

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104510 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 77/38 (2006.01) C08L 83/08 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01) H01B 3/46 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/006291
- (22) 국제출원일: 2013년 7월 15일 (15.07.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0158166 2012년 12월 31일 (31.12.2012) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-030 경상북도 구미시 공단동 290번지, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 송현지 (SONG, Hyun-Ji); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 박은수 (PARK, Eun-Su); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 임상학 (LIM, Sang-Hak); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 콕택수 (KWAK, Taek-Soo); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김고은 (KIM, Go-Un); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김미영 (KIM, Mi-Young); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김보선 (KIM, Bo-Sun); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김봉환 (KIM, Bong-Hwan); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 나용희 (NA, Yoong-Hee); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 배진희 (BAE, Jin-Hee); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 서진우 (SEO, Jin-Woo); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 윤희찬 (YUN, Hui-Chan); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(KR). 이한송 (LEE, Han-Song); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 전종대 (JEON, Jong-Dae); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 한권우 (HAN, Kwen-Woo); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 홍승희 (HONG, Seung-Hee); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 황병규 (HWANG, Byeong-Gyu); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-16 13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: MODIFIED HYDROGENATED POLYSILOXAZANE, COMPOSITION COMPRISING SAME FOR FORMING SILICA-BASED INSULATION LAYER, METHOD FOR PREPARING COMPOSITION FOR FORMING SILICA-BASED INSULATION LAYER, SILICA-BASED INSULATION LAYER, AND METHOD FOR PREPARING SILICA-BASED INSULATION LAYER

(54) 발명의 명칭: 개질 수소화 폴리실록사잔, 이를 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물, 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법, 실리카계 절연층 및 실리카계 절연층의 제조방법

(57) Abstract: Provided is modified hydrogenated polysiloxazane prepared by reacting hydrogenated polysiloxazane with a silane compound selected from a group consisting of polysilane, polycyclosilane, and silane oligomer. The modified hydrogenated polysiloxazane is configured such that the mole ratio of nitrogen atom to silicon atom is small, and therefore, the modified hydrogenated polysiloxazane can be applied to a composition for forming a silica-based insulation layer so as to significantly reduce film shrinkage when the silica-based insulation layer is formed.

(57) 요약서: 수소화 폴리실록사잔에 폴리실란, 폴리사이클로실란 및 실란 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 실란 화합물을 반응시켜 제조되는 개질 수소화 폴리실록사잔을 제공한다. 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은, 실리콘 원자에 대한 질소 원자의 몰비가 작기 때문에 실리카계 절연층 형성용 조성물에 적용되어 실리카계 절연층 형성시 막 수축률을 현저히 감소시킬 수 있다.

WO 2014/104510 A1

명세서

발명의 명칭: 개질 수소화 폴리실록사잔, 이를 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물, 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법, 실리카계 절연층 및 실리카계 절연층의 제조방법 기술분야

- [1] 본 기재는 개질 수소화 폴리실록사잔, 이를 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물 및 그 제조방법, 그리고 이를 이용한 실리카계 절연층 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 기술이 점점 발달함에 따라 더 작은 크기의 반도체 칩에 집적도를 높이고 성능이 개선된 고집적 및 고속화 반도체 메모리 셀에 대한 연구가 계속되고 있다. 특히 반도체 메모리 셀 중에서 정보의 입력 및 출력이 자유롭고 대용량으로 구현될 수 있는 디램(dynamic random access memory, DRAM)이 널리 이용되고 있다.
- [3] 디램은 하나의 모스 트랜지스터(MOS transistor)와 하나의 캐패시터(capacitor)를 포함하는 복수의 단위 셀로 이루어진다. 이 중에서 캐패시터는 두 개의 전극과 그 사이에 위치하는 유전체층을 포함하는데, 캐패시터의 용량은 유전율, 유전체층의 두께 및 캐패시터를 형성하는 전극의 면적 등에 따라 결정될 수 있다.
- [4] 한편, 반도체 칩의 크기가 점점 작아짐에 따라 캐패시터의 크기 또한 작아지고 이에 따라 축적 용량을 충분히 확보할 수 있는 캐패시터가 요구된다. 이러한 캐패시터를 구현하기 위한 방안으로, 캐패시터의 수평 면적은 감소시키는 대신 수직 면적을 증가시킴으로써 캐패시터의 전체적인 유효 면적을 늘리는 방법이 있다. 이러한 방법으로 캐패시터를 형성하는 경우, 좁은 수평 면적에 비하여 상대적으로 높이가 높은 전극들을 효과적으로 형성하기 위하여 몰드 및 상기 몰드에 형성된 갭(gap)을 실리카계 절연층 형성용 조성물로 채워 형성된 실리카계 절연층이 사용될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 일 구현에는 실리카막으로 습식 가열 전화 시에 수축이 적은 신규한 개질 수소화 폴리실록사잔을 제공하기 위한 것이다.
- [6] 본 발명의 다른 일 구현에는 실리카막으로 습식 가열 전화 시에 수축이 적은 개질 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [7] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 실리카막으로 습식 가열 전화 시에 수축이 적은

개질 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

[8] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 습식 가열 전화 시에 수축이 적은 실리카계 절연층을 제공하기 위한 것이다.

[9] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 습식 가열 전화 시에 수축이 적은 실리카계 절연층을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

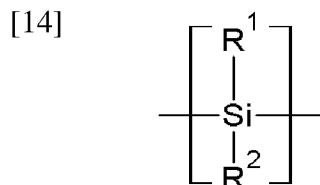
과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 구현에는 수소화 폴리실록사잔에 폴리실란, 폴리사이클로실란 및 실란 올리고머에서 선택되는 실란 화합물을 반응시켜 제조되는 개질 수소화 폴리실록사잔을 제공한다.

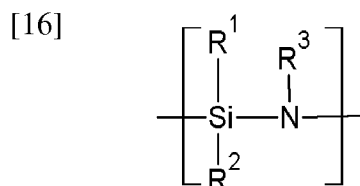
[11] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 실리콘 원자에 대한 질소 원자의 원자수의 비(N/Si)가 0.95 이하일 수 있다.

