



(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 I744514 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：107111773

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 03 日

(51)Int. Cl. : *C08L83/16 (2006.01)* *C08K5/357 (2006.01)*
C08K5/31 (2006.01) *C08K5/3462 (2006.01)*
C08K5/35 (2006.01) *C08K5/17 (2006.01)*
C08K5/33 (2006.01) *C08K5/3445 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01) *C09D183/16 (2006.01)*
C09D7/40 (2018.01)

(30)優先權：2017/04/04 日本 2017-074755

(71)申請人：德商默克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
德國

(72)發明人：能谷剛 NOYA, GO (JP)；久保雅彥 KUBO, MASAHIKO (JP)；佐竹昇 SATAKE, NOBORU (JP)；野島由雄 NOJIMA, YOSHIO (JP)；尾崎祐樹 OZAKI, YUKI (JP)；岡村聰也 OKAMURA, TOSHIYA (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 201516092A

TW 201704314A

JP 11-116815A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

膜形成組成物

(57)摘要

本發明之課題為提供低溫下可硬化之膜形成組成物及使用其之氧化矽質膜形成方法。本發明之解決手段為一種包含聚矽氮烷、有機溶劑、及特定之添加劑而成的膜形成組成物，以及將其塗布於基板並使其硬化之膜形成方法。此特定之添加劑係選自包含(A)經鹼基取代之胍類、(B)包含氧及氮作為構成員之冠醚胺類、(C)具有經胺基取代之多環構造的環烷基類、(D)經鹼基取代之肟類、及(E)咪唑啉類之群組。

I744514

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

膜形成組成物

【中文】

本發明之課題為提供低溫下可硬化之膜形成組成物及使用其之氧化矽質膜形成方法。

本發明之解決手段為一種包含聚矽氮烷、有機溶劑、及特定之添加劑而成的膜形成組成物，以及將其塗布於基板並使其硬化之膜形成方法。此特定之添加劑係選自包含(A)經烴基取代之胍類、(B)包含氧及氮作為構成員之冠醚胺類、(C)具有經胺基取代之多環構造的環烷基類、(D)經烴基取代之肟類、及(E)咪唑啉類之群組。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

膜形成組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於含有聚矽氮烷(polysilazane)之組成物。更詳細而言，係關於可藉由在低溫下之硬化反應而形成緻密之氧化矽質膜的膜形成組成物。

【先前技術】

【0002】聚矽氮烷具有藉由加熱轉化為氧化矽質物質之性質。一般於單獨使用聚矽氮烷之情況，轉化成氧化矽質物質之速度遲緩、或轉變成氧化矽質物質需要高溫等之應改良之點仍多。因此，為了改良如此之點已進行各種檢討。

【0003】例如，檢討藉由使聚矽氮烷本身改質、或在含有聚矽氮烷之組成物中組合特定之添加劑而改良如上述之問題點。具體而言，就於低溫下可形成氧化矽質膜的方法而言，有在含有聚矽氮烷之組成物中添加 N-雜環狀化合物者(例如，專利文獻 1)、添加烷醇胺者(例如，專利文獻 2)、添加胺類及/或酸類者(例如，專利文獻 3)。在此等文獻中所利用之胺化合物，亦被利用於其他目的，具體而言，亦被利用於：為了減低膜面之凹凸、塗布不均而添加二胺化合物者(例如，專利文獻 4 及 5)；為了使環氧樹脂硬化而添加多胺者(例如，專利文獻 6)。

【0004】然而，若依據本發明人等之檢討，則以往所知之組成物於室溫等低溫下的硬化速度不充分，爲了改善硬化速度，有加熱等變得必要的情況。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本特開平 11-116815 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 11-60736 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 9-31333 號公報

[專利文獻 4]日本特開平 8-176511 號公報

[專利文獻 5]日本特開平 8-176512 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2004-536196 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】本發明鑒於如上述之情事，欲提供可於低溫下硬化之聚矽氮烷組成物。

[解決課題之手段]

【0007】依據本發明之膜形成組成物，其特徵爲包含聚矽氮烷、

有機溶劑、及

選自包含下述(A)～(E)之群組中之至少 1 種添加劑而成，該(A)～(E)如下：

(A)經烴基取代之胍類、

(B)包含氧及氮作爲構成員之冠醚胺類、

(C)具有經胺基取代之多環構造的環烷類、

(D)經烴基取代之肟類、及

(E)咪唑啉類。

【0008】又，依據本發明之膜之形成方法，其特徵為包含將前述組成物塗布於基材上，使其硬化。

【0009】再者，依據本發明之電子機器、醫療用具、包裝容器或包裝紙，其特徵為包含以前述方法製造之膜而成。

[發明之效果]

【0010】依據本發明之組成物，在塗布於基板表面等後，可在低溫下使其硬化。硬化溫度或硬化速度可藉由添加劑之添加量而調整，得到例如於室溫等而充分硬化之膜。再者，依據本發明之組成物亦兼具優良之塗布性。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0011】以下，針對本發明之實施形態詳細地說明。

【0012】此外，本說明書中，於使用～表示數值範圍之情況，只要未特別提及並限定，此等包含兩邊之端點，且單位係共通。例如，5～25莫耳%意指5莫耳%以上25莫耳%以下。

【0013】本說明書中，「 $C_{x\sim y}$ 」、「 $C_x\sim C_y$ 」及「 C_x 」等記載，意指分子或取代基中碳之數目。例如， $C_{1\sim 6}$ 烷基意指具有1以上6以下之碳的烷基(甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等)。

