[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C09D183/00
C09D 5/25

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97113814.1

[43]公开日 1998 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN 1170021A

[22]申请日 97.6.17

[30]优先权

[32]96.6.17 [33]JP[31]155241/96

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 田口敏 吉田裕司 根津秀明

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

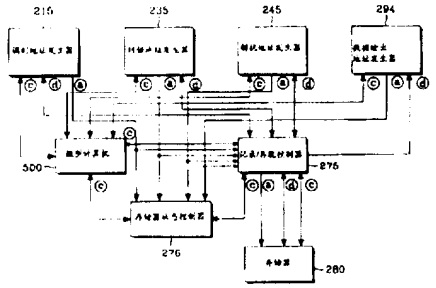
代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 形成含硅涂膜的液体涂料组合物

[57]摘要

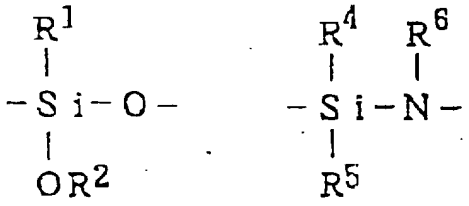
本发明提供一种含有硅树脂和含缩醛或半缩醛溶剂的液体涂料组合物，该组合物具有优越的贮存稳定性和涂料性能，对于在用于电器设备的基质表面形成含硅涂膜是有效的。该含硅涂膜可满意地用作半导体设备的中间层绝缘膜、均涂膜和保护膜。



权 利 要 求 书

1.一种形成含硅涂膜的液体涂料组合物，它含有硅树脂和含有缩醛或半缩醛溶剂的溶剂。

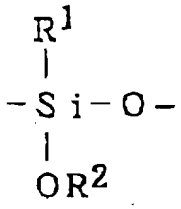
2.权利要求 1 的涂料组合物，其中硅树脂具有选自通式(1)和(2)代表的一种或多种结构单元，



(1)　　(2)

其中 R^1 代表氢、氟、烷基、链烯基、芳基或 OR^3；R^2 和 R^3 各自独立地代表氢、烷基、链烯基或芳基；R^4 和 R^5 各自独立地代表氢、烷基、链烯基、芳基或-OR^3，其中 R^3 的定义同上；和 R^6 代表氢、烷基、链烯基或苯基。

3.权利要求 1 的涂料组合物，其中硅树脂具有选自通式 1 代表的一种或多种结构单元，



(1)

其中 R^1 代表氢、氟、烷基、链烯基、芳基或 OR^3 基团；R^2 和 R^3 各自独立地代表氢、烷基、链烯基或芳基。

4.权利要求 1 的涂料组合物，其中硅树脂是由通式(3)代表的化合物的水解－缩合反应制备的，

$$Si(R^7)_{4-n}(OR^8)_n \qquad (3)$$

其中 R^7 代表氢、氟、烷基、链烯基或芳基，和当 n 是 2 或更小时，可以相同或不同； R^8 代表烷基，链烯基或芳基，和当 n 是 2 或更大时，可以相同或不同；和 n 是 1-4 的整数。

5.权利要求 1 的涂料组合物，其中硅树脂是由通式(4)代表的化合物的水解－缩合反应制备的，

$$Si(R^9)_{4-n'}(OR^8)_{n'} \qquad (4)$$

其中 R^8 代表烷基、链烯基或芳基，和当 n′是 2 或更大时，可以相同或不同； R^9 代表氢或氟，和当 n′是 2 或更小时，可以相同或不同；和 n′是 1-3 的整数。

6.权利要求 1 的涂料组合物，其中缩醛或半缩醛溶剂是 2,2-二甲氧基丙烷， 2,2-二乙氧基丙烷， 2,2-二甲氧基丁烷， 2,2-二乙氧基丁烷， 4,4-二甲氧基-2-丁酮， 3,3-二甲氧基丙酰腈，环己酮二甲基缩醛或其混合物。