[12] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 하기 화학식 1 내지 3의 구조단위를 포함할 수 있다.

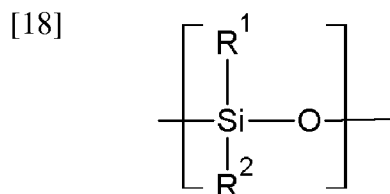
[13] [화학식 1]



[15] [화학식 2]



[17] [화학식 3]



[19] 상기 화학식 1 내지 3에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 H, SiH₃ 및 NH₂에서 선택되고, 그리고 R³는 H 또는 SiH₃이다.

[20] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 개질 수소화 폴리실록사잔 총 중량에 대하여 0.2 내지 3중량%의 산소함유량을 가질 수 있다.

[21] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 1,000 내지 30,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

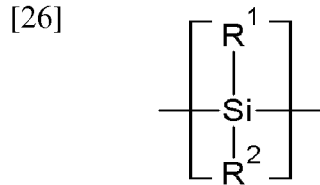
[22] 본 발명의 다른 일 구현에는 수소화 폴리실록사잔에 폴리실란,

폴리사이클로실란 및 실란 올리고머에서 선택되는 실란 화합물을 반응시켜 제조되는 개질 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제공한다.

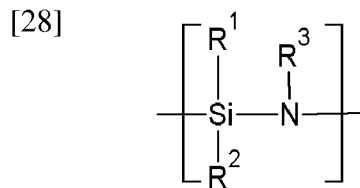
[23] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 실리콘 원자에 대한 질소 원자의 원자수의 비(N/Si)가 0.95 이하일 수 있다.

[24] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 하기 화학식 1 내지 3의 구조단위를 포함할 수 있다.

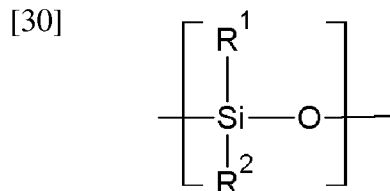
[25] [화학식 1]



[27] [화학식 2]



[29] [화학식 3]



[31] 상기 화학식 1 내지 3에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 H, SiH₃ 및 NH₂에서 선택되고, 그리고 R³는 H 또는 SiH₃이다.

[32] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 1000 내지 30000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[33] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔의 함량은 실리카계 절연층 형성용 조성물에 대하여 0.1 내지 50중량%일 수 있다.

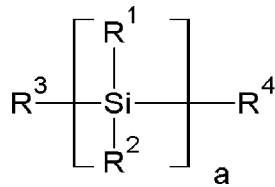
[34] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 수소화 폴리실록사잔을 용매 중에서 실란 화합물과 가열 반응시키거나, 또는 피리딘과 물의 혼합물에 할로실란 화합물 및 실란 화합물을 첨가한 후 공기암모니아 분해(coammonolysis)시켜 개질 수소화 폴리실록사잔을 합성하여 개질 수소화 폴리실록사잔 용액을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 실란 화합물은 폴리실란, 폴리사이클로실란, 실란 올리고머에서 선택되는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법을 제공한다.

[35] 상기 할로실란 화합물은 디클로로실란, 트리클로로실란, 테트라클로로실란 및 이들의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[36] 바람직하게는 상기 실란 화합물은 하기 화학식 4의 구조를 갖는 것일 수 있다.

[37] [화학식 4]

[38]



[39] 상기 화학식 4에서,

[40] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, SiH_3 , NH_2 , Cl, Br 및 I에서 선택되고, 그리고

[41] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H, SiH_3 , NH_2 , Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며,

[42] a는 1 내지 30의 정수이다.

[43] 보다 바람직하게는, 상기 실란 화합물은 시클로펜타실란(cyclopentasilane)일 수 있다.

[44] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 용액의 용매를 비극성 용매로 치환하는 단계를 더 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법을 제공한다.

[45] 상기 비극성 용매는 자일렌 또는 디-n-부틸에테르일 수 있다.

[46] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물을 이용하여 제조되는 실리카계 절연층을 제공한다.

[47] 본 발명의 또 다른 일 구현에는 기판에 전술한 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포하는 단계; 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포된 기판을 50°C 이상 200°C 이하의 온도에서 소프트 베이킹하는 단계; 및 상기 소프트 베이킹된 기판을 200°C 이상 $1,000^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서, 산소 또는 0.1 kPa 이상의 수증기를 포함한 분위기 중에서 가열하는 단계를 포함하는 실리카계 절연층 제조방법을 제공한다.

[48] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[49] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 실리콘 원자 몰 양에 대한 상대 질소 원자의 몰 양이 적기 때문에 실리카계 절연층 형성용 조성물에 적용되어 실리카계 절연층 형성 시 막 수축률을 현저히 감소시킬 수 있다.

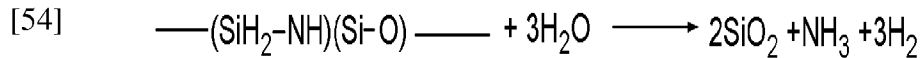
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[50] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구 범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[51] 본 발명의 일 구현예에 따른 개질 수소화 폴리실록사잔은 수소화 폴리실록사잔에 폴리실란, 폴리사이클로실란 및 실란 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 실란 화합물을 반응시켜 제조된다.

[52] 통상 수소화실라잔 유닛과 수소화실록산 유닛의 구성비가 1 : 1 인 수소화 폴리실록사잔을 수증기에 의해 실리카질로 전화하는 경우 하기 반응식 1에서와 같은 반응이 일어난다.

[53] [반응식 1]



[55] 수소화 폴리실록사잔이 실리카질로 전화 시 SiO_2 의 생성과 동시에 NH_3 가 생성되는데, 이것이 이 반응에서 중량 손실의 주원인이 된다. 따라서, NH_3 의 생성량을 줄일 수 있다면 가열시의 수축을 감소시킬 수 있다.

