



등록특허 10-2595033



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월26일
(11) 등록번호 10-2595033
(24) 등록일자 2023년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08J 3/242 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0026610
(22) 출원일자 2016년03월04일
심사청구일자 2021년02월25일

(65) 공개번호 10-2016-0122056
(43) 공개일자 2016년10월21일
(30) 우선권주장
62/146,593 2015년04월13일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020100016423 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 노스캐롤라이나 28202 샬럿 사우스 민트 스트리트 855

(72) 발명자
바라프라사드 데사라주
미국 07950 뉴저지주 모리스 플레인스 피.오. 박스 377 테이버 로드 115 인텔렉츄얼 프로퍼티-패턴트 서비스 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드 뮤코페디에이 수립
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김진희, 김태홍

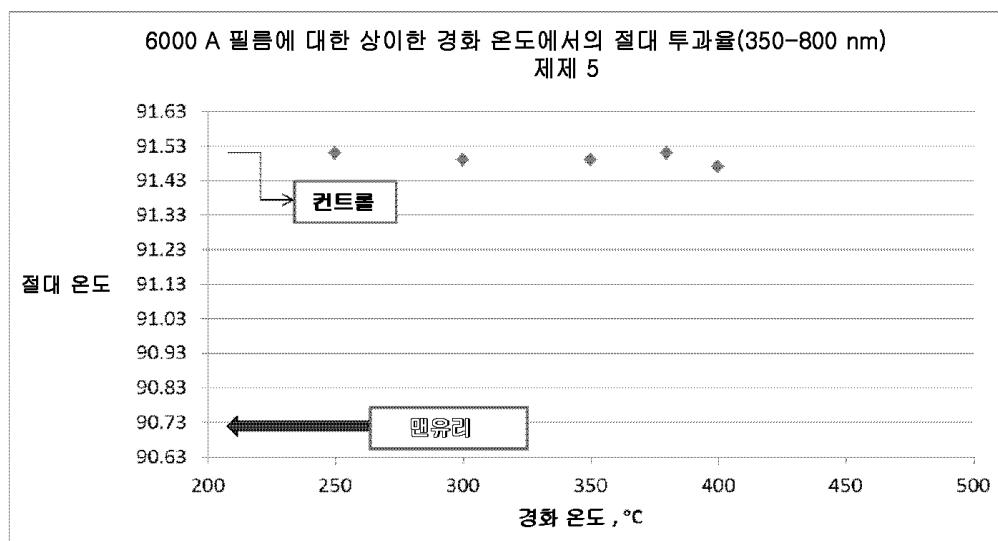
전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김윤정

(54) 발명의 명칭 광전자 용도를 위한 폴리실록산 제제 및 코팅

(57) 요 약

가교성 조성물은 알킬기 및 아릴기를 포함하는 제1 규소 함유 수지 및 아릴기를 포함하는 제2 규소 함유 수지를 포함한다. 제1 규소 함유 수지는 중량 평균 분자량이 1,000 AMU 내지 10,000 AMU이다. 제2 규소 함유 수지는 중량 평균 분자량이 900 AMU 내지 5,000 AMU이다. 상기 조성물은 1종 이상의 용매 및 1종 이상의 열 활성화 촉매를 더 포함한다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)

C09D 183/04 (2013.01)

(72) 발명자

시에 송유안

미국 07950 뉴저지주 모리스 플레인스 피.오. 박스
377 테이버 로드 115 인텔렉츄얼 프로퍼티-패턴트
서비스 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

게브레어한 엠마누엘 에이치

미국 07950 뉴저지주 모리스 플레인스 피.오. 박스
377 테이버 로드 115 인텔렉츄얼 프로퍼티-패턴트
서비스 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

비엔 하이

미국 07950 뉴저지주 모리스 플레인스 피.오. 박스
377 테이버 로드 115 인텔렉츄얼 프로퍼티-패턴트
서비스 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드

명세서

청구범위

청구항 1

알킬기를 포함하는 제1 폴리실록산 수지로서, 제1 폴리실록산 수지 내의 탄소 원자의 총수를 기준으로 제1 폴리실록산 수지 내 탄소 원자의 14% 내지 100%가 상기 알킬기에 함유되어 있고, 나머지 탄소 원자는 아릴기에 함유되어 있고, 중량 평균 분자량이 1,000 AMU 내지 10,000 AMU인 제1 폴리실록산 수지;

아릴기를 포함하는 제2 폴리실록산 수지로서, 제2 폴리실록산 수지 내 모든 탄소 원자가 상기 아릴기에 함유되어 있고, 중량 평균 분자량이 900 AMU 내지 5,000 AMU인 제2 폴리실록산 수지;

1종 이상의 용매; 및

1종 이상의 열 활성화 촉매

를 포함하는 가교성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 1종 이상의 계면활성제를 더 포함하는 가교성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 1종 이상의 접착 촉진제를 더 포함하는 가교성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 폴리실록산 수지는 메틸실록산, 페닐실록산, 디메틸디에톡시실란을 포함하고, 제2 폴리실록산 수지는 페닐실록산을 포함하는 것인 가교성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 폴리실록산 수지는 이작용성 실록산을 더 포함하는 것인 가교성 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 이작용성 실록산은 디메틸 실록산인 가교성 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 이작용성 실록산은 제1 폴리실록산 수지 내의 실록산의 총 몰수의 백분율로서 0.1 몰% 이상 포함되는 가교성 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항의 가교성 조성물로부터 형성된 가교된 필름으로서, 두께가 1.5 μm 이상인 가교된 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 두께가 3.0 μm 이상인 가교된 필름.

청구항 11

제9항에 있어서, 350°C 이상의 온도에서 경화된 것인 가교된 필름.

청구항 12

제9항에 따른 가교된 필름을 포함하는 디바이스로서,

디바이스는 트랜지스터, 발광 다이오드, 컬러 필터, 광전지, 평판 디스플레이, 곡면 디스플레이, 터치 스크린 디스플레이, x선 검출기, 액티브 또는 패시브 매트릭스 OLED 디스플레이, 액티브 매트릭스 박막 액정 디스플레이, 전기영동 디스플레이, CMOS 이미지 센서, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 가교된 필름은 패시베이션층, 평탄화층, 배리어층, 또는 이들의 조합을 형성하는 것인 디바이스.

청구항 13

가교된 필름의 형성 방법으로서,

알킬기를 포함하는 제1 폴리실록산 수지, 아릴기를 포함하는 제2 폴리실록산 수지, 용매, 및 열 활성화 촉매를 배합하여, 가교성 조성물을 형성하는 단계로서, 제1 폴리실록산 수지 내의 탄소 원자의 총수를 기준으로 제1 폴리실록산 수지 내 탄소 원자의 14% 내지 100%가 상기 알킬기에 함유되어 있고, 나머지 탄소 원자는 아릴기에 함유되어 있고, 제1 폴리실록산 수지는 중량 평균 분자량이 1,000 AMU 내지 10,000 AMU이고, 제2 규소 함유 수지는 중량 평균 분자량이 900 AMU 내지 5,000 AMU이고, 제2 폴리실록산 수지 내 모든 탄소 원자가 상기 아릴기에 함유되어 있는 단계;

상기 조성물을 기판 위에 침적시키는 단계; 및

상기 가교성 조성물을 350°C 이상의 온도에서 경화시켜 가교된 필름을 형성하는 단계로서, 가교된 필름은 두께가 1.5 μm 이상인 단계

를 포함하는, 가교된 필름의 형성 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 제1 폴리실록산 수지가 메틸실록산 및 페닐실록산을 포함하고, 제2 폴리실록산 수지가 페닐실록산을 포함하는 가교된 필름의 형성 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 제1 폴리실록산 수지는 디메틸실록산을 더 포함하는 가교된 필름의 형성 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 가교된 필름의 두께가 3.0 μm 이상인 가교된 필름의 형성 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 가교된 필름은 350°C 이상의 온도에서 경화되는 것인 가교된 필름의 형성 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 가교된 필름은 390°C 이상의 온도에서 경화되는 것인 가교된 필름의 형성 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 제1 폴리실록산 수지는 메틸실록산 및 페닐실록산을 포함하고, 제2 폴리실록산 수지는 페닐실록산을 포함하며, 상기 방법은 촉매의 존재 하에 용매 중에서 분자량이 1,000 AMU 이상인 페닐 트리에톡시실란계 폴리머를 반응시켜 제2 폴리실록산 수지를 형성하는 단계를 더 포함하는 가교된 필름의 형성 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 촉매는 테트라오가노암모늄 화합물인 가교된 필름의 형성 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

본 출원은, 타이틀 35, U.S.C. § 119(e) 하에, 2015년 4월 13일에 출원된, 발명의 명칭이 광전자 용도를 위한 폴리실록산 제제 및 코팅인 미국 가출원 제62/146,593호의 이익을 주장하며, 상기 가출원의 전체 개시내용은 본원에서 참조에 의해 명백히 포함된다.

[0003] **기술분야**

본 개시는 일반적으로 폴리실록산 제제 및 그러한 조성물로부터 제조된 코팅에 관한 것이고, 보다 구체적으로는 광전자 디바이스 및 용도에 사용하기 위한 폴리실록산 제제 및 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 전자, 광전자 및 디스플레이 디바이스를 위한 폴리실록산 코팅은, 예를 들어 발명의 명칭이 광전자 디바이스를 위한 조성물, 층 및 필름, 그 제조 방법 및 용도인 미국 특허 제8,901,268호에 개시되어 있고, 그 개시내용은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0006] 전형적인 폴리실록산 코팅에서, 코팅은, 종종 축합 촉매를 사용하여, 실록산 모노머 또는 올리고머와 같은 규소계 화합물의 가수분해 및 축합 반응으로부터 형성된다. 이러한 코팅 제제는 제한된 저장 수명, 낮은 pH, 제제 내의 수분의 존재 및 제한된 필름 두께 중 하나 이상을 비롯한 특정한 제약과 관련되어 있을 수 있다.

[0007] 몇몇 전형적인 코팅에 있어서, 필름 두께는 제제의 고체 함량에 대한 제약으로 인해 제한된다. 고체 함량이 너무 많으면, 중합 반응은, 제제가 젤화될 때까지 반응하는 경향을 가져서, 전자 또는 광전자 코팅을 형성하는 데 부적합하게 된다. 몇몇 전형적인 디바이스에 있어서는, 폴리실록산 코팅이, 수분에 민감한 기판 또는 코팅에 도포된다. 기판 또는 코팅에 함수 제제를 도포하는 것은 수분 민감성 재료, 예컨대 수분에 민감한 Si-H 엔티티를 포함하는 실록산 재료를 손상시킬 수 있다. 몇몇 전형적인 디바이스에서는, 폴리실록산 코팅이 pH에 민감한 기판 또는 코팅에 도포된다. 기판 또는 코팅에 제제를 도포하는 것은, pH 민감성 재료, 예컨대 산성 또는 염기성 매질에 민감할 수 있는 인터커넥트의 금속 패턴을 손상시킬 수 있다.

[0008] 또한, 배터리 수명이 길고 보는 즐거움(뷰잉 플레셔)이 큰 터치식 고화소(touch-enabled high pixel density) (인치당 화소 또는 ppi) 디스플레이는, 박막 트랜지스터(TFT) 레벨에서 전력 소비를 최소화함으로써 개개의 화소 동작을 증가시키는 것을 필요로 한다. 고해상도의 개개의 화소를 갖는 터치식 차세대 디스플레이는 소비자에게 최대의 해상도와 최대의 보는 즐거움을 제공하기 위해 다중 박막 트랜지스터(TFT)에 연결된다. 고체 기판, 바람직하게는 유리 위에 열적으로 안정한 평탄화 층을 도포함으로써 평활한 기판 상에 열적으로 안정한 산화물 TFT를 구축하는 것은, TFT 동작 중에 누설을 감소시키고 디바이스 전원을 켜거나 끌 때 전력 소비를 낮춘다. 산화물 TFT, 예컨대 인듐 갈륨 아연 산화물(IGZO)은 낮은 오프 전류를 가져서, 비정질 및 저온 폴리실리콘 TFT에 비해 디스플레이 디바이스의 배터리 수명을 연장시킨다. 구리, 알루미늄 또는 몰리브덴 인터커넥트는 아웃가싱(out gassing)이 적은 산화물 TFT를 위한 열적으로 안정한(350°C ~ 400°C, 바람직하게는 380°C) 평탄한 유전체를 필요로 한다. 게다가, 구리, 알루미늄, 또는 몰리브덴의 인터커넥트는, 확산을 방지하기 위해 질화규소와 같은 비교적 두꺼운 배리어 재료를 필요로 하며, 이는 일반적으로 제조 비용을 부가한다. 그러나, 전형적인 평탄화 재료는 효과적인 확산 배리어 또는 보충적인 확산 배리어가 될 수 있는 요건을 충족하지 못한다.

[0009] 전술한 점에 있어서의 개선이 요망된다.

발명의 내용

[0010] 본 개시는, 1종 이상의 용매 및 1종 이상의 규소계 화합물을 포함하는 폴리실록산 제제를 제공한다. 본 개시는 상기 제제로부터 형성된 코팅을 추가로 제공한다.

[0011] 한 예시적인 실시양태에서, 조성물이 제공된다. 이 조성물은 1종 이상의 규소계 재료 및 1종 이상의 용매를 포함하고, 상기 1종 이상의 규소계 재료는, 알킬기 내에 포함된 탄소 원자의 비율이 규소계 재료 내의 탄소 원자의 총수를 기준으로 20% 초과 내지 100%이다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 1종 이상의 규소계 재료는 알킬기 및 아릴기를 포함하는 제1 규소 함유 수지와, 아릴기를 포함하는 제2 규소 함유 수지를 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 규소 함유 수지는 메틸실록산 및 페닐실록산을 포함하고, 제2 규소 함유 수지는 페닐실록산을 포함한다.

[0012] 한 예시적인 실시양태에서, 조성물이 제공된다. 이 조성물은 1종 이상의 규소계 재료 및 1종 이상의 용매를 포

함하고, 상기 1종 이상의 규소계 재료는 알킬기 및 아릴기 중 하나 이상을 포함하는 제1 실록산 수지와 아릴기 를 포함하는 제2 실록산 수지를 포함한다. 보다 구체적인 한 실시양태에서, 제1 규소 함유 수지는 중량 평균 분자량이 1,000 AMU 내지 10,000 AMU이고, 제2 규소 함유 수지는 중량 평균 분자량이 900 AMU 내지 5,000 AMU이다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 실록산 수지의 알킬기는 메틸기를 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 실록산 수지는 디메틸 실록산을 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 실록산 수지의 아릴기는 폐닐기를 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제2 실록산 수지의 아릴기는 폐닐기를 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 규소 함유 수지는 메틸실록산 및 폐닐실록산을 포함하고, 제2 규소 함유 수지는 폐닐실록산을 포함한다.

[0013] 한 예시적인 실시양태에서, 조성물이 제공된다. 이 조성물은 1종 이상의 규소계 재료 및 1종 이상의 용매를 포함하고, 1종 이상의 규소계 재료는 이작용성 실록산을 포함한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 이작용성 실록산은 디메틸실록산이다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 규소계 재료는 규소계 재료 내의 실록산의 총 몰수의 백분율로서 0.1 몰% 이상의 이작용성 실록산을 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 1종 이상의 규소계 재료는 알킬기 및 아릴기를 포함하는 제1 규소 함유 수지와 아릴기를 포함하는 제2 규소 함유 수지를 포함하고, 제1 규소 함유 수지는 이작용성 실록산을 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 규소 함유 수지는 메틸실록산, 디메틸실록산 및 폐닐실록산을 포함하고, 제2 규소 함유 수지는 폐닐실록산을 포함한다.

