(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C09D 183/00

(45) 공고일자 2001년12월28일
(11) 등록번호 10-0313383
(24) 등록일자 2001년10월19일

(21) 출원번호 10-1994-0004426
(22) 출원일자 1994년03월08일

(65) 공개번호 특1994-0021686
(43) 공개일자 1994년10월19일

(30) 우선권주장 08/028,063 1993년03월08일 미국(US)

(73) 특허권자
다우 코닝 코포레이션
맥켈러 로버트 루이스
미국 미시간주 미들랜드

(72) 발명자
로렌앤드류할루스카
미합중국미시간미들랜드제임스드라이브4510
케이트윈톤마이클
미합중국미시간미들랜드시버트2715

(74) 대리인
이병호

심사관 : 최승삼

(54) 수소실세스퀴옥산수지와충전제를포함하는도료조성물및이를사용하여피막을형성하는방법

요약

본 발명은 피복물을 기재 위에 형성하는 방법 및 이에 의해 피복된 기재에 관한 것이다. 당해 방법은 하이드로겐 실세스퀴옥산 수지와 충전제를 포함하는 피복물을 기재에 적용시키고 하이드로겐 실세스퀴옥산 수지를 세라믹 피복물로 전환시키기에 충분한 온도에서 피복된 기재를 가열함을 포함한다. 당해 방법은 전자 장치에 피복물을 형성시키는데 있어서 특히 유용하다.+

명세서

[발명의 명칭]

수소 실세스퀴옥산 수지와 충전제를 포함하는 도료 조성물 및 이를 사용하여 피막을 형성하는 방법.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수소 실세스퀴옥산 수지와 충전제를 포함하는 조성물을 사용하여 피막을 형성시키는 방법에 관한 것이다. 당해 피막은 각종 지지체, 특히 전자 장치에 유용하다.

전자 장치와 같은 지지체상에 세라믹 피막을 유도시키기 위한 수소 실세스퀴옥산 수지(H-수지)의 용도는 당해 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 미합중국 특허 제4,756,977호에는 H-수지의 용액을 지지체에 도포한 후 피복된 지지체를 공기중에서 200 내지 1000℃의 온도 범위에서 가열하는, 전자 기판상에 실리카 피막을 형성시키는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 이 문헌에는 피막 내에서의 충전제의 용도에 대해서는 기재되어 있지 않다.

그러나, 세라믹 피막 속의 충전제의 용도 또한 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 미합중국 특허 제3,986,997호에는 알콜-물 매질중의 콜로이드성 실리카 및 하이드록시화 실세스퀴옥산의 산성 분산액을 포함하고, 각종 지지체상에 투명한 내마모성 피막을 도포하는데 사용될 수 있는 조성물이 기술되어 있다. 그러나, 당해 문헌에서는 H-수지를 사용하는 것에 대해서 언급되어 있지 않고 전자 기판상에 세라믹 피막을 도포하는 것에 대해서도 언급되어 있지 않다.

이제 본 발명자들에 의해 유용한 세라믹 보호용 피막이 H-수지 및 충전제를 포함하는 조성물로부터 형성될 수 있음이 밝혀졌다.

본 발명은 지지체상에 피막을 형성시키는 방법 및 이로써 피복된 지지체에 관한 것이다. 본 방법은 먼저 H-수지 및 충전제를 포함하는 조성물을 지지체상에 도포함을 포함한다. 이어서, 피복된 지지체를 조성물이 세라믹 피막으로 전환하기에 충분한 온도인 50 내지 1000℃에서 가열한다. 당해 방법은 특히 전자 장치상에 피막을 형성시키는데 유용하다.

본 발명은 또한 피막을 형성하는데 사용되는 용매에 희석된 H-수지 및 충전제를 포함하는 도료 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 목적하는 피막이 H-수지 및 충전제를 포함하는 조성물로부터 형성될 수 있다는 사실을 근거로 한다. 이로부터 유도된 피막의 두께는 종전의 충전되지 않은 수소 실세스퀴옥산 수지로부터 유도된 피막의 두께(예: 2㎛ 미만)보다 두꺼울 수 있다(예: 40㎛ 이상). 이는 또한 피복에 따라 전기 특성이 다양할 수 있으며[예를 들면, 유전 상수(DK)가 4 미만인 피막으로부터 완전 전도성인 피막에 이르기까지 다양함] 균열될 수 있고 공극이 없을 수 있다. 또한, H-수지에 탄소가 거의 없기 때문에, 탄소를 연소시키기 위한 피막의 고온 연소성이 불필요하다.

