

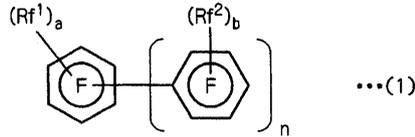
특허청구의 범위

청구항 1

가교성 관능기 (A) 및 페놀성 수산기를 갖는 화합물 (Y-1) 그리고 가교성 관능기 (A) 및 불소원자 치환 방향고리를 갖는 화합물 (Y-2) 의 어느 일방 또는 양방과,

하기 식 (1)

[화 1]



[식 중, n 은 0~2 의 정수, a, b 는 각각 독립적으로 0~3 의 정수를 나타내고, Rf¹ 및 Rf² 는 각각 동일해도 되고 상이해도 되는 탄소수 8 이하의 함불소알킬기를 나타내고, 방향고리 내의 F 는 그 방향고리의 수소원자가 모두 불소원자로 치환되어 있는 것을 나타낸다.]

로 나타내는 함불소 방향족 화합물 (B) 과,

페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물 (C) 을, 탈 HF제 존재 하에 축합 반응시켜 얻어지고, 가교성 관능기 (A) 및 에테르 결합을 갖고, 수평균 분자량이 1×10³~5×10⁵ 인 가교성 함불소 방향족 프리폴리머.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가교성 관능기 (A) 가 에틸닐기인 가교성 함불소 방향족 프리폴리머.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 가교성 함불소 방향족 프리폴리머를 경화시킴으로써 형성되는 경화물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 가교성 함불소 방향족 프리폴리머와 용제를 함유하는 도포용 조성물.

청구항 5

제 4 항에 기재된 도포용 조성물을 사용하여 기재 상에 가교성 함불소 방향족 프리폴리머의 습윤막을 형성하고, 이어서 그 습윤막 중의 용제를 제거한 후에, 또는 용제의 제거와 동시에, 그 가교성 함불소 방향족 프리폴리머를 경화시킴으로써 형성되는 경화막.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

막 중에 빈 구멍을 함유하는 경화막.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 기재된 경화막을 갖는 전자·전기 부품.

명세서

기술분야

본 발명은 가교성 함불소 방향족 프리폴리머 및 그 용도에 관한 것이다. 본 발명의 가교성 함불소 방향족 프리폴리머를 경화시켜 형성되는 경화막은, 낮은 비유전율, 높은 내열성, 낮은 복굴절 및 높은 가요성을 겸비하

[0001]

고, 전자·전기 부품용의 절연막이나 광전송체로서 적용할 수 있다.

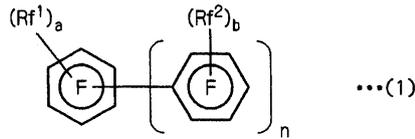
배경 기술

- [0002] 전자 디바이스 및 다층 배선판 등이 점점 미세화 및 고집적화되고 있는 것과, TFT 등의 디스플레이가 대형화, 고정세화(高精細化)되고 있는 것에 따라, 보다 낮은 비유전율의 절연막이 요구되고 있다. 또한, 광집적 회로, 광스위치, 광-전기 혼재 기관 등의 광전송체에 사용되는 광학 재료로서, 빛의 투과성이 높고, 복굴절 (굴절률의 편파 의존성) 이 작은 재료가 요구되고 있다. 이들의 요구를 만족시키고, 또한 전자 디바이스, 다층 배선판 또는 광전송체의 제조 및/또는 실장 공정에서 필요한, 250℃ 이상, 바람직하게는 300℃ 이상, 더욱 바람직하게는 350℃ 이상의 내열성을 확보하기 위해서, 함불소 방향족 폴리머가 검토되고 있다.
- [0003] 함불소 방향족 폴리머로서, 에테르 결합을 갖는 함불소 방향족 폴리머 (이하, 폴리아릴렌에테르 또는 PAE 라고 한다.) 가 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1~3 및 비특허문헌 1 참조.). 그들의 비유전율은 2.5~2.9 정도이고, 전자 디바이스 또는 다층 배선판의 절연막으로서의 응용이 검토되고 있다. 또한, 광전송체로서의 응용도 검토되고 있다.
- [0004] 또한 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물을 사용하여 제조되는, 분지 구조를 갖는 PAE 가 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 4 참조.).
- [0005] 또한 분지 구조를 갖는 특정 함불소 방향족 화합물로부터 제조되어, 낮은 유전율과 높은 Tg 를 양립시킨 PAE 가 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 5 참조.).
- [0006] 특허문헌 1: 일본 특허 제3064011호
- [0007] 특허문헌 2: 미국 특허 5115082호 명세서
- [0008] 특허문헌 3: 미국 특허 5959157호 명세서
- [0009] 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 평10-247646호
- [0010] 특허문헌 5: 국제공개 제03/008483호 팜플렛
- [0011] 비특허문헌 1: J. Polm. Sci.: PartA: Polm. Chem., vol.36, 2881 (1998)

발명의 상세한 설명

- [0012] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0013] 그러나, 전술한 종래 기술에는 다음과 같은 문제가 있었다.
- [0014] 특허문헌 1~3 및 비특허문헌 1 에 개시된 PAE 는 페놀성 수산기를 2개 갖는 화합물을 사용하여 제조되는 직쇄형의 폴리머이고, 그 유리 전이 온도 (이하, Tg 라고 한다.) 가 낮아, 내열성이 충분하지 않다. PAE 에 가교성 관능기를 도입하여 가교하면 Tg 를 높일 수 있지만, 비유전율이 2.7~3.0 정도로 상승하여, 낮은 비유전율과 높은 Tg 를 양립시키기가 어렵다. 또한, 상기한 바와 같은 폴리머의 복굴절은 0.007 정도로, 폴리이미드 등에 비교하면 낮은 값을 갖지만, 광전송체로서 충분하다고는 할 수 없다.
- [0015] 또한 특허문헌 4 에 개시된 분지 구조를 갖는 PAE 는 가교성 관능기를 갖지 않기 때문에 열가소성이어서, Tg 를 300℃ 이상으로 하기는 매우 어렵다.
- [0016] 또한 특허문헌 5 에 개시된 분지 구조를 갖는 특정 함불소 방향족 화합물로 제조된 PAE 는 대단히 부피가 큰 분자 구조를 갖기 때문에, 무르고, 가요성이 떨어진다는 결점이 있다. 구체적으로는 특히 두꺼운 막을 형성하는 경우, 열스트레스에 의해서 도막에 크랙이 발생하기 쉽다는 결점을 갖는다.
- [0017] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어지고, 낮은 비유전율, 높은 내열성, 낮은 복굴절 및 높은 가요성을 겸비하는 경화물을 형성할 수 있는 가교성 함불소 방향족 프리폴리머, 그것을 함유하는 도포용 조성물, 그 프리폴리머를 사용하여 형성되는 경화물 및 그 도포용 조성물로 형성되는 경화막의 제공을 목적으로 한다.
- [0018] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0019] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 가교성 관능기 (A) 및 페놀성 수산기를 갖는 화합물 (Y-1) 그리고 가교성 관능기 (A) 및 불소원자 치환 방향고리를 갖는 화합물 (Y-2) 의 어느 일방 또는 양방과,

[0020] 하기 식 (1)



[0021]

[0022] [식 중, n 은 0~2 의 정수, a, b 는 각각 독립적으로 0~3 의 정수를 나타내고, Rf¹ 및 Rf² 는 각각 동일해도 되고 상이해도 되는 탄소수 8 이하의 함불소알킬기를 나타내고, 방향고리 내의 F 는 그 방향고리의 수소원자가 모두 불소원자로 치환되어 있는 것을 나타낸다.]

[0023] 로 나타내는 함불소 방향족 화합물 (B) 과,

[0024] 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물 (C) 을, 탈 HF제 존재 하에 축합 반응시켜 얻어지고, 가교성 관능기 (A) 및 에테르 결합을 갖고, 수평균 분자량이 1×10³~5×10⁵ 인 가교성 함불소 방향족 프리폴리머를 제공한다.

[0025] 본 발명에 관련되는 가교성 함불소 방향족 프리폴리머에 있어서, 상기 가교성 관능기 (A) 가 에틸닐기인 것이 바람직하다.

[0026] 또한 본 발명은 상기 가교성 함불소 방향족 프리폴리머를 경화시킴으로써 형성되는 경화물을 제공한다.

[0027] 또한 본 발명은 상기 가교성 함불소 방향족 프리폴리머와 용제를 함유하는 도포용 조성물을 제공한다.

[0028] 또한 본 발명은 상기 도포용 조성물을 사용하여 기재 상에 가교성 함불소 방향족 프리폴리머의 습윤막을 형성하고, 이어서 그 습윤막 중의 용제를 제거하고, 이어서 또는 용제의 제거와 동시에, 그 가교성 함불소 방향족 프리폴리머를 경화시킴으로써 형성되는 경화막을 제공한다.

[0029] 이 경화막에 있어서, 막 중에 빈 구멍을 함유해도 된다.

[0030] 또한 본 발명은 상기 경화막을 갖는 전자·전기 부품을 제공한다.

[0031] 발명의 효과

[0032] 본 발명의 가교성 함불소 방향족 프리폴리머는 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물 (C) 을 사용하여 제조되고, 또한 가교성 관능기 (A) 를 가짐으로써, 저유전율, 저복굴절 및 고내열성을 동시에 만족하는 경화막을 형성할 수 있다.

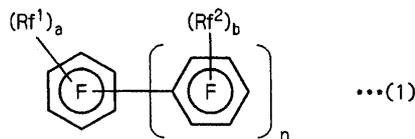
[0033] 또한 본 발명의 가교성 함불소 방향족 프리폴리머는 가교성이 우수한 경화막을 형성할 수 있으므로, 굽힘 등의 외력에 강한 막을 얻을 수 있고, 또한 후막 형성이 용이해진다.

