



(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 I886242 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：110112359

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08G77/18 (2006.01)

C08G77/398 (2006.01)

(30)優先權：2020/04/06 美國

63/005,506

(71)申請人：美商蓋列斯特股份有限公司 (美國) GELEST, INC. (US)

美國

(72)發明人：雅克雷斯 巴里 C ARKLES, BARRY C. (US)；迪梅拉 凱瑞 C DEMELLA, KERRY CAMPBELL (US)；高夫 強納森 D GOFF, JONATHAN D. (US)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201511331A

US 5853808

審查人員：趙玉琪

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：1 共 23 頁

(54)名稱

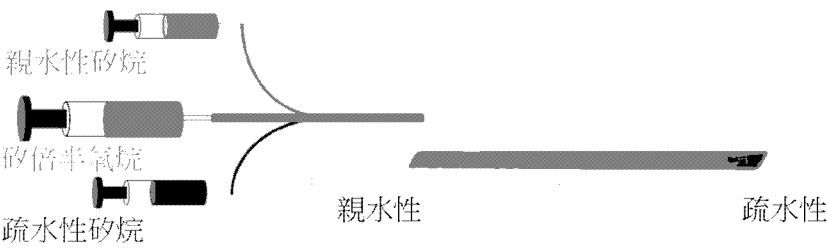
梯度玻璃狀陶瓷結構及其由下而上之製造方法

(57)摘要

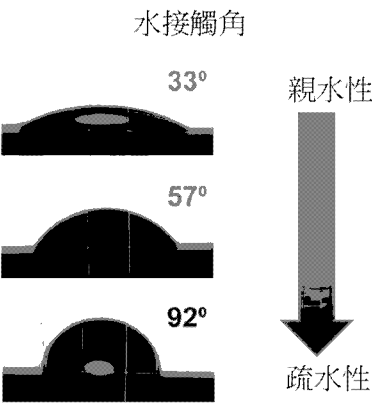
描述厚度在 15 nm 至 500 nm 範圍內之具有有機或物理官能性結構之薄玻璃狀陶瓷膜及其由下而上之製造方法。具有梯度特性之富 SiO₂ 結構係由具有陰電性 β 取代基之矽倍半氧烷及至少一種有機官能性矽烷或至少一種金屬醇鹽形成。

Thin glass-like ceramic films which possess organic or physically functional structures with thicknesses in the 15 to 500 nm range and bottom-up methods for their fabrication are described. SiO₂-rich structures having gradient properties are formed from a silsesquioxane having an electronegative β substituent and at least one organofunctional silane or at least one metal alkoxide.

指定代表圖：



親水性矽烷- 2-[甲氧基(聚乙烯氧基)₆₋₉丙基]三甲氧基矽烷
矽倍半氧烷-聚(2-乙醯氧基矽倍半氧烷)
疏水性矽烷-正十八烷基三甲氧基矽烷



【圖1】



I886242

【發明摘要】

【中文發明名稱】

梯度玻璃狀陶瓷結構及其由下而上之製造方法

【英文發明名稱】

GRADIENT GLASS-LIKE CERAMIC STRUCTURES AND BOTTOM-UP
FABRICATION METHOD THEREOF

【中文】

描述厚度在 15 nm 至 500 nm 範圍內之具有有機或物理官能性結構之薄玻璃狀陶瓷膜及其由下而上之製造方法。具有梯度特性之富 SiO₂ 結構係由具有陰電性 β 取代基之矽倍半氧烷及至少一種有機官能性矽烷或至少一種金屬醇鹽形成。

【英文】

Thin glass-like ceramic films which possess organic or physically functional structures with thicknesses in the 15 to 500 nm range and bottom-up methods for their fabrication are described. SiO₂-rich structures having gradient properties are formed from a silsesquioxane having an electronegative β substituent and at least one organofunctional silane or at least one metal alkoxide.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

梯度玻璃狀陶瓷結構及其由下而上之製造方法

【英文發明名稱】

GRADIENT GLASS-LIKE CERAMIC STRUCTURES AND BOTTOM-UP
FABRICATION METHOD THEREOF

【技術領域】

相關申請案之交叉引用

【0001】 本申請案主張 2020 年 4 月 6 日申請之共同未決美國臨時申請案第 63,005,506 號之優先權，該案之揭露內容以引用之方式併入本文中。

【0002】 本發明係有關於梯度玻璃狀陶瓷結構及其由下而上之製造方法。

【先前技術】

發明背景

【0003】 二氧化矽(SiO_2)薄膜及基材為當前廣泛使用之診斷、光學及微電子裝置之基本結構組件。此等含 SiO_2 薄膜一般使用礮磨及蝕刻技術或熟知矽烷(例如 SiH_4)、矽烷酯(例如四乙氧基矽烷(TEOS))或矽倍半氧烷(例如，諸如 Haluska 之美國專利第 5,290,354 號及 Ballance 等人之美國專利第 5,320,863 號中所描述之氫矽倍半氧烷樹脂)來產生。所有此等技術之目標在於產生穩定且非互相作用或影響裝置之化學或潤濕過程的均一機械、光學或電子結構。基本上，裝置需要玻璃或玻璃狀結構為惰性結構組件。

【0004】 Sommer 等人，「Organosilicon Compounds V. β -Eliminations Involving Silicon」，*J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 第 1083-1085 頁(1946)概述包括 β -氯乙基聚矽氧合成之 β -氯乙基三氯矽烷及 β -氯正丙基三氯矽烷之化學反應研究。

具有式 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5}$ 之 β -氯乙基聚矽氧聚合物與稀鹼反應，得到乙烯及 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。此等化合物之最終用途應用未表明。

【發明內容】

發明概要

【0005】 根據一個實施例，本揭露內容係關於具有梯度特性之富 SiO_2 結構，其中該結構係由具有陰電性 β 取代基之矽倍半氧烷及至少一種有機官能性矽烷形成。

【0006】 本揭露內容之另一態樣係指富 SiO_2 結構，其具有一梯度濃度之至少一種金屬氧化物，該至少一種金屬氧化物選自由鋳、鋁、鈦、鋯及鉛之氧化物組成之群，其中該結構係由對應金屬醇鹽及具有陰電性 β 取代基之矽倍半氧烷形成。

【0007】 本揭露內容之又另一態樣係指用於形成具有梯度特性之富 SiO_2 結構的方法，該方法包含製備包含具有陰電性 β 取代基之矽倍半氧烷、至少一種有機官能性矽烷及任擇之溶劑的塗料組合物，將混合物塗佈至基材上，及加熱及/或 UV 照射經塗佈之基材。

【0008】 本揭露內容之另一態樣係指用於形成具有梯度特性之富 SiO_2 結構的方法，該方法包含製備包含具有陰電性 β 取代基之矽倍半氧烷、至少一種金屬醇鹽及任擇之溶劑的塗料組合物，將混合物塗佈至基材上，及加熱及/或 UV 照射經塗佈之基材。

【圖式簡單說明】

【0009】 圖 1 為繪示根據本揭露內容之一個實施例之產物合成的圖式。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

