生成物 | [(トリメチルシリル)メチル]メチルジメトキシシラン | 5 | 44 | 63 | 89 | 96 |

【0118】

【表 5】

| | 化合物名 | 加熱時間（時間） | | | | |
|-----|--|----------|----|----|----|----|
| | | 0 | 2 | 6 | 10 | 16 |
| 原料 | メチルトリメキシラン | 85 | 67 | 21 | 7 | 3 |
| 生成物 | [(メチル ^o イソ ^o ロホ ^o キシリル)メチル]メチル ^o メキシラン | 15 | 33 | 79 | 93 | 97 |

【0119】

次に、副生塩の沈降度測定および傾斜法試験の結果を表6に示す。表6は、静置時間毎の上澄み層と沈殿層の高さ比（%）および傾斜法試験の評価を示す。

【0120】

10

【表 6】

| | 静置時間毎の[上澄み層高さ(%) / 沈殿層高さ(%)] | | | 傾斜法試験 |
|------|------------------------------|---------|---------|-------|
| | 30分 | 1時間 | 3時間 | |
| 実施例1 | 60 / 40 | 70 / 30 | 80 / 20 | A |
| 実施例2 | 75 / 25 | 80 / 20 | 80 / 20 | A |
| 比較例1 | 1 / 99 | 2 / 98 | 4 / 96 | B |
| 実施例3 | 75 / 25 | 80 / 20 | 80 / 20 | A |
| 比較例2 | 1 / 99 | 2 / 98 | 4 / 96 | B |

20

【0121】

表6によれば、実施例1～3においては、溶媒として上記一般式(3)で表される化合物を溶媒として使用したため、溶媒としてTHFを用いた比較例1および2と比べてマグネシウム塩の沈降速度が高く、塩と上澄みの分離が容易で上澄みの回収を効率よく行うことができることが確認された。したがって、上記一般式(4)で表されるケイ素化合物の製造工程において、上記一般式(3)で表される化合物を溶媒として用いることにより、合成時間を短縮することができ、かつ合成過程および後処理の過程を容易に行うことができることが示された。

フロントページの続き

- (72)発明者 石附 健二
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
- Fターム(参考) 4H049 VN01 VP02 VQ21 VR22 VR42 VS96