

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6668287号
(P6668287)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年2月28日(2020.2.28)

(51) Int.Cl.

C09D 183/16 (2006.01)
C09D 7/60 (2018.01)

F 1

C09D 183/16
C09D 7/60

請求項の数 16 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2017-74748 (P2017-74748)
 (22) 出願日 平成29年4月4日 (2017.4.4)
 (65) 公開番号 特開2018-177859 (P2018-177859A)
 (43) 公開日 平成30年11月15日 (2018.11.15)
 審査請求日 令和1年10月25日 (2019.10.25)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 506427679
 メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミット、ペシュレンクテル、ハフツング
 M e r c k P a t e n t G m b H
 ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フランクフルター、シュトラーセ、250
 (74) 代理人 100091982
 弁理士 永井 浩之
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100082991
 弁理士 佐藤 泰和
 (74) 代理人 100105153
 弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

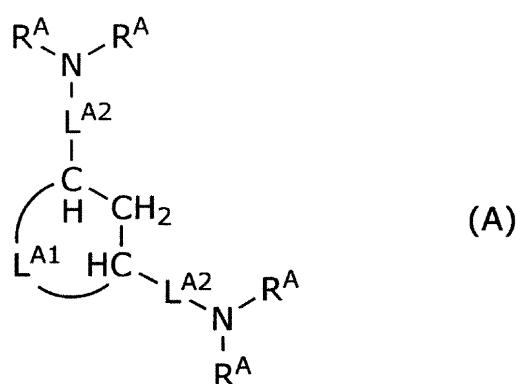
(54) 【発明の名称】 膜形成組成物およびそれを用いた膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリシラザンと、
 有機溶剤と、
 下記一般式 (A) で表される化合物である添加剤と
 を含んでなる膜形成組成物：

【化 1】



(式中、

20

L^A_1 は、 $C_1 \sim C_7$ アルキレンまたは $C_1 \sim C_7$ ヘテロアルキレンであり、 L^A_2 は、 それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_3$ アルキレンであり、 R^A は、 それぞれ独立に、 水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルである)。

【請求項 2】

前記 L^A_1 が $C_2 \sim C_4$ アルキレンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記 L^A_2 が、 それぞれ独立に - CR^A_1 $_2$ - (ここで、 R^A_1 はそれぞれ独立に水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルである) である、請求項 1 に記載の組成物。

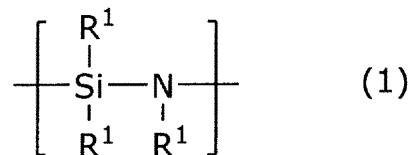
【請求項 4】

前記 R^A のすべてが水素である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ポリシラザンが、下記一般式 (1) :

【化 2】



(式中、

20

R^1 は、 それぞれ独立に水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アミノ、およびシリルからなる群から選択される基であり、式中の R^1 の少なくとも 1 つは水素であり、水素以外の R^1 は、非置換、または 1 またはそれ以上の、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、シリル、およびアルキルシリルからなる群から選択される基により置換されている)

であらわされる構造単位を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記 R^1 が、 それぞれ独立に、水素、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルシリルおよびアルコキシリルアルキルからなる群から選択される基である、請求項 5 に記載の組成物。

30

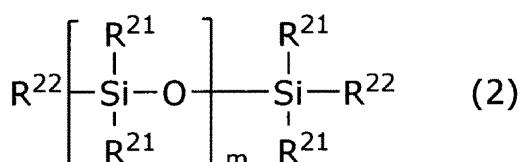
【請求項 7】

前記ポリシラザン 1 g に対して、前記添加剤を 0.002 ~ 0.5 mmol 含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

一般式 (2) :

【化 3】



40

{式中、

R^{21} はそれぞれ独立に、水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アミノ、およびアルキルシリル基からなる群から選択される基であり、 R^{22} が水素以外の基であるとき、非置換、または 1 またはそれ以上の、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、シリル、およびアルキルシリルからなる群から選択される基により置換されており、式中のすべての R^{21} に含まれるアミノ、およびアルコキシの総数が、 R^{21} の総数の 5 % 以下であり、

R^{22} は、 それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_8$ の炭化水素基、または - R^{23} - $N - R^{24}$ $_2$

50

(ここで、 R^{2-3} は $C_1 \sim C_5$ の炭化水素基であり、 R^{2-4} はそれぞれ独立に水素または $C_1 \sim C_3$ の炭化水素基である)であり、

m は重合度を表す数である}

で表され、質量平均分子量が500～100000である、追加成分をさらに含んでなる、請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】

前記有機溶剤が、芳香族炭化水素、飽和炭化水素化合物、脂環式炭化水素化合物もしくはアルキルエーテルである溶剤を1種類以上含んでなる、請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】

下記の工程：

(1) 請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物を、基板上に塗布して組成物層を形成させる塗布工程、および

(2) 前記組成物層に光を照射する露光工程を含んでなる、膜形成方法。

【請求項11】

前記基板がプラスチックフィルムである、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記組成物層の厚さが、10～900nmである、請求項10または11に記載の被方法。

【請求項13】

前記光の波長が、161～248nmである、請求項10～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

前記露光工程が不活性ガス雰囲気下で行われる、請求項10～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

請求項10～14のいずれか1項に記載の方法で製造された膜。

【請求項16】

請求項15に記載の膜を含んでなる電子機器、医療用具、包装容器または包装紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表示デバイス、半導体素子の製造に利用することが可能な、ガスバリア性能の高い膜を製造するための組成物およびそれを用いた膜形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ケイ素質膜は、硬度および密閉性が比較的高いため、半導体素子の製造分野では各種の用途に使用されるものである、具体的には、基板や回路等のハードコート膜、ガスバリア膜、基材強度向上膜などの用途に用いられるものである。このようなケイ素質膜としては各種のものが検討されている。

【0003】

これらのうち、特にガスバリア性能が優れた膜を形成する方法が検討されている。これらの方法では、膜形成材料としてポリシラザンを用いることが知られている(例えば、特許文献1および2)。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、ポリシラザンを主成分とする膜形成材料から形成された膜は、ガスバリア性能の点で改良の余地があり、よりガスバリア性能が改良された膜を形成できる膜形成組成物および膜形成方法が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【0004】

【特許文献1】特開2012-006154号公報

【特許文献2】特開2012-148416号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

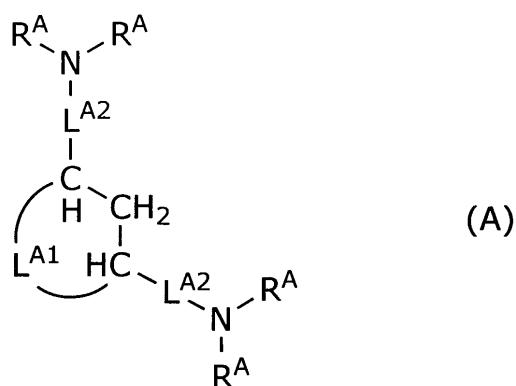
本発明は、上記の課題に鑑みて、ガスバリア性能がより優れた膜、ならびにそのような膜を簡便に形成させることができるものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明による膜形成組成物は、
ポリシラザンと、
有機溶剤と、
下記一般式(A)～(H)からなる群から選択される添加剤少なくとも1種類と
を含んでなることを特徴とするものである。

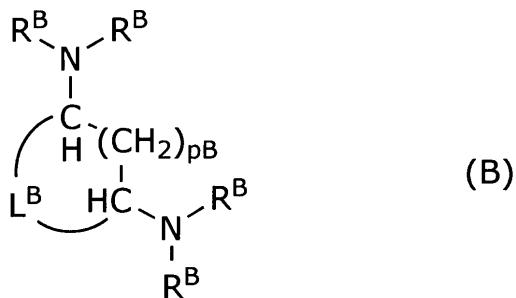
【化1】



(式中、

L^{A1}は、C₁～C₇アルキレンまたはC₁～C₇ヘテロアルキレンであり、L^{A2}は、それぞれ独立に、C₁～C₃アルキレンであり、R^Aは、それぞれ独立に、水素またはC₁～C₃アルキルである)、

【化2】



(式中、

L^Bは、C₁～C₆アルキレンまたはC₁～C₆ヘテロアルキレンであり、R^Bは、それぞれ独立に、水素またはC₁～C₃アルキルであり、

pBは、1または2の整数である)、

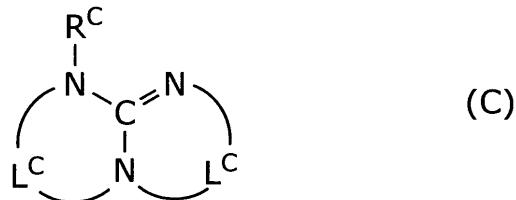
10

20

30

40

【化3】



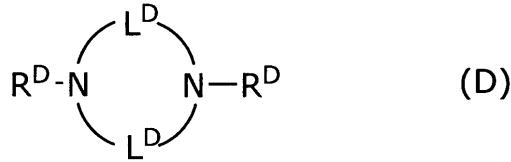
(式中、

L^C は、それぞれ独立に C₁ ~ C₇ アルキレンまたは C₁ ~ C₇ ヘテロアルキレンであり 10

、

R^C は、C₁ ~ C₃ アルキルである)、

【化4】

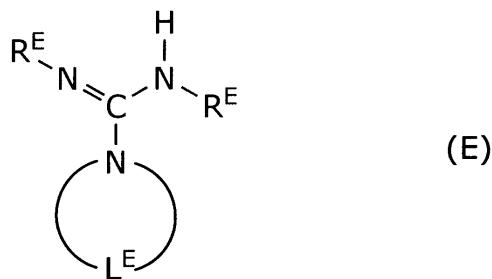


20

(式中、

L^D は、それぞれ独立に C₃ ~ C₁₀ アルキレンまたは C₁ ~ C₁₀ ヘテロアルキレンであり、R^D は、それぞれ独立に水素または C₁ ~ C₃ アルキルである)、

