



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년11월23일
(11) 등록번호 10-0996324
(24) 등록일자 2010년11월17일

(51) Int. Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012168(분할)

(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년12월21일

심사청구일자 2010년07월14일

(85) 번역문제출일자 2009년06월12일

(65) 공개번호 10-2009-0074280

(43) 공개일자 2009년07월06일

(62) 원출원 특허 10-2007-7013336

원출원일자(국제출원일자) 2005년12월21일

심사청구일자 2007년06월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/023499

(87) 국제공개번호 WO 2006/068181

국제공개일자 2006년06월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-369221 2004년12월21일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002088304 A

JP2004277501 A

전체 청구항 수 : 총 19 항

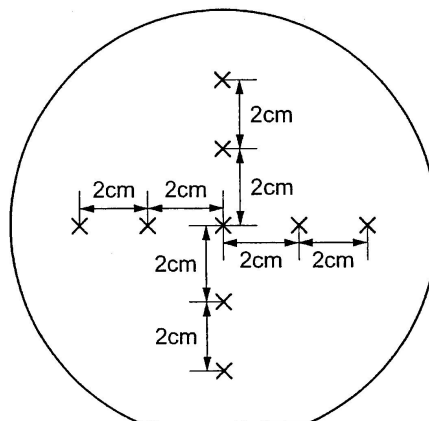
심사관 : 고영수

(54) 피막, 실리카계 피막 및 그 형성방법, 실리카계 피막 형성용 조성물, 및 전자부품

(57) 요약

본 발명의 피막은, 비점이 80℃ 이상인 유기용매를 포함하는 조성물의 도포에 의해 형성된 도포막을 경화하여 얻어지는 피막으로서, 도포 직후의 상기 도포막으로부터의 막두께의 수축률이 27% 이하인 것이다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

JP-P-2005-002382 2005년01월07일 일본(JP)

JP-P-2005-114558 2005년04월12일 일본(JP)

JP-P-2005-231202 2005년08월09일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

(a)성분: 실록산 수지와

(b)성분: 비점이 80℃이상인 적어도 1종의 비프로톤성 용매를 포함하는 유기용매와

(c)성분: 축합 촉진 촉매

를 함유하여 이루어지는 실리카계 피막 형성용 조성물로서,

상기 (c)성분의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.4중량부이고,

상기 실리카계 피막 형성용 조성물의 도포에 의해 형성된 도포막을 경화하여 얻어지는 피막이, 도포 직후의 상기 도포막으로부터의 막두께의 수축률이 27%이하인 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 비프로톤성 용매가, 에테르계용매, 에스테르계 용매 및 케톤계 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 비프로톤성 용매를 포함하는 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 비프로톤성 용매의 비점이 80~180℃인 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 (c)성분이 암모늄염인 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 (c)성분의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.3중량부인 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 (c)성분의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.2중량부인 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 (c)성분의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.1중량부인 실리카계 피막 형성용 조성물.

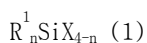
청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 (c)성분의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.01~0.1중량부인 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (a)성분이 하기식 (1);



[식중, R^1 은 H원자 또는 F원자, 또는 B원자, N원자, Al원자, P원자, Si원자 Ge원자 또는 Ti원자를 포함하는 기, 또는 탄소수 1~20의 유기기를 나타내고, X는 가수분해성 기를 나타내며, n은 0~2의 정수를 나타낸다. 단, n이 2일 때, 각 R^1 은 동일하더라도 다르더라도 좋고, n이 0~2일 때, 각 X는 동일하더라도 다르더라도 좋다.]

로 표시되는 화합물을 가수분해 축합하여 얻어지는 실록산 수지를 포함하는 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 (a)성분은, 실록산 수지의 실록산결합을 형성하고 있는 Si원자의 1원자당에 결합하고 있는 H원자, F원자, B원자, N원자, Al원자, P원자, Si 원자, Ge원자, Ti 원자 및 C원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원자의 총수가 1.0 미만의 것인 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 (a)성분은, 실록산 수지의 실록산결합을 형성하고 있는 Si원자의 1원자당에 결합하고 있는 H원자, F원자, B원자, N원자, Al원자, P원자, Si 원자, Ge원자, Ti 원자 및 C원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원자의 총수가 0.65 이하인 수지를 포함하는 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서, 200~500℃의 가열 온도에 있어서 열분해 또는 휘발하는 공극형성용 화합물을 더 함유하여 이루어지는 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 13

제 1항에 있어서, 표면에 요철을 갖는 기판에 도포되는 실리카계 피막 형성용 조성물.

청구항 14

기관상에 실리카계 피막을 형성하는 방법으로서, 제 1항에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물을 기관상에 도포하여 도포막을 형성하고, 상기 도포막에 포함되는 유기용매를 제거한 후, 상기 도포막을 소성하는 실리카계 피막의 형성방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 실리카계 피막 형성용 조성물을 도포하는 상기 기관의 표면이 요철을 갖는 실리카계 피막의 형성방법.

청구항 16

표면에 요철을 갖는 기관의 상기 표면에 실리카계 피막 형성용 조성물을 도포하여 도포막을 형성하는 공정과, 상기 도포막에 포함되는 유기용매를 제거하는 공정과, 상기 제거하는 공정 후에 상기 도포막을 소성하여 실리카계 피막을 얻는 공정을 갖는 실리카계 피막의 형성방법으로서,

상기 실리카계 피막 형성용 조성물이,

(a)성분: 실록산 수지와,

(b)성분: 적어도 1종의 비프로톤성 용매를 포함하는 유기용매와,

(c)성분: 축합 촉진 촉매

를 함유하고,

상기 도포막을 형성하는 공정 직후의 상기 도포막으로부터, 상기 소성하는 공정 직후의 상기 실리카계 피막으로의 막두께의 수축률이 27% 이하로 되도록, 상기 실리카계 피막을 얻는 공정 전에 상기 실리카계 피막 형성용 조성물에 있어서의 축합반응을 행하는 실리카계 피막의 형성방법.

청구항 17

기관상에 설치되어 있고, 제 16항에 기재된 실리카계 피막의 형성방법에 의해 형성되어 이루어지는 실리카계 피막.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 기관상에 설치된 복수의 도전성층 중 서로 이웃하여 설치된 도전성층의 사이에 형성된

것인 실리카계 피막.

청구항 19

기관상에 형성된 제 17항 또는 제 18항에 기재된 실리카계 피막을 구비하여 이루어지는 전자부품.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 피막, 실리카계 피막 및 그 형성방법, 실리카계 피막 형성용 조성물, 및 전자부품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, LSI 등의 반도체소자나 플랫 패널 디스플레이(FPD)와 같은 전자 디바이스 부품에 있어서, 배선 금속으로서 알루미늄(Al)이 이용되어 왔다. 또한, 층간 절연막으로서, CVD법에 의해 형성되어 4.2 정도의 비유전율을 갖는 SiO₂막이 이용되어 왔다. 그러나, 배선 금속의 저항치를 저감하고, LSI의 동작 속도를 향상시키는 관점에서, 로직계 디바이스에서는 보다 낮은 저항인 구리(Cu)배선으로의 변경이 갈망되어, 디자인 룰 130nm로부터 Cu배선이 적용되기 시작하고 있다. 또한, 디바이스의 배선간 용량을 저감하고, LSI의 동작 속도를 향상시키는 관점에서, 더욱 저유전율을 발현할 수 있는 재료가 갈망되고 있다.

[0003] 한편, DRAM 등의 메모리계 디바이스나 플랫 패널 디스플레이(FPD)에 있어서, 배선 금속은 종래의 알루미늄(Al) 그대로 하고, 층간 절연막을 저유전율화하는 검토·개발이 개시되고 있다.

[0004] 이 저유전율화의 요망에 대하여, 3.5 정도의 비유전율을 갖고, CVD법에서 형성되는 SiOF막이 개발되어 있다. 더욱이, 2.5~3.0의 비유전율을 갖는 절연 재료로서, 유기 SOG(Spin On Glass), 유기 폴리머 등이 개발되어 있다. 더욱이 또한, 비유전율이 2.5 이하인 절연 재료로서, 피막중에 공극을 갖는 포러스 재료가 유효하게 생각되고 있어, LSI의 층간 절연막에 그와 같은 포러스 재료를 적용하기 위한 검토·개발이 열심히 행하여지고 있다.

[0005] 이와 같은 포러스 재료의 형성방법으로서, 특허문헌 1 및 2에는 유기 SOG를 이용하는 방법이 제안되어 있다. 이 방법에 있어서는, 금속 알콕시드의 가수분해 축중합물과 휘발 또는 분해 특성을 갖는 폴리머를 포함하는 조성물을 가열하여 피막을 형성한 후, 이 피막을 가열하여 상기 피막 중에 공극(空孔)을 형성시켜서 포러스 재료를 얻는다.

[0006] 그러나, 배선 재료가 Al인 경우, Al 배선 형성후에 배선간의 홈(오목부)에 절연막을 형성하기 때문에, 저유전율 특성에 부수하여, 배선간의 오목부를 극간 없이 매립하고, 게다가 그 표면이 평탄한 절연막을 형성할 수 있는 절연 재료가 요구되고 있다.

[0007] 종래, 이와 같은 표면의 평탄화 기술로서, 예컨대, 특허문헌 3 및 4에는 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머가 제안되어 있다. 또한, 폴리이미드 등의 유기 폴리머를 이용하는 방법이 알려져 있다.

[0008] 또한, 기관중에 수소, 산소, 질소 등의 잔류 가스를 포함하지 않도록 기관을 하전(荷電)입자로 두드리면서 피막을 형성하는, 소위 바이어스 스퍼터링법이 알려져 있다. 이 방법은, 미세한 부분에서의 표면의 평탄화에 적합하지만, 막의 누적 과정에서 하지기판에 손상을 주는 결점이 있다.

[0009] 특허문헌 1 : 일본국특개평 11-322992호 공보

[0010] 특허문헌 2 : 일본국특개평 11-310411호 공보

[0011] 특허문헌 3 : 일본국특허 제 3370792호 명세서

[0012] 특허문헌 4 : 일본국특개평 01-216543호 공보

발명의 내용

해결하고자하는 과제

- [0013] 그런데, LSI 등의 반도체소자나 플랫 패널 디스플레이(FPD)와 같은 전자 디바이스 부품에 있어서는, 고집적화에 의한 배선의 미세화에 따라, 배선간 용량의 증대에 의한 신호지연시간의 증대가 문제로 되어 있다. 이것 때문에, 전자 디바이스 부품의 절연 재료에 대하여, 내열성, 기계특성 등 이외에, 저비유전율과 열처리 공정의 저온화 및 단축이 요청되고 있다.
- [0014] 일반적으로, 배선의 신호전파속도(v)와, 배선 재료가 접하는 절연 재료의 비유전율(ϵ)과의 사이에는, 식; $v=k/\sqrt{\epsilon}$ 로 표시되는 관계를 갖는다(식중의 k 는 정수이다). 즉, 사용하는 주파수 영역을 높게 함과 동시에, 절연 재료의 비유전율(ϵ)을 저감하는 것에 의해, 신호전파의 고속화가 달성된다.
- [0015] 또한, 절연 재료인 종래의 피막 형성용 조성물을 경화시켜 피막을 형성시키기 위해서는, 450℃ 이상의 고온분위기가 필요하다. 더구나, 최종적으로 경화가 종료할 때까지는, 1시간 정도의 장시간을 요하는 경향이 있다. 이것 때문에, 이러한 피막을 층간 절연막으로서 이용했을 경우, 이 피막 형성 프로세스에 있어서의 입열량(서멀바젯)에 의한 것 이외의 층의 열화가 염려된다. 예컨대, LSI 등의 반도체소자의 경우는 트랜지스터 및 하층의 배선층의 열화가 염려된다. 또한, 플랫 패널 디스플레이(FPD)의 경우는 트랜지스터의 열화가 염려된다. 또한, 입열량의 증가에 따라, 전자 디바이스 부품에 있어서의 기관의 휘어짐이 현저해지는 것과 같은 문제도 생길 수 있다. 특히 기관의 휘어짐에 관하여는 대형 유리기관을 이용하는 플랫 패널 디스플레이(FPD)에서 현저한 과제이다.
- [0016] 더욱이, 상술과 같이, 고집적화에 의한 배선의 미세화가 가속하고 있어, 반도체 디바이스를 구성하는 각 부재층의 박층화·다층화, 및 배선층 등의 재료변경이 진행되고 있다. 이것에 의해, 입열량에 의한 각 부재층의 재료 열화의 영향은 지금까지 이상으로 증대한다고 예상되기 때문에, 각 프로세스에서의 열부하의 저감에 의한 열이력의 개선이 급선무로 되어 있다.
- [0017] 더욱이, AI배선을 채용한 디바이스의 경우, 피막에 의해 배선간의 오목부를 극간 없이 매립하고, 또한 그 피막 표면의 평탄성을 확보하는 것, 기관 표면의 면내에서 스트리에이션(striation)(기관의 중앙으로부터 외주부를 향하는 방사상의 줄무늬) 등의 도포 불균일이 없는 것, 및, 상층 AI배선 형성시의 플라즈마 내성 등이 요구된다. 또한, 플랫 패널 디스플레이(FPD) 용도에서는 높은 투명성도 요구된다.
- [0018] 그래서, 본 발명자는, 배선을 설치한 기관상에 피막을 형성하는 종래의 피막 형성방법에 관하여 상세하게 검토를 행하였다. 도 3은, 종래의 리플로우성을 갖지 않는 탈수 축합형 실록산 폴리머를 피막 재료로 한 경우의 도포 직후로부터 피막의 경화까지의 공정을 나타낸 단면 공정도이다. 이 경우, 피막 재료의 배선(150)을 설치한 기관(100)상으로부터의 도포 직후(a)에서는, 도막(이하, 필요에 따라서 「도포막」이라고도 한다.)(110) 표면의 평탄성은 비교적 양호하다. 그러나, 이러한 실록산 폴리머는, 도포 직후(a)로부터 건조 공정(b)을 거쳐서 경화 공정(c)으로 진행되는 것에 따라, 용매의 휘발 및 탈수 축합반응이 일어나기 때문에, 도포 직후의 도막(110)으로부터 경화후의 피막(120)으로의 막두께의 수축률(이하, 「막수축률」이라 한다.)이 커지게 된다. 게다가 리플로우성을 갖고 있지 않기 때문에, 결과로서 오목부(130) 윗쪽의 표면평탄성이 나빠지게 되고, 오목부(130)에 충분히 피막이 매립되지 않고, 팬 곳(170)에 의한 극간이 생기는 것을 찾아냈다. 특히 플랫 패널 디스플레이(FPD)의 경우, AI배선 폭은 1 μ m 이상이지만, 면내의 막두께 차이는 색불균일로 연결되므로, 반도체보다 엄밀한 평탄성이 요구된다.
- [0019] 또한, 리플로우성을 갖지 않는 탈수 축합형 실록산 폴리머의 경우, 막수축률이 크기 때문에, 결과로서 오목부에 극간(보이드(void))이 생성하는 것을 찾아냈다. 이것은 오목부의 부피(스페이스)가 작을수록 현저하게 되는 경향이 있다. 구체적으로는, 배선간의 홈보다도, 콘택트 홀, 비어 등의 쪽이 현저하다. 이러한 극간의 발생은, 도포 직후로부터 경화 공정까지의 사이에 막수축이 일어나는 한편 막이 리플로우하지 않는 것에 기인한다고 생각된다.
- [0020] 도 4는, 종래의 리플로우성을 갖는 탈수 축합형 실록산 폴리머를 피막 재료로 한 경우의 도 3과 동일한 단면 공정도이다. 이 피막 재료는 리플로우성을 갖기 때문에, 도포 직후(a)로부터 건조 공정(b)의 사이에서는 오목부(230)상에 도막(210) 표면의 팬 곳이 생겨도, 도막(210)을 구성하는 피막 재료가 그 팬 곳(270)에 유입한다. 따라서, 오목부(230)를 극간 없이 매립하고, 평탄성이 우수한 피막 표면을 형성하기 위해서는 바람직하다. 그러나, 특허문헌 3에 개시된 바와 같은 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머의 경우, 도포 직후(a)의 도막(210)으로부터 경화 공정(c) 후의 피막(220)으로의 막수축률이 더욱 커진다. 이것은, 폴리머 용액중에 알콕시기를 고의로 잔존시키고 있기 때문이라고 추측된다. 이 막의 경화시의 막수축률이 큰 경우, 패턴 기관의 오목부에서는 부피변화의 영향을 받기 쉽고, 디자인 룰 130nm 이후의 미세화된 AI배선이 쓰러지고, 변형하고, 또는 AI배선으로부터 층간 절연막이 박리할 가능성이 있는 것을 찾아냈다. 또한, 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머는 액중에 알

곡시기를 고의로 잔존시키고 있기 때문에, 경화 온도의 저하나 경화 시간의 단축에는 적합하지 않은 것을 찾아냈다.

[0021] 특히 플랫 패널 디스플레이(FPD)의 경우, 프로세스의 제약상, 경화 온도는 350℃ 이하인 것이 바람직하기 때문에, 상기의 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머는 유용하다고는 말하기 어렵다.

[0022] 더욱이, 특허문헌 4에 기재된 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머는 반응 부가형 실록산 수지(실시예 1)나 접착성·내크랙성이 부족한 래더 실록산(실시예 2)이며, 내열성이나 접착성에 과제가 남는다. 반응 부가형 실록산에서는 도포 직후의 도막으로부터 경화후의 피막으로의 막수축률이 작은 것이 추측되지만, 상기에서 지적한 바와 같이 내열성에 과제가 있고, 프로세스에 적합하지 않다.

[0023] 또한, 특허문헌 3 및 4에 기재된 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머는, 그 비유전율이 3 정도이며 저유전특성을 갖는다. 그러나, 그 실록산 폴리머는, Si 원자 1몰에 대한 C원자의 총함유 비율이 많은 경향이 있고, 기계강도가 열세한 경향이 있다. 또한, 공극을 도입하여 비유전율을 저감한 경우, 기계강도가 더욱 열세한 경향이 있다.

[0024] 동일하게 폴리이미드 등의 유기 폴리머는, 얻어지는 피막이 300~450℃ 정도의 온도에서 열분해하기 쉽고, 내열성, 내습성이 열세하다는 결점이 있다. 또한, 파장 300~800nm의 영역에 있어서 투명성이 열세한 경향이 있다. 더욱이, 상층 Al배선 가공시의 플라즈마에 대하여, 내성이 낮은 경향이 있다.

[0025] 상기한 바와 같이 종래의 기술에서는 아직 여러가지 문제점이 있고, 특히 유전율을 어느 정도 낮게 함과 동시에, 양호한 도포성, 내열성, 높은 기계강도, 양호한 표면 평탄성 및 작은 막수축률을 모두 만족하는 절연 재료는 없다.

[0026] 그래서, 본 발명은 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 특히 표면 평탄성이 우수한 피막, 실리카계 피막, 실리카계 피막 형성용 조성물 및 그 형성방법, 및 실리카계 피막을 구비하는 전자부품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0027] 종래, 막의 평탄성을 향상시키기 위해서는 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머가 일반적으로 이용되고 있었지만, 이 실록산 폴리머로부터 얻어지는 막은 경화 과정에 있어서의 막수축률이 크다. 한편, 막수축률을 억제하는 방향에서 분자설계를 행하면, 리플로우는 일어나지 않고 표면평탄성은 악화한다.

[0028] 그래서, 본 발명자들은 종래의 방법에 관하여 상세하게 검토를 행하고, 리플로우성을 갖지 않는 탈수 축합형 실록산 폴리머는, 도포 직후의 막표면의 평탄성이 비교적 양호한 것에 착안했다. 이와 같은 리플로우성을 갖지 않는 탈수 축합형 실록산 폴리머에 관하여, 도포 직후로부터 경화후의 막의 부피변화, 즉 막수축률을 작게 할 수 있으면, 도포 직후의 막표면의 평탄성을 유지할 수 있기 때문에 표면평탄성은 양호하고, 또한 경화 과정에 있어서의 막수축에 의한 미세화된 Al배선이 쓰러지고, 변형하고, 또는 Al배선으로부터 층간 절연막이 박리하는 것을 억제할 수 있다. 이것은 막수축률을 일정 범위로 억제하는 것에 의해, 막의 부피변화를 억제할 수 있고, Al배선 거꾸러짐의 가능성을 억제할 수 있는 것에 의한다고 추정된다. 그러나, 지금까지 막수축률을 억제할 수 있는 재료나 막수축률을 억제하여 표면평탄성을 향상시킨다는 사상은 없다.

[0029] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은, 절연막에 적합한 실리카계 피막을 얻기 위한 재료성분 및 그 조성의 관점으로부터 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 성분을 함유하는 조성물이 종래의 여러가지 문제점을 해소할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0030] 즉, 본 발명은, [1] 비점이 80℃ 이상인 유기용매를 포함하는 조성물의 도포에 의해 형성된 도포막을 경화하여 얻어지는 피막으로서, 도포 직후의 도포막으로부터의 막두께의 수축률이 27% 이하인 피막을 제공한다. 이 피막은, 상기 도포막의 막두께에 대하여 73% 이상의 막두께를 갖는 것이다.

[0031] 본 발명의 유기용매의 비점이 80℃ 이상인 조성물로 형성되어, 도포 직후의 도포막으로부터의 막두께의 수축률이 27% 이하인 피막은, Al배선간 등에 존재하는 오목부를 극간 없이 매립할 수 있고, 그 표면평탄성이 충분히 우수하므로, Al배선이나 기판에 대한 부하가 저감된다.