【0014】本說明書中，只要未特別提及並限定，烷基意指直鏈狀或分枝鏈狀烷基，環烷基意指包含環狀構造

之烷基。環狀構造上經直鏈狀或分枝鏈狀烷基取代者亦稱為環烷基。再者，雙環烷基等具有多環構造者亦包含於環烷基。雜烷基只要未特別提及並限定，意指在主鏈或側鏈包含氧或氮之烷基，例如，意指包含氧基、羥基、胺基、羰基等之烷基。又，烴基意指包含碳及氫，且因應需要包含氧或氮之 1 價或 2 價以上的基。又，本說明書中，只要未特別提及並限定，伸烷基意指對應於前述烷基之 2 價基，包含例如直鏈狀伸烷基或具有側鏈之分枝鏈狀伸烷基。

【0015】本說明書中，於聚合物具有複數種重覆單元之情況，此等重覆單元為共聚合。只要未特別提及並限定，此等共聚合可為交替共聚合、隨機共聚合、嵌段共聚合、接枝共聚合、或此等混合存在者之任一者。

【0016】本說明書中，只要未特別提及並限定，溫度之單位係使用攝氏 (Celsius)。例如，20 度意指攝氏 20 度。

【0017】本說明書中，只要未特別提及並限定，%意指質量%，份意指質量份。

【0018】

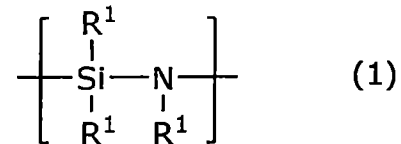
〈膜形成組成物〉

依據本發明之膜形成組成物(以下，有時稱為「組成物」)，係包含聚矽氮烷、有機溶劑、及特定之添加劑作為必須成分而成，因應需要亦可含有其他之追加成分。關於此等各成分，如以下之說明。

【0019】

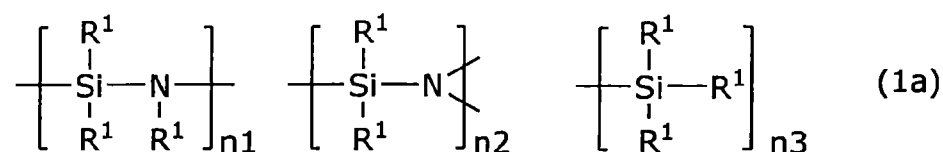
〈聚矽氮烷〉

依據本發明之組成物中所用的聚矽氮烷無特別限定，但典型而言，具有下述通式(1)所示之構造單元。



R^1 各自獨立地為選自包含氫、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷氧基、胺基、烷氧基矽基烷基、烷基矽基、及矽基之群組中的基。 R^1 為氫以外之基時，可經 1 個或以上之選自包含鹵素、烷基、烷氧基、胺基、矽基、及烷基矽基之群組中的基取代。就具有此種取代基之 R^1 的具體例而言，可列舉選自包含氟烷基、全氟烷基、矽基烷基、三矽基烷基、烷基矽基烷基、三烷基矽基、烷氧基矽基烷基、氟烷氧基、矽基烷氧基、烷基胺基、二烷基胺基、烷基胺基烷基、烷基矽基、二烷基矽基、烷氧基矽基、二烷氧基矽基、及三烷氧基矽基之群組中的基。此等之中，前述 R^1 各自獨立地較佳為選自包含 (a) 氫、(b) 甲基、乙基、或丙基等烷基、(c) 乙烯基或烯丙基等烯基、(d) 苯基等芳基、(e) 三甲基矽基等烷基矽基、及 (f) 三乙氧基矽基丙基等烷氧基矽基烷基之群組中的基。

【0020】主要包含前述通式(1)所示之構造單元的聚矽氮烷為具有直鏈構造者。然而，在本發明中，亦可使用其以外之構造，亦即具有分枝鏈構造或環狀構造之聚矽氮烷。此種聚矽氮烷為包含下式之構造者。



式中， $n1$ 、 $n2$ 、及 $n3$ 表示聚合比，通常為 $n1+n2+n3=1$ 。

【0021】就藉由此等式所示之聚矽氮烷而言，大致可分為 R^1 上包含有機基之有機聚矽氮烷、及 R^1 全部為氫之全氫聚矽氮烷。此外，在本發明中，較佳為使用全部 R^1 均為氫之全氫聚矽氮烷。此等聚矽氮烷可藉由以往所知之任意的的方法製造。

【0022】又，亦可使用此等聚矽氮烷之一部分經金屬化合物改質的金屬聚矽氮烷、含硼之硼矽氮烷、包含聚矽氧構造之聚矽氧氮烷(polysiloxazane)等。此外，在本發明中，為方便起見，亦包含此等聚矽氮烷改質物而稱為聚矽氮烷。在本發明中，亦可將 2 種以上的此等聚矽氮烷組合而使用。

【0023】在本發明中，所用之聚矽氮烷之分子量無特別限定，但例如較佳為聚苯乙烯換算數量平均分子量在 200～10,000 之範圍者，更佳為在 400～5,000 之範圍者。

【0024】

〈有機溶媒〉

依據本發明之組成物係包含能將前述聚矽氮烷及後述之特定添加劑溶解的溶媒而成。就此種溶媒而言，只要能將所用之成分溶解者，則無特別限定，但就較佳溶

媒之具體例而言，可列舉以下者：

(a)芳香族烴化合物，例如，苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、三甲苯、三乙苯、四氫萘等；

(b)飽和烴化合物，例如正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、正壬烷、異壬烷、正癸烷、異癸烷等；

