(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월06일
(11) 등록번호 10-0956046
(24) 등록일자 2010년04월27일

(51) Int. Cl.
C09D 183/04 (2006.01) *C09D 183/00* (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7021964
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년03월17일
심사청구일자 2007년09월21일
(85) 번역문제출일자 2007년09월21일
(65) 공개번호 10-2007-0107788
(43) 공개일자 2007년11월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/305350
(87) 국제공개번호 WO 2006/101027
국제공개일자 2006년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00084206 2005년03월23일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
Current Opinion in Colloid & Interface Science Vol.4, pp.420-427(2007).
JP16292639 A
Nature, 417, 813(2002).

(73) 특허권자
가부시키가이샤 알박
일본 가나가와껭 지가사끼시 하기소노 2500반찌
도꾸리쯔교세이호진 상교기쥬쯔 소고껭뀨죠
일본 도쿄도 치요다쿠 카스미가세키 1-3-1
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
후지이 노부토시
일본 이바라키켕 츠쿠바시 도코다이 5-9-7 가부시키가이샤 알박츠쿠바쵸자이료겡큐쇼 나이
나카야마 다카히로
일본 이바라키켕 츠쿠바시 도코다이 5-9-7 가부시키가이샤 알박츠쿠바쵸자이료겡큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 이병진

(54) 다공질막의 전구체 조성물 및 그 제조 방법, 다공질막 및 그 제작 방법, 그리고 반도체 장치

(57) 요 약

$Si(OR^1)_4$ 및 $R_a(Si)(OR^2)_{4-a}$ (식 중, R^1 은 1 가의 유기기를 표시하고, R 은 수소 원자, 불소 원자 또는 1 가의 유기기를 표시하고, R^2 는 1 가의 유기기를 표시하고, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, R, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다) 로 표시되는 화합물에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 250℃ 이상에서 열분해를 나타내는 열분해성 유기 화합물과, 촉매 작용을 이루는 원소와, 유기 용매로 이루어지는 다공질막의 전구체 조성물. 이 전구체 조성물의 용액을 이용하여 소수성 화합물과 기상 중합 반응시켜, 저유전율, 저굴절률, 고기계적 강도를 갖는 소수성 다공질막을 제작한다. 이 다공질막을 이용한 반도체 장치.

(72) 발명자

가나야마 도시히코

일본 이바라키켄 츠쿠바시 오노가와 16-1 도꾸리쯔 교세이호진상교기쥬쯔 소고겡뀨죠 나이

고무라 가즈오

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키가이샤 나이

다나카 히로후미

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

다음의 일반식 (1) :

$Si(OR^1)_4$ (1)

로 나타내어지는 화합물 (A), 및 다음의 일반식 (2) :

$R_a(Si)(OR^2)_{4-a}$ (2)

로 나타내어지는 화합물 (B)

(상기 식 (1) 및 (2) 중, R^1 은 1 가의 유기기를 표시하고, R 은 수소 원자, 불소 원자 또는 1 가의 유기기를 표시하고, R^2 는 1 가의 유기기를 표시하고, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, R, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다)

에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 250℃ 이상에서 열분해를 나타내는 계면 활성제 (C) 와, 전기 음성도가 2.5 이하인 양성 원소, 이온 반경이 1.6Å 이상인 원소 및 원자량이 130 이상인 원소에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (D) 를 함유하여 이루어지고, 그리고 상기 원소 (D) 이외의 금속 이온 불순물이, 10ppb 이하 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 다공질막의 전구체 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 원소 (D) 가, B, Al, P, Zn, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Rb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, 및 란타노이드로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 원소인 것을 특징으로 하는 다공질막의 전구체 조성물.

청구항 5

다음의 일반식 (1) :

$Si(OR^1)_4$ (1)

로 나타내어지는 화합물 (A), 및 다음의 일반식 (2) :

$R_a(Si)(OR^2)_{4-a}$ (2)

로 나타나는 화합물 (B)

(상기 식 (1) 및 (2) 중, R^1 은 1 가의 유기기를 표시하고, R 은 수소 원자, 불소 원자 또는 1 가의 유기기를 표시하고, R^2 는 1 가의 유기기를 표시하고, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, R, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다)

에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 250℃ 이상에서 열분해를 나타내는 계면 활성제 (C) 와, 전기 음성도가 2.5 이하인 양성 원소, 이온 반경이 1.6Å 이상인 원소 및 원자량이 130 이상인 원소에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (D) 또는 이 원소 (D) 를 함유하는 적어도 1 종의 화합물을 유기 용매 중에서 혼합하는 것을 특징으로 하

는 다공질막의 전구체 조성물의 제조 방법.

청구항 6

다음의 일반식 (1) :

$Si(OR^1)_4$ (1)

로 나타내어지는 화합물 (A), 및 다음의 일반식 (2) :

$R_a(Si)(OR^2)_{4-a}$ (2)

로 나타나는 화합물 (B)

(상기 식 (1) 및 (2) 중, R^1 은 1 가의 유기기를 표시하고, R 은 수소 원자, 불소 원자 또는 1 가의 유기기를 표시하고, R^2 는 1 가의 유기기를 표시하고, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, R, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다)

에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 250℃ 이상에서 열분해를 나타내는 계면 활성제 (C) 를 유기 용매 중에서 혼합하여, 얻어진 혼합물에 전기 음성도가 2.5 이하인 양성 원소, 이온 반경이 1.6Å 이상인 원소 및 원자량이 130 이상인 원소에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (D) 또는 이 원소 (D) 를 함유하는 적어도 1 종의 화합물을 첨가하여, 혼합하는 것을 특징으로 하는 다공질막의 전구체 조성물의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 전구체 조성물 중에 함유되는 상기 원소 (D) 이외의 금속 이온 불순물이, 10ppb 이하인 것을 특징으로 하는 다공질막의 전구체 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 원소 (D) 가, B, Al, P, Zn, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Rb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, 및 란타노이드로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 원소인 것을 특징으로 하는 다공질막의 전구체 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 4 항에 기재된 다공질막의 전구체 조성물 또는 제 5 항 또는 제 6 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 다공질막의 전구체 조성물을 이용하여 기판 상에 막 형성하고, 이것을 250℃ 이상에서 열처리하여, 전구체 조성물 중의 계면 활성제를 열분해시켜, 얻어진 다공질막에 대하여, 소수기 및 중합 가능성기에서 선택된 적어도 1 종의 기를 갖는 소수성 화합물을, 100 ~ 600℃ 의 온도 범위에서 기상 반응시켜, 다공질막을 개질하는 것을 특징으로 하는 다공질막의 제작 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 소수성 화합물이, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 C_6H_5 기로 이루어지는 소수성기와, 수소 원자, OH 기 또는 할로겐 원자로 이루어지는 중합 가능성기를, 각각, 적어도 1 종씩 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 다공질막

의 제작 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 소수성 화합물이, Si-X-Si (X 는 산소 원자, NR^3 기, C_nH_{2n} 또는 C_6H_4 를 표시하고, R^3 은 C_mH_{2m+1} 또는 C_6H_5 를 표시하고, n 은 1 또는 2 이며, m 은 1 ~ 6 인 정수이다) 의 결합 단위를 적어도 1 종, 또한, Si-A (A 는 수소 원자, OH 기, OC_bH_{2b+1} 또는 할로겐 원자를 표시하며, 동일 분자 내의 A 는 동일해도 되고 상이해도 되며, b 는 1 ~ 6 의 정수이다) 의 결합 단위를 적어도 2 종 갖는 유기 규소 화합물인 것을 특징으로 하는 다공질막의 제작 방법.

청구항 14

제 10 항에 기재된 다공질막의 제작 방법에 따라 얻어진 다공질막.