[0034] 또한 본 발명의 가교성 함불소 방향족 프리폴리머를 경화시킴으로써 형성되는 경화물은 전자 디바이스용 및 다층 배선판용의 절연막, 필름 및 광전송체에 대한 적용성이 우수하다. 이들에 적용함으로써, 소자의 신호 전파 지연 시간의 저감 등의 고성능화를 달성할 수 있고, 또한 고온역에 있어서의 우수한 기계 물성에 의한 고신뢰성화를 꾀할 수 있다.

[0035] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0036] 본 발명의 가교성 함불소 방향족 프리폴리머 (이하, 프리폴리머라고 약기한다.) 는 가교성 관능기 (A) 및 페놀성 수산기를 갖는 화합물 (Y-1) 그리고 가교성 관능기 (A) 및 불소원자 치환 방향고리를 갖는 화합물 (Y-2) 의 어느 일방 또는 양방과,

[0037] 식 (1)



[0038]

[0039] [식 중, n 은 0~2 의 정수, a, b 는 각각 독립적으로 0~3 의 정수를 나타내고, Rf¹ 및 Rf² 는 각각 동일해도 되고 상이해도 되는 탄소수 8 이하의 함불소알킬기를 나타내고, 방향고리 내의 F 는 그 방향고리의 수소원자가

모두 불소원자로 치환되어 있는 것을 나타낸다.]

- [0040] 로 나타내는 함불소 방향족 화합물 (B) 과,
- [0041] 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물 (C) 을, 탈 HF제 존재 하에 축합 반응시켜 얻어지고, 가교성 관능기 (A) 및 에테르 결합을 갖고, 수평균 분자량이 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0042] 본 발명의 프리폴리머는 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물 (C) 을 사용하여 제조되고, 또한 가교성 관능기 (A) 를 가짐으로써, 저유전율, 저복굴절 및 고내열성을 동시에 만족하는 경화물 (함불소 방향족 폴리머) 이 얻어진다. 즉, 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물 (C) 을 사용함으로써, 폴리머 사슬에 분지 구조를 도입하고, 분자 구조를 3차원화함으로써, 폴리머의 자유 체적을 증대시켜 저밀도화, 즉 저유전율화가 달성된다. 또한, 일반적으로, 방향고리를 갖는 직쇄형 폴리머는 방향고리의 스택킹에 의한 분자의 배향이 일어나기 쉽고, 복굴절률이 커지는 경향이 있다. 한편, 본 발명의 경화물에서는 분지 구조를 도입함으로써 분자의 배향이 억제되고, 그 결과, 복굴절이 작아진다.
- [0043] 가교성 관능기 (A) 를 가짐으로써, 얻어지는 경화물에 있어서, 프리폴리머 분자 간의 가교 또는 사슬 연장 반응을 진행시킬 수 있고, 그 결과, 내열성이 크게 향상된다. 동시에 경화물의 내용제성이 향상되는 효과도 갖는다.
- [0044] 또, 상기 식 1 로 표현되는 함불소 방향족 화합물 (B) 을 사용함으로써, 가요성이 양호한 경화물이 얻어진다. 그 자체가 분지 구조를 갖는 함불소 방향족 화합물로 제조된 함불소 방향족 폴리머에 비하여, 에테르 결합의 밀도를 높일 수 있어, 주 사슬의 유연성이 향상되고, 결과적으로 가요성이 양호한 경화물이 얻어진다. 가요성이 양호한 것은 경화물의 경화막의 형상인 경우에 특히 유리하다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 함불소 방향족 화합물 (B) 은 상기 식 1 로 나타내는 함불소 방향족 화합물이다. 이 식 (1) 중, Rf^1 및 Rf^2 는 탄소수 8 이하의 함불소알킬기이다. 내열성의 관점에서, 퍼플루오로알킬기가 바람직하다. 구체예로서는 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기를 들 수 있다.
- [0046] Rf^1 및 Rf^2 의 수가, 각각 2 를 초과하면 함불소 방향족 화합물 (B) 의 제조가 어려워지기 때문에, 이들 Rf^1 및 Rf^2 의 수 (a 및 b) 는 각각 독립적으로 0~2 가 바람직하고, 0 이 가장 바람직하다. 함불소 방향족 화합물 (B) 로서는 퍼플루오로벤젠, 퍼플루오로톨루엔, 퍼플루오로자일렌, 퍼플루오로비페닐, 퍼플루오로테르페닐이 바람직하고, 특히 퍼플루오로벤젠, 퍼플루오로비페닐이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다. 얻어지는 경화물의 유전율과 내열성의 밸런스가 우수하고, 또한 경화물의 가요성이 높아지는 점에서, 함불소 방향족 화합물 (B) 로서는 퍼플루오로비페닐이 가장 바람직하다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 페놀성 수산기를 3개 이상, 바람직하게는 3~5개 갖는 화합물 (C) 로서는 다관능 페놀류가 바람직하다. 구체예로서는 트리히드록시벤젠, 트리히드록시비페닐, 트리히드록시나프탈렌, 1,1,1-트리스(4-히드록시페닐)에탄, 트리스(4-히드록시페닐)벤젠, 테트라히드록시벤젠, 테트라히드록시비페닐, 테트라히드록시비나프틸, 테트라히드록시스피로인단류 등을 들 수 있다. 얻어지는 경화막의 가요성이 높아지는 점에서, 화합물 (C) 로서는 페놀성 수산기를 3개 갖는 화합물이 바람직하고, 그중에서도, 얻어지는 경화물의 유전율이 낮아지는 점에서, 트리히드록시벤젠이 가장 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 프리폴리머는 가교성 관능기 (A) 를 함유한다. 이 가교성 관능기 (A) 는 프리폴리머 제조시에는 실질상 반응을 일으키지 않고, 막, 필름 또는 성형체 등의 경화물을 제작하는 시점, 또는 제작 후의 임의 시점에서, 외부 에너지를 부여함으로써 반응하여, 프리폴리머 분자 간의 가교 또는 사슬 연장을 야기하는 반응성 관능기이다.
- [0049] 외부 에너지로서는 전자 디바이스, 다층 배선판 또는 광전송체의 제조 및/또는 실장 공정에서의 적용성이 우수하므로, 열, 빛, 전자선 등, 및 이들의 병용이 바람직하다. 외부 에너지로서 열을 사용하는 경우, 40℃ ~ 500℃ 의 온도에서 반응하는 반응성 관능기가 바람직하다. 지나치게 낮으면, 프리폴리머 또는 그 프리폴리머를 함유하는 도포용 조성물의 보존시에 있어서의 안정성을 확보할 수 없고, 지나치게 높으면 반응시에 프리폴리머 자체의 열분해가 발생되므로, 상기 범위에 있는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60℃ ~ 400℃ 이고, 70℃ ~ 350℃ 가 가장 바람직하다. 외부 에너지로서 빛을 사용하는 경우, 프리폴리머 또는 후술하는 그 프리폴리머를 함유하는 도포용 조성물에, 광라디칼 발생제, 광산발생제, 증감제 등을 첨가하는 것도

바람직하다. 또한, 극성기를 함유하지 않는 가교성 관능기 (A) 는 경화막의 비유전율을 상승시키지 않는 점에서, 특히 본 발명의 프리폴리머를 절연막의 제조에 적용하는 경우에는 극성기를 함유하지 않는 가교성 관능기 (A) 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0050] 가교성 관능기 (A) 의 구체예로서는 비닐기, 알릴기, 메타크릴로일(옥시)기, 아크릴로일(옥시)기, 비닐옥시기, 트리플루오로비닐기, 트리플루오로비닐옥시기, 에틸닐기, 1-옥소시클로펜타-2,5-디엔-3-일기, 시아노기, 알콕시실릴기, 디아릴히드록시메틸기, 히드록시플루오레닐기 등을 들 수 있다. 반응성이 높고, 높은 가교 밀도가 얻어지므로, 비닐기, 메타크릴로일(옥시)기, 아크릴로일(옥시)기, 트리플루오로비닐옥시기, 에틸닐기가 바람직하고, 얻어지는 경화물이 양호한 내열성을 갖는 점에서, 에틸닐기가 가장 바람직하다.

[0051] 본 발명의 프리폴리머에 있어서의 가교성 관능기 (A) 의 함유량은 프리폴리머 1g 에 대하여 가교성 관능기 (A) 가 0.1~4밀리몰이 바람직하고, 0.2~3밀리몰이 보다 바람직하다. 이 범위를 초과하면 경화물의 취성(脆性)이 커져, 비유전율이 상승되는 경우가 있다. 또한, 이 범위보다 적으면, 경화물의 내열성 및 내용제성이 저하되는 경우가 있다.

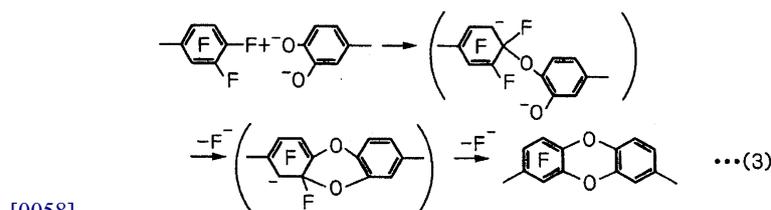
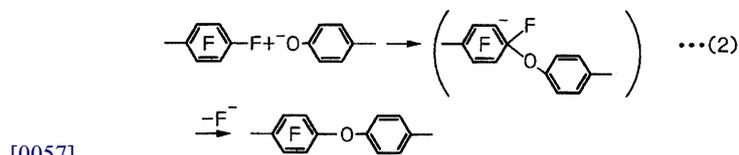
[0052] 본 발명의 프리폴리머는 하기 (i) 또는 (ii) 의 방법의 어느 일방 또는 양방으로 제조할 수 있다.

