



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월24일
 (11) 등록번호 10-1185644
 (24) 등록일자 2012년09월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/48 (2006.01) *C08G 77/00* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *H01B 3/46* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-7016326
- (22) 출원일자(국제) 2005년01월14일
 심사청구일자 2009년08월12일
- (85) 번역문제출일자 2006년08월14일
- (65) 공개번호 10-2006-0123547
- (43) 공개일자 2006년12월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/000374
- (87) 국제공개번호 WO 2005/068540
 국제공개일자 2005년07월28일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00009205 2004년01월16일 일본(JP)
 JP-P-2004-00141200 2004년05월11일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP05105759 A*
 JP2001345317 A
 JP2001127152 A
 JP2003115482 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 절연막 형성용 조성물 및 그의 제조 방법, 및 실리카절연막 및 그의 형성 방법

(57) 요 약

본 발명의 절연막 형성용 조성물은 (A) 가수분해성기 함유 실란 단량체를, (B) 폴리카르보실란 및 (C) 염기성 촉매의 존재하에 가수분해 축합하여 얻어진 가수분해 축합물과 유기 용매를 포함한다.

(72) 발명자

구로사와, 다까히코

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메
6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

시오따, 아쓰시

일본 1048410 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메
6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

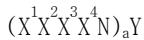
특허청구의 범위

청구항 1

(A) 가수분해성기 함유 실란 단량체를, (B) 가수분해성기를 갖는 폴리카르보실란 및 (C) 하기 화학식 5로 표시되는 질소 함유 화합물인 염기성 촉매의 존재하에 가수분해 촉합하여 얻어진 가수분해 촉합물과,

유기 용매를 포함하는 절연막 형성용 조성물.

<화학식 5>



식 중, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 히드록시알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, Y는 할로겐 원자 또는 히드록시기를 나타내고, a는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (A) 성분은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 1종 이상의 실란 화합물이고,

상기 (B) 성분은 하기 화학식 4로 표시되는 폴리카르보실란 화합물인 절연막 형성용 조성물.

<화학식 1>



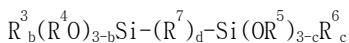
식 중, R은 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기(수소 원자가 불소 원자 또는 아미노기로 치환된 것을 포함함), 폐닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기, 글리시딜기 또는 비닐기를 나타내고, R^1 은 탄소수 1 내지 5의 알킬기(수소 원자가 불소 원자 또는 아미노기로 치환된 것을 포함함), 폐닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기, 글리시딜기 또는 비닐기를 나타내며, a는 1 내지 2의 정수를 나타낸다.

<화학식 2>



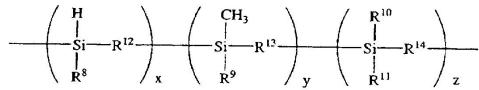
식 중, R^2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기(수소 원자가 불소 원자 또는 아미노기로 치환된 것을 포함함), 폐닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기, 글리시딜기 또는 비닐기를 나타낸다.

<화학식 3>



식 중, R^3 내지 R^6 은 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 5의 알킬기(수소 원자가 불소 원자 또는 아미노기로 치환된 것을 포함함), 폐닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기, 글리시딜기 또는 비닐기를 나타내며, b 및 c는 동일하거나 상이하고, 0 내지 2의 수를 나타내며, R^7 은 산소 원자, 폐닐렌기 또는 $-(CH_2)_m-$ 으로 표시되는 기(여기서, m은 1 내지 6의 정수임)를 나타내고, d는 0 또는 1을 나타낸다.

<화학식 4>



식 중, R^8 은 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 폐닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내고, R^9 는 할로겐 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 폐닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R^{10} , R^{11} 은 동일하거나 상이하고, 할로겐 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 탄소수 2 내지 6의 알킬기, 폐닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R^{12} 내지 R^{14} 는 동일하거나 상이하고, 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기(수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 포함함), 탄소수 1 내지 4의 알케닐렌기(수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 포함함), 아세틸렌기, 프로피닐렌기, 폐닐렌기(수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 포함함), 나프틸렌기(수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 포함함)를 나타내며, x , y , z 는 각각 0 내지 10,000의 수를 나타내고, $5 < x+y+z < 10,000$ 의 조건을 만족한다.

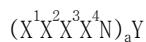
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (A) 성분을 (A) 성분의 완전 가수분해 축합물로 환산한 100 중량부에 대하여, 상기 (B) 성분이 1 내지 1000 중량부인 절연막 형성용 조성물.

청구항 5

(A) 가수분해성기 함유 실란 단량체를, (B) 가수분해성기를 갖는 폴리카르보실란 및 (C) 하기 화학식 5로 표시되는 질소 함유 화합물인 염기성 촉매의 존재하에 가수분해 축합하는 공정을 포함하는 절연막 형성용 조성물의 제조 방법.

<화학식 5>



식 중, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 히드록시알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, Y는 할로겐 원자 또는 히드록시기를 나타내고, a는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 가수분해 축합에 의해 얻어진 가수분해 축합물을 유기 용매에 용해시키는 공정을 추가로 포함하는 절연막 형성용 조성물의 제조 방법.

청구항 7

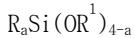
삭제

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 (A) 성분은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 1종 이상의 실란 화합물이고,

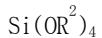
상기 (B) 성분은 하기 화학식 4로 표시되는 폴리카르보실란 화합물인 절연막 형성용 조성물의 제조 방법.

<화학식 1>



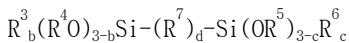
식 중, R은 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기(수소 원자가 불소 원자 또는 아미노기로 치환된 것을 포함함), 페닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기, 글리시딜기 또는 비닐기를 나타내고, R¹은 탄소수 1 내지 5의 알킬기(수소 원자가 불소 원자 또는 아미노기로 치환된 것을 포함함), 페닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기, 글리시딜기 또는 비닐기를 나타내며, a는 1 내지 2의 정수를 나타낸다.

<화학식 2>



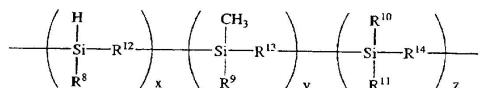
식 중, R²는 탄소수 1 내지 5의 알킬기(수소 원자가 불소 원자 또는 아미노기로 치환된 것을 포함함), 페닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기, 글리시딜기 또는 비닐기를 나타낸다.

<화학식 3>



식 중, R³ 내지 R⁶은 동일하거나 상이하고, 각각 탄소수 1 내지 5의 알킬기(수소 원자가 불소 원자 또는 아미노기로 치환된 것을 포함함), 페닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기, 글리시딜기 또는 비닐기를 나타내며, b 및 c는 동일하거나 상이하고, 0 내지 2의 수를 나타내며, R⁷은 산소 원자, 페닐렌기 또는 -(CH₂)_m-으로 표시되는 기(여기서, m은 1 내지 6의 정수임)를 나타내고, d는 0 또는 1을 나타낸다.

<화학식 4>



식 중, R⁸은 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내고, R⁹은 할로겐 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R¹⁰, R¹¹은 동일하거나 상이하고, 할로겐 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 탄소수 2 내지 6의 알킬기, 페닐기(수소 원자가 할로겐 원자 또는 알킬기로 치환된 것을 포함함), 나프틸기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R¹² 내지 R¹⁴는 동일하거나 상이하고, 메틸렌기, 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기(수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 포함함), 탄소수 1 내지 4의 알케닐렌기(수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 포함함), 아세틸렌기, 프로피닐렌기, 페닐렌기(수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 포함함), 나프틸렌기(수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 포함함)를 나타내며, x, y, z는 각각 0 내지 10,000의 수를 나타내고, 5 < x+y+z < 10,000의 조건을 만족한다.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 (A) 성분을 (A) 성분의 완전 가수분해 축합물로 환산한 100 중량부에 대하여, 상기 (B)

성분이 1 내지 1000 중량부인 절연막 형성용 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 절연막 형성용 조성물을 기판에 도포하고, 도막을 형성하는 공정과,

상기 도막에 대해서 가열, 전자선 조사, 자외선 조사 및 산소 플라즈마로부터 선택되는 1종 이상의 경화 처리를 행하는 공정을 포함하는 실리카계 절연막의 형성 방법.

청구항 11

제10항에 기재된 실리카계 절연막의 형성 방법에 의해 얻어지는 실리카계 절연막.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 절연막 형성용 조성물 및 그의 제조 방법, 및 실리카계 절연막 및 그의 형성 방법에 관한 것이고, 더욱 상세하게는, 반도체 소자에서의 층간 절연막 등에 바람직하게 사용할 수 있는 절연막 형성용 조성물 및 그의 제조 방법, 및 실리카계 절연막 및 그의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

종래, 반도체 소자 등에서의 층간 절연막으로서, CVD법 등의 진공 공정에 의해 형성된 실리카(SiO_2)막이 다용되고 있다. 그리고, 최근에는 보다 균일한 막 두께를 갖는 층간 절연막을 형성하기 위한 목적으로, SOG(Spin on Glass)막이라 불리는 테트라알록실란의 가수분해 생성물을 주성분으로 하는 도포형의 절연막도 사용되고 있다. 또한, 반도체 소자 등의 고집적화에 따라, 유기 SOG라 불리는 폴리오르가노실록산을 주성분으로 하는 저 비유전율의 층간 절연막의 개발도 행해지고 있다.

