



등록특허 10-2276502



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월12일
(11) 등록번호 10-2276502
(24) 등록일자 2021년07월07일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C09D 183/16 (2006.01) *C08G 77/62* (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)
C08K 5/31 (2006.01) *C08K 5/33* (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01) *C08K 5/35* (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
C09D 183/16 (2013.01)
C08G 77/62 (2013.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 183/16 (2013.01)
C08G 77/62 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7030577
- (22) 출원일자(국제) 2018년04월03일
심사청구일자 2021년02월03일
- (85) 번역문제출일자 2019년10월17일
- (65) 공개번호 10-2019-0131520
- (43) 공개일자 2019년11월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/058383
- (87) 국제공개번호 WO 2018/185044
국제공개일자 2018년10월11일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-074755 2017년04월04일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현
WO2016169631 A1
JP2016528336 A
JP5818890 B2
KR100205081 B1

- (73) 특허권자
메르크 패트ент 게엠베하
독일 64293 다클스타트 프랑크푸르터 스트라세
250
- (72) 발명자
노야 고
일본 시즈오카케 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 가부시키가이샤 나이
구보 마사히코
일본 시즈오카케 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김정연

(54) 발명의 명칭 필름 형성 조성물

(57) 요약

[과제] 저온에서 경화가능한 필름 형성 조성물 및 이를 사용하는 필름 형성 방법을 제공하기 위함. [해결 수단] 폴리실라잔, 유기 용매 및 특정 첨가제를 포함하는 필름 형성 조성물, 및 그를 기판 상에 적용하고 경화하는 것을 포함하는 필름 형성 방법. 특정 첨가제는 (A) 히드로카르빌기에 의해 치환되는 구아니딘, (B) 이의 일원으로서 산소 및 질소를 함유하는 크라운 에테르 아민, (C) 아미노-치환된 폴리시클릭 구조를 갖는 시클로알кан, (D) 히드로카르빌기에 의해 치환되는 옥심, 및 (E) 이미다졸린으로 이루어지는 군에서 선택된다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/01 (2013.01)
C08K 5/17 (2013.01)
C08K 5/31 (2013.01)
C08K 5/33 (2013.01)
C08K 5/3445 (2013.01)
C08K 5/35 (2013.01)
C09D 7/40 (2018.01)

(72) 발명자

사타케 노보루

일본 시즈오카케 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 가부시키가이샤 나이

노지마 요시오

일본 시즈오카케 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 가부시키가이샤 나이

오자키 유키

일본 시즈오카케 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 가부시키가이샤 나이

오카무라 도시야

일본 시즈오카케 가케가와시 지하마 3330 메르크
퍼포먼스 마테리알즈 가부시키가이샤 나이

명세서

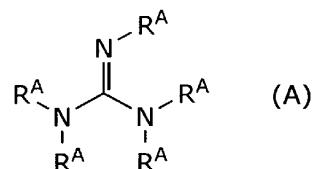
청구범위

청구항 1

폴리실라잔,

유기 용매, 및

(A) 히드로카르빌기에 의해 치환되는 구아닌 유형인 첨가제를 포함하는 필름 형성 조성물로서, 상기 첨가제가 하기 일반식 (A)로 표시되는 것인 필름 형성 조성물:



[식 중,

R^{A} 는 각각 독립적으로 수소 또는 1가 C_{1-20} 히드로카르빌기이거나, R^{A} 중 임의의 2 개는 2가 C_{1-20} 히드로카르빌기와 결합하여 시클릭 구조를 형성하거나,

R^{A} 중 임의의 4 개 중 각각의 2 개의 R^{A} 는 2가 C_{1-20} 히드로카르빌기와 결합하여 2 개의 시클릭 구조를 형성하고,

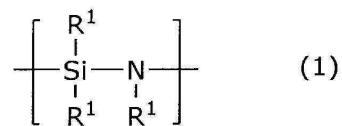
단, R^{A} 중 적어도 하나는 수소가 아님].

청구항 2

제 1 항에 있어서, R^{A} 가 C_{1-3} 알킬, C_{5-8} 시클로알킬, C_{6-10} 아릴, C_{1-6} 알킬렌 및 C_{1-6} 헤테로알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 필름 형성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 폴리실라잔이 하기 일반식 (1)의 구조 단위를 포함하는 필름 형성 조성물:



[식 중,

R^1 은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 아미노, 알콕시실릴알킬, 알킬실릴 및 실릴로 이루어지는 군에서 선택되는 기임].

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 R^1 이 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알킬실릴 및 알콕시실릴알킬로 이루어지는 군에서 선택되는 기인 필름 형성 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 폴리실라잔이 퍼히드로폴리실라잔인 필름 형성 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 1 g 의 상기 폴리실라잔을 기준으로 0.01 내지 5 mmol 의 상기 첨가제를 포함하는 필름 형성 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 폴리실라잔의 함량 백분율이 상기 조성물의 총 질량을 기준으로 0.1 내지 60 질량%인 필름 형성 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 유기 용매가 방향족 탄화수소, 포화 탄화수소 화합물, 지환식 탄화수소 화합물 또는 알킬 에테르인 하나 이상 종류의 용매를 포함하는 필름 형성 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판 상에 적용하고 그를 경화하는 것을 포함하는 필름 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판 상에 적용하고 그를 경화하는 것을 포함하여 이루어지는 필름을 포함하는 전자 소자.

청구항 11

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판 상에 적용하고 그를 경화하는 것을 포함하여 이루어지는 필름을 포함하는 의료 장치.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판 상에 적용하고 그를 경화하는 것을 포함하여 이루어지는 필름을 포함하는 포장 용기.

청구항 13

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판 상에 적용하고 그를 경화하는 것을 포함하여 이루어지는 필름을 포함하는 포장지.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리실라잔을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 보다 특히, 이는 저온에서 경화 반응에 의해 조밀한 규산질 필름을 형성할 수 있는 필름 형성 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리실라잔은 가열에 의해 규산질 물질로 전환되는 특성을 갖는다. 일반적인 폴리실라잔이 단독으로 사용된 경우, 규산질 물질로의 느린 전환 속도 및 규산질 물질로의 전환을 위한 고온의 필요성과 같은, 개선될 많은 점들이 존재하였다. 이러한 이유로, 이러한 점들을 개선시키기 위해 다양한 연구가 이루어져왔다.