[0053] (i) 상기 식 1 로 나타내는 함불소 방향족 화합물 (B) 과 상기 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물 (C) 과 가교성 관능기 (A) 및 페놀성 수산기를 갖는 화합물 (Y-1) 을 탈 HF제 존재 하에 축합 반응시키는 방법.

[0054] (ii) 상기 함불소 방향족 화합물 (B) 과 상기 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물 (C) 과 가교성 관능기 (A) 및 불소원자 치환 방향고리를 갖는 화합물 (Y-2) 을 탈(脫)HF제 존재 하에 축합 반응시키는 방법.

[0055] 또, 상기 (i) 및 (ii) 의 양방으로 프리폴리머를 제조하는 경우는 함불소 방향족 화합물 (B), 화합물 (C), 화합물 (Y-1) 및 화합물 (Y-2) 을 탈 HF제 존재 하에 축합 반응시킨다.

[0056] 상기 프리폴리머의 제조 방법에 있어서, 축합 반응은 이하와 같이 진행된다고 생각된다. 하기 식 (2) 으로 나타내는 바와 같이, 페놀성 수산기로부터 유도되는 페녹시기가, 함불소 방향족 화합물 (B) 의 불소원자가 결합된 탄소원자를 공격하고, 이어서 불소원자가 탈리되는 반응 기구 등에 의해 에테르 결합이 생성된다. 또한, 화합물 (C) 및/또는 (Y-1) 이 오르토 위치 관계에 있는 2개의 페놀성 수산기를 갖는 경우에는 동일한 반응 기구 등에 의해, 하기 식 (3) 에 나타내는 바와 같이 디옥신 골격이 생성될 가능성이 있다.



[0059] 제조 방법 (i) 으로 사용되는, 가교성 관능기 (A) 및 페놀성 수산기를 갖는 화합물 (Y-1) 로서는 페놀성 수산기를 1개 갖는 화합물 (Y-1-1) 및 페놀성 수산기를 2개 갖는 화합물 (Y-1-2) 이 바람직하다.

[0060] 가교성 관능기 (A) 및 페놀성 수산기를 1개 갖는 화합물 (Y-1-1) 의 구체예로서는 4-히드록시스티렌 등의 반응성 2중결합을 갖는 페놀류, 3-에틸페놀, 4-페닐에틸페놀, 4-(4-플루오로페닐)에틸페놀 등의 에틸페놀류를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 가교성 관능기 (A) 로서 에틸닐기를 갖는 방향족 화합물이 보다 바람직하다.

[0061] 가교성 관능기 (A) 및 페놀성 수산기를 2개 갖는 화합물 (Y-1-2) 의 구체예로서는 2,2'-비스(페닐에틸닐)-5,5'-디히드록시비페닐, 2,2'-비스(페닐에틸닐)-4,4'-디히드록시비페닐 등의 비스(페닐에틸닐)디히드록시비페닐류, 4,4'-디히드록시톨란, 3,3'-디히드록시톨란 등의 디히드록시디페닐아세틸렌류 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0062] 제조 방법 (ii) 으로 사용되는, 가교성 관능기 (A) 및 불소원자 치환 방향고리를 갖는 화합물 (Y-2) 로서는 가

교성 관능기 (A) 와, 퍼플루오로페닐, 퍼플루오로비페닐 등의 퍼플루오로방향고리를 갖는 화합물이 바람직하다.

그 구체예로서는 펜타플루오로스티렌, 펜타플루오로벤질아크릴레이트, 펜타플루오로벤질메타크릴레이트, 펜타플루오로페닐아크릴레이트, 펜타플루오로페닐메타크릴레이트, 퍼플루오로스티렌, 펜타플루오로페닐트리플루오로비닐에테르, 3-(펜타플루오로페닐)펜타플루오로프로펜-1 등의 반응성 2중결합을 갖는 함불소아릴류, 펜타플루오로벤조니트릴 등의 시아노기를 갖는 함불소아릴류, 펜타플루오로페닐아세틸렌, 노나플루오로비페닐아세틸렌 등의 함불소아릴아세틸렌류, 페닐에틸닐펜타플루오로벤젠, 페닐에틸닐노나플루오로비페닐, 데카플루오로톨란 등의 함불소아릴아세틸렌류를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 비교적 저온에서 가교 반응이 진행되고, 또한 얻어지는 프리폴리머 경화물의 내열성이 높아지는 점에서, 화합물 (Y-2) 로서는 함불소아릴아세틸렌류가 바람직하다.

[0063] 본 발명의 프리폴리머를 제조할 때에 사용되는 탈 HF제로서는 염기성 화합물이 바람직하고, 특히 알칼리금속의 탄산염, 탄산수소염 또는 수산화물이 바람직하다. 구체예로서는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다.

[0064] 탈 HF제의 사용량은 제조 방법 (i) 에 있어서는, 화합물 (C) 및 화합물 (Y-1) 의 페놀성 수산기의 합계 몰수에 대하여, 몰비로 1배 이상의 양이 필요하고, 1.1~3배가 바람직하다. 제조 방법 (ii) 에 있어서는 화합물 (C) 의 페놀성 수산기의 몰수에 대하여, 몰비로 1배 이상의 양이 필요하고, 1.1~3배가 바람직하다.

[0065] 상기 제조 방법 (i) 및 (ii) 에 있어서, 축합 반응은 극성 용매 속에서 행하는 것이 바람직하다. 극성 용매로서는 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 술포란 등의 비프로톤성의 극성 용매를 함유하는 용매가 바람직하다. 극성 용매에는 생성되는 프리폴리머의 용해성을 저하시키지 않고, 축합 반응에 악영향을 미치지 않는 범위에서, 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 테트라히드로푸란, 벤조트리플루오라이드, 자일렌헥사플루오라이드 등이 함유되어도 된다. 이들을 함유함으로써, 용매의 극성 (유전율) 이 변화되어, 반응 속도를 컨트롤할 수 있다.

[0066] 축합 반응 조건으로서 10~200℃ 에서 1~80시간이 바람직하다. 보다 바람직하게는 20~180℃ 에서 2~60시간, 가장 바람직하게는 50~160℃ 에서 3~24시간이다.

[0067] 본 발명의 프리폴리머의 수평균 분자량은 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$, 바람직하게는 $1.5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 의 범위이다. $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 의 범위에 있으면, 후술하는 그 프리폴리머를 함유하는 도포용 조성물의 도포특성이 양호하고, 얻어진 경화막은 양호한 내열성, 기계특성, 및 내용제성 등을 갖는다. 전자 디바이스용 절연막 용도에 있어서, 하지(下地)의 미세 스페이스 사이에 충분히 침투하고, 또한 표면을 평활하게 하는 특성 (이른바 매립 평탄성) 이 요구되는 경우에는 프리폴리머의 수평균 분자량은 $1.5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 의 범위가 가장 바람직하다.

[0068] 프리폴리머의 수평균 분자량은 제조 방법 (i) 에 있어서는 화합물 (C) 및 화합물 (Y-1) 의 합계와, 함불소 방향족 화합물 (B) 의 투입 비율을 변화시킴으로써 제어할 수 있다. 여기서, 프리폴리머 중에 수산기가 잔존하지 않는 편이, 비유전율이 낮아지므로 바람직하다. 본 발명에 있어서의 축합 반응에서는 함불소 방향족 화합물 (B) 은 통상 2관능성 화합물로서 작용한다. 따라서, 분자량의 컨트롤은 화합물 (C) 및 화합물 (Y-1) 의 수산기의 합계 몰수가, 함불소 방향족 화합물 (B) 의 몰수의 2배를 초과하지 않는 범위 내에서 조정하는 것이 바람직하다.

[0069] 마찬가지로, 제조 방법 (ii) 에 있어서 프리폴리머의 수평균 분자량은 함불소 방향족 화합물 (B) 및 화합물 (Y-2) 의 합계와 화합물 (C) 의 투입 비율을 변화시킴으로써 제어할 수 있다. 여기서도 상기와 마찬가지로 분자량의 컨트롤은 화합물 (Y-2) 이 1관능성 화합물로서 작용하는 경우, 수산기의 합계 몰수가, 함불소 방향족 화합물 (B) 의 몰수의 2배와 화합물 (Y-2) 의 몰수의 합계를 초과하지 않는 범위 내에서 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 화합물 (Y-2) 이 2관능성 화합물로서 작용하는 경우, 수산기의 합계 몰수가, 함불소 방향족 화합물 (B) 과 화합물 (Y-2) 의 합계 몰수의 2배를 초과하지 않는 범위 내에서 조정하는 것이 바람직하다.

[0070] 또한 제조 방법 (ii) 에 있어서, 함불소 방향족 화합물 (B) 과 화합물 (Y-2) 의 반응 속도가 상이한 경우, 첨가 순서에 의해서 얻어지는 프리폴리머의 분자량이나 조성이 상이한 경우가 있다. 예를 들어, 화합물 (C) 의 페놀성 수산기로부터 유도되는 페녹시기에 대한 반응 속도가 (B)>(Y-2) 인 경우, 함불소 방향족 화합물 (B) 과 화합물 (Y-2) 을 동시에 투입하면, 화합물 (Y-2) 이 전부 소비되기 전에, 모든 페녹시기가 함불소 방향족 화합물 (B) 에 의해 소비되어, 미반응의 화합물 (Y-2) 이 잔존하는 경우가 있다. 이러한 경우, 화합물 (Y-2) 의 반응물을 높이기 위해서는 화합물 (Y-2) 을 먼저 투입한 후에 함불소 방향족 화합물 (B) 을 투입하는 것이 바람

직하지만, 본 방법에서는 얻어지는 프리폴리머 사슬 사이의 조성의 편차가 커지는 경향이 있다. 얻어지는 프리폴리머 사슬 사이의 조성의 편차를 작게 할 필요가 있는 경우에는 일괄 투입에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

[0071] 제조 방법 (i) 에 있어서, 화합물 (C) 의 사용량은 함불소 방향족 화합물 (B) 에 대한 몰비로 0.1~1배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3~0.6배이고, 화합물 (Y-1) 의 사용량은 함불소 방향족 화합물 (B) 에 대한 몰비로 0.1~2배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~1.5배이다. 제조 방법 (ii) 에 있어서, 화합물 (C) 의 사용량은 함불소 방향족 화합물 (B) 에 대한 몰비로 0.5~2배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.6~1.5배이고, 화합물 (Y-2) 의 사용량은 함불소 방향족 화합물 (B) 에 대한 몰비로 0.1~2배가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~1.5배이다. 각 값이 이 범위에 있으면, 얻어진 프리폴리머가 낮은 유전율치와 높은 내열성을 겸비하므로 바람직하다.