상기 이점으로 인해, 당해 피막은 전자 기판에 대해 특히 유용하다. 이러한 피막은 트랜지스터(transistor)형 장치, 축전기(capacitor) 및 축전기형장치를 제조하기 위한 규소를 함유하는 안료 하중된 결합제 시스템, 다층 장치, 3-D 장치, 절연체상 규소 장치, 초전도체용 피막 및 초격자 장치를 제조하기 위한 보호용 또는 유전 피막, 전도성 피막, 인터레벨 유전층 및 도핑(doping)된 유전층으로서 사용할 수 있다. 그러나, 당해 발명에 의해 피복되는 지지체의 선택은 사용되는 조건하에 지지체의 열적 안정성 및 화학적 안정성에 대한 요구에 의해서만 제한된다. 따라서, 본 발명의 방법은 목재, 피혁, 직물, 금속 및 폴리이미드, 에폭사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 이들의 공중합체, 폴리카보네이트, 아크릴계 물질 및 폴리에스테르를 포함하는 플라스틱과 같은 비전자 기판에 사용할 수도 있다.

본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 " 세라믹 피막" 은 수소 실세스퀴옥산 수지-충전제 조성물을 가열한 후 수득되는 경질 피막을 나타낸다. 당해 피막은 무정형 실리카(SiO_2) 물질 뿐만 아니라 잔류 탄소, 실란올(SiOH) 및/또는 수소가 완전히 유리되지 않은 무정형 실리카형 물질(이는 H-수지를 가열하여 수득함)과 충전제 물질을 모두 함유한다. 용어 " 충전제" 는 H-수지 및 최종 세라믹 피막내에 분포된 미분 고체 상을 나타낸다. 용어 " 전자 기판" 은 규소계 장치, 비소화 갈륨계 장치, 촛점면 배열, 광학 전자 장치, 광전지 및 광학 장치와 같은 전자 장치 또는 전자 회로를 포함한다.

본 발명의 방법에 있어서, 세라믹 피막은 H-수지 및 충전제를 포함하는 도료 조성물을 지지체상에 도포한 후 당해 조성물을 세라믹으로 전환시키기에 충분한 온도에서 피복된 지지체를 가열함을 포함하는 방법에 의해 지지체상에 형성된다.

본 발명에 사용될 수 있는 H-수지에는 하기 일반식(I)의 하이드리도실록산 수지가 포함된다.

$HSi(OH)_x(OR)_yO_{z/2}$ (I)

상기식에서,

R은 각각 독립적으로 산소원자를 통해 규소에 결합되는 경우, 가수분해성 치환체를 형성하는 유기 그룹 또는 치환된 유기 그룹이고,

x 및 y는 0 내지 2이고,

z는 1 내지 3이며,

x, y 및 z의 합은 3이다.

R의 예에는 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸), 아릴(예: 페닐) 및 알케닐(예: 알릴 또는 비닐)이 포함된다. 당해 수지는, 그 자체로서 완전히 축합된 $(HSiO_{3/2})_n$일 수 있거나 부분적으로만 가수분해(즉, 약간의 Si-OR을 포함함)되고/되거나 부분적으로 축합(즉, 약간의 SiOH를 포함함)될 수 있다. 당해 수지는 이들의 구조에 의해 나타내지는 않았지만, 이의 형성 또는 취급에 관련되는 각종 인자들로 인해 결합된 수소원자가 0 또는 2개인 소수(예를 들면, 10%미만)의 규소원자를 함유할 수 있다.