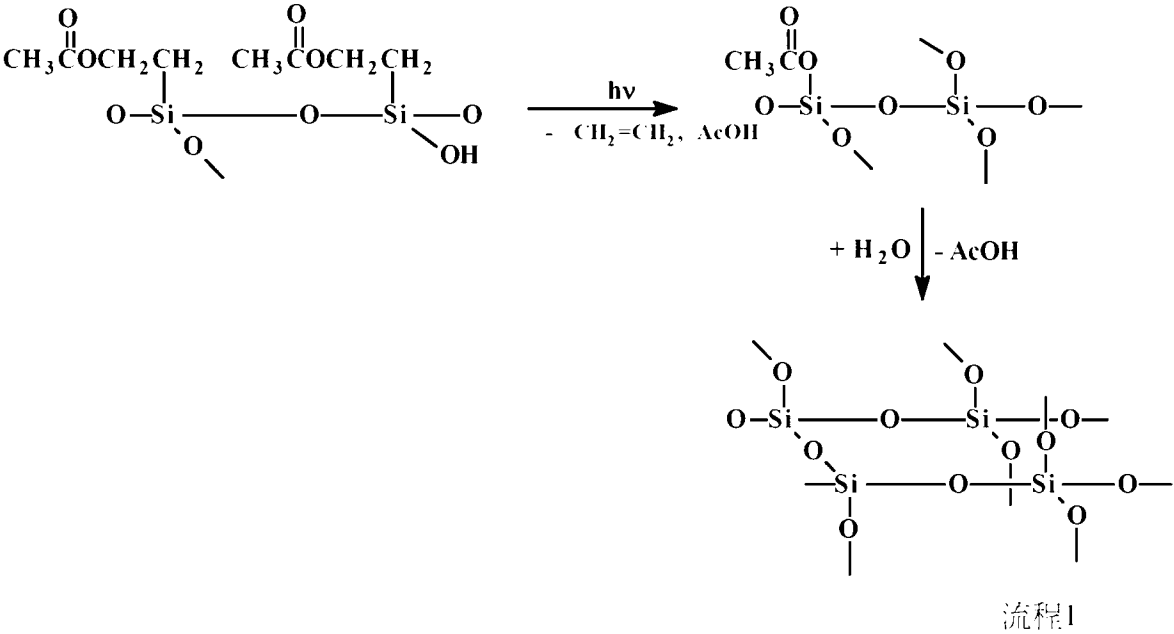
【0010】 本揭露內容之態樣係關於厚度在 15 nm 至 500 nm 範圍內之具有有

機或物理官能性結構之薄玻璃狀陶瓷膜及其由下而上之製造方法。此等結構之物理化學性質具有空間梯度特徵，亦即在特定空間長度上變化之特性。本文所描述之結構及方法克服先前在低溫下製造高密度二氧化矽之難題，其中梯度係由擴散、蝕刻或改變前陶瓷至陶瓷轉化之熱、光分解或其他高能方法之能量強度誘導。本文所描述之技術允許以調整表面及主體功能性之能力在低溫(< 250 °C)下進行以二氧化矽(SiO₂)為主之陶瓷的微接觸印刷及直接書寫。符合由下而上處理之透明玻璃狀陶瓷結構可藉由旋塗、直接書寫或微接觸印刷技術來沈積。塗層不可滲透且可抵抗在極限 pH 水性系統至以溶劑為主之系統範圍內之廣泛範圍之流體而不造成通道變形或故障。該方法亦允許藉由各種表面圖案化技術局部更改表面。與向下蝕刻及研磨碾磨程序相比，此由下而上途徑有助於複雜裝置製造。

【0011】 如下文更詳細地描述，根據本揭露內容之一個實施例之用於產生具有梯度特性之富 SiO₂ 材料或結構之方法涉及組合一或多種諸如有機官能性烷氧基矽烷之有機官能性矽烷與具有陰電性 β 取代之矽倍半氧烷基質聚合物。

【0012】 矽倍半氧烷基質聚合物之 β 取代基位於烷基之 β 碳上，該烷基之 β 碳有時稱為 2-碳位置，係相對於碳-矽鍵定位。經 β 取代之烷基在 α-碳或 1-碳位置處結合至矽。

【0013】 以全文引用之方式併入本文中之美國專利第 5,853,808 號及第 6,770,726 號以及出版物 *J. Sol-Gel Sci Tech*, 8, 465 (1997) 及 *J. Mater. Res.* 14(3), 990 (1999) 表明，在 β 位置中具有拉電子取代基之有機矽倍半氧烷係藉由涉及乙烯消除及後續水解縮合之化學路徑經由中間結構經歷向 SiO₂ 之轉化，如下文流程 1 中所顯示。轉化可藉由熱暴露或 UV 曝露來引發。此等材料將在本文中稱作「矽倍半氧烷基質聚合物」。

