



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I698493 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：106114403

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08L83/16 (2006.01)

C08G77/60 (2006.01)

C08K5/17 (2006.01)

C01B33/12 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/02 日本

2016-092672

(71)申請人：盧森堡商 A Z 電子材料盧森堡有限公司 (盧森堡) AZ ELECTRONIC MATERIALS
(LUXEMBOURG) S. A. R. L. (LU)

盧森堡

(72)發明人：野島由雄 NOJIMA, YOSHIO (JP)；小林政一 KOBAYASHI, MASAKAZU (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

CN 104718030A

JP 8-176511A

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 27 頁

(54)名稱

緻密二氧化矽質膜形成用組成物

(57)摘要

提供一種含有聚矽氮烷的被膜形成用組成物，其係進行如使聚矽氮烷組成物在轉化成二氧化矽質物質少的狀態下形成表面已乾燥的膜，藉由施加之後的二次加工來使二氧化矽質膜形成這樣的基於二階段轉化的加工，從而形成具有加工性且緻密的二氧化矽質膜。包含特定的胺化合物、聚矽氮烷和溶媒而成的含有聚矽氮烷的被膜形成用組成物，和將其塗布在基材上，使其轉化成二氧化矽質物質的二氧化矽質物質的形成方法。特定的胺化合物係具有兩個胺基，胺基中具有至少一個的經苯基取代的烴基者。

指定代表圖：

I698493

TW I698493 B

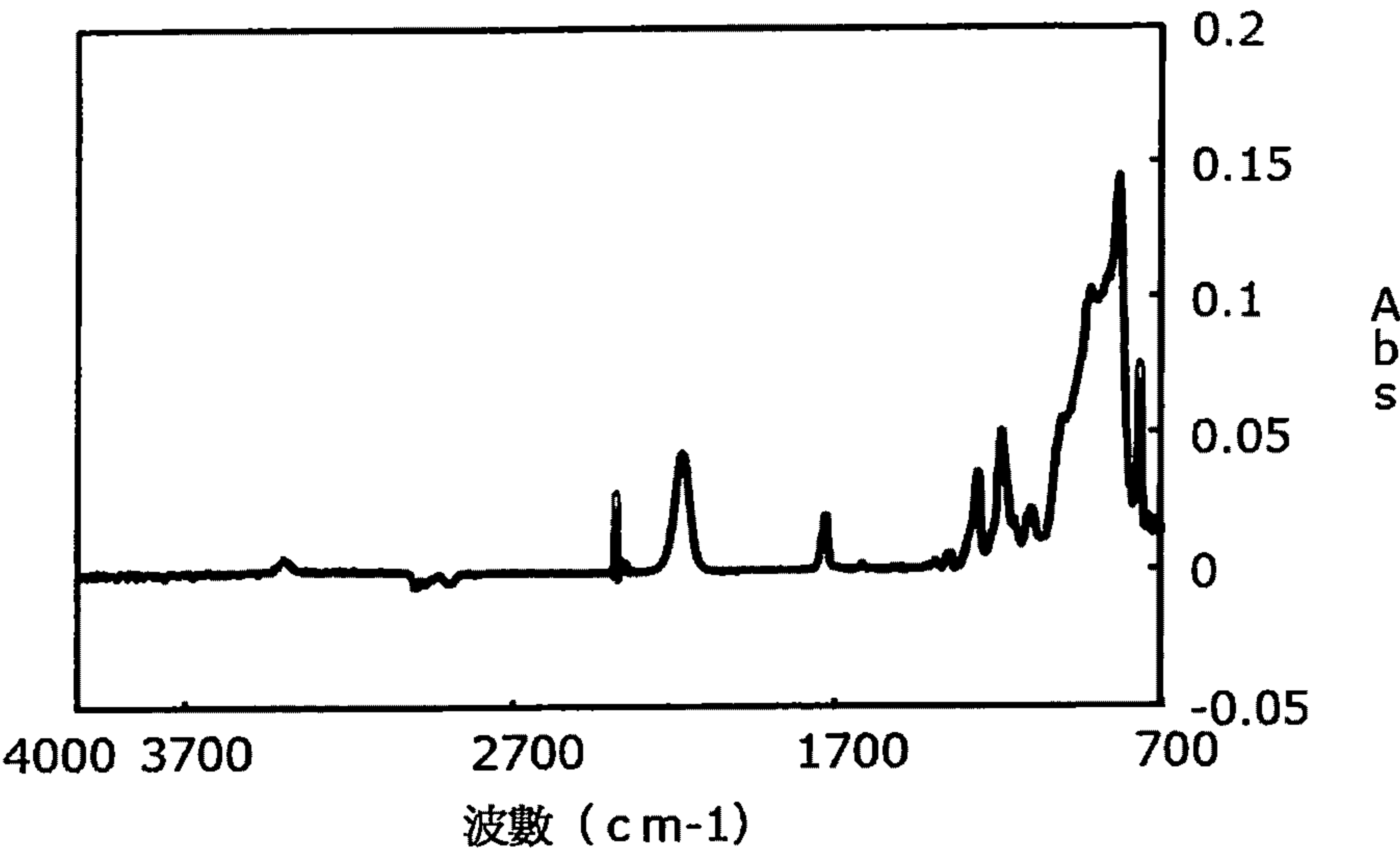


圖 1

I698493

發明摘要

※ 申請案號： 106114403

※ 申請日： 106/05/01

※IPC 分類：

C08L 83/16 (2006.01)

C08G 77/60 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

緻密二氧化矽質膜形成用組成物

【中文】

[課題]

提供一種含有聚矽氮烷的被膜形成用組成物，其係進行如使聚矽氮烷組成物在轉化成二氧化矽質物質少的狀態下形成表面已乾燥的膜，藉由施加之後的二次加工來使二氧化矽質膜形成這樣的基於二階段轉化的加工，從而形成具有加工性且緻密的二氧化矽質膜。

[解決手段]

包含特定的胺化合物、聚矽氮烷和溶媒而成的含有聚矽氮烷的被膜形成用組成物，和將其塗布在基材上，使其轉化成二氧化矽質物質的二氧化矽質物質的形成方法。特定的胺化合物係具有兩個胺基，胺基中具有至少一個的經苯基取代的烴基者。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

緻密二氧化矽質膜形成用組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於含有聚矽氮烷的組成物。更詳細而言，關於能夠藉由二階段轉化來形成緻密二氧化矽質膜的組成物。

【先前技術】

【0002】聚矽氮烷具有藉由加熱來轉化成二氧化矽質物質的性質。在單獨使用一般的聚矽氮烷的情況下，有轉化成二氧化矽質物質的速度慢，或需要高溫來轉換為二氧化矽質物質等許多要改良的問題點。因此，進行了要改良這樣的問題點的各種檢討。

【0003】例如，檢討了藉由使聚矽氮烷本身改性，或將特定的添加劑組合至含有聚矽氮烷的組成物來改良如上所述的問題點。具體而言，作為可以在低溫下形成二氧化矽質膜的方法，有下述方法：在含有聚矽氮烷的組成物中添加 N-雜環狀化合物(例如，專利文獻 1)；添加烷醇胺(例如，專利文獻 2)；添加胺類及/或酸類(例如，專利文獻 3)。在這些文獻中所利用的胺化合物，也可利用在其他目的上，具體而言，為了降低被膜凹凸、塗布不均而添加二胺化合物(例如，專利文獻 4 及 5)；為了使環氧樹脂硬化而添加多胺(例如，專利文獻 6)。

【0004】近年來，使用含有聚矽氮烷的組成物的二氧化矽質膜的用途正在擴大。由此，檢討了廣範圍的加工方法。例如，考慮形成二氧化矽質膜後，進一步在其表面積層形成其他層，將該其他層進行二次加工。在這樣的情況下，在使用先前技術的含有聚矽氮烷的化合物的情況下，轉化反應迅速地進行，因而在積層形成其他層之前，轉化反應幾乎結束了。因此，所形成的二氧化矽質膜變得緻密，因此有在形成其他層後很難進行各種二次加工的情況。另一方面，若打算進行那樣的二次加工而不使聚矽氮烷組成物的轉化反應完全進行，則聚矽氮烷組成物的塗膜的表面未凝固，造成無法固定於基材。其結果，塗布了聚矽氮烷組成物的基材的操作性會變差，在例如將樹脂薄膜作為基材而形成聚矽氮烷組成物的塗膜的情況下，造成無法捲取塗布完畢的薄膜基材。

從這樣的觀點來看，理想的是雖然聚矽氮烷組成物的轉化反應未完全結束，但塗膜的表面乾燥，能夠維持在基材已被固定的狀態，但目前已知的聚矽氮烷組成物係以得到更加完全的轉化狀態為目的，因此無法將轉化反應未結束的狀態保持一定期間。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻 1 日本特開平 11-116815 號公報

專利文獻 2 日本特開平 11-60736 號公報

專利文獻 3 日本特開平 9-31333 號公報

- 專利文獻 4 日本特開平 8-176511 號公報
專利文獻 5 日本特開平 8-176512 號公報
專利文獻 6 日本特開 2004-536196 號公報
專利文獻 7 日本特公昭 63-16325 號公報
專利文獻 8 日本特開昭 61-89230 號公報
專利文獻 9 日本特開昭 49-69717 號公報
專利文獻 10 日本特開平 1-138108 號公報
專利文獻 11 日本特開平 1-138107 號公報
專利文獻 12 日本特開平 1-203429 號公報
專利文獻 13 日本特開平 1-203430 號
專利文獻 14 日本特開平 4-63833 號公報
專利文獻 15 日本特開平 3-320167 號公報
專利文獻 16 日本特開平 2-175726 號
專利文獻 17 日本特開平 5-86200 號
專利文獻 18 日本特開平 5-331293 號
專利文獻 19 日本特開平 3-31326 號公報
專利文獻 20 日本特開 2009-111029 號公報

