



(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 I724052 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：105136138

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl. : **B01D61/14 (2006.01)****B01D71/64 (2006.01)****B01D71/70 (2006.01)****B01D69/00 (2006.01)****C08G73/06 (2006.01)****C08J9/26 (2006.01)****H01L21/225 (2006.01)**

(30)優先權：2015/11/10 日本

2015-220512

(71)申請人：日商東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：澤田佳宏 SAWADA, YOSHIHIRO (JP)；菅原司 SUGAWARA, TSUKASA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201100448A1

審查人員：黃詩涵

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 85 頁

(54)名稱

將液體純化成被純化物之純化方法、將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法、矽烷化劑藥液或膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法、過濾介質及過濾元件

(57)摘要

本發明為提供將使用金屬等之雜質去除性能優異之聚醯亞胺及/或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之液體純化成被純化物之純化方法、將包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物的含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法、使用該純化方法之矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法、由該多孔質膜所構成之過濾介質以及包含該多孔質膜之過濾元件。

本發明為一種純化方法，其係將液體純化成被純化物之純化方法，其係包含將前述液體的一部分或全部，從具有連通孔之聚醯亞胺及/或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側對另一側藉由差壓透過，前述液體為矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或對半導體基板之摻雜劑擴散所使用之擴散劑組成物。

I724052

發明摘要

B01D 61/14 (2006.01)
B01D 71/64 (2006.01)
B01D 71/70 (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01)
G08G 73/06 (2006.01)
G08I 9/26 (2006.01)
H01L 21/225 (2006.01)

※申請案號：105136138

※申請日：105 年 11 月 07 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

將液體純化成被純化物之純化方法、將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法、矽烷化劑藥液或膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法、過濾介質及過濾元件

【中文】

本發明為提供將使用金屬等之雜質去除性能優異之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之液體純化成被純化物之純化方法、將包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物的含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法、使用該純化方法之矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法、由該多孔質膜所構成之過濾介質以及包含該多孔質膜之過濾元件。

本發明為一種純化方法，其係將液體純化成被純化物之純化方法，其係包含將前述液體的一部分或全部，從具有連通孔之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側對另一側藉由差壓透過，前述液體為矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或對半導體基板之摻雜劑擴散所使用之擴散劑組成物。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【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

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)

將液體純化成被純化物之純化方法、將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法、矽烷化劑藥液或膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法、過濾介質及過濾元件

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種將使用聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之液體純化成被純化物之純化方法、將包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物的含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法、使用該純化方法之矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法、由該聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜所構成之過濾介質以及包含該聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之過濾元件。

【先前技術】

[0002] 在半導體元件，隨著高性能暨高功能化或低消費電力化的要求提高，已進行電路圖型之微細化，伴隨此引起製造產出率降低之污染金屬去除的要請正非常提高。因此，期望於基板用以賦予疏水性之保護膜形成用之矽烷化劑藥液（例如參照專利文獻 1）、用以形成微細膜

之材料（例如參照專利文獻 2）、使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物中不包含鐵、鋅等之污染金屬。

[0003] 在半導體元件之製造步驟所使用之如此藥液等，為了預先去除鐵、鋅等之污染金屬，藉由過濾元件等進行清淨化。過濾元件通常具備使用多孔質膜之過濾介質。

[0004] 為了去除金屬離子等之雜質，作為多孔質膜，期望亦可去除奈米粒子等之微小物質者。作為可從半導體元件等之用途所使用之藥液或樹脂材料去除雜質的過濾膜，已知一般為尼龍、聚乙烯、聚丙烯、PTFE 等，例如藉由使用尼龍等之過濾膜，亦去除有機系之雜質（例如專利文獻 3）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1] 日本特開 2010-114414 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2005-171067 號公報

[專利文獻 3] 日本專利第 4637476 號公報

【發明內容】

[明欲解決之課題]

[0006] 惟，由尼龍所構成之膜由於酸耐性微弱，以

酸洗淨困難，有難以去除混入或附著過濾器本身之雜質的問題。又，由聚乙烯所構成之膜應從半導體元件之製造步驟所使用之藥液去除，有鐵、鋅等之雜質的去除率低落的問題。

[0007] 過濾介質所使用之多孔質膜產業上雖可要求以某種程度的流速處理，但加快流速時，有金屬等之雜質去除性能惡化的傾向，流速與雜質去除性能的兼顧並不容易。

[0008] 本發明係鑑於上述事情而完成者，以提供將使用金屬等之雜質去除性能優異之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之液體純化成被純化物之純化方法、將包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物的含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法、使用該純化方法之矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法、由該多孔質膜所構成之過濾介質以及包含該多孔質膜之過濾元件作為目的。

[用以解決課題之手段]

[0009] 本發明者們發現，具有連通孔之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，藉由其多孔質構造，係金屬等之雜質去除性能優異，而終至完成本發明。

[0010] 本發明之第一態樣係一種將液體純化成被純化物之純化方法，其係將液體純化成被純化物之純化方

法，其係包含藉由差壓使上述液體的一部分或全部，從具有連通孔之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側向另一側透過，

上述液體為矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或使用在對半導體基板之摻雜劑擴散所使用之擴散劑組成物。

[0011] 本發明之第二態樣係一種將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，其係將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，其係包含藉由差壓使上述含矽化合物之液體的一部分或全部，從具有連通孔之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側向另一側透過，

上述含矽化合物之液體係包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物。

[0012] 本發明之第三態樣係一種矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法，其係使用將本發明之第一態樣的將液體純化成被純化物之純化方法或將本發明之第二態樣的含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法。

[0013] 本發明之第四態樣係一種過濾介質，其係由將本發明之第一態樣的將液體純化成被純化物之純化方法或將本發明之第二態樣的含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法所使用之上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜所構成。

[0014] 本發明之第五態樣係一種過濾元件，其係包含將本發明之第一態樣的將液體純化成被純化物之純化方

法或將本發明之第二態樣的含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法所使用之上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜。

[發明的效果]

[0015] 根據本發明，可提供一種使用金屬去除性能優異之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之液體的純化方法、使用該純化方法之藥液或洗淨液之製造方法、由該多孔質膜所構成之過濾介質以及包含該多孔質膜之過濾元件。

【實施方式】

[0016] 以下，雖針對本發明之實施態樣進行詳細說明，但本發明並非被限定於以下之實施態樣，在本發明之目的範圍內，可加入適當變更來實施。

[0017]

[將矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物的液體純化成被純化物之純化方法]

第一態樣之將液體純化成被純化物之純化方法，係包含藉由差壓使該液體的一部分或全部從具有連通孔之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側向另一側透過，

上述液體為矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物。

第一態樣之將液體純化成被純化物之純化方法，較佳為使用由上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜所構成之過濾介質、或包含上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之過濾元件。

[0018]

[將包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物的含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法]

第二態樣之將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，其係包含藉由差壓該含矽化合物之液體的一部分或全部，從具有連通孔之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側向另一側透過，上述含矽化合物之液體係包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物。

第二態樣之將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，較佳為使用由上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜所構成之過濾介質、或包含上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之過濾元件。

第二態樣之將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法中，上述含矽化合物之液體較佳為矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或使用在對半導體基板之摻雜劑擴散所使用之擴散劑組成物。

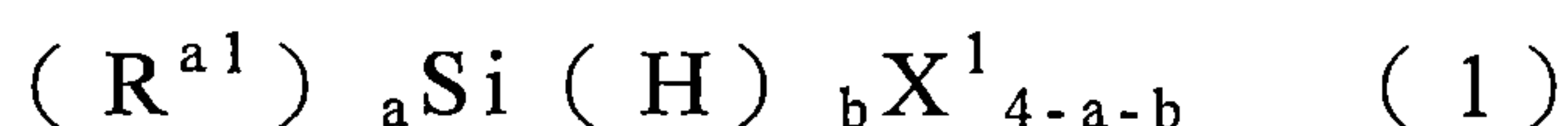
[0019]

<矽烷化劑藥液>

被純化物即上述矽烷化劑藥液的種類若為可將基板表面的性質進行疏水化者，則並未特別限定，自以往從各種

材料之撥水化或疏水化所使用之矽烷化劑藥液中適當選擇使用。在本說明書中，所謂「疏水化」係包含撥水化的概念。

被純化物即上述矽烷化劑藥液，較佳為包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物，上述矽化合物更佳為下述通式（1）表示之矽烷化劑。



（式（1）中， R^{a1} 係分別獨立表示包含一部分或全部氫原子可被氟原子取代之碳數 1~18 之 1 價烴基的 1 價有機基， X^1 係分別獨立表示與矽原子鍵結之原子為氮之 1 價官能基， a 為 1~3 之整數， b 為 0~2 之整數， a 與 b 的合計為 1~3）。

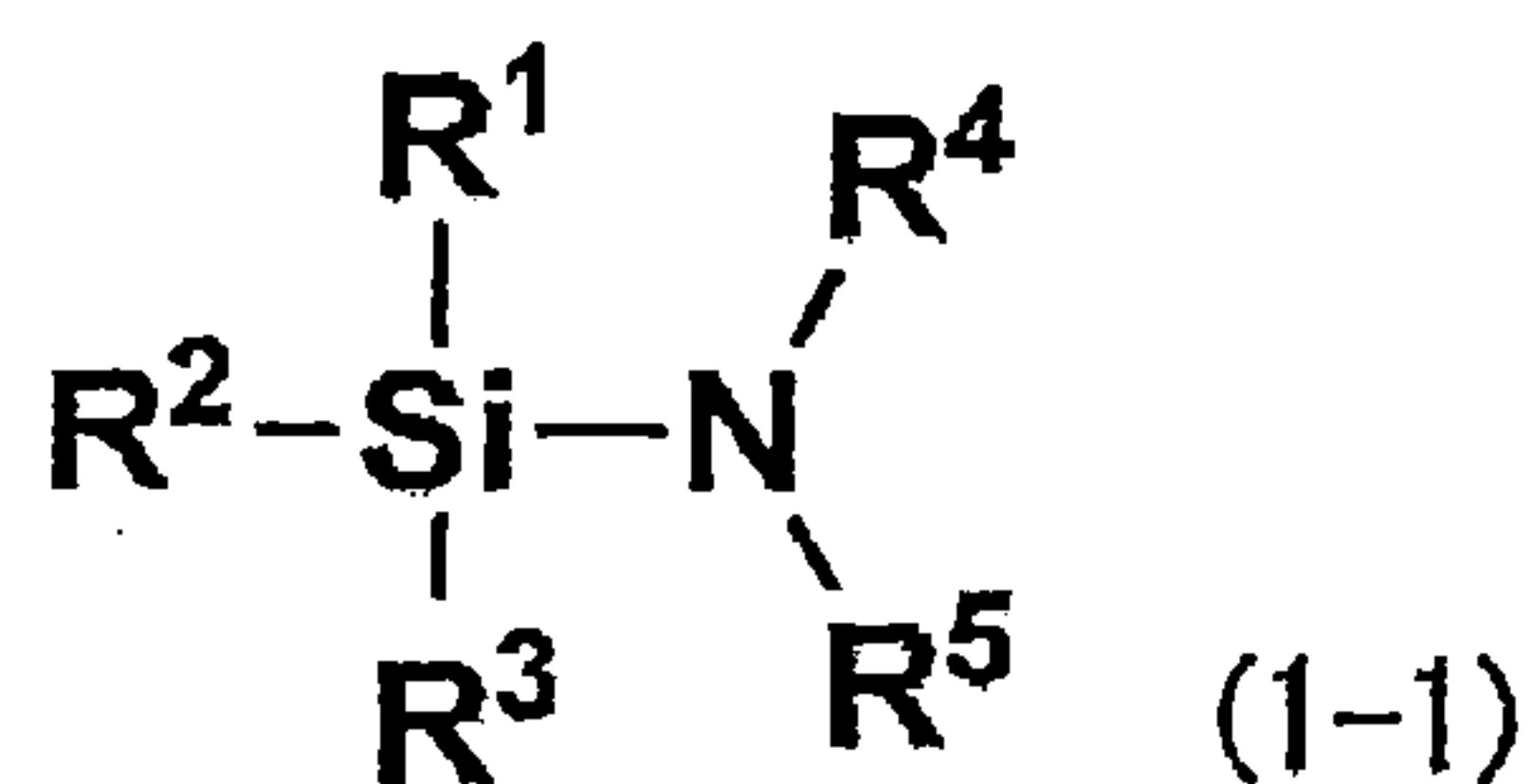
[0020]

[矽烷化劑]

作為適合之矽烷化劑，亦可列舉以下通式（1-1）~（1-8）表示之矽烷化劑、或環狀矽氮烷化合物。以下，針對通式（1-1）~（1-8）表示之矽烷化劑、與環狀矽氮烷化合物依順序說明。

[0021]（通式（1-1）表示之矽烷化劑）

【化1】



[0022] 通式（1-1）中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立表示

氫原子、鹵素原子、或有機基。 R^1 、 R^2 及 R^3 之碳數的合計為 1 以上。 R^4 係表示氫原子、或飽和或不飽和之鏈狀烴基。 R^5 係表示氫原子、飽和或不飽和之鏈狀烴基、飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基、或非芳香族雜環基。 R^4 及 R^5 可彼此鍵結形成具有氮原子之非芳香族雜環。

[0023] R^1 、 R^2 及 R^3 為鹵素原子的情況下，較佳為氯原子、溴原子、碘原子、及氟原子。

[0024] R^1 、 R^2 及 R^3 為有機基的情況下，有機基除了碳原子之外可包含雜原子。可包含有機基之雜原子的種類，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。作為可包含有機基之雜原子，較佳為 N、O、及 S。 R^1 、 R^2 及 R^3 為有機基的情況下，有機基所包含之碳原子數、與雜原子數的合計，只要 R^1 、 R^2 及 R^3 碳數的合計為 1 以上，則並未特別限定。 R^1 、 R^2 及 R^3 為有機基的情況下，有機基所包含之碳原子數、與雜原子數的合計較佳為 1~10，更佳為 1~8，特佳為 1~3。 R^1 、 R^2 及 R^3 為有機基的情況下，作為有機基，較佳為飽和或不飽和之鏈狀烴基、芳烷基、及芳香族烴基。作為飽和或不飽和之鏈狀烴基的適合例，可列舉甲基、乙基、乙烯基、n-丙基、異丙基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、3-丁烯基、n-戊基、異戊基、sec-戊基、tert-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、及 n-癸基等。此等之鏈狀烴基當中，更佳為甲基、乙基、乙烯基、n-丙基、及烯丙基，特佳為甲基、乙基、及乙烯基。作為芳烷基之適合

例，可列舉苺基、苯基乙基、苯基丙基、 α -萘基甲基、及 β -萘基甲基。作為芳香族烴基之適合例，可列舉苯基、 α -萘基、及 β -萘基。

[0025] R^4 為飽和或不飽和之鏈狀烴基的情況下，飽和或不飽和之鏈狀烴基的碳數，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。 R^4 為飽和或不飽和之鏈狀烴基的情況下，飽和或不飽和之鏈狀烴的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~8，特佳為 1~3。 R^4 為飽和或不飽和之鏈狀烴基的情況下之適合例，針對 R^1 、 R^2 及 R^3 ，與作為適合之基所列舉之飽和或不飽和之鏈狀烴基相同。

[0026] R^5 為飽和或不飽和之鏈狀烴基的情況下，飽和或不飽和之鏈狀烴基係與 R^4 相同。 R^5 為飽和或不飽和之環狀烴基的情況下，飽和或不飽和之環狀烴基的碳數，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。 R^5 為飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基的情況下，飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基的碳數較佳為 3~10，更佳為 3~6，特佳為 5 或 6。作為 R^5 為飽和或環狀烴基時之適合例，可列舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環戊基、及環辛基。 R^5 為非芳香族雜環基的情況下，非芳香族雜環基所包含之雜原子，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。 R^5 為非芳香族雜環基的情況下，作為非芳香族雜環基所包含之適合雜原子，可列舉 N、O、及 S。 R^5 為非芳香族雜環基的情況下，非芳香族雜環基所包含之碳原子數、與雜原子數的合計，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未

特別限定。 R^5 為非芳香族雜環基的情況下，非芳香族雜環基所包含之碳原子數、與雜原子數的合計較佳為 3~10，更佳為 3~6，特佳為 5 或 6。作為 R^5 為非芳香族雜環基時之適合例，可列舉、吡咯啉-1-基、派啉-1-基、哌嗪-1-基、嗎啉-1-基、及硫嗎啉-1-基。

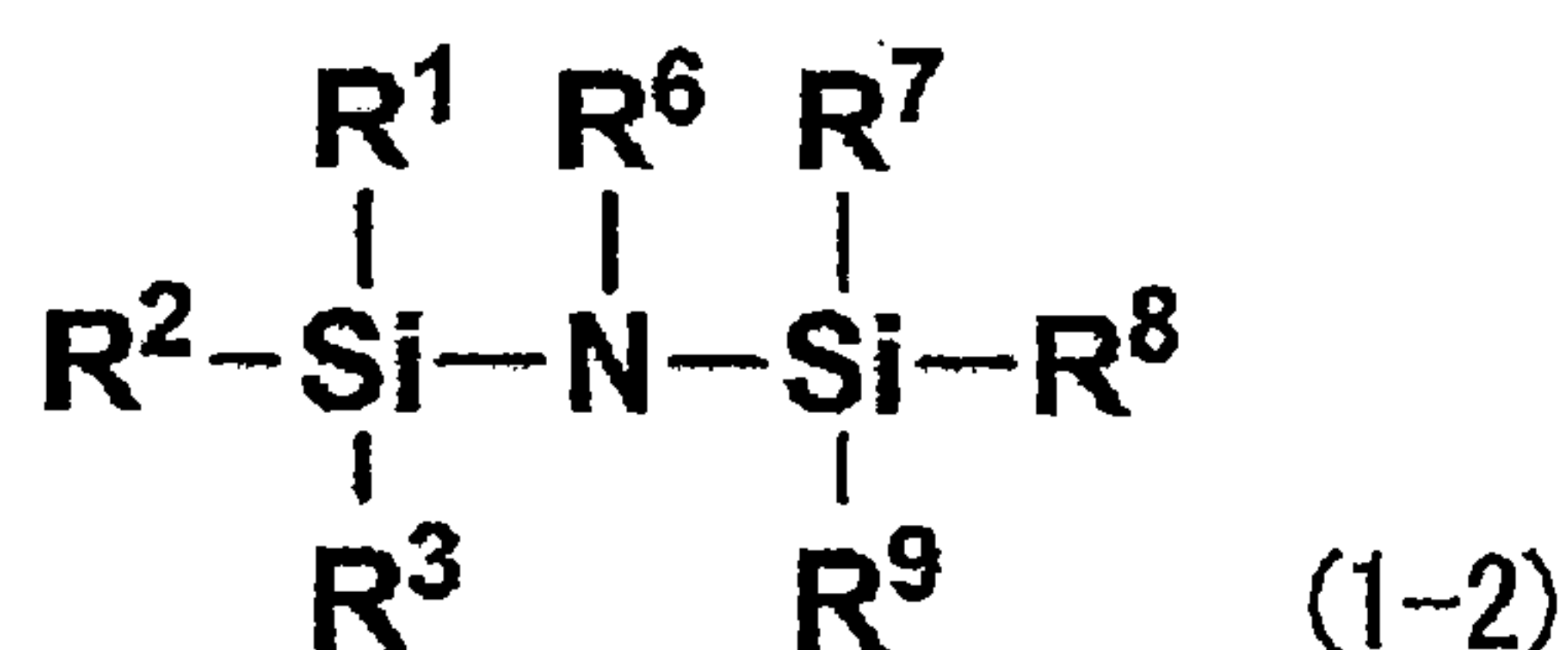
[0027] R^4 及 R^5 彼此鍵結所形成之非芳香族雜環基所包含之原子數，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。 R^4 及 R^5 彼此鍵結所形成之非芳香族雜環基，較佳為 3 員環至 10 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。 R^4 及 R^5 彼此鍵結所形成之非芳香族雜環基所包含之碳原子之其他雜原子的種類，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。作為 R^4 及 R^5 彼此鍵結所形成之非芳香族雜環基所包含的適合雜原子，可列舉 N、O、及 S。作為 R^4 及 R^5 彼此鍵結所形成之非芳香族雜環的適合例，可列舉吡咯啉、派啉、哌嗪、嗎啉、及硫嗎啉。