[0003] 예를 들어, 폴리실라잔 자체를 개질하거나 폴리실라잔-함유 조성물과 특정 첨가제를 조합함으로써 상기 언급된 문제점을 개선시키는 것이 연구되어왔다. 구체적으로, 저온에서 규산질 필름의 형성을 가능하게 하는 방법으로서, 다음의 것이 각각 폴리실라잔-함유 조성물에 첨가되는 일부 방법이 제안되었다: N-헵테로시클릭 화합물(예를 들어, 특히 문헌 1), 알칸올아민(예를 들어, 특히 문헌 2), 및 아민 및/또는 산(예를 들어, 특히 문헌 3). 이러한 문헌에서 이용된 아민 화합물은 또한, 특히 디아민 화합물을 그에 첨가하여 필름 표면 상의 불규칙성 및 코팅 불균일을 감소시키는 조성물에서(예를 들어, 특히 문헌 4 및 5), 및 폴리아민을 그에 첨가하여 예폭시 수지를 경화시키는 조성물에서(예를 들어, 특히 문헌 6), 다른 목적을 위해 이용되어왔다.

[0004] 그러나, 본 발명의 발명자들의 연구에 따르면, 종래 공지된 조성물의 경우, 실온과 같은 저온에서의 경화 속도가 불충분하였으며 경화 속도를 개선하기 위해 때때로 가열 등이 요구되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) JP-A No. H11 (1999)-116815
- (특허문헌 0002) JP-A No. H11 (1999)-60736
- (특허문헌 0003) JP-A No. H9 (1997)-31333
- (특허문헌 0004) JP-A No. H8 (1996)-176511
- (특허문헌 0005) JP-A No. H8 (1996)-176512
- (특허문헌 0006) JP-A No. 2004-536196

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 상황을 고려하여, 본 발명의 목적은 저온에서 경화될 수 있는 폴리실라잔 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명에 따른 필름 형성 조성물은 하기를 포함하는 것을 특징으로 한다:
- [0008] 폴리실라잔,
- [0009] 유기 용매, 및
- [0010] 하기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 유형의 첨가제:

- [0011] (A) 히드로카르빌기에 의해 치환되는 구아닌,
- [0012] (B) 이의 일원으로서 산소 및 질소를 함유하는 크라운 (crown) 에테르 아민,
- [0013] (C) 아미노-치환된 폴리시클릭 구조를 갖는 시클로알칸,
- [0014] (D) 히드로카르빌기에 의해 치환되는 옥심, 및
- [0015] (E) 이미다졸린.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 필름 형성 방법은 상기 조성물을 기판 상에 적용하고 그를 경화하는 것을 포함한다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 전자 소자, 의료 장치, 포장 용기 또는 포장지는 상기 방법에 의해 형성된 필름을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 조성물은 기판 표면 등에 적용된 후 저온에서 경화될 수 있다. 경화 온도 및 경화 속도는 첨가제의 첨가량에 의해 조정될 수 있으며, 예를 들어 실온 등에서 충분히 경화되는 필름을 수득할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 조성물은 우수한 코팅성도 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 발명을 실행하기 위한 방식

[0020] 본 발명의 구현예를 하기에 상세히 기재한다.

[0021] 본 명세서에서, 수치 범위가 "내지" 를 사용하여 표현되는 경우, 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한, 이들은 종말점 모두를 포함하고, 이의 단위는 공통된다. 예를 들어, 5 내지 25 mol% 는 5 mol% 이상 및 25 mol% 이하를 의미한다.

[0022] 본 명세서에서, "C_{x-y}", "C_x-C_y" 및 "C_x" 와 같은 기재는 문자 또는 치환기에서의 탄소의 수를 의미한다. 예를 들어, C₁₋₆ 알킬은 1 개 이상 및 6 개 이하의 탄소를 갖는 알킬을 의미한다 (메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등).

[0023] 본 명세서에서, 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한, "알킬" 은 선형 또는 분지형 알킬을 의미하고, "시클로알킬" 은 시클릭 구조를 함유하는 알킬을 의미한다. 시클릭 구조가 선형 또는 분지형 알킬로 치환되는 것들은 또한 시클로알킬로서 지칭된다. 또한, 바이시클로알킬과 같은 폴리시클릭 구조를 갖는 것들이 또한 시클로알킬에 포함된다. "헵테로알킬" 은 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한 주쇄 또는 측쇄 내에 산소 또는 질소를 함유하는 알킬을 의미하고, 예를 들어, 옥시, 히드록시, 아미노, 카르보닐 등을 포함하는 알킬을 의미한다. 또한, "히드로카르빌기" 는 탄소 및 수소를 포함하며 임의로는 산소 또는 질소를 함유하는, 1가, 2가 또는 고급 기를 의미한다. 또한 본 명세서에서, 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한, "알킬렌" 은 상기 알킬에 상응하는 2가 기를 의미하고, 예를 들어, 측쇄를 갖는 선형 알킬렌 또는 분지형 알킬렌을 포함한다.

[0024] 본 명세서에서, 중합체가 복수 유형의 반복 단위를 갖는 경우, 이들 반복 단위는 공중합된다. 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한, 이들 공중합은 교대 공중합, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합, 또는 이의 혼합물 중 어느 하나이다.

[0025] 본 명세서에서, 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한, 섭씨 온도가 온도 단위로서 사용된다. 예를 들어, 20 도는 20°C (degrees Celsius) 를 의미한다.

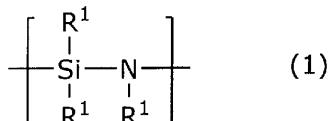
[0026] 본 명세서에서, 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한, "%" 는 "질량%" 를 의미하고, "부" 는 "질량부" 를 의미한다.