7.权利要求 1 的涂料组合物，其中缩醛或半缩醛溶剂是 2,2-二甲氧基丙烷、环己酮二甲基缩醛或其混合物。

8.权利要求 1 的涂料组合物，其中溶剂是缩醛或半缩醛和选自醇类、酮类、酰胺类、酯类、醚类和卤代和未卤代烃的一种或多种有机溶剂的混合物。

9.权利要求 8 的涂料组合物，其中缩醛或半缩醛溶剂的含量基于混合物总重量为约 1%(重量)或更多。

10.权利要求 1 的涂料的组合物，其中硅树脂含量基于涂料组合物总重量为约 3-50%(重量)。

11.一种形成含硅涂膜的方法，该方法包括施用含有硅树脂和含有缩醛或半缩醛溶剂的溶剂的液体涂料组合物以形成涂层，预干燥该涂层和老化该预干层的步骤。

12.按权利要求 11 的方法形成的含硅涂膜。

13.一种涂层，它含有权利要求 1 的涂料组合物。

14.按权利要求 11 的方法形成的含硅涂膜用作用于电器设备的绝缘膜、均涂膜和保护膜。

说　明　书

形成含硅涂膜的液体涂料组合物

本发明涉及形成含硅涂膜的液体涂料组合物。

更具体地说，本发明涉及液体涂料组合物。该组合物具有优良的贮存稳定性并用于在电设备所用基质表面形成含硅涂膜。该含硅涂膜用作半导体设备等的中间层绝缘膜、均涂膜和保护膜是满意的。

在日益需要具有更高级综合和多样功能的 VLSIs 的生产中的多层电路工艺方面，存在这样的问题，即在形成的含硅涂膜上容易出现水平差，特别是当含硅涂膜在基质表面形成时，该表面不总是足够平滑并提供电路图。

为了解决这一问题，所谓的 SOG(在玻璃上旋涂)现在已经实施。按照 SOG 技术，通过在主要由醇组成的有机溶剂中溶解硅树脂如带硅氧烷基团树脂或带硅氮烷基团树脂制备的液体涂料组合物，用旋涂法施于具有水平差的基质表面上使得表面平滑，然后热处理，形成所需的含硅涂膜。

然而， SOG 有这样的问题，即该液体涂料组合物的贮存稳定性低。更具体地说，在用带硅氧烷基团树脂制备的组合物情形中，在树脂链中常有留下的未反应的烷氧基，在贮存期间，特别是由于残留水和/或水的污染，容易产生再缩合。结果，分子量增加而导致凝胶状产物，最后，不能实施旋涂。在带硅氮烷基团树脂情形中，由于分子的 Si-N 键转化为 Si-O 键，或者由于残留水和/或污染水而发生分子重排，涂料的质量随时间的推移而降低。

为了解决这一问题， US.5,540,948 建议一种含共水解产物的液体涂料组合物，该液体涂料组合物由在含氧极性有机溶剂，酸和水的混合物中水解两种不同的硅烷而产生，其中水的用量小于其化学当量。

不过，这一建议不足以满意要求，和由于该组合物含有极性有机溶剂，故难以避免贮存期间水的污染。

日本专利公开No.7-118609建议一种通过在含水量为0.3-6.5%(重量)的溶剂中溶解聚有机硅烷倍半硅氧烷而产生的液体涂料组合物。不过，由于不可避免地要求通过使用复杂的设备经蒸馏等使所用溶剂脱水，从工业化观点计，这一建议是不便的。

为了改进这类液体涂料组合物的贮存稳定性，本申请的发明人进行了广泛的研究。由于在生产所需硅树脂中烷氧基硅烷的水解一缩合期间产生的水，或由于贮存期间水的污染，该液体涂料组合物容易变质。