(c)脂環式烴化合物，例如乙基環己烷、甲基環己烷、環己烷、環己烯、對薄荷烷、十氫萘、雙戊烯、檸檬烯等；

(d)烷基醚類，例如二丙基醚、二丁基醚、二乙基醚、二戊基醚、二己基醚、甲基三級丁基醚(以下，稱為MTBE)、苯甲醚等；及

(e)酮類，例如甲基異丁基酮(以下，稱為MIBK)等。

【0025】此等之中，較佳為(a)芳香族烴化合物、(b)飽和烴化合物、(c)脂環式烴化合物、及(d)烷基醚類，特佳為二甲苯及二丁基醚。

【0026】此等溶媒，為了調整溶劑之蒸發速度、為了降低對人體之有害性、或為了調整各成分之溶解性，可使用將2種以上適當混合者。

【0027】就此種溶媒而言，亦可使用市售之溶媒。例如，有市售 T-SOL3040、T-SOLAN45、Exxsol D30、Exxsol D40、Exxsol D80、Solvesso 100、Solvesso 150、Isopar H、Isopar L(商品名；TonenGeneral Sekiyu 股份有限公司製)、New Solvent A、Cactus Fine SF-01、Cactus Fine SF-02(商品名；JX Energy 股份有限公司製)、Shellsol

MC311、Shellsol MC811、Soleight DX、New Shell BrightSol(商品名；Shell Chemicals Japan 股份有限公司製)等，亦可使用此等。

此外，於使用溶媒之混合物的情況，從所謂減低對人體之有害性的觀點來看，芳香族烴化合物之含有率較佳為相對於溶媒混合物之總質量為 30 質量%以下。

【0028】

〈添加劑〉

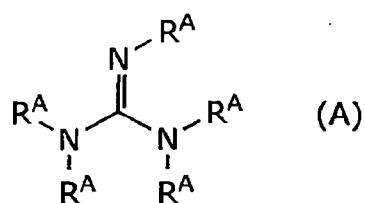
依據本發明之組成物係包含特定之添加劑而成。此添加劑必須於構造中含氮，並進一步具有特定之構造。亦即，在本發明中，所用之添加劑係選自包含下述(A)～(E)之群組中者：

- (A)經烴基取代之胍類、
- (B)包含氧及氮作為構成員之冠醚胺類、
- (C)具有經胺基取代之多環構造的環烷類、
- (D)經烴基取代之肟類、及
- (E)咪唑啉類。

【0029】

[添加劑(A)]

添加劑(A)為經烴基取代之胍類。於本發明中未使用未經取代之胍。此種胍類之中較佳者係以下述通式(A)表示。



式中，

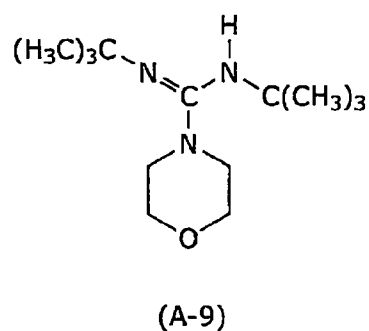
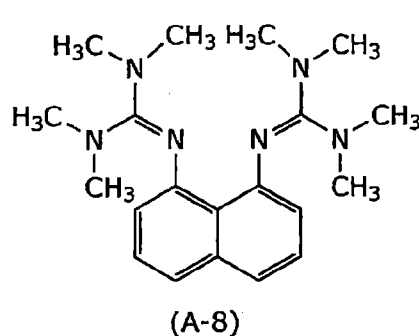
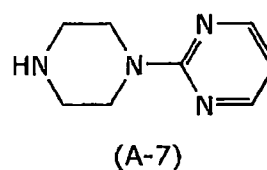
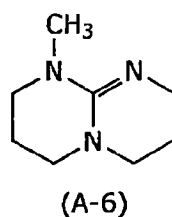
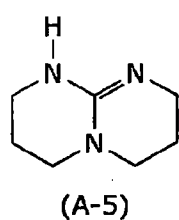
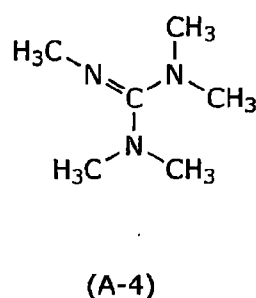
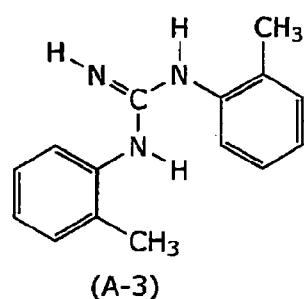
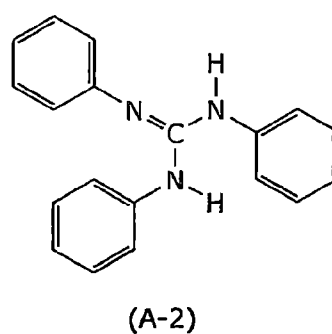
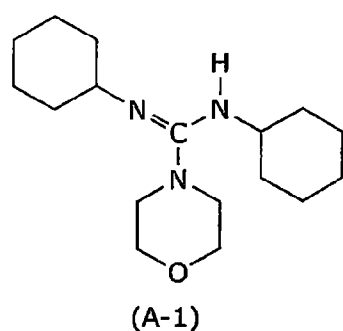
R^{A} 各自獨立為氫或 1 價之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烴基，或者任 2 個 R^{A} 藉由 2 價之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烴基鍵結而形成環構造，或者任 4 個 R^{A} 中每 2 個藉由 2 價之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烴基鍵結而形成 2 個環構造，