非專利文獻

【 0006 】

- 非專利文獻 1 D. Seyferth 等人，Communication of Am.
Cer. Soc., C-13, January 1983
非專利文獻 2 D. Seyferth 等人，Polym. Prepr. Am.
Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10(1984)
非專利文獻 3 D. Seyferth 等人，Communication of Am.
Cer. Soc., C-132, July 1984

【發明內容】

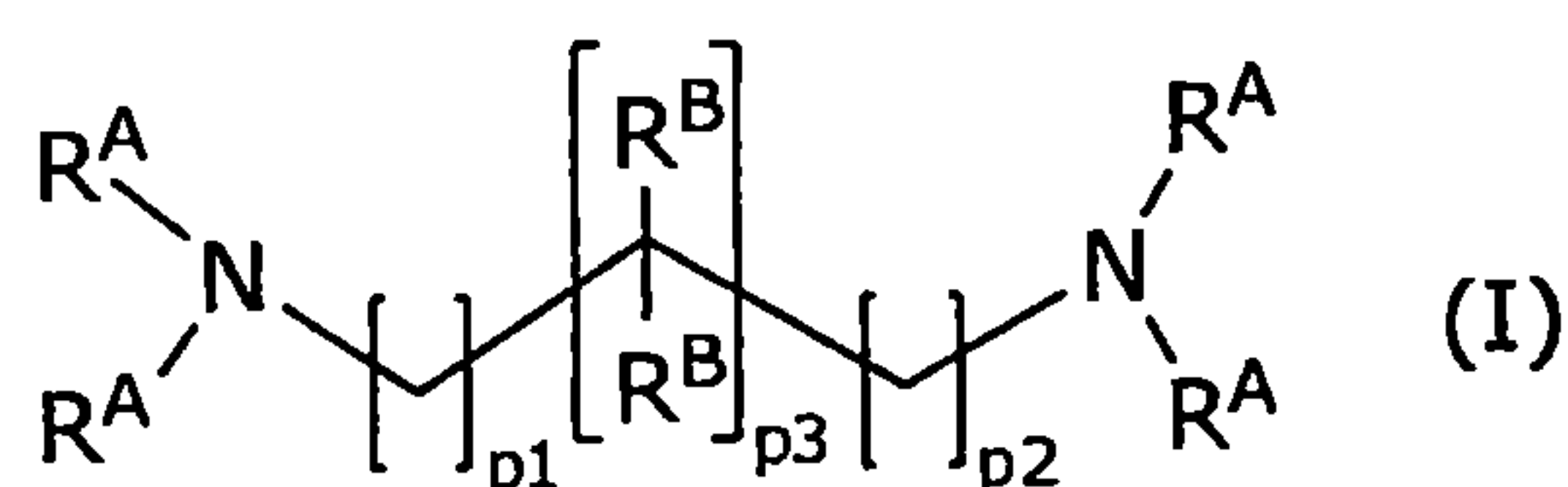
發明所要解決的課題

【0007】作為上述的先前技術的解決對策，例如，可考慮進行如使用聚矽氮烷組成物，使表面已乾燥的膜形成，藉由之後的二次加工來使緻密的二氧化矽質膜形成這樣的基於二階段轉化的加工，從而形成具有加工性且緻密的二氧化矽質膜。

本發明有鑑於如上所述的事情，欲提供能夠形成塗膜已被固定的狀態的膜，保持該狀態，能夠藉由之後的二次加工來使緻密的二氧化矽質膜形成的可進行二階段轉化的聚矽氮烷組成物。

用於解決課題的手段

【0008】根據本發明的組成物，其特徵為，包含用以下的一般式(I)所表示的胺化合物、聚矽氮烷、和溶劑而成，



(式中，

R^{A} 各自獨立地表示氫或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的未取代或經取代的烴基，至少一個 R^{A} 係經苯基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的烴基， R^{B} 各自獨立地表示氫、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烴基、環狀烴基、或不飽和烴基，此處，兩個 R^{B} 不能同時為氫，

$p1$ 及 $p2$ 各自獨立地為 $0 \sim 3$ 的整數，

$p3$ 為 $1 \sim 3$ 的整數)。

【0009】此外，根據本發明的二氧化矽質膜的形成方法，其特徵為，將前述的組成物塗布在基材上，形成具有表面乾燥性的膜，之後，施加從包含熱處理、加濕處理、光照射、UV 臭氧處理、電漿處理、電暈處理、電子線處理及它們的組合的群組所選出的處理。

發明的效果

【0010】根據本發明的組成物，能夠使具有表面乾燥性的膜(以下，有為了方便起見而稱為「表面乾燥膜」的情形)形成，保持該狀態，能夠藉由之後的二次加工來使緻密的二氧化矽質膜形成，即進行二階段轉化。而且，該表面乾燥膜具有表面乾燥性，因此操作性優異。此外，根據本發明的組成物也能夠藉由使胺的添加量增加來使膜中所含的二氧化矽質物質的比例增加。另外，根據本發明的組成物也兼具優異的塗布性。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 係顯示二氧化矽質物質的含量少的被膜的典型的 IR 光譜的圖。

圖 2 係顯示二氧化矽質物質的含量多的被膜的典型的 IR 光譜的圖。

【實施方式】

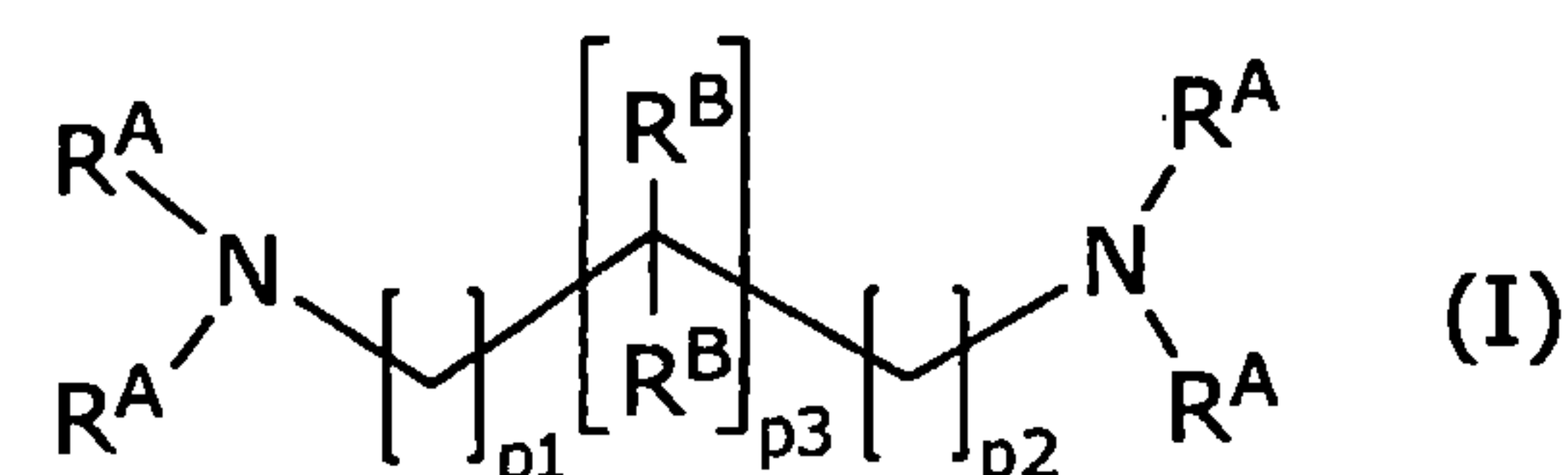
用於實施發明的形態

組成物

【0012】根據本發明的組成物為包含特定的胺化合物、聚矽氮烷、和溶媒而成者。以下，針對根據本發明的組成物中所含的各成分，詳細地說明。

(A) 胺化合物

【0013】根據本發明的組成物為包含特定的胺化合物而成。在本發明中所使用的特定的胺化合物為用以下的一般式(I)所表示者，



(式中，

R^{A} 各自獨立地表示氫或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的未取代或經取代的烴基，至少一個 R^{A} 係經苯基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的烴基， R^{B} 各自獨立地表示氫、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烴基、環狀烴基、或不飽和烴基，此處，兩個 R^{B} 不能同時為氫，

p1 及 p2 各自獨立地為 $0 \sim 3$ 的整數，

p3 為 $1 \sim 3$ 的整數)。

【0014】在一般式(I)中，作為 R^{A} ，例如，可舉出：氫原子、甲基、乙基及丙基等的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烴基、環己基及環戊基等的環狀烴基、及乙烯基、烯丙基及異戊二烯基等的飽和烴基等。較佳為 R^{A} 中的至少一個係經苯基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的烴基，更佳為 R^{A} 當中一個或二個為苄基。不是苄基的剩餘的 R^{A} 較佳為氫或短鏈烴基，例如為氫或甲基。

【0015】在一般式(I)中，作為 R^{B} ，例如，可舉出：氫原子、甲基、乙基及丙基等的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烴基、環己基及環戊基等的環狀烴基、及乙烯基、烯丙基及異戊二烯