[0028] 作為通式 (1-1) 表示之矽烷化劑的具體例，可列舉 N,N-二甲基胺基三甲基矽烷、N,N-二甲基胺基二甲基矽烷、N,N-二甲基胺基單甲基矽烷、N,N-二乙基胺基三甲基矽烷、t-丁基胺基三甲基矽烷、烯丙基胺基三甲基矽烷、三甲基矽烷基乙醯胺、N,N-二甲基胺基二甲基乙烯基矽烷、N,N-二甲基胺基二甲基丙基矽烷、N,N-二甲基胺基二甲基辛基矽烷、N,N-二甲基胺基二甲基苯基乙基矽烷、N,N-二甲基胺基二甲基苯基矽烷、N,N-二甲基胺基二甲基-t-丁基矽烷、N,N-二甲基胺基三乙基矽烷、及三甲基

矽烷胺 (Silanamine) 等。

[0029] (通式 (1-2) 表示之矽烷化劑)

【化 2】



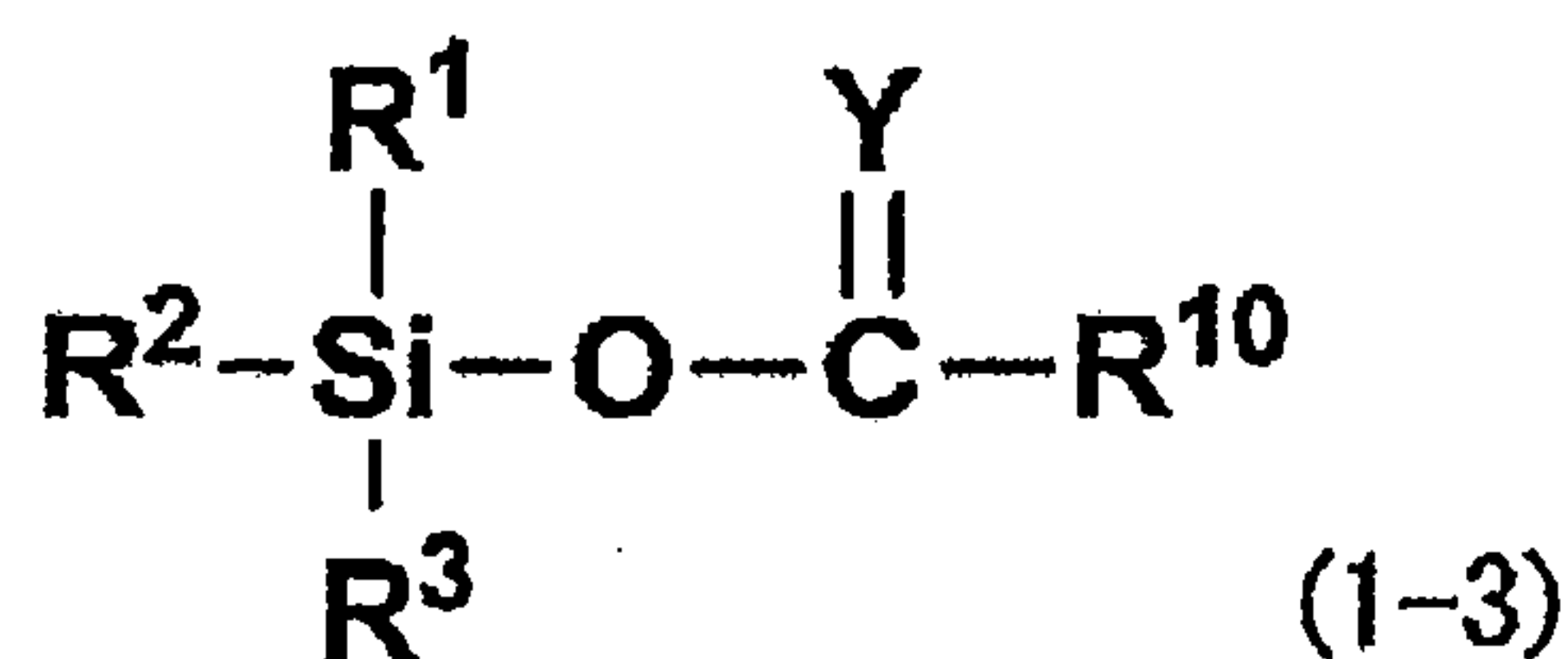
[0030] 通式 (1-2) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 係與上述通式 (1-1) 相同。 R^6 係表示氫原子、甲基、三甲基矽烷基、或二甲基矽烷基。 R^7 、 R^8 及 R^9 分別獨立表示氫原子或有機基。 R^7 、 R^8 及 R^9 碳數的合計為 1 以上。

[0031] R^7 、 R^8 、及 R^9 為有機基的情況下，有機基係與 R^1 、 R^2 及 R^3 為有機基的情況之有機基相同。

[0032] 作為通式 (1-2) 表示之矽烷化劑的具體例，可列舉六甲基二矽氮烷、N-甲基六甲基二矽氮烷、1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-二甲基二矽氮烷、1,3-二-n-辛基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷、參(二甲基矽烷基)胺、參(三甲基矽烷基)胺、1-乙基-1,1,3,3,3-五甲基二矽氮烷、1-乙烯基-1,1,3,3,3-五甲基二矽氮烷、1-丙基-1,1,3,3,3-五甲基二矽氮烷、1-苯基乙基-1,1,3,3,3-五甲基二矽氮烷、1-tert-丁基-1,1,3,3,3-五甲基二矽氮烷、1-苯基-1,1,3,3,3-五甲基二矽氮烷、及 1,1,1-三甲基-3,3,3-三乙基二矽氮烷等。

[0033] (通式 (1-3) 表示之矽烷化劑)

【化3】



[0034] 通式 (1-3) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 係與上述通式 (1-1) 相同。 Y 係表示 O 、 CHR^{11} 、 CHOR^{11} 、 $\text{CR}^{11}\text{R}^{11}$ 、或 NR^{12} 。 R^{10} 及 R^{11} 分別獨立表示氫原子、飽和或不飽和之鏈狀烴基、飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基、三烷基矽烷基、三烷基矽氧基、烷氧基、苯基、苯基乙基、或乙醯基。 R^{12} 係表示氫原子、烷基、或三烷基矽烷基。

[0035] R^{10} 及 R^{11} 為飽和或不飽和之鏈狀烴基、或為飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基的情況下，飽和或不飽和之鏈狀烴基、與飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基，係與在通式 (1-1) 之 R^5 為飽和或不飽和之鏈狀烴基、或為飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基的情況相同。

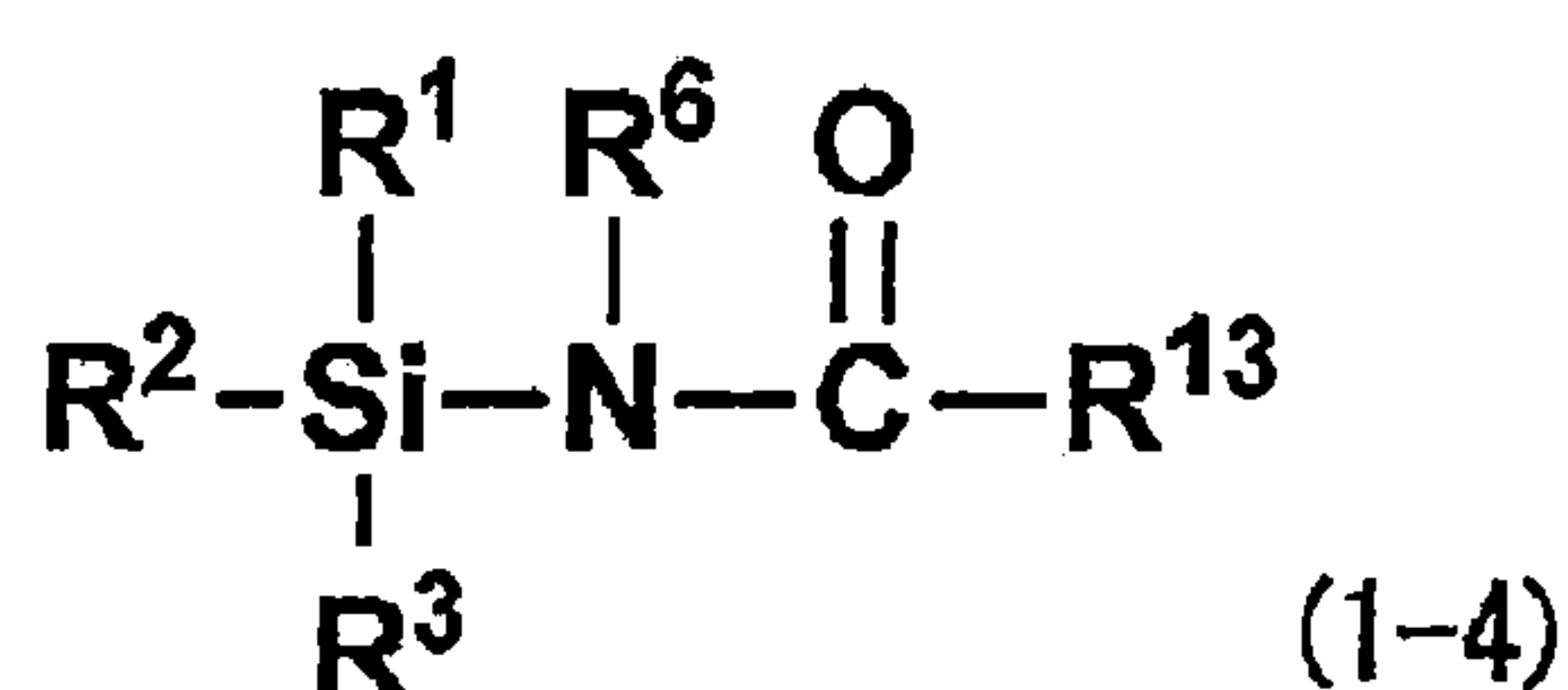
[0036] R^{10} 及 R^{11} 為三烷基矽烷基、三烷基矽氧基、或烷氧基的情況下，此等之基所包含之烷基的碳數，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。此等之基所包含之烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~8，特佳為 1~3。作為此等之基所包含之烷基的適合例，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、異戊基、*sec*-戊基、*tert*-戊基、*n*-己基、*n*-庚基、*n*-辛基、*n*-壬基、及 *n*-癸基等。此等之烷基當中，更佳為甲基、乙基、及 *n*-丙基，特佳為甲基及乙基。

[0037] R^{12} 為烷基或三烷基矽烷基的情況下，烷基或三烷基矽烷基所包含之烷基的碳數，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。烷基或三烷基矽烷基所包含之烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~8，特佳為 1~3。作為烷基或三烷基矽烷基所包含之烷基的適合例，可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基、sec-戊基、tert-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、及 n-癸基等。此等之烷基當中，更佳為甲基、乙基、及 n-丙基，特佳為甲基及乙基。

[0038] 作為通式 (1-3) 表示之矽烷化劑的具體例，可列舉三甲基矽烷基乙酸酯、二甲基矽烷基乙酸酯、單甲基矽烷基乙酸酯、三甲基矽烷基丙酸酯、三甲基矽烷基丁酸酯、及三甲基矽烷基-2-丁烯酸酯等。

[0039] (通式 (1-4) 表示之矽烷化劑)

【化4】



[0040] 通式 (1-4) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 係與上述通式 (1-1) 相同。 R^6 係與上述通式 (1-2) 相同樣。 R^{13} 係表示氫原子、飽和或不飽和之鏈狀烴基、三氟甲基、或三烷基矽烷基胺基。

[0041] R^{13} 為飽和或不飽和之鏈狀烴基的情況下，飽和或不飽和之鏈狀烴基與在通式 (1-1) 之 R^4 為飽和或不

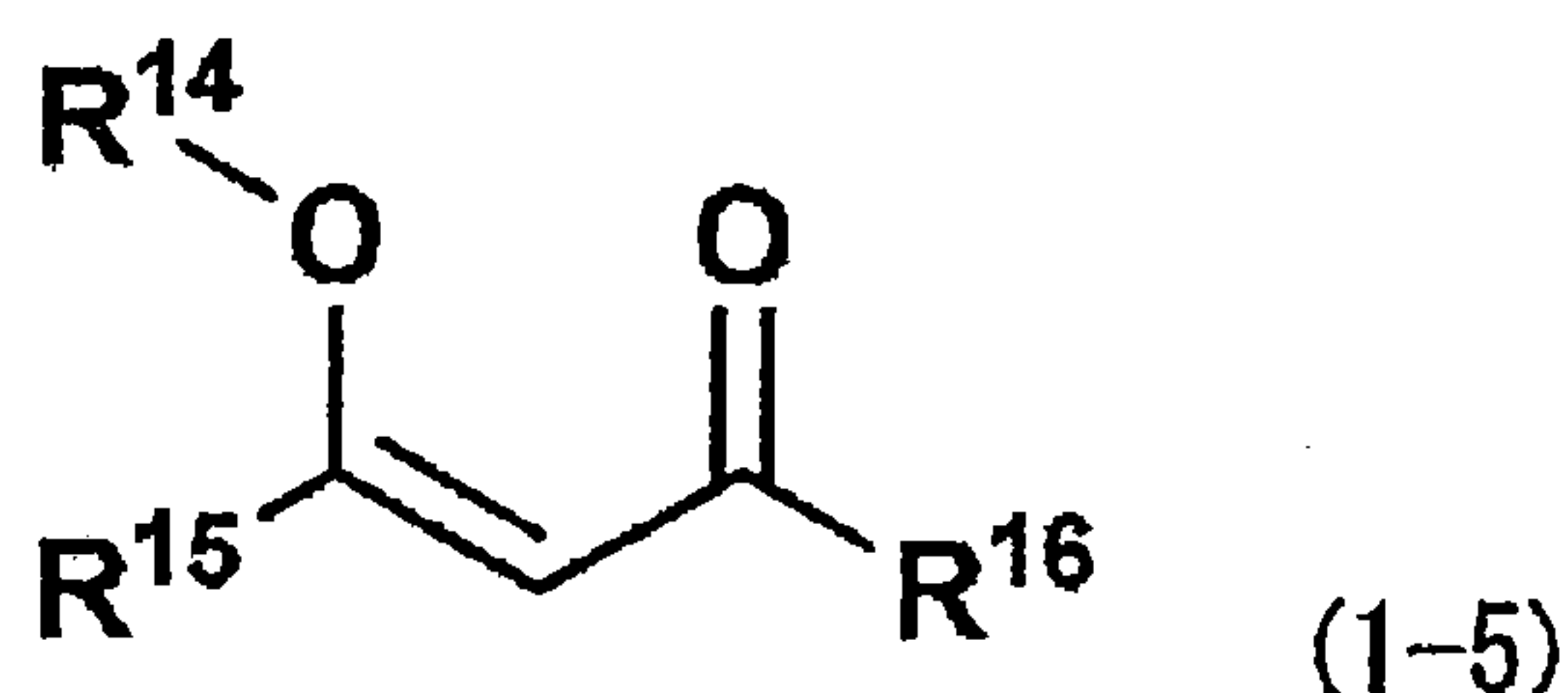
飽和之鏈狀烴基的情況相同。

[0042] R^{13} 為三烷基矽烷基胺基的情況下，三烷基矽烷基胺基所包含之烷基在通式 (1-3) 之 R^{10} 及 R^{11} 為三烷基矽烷基、三烷基矽氧基、或烷氧基的情況下，與此等之基所包含之烷基相同。

[0043] 作為通式 (1-4) 表示之矽烷化劑的具體例，可列舉 N,N'-雙(三甲基矽烷基)脲、N-三甲基矽烷基乙醯胺、N-甲基-N-三甲基矽烷基三氟乙醯胺、及 N,N-雙(三甲基矽烷基)三氟乙醯胺等。

[0044] (通式 (1-5) 表示之矽烷化劑)

【化5】



[0045] 通式 (1-5) 中， R^{14} 係表示三烷基矽烷基。 R^{15} 及 R^{16} 分別獨立表示氫原子或有機基。

[0046] R^{14} 為三烷基矽烷基的情況下，三烷基矽烷基所包含之烷基在通式 (1-3) 之 R^{10} 及 R^{11} 為三烷基矽烷基、三烷基矽氧基、或烷氧基的情況下，與此等之基所包含之烷基相同。

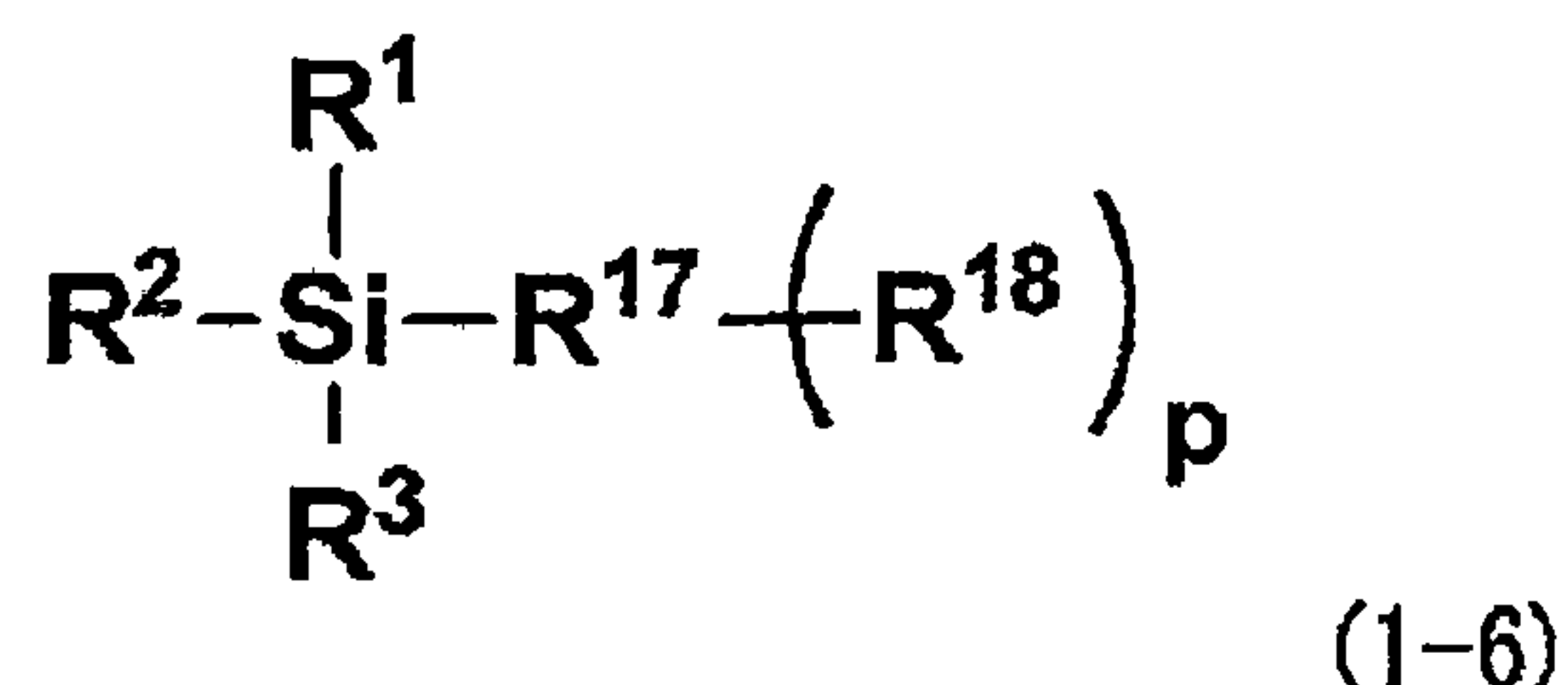
[0047] R^{15} 及 R^{16} 為有機基的情況下，有機基與在通式 (1-1) 之 R^1 、 R^2 及 R^3 為有機基的情況之有機基相同。