[0072] 본 발명의 프리폴리머는 경화 후에 얻어지는 경화물의 내열성, 비유전율, 복굴절, 가요성 등의 물성에 따라, 제조 방법 (i) 또는 (ii) 를 적절히 선택하여 원하는 물성의 경화물이 얻어지는 프리폴리머를 제조할 수 있다. 예를 들어, 제조 방법 (ii) 을 사용하는 경우, 제조된 프리폴리머를 경화시켜 얻어지는 경화물의 비유전율 및 복굴절치가 일반적으로 낮아지는 경향이 있으므로, 비유전율 및 복굴절치가 낮은 경화물을 얻기 위해서는 제조 방법 (ii) 에 의해서 프리폴리머를 제조하는 것이 바람직하다.

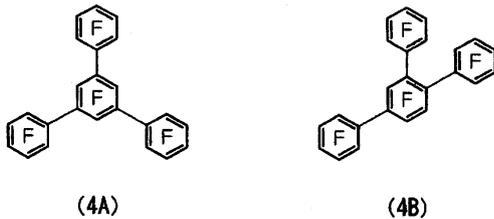
[0073] 본 발명에 있어서, 프리폴리머의 경화물의 내열성이 불충분하거나, 그 경화물로 이루어지는 막 또는 필름이 취성인 경우에는, 경화물의 내열성 향상이나 가요성을 개량하기 위해서 프리폴리머 제조시에 공축합 성분을 첨가할 수 있다.

[0074] 공축합 성분으로서는, 경화막의 가요성 향상을 위해서는 (Y-1) 이외의 폐놀성 수산기를 2개 갖는 화합물 (Z), 경화막의 내열성 향상을 위해서는 분지 구조를 갖는 함불소 방향족 화합물 (X) 을 들 수 있다.

[0075] 상기 폐놀성 수산기를 2개 갖는 화합물 (Z) 로서는 디히드록시벤젠, 디히드록시비페닐, 디히드록시테르페닐, 디히드록시나프탈렌, 디히드록시안트라센, 디히드록시페난트라센, 디히드록시-9,9-디페닐플루오렌, 디히드록시벤조푸란, 디히드록시디페닐에테르, 디히드록시디페닐티오에테르, 디히드록시벤조페논, 디히드록시-2,2-디페닐프로판, 디히드록시-2,2-디페닐헥사플루오로프로판, 디히드록시비나프틸 등의 2관능 폐놀류를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0076] 분지 구조를 갖는 함불소 방향족 화합물 (X) 로서는 퍼플루오로(1,3,5-트리페닐벤젠) (하기 식 (4A)) 또는 퍼플루오로(1,2,5-트리페닐벤젠) (하기 식(4B)) 을 들 수 있다.

[0077] [화 5]



[0078] 본 발명의 프리폴리머는 축합 반응 후 또는 용액화 후에, 중화, 재침전, 추출, 여과 등의 방법으로 정제된다.

[0079] 정제는 제조시에 있어서 바람직하게 사용되는 극성 용매가 존재하는 상태 또는 후술하는 용체에 용해 또는 분산된 상태에서 행하는 편이 효율이 좋으므로 바람직하다. 전자 디바이스용 절연막 및 다층 배선판용 절연막으로서의 용도에 있어서, 축합 반응 촉매인 칼륨, 나트륨 등의 금속 및 유리된 할로겐원자는 트랜지스터의 동작 불량이나 배선의 부식 등을 야기하는 원인이 될 가능성이 있으므로 충분히 정제하는 것이 바람직하다.

[0080] 본 발명의 프리폴리머는 경화시키기 위한 가교 반응시, 반응 속도를 올리거나 또는 반응 결함을 저감시키는 등의 목적으로 각종 촉매 또는 첨가제를 사용할 수도 있다.

[0081] 본 발명의 프리폴리머가 가교성 관능기 (A) 로서 에티닐기를 함유하는 경우에는 촉매로서는 아닐린, 트리에틸아민, 아미노페닐트리알콕시실란, 아미노프로필트리알콕시실란 등의 아민류나, 몰리브덴, 니켈 등을 함유하는 유기금속 화합물 등을 예시할 수 있다.

[0082] 프리폴리머에 첨가하는 첨가제로서는 비시클로펜타디엔 유도체가 바람직하다. 에티닐기와 시클로펜타디엔

논기(1-옥소시클로펜타-2,5-디엔-3-일기)는 열에 의해 딜스-알더(diels-alder) 반응으로 부가물을 형성한 후, 탈일산화탄소 반응하여 방향고리를 형성한다. 따라서, 비스시클로펜타디엔은 유도체를 사용하면 방향고리가 결합 부위인 가교 또는 사슬 연장을 할 수 있다.

- [0083] 비스시클로펜타디엔은 유도체의 구체예로서는 1,4-비스(1-옥소-2,4,5-트리페닐-시클로펜타-2,5-디엔-3-일)벤젠, 4,4'-비스(1-옥소-2,4,5-트리페닐-시클로펜타-2,5-디엔-3-일)비페닐, 4,4'-비스(1-옥소-2,4,5-트리페닐-시클로펜타-2,5-디엔-3-일)1,1'-옥시비스벤젠, 4,4'-비스(1-옥소-2,4,5-트리페닐-시클로펜타-2,5-디엔-3-일)1,1'-티오비스벤젠, 1,4-비스(1-옥소-2,5-디-[4-플루오로페닐]-4-페닐-시클로펜타-2,5-디엔-3-일)벤젠, 4,4'-비스(1-옥소-2,4,5-트리페닐-시클로펜타-2,5-디엔-3-일)1,1'-(1,2-에탄디일)비스벤젠, 4,4'-비스(1-옥소-2,4,5-트리페닐-시클로펜타-2,5-디엔-3-일)1,1'-(1,3-프로판디일)비스벤젠 등을 들 수 있다.
- [0084] 이들의 비스시클로펜타디엔은 유도체 중, 내열성의 관점에서 전체 방향족 골격의 비스시클로펜타디엔은 유도체가 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0085] 본 발명의 프리폴리머는 가교 반응을 진행시켜 경화시킴으로써 경화물을 얻을 수 있다. 본 발명은 그 프리폴리머를 경화시킴으로써 형성되는 경화물을 제공한다. 경화물로서는 어떠한 형상이라도 상관없다. 가교 반응이 균일하게 진행되어, 균질한 경화물이 얻어지는 점에서, 후술하는 바와 같은 용체를 함유하는 도포용 조성물로부터 형성되는 경화막 (경화 필름) 인 것이 바람직하다. 이하의 설명에 있어서는 바람직한 형상인 경화막을 중심으로 상세히 기술한다.
- [0086] 본 발명의 프리폴리머는 적당한 기재 상에 코팅하여 축합 반응을 진행시키고, 경화시켜 막을 형성하기 위해서 사용하는 도포용 조성물의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있고, 본 발명은 상기 프리폴리머와 용체를 함유하는 도포용 조성물을 제공한다.
- [0087] 본 발명의 도포용 조성물은 예를 들어 전술한 본 발명의 프리폴리머를 용체에 용해하거나, 또는 분산시켜 얻어진다.
- [0088] 본 발명의 도포용 조성물에 사용하는 용체로서는 본 발명의 프리폴리머 및 필요하다면 첨가하는 촉매 또는 첨가제류를 용해 또는 분산시킬 수 있고, 원하는 방법으로 원하는 막두께, 균일성, 또는 매립 평탄성을 갖는 경화막이 얻어진다면 특별한 제한은 없다. 예를 들어, 방향족 탄화수소류, 쌍극자 비프로톤계 용매류, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 할로겐화탄화수소류를 들 수 있다. 도포용 조성물의 용체는 전술한 프리폴리머 제조시의 반응 용체와 동일해도 되고, 상이해도 된다. 상이한 용체를 사용하는 경우에는 재침전법 등으로 프리폴리머를 일단 반응 용액으로부터 회수하여, 상이한 용체에 용해 또는 분산시키거나, 또는 에버피레이션법, 한외여과법 등의 공지된 수법을 이용하여 용체 치환을 행할 수 있다.
- [0089] 방향족 탄화수소류로서는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 큐멘, 메시틸렌, 테트라린, 메틸나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0090] 쌍극자 비프로톤계 용매류로서는 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, γ-부티로락톤, 디메틸술폰사이드 등을 들 수 있다.
- [0091] 케톤류로서는 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 시클로헥타논, 시클로옥타논, 메틸아밀케톤 등을 들 수 있다.
- [0092] 에테르류로서는 테트라히드로푸란, 피란, 디옥산, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 디페닐에테르, 아니솔, 페넨톨, 디글라임, 트리글라임 등을 들 수 있다.
- [0093] 에스테르류로서는 락트산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산부틸, 벤조산벤질, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0094] 할로겐화탄화수소류로서는 4염화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등을 들 수 있다.
- [0095] 본 발명의 도포용 조성물에 있어서, 조성물 중의 프리폴리머의 농도는 1~50질량% 가 바람직하고, 5~30질량% 가 보다 바람직하다. 이 도포용 조성물은 프리폴리머와 용체 이외에, 가소제, 증점제 등의 코팅 분야에서 주지의 각종 첨가제 중에서 선택되는 적어도 1종의 첨가제를 배합해도 된다. 또, 빈 구멍을 갖는 막 또는 필름을 형성하는 경우에는 후술하는 중공체 및 박막 형성 후 제거가능한 물질 등을 적절히 배합할 수 있다.
- [0096] 본 발명의 프리폴리머가 증기압을 갖는 저분자량체를 함유하는 경우에는 가열시의 휘발을 방지하기 위해서, 용

액 속에서 가교성 관능기 (A) 의 일부를 반응시켜 둘 수도 있다. 그 방법으로서는 가열이 바람직하다. 가열 조건으로서는 50℃~250℃ 에서 1~50시간이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70~200℃ 에서 1~20시간이다. 가교성 관능기의 용액 속에서의 반응률은 용액 속에서의 프리폴리머의 겔화를 방지하는 관점에서, 50% 미만으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30% 미만이다.