基等的不飽和烴基等。 R^B 較佳為各自獨立地為氫或 $C_1 \sim C_3$ 的烴基。更佳為一個為甲基，另一個為氫。

【0016】這樣的胺化合物為乙二胺、丙二胺、三亞甲基二胺、1,2-丁二胺、1,3-丁二胺、1,4-丁二胺等的二胺的衍生物。這樣的胺化合物當中，特佳者為從包含 N,N' -二苄基乙二胺、 N,N' -二苄基-N-甲基-乙二胺、N-苄基-N,N'-二甲基乙二胺、 N,N' -二苄基-N,N'-二甲基乙二胺、N-苄基-2-甲基-1,3-丙二胺、 N,N' -二苄基-2-甲基-1,3-丙二胺的群組所選出者。

【0017】這些胺化合物也能夠根據需要組合 2 種以上使用。

【0018】藉由有由本發明所特定的胺化合物存在來達成本發明的效果的機制尚不明確，但推測如下。藉由 R^A 中的一個為經苯基取代的 $C_1 \sim C_3$ 的烴基，來向 N 原子供給電子，具有促進聚矽氮烷的二氧化矽轉化的作用，另一方面，藉由苯基成為立體障礙，具有將二氧化矽轉化停止在某程度處，維持該狀態的作用。能夠藉由進一步施加熱、電漿、光等能量的二次加工來使緻密的二氧化矽質膜形成。又，在本發明中，所謂的二氧化矽質膜意指單獨包含二氧化矽的膜；或以二氧化矽為主要成分者，但可包含其他氮化矽等的膜。

同樣地，在本發明中，所謂的二氧化矽質物質意指以二氧化矽為主要成分，可包含氮化矽等的物質。

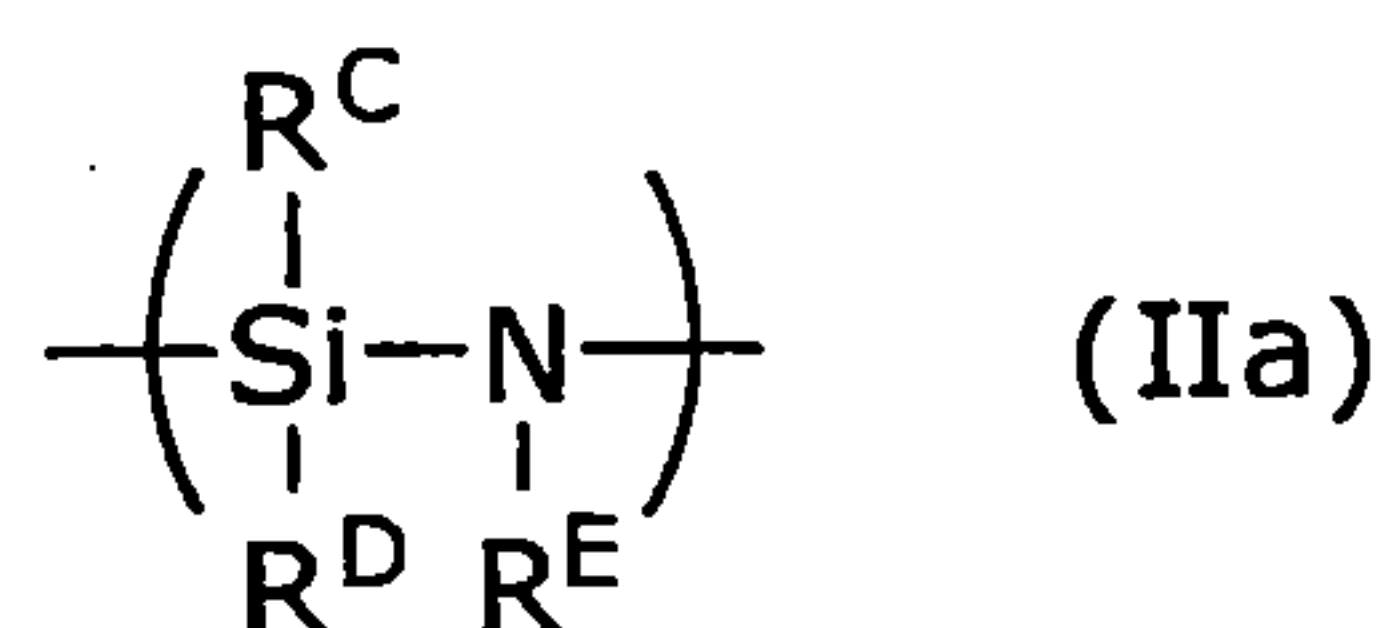
【0019】胺化合物的摻含量係相對於聚矽氮烷 100 質量份，一般設為 50 質量份以下，較佳為設為 40 質量

份以下。特別是，在使用沒有烷基等鍵結於矽的全氫聚矽氮烷的情況下，在電子性或立體性上產生有利的作用，因此即使胺化合物的添加量相對較少，也能夠得到本發明的效果。具體而言，一般設為 1~35 質量份，較佳為設為 1~32 質量份。胺化合物的摻含量，為了最大限度地得到改善其觸媒作用、膜的緻密性的效果，較佳為一定量以上，另一方面，為了維持組成物的相容性，防止製膜時的膜不均，較佳為一定量以下。

(B)聚矽氮烷

【0020】本發明所使用的聚矽氮烷沒有特別的限定，只要無損本發明的效果便能夠任意地選擇。它們可以是無機化合物或者是有機化合物中任一者。此外，可以是直鏈狀，也可以是分枝鏈狀，此外，也可以是一部分具有環狀構造者。

【0021】作為聚矽氮烷的例子，例如，可舉出主要具有用一般式 (IIa) 所表示的重複單元的數量平均分子量為 50~50,000 (較佳為 100~50,000) 的聚矽氮烷或其改性物，



(式中， R^{C} 、 R^{D} 及 R^{E} 各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、或是這些基以外的氟烷基等的直接鍵結於矽的基為碳的基、烷矽基、烷胺基或烷氧基。其中， R^{C} 、 R^{D} 及 R^{E} 中的至少一個為氫原子。)

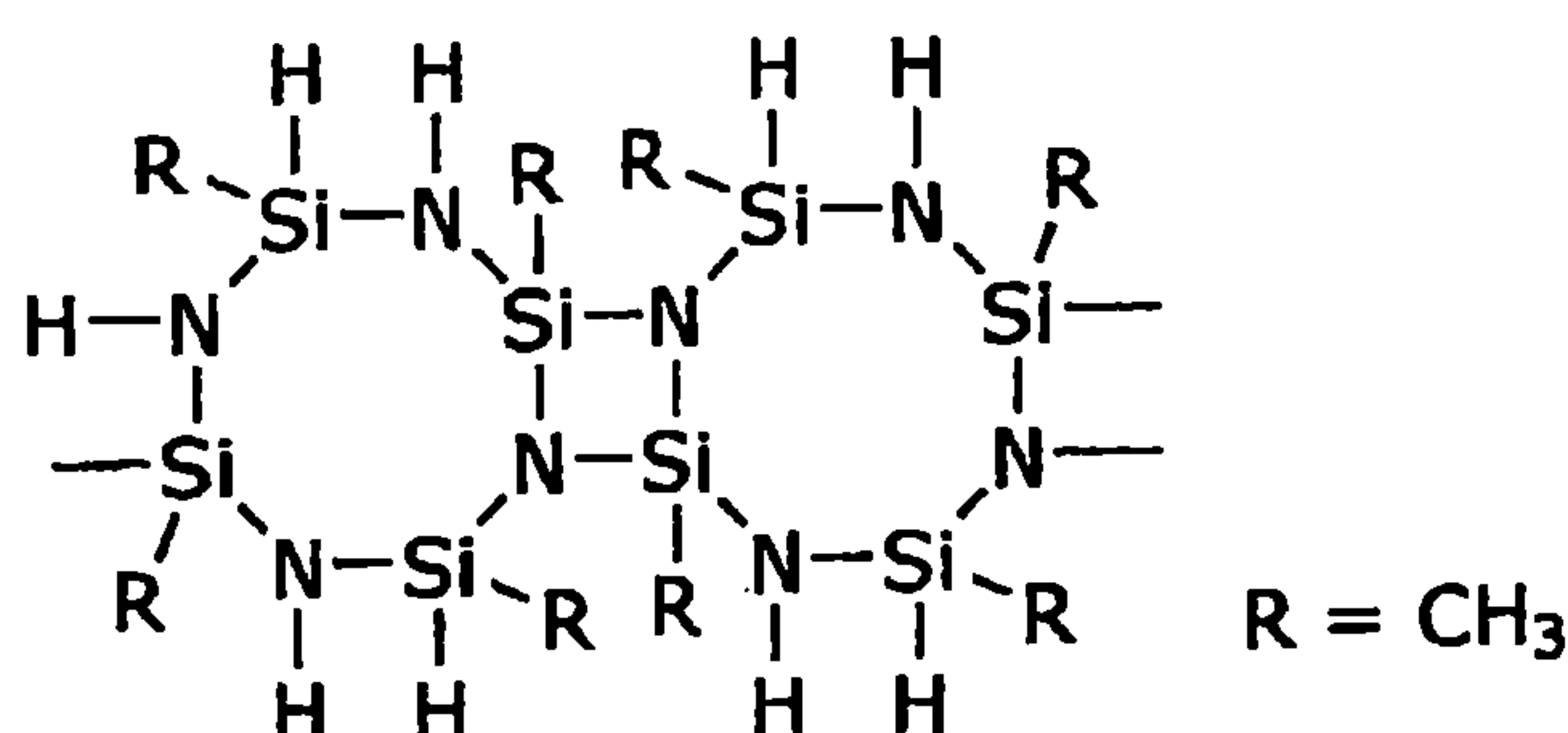
【0022】例如，上述一般式(IIa)中 R^C 及 R^D 具有氫原子、 R^E 具有甲基的聚矽氮烷的製造方法，係報導在非專利文獻 2。藉由此方法所得到的聚矽氮烷係重複單位為 $-(SiH_2NCH_3)-$ 的鏈狀聚合物和環狀聚合物，其皆不具有交聯構造。