[0014] 한 예시적인 실시양태에서, 조성물이 제공된다. 이 조성물은 알킬기 및 아릴기를 포함하는 제1 규소 함유 수지 및 아릴기를 포함하는 제2 규소 함유 수지; 1종 이상의 용매; 및 1종 이상의 열 활성화 촉매를 포함한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 계면활성제를 더 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 접착 촉진제를 더 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 규소 함유 수지는 메틸실록산 및 폐닐실록산을 포함하고, 제2 규소 함유 수지는 폐닐실록산을 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 규소 함유 수지는 이작용성 실록산, 예컨대 디메틸 실록산을 더 포함한다. 보다 더 구체적인 실시양태에서, 이작용성 실록산은 제1 규소 함유 수지 중의 실록산의 총 몰수의 백분율로서 0.1 몰% 이상을 차지한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 알킬기 내에 포함된 탄소 원자의 백분율은, 제1 및 제2 규소 함유 수지 내의 탄소 원자의 총수를 기준으로 10% 초과 내지 100%이거나 또는 보다 더 구체적으로 20% 초과 내지 100%이다.

[0015] 한 예시적인 실시양태에서, 조성물이 제공된다. 이 조성물은 중량 평균 분자량이 1,000 AMU 내지 10,000 AMU인 1종 이상의 규소계 재료; 1종 이상의 용매; 및 1종 이상의 열 활성화 촉매를 포함하는 가교성 조성물이며, 상기 1종 이상의 규소계 재료는, 규소계 재료 내의 탄소 원자의 총수를 기준으로 20% 초과 내지 100%의, 알킬기 내에 포함된 탄소 원자의 백분율을 포함한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 계면활성제를 더 포함한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 접착 촉진제를 더 포함한다.

[0016] 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 열 활성화 촉매, 예컨대 테트라메틸암모늄 아세테이트(TMAA), 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH), 테트라부틸암모늄 하이드록시드(TBAH), 테트라부틸암모늄 아세테이트(TBAA), 세틸트리메틸암모늄 아세테이트(CTAA), 테트라메틸암모늄 니트레이트(TMAN)로부터 선택되는 4차 암모늄 염을 더 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 계면활성제를 더 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 접착 촉진제를 더 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 가소제를 더 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 유기산을 더 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 1종 이상의 일작용성 실란을 더 포함한다.

[0017] 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 물을 포함하지 않는다.

[0018] 한 예시적인 실시양태에서, 조성물이 제공된다. 이 조성물은 1종 이상의 규소계 재료; 1종 이상의 용매; 1종 이상의 열 활성화 촉매; 및 1종 이상의 계면활성제를 포함하고, 상기 1종 이상의 규소계 재료는 알킬기 및 아릴기 중 하나 이상을 포함하며, 상기 조성물은 물을 포함하지 않는다. 보다 구체적인 실시양태에서, 1종 이상의 용매는 물이 없는 무수 용매로 이루어진다. 또 다른 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 0.2 중량% 미만의 물을 포함한다. 또 다른 보다 구체적인 실시양태에서, 조성물은 0 중량%의 물을 포함한다. 또 다른 보다 구체적인 실시양태에서, 조성물은 외부수(external water)를 포함하지 않는다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 조성물은 외부수(external water)를 포함하지 않는다.

적인 실시양태에서, 상기 조성물은 접착 촉진제, 말단 캡핑제 및 유기산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함한다.

[0019] 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 조성물은 가교성 조성물이다.

[0020] 한 예시적인 실시양태에서, 가교된 필름이 제공된다. 가교된 필름은 상기 실시양태 중 어느 하나에 따른 조성물로부터 형성된다. 보다 구체적인 실시양태에서, 가교된 필름은 두께가 $1.5 \mu\text{m}$ 이상이다. 또 다른 보다 구체적인 실시양태에서, 가교된 필름은 두께가 $3.0 \mu\text{m}$ 이상이다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 가교된 필름은 350°C 이상에서 경화된다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 가교된 필름은 390°C 이상에서 경화된다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 가교된 필름은 400 내지 1,000 nm의 가시광 파장 범위에서 95% 이상의 광 투과율을 갖는다.

[0021] 한 예시적인 실시양태에서, 표면을 갖는 디바이스가 제공된다. 표면은 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 가교된 필름을 포함하거나 상기 실시양태 중 어느 것으로부터 형성된 가교된 필름을 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 디바이스는 트랜지스터, 발광 다이오드, 컬러 필터, 광전지, 평판 디스플레이, 곡면 디스플레이, 터치 스크린 디스플레이, x선 검출기, 액티브 또는 패시브 매트릭스 OLED 디스플레이, 액티브 매트릭스 박막 액정 디스플레이, 전기영동 디스플레이, CMOS 이미지 센서, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 가교된 필름은 패시베이션층, 평탄화층, 배리어층, 또는 이들의 조합을 형성한다.

[0022] 한 실시양태에서, 조성물의 형성 방법이 제공된다. 이 방법은, 제1 실록산 수지, 제2 실록산 수지, 및 1종 이상의 용매를 배합하여 가교성 조성물을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 제1 실록산 수지는 알킬기 및 아릴기 중 하나 이상을 포함하고, 제2 실록산 수지는 아릴기를 포함한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 실록산 수지의 알킬기를 메틸기를 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 실록산 수지는 디메틸 실록산을 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 실록산 수지의 아릴기는 페닐기를 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 제2 실록산 수지의 아릴기는 페닐기를 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은, 알킬 및 아릴 기 내의 탄소 원자의 총수를 기준으로 20% 초과 내지 100%의, 알킬기 내에 포함된 탄소 원자의 총 백분율을 추가로 포함한다.

[0023] 한 예시적인 실시양태에서, 조성물의 형성 방법이 제공된다. 이 방법은, 촉매의 존재 하에 제1 용매 중에서 제1 오가노알콕시실란을 반응시켜 제1 규소계 재료를 제조하는 단계; 촉매의 존재 하에 제2 용매 중에서 제2 오가노알콕시실란을 반응시켜 제2 규소계 재료를 제조하는 단계; 및 제1 규소계 재료와 제2 규소계 재료를 배합하여 조성물을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 제1 규소계 재료는 알킬기 및 아릴기 중 하나 이상을 포함하고, 제2 규소계 재료는 아릴기를 포함하며, 상기 조성물은, 제1 및 제2 규소계 재료 내의 탄소 원자의 총수를 기준으로 20% 초과 내지 100%의, 알킬기 내에 포함된 탄소 원자의 백분율을 포함한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 및 제2 오가노알콕시실란은 메틸트리메톡시실란(MTMOS), 메틸트리에톡시실란(MTEOS), 디메틸디에톡시실란(DMDEOS), 페닐 트리에톡시실란(PTEOS), 디메틸디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0024] 한 예시적인 실시양태에서, 조성물을 형성하는 방법이 제공된다. 이 방법은, 알킬기 및 아릴기를 포함하는 제1 실록산 수지, 아릴기를 포함하는 제2 실록산 수지, 용매, 및 열 활성화 촉매를 배합하여 가교성 조성물을 형성하는 단계; 기판 상에 상기 조성물을 침적시키는 단계; 및 350°C 이상의 온도에서 상기 가교성 조성물을 경화시켜 가교된 필름을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 가교된 필름은 $1.5 \mu\text{m}$ 이상의 두께를 갖는다. 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 실록산 수지는 메틸실록산 및 페닐실록산을 포함하고, 제2 규소 함유 수지는 페닐실록산을 포함한다. 또 다른 보다 구체적인 실시양태에서, 제1 실록산 수지는 디메틸 실록산을 더 포함한다.

[0025] 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 방법에서, 상기 조성물은 1종 이상의 열 활성화 촉매 및 1종 이상의 계면활성제를 더 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 가교성 조성물은 물을 포함하지 않는다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 1종 이상의 용매는 PGMEA 및 PGPE로 이루어진다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 조성물은 가교성 조성물이다.

[0026] 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것에 따른 방법은 조성물을 표면 상에 침적시키는 단계; 및 상기 조성물을 경화시켜 필름을 형성하는 단계를 포함한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 필름은 두께가 $1.5 \mu\text{m}$ 이상의

μm 이상이다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 가교된 필름은 두께가 3.0 μm 이상이다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 가교성 조성물을 경화시키는 것은 350°C 이상의 온도에서 경화시키는 것을 포함한다. 상기 실시양태 중 어느 것의 보다 구체적인 실시양태에서, 가교성 조성물을 경화시키는 것은 390°C 이상의 온도에서 경화시키는 것을 포함한다.

[0027] 보다 구체적인 실시양태에서, 상기 실시양태 중 어느 것에 따르면, 제1 규소 함유 수지는 메틸실록산 및 페닐실록산을 포함하고, 제2 규소 함유 수지는 페닐실록산을 포함하며, 상기 방법은 촉매의 존재 하에 용매 중에서 분자량이 1,000 AMU 이상인 페닐 TEOS계 폴리머를 반응시켜 제2 규소 함유 수지를 형성하는 단계를 더 포함한다. 보다 더 구체적인 실시양태에서, 촉매는 염기성 촉매, 예컨대 테트라오가노암모늄 화합물이다.

[0028] 다수의 실시양태를 개시하였지만, 본 발명의 예시적인 실시양태를 제시하고 설명하는 이하의 상세한 설명으로부터 당업자에게는 본 발명의 다른 실시양태도 명백할 것이다. 따라서, 도면 및 상세한 설명은 본질적으로 예시적인 것이며 한정적인 것으로 간주되어서는 안 된다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 실시예 4와 관련된 것으로, 코팅의 절대 투과율(350~800 nm)을 도시한다.

도 2a는 실시예 4와 관련된 것으로, 400 nm 내지 1050 nm에서의 컨트롤 코팅의 반사율을 도시한다.

도 2b는 실시예 4에 관련된 것으로, 400 nm 내지 1050 nm에서의 예시적인 코팅의 반사율을 도시한다.

도 3a는 실시예 6에 관련된 것으로, 가열 및 냉각 사이클 동안의 컨트롤 코팅의 잔류 응력(MPa)을 도시한다.

도 3b는 실시예 6에 관련된 것으로, 가열 및 냉각 사이클 동안의 예시적인 코팅의 잔류 응력(MPa)을 도시한다.

도 4a는 실시예 6에 관련된 것으로, 온도에 따른 코팅의 열팽창계수를 도시한다.

도 4b는 실시예 6에 관련된 것으로, 온도에 따른 코팅의 열팽창계수의 차이를 도시한다.

도 5는 실시예 7에 관련된 것으로, 코팅의 열중량분석 결과를 도시한다.

도 6a는 실시예 9에 관련된 것으로, 코팅의 나노경도(MPa)를 도시한다.

도 6b는 실시예 9에 관련된 것으로, 코팅의 감소된 탄성률(GPa)을 도시한다.

도 7a는 실시예 9에 관련된 것으로, 컨트롤 코팅의 높이 대 하중 프로파일을 도시한다.

도 7b는 실시예 9에 관련된 것으로, 컨트롤 코팅의 압입부의 주사 탐침 현미경 이미지를 도시한다.

도 8a는 실시예 9에 관련된 것으로, 예시적인 코팅의 깊이 대 하중 프로파일을 도시한다.

도 8b는 실시예 9에 관련된 것으로, 예시적인 코팅의 압입부의 주사 탐침 현미경 이미지를 도시한다.

여러 도면에 걸쳐 상응하는 참조 부호는 상응하는 부분을 나타낸다. 본원에 개시된 예시는 특정한 예시적인 실시양태를 예시하기 위한 것으로, 그러한 예시는 어떠한 식으로든 본 발명의 범위를 한정하려는 것으로 간주되어서는 안 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

I. 폴리실록산 제제

[0030] 한 예시적인 실시양태에서, 폴리실록산 제제는 1종 이상의 용매 및 1종 이상의 규소계 화합물을 포함한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 촉매를 더 포함한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 계면활성제를 더 포함한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 추가 첨가제, 예컨대 부착 촉진제, 가소제, 유기산, 및 일작용성 실란을 더 포함한다.

a. 용매

[0031] 제제는 1종 이상의 용매를 포함한다. 예시적인 용매는 원하는 온도에서 휘발되고/거나 본원에 기재된 성분들을 용이하게 용매화하는 적합한 순수한 유기 분자 또는 이의 혼합물을 포함한다. 용매는 또한 적합한 순수한 극성 및 무극성 화합물 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "순수한"은 일정한 조성을 갖는 성분을 의미한다. 예를 들면, 순수는 H_2O 만으로 구성된다. 본원에서 사용되는 용어 "혼합물"은 염수를 포함한 순

수하지 않은 성분을 의미한다. 본원에서 사용되는 용어 "극성"은 문자 또는 화합물을 따라 또는 이의 일 지점에서 동등하지 않은 전하, 부분 전하 또는 자생적 전하 분포를 생성하는 문자 또는 화합물의 특성을 의미한다. 본원에서 사용되는 용어 "무극성"은 문자 또는 화합물을 따라 또는 이의 일 지점에서 동등한 전하, 부분 전하 또는 자생적 전하 분포를 생성하는 문자 또는 화합물의 특성을 의미한다.

[0034] 예시적인 용매는 일부 경우에, 조성물의 캡-충전 및 평탄화 성질을 개선하기 위해 용액의 점도, 문자간 힘 및 표면 에너지를 단독으로 또는 조합하여 변형시킬 수 있는 용매를 포함한다. 그러나, 적합한 용매는 다른 방식으로, 예컨대 가교 효율에 영향을 주고/거나, 열 안정성에 영향을 주고/거나, 점도에 영향을 주고/거나, 생성된 층 또는 필름의 다른 층, 기판 또는 표면으로의 부착에 영향을 줌으로써 조성 프로파일에 영향을 미치는 용매를 포함할 수도 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 예시적인 용매는 또한 탄화수소 용매 부류의 화합물의 일부가 아닌 용매, 예컨대 아세톤, 디에틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 등을 포함한 케톤, 알콜, 에스테르, 에테르 및 아민을 포함한다. 추가의 예시적인 용매는 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르(PGPE), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 또는 이들의 조합을 포함한다. 한 예시적인 실시양태에서, 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트를 포함한다.

[0036] 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 50 wt.%, 55 wt.%, 60 wt.% 만큼 적거나, 80 wt.%, 85 wt.%, 90 wt.% 만큼 많거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 50 wt.% 내지 90 wt.%, 55 wt.% 내지 85 wt.%, 또는 65 wt.% 내지 85 wt.%의 1종 이상의 용매를 포함한다. 조성물에 첨가될 용매의 적절한 양의 결정은 a) 원하는 층 또는 필름의 두께, b) 조성물 내 고형분의 원하는 농도 및 문자량, c) 조성물의 적용 기법 및/또는 d) 스판-코팅 기법이 사용되는 경우 스판 속도를 포함한 다수의 인자에 좌우된다. 부가적으로, 고형분 농도(또는 수지 또는 폴리머)가 제제에서 높을수록, 점도가 높아진다. 이에, 원한다면 특정 코팅 적용 기법의 경우 점도를 증가시키기 위해 고형분 함량이 증가될 수 있다 (또는 용매량이 감소된다). 부가적으로, 점성제 또는 보다 높은 고형분 함량을 가진 제제는 전형적으로 보다 두꺼운 필름 두께 예컨대 2 μm 초과의 필름 두께를 제공할 것이다.