[0097] 본 발명의 도포용 조성물은 적당한 기재 표면에 도포하여 습윤막을 형성하고, 이어서 용제를 휘산(揮散) 등에 의해 제거한 후, 또는 제거함과 동시에 경화 처리를 실시하고, 프리폴리머 중의 가교성 관능기 (A) 에 가교 반응을 발생시켜, 절연막 및 광전송체 등으로서 적용되는 경화막을 형성하기 위해서 사용된다. 이 습윤막의 형성 방법으로는 코팅 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 다이 코팅법, 바 코팅법, 닥터 코팅법, 압출 코팅법, 스캔 코팅법, 브러싱 코팅법, 포팅법 등의 공지된 코팅 방법을 들 수 있다. 전자 디바이스용 절연막으로서 사용하는 경우에는 막두께의 균일성 관점에서 스핀 코팅법 또는 스캔 코팅법이 바람직하다.

[0098] 이 도포용 조성물을 도포 후, 용제를 휘산시켜, 가교나 사슬 연장 반응에 의해 경화시키기 위해서 가열을 행한다. 이 프리폴리머의 가교성 관능기 (A) 는 용액 속에서는 실질적으로는 반응하지 않고, 제막 후의 가열 공정에서 가교 반응한다. 가열 조건은 200~450℃ 에서 1~120분 정도가 바람직하고, 250~400℃ 에서 2~60분 정도가 보다 바람직하다.

[0099] 가열 장치로서는 핫플레이트, 오븐, 퍼니스 (로) 가 바람직하다. 가열 분위기는 질소 및 아르곤 등의 불활성 가스 분위기, 공기, 산소, 감압 등을 예시할 수 있다. 가열 분위기로서는 불활성 가스 분위기 및 감압이 바람직하다. 박막의 표면 평활성을 확보하거나, 박막의 미세 스페이스 매립성을 향상시키기 위해서, 50~250℃ 정도의 전 가열 공정을 추가하거나, 가열 공정을 몇 단계로 나뉘어 실시하는 것이 바람직하다. 경화막 중의 가교성 관능기 (A) 의 반응률은 30~100% 가 바람직하다. 반응률을 30% 이상으로 함으로써 경화막의 내열성 및 내약품성이 양호해진다. 이 관점에서, 반응률은 50% 이상이 더욱 바람직하고, 특히 70% 이상인 것이 가장 바람직하다.

[0100] 도포용 조성물에 의해 형성되는 습윤막의 두께는, 제조하는 원하는 경화막의 형상에 맞춰 적절히 설정할 수 있다. 예를 들어 절연막이나 필름을 제조하는 목적에 있어서는 기판 상에 0.01~500μm 정도의 습윤막을 막형성하는 것이 바람직하고, 0.1~300μm 가 보다 바람직하다.

[0101] 본 발명의 도포용 조성물로부터 얻어지는 경화막은 기재로부터 박리하여 필름 단체로서 사용할 수도 있고, 기재 상에 접착된 상태 그대로 절연막 등으로서 사용할 수도 있다. 후자의 경우, 경화막과 기재의 접착성 향상을 위해, 접착 촉진제를 사용할 수도 있다. 접착 촉진제로서는 실란계 커플링제, 티타네이트계 커플링제, 알루미늄계 커플링제 등을 들 수 있고, 에폭시실란류, 아미노실란류 등의 실란계 커플링제가 보다 바람직하다. 아미노실란류로서는 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 지방족 아미노실란류, 아미노페닐트리에톡시실란, 아미노페닐트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 함방향족기 아미노실란류가 예시된다.

[0102] 접착 촉진제의 적용 방법으로는 도포용 조성물의 도포 전에 기재를 접착 촉진제로 처리하는 방법이나 도포용 조성물 중에 접착 촉진제를 첨가하는 방법이 바람직하다. 기재를 접착 촉진제로 처리하는 방법으로는 아미노실란류의 예로서는 0.01~3질량% 의 알코올계 용액으로서 기재에 스핀 코팅하는 방법을 들 수 있다. 알코올로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올이 바람직하다. 접착 촉진제를 프리폴리머 용액 속에 첨가하는 방법으로는 접착 촉진제의 첨가량은 함유되는 프리폴리머에 대하여 0.05~10질량% 가 바람직하고, 0.1~5질량% 가 보다 바람직하다. 접착 촉진제의 첨가량이 적으면 접착성 향상 효과가 충분하지 않고, 지나치게 많으면 전기 특성이나 내열성이 저하된다.

[0103] 본 발명의 프리폴리머를 사용하여 제조되는 경화물의 용도로서는 보호막, 연료 전지 등의 각종 전지용 막재료, 포토레지스트, 광도파로, 비선형 광학 재료, 광학 접착제, 피복재, 전자용 부재, 밀봉재, 오버 코트제, 투명 필름재, 내열·저흡습 필름재, 접착제, 섬유재, 내후성 도료, 발수제, 발유제, 방습 코트제, 비접착 코트제 등을 들 수 있다. 특히, 전자 디바이스용 또는 다층 배선판용의 절연막, 필름, 또는 광전송체의 용도가 바람직하다. 본 발명은 상기 프리폴리머와 용제를 함유하는 도포용 조성물을 사용하여 제조된 경화막을 갖는 전자·전기 부품을 제공한다.

[0104] 본 발명의 경화막을 적용할 수 있는 전자·전기 부품 중, 전자 디바이스로서는 다이오드, 트랜지스터, 화합물 반도체, 서미스터, 배리스터, 사이리스터 등의 개별 반도체, DRAM (다이내믹 랜덤 액세스 메모리), SRAM (스택

틱 랜덤 액세스 메모리), EPROM (이레이저블 프로그래머블 리드 온리 메모리), 마스크 ROM (마스크 리드 온리 메모리), EEPROM (일렉트릭 이레이저블 프로그래머블 리드 온리 메모리), 플래시 메모리 등의 기억 소자, 마이크로프로세서, DSP, ASIC 등의 이론 회로 소자, MMIC (모놀리식 마이크로웨이브 집적 회로) 로 대표되는 화합물 반도체 등의 집적 회로 소자, 혼성 집적 회로 (하이브리드 IC), 발광 다이오드, 전하 결합 소자 등의 광전 변환 소자, 어모퍼스 규소 TFT (박막 트랜지스터), 폴리규소 TFT 등의 디스플레이용 소자 등을 들 수 있다.

[0105] 본 발명의 절연막을 적용할 수 있는 전자·전기 부품 중, 다층 배선판으로서는 전자 디바이스 등을 실장하기 위한 각종 기판으로서, 프린트 배선판, 빌드 업 배선판, MCM 용 기판, 인터포저 등의 고밀도 배선판 등을 들 수 있다.

[0106] 이들 전자·전기 부품에 있어서의 절연막으로서는 버퍼 코트막, 패시베이션막, 층간 절연막, 재배선용 절연막, 알파선 차폐막 등을 들 수 있다.

[0107] 상기 광전송체란, 빛을 통과시켜 전송, 분지, 증폭, 또는 분파/합파(合波) 등의 기능을 갖는 부재를 말한다. 광전송체는 예를 들어, 광섬유, 로드 렌즈, 광도파로, 광분지기, 광합파기, 광분파기, 광감쇠기, 광스위치, 광아이소레이터, 광송신 모듈, 광수신 모듈, 커플러, 편향자, 광과장 변환 소자, 광변조 소자, 광집적 회로, 광/전기 혼재 회로 또는 기판 등의 그 자체나 그 광전송 부분을 말한다.

[0108] 상기 광전송체에서 사용되는 빛의 파장은 600~1600nm 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 이 그 중에서도, 레이저 등의 부품의 입수가 용이하므로, 650nm 대, 850nm 대, 1300nm 대 또는 1550nm 대가 바람직하다.

[0109] 상기 광전송체를, 빛의 전파를 외부 전장으로 변조 제어하여, 위상 변화, 방향성 결합, 모드 변환, 도파광의 진로 변환 등을 행하는, 이른바 전기 광학 (EO) 재료로서 사용하는 경우, 비선형 광학 색소를 도핑하는 것이 바람직하다. 비선형 광학 색소로서는 긴 π 전자 공역계를 갖고, 전자 공급기와 전자 흡인기를 갖는 푸시풀형의 전자 구조를 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 아조벤젠계 색소, 폴리엔계 색소 등을 들 수 있다.

[0110] 본 발명의 프리폴리머로부터 형성되는 경화막을 사용하는 전자 디바이스용 절연막 또는 다층 배선판용 절연막의 용도에 있어서, 보다 낮은 비유전율의 절연막을 얻기 위해서, 본 발명의 절연막 중에 빈 구멍을 형성하는 것이 바람직하다. 빈 구멍의 도입 방법으로는 다음의 (a), (b) 의 방법 등을 들 수 있다.