R^{A} 之中至少 1 個不為氫。

【0030】其中， R^{A} 較佳為選自包含 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 烷基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ 環烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 伸烷基、及 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 雜伸烷基之群組中者。於 R^{A} 為 2 價基之情況，其末端與氮鍵結而形成含氮雜環。

【0031】又，添加劑(A)之分子量無特別限定，分子量以 80 以上為較佳，以 110 以上為更佳。

【0032】就此種添加劑而言，具體上可列舉以下之化合物。



【0033】此等之中，以(A-1)~(A-4)及(A-7)為較佳。

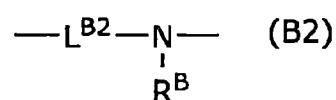
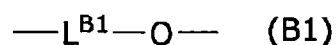
【0034】

[添加劑(B)]

添加劑(B)為包含氧及氮作為構成員之冠醚胺類。此種冠醚胺類中，較佳為以下之通式(B)所示者。



式中，L 為包含下述之連接子單元 (B1) 及連接子單元 (B2) 的連接子 (linker)



(式中，

L^{B1} 及 L^{B2} 各自獨立為 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 伸烷基， L^{B1} 及 L^{B2} 與其他連接子單元之氧或氮鍵結，

R^B 為氫、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 雜烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基、或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 雜芳基，

L 包含至少 1 個連接子單元 (B1) 及至少 1 個連接子單元 (B2)，且 L 所含之連接子單元之總數為 2 ~ 10)。

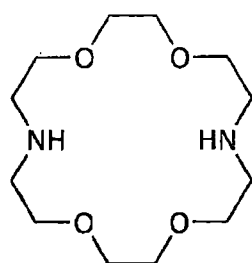
【0035】其中， L^{B1} 及 L^{B2} 各自獨立以 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 伸烷基為較佳，以伸乙基為特佳。又， L^{B1} 及 L^{B2} 較佳為相同。

R^B 以氫、或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基為較佳。

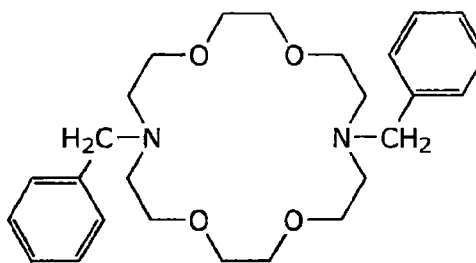
L 所含之連接子單元之總數以 4 ~ 10 之數目為較佳。

【0036】此外，在式 (B) 中，2 種之連接子單元 (B1) 及 (B2) 之鍵結順序無特別限定，例如，分別作嵌段聚合、交替聚合、或隨機聚合。

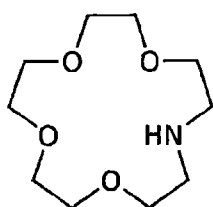
【0037】就此種添加劑而言，具體上可列舉以下之化合物。



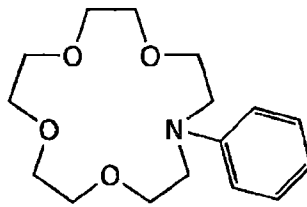
(B-1)



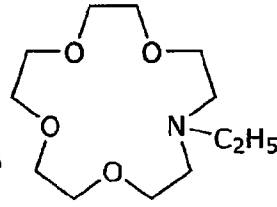
(B-2)



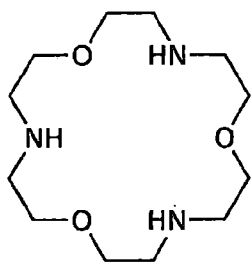
(B-3)



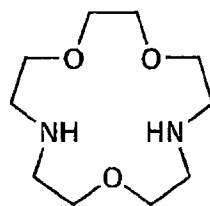
(B-4)



(B-5)



(B-6)



(B-7)

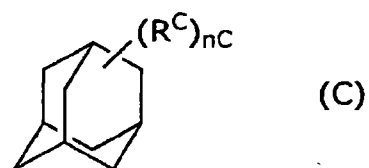
【0038】此等之中，以(B-1)~(B-4)為較佳。

【0039】

[添加劑(C)]

添加劑(C)為具有經胺基取代之多環構造的環烷類。其中，胺基可為一級、二級、或三級胺基之任一者。又，就具有多環構造之環烷而言，為具有複數個環狀構造者，亦可橋聯或具有螺構造。就具體之多環構造而言，