청구항 15

제 10 항에 기재된 다공질막의 제작 방법에 따라 얻어진 다공질막을 이용하여 얻어진 반도체 장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공질막의 전구체 조성물 및 그 제조 방법, 다공질막 및 그 제작 방법, 그리고 반도체 장치에 관한 것이다. 특히, 저유전율 및 저굴절률을 갖고, 또한, 기계적 강도도 우수한 소수성 다공질막을 제작하기 위한 다공질막의 전구체 조성물 및 그 제조 방법, 이 전구체 조성물을 이용하여 얻어진 다공질막 및 그 제작 방법, 그리고 이 다공질막을 이용한 반도체 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, LSI 의 분야에 있어서, 구리 배선과 함께 2.5 이하의 저유전율 (k) 을 특징으로 하는 층간 절연막의 도입이 활발히 연구 개발되고 있다. 이 층간 절연막으로서, 저유전율을 갖는 산화물막을 다공질로 함으로써 유전율을 더욱 낮게 하는 것이 제안되어 있다. 그러나, 다공질로 함으로써, (1) 기계적 강도의 급격한 저하, (2) 공공(空孔) 내로의 공기 중의 수분의 흡착, (3) 이 수분 흡착을 방지하기 위해서 도입하는 CH_3 기 등의 소수성기에 의한 다공질막에 접하는 막과의 밀착성 저하 등의 문제가 야기되고 있는 것이 현상황이다. 그 때문에, 다공질막의 반도체 디바이스에 대한 실용화 프로세스, 특히 Cu 듀얼 다마신 배선 구조에 있어서의 CMP (Chemical Mechanical Polishing) 나 와이어 본딩 프로세스 등으로, (1) 기계적 강도의 저하에 의한 다공질막의 파괴, (2) 수분 흡습에 의한 유전율의 상승, (3) 밀착성 저하에 의한 적층막 / 다공질 절연막간의 박리 발생 등의 문제가 발생하고 있어, 실용상 큰 장해가 되어 있다.

[0003] 유기 화합물과 무기 화합물의 자기 조직화를 이용한 균일한 메소 세공을 갖는 산화물의 제조 방법으로서, 실리카 겔과 계면 활성제 등을 이용하여, 밀봉한 내열성 용기 내에서 수열 합성하는 것이 제안되어 있고 (예를 들어, 특허 문헌 1 참조), 이러한 균일한 메소 세공을 갖는 산화물을 반도체 재료 등에 이용하기 위해서, 최근, 그 형태를 필름 형상으로 제조하는 것이 보고되고 있다.

[0004] 예를 들어, 알콕시실란의 축합물과 계면 활성제로 이루어지는 졸 액 중에 기판을 침지시키고, 그 기판 표면에 다공질 실리카를 석출시켜 필름 형상으로 형성하는 방법이 알려져 있다 (예를 들어, 비특허 문헌 1 참조). 또한, 알콕시실란류의 축합물과 계면 활성제를 유기 용매에 혼합한 용액을 기판에 도포하고, 이어서 유기 용매를 증발시켜 기판 상에 필름을 제조할 방법이 알려져 있다 (예를 들어, 비특허 문헌 2 참조).

[0005] 상기 비특허 문헌 1 에 있어서의 기판 표면에 다공질 실리카를 석출하는 방법에서는, 제조에 장시간을 필요로 하고, 또, 분체로서 석출하는 다공질 실리카가 많고, 수율이 나쁜 것 등의 결점이 있기 때문에, 비특허 문헌 2 에 있어서의 유기 용매를 증발시키는 방법이 다공질 실리카 필름의 제조에는 우수하다.

[0006] 상기 비특허 문헌 2 에 있어서의 유기 용매를 증발시켜 기판 상에 필름을 제조하는 방법에 있어서 이용되는 용매로서, 다가 알코올글리콜에테르 용매, 글리콜아세테이트에테르 용매,아미드계 용매, 케톤계 용매, 카르복실산

에스테르 용매 등이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허 문헌 2 참조).

[0007] 그러나, 상기 종래 기술 기재 방법으로 얻어지는 다공질막은, 공공 내부에 친수부를 많이 함유하기 때문에, 공기 중의 수증기를 흡수하기 쉽고, 이것이 다공질막의 비유전율을 상승시키는 원인이 되어 있다. 그 때문에, 층간 절연막 중에 소수성 관능기를 도입하는 방법으로서, 예를 들어, 세공 내의 실란올기를 트리메틸실릴화함으로써, 수분의 흡착을 방지하여 절연성을 유지하는 방법이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허 문헌 3 참조). 그런데, 이 방법에서는, 세공 내의 실란올기를 완전히 트리메틸실릴화할 수 없는 것이 알려져 있다 (예를 들어, 비특허 문헌 3 참조).

[0008] 또, IA 족 또는 IIA 족 원소의 첨가에 의해, 크랙 전반이 없는 다공질막을 제작하는 방법이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허 문헌 4 참조). 이 경우의 원소의 첨가 농도 범위는, 가수 분해 축합물 100중량부에 대하여 0.0001 ~ 0.015중량부이며, 0.015중량부를 초과하면 용액의 도포 균일성이 떨어진다고 기재되어 있다. 그런데, 본 발명자들에 의한 추가 시험에서는, 이러한 농도 범위에서는, 제작된 다공질막의 기계적 강도가 불충분함과 함께, 비전률은 그다지 낮지 않다. 그 때문에, 제작된 다공질막의 저유전율과 고기계적 강도의 양립은 불가능하다

[0009] 또, 소수성과 기계적 강도의 향상을 양립시키기 위해서, Si-O 결합을 주로 갖는 다공질 필름과 특정의 유기 규소 화합물을, 금속 촉매를 이용하지 않고 가열 하에 접촉시키는 다공질 필름의 개질 방법이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허 문헌 5 참조). 그러나, 실용상, 기계적 강도 면을 더욱 개량하는 것이 요구되고 있다.

[0010] 또한, 촉매로서 Pt 를 이용하여 실록산의 반응을 촉진시키는 것이 알려져 있다 (예를 들어, 특허 문헌 6 참조). 이 경우, 대상은 내열 세라믹스에 있어서의 소수성이며, Na 를 비롯한 불순물 함유의 유무 등, 반도체용 층간 절연 박막으로서의 다공질막과는 본질적으로 상이하다.

[0011] 특허 문헌 1 : WO-91/11390 팜플렛 (클레임 등)

[0012] 비특허 문헌 1 : Nature 지, 1996년, 379 권 (703 페이지)

[0013] 비특허 문헌 2 : Supramolecular Science 지, 1998년, 5 권 (247 페이지 등)

[0014] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2000-38509호 (단락 번호 0013, 0014 등)

[0015] 특허 문헌 3 : 미국 특허 제6,208,014호 명세서 (클레임, 업스트럭트 등)

[0016] 비특허 문헌 3 : J. Phys. Chem. 지, B1997 권, 101 호 (6525 페이지 등)

[0017] 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 2002-3784호 (특허 청구의 범위, 단락 번호 0004 등)

[0018] 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 2004-292304호 (특허 청구의 범위, 단락 번호 0020 등)

[0019] 특허 문헌 6 : 미국 특허 제5939141호 명세서

발명의 상세한 설명

[0020] 발명의 개시

[0021] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0022] 본 발명의 과제는, 상기 서술한 종래 기술의 문제점을 해결하는 것에 있어, 저유전율 및 저굴절률을 갖고, 또한, 기계적 강도도 우수한 소수성 다공질막을 제작하기 위한 다공질막의 전구체 조성물 및 그 제조 방법, 이 전구체 조성물을 이용하여 얻어진 다공질막 및 그 제작 방법, 그리고 이 다공질막을 이용한 반도체 장치를 제공하는 것에 있다.