[0111] (a) 본 발명의 도포용 조성물 중에, 본 발명의 프리폴리머와 열분해 온도가 낮은 폴리머 (이하, 열분해성 폴리머라고 한다.) 를 복합화해 두고, 절연막 형성시에 열분해성 폴리머 부분을 제거하는 방법.

[0112] (b) 본 발명의 도포용 조성물 중에 미립자를 첨가하고, 절연막 형성시 또는 형성 후에 미립자 부분을 제거하는 방법.

[0113] (a) 의 방법에 있어서, 열분해성 폴리머로서는 지방족 폴리에테르, 지방족 폴리에스테르, 아크릴계 중합체, 스티렌계 중합체 등을 들 수 있다. 열분해성 폴리머의 수평균 분자량은 1,000~100,000 이 바람직하고, 1,000~50,000 이 보다 바람직하다. 분자량이 이 범위에 있으면, 도포용 조성물 속에서 본 발명의 프리폴리머와의 상용성을 확보할 수 있으므로 바람직하다. 본 발명의 프리폴리머와 열분해성 폴리머를 복합화하는 수법으로는 프리폴리머와 열분해성 폴리머를 함유하는 도포용 조성물을 제작하고, 이것을 기재 상에 도포 후, 용제를 휘발시키고, 가열 처리하여 복합막을 얻는 방법, 프리폴리머와 열분해성 폴리머를 블록화 또는 그래프트화 함으로써 복합화하고, 이 복합체를 도포용 조성물에 배합하는 방법 등을 예시할 수 있다. 블록화 또는 그래프트화의 방법은 공지 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 말단에 함불소 방향고리 또는 페놀성 수산기를 갖는 열분해성 폴리머를 제작하고, 프리폴리머 합성의 축합 반응시에 공축합하는 수법 등을 예시할 수 있다. 프리폴리머의 축합 반응은 상기 식 (2) 또는 (3) 의 반응 기구에 의해 진행되므로, 말단의 함불소 방향고리 또는 페놀성 수산기 부분이 프리폴리머 사슬와 결합한다. 여기서, 열분해성 폴리머가 편말단에 함불소 방향고리 또는 페놀성 수산기를 갖는 경우, 열분해성 폴리머가 그래프트된 프리폴리머를 얻을 수 있다. 열분해성 폴리머가 양 말단에 함불소 방향고리 또는 페놀성 수산기를 갖는 경우, 프리폴리머와 열분해성 폴리머의 블록체를 얻을 수 있다.

[0114] 열분해성 폴리머는 열분해 온도가 낮기 때문에, 절연막 형성 중의 가열에 의해 선택적으로 분해 제거되고, 제거된 부분이 빈 구멍이 된다. 도포용 조성물에 대한 열분해성 폴리머의 첨가량에 의해 빈 구멍률의 제어가 가능하다. 열분해성 폴리머의 첨가량은 통상 프리폴리머에 대하여 5~80용적% 가 바람직하고, 10~70용적% 가 더욱 바람직하다.

- [0115] (b) 의 방법에 있어서, 본 발명의 도포용 조성물 중에 분산시키는 미립자로서는 무기미립자가 바람직하다. 무기미립자로서는 실리카, 금속 등의 미립자를 들 수 있다. 미립자는 제막 후의 산처리 등에 의해 용해 제거되고, 제거된 부분이 빈 구멍이 된다. 미립자의 첨가량에 의해 빈 구멍률의 제어가 가능하다. 이 미립자의 첨가량은 통상 프리폴리머에 대하여 5~80용적% 가 바람직하고, 10~70용적% 가 더욱 바람직하다.
- [0116] 본 발명의 절연막은 다른 막과 복합화하는 것도 바람직하다. 예를 들어, 반도체 소자 패시베이션막 또는 반도체 소자용 층간 절연막으로서 적용하는 경우, 본 발명의 절연막의 하층 및/또는 상층에 무기막을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0117] 무기막으로서는 상압, 감압 또는 플라즈마 화학 기상 성장 (CVD) 법이나 도포법으로 형성되고, 예를 들어 규소산화막에 필요에 따라 인 및/또는 붕소를 도핑한 이른바 PSG 막 또는 BPSG막, 규소산화막, 규소질화막, 규소산화질화막, SiOC막, 스핀-온-글래스 (SOG) 막 등을 들 수 있다.
- [0118] 본 발명의 절연막과 금속 배선 사이에 무기막을 형성함으로써, 금속 배선의 벗겨짐을 방지하고, 다마신 형상 등의 에칭 가공을 용이하게 할 수 있는 효과가 얻어진다. 무기막은 본 발명의 절연막을 에치 백법 또는 CMP (케미컬 메카니컬 폴리싱) 법에 의해 부분적으로 삭제한 후에 절연막 상층에 형성하는 것이 바람직하다.
- [0119] 본 발명의 절연막의 상층에 무기막을 형성할 때에, 절연막과 무기막의 밀착성이 충분하지 않거나, 또는 무기막 형성시에 막이 감소하는 등의 경우에는 다음 (I) 또는 (II) 의 방법을 적용하는 것이 바람직하다.
- [0120] (I) 다층 무기막을 형성하는 방법: 규소산화막을 플라즈마 CVD 법에 의해 형성하는 경우, 사용하는 가스 조성 등에 의해 막감소를 발생시키는 경우가 있다. 이 경우는 우선 규소질화막 또는 상압 CVD-규소산화막 등의 막감소를 일으키지 않는 무기막의 박막을 형성한다. 이어서 이 박막을 배리어층으로 하여 규소산화막을 형성한다.
- [0121] (II) 본 발명의 절연막을 에너지선으로 처리하는 방법: 에너지선에 의한 처리에 의해서 본 발명의 절연막과 무기막의 계면의 밀착성을 향상시킬 수 있는 경우가 있다. 에너지선 처리로서는 빛을 포함하는 광의 의미에서의 전자파, 즉 UV광 조사, 레이저광 조사, 마이크로파 조사 등, 또는 전자선을 이용하는 처리, 즉 전자선 조사, 글로 방전 처리, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리 등의 처리가 예시된다.
- [0122] 이들 중 반도체 소자의 양산 공정에 바람직한 처리 방법으로서의 UV광 조사, 레이저광 조사, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리를 들 수 있다.
- [0123] 플라즈마 처리는 반도체 소자에 부여하는 데미지가 작아 보다 바람직하다. 플라즈마 처리를 행하는 장치로서는 장치 내에 원하는 가스를 도입할 수 있고, 전장을 인가할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 시판의 배럴형, 평행 평판형의 플라즈마 발생 장치를 적절히 사용할 수 있다. 플라즈마 장치에 도입하는 가스로서는 표면을 유효하게 활성화하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 아르곤, 헬륨, 질소, 산소, 이들의 혼합 가스 등을 들 수 있다. 또한, 프리폴리머 경화막의 표면을 활성화시키고, 막감소도 거의 없는 가스로서는 질소와 산소의 혼합 가스 및 질소가스를 들 수 있다.

실시예

- [0124] 본 발명을 이하의 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다. 이하의 예시 중, 예 1~6 및 예 10~14 가 실시예, 예 7~9 가 비교예이다. 예 1~9 는 경화막의 기본 특성의 평가를 위한 프리폴리머의 합성, 예 10 은 경화막의 접착성 평가, 예 11 이 빈 구멍 도입 경화막의 제작, 예 12 가 절연막 특성의 평가, 예 13 이 필름의 제작 및 특성 평가, 예 14 는 (Y-1) 과 (Y-2) 를 양방 사용한 프리폴리머의 합성에 관한 것이다. 또, 예 1~9 의 프리폴리머 및 그 프리폴리머를 사용한 경화막의 기본 특성으로서, 분자량, 비유전율, 복굴절, Tg 및 후막 형성성의 각 측정 항목은 하기 방법에 의해 측정하였다.
- [0125] [분자량]
- [0126] 진공 건조시킨 프리폴리머 분말을 겔 투과 크로마토그래피법 (GPC) 에 의해 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량을 구하였다. 캐리어 용매는 테트라히드로푸란을 사용하였다.
- [0127] [비유전율]
- [0128] 진공 건조시킨 프리폴리머 분말을 시클로헥사논에 용해시켜 얻은 20% 용액을 푸어 직경 0.5 μ m 의 PTFE 제 필터로 여과하였다. 얻어진 용액을 사용하여 4인치 규소웨이퍼 상에 스핀 코트법에 의해서 두께 약 1 μ m 의 경화

막을 형성하였다. 스핀 조건은 1000~3000rpm×30초로 하고, 핫플레이트에 의한 100℃×90초, 200℃×90초의 전 가열 후, 세로형 로(爐)에서 350℃×2시간, 질소 분위기 하에서의 가열을 행하였다. 계속해서 수은 프로버(SSM사 제조, SSM-495)에 의한 CV 측정을 행함으로써 1MHz의 비유전율을 구하였다. 경화막 두께는 분광 엘립소 미터에 의해서 구한 값을 사용하였다.

[0129] [복굴절]

[0130] 상기와 동일한 방법에 의해, 석영 기판 상에 두께 2~5μm의 경화막을 형성하여, 슬래브형 광도파로를 제작하였다. 가열 조건은 300℃에서 1시간으로 하였다. 메트리콘사 제조의 프리즘 카플러(모델 2010)에 의해, 막면에 대하여 수직 방향의 편광과, 수평 방향의 편광에 대한 굴절률을 각각 측정하여, 그 차를 구하였다. 또, 빛의 파장은 1550nm로 측정을 하였다.

