

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ H01L 21/306 H01L 21/31	(11) 공개번호 10-2005-0101167 (43) 공개일자 2005년10월20일
---	--

(21) 출원번호	10-2005-7012651		
(22) 출원일자	2005년07월06일		
번역문 제출일자	2005년07월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2004/001178	(87) 국제공개번호	WO 2004/066374
국제출원일자	2004년01월16일	국제공개일자	2004년08월05일

(30) 우선권주장	10/346,560	2003년01월17일	미국(US)
	10/627,894	2003년07월24일	미국(US)

(71) 출원인 액셀리스 테크놀로지스, 인크.
 미국, 매사추세츠 (우편번호: 01915) 비벌리, 엠에스 106, 체리 힐 드라이브 108
 제이에스알 가부시끼가이샤
 일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5쵸오메 6반 10고오

(72) 발명자 월트프레드 칼로
 미국, 버지니아 (우편번호:22042) 폴스 처취, 서리 레인 3411
 한 켈안
 미국, 메릴랜드 (우편번호:21044) 컬럼비아, 사우스윈드 서클6522
 에스코샤 올랜도
 미국, 버지니아 (우편번호:22041) 폴스 처취, 레스버그 파이크208,
 6039
 알바노 랄프
 미국, 메릴랜드 (우편번호:21046) 컬럼비아 케이프 앤 드라이브10186
 베리 이반 엘. 삼
 미국, 메릴랜드 (우편번호:21042) 엘리콧 시티 폰트 힐 드라이브3716
 시오타 아츠시
 일본국 이바라키켄 우시구 히타치노 히가시 104-4-4

(74) 대리인 최재철
 김기중
 권동용
 서장찬

심사청구 : 없음

(54) 다공성 저유전 상수 재료의 플루오르 무함유 플라즈마경화법

요약

탄성 모듈러스와 재료 경도가 개선된 저유전 상수의 다공성 재료를 제공한다.

이러한 다공성 재료의 제조방법은, 다공성 유전 재료를 제조하고, 이 다공성 유전 재료를 플루오르 무함유 플라즈마 가스에 의해 플라즈마 경화하여 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료를 제조한다.

이 다공성 유전 재료의 플루오르 무함유 플라즈마 경화에 의하여 모듈러스와 재료 경도가 개선되고 비교가능한 유전 상수를 가진 재료를 얻게된다. 탄성 모듈러스 개선 정도는 일반적으로 약 50% 이상이다.

색인어

저유전 상수의 다공성 재료, 플루오르 무함유 플라즈마 경화에 의한 저유전 상수의 다공성 재료

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 반도체 칩 제조에 채용되는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 본 발명은 집적 회로(IC; integrated circuit) 유전체로서 사용되는 다공성 재료의 구조적인 특성을 개선하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

저유전 상수를 가진 새로운 물질 [소위, "저유전 상수 유전체"(low-k dielectrics)로 알려져 있음]을 반도체 칩 디자인 시의 절연체로 사용할 수 있는 가능성을 찾아 내고자 이 물질에 대한 연구가 진행되고 있다. 저유전 상수 재료에 의해 집적 회로의 특징 치수를 더욱 축소할 수 있다. 유전 상수가 가장 낮은 물질은 공기이다($k=1.0$). 따라서 다공성 유전체는 극히 낮은 유전 상수를 제공할 수 있기 때문에 극히 유망한 후보 물질이다. 그러나 불행히도 이러한 다공성의 저유전 상수 유전체는 전형적으로 기계적인 강도가 불충분하다는 문제점을 가지고 있다.

전기 소자의 박막 유전 코우팅은 공지되어 있다. 예컨대, Haluska 등의 미합중국 특허 제4,749,631호 및 제4,756,977호에는 실리콘 알콕시드 혹은 수소 실세스퀴옥산(hydrogen silsesquioxane)의 용액을 각각 기관에 도포한 다음에 이 도포물을 200 내지 1000°C의 온도로 가열함으로써 제조한 실리카계 코우팅들을 개시하고 있다. 이들 코우팅물의 유전 상수는 어떤 전자 소자와 회로에 대해서는 너무 큰 경우가 자주 있다.

Haluska 등의 미합중국 특허 제4,847,162호 및 미합중국 특허 제4,842,888호에는 수소 실세스퀴옥산 수지와 실리케이트 에스테르를 암모니아 존재하에 각각 200 내지 1000°C의 온도로 가열함으로써 질화(窒化) 실리카 코우팅을 형성하는 것이 교시(敎示)되어 있다.

Glasser 등의 문헌 [Journal of Non-Crystalline Solids, 64 (1984) pp. 209-221]에는 테트라에톡시실란을 암모니아 존재하에 가열함으로써 세라믹 코우팅을 형성하는 것이 교시되어 있다. 이 문헌에서는 무수 암모니아의 사용과 형성되는 실리카 코우팅을 질화(窒化)한다는 것을 교시하고 있다.

Jada의 미합중국 특허 제4,636,440호는 기관을 4차 수산화 암모늄 수용액 및/또는 알칸올 아민 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 솔-겔 도포 기관의 건조시간을 단축시키는 방법을 개시하고 있다. Jada의 특허에서는 코우팅물을 건조시킨 다음에 가열할 것을 필요로 하고 있는데, 이것은 가수분해된 혹은 부분 가수분해된 실리온 알콕시드에 특히 한정되고 있다.

Chandra 등의 미합중국 특허 제5,262,201호와 Baney 등의 미합중국 특허 제5,116,637호는 염기성 촉매를 사용하여 각종 프리세라믹 재료의 전환에 필요한 온도를 저하시키는 것을 교시하고 있는데, 이들 특허는 모두가 수소 실세스퀴옥산을 사용하는 세라믹 코우팅에 관련한 것이다. 이들 특허문헌은 용매를 제거한 후에 코우팅물을 염기성 촉매와 접촉시키는 것을 교시하고 있다.

Camilletti 등의 미합중국 특허 제5,547,703호는 수소 실세스퀴옥산 수지를 습한 암모니아 분위기, 건조 암모니아 분위기 및 산소 분위기의 순서로 계속하여 가열하는 것을 포함하는, 기관 위에 저유전 상수의 Si-O 함유 코우팅의 형성방법을 교시하고 있다. 형성된 코우팅은 1 MHz에서의 유전 상수가 2.42로서 낮다. 이 특허문헌은 용매를 제거한 후에 코우팅을 세라믹으로 전환하는 것을 교시하고 있다.

Balance 등의 미합중국 특허 제5,523,163호는 수소 실세스퀴옥산 수지를 가열하여 이것을 Si-O 함유 세라믹 코우팅으로 전환시킨 다음에 이 코우팅을 수소 가스 함유 어니일링 분위기에 노출시키는 단계를 포함하는, 기판 위에 Si-O 함유 코우팅의 형성방법을 교시하고 있다. 형성되는 코우팅의 유전 상수는 2.773으로서 낮다. 이 특허문헌은 용매를 제거한 후에 코우팅을 세라믹으로 전환시키는 것을 교시하고 있다.

Syktich 등의 미합중국 특허 제5,618,878호는 수소 실세스퀴옥산 수지를 포화 알킬 탄화수소에 용해한 것을 사용하여 두꺼운 세라믹 코우팅을 형성하기 위한 코우팅 조성물을 개시하고 있다. 여기에 개시된 알킬 탄화수소들은 도데칸까지의 것들이다. 이 특허문헌은 코우팅된 기판을 염기성 촉매와 접촉시킨 다음에 용매를 제거하는 것을 교시하고 있지 않다.