[0023] 과제를 해결하기 위한 수단

[0024] 본 발명자들은 저유전율 및 저굴절률을 갖고, 또한, 기계적 강도에 매우 우수한 소수성 다공질막을 제작하기 위해 예의 연구 개발을 진행한 결과, 다공질막에 대하여, 특정 금속의 존재 하에 특정의 소수성 화합물을 기상 중합 반응시킴으로써 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0025] 본 발명의 다공질막의 전구체 조성물은, 다음의 일반식 (1) :

[0026] $Si(OR^1)_4$ (1)

[0027] 로 나타내어지는 화합물 (A), 및 다음의 일반식 (2) :

[0028] $R_a(Si)(OR^2)_{4-a}$ (2)

[0029] 로 나타내어지는 화합물 (B) (상기 식 (1) 및 (2) 중, R^1 은 1 가의 유기기를 표시하고, R 은 수소 원자, 불소 원자 또는 1 가의 유기기를 표시하고, R^2 는 1 가의 유기기를 표시하고, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, R, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다) 에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 250℃ 이상에서 열분해를 나타내는 열분해성 유기 화합물 (C) 와, 전기 음성도가 2.5 이하인 양성 원소, 이온 반경이 1.6Å 이상인 원소 및 원자량이 130 이상인 원소에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (D) 를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 열분해성 유기 화합물 (C) 로서, 250℃ 미만의 열분해 온도를 갖는 화합물을 이용하면, 상기 일반식 (1) 및 (2) 로 나타내어지는 알콕시실란류의 중합이 일어나는 것보다 빨리 이 화합물 (C) 이 분해되어 버려, 설계대로의 공공 직경을 얻는 것이 어렵다는 문제가 있다. 상기 원소 (D) 에 대해서는, 원소의 폴링의 전기 음성도가 2.5 를 초과하면, 다공질막을 기계적으로 강화하기 위한 유기 규소의 반응을 촉진시키는 비가교 산소를 만드는 것이 곤란하다는 문제가 있다. 원소의 이온 반경이 1.6Å 이상이면, 그 원소가 SiO_2 중을 이동하지 않고, 또, 원소의 원자량이 130 이상이면, 그 원소의 계면에 파일 업하여 그 이상 확산되지 않는다. 이 이온 반경 및 원자량에 대해서는, 예를 들어, SiO_2 등의 절연막 중의 이동도가 매우 높은 알칼리 금속에 있어서도, 이온 반경 1.6Å 이상의 Rb 는 SiO_2 중을 이동하기 어려운 것이 알려져 있고 (Journal of Applied Physics, 제 56 권, 2218 페이지), 또, 원자량이 130 이상인 원소에 대해서는, 원자량 133 의 Cs 는 계면에 파일 업하여 그 이상 확산되지 않는 것이 알려져 있다 (Applied Physics Letters, 제50권, 1200페이지). 따라서, 본 발명에 있어서의 이온 반경 및 원자량의 범위 중 어느 하나를 만족하면, SiO_2 막 중을 원소 (D) 는 이동하지 않고, 또는 막 밖으로 확산되지 않는다.

[0031] 상기 열분해성 유기 화합물 (C) 는, 분자량 200 ~ 5000 의 계면 활성제를 적어도 1 종 함유하고 있는 것을 특징으로 한다. 계면 활성제의 분자량이 200 미만이면, 형성할 수 있는 공공 직경이 지나치게 작고, 5000 을 초과하면, 공공 직경이 지나치게 커진다.

[0032] 상기 전구체 조성물 중에 함유되는 상기 원소 (D) 이외의 금속 이온 불순물은, 10ppb 이하인 것을 특징으로 한다. 여기서, 금속 이온 불순물이 10ppb 를 초과하면, 반도체 장치의 신뢰성에 영향을 미친다.

[0033] 상기 원소 (D) 는 B, Al, P, Zn, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Rb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, 및 란타노이드로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 원소인 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명의 다공질막의 전구체 조성물의 제조 방법은, 다음의 일반식 (1) :

[0035] $Si(OR^1)_4$ (1)

[0036] 로 나타내어지는 화합물 (A), 및 다음의 일반식 (2) :

[0037] $R_a(Si)(OR^2)_{4-a}$ (2)

[0038] 로 나타나는 화합물 (B) (상기 식 (1) 및 (2) 중, R^1 은 1 가의 유기기를 표시하고, R 은 수소 원자, 불소 원자 또는 1 가의 유기기를 표시하고, R^2 는 1 가의 유기기를 표시하고, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, R, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다) 에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 250℃ 이상에서 열분해를 나타내는 열분해성 유기 화합물 (C) 와, 전기 음성도가 2.5 이하인 양성 원소, 이온 반경이 1.6Å 이상인 원소 및 원자량이 130 이상인 원소에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (D) 또는 이 원소 (D) 를 함유하는 적어도 1 종의 화합물을 유기 용매 중에서 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0039] 상기 전구체 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 일반식 (1) 로 나타내어지는 화합물 (A) 및 일반식 (2) 로 나타내어지는 화합물 (B) 에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 상기 열분해성 유기 화합물 (C) 를 유기 용매 중

에서 혼합하여, 얻어진 혼합액에, 상기 적어도 1 종의 원소 (D) 또는 이 원소 (D) 를 함유하는 적어도 1 종의 화합물을 첨가하여, 혼합해도 된다.

[0040] 이 전구체 조성물의 제조 방법에 있어서, 열분해성 유기 화합물 (C), 전구체 조성물 중의 금속 이온 불순물, 및 첨가 원소 (D) 에 대해서는, 상기한 바와 같다.

[0041] 본 발명의 다공질막의 제작 방법은, 상기 다공질막의 전구체 조성물 또는 상기 제조 방법에 따라 제조된 다공질막의 전구체 조성물을 이용하여 기판 상에 막 형성하고, 이것을 250℃ 이상에서 열처리하여, 전구체 조성물 중의 열분해성 유기 화합물을 열분해시켜, 다공질막을 제작하는 것을 특징으로 한다. 250℃ 미만이면, 본 발명에서 사용하는 유기 화합물을 충분히 열분해할 수 없다.

[0042] 본 발명의 다공질막의 제작 방법은 또, 상기와 같이 하여 제작된 다공질막에 대하여, 소수기 및 중합 가능성기에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 소수성 화합물을, 100 ~ 600℃ 의 온도 범위에서 기상 반응시켜, 다공질막을 개질하는 것을 특징으로 한다. 이 기상 반응의 반응 온도가 100℃ 미만이면, 기상 반응이 충분히 일어나지 않고, 또, 600℃ 를 초과하면, 다공질막이 수축하여 비유전율의 상승을 초래한다.

[0043] 상기 소수성 화합물은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 C_6H_5 기로 이루어지는 소수성기와, 수소 원자, OH 기 또는 할로겐 원자로 이루어지는 중합 가능성기를, 각각, 적어도 1 종씩 갖는 화합물인 것을 특징으로 한다. 탄소수가 7 이상이면, 분자 사이즈가 커져, 공공 내로의 확산에 영향을 미친다.

[0044] 상기 소수성 화합물은 또, Si-X-Si (X 는 산소 원자, NR^3 기, C_nH_{2n} 또는 C_6H_4 를 표시하고, R^3 은 C_mH_{2m+1} 또는 C_6H_5 를 표시하고, n 은 1 또는 2 이며, m 은 1 ~ 6 의 정수이다) 의 결합 단위를 적어도 1 종, 또한, Si-A (A 는 수소 원자, OH 기, OC_bH_{2b+1} 또는 할로겐 원자를 표시하며, 동일 분자 내의 A 는 동일해도 되고 상이해도 되며, b 는 1 ~ 6 의 정수이다) 의 결합 단위를 적어도 2 종 갖는 유기 규소 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0045] 상기 소수성 화합물에 있어서, n 이 3 이상이면, 소수기 자체가 커지기 때문에 충분한 중합이 곤란하고, m 이 7 이상이고, 또, b 가 7 이상이면, 분자 사이즈가 커져, 공공 내로의 확산에 영향을 미친다. 또, 할로겐 원자는 불소, 염소, 브롬 및 요오드이다.

[0046] 본 발명의 다공질막은 상기 다공질막의 제작 방법에 따라 얻어진 것이다.

[0047] 본 발명의 반도체 장치는 상기 다공질막의 제작 방법에 따라 얻어진 다공질막을 이용하여 얻어진 것이다.

[0048] 발명의 효과

[0049] 본 발명의 다공질막의 전구체 조성물을 이용하면, 저유전율 및 저굴절률을 갖고, 또한, 기계적 강도도 우수한 소수성 다공질막을 제작할 수 있어, 이 다공질막을 이용하면, 원하는 반도체 장치를 제공할 수 있다는 효과를 나타낸다.

[0050] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0051] 본 발명의 실시형태에 의하면, 원하는 특성을 갖는 다공질막은, 다음의 일반식 (1) :

[0052] $Si(OR^1)_4$ (1)

[0053] 로 나타내어지는 화합물 (A), 및 다음의 일반식 (2) :

[0054] $R_a(Si)(OR^2)_{4-a}$ (2)

[0055] 로 나타내어지는 화합물 (B) (상기 식 (1) 및 (2) 중, R^1 은 1 가의 유기기를 표시하고, R 은 수소 원자, 불소 원자 또는 1 가의 유기기를 표시하고, R^2 는 1 가의 유기기를 표시하고, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, R, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다) 로 나타내어지는 화합물에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 200 ~ 5000 의 분자량을 갖고, 250℃ 이상에서 열분해를 나타내는 계면 활성제를 함유하는 열분해성 유기 화합물 (C) 와, 특정 폴링의 전기 음성도, 이온 반경, 원자량을 갖는 원소에서 선택된 적어도 1 종의 원소 (D) 와, 유기 용매를 함유하는 전구체 조성물의 용액으로부터 제작된다.

