



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월28일
 (11) 등록번호 10-2015404
 (24) 등록일자 2019년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 3/30 (2006.01) *B05D 3/02* (2006.01)
C08G 77/54 (2006.01) *C08L 83/16* (2006.01)
C09D 183/16 (2006.01) *H01L 33/52* (2010.01)
 (52) CPC특허분류
H01B 3/307 (2013.01)
B05D 3/0254 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0166797
 (22) 출원일자 2016년12월08일
 심사청구일자 2018년02월22일
 (65) 공개번호 10-2018-0065651
 (43) 공개일자 2018년06월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020150135976 A*
 JP2013147537 A
 KR1020120080383 A
 KR1020120071311 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (72) 발명자
심수연
 경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
배진희
 경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 오주철

(54) 발명의 명칭 **실리카 막 형성용 조성물, 실리카 막의 제조방법 및 실리카 막을 포함하는 전자소자**

(57) 요약

규소 함유 중합체, 그리고 용매를 포함하는 실리카 막 형성용 조성물로서,
 상기 규소 함유 중합체의 중량평균분자량은 2,000 내지 100,000이고,
 하기 식 1에 의거하여 산출한 상기 규소 함유 중합체의 분지율(a)이 0.25 내지 0.50인 실리카 막 형성용 조성물:

[식 1]

$$\eta = k \cdot M^a$$

상기 식 1에서,

η 는 규소 함유 중합체의 고유점도이고,

M은 규소 함유 중합체의 절대분자량이고,

a는 분지율이고,

k는 고유상수이다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/54 (2013.01)

C08L 83/16 (2019.01)

C09D 183/16 (2013.01)

H01L 33/52 (2013.01)

(72) 발명자

곽택수

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

김용국

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

김진교

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

노건배

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

윤희찬

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

이지호

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

황병규

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

규소 함유 중합체, 그리고 용매를 포함하는 실리카 막 형성용 조성물로서,
 상기 규소 함유 중합체의 중량평균분자량은 2,000 내지 100,000이고,
 하기 식 1에 의거하여 산출한 상기 규소 함유 중합체의 분지율(a)이 0.25 내지 0.50인
 실리카 막 형성용 조성물:

[식 1]

$$\eta = k \cdot M^a$$

상기 식 1에서,

η 은 규소 함유 중합체의 고유 점도이고,

M은 규소 함유 중합체의 절대분자량이고,

a 은 분지율이고,

k는 고유상수이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 규소 함유 중합체의 고유 점도는 3 내지 15 mg/L 인 실리카 막 형성용 조성물.

청구항 3

제1항에서,

상기 규소 함유 중합체의 절대분자량은 2,000 내지 300,000 g/mol 인 실리카 막 형성용 조성물.

청구항 4

제1항에서,

상기 규소 함유 중합체는 폴리실라잔, 폴리실록사잔 또는 이들의 조합을 포함하는 실리카 막 형성용 조성물.

청구항 5

제1항에서,

상기 용매는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 트리에틸벤젠, 사이클로헥산, 사이클로헥센, 데카히이드로 나프탈렌, 디펜텐, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 에틸사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥센, p-멘탄, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 아세트산 부틸, 아세트산 아밀, 메틸이소부틸케톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 실리카 막 형성용 조성물.

청구항 6

제1항에서,

상기 규소 함유 중합체는 상기 실리카 막 형성용 조성물의 총량에 대하여 0.1 내지 30 중량%로 포함되어 있는 실리카 막 형성용 조성물.

청구항 7

기관 위에 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 실리카막 형성용 조성물을 도포하는 단계,
 상기 실리카 막 형성용 조성물이 도포된 기관을 건조하는 단계, 그리고
 상기 실리카막 형성용 조성물을 250 °C 내지 1,000 °C 에서 경화하는 단계
 를 포함하는
 실리카 막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 따라 제조된 실리카 막을 포함하는 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 실리카 막 형성용 조성물, 실리카 막의 제조방법, 그리고 이에 따라 제조된 실리카 막을 포함하는 전자소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 평판 표시 장치에서는 스위칭 소자로서 게이트 전극, 소스 전극, 드레인 전극 및 반도체를 포함하는 박막 트랜지스터(thin film transistor, TFT)를 사용하며, 이 박막 트랜지스터를 제어하기 위한 주사 신호를 전달하는 게이트선(gate line)과 화소 전극에 인가될 신호를 전달하는 데이터선(data line)이 평판 표시 장치에 구비된다. 또한, 반도체와 여러 전극들 사이에는 이들을 구분하기 위한 절연막이 형성되어 있다. 상기 절연막은 규소 성분을 포함하는 실리카 막일 수 있다.