Chung 등의 미합중국 특허 제6,231,989호(발명의 명칭: 코우팅 형성방법)에는 저유전 상수를 가진 다공성 네트워크 코우팅 형성방법을 개시하고 있다. 이 방법은, 적어도 2개의 Si-H기를 가진 수지와, 용매 중의 적어도 5 체적%가 도포 후의 코우팅에 잔존하도록 하는 용매를 함유하는 용액을 기판 위의 코우팅에 도포한 다음, 이 코우팅을 염기성 촉매와 물을 함유하는 분위기에 노출시키고, 최종적으로 이 코우팅으로부터 용매를 증발시킴으로써 다공성의 네트워크를 형성하는 것이다. 필요에 따라서는 이 코우팅을 가열 경화하여 세라믹을 형성할 수도 있다. 이 방법으로 형성된 박막은 유전 상수가 1.5 내지 2.4이고, 그 탄성 모듈러스는 약 2 내지 약 3 GPa이다.

스핀-온(spin-on) 방법 및 화학 증착법으로 제조된 다공성 저유전 상수 재료는 일반적으로 증착 후에 경화과정을 필요로 한다. 이들 저유전 상수 박막의 대표적인 경화조건은 질소 분위기로 한 로(furnace) 내에서 약 350 내지 약 450℃의 온도에서 30분 내지 180분 동안 어니일링하는 것을 포함한다. 본 출원에서 인용하는 미합중국 특허출원 제09/681,332호, 제09/952,649호, 제09/906,276호 및 제09/952,398호에 기재된 바와 같이, 열 경화 및 플라즈마 처리 대신에 플라즈마 경화 혹은 UV 경화에 의해 다공성 네트워크 코우팅물을 경화처리할 수 있기 때문에, 사전에 로 경화(furnace curing)를 할 필요가 없어진다.

그러나 전기적인 특성을 손상하거나 열화합이 없이 탄성 모듈러스 및 재료 경도 등의 물성이 개선된 구조적인 성질을 가진 다공성 저유전 상수 재료의 제조방법의 필요성이 잔존하고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 다공성 저유전 상수 재료의 플루오르 무함유 플라즈마 경화법을 제공함으로써 이러한 필요성을 충족하고 있다.

본 발명은 특수한 효과나 기능에 한정되지 않지만, 본 발명의 방법에 의해 저유전 상수와 개선된 탄성 모듈러스 및 재료 경도를 가진 다공성 재료를 제조한다는 점에 유의하여야 한다. 이 방법은, 유전체를 플루오르 플라즈마 종(species)에 접촉시키는 단계를 생략함에 따른 장점 이외에도, 종래의 가열 경화법에 비하여 경화시간을 유의하게 단축하고, 또한 낮은 웨이퍼 온도에서 경화를 가능하게 한다.

본 발명의 한가지 실시형태에 의하면, 제 1 유전 상수, 제 1 탄성 모듈러스 및 제 1 재료 경도를 가진 다공성 유전 재료를 제조하는, 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 재료의 제조방법이 제공된다. 다공성 유전 재료를 플루오르 무함유 플라즈마 가스에 의해 플라즈마 경화하여, 제 1 유전 상수와 비교되는 제 2 유전 상수와 제 1 탄성 모듈러스보다 큰 제 2 탄성 모듈러스 및 제 1 재료 경도보다 큰 제 2 재료 경도를 가진 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료를 제조한다. "-와 비교되는"이라는 것은, 제 1 유전 상수와 동일하거나 이보다 약간 적은 제 2 유전 상수를 뜻하는데, 예컨대 제 1 유전 상수보다 0.05 적은 제 2 유전 상수를 뜻한다. 탄성 모듈러스의 증가는 일반적으로 약 50% 이상, 보다 일반적으로는 약 100% 이상이다. 재료 경도의 증가는 일반적으로 약 50% 이상이다.

따라서 본 발명의 한가지 목적은 개선된 탄성 모듈러스와 재료 경도 및 낮은 유전 상수를 가진 다공성 유전 재료를 제조함에 있다.

본 발명의 여러 가지 특징과 효과에 대해서는 아래에 나오는 발명의 상세한 설명으로부터 보다 완전히 알 수 있게 된다.

본 발명은 다공성 유전 재료를 열 경화할 필요없이 실질적으로 플라즈마 경화함으로써, 낮은 유전 상수 특성을 손상하지 않고서도 극히 단축된 경화공정을 유지하면서 탄성 모듈러스 [영율 (Young's modulus)]와 재료 경도를 증가시키는 것을 발견한 데 근거한 것이다. 다공성 유전 재료에 포함되는 것으로는, 한정된 것은 아니지만 스핀-온(spin-on) 방법 혹은 화학 증착법(CVD법)을 이용하여 기판 위에 유전 코우팅을 형성함으로써 제조할 수 있는, 예컨대 수소 실세스퀴옥산

(hydrogen silsesquioxane; HSQ), 메틸실세스퀴옥산(methylsilsesquioxane; MSQ) 등의 유기 유전 재료들 및 이들의 조합, 무기 유전 재료들 및 이들의 조합을 들 수 있다. 다공성 유전 재료는, 포로젠(porogen)에 의해 형성시키거나, 용매에 의해 형성시키거나 분자 조작에 의해 형성시킨 개공(開孔)들 혹은 폐공(閉孔)들이 수직 기공과 같이 질서있게 혹은 무질서하게 분산되어 있어도 좋다.

본 발명의 방법을 전자 디바이스 혹은 전자 회로의 코우팅에 적용하여 층간 유전층, 도핑된 유전층으로 사용함으로써 트랜지스터 유사 디바이스를 제작하거나, 실리콘을 함유하는 안료첨가 바인더계로 하여 캐패시터 및 캐패시터 유사 디바이스, 다층 디바이스, 3-D 디바이스, 실리콘-절연층 디바이스, 초격자 디바이스 등을 제작할 수 있다. 그러나 본 발명에 의해 코우팅되는 물질 및 디바이스의 선택은 본 발명에서 사용되는 온도 및 압력에서 기관의 열적 및 화학적 안정성의 필요에 따라서만 한정된다. 본 발명의 다공성 유전 재료를 그대로, 예컨대 폴리이미드, 에폭시, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 공중합체, 폴리카보네이트, 아크릴 및 폴리에스테르 등의 플라스틱류, 세라믹스, 피혁, 직물, 금속 등과 같은 기관 위에 사용할 수 있다.

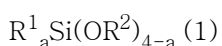
본 발명에서 사용되는 바와 같이, "세라믹"이란 표현은, 탄소 및/또는 수소를 전혀 함유하지 않는 것은 아니지만 특성이 세라믹인, 비정질 실리카 등과 같은 세라믹스 및 비정질 실리카 유사 물질 등과 같은 세라믹 유사 물질을 포함한다.

"전자 디바이스" 혹은 "전자 회로"란 표현은, 한정된 것은 아니지만, 실리콘계 디바이스, 비소화 갈륨계 디바이스, 실리콘 카바이드계 디바이스, 초점면 어레이, 광전자 디바이스, 광전지, 광 디바이스 등을 포함한다.

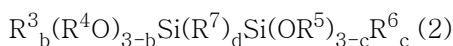
다공성 유전 재료는 본 발명의 출발물질로서 필요하다. 본 발명에서 사용되는 대표적인 HSQ계 유전 재료에 포함되는 것들로서는, 미합중국의 Dow Corning Corporation으로부터 입수 가능한 FOx HSQ계 유전 재료 및 XLK 다공성 HSQ계 유전 재료를 들 수 있다. 더욱이, 본 발명에서 사용되는 스핀-온 방법으로 제조된 대표적인 다공성의 초저(超低) 유전상수 유전체 MSQ계 재료를 미합중국의 Chemat Technology사(캘리포니아 Northridge) 및 JSR사(일본국 동경)로부터 입수 가능하다.