[0131] [Tg]

[0132] 상기 여과하여 얻은 프리폴리머의 시클로헥사논 20% 용액을 규소웨이퍼 상에 포팅하고, 핫플레이트에 의한 200℃×300초의 전 가열 후, 세로형 노에서 350℃×1시간, 질소 분위기 하에서의 가열을 행하여 경화막을 얻었다. 규소웨이퍼로부터 경화막을 긁어내어 DSC 측정을 하여 Tg를 구하였다. DSC 측정에 있어서, 40℃~400℃까지 질소 분위기 하, 승온 속도 10℃/분의 조건에서 스캔을 행하였다.

[0133] [후막 형성성]

[0134] 진공 건조시킨 프리폴리머 분말을 시클로헥사논에 용해시켜 얻은 40% 용액을 규소웨이퍼 상에 스핀 코트하고, 계속해서 핫플레이트에 의한 250℃×180초의 가열을 행함으로써, 두께 약 10μm의 경화막을 형성하였다. 경화막 결합의 유무를 육안 및 금속 현미경 관찰을 행함으로써 평가하였다.

[0135] [예 1] 화합물 (B), (C) 및 (Y-1)을 사용한, 제조 방법 (i)에 의한 프리폴리머의 합성

[0136] 짐로트 콘텐서, 열전쌍 온도계, 메커니컬 스테러가 부착된 100mL 파이렉스(등록상표) 제 4구 플라스크에, 화합물 (B)로서 퍼플루오로비페닐의 2.67g, 화합물 (C)로서 1,3,5-트리히드록시벤젠의 0.50g, 및 N,N-디메틸아세트아미드(이하, DMAc라고 한다.)의 28g을 투입하였다. 교반하면서 오일 베스 상에서 가온하고, 액온이 60℃가 된 시점에서 탄산칼륨의 3.0g을 신속하게 첨가하고, 교반을 계속하면서 60℃에서 4시간 가열하였다. 이어서, 화합물 (Y-1)로서 4-(4-플루오로페닐에티닐)페놀의 0.85g을 DMAc의 6g에 녹인 용액을 첨가하고, 다시 60℃에서 5시간 가열하였다.

[0137] 그 후, 반응액을 실온으로 냉각시키고, 격렬하게 교반한 0.5N 염산수 약 200mL에 서서히 투입하면 미갈색 분상물이 침전되었다. 이 미갈색 분상물을 여과하고, 추가로 순수로 5회 세정한 후에, 80℃에서 15시간 진공 건조시켜 3.4g의 백회색 분상물의 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머는 에테르 결합 및 가교성 관능기(A)인 에티닐기를 갖고, 분자량은 9000이었다. 그 프리폴리머를 사용하여 전술한 방법에 의해 형성한 경화막의 비유전율은 2.6, 복굴절은 0.002이었다. DSC 측정에 있어서 전이점이나 발/흡열 피크는 관측되지 않고, Tg는 400℃ 이상이었다. 후막 형성성 평가에 있어서, 크랙 등의 결합은 관측되지 않았다.

[0138] [예 2] 화합물 (B), (C) 및 (Y-2)를 사용한, 제조 방법 (ii)에 의한 프리폴리머의 합성

[0139] 짐로트 콘텐서, 열전쌍 온도계, 메커니컬 스테러가 부착된 100mL 파이렉스(등록상표) 제 4구 플라스크에, 화합물 (Y-2)로서 펜타플루오로페닐아세틸렌의 0.57g, 화합물 (C)로서 1,3,5-트리히드록시벤젠의 0.71g, 및 DMAc의 3.0g을 투입하였다. 교반하면서 오일 베스 상에서 가온하여, 액온이 60℃가 된 시점에서 탄산칼륨 0.4g을 신속하게 첨가하고, 교반을 계속하면서 60℃에서 5시간 가열하였다. 이어서, 화합물 (B)로서 퍼플루오로비페닐의 3.00g을 DMAc의 37.8g에 녹인 용액을 첨가하고, 이어서 탄산칼륨의 3.1g을 첨가하였다. 추가로 60℃에서 17시간 가열하였다.

[0140] 그 후, 반응액을 실온으로 냉각시키고, 격렬하게 교반한 0.5N 염산수 약 200mL에 서서히 투입하면 미갈색 분상물이 침전되었다. 이 미갈색 분상물을 여과하고, 다시 순수로 2회 세정한 후에, 80℃에서 15시간 진공 건조시키고 3.5g의 백회색 분상물의 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머는 에테르 결합 및 에티닐기를 갖고 있었다. 예 1과 동일한 평가를 하여, 기본 특성 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

[0141] [예 3] 화합물 (B), (C) 및 (Y-2)를 사용한, 제조 방법 (ii)에 의한 프리폴리머의 합성

[0142] 화합물 (Y-2)로서 펜타플루오로페닐아세틸렌 0.57g 대신에, 펜타플루오로스티렌 0.58g을 사용한 것 이외에는 예 2와 동일한 방법으로 프리폴리머 분말을 얻었다. 얻어진 프리폴리머는 에테르 결합 및 비닐기를 갖고

있었다. 예 1 과 동일한 평가를 하여, 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

- [0143] [예 4] 화합물 (B), (C) 및 (Y-2) 을 사용한, 제조 방법 (ii) 에 의한 프리폴리머의 합성
- [0144] 짐로트 컨테이너, 스티러 칩이 부착된 50mL 2구 플라스크에, 화합물 (Y-2) 로서 펜타플루오로페닐아세틸렌 (0.57g), 화합물 (C) 로서 1,3,5-트리히드록시벤젠 (0.75g), 화합물 (B) 로서 퍼플루오로비페닐 (3.00g), 및 DMAc (38.97g) 를 투입하였다. 교반하면서 오일배스 상에서 60°C 로 가온하고, 탄산칼륨 (3.72g) 을 신속하게 첨가하고, 교반을 계속하면서 60°C 에서 22시간 가열하였다.
- [0145] 그 후, 반응액을 실온으로 냉각시키고, 격렬하게 교반한 0.5N 염산수 (150 mL) 에 서서히 투입하면 미갈색 분상물이 침전되었다. 이 미갈색 분상물을 여과하고, 다시 순수로 2회 세정한 후에, 80°C 에서 12시간 진공 건조시키고, 3.10g 의 백회색 분말상의 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머는 에테르 결합 및 에틸기를 갖고 있었다. 예 1 과 동일한 평가를 하여, 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0146] [예 5] 화합물 (B), (C) 및 (Y-2) 를 사용한, 제조 방법 (ii) 에 의한 프리폴리머의 합성
- [0147] 짐로트 컨테이너, 스티러 칩이 부착된 50mL 2구 플라스크에, 화합물 (Y-2) 로서 펜타플루오로페닐아세틸렌 (1.15g), 화합물 (C) 로서 1,3,5-트리히드록시벤젠 (0.65g), 화합물 (B) 로서 퍼플루오로비페닐 (2.00g), 및 DMAc (34.22g) 를 투입하였다. 교반하면서 오일 배스 상에서 60°C 로 가온하고, 탄산칼륨 (3.23g) 을 신속하게 첨가하고, 교반을 계속하면서 60°C 에서 22시간 가열하였다.
- [0148] 그 후, 반응액을 실온으로 냉각시키고, 격렬하게 교반한 0.5N 염산수 (150mL) 에 서서히 투입하면 미갈색 분상물이 침전되었다. 이 미갈색 분상물을 여과하고, 다시 순수로 2회 세정한 후에, 80°C 에서 12시간 진공 건조시키고, 2.58g 의 백회색 분말상의 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머는 에테르 결합 및 에틸기를 갖고 있었다. 예 1 과 동일한 평가를 하여, 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0149] [예 6] 화합물 (B), (C) 및 (Y-2) 를 사용한, 제조 방법 (ii) 에 의한 프리폴리머의 합성
- [0150] 화합물 (C) 로서 1,3,5-트리히드록시벤젠 (0.65g) 대신에, 1,3,5-트리스(4-히드록시페닐)벤젠 (1.83g) 을 사용한 것 이외에는 예 5 와 동일한 방법으로 프리폴리머 분말을 얻었다. 얻어진 프리폴리머는 에테르 결합 및 에틸기를 갖고 있었다. 예 1 과 동일한 평가를 하여, 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0151] [예 7 (비교예)] 공지된 프리폴리머의 합성
- [0152] 짐로트 컨테이너, 열전쌍 온도계, 메커니컬 스티러가 부착된 100mL 파이렉스 (등록상표) 제 4구 플라스크를 질소 치환한 후에, 퍼플루오로비페닐 2.51g, 디히드록시-2,2-디페닐헥사플루오로프로판 1.68g, DMAc 40g 및 톨루엔 5g 을 투입하고, 추가로 탄산칼륨 1.66g 을 투입하였다. 오일 배스 상에서, 교반하면서 5시간 120°C 에서 가열한 후에, 탄산칼륨 0.7g 과 페닐에틸리페놀 1.05g 을 투입하고, 다시 120°C 에서 3시간 가열하였다.
- [0153] 반응액을 실온으로 냉각시키고, 격렬하게 교반한 아세트산 8g 을 함유하는 순수/메탄올 (용적비 약 1/1) 혼합액 500mL 로 서서히 투입하면, 미갈색 분상물이 침전되었다. 이 미갈색 분상물을 여과하고, 다시 순수로 5회 세정한 후에 80°C 에서 15시간 진공 건조시키고, 4.2g 의 미갈색 분말상의 프리폴리머를 얻었다. 예 1 과 동일한 평가를 하여, 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0154] [예 8 (비교예)] 공지된 프리폴리머의 합성
- [0155] 짐로트 컨테이너, 열전쌍 온도계, 메커니컬 스티러가 부착된 2L 파이렉스 (등록상표) 제 4구 플라스크에, 펜타플루오로페닐아세틸렌 14.45g, 1,3,5-트리히드록시벤젠 13.44g, 및 DMAc 250.95g 을 투입하였다. 교반하면서 오일 배스 상에서 가온하고, 액온이 60°C 가 된 시점에서 탄산칼륨의 10.39g 을 신속하게 첨가하고, 교반을 계속하면서 60°C 에서 2.5시간 가열하였다. 이어서, 퍼플루오로(1,3,5-트리페닐벤젠) 의 79g 을 DMAc 711g 에 녹인 용액을 첨가하고, 이어서 탄산칼륨 55.87g 을 첨가하였다. 다시 60°C 에서 14.5시간 가열하였다.
- [0156] 그 후, 반응액을 실온으로 냉각시키고, 격렬하게 교반한 0.5N 염산수 약 3L 에 서서히 투입하면 백색 분상물이 침전되었다. 이 백색 분상물을 여과하고, 다시 순수로 3회 세정한 후에, 80°C 에서 15시간 진공 건조시키고 91.8g 의 백색 분말상의 프리폴리머를 얻었다. 얻어진 프리폴리머는 에테르 결합 및 에틸기를 갖고 있었다. 예 1 과 동일한 평가를 하여, 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0157] [예 9 (비교예)] 공지된 프리폴리머의 합성
- [0158] 일본 공개특허공보 평10-247646호의 실시예 8 에 기재된 방법에 따라서, 퍼플루오로비페닐 및 1,3,5-트리히드록