필름 형성 조성물

[0028] 본 발명에 따른 필름 형성 조성물 (이하, 때때로 "조성물" 로서 나타냄) 은 필수 성분으로서, 폴리실라잔, 유기 용매, 및 특정 첨가제를 포함하고, 임의로는 다른 추가적인 성분을 함유한다. 이들 성분을 하기에 설명한다.

폴리실라잔

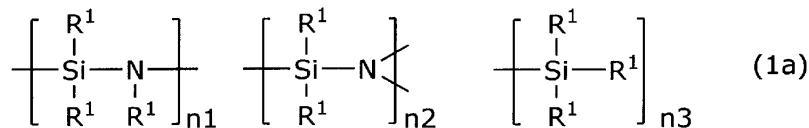
[0030] 본 발명에 따른 조성물에서 사용되는 폴리실라잔이 특별히 제한되지는 않으나, 이는 전형적으로 하기 일반식 (1)로 표시하는 구조 단위를 갖는다:



[0031] 식 중에서,

[0033] R^1 은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 알콕시, 아미노, 알콕시실릴알킬, 알킬실릴 및 실릴로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다. R^1 이 수소 외의 기인 경우, R^1 은 비치환되거나 할로겐, 알킬, 알콕시, 아미노, 실릴 및 알킬실릴로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 기에 의해 치환된다. 치환기를 갖는 이러한 R^1 의 구체예는 플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 실릴알킬, 트리실릴알킬, 알킬실릴알킬, 트리알킬실릴, 알콕시실릴알킬, 플루오로알콕시, 실릴알콕시, 알킬아미노, 디알킬아미노, 알킬아미노알킬, 알킬실릴, 디알킬실릴, 알콕시실릴, 디알콕시실릴 및 트리알콕시실릴로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다. 이들 중에서, 상기 R^1 은 바람직하게는 각각 독립적으로 (a) 수소, (b) 알킬 예컨대 메틸, 에틸 또는 프로필, (c) 알케닐 예컨대 비닐 또는 알릴, (d) 아릴 예컨대 폐닐, (e) 알킬실릴 예컨대 트리메틸실릴, 및 (f) 알콕시실릴알킬 예컨대 트리에톡시실릴프로필로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다.

[0034] 상기 일반식 (1)로 표시하는 구조 단위를 주로 포함하는 폴리실라잔은 선형 구조를 갖는 것이다. 그러나, 본 발명에서는 그 이외의 구조, 즉 분지쇄 구조 또는 시클릭 구조를 갖는 폴리실라잔을 또한 사용할 수 있다. 이러한 폴리실라잔은 하기 식의 구조를 포함한다:



[0036] 식 중에서,

[0037] $n1$, $n2$ 및 $n3$ 은 중합비를 나타내고, 통상, $n1 + n2 + n3$ 은 1이다.

[0038] 이들 식으로 표시하는 폴리실라잔은 유기폴리실라잔으로 분류되는데, 여기서 R^1 은 유기기, 및 퍼히드로폴리실라잔을 함유하며, 모든 R^1 은 수소이다. 추가로, 본 발명에서 퍼히드로폴리실라잔을 사용하는 것이 바람직한데, 여기서 모든 R^1 은 수소이다. 이들 폴리실라잔은 임의의 종래 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0039] 이들 폴리실라잔의 일부에서 금속 화합물로 개질된 메탈로폴리실라잔, 봉소 함유 보로실라잔, 실리콘 구조 함유 폴리실라잔 등을 또한 사용할 수 있다. 본 발명에서, 이들 개질된 폴리실라잔을 포함하는 것들은 편리하게 폴리실라잔으로 지칭된다. 본 발명에서, 이들 폴리실라잔 중 둘 이상이 또한 조합으로 사용될 수 있다.

[0040] 본 발명에서 사용되는 폴리실라잔의 분자량이 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들어 폴리스티렌에 관하여 그의 수 평균 분자량은 바람직하게는 200 내지 10,000 범위, 보다 바람직하게는 400 내지 5,000 범위이다.

유기 용매

[0042] 본 발명에 따른 조성물은 상기 폴리실록산 및 하기 기재될 특정 첨가제를 용해할 수 있는 용매를 포함한다. 사용되는 성분을 용해할 수 있는 것인 한, 용매는 특별히 제한되지 않는다. 용매의 바람직한 예는 하기를 포함한다:

[0043] (a) 방향족 탄화수소 화합물, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 트리에틸벤젠 및 테트라히드로나프탈렌;

[0044] (b) 포화 탄화수소 화합물, 예컨대 n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, n-헵탄, i-헵탄, n-옥탄, i-옥탄, n-노난, i-노난, n-데칸 및 i-데칸;

[0045] (c) 지환식 탄화수소 화합물, 예컨대 에틸시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시클로헥센, 시클로헥센, p-멘тан, 테카 히드로나프탈렌, 디펜텐 및 리모넨;

[0046] (d) 알킬 에테르, 예컨대 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디에틸 에테르, 디펜틸 에테르, 디헥실 에테르, 메틸 3차 부틸 에테르 (이하, MTBE 로서 나타냄) 및 아니솔; 및

[0047] (e) 케톤, 예컨대 메틸 이소부틸 케톤 (이하, MIBK 로서 나타냄).

[0048] 이들 중에서, (a) 방향족 탄화수소 화합물, (b) 포화 탄화수소 화합물, (c) 지환식 탄화수소 화합물, 및 (d) 알킬 에테르가 바람직하고, 자일렌 및 디부틸 에테르가 특히 바람직하다.

[0049] 이들 용매는 용매의 증발 속도를 제어하고, 인체에 대한 위험을 감소시키거나 성분의 용해도를 제어하기 위해 둘 이상의 조합으로 적절히 사용될 수 있다.

