

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09D 183/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월31일 10-0618301 2006년08월24일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7004584	(65) 공개번호	10-2001-0031542
(22) 출원일자	2000년04월28일	(43) 공개일자	2001년04월16일
번역문 제출일자	2000년04월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1999/004050	(87) 국제공개번호	WO 2000/12640
국제출원일자	1999년07월28일	국제공개일자	2000년03월09일

(81) 지정국 국내특허 : 일본, 대한민국, 미국,

 EP 유럽특허 : 독일, 영국, 네덜란드,

(30) 우선권주장	평10/247430	1998년09월01일	일본(JP)
	평11/96367	1999년04월02일	일본(JP)

(73) 특허권자 쇼꾸바이 카세이 고교 가부시기가이샤
 일본국 가나가와 210-0913 가와사키-시 사이와이-구 호리가와-초 580

(72) 발명자 나카시마아키라
 일본국 후쿠오카808-0027키타큐슈-시와카마쥬-구키타미나토-마치
 13-2

 코마쥬미치오
 일본국 후쿠오카808-0027키타큐슈-시와카마쥬-구키타미나토-마치
 13-2

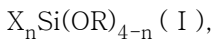
(74) 대리인 김동완

심사관 : 이순국

(54) 낮은 유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기위한 코팅 액체 및 그의 필름으로 코팅된 기질

요약

본 발명은 3 또는 그 이하의 유전상수를 지니는 저-밀도 절연 필름을 형성할 수 있고, 산소 플라즈마 및 에칭 작업과 같은 적응 과정에 대한 저항성 뿐만 아니라 기질에 대한 부착과 필름 강도에 뛰어난 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체를 제공하는 것이다. 더욱이, 상기 코팅 액체를 사용하여 얻어지고 상기 특성을 지니는 실리카-포함 필름으로 코팅된 기질을 제공하는 것이다. 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체는 (i) 폴리실록산(polysiloxane) 및 (ii) 쉽게 분해되는 수지에 의해 주로 구성되는 폴리머 조성을 포함하고, 상기 폴리실록산은 미세한 실리카 입자와 다음의 식(I)으로 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란 사이의 반응 생성물이고:



여기서 X는 수소 원자, 플루오르 원자, 1~8 탄소원자의 플루오르화되지 않은 또는 플루오르화된 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; R은 수소 원자, 1~8 탄소원자의 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; 및 n은 0~3의 정수이다.

색인어

유전상수, 실리카-포함 필름, 코팅 액체, 코팅된 기질

명세서

기술분야

본 발명은 3 또는 그 이하의 낮은 유전상수를 지니고 산소 플라스마(oxygen plasma) 및 에칭 작업과 같은 적층 과정에 뛰어난 저항성을 지니는 저-밀도 필름을 형성할 수 있는 낮은 유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체에 관한 것이고, 상기 성질을 보이는 실리카-포함 필름으로 코팅한 기질에 관한 것이다.

배경기술

0.25 마이크론 또는 더 작은 디자인 규칙에서 통합되는 복합-레벨 연결(multi-level interconnect)을 지닌 반도체 장치에서, 정전기 유도에 의한 금속 와이어링 임피던스(metal wiring impedance)는 그러한 반도체 장치의 증진된 통합에 필요한 금속 와이어링 층 사이에 좁은 공간 때문에 증가된다. 그러므로, 반응 속도의 지연과 파워 소비(power consumption)의 증가는 해결되어야 할 문제들이다. 이것을 모사(coping)하기 위해서, 반도체 기질과 알루미늄 와이어링 층 사이 또는 금속 와이어링 층들 사이에 배치된 연결 절연(insulating) 필름의 유전상수를 최소화하는 것이 필요하다.

일반적으로 상기 목적으로 배치된 연결 절연 필름은 CVD(chemical vapor deposition) 방법과 같은 기체상 성장방법 또는 종래의 코팅 액체를 사용한 코팅방법에 의해 형성된다.

그러나, CVD 방법과 같은 기체상 성장방법에 의해 얻어지는 실리카-포함 필름의 유전상수는 3.5(플루오르-도핑 실리카 필름의 경우) 또는 더 높고, 3 보다 낮은 유전상수를 지니는 실리카-포함 필름의 형성은 다르다고 여겨진다. 반면에, CVD 방법 또는 코팅방법에 의해 기질 위에 형성되는 폴리아릴 수지(polyaryl resin), 플루오르 첨가된 폴리이미드 수지(fluorinated polyimide resin) 또는 플루오르-수지(fluoro-resin)를 포함하는 코팅 필름은 약 2의 유전상수를 보인다. 그러나, 이 필름들은 기질 표면 또는 그것의 처리에 사용되는 방염 물질(resist material)에 대한 부착이 약할 뿐 아니라 화학 물질 및 산소 플라스마에 대한 저항성이 좋지 않다는 단점을 지닌다.

알콕시실란(alkoxysilane)의 부분적 가수분해물을 포함하는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 종래의 코팅 액체는 약 2.5의 유전상수를 지니는 코팅 필름을 얻을 수 있다. 그러나, 코팅 필름은 기질 표면에 대한 부착이 약하다는 단점을 지닌다.

본 발명의 발명자들은 미세한 실리카 입자들과 할로겐화 실란(halogenated silane) 또는 그들의 가수분해물 사이에 반응 산물로 구성된 코팅 액체로부터 얻어지는 실리카-포함 필름이 3 또는 그 이하의 유전상수를 보이고, 기질 표면에 부착, 기계적 강도 및 알칼리 저항과 같은 화학적 저항성 뿐만 아니라 크랙(crack) 저항성에서 뛰어나다는 것을 발견하였다. 그러한 연구를 기초로 하여, 특허신청은 출원되었고, 일본 공개특허공보 제 9(1997)-315812호로 공개되었다.

낮은-유전상수를 지니는 절연 필름을 얻기 위해서, 유전상수를 낮추기 위한 다공성 저-밀도 필름을 형성하는 것이 제안되었다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 제 8(1996)-330300호는 3 이상이 아닌 유전상수를 지닌 절연 필름을 형성하기 위한 방법을 공개하였다. 이 공보에 공개된 발명에 따라, 낮은-유전상수를 지니는 절연 필름은 SOG(spining on glass) 방법에 의해 기질 위에 5-나프토퀴논디아지도설포닉 에스테르(naphthoquinonediazidosulfonic esters), 4-나프토퀴논디아지도설포닉 에스테르(4-naphthoquinonediazidosulfonic esters), 퀴논디아자이드(quinonediazides), 디아조늄염(diazonium salts), 아자이드 화합물(azide compounds), 말레인산 유도체(maleic acid derivatives), 아세트조산 유도체(acetoacetic acid derivatives), 디아조멜드럼 유도체(diazomeldrum derivatives), t-부톡시카르보닉 에스테르 유도체

(t-butoxycarbonic ester derivatives) 및 폴리부텐설폰 유도체(polybutenesulfone derivatives)와 같은 유기화합물의 기체-생성 성분들을 용해시킨 코팅 액체를 적용시키고, 그런 후 코팅 필름을 가열하고 또는 필름을 다공성으로 만들기 위해 복사선으로 조사하여 형성된다.

그러나, 3 이상이 아닌 유전상수를 지니는 절연 필름이 기체-생성 성분들을 포함하는 코팅 액체로부터 얻어질지라도, 기질에 대한 결과적 필름의 부착과 필름의 강도는 항상 만족스러운 것은 아니다.