상기 H-수지 및 이의 제조방법은 당해 기술분야에 공지되어 있다. 예를들면, 미합중국 특허 제3,615,272호에는 벤젠설폰산 수화물 가수분해 매질중의 트리클로로실란을 가수분해시킨 후 생성된 수지를 물 또는 수성 황산으로 세척함을 포함하는 방법에 의해 거의 완전히 축합된 H-수지(이는 100 내지 300ppm 이하의 실란올을 함유할 수 있음)를 제조하는 방법이 교시되어 있다. 유사하게, 미합중국 특허 제5,010,159호에는 아릴설폰산 수화물 가수분해 매질중의 하이드리도실란을 가수분해시켜 수지를 형성시킨 후 이를 중화제와 접촉시킴을 포함하는 또다른 방법이 제안되어 있다.

미합중국 특허 제4,999,397호에 기재된 바와 같은 기타의 하이드리도실록산 수지는 산성, 알콜계 가수분해 매질중에서 알콕시 또는 아실옥시 실란을 가수분해시킴으로써 제조한다. 기타의 상응하는 하이드리도실록산은 또한 일본국 특허공보 제59-178749호, 제60-86017호 및 제63-107122호에서와 같이 본원에서 작용한다.

바람직한 양태에 있어서, 상기 H-수지의 특정 분자량 분획을 본 방법에 사용할 수도 있다. 이러한 분획 및 이의 제조방법은 미합중국 특허 제5,063,267호에 편리하게 교시되어 있다. 바람직한 분획은 중합체성 종의 75% 이상의 중량 평균 분자량이 1,200 초과인 물질을 포함하고, 보다 바람직한 분획은 중합체성 종의 75% 이상의 중량 평균 분자량이 1,200 내지 100,000인 물질을 포함한다.

도료 조성물은 또한 세라믹 산화물 전구체를 포함할 수도 있다. 이러한 세라믹 산화물 전구체의 예에는 비교적 저온에서 비교적 신속한 반응속도로 용액에 용해되고, 가수분해된 후, 열분해되어 세라믹 산화물 피막을 형성할 수 있는 각종 금속(예: 알루미늄, 티탄, 지르코늄, 탄탈륨, 니오븀 및/또는 바나듐) 화합물 및 각종 비금속 화합물(예: 붕소 또는 인 화합물)이 포함된다.

전술한 세라믹 산화물 전구체 화합물은 일반적으로 금속의 원자가에 따라, 상기 금속 또는 비금속에 결합된 가수분해성 그룹을 하나 이상 포함한다. 당해 화합물에 포함되는 가수분해성 그룹의 수는 화합물이 용매에 가용성인 한 그리 중요하지 않다. 게다가, 정확한 가수분해성 치환체의 선택은 치환체가 시스템으로부터 가수분해되거나 열분해되어 제거되기 때문에 중요하지 않다. 전형적인 가수분해성 그룹에는 알콕시(예: 메톡시, 프로폭시, 부톡시 및 헥속시); 아실옥시(예: 아세톡시); 또는 산소를 통해 금속 또는 비금속에 결합된 기타의 유기 그룹(예: 아세틸아세토네이트)이 포함된다. 따라서, 특정 화합물에는 지르코늄 테트라아세틸아세토네이트, 티탄 디부톡시 디아세틸아세토네이트, 알루미늄 트리아세틸아세토네이트 및 테트라이소부톡시 티탄이 포함된다.

수소 실세스퀴옥산 수지가 상기 세라믹 산화물 전구체 중의 하나와 혼합되는 경우, 이는 일반적으로 최종 세라믹 피막이 개질 세라믹 산화물을 0.1 내지 30중량% 함유하도록 하는 양으로 사용한다.

당해 도료 조성물은 또한 실리카로의 전환 속도 및 전환도를 증가시키기 위해 백금, 로듐 또는 구리 촉매를 함유할 수도 있다. 일반적으로, 용해될 수 있는 어떠한 백금, 로듐 또는 구리 화합물 또는 착체라도 사용할 수 있다. 예를 들면, 백금 아세틸아세토네이트, 로듐 촉매 $RhCl_3[S(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2]_3$ [제조원: Dow Corning Corporation, 소재지 : Midland, Michigan] 또는 구리 나프테네이트와 같은 조성물이 본 발명의 조성물이다. 이들 촉매는 일반적으로 H-수지의 중량을 기준으로 하여, 백금, 로듐 또는 구리를 약 5 내지 1000ppm의 양으로 가한다.