[0032] 이 경화시의 막두께의 수축률(이하, 「막수축률」이라 한다.)을 억제하기 위해서는 2가지의 수법이 고려된다. 1번째는, 도포 직후에 축합반응을 충분히 진행시키고, 그 후의 경화 과정에 있어서 피막의 수축을 억제하는 수법, 2번째는 도포 직후의 도포막이 경화 과정에 있어서, 막내에 공극을 형성하는 등 하여 수축을 완화하면서 축합반응을 행하는 수법이 고려된다. 그러나, 2번째의 수법에서 피막을 형성할 수 있었다고 하더라도, 막밀도는

낮아지게 되어, 기계강도가 열세한 것이 예상된다. 그래서, 1번째의 수법에서 막수축률을 억제하는 것을 시도했다.

[0033] 지금까지의 고찰에서는, 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머는 액중에 알콕시기를 고의로 잔존시키고 있기 때문에, 막수축률이 커진다고 생각된다. 또한, 막수축률이 커지는 것 이외의 요인으로서, 도포 직후로부터 경화 과정으로 진행되는 것에 따라, 용매의 휘발과 탈수 축합반응이 일어나는 것이 추측된다. 그래서, 막수축률을 억제하기 위해서는, 알콕시기를 잔존시키지 않는 것, 도포 직후의 도포막중에 용매가 잔존하지 않는 것, 및, 도포 직후의 상태에서 비교적 탈수 축합반응이 진행되고 있는 것이 바람직하다고 생각하고, 27% 이하의 막수축률을 달성할 수 있는 피막 형성용 조성물을 완성되는 것에 이르렀다.

[0034] 또한, 본 발명은, [2] 상기 피막이 열 또는 방사선에서의 축합반응에 의해 생성된 수지를 함유하는 조성물로부터 형성되는 피막에 관한 것이다.

[0035] 또한, 본 발명은, [3] 실리카계 피막 형성용 조성물로부터 형성되는 상기 [1] 또는 상기 [2]에 기재된 피막에 관한 것이다.

[0036] 피막이 실리카계 피막 형성용 조성물로부터 형성되는 실리카계 피막이면, 이 축합반응을 행하는 계는, 밀착성이 향상하는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 밀착성의 향상은, 도포시에 하층과 화학적 결합을 만드는 것에 기인한다고 생각된다. 더욱이 실리카계 피막은, 유기계 폴리머로 이루어지는 피막과 비교하여, 내열성이나 내습성이 우수한 것이다.

[0037] 본 발명은, [4] 표면에 요철을 갖는 기관의 그 표면에 형성된 도포막을 경화하여 얻어지는 피막으로서, 형성 직후의 도포막으로부터의 막두께의 수축률이 27% 이하인 피막에 관한 것이다.

[0038] 또한, 본 발명은, [5] 상기 [3] 기재의 피막을 형성하는 실리카계 피막 형성용 조성물로서, (a)성분: 실록산 수지와, (b)성분: 적어도 1종의 비프로톤성 용매를 포함하는 유기용매와, (c)성분: 축합 촉진 촉매를 함유하여 이루어지는 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다.

[0039] 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물은, 피막 형성 성분으로서 실록산 수지를 포함하고, 실록산 수지를 용해시키는 유기용매 성분으로서 비프로톤성 용매를 필수성분으로 하고, 축합촉진 촉매를 더 함유한다. 이 실리카계 피막 형성용 조성물로부터 형성되는 피막은, 특히, 스트리에이션과 같은 막얼룩이 생기기 어렵고, 막두께의 면내 균일성이 우수하고, 오목부를 극간 없이 매립하고, 더구나 표면평탄성이 우수하다. 표면평탄성에 우수한 것은, 실리카계 피막 형성용 조성물로 이루어지는 도포막을 경화할 때의 막수축률이 작은 것에 의한다고 생각된다. 또한 이 본 발명에 의해, 표면평탄성이 우수하고, 저유전성, 특히 고주파영역(100kHz 이상의 고주파 영역에서, 예컨대 1MHz)에 있어서의 저유전성이 우수함과 동시에, 충분한 기계적 강도를 갖고, 종래에 비하여 저온 또한 단시간에 경화가 가능한 실리카계 피막을 형성할 수 있도록 된다. 또한, 상기 조성물의 저온에서 또한 단시간에서의 경화가 가능하게 되는 것으로부터, 피막 형성 프로세스에 있어서의 입열량도 경감된다. 따라서, 배선층 등의 열화나 기관의 휘어짐 등의 문제도 해소할 수 있다.

[0040] 상기 효과가 생기는 요인은 반드시 분명하지는 않지만, 실리카계 피막이 저유전성 및 충분한 기계적 강도를 갖게 되는 것은, 상기 실록산 수지와 비프로톤성 용매를 사용한 것에 주로 기인하고 있어, 막수축률이 작고, 오목부를 극간 없이 매립하여 표면 평탄성이 우수한 것과, 저온 또한 단시간에서의 경화가 가능해지는 것은, 비프로톤성 용매와 축합촉진 촉매를 사용한 것에 주로 기인하고 있다고 추측된다. 또한, 실리카계 피막이 스트리에이션과 같은 막얼룩이 생기기 어렵고 막두께의 면내 균일성이 우수한 것은 상기 실록산 수지와 비프로톤성 용매를 사용한 것에 주로 기인하고 있다고 생각되고, 특히 용매의 비점이 80~180℃이면 그 경향이 강해진다고 생각된다.

[0041] 본 발명은, [6] (c)성분의 배합 비율이 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.5중량부인 상기 [5] 기재의 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다. 이것에 의해 얻어지는 실리카계 피막의 표면평탄성이 한층 향상한다.

[0042] 또한, 본 발명은, [7] 상기 축합촉진 촉매가 오늄염인 상기 [5] 또는 [6]에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다. 오늄염은, 얻어지는 경화물의 전기특성 및 기계강도를 향상할 수 있고, 더욱이, 조성물의 안정성을 높일 수 있다는 관점으로부터 바람직하다.

[0043] 본 발명은, [8] 상기 비프로톤성 용매가, 에테르계 용매, 에스테르계 용매 및 케톤계 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 비프로톤성 용매를 포함하는 상기 [5] 내지 [7]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피

막 형성용 조성물에 관한 것이다.

- [0044] 또한, 본 발명은, [9] 상기 비프로톤성 용매의 비점이 80~180℃인 상기 [5] 내지 [8]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다.
- [0045] 본 발명은, [10] (a) 실록산 수지, (b) 상기 (a)성분을 용해가능한 용매, 및, (c) 오늄염을 함유하여 이루어지는 실리카계 피막 형성용 조성물로서, 상기 (c)성분의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.5중량부인 실리카계 피막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0046] 본 발명자들은, 특정한 배합 비율의 오늄염을 함유하는 실리카계 피막 형성용 조성물을, 표면에 요철을 갖는 기판에 도포한 바, 오늄염을 상기 특정의 배합 비율 이외의 배합 비율로 함유한 실리카계 피막 형성용 조성물과 비교하여, 얻어지는 실리카계 피막의 평탄성이 향상한다는 것을 찾아냈다. 이 발명의 중요한 포인트는 오늄염의 배합 비율을 특정한 배합 비율로 한 것에 있다.
- [0047] 본 발명은, [11] 상기 (c)성분이 암모늄염인 상기 [5] 내지 [10]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다. 암모늄염, 특히 제 4급 암모늄염을 축합촉진 촉매로서 이용하는 것에 의해, 막속축물을 억제하고, 막표면의 평탄성을 향상시킬 수 있고, 상기 조성물의 안정성을 높일 수 있고, 실리카계 피막의 전기 특성 및 기계특성도 보다 향상시키는 것이 가능하게 된다.
- [0048] 본 발명은, [12] (c) 오늄염의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.4중량부인 상기 [5] 내지 [11]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0049] 또한, 본 발명은, [13] (c) 오늄염의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.3중량부인 상기 [5] 내지 [11]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0050] 또한, 본 발명은, [14] (c) 오늄염의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.2중량부인 상기 [5] 내지 [11]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0051] 또한, 본 발명은, [15] (c) 오늄염의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.1중량부인 상기 [5] 내지 [11]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0052] 또한, 본 발명은, [16] (c) 오늄염의 배합 비율이 상기 (a)성분의 총량 100중량부에 대하여 0.01~0.1중량부인 상기 [5] 내지 [11]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0053] 본 발명은, [17] (a)성분이, 하기 일반식 (1);
- [0054] $R^1_nSiX_{4-n}$ (1)
- [0055] [식중, R^1 은 H원자 또는 F원자, 또는 B원자, N원자, Al원자, P원자, Si원자, Ge원자 또는 Ti원자를 포함하는 기, 또는 탄소수 1~20의 유기기를 나타내고, X는 가수분해성기를 나타내고, n은 0~2의 정수를 나타낸다. 다만, n이 2일 때, 각 R^1 은 동일하더라도 다르더라도 좋고, n이 0~2일 때, 각 X는 동일하더라도 다르더라도 좋다.]
- [0056] 로 표시되는 화합물을 가수분해 축합하여 얻어지는 실록산 수지를 포함하는 상기 [5] 내지 [16]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막형성용 조성물에 관한 것이다.
- [0057] 또한, 본 발명은, [18] 상기 (a)성분이, 실록산 수지의 실록산 결합을 형성하고 있는 Si원자의 1원자당에 결합하고 있는 H원자, F원자, B원자, N원자, Al원자, P원자, Si원자, Ge원자, Ti원자 및 C원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 총수가 1.0몰 미만인 수지를 포함하는 상기 [17]기재의 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다.
- [0058] 본 발명은, [19] (a) 상기 (a)성분이, 실록산 수지의 실록산 결합을 형성하고 있는 Si원자의 1원자당에 결합하고 있는 H원자, F원자, B원자, N원자, Al원자, P원자, Si원자, Ge원자, Ti원자 및 C원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자의 총수가 0.65몰 이하인 수지를 포함하는 상기 [17]기재의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0059] 본 발명은, [20] 200~500℃의 가열 온도에 있어서 열분해 또는 휘발하는 공극형성용 화합물을 더 함유하여 이루어지는 상기 [5] 내지 [19]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다. 이러한 구성의 실리카계 피막 형성용 조성물은, 기계적 강도의 현저한 저하를 억제하면서, 저유전율화를 달성가능한 실리카

계 피막을 형성할 수 있다.

- [0060] 또한, 본 발명은, [21] 표면에 요철을 갖는 기판에 도포하는 상기 [5] 내지 [20]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다.
- [0061] 본 발명은, [22] 표면에 요철을 갖는 기판의 그 표면에 도포하여 실리카계 피막을 형성하기 위한 실리카계 피막 형성용 조성물로서, 도포 직후의 도포막으로부터, 그 도포막을 경화하여 얻어지는 실리카계 피막으로의 막두께의 수축률이 27% 이하이며, 비점이 80℃ 이상인 유기용매를 포함하는 실리카계 피막 형성용 조성물에 관한 것이다.
- [0062] 본 발명은, [23] 기판상에 실리카계 피막을 형성하는 방법으로서, 상기 [5] 내지 [21]의 어느 하나에 기재된 실리카계 피막 형성용 조성물을 기판상에 도포하여 도포막을 형성하고, 상기 도포막에 포함되는 유기용매를 제거한 후, 상기 도포막을 소성하는 실리카계 피막의 형성방법을 제공한다.
- [0063] 본 발명은, [24] 실리카계 피막 형성용 조성물을 도포하는 기판의 표면이 요철을 갖는 상기 [23] 기재의 실리카계 피막의 형성방법을 제공한다.
- [0064] 본 발명은, [25] 표면에 요철을 갖는 기판의 그 표면에 실리카계 피막 형성용 조성물을 도포하여 도포막을 형성하는 공정과, 상기 도포막에 포함되는 유기용매를 제거하는 공정과, 제거하는 공정 후에 도포막을 소성하여 실리카계 피막을 얻는 공정을 갖는 실리카계 피막의 형성방법으로서, 도포막을 형성하는 공정 직후의 도포막으로부터, 소성하는 공정 직후의 실리카계 피막으로의 막두께의 수축률이 27% 이하로 되도록, 상기 실리카계 피막을 얻는 공정 전에 실리카계 피막 형성용 조성물에 있어서의 축합반응을 행하는 실리카계 피막의 형성방법에 관한 것이다.
- [0065] 또한, 본 발명은, [26] 기판상에 설치되어 있고, 상기 [23] 또는 [24]에 기재된 실리카계 피막의 형성방법에 의해 형성되어 이루어지는 실리카계 피막에 관한 것이다.
- [0066] 본 발명은, [27] 상기 기판상에 설치된 복수의 도전성층 중 서로 이웃하여 설치된 도전성층의 사이에 형성된 것인 상기 [26]에 기재된 실리카계 피막에 관한 것이다. 이러한 피막은, 특히, 기판상에 설치된 복수의 도전성층 중 서로 이웃하여 설치된 도전성층의 사이에 형성된 것, 즉, 리크 전류를 충분히 저감할 필요한 있는 절연막, 예컨대 층간 절연막으로서 유용하다.
- [0067] 본 발명은, [28] 기판상에 형성된 상기 [26] 또는 [27]에 기재된 실리카계 피막을 구비하여 이루어지는 전자부품에 관한 것이다. 이러한 전자부품은, 반도체장치와 같은 전자 디바이스를 구성하는 것이다.

효 과

- [0068] 본 발명의 피막, 실리카계 피막 및 그 형성방법, 실리카계 피막 형성용 조성물, 및 상기 실리카계 피막을 구비하는 전자부품은, 특히 우수한 표면평탄성을 실현할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0069] 이하, 필요에 따라서 도면을 참조하면서, 본 발명의 적합한 실시형태에 관하여 상세하게 설명한다. 또, 도면 중, 동일요소에는 동일부호를 붙이는 것으로 하여 중복하는 설명은 생략한다. 또한, 상하 좌우 등의 위치 관계는, 특별히 단정하지 않는 한, 도면에 나타내는 위치 관계에 근거하는 것으로 한다. 더욱이, 도면의 치수비율은 도시한 비율에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 본 발명에 이러한 피막은 도포 직후의 피막의 막두께와 경화후의 피막의 막두께의 수축률, 즉 도포 직후의 도포막으로부터 그 도포막을 경화하여 얻어지는 피막으로의 막두께의 수축률(이하, 간단히 「막수축률」이라고도 한다.)이 27% 이하인 것이다.
- [0071] 피막의 막두께의 수축률, 즉 막수축률은 이하와 같이 하여 산출한다.
- [0072] (1) 우선, 도포 직후의 피막, 요컨대 도막(이하, 「도포막」이라고도 한다.)의 막두께를 구한다. 이 도포 직후의 피막의 막두께는 용제를 함유하여 되는 경우가 많기 때문에, 도포 시간의 경과와 함께 용매가 휘발하고, 막두께가 감소하는 경우가 있다. 그래서, 도포 직후의 막두께는 도포후, 3분 이내에 측정된 막두께를 이용한다.
- [0073] 피막의 원료액, 예컨대 실리카계 피막 형성용 조성물을 실리콘 웨이퍼의 중심으로 적하하고, 도포후의 막두께가 400~600nm로 되는 회전수로 30초간 회전 도포한다. 그 다음에, 3분 이내에 면내의 피막의 막두께를 3점 측정하

고, 그 평균치를 T1로 한다. 예를 들면, 장치의 상황에 의하지만, 1점째는 도포 직후로부터 30초 이내, 2점째는 90초 이내, 3점째는 150초 이내에 측정을 개시하면 용이하게 측정을 행할 수 있다.

[0074] (2) 다음으로, 경화후의 막두께, 즉 상기 도포막을 경화하여 얻어지는 피막의 막두께를 구한다. 이 때, (1)에서 이용한 도포 직후의 기판을 이용하는 것은 아니라, 새로운 기판을 이용한다. 이것은 재료에 따라서는 도포 직후로부터의 방치 시간에 의해, 막수축률이 다른 가능성이 있기 때문이다.

[0075] 피막의 원료액, 예컨대 실리카계 피막 형성용 조성물을 실리콘 웨이퍼의 중심에 적하하고, (1)과 같은 조건, 회전수로 30초간 회전 도포하고, 30초 이내에 250℃에서 3분간 베이킹(소성)한다. 그 다음에, 질소분위기하 400℃에서 30분간 경화하고, 경화후의 피막을 얻는다. 이 피막의 면내의 막두께를 3점 측정하고, 그 평균치를 T2로 한다.

[0076] 이용하는 기판이나 장치 등의 제약에 의해, 베이킹 온도가 100~350℃나 경화 온도가 300~450℃의 경우라도, 부피변화를 억제하는 것이 바람직하다. 또, 막두께의 측정은, 예컨대, 하기의 실시예에 있어서의 측정과 동일하게 하여 행해진다. 즉, 얻어진 실리카계 피막상에 He-Ne레이저광을 조사하고, 파장 633nm에 있어서의 광조사에 의해 생긴 위상차이로부터 구해진 막두께를, 분광 에립소미터(가토나사제, 에립소미터 L116B, 상품명)에서 측정한다.

[0077] (3) 막수축률 T0은 이하의 식(A)에 의해 구한다.

[0078]
$$T0(\%) = (1 - T2/T1) \times 100 \quad (A)$$

[0079] 이 막수축률(T0)은 양호한 평탄성(표면평탄성)을 얻기 위하여 및 경화시의 막수축에 의한 불량을 억제하기 위하여 27% 이하이며, 바람직하게는 25% 이하이며, 더욱 바람직하게는 20% 이하이다. 막수축률이 27%를 넘으면 평탄성이 열세한 경향이 있다. 유기용매의 비점이 80℃ 이상인 조성물로부터 형성되어, 도포 직후의 피막의 막두께와 경화후의 피막의 막두께의 수축률이 27% 이하인 피막은, 오목부를 극단 없이 매립할 수 있고, 그 표면평탄성이 우수하고, Al 배선이나 기판에 대한 부하가 저감된다.

[0080] 본 발명에 따른 실리카계 피막 형성용 조성물은, 이하에 설명하는 (a)~(c)성분을 함유하고 있지만, 본 발명에 있어서 특징적인 것은, (b)성분으로서 적어도 1종의 비프로톤성 용매와, (c)성분:축합촉진 촉매를 포함하는 실리카계 피막 형성용 조성물로 하는 것이다. 이하, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물의 각 성분에 관해서 상세하게 설명한다.

[0081] <(a)성분>

[0082] 본 발명에 있어서, (a)성분으로서 이용되는 실록산 수지는, 후술의 실리카계 피막의 피막 형성 성분으로서 기능한다. 이러한 기능을 발휘하기 위하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물은, (a)성분으로서 하기식 (1)로 표시되는 화합물을 가수분해 축합하여 얻어지는 실록산 수지를 함유하는 것이 바람직하다.

[0083]
$$R^1_n SiX_{4-n} \quad (1)$$

[0084] 상기 일반식 (1)중, R¹은, H원자 또는 F원자, 또는 B원자, N원자, Al원자, P원자, Si원자, Ge원자 또는 Ti원자를 포함하는 기, 또는 탄소수 1~20의 유기기(바람직하게는 탄소수 1~12, 더욱 바람직하게는 1~6의 유기기)를 나타낸다.

[0085] 또한, 실록산 수지의 실록산 결합을 형성하고 있는 Si원자의 1원자당에 결합하고 있는 H원자, F원자, B원자, N원자, Al원자, P원자, Si원자, Ge원자, Ti원자 및 C원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자(이하, 「특정의 결합 원자」라 한다)의 총수(M)가 1.0 미만인 것이 바람직하고, 0.7 이하이면 보다 바람직하고, 0.65 이하이면 특히 바람직하고, 0.5 이하이면 극히 바람직하다. 또한, M의 하한값으로서는 0.20 정도가 바람직하다.

[0086] M의 값이, 1.0을 넘는 경우에는, 최종적으로 얻어지는 실리카계 피막의 다른 막(층)과의 접착성, 기계강도 등이 열세한 경향이 있다. 한편, M의 값이 0.20 미만이라면, 절연막으로서 이용했을 때의 유전특성이 열세한 경향이 있다. 또, 실록산 수지는, 상기 특정의 결합 원자 중에서도, 실리카계 피막의 성막성의 점에서, H원자, F원자, N원자, Si원자, Ti원자 및 C원자의 중의 적어도 1종을 포함하면 보다 바람직하고, 그들 중에서도 유전특성 및 기계강도의 점에 있어서, H원자, F원자, N원자, Si원자 및 C원자 중 적어도 1종을 포함하면 한층 바람직하다.

[0087] 또, M의 값은, 실록산 수지의 원료인 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 삼입량으로부터 구할 수 있다. 예컨

대, 하기식 (B);

[0088]
$$M = [M1+(M2/2)+(M3/3)]/MSi \quad (B)$$

[0089] 를 사용하여 산출할 수 있다. 식중, M1은 특정한 결합 원자 중 단일의(간단히 1개의) 규소(Si)원자와 결합하고 있는 원자의 총수를 나타내고, M2는 특정한 결합 원자 중 2개의 규소원자로 공유되어 있는 원자의 총수를 나타내고, M3은 특정한 결합 원자 중 3개의 규소원자로 공유되어 있는 원자의 총수를 나타내고, MSi는 규소원자의 총수를 나타낸다.

[0090] 예컨대, 테트라에톡시실란(TEOS) 154.6g과, 메틸트리에톡시실란(MTES) 120.6g을 삽입하여 가수분해 축합한 수지의 M의 값은 이하와 같이 된다.

[0091] TEOS삽입량 154.6g

[0092] MTES삽입량 120.6g

[0093] TEOS분자량 208.3g/mol

[0094] MTES분자량 178.3g/mol

[0095]
$$M = \{(120.6/178.3) \times 6.02 \times 10^{23}\} / \{(154.6/208.3) + (120.6/178.3) \times 6.02 \times 10^{23}\} = 0.48$$

[0096] 상기 일반식 (1)의 X는 가수분해성기를 나타낸다. X로서는, 예컨대, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자, 아세톡시기, 이소시아네이트기, 히드록실기를 들 수 있고, 알콕시기 또는 아릴옥시기인 것이 바람직하고, 알콕시기인 것이 보다 바람직하다. X를 알콕시기로 하는 것에 의해, 상기 조성물의 액상 안정성이나 도포 특성등이 우수하게 된다.