【化5】

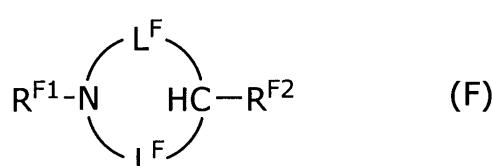


30

(式中、

L^E は、C₃ ~ C₉ アルキレンまたは C₃ ~ C₉ ヘテロアルキレンであり、R^E は、それぞれ独立に、C₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₆ ヘテロアルキル、C₄ ~ C₁₀ シクロアルキル、または C₄ ~ C₁₀ ヘテロシクロアルキルである)、

【化6】



40

(式中、

L^F は、それぞれ独立に C₁ ~ C₄ アルキレンまたは C₁ ~ C₄ ヘテロアルキレンであり

、

R^F1 は、水素または C₁ ~ C₃ アルキルであり、R^F2 は、窒素を 1 つ以上含む、C₄ ~ C₁₀ ヘテロアルキル、または C₄ ~ C₁₂ ヘテ 50

ロシクロアルキルである)

【化7】



(式中、

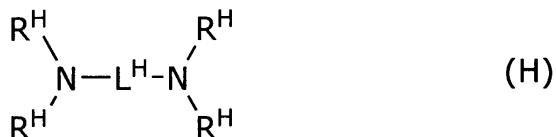
L^G は、 $C_3 \sim C_9$ アルキレンまたは $C_3 \sim C_9$ ヘテロアルキレンであり、

10

R^G は、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンまたは $C_1 \sim C_4$ ヘテロアルキレンであり、

L^G または R^G が1つ以上の窒素を含む)

【化8】



(式中、

20

L^H は、 $C_1 \sim C_6$ アルキレンであり、

R^H は、それぞれ独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンまたは $C_4 \sim C_{15}$ シクロアルキルであり、

R^H の少なくとも一つが $C_4 \sim C_{15}$ シクロアルキルである)。

【0007】

また、本発明による膜形成方法は、下記の工程：

(1) 前記の膜形成組成物を、有機材料からなる基板上に塗布して組成物層を形成させる塗布工程、および

(2) 前記組成物層に光を照射する露光工程
を含んでなることを特徴とするものである。

30

【0008】

また、本発明による電子機器、医療用具、包装容器または包装紙は、前記の方法で製造された膜を含んでなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、優れたガスバリア性能を有する膜を簡便に形成させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

【0011】

40

なお、本明細書において、～を用いて数値範囲を示した場合、特に限定されて言及されない限り、これらは両方の端点を含み、単位は共通する。例えば、5～25モル%は、5モル%以上25モル%以下を意味する。

【0012】

本明細書において、「 $C_{x \sim y}$ 」、「 $C_x \sim C_y$ 」および「 C_x 」などの記載は、分子または置換基中の炭素の数を意味する。例えば、 $C_1 \sim 6$ アルキルは、1以上6以下の炭素を有するアルキル(メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等)を意味する。

【0013】

本明細書において、特に限定されて言及されない限り、アルキルとは直鎖状または分岐

50

鎖状アルキルを意味し、シクロアルキルとは環状構造を含むアルキルを意味する。環状構造に直鎖状または分岐鎖状アルキルが置換したものもシクロアルキルと称する。さらに、ビシクロアルキルなどの多環構造を有するものもシクロアルキルに含める。ヘテロアルキルとは、特に限定されて言及されない限り、主鎖または側鎖に酸素または窒素を含むアルキルを意味し、例えば、オキシ、ヒドロキシ、アミノ、カルボニルなどを含むアルキルを意味する。また、炭化水素基とは、1価または2価以上の、炭素および水素からなり、必要に応じて、酸素または窒素を含む基を意味する。また、本明細書において、特に限定されて言及されない限り、アルキレンとは、前記アルキルに対応する2価基を意味し、例えば直鎖状アルキレンや、側鎖を有する分岐鎖状アルキレンを含む。

【0014】

10

本明細書において、ポリマーが複数種類の繰り返し単位を有する場合、これらの繰り返し単位は共重合する。特に限定されて言及されない限り、これら共重合は、交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合、またはこれらの混在のいずれであつてもよい。

【0015】

本明細書において、特に限定されて言及されない限り、温度の単位は摂氏（Celsius）を使用する。例えば、20度とは摂氏20度を意味する。

【0016】

本明細書において、特に限定されて言及されない限り、%は質量%を、部は質量部を意味する。

20

【0017】

膜形成組成物

本発明による膜形成組成物（以下、「組成物」ということがある）は、ポリシラザンと、有機溶剤と、特定の添加剤を必須成分として含んでなり、必要に応じてその他の追加成分を含むこともできる。これらの各成分について説明すると以下のとおりである。

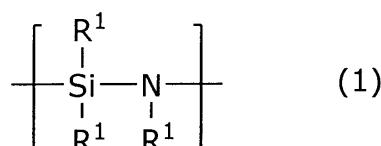
【0018】

ポリシラザン

本発明による組成物に用いられるポリシラザンは特に限定されないが、典型的には、下記一般式（1）であらわされる構造単位を有する。

【化9】

30



R^1 は、それぞれ独立に水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アミノ、およびシリルからなる群から選択される基である。 R^1 が水素以外の基であるとき、1またはそれ以上の、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、シリル、およびアルキルシリルからなる群から選択される基により置換されていてもよい。そのような置換基を有する R^1 の具体例としては、フルオロアルキル、ペルフルオロアルキル、シリルアルキル、トリシリルアルキル、アルキルシリルアルキル、トリアルキルシリル、アルコキシリルアルキル、フルオロアルコキシ、シリルアルコキシ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルアミノアルキル、アルキルシリル、ジアルキルシリル、アルコキシリル、ジアルコキシリル、およびトリアルコキシリルからなる群から選択される基を挙げることができる。これらのうち、前記 R^1 は、それぞれ独立に、（a）水素、（b）メチル、エチル、またはプロピルなどのアルキル、（c）ビニルまたはアリルなどのアルケニル、（d）フェニルなどのアリール、（e）トリメチルシリルなどのアルキルシリル、および（f）トリエトキシリルプロピルなどのアルコキシリルアルキルからなる群から選択される基であることが好ましい。

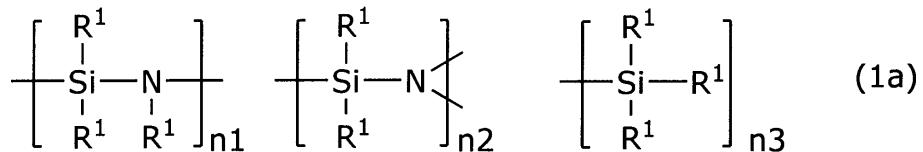
40

50

【0019】

前記一般式(1)であらわされる構造単位を主として含むポリシラザンは、直鎖構造を有するものである。しかし、本発明においてはそれ以外の構造、すなわち、分岐鎖構造や環状構造を有するポリシラザンを用いることもできる。そのようなポリシラザンは、下式の構造を含むものである。

【化10】



10

式中、 n_1 、 n_2 、および n_3 は重合比を表し、通常は $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ である。

【0020】

これらの式によりあらわされるポリシラザンとしては、 R^1 に有機基を含むオルガノポリシラザンと、 R^1 のすべてが水素であるペルヒドロポリシラザンとに大別することができる。なお、本発明においては、すべての R^1 が水素であるペルヒドロポリシラザンを用いることが好ましい。これらのポリシラザンは、従来知られた任意の方法で製造することができる。

【0021】

20

また、これらのポリシラザンの一部が金属化合物で変性されたメタロポリシラザン、ホウ素を含むポロシラザン、シリコーン構造を含むポリシロキサザンなどを用いることもできる。なお、本発明においては便宜的にこれらのポリシラザン変性物も含めてポリシラザンとよぶ。本発明においては、これらのポリシラザンを2種類以上組み合わせて用いることもできる。

【0022】

本発明において用いられるポリシラザンの分子量は特に限定されないが、例えばポリスチレン換算数平均分子量が200~10,000の範囲にあるものが好ましく、400~5,000の範囲にあるものがより好ましい。

【0023】

30

有機溶媒

本発明による組成物は、前記ポリシラザンおよび後述する特定の添加剤を溶解し得る溶媒を含んでなる。このような溶媒としては、用いられる成分を溶解し得るものであれば特に限定されるものではないが、好ましい溶媒の具体例としては、次のものが挙げられる：
(a) 芳香族炭化水素化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン等、

(b) 飽和炭化水素化合物、例えばn-ペントン、i-ペントン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等、

40

(c) 脂環式炭化水素化合物、例えばエチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、p-メンタン、デカヒドロナフタレン、ジベンテン、リモネン等、

(d) アルキルエーテル類、例えばジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル(以下、M T B Eという)、アニソール等、および

(e) ケトン類、例えばメチルイソブチルケトン(以下、M I B Kという)等。

【0024】

これらのうち、(a)芳香族炭化水素化合物、(b)飽和炭化水素化合物、(c)脂環式炭化水素化合物、および(d)アルキルエーテル類が好ましく、特に、キシレンおよび

50

ジブチルエーテルが好ましい。

【0025】

これらの溶媒は、溶剤の蒸発速度の調整のため、人体への有害性を低くするため、または各成分の溶解性の調製のために、適宜2種以上混合したものも使用することができる。

【0026】

このような溶媒として、市販の溶媒も用いることができる。例えば、T-SOL 3040、T-SOLAN 45、エクソールD 30、エクソールD 40、エクソールD 80、ソルベッソ100、ソルベッソ150、アイソパーH、アイソパーL（商品名：東燃ゼネラル石油株式会社製）、ニューソルベントA、カクタスファインSF-01、カクタスファインSF-02（商品名：JXエネルギー株式会社製）、シェルゾールMC 311、シェルゾールMC 811、ソルエイトデラックス、ニューシェルブライツソル（商品名：シェルケミカルズジャパン株式会社製）などが市販されているが、これらを用いることができる。なお、溶媒の混合物を用いる場合、人体への有害性を低減するという観点から、芳香族炭化水素化合物の含有率は溶媒混合物の総質量に対して30質量%以下であることが好ましい。

