(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0086743
(43) 공개일자 2025년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) *C08G 77/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02216 (2013.01)
C08G 77/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7015498
(22) 출원일자(국제) 2023년10월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년05월12일
(86) 국제출원번호 PCT/FI2023/050583
(87) 국제공개번호 WO 2024/079392
국제공개일자 2024년04월18일
(30) 우선권주장
20225923 2022년10월12일 핀란드(FI)

(71) 출원인
피본드 오와이
핀란드 02630 에스푸 쿠토잔티에 2 비
(72) 발명자
게다 토마스
핀란드 에스포 02630 쿠토잔티에 2 비 피본드 오와이 내
살룬케 자가디시
핀란드 에스포 02630 쿠토잔티에 2 비 피본드 오와이 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남건필, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **저유전상수 박막을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법**

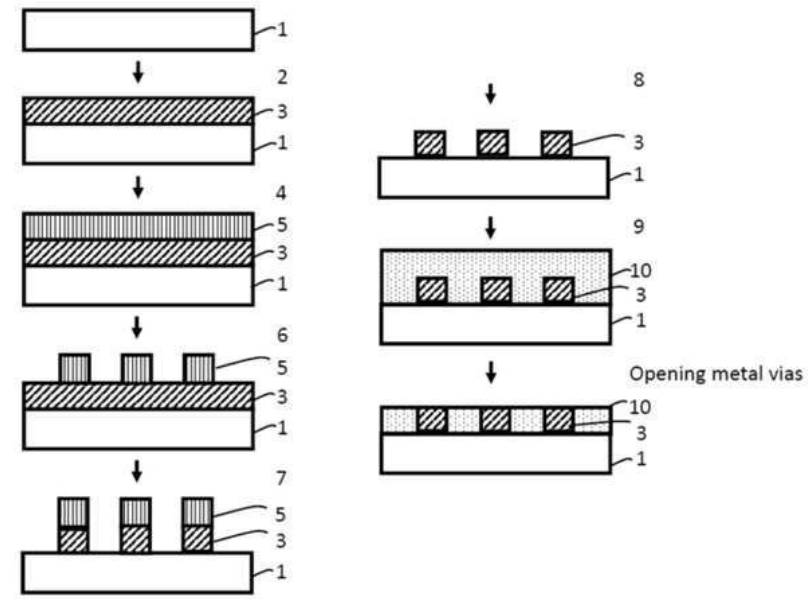
(57) 요 약

하기 화학식 I을 갖는 화합물의 중합에 의해 얻어진 고분자를 포함하는 고분자막을 포함하는 반도체 장치 제조 방법.

$X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}I$

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



여기서, X1 및 X2는 각각 수소 및 유기 또는 무기 가수분해성 기로 구성된 상기 군으로부터 독립적으로 선택되고,

R1 및 R2는 각각 하이드로카빌 잔기로 구성된 상기 군으로부터 독립적으로 선택되며,

R3 및 R4는 각각 탄소 원자 수 1 내지 6의 알킬렌 및 탄소 원자 수 6 내지 10의 아릴렌으로 구성된 상기 군으로부터 독립적으로 선택되고,

R5는 탄소 원자 수 1 내지 4의 알킬기 및 페닐기로부터 선택되며,

n은 1 내지 5의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이며, p 또한 1 내지 3의 정수인 것을 특징으로 한다.

상기 고분자막은 반도체 장치에서 저유전율 막으로 사용되며, 특히 금속 배선 사이의 공간을 채우기 위한 배리어 층으로 사용된다.

(52) CPC특허분류
H01L 21/02126 (2013.01)
H01L 21/02282 (2013.01)
H01L 21/76837 (2013.01)

(72) 발명자
루수 한나
핀란드 에스포 02630 쿠토잔티에 2 비 피본드 오와이 내
카라스테 키모
핀란드 에스포 02630 쿠토잔티에 2 비 피본드 오와이 내
한 중메이
핀랜드 에스포 02630 쿠토잔티에 2 비 피본드 오와이 내
란탈라 주하
핀란드 에스포 02630 쿠토잔티에 2 비 피본드 오와이 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

저유전율 고분자 필름을 포함하는 반도체 장치 제조 방법으로서,

상기 저유전율 고분자 필름은 하기 화학식 I을 갖는 화합물들의 중합에 의해 얻어진 고분자를 포함하고,

상기 방법은:

기판을 제공하는 단계;

상기 기판 상에 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 루테늄(Ru)으로부터 선택된 금속을 포함하는 금속층을 증착하는 단계;

상기 금속 위에 포토레지스트 및 보조 하층을 증착하는 단계;

마스크를 통해 상기 포토레지스트 적층체를 광 또는 전자빔에 노출시켜 원하는 패턴을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트의 용해성 부분을 현상하고, 상기 형성된 패턴을 선택적 식각 공정을 통해 상기 금속층에 전사하는 단계;

상기 포토레지스트 적층체의 잔여 부분을 제거하는 단계;

상기 저유전율 유전체막을 증착 및 경화하는 단계; 및

식각백 또는 화학적 기계 연마 공정을 통해 증착된 저유전율 유전체막의 과잉 부분을 제거하는 단계를 포함하거나 구성되는,

저유전율 고분자 필름을 포함하는 반도체 장치 제조 방법:

$$X^{1}_{m}R^{1}_{3-m}Si-R^{3}-(R^{5}_{2}Si-O)_{n}-Si-R^{4}-SiX^{2}_{p}R^{2}_{3-p} \qquad I$$

여기서, 각 X^1 및 X^2 는 수소 및 유기 또는 무기 가수분해성 기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며;

각 R^1 및 R^2 는 선택적으로 치환된 탄화수소 잔기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며;

각 R^3 및 R^4 는 선택적으로 치환된 연결성의 직선형 또는 가지형 이가 탄화수소 기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, 예를 들어, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 및 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌이 있고;

각 R^5는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 및 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예를 들어 페닐기 또는 벤질기 중에서 선택되며, 상기 기들은 선택적으로 치환될 수 있으며;

n은 1 내지 5의 정수이며;

m은 1 내지 3의 정수이며;및

p는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 I의 화합물의 중합에 의해 얻어진 상기 고분자에서,

각 X^1 및 X^2 는 할로겐, 아실록시, 알콕시 및 OH기로부터 선택된 가수분해성 기 및 상기 수소그룹으로부터 독립적으로 선택되는,

반도체 장치 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

화학식 화합물의 중합에 의해 얻어진 상기 고분자에 있어,

X^1 및 X^2 는 수소 및 RO-로 이루어진 상기 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,

여기서 R은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내는

반도체 장치 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 화합물의 중합에 의해 얻어진 상기 고분자에서,

각 R^1 및 R^2 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 직선형, 가지형 및 고리형 알킬기,

1 내지 5개의 방향족 고리를 포함하고 선택적으로 1 내지 3개의 헤테로원자를 포함하는 아릴기로 이루어진 상기 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,

각각은 선택적으로 할로, 하이드록시, 알콕시, 비닐 및 아세틸기로부터 선택된 1 내지 3개의 작용기로 치환될 수 있음을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 화합물의 중합에 의해 얻어진 상기 고분자에서,

각 R^3 및 R^4 는 1 내지 4개의, 특히 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌으로부터 독립적으로 선택됨을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 화합물의 중합에 의해 얻어진 상기 고분자에서, n은 1 내지 5의 정수를 나타내며, 특히 1 내지 4, 예를 들어 1, 2 또는 4를 나타내는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 화합물의 중합에 의해 얻어진 상기 고분자에서,

각 X^1 및 X^2 는 수소 및 유기 또는 무기 가수분해성 기의 상기 그룹으로부터 독립적으로 선택되며;

각 R^1 및 R^2 는 탄화수소 잔기의 상기 그룹으로부터 독립적으로 선택되며;

각 R^3 및 R^4 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 및 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌의 상기 그룹으로부터 독립적으로 선택되며;

각 R^5는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 및 페닐기로부터 선택되며;

n, m, p는 상기와 같은 의미를 갖는

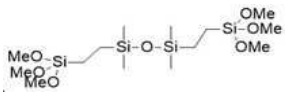
반도체 장치 제조방법

청구항 8

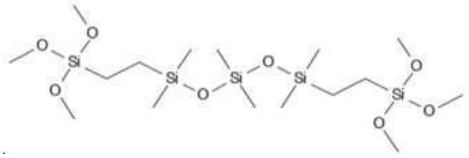
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I에 따른 상기 화합물은 화합물 Ia, Ib 또는 Ic의 구조식을 갖는 단량체 및 이들의 상기 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는,

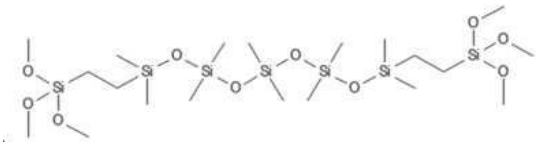
반도체 장치 제조방법.



Ia



Ib



Ic

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름은 화학식 I, 예를 들어 화합물 Ia, Ib 또는 Ic의 화합물의 균일중합에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름은 화학식 I의 화합물을 실란 단량체와의 공중합에 의해 얻어지며,

여기서 화학식 I의 상기 화합물은 실란 단량체의 전체 양에 대해 적어도 10몰%를 차지하는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름은 화학식 I의 화합물과 화학식 III의 화합물의 공중합에 의해 얻어지는 반도체 장치 제조방법:

$(R^{11})_2R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_3$ III

여기서,

$R^{1\,1}$ 은 수소, 할로겐, 알콕시기 또는 아실록시기와 같은 가수분해성 기이고,

$R^{1\,2}$ 는 수소, 유기 가교 결합기, 반응성 절단기 또는 분극성 감소 유기기이며,

$R^{1\,3}$ 은 직선형 또는 가지형 이가 탄화수소 연결기이다.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름은 화학식 I의 화합물과 화학식 IV의 화합물의 공중합에 의해 얻어지며,

여기서 X^3 는 수소 또는 할로겐, 아실록시기, 알콕시기 및 OH기로부터 선택된 가수분해성 기이고,

$R^{1\ 4}$ 는 할로겐, 아실록시기, 알콕시기 및 OH기, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 비닐기, 및 6개의 탄소 원자를 갖는 아릴기로부터 선택되며,

n은 상기와 동일한 의미를 갖는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 I의 화합물 및 화학식 III 또는 화학식 IV 또는 이들 모두의 화합물의 중합에 의해 얻어진 상기 고분자에서, 화학식 I에 따른 화합물과 화학식 III 또는 IV 또는 이들 모두의 화합물 간의 상기 몰비는 10:90 내지 90:10의 상기 범위이며, 예를 들어 20:80 내지 80:20, 특히 40:60 내지 60:40인 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자의 상기 유기물 함량은 30 중량% 내지 60 중량%의 상기 범위이고, 바람직하게는 40 중량% 미만인 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름은 1 MHz에서 2.7 이하의 유전율을 갖는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

경화 후 상기 고분자의 상기 유전율은 2.45 이하이며, 바람직하게는 2.30 이하인 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름은 3.5 MV/cm 이상의 절연파괴전압을 가지는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름은 1㎛ 미만의 두께를 가지며, 특히 500nm 미만이고, 일반적으로 50 내지 350nm인 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름은 633nm의 파장에서 결정된 굴절률(RI)이 1.4를 초과하는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저유전율 고분자 필름을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 단계는 다음을 포함한다:

상기 화학식 I을 갖는 제1 실리콘 화합물을 가수분해하는 단계;

$X^{1}_{m}R^{1}_{3-m}Si-R^{3}-(R^{5}_{2}Si-O)_{n}-Si-R^{4}-SiX^{2}_{p}R^{2}_{3-p}$ I

여기서 X^{1} , X^{2} , X^{3} , X^{4} , R^{1} , R^{2} , R^{3} , R^{4} , R^{5}, i 및 n, m, p는 상기와 같으며,

상기 화학식 III을 갖는 화합물을 가수분해하여 얻어진 적어도 하나의 제2 실리콘 화합물과 선택적으로 함께, 상기 제1 실리콘 화합물을 중합하는 단계;

$(R^{11})_{2}R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_{3}$ III

여기서,

$R^{1\,1}$ 은 수소, 할로겐, 알콕시기 또는 아실록시기와 같은 가수분해성 기이고,

$R^{1\,2}$ 는 수소, 유기 가교 결합기, 반응성 절단기 또는 분극성 감소 유기기이며,

$R^{1\,3}$ 은 직선형 또는 가지형 이가 탄화수소 연결기 및/또는 상기 화학식 IV를 갖는 화합물;

$(X^{3})_{4-n}SiR^{14}_{n}$ IV

여기서,

X^{3} , $R^{1\,4}$ 및 n은 상기와 동일한 의미를 가지며,

중합된 실록세인(siloxane) 재료를 생성하고,

상기 중합된 실록세인 재료를 층으로 성형한 후, 이를 필름으로 경화시키는 단계.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 실록세인 재료를 기판 상에 얇은 층의 상기 형태로 증착하는 단계;및

상기 얇은 층을 경화시켜 필름을 형성하는 단계;

를 포함하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 필름은 350℃또는 그 이상의 온도에서 경화되는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반도체 장치는 50nm 미만, 바람직하게는 30nm 미만, 예를 들어 10~20nm 이하의 금속 배선 치수를 가지는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치 제조방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따라 만들어진 반도체 장치로서,

50nm 미만, 바람직하게는 30nm 미만, 예를 들어 10~20nm 이하의 금속 배선 치수를 갖는 것을 특징으로 하는,

반도체 장치.