아래에 나오는 다공성 네트워크 코우팅 제조방법은 대표적인 다공성 유전 재료 제조의 한가지 예로서 나타난 것이다. 본 발명자들은 MSQ계 박막에만 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 본 발명의 방법을 실제로 어떠한 다공성 유전 재료에도 적용할 수 있다.

LKD(일본국의 JSR사로부터 입수 가능함)는 적어도 1종의 실록산 화합물을 유기 용매에 용해하여 제조한 코우팅 조성물(이하, 간단히 "코우팅 조성물"이라 함)이다. 본 발명에서의 실록산 화합물인 성분 (A)는 아래의 식 (1)로 나타내어지는 화합물들 [이하, 간단히 "화합물 (1)"이라 함]과 아래의 식 (2)로 나타내어지는 화합물들 [이하, 간단히 "화합물 (2)"라 함]로 된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 가수 분해물 및/또는 축합반응물이다.



위의 식에서, R^1 은 수소 원자 혹은 1가의 유기기를 나타내고, R^2 는 1가의 유기기를 나타내며, a 는 0 내지 2의 정수이다.



위의 식에서, R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 은 동일하거나 상이하고, 각각은 1가의 유기기를 나타내며, b 및 c 는 동일하거나 상이하고, 각각은 0 내지 2의 정수이며, R^7 은 산소 원자 혹은 $-(CH_2)_n-$ (여기서 n 은 1 내지 6의 정수임)으로 나타내어지는 것이며, d 는 0 혹은 1의 정수이다.

식 (1)에서 R^1 및 R^2 로 나타내어지는 1가의 유기기의 예로서는 알킬기, 아릴기, 알릴기 및 글리시딜기를 들 수 있다. 식 (1)에서, R^1 은 일반적으로 1가의 유기기이고, 보다 일반적으로는 알킬기 혹은 페닐기이다.

알킬기는 일반적으로 탄소 원자수가 1 내지 5개이고, 그 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기를 들 수 있다. 이들 알킬기는 선상(線狀; linear)이거나 분기상(分岐狀; branched)이어도 좋고, 수소 원자들 중의 하나 이상이, 예컨대 플루오르 원자들로 치환된 것이어도 좋다.

식 (1)에서, 아릴기의 예로서는 페닐기, 나프틸기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기 및 플루오로페닐기를 들 수 있다.

식 (1)로 나타내어지는 화합물들의 구체적인 예로서는, 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리-n-프로폭시실란, 트리아이소프로폭시실란, 트리-n-부톡시실란, 트리-sec-부톡시실란, 트리-tert-부톡시실란, 트리페녹시실란, 플루오로트리메톡시실란, 플루오로트리에톡시실란, 플루오로트리-n-프로폭시실란, 플루오로트리아이소프로폭시실란, 플루오로트리-n-부톡시실란, 플루오로트리-sec-부톡시실란, 플루오로트리-tert-부톡시실란, 및 플루오로트리페녹시실란 등의 트리알콕시실란류; 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란, 테트라-sec-부톡시실란, 테트라-tert-부톡시실란, 및 테트라페녹시실란 등의 테트라알콕시실란류; 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 메틸트리-n-부톡시실란, 메틸트리-sec-부톡시실란, 메틸트리-tert-부톡시실란, 메틸트리페녹시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리-n-프로폭시실란, 에틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리-n-부톡시실란, 에틸트리-sec-부톡시실란, 에틸트리-tert-부톡시실란, 에틸트리페녹시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리-n-프로폭시실란, 비닐트리아이소프로폭시실란, 비닐트리-n-부톡시실란, 비닐트리-sec-부톡시실란, 비닐트리-tert-부톡시실란, 비닐트리페녹시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-프로필트리-n-프로폭시실란, n-프로필트리아이소프로폭시실란, n-프로필트리-n-부톡시실란, n-프로필트리-sec-부톡시실란, n-프로필트리-tert-부톡시실란, n-프로필트리페녹시실란, 이소프로필트리메톡시실란, 이소프로필트리에톡시실란, 이소프로필트리-n-프로폭시실란, 이소프로필트리아이소프로폭시실란, 이소프로필트리-n-부톡시실란, 이소프로필트리-sec-부톡시실란, 이소프로필트리-tert-부톡시실란, 이소프로필트리페녹시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-부틸트리-n-프로폭시실란, n-부틸트리아이소프로폭시실란, n-부틸트리-n-부톡시실란, n-부틸트리-sec-부톡시실란, n-부틸트리-tert-부톡시실란, n-부틸트리페녹시실란, sec-부틸트리메톡시실란, sec-부틸트리에톡시실란, sec-부틸트리-n-프로폭시실란, sec-부틸트리아이소프로폭시실란, sec-부틸트리-n-부톡시실란, sec-부틸트리-sec-부톡시실란, sec-부틸트리-tert-부톡시실란, sec-부틸트리페녹시실란, tert-부틸트리메톡시실란, tert-부틸트리에톡시실란, tert-부틸트리-n-프로폭시실란, tert-부틸트리아이소프로폭시실란, tert-부틸트리-n-부톡시실란, tert-부틸트리-sec-부톡시실란, 및 tert-부틸트리-tert-부톡시실란, tert-부틸트리페녹시실란 등의 알킬트리알콕시실란류; 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리-n-프로폭시실란, 페닐트리아이소프로폭시실란, 페닐트리-n-부톡시실란, 페닐트리-sec-부톡시실란, 페닐트리-tert-부톡시실란, 페닐트리페녹시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -트리플루오로프로필트리메톡시실란, 및 γ -트리플루오로프로필트리에톡시실란; 및 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디-n-프로폭시실란, 디메틸디아이소프로폭시실란, 디메틸디-n-부톡시실란, 디메틸디-sec-부톡시실란, 디메틸디-tert-부톡시실란, 디메틸디페녹시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디-n-프로폭시실란, 디에틸디아이소프로폭시실란, 디에틸디-n-부톡시실란, 디에틸디-sec-부톡시실란, 디에틸디-tert-부톡시실란, 디에틸디페녹시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디에톡시실란, 디-n-프로필디-n-프로폭시실란, 디-n-프로필디아이소프로폭시실란, 디-n-프로필디-n-부톡시실란, 디-n-프로필디-sec-부톡시실란, 디-n-프로필디-tert-부톡시실란, 디-n-프로필디페녹시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디이소프로필디에톡시실란, 디이소프로필디-n-프로폭시실란, 디이소프로필디아이소프로폭시실란, 디이소프로필디-n-부톡시실란, 디이소프로필디-sec-부톡시실란, 디이소프로필디-tert-부톡시실란, 디이소프로필디페녹시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, 디-n-부틸디-n-프로폭시실란, 디-n-부틸디아이소프로폭시실란, 디-n-부틸디-n-부톡시실란, 디-n-부틸디-sec-부톡시실란, 디-n-부틸디-tert-부톡시실란, 디-n-부틸디페녹시실란, 디-sec-부틸디메톡시실란, 디-sec-부틸디에톡시실란, 디-sec-부틸디-n-프로폭시실란, 디-sec-부틸디아이소프로폭시실란, 디-sec-부틸디-n-부톡시실란, 디-sec-부틸디-sec-부톡시실란, 디-sec-부틸디-tert-부톡시실란, 디-sec-부틸디페녹시실란, 디-tert-부틸디메톡시실란, 디-tert-부틸디에톡시실란, 디-tert-부틸디-n-프로폭시실란, 디-tert-부틸디아이소프로폭시실란, 디-tert-부틸디-n-부톡시실란, 디-tert-부틸디-sec-부톡시실란, 디-tert-부틸디-tert-부톡시실란, 디-tert-부틸디페녹시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디-n-프로폭시실란, 디페닐디아이소프로폭시실란, 디페닐디-n-부톡시실란, 디페닐디-sec-부톡시실란, 디페닐디-tert-부톡시실란, 디페닐디페녹시실란, 디비닐트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -트리플루오로프로필트리메톡시실란, 및 γ -트리플루오로프로필트리에톡시실란을 들 수 있다.