[0048] 作為通式 (1-5) 表示之矽烷化劑的具體例，

可列舉 2-三甲基矽氧基戊烷-2-烯-4-酮等。

[0049] (通式 (1-6) 表示之矽烷化劑)

【化 6】

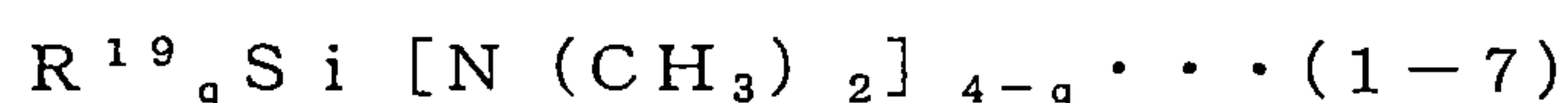


[0050] 通式 (1-6) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 係與上述通式 (1-1) 相同。 R^{17} 係表示飽和或不飽和之鏈狀烴基、飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基、或非芳香族雜環基。 R^{18} 係表示 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 。 p 為 0 或 1。

[0051] p 為 0 的情況下，作為 R^{17} 之飽和或不飽和之鏈狀烴基、飽和或不飽和之非芳香族環狀烴基、或非芳香族雜環基，係與在通式 (1-1) 之 R^5 相同。 p 為 1 的情況下，作為 R^{17} 之有機基，係從在通式 (1-1) 之 R^1 、 R^2 及 R^3 為有機基的情況之有機基，去除 1 個氫原子之 2 價基。

[0052] 作為通式 (1-6) 表示之矽烷化劑的具體例，可列舉 1,2-雙(二甲基氯矽烷基)乙烷、及 *t*-丁基二甲基氯矽烷等。

[0053] (通式 (1-7) 表示之矽烷化劑)



[0054] 通式 (1-7) 中， R^{19} 分別獨立為氫原子的一部分或全部可被氟原子取代之碳數 1~18 之鏈狀烴基。 q 為 1 或 2。

[0055] 通式 (1-7) 中， R^{19} 之碳數較佳為 2~18，更

佳為 8~18。

[0056] 作為 R^{19} 未被氟原子取代且為鏈狀飽和烴基時之例，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、異丁基、戊基、異戊基、*tert*-戊基、己基、2-己基、3-己基、庚基、2-庚基、3-庚基、異庚基、*tert*-庚基、*n*-辛基、異辛基、*tert*-辛基、2-乙基己基、壬基、異壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、及十八烷基等。

[0057] 作為 R^{19} 未被氟原子取代且為鏈狀不飽和烴基時之例，可列舉乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1,3-丁二烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、4-戊烯基、1,3-戊二烯基、2,4-戊二烯基、3-甲基-1-丁烯基、5-己烯基、2,4-己二烯基、6-庚烯基、7-辛烯基、8-壬烯基、9-癸烯基、10-十一碳烯基、11-十二碳烯基、12-十三碳烯基、13-十四碳烯基、14-十五碳烯基、15-十六碳烯基、16-十七碳烯基、17-十八碳烯基、乙炔基、炔丙基、1-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、6-庚炔基、7-辛炔基、8-壬炔基、9-癸炔基、10-十一炔基、11-十二炔基、12-十三炔基、13-十四炔基、14-十五炔基、15-十六炔基、16-十七炔基、及 17-十八炔基等。

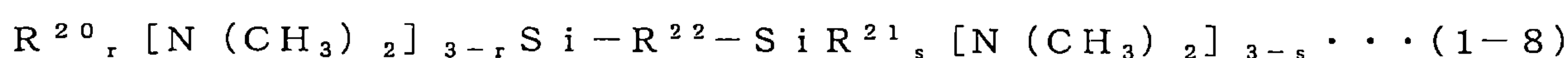
[0058] R^{19} 為被氟原子所取代之鏈狀烴基的情況下，

氟原子之取代數、及取代位置並未特別限定。在鏈狀烴基之氟原子的取代數，較佳為鏈狀烴基所具有之氫原子數的 50% 以上，更佳為 70% 以上，特佳為 80% 以上。

[0059] 作為 R^{19} ，由於易得到優異之疏水化效果，較佳為氫原子的一部分或全部可被氟原子所取代之碳數 1~18 之直鏈烴基。又，作為 R^{19} ，於矽烷化劑之保存安定性的點來看，更佳為氫原子的一部分或全部可被氟原子取代之碳數 1~18 之直鏈飽和烴基（碳數 1~18 之烷基）。

[0060] 在通式（1-7）， q 為 1 或 2，較佳為 1。

[0061] （通式（1-8）表示之矽烷化劑）



[0062] 通式（1-8）中， R^{20} 及 R^{21} 分別獨立為氫原子、或碳數 1~4 之直鏈或分支鏈烷基。 R^{22} 為碳數 1~16 之直鏈或分支鏈伸烷基。 r 及 s 分別獨立為 0~2 之整數。

[0063] R^{20} 及 R^{21} 分別可為相同或相異。作為 R^{20} 及 R^{21} ，較佳為氫原子、或碳數 1~3 之直鏈或分支鏈烷基，更佳為氫原子、或甲基，特佳為甲基。

[0064] 作為 R^{20} 及 R^{21} 為碳數 1~4 之直鏈或分支鏈烷基時之具體例，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、及異丁基。

[0065] 通式（1-8）表示之化合物，作為 R^{22} 係包含碳數 1~16 之直鏈或分支鏈伸烷基。 R^{22} 之直鏈或分支鏈伸烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 2~8。尚，所謂直鏈伸烷基，係亞甲基、或 α, ω -直鏈伸烷基，分支鏈伸烷基

為亞甲基、及 α, ω -直鏈伸烷基以外之伸烷基。 R^{22} 較佳為直鏈伸烷基。

[0066] 作為 R^{22} 為碳數 1~16 之直鏈或分支鏈伸烷基時之例，可列舉亞甲基、1,2-伸乙基、1,1-伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-2,2-二基、丁烷-2,3-二基、戊烷-1,5-二基、戊烷-1,4-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、2-乙基己烷-1,6-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、及十六烷-1,16-二基等。

[0067] 在通式 (1-8) 表示之化合物，s 及 r 分別獨立為 0~2 之整數。針對式 (1-8) 表示之化合物，由於合成及取得容易，故 s 及 r 較佳為 1 或 2，更佳為 2。

[0068]

(環狀矽氮烷化合物)

作為矽烷化劑，環狀矽氮烷化合物亦佳。以下，針對環狀矽氮烷化合物進行說明。

[0069] 作為環狀矽氮烷化合物，可列舉 2,2,5,5-四甲基-2,5-矽雜-1-氮雜環戊烷、2,2,6,6-四甲基-2,6-矽雜-1-氮雜環己烷等之環狀二矽氮烷化合物；2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、2,4,6-三甲基-2,4,6-三乙烯基環三矽氮烷等之環狀三矽氮烷化合物；2,2,4,4,6,6,8,8-八甲基環四矽氮烷

等之環狀四矽氮烷化合物；等。

[0070] 此等當中，較佳為環狀二矽氮烷化合物，更佳為 2,2,5,5-四甲基-2,5-矽雜-1-氮雜環戊烷及 2,2,6,6-四甲基-2,6-矽雜-1-氮雜環己烷。作為環狀二矽氮烷化合物，雖有如 2,2,5,5-四甲基-2,5-矽雜-1-氮雜環戊烷之 5 員環構造者、或有如 2,2,6,6-四甲基-2,6-矽雜-1-氮雜環己烷之 6 員環構造者，但更佳為 5 員環構造。

[0071]

〔在矽烷化劑藥液之其他成分〕

在本發明所使用之矽烷化劑藥液，於不阻礙本發明之目的的範圍，可含有上述之矽烷化劑以外的其他成分。

作為其他成分雖並未特別限定，例如可列舉有機溶劑等，矽烷化劑並非液體的情況下，雖以含有有機溶劑較佳，但若可將矽烷化劑曝露於基板表面，亦可不含有有機溶劑。

[0072] 作為可含在矽烷化劑藥液之有機溶劑，雖並未特別限定，但較佳為不具有與矽烷化劑反應之官能基的有機溶劑。有機溶劑可 1 種單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

[0073] 作為有機溶劑當中較佳者，具體而言，可列舉二甲基亞碲等之亞碲類；二甲基碲、二乙基碲、雙（2-羥基乙基）碲、四亞甲基碲等之碲類；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺等之醯胺類、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-

乙基-2-吡咯烷酮、N-丙基-2-吡咯烷酮、N-羥基甲基-2-吡咯烷酮、N-羥基乙基-2-吡咯烷酮等之內醯胺類；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1,3-二異丙基-2-咪唑啉酮等之咪唑啉酮類；二甲基甘醇、二甲基二甘醇、二甲基三甘醇、甲基乙基二甘醇、二乙基甘醇等之二烷基甘醇醚類；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單-n-丙基醚、乙二醇單-n-丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單-n-丙基醚、二乙二醇單-n-丁基醚、三乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單-n-丙基醚、丙二醇單-n-丁基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單-n-丙基醚、二丙二醇單-n-丁基醚、三丙二醇單甲基醚、三丙二醇單乙基醚等之（聚）伸烷基二醇單烷基醚類；乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯等之（聚）伸烷基二醇單烷基醚乙酸酯類；二甲基醚、二乙基醚、甲基乙基醚、二丙基醚、二異丙基醚、二丁基醚、二異戊基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙基醚、四氫呋喃等之其他醚類；甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮等之酮類；2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯等之乳酸烷基酯類；2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸

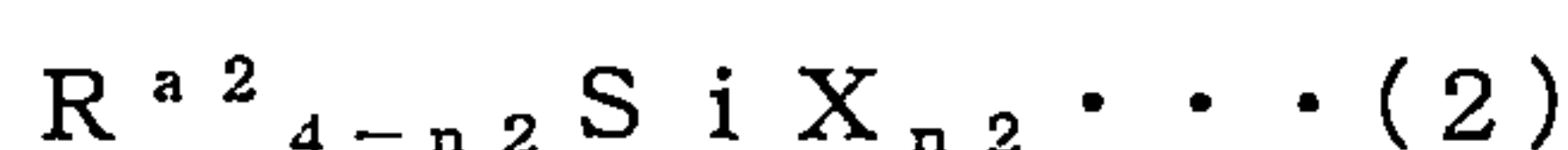
乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、乙酸乙酯、乙酸-n-丙酯、乙酸-i-丙酯、乙酸-n-丁酯、乙酸-i-丁酯、蟻酸-n-戊酯、乙酸-i-戊酯、丙酸-n-丁酯、酪酸乙酯、酪酸-n-丙酯、酪酸-i-丙酯、酪酸-n-丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸-n-丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-側氧（oxo）丁酸乙酯等之其他酯類； β -丙內酯、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯等之內酯類；n-己烷、n-庚烷、n-辛烷、n-壬烷、甲基辛烷、n-癸烷、n-十一烷、n-十二烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷、環己烷、甲基環己烷等之直鏈狀、分支鏈狀、或環狀之烴類；苯、甲苯、萘、1,3,5-三甲基苯等之芳香族烴類；p-薄荷烷、二苯基薄荷烷、檸檬烯、萜品烯、莰烷、降莰烷、蒎烷等之萜烯類；等。此等之溶劑可單獨或混合2種以上使用。其中，較佳為丙二醇單甲基醚乙酸酯（PEMEA）；直鏈狀、分支鏈狀、或環狀之烴類；p-薄荷烷、二苯基薄荷烷、檸檬烯、萜品烯、莰烷、降莰烷、蒎烷等之萜烯類。

[0074] 第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之藉由製造方法所得之矽烷化劑藥液（處理後之矽烷化劑藥液），由於如上述，係可減低金屬雜質的濃度者，故適合作為基板表面處理液使用，特別是適合作為半導體元件等之製造所使用之基板表面處理液。

[0075]

<膜形成用材料>

被純化物之上述膜形成用材料，較佳為包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物，更佳為上述矽化合物為下述通式（2）或（3）表示之矽化合物。下述通式（2）或（3）表示之矽化合物，尤其是對於水解為高活性，於基板表面形成被膜時之加熱或燒成中，可較以往之膜形成用材料更減低溫度，即使不進行加熱處理亦可形成膜於基板表面。



（式（2）中， R^{a2} 為氫原子或 1 價烴基。X 係選自由碳數 1~5 之直鏈或分支鏈狀之烷氧基、異氰酸酯基、及鹵素原子所構成之群組中之基。 $n2$ 為 1~4 之整數）。

通式（2）中，X 較佳為異氰酸酯基， $n2$ 較佳為 4。



（式（3）中， R^{a3} 為氫原子或 1 價烴基， $n3$ 為 2~4）。

上述矽化合物可一種單獨使用，亦可組合二種以上使用。

[0076] 式（3）中之 R^{a3} 為氫原子或 1 價烴基。作為 R^{a3} 之烴基，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定，較佳為碳原子數 1~12 之脂肪族烴基。

[0077] 作為碳原子數 1~12 之脂肪族烴基的適合例，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、異丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、異戊基、新戊基、環戊基、*n*-己基、環己基、*n*-庚基、*n*-環庚基、*n*-辛基、*n*-環辛基、*n*-壬基、*n*-癸基、*n*-十一烷基、及 *n*-十二烷基。更佳為碳原子數 1~5 之脂肪族烴基。

[0078] 以上說明之烴基當中，再更佳為甲基、乙基，特佳為甲基。

[0079] 通式（3）表示之矽化合物當中，較佳為四異氰酸酯矽烷、甲基三異氰酸酯矽烷、及乙基三異氰酸酯矽烷。

[0080] 膜形成用材料中之上述矽化合物的含量，若可調製均勻溶解之膜形成用材料，則並未特別限定。膜形成用材料中之上述矽化合物的含量較佳為 0.01～50 質量%，更佳為 0.01～10 質量%，再更佳為 0.01～5 質量%，特佳為 0.01～1 質量%。藉由以如此的含量含有上述矽化合物，作為膜有更可保形塗膜的傾向。

[0081] 膜形成用材料從被膜形成性的觀點來看，可含有任意之金屬烷氧化物。金屬烷氧化物可僅使用 1 種，亦可同時使用複數種。

金屬烷氧化物的含量並未特別限制，較佳為 0.01～20 質量%，更佳為 0.01～5 質量%，再更佳為 0.01～1 質量%，最佳為 0.1～0.5 質量%。膜形成用材料藉由以如此之含量含有金屬烷氧化物，有提昇所形成之膜的強度的傾向。又，藉由含有金屬烷氧化物，可使其具有各式各樣的特性。例如，可變更折射率等之光學特性、對於酸或鹼等之溶解性。

[0082]

（有機溶劑）

上述膜形成用材料可為進一步包含有機溶劑者。作為

溶劑的具體例，作為可含在矽烷化劑藥液之有機溶劑的具體例及較佳之例，可列舉前述之有機溶劑。有機溶劑可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[0083] 膜形成用材料中之有機溶劑的含量，通常為相對於上述矽化合物的含量、與上述金屬烷氧化物的含量、與後述之其他成分的含量的合計量之殘餘的量。

[0084]

〔膜形成用材料中之其他成分〕

膜形成用材料，於不阻礙本發明之目的的範圍，可與上述矽化合物、及上述金屬烷氧化物一起包含各種添加劑。作為添加劑之例，可列舉界面活性劑、黏度調整劑、消泡劑等。

[0085] 膜形成用材料係藉由均勻混合以上說明之上述矽化合物、與如有必要之其他成分並使其溶解來調製。

藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料，較佳為單分子膜形成用材料。

使用藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料時，可藉由上述矽化合物之水解縮合，輕易於基板表面形成如 SiO_2 膜之被膜。

[0086] 又，作為使用藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料之次要效果，可列舉不依靠基板之材質，可形成豐富具有羥基之金屬氧化物的被膜。例如鎢基板、氮化鈦基板、氮化矽基板、銅基板、及金基板等，於以往所知之方法，有藉由矽

烷化劑之表面改質困難的情況。惟，進行藉由矽烷化劑之處理之前，使用有關本發明之膜形成用材料，於基板表面形成豐富具有羥基之金屬氧化物的被膜時，可使露出於被膜表面的羥基、與矽烷化劑良好地進行反應。如此一來，即使為藉由矽烷化劑之表面改質困難的基板，亦能良好地進行表面改質。

[0087]

《被膜形成方法》

使用以上說明之膜形成用材料，於基板的表面形成被膜之方法並未特別限定。以下，針對被膜形成方法進行說明。

[0088] 形成皮膜之對象即基板的材質並未特別限定，從各種無機基板及有機基板選擇。尤其是使用前述之膜形成用材料，於基板表面形成被膜後，進行藉由矽烷化劑之表面處理時，如鎢基板、氮化鈦基板、氮化矽基板、銅基板、及金基板般，於以往所知之方法，即使為表面改質困難的基板，亦可良好進行表面改質。

[0089] 使用膜形成用材料於基板的表面形成被膜之方法，若為可於基板表面塗佈膜形成用材料，於基板表面使上述矽化合物之水解反應產生的方法，則並未特別限定。

[0090] 將膜形成用材料塗佈於基板表面之方法並未特別限定。作為溶液，使用上述矽化合物時，藉由調整所形成之塗佈膜的厚度，可輕易調整塗佈在基板表面之上述

矽化合物的量。

[0091] 藉由膜形成用材料之基板表面的處理，雖於基板表面藉由上述矽化合物彼此的水解縮合形成被膜即可，但較佳為形成前述之被膜時，基板表面相對於未處理之狀態成為親水化。基板表面是否親水化，可藉由處理前後之基板表面之水的接觸角等周知之手法測定基板表面之親水性的程度來確認。藉由確認基板表面親水化，可確認於基板表面藉由被膜形成，一定程度上大量導入羥基。若於基板的表面多數導入羥基，易於縮合上述矽化合物所形成之被膜的表面結合矽烷化劑。

[0092] 又，由於基板表面之無機氧化物所構成之被膜的 formed，例如可藉由旋轉塗佈溶液狀之膜形成材料於所期望材質之基板上來確認。具體而言，在大氣中將膜形成用材料塗佈於基板上後，為了將膜形成用材料均勻塗佈於基板上，而使基板回轉，然後藉由使其旋轉乾燥去除溶劑而形成被膜。此時，大氣中之水分與如 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 之上述矽化合物進行水解反應，然後進行縮聚而形成由無機氧化物所構成之被膜。由無機氧化物所構成之被膜的厚度係依存在上述矽化合物的濃度、旋轉塗佈時之回轉數、濕度等。

以上述方法所形成之被膜於基板上的有無或膜厚，例如可用橢偏儀、全自動膜厚測試儀（Nanospec）等確認。

[0093] 塗佈膜形成用材料於基板表面之方法並未特別限定，可適用周知之塗佈方法。作為適合之塗佈方法之

例，可列舉噴霧法、旋轉塗佈法、浸塗法、輥塗佈法等。

[0094] 尚，形成自然氧化膜於如鎢基板、或銅基板之表面的基板中，藉由膜形成用材料之處理前，可去除基板表面之自然氧化膜。

[0095] 以上，藉由說明之方法，使用膜形成用材料形成於基板表面之被膜，係具有高蝕刻耐性、與和如矽烷化劑之表面處理劑的高反應性的各種優異之性質。

[0096]