本发明的一个目的是提供一种用于形成含硅涂膜的液体涂料组合物，特别是形成一种用于电器设备的绝缘膜如中间层绝缘膜，保护膜和均涂膜。

本发明的另一目的是提供一种用于形成含硅涂膜的液体涂料组合物，该液体涂料组合物在贮存稳定性和涂料性质方面是优越的。

本发明的又一目的是提供一种生产工业上有利的上述液体涂料组合物的方法。

本发明的再一目的是提供一种形成含硅涂膜的方法。

本发明的其它目的和好处将从以下说明和权利要求书中体现。

为了完成这些目的，提供了一种形成含硅涂膜的液体涂料组合物，它含有硅树脂和含有缩醛或半缩醛溶剂的溶剂。

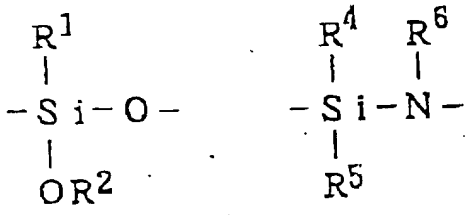
本发明被详细阐明如下。

在本发明中，术语“硅树脂”是指在分子中有Si-O键以及Si-N键的树脂。

在本发明中使用的硅树脂不特别被限定，和通过烷氧基硅烷包括四烷氧基硅烷的水解－缩合可容易地被制备，如日本专利公开No.56-2871，7-305028和7-166132以及在审查中的日本专利公布No.8-3074所述，或通过氢化或氟化的烷氧基硅烷的水解－缩合来制备，如日本

专利公开 No.4-216827， 7-97448， 7-97548 和 7-173434 所述。可以使用的硅树脂的例子还包括日本专利公开 No.1-203476， 5-105486 和 6-136131 中公开的那些。

这中间，特别优选的是具有一个或多个选自通式(1)和(2)代表的结构单元的硅树脂，



(1)　　(2)

其中 R^1 代表氢、氟、烷基、链烯基、芳基或 OR^3； R^2 和 R^3 各自独立地代表氢、烷基、链烯基或芳基； R^4 和 R^5 各自独立地代表氢、烷基、链烯基、芳基或-OR^3，其中 R^3 的定义同上；和 R^6 代表氢、烷基、链烯基或苯基。

关于硅树脂和用于制备该硅树脂的下述化合物，除非另有说明，烷基优指 C_1-C_6 烷基，链烯基优指 C_2-C_6 链烯基，和芳基优指未取代的苯基。

在具有通式(1)和(2)中至少一个单元的硅树脂中，从液体涂料组合物的贮存稳定性考虑，优选至少有一个通式(1)单元的硅树脂。换句话说，含有至少有一个通式(1)单元的硅树脂的液体组合物，在抑制由于残留水和/或污染水随着时间推移而变化的作用方面是较显著的。

优选的硅树脂可以通过通式(3)代表的化合物的水解－缩合来制备，

$$Si(R^7)_{4-n}(OR^8)_n \qquad (3)$$

其中 R^7 代表氢、氟、烷基、链烯基或芳基，和当 n 是 2 或更小时，可以相同或不同； R^8 代表烷基，链烯基或芳基，和当 n 是 2 或更大时，可以相同或不同；和 n 是 1-4 的整数。

更优选的硅树脂通过通式(4)代表的一种或多种化合物的水解－

缩合来制备，

$$Si(R^9)_{4-n'}(OR^8)_{n'} \qquad (4)$$

其中 R^9 代表氢或氟，和当 n′是 2 或更小时，可以相同或不同； n′为 1-3 的整数；和 R^8 的定义同上。

人们注意到，通式(4)化合物已知是本发明所需技术中所用硅树脂制备中不合需要的，因为在所得到的硅树脂中键合于硅原子上的未反应的 OR^8 如烷氧基和氢和/或氟由于水容易转化为敏感的羟基，以致该含树脂的液体涂料组合物容易被变质。

通式(4)的化合物的例子包括三甲氧基硅烷，三乙氧基硅烷，三丙氧基硅烷，三丁氧基硅烷等。在这些化合物中，优选使用三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷，因为它们可以从市场上买到。

本发明中使用的缩醛或半缩醛溶剂包括例如， 2,2-二甲氧基丙烷， 2,2-二乙氧基丙烷， 2,2-二甲氧基丁烷， 2,2-二乙氧基丁烷， 4,4-二甲氧基-2-丁酮， 3,3-二甲氧基丙酰腈，环己酮二甲基缩醛等。它们可以单独或两种或多种结合使用。在这些化合物中， 2,2-二甲氧基丙烷和环己烷二甲基缩醛被特别优选，因为它们容易在工业上得到。