청구항 25

제20항에 있어서,

상기 단계에 의해 얻어진 고분자 필름을 코발트, 몰리브덴, 텅스텐 및 루테늄으로부터 선택된 전도성 물질을 포함하는 반도체 장치에서 저유전율 필름으로서 사용하는 용도.

청구항 26

제20항에 따라 만들어진 고분자 필름을 저유전율 필름으로 포함하는 반도체 장치로서,

상기 반도체 장치는 코발트, 몰리브덴, 텅스텐 및 루테늄으로부터 선택된 전도성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리실록산을 포함하는 저유전 상수 박막을 포함하는 반도체 소자의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 반도체 소자에서의 고분자 필름의 사용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 기판 위에 형성된 집적 회로는 수백만 개의 트랜지스터 및 기타 소자를 포함하며, 이들은 유전체 재료 내에 매립된 복수 층의 수직 및 수평 배선을 통해 서로 및 외부 패키징 재료와 전기적으로 소통한다. 상기 금속 배선 구조 내에서, 비아(via)는 상기 수직 배선을 구성하고, 인터커넥트(interconnect)는 상기 수평 배선을 형성한다. 상기 금속 배선을 형성하는 것은, 트랜지스터들 간 및 외부 패키징 재료와의 전기적 연결을 달성하기 위하여, 상기 유전체 및 금속의 복수 층을 연속적으로 증착하고 패터닝하는 공정을 포함할 수 있다. 주어진 층에 대한 상기 패터닝은 일반적으로, 층의 증착, 포토레지스트 도포, 포토레지스트 노광, 포토레지스트 현상, 층 식각, 및 포토레지스트 제거로 구성된 다단계 공정에 의해 수행된다. 또는, 상기 금속은 때때로 먼저 유전체층에 패턴을 식각한 후, 상기 패턴을 금속으로 충진하고, 이어서 금속을 화학적/기계적으로 연마함으로써, 상기 금속이 상기 유전체의 상기 개구부 내에만 매립되도록 패터닝될 수 있다.

[0003] 인터커넥트 재료로서, 알루미늄은 높은 전도도, SiO_2 에 대한 양호한 접착성, 알려진 공정 방법(스퍼터링 및 식각), 및 낮은 비용으로 인하여 수년간 사용되어 왔다. 초기에는, 순수 알루미늄과 비교하여, 상기 용융점, 확산, 전자마이그레이션 및 기타 특성을 개선하기 위하여, 알루미늄 합금 또한 수년간 개발되어 왔다. 복수 층의 알루미늄을 가로지르는 구조에서, 텅스텐은 전통적으로 상기 도전성 비아 플러그 재료로 사용되어 왔다. 보다 빠른 마이크로프로세서 및 더 강력한 전자 소자에 대한 추진은 점점 더 높은 회로 밀도 및 더 빠른 동작 속도를 초래하였고, 이는 결과적으로, 실리콘 산화물과 비교하여 더 낮은 유전율(바람직하게는 3.0 미만)을 갖는 개선된 유전체 및 더 높은 전도도의 금속이 사용되도록 요구하게 되었다. 알루미늄 금속 배선 이후, 상기 산업계는 구리 다마신 공정으로 전환하였으며, 여기서 구리(또는 구리 합금)는 상기 도전 라인들 내에서 더 높은 상기 전도도를 위하여 사용되고, 스퍼온 또는 CVD 공정은 상기 도전 라인들을 둘러싸는 상기 절연 재료로 사용될 수 있는 저유전율 유전체를 생성하기 위하여 사용된다. 식각과 관련된 문제들을 우회하기 위하여, 구리는 배리어 금속과 함께, 인터커넥트 및 비아 개구부들로 구성된 요입 유전체 구조들 상에 블랭킷 증착된 후, 상기 듀얼 다마신으로 알려진 공정 방법에서 후속적으로 연마된다. 상기 비아 개구부의 하부는, 통상적으로, 상기 이전 금속 층으로부터의 인터커넥트의 상기 상부이거나, 일부 경우에는 상기 기판에 대한 상기 접촉층이다. 상기 구리 "듀얼 다마신" 공정은 상기 산업계에 의해 20년간 성공적으로 사용되어 왔다. 미래의 소자들에서의 구리 인터

커넥트의 상기 임계 치수는 10~20 nm 또는 그 이하에 이를 것이다. 결과적으로, 상기 인터커넥트들 사이의 상기 유전체 재료 또한 유사한 임계 치수를 나타내고 있다. 상기 구리 "듀얼 다마신" 공정에 있어, 이는 부분적으로 매우 문제적인데, 그 이유는 구리 이온이 매우 이동성이 높기 때문에, 이 이온들이 상기 유전체 층으로 이동한다는 것을 의미하기 때문이다. 결국, 구리 이온 농도의 증가가 유전체 절연 파괴를 초래하여, 상기 소자 또는 트랜지스터가 동작 불능 상태에 이르게 된다. 구리 이온 이동을 방지하기 위하여, 다양한 배리어 층이 증착되어 왔으며, 상기 배리어 층은 일반적으로 타이타늄 또는 탄탈럼의 나이트라이드이다. 30 nm 이하 피치 설계에서는, 상기 배리어 층이 상기 금속 인터커넥트들 사이의 대부분의 상기 공간을 채우게 되어, 나이트라이드의 열악한 유전 특성으로 인해 불충분한 유전체 층을 초래한다. 상기 언급된 문제들로 인해, 인터커넥트의 임계 치수가 10~20 nm 또는 그 이하인 경우에 사용할 수 있는 새로운 금속에 대한 지속적인 탐색이 이루어지고 있다. 20 nm 이하 공정을 위한 잠재적인 금속으로는 코발트(Co), 루테늄(Ru), 텅스텐(W) 및 몰리브데넘(Mo)이 포함된다. 사용되는 상기 금속에 따라, 금속 라인은 알루미늄 및 텅스텐의 경우와 유사한 감산 공정을 이용하여 형성될 수 있으며, 또는 대체 금속을 증착한 후 구리를 증착하는 단일 다마신 공정을 통해 형성될 수 있다. 따라서, 새로운 유전체, 전기적 및 기계적 특성이 적절한, 10~20 nm 또는 그 이하의 임계 치수를 충전할 수 있는 유전체가, 미래의 소자 및 소자 아키텍처를 실현하기 위하여 필요하다. 또한, 상기 새로운 유전체는, 예를 들어 400℃이상의 고온, 다양한 화학물질 및 기계적 힘(화학적 기계적 연마)을 포함하는 후속 공정 단계들에서 사용되는 조건을 견딜 수 있어야 한다.

발명의 내용

[0004] 본 발명의 목적은 유전율이 2.7 이하인 고분자막을 포함하는 반도체 소자를 제공하는 것이다. 특히, 본 발명은 코발트(Co), 루테늄(Ru), 텅스텐(W) 및 몰리브데넘(Mo) 중에서 선택된 금속들이 증착된 기판들을 포함하는 반도체 소자를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명에 있어서, 저유전율 고분자막을 포함하는 반도체 소자가 제공된다. 상기 막은, 하기 화학식 I을 갖는 화합물들의 중합에 의해 얻어진 고분자를 포함한다.

[0005] $X^{1}_{m}R^{1}_{3-m}Si-R^{3}-(R^{5}_{2}Si-O)_{n}-Si-R^{4}-SiX^{2}_{p}R^{2}_{3-p}I$

[0006] 여기서,

[0007] 각 X1 및 X2는 수소 및 유기 또는 무기 가수분해성 기의 상기 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,

[0008] 각 R1 및 R2는 선택적으로 치환된 탄화수소기 잔기의 상기 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,

[0009] 각 R3 및 R4는, 예를 들어 탄소 수가 1 내지 6인 알킬렌 및 탄소 수가 6 내지 10인 아릴렌과 같은, 선택적으로 치환된 가교성의 선형 또는 가지형 이가 탄화수소기의 상기 그룹으로부터 독립적으로 선택되며,

[0010] 각 R5는, 페닐기 또는 벤질기와 같은, 선택적으로 치환된 탄소 수 1 내지 6의 알킬기 및 탄소 수 6 내지 18의 아릴기의 그룹으로부터 선택되며,

[0011] n은 1 내지 5의 정수이고,

[0012] m은 1 내지 3의 정수이며,

[0013] p는 1 내지 3의 정수이다.

[0014] 하나의 실시형태에 있어서, 1 MHz에서의 유전율이 2.7 또는 그 이하인 고분자막은 하기 화학식 I을 갖는 제1 실리콘 화합물을 가수분해함으로써 형성된다.

[0015] $X^{1}_{m}R^{1}_{3-m}Si-R^{3}-(R^{5}_{2}Si-O)_{n}-Si-R^{4}-SiX^{2}_{p}R^{2}_{3-p}I$

[0016] 여기서 X1, X2, X3, X4, R1, R2, R3, R4, R5, i 및 n, m, p는 상기와 동일한 의미를 가지며,

[0017] 선택적으로, 하기 화학식 III을 갖는 적어도 하나의 제2 화합물을 가수분해한다.

[0018] $(R^{11})_{2}R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}{}_{3}III$

[0019] 여기서,

[0020] R11은 수소, 할로겐, 알콕시기 또는 아실옥시기와 같은 가수분해성 기이고,

[0021] R12는 수소, 유기 가교결합기, 반응성 절단기 또는 분극성 감소 유기기이며,

[0022] R13은 가교성의 선형 또는 가지형 이가 탄화수소기이고,

[0023] 및/또는 하기 화학식 IV를 갖는다.

[0024] $(X^{3})_{4-n}SiR^{14}{}_{n}IV$

[0025] 여기서 X3, R14 및 n은 상기와 동일한 의미를 가지며,

[0026] 상기 가수분해된 화합물들을 중합하거나 공중합하여 실록산 재료를 생성한다.

[0027] 상기 실록산 재료는 일반적으로 박층의 상기 형태로 기판 상에 증착되고, 상기 박층은 저유전율을 갖는 박막으로 경화된다.

[0028] 보다 구체적으로, 본 발명은 상기 독립항에 기재된 내용에 의해 특징되어진다.

[0029] 본 발명에 의해 상당한 이점들이 얻어진다.

[0030] 따라서, 본 발명에 따른 상기 반도체 소자 제조 방법에 있어서, 상기 개시된 실록산 재료는 높은 탄성률 및 경도를 제공하며, 특히 상기 최종 칩 패키징 단계에서 금속 인터커넥트 및 비아의 상기 복잡한 배열을 서로 결합시키는 데 기여하게 된다. 우수한 접착 특성의 결과로, 상기 막은 상기 유전체 재료와 접촉 재료 간의 상기 안정한 계면 형성에 기여하게 된다.