이들 화합물 (1)의 대표적인 것은 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라페녹시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 트리메틸모노메톡시실란, 트리메틸모노에톡시실란, 트리에틸모노메톡시실란, 트리에틸모노에톡시실란, 및 트리페닐모노메톡시실란이다.

식 (2)에서, 1가 유기기의 예로서는 식 (1)과 관련하여 위에 나온 것들과 동일한 유기기를 들 수 있다.

식 (2)에서 R^7 로 나타내어지는 2가 유기기의 예로서는 탄소원자수 2 ~ 6의 알킬렌기, 예컨대 메틸렌기를 들 수 있다.

식 (2)에서 R^7 이 산소원자인 화합물들의 예로서는, 헥사메톡시디실록산, 헥사에톡시디실록산, 헥사페녹시디실록산, 1,1,1,3,3-펜타메톡시-3-메틸디실록산, 1,1,1,3,3-펜타에톡시-3-메틸디실록산, 1,1,1,3,3-펜타메톡시-3-페닐디실록산, 1,1,1,3,3-펜타에톡시-3-페닐디실록산, 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라에톡시-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-디페닐디실록산, 1,1,3,3-테트라에톡시-1,3-디페닐디실록산, 1,1,3-트리메톡시-1,3,3-트리메틸디실록산, 1,1,3-트리에톡시-1,3,3-트리메틸디실록산, 1,1,3-트리메톡시-1,3,3-트리페닐디실록산, 1,1,3-트리에톡시-1,3,3-트리페닐디실록산, 1,3-디메톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디메톡시-1,1,3,3-테트라페닐디실록산, 및 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라페닐디실록산을 들 수 있다.

대표적인 것들은 헥사메톡시디실록산, 헥사에톡시디실록산, 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라에톡시-1,3-디메틸디실록산, 1,1,3,3-테트라메톡시-1,3-디페닐디실록산, 1,3-디메톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디메톡시-1,1,3,3-테트라페닐디실록산, 1,3-디에톡시-1,1,3,3-테트라페닐디실록산 등이다.

식 (2)에서 d가 0의 정수인 화합물들의 예로서는, 헥사메톡시디실란, 헥사에톡시디실란, 헥사페녹시디실란, 1,1,1,2,2-펜타메톡시-2-메틸디실란, 1,1,1,2,2-펜타에톡시-2-메틸디실란, 1,1,1,2,2-펜타메톡시-2-페닐디실란, 1,1,1,2,2-펜타에톡시-2-페닐디실란, 1,1,2,2-테트라메톡시-1,2-디메틸디실란, 1,1,2,2-테트라에톡시-1,2-디메틸디실란, 1,1,2,2-테트라메톡시-1,2-디페닐디실란, 1,1,2,2-테트라에톡시-1,2-디페닐디실란, 1,1,2-트리메톡시-1,2,2-트리메틸디실란, 1,1,2-트리에톡시-1,2,2-트리메틸디실란, 1,1,2-트리메톡시-1,2,2-트리페닐디실란, 1,1,2-트리에톡시-1,2,2-트리페닐디실란, 1,2-디메톡시-1,1,2,2-테트라메틸디실란, 1,2-디에톡시-1,1,2,2-테트라메틸디실란, 1,2-디메톡시-1,1,2,2-테트라페닐디실란, 및 1,2-디에톡시-1,1,2,2-테트라페닐디실란을 들 수 있다.

식 (2)에서 R^7 이 $-(CH_2)-$ 로 나타내어지는 기인 화합물들의 예로서는, 비스(헥사메톡시실릴)메탄, 비스(헥사에톡시실릴)메탄, 비스(헥사페녹시실릴)메탄, 비스(디메톡시메틸실릴)메탄, 비스(디에톡시메틸실릴)메탄, 비스(디메톡시페닐실릴)메탄, 비스(디에톡시페닐실릴)메탄, 비스(메톡시디메틸실릴)메탄, 비스(에톡시디메틸실릴)메탄, 비스(메톡시디페닐실릴)메탄, 비스(에톡시디페닐실릴)메탄, 비스(헥사메톡시실릴)에탄, 비스(헥사에톡시실릴)에탄, 비스(헥사페녹시실릴)에탄, 비스(디메톡시메틸실릴)에탄, 비스(디에톡시메틸실릴)에탄, 비스(디메톡시페닐실릴)에탄, 비스(디에톡시페닐실릴)에탄, 비스(메톡시디메틸실릴)에탄, 비스(에톡시디메틸실릴)에탄, 비스(메톡시디페닐실릴)에탄, 비스(에톡시디페닐실릴)에탄, 1,3-비스(헥사메톡시실릴)프로판, 1,3-비스(헥사에톡시실릴)프로판, 1,3-비스(헥사페녹시실릴)프로판, 1,3-비스(디메톡시메틸실릴)프로판, 1,3-비스(디에톡시메틸실릴)프로판, 1,3-비스(디메톡시페닐실릴)프로판, 1,3-비스(디에톡시페닐실릴)프로판, 1,3-비스(메톡시디메틸실릴)프로판, 1,3-비스(에톡시디메틸실릴)프로판, 1,3-비스(메톡시디페닐실릴)프로판, 및 1,3-비스(에톡시디페닐실릴)프로판을 들 수 있다.

대표적인 것들은 헥사메톡시디실란, 헥사에톡시디실란, 헥사페녹시디실란, 1,1,2,2-테트라메톡시-1,2-디메틸디실란, 1,1,2,2-테트라에톡시-1,2-디메틸디실란, 1,1,2,2-테트라메톡시-1,2-디페닐디실란, 1,1,2,2-테트라에톡시-1,2-디페닐디실란, 1,2-디메톡시-1,1,2,2-테트라메틸디실란, 1,2-디에톡시-1,1,2,2-테트라메틸디실란, 1,2-디메톡시-1,1,2,2-테트라페닐디실란, 1,2-디에톡시-1,1,2,2-테트라페닐디실란, 비스(헥사메톡시실릴)메탄, 비스(헥사에톡시실릴)메탄, 비스(디메톡시메틸실릴)메탄, 비스(디에톡시메틸실릴)메탄, 비스(디메톡시페닐실릴)메탄, 비스(디에톡시페닐실릴)메탄, 비스(메톡시디메틸실릴)메탄, 비스(에톡시디메틸실릴)메탄, 비스(메톡시디페닐실릴)메탄, 및 비스(에톡시디페닐실릴)메탄이다.