【0027】

添加剤

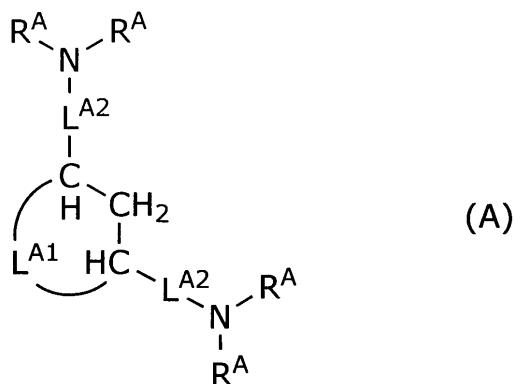
本発明による組成物は、特定の添加剤を含んでなる。この添加剤は、構造中に、炭素、窒素、および酸素からなる群から選ばれる原子から構成される非共役系環状構造を有することを一つの特徴とする。さらに、一分子中に二つ以上の窒素を含むことを特徴とする。しかしながら、このような構造を有するものであっても、必ずしも本願発明の効果を十分に発現できるものではなく、さらに特定の構造を有することが必要である。

【0028】

本発明による組成物に用いることができる添加剤として、以下の(A)～(H)の構造を有するものが挙げられる。

[添加剤(A)]

【化11】



式中、

L^{A1}は、C₁～C₇アルキレンまたはC₁～C₇ヘテロアルキレンであり、好ましくはC₂～C₄アルキレンであり、

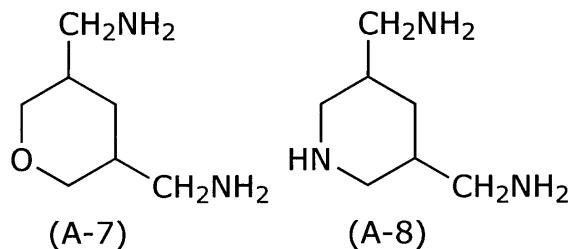
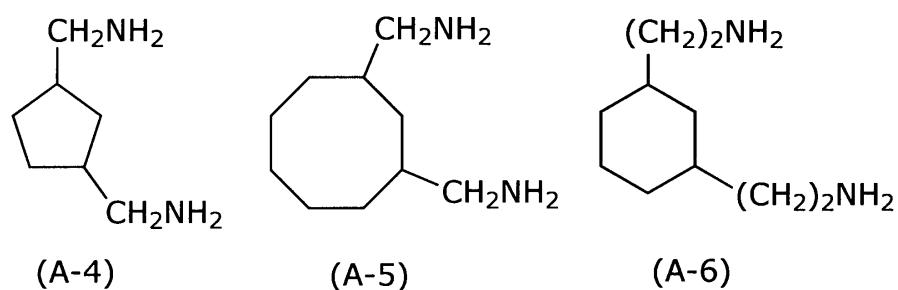
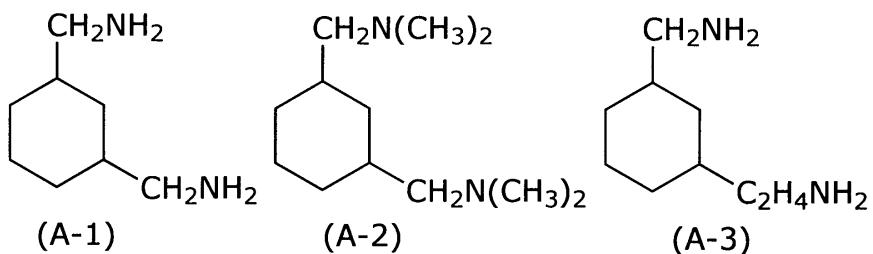
L^{A2}は、それぞれ独立に、C₁～C₃アルキレンであり、好ましくはC₁～C₂アルキレンであり、より好ましくは-C(R^A)₂-（ここで、R^Aはそれぞれ独立に水素またはC₁～C₃アルキルであり、好ましくはいずれも水素である）であり、

R^Aは、それぞれ独立に、水素またはC₁～C₃アルキルであり、好ましくはR^Aのすべてが水素である。

【0029】

このような添加剤としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

【化12】



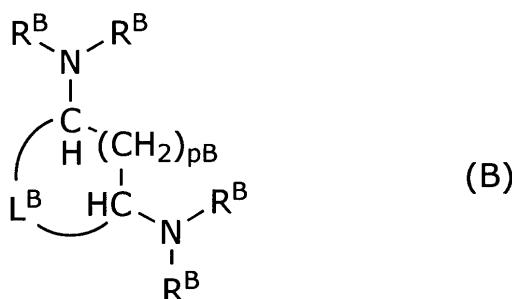
【0030】

これらのうち、特に(A-1)および(A-4)が好ましい。

【0031】

[添加剤(B)]

【化13】



式中、

L^Bは、C₁～C₆アルキレンまたはC₁～C₆ヘテロアルキレンであり、好ましくはC₂～C₅アルキレンであり、

R^Bは、それぞれ独立に、水素またはC₁～C₃アルキルであり、好ましくはR^Bの少なくとも一つがC₁～C₃アルキルであり、より好ましくは、ひとつの窒素に結合する二つのR^BつがC₁～C₃アルキルであり、

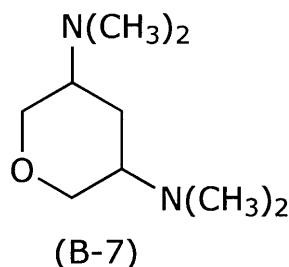
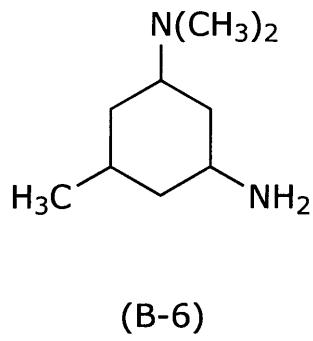
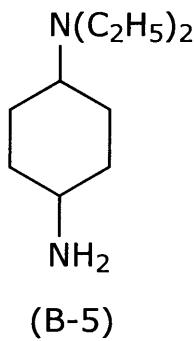
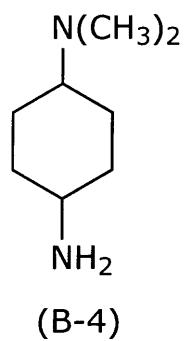
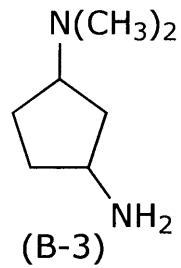
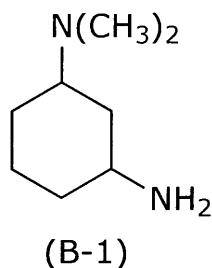
p^Bは、1または2の整数であり、好ましくはp^B=1である。

【0032】

このような添加剤としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

40

【化14】



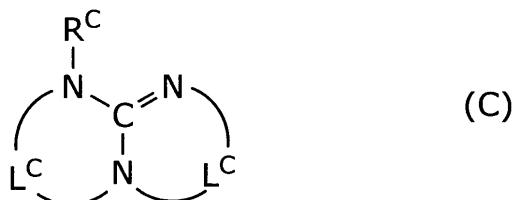
【0033】

これらのうち、特に(B-1)、(B-4)および(B-5)が好ましい。

【0034】

[添加剤(C)]

【化15】



式中、

L^C は、それぞれ独立に $C_1 \sim C_7$ アルキレンまたは $C_1 \sim C_7$ ヘテロアルキレンであり、好ましくはそれぞれ独立に $C_2 \sim C_4$ アルキレンであり、より好ましくは二つの L^C が同一であり、

R^C は、水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルである。

【0035】

このような添加剤としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

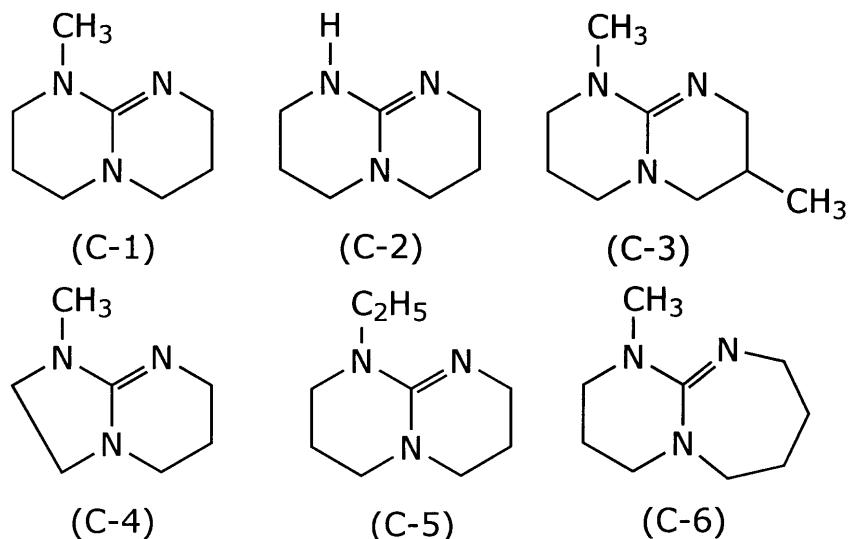
10

20

30

40

【化16】



10

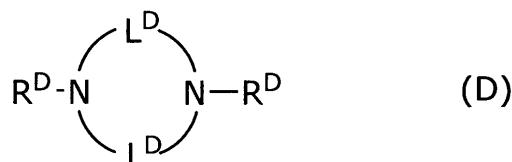
【0036】

これらのうち、特に(C-1)および(C-2)が好ましい。

【0037】

[添加剤(D)]