[0050] 이러한 용매로서, 시판 용매를 또한 사용할 수 있다. 예를 들어, T-SOL 3040, T-SOLAN 45, Exxsol D30, Exxsol D40, Exxsol D80, Solvesso 100, Solvesso 150, Isopar H, Isopar L (상표명: TonenGeneral Sekiyu KK 에 의해 제조), New Solvent A, Cactus Fine SF-01, Cactus Fine SF-02 (상표명: JX Energy Corporation 에 의해 제조), Shellsol MC311, Shellsol MC811, Sol Eight Deluxe, New Shell Bright Sol (상표명: Shell Chemicals Japan Ltd. 에 의해 제조) 이 시판되며, 이들이 또한 사용될 수 있다.

[0051] 그런데, 용매의 혼합물이 사용되는 경우, 방향족 탄화수소 화합물의 함량은, 인체에 대한 위험을 감소시키는 관점에서 용매 혼합물의 총 질량을 기준으로 바람직하게는 30 질량% 이하이다.

첨가제

[0053] 본 발명에 따른 조성물은 특정 첨가제를 포함한다. 이러한 첨가제는 구조 내에 질소를 함유하고 특정 구조를 추가로 갖는 것을 요구한다. 즉, 본 발명에서 사용되는 첨가제는 하기로 이루어지는 군에서 선택된다:

[0054] (A) 히드로카르빌기에 의해 치환되는 구아닌,

[0055] (B) 이의 일원으로서 산소 및 질소를 함유하는 크라운 에테르 아민,

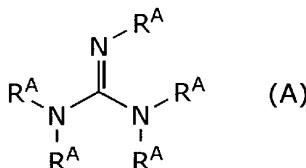
[0056] (C) 아미노-치환된 폴리시클릭 구조를 갖는 시클로알칸,

[0057] (D) 히드로카르빌기에 의해 치환되는 옥심, 및

[0058] (E) 이미다졸린.

[0059] [첨가제 (A)]

[0060] 첨가제 (A)는 히드로카르빌기에 의해 치환되는 구아닌이다. 임의의 비치환된 구아닌은 본 발명에서 사용되지 않는다. 이러한 구아닌 중에서, 하기 일반식 (A)로 표시하는 것이 바람직하다:



[0061]

[0062] 식 중에서,

[0063] R^A 는 각각 독립적으로 수소 또는 1가 C_{1-20} 히드로카르빌기이거나, R^A 중 임의의 2 개는 2가 C_{1-20} 히드로카르빌기와 결합하여 시클릭 구조를 형성하거나, R^A 중 임의의 4 개 중 각각의 2 개의 R^A 는 2가 C_{1-20} 히드로카르빌기와 결합하여 2 개의 시클릭 구조를 형성하고,

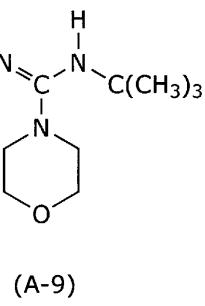
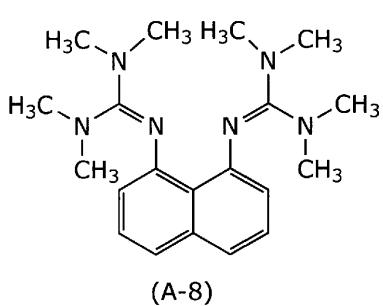
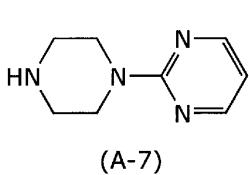
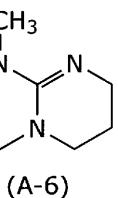
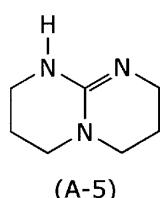
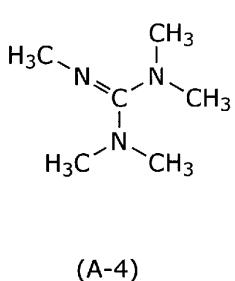
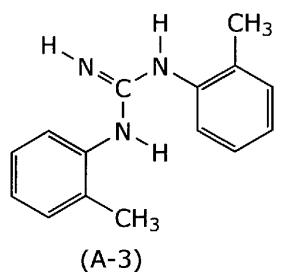
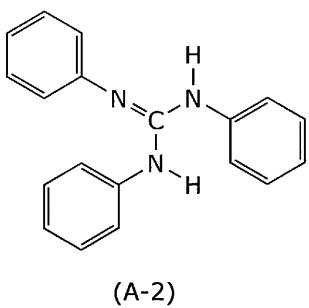
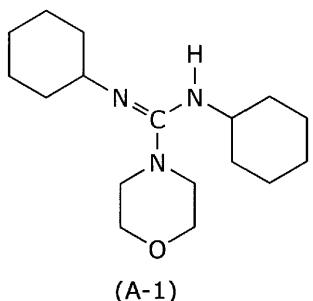
[0064] 단, R^A 중 적어도 하나는 수소가 아니다.

[0065] 여기서, R^A 는 바람직하게는 C_{1-3} 알킬, C_{5-8} 시클로알킬, C_{6-10} 아릴, C_{1-6} 알킬렌, 및 C_{1-6} 헤테로알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택된다. R^A 가 2가 기인 경우, 그의 종점이 질소와 결합하여 질소-함유 헤테로시클릭 고리

를 형성한다.

[0066] 또한, 첨가제 (A)의 분자량은 특별히 제한되지는 않으나, 분자량이 80 이상인 것이 바람직하고, 110 이상인 것 이 보다 바람직하다.

[0067] 이러한 첨가제의 구체예는 하기 화합물을 포함한다:



[0068]

이]들 중에서, (A-1) ~ (A-4) 및 (A-7) 이 바람직하다.

[0069]

[첨가제 (B)]

[0070]

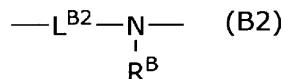
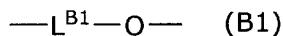
첨가제 (B)는 이의 일원으로서 산소 및 질소를 함유하는 크라운 에테르 아민이다. 이러한 크라운 에테르 아민 중에서, 하기 일반식 (B)로 표시하는 것이 바람직하다:



[0071]

식 중에서,

[0074] L 은 하기 링커 유닛 (B1) 및 하기 링커 유닛 (B2) 로 이루어지는 링커이고;



[0075]

[식 중,

[0077] L^{B1} 및 L^{B2} 는 각각 독립적으로 C_{1-6} 알킬렌이고, L^{B1} 및 L^{B2} 는 다른 링커 유닛의 산소 또는 질소와 결합하고,

[0078] R^B 는 수소, C_{1-3} 알킬, C_{1-3} 헤테로알킬, C_{6-10} 아릴, 또는 C_{6-10} 헤테로아릴임].