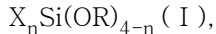
본 발명의 발명자들에 의한 다양한 연구의 결과로서, 낮은-유전 상수를 얻기 위해 코팅 필름을 심하게 다공성으로 만드는 것은 플라즈마 에칭 또는 방염 물질의 필링(peeling) 과정에서 산소 플라즈마의 조사(irradiation)로 인해 필름의 품질을 저하시킬 것이고, 그러한 저하 경향은 특히 상대적으로 큰 사이즈의 포어(pores) 또는 빈공간(voids)을 지니는 다공성 필름(다공성 실리카-포함 필름을 포함)에서 두드러지게 나타날 것이라고 발견하였다.

상기 서술한 그러한 상황하에, 3 또는 그 이하의 유전상수를 지니는 저-밀도 절연 필름을 형성할 수 있고, 기질에 대한 부착과 필름 강도와 마찬가지로 산소 플라즈마 및 에칭 작업과 같은 적응 과정에 뛰어난 저항성을 지닌 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체의 개발에 대한 강력한 요구들이 있어왔다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 선행기술의 상기 문제들을 해결해야 할 목적으로 수행되었다. 따라서, 본 발명의 목적은 3 또는 그 이하의 유전상수를 지니는 저-밀도 절연 필름을 형성할 수 있고, 산소 플라즈마 및 에칭 작업과 같은 적응 과정에 대한 저항성 뿐만 아니라 기질에 대한 부착과 필름 강도에 뛰어난 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체를 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 상기 성질을 지니는 실리카-포함 필름으로 갖추어진 기질을 제공하는 것이다.

본 발명에 따라 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체는 i) 폴리실록산(polysiloxane) 및 ii) 쉽게 분해되는 수지에 의해 주로 구성되는 폴리머 조성을 포함하고, 상기 폴리실록산은 미세한 실리카 입자와 다음의 식(I)으로 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란 사이의 반응 생성물이고:



여기서 X는 수소 원자, 플루오르 원자, 1~8 탄소원자의 플루오르화되지 않은 또는 플루오르화된 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; R은 수소 원자, 1~8 탄소원자의 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; 및 n은 0~3의 정수이다.

폴리머 조성은 폴리실록산과 쉽게 분해되는 수지가 분자적 연쇄 수준에서 서로 연결되고 상호침투된(interpenetrated) 폴리머 조성이 바람직하다.

미세한 실리카 입자들은 바람직하게 상기 식(I)으로 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란을 가수분해하여, 선택적으로 노화(aging)에 의해 얻어진다.

폴리실록산은 바람직하게 상기 식(I)으로 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란의 가수분해물이 미세한 실리카 입자의 표면과 반응하도록 하여 얻어진다.

쉽게 분해되는 수지는 바람직하게 500°C 보다 높지 않은 온도에서 가열하거나 자외선, 적외선, 엘렉트론 빔(electron beam), X-선(X-ray) 또는 산소 플라즈마로 조사하여 분해되거나 증기화 되는 수지이다. 더욱이, 쉽게 분해되는 수지는 바람직하게 폴리스티렌에 대하여 500~50,000의 수평균 분자량을 지닌다.

폴리머의 조성은 바람직하게 (a) 5~50 nm의 평균 입자 직경을 지니는 미세한 입자의 실리카, (b) 상기 식(I)으로 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란, 및 (c) 물에 불용성인 유기용매에 용해된 쉽게 분해되는 수지, 그것에 물과 산 촉매, 또는 산 촉매를 포함하는 수용액으로 구성되는 용액에서 알콕시실란의 촉매 가수분해 반응에 의해 얻어진다.

폴리머 조성에서 SiO₂에 관하여 쉽게 분해되는 수지(B)에 대한 폴리실록산(A)의 중량비는 95/5~50/50이 바람직하다.

폴리실록산을 제조하는데 다 사용되는 SiO_2 에 관하여 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란(B)에 대한 미세한 실리카 입자(A)의 중량 혼합비(A/B)는 1/99~10/90이 바람직하다.

본 발명에 따라 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름으로 코팅된 기질은 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위해서 코팅 액체를 기질 위에 적용하고 이렇게 코팅 필름을 가열하고, 그런 후 500℃ 보다 높지 않은 온도에서 열처리하거나 자외선, 적외선, 엘렉트론 빔(electron beam), X-선(X-ray) 또는 산소 플라즈마로 조사하여 필름 안에 포함된 쉽게 분해되는 수지를 분해하고 증기화함에 의해 형성되는 저-밀도 필름이다.

낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름으로 코팅된 기질에서, 상기 방법에 의하여 형성된 저-밀도 필름에서 존재하는 포어 또는 빈공간의 평균 직경은 5 nm보다 크지 않는 것이 바람직하다.

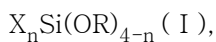
본 발명에 따라 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체와 그러한 필름으로 코팅된 기질은 하기와 같이 상세히 기술된다.

낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

본 발명에 따라 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체는 폴리머 조성, 바람직하게 주로 (i) 폴리실록산 및 (ii) 쉽게 분해되는 수지에 의해 구성되는 상호침투된(interpenetrated) 폴리머 조성으로 구성된다.

폴리실록산

본 발명에서, 폴리실록산은 미세한 실리카 입자와 다음의 식(I)에



의해 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란의 가수분해물의 반응 생성물로서 얻어질 수 있고, 여기서 X는 수소 원자, 플루오르 원자, 1~8 탄소원자의 플루오르화되지 않은 또는 플루오르화된 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; R은 수소 원자, 1~8 탄소원자의 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; 및 n은 0~3의 정수이다.

미세한 실리카 입자들

미세한 실리카 입자는 상기 식(I)에 의해 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란을 가수분해하고 물, 유기용매 및 암모니아 존재하에 알콕시실란의 가수분해물을 중축합(polycondensing)하여 얻어질 수 있다. 미세한 실리카 분말을 제조하기 위해서, 앞서 말한 일본 공개특허공보 제 9(1997)-315812호에 기술된 방법 또는 지금까지 알려진 다른 방법이 적합하다. 상기 식(I)에 의해 표현되는 적합한 알콕시실란의 예로는 테트라메톡시실란(tetramethoxysilane), 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane), 테트라이소프로폭시실란(tetraisopropoxysilane), 테트라부톡시실란(tetrabutoxysilane), 테트라옥틸실란(tetraoctylsilane), 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane), 메틸트리이소프로폭시실란(methyltriisopropoxysilane), 에틸트리이소프로폭시실란(ethyltriisopropoxysilane), 옥틸트리메톡시실란(octyltrimethoxysilane), 옥틸트리에톡시실란(octyltriethoxysilane), 비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxy silane), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane), 페닐트리메톡시실란(phenyl trimethoxysilane), 페닐트리에톡시실란(phenyltriethoxysilane), 트리메톡시실란(trimethoxysilane), 트리에톡시실란(triethoxysilane), 트리이소프로폭시실란(triisopropoxysilane), 플루오로트리메톡시실란(fluorotrimethoxysilane), 플루오로트리에톡시실란(fluorotriethoxysilane), 디메틸디메톡시실란(dimethyl dimethoxysilane), 디메틸디에톡시실란(dimethyldiethoxysilane), 디에틸디메톡시실란(diethyldimethoxysilane), 디에틸디에톡시실란(diethyldiethoxysilane), 디메톡시실란(dimethoxysilane), 디에톡시실란(diethoxysilane), 디플루오로디메톡시실란(difluorodimethoxysilane), 디플루오로디에톡시실란(dimethyldiethoxysilane), 트리플루오로메틸트리메톡시실란(trifluoromethyltrimethoxysilane) 및 트리플루오로메틸트리에톡시실란(trifluoromethyltriethoxysilane)을 포함한다.