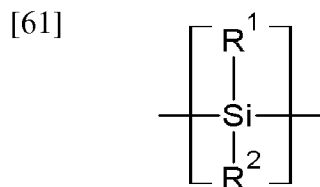
[56] 상기 반응식 1에 나타나 있듯이, NH_3 는 수소화 폴리실록사잔에 포함된 질소로부터 기인하여 생성되기 때문에, 수소화 폴리실록사잔에 포함된 질소 원자의 몰(mol)양을 실리콘 원자의 몰 양에 대해 감소시키는 개질 방법으로서, Si-C 결합을 포함하지 않는 실란 화합물과 반응시킴으로써 실리콘 원자 몰 양에 대한 상대 질소 원자의 몰 양이 적은 개질 수소화 폴리실록사잔을 제조할 수 있으며, 이로써 실리카계 절연층 형성 시 막 수축률을 감소시킬 수 있다.

[57] 구체적으로, 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 실리콘 원자에 대한 질소 원자의 원자수의 비(N/Si)가 0.95이하, 바람직하게는 0.85 내지 0.95이다. 실리카질 전화 시 막 수축률은 가열 온도 등의 조건에 의해 영향을 받기는 하나, 개질 수소화 폴리실록사잔 중의 실리콘 원자에 대한 질소 원자의 몰비(N/Si)이 0.95 이하인 경우, 실리카질 막 수축을 현저하게 저감시킬 수 있다.

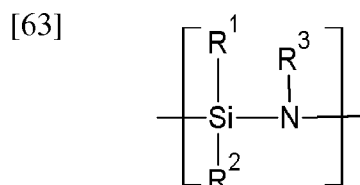
[58] 또한 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 산소함유량이 개질 수소화 폴리실록사잔 총 중량에 대하여 0.2 내지 3 중량%이다. 산소함유량이 상기 범위 내인 경우 구조 중의 규소-산소-규소(Si-O-Si) 결합에 의한 응력 완화가 충분하여 열처리 시 수축을 방지할 수 있으며 이에 따라 형성된 충전 패턴에 크랙이 발생하는 것을 방지하는데 유리할 수 있다.

[59] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 하기 화학식 1 내지 3의 구조단위를 갖는다:

[60] [화학식 1]

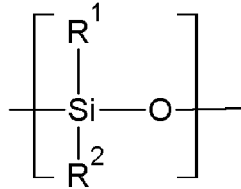


[62] [화학식 2]



[64] [화학식 3]

[65]



[66] 상기 화학식 1 내지 3에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 H, SiH₃ 및 NH₂ 로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고 R³는 H 또는 SiH₃이다.

[67] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 중량 평균 분자량(Mw)이 약 1,000 내지 30,000일 수 있다. 중량 평균 분자량이 지나치게 작을 경우 폴리머 점도가 낮기 때문에 기판에 도포 시에 유동되거나 가열, 실리카질 전화 시에 저분자량 성분이 증발하기 때문에 균일한 막을 형성하기 어렵고, 중량 평균 분자량이 지나치게 큰 경우에는 겔화를 일으키기 쉽거나 요철(凹凸)이 있는 기판에 도포했을 때 폭이 좁은 트렌치(trench)에 갭 필(gap-fill) 하기가 어렵다. 개질 수소화 폴리실록사잔의 중량 평균 분자량이 상기 범위인 경우 겔화의 우려없이 균일한 실리카질 막 형성이 가능하다. 이러한 관점에서, 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 상기 범위 내에서 중량 평균 분자량(Mw)이 약 1500 내지 7000인 경우 더욱 좋다.

[68] 본 발명의 일 구현예에 따른 실리카계 절연층 형성용 조성물은 상기 개질 수소화 폴리실록사잔을 포함한다.

[69] 개질 수소화 폴리실록사잔은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[70] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 실리카계 절연층 형성용 조성물 총 함량에 대하여 0.1 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함되는 경우 적절한 점도를 유지할 수 있으며 상기 개질 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물로 갭 필시, 간극(void) 없이 평탄하고 고르게 실리카계 절연층을 형성할 수 있다.

[71] 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물은 열산 발생제(thermal acid generator, TAG)를 더 포함할 수 있다.

[72] 상기 열산 발생제는 상기 개질 수소화 폴리실록사잔의 현상성을 개선하기 위한 첨가제로, 상기 개질 수소화 폴리실록사잔이 비교적 낮은 온도에서 현상될 수 있도록 한다.

[73] 열산 발생제는 열에 의해 산(H⁺)을 발생할 수 있는 화합물이면 특히 한정되지 않으나, 약 90°C 이상에서 활성화되어 충분한 산을 발생하며 휘발성이 낮은 것을 선택할 수 있다. 이러한 열산 발생제는 예컨대 니트로벤질 토실레이트, 니트로벤질 벤젠술포네이트, 페놀 술포네이트 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[74] 열산 발생제는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 총 함량에 대하여 0.01 내지 25중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 포함되는 경우 비교적 낮은 온도에서 개질 수소화 폴리실록사잔이 현상될 수 있는 동시에 코팅성을 개선할 수 있다.

- [75] 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물은 계면 활성제를 더 포함할 수 있다.
- [76] 상기 계면 활성제는 특히 한정되지 않으며, 예컨대 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이에트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올레이에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산 에스테르 등의 비이온성 계면활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352((주)토켄프로덕츠 제조), 메가팩 F171, F173(다이넛폰잉크(주) 제조), 프로라드 FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주) 제조), 아사히가드 AG710, 샤프론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히가라스(주) 제조) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산폴리머 KP341(신에쓰카가쿠고교(주) 제조) 등과 기타 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.
- [77] 상기 계면활성제는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 총 함량에 대하여 약 0.001 내지 10 중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 포함되는 경우 용액의 분산성을 개선하는 동시에 막 형성 시 막 두께의 균일성 및 충전성을 높일 수 있다.
- [78] 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물은 개질 수소화 폴리실록사잔 및 상기 성분들이 용매에 용해된 용액 형태일 수 있다.
- [79] 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있는 화합물이면 특히 한정되지 않으며, 예컨대 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 디클로로에틸 에테르, 디-n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 등의 글리콜 에테르류; 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 셀로솔브 아세테이트류; 메틸에틸 카르비톨, 디에틸 카르비톨, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르 등의 카르비톨류; 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화 수소류; 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 초산 에틸, 초산-n-부틸, 초산 이소부틸 등의 포화 지방족 모노카르복실산 알킬