[0031] 본 발명에 따른 반도체 소자 제조 방법에 사용되는 상기 실록산 재료는, 상기 두께가 50 nm에서 2500 nm 범위인 막으로 성형될 수 있으며, 예를 들어 상기 50 nm에서 1000 nm 범위일 수 있다; 일반적으로, 두꺼운 막 구조에서도 어떠한 균열도 발생하지 않는다. 상기 실록산 재료의 증착에 사용되는 상기 기판은 다양한 지형 구조를 포함할 수 있다. 이러한 지형 구조에는 종횡비(aspect ratio)가 높은 협소한 트렌치들이 포함될 수 있으며, 이는 상기 트렌치가 깊이 대비 폭의 비율(또는 종횡비)이 2:1을 초과하는, 예를 들어 3:1 이상인 것을 의미한다. 따라서, 상기 재료는 20 nm 미만, 보다 바람직하게는 10 nm 미만의 트렌치 폭도 충전할 수 있는 우수한 능력을 가진다. 이와 동시에, 상기 실록산 재료는 우수한 평탄화 특성을 나타낸다. 상기 평탄화 특성이란, 상기 실록산 재료가 코팅 이전의 상기 기판 상에 존재하는 상기 다양한 지형 구조로부터 발생한 높이 차이를 평탄하게 만드는 상기 능력을 의미한다. 상기 기판을 평탄화하는 상기 능력은, 상기 기판의 표면을 평탄화하기 위한 후속 공정들을 제거하거나 감소시킬 수 있기 때문에 중요한 이점을 제공한다. 이와 같은 방식으로, 제조 비용 및 시간 측면에서 상당한 이점을 얻을 수 있다. 또한, 상기 막은, 상기 막 두께를 감소시키거나 후속 제조 공정 단계에서 보다 평탄한 지형이 필요한 경우, 화학적 기계적 연마 또는 에치백 공정에 의해 쉽게 처리될 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명에 따른 상기 반도체 장치 제조 방법에 사용되는 상기 실록산 재료는 낮은 열팽창계수(CTE)를 나타낸다. 낮은 열팽창계수는 후속 공정 단계에서 상기 기판이 휘어지는 것을 방지하는 데 매우 유리하다. 이러한 기판의 휨 현상은 일반적으로 열팽창계수가 현저히 다른 재료들을 포함하는 기판에서 발생한다. 바람직하게는, 상기 경화된 실록산 재료의 상기 열팽창계수는 50 ppm/° C 이하이고, 더욱 바람직하게는 30 ppm/° C 이하이며, 가장 바람직하게는 20 ppm/° C 이하이다.

[0033] 본 발명에 따른 상기 반도체 소자 제조 방법에 사용되는 상기 실록산 재료는 또한 열적으로 안정하다. 상기 코팅이 우수한 열적 안정성을 갖는 것이 요구되는데, 반도체 제조 공정에서 복수의 열 사이클을 견딜 수 있도록 하기 위해서이다.

[0034] 중요하게도, 본 발명의 상기 재료는 낮은 전류 누설, 높은 절연 파괴 전압, 및 낮은 손실 탄젠트를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은, 본 발명의 적어도 일부 실시형태에 따라, 저유전율 유전체를 포함하는 반도체 소자의 상기 제조의 상기 다양한 단계를 개략적으로 도시한 것이다;

도 2는, 본 명세서에 개시된 폴리실록산 재료의 막으로 구성된 저유전율 유전체를 포함하는 반도체 소자의 대안적 제조의 상기 다양한 단계를 개략적으로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명의 실시예들을 보다 상세히 설명한다.

[0037] 여기에서 달리 명시되지 않거나 상기 문맥상 명백하지 않은 한, 여기에서 언급된 어떠한 백분율도 해당 조성물의 상기 총 중량을 기준으로 한 중량%로 표현된다.

[0038] 달리 명시되지 않는 한, 여기에서 실험적으로 측정되거나 결정된 특성은 실온에서 측정되거나 결정된 것이다. 달리 언급되지 않는 한, 상기 실온은 25℃이다.

[0039] 달리 명시되지 않는 한, 여기에서 실험적으로 측정되거나 결정된 특성은 대기압에서 측정되거나 결정된 것이다.

[0040] 또한, 본 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용된 단수형 'a', 'an' 및 'the'는 달리 명시되지 않는 한 복수의 대상을 포함한다는 점에 유의한다.

[0041] 여기에서 사용된 바와 같이, “about” 이라는 용어는 기재된 값의 ±5%에 해당하는 값을 나타낸다.

[0042] 여기에서 사용되는 바와 같이, 달리 나타내지 않는 한, “평균 분자량” 이라는 용어는 중량 평균 분자량(또한 “” 또는 “” 로 약칭함)을 의미한다.

[0043] 여기에서 사용된 바와 같이, 분자량은 폴리스티렌 기준을 사용하여 겔-투과 크로마토그래피로 측정되었다.

[0044] 여기서 사용된 바와 같이, “coefficient of thermal expansion” 은 코팅을 포함하는 기판을 가열함으로써 발생하는 웨이퍼의 만곡 변화을 감지하는 스타일러스 기반 프로파일러에 의해 측정된다.

[0045] 상기 "dielectric constant”, κ또는 ε의 측정은 고농도 저저항성 N+ 도핑 실리콘 웨이퍼 상의 금속-절연체-반도체(MIS) 구조를 사용하여 수행된다. 수은 프로브(Materials Development Corporation, 모델 802) 및 정밀 임피던스 분석기(Agilent 4294A)이 절연막을 가로지르는 정전용량을 결정하는데 사용되며, 이는 상기 수은 점 접촉 면적 및 막 두께와 함께 식 x를 사용하여 상기 유전율을 계산하는 데 사용될 수 있다.

[0046] $$\kappa = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A}$$

[0047] 여기서 κ는 유전율, C는 정전용량, d는 막 두께, ε는 진공의 유전율, A는 커패시터 면적이다.

[0048] "항복전압” 는 수은 프로브(Materials Development Corporation, 모델 802) 및 반도체 파라미터 분석기(Agilent 4155B)를 사용한 유사한 MIS 구조를 통해 측정된다.

[0049] “누설전류” 는 전압을 -20 V에서 100 V까지 스윕하는 동안 전압의 함수로서 측정되며, 상기 항복 전압은 막이 파괴될 때 전류가 급격히 증가하는 지점에서 결정된다. 항복 전압은 MV/cm 단위로 주어지며, 측정된 항복 전압을 막 두께로 나누어 계산된다.

[0050] “굴절률” 은 파장 633 nm에서 굴절계(refractometer)를 사용하여 결정된다. 상기 굴절률은 두께 400 nm의 고분자막 시료로부터 간섭계법, 편향법 또는 브루스터 각도법 등에 의해 계산될 수 있다.

[0051] “경도” 및 막의 “탄성률” 은 올리브 파르 기법에의해 압입 곡선으로부터 계산될 수 있다.

[0052] 상기 실시예들은, 상기 실리콘 원자가 통상적으로 저급 알킬기와 같은 하이드로카빌 치환기를 갖는 -(Si-O-Si)- 세그먼트를 나타내는 실록산 고분자를 포함하는 상기 저유전상수 고분자막의 제조 및 상기 고분자막을 반도체 장치의 제조 방법에 사용하는 것을 개시한다. 이러한 고분자막은 실레인 단량체를 단독중합 또는 공중합함으로써 얻어진다.

[0053] 일반적으로, 본 기술에서는 가수분해 가능한 작용기를 포함하는 실레인 단량체를 먼저 가수분해시키고, 다음으로 일반적으로 액상에서 및 실온과 상기 액체의 비등점 사이의 온도에서 중합시킨다. 상기 액체는 상기 실리콘 단량체 및 상기 단량체의 가수분해를 위한 상기 물 외에 하나 이상의 용매를 포함할 수 있다. 구체적인 적합 용매로는 아세톤, 에틸메틸케톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 부틸아세테이트 및 테트라하이드로푸란이 포함된다. 특히 적합한 용매는 알코올, 케톤 및 에터이다.

[0054] 상기 단량체의 제어된 가수분해는 몰농도가 0.0001 M에서 1 M 범위인 산 또는 염기 용액을 첨가함으로써 얻어진다. 유기산 또는 무기산이 상기 합성에 사용될 수 있다. 무기산으로는 질산, 황산, 염산, 아이오딘화수소산, 브로민화수소산, 플루오린화수소산, 붕산, 과염소산, 탄산 및 인산이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 낮은 비등점

으로 인해 생성물의 정제가 간단하므로 질산 또는 염산이 사용된다. 다른 선택지로서, 다양한 유기산이 무기산 대신 사용된다. 유기산은 카복실산, 술폰산, 알코올, 싸이올, 에놀 및 페놀기를 포함한다. 예로는 메테인술폰산, 아세트산, 에테인술폰산, 톨루엔술폰산, 포름산 및 옥살산이 있다.

[0055] 상기 합성에 사용되는 염기는 유사하게 무기 또는 유기일 수 있다. 일반적인 무기 염기 및 금속 수산화물, 탄산염, 중탄산염 및 알칼리성 수용액을 생성하는 기타 염이 있다. 이러한 재료의 예로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 수산화칼슘, 탄산나트륨 및 중탄산나트륨이 있다. 반면, 유기 염기는 보다 큰 군을 포함하며, 유기산의 금속염(예: 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 아크릴산나트륨, 메타크릴산나트륨, 벤조산나트륨), 선형, 가지형 또는 고리형 알킬아민(예: 디아미노에테인, 퓨트레신, 카다베린, 트리에틸아민, 부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 피페리딘), 아미딘 및 구아니딘(예: 8-디아자바이시클로[5.4.0]운덱-7-엔, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데칵-5-엔), 포스파젠(예: P1-t-Bu, P2-t-Bu, P4-t-Bu), 및 4급 암모늄 화합물(예: 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄)이 포함된다.

[0056] 상기 가수분해 및 축합 공정 동안 상기 반응 혼합물의 상기 온도는 -30℃에서 170℃의 상기 범위로 달라질 수 있다. 낮은 반응 온도는 상기 반응의 제어를 향상시키지만, 상기 반응 시간이 길어지는 단점이 있으며, 지나치게 높은 온도는 반응을 과도하게 빠르게 진행시켜 적절한 제어가 어려울 수 있다. 0℃내지 100℃의 온도에서 1 내지 48시간의 반응 시간이 바람직하다. 2 내지 24시간의 반응 시간이 보다 바람직하다.

[0057] 적절한 조건을 사용함으로써, 유기 용매계에서 부분적으로 가교된 오르가노실록산 고분자가 얻어지며, 상기 고분자는 폴리스티렌 표준물에 대해 측정된 분자량이 약 500 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 800 내지 50,000 g/mol, 보다 바람직하게는 1000 내지 10,000 g/mol이다.

[0058] 일 실시예에서, 가수분해 및 중합이 수행되는 상기 용매가 중합 후에 상기 재료에 대해 보다 우수한 코팅 성능 및 제품 저장 특성을 제공하는 형태의 안정화를 통해 다른 용매로 변경된다. 이러한 안정화 유기 용매계는, 선택적으로 하나 이상의 공동용매와 혼합된 유기 에터에 의해 형성된다. 상기 유기 에터는 일반적으로 4 내지 26개의 탄소 원자 및 선택적으로 하이드록실기와 같은 다른 작용기를 포함하는 선형, 가지형 또는 고리형 에터이다. 특히 적합한 예로는, 선택적으로 고리에 치환기를 갖는 오각형 또는 육각형 고리형 에터 및 (C1-20) 알칸디올 (C1-6) 알킬 에터와 같은 에터가 있다. 상기 알칸디올 알킬 에터의 예로는 프로필렌글리콜 모노메틸 에터, 프로필렌글리콜 디메틸 에터, 프로필렌글리콜 n-부틸 에터, 디프로필렌글리콜 모노메틸 에터, 디프로필렌글리콜 디메틸 에터, 디프로필렌글리콜 n-부틸 에터, 트리프로필렌글리콜 모노메틸 에터 및 이들의 혼합물이 있다. 본 에터의 특히 바람직한 예로는 메틸 테트라하이드로푸르푸릴 에터, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올, 프로필렌글리콜 n-프로필 에터, 디프로필렌글리콜 디메틸 에터, 프로필렌글리콜 n-메틸 에터, 프로필렌글리콜 n-에틸 에터 및 이들의 혼합물이 있다. 상기 안정화 용매계는 이와 같은 에터 단독으로 구성된 용매 또는 가수분해 반응의 일반적인 반응 매질 또는 프로필렌글리콜 모노메틸 에터 아세테이트와 같은 다른 용매와 혼합된 이와 같은 상기 에터로 구성된다. 이러한 경우, 상기 에터의 비율은 총 용매량의 약 10 내지 90 중량%, 특히 약 20 내지 80 중량%이다.

[0059] 선택된 용매 및 상기 가수분해 및 중합 생성물로 구성된 제형의 고형분 함량은 0.1 내지 60%의 범위이고, 바람직하게는 0.5 내지 30%, 보다 바람직하게는 1 내지 10%이다.

[0060] 일 실시예에서, 반도체 장치의 제조 방법에 사용되는 상기 고분자막은 하기 화학식 I을 갖는 화합물을 중합 또는 공중합함으로써 얻어진다.