[0003]

그러나, 반도체 소자 등의 보다 고도의 고집적화나 다층화에 따라, 보다 우수한 도체간의 전기 절연성이 요구되고 있고, 따라서 보존 안정성이 양호하며, 보다 저 비유전율이고, 보다 기계적 강도가 우수한 층간 절연막이 요구되고 있다.

[0004]

또한, 반도체 장치의 제조 과정에서는, 절연층을 평탄화하기 위한 CMP(Chemical Mechanical Planarization) 공정이나, 각종 세정 공정이 행해진다. 이 때문에, 반도체 장치의 층간 절연막이나 보호막 등에 적용하기 위해서는, 유전율 특성 이외에 기계적 강도나 약액에 의한 침식에 견딜 수 있을 정도의 약액내성을 갖는 것도 요구되고 있다.

[0005]

저 비유전율의 재료로는, 암모니아의 존재하에 알록시실란을 축합하여 얻어지는 미립자와 알록시실란의 염기성 부분 가수분해물의 혼합물을 포함하는 조성물(일본 특허 공개 (평)5-263045호 공보, 일본 특허 공개 (평)5-315319호 공보)이나, 폴리알록시실란의 염기성 가수분해물을 암모니아의 존재하에서 축합함으로써 얻어진 도포액(일본 특허 공개 (평)11-340219호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-340220호 공보)이 제안되어 있다. 그러나, 이를 방법으로 얻어지는 재료는 반응 생성물의 성질이 불안정하고, 도막의 비유전율, 균열내성, 기계적 강도, 밀착성 등의 변동도 크기 때문에, 공업적 생산에는 부적합하였다.

[0006]

또한, 폴리카르보실란 용액과 폴리실록산 용액을 혼합함으로써 도포액을 제조하고, 저유전율 절연막을 형성하는 방법(일본 특허 공개 제2001-127152호 공보, 일본 특허 공개 제2001-345317호 공보)이 제안되어 있지만, 이 방법에서는 카르보실란과 폴리실록산의 도메인이 불균일한 상태에서 도막 중에 각각 분산된다는 문제가 있었다.

[0007] 또한, 유기 금속 실란 화합물로부터 카본 브릿지 함유 실란 올리고머를 제조한 후, 가수분해 축합하여 얻어지는 유기 실리케이트 중합체를 사용하는 방법(WO 2002-098955)도 제안되어 있지만, 이 방법으로 얻어지는 재료는 반응 생성물의 안정성이 떨어지고 장기 보관이 어려울 뿐만 아니라, 기판에의 밀착성이 떨어진다는 문제점이 있었다.

[0008] 또한, 고분자인 폴리카르보실란을 가수분해 축합하여 얻어지는 저유전율 절연막의 형성 방법(US-6,807,041)도 제안되어 있지만, 중합체를 기판에 도포한 후, 암모니아에 의한 에이징 처리, 트리메틸실릴화 처리, 500 °C의 고온 경화 등의 공정 처리가 필요하고, 실용 공정에는 부적합한 재료였다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명의 목적은, 고집적화 및 다층화가 요망되고 있는 반도체 소자 등에서 바람직하게 사용할 수 있고, 저 비유전율이며, 기계적 강도, 보존 안정성 및 약액내성 등도 우수한 절연막을 형성할 수 있는 절연막 형성용 조성물 및 그의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 저 비유전율이고, 기계적 강도, 보존 안정성 및 약액내성 등도 우수한 실리카계 절연막 및 그의 형성 방법을 제공하는 것에 있다.

[0011] 본 발명의 절연막 형성용 조성물은,

[0012] (A) 가수분해성기 함유 실란 단량체(본 출원에서 간단히 "(A) 성분"이라고도 함)를, (B) 폴리카르보실란(본 출원에서 간단히 "(B) 성분"이라고도 함) 및 (C) 염기성 촉매의 존재하에 가수분해 축합하여 얻어진 가수분해 축합물과 유기 용매를 포함한다.

[0013] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물에서, 상기 (B) 성분은 가수분해성기를 가질 수 있다.

[0014] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물에서, 상기 (A) 성분은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 1종 이상의 실란 화합물이고, 상기 (B) 성분은 하기 화학식 4로 표시되는 폴리카르보실란 화합물일 수 있다.

화학식 1

[0015] $R_aSi(OR^1)_{4-a}$

[0016] 식 중, R은 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^1 은 1가의 유기기를 나타내며, a는 1 내지 2의 정수를 나타낸다.

화학식 2

[0017] $Si(OR^2)_4$

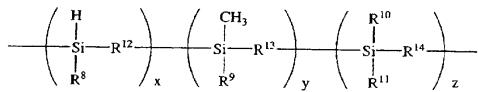
[0018] 식 중, R^2 는 1가의 유기기를 나타낸다.

화학식 3

[0019] $R_b^3(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)_d-Si(OR^5)_{3-c}R_c^6$

[0020] 식 중, R^3 내지 R^6 은 동일하거나 상이하고, 각각 1가의 유기기를 나타내며, b 및 c는 동일하거나 상이하고, 0 내지 2의 수를 나타내며, R^7 은 산소 원자, 페닐렌기 또는 $-(CH_2)_m-$ 으로 표시되는 기(여기서, m은 1 내지 6의 정수임)를 나타내고, d는 0 또는 1을 나타낸다.

화학식 4



[0021]

[0022] 식 중, R^8 은 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 술풀기, 메탄술풀기, 트리플루오로메탄술풀기, 알킬기, 아릴기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내고, R^9 는 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 술풀기, 메탄술풀기, 트리플루오로메탄술풀기, 알킬기, 아릴기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R^{10} , R^{11} 은 동일하거나 상이하고, 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 술풀기, 메탄술풀기, 트리플루오로메탄술풀기, 탄소수 2 내지 6의 알킬기, 아릴기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R^{12} 내지 R^{14} 는 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환된 메틸렌기, 알킬렌기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴렌기를 나타내며, x , y , z 는 각각 0 내지 10,000의 수를 나타내고, $5 < x+y+z < 10,000$ 의 조건을 만족한다.

[0023] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물에서, 상기 (A) 성분을 (A) 성분의 완전 가수분해 축합물로 환산한 100 중량부에 대하여, 상기 (B) 성분이 1 내지 1000 중량부일 수 있다.

[0024] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물에서, 상기 (C) 염기성 촉매는 하기 화학식 5로 표시되는 질소 함유 화합물일 수 있다.

화학식 5

[0025] $(\text{X}^1 \text{X}^2 \text{X}^3 \text{X}^4 \text{N})_a \text{Y}$

[0026] 식 중, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 히드록시알킬기, 아릴기 및 아릴알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, Y 는 할로겐 원자 또는 1 내지 4가의 음이온성을 나타내고, a 는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0027] 본 발명의 절연막 형성용 조성물의 제조 방법은,

[0028] (A) 가수분해성기 함유 실란 단량체를, (B) 폴리카르보실란 및 (C) 염기성 촉매의 존재하에 가수분해 축합하는 공정을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물의 제조 방법에서, 상기 가수분해 축합에 의해 얻어진 가수분해 축합물을 유기 용매에 용해시키는 공정을 추가로 포함할 수 있다.

[0030] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물의 제조 방법에서, 상기 (B) 성분은 가수분해성기를 가질 수 있다.

[0031] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물의 제조 방법에서 상기 (A) 성분은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 군으로부터 선택된 1종 이상의 실란 화합물이고, 상기 (B) 성분은 하기 화학식 4로 표시되는 폴리카르보실란 화합물일 수 있다.

[0032] <화학식 1>

[0033] $\text{R}_a \text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$

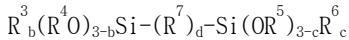
[0034] 식 중, R 은 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^1 은 1가의 유기기를 나타내며, a 는 1 내지 2의 정수를 나타낸다.

[0035] <화학식 2>

[0036] $\text{Si}(\text{OR}^2)^4$

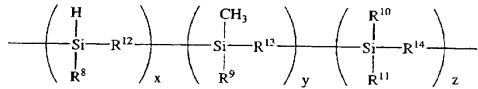
[0037] 식 중, R^2 는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0038] <화학식 3>



[0040] 식 중, R^3 내지 R^6 은 동일하거나 상이하고, 각각 1가의 유기기를 나타내며, b 및 c는 동일하거나 상이하고, 0 내지 2의 수를 나타내며, R^7 은 산소 원자, 페닐렌기 또는 $-(CH_2)_m-$ 으로 표시되는 기(여기서, m은 1 내지 6의 정수임)를 나타내고, d는 0 또는 1을 나타낸다.