（平坦化膜）

藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料，係被使用在形成平坦化膜。藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料，由於含有具自我反應性之上述矽化合物，可使形成被膜時之燒成溫度較以往之二氧化矽系被膜形成用組成物更低。因此，特別適合作為用以形成使用在高溫燒成不佳之用途的平坦化膜之膜形成用材料。

[0097]

（絕緣膜）

藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料，可藉由含有上述矽化合物形成絕緣膜。

[0098]

（印壓用樹脂層）

藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造

方法所得之膜形成用材料，可作為印壓用樹脂層使用。又，藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料，可高精度轉印更微細之圖型，由於可形成保形之微細圖型，故可使用在室溫印壓用樹脂層的形成。

[0099]

（蝕刻遮罩）

藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料，可使用在蝕刻遮罩的形成。藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料，由於含有具自我反應性之化合物，可使形成被膜時之燒成溫度較以往之二氧化矽系被膜形成用組成物更低，故可適合作為蝕刻遮罩形成用之組成物使用。

[0100] 可藉由將第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料使用噴墨法或絲網印刷法等之印刷法形成圖型，可將所形成之圖型作為蝕刻之遮罩使用。又，將光阻圖型等之圖型的表面以本發明之組成物被覆之圖型，亦可作為蝕刻之遮罩使用。將光阻圖型等之圖型表面以本發明之膜形成用材料被覆，亦可藉由蝕刻圖型上部，形成雙圖型。

[0101]

（高折射率膜）

藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造

方法所得之膜形成用材料，可使用在高折射率膜的形成。對預先形成在光電集成電路、光集成電路、CCD 傳感器、CMOS 傳感器等之光學元件的槽部或孔部等，可藉由嵌入本發明之膜形成用材料、蝕刻表面等加工，形成高折射率之光波導。

[0102] 如此，藉由第一或第二態樣之純化方法、或第三態樣之製造方法所得之膜形成用材料，由於塗佈性與強度優異，可適合使用在藉由光微影之圖型形成、或平坦化膜、絕緣膜、高折射率膜、印壓用樹脂層或蝕刻遮罩等之形成。

[0103]

<使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物>

上述擴散劑組成物係包含摻雜劑（雜質擴散成分），使用在對半導體基板之摻雜劑擴散。

被純化物之上述擴散劑組成物，較佳為包含上述通式（2）表示之可藉由水解生成矽醇基之矽化合物，更佳為上述矽化合物為下述通式（4）表示之矽化合物。

將擴散劑組成物塗佈在半導體基板而形成薄膜時，水解縮合上述矽烷化合物，於塗佈膜內形成矽氧化物系之極薄膜。於塗佈膜內形成矽氧化物系之極薄膜的情況下，抑制摻雜劑對基板外之外部擴散，即使由擴散劑組成物所構成之膜為薄膜，亦可良好且均勻地擴散摻雜劑於半導體基板。



(式(4)中， R^{a4} 為烴基， $n4$ 為 3 或 4 之整數)。

[0104] 作為式(4)中之 R^{a4} 之烴基，於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。作為 R^{a4} ，較佳為碳原子數 1~12 之脂肪族烴基、碳原子數 1~12 之芳香族烴基、碳原子數 1~12 之芳烷基。

[0105] 作為碳原子數 1~12 之脂肪族烴基的適合例，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、異丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、異戊基、新戊基、環戊基、*n*-己基、環己基、*n*-庚基、*n*-環庚基、*n*-辛基、*n*-環辛基、*n*-壬基、*n*-癸基、*n*-十一烷基、及 *n*-十二烷基。

[0106] 作為碳原子數 1~12 之芳香族烴基的適合例，可列舉苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、 α -萘基、 β -萘基、及聯苯基。

[0107] 作為碳原子數 1~12 之芳烷基的適合例，可列舉苄基、苯乙基、 α -萘基甲基、 β -萘基甲基、2- α -萘基乙基、及 2- β -萘基乙基。

[0108] 以上說明之烴基當中，較佳為甲基、乙基，更佳為甲基。

[0109] 式(4)表示之化合物當中，較佳為四異氰酸酯矽烷、甲基三異氰酸酯矽烷、及乙基三異氰酸酯矽烷，更佳為四異氰酸酯矽烷。

[0110]

[摻雜劑]

摻雜劑（雜質擴散成分）若為自以往即使用在對半導體基板之摻雜的成分，則並未特別限定，可為 n 型摻雜劑，亦可為 p 型摻雜劑。作為 n 型摻雜劑，可列舉磷、砷、及銻等之單體、以及包含此等元素之化合物。作為 p 型摻雜劑，可列舉硼、鎵、銦、及鋁等之單體、以及包含此等元素之化合物。

[0111] 作為摻雜劑，由於取得的容易性或操作容易，故較佳為磷化合物、硼化合物、或砷化合物。作為較佳之磷化合物，可列舉磷酸、亞磷酸、二亞磷酸、聚磷酸、及五氧化二磷、或亞磷酸酯類、磷酸酯類、亞磷酸參（三烷基矽烷基）、及磷酸參（三烷基矽烷基）等。作為較佳之硼化合物，可列舉硼酸、偏硼酸、硼酸、過硼酸、次硼酸、及三氧化二硼、或硼酸三烷酯。作為較佳之砷化合物，可列舉砷酸、及砷酸三烷酯。

[0112] 作為磷化合物，較佳為亞磷酸酯類、磷酸酯類、亞磷酸參（三烷基矽烷基）、及磷酸參（三烷基矽烷基），其中，較佳為磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、磷酸參（三甲氧基矽烷基）、及亞磷酸參（三甲氧基矽烷基），更佳為磷酸三甲酯、亞磷酸三甲酯、及磷酸參（三甲基矽烷基），特佳為磷酸三甲酯。

[0113] 作為硼化合物，較佳為三甲氧基硼、三乙氧基硼、三甲基硼、及三乙基硼。

[0114] 作為砷化合物，較佳為砷酸、三乙氧基砷、

及三-n-丁氧基砷。

[0115] 擴散劑組成物中之摻雜劑的含量並未特別限定。擴散劑組成物中之摻雜劑的含量，於摻雜劑中所包含之磷、砷、銻、硼、鎵、銦、及鋁等之半導體基板中發揮作為摻雜劑之作用的元素的量（莫耳），較佳為成為上述矽化合物所包含之 Si 的莫耳數之 0.01~5 倍的量，更佳為成為 0.05~3 倍的量。

[0116] 擴散劑組成物中之上述矽化合物的含量，作為 Si 的濃度，較佳為 0.001~3.0 質量%，更佳為 0.01~1.0 質量%。擴散劑組成物藉由以如此之濃度含有上述矽化合物，可良好地抑制來自使用擴散劑組成物所形成之較薄的塗佈膜之摻雜劑的外部擴散，可將摻雜劑良好且均勻地擴散至半導體基板。

作為本發明之純化方法之去除對象的雜質，從防止去除摻雜劑的觀點來看，較佳為被純化物中未包含摻雜劑，於以本發明之純化方法純化後之擴散劑組成物含有摻雜劑。

[0117]

（有機溶劑）

擴散劑組成物可為進一步包含有機溶劑者。作為溶劑的具體例，作為可含在矽烷化劑藥液之有機溶劑的具體例及較佳之例，可列舉前述之有機溶劑。有機溶劑可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

又，擴散劑組成物包含上述矽化合物的情下，較佳為

實質上不包含水。所謂擴散劑組成物中實質上不包含水，係意指擴散劑組成物未含有將上述矽化合物已水解至阻礙本發明之目的的程度為止之量的水。

[0118]

〔其他成分〕

擴散劑組成物，於不阻礙本發明之目的的範圍，可包含界面活性劑、消泡劑、pH 調整劑、黏度調整劑等之各種添加劑。又，擴散劑組成物以改良塗佈性、或製膜性為目的可包含黏結劑樹脂。作為黏結劑樹脂，可使用各種樹脂，較佳為丙烯酸樹脂。

[0119]

<聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜>

有關在第一態樣之將液體純化成被純化物之純化方法中所使用之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，係具備具有連通孔。連通孔可為於聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜形成賦予多孔質性之各個孔（以下，有時單簡稱為「孔」），該孔較佳為於後述之內面具有曲面之孔，更佳為後述之略球狀孔。在聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，較佳為該各個孔彼此相鄰而形成的部分成為連通孔，該孔具有相互連通之構造，通常該孔複數連繫作為全體，形成純化之液體的流路。「流路」通常各個「孔」及／或「連通孔」藉由連續進行而形成。各個孔亦可說是在後述之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之製造方法中，聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜中所存在之各個微粒子藉由於以

後之步驟去除而形成之孔。又，連通孔亦可說是在後述之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之製造方法中，聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜中所存在之各個微粒子彼此接觸的部分，該微粒子藉由以後步驟去除而形成之相鄰之各個孔彼此。

[0120] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，較佳為以於該多孔質膜的外部表面具有開口之連通孔，連通該多孔質膜的內部，於多孔質膜之相反側（內側）的外部表面亦具有開口的方式，具有如確保使該多孔質膜通過之流體的流路般的連通孔。在本發明之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜具有該連通孔，例如可藉由格利透氣度表示，作為格利透氣度，例如可定為 30～1000 秒。

[0121] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之格利（Gurley）透氣度，例如可定為 1000 秒以內，較佳為 600 秒以內，更佳為 500 秒以內，最佳為 300 秒以內。由於越低越佳，下限雖並未特別設定，但從將通過聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之流體的流速維持在某種高程度並且又效率地進行金屬去除等之處理的點來看，例如較佳為 30 秒以上。若格利透氣度為 1000 秒以內，由於多孔質的程度非常高，故可提高在本發明中液體之純化效果。

[0122] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，較佳為包含孔徑為 1～200nm 之連通孔者。該連通孔之孔徑較佳為 3～180nm，更佳為 5～150nm，再更佳為 10

~ 130nm。該連通孔之孔徑為連通孔之直徑。1 個連通孔由於係由後述之製造方法，從通常 2 個相鄰之粒子所形成，該直徑，例如構成連通孔之各個孔，將 2 個孔連續之方向定為長度方向時，有在與該長度方向垂直之方向的直徑的情況。該連通孔之孔徑，於聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜賦予多孔質性之各個孔之孔徑的分布為廣泛者，有該各個孔彼此相鄰所形成之連通孔本身的徑縮小的傾向，又，從縮小連通孔之孔徑的觀點來看，多孔質膜之孔隙率例如為 60~90%，較佳為 60~80%，更佳為 70%左右的範圍。又，即使未進行後述之醯亞胺鍵開環步驟的情況，亦有連通孔之孔徑縮小的傾向。

[0123] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜由於具有連通孔，使流體通過該多孔質膜時，流體可通過多孔質膜之內部。該聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，被認為由於較佳為於內部具有於內面具有曲面之各個孔藉由連通孔連續進行而成之流路，流體不僅可通過多孔質膜之內部，亦可藉由邊與各個孔之曲面接觸邊通過，變成增加相對於孔之內面的接觸面積，在多孔質膜之孔，易吸附存在於流體之金屬粒子等之微小物質。

[0124] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜如上述，較佳為含有於內面具有曲面之孔的多孔質膜，更佳為在多孔質膜之孔多數（較佳為實質上全部）以曲面形成。在本說明書，針對孔所謂「於內面具有曲面」，係意指帶來多孔質之孔的至少內面，於該內面之至少一部分具

有曲面。

[0125] 在上述多孔質膜之孔，較佳為至少其內面實質上幾乎全部為曲面，有時將如此之孔於以下稱為「略球狀孔」。在本說明書所謂「略球狀孔」，係意指該內面形成略球狀之空間之孔。略球狀孔亦可說是適合為在後述之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之製造方法中所使用之微粒子為略球狀的情況下所形成之孔。在本說明書所謂「略球狀」，雖包含真球的概念但並非一定僅被限定在真球，亦包含實質上為球狀之概念。在本說明書所謂「實質上為球狀」，係意指藉由以將粒子的長徑以短徑除之值表示之真球度所定義之真球度為 1 ± 0.3 以內者。在本發明之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜所具有之略球狀孔，較佳為該真球度為 1 ± 0.1 以內者，更佳為 1 ± 0.05 以內者。

[0126] 藉由在多孔質膜之孔於內面具有曲面，於上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜使流體通過時，該流體在多孔質膜之孔的內部充分流動，可與孔之內面充分接觸，視情況亦認為有沿著該內面之曲面引起對流的可能性。如此進行，認為可於在本發明之多孔質膜之孔或孔的內面所存在之凹部，易吸附存在於流體之金屬粒子等之微小物質。略球狀孔可於內面進一步具有凹部。該凹部，例如有藉由於略球狀孔的內面具有開口，較該略球狀孔，孔徑更小之孔所形成的情況。

[0127] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，例如可為平均孔徑為 $100 \sim 2000\text{nm}$ 之多孔質膜，平

均孔徑較佳為 200~1000nm，更佳為 300~900nm。在本說明書，平均孔徑，雖為進行後述之化學蝕刻處理者藉由氣孔計求得平均之連通孔的尺寸變化量，從該值求得實際之平均孔徑的值，但如聚醯胺醯亞胺，未進行上述之化學蝕刻者，可將多孔質膜之製造所使用之微粒子的平均粒徑定為平均孔徑。

[0128] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，較佳為平均球徑為 50~2000nm 之略球狀孔包含相互連通之構造者。該略球狀孔之平均球徑較佳為 100~1000nm，更佳為 200~800nm。該略球狀孔之平均球徑可藉由與在上述之多孔質膜之平均孔徑相同之方法求得。

[0129] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜藉由後述之方法所求得之孔隙率，例如可為 50~90 質量%，較佳為 55~80 質量%之多孔質膜。

[0130] 有關第一態樣之將液體純化成被純化物之純化方法中所使用之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，係含有樹脂者，實質可為僅由樹脂所構成者，具體而言為 95 質量%以上，較佳為 98 質量%以上，更佳為 99 質量%以上為樹脂者。作為在本發明之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜所含有之樹脂，較佳為聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺，更佳為含有聚醯亞胺之樹脂，亦可為僅聚醯亞胺。在本說明書，有時將聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺稱為「聚醯亞胺系樹脂」。

[0131] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜

（以下，有時簡稱為「聚醯亞胺系樹脂多孔質膜」或「多孔質膜」）所含有之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺，可為具有選自由羧基、鹽型羧基及-NH-鍵所構成之群組中之至少 1 個者。該聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺，較佳為於聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺之主鏈末端以外具有羧基、鹽型羧基及／或-NH-鍵。

[0132] 在本說明書，所謂「鹽型羧基」，係意指在羧基之氫原子被陽離子成分所取代之基。在本說明書，所謂「陽離子成分」，意指可為完全離子化之狀態之陽離子本身，亦可為與 -COO^- 離子鍵結而事實上無電荷的狀態之陽離子構成要素，亦可為此兩者中間的狀態之具有部分電荷之陽離子構成要素。「陽離子成分」由 n 價之金屬 M 所構成之 M 離子成分的情況下，作為陽離子本身係以 M^{n+} 表示，作為陽離子構成要素，在「 $\text{-COOM}_{1/n}$ 」係以「 M 」表示之要素。

[0133] 在本說明書所謂「陽離子成分」，可列舉作為後述之化學蝕刻液所含有之化合物所列舉之化合物為進行離子解離時之陽離子，代表性可列舉離子成分或有機鹼離子成分。例如，鹼金屬離子成分為鈉離子成分的情況下，作為陽離子本身為鈉離子（ Na^+ ），作為陽離子構成要素，在「 -COONa 」係以「 Na 」表示之要素，作為具有部分電荷之陽離子構成要素為 $\text{Na}^{\delta+}$ 。在本發明，作為陽離子成分並未特別限定，可為無機成分、 NH_4^+ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 等之有機成分之任一種皆可。作為無機成分，例如可列舉

Li、Na、K 等之鹼金屬、Mg、Ca 等之鹼土類金屬等之金屬元素。有機成分，其中，作為有機鹼離子成分，可列舉 NH_4^+ 、例如以 NR_4^+ （4 個 R 分別相同或相異表示有機基）表示之第四級銨陽離子等。作為上述 R 之有機基，較佳為烷基，更佳為碳數 1～6 之烷基。作為第四級銨陽離子，可列舉 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 等。

[0134] 在本說明書，「鹽型羧基」及「陽離子成分」為如何之狀態並未特別限定，通常可依存於存在聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺的環境，例如於水溶液中、或於有機溶劑中、或乾燥等。陽離子成分為鈉離子成分的情況下，例如若於水溶液中，有解離成 $-\text{COO}^-$ 與 Na^+ 的可能性，若於有機溶劑中或乾燥，未解離 $-\text{COONa}$ 的可能性高。