[0061] $X^1_mR^1_{3-m}Si-R^3-(R^5_2Si-O)_n-Si-R^4-SiX^2_pR^2_{3-p}I$

[0062] 여기서, 각 X^1 및 X^2 는 수소 및 유기 또는 무기 가수분해성 기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며

[0063] 각 R^1 및 R^2 는 선택적으로 치환된 탄화수소 잔기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며

[0064] 각 R^3 및 R^4 는 선택적으로 치환된 연결성의 직선형 또는 가지형 이가 탄화수소 기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, 예를 들어, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 및 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌이 있고 각 R^5는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 및 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예를 들어 페닐기 또는 벤질기 중에서 선택되며, 상기 기들은 선택적으로 치환될 수 있으며;

[0065] n은 1 내지 5의 정수이며;

[0066] m은 1 내지 3의 정수이며;및

[0067] p는 1 내지 3의 정수이다.

[0068] 일 실시예에서, 화학식 I에서,

[0069] 각 X1 및 X2는 수소 및 유기 또는 무기 가수분해성 기의 상기 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된다;

[0070] 각 R1 및 R2는 하이드로카빌 잔기의 상기 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된다;

[0071] 각 R3 및 R4는 탄소 원자 수 1 내지 6의 알킬렌 및 탄소 원자 수 6 내지 10의 아릴렌의 상기 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된다;

[0072] 각 R5는 탄소 원자 수 1 내지 4의 알킬기 및 페닐기로부터 선택된다;

[0073] 그리고 n, m 및 p는 상기와 동일한 의미를 갖는다.

[0074] 일 실시예에서, 화학식 I에서, 각 X1 및 X2는 수소 및 할로겐, 아실록시, 알콕시 및 OH기로부터 선택되는 가수분해성 기의 상기 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된다. 일반적으로, 상기 할로겐은 플루오로, 클로로 또는 브로모로부터 선택되며, 상기 아실록시기의 아실(알카노일) 작용기의 상기 하이드로카빌 라디칼은 탄소 원자 수 1 내지 6의 알킬기로부터 선택된다.

[0075] 일 실시예에서, 화학식 I에서 각 X1 및 X2는 수소 및 화학식 R7O의 알콕시기의 상기 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택되며, 여기서 R7은 탄소 원자 수 1 내지 6의 알킬을 나타낸다.

[0076] 일 실시예에서, 화학식 I에서 각 R1 및 R2는 탄소 원자 수 1 내지 10의 선형, 가지형 및 고리형 알킬기로 이루어진 상기 상기 그룹, 및 1 내지 5개의 방향족 고리를 포함하고 선택적으로 1 내지 3개의 헤테로원자를 포함하는 아릴기로 이루어진 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된다.

[0077] 일 실시예에서, 각 R3 및 R4는 이가 하이드로카빌 라디칼을 나타내며, 특히 각 R3 및 R4는 탄소 원자 수 1 내지 4, 특히 2의 포화 알킬렌 라디칼로 이루어진 상기 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된다. R3 및 R4는 또한 아릴렌과 같은 이가 방향족 하이드로카빌 라디칼, 예를 들어 페닐렌 또는 나프틸렌으로부터 선택될 수 있다.

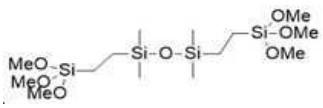
[0078] 화학식 I에서, R1, R2, R3, R4 및 R5와 같은 알킬, 알킬렌, 아릴 또는 아릴렌기의 하이드로카빌기는 선택적으로 할로기, 하이드록시기, 알콕시기(특히 C1-4 알콕시기), 비닐기 및 아세틸기 및 이들의 조합으로부터 선택된 1 내지 3개의 작용기로 치환될 수 있다.

[0079] 일 실시예에서, R1, R2, R3, R4 및 R5와 같은 하이드로카빌기는 상기 막 경화 공정 동안 분해되어 가교기 또는 분극성 저감기 또는 이들의 조합을 남길 수 있다. 상기 기가 이탈기인 경우에도 매우 작은 기공 크기가 형성되며, 즉 일반적으로 1.5 nm 이하이다. 그러나 본 기술에 따라 형성된 상기 고분자는 사이클로덱스트린과 같은 종래형 포로젠과도 양호한 상용성을 가지며, 이는 상기 고분자 내에 미세다공성을 형성하는 데 사용될 수 있고, 따라서 상기 고분자의 상기 유전율을 감소시킬 수 있다.

[0080] 유기 가교기, 반응성 절단기 또는 분극성 저감 유기기의 예로는 알킬기, 알켄기, 알카인기, 아릴기, 다환기 또는 유기실리콘기 등이 있다. 상기 기는 완전 또는 부분적으로 할로겐화될 수 있다.

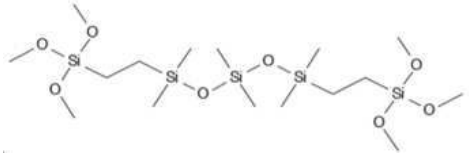
[0081] 일 실시예에서, 상기 화학식 I에서 기호 n은 1 내지 5의 정수를 나타내며, 특히 1 내지 4, 예를 들어 1, 2 또는 4를 나타낸다.

[0082] 일 실시예에서, 화학식 I에 따른 단량체로서 화학식 Ia를 갖는 것을 포함한다.

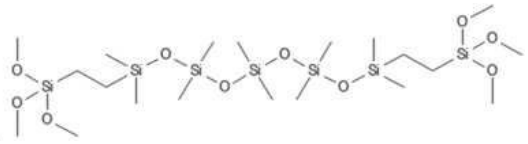
[0083] 

Ia

[0084] 일 실시예에서, 화학식 I에 따른 단량체로서 화학식 Ib를 갖는 것을 포함한다.

[0085] 
Ib

[0086] 일 실시예에서, 화학식 I에 따른 단량체로서 화학식 Ic를 갖는 것을 포함한다.

[0087]  Ic

[0088] 화학식 I뿐만 아니라 화학식 Ia 내지 Ic에 따른 화합물은, 가수분해성 기 및 적어도 하나의 반응성 기(예를 들어 비닐기)를 포함하는 실레인 단량체와 이관능 실록산 화합물의 반응에 의해, 잠재적으로 귀금속 촉매와 같은 상기 촉매의 존재 하에서 얻어질 수 있다.

[0089] 예를 들어, 상기 이관능 실록산 화합물은 화학식 II를 가질 수 있다.

[0090] $R^{8}_{p}R^{9}_{3-p}Si-O-SiR^{8}_{p}R^{9}_{3-p}$ II

[0091] 여기서,

[0092] R8는 수소 또는 비닐기를 갖는 탄화수소를 나타내고,

[0093] R9는 탄소 원자 수 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4의 알킬기를 나타내며,

[0094] p는 0 또는 1 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0095] 특히, R9는 메틸기를 나타내고 p는 1을 나타낸다.

[0096] 일 실시예에서, 고분자막은 화학식 Ia, Ib 또는 Ic에 따른 화합물과 같은 적어도 하나의 화학식 I의 화합물을 화학식 III의 화합물과 공중합함으로써 제공된다.

[0097] $(R^{11})_{2}R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_{3}$ III

[0098] 여기서,

[0099] R11은 수소, 할로겐화물, 알콕시기 또는 아실록시기와 같은 가수분해성 기를 나타내고,

[0100] R12는 수소, 유기 가교기, 반응성 절단기 또는 분극성 저감 유기기를 나타내며,

[0101] R13은 선형 또는 가지형의 이가 하이드로카빌기를 나타낸다.

[0102] R11은 바람직하게는 할로겐화물, 알콕시기, 아실록시기 및 수소로 이루어진 상기 그룹으로부터 선택되며, R12는 바람직하게는 알킬기, 알켄기, 알카인기 및 아릴기, 다환기 또는 유기실리콘기로 이루어진 상기 그룹으로부터 선택되고, R13은 바람직하게는 선형 및 가지형 알킬렌기, 알케닐렌기 및 알카이닐렌기, 이가 지방고리기(다환기), 및 이가 방향족기로부터 선택되며, 이들은 모두 상기 이가 하이드로카빌기의 정의에 포함된다.

[0103] 여기에서 사용된 '알켄기(alkenyl)' 용어는 비닐기 및 알릴기와 같은 선형 및 가지형 알켄기를 포함한다. 여기에서 사용된 상기 '알카인기(alkynyl)' 용어는 적절하게 아세틸렌기를 포함하는 선형 및 가지형 알카인기를 포함한다. '아릴기(aryl)'는 단환, 이환 또는 그 이상의 방향족 탄소고리기로서, 치환되었거나 치환되지 않은 것을 의미하며, 아릴기의 예로는 페닐기, 나프틸기 또는 펜타플루오로페닐프로필기가 있다. 여기에서 사용된 '다환기(polycyclic)'는 예를 들어 아다만틸기, 디메틸아다만틸프로필기, 노르보닐기 또는 노르보르넨기를 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 알킬기, 알켄기 또는 알카인기는 선형이거나 가지형일 수 있다.

[0104] 상기 이가 지방고리기는, 노르보르넨(노르보르넨일) 및 아다만틸(아다만틸렌)과 같은, 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 고리 구조로부터 유래된 잔기를 포함하는 다환 지방족기를 포함할 수 있다. '아릴렌(arylene)'은 1 내지 6개의 고리, 바람직하게는 1 내지 6개, 특히 1 내지 5개의 융합된 고리를 포함하는 이가 아릴을 나타내며, 예로는 페닐렌, 나프틸렌 및 안트라센일이 있다.

[0105] 일 실시예에서, 본 명세서에 정의된 바와 같은 상기 반도체 장치의 제조 방법에 사용되는 고분자막은, 화학식 Ia, Ib 또는 Ic에 따른 화합물과 같은 적어도 하나의 화학식 I의 화합물을 화학식 IV의 화합물과 공중합함으로써 제공된다.

[0106] $(X^{3})_{4-n}SiR^{14}{}_{n}IV$

[0107] 화학식 IV에서,

[0108] X3는 수소 또는 할로겐, 아실록시기, 알콕시기 및 OH기로부터 선택되는 가수분해성 기를 나타내고,

[0109] R14는 할로겐, 아실록시기, 알콕시기 및 OH기, 탄소 원자 수 1 내지 6의 알킬기, 탄소 원자 수 2 내지 6의 비닐기, 및 탄소 원자 수 6 내지 10의 아릴기로부터 선택되며,

[0110] n은 상기와 동일한 의미를 갖는 정수를 나타낸다.

[0111] 상기 아실록시기, 알콕시기, 알킬기, 비닐기 및 아릴기 그룹은 상기와 동일한 의미를 갖는다.

[0112] 화학식 IV의 구체적인 예로는, 이에 제한되지 않지만, 테트라메톡시실란, 테트라클로로실란, 테트라아세톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리클로로실란, 메틸트리아세톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 메틸트리페녹시실란, 메틸트리벤질록시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리클로로실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리클로로실란, 페닐트리아세톡시실란, 페닐트리에톡시실란, γ클로로프로필트리메톡시실란, γ클로로프로필트리에톡시실란, γ클로로프로필트리아세톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, γ메타크릴로시프로필트리메톡시실란, γ메르캅토프로필트리메톡시실란, γ메르캅토프로필트리에톡시실란, β시아노에틸트리에톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란, 클로로메틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란, γ클로로프로필메틸디메톡시실란, γ클로로프로필메틸디에톡시실란, 디메틸디아세톡시실란, γ메타크릴로시프로필메틸디메톡시실란, γ메타크릴로시프로필메틸디에톡시실란, γ메르캅토프로필메틸디메톡시실란, γ메르캅토메틸디에톡시실란, 메틸비닐디메톡시실란, 메틸비닐디에톡시실란, 글리시독시메틸트리메톡시실란, 글리시독시메틸트리에톡시실란, α-글리시독시에틸트리메톡시실란, α-글리시독시에틸트리에톡시실란, β글리시독시에틸트리메톡시실란, β글리시독시에틸트리에톡시실란, α-글리시독시프로필트리메톡시실란, α-글리시독시프로필트리에톡시실란, β글리시독시프로필트리메톡시실란, β글리시독시프로필트리에톡시실란, γ글리시독시프로필트리메톡시실란, γ글리시독시프로필트리에톡시실란, γ글리시독시프로필트리프로폭시실란, γ글리시독시프로필트리부톡시실란, γ글리시독시프로필트리페녹시실란, α-글리시독시부틸트리메톡시실란, α-글리시독시부틸트리에톡시실란, β글리시독시부틸트리에톡시실란, γ글리시독시부틸트리메톡시실란, γ글리시독시부틸트리에톡시실란, δ글리시독시부틸트리메톡시실란, δ글리시독시부틸트리에톡시실란, (3,4-에폭시사이클로헥실)메틸트리메톡시실란, (3,4-에폭시사이클로헥실)메틸트리에톡시실란, β에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, β에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란, β에폭시사이클로헥실)에틸트리프로폭시실란, β에폭시사이클로헥실)에틸트리부톡시실란, β에폭시사이클로헥실)에틸트리페녹시실란, γ에폭시사이클로헥실)프로필트리메톡시실란, γ에폭시사이클로헥실)프로필트리에톡시실란, δ에폭시사이클로헥실)부틸트리메톡시실란, δ에폭시사이클로헥실)부틸트리에톡시실란, 글리시독시메틸메틸디메톡시실란, 글리시독시메틸메틸디에톡시실란, α-글리시독시에틸메틸디메톡시실란, α-글리시독시에틸메틸디에톡시실란, β글리시독시에틸메틸디메톡시실란, β글리시독시에틸에틸디메톡시실란, α-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, α-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, β글리시독시프로필메틸디메톡시실란, β글리시독시프로필에틸디메톡시실란, γ글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ글리시독시프로필메틸디프로폭시실란, γ글리시독시프로필메틸디부톡시실란, γ글리시독시프로필메틸디페녹시실란, γ글리시독시프로필에틸디메톡시실란, γ글리시독시프로필에틸디에톡시실란, γ글리시독시프로필비닐디메톡시실란, γ글리시독시프로필비닐디에톡시실란 및 페닐술폰아미노프로필트리에톡시실란이 있다.