에스테르류; 젯산 메틸, 젯산 에틸 등의 젯산 에스테르류; 옥시 초산 메틸, 옥시 초산 에틸, 옥시 초산 부틸 등의 옥시 초산 알킬 에스테르류; 메톡시 초산 메틸, 메톡시 초산 에틸, 메톡시 초산 부틸, 에톡시 초산 메틸, 에톡시 초산 에틸 등의 알콕시 초산 알킬 에스테르류; 3-옥시 프로피온산 메틸, 3-옥시 프로피온산 에틸 등의 3-옥시 프로피온산 알킬에스테르류; 3-메톡시 프로피온산 메틸, 3-메톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시 프로피온산 메틸, 3-에톡시 프로피온산 에틸 등의 3-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시 프로피온산 메틸, 2-옥시 프로피온산 에틸, 2-옥시 프로피온산 프로필 등의 2-옥시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-메톡시 프로피온산 메틸, 2-메톡시 프로피온산 에틸, 2-에톡시 프로피온산 메틸, 2-에톡시 프로피온산 에틸 등의 2-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에스테르류, 2-메톡시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-알콕시-2-메틸 프로피온산 알킬류의 모노옥시 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 2-히드록시 프로피온산 에틸, 2-히드록시-2-메틸 프로피온산 에틸, 히드록시 초산 에틸, 2-히드록시-3-메틸 부탄산 메틸 등의 에스테르류; 피루브산 에틸 등의 케톤산 에스테르류 등의 화합물이 있으며, 또한, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐라드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세트닐아세톤, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 초산 벤질, 안식향산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레인산 디에틸, 감마-부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 페닐 셀로솔브 아세테이트 등의 고비점 용매를 첨가할 수도 있다. 이 중에서 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸-3-에톡시 프로피오네이트, 메틸-3-메톡시 프로피오네이트, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디메틸에테르아세테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 에틸 락테이트, 시클로펜타논 및 히드록시초산에틸에서 선택된 하나 이상을 선택할 수 있다.

- [80] 특히 상기 용매들 중 적어도 하나는 높은 비점을 가지는 용매를 포함하는 것이 좋다. 이 경우 갭 충전 시 갭 내부에 보이드가 발생하는 것을 방지할 수 있고 용매가 천천히 휘발됨으로써 막의 평탄성을 높일 수 있다.
- [81] 상기 용매는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔부로 포함될 수 있다.
- [82] 본 발명의 일 구현예에 따른 개질 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제조하는 방법은: 수소화 폴리실록사잔을 용매 중에서 실란 화합물과 가열 반응시키거나(제1 방법), 또는 용매 중에서 할로실란 화합물을 실란 화합물과 혼합 후 공가압모니아 분해(coammonolysis)시키는 단계(제2 방법)를 포함한다.

- [83] 먼저 제1 방법으로서 수소화 폴리실록사잔을 용매 중에서 실란 화합물과 가열 반응시키면 수소화 폴리실록사잔의 N-H기와 폴리실란의 Si-H기가 탈수소 결합하여 개질 수소화 폴리실록사잔이 제조된다.
- [84] 이때 상기 수소화 폴리실록사잔으로는 통상의 제조방법에 의해 제조된 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 할로실란 화합물을 1종 이상 조합하여 공가압모니아 분해(coammonolysis) 시킴으로써 수득될 수 있다.
- [85] 구체적으로 상기 할로실란 화합물로는 디클로로실란, 트리클로로실란, 테트라클로로실란 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- [86] 상기 수소화 폴리실록사잔은 이후 폴리실란과의 반응 시 폴리실란의 부가 및 가교에 의한 고분자량화가 일어나기 때문에, 500 내지 15,000 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [87] 상기 실란 화합물로는 폴리실란, 폴리사이클로실란, 실란 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 상기 실란 화합물은 사슬형, 가지형, 고리형 또는 3차원 가교형의 구조를 가질 수 있다.
- [88] 바람직하게는 상기 실란 화합물로 하기 화학식 4의 구조를 갖는 것을 사용할 수 있다.
- [89] [화학식 4]
- [90]
- $$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{R}^3 - \text{Si} - \text{R}^4 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} \quad \text{a}$$
- [91] 상기 화학식 4에서,
- [92] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 H, SiH₃, NH₂, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고
- [93] R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 H, SiH₃, NH₂, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며,
- [94] a는 1 내지 30의 정수이다.
- [95] 구체적으로, 상기 실란 화합물로는 시클로펜타실란(cyclopentasilane)일 수 있다.
- [96] 상기 실란 화합물은 수소화 폴리실록사잔 100중량부에 대하여 5 내지 40중량부로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 범위로 사용될 때 실리카막으로 습식 가열 전화 시에 수축이 적은 개질 수소화 폴리실록사잔을 제조할 수 있다.
- [97] 상기 용매로는 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 유기용매를 사용할 수 있으며, 피리딘 등의 염기성 물질을 추가 함으로써 반응 속도를 증가시킬 수 있다. 또한, 용매 중에 수분이나 알코올류 등이 존재하는 경우 가수분해(hydrolysis)나 알콕시기의 부가반응이 일어나 목적으로 하는 수소화 폴리실록사잔의 개질에 악영향을 미칠 우려가 있으므로, 사용 전 용매를 충분히 탈수 및 정제하여

사용하는 것이 바람직하다.