[0079] L 은 적어도 하나의 링커 유닛 (B1) 및 적어도 하나의 링커 유닛 (B2) 를 포함하며, L 에 포함되는 링커 유닛의 총 수는 2 내지 10 이다.

[0080] 여기서, L^{B1} 및 L^{B2} 는 각각 독립적으로, 바람직하게는 C_{2-4} 알킬렌이고, 특히 바람직하게는 에틸렌이다. 또한 L^{B1} 및 L^{B2} 는 바람직하게는 동일하다.

[0081] P^B 는 바람직한 케이스 속도 또는 C_{∞} 이 됨입니다.

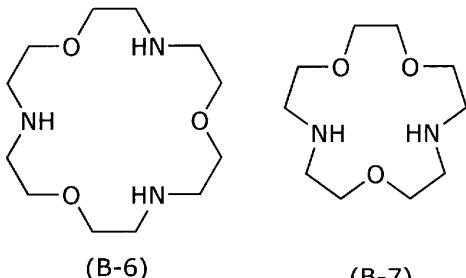
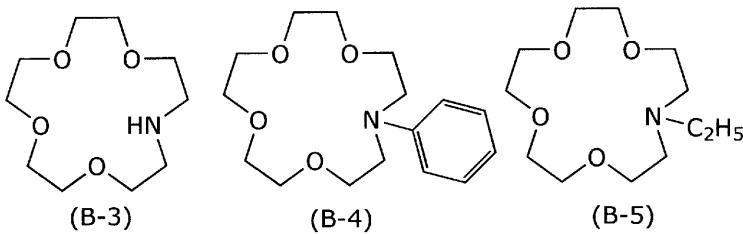
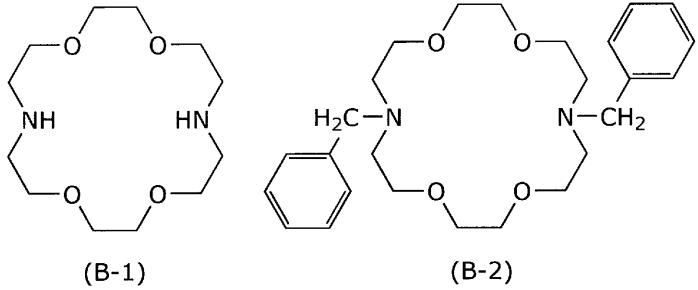
또한, L^{B1} 및 L^{B2} 는 바람직하게는 동일하다.

[0081] R 는 바람직하게는 주소 또는 C_{6-10} 아릴이다.

[0082] L에 포함되든 링커 유닛의 종 주는 바람직하게는 4 내지 10의 주이다.

[0083] 또한 식 (B)에서, 두 종류의 링커 유닛 (B1) 및 (B2)의 결합 순서는 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어, 각각의 유닛은 블록 중합, 교대 중합, 또는 랜덤 중합에 의해 결합된다.

[0084] 이러한 첨가제의 구체예는 하기 화합물을 포함한다:

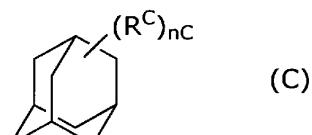


[0085]

이들 중에서 (B-1) ~ (B-4) 가 바람직하다.

[0087] [첨가제 (C)]

[0088] 첨가제 (C)는 아미노-치환된 폴리시클릭 구조를 갖는 시클로알칸이다. 여기서, "아미노"는 1차, 2차 또는 3차 아미노 중 어느 것이다. 또한, 폴리시클릭 구조를 갖는 시클로알칸은 복수의 시클릭 구조를 가지며, 가교결합되거나 스페로 구조를 가질 수 있다. 폴리시클릭 구조의 구체예는 바이시클로알칸, 트리시클로알칸, 아다만탄, 노르보르난 등을 포함한다. 이러한 화합물 중에서, 예를 들어 하기 일반식 (C)로 표시하는 아다만탄이 바람직한 것이다:



[0089]

식 중에서,

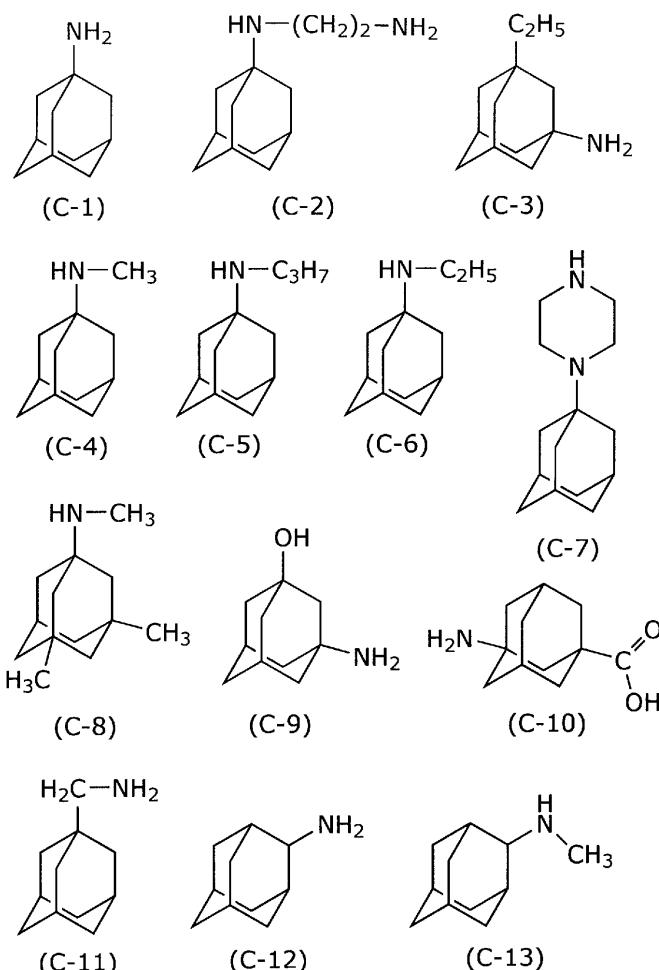
[0091] nC 는 1 내지 16의 수이고,

[0092] R^C 는 각각 독립적으로 아미노, 히드록시, 카르복시, C_{1-10} 히드로카르빌기 또는 아미노-치환된 C_{1-10} 히드로카르빌기이고, 적어도 하나의 R^C 는 아미노를 함유한다.

