



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110475822 B

(45) 授权公告日 2022.01.04

(21) 申请号 201880022049.3

C09D 5/00 (2006.01)

(22) 申请日 2018.04.03

C08G 77/62 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 5/16 (2006.01)

申请公布号 CN 110475822 A

C08K 5/34 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.11.19

### (56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 108025528 A, 2018.05.11

2017-074748 2017.04.04 JP

CN 101233200 A, 2008.07.30

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 105555886 A, 2016.05.04

2019.09.27

CN 104968492 A, 2015.10.07

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 104718030 A, 2015.06.17

PCT/EP2018/058381 2018.04.03

CN 107532003 A, 2018.01.02

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101835847 A, 2010.09.15

W02018/185042 EN 2018.10.11

US 5747623 A, 1998.05.05

(73) 专利权人 默克专利有限公司

CN 110461969 A, 2019.11.15

地址 德国达姆施塔特

CN 104576901 A, 2015.04.29

(72) 发明人 尾崎祐树 能谷刚 小林政一

JP 2014046272 A, 2014.03.17

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

Bauer, F, 等. Preparation of moisture curable polysilazane coatings Part I.

(普通合伙) 11216

Elucidation of low temperature curing kinetics by FT-IR spectroscopy.《PROGRESS

代理人 刘卓然

IN ORGANIC COATINGS》.2005, 第53卷(第3期),

(51) Int.Cl.

张宗波, 等. 全氢聚硅氮烷转化法制备氧化硅气体阻隔涂层.《涂料工业》.2016, (第8期),

C08L 83/16 (2006.01)

审查员 孙艳彬

C09D 183/16 (2006.01)

权利要求书3页 说明书22页

### (54) 发明名称

膜形成组合物以及使用了其的膜形成方法

### (57) 摘要

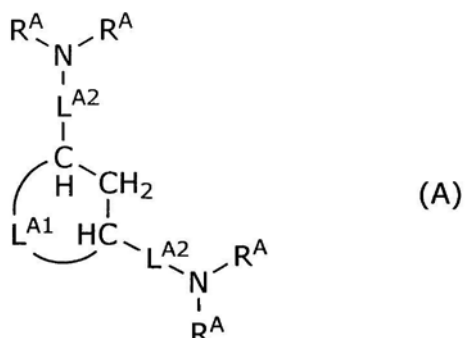
[问题] 本发明提供一种可形成气体阻隔性能优异的膜的膜形成组合物与膜形成方法。[解决手段] 一种膜形成组合物, 其特征在于, 包含聚硅氮烷、有机溶剂以及具有特定结构的添加剂; 以及一种膜形成方法, 其包含以下的工序: 将该组合物涂布于基板, 进行曝光。此特定的添加剂是: 在结构中具有由碳、氮以及氧组成的组中选出的原子构成的非共轭系环状结构的添加剂之中的、由特定的通式表示的添加剂。

1. 一种膜形成组合物,其包含:

聚硅氮烷、

有机溶剂、以及

从由下述通式 (A) 表示的化合物组成的组中选出的至少1种添加剂:



式中,

$L^{A1}$ 为 $C_{1\sim7}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim7}$ 杂亚烷基,

$L^{A2}$ 各自独立地为 $C_{1\sim3}$ 亚烷基,

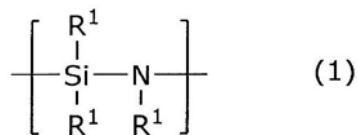
$R^A$ 各自独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述 $L^{A1}$ 为 $C_{2\sim4}$ 亚烷基。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述 $L^{A2}$ 各自独立地为 $-CR^{A'}_2-$ ,此处, $R^{A'}$ 分别独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述 $R^A$ 全都为氢。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,所述聚硅氮烷具有由下述通式 (1) 表示的结构单元:



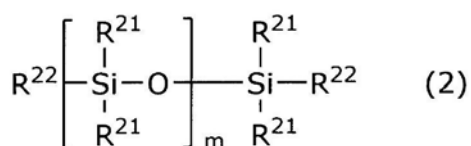
式中,

$R^1$ 各自独立地是从由氢、烷基、烯基、环烷基、芳基、烷氧基、氨基以及甲硅烷基组成的组中选出的基团,式中的 $R^1$ 中的至少1个为氢,其他的 $R^1$ 是非取代的,或者被1个或者1个以上的从由卤素、烷基、烷氧基、氨基、甲硅烷基以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团取代。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中,所述 $R^1$ 各自独立地是从由氢、烷基、烯基、芳基、烷基甲硅烷基以及烷氧基甲硅烷基组成的组中选出的基团。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,相对于所述聚硅氮烷1g,包含0.002~0.5mmol的所述添加剂。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物,其进一步包含由通式 (2) 表示的追加成分:



式中，

$R^{21}$ 分别独立地为从由氢、烷基、烯基、环烷基、芳基、烷氧基、氨基以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团， $R^{21}$ 为除了氢以外的基团时，是非取代的，或者被1个或者1个以上的从由卤素、烷基、烷氧基、氨基、甲硅烷基以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团取代，式中的 $R^{21}$ 中所含的氨基以及烷氧基的总数为全部的 $R^{21}$ 的总数的5%以下，

$R^{22}$ 各自独立地为 $C_{1\sim 8}$ 的烃基、或者 $-R^{23}-N-R^{24}_2$ ，此处， $R^{23}$ 为 $C_{1\sim 5}$ 的烃基， $R^{24}$ 分别独立地为氢或者 $C_{1\sim 3}$ 的烃基，

m是表示聚合度的数值。

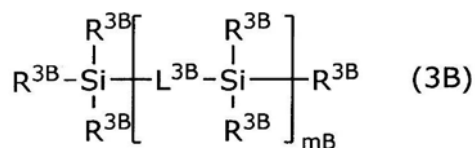
9. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物，其进一步包含由通式(3A)、通式(3B)或通式(3C)表示的追加成分：



式中，

$R^{3A}$ 各自独立地为从由氢、卤素、羟基、烷基、环烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、酰基、酰氧基、烷基氨基、氨基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的的一价基团，或者 $R^{3A}$ 是单键，并且能将不同的硅进行结合而形成环状结构，

mA是表示聚合度的1以上的数值；

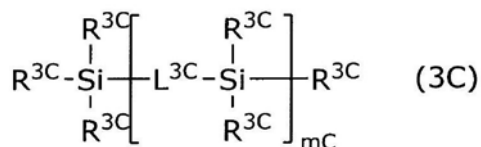


式中，

$R^{3B}$ 各自独立地为从由烷基、环烷基、芳基、芳氧基、杂芳基、芳烷基、烯基、炔基、羟基、羟基烷基、羟基烯基、酰基、酰氧基、烷基氨基、烷基氧基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的的一价基团，

$L^{3B}$ 是从由单键、氧基、酰亚胺基、亚氨基、羰基、羰基氧基、以及包含不饱和键的基团、以及包含任何上述基团的烃链组成的组中选出的连结基，

mB是表示聚合度的0以上的数值；



式中，

$R^{3C}$ 各自独立地为从由烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳基氨基、羟基、羟基烷基、酰基、酰氧基、氨基、烷基氨基、烷基氧基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的的一价基团，

$L^{3C}$ 是包含或不包含氧基的从由亚烷基、以及亚芳基组成的组中选出的连结基，

mC是表示聚合度的1以上的数值。

10. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,所述有机溶剂包含芳香族烃、饱和烃化合物、脂环式烃化合物或者烷基醚这些溶剂中的1种以上。

11. 一种膜形成方法,其包含下述的工序:

(1) 涂布工序,将权利要求1~10中任一项所述的组合物涂布于基板上而形成组合物层,以及

(2) 曝光工序,对所述组合物层照射光。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述基板是塑料薄膜。

13. 根据权利要求11或12所述的方法,其中,所述组合物层的厚度为10~900nm。

14. 根据权利要求11或12所述的方法,其中,所述光的波长为161~248nm。

15. 根据权利要求11或12所述的方法,其中,所述曝光工序在非活性气体气氛下进行。

16. 一种膜,其利用权利要求11~15中任一项所述的方法制造。

17. 一种电子设备、医疗用具、包装容器或者包装纸,其包含权利要求16所述的膜。

## 膜形成组合物以及使用了其的膜形成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造气体阻隔性能高的膜的组合物以及使用了该组合物的膜形成方法,该膜可用于制造显示设备、半导体元件。

### 背景技术

[0002] 关于硅质膜,由于硬度以及密闭性比较高,因而在半导体元件的制造领域在各种用途中使用,具体而言,在基板和/或电路等的硬涂膜、气体阻隔膜、基材强度提高膜等用途中使用。关于这样的硅质膜,人们正在研究着各种硅质膜。

[0003] 它们之中,人们正在研究气体阻隔性能特别优异的膜的形成方法。在这些方法中,已知使用聚硅氮烷作为膜形成材料的内容(例如,专利文献1和2)。

[0004] 但根据本发明人等的研究,关于由以聚硅氮烷为主成分的膜形成材料形成出的膜,从气体阻隔性能的观点考虑存在有改良的余地,人们期望开发出一种可形成更加改良了气体阻隔性能的膜的膜形成组合物以及膜形成方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-006154号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2012-148416号公报

### 发明内容

[0009] 发明想要解决的课题

[0010] 本发明鉴于上述课题,想要提供一种气体阻隔性能更优异的膜、以及可简便地形成这样的膜的膜形成组合物以及膜形成方法。

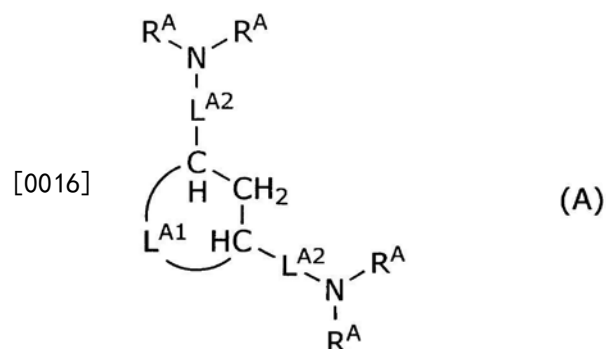
[0011] 用于解决课题的方案

[0012] 本发明的膜形成组合物的特征在于,包含:

[0013] 聚硅氮烷、

[0014] 有机溶剂、以及

[0015] 从由下述通式(A)~(H)表示的化合物组成的组中选出的至少1种添加剂:

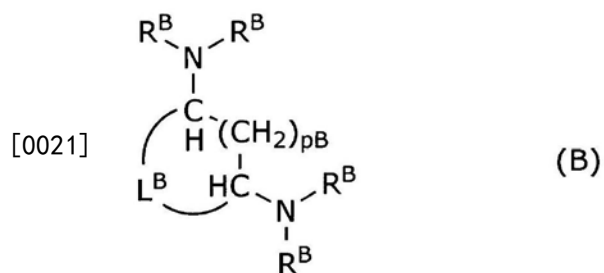


[0017] 式中,

[0018]  $L^{A1}$ 为 $C_{1\sim7}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim7}$ 杂亚烷基(heteroalkylene),

[0019]  $L^{A2}$ 各自独立地为 $C_{1\sim3}$ 亚烷基，

[0020]  $R^A$ 各自独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基、

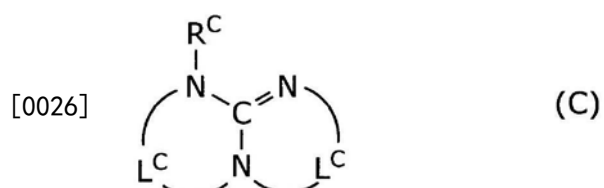


[0022] 式中，

[0023]  $L^B$ 为 $C_{1\sim6}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim6}$ 杂亚烷基，

[0024]  $R^B$ 各自独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基，

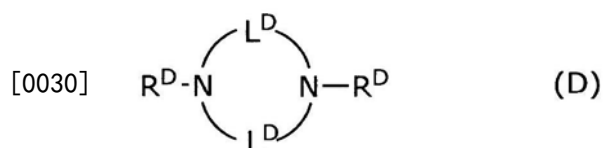
[0025]  $pB$ 为1或2的整数、



[0027] 式中，

[0028]  $L^C$ 各自独立地为 $C_{1\sim7}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim7}$ 杂亚烷基，

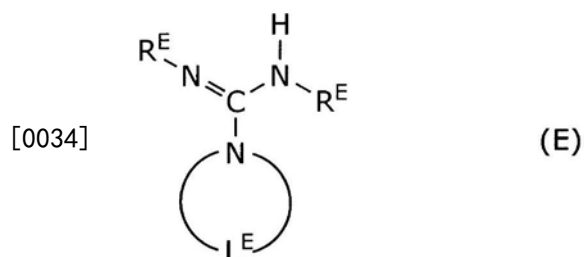
[0029]  $R^C$ 为 $C_{1\sim3}$ 烷基、



[0031] 式中，

[0032]  $L^D$ 各自独立地为 $C_{3\sim10}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim10}$ 杂亚烷基，

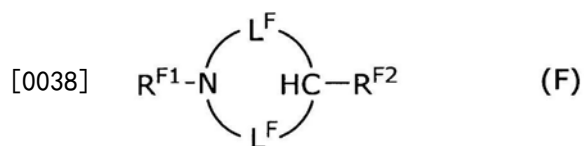
[0033]  $R^D$ 各自独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基、



[0035] 式中，

[0036]  $L^E$ 为 $C_{3\sim9}$ 亚烷基或者 $C_{3\sim9}$ 杂亚烷基，

[0037]  $R^E$ 各自独立地为 $C_{1\sim6}$ 烷基、 $C_{1\sim6}$ 杂烷基、 $C_{4\sim10}$ 环烷基、或者 $C_{4\sim10}$ 杂环烷基、

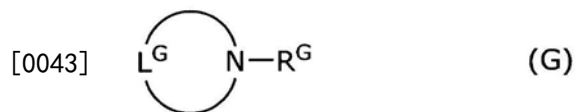


[0039] 式中，

[0040]  $L^F$ 各自独立地为 $C_{1\sim4}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim4}$ 杂亚烷基,

[0041]  $R^{F1}$ 为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基,

[0042]  $R^{F2}$ 为包含1个以上的氮的 $C_{4\sim10}$ 杂烷基或者 $C_{4\sim12}$ 杂环烷基)

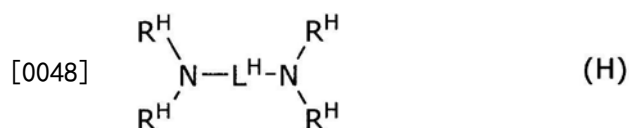


[0044] 式中,

[0045]  $L^G$ 为 $C_{3\sim9}$ 亚烷基或者 $C_{3\sim9}$ 杂亚烷基,

[0046]  $R^G$ 为 $C_{1\sim4}$ 烷基或者 $C_{1\sim4}$ 杂烷基,

[0047] 此处, $L^G$ 或者 $R^G$ 包含1个以上的氮,



[0049] 式中,

[0050]  $L^H$ 是 $C_{1\sim6}$ 亚烷基,

[0051]  $R^H$ 各自独立地为氢、 $C_{1\sim12}$ 烷基或者 $C_{4\sim15}$ 环烷基,此处, $R^H$ 中的至少一个为 $C_{4\sim15}$ 环烷基。

[0052] 另外,本发明的膜形成方法的特征在于,其包含下述的工序:

[0053] (1) 涂布工序,将前述的膜形成组合物涂布于由有机材料形成的基板上而形成组合物层,以及

[0054] (2) 曝光工序,对前述组合物层照射光。

[0055] 另外,本发明的电子设备、医疗用具、包装容器或者包装纸包含利用前述的方法制造的膜。

[0056] 发明的效果

[0057] 根据本发明,可简便地形成具有优异的气体阻隔性能的膜。

## 具体实施方式

[0058] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。

[0059] 予以说明的是,在本说明书中,使用“~”(“至”)而表示数值范围的情况下,只要不是特别地限定地言及,它们就包含两方的端点,单位是共通的。例如,5~25mol%表示5mol%以上且25mol%以下。

[0060] 在本说明书中,关于“ $C_{x\sim y}$ ”、“ $C_x\sim C_y$ ”以及“ $C_x$ ”等的记载,表示分子或者取代基中的碳原子的数量。例如, $C_{1\sim6}$ 烷基表示具有1个以上且6个以下的碳的烷基(甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基)。

[0061] 在本说明书中,只要不是特别地限定地言及,“烷基”表示直链状或支链状烷基,“环烷基”表示包含环状结构的烷基。直链状或支链状烷基在环状结构上进行取代而得到的基团也称为环烷基。此外,双环烷基等具有多环结构的基团也包含于环烷基。“杂烷基”是指,只要不是特别地限定地言及,表示在主链或者侧链包含氧或者氮的烷基,例如,表示在主链或者侧链包含氧基、羟基、氨基、羰基等的烷基。另外,“烃基”表示一价或二价以上的、

包含碳以及氢、根据需要而包含氧或者氮的基团。另外,在本说明书中,只要不是特别地限定地言及,“亚烷基”表示对应于前述烷基的二价基团,例如包含直链状亚烷基或具有侧链的支链状亚烷基。

[0062] 在本说明书中,在聚合物具有多种重复单元的情况下,这些重复单元进行共聚。只要不是特别地限定地言及,这些共聚可以是交替共聚、无规共聚、嵌段共聚、接枝共聚、或者它们的混合存在中的任一个。

[0063] 在本说明书中,只要不是特别地限定地言及,温度的单位使用摄氏 (Celsius)。例如,20度是指20摄氏度。

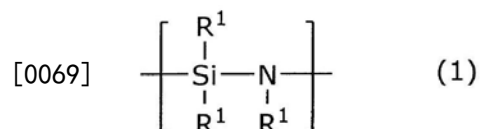
[0064] 在本说明书中,只要不是特别地限定地言及,“%”表示“质量%”,“份”表示“质量份”。

[0065] 膜形成组合物

[0066] 关于本发明的膜形成组合物(以下,有时会称为“组合物”),包含聚硅氮烷、有机溶剂、以及特定的添加剂作为必需成分,也可根据需要而包含其它的追加成分。如以下那样说明这些各成分。

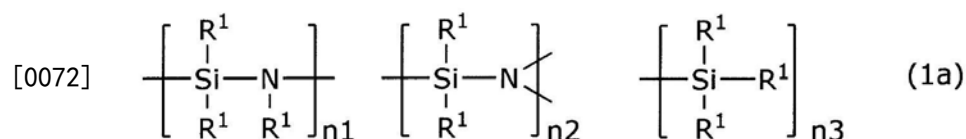
[0067] 聚硅氮烷

[0068] 本发明的组合物中使用的聚硅氮烷没有特别限定,但是典型地具有由下述通式(1)表示的结构单元。



[0070] 式中, $\text{R}^1$ 各自独立地为从由氢、烷基、烯基、环烷基、芳基、烷氧基、氨基、以及甲硅烷基组成的组中选出的基团。至少1个 $\text{R}^1$ 为氢。 $\text{R}^1$ 为除了氢以外的基团时,也可由1个或者1个以上的从由卤素、烷基、烷氧基、氨基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团取代。关于具有这样的取代基的 $\text{R}^1$ 的具体例子,可列举从由氟烷基、全氟烷基、甲硅烷基烷基、三甲硅烷基烷基、烷基甲硅烷基烷基、三烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基烷基、氟烷氧基、甲硅烷基烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、烷基氨基烷基、烷基甲硅烷基、二烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、二烷氧基甲硅烷基、以及三烷氧基甲硅烷基组成的组中选出的基团。它们之中,前述 $\text{R}^1$ 各自独立地优选为从由(a)氢,(b)甲基、乙基、或者丙基等烷基,(c)乙烯基或者烯丙基等烯基,(d)苯基等芳基,(e)三甲基甲硅烷基等烷基甲硅烷基,以及(f)三乙氧基甲硅烷基丙基等烷氧基甲硅烷基烷基组成的组中选出的基团。