다른 중합체와 함께 피막에 사용하기 위한 본원에서 사용되는 충전제는 당해 기술분야에 공지되어 있다. 이는 분말, 입자, 플레이크(flake) 및 미소중공구(microballoon)의 각종 형태의 무기 및 유기 충전제, 특히 무기 충전제를 포함한다. 무기 충전제의 예에는 각종 금속 및 비금속의 산화물, 질화물, 붕화물 및 탄화물과 같은 합성 및 천연 물질, 예를 들면, 유리, 알루미나, 실리카, 이산화티탄, 산화아연, 산화텅스텐 및 산화루테늄; 티탄산염(예: 티탄산칼륨 및 티탄산바륨); 니오브산염(예: 니오브산리튬 및 니오브산납); 황산바륨; 탄산칼슘; 침전된 규조토 ; 규산 알루미늄 또는 기타 규산염 ; 안료; 인; 금속(예: 은, 알루미늄 및 구리); 규회석; 운모; 고령토; 점토 및 활석이 포함된다. 또한 셀룰로즈, 폴리아미드 및 페놀 수지와 같은 일부 유기 물질도 사용될 수 있다.

본원에서 사용되는 바람직한 충전제는 피막의 목적하는 용도에 좌우된다. 예를 들면, 피막이 인터레벨 유전 물질로서 사용되는 경우, 피막의 유전 상수(DK)가 낮도록 실리카 또는 알루미나와 같은 물질이 바람직하다. 유사하게는, DK가 높은 피막을 목적으로 하는 경우, 바륨, 티탄산염 또는 니오브산납과 같은 물질이 바람직할 수 있다. 최종적으로, 완전 전도성 피막을 목적으로 하는 경우, 금속과 같은 물질이 바람직할 수 있다.

상기 충전제의 입자 크기 및 형상은 충전제의 유형 및 목적하는 피막 두께와 같은 인자에 따라 광범위한 범위에 걸쳐 다양할 수 있다. 피막의 두께는 일반적으로 500㎛ 미만이기 때문에, 크기가 이보다 작은 입자가 일반적으로 사용된다. 바람직한 입자 크기 범위는 일반적으로 100㎛ 미만이고, 보다 바람직한 입자 크기 범위는 50㎛ 미만이고, 가장 바람직한 입자 크기 범위는 1㎛ 이하 내지 10㎛이다.

본 발명에 사용되는 충전제의 양은 예를 들면 최종 피막의 목적하는 품질 및 전기적 특성에 따라 넓은 범위에 걸쳐 변화시킬 수 있다. 그러나, 일반적으로 충전제는 충전제를 결합시키기에 충분한 수지가 존재하도록 H-수지의 중량을 기준으로 하여 90중량% 미만의 양으로 사용한다. 명백하게도, 보다 소량(예: 1 내지 5중량%)의 충전제를 사용할 수도 있다.

필요한 경우, 기타 물질이 도료 조성물에 존재할 수도 있다. 예를 들면, 충전제 표면의 접착성을 보다 우수하게 개질시키는 물질을 사용하는 것은 본 발명의 범위에 부합된다. 이러한 물질에는 글리시독시프로필트리메톡시실란, 머캅토프로필트리메톡시실란 및 비닐트리아세톡시실란과 같은 실란이 포함된다. 유사하게, 도료 조성물에 현탁제를 포함시키는 것도 본 발명의 범위에 부합된다. 이들 성분 및 기타의 임의 성분들은 당해 기술분야의 숙련가에게 공지되어 있다.

본 발명에 따르면, H-수지, 충전제 및 어떠한 임의 성분들을 지지체의 표면에 도포한다. 이는 어떠한 방법으로도 수행될 수 있으나, 바람직한 방법은 H-수지를 용매에 용해시키고 여기에 충전제 및 임의 성분들을 분산시킴을 포함한다. 이어서, 당해 분산액을 지지체의 표면에 도포한다. H-수지 및 충전제를 용해시키거나 분산시키고 이들 물질을 보다 균일하게 도포하도록 하기 위해 교반 및/또는 가열 장치와 같은 각종 장치를 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 용매에는 생성된 피막에 영향을 주지 않으면서 H-수지 및 충전제를 용해 또는 분산시켜 균질한 액체 혼합물을 형성시키는 어떠한 시약 또는 시약의 혼합물도 포함된다. 이들 용매에는 상기 물질들을 도포에 필요한 농도로 용해/분산시키기에 충분한 양으로 알콜(예: 에틸 또는 이소프로필); 방향족 탄화수소(예: 벤젠 또는 톨루엔); 알칸(예: n-헵탄 또는 도데칸); 케톤; 에스테르; 글리콜 에테르 또는 사이클릭 디메틸폴리실록산이 포함된다. 일반적으로, 상기 용매는 0.1 내지 80중량%의 혼합물, 바람직하게는 1 내지 50중량%의 혼합물을 형성하기에 충분한 양으로 사용한다.