[0093] R^C 는 바람직하게는 C_{1-6} 알킬, 아미노, C_{1-6} 아미노알킬, C_{1-6} 알킬아미노알킬, C_{1-6} 아미노알킬아미노, 히드록시 또는 카르복시이고, 단, 적어도 하나의 R^C 는 아미노를 함유한다.

[0094]

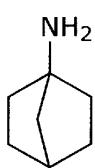
이러한 첨가제의 구체예는 하기 화합물을 포함한다:



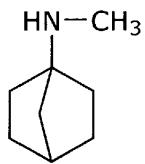
[0095]

이들 중에서, (C-1) 및 (C-2)가 바람직하다.

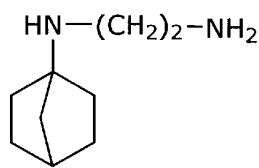
[0097] 또한, 아다만탄 외에, 바이시클로알칸 등이 또한 사용될 수 있고, 하기 화합물이 또한 언급될 수 있다:



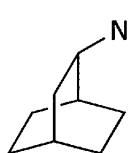
(C-14)



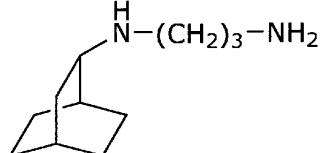
(C-15)



(C-16)



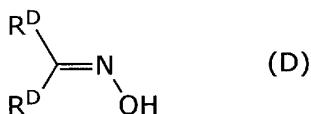
(C-17)



(C-18)

[0098]

[0099] 첨가제 (D)는 히드로카르빌기에 의해 치환되는 옥심이고, 이러한 화합물 중에서, 하기 일반식 (D)로 표시하는 것이 바람직하다:



[0100]

[0101] 식 중에서,

[0102] R^D 는 각각 독립적으로 수소 또는 1가 C_{1-20} 히드로카르빌기이거나, 2개의 R^D 는 2가 히드로카르빌기와 결합하여 시클릭 구조를 형성한다.

[0103]

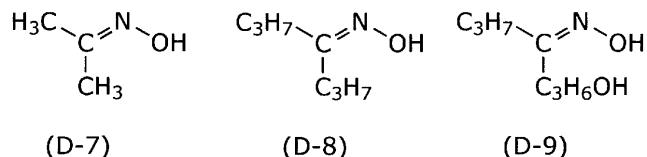
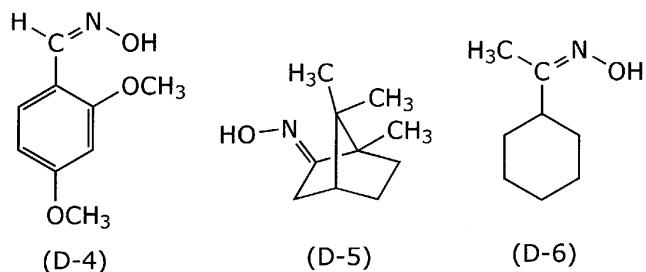
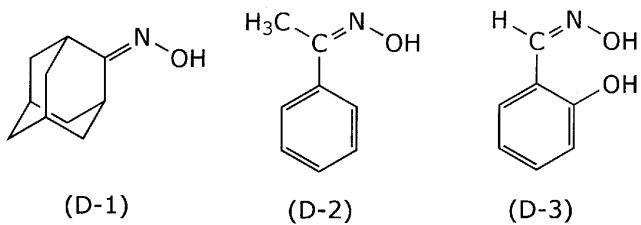
이러한 화합물 중에서, R^D 가 C_{1-10} 아릴 또는 C_{1-10} 헤테로아릴인 것들이 바람직하다.

[0104]

더욱이, 2개의 R^D 가 2가 알킬렌 또는 시클로알킬렌과 결합하고, 일반식 (D)로 표시하는 옥심이 시클릭 구조를 갖는 것이 또한 바람직하다. 여기서, 시클로알킬렌은 단일 고리를 함유하는 것에 제한되지 않으며 폴리 시클릭 구조를 갖거나 갖지 않는다. 특히, 형성된 시클릭 구조가 폴리시클릭 구조인 것들 예컨대 아다만탄 또는 노르보르난이 바람직하다.

[0105]

이들 첨가제의 분자량은 특별히 제한되지는 않으나, 분자량은 바람직하게는 120 이상이다. 이러한 첨가제의 구체예는 하기 화합물을 포함한다:



[0106]

[0107]

이들 중에서, (D-1) ~ (D-4) 가 바람직하다.

[0108]

첨가제 (E) 는 이미다졸린이고, 이러한 화합물 중에서, 하기 일반식 (E) 로 표시하는 것이 바람직하다:



[0109]

[0110]

식 중에서,

[0111]

R^E 는 C₁₋₂₀ 히드로카르빌기이다.