[0071] 主要包含由前述通式(1)表示的结构单元的聚硅氮烷是具有直链结构的聚硅氮烷。然而,在本发明中,也可使用具有其外的结构即支链结构或环状结构的聚硅氮烷。这样的聚硅氮烷是包含下式的结构的聚硅氮烷。



[0073] 式中, $n1$ 、 $n2$ 、以及 $n3$ 表示聚合比,通常 $n1+n2+n3=1$ 。

[0074] 关于由这些式子表示的聚硅氮烷,可大致划分为在 $\text{R}^1$ 中包含有机基团的有机聚硅氮烷、以及 $\text{R}^1$ 全都为氢的全氢聚硅氮烷。予以说明的是,在本发明中,优选使用 $\text{R}^1$ 全都为氢的



全氢聚硅氮烷。这些聚硅氮烷可通过以往所知的任意方法来制造。

[0075] 另外,也可使用:通过用金属化合物将这些聚硅氮烷的一部分进行改性而得到的金属(metallo)聚硅氮烷、包含硼的硼硅氮烷(borosilazane)、包含硅树脂结构的聚环氧硅氮烷(polysiloxazane)等。予以说明的是,在本发明中,为了方便,也将这些聚硅氮烷改性物包含在内称为聚硅氮烷。在本发明中,也可组合2种以上的这些聚硅氮烷而使用。

[0076] 本发明中使用的聚硅氮烷的分子量没有特别限定,但例如优选为聚苯乙烯换算数均分子量处于200~10,000的范围的聚硅氮烷,更优选为处于400~5,000的范围的聚硅氮烷。

#### [0077] 有机溶剂

[0078] 关于本发明的组合物,包含可溶解前述聚硅氮烷以及后述的特定添加剂的溶剂。作为这样的溶剂,只要是可溶解所使用的成分的溶剂则没有特别限定,但是作为优选的溶剂的具体例子,列举下面的溶剂:

[0079] (a) 芳香族烃化合物、例如、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、三甲苯、三乙苯、四氢萘等,

[0080] (b) 饱和烃化合物、例如、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、正壬烷、异壬烷、正癸烷、异癸烷等,

[0081] (c) 脂环式烃化合物、例如、乙基环己烷、甲基环己烷、环己烷、环己烯、对薄荷烷、十氢萘、双戊烯(dipentene)、柠檬烯等,

[0082] (d) 烷基醚类、例如、丙醚、丁醚、乙醚、二戊基醚、二己基醚、甲基叔丁基醚(以下,称为MTBE)、苯甲醚等,以及

[0083] (e) 酮类、例如、甲基异丁基酮(以下称为MIBK)等。

[0084] 它们之中,优选为(a)芳香族烃化合物、(b)饱和烃化合物、(c)脂环式烃化合物、以及(d)烷基醚类,特别优选为二甲苯以及丁醚。

[0085] 关于这些溶剂,为了调整溶剂的蒸发速度,为了降低对人体的有害性,或者为了调整各成分的溶解性,因而也可适宜混合2种以上而使用。

[0086] 作为这样的溶剂,也可使用市售的溶剂。例如,市售有T-SOL3040、T-SOLAN 45、Exxsol D30、Exxsol D40、Exxsol D80、Solvesso 100、Solvesso 150、Isopar H、Isopar L(商品名:TonenGeneral Sekiyu K.K制造),New Solvent A、Cactus Fine SF-01、Cactus Fine SF-02(商品名:JX Energy Corporation制造),Shellsol MC311、Shellsol MC811、Sol Eight Deluxe、New Shell Bright sol(商品名:Shell Chemicals Japan Ltd.制造)等,也可使用它们。予以说明的是,在使用溶剂的混合物的情况下,从减低对人体的有害性这样的观点考虑,芳香族烃化合物的含有率相对于溶剂混合物的总质量而言优选为30质量%以下。

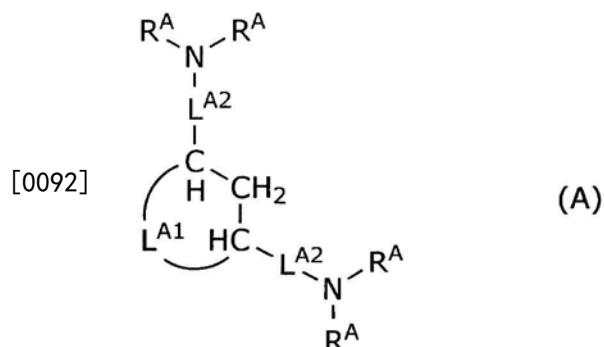
#### [0087] 添加剂

[0088] 本发明的组合物包含特定的添加剂。此添加剂的一个特征在于,在结构中,具有由从碳、氮、以及氧组成的组中选出的原子构成的非共轭系环状结构。进一步,其特征在于,在一分子中包含两个以上的氮原子。

[0089] 但是,即使是具有这样的结构的化合物,也未必可充分地显现本申请发明的效果,必需进一步具有特定的结构。

[0090] 作为本发明的组合物中可使用的添加剂,列举具有以下的(A)~(H)的结构的添加剂。

[0091] [添加剂(A)]



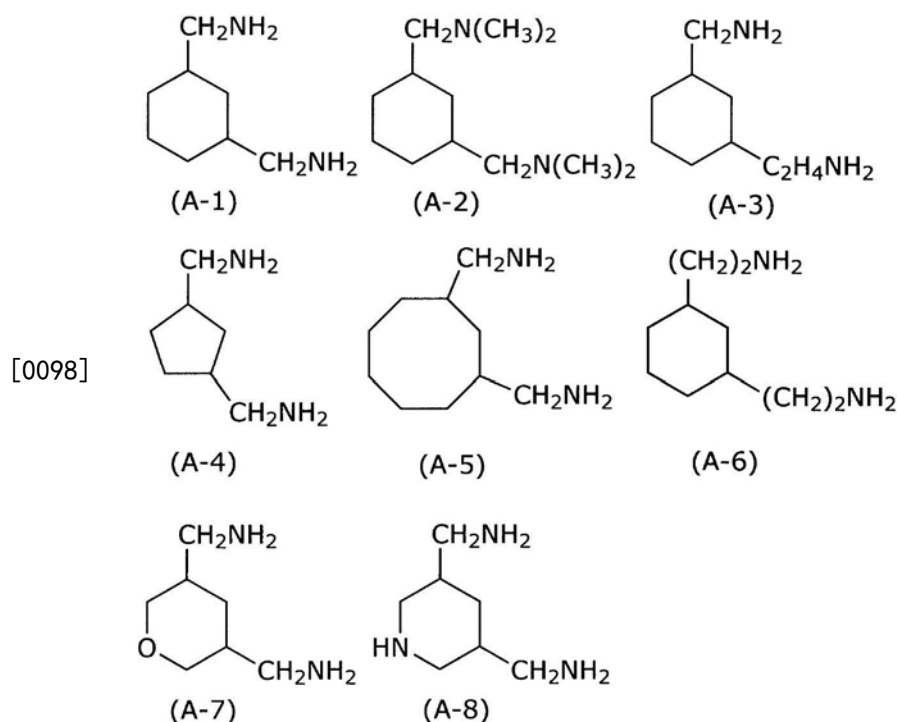
[0093] 式中,

[0094]  $L^{A1}$ 为 $C_{1\sim7}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim7}$ 杂亚烷基,优选为 $C_{2\sim4}$ 亚烷基,

[0095]  $L^{A2}$ 各自独立地为 $C_{1\sim3}$ 亚烷基,优选为 $C_{1\sim2}$ 亚烷基,更优选为 $-CR^{A'}_2-$ ,此处, $R^{A'}$ 分别独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基,优选任一个都是氢,

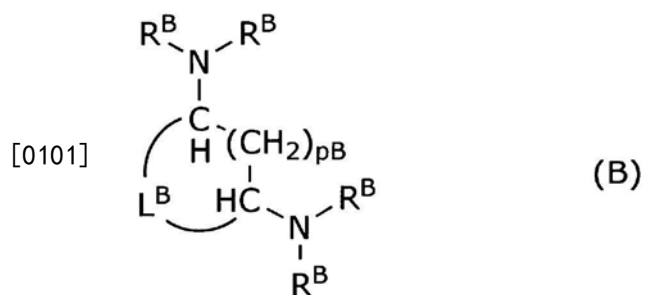
[0096]  $R^A$ 各自独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基,优选为 $R^A$ 全都为氢。

[0097] 关于这样的添加剂,具体性地列举以下的化合物。



[0099] 它们之中,特别优选为(A-1)以及(A-4)。

[0100] [添加剂(B)]



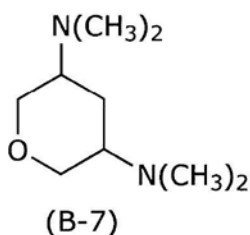
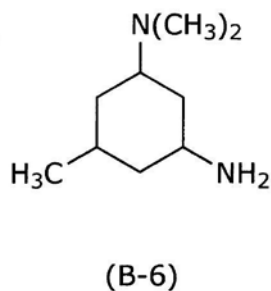
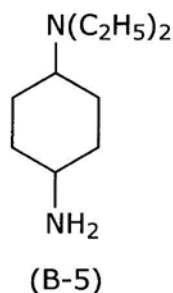
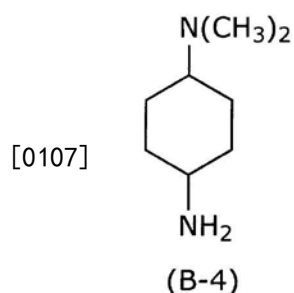
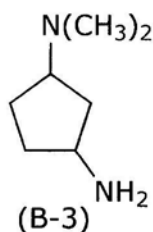
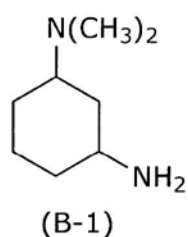
[0102] 式中,