【0023】此外，上述一般式(IIa)中 R^C 及 R^D 具有氫原子、 R^E 具有有機基的聚有機(氫)矽氮烷的製造方法，係報導在非專利文獻 2、專利文獻 8。

藉由這些方法所得到的聚矽氮烷，有以 $-(R^D SiH_2NH)-$ 為重複單元，主要具有聚合度為 3~5 的環狀構造者、以 $(R^D SiH_2NH)_x [(R^D SiH_2)_{1.5} N]_{1-x} (0.4 < x < 1)$ 的化學式所表示的分子內同時具有鏈狀構造和環狀構造者。

【0024】另外，上述一般式(IIa)中 R^C 具有氫原子、 R^D 、 R^E 具有有機基的聚矽氮烷，或 R^C 及 R^D 具有有機基、 R^E 具有氫原子者，也有以 $-(R^C R^D SiNR^E)-$ 為重複單元，主要具有聚合度為 3~5 的環狀構造者。

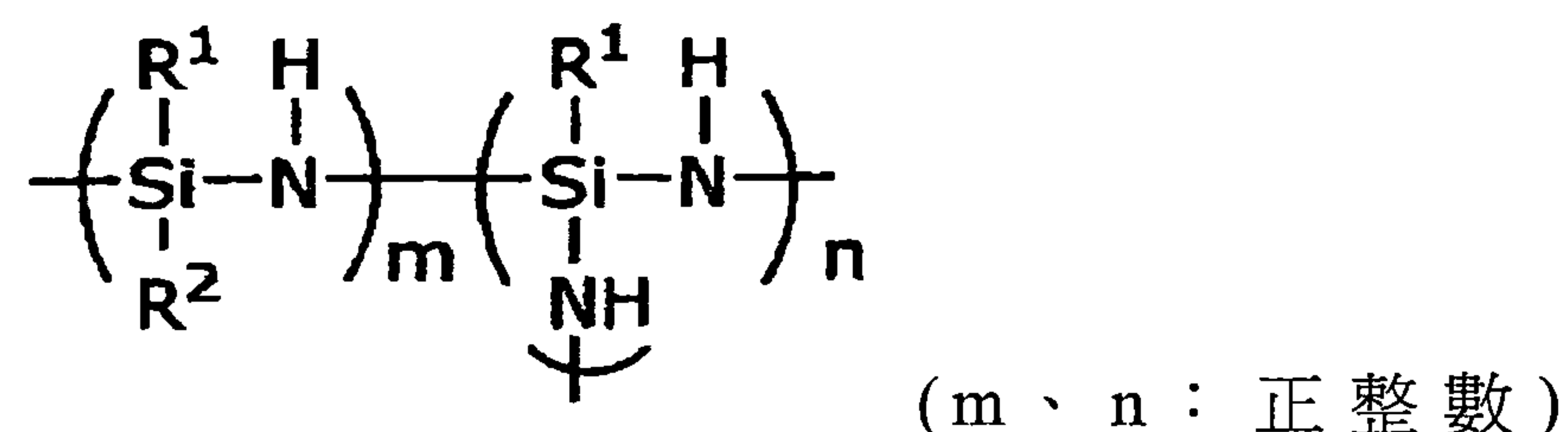
【0025】可舉出：分子內具有用



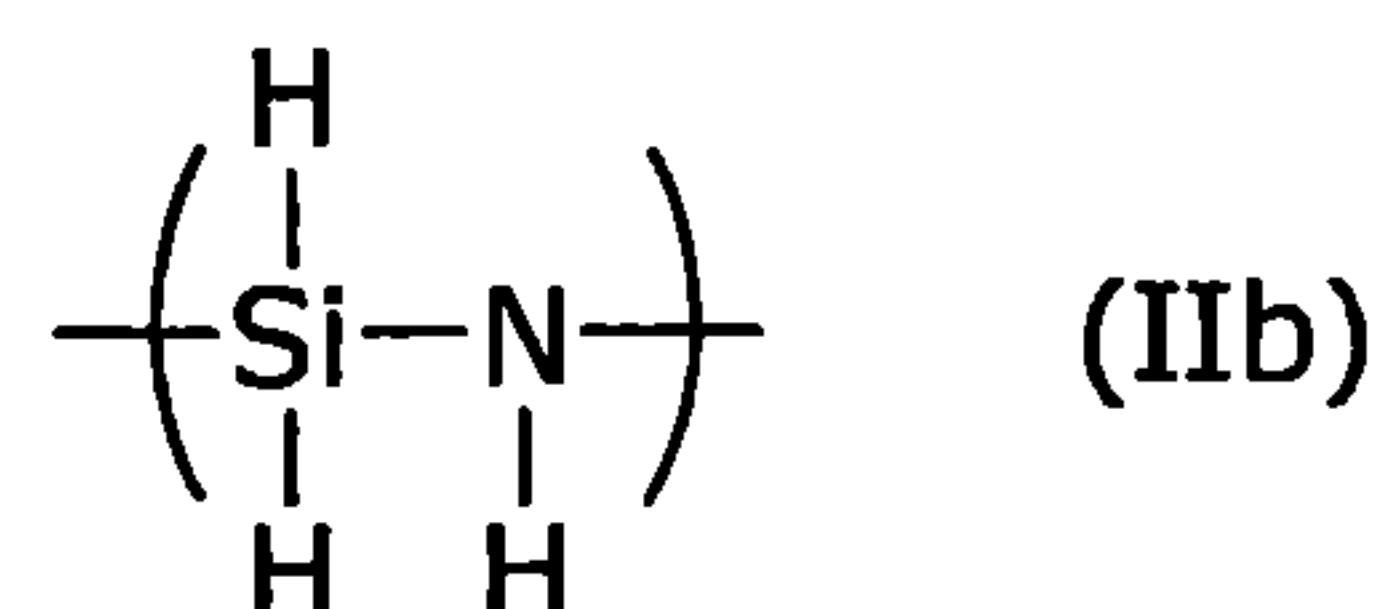
所表示的交聯構造的聚有機(氫)矽氮烷(非專利文獻 3)、藉由 $R^1 SiX_3$ (X: 鹵素) 的氨解所得到的具有交聯構造的聚矽氮烷 $R^1 Si(NH)_x$ 、或者是藉由 $R^1 SiX_3$ 及 $R^2_2 SiX_2$

的共氫解所得到的具有下述構造的聚矽氮烷(專利文獻 9)。

【0026】



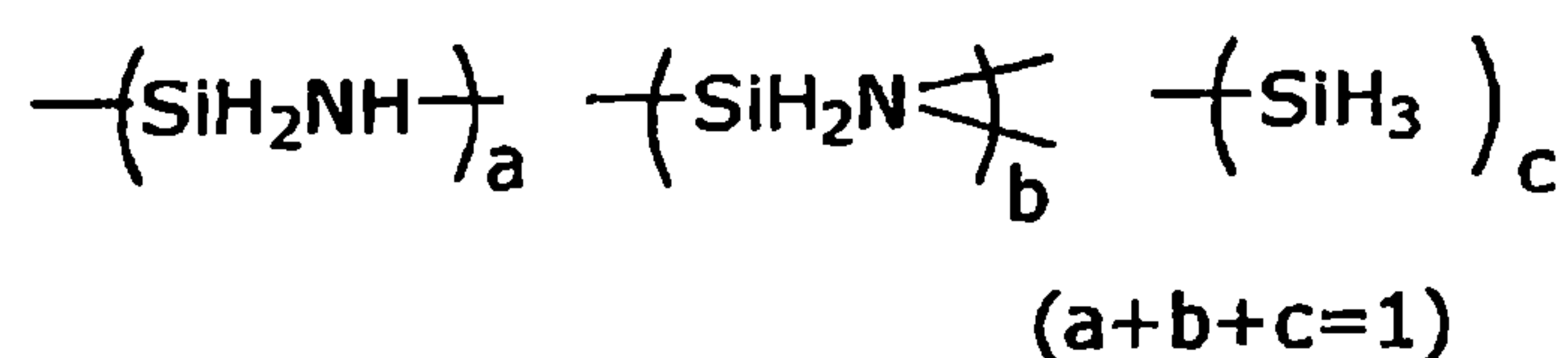
【0027】此外，作為無機聚矽氮烷，例如，可舉出包含用一般式 (IIb) 所表示的構造的重複單元的全氫聚矽氮烷。



具體而言，可舉出：主要包含含式 (IIb) 的重複單元的直鏈狀構造，具有 690~2000 的分子量，一分子中具有 3~10 個 SiH_3 基，基於化學分析的元素比率為 Si：59~61 質量%、N：31~34 質量%及 H：6.5~7.5 質量%的全氫聚矽氮烷(專利文獻 7)、及聚苯乙烯換算平均分子量在 3,000~20,000 的範圍內的全氫聚矽氮烷。