可列舉雙環烷、三環烷、金剛烷、降莖烷等。此種化合物之中較佳者為金剛烷類，例如以下述通式(C)所表示。



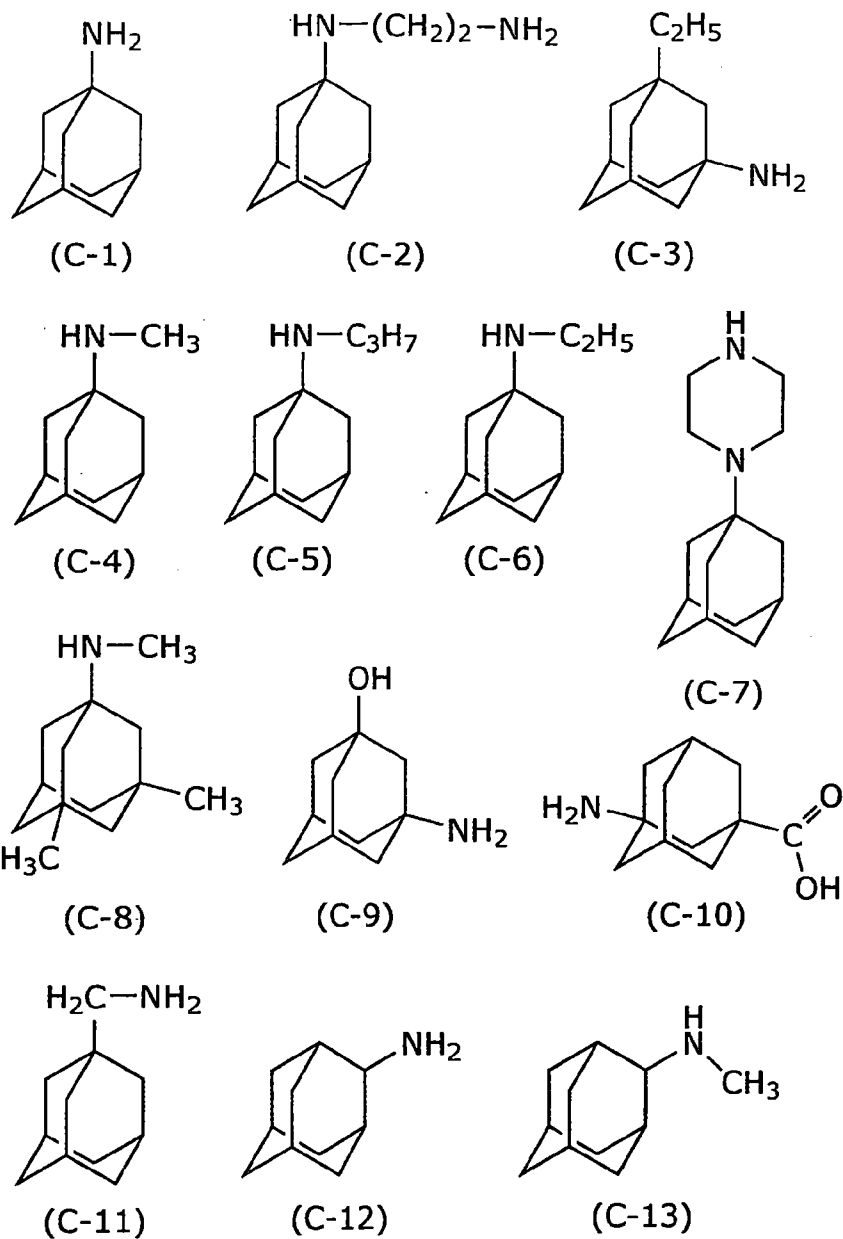
式中，

nC 為 1 ~ 16 之數，

R^C 各自獨立為胺基、羥基、羧基或 $C_1 \sim C_{10}$ 烴基，且至少一個 R^C 包含胺基。

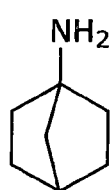
【0040】其中， R^C 較佳為 $C_1 \sim C_6$ 烷基、胺基、 $C_1 \sim C_6$ 胺基烷基、 $C_1 \sim C_6$ 烷基胺基烷基、 $C_1 \sim C_6$ 胺基烷基胺基、羥基、或羧基。惟至少一個 R^C 包含胺基。

【0041】就此種添加劑而言，具體上可列舉以下之化合物。

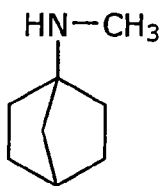


【0042】此等之中，以(C-1)及(C-2)為較佳。

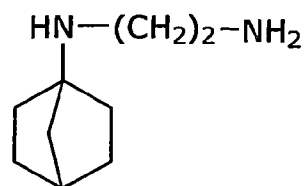
【0043】再者，除了金剛烷類之外，亦可使用雙環烷類等，亦可列舉如以下之化合物。



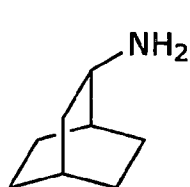
(C-14)



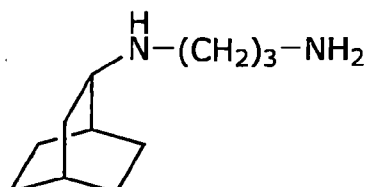
(C-15)



(C-16)

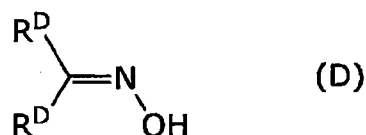


(C-17)



(C-18)

【0044】添加劑(D)為經鹼基取代之肟類，此種化合物之中較佳者為以下述通式(D)所表示者。



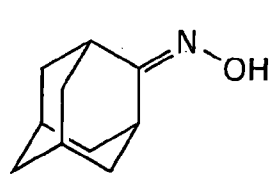
式中，

R^{D} 各自獨立為氫或 1 價之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 鹼基，或者 2 個 R^{D} 係藉由 2 價之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 鹼基鍵結而形成環構造)。

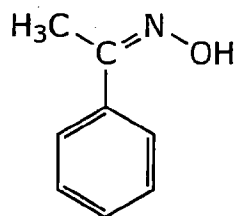
【0045】此種化合物之中， R^{D} 以 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 芳基、或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 雜芳基為較佳。

【0046】又，亦較佳為 2 個 R^{D} 藉由 2 價之伸烷基或 2 價之伸環烷基鍵結，通式(D)所示之肟類具有環構造者。其中，伸環烷基不僅可為包含單一環者，亦可具有多環構造。特佳為形成之環構造為多環構造，例如金剛烷或降莖烷。