[0097] 실록산 수지중의 알콕시기 등의 가수분해성기가 증가할 수록, 도포막으로부터 실리카계 피막으로의 막수축률은 상승하고, 가수분해성기가 적어질 수록, 막수축률은 작아지게 되는 경향이 있다고 추측된다. 따라서, 실리카계 피막으로의 막수축률을 작게 하기 위해서는, 실록산 수지 중의 가수분해성기의 비율을 적게 하는 것이 바람직하다.

[0098] 가수분해성기 X가 알콕시기인 경우의 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서는, 각각 치환되어 있어도 좋은, 테트라알콕시실란, 트리알콕시실란, 디알콕시실란 등을 들 수 있다.

[0099] 테트라알콕시실란으로서, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라-iso-프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란, 테트라-sec-부톡시실란, 테트라-tert-부톡시실란 등을 예시할 수 있다.

[0100] 트리알콕시실란으로서, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 플루오로트리메톡시실란, 플루오로트리에톡시실란, 플루오로트리-n-프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트리-iso-프로폭시실란, 메틸트리-n-부톡시실란, 메틸트리-iso-부톡시실란, 메틸 트리-tert-부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리-n-프로폭시실란, 에틸트리-iso-프로폭시실란, 에틸트리-n-부톡시실란, 에틸트리-iso-부톡시실란, 에틸트리-tert-부톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-프로필트리-n-프로폭시실란, n-프로필트리-iso-프로폭시실란, n-프로필트리-n-부톡시실란, n-프로필트리-iso-부톡시실란, n-프로필트리-tert-부톡시실란, iso-프로필트리메톡시실란, iso-프로필트리에톡시실란, iso-프로필트리-n-프로폭시실란, iso-프로필트리-iso-프로폭시실란, iso-프로필트리-n-부톡시실란, iso-프로필트리-iso-부톡시실란, iso-프로필트리-tert-부톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-부틸트리-n-프로폭시실란, n-부틸트리-iso-프로폭시실란, n-부틸트리-n-부톡시실란, n-부틸트리-iso-부톡시실란, n-부틸트리-tert-부톡시실란, sec-부틸트리메톡시실란, sec-부틸트리에톡시실란, sec-부틸트리-n-프로폭시실란, sec-부틸트리-iso-프로폭시실란, sec-부틸트리-n-부톡시실란, sec-부틸트리-iso-부톡시실란, sec-부틸트리-tert-부톡시실란, t-부틸트리메톡시실란, t-부틸트리에톡시실란, t-부틸트리-n-프로폭시실란, t-부틸트리-iso-프로폭시실란, t-부틸트리-n-부톡시실란, t-부틸트리-iso-부톡시실란, t-부틸트리-tert-부톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리-n-프로폭시실란, 페닐트리-iso-프로폭시실란, 페닐트리-n-부톡시실란, 페닐트리-iso-부톡시실란, 페닐트리-tert-부톡시실란, 트리플루오로메틸트리메톡시실란, 펜타플루오로에틸트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0101] 디알콕시실란으로서, 메틸디메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸 디-n-프로폭시실란, 디메틸디-iso-프로폭시실란, 디메틸디-n-부톡시실란, 디메틸디-sec-부톡시실란, 디메틸디-

tert-부톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디-n-프로폭시실란, 디에틸디-iso-프로폭시실란, 디에틸디-n-부톡시실란, 디에틸디-sec-부톡시실란, 디에틸디-tert-부톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디에톡시실란, 디-n-프로필디-n-프로폭시실란, 디-n-프로필디-iso-프로폭시실란, 디-n-프로필디-n-부톡시실란, 디-n-프로필디-sec-부톡시실란, 디-n-프로필디-tert-부톡시실란, 디-iso-프로필디메톡시실란, 디-iso-프로필디에톡시실란, 디-iso-프로필디-n-프로폭시실란, 디-iso-프로필디-iso-프로폭시실란, 디-iso-프로필디-n-부톡시실란, 디-iso-프로필디-sec-부톡시실란, 디-iso-프로필디-tert-부톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, 디-n-부틸디-n-프로폭시실란, 디-n-부틸디-iso-프로폭시실란, 디-n-부틸디-n-부톡시실란, 디-n-부틸디-sec-부톡시실란, 디-n-부틸디-tert-부톡시실란, 디-sec-부틸디메톡시실란, 디-sec-부틸디에톡시실란, 디-sec-부틸디-n-프로폭시실란, 디-sec-부틸디-iso-프로폭시실란, 디-sec-부틸디-n-부톡시실란, 디-sec-부틸디-sec-부톡시실란, 디-sec-부틸디-tert-부톡시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디에톡시실란, 디-tert-부틸디-n-프로폭시실란, 디-tert-부틸디-iso-프로폭시실란, 디-tert-부틸디-n-부톡시실란, 디-tert-부틸디-sec-부톡시실란, 디-tert-부틸디-tert-부톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디-n-프로폭시실란, 디페닐디-iso-프로폭시실란, 디페닐디-n-부톡시실란, 디페닐디-sec-부톡시실란, 디페닐디-tert-부톡시실란, 비스(3,3,3-트리플루오로프로필)디메톡시실란, 메틸(3,3,3-트리플루오로프로필)디메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0102] 또한, R¹이 탄소수 1~20의 유기기인 일반식 (1)의 화합물로서는, 예컨대, 비스(트리메톡시시릴)메탄, 비스(트리에톡시시릴)메탄, 비스(트리-n-프로폭시시릴)메탄, 비스(트리-iso-프로폭시시릴)메탄, 비스(트리메톡시시릴)에탄, 비스(트리에톡시시릴)에탄, 비스(트리-n-프로폭시시릴)에탄, 비스(트리-iso-프로폭시시릴)에탄, 비스(트리메톡시시릴)프로판, 비스(트리에톡시시릴)프로판, 비스(트리-n-프로폭시시릴)프로판, 비스(트리-iso-프로폭시시릴)프로판, 비스(트리메톡시시릴)벤젠, 비스(트리에톡시시릴)벤젠, 비스(트리-n-프로폭시시릴)벤젠, 비스(트리-iso-프로폭시시릴)벤젠 등의 비스시릴알칸, 비스시릴벤젠 등을 들 수 있다.

[0103] 또한, R¹이 Si 원자를 포함하는 기인 일반식 (1)의 화합물로서는, 예컨대, 헥사메톡시디실란, 헥사에톡시디실란, 헥사-n-프로폭시디실란, 헥사-iso-프로폭시디실란 등의 헥사알콕시디실란류, 1,2-디메틸테트라메톡시디실란, 1,2-디메틸테트라에톡시디실란, 1,2-디메틸테트라프로폭시디실란 등의 디알킬테트라알콕시디실란류 등을 들 수 있다.

[0104] 가수분해성기 X가 아릴옥시기인 경우의 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서는, 예컨대, 각각 치환되어 있어도 좋은, 테트라아릴옥시실란, 트리아릴옥시실란, 디아릴옥시실란 등을 들 수 있다. 테트라아릴옥시실란으로서, 예컨대, 테트라페녹시실란 등을 들 수 있다. 트리아릴옥시실란으로서, 예컨대, 트리페녹시실란, 메틸트리페녹시실란, 에틸트리페녹시실란, n-프로필트리페녹시실란, iso-프로필트리페녹시실란, n-부틸트리페녹시실란, sec-부틸트리페녹시실란, t-부틸트리페녹시실란, 페닐트리페녹시실란 등을 들 수 있다. 디아릴옥시실란으로서, 디메틸디페녹시실란, 디에틸디페녹시실란, 디-n-프로필디페녹시실란, 디-iso-프로필디페녹시실란, 디-n-부틸디페녹시실란, 디-sec-부틸디페녹시실란, 디-tert-부틸디페녹시실란, 디페닐디페녹시실란 등을 들 수 있다.

[0105] 또한, X가 할로젠 원자(할로젠기)인 경우의 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물(할로젠화 실란)로서는, 상술한 각 알콕시실란 분자중의 알콕시기가 할로젠 원자로 치환된 화합물을 예시할 수 있다. 더욱이 또한, X가 아세톡시기인 경우의 상기식 (1)로 표시되는 화합물(아세톡시실란)로서는, 상술의 각 알콕시실란 분자중의 알콕시기가 아세톡시기로 치환된 화합물을 들 수 있다. 또한, 더욱이, X가 이소시아네이트기인 경우의 상기식 (1)로 표시되는 화합물(이소시아네이트실란)로서는, 상술한 각 알콕시실란 분자 중의 알콕시기가 이소시아네이트기로 치환된 화합물을 들 수 있다. 더욱이 또한, X가 히드록실기인 경우의 상기식 (1)로 표시되는 화합물(히드록시실란)로서는, 상술한 각 알콕시실란 분자 중의 알콕시기가 히드록실기로 치환된 화합물을 예시할 수 있다. 또, 상기식 (1)로 표시되는 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다.

[0106] 또한, 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 다량체 등의 부분축합물을 가수분해 축합하여 얻어지는 수지, 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 다량체 등의 부분축합물과 일반식 (1)로 표시되는 화합물을 가수분해 축합하여 얻어지는 수지, 일반식 (1)로 표시되는 화합물과 그 밖의 화합물을 가수분해 축합하여 얻어지는 수지, 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 다량체 등의 부분축합물과 일반식 (1)로 표시되는 화합물과 「그 밖의 화합물」을 가수분해 축합하여 얻어지는 수지, 등을 사용할 수도 있다.

[0107] 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 다량체 등의 부분축합물로서는, 예컨대, 헥사메톡디실록산, 헥사에톡디실록산,

헥사-n-프로폭디실록산, 헥사-iso-프로폭디실록산 등의 헥사알콕디실록산, 부분축합이 진행된 트리실록산, 테트라실록산, 올리고실록산 등을 들 수 있다.

[0108] 상기 「그 밖의 화합물」로서는, 예컨대, 중합성 2중결합 또는 3중결합을 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 중합성 2중결합을 갖는 화합물로서는, 예컨대, 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 부타디엔, 이소프렌, 염화비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산비닐, 카프론산비닐, 스테아린산비닐, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 아크릴로니트릴, 스티렌, 메타크릴산, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산-n-프로필, 메타크릴산-iso-프로필, 메타크릴산-n-부틸, 아크릴산, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산페닐, 비닐피리딘, 비닐이미다졸, 아크릴아미드, 알릴벤젠, 디알릴벤젠 등이나 이들의 화합물이 부분축합한 것 등을 들 수 있다. 3중결합을 갖는 화합물로서는 아세틸렌, 에틸닐벤젠 등을 들 수 있다.

[0109] 이와 같이 하여 얻어지는 수지는 1종류를 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다. 2종류 이상의 실록산 수지를 조합시키는 방법으로서, 예컨대, 다른 중량평균 분자량을 갖는 2종류 이상의 실록산 수지를 조합시키는 방법, 다른 화합물을 필수성분으로 하여 가수분해 축합하여 얻어지는 2종류 이상의 실록산 수지를 조합시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0110] 상기 일반식 (1)의 n은 0~2의 정수를 나타낸다. 다만, n이 2일 때, 상기 R¹은 각각 동일하더라도 다르더라도 좋다. 또한, n이 0~2일 때, 상기 X는 각각 동일하더라도 다르더라도 좋다. 또, n은 0~1인 것이 바람직하고, n이 0인 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물과 n이 1인 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물을 조합시켜 사용하는 것이 바람직하다. n이 0 및 1인 화합물을 조합시킨 경우에는, 실록산 수지는, SiO₂로 표시되는 단위 및 R¹SiO_{3/2}로 표시되는 단위를 포함한다. 다만, R¹은 상기와 동일한 의미이다. 이러한 실록산 수지는, 예컨대 다관능성을 갖는 상술한 테트라알콕시실란과 트리알콕시실란을 공가수분해축합시켜 얻어진다. 또, SiO₂로 표시되는 단위는 테트라알콕시실란에 유래하는 단위이며, R¹SiO_{3/2}로 표시되는 단위는 트리알콕시실란에 유래하는 단위이다. 실록산 수지는 이러한 단위를 포함하는 것에 의해 가교밀도가 향상하기 때문에, 피막 특성을 향상시킬 수 있다.

[0111] 또한, 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 가수분해축합에 있어서, 촉매를 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 촉매의 종류로서는, 예컨대, 산 촉매, 알칼리 촉매, 금속 킬레이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0112] 산촉매로서는, 예컨대, 포름산, 말레인산, 푸마르산, 프탈산, 말론산, 숙신산, 타르타르산, 말산, 젯산, 시트르산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 옥살산, 아디핀산, 세바신산, 부티르산, 올레인산, 스테아린산, 리놀산, 리놀레인산, 살리실산, 벤젠설포산, 벤조산, p-아미노벤조산, p-톨루엔설포산, 메탄설포산, 트리플루오로메탄설포산, 트리플루오로에탄설포산 등의 유기산, 염산, 인산, 질산, 붕산, 황산, 불산 등의 무기산 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다.

[0113] 알칼리 촉매로서는, 예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘, 피리딘, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디메틸모노에탄올아민, 모노메틸디에탄올아민, 암모니아, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸 암모늄하이드록사이드, 테트라프로필 암모늄하이드록사이드, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 운데카실아민, 도데카실아민, 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민, N,N-디메틸아민, N,N-디에틸아민, N,N-디프로필아민, N,N-디부틸아민, N,N-지펜틸아민, N,N-디헥실아민, N,N-디시클로펜틸아민, N,N-디시클로헥실아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리시클로펜틸아민, 트리시클로헥실아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다.

[0114] 금속 킬레이트 화합물로서는, 예컨대, 트리메톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리에톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-n-프로폭시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-iso-프로폭시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-n-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-sec-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 트리-tert-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티탄, 디메톡시·디(아세틸아세토네이트)티탄, 디에톡시·디(아세틸아세토네이트)티탄, 디-n-프로폭시·디(아세틸아세토네이트)티탄, 디-iso-프로폭시·디(아세틸아세토네이트)티탄, 디-n-부톡시·디(아세틸아세토네이트)티탄, 디-sec-부톡시·디(아세틸아세토네이트)티탄, 디-tert-부톡시·디(아세틸아세토네이트)티탄, 모노메톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노에톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-n-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-iso-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-n-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-sec-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 모노-tert-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티탄, 테트라키스(아세틸아세토네이트)티탄, 트리메톡시·모노

(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리에톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-n-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-iso-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-n-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-sec-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 트리-tert-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티탄, 디메톡시·디(에틸아세토아세테이트)티탄, 디에톡시·디(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-n-프로폭시·디(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-iso-프로폭시·디(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-n-부톡시·디(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-sec-부톡시·디(에틸아세토아세테이트)티탄, 디-tert-부톡시·디(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노메톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노에톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-n-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-iso-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-n-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-sec-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 모노-tert-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티탄, 테트라키스(에틸아세토아세테이트)티탄 등의 티탄을 갖는 금속 킬레이트 화합물, 상기 티탄을 갖는 금속 킬레이트 화합물의 티탄이 지르코늄, 알루미늄 등으로 치환된 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다.

- [0115] 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 가수분해촉합에 있어서, 상기 촉매를 이용하여 가수분해를 행하는 것이 바람직하다. 그러나, 조성물의 안정성이 악화하는 경우나 촉매를 포함하는 것에 의해 타재료로의 부식 등의 영향이 염려되는 경우는, 예컨대, 가수분해 후에 상기 촉매를 조성물로부터 제거하거나, 반응시켜 촉매로서의 기능을 실행시키거나 하더라도 좋다. 제거하는 방법이나 반응시키는 방법에 특별히 제한은 없지만, 증류나 이온크로마토컬럼 등을 이용하여 제거해도 좋다. 또한, 조성물로부터 일반식 (1)로부터 얻어지는 가수분해물을 재침 등으로 취출하여도 좋다. 또한, 반응시켜 촉매로서의 기능을 실행시키는 방법으로서, 예컨대, 촉매가 알칼리 촉매일 때에는 산촉매를 첨가하여, 중화하거나, pH를 산성측으로 하거나 하는 방법이 있다.
- [0116] 이 촉매의 사용량은, 일반식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0.0001~1몰의 범위인 것이 바람직하다. 이 사용량이 0.0001몰 미만에서는 실질적으로 반응이 진행하지 않는 경향이 있고, 1몰을 넘으면 가수분해촉합할 때에 겔화가 촉진되는 경향이 있다.
- [0117] 더욱이, 이 반응에 있어서, 가수분해에 의해 부생하는 알코올은 프로톤성 용매인 것으로부터, 에바포레이터 등을 이용하여 제거하는 것이 바람직하다.
- [0118] 이들 수지는, 용매로의 용해성, 기계특성, 성형성 등의 관점으로부터, 겔퍼미에이6선크로마토그래피(이하, 「GPC」라 한다)에 의해 측정되고 또한 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 환산된 중량평균 분자량이, 500~1000000인 것이 바람직하고, 500~500000이면 보다 바람직하고, 500~100000인 것이 더욱 바람직하고, 500~20000인 것이 특히 바람직하고, 500~10000인 것이 상당히 바람직하고, 500~5000인 것이 극히 바람직하다. 이 중량평균 분자량이 500 미만에서는 경화물의 성막성이 열세한 경향이 있고, 이 중량평균 분자량이 1000000을 넘으면, 용매와의 상용성이 저하하는 경향이 있다. 또한, 실록산 수지의 분자량이 커질수록, 도포막으로부터 실리카계 피막으로의 막수축률은 저하하는 경향이 있다. 따라서, 막수축률을 저하시키기 위해서는, 실록산 수지의 분자량을 크게 하는 것이 바람직하다.
- [0119] 또, 본 발명에 있어서, 중량평균 분자량은, 겔퍼미에이션크로마토그래피(이하, 「GPC」라 한다.)에 의하여 측정되고 또한 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 환산된 것이다.
- [0120] 중량평균 분자량(Mw)은, 예컨대, 이하의 조건에 의한 GPC에 의해 측정할 수 있다.
- [0121] 시료: 10 μ L
- [0122] 표준 폴리스티렌: 토소주식회사제 표준 폴리스티렌(분자량; 190000, 17900, 9100, 2980, 578, 474, 370, 266)
- [0123] 검출기: 주식회사히다치제작소사제 RI-모니터, 상품명 「L-3000」
- [0124] 인터그레이터: 주식회사히다치제작소사제 GPC인터그레이터, 상품명 「D-2200」
- [0125] 펌프: 주식회사히다치제작소사제, 상품명 「L-6000」
- [0126] 데가스장치: 쇼와전공주식회사제, 상품명 「Shodex DEGAS」
- [0127] 컬럼: 히다치화학공업주식회사제, 상품명 「GL-R440」, 「GL-R430」, 「GL-R420」을 이 순서로 연결하여 사용
- [0128] 용리액: 테트라히드로퓨란(THF)
- [0129] 측정 온도: 23℃

- [0130] 유속: 1.75mL/분
- [0131] 측정 시간: 45분
- [0132] 또한, 가수분해 축합반응에 사용하는 물의 양에 관해서는, 적당히 결정할 수 있지만, 이 물의 양으로서는, 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 알콕시기 등의 가수분해성기 1몰에 대하여 0.1~20몰의 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하다. 이 물의 양이 0.1몰 미만의 경우 및 20몰을 넘는 경우에는, 실리카계 피막의 성막성이 악화함과 동시에, 조성물 자체의 보존 안정성이 저하하는 경향이 있다.
- [0133] 또한, 그 물의 양은, 일반식 (1)로 표시되는 화합물 1몰당 0.1~1000몰인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5~100몰이며, 특히 바람직하게는 0.5~20몰이다. 이 물의 양이 0.1몰 미만에서는 가수분해 축합반응이 충분히 진행하지 않는 경향이 있고, 물의 양이 1000몰을 넘으면 가수분해중 또는 축합중에 겔화물이 생기는 경향이 있다.
- [0134] <(b)성분>
- [0135] 알코올로 대표되는 프로톤성 용매는, 전기 음성도가 큰 산소에 결합한 수소를 가지고 있다. 그 때문에, 프로톤성 용매분자는 구핵시약 등과 수소결합을 만들어서 용매화한다. 즉, 프로톤성 용매는 일반식 (1)로 표시되는 화합물을 가수분해 하여 얻어지는 실록산 수지와 용매화하기 때문에, 실록산 수지가 축합하기 위해서는 이 용매분자를 제거하지 않으면 안되고, 저온에서의 경화를 저해하는 경향이 있다. 그 때문에, 도포 직후의 피막에 많은 용매가 남을 가능성이 있고, 경화시의 막수축률을 크게 하는 경향이 있다. 한편, 비프로톤성 용매는, 전기 음성도가 큰 원소상에 수소원자를 갖지 않는 용매이며, 프로톤성 용매보다도 반응 저해의 요인은 작다고 생각된다. 그 때문에, 비프로톤성 용매의 경우, 도포 직후의 피막에서는 실록산의 축합반응이 어느 정도 진행하고, 또한 피막중에 포함되는 용매의 양이 적다고 생각된다.
- [0136] (b)성분은, (a)성분인 실록산 수지를 용해시키고, 그 점도를 저하시키는 것에 의해 취급 등의 간편화를 도모하는 것을 가능하게 하는 유기용매이다. 이 유기용매에 있어서의 프로톤성 용매의 함유 비율이 높아지게 되면 도포막으로부터 실리카계 피막으로의 막수축률이 상승하고, 비프로톤성 용매의 함유 비율이 높아지게 되면 막수축률이 저하한다고 생각된다. 따라서, 막수축률을 저하시키기 위해서는, 비프로톤성 용매의 함유 비율을 높게 하는 것이 바람직하다. 비프로톤성 용매를 소정값 이상으로 하는 것에 의해, 막수축률은 작아지게 된다.
- [0137] 이러한 기능을 발휘하기 위하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물은, 비프로톤성 용매를 (b)성분의 중량 기준으로 30중량% 이상, 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 70중량% 이상, 더욱 바람직하게는 80중량% 이상, 가장 바람직한 것은 90중량% 이상 함유한다. (b)성분에 차지하는 비프로톤성 용매의 함유 비율이 적으면, 상기 조성물의 경화시에 있어서의 막수축률의 증가, 저온도화와 단시간화를 방해할 염려가 있다. 또한, 피막의 비유전율의 상승이나 기계강도의 저하를 초래할 염려가 있다.
- [0138] 비프로톤성 용매로서는, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 니트릴계 용매, 아미드계 용매, 설폭시드계 용매 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 및 에스테르계 용매가 바람직하다. 더욱이, 에테르계 용매에서는 2가 알코올의 디알킬, 2가 알코올의 디에스테르, 2가 알코올의 알킬에스테르가 바람직하다. 에스테르계 용매에서는 에테르계 용매로 열기(列記)한 2가 알코올의 디에스테르, 2가 알코올의 알킬에스테르 이외에 알킬아세테이트가 바람직하다.
- [0139] 이들 중에서는 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 시클로헥사논이 실록산 수지와와의 상용성이나 실리카계 피막의 기계강도 등의 관점으로부터, 특히 바람직하다.
- [0140] 또한, 용매의 비점은 80℃ 이상이면 바람직하고, 80~180℃인 것이 보다 바람직하다. 더욱이 100℃~180℃인 것이 바람직하다. 더욱이 100~160℃인 것이 보다 바람직하고, 120℃~160℃인 것이 가장 바람직하다. 성막 직후의 막두께를 얇게 하여, 경화 과정에서의 막수축률을 억제하기 위해서는, 용매의 비점은 낮은 것이 바람직하다. 그러나, 이것은 그 기구는 분명하지는 않지만 용매의 비점이 80℃ 미만이면 성막시에 스트리이션 등의 막얼룩이 생기기 쉬운 경향이 있고, 경화 직후의 면내의 막두께 균일성이 열세한 경향이 있다. 용매의 비점이 180℃를 넘어서 높으면, 도포 직후의 피막에 잔존하기 쉬워 막수축률이 커지게 되는 경향이 있다. 이러한 용매는, 1종을 단독으로 또는 2종을 조합시켜 사용된다.
- [0141] 상기 막얼룩을 더욱 억제하고 막두께 균일성을 더욱 향상시키는 관점으로부터, 비점이 80℃ 이상인 1종 또는 2종 이상의 유기용매가, (b)성분의 유기용매중, 가장 높은 비율로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 비점이 80℃ 이상인 1종 또는 2종 이상의 유기용매가, (b)성분의 총량에 대하여, 50중량% 이상

이면 바람직하고, 75중량% 이상이면 보다 바람직하고, 80중량% 이상이면 더욱 바람직하고, 90중량% 이상이면 특히 바람직하다.