[0041] <화학식 4>



[0042]

[0043] 식 중, R^8 은 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 알킬기, 아릴기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내고, R^9 는 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 알킬기, 아릴기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R^{10} , R^{11} 은 동일하거나 상이하고, 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 탄소수 2 내지 6의 알킬기, 아릴기, 알릴기 및 글리시딜기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, R^{12} 내지 R^{14} 는 동일하거나 상이하고, 치환 또는 비치환된 메틸렌기, 알킬렌기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴렌기를 나타내며, x, y, z는 각각 0 내지 10,000의 수를 나타내고, $5 < x+y+z < 10,000$ 의 조건을 만족한다.

[0044] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물의 제조 방법에서, 상기 (A) 성분을 (A) 성분의 완전 가수분해 축합물로 환산한 100 중량부에 대하여, 상기 (B) 성분은 1 내지 1000 중량부일 수 있다.

[0045] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물의 제조 방법에서, 상기 (C) 염기성 촉매는 하기 화학식 5로 표시되는 질소 함유 화합물일 수 있다.

[0046] <화학식 5>



[0048] 식 중, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 히드록시알킬기, 아릴기 및 아릴알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 나타내며, Y는 할로겐 원자 또는 1 내지 4가의 음이온성을 나타내고, a는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0049] 본 발명의 실리카계 절연막의 형성 방법은,

[0050] 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물을 기판에 도포하고, 도막을 형성하는 공정과,

[0051] 상기 도막에 대해서, 가열, 전자선 조사, 자외선 조사 및 산소 플라즈마로부터 선택되는 1종 이상의 경화 처리를 행하는 공정을 포함한다.

[0052] 본 발명에 따른 실리카계 절연막은 상기 본 발명의 실리카계 절연막의 형성 방법에 의해 얻어진다.

[0053] 본 발명의 막 형성용 조성물에 따르면, (A) 가수분해성기 함유 실란 단량체를, (B) 폴리카르보실란 및 (C) 염기성 촉매의 존재하에 가수분해 축합하여 얻어진 가수분해 축합물을 포함한다. 이 가수분해 축합에서는, (A) 가수분해성기 함유 실란 단량체가 가수분해를 일으켜 실라놀기(-Si-OH)를 형성함과 동시에, (B) 폴리카르보실란 내에서도 가수분해에 의한 실라놀기(-Si-OH)의 생성이 진행된다. 이 반응은 (C) 염기성 촉매의 존재하에서 진행되며, 축합 반응을 일으켜 Si-O-Si 결합을 형성하기 때문에, 3차 구조적으로 분지도가 높고, 분자량이 큰 가수분해성 축합물이 얻어진다. 이 때문에, 본 발명의 절연막 형성용 조성물을 사용함으로써, 비유전율이 낮은 절연막을 형성할 수 있다.

[0054] 또한, 이 가수분해 축합물은 (B) 폴리카르보실란이 (A) 가수분해성기 함유 실란 단량체에서 유래하는 폴리실록

산과 화학적 결합을 형성하고, 3차 구조 내에 도입되는 구조를 갖기 때문에, 본 발명의 절연막 형성용 조성물을 사용함으로써, 기계적 강도가 높고, 밀착성 및 약액내성이 우수하며, 막 중 총 분리가 없는 절연막을 형성할 수 있다.

[0055] 본 발명의 막 형성용 조성물의 제조 방법에 따르면, (A) 가수분해성기 함유 실란 단량체를, (B) 폴리카르보실란 및 (C) 염기성 촉매의 존재하에 가수분해 축합하는 공정을 포함함으로써, 비교적 온화한 조건으로 가수분해 축합물을 얻을 수 있기 때문에 반응의 제어가 용이하다.

[0056] 본 발명의 실리카계 절연막의 형성 방법에 따르면, 상기 본 발명의 절연막 형성용 조성물을 기판에 도포하고, 도막을 형성하는 공정과, 상기 도막에 대해서 가열, 전자선 조사, 자외선 조사 및 산소 플라즈마로부터 선택되는 1종 이상의 경화 처리를 행하는 공정을 포함한다. 이에 따라, 얻어지는 실리카계 절연막은 비유전율이 낮고, 기계적 강도, 밀착성 및 약액내성이 우수하며, 막 중 상분리가 없다.

[0057] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0058] 이하에 본 발명에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0059] 1. 막 형성용 조성물 및 그의 제조 방법

[0060] 본 발명에 따른 막 형성용 조성물(절연막 형성용 조성물)은, (A) 성분을 (B) 성분 및 (C) 염기성 촉매의 존재하에서 가수분해하고, 축합한 가수분해 축합물(이하, "특정 가수분해 축합물"이라 함)과 유기 용매를 포함한다. 이하, 각 성분에 대해서 설명한다.

[0061] 1.1. (A) 성분

[0062] (A) 성분은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물(이하, "화합물 1"이라 함), 하기 화학식 2로 표시되는 화합물(이하, "화합물 2"라 함) 및 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물(이하, "화합물 3"이라 함)의 군으로부터 선택된 1종 이상의 실란 화합물이다.

[0063] <화학식 1>



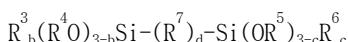
[0065] 식 중, R은 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R¹은 1가의 유기기를 나타내며, a는 1 내지 2의 정수를 나타낸다.

[0066] <화학식 2>



[0068] 식 중, R²는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0069] <화학식 3>



[0071] 식 중, R³ 내지 R⁶은 동일하거나 상이하고, 각각 1가의 유기기를 나타내며, b 및 c는 동일하거나 상이하고, 0 내지 2의 수를 나타내며, R⁷은 산소 원자, 페닐렌기 또는 -(CH₂)_m-으로 표시되는 기(여기서, m은 1 내지 6의 정수임)를 나타내고, d는 0 또는 1을 나타낸다.

[0072] 본 발명에서 "가수분해성기"란, 본 발명의 막 형성용 조성물의 제조시에 가수분해될 수 있는 기를 말한다. 가수분해성기의 구체예로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 실리콘 원자에 결합한 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 술폰기, 메탄술폰기 및 트리플루오로메탄술폰기를 들 수 있다.

[0073] 1.1.1. 화합물 1

[0074] 상기 화학식 1에서, R, R¹로 표시되는 1가의 유기기로는, 알킬기, 아릴기, 알릴기, 글리시딜기, 비닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 화학식 1에서 R의 1가의 유기기는 특히 알킬기 또는 페닐기인 것이 바람직하다. 여기

서, 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5이며, 이들 알킬기는 쇄상이거나, 분지하고 있을 수도 있고, 추가로 수소 원자가 불소 원자, 아미노기 등에 치환될 수도 있다. 상기 화학식 1에서, 아릴기로는 폐닐기, 나프탈기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 플루오로페닐기 등을 들 수 있다.

[0075]

화합물 1의 구체예로는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리이소프로록시실란, 메틸트리-n-부톡시실란, 메틸트리-sec-부톡시실란, 메틸트리-tert-부톡시실란, 메틸트리페녹시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리-n-프로록시실란, 에틸트리이소프로록시실란, 에틸트리-n-부톡시실란, 에틸트리-sec-부톡시실란, 에틸트리-tert-부톡시실란, 에틸트리페녹시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리-n-프로록시실란, n-프로필트리이소프로록시실란, n-프로필트리-n-부톡시실란, n-프로필트리-sec-부톡시실란, n-프로필트리-tert-부톡시실란, n-프로필트리페녹시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리-n-프로록시실란, 이소프로필트리이소프로록시실란, 이소프로필트리-n-부톡시실란, 이소프로필트리-sec-부톡시실란, 이소프로필트리-tert-부톡시실란, 이소프로필트리페녹시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-부틸트리-n-프로록시실란, n-부틸트리이소프로록시실란, n-부틸트리-n-부톡시실란, n-부틸트리-sec-부톡시실란, n-부틸트리-tert-부톡시실란, n-부틸트리페녹시실란, sec-부틸트리메톡시실란, sec-부틸이소트리에톡시실란, sec-부틸트리-n-프로록시실란, sec-부틸트리이소프로록시실란, sec-부틸트리-n-부톡시실란, sec-부틸트리-sec-부톡시실란, sec-부틸트리-tert-부톡시실란, sec-부틸트리페녹시실란, tert-부틸트리메톡시실란, tert-부틸트리에톡시실란, tert-부틸트리-n-프로록시실란, tert-부틸트리-tert-부톡시실란, tert-부틸트리-tert-부톡시실란, tert-부틸트리-tert-부톡시실란, tert-부틸트리-tert-부톡시실란, tert-부틸트리페녹시실란, 폐닐트리메톡시실란, 폐닐트리에톡시실란, 폐닐트리-n-프로록시실란, 폐닐트리이소프로록시실란, 폐닐트리-n-부톡시실란, 폐닐트리-sec-부톡시실란, 폐닐트리-tert-부톡시실란, 폐닐트리페녹시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리-n-프로록시실란, 비닐트리이소프로록시실란, 비닐트리-n-부톡시실란, 비닐트리-sec-부톡시실란, 비닐트리-tert-부톡시실란, 비닐트리페녹시실란, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로록시실란, 트리이소프로록시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 트리페녹시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디-n-프로록시실란, 디메틸디이소프로록시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디-tert-부톡시실란, 디에틸디-sec-부톡시실란, 디에틸디-tert-부톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디에톡시실란, 디-n-프로필디-n-프로록시실란, 디-n-프로필디이소프로록시실란, 디-n-프로필디-n-부톡시실란, 디-n-프로필디-sec-부톡시실란, 디-n-프로필디-tert-부톡시실란, 디-n-프로필디-페녹시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디이소프로필디-tert-부톡시실란, 디이소프로필디-sec-부톡시실란, 디이소프로필디-n-부톡시실란, 디이소프로필디-tert-부톡시실란, 디이소프로필디-sec-부톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디-n-프로록시실란, 디-n-부틸디-n-부톡시실란, 디-n-부틸디-sec-부톡시실란, 디-n-부틸디-tert-부톡시실란, 디-n-부틸디-페녹시실란, 디-sec-부틸디메톡시실란, 디-sec-부틸디에톡시실란, 디-sec-부틸디-n-프로록시실란, 디-sec-부틸디이소프로록시실란, 디-sec-부틸디-n-부톡시실란, 디-sec-부틸디-sec-부톡시실란, 디-sec-부틸디-tert-부톡시실란, 디-sec-부틸디-페녹시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디에톡시실란, 디-tert-부틸디-n-프로록시실란, 디-tert-부틸디-tert-부톡시실란, 디-tert-부틸디-sec-부톡시실란, 디-tert-부틸디-페녹시실란, 디-tert-부틸디-페녹시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디-에톡시실란, 디페닐디-n-프로록시실란, 디페닐디이소프로록시실란, 디페닐디-n-부톡시실란, 디페닐디-sec-부톡시실란, 디페닐디-tert-부톡시실란, 디페닐디-페녹시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에톡시실란, γ-트리플루오로프로필트리메톡시실란, γ-트리플루오로프로필트리에톡시실란을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