유기용매는 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올과 같은 알코올류, 메틸에틸케톤(methylethylketones) 및 메틸이소부틸케톤(methylisobutyl ketones)과 같은 케톤류, 메틸셀로솔브(methylcellosolve), 에틸셀로솔브(ethylcellosolve) 및 프로필렌글리콜모노프로필에테르(propyleneglycolmono propylether)과 같은 글리콜 에테르류, 에

틸렌글리콜(ethyleneglycol), 프로필렌글리콜(propyleneglycol) 및 헥실렌글리콜(hexyleneglycol)과 같은 글리콜류 및 메틸아세테이트(methylacetate), 에틸아세테이트(ethylacetate), 메틸락테이트(methyl lactate) 및 에틸락테이트(ethylactate)와 같은 에스테르류 중에서 선택된다.

미세한 실리카 입자를 제조하는 방법은 하기에 좀 더 상세하게 기술된다.

좀 더 상세하게는, 미세한 실리카 입자를 제조하기 위한 방법은 알콕시실란의 가수분해 반응에 효과를 주기 위해서 적어도 하나의 알콕시실란과 암모니아 수용액이 교반하에 물과 알코올로 주로 구성된 용액에 첨가되는 혼합단계를 포함한다.

용액에서, 알콕시실란의 가수분해 반응에 필요한 물은 알콕시실란의 구성요소인 Si-OR mol에 대하여 0.5~50 mol이 포함되고, 더욱 바람직하게 1~25 mol이 포함된다.

이에 반해서, 촉매로서 기능을 하는 암모니아는 SiO₂에 대하여 알콕시실란 mol당 바람직하게는 0.01~1 mol의 양으로 첨가되고, 더욱 바람직하게는 0.05~0.8 mol이다.

알콕시실란의 가수분해 반응은 바람직하게 180℃ 보다 더 낮지 않은, 특히 200℃ 또는 더 높은 온도에서 압열멸균(autoclave)과 같은 열-저항과 압력-저항인 용기에서 수행된다. 반응 생성물은 가수분해 반응에 있어서와 같은 동일한 온도에서 또는 더 높은 온도에서 노화된다. 반응 온도 및/또는 노화 온도의 온도가 높을수록, 알콕시실란의 가수분해물의 중축합은 촉진되고, 그후에 미세한 실리카 입자는 입자내부에서 더욱 치밀하게 된다. 가수분해 반응 및/또는 노화가 그러한 온도에서 수행될 때, 미세한 실리카 입자는 매우 치밀하게 되고, 그것에 의하여 그 자체의 미세한 입자의 수분 흡착성은 더 낮아지고, 입자 표면에 잔존하는 작용기(functional group)의 양은 감소된다.

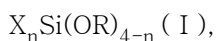
또한 미세한 실리카 입자의 형성과 성장은 예를 들어 에틸렌글리콜과 같은 높은-끓는점(high-boiling-point) 용매를 교반하에 물과 알코올을 포함하는 상기 용액에 첨가하고, 그런 후 알콕시실란의 가수분해 반응을 행하여 수행될 수 있다. 그러한 높은-끓는점 용매가 알콕시실란이 가수분해될 때 용액에 존재한다면, 알콕시 그룹의 트랜스에스테르화반응(transesterification reaction)은 실행될 것이다. 그 결과, 높은-끓는점 용매는 미세한 실리카 입자 내부에서 포착되고, 그것에 의하여 다공성 저-밀도 실리카 입자를 얻는다.

더욱이, 본 발명에서 알칼리 금속 실리케이트를 조건하에서 얻은 실리카-졸 또는 이온교환 단계 또는 가수분해 단계에서와 같은 것들은 본 발명의 미세한 실리카 입자들로서 사용될 수 있다. 게다가, 주로 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)로 구성된 제올라이트(zeolite)로부터 알루미늄을 제거하여 얻어진 다공성의 미세한 제올라이트 입자들은 또한 본 발명에 사용될 수 있다.

미세한 실리카 입자의 평균 직경은 바람직하게 5~50 nm이고, 더욱 바람직하게는 10~50 nm이다. 입자의 평균 직경이 이 범위에 있는 한, 미세한 실리카 입자는 일정한 사이즈의 입자들 또는 적어도 두 개의 타입의 다른 입자 사이즈를 지니는 미세한 입자들을 가질 것이다. 미세한 실리카 입자의 형태는 구형(spherical) 또는 비구형(non-spherical)일 수 있다. 입자의 평균 직경은 5 nm 보다 작을 때, 코팅 액체가 시간에 따른 좋은 안정성을 지니기는 어렵다. 이에 반하여, 입자의 평균 직경은 50 nm 이상일 때, 문제점들이 마이크로포토리토그래피(micro photolithography) 단계에서 마이크로-가공(micro-processing)시에 일어날 것이다.

폴리실록산의 제조

본 발명에서 사용하기 위한 폴리실록산은 유기용매에서 미세한 실리카 입자와 다음의 식(I)으로 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란을 혼합하고, 그런 후 물과 촉매 존재하에 알콕시실란의 가수분해를 수행하여 얻어질 수 있다.



여기서 X는 수소 원자, 플루오르 원자, 1~8 탄소원자의 플루오르화되지 않은 또는 플루오르화된 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; R은 수소 원자, 1~8 탄소원자의 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; 및 n은 0~3의 정수이다.

상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란의 예로는 미세한 실리카 입자의 제조에 수행되는 것과 같은 알콕시실란을 포함한다. 이 단계에서 사용되는 알콕시실란은 미세한 실리카 입자의 제조에 수행되는 것과 같거나 다를 수 있다.

유기용매에 있어서, 미세한 실리카 입자의 제조에서 사용되는 것과 같은 유기용매 뿐만 아니라 헥산, 시클로헥산 및 옥탄과 같은 탄화수소류 및 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌(mesitylene)과 같은 탄화수소류도 사용될 수 있다.

촉매에 있어서, 염산, 질산 및 황산과 같은 무기산, 아세트산, 수산(oxalic acid) 및 톨루엔설폰산(toluenesulfonic acid)과 같은 유기산 및 금속비누(metallic soap)와 같은 수용액에서 산성을 나타내는 화합물들이 사용될 수 있다.

촉매는 바람직하게 알콕시실란 mol에 대하여 0.001~1 mol의 양으로 첨가된다.

게다가, 알콕시실란의 가수분해 반응에 필요한 물은 바람직하게 알콕시실란의 구성요소인 Si-OR mol에 대하여 0.1~5 mol이 첨가되고, 더욱 바람직하게 0.1~2 mol이 첨가된다.