[0142] 케톤계 용매로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-iso-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-iso-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디-iso-부틸케톤, 트리메틸노나논, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등을 들 수 있다.

[0143] 에테르계 용매로서는, 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 메틸-n-디-n-프로필에테르, 디-iso-프로필에테르, 테트라히드로퓨란, 메틸테트라히드로퓨란, 디옥산, 디메틸디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜 디-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 테트라에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜디-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸에틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 테트라프로필렌글리콜디메틸에테르, 테트라프로필렌글리콜디에틸에테르, 테트라디프로필렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라프로필렌글리콜메틸모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜디-n-부틸에테르, 테트라프로필렌글리콜메틸모노-n-헥실에테르, 테트라프로필렌글리콜디-n-부틸에테르 등을 들 수 있다.

[0144] 에스테르계 용매로서는, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산i-프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 아세트산sec-부틸, 아세트산n-펜틸, 아세트산sec-펜틸, 아세트산3-메톡시부틸, 아세트산메틸펜틸, 아세트산2-에틸부틸, 아세트산2-에틸헥실, 아세트산벤질, 아세트산시클로헥실, 아세트산메틸시클로헥실, 아세트산노닐, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디아세트산글리콜, 아세트산메톡시트리글리콜, 프로피온산에틸, 프로피온산n-부틸, 프로피온산i-아밀, 옥살산디에틸, 옥살산디-n-부틸 등을 들 수 있다.

[0145] 에테르아세테이트계 용매로서는, 에틸렌글리콜메틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜에틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜-n-부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다.

[0146] 아미드계 용매로서는 아세토니트릴, n-메틸피롤리디논, N-에틸피롤리디논, N-프로필피롤리디논, N-부틸피롤리디논, N-헥실피롤리디논, N-시클로헥실피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸설폭시드 등을 들 수 있다.

[0147] 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용된다.

[0148] 실리카계 피막 형성용 조성물의 안정성을 고려하면, (b)성분은 물에 대한 용해성 또는 물의 용해성이 있는 것이 바람직하고, 물에 대한 용해성 및 물의 용해성이 있는 것이 바람직하다. 또한, 용매에 극성이 있는 것이 바람직하다. 극성이 없는 경우, (a)성분과의 상용성이 열세한 경향이 있고, 용액의 안정성에 문제가 있을 가능성이 있다. 따라서, 비프로톤성 용매가 물에 대한 용해성 또는 물의 용해성을 갖고 있지 않은 경우는, 프로톤성 용매를 첨가하는 것이 바람직하다. 비프로톤성 용매가 물에 대한 용해성 또는 물의 용해성을 갖고 있지 않고, 또한 프로톤성 용매를 포함하지 않을 경우는, (a)성분의 용매에 대한 상용성이 저하하고, 안정성이 저하하는 경향이 있다. 그러나, 안정성을 다소 희생으로 하여도 평탄성이 요구되는 것과 같은 경우는 프로톤성 용매가 적은 쪽이 좋다고 생각된다.

- [0149] 더욱이, (b)성분 이외에, 필요에 따라서 다른 프로톤성 용매성분을 포함할 수 있다. 이와 같은 프로톤성 용매로서는, 알코올계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매 등을 예시할 수 있다.
- [0150] 알코올계 용매로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, i-펜탄올, 2-메틸부탄올, sec-펜탄올, t-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-메틸펜탄올, sec-헥산올, 2-에틸부탄올, sec-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알코올, n-데칸올, sec-운데실알코올, 트리메틸노닐알코올, sec-테트라데실알코올, sec-헵타데실알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0151] 에테르계 용매로서는, 에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-헥실에테르, 에톡시트리글리콜, 테트라에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0152] 에스테르계 용매로서는, 젯산메틸, 젯산에틸, 젯산n-부틸, 젯산n-아밀 등을 예시할 수 있다.
- [0153] 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있고, 비프로톤성 용매와 함께 이용되면 바람직하다.
- [0154] (b)성분을 이용하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, (a)성분을 조제할 때의 용매로서 이용하는 방법, (b)성분을 조제후, 첨가하는 방법, 용매교환을 행하는 방법, (a)성분을 용매증류제거 등에서 취출하여 (b)용매를 가하는 방법 등이 있다.
- [0155] <(c)성분>
- [0156] 이러한 기능을 발휘하기 위하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물은, (c)성분으로서 축합촉진 촉매를 함유하는 것이 바람직하다. (c)성분은, 실리카계 피막 형성용 조성물의 안정성을 높임과 동시에, 실리카계 피막의 막수축률의 저감, 전기특성 및 기계특성을 보다 향상시키는 기능을 갖는다. 더욱이, (a)성분의 축합반응을 가속하여, 막수축률의 저하, 경화 온도의 저온화와 단시간화를 가능하게 하고, 기계강도의 저하를 보다 한층 억제하는 기능도 구비한다고 생각된다.
- [0157] 어느 화합물이 「축합촉진 촉매능」을 갖는 것인지 여부, 즉 축합촉진 촉매인지의 여부는 이하와 같이 하여 판단된다.
- [0158] (1) 우선 (a)성분 및 (b)성분으로 이루어지는 조성물을 준비한다.
- [0159] (2) 계속하여 상기 조성물의 도포 직후의 막두께를 구한다. 이 도포 직후의 피막의 막두께는 용제를 함유하여 이루어지는 경우가 많기 때문에, 도포 시간의 경과와 함께 용매가 휘발하고, 막두께가 감소하는 경우가 있다. 따라서, 도포 직후의 막두께는 도포후, 3분 이내에 측정된 막두께를 이용한다.
- [0160] 실리카계 피막 형성용 조성물을 실리콘 웨이퍼의 중심으로 적하하고, 경화후의 막두께가 400~600nm로 되는 회전수로 30초간 회전 도포한다. 그 다음에, 3분 이내에 면내의 막두께를 3점 측정하고, 그 평균치를 T3로 한다. 예를 들면, 장치의 상황에 의하지만, 1점째는 도포 직후로부터 30초 이내, 2점째는 90초 이내, 3점째는 150초 이내에 측정을 개시하면 용이하게 측정을 행할 수 있다.
- [0161] (3) 계속하여, 상기 조성물에 축합촉진 촉매능의 유무를 확인하고 싶은 화합물을 (a)성분의 총량에 대하여 0.1 중량% 첨가하여 새로운 조성물을 얻고, 그 조성물에 관하여 상기 (2)를 행하여, 도포 직후의 막두께 T4를 구한다.
- [0162] 이 결과, 축합촉진 촉매능의 유무를 확인하고 싶은 화합물을 첨가하는 것에 의해, 도포 직후의 막두께가 화합물을 첨가하기 전보다 5% 이상 얇아지게 되어 있는 경우, 즉, T3, T4가, 하기식 (C);
- [0163]
$$(1-T4/T3) \times 100 \geq 5 \quad (C)$$
- [0164] 로 표시되는 조건을 만족하는 경우, 그 화합물은 축합촉진 촉매능을 갖는 것이라고 판단된다.
- [0165] (c)성분인 축합촉진 촉매로서는, 예컨대, 수산화나트륨, 염화나트륨, 수산화칼륨, 염화칼륨 등의 축합촉진 촉매능을 갖는 알칼리금속류, 오늄염 등을 들 수 있다. 이들은 1종류를 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다.

- [0166] 이들 중에서도, 얻어지는 경화물의 전기특성 및 기계강도를 향상할 수 있고, 더욱이, 조성물의 안정성을 높일 수 있다는 관점으로부터, (c)성분이 축합축진 촉매능을 갖는 오늄염이면 바람직하고, 축합축진 촉매능을 갖는 암모늄염, 특히 제4급 암모늄염이면 보다 바람직하다.
- [0167] 오늄염을 실리카계 피막 형성용 조성물에 함유시키는 것에 의해, 도포막으로부터 실리카계 피막으로의 막수축률은 저하하는 경향이 있다. 따라서, 막수축률을 저하시키기 위해서는, 오늄염을 그 조성물 중에 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0168] 오늄염의 하나로서, 예컨대, (c-1) 질소함유 화합물과, (c-2) 음이온성기 함유 화합물 및 할로젠 원자로부터 선택되는 적어도 1종으로 형성되는 염을 들 수 있다. 상기 (c-1) 질소함유 화합물의 질소와 결합하는 원자는, H원자, F원자, B원자, N원자, Al원자, P원자, Si원자, Ge원자, Ti원자, 및 C원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원자인 것이 바람직하다. 또한, 상기 음이온성기로서는, 예컨대, 수산기, 질산기, 황산기, 카보닐기, 카복실기, 카보네이트기 및 페녹시기 등을 들 수 있다.
- [0169] 오늄염으로서, 예컨대, 암모늄하이드록사이드, 암모늄플루오라이드, 암모늄클로라이드, 암모늄브로마이드, 요오드화 암모늄, 인산 암모늄염, 질산 암모늄염, 붕산 암모늄염, 황산 암모늄염, 포름산 암모늄염, 말레인산 암모늄염, 푸마르산 암모늄염, 프탈산 암모늄염, 말론산 암모늄염, 숙신산 암모늄염, 타르타르산 암모늄염, 말산 암모늄염, 젖산 암모늄염, 시트르산 암모늄염, 아세트산 암모늄염, 프로피온산 암모늄염, 부탄산 암모늄염, 펜탄산 암모늄염, 헥산산 암모늄염, 헵탄산 암모늄염, 옥탄산 암모늄염, 노난산 암모늄염, 데칸산 암모늄염, 옥살산 암모늄염, 아디핀산 암모늄염, 세바신산 암모늄염, 부티르산 암모늄염, 올레인산 암모늄염, 스테아린산 암모늄염, 리놀산 암모늄염, 리놀레인산 암모늄염, 살리실산 암모늄염, 벤젠설포산 암모늄염, 벤조산 암모늄염, p-아미노벤조산 암모늄염, p-톨루엔 설포산 암모늄염, 메탄설포산 암모늄염, 트리플루오로메탄설포산 암모늄염, 트리플루오로에탄설포산 암모늄염 등의 암모늄염을 들 수 있다.
- [0170] 또한, 상기 암모늄염의 암모늄 이온이 메틸암모늄 이온, 디메틸암모늄 이온, 트리메틸암모늄 이온, 테트라메틸암모늄 이온, 에틸암모늄 이온, 디에틸암모늄 이온, 트리에틸암모늄 이온, 테트라에틸암모늄 이온, 프로필암모늄 이온, 디프로필암모늄 이온, 트리프로필암모늄 이온, 테트라프로필암모늄 이온, 부틸암모늄 이온, 디부틸암모늄 이온, 트리부틸암모늄 이온, 테트라부틸암모늄 이온, 에탄올암모늄 이온, 디에탄올암모늄 이온, 트리에탄올암모늄 이온 등으로 치환된 암모늄염 등도 들 수 있다.
- [0171] 상기한 암모늄염 이외의 오늄염으로서, 예컨대, 포스포늄염, 알소늄염, 스티보늄염, 옥소늄염, 설포늄염, 세레노늄염, 스탠노늄, 요오도늄염 등을 이용할 수도 있다.
- [0172] 또한, 제 4급 암모늄염 중에서는, 경화물의 경화 축진의 관점으로부터, 테트라메틸암모늄질산염, 테트라메틸암모늄아세트산염, 테트라메틸암모늄프로피온산염, 테트라메틸암모늄말레인산염, 테트라메틸암모늄황산염 등의 암모늄염이 바람직하다.
- [0173] 이들은 1종류를 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다.
- [0174] 또, 축합축진 촉매는, 필요에 따라서 물이나 용매에 용해 또는 희석한 후에 열경화성 조성물 혹은 방사선 경화성 조성물(이하, 필요에 따라서, 「방사선 경화성 실리카계 피막 형성용 조성물」이라고도 한다.)에 첨가하여, 원하는 농도로 조정할 수 있다. 또한, 축합축진 촉매를 열경화성 조성물 혹은 방사선 경화성 조성물에 첨가하는 타이밍은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, (a)성분의 가수분해를 행하는 시점, 가수분해중, 반응 종료시, 용매 증류제거 전후, 산 발생제를 첨가하는 시점 등이어도 좋다.
- [0175] 이들 오늄염의 배합 비율은, (a) 실록산 수지의 총량에 대하여 0.001~5.0중량%인 것, 즉 (a) 실록산 수지의 총량에 대하여 0.001~5.0중량부인 것이 바람직하고, 0.001~4.0중량%인 것, 즉 0.001~4.0중량부인 것이 보다 바람직하고, 0.001~3.0중량%인 것, 즉 0.001~3.0중량부인 것이 특히 바람직하고, 0.001~2.0중량%인 것, 즉 0.001~2.0중량부인 것이 더욱 바람직하고, 0.01~2.0중량%인 것, 즉 0.01~2.0중량부인 것이 상당히 바람직하다. 이 배합 비율이 0.001중량% 미만에서는, 최종적으로 얻어지는 실리카계 피막의 전기특성, 기계강도 등이 열세한 경향이 있고, 5.0중량%를 넘으면 조성물의 안정성, 성막성 등이 열세한 경향이 있고, 더욱이 실리카계 피막의 평탄성, 전기특성, 프로세스 적합성이 열세한 경향이 있다.
- [0176] 또한, 실리카계 피막 표면의 평탄성을 특히 향상시키는 관점으로부터, 오늄염의 배합 비율은, (a) 실록산 수지의 총량에 대하여 0.001~0.5중량%인 것, 즉 (a) 실록산 수지의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.5중량부인 것이 바람직하고, (a) 실록산 수지의 총량에 대하여 0.001~0.4중량%인 것, 즉 (a) 실록산 수지의 총량 100중량

부에 대하여 0.001~0.4중량부인 것이 보다 바람직하고, (a) 실록산 수지의 총량에 대하여 0.001~0.3중량%인 것, 즉 (a) 실록산 수지의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.3중량부인 것이 특히 바람직하고, (a) 실록산 수지의 총량에 대하여 0.001~0.2중량%인 것, 즉 (a) 실록산 수지의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.2중량부인 것이 더욱 바람직하고, (a) 실록산 수지의 총량에 대하여 0.001~0.1중량%인 것, 즉 (a) 실록산 수지의 총량 100중량부에 대하여 0.001~0.1중량부인 것이 상당히 바람직하고, (a) 실록산 수지의 총량에 대하여 0.01~0.1중량%인 것, 즉 (a) 실록산 수지의 총량 100중량부에 대하여 0.01~0.1중량부인 것이 가장 바람직하다.

[0177] 또한, 이들 (c) 성분은, 필요에 따라서 물이나 용매에 의해 용해 혹은 희석하여 원하는 농도가 되도록 첨가할 수 있다.

[0178] 또한, 오염염을 수용액으로 한 경우, 그 pH가 1.5~10이면 바람직하고, 2~8이면 보다 바람직하고, 3~6이면 특히 바람직하다. 이 pH가 범위 외에서는, 조성물의 안정성, 성막성 등이 열세한 경향이 있다.

[0179] 또, 오염염을 함유하는 것에 의해 상기 효과가 주어지는 메커니즘의 상세한 것은, 아직 불분명한 점이 있지만, 오염염에 의해 도포 직후의 탈수 축합반응이 촉진되어 실록산 결합의 밀도가 증가하고, 잔류하는 실라놀기가 더욱 감소하기 때문에, 막수축률의 저감, 기계강도 및 유전특성이 향상하는 것과 같은 기구에 의한 것이라고 추정된다. 다만, 작용은 이것에 한정되지 않는다.

[0180] 피막의 막두께의 면내 균일성은 5인치 실리콘 웨이퍼의 오리엔테이션 플랫 혹은 노치를 앞으로 하여, 중심과, 중심으로부터 X축과 Y축으로 $\pm 2\text{cm}$, $\pm 4\text{cm}$ 의 계 9점(도 1에 있어서 「×」로 표시되는 점)의 막두께 측정을 행하는 것에 의해 평가한다. 막두께의 면내 균일성은 하기의 식(D)로부터 구한다.

[0181] 면내 균일성(%)=(막두께 최대값-막두께 최소값)/막두께 평균치 $\times 100$ (D)

[0182] 이 면내 균일성은 5% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 보다 바람직하게는 2% 이하이며, 가장 바람직한 것은 1% 이하이다.

[0183] 피막의 면내 균일성이 크면 상층에 레지스트를 패터닝할 때에 포커스 마진이 적어지고, 해상성이 열세한 경향이 있어, 바람직하지 않다. 또한, 플랫 패널 디스플레이(FPD)의 경우, Al배선 폭은 $1\mu\text{m}$ 이상이지만, 면내의 막두께 차이는 색불균일로 연결되므로, 반도체보다 엄밀한 평탄성, 막두께 균일성이 요구된다.

[0184] <그 밖의 성분>

[0185] 또한, 본 발명의 목적이나 효과를 손상하지 않는 범위에서, 색소, 계면활성제, 실란커플링제, 증점제, 무기충진제, 폴리프로필렌글리콜 등의 열분해성 화합물, 휘발성 화합물 등을 첨가해도 좋다. 상기 열분해성 화합물 및 휘발성 화합물은 열(바람직하게는 200~500℃)에 의해 분해 또는 휘발하고, 공극을 형성가능한 것이 바람직하다. 또한, (a)성분인 실록산 수지에 공극 형성능을 부여해도 좋다. 더욱이, 중공입자나 나노 클러스터를 첨가하는 것에 의해 공극을 형성할 수 있다. 또한, 광산발생제, 또는, 광염기발생제를 함유시켜, 실리카계 피막 형성용 조성물을 방사선 경화성 조성물로 할 수도 있다. 그 밖의 성분은 본 발명의 막수축률의 억제에 손상하지 않는 것이 바람직하다.

[0186] 상기 열분해성 화합물 및 휘발성 화합물로서는, 200~500℃의 가열 온도에서 열분해 또는 휘발하는 공극형성용 화합물(이하, 「(d)성분」이라 한다.)을 더 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 (d)성분은, 실리카계 피막중에 미세공(공극, 공공)을 서서히 형성하고, 최종 경화시에 공공의 더한 미세화 및 형상의 균일화를 도모하는 기능을 갖는다. 이러한 기능을 발휘하기 위하여, (d)성분은, 온도 200~500℃의 질소 가스 분위기에 있어서의 감소율이 95중량% 이상인 것이 바람직하고, 97중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99중량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이 감소율이 95중량% 미만이면, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 가열할 때에 화합물의 분해 또는 휘산이 불충분하게 되는 경향이 있다. 즉, (d)성분, (d)성분의 일부 또는 (d)성분 유래의 반응 생성물이, 최종적으로 얻어지는 실리카계 피막중에 잔류해 버릴 염려가 있다. 이렇게 되면, 비유전율의 상승 등, 실리카계 피막의 전기특성의 열화를 초래하는 경우가 있다.