[0076]

화합물 1로서 특히 바람직한 화합물은, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로록시실란, 메틸트리-iso-프로록시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 폐닐트리메톡시실란, 폐닐트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디-에톡시실란, 디페닐디-페녹시실란 등이다.

[0077]

1.1.2. 화합물 2

톡시실릴)벤젠, 1,2-비스(트리-tert-부톡시실릴)벤젠, 1,3-비스(트리메톡시실릴)벤젠, 1,3-비스(트리에톡시실릴)벤젠, 1,3-비스(트리-n-프로폭시실릴)벤젠, 1,3-비스(트리-iso-프로폭시실릴)벤zen, 1,3-비스(트리-n-부톡시실릴)벤젠, 1,3-비스(트리-sec-부톡시실릴)벤젠, 1,3-비스(트리-tert-부톡시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리메톡시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리에톡시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리-n-프로폭시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리-iso-프로폭시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리-n-부톡시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리-sec-부톡시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리-tert-부톡시실릴)벤젠 등 들 수 있다.

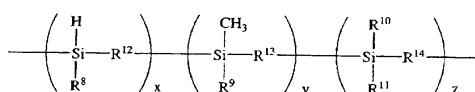
[0085] 이들 중에서, 비스(트리메톡시실릴)메탄, 비스(트리에톡시실릴)메탄, 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄, 1-(디메톡시메틸실릴)-1-(트리메톡시실릴)메탄, 1-(디에톡시메틸실릴)-1-(트리에톡시실릴)메탄, 비스(디메톡시메틸실릴)메탄, 비스(디에톡시메틸실릴)메탄, 1,2-비스(디메톡시메틸실릴)에탄, 1,2-비스(디에톡시메틸실릴)에탄, 1,2-비스(트리메톡시실릴)벤젠, 1,2-비스(트리에톡시실릴)벤젠, 1,3-비스(트리메톡시실릴)벤젠, 1,3-비스(트리에톡시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리메톡시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리에톡시실릴)벤젠, 1,4-비스(트리-n-부톡시실릴)벤젠 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 상기 화합물 1 내지 3은 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

[0086] 화합물 1 내지 3으로 표시되는 화합물을 가수분해, 부분 축합시킬 때에, 화학식 1 내지 3에서 R^1O- , R^2O- , R^4O- 및 R^5O- 로 표시되는 기 1 몰당 0.1 내지 100 몰의 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에서 완전 가수분해 축합물이란, 축합물 성분 중 R^1O- , R^2O- , R^4O- 및 R^5O- 로 표시되는 기가 100 % 가수분해하여 OH기가 되고, 완전히 축합된 것을 나타낸다.

1.2. (B) 성분

[0088] 이어서 (B) 성분에 대해서 설명한다. 본 발명에서 (B) 성분이란, 상기 (A) 성분과 축합하여, Si-O-Si 결합을 형성할 수 있는 폴리카르보실란이다. (B) 성분은, 예를 들면 하기 화학식 4로 표시되는 폴리카르보실란 화합물 (이하, "화합물 4"라 하는 경우도 있음)일 수 있다. 또한, 이하의 설명에서, (B) 성분이라 할 때, 상기 폴리카르보실란 화합물이 유기 용매에 용해되어 있는 경우도 포함되는 것으로 한다.

<화학식 4>



[0089] 상기 화학식 4에서, R^8 은 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 알킬기, 아릴기, 알릴기, 글리시딜기를 나타내고, R^9 는 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 알킬기, 아릴기, 알릴기, 글리시딜기를 나타내며, R^{10} , R^{11} 은 동일하거나 상이하고, 할로겐 원자, 히드록시기, 알콕시기, 아실옥시기, 술폰기, 메탄술폰기, 트리플루오로메탄술폰기, 탄소수 2 내지 6의 알킬기, 아릴기, 알릴기, 글리시딜기를 나타내며, R^{12} 내지 R^{14} 는 치환 또는 비치환된 메틸렌기, 알킬렌기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴렌기를 나타낸다.

[0092] 여기서, 할로겐 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있고, 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 부톡시기 등을 들 수 있고, 아실옥시기로는 아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기 등을 들 수 있고, 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기 등을 들 수 있고, 아릴기로는 페닐기, 나프틸기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 플루오로페닐기 등을 들 수 있다.

[0093] 알킬렌기로는, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 테실렌기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 6이며, 이들 알킬렌기는 쇄상이거나 분지하고 있을 수도 있고, 추가로 환을 형성하고 있을 수도 있으며, 수소 원자가 불소 원자 등에 치환될 수도 있다. 상기 화학식 4에서, 알케닐기로는 에테닐렌기, 프로페닐렌기, 1-부테닐렌기, 2-부테닐렌기 등을 들 수 있고, 디에닐일 수도 있으며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4이고, 수소 원자가 불소 원자 등에 치환될 수도 있다. 알키닐기로는, 아세틸렌기, 프로피닐렌기 등을 들 수 있다. 아릴렌기로는 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있고, 수소 원자가 불소 원자 등에 치환될 수도 있다.

[0094] 또한, 상기 화학식 4에서, x, y, z는 0 내지 10,000의 수이고, $5 < x+y+z < 10,000$ 이다. $x+y+z < 5$ 의 경우에는 막

형성용 조성물의 보존 안정성이 떨어지는 경우가 있으며, $10,000 < x+y+z$ 의 경우에는 (A) 성분과 총 분리를 일으켜 균일한 막을 형성하지 않는 경우가 있다. 바람직하게는, x, y, z 는 각각 $0 \leq x \leq 800, 0 \leq y \leq 500, 0 \leq z \leq 1,000$ 이고, 보다 바람직하게는 $0 \leq x \leq 500, 0 \leq y \leq 300, 0 \leq z \leq 500$ 이며, 더욱 바람직하게는 $0 \leq x \leq 100, 0 \leq y \leq 50, 0 \leq z \leq 100$ 이다.

[0095] 또한, 상기 화학식 4에서, $5 < x+y+z < 1,000$ 인 것이 바람직하고, $5 < x+y+z < 500$ 인 것이 보다 바람직하며, $5 < x+y+z < 250$ 인 것이 보다 바람직하고, $5 < x+y+z < 100$ 인 것이 가장 바람직하다.

[0096] (A) 성분과 (B) 성분의 혼합비로는, (A) 성분의 완전 가수분해 축합물 100 중량부에 대하여, (B) 성분이 1 내지 1000 중량부인 것이 바람직하고, 특히 5 내지 200 중량부인 것이 보다 바람직하며, 5 내지 100 중량부인 것이 더욱 바람직하다. (B) 성분이 1 중량부 미만인 경우에는, 막 형성 후에 충분한 약액내성을 발현할 수 없는 경우가 있으며, 1000 중량부를 초과하면 막의 저유전율화를 달성할 수 없는 경우가 있다.

[0097] (B) 성분의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 400 내지 50,000인 것이 바람직하고, 500 내지 10,000인 것이 보다 바람직하며, 500 내지 3,000인 것이 보다 바람직하다. (B) 성분의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 50,000을 초과하면, (A) 성분과 총 분리를 일으켜 균일한 막을 형성하지 않는 경우가 있다.