[0056] 상기 전구체 조성물의 용액은, 상기 화합물 (A) 및 화합물 (B) 에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 열분해성

유기 화합물 (C) 와, 소정의 원소 (D) 또는 원소 (D) 를 함유한 화합물을 유기 용매 중에서 혼합하여 제조된다.

또는, 화합물 (A) 및 (B) 에서 선택된 적어도 1 종의 화합물과, 열분해성 유기 화합물 (C) 를 유기 용매 중에서 혼합하여 얻어진 혼합액에 원소 (D) 또는 원소 (D) 를 함유한 화합물을 첨가하여 제조해도 된다.

[0057] 상기 다공질막의 전구체 조성물의 용액을 제조하는 방법의 일례에 대하여, 이하 구체적으로 설명한다.

[0058] 상기 일반식 (1) 및 (2) 로 나타내어지는 화합물의 적어도 1 종류의 화합물과, 물과, 유기 용매의 혼합물에, 일반식 (1) 및 (2) 로 나타내어지는 화합물 중의 OR^1, OR^2 를 가수 분해시키기 위한 산성 촉매 또는 염기성 촉매를 첨가하고, 20 ~ 80℃ 의 범위에서 30 분 ~ 5 시간 교반하여, 일반식 (1) 및 (2) 로 나타내어지는 화합물을 충분히 분해시켜, 용액을 제조한다. 이어서, 이 용액을 교반하면서, 계면 활성제를 1 초 사이에 100 만분의 1 몰 내지 100 분의 1 몰의 범위 내에서 소량씩 적하한다. 이 때, 계면 활성제는 직접 적하해도 되고 유기 용매 등으로 희석한 것을 적하해도 되며, 계면 활성제의 단위 시간당 적하량은 계면 활성제의 분자량에 따라 다르지만, 지나치게 많으면 계면 활성제의 분산이 불충분해져, 최종적으로 얻어지는 용액에 불균일이 발생한다.

이상의 각 원료의 혼합비는 목적으로 하는 비유전율에 의해 적절하게 결정하면 된다.

[0059] 이어서, 상기 혼합 용액에, 첨가 원소 (D) 를 첨가하여, 혼합한다. 이 경우, 원소 (D) 단체 또는 원소 (D) 를 함유하는 화합물의 어느 하나를 단독으로 또는 임의의 것을 조합하여 첨가, 혼합해도 되고, 첨가 방법과 그 타이밍도 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기한 바와 같이, 혼합액의 제조 중에 각 성분을 순서대로 또는 모든 성분을 함께 첨가하여 혼합해도 된다. 또, 혼합 농도는 시릴화 처리시에 실릴화 화합물 (소수성 화합물) 의 가교를 촉진시킬 수 있는 농도 이상에서, 또한 얻어진 막의 절연성을 충분히 유지시킬 수 있는 농도 이하에서 갖으면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 50 ~ 5000ppm 의 범위가 바람직하다. 최종적으로 얻어진 용액을 20 ~ 50℃ 의 범위, 바람직하게는 25 ~ 30℃ 의 범위에서 30 분 ~ 24 시간 교반하여, 다공질막의 전구체 조성물 용액을 얻는다.

[0060] 본 발명에 의하면, 상기와 같이 하여 제조된 전구체 조성물의 용액을 기판 상에 도포한 후, 이 기판을 250℃ 이상의 온도에서 열처리함으로써, 전구체 조성물 용액 중에 함유되어 있는 계면 활성제를 열분해시킨다. 이러게 하여 얻어진 원소 (D) 를 함유하는 다공질막에 대하여, 소수기 (예를 들어, 탄소수 6 이하의 알킬기, 또는 페닐기) 와 중합 가능기 (예를 들어, 수소 원자, OH 기 또는 할로겐 원자) 를 적어도 1 이상 갖는 소수성 화합물을 기상으로 중합 반응시킨다. 소수성 화합물을 기상 상태에서 다공질 실리카막 중의 공공 내로 도입하여, 공공 내벽에 소수성 중합체 박막을 생성시킨다. 이와 같이 중합체 박막을 공공 내벽과 결합시켜 다공질막을 개질할 때에, 존재하는 원소 (D) 가 막의 전기적 중성을 혼란케 하여, 다공질막 산화물막 중의 비가교형 산소를 생성함으로써 기상 가교 반응의 극적인 촉진이 얻어진다. 이 원소는 이른바 촉매와 같은 작용을 갖기 때문에, 종래의 방법으로는 불가능하였다. 저유전율과 고기계적 강도 (공공 구조의 보강에 의한 탄성률이나 경도의 향상) 를 갖고, 양호한 소수성이 부여된 다공질막을 얻을 수 있다. 또한, 기상 중합 반응의 촉진이 얻어지기 때문에, 프로세스 중의 모든 열처리 온도를 낮게 할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명을 미세화가 현저한 반도체 장치의 층간 절연막의 형성 방법에 적용하는 경우에는, 일반적으로 실시되고 있는 400℃ 의 열처리를 350℃ 이하의 저온 소성 처리에 의해 실시해도 충분히 높은 기계적 강도를 얻을 수 있다.

[0061] 이하, 상기 전구체 조성물 및 다공질막의 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0062] (알콕시실란류)

[0063] 상기 일반식 (1) 및 (2) 로 각각 나타내어지는 화합물 (A) 및 (B) 에 있어서, R, R^1 및 R^2 의 1 가의 유기기로는, 알킬기, 아릴기, 알릴기, 글리시딜기 등이 포함된다.

[0064] 일반식 (1) 의 R^1 에 있어서의 1 가의 유기기로는, 알킬기 또는 아릴기를 들 수 있다. 이 알킬기로는, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬이며, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기는 고리상이어도 되고, 분기되어 있어도 되며, 또한 수소 원자가 불소 원자 등으로 치환되어 있어도 된다. 아릴기로는, 페닐기, 나프틸기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 플루오로페닐기 등을 들 수 있다. R^1 에 있어서의 1 가의 유기기로는, 알킬기 및 페닐기가 바람직하다. 또, 일반식 (2) 의 R, R^2 에 있어서의 1 가의 유기기로는, 상기 일반식 (1) 의 R1 의 경우와 동일한 유기기를 들 수 있다.

[0065] 본 발명에 있어서 이용할 수 있는 일반식 (1) 및 (2) 로 나타내어지는 알콕시실란류로는, 특별히 한정되는 것이

아니라, 구체적으로는 이하와 같은 것을 들 수 있다.

[0066] 예를 들어, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부틸실란 등의 4 급 알콕시실란; 트리메톡시플루오로실란, 트리에톡시플루오로실란, 트리이소프로폭시플루오로실란, 트리부톡시플루오로실란 등의 3 급 알콕시플루오로실란 ;

[0067] $CF_3(CF_3)_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CH_6)_4CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_3(C_6H_4)CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_5(C_6H_4)CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_7(C_6H_4)CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2SiC_3(OCH_3)_2$, $CF_3(C_6H_4)CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_3(C_6H_4)CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_5(C_6H_4)CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_7(C_6H_4)CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$, $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 등의 불소 함유 알콕시실란;

[0068] 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시메틸실란, 트리메톡시에틸실란, 트리에톡시에틸실란, 트리메톡시프로필실란, 트리에톡시프로필실란 등의 3 급 알콕시알킬실란;

[0069] 트리메톡시페닐실란, 트리에톡시페닐실란, 트리메톡시클로로페닐실란, 트리에톡시클로로페닐실란 등의 3 급 알콕시아릴실란;

[0070] 트리메톡시페네틸실란, 트리에톡시페네틸실란 등의 3 급 알콕시페네틸실란;

[0071] 디메톡시디메틸실란, 디에톡시디메틸실란 등의 2 급 알콕시알킬실란 등을 들 수 있다.