[0003] 일반적으로, 실리카 막은 폴리실라잔, 폴리실록사잔, 또는 이들의 혼합물을 사용하여 코팅막을 형성한 후 이를 산화막질로 전환시켜 제조되는데, 막의 내구성 측면에서 내식각성이 필요하며, 동시에 코팅성의 측면에서 평탄한 막을 구현할 수 있도록 하기 위해 갭-필(Gap-fill) 특성 또한 필요하다.

[0004] 그러나 이들 특성은 일반적으로 상충 관계에 있어 이들 물성을 모두 만족할 수 있는 실리카 막 형성용 재료가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 막의 수축 및 스트레스 발생이 적고 내식각성이 우수할 뿐만 아니라, 이와 동시에 갭-필 특성도 확보할 수 있는 치밀한 구조를 가진 실리카 막 형성용 조성물을 제공한다.

[0006] 상기 실리카 막 형성용 조성물을 사용하여 실리카 막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0007] 또 다른 구현예는 상기 실리카 막을 포함하는 전자 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예에 따르면, 규소 함유 중합체, 그리고 용매를 포함하는 실리카 막 형성용 조성물로서, 상기 규소 함유 중합체의 중량평균분자량은 2,000 내지 100,000이고, 하기 식 1에 의거하여 산출한 상기 규소 함유 중합체의 분지율(a)이 0.25 내지 0.50인 실리카 막 형성용 조성물을 제공한다.

[0009] [식 1]

[0010]
$$\eta = k \cdot M^a$$

[0011] 상기 식 1에서,

[0012] η 는 규소 함유 중합체의 고유 점도이고,

[0013] M 는 규소 함유 중합체의 절대분자량이고,

- [0014] a는 분지율이고,
- [0015] k는 고유상수이다.
- [0016] 상기 규소 함유 중합체의 고유 점도는 3 내지 15 mg/L 일 수 있다.
- [0017] 상기 규소 함유 중합체의 절대분자량은 2,000 내지 300,000 g/mol 일 수 있다.
- [0018] 상기 규소 함유 중합체는 폴리실라잔, 폴리실록사잔 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 용매는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 트리에틸벤젠, 사이클로헥산, 사이클로헥센, 테카히이드로 나프탈렌, 디펜텐, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 에틸사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥센, p-멘탄, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 아세트산 부틸, 아세트산 아밀, 메틸이소부틸케톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 규소 함유 중합체는 상기 실리카 막 형성용 조성물의 총량에 대하여 0.1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0021] 다른 구현예에 따르면, 기관 위에 상술한 실리카막 형성용 조성물을 도포하는 단계, 상기 실리카 막 형성용 조성물이 도포된 기관을 건조하는 단계, 그리고 상기 실리카막 형성용 조성물을 250 내지 1,000에서 경화하는 단계를 포함하는 실리카 막의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 실리카 막을 포함하는 전자 소자를 제공한다.

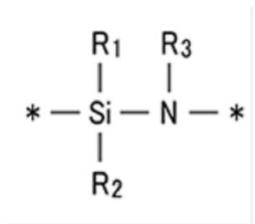
발명의 효과

- [0023] 일 구현예에 따른 실리카 막 형성용 조성물은 고형분으로서 소정의 중량평균분자량 및 분지율을 만족하는 규소 함유 중합체를 포함한다.
- [0024] 이에 따라, 상기 실리카 막 형성용 조성물을 사용하여 제조된 실리카 막은 치밀한 구조를 가짐에 따라 막 수축도 및 스트레스가 저감될 수 있을 뿐만 아니라, 내식각성 및 평탄화 특성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0026] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 중의 수소원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl, 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나그의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C30 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로 알킬기, C2 내지 C20 헤테로아릴기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로 알킬기, C3 내지 C15 사이클로 알케닐기, C6 내지 C15 사이클로 알키닐기, C2 내지 C30 헤테로 사이클로 알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0027] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '헤테로'란, N, O, S 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유한 것을 의미한다.
- [0028] 또한, 본 명세서에서 "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.
- [0029] 이하 본 발명의 일 구현예에 따른 실리카 막 형성용 조성물에 관하여 설명한다.
- [0030] 일 구현예에 따른 실리카 막 형성용 조성물은 규소 함유 중합체, 그리고 용매를 포함하며, 상기 규소 함유 중합체는 2,000 내지 100,000의 중량평균분자량을 가지고 동시에 0.25 내지 0.50 범위의 분지율을 가진다.
- [0031] 여기서, 상기 분지율(branching ratio)은 소위 Mark-Houwink-Sakurada equation라 지칭되는 하기 식 1에 따라 산출된다.
- [0032] [식 1]