【0047】此等添加劑之分子量無特別限定，但分子量以 120 以上為較佳。就此種添加劑而言，具體上可列舉以下之化合物。



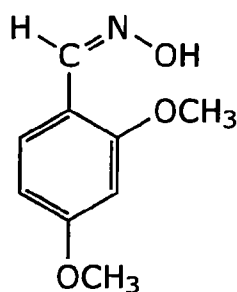
(D-1)



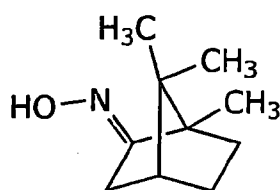
(D-2)



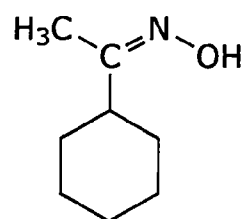
(D-3)



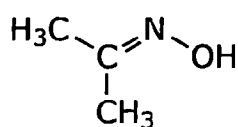
(D-4)



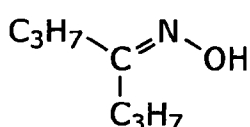
(D-5)



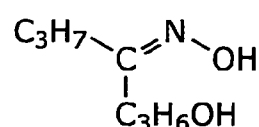
(D-6)



(D-7)



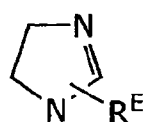
(D-8)



(D-9)

【0048】此等之中，以 (D-1) ~ (D-4) 為較佳。

【0049】添加劑 (E) 為咪唑啉類，此種化合物之中較佳者為下述通式 (E) 所示者。



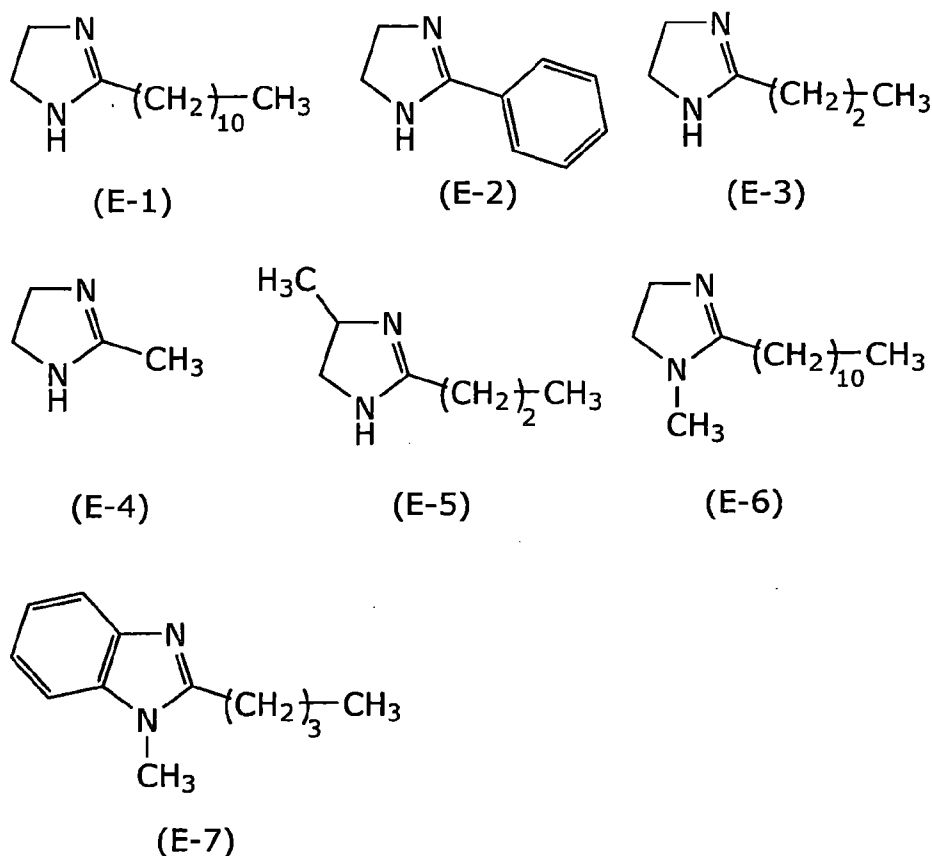
(E)

式中，

R^E 為 $C_1 \sim C_{20}$ 烴基。

【0050】其中， R^E 以 $C_1 \sim C_{15}$ 烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基者為較佳。又，所用之咪唑啉類之分子量以 110 以上為較佳。

【0051】就此種添加劑而言，具體上可列舉以下之化合物。



【0052】此等之中，以 (E-1) ~ (E-4) 為較佳。

【0053】在依據本發明之組成物中，此等添加劑可將 2 種以上組合而使用。

【0054】

〈追加成分〉

依據本發明之組成物因應需要亦可含有追加成分。

就該種成分而言，可列舉例如黏度調整劑、交聯促進劑等、無機觸媒、矽氧烷化合物、矽烷偶合劑等交聯劑、金屬微粒子或無機氧化物等填充劑。可認為金屬微粒子具有使組成物之硬化溫度減低的效果，具有促進交聯之效果。具體上就金屬微粒子而言，可列舉 Ag、Au、Pd、及 Ni 等，以 Ag 為較佳。金屬微粒子之平均粒徑以 $0.5\mu\text{m}$ 以下為較佳。又，就無機氧化物而言，可列舉過渡金屬氧化物、鹼土金屬氧化物等，更具體而言，可列舉 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Mo_2O_3 、 SnO 、 CdO 等。又，就追加成分而言，可列舉胺化合物或金屬錯化物。此等化合物係作為塗布於基板上之組成物進行硬化反應時的觸媒而發揮機能者。