[0037] 본원에서 사용되는 용매는 임의의 적합한 불순물 수준을 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태들에서, 이용되는 용매는 비교적 낮은 수준의 불순물, 예컨대 약 1 ppm 미만, 약 100 ppb 미만, 약 10 ppb 미만, 약 1 ppb 미만, 약 100 ppt 미만, 약 10 ppt 미만 및 일부 경우에, 약 1 ppt 미만을 갖는다. 이를 용매는 이들 고려되는 적용분야에서의 사용을 위해 적절한 불순물 수준을 가진 상태로 구입될 수 있거나 또는 부가적인 불순물을 제거하여 적합한 및/또는 원하는 약 10 ppb 미만, 약 1 ppb 미만, 약 100 ppt 미만 또는 이 보다 낮은 수준에 이르도록 추가 정제될 필요가 있을 수 있다.

[0038] 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 물을 포함하지 않는다. 보다 구체적인 실시양태에서, 용매는 무수 용매이며, 규소계 화합물, 및 임의의 촉매, 계면활성제, 부착 촉진제, 가교제, 개시제, 또는 다른 첨가제가 물이 없는 무수 용매에 제공된다. 몇몇 예시적인 실시양태에서, "물이 없는"은 0.2 wt.%, 0.1 wt.%, 0.05 wt.%, 0.01 wt.% 미만의 물, 또는 0 wt.% 물을 가진 조성물을 지칭한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, "물이 없는"은 물을 갖지 않은 조성물을 지칭한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, "물이 없는"은, 비록 약간의 물이 규소계 화합물의 가수분해-축합 반응으로부터 형성될 수 있지만, 외부 물이 첨가되지 않은 조성물을 지칭한다.

[0039] b. 규소계 화합물

[0040] 제제는 가교되어 폴리실록산을 형성할 수 있는 1종 이상의 규소계 화합물을 포함한다. 예시적인 규소계 화합물은 실록산, 실세스퀴옥산, 폴리실록산, 또는 폴리실세스퀴옥산, 예컨대 메틸실록산, 메틸실세스퀴옥산, 페닐실록산, 페닐실세스퀴옥산, 메틸페닐실록산, 메틸페닐실세스퀴옥산, 디메틸실록산, 디페닐실록산, 메틸페닐실록산, 폴리페닐실세스퀴옥산, 폴리페닐실록산, 폴리메틸페닐실록산, 폴리메틸페닐실세스퀴옥산, 폴리메틸실록산, 폴리메틸실세스퀴옥산, 및 이들의 조합을 포함한다. 몇몇 실시양태들에서, 적어도 하나의 규소계 화합물은 폴리페닐실세스퀴옥산, 폴리페닐실록산, 페닐실록산, 페닐실세스퀴옥산, 메틸페닐실록산, 메틸페닐실세스퀴옥산, 폴리메틸페닐실록산, 폴리메틸페닐실세스퀴옥산, 폴리메틸실록산, 폴리메틸실세스퀴옥산 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0041] 몇몇 실시양태들에서, 규소계 화합물은 알킬기, 예컨대 메틸기 및 에틸기에서의 탄소 원자와 아릴기, 예컨대 폐닐기에서의 탄소 원자 간에 나뉘지는 탄소 원자의 총량을 포함한다. 몇몇 실시양태들에서, 알킬기에 함유되는 탄소 원자의 수는 알킬기와 아릴기에 함유되는 탄소 원자의 총수를 기준으로 10%, 12%, 15%, 20%, 21%, 25% 초과, 또는 30%, 31%, 40%, 50%, 60%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 99% 초과, 및 100% 미만이거나, 또는 100%

이거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 10% 초과 내지 100% 미만, 12% 내지 100% 미만, 20% 초과 내지 100% 또는 30% 초과 내지 100% 미만일 수 있다.

[0042] 임의의 특정 이론에 구속되고자 하는 의도는 아니지만, 아릴 탄소의 백분율의 증가는 폴리실록산 화합물의 입체 장애를 증가시켜 폴리실록산 코팅이 보다 덜 가교적이고 보다 더 유연성이도록 하는 것으로 사료된다. 부가적으로, 이작용성 실란 예컨대 디알킬디알콕시 실란 또는 디아릴디알콕시 실란을 사용하여 알킬 또는 아릴 탄소의 백분율을 증가시키면 폴리실록산 화합물의 반응성 작용기의 수를 감소시켜 폴리실록산 코팅이 보다 덜 가교적이고 보다 더 유연성이도록 한다. 그러나, 폴리실록산 화합물의 유연성의 증가는 또한 화학물질에 덜 내성인 필름 또는 코팅을 생성하도록 하는 경향이 있다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 규소계 화합물은 형성되는 폴리실록산의 유연성을 증가시키기 위해 가소제 또는 다른 적합한 재료를 포함한다.

[0043] 몇몇 고려되는 규소계 화합물은 하기 식을 가진 적어도 하나의 반응물의 가수분해-축합 반응으로부터 형성되는 조성을 포함한다:



[0045] 식 중, R^1 은 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아랄킬기이고, x는 0 내지 2의 정수이고, R^2 는 알킬기 또는 아실기이고 y는 1 내지 4의 정수이다. 또한 고려되는 재료는 하기 식의 실세스퀴옥산 폴리머를 포함한다:



[0047] 식 중, x는 약 4를 초과하는 정수이다.

[0048] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 규소계 재료는 1종 이상의 폴리실록산 수지, 예컨대 오하이주 페리스버그 소재의 테크네글라스 테크니컬 프로덕츠(Techneglas Technical Products)에서 입수가능한 글라스 레진 폴리실록산 수지를 포함한다. 한 예시적인 실시양태에서, 폴리실록산 수지는 1종 이상의 규소계 모노머의 제한된 가수분해 및 축합 반응으로부터 형성되는 규소계 올리고머이다. 예시적인 적합한 규소계 모노머는 Si-C 결합을 가진 유기 알콕시실란, 예컨대 메틸트리메톡시실란(MTMOS), 메틸트리에톡시실란(MTEOS), 디메틸디에톡시실란(DMDEOS), 페닐 트리에톡시실란(PTEOS), 디메틸디메톡시실란 및 페닐트리메톡시실란을 포함한다. 다른 적합한 규소계 모노머, 예컨대 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)는 Si-C 결합을 결여한다. 예시적인 수지 재료는 유기알콕시실란 예컨대 메틸실록산, 디메틸실록산, 페닐실록산, 메틸페닐실록산, 테트라에톡시실란, 및 이들의 혼합물에서 유래한 유리 수지를 포함한다.

[0049] 한 예시적인 실시양태에서, 폴리실록산 수지는 선형 구조, 환형 구조, 케이지-형 구조, 래더-형 구조, 및 부분-래더/부분-케이지형 구조로 이루어진 군에서 선택되는 구조를 갖는다. 보다 구체적인 실시양태에서, 폴리실록산 수지는 부분-래더/부분-케이지형 구조를 갖는다.

[0050] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 수지는 1종 이상의 알킬기 및/또는 1종 이상의 아릴기를 포함한다. 알킬기를 함유하는 예시적인 폴리실록산 수지는 메틸실록산 및 디메틸실록산을 포함한다. 아릴기를 함유하는 예시적인 폴리실록산 수지는 폐닐실록산을 포함한다. 알킬기와 아릴기 둘다를 함유하는 예시적인 폴리실록산 수지는 메틸페닐실록산을 포함한다.

[0051] 한 예시적인 실시양태에서, 각각의 폴리실록산 수지는 900 원자 질량 단위(AMU), 950 AMU, 1000 AMU, 1100 AMU, 1150 AMU 만큼 작거나, 2000 AMU, 3000 AMU, 4000 AMU, 5000 AMU, 10,000 AMU 만큼 크거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 900 AMU 내지 10,000 AMU, 1000 AMU 내지 10,000 AMU, 또는 900 AMU 내지 5000 AMU의 중량 평균 분자량을 갖는다. 보다 구체적인 실시양태에서, 폴리실록산 수지는 알킬기를 함유하는 제1 폴리실록산 수지 예컨대 메틸실록산 및/또는 디메틸실록산 및 아릴기를 함유하는 제2 폴리실록산 수지 예컨대 폐닐실록산을 포함한다. 일 실시양태에서, 제1 폴리실록산 수지는 아릴기 예컨대 폐닐실록산을 더 함유한다. 보다 더 구체적인 실시양태에서, 제1 폴리실록산 수지는 1000 원자 질량 단위(AMU), 2000 AMU, 2200 AMU, 3000 AMU, 3800 AMU, 4000 AMU 만큼 작거나, 4500 AMU, 4800 AMU, 5000 AMU, 7500 AMU, 10,000 AMU 만큼 크거나 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 1000 AMU 내지 10,000 AMU, 2000 AMU 내지 5000 AMU, 또는 3800 AMU 내지 4800 AMU의 중량 평균 분자량을 가지며 제2 폴리실록산 수지는 900 원자 질량 단위(AMU), 950 AMU, 1000 AMU 만큼 작거나, 1150 AMU, 2000 AMU, 2500 AMU, 5000 AMU 만큼 크거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 900 AMU 내지 5000 AMU, 900 AMU 내지 2000 AMU, 또는 950 AMU 내지 1150 AMU의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0052] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 규소계 재료는 1종 이상의 유기알콕시실란을 포함하거나 이로부터 형성된다. 예시적인 유기알콕시실란은 메틸트리메톡시실란(MTMOS), 메틸트리에톡시실란(MTEOS), 디메틸디에톡시실란(DMDEOS), 페닐 트리에톡시실란(PTEOS), 디메틸디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 및 상기의 조합을 포함한다.

[0053] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 규소계 재료는 2 이상의 미리-형성된 폴리실록산 수지의 블렌드를 포함한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 2 이상의 폴리실록산 수지는 알킬기와 아릴기에 함유되는 탄소 원자의 총수를 기준으로 10% 초과, 12%, 20% 초과, 21%, 25%, 30% 초과, 31%, 40%, 50%, 60%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 99%, 100% 미만, 100%, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 10% 초과 내지 100%, 12% 내지 100%, 20% 초과 내지 100%, 또는 30% 초과 내지 100% 미만의, 알킬기에 함유되는 탄소 원자의 총수를 제공하도록 배합될 수 있다.

[0054] 또 다른 보다 구체적인 실시양태에서, 규소계 재료는 각각 이작용성 실란을 포함하는 1종 이상의 폴리실록산 수지를 포함할 수 있다. 예시적인 이작용성 실란은 디메틸실록산이다. 보다 구체적인 실시양태에서, 규소계 재료는 실록산의 총 몰의 몰 백분율로서 0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% 만큼 적거나, 5%, 10%, 15%, 20% 만큼 많거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 0% 내지 20% 또는 0.1% 내지 2%의 이작용성 실록산을 포함할 수 있다.

[0055] c. 촉매

[0056] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 촉매를 포함한다. 몇몇 실시양태들에서, 촉매는 열 활성화 촉매이다. 본원에서 사용시 열 활성화 촉매는 특정 온도, 예컨대 승온에서 또는 이보다 높은 온도에서 활성화되는 촉매를 지칭한다. 예를 들면, 일 온도(예컨대 실온)에서 조성물을 저분자량을 유지하며, 이에 표면 위에서 우수한 평탄화 능력을 가능하게 한다. 온도가 상승되는 경우 (예컨대 50°C를 초과하도록), 열 활성화 촉매는 2 개의 Si-OH 작용기 간에 축합 반응을 촉진하고, 이는 보다 조밀한 구조, 일부 경우에, 개선된 전체 성능을 유도한다. 적합한 축합 촉매는 안정한 실리케이트 용액을 유지하는데 도움이 될 수 있는 그러한 촉매를 포함한다. 예시적인 금속-이온 무함유 촉매가 오늘 화합물 및 친핵체, 예컨대 암모늄 화합물(예컨대 사급 암모늄 염), 아민, 포스포늄 화합물 또는 포스핀 화합물을 포함할 수 있다.

[0057] 한 예시적인 실시양태에서, 촉매는 광산, 광산 발생체, 또는 금속계 촉매가 아니다.

[0058] 몇몇 실시양태들에서, 촉매는 비교적 분자적으로 "작"거나 또는 비교적 작은 양이온, 예컨대 사급 암모늄 염을 생성하는 촉매이다. 몇몇 실시양태들에서, 1종 이상의 촉매는 테트라메틸암모늄 아세테이트(TMAA), 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH), 테트라부틸암모늄 히드록시드(TBAH), 테트라부틸암모늄 아세테이트(TBAA), 세틸트리메틸암모늄 아세테이트(CTAA), 테트라메틸암모늄 나이트레이트(TMAN), 다른 암모늄계 촉매, 아민계 및/또는 아민-생성 촉매, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 다른 예시적인 촉매는 (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄 클로라이드, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄 히드록시드, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄 아세테이트, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄 포르메이트, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄 나이트레이트, (2-히드록시에틸)트리메틸암모늄 벤조에이트, 테트라메틸암모늄 포르메이트 및 이들의 조합을 포함한다. 다른 예시적인 촉매는 (카르복시메틸)트리메틸암모늄 클로라이드, (카르복시메틸)트리메틸암모늄 히드록시드, (카르복시메틸)트리메틸-암모늄 포르메이트 및 (카르복시메틸)트리메틸암모늄 아세테이트를 포함한다.

[0059] 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 0.001 wt.%, 0.004 wt.%, 0.01 wt.%, 0.1 wt.%, 0.3 wt.% 만큼 적거나, 0.5 wt.%, 1 wt.%, 2 wt.%, 5 wt.%, 또는 10 wt.% 만큼 많거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 0.1 wt.% 내지 10 wt.% 또는 1 wt.% 내지 2 wt.%의 1종 이상의 촉매를 포함한다.

[0060] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 1종 이상의 촉매는 TMAN을 포함한다. TMAN은 물에 또는 유기 용매 예컨대 에탄올, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르(PGPE)에 TMAN을 용해시킴으로써 또는 질산을 사용하여 TMAA 또는 TMAH를 TMAN으로 전환시킴으로써 제공될 수 있다.

[0061] d. 계면활성제

[0062] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 계면활성제를 포함한다. 계면활성제는 표면 장력을 낮추기 위해 첨가될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "계면활성제"는 H_2O 또는 다른 액체에 용해되는 경우 표면 장력을 감소시키거나, 또는 두 액체 사이에 또는 액체와 고체 사이에 계면 장력을 감소시키는 임의의 화합물을 의미한다. 고려되는 계면활성제는 적어도 하나의 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 양쪽이 온성 계면활성제 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 계면활성제는 최종 조성물을 형성하기 이전에 조성물 내

에 직접 용해될 수 있거나 또는 조성물 성분들 중 하나(적어도 하나의 규소계 화합물, 적어도 하나의 촉매, 적어도 하나의 용매)와 함께 첨가될 수 있다. 고려되는 계면활성제는 폴리에테르 변형된 폴리디메틸실록산 예컨대 BYK 307(폴리에테르 변형된 폴리-디메틸-실록산, BYK-Chemie), 설포네이트 예컨대 도데실벤젠 설포네이트, 테트라프로필렌벤젠 설포네이트, 도데실벤젠 설포네이트, 폴루오르화된 음이온 계면활성제 예컨대 Fluorad FC-93, 및 L-18691 (3M), 폴루오르화된 비이온 계면활성제 예컨대 FC-4430 (3M), FC-4432 (3M), 및 L-18242 (3M), 사금 아민, 예컨대 도데실트리메틸-암모늄 브로마이드 또는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 알킬 페녹시 폴리에틸렌 옥시드 알콜, 알킬 페녹시 폴리글리시돌, 아세틸리닉 알콜, 폴리글리콜 에테르 예컨대 Tergitol TMN-6 (다우(Dow)) 및 Tergitol minifoam 2x(다우), 폴리옥시에틸렌 지방 에테르 예컨대 Brij-30 (알드리치(Aldrich)), Brij-35 (알드리치), Brij-58 (알드리치), Brij-72 (알드리치), Brij-76 (알드리치), Brij-78 (알드리치), Brij-98 (알드리치), 및 Brij-700 (알드리치), 베타인, 설포베타인, 예컨대 코코아미도프로필 베타인, 및 합성 인지질, 예컨대 디옥타노일포스파티딜콜린 및 레시틴 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0063] 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 0.001 wt.%, 0.005 wt.%, 0.01 wt.%, 0.05 wt.% 만큼 적거나, 0.1 wt.%, 0.25 wt.%, 0.5 wt.%, 1 wt.% 만큼 많거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 0.001 wt.% 내지 1 wt.% 또는 0.001 wt.% 내지 0.25 wt.%의 1종 이상의 계면활성제를 포함한다. 조성물에 첨가되는 조성-변형 성분의 적절한 양의 결정은 a) 필름에서의 결합 최소화, 및/또는 b) 우수한 부착성과 원하는 필름 특성 간의 필름의 균형을 포함한 다수의 인자에 좌우된다.