이어서 액체 방법이 사용되는 경우, H-수지, 충전제, 용매 및 어떠한 임의 성분들을 포함하는 액체 혼합물을 지지체에 피복시킨다. 피복 방법은 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating) 또는 플로우 코팅(flow coating)법일 수 있다. 그러나, 본 발명의 범위내에서 기타의 상응하는 방법을 사용할 수도 있다.

이어서, H-수지 및 충전제 피막을 부착시켜 피복된 지지체로부터 용매를 증발시킨다. 단순한 공기 건조와 같은 어떠한 적합한 증발 수단도 주위 환경에 노출시킴으로써, 진공 또는 약한 열(예를 들면, 50℃ 미만)을 적용함으로써 또는 열처리 초기 단계 동안에 사용할 수 있다. 스핀 코팅법을 사용하는 경우, 회전(spinning)에 의해 용매가 방출되므로, 추가의 건조 기간이 최소화된다.

전술된 방법은 액체 접근법에 집중되어 있지만, 당해 기술분야의 숙련가는 기타의 상응하는 수단이 본원에서 작용할 것이며 이들이 본 발명에 부합되는 것으로 인지할 것이다.

이어서, 전형적으로 H-수지 및 충전제 피막을 충분한 온도로 가열함으로써 이를 세라믹으로 전환시킨다. 일반적으로, 온도 범위는 열분해 대기에 따라 50 내지 1000℃이다. 바람직한 온도 범위는 50 내지 800℃이며, 가장 바람직하게는 50 내지 500℃이다. 일반적으로 세라믹화하기에 충분한 시간 동안, 통상적으로는 6시간 이하로 가열하며, 바람직하게는 3시간 미만으로 가열한다.

상기 가열은 진공 내지 초대기압의 유효 대기압에서, 및 공기, O_2, 불활성 기체(N_2 등), 암모니아, 아민, 수분 및 N_2O을 포함하는 기체 환경과 같은 유효한 산화 또는 비산화 기체 환경하에 수행할 수 있다.

통상적으로 본원에서는 대류 오븐, 신속한 열 공정, 열판 또는 방사 또는 마이크로파 에너지와 같은 어떠한 가열 방법도 사용한다. 또한, 가열 속도가 중요하지는 않으나, 가능한 한 신속하게 가열하는 것이 가장 실용적이며 바람직하다.

전술한 방법에 의해, 세라믹 피막이 지지체상에서 형성된다. 피막의 두께는 전술한 바와 같이 넓은 범위(예를 들면, 50㎛ 이하)에 걸쳐 다양할 수 있다. 이러한 피막은 각종 지지체의 불규칙한 표면을 평활하게 하고, 비교적 결점이 없으며, 접착 특성이 우수하고 전기적 특성이 다양하다(예를 들면 DK가 4미만인 피막으로부터 완전 전도성인 피막에 이르기까지 다양하다). 당해 피막은 그 자체로서 유전층, 보호층 및 전도층과 같은 각종 전자 적용 분야에 특히 유용하다.

필요한 경우, 추가의 피막을 이러한 피막에 도포할 수 있다. 이는 SiO_2 피막, SiO_2/세라믹 산화물 층, 규소 함유 피막, 규소 탄소 함유 피막, 규소 질소 함유 피막, 규소 산소 질소 피막, 규소 질소 탄소 함유 피막 및/또는 다이아몬드형 탄소 피막이 포함된다. 이러한 피막의 도포 방법은 당해 기술 분야에 공지되어 있으며, 미합중국 특허 제4,756,977호에 기술되어 있다. 특히 바람직한 피막은 실라사이클로부탄을 화학적으로 증착시켜 도포한 탄화규소이다. 이 후자의 방법은 미합중국 특허 제5,011,706호에 기술되어 있다.