[0098] 본 발명의 막 형성용 조성물에 포함되는 가수분해 축합물을 제조할 때에, (B) 성분으로서 화합물 4를 사용하여, (C) 염기성 촉매 및 (B) 성분의 존재하에 (A) 성분을 가수분해 축합함으로써, (A) 성분끼리의 가수분해 축합과 동시에, (B) 성분과 (A) 성분에서 유래하는 폴리실록산과의 가수분해 축합을 진행시킬 수 있다. 이에 따라, 얻어지는 가수분해 축합물은 (B) 성분(폴리카르보실란)을 핵으로 하는 중합체가 (A) 성분(가수분해기 함유 실란 단량체)에서 유래하는 폴리실록산의 3차 구조 내에 도입된 구조를 갖는다. 본 발명의 절연막 형성용 조성물이 상기 가수분해 축합물을 포함함으로써, 비유전율이 보다 낮고, 기계적 강도, 밀착성 및 약액내성이 매우 우수하며, 막 중 상분리가 없는 절연막을 얻을 수 있다.

1.3. (C) 염기성 촉매

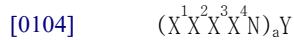
[0100] 본 발명의 막 형성용 조성물에 포함되는 가수분해 축합물을 제조할 때, (C) 염기성 촉매를 사용함으로써, 얻어지는 가수분해 축합물의 분자 구조에 존재하는 분자쇄의 분지도를 높일 수 있으며, 그 분자량을 보다 크게 할 수 있다. 이에 따라, 상술한 구조를 갖는 가수분해 축합물을 얻을 수 있다.

[0101] 본 발명에 따른 (C) 염기성 촉매로는, 예를 들면 메탄올아민, 에탄올아민, 프로판올아민, 부탄올아민, N-메틸메탄올아민, N-에틸메탄올아민, N-프로필메탄올아민, N-부틸메탄올아민, N-부틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민, N-프로필에탄올아민, N-부틸에탄올아민, N-메틸프로판올아민, N-에틸프로판올아민, N-프로필프로판올아민, N-부틸프로판올아민, N-메틸부탄올아민, N-에틸부탄올아민, N-프로필부탄올아민, N-부틸부탄올아민, N,N-디메틸메탄올아민, N,N-디에틸메탄올아민, N,N-디프로필메탄올아민, N,N-디부틸메탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디프로필에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, N,N-디메틸프로판올아민, N,N-디에틸프로판올아민, N,N-디프로필프로판올아민, N,N-디부틸프로판올아민, N,N-디메틸부탄올아민, N,N-디에틸부탄올아민, N,N-디프로필부탄올아민, N,N-디부틸부탄올아민, N-메틸디메탄올아민, N-에틸디메탄올아민, N-프로필디메탄올아민, N-부틸디메탄올아민, N-메틸디프로판올아민, N-에틸디프로판올아민, N-프로필디프로판올아민, N-부틸디프로판올아민, N-메틸디부탄올아민, N-에틸디부탄올아민, N-프로필디부탄올아민, N-(아미노메틸)메탄올아민, N-(아미노메틸)에탄올아민, N-(아미노메틸)프로판올아민, N-(아미노메틸)부탄올아민, N-(아미노에틸)메탄올아민, N-(아미노에틸)에탄올아민, N-(아미노에틸)프로판올아민, N-(아미노에틸)부탄올아민, N-(아미노프로필)메탄올아민, N-(아미노프로필)에탄올아민, N-(아미노프로필)프로판올아민, N-(아미노프로필)부탄올아민, N-(아미노부틸)메탄올아민, N-(아미노부틸)에탄올아민, N-(아미노부틸)프로판올아민, N-(아미노부틸)부탄올아민, 메톡시메틸아민, 메톡시에틸아민, 메톡시프로필아민, 메톡시부틸아민, 에톡시메틸아민, 에톡시에틸아민, 에톡시프로필아민, 에톡시부틸아민, 프로폭시메틸아민, 프로폭시에틸아민, 프로폭시프로필아민, 프로폭시부틸아민, 부톡시메틸아민, 부톡시에틸아민, 부톡시프로필아민, 부톡시부틸아민, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, N,N-디메틸아민, N,N-디에틸아민, N,N-디프로필아민, N,N-디부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라프로필암모늄히드록시드, 테트라부틸암모늄히드록시드, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라에틸에틸렌디아민, 테트라프로필에틸렌디아민, 테트라부틸에틸렌디아민, 메틸아미노메틸아민, 메틸아미노에틸아민, 메틸아미노프로필아민, 메틸아미노부틸아민, 에틸아미노메틸아민, 에틸아미노에틸아민, 에틸아미노프로필아민, 에틸아미노부틸아민, 프로필아미노메틸아민, 프로필아미노에틸아민, 프로필아미노프로필아민, 프로필아미노부틸아민, 부틸아미

노메틸아민, 부틸아미노에틸아민, 부틸아미노프로필아민, 부틸아미노부틸아민, 피리딘, 피롤, 피페라진, 피롤리딘, 피페리딘, 피콜린, 모르폴린, 메틸모르폴린, 디아자비시클로옥탄, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데센, 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화칼슘 등을 들 수 있다.

[0102] (C) 염기성 촉매로는, 특히 하기 화학식 5로 표시되는 질소 함유 화합물(이하, 화합물 5라고도 함)인 것이 바람직하다.

[0103] <화학식 5>



[0105] 상기 화학식 5에서, X^1 , X^2 , X^3 , X^4 는 동일하거나 상이하고, 각각 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기(바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 등), 히드록시알킬기(바람직하게는 히드록시에틸기 등), 아릴기(바람직하게는 폐닐기 등), 아릴알킬기(바람직하게는 폐닐메틸기 등)를 나타내고, Y는 할로겐 원자(바람직하게는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등), 1 내지 4가의 음이온성기(바람직하게는 히드록시기 등)를 나타내며, a는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0106] 화합물 5의 구체예로는, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라-n-프로필암모늄, 수산화테트라-iso-프로필암모늄, 수산화테트라-n-부틸암모늄, 수산화테트라-iso-부틸암모늄, 수산화테트라-tert-부틸암모늄, 수산화테트라펜틸암모늄, 수산화테트라헥실암모늄, 수산화테트라헵틸암모늄, 수산화테트라옥틸암모늄, 수산화테트라노닐암모늄, 수산화테트라데실암모늄, 수산화테트라운데실암모늄, 수산화테트라도데실암모늄, 브롬화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 염화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라-iso-프로필암모늄, 염화테트라-n-프로필암모늄, 브롬화테트라-n-부틸암모늄, 염화테트라-n-부틸암모늄, 수산화헥사데실트리메틸암모늄, 브롬화-n-헥사데실트리메틸암모늄, 수산화-n-옥타데실트리메틸암모늄, 브롬화-n-옥타데실트리메틸암모늄, 염화세틸트리메틸암모늄, 염화스테아릴트리메틸암모늄, 염화벤질트리메틸암모늄, 염화디데실디메틸암모늄, 염화디스테아릴디메틸암모늄, 염화트리데실메틸암모늄, 테트라부틸암모늄히드로젠플레이트, 브롬화트리부틸메틸암모늄, 염화트리옥틸메틸암모늄, 염화트리라우릴메틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄, 브롬화벤질트리에틸암모늄, 브롬화벤질트리부틸암모늄, 브롬화페닐트리메틸암모늄, 콜린 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 이들 중에서 특히 바람직하게는, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라-n-프로필암모늄, 수산화테트라-n-부틸암모늄, 브롬화테트라메틸암모늄, 염화테트라메틸암모늄, 브롬화테트라에틸암모늄, 염화테트라에틸암모늄, 브롬화테트라-n-프로필암모늄, 염화테트라-n-프로필암모늄이다. 상기 화합물 5는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

[0107] 상술한 (C) 염기성 촉매의 사용량은, (A) 성분(화합물 1 내지 3의 총량) 1 몰에 대하여 통상 0.0001 내지 1 몰, 바람직하게는 0.001 내지 0.1 몰이다.

1.4. 특정 가수분해 촉합물의 제조 방법

[0109] 특정 가수분해 촉합물은 상기 (A) 성분을, 상기 (B) 성분 및 (C) 염기성 촉매의 존재하에 가수분해 촉합함으로써 얻어진다.

[0110] 여기서, (A) 성분 및 (B) 성분을 유기 용매에 용해시킨 상태에서 (A) 성분을 가수분해할 수 있다. 이 경우에 사용 가능한 유기 용매로는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올 등의 알코올계 용매; 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 다가 알코올계 용매; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르계 용매; 에틸에테르, i-프로필에테르, n-부틸에테르, n-헥실에테르, 2-에틸헥실에테르, 에틸렌옥시드, 1,2-프로필렌옥시드, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, 디옥산, 디메틸디옥산, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르 등의 에테르계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-i-부틸케톤, 트리메틸노나논, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 2-헥사논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 디아세톤알코올 등의 케톤계 용매를 들 수 있다.

[0111] 유기 용매 중에서의 (B) 성분 및 (A) 성분의 합계량의 농도는 1 내지 30 중량%인 것이 바람직하다.