- [0033] $\eta = k \cdot M^a$
- [0034] 상기 식 1에서,
- [0035] η 는 규소 함유 중합체의 고유점도(intrinsic viscosity) 이고,
- [0036] M은 규소 함유 중합체의 절대분자량이고,
- [0037] a는 분지율이고,
- [0038] k는 고유상수이다.
- [0039] 상기 식 1 (Mark-Houwink-Sakurada equation)에서 분지율(a)은 플롯(plot)의 기울기 값에 해당된다.
- [0040] 일반적으로, 중합체의 분지율이 크면 중합체는 직선상의 구조를 많이 가짐에 따라 치밀도가 감소되며, 중합체의 분지율이 작으면 중합체의 가교도가 크고, 치밀한 구조를 가진다고 할 수 있다. 따라서, 상기 중합체의 분지율은 중합체의 막 치밀도를 나타내는 요소가 될 수 있다.
- [0041] 일 구현예에 따른 실리카 막 형성용 조성물에 사용되는 규소 함유 중합체는 소정 범위의 중량평균분자량을 가지며, 동시에 중합체 구조가 소정 범위의 분지율을 만족하도록 설계된다.
- [0042] 이에 따라 상기 실리카 막 형성용 조성물을 사용하여 형성된 막은 내식각성 및 평탄성을 동시에 확보할 수 있다. 또한, 막의 수축 및 스트레스를 저감시켜 고품위의 막을 구현할 수 있다.
- [0043] 상술한 바와 같이, 상기 규소 함유 중합체의 분지율(a)은 상기 Mark-Houwink-Sakurada equation 에 의거하여 산출하며, 상기 규소 함유 중합체의 고유점도 및 절대분자량을 측정된 후, 측정된 고유점도 및 절대분자량 값을 이용하여 상기 Mark-Houwink-Sakurada equation 에 의거하여 분지율을 산출하는 것이다.
- [0044] 한편, 상기 식 1에서 k 값은 고유상수이다.
- [0045] 일반적으로 GPC 를 통해 물질의 절대 분자량 (LS detector)과 고유점도 (intrinsic viscosity) 값을 측정하여 프로그램(astra software)에 입력하면 상기 분지율 값과 상기 고유상수 k 값을 도출할 수 있으며, 상기 Mark-Houwink-Sakurada equation에서 Log 값을 취하여 도출할 수도 있다.
- [0046] 예를 들어, 상기 규소 함유 중합체의 분지율(a)는 구체적으로 0.25 내지 0.50, 0.26 내지 0.50, 0.27 내지 0.50 또는 0.28 내지 0.50일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 예를 들어, 상기 규소 함유 중합체의 고유점도는 3 내지 15 mg/L 일 수 있고, 절대 분자량은 2,000 내지 300,000g/mol 또는 2,000 내지 200,000g/mol 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 규소 함유 중합체는 폴리실라잔, 폴리실록사잔, 또는 이들의 조합을 포함하며, 예컨대 500 내지 10,000 의 수평균분자량을 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 규소 함유 중합체는 예컨대 하기 화학식 A로 표현되는 부분(moiety)을 포함할 수 있다.
- [0050] [화학식 A]

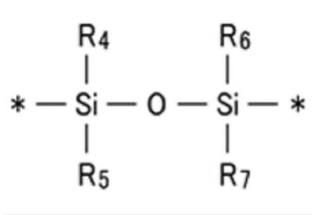


- [0051]
- [0052] 상기 화학식 A에서, R₁ 내지 R₃은, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된알콕시기, 카르복실기, 알데히드기, 히드록시기, 또는 이들의 조합이고,
- [0053] 상기 "*"은 연결지점을 의미한다.