하기의 비제한적 실시예는 당해 기술 분야의 숙련가가 본 발명을 보다 쉽게 이해할 수 있도록 포함시킨 것이다.

[실시예 1]

엑코스피어스(Eccospheres)™ DCT-28-27(입자 크기 범위가 10 내지 40㎛인 실리카 유리 미소중공구) 0.2g을 20분 동안 막자 사발 및 막자로 분쇄하여 입자 크기를 감소시킨다. 이어서, 분쇄된 유리, 미합중국 특허 제3,615,273호의 방법에 의해 제조된 H-수지 0.7g 및 글리시독시프로필트리메톡시실란 0.012g과 도데칸 0.36g을 혼합하여 도료 조성물을 형성시킨다. 도료 조성물을 2개의 7.6cm x 12.7cm(3" x5")의 알루미늄 패널(panel)의 표면에 도포하며, 하나는 0.75mm(3mil)의 어플리케이터(applicator)를 사용하여 0.05mm(2mil)의 피막을 도포하고 나머지 하나는 0.1mm(4mil)의 어플리케이터를 사용하여 0.075mm(3mil)의 피막을 도포한다. 피막을 64℃에서 1시간 동안 건조시킨다. 이어서, 피복된 패널을 185℃에서 1시간 동안 및 410℃에서 45분 동안 가열한다. 두께가 0.075mm(3mil)인 피막에 대한 유전 상수 및 해리 계수는 하기와 같다.

주파수	유전 상수(DK)	해리 계수
100HZ	2.43	0.106
1KHZ	2.21	0.097
10KHZ	2.13	0.019
100KHZ	2.08	0.009

당해 구체의 유전 상수는 1.17(1 내지 8.6GHZ)이고, 해리 계수는 0.001(1 내지 8.6GHZ)이다.

[실시예 2]

엑코스피어스™ SDT-28-27(분쇄시키지 않음) 0.12g, 미누실(Minusil) ™ (실리카) 0.12g(5㎛), 미합중국 특허 제3,615,273호의 방법에 의해 제조된 H-수지 0.7g, 글리시독시프로필트리메톡시실란 0.012g 및 도데칸 0.456g을 혼합하여 도료 조성물을 형성시킨다. 도료 조성물을 각종 지지체의 표면에 도포하고 하기표에 제시된 바와 같이 가공처리한다.

지지체	필름 어플리케이터	공기 건조	185℃	410℃	두께(㎛)
7.6cmx15.2cm Al 패널	0.075mm	3hr	1.75hr	1.25hr	20
7.6cmx15.2cm Al 패널	0.100mm	3hr	1.75hr	1.25hr	41
7.6cmx15.2cm Al 패널	0.125mm	3hr	1.75hr	1.25hr	48
7.6cm Si 웨이퍼	0.075mm	3hr	0.75hr	1.00hr	24
니크롬(Nichrome)[1M] 상의 금 5.1cm^2 1000nm	0.075	3hr	0.75hr	1.00hr	22
Al 피복된 Si 웨이퍼 5.1cm^2	0.15mm	3hr	0.75hr	1.00hr	42
5.1cm 직경의 Si 웨이퍼상에 Al 인터디지트화된 패턴 (interdigitated pattern)	0.15mm	3hr	0.75hr	1.00hr	22

상기 피복된 규소 웨이퍼상의 알루미늄 인터디지트화된 패턴을, 인산 부식 용액에 의한 표면 유리 보호층 보전성(glassivation layer integrity)을 측정하기 위한, MIL STD 883C, 방법 2021-3, 공정 B를 사용하여 다공도, 핀홀 밀도 및 차단층 특성에 대해 시험한다. 부식 용액은 농축 인산 16부, 탈이온수 2부, 농축 질산 1부 및 빙초산 1부로 이루어져 있다. 샘플은 50분(30분이 표준 노출 시간임) 동안 피막 표면에 부식 용액 1방울을 도포함으로써 시험한다. 이어서, 샘플을 증류수로 세척한 후 건조시킨다. 피막의 시험 영역에 대한 측정에 의하면 필름은 완전하며 부식의 흔적은 없다. 두께가 41㎛인 피막으로 피복된 7.6cm x 15.2cm(3" x6")의 알루미늄 패널에 대한 유전 상수 및 해리 계수는 하기와 같다.