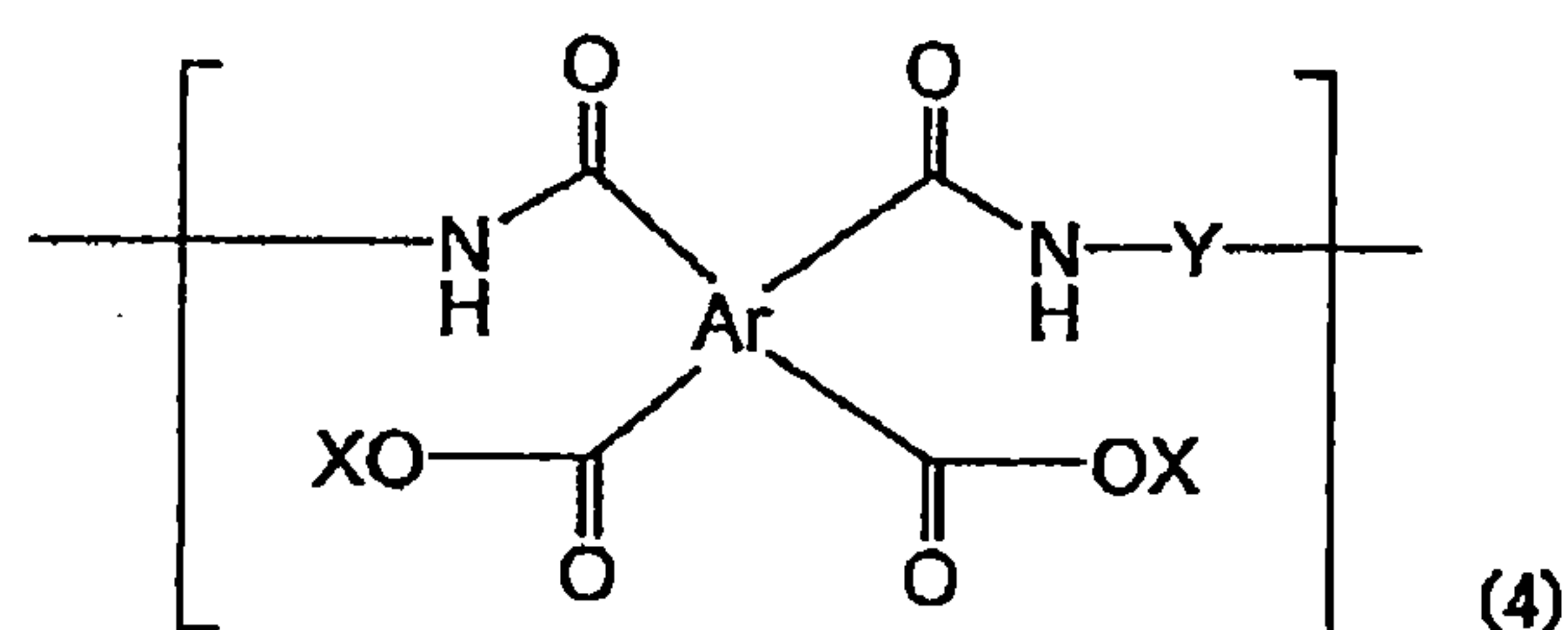
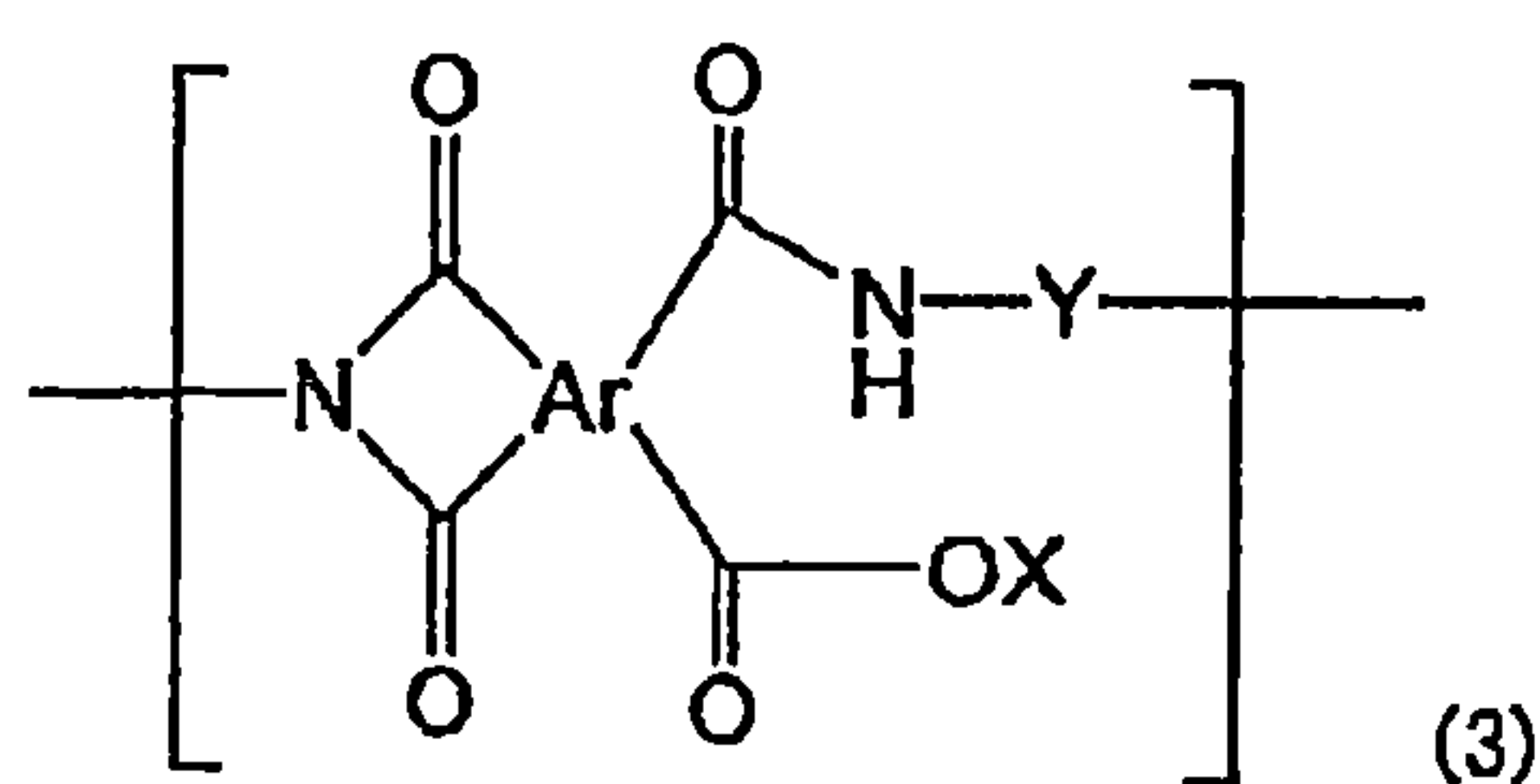
[0135] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺雖可為具有選自由羧基、鹽型羧基及 $-\text{NH}-$ 鍵所構成之群組中之至少 1 個者，但具有此等之至少 1 個的情況下，通常具有羧基及／或鹽型羧基與 $-\text{NH}-$ 鍵雙方。聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺，若關於羧基及／或鹽型羧基，可僅具有羧基，可僅具有鹽型羧基，亦可具有羧基及鹽型羧基雙方。具有聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺之羧基與鹽型羧基的比率，可為同一聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺，例如可因應存在聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺的環境變動，且對陽離子成分的濃度亦受影響。

[0136] 具有上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺之羧

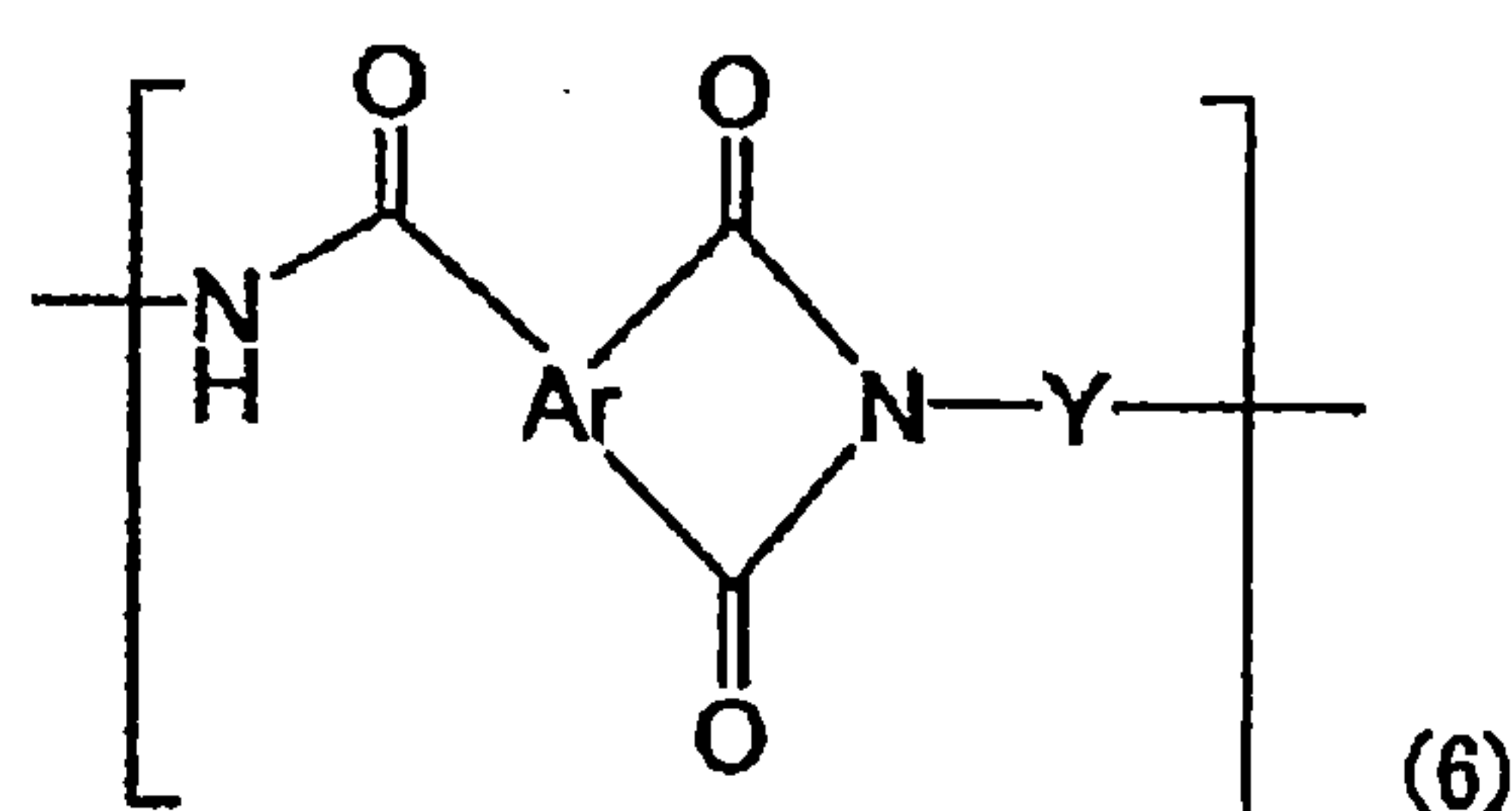
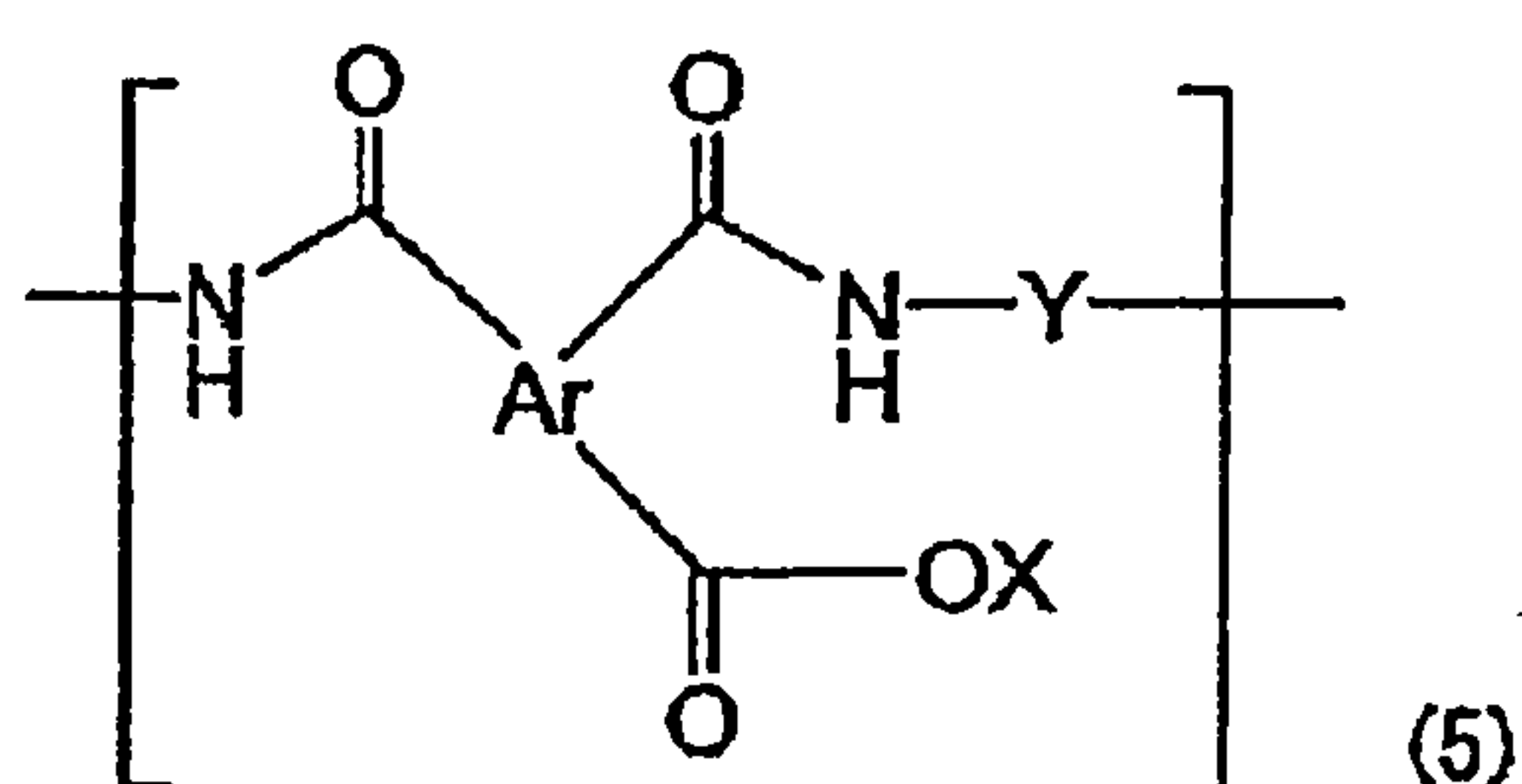
基及鹽型羧基的合計莫耳數，聚醯亞胺的情況下，通常與-NH-鍵為等莫耳，尤其是在後述之聚醯亞胺多孔質膜之製造方法，從在聚醯亞胺之醯亞胺鍵的一部分形成羧基及／或鹽型羧基的情況下，實質上亦同時形成-NH-鍵，該所形成之羧基及鹽型羧基的合計莫耳數，係與該所形成之-NH-鍵為等莫耳。聚醯胺醯亞胺的情況下，在聚醯胺醯亞胺之羧基及鹽型羧基的合計莫耳數，並非一定與-NH-鍵為等莫耳，是取決於後述之化學蝕刻等之醯亞胺鍵開環步驟的條件。

[0137] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺具體而言，可為具有選自由下述式(3)～(6)表示之構成單位所構成之群組中之至少1個者。聚醯亞胺的情況下，可為具有下述式(3)及／或(4)表示之構成單位者，聚醯胺醯亞胺的情況下，可為具有下述式(5)及／或(6)表示之構成單位者。

【化7】



【化8】



[0138] 上述式中，X 係相同或相異為氫原子或陽離子成分。Ar 為芳基，在構成後述之聚醯胺酸之式（1）表示之重複單位或以構成芳香族聚醯亞胺之式（2）表示之重複單位，可為分別與鍵結羰基之以 Ar 表示之芳基相同。Y 為去除二胺化合物之胺基的 2 價殘基，在構成後述之聚醯胺酸之式（1）表示之重複單位或以構成芳香族聚醯亞胺之式（2）表示之重複單位，可為分別與鍵結 N 之以 Ar 表示之芳基相同。

[0139] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺，具有一般之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺的醯亞胺鍵（ $[-C(=O)]_2-N-$ ）的一部分進行開環，可分別為聚醯亞胺的情況，為具有上述式（3）及／或（4）表示之構成單位，聚醯胺醯亞胺的情況，為具有上述式（5）表示之構成單位者。

本發明者們發現，大部分為聚醯胺醯亞胺的情況下，無論具有一般之聚醯胺醯亞胺之醯亞胺鍵的開環，即使藉由僅具有原本所具有之醯胺鍵（ $-NH-C(=O)-$ ），亦可達成本發明之目的。即使在所述之聚醯胺醯亞胺，較佳為原本具有聚醯胺醯亞胺之醯亞胺鍵的一部分進行開環，具有上述（5）表示之構成單位。

[0140] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺藉由使醯亞胺鍵之一部分開環，可成為具有選自由羧基、鹽型羧基及 $-NH-$ 鍵所構成之群組中之至少 1 個的聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜。使醯亞胺鍵之一部分開環的情況之

不變化率，係如以下般求得。

(1) 針對未進行後述之醯亞胺鍵開環步驟之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜（惟，用以作成該多孔質膜之清漆包含聚醯胺酸的情況下，在燒成步驟，實質上成為醯亞胺化反應完結者），求得將藉由傅立葉變換型紅外分光（FT-IR）裝置表示所測定之醯亞胺鍵之峰值的面積除以同樣藉由 FT-IR 裝置表示所測定之苯之峰值的面積之值表示的值（X1）。

(2) 使用與求得上述值（X1）之多孔質膜相同之聚合物（清漆），相對於所得之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，針對進行後述之醯亞胺鍵開環步驟後之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，求得將藉由傅立葉變換型紅外分光（FT-IR）裝置表示所測定之醯亞胺鍵之峰值的面積除以同樣藉由 FT-IR 裝置表示所測定之苯之峰值的面積之值表示的值（X2）。

$$(3) \text{ 不變化率}(\%) = (X2) \div (X1) \times 100$$

針對在本發明之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，不變化率較佳為 60%以上，更佳為 70%～99.5%，再更佳為 80～99%。

包含聚醯胺醯亞胺之多孔質膜的情況下，由於包含 -NH-鍵故可為 100%。

[0141] 又，上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜為聚醯亞胺多孔質膜的情況下，將藉由傅立葉變換型紅外分光（FT-IR）裝置表示所測定之醯亞胺鍵之峰值的

面積，除以同樣藉由 FT-IR 裝置表示所測定之苯之峰值的面積之值定為醯亞胺化率時，聚醯亞胺的情況下，在上述說明之（X2）較佳為 1.2 以上，更佳為 1.2~2，再更佳為 1.3~1.6，又再更佳為 1.30~1.55，特佳為 1.35~未滿 1.5。又，對於（X1）之醯亞胺化率，在本發明，較佳為使用 1.5 以上者。醯亞胺化率係表示相對性數字越大，醯亞胺鍵之數越多，即表示上述開環之醯亞胺鍵越少。

[0142]

<聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之製造方法>

上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜，可藉由包含從在聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺之醯亞胺鍵的一部分，形成羧基及／或鹽型羧基之步驟（以下，有時稱為「醯亞胺鍵開環步驟」）的方法製造。在醯亞胺鍵開環步驟，如上述，從醯亞胺鍵的一部分形成羧基及／或鹽型羧基的情況下，實質上亦同時形成與理論上此等之基為等莫耳之-NH-鍵。醯亞胺鍵開環步驟較佳為藉由後述之化學蝕刻進行。

[0143] 大部分含有聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之樹脂實質上由聚醯胺醯亞胺所構成的情況下，即使不實施醯亞胺鍵開環步驟既已具有-NH-鍵，且具有良好之吸附力，又，因此以不需要特別延緩流體之流速的點來看，醯亞胺鍵開環步驟雖並非一定需要，但為了更有效果地達成本發明之目的，較佳為實施醯亞胺鍵開環步驟。

[0144] 上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜

之製造方法，可包含從在聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺之醯亞胺鍵的一部分，形成羧基及／或鹽型羧基之步驟（醯亞胺鍵開環步驟）。

[0145] 作為上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之製造方法，較佳為製作將聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺作為主成分之成形膜（以下，有時簡稱為「聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺成形膜」）後，進行醯亞胺鍵開環步驟。作為實施醯亞胺鍵開環步驟之對象即聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺成形膜，可為多孔質亦可為非多孔質，又，其形狀雖並未特別限定，但以可提高在所得之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之多孔質程度的點來看，聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺成形膜較佳為多孔質、及／或較佳為膜等之較薄之形狀。

[0146] 聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺成形膜係如上述，實施醯亞胺鍵開環步驟時雖可為非多孔質，但此情況下，較佳為於醯亞胺鍵開環步驟之後進行多孔質化。

作為不管將聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺成形膜於醯亞胺鍵開環步驟之前或之後進行多孔質化之方法，較佳為包含從聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺與微粒子的複合膜（以下，有時稱為「聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜」），去除該微粒子，進行多孔質化之微粒子去除步驟的方法。

[0147] 作為上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之製造方法，雖可於（a）微粒子去除步驟之前，於

聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺與微粒子的複合膜，實施醯亞胺鍵開環步驟、或亦可於（b）微粒子去除步驟之後，於藉由該步驟進行多孔質化之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺成形膜實施醯亞胺鍵開環步驟，但以可提高在所得之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之多孔質的程度的點來看，較佳為後者之（b）的方法。

[0148] 於以下，將上述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之製造方法，作為較佳之態樣即膜（多孔質膜）的形態情況作為主例進行詳述。膜可使用清漆適當地製造。

[0149]

[清漆之製造]

清漆之製造可藉由將預先分散微粒子之有機溶劑與聚醯胺酸、聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺以任意比率混合、或將微粒子於預先分散之有機溶劑中聚合四羧酸二酐及二胺而成為聚醯胺酸、或進而進行醯亞胺化而成為聚醯亞胺來製造，最終較佳為將其黏度定為 300～2000cP，更佳為定為 400～1800cP 的範圍。若清漆的黏度為此範圍內，可均勻成膜。

[0150] 上述清漆中，將微粒子進行燒成（燒成為任意的情況下進行乾燥），作為聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜時可以微粒子/聚醯亞胺系樹脂的比率成為 1～4（質量比）的方式，混合樹脂微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺，微粒子/聚醯亞胺系樹脂的比率較佳為 1.1

