

(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2007-142005

(P2007-142005A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
 HO 1 L 21/312 (2006.01) HO 1 L 21/312 C 5 F O 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-331241 (P2005-331241)	(71) 出願人	304028346 国立大学法人 香川大学 香川県高松市幸町1番1号
(22) 出願日	平成17年11月16日(2005.11.16)	(71) 出願人	503027931 学校法人同志社 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601
		(72) 発明者	小川 一文 香川県高松市林町2217番地20 国立 大学法人香川大学工学部内
		(72) 発明者	渡辺 好章 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 学校法 人同志社 同志社大学工学部内
		Fターム(参考)	5F058 AC03 AF04 AG09 AG10 AH03

(54) 【発明の名称】 保護膜とその製造方法

(57) 【要約】

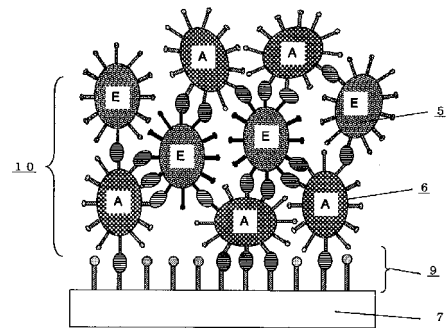
【課題】

基材の制限がなく真空チャンパーも必要としない保護膜やその製造方法として、表面に反応性の官能基を有する有機薄膜を形成した絶縁体微粒子及びそれを用いた保護膜とその製造方法を提供する。

【解決手段】

第1の反応性を備えた絶縁体微粒子と第2の反応性を備えた絶縁体微粒子が基材表面に混合して塗布硬化されていることを特徴とする保護膜を提供することを要旨とする。また、表面に反応性の官能基を含む有機薄膜で被われた基材表面と前記反応性の官能基と反応する官能基を含む有機薄膜で被われた絶縁体微粒子が前記それぞれの有機薄膜を介して共有結合し、硬化製膜されている保護膜を提供する。

【選択図】 図2



ここで、● は、 $-(CH_2)CHCH_2-NHCH_2-$ の結合を表している。  
 |  
 OH

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 の反応性の官能基を含む有機薄膜で被われた絶縁体微粒子と第 2 の反応性の官能基を含む有機薄膜で被われた絶縁体微粒子が基材表面に混合されて塗布硬化されていることを特徴とする保護膜。

## 【請求項 2】

表面に反応性の官能基を含む有機薄膜で被われた基材表面と前記反応性の官能基と反応する官能基を含む有機薄膜で被われた絶縁体微粒子が前記それぞれの有機薄膜を介して共有結合し、硬化製膜されていることを特徴とする保護膜。

## 【請求項 3】

反応性の官能基としてエポキシ基やイミノ基、またはカルコニル基を含むことを特徴とする請求項 1 および 2 記載の保護膜。

10

## 【請求項 4】

第 1 の反応性を備えた絶縁体微粒子と第 2 の反応性を備えた絶縁体微粒子を有機溶媒中で混合してペースト化する工程と、基材表面に塗布する工程と、硬化させる工程を含むことを特徴とする保護膜の製造方法。

## 【請求項 5】

あらかじめ、塗布前の基材表面に、第 1 の反応性を備えた絶縁体微粒子、または、第 2 の反応性を備えた絶縁体微粒子と反応する官能基を備えた有機薄膜を形成しておくことを特徴とする請求項 4 記載の保護膜の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、漏電防止や防水、防湿、防傷機能を有する保護膜（いわゆるパシベーション膜）に関するものである。さらに詳しくは、表面に熱反応性または光反応性、あるいはラジカル反応性またはイオン反応性を付与した絶縁体微粒子を用いた保護膜に関するものである。

## 【0002】

本発明において、「絶縁体微粒子」には、主として、シリカ、アルミナ、ジルコニアが含まれる。

30

## 【背景技術】

## 【0003】

従来から、無機物質による耐久性の高い保護膜形成には、スパッタ法や CVD 法、ゾルゲル法が用いられている。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、スパッタ法や CVD 法では、特殊な真空チャンバーが必要であり、製造コストが高くなるという欠点があった。また、ゾルゲル法では、反応に高温を必要とするため、基材が耐熱性のものに限定されるという欠点があった。