[0054] 일 예로, 상기 규소 함유 중합체는 할로실란과 암모니아가 반응하여 생성되는 폴리실라잔일 수 있다.

[0055] 예를 들어, 상기 실리카 막 형성용 조성물에 포함된 규소 함유 중합체는 상기 화학식 A로 표시되는 부분 (moiety) 외에, 하기 화학식 B로 표현되는 부분(moiety)을 더 포함할 수 있다.

[0056] [화학식 B]



[0057]

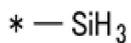
[0058] 상기 화학식 B의 R₄ 내지 R₇은, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헥테로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헥테로사이클로 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된알콕시기, 카르복실기, 알데히드기, 히드록시기, 또는 이들의 조합이고,

[0059] 상기 "*"은 연결지점을 의미한다.

[0060] 이 경우, 상기 규소 함유 중합체는 그 구조 내에 규소-질소 (Si-N) 결합 부분 외에 규소-산소-규소(Si-O-Si) 결합 부분을 포함하여, 이러한 규소-산소-규소(Si-O-Si) 결합 부분이 열처리에 의한 경화 시 응력을 완화시켜 수축을 줄일 수 있다.

[0061] 예를 들어, 상기 규소 함유 중합체는 상기 화학식 A로 표현되는 부분, 상기 화학식 B로 표현되는 부분을 포함하고, 나아가 하기 화학식 C으로 표현되는 부분을 더 포함할 수 있다.

[0062] [화학식 C]



[0063]

[0064] 상기 화학식 C로 표현되는 부분은 말단부가 수소로 캡핑되어 있는 구조로, 이는 상기 폴리실라잔 또는 폴리실록사잔 구조 중 Si-H 결합의 총 함량에 대하여 15 내지 35 중량%로 포함될 수 있다. 상기 화학식 C의 부분이 폴리실라잔 또는 폴리실록사잔 구조 중에 상기 범위로 포함되는 경우, 열처리 시 산화반응이 충분히 일어나면서도 열처리 시 SiH₃ 부분이 SiH₄로 되어 비산되는 것을 방지하여 수축을 방지하고, 이로부터 크랙이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0065] 예를 들어, 상기 규소 함유 중합체는 상기 실리카 막 형성용 조성물에 대하여 0.1중량% 내지 30중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0066] 상기 실리카 막 형성용 조성물에 포함되는 용매는 상기 규소 함유 중합체를 녹일 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 않으며, 구체적으로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 트리에틸벤젠, 사이클로헥산, 사이클로헥센, 데카히이드로 나프탈렌, 디펜텐, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 에틸사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥센, p-펜탄, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 아세트산 부틸, 아세트산 아밀, 메틸이소부틸케톤 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0067] 한편, 상기 실리카 막 형성용 조성물은 열산 발생제(thermal acid generator, TAG)를 더 포함할 수 있다.

[0068] 열산 발생제는 상기 실리카 막 형성용 조성물의 현상성을 개선하기 위한 첨가제로, 상기 조성물에 포함된 중합체가 비교적 낮은 온도에서 현상될 수 있도록 한다.

[0069] 상기 열산 발생제는 열에 의해 산(H⁺)을 발생할 수 있는 화합물이면 특히 한정되지 않으나, 90℃ 이상에서 활성화되어 충분한 산을 발생하며 휘발성이 낮은 것을 선택할 수 있다.