~ 3.5 (質量比)。進而，作為聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜時，可以微粒子/聚醯亞胺系樹脂之體積比率成為 1.1 ~ 5 的方式，混合微粒子與聚醯胺酸或聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺。又，再更佳為將微粒子/聚醯亞胺系樹脂之比率定為 1.1 ~ 4.5 (體積比)。若微粒子/聚醯亞胺系樹脂的質量比或體積比為下限值以上，作為多孔質膜可得到適當密度之孔，若為上限值以下，不會產生黏度之加重或膜中之開裂等之問題可安定地成膜。尚，在本說明書，體積%及體積比係在 25℃ 之值。

[0151]

<微粒子>

於本發明使用之微粒子的材質若為不溶於清漆所使用之有機溶劑，可成膜後選擇性去除者，可不特別限定使用。例如作為無機材料，可列舉二氧化矽 (Silicon dioxide)、氧化鈦、氧化鋁 (Al_2O_3)、碳酸鈣等之金屬氧化物，作為有機材料，可列舉高分子量烯烴 (聚丙烯、聚乙烯等)、聚苯乙烯、丙烯酸系樹脂 (甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異丁酯、聚甲基甲基丙烯酸酯 (PMMA) 等)、環氧樹脂、纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯丁醛、聚酯、聚醚、聚乙烯等之有機高分子微粒子 (樹脂微粒子)。

[0152] 作為聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之製造時所使用之較佳者，於無機材料可列舉膠體二氧化矽等之二氧化矽或有機高分子微粒子之 PMMA 等。其中，選擇此等之

球狀粒子，係為了於內面形成具有曲面之微小孔故較佳。

[0153] 作為上述樹脂微粒子，例如可從通常之線狀聚合物或周知之解聚性聚合物，因應目的並未特別限定來選擇。通常之線狀聚合物，係於熱分解時無規切斷聚合物之分子鏈的聚合物，解聚性聚合物係於熱分解時聚合物分解成單體之聚合物。兩者於加熱時藉由分解至單體、低分子量體、或、 CO_2 為止，可從聚醯亞胺系樹脂膜去除。所使用之樹脂微粒子的分解溫度較佳為 $200\sim 320^\circ\text{C}$ ，再更佳為 $230\sim 260^\circ\text{C}$ 。若分解溫度為 200°C 以上，於清漆使用高沸點溶劑的情況下亦可進行成膜，聚醯亞胺系樹脂之燒成條件的選擇幅度變廣。又，若分解溫度為 320°C 以下，不會對聚醯亞胺系樹脂帶來熱損傷，可僅讓樹脂微粒子消失。

[0154] 此等解聚性聚合物當中，熱分解溫度較低之甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸異丁酯之單獨（聚甲基甲基丙烯酸酯或聚異丁基甲基丙烯酸酯）、或將此作為主成分之共聚物，於孔形成時之操作上較佳。

[0155] 上述微粒子，以在所形成之多孔質膜之孔的內面易具有曲面的點來看，以真球率高者較佳。作為使用之微粒子的粒徑（平均直徑），例如可使用 $50\sim 2000\text{nm}$ ，較佳為 $200\sim 1000\text{nm}$ 者。去除微粒子所得之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，作為分離材或吸附材使流體通過時，可在多孔質膜之孔的內面使流體均勻地接觸，可有效率地進行流體所包含之金屬粒子等之微小物質的吸附，故

較佳。又，若粒徑分布指數（ $d_{25/75}$ ）為 1~6 即可，較佳為 1.6~5，更佳為 2~4 之範圍。藉由將下限值定為 1.6 以上，由於有效率地於膜內部填充粒子，易形成流路，提昇流速故較佳。又，認為係成為尺寸不同之孔，取代對流方式提昇吸附率。尚， d_{25} 、 d_{75} 係粒度分布之累積度數分別為 25%、75%之粒子徑的值，在本說明書， d_{25} 成為粒徑較大者。

[0156] 又，在後述之製造方法，將未燒成複合膜作為 2 層狀之未燒成複合膜形成的情況下，所謂第一清漆所使用之微粒子（B1）與第二清漆所使用之微粒子（B2），可使用相同者，亦可使用彼此相異者。為了使與基材接觸側的孔更為稠密，較佳為（B1）之微粒子係較（B2）之微粒子，粒徑分布指數更小或相同。或（B1）之微粒子較佳為較（B2）之微粒子，真球率較小或相同。又，（B1）之微粒子較佳為較（B2）之微粒子，微粒子之粒徑（平均直徑）更小，尤其是以使用（B1）為 100~1000nm（更佳為 100~600nm）、（B2）為 500~2000nm（更佳為 700~2000nm）者較佳。藉由使用（B1）之微粒子的粒徑較（B2）更小者，可提高所得之多孔質聚醯亞胺系樹脂多孔質膜表面之孔的開口比例且變均勻，且相較於將多孔質聚醯亞胺系樹脂多孔質膜全體定為（B1）之微粒子的粒徑的情況，可更提高多孔質膜（膜）的強度。

[0157] 於本發明，均勻分散清漆中之微粒子為目的，可與上述微粒子一起進一步添加分散劑。藉由添加分

散劑，可更進一步均勻混合聚醯胺酸、聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺與微粒子，進而，可均勻分布經成形或成膜之前驅物膜中之微粒子。其結果，最終所得之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜的表面設置稠密之開口，且以提昇聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之透氣度的方式，變成可形成有效率地連通該多孔質膜之表內面的連通孔。

[0158] 於本發明使用之分散劑並未特別限定，可使用周知者。例如雖可列舉椰子脂肪酸鹽、蓖麻硫酸化油鹽、月桂基硫酸鹽、聚氧化烯烯丙基苯基醚硫酸鹽、烷基苯磺酸、烷基苯磺酸鹽、烷基二苯基醚二磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、二烷基磺基琥珀酸鹽、異丙基硫酸酯、聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽、聚氧乙烯烯丙基苯基醚硫酸鹽等之陰離子界面活性劑；油醯基胺乙酸鹽、月桂基吡啶鎂氯化物、十六烷基（Cetyl）吡啶鎂氯化物、月桂基三甲基銨氯化物、硬脂基三甲基銨氯化物、二十二烷基三甲基銨氯化物、二癸基二甲基銨氯化物等之陽離子界面活性劑；椰子烷基二甲基胺氧化物、脂肪酸醯胺丙基二甲基胺氧化物、烷基聚胺基乙基甘胺酸鹽酸鹽、醯胺甜菜鹼型活性劑、丙胺酸型活性劑、月桂基亞胺基二丙酸等之兩性界面活性劑；聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯癸基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯月桂基胺、聚氧乙烯油醯基胺、聚氧乙烯聚苯乙烯基苯基醚、聚氧化烯聚苯乙烯基苯基醚等、聚氧化烯一級烷基醚或聚氧化烯二級烷基醚之非離子界面活性劑、聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯月桂酸酯、聚氧乙烯

化蓖麻油、聚氧乙烯硬化蓖麻油、山梨醇酐月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐月桂酸酯、脂肪酸二乙醇醯胺等之其他聚氧化烯系之非離子界面活性劑；辛基硬脂酸酯、三羥甲基丙烷三癸酸酯等之脂肪酸烷基酯；聚氧化烯丁基醚、聚氧化烯油醯基醚、三羥甲基丙烷參（聚氧化烯）醚等之聚醚多元醇，但並非被限定於此等。又，上述分散劑亦可混合 2 種以上使用。

[0159]

<聚醯胺酸>

本發明所使用之聚醯胺酸，係聚合任意之四羧酸二酐與二胺所得者可不特別限定使用。四羧酸二酐及二胺的使用量雖並未特別限定，但相對於四羧酸二酐 1 莫耳，較佳為使用 0.50～1.50 莫耳之二胺，更佳為使用 0.60～1.30 莫耳，特佳為使用 0.70～1.20 莫耳。

[0160] 四羧酸二酐，可從自以往作為聚醯胺酸之合成原料使用之四羧酸二酐適當選擇。四羧酸二酐雖可為芳香族四羧酸二酐，亦可為脂肪族四羧酸二酐，但從所得之聚醯亞胺樹脂的耐熱性的點來看，較佳為使用芳香族四羧酸二酐。四羧酸二酐可組合 2 種以上使用。

[0161] 作為芳香族四羧酸二酐之適合具體例，可列舉苯均四酸二酐、1,1-雙（2,3-二羧基苯基）乙烷二酐、雙（2,3-二羧基苯基）甲烷二酐、雙（3,4-二羧基苯基）甲烷二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2,6,6-聯苯四羧酸二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯

基) 丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基) 丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基) -1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基) -1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基) 醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基) 醚二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4-(p-伸苯基二氧基) 二苯二甲酸二酐、4,4-(m-伸苯基二氧基) 二苯二甲酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、2,3,6,7-蔥四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐、9,9-雙苯二甲酸酐蒽、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐等。作為脂肪族四羧酸二酐，例如可列舉乙烯四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、環己烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環己烷四羧酸二酐等。此等當中，從價格、取得容易性等來看，較佳為 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐及苯均四酸二酐。又，此等之四羧酸二酐亦可單獨或混合二種以上使用。

[0162] 二胺可從自以往作為聚醯胺酸之合成原料使用之二胺適當選擇。此二胺雖可為芳香族二胺，亦可為脂肪族二胺，但從所得之聚醯亞胺樹脂的耐熱性的點來看，較佳為芳香族二胺。此等之二胺可組合 2 種以上使用。

[0163] 作為芳香族二胺，可列舉苯基鍵結 1 個或 2~10 個左右之二胺基化合物。具體而言，為苯二胺及其衍生物、二胺基聯苯化合物及其衍生物、二胺基二苯基化合

物及其衍生物、二胺基三苯基化合物及其衍生物、二胺基萘及其衍生物、胺基苯基胺基茛及其衍生物、二胺基四苯基化合物及其衍生物、二胺基六苯基化合物及其衍生物、卡魯特型第二胺衍生物。

[0164] 苯二胺為 m-苯二胺、p-苯二胺等，作為苯二胺衍生物，為鍵結甲基、乙基等之烷基之二胺，例如為 2,4-二胺基甲苯、2,4-三苯二胺等。

[0165] 二胺基聯苯化合物係 2 個胺基苯基以苯基彼此鍵結者。例如為 4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙（三氟甲基）聯苯等。

[0166] 二胺基二苯基化合物係 2 個胺基苯基透過其他基以苯基彼此鍵結者。鍵有醚鍵、磺醯鍵、硫醚鍵、伸烷基或藉由其衍生物基之鍵、亞胺鍵、偶氮鍵、氧化膦鍵、醯胺鍵、次脲鍵等。伸烷基鍵係碳數為 1~6 左右者，其衍生物基係伸烷基之氫原子 1 個以上以鹵素原子等取代者。

[0167] 作為二胺基二苯基化合物之例，可列舉 3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基磺、3,4'-二胺基二苯基磺、4,4'-二胺基二苯基磺、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基硫化物、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、2,2'-雙（p-胺基苯基）丙烷、2,2'-雙（p-胺基苯基）六氟丙烷、4-甲基-2,4-雙（p-胺基苯基）-1-戊烯、4-甲基-2,4-雙

(p-胺基苯基)-2-戊烯、亞胺基二苯胺、4-甲基-2,4-雙(p-胺基苯基)戊烷、雙(p-胺基苯基)氧化磷、4,4'-二胺基偶氮苯、4,4'-二胺基二苯基脲、4,4'-二胺基二苯基醯胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷等。

[0168] 此等當中，從價格、取得容易性等來看，較佳為 p-苯二胺、m-苯二胺、2,4-二胺基甲苯、及 4,4'-二胺基二苯基醚。

[0169] 二胺基三苯基化合物係 2 個胺基苯基與 1 個伸苯基透過任何其他基而鍵結者，其他基係選擇與二胺基二苯基化合物相同者。作為二胺基三苯基化合物之例，可列舉 1,3-雙(m-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(p-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(p-胺基苯氧基)苯等。

[0170] 作為二胺基萘之例，可列舉 1,5-二胺基萘及 2,6-二胺基萘。

[0171] 作為胺基苯基胺基茛之例，可列舉 5 或 6-胺基-1-(p-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛。

[0172] 作為二胺基四苯基化合物之例，可列舉 4,4'-雙(p-胺基苯氧基)聯苯、2,2'-雙[p-(p'-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-雙[p-(p'-胺基苯氧基)聯苯]丙烷、2,2'-雙[p-(m-胺基苯氧基)苯基]二苯甲酮等。

[0173] 作為卡魯特型第二胺衍生物之例，可列舉 9,9-雙苯胺莖等。

[0174] 脂肪族二胺，例如碳數為 2~15 左右者即可，具體而言，可列舉五亞甲基二胺、六亞甲基二胺、七亞甲基二胺等。

[0175] 尚，此等二胺之氫原子可為藉由選自鹵素原子、甲基、甲氧基、氰基、苯基等之群組中之至少 1 種的取代基所取代之化合物。

[0176] 製造於本發明使用之聚醯胺酸的手段並未特別限制，例如可使用於有機溶劑中使酸、二胺成分反應之方法等之周知的手法。

[0177] 四羧酸二酐與二胺的反應通常於有機溶劑中進行。四羧酸二酐與二胺的反應所使用之有機溶劑可使四羧酸二酐及二胺溶解，若為未與四羧酸二酐及二胺反應者，則並未特別限定。有機溶劑可單獨或混合 2 種以上使用。

[0178] 作為四羧酸二酐與二胺的反應所使用之有機溶劑之例，可列舉 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、N,N,N',N'-四甲基脲等之含氮極性溶劑； β -丙內酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯等之內酯系極性溶劑；二甲基亞砷；乙腈；乳酸乙酯、乳酸丁酯等之脂肪酸酯類；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二噁烷、四氫呋喃、

甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯等之醚類；甲酚類等之酚系溶劑。此等之有機溶劑可單獨或混合 2 種以上使用。其中，較佳為上述含氮極性溶劑與內酯系極性溶劑的組合。有機溶劑的使用量雖並未特別限制，但生成之聚醯胺酸的含量期望成為 5～50 質量%。

[0179] 此等之有機溶劑當中，從所生成之聚醯胺酸的溶解性來看，較佳為 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、N,N,N',N'-四甲基脲等之含氮極性溶劑。又，從成膜性等之觀點來看，可作為添加 γ -丁內酯等之內酯系極性溶劑之混合溶劑，相對於有機溶劑全體較佳為添加 1～20 質量%，更佳為添加 5～15 質量%。

[0180] 聚合溫度一般而言為 $-10\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。聚合時間雖因所使用之原料組成而不同，但通常為 3～24Hr（小時）。又，以如此之條件下所得之聚醯胺酸溶液的固有黏度，較佳為 $1000\sim 100000\text{cP}$ （厘泊），更佳為 $5000\sim 70000\text{cP}$ 的範圍。

[0181]

<聚醯亞胺>

本發明所使用之聚醯亞胺，若為可溶解在有關本發明之清漆所使用之有機溶劑的可溶性聚醯亞胺，則其構造或分子量並未限定，可使用周知者。針對聚醯亞胺，可於側鏈具有羧基等之可縮合之官能基或於燒成時促進交聯反應

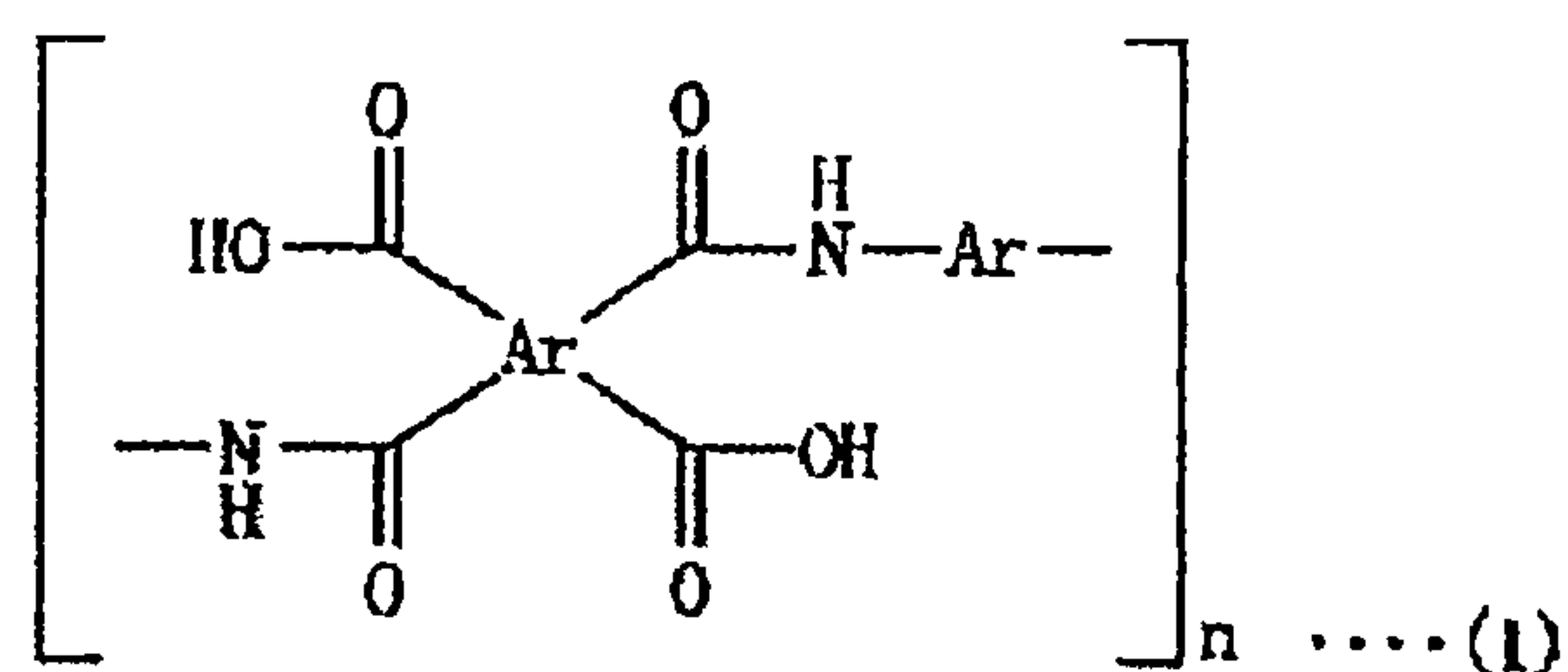
等之官能基。

[0182] 為了成為可溶於有機溶劑之聚醯亞胺，於主鏈用已導入柔軟之彎曲構造之單體的使用，例如乙烯二胺、六亞甲基二胺、1,4-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷等之脂肪族二胺；2-甲基-1,4-苯二胺、o-聯甲苯胺、m-聯甲苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺等之芳香族二胺；聚氧乙烯二胺、聚氧丙烯二胺、聚氧丁烯二胺等之聚氧化烯二胺；聚矽氧烷二胺；2,3,3',4'-氧基二苯二甲酸酐、3,4,3',4'-氧基二苯二甲酸酐、2,2-雙（4-羥基苯基）丙烷二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四羧酸二酐等之使用為有效。又，具有提昇對有機溶劑之溶解性之官能基的單體之使用，例如使用 2,2'-雙（三氟甲基）-4,4'-二胺基聯苯、2-三氟甲基-1,4-苯二胺等之氟化二胺亦有效。進而，除了用以提昇上述聚醯亞胺的溶解性之單體，於不阻礙溶解性的範圍，亦可併用與上述聚醯胺酸之欄所記載者相同之單體。