40

## 【0005】

本発明は、基材が制限されることなく、真空チャンバーも必要としない保護膜やその製造方法として、表面に反応性の官能基を有する有機薄膜を形成した絶縁体微粒子やそれを用いた保護膜とその製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

前記課題を解決するための手段として提供される第 1 の発明は、第 1 の反応性の官能基を含む有機薄膜で被われた絶縁体微粒子と第 2 の反応性の官能基を含む有機薄膜で被われた絶縁体微粒子が基材表面に混合されて塗布硬化されていることを特徴とする保護膜である。

50

## 【0007】

第2の発明は、表面に反応性の官能基を含む有機薄膜で被われた基材表面と前記反応性の官能基と反応する官能基を含む有機薄膜で被われた絶縁体微粒子が前記それぞれの有機薄膜を介して共有結合し、硬化製膜されている保護膜である。

ここで、反応性の官能基としてエポキシ基やイミノ基、またはカルコニル基を含むと耐久性の高い保護膜を提供できて都合がよい。

## 【0008】

第3の発明は、第1の反応性を備えた絶縁体微粒子と第2の反応性を備えた絶縁体微粒子を有機溶媒中で混合してペースト化する工程と、基材表面に塗布する工程と、硬化させる工程を含むことを特徴とする保護膜の製造方法である。

10

## 【0009】

このとき、あらかじめ、塗布前の基材表面に、第1の反応性を備えた絶縁体微粒子または第2の反応性を備えた絶縁体微粒子と反応する官能基を備えた有機薄膜を形成しておくこと、耐剥離性の高い微粒子を用いた保護膜を提供できて都合がよい。

## 【発明の効果】

## 【0010】

以上説明したとおり、本発明によれば、微粒子表面を反応性の有機薄膜や単分子膜で覆うことにより、バインダー成分をほとんど含まず、被膜強度の高い保護膜を製作提供できる効果がある。また、あらかじめ基材表面を反応性の有機薄膜や単分子膜で被っておくことにより、耐剥離性能に優れた絶縁微粒子よりなる保護膜を製作提供できる効果がある。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

本発明は、第1の反応性を備えた絶縁体微粒子と第2の反応性を備えた絶縁体微粒子を有機溶媒中で混合してペースト化する工程と、基材表面に塗布する工程と、硬化させる工程とにより、第1の反応性を備えた絶縁体微粒子と第2の反応性を備えた絶縁体微粒子が基材表面に混合して塗布硬化されている保護膜を提供するものである。

## 【0012】

さらに、あらかじめ、塗布前の基材表面に、第1の反応性を備えた絶縁体微粒子あるいは第2の反応性を備えた絶縁体微粒子と反応する官能基を備えた有機薄膜を形成しておくことにより、表面に反応性の官能基を含む有機薄膜で被われた基材表面と前記反応性の官能基と反応する官能基を含む有機薄膜で被われた絶縁体微粒子が前記それぞれの有機薄膜を介して共有結合し、硬化製膜されている保護膜を提供するものである。

30

## 【0013】

したがって、本発明には、バインダー成分をほとんど含まず、被膜強度の高い保護膜を製作提供できる作用がある。また、耐剥離性能に優れた絶縁微粒子よりなる保護膜を製作提供できる作用がある。

## 【0014】

以下、本願発明の詳細を実施例に基づいて説明するが、本願発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【0015】

なお、本発明に関する絶縁体微粒子には、アルミナやシリカ、ジルコニア等があるが、まず、代表例としてシリカ微粒子を取り上げて説明する。

40

## 【実施例1】

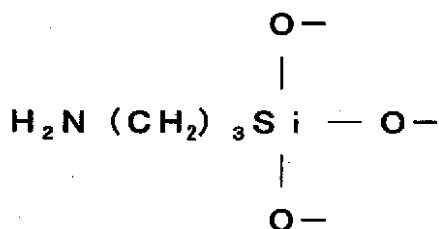
## 【0016】

まず、無水のシリカ微粒子1を用意し、よく乾燥した。次に、化学吸着剤として機能部位に反応性の官能基、例えば、エポキシ基あるいはイミノ基と他端にアルコキシシリル基を含む薬剤、例えば、下記式(化1)あるいは(化2)に示す薬剤を99重量%、シラノール縮合触媒として、例えば、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、あるいは有機酸である酢酸を1重量%となるようそれぞれ秤量し、シリコンとジメチルホルムアミドを同量混合した溶媒、例えば、ヘキサメチルジシロキサン50%とジメチルホルムアミド50%の