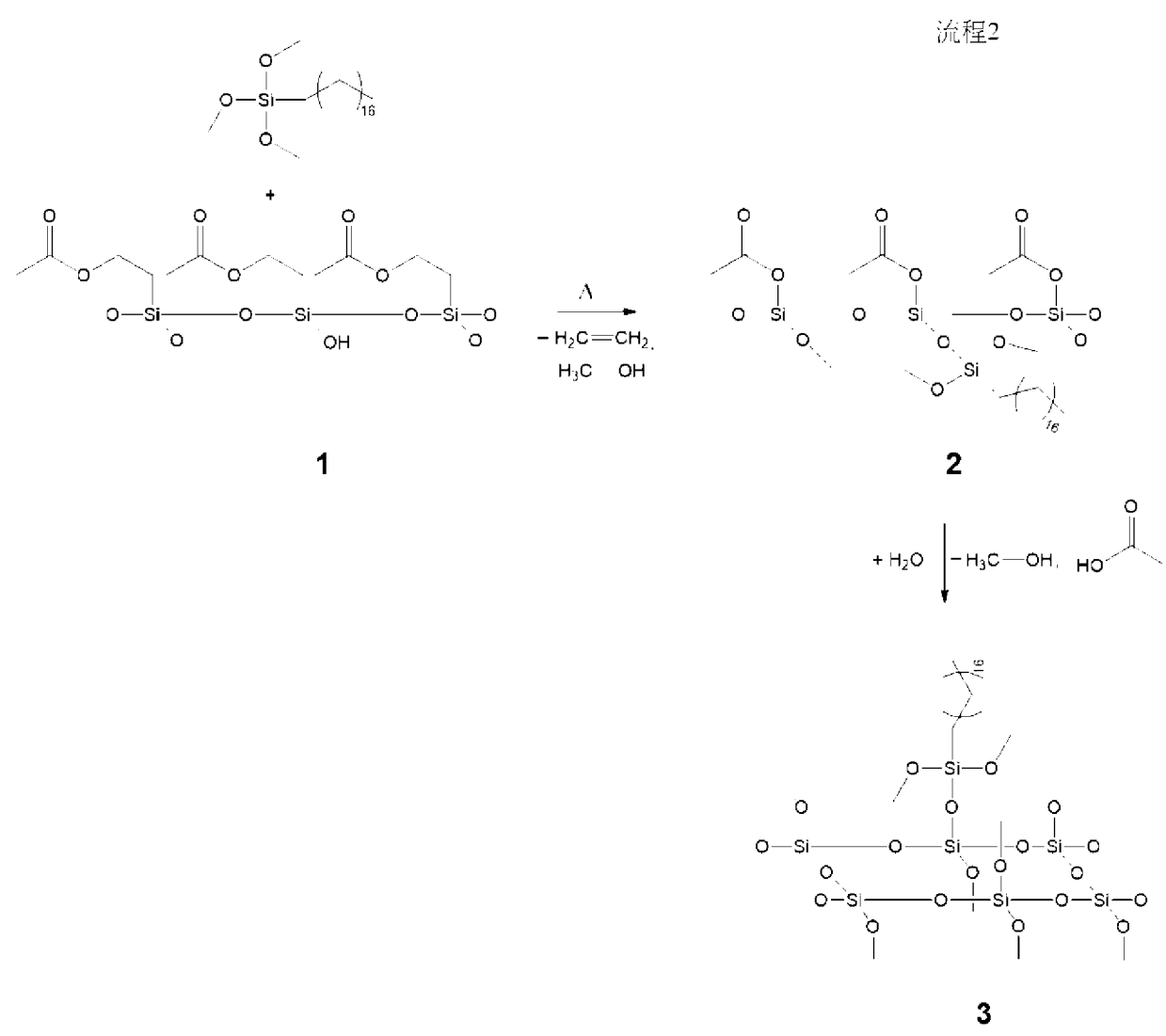


【0014】 矽倍半氧烷基質聚合物亦可包括藉由直接而非經由 CH₂CH₂ 鍵連接至主鏈矽原子之陰電性基團進行之聚合物主鏈的部分取代，如在乙醯氧基乙基矽倍半氧烷-乙醯氧基矽倍半氧烷共聚物中。矽倍半氧烷基質聚合物亦可包括其中存在可水解烷氧基之其他共聚物，諸如乙醯氧基乙基矽倍半氧烷-乙氧基矽倍半氧烷共聚物及乙醯氧基乙基矽倍半氧烷--甲氧基丙氧基矽倍半氧烷共聚物，但較佳地，可水解取代占共聚物小於 20%。烷氧基矽倍半氧烷或經取代之烷氧基矽倍半氧烷共聚物可易於藉由升溫或在含有諸如乙醇、甲氧基乙醇或甲氧基丙醇之醇的溶液中儲存矽倍半氧烷均聚物來形成。在較佳實施例中，2-乙醯氧基乙基為較佳一級共聚單體，且經烷基醚取代之烷氧基為二級共聚單體之較佳取代基。

【0015】 在隨後於例如高於約 150℃ 之相對中等溫度條件下或藉由曝露於紫外線幅射加熱經 β 取代之有機矽倍半氧烷基質聚合物時，不穩定經 β 取代之烷基似乎經揮發且實質上經消除，且矽倍半氧烷聚合物經轉化成適用於在電子基材上製備薄膜或薄層之富 SiO₂ 陶瓷材料。

【0016】 用於形成如本文所描述之具有梯度特性之富 SiO₂ 結構之例示性反

應示於流程 2 中。



【0017】 在加熱時，具有殘餘羟基之矽倍半氧烷基質聚合物(流程 2 中之結構 1)與有機官能性烷氧基矽烷縮合，從而形成本揭露內容之中間物矽倍半氧烷(流程 2 中之結構 2)。經該本發明有機官能性矽烷改質之矽倍半氧烷基質聚合物將在本文中稱作「矽倍半氧烷沈積聚合物」。矽倍半氧烷沈積聚合物係藉由使矽倍半氧烷基質聚合物之羟基(矽醇基)與有機官能性烷氧基矽烷或金屬醇鹽反應來形成。加熱同時驅動以下：縮合反應，其中矽倍半氧烷上之羟基置換烷氧基，從而釋放醇；及重排反應，其中乙醯氧基遷移至矽，且乙烯經損耗。在第二水分驅動之步驟中，乙醯氧基經水解，且發生成陶瓷樹脂之縮合。未示出但應理解，第二階段水解-縮合反應需要形成可與烷氧基矽烷之任何剩餘烷氧基反

應的矽醇。在當矽倍半氧烷基質聚合物包括其中存在可水解基團之共聚物，諸如乙醯氧基乙基矽倍半氧烷-甲氧基丙氧基矽倍半氧烷共聚物時之情況下，較佳地在高濕度環境中執行沈積以引發可水解基團向矽醇之轉化。

【0018】 適合於形成本揭露內容之富 SiO_2 結構之矽倍半氧烷沈積聚合物為自經 β 取代之烷基矽倍半氧烷基質聚合物獲得之聚合反應產物，該等經 β 取代之烷基矽倍半氧烷基質聚合物係藉由在轉化成富 SiO_2 材料之前或同時添加有機官能性矽烷來衍生。有機矽烷具有通式 $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$ ，其中 n 為 1 或 2； X 為選自由氯、溴、氟及碘組成之群之可水解基團或較佳為選自由甲氧基、乙氧基及丙氧基取代基組成之群之烷氧基。

【0019】 高度較佳之經 β 取代之有機矽倍半氧烷基質聚合物為自含有經 β 取代之乙基之有機矽烷之水解及縮合聚合獲得的聚合反應產物；較佳有機矽烷包括但不限於 β -乙醯氧基乙基三甲氧基矽烷 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 及乙醯氧基乙基三氯矽烷 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ，其含有結合至矽之羥基(矽醇基)，如流程 2 之第一結構中所描繪。

【0020】 矽倍半氧烷基質聚合物較佳為自有機矽烷之均聚合獲得之聚合反應產物。在替代實施例中，經 β 取代之有機矽倍半氧烷聚合物可為自有機矽烷與例如四烷氧基矽烷或有機經取代烷氧基矽烷之烷氧基矽烷之共聚合獲得的聚合反應產物。烷氧基矽烷較佳選自由以下組成之群：四烷氧基矽烷，諸如四乙氧基矽烷(TEOS)、四甲氧基矽烷(TMOS)；及甲氧基三乙氧基矽烷、三乙氧基氯矽烷；及有機經取代烷氧基矽烷，諸如雙(三甲氧基矽基)乙烷、甲基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、五氟苯基三乙氧基矽烷、十三氟辛基-1H,2H,2H-辛基三乙氧基矽烷及苯基三甲氧基矽烷。

【0021】 可自經 β 取代之有機矽烷之水解及縮合聚合反應獲得之矽倍半氧烷基質聚合物必須含有自由矽醇基($\text{Si}-\text{OH}$)，亦即未反應或非縮合矽醇基。較佳

矽倍半氧烷基質聚合物在聚合反應產物中含有至少約五個矽醇基/100 個矽原子、至多約 75 個矽醇基/100 個矽原子。更佳地，矽倍半氧烷基質聚合物在聚合反應產物中含有約 20 至約 50 個矽醇基/100 個矽原子。