폴리실록산을 제조하는데 SiO_2 에 관하여 사용되는 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란(B)에 대한 미세한 실리카 입자(A)의 중량 혼합비(A/B)는 바람직하게 1/99~10/90, 더욱 바람직하게는 1/99~5/95이다. 혼합비(A/B)가 1/99보다 적을 때, 알콕시실란의 가수분해 반응은 미세한 실리카 입자의 표면에서 뿐만 아니라 대부분의 유기용매 및 입자 표면 넘어서도 진행되고, 그 결과 폴리실록산과 가외의(extra) 알콕시실란 가수분해물은 시간에 따른 낮은 안정성을 보인다. 혼합비(A/B)가 10/90 이상일 때, 기질 위에 코팅된 실리카-포함 필름에서 폴리실록산의 입자 사이의 결합력은 미세한 실리카 입자의 표면에서 반응된 알콕시실란 가수분해물의 부족으로 줄어들며, 필름의 강도는 충분하지 못하다.

이 단계에서 반응 조건을 제한하는 것은 아니지만, 바람직하게 100℃ 보다 높지 않게, 더욱 바람직하게 80℃ 또는 더 낮게, 0.5~5시간 동안 더욱 바람직하게 0.5~3시간 동안 교반하에 수행되는 것이 바람직하다.

상기 조건하에 미세한 실리카 입자의 표면에 결합하는 알콕시실란의 가수분해물인 폴리실록산이 얻어진다.

그러나, 그러한 폴리실록산을 제조하기 위한 공정은 상기 기술된 것으로 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 일본 공개특허 공보 제 9(1997)-315812호로 기술된 공정에 의해 제조된 폴리실록산도 또한 적합하다.

본 발명에 따른 폴리머 조성은 폴리실록산을 제조하는 단계를 필요로 하지 않고 미세한 실리카 입자, 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란 및 쉽게 분해되는 수지로 구성된 용액을 촉매의 가수분해 반응하여 하기에 기술된 것과 같이 직접 제조될 수 있다.

쉽게 분해되는 수지

본 발명에서 사용하기 위한 쉽게 분해되는 수지는 500℃보다 높지 않은 온도에서 또는 자외선, 적외선, 엘렉트론 빔, X-선, 또는 산소 플라스마를 조사하고 가열하여 분해되거나 증기화 되는(vaporized) 성질을 지닌다. 적당한 쉽게 분해되는 수지의 예로는 셀룰로오스 수지(cellulose resins), 폴리아미드(polyamide) 수지, 폴리에스테르(polyester) 수지, 아크릴 수지(acrylic), 폴리에테르(polyether) 수지, 폴리올레핀(polyolefin) 수지, 폴리올(polyol) 수지 및 에폭시(epoxy) 수지들을 포함한다.

이런 쉽게 분해되는 수지의 수-평균 분자량(number-average molecular weight)은 폴리스티렌에 대하여 바람직하게 500~50,000이고, 더욱 바람직하게 5,000~30,000이다. 수지의 수-평균 분자량은 50,000 이상 일때, 상대적으로 큰 사이즈를 지니는 포어 또는 빈공간은 수지가 분해되고 증기화 되는 동시에 기질 위에 코팅되는 실리카-포함 필름내에 형성하기 쉽다. 결과적으로, 기질에 대한 결과적 필름의 부착의 약화, 필름 강도의 저하, 에칭 가스 성분의 흡수(soaking) 및 산소 플라스마의 조사에 따른 필름 질의 저하는 그러한 수지가 사용될 때 일어날 수 있다. 수지의 수-평균 분자량은 500 이하 일 때, 저-밀도 필름이 형성될 수 있고, 결과적인 실리카-포함 필름의 유전상수를 낮게 하는 것이 어렵게 된다.

폴리머 조성

본 발명에서 사용되는 폴리머 조성은 주로 (i) 폴리실록산 및 (ii) 쉽게 분해되는 수지에 의해 구성되는 조성이다.

바람직하게 폴리머 조성은 폴리실록산과 쉽게 분해되는 수지가 분자 체인(molecular chain) 수준에서 서로 균일하게 뒤섞여있는 상호침투된(interpenetrated) 폴리머 조성이다.

폴리머 조성에서 SiO_2 에 관하여 쉽게 분해되는 수지(B)에 대한 폴리실록산(A)의 중량비는 바람직하게 95/5~50/50, 더욱 바람직하게 90/10~50/50이다. 95/5 이상의 중량비(A/B)에서 그러한 성분을 포함하는 코팅 액체가 사용될 때, 3 보다 낮은 유전상수를 지니는 실리카-포함 필름이 항상 얻어질 수 있는 것은 아니고, 또한 중량비(A/B)가 50/50 이하일 때, 실리카-포함 필름의 필름 강도는 부적당하게 감소된다.

폴리머의 조성은 폴리스티렌에 대하여 바람직하게 500~50,000의 수평균 분자량을 지니고, 더욱 바람직하게 1,000~30,000의 수평균 분자량을 지닌다.

폴리머 조성은 케톤류, 에테르류, 에스테르류, 탄화수소류 및 방향족 탄화수소류 중 어느 것에 용해된 (i) 폴리실록산 및 (ii) 쉽게 분해되는 수지의 혼합에 의해 제조될 수 있다. 그러한 혼합물을 제조하기에 앞서, 상기 식(I)에 의해 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란은 선택적으로 유기 용매에 첨가될 수 있다.

따라서, 폴리실록산과 쉽게 분해되는 수지의 혼합물을 포함하는 얻어진 용액은 바람직하게 소량의 물과 산 촉매 존재하에 1~6시간 동안 20~60°C에서 교반한다. 그러한 온도 조건하에 교반하여, 폴리실록산의 2차 가수분해 반응은 쉽게 분해되는 수지의 골격(skeleton)에서 진행되고, 그것에 의하여 폴리실록산과 쉽게 분해되는 수지가 서로 균일하게 뒤얹혀있는 상호침투된 폴리머 조성을 얻는다. 그러나, 쉽게 분해되는 수지의 종류와 적용되는 다른 조건에 따라 그러한 균일하게 얹혀있는 조성은 얻지 못할 수 있다.

폴리머의 조성은 미세한 실리카 폴리머, 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란 및 물에 불용성인 유기용매에 용해된 쉽게 분해되는 수지로 구성된 용액에서 촉매 가수분해 반응을 수행하여 직접 제조될 수 있다. 이 방법에 따라, 상호침투된 폴리머 조성은 쉽게 제조될 수 있다.

상세하게는, 그러한 폴리머 조성은 (a) 5~50 nm의 평균 입자직경을 지니는 미세한 실리카 입자, (b) 상기 식(I)에 의해 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란, 및 (c) 물에 불용성인 유기용매에 용해된 쉽게 분해되는 수지, 그것에 물과 산 촉매, 또는 산 촉매를 포함하는 수용액으로 구성된 용액에서 알콕시실란의 촉매 가수분해 반응에 의해 얻어진다.

상기에서 기술된 것과 같이, SiO_2 에 대하여 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란(B)에 대한 미세한 실리카 입자의 중량 혼합비(A/B)는 바람직하게 1/99~10/90이고, 더욱 바람직하게 1/99~5/95이다. 게다가, 쉽게 분해되는 수지는 쉽게 분해되는 수지에 대한 폴리실록산의 앞서 말한 중량비가 얻어질 수 있도록 혼합된다.

더욱 상세하게는, 상호침투된 폴리머 조성을 제조하기 위한 상기 방법은 두 층으로 분리되도록 유기용매와 물로 구성된 용액을 사용하고, 유기용매와 물 층 사이의 경계면에서 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란의 가수분해 반응을 수행하며, 그런 후 알콕시실란의 가수분해물을 쉽게 분해되는 수지가 용해된 유기용매층으로 추출한다.