[0187] 또, 본 발명에 있어서 (d)성분의 「감소율」은, 이하의 장치 및 조건에 의해 요구되는 값이다. 즉, 「감소율」은, 상기 (d)성분 10mg을 승온개시온도 50℃, 승온속도 10℃/min, 질소(N_2)가스의 유속 200ml/min으로 하는 조건하에서, 시차주사 열량계(세이코 인스트루먼트사제, TG/DTA6300)를 이용하여 측정한다. 또, 레퍼런스로서는 α -알루미늄(세이코 인스트루먼트사제)을 이용하고, 시료용기로서는 지름 5mm의 알루미늄제 오픈 샘플팬(세이코 인스트루먼트사제)을 사용한다.

- [0188] 또, (d)성분의 분해 개시전의 기준중량은, 승온 도중인 150℃에 있어서의 중량으로 한다. 이것은, 150℃ 이하에 있어서의 중량감소는 흡착한 수분 등의 제거에 의한 것이며, (d)성분 바로 그것의 분해는 실질적으로 생기고 있지 않다고 추정되는 것에 의한다. 또한, 이 「감소율」의 측정에 있어서, (d)성분이 용액에 용해하고 있는 등의 이유에서, (d)성분만을 직접 무게를 달아 취할 수 없는 경우에는, (d)성분을 포함하는 용액을, 예컨대 금속 사알레에 약 2g정도 취하고, 상압의 공기중, 150℃에서 3시간 건조하여 얻어지는 잔사물을 시료로서 이용한다.
- [0189] 열분해성 화합물 또는 휘발성 화합물은, 열분해성 또는 휘발성을 갖는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 폴리알킬렌옥사이드 구조를 갖는 중합체, (메타)아크릴레이트계 중합체, 폴리에스테르 중합체, 폴리카보네이트 중합체, 폴리엔하이드라이드 중합체, 테트라키스실란류 등을 들 수 있다. 이 때, 막수축률을 억제하는 관점으로부터, 열분해성 화합물 및 휘발성 화합물 중에 실록산 수지와의 상호작용이 강한 히드록실기(-OH)의 양이 적은 것이 바람직하다.
- [0190] 히드록실기(-OH)를 포함하는 상기 열분해성 화합물 및 휘발성 화합물은 일반식 (1)을 가수분해하여 얻어지는 실록산 수지와 용매화하기 때문에, 실록산 수지가 축합하기 위해서는 이 화합물을 제거하지 않으면 안되고, 저온에서의 경화를 저해하는 경향이 있다. 그 때문에, 경화시의 막수축률을 크게 하는 경향이 있다. 그러나, 히드록실기(-OH) 등의 극성 치환기를 갖지 않는 경우, 실록산 폴리머와의 상용성이 열세하고, 성막불량이나 공극의 사이즈가 커지게 되는 경향이 있다. 따라서, 도포막으로부터 실리카계 피막으로의 막수축률을 저하시키기 위해서는, 공극형성용 화합물의 분자 중에 있어서 히드록실기를 적게 하는 것이 바람직하다.
- [0191] 상기 열분해성 화합물 및 휘발성 화합물이 200℃를 하회하는 온도에서 열분해성 또는 휘발성을 갖는 것이면, 실록산 골격 형성전에 열분해 휘발해 버리기 때문에, 소망의 유전특성이 얻어지지 않을 염려가 있다. 한편, 500℃를 넘는 온도에서 열분해성 또는 휘발성을 갖는 것이면, 배선 금속의 열화가 생길 염려가 있다. 따라서, 이러한 온도범위에서 열분해 또는 휘발하는 것이면, 배선 금속의 열화를 억제하면서, 절연막의 유전특성을 조정하기 쉽게 되는 이점이 있다.
- [0192] 상기 폴리알킬렌옥사이드 구조로서는, 예컨대, 폴리에틸렌옥사이드 구조, 폴리프로필렌옥사이드 구조, 폴리테트라메틸렌옥사이드 구조, 폴리부틸렌옥사이드 구조 등을 들 수 있다. 폴리알킬렌옥사이드 구조를 갖는 중합체는, 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌스테롤에테르, 폴리옥시에틸렌라놀린 유도체, 알킬페놀포르말린 축합물의 산화 에틸렌 유도체, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌블록 코폴리머, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르 등의 에테르형 화합물, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌솔비톨 지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산알칸올아미드황산염 등의 에테르에스테르형 화합물, 폴리에틸렌글리콜 지방산에스테르, 에틸렌글리콜 지방산에스테르, 지방산 모노글리세리드, 폴리글리세린 지방산에스테르, 솔비탄 지방산에스테르, 프로필렌글리콜 지방산에스테르 등의 에테르에스테르형 화합물 등을 들 수 있다.
- [0193] 또한, (메타)아크릴레이트계 중합체를 구성하는 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르로서는, 예컨대, 히드록실기를 갖고 있어도 좋은, 아크릴산 알킬에스테르, 메타크릴산 알킬에스테르, 아크릴산 알콕시알킬에스테르, 메타크릴산 알킬에스테르, 메타크릴산 알콕시알킬에스테르 등을 들 수 있다.
- [0194] 상기 아크릴산 알킬에스테르로서는, 예컨대, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산펜틸, 아크릴산헥실 등의 탄소수 1~6의 알킬에스테르, 메타크릴산알킬에스테르로서는, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산펜틸, 메타크릴산헥실등의 탄소수 1~6의 알킬에스테르, 아크릴산 알콕시알킬에스테르로서는, 아크릴산메톡시메틸, 아크릴산 에톡시에틸, 메타크릴산 알콕시알킬에스테르로서는, 메타크릴산 메톡시메틸, 메타크릴산 에톡시에틸 등을 들 수 있다.
- [0195] 상기 히드록실기를 갖는 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르로서는, 예컨대, 아크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산2-히드록실프로필, 메타크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록실프로필 등을 들 수 있다.
- [0196] 상기 폴리에스테르 중합체로서는, 예컨대, 히드록시카보산의 중축합물, 락톤의 개환 중합물, 지방족 폴리올과 지방족 폴리카보산과의 중축합물 등을 들 수 있다.
- [0197] 상기 폴리카보네이트 중합체로서는, 예컨대, 폴리에틸렌카보네이트, 폴리프로필렌카보네이트, 폴리트리메틸렌카보네이트, 폴리테트라메틸렌카보네이트, 폴리펜타메틸렌카보네이트, 폴리헥사메틸렌카보네이트 등의 탄산과 알킬렌글리콜의 중축합물 등을 들 수 있다.
- [0198] 상기 폴리엔하이드라이드 중합체로서는, 예컨대, 폴리말로닐옥사이드, 폴리아디포일옥사이드, 폴리피메일옥사이드

드, 폴리스베로일옥사이드, 폴리아젤라일옥사이드, 폴리세바코일옥사이드 등의 디카본산의 중축합물 등을 들 수 있다.

[0199] 상기 테트라키스실란류로서는, 예컨대, 테트라키스(트리메틸실록시)실란, 테트라키스(트리메틸시릴)실란, 테트라키스(메톡시에톡시)실란, 테트라키스(메톡시에톡시에톡시)실란, 테트라키스(메톡시프로폭시)실란 등을 들 수 있다.

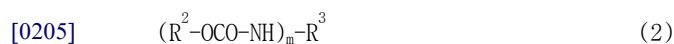
[0200] 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 조합시켜 사용된다.

[0201] 또, (d)성분의 Mw는, 용매로의 용해성, 실록산 수지와와의 상용성, 막의 기계특성, 막의 성형성 등의 점으로부터, 200~10000인 것이 바람직하고, 300~5000인 것이 보다 바람직하고, 400~2000인 것이 보다 바람직하다. 이 Mw가 10000을 넘으면, 실록산 수지와와의 상용성이 저하하는 경향이 있다. 한편, 200 미만이면, 공극의 형성이 불충분하게 된다는 경향이 있다.

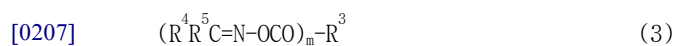
[0202] 상기 광산발생제, 또는, 광염기발생제(이하, 「(e)성분」이라 한다.)로서는, 한정되는 것은 아니지만, 이하의 것을 들 수 있다.

[0203] 이하에 기재하는 산발생제의 종류는, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 (e)성분의 화합물로서는 구체적으로는 디아릴설포늄염, 트리아릴설포늄염, 디알킬페나실설포늄염, 디아릴요오도늄염, 아릴디아조늄염, 방향족 테트라카본산에스테르, 방향족 설포산에스테르, 니트로벤질에스테르, 옥심설포산에스테르, 방향족N-옥시이미도 설포네이트, 방향족 설파미드, 할로알킬기 함유 탄화수소계 화합물, 할로알킬기 함유 헤테로 환상화합물, 나프토퀴논디아지드-4-설포산에스테르 등이 이용된다. 이와 같은 화합물은 필요에 따라서 2종류 이상 병용하거나, 다른 증감제와 조합시키거나 하여 사용할 수 있다.

[0204] 이하에 기재하는 염기발생제의 종류는, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 (e)성분의 화합물로서는 구체적으로는 비이온성의 것으로서 하기 일반식 (2)~(5)로 표시되는 화합물군, 혹은 니페디핀류 등이, 또한 이온성의 것으로서 코발트아민 착체나 하기 일반식 (6), (7)로 표시되는 4급 암모늄염 등이 전형적인 예로서 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0206] (식중, R^2 는 탄소수 1~30의 1가의 유기기를 나타내고, 메톡시기 혹은 니트로기로 치환한 방향족환을 포함하고 있어도 좋고, R^3 은 탄소수 1~20의 1~4가의 유기기, m은 1~4의 정수를 나타낸다.)



[0208] (식중, R^3 은 일반식 (2)에 있어서의 것과 동일한 의미이며, R^4 , R^5 는 각각 독립하여 탄소수 1~30의 1가의 유기기를 나타내지만, 서로가 결합함으로써 환상구조를 형성하고 있어도 좋다. m은 1~4의 정수를 나타낸다.)

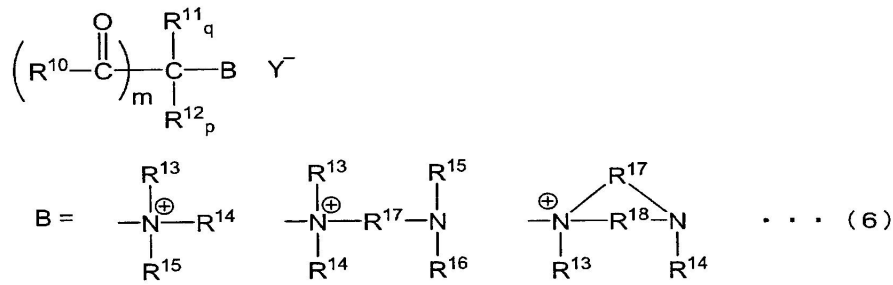


[0210] (식중, R^2 는 일반식 (2)에 있어서의 것과 동일한 의미이며, R^6 , R^7 은 각각 독립하여 탄소수 1~30의 1가의 유기기를 나타내지만, 서로가 결합함으로써 환상구조를 형성하고 있어도 좋다. 또한 R^6 및 R^7 의 어느 쪽인가 한쪽이 수소원자이어도 좋다.)



[0212] (식중, R^6 , R^7 은 일반식 (4)에 있어서의 것과 동일한 의미이며, R^8 은 탄소수 1~30의 1가의 유기기를 나타내고, 알콕시기, 니트로기, 아미노기, 알킬치환 아미노기, 알킬티오기로 치환한 방향족환을 포함하고 있어도 좋고, R^9 는 탄소수 1~30의 2가의 유기기를 나타낸다.)

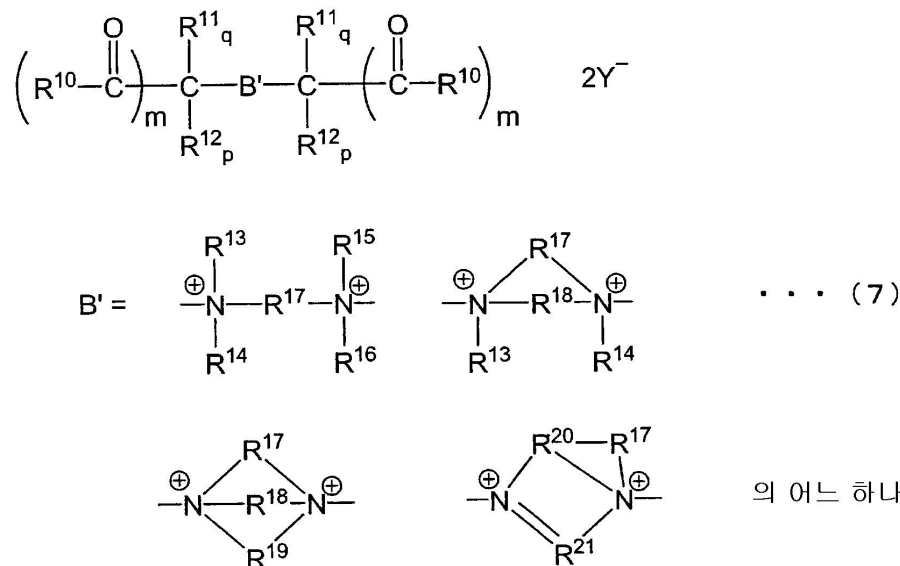
[0213] [화학식1]



[0214]

[0215] (식중, R^{10} 은 탄소수 1~30의 1가의 유기기, R^{11} , R^{12} 는 탄소수 1~30의 수소 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} 은 각각 독립하여 탄소수 1~30의 1가의 유기기, R^{17} , R^{18} , R^{19} 는 각각 독립하여 탄소수 0~30의 2가의 유기기, R^{20} , R^{21} 은 각각 독립하여 탄소수 1~30의 3가의 유기기를 나타내고, Y는 암모늄염의 대이온을 나타낸다. m은 1~3의 정수를 나타내고, q, p는 0, 1 또는 2이고 또한 $m+q+p=3$ 이다.)

[0216] [화학식2]



[0217]

[0218] (식중, $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{21}$, Y, m, q, p는 일반식 (6)에 있어서의 것과 동일한 의미이다.)

[0219] (e)성분의 첨가량은 특별히 제한되나 것은 아니지만, 이용하는 산발생제 혹은 염기발생제의 감도나 효율, 이용하는 광원, 소망으로 하는 경화물의 두께에 의존하기 때문에, 그 범위는 넓게 걸친다. 구체적으로는 실리카계 피막 형성용 조성물인 방사선 경화성 조성물 중의 수지분에 대하여 0.0001~50중량%인 것이 바람직하고, 0.001~20중량%가면 보다 바람직하고, 0.01~10중량%가면 더욱 바람직하다. 이 사용량이 0.0001중량% 미만이면, 광경화성이 저하하거나, 혹은 경화시키기 위하여 막대한 노광량을 필요로 하는 경향이 있다. 한편, 이 사용량이 50중량%를 넘으면, 조성물의 안정성, 성막성 등이 열세한 경향이 있음과 동시에, 경화물의 전기특성 및 프로세스 적합성이 저하하는 경향이 있다.

[0220] 또한, 방사선 경화성 조성물에 광증감제를 병용해도 좋다. 광증감제를 이용하는 것에 의해, 효율적으로 방사선의 에너지선을 흡수할 수 있고, 광염기 발생제의 감도를 향상시킬 수 있다. 광증감제로서는, 안트라센 유도체, 페틸렌 유도체, 안트라퀴논 유도체, 티오크산톤 유도체, 쿠마린 등을 들 수 있다.

- [0221] 또한, 방사선 경화성 조성물에 색소를 첨가해도 좋다. 색소를 첨가하는 것에 의해, 감도를 조정하는 효과 및 정제과 효과를 억제하는 효과가 있다.
- [0222] 또한, 본 발명의 목적이나 효과를 손상하지 않는 범위에서, 계면활성제, 실란커플링제, 증점제, 무기충전제 등을 첨가해도 좋다.
- [0223] 다음에, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물의 각 성분의 함유량에 관하여 설명한다. 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물에 차지하는 (a)성분의 함유량은, 3~25중량%가 바람직하다. (a)성분의 농도가 25중량%를 넘으면, 유기용매의 양이 지나치게 작게 되어 실리카계 피막의 성막성 등이 악화함과 동시에, 조성물 자체의 안정성이 저하하는 경향이 있다. 한편, (a)성분의 농도가 3중량%를 하회하면, 용매의 양이 지나치게 많게 되어 원하는 막두께를 갖는 실리카계 피막을 형성하기 어렵게 되는 경향이 있다.
- [0224] 또, (b)성분의 함유량은, (a)성분, (c)성분, (d)성분, (e)성분 및 필요에 따라서 첨가하는 그 밖의 성분의 합계 중량을 상기 조성물의 중량으로부터 제외한 잔부이다.
- [0225] 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물은, 알칼리금속이나 알칼리토류금속을 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 금속을 함유하는 경우라도, 상기 조성물 중의 금속 이온 농도가 100ppb 이하이면 바람직하고, 20ppb 이하이면 보다 바람직하다. 금속 이온 농도가 100ppb를 넘으면, 상기 조성물로부터 얻어지는 실리카계 피막을 갖는 반도체소자에 금속 이온이 유입하기 쉽게 되어 디바이스 성능 바로 그것에 악영향을 미칠 염려가 있다. 따라서, 필요에 따라서 이온 교환 필터 등을 사용하여 알칼리금속이나 알칼리토류금속을 조성물 중에서 제거하는 것이 유효하다.
- [0226] 이와 같은 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 이용하여, 기관상에 실리카계 피막을 형성하는 방법에 관하여, 일반적으로 성막성 및 막균일성이 우수한 스펀코트법을 예로 들어서 설명한다. 다만, 실리카계 피막 형성 방법은 스펀코트법에 한정되는 것은 아니다. 또한, 기관은 표면이 평탄한 것이더라도, 전극 등이 형성되어 요철을 갖고 있는 것이어도 좋지만, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물은 전극 등이 형성되어 표면에 요철을 갖는 기관이면 그 특성을 충분히 발휘한다. 이들 기관의 재료로서, 상기 이외에 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴, 나일론, 폴리에테르설폰, 폴리 염화비닐, 폴리프로필렌, 트리아세틸셀룰로오스 등의 유기 고분자 등도 사용할 수 있다. 또한, 상기 유기 고분자 등의 플라스틱 필름 등도 사용가능하다.
- [0227] (실리카계 피막의 형성방법, 실리카계 피막 및 전자부품)
- [0228] 다음에, 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 실리카계 피막의 형성방법, 실리카계 피막 및 전자부품에 관하여, 이들의 적합한 실시형태에 관하여 설명한다.
- [0229] 상기 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 이용하여, 예컨대, 이하에 서술하는 스펀코트법에 의해, 본 발명에 의한 실리카계 피막을 형성할 수 있다. 스펀코트법은, 피막의 성막성 및 막균일성이 우수하기 때문에, 본 발명의 실리카계 피막의 형성에 적합하다. 또, 도포법으로서는, 스펀코트법에는 한정되지 않고, 그 밖의 도포법, 예컨대 스프레이 코트법을 이용할 수도 있다.
- [0230] 우선, 실리카계 피막 형성용 조성물을 실리콘 웨이퍼 등의 기관상에 바람직하게는 500~5000회전/분, 보다 바람직하게는 700~3000회전/분으로 스펀 도포하여 도포막(도막)을 형성한다. 이 때, 회전수가 500회전/분 미만이면, 막균일성이 악화하는 경향이 있다. 한편, 5000회전/분을 넘으면, 성막성이 악화할 염려가 있다.
- [0231] 도막의 막두께는 사용 용도에 따라 다르고, 예컨대, 얻어지는 경화막(피막상의 경화물)을 LSI 등의 중간 절연막에 사용하는 경우의 도막은, 그 경화막(피막)의 막두께가 0.010~2.0 μm 으로 되도록 하는 막두께인 것이 바람직하고, 경화막(피막)을 패시베이션층에 사용하는 경우의 도막은, 경화막(피막)의 막두께가 2.0~40 μm 으로 되도록 하는 막두께인 것이 바람직하다. 경화막(피막)을 액정용도에 사용할 경우의 도막은, 경화막(피막)의 막두께가 0.10~20 μm 으로 되도록 하는 막두께인 것이 바람직하고, 포토레지스트에 사용하는 경우의 도막은, 경화막(피막)의 막두께가 0.10~2.0 μm 으로 되도록 하는 막두께인 것이 바람직하고, 광도파로에 사용하는 경우의 도막은 1.0~50 μm 으로 되도록 하는 막두께인 것이 바람직하다. 통상, 이 경화막(피막)의 막두께는 대체로 0.010~10 μm 인 것이 바람직하고, 0.010~5.0 μm 인 것이 보다 바람직하고, 0.010~3.0 μm 인 것이 더욱 바람직하고, 0.010~2.0 μm 인 것이 특히 바람직하고, 0.10~2.0 μm 인 것이 극히 바람직하다. 경화막(피막)의 막두께를 조정하기 위해서는, 예컨대, 조성물 중의 (a)성분의 배합 비율을 조정해도 좋다. 또한, 스펀 도포법을 이용하는 경우, 회전수 및 도포회수를 조정하는 것에 의해 막두께를 조정할 수 있다. (a)성분의 배합 비율을 조정하여 막두께를

제어하는 경우는, 예컨대, 막두께를 두껍게 하는 경우에는 (a)성분의 농도를 높게 하고, 막두께를 얇게 하는 경우에는 (a)성분의 농도를 낮게 하는 것에 의해 제어할 수 있다. 또한, 스핀 도포법을 이용하여 막두께를 조정하는 경우는, 예컨대, 막두께를 두껍게 하는 경우에는 회전수를 낮추거나, 도포회수를 증가시키거나, 막두께를 얇게 하는 경우에는 회전수를 올리거나, 도포회수를 감소시키거나 하는 것에 의해 조정할 수 있다.