[0113] 여기에서 사용된 '알콕시기(alkoxy)' 및 '아실록시기(acyloxy)'는 일반적으로 탄소 원자 수 1 내지 6을 갖는다.

[0114] 여기에서 사용된 '할로겐(halogen)'은 상기 통상적인 의미를 가지며, 특히 클로로, 플루오로 또는 브로모를 나타낸다.

[0115] 여기에서 사용된 '할라이드(halide)'는 상기 통상적인 의미를 가지며, 할로겐 화합물을 나타낸다.

[0116] 일 실시예에서, 고분자막은 화학식 I의 화합물을 화학식 III 및 IV의 화합물, 즉 화학식 III 및 IV의 화합물 혼합물과 공중합함으로써 제공된다.

[0117] 일 실시예에서, 공중합체가 생성되는 경우, 화학식 I에 따른 화합물과 화학식 III의 화합물 사이의 상기 몰비는

10:90에서 90:10의 상기 범위이다. 예를 들어, 화학식 I에 따른 화합물과 화학식 III의 화합물 사이의 상기 몰비는 20:80에서 80:20이며, 특히 40:60에서 60:40이다.

[0118] 일 실시예에서, 공중합체가 생성되는 경우, 화학식 I에 따른 화합물과 화학식 IV의 화합물 사이의 상기 몰비는 10:90에서 90:10의 상기 범위이다. 예를 들어, 화학식 I에 따른 화합물과 화학식 IV의 화합물 사이의 상기 몰비는 20:80에서 80:20이며, 특히 40:60에서 60:40이다.

[0119] 일 실시예에서, 공중합체가 생성되는 경우, 한편으로는 화학식 I에 따른 화합물과, 다른 한편으로는 화학식 III 및 IV의 화합물 사이의 상기 몰비는 10:90에서 90:10의 범위이다. 예를 들어, 화학식 I에 따른 화합물과 화학식 III 및 IV의 화합물 사이의 상기 몰비는 20:80에서 80:20이며, 특히 40:60에서 60:40이다.

[0120] 일반적으로, 상기 고분자의 상기 유기물 함량은 20 내지 60 중량%의 상기 범위이다. 일반적으로, 40 중량% 미만의 유기물 함량이 바람직하다.

[0121] 일 실시예에서, 본 발명에 따른 반도체 장치의 제조 방법에 사용되는, 1 MHz에서 유전율이 2.7 이하(예: 2.5 이하)인 고분자막은 다음의 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.

[0122] -하기 화학식 I을 갖는 제1 실리콘 화합물을 가수분해하는 단계

[0123] $X^{1}_{m}R^{1}_{3-m}Si-R^{3}-(R^{5}_{2}Si-O)_{n}-Si-R^{4}-SiX^{2}_{p}R^{2}_{3-p}I$

[0124] 여기서, X1, X2, X3, X4, R1, R2, R3, R4, R5, I 및 n, m, p는 상기와 동일한 의미를 갖는다.

[0125] - 선택적으로, 하기 화학식 III을 갖는 적어도 하나의 제2 실리콘 화합물을 가수분해하는 단계

[0126] $(R^{11})_{2}R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}_{3}III$

[0127] 여기서,

[0128] R11은 수소, 할라이드, 알콕시기 또는 아실록시기와 같은 가수분해성 기를 나타내고,

[0129] R12는 수소, 유기 가교기, 반응성 절단기 또는 분극성 저감 유기기를 나타내며,

[0130] R13은 선형 또는 가지형의 이가 하이드로카빌기를 연결하는 기를 나타내며,

[0131] 및/또는 하기 화학식 IV를 갖는 화합물을 가질 수 있다.

[0132] $(X^{3})_{4-n}SiR^{14}_{n}IV$

[0133] 여기서, X3, R14 및 n은 상기와 동일한 의미를 갖고,

[0134] - 상기 가수분해된 화합물들을 중합하여 중합된 실록산 재료를 생성하는 단계; 및

[0135] - 상기 중합된 재료를 층의 형태로 형성하고 이를 막으로 경화시키는 단계.

[0136] 일 실시예에서, 화학식 I에 따른 화합물 및 선택적으로 화학식 III 및/또는 IV에 따른 화합물을 단독중합 또는 선택적으로 공중합하여 얻어진 상기 실록산 재료는 기판 상에 상기 층의 형태로 증착되고, 상기 증착된 재료는 이후 막으로 경화된다.

[0137] 상기 층은 일반적으로 두께가 2㎛ 미만이며, 특히 1㎛ 미만이고, 특히 약 500nm 미만이다.

[0138] 상기 층들은 일반적으로 두께가 1㎛ 미만, 특히 약 500nm 미만, 일반적으로 약 50 내지 350nm인 고분자막으로 경화된다.

[0139] 상기 막은 우수한 광학적 특성을 갖는다. 따라서, 고분자막은 파장 633nm에서 결정된 굴절률(RI)이 1.4를 초과할 수 있다.

[0140] 놀랍게도, 화학식 I의 단량체를 포함하거나 이로 구성된 고분자막에서 사용하는 경우, 코발트(Co), 루테늄(Ru), 텅스텐(W) 및 몰리브덴(Mo)으로부터 선택된 금속이 증착된 기판을 포함하는 반도체 장치에서 우수한 전기적 특성이 얻어지는 것으로 밝혀졌다.

[0141] 또한, 짧은 선형 세그먼트(n이 1 내지 5의 값을 갖는)를 도입함으로써, 낮은 열팽창과 적당한 탄성/연성 또는

상당한 경도를 함께 나타내는 재료를 얻을 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0142] 일 실시예에서, 상기 막의 1MHz에서의 상기 유전율은 2.7 또는 그 이하이며, 예를 들어 2.5 또는 그 이하이다. 다른 실시예들에서, 경화 후 상기 고분자의 상기 유전율은 2.45 또는 그 이하이고, 바람직하게는 2.30 또는 그 이하이다.

[0143] 일 실시예에서, 상기 경화된 고분자막은 3.5MV/cm 또는 그 이상, 예를 들어 3.55MV/cm 또는 그 이상, 예를 들어 3.6MV/cm 또는 이상의 전기 항복 전압을 갖는다.

[0144] 일 실시예에서, 상기 경화된 고분자막은 10ppm/℃미만, 예를 들어 9.5ppm/℃미만 또는 9ppm/℃미만의 열팽창계수를 나타낸다.

[0145] 일 실시예에서, 상기 경화된 고분자막은 6.3GPa 또는 그 이상, 예를 들어 6.5GPa 또는 그 이상, 예를 들어 6.7GPa 또는 그 이상의 탄성 계수를 나타낸다.

[0146] 일 실시예에서, 상기 경화된 고분자막은 1.5GPa 또는 그 이상, 예를 들어 1.6GPa 또는 그 이상, 예를 들어 1.7GPa 또는 그 이상의 경도를 나타낸다.

[0147] 기계적 특성에 대한 영향은 화학식 I에서의 연결기 길이에 의해 지배되며, 화학식 I에서 n이 증가함에 따라 탄성 계수 및 경도 모두 감소한다. 놀랍게도, 화학식 I에서 n이 2 이하인 단량체를 사용하면, 단독중합 또는 공중합에 의해 제조된 막이 화학식 III 및/또는 IV의 단량체로부터 제조된 막과 유사한 경도를 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0148] 일 실시예에서, 화학식 I의 단량체를 상기 실레인 단량체 전체 양의 적어도 10mol%의 양으로 사용함으로써, 화학식 II의 실레인 단량체로부터 제조된 폴리실록산 막의 전기 항복 전압과 같은 상기 전기적 특성이 현저히 향상될 수 있다.

[0149] 일 실시예에서, 화학식 I의 단량체를 실레인 단량체 상기 전체 양의 적어도 10mol%의 양으로 사용함으로써, 화학식 III 및/또는 IV의 단량체만으로 제조된 막에 비해 유전율이 현저히 감소하는 것이 관찰된다. 놀랍게도, 화학식 I의 단량체를 포함하는 단독중합체 및 공중합체 모두에서 유전율의 현저한 감소가 감지된다.

[0150] 상기 제형은 상기 실라놀기를 포함하는 폴리실록산 제형 코팅의 표면 장력을 감소시키는 실리콘계 또는 플루오르계 계면활성제와 같은 다양한 종류의 계면활성제를 통해 최적화될 수 있다. 이러한 계면활성제의 상기 사용은 필요시 코팅 품질을 향상시킬 수 있다. 상기 계면활성제의 양은 실라놀기를 포함하는 오르가노실록산 양에 대해 질량 기준으로 0.001%에서 20%의 범위이며, 바람직하게는 0.005 내지 10%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5% 또는 0.05 내지 2.5%이다.

[0151] 상기 제형은 상기 오르가노실록산 막의 가교를 촉진하기 위하여, 제형 혼합물에 첨가되는 다양한 종류의 광 또는 열 분해성 촉매 또는 화합물을 통해 최적화될 수 있다. 상기 제형 내 열 또는 광 분해성 상기 화합물의 양은 실라놀기를 포함하는 오르가노실록산 양에 대해 질량 기준으로 0.05 내지 20%의 상기 범위이며, 바람직하게는 0.1 내지 10%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5% 또는 0.5 내지 3%이고, 이는 상기 고분자의 상기 고형분 함량에 해당한다.

[0152] 도 1은, 본 명세서에 개시된 폴리실록산의 막으로 구성된 저유전율 유전체를 포함하는, 본 기술에 따른 반도체 장치의 상기 제조의 상기 다양한 단계를 도시한다.

[0153] 도시되는 바와 같이, 먼저 기판 1이 제공된다. 이러한 기판은 예를 들어 실리콘 웨이퍼를 포함할 수 있다. 상기 기판은 두 번째 단계에서 금속 증착 2에 제공된다. 상기 금속층은 전기 전도성 금속 3으로 구성된다. 일반적으로는 이러한 목적을 위해 구리가 사용되어 왔으나, 직경이 1 내지 50nm, 예를 들어 1 내지 20nm 또는 5 내지 15nm인 공간을 갖는 패터닝된 소자의 경우, 상기 금속은 코발트, 몰리브덴, 텅스텐, 루테늄 또는 기타 적절한 금속으로부터 선택되며, 바람직하게는 코발트(Co), 몰리브덴(Mo) 및 루테늄(Ru)으로부터 선택된다.

[0154] 상기 금속층 3이 형성된 상기 기판 1은, 상기 자외선 범위 또는 상기 심자외선 범위(EUV)의 전자기 복사를 이용한 패터닝에 적합한 재료 5와 같은 적절한 포토레지스트 코팅 재료를 사용하여, 포토레지스트 코팅 4(및 필요한 포토레지스트 하부층 포함)를 포함하는 리소그래피의 공지된 단계들에 따라 패터닝된다.

[0155] 노광 및 현상 단계 6 이후, 상기 금속층 3의 식각 7에 의한 패턴 전사가 수행된다. 그 후, 상기 잔류하는 포토레지스트 및 포토레지스트 하부층은 제거 8되어, 패터닝된 금속층 3이 형성된 상기 기판이 남게 된다.