【化17】



20

式中、

30

L^D は、それぞれ独立に $C_3 \sim C_{10}$ アルキレンまたは $C_1 \sim C_{10}$ ヘテロアルキレンであり、好ましくは $C_2 \sim C_6$ ヘテロアルキレンであり、

R^D は、それぞれ独立に水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、好ましくは水素である。

【0038】

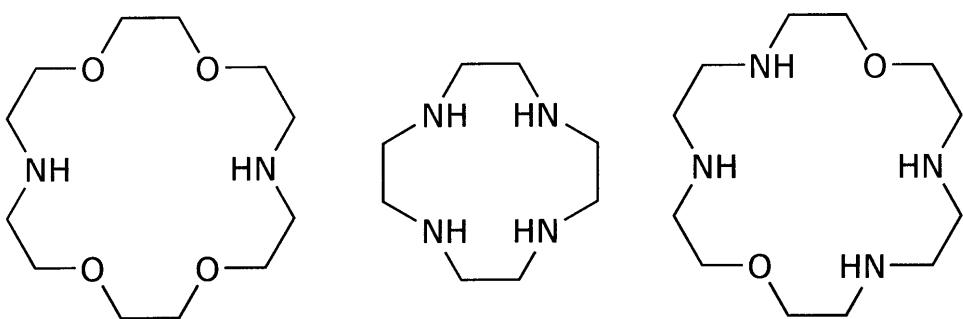
ここで、 L^D がヘテロアルキレンである場合、ヘテロ原子、すなわち酸素または窒素は、 $-C(R^D)_2-C(R^D)_2-$ (ここで、 R^D は、それぞれ独立に水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルである) で結合されていることが好ましい。また、ヘテロ原子である酸素は $-O-$ の構造で、ヘテロ原子である窒素は $-NR^D-$ (ここで R^D は、水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルである) の構造で、その連結基で結合されていることが好ましい。

【0039】

40

このような添加剤としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

【化18】

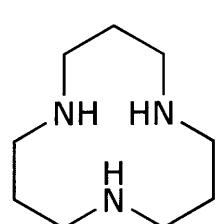


10

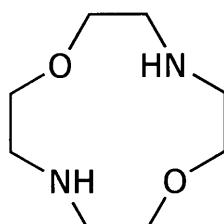
(D-1)

(D-2)

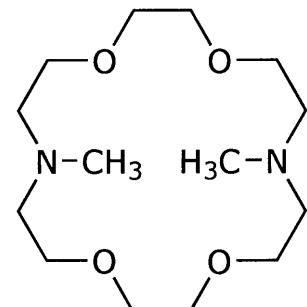
(D-3)



(D-4)



(D-5)



20

(D-6)

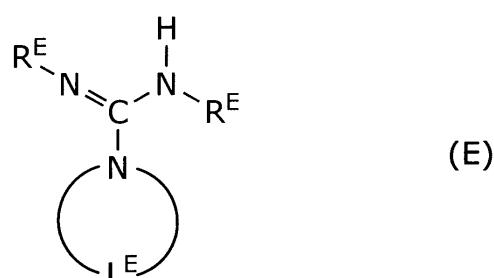
【0040】

これらのうち、特に (D-1) および (D-2) が好ましい。

【0041】

[添加剤 (E)]

【化19】



30

式中、

L^E は、C₃ ~ C₉ アルキレンまたはC₃ ~ C₉ ヘテロアルキレンであり、好ましくはC₃ ~ C₇ ヘテロアルキレンであり、

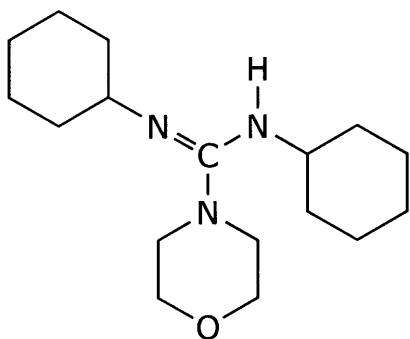
40

R^E は、それぞれ独立に、C₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₆ ヘテロアルキル、C₄ ~ C₁₀ シクロアルキル、またはC₄ ~ C₁₀ ヘテロシクロアルキルであり、好ましくはそれぞれ独立に、C₄ ~ C₁₀ シクロアルキル、またはC₄ ~ C₁₀ ヘテロシクロアルキルである。

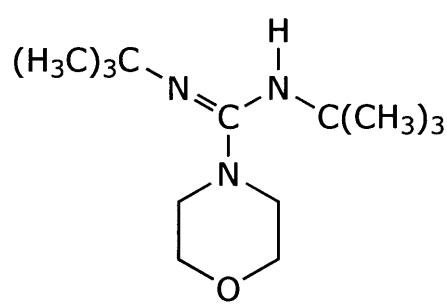
【0042】

このような添加剤としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

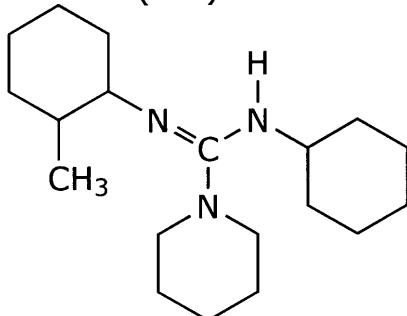
【化20】



(E-1)



(E-2)



(E-3)

10

20

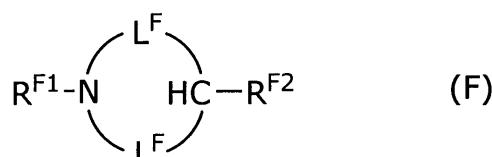
【0043】

これらのうち、特に(E-1)が好ましい。

【0044】

[添加剤(F)]

【化21】



30

式中、

L^F は、それぞれ独立に $C_1 \sim C_4$ アルキレンまたは $C_1 \sim C_4$ ヘテロアルキレンであり、好ましくはそれぞれ独立に $C_1 \sim C_4$ アルキレンであり、

R^{F1} は、水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、

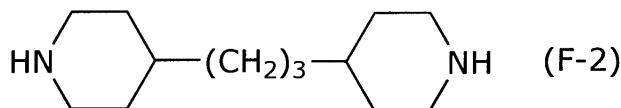
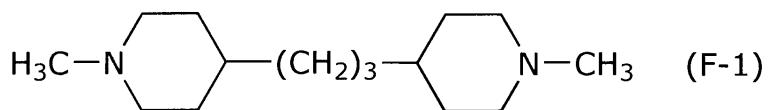
R^{F2} は、窒素を1つ以上含む、 $C_4 \sim C_{10}$ ヘテロアルキル、または $C_4 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキルであり、好ましくは窒素を1つ以上含む、 $C_4 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキルである。

【0045】

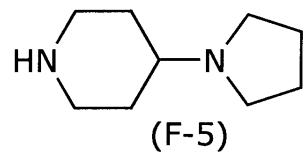
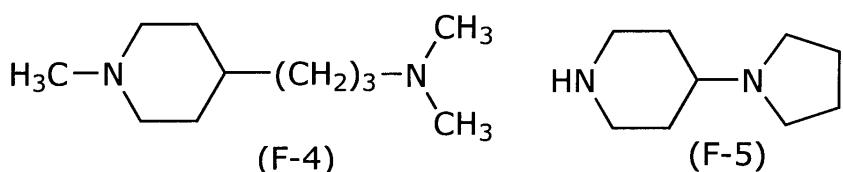
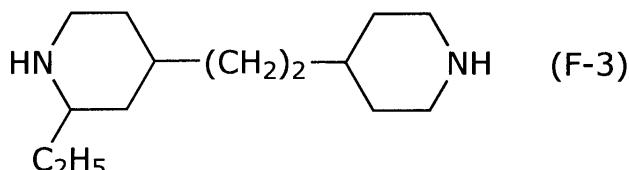
このような添加剤としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

40

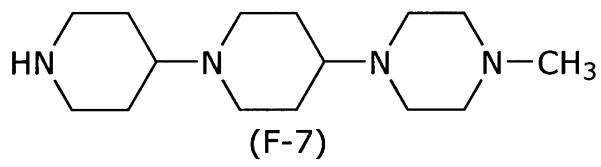
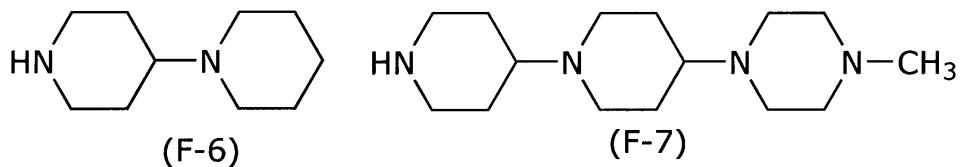
【化22】



10



20



【0046】

これらのうち、特に(F-1)が好ましい。

【0047】

[添加剤(G)]

30

【化23】



式中、

L^G は、 $C_3 \sim C_9$ アルキレンまたは $C_3 \sim C_9$ ヘテロアルキレンであり、好ましくは $C_3 \sim C_9$ アルキレンであり、