[0112]

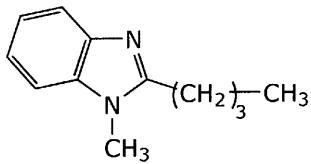
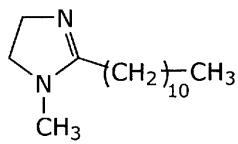
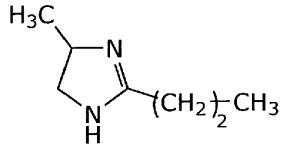
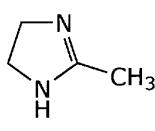
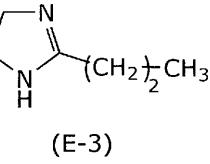
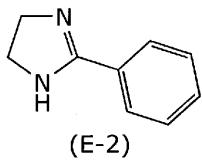
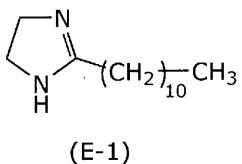
여기서, R^E 는 바람직하게는 C₁₋₁₅ 알킬 또는 C₆₋₂₀ 아릴이다.

또한, 사용되는 이미다졸린의 분자량은 바람직

하게는 110 이상이다.

[0113]

이러한 첨가제의 구체예는 하기 화합물을 포함한다:



[0114]

이들 중에서, (E-1) ~ (E-4) 가 바람직하다.

[0115]

본 발명에 따른 조성물에서, 이들 첨가제 중 둘 이상이 조합으로 사용될 수 있다.

[0116]

추가 성분

[0117]

본 발명에 따른 조성물은 또한 필요에 따라 추가 성분을 포함한다. 이러한 성분은 예를 들어, 점도 조절제, 가교결합 촉진제, 무기 촉매, 실록산 화합물, 가교제 예컨대 실란 커플링제, 및 충전제 예컨대 금속 미립자 및 무기 산화물을 포함한다. 금속 미립자는 조성물의 경화 온도를 감소시키는 효과를 가지며 가교결합을 촉진시키는 효과를 갖는 것으로 여겨진다. 구체적으로는, 금속 미립자의 예는 Ag, Au, Pd, Ni 등을 포함하고, Ag 가 바람직하다. 금속 미립자의 평균 입자 직경은 바람직하게는 $0.5 \mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 무기 산화물의 예는 전이 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물 등, 보다 특히 MgO, CaO, BaO, ZnO, V₂O₅, Fe₂O₃, Mo₂O₃, SnO, CdO 등을 포함한다. 또한, 추가 성분으로서, 아민 화합물 또는 금속 치액 화합물을 언급할 수 있다. 이들 화합물은 기판 상에 코팅된 조성물이 경화 반응을 거칠 때 촉매로서 작용한다.

[0118]

필름 형성 조성물

[0119]

본 발명에 따른 조성물은 상기 폴리실라잔, 특정 첨가제 및 임의로는 추가 성분을 상기 유기 용매에 용해하거나 분산시켜 제조된다. 여기서, 유기 용매에 각각의 성분을 용해시키는 순서는 특별히 제한되지 않는다. 또한, 구성성분을 반응시킨 후 용매를 대체할 수도 있다.

[0120]

또한, 각각의 상기 성분의 함량은 원하는 조성물의 사용 목적에 따라 가변적이다. 사용되는 특정 첨가제의 함량은 목적에 따라 적절하게 조정될 수 있다. 일반적으로, 첨가제의 함량이 큰 경우, 수득한 필름 특성이 열등하고 조성물의 결화가 진행되는 경향이 있어, 이의 취급이 어려워지게 되어, 바람직하지 않다. 또한, 첨가제의 함량이 작은 경우, 실리카로 전환하는데 시간이 소요되어, 바람직하지 않다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 1 g 의 폴리실라잔을 기준으로 바람직하게는 0.01 내지 5 mmol, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 mmol 의 특정 첨가제를 함유한다.

[0121]

또한 본 발명에서, 충분한 두께를 갖는 필름을 형성하기 위해, 중합체 성분의 함량은 조성물의 총 질량을 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 60 질량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 30 질량% 이다.

[0122]

또한, 전체 조성물 중 특정 첨가제, 유기 용매 및 폴리실라잔 외의 성분의 함량은 총 질량을 기준으로 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하이다.

[0123]