- [0070] 상기 열산 발생제는 예컨대 니트로벤질토실레이트, 니트로벤질벤젠술포네이트, 페놀 술포네이트 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [0071] 상기 열산 발생제는 실리카 막 형성용 조성물의 총 함량에 대하여 0.01 내지 25중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 포함되는 경우 비교적 낮은 온도에서 상기 중합체가 현상될 수 있는 동시에 코팅성을 개선할 수 있다.
- [0072] 상기 실리카 막 형성용 조성물은 계면 활성제를 더 포함할 수 있다.
- [0073] 계면 활성제는 특히 한정되지 않으며, 예컨대 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이에트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올레이에트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르 등의 비이온성 계면활성제, 에프톱EF301, EF303, EF352((주)토크프로덕츠 제조), 메가팩F171, F173(다이넛잉크(주) 제조), 프로라드FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주) 제조), 아사히가드AG710, 샤프론S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히가라스(주) 제조) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산폴리머 KP341(신에쓰카카구고교(주) 제조) 등과 기타 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.
- [0074] 계면활성제는 실리카 막 형성용 조성물의 총 함량에 대하여 0.001 내지 10중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 포함되는 경우 용액의 분산성을 개선하는 동시에 막 형성시 막 두께의 균일성을 높일 수 있다.
- [0075] 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 상기 실리카 막 형성용 조성물을 도포하는 단계, 상기 실리카 막 형성용 조성물이 도포된 기판을 건조하는 단계 및 상기 실리카막 형성용 조성물을 경화하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 실리카 막 형성용 조성물은 용액 공정으로 도포할 수 있으며, 예컨대 스핀-온 코팅, 슬릿 코팅, 잉크젯 인쇄 등과 같은 방법으로 도포할 수 있다.
- [0077] 상기 기판은 예컨대 반도체, 액정 등의 디바이스 기판일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 상기 실리카 막 형성용 조성물의 도포가 완료되면, 이어서 기판을 건조하고 경화하는 단계를 거친다. 상기 건조 및 경화하는 단계는 예컨대 약 100℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있고, 예컨대 열, 자외선, 마이크로웨이브, 음파, 또는 초음파 등의 에너지를 가하여 수행될 수 있다.
- [0079] 예를 들어, 상기 건조는 약 100℃ 내지 약 200℃에 수행될 수 있으며, 해당 건조 단계를 거침으로써 실리카 막 형성용 조성물 내의 용매를 제거할 수 있다. 또한, 상기 경화는 약 250℃ 내지 1,000℃에서 진행될 수 있으며, 해당 경화 단계를 거침으로써 실리카 막 형성용 조성물을 산화막질의 박막으로 전환시킬 수 있다. 상기 경화단계는 예컨대 250℃ 내지 1,000℃의 수증기 분위기에서 1차 경화를 실시한 후, 600℃ 내지 1,000℃의 질소분위기에서 2차 경화를 수행할 수 있다.
- [0080] 또 다른 구현예에 따르면 상술한 방법에 따라 제조된 실리카 막을 제공한다. 상기 실리카 막은 예컨대 절연막, 분리막, 하드코팅과 같은 보호막 등 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면 상술한 방법에 따라 제조된 실리카 막을 포함하는 전자소자를 제공한다. 상기 전자소자는 예컨대 LCD나 LED 등과 같은 디스플레이 소자, 또는 반도체 소자일 수 있다.
- [0083] 이하, 실시예를 통하여 상술한 본 발명의 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0085] **실리카막 형성용 조성물의 제조**
- [0086] **비교예 1**
- [0087] 용량 1L의 교반장치 및 온도제어장치 부착된 반응기의 내부를 건조 질소로 치환했다. 이어서, 건조 피리딘 800g을 상기 반응기에 주입하고 이것을 -1℃로 보온했다. 이어서, 디클로로실란 60g을 1시간에 걸쳐서 서서히 주입했다. 그리고 교반하면서 여기에 암모니아 37g을 2시간에 걸쳐서 서서히 주입했다. 다음으로 건조질소를 120분간 주입하고 반응기 내에 잔존하는 암모니아를 제거했다. 얻어진 백색의 슬러리 상의 생성물을 건조질소 분위기 중에서 0.1μm의 테프론제 여과기를 사용하여 여과하여 여액 1,400g을 얻었다. 여기에 건조 자일렌 800g을 첨가한 후, 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 피리딘에서 자일렌으로 치환하는 조작을 총 3회 반복하면서 고형분 농도를 20 중량%로 조정하고, 포어 사이즈 0.1μm의 테프론제 여과기로 여과하여 중량평균 분자량이

1,500인 무기 폴리실라잔 중합체의 용액 얻었다.

