



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0080157
(43) 공개일자 2012년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 3/18 (2006.01) H01B 3/02 (2006.01)
C09D 183/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0068365(분할)
(22) 출원일자 2012년06월26일
심사청구일자 2012년06월26일
(62) 원출원 특허 10-2010-0022665
원출원일자 2010년03월15일
심사청구일자 2010년03월15일
(30) 우선권주장
1020090044060 2009년05월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
이희우
서울특별시 서초구 반포본동 반포아파트 102동 501호
최현상
서울특별시 마포구 신수동 서강대학교 R515 고분자재료연구실
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이준혁

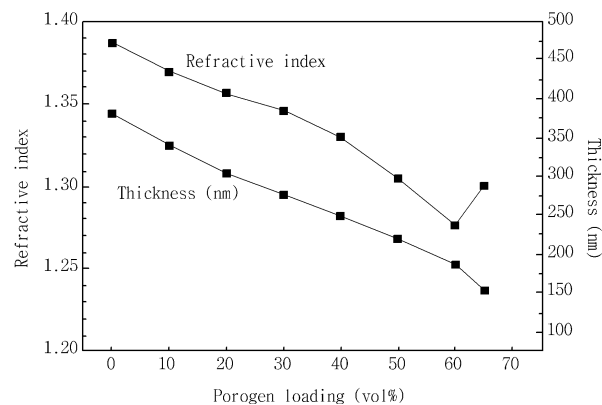
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 초저유전막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 기공형성제와 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체를 매트릭스로하는 혼합용액의 비율을 최적화하고, 여기에 열처리 중에 자외선 경화를 하는 초저유전막의 제조방법 및 이에 의한 초저유전막에 관한 것이다. 본 발명에 의한 초저유전막은 1~3nm의 기공이 10~30%로 균일하게 분포되고, 2.12~2.4의 낮은 유전율에 10.5~19GPa의 매우 높은 기계적 탄성율을 달성하므로 현재 사용되는 SiO₂ 유전막을 대체하여 차세대 반도체의 층간절연막으로 사용할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

민성규

서울특별시 광진구 광장동 249-1 금탑빌라 303호

김범석

서울특별시 마포구 공덕동 공덕삼성1차아파트 10
5동 1404호

신보라

서울특별시 마포구 망원동 455-37호

특허청구의 범위

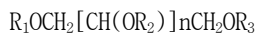
청구항 1

유기 또는 무기 매트릭스와 반응형 기공형성제를 사용하여 열경화로 제조된 초저유전막에 있어서, 상기 열경화와 동시에 400-450℃의 고온에서 200~300nm 파장으로 5~30분간 자외선을 조사하여 제조된 것을 특징으로 하는 초저유전막.

청구항 2

매트릭스 내부에 기공을 함유하는 초저유전막에 있어서, 상기 초저유전막의 매트릭스로는 폴리 알킬실세스퀴옥산 공중합체를 사용하고, 상기 기공은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 폴리 알킬실세스퀴옥산의 혼합용액을 기판 상에 코팅한 후 200℃~300℃의 온도로 경화시키고, 이어서 400~450℃로 열처리하는 중에 200~300nm 파장으로 5~30분간 자외선을 조사하여 상기 화학식 1의 화합물 중 유기물질을 제거하여 형성된 것을 특징으로 하는 초저유전막.

[화학식 1]



상기 식에서 R_1, R_2 , 및 R_3 은 각각 수소 또는 A이고, 다만, R_1, R_2 , 및 R_3 중 하나 이상은 A이다. 여기서, A는 $R_4Si(OR_5)_3$ 이고 R_4 및 R_5 는 각각 탄소수 1~5개의 알킬기이고, n은 2 내지 4의 정수이다.

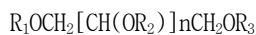
청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 초저유전막은 탄성을 10.5GPa 이상, 유전율 2.4이하인 것을 특징으로 하는 초저유전막.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 매트릭스로 폴리 메틸실세스퀴옥산 전구체 또는 이의 공중합체 10~90부피%와 하기 화학식 1로 표현되는 기공형성용 템플레이트 10~90부피%를 사용하는 것을 특징으로 하는 초저유전막.

[화학식 1]



상기 식에서 R_1, R_2 , 및 R_3 은 각각 수소 또는 A이고, 다만, R_1, R_2 , 및 R_3 중 하나 이상은 A이다. 여기서, A는 $R_4Si(OR_5)_3$ 이고 R_4 및 R_5 는 각각 탄소수 1~5개의 알킬기이고, n은 2 내지 4의 정수이다.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체는 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리메톡시실릴에탄의 공중합체, 또는 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리메톡시실릴에탄의 공중합체인 것을 특징으로 하는 초저유전막.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 초저유전막은 1~3 nm이하의 기공을 가지고, 공극률이 10 ~ 30%인 것을 특징으로 하는 초저유전막.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 초저유전막은 박막 내에 잔존하는 C ; Si 중량비(C/Si)가 0.7~0.8인 것을 특징으로 하는 초저유전막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 초저유전막의 제조방법, 이에 의한 초저유전막에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유전율이 2.4이하로 유지되면서도 높은 기계적 강도를 가지는 초저유전막의 제조방법, 이에 의한 초저유전막에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체소자의 고속화와 고집적화에 대한 요구에 따라 반도체의 배선 선평은 빠른 속도로 감소하는 추세를 보이고 있다. 그러나, 이러한 초고밀도집적회로(ultra large scale intergrated circuit) 반도체 소자 내 배선 선평의 감소는 금속배선간의 정전용량(C)과 배선 금속의 저항(R)으로 나타나는 RC delay의 증가를 가져와 전체적인 소자의 동작 속도를 저하시키는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 기존의 배선 금속이던 알루미늄을 보다 낮은 비저항을 갖는 물질로 대체하기 위한 노력이 있었고, IBM에서 1997년 구리를 배선 물질로 하는 마이크로프로세서를 발표함으로써 배선 금속의 저항 문제를 해결하였다. 그러나, 정전용량의 경우 기존에 이용되던 절연체인 산화실리콘막이 약 4.0의 유전율을 가져 배선 폭의 감소에 따른 정전용량의 증가로 배선 간 상호 간섭을 막을 수 없어 이를 대체할 중간 절연물질의 개발이 활발히 진행되어 왔다.