- [98] 상기 반응은 0°C 이상 200°C 이하에서 수행되는 것이 바람직하고, 반응속도 및 제어성의 관점에서 40°C 이상 120°C 이하에서 수행되는 것이 보다 바람직하다.
- [99] 반응 전후에 폴리실란, 폴리사이클로실란 및 실란 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 실란 화합물과의 부가반응 및 가교반응으로 인해 분자량이 상승한다. 또한 상기 반응은 수소화 폴리실록사잔의 N-H기와 폴리실란의 Si-H기가 탈수소 결합함으로써 일어나기 때문에 수소 가스 등의 생성에 의한 압력상승이 일어난다. 따라서, 반응 시의 압력 상승을 제어하는 것이 바람직하다.
- [100] 개질 수소화 폴리실록사잔을 제조하기 위한 또 다른 방법으로 제2방법은 피리딘과 물의 혼합물에 할로실란 화합물과 실란 화합물을 혼합한 후 암모니아를 주입하면서 공가암모니아 분해(coammonolysis)시킴으로써 개질 수소화 폴리실록사잔을 제조할 수 있다.
- [101] 상기 할로실란 화합물 및 실란화합물로는 앞서 제1 방법에서 설명한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [102] 상기 제1 방법 또는 제2 방법에 의해 제조된 개질 수소화 폴리실록사잔은 용액 중에 고형분 상태로 수득되는데, 이를 추가의 공정을 통해 여과, 분리하여 사용할 수도 있고, 또는 개질 수소화 폴리실록사잔 고형분을 포함하는 용액 그대로 사용할 수도 있다.
- [103] 본 발명의 일 구현예에 따른 개질 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제조하는 방법은, 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 포함 용액 중에 존재하는 용매를 비극성 용매로 치환하는 공정을 선택적으로 더 실시할 수 있다.
- [104] 상기 비극성 용매로는 디-n-부틸에테르, 자일렌 등을 사용할 수 있다.
- [105] 용매의 치환 공정은 통상의 방법으로 실시할 수 있으며, 구체적으로는 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 포함 용액 중에 건조 디-n-부틸에테르 또는 건조 자일렌 등의 건조상의 비극성 용매를 첨가한 후 로터리 이베포레이터를 사용하여 피리딘을 증발시킴으로써 실시될 수 있다.
- [106] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 실리카계 절연층은 전술한 본 발명의 구현예 중 어느 하나의 실리카계 절연층 형성용 조성물을 이용하여 제조될 수 있다.
- [107] 상기 실리카계 절연층은 그 제조방법이 특별히 한정되지 않으며, 통상의 방법에 따라 형성될 수 있다.
- [108] 구체적으로, 반도체, 액정 등의 디바이스 기판에 전술한 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포하는 단계; 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포된 기판을 50°C 내지 200°C의 온도에서 소프트 베이킹하는 단계; 및 상기 소프트 베이킹된 기판을 200°C 내지 1,000°C의 온도에서, 산소 또는 0.1 kPa 이상의 수증기를 포함한 분위기 중에서 가열하는 단계를 포함하는 제조 공정을 수행하여 실리카계 절연층을 형성할 수 있다.
- [109] 상기 기판에 대한 도포방법은 특별히 한정하는 것은 아니지만, 스핀코트법,

슬릿코트법 등을 이용할 수 있다.

- [110] 상기 소프트 베이크 공정은 개질 수소화 폴리실록사잔 박막 중에 포함된 용매를 제거하기 위한 것으로, 50°C 내지 200°C의 온도에서, 5초 내지 10분의 시간동안 수행하는 것이 바람직하다. 온도가 지나치게 낮을 경우 용매의 제거가 불충분할 우려가 있고, 온도가 지나치게 높을 경우 산화반응이 진행되어 그 후의 가열에 의한 제어가 어려울 수 있으므로, 상기 온도 범위에서 실시하는 것이 바람직하다. 또한 반응 시간이 지나치게 짧을 경우 반응 제어가 어렵고, 반응 시간이 지나치게 길면 산화반응이 진행되거나 많은 기재를 처리할 경우 프로세스 시간이 너무 걸려서 실용적이지 않으므로, 상기 범위내의 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [111] 또한 상기 소프트 베이크 공정시 분위기는 질소, 산소, 또는 수증기를 포함한 대기 중 어느 것이라도 상관 없다.
- [112] 상기 가열 공정은 개질 수소화 폴리실록사잔 박막을 실리카질로 전화시키기 위한 것으로, 200°C 내지 1,000°C의 온도에서, 1분 내지 3시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 반응 온도가 지나치게 낮으면 개질 수소화 폴리실록사잔의 실리카질 전화가 불충분할 우려가 있고, 반응 온도가 지나치게 높으면 기재에 대한 산화 데미지 등의 발생 우려가 있기 때문에 상기 온도 범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 또한 가열 시간이 지나치게 짧으면 큐어 로(cure furnace) 등에서의 온도, 분위기 가스 제어가 어렵고, 가열 시간이 지나치게 길면 기재에 대한 산화 데미지 등이 발생할 우려가 있고, 또한 많은 기재를 처리하는 경우에는 프로세스 시간이 길어져 실용적이지 않기 때문에 상기 가열 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 또한 상기 가열 공정시 포함되는 수증기는 0.1 kPa 내지 20 kPa의 수증기 분압을 가질 수 있다.
- [113] 또한, 가열 공정 시 분위기는 산소 및 수증기 중 어느 하나를 포함하는 것이 바람직하며, 질소나 아르곤가스 등의 불활성가스로 희석해도 상관없다.
- [114] 개질 수소화 폴리실록사잔의 산화에는 본질적으로 산화성 가스가 필요하며, 불활성 가스만으로는 실리카질 전화가 불가능하기 때문이다.
- [115] 상기와 같은 방법에 의해 제조된 실리카계 절연층은 N/Si 비가 낮은 개질 수소화 폴리실록사잔을 포함하여 현저히 감소된 막 수축률을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

- [116] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [117] **비교예 1**
- [118] 교반기 및 온도제어장치가 부착된 용량 2L의 반응기 내부를 건조질소로 치환하였다. 그리고 건조피리딘 1,500g에 순수 2.0g을 주입하여 충분히 혼합한 후에 상기 반응기에 넣고 5°C로 보온하였다. 이어서 디클로로실란 100 g을 1 시간에 걸쳐서 상기 반응기 내에 서서히 주입하고, 반응기를 교반하면서

여기에 암모니아 70 g 을 3 시간에 걸쳐서 서서히 주입하였다. 다음으로 건조 질소를 30분간 주입한 후 반응기 내에 잔존하는 암모니아를 제거하고, 결과로 수득된 백색의 슬러리상의 생성물을 건조질소 분위기 중에서 1 μm 의 테프론제 여과기를 사용하여 여과하였다. 결과로 수득된 여액 1,000g에 건조 디-n-부틸에테르 1,000g을 첨가한 후, 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 피리딘에서 디-n-부틸에테르로 치환하는 동시에 고형분 농도를 20중량%로 조정하고, 마지막으로 포어 사이즈 0.03 μm 의 테프론제 여과기로 여과하여 수소화 폴리실록사잔을 수득하였다.