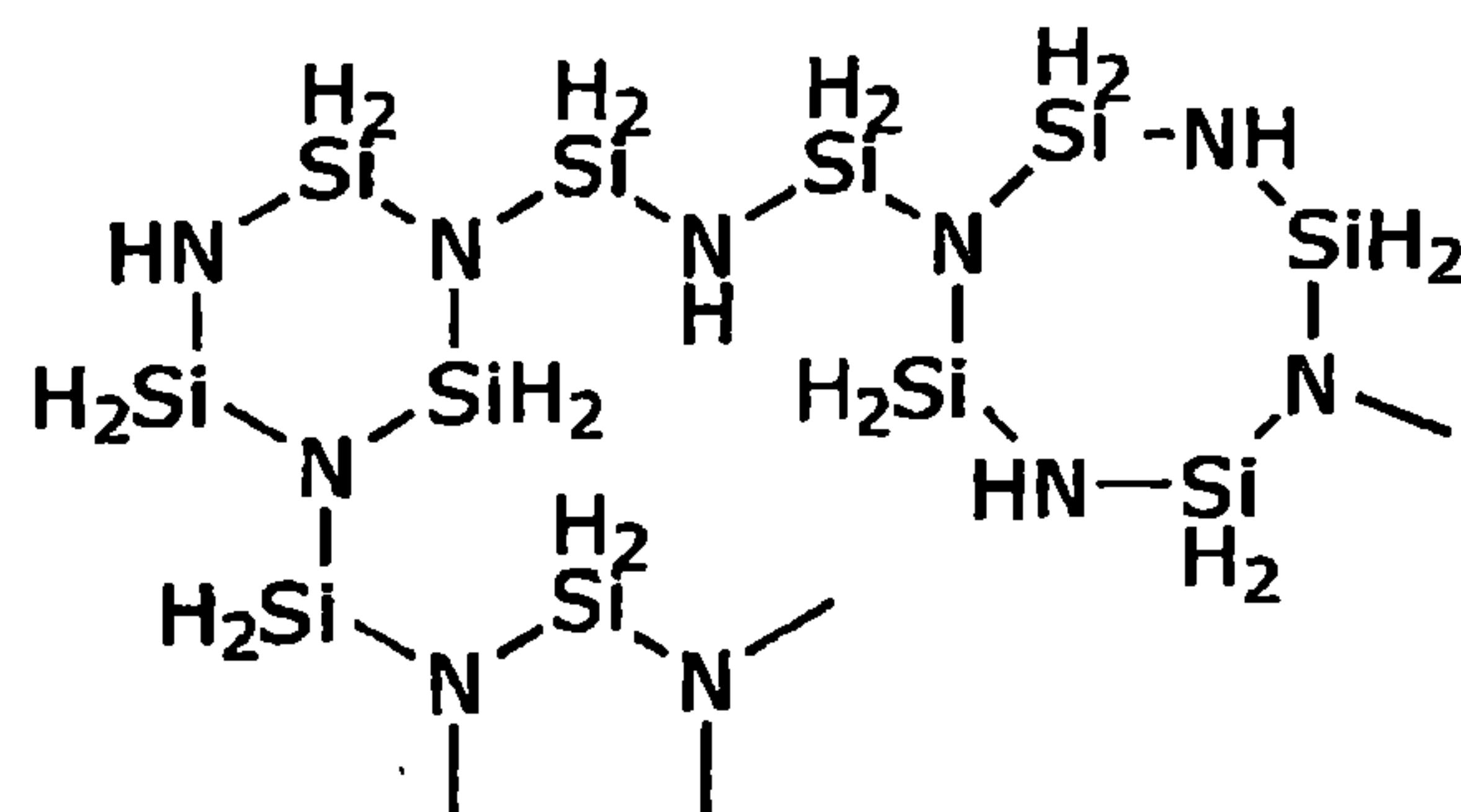
【0028】這些全氫聚矽氮烷能夠藉由專利文獻 7 所記載的方法或非專利文獻 1 等所報導的方法來製造，基本上為分子內包含鏈狀部分和環狀部分者，

【0029】為能夠用



的化學式表示者。以下顯示全氫聚矽氮烷構造的一例。

【0030】



【0031】另外，可舉出：使分子量增加，或使耐水解性提升的無機矽氮烷高聚合物、改性聚矽氮烷(專利文獻 10~15)、在聚矽氮烷中導入有機成分的有利於厚膜化的共聚合矽氮烷(專利文獻 16~19)等。這些聚矽氮烷也能夠組合 2 種以上使用。

【0032】組合物中所含的聚矽氮烷的含有率沒有限定，爲了使充分的膜厚的二氧化矽質材料形成，以組成物的總質量爲基準的聚矽氮烷的含有率較佳爲 0.1~40 質量%，更佳爲設爲 0.5~20 質量%，再更佳爲設爲 5~20 質量%。通常，藉由將聚矽氮烷的含量設爲 5~20 質量%，一般而言能夠得到較佳的膜厚，例如 2000~8000Å。

(C)溶媒

【0033】根據本發明的組成物係包含可溶解前述的聚矽氮烷及前述胺化合物的溶媒而成。作爲這樣的溶媒，若爲可溶解前述的各成分的溶媒的話，便沒有特別的限定，作爲較佳的溶媒的具體例，可舉出以下者：

(a)芳香族化合物，例如：苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、三甲苯、三乙苯、四氫萘等；(b)飽和烴化合物，例如：正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、正壬烷、異壬烷、正癸烷、異癸烷、正十一烷、異十一烷、正十二烷、異十二烷等；(c)脂環式烴化合物，例如：乙基環己烷、甲基環己烷、環己烷、環己烯、對薄荷烷、十氫萘、二戊烯、檸檬烯等；(d)醚類，例如：二丙醚、二丁醚、二乙醚、甲基三級丁基醚(以下，稱為 MTBE)、苯甲醚、二戊醚、二己醚等；及(e)酮類，例如：甲基異丁基酮(以下，稱為 MIBK)等。它們當中，更佳為(b)飽和烴化合物、(c)脂環式烴化合物、(d)醚類、及(e)酮類。

【0034】這些溶媒，為了調整溶劑的蒸發速度，為了降低對人體的有害性，或是為了調整各成分的溶解性，也能使用適宜混合了2種以上者。

【0035】作為這樣的溶媒，也能使用市售的溶媒。例如，作為含有5質量%以上25質量%以下的C8以上的芳香族烴的脂肪族/脂環式烴混合物，已有市售的Pegazol AN45(商品名：Exxon Mobil公司製)，作為不包含芳香族烴的脂肪族/脂環式烴混合物，已有市售的Exxsol D40(商品名：Exxon Mobil公司製)，除此之外，還有Pegasol 3040、Exxsol D80、Solvesso 100、Solvesso 150、Isopar H、Isopar L(商品名：Exxon Mobil公司製)、New Solvent A、Cactus Fine SF-01、Cactus Fine SF-02(商品名：JX Energy股份公司製)、Shellsol NC311、Shellsol

MC811、Sol Eight Deluxe、New Shell Bright Sol(商品名：Shell Chemicals Japan 股份公司製)等，也能使用它們。又，在使用溶媒的混合物的情況下，從減低對人體的有害性的觀點來看，較佳為芳香族烴的含有率係相對於溶媒混合物的總質量為 30 質量%以下。

【0036】在本發明中所特定的胺化合物係溶解性比較高，因此有選擇溶媒的自由度高這樣的特徵。因此，從安全性的觀點來看，較佳為使用揮發性低的溶劑。具體而言，前述的溶媒當中，更佳為使用揮發性低的以下溶媒：

(b1)正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、正壬烷、異壬烷、正癸烷、或異癸烷；

(c1)乙基環己烷、甲基環己烷、環己烷、環己烯、對薄荷烷、或二戊烯；

(d1)二丙醚、二丁醚、或 MTBE；

(e1)MIBK。

另外，前述的 Exxsol D40(商品名：Exxon Mobil 公司製)也是較佳者之一。

【0037】作為用於選擇較佳的溶媒的一個指標，能使用溶媒的蒸氣壓。即，從與揮發性的關係來看，較佳為 20℃下的蒸氣壓為 0.8kPa 以下的溶媒，更佳為 0.65kPa 以下的溶媒，再更佳為 0.5kPa 以下的溶媒。作為滿足這樣的蒸氣壓條件的溶媒，可舉出：二丁醚(20℃下的蒸氣壓：0.48kPa)、Pegazol AN45(20℃下的蒸氣壓：0.29kPa)、

Exxsol D40(20℃下的蒸氣壓：0.18kPa)、Sartorex 60(20℃下的蒸氣壓：0.017kPa)、Solvesso 150(20℃下的蒸氣壓：0.083kPa)(各為商品名：Exxon Mobil 公司製)等。與例如二甲苯(20℃下的蒸氣壓：0.87kPa)相比，它們係揮發性較低，對人體的有害性也較低。

【0038】此外，在本發明中，從膜厚均勻性的觀點來看，較佳為包含1種以上的沸點為130℃以上的溶劑。沸點130℃以上的溶劑較佳為從烷基醚、脂肪族烴、脂肪族環式烴及芳香族烴的群組所選出者。較佳為此沸點130℃以上的溶劑的含量係相對於組成物整體的質量為25~99質量份。

【0039】根據本發明的組成物係必須有前述(A)~(C)的組成物，能夠根據需要進一步組合化合物。如下所述，針對這些能夠組合的材料進行說明。又，在整體組成物中所佔的(A)~(C)以外的成分係相對於整體的質量，較佳為10%以下，更佳為5%以下。

其他添加劑

【0040】根據本發明的組成物也能夠根據需要含有其他添加劑成分。作為那樣的成分，例如，可舉出：黏度調整劑、交聯促進劑等。

二氧化矽質膜的製造法

【0041】根據本發明的二氧化矽質膜的製造法，係將前述的組成物塗布在基材，根據需要藉由加熱等，使二氧化矽質膜形成。

【0042】作為組成物對基材表面的塗布方法，能使用目前公知的方法，例如，能夠從旋轉塗布法、浸漬法、噴霧法、轉印法、輥塗布、棒塗布、刷毛塗布、刮刀塗布、流動塗布、及狹縫塗布等任意地選擇。此外，作為塗布組成物的基材，能使用矽基板、玻璃基板、樹脂薄膜等的適當的基材。在這些基材中，可以根據需要形成各種半導體元件等。在基材為薄膜的情況下，也可以利用凹版塗布。也能夠依照希望，在塗膜後另外設置乾燥步驟。此外，能夠根據需要重複進行1次或2次以上的塗布步驟，使所形成的塗膜的厚度成為所要的厚度。