본 발명에 있어서, 일반적으로 위에 나온 화합물 (1) 및 (2) 중에서 알킬트리알콕시실란과 테트라알콕시실란의 조합을 사용한다. 이 경우에 있어서, 완전한 가수분해 및 축합반응 생성물의 양으로서, 테트라알콕시실란의 비율은 일반적으로 약 5~약 75 wt.%, 대표적으로는 약 10~약 70 wt.%, 보다 대표적으로는 약 15~약 70 wt.%이고, 알킬트리알콕시실란의 비율은 일반적으로 약 25~약 95 wt.%, 대표적으로는 약 30~약 90 wt.%, 보다 대표적으로는 약 30~약 85 wt.%이다. 테트라알콕시실란과 트리알콕시실란을 상기한 범위 내의 비율로 사용하면, 형성된 코우팅 막은 높은 탄성 모듈러스와 극히 낮은 유전 상수를 가진다.

상기한 "완전한 가수분해 및 축합반응 생성물"이라 함은 화합물 (1) 및 (2)에서 R²O-기, R⁴O-기, 및 R⁵O-기가 모두 가수분해되어 SiOH기를 생성하고, 완전히 축합반응하여 실록산 구조를 형성하는 것을 의미한다.

화합물 (1) 및 (2)는 유기용매 중에서 가수분해 및 축합반응하는데, 가수분해 및 축합반응 시에는 식 (1) 및 (2)에서 R^2O^- , R^4O^- , 및 R^5O^- 로 나타내어지는 기틀 1 몰당 물을 약 0.3 몰 내지 약 10 몰의 양으로 사용한다.

일반적으로 촉매를 사용하여 유기용매 중에서 화합물 (1) 및 (2)를 가수분해 및 축합한다.

그 촉매의 예로서는 유기산, 무기산, 유기 염기, 무기 염기 및 금속 킬레이트를 들 수 있다.

유기산의 예로서는 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 옥살산, 말레산, 메틸 말론산, 아디프산, 세바스산, 갈산, 부티르산, 펠리트산, 아라키돈산, 시킵산, 2-에틸헥산산, 올레산, 스테아르산, 리놀레산, 리놀렌산, 살리실산, 벤조산, p-아미노벤조산, p-톨루엔술포산, 벤젠술포산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 포름산, 말론산, 술포산, 프탈산, 푸마르산, 시트르산, 및 타르타르산을 들 수 있다.

무기산의 예로서는 염산, 질산, 황산, 플루오르화 수소산, 및 인산을 들 수 있다.

무기 염기의 예로서는 암모니아, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 바륨, 및 수산화 칼슘을 들 수 있다.

유기 염기의 예로서는 메탄올아민, 에탄올아민, 프로판올아민, 부탄올아민, N-메틸메탄올아민, N-에틸메탄올아민, N-프로필메탄올아민, N-부틸메탄올아민, N-메틸에탄올아민, N-에틸에탄올아민, N-프로필에탄올아민, N-부틸에탄올아민, N-메틸프로판올아민, N-에틸프로판올아민, N-프로필프로판올아민, N-부틸프로판올아민, N-메틸부탄올아민, N-에틸부탄올아민, N-프로필부탄올아민, N-부틸부탄올아민, N,N-디메틸메탄올아민, N,N-디에틸메탄올아민, N,N-디프로필메탄올아민, N,N-디부틸메탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디프로필에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, N,N-디메틸프로판올아민, N,N-디에틸프로판올아민, N,N-디프로필프로판올아민, N,N-디부틸프로판올아민, N,N-디메틸부탄올아민, N,N-디에틸부탄올아민, N,N-디프로필부탄올아민, N,N-디부틸부탄올아민, N-메틸디메탄올아민, N-에틸디메탄올아민, N-프로필디메탄올아민, N-부틸디메탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N-프로필디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민, N-메틸디프로판올아민, N-에틸디프로판올아민, N-프로필디프로판올아민, N-부틸디프로판올아민, N-메틸디부탄올아민, N-에틸디부탄올아민, N-프로필디부탄올아민, N-부틸디부탄올아민, N-(아미노메틸)메탄올아민, N-(아미노메틸)에탄올아민, N-(아미노메틸)프로판올아민, N-(아미노메틸)부탄올아민, N-(아미노에틸)메탄올아민, N-(아미노에틸)에탄올아민, N-(아미노에틸)프로판올아민, N-(아미노에틸)부탄올아민, N-(아미노프로필)메탄올아민, N-(아미노프로필)에탄올아민, N-(아미노프로필)프로판올아민, N-(아미노프로필)부탄올아민, N-(아미노부틸)메탄올아민, N-(아미노부틸)에탄올아민, N-(아미노부틸)프로판올아민, N-(아미노부틸)부탄올아민, 메톡시메틸아민, 메톡시에틸아민, 메톡시프로필아민, 메톡시부틸아민, 에톡시메틸아민, 에톡시에틸아민, 에톡시프로필아민, 에톡시부틸아민, 프로폭시메틸아민, 프로폭시에틸아민, 프로폭시프로필아민, 프로폭시부틸아민, 부톡시메틸아민, 부톡시에틸아민, 부톡시프로필아민, 부톡시부틸아민, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, N,N-디메틸아민, N,N-디에틸아민, N,N-디프로필아민, N,N-디부틸아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄, 수산화 테트라프로필암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라에틸에틸렌디아민, 테트라프로필에틸렌디아민, 테트라부틸에틸렌디아민, 메틸아미노메틸아민, 메틸아미노에틸아민, 메틸아미노프로필아민, 메틸아미노부틸아민, 에틸아미노메틸아민, 에틸아미노에틸아민, 에틸아미노프로필아민, 에틸아미노부틸아민, 프로필아미노메틸아민, 프로필아미노에틸아민, 프로필아미노프로필아민, 프로필아미노부틸아민, 부틸아미노메틸아민, 부틸아미노에틸아민, 부틸아미노프로필아민, 부틸아미노부틸아민, 피리딘, 피롤, 피페라진, 피콜리딘, 피페리딘, 피콜린, 모르폴린, 메틸모르폴린, 디아자비스킬로옥탄, 디아자비스킬로노난, 디아자비스킬로운데센 및 유래아를 들 수 있다.

금속 킬레이드의 예로서는 티타늄 킬레이트 화합물 [예컨대, 트리에톡시모노(아세틸아세토나토)티타늄, 트리-n-프로폭시모노(아세틸아세토나토)티타늄, 트리에톡시비스(아세틸아세토나토)티타늄, 트리-n-부톡시모노(아세틸아세토나토)티타늄, 트리-sec-부톡시모노(아세틸아세토나토)티타늄, 트리-tert-부톡시모노(아세틸아세토나토)티타늄, 디에톡시비스(아세틸아세토나토)티타늄, 디-n-프로폭시비스(아세틸아세토나토)티타늄, 디이소프로폭시비스(아세틸아세토나토)티타늄, 디-n-부톡시비스(아세틸아세토나토)티타늄, 디-sec-부톡시비스(아세틸아세토나토)티타늄, 디-tert-부톡시비스(아세틸아세토나토)티타늄, 모노에톡시트리스(아세틸아세토나토)티타늄, 모노-n-프로폭시트리스(아세틸아세토나토)티