【0055】

〈膜形成組成物〉

依據本發明之組成物係使前述聚矽氮烷、特定之添加劑及因應需要之追加成分溶解或分散於前述有機溶媒，而作成組成物。其中，各成分溶解於有機溶劑之順序無特別限定。又，亦可使摻配成分反應後將溶媒置換。

【0056】又，前述之各成分之含量，係因應作為目的之組成物的用途而變化。所用之特定添加劑之含有率，可因應目的而適切地調整。一般而言，若添加劑之含有率多，則所得到之膜特性差，組成物之凝膠化容易進行，故操作變得困難，因此不佳。又，若添加劑之含有率少，則由於氧化矽轉化需要時間而不佳。因此，依據本發明之組成物，相對於 1g 之聚矽氮烷，較佳為包含 0.01～

5mmol 之特定之添加劑，更佳為包含 0.1~2mmol。

【0057】又，在本發明中，為了形成充分膜厚之膜，以組成物之總質量作為基準，聚矽氮烷之含有率以 0.1~60 質量%為較佳，以 0.1~30 質量%為更佳。

【0058】此外，在全部組成物中所占之聚矽氮烷、有機溶劑、及特定添加劑以外之成分，相對於全體質量以 50%以下為較佳，以 30%以下為更佳。

【0059】

〈膜形成方法〉

又，依據本發明之膜形成方法，其特徵為將前述之膜形成組成物塗布於基材上，並使其硬化。

【0060】塗布組成物之基板無特別限定，可選自有機材料、無機材料、金屬等任意者。例如，可使用矽基板、玻璃基板、樹脂薄膜等適當基材。此等基材可因應需要形成各種半導體元件等。又，依據本發明之組成物由於在比較低溫下進行硬化反應，亦可使用包含有機材料之柔軟的薄膜作為基材。就此種有機材料而言，較佳為聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺、纖維素乙酸酯、壓克力、聚碳酸酯、氯乙烯等塑膠薄膜。此等之中，從耐熱性、透明性之觀點來看，以聚萘二甲酸乙二酯、或聚對苯二甲酸乙二酯為特佳。

【0061】就對基材表面之組成物塗布方法而言，可從以往周知之方法中任意地選擇，例如，旋轉塗布法、浸漬法、噴霧法、轉印法、滾筒塗布、棒塗布、刷毛塗布、

刮刀塗布、流動塗布、及狹縫塗布等。於基材為薄膜之情況，亦可利用凹版塗布。依期望，亦可於塗膜後另外設置乾燥步驟。又，因應需要可重覆塗布步驟 1 次或 2 次以上，而將所形成之塗膜的膜厚作成所期望者。

【0062】使基材表面所形成之組成物層於一般 150℃ 以下，較佳為 130℃ 以下之溫度條件下硬化。尤其，依據本發明之組成物亦可不加熱，藉由於室溫下放置而硬化。此時，於包含水蒸氣之氣體環境下進行硬化的情況，水蒸氣之含有率，以體積作為基準，以 0.1% 以上為較佳，以 1% 以上為更佳。在本發明中，硬化特佳為在包含氧及水蒸氣之混合氣體環境下進行燒製。

【0063】於組成物層之硬化，亦可將選自包含熱處理、加濕處理、光照射、UV 臭氧處理、電漿處理、電暈處理、電子束處理、及彼等之組合之群組中的處理組合。藉由將此等處理組合，可使緻密之氧化矽質膜形成。

【0064】

〈氧化矽質膜、及附有氧化矽質膜之基材〉

依據本發明之氧化矽質膜及附有氧化矽質膜之基材，係使用前述之組成物製造。只要是利用依據本發明之組成物，則其製造條件等無特別限定，可藉由例如前述之方法製造。此等氧化矽質膜或附有氧化矽質膜之基材，在電子材料之領域中，可使用作為電子機器之層間絕緣膜、上面保護膜、光學特性調整膜、保護膜用底漆等，又，在電子材料以外之領域中，作為金屬、玻璃、或塑膠等基材表面之保護膜、接着膜等亦為有用。再者，

此膜亦可適用於醫療用具、包裝容器或包裝紙。

【0065】如以下所述，使用實施例說明本發明。

【0066】

〈實施例 1～15 及比較例 1～2〉

使全氫聚矽氮烷(數量平均分子量 800)及添加劑溶解於二甲苯，藉由孔徑 $0.2\mu\text{m}$ 之 PTFE 製膜過濾器進行過濾，得到組成物。組成物中之全氫聚矽氮烷的含有率，以組成物作為基準，設為 8 質量%。添加劑之種類及濃度如表 1 所示。

【0067】將所得到之組成物分別以旋轉塗布機(Mikasa 股份有限公司製)塗布於 4 吋矽晶圓上。塗布條件係以所得到之膜的膜厚成為 200nm 的方式設定。

然後，於室溫、80℃、或 130℃ 之條件下使其硬化。硬化之進行係藉由 FT-IR 觀測。接著，測定在分別的條件下全氫聚矽氮烷完全轉化成氧化矽為止之時間(日數)。所得到之結果如表 1 所示。

【0068】[表 1-1]