시벤젠으로부터, 프리폴리머를 합성하였다. 예 1 과 동일한 평가를 하여, 기본 특성 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

[0159]

예 번호	분자량	비유전율	복굴절	Tg (°C)	후막 형성성
1	9000	2.6	0.002	>400	결함 없음
2	4000	2.5	-	>400	결함 없음
3	4000	2.4	-	-	결함 없음
4	8300	2.4	0.001	>400	결함 없음
5	3300	2.5	0.001	>400	결함 없음
6	4000	2.6	-	>400	-
7 (비교)	5100	2.8	0.008	295	결함 없음
8 (비교)	5500	2.4	0.001	>400	크랙 발생
9 (비교)	10000	2.5	-	220	-

[0160]

표 1 의 결과로부터, 본 발명의 프리폴리머는 저유전율, 저복굴절, 고 Tg 및 후막 형성성을 동시에 가져, 절연막 및 광학 재료로서 유용함을 알 수 있었다.

[0161]

[예 10] 경화막과 기재의 접착성

[0162]

예 4 에서 얻어진 프리폴리머의 시클로헥사는 20% 용액 (이하, 용액 4 라고 한다.) 의 일부를 빼내어, 아미노페닐트리메톡시실란을 프리폴리머에 대하여 2질량% 첨가하여 용액 4-1 을 얻었다. 또한, 아미노페닐트리메톡시실란 대신에 3-아미노프로필트리메톡시실란을 프리폴리머에 대하여 1질량% 첨가하여 용액 4-2 를 얻었다. 다음으로, 규소웨이퍼 상에, 용액 4, 용액 4-1 및 용액 4-2 를 스핀 코트함으로써 도포하여 습윤막을 형성하고, 이어서 가열함으로써 경화막을 제작하였다.

[0163]

스핀 회전수는 습윤 막두께가 500nm 가 되도록 조정하고, 핫플레이트에 의한 100°C×90초, 200°C×90초의 전 가열후, 세로형 로에서 350°C×2시간, 질소 분위기의 가열을 행하였다. 이들 샘플에 대하여, ETAC 제 챔버에 의해 프레스 쿠키 테스트 (121°C, 100% RH, 4시간) 를 행한 후에, JIS D0202 에 기재된 바둑판 눈금 테이프 박리 테스트에 의해 경화막과 기재의 접착성을 평가하였다.

[0164]

용액 4 로부터 얻어진 경화막에 형성된 바둑판 눈금은 80% 이상이 박리되었다.

[0165]

한편, 용액 4-1 및 4-2 로부터 얻어진 경화막에 형성된 바둑판 눈금에는 박리는 관찰되지 않았다.

[0166]

본 예에 의해, 아미노실란과 같은 접착 촉진제가 경화막의 접착성 향상에 효과가 있음이 판명되었다.

[0167]

[예 11] 빈 구멍을 함유하는 경화막의 제작

[0168]

예 5 에서 조정한 프리폴리머의 시클로헥사는 20% 용액에, 수평균 분자량 3000 의 폴리(ε-카프로락톤) 을 프리폴리머에 대하여 25질량% 첨가하고, 용해시킨 후, PTFE 제 필터 (푸어 직경 0.2μm) 로 여과하여 균일 투명한 용액 (이하, 용액 5 라고 한다.) 을 조정하였다. 용액 5 를 4인치 규소웨이퍼 상에 스핀 코트, 계속해서 가열을 행하여 경화막을 형성하였다. 스핀 조건은 2500rpm×30초로 하고, 예 10 과 동일하게 전 가열, 가열하였다. 얻어진 경화막의 단면을 SEM 관찰한 결과, 나노미터 오더의 미소한 빈 구멍의 존재가 확인되었다. 경화막의 비유전율은 1.8 이었다. 또한, 바둑판 눈금 테이프 박리 테스트에 의한 박리나 막의 파괴는 관찰되지 않았다.

[0169]

[예 12] 층간 절연막으로서의 평가

[0170]

용액 4, 용액 4-1, 용액 5 로부터, 이하의 방법으로 규소웨이퍼/p-SiO(300nm)/프리폴리머 절연막 (500nm)/p-SiN (50nm)/p-SiO (500nm) 의 적층막을 제작하였다.

[0171]

p-SiO 막 (막두께 300nm) 을 형성한 4인치 규소웨이퍼 상에 용액을 스핀 코트하여 막두께 500nm 의 프리폴리머 절연막을 예 10 과 동일하게 하여 형성하였다. 이어서, 모노실란, 암모니아 및 질소 혼합 가스에 의해 규소 질화막을 50nm 형성하고, 그 후 모노실란과 2질화 산소 혼합 가스에 의해 500nm 두께의 규소산화막을 형성하였다.

- [0172] 얻어진 적층체를 질소 분위기 하 350℃ 에서 60분 가열을 행하고, 열스트레스에 의한 크랙 내성을 금속 현미경으로 조사하였다. 결과를 이하에 나타낸다.
- [0173] 용액 4 로 형성된 적층체는 크랙의 발생 및 그 밖의 결함은 없었다.
- [0174] 용액 4-1 로 형성된 적층체는 크랙의 발생 및 그 밖의 결함은 없었다.
- [0175] 용액 5 로 형성된 적층체는 크랙의 발생 및 그 밖의 결함은 없었다.
- [0176] 본 예로부터, 본 발명의 프리폴리머는 무기막의 적층이 용이하고, 층간 절연막으로서의 적합성이 우수함이 판명되었다.
- [0177] [예 13] 프리폴리머 필름의 제작 및 평가
- [0178] 예 4 에서 얻어진 프리폴리머의 40% 시클로헥산은 용액을 규소웨이퍼 상에 스핀 코트하고, 계속해서 핫플레이트에 의한 100℃×180초, 200℃×180초의 전 가열 후, 오븐에서 300℃×1시간, 질소 분위기의 가열을 행하였다.
- [0179] 규소웨이퍼로부터 경화막을 박리함으로써, 가요성이 있는 막두께 20 μ m 의 미갈색 필름을 얻었다. 맥사이언스 사 제조의 TG-DTA 장치를 사용하여, 승온 속도 10℃/분, 질소 분위기 하에서 TG (열중량) 측정을 행한 바, 본 필름의 5% 중량 감소 온도는 약 470℃ 이었다. 시베르헤그너 사 제조의 수분 흡탈착 측정 장치 (IGASORP) 를 사용하여 85℃, 85% RH 에서의 흡수율을 측정한 바, 0.2% 이었다. 5mm×15mm 의 직사각형 형상의 샘플을 잘라내고, 맥사이언스 사 제조의 TMA 장치를 사용하여, 인장 하중 5g, 승온 속도 10℃/분의 조건에서 실온~200℃ 까지의 선팽창 계수를 측정한 바, 55ppm 이었다. 본 실시예로부터, 본 발명의 프리폴리머를 사용하여 고내열, 저흡수, 저팽창 계수의 필름이 얻어짐을 알 수 있었다.
- [0180] [예 14] 화합물 (B), (C), (Y-1) 및 (Y-2) 를 사용한 프리폴리머의 합성
- [0181] 짐로트 컨테이너, 스테러 칩이 부착된 50mL 2구 플라스크에, 화합물 (Y-2) 로서 펜타플루오로페닐아세틸렌 (0.57g), 화합물 (C) 로서 1,3,5-트리히드록시벤젠 (0.75g), 화합물 (B) 로서 퍼플루오로비페닐 (3.00g), DMAc (38.97g) 을 투입하고, 교반하면서 오일 베스 상에서 60℃ 로 가온하고, 탄산칼륨 (3.72g) 을 신속하게 첨가하고, 교반을 계속하면서 60℃ 에서 18시간 가열한다. 이어서, 화합물 (Y-1) 로서 3-에티닐페놀 (0.35g) 을 첨가하고, 다시 5시간 60℃ 에서의 가온을 계속한다.
- [0182] 그 후, 반응액을 실온으로 냉각시키고, 격렬하게 교반하면서 0.5N 질산수 (150mL) 에 서서히 투입하면 미갈색 분상물의 침전이 생성된다. 이 침전물을 여과하고, 다시 순수로 2회 세정하고, 80℃ 에서 진공 건조시켜 백회색 분말상의 프리폴리머를 얻을 수 있다. 얻어진 프리폴리머를 사용하여 예 1 과 동일하게 기본 특성을 평가하면, 예 1 과 거의 동일한 결과가 얻어진다.