- [0112] 가수분해 축합에서의 반응 온도는 0 내지 100 °C, 바람직하게는 20 내지 80 °C이고, 반응 시간은 30 내지 1000 분, 바람직하게는 30 내지 180 분이다.
- [0113] 각 성분의 첨가순으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 유기 용매에 (C) 염기성 촉매를 첨가한 액에 (A) 성분 및 (B) 성분을 각각 유기 용매에 첨가한 것을 축차 첨가하는 방법이 바람직하다.
- [0114] 얻어진 특정 가수분해 축합물의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은, 통상 1,500 내지 500,000인 것이 바람직하고, 2,000 내지 200,000인 것이 보다 바람직하며, 2,000 내지 100,000인 것이 더욱 바람직하다. 특정 가수분해 축합물의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 1,500 미만이면, 목적으로 하는 비유전율이 얻어지지 않는 경우가 있으며, 한편 500,000을 초과하면, 도막의 면내 균일성이 떨어지는 경우가 있다.
- [0115] 1.5. 유기 용매
- [0116] 본 발명의 절연막 형성용 조성물에 포함되는 유기 용매로는, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 아미드계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 지방족 탄화수소계 용매, 방향족계 용매 및 할로겐 함유 용매의 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있다.
- [0117] 알코올계 용매로는, 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, 3-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알코올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, n-데칸올, sec-운데실알코올, 트리메틸노닐알코올, sec-테트라데실알코올, sec-헵타데실알코올, 푸르푸릴알코올, 폐놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 디아세톤알코올 등의 모노알코올계 용매;
- [0118] 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 다가 알코올계 용매;
- [0119] 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노헥실에테르, 에틸렌글리콜 모노페닐에테르, 에틸렌글리콜 모노-2-에틸부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노헥실에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노프로필에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다. 이들 알코올계 용매는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.
- [0120] 케톤계 용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-i-부틸케톤, 트리메틸노나논, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논, 시클로옥타논, 2-헥사논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 디아세톤알코올, 아세토페논, 펜손 등의 케톤계 용매를 들 수 있다. 이들 케톤계 용매는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.
- [0121] 아미드계 용매로는, N,N-디메틸아미다졸리디논, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로파온아미드, N-메틸파롤리돈 등의 질소 함유계 용매를 들 수 있다. 이들 아미드계 용매는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.
- [0122] 에테르 용매계로는, 에틸에테르, i-프로필에테르, n-부틸에테르, n-헥실에테르, 2-에틸헥실에테르, 에틸렌옥시드, 1,2-프로필렌옥시드, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, 디옥산, 디메틸디옥산, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노-n-헥실에테르, 에틸렌글리콜 모노페닐에테르, 에틸렌글리콜 모노-2-에틸부틸에테르, 에틸렌글리콜 디부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜 디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에톡시트리글리콜, 테트라에틸렌글리콜 디-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디페닐에테르, 아니솔 등의 에테르계 용매를 들 수

있다. 이들 에테르계 용매는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

[0123] 에스테르계 용매로는, 디에틸카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 아세트산메틸, 아세트산에틸, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 아세트산 sec-부틸, 아세트산 n-펜틸, 아세트산 sec-펜틸, 아세트산 3-메톡시부틸, 아세트산메틸펜틸, 아세트산 2-에틸부틸, 아세트산 2-에틸헥실, 아세트산벤질, 아세트산시클로헥실, 아세트산메틸시클로헥실, 아세트산 n-노닐, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세트산에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 아세트산에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜 모노노에틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 아세트산프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 디아세트산글리콜, 아세트산메톡시트리글리콜, 프로피온산에틸, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 i-아밀, 옥살산디에틸, 옥살산디- n-부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산 n-부틸, 락트산 n-아밀, 말론산디에틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸 등의 에스테르계 용매를 들 수 있다. 이들 에스테르계 용매는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

[0124] 지방족 탄화수소계 용매로는, n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, n-헵탄, i-헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-옥탄, i-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매를 들 수 있다. 이들 지방족 탄화수소계 용매는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

[0125] 방향족 탄화수소계 용매로는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, i-프로필벤젠, 디에틸벤젠, i-부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디-i-프로필벤젠, n-아밀나프탈렌, 트리메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매를 들 수 있다. 이들 방향족 탄화수소계 용매는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다. 할로겐 함유 용매로는, 디클로로메탄, 클로로포름, 프론, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로겐 함유 용매를 들 수 있다.

[0126] 본 발명에서는, 비점이 150 °C 미만인 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하고, 용제 종류로는 알코올계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제가 특히 바람직하며, 이들을 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용하는 것이 바람직하다.

[0127] 이들 유기 용매는 특정 가수분해 축합물의 합성에 사용한 것과 동일한 것일 수도 있고, 특정 가수분해 축합물의 합성이 종료된 후에 용제를 원하는 유기 용매로 치환할 수도 있다.

1.6. 그 밖의 첨가물

[0129] 본 발명의 절연막 형성용 조성물에는, 추가로 유기 중합체나 계면활성제 등의 성분을 첨가할 수도 있다. 또한, 이들 첨가물은 (A) 성분 및 (B) 성분을 혼합하기 전에 각 성분이 용해 또는 분산된 용제 중에 첨가되어 있을 수도 있다.

1.6.1. 유기 중합체

[0131] 유기 중합체로는, 예를 들면 당쇄 구조를 갖는 중합체, 비닐아미드계 중합체, (메트)아크릴계 중합체, 방향족 비닐 화합물계 중합체, 덴드리머, 폴리아미드, 폴리아믹산, 폴리아릴렌, 폴리아미드, 폴리퀴녹살린, 폴리옥사디아졸, 불소계 중합체, 폴리알킬렌옥시드 구조를 갖는 중합체 등을 들 수 있다.

[0132] 폴리알킬렌옥시드 구조를 갖는 중합체로는, 폴리메틸렌옥시드 구조, 폴리에틸렌옥시드 구조, 폴리프로필렌옥시드 구조, 폴리테트라메틸렌옥시드 구조, 폴리부틸렌옥시드 구조 등을 들 수 있다.

[0133] 구체적으로는, 폴리옥시메틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌스테롤에테르, 폴리옥시에틸렌라놀린 유도체, 알킬페놀포르말린 축합물의 산화에틸렌 유도체, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 블랙 공중합체, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르 등의 에테르형 화합물, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌알킬에테르 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 알칸올아미드황산염 등의 에테르에스테르형 화합물, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 지방산 모노글리세라이드, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 프로필렌글리콜 지방산 에스테르, 수크로스 지방산 에스테르 등의 에테르에스테르형 화합물 등을 들 수 있다.

[0134] 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 블럭 공중합체로는, 하기와 같은 블럭 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0135] $-(X')_1-(Y')_m-$

[0136] $-(X')_1-(Y')_m-(X')_n-$

[0137] 식 중, X' 은 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 으로 표시되는 기를 나타내고, Y' 은 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 으로 표시되는 기를 나타내고, l 은 1 내지 90의 수를 나타내고, m 은 10 내지 99의 수를 나타내고, n 은 0 내지 90의 수를 나타낸다.

[0138] 이들 중에서, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산 에스테르 등의 에테르형 화합물을 보다 바람직한 예로서 들 수 있다. 상술한 유기 중합체는 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

1.6.2. 계면활성제

[0140] 계면활성제로는, 예를 들면 비이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 등을 들 수 있고, 또는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 폴리알킬렌옥시드계 계면활성제, 폴리(메트)아크릴레이트계 계면활성제 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.

[0141] 계면활성제의 사용량은 얻어지는 중합체 100 중량부에 대하여, 통상 0.00001 내지 1 중량부이다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다.

2. 막의 형성 방법

[0143] 본 발명의 막(절연막)의 형성 방법은 막 형성용 조성물을 기재에 도포하고, 도막을 형성하는 공정과, 상기 도막에 가열 처리하는 공정을 포함한다.

[0144] 막 형성용 조성물이 도포되는 기재로는, Si, SiO_2 , SiN , SiC , SiCN 등의 Si 함유층을 들 수 있다. 막 형성용 조성물을 기재에 도포하는 방법으로는, 스판코팅, 침지법, 롤 코팅법, 분무법 등의 도장 수단이 이용된다. 기재에 막 형성용 조성물을 도포한 후, 용제를 제거하고 도막을 형성한다. 이 때의 막 두께는, 건조 막 두께로서, 1회 도장하여 두께 0.05 내지 2.5 μm , 2회 도장하여 두께 0.1 내지 5.0 μm 의 도막을 형성할 수 있다. 그 후, 얻어진 도막에 대하여, 경화 처리를 실시함으로써 실리카계 막을 형성할 수 있다.

[0145] 경화 처리로는, 가열 또는 전자선 조사 또는 자외선 조사 또는 플라즈마 처리 등을 들 수 있다.

[0146] 가열에 의해 경화를 행하는 경우는, 이 도막을 불활성 분위기하 또는 감압하에서 80 °C 내지 450 °C로 가열한다. 이 때의 가열 방법으로는, 핫 플레이트, 오븐, 퍼니스 등을 사용할 수 있고, 가열 분위기로는 불활성 분위기하 또는 감압하에서 행할 수 있다.

[0147] 또한, 상기 도막의 경화 속도를 제어하기 위해서, 필요에 따라 단계적으로 가열하거나, 질소, 공기, 산소, 감압 등의 분위기를 선택할 수 있다. 이러한 공정에 의해 실리카계 막의 제조를 행할 수 있다.