[0103]  $L^B$  为  $C_{1\sim6}$  亚烷基或者  $C_{1\sim6}$  杂亚烷基, 优选为  $C_{2\sim5}$  亚烷基,

[0104]  $R^B$  各自独立地为氢或者  $C_{1\sim3}$  烷基, 优选为  $R^B$  中的至少一个为  $C_{1\sim3}$  烷基, 更优选为结合于一个氮的两个  $R^B$  为  $C_{1\sim3}$  烷基,

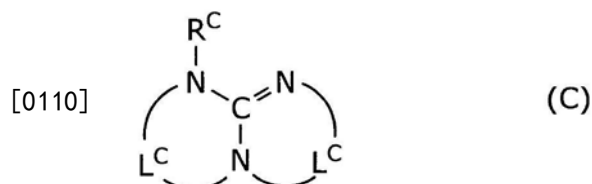
[0105]  $pB$  为 1 或 2 的整数, 优选为  $pB=1$ 。

[0106] 关于这样的添加剂, 具体性地列举以下的化合物。



[0108] 它们之中, 特别优选为 (B-1)、(B-4) 以及 (B-5)。

[0109] [添加剂 (C)]

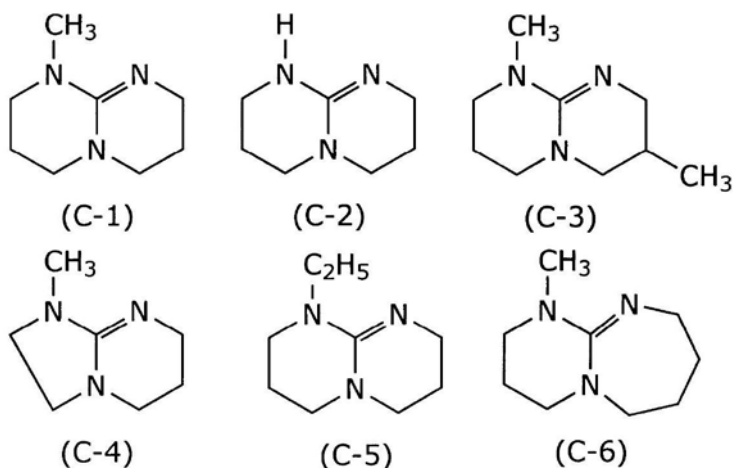


[0111] 式中,

[0112]  $L^C$  各自独立地为  $C_{1\sim7}$  亚烷基或者  $C_{1\sim7}$  杂亚烷基, 优选分别独立地为  $C_{2\sim4}$  亚烷基, 更优选两个  $L^C$  相同,

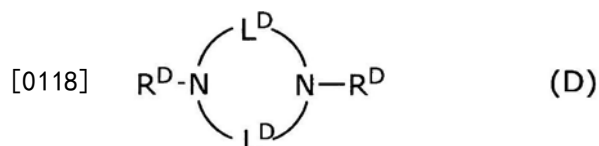
[0113]  $R^C$ 为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基。

[0114] 关于这样的添加剂,具体性地列举以下的化合物。



[0116] 它们之中,特别优选为(C-1)以及(C-2)。

[0117] [添加剂(D)]



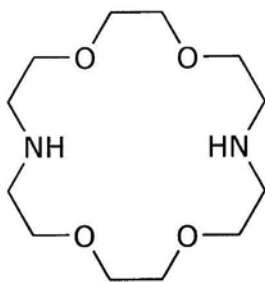
[0119] 式中,

[0120]  $L^D$ 各自独立地为 $C_{3\sim10}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim10}$ 杂亚烷基,优选为 $C_{2\sim6}$ 杂亚烷基,

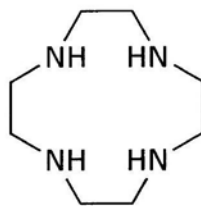
[0121]  $R^D$ 各自独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基,优选为氢。

[0122] 此处, $L^D$ 为杂亚烷基的情况下,杂原子即氧或者氮优选利用 $-CR^{D0}_2-CR^{D0}_2-$ 而结合,此处, $R^{D0}$ 各自独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基。另外,优选的是,作为杂原子的氧以 $-O-$ 的结构、作为杂原子的氮以 $-NR^D-$ 的结构、利用该连结基而结合,此处 $R^D$ 为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基。

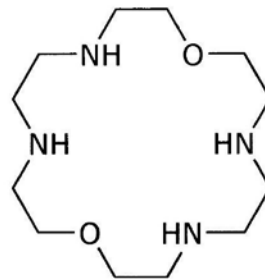
[0123] 关于这样的添加剂,具体性地列举以下的化合物。



(D-1)

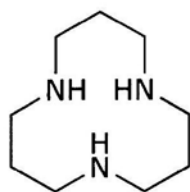


(D-2)

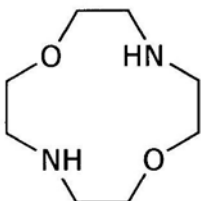


(D-3)

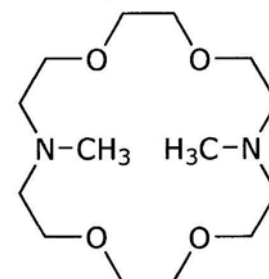
[0124]



(D-4)



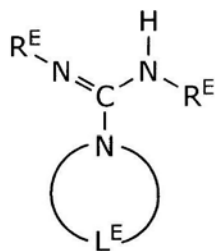
(D-5)



(D-6)

[0125] 它们之中,特别优选为(D-1)以及(D-2)。

[0126] [添加剂(E)]



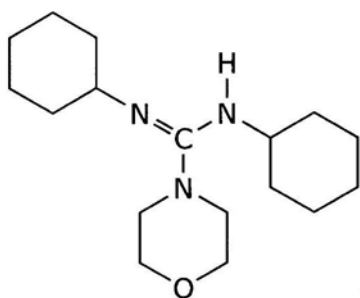
[0127]

(E)

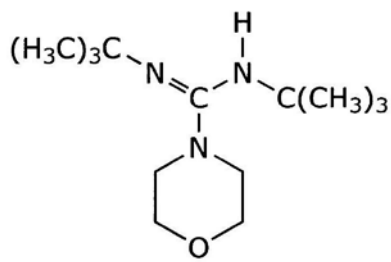
[0128] 式中,

[0129]  $L^E$ 为 $C_{3\sim9}$ 亚烷基或者 $C_{3\sim9}$ 杂亚烷基,优选为 $C_{3\sim7}$ 杂亚烷基,[0130]  $R^E$ 各自独立地为 $C_{1\sim6}$ 烷基、 $C_{1\sim6}$ 杂烷基、 $C_{4\sim10}$ 环烷基、或者 $C_{4\sim10}$ 杂环烷基,优选分别独立地为 $C_{4\sim10}$ 环烷基、或者 $C_{4\sim10}$ 杂环烷基。

[0131] 关于这样的添加剂,具体性地列举以下的化合物。

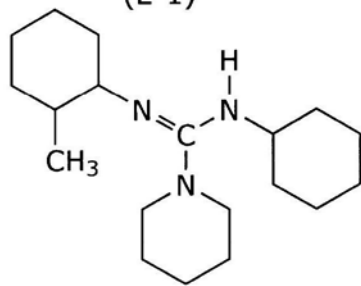


(E-1)



(E-2)

[0132]

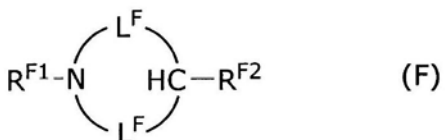


(E-3)

[0133] 它们之中,特别优选为(E-1)。

[0134] [添加剂(F)]

[0135]

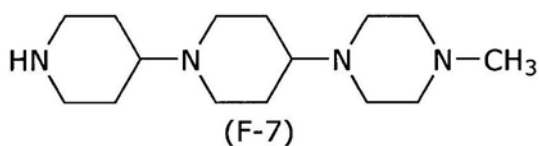
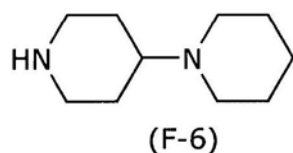
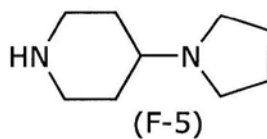
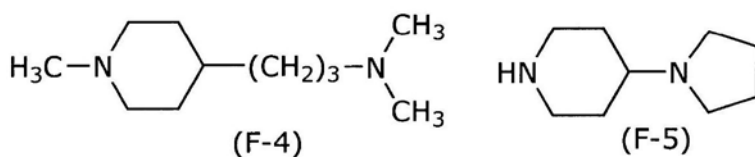
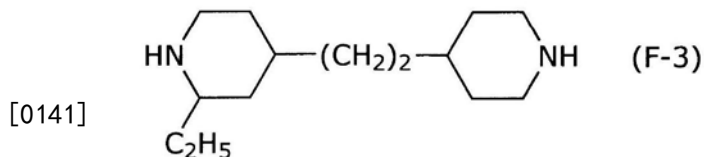
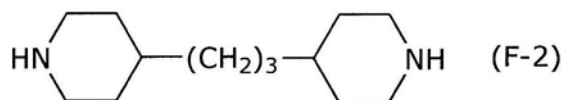
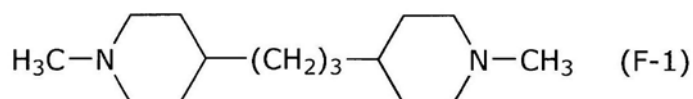