【0022】 聚合反應產物中之自由矽醇含量較佳地高，且此種情況可藉由中和反應混合物且回收聚合反應產物且將聚合物維持為於極性溶劑中之溶液來維持。

【0023】 矽倍半氧烷基質聚合物係藉由在如上文所描述之有機矽烷單體之均聚合或其共聚合中經 β 取代之有機矽烷的水解及縮合來獲得。水解及縮合聚合反應為放熱的且可經由通常在該等水解及縮合反應中至關重要之因素加以控制，且下文描述此等因素中之一些。

【0024】 水解及縮合聚合可在習知設備中藉由向水性介質中添加有機矽烷單體(或在共聚合之情況下二個單體)來進行。水性介質可僅為水或可為水性醇。單體可以純形式添加或可首先溶解於例如二氯甲烷之溶劑中。單體較佳以所量測之速率，例如緩慢地添加至水性介質中以獲得對水解及縮合之更精確的控制。

【0025】 對水解及縮合聚合反應之額外控制亦可經由藉由將反應溫度維持在約 0°C 至約 50°C 範圍內來調整水性反應介質之溫度而獲得。較佳地，水性反應介質之溫度經維持在約為(但高於)水性介質之冰點之溫度下，約 0°C 至約 5°C 為較佳的。

【0026】 在較佳反應溫度下，水解及縮合反應發生得更慢。舉例而言，此種情況准許在較高控制及精確度之情況下調整聚合反應產物中之矽醇含量位準。較佳可水解取代基為烷氧基，此係因為水解不太放熱，即使當經酸催化時亦如此，且一般產生具有較高羟基含量之矽倍半氧烷基質聚合物。

【0027】 自水性反應介質進行之聚合反應產物，亦即經 β 取代之有機矽倍半氧烷基質聚合物之回收可使用例如溶劑萃取(用溶解聚合反應產物、但不可與

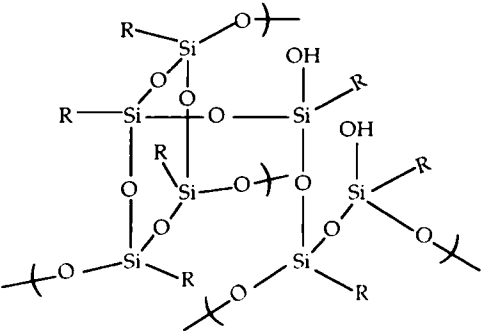
水性反應介質混溶之有機溶劑進行)、聚合反應產物鹽析及其類似技術的習知技術進行。隨後，聚合反應產物可藉由在適當時過濾或蒸發萃取溶劑來作為呈固體形式之實質上純之材料(亦即聚合物)回收。

矽倍半氧烷沈積聚合物

【0028】 在有機取代基之 β 位置中具有取代之較佳可溶及液體均聚物及共聚物矽倍半氧烷包括鹵素，諸如 2-氯乙基矽倍半氧烷及 2-溴乙基矽倍半氧烷；醚，諸如 2-甲氧乙基矽倍半氧烷；及羧酸酯，諸如 2-乙醯氧基乙基矽倍半氧烷。此等材料可被視為基質聚合物，該等基質聚合物可被認為係連續結構，該連續結構隨後藉由在陶瓷轉化時改變一或多個共反應組分以形成梯度來加以改質。

【0029】 在合成時，當不添加烷氧基矽烷或金屬氧化物與矽倍半氧烷時，基質聚合物變成沈積聚合物。在下文所描述之實例中，在準確中間點，存在未經改質之矽倍半氧烷基質聚合物；在合成期間之所有其他點，其經烷氧基矽烷或金屬氧化物共反應組分或添加劑改質。

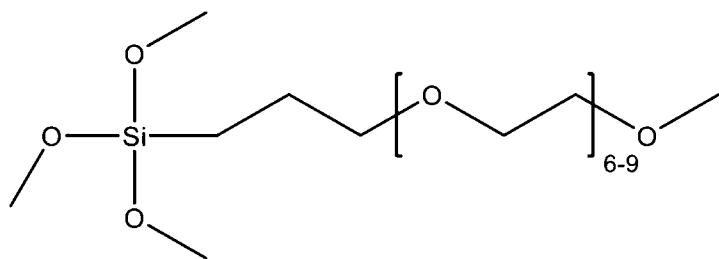
【0030】 因為無機酸副產物可能與有機取代基反應，故由於乙酸為副產物，乙醯氧基較佳處於 β 位置中。本揭露內容之較佳有機矽倍半氧烷為 2-乙醯氧基乙基矽倍半氧烷且更佳地為在聚合物主鏈上具有表示為矽醇之羟基取代之矽倍半氧烷。例示性較佳矽倍半氧烷，亦即乙醯氧基矽倍半氧烷，具有式(I)，其中 R 為 2-乙醯氧基乙基($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$)。



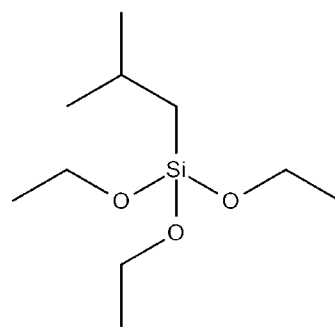
(I)

有機官能性矽烷

【0031】適用於形成本文所描述之富 SiO_2 結構之有機官能性矽烷較佳為有機官能性烷氧基矽烷。在製備富 SiO_2 結構時包括此等矽烷中之一種、二種或更多種係在本揭露內容之範疇內。適當烷氧基矽烷一般為三烷氧基矽烷，但亦可使用二烷氧基矽烷，其中烷氧基為甲氧基或乙氧基(此種情況產生具有低質量之揮發性副產物)，諸如含有烷基取代基之烷氧基矽烷(二烷基二烷氧基矽烷、烷基三烷氧基矽烷)。較佳烷氧基包括甲氧基及乙氧基。儘管利用具有諸如丙氧基及異丙氧基之高碳數烷氧基之矽烷係在本揭露內容之範疇內，但所得膜更易於破裂。適當烷基包括具有一個碳原子(甲基)至超過二十個碳原子之烷基。待諸如經甲氧基(聚乙烯氧基)取代之烷基亦在本揭露內容之範疇內。利用諸如但不限於苯基三甲氧基矽烷之含有芳族取代基之矽烷亦在本揭露內容之範疇內。較佳烷氧基矽烷包括下文所示之異丁基三乙氧基矽烷及甲氧基(聚乙烯氧基)丙基三甲氧基矽烷。