本发明中所用溶剂包括除了缩醛或半缩醛溶剂之外不影响本发明效果的有机溶剂。

有机溶剂的例子包括醇类如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、 2-乙氧基乙醇等；酮类如甲·乙酮，甲基·异丁基酮，乙酰丙酮、环己酮、2-庚酮等；酰胺类如 N,N-二甲基甲酰胺， N-N-二甲基乙酰胺， N-甲基-2-吡咯烷酮等；酯类如乙酸乙酯，乙酸丁酯，乳酸乙酯，溶纤剂乙酸乙酯等；醚类如二丙醚，二丁醚，四氢呋喃，二乙氧基乙烷，二甲氧基乙烷等；卤代烃如二氯甲烷，三氯乙烷等；和烃如己烷，庚烷，环己烷，甲苯，二甲苯等。特别优选的是醇、酮、酯或醚类。这些溶剂可以单独使用或者两种或多种结合使用。

在本发明中，从工业观点考虑，优选使用缩醛或半缩醛溶剂和上述有机溶剂的混合物。在上面列举的有机溶剂中，优选的是例如醇类，

这些溶剂作为化合物水解－缩合制备硅树脂的溶剂也可使用。

在使用缩醛或半缩醛溶剂和有机溶剂的混合物情形下，缩醛或半缩醛溶剂的含量由要被使用的硅树脂的种类和水含量决定。通常基于溶剂混合物的总重量为约 1%(重量)或更多，优选约 5%(重量)。

本发明的液体涂料组合物可以通过溶解硅树脂于本发明的溶剂中形成均匀溶液容易地制备。

在制备液体涂料组合物中，硅树脂用量基于液体涂料组合物重量优选为约 3-50%，更优选为约 8-20%。当硅树脂含量太小时，增加含硅涂膜的厚度会困难。另一方面，当其含量太大时，液体涂料组合物的粘度增加会破坏涂料性质。

本发明的液体涂料组合物可以进一步含有该含硅涂膜的贮存稳定性和特性不受损害的添加剂如抗氧剂等。

通过施用本发明的液体涂料组合物形成涂层，预干燥该涂层以除去所用的溶剂和然后老化该预干燥层，可以形成含硅涂膜。

该液体涂料组合物的施用可以通过常规的涂覆方法如旋涂，浸渍和喷雾法进行。在电器设备的绝缘膜形成中，旋涂法被优选。

为了除去溶剂的预干燥可以通过空气干燥或于较低温度加热该层来进行，老化可以于 300-900 ℃，优选 400-500 ℃下加热来进行。

本发明的液体涂料组合物在贮存稳定性和涂料性质方面是优越的，和可用于形成具有优越特性的含硅涂膜。形成的该含硅涂膜不会发生裂纹和收缩性低。

本发明更详细地以如下实施例说明，这些实施例仅仅为了阐明本发明而不够成对本发明范围的限制。在实施例中，除非另有说明，其%是指重量。

实施例 1-3 和比较例 1(液体涂料组合物的制备)

在一个内容积为 100ml 的三颈烧瓶中，加 10.5g 三乙氧基硅烷(由 Shinetsu Silicone Co., Ltd. 制造)，4.4g 四乙氧基硅烷(上述公司制造)和 30g 乙醇，然后，于约 10 分钟内，滴加 4.9g 乙酸－硫酸溶液(通过

混合 50g 乙酸与 0.1ml 浓硫酸制备)。

在内温升至 55 ℃后，搅拌混合物 5 小时，得到一种含有 GPC 测定的重均分子量为 400 的低聚物的溶液(按照聚苯乙烯)。

向该溶液加 0.5ml 乙酸，混合物于 55 ℃的内温下保持 2 小时。冷却后，反应混合物通过装有 15ml 混床离子交换树脂 MB-HP (Rohm & Haas Co. 制造)的柱，以除去硫酸和未反应的乙酸。

向所得溶液中加 3 倍量的乙醇(以重量计)，和用蒸发器蒸发溶剂。加乙醇和蒸发操作被重复两次，以除去反应副产物－乙酸乙酯，然后，产物于室温下放置 5 天。

所得硅树脂乙醇溶液产量为 44.5g，以热损失法测得树脂固体含量为 9.0%，和以 Karl Fischer 法(Hiranuma 湿度计，AQ-6 型)测得的水含量为 0.3%。以 GPC 测得平均分子量为 6100(按照聚苯乙烯)(Toso Co. 制造的 HLC-8120 型，分析柱：Showa Denko Co., Ltd.制造的 Shodex KF-802)。