(F)

[0136] 式中,

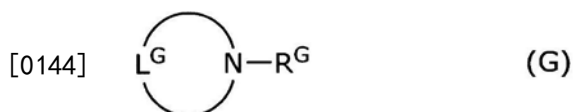
[0137]  $L^F$ 各自独立地为 $C_{1\sim4}$ 亚烷基或者 $C_{1\sim4}$ 杂亚烷基,优选分别独立地为 $C_{1\sim4}$ 亚烷基,[0138]  $R^{F1}$ 为氢或者 $C_{1\sim3}$ 烷基,[0139]  $R^{F2}$ 为包含1个以上的氮的 $C_{4\sim10}$ 杂烷基或者 $C_{4\sim12}$ 杂环烷基,优选为包含1个以上的氮的 $C_{4\sim12}$ 杂环烷基。

[0140] 关于这样的添加剂,具体性地列举以下的化合物。



[0142] 它们之中,特别优选为(F-1)。

[0143] [添加剂(G)]



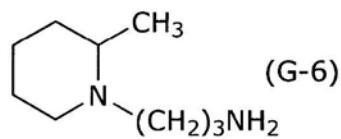
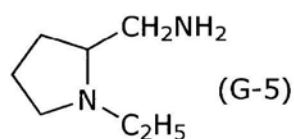
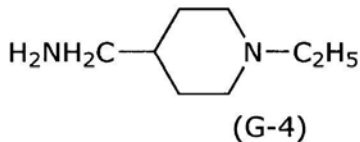
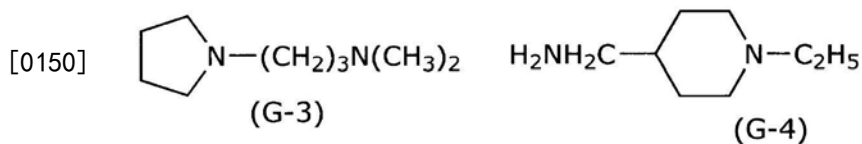
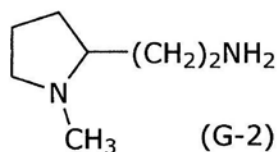
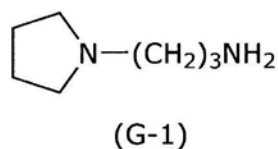
[0145] 式中,

[0146]  $\text{L}^{\text{G}}$ 为 $\text{C}_{3\sim 9}$ 亚烷基或者 $\text{C}_{3\sim 9}$ 杂亚烷基,优选为 $\text{C}_{3\sim 9}$ 亚烷基,

[0147]  $\text{R}^{\text{G}}$ 为 $\text{C}_{1\sim 4}$ 烷基或者 $\text{C}_{1\sim 4}$ 杂烷基,

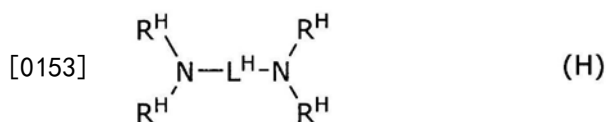
[0148]  $\text{L}^{\text{G}}$ 或者 $\text{R}^{\text{G}}$ 包含1个以上的氮。

[0149] 关于这样的添加剂,具体性地列举以下的化合物。



[0151] 它们之中,特别是优选为(G-1)以及(G-2)。

[0152] [添加剂(H)]

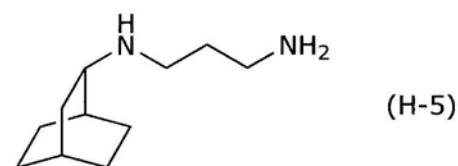
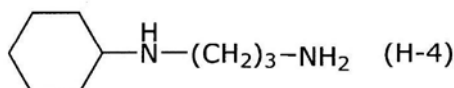
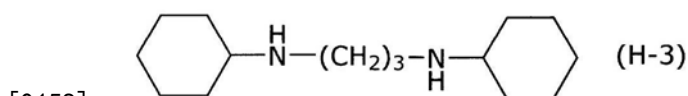
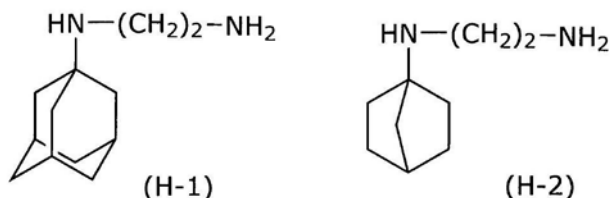


[0154] 式中,

[0155]  $L^H$  是  $C_{1\sim6}$  亚烷基,

[0156]  $R^H$  各自独立地为氢、 $C_{1\sim12}$  烷基或者  $C_{4\sim15}$  环烷基,  $R^H$  中的至少一个为  $C_{4\sim15}$  环烷基。

[0157] 关于这样的添加剂,具体性地列举以下的化合物。



[0159] 它们之中,特别优选为 (H-1)。

[0160] 在本发明的组合物中,关于这些添加剂 (A) ~ (H),可组合2种以上而使用。

[0161] 追加成分

[0162] 另外,关于本发明的组合物,可包含除了添加剂 (A) ~ (H) 以外的追加成分。作为这样的追加成分,可列举胺类化合物或者金属络合化合物。这些化合物作为在涂布于基板上的组合物发生固化反应之时的催化剂而发挥功能。

[0163] 此处,胺类化合物是指具有除了前述的添加剂 (A) ~ (H) 以外的结构的胺类化合物。关于这样的胺类化合物,可使用任意的胺类化合物,但例如,可优选使用脂肪族胺、芳香族胺、或者杂环胺。关于脂肪族胺或者芳香族胺,可以是伯胺、仲胺、或者叔胺中的任一个。另外,它们是单胺、二胺、或者三胺等,氮的数量可以自由选择。作为杂环胺,列举包含吡咯环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、三唑环等的化合物。另外,关于这些胺类化合物,可以是未取代的,或者由任意的取代基例如从由烷氧基、亚烷基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团取代。

[0164] 关于优选的胺类化合物的具体例子,列举:二丙胺、二异丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、异丁胺、二异丁胺、叔丁胺、戊胺、三戊胺、己胺、N-甲基己胺、N,N-二甲基己胺、N,N-二甲基-2-乙基己胺、庚胺、辛胺、二正辛基胺、N-甲基二正辛基胺、三正辛胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基甲烷、N,N'-二甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N-二叔丁基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基

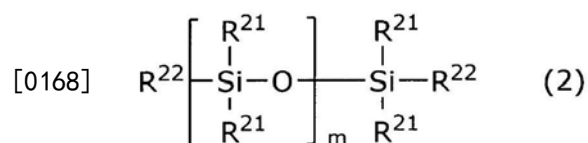


六亚甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,8-辛烷二胺、烯丙基胺、二烯丙基胺、三烯丙基胺、N-甲基二烯丙基胺、N,N-二甲基烯丙基胺、苄胺、二苄基胺、N-甲基苄胺、N,N-二甲基苄胺、吡咯、吡咯啉 (pyrroline)、吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、吡嗪、氨基吡啶、氨基甲基吡啶、苯基吡啶、乙烯基吡啶、氨基吡嗪、2-甲氧基乙胺、3-甲氧基丙胺、3-乙氧基丙胺、3-丙氧基丙胺、3-异丙氧基丙胺、3-丁氧基丙胺、双(2-氨基乙基醚)、双(3-氨基丙基醚)、3-(2-二甲基氨基乙氧基)丙基胺、六甲基二硅氮烷、四甲基二硅氮烷、以及七甲基二硅氮烷。

[0165] 关于金属络合化合物,只要可促进膜的固化反应,则也可使用任意的金属络合化合物。具体而言,作为金属,优选为从由镍、钛、铂、铈、钴、铁、铈、铝、钆、钇、镧、以及钨组成的组中选出的金属。另外,优选包含从由乙酰丙酮化物(acetylacetonato)、羰基化物(carbonyl)、以及羧酸化物(carboxylate)组成的组中选出的配体。此处,关于羧酸化物,优选为选自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、辛酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、乳酸、琥珀酸、以及柠檬酸中的羧酸的残基。

[0166] 关于优选的金属络合化合物的具体例子,列举三(乙酰丙酮)铝、三(乙酰丙酮)铁、三(乙酰丙酮)铈、三(乙酰丙酮)钴、三(乙酰丙酮)钆、双(乙酰丙酮)钇、六羰基钨、十二羰基三钆、十二羰基二铈、乙酸铈、丙酸铈、苯甲酸铈、辛酸铈、油酸铈、甲酸铁、苯甲酸钴、柠檬酸钴、甲酸钴、三乙酸铈、四乙酸二铈、油酸钛、葡萄糖酸铝、苯甲酸铝、以及丁酸铝等。

[0167] 另外,本发明的组合物可进一步包含由下述通式(2)表示的聚硅氧烷作为追加成分。



[0169] 式中,

[0170]  $R^{21}$ 分别独立地为从由氢、烷基、烯基、环烷基、芳基、烷氧基、氨基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团, $R^{21}$ 为除了氢以外的基团时,是非取代的,或者被1个或者1个以上的从由卤素、烷基、烷氧基、氨基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团取代,式中的 $R^{21}$ 中所含的氨基以及烷氧基的总数为全部的 $R^{21}$ 的总数的5%以下,

[0171]  $R^{22}$ 各自独立地为 $C_{1\sim 8}$ 的烃基、或者 $-R^{23}-N-R^{24}_2$ ,此处, $R^{23}$ 为 $C_{1\sim 5}$ 的烃基, $R^{24}$ 分别独立地为氢或者 $C_{1\sim 3}$ 的烃基,