[0064] e. 다른 첨가제

[0065] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 추가 첨가제, 예컨대 부착 촉진제, 말단캡핑제, 및 유기산을 포함할 수 있다.

[0066] 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 층, 코팅 또는 필름이 주변 기판, 코팅, 필름 및/또는 표면에 부착하는 능력에 영향을 미치기 위해 1종 이상의 부착 촉진제를 포함한다. 부착 촉진제는 하기 중 적어도 하나일 수 있다: a) 광전자 컴포넌트 제조에 일반적으로 사용되는 온도에서 열처리, 예컨대 베이킹 후 열적으로 안정한 것, 및/또는 b) 재료의 층들 간에 정전기적 그리고 쿨롬 상호작용을 촉진할 뿐만 아니라 몇몇 실시양태들에서는 알려진 반데르 벨스 상호작용을 촉진하는 것. 예시적인 부착 촉진제는 아미노프로필 트리에톡시실란(APTEOS) 및 APTEOS의 염, 비닐트리에톡시 실란(VTEOS), 글리시독시프로필트리메톡시 실란(GLYMO), 및 메타크릴옥시프로필트리에톡시 실란(MPTEOS)을 포함한다. 다른 예시적인 부착 촉진제는 3-(트리에톡시실릴)프로필숙신산 무수물, 디메틸디히드록시 실란, 메틸페닐 디히드록시실란 또는 이들의 조합을 포함한다. 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 0.001 wt.%, 0.01 wt.%, 0.1 wt.%, 0.26 wt.% 만큼 적거나, 1 wt.%, 2.6 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.%, 20 wt.% 만큼 많거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 0.001 wt.% 내지 20 wt.% 또는 0.26 wt.% 내지 2.6 wt.%의 1종 이상의 부착 촉진제를 포함한다.

[0067] 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 폴리실록산 분자 상에서 실라놀 기와 반응할 수 있는 단일 반응성 작용자를 포함하는 1종 이상의 말단캡핑제 예컨대 일작용성 실란을 포함한다. 예시적인 말단캡핑제는 트리알킬실란 예컨대 트리메틸에톡시 실란, 트리에틸메톡시 실란, 트리메틸아세톡시 실란, 트리메틸실란을 포함한다. 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 폴리실록산의 총 몰의 백분율로서 0.1%, 0.5%, 1%, 2% 만큼 적거나, 5%, 10%, 15%, 20%, 또는 25% 만큼 많거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 2% 내지 20% 또는 5% 내지 10%의 1종 이상의 말단캡핑제를 포함한다.

[0068] 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 1종 이상의 유기산을 포함한다. 몇몇 실시양태들에서, 유기산 첨가제는 고온에서 휘발성이거나 분해되고 제제의 안정화를 돋는다. 예시적인 유기산은 p-톨루엔설폰산, 시트르산, 포름산, 아세트산, 및 트리플루오로아세트산을 포함한다. 한 예시적인 실시양태에서, 제제는 0.1 wt.%, 0.5 wt.%, 1 wt.%, 2 wt.% 만큼 적거나, 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.%, 또는 25 wt.% 만큼 많거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 2 wt.% 내지 20 wt.% 또는 5 wt.% 내지 10 wt.%의 1종 이상의 유기산을 포함한다.

[0069] II. 폴리실록산 코팅

[0070] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 제제는 전자, 광전자, 또는 디스플레이 디바이스 내에 또는 상에 위치하는 표면 상에 폴리실록산 코팅을 형성한다.

[0071] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 제제는 광투과성 코팅을 형성한다. 보다 구체적인 실시양태에서, 광투과성 코팅은 400 nm 내지 1000 nm의 가시 광 파장 범위에서 광 투과율을 갖는다. 몇몇 실시양태들에서, 광 투과

율은 80%, 85%, 90%, 95%, 97%, 98%, 99%, 또는 그 이상으로 높거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내이다.

[0072] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 1종 이상의 폴리머 수지가 원하는 굴절률을 제공하기 위해 선택된다. 한 예시적인 실시양태에서, 비교적 저굴절률을 갖는 수지, 예컨대 100% 메틸트리에톡시실란 수지의 상대적 몰%는 비교적 저굴절률을 갖는 폴리실록산 코팅을 생성하기 위해 비교적 높다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 비교적 고굴절률을 가진 수지, 예컨대 100% 폐6닐 트리에톡시실란의 상대적 몰%는 비교적 고굴절률을 가진 폴리실록산 코팅을 생성하기 위해 비교적 높다. 또 다른 예시적인 실시양태에서, 비교적 고굴절률을 가진 제1 수지와 비교적 저굴절률을 가진 제2 수지의 상대적 몰 비율은 제1 및 제2 수지의 굴절률 간에 원하는 굴절률을 갖는 폴리실록산 코팅을 생성하도록 선택된다.

[0073] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 제제는 1.4, 1.4, 1.45 미만 정도로 작거나, 1.5, 1.55, 1.56, 1.6 만큼 크거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 1.4 미만 내지 1.6 또는 1.4 내지 1.56인 굴절률을 가진 코팅을 형성한다.

[0074] 본 개시의 코팅이 적용될 수 있는 예시적인 디바이스는 CMOS 이미지 센서, 트랜지스터, 발광 다이오드, 컬러 필터, 광전지, 평판 패널 디스플레이, 곡면 디스플레이, 터치 스크린 디스플레이, x선 검출기, 액티브 또는 패시브 매트릭스 OLED 디스플레이, 액티브 매트릭스 박막 액정 디스플레이, 전기영동 디스플레이, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0075] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 코팅은 패시베이션층, 배리어층, 평탄화층, 또는 이들의 조합을 형성한다.

[0076] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 코팅은 0.1 μm , 0.3 μm , 0.5 μm , 1 μm , 1.5 μm 만큼 작거나, 2 μm , 2.5 μm , 3 μm , 3.5 μm , 4 μm , 또는 그 이상 만큼 크거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내의 두께를 갖는다.

[0077] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 코팅은 제제를 기판에 적용한 다음 제제를 경화시켜 형성된다. 제제 적용을 위한 예시적인 방법은 스펀 코팅, 분무 코팅, 슬롯-다이 코팅 기법을 포함한다. 경화는 규소계 재료, 예컨대 규소계 올리고머가 촉매의 존재하에 반응하여 다른 올리고머와 가수분해 및 축합하여 고분자량 폴리머 또는 매트릭스를 형성하는 중합 공정을 지칭한다. 한 예시적인 실시양태에서는, 용매의 적어도 일부 또는 전부를 제거하기 위해 베이킹 단계가 제공된다. 몇몇 실시양태들에서, 베이킹 단계는 100°C, 200°C, 220°C 만큼 낮거나 250°C, 275°C, 300°C, 320°C, 350°C, 또는 그 이상의 높은 온도에서 1분, 5분, 10분, 15분 만큼 짧거나 20분, 30분, 45분, 60분, 또는 그 이상으로 길다. 한 예시적인 실시양태에서는, 예컨대 열 활성화 촉매를 활성화시킴으로써 적어도 하나의 규소계 재료를 중합하기 위해 경화 단계가 제공된다. 몇몇 실시양태들에서, 경화 단계는 250°C, 275°C, 300°C 만큼 낮거나, 320°C, 350°C, 375°C, 380°C, 400°C 또는 그 이상의 높은 온도에서 10분, 15분, 20분 만큼 짧거나 30분, 45분, 60분, 또는 그 이상 길다.

[0078] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제의 복수 층이 그 후에 적용되고 경화되어 다층 코팅을 형성한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 다층 코팅은 2개, 3개, 또는 그 이상의 폴리실록산 코팅층을 포함한다.

[0079] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 코팅은 다층 가열 단계, 예컨대 형성되는 폴리실록산 코팅 상의 추가 코팅 또는 층의 경화 또는 침적에 내성이다.

III. 규소계 화합물의 전처리

[0080] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 규소계 화합물은 2 이상의 중합 단계로부터 형성될 수 있다.

[0081] 한 예시적인 실시양태에서, 제1 규소계 수지, 예컨대 올리고머 수지가 1종 이상의 유기알콕시실란의 제1 중합 단계로부터 형성된다. 예시적인 유기알콕시실란은 메틸트리메톡시실란(MTMOS), 메틸트리에톡시실란(MTEOS), 디메틸디에톡시실란(DMDEOS), 폐닐 트리에톡시실란(PTEOS), 디메틸디메톡시실란, 폐닐트리메톡시실란, 및 상기의 조합을 포함한다. 예시적인 제1 중합 단계는 산 촉매된 중합, 예컨대 미네랄 또는 유기 산으로 촉매된 중합, 또는 염기 촉매된 중합, 예컨대 암모늄 화합물, 아민, 포스포늄 화합물 또는 포스핀 화합물로 촉매된 중합을 포함한다. 예시적인 미네랄 산은 질산, 염산, 황산, 및 불산을 포함한다. 예시적인 유기산은 세론산, 트리플루오로세론산, 및 카르복실산뿐만 아니라, 승온에 노출시 세론산을 생성할 수 있는 열산 발생제(TAG)를 포함한다. 예시적인 염기성 촉매는 테트라유기암모늄 화합물 및 테트라유기포스포늄 화합물, 예컨대 테트라메틸암모늄 아세테이트(TMAA), 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH), 테트라부틸암모늄 히드록시드(TBAH), 테트라부틸암모늄 아

세테이트(TBAA), 세틸트리메틸암모늄 아세테이트(CTAA), 테트라메틸암모늄 나이트레이트(TMAN), 트리페닐아민, 트리옥틸아민, 트리도데실아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸포스포늄 아세테이트, 테트라메틸포스포늄 히드록시드, 트리페닐포스핀, 트리메틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 및 이들의 조합을 포함한다. 한 예시적인 실시양태에서, 촉매는 미네랄 산, 예컨대 질산이다.

[0083] 한 예시적인 실시양태에서, 제1 규소계 수지는 900 원자 질량 단위(AMU), 950 AMU, 1000 AMU, 1100 AMU, 1150 AMU 만큼 작거나, 2000 AMU, 3000 AMU, 4000 AMU, 5000 AMU, 10,000 AMU 만큼 많거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 900 AMU 내지 10,000 AMU, 1000 AMU 내지 10,000 AMU, 또는 900 AMU 내지 5000 AMU의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0084] 한 예시적인 실시양태에서, 제2 규소계 수지는 제1 폴리머 수지의 제2 중합으로부터 형성된다. 예시적인 제2 중합 단계는 제1 중합 단계의 측면에서 기재된 바와 같이, 산 촉매된 중합 및 염기 촉매된 중합, 예컨대 암모늄 화합물, 아민, 포스포늄 화합물 또는 포스핀 화합물로 촉매된 중합을 포함한다. 예시적인 미네랄 산은 질산, 염산, 황산, 및 불산을 포함한다. 예시적인 유기산은 세틸산, 트리플루오로세틸산, 및 카르복실산뿐만 아니라, 승온에 노출시 세틸산을 생성할 수 있는 열산 발생제(TAG)를 포함한다. 예시적인 염기성 촉매는 테트라유기암모늄 화합물 및 테트라유기포스포늄 화합물, 예컨대 테트라메틸암모늄 아세테이트(TMAA), 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH), 테트라부틸암모늄 히드록시드(TBAH), 테트라부틸암모늄 아세테이트(TBAA), 세틸트리메틸암모늄 아세테이트(CTAA), 테트라메틸암모늄 나이트레이트(TMAN), 트리페닐아민, 트리옥틸아민, 트리도데실아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸포스포늄 아세테이트, 테트라메틸포스포늄 히드록시드, 트리페닐포스핀, 트리메틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 및 이들의 조합을 포함한다. 한 예시적인 실시양태에서, 촉매는 테트라유기암모늄 화합물, 예컨대 TMAH 또는 TMAN이다.

[0085] 제2 규소계 수지는 제1 규소계 수지보다 더 큰 중량 평균 분자량을 갖는다. 한 예시적인 실시양태에서, 제2 규소계 수지는 1000 AMU, 1100 AMU, 1150 AMU 만큼 작거나, 2000 AMU, 3000 AMU, 4000 AMU, 5000 AMU, 10,000 AMU 만큼 크거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 1000 AMU 내지 5000 AMU, 2000 AMU 내지 5000 AMU, 또는 2000 AMU 내지 4000 AMU의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0086] 한 예시적인 실시양태에서, 제2 중합은 용매, 예컨대 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르(PGPE), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 또는 이들의 조합에서 수행된다. 제1 규소계 수지는 10 wt.%, 20 wt.%, 30 wt.% 40 wt.% 만큼 작거나, 45 wt.%, 50 wt.%, 60wt.% 만큼 크거나 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 10 wt.% 내지 60 wt.% 또는 30 wt.% 내지 45 wt.%의 농도로 첨가된다. 염기성 촉매는 100 ppm, 200 ppm, 250 ppm 만큼 작거나, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 또는 그 이상 만큼 크거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 100 ppm 내지 500 ppm 또는 200 ppm 내지 300 ppm의 농도로 첨가된다.

[0087] 한 예시적인 실시양태에서, 제2 중합은 60°C, 65°C, 70°C, 75°C 만큼 낮거나, 80°C, 90°C, 100°C 만큼 높거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 60°C 내지 100°C 또는 70°C 내지 100°C의 온도에서 수행된다. 보다 구체적인 실시양태에서, 제2 중합 혼합물은 1시간, 2시간, 3시간 정도로 짧거나, 5시간, 8시간, 10시간 정도로 길거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 1시간 내지 10시간, 2시간 내지 10시간, 2시간 내지 8시간, 또는 2 내지 3시간 동안 상기 온도에서 유지된다.

[0088] 한 예시적인 실시양태에서, 앞서 기재된 바와 같은 폴리실록산 제제는 제2 규소계 수지, 및 1종 이상의 용매를 포함한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 앞서 기재된 바와 같은 1종 이상의 추가 규소계 재료를 더 포함한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 촉매를 더 포함한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 계면활성제를 더 포함한다. 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 제제는 1종 이상의 추가 첨가제, 예컨대 부착 촉진제, 가소제, 유기산, 및 일작용성 실란을 더 포함한다.

[0089] 한 예시적인 실시양태에서, 제2 규소계 수지를 포함하는 폴리실록산 제제로부터 형성되는 코팅은 폴리실록산 제제를 적용하여 형성된다. 한 예시적인 실시양태에서, 코팅은 350°C, 360°C, 370°C 만큼 낮거나, 375°C, 380°C, 385°C, 390°C 또는 그 이상 높은 온도에서 폴리실록산 제제를 경화시켜 형성된다.