[119] 상기 수소화 폴리실록사잔의 중량 평균 분자량은 2,000이었으며, N/Si 값은 0.98이었다.

[120] 또한 상기 수소화 폴리실록사잔을 스피코터로 1,500rpm, 20초간, 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 핫플레이트에서 100°C, 5분간 건조시키고 이어서 온도 750°C, 수증기분압 5 kPa을 포함하는 산소 분위기 중에서 1 시간 가열하였다.

[121] 가열 전후의 막두께 수축률을 측정한 결과 막두께 수축률은 22.5%이었다.

[122] **비교예 2**

[123] 교반기 및 온도제어장치가 부착된 용량 2L의 반응기 내부를 건조질소로 치환하였다. 그리고 건조피리딘 1,500g에 순수 2.0g을 주입하여 충분히 혼합한 후에 상기 반응기에 넣고 20°C로 보온하였다. 이어서 디클로로실란 100 g 을 1 시간에 걸쳐서 상기 반응기 내에 서서히 주입하고, 반응기를 교반하면서 여기에 암모니아 70 g 을 3 시간에 걸쳐서 서서히 주입하였다. 다음으로 건조 질소를 30분간 주입하여 반응기 내에 잔존하는 암모니아를 제거하고, 결과로 수득된 얻어진 백색 슬러리상의 생성물을 건조질소 분위기 중에서 1 μm 의 테프론제 여과기를 사용하여 여과하였다. 결과로 수득된 여액 1,000g에 건조자일렌 1,000g을 첨가한 후, 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 피리딘에서 자일렌으로 치환하는 조작을 총 3 회 반복하면서 고형분 농도를 20중량%로 조정하고, 마지막으로 포어 사이즈 0.03 μm 의 테프론제 여과기로 여과하여 퍼하이드로폴리실록사잔을 수득하였다.

[124] 상기 퍼하이드로폴리실록사잔의 중량 평균 분자량은 3,500이었다.

[125] 또한 상기 퍼하이드로폴리실록사잔을 스피코터로 패턴이 새겨진 기판에 도포한 후 100°C의 핫플레이트에서 건조시키고, 이어서 온도 750°C, 수증기분압 5 kPa를 포함한 산소 분위기 중에서 1 시간 가열하였다.

[126] 가열 전후의 막두께 수축률을 측정한 결과, 막두께 수축률은 16.9%이었으며, N/Si 값은 0.97이었다.

[127] **실시예 1**

[128] 교반기 및 온도제어장치가 부착된 용량 1L의 반응기 내부를 건조질소로 치환하였다. 상기 반응기에 상기 비교예 1 에서 얻어진 수소화 폴리실록사잔 20중량%를 포함하는 디-n-부틸에테르 용액 100g, 시클로펜타실란 2.0g, 및 건조피리딘 300g을 주입하고 반응기 내를 건조질소로 치환하였다. 이어서

오일베스를 이용하여 반응기를 서서히 가열하여 온도 100°C에서 5시간 유지한 후, 실온까지 냉각시켰다. 로터리 이베포레이터를 사용하여 건조 디-n-부틸에테르 1,000g를 첨가하면서 용매 중의 피리딘을 디-n-부틸에테르로 치환하는 동시에 고형분 농도를 20중량%로 조정하고, 마지막으로 포어 사이즈 0.03 μ m의 테프론제 여과기로 여과하여 개질 수소화 폴리실록사잔 용액을 수득하였다.

[129] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 용액의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 3,500이었으며, N/Si 값은 0.93이었다.

[130] 또한 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 용액을 스피코터로 1,500rpm, 20초간, 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 핫플레이트에서 100°C, 5분간 건조시키고 이어서 온도 750°C, 수증기분압 5 kPa을 포함하는 산소 분위기 중에서 1 시간 가열하였다.

[131] 가열 전후의 막두께 수축률을 측정한 결과, 막두께 수축률은 15.7%이었다.

[132] **실시예 2**

[133] 교반기 및 온도제어장치가 부착된 용량 1L의 반응기 내부를 건조질소로 치환하였다. 상기 반응기에 상기 비교예 1에서 얻어진 수소화 폴리실록사잔 20중량%를 포함하는 디-n-부틸에테르 용액 100g, 시클로펜타실란 4.0g, 및 건조피리딘 300g을 주입하고 반응기 내를 건조질소로 치환하였다. 이어서 오일베스를 이용하여 반응기를 서서히 가열하여 온도 100°C에서 5시간 유지한 후, 실온까지 냉각시켰다. 로터리 이베포레이터를 사용하여 건조 디-n-부틸에테르 1,000g를 첨가하면서 용매 중의 피리딘을 디-n-부틸에테르로 치환하는 동시에 고형분 농도를 20%로 조정하고, 마지막으로 포어 사이즈 0.03 μ m의 테프론제 여과기로 여과하여 개질 수소화 폴리실록사잔 용액을 수득하였다.

[134] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 용액의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 3,500이었으며, N/Si 값은 0.92이었다.

[135] 또한 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 용액을 스피코터로 1,500rpm, 20초간, 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 핫플레이트에서 100°C, 5분간 건조시키고 이어서 온도 750°C, 수증기분압 5 kPa을 포함하는 산소 분위기 중에서 1 시간 가열하였다.

[136] 가열 전후의 막두께 수축률을 측정한 결과, 막두께 수축률은 14.4%이었다.