[0072] 본 발명에서는, 상기 알콕시실란류에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0073] (유기 용매)

[0074] 본 발명에서 이용할 수 있는 유기 용매로서는, 예를 들어, 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, 헵탄올-3, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐알코올, 2,6-디메틸헵탄올-4, n-데카놀, sec-운데실알코올, 트리메틸노닐알코올, sec-테트라데실알코올, sec-헵타데실알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질알코올, 페닐메틸카르비놀, 디아세톤알코올, 크레졸 등의 모노알코올계 용매 ;

[0075] 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 펜탄디올-2,4, 2-메틸펜탄디올-2,4, 헥산디올-2,5, 헵탄디올-2,4, 2-에틸헥산디올-1,3, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올계 용매 ;

[0076] 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, 시클로헥사논, 2-헥사논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 디아세톤알코올, 아세토페논, 펜촌 등의 케톤계 용매 ;

[0077] 에틸에테르, i-프로필에테르, n-부틸에테르, n-헥실에테르, 2-에틸헥실에테르, 에틸렌옥시드, 1,2-프로필렌옥시드, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, 디옥산, 디메틸디옥산, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-헥실에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 에틸렌글리콜모노-2-에틸부틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-헥실에테르, 에톡시트리글리콜, 테트라에틸렌글리콜디-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매 ;

[0078] 디에틸카보네이트, 아세트산메틸, 아세트산에틸, γ-부티로락톤, γ-발레롤락톤, 아세트산n-프로필, 아세트산i-프

로필, 아세트산n-부틸, 아세트산i-부틸, 아세트산sec-부틸, 아세트산n-펜틸, 아세트산sec-펜틸, 아세트산3-메톡시부틸, 아세트산메틸펜틸, 아세트산2-에틸부틸, 아세트산2-에틸헥실, 아세트산벤질, 아세트산시클로헥실, 아세트산메틸시클로헥실, 아세트산n-노닐, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세트산에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노프로필에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노부틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디아세트산글리콜, 아세트산메톡시트리글리콜, 프로피온산에틸, 프로피온산n-부틸, 프로피온산i-아밀, 옥살산디에틸, 옥살산디-n-부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산n-부틸, 락트산n-아밀, 말론산디에틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸 등의 에스테르계 용매 ;

[0079] N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, N-메틸피롤리돈 등의 질소 함유계 용매 등을 들 수 있다.

[0080] 본 발명에서는, 상기 유기 용매에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0081] (산성 및 염기성 촉매)

[0082] 본 발명에 있어서, 전구체 조성물 용액 중에서 이용할 수 있는 촉매는, 적어도 1 종류 이상의 산성 촉매 또는 염기성 촉매이다.

[0083] 산성 촉매로는, 무기산이나 유기산을 들 수 있다.

[0084] 무기산으로는, 예를 들어, 염산, 질산, 황산, 불화수소산, 인산, 붕산, 및 브롬화수소산 등을 들 수 있다.

[0085] 유기산으로는, 예를 들어, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 옥살산, 말레산, 메틸말론산, 아디프산, 세바스산, 갈산, 부티르산, 멜리트산, 아라키돈산, 시키믹산, 2-에틸헥산산, 올레산, 스테아르산, 리놀산, 리노레인산, 살리실산, 벤조산, p-아미노벤조산, p-톨루엔술폰산, 벤젠술폰산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 포름산, 말론산, 술폰산, 프탈산, 푸말산, 시트르산, 타르타르산, 숙신산, 푸말산, 이타콘산, 메사콘산, 시트라콘산, 및 말산 등을 들 수 있다.

[0086] 염기성 촉매로는, 암모늄염 및 질소 함유 화합물을 들 수 있다.

[0087] 암모늄염으로는, 예를 들어, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 및 수산화테트라부틸암모늄 등을 들 수 있다.

[0088] 질소 함유 화합물로는, 예를 들어, 피리딘, 피롤, 피페리딘, 1-메틸피페리딘, 2-메틸피페리딘, 3-메틸피페리딘, 4-메틸피페리딘, 피페라진, 1-메틸피페라진, 2-메틸피페라진, 1,4-디메틸피페라진, 피롤리딘, 1-메틸피롤리딘, 피콜린, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 디메틸모노에탄올아민, 모노메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디아자비시클로옥텐, 디아자비시클로노난, 디아자비시클로운데센, 2-피라졸린, 3-피롤린, 퀴누크리딘, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, N,N-디메틸아민, N,N-디에틸아민, N,N-디프로필아민, N,N-디부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 및 트리부틸아민 등을 들 수 있다.

[0089] 또한, 본 발명에서 이용하는 첨가 원소 (D) 를 함유하는 산·염기성 화합물도 모두 촉매로서 사용할 수 있다.

[0090] (계면 활성제)

[0091] 본 발명에 있어서의 전구체 조성물의 용액 중에서 이용할 수 있는 계면 활성제는, 분자량이 작은 경우에는, 형성되는 공공이 작고, 공공 형성 후의 기상 반응에 있어서 대상 화합물이 충분히 공공 내에 잘 침투되지 않고, 또, 분자량이 큰 경우에는, 형성되는 공공이 지나치게 커지기 때문에, 예를 들어, 분자량 200 ~ 5000 의 범위내의 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 예를 들어, 이하의 계면 활성제를 들 수 있다.

[0092] (I) 장쇄 알킬기 및 친수기를 갖는 화합물. 여기서, 장쇄 알킬기로는, 바람직하게는 탄소 원자수 8 ~ 24 인 것, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 12 ~ 18 인 것이 바람직하고, 또, 친수기로는, 예를 들어, 4 급 암모늄염, 아미노기, 니트로소기, 히드록실기, 카르복실기 등을 들 수 있고, 그 중에서도 4 급 암모늄염, 또는 히드록실기인 것이 바람직하다. 그러한 계면 활성제로서 구체적으로는, 다음의 일반식 :

[0093] $C_nH_{2n+1}(N(CH_3)_2(CH_2)_m)_a(CH_2)_bN(CH_3)_2C_LH_{2L+1}X_{(1+a)}$

[0094] (상기 일반식 중, a 는 0 ~ 2 의 정수이며, b 는 0 ~ 4 의 정수이며, n 은 8 ~ 24 의 정수이며, m 은 0 ~ 12 의 정수이며, L 은 1 ~ 24 의 정수이며, X 는 할로겐화물 이온, HSO_4^- 또는 1 가의 유기 음이온을 표시한다) 로 나타내어지는 알킬암모늄염의 사용이 바람직하다. a, b, n, m, L 이 이 범위 내이고, X 가 이러한 이온이면, 형성되는 공공이 적당한 크기가 되어, 공공 형성 후의 기상 반응에 있어서 대상 화합물이 충분히 공공 내로 침투하여, 목적으로 하는 중합 반응이 발생한다.

[0095] (Ⅱ) 폴리알킬렌옥사이드 구조를 갖는 화합물. 여기서, 폴리알킬렌옥시드 구조로는 폴리에틸렌옥시드 구조, 폴리프로필렌옥시드 구조, 폴리테트라메틸렌 옥시드 구조, 폴리부틸렌옥시드 구조 등을 들 수 있다. 그러한 폴리알킬렌옥사이드 구조를 갖는 화합물로는, 구체적으로는, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌블록코폴리머, 폴리옥시에틸렌폴리옥시부틸렌블록코폴리머, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르, 폴리에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 등의 에테르형 화합물 ; 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리에틸렌소르비톨 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 프로필렌글리콜 지방산 에스테르, 자당 지방산 에스테르 등의 에테르에스테르형 화합물 등을 들 수 있다.