이 방법에서, 알콕시실란의 가수분해 반응은 유기용매층으로 분산된 미세한 실리카 입자의 표면으로 진행할 것이고, 그 후에 생성된 폴리실록산은 유기용매에 용해된 쉽게 분해되는 수지와 얹히게 될 것이다.

상기 단계에서 준비된 실리카 미세 입자들은 정제하지 않고 직접 사용될 수 있다. 그러나, 실리카 미세 입자들은 폴리실록산(polysiloxane)의 제조 또는 고분자 조성물의 직접적인 제조에 사용되기 전에 한외 여과법(ultrafiltration)과 증류법(distillation) 등으로 정제되는 것이 바람직하다.

쉽게 분해되는 수지를 녹이는 데 사용되는 유기 용매로는, 물에 녹지 않는 성질을 지니는 어떠한 용매라도 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 유기 용매의 예로는 메틸에틸케톤과 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤, 에틸에테르와 부틸에테르와 같은 에테르, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸락테이트 및 에틸락테이트와 같은 에스테르, 헥산, 시클로헥산 및 옥탄과 같은 탄화수소, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소가 있다. 이러한 용매들 중, 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤은 실리카 미세 입자들의 분산력과 쉽게 분해되는 수지의 용해도의 견지에서 사용된다.

유기 용매의 양은 사용되는 용매와 쉽게 분해되는 수지의 종류에 따라 변하지만, 쉽게 분해되는 수지를 완전히 녹이기에 충분한 양으로 사용된다. 예를 들어, 산화 분해력을 지닌 아크릴 수지가 쉽게 분해되는 수지로 사용되고 메틸이소부틸케톤이 유기 용매로 사용되면, 메틸이소부틸케톤(A)은 아크릴 수지(B)와 1~10의 중량비(A/B)로 혼합된다.

쉽게 분해되는 수지의 용해가 용이하도록 유기 용매는 그 끓는점보다 높지 않은 온도로 가열될 수 있다. 그러나, 그러한 경우에 상기에서 기술한 알콕시실란(alkoxysilane)의 가수분해 반응에 필요한 온도로 유기 용매를 냉각시키는 것이 필요하다.

실리카 미세 입자들은 메틸이소부틸케톤 또는 메틸에틸케톤과 같은 유기 용매에서는 단량분산된(monodispersed) 상태에서 사용된다.

알콕시실란은 그대로 사용될 수 있지만, 메틸이소부틸케톤과 같은 유기 용매에서는 용해된 상태에서 사용된다.

실리카 미세 입자들을 분산시키기 위해 사용되는 유기 용매, 또는 알콕시실란 또는 쉽게 분해되는 수지를 녹이는 데 사용되는 유기 용매는 그들이 혼합되었을 때 상 분리가 없는 한, 각각이 같거나 다를 수 있다.

촉매 가수분해 반응에 필요한 물은 0.1~2, 더욱 바람직하게는 0.5~1.5의 중량비(A/B)로 용액에 포함된 실리카 미세 입자들, 상기 식(I)으로 표시되는 알콕시실란, 쉽게 분해되는 수지와 유기 용매의 혼합물(B)에 첨가된다. 물이 0.1 이하의 중량비로 첨가되면 촉매 가수분해 반응이 매우 느려지며, 2 이상의 중량비로 첨가되면 촉매 가수분해 반응이 매우 빠르게 진행되어 그 결과 코팅 액체가 시간에 따른 안정성이 나빠진다.

촉매에 대해서는, 수용액상에서 산성을 나타내는 산 촉매가 사용된다. 산 촉매의 예로는 염산, 질산과 황산과 같은 무기산, 아세트산, 옥살산과 톨루엔술폰산과 같은 유기산과 수용액상에서 산성을 나타내는 금속성 소우프(soap)가 있다. 사용되는 산 촉매의 양은 촉매의 종류에 따라 변한다. 예를 들어, 무기산 촉매(A)는 0.0001~0.01, 더욱 바람직하게는 0.001~0.01의 중량비(A/B)로 용액에 포함된 실리카 미세 입자들, 상기 식(I)으로 표시되는 알콕시실란, 쉽게 분해되는 수지와 유기 용매의 혼합물(B)에 첨가된다. 무기산이 0.0001 이하의 중량비로 첨가되면 촉매 가수분해 반응이 매우 느려지며, 0.01 이상의 중량비로 첨가되면 가수분해 반응이 매우 빠르게 진행되어 그 결과 코팅 액체가 시간에 따른 안정성이 나빠진다.

상기 조건하에서 물과 산 촉매가 각각 첨가될 수 있지만, 산 촉매를 포함하는 수용액, 즉 그들의 혼합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 수용액의 온도가 물과 산 촉매의 반응열에 의해 상승하면, 하기에 기재된 대로 촉매 가수분해 반응에 필요한 온도로 냉각시키는 것이 필요하다.

촉매 가수분해 반응은 물과 산 촉매 또는 산 촉매를 포함하는 수용액을 실리카 미세 입자들, 상기 식(I)으로 표시되는 알콕시실란과 유기 용매에 용해된 쉽게 분해되는 수지를 포함하는 용액에 첨가하고, 그 용액을 80℃ 이하의 온도, 더욱 바람직하게는 50℃ 이하의 온도에서 0.5~5시간, 더욱 바람직하게는 0.5~3시간동안 교반함으로써 수행된다. 물과 산 촉매 또는 산 촉매를 포함하는 수용액이 상기 시간동안 서서히 용액에 첨가되지만, 바람직하게는 그 총량이 처음 한 번에 첨가된다.

상기 기재한 촉매 가수분해 반응에 의해, (i) 실리카 미세 입자들의 표면에 결합된 알콕시실란의 가수분해물인 폴리실록산과 (ii) 쉽게 분해되는 수지로 주로 구성된 상호침투된(interpenetrated) 폴리머 조성물이 얻어진다.

코팅 액체의 제조

본 발명에 따라 낮은 유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체는 폴리머 조성물과 유기 용매로 주로 구성된 코팅 액체에서, 바람직하게는 5~30 중량%, 더욱 바람직하게는 10~25 중량%의 농도에서 폴리머 조성물, 바람직하게는 상호침투된(interpenetrated) 폴리머 조성물을 포함한다.

유기 용매에 대해서는, 상기 기재한 케톤, 에테르, 에스테르, 탄화수소와 방향족 탄화수소와 같은 유기 용매중 어떤 것도 특별한 제한 없이 사용가능하다.

본 발명에서, 상기 공정에 의해 얻어진 다른 성분과 함께 폴리머 조성 또는 상호침투된(interpenetrated) 폴리머 조성으로 구성된 용액은 코팅 액체로서 직접 사용될 수 있다. 그러나, 코팅 액체는 바람직하게 다음과 같이 제조된다:

(a) 유기용매 및 폴리머 조성 또는 상호침투된 폴리머 조성을 포함하는 유기용매 층과 가수분해 반응과 산 촉매에서 부-생성된 알코올을 포함하는 물층으로 구성되어 두 층으로 있는 상기 용액으로부터 유기용매를 분리하고,

(b) 유기 용매 층에 포함된 유기용매를 회전 증발기(rotary evaporator) 또는 비슷한 방법에 의하여 메틸이소부틸케톤과 같은 유기용매로 대체(replacement)하고, 그것에 의하여 유기용매층에 남아 있는 알코올, 물 및 산 촉매는 또한 제거될 수 있고, 그런 후

(c) 코팅 액체 안에 상기 기술된 양으로 포함되기 위해 폴리머 조성 또는 상호침투된 폴리머 조성의 농도를 조절한다.