[137] **실시예 3**

[138] 교반기 및 온도제어장치가 부착된 용량 1L의 반응기 내부를 건조질소로 치환하였다. 상기 반응기에 상기 비교예 1에서 얻어진 수소화 폴리실록사잔 20중량%를 포함하는 디-n-부틸에테르 용액 100g, 시클로펜타실란 6.0g, 및 건조피리딘 300g을 주입하고 용기 내를 건조질소로 치환하였다. 이어서 오일베스를 이용하여 반응기를 서서히 가열하여 온도 100°C에서 5시간 유지한 후, 실온까지 냉각시켰다. 로터리 이베포레이터를 사용하여 건조

다-n-부틸에테르 1,000g를 첨가하면서 용매 중의 피리딘을 다-n-부틸에테르로 치환하는 동시에 고형분 농도를 20%로 조정하고, 마지막으로 포어 사이즈 0.03 μ m의 테프론제 여과기로 여과하여, 개질 수소화 폴리실록사잔 용액을 수득하였다.

- [139] 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 용액의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 3,500이었으며, N/Si 값은 0.91이었다.
- [140] 또한 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 용액을 스핀코터로 1,500rpm, 20초간, 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 핫플레이트에서 100°C, 5분간 건조시키고 이어서 온도 500°C, 수증기분압 5 kPa을 포함하는 산소 분위기 중에서 1 시간 가열했다.
- [141] 가열 전후의 막두께 수축률을 측정한 결과, 막두께 수축률은 13.8%이었다.
- [142] 비교예 2와 실시예 1, 2 및 3을 비교해 보면, 같은 수준의 중량평균 분자량을 갖는 폴리실록사잔 대비 개질 폴리실록사잔의 막 두께 수축률이 감소되었다.
- [143] 상기 실시예 및 비교예에서 사용한 분석 및 평가장치는 다음과 같다.
- [144] - 중량 평균 분자량:
- [145] Waters사 제조 GPC; HPLC Pump 1515, RI Detector 2414
- [146] Shodex사 제조 Column; KF801, KF802, KF803
- [147] 폴리스티렌 표준 폴리머에 의해 교정
- [148] - N/Si: XPS; JPS-9010(JEOL社 제조)를 이용하여 측정
- [149] - 막두께 수축률: 반사분광막두께계(ST-4000, K-MAC사제)를 사용하여 수증기 분위기 중에서의 가열전후의 막두께를 측정한 후(가열전: T1, 가열후: T2), 하기 수학적 식 1에 따라 수축률을 산출하였다.
- [150] [수학적 식 1]
- [151] $(T1-T2)/T1 \times 100 (\%)$
- [152] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

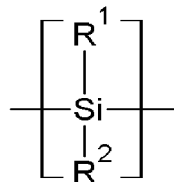
청구범위

[청구항 1] 수소화 폴리실록사잔에 폴리실란, 폴리사이클로실란 및 실란 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 실란 화합물을 반응시켜 제조되는 개질 수소화 폴리실록사잔.

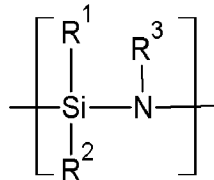
[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 실리콘 원자에 대한 질소 원자의 원자수의 비(N/Si)가 0.95 이하인 개질 수소화 폴리실록사잔.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
하기 화학식 1 내지 3의 구조단위를 가지는 개질 수소화 폴리실록사잔:

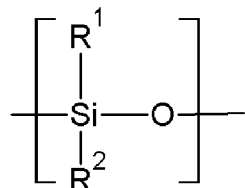
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 H, SiH₃ 및 NH₂ 로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고 R³는 H 또는 SiH₃이다.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 개질 수소화 폴리실록사잔 총 중량에 대하여 0.2 내지 3중량%의 산소함유량을 가지는 개질 수소화 폴리실록사잔.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 1000 내지 30000의 중량 평균 분자량을 가지는 개질 수소화 폴리실록사잔.

[청구항 6] 수소화 폴리실록사잔에 폴리실란, 폴리사이클로실란 및 실란

올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 실란 화합물을 반응시켜 제조되는 개질 수소화 폴리실록사잔을 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

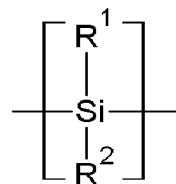
상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 실리콘 원자에 대한 질소 원자의 원자수의 비(N/Si)가 0.95 이하인 실리카계 절연층 형성용 조성물.

[청구항 8]

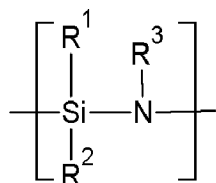
제6항에 있어서,

상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 하기 화학식 1 내지 3의 구조단위를 가지는 실리카계 절연층 형성용 조성물:

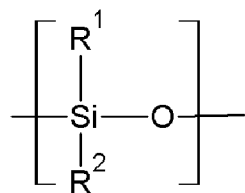
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 H, SiH₃ 및 NH₂ 로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고 R³는 H 또는 SiH₃이다.

[청구항 9]

제6항에 있어서,

상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 개질 수소화 폴리실록사잔 총 중량에 대하여 0.2 내지 3중량%의 산소함유량을 가지는 실리카계 절연층 형성용 조성물.

[청구항 10]

제6항에 있어서,

상기 개질 수소화 폴리실록사잔은 1000 내지 30000의 중량 평균 분자량을 가지는 실리카계 절연층 형성용 조성물.

[청구항 11]

제6항에 있어서,

상기 개질 수소화 폴리실록사잔의 함량이 개질 수소화 폴리실록사잔 총 중량에 대하여 0.1 내지 50 중량%인 실리카계

절연층 형성용 조성물.

[청구항 12]

수소화 폴리실록사잔을 용매 중에서 실란 화합물과 가열 반응시키거나, 또는 피리딘과 물의 혼합물에 할로실란 화합물 및 실란 화합물을 첨가한 후 공가압모니아분해(coammonolysis)시켜 개질 수소화 폴리실록사잔을 합성하여 개질 수소화 폴리실록사잔 용액을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 실란 화합물은 폴리실란, 폴리사이클로실란, 실란 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법.