[0096] 본 발명에 있어서는, 상기 계면 활성제에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0097] (첨가 원소)

[0098] 본 발명에서 이용하는 첨가 원소 (D) 에 대해서는, 상기한 바와 같이, 본 발명에 있어서의 기상 중합 반응의 촉진이라는 관점에서, SiO_2 중의 비가교 산소를 증가시키는 것이 중요하다. 다공질막의 기본 골격인 Si-O 에 있어서 비가교 산소를 증가시키고, 기상 중합 반응을 촉진시키는 경우에, 폴링의 전기 음성도가 Si 를 갖는 1.8 보다 큰 원소, 예를 들어 산소는 3.5, 탄소는 2.5 를 갖기 때문에, Si-O 와 경우에 따라서는 Si-C 결합을 갖는 다공질막에 있어서, 그 이상의 전기 음성도를 갖는 것은 공유 결합을 갖기 쉽기 때문에, Si 와 이온 결합을 만듦으로써 비가교 산소를 증가시켜, 금속 원소에 의한 촉매 작용을 촉진시키고자 하는 본 발명의 목적을 달성하기에는 적합하지 않다. 또, 이 때, 다공질막 중에 함유되는 금속 원소에는, 어떠한 응력, 특히 전기적 응력이 인가되어도 막 중에 안정적으로 존재한다는 성질이나, 또는 그 다공질막이 적용되는 대상물에 있어서, 예를 들어 반도체 장치에 있어서 다공질막 이외의 요소에 악영향을 미치지 않는다는 성질이 요구된다. 이 때 함유되는 원소가 통상의 금속 원소인 경우, 반도체의 성능 그 자체에 악영향을 미치기 때문에 적절하지 않다. 그러나, 반도체에 악영향을 미치지 않는 원소, 예를 들어 금속이라고 해도, 양성 원소인 Al, Zn, Sn, Pb 등이면, 이미 반도체 장치에서도 사용예가 있어, 예외로 한다. 또, 다공질막에 다소의 전기적 응력을 가해도 잘 이동하지 않는 이온 반경 1.6Å 이상의 큰 원소, 또, 원자량으로는 130 이상, 구체적으로는 주기율표에 있어서의 제 6 주기로 분류되는 무거운 원소 (원자 번호 55 이상의 원소) 이면, 특별히 금속 원소이어도 문제없다.

[0099] 상기한 성질을 만족하여, 본 발명에서 사용할 수 있는 대표적인 원소 (D) 로는, 예를 들어, B, Al, P, Zn, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Rb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, 및 란타노이드 등을 들 수 있다. 바람직하게는, Cs, Ba, 란타노이드, Hf, P, Pb, Bi, Po, Se, Te, As, Rb, Al, 및 Sn 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 원소이다. 이들 원소는 다공질막의 전구체 조성물에 적어도 1 종 존재하고 있으면 된다.

[0100] 상기 첨가 원소를 도입하는 방법에 대해서는, 원소 그 자체를 도입해도 되고, 대상의 원소를 함유하는 화합물로서 도입해도 되며, 그 첨가 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다. 이 화합물로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 질산염 화합물, 산화물 화합물, 유기 금속 화합물, 염기성 화합물, 그 이외에 본 발명에 있어서의 금속 원소를 만들 수 있는 공지된 화합물이면 되고, 이들 화합물을 이용하여 각 원소를 도입할 수 있다. 이 때, 이들 화합물과 물이나 알코올 등의 유기 용매의 혼합물로서 도입하는 것이 바람직하다.

[0101] 첨가 원소의 농도는 촉매량이면 되지만, 이하의 실시예 2 에서 분명한 바와 같이, 전구체 조성물의 용액에 대하여 50 ~ 5000ppm 인 것이 바람직하다.

[0102] (소수성 화합물)

[0103] 본 발명에 있어서 이용할 수 있는 소수성 화합물은, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 C_6H_5 기로 이루어지는 소수성기와, 수소 원자, OH 기 또는 할로겐 원자로 이루어지는 중합 가능성기를, 각각, 적어도 1 개씩 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 이 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있고, 이들 알킬기는 고리

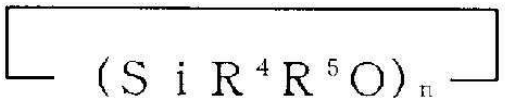
상이어도 되고, 분기되어 있어도 되며, 또한 수소 원자가 불소 원자 등으로 치환되어 있어도 된다. 할로겐 원자는 불소, 염소, 브롬, 요오드에서 선택된다.

[0104] 이 소수성 화합물로는, 예를 들어, 1,2-비스(테트라메틸디실록사닐)에탄, 1,3-비스(트리메틸실록시)-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라이소필디실록산, 1,1,3,3-테트라페닐디실록산, 1,1,3,3-테트라에틸디실록산, 1,1,4,4-테트라메틸디실에틸렌, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산, 1,1,3,3,5,5-헥사이소프로필트리실록산, 1,1,3,3,5,5,7,7-옥타메틸테트라실록산, 1,1,1,3,5,5-헥사메틸트리실록산, 1,1,1,3,3,5,7,7-옥타메틸테트라실록산, 1,3-디메틸테트라메톡시디실록산, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디에톡시디실록산, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸디에톡시트리실록산, 테트라메틸-1,3-디메톡시디실록산 등을 들 수 있다.

[0105] 본 발명에 있어서 이용할 수 있는 소수성 화합물은 또, Si-X-Si 결합 단위 (X 는 산소 원자, NR^3 기, C_nH_{2n} 기 또는 C_6H_4 기를 표시하고, R^3 은 C_mH_{2m+1} 기 또는 C_6H_5 를 표시하고, n 은 1 또는 2 이며, m 은 1 ~ 6 의 정수이다) 의 적어도 1 개와, Si-A 결합 단위 (A 는 수소 원자, OH 기, OC_bH_{2b+1} 기 또는 할로겐 원자를 표시하고, 동일 분자 내의 A 는 동일해도 되고 상이해도 되며, b 는 1 ~ 6 의 정수이다) 의 적어도 2 개를 갖는 유기 규소 화합물이다. 예를 들어, 1,2,3,4,5,6-헥사메틸시클로트리실라잔, 1,3,5,7-테트라에틸-2,4,6,8-테트라메틸시클로테트라실라잔, 1,2,3-트리에틸-2,4,6-트리에틸시클로트리실라잔 등을 들 수 있다.

[0106] 또, 본 발명에 의하면, 소수성 화합물로서 고리상 실록산을 이용할 수 있다. 이 고리상 실록산류는 예를 들어, 다음의 일반식 :

[0107] [화학식 1]

[0108] 

[0109] (식 중, R^4, R^5 는 동일해도 되고 상이해도 되며, 각각, 수소 원자, C_6H_5 기, C_cH_{2c+1} 기, $CF_3(CF_2)_d(CH_2)_e$ 기, 할로겐 원자를 표시하고, c 는 1 ~ 3 의 정수이며, d 는 0 ~ 10 의 정수이며, c 는 0 ~ 4 의 정수이며, n 은 3 ~ 8 의 정수이다) 로 나타내어지는 고리상 실록산 화합물의 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

[0110] 상기 식으로 표시되는 고리상 실록산 화합물은, Si-H 결합을 적어도 2 개 이상 갖는 것이 바람직하고, 또, R^4, R^5 의 적어도 어느 하나가 수소 원자인 것도 바람직하다. 이러한 고리상 실록산을 이용하여도, 얻어지는 다공질 실리카막의 소수성이 증가하기 때문에 유전율은 저하된다.

[0111] 이러한 고리상 실록산류로는, 구체적으로, 트리(3,3,3-트리플루오로프로필)트리메틸시클로트리실록산, 트리페닐트리메틸시클로트리실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라에틸시클로테트라실록산, 펜타메틸시클로펜타실록산 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서 이용될 수 있는 고리상 실록산류는, 이들 중에서 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 상기 고리상 실록산 중, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산이 바람직하다.

[0112] 상기 고리상 실록산류는 또, 다음의 일반식 :

[0113] [화학식 2]

[0114] 

[0115] (식 중, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11} 은 동일해도 되고 상이해도 되며, 각각, 수소 원자, C_6H_5 기, C_fH_{2f+1} 기, $CF_3(CF_2)_g(CH_2)_h$ 기, 할로겐 원자를 표시하고, f 는 1 ~ 3 의 정수이며, g 는 0 ~ 10 의 정수이며, h 는 0 ~ 4 의 정수이며, L 은 0 ~ 8 의 정수이며, m 은 0 ~ 8 의 정수이며, n 은 0 ~ 8 의 정수이며, $3 \leq L + m +$

n ≤ 8 이며, Si-H 결합이 적어도 2 개 이상 포함된다) 로 나타내어지는 고리상 실록산 화합물의 적어도 1 종이어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 1,2,3,4,5,6-헥사메틸시클로트리실록산, 1,3,5,7-테트라에틸-2,4,6,8-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,2,3-트리에틸-2,4,6-트리에틸시클로트리실록산 등을 들 수 있다.