게다가, 코팅 액체는 선택적으로 첨가될 수 있는 다공성 알루미나(alumina), 미카(mica), 카올린(kaolin) 및 활석(talc)과 같은 필터 성분을 약간 포함한다.

실리카-포함 필름을 코팅된 기질

본 발명에 따라 실리카-포함 필름으로 코팅된 기질은 (i) 상기 코팅 용액을 다양한 기질의 어느 표면에 적용하고, (ii) 이렇게 코팅 필름을 가열하고 그런 후 (iii) 필름에 포함된 폴리머 조성 또는 상호침투된 폴리머 조성의 구성성분인 쉽게 분해되는 수지를 분해하거나 증기화시켜 얻어질 수 있다.

코팅 액체는 스프레이(spray) 방법, 스핀(spin) 코팅 방법, 딥(dip) 코팅 방법, 롤(roll) 코팅 방법 및 이동(transfer) 프린팅 방법과 같은 종래의 방법의 어느 것을 사용하여 기질 위에 적용될 수 있다.

코팅 필름을 가열하기 위한 온도는 바람직하게 50~200℃이고, 더욱 바람직하게 80~150℃이다. 게다가, 가열은 코팅 필름의 두께와 코팅 액체의 성질에 의존하여 1~10 분동안 질소와 같은 불활성 가스(inert gas)에서 행해진다.

이 가열은 코팅 액체에 포함된 성분의 축합을 증진시켜 베이킹(baking)에 효과를 줄뿐만 아니라 축합된 성분의 용해점도(melt viscosity)를 저하시켜 이렇게 얻어진 실리카-포함 필름의 평탄성(planarity)이 강화된 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름의 재-흐름(re-flow) 성질을 증가시킨다. 본 발명에 따라 코팅 액체로부터 얻어진 실리카-포함 필름은 약 150℃에 이르러 필름에 포함된 폴리머 성분의 낮은 점도에 기인한 재-흐름 성질을 유지할 수 있다. 그러므로, 매우 증진된 평탄성을 지니는 실리카-포함 필름은 얻어질 수 있다.

코팅된 기질과 그것의 타겟(target)에 의존하여 바뀔지라도, 상기 방법으로 형성된 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름의 두께는 반도체 장치의 실리콘 기질 위의 형성에서는 일반적으로 약 1000~2500Å의 범위이고, 복합(multi)-레벨 연결(interconnect)의 와이어링 층 사이의 형성에서는 일반적으로 3000~10000Å의 범위이다.

기질 위에 형성된 필름에 포함되는 폴리머 조성 또는 상호침투된 폴리머 조성의 구성 성분으로서 쉽게 분해되는 수지의 분해 또는 증기화는 기질에 열적 처리 또는 자외선, 적외선, 엘렉트론 빔, X-선 또는 산소 플라스마로 조사하여 수행된다. 쉽게 분해되는 수지의 분해는 산화적 분해 및/또는 열적 분해일 것이다.

열적 처리는 500℃보다 높지 않은 온도에서 행해지고, 또한 쉽게 분해되는 수지가 증기화 되거나 분해될 수 있는 온도보다 낮지 않게 행해진다. 그러나, 열처리의 온도는 코팅된 필름을 가열하기 위한 상기 온도보다 더 높은 온도일 것이다. 열처리는 쉽게 분해되는 수지, 코팅된 필름의 두께 등의 종류에 따라 다르지만, 바람직하게 10~30분 동안 수행된다. 열처리의 온도가 500℃ 이상에서 수행될 때, 코팅 액체로 코팅된 반도체 기질의 알루미늄 와이어링 또는 구리 와이어링은 산화되거나 용해될 수 있고, 와이어링 층에 손상을 줄 수 있다. 그러므로, 열 처리는 500℃보다 높지 않은 온도에서 수행된다.

쉽게 분해되는 수지가 열처리에 의해 산화적으로 분해될 때, 산소-포함 가스에서 열처리하는 것이 바람직하다. 쉽게 분해되는 수지가 휘발성 물질이라면, 쉽게 분해되는 수지가 증기화 될 수 있는 온도가 사용되는 한, 열처리는 산소-포함 가스 또는 질소와 같은 불활성 가스에서 수행될 수 있다.

쉽게 분해되는 수지가 자외선, 적외선, 엘렉트론 빔, X-선 또는 산소 플라스마에 의해 분해될 때, 조사(irradiation)는 수지가 분해하거나 증기화 되는데 필요한 양으로 충분한 시간동안 행해진다. 예를 들어, 자외선의 조사는 쉽게 분해되는 수지, 코팅 필름의 두께 등의 종류에 따라 다르지만, 바람직하게 10000 mJ의 양으로 행해진다.

상기 처리에 의해, 10 nm(100Å) 보다 크지 않은 직경의 포어 또는 빈공간을 지니는 낮은-유전상수를 지닌 실리카-포함 저-밀도 필름은 얻어질 수 있다. 그러므로, 얻어진 필름은 에칭 단계에서 포어 또는 빈공간으로의 에칭 가스 성분의 흡수와 산소 플라스마의 조사에 따른 필름 품질의 저하가 거의 일어나지 않고 필름의 강도가 대단히 높다는 특징을 지닌다.

그러한 특징에 더하여, 저-밀도 필름에 존재하는 포어 또는 빈공간의 사이즈는 SEM(scanning electron microscope) 방법과 BJH(Barrett-Joyner-Helenda) 방법으로 좀더 정확히 측정되었다. 그 결과, 다음과 같은 것이 확인되었다:

(a) 10 nm 이상의 사이즈를 지니는 포어 또는 빈공간은 필름에서 관찰되지 않고, (b) 측정될 수 없는 매우 작은 사이즈의 포어 또는 빈공간은 필름에서 형성될 수 있을 것 같고, (c) BJH 방법에 의해 측정되는 포어 또는 빈공간의 평균 직경은 10 nm 이상이 아니고, 특히 70MPa 보다 더 큰 기계적 강도를 지니는 필름에서는 5 nm 보다 크지 않다.

본 발명에 따라 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 코팅된 상기 기질은 예를 들어 반도체 장치(semiconductor device), 액정화면(liquid crystal display) 또는 상 쉬프터(phase shifter)를 지닌 포토마스크(photomask)에서 사용된다. 특히, 반도체 장치에서 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름은 예를 들어 실리콘 기질 위에, 복합-레벨 연결의 와이어링 층 사이부분 위에, 요소(element) 표면 또는 PN 교차부분(junction part) 위에 형성된다.

발명의 효과

3 또는 그 이하의 유전상수를 지니고 에칭 작업에서 뛰어난 저-밀도 절연 필름은 본 발명에 따라 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 상기 코팅 액체를 사용하여 얻어질 수 있다.