50



【化 4】



【0023】

処理部は、被膜がナノメートルレベルの膜厚で極めて薄いため、粒子径を損なうことはなかった。 10

なお、洗浄せずに空気中に取り出すと、反応性はほぼ変わらないが、溶媒が蒸発し粒子表面に残った化学吸着剤が粒子表面で空気中の水分と反応して、粒子表面に前記化学吸着剤よりなる極薄のポリマー膜が形成されたシリカ微粒子が得られた。

【0024】

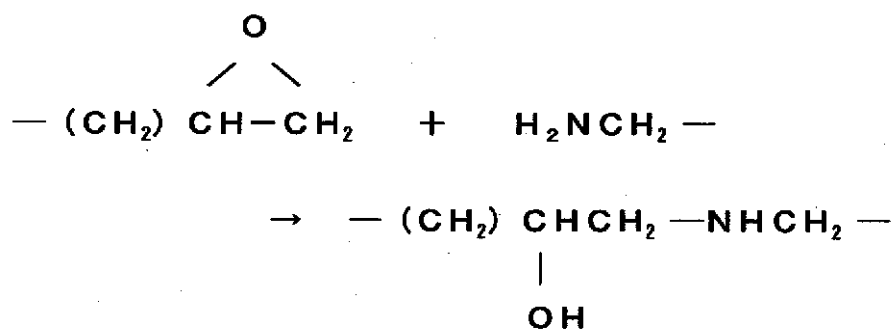
この方法の特徴は、脱アルコール反応であるため、適用範囲が広いことである。

【0025】

次に、前記エポキシ基、あるいは、アミノ基を有する化学吸着単分子膜で被われたシリカ微粒子 5、6 をそれぞれ同量取りイソプロピルアルコール中で十分混合してペースト化し、ガラス基板 7 に塗布し  $50 \sim 100$  度程度に加熱すると、下記式（化 5）に示したような反応でエポキシ基とアミノ基が付加してシリカ微粒子は結合固化し、バインダーを含まなくても強固な保護膜 8 を形成できた。 20

【0026】

【化 5】



30

【実施例 2】

【0027】

実施例 1 に於いて、あらかじめ、同様の方法でガラス基材 7 表面にも反応性の官能基としてエポキシあるいはアミノ基を持つ有機薄膜 9 を形成しておき、以下同様の塗膜形成を行えば、シリカ微粒子の表面の有機薄膜は、基材表面の有機薄膜とも反応して、耐剥離強度の高いシリカ微粒子よりなる保護膜 10 を製造できた。（図 2） 40

【0028】

なお、上記実施例 1 では、反応性基を含む化学吸着剤として式（化 1）あるいは式（化 2）に示した物質を用いたが、上記のもの以外にも、下記（1）～（16）に示した物質が利用できた。

- (1)  $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (2)  $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (3)  $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (4)  $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (5)  $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- (6)  $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

50

- (7)  $(\text{CH}_2\text{OCH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (8)  $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (9)  $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (10)  $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (11)  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 (12)  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 (13)  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 (14)  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (15)  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (16)  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

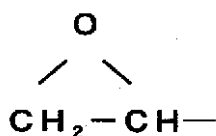
10

## 【0029】

ここで、 $(\text{CH}_2\text{OCH})$ -基は、下記式(化6)で表される官能基を表し、 $(\text{CH}_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2)_2)\text{CH}$ -基は、下記式(化7)で表される官能基を表す。

## 【0030】

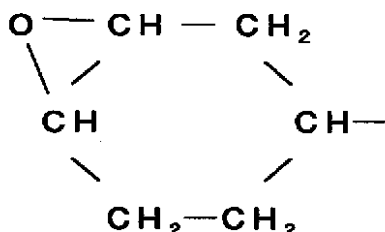
## 【化6】



20

## 【0031】

## 【化7】



30

## 【0032】

さらに、光または電子線等のエネルギービーム反応性官能基を含む化学吸着剤として、下記(21)~(26)に示した物質が利用できた。この場合は、2種類の反応性の微粒子を混合する必要はなく、単に1種類を塗布し、光や電子線等のエネルギービームを照射して硬化すればよい。