40

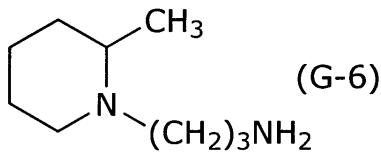
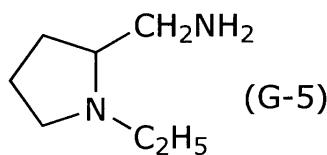
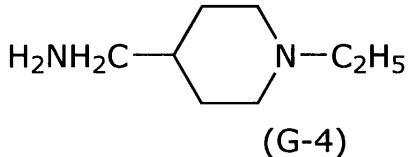
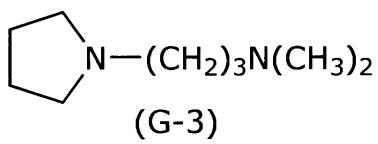
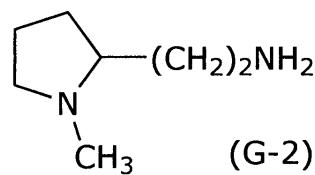
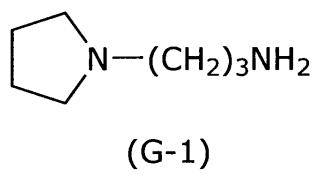
R^G は、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンまたは $C_1 \sim C_4$ ヘテロアルキレンであり、

L^G または R^G が1つ以上の窒素を含む。

【0048】

このような添加剤としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

【化24】

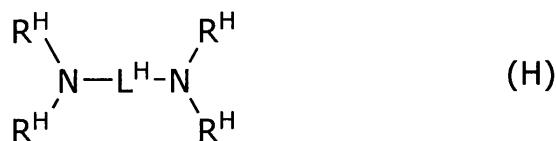


【0049】

これらのうち、特に (G-1) および (G-2) が好ましい。

[添加剤 (H)]

【化25】



(式中、

L^H は、 $C_1 \sim C_6$ アルキレンであり、

R^H は、それぞれ独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンまたは $C_4 \sim C_{15}$ シクロアルキルであり、

R^H の少なくとも一つが $C_4 \sim C_{15}$ シクロアルキルである。

【0050】

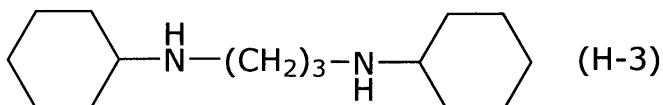
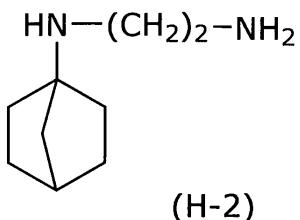
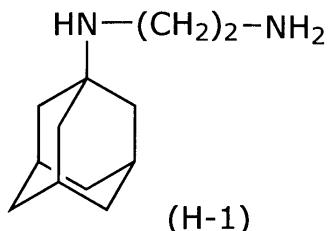
このような添加剤としては、具体的に以下の化合物が挙げられる。

10

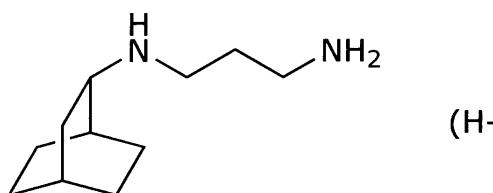
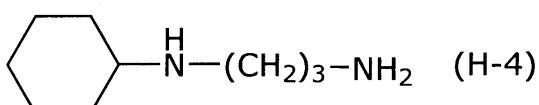
20

30

【化26】



10



20

【0051】

これらのうち、特に（H-1）が好ましい。

【0052】

本発明による組成物において、これらの添加剤（A）～（H）は、2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0053】

追加成分
また、本発明による組成物は、添加剤（A）～（H）以外の追加成分を含むことができる。このような追加成分としてアミン化合物または金属錯体化合物をあげることができる。これらの化合物は基板上に塗布された組成物が硬化反応する際の触媒として機能するものである。

30

【0054】

ここで、アミン化合物とは、前記した添加剤（A）～（H）以外の構造を有するアミン化合物である。このようなアミン化合物としては、任意のものを用いることができるが、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、または複素環アミンを好適に用いることができる。脂肪族アミンまたは芳香族アミンは、一级アミン、二级アミン、または三级アミンのいずれであってもよい。また、これらは、モノアミン、ジアミン、またはトリアミンなど、窒素数はいくつであってもよい。複素環アミンとしては、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアゾール環などを含む化合物が挙げられる。また、これらのアミン化合物は、任意の置換基、例えばアルコキシ、アルキレン、シリル、およびアルキルシリルからなる群から選択される基によって置換されていてもよい。

40

【0055】

好ましいアミン化合物の具体例としては、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、トリペンチルアミンヘキシリルアミン、N-メチルヘキシリルアミン、N,N-ジメチルヘキシリルアミン、N,N-ジメチル-2-エチルヘキシリルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジn-

50

オクチルアミンN-メチルジn-オクチルアミン、トリn-オクチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジtert-ブチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,8-オクタンジアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N,N-ジメチルアリルアミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ピロール、ピロリン、ピリジン、ピコリン、ルチジン、ピラジン、アミノピリジン、アミノメチルピリジン、フェニルピリジン、ビニルピリジン、アミノピラジン、2-メトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、ビス(2-アミノエチルエーテル)、ビス(3-アミノプロピルエーテル)、3-(2-ジメチルアミノエトキシ)プロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、およびヘプタメチルジシラザンが挙げられる。
10

【0056】

金属錯体化合物も、膜の硬化反応を促進することができるものであれば任意のものを用いることができる。具体的には、金属として、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、パラジウム、レニウム、およびタンゲステンからなる群から選択されるものが好ましい。また、アセチルアセトナト、カルボニル、およびカルボキシレートからなる群から選択される配位子を含むものが好ましい。ここで、カルボキシレートは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、乳酸、コハク酸、およびクエン酸から選択されるカルボン酸の残基であることが好ましい。
20

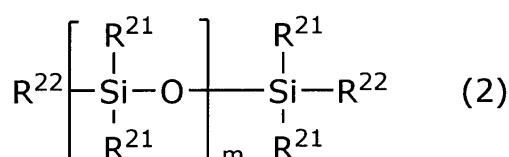
【0057】

好ましい金属錯体化合物の具体例としては、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)鉄、トリス(アセチルアセトナト)ロジウム、トリス(アセチルアセトナト)コバルト、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム、ヘキサカルボニルタンゲステン、ドデカカルボニルトリルテニウム、ドデカカルボニルジレニウム、酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、安息香酸ニッケル、オクタン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、ギ酸鉄、安息香酸コバルト、クエン酸コバルト、ギ酸コバルト、三酢酸ロジウム、四酢酸ニロジウム、オレイン酸チタン、グルコン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、および酪酸アルミニウムなどが挙げられる。
30

【0058】

また、本発明による組成物は、追加成分として、下記一般式(2)であらわされるポリシロキサンをさらに含むことができる。

【化27】



{式中、

R^{21} はそれぞれ独立に、水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、アミノ、およびアルキルシリルからなる群から選択される基であり、 R^{21} が水素以外の基であるとき、1またはそれ以上の、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アミノ、シリル、およびアルキルシリルからなる群から選択される基により置換されていて
40
50

もよく、式中のすべての R^{2-1} に含まれるアミノ、およびアルコキシの総数が、 R^{2-1} の総数の 5 % 以下であり、

R^{2-2} は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_8$ の炭化水素基、または $-R^{2-3}-N-R^{2-4}_2$ (ここで、 R^{2-3} は $C_1 \sim C_5$ の炭化水素基であり、 R^{2-4} はそれぞれ独立に水素または $C_1 \sim C_3$ の炭化水素基である) であり、

m は重合度を表す数である }

【0059】

また、 R^{2-1} は本発明の効果を損なわない範囲で、すなわち微量の反応性基を含んでもよい。具体的には、すべての R^{2-1} に含まれるアミノ、およびアルコキシの総数が、 R^{2-1} の総数の 5 % 以下、好ましくは 3 % 以下 であれば本発明の効果を発現させることができ。一方で、 R^{2-1} がヒドロキシ、カルボキシルなどを含むと、膜中に水和性の高いヒドロキシが残存してしまうため、ガスバリア性能の向上に繋がりにくくなる。このため、 R^{2-1} がヒドロキシまたはカルボキシルを含まないことが好ましい。

【0060】

R^{2-2} は、ポリシロキサン主鎖の末端にあるケイ素に結合する末端基である。このようなポリシロキサンが含まれる場合の反応機構は十分には解明されていないが、この末端基部分が後述するポリシラザンと結合し、ポリシラザン中の窒素を安定化させ、高いガスバリア性能を実現しているものと推定されている。そして、ポリシロキサンとポリシラザンとの反応を適切に進行させるために、 R^{2-2} は特定のものであることが好ましい。

【0061】

典型的には、 R^{2-2} は、 $C_1 \sim C_8$ の炭化水素基である。また、そのような炭化水素基に含まれる炭素の一部が窒素に置換されていてもよい。窒素置換された炭化水素基として、 $-R^{2-3}-N-R^{2-4}_2$ が挙げられる。ここで、 R^{2-3} は $C_1 \sim C_5$ の炭化水素基であり、 R^{2-4} はそれぞれ独立に水素または $C_1 \sim C_3$ の炭化水素基である。 R^{2-2} は、前記した通り反応性が適切なものが選択されるが、具体的には、メチル、エチル、プロピル、アミノメチル、アミノエチル、アミノプロピル、または N -エチルアミノ-2-メチルプロピルからなる群から選択される基であることが好ましい。なお、 R^{1-2} は、式(2)であらわされるポリシロキサンに複数含まれるが、それらは同一であっても異なっていてよい。

【0062】

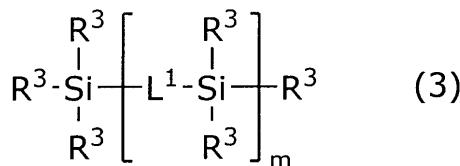
本発明において用いられる式(2)で表されるポリシロキサンの分子量は特に限定されないが、例えばポリスチレン換算質量平均分子量が 500 ~ 100000 の範囲にあるものが好ましく、1000 ~ 50000 の範囲にあるものがより好ましい。