필름-형성 성분으로 알콕시실란 또는 할로젠화 실란의 가수분해물 또는 미세한 실리카 입자를 포함하는 종래의 코팅 액체를 사용할 때, 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름은 실리콘 원자에 결합된 수소 원자, 플루오르 원자 또는 유기적 그룹(organic group)과 같은 작용기의 존재와 미세한 실리카 입자 사이에 형성된 과립사이의(intergranular) 빈공간으로 인한 Si-O-Si 가교결합(crosslinkage)의 감소로 필름 밀도가 감소하여 얻어질 수 있다. 그러나, 작용기를 지니는 실리카-포함 필름은 약한 플라즈마 저항성을 보인다. 그러므로, 필름 질의 저하는 에칭단계에서 발생할 수 있고, 그런 후 종래의 코팅 액체를 사용한 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름은 불안정하게 될 것이다. 게다가, 기질 표면에 약한 부착은 종래의 코팅 액체로부터 얻어진 필름에서 관찰될 수 있다.

반대로, 낮은-유전상수를 지니는 실리카 코팅 필름이 본 발명에 따른 코팅 액체로부터 형성될 때, 플라즈마 에칭 또는 방염 물질의 필링(peeling) 과정에서 산소 플라즈마의 조사에 기인한 필름 질의 저하 및 에칭 단계에서 포어 또는 빈공간으로 에칭 가스 성분을 흡수하는 것이 방지된다.

즉, 본 발명은 3 또는 그 이하의 낮은 유전상수를 지니고 산소 플라즈마에 대한 저항성과 에칭 작업과 같은 적응과정 뿐만 아니라, 필름에 대한 부착과 필름 강도에 뛰어난 저-밀도 필름을 형성할 수 있는 낮은 유전상수를 지니는 실리카-포함 필름으로 코팅된 기질을 제공하는 것이다.

실시예

본 발명은 다음의 실시예를 통하여 설명되고, 그러한 실시예들은 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

제조예

미세한 실리카 입자의 제조

(1) 60℃에서 유지되는 순수한 물 139.1g과 메탄올 169.9g의 혼합물로 구성된 용액에 있어서, 메탄올 1960g과 테트라에톡시실란 532.5g을 포함하는 메탄올 수용액 2450g(물/메탄올 중량비가 2/8)의 혼합물인 테트라에톡시실란(Tama Chemicals Co., Ltd.에 의해 제조된 에틸실리케이트)의 물/메탄올 용액 2982.5g과 0.25 중량% 암모니아 수용액 596.4g은 동시에 52 시간 동안 교반하에 동시에 첨가된다. 그 후에 이렇게 얻어진 반응 생성물은 혼합용액에서 3 시간동안 같은 온도에서 노화된다. 그에 따라, 반응하지 않은 테트라에톡시실란, 메탄올 및 암모니아는 정제 효과를 높일 수 있는 순수한 물을 첨가하여 한외여과(ultrafiltration)에 의해 제거된다. 그런 후, 실리카의 양은 5 중량%로 조절되고, 중축합 반응은 10 시간 동안 300℃에서 압멸균(autoclave)에서 수행되었다. 그에 따라, 혼합물은 양쪽성 이온 교환 수지(amphoteric ion exchange resin: Bio-Rad에서 제조된 AG-501)를 사용하여 정제하였다. 그리하여 30 nm 평균 직경을 지니는 미세한 실리카 입자의 분산 액체가 얻어진다.

(2) 액체에 분산된 미세한 실리카 입자의 농도는 5 중량%로 조절되고, MIBK(methylisobutylketone) 10배의 양을 액체에 첨가한다. 그 후에, 용매 교체(replacement)는 실리카 농도 5 중량%와 물 농도 5 중량%를 지닌 MIBK 용액을 제조하기 위해서 회전 증발기에 의하여 수행되었다.

코팅 액체의 제조

(1) 미세한 실리카 입자를 포함하는 이렇게 얻어진 MIBK 용액은 트리에톡시실란에 혼합되고, 더욱이 각각의 혼합된 용액 100g을 얻기 위해서 표 1에서 나타난 주어진 비율로 아크릴 수지를 포함하는 MIBK 용액에 혼합되었다.

사용된 아크릴 수지의 수-평균 분자량은 폴리스티렌에 대하여 22,190이다.

그때에, 0.01 중량%의 농도를 지니는 질산 수용액은 동시에 용액에 첨가되고, 트리에톡시실란의 가수분해 반응은 약 1 시간동안 500rpm에서 교반하여 20℃에서 수행되었다. 그에 따라, 유기용매 층(MIBK 층)은 결과적인 용액으로부터 분리되고, 그런 후 그 안에 포함된 가수분해 반응과 물(질산을 포함)에 의해 부-생성된 알코올을 완전히 제거하기 위해서 회전 증발기(rotary evaporator)에 의하여 용매 대체(replacement)가 된다. 그 후에 실리카 농도 20 중량%를 지니는 각각의 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체 (1)~(7)은 제조되었다.

(2) 게다가, 미세한 실리카 입자가 트리에톡시실란의 가수분해물과 반응하여 얻어지는 코팅 액체 (8)은 일본 공개특허공보 제 9(1997)-315812호의 실시예 1에 개시된 방법에 따라 제조되었고, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아지도디페닐의 가스-생성 성분을 Hitachi Kasei K.K.의 유기 SOG 물질로 첨가하여 얻어진 코팅 액체 (9)는 일본 공개특허공보 제 8(1996)-330300호의 실시예 1에 개시된 방법에 따라 제조되었다.

[표 1]

코팅 액체	중량비	
	폴리실록산을 제조하기 위한 알콕시실란(Y)에 대한 실리카 입자(X) [X/Y]	폴리머 조성을 제조하기 위한 아크릴 수지(Z)에 대한 폴리실록산(X+Y) [(X+Y)/Z]
(1)	2/98	70/30
(2)	5/95	70/30
(3)	8/92	70/30
(4)	5/95	90/10
(5)	5/95	50/50
(6)	5/95	40/60
(7)	15/85	70/30
(8)	90/10	-
(9)	-	-

주목: X는 SiO₂에 대하여 사용된 미세한 실리카 입자의 중량을 나타내고, Y는 SiO₂에 대하여 사용된 알콕시실란의 중량을 나타낸다. Z는 사용된 아크릴수지의 중량을 나타낸다.

실시예 1

실리카-포함 필름을 지닌 기질

코팅 액체 (1)~(7)의 각각은 사이즈 6 인치를 지니는 실리콘 웨이퍼(반도체 기질)의 테스트 조각위로 SOG 코팅 방법에 의해 적용되고, 질소 가스에서 3분 동안 150 ℃에서 가열된다. 그 후에, 열처리되는 실리콘 웨이퍼의 테스트 조각이 표면 위에 실리카-포함 필름을 형성하기 위해서 산소 부피 5%를 포함하는 질소가스인 산소-포함 가스에서 30분 동안 400℃에서 처리되었다.

결과적인 필름의 각각은 약 5000Å의 두께를 지니며 형성된다.

실리콘 웨이퍼의 테스트 조각 위에 코팅된 그러한 필름을 측정하기 위해, 각각은 다음의 측정수치들을 필요로 한다.

(a) 1 MHz의 진동수를 사용하는 수은 프로브(mercury probe) 방법에 의해 측정되는 유전상수, (b) 필름이 산소 플라스마에 조사된 후 TDS(thermal desorption mass spectroscopy) 방법에 의해 측정되는 필름 안에 수분흡수의 양, (c) 세바스틴 강도 테스터(Sebastian strength tester)에 의해 측정되는 필름 강도, 및 (d) BJH(Barrett-Joyner-Helenda) 방법에 의해 측정되는 필름에 존재하는 포어 또는 빈공간의 평균 직경

결과들은 표 2에 나타나 있다.