甲氧基(聚乙烯氧基)丙基三甲氧基矽烷

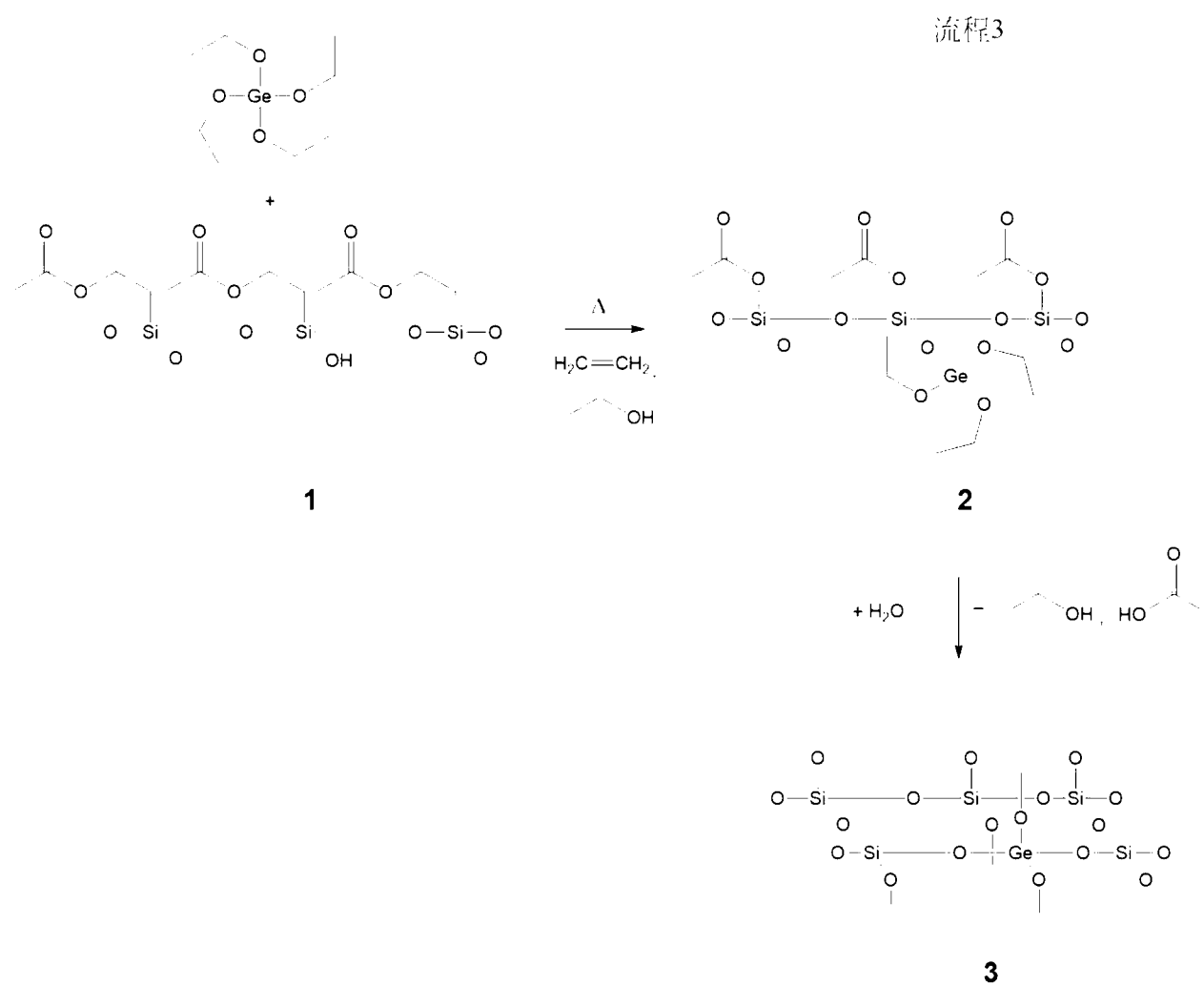


異丁基三乙氧基矽烷

金屬醇鹽

【0032】用一或多種諸如但不限於以下之金屬醇鹽置換一或多種烷氧基矽烷亦在本揭露內容之範疇內：異丙醇鋯，以產生氧化鋯梯度；乙醇鋇，以產生氧化鋇梯度；正丁醇鈦，以產生氧化鈦梯度；正丙醇鉛，以產生氧化鉛梯度；及正丁醇鉛，以產生氧化鉛梯度。此等金屬氧化物之使用將產生併有該等元素

且除其他特性之外，尤其產生應用於諸如透鏡、波導管及光纖之光學裝置中之折射率梯度的富 SiO₂ 結構。例示性反應流程示於下流程 3 中。



具有梯度特性之富 SiO₂ 結構

【0033】 術語富 SiO₂ 在本揭露內容中用於描述其中多個矽原子各自鍵結至四個氧原子且該等矽原子之不超過約 50% 鍵結至碳原子的材料。

【0034】 富 SiO₂ 結構較佳呈厚度為約 15 nm 至約 500 nm 之薄膜形式。製備諸如厚度為至多 1500 nm 之膜之較厚膜亦在本揭露內容之範疇內，但該等膜可更可能具有應力裂縫或缺陷。

【0035】 可書寫為直線之非平面活性結構之形成可藉由在執行消除-縮合反應之前組合上文所描述之矽倍半氧烷基質聚合物與金屬醇鹽，包括組合諸如

上文所描述之有機官能性烷氧基矽烷之有機官能性矽烷與諸如乙醇鍍之金屬醇鹽來達成。有機官能基之併入可在分配及/或書寫期間以改變濃度且產生梯度之方式引入。在旋塗沈積方法中，沈積聚合物可藉由增加烷醇鍍之濃度來產生折射率梯度。因此，膜之外部部分將具有相對低之折射率，但中心部分將具有較高折射率。儘管陶瓷結構係平面的，但其表現得類似凸透鏡。

【0036】 所得材料為具有足以產生活性表面結構之有機官能基之陶瓷狀結構，較佳地為膜。在轉化成玻璃狀陶瓷結構期間，金屬變得被併入該結構中，且在有機官能性矽烷之情況下，有機基團亦變得被併入該結構中，其限制條件為有機官能基在轉化條件下穩定。在低於約 300°C 之溫度下，有機官能性 SiO₂ 膜易於形成。因此，向矽倍半氧烷基質聚合物中添加至少一種有機官能性烷氧基矽烷允許在分配/書寫期間引入有機官能基，從而改變濃度且產生梯度。

【0037】 舉例而言，富 SiO₂ 結構可由二種具有不同疏水性/親水性特性之有機官能性矽烷(諸如一種疏水性矽烷及一種親水性矽烷)形成。在富 SiO₂ 膜沈積期間，親水性與疏水性比率之相對比率可變化以使得除矽倍半氧烷之外，塗料組合物最初亦含有較大百分比之親水性矽烷及較小百分比(或不含有)疏水性矽烷，其中二種矽烷之相對量在沈積期間改變以使得其在沈積一半時相等且隨後在結束時逆轉。亦即，在沈積結束時存在較大百分比之疏水性矽烷及較小百分比(或不存在)親水性矽烷。所得材料將展現梯度親水性/疏水性特性：在一端上更具親水性且在另一端上更具疏水性。該等變化親水性/疏水性特性可藉由向富 SiO₂ 結構施用水滴且觀測可濕性差異且自一端擴展至另一端或藉由量測二端處之接觸角來加以觀測。例示性合成示於圖 1 中。

【0038】 當僅一種烷氧基矽烷(或如下文所描述，金屬醇鹽)被採用時，改變塗料組合物中之此組分之相對濃度將自該結構或膜之一端至另一端產生梯度特性。梯度特性不限於親水性/親水性，但亦可包括但不限於折射率及共價反應