[0156] 이어서 수행되는 상기 두 단계에서, 상기 금속 패턴들 사이의 상기 공간을 충진하기 위해, 상기 패터닝된 금속층 3 및 상기 기판 1 위에 유전체 코팅 10이 도포 9된다. 마지막으로, 상기 유전체에 의해 분리된 상기 금속 10은 예를 들어 가스를 이용한 식각 또는 화학 기계적 연마(CMP)를 통해 개구 11된다.

[0157] 그 결과, 본 기술에 따른 고분자막에 의해 형성된 유전체를 포함하는 반도체 장치가 제공된다.

[0158] 요약하면, 본 기술에 따른 반도체 장치의 제조 방법은 다음 단계들을 포함하거나 이들로 구성된다:

[0159] - 기판을 제공하는 단계;

[0160] - 상기 기판 상에 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 루테늄(Ru)으로부터 선택된 금속을 포함하는 금속층을 증착하는 단계;

[0161] - 상기 금속 상에 포토레지스트 및 보조 하부층을 증착하는 단계;

[0162] - 원하는 패턴을 형성하기 위하여 상기 포토레지스트 적층체를 마스크를 통해 광 또는 전자빔에 노광하는 단계;

[0163] - 포토레지스트의 상기 용해성 부분을 현상하고, 선택적 식각 공정을 통해 상기 형성된 패턴을 상기 금속층에 전사하는 단계;

[0164] - 상기 포토레지스트 적층체의 잔류 부분을 제거하는 단계;

[0165] - 본 실시예들 중 어느 하나에 따른 저유전율 막을 증착하고 경화하는 단계; 및

[0166] - 식각백 또는 화학 기계적 연마 공정을 통해 증착된 저유전율 막의 과잉분을 제거하는 단계.

[0167] 바람직하게는, 상기 금속은 코발트(Co), 몰리브덴(Mo) 및 루테늄(Ru)으로부터 선택된다.

[0168] 도 2는, 본 명세서에 개시된 폴리실록산 재료의 막으로 구성된 저유전율 유전체를 포함하는 반도체 장치의 대안적인 제조의 상기 다양한 단계를 본 기술에 따라 도시한다.

[0169] 도시되는 바와 같이, 먼저 기판 11이 제공된다. 이러한 기판은 예를 들어 실리콘 웨이퍼를 포함할 수 있다. 상기 기판은 두 번째 단계 12에서 유전체 코팅에 제공되어, 상기 기판 11의 상부(적어도 하나의 표면)에 저유전율 유전체 13의 층을 형성한다. 이렇게 코팅된 기판은 다음 단계에서 상기 유전체의 소정 부분을 제거하기 위한 식각에 제공되어, 상기 표면이 패터닝된다. 세 번째 단계에서는 장벽 재료 16 및 그 위에 중첩된 금속 17의 층이 상기 표면에 증착된다. 상기 금속층은 예를 들어 구리와 같은 도전층을 포함할 수 있다.

[0170] 도시되는 바와 같이, 상기 장벽 재료 16 및 금속 17은 일반적으로 상기 식각된 부분과 상기 식각되지 않은 부분 모두를 덮는다. 마지막 네 번째 단계 18에서는, 상기 다층 구조가 금속 비아 개구에 제공되며, 예를 들어 화학 기계적 연마에 의해 수행될 수 있다.

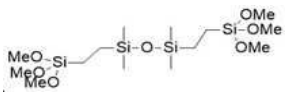
[0171] 그 결과, 금속 비아가 매립된 저유전율 유전체를 포함하는 반도체 장치가 얻어진다.

[0172] 다음의 비제한적 실시예들은 추가적인 실시예들을 예시한다.

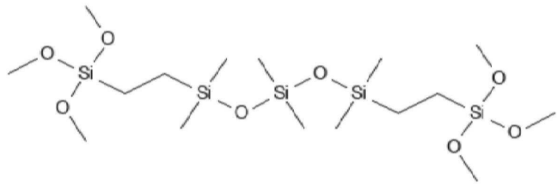
[0173] 예시들

[0174] 단량체들

[0175] 단량체A: (1,2-비스(트라이메톡시실릴에틸)테트라메틸디실록산)

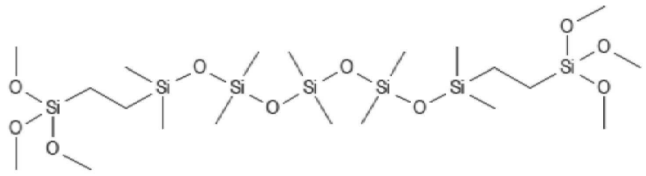
[0176] 

[0177] 단량체B: (1,3-비스(트라이메톡시실릴에틸)헥사메틸트리실록산)



[0178]

[0179] 단량체C: (1,5-비스(트라이메톡시실릴에틸)데카메틸펜타실록산)



[0180]

[0181] 단량체 A의 합성:

[0182] 단량체 A는 비닐트리메톡시실란(VinTMOS, 971.9g, 6.56mol), 백금 촉매(1g) 및 아세트산(0.2g)을 3L 플라스크에 첨가함으로써 제조되었다. 상기 용액은 40℃에서 철저히 혼합되었고, 테트라메틸디실록산(TMDS, 400g, 2.98mol)이 상기 용액에 첨가되었다. 상기 TMDS 첨가 후, 상기 반응 혼합물은 실온에서 하룻밤 유지되었다. 반응 완료 후, 감압 하에서 증류가 수행되었다. 상기 생성물 수득량은 920g이었으며, 수율은 71%, GC-MS 순도는 99%였다.

[0183] 단량체 B의 합성:

[0184] 단량체 B는 VinTMOS(39g, 0.26mol), 백금 촉매(100mg) 및 아세트산 2방울을 플라스크에 첨가함으로써 제조되었다. 헥사메틸트리실록산(HMTS, 0.12mol)이 상기 용액에 천천히 첨가되었고, 용액은 하룻밤 동안 교반되었다. 단량체는 감압 하에서 증류하여 정제되었다. 상기 생성물 수득량은 44g이었으며, 수율은 76%, GC-MS 순도는 99%였다.

[0185] 단량체 C의 합성:

[0186] 단량체 C는 헥사메틸사이클로트리실록산(D3, 7g, 0.34mol), TMDS(113g, 0.84mol) 및 톨루엔(20g)을 첨가함으로써 제조되었다. 플라스크는 얼음으로 차가운 조건 하에 유지되었고, 5분간 상기 질소 가스로 퍼지되었다. 트리플릭산(300mg)이 상기 용액에 첨가되었다. 5분 후, 헥사메thyldisilazane(6mL)가 퀜처로서 용액에 첨가되었다. 교반은 얼음으로 차가운 조건에서 10분간 계속되었다. 중간 생성물은 감압 하에서 정제되었다. 상기 중간 생성물 상기 수득량은 81g이었으며, 수율은 67%, GC-MS 순도는 99%였다.

[0187] 500mL 플라스크에 VinTMOS(46g, 0.31mol), 아세트산 몇 방울 및 백금 촉매(100mg)를 첨가하였다. 상기 플라스크는 50℃의 오일 배스에 놓였고, 상기 얻어진 중간 생성물(50g)이 용액에 첨가되었다. 상기 용액은 하룻밤 동안 교반되었다. 이렇게 얻어진 단량체는 감압 하에서 증류하여 정제되었다. 상기 생성물 수득량은 56g이었으며, 수율은 61%, GC-MS 순도는 97.5%였다.

[0188] **고분자 제조**

[0189] 실시예 1. 상기 얻어진 단량체 A의 단독중합체는 250mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 단량체 A(5.6g, 0.03mol), 아세톤(37g) 및 0.01M 염산(2.2g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGMEA(56g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 23%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 1716/968로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 PGMEA로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅 되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0190] 실시예 2. 상기 얻어진 단량체 A와 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄의 공중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 단량체 A(8.6g, 0.02mol), 1-트라이메톡시실릴-2-디메톡시메틸에틸렌(5.1g, 0.02mol), 아세톤(41g) 및 0.01M 염산(4.0g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGMEA(55g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 15%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 1823/821로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 PGMEA로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅 되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0191] 실시예 3. 상기 얻어진 단량체 A와 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄의 공중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 단량체 A(4.3g, 0.01mol), 1-트라이메톡시실릴-2-디메톡시메틸에틸렌(22.9g, 0.09mol), 아세톤(82g) 및 0.01M 염산(9.2g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. MIBK(190g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 19%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 1833/922로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 PGMEA로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅 되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0192] 실시예 4. 상기 얻어진 단량체 A, 메틸트리에톡시실란(MTEOS) 및 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)의 삼중공중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 전구체 A(8.6g, 0.02mol), MTEOS(1.78g, 0.01mol), TEOS(2.08g, 0.01mol), 아세톤(26g) 및 0.01M 염산(3.4g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGMEA(33g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 12%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 1860/893으로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 PGMEA로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0193] 실시예 5. 상기 얻어진 단량체 A, 메틸트리에톡시실란(MTEOS) 및 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)의 삼중공중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 전구체 A(8.6g, 0.02mol), MTEOS(4.3g, 0.02mol), TEOS(4.87g, 0.02mol), 아세톤(26g) 및 0.01M 염산(5.1g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGMEA(63g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 19%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 2532/1200으로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 PGMEA로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0194] 실시예 6. 상기 얻어진 전구체 단량체 B의 단독중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 단량체 B(10.1g, 0.02mol), 아세톤(30g) 및 0.01M 염산(2.2g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGMEA(100g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 36%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 1744/652로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 PGMEA, MIBK 및 계면활성제로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0195] 실시예 7. 상기 얻어진 단량체 B와 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄의 공중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 단량체 B(10.1g, 0.02mol), 1-트라이메톡시실릴-2-디메톡시메틸에틸렌(5.1g, 0.02mol), 아세톤(46g) 및 0.01M 염산(4.0g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGMEA(100g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 40%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 1644/602로 결정되었다. 상기 고분자 7% 제형은 PGMEA 및 MIBK로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0196] 실시예 8. 상기 얻어진 전구체 단량체 C와 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄의 공중합체는 100mL 둥

근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 단량체 C(6.5g, 0.01mol), 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄(1.1g, 0.004mol), 아세톤(23g) 및 0.01M 염산(1.6g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. MIBK(100g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 30%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 3287/1547로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 MIBK로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0197] 실시예 9. 상기 얻어진 전구체 단량체 C와 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄의 공중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 단량체 C(6.5g, 0.01mol), 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄(2.5g, 0.01mol), 아세톤(27g) 및 0.01M 염산(2.2g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. MIBK(100g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 21%인 제형이 얻어졌다. 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 2758/1324로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 MIBK로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0198] 실시예 10. 상기 얻어진 전구체 단량체 C, TEOS 및 MTEOS의 삼중공중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. 상기 단량체 C(6.5g, 0.01mol), MTEOS(0.89g, 0.01mol), TEOS(1.0g, 0.005mol), 아세톤(25g) 및 0.01M 염산(1.9g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. MIBK(100g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 12%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 2980/1513으로 결정되었다. 상기 고분자 8% 제형은 MIBK로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0199] **비교 실시예**

[0200] 비교 실시예 1. 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)와 메틸트리에톡시실란(MTEOS)의 공중합체는 100mL 둥근바닥 플라스크에서 제조되었다. TEOS(83g, 0.4mol), MTEOS(71g, 0.4mol), 아세톤(155g) 및 0.01M 염산(61g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 18시간 동안 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGEE(500g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 21%인 제형이 얻어졌다. PGMEA가 상기 제형에 첨가되었고, 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었으며, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 2061/1293으로 결정되었다. 상기 고분자 6% 제형은 PGMEA로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0201] 비교 실시예 2. TEOS, MTEOS 및 트리에톡시실란(HTEOS)으로 구성된 고분자는 4L 플라스크에서 제조되었다. TEOS(57g, 0.27mol), MTEOS(98g, 0.55mol), HTEOS(45g, 0.27mol), 이소프로필알코올(301g) 및 0.01M 염산(97g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGMEA(900g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 40%인 제형이 얻어졌다. 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 1624/900으로 결정되었다. 상기 고분자 5% 제형은 PGMEA 및 PGEE로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0202] 비교 실시예3. 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄의 단독중합체는 4L 플라스크에서 제조되었다. 1-트라이메톡시실릴-2-메틸디메톡시실릴에탄(200g, 0.78mol), 메탄올(402g) 및 0.01M 염산(71g)이 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 30분간 환류된 후 실온으로 냉각되었다. PGME(870g)가 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 아세톤 및 가수분해 생성물은 감압 하에서 제거되어 고형분 함량이 25%인 제형이 얻어졌다. 상기 얻어진 고분자 용액은 0.2㎛ PTFE 필터로 여과되었고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 특성 분석되었다. 중량 평균 및 수 평균 분자량은 각각 1313/629로 결정되었다. 상기 고분자 5% 제형은 PGMEA 및 PGEE로 제조되어 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅되었고, 굴절률 및 전기적 특성 측정을 위해 사용되었다.