비교실시예 1

실리카-포함 필름을 지닌 기질

코팅액체 (8)과 (9)를 사용하여, 실리카-포함 필름으로 코팅된 실리콘 웨이퍼의 테스트 조각의 각각은 실시예 1에서 기술된 것과 같은 방법으로 제조되었다.

비교하여 측정하기 위해서, 유전상수, 산소 플라스마에 조사된 후 필름 안에 수분흡수의 양, 필름 강도 및 필름에 존재하는 포어 또는 빈공간의 평균 직경은 실시예 1에서 기술된 것과 같은 방법으로 측정된다.

결과들은 표 3에 나타나 있다.

[표 2]
실시예들

코팅액체	유전상수	수분흡수의 양	필름 강도(MPa)	포어 또는 빈공간의 평균 직경(nm)
(1)	2.2	작음	70 또는 그 이상	2.9
(2)	2.1	작음	70 또는 그 이상	3.0
(3)	2.3	작음	70 또는 그 이상	3.1
(4)	2.8	작음	70 또는 그 이상	2.1
(5)	1.9	작음	70 또는 그 이상	4.8
(6)	1.7	작음	20	7.0
(7)	2.3	작음	16	9.0

[표 3]
비교실시예

코팅액체	유전상수	수분흡수의 양	필름 강도(MPa)	포어 또는 빈공간의 평균 직경(nm)
(8)	2.1	큼	18	18
(9)	2.5	큼	21	15

표 2로부터 분명한 것은, 코팅 액체 (1)~(5)로부터 얻은 실리카-포함 필름은 3 보다 크지 않은 유전상수와 필름 안에 수분 흡수의 양이 상당히 적음을 보였다.

상대적으로 많은 양의 쉽게 분해되는 수지를 포함하는 폴리머 조성으로 구성된 코팅 액체(6)는 비교적 큰 사이즈의 직경을 지니는 포어 또는 빈공간을 지니는 실리카-포함 필름을 형성하였다.

반면, 상대적으로 많은 양의 미세한 실리카 입자로 제조되는 폴리실록산을 포함하는 폴리머 조성으로 구성된 코팅 액체(7)는 비교적 큰 사이즈의 직경을 지니는 포어 또는 빈공간을 지니며, 또한 그 안에 포함된 폴리실록산 입자들 사이의 결합력이 상대적으로 작은 실리카-포함 필름을 형성하였다. 그러한 물리적 성질을 지니기 때문에, 코팅 액체 (6)과 (7)로부터 얻어진 실리카-포함 필름의 필름 강도는 그렇게 높지 않았다. 그러나, 필름으로 수분흡수의 양은 대단히 작았다.

대조적으로, 코팅 액체 (8)과 (9)로부터 얻어진 실리카-포함 필름은 유전상수가 3 보다 크지 않을지라도 필름으로 상당한 수분흡수 양을 보였다.

코팅 액체 (1)과 (5)로부터 얻어진 실리카-포함 필름에서, 그 안에 포함된 포어 또는 빈 공간은 BJH 방법에 의해 측정되었다. 그 결과로서, 그러한 필름은 10nm보다 큰 사이즈의 직경을 지니지 않는다는 것을 관찰되었다.

반면에, 코팅 액체 (6)과 (7)로부터 얻어진 실리카-포함 필름에서, 10nm보다 큰 사이즈의 직경을 지니는 포어 또는 빈공간이 약간 관찰되었다.

게다가, 상기 실리카-포함 필름의 각각에서 존재하는 포어 또는 빈공간의 평균 직경은 BJH 방법에 의해 측정되었다. 그 결과, 코팅 액체 (1)과 (5)로부터 얻어진 높은 필름 강도를 지니는 실리카-포함 필름에 존재하는 포어 또는 빈공간의 평균 직경은 5 nm 보다 크지 않았음이 관찰되었다.

상기 결과로부터, 3 또는 그 이하의 유전상수를 지니고 산소 플라스마에 대한 저항성, 기질에 대한 부착 및 필름 강도가 뛰어난 저-밀도 필름으로 코팅된 기질은 본 발명에 따라 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체로부터 제공될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(i) 실리카 미립자와 하기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란의 가수분해 산물과의 반응 생성물인 폴리실록산(polysiloxane) 및



상기 식에서 X는 수소 원자, 플루오르 원자, 1~8 탄소원자의 플루오르화되지 않거나 플루오르화된 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; R은 수소 원자, 1~8 탄소원자의 알킬그룹, 아릴그룹 또는 비닐그룹을 나타내고; 및 n은 0~3의 정수이다

(ii) 500℃ 보다 높지 않은 온도에서 가열하거나 자외선, 적외선, 엘렉트론 빔(electron beam), X-선(X-ray) 또는 산소 플라스마로 조사하여 분해되거나 증기화 되는 쉽게 분해되는 수지로 구성되는 폴리머 조성물을 포함하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체에 있어서,

상기 폴리머 조성물은 폴리실록산과 쉽게 분해되는 수지가 분자 사슬 수준에서 서로 연결되고 상호침투된(interpenetrated) 폴리머 조성물임을 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 실리카 미립자는 상기 식(I)으로 표현되는 적어도 하나의 알콕시실란을 가수분해하여 숙성(aging)시켜 수득됨을 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 폴리실록산은 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란의 가수분해물이 실리카 미립자의 표면과 반응하여 수득됨을 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 쉽게 분해되는 수지는 셀룰로오스 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리에테르 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리올 수지 및 에폭시 수지로 구성된 군에서 선택된 수지임을 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 쉽게 분해되는 수지는 폴리스티렌으로 환산하여 500~50,000의 수평균 분자량을 지니는 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 폴리머의 조성물은 (a) 5~50 nm의 평균 입자 직경을 지니는 실리카 미립자, (b) 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란, 및 (c) 물에 불용성이고 유기용매에 용해되는 쉽게 분해되는 수지를 포함하는 용액 내에서 물과 산 촉매 또는 산 촉매를 포함하는 수용액을 첨가시킨 후, 알콕시실란을 촉매 가수분해 반응시켜 수득됨을 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 폴리머 조성물은 쉽게 분해되는 수지(B)에 대한 SiO_2 로 환산시킨 폴리실록산(A)의 중량비(A/B)가 95/5~50/50임을 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 폴리실록산은 SiO_2 로 환산시킨 상기 식(I)으로 표현되는 알콕시실란(B)에 대한 실리카 미립자(A)의 중량비(A/B)가 1/99~10/90임을 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체

청구항 10.

기질위에 제 1항 내지 제 9항의 어느 하나에 따른 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 형성하기 위한 코팅 액체를 적용하고, 코팅 필름을 가열하고, 500℃ 보다 높지 않은 온도에서 열처리 하거나 자외선, 적외선, 전자빔, X-선 또는 산소 플라스마로 조사하여 필름에 포함된 쉽게 분해되는 수지를 분해 또는 증기화하여 형성되는 저-밀도 필름인 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름으로 코팅된 기질

청구항 11.

제 10항에 있어서, 상기 저-밀도 실리카 필름에 존재하는 포어 또는 빈공간의 평균 직경은 5 nm 보다 크지 않음을 특징으로 하는 낮은-유전상수를 지니는 실리카-포함 필름을 코팅으로 기질