3. 실리카계 막(실리카계 절연막)

[0149] 본 발명의 실리카계 막은 저유전율이며, 표면 평탄성이 우수하기 때문에, LSI, 시스템 LSI, DRAM, SDRAM, RDRAM, D-RDRAM 등의 반도체 소자용 층간 절연막으로서 특히 우수하며, 에칭 스토퍼막, 반도체 소자의 표면 코팅막 등의 보호막, 다층 레지스트를 이용한 반도체 제조 공정의 중간층, 다층 배선 기판의 층간 절연막, 액정 표시 소자용 보호막이나 절연막 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

실시예

4. 실시예

[0151] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예 중 "부" 및 "%"는 특기하지 않는 한, 각각 중량부 및 중량%인 것을 나타내고 있다.

4.1. 평가 방법

[0153] 각종 평가는 다음과 같이 행하였다.

[0154] 4.1.1. 비유전율 측정

[0155] 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 스판 코팅법을 사용하여 막 형성용 조성물을 도포하고, 핫 플레이트 상에서 90 °C에서 3 분간, 이어서 질소 분위기하 200 °C에서 3 분간 건조하고, 추가로 50 m Torr의 감압하에서(진공 분위기) 420 °C의 종형 퍼니스로 1 시간 동안 소성하였다. 얻어진 막에 증착법에 의해 알루미늄 전극 패턴을 형성하고, 비유전율 측정용 샘플을 제조하였다. 상기 샘플에 대해서, 주파수 100 kHz의 주파수로, 요꼬가와?휴렛팩커드(주) 제조의 HP16451B 전극 및 HP4284A 프레시죤 LCR 미터를 사용하여 CV법에 의해 해당 막의 비유전율을 측정하였다.

[0156] 4.1.2. 절연막의 경도 및 탄성률(영률) 평가

[0157] MTS사 제조의 초미소 경도계(Nanoindentator XP)에 베르코비치형 압자를 부착하고, 얻어진 절연막의 유니버설 경도를 구하였다. 또한, 탄성률은 연속 강성 측정법에 의해 측정하였다.

[0158] 4.1.3. 보존 안정성

[0159] 40 °C에서 30일간 보존한 막 형성용 조성물을 스판 코팅법을 이용하여 기재에 도포하고, 핫 플레이트 상에서 90 °C에서 3 분간, 이어서 질소 분위기하 200 °C에서 3 분간 기판을 건조하고, 추가로 50 m Torr의 감압하에서 420 °C의 종형 퍼니스로 1 시간 동안 소성하였다. 이와 같이 하여 얻어진 도막의 막 두께를 광학식 막 두께계(Rudolph Technologies사 제조, Spectra Laser 200)를 이용하여 도막 면내 50점에서 측정하였다. 얻어진 막의 막 두께를 측정하고, 하기 수학식 1에 의해 구한 막 두께 증가율에 의해 보존 안정성을 평가하였다.

수학식 1

[0160] 막 두께 증가율(%)=((보존 후의 막 두께)-(보존 전의 막 두께))÷(보존 전의 막 두께)×100

[0161] A: 막 두께 증가율이 4 % 이하이다.

[0162] B: 막 두께 증가율이 4 %를 초과한다.

[0163] 4.1.4. 약액내성

[0164] 실리카계 막이 형성된 8인치 웨이퍼를 실온에서 0.2%의 묽은 불화수소산 수용액 중에 1 분간 침지하고, 침지 전후의 실리카계 막의 막 두께 변화를 관찰하였다. 하기 수학식 2로 정의하는 잔막률이 99 % 이상이면, 약액 내성이 양호하다고 판단한다.

수학식 2

[0165] 잔막률(%)=(침지 후의 막 두께)÷(침지 전의 막 두께)×100

[0166] A: 잔막률이 99 % 이상이다.

[0167] B: 잔막률이 99 % 미만이다.

[0168] 4.1.5. 막의 상분리 유무 확인

[0169] 절연막의 단면을 접속 이온빔법으로 관찰용으로 가공하고, TEM을 이용하여 18000배로 외관을 조사하였다. 판단 결과를 이하와 같이 나타낸다.

[0170] A: 단면의 형상 관찰에서 균일한 도막이 얻어지고 있다.

[0171] B: 도막에 해도(海島)상의 도메인 상분리가 확인된다.

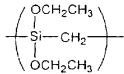
[0172] 4.2. 막 형성용 조성물의 제조

[0173] 4.2.1. 실시예 1

[0174] 콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에, 40 % 메틸아민 수용액 2.71 g, 초순수 187.36 g 및 에탄올 425.22 g을 청량하고, 60 °C에서 교반하였다. 이어서, 메틸트리메톡시실란 48.77 g, 테트라에톡시실란 31.96 g 및 하기 화학식 6을 갖는 폴리카르보실란(Mw=800) 3.98 g을 첨가한 후, 60 °C에서 6 시간 동안 교반하여, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 45,000의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻었다. 반응액을 실온으로 냉각한 후, 프로

필렌글리콜 모노프로필에테르 612.58 g 및 20 % 아세트산 수용액 31.49 g을 첨가하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 1을 얻었다.

[0175] <화학식 6>



[0176]

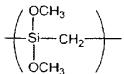
4.2.2. 실시예 2

[0178]

콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에, 20 % 수산화테트라프로필암모늄 수용액 14.68 g, 초순수 161.71 g 및 이소프로판을 474.70 g을 청량하고, 60 °C에서 교반하였다. 이어서, 메틸트리메톡시실란 27.86 g, 테트라프로 폭시실란 13.52 g, 및 하기 화학식 7을 갖는 폴리카르보실란(Mw=840) 7.53 g을 첨가한 후, 60 °C에서 4 시간 동안 교반하여, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 55,000의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻었다. 반응 액을 실온으로 냉각한 후, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 636.41 g 및 20 % 아세트산 수용액 13.01 g을 첨 가하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 2를 얻었다.

[0179]

<화학식 7>



[0180]

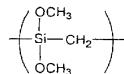
4.2.3. 실시예 3

[0182]

콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에, 25 % 수산화테트라메틸암모늄 수용액 6.77 g, 초순수 162.26 g 및 에 탄올 488.58 g을 청량하고, 60 °C에서 교반하였다. 이어서, 디메틸디메톡시실란 6.08 g, 메틸트리메톡시실란 17.23 g, 테트라메톡시실란 11.55 g, 및 하기 화학식 8을 갖는 폴리카르보실란(Mw=840) 7.53 g을 연속적으로 1 시간에 걸쳐 첨가한 후, 또한 60 °C에서 2 시간 동안 교반하여, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 40,000의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻었다. 반응액을 실온으로 냉각한 후, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 650.84 g 및 20 % 아세트산 수용액 12.83 g을 첨가하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감 압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 3을 얻었다.

[0183]

<화학식 8>



[0184]

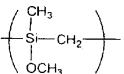
4.2.4. 실시예 4

[0186]

콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에, 20 % 수산화테트라프로필암모늄 수용액 21.80 g, 초순수 175.77 g 및 이소프로판을 448.39 g을 청량하고, 80 °C에서 교반하였다. 이어서, 메틸트리메톡시실란 20.24 g, 테트라에톡 시실란 30.95 g, 및 하기 화학식 9를 갖는 폴리카르보실란(Mw=1200) 2.84 g을 첨가한 후, 80 °C에서 8시간 동안 교반하여, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 48,000의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻었다. 반응액 을 실온으로 냉각한 후, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 624.16 g 및 20 % 아세트산 수용액 19.32 g을 첨 가하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 4를 얻었다.

[0187]

<화학식 9>



[0188]

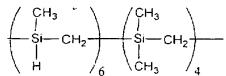
4.2.5. 실시예 5

[0190]

콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에, 25 % 수산화테트라메틸암모늄 수용액 12.03 g, 초순수 14.76 g 및 메 틸이소부틸케톤 635.58 g을 청량하고, 40 °C에서 교반하였다. 이어서, 메틸트리에톡시실란 24.19 g, 테트라에

톡시실란 12.11 g, 및 하기 화학식 10을 갖는 폴리카르보실란(Mw=1000) 1.32 g을 연속적으로 1 시간에 걸쳐 첨가한 후, 추가로 80 °C에서 1 시간 동안 교반하여, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 37,000의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻었다. 반응액을 실온으로 냉각한 후, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 1300.68 g 및 20 % 아세트산 수용액 29.73 g을 첨가하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 5를 얻었다.

[0191] <화학식 10>



[0192]

[0193] 4.2.6. 실시예 6

[0194] 온도계, 냉각 콘덴서, 적하 로트 및 교반 장치를 장착한 내용량 4 ℥의 4구 플라스크 내를 아르곤 가스로 치환한 후, 건조한 테트라히드로푸란 1.5 ℥ 및 금속 마그네슘 71 g을 넣고, 아르곤 가스로 베블링하였다. 이것에, 0 °C에서 교반하면서, 클로로메틸트리에톡시실란 500 g을 적하 로트로부터 천천히 첨가하였다.