[0172]  $m$ 是表示聚合度的数值。

[0173] 另外, $R^{21}$ 也可在不损害本发明的效果的范围包含反应性基团,即,也可包含微量的反应性基团。具体而言,只要是全部的 $R^{21}$ 中所含的氨基以及烷氧基的总数为 $R^{21}$ 的总数的5%以下,优选为3%以下,则可显现本发明的效果。另一方面, $R^{21}$ 包含羟基、羧基等时,则在膜中残存水合性高的羟基,因而变得不易促进气体阻隔性能的提高。由此, $R^{21}$ 优选不包含羟基或者羧基。

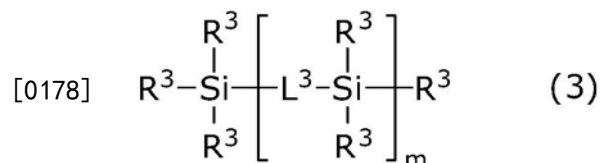
[0174]  $R^{22}$ 是,在处于聚硅氧烷主链末端的硅上结合的末端基团。包含这样的聚硅氧烷的情况下的反应机理虽然没有充分弄清,但是推定为:此末端基团部分与后述的聚硅氮烷进行结合,使得聚硅氮烷中的氮稳定化,实现了高的气体阻隔性能。而且,为了恰当地进行聚硅氧烷与聚硅氮烷的反应,因而 $R^{22}$ 优选为特定的基团。

[0175] 典型地, $R^{22}$ 为 $C_{1\sim 8}$ 的烃基。另外,这样的烃基中所含的碳的一部分也可被氮所取

代。作为进行了氮取代的烃基,列举 $-R^{23}-N-R^{24}_2$ 。此处, $R^{23}$ 为 $C_{1\sim5}$ 的烃基, $R^{24}$ 分别独立地为氢或者 $C_{1\sim3}$ 的烃基。关于 $R^{22}$ ,如前所述选择反应性为恰当的基团,但具体优选为从由甲基、乙基、丙基、氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、或者N-乙基氨基-2-甲基丙基组成的组中选出的基团。予以说明的是,关于 $R^{21}$ ,在由式(2)表示的聚硅氧烷中包含多个,但是它们可以相同也可不同。

[0176] 本发明中使用的由式(2)表示的聚硅氧烷的分子量没有特别限定,但优选为例如聚苯乙烯换算质均分子量处于500~100,000的范围的聚硅氧烷,更优选为处于1,000~50,000的范围的聚硅氧烷。

[0177] 本发明的组合物也可包含由下述通式(3)表示的硅化合物作为追加成分。



[0179] 式中,

[0180]  $R^3$ 各自独立地为从由氢、卤素、烃基、羟基、烃羟基、酰基、酰氧基、氨基、烃氨基、烃氧基、甲硅烷基、烃甲硅烷基、含亚氨基的烃基、以及含亚氨基的烃氨基组成的组中选出的—一价基团,或者是非取代的或者被卤素、羟基、或者氨基取代的2价的烃链,或者 $R^3$ 是单键,并且能将不同的硅进行结合而形成环状结构,

[0181]  $L^3$ 为从由单键、氧基、酰亚胺基、亚氨基、羰基、羰基氧基、以及不饱和键、以及包含前述基团中任一者的烃链组成的组中选出的连结基,前述连结基包含脂环、芳香族环、或者杂环,

[0182]  $m$ 是表示聚合度的0以上的数值。

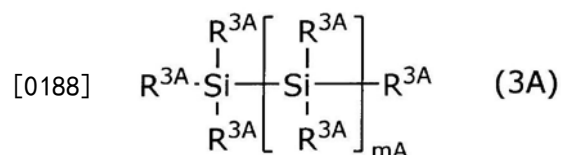
[0183] 由式(3)表示的硅化合物具有如下的特征:利用曝光工序而变化,与聚硅氮烷进行反应。由此,关于包含此追加成分的组合物,为了形成致密的膜而不需复杂的操作,另外能量成本增涨的高温处理也不是必需。

[0184] 关于此硅化合物,直接键合于硅的氢优选为少。根据硅化合物的基本结构,最优的硅的数量发生变动,但一般而言,分子中的结合于各硅的氢的数量为2个以下,优选为1个以下。

[0185] 以下,如以下那样示出式(3)中包含的化合物之中的显现优异特性的化合物。

[0186] (3A)具有硅-硅键的硅化合物

[0187] 优选的硅化合物中的一个形态具有硅与硅直接键合的结构。即,在通式(3)中, $L^3$ 为单键。另外,在此情况下,取代基 $R^3$ 中所含的烃基优选为饱和烃基。更具体而言,由下述通式(3A)表示:



[0189] 式中,

[0190]  $R^{3A}$ 各自独立地为从由氢、卤素、羟基、烷基、环烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、酰基、酰氧基、烷基氨基、氨基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的—一价基团,或者 $R^{3A}$ 也

可以是单键,并且能将不同的硅进行结合而形成环状结构,

[0191] mA是表示聚合度的1以上的数值。

[0192] 此处,前述 $R^{3A}$ 各自独立地优选为从由烷基、烷氧基、甲硅烷基、甲硅烷基烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团。进一步,前述 $R^{3A}$ 各自独立地更优选为从由 $C_{1\sim4}$ 烷基、 $C_{1\sim3}$ 烷氧基、以及 $C_{1\sim3}$ 烷基甲硅烷基组成的组中选出的基团。而且,前述 $R^{3A}$ 各自独立地特别优选为从由甲基、乙基、叔丁基、三甲基甲硅烷基、甲氧基、以及乙氧基组成的组中选出。

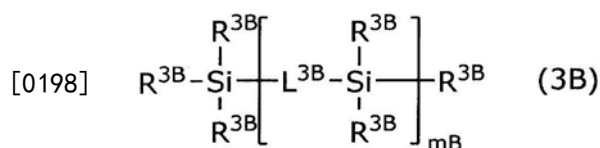
[0193] 另外,在由式(3A)表示的硅化合物方面,也可具有包含硅的环状结构。即,结合于一个硅的 $R^{3A}$ 与结合于其它的硅上的 $R^{3A}$ 也可以是相同的单键。在此情况下,此硅化合物成为环聚硅烷。

[0194] 另外,由于此化合物是具有硅-硅键,因而mA为1以上。而且,在此化合物具有链状结构的情况下,mA优选为10以下,更优选为6以下,特别优选为2以下。另外,在此化合物具有环状结构的情况下,mA为3以上,优选为5以上,优选为6以上,另外优选为10以下。

[0195] 另外,在该化合物中,直接键合于各硅的氢的数量优选为少。具体而言,由式(3A)表示的硅化合物具有链状结构的情况下,结合于各硅的氢的数量优选为1以下,更优选为零,由式(3A)表示的硅化合物具有环状结构的情况下,结合于各硅的氢的数量优选为2以下,更优选为1以下。

[0196] (3B) 包含烯键或者炔键的硅化合物

[0197] 关于优选的别的形态的硅化合物,在分子中包含烯键或者炔键。即,通式(3)的 $R^3$ 或者 $L^3$ 中的至少一个包含烯键或者炔键。而且,此时,优选在分子中所含的硅上没有直接键合氢。更具体而言,由下述通式(3B)表示:



[0199] 式中,

[0200]  $R^{3B}$ 各自独立地为从由烷基、环烷基、芳基、芳氧基、杂芳基、芳烷基、烯基、炔基、羟基、羟基烷基、羟基烯基、酰基、酰氧基、烷基氨基、烷基氧基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的的一价基团,

[0201]  $L^{3B}$ 是从由单键、氧基、酰亚胺基、亚氨基、羰基、羰基氧基、以及不饱和键、以及也可包含了它们的烃链组成的组中选出的连结基,

[0202] mB是表示聚合度的0以上的数值。

[0203] 而且, $R^{3B}$ 以及 $L^{3B}$ 之中的至少一个中包含有烯键或者炔键。

[0204] 这些烯键或者炔键可以以任何的形态包含于分子中,但在一个优选的实施方式中,列举 $L^{3B}$ 中的至少一个包含炔键或者烯键的情况。此时, $L^{3B}$ 本身可以是炔键或者烯键,进一步也可以是将烃链进行了连结的炔键或者烯键、例如、亚丙烯基( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ )。

[0205] 另外,结合于硅的一价基团 $R^{3B}$ 也可包含烯键或者炔键。具体而言, $R^{3B}$ 中的至少一个优选从由乙炔基(有时也称作炔基)、以及乙烯基组成的组中选出。特别优选为, $L^{3B}$ 从由单键、氧基、以及亚氨基组成的组中选出, $R^{3B}$ 中的至少一个为从由乙炔基、以及乙烯基组成的组中选出的的一价基团。

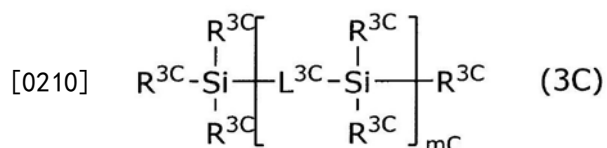
[0206] 另外,由式(3B)表示的硅化合物的质均分子量优选为50~200,000。此处“质均分

子量”表示聚苯乙烯换算质均分子量。

[0207] 另外,优选在1个硅化合物中包含2个以上的烯键或者炔键。更具体而言,mB为1以上,硅化合物是低聚物状或者聚合物状, $L^{3B}$ 为氧基或者亚氨基,处于两末端的2个 $R^{3B}$ 分别优选具有烯键或者炔键。

[0208] (3C) 硅与另一个硅由亚烷基或者亚芳基结合的硅化合物

[0209] 关于优选的别的形态的硅化合物,硅与另一个硅由亚烷基或者亚芳基结合。即,通式(3)的 $L^3$ 为亚烷基或者亚芳基。而且,此时,在 $L^3$ 以及 $R^3$ 不包含烯键或者炔键,另外也可包含氧基。而且,优选在分子中所含的硅上没有结合氢。更具体而言,由下述通式(3C)表示:



[0211] 式中,

[0212]  $R^{3C}$ 各自独立地为从由烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳基氨基、羟基、羟基烷基、酰基、酰氧基、氨基、烷基氨基、烷基氧基、甲硅烷基、以及烷基甲硅烷基组成的组中选出的的一价基团,

[0213]  $L^{3C}$ 是可包含或不包含氧基的从由亚烷基、以及亚芳基组成的组中选出的连结基,

[0214]  $mC$ 是表示聚合度的1以上的数值。

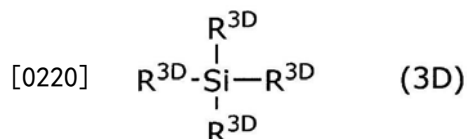
[0215] 而且,全部的 $R^{3C}$ 以及 $L^{3C}$ 不包含烯键或者炔键。此处,芳香族环中所含的共轭键不包含于烯键。

[0216] 在由该通式(3C)表示的硅化合物方面, $L^{3C}$ 也可包含或不包含氧基。具体优选从由烃基、含氧基的烃基、烃二氧基、以及烃醚二氧基组成的组中选出。而且, $L^{3C}$ 更优选从由1,2-乙烷二氧基、1,4-丁烷二氧基、1,6-己烷二氧基、1,4-环己烷二氧基、双(2-羟基乙基)醚、亚乙基、四亚甲基、六亚甲基、以及亚苯基组成的组中选出。

[0217] 另外,在由通式(3C)表示的硅化合物方面, $mC$ 特别优选为1。

[0218] (3D) 由体积大的烃基完全取代的单硅烷化合物

[0219] 关于优选的别的形态的硅化合物,是包含仅1个硅的单硅烷化合物,并且所结合的取代基为烃基或者烃氨基。而且,化合物全体中所含的碳以及氮的总数为8以上。更具体而言,由下述通式(3D)表示:



[0221] 式中,

[0222]  $R^{3D}$ 各自独立地为从由烷基、芳基、烷基氨基、芳基氨基、含亚氨基的烷基、以及含亚氨基的烷基氨基组成的组中选出的的一价基团,结合于各硅的氢为1个以下,全部的 $R^{3D}$ 中所含的碳以及氮的总数为8以上。

[0223] 在此硅化合物方面,所包含的碳以及氮的总数只要不损害本发明的效果就没有特别限定,但一般为48以下,优选为40以下。

[0224] 更具体而言, $R^{3D}$ 优选从由 $C_{1\sim10}$ 的烷基、 $C_{6\sim12}$ 的芳基、 $C_{1\sim10}$ 的烷基氨基、 $C_{6\sim12}$ 的芳基

氨基、 $C_{1\sim 10}$ 的含亚氨基的烷基、以及 $C_{1\sim 10}$ 的含亚氨基的烷基氨基组成的组中选出。

[0225] 本发明的组合物也可根据需要而含有其它的添加剂成分。作为这样的成分，列举例如粘度调整剂、交联促进剂等。另外，在使用于半导体装置时，也可以以对钠的吸杂效果等为目的，含有磷化合物、例如三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯等。

[0226] 关于本发明的组合物，以前述的聚硅氮烷、有机溶剂、以及特定的添加剂为必需，但是可根据需要而组合此外的化合物。如以下那样说明这些可组合的材料。予以说明的是，关于在组合物全体中所含的除了聚硅氮烷、有机溶剂、以及特定的添加剂以外的成分，相对于全体的质量而言，优选为50%以下，更优选为30%以下。

#### [0227] 膜形成组合物

[0228] 关于本发明的组合物，将前述聚硅氮烷、添加剂(A)～(H)以及根据需要的其它的添加物溶解或者分散于前述有机溶剂而制成组合物。此处，将各成分溶解于有机溶剂的顺序没有特别限定。另外，也可在使配混成分进行了反应的基础上，将溶剂置换。

[0229] 另外，关于前述的各成分的含量，根据作为目标的组合物的用途而变化。关于添加剂(A)～(H)含有率，可根据目的而恰当地调整。一般而言，添加剂(A)～(H)的含有率多时，则气体阻隔性倾向于变高，因而优选。另外，为了不损害在膜形成反应后的膜的致密性，因而添加剂(A)～(H)的含有率越少则越优选。由此，关于本发明的组合物，相对于聚硅氮烷1g，优选包含0.002～0.5mmol，更优选包含0.005～0.2mmol的添加剂(A)～(H)。

[0230] 另外，在本发明中，关于聚合物成分的含有率，为了形成充分的膜厚的膜，以组合物的总质量为基准，优选为0.1～40质量%，更优选设为0.1～30质量%。此处，关于“聚合物成分”，除了表示聚硅氮烷之外，还表示由通式(2)以及(3)表示的追加成分。

[0231] 另外，在组合物包含除了添加剂(A)～(H)以外的胺类化合物的情况下，为了充分促进固化反应，因而优选为一定量以上，从组合物的保存稳定性的观点考虑优选为一定量以下。由此，关于胺类化合物的含量，相对于聚合物1g而言优选为0.005～1.00mmol，更优选设为0.01～0.60mmol。

[0232] 另外，在组合物包含金属络合化合物的情况下，为了充分促进固化反应，因而优选为一定量以上，从组合物的保存稳定性的观点考虑优选为一定量以下。由此，关于金属络合化合物的含量，相对于聚合物1g而言优选为0.002～0.50mmol，更优选设为0.005～0.20mmol。

[0233] 另外，在组合物包含由通式(2)或者(3)表示的追加成分的情况下，一般而言，聚硅氧烷的配混比多时，则气体阻隔性倾向于变高，另外配混比少时，则倾向于促进膜形成反应的进行。由此，追加成分(2)以及(3)相对于聚硅氮烷100质量份的配混量优选为0.01质量份以上，更优选为0.1质量份以上。另外，聚硅氧烷相对于聚硅氮烷100质量份的配混量优选为25质量份以下，更优选为8质量份以下。

#### [0234] 膜形成方法

[0235] 另外，本发明的膜形成方法的特征在于，包含以下的工序：

[0236] (1) 涂布工序，将前述的膜形成组合物涂布于基板上而形成组合物层，以及

[0237] (2) 曝光工序，对前述组合物层照射光。

[0238] 涂布组合物的基板没有特别限定，选自有机材料、无机材料、金属等任意的材料。通过本发明而形成的膜具有气体阻隔性能高这样的特征，因而在由有机材料形成的基板的

表面上形成膜时,则可获得气体阻隔性能高的薄膜材料,因此优选。关于这样的有机材料,优选为聚萘二酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、纤维素乙酸酯、丙烯酸类树脂、聚碳酸酯、乙烯氯等的塑料薄膜。它们之中,从耐热性和透明性的观点考虑,特别优选为聚萘二酸乙二醇酯、或者聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0239] 予以说明的是,膜不仅可形成于基板的单面,而且也可根据需要形成于基板的两面,但是在该情况下必需选择适于其目的的基板。

[0240] 在涂布工序(1)中,前述的组合物涂布于前述的基板的表面。在本发明的膜形成方法中,在这些基板的一个表面或者两个表面涂布组合物。予以说明的是,也可在涂布组合物之前,事先在基板表面形成氧化硅或氮化硅的膜。这些膜可通过使用CVD法、或者溅射等PVD法、或ALD法等而形成。

[0241] 关于将组合物涂布于基板表面的方法,可使用以往公知的方法。例如,列举旋涂法、浸涂法、喷涂法、辊涂法、转印法、狭缝式涂布法、以及刮棒涂布法等。关于涂布后的组合物层的厚度,为了使得形成的膜能够发挥充分的气体阻隔性能,优选为厚。具体而言,优选为10nm以上,更优选为50nm以上。另外,关于涂布后的组合物层的厚度,为了在后述的曝光工序之时能够有效率地进行固化,优选恰当地设定。具体而言,优选为900nm以下,更优选为500nm以下。予以说明的是,在基板的两面形成膜的情况下,可将各个面依次涂布,另外也可将两面同时地涂布。

[0242] 在基板表面上形成出的组合物层根据需要而进行干燥,将过量的有机溶剂去除。特别是在后述的曝光工序中,由于使用波长比较短的光,因而优选尽可能地去去除具有吸收短波长区域的光的倾向的有机溶剂。此时,关于干燥,通过在比较高的温度进行,从而可更高效地进行。

[0243] 另外,也可利用减压而进行干燥。即,通过利用真空泵和/或旋转泵等对涂布后的基板施加负压,可使得组合物层中的溶剂的蒸发变快,并且促进干燥。

[0244] 对于通过干燥而去除了过量的溶剂的组合物层,也可根据需要而进行喷吹氮气等非活性气体的处理。可利用这样的处理而去去除处于组合物层表面的附着物,提高光照射的效率。进一步,也可通过照射红外线从而将附着于表面的溶剂等去除。

[0245] 接着将以这样的方式获得了的组合物层交付给曝光工序。关于曝光工序中的光照射条件,根据想要形成的膜的厚度、组成、硬度等而恰当地选择。

[0246] 在曝光工序中照射的光没有特别限定,列举紫外光、可见光等。另外,在本发明中,也可利用电子束或等离子体等作为光。最大峰波长优选为161~248nm,优选为165~180nm。关于这样的光的光源,只要可辐射前述的波长的光则可使用任意的光源,但是典型地使用氩准分子激光器。此外,也可使用辐射波长范围宽广的光的灯,利用滤波器或分光器仅将必需的照射光使用于照射中。另外,也可进行多次曝光。在该情况下,可在每个阶段利用相同波长的光,也可在每个阶段利用不同的波长的光。