[0090] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 코팅은 제제를 기판, 예컨대 유리 또는 Si_3N_4 코팅되거나 캡핑된 기판에 적용하고 제제를 경화시킴으로써 형성된다. 한 예시적인 실시양태에서, 코팅은 350°C, 360°C, 370°C 만큼 낮거나, 375°C, 380°C, 385°C, 390°C 또는 그 이상 높은 온도에서 폴리실록산 제제를 경화시켜 형성된다.

[0091] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 코팅은 0.1 μm , 0.2 μm , 0.5 μm , 0.8 μm , 1 μm , 1.2 μm 1.5 μm , 2

μm 만큼 작거나, 3 μm , 4 μm , 5 μm , 10 μm 또는 그 이상 크거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 0.1 μm 내지 10 μm , 1 μm 내지 5 μm , 1.2 μm 내지 5 μm , 또는 4 μm 또는 그 이상의 두께를 갖는다.

[0092] 몇몇 예시적인 실시양태에서, 공기 중 350°C에서 1시간 동안 0.5 wt.% 만큼 적은, 0.2 wt.% 만큼 적은, 0.1 wt.% 만큼 적은, 0.09 wt.% 만큼 적은, 0.05 wt.% 만큼 적은, 또는 0.02 wt.% 만큼 적은, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 0.5 wt.% 내지 0.02 wt.%, 또는 0.1 wt.% 내지 0.05 wt.% 아웃개싱(outgassing). 몇몇 예시적인 실시양태에서, 공기 중 390°C에서 1시간 동안 0.5 wt.% 만큼 적은, 0.2 wt.% 만큼 적은, 0.1 wt.% 만큼 적은, 0.09 wt.% 만큼 적은, 0.05 wt.% 만큼 적은, 또는 0.02 wt.% 만큼 적은, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 0.5 wt.% 내지 0.02 wt.%, 또는 0.1 wt.% 내지 0.05 wt.% 아웃개싱.

[0093] 몇몇 예시적인 실시양태들에서, 폴리실록산 코팅은 약 2.8, 2.9, 3.0 만큼 작거나, 약 3.1, 3.2 만큼 크거나, 또는 상기 값들 중 임의의 두 값 사이에 정의되는 임의 범위 내, 예컨대 2.8 내지 3.2 또는 3.0 내지 3.2의 유전율을 갖는다.

실시예

실시예 1 - 상이한 함량의 알킬 탄소를 갖는 제제

[0094] 폴리머 A: 100°C에서 24 시간 동안 산 촉매 및 물의 존재 하에 이소프로필 알콜 용매 중에서 페닐 TBOS를 반응시켰다. 반응 후, 그 용매를 중류 제거하여 고체 폴리머를 얻었다. 이어서, 그 폴리머를 적당한 용매 계에 용해시키고 그 용매 계로부터 재침전시키며 밤새 동안 50°C에서 진공 건조시키고 분말로 분쇄하였다.

[0095] 폴리머 B: 100°C에서 24 시간 동안 산 촉매, 및 물 및 0.5% DMDEOS의 존재 하에 이소프로필 알콜 용매 중에서 선결정된 양의 페닐 TEOS 및 메틸 TEOS를 반응시켰다. 반응 후, 그 용매를 중류 제거하여 고체 폴리머를 얻었다. 이어서, 그 폴리머를 적당한 용매 계에 용해시키고 그 용매 계로부터 재침전시키고 밤새 동안 5°C에서 진공 건조시키고 분말로 분쇄하였다.

[0096] 제제 1: 최종 용액 중량의 1-5 중량%의 계면활성제 및 1-5 중량%의 촉매의 존재 하에 PGMEA 중의 90 중량%의 폴리머 B 및 10 중량%의 폴리머 A. 이 얻어지는 제제는 슬릿, 롤러, 스프레이어 또는 스판 코팅 공정에 의해 침적하고자 하는 소정의 두께를 얻도록 PGMEA로 회석하였다.

[0097] 제제 2: 95%의 폴리머 B 및 5%의 폴리머 A를 사용했다는 점을 제외하고는, 제제 1에서와 같이 제제를 제조하였다.

[0098] 제제 3: 85%의 폴리머 B 및 15%의 폴리머 A를 사용했다는 점을 제외하고는, 제제 1에서와 같이 제제를 제조하였다.

[0099] 제제 4: 50%의 폴리머 B 및 50%의 폴리머 A를 사용했다는 점을 제외하고는, 제제 1에서와 같이 제제를 제조하였다. 이 제제는 접착성에 문제가 있고 화학물질에 저항성이 없는 것으로 밝혀졌다.

[0100] 비교 제제 C: 동물 비율의 MTEOS 및 PTEOS 및 약 0.30 몰%의 DMDEOS를 포함하는 폴리실록산 수지, GR-150F(미국 오하이오주 페리스부르크 소재의 Techneglas Technical Products로부터 구입 가능함)를 PGMEA 용매 중에 소정 %의 수지 고체 하중/loading으로 용해시켰다. PGMEA 용매, 소량의 회석된 TMAN 수용액 및 BYK 계면활성제를 첨가함으로써 코팅 제제를 형성시켰다. 각각의 코팅을 기판 상에 1000-2500 rpm으로 회전시켜 소정 두께의 필름을 침적시키고 유사한 조건 하에 경화시켰다. 그 코팅은 완전 경화 직후에 광학 현미경 하에 임의의 마이크로크랙에 대하여 조사하고, 몇 일 후에 임의의 잠복 크래킹에 대하여 조사하였다.

[0101] 예시 제제 5-7: PTEOS로부터 유도된 폴리실록산 수지 GR-950F를, 동물 비율의 MTEOS 및 PTEOS 및 약 0.3 몰%의 DMDEOS를 포함하는 폴리실록산 수지 GR-150F와 배합하였다. 양자의 수지(미국 오하이오주 페리스부르크 소재의 Techneglas Technical Products로부터 구입 가능함)를 PGMEA 용매 중에 소정의 중량비 및 소정 %의 고체 하중으로 용해시켰다. 제제 5의 경우, GR-950: GR-150F의 비율은 1:9이었고, 제제 6의 경우, 그 비율은 1:4이었으며, 제제 7의 경우, 그 비율은 1:1이었다. PGMEA 용매, 소량의 회석된 TMAN 수용액 및 BYK 계면활성제를 첨가함으로써 코팅 제제를 형성하였다. 각각의 코팅을 기판 상에 1000-2500 rpm으로 회전시켜 소정 두께의 필름을 침적시키고 유사한 조건 하에 경화시켰다. 그 코팅은 완전 경화 직후에 광학 현미경 하에 임의의 마이크로크랙을 조사하고, 몇 일 후에 임의의 잠복 크래킹을 조사하였다.

[0104]

예시 제제 8-10: 동물 비율의 MTEOS 및 PTBOS 및 약 5 몰%(제제 8), 10 몰%(제제 9) 또는 15 몰%(제제 10)의 DMDEOS을 포함하는 폴리실록산 수지(미국 오하이오주 페리스부르크 소재의 Techneglas Technical Products로부터 얻은 것)를 PGMEA 용매 중에 소정 %의 수지 고체 하중으로 용해시켰다. PGMEA 용매, 소량의 희석된 TMAN 수용액 및 BYK 계면활성제를 첨가함으로써 각 수지의 코팅 제제를 형성시켰다. 각각의 코팅을 기판 상에 1000-2500 rpm으로 회전시켜 소정 두께의 필름을 침적시키고 유사한 조건 하에 경화시켰다. 그 코팅은 완전 경화 직후 광학 현미경 하에 임의의 마이크로 크랙에 대하여 조사하고, 몇 일 후에 임의의 잠복 크래킹에 대하여 검사하였다.

[0105]

예시 제제 11 및 12: 폴리실록산 수지 GR-150F를 제2 폴리실록산 수지 GR-950F, 및 동물 비율의 MTEOS 및 TPEOS 및 약 10 몰%의 DMDEOS를 포함하는 제3 폴리실록산 수지와 95/2.5/2.5(제제 11) 및 90/5/5(제제 12)의 비율로 배합하고, PGMEA 용매 중에 소정 %의 고체 하중으로 용해시켰다. PGMEA 용매, 소량의 희석된 TMAN 수용액 및 BYK 계면활성제를 첨가함으로써 각 수지 배합물의 코팅 제제를 형성시켰다. 각각의 코팅을 기판 상에 1000-2500 rpm으로 회전시켜 소정 두께의 필름을 침적시키고 유사한 조건 하에 경화시켰다. 그 코팅은 완전 경화 직후에 광학 현미경 하에 임의의 마이크로 크랙에 대하여 조사하고, 몇 일 후에 임의의 잠복 크래킹에 대하여 검사하였다. 30분 동안 400°C에서 경화한 후, 제제 11로부터 형성된 코팅은 2.4 μm 이하에서 크랙이 없는 상태로 유지되었고, 반면에 제제 12로부터 형성된 코팅은 2.8 μm 이하에서 크랙이 없는 상태로 유지되었다.

[0106]

제제 내의 알릴 및 알킬 탄소(%)는 하기 표 1에 제공된다. 제제 13 및 14는 하기 실시예 12 및 13을 참조한다.

표 1: 알킬 및 알릴 탄소(%)

수지/제제	MTMOS 몰%	MTEOS 몰%	DMDEOS 몰%	PTEOS 몰%	알킬 C %	알릴 C %
GR-950F	0%	0%	0%	100%	0%	100%
GR-150F	0.00%	49.85%	0.30%	49.85%	14%	86%
GR-100F	0%	70%	0%	30%	28%	72%
GR-630	0%	30%	40%	30%	38%	62%
GR-650F	0%	100%	0%	0%	100%	0%
GR-654L	100%	0%	0%	0%	100%	0%
GR-908F	0%	25%	0%	75%	5%	95%
GR-950F+GR-150F 10/90 블렌드	0%	45%	0%	55%	12%	88%
GR-950F+GR-150F 50/50 블렌드	0%	25%	0%	75%	5%	95%
GR-950F+GR-650F 10/90 블렌드	0%	90%	0%	10%	60%	40%
GR-950F+GR-650F 50/50 블렌드	0%	50%	0%	50%	14%	86%
GR-150F+GR-650F 10/90 블렌드	0%	95%	0%	5%	76%	24%
GR-150F+GR-650F 50/50 블렌드	0%	75%	0%	25%	33%	67%
폴리머 A	0%	0%	0%	100%	0%	100%
폴리머 B	0.00%	49.75%	0.50%	49.75%	15%	85%
비교 제제 C	0.00%	49.85%	0.30%	49.85%	14%	86%
제제 1	0.00%	44.78%	0.45%	54.78%	12%	88%
제제 2	0.00%	47.26%	0.48%	52.26%	13%	87%
제제 3	0.00%	42.29%	0.43%	57.29%	11%	89%
제제 4	0.00%	24.88%	0.25%	74.88%	5%	95%
제제 5	0%	45%	0%	55%	12%	88%
제제 6	0%	40%	0%	60%	10%	90%
제제 7	0%	25%	0%	75%	5%	95%
제제 8	0%	47.5%	5%	47.5%	17%	83%
제제 9	0%	45%	10%	45%	19%	81%

[0107]

제제 10	0%	42.5%	15%	42.5%	22%	78%
제제 11	0%	48.5%	0.5%	51.0%	14%	86%
제제 12	0%	47.1%	0.8%	52.1%	13%	87%
제제 13	0%	100%	0%	0%	100%	0%
제제 14	0%	100%	0%	0%	100%	0%

[0108]

표 1에 제시되어 있는 바와 같이, 20% 초과의 알킬 탄소를 갖는 조성물을 제조하였고, 또한 도 1에 제시되어 있는 바와 같이, 다양한 수준의 이작용성 실록산 함량을 갖는 조성물도 제조하였다.

[0110]

실시예 2 - 크랙 없는 필름 두께에 대한 폴리실록산 수지의 블렌드의 효과

[0111]

실시예 1에서 제조한 바와 같은 비교 제제 C("비교 제제 C")의 샘플 및 제제 5("제제 5")의 샘플을 하기 표 2에 제시되어 있는 바와 같이 다양한 두께로 규소 기판 상에 침적시켰다. 이어서, 이 2개의 샘플을 질소 대기 중에서 30분 동안 380°C에서 경화시키고, 이어서 공기 중에서 10분 동안 380°C에서 제2 경화를 수행하였다. 각각의 경화를 수행한 후, 필름은 그 필름이 크랙 발생되었는지를 측정하기 위해 검사하였다. 그 결과는 하기 표 2에 제공된다.

표 2: 크랙 결과 – 규소 기판

재료	두께 (μm)	N_2 중에서 30 분 동안 380°C에서 경화	공기 중에서 10 분 동안 380°C에서 경화
비교 제제 C	2.3	크랙 없음	크랙 없음
비교 제제 C			
비교 제제 C	2.7	크랙 발생	크랙 발생
비교 제제 C			
비교 제제 C	3.1	크랙 발생	크랙 발생
비교 제제 C			
비교 제제 C	3.5	크랙 발생	크랙 발생
비교 제제 C			
제제 5	2.3	크랙 없음	크랙 없음
제제 5			
제제 5	2.7	크랙 없음	크랙 없음
제제 5			
제제 5	3.1	크랙 없음	크랙 없음
제제 5			
제제 5	3.5	미미한 크랙 발생	크랙 발생
제제 5			

[0112]

표 2에 제시되어 있는 바와 같이, 비교 제제 C의 샘플은 규소 상에서의 약 $2.3 \mu\text{m}$ 의 크랙 역치를 가졌다. 이와 대조적으로, 제제 5의 샘플은 약 $3.1 \mu\text{m}$ 의 크랙 역치를 가졌다.

[0113]

이어서, 실시예 1에서와 같이 제조한 비교 제제 C의 샘플 및 제제 5의 샘플을 구리/질화규소 기판 상에 하기 표 3에 제시된 바와 같은 다양한 두께로 침적시켰다. 이어서, 그 2개의 샘플을 질소 대기 중에서 30분 동안 380°C에서 경화시키고, 이어서 공기 중에서 10분 동안 380°C에서의 제2 경화를 실시하였다. 각각의 경화를 수행한 후, 필름은 그 필름이 크랙 발생되었는지를 측정하기 위해 검사하였다. 그 결과를 하기 표 3에 제공된다.

표 3: 크랙 결과 – 구리/질화규소 기판

재료	두께 (μm)	N_2 중에서 30 분 동안 380°C에서 경화	공기 중에서 10 분 동안 380°C에서 경화
비교 제제 C	2.3	크랙 없음	입자 상에서 크랙 발생
비교 제제 C	2.7	크랙 발생	크랙 발생
비교 제제 C	3.1	크랙 발생	크랙 발생
비교 제제 C	3.5	크랙 발생	크랙 발생
제제 5	2.3	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	2.7	크랙 없음	유리 결함 상에서의 작은 크랙 – 양호
제제 5	3.1	크랙 발생	크랙 발생
제제 5	3.5	크랙 발생	크랙 발생
제제 5	제제 5		

[0115]

표 3에 제시되어 있는 바와 같이, 비교 제제 C의 샘플은 Cu/SiN 상에서의 약 $2.3 \mu\text{m}$ 의 크랙 역치를 가졌다. 이와 대조적으로, 제제 5의 샘플은 $3.1 \mu\text{m}$ 미만의 크랙 역치를 가졌다.