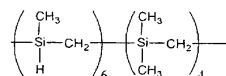
[0195] 적하 종료 후, 0 °C에서 추가로 12 시간 동안 교반을 계속하였다. 이 반응액에 헥산을 첨가한 후 세라이트로 여과하고, 진공 오븐으로 유기 용매를 완전히 제거하여, 갈색 액체의 중합체 (A) 414 g을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 중합체 (A)의 중량 평균 분자량은 420이었다.

[0196] 이어서, 얻어진 중합체 (A) 9 g, 메틸트리메톡시실란 30.0 g 및 테트라메톡시실란 3.4 g을 테트라히드로푸란 60 mL에 혼합하고, 이 혼합액을 0 °C로 만들어, 40 % 메틸아민 수용액 0.46 mL와 물 30 mL의 혼합 수용액을 서서히 첨가하여 30 분간 반응시켰다. 이어서, 50 °C까지 승온하여 6 시간 동안 반응시키고, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 35,000의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻었다. 이어서, 반응액을 방냉한 후, 디에틸에테르 250 mL에서 회석한 후, pH가 중성이 될 때까지 중류수로 3 내지 4회 세정하였다. 이 용액에 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 200 g을 첨가한 후, 50 °C의 증발기를 이용하여 용액을 20 %(완전 가수분해 축합물 환산)가 될 때까지 농축하고, 그 후, 말레산의 10 % 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 용액 20 g을 첨가하여 막 형성용 조성물 6을 얻었다.

[0197] 4.2.7. 비교예 1

[0198] 콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에서, 메틸트리에톡시실란 58.87 g, 테트라메톡시실란 50.26 g 및 하기 화학식 11을 갖는 폴리카르보실란(Mw=1000) 26.42 g을 이소프로판을 232.99 g 및 메틸이소부틸케톤 232.99 g의 혼합 용매에 용해시킨 후, 쓰리원모터(three-one motor)로 교반하여 용액의 온도를 55 °C로 안정시켰다. 이어서, 옥살산 0.41 g을 용해시킨 이온 교환수 98.06 g을 1 시간에 걸쳐 용액에 첨가하였다. 그 후, 55 °C에서 3 시간 동안 반응시켜, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 2000의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻은 후, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 931.96 g을 첨가하고, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 7을 얻었다.

[0199] <화학식 11>

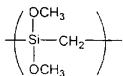


[0200]

[0201] 4.2.8. 비교예 2

[0202] 콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에서, 메틸트리메톡시실란 123.21 g, 테트라메톡시실란 59.01 g 및 하기 화학식 12를 갖는 폴리카르보실란(Mw=840) 100.39 g을 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 193.35 g에 용해시킨 후, 쓰리원모터로 교반하여 용액의 온도를 55 °C로 안정시켰다. 이어서, 옥살산 0.93 g을 용해시킨 이온 교환수 223.12 g을 1 시간에 걸쳐 용액에 첨가하였다. 그 후, 55 °C에서 1 시간 동안 반응시켜, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자 2300의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻은 후, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 825.50 g을 첨가하고, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 8을 얻었다.

[0203] <화학식 12>



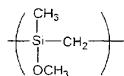
[0204]

4.2.8. 비교예 3

콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에서, 메틸트리메톡시실란 92.40 g, 테트라메톡시실란 44.25 g 및 하기 화학식 13을 갖는 폴리카르보실란($M_w=1200$) 56.85 g을 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 402.05 g에 용해시킨 후, 쓰리원모터로 교반하여 용액의 온도를 55 °C로 안정시켰다. 이어서, 옥살산 0.58 g을 용해시킨 이온 교환수 103.85 g을 1 시간에 걸쳐 용액에 첨가하였다. 그 후, 55 °C에서 1 시간 동안 반응시키고, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 2500의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻은 후, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 1007.25 g을 첨가하고, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 9를 얻었다.

[0207]

<화학식 13>



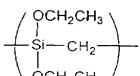
[0208]

4.2.9. 비교예 4

콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에서, 메틸트리메톡시실란 139.30 g, 테트라메톡시실란 38.92 g 및 하기 화학식 14를 갖는 폴리카르보실란($M_w=800$) 127.42 g을 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 105.34 g에 용해시켰다. 이어서, 이온 교환수 216.87 g을 용액에 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 그 후 테트라키스(아세틸아세토네이트)티탄 0.141 g을 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 37.01 g에 용해시킨 것을 첨가하고, 온도 50 °C에서 3 시간 동안 반응시켜, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 1200의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻은 후, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 718.44 g을 첨가하고, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 10을 얻었다.

[0211]

<화학식 14>



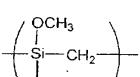
[0212]

4.2.10. 비교예 5

콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에서, 디메틸디메톡시실란 19.01 g, 메틸트리메톡시실란 53.84 g, 테트라메톡시실란 36.10 g 및 하기 화학식 15를 갖는 폴리카르보실란($M_w=840$) 94.12 g을 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 256.34 g에 용해시켰다. 이어서, 이온 교환수 115.07 g을 용액에 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 그 후, 테트라키스(아세틸아세토네이트)티탄 0.106 g을 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 90.16 g에 용해시킨 것을 첨가하고, 온도 50 °C에서 6 시간 동안 반응시켜, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 1500의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻은 후, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 923.68 g을 첨가하고, 반응액을 실온까지 냉각하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 11을 얻었다.

[0215]

<화학식 15>



[0216]

4.2.11. 비교예 6

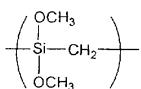
콘덴서를 구비한 석영제 플라스크 중에, 40 % 메틸아민 수용액 2.51 g, 초순수 173.26 g 및 에탄올 444.43 g을 칭량하고, 60 °C에서 교반하였다. 이어서, 메틸트리메톡시실란 42.83 g 및 테트라에톡시실란 28.07 g을 첨가한

후, 60 °C에서 6 시간 동안 교반하여, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 60,000의 가수분해 축합물을 포함하는 반응액을 얻었다. 반응액을 실온으로 냉각한 후, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 617.69 g 및 20 % 아세트산 수용액 26.47 g을 첨가하였다. 이 반응액을 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 12를 얻었다.

[0219] 4.2.12. 비교예 7

[0220] 비교예 6에서 얻어진 고형분 농도 10 %의 절연막 형성용 조성물(조성물 7) 111.90 g에 하기 화학식 16을 갖는 폴리카르보실란(Mw=840) 17.86 g을 첨가하고, 50 °C에서 6 시간 동안 교반하였다. 그 후, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 415.72 g을 첨가하고, 그 후 고형분 농도가 10 %가 될 때까지 감압하에서 농축하여, 막 형성용 조성물 13을 얻었다.

[0221] <화학식 16>



[0222] [0223] 4.3. 평가 결과

[0224] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 7에서 얻어진 막 형성용 조성물 1 내지 13을 사용하여, 비유전율, 탄성률, 경도, 약액내성, 보존 안정성 및 단면 관찰 결과에 대해서 평가를 행하였다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

.	유전율	탄성률 (GPa)	경도 (GPa)	약액 내성	보존 안정성	단면 관찰
실시예 1	2.3	5.5	0.99	A	A	A
실시예 2	2.2	3.1	0.60	A	A	A
실시예 3	2.3	3.1	0.59	A	A	A
실시예 4	2.3	4.1	0.70	A	A	A
실시예 5	2.4	5.2	0.87	A	A	A
실시예 6	2.6	4.8	0.81	A	A	A
비교예 1	3.0	5.1	0.87	A	A	B
비교예 2	3.1	5.5	0.99	A	B	A
비교예 3	2.8	5.4	0.88	A	B	A
비교예 4	2.9	6.8	0.71	A	B	A
비교예 5	2.8	5.9	0.80	A	B	A
비교예 6	2.2	3.5	0.48	B	A	A
비교예 7	2.5	4.2	0.51	A	B	B

[0225]

[0226] 표 1에 의해 명백한 바와 같이, 실시예 1 내지 6에 따르면, 비교예 1 내지 5 및 7에 비하여 낮은 비유전율을 갖고, 탄성률 및 경도가 향상된 막의 형성이 가능하다는 것이 확인되었다. 또한, 실시예 1 내지 6의 막 형성용 조성물은, 비교예 2 내지 5 및 7의 막 형성용 조성물에 비해 보존 안정성이 양호하다.

[0227] 또한, 비교예 1은 실시예 5의 염기성 촉매를 산성 촉매로 변경한 예이지만, 비교예 1과 실시예 5의 비교에 따르면, 염기성 촉매를 사용하여 가수분해 축합 반응을 행함으로써, 상분리가 발생하지 않는 균질한 도막을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0228] 또한, 비교예 6은 폴리카르보실란의 부재하에서 가수분해 축합 반응을 행한 경우이지만, 약액내성의 열화가 관찰되고 있고, 폴리카르보실란 존재하에서 가수분해 축합하는 것이 유용하다는 것을 나타내고 있다.

[0229] 이상으로부터 본 발명에 의해 얻어지는 실리카계 막은 기계적 강도가 우수하고, 비유전율이 낮으며, 약액내성 및 보존 안정성도 우수하기 때문에, 반도체 소자 등의 층간 절연막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.