[0247] 本发明的膜形成方法具有如下的特征:利用此曝光工序,使得前述的硅化合物发生变化并且与聚硅氮烷进行反应。予以说明的是,根据照射的光的波长,在组合物层中的深度方向上固化受到促进的部分是不同的,因而可根据目的而选择照射的光的波长。即,通过照射长波长的光,可促进组合物层的更深的部分的固化,另外,通过照射波长短的光,也可进一步推进组合物层的更浅的部分的固化。

[0248] 另外,关于进行曝光的气氛,根据目标的膜的组成等而任意选择,但是优选在氧不渗透于膜中的气氛下、即氧少的气氛下进行光照射。具体而言,气氛中的含氧率优选为1000ppm以下,更优选为100ppm以下。为了满足这样的条件,可在真空中或者减压条件下、和非活性气体气氛下进行光照射。另外,将气氛进行减压后,导入非活性气体,然后进行光照射,这也是有效的。予以说明的是,此处,作为非活性气体,使用氮气、氩气、氦气、以及它们的混合气体等。在此情况下,从操作性等观点考虑,优选使用氮气。此时氮气是非活性的,不会摄入于膜中,也不会使得氮的组成比升高。另外,光照射不仅可在密闭了的容器内进行,而且也可在非活性气体的流动中进行。除此之外,也可在例如氨、一氧化二氮、以及它们与非活性气体的混合气体中进行紫外线照射。此时,氨和一氧化二氮可成为在构成Si-N含有率高的膜之时的氮源,因而可通过使用它们而提高膜中的Si-N含有率,进一步改善气体阻隔性能。

[0249] 在曝光工序中,也可与光照射同时地将组合物层进行加热。可利用这样的加热而进一步促进固化反应。另外,也可在曝光工序之后,追加地进行加热而进行固化反应。加热方法没有特别限定,可选择将配置基板的载物台等进行加热的方法、将气氛气体进行加热的方法等任意的的方法。但是,在使用了有机材料作为基板的情况下,加热温度过高时则有时会对基板造成损伤,因而加热温度越低则越优选。具体而言,组合物层固化而形成膜为止之间的温度优选为200℃以下。

[0250] 关于以这样的方式形成的膜,在气体阻隔性能优异的同时,热稳定性以及透明性等优异。此膜除了可使用于电子设备、例如、显示设备、半导体设备等的气体阻隔性膜之外,还可使用于保护膜、或者绝缘膜等。进一步,此膜也可适用于医疗用具、包装容器或者包装纸。包含此膜的医疗用具、包装容器、以及包装纸具有透湿性低这样的特征。

[0251] 如以下那样列举诸例而说明本发明。

#### [0252] 膜形成组合物的制备

[0253] 在容量500ml的玻璃制烧杯中,将全氢聚硅氮烷(数均分子量800) 20g、丁醚60g、以及添加剂进行混合而溶解,从而制备出试样溶液。通过向所获得的试样溶液中送入干燥氮气3分钟从而进行了鼓泡搅拌,然后按照可获得所期望的膜厚的方式由丁醚进行稀释,从而获得了组合物。

[0254] 添加剂的种类以及添加量如表1所示。

#### [0255] 气体阻隔性膜的形成

[0256] 使用旋转涂布机将制备出的组合物涂布于厚度125μm的聚羧二酸乙二醇酯薄膜,其后进行了干燥。接着,在80℃加热了3分钟。将涂布完成的薄膜加入于曝光装置内,向装置内导入氮气而将氧浓度设为100ppm以下,然后使用最大峰波长为172nm的光源,光的照度为4.0J。予以说明的是,关于照度的测定,使用紫外线积算光量计C9536以及受光器H9535-172(均为商品名,Hamamatsu Photonics K.K.制造)而进行。

#### [0257] 评价

[0258] 关于透湿度,使用DELTAPERM-UH气体透过测定装置(Technolox Ltd.制造),测定出涂布前的薄膜以及利用上述方法而获得了的带有膜的薄膜在40℃、90%相对湿度气氛中的透湿度(WVTR值)。关于WVTR值,将变为稳定值时的该值设为WVTR值。但是,在4000分钟后也无法变为稳定值的情况下设为N/A。涂布前的薄膜的透湿度为1g/m<sup>2</sup>/day。另外,利用椭圆

偏振仪测定出所获得的膜的膜厚。膜厚都是200nm。所获得的结果如表1所示。

[0259] 表1

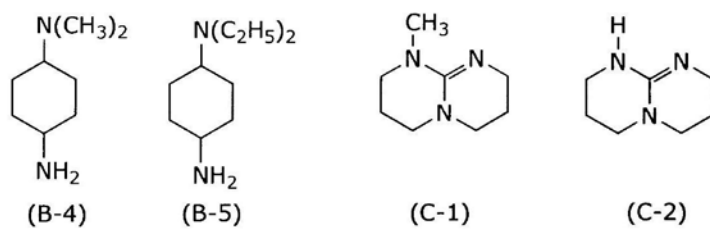
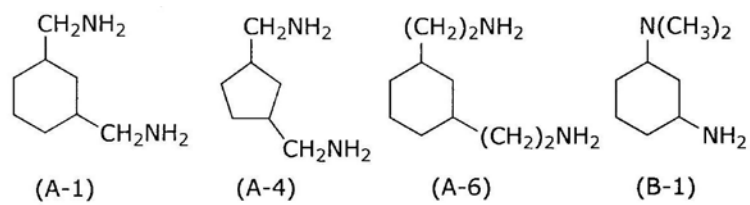
	添加剂		WVTR 值
	种类	添加量*	
实施例 1	A-1	0.180	$5 \times 10^{-4}$
实施例 2	A-4	0.180	$5 \times 10^{-4}$
实施例 3	A-6	0.180	$1 \times 10^{-3}$
实施例 4	B-1	0.060	$4 \times 10^{-4}$
实施例 5	B-4	0.060	$6 \times 10^{-4}$
实施例 6	B-5	0.060	$5 \times 10^{-4}$
实施例 7	C-1	0.015	$3 \times 10^{-4}$
实施例 8	C-2	0.015	$6 \times 10^{-4}$
实施例 9	D-1	0.060	$4 \times 10^{-4}$
实施例 10	D-1	0.120	$5 \times 10^{-4}$
实施例 11	D-1	0.180	$6 \times 10^{-4}$
实施例 12	D-2	0.015	$7 \times 10^{-4}$
实施例 13	E-1	0.015	$4 \times 10^{-4}$
实施例 14	F-1	0.060	$6 \times 10^{-4}$
实施例 15	G-1	0.060	$4 \times 10^{-4}$
实施例 16	G-2	0.060	$7 \times 10^{-4}$
实施例 17	H-1	0.060	$3 \times 10^{-4}$
实施例 18	H-4	0.060	$9 \times 10^{-4}$
比较例 1	R-1	0.060	N/A
比较例 2	R-2	0.060	N/A
比较例 3	R-3	0.060	N/A
比较例 4	R-4	0.060	N/A
比较例 5	R-5	0.060	N/A
比较例 6	R-6	0.060	N/A
比较例 7	R-7	0.060	N/A
比较例 8	R-8	0.060	N/A
比较例 9	R-9	0.060	N/A
比较例 10	R-10	0.060	N/A
比较例 11	R-11	0.060	N/A
比较例 12	-	0.000	N/A

[0260]

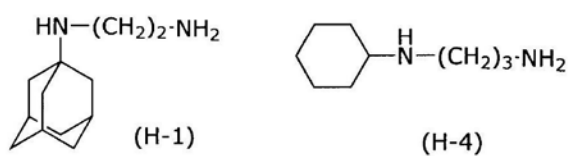
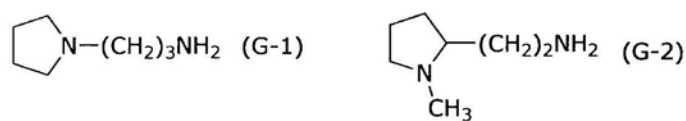
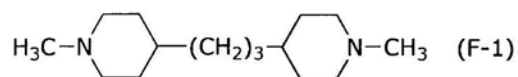
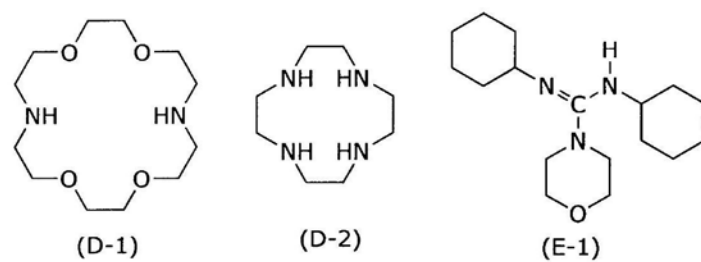
[0261] 表中,添加剂的添加量是,相对于聚硅氮烷1g而言的添加剂的量 (mmol)。

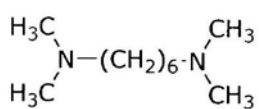
[0262] 另外,N/A表示WVTR值在一定时间内无法成为稳定值,不能测定。



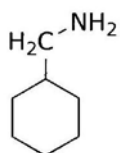


[0263]

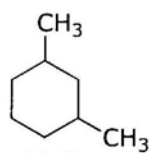




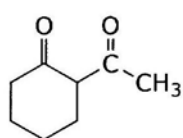
(R-1)



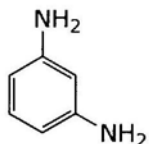
(R-2)



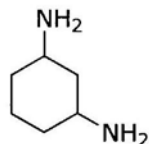
(R-3)



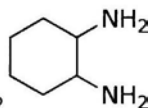
(R-4)



(R-5)

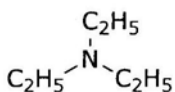


(R-6)

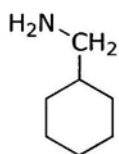


(R-7)

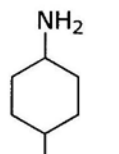
[0264]



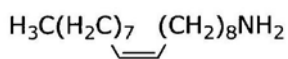
(R-8)



(R-10)



(R-11)。



(R-9)