[0117]

이어서, 350°C의 저온 경화 온도를 연구하였다. 실시예 1에서 제조한 바와 같은 비교 제제 C의 샘플 및 제제 5의 샘플을 실리카 또는 유리 기판 상에 하기 표 4에 제시된 바와 같은 다양한 두께로 침적시켰다. 샘플들을 표 4에 제시된 두께로 질소 중에서 1 시간 동안 350°C에서 경화시켜 필름을 형성시켰다. 경화를 수행한 후, 필름은 그 필름이 크랙 발생되었는지를 측정하기 위해 검사하였다. 그 결과는 하기 표 4에 제공된다.

표 4: 크랙 결과 – 350°C 경화 온도

샘플	기판	두께 (μm)	결과
제제 5	Si	3.1	크랙 없음
제제 5	Si	3.6	크랙 발생
제제 5	유리	2.6	크랙 없음
제제 5	유리	3	크랙 없음
비교 제제 C	Si	1.3	크랙 발생

[0118]

표 4에 제시되어 있는 바와 같이, 제제 5의 경우 경화 온도를 350°C로 감소시키는 것은 결과적으로 규소 상에서 $3.1 \mu\text{m}$ 만큼 높은 크래킹 및 유리 상에서 $3 \mu\text{m}$ 만큼 높은 크래킹을 야기하지 않았다. 이와 대조적으로, 비교 제제 C의 샘플은 단지 $1.3 \mu\text{m}$ 에서만 크랙 발생되었다.

[0120]

$3.1 \mu\text{m}$ 및 $3.4 \mu\text{m}$ 의 제제 5의 필름을 상기와 같이 규소 또는 유리 상에서 경화시키고, 경화후 2일, 7일, 11일 및 21일에서 임의의 잠복 크래킹에 대하여 검사하였다. 그 결과는 하기 표 5에 제공된다.

표 5: 크랙 결과 – 경시적 과정

샘플	기판	두께 (μm)	경화 후 2 일	경화 후 7 일	경화 후 11 일	경화 후 21 일
제제 5	Si	3.1	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	Si	3.1	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	Si	3.4	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	Si	3.4	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	유리	3.1	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	유리	3.1	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	유리	3.4	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	유리	3.4	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음

[0121]

[0122]

표 5에 제시되어 있는 바와 같이, 제제 5는 규소 또는 유리 상에서 $3.4 \mu\text{m}$ 만큼 높은 두께에서 경화 후 21일에 걸쳐 크랙 발생하지 않았다.

[0123]

이어서, 약 $3.6 \mu\text{m}$ 에서 제제 5의 유사 실시예를 공기 중에서 다양한 온도에서 경화하였다. 그 결과는 하기 표 6에 제공된다.

표 6: 크랙 결과 – 공기 중에서 다양한 온도

샘플	경화 온도	두께 (μm)	결과
제제 5	250°C	3.62	크랙 없음
제제 5	275°C	3.61	크랙 없음
제제 5	300°C	3.6	크랙 발생
제제 5	350°C	3.6	크랙 발생
제제 5	380°C	3.6	크랙 발생

[0124]

[0125]

표 6에 제시되어 있는 바와 같이, 온도를 감소시키는 것은 약 $3.6 \mu\text{m}$ 만큼 큰 두께에서도 300°C 이하의 온도에서 형성되는 크랙을 전혀 유발하지 않았다.

[0126]

실시예 1에서 제조한 바와 같은 비교 제제 C의 샘플 및 제제 5의 샘플을 규소 또는 유리 기판 상에서 하기 표 7에 제시된 바와 같은 다양한 두께로 침적시켰다. 이어서, 샘플을 질소 대기 중에서 30분 동안 380°C 에서 경화시키고, 이어서 2차의 동일 경화를 실시하였다. 각각의 경화를 수행한 후, 필름은 그 필름이 크랙 발생되었는지를 측정하기 위해 검사하였다. 그 결과는 하기 표 7에 제공된다.

표 7: 크랙 결과

재료	RPM	두께 (Å)	규소 – 일차 경화	규소 – 이차 경화	유리 – 이차 경화
제제 5	1100	35389	크랙 발생	-	크랙 발생
제제 5	1300	32374	크랙 발생	-	단지 옛지에서만 크랙 발생
제제 5	1500	30081	크랙 발생	-	크랙 없음
제제 5	1500	29715	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	1200	33478	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	1000	37156	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
제제 5	800	42216	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음

[0127]

[0128]

실시예 1에서 제조된 바와 같은 비교 제제 C의 샘플 및 제제 5, 6 및 7의 샘플을 규소 또는 유리 기판 상에 하기 표 8에 제시된 바와 같은 다양한 두께로 침적시켰다. 이어서, 샘플을 60분 동안 350°C에서 경화시켰다. 경화를 수행한 후, 필름은 그 필름이 크랙 발생되었는지를 측정하기 위해서 시각적으로 검사하였다. 그 결과는 하기 표 8에 제공된다.

표 8: 크랙 결과

재료	기판	RPM	두께 (μm)	결과
제제 7	규소	1500	3.08	크랙 없음
제제 6	규소	1500	3.10	크랙 없음
제제 5	규소	1500	3.09	크랙 없음
비교 제제 C	규소	1500	3.16	심한 크랙 발생
제제 7	규소	1100	3.56	크랙 없음
제제 6	규소	1100	3.55	크랙 없음
제제 5	규소	1100	3.63	크랙 발생
비교 제제 C	규소	1100	3.59	심한 크랙 발생
저제 7	유리	1500	2.6	크랙 없음
제제 6	유리	1500	2.6	크랙 없음
제제 5	유리	1500	2.6	크랙 없음
비교 제제 C	유리	1500	2.6	심한 크랙 발생
제제 7	유리	1100	3	크랙 없음
제제 6	유리	1100	3	크랙 없음
제제 5	유리	1100	3	크랙 없음
비교 제제 C	유리	1100	3	심한 크랙 발생

[0129]

[0130]

표 7 및 8에 제시되어 있는 바와 같이, 제제 5, 6 및 7은 비교 제제 C의 필름보다 더 높은 크랙 역치를 가졌다.

[0131]

실시예 2에 제시되어 있는 바와 같이, 제제 5, 6 및 7은 다양한 기판 상에서 크랙 발생 없이 비교 제제 C보다 실질적으로 더 높은 두께의 필름을 형성할 수 있었고, 상이한 조건 하에 경화하였다. 제제 5의 필름은 380°C의 경화 온도에서 $3 \mu\text{m}$ 이하 또는 그 이상의 두께에서 안정하였고, 보다 낮은 경화 온도에서 $3.6 \mu\text{m}$ 이하 또는 그

이상의 두께에서 안정하였다.

[0132] 실시예 3 - 크랙 없는 필름 두께에 대한 이작용성 실록산 함량의 효과

실시예 1에서 제조한 바와 같은 대조용 비교 제제 C의 샘플 및 제제 8, 9 및 10의 샘플을 하기 표 9에 제시되어 있는 바와 같이 다양한 두께로 기판 상에 침적시키고 공기 중에서 경화시켰다. 각각의 샘플에 대한 크랙 역치 한계는 하기 표 9에 제공된다.

표 9: 크랙 역치 한계

샘플	경화 온도	경화 시간	크랙 역치 한계 (μm)
비교 제제 C	350°C	60 분	1.3
제제 8	350°C	60 분	2.4
제제 8	400°C	30 분	2.4
제제 8	400°C	60 분	2.06
제제 9	350°C	60 분	2.5
제제 9	400°C	30 분	2.5
제제 9	400°C	60 분	2.24
제제 10	350°C	60 분	3.15
제제 10	400°C	30 분	3.15
제제 10	400°C	60 분	2.6

[0134]

표 9에서 알 수 있는 바와 같이, 제제 8, 9 및 10 각각에 대한 크랙 역치 한계는 비교 제제 C의 필름에 대한 1.3 μm 두께를 초과하였다.

[0136]

실시예 3에 제시되어 있는 바와 같이, 제제 8, 9 및 10은 상이한 조건 하에 경화될 때 크랙 발생 없이 비교 제제 C보다 실질적으로 더 높은 두께의 필름을 형성할 수 있었다.

[0137]

실시예 4 - 필름 광학 특성의 연구

[0138]

실시예 1에서 제조한 바와 같은 비교 제제 C 및 제제 5의 6000 Å 샘플을 각각 유리 기판 상에 침적시키고, 350 °C에서 1 시간 동안 경화시켰다. 그 결과는 도 1 및 하기 표 10에 제공된다.

표 10: 투과율 결과 – 질소 중에서 350°C

샘플	두께 (μm)	경화 분위기	절대 투과율(%)
맨유리	맨유리	없음	90.73
제제 5	3.1	N ₂	91.31
제제 5	3.1	공기	91.26
제제 5	3.4	N ₂	91.01
제제 5	3.4	공기	91.36
제제 5	3.1	N ₂	91.36
제제 5	3.1	공기	91.34
비교 제제 C	1.1	N ₂	91.33
비교 제제 C	1.1	공기	91.27

[0139]

표 10에 제시되어 있는 바와 같이, 비교 제제 C 및 제제 5는 둘 다 미코팅된 유리보다 더 높은 투과율을 가졌다. 게다가, 제제 5의 실질적으로 보다 더 두꺼운 3.1-3.4 μm 샘플은 비교 제제 C의 비교적 얇은 1.1 μm 샘

풀과 유사한 투과율을 가졌다. 대조용 비교 제제 C의 필름 및 제제 5의 필름은 유사한 투과율 결과를 가졌다.

[0141] 비교 제제 C 및 제제 5의 샘플을 기판 상에 침적시키고, 공기 중에서 30분 동안 230°C에서 경화시키고, 이어서 질소 중에서 30분 동안 390°C에서 경화를 실시하였다. 400 nm 내지 1050 nm의 반사도를 측정하였다. 그 결과는 비교 제제 C의 경우 도 2a에 제공되어 있고, 제제 5의 경우 도 2b에 제공된다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 코팅은 거의 동일한 반사도 프로파일을 가졌다.

[0142] 실시예 4에 제시되어 있는 바와 같이, 비교 제제 C 및 제제 5의 필름은 유사한 광학 특성을 가졌는데, 이는 수지 블렌드를 사용하는 것 및/또는 보다 높은 함량의 디알킬실록산을 사용하는 것에 의한 개질이 광학 설계 고려 사항에 영향을 미치지 않는다는 점을 보여준다.

실시예 5 - 제제 점도의 연구

[0144] 실시예 1에서 제조한 바와 같은 비교 제제 C 및 제제 5의 점도는 25°C에서 측정하였다. 그 결과는 하기 표 11에 제공된다.

표 11: 점도

샘플	두께 (Å)	25°C에서의 점도 (cP)
비교 제제 C	6005	2.7
제제 5	6176	2.73
제제 8	6235	2.83

[0145]

[0146] 표 11에 제시되어 있는 바와 같이, 3가지 제제 각각은 유사한 점도를 가졌는데, 이는 수지 블렌드를 사용하는 것 및/또는 보다 많은 함량의 디알킬실록산을 사용하는 것에 의한 개질이 스판 코팅, 분무 코팅, 슬롯-다이 코팅 기법에 의한 코팅 제제의 가공성에 영향을 미치지 않는다는 것을 보여준다.

실시예 6 - 기계적 특성의 연구

[0148]

실시예 1에서 제조한 바와 같은 비교 제제 C 및 제제 5의 샘플을 기판 상에 1.9 μ m로 침적시키고, 질소 중에서 30분 동안 390°C에서 경화시켰다. 코팅은 실온과 400°C 사이에서 가열 및 냉각 사이클로 처리하였다. 비교 제제 C 코팅의 경우 온도 함수로서 잔류 응력은 도 3a에 제공되어 있고, 제제 5의 경우 도 3b에 제공된다. 또한, 각 코팅에 대한 냉각 라인의 선형 회귀분석도 제공된다. 도 3에 제시되어 있는 바와 같이, 제제 5 코팅의 경우 냉각 라인의 기울기 (-0.0947 MPa/°C)는 비교 제제 C 코팅 (-0.0989 MPa/°C)의 경우보다 더 작다. 임의의 특정한 이론에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 이는 제제 5의 보다 높은 크랙 역치에 기여하는 것으로 생각된다.

[0149]

다양한 온도에서 비교 제제 C 코팅 및 제제 5 코팅에 대한 열 팽창 계수(CTE)는 하기 표 12 및 도면 4a 및 도 4b에 제공된다.

표 12: 열 팽창 계수

온도 (°C)	비교 제제 C에 대한 CTE (ppm/°C)	제제 5에 대한 CTE (ppm/°C)	차이 (ppm/°C)
실온. (포아송 0)	52.46	48.27	4.20
100	58.00	53.43	4.66
200	64.93	59.68	5.25
300	73.83	67.84	6.00
350	85.71	78.71	7.00
400 (포아송 0.5)	102.33	93.93	8.39

[0150]

[0151] 표 12 및 도 4b에 제시되어 있는 바와 같이, 제제 5 코팅에 대한 열 팽창 계수가 단지 비교 제제 C 코팅의 것보다 더 낮을 뿐만 아니라, 이 2개의 값 사이의 차이는 온도가 증가함에 따라 증가한다. 임의의 특정 이론에 한정하고자 하는 것은 아니지만, 이는 제제 5의 보다 높은 크랙 역치에 기여하는 것으로 생각된다.

[0152]

실시예 7 - 필름 열 안정성의 연구

[0153] 실시예 1에서 제조된 것과 같은 비교 제제 C 및 제제 5 제제의 샘플을 기판 상에 기판 상에 침적시키고 380°C에서 30분 동안 경화시켰다. 열 중량 분석(TGA)을 수행하고, 코팅을 실온으로부터 약 380°C로 가열하였다. 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타난 바와 같이, 코팅은 거의 동일한 TGA 프로파일을 가졌다.

[0154] 실시예 8 - 필름 수축의 연구

[0155] 실시예 1에서 제조된 것과 같은 비교 제제 C 및 제제 5 제제의 샘플을 기판 상에 침적시키고, 230°C에서 30분 동안 공기 중에서 베이킹한 후, 380°C에서 1 시간 동안 공기 중에서 경화시켰다. 각 코팅의 두께를 베이킹 단계 및 경화 단계 후에 측정하였고, 경화 중의 수축 백분율을 결정하였다. 결과를 하기 표 13에 제공하였다.

표 13: 코팅 수축

샘플	베이킹 후 두께 (A)	경화 후 두께 (A)	% 수축
비교 제제 C	6005	5921	1.399
제제 5	6554	6451	1.572

[0156]

[0157] 표 13에 나타난 바와 같이, 두 코팅 모두가 경화 중에 유사한 수축을 나타내었으며, 이는 수지 블렌드를 사용하고/하거나 보다 고함량의 디알킬실록산을 사용하는 것에 의한 변경이 평탄화 성능에 영향을 미치지 않을 것이라는 점을 의미한다.

[0158]

실시예 6-8에 나타난 바와 같이, 비교 제제 C 및 제제 5 제제는 유사한 특성을 가지며, 이는 수지 블렌드를 사용하고/하거나 보다 고함량의 디알킬실록산을 사용하는 것에 의한 변경이 후속 열 노출 중의 탈기 성능에 영향을 미치지 않을 것이라는 점을 의미한다.

[0159]

실시예 9 - 필름 기계적 탄성 특성의 연구

[0160]

실시예 1에서 제조된 것과 같은 비교 제제 C 및 제제 5 제제의 샘플을 1.9 μm 에서 기판 상에 침적시키고, 390°C에서 30분 동안 질소 중에서 경화시켰다. 코팅의 두께를 나노메트릭스 툴(Nanometrics tool) 또는 N&K 툴을 사용하는 엘립소메트리(ellipsometry)에 의해 측정하였다.