表 1

	添加劑		至氧化矽轉化結束為止之時間(日數)		
	種類	添加量 ^{*1} mmol/1g-PHP	室溫	80℃	130℃
實施例 1	A-1	0.29	3	1	0
實施例 2		0.6	1	1	0
實施例 3	A-2	0.29	3	3	7
實施例 4		1	1	1	1
實施例 5		2	1	1	1
實施例 6	A-3	0.18	3	3	1
實施例 7		0.29	3	1	1
實施例 8	A-4	0.05	10	10	10
實施例 9		0.1	1	3	3
實施例 10		0.22	10	10	10
實施例 11	A-5	0.01	20	20	20
實施例 12	A-6	0.01	20	20	20
實施例 13	A-7	0.29	7	30	30
實施例 14		1	1	3	30
實施例 15	B-1	0.07	10	10	10
實施例 16		0.15	3	3	3
實施例 17		0.29	1	1	1
實施例 18		1	0	0	0
實施例 19	B-2	0.07	14	14	14
實施例 20		0.15	3	3	3
實施例 21		0.29	3	3	3
實施例 22		1	3	3	3
實施例 23	B-3	0.07	14	14	30
實施例 24		0.15	3	3	30
實施例 25		0.29	1	1	10
實施例 26		1	1	1	1
實施例 27	B-4	0.29	30	30	30
實施例 28		1	7	7	14
實施例 29		2	3	3	7

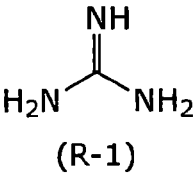
[表 1-2]

表 1(續)

	添加劑		至氧化矽轉化結束為止之時間(日數)		
	種類	添加量*1 mmol/1g-PHP	室溫	80℃	130℃
實施例 30	C-1	0.29	7	30	30
實施例 31		1	7	7	14
實施例 32		2	3	3	7
實施例 33	C-2	0.058	3	3	3
實施例 34		0.29	1	1	1
實施例 35	D-1	0.29	14	14	20
實施例 36		1	7	7	7
實施例 37	D-2	0.29	30	30	30
實施例 38		1	10	14	20
實施例 39		2	7	7	7
實施例 40	D-3	0.15	30	30	30
實施例 41		0.29	14	14	14
實施例 42	D-4	0.29	7	7	7
實施例 43		1	7	7	7
實施例 44	E-1	0.029	7	7	7
實施例 45		0.15	3	3	3
實施例 46		0.29	1	1	1
實施例 47	E-2	0.15	3	10	20
實施例 48	E-3	0.15	3	3	7
實施例 49		1	1	1	1
實施例 50		2	1	1	1
實施例 51	E-4	0.15	10	10	10
比較例 1	R-1	0.01	無法測定*2	無法測定*2	無法測定*2
比較例 2	-	-	未轉化	未轉化	未轉化

*1：添加劑的含有率為相對於 1g 之全氫聚矽氮烷之添加劑的量 (mmol)

*2：添加劑 R-1 不溶於溶液，由於溶液凝膠化而無法測定。



【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種膜形成組成物，其係包含

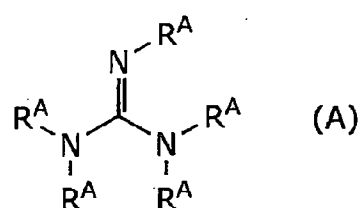
聚矽氮烷、

有機溶劑、及

(A)經鹼基取代之胍類的添加劑

而成之膜形成組成物，

其中該添加劑係藉由下述通式(A)表示：



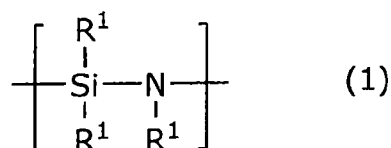
(式中，

R^{A} 各自獨立為氫或 1 價之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 鹼基，或者任 2 個 R^{A} 藉由 2 價之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 鹼基鍵結而形成環構造，或者任 4 個 R^{A} 之中每 2 個藉由 2 價之 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 鹼基鍵結而形成 2 個環構造，

R^{A} 之中至少 1 個不為氫)。

2. 如請求項 1 之組成物，其中 R^{A} 係選自包含 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 鹼基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ 環鹼基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 伸鹼基、及 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 雜伸鹼基之群組。

3. 如請求項 1 或 2 之組成物，其中該聚矽氮烷具有下述通式(1)所示之構造單元：



(式中，

R^1 各自獨立為選自包含氫、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷氧基、胺基、烷氧基矽基烷基、烷基矽基、及矽基之群組中之基)。

- 4.如請求項 3 之組成物，其中該 R^1 各自獨立為選自包含氫、烷基、烯基、芳基、烷基矽基及烷氧基矽基烷基之群組中之基。
- 5.如請求項 3 之組成物，其中該聚矽氮烷為全氫聚矽氮烷。
- 6.如請求項 1 或 2 之組成物，其係相對於 1g 之該聚矽氮烷，包含 0.01~5mmol 之該添加劑而成。
- 7.如請求項 1 或 2 之組成物，其中以該組成物之總質量為基準，該聚矽氮烷之含有率為 0.1~60 質量%。
- 8.如請求項 1 或 2 之組成物，其中該有機溶劑係包含 1 種以上之為芳香族烴；為正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、正壬烷、異壬烷、正癸烷、異癸烷之飽和烴化合物；脂環式烴化合物或烷基醚之溶劑而成。
- 9.一種膜之製造方法，其係包含將如請求項 1 至 8 中任一項之組成物塗布於基材上並使其硬化而成。
- 10.一種電子機器，其係包含將如請求項 1 至 8 中任一項之組成物塗布於基材上並使其硬化而成之膜而成。
- 11.一種醫療用具，其係包含將如請求項 1 至 8 中任一項之組成物塗布於基材上並使其硬化而成之膜而成。
- 12.一種包裝容器，其係包含將如請求項 1 至 8 中任一項

之組成物塗布於基材上並使其硬化而成之膜而成。

- 13.一種包裝紙，其係包含將如請求項 1 至 8 中任一項之組成物塗布於基材上並使其硬化而成之膜而成。