타늄, 모노이소프로폭시트리스(아세틸아세토나토)티타늄, 모노-n-부톡시트리스(아세틸아세토나토)티타늄, 모노-sec-부톡시트리스(아세틸아세토나토)티타늄, 모노-tert-부톡시트리스(아세틸아세토나토)티타늄, 테트라키스(아세틸아세토나토)티타늄, 트리에톡시모노(에틸아세토나토)티타늄, 트리-n-프로폭시모노(에틸아세토나토)티타늄, 트리아이소프로폭시모노(에틸아세토나토)티타늄, 트리-n-부톡시모노(에틸아세토나토)티타늄, 트리-sec-부톡시모노(에틸아세토나토)티타늄, 트리-tert-부톡시모노(에틸아세토나토)티타늄, 디에톡시비스(에틸아세토나토)티타늄, 디-n-프로폭시비스(에틸아세토나토)티타늄, 디이소프로폭시비스(에틸아세토나토)티타늄, 디-n-부톡시비스(에틸아세토나토)티타늄, 디-sec-부톡시비스(에틸아세토나토)티타늄, 디-tert-부톡시비스(에틸아세토나토)티타늄, 모노에톡시트리스(에틸아세토나토)티타늄, 모노-n-프로폭시트리스(에틸아세토나토)티타늄, 모노이소프로폭시트리스(에틸아세토나토)티타늄, 모노-n-부톡시트리스(에틸아세토나토)티타늄, 모노-sec-부톡시트리스(에틸아세토나토)티타늄, 모노-tert-부톡시트리스(에틸아세토나토)티타늄, 테트라키스(에틸아세토나토)티타늄, 모노(아세틸아세토나토)트리스(에틸아세토나토)티타늄, 비스(아세틸아세토나토)비스(에틸아세토나토)티타늄, 및 트리(아세틸아세토나토)모노(에틸아세토나토)티타늄을 들 수 있음.]; 지르코늄 킬레이트 화합물 [예컨대, 트리에톡시모노(아세틸아세토나토)지르코늄, 트리-n-프로폭시모노(아세틸아세토나토)지르코늄, 트리아이소프로폭시모노(아세틸아세토나토)지르코늄, 트리-n-부톡시모노(아세틸아세토나토)지르코늄, 트리-sec-부톡시모노(아세틸아세토나토)지르코늄, 트리-tert-부톡시모노(아세틸아세토나토)지르코늄, 디에톡시비스(아세틸아세토나토)지르코늄, 디-n-프로폭시비스(아세틸아세토나토)지르코늄, 디이소프로폭시비스(아세틸아세토나토)지르코늄, 디-n-부톡시비스(아세틸아세토나토)지르코늄, 디-sec-부톡시비스(아세틸아세토나토)지르코늄, 디-tert-부톡시비스(아세틸아세토나토)지르코늄, 모노에톡시트리스(아세틸아세토나토)지르코늄, 모노-n-프로폭시트리스(아세틸아세토나토)지르코늄, 모노이소프로폭시트리스(아세틸아세토나토)지르코늄, 모노-n-부톡시트리스(아세틸아세토나토)지르코늄, 모노-sec-부톡시트리스(아세틸아세토나토)지르코늄, 모노-tert-부톡시트리스(아세틸아세토나토)지르코늄, 테트라키스(아세틸아세토나토)지르코늄, 트리에톡시모노(에틸아세토나토)지르코늄, 트리-n-프로폭시모노(에틸아세토나토)지르코늄, 트리아이소프로폭시모노(에틸아세토나토)지르코늄, 트리-n-부톡시모노(에틸아세토나토)지르코늄, 트리-sec-부톡시모노(에틸아세토나토)지르코늄, 트리-tert-부톡시모노(에틸아세토나토)지르코늄, 디에톡시비스(에틸아세토나토)지르코늄, 디-n-프로폭시비스(에틸아세토나토)지르코늄, 디이소프로폭시비스(에틸아세토나토)지르코늄, 디-n-부톡시비스(에틸아세토나토)지르코늄, 디-sec-부톡시비스(에틸아세토나토)지르코늄, 디-tert-부톡시비스(에틸아세토나토)지르코늄, 모노에톡시트리스(에틸아세토나토)지르코늄, 모노-n-프로폭시트리스(에틸아세토나토)지르코늄, 모노이소프로폭시트리스(에틸아세토나토)지르코늄, 모노-n-부톡시트리스(에틸아세토나토)지르코늄, 모노-sec-부톡시트리스(에틸아세토나토)지르코늄, 모노-tert-부톡시트리스(에틸아세토나토)지르코늄, 테트라키스(에틸아세토나토)지르코늄, 모노(아세틸아세토나토)트리스(에틸아세토나토)지르코늄, 비스(아세틸아세토나토)비스(에틸아세토나토)지르코늄, 및 트리(아세틸아세토나토)모노(에틸아세토나토)지르코늄을 들 수 있음.]; 및 알루미늄 킬레이트 화합물 [예컨대, 트리(아세틸아세토나토)알루미늄 및 트리(아세틸아세토나토)알루미늄을 들 수 있음.]을 들 수 있다.

촉매의 사용량은 일반적으로 화합물 (1) 및 (2)의 총 량 1 몰당 약 0.0001 내지 약 1 몰, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 0.1 몰이다.

실록산 화합물이 촉합물인 경우에 있어서, 그 중량 평균 분자량은 표준 폴리스티렌 환산으로 약 500 내지 약 100,000이다.

본 발명에 있어서, 실록산 화합물을 통상적으로 유기용매에 용해하여 코우팅 조성물로 하여 코우팅한다.

본 발명에서 사용할 수 있는 용매의 예로서는, 지방족 탄화수소 용매 [예컨대, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-옥탄, 이소옥탄, 시클로헥산, 및 메틸시클로헥산을 들 수 있음]; 방향족 탄화수소 용매 [예컨대, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 디에틸벤젠, 이소부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디이소프로필벤젠, n-아말나프탈렌, 및 트리메틸벤젠을 들 수 있음]; 1가 알코올(monohydric alcohol) [예컨대, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, 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-노닐 알코올, 2,6-디메틸헵탄올-4, n-데칸올, sec-운데실 알코올, 트리메틸노닐 알코올, sec-테트라데실 알코올, sec-헵타데실 알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질 알코올, 페닐메틸카르비놀 디아세톤 알코올, 및 크레솔을 들 수 있음]; 다가 알코올(polyhydric alcohol) [예컨대, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 펜타디올-2,4, 2-메틸펜타디올-2,4, 헥사디올-2,5, 헵타디올-2,4, 2-에틸헥사디올-1,3, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 및 글리세롤을 들 수 있음]; 케톤 용매 [예컨대, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 n-프로필 케톤, 메틸 n-부틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 n-펜틸 케톤, 에틸 n-부틸 케톤, 메틸 n-헥실 케톤, 디이소부틸 케톤, 트리메틸노난온, 시클로헥산온, 메틸시클로헥산온, 2,4-펜타디온, 아세토닐아세톤, 디아세톤 알코올, 아세토페논, 및 펜톤을 들 수 있음]; 에테르 용매 [예컨대, 에틸 에테르, 이소프로필 에테르, n-부틸 에테르, n-헥실 에테르, 2-

에틸헥실 에테르, 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, 디옥산, 디메틸디옥산, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-헥실 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-2-에틸부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디-n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-헥실 에테르, 에톡시트리글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 디-n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 및 2-메틸테트라히드로푸란을 들 수 있음; 에스테르 용매 [예컨대, 디에틸 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, n-프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, sec-부틸 아세테이트, n-펜틸 아세테이트, sec-펜틸 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸펜틸 아세테이트, 2-에틸부틸 아세테이트, 2-에틸헥실 아세테이트, 벤질 아세테이트, 시클로헥실 아세테이트, 메틸시클로헥실 아세테이트, n-노닐 아세테이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 글리콜 디아세테이트, 메톡시트리글리콜 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, n-부틸 프로피오네이트, 이소아밀 프로피오네이트, 디에틸 옥살레이트, 디-n-부틸 옥살레이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, n-부틸 락테이트, n-아밀 락테이트, 디에틸 말로네이트, 디메틸 프탈레이트, 및 디에틸 프탈레이트를 들 수 있음]; 질소 함유 용매 [예컨대, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, 및 N-메틸피롤리돈을 들 수 있음]; 및 황 함유 용매 [예컨대, 디메틸 술파이드, 디에틸 술파이드, 티오펜, 테트라히드로티오펜, 디메틸 숯폭시드, 숯폭란, 및 1,3-프로판숯톤을 들 수 있음] 등을 들 수 있다. 이들 용매를 단독으로 사용해도 좋고, 혹은 2종 이상의 혼합 용매로 하여 사용해도 좋다.