【0043】根據需要，在130℃以下加熱已形成在基材表面的組成物層，除去過剩的有機溶媒後，取出放置在空氣中，形成表面乾燥膜。在此狀態下，聚矽氮烷的一部分沒有轉化成二氧化矽質，保持未反應而殘留著。此表面乾燥膜具有表面乾燥性，被固定在基材表面上。此處，所謂的具有表面乾燥性係指凝固至即使碰觸表面也沒有痕跡殘留的程度的狀態。此外，所謂的被固定係指與基材保持一體性，塗膜不容易從基材剝離。藉此，例如，在如在基材具有柔軟性者，例如為樹脂材料的情況下，捲取形成有表面乾燥膜的基材後，在其他步驟中進行加工的情況下，即使表面乾燥膜接觸基材的背面也不會被轉印，若將所捲取的基材再度展開的話，則能沒有問題地使用。在此表面乾燥膜的狀態下，認為：在IR圖上，相對於 $700\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的全部面積， $1050\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 的部分所佔的面積比率(以下，有為了方便起見而稱為

SiO 比率的情形)爲 5%以上 25%以下的狀態。認爲：在表面乾燥膜的狀態下，二氧化矽轉化幾乎沒有進展，即使在室溫下放置一個星期，SiO 比率也不會超過 25%。

在本發明中，在形成表面乾燥膜之際，不需要特別在包含氧的氣體環境下進行燒成。

【0044】形成表面乾燥膜後，能夠藉由基於從包含熱處理、加濕處理、光照射、UV 臭氧處理、電漿處理、電暈處理、電子線處理、及它們的組合的群組所選出的處理的二次加工，來形成緻密的二氧化矽質膜。此時，當在包含水蒸氣的氣體環境下進行轉化的情況下，以體積爲基準，較佳爲 0.1%以上，更佳爲 1%以上。在本發明中，二次加工特佳爲在包含氧和水蒸氣的混合氣體的氣體環境下進行燒成。

【0045】在根據本發明的利用二次加工形成二氧化矽質膜中，也能夠藉由使胺化合物的添加量增加來使膜中所含的二氧化矽質物質的量增加。此時的條件係與二氧化矽質物質的含量少的表面乾燥膜形成時相同的條件，即室溫環境下。

二氧化矽質膜、及附二氧化矽質膜的基材

【0046】根據本發明的二氧化矽質膜及附二氧化矽質膜的基材係使用前述的組成物製造。只要利用根據本發明的組成物，其製造條件等便沒有特別的限定，例如能夠藉由前述的方法製造。這些二氧化矽質膜或附二氧化矽質膜的基材，在電子材料的領域中，係用作層間絕緣膜、上面保護膜、光學特性調整膜、保護膜用底漆等，

此外，在電子材料以外的領域中，也可以用作金屬、玻璃、或塑膠等的基材表面的保護膜、接著膜等。

【0047】如下所述，使用例子說明本發明。

合成例 1[全氫聚矽氮烷的合成]

【0048】按照專利文獻 1 中所記載的方法，如下所述，合成全氫聚矽氮烷。

在內容積 1 公升的四頸燒瓶中安裝氣體噴入管、機械攪拌器、杜瓦冷卻器。用已脫氧的乾燥氮氣取代反應器內部後，向四頸燒瓶放入 1500ml 的已脫氣的乾燥吡啶，用冰將其冷卻。接著，當添加二氯矽烷 100g 時，便生成白色固體狀的加成物($\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)。用冰將反應混合物冷卻，一邊攪拌一邊噴入氨 70g。然後，向液層噴入乾燥氮氣 30 分鐘，除去剩餘的氨。

【0049】使用布赫納漏斗，在乾燥氮氣環境下將所得到的生成物進行減壓過濾，得到濾液 1200ml。使用蒸發器餾出吡啶後，得到 40g 的全氫聚矽氮烷。利用 GPC(展開液： CDCl_3)測定所得到的全氫聚矽氮烷的數量平均分子量後，以聚苯乙烯換算為 800。當測定其 IR(紅外吸收)光譜時，確認了顯示基於波數(cm^{-1})3350、及 1200 附近的 N-H 的吸收；基於 2170 的 Si-H 的吸收；基於 1020~820 的 Si-N-Si 的吸收。

實施例 101A~106B 及比較例 101A~108B

【0050】向容量 100ml 的玻璃製燒杯，導入在合成例 1 所得到的全氫聚矽氮烷 16g 和二丁醚 64g，調製聚矽氮烷溶液。接著，一邊用攪拌器攪拌，一邊向該聚矽

氮烷溶液添加如表 1 所示的 N,N'-二苄基乙二胺 0.29g(相對於全氫聚矽氮烷為 2.4wt%)，調製實施例 101A 的組成物。另外，對於實施例 101A，變更胺化合物的種類、胺化合物的添加量，調製表 1 所示的實施例 101B~106B 及比較例 101A~108B 的組成物。

【 0051 】 表 1

		胺化合物名	相對於聚矽氮烷 1g 的胺化合物添加量 (mmol)
實施例	101A	N,N'-二苄基乙二胺	0.1
	101B	N,N'-二苄基乙二胺	0.3
	101C	N,N'-二苄基乙二胺	1.0
	101D	N,N'-二苄基乙二胺	1.3
	102A	N-苄基-N,N'-二甲基乙二胺	0.1
	102B	N-苄基-N,N'-二甲基乙二胺	0.3
	102C	N-苄基-N,N'-二甲基乙二胺	1.0
	103A	N,N'-二苄基-N-甲基-乙二胺	0.1
	103B	N,N'-二苄基-N-甲基-乙二胺	1.0
	104A	N,N'-二苄基-N,N'-二甲基-乙二胺	0.2
	104B	N,N'-二苄基-N,N'-二甲基-乙二胺	0.8
	105A	N-苄基-2-甲基-1,3-丙二胺	0.1
	105B	N-苄基-2-甲基-1,3-丙二胺	0.3
	105C	N-苄基-2-甲基-1,3-丙二胺	1.0
	106A	N,N'-二苄基-2-甲基-1,3-丙二胺	0.1
	106B	N,N'-二苄基-2-甲基-1,3-丙二胺	0.8
比較例	101A	苄胺	0.1
	101B	苄胺	3.0
	102A	二苄胺	0.1
	102B	二苄胺	2.0
	103A	乙二胺	0.1
	103B	乙二胺	1.0
	104A	N,N,N',N'-四甲基 1,6-二胺基己烷	0.1
	104B	N,N,N',N'-四甲基 1,6-二胺基己烷	1.0
	105A	N,N'-二苄基乙二胺	0.1
	105B	N,N'-二苄基乙二胺	1.0
	106A	N,N'-二-二級丁基 1,4-苯二胺	0.1
	106B	N,N'-二-二級丁基 1,4-苯二胺	1.0
	107A	N,N'-雙(2-胺基乙基)-1,3-丙二胺	0.1
	107B	N,N'-雙(2-胺基乙基)-1,3-丙二胺	1.0
	108A	4,4'-二胺基二苄基甲烷	0.1
	108B	4,4'-二胺基二苄基甲烷	1.0

【0052】使用旋轉塗布機，將各組成物當中、作為均勻者所得到的組成物塗布在厚度 $125\mu\text{m}$ 的 PEN(聚對苯二甲酸乙二酯)薄膜(500rpm/5 秒鐘，接著 1,000rpm/20 秒鐘)，得到膜厚 200nm 的組成物層。此時，以目視確認所塗布的組成物層，將未確認出塗布缺陷的情況設為 a，將確認出塗布缺陷的情況設為 b，進行塗布性評價。之後，在 100°C 、3 分鐘大氣條件下在烘箱中進行烘烤。在烘箱烘烤之後，用指頭碰觸樣品表面，在碰觸到的部位沒有接觸痕跡殘留的情況係設為 A，有接觸痕跡殘留的情況係設為 B，進行表面乾燥性評價。所得到的結果如表 2 所示。在實施例中，即使增減胺化合物的添加量，也顯示塗布性及表面乾燥性優異的結果，但在比較例中，並沒有成為塗布性和表面乾燥性兩者皆優異的結果。又，在使用不含胺化合物的組成物的情況下，表面乾燥性為 B，塗膜即使暫且放置數天，也不具有表面乾燥性。

【0053】也針對相對於實施例 101C，將溶媒從二丁醚變更為二甲苯、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、正壬烷、異壬烷、正癸烷、異癸烷、正十一烷、異十一烷、乙基環己烷、甲基環己烷、環己烷、環己烯、對薄荷烷、十氫萘、四氫萘、二甲苯和正壬烷的混合溶媒、或二甲苯和十一烷的混合溶媒者，同樣地進行塗布性、表面乾燥性的評價，但與實施例同樣地可得到塗布性及表面乾燥性優異的結果。