[0116] 또한, 상기 (화학식 1) 로 나타내는 고리상 실록산류 중, R^4, R^5 중 어느 하나가 수소 원자인 고리상 실록산류로는, 예를 들어, 다음의 일반식 :

[0117] [화학식 3]

[0118] 

[0119] (식 중, R^5 는, 상기 정의한 바와 같다) 으로 나타내어지는 고리상 실록산 화합물의 적어도 1 종이 있다. 구체적으로는, 상기한 바와 같이, 예를 들어, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라에틸시클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라페닐시클로테트라실록산, 펜타메틸시클로펜타실록산 등을 들 수 있다. 이들 중에서 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0120] 상기 소수성 화합물은 원료 다공질 실리카막에 대하여, 그 공공 내벽에 중합체 박막을 형성시킬 수 있는데 충분한 양이면 되고, 예를 들어, 가스 중 농도가 0.1vol% 이상이면 된다.

[0121] 상기 기판으로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 유리, 석영, 실리콘 웨이퍼, 스테인리스 등을 들 수 있다. 그 형상도 특별히 제한되지 않고, 판상, 접시 형상 등의 어느 하나이어도 된다.

[0122] 상기에 있어서, 기판에 다공질막의 전구체 조성물의 용액을 도포하는 방법으로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 스핀코트법, 캐스팅법, 딥법 등의 일반적인 방법을 들 수 있다. 예를 들어, 스핀코트법의 경우, 스피너 상에 기판을 재치하고, 이 기판 상에 도포액을 적하하여, 500 ~ 10000rpm 로 실시한다.

[0123] 본 발명에 의하면, 유전율 및 소수성 등이 우수한 다공질 실리카막을 얻을 수 있기 때문에, 개질 다공질 실리카막을 제조한 후에, 추가로 소수화 처리를 하는 것은 필요하지 않다.

[0124] 또, 기상 반응 후의 다공질 실리카막에는 소수성 화합물의 미중합 잔기가 있기 때문에, 얻어진 개질 다공질 실리카막 상에 다른 금속 박막이나 절연막 등을 적층한 경우, 이 미중합 잔기에 의해 이들 막끼리의 밀착성이 향상된다.

[0125] 또한, 본 발명에서는, 소수성 화합물의 증기를 처리 챔버 내로 도입하기 전에, 챔버 내를 일단 감압으로 하고, 그 후에 소수성 화합물의 증기를 도입하여, 이 감압을 유지한 채 적당한 중합 반응을 실시할 수 있기 때문에, 소수성 화합물의 챔버 내로의 확산성이 좋아져, 공공 내에 있어서의 농도가 균일해진다.

[0126] 또한, 감압 하에서 실시할 수 있기 때문에, 다공질막 중의 공공 내에 존재하는 기체 분자나 수분자 등을 미리 제거한 후에 소수성 화합물의 기체 분자를 도입할 수 있기 때문에, 이 화합물의 공공 내로의 확산성이 좋다. 그 결과, 이 소수성 화합물을 다공질막 중의 공공 내로 단시간에 균일하게 확산시켜, 중합 반응을 일으킬 수 있기 때문에, 대면적의 다공질막에 대해서도 처리 효과의 균일성이 도모된다.

[0127] 상기한 바와 같이, 본 발명의 개질 다공질 실리카막은, 유전율과 소수성 모두 우수함과 함께 기계적 강도도 우수하기 때문에, 층간 절연막이나 배선간 절연막 등의 반도체 재료 ; 분자 기록 매체, 투명 도전성막, 고체 전해질, 광도파로, LCD 용 컬러 부재 등의 광기능 재료나 전자 기능 재료로서 이용할 수 있다. 특히, 반도체 재료의 층간 절연막이나 배선간 절연막에는, 저유전율, 소수성이나 고기계적 강도가 요구되고 있기 때문이라도, 이러한 유전율, 소수성, 기계적 강도가 우수한 본 발명의 개질 다공질 실리카막을 이용하는 것이 바람직하다.

[0128] 이하에, 본 발명의 개질 다공질 실리카막을 배선간 절연막으로서 이용한 반도체 장치에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0129] 먼저, 상기한 바와 같이 하여, 기판 표면 상에, 개질 다공질 실리카막을 형성한다. 본 발명의 개질 다공질 실리카막의 제조 방법에 따르면, 저유전율, 소수성이 우수함과 함께 고기계적 강도를 갖는 배선간 절연막을 얻

을 수 있다. 이어서, 이 개질 다공질 실리카막 상에 하드마스크와 포토레지스트를 형성하여, 포토레지스트의 패턴대로 에칭한다. 에칭 후, 기상 성장법 (CVD) 에 따라 그 다공질 실리카막 표면에 질화티탄 (TiN) 이나 질화탄탈 (TaN) 등으로 이루어지는 배리어막을 형성한다.

[0130] 본 발명의 다공질 실리카막 표면에 배리어막을 형성한 후, 메탈 CVD 법, 스퍼터링법 또는 전해 도금법에 따라 구리 배선을 형성하고, 추가로 CMP 에 따라 막을 평활화한다. 이어서, 그 막의 표면에 캡막을 형성한다. 또한 필요하면, 하드마스크를 형성하고, 상기 공정을 반복함으로써 다층화할 수 있어, 본 발명의 반도체 장치를 제조할 수 있다.

[0131] 또한, 상기에서는 적합예로서, 반도체 회로 소자의 절연막 재료를 들어 설명하였지만, 본 발명의 적용은 이 용도로 제한되는 것이 아니라, 예를 들어, 수용액 중에서의 표면 가공이 필요한 방수막 전기 재료, 촉매 재료, 필터 재료 등의 용도에도 적용할 수 있다.

[0132] 이하, 실시예에 대하여 설명한다. 이들 실시예에서 이용한 다공질막의 전구체 조성물 용액의 원료, 측정 장치 등은 이하와 같다.

[0133] 알콕시실란류 : 테트라에톡시실란, 디메틸디에톡시실란 (야마나카 반도체 제조, 전자 공업 그레이드).

[0134] H_2O : 탈금속 처리된 저항값 18MΩ 이상의 순수.

[0135] 유기 용매 : 에탄올 (와코 쥰야쿠 제조, 전자 공업 그레이드).

[0136] 계면 활성제 : 폴리(알킬렌옥사이드)블록코폴리머, $HO(CH_2CH_2O)_{13}(CH_2CH(CH_3)O)_{20}(CH_2CH_2O)_{13}H$ (다이이치 공업사 제조, 상품명 : 에판) 를 상기 전자 공업용 에탄올에 용해한 후, 탈금속 처리를 한 것.

[0137] 첨가 원소 또는 원소 함유 화합물 : 고순도 화학 연구소 제조.

[0138] 시릴화제 : 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 (트리케미컬사 제조, 전자 공업 그레이드).

[0139] 막 두께, 굴절률 : 분광 엘립소메트리 (SOPRA 사 제조, GES5) 를 사용하여 측정.

[0140] 유전율 : 수은 프로브 측정법 (SSM 사 제조, SSM2000) 을 사용하여 측정.

[0141] 기계적 강도 : 나노 인덴테이타 (MTS Systems Corporation 제조, Nano Indenter DCM) 를 사용하여 측정.

실 시 예

[0142] 실시예 1

[0143] 테트라에톡시실란 (TEOS) 0.48몰, H_2O 1.6 몰, 디메틸디에톡시실란 (DMDEOS) 0.0071 몰, 비이온성 계면 활성제 (상품명 : P45, 평균 분자량 : 2300, $OH(CH_2CH_2O)_{13}(CH(CH_3)CH_2O)_{20}(CH_2CH_2O)_{13}H$) 0.1 몰을 에탄올 중 산성 환경하 (질산 : 0.06 몰), 25℃ 에서 24 시간 교반하여 투명하고 균일한 도포액을 얻었다.

[0144] 여기서, DMDEOS 의 양은 특별히 제한되는 것은 아니지만, DMDEOS 를 첨가하지 않는 경우에는, 소성하여 얻어지는 다공질막의 공공이 2 차원 핵사고날 배열함으로써 X 선 회절 피크가 관측되어, 웜 홀 (Worm-Hole) 형상의 공공 구조가 잘 얻어지지 않는다.