【0063】

本発明による組成物は、追加成分として下記一般式(3)で表されるケイ素化合物を含むこともできる。

【0064】

【化28】



(式中、

R^3 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭化水素基、ヒドロキシ、炭化水素ヒドロキシ、アシル、アシルオキシ、アミノ、炭化水素アミノ、炭化水素オキシ、シリル、炭化水素シリル、イミノ含有炭化水素基、およびイミノ含有炭化水素アミノからなる群から選択される 1 値基であるか、ハロゲン、ヒドロキシ、またはアミノにより置換されていても

10

20

30

40

50

よい2価の炭化水素鎖または単結合であって、異なるケイ素を結合して環状構造を形成していてもよく、

L^1 は単結合、オキシ、イミド、イミノ、カルボニル、カルボニルオキシ、および不飽和結合、ならびにそれらを含んでいてもよい炭化水素鎖からなる群から選択される連結基であり、前記連結基は、脂環、芳香族環、または複素環を含んでいてもよく、

m は重合度を表す0以上の数である。)

【0065】

式(3)で表されるケイ素化合物は、露光工程により変化し、ポリシラザンと反応する特徴を有するものである。このため、この追加成分を含む組成物は、緻密な膜を形成させるために複雑な操作が必要なく、またエネルギーコストの嵩む高温処理も必要としない。

10

【0066】

このケイ素化合物は、ケイ素に直接結合した水素が少ないことが好ましい。ケイ素化合物の基本的な構造に応じて、最適なケイ素の数は変動するが、一般に、分子中の各ケイ素に結合する水素の数は2つ以下であり、好ましくは1つ以下である。

【0067】

以下に、式(3)に包含される化合物のうち、優れた特性を示す化合物を示すと以下の通りである。

【0068】

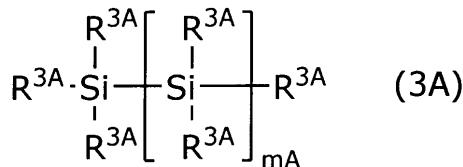
(3A) ケイ素-ケイ素結合を有するケイ素化合物

好ましいケイ素化合物の一態様は、ケイ素とケイ素とが直接結合した構造を有するものである。すなわち、一般式(3)において、 L^3 が単結合であるものである。また、この場合には、置換基 R^{3A} に含まれる炭化水素基は飽和炭化水素基であることが好ましい。より具体的には、下記一般式(3A)で表されるものである。

20

【0069】

【化29】



30

式中、

R^{3A} は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリール、アラルキル、アシル、アシルオキシ、アルキルアミノ、アミノ、シリル、およびアルキルシリルからなる群から選択される1価基であるか、 R^{3A} は単結合であって、異なるケイ素を結合して環状構造を形成していてもよく、

m A は重合度を表す1以上の数である。

【0070】

ここで、前記 R^{3A} は、それぞれ独立に、アルキル、アルコキシ、シリル、シリルアルキル、およびアルキルシリルからなる群から選択される基であることが好ましい。さらには、前記 R^{1A} が、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、および $C_1 \sim C_3$ アルキルシリルからなる群から選択される基であることがより好ましい。そして、前記 R^{1A} が、それぞれ独立に、メチル、エチル、 t -ブチル、トリメチルシリル、メトキシ、およびエトキシからなる群から選択されることが特に好ましい。

40

また、式(3A)で表されるケイ素化合物においては、ケイ素からなる環状構造を有していてもよい。すなわち、ひとつのケイ素に結合した R^{3A} と、他のケイ素に結合した R^{3A} とが同一の単結合であってもよい。この場合、このケイ素化合物はシクロポリシランとなる。

【0071】

また、この化合物はケイ素-ケイ素結合を有するものであるから、 m A は1以上である

50

ものである。そして、この化合物が鎖状構造を有する場合には、 $m A$ は 10 以下であることが好ましく、6 以下であることがより好ましく、2 以下であることが特に好ましい。また、この化合物が環状構造を有する場合には、 $m A$ は 3 以上であり、5 以上であることが好ましく、6 以上であることが好ましく、また 10 以下であることが好ましい。

【0072】

また、この化合物において、各ケイ素に直接結合する水素の数が少ないことが好ましい。具体的には、式(3A)で表されるケイ素化合物が鎖状構造を有する場合は、各ケイ素に結合する水素の数は、1 以下であることが好ましく、ゼロであることがより好ましく、式(3A)で表されるケイ素化合物が環状構造を有する場合は、各ケイ素に結合する水素の数は、2 以下であることが好ましく、1 以下であることがより好ましい。

10

【0073】

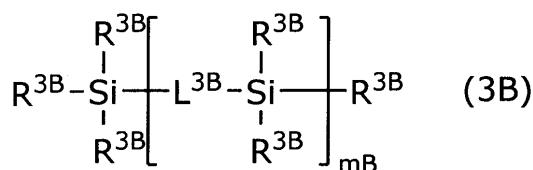
(3B) エチレン結合またはアセチレン結合を含むケイ素化合物

好ましい別の態様のケイ素化合物は、分子中にエチレン結合またはアセチレン結合を含むものである。すなわち、一般式(1)の R^3 または L^3 の少なくともひとつが、エチレン重結合またはアセチレン結合を含むものである。そして、このとき、分子中に含まれるケイ素には水素が直接結合していないことが好ましい。より具体的には、下記一般式(1B)で表されるものである。

【0074】

【化30】

20



式中、

R^{3B} は、それぞれ独立に、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、アラルキル、アルケニル、アルキニル、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルケニル、アシル、アシルオキシ、アルキルアミノ、アルキルオキシ、シリル、およびアルキルシリルからなる群から選択される 1 価基であり、

30

L^3 は、単結合、オキシ、イミド、イミノ、カルボニル、カルボニルオキシ、および不飽和結合、ならびにそれらを含んでいてもよい炭化水素鎖からなる群から選択される連結基であり、

mB は、重合度を表す 0 以上の数である。

【0075】

そして、 R^{3B} 、および L^3 のうちの少なくともひとつにエチレン結合またはアセチレン結合が含まれている。

【0076】

これらのエチレン結合またはアセチレン結合は、いかなる形態で分子中に含まれていてもよいが、ひとつ的好ましい態様では、 L^3 の少なくとも一つが、アセチレン結合またはエチレン結合を含むものが挙げられる。このとき、 L^3 そのものがアセチレン結合またはエチレン結合であってよいし、さらに炭化水素鎖が連結されたもの、例えばプロペニレン基(-CH₂-CH=CH-)であってよい。

40

【0077】

また、ケイ素に結合した 1 価基 R^{3B} がエチレン結合またはアセチレン結合を含んでいてもよい。具体的には R^{3B} の少なくとも一つが、エチニル(アセチレン基と呼ばれることがある)、およびビニルからなる群から選択されるものが好ましい。特に、 L^3 が、単結合、オキシ、およびイミノからなる群から選択され、 R^{1B} の少なくとも一つが、エチニル、およびビニルから選択される 1 価基であることが好ましい。

50

【0078】

また、式(3B)で表されるケイ素化合物の質量平均分子量は50~200,000であることが好ましい。ここで質量平均分子量とは、ポリスチレン換算質量平均分子量を意味する。

【0079】

また、1つのケイ素化合物に、2つ以上のエチレン結合またはアセチレン結合が含まれることが好ましい。より具体的には、mBが1以上であり、ケイ素化合物がオリゴマー状またはポリマー状であり、L^{3B}がオキシまたはイミノであり、両末端にある2つのR^{3B}がそれぞれエチレン結合またはアセチレン結合を有することが好ましい。

【0080】

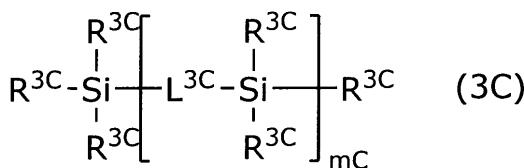
(3C)ケイ素間がアルキレンまたはアリーレンで結合されたケイ素化合物

好ましい別の様のケイ素化合物は、ケイ素間がアルキレンまたはアリーレンで結合されたものである。すなわち、一般式(3)のL³が、アルキレンまたはアリーレンであるものである。そして、このとき、L³およびR³にはエチレン結合またはアセチレン結合は含まれておらず、またオキシを含んでいてもよい。そして、分子中に含まれるケイ素には水素が結合していないことが好ましい。より具体的には、下記一般式(3C)で表されるものである。

【0081】

【化31】

10



20

式中、

R^{3C}は、それぞれ独立に、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アリールアミノ、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アシル、アシルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アルキルオキシ、シリル、およびアルキルシリルからなる群から選択される1価基であり、

L^{3C}は、オキシを含んでいてもよい、アルキレン、およびアリーレンからなる群から選択される連結基であり、

mCは、重合度を表す1以上の数である。

【0082】

そして、すべてのR^{3C}およびL^{3C}はエチレン結合またはアセチレン結合を含まない。ここでは、芳香族環に含まれる共役結合は、エチレン結合に含めないものとする。

【0083】

この一般式(3C)で表されるケイ素化合物において、L^{3C}は、オキシを含んでいてもよい。具体的には、炭化水素基、オキシ含有炭化水素基、炭化水素ジオキシ、および炭化水素エーテルジオキシからなる群から選択されるものが好ましい。そして、L^{3C}が、1,2-エタンジオキシ、1,4-ブタンジオキシ、1,6-ヘキサンジオキシ、1,4-シクロヘキサンジオキシ、ビス(2-オキシエチル)エーテル、エチレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、およびフェニレンからなる群から選択されることがより好ましい。