일반적으로 본 발명에서는 비점이 약 250℃ 이하인 유기 용매를 사용한다. 그 예로서는 알코올 [예컨대, 메탄올, 에탄올, 프로판올]; 다가 알코올 [예컨대, 에틸렌 글리콜, 글리세롤]; 글리콜 에테르 용매 [예컨대, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르]; 글리콜 아세테이트/에테르 용매 [예컨대, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트]; 아미드 용매 [예컨대, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈]; 케톤 용매 [예컨대, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 아세틸아세톤, 메틸 아밀 케톤]; 및 카르복시산 에스테르 용매 [예컨대, 에틸 락테이트, 메톡시메틸 프로피오네이트, 에톡시에틸 프로피오네이트] 등을 들 수 있다. 이들 용매를 단독으로 사용해도 좋고, 혹은 2종 이상의 혼합 용매로 하여 사용해도 좋다.

일반적으로 본 발명에서의 유기 용매의 사용량은 실록산 화합물의 양으로 (완전한 가수분해 및 축합반응 생성물로 환산하여) 약 0.3배 내지 약 25배의 양 (중량으로)이다. 본 발명에서 사용하는 코우팅 조성물은, 실록산 화합물과 유기 용매 및 기타의 필요에 따른 첨가성분을 혼합하여 제조한다.

낮은 유전 상수를 가진 다공성 유전 재료를 필요로 하더라도, 높은 탄성 모듈러스와 높은 재료의 경도를 가진 다공성의 유전 재료가 유리하다.

다공성 유전 재료의 탄성 모듈러스를 향상시키자면, 플라즈마 경화 처리한다. 본 발명의 방법에서는 플루오르 무함유의 플라즈마 가스를 사용한다. "플루오르 무함유"라 함은, 플루오르를 전혀 함유하지 않은 플라즈마 가스를 의미한다. 예컨대, 플루오르 무함유의 플라즈마 가스로서는 CH_4 와 N_2 의 조합, 혹은 H_2 또는 불활성 기체, 예컨대 He, Ar, Ne와 CH_4 와 N_2 의 조합, 혹은 이들의 조합을 사용할 수 있다.

플루오르 무함유의 플라즈마 가스를 사용함으로써 플루오르가 다공성의 저유전 상수 재료(low-k material)와 반응하거나 이 재료속으로 침투할 기회가 없어진다. 이러한 플루오르가 다공성 네트워크 속으로 혼입하게 되면, 공극(void) 생성, 침식이 발생하며, 아울러 이러한 유전 재료를 함유하는 소자, 기기 등에 즉각적인 오동작을 유발하고, 또한 소자, 기기 등의 생산성에 악영향을 주며, 혹은 이들의 사용 수명을 극히 단축하는 등, 유전 재료에 여러 가지 형태의 손상을 가하게 된

다. 더욱이 미결합 플루오르가 유전 재료 속으로 이동하여 기타의 흡수 혹은 혼입된 잔류 화합물들과 반응하거나, 유전체 내의 기타 재료와 접촉하게 됨으로써 심각한 손상을 주게된다. 따라서 플루오르 무함유의 플라즈마 가스를 사용하여 다공성 유전 재료를 경화처리하는 본 발명에 의하여 박막 중에 플루오르가 존재하지 못하게 되거나 그 함량이 극히 감소된다.

플루오르 무함유의 플라즈마 경화처리는, 고주파(RF) 유도결합, RF 용량결합, 헬리컬 공진기, 마이크로웨이브 다운스트림, 및 마이크로웨이브 일렉트론 사이클로트론 공명(ECR) 플라즈마에 의해 실시할 수 있다. 플루오르 무함유의 플라즈마 경화법에 의해 다공성 저유전 상수 재료의 기계적 성질을 개선함으로써, 유전 재료의 기공, 구조, 밀도 및 전기적 성질을 유지하면서 재료의 경도를 증가시킬 수 있다.

실시예

대표적인 플루오르 무함유의 플라즈마 경화법에 있어서, 웨이퍼를 신속한 온도 상승단계에서 신속히 가열하여 소요의 온도까지 올리고, 경화 플라즈마 화학을 발생하는, CH_4 와 N_2 를 함유하는 가스 혼합물으로써 웨이퍼를 플라즈마 경화처리한다. 이 플라즈마 가스는 플라즈마 플루오르가 전혀 함유되어 있지 않다.

플루오르 무함유의 플라즈마 경화 시의 정확한 조건은 어떠한 종류의 플라즈마를 사용하는가에 의존한다. 일반적으로 다공성 유전 재료를 약 1.0 Torr 내지 5.0 Torr 사이의 공정 압력하에서 플라즈마 경화처리한다. 200 mm 웨이퍼에 대한 대표적인 마이크로웨이브 플라즈마 경화 조건의 예는 아래의 표 1에 나온 바와 같다.

[표 1] 200 mm 웨이퍼에 대한 대표적인 마이크로웨이브 플라즈마 경화 조건

마이크로웨이브 플라즈마 출력	1000 - 2000W
웨이퍼 온도	250 - 450℃
공정 압력	1.0 - 5.0 Torr
플라즈마 경화시간	< 180초
플라즈마 가스	CH_4/N_2 또는 $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$
CH_4/N_2 유속	2000 - 3000 sccm
$\text{CH}_4:\text{N}_2$ 가스의 비	0.01 - 0.05

본 발명의 플루오르 무함유의 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 탄성 모듈러스와 재료의 경도는 로(furnace)에서 열에 의해 경화처리된 다공성 유전 재료에 비교할 만한 것이거나 그 보다 높다. 로에서 경화처리된 다공성 유전 재료의 탄성 모듈러스는, 유전 상수가 1.6 내지 2.4인 경우에 일반적으로 약 0.5 GPa 내지 약 5 GPa이다. 본 발명의 플루오르 무함유의 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 탄성 모듈러스는 일반적으로 약 3 GPa 이상이고, 보다 일반적으로는 약 3 GPa 내지 약 10 GPa이다. 로에서 경화처리된 다공성 박막의 재료경도는 약 0.1 GPa 내지 약 0.8 GPa이다. 일반적으로, 본 발명의 플루오르 무함유의 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 재료경도는 약 0.3 GPa 이상이고, 보다 일반적으로는 약 0.5 GPa 내지 1.0 GPa이다.

본 발명의 플루오르 무함유의 플라즈마 경화처리법, 플루오르 함유의 플라즈마 경화처리법 및 수직로(vertical furnace)에서의 열에 의한 경화처리법에서의 공정조건 및 재료물성을 비교한 결과는 표 2에 나와 있다.