[0145] 이 도포액을 이용하여, 반도체 Si 기판 상에 1200rpm 의 조건으로 스핀코트 한 후, 기판을 공기 분위기 하, 400℃ 에서 1시간 소성 처리하였다. 400℃ 까지의 승온 시간은 15 분이었다. 이 온도, 승온 시간 및 유지 시간에 대해서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 얻어진 다공질막의 막질에 대하여, 막의 성능을 저해하지 않는 범위이면 된다.

[0146] 상기와 같이 하여 얻어진 다공질막에 대해서, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 (TMCTS) 의 증기 중에서, 90kPa 의 압력 하, 400℃ 에서 30 분간 소성 처리하여, 소수성이 높고 또한 저유전율을 갖는 다공질 실리카막을 형성하였다. 이 경우, TMCTS 의 증기는 캐리어 가스로서의 불활성 가스인 N_2 와 함께 도입하여, 소성 중 계속 흘렸다. 이렇게 하여 얻어진 다공질 실리카막의 공공 내는 소수성의 중합 박막인 폴리메틸실록산으로 덮여 있었다. 이 때의 비유전율 k 는 2.147 이고, 굴절률은 1.1844, 탄성률은 3.988GPa, 경도는 0.45GPa 이었다.

[0147] 실시예 2

[0148] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, $Cs(NO)_3/H_2O$ 혼합물을 세슘 원소가 0.01 ~ 5000ppm 의 범위가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 Cs 함유 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다.

표 1

[0149]

Cs (ppm)	굴절율	비유전율 (k)	탄성율 (GPa)	경도 (GPa)
0.01	1.18447	2.15	3.99	0.45
1.0	1.22295	2.09	5.44	0.68
10	1.23274	2.02	5.79	0.74
50	1.21772	2.08	5.72	0.67
100	1.23136	2.03	6.10	0.85
500	1.23730	2.03	7.17	1.01
5000	1.25334	2.21	8.79	1.48

[0150] 표 1 로부터, 금속 원소의 함유량 증가에 수반하여, 굴절률, 탄성률 및 경도는 단조롭게 상승하는데, 비유전율은 일단 감소한 후, 금속의 농도가 5000ppm 를 초과하면, TMCTS 의 부착량이 지나치게 많기 때문에 상승하고 있다. 이 점에서, 금속 원소를 첨가하는 경우에 있어서는, 그 농도는 5000ppm 이하일 필요가 있다. 농도가 0.01ppm 이면, 비전률은 낮지만 탄성률도 경도도 낮기 때문에, 탄성률 및 경도 면에서는, 금속 원소의 농도는 일반적으로는 0.1ppm 이상, 바람직하게는 1ppm 이상 5000ppm 이하이면 된다.

[0151] 실시예 2 로부터, TMCTS 처리에 있어서 첨가 원소에 의한 TMCTS 의 가교 촉진 효과로서, 굴절률, 탄성률 및 경도가 큰 지침이며, 비전률은 가교 촉진의 정확한 지침이 될 수 없는 것을 알 수 있다. 그 때문에, 실시예 3 이후의 결과에 대해서는, 굴절률, 탄성률, 경도를 주체로 하여 평가한다. 각 실시예에서는, 어느 것에서도 원소의 첨가에 의해 TMCTS 의 가교 촉진에 수반하는 굴절률, 탄성률 및 경도의 향상을 볼 수 있었다.

[0152] 실시예 3

[0153] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, P_2O_5/EtOH 혼합물을 인 원소가 1000ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 인 함유 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률은 1.2680, 비전률은 3.00, 탄성률은 9.37GPa, 경도는 0.97GPa 이었다.

[0154] 실시예 4

[0155] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, $Ba(NO_3)_2/H_2O$ 혼합물을 Ba 원소가 1000ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 Ba 함유 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률은 1.2215, 비전률은 2.05, 탄성률은 4.72GPa, 경도는 0.57GPa 이었다.

[0156] 실시예 5

[0157] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, La_2O_3/H_2O 혼합물을 La 원소가 1000ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 La 함유 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률은 1.2774, 비전률은 3.48, 탄성률은 9.80GPa, 경도는 1.08GPa 이었다.

[0158] 실시예 6

[0159] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, $Tl(NO_3)/H_2O$ 혼합물을 Tl 원소가 1000ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 Tl 함유 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률은 1.2100, 비전률은 2.15, 탄성률은 6.36GPa 이고, 경도는 0.73GPa 있었다.

[0160] 실시예 7

[0161] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, $Pb(NO_3)_2/H_3O$ 의 혼합물을 Pb 원소가 1000ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가

하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 Pb 함유 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률은 1.2388, 비전률은 2.44, 탄성률은 7.38GPa, 경도는 0.84GPa 이었다.

[0162] 실시예 8

[0163] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, In 을 1000ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 Sn 함유 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률은 1.2188, 비전률은 2.65, 탄성률은 6.72GPa, 경도는 0.69GPa 이었다.

[0164] 실시예 9

[0165] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, $Bi(NO_3)_3/H_2O$ 의 혼합물을 Bi 원소가 1000ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 Bi 함유 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률은 1.1962, 비전률은 2.23, 탄성률은 5.15GPa, 경도는 0.57GPa 이었다.

[0166] 상기 실시예 3 ~ 9 에 나타낸 물성값을 표 2 에 정리하여 나타낸다.

표 2

[0167]

실시예	첨가 원소	굴절률	비유전율 (K)	탄성율 (GPa)	경도 (GPa)
3	P	1.2680	3.00	9.37	0.97
4	Ba	1.2215	2.05	4.72	0.57
5	La	1.2774	3.48	9.80	1.08
6	Tl	1.2100	2.15	6.36	0.73
7	Pb	1.2388	2.44	7.38	0.84
8	In	1.2188	2.65	6.72	0.69
9	Bi	1.1962	2.23	5.15	0.57

[0168] 실시예 10

[0169] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, $Al(NO_3)_3/Cs(NO_3)/H_2O$ 의 혼합물을 Al/Cs 가 1 : 1 이고 또한 전체에 대해서 0.1 ~ 5000ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 다공질막을 얻고, 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 과 동일한 TMCTS 처리를 하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률, 비전률, 탄성률, 및 경도는 실시예 2 의 경우와 거의 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 금속 원소의 함유별 증가에 수반하여, 굴절률, 탄성률 및 경도는 단조롭게 상승하는데, 비전률은 일단 감소한 후, 금속의 농도가 5000ppm 을 초과하면, TMCTS 의 부착량이 지나치게 많기 때문에 상승하고 있다. 이 점에서, 금속 원소를 첨가하는 경우에서는, 그 농도는 5000ppm 이하일 필요가 있다. 농도가 0.01ppm 이면, 비전률은 낮지만 탄성률도 경도도 낮기 때문에, 탄성률 및 경도 면에서는, 금속 원소의 농도는 일반적으로는 0.1ppm 이상, 바람직하게는 1ppm 이상 5000ppm 이하이면 된다.

[0170] 실시예 11

[0171] 실시예 1 에서 사용한 도포액에, $Cs(NO_3)/H_2O$ 의 혼합물을 Cs 원소가 전체에 대하여 10ppm 의 농도가 되도록 조정하여 첨가하여 얻은 용액을 이용하여, 모든 열처리에 있어서의 온도를 350℃ 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 도포·소성 조건으로 Cs 함유 다공질막을 얻었다. 이 다공질막에 대하여, 실시예 1 에 있어서의 TMCTS 처리의 온도도 350℃ 에서 실시하여 다공질 실리카막을 얻었다. 이 때의 굴절률은 1.2234, 비전률은 2.15, 탄성률은 4.77GPa, 경도는 0.66GPa 이었다. Cs 를 함유한 다공질 실리카막에서는, 실시예 1 의 Cs 를 함유하지 않는 막과 비교하여 400℃ 에서 350℃ 로의 저온화에도 관계없이 TMCTS 처리와 조합함으로써, 굴절률과 기계적 강도의 향상을 볼 수 있었다.

산업상 이용 가능성

[0172] 본 발명에 의하면, 저유전율 및 저굴절률을 갖고, 또한, 기계적 강도도 우수한 소수성 다공질막을 제공할 수 있기 때문에, 이 다공질막을 반도체 분야에 있어서의 저비전률 절연막, 디스플레이 분야 등에서 저굴절률막으로서

이용할 수 있다.