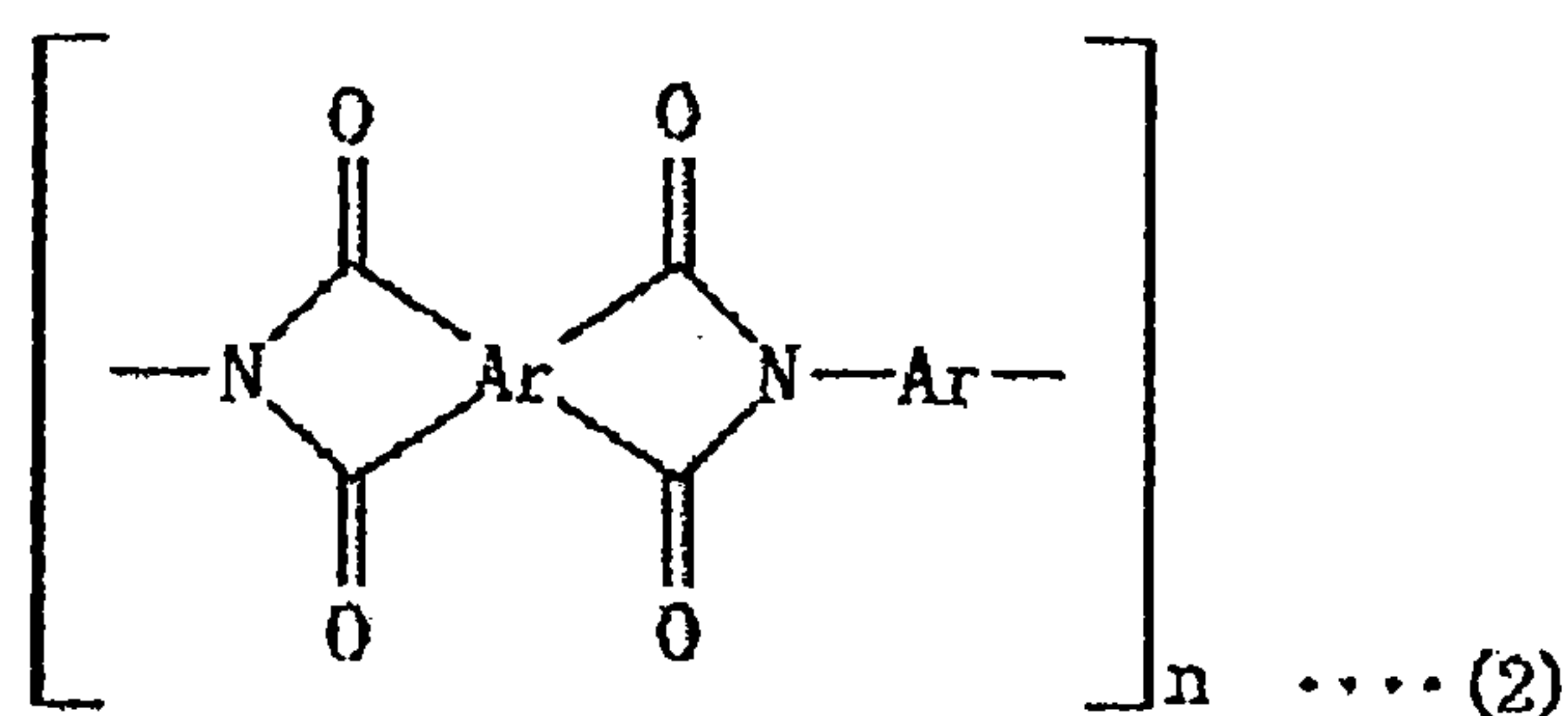
[0183] 製造於本發明所使用之可溶解於有機溶劑之聚醯亞胺的手段並未特別限制，例如可使用使聚醯胺酸進行化學醯亞胺化或加熱醯亞胺化，而溶解於有機溶劑之方法等之周知的手法。作為如此之聚醯亞胺，可列舉脂肪族聚醯亞胺（全脂肪族聚醯亞胺）、芳香族聚醯亞胺等，較佳為芳香族聚醯亞胺。作為芳香族聚醯亞胺，可為將具有式（1）所示之重複單位的聚醯胺酸藉由熱或化學性閉環反應所取得者、或可為將具有式（2）所示之重複單位的

聚醯亞胺溶解在溶劑者。式中 Ar 係表示芳基。

【化 9】



【化 10】



[0184]

<聚醯胺醯亞胺>

本發明所使用之聚醯胺醯亞胺若為可溶解在有關本發明之清漆所使用之有機溶劑的可溶性聚醯亞胺，則其構造或分子量並未限定，可使用周知者。針對聚醯胺醯亞胺，可於側鏈具有羧基等之可縮合之官能基或於燒成時促進交聯反應等之官能基。

[0185] 又，本發明所使用之聚醯胺醯亞胺能夠不特別限定使用使任意之偏苯三酸酐與二異氰酸酯進行反應所得者、或醯亞胺化藉由任意偏苯三酸酐之反應性衍生物與二胺的反應所得之前驅物聚合物所得者。

[0186] 作為上述任意之偏苯三酸酐或其反應性衍生

物，例如可列舉偏苯三酸酐、偏苯三酸酐氯化物等之偏苯三酸酐鹵素化物、偏苯三酸酐酯等。

[0187] 作為上述任意之二異氰酸酯，例如可列舉間伸苯基二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、o-聯甲苯胺二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、m-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-氧基雙（苯基異氰酸酯）、4,4'-二異氰酸酯二苯基甲烷、雙[4-（4-異氰酸酯苯氧基）苯基]醚、2,2'-雙[4-（4-異氰酸酯苯氧基）苯基]丙烷、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二乙基二苯基-4,4'-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、m-二甲苯二異氰酸酯、p-二甲苯二異氰酸酯、萘二異氰酸酯等。

[0188] 作為上述任意之二胺，可列舉與在上述聚醯胺酸的說明所例示者為相同者。

[0189]

<有機溶劑>

作為清漆所使用之有機溶劑，若為可溶解聚醯胺酸及／或聚醯亞胺系樹脂，不溶解微粒子者，則並未特別限定，可列舉作為四羧酸二酐與二胺的反應所使用之溶劑例示者。溶劑可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

[0190] 清漆中之全成分當中，混合溶劑（S）的含量較佳為成為50～95質量%，更佳為成為60～85質量%的量。在清漆之固形分濃度較佳為成為5～50質量%，更佳

為成為 15～40 質量%的量。

[0191] 又，在後述之製造方法，將未燒成複合膜作為 2 層狀之未燒成複合膜形成的情況下，較佳為將在第一清漆之聚醯胺酸、聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺（A1）與微粒子（B1）的體積比定為 19：81～45：65。微粒子體積將全體定為 100 的情況下若為 65 以上，粒子均勻分散，又，若為 81 以內，由於粒子彼此不進行凝聚即分散，故可於聚醯亞胺系樹脂成形膜之基板側面均勻形成孔。又，較佳為將在第二清漆之聚醯胺酸、聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺（A2）與微粒子（B2）的體積比定為 20：80～50：50。微粒子體積將全體定為 100 的情況下若為 50 以上，粒子單體均勻分散，又，若為 80 以內，由於粒子彼此不進行凝聚，又，於表面亦未產生開裂等，故可安定地形成應力、破斷伸度等之機械特性良好的聚醯亞胺系樹脂多孔質膜。

[0192] 針對上述之體積比，第二清漆較佳為相較於上述第一清漆微粒子含有比率較低者，藉由滿足上述條件，即使微粒子於聚醯胺酸、聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺中高度填充，亦可擔保未燒成複合膜、聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜、及聚醯亞胺系樹脂多孔質膜的強度或柔軟性。又，藉由設置微粒子含有比率較低之層，可實現製造成本的減低。

[0193] 除了上述之成分之外，將抗靜電、難燃性賦予、低溫燒成化、脫模性、塗佈性等作為目的，如有必要

可含有抗靜電劑、難燃劑、化學醃亞胺化劑、縮合劑、脫模劑、表面調整劑等適當周知之成分。

[0194]

[未燒成複合膜之製造]

含有聚醃胺酸或聚醃亞胺系樹脂與微粒子之未燒成複合膜的成形，成膜的情況下，對基板上塗佈上述之清漆，於常壓或真空下 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ （較佳為 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ），更佳為常壓下 $60\sim 95^{\circ}\text{C}$ （再更佳為 $65\sim 90^{\circ}\text{C}$ ）乾燥來進行。塗佈膜厚，例如為 $1\sim 500\mu\text{m}$ ，較佳為 $5\sim 200\mu\text{m}$ ，更佳為 $5\sim 50\mu\text{m}$ 。尚，於基板上如有必要可設置脫模層。又，在未燒成複合膜之製造，於後述之聚醃亞胺系樹脂-微粒子複合膜之製造（燒成步驟）之前，可將對包含水之溶劑的浸漬步驟、沖壓步驟、該浸漬步驟後之乾燥步驟分別作為任意之步驟設置。

[0195] 上述脫模層可於基板上塗佈脫模劑，進行乾燥或燒附來製作。於此所使用之脫模劑，烷基磷酸銨鹽系、氟系或矽氧等之周知之脫模劑並未特別限制可使用。將含有上述乾燥之聚醃胺酸或聚醃亞胺系樹脂與微粒子之未燒成複合膜由基板剝離時，雖僅於未燒成複合膜的剝離面殘存些微脫模劑。此殘存之脫模劑由於對聚醃亞胺系樹脂多孔質膜表面之潤濕性或雜質混入造成影響，故較佳為去除此脫模劑。

[0196] 於此，較佳為將由上述基板剝離之未燒成複合膜使用有機溶劑等洗淨。作為洗淨的方法，可從於洗淨

液浸漬未燒成複合膜後取出之方法、淋浴洗淨之方法等之周知的方法選擇。進而，為了乾燥洗淨後之未燒成複合膜，未特別限定可適用將洗淨後之未燒成複合膜於室溫風乾之於恆溫槽中加溫至適當設定溫度等、周知之方法。例如亦可採用將未燒成複合膜之端部固定在 SUS 製之模箱等防止變形的的方法。

[0197] 另一方面，於未燒成複合膜之成膜，未設置脫模層直接使用基板的情況下，可省略上述脫模層形成之步驟或未燒成複合膜之洗淨步驟。

[0198] 又，作為 2 層狀之未燒成複合膜形成的情況下，首先，直接於玻璃基板等之基板上，塗佈上述第一清漆，於常壓或真空下以 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ （較佳為 $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ ），更佳為常壓 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ （再更佳為 $10\sim 90^{\circ}\text{C}$ ）進行乾燥，進行膜厚 $1\sim 40\mu\text{m}$ 之第一未燒成複合膜的的形成。

[0199] 接著，於形成之第一未燒成複合膜上，塗佈上述第二清漆，同樣進行於 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ （較佳為 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ ），更佳為常壓 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ （再更佳為 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ）進行乾燥，進行膜厚 $5\sim 150\mu\text{m}$ 之第二未燒成複合膜的的形成，而得到 2 層狀之未燒成複合膜。

[0200]

[聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜之製造（燒成步驟）]

於上述乾燥後之未燒成複合膜（或 2 層狀之未燒成複合膜，以下相同）進行藉由加熱之後處理（燒成），可成為由聚醯亞胺系樹脂與微粒子所構成之複合膜（聚醯亞胺

系樹脂-微粒子複合膜)。於清漆包含聚醯胺酸的情況下，在燒成步驟，較佳為使醯亞胺化完結。尚，燒成步驟為任意之步驟。尤其是於清漆使用聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺的情況下，不進行燒成步驟亦可。

[0201] 燒成溫度雖因未燒成複合膜所含有之聚醯胺酸或聚醯亞胺系樹脂的構造或縮合劑的有無而不同，但較佳為 $120\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，再更佳為 $150\sim 375^{\circ}\text{C}$ 。

[0202] 進行燒成，不需一定要與乾燥步驟明確區分步驟，例如亦可使用以 375°C 進行燒成的情況下，從室溫 $\sim 375^{\circ}\text{C}$ 為止以 3 小時使其昇溫後，於 375°C 保持 20 分鐘之方法或從室溫以 50°C 的增量階段性昇溫至 375°C （各工序保持 20 分鐘），最終於 375°C 保持 20 分鐘等之階段性乾燥-熱醯亞胺化法。此時，亦可採用將未燒成複合膜之端部固定在 SUS 製之模箱等防止變形之方法。

[0203] 完成之聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜的厚度，例如膜的情況下，可藉由用千分尺等測定複數點的厚度進行平均來求得。怎樣的平均厚度較佳，雖因聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜或聚醯亞胺系樹脂多孔質膜的用途而有所不同，但例如使用在分離材、吸附材等的情况下，較佳為較薄者，例如可為 $1\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $5\sim 500\mu\text{m}$ ，再更佳為 $8\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0204]

[微粒子去除步驟（聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜之多孔質化）]

藉由從聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜，將微粒子選擇適當之方法去除，可再現性良好地製造具有微細孔之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜。例如作為微粒子，採用二氧化矽的情況下，藉由將聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜由低濃度之氟化氫水（HF）等溶解去除二氧化矽，可成為多孔質。又，微粒子為樹脂微粒子的情況下，於如上述之樹脂微粒子的熱分解溫度以上，加熱至未滿聚醯亞胺系樹脂之熱分解溫度的溫度，可使樹脂微粒子分解並去除此粒子。

[0205]

[醯亞胺鍵開環步驟]

在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之製造方法，如上述雖可為包含醯亞胺鍵開環步驟者，但具體而言，可藉由包含（a）於微粒子去除步驟之前，於聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜實施醯亞胺鍵開環步驟、或（b）於微粒子去除步驟之後，於藉由該步驟經多孔質化之聚醯亞胺系樹脂成形膜實施醯亞胺鍵開環步驟的方法進行。作為上述製造方法，即使為前者之（a）的方法，亦可開環存在於聚醯亞胺系樹脂成形膜之外表面及其附近之醯亞胺鍵，雖可達成本發明之目的，以可提高所得之在聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之多孔質的程度的點來看，較佳為後者之（b）者。

[0206] 上述醯亞胺鍵開環步驟可藉由化學蝕刻法或物理的去除方法、或組合此等之法進行。作為化學蝕刻法並未特別限定，例如可使用以往周知之方法。

[0207] 作為化學蝕刻法，可列舉藉由無機鹼溶液或有機鹼溶液等之化學蝕刻液的處理。較佳為無機鹼溶液。作為無機鹼溶液，例如可列舉包含胼水合物與乙烯二胺之胼溶液、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉等之鹼金屬氫氧化物之溶液、氨溶液、將氫氧化鹼與胼與 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮作為主成分之蝕刻液等。作為有機鹼溶液，可列舉乙基胺、n-丙基胺等之第一級胺類；二乙基胺、二-n-丁基胺等之第二級胺類；三乙基胺、甲基二乙基胺等之第三級胺類；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺類；四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨等之第四級銨鹽；吡咯、哌啶等之環狀胺類等之鹼性溶液。

[0208] 針對上述各溶液的溶劑，可適當選擇純水、醇類。又，亦可使用適當量添加界面活性劑者。鹼濃度例如為 0.01~20 質量%。

[0209] 又，作為物理性方法，例如可使用藉由電漿（氧、氬等）、電暈放電等之乾式蝕刻等。

[0210] 上述之方法由於亦可適用在微粒子去除步驟前或微粒子去除步驟後之任一醯亞胺鍵開環步驟，故較佳。尚，於微粒子去除步驟後進行化學蝕刻法的情況下，易形成聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之内部的連通孔，可提昇開孔率。

[0211] 又，作為醯亞胺鍵開環步驟，進行化學蝕刻法的情況下，為了去除剩餘的蝕刻液成分，可再度進行聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之洗淨步驟。

作為化學蝕刻後之洗淨，雖可單獨水洗，但較佳為組合酸洗淨及／或水洗。

又，為了提昇對聚醯亞胺系樹脂多孔質膜的表面之有機溶劑的潤濕性及去除殘存有機物，可進行聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之再度燒成步驟。燒成條件係與在[聚醯亞胺系樹脂-微粒子複合膜之製造（燒成步驟）]之燒成條件相同，適當設定即可。

[0212]

[將上述液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之具體純化方法]

將第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，係包含藉由差壓使該液體的一部分或全部，從上述之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側向另一側透過。

[0213] 將第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法中，作為將該液體的一部分或全部，從上述之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側對另一側藉由差壓透過之方法，通常可將聚醯亞胺系樹脂多孔質膜作為分離材或吸附材使用，藉由過濾該液體的一部分或全部來進行。作為分離材或吸附材使用之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，亦可納入後述之過濾元件。

[0214] 針對在將聚醯亞胺系樹脂多孔質膜有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法所使用之形式，可列舉配合平面狀或聚醯亞

胺系樹脂多孔質膜之相對的邊之管狀。管狀之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜由於進一步成為百褶狀增加與供給液接觸的面積故較佳。聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，如後述以供給液與濾液不混在的方式適當實施密封處理。

[0215] 液體或含矽化合物之液體的純化係使用上述之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，雖亦可藉由無差壓，即藉由重力之自然過濾進行，但較佳為藉由差壓進行。作為差壓，若為於聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之一側與另一側之間設置壓力差者，雖並未特別限定，但通常可列舉聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之單側（供給液側）加入壓力之加壓（陽壓）、將聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之單側（濾液側）成為負壓之減壓（陰壓）等，較佳為加壓。

[0216] 加壓係於透過聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之前存在於液體或含矽化合物之液體（在本說明書有時稱為「供給液」）之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜側（供給液側）加入壓力者，例如較佳為藉由以供給液之循環或送液所產生之流液壓的利用或利用氣體的陽壓，而加入壓力者。流液壓例如可藉由泵（送液泵、循環泵等）等之積極性流液壓附加方法而產生，具體而言，可列舉旋轉泵、隔膜泵、定量泵、化學泵、柱塞泵、波紋管泵、齒輪泵、真空泵、氣泵、液體泵等。作為流液壓，例如雖可為僅依照重力，於聚醯亞胺系樹脂多孔質膜使液體或含矽化合物之液體透過時，藉由該液體或含矽化合物之液體加在聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之壓力，但較佳為藉由上述積極性流液壓附加

方法加入壓力者。作為加壓所使用之氣體，較佳為相對於供給液為惰性或非反應性之氣體，具體而言，可列舉氮、或氦、氬等之稀有氣體等。在電子材料，尤其是半導體等之製造領域，較佳為加壓，該情況下，收集透過聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之液體或含矽化合物之液體側不減壓為一大氣壓即可，作為加壓，較佳為藉由氣體之陽壓。尚，在上述加壓方法，亦可透過加壓閥門或加壓弁或三向閥等之弁。

減壓係減壓收集透過聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之液體或含矽化合物之液體側（濾液側）者，例如雖可為藉由泵之減壓，但較佳為減壓至真空。

進行藉由泵之供給液的循環或送液的情況下，通常泵配置在供給液槽（或循環槽）與聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之間。

[0217] 加壓可為利用流液壓與氣體之陽壓雙方者。又，差壓可組合加壓與減壓，例如利用流液壓與減壓雙方者，利用氣體之陽壓與減壓雙方者，可為利用流液壓及氣體之陽壓與減壓者。組合設置差壓之方法的情況下，以製造簡便化等的點來看，較佳為流液壓與氣體之陽壓的組合、流液壓與減壓的組合。在本發明，藉由使用聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，作為設置差壓之方法，例如即使是藉由氣體之陽壓等之 1 個方法，亦可進行雜質去除性能優異之純化。

[0218] 藉由設置差壓，而賦予在聚醯亞胺系樹脂多

孔質膜前後之壓力差，雖因所使用之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜的膜厚、孔隙率或平均孔徑、或所期望之純化度、流量、流速、或供給液的濃度或黏度等而適當設定即可，但例如所謂橫流方式（相對於聚醯亞胺系樹脂多孔質膜平行流動供給液）的情況下，例如為 3MPa 以下，即所謂終端方式（相對於聚醯亞胺系樹脂多孔質膜以成為交叉的方式流動供給液）的情況下，例如為 1MPa 以下。下限值並未特別限定，例如為 10Pa。