[0232] 다음에, 바람직하게는 50~350℃, 보다 바람직하게는 100~300℃, 특히 바람직하게는 100~250℃에서 핫플레이트 등에서 도포막 중의 유기용매를 휘발시켜 건조시킨다. 이 건조 온도가 50℃ 미만이면, 유기용매의 건조가 충분히 행해지지 않는 경향이 있다. 한편, 건조 온도가 350℃를 넘으면, 실록산 수지의 실록산 골격이 충분히 형성되기 전에 포러스(공극) 형성용 (d)성분이 열분해하여 휘발량이 부적당할 정도로 증대해 버려, 원하는 기계강도 및 저유전특성을 갖는 실리카계 피막을 얻기 어려워질 염려가 있다.

[0233] 다음에, 유기용매가 제거된 도포막을 250~500℃, 바람직하게는 300~500℃, 보다 바람직하게는 상술의 유기용매를 제거할 때의 온도보다도 높은 온도의 가열 온도에서 소성하여 최종 경화를 행한다. 이와 같이 하여, 100kHz 이상의 고주파영역에 있어서도 낮은 비유전율을 발현할 수 있는 실리카계 피막(Low-k막)이 형성된다. 또, 본 발명에 있어서 「비유전율」은, 23℃±2℃, 습도40%±10%의 분위기하에서 측정된 값을 말하고, 4.0 이하인 것이 바람직하고, 3.5 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.0 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2.6 이하인 것이 여전히 더욱 바람직하고, 2.5 이하인 것이 특히 바람직하고, 2.2 이하인 것이 극히 바람직하다. 하한은 통상 1.5 정도이다. 1.5를 하회하면, 기계강도의 저하를 초래할 염려가 있으므로 바람직하지 않다. 이 비유전율을 저하시키기 위해서는, 예컨대, 미세공을 도입하는 양을 많게 하는 것이 유효하다. 그러나, 미세공의 도입량을 너무나 지나치게 많게 하면, 실리카계 피막의 기계강도의 저하를 초래할 염려가 있다. 또, 비유전율은, 예컨대, Al금속과 N형 저저항을 기판(Si 웨이퍼)간의 전하 용량을 측정하는 것에 의해 구해진다.

[0234] 보다 상세하게는, 비유전율은, 이하와 같이 하여 구해진다. 우선, 피막의 막두께는 0.5~0.6μm로 되도록 피막을 형성한다. 구체적으로는, 저저항을 실리콘 웨이퍼(저항율<10Ωcm)상에 스핀코트법으로 도포한 후, 200℃로 가열한 핫플레이트에서 용매제거하고, 최후에 질소분위기하 400℃/30분 최종 경화하는 것에 의해 피막을 형성한다. 피막 형성후, 진공증착장치에서 Al금속을 직경 2mm, 두께 약 0.1μm으로 되도록 진공증착한다. 절연 피막이 Al금속과 저저항을 실리콘 웨이퍼에 끼워진 구조를 형성하여 전하 용량을 측정한다. 여기에서, 막의 막두께는, 가토나제의 에립소미터 L116B에서 측정된 막두께이며, 구체적으로는 피막상에 He-Ne레이저 조사하고, 조사에 의해 생긴 위상차이로부터 구해지는 막두께를 이용한다.

[0235] 피막의 비유전율의 측정은, Al금속과 저저항을 실리콘 웨이퍼간의 전하 용량을 측정하는 것에 의해 행한다. 전하 용량은, LF임피던스 애널라이저(요코가와전기제:HP4192A)에 유전체 테스트·픽스처(요코가와전기제:HP16451B)를 접속시켜 측정한다. 측정시의 주파수를 1MHz로서 측정된 값을 이용한다. 상기 측정값을 하기의 식(E)에 대입하여, 피막의 비유전율을 측정한다.

$$[0236] \quad (\text{피막의 비유전율}) = 3.597 \times 10^{-2} \times (\text{전하 용량}[\text{단위pF}]) \times (\text{피막의 막두께}[\text{단위}\mu\text{m}]) \quad (\text{E})$$

[0237] 또한, 본 발명의 실리카계 피막은, 탄성율이 2.5GPa 이상인 것이 바람직하고, 3.0GPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 3.5GPa 이상인 것이 특히 바람직하고, 4.0GPa 이상인 것이 극히 바람직하고, 4.5GPa 이상인 것이 가장 바람직하다. 상한은 특별히 제한은 없지만 통상은 30GPa 정도이다. 이 탄성율이 2.5GPa 미만에서는, 예컨대, 반도체 절연막으로서 사용하는 경우의 가공시에 문제가 일어날 가능성이 있으므로 바람직하지 않다. 탄성율의 증대는, 예컨대, 실리카계 피막중에 함유하는 공공의 비율을 감소시키는 것에 의해 달성할 수 있다.

[0238] 본 발명에 있어서 막의 탄성율로는, 막의 표면 근방에서의 탄성율이며, MTS사제의 나노인텐터DCM을 이용하여 얻어진 값을 이용한다. 피막의 형성방법으로서, 실리콘 웨이퍼상에 피막의 막두께가 0.5~0.6μm으로 되도록 회전 도포하고, 핫플레이트에서 용매제거를 한 후, 425℃/30분 경화한 피막을 이용한다. 피막의 막두께가 얇으면 하지의 영향을 받아버리기 때문에 바람직하지 않다. 표면 근방으로는, 막두께의 1/10 이내의 심도에서, 구체적으로는 막표면으로부터 깊이 15~50nm 잠입한 곳에서의 탄성율을 나타낸다.

[0239] 또한, 하중과 하중속도는, 하기식 (F)로 표시되는 바와 같은 관계에서 변동시킨다.

$$[0240] \quad dL/dt \times 1/L = 0.05[\text{단위sec}^{-1}] \quad (\text{F})$$

[0241] 여기에서 L은 하중을 나타내고, t는 시간을 나타낸다. 또한, 압입을 행하는 압자에는, 바코비치 압자(소재:다이아몬드)를 이용하고, 압자의 진폭 주파수를 45Hz로 설정하여 측정한다.

- [0242] 본 발명의 피막의 평탄화율은, 80%~100%인 것이 바람직하고, 85%~100%인 것이 보다 바람직하다. 여기에서 「평탄화율」은 이하와 같이 하여 도출되는 값이다.
- [0243] (1) 우선, 평가 웨이퍼를 제작한다. 평가 웨이퍼를 얻기 위해서는, 우선 실리콘 웨이퍼상에 SiO₂막을 700nm 두께로 성막한다. 이어서 그 위에 레지스트를 형성하고, 그 레지스트를 라인/스페이스 폭이 800/800nm인 마스크를 통하여 패터닝한다. 그 후, SiO₂막을 700nm 깊이로 에칭한다. 이어서 레지스트를 박리한 후, SiO₂막을 그 위로부터 100nm(라인의 양측에는 50nm) 더 성막한다. 이것에 의해, 높이 700nm, 라인/스페이스 폭이 900/700nm인 패턴 웨이퍼(평가 웨이퍼)가 얻어진다. 평탄화율의 평가에는, 평가 웨이퍼에 있어서의 상기 라인이 6개 있는 중심의 스페이스를 이용한다.
- [0244] (2) 다음에, 실리카계 피막 형성용 조성물을 상기 실리콘 웨이퍼의 중심으로 적하한다. 더욱이, 실리콘 웨이퍼상의 도포막을 경화한 후의 막두께가 500±10nm으로 되는 회전수로 30초간 회전 도포하고, 그것으로부터 30초 이내에 250℃까지 승온하여, 그 온도에서 3분간 베이킹한다. 이어서, 질소분위기하 400℃에서 30분간 경화하여, 경화 피막을 얻는다.
- [0245] (3) 900nm 라인이 6개 있는 중심의 스페이스(스페이스 폭:700nm)의 단면을 SEM에서 관찰하고, 오목부 중앙부의 피막(52)의 막두께(D2)와 평가 웨이퍼(51)의 라인 상부높이(D1)를 실측하고, 하기식 (G)로부터 평탄화율을 산출한다(도 6 참조).
- [0246]
$$\text{평탄화율(\%)} = D2/D1 \times 100 \quad (G)$$
- [0247] 본 발명의 실리카계 피막은, 충분한 기계적 강도를 갖고, 종래에 비하여 저온이고 또한 단시간에서 경화가 가능하게 된다. 또, 최종 경화는, 질소, 아르곤, 헬륨 등의 불활성 분위기하에서 행하는 것이 바람직하고, 이 경우, 산소농도가 1000ppm 이하이면 바람직하다. 이 가열 온도가 250℃ 미만이면, 충분한 경화가 달성되지 않는 경향이 있음과 동시에, (d)성분의 분해·휘발을 충분히 촉진할 수 없는 경향이 있다. 이것에 대하여, 가열 온도가 500℃를 넘으면, 금속배선층이 있는 경우에, 입열량이 증대하여 배선 금속의 열화가 생길 염려가 있다.
- [0248] 또한, 이 경화할 때의 가열 시간은 2~60분이 바람직하고, 2~30분이면 보다 바람직하다. 이 가열 시간이 60분을 넘으면, 입열량이 과도하게 증대하여 배선 금속의 열화가 생길 염려가 있다. 또한, 가열 장치로서는, 석영 튜브로 기타의 화로, 핫플레이트, 래피드 서멀 어닐(RTA) 등의 가열처리장치를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0249] 이와 같이 하여 형성되는 실리카계 피막의 막두께는, 0.01~40μm인 것이 바람직하고, 0.1μm~2.0μm이면 보다 바람직하다. 이러한 막두께가 40μm를 넘으면, 응력에 의해 크랙이 발생하기 쉽게 된다. 한편, 0.01μm 미만이면, 실리카계 피막의 상하층에 금속배선층이 존재하는 경우에, 상하층의 배선간에서의 리크 특성이 악화하는 경향이 있다.
- [0250] 도 5는 본 발명에 따른 실리카계 피막의 형성방법의 일 실시형태를 나타내는 부분단면 공정도이다. 우선, (a)공정에 있어서, 상술한 스핀코트법 등에 의해 본 발명에 따른 실리카계 피막 형성용 조성물을, 기판(300) 및 기판(300)상에 설치된 전극(350)상에 도포하여, 도막(310)을 형성한다. 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물로부터 형성되어 있기 때문에, 이 도막(310)의 표면은, 전극(350) 사이의 오목부(330) 표면이어도, 그 정도로 큰 팬 곳은 생기지 않는다. 이어서, (b)공정에 있어서, 핫플레이트 등을 이용하여 도막(310) 중의 유기용매를 휘발시켜 건조시킨다. 이 때에, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물은 막수축률이 작기 때문에, 오목부(330) 표면에 팬 곳(370)이 생기기 어렵고, 팬 곳(370)이 생겼다고 하더라도 그 크기는 충분히 작다. 또한, 막수축률이 낮은 도막이기 때문에, 이 건조 단계에 있어서의 도막의 수축도 충분히 방지된다. 그리고 (c)공정에 있어서, 도막(310)을 소성에 의해 최종 경화시켜 실리카계 피막(320)을 얻는다. 이 실리카계 피막(320)은, 전극(350) 사이에 존재하는 오목부(330)를 극간 없이 매립할 수 있고, 더구나 그 표면평탄성을 충분히 우수한 것으로 할 수 있다. 또한, 실리카계 피막(320)의 막수축률이 27% 이하로 억제되어 있기 때문에 전극(350)이 쓰러지고, 변형하고, 또는 전극(350)으로부터 실리카계 피막(320)이 박리하는 것을 충분히 방지할 수 있다.
- [0251] 전극(350)상에 형성된 실리카계 피막(320)은, 필요에 따라서 연마 처리 등을 행하는 것에 의해 제거되어도 좋다.
- [0252] 또, 실리카계 피막을 도포하는 기판 표면의 요철의 패턴에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 불록부 높이(또는 오목부 깊이; 도 5에 있어서 h)가 100~1000nm(보다 바람직하게는 250~500nm) 정도의 패턴이나, 오목부 폭(도 5에 있어서 w)이 10~10000nm(보다 바람직하게는 20~1000nm) 정도의 패턴인 것이 바람직하고, 이들의 패턴을 복수 갖고 있는 기판인 것이 바람직하다.

- [0253] 또한, 상기한 바와 같이 하여 형성된 실리카계 피막을 이용한 본 발명에 의한 전자부품으로서, 반도체소자, 다층배선판 등의 실리카계 피막을 갖는 전자 디바이스, 실리카계 피막을 갖는 플랫 패널 디스플레이(FPD)를 들 수 있다. 본 발명의 실리카계 피막은, 반도체소자에 있어서는, 표면보호막(패시베이션막), 버퍼 코트막, 층간 절연막 등으로서 사용할 수 있다. 한편, 다층배선판에 있어서는, 층간 절연막으로서 적절하게 사용할 수 있다. 또한 한편, 플랫 패널 디스플레이(FPD)에 있어서는 트랜지스터의 절연막, 층간 절연막, 저굴절율막, 보호막으로서 사용할 수 있다.
- [0254] 구체적으로는, 반도체소자로서, 다이오드, 트랜지스터, 화합물반도체, 서미스터, 배리스터, 사이리스터 등의 개별 반도체소자, DRAM(다이나믹·랜덤·액세스·메모리), SRAM(스태틱·랜덤·액세스 메모리), EPROM(이레이저블·프로그래머블·리드·온리·메모리), 마스크ROM(마스크·리드·온리·메모리), EEPROM(일렉트릭얼·이레이저블·프로그래머블·리드·온리·메모리), 플래시 메모리 등의 기억소자, 마이크로프로세서, DSP, ASIC 등의 이론회로소자, MMIC(모노리식·마이크로웨이브 집적회로)로 대표되는 화합물 반도체 등의 집적회로소자, 혼성 집적회로(하이브리드IC), 발광 다이오드, 전하결합소자 등의 광전변환소자 등을 들 수 있다. 또한, 다층배선판으로서, MCM 등의 고밀도 배선판 등을 들 수 있다. 또한, 플랫 패널 디스플레이(FPD)로서는 액정, 유기EL, 플라즈마 디스플레이 등의 트랜지스터를 들 수 있다. 또한, 상기 용도 이외에 광도파로, 레지스트, 태양 전지 패널 등의 피막에 이용할 수 있다.
- [0255] 상기 광산발생제 혹은 광염기발생제를 첨가한 실리카계 피막 형성용 조성물인 방사선 경화성 조성물은, 바람직하게는 50~200℃, 보다 바람직하게는 70~150℃에서 핫플레이트 등에서 도막중의 유기용매 및 물을 휘발시켜 도막을 건조한다. 이 건조 온도가 50℃ 미만이면, 유기용매의 휘발이 충분히 행해지지 않는 경향이 있다. 한편, 건조 온도가 200℃를 넘으면, 후의 현상 처리할 때에 도막이 현상액에 용해하기 어렵게 되어, 패턴 정밀도가 저하하는 경향이 있다.
- [0256] 다음에, 원하는 패턴을 갖는 마스크를 통과하여, 도막에 방사선을 조사하여 노광한다. 이것에 의해 방사선을 조사된 도막의 노광부는 경화하여 경화막(피막)을 형성한다. 이 노광량은 5.0~5000mJ/cm²인 것이 바람직하고, 5.0~1000mJ/cm²인 것이 보다 바람직하고, 5.0~500mJ/cm²인 것이 특히 바람직하고, 5.0~100mJ/cm²인 것이 극히 바람직하다. 이 노광량이 5.0mJ/cm² 미만에서는 광원에 따라서는 제어가 곤란하게 될 염려가 있고, 5000mJ/cm²을 넘으면 노광 시간이 길어지게 되어, 생산성이 나빠지는 경향이 있다. 또, 종래의 일반적인 실록산계 방사선 경화성 조성물의 노광량은 500~5000nJ/cm² 정도이다.
- [0257] 본 발명에 있어서의 방사선은, 전자파 또는 입자선을 말하고, 예컨대, 가시광선, 자외선, 적외선, X선, α선, β선, γ선 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 특히 자외선인 것이 바람직하다. 자외선의 발생원으로서, 예컨대, 초고압수은등, 고압수은등, 저압수은등, 메탈할라이드램프, 엑시머램프 등을 들 수 있다.
- [0258] 또한, 노광 후에, 필요에 따라서 가열(포스트엑스포자베이크:PEB) 공정을 거쳐도 좋다. 이 공정에 있어서 가열 처리는 핫플레이트 등의 가열 수단으로, 적어도 노광에 의해 경화한 노광부(경화막, 피막)를 가열한다. 그 때, 미노광부의 도막의 현상액에 대한 용해성이 저하하지 않을 정도의 온도영역에서 가열하는 것이 바람직하다. 이 가열 온도는 50~200℃인 것이 바람직하고, 70~150℃인 것이 보다 바람직하고, 70~110℃인 것이 특히 바람직하고, 70~100℃인 것이 극히 바람직하다. 일반적으로 온도가 높아질 수록 발생한 산이 확산하기 쉬워지기 때문에, 이 가열 온도는 낮은 쪽이 좋다. 또, 종래의 일반적인 실록산계 방사선 경화성 조성물의 PEB공정에 있어서의 가열 온도는 115~120℃ 정도이다.
- [0259] 또한, 산의 확산이나 생산 코스트의 증대를 억제하는 관점으로부터는, 노광후, 현상 전에 상술한 바와 같은 가열 공정을 설치하지 않는 것이 바람직하다.
- [0260] 계속하여, 방사선 경화성 조성물 도막의 미노광부의 제거, 즉 현상을 행한다. 노광의 공정에 있어서 마스크에 의해 방사선의 조사가 저해되는 미노광부는, 이 현상의 때에 이용되는 현상액에 대하여 충분히 용해성을 갖는다. 한편, 방사선이 조사된 노광부에서는 노광에 의해 산성 활성물질이나 염기성 활성물질이 발생하고, 가수분해 축합반응이 일어나고, 현상액에 대한 용해성이 저하한다. 이 작용에 의해, 기판상에는 노광부(경화막, 피막)만이 선택적으로 잔존하여 패턴이 형성된다.
- [0261] 현상할 때에는, 예컨대, 알칼리성 수용액 등의 현상액을 사용할 수 있다. 이 알칼리성 수용액으로서, 예컨대, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아 등의 무기알칼리; 에틸아민, n-프로필아민 등의 제 1급 아민; 디에틸아민, 디-n-프로필아민 등의 제 2급 아민; 트리에틸아민, 메틸 디에틸아민 등의 제 3급 아민; 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민; 테트라메틸암모늄하이드록사이드

(TMAH), 테트라에틸암모늄하이드록사이드 등의 제 4급 암모늄 등의 수용액을 들 수 있다. 또한, 이들의 알칼리 수용액에 수용성 유기용매나 계면활성제를 적당량 첨가한 수용액을 적절하게 사용할 수도 있다. 방사성 경화 조성물을 전자부품의 제조할 때에 이용하는 경우, 전자부품은 알칼리금속의 오염을 싫어하기 때문에, 현상액으로서, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액이 바람직하다.

[0262] 적합한 현상 시간은 도막이나 경화막(피막)의 막두께나 용제에도 의하지만, 5초간~5분간인 것이 바람직하고, 30초간~3분간인 것이 보다 바람직하고, 30초간~1분간인 것이 특히 바람직하다. 이 현상 시간이 5초간 미만에서는 웨이퍼 또는 기판 전면에서의 시간제어가 곤란하게 되는 경우가 있고, 5분간을 넘으면 생산성이 나빠지게 되는 경향이 있다. 현상시의 처리 온도는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 20~30℃이다. 현상 방법으로서, 예컨대, 스프레이, 패들, 침지, 초음파등의 방식이 가능하다.

[0263] 현상에 의해 형성된 패턴은 필요에 따라서 증류수 등에 의해 린스되어도 좋다.

[0264] 이렇게 하여 패턴화된 방사선 경화성 조성물의 경화막(피막)은 그대로 레지스트 마스크로서 사용할 수도 있다.

[0265] 상술한 바와 같이 하여 패턴화된 경화막(피막)을 층간 절연막, 클래드층 등으로서 기판상이나 전자부품내에 잔존시키는 경우는, 예컨대, 경화막(피막)을 100~500℃의 가열 온도에서 소성하여 최종 경화를 행하는 것이 바람직하다. 이 최종 경화는, N₂, Ar, He 등의 불활성 분위기하, 대기중, 감압 조건하 등에서 행하는 것이 바람직하지만, 용도에 요구되는 특성을 만족하는 것이라면, 주위의 분위기나 압력의 조건에 특별히 제한은 없다. 이 최종 경화의 때의 가열 온도를 100℃~500℃, 바람직하게는 150~500℃, 보다 바람직하게는 200~500℃로 하는 것에 의해, 노광부의 경화성을 더욱 향상할 수 있음과 동시에, 전기절연성을 향상시킬 수 있다. 또한, 이 가열 온도가 낮은 쪽이, 기판이나 웨이퍼 등의 도막의 하층에 이용되는 재료의 열화를 억제할 수 있는 경향이 있기 때문에 바람직하다. 더욱이, 상술한 유기용매를 제거할 때의 가열 온도 및/또는 PEB공정에 있어서의 가열 온도보다도 높은 온도이면 바람직하다.

[0266] 최종 경화에 있어서의 가열 시간은 2~240분간인 것이 바람직하고, 2~120분간인 것이 보다 바람직하다. 이 가열 시간이 240분간을 넘으면 양산성에 적합하지 않을 가능성이 있다. 가열 장치로서는, 예컨대, 석영 튜브로 등의 화로, 핫플레이트, 래피드 서멀 어닐(RTA) 화로 등의 가열처리장치 등을 들 수 있다.