【0084】

また、一般式(3C)で表されるケイ素化合物においては、特にmCが1であることが好ましい。

【0085】

(3D)嵩高い炭化水素基で完全置換されたモノシラン化合物

30

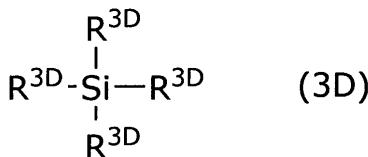
40

50

好ましい別の態様のケイ素化合物は、ケイ素を1つだけ含むモノシラン化合物であって、結合している置換基が炭化水素基または炭化水素アミノであるものである。そして、化合物全体に含まれる炭素および窒素の総数が8以上である。より具体的には、下記一般式(3D)で表されるものである。

【0086】

【化32】



10

式中、 R^{3D} は、それぞれ独立に、アルキル、アリール、アルキルアミノ、アリールアミノ、イミノ含有アルキル、およびイミノ含有アルキルアミノからなる群から選択される1価基であり、各ケイ素に結合する水素が1つ以下であり、すべての R^{1D} に含まれる炭素および窒素の総数が8以上である。

【0087】

このケイ素化合物において、含まれる炭素および窒素の総数は本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、一般に48以下であり、好ましくは40以下である。

20

【0088】

より具体的には、 R^{3D} が、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のアリール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキルアミノ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のアリールアミノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のイミノ含有アルキル、および $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のイミノ含有アルキルアミノからなる群から選択されるものであることが好ましい。

【0089】

本発明による組成物は、必要に応じてその他の添加剤成分を含有することもできる。そのような成分として、例えば粘度調整剤、架橋促進剤等が挙げられる。また、半導体装置に用いられたときにナトリウムのゲッタリング効果などを目的に、リン化合物、例えばトリス(トリメチルシリル)fosfate等、を含有することもできる。

30

【0090】

本発明による組成物は、前記したポリシラザンと、有機溶剤と、特定の添加剤とを必須とするものであるが、必要に応じて更なる化合物を組み合わせることができる。これらの組み合わせができる材料について説明すると以下の通りである。なお、組成物全体にしめるポリシラザン、有機溶剤、および特定の添加剤以外の成分は、全体の質量に対して、50%以下が好ましく、より好ましくは30%以下である。

30

【0091】

膜形成組成物

本発明による組成物は、前記ポリシラザン、添加剤(A)～(H)および必要に応じてその他の添加物を前記有機溶媒に溶解または分散させて組成物とする。ここで、有機溶媒に対して各成分を溶解させる順番は特に限定されない。また、配合成分を反応させた上で、溶媒を置換することもできる。

40

【0092】

また、前記の各成分の含有量は、目的とする組成物の用途によって変化する。添加剤(A)～(H)含有率は、目的に応じて適切に調整することができる。一般に、添加剤(A)～(H)の含有率が多いと、ガスバリア性が高くなる傾向にあるので好ましい。また、膜形成反応後の膜の緻密性を損なわないようにするためには、添加剤(A)～(H)の含有率が少ないほうが好ましい。このため、本発明による組成物は、ポリシラザン1gに対して、添加剤(A)～(H)を0.002～0.5mmol含むことが好ましく、0.005～0.2mmol含むことがより好ましい。

50

【0093】

また、本発明においてポリマー成分の含有率は、十分な膜厚の膜を形成させるために組成物の全質量を基準として0.1～40質量%であることが好ましく、0.1～30質量%とすることがより好ましい。ここで、ポリマー成分とは、ポリシラザンのほかに、一般式(2)および(3)で表される追加成分を意味する。

【0094】

また、組成物が添加剤(A)～(H)以外のアミン化合物を含む場合には、硬化反応を十分促進させるために、一定以上であることが好ましく、組成物の保存安定性の観点からは一定量以下であることが好ましい。このためにアミン化合物の含有量は、ポリマー1gに対して0.005～1.00mmolであることが好ましく、0.01～0.60mmolとすることがより好ましい。

10

【0095】

また、組成物が金属錯体化合物を含む場合には、硬化反応を十分促進させるために、一定以上であることが好ましく、組成物の保存安定性の観点からは一定量以下であることが好ましい。このために金属錯体化合物の含有量は、ポリマー1gに対して0.002～0.50mmolであることが好ましく、0.005～0.20mmolとすることがより好ましい。

【0096】

また、組成物が一般式(2)または(3)で表される追加成分を含む場合、一般に、ポリシロキサンの配合比が多いと、ガスバリア性が高くなる傾向にあり、また配合比が少ないと膜形成反応の進行が促進される傾向にある。このため、ポリシラザン100質量部に対する追加成分(2)および(3)の配合量は0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましい。また、ポリシラザン100質量部に対するポリシロキサンの配合量は25質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましい。

20

【0097】

膜形成方法

また、本発明による膜形成方法は、

- (1)前記の膜形成組成物を、基板上に塗布して組成物層を形成させる塗布工程、および
(2)前記組成物層に光を照射する露光工程

30

を含んでなることを特徴としている。

【0098】

組成物を塗布する基板は特に限定されず、有機材料、無機材料、金属などの任意のものから選択される。本発明によって形成される膜はガスバリア性能が高いという特徴があるので、有機材料からなる基板の表面に膜を形成すると、ガスバリア性能が高いフィルム材料を得ることができるので好ましい。このような有機材料としては、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、セルロースアセテート、アクリル、ポリカーボネート、ビニルクロライドなどのプラスチックフィルムが好ましい。これらのうち、耐熱性や透明性の観点から、ポリエチレンナフタレート、またはポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

40

【0099】

なお、膜は基板の片面だけではなく、必要に応じて基板の両面に形成することもできるが、その場合にはその目的に適した基板を選択する必要がある。

【0100】

塗布工程(1)において、前記した組成物は前記の基板の表面に塗布される。本発明による膜形成方法においては、それらの基板表面の一方または両方に組成物を塗布する。なお、組成物を塗布する前に、基板表面に酸化ケイ素や窒化ケイ素の膜を形成させておくこともできる。これらの膜はCVD法、またはスパッタ等のPVD法や、ALD法等を用いて形成させることができる。

50

【0101】

組成物を基板表面に塗布する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、ロールコート法、転写法、スリットコート法、およびバーコート法等が挙げられる。塗布後の組成物層の厚さは、形成される膜が十分なガスバリア性能を発揮できるように厚いことが好ましい。具体的には、10 nm以上であることが好ましく、50 nm以上であることがより好ましい。また、塗布後の組成物層の厚さは、後述する露光工程の際に効率的に硬化できるように適切に設定されるのが好ましい。具体的には、900 nm以下であることが好ましく、500 nm以下であることがより好ましい。なお、膜を基板の両面に形成させる場合には、それぞれの面について順次塗布しても、また両面を同時に塗布してもよい。

10

【0102】

基板表面に形成された組成物層は必要に応じて乾燥され、過剰の有機溶媒が除去される。特に後述する露光工程では、比較的短波長の光を用いるため、短波長領域の光を吸収する傾向のある有機溶媒はできる限り除去することが好ましい。このとき、乾燥は比較的高温で行うことでより効率よく行うことができる。

【0103】

また、乾燥は減圧により行うこともできる。すなわち、塗布後の基板に対して、真空ポンプやロータリーポンプなどで陰圧をかけることによって、組成物層中の溶媒の蒸発が早くなり、乾燥を促進することができる。

【0104】

乾燥によって過剰な溶媒が除去された組成物層に、必要に応じて窒素などの不活性ガスを吹き付ける処理を行うこともできる。このような処理によって組成物層表面にある付着物を除去して、光照射の効率を高めることができる。さらには、赤外線を照射することで表面に付着した溶媒等を除去することもできる。

20

【0105】

このようにして得られた組成物層は、引き続き露光工程に付される。露光工程における光照射条件は、形成させようとする膜の厚さ、組成、硬度などに応じて適切に選択される。

【0106】

露光工程において照射する光は、特に限定されず、紫外光、可視光などが挙げられる。また、本発明においては、電子線やプラズマなども光として利用できる。最大ピーク波長が161～248 nmであることが好ましく、165～180 nmであることが好ましい。このような光の光源は、前記の波長の光を放射できるものであれば任意のものを用いることができるが、典型的にはキセノンエキシマーレーザーが用いられる。そのほか、広い波長範囲の光を放射するランプを用いて、フィルターや分光器により必要な照射光のみを照射に用いることもできる。また、露光を複数回行うこともできる。その場合には、段階毎に同じ波長の光を利用することも、段階毎に異なる波長の光を利用することもできる。

30

【0107】

本発明による膜形成方法においては、この露光工程により、前記したケイ素化合物が変化しポリシラザンと反応する特徴を有している。なお、照射する光の波長によって、組成物層中の深さ方向で硬化が促進される部分が異なるので、目的に応じて照射する光の波長を選択することができる。すなわち、波長の長い光を照射することで、組成物層のより深い部分の硬化を促進することができ、また波長の短い光を照射することで、組成物層のより浅い部分の硬化をさらにすすめることもできる。

40

【0108】

また、露光を行う雰囲気は、目的とする膜の組成などに応じて任意に選択されるが、膜中に酸素が浸透しない雰囲気、すなわち酸素が少ない雰囲気で光照射を行うことが好ましい。具体的には、雰囲気中の酸素含有率は1000 ppm以下であることが好ましく、100 ppm以下であることがより好ましい。このような条件を満たすために、真空中または減圧条件下や、不活性ガス雰囲気下で光照射を行うことができる。また、雰囲気を減圧

50

したあと、不活性ガスを導入してから光照射を行うことも有効である。なお、ここで、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、およびそれらの混合ガスなどが用いられる。この場合、取扱い性などの観点から、窒素が好ましく用いられる。このとき窒素ガスは不活性であって、膜中に取り込まれることはなく、窒素の組成比を上昇させることもない。また、光照射は密閉された容器内で行うばかりでなく、不活性ガスのフロー中で行うことも可能である。このほか、例えばアンモニア、一酸化二窒素、およびそれらの不活性ガスとの混合ガス中で紫外線照射を行うこともできる。このとき、アンモニアや一酸化二窒素は Si - N 含有率が高い膜を構成する際の窒素源となり得るので、これらを用いることによって膜中の Si - N 含有率を上げて、さらにガスバリア性能を改善することができる。