## 【0033】

- (21)  $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$   
 (22)  $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{SiCl}_3$   
 (23)  $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$   
 (24)  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$   
 (25)  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 (26)  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$

40

ここで、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ はカルコニル基を表す。

## 【0034】

なお、実施例1に置いて、シラノール縮合触媒には、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル及びチタン酸エステルキレート類が利用可能である。さらに具体的には、酢酸第1錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクタン酸第1錫、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチル錫ビ

50

スオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチル錫マレイン酸エステル塩、ジブチル錫マレイン酸塩ポリマー、ジメチル錫メルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチル錫ビスアセチルアセテート、ジオクチル錫ビスアセチルラウレート、テトラブチルチタネート、テトラノニルチタネート及びビス(アセチルアセトニル)ジプロピルチタネートを用いることが可能であった。

【0035】

また、膜形成溶液の溶媒としては、化学吸着剤がアルコキシシラン系、クロロシラン系、何れの場合も水を含まない有機塩素系溶媒、炭化水素系溶媒、あるいはフッ化炭素系溶媒やシリコン系溶媒、あるいはそれら混合物を用いることが可能であった。なお、洗浄を行わず、溶媒を蒸発させて粒子濃度を上げようとする場合には、溶媒の沸点は50～250程度がよい。

10

【0036】

具体的に使用可能なものは、有機塩素系溶媒、非水系の石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、ノナン、デカン、灯油、ジメチルシリコン、フェニルシリコン、アルキル変性シリコン、ポリエーテルシリコン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。さらに、吸着剤がアルコキシシラン系の場合で且つ溶媒を蒸発させて有機被膜を形成する場合には、前記溶媒に加え、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、あるいはそれら混合物が使用できた。

【0037】

また、フッ化炭素系溶媒には、フロン系溶媒や、フロリナート(3M社製品)、アフルード(旭ガラス社製品)等がある。なお、これらは1種単独で用いても良いし、良く混ざるものなら2種以上を組み合わせてもよい。さらに、クロロホルム等有機塩素系の溶媒を添加しても良い。

20

【0038】

一方、上述のシラノール縮合触媒の代わりに、ケチミン化合物又は有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、アミノアルキルアルコキシシラン化合物を用いた場合、同じ濃度でも処理時間を半分～2/3程度まで短縮できた。

【0039】

さらに、シラノール縮合触媒とケチミン化合物、又は有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、アミノアルキルアルコキシシラン化合物を混合(1:9～9:1範囲で使用可能だが、通常1:1前後が好ましい。)して用いると、処理時間をさらに数倍早く(30分程度まで)でき、製膜時間を数分の一まで短縮できる。

30

【0040】

例えば、シラノール触媒であるジブチル錫オキサイドをケチミン化合物であるジャパンエポキシレジン社のH3に置き換え、その他の条件は同一にしてみたが、反応時間を1時間程度にまで短縮できた他は、ほぼ同様の結果が得られた。

【0041】

さらに、シラノール触媒を、ケチミン化合物であるジャパンエポキシレジン社のH3と、シラノール触媒であるジブチル錫ビスアセチルアセトネートの混合物(混合比は1:1)に置き換え、その他の条件は同一にしてみたが、反応時間を30分程度に短縮できた他は、ほぼ同様の結果が得られた。

40

【0042】

したがって、以上の結果から、ケチミン化合物や有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、アミノアルキルアルコキシシラン化合物がシラノール縮合触媒より活性が高いことが明らかとなった。

【0043】

さらにまた、ケチミン化合物や有機酸、アルジミン化合物、エナミン化合物、オキサゾリジン化合物、アミノアルキルアルコキシシラン化合物の内の1つとシラノール縮合触媒を混合して用いると、さらに活性が高くなることが確認された。

50

## 【0044】

なお、ここで、利用できるケチミン化合物は特に限定されるものではないが、例えば、2, 5, 8 - トリアザ - 1, 8 - ノナジエン、3, 11 - ジメチル - 4, 7, 10 - トリアザ - 3, 10 - トリデカジエン、2, 10 - ジメチル - 3, 6, 9 - トリアザ - 2, 9 - ウンデカジエン、2, 4, 12, 14 - テトラメチル - 5, 8, 11 - トリアザ - 4, 11 - ペンタデカジエン、2, 4, 15, 17 - テトラメチル - 5, 8, 11, 14 - テトラアザ - 4, 14 - オクタデカジエン、2, 4, 20, 22 - テトラメチル - 5, 12, 19 - トリアザ - 4, 19 - トリエイコサジエン等がある。