필름 형성 방법

- [0125] 본 발명에 따른 필름 형성 방법은 상기 필름 형성 조성물을 기판 상에 적용하고 그를 경화하는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0126] 조성물을 적용하기 위한 기판은 특별히 제한되지는 않으며, 유기 재료, 무기 재료, 금속 등 중 어느 것에서 선택된다. 예를 들어, 실리콘 기판, 유리 기판, 수지 필름 등과 같은 적합한 기판이 사용될 수 있다. 이들 시판 상에서, 필요에 따라 다양한 반도체 소자 등이 형성될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 조성물의 경화 반응이 상대적으로 저온에서 진행되므로, 유기 재료를 함유하는 가요성 필름이 또한 기판으로서 사용될 수 있다. 유기 재료로서, 플라스틱 필름, 예컨대 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리이미드, 폴리아미드, 셀룰로오스 아세테이트, 아크릴, 폴리카르보네이트 및 비닐 클로라이드가 바람직하다. 이들 중에서, 내열성 및 투명성의 관점에서, 폴리에틸렌 나프탈레이트 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 특히 바람직하다.
- [0127] 기판 표면 상에 조성물을 적용하는 방법으로서, 스판 코팅법, 침지법, 스프레이법, 전사법, 롤 코팅, 바 코팅, 브러시 코팅, 닉터 (doctor) 코팅, 플로우 코팅 및 슬릿 코팅 등과 같은 종래 공지된 방법으로부터 선택할 수 있다. 기판이 필름인 경우, 그라비어 코팅을 또한 사용할 수 있다. 원하는 경우, 코팅 후에 건조 단계가 별도로 제공될 수 있다. 또한, 필요한 경우, 코팅 단계를 1회 또는 2회 이상 반복하여 코팅 필름의 원하는 필름 두께를 형성할 수 있다.
- [0128] 기판 표면 상에 형성된 조성물 층은 일반적으로 150°C 이하, 바람직하게는 130°C 이하의 온도 조건 하에서 경화된다. 특히, 본 발명에 따른 조성물은 또한 가열하지 않고 실온에서 이를 방치함으로써 경화될 수 있다. 이러한 경우, 경화가 수증기 함유 분위기에서 수행될 때, 수증기 함량은 부피를 기준으로 바람직하게는 0.1% 이상, 보다 바람직하게는 1% 이상이다. 본 발명에서, 특히 산소 및 수증기를 함유하는 혼합 기체 분위기 하에 경화를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0129] 조성물 층의 경화는 또한 열 처리, 가습 처리, 광 조사, UV 오존 처리, 플라즈마 처리, 코로나 처리, 전자빔 처리 및 이의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 처리를 조합함으로써 수행될 수 있다. 이들 처리를 조합함으로써, 조밀한 규산질 필름을 형성할 수 있다.
- [0130] 규산질 필름 및 규산질 필름을 갖는 기판
- [0131] 본 발명에 따른 규산질 필름 및 규산질 필름을 갖는 기판은 상기 조성물을 사용하여 제조된다. 본 발명에 따른 조성물을 사용하는 한, 제조 조건 등은 특별히 제한되지 않으며, 이들은 예를 들어 상기 언급된 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 규산질 필름 또는 규산질 필름을 갖는 기판은 전자 재료의 분야에서 전자 소자의 층간 절연 필름, 상부 보호 필름, 광학 특성 개질 필름, 보호 필름용 프라이머 등으로서 사용된다. 전자 재료 외의 다른 분야에서도, 이들은 또한 금속, 유리, 플라스틱 등과 같은 기판의 표면 상에서 보호 필름, 접착 필름 등으로서 유용하다. 또한, 이러한 필름은 의료 장치, 포장 용기 또는 포장지에도 적용될 수 있다.
- [0132] 하기 실시예를 사용하여 본 발명을 이하 설명한다.
- [0133] 실시예 1 ~ 51 및 비교예 1 및 2
- [0134] 퍼히드로폴리실라잔 (수 평균 분자량: 800) 및 첨가제를 자일렌에 용해하고, 0.2 μm 의 기공 크기를 갖는 PTFE 멤브레인 필터를 통해 여과하여 조성물을 수득하였다. 조성물 중 퍼히드로폴리실라잔의 함량을 조성물을 기준으로 8 질량%로 설정하였다. 첨가제의 유형 및 농도는 표 1에서 나타낸 바와 같았다.
- [0135] 수득한 조성물 각각을, 스판 코터 (Mikasa Co., Ltd.에 의해 제조)를 사용하여 4 인치 실리콘 웨이퍼 상에 코팅하였다. 수득한 필름의 필름 두께가 200 nm 이도록 코팅 조건을 설정하였다.
- [0136] 그 후, 코팅된 필름을 실온, 80°C 또는 130°C의 조건 하에 경화하였다. 경화 과정을 FT-IR에 의해 관찰하였다. 각각의 조건 하 퍼히드로폴리실라잔의 실리카로의 완전한 전환에 필요한 시간 (일수)을 측정하였다. 수득한 결과는 표 1에서 나타낸 바와 같았다.

[0137]

[표 1]

	첨가제		실리카로의 완전한 전환에 필요한 시간 (일수)		
	유형	추가량 ^{*1} mmol/1g-PHP	실온	80°C	130°C
실시예 1	A-1	0.29	3	1	0
실시예 2		0.6	1	1	0
실시예 3	A-2	0.29	3	3	7
실시예 4		1	1	1	1
실시예 5	A-3	2	1	1	1
실시예 6		0.18	3	3	1
실시예 7	A-4	0.29	3	1	1
실시예 8		0.05	10	10	10
실시예 9	A-5	0.1	1	3	3
실시예 10		0.22	10	10	10
실시예 11	A-6	0.01	20	20	20
실시예 12	A-7	0.01	20	20	20
실시예 13		0.29	7	30	30
실시예 14		1	1	3	30
실시예 15	B-1	0.07	10	10	10
실시예 16		0.15	3	3	3
실시예 17		0.29	1	1	1
실시예 18		1	0	0	0
실시예 19	B-2	0.07	14	14	14
실시예 20		0.15	3	3	3
실시예 21		0.29	3	3	3
실시예 22		1	3	3	3
실시예 23	B-3	0.07	14	14	30
실시예 24		0.15	3	3	30
실시예 25		0.29	1	1	10
실시예 26		1	1	1	1
실시예 27	B-4	0.29	30	30	30
실시예 28		1	7	7	14
실시예 29		2	3	3	7

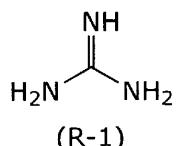
[0138]

	첨가제		실리카로의 완전한 전환에 필요한 시간 (일수)		
	유형	추가량 ^{*1} mmol/1g-PHP	실온	80°C	130°C
실시예 30	C-1	0.29	7	30	30
실시예 31		1	7	7	14
실시예 32		2	3	3	7
실시예 33	C-2	0.058	3	3	3
실시예 34		0.29	1	1	1
실시예 35	D-1	0.29	14	14	20
실시예 36		1	7	7	7
실시예 37	D-2	0.29	30	30	30
실시예 38		1	10	14	20
실시예 39		2	7	7	7
실시예 40	D-3	0.15	30	30	30
실시예 41		0.29	14	14	14
실시예 42	D-4	0.29	7	7	7
실시예 43		1	7	7	7
실시예 44	E-1	0.029	7	7	7
실시예 45		0.15	3	3	3
실시예 46		0.29	1	1	1
실시예 47	E-2	0.15	3	10	20
실시예 48	E-3	0.15	3	3	7
실시예 49		1	1	1	1
실시예 50		2	1	1	1
실시예 51	E-4	0.15	10	10	10
비교예 1	R-1	0.01	측정 불가능 ^{*2}	측정 불가능 ^{*2}	측정 불가능 ^{*2}
비교예 2	—	—	무-전환	무-전환	무-전환

[0139]

[0140] *1: 첨가제의 함량은 1 g 의 퍼히드로폴리실라잔을 기준으로 한 첨가제의 양 (mmol) 이었다.

[0141] *2: 첨가제 R-1 은 용액에 불용성이었으며, 용액이 겔화되었기 때문에 측정이 불가능하였다.



[0142]