[0203] 실시예 1 내지 10 및 비교 실시예 1 내지 3에서 설명된 고분자들은 그들의 특성에 대해 분석되었다.

[0204] 상기 유전율 측정은 두께 목표가 340nm ± 20nm인 막에서 100kHz 주파수로 수행되었다. 상기 웨이퍼는 측정 전

에 수분을 제거하기 위하여 150℃에서 5분간 프리베이크되었으며, 상기 측정은 실온에서 수행되었다.

[0205] 상기 누설 전류 측정은 두께 목표가 100nm ± 20nm인 막에서 수행되었다. 상기 웨이퍼는 측정 전에 누적된 수분을 제거하기 위하여 150℃에서 5분간 프리베이크되었으며, 상기 측정은 실온에서 수행되었다.

[0206] 상기 분자량 측정은, 알려진 분자량을 갖는 폴리스티렌 표준물질을 기준으로, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 수집되었으며, 해당 측정은 Waters사의 HPLC 장비를 사용하여 수행되었다. 상기 장비는 Waters 1515 등압 HPLC 펌프, Waters 2414 굴절률 검출기, Waters 컬럼 블록 히터 모듈, Waters 717plus 오토샘플러, Waters 밸브 셀렉터, Waters 스위칭 밸브, Waters 인라인 디개서 AF 및 Waters 온도 제어 모듈 II를 포함한다. 본 시스템은 Styragel HR 컬럼들(가드 컬럼, HR1, HR3, HR4)을 직렬로 연결하여 구성되었으며, THF 이동상의 유속은 1.0mL/min이었다.

[0207] 막 두께 측정은 J.A. Woollam M2000D-ESM-200AXY 분광 타원 편광기를 사용하여 수행되었다.

[0208] 열팽창계수(CTE)는 KLA-Tencor FLX-2320 박막 응력 측정 시스템을 사용하여 결정되었으며, 이 시스템은 이중 파장의 레이저를 이용하여 막 증착 전후의 웨이퍼 곡률 반경의 변화를 측정한다. 열팽창 특성이 알려진 두 종류의 이질 기판 위에 상기 동일한 막을 증착하고, 응력 대 온도 측정을 수행함으로써, 상기 막의 상기 CTE를 계산할 수 있다. 응력 대 온도 측정은 21℃에서 200℃ 사이의 온도에서 수행되었으며, 기판으로는 실리콘과 GaAs가 사용되었다. 승온 구간에서는 온도가 분당 2.5℃씩 증가되었고, 냉각 구간에서는 분당 1.5℃씩 감소되었다.

[0209] 기계적 특성은 Nanovea 기계적 시험기 PB1000을 사용한 나노인덴테이션 방식으로 측정되었으며, 목표 하중은 0.05mN, 하중 인가 및 제거 속도는 0.02V/min, 접근 속도는 0.5μm/min, 접촉 하중은 0.006mN이었다. 인덴터는 버코비치(Berkovich) 인덴터가 사용되었고, 재료는 다이아몬드였다. 경도 및 탄성 계수는 Oliver-Pharr 방법에 따라 상기 압입 곡선으로부터 직접 계산되었다.

[0210] 표 1은 본 발명에 따른 10개의 상기 고분자에 대해, 고분자의 평균 분자량(Mw), 굴절률(RI), 전기 항복 전압(EBD) 및 수축률을 정리한 것이고, 표 2는 세 개의 비교 샘플에 대해, 상기 고분자의 평균 분자량(Mw), 굴절률(RI), 전기 항복 전압(EBD) 및 수축률을 정리한 것이다.

표 1

[0211]

고분자 #	Mw (g/mol)	633 nm에서 n	EBD (MV/cm)	수축률 (%)
1	1716	1.434	4.5	0.6
2	1823	1.423	4.7	0.8
3	1833	1.426	3.9	0.1
4	1860	1.418	4.5	-0.9
5	2532	1.408	4.5	-0.2
6	1744	1.445	3.6	4.8
7	1649	1.442	4.0	-0.7
8	3287	1.440	4.1	10.2
9	2758	1.432	4.0	6.1
10	2980	1.432	3.7	7.6

표 2

[0212] 비교예

고분자 #	Mw (g/mol)	633 nm에서 n	EBD (MV/cm)	수축률 (%)
C1	2061	1.373	3.2	3.6
C2	1877	1.376	3.6	2.0
C3	1313	1.420	3.6	1.8

[0213] 상기로부터 알 수 있듯이, 본 재료들을 통해 높은 전기 항복 전압과 우수한 굴절률의 조합을 얻을 수 있다.

[0214] 표 3은 유전율 및 굴절률을 정리한 것이다.

표 3

[0215] 유전율

고분자	n at 633 nm	k
비교예 2	1.373	2.9
실시예 1	1.434	2.5
실시예 2	1.423	2.4
실시예 10	1.432	2.7

[0216] 상기에서 입증된 바와 같이, 상기 본 재료들을 통해 낮은 유전율과 우수한 굴절률의 조합을 얻을 수 있다. 주목할 점은, 유전율의 감소가 상기 막의 다공성 증가에 의해 달성된 것이 아니라는 점인데, 이는 굴절률이 1.4를 훨씬 초과하는 값으로 얻어진다는 점에서 확인된다.

[0217] 표 4는 기계적 특성을 정리한 것이다.

표 4

[0218] 기계적 특성

Polymer	탄성계수(GPa)	경도 (GPa)	경도 (HV)
비교예 2	12.3	2.4	228
실시예 1	6.8	2.2	205
실시예 2	6.8	1.6	149
실시예 4	6.3	1.5	144

[0219] 표 5는 열팽창계수(CTE)를 정리한 것이다.

표 5

[0220] 열평창 계수

고분자	CTE
실시예 1	6.4
실시예 6	6.0

[0221] 본 발명의 상기 설명 및 예시적인 실시예들로부터 이해되는 바와 같이, 본 발명은 다음의 실시예들을 참조하여 설명될 수도 있다.

[0222] 실시예 1.

[0223] 저유전율 고분자 필름을 포함하는 반도체 장치 제조 방법으로서,

[0224] 상기 저유전율 고분자 필름은 하기 화학식 I을 갖는 화합물들의 중합에 의해 얻어진 고분자를 포함하고,

[0225] 상기 방법은:

[0226] 기판을 제공하는 단계;

[0227] 상기 기판 상에 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 루테늄(Ru)으로부터 선택된 금속을 포함하는 금속층을 증착하는 단계;

[0228] 상기 금속 위에 포토레지스트 및 보조 하층을 증착하는 단계;

[0229] 마스크를 통해 상기 포토레지스트 적층체를 광 또는 전자빔에 노출시켜 원하는 패턴을 형성하는 단계;

[0230] 상기 포토레지스트의 용해성 부분을 현상하고, 상기 형성된 패턴을 선택적 식각 공정을 통해 상기 금속층에 전사하는 단계;

[0231] 상기 포토레지스트 적층체의 잔여 부분을 제거하는 단계;

[0232] 상기 저유전율 유전체막을 증착 및 경화하는 단계; 및

[0233] 식각백 또는 화학적 기계 연마 공정을 통해 증착된 저유전율 유전체막의 과잉 부분을 제거하는 단계를 포함하거나 구성되는,

[0234] 저유전율 고분자 필름을 포함하는 반도체 장치 제조 방법:

[0235] $X^{1}_{m}R^{1}_{3-m}Si-R^{3}-(R^{5}_{2}Si-O)_{n}-Si-R^{4}-SiX^{2}_{p}R^{2}_{3-p}$ I

[0236] 여기서, 각 X^{1} 및 X^{2} 는 수소 및 유기 또는 무기 가수분해성 기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며;

[0237] 각 R^{1} 및 R^{2} 는 선택적으로 치환된 탄화수소 잔기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며;

[0238] 각 R^{3} 및 R^{4} 는 선택적으로 치환된 연결성의 직선형 또는 가지형 이가 탄화수소 기의 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, 예를 들어, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 및 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴렌이 있고;

[0239] 각 R는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 및 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 예를 들어 페닐기 또는 벤질기 중에서 선택되며, 상기 기들은 선택적으로 치환될 수 있으며;

[0240] n은 1 내지 5의 정수이며;

[0241] m은 1 내지 3의 정수이며;및

[0242] p는 1 내지 3의 정수이다.

[0243] 실시예 2.

[0244] 실시예 1에 따른 상기 고분자 막에 있어서, 화학식 I의 화합물의 중합에 의해 얻어진 상기 고분자에서, 각 X^{1} 및 X^{2} 는 할로겐, 아실록시, 알콕시 및 OH기로부터 선택된 가수분해성 기 및 상기 수소그룹으로부터 독립적으로 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0245] 실시예 3.

[0246] 실시예 1 또는 실시예 2에 따른 상기 고분자 막에 있어서, X1 및 X2는 각각 수소 및 R7O-로 구성된 상기 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R7은 탄소 원자 수 1 내지 6을 갖는 알킬을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0247] 실시예 4.

[0248] 실시예 1 내지 실시예 3 중 어느 하나에 따른 고분자막에 있어서, R1 및 R2는 각각 탄소 원자 수 1 내지 10을 갖는 선형, 가지형 및 고리형 알킬기, 방향족 고리 1 내지 5개를 포함하는 아릴기로 구성된 상기 군으로부터 독립적으로 선택되며, 선택적으로 1 내지 3개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 각각은 선택적으로 할로기, 하이드록시기, 알콕시기, 비닐기 및 아세틸기로부터 선택된 1 내지 3개의 작용기로 치환될 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0249] 실시예 5.

[0250] 실시예 1 내지 4 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, R3 및 R4는 각각 탄소 원자 수 1 내지 4, 특히 2를 갖는 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0251] 실시예 6.

[0252] 실시예 1 내지 5 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, n은 1 내지 5의 정수를 나타내며, 특히 1 내지 4, 예를 들어 1, 2 또는 4인 것을 특징으로 한다.

[0253] 실시예 7.

[0254] 실시예 1 내지 6 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서,

[0255] 화학식 I에서,

[0256] X1 및 X2는 각각 수소 및 유기 또는 무기 가수분해성 기로 구성된 상기 군으로부터 독립적으로 선택되며,

[0257] R1 및 R2는 각각 하이드로카빌 잔기로 구성된 상기 군으로부터 독립적으로 선택되고,

[0258] R3 및 R4는 각각 탄소 원자 수 1 내지 6을 갖는 알킬렌 및 탄소 원자 수 6 내지 10을 갖는 아릴렌으로 구성된

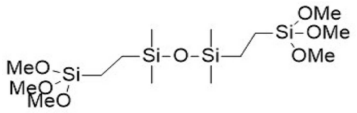
상기 군으로부터 독립적으로 선택되며,

[0259] R5는 탄소 원자 수 1 내지 4를 갖는 알킬기 및 페닐기로부터 선택되고,

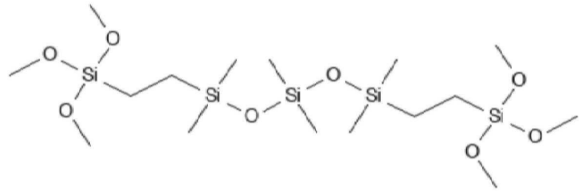
[0260] n, m 및 p는 상기와 동일한 의미를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0261] 실시예 8.

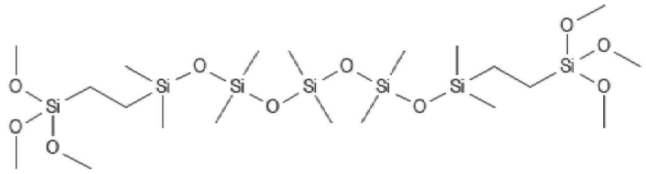
[0262] 실시예 1 내지 7 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 화학식 I에 따른 단량체는 화학식 Ia, Ib 또는 Ic를 갖는 단량체 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0263] 

Ia

[0264] 

Ib

[0265] 

Ic

[0266] 실시예 9.