性。

【0039】 本文所描述之方法亦可用作用於將諸如氧化鋂、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯及氧化鉛之不同金屬氧化物併入富 SiO_2 結構中之便利方法，在該結構中金屬氧化物濃度變化。轉化過程提供經由由下而上製造在各種基材上建構薄 SiO_2 結構之方法。併有諸如鋂、鈦、鋯、鉛及鋁之此等其他元素之氧化物之結構可形成梯度折射率(GRIN)結構。因為此等材料缺乏有機內容物，故其可在較高溫度下被處理。

【0040】 本文所描述之富 SiO_2 材料可藉由使用此項技術中眾所周知或要被研發之用於生成具有均勻/均一特徵之膜且視需要達成超過熱生長氧化物之 80% 之密度的方法進行旋塗沈積、微接觸印刷、3-D 印刷或直接書寫來施用。在直接書寫之情況下，具有梯度官能性之膜可藉由連續地調整組分之相對流動速率來達成。可變官能性可包括疏水性-親水性平衡、折射率及/或共價反應性。所得材料為作為熱穩定物理元素生成之陶瓷狀組合物。

【0041】 儘管不希望受理論束縛，但用於併入之表觀機制主要為在陶瓷轉化反應之消除階段之後可用之酸誘導之水解縮合路徑。矽醇在矽倍半氧烷中之存在似乎為有益的。高濃度矽醇基(羟基)為合乎需要的，此係因為其促進與烷氧基矽烷之反應。

【0042】 在沈積期間，當烷氧基矽烷或金屬醇鹽被分配至反應混合物中時，中間組合物形成。在由 2-乙醯氧基乙基矽倍半氧烷、異丁基三乙氧基矽烷及甲氧基(聚乙烯氧基)丙基三甲氧基矽烷產生之材料之一特定實例中，中間物為(乙醯氧基乙基矽倍半氧烷)-(乙醯氧基乙基-異丁基二甲氧基矽烷氧基)矽氧烷共聚物、乙醯氧基乙基矽倍半氧烷及異丁基三甲氧基矽烷之混合物。

【0043】 對於較佳溶液塗佈方法，溶液一般藉由僅將矽倍半氧烷聚合物溶解或懸浮於溶劑或溶劑混合物中來形成。可用於此方法中之溶劑較佳為揮發

性、中度極性溶劑，該等揮發性、中度極性溶劑可包括選自由以下組成之群之有機溶劑：芳族烴及其環氧官能衍生物、二醇醚、烷烴及其環氧官能衍生物、酮、酯(諸如單甲醚乙酸酯、原酸酯)、氯化烴、氯氟碳化物及醇。例示性有機溶劑包括二乙二醇二甲醚(diglyme/diethylene glycol dimethyl ether)、二甲氧基乙烷、甲氧基乙基乙酸酯、甲苯及醇(諸如乙醇、甲氧基丙醇、丙氧基丙醇及丙二醇)。特別較佳之溶劑包括二乙二醇二甲醚及甲氧基丙醇。

【0044】 鹵素吸除溶劑尤其可用作塗佈溶劑，且此等鹵素吸除溶劑包括諸如三甲基原甲酸酯之原酸酯及諸如環氧丁烷之環氧官能性溶劑。咸信此等溶劑因其與副產物氯化氫反應或與中間含 Si--Cl 物種反應且因此使反應速度適中且消除腐蝕性副產物之能力而可用。

【0045】 隨後，塗料組合物，亦即含有任擇地在有機溶劑中形成各種組合物之反應產物之具有可變濃度之烷氧基矽烷或金屬醇鹽之矽倍半氧烷基質聚合物的液體，被施用至基材。諸如旋塗、噴塗、浸漬或流動塗佈之塗佈手段可被利用。為了施用至環形基材，塗料組合物可藉由習知之旋塗玻璃(SOG)技術來施用，例如以使得在基材周邊與中心之間形成梯度。

【0046】 在向基材施用塗料組合物之後，藉由簡單風乾、藉由暴露於周圍環境或藉由施加真空或輕度熱量來使塗佈溶劑蒸發。

【0047】 儘管上文所描述之方法主要聚焦於使用溶液途徑，但熟習此項技術者將鑒於本揭露內容認識到，其他等效塗佈手段(例如熔融塗佈)亦將在本文中起作用且經考慮在本揭露內容之範疇內。

【0048】 諸如膜之富 SiO₂ 結構之形成係藉由經由在中度高溫下或在 UV 照射情況下進行之處理來加工經塗佈之基材以將矽倍半氧烷沈積聚合物組合物轉化成富 SiO₂ 陶瓷薄膜實現。此交聯轉化係在含有至少約 0.5% 相對濕度且較佳地含有約 15% 相對濕度至約 100% 相對濕度之含水分氛圍中進行。規定水分位準可

在用於形成陶瓷薄膜之整個處理程序期間存在於該氛圍中，或可替代地，可在該程序之僅一部分期間存在。應注意，通常存在於基質或沈積聚合物中之矽倍半氧烷中之高含量矽醇基(Si--OH)亦似乎有助於在轉化程序期間發生之交聯反應，且可降低將矽倍半氧烷聚合物有效轉化成富 SiO₂ 陶瓷薄膜所需之相對濕度的位準。一種用於誘導矽醇形成之方法為利用其中存在可水解基團之矽倍半氧烷共聚物，諸如乙醯氧基乙基矽倍半氧烷-甲氧基丙氧基矽倍半氧烷共聚物，且在沈積期間及在熱或 UV 陶瓷化之前使其暴露於高濕度環境。

【0049】 含水分氛圍中之另一組分不為關鍵的，且諸如氮氣、氬氣、氦氣或其類似氣體之惰性氣體可存在，或諸如空氣、氧氣、氯化氫、氨及其類似氣體之反應性氣體可存在。

【0050】 在本揭露內容之一個實施例中，經塗佈之基材上之矽倍半氧烷沈積聚合物之轉化係經由利用加熱經塗佈之基材進行熱加工來實現。對於氯乙基矽倍半氧烷或氟化物催化之氟化四丁銨、乙醯氧基乙基矽倍半氧烷樹脂，在加熱期間採用之溫度為適中的，較佳地為至少約 100°C、更佳地至少約 150°C。常常對例如特別地金屬化電子基材之基材上存在之其他材料不利之極高溫為不必要的。對於未經催化之矽倍半氧烷聚合物，在約 150°C 至約 700°C 範圍內之加熱溫度為較佳的，其中在約 250°C 至約 500°C 範圍內之溫度為更佳的。

【0051】 準確溫度將視諸如所利用之特定經 β 取代之有機矽倍半氧烷基質聚合物、氛圍組成(包括相對濕度)、加熱時間、塗層厚度及諸如氟化物催化劑之塗料組合物組分的因素而定，以上所有因素皆可能會影響轉化溫度。舉例而言，已發現氟化物之存在大大降低樹脂轉化溫度，且經鹵化物取代之樹脂在低於含有乙醯氧基之樹脂之溫度下轉化。在一些情況下，可能需要在低於陶瓷化之溫度下移除所存在之任何溶劑以減少應力破裂。舉例而言，在陶瓷化之前藉由將溫度保持在 50°C 與 120°C 之間進行之溶劑之蒸發移除減少除氣突發，該除氣突