【0054】此外，將各組成物自烘箱烘烤後，放置在室溫環境下，分別在 1 天後及 7 天後測定 IR 光譜評價組成物轉化成二氧化矽質物質的程度。

由轉化所得到的二氧化矽質膜的 IR 光譜，一般可觀察到位於 1030cm^{-1} 、及 450cm^{-1} 附近的基於 Si-O 鍵的吸收、位於 1270cm^{-1} 及 780cm^{-1} 附近的基於 Si-C 鍵的吸收、位於 2970cm^{-1} 附近的基於 C-H 鍵的吸收，在轉化前存在的位於 3350cm^{-1} 及 1200cm^{-1} 附近的基於 N-H 鍵的吸收、及位於 2200cm^{-1} 的基於 Si-H 鍵的吸收消失，因此能藉此確認已被轉化成二氧化矽質膜。在二氧化矽質物質的含量少的狀態下的典型的 IR 光譜為圖 1，將在二氧化矽質物質的含量多的狀態下的典型的 IR 光譜顯示在圖 2。又，圖 1 的 SiO 比率為 11.3%，在圖 2 的狀態下，SiO 比率為 46.9%。

針對各實施例、比較例，在測定的 IR 光譜中，計算 SiO 比率。所得到的結果係如表 2 所示。此處，SiO 比率為 5% 以上 25% 以下的情況係設為 α ，將 SiO 比率為 40% 以上者設為 β 。所得到的結果係如表 2 所示。表中，記載為 NA 係由於在測定 IR 光譜時乾燥不充分，因此不能測定 IR 光譜者。

【0055】在實施例中，有 1 天後和 7 天後兩者的 IR 成為 α 者存在。這表示生成表面乾燥膜，保持該狀態。另一方面，當使胺化合物的添加量增加時，則有 1 天後和 7 天後兩者的 IR 結果成為 β 者存在。

這表示，藉由使胺化合物的添加量增加，形成了使膜中所含的二氧化矽質物質的比例增加的膜。

【0056】能夠藉由二次加工來使 α 或 β 的狀態成為二氧化矽質物質的含量高的狀態。對表 2 的實施例 101B 的 IR 成為 α 的表面乾燥膜，在相對濕度 95%80℃的條件下，進行 24 小時的加濕及熱處理。之後，測定 IR 光譜，測定 SiO 比率，為 49.5%。這是有在進行轉化成二氧化矽質物質的 β 的狀態。即，表示成為 α 的狀態(1 階段轉化)，維持它，藉由加濕及熱處理而成為 β 的狀態(2 階段轉化)。此外，對 SiO 比率為 49.2%的 β 的狀態的膜，進行加濕處理後，形成了 SiO 比率為 58.9%的膜。即，表示處於 β 的狀態的膜係藉由二次加工而進一步成為二氧化矽質物質的含量高的狀態。

【 0057 】 表 2

		塗布性	表面乾燥性	SiO 比率%			
				1 天後		7 天後	
實施例	101A	a	A	8.3	α	16.4	α
	101B	a	A	14.4	α	19.7	α
	101C	a	A	45.0	β	48.0	β
	101D	a	A	46.8	β	51.9	β
	102A	a	A	12.6	α	18.9	α
	102B	a	A	19.8	α	22.7	α
	102C	a	A	49.8	β	59.4	β
	103A	a	A	13.4	α	21.7	α
	103B	a	A	48.9	β	59.5	β
	104A	a	A	16.2	α	22.1	α
	104B	a	A	50.4	β	59.9	β
	105A	a	A	19.4	α	18.9	α
	105B	a	A	45.9	β	50.2	β
	105C	a	A	53.7	β	58.2	β
	106A	a	A	16.8	α	13.5	α
	106B	a	A	53.3	β	56.5	β
比較例	101A	a	B	8.4	α	12.2	α
	101B	a	B	16.9	α	20.2	α
	102A	a	B	10.1	α	12.2	α
	102B	a	B	13.6	α	16.1	α
	103A	a	B	NA	NA	NA	NA
	103B	b	A	15.3	α	23.2	α
	104A	a	B	NA	NA	13.9	α
	104B	b	A	11.9	α	53.4	β
	105A	a	B	NA	NA	NA	NA
	105B	a	B	NA	NA	NA	NA
	106A	a	B	NA	NA	NA	NA
	106B	a	B	NA	NA	NA	NA
	107A	a	B	NA	NA	56.2	β
	107B	b	A	12.4	α	66.1	β
	108A	a	B	7.4	α	15.9	α
	108B	b	B	NA	NA	21.8	α

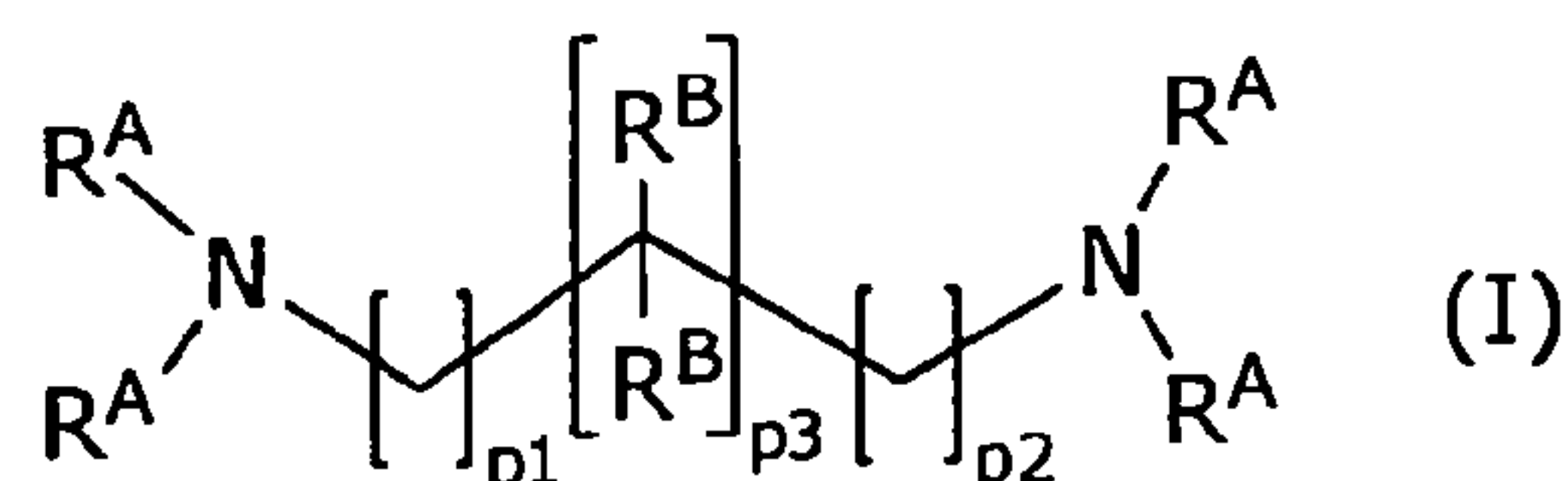
【 符 號 說 明 】

無。

申請專利範圍

109年5月19日修正本

1. 一種組成物，其特徵為，包含用以下的一般式(I)所表示的胺化合物、聚矽氮烷、和溶劑而成，



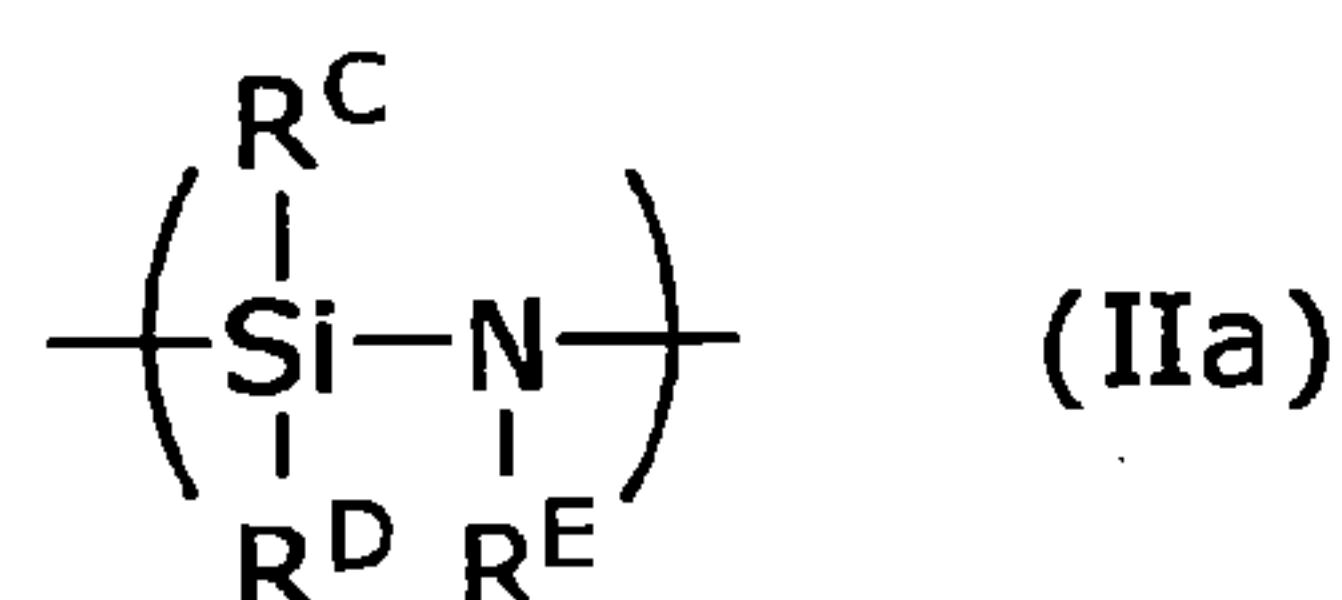
(式中，

R^{A} 各自獨立地表示氫或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的未取代或經取代的烴基，至少一個 R^{A} 係經苯基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的烴基， R^{B} 各自獨立地表示氫、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烴基、環狀烴基、或不飽和烴基，此處，兩個 R^{B} 不能同時為氫，

p1 及 p2 各自獨立地為 $0 \sim 3$ 的整數，

p3 為 $1 \sim 3$ 的整數)。

2. 如請求項 1 的組成物，其中在該胺化合物中，至少一個該 R^{A} 係苄基。
3. 如請求項 1 或 2 的組成物，其中該聚矽氮烷係具有以下的一般式(IIa)的重複單元者，且該聚矽氮烷的數量平均分子量為 $50 \sim 50,000$ ，