[0219] 在將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，將液體或含矽化合物之液體的一部分或全部，從聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之一側對另一側藉由差壓透過時，液體或含矽化合物之液體包含溶質的情況下，可藉由稀釋液適當稀釋供給液。

[0220] 在有關第一態樣及第二態樣之將液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，使供給液透過之前，為了提昇聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之洗淨或相對於供給液的潤濕性或調整聚醯亞胺系樹脂多孔質膜與供給液的表面能量，可使甲醇、乙醇、異丙基醇等之醇或丙酮、甲基乙基酮等之酮、水、供給液所包含之溶劑或該等之混合物等之溶液與聚醯亞胺系樹脂多孔質膜接觸而通液。

在使供給液透過前之上述溶液與聚醯亞胺系樹脂多孔質膜的接觸，可含浸或浸漬聚醯亞胺系樹脂多孔質膜於上述溶液，藉由使聚醯亞胺系樹脂多孔質膜與溶液接觸，例如於聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之內部的孔亦可使溶液浸

透。使供給液透過前之上述溶液與聚醯亞胺系樹脂多孔質膜的接觸，可藉由上述之差壓進行，尤其是於聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之内部的孔亦有使溶液浸透的情況下，可藉由加壓下進行。

[0221] 在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，係可具有選自由羧基、鹽型羧基及-NH-鍵所構成之群組中之至少 1 個，即將聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺作為主成分之多孔質膜，如上述由於為多孔質程度較高之多孔質膜，故可適合作為分離材、吸附材使用。在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜係具有連通孔之多孔質膜，如上述，由於較佳為具有於內面形成具有曲面之孔之連通孔的多孔質膜，更佳為具有包含略球狀孔相互連通之構造之連通孔的多孔質膜，於該多孔質膜使液體透過時，變成可將包含液體或含矽化合物之液體所含有之於常溫為固體之元素之雜質的一部分或全部，從該液體或含矽化合物之液體去除。

[0222] 在本說明書，所謂「於常溫為固體之元素」，係意指在常溫，例如室溫，具體而言係構成在 20℃ 為固體之單體的元素。例如元素為 Fe 的情況下，由於 Fe 元素之單體即作為金屬之鐵於常溫為固體，相當於在本發明之「於常溫為固體之元素」。「於常溫為固體之元素」通常可列舉金屬元素、半金屬元素、一部分非金屬元素。作為金屬元素，例如可列舉 Li、Na、K 等之鹼金屬；Be、Mg、Ca、Ba 等之鹼土類金屬；Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等之屬於元素週期表 3～11 族的過渡金

屬；Zn、Al、Ga、Sn 等之屬於元素週期表 12~15 族的金屬等。作為半金屬元素，例如可列舉 B、Si、Ge、As、Sb、Te、Po 等。作為一部分之非金屬元素，可列舉 C、P、S、I 等。在本發明作為「於常溫為固體之元素」，較佳為金屬元素、半金屬元素，更佳為金屬元素，再更佳為鐵及／或鋅。

[0223] 在本說明書，所謂「包含於常溫為固體之元素的雜質」，係意指包含上述「於常溫為固體之元素」的雜質，可為該元素之單體，亦可為由包含該元素之複數元素所構成之化合物。

[0224] 將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，例如在半導體等之電子材料之製造領域，以從矽烷化劑藥液等去除之需求較高的點來看，上述雜質包含金屬元素之金屬雜質的情況下，可特別適合適用。在本發明藉由使用聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，認為是存在於處理前之液體或含矽化合物之液體的金屬粒子等之微小物質，易吸附在具有該多孔質膜之孔及／或連通孔。在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，又，認為是進而可為具有選自由羧基、鹽型羧基及-NH-鍵所構成之群組中之至少 1 個者，藉由此等之基所具備之電荷或庫侖力，易吸引流體所包含之金屬粒子，例如金屬離子或金屬凝聚體（例如金屬氧化物之凝聚體、金屬與有機物的凝聚體），可助長在多孔質膜之孔及／或對多孔質膜的吸附，又，認為亦可用作離子交換膜。

[0225] 在將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，認為是由於聚醯亞胺系樹脂多孔質膜如上述係多孔質的程度較高，且具有連通孔之多孔質膜，藉由分離及／或吸附，將包含於常溫為固體之元素的雜質的一部分或全部從處理前之液體去除者。在本說明書，所謂「分離」，可為包含選自由過濾、單離、去除、捕捉、純化及篩子所構成之群組中之至少 1 個者，例如亦可利用在排水處理。將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，藉由吸附微小物質於具有聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之孔及／或連通孔等，如從含有該微小物質之液體，分離該微小物質之處理般，亦可適合使用在進行分離與吸附雙方而成之處理。

[0226] 在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜係如上述，由於較佳為含有具數百奈米單位之平均孔徑的孔之多孔質膜，例如奈米單位之微小物質亦可吸附或捕捉在多孔質膜之孔及／或連通孔。因此，將有關使用該聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，即使在非常要求去除精緻之雜質的電子材料，特別是半導體製造領域亦可適用，例如可適合適用在從半導體製造所使用之矽烷化劑藥液等之各種液體或含矽化合物之液體進行雜質之分離及／或吸附的各種純化方法。

[0227] 在將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽

化合物之液體純化成被純化物之純化方法，聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，例如可作為過濾介質之其他過濾材料使用，具體而言，可單獨使用，作為過濾材料使用可賦予其他功能層（膜），又，可作為組合在其他過濾材料之膜使用，例如亦可作為過濾元件等所使用之膜使用。作為可與在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜組合使用之功能層，並未特別限定、例如可列舉尼龍膜、聚四氟乙烯（PTFE）膜、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）膜或修飾此等之膜等之具備化學性或物理化學性功能者等。

[0228] 在將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，例如可作業在半導體製造領域使用之金屬過濾器之過濾介質使用，又，亦可作為包含該過濾介質與其他過濾材料之層合體使用，亦可作為過濾元件使用。作為過濾元件雖並未特別限定，但在過濾元件，聚醯亞胺系樹脂多孔質膜係以供給液與過濾液交叉的方式配置。在與液體流路的關係，可與流路並行配置，亦可以交叉的方式配置。以供給液與過濾液分離的方式，通液聚醯亞胺系樹脂多孔質膜之前後的領域，進行適當密封。例如作為密封之方法，可將在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，如有必要藉由光（UV）硬化之接著或藉由熱之接著（包含藉由錨定效果之接著（熱溶著等）、或藉由使用接著劑之接著等進行加工、或將在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜與其他過濾材料（過濾器）例如藉由組入法等進行接著來

使用，可進一步使用於由聚乙烯、聚丙烯、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物（PFA）、聚醚砜（PES）、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等之熱可塑性樹脂等所構成之外側容器具備此等之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜。

[0229] 上述第四態樣之過濾介質，係由將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法所使用之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜所構成之過濾介質、及包含聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之過濾元件，亦為本發明之一。

[0230] 將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，可適合使用在以去除半導體製造領域所使用之上述之矽烷化劑藥液等所包含之金屬，作為金屬，尤其是鐵、鋅之去除率高，後述之金屬去除率，針對鐵，例如可成為 90%以上，較佳為 95%以上，更佳為 97%以上，再更佳為 98%以上，針對鋅，例如雖可成為 45%以上，較佳為 50%以上，更佳為 60%以上，但針對純水所含有之鋅，例如可成為 80%以上，較佳為 85%以上，更佳為 90%以上，使用經過醯亞胺鍵開環步驟之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜的情況下，例如亦可成為 95%以上，較佳為 98%以上。由於金屬去除率的上限越高越佳，雖並未特別設定，但針對鐵，例如未滿 100%，通常液體為有機溶劑的情況下可成為 99.5%以下，液體為純水的情況下可成為 99%以下，針對鋅，例如可成為 100%以下，視情況亦有成為 99%以下的情況。

[0231] 又，將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，為了去除半導體製造領域所使用之上述之矽烷化劑藥液等所包含之金屬等之雜質而使用的情況下，亦可高度維持矽烷化劑藥液等之流體的流速，進行雜質去除，作為該情況之流速，雖並未特別限定，但例如若在室溫以 0.08MPa 加壓時之純水的流速為 1ml/分鐘以上即可，較佳為 3ml/分鐘以上，更佳為 5ml/分鐘以上，特佳為 10ml/分鐘以上。上限並未特別限定，例如可成為 50ml/分鐘以下。將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，可邊高度維持如此般流速，亦可高度維持雜質之去除率。

[0232] 將有關第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，由於使用將聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺作為主成分之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜，可高度維持藥液等之流體的流速，又，亦可適合適用在邊常時循環藥液等之液體邊使聚醯亞胺系樹脂多孔質膜透過之循環型的純化。在本發明之聚醯亞胺系樹脂多孔質膜係應力、破斷伸度等之機械特性亦優異，例如，應力例如較佳可成為 10MPa 以上，更佳為 15MPa 以上，再更佳為 15～50MPa，又，破斷伸度例如可成為 10%GL 以上，較佳為 15%GL 以上。破斷伸度的上限例如雖可成為 50%GL，較佳為 45%GL，更佳為 40%GL，但降低孔隙率時，有提高破斷伸度的傾向。

[0233]

[矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或、使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物之製造方法]

第三態樣即矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或、使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物之製造方法，係使用將第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法。將第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，如上述由於為純化效果優異之方法，使用將該液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法即第三態樣之製造方法，使製造減低雜質的含量的矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物。

亦即，有關第三態樣之矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或、使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物之製造方法，係矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法，該方法係包含將被純化物即矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物藉由將第一態樣及第二態樣之液體或含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法進行純化。

[實施例]

[0234] 以下，雖表示實施例更具體說明本發明，但本發明之範圍並非被限定於此等之實施例。

[0235] 於實施例及比較例，使用以下所示之四羧酸二酐、二胺、聚醯胺酸、聚醯胺醯亞胺、有機溶劑、分散劑及微粒子。尚，二氧化矽（1）之粒徑分布指數約為 3.3，二氧化矽（2）之粒徑分布指數約為 1.5。

- 四羧酸二酐：苯均四酸二酐
- 二胺：4,4'-二胺基二苯基醚
- 聚醯胺酸溶液：苯均四酸二酐與 4,4'-二胺基二苯基醚的反應物（固形分 21.9 質量%（有機溶劑：N,N-二甲基乙醯胺））
- 有機溶劑（1）：N,N-二甲基乙醯胺（DMAc）
- 有機溶劑（2）： γ 丁內酯
- 分散劑：聚氧乙烯二級烷基醚系分散劑
- 微粒子：二氧化矽（1）：平均粒徑 700nm 之二氧化矽

二氧化矽（2）：平均粒徑 300nm 之二氧化矽

- 蝕刻液（1）：甲醇：水（質量比 3：7）之混合液的 NaOH 1.1 質量%溶液

[0236]

<實施例 1～4> 聚醯亞胺多孔質膜

[二氧化矽分散液的調製]

於有機溶劑（1）23.1 質量份及分散劑 0.1 質量份的混合物，添加具有表 1 所示之平均粒徑的二氧化矽（1）或二氧化矽（2）23.1 質量份，進行攪拌調製二氧化矽分

散液。

[0237]

[清漆的調製]

於聚醯胺酸溶液 41.1 質量份，添加於二氧化矽分散液的調製所得之二氧化矽分散液 42.0 質量份，進而將有機溶劑（1）及（2）在清漆全體之溶劑組成分別成為有機溶劑（1）：有機溶劑（2）=90：10 的方式追加，進行攪拌調製清漆。尚，在所得之清漆之聚醯胺酸與二氧化矽的體積比為 40：60（質量比為 30：70）。

[0238]

[未燒成複合膜之成膜]

將上述之清漆作為基材，於 PET 薄膜使用施用器進行成膜。於 90℃ 預焙 5 分鐘，製造膜厚 40 μ m 之未燒成複合膜。於水浸漬 3 分鐘後，於 2 支輥間通過未燒成複合膜，沖壓未燒成複合膜。此時，抑制輥壓為 3.0kg/cm²，輥溫度為 80℃，未燒成複合膜之移動速度為 0.5m/min。從基材剝離未燒成複合膜而得到未燒成複合膜。

[0239]

[未燒成複合膜之醯亞胺化]

藉由將上述未燒成複合膜以表 1 所記載之溫度實施各 15 分鐘加熱處理（燒成），使其醯亞胺化，而得到聚醯亞胺-微粒子複合膜。

[0240]

[聚醯亞胺多孔質膜之形成]

藉由將於上述所得之聚醯亞胺-微粒子複合膜於 10%HF 溶液中浸漬 10 分鐘，進行去除膜中所包含之微粒子之後水洗及乾燥，而得到聚醯亞胺多孔質膜。

[0241]

[化學蝕刻]

在實施例 1 及 2，作為醯亞胺鍵開環步驟，將聚醯亞胺多孔質膜於化學蝕刻液（1）浸漬 2 分鐘，實施醯亞胺鍵開環步驟，而得到聚醯亞胺多孔質膜。然後，340℃ 15 分鐘進行再燒成。

在實施例 3 及 4，未進行作為醯亞胺鍵開環步驟之化學蝕刻及其後之再燒成。

[0242]

<比較例 1> 其他樹脂之多孔質膜

作為比較例 1，準備聚醯胺（尼龍）製多孔質膜（孔尺寸：約 10nm 以下，膜厚約 75μm）。

[0243]

<評估>

針對由上述所準備之各多孔質膜進行下述評估。將結果示於表 1。

[0244]

[金屬去除率]

將經準備之各多孔質膜切成直徑 47mm 之圓形並作為濾材使用，進行外殼設定後，依序使異丙基醇 200mL、乙酸丁酯 200mL 通液。然後，於四異氰酸酯矽烷 0.2 質量%

乙酸丁酯溶液添加鐵，將經調製之金屬雜質含有液測定該液之鐵的含量（A）後，邊以 0.08MPa 進行氮加壓邊通液。

測定通液後之液之鐵的含量（B），將下述式表示之值定為金屬去除率（%），用以下之基準評估。

$$(A-B)/B \times 100$$

惟，聚乙烯製多孔質膜於 0.08MPa 膜破裂，無法計算金屬去除率。

[0245]

[表1]

	樹脂	粒子 （平均粒徑 /nm）	膜厚	燒成 （15分鐘）	CE	金屬去除率
						Fe(%)
實施例 1	聚 醯 亞 胺	700	40 μ m	340℃	有	95% 以上
實施例 2		300	40 μ m	340℃	有	95% 以上
實施例 3		700	40 μ m	340℃	無	95% 以上
實施例 4		300	40 μ m	340℃	無	95% 以上
比較例 1	聚 醯 胺	-	75 μ m	-	-	95% 以下

[0246] 從表 1，瞭解到各實施例大致上金屬去除率較比較例更優異，尤其是較使用尼龍製多孔質膜之比較例 1

更為優異許多。各實施例以較比較例更薄之膜厚具有較高之去除率，於過濾介質或過濾元件使用聚醯亞胺系樹脂多孔質膜時，可使介質之薄膜化或元件之小型化，將聚醯亞胺系樹脂多孔質膜加工成百褶狀的情況下，由於多少層皆可百褶化，故變成可作成具有更高之去除性能的過濾元件。

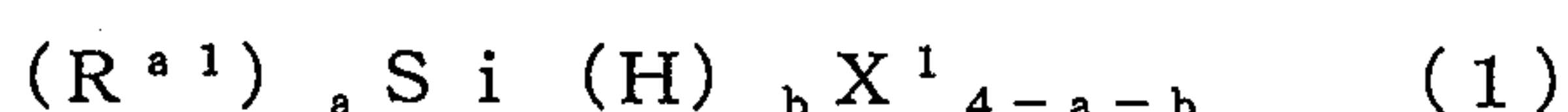
從實施例 1 及實施例 2 與實施例 3 及實施例 4，瞭解到進行作為醯亞胺鍵開環步驟之化學蝕刻者，提昇金屬去除率。

[0247] 於使用尼龍製多孔質膜之比較例 1，瞭解到金屬去除率非常低。

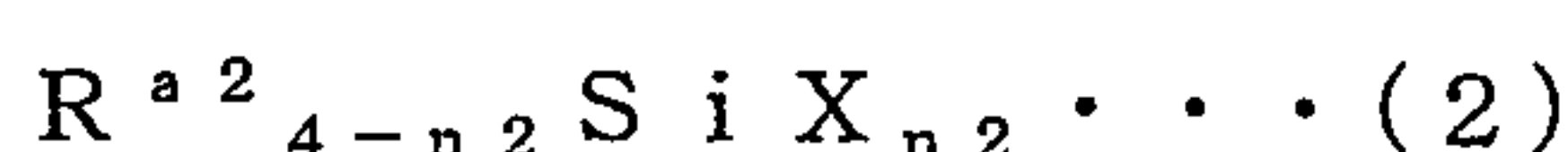
申請專利範圍

1. 一種純化方法，其係將含矽化合物之液體純化成被純化物之純化方法，其係包含藉由差壓使前述含矽化合物之液體的一部分或全部，從具有連通孔之聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜之一側向另一側透過，前述含矽化合物之液體係包含可藉由水解生成矽醇基之矽化合物，

前述矽化合物係選自以下述通式（1）～（3）表示之化合物的 1 種：



（式（1）中， R^{a1} 係分別獨立表示包含一部分或全部氫原子可被氟原子取代之碳數 1～18 之 1 價烴基的 1 價有機基， X^1 係分別獨立表示與矽原子鍵結之原子為氮之 1 價官能基， a 為 1～3 之整數， b 為 0～2 之整數， a 與 b 的合計為 1～3）；



（式（2）中， R^{a2} 為氫原子或 1 價烴基， X 為選自由碳數 1～5 之直鏈或分支鏈狀烷氧基、異氰酸酯基、及鹵素原子所構成之群組中之基， $n2$ 為 1～4 之整數）；



（式（3）中， R^{a3} 為氫原子或 1 價烴基， $n3$ 為 2～4）。

2. 如請求項 1 之純化方法，其中，前述含矽化合物之液體為矽烷化劑藥液、膜形成用材料、或使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物。

3. 如請求項 1 或 2 之純化方法，其中，前述被純化

物係使用在平坦化膜、絕緣膜、高折射率膜、印壓用樹脂層或蝕刻遮罩的形成。

4. 如請求項 1 或 2 之純化方法，其中，前述被純化物係進一步包含摻雜劑且使用在對半導體基板之摻雜劑擴散之擴散劑組成物。

5. 如請求項 4 之純化方法，其中，前述矽化合物為前述通式（3）表示之化合物，惟，前述通式（3）中之 R^{a3} 為 1 價烴基， $n3$ 為 3 或 4 之整數。

6. 如請求項 1 或 2 之純化方法，其係藉由前述多孔質膜，以前述被純化物所含有之常溫將包含固體元素之雜質的一部分或全部自前述被純化物去除。

7. 如請求項 1 或 2 之純化方法，其中，前述差壓藉由利用選自由流液壓、真空、及由惰性氣體或非反應性氣體產生之陽壓所構成之群組中之至少 1 個來加入。

8. 如請求項 1 或 2 之純化方法，其中，前述連通孔係包含平均球徑為 50~5000nm 之略球狀孔相互連通之構造。

9. 如請求項 8 之純化方法，其中，前述略球狀孔係進一步於內面具有凹部。

10. 如請求項 1 或 2 之純化方法，其中，前述連通孔係包含孔徑為 1~200nm 之連通孔。

11. 一種矽烷化劑藥液、膜形成用材料或擴散劑組成物之製造方法，其係使用如請求項 1~10 中任一項之純化方法。

12. 一種過濾介質，其係由如請求項 1～10 中任一項之純化方法所使用之前述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜所構成。

13. 一種過濾元件，其係包含如請求項 1～10 中任一項之純化方法所使用之前述聚醯亞胺及／或聚醯胺醯亞胺多孔質膜。