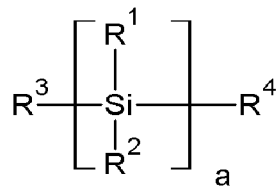
[청구항 13]

제12항에 있어서, 상기 할로실란 화합물은 디클로로실란, 트리클로로실란, 테트라클로로실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는, 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법.

[청구항 14]

제12항에 있어서, 상기 실란 화합물은 하기 화학식 4의 구조를 가지는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 H, SiH_3 , NH_2 , Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H, SiH_3 , NH_2 , Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, a는 1 내지 30의 정수이다.

[청구항 15]

제12항에 있어서, 상기 실란 화합물은 시클로펜타실란(cyclopentasilane)인 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법.

[청구항 16]

제12항에 있어서, 상기 개질 수소화 폴리실록사잔 용액의 용매를 비극성 용매로 치환하는 단계를 더 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법.

[청구항 17]

제12항에 있어서, 상기 비극성 용매는 자일렌 또는 n-부틸에테르인 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조방법.

- [청구항 18] 제6항 내지 제11항 중 어느 한 항의 실리카계 절연층 형성용 조성물을 이용하여 제조되는 실리카계 절연층.
- [청구항 19] 기판에 제6항 내지 제11항 중 어느 한 항의 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포하는 단계;
상기 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포된 기판을 50°C 이상 200°C 이하의 온도에서 소프트 베이크하는 단계; 및
상기 소프트 베이크된 기판을 200°C 이상 1,000°C 이하의 온도에서, 산소 또는 0.1 kPa 이상의 수증기를 포함한 분위기 중에서 가열하는 단계
를 포함하는 실리카계 절연층 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/006291**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 77/38(2006.01)i, C08G 77/26(2006.01)i, C08L 83/08(2006.01)i, H01B 3/46(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 77/38; H01L 21/8242; H01L 27/108; H01B 17/62; H01B 3/46; C09D 183/00; H01L 21/762; C09D 183/14; C08G 77/26; C08L 83/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: modification, dhydroxyde polysiloxazane, polysilane, polycyclosiloxane, silane oligomer, nitrogen atom, cyclopentasilane, insulation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0062158 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 June 2011 See abstract; claim 1; paragraphs [0034] and [0086].	1-19
A	KR 10-0600630 B1 (CATALYSTS & CHEM IND CO LTD) 13 July 2006 See abstract; claims 1 and 2.	1-19
A	KR 10-2012-0080383 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 17 July 2012 See abstract; claims 1-11.	1-19
A	US 2008-0305611 A1 (HIROTA, Toshiyuki) 11 December 2008 See abstract; claims 1-13.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 OCTOBER 2013 (07.10.2013)

Date of mailing of the international search report

07 OCTOBER 2013 (07.10.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/006291

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0062158 A	10/06/2011	US 2011-0129981 A1 US 8058711 B2	02/06/2011 15/11/2011
KR 10-0600630 B1	13/07/2006	EP 0992556 A1 EP 0992556 B1 EP 1790703 A2 EP 1790703 A3 EP 1790703 A8 JP 11-302595 A JP 11-323259 A JP 4149031 B2 JP 4162060 B2 KR 10-0600631 B1 TW 221159 A TW 221159 B TW 1221159 B WO 99-55789 A1	12/04/2000 09/05/2012 30/05/2007 12/08/2009 30/06/2010 02/11/1999 26/11/1999 10/09/2008 08/10/2008 13/07/2006 21/09/2004 21/09/2004 21/09/2004 04/11/1999
KR 10-2012-0080383 A	17/07/2012	CN102585516 A US 2012-0177829 A1	18/07/2012 12/07/2012
US 2008-0305611 A1	11/12/2008	JP 2008-305974 A US 2010-0184268 A1	18/12/2008 22/07/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 77/38(2006.01)i, C08G 77/26(2006.01)i, C08L 83/08(2006.01)i, H01B 3/46(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 77/38; H01L 21/8242; H01L 27/108; H01B 17/62; H01B 3/46; C09D 183/00; H01L 21/762; C09D 183/14; C08G 77/26; C08L 83/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 개질, 수소화 폴리실록사잔, 폴리실란, 폴리사이클로실란, 실란 올리고머, 질소 원자, 시클로펜타실란, 절연

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0062158 A (제일모직주식회사) 2011.06.10. 요약; 청구항 1; 단락 [0034] 및 [0086] 참조.	1-19
A	KR 10-0600630 B1 (쇼쿠마이가세고교 가부시키키가이샤) 2006.07.13. 요약; 청구항 1 및 2 참조.	1-19
A	KR 10-2012-0080383 A (제일모직주식회사) 2012.07.17. 요약; 청구항 1-11 참조.	1-19
A	US 2008-0305611 A1 (HIROTA, TOSHIYUKI) 2008.12.11 요약; 청구항 1-13 참조.	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 10월 07일 (07.10.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 10월 07일 (07.10.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0062158 A	2011/06/10	US 2011-0129981 A1 US 8058711 B2	2011/06/02 2011/11/15
KR 10-0600630 B1	2006/07/13	EP 0992556 A1 EP 0992556 B1 EP 1790703 A2 EP 1790703 A3 EP 1790703 A8 JP 11-302595 A JP 11-323259 A JP 4149031 B2 JP 4162060 B2 KR 10-0600631 B1 TW 221159 A TW 221159 B TW I221159 B WO 99-55789 A1	2000/04/12 2012/05/09 2007/05/30 2009/08/12 2010/06/30 1999/11/02 1999/11/26 2008/09/10 2008/10/08 2006/07/13 2004/09/21 2004/09/21 2004/09/21 1999/11/04
KR 10-2012-0080383 A	2012/07/17	CN102585516 A US 2012-0177829 A1	2012/07/18 2012/07/12
US 2008-0305611 A1	2008/12/11	JP 2008-305974 A US 2010-0184268 A1	2008/12/18 2010/07/22