실시예 1

용량 1L의 교반장치 및 온도제어장치가 부착된 반응기의 내부를 건조 질소로 치환했다. 이어서, 건조 피리딘 800g을 상기 반응기에 주입한 후 -1℃로 보온했다. 이어서, 디클로로실란 60g을 1시간에 걸쳐서 서서히 주입한 후 이를 교반하면서 여기에 암모니아 37g을 2시간에 걸쳐서 서서히 주입했다. 다음으로 건조 질소를 120분간 주입하여 반응기 내에 잔존하는 암모니아를 제거했다. 얻어진 백색의 슬러리 상의 생성물을 건조 질소 분위기 중에서 0.1μm의 테프론제 여과기를 사용하여 여과하여 여액 1,400g을 얻었다. 이어서, 건조 자일렌 800g을 첨가한 후, 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 피리딘에서 자일렌으로 치환하는 조작을 총 3회 반복하면서 고형분 농도를 20 중량%로 조정하고, 포어 사이즈 0.1μm의 테프론제 여과기로 여과하여, 중량평균분자량 2,000인 무기 폴리실라잔 중합체의 용액을 얻었다. (중량평균분자량: Waters社 제조 GPC; HPLC Pump 1515를 이용하여 측정함).

실시예 2 내지 6 및 비교예 2 내지 4

실시예 1에서 자일렌으로 용매 치환된 무기 폴리실라잔 용액에 건조 피리딘 250g을 넣고 100 로 가열 후, 중합 완료되면 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 다이부틸에테르로 치환하는 조작을 70에서 4회 반복하여 고형분 농도를 20 중량%로 조절하고, 이어서 0.1μm 테프론제 여과기로 여과하는 추가 공정을 통해 하기 표 1에서와 같이 각각의 중량평균 분자량을 갖는 무기 폴리실라잔 중합체의 용액을 얻었다.

이 후 실시예 1과 동일한 방법으로 각각의 고유 점도 및 절대분자량 측정을 하여, 그 결과값을 표 1에 나타내었다.

고유점도 및 절대 분자량 측정

상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 무기 폴리실라잔 중합체 용액을 각각 수분 처리된 THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 농도 1%만큼 희석시킨 샘플을 제조하였다. 이어서, Wyatt tech.社의 viscostar (online differential viscometer) 및 dawn hello(multi angle light scattering system)를 이용하여, 고유점도 및 절대 분자량을 측정하였다 (여기서, Standard 시료는 polystyrene Mw 285000±15000(NIST SRM 706a)을 사용하였다).

그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

평가 1: 분지율 산출

실시예 1 내지 6, 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 무기 폴리실라잔 중합체 용액에 함유된 무기 폴리실라잔 중합체의 분지율을 하기 식 1에 의거하여 산출하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[식 1]

$$\eta = k \cdot M^a$$

상기 식 1에서,

η 은 규소 함유 중합체의 고유점도이고,

M 은 규소 함유 중합체의 절대분자량이고,

a 는 분지율이고,

k 는 고유상수이다.

그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

	중량평균분자량 (g/mol)	고유점도 (mg/L)	절대분자량(g/mol)	분지율
실시예 1	2,000	3.5	2,500	0.497
실시예 2	5,000	4	6,000	0.341
실시예 3	20,000	6	3,6000	0.286
실시예 4	40,000	7.5	97,800	0.277
실시예 5	60,000	7.9	169,600	0.264

실시에 6	100,000	12	300,000	0.251
비교예 1	1,500	3.5	2,500	0.513
비교예 2	120,000	15	350,000	0.244
비교예 3	5,000	3	5,500	0.530
비교예 4	20,000	15	30,000	0.182

[0110] 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 6에서 사용된 중합체의 중량평균분자량은 2,000 내지 100,000이고 분지율이 0.25 내지 0.50 범위 내에 있음을 알 수 있다.

[0111] 그러나, 비교예 1 및 2에서 사용된 중합체는 상기 중량평균분자량 및 분지율의 범위를 벗어나 있고, 비교예 3 및 4에서 사용된 중합체는 상기 중량평균분자량의 범위 내에 있으나, 상기 분지율의 범위를 벗어나 있음을 알 수 있다.

[0113] **평가 2: 막 수축도 및 막 스트레스 평가**

[0114] 실시예 1 내지 6, 그리고 비교예 1 내지 4에서 제조된 무기 폴리실라잔 용액 3cc를 취하여 스핀 코터(MIKASA社 제조, MS-A200)로 직경 8인치 웨이퍼 중앙 부분에 적화하고 1,500rpm으로 20초간 스핀 도포한 후, 150 °C에서 80초간 핫 플레이트를 이용하여 가열 및 건조 하였다. 그 후, 반사분광형 막 두께계(K-MAC社 제조, ST-4000) 및 반사분광형 웨이퍼 수축계(Toho technology社 제조, FLX-2320-S)를 사용하여 코팅된 막 두께 및 코팅된 막 스트레스(stress)를 측정후, 600°C에서 1 시간 동안 습식 경화 공정을 진행하였다. 그 후 다시 코팅된 막 두께 및 코팅된 막 스트레스(stress)를 측정하였다.