[0161]

코팅의 경도를 도 6a에 나타내었으며, 코팅의 모듈러스를 도 6b에 나타내었다. 도 6a 및 도 6b에서 알 수 있는 바와 같이, 경도 및 모듈러스 값은 두 코팅에 대하여 거의 동일하였다.

[0162]

하중(단위 μN)에 대한 깊이(단위 nm)의 프로파일은, 비교 제제 C 코팅에 대해서는 도 7a에 제공되어 있고 제제 5 코팅에 대해서는 도 8a에 제공되어 있다. 압입의 주사형 탐침 현미경 이미지는, 비교 제제 C 코팅에 대해서는 도 7b에 제공되어 있고 제제 5 코팅에 대해서는 도 8b에 제공되어 있다. 도 7 및 도 8에서 알 수 있는 바와 같이, 프로파일 및 압입은 비교 제제 C 및 제제 5 코팅에 대하여 거의 동일하였다.

[0163]

제제 5를 규소 기판 상에 침적시키고 350°C에서 1 시간 동안 질소 또는 공기 중에서 경화시켰다. 테이프 시험을 ASTM D3359-09E2, 테이프 시험에 의한 접착을 측정하기 위한 표준 시험 방법(Standard Test methods for Measuring Adhesion by Tape Test)에 따라 수행하여 베이스에 대한 코팅의 접착을 평가하였다. 이후 기판을 85°C로 가열한 후 15분 동안 -20°C로 냉각하기를 3회 하였다. 각 사이클 후, 코팅을 크랙에 대해 점검하였다. 최종 사이클 후, 테이프 시험을 다시 수행하였다. 결과를 하기 표 14에 제공하였다.

표 14: 접착 결과

샘플	두께 (μm)	경화 분위기	테이프 시험	제1 사이클 후	제2 사이클 후	제3 사이클 후	테이프 시험
제제 5	3.1	N_2	0% 벗겨짐	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	0% 벗겨짐
제제 5	3.1	공기	0% 벗겨짐	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	0% 벗겨짐
제제 5	3.4	N_2	0% 벗겨짐	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	0% 벗겨짐
제제 5	3.4	공기	0% 벗겨짐	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	0% 벗겨짐

[0164]

[0165] 표 14에 나타난 바와 같이, 제제 5 코팅은 열 사이클로 인한 크랙이 없고, 열 사이클 이전 및 이후 모두에서 아주 우수한 접착을 나타내었으며, 이는 수지 블렌드를 사용하고/하거나 보다 고함량의 디알킬실록산을 사용하는 것에 의한 변경이 접착에 영향을 미치지 않을 것이라는 점을 의미한다.

[0166]

실시예 9에 나타난 바와 같이, 비교 제제 C 및 제제 5 제제는 유사한 기계적 탄성을 가지며, 이는 수지 블렌드를 사용하고/하거나 보다 고함량의 디알킬실록산을 사용하는 것에 의한 변경이 기계적 탄성에 영향을 미치지 않을 것이라는 점을 의미한다.

[0167] 실시예 10 - 필름 화학적 탄성 특성의 연구

실시예 1에서 제조된 것과 같은 비교 제제 C, 제제 5, 및 제제 8 제제의 샘플을 기판 상에 침적시키고, 230°C에서 경화시켰다. 각 샘플을 70°C에서 10 분 동안 TOK-106에 노출시키거나 실온에서 10 분 동안 2.38% TMAH에 노출시켰다. 결과를 하기 표 15에 나타내었다. 음의 예칭 값은 필름 팽윤의 결과이다.

표 15: 화학적 저항성

샘플	용액	사전 두께 (Å)	사후 두께 (Å)	예칭률 (Å/분)
비교 제제 C	TOK-106	6005	6007	-0.2
제제 5	TOK-106	6572	6581	-0.9
제제 8	TOK-106	7765	7773	-0.8
비교 제제 C	TMAH	6005	6007	-0.2
제제 5	TMAH	6554	6548	0.6
제제 8	TMAH	7751	7740	1.1

[0169]

표 15에 나타난 바와 같이, 3가지 제제는 TOK-106 및 TMAH에서 유사한 예칭률을 가졌다.

[0171]

실시예 1에서 제조된 것과 같은 제제 5 제제의 샘플을 규소 상에 침적시키고 1 시간 동안 제시된 대로 경화시켰다. 초기 두께를 측정한 후, 코팅을 10 분 동안 70°C에서 NMP 용액에 노출시켰다. 코팅을 다시 측정하고, 예칭률(Å/분)을 결정하였다. 이후 코팅을 10 분 동안 70°C에서 진한 황산 및 과산화수소의 3:1 혼합물인 피라냐(Piranha) 용액에 노출시켰다. 코팅을 다시 측정하고, 예칭률(Å/분)을 결정하였다. 이후 코팅을 10 분 동안 실온에서 2.38% TMAH 용액에 노출시켰다. 코팅을 다시 측정하고, 예칭률(Å/분)을 결정하였다. 습식 예칭 시험의 결과를 하기 표 16에 제공하였다. 음의 예칭률은 필름 팽윤의 결과이다.

표 16: 습식 예칭 결과

샘플	경화 분위기	초기 두께 (Å)	NMP 예칭률 (Å/분)	피라냐 예칭률 (Å/분)	TMAH 예칭률 (Å/분)
제제 5	N ₂	30870	-89	23	-8
제제 5	공기	31490	0	30	57
제제 5	N ₂	33719	-90	3	-6
제제 5	공기	33858	-93	-21	0

[0172]

다음으로, 실시예 1에서 제조된 것과 같은 제제 5 제제의 샘플을 기판 상에 침적시키고 공기 중에서 경화시켰다. 코팅을 광학 현미경으로 시각적으로 검사하고, 초기 % 투과율과 함께 초기 두께를 측정하였으며, 테이프 시험으로 접착을 측정하였다. 이후 코팅을 10 분 동안 70°C에서 TOK-106 포토레지스트 제거제에 노출시켰다. TOK-106 용액은 Tokyo Ohka Kogyo America, Inc.사(미국 오레곤주 힐스보로 소재)로부터 입수 가능한, 모노에탄올아민 및 DMSO 용매를 포함하는 아민계 포토레지스트 제거제이다. 코팅을 다시 광학 현미경 하에 시각적으로 검사하고, 두께를 다시 측정하고, 예칭률(Å/분)을 결정하였다. 사후 투과율, 테이프 접착 및 OM 검사를 수행하였다. 결과를 하기 표 17에 제공하였다.

표 17: TOK-106 예칭 결과

샘플	경화 분위기	초기 두께 (Å)	TOK-106 예칭률 (Å/분)	TOK-106 무처리 부분/유처리 부분의 테이프 시험	TOK-106 무처리 부분/유처리 부분의 시각 검사
제제 5	공기	31175	3.7	0% 벗겨짐 / 0% 벗겨짐	통과 / 통과

[0174]

표 16 및 표 17에서 나타난 바와 같이, 제제 5 코팅은 70°C에서 NMP, 피라냐 및 TOK-106, 및 실온에서 TMAH에의 10 분에 대해 저항성이었으며, 이는 수지 블렌드를 사용하고/하거나 보다 고함량의 디알킬실록산을 사용하는 것에 의한 변경이 화학적 탄성에 영향을 미치지 않을 것이라는 점을 의미한다.

[0176]

실시예 10에 나타난 바와 같이, 비교 제제 C, 제제 5, 및 제제 8 제제는 유사한 화학적 탄성을 가졌다.

[0177] 실시예 11 - 필름 플라즈마 예칭률의 연구

다음으로, 실시예 1에서 제조된 것과 같은 비교 제제 C 및 제제 5 제제의 샘플을 기판 상에 침적시키고, 하기 표 18에 제시된 RPM으로 회전시키고, 230°C에서 베이킹한 후, 하기 표 13에 나타난 바와 같이 경화시켰다. 이후 코팅을 200 와트의 파워, 200 mTorr 압력, 및 15 sccm SF₆, 20 sccm O₂ 및 20 sccm Ar에서 플라즈마 예칭시켰다. 결과를 하기 표 18에 나타내었다.

표 18: 예정 결과

샘플	RPM	경화	평균 에칭률 (nm/분)
비교 제제 C	2000	N ₂ 에서 380°C	248.9
제제 5	2000	N ₂ 에서 380°C	257.6
비교 제제 C	1500	경화 없음	283.2

[0179]

표 18에 나타난 바와 같이, 제제 5는 비교 제제 C와 유사한 플라즈마 에칭률을 가지며, 이는 수지 블렌드를 사용하고/하거나 보다 고함량의 디알킬실록산을 사용하는 것에 의한 변경이 플라즈마 에칭률에 영향을 미치지 않을 것이라는 점을 의미한다.

[0181]

실시예 12 - 외부수가 없는 제제

[0182]

제제 13, Techneglas Technical Products사(미국 오하이오주 페리스버그 소재)로부터 입수 가능한 MTEOS로부터 유도된 폴리실록산 수지 GR-650F를 원하는 % 고형물로딩으로 PGMEA 용매에 용해시키고 2개의 샘플로 나누었다. 제1 샘플에, 소량의 묽은 TMAN 수용액을 첨가하였다. 제2 샘플에, 동일한 양의 PGPE 용매에 용해된 TMAN을 첨가하였다. PGMEA 용매 및 BYK 계면활성제를 첨가함으로써 각 샘플로부터 코팅 제제를 형성시켰다. 각 코팅을 1000-1500 rpm으로 기판 상에 회전시켜 원하는 두께의 필름을 침적시키고 유사한 조건 하에 경화시켰다. 굴절률 (1.4) 및 테이프 시험에 의한 접착 성능(100% 통과)은 두 코팅에 대해 동일하였으며, 이는 코팅의 광학적 또는 물리적 특성에 영향을 미치지 않으면서 어떠한 외부수도 사용하지 않고 코팅 제제를 제제화할 수 있다는 것을 의미한다.

[0183]

실시예 13 - 접착 촉진제를 포함하는 제제

[0184]

제제 14, Techneglas Technical Products사(미국 오하이오주 페리스버그 소재)로부터 입수 가능한 MTEOS로부터 유도된 폴리실록산 수지 GR-650F를 원하는 % 고형물로딩으로 PGMEA 용매에 용해시켰다. 소량의 묽은 TMAN 수용액, PGMEA 용매, BYK 계면활성제, 및 VTEOS를 첨가하였다. 코팅을 1000-1500 rpm으로 기판 상에 회전시켜 원하는 두께의 필름을 침적시키고 유사한 조건 하에 경화시켰다.

[0185]

실시예 14 - 기존 폴리실록산 수지의 분자량 증가

[0186]

제제 15 - PGMEA 중 분자량이 1100 AMU인 페닐 TEOS계 폴리머의 45 wt.% 용액을 100°C에서 2 시간 동안 250 ppm의 염기성 촉매 TBAH의 존재 하에 반응시켰다. 반응에 이어, 결과로 생성된 수지는 분자량이 5000 AMU였다. 제제 15를 규소 기판 상에 회전시키고 380°C에서 1시간 동안 경화시켰다. 결과로 생성된 코팅은 4 μm 초과의 크랙 하한계(crack threshold)를 가졌다.

[0187]

제제 16 - 제제 15 및 분자량이 4200 AMU이고 약 50% 페닐 TEOS 및 약 50% 메틸 TEOS로 형성된 제2 폴리머의 혼합물을 슬롯 다이 코팅 코팅에 의해 도포하고 패턴화된 박막 트랜지스터(FTF) 및 상호접속 유전 기판 상에 경화시켰다. 결과로 생성된 코팅을 평탄화 및 화학적 저항성에 대해 시험하였다. 코팅은 완벽하게 평탄화되었으며, NMP(70°C에서 10 분간), 2.38 wt.% TMAH(실온에서 10 분간), TOK-106(70°C에서 10 분간), DHF(실온에서 5 분간), 및 피라냐(70°C에서 10 분간) 용매에 완전히 저항성이었다. 4 시간 동안 350°C에서의 열 중량 분석(등온식)은 코팅이 0.09 wt.% 이하에서 탈기됨을 결정하였다.

[0188]

제제 17 - PGMEA 중 분자량이 1100 AMU인 페닐 TEOS계 폴리머의 45 wt.% 용액을 70°C에서 2-3 시간 동안 250 ppm의 염기성 촉매 TBAH의 존재 하에 반응시켰다. 반응에 이어, 결과로 생성된 수지는 분자량이 2500 AMU였다. 제제 15를 규소 기판 상에 회전시키고 380°C에서 1 시간 동안 경화시켰다. 결과로 생성된 코팅은 4 μm 초과의 크랙 하한계를 가졌다.

[0189]

제제 18 - 제제 17 및 분자량이 4200 AMU이고 약 50% 페닐 TEOS 및 약 50% 메틸 TEOS로 형성된 제2 폴리머의 혼합물을 슬롯 다이 코팅 코팅에 의해 도포하고 패턴화된 박막 트랜지스터(FTF) 및 상호접속 유전 기판 상에 경화시켰다. 결과로 생성된 코팅을 평탄화 및 화학적 저항성에 대해 시험하였다. 코팅은 완벽하게 평탄화되었으며, NMP(70°C에서 10 분간), 2.38 wt.% TMAH (실온에서 10 분간), TOK-106 (70°C에서 10 분간), DHF(실온에서 5 분간), 및 피라냐(70°C에서 10 분간) 용매에 완전히 저항성이었다.

[0190]

제제 19 - PGMEA 중 분자량이 1100 AMU인 페닐 TEOS계 폴리머의 30 wt.% 용액을 100°C에서 8시간 동안 200 ppm의 염기성 촉매 TBAH의 존재 하에 반응시켰다. 반응에 이어, 결과로 생성된 수지는 분자량이 6000 AMU였다.

[0191]

제제 20 - PGMEA 중 분자량이 1100 AMU인 페닐 TEOS계 폴리머의 30 wt.% 용액을 100°C에서 8시간 동안 300 ppm

의 염기성 촉매 TBAH의 존재 하에 반응시켰다. 반응에 이어, 결과로 생성된 수지는 분자량이 8000 AMU였다.

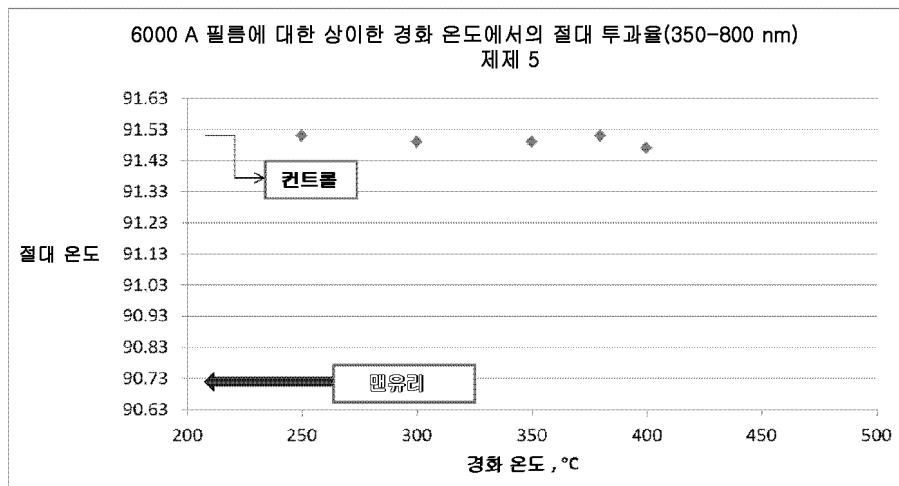
[0192] 제제 21 - PGMEA 중 분자량이 1100 AMU인 페닐 TEOS계 폴리머의 30 wt.% 용액을 100°C에서 8시간 동안 400 ppm의 염기성 촉매 TBAH의 존재 하에 반응시켰다. 반응에 이어, 결과로 생성된 수지는 젤화되어 용액 밖으로 석출되었다.