10

【0109】

露光工程において、光照射と同時に組成物層を加熱することもできる。このような加熱により硬化反応をさらに促進することができる。また、露光工程の後に、追加で加熱して硬化反応を進行させることもできる。加熱方法は特に限定されず、基板を配置するステージ等を加熱する方法、雰囲気ガスを加熱する方法など任意の方法を選択できる。しかしながら、基板として有機材料を用いている場合には、加熱温度が高すぎると基板に損傷を与えることがあるので、加熱温度は低いほうが好ましい。具体的には、組成物層が硬化して膜が形成されるまでの間の温度が 200 以下であることが好ましい。

【0110】

このようにして形成された膜は、ガスバリア性能が優れていると同時に、熱安定性および透明性などに優れている。この膜は、電子機器、例えば表示デバイス、半導体デバイスなど、のガスバリア性膜に用いることができるほか、保護膜、または絶縁膜などに用いることができる。さらには、この膜は、医療用具、包装容器または包装紙に適用することもできる。この膜を含む医療用具、包装容器、および包装紙は、透湿性が低いという特徴を有する。

20

【0111】

本発明を諸例をあげて説明すると以下の通りである。

【0112】

膜形成組成物の調製

容量 500 ml のガラス製ビーカーに、ペルヒドロポリシラザン（数平均分子量 800）20 g、ジブチルエーテル 60 g、および添加剤を混合して溶解させて試料溶液を調製した。得られた試料溶液に 3 分間乾燥窒素を送り込むことでバブリング攪拌を行ったあと、所望の膜厚を得られるようにジブチルエーテルで希釈を行って組成物を得た。添加剤の種類および添加量は表 1 に示すとおりであった。

30

【0113】

ガスバリア性膜の形成

調製した組成物を、厚さ 125 μm のポリエチレンナフタレートフィルムにスピンコーラーを用いて塗布し、その後乾燥させた。引き続き、80 で 3 分間加熱した。塗布済みフィルムを露光装置内に入れ、装置内に窒素を導入して酸素濃度を 100 ppm 以下としてから、最大ピーク波長が 172 nm の光源を用い、光の照度は、4.0 J であった。なお、照度の測定は紫外線積算光量計 C 9536 および受光器 H 9535 - 172（いずれも商品名、浜松ホトニクス株式会社製）を使用して行った。

40

【0114】

評価

透湿度を DELTAPERM - UH ガス透過測定装置（Technolox 社製）を用いて、塗布前のフィルムおよび上記の方法により得られた膜付きのフィルムの、40%、90% 相対湿度雰囲気での透湿度（WVT R 値）を測定した。WVT R 値は、一定値になつたその値を WVT R 値とした。ただし、4000 分後も一定値とならない場合は N/A とした。塗布前のフィルムの透湿度は 1 g/m²/day であった。また、エリプソメーターにて得られた膜の膜厚を測定した。膜厚はいずれも 200 nm であった。得られた結果

50

は表1に示す通りであった。

【0115】

【表1】

表1

	添加剤		WVTR値
	種類	添加量*	
実施例1	A-1	0.180	5×10^{-4}
実施例2	A-4	0.180	5×10^{-4}
実施例3	A-6	0.180	1×10^{-3}
実施例4	B-1	0.060	4×10^{-4}
実施例5	B-4	0.060	6×10^{-4}
実施例6	B-5	0.060	5×10^{-4}
実施例7	C-1	0.015	3×10^{-4}
実施例8	C-2	0.015	6×10^{-4}
実施例9	D-1	0.060	4×10^{-4}
実施例10	D-1	0.120	5×10^{-4}
実施例11	D-1	0.180	6×10^{-4}
実施例12	D-2	0.015	7×10^{-4}
実施例13	E-1	0.015	4×10^{-4}
実施例14	F-1	0.060	6×10^{-4}
実施例15	G-1	0.060	4×10^{-4}
実施例16	G-2	0.060	7×10^{-4}
実施例17	H-1	0.060	3×10^{-4}
実施例18	H-4	0.060	9×10^{-4}
比較例1	R-1	0.060	N/A
比較例2	R-2	0.060	N/A
比較例3	R-3	0.060	N/A
比較例4	R-4	0.060	N/A
比較例5	R-5	0.060	N/A
比較例6	R-6	0.060	N/A
比較例7	R-7	0.060	N/A
比較例8	R-8	0.060	N/A
比較例9	R-9	0.060	N/A
比較例10	R-10	0.060	N/A
比較例11	R-11	0.060	N/A
比較例12	—	0.000	N/A

10

20

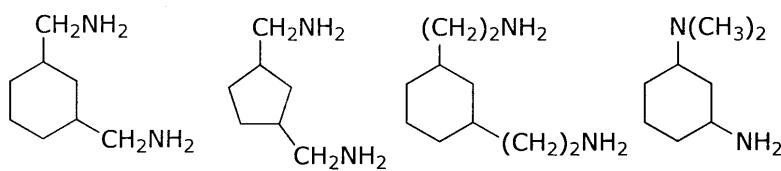
30

表中、添加剤の添加量は、ポリシラザン1gに対する添加剤の量(mmol)である。
また、N/AはWVTR値が一定時間内に一定値にならず、測定が不能であったことを示す。

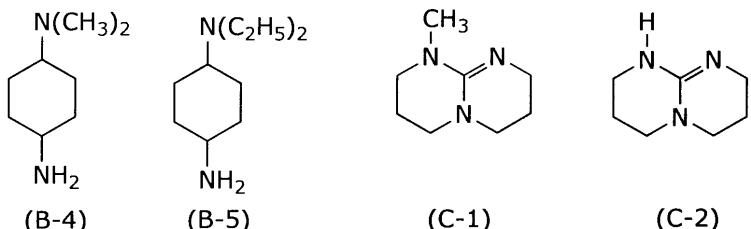
【0116】

40

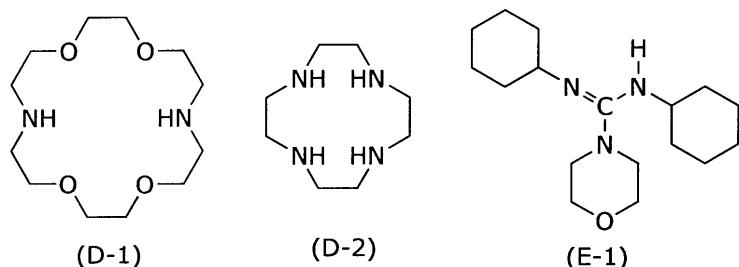
【化33】



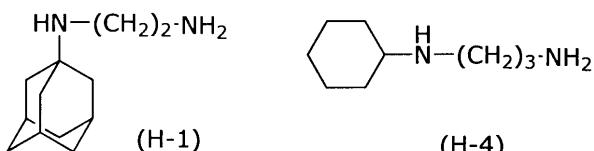
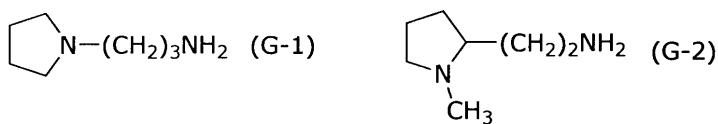
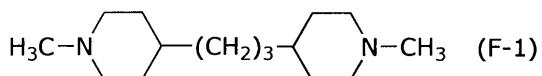
(A-1) (A-4) (A-6) (B-1)



(B-4) (B-5) (C-1) (C-2)



(D-1) (D-2) (E-1)



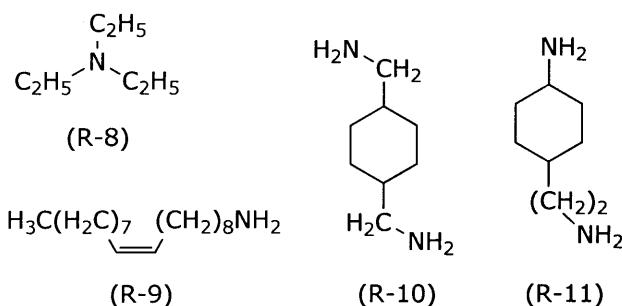
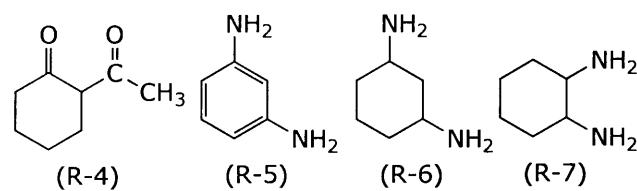
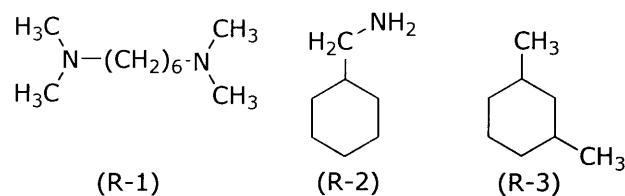
10

20

30

【0117】

【化 3 4】



10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100187159

弁理士 前川 英明

(72)発明者 尾 崎 祐 樹

静岡県掛川市千浜3330 メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 能 谷 剛

静岡県掛川市千浜3330 メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 小 林 政 一

静岡県掛川市千浜3330 メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社内

審査官 山本 悅司

(56)参考文献 特開2016-204487 (JP, A)

特開2015-059144 (JP, A)

特開2009-111029 (JP, A)

特表2019-518811 (JP, A)

特開平08-176511 (JP, A)

特開2012-006154 (JP, A)

特開2012-148416 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00-10/00、101/00-201/10

C08K

C08L

C08G