[0267] 이러한 경화막(피막, 경화물)을 갖는 전자부품으로서, 예컨대, 반도체소자, 다층배선판 등의 절연막을 갖는 디바이스 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 반도체소자에 있어서는, 경화막(피막)을 표면보호막(패시베이션막), 버퍼 코트막, 층간 절연막 등으로서 사용할 수 있다. 한편, 다층배선판에 있어서는, 경화막(피막)을 층간 절연막으로 하여 적절하게 사용할 수 있다.

[0268] 반도체소자로서는, 예컨대, 다이오드, 트랜지스터, 화합물 반도체, 터미스터, 배리스터, 다이리스터 등의 개별 반도체, DRAM(다이나믹·랜덤·액세스·메모리), SRAM(스테틱·랜덤·액세스·메모리), EPROM(이레이저블·프로그래머블·리드·온리·메모리), 마스크ROM(마스크·리드·온리·메모리), EEPROM(일렉트릭·이레이저블·프로그래머블·리드·온리·메모리), 플래시 메모리 등의 기억소자, 마이크로프로세서, DSP, ASIC 등의 이론회로소자, MMIC(모노리식·마이크로웨이브 집적회로)로 대표되는 화합물 반도체 등의 집적회로소자, 혼성 집적회로(하이브리드IC), 발광 다이오드, 전하 결합소자 등의 광전변환소자 등을 들 수 있다. 또한, 다층배선판으로서, 예컨대, MCM 등의 고밀도배선판 등을 들 수 있다.

[0269] 더욱이, 액정 등의 디스플레이용 부품, 유기 트랜지스터, 광도파로, 포토레지스트 등으로서도 사용할 수 있지만, 용도는 이것에 한정되는 것은 아니다. 액정용 부품 등의 디스플레이 용도에 사용되는 경우는, 실리카계 피막의 굴절율은 1.42 이하인 것이 바람직하고, 1.35 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.30 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0270] 도 2는, TFT 액정모니터에 구비되는 전자부품인, 본 발명에 따른 TFT(박막 트랜지스터)의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다. 이 TFT에서는, 유리기판(1)상에 형성된 언더코트막(2)상에 폴리실리콘으로 이루어지는 전도층(3)이 설치되어 있고, 그 전도층(3)을 면내 방향에서 끼워지도록 하여 소스(4) 및 드레인(5)이 배치되어 있다. 전도층(3)상에는 SiO₂를 구성 재료로 하는 게이트 산화막(6)을 통하여 게이트 전극(7)이 구비되어 있다. 게이트 산화막(6)은, 전도층(3)을 게이트 전극(7)과 직접 접촉시키지 않도록 설치되어 있다. 언더코트막(2), 및 전도층(3), 소스(4), 드레인(5), 게이트 산화막(6) 및 게이트 전극(7)은, 단락 방지용으로 제 1 층간 절연막(8)으로 덮여 있다. 제 1 층간 절연막(8)의 일부는 TFT형성시에 제거되고, 그 부분으로부터 소스(4) 및 드레인(5)이 각각 접속한 상태에서 금속배선(9)이 인출되어 있다. 금속배선(9) 중, 드레인(5)과 접속한 상태에서 인출

되어 있는 금속배선(9)은, 투명전극(11)과 전기적으로 접속하고 있고, 그 이외의 부분은 단락하지 않도록 제 2 층간 절연막(10)으로 덮여 있다.

[0271] 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물인 열경화성 조성물 혹은 방사선 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화막(실리카계 피막)은, 주로 제 2 층간 절연막(10)으로서 이 TFT에 구비되어 있지만, 제 1 층간 절연막(8)으로 이용되어도 좋다. 이들의 층간 절연막(8, 10)은, 예컨대, 이하와 같이 하여 형성된다. 우선, 방사선 경화성 조성물을 그 하지상에 스핀코트법 등에 의해 도포하고 건조하여 도막을 얻는다. 이어서, 소정 패턴의 마스크를 통하여 도막을 노광하여 소정 부분(제 1 층간 절연막(8)의 경우는 금속배선(9)을 형성해야 할 부분 이외의 부분, 제 2 층간 절연막(10)의 경우는 투명전극(11)을 형성해야 할 부분 이외의 부분 등)을 경화시켜, 필요에 따라서 더 가열 처리한다. 그리고 미노광부를 현상 처리에 의해 제거하여, 층간 절연막(8, 10)이 얻어진다. 이 후, 필요에 따라서 가열 처리에 의해 최종 경화시킬 수도 있다. 또, 층간 절연막(8, 10)은 동일한 조성을 갖고 있어도 다른 조성을 갖고 있어도 좋다.

[0272] 상기 예시한 바와 같은 전자부품에 의하면, 실리카계 피막의 비유전율이 종래에 비하여 충분히 저감되므로, 신호전파에 있어서의 배선 지연 시간을 충분히 단축할 수 있음과 동시에 고신뢰성도 실현할 수 있다. 또한, 전자부품의 생산의 제품 수율 및 프로세스 속도의 향상을 도모하는 것이 가능해진다. 더욱이, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물로 이루어지는 실리카계 피막의 우수한 상기 특성에 의해, 고밀도이고 또한 고품위로 신뢰성이 우수한 전자부품을 제공할 수 있다.

[0273] 상술한 본 발명의 적합한 실시형태에 의하면, 우수한 표면평탄성에 더하여, 스트리레이션과 같은 막덜룩이 생기기 어렵고, 막두께의 면내 균일성이 우수하고, 저유전성이 우수함과 동시에, 충분한 기계적 강도를 갖고, 종래에 비하여 저온, 단시간에서 경화 가능하여, 경화시의 막수축률이 적고, 오목부를 극단 없이 매립할 수 있는 피막, 실리카계 피막, 실리카계 피막 형성용 조성물 및 그 형성방법, 및 실리카계 피막을 구비하는 전자부품을 제공할 수도 있다.

[0274] [실시예]

[0275] 이하, 본 발명의 적합한 실시예에 관하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 다만, 방사선 경화성 조성물은 광산발생제가 여기되지 않도록, 광산발생제 자체, 광산발생제를 첨가한 방사선 경화성 조성물을 현상 공정이 종료할 때까지는, 사용하는 산발생제와 증감제의 감광 과장을 포함하지 않는 환경하에서 작업하는 것이 바람직하다.

[0276] <실리카계 피막 형성용 조성물의 제작>

[0277] (실시예 1)

[0278] 테트라에톡시실란 17.3g과 메틸트리에톡시실란 13.5g을 시클로헥사논 60.3g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 9.14g을 교반하에서 2분 걸려서 적하했다. 적하 종료후 1.5시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.438g을 첨가하고, 2시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 시클로헥사논의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 63.3g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.94g, 시클로헥사논 33.8g을 각각 첨가하고, 실온(25℃)에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다. 또, 공극형성용 화합물로서 사용한 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명)의 350℃에 있어서의 중량감소율은 99.9%이었다.

[0279] (비교예 1)

[0280] 테트라에톡시실란 17.3g과 메틸트리에톡시실란 13.5g을 시클로헥사논 60.7g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 9.13g을 교반하에서 4분 걸려서 적하했다. 적하 종료후 4시간 반응시켜, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 시클로헥사논의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 62.3g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.94g, 시클로헥사논 34.8g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다. 또, 공극형성용 화합물로서 사용한 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명)의 350℃에 있어서의 중량감소율은 99.9%이었다.

[0281] <층간 절연막의 제조>

[0282] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻은 실리카계 피막 형성용 조성물을 2mL의 플라스틱제 주사기로 취하고, 선단에 PTFE제로서 공경 0.20 μ m인 필터를 장치하고, 실리카계 피막 형성용 조성물 1.5mL를 그 주사기로부터 5인치 실리콘 웨이퍼상에 적하하고, 회전 도포하여 도막을 형성했다. 또, 도포막의 형성은, 경화후 225 $\pm$ 25nm의 막두께를

갖는 피막이 되도록 회전수를 조정했다. 이어서, 도포막 중의 유기용매를 250℃에서 3분 걸려서 제거했다. 그리고, 유기용매를 제거한 후의 도포막을, O₂ 농도가 100ppm 전후에 컨트롤된 석영 튜브로를 이용하여 400℃에서 30분간 걸려서 최종 경화하고, 층간 절연막으로서의 실리카계 피막을 제조했다.

[0283] 그리고, 얻어진 실리카계 피막상에 He-Ne레이저광을 조사하고, 파장 633nm에 있어서의 광조사에 의해 생긴 위상 차이로부터 요구되는 막두께를, 분광 에립소미터(가토나사제, 에립소미터L116B, 상품명)로 측정했다.

[0284] 다음에, 실리카계 피막상에 진공증착장치를 이용하여 Al금속을 직경 2mm의 원형상이고, 두께 약 0.1μm로 되도록 진공증착했다. 이것에 의해, Al금속과 실리콘 웨이퍼(저저항을 기판)와의 사이에 실리카계 피막을 배치하는 구조를 갖는 층간 절연막이 제조되었다.

[0285] [비유전율 측정]

[0286] 얻어진 피막인 층간 절연막의 전하 용량을, LF임피던스 애널라이저(요코가와전기사제:HP4192A)에, 유전체 테스트·픽처(요코가와전기제:HP16451B)를 접속한 장치를 이용하여, 온도 23℃±2℃, 습도 40%±10%, 사용 주파수 1MHz의 조건에서 측정했다. 그리고, 전하 용량의 측정값을 상기식 (E)에 대입하고, 층간 절연막의 비유전율을 산출했다. 또, 층간 절연막의 막두께는, 상기 실리카계 피막의 막두께측정에서 얻어진 값을 이용했다.

[0287] [탄성율 측정]

[0288] 나노인텐터 SA2(DCM, MTS사제)를 이용하여(온도:23℃±2℃, 주파수:75Hz, 탄성율의 측정 범위:층간 절연막 두께의 1/10 이하에서, 압입 깊이에서 변동하지 않는 범위) 층간 절연막의 탄성율을 측정했다.

[0289] [피막의 평탄화율 측정]

[0290] (1) 우선, 평가 웨이퍼를 제작했다. 우선, 실리콘 웨이퍼상에 SiO₂막을 700nm 두께로 성막했다. 다음에 그 위에 레지스트를 형성하고, 그 레지스트를 라인/스페이스 폭이 800/800nm인 마스크를 통하여 패터닝했다. 그 후, SiO₂막을 700nm 깊이로 에칭했다. 다음에 레지스트를 박리한 후, SiO₂막을 그 위로부터 100nm(라인의 양측에는 50nm) 성막했다. 이것에 의해, 높이 700nm, 라인/스페이스 폭이 900/700nm인 패턴 웨이퍼(평가 웨이퍼)를 할 수 있었다. 평탄화율 평가에는 상기 라인이 6개 있는 중심의 스페이스를 이용했다.

[0291] (2) 다음에, 실리카계 피막 형성용 조성물을 상기 실리콘 웨이퍼의 중심에 적하했다. 더욱이, 실리콘 웨이퍼상의 도포막을 경화한 후의 막두께가 500±10nm으로 되는 회전수로 30초간 회전 도포하고, 그것으로부터 30초 이내에 250℃까지 승온하여 3분간 베이킹했다. 다음에, 질소분위기하 400℃에서 30분간 경화하고, 경화 피막을 얻었다.

[0292] (3) 900nm 라인이 6개 있는 중심의 스페이스(스페이스 폭:700nm)의 단면을 SEM에서 관찰하고, 오목부 중앙부의 피막(52)의 막두께(D2)와 평가 웨이퍼(51)의 라인 상부높이(D1)를 실측하고, 하기식 (G)로부터 평탄화율을 산출했다(도 6 참조).

[0293]
$$\text{평탄화율}(\%) = D2/D1 \times 100 \quad (G)$$

[0294] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻은 층간 절연막의 특성을 표 1에 나타냈다.

[0295] 표 1의 실시예 1 및 비교예 1의 도포 직후의 막두께 비교에 의해, 실시예 1에서 이용한 테트라메틸암모늄질산염은 축합축진 촉매능이 있는 것이 확인된다. 실시예 1의 막두께의 수축률은 18%이며, 비교예 1의 막두께의 수축률 32%에 비교하여 충분히 작다. 또한, 표면에 요철을 갖는 기판에서의 평탄화율은 경화 과정의 막수축률을 반영하고 있어, 실시예 1에서는 86%이며, 비교예 1의 79%보다도 양호했다. 또한, 실시예 1의 비유전율은, 2.5 이하이며, 또한 영률도 7GPa 이상이며, 저유전율 특성과 고기계 강도를 양립하고 있다. 한편, 비교예 1에서는 영률은 크지만, 비유전율은 2.5 이상으로 크고, 저유전율 특성 및 고기계 강도는 트레이드 오프로 되어 있다.

표 1

항목	실시에1	비교예1
특정의 결합원자의 총수(M)	0. 4 8	0. 4 8
용매의 종류	비프로톤성	비프로톤성
주용매의 비점/(℃)	1 5 0	1 5 0
축합축진축매/(%)	0. 1	0
경화막 두께의 면내균일성/(%)	0. 4	1. 0
도포 직후의 막두께/(nm)	5 9 4. 7	7 2 7. 3
경화후의 막두께/(nm)	4 8 5. 1	4 9 3. 2
수축률/(%)	1 8	3 2
평탄화율/(%)	8 6	7 9
비유전율	2. 4	2. 7
영률/GPa	7. 1	8. 5

(실시에 2)

테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 메틸이소부틸케톤 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.01g을 교반하에서 5분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 2시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.324g을 첨가하고, 2시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 메틸이소부틸케톤의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 25.7g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액 553.9g에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.26g, 메틸이소부틸케톤 72.1g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다. 또, 공극형성용 화합물로서 사용한 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명)의 350℃에 있어서의 증량감소율은 99.9%이었다.

(실시에 3)

테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 47.5g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.01g을 교반하에서 1분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 1.5시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.32g을 첨가하고, 3시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 50.3g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.26g, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 47.5g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

(실시에 4)

테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.01g을 교반하에서 1분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 2시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.327g을 첨가하고, 1시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 46.8g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.26g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 50.9g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

(실시에 5)

테트라에톡시실란 79.8g과 메틸트리에톡시실란 62.2g을 디에틸렌글리콜디메틸에테르 280.3g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 42.1g을 교반하에서 5분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 3시간 반응시켜, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 251.0g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 9.75g을 첨가하고, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 13.6g, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 116.2g을 각각

첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0305] (비교예 2)

[0306] 테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 에탄올 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.01g을 교반하에서 1분 걸려서 적하했다. 적하 종료후 3시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄 질산염 수용액(pH3.6) 0.327g을 첨가하고, 폴리실록산 용액 77.4g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.26g, 에탄올 20.3g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0307] (비교예 3)

[0308] 테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 1-부탄올 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.00g을 교반하에서 3분 걸려서 적하했다. 적하 종료후 1.5시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.32g을 첨가하고, 3시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 1-부탄올의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 50.3g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.26g, 1-부탄올 47.5g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0309] (비교예 4)

[0310] 테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 에틸렌글리콜모노메틸에테르 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.01g을 교반하에서 1분 걸려서 적하했다. 적하 종료후 2시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.33g을 첨가하고, 2시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 에틸렌글리콜모노메틸에테르의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 41.2g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.28g, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 56.6g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0311] (비교예 5)

[0312] 테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 프로필렌글리콜모노프로필에테르 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.01g을 교반하에서 1분 걸려서 적하했다. 적하 종료후 2시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.32g을 첨가하고, 1시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 프로필렌글리콜모노프로필에테르의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 51.0g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.27g, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 46.8g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0313] (비교예 6)

[0314] 테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 아세톤 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.01g을 교반하에서 1분 걸려서 적하했다. 적하 종료후 2시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄 질산염 수용액(pH3.6) 0.333g을 첨가하고, 폴리실록산 용액 77.3g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.26g, 아세톤 20.5g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0315] (비교예 7)

[0316] 테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 프로필렌글리콜디아세테이트 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 7.01g과 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.326g을 교반하에서 1분 이내에 적하했다. 적하 종료후 3.5시간 반응시켜, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 프로필렌글리콜디아세테이트의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 55.1g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.26g, 프로필렌글리콜디아세테이트 42.7g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0317] (비교예 8)

[0318] 테트라에톡시실란 13.3g과 메틸트리에톡시실란 10.4g을 감마부티로락톤 46.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질

산수용액 7.01g과 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.328g을 교반하에서 1분 이내에 적하였다. 적하 종료후 3시간 반응시켜, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 감마부티로락톤의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 54.9g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.26g, 감마부티로락톤 42.9g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0319] (참고예 1)

[0320] 테트라메톡시실란 30.4g과 메틸트리메톡시실란 108.8g을 이소프로필알코올 400.0g에 용해시킨 용액중에, 인산 5.88g을 용해시킨 수용액 50.0g을 교반하에서 5분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 3시간 반응시켜, 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다. 참고예 1의 조성은 특허문헌 3의 실시예 1에 표시되어 있는 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머를 추시한 것이며, 리플로우성 때문에 오탁부를 갖는 패턴 웨이퍼에서의 평탄성은 양호한 것을 확인했다. 그러나, 경화시의 막수축은 큰 것이었다.

[0321] (실시예 6)

[0322] 테트라에톡시실란 17.3g과 메틸트리에톡시실란 13.5g을 시클로헥사논 60.5g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 9.13g을 교반하에서 3분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 1.5시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 0.221g을 첨가하고, 2.5시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 시클로헥사논의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 62.3g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.96g, 시클로헥사논 34.8g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0323] (실시예7)

[0324] 테트라에톡시실란 17.3g과 메틸트리에톡시실란 13.5g을 시클로헥사논 60.3g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 9.12g을 교반하에서 2분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 2시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 1.28g을 첨가하고, 1.5시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 시클로헥사논의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 62.9g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 3.00g, 시클로헥사논 34.1g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0325] (실시예 8)

[0326] 테트라에톡시실란 17.3g과 메틸트리에톡시실란 13.5g을 시클로헥사논 60.3g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 9.13g을 교반하에서 2분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 1.5시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 4.24g을 첨가하고, 2.5시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 시클로헥사논의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 60.2g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.93g, 시클로헥사논 36.9g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0327] (실시예 9)

[0328] 테트라에톡시실란 17.3g과 메틸트리에톡시실란 13.5g을 시클로헥사논 52.4g에 용해시킨 용액중에, 0.644% 질산수용액 9.13g을 교반하에서 3분 걸려서 적하였다. 적하 종료후 2시간 반응시키고, 계속하여, 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 8.45g을 첨가하고, 2시간 더 교반후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 시클로헥사논의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 58.2g을 얻었다. 이어서, 폴리실록산 용액에, 공극형성용 화합물인 폴리프로필렌글리콜(엘드리치사제, PPG725, 상품명) 2.94g, 시클로헥사논 38.9g을 각각 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0329] <방사선 경화성의 실리카계 피막 형성용 조성물의 제작>

[0330] (실시예 10)

[0331] 테트라에톡시실란 320.4g, 메틸트리에톡시실란 551.5g, 광산발생제(PAI-101, 미도리화학사제, 상품명) 6.00g과 2.38%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액(pH3.6) 1.276g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1916.9g에 용해시킨 용액중에, 탈이온수 208.3g에 60중량% 질산 1.62g을 용해시킨 수용액을 교반하에서 15분간 걸려서 적하였다. 적하 종료후 3시간 반응시킨 후, 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아

세테이트의 일부를 증류제거하여, 폴리실록산 용액 1082.3g을 얻었다. 이 폴리실록산 용액에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 417.7g을 첨가하고, 실온(25℃)에서 30분간 교반 용해하여, 본 발명의 방사선 경화성 실리콘계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0332] 다음에, 이 방사선 경화성 조성물을 이용하여 패터닝(패턴의 형성)을 행하였다. 우선, 상기 방사선 경화성 조성물을 6인치 실리콘 웨이퍼의 중심으로 2mL 적하하여, 스핀 도포(코트)법(700회전/분에서 30초간 회전)에 의해 그 웨이퍼상에 도막을 형성하고, 그것을 100℃의 핫플레이트상에서 30초간 건조시켰다. 그 후, 건조시킨 도막에 대하여, 최소 선폭이 2 μ m의 라인상 패턴을 갖는 네거티브용 마스크를 통하여, 노광기(FPA-3000 iW, 캐논사제, 상품명)에서 i선을 100mJ/cm² 조사했다. 노광후의 피막을 구비한 웨이퍼를 100℃의 핫플레이트에서 30초간 가열하고, 다음에, 냉각용 플레이트(23℃)에서 30초간 냉각했다.

[0333] 다음에, 2.38중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액을 현상액으로 하여, 코터·디벨로퍼(Mark 7, 도쿄일렉트론사제, 상품명)를 이용하여 그 웨이퍼를 30초간 패들 현상하여, 미노광부를 용해시켰다. 그 후, 웨이퍼를 수세, 스핀 건조했다. 그리고, 화로체를 이용하여, 스핀 건조후의 웨이퍼를 질소분위기하, 350℃에서 30분간 가열하고, 웨이퍼상에 경화물인 피막을 얻었다.

[0334] 그 경화물의 패턴 형상에 관하여, 광학현미경에 의한 상부로부터의 관찰, 및 SEM에 의한 단면형상의 관찰을 행한 바, 라인이 정밀도 좋게 형성되어 있었다. 이 것부터, 실시예 1의 방사선 경화성 조성물을 이용하면, 패턴 정밀도는 2 μ m 이하인 것이 확인되었다.

[0335] 실시예 2~10, 참고예 1, 비교예 2~8에서 얻은 중간 절연막의 특성을 표 2~6에 나타냈다.