[0267] 실시예 1 내지 8 중 어느 하나에 따른 고분자막에 있어서, 상기 고분자막은 화학식 I의 화합물, 예를 들어 화학식 Ia, Ib 또는 Ic의 화합물을 단독중합하여 얻어진 것을 특징으로 한다.

[0268] 실시예 10.

[0269] 실시예 1 내지 9 중 어느 하나에 따른 고분자막에 있어서, 상기 고분자막은 화학식 I의 화합물과 실레인 단량체를 공중합하여 얻어진 것이며, 화학식 I의 화합물은 상기 실레인 단량체 전체 양의 적어도 10mol%에 해당하는 양으로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0270] 실시예 11.

[0271] 실시예 1 내지 10 중 어느 하나에 따른 고분자막에 있어서, 상기 고분자막은 화학식 I의 화합물과 화학식 III의 화합물을 공중합하여 얻어진 것을 특징으로 한다.

[0272] $(R^{11})_2R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}{}_3$ III

[0273] 여기서,

[0274] R11은 수소, 할라이드, 알콕시기 또는 아실록시기와 같은 가수분해성 기를 나타내며,

[0275] R12는 수소, 유기 가교기, 반응성 절단기 또는 분극성 저감 유기기를 나타내고,

[0276] R13은 선형 또는 가지형의 이가 하이드로카빌기를 연결하는 기를 나타낸다.

[0277] 실시예 12.

[0278] 실시예 1 내지 11 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 상기 고분자막은 화학식 I의 화합물과 화학식 IV의 화합물을 공중합하여 얻어진 것이다.

[0279] $(X^{3})_{4-n}SiR^{14}{}_{n}IV$

[0280] 여기서,

[0281] X3는 수소 또는 할로겐, 아실록시기, 알콕시기 및 OH기로부터 선택된 가수분해성 기이고,

[0282] R14는 할로겐, 아실록시기, 알콕시기 및 OH기, 탄소 원자 수 1 내지 6의 알킬기, 탄소 원자 수 2 내지 6의 비닐기, 및 탄소 수 6의 아릴기로부터 선택되며,

[0283] n은 상기와 동일한 의미를 갖는 정수이다.

[0284] 실시예 13.

[0285] 실시예 1 내지 12 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 화학식 I에 따른 화합물과 화학식 III 또는 화학식 IV 또는 양자의 화합물 사이의 상기 몰비는 10:90 내지 90:10의 상기 범위이며, 예를 들어 20:80 내지 80:20, 특히 40:60 내지 60:40인 것을 특징으로 한다.

[0286] 실시예 14.

[0287] 실시예 1 내지 13 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 상기 고분자의 상기 유기물 함량은 30 내지 60 중량%의 상기 범위이며, 바람직하게는 40 중량% 미만인 것을 특징으로 한다.

[0288] 실시예 15.

[0289] 실시예 1 내지 14 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 1MHz에서의 유전율이 2.7 이하인 것을 특징으로 한다.

[0290] 실시예 16.

[0291] 실시예 1 내지 15 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 경화 후 상기 고분자의 상기 유전율은 2.45 이하이고, 바람직하게는 2.30 이하인 것을 특징으로 한다.

[0292] 실시예 17.

[0293] 실시예 1 내지 16 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 전기 항복 전압이 3.5MV/cm 이상인 것을 특징으로 한다.

[0294] 실시예 18.

[0295] 실시예 1 내지 17 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 두께가 1㎛ 미만이며, 특히 500nm 미만이고, 일반적으로 50 내지 350nm인 것을 특징으로 한다.

[0296] 실시예 19.

[0297] 실시예 1 내지 18 중 어느 하나에 따른 상기 고분자막에 있어서, 633nm의 파장에서 결정된 굴절률(RI)이 1.4를 초과하는 것을 특징으로 한다.

[0298] 실시예 20.

[0299] 고분자막을 형성하는 방법에 있어서, 상기 방법은 다음을 포함한다:

[0300] - 하기 화학식 I을 갖는 제1 실리콘 화합물을 가수분해하는 단계

[0301] $X^{1}{}_{m}R^{1}{}_{3-m}Si-R^{3}-(R^{5}{}_{2}Si-O)_{n}-Si-R^{4}-SiX^{2}{}_{p}R^{2}{}_{3-p}I$

[0302] 여기서 X1, X2, X3, X4, R1, R2, R3, R4, R5, I 및 n, m, p는 상기와 동일한 의미를 갖고,

[0303] - 상기 제1 실리콘 화합물을, 선택적으로 화학식 III을 갖는 화합물을 가수분해하여 얻어진 적어도 하나의 제2 실리콘 화합물과 함께 중합하는 단계

[0304] $(R^{11})_{2}R^{12}Si-R^{13}-SiR^{11}{}_{3}III$

[0305] 여기서,

[0306] R11은 수소, 할라이드, 알콕시기 또는 아실록시기와 같은 가수분해성 기이고,

[0307] R12는 수소, 유기 가교기, 반응성 절단기 또는 분극성 저감 유기기이며,

[0308] R13은 선형 또는 가지형의 이가 하이드로카빌기를 연결하는 기이고,

[0309] 및/또는 하기 화학식 IV를 갖는 화합물:

[0310] $(X^{3})_{4-n}SiR^{14}{}_{n}IV$

[0311] 여기서,

[0312] $R^{1\,1}$ 은 수소, 할로겐, 알콕시기 또는 아실록시기와 같은 가수분해성 기이고,

[0313] $R^{1\,2}$ 는 수소, 유기 가교 결합기, 반응성 절단기 또는 분극성 감소 유기기이며,

[0314] $R^{1\,3}$ 은 직선형 또는 가지형 이가 탄화수소 연결기 및/또는 하기 화학식 IV를 갖는 화합물;

[0315] $(X^{3})_{4-n}SiR^{14}{}_{n}IV$

[0316] 여기서,

[0317] X^{3} , $R^{1\,4}$ 및 n은 상기와 동일한 의미를 가지며,

[0318] 중합된 실록세인(siloxane) 재료를 생성하고,

[0319] 상기 중합된 실록세인 재료를 층으로 성형한 후, 이를 필름으로 경화시키는 단계.

[0320] 실시예 21.

[0321] 실시예 20에 있어서, 상기 방법은 기판 상에 상기 실록산 재료를 박층의 상기 형태로 증착하는 단계; 및 상기 박층을 경화시켜 막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0322] 실시예 22.

[0323] 실시예 21에 있어, 상기 기판은 반도체 기판인 것을 특징으로 한다.

[0324] 실시예 23.

[0325] 실시예 20 내지 22 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 고분자막은 두께가 1㎛ 미만이며, 특히 500nm 미만이고, 일반적으로 50 내지 350nm인 것을 특징으로 한다.

[0326] 실시예 24.

[0327] 실시예 20 내지 23 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 상기 고분자막은 350℃ 이상의 온도에서 경화되는 것을 특징으로 한다.

[0328] 실시예 25.

[0329] 실시예 20 내지 24 중 어느 하나에 따른 방법에 있어서, 1MHz에서 유전율이 2.7 이하인 고분자막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0330] 실시예 26.

[0331] 실시예 20 내지 25 중 어느 하나에 따른 반도체 장치 제조 방법에 있어서, 상기 방법은 다음 단계들을 포함하거나 구성되는 것을 특징으로 한다:

[0332] - 금속층을 증착하는 단계;

[0333] - 상기 금속 상에 포토레지스트 및 보조 하부층들을 증착하는 단계;

[0334] - 상기 포토레지스트 적층체를 마스크를 통해 빛 또는 전자빔에 노출시켜 원하는 패턴을 형성하는 단계;

[0335] - 포토레지스트의 상기 용해 가능한 부분을 현상하고, 상기 형성된 패턴을 선택적 상기 식각 공정을 통해 금속층에 전사하는 단계;

[0336] - 상기 포토레지스트 적층체의 잔여 부분을 제거하는 단계;

[0337] - 상기 로우-k 유전체 막을 증착하고 경화하는 단계; 및

[0338] - 증착된 로우-k 유전체 막의 과잉 부분을 식각 백 또는 화학 기계적 연마(CMP) 공정에 의해 제거하는 단계.

[0339] 실시예 27.

[0340] 실시예 1 내지 19 중 어느 하나에 따른 고분자막을 반도체 장치에서 저유전율 막으로 사용하는 것.

[0341] 실시예 28.

[0342] 실시형태 1 내지 19 중 어느 하나에 따른 고분자막을 저유전율 막으로 포함하는 반도체 장치로서, 특히 1MHz에서 유전율이 2.7 이하인 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

[0343] **산업상 이용가능성**

[0344] 본 발명은 저유전율 막을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법을 제공하며, 상기 막은 금속 배선 사이의 공간을 충전하기 위한 배리어층으로 적합한 고분자를 포함하고, 상기 공간의 최대 치수가 30nm 미만, 예를 들어 10 내지 20nm인 것을 특징으로 한다. 특히, 상기 금속은 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 및 루테늄(Ru)으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

부호의 설명

[0345] 1 = 기판

2 = 금속 증착

3 = 금속층 (예: Co 또는 Ru)

4 = 포토레지스트 코팅

5 = 포토레지스트- EUV 재료

6 = 노광 및 현상

7 = 식각

8 = 포토레지스트 제거

9 = 유전체 코팅

10 = 로우-k 유전체

11 = 기판

12 = 유전체 코팅

13 = 로우-k 유전체

14 = 식각

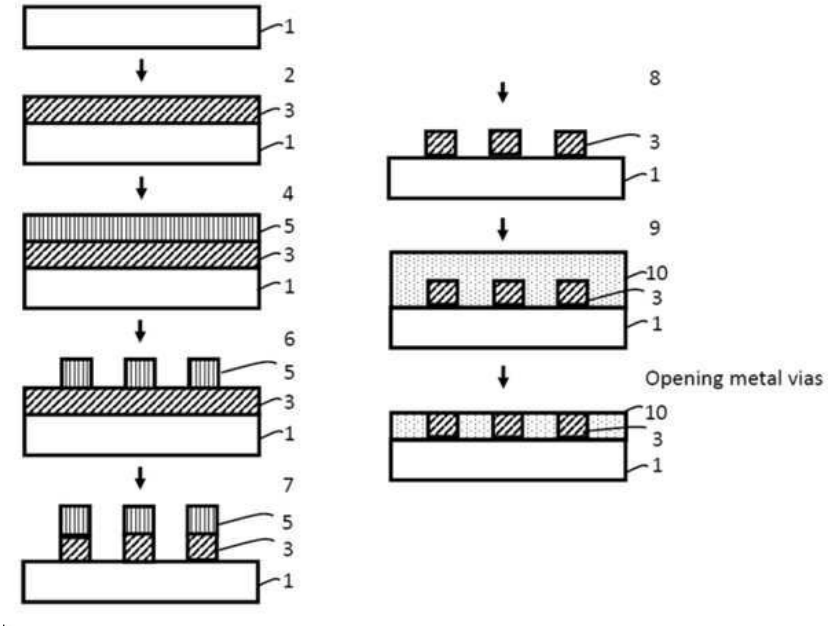
15 = 배리어 재료 및 금속 코팅

16 = 배리어 재료

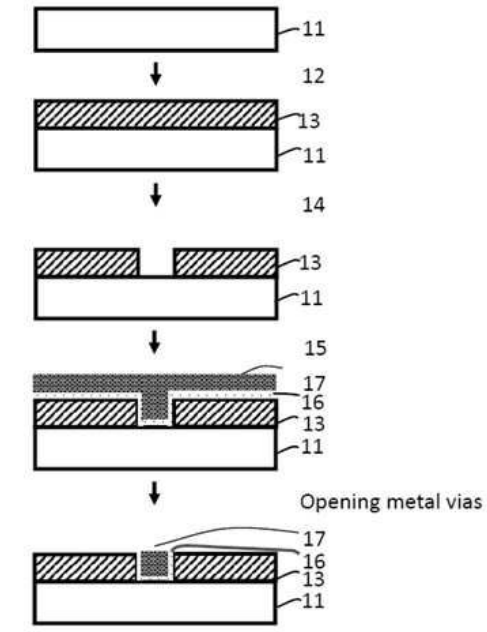
17 = 금속 (예: Cu)

도면

도면1


1
2
3
1
4
5
3
1
6
5
3
1
7
5
3
1
8
3
1
9
10
3
1
Opening metal vias
10
3
1

도면2


11
12
13
11
14
13
11
15
17
16
13
11
Opening metal vias
17
16
13
11