[0115] 막 수축도(shrinkage)는 하기 식 2에 따라 산출하고, 막 스트레스는 하기 식 3에 따라 산출한다.

[0116] [식 2]

[0117] 막 수축도(%) = (습식 경화 전의 막 두께 - 습식 경화 후의 막 두께) / (습식 경화 전의 막 두께) X 100%

[0118] [식 3]

[0119] 막 스트레스 (MPa) = 습식 경화 후의 막 스트레스 - 습식 경화 전의 막 스트레스

[0121] **평가 3: 습식 식각율(Wet Etch rate) 평가**

[0122] 실시예 1 내지 6, 그리고 비교예 1 내지 4에서 제조된 무기 폴리실라잔 용액 3cc를 취하여 스핀 코터(MIKASA社 제조, MS-A200)를 이용하여 직경 8인치 웨이퍼 중앙 부분에 적화하고 1,500rpm으로 20초간 스핀 도포한 후, 150 °C에서 80초간 핫 플레이트를 이용하여 가열 및 건조 하였다. 그 후, 600°C에서 1 시간 동안 습식 경화 공정을 진행하였다. 상기 웨이퍼를 쿠폰(coupon) 형태로 절단(cutting) 한 후, HF (불산) 용액에 적정 시간 침지(dipping)하였다. 그 후, 절단 후의 단면을 SEM으로 측정하였다.

[0124] **평가 4: 갭-필(Gap-fill) 특성 평가**

[0125] 실시예 1 내지 6, 그리고 비교예 1 내지 4에서 제조된 무기 폴리실라잔 용액 3cc를 취하여 스핀 코터(MIKASA社 제조, MS-A200)로 직경 8인치 웨이퍼 중앙 부분에 적화하고 1,500rpm으로 20초간 스핀 도포한 후, 150 °C에서 80초간 핫 플레이트를 이용하여 가열 및 건조 하였다. 그 후, 600°C에서 1 시간 동안 습식 경화 공정을 진행하였다. 상기 웨이퍼를 쿠폰 형태로 절단한 후 단면을 SEM 으로 측정하였다.

[0126] 상기 평가 2 내지 4의 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

	막 수축도 (%)	막 스트레스 (MPa)	습식 식각율 (Å/s)	갭-필 특성
실시예 1	15.38	131	17.0	좋음
실시예 2	15.12	122	16.8	좋음
실시예 3	15.07	119	16.6	좋음
실시예 4	15.01	118	16.5	좋음
실시예 5	14.99	116	16.2	좋음
실시예 6	14.96	115	16.0	좋음
비교예 1	15.65	135	17.6	좋음

비교예 2	14.94	115	16.1	나쁨
비교예 3	15.85	135	18.0	좋음
비교예 4	14.54	110	15.7	나쁨

- [0128] 상기 표 2에서 막에서 보이드(void)가 관찰되지 않으면 겹-필 특성을 '좋음'으로 평가하고, 막에서 보이드(void)가 관찰되면 겹-필 특성을 '나쁨'으로 평가하였다.
- [0129] 상기 표 2를 참고하면, 소정의 분지율 및 중량평균분자량 범위를 만족하는 무기 폴리실라잔을 사용한 실시예 1 내지 6에 따른 조성물을 사용하여 형성된 막은, 비교예 1 내지 4에 따른 조성물로부터 형성된 막과 비교하여 내식각성이 우수할 뿐만 아니라 막의 겹-필 특성이 양호함을 확인할 수 있다. 또한, 소정의 분지율 및 중량평균분자량 범위를 만족하는 무기 폴리실라잔을 사용한 실시예 1 내지 6에 따른 조성물을 사용하여 형성된 막은, 비교예 1 내지 4에 따른 조성물로부터 형성된 막과 비교하여 동등 내지 양호한 수준의 막 수축도 및 막 스트레스 수준을 보임을 알 수 있다.
- [0131] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.