주파수	유전 상수(DK)	해리 계수
100HZ	2.42	0.032
1KHZ	2.35	0.014
10KHZ	2.32	0.006
100KHZ	2.31	0.004

[실시예 3]

엑코스피어스™ SDT-28-27(분쇄되지 않음) 0.12g, 플라즈마 알루미나(평균 입자 크기가 6㎛인 ZYP 코팅즈 인코포레이티드(Coatings, Inc.) 제품, 제품번호 13,699호) 0.12g, 미합중국 특허 제3,615,273호의 방법에 의해 제조된 H-수지 0.7g, 글리시독시프로필트리메톡시실란 0.012g 및 도데칸 0.456g을 혼합하여 도료 조성물을 형성시킨다. 도료 조성물을 0.075mm(3mil)의 어플리케이터를 사용하여 7.6cmx12.7cm(3" x5")의 알루미늄 패널 표면에 도포한다. 피막을 64℃에서 3시간 동안 건조시킨다. 이어서, 피복된 패널을 185℃에서 1시간 동안 및 400℃에서 1시간 동안 가열한다. 두께가 31㎛인 피막을 수득한다. 당해 피막에 대한 유전 상수 및 해리 계수는 하기와 같다.

주파수	유전 상수(DK)	해리 계수
100HZ	2.04	0.058
1KHZ	1.94	0.030
10KHZ	1.87	0.020
100KHZ	1.82	0.015

[실시예 4]

평균 직경 6㎛의 플라즈마 알루미나(ZYP 코팅즈 인코포레이티드가 제조 제품번호 13,699호) 0.15g, 미합중국 특허 제3,615,273호의 방법에 의해 제조된 H-수지 0.7g, 글리시독시프로필트리메톡시실란 0.024g 및 도데칸 0.271g을 혼합하여 도료 조성물을 형성한다. 도료 조성물을 0.05mm(2mil)의 어플리케이터를 사용하여 7.6cmx12.7cm(3" x5")의 알루미늄 패널의 표면에 도포한다. 피막을 4시간 동안 64℃에서 건조시킨다. 이어서, 피복된 패널을 185℃에서 1시간 동안 및 400℃에서 1시간 동안 가열한다. 두께가 36㎛인 피막이 수득된다. 피막에 대한 유전 상수 및 해리 계수는 하기와 같다.

주파수	유전 상수(DK)	해리 계수
100HZ	2.23	0.038
1KHZ	2.15	0.017
10KHZ	2.12	0.008
100KHZ	2.10	0.005

[실시예 5]

날코(Nalco)™ 84SS-258(글리콜 프로필 에테르에 희석시킨, 입자 크기가 20nm인 30% 콜로이드성 실리카) 1.08g, 미합중국 특허 제3,615,273호의 방법으로 제조한 H-수지 0.6g 및 2(2-부톡시에톡시)에틸아세테이트 1.08g을 메틸 에틸 케톤 1.11g에 혼합시킨다. 도료 조성물을 10개의 모토롤라(Motorola) 14011B CMOS 장치의 표면에 도포하고 10초 동안 3000RPM에서 회전시킨다. 또한 2.5cm ^{2} ($1in^2$)의 규소 웨이퍼를 동일한 방법으로 피복시킨다. 이어서, 피복된 물질을 400℃에서 2.5시간 동안 공기중에서 가열한다. CMOS 장치를 열분해 후 모두 적용시킨다. 매회의 MIL-STD-883C, 방법 1009에 대한 염 대기 시험에 의하면, 2시간 시험에 대해서는 10개중 7개만이, 4시간 시험에 대해서는 7개중 3개만이 통과된다. H-수지로부터 유도된 유사한 실리카 피막은 동일한 유형의 시험에서 10분 후에 실패한다.