發可能發生在經溶解之沈積聚合物被迅速加熱至陶瓷轉化溫度之情況下，可能會負面影響膜形成能力。

【0052】 加熱一般進行足以形成所需富 SiO_2 陶瓷薄膜之時間。加熱期通常在至多約 6 小時範圍內。例如約 0.1 至約 2 小時之少於約 2 小時之加熱時間為較佳的。

【0053】 加熱程序一般在周圍壓力，亦即大氣壓下進行，但低於大氣壓之壓力或部分真空或超過大氣壓之壓力亦可被採用。諸如使用對流烘箱、快速熱加工、熱板或輻射或微波能量進行之任何加熱方法一般為功能性的。此外，加熱速率亦非關鍵的，但其儘可能迅速地加熱為最實用且較佳的。

【0054】 在本揭露內容之一替代實施例中，富 SiO_2 結構之形成係藉由使經塗佈之基材經受紫外線(UV)照射來實現。已發現經塗佈之基材在 UV 波長下於光之曝露影響經塗佈之基材中矽倍半氧烷聚合物之所需交聯轉化。UV 照射處理一般在不使經塗佈之基材經受用於熱加工中之高溫之情況下進行，但 UV 照射與熱加工處理之組合可視需要加以採用。

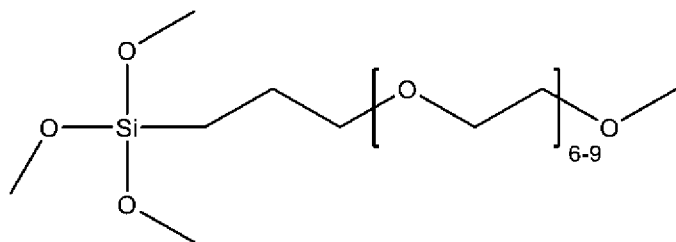
【0055】 使用 UV 光加工形成之富 SiO_2 結構之特徵一般在於具有高於通常在另外相同塗佈條件下由熱加工產生之 SiO_2 含量的 SiO_2 含量。使用 UV 加工之優勢在於經圖案化膜可在基材上藉由 UV 照射之選擇性聚焦來生成。

【0056】 本發明現將結合以下非限制性實例加以描述。

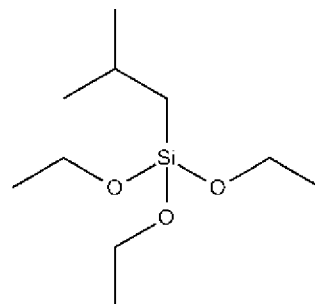
實例 1

【0057】 書寫梯度透明玻璃狀陶瓷結構係藉由利用三個經連接之注射泵且在噴嘴之末端處饋料鄰近於分配孔口之混合腔室來實現。將混合物分配至固定至移動床之玻璃載片上以便提供連續膜。中心較大注射泵供應新製備之如美國專利第 6,770,726 號中所描述之 2-乙醯氧基乙基矽倍半氧烷基質聚合物於甲氧基丙醇中之 20% 溶液的連續流。二個周邊泵(分別)含有異丁基三乙氧基矽烷及甲氧

基(聚乙烯氧基)丙基三甲氧基矽烷。在中點時，矽烷之添加係在 5.5 v%與 0 v%之矽倍半氧烷基質聚合物之間獨立地變化。亦即，疏水性矽烷之濃度自沈積開始時之 5.5 v%降低至中點時之 0 v%，且親水性矽烷之濃度自中點時之 0 v%增加至沈積結束時之 5.5 v%。因此，具有變化組成之矽倍半氧烷沈積聚合物係在混合期間產生。在藉由於空氣中 110°C 下加熱 4 小時來移除溶劑之後，保留清透膜。在~60%相對濕度(RH)之情況下進一步加熱至~250°C 時，膜變為半透明的。無溶劑膜之空氣中 TGA 重量損失在 500°C 之溫度下為 47%。基質矽倍半氧烷之對照 TGA 為 44%。比較組很好地符合有機官能基於玻璃狀陶瓷中之併入。一端在 85°靜態水接觸角之情況下為疏水性的，且另一端在 15°靜態水接觸角之情況下為相對親水性的。當在相同條件下十八烷基三甲氧基矽烷取代異丁基三乙氧基矽烷時，在疏水端處之靜態水接觸角為 100°。



甲氧基(聚乙氧基)丙基三甲氧基矽烷



異丁基三乙氧基矽烷

實例 2 (預示性)

【0058】 作為於甲氧基丙醇中之 20%溶液之實例 1 之基質聚合物老化約二週。觀測到乙醯氧基自 2-乙基矽遷移至矽主鏈，接著經甲氧基丙醇置換，以形成乙醯氧基乙基矽倍半氧烷-甲氧基丙氧基矽倍半氧烷共聚物。2-乙基乙醯氧基與甲氧基丙基之比為 6:1，且所得薄膜陶瓷材料之密度為 1.55 g/mL。梯度沈積係在實例 1 之相同條件下執行。

實例 3 (預示性)

【0059】實例 1 中所描述之方法係在相同條件下使用異丙醇鍺作為二種矽烷之替代物、增加折射率來重複。

實例 4 (預示性)

【0060】實例 1 中所描述之方法係在相同條件下使用二甲基二甲氧基矽烷作為該等矽烷中之一或二者之替代物、降低塗層模數來重複。

【0061】熟習此項技術者應瞭解，可在不脫離上文所描述之實施例之寬發明概念之情況下對該實施例作出改變。此外，基於本揭露內容，一般熟習此項技術者將進一步認識到，上文所說明之組分之相對比例可在不脫離本發明之精神及範疇之情況下變化。因此，應理解，本發明不限於所揭露之特定實施例，但意欲涵蓋在如由所附申請專利範圍界定之本發明之精神及範疇內的修改。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種具有梯度特性之富 SiO_2 結構，其中該結構係形成自具有一陰電性 β 取代基之一矽倍半氧烷及至少一種有機官能性矽烷，其中該結構具有一梯度濃度之該至少一種有機官能性矽烷，其中該矽倍半氧烷含有自由矽醇基($\text{Si}-\text{OH}$)，且該結構中有多個矽原子各自鍵結至四個氧原子且不超過約 50%之矽原子鍵結至碳原子。