(式中，

R^{C} 、 R^{D} 及 R^{E} 各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、氟烷基、烷矽基、烷胺基或烷氧基，其中， R^{C} 、 R^{D} 及 R^{E} 中的至少一個為氫原子)。

- 4.如請求項 1 或 2 的組成物，其中相對於該聚矽氮烷 100 質量份，包含 1~35 質量份的該胺化合物。
- 5.如請求項 1 或 2 的組成物，其中該聚矽氮烷為全氫聚矽氮烷。
- 6.如請求項 1 或 2 的組成物，其中相對於該組成物 100 質量份，包含 0.01~30 質量份的該聚矽氮烷。
- 7.如請求項 1 或 2 的組成物，其中該溶劑為從包含烷基醚、脂肪族烴、脂肪族環式烴及芳香族烴的群組所選出者，且沸點為 130℃以上。
- 8.一種二氧化矽質膜的形成方法，其特徵為，將如請求項 1 至 7 中任一項的組成物塗布在基材上，形成具有表面乾燥性的膜，之後，施加從包含熱處理、加濕處理、光照射、UV 臭氧處理、電漿處理、電暈處理、電子線處理、及它們的組合的群組所選出的處理。
- 9.一種如請求項 1 至 7 中任一項的組成物的用途，用於使具有表面乾燥性的膜形成。

公告本

圖式

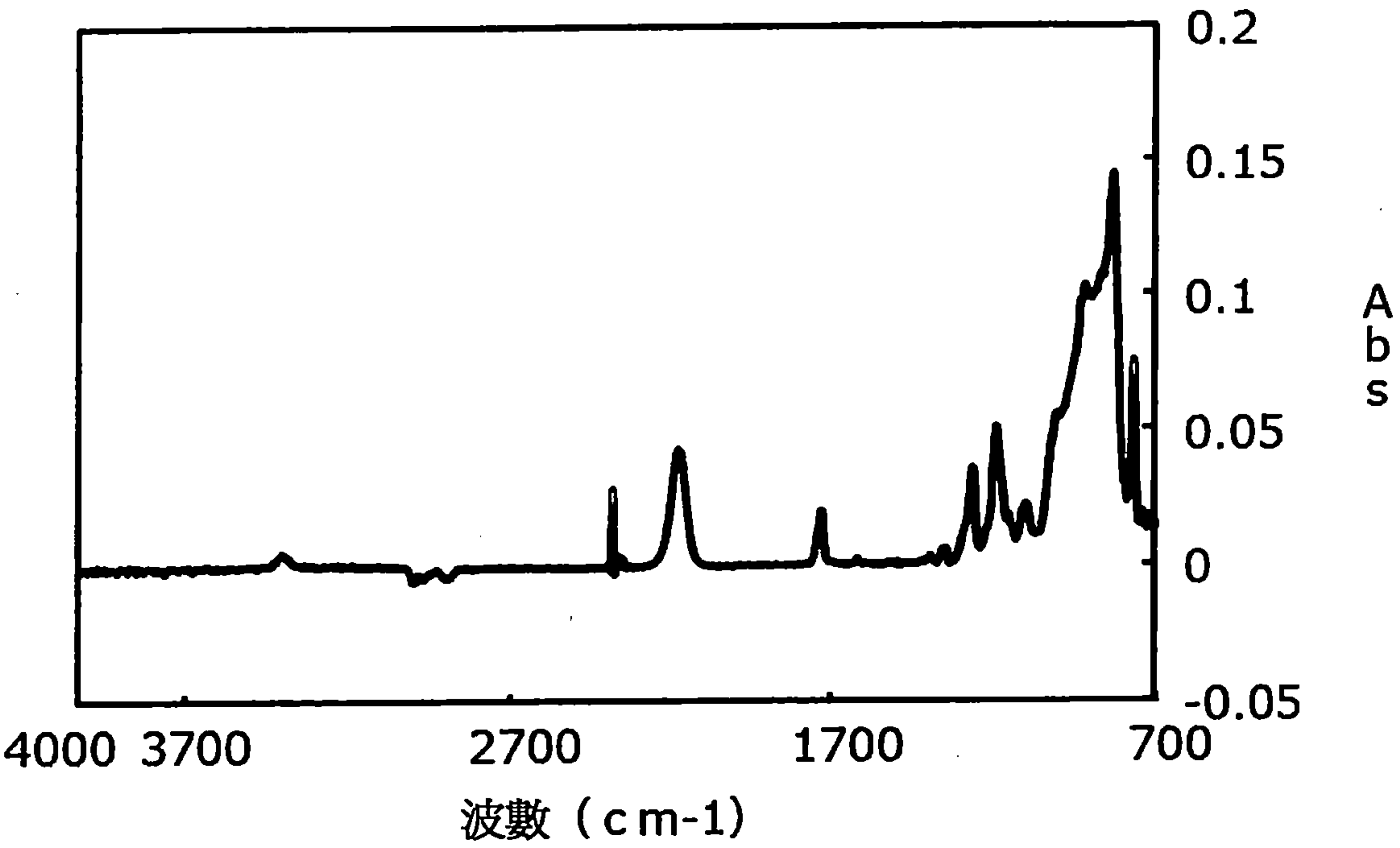


圖 1

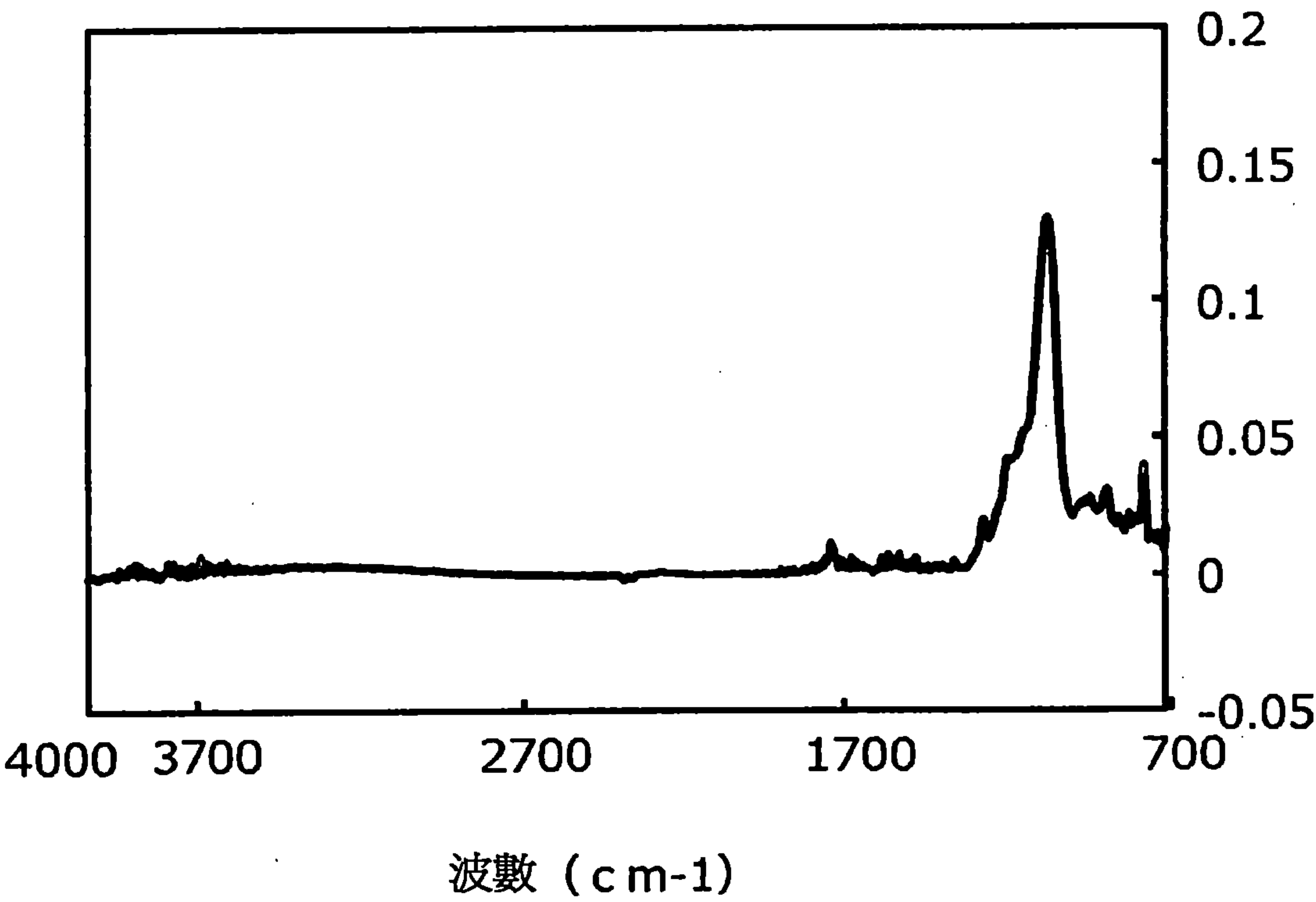


圖 2