[실시예 6]

날코™ 84SS-258(글리콜 프로필 에테르에 희석된 입자 크기가 20nm인 30% 콜로이드성 실리카) 2.163g, 트리에톡시실란 2.0g, 물 0.164g, 이소프로필 알콜 9.49g 및 n-부탄올 3.0g을 혼합하고 60 내지 75℃에서 30분 동안 가열한다. 도료 조성물을 2.5cmx7.6cm(1" x3")의 알루미늄 패널 표면에 도포한다. 피복된 패널을 10분 동안 공기 건조시키고 400℃에서 1시간 동안 공기중에서 열분해한다. 또한 모토롤라 14O11B CMOS 장치 및 2.5cm ^{2} ($1in^2$)의 규소 웨이퍼를 상기 액체 혼합물로 3000RPM에서 15초 동안 스핀 코팅시킨다. 이어서, 피복된 부분을 40℃에서 4시간 동안 공기중에서 가열시킨다. FTIR에 의하면 실제로 완전하게 실리카로 전환된다. CMOS 장치를 열분해후 적용시키면 실시예 5의 염 대기 시험하에서 4시간 동안 보존된다(24시간되면 실패함).

(57) 청구의 범위

청구항 1.

용매, 수소 실세스퀴옥산 수지 및 충전제를 포함하는 액체 혼합물로 지지체를 피복시킨 다음 용매를 증발시키는 것을 포함하는 공정에 의해, 수소 실세스퀴옥산 수지와 충전제를 포함하는 도료 조성물을 지지체에 도포하고, 피복된 지지체를 50 내지 1000℃의 온도에서 6시간 이하 동안 가열하여 도료 조성물을 세라믹 피막으로 전환시킴을 포함하여, 지지체 위에 피막을 형성하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 액체 혼합물이 스프레이 코팅(spray coating), 딥 코팅(dip coating), 플로우 코팅(flow coating) 또는 스핀 코팅(spin coating)에 의해 지지체에 피복되는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 피복된 지지체가 공기, O_2, 산소 플라즈마, 불활성 기체, 암모니아, 아민, 수분 및 N_2O로부터 선택된 환경 속에서 가열되는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 수소 실세스퀴옥산 수지가, 중합체성 종(polymeric species)의 75% 내지 100% 이상의 중량 평균 분자량이 1200 내지 100,000으로 되도록 분별(fractionating)되는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 도료 조성물이, 알콕시 및 아실옥시로부터 선택된 가수분해성 치환체(들)을 함유하고 피막이 개질 세라믹 산화물을 0.1 내지 30중량% 함유하도록 하는 양으로 존재하는, 티탄, 지르코늄, 알루미늄, 탄탈륨, 바나듐, 니오븀, 붕소 및 인으로부터 선택된 원소를 함유하는 화합물을 포함하는 개질 세라믹 산화물 전구체를 추가로 함유하는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 도료 조성물이 백금, 로듐 또는 구리 촉매를, 수소 실세스퀴옥산 수지의 중량을 기준으로 하여, 5 내지 1000ppm의 양으로 추가로 함유하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 도료 조성물이 충전제의 표면을 개질시키는 물질을 추가로 함유하는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 도료 조성물이 현탁제를 추가로 함유하는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 충전제가 분말, 입자, 플레이크(flake) 및 미소중공구(microballoon)로부터 선택된 형태로 존재하는 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 충전제가 산화물, 탄화물, 질화물, 붕화물, 티탄산염, 니오브산염, 규산염, 금속, 인, 규회석, 운모, 고령토, 점토, 활석, 셀룰로즈, 폴리아미드 및 페놀 수지로부터 선택되는 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 충전제의 입자 크기 범위가 500㎛ 미만인 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 충전제가 도료 조성물중에 1중량% 내지 90 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 세라믹 피막의 유전 상수(dielectric constant)가 낮은 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 세라믹 피막의 유전 상수가 높은 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 세라믹 피막이 전도성인 방법.

청구항 16.

용매에 희석된 수소 실세스퀴옥산 수지와 충전제를 포함하는 도료 조성물.

청구항 17.

제16항에 있어서, 수소 실세스퀴옥산 수지와 충전제가, 고형분이 0.5 내지 80중량%로 되도록 희석된 도료 조성물 ·