【請求項2】 如請求項 1 之富 SiO_2 結構，其中該結構具有梯度疏水性/親水性特性。

【請求項3】 如請求項 1 之富 SiO_2 結構，其中該矽倍半氧烷在該 β 位置中具有一鹵素、醚或羧酸酯官能基。

【請求項4】 如請求項 3 之富 SiO_2 結構，其中該矽倍半氧烷為 2-乙醯氧基乙基矽倍半氧烷。

【請求項5】 如請求項 1 之富 SiO_2 結構，其中該至少一種有機官能性矽烷為二烷基二烷氧基矽烷或烷基三烷氧基矽烷。

【請求項6】 如請求項 5 之富 SiO_2 結構，其中該至少一種有機官能性矽烷為二烷基二甲氧基矽烷或二烷基二乙氧基矽烷。

【請求項7】 如請求項 5 之富 SiO_2 結構，其中該至少一種有機官能性矽烷為烷基三甲氧基矽烷或烷基三乙氧基矽烷。

【請求項8】 如請求項 5 之富 SiO_2 結構，其中該至少一種有機官能性矽烷為甲氧基(聚乙烯氧基)丙基三甲氧基矽烷或異丁基三乙氧基矽烷。

【請求項9】 如請求項 1 之富 SiO_2 結構，其中該結構係形成自 2-乙醯氧基乙基矽倍半氧烷、甲氧基(聚乙烯氧基)丙基三甲氧基矽烷及異丁基三乙氧基矽烷。

【請求項10】 一種富 SiO_2 結構，其具有一梯度濃度之至少一種金屬氧化

物，該至少一種金屬氧化物選自由鋳、鉍、鈦、鋯及鉛之氧化物組成之群，其中該結構係形成自一對應金屬醇鹽及具有一陰電性 β 取代基之一矽倍半氧烷，其中該矽倍半氧烷含有自由矽醇基(Si--OH)，且該結構中有多個矽原子各自鍵結至四個氧原子且不超過約 50%之矽原子鍵結至碳原子。

【請求項11】如請求項 10 之富 SiO_2 結構，其中該富 SiO_2 結構具有一梯度折射率。

【請求項12】如請求項 1 之富 SiO_2 結構，其中該結構為一陶瓷膜。

【請求項13】如請求項 12 之富 SiO_2 結構，其中該陶瓷膜之厚度為約 15 nm 至約 500 nm。

【請求項14】一種用於形成具有梯度特性之富 SiO_2 結構的方法，該方法包含製備包含：具有一陰電性 β 取代基之一矽倍半氧烷、至少一種有機官能性矽烷及一任擇之溶劑的一塗料組合物；將混合物塗佈至一基材上；及加熱及/或 UV 照射經塗佈之基材，其中該結構具有一梯度濃度之該至少一種有機官能性矽烷，其中該矽倍半氧烷含有自由矽醇基(Si--OH)，且該結構中有多個矽原子各自鍵結至四個氧原子且不超過約 50%之矽原子鍵結至碳原子。

【請求項15】如請求項 14 之方法，其中該塗料組合物包含一揮發性極性溶劑。

【請求項16】如請求項 14 之方法，其中該塗佈包含旋塗沈積、3-D 印刷、微接觸印刷或直接書寫。

【請求項17】如請求項 14 之方法，其中該加熱及/或 UV 照射係在含有至少約 0.5%相對濕度之一氛圍中執行。

【請求項18】如請求項 14 之方法，其中該加熱係在約 150°C 至約 700°C 下執行。

【請求項19】如請求項 14 之方法，其中該塗佈步驟包含調整該至少一種有

機官能性矽烷之相對流動速率。

【請求項20】如請求項 14 之方法，其中該塗料組合物包含變化量之該至少一種有機官能性矽烷。

【請求項21】一種用於形成具有梯度特性之富 SiO_2 結構的方法，該方法包含：製備包含具有一陰電性 β 取代基之一矽倍半氧烷、至少一種金屬醇鹽及一任擇之溶劑的一塗料組合物；將混合物塗佈至一基材上；及加熱及/或 UV 照射該經塗佈之基材，其中該結構具有一梯度濃度之至少一種金屬氧化物，其中該矽倍半氧烷含有自由矽醇基(Si--OH)，且該結構中有多個矽原子各自鍵結至四個氧原子且不超過約 50%之矽原子鍵結至碳原子。

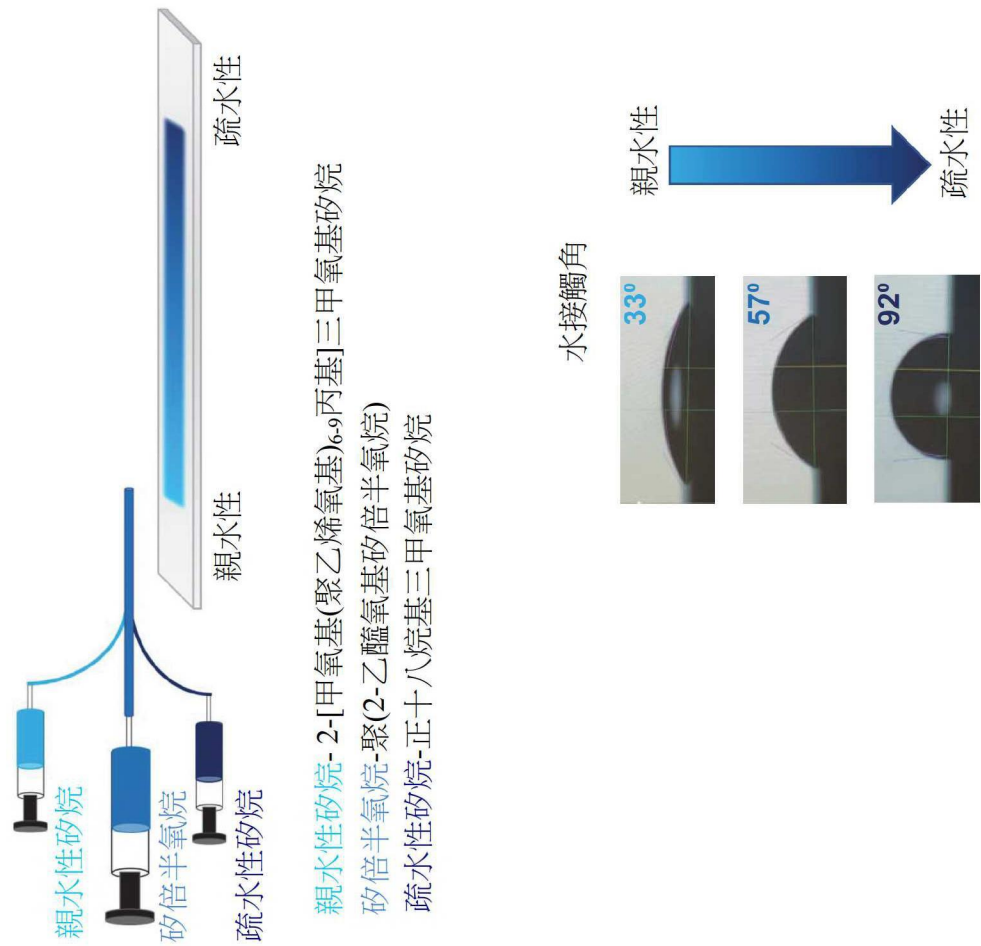
【請求項22】如請求項 21 之方法，其中該金屬醇鹽選自由以下組成之群：異丙醇鋯、乙醇鋇、正丁醇鈦、正丙醇鈾及正丁醇鉛。

【請求項23】如請求項 21 之方法，其中該富 SiO_2 結構具有一梯度折射率。

【請求項24】如請求項 21 之方法，其中該塗佈步驟包含調整該至少一種金屬醇鹽之相對流動速率。

【請求項25】如請求項 21 之方法，其中該塗料組合物包含變化量之該至少一種金屬醇鹽。

【發明圖式】



【圖1】