[0193] 제제 22 - PGMEA 중 분자량이 1100 AMU인 페닐 TEOS계 폴리머 및 분자량이 4200 AMU이고 약 50% 페닐 TEOS 및 약 50% 메틸 TEOS로 형성된 제2 폴리머의 30 wt.% 용액을 100°C에서 8시간 동안 200 ppm의 염기성 촉매 TBAH의 존재 하에 반응시켰다. 반응에 이어, 결과로 생성된 수지는 젤화되어 실온에서 용액 밖으로 석출되었다.

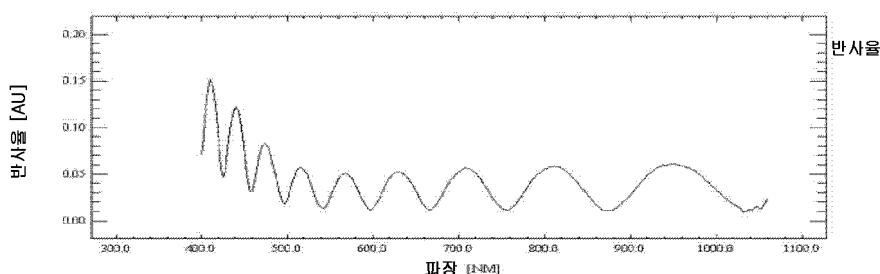
[0194] 본 발명의 범위로부터 벗어남이 없이, 다양한 변경 및 부가를 논의된 예시적인 실시양태에 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 기술된 실시양태는 구체적인 특징들을 나타내지만, 본 발명의 범위는 또한 특징의 상이한 조합을 갖는 실시양태 및 상기 기술된 특징들 전부를 포함하지 않는 실시양태를 포함한다.

도면

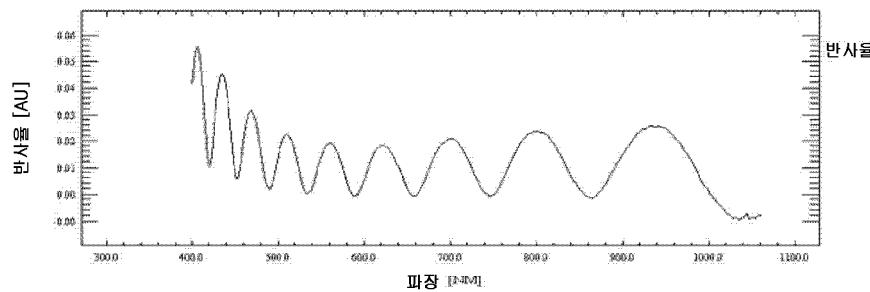
도면1



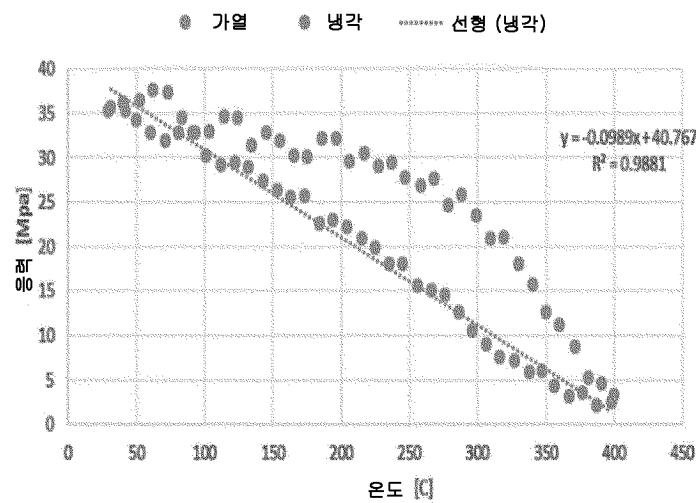
도면2a



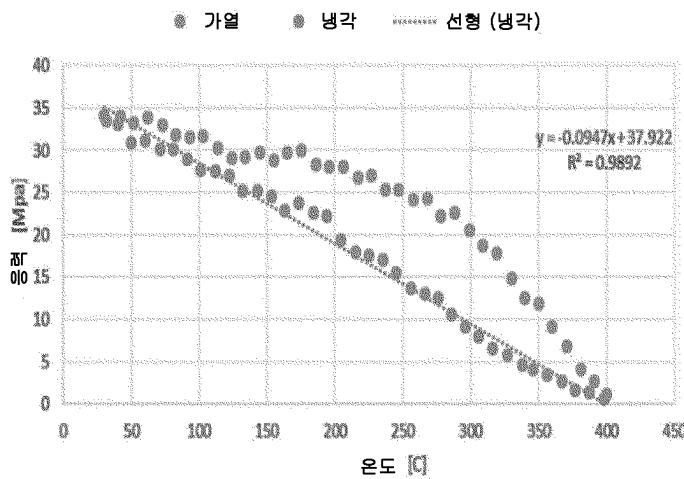
도면2b



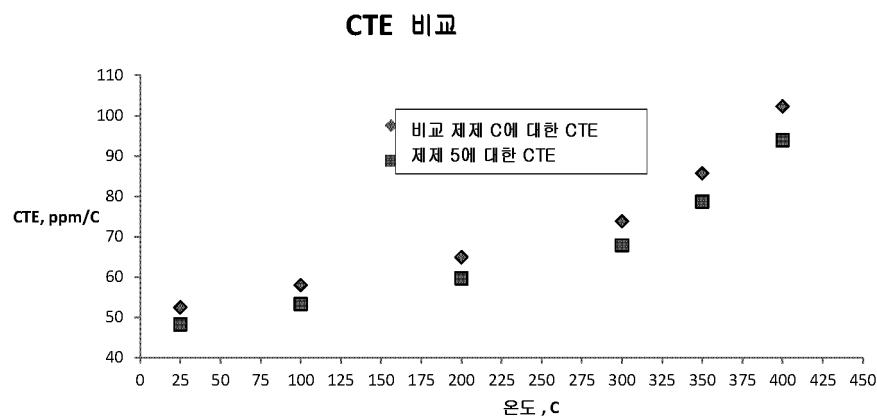
도면3a



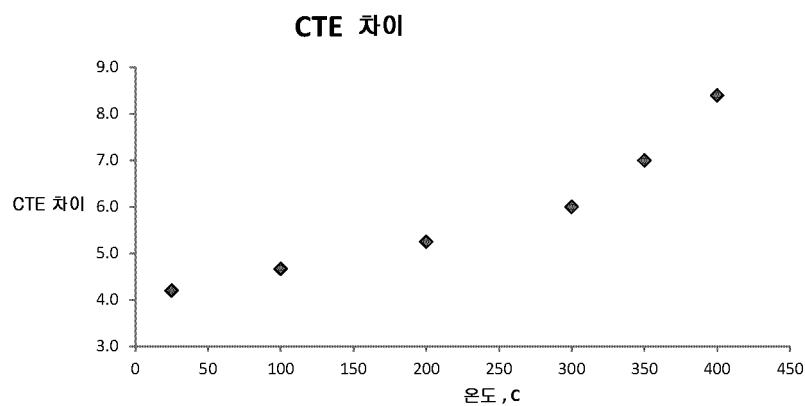
도면3b



도면4a

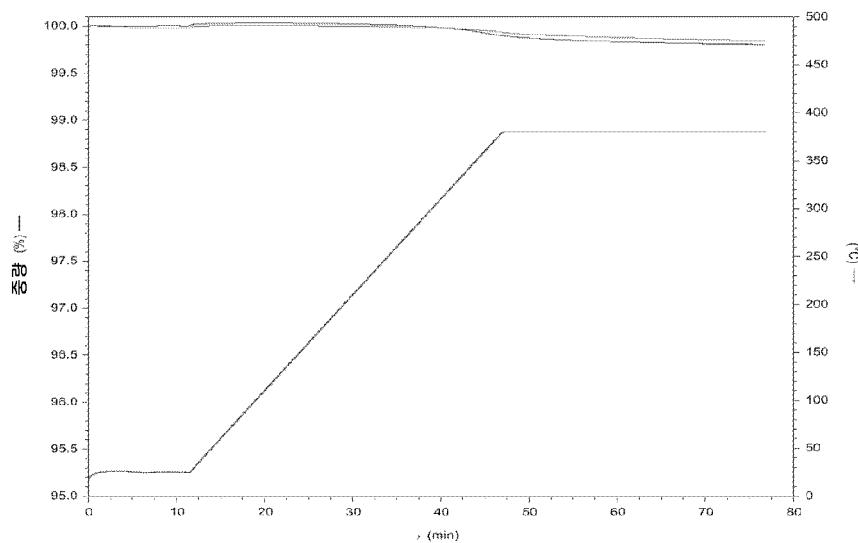


도면4b

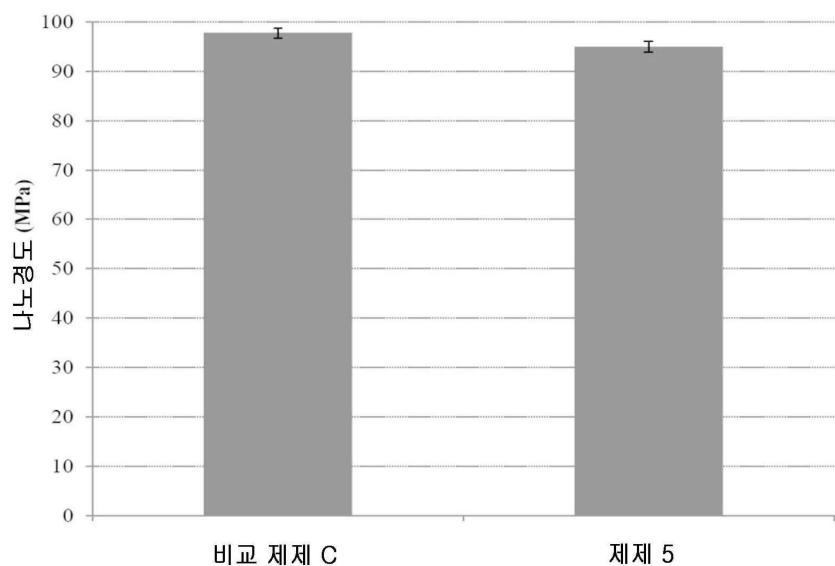


도면5

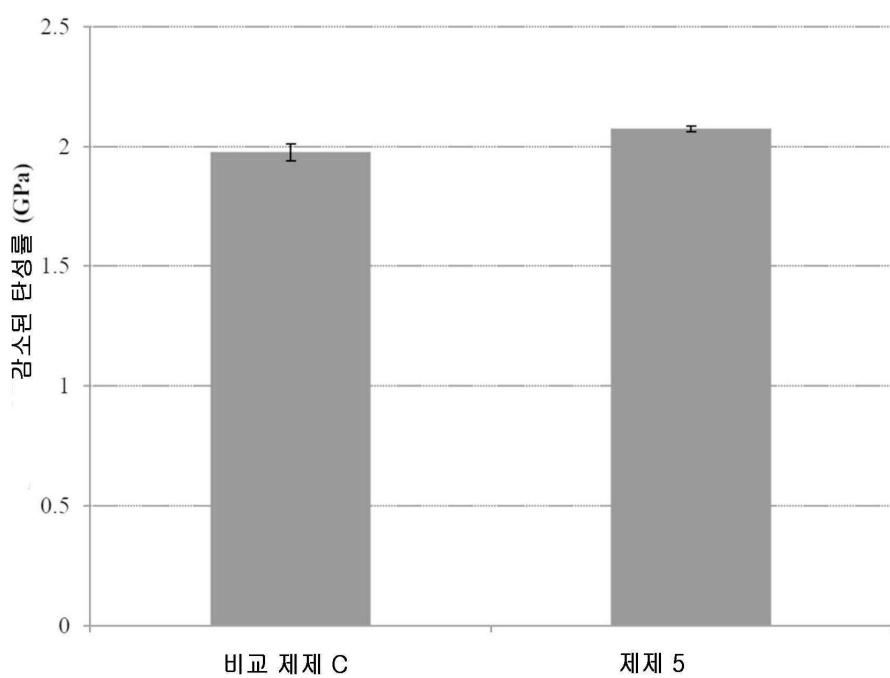
380 °C/30min에서의 비교 제제 C(녹색) 및 제제 5(청색)의
TGA (오버레이)



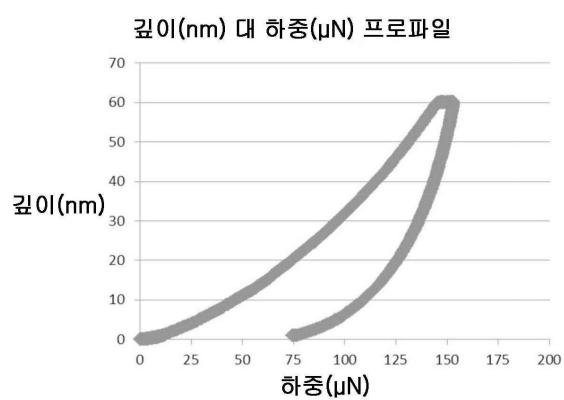
도면6a



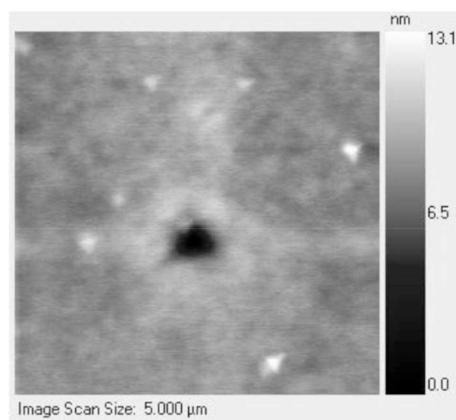
도면6b



도면7

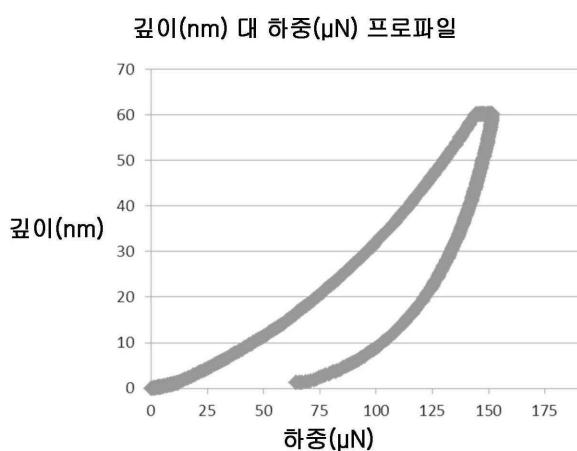


도 7a

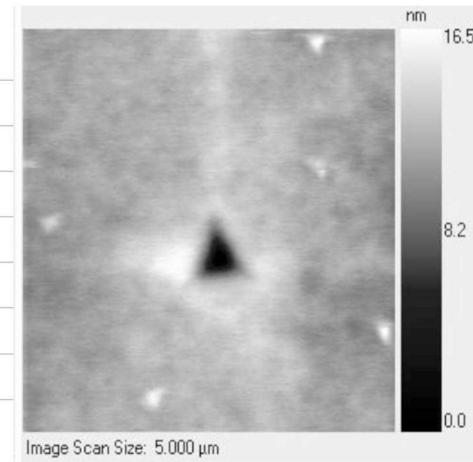


도 7b

도면8



도 8a



도 8b