[표 2] 상이한 경화처리 조건에서의 공정조건 및 재료물성

	플루오르 무함유의 플라즈마 경화	플루오르 함유의 플라즈마 경화	수직로에서의 열에 의한 경화
처리장치	플라즈마 경화장치	플라즈마 경화장치	수직로
분위기	CH_4/N_2	$\text{CF}_4 + \text{H}_2/\text{N}_2$	LP STD
압력(Torr)	3.50	3.50	0.15
경화온도(℃)	420	420	420
경화시간(분)	2	1.5	60

플라즈마 출력	2000W	2000W	n/a
R.I.	1.2458	1.2580	1.2514
Th/A	6036	6252	5972
3 σ (%)	1.5	1.45	1.5
박막 수축 (%)	-1.9	-2.8	-2.7
유전상수(k)	2.32	2.23	2.22
200℃에서의 유전상수	2.15	2.13	2.12
델타 k	0.17	0.10	0.10
탄성 모듈러스(GPa)	3.82 at 0.20 st. dev.	3.95 at 0.16 st. dev.	3.82 at 0.13 st. dev.
재료경도(GPa)	0.62 at 0.02 st. dev.	0.62 at 0.05 st. dev.	0.63 at 0.03 st. dev.

표 2로부터, 플루오르 무함유의 플라즈마 경화처리에 의해 열처리 경비가 절감될 수 있음을 알 수 있다. 온도는 비교가능한 420℃이지만, 공정시간은, 수직로에서의 열에 의한 경화처리의 경우인 60분에서부터 플루오르 무함유의 플라즈마 경화처리의 경우인 2분으로 단축되고 있다. 본 발명의 플루오르 무함유의 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료는 로에서의 열에 의해 경화처리된 재료와 비교가능한 화학적 안정성과 개선된 칫수 안정성을 나타내고 있다. 화학적 안정성이라 함은, 플루오르 무함유의 다공성 유전 재료가 세정액, 화학 연마액 등의 화공약품에 대한 저항성과, 포토레지스트 애싱(ashing) 공정과 건식 에칭 공정에서의 플라즈마에 의한 손상에 대한 저항성이 있다는 것을 의미한다.

플루오르 무함유의 플라즈마 경화처리는, 로에서 열에 의해 경화처리된 저유전 상수의 박막에 비하여 다공성 박막으로부터 올리고머 상태의 폴리실리카 및 기타 물질의 가스발생을 감소시키거나 가스발생이 없도록 한다. 더욱이 플루오르를 함유하는 플라즈마 가스를 사용하는 플라즈마 경화처리법과는 달리, 본 발명의 플루오르 무함유의 플라즈마 경화처리법은 박막에서 현저한 양의 극성 화학종을 발생하지 않는다.

산업상 이용 가능성

통상적으로, 이러한 플루오르를 사용하는 플라즈마 경화처리법에서 박막의 최초 플라즈마 경화처리에 의해 화학적 및 전기적인 변화를 유발하는데, 이들 변화는 박막을 컨디셔닝하는 2차 후경화 플라즈마 처리를 채용함으로써 반전되거나 보상된다. 그러나 플루오르 무함유의 플라즈마 가스를 사용함으로써 본 발명의 플라즈마 경화처리법은 불필요한 변화를 일으키는 일이 없이 박막을 경화시키는 단일 공정을 구비한다. 따라서 박막의 추가적인 후경화 처리를 할 필요가 없다.

본 발명을 설명하기 위한 목적으로 몇가지 대표적인 실시형태에 대해 설명하지만, 본 발명의 범위를 일탈하지 않는 한, 당업자라면 조성물과 방법을 여러 가지로 변화시킬 수 있다. 따라서 본 발명은 개시된 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 청구범위의 기재에 의해 허용되는 완전한 범위를 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

제 1 유전 상수, 제 1 탄성 모듈러스 및 제 1 재료 경도를 가진 다공성 유전 재료를 제조하고,

다공성 유전 재료를 플루오르 무함유 플라즈마 가스에 의해 플라즈마 경화하여, 제 1 유전 상수와 동일하거나 제 1 유전 상수보다 적은 제 2 유전 상수와 제 1 탄성 모듈러스보다 큰 제 2 탄성 모듈러스 및 제 1 재료 경도보다 큰 제 2 재료 경도를 가진 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료를 제조하는, 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 재료의 제조방법에 있어서, 플루오르 무함유 플라즈마 가스가 CH₄ 플라즈마 가스와 N₂ 플라즈마 가스의 조합인 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 재료의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료가 유기 유전 재료, 무기 유전 재료, 또는 이들의 조합으로 된 군으로부터 선택되는 제조방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 유기 유전 재료가 수소 실세스퀴옥산(hydrogen silsesquioxane), 메틸실세스퀴옥산(methylsilsesquioxane) 및 이들의 조합으로 된 군으로부터 선택되는 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 스핀-온(spin-on) 방법 또는 화학 증착법을 이용하여 기판 위에 유전 코우팅을 형성한 후에 이 코우팅에 기공을 형성함으로써, 다공성 유전 재료를 제조하는 제조방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료는, 포로젠(porogen)에 의해 형성시킨 다공성 유전 재료, 용매에 의해 형성시킨 다공성 유전 재료, 분자 조작에 의해 형성시킨 다공성 유전 재료 혹은 이들의 조합으로 된 군으로부터 선택되는 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료를 약 450℃ 이하의 온도에서 경화시키는 제조방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료를 약 250℃ 내지 약 450℃ 사이의 온도에서 경화시키는 제조방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료를 약 1.0 Torr 내지 약 5.0 Torr 사이의 압력에서 경화시키는 제조방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료를 약 180초 동안 혹은 그 이하의 시간 동안 경화시키는 제조방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 플루오르 무함유 플라즈마 가스가 추가로 H₂ 가스를 함유하는 것인 제조방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 플루오르 무함유 플라즈마 가스가 추가로 비활성 가스를 함유하는 것인 제조방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 불활성 가스가 He, Ar, Ne 혹은 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 제조방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 플루오르 무함유 플라즈마 가스가 CH_4 대(對) N_2 의 가스비(gas ratio)를 가지고, 이 가스비가 약 0.01 내지 약 0.05인 제조방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료의 제 1 탄성 모듈러스와 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 제 2 탄성 모듈러스 사이의 탄성 모듈러스의 증가가 약 50% 이상인 제조방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료의 제 1 탄성 모듈러스와 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 제 2 탄성 모듈러스 사이의 탄성 모듈러스의 증가가 약 100% 이상인 제조방법.

청구항 16.

제1항에 있어서, 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 제 2 탄성 모듈러스가 약 3 GPa 이상인 제조방법.

청구항 17.

제1항에 있어서, 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 제 2 탄성 모듈러스가 약 3 GPa 내지 약 10 GPa 인 제조방법.

청구항 18.

제1항에 있어서, 다공성 유전 재료의 제 1 재료 경도와 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 제 2 재료 경도 사이의 재료 경도의 증가가 약 50% 이상인 제조방법.

청구항 19.

제1항에 있어서, 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 제 2 재료 경도가 약 0.3 GPa 이상인 제조방법.

청구항 20.

제1항에 있어서, 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 제 2 재료 경도가 약 0.5 GPa 내지 약 1.0 GPa인 제조방법.

청구항 21.

제1항에 있어서, 열에 의해 경화처리된 다공성 유전 재료에 비하여, 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료의 가스발생 레벨이 유의하게 감소되거나 가스발생이 없는 제조방법.

청구항 22.

제1항의 제조방법에 의해 제조된 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료.

청구항 23.

제1항의 제조방법에 의해 제조된 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료를 함유한 전자 디바이스.

청구항 24.

제1항의 제조방법에 의해 제조된 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 코우팅을 가진 기관.

청구항 25.

유전 상수가 약 1.1 내지 약 2.7이고, 탄성 모듈러스가 약 3 GPa 내지 10 GPa인 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료.

청구항 26.

유전 상수가 약 1.5 내지 약 2.3이고, 탄성 모듈러스가 약 3 GPa 내지 10 GPa인 플루오르 무함유 플라즈마 경화된 다공성 유전 재료.