표 2

항목	실시예2	실시예3	실시예4	실시예1	실시예5
특정의 결합 원자의 총수(M)	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8
용매의 종류	비프로톤성	비프로톤성	비프로톤성	비프로톤성	비프로톤성
주용매의 비점/(℃)	1 1 6	1 4 3	1 4 5	1 5 0	1 6 0
축합축진축매/(%)	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
경화막 두께의 면내균일성/(%)	0. 6	0. 5	0. 4	0. 4	0. 6
수축률/(%)	1 1	1 7	1 1	1 8	1 8
평탄화율/(%)	—	—	8 8	8 6	—
비유전율	2. 4	2. 4	2. 4	2. 4	2. 4
영률/GPa	7. 1	7. 0	6. 9	7. 1	6. 7

[0336]

표 3

항목	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8
특정의 결합 원자의 총수(M)	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8
용매의 종류	프로톤성	프로톤성	프로톤성	프로톤성	비프로톤성	비프로톤성	비프로톤성
주용매의 비점/(℃)	7 8	1 1 7	1 2 7	1 5 0	5 6	1 9 0	2 0 4
축합축진축매/(%)	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
경화막 두께의 면내균일성/(%)	1 0. 3	1. 2	2. 4	1. 1	6. 2	1 0. 2	1 2. 2
수축률/(%)	1 5	3 6	2 8	3 5	1 3	9 0	8 0
평탄화율/(%)	—	7 5	—	—	—	—	—
비유전율	2. 6	2. 8	—	2. 4	2. 4	2. 4	—
영률/GPa	6. 0	5. 8	—	5. 0	7. 5	7. 3	—

표 4

항목	참고예1
특정의 결합원자의 총수(M)	1. 0
용매의 종류	프로톤성
주용매의 비점/(℃)	8 2
축합축진축매/(%)	0
경화막 두께의 면내균일성/(%)	4. 2
수축률/(%)	4 0
평탄화율/(%)	8 5
비유전율	3. 1
영률/GPa	4. 4

표 5

항목	실시에6	실시에1	실시에7	실시에8	실시에9
특정의 결합 원자의 총수(M)	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8	0. 4 8
용매의 종류	비프로톤성	비프로톤성	비프로톤성	비프로톤성	비프로톤성
주용매의 비점 /(℃)	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0
축합축진축매 /(%)	0. 0 5	0. 1	0. 3	1. 0	2. 0
경화막 두께의 면내균일성/(%)	0. 9	0. 6	1. 7	0. 6	0. 9
수축률/(%)	1 9	1 8	1 8	1 8	1 9
평탄화율/(%)	—	8 6	—	—	8 8
비유전율	2. 5	2. 4	2. 4	2. 4	2. 4
영률 /GPa	6. 5	7. 1	6. 3	6. 2	6. 2

표 6

항목	실시에10
특정의 결합원자의 총수(M)	0. 6 7
용매의 종류	비프로톤성
주용매의 비점/(℃)	1 4 5
축합축진축매/(%)	0. 0 1
경화막 두께의 면내균일성/(%)	2. 9
수축률/(%)	2 2
평탄화율/(%)	—
비유전율	3. 6
영률/GPa	8. 8

실시에 2~6에 관련된 피막의 막두께의 수축률은 11~18%이며, 비교예 1에 관련된 피막의 막두께의 수축률 32%에 비교하여 충분히 작아졌다. 또한, 표면에 요철을 갖는 기관 표면에서의 평탄화율은 경화 과정을 거친 막두께의 수축률을 반영하고 있었다. 이 평탄화율은, 실시예 4에서는 88%이며, 비교예 1의 79%보다도 양호했다. 또한, 실시예 2~6에 관련된 피막의 막두께의 면내 균일성은 1% 이하로 양호했다. 또한, 실시예 2~6에 관련된 피막의 비유전율은 2.5 이하이며, 또한 영률도 6.7GPa 이상이며, 저유전율 특성과 고기계 강도를 양립하고 있다고 말할 수 있다.

비교예 2에 관련된 피막의 막두께의 수축률은 15%로 작은 것이지만, 피막의 면내 균일성이 10%를 넘고 있어, 평탄성이 요구되는 용도에는 적당하지 않다. 이 작은 막두께의 수축률 및 큰 경화막의 면내 균일성은 주용매의 비점이 80℃ 이하인 것에 기인한다고 생각된다. 또한, 비유전율은 2.5 이상이며, 또한 영률도 6GPa 이하이며, 저유전율 특성 및 고기계 강도를 만족하지 않고 있다.

비교예 3~5의 피막의 면내 균일성은 3% 이하이지만, 막두께의 수축률은 28% 이상이며, 또한 저유전율 특성 및 고기계 강도를 만족하지 않고 있다. 또한, 표면에 요철을 갖는 기관 표면에서의 평탄화율은 경화 과정을 거친 막두께의 수축률을 반영하고 있어, 비교예 3에서는 75%이었다.

비교예 6에 관련된 피막의 막두께의 수축률은 13%로 작은 것이지만, 막두께의 면내 균일성이 6%를 넘고 있어, 평탄성이 요구되는 용도에는 적당하지 않다. 이 작은 막두께의 수축률 및 큰 막두께의 면내 균일성은 주용매의

비점이 80℃ 이하인 것에 기인한다고 생각된다. 비유전율은 2.5 이하이며, 또한 영률도 7GPa 이상이며, 저유전율 특성과 고기계 강도를 양립하고 있다고 말할 수 있다. 이것은 주용매가 비프로톤성 용매인 것에 기인하고 있다고 생각된다.

[0345] 비교예 7~8에 관련된 피막의 막두께의 수축률은 80% 이상이며, 막두께의 면내 균일성이 10%를 넘고 있어, 평탄성이 요구되는 용도에는 적당하지 않다. 이 큰 막두께의 수축률 및 큰 막두께의 면내 균일성은 주용매의 비점이 180℃ 이상인 것에 기인한다고 생각된다. 비유전율은 2.5 이하이며, 또한 영률도 7GPa 이상이며, 저유전율 특성과 고기계 강도를 양립하고 있다고 말할 수 있다. 이것은 주용매가 비프로톤성 용매인 것에 기인하고 있다고 생각된다.

[0346] 참고예 1에 관련된 피막의 막두께의 수축률은 40%로 큰 것이지만, 리플로우성을 갖기 때문에, 그 평탄화율은 85%로 양호하다. 그러나, 비유전율은 3.3, 영률은 4.4GPa이며, 저유전율 특성 및 고기계 강도를 만족하지 않고 있다.

[0347] 실시예 6~9에 관련된 피막의 막두께의 수축률은 18~19%이며, 비교예 1에 관련된 피막의 막두께의 수축률 32%에 비교하여 충분히 작다. 또한, 표면에 요철을 갖는 기판 표면에서의 평탄화율은 경화 과정을 거친 막두께의 수축률을 반영하고 있어, 실시예 9에서는 88%이며, 비교예 1의 79%보다도 양호했다.

[0348] 실시예 10에 관련된 피막의 막두께의 수축률은 22%이며, 비교예 1에 있어서의 수축률 32%에 비교하여 충분히 작다. 또한, 막두께의 면내 균일성은 3% 이하로 양호했다.

[0349] [실시예 11(TMA 0.05중량부)]

[0350] 테트라에톡시실란 77.3g 및 메틸트리에톡시실란 60.3g을 시클로헥사논 270.8g에 용해시킨 용액중에, 60% 질산 0.44g을 용해시킨 물 40.5g을 교반하에서 10분간 걸러서 적하했다. 적하 종료후 1.5시간 반응시켜, 다음으로 2.4중량%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액 0.95g을 첨가하여, 0.5시간 반응시켜, 폴리실록산 용액을 얻었다. 그 후, 로터리 에바포레이터를 이용하여 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올, 저비점물을 증류제거하여, 폴리프로필렌글리콜 11.8g을 첨가하여 400g의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0351] [실시예 12(TMA 0.1중량부)]

[0352] 테트라에톡시실란 77.3g 및 메틸트리에톡시실란 60.3g을 시클로헥사논 269.8g에 용해시킨 용액중에, 60% 질산 0.44g을 용해시킨 물 40.5g을 교반하에서 10분간 걸러서 적하했다. 적하 종료후 1.5시간 반응시켜, 다음으로 2.4중량%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액 1.9g을 첨가하여, 0.5시간 반응시켜, 폴리실록산 용액을 얻었다. 그 후, 로터리 에바포레이터를 이용하여 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올, 저비점물을 증류제거하여, 폴리프로필렌글리콜 11.8g을 첨가하여 400g의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0353] [실시예 13(TMA 0.3중량부)]

[0354] 테트라에톡시실란 77.3g 및 메틸트리에톡시실란 60.3g을 시클로헥사논 266.0g에 용해시킨 용액중에, 60% 질산 0.44g을 용해시킨 물 40.5g을 교반하에서 10분간 걸러서 적하했다. 적하 종료후 1.5시간 반응시켜, 다음으로 2.4중량%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액 5.7g을 첨가하여, 0.5시간 반응시켜, 폴리실록산 용액을 얻었다. 그 후, 로터리 에바포레이터를 이용하여 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올, 저비점물을 증류제거하여, 폴리프로필렌글리콜 11.8g을 첨가하여 400g의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0355] [비교예 9(TMA 1.0중량부)]

[0356] 테트라에톡시실란 77.3g 및 메틸트리에톡시실란 60.3g을 시클로헥사논 252.7g에 용해시킨 용액중에, 60% 질산 0.44g을 용해시킨 물 40.5g을 교반하에서 10분간 걸러서 적하했다. 적하 종료후 1.5시간 반응시켜, 다음으로 2.4중량%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액 19g을 첨가하여, 0.5시간 반응시켜, 폴리실록산 용액을 얻었다. 그 후, 로터리 에바포레이터를 이용하여 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올, 저비점물을 증류제거하여, 폴리프로필렌글리콜 11.8g을 첨가하여 400g의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0357] [비교예 10(TMA 2.0중량부)]

[0358] 테트라에톡시실란 77.3g 및 메틸트리에톡시실란 60.3g을 시클로헥사논 233.8g에 용해시킨 용액중에, 60% 질산 0.44g을 용해시킨 물 40.5g을 교반하에서 10분간 걸러서 적하했다. 적하 종료후 1.5시간 반응시켜, 다음으로 2.4중량%의 테트라메틸암모늄질산염 수용액 37.8g을 첨가하여, 0.5시간 반응시켜, 폴리실록산 용액을 얻었다. 그 후, 로터리 에바포레이터를 이용하여 감압하, 온욕 중에서 생성 에탄올, 저비점물을 증류제거하여, 폴리프로

필렌글리콜 11.8g을 첨가하여 400g의 실리카계 피막 형성용 조성물을 제작했다.

[0359] [평탄성 평가용 피막 제작]

[0360] 실시예 11~13, 및, 비교예 9 및 10에서 제작한 실리카계 피막 형성용 조성물을 폭 750nm, 깊이 700nm의 오목부를 갖는 패턴 웨이퍼상에, 최종 가열과정(최종 경화)후의 막두께가 오목부의 깊이에 대하여 45%로 되도록, 회전수 2000~3000rpm으로 30초간 회전 도포했다(즉, 평평한 Si웨이퍼상에 실리카계 피막 형성용 조성물을 도포하여 최종 가열한 후에 실리카계 피막의 막두께가 700nm의 45%로 되도록 한 도포 조건에서 도포했다). 회전 도포 후, 250℃에서 3분간 가열했다. 그 후, O₂ 농도가 100ppm 전후로 조절되어 있는 석영 튜브로 내에서 425℃에서 30분간 걸려서 피막을 최종 경화했다.

[0361] [전기특성(비 유전율)·막강도(탄성율) 측정용 피막 제작]

[0362] 실시예 11~13, 및, 비교예 9 및 10에서 제작한 실리카계 피막 형성용 조성물을 Si웨이퍼상에 적하후, 실리카계 피막의 막두께가 0.5~0.6 μ m로 되도록, 회전수 1000~3000rpm에서 30초간 회전 도포했다. 회전 도포후, 250℃에서 3분간 가열했다. 그 후, O₂농도가 100ppm전후에 컨트롤되어 있는 석영 튜브로 내에서 425℃에서 30분간 걸려서 피막을 최종 경화했다. 여기에서 실리카계 피막의 막두께가 얇다면 하지의 영향을 받아버리기 때문에 바람직하지 않다.

[0363] 상기 성막방법에 의해 성막된 실리카계 피막에 대하여, 상술의 방법으로 실리카계 피막의 평탄성, 전기특성 및 막강도 평가를 행하였다.

[0364] [평가 결과]

[0365] 평가 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

	실시예11	실시예12	실시예13	비교예9	비교예10
테트라메틸암모늄 질산염 배합비율 (중량부)	0. 0 5	0. 1	0. 3	1. 0	2. 0
평탄화율 (%)	8 5	8 3	8 0	7 3	7 3
비유전율 (-)	2. 4	2. 4	2. 4	2. 4	2. 3
탄성률 (GPa)	5. 7	5. 9	6. 0	6. 2	8. 0

[0366]

[0367] 본 발명의 (a) 실록산 수지, (b) (a)성분을 용해가능한 용매, 및, (c) 오늄염을 함유하여 이루어지는 실리카계 피막 형성용 조성물로, (c)성분의 배합 비율이 (a)성분의 총량에 대하여 0.001~0.5중량%인 실리카계 피막 형성용 조성물을 이용한 실시예 1~3은, 평탄성이 우수하다. 또한, 충분한 저유전성, 기계강도를 갖는다.

산업이용 가능성

[0368] 본 발명의 피막, 실리카계 피막 및 그 형성방법, 실리카계 피막 형성용 조성물, 및 상기 실리카계 피막을 구비하는 전자부품은, 특히 우수한 표면평탄성을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0369] 도 1은 막두께의 면내 균일성의 측정점을 나타내는 모식평면도이다.

[0370] 도 2는 본 발명에 따른 전자부품의 적합한 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

[0371] 도 3은 종래의 리플로우성을 갖지 않는 실록산 폴리머를 재료로 한 피막의 형성 공정을 나타낸 단면 공정도이다.

[0372] 도 4는 종래의 리플로우성을 갖는 실록산 폴리머를 재료로 한 피막의 형성 공정을 나타낸 단면 공정도이다.

[0373] 도 5는 본 발명에 따른 피막의 형성 공정을 나타낸 단면 공정도이다.

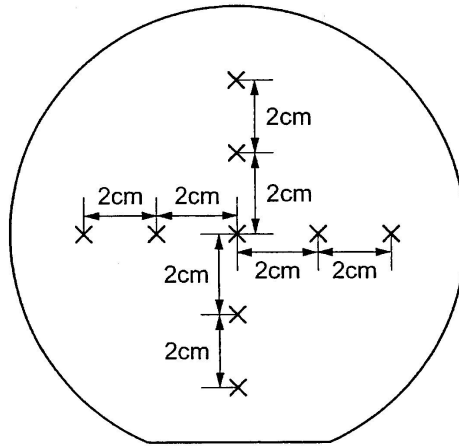
[0374] 도 6은 평탄율을 설명하기 위한 모식단면도이다.

[0375] <부호의 설명>

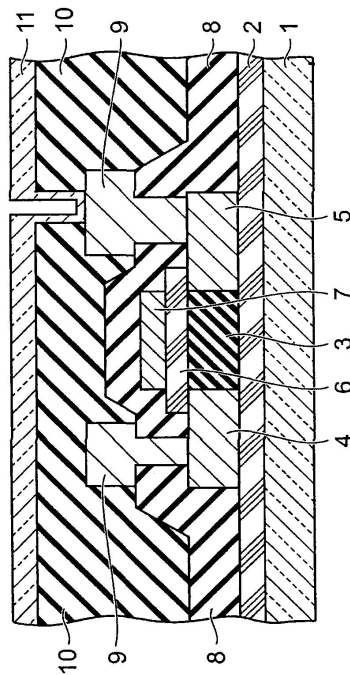
[0376] 1...유리기판, 2...언더코트막, 3...전도층, 4...소스, 5...드레인, 6...게이트 산화막, 7...게이트 전극, 8...제 1 층간 절연막, 9...금속배선, 10...제 2 층간 절연막, 11...투명전극.

도면

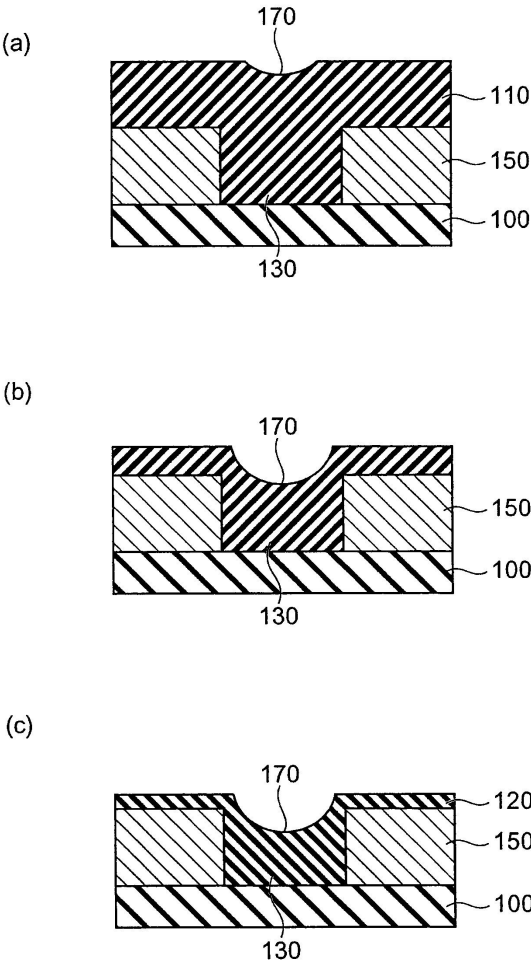
도면1



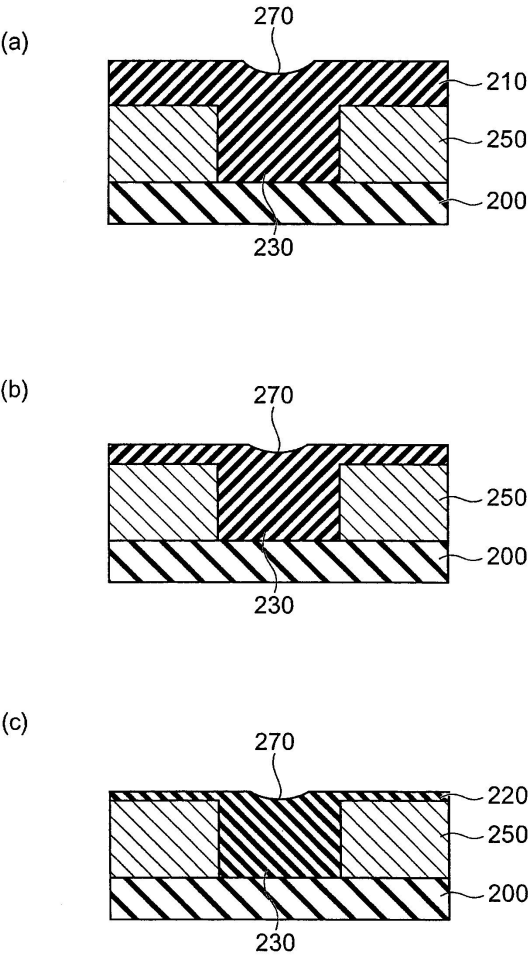
도면2



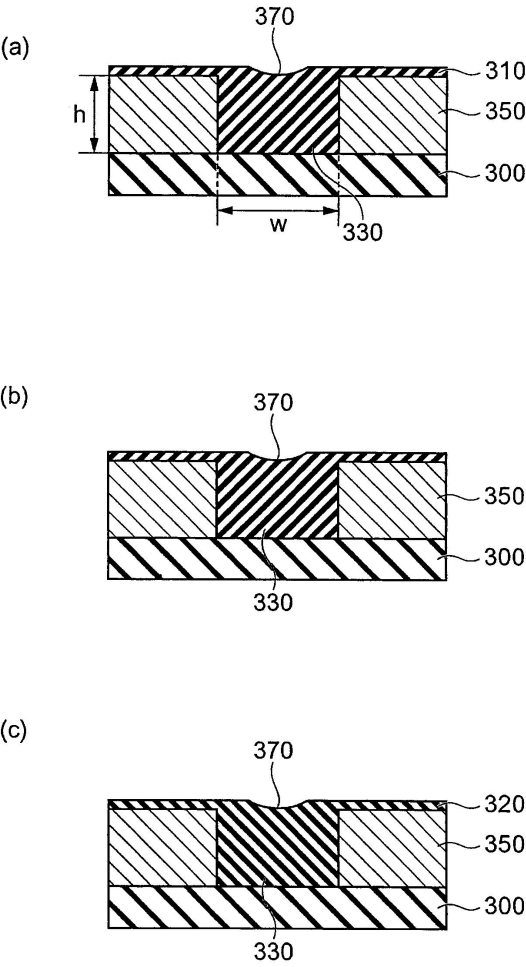
도면3



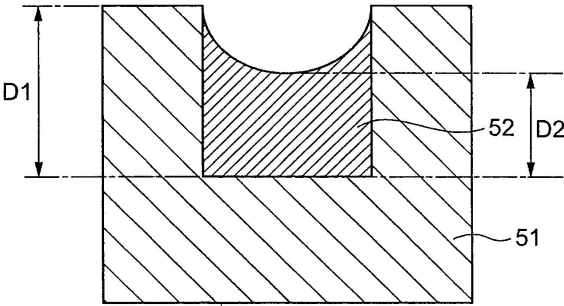
도면4



도면5



도면6



평탄율 (%)=(D2/D1) × 100