各以 10g 乙醇溶液与表 1 所给量的各溶剂混合，得到的液体涂料组合物 A-D 的固体含量为 8%，组合物 A 是比较例 1，和组合物 B-D 是实施例 1-3 。

实施例 4 和比较例 2(液体涂料组合物的制备)

在一个内容积为 100ml 的三颈烧瓶中，加 10.5g 三乙氧基硅烷(Shinetsu Silicone Co., Ltd.制造)，4.4g 四乙氧基硅烷(Shinetsu Silicone Co., Ltd.制造)和 30g 乙醇，然后，加一种由混合 50μl 浓硫酸和 1.1g 水制备的硫酸水溶液。

内温升至 40 ℃后，搅拌混合物 5 小时。冷却后，将反应混合物通过装有 15ml 混床离子交换树脂 MB-HP(Rohn & Haas Co.制造)的柱，以除去硫酸。

得到 46.3g 含硅树脂的乙醇溶液，该树脂的固体含量为 9.0%，水含量为 0.7%。平均分子量为 4800(按照聚苯乙烯)。

各以 10g 乙醇溶液 5 表 1 所给量的各溶剂混合，得到固体含量为

8%的液体涂料组合物 E(比较例 2)和 F(实施例 4)。

贮存 30 天后，分子量(表 1 中缩写为 Mw)变化的数据表明，液体涂料组合物 B, C, D 和 F 的贮存稳定性优于比较例 A 和 E 的。

表　1

实施例		1	2	3		4
比较例	1				2	
液体涂料组合物	A	B	C	D	E	F
加乙醇量, g	1.25	0.73	0.21	0	1.38	0
加 DMP*1 量, g	0	0.52	1.04	1.25	0	1.38
水含量, %	0.27	0.09	0.07	0.05	0.61	0.10
最初的 Mw	6100	6100	6100	6100	4800	4800
30 天后的 Mw	9400	7000	6500	6300	10500	5400

*1　DMP：　2,2-二甲氧基丙烷

实施例 5-8 (含硅涂膜的形成)

使用 Mikasa Co.制造的 1H-360 型旋涂器通过旋涂法，将上述液体涂料组合物 B, C, D 和 F 涂覆于 4 英寸的薄板表面上，分别形成一涂层。

层厚(最初的膜厚)由旋涂器的旋转速度控制并用 Nanometric Co. 制造的 Nonospc 210 型膜厚测量仪测定。

所得涂层被空气干燥，然后，于 450 ℃老化 30 分钟，在薄板上形成含硅涂膜。

肉眼观察在薄板上形成的膜是否已老化。测量不形成裂纹的最大膜厚度并以此作为抗裂纹的指数。收缩百分数以如下方程式计算。

收缩% = (最初的膜厚 - 老化后的膜厚)/最初的膜厚 × 100

其结果示于表 2 中。

比较例 3 和 4(含硅涂膜的形成)

重复以上制备液体涂料组合物 A 和 E 的实施例 5-8 的同样过程。其结果也示于表 2 中。

表　2

	实施例				比较例	
	1	2	3	4	1	2
液体涂料组合物	B	C	D	F	A	E
抗裂，μm						
形成后立即	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9
形成后 30 天	0.8	1.0	1.1	1.1	0.8	-*3
裂纹百分率, %						
形成后立即	19	19	19	19	19	13
形成后 30 天	18	19	17	18	15	-*3
涂料性能*2						
制备后立即	○	○	○	○	△	×
制备后 30 天	△	○	○	○	×	× ×

*2 以如下标准用显微镜观察膜表面确定涂料性质

○：好

△：边缘不均匀

×：全面不均匀

× ×：不能作涂料

*3

-：不能试验

虽然本发明以其最佳方案叙述，然而；在不离开本发明范围情况下，熟悉本技术领域的人显然可以作出许多变化和改进以及其它用途。因此，本发明不限于文中具体的公开，而要由其权利要求来限定。