## 【0045】

また、利用できる有機酸としても特に限定されるものではないが、例えば、ギ酸、あるいは酢酸、プロピオン酸、ラク酸、マロン酸等があり、ほぼ同様の効果があった。 10

## 【産業上の利用可能性】

## 【0046】

上記2つの実施例では、シリカ微粒子を例として説明したが、本発明は、表面に水酸基の水素のような活性水素を含んだ絶縁体微粒子で有れば、どのような微粒子にでも適用可能である。また、表面に水酸基の様な活性水素を含む有機絶縁体微粒子にも適用可能である。

さらに、従来スパッタ法やCVD法、ゾルゲル法を用いて作成されていた無機保護膜を用いる用途には全て利用可能である。

## 【0047】

具体的には、半導体基板表面の保護膜や、配線基板表面の保護膜、各種金属製品表面の保護膜、めがねレンズ表面の保護膜、建材表面の保護膜、塗膜表面の保護膜などがある。 20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0048】

【図1】本発明の第1の実施例における絶縁体シリカ微粒子の反応を分子レベルまで拡大した概念図であり、(a)は反応前のシリカ微粒子表面の図、(b)は、エポキシ基を含む単分子膜が形成された後の図、(c)は、アミノ基を含む単分子膜が形成された後の図を示す。また、(d)は、微粒子が保護膜として基材表面に形成された状態の断面概念図を示す。

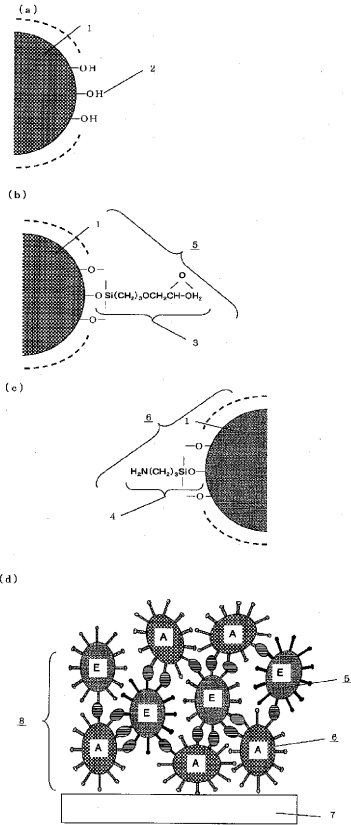
【図2】本発明の第2の実施例におけるシリカ微粒子が保護膜として基材表面に結合形成された状態の断面概念図を示す。 30

## 【符号の説明】

## 【0049】

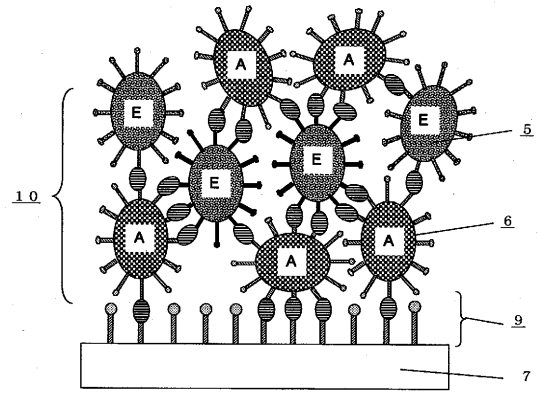
- 1 シリカ微粒子
- 2 水酸基
- 3 エポキシ基を含む単分子膜
- 4 アミノ基を含む単分子膜
- 5 エポキシ基を含む単分子膜で被われたシリカ微粒子
- 6 アミノ基を含む単分子膜で被われたシリカ微粒子
- 7 ガラス基材
- 8 保護膜
- 9 基材表面に形成されたエポキシ基を含む単分子膜
- 10 基材表面と結合した保護膜

【 図 1 】



ここで、● は、 $-(CH_2)CHCH_2-NHCH_2-$ の結合を表している。  
 $\begin{matrix} | \\ OH \end{matrix}$

【 図 2 】



ここで、● は、 $-(CH_2)CHCH_2-NHCH_2-$ の結合を表している。  
 $\begin{matrix} | \\ OH \end{matrix}$