[0003] 이러한 중간 절연물질이 실제 반도체 공정에 적용되기 위해서는 낮은 유전율 이 외에도 많은 인테그레이션(integration) 특성 등을 모두 만족시켜야 한다. 배선 설계 및 공정의 용이성을 위한 전기적 등방성, 금속배선 물질과의 저반응성, 낮은 이온전이성, 화학 기계적 연마(chemical mechanical polishing, CMP) 등의 공정에 적합한 요구 물성을 모두 만족시켜야 한다.

[0004] 열적 특성과 관련하여 구리배선 공정의 경우 400 °C까지의 온도에서 열적 안정성을 유지하고, 소자 동작 시 열방출을 원활하게 하기 위하여 실리콘 산화막의 열전도(12.0 mW/cm°C)에 근접하는 열 전도도가 요구되며, 온도 변화에 따른 막의 변화를 억제할 수 있는 낮은 열팽창 계수(<10 ppm/°C)를 가져야 한다. 또한, 전기적 특성으로는 낮은 누설전류와 높은 절연 파괴전압이 요구된다. 또한, 다른 물질과의 계면에서 발생될 수 있는 각종 응력 및 박리를 최소화하는 접착력, 내크랙성 등을 가져야 하며 유전율 상승을 가져오는 흡습성이 낮아야 한다. 단위공정 적합성에서는 적당한 강도로 CMP 공정시 연마공정성이 유지되어야 한다. 이러한 특성 가운데 CMP 공정과 같은 기계적 연마 공정에 대한 적합성과 관련하여 이러한 공정에 견딜 수 있는 5~6 GPa 이상의 높은 탄성률을 유지하는 초저유전막의 개발이 이슈가 되어 왔으며, 기존의 초저유전막들의 경우 유전율을 낮추기 위하여 기공을 도입할 시 5 GPa 미만의 낮은 기계적 강도를 보여 이를 극복하려는 시도가 활발히 진행되어 왔다.

[0005] 앞서 언급한 초저유전물질의 개발 필요성이 대두됨에 따라, Dow Chemical, Applied Materials, Rohm&Haas, JSR Micro, ASM, Allied Signal 등의 연구개발 및 상용화가 진행되어 왔다. 이 가운데 Dow Chemical의 SiLKTM은 최근 수년간 계속해서 개발되어 오고 있는데, SiLKTM의 경우 기계적강도 외에 막의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)가 50 ppm/°C를 상회하여 IBM에서 실제 공정 적용이 중단된 사례가 있다. SiLKTM의 CTE 문제로 IBM사가 공정 적용을 포기한 이후 Dow Chemical사는 CTE를 향상시킨 SiLK 시리즈 개발을 계속하였으며, 최근에는 약 1.8 nm의 기공 크기를 가지고 2.2의 유전율을 가지는 SiLK Y 수지로 불리는 다공성 SiLKTM가 개발되었다. 그러나, 다공성 SiLKTM의 경우 탄성률이 3.0 GPa로 낮은 편이며 막의 열팽창계수 또한 40 ppm/°C 정도로 여전히 높기 때문에 실제 공정 적용 가능성은 불투명한 상태이다[Silk Semiconductor Dielectric Resins, (<http://www.dow.com/silk>)]. 그러나, 일본의 Fujitsu, Sony 및 Toshiba는 SiLKTM 박막을 이용해 양산하는 것으로 알려졌으며 이들 회사는 인테그레이션(integration) 시 CVD와 SOD 막의 하이브리드 구조를 채택하고 있다. 기타 회사의 경우 대부분이 MSQ(methylsilsequioxane)를 베이스로 한 물질로 구조를 변화시켜 저유전물질을 개발하고 있으며, Rohm and Haas와 JSR Micro, Allied Signal 등에서 개발된 회전 코팅형 저유전물질의 경우 대부분 최저 유전율 2.1~2.3의 범위에서 3 GPa 탄성률을 갖는다. CVD 방식의 경우 앞서 언급했던 CDO(carbon doped oxide) 구조의 물질인 Applied Materials의 Black Diamond와 2.6~2.7 정도의 유전율을 가지는 Aurora RULK가 있으며, 모두 8 GPa 사이의 탄성률을 가지고 있다[Nanotechnology Forum 2005]. 국내의 경우, 삼성중기원에서 알킬기 혹은 아세틸기를 말단에 갖는 사이클로텍스트린을 이용한 초저유전막을 제조하였고, LG 화학에서 유기실리케이트 매트릭스를 제조하여 나노기공 유기실리케이트를 제조한 사례가 있으나 최근에는 저유전 물질에 대한 연구가 거의 진행되지 않고 있다.

[0006] 이와 관련하여 본 발명자들은 환형 유기 폴리올, 비환형 유기 폴리올을 이용하여 화학 반응형 기공형성수지를 제조한 바 있으며, 또한 이를 이용하여 제조된 초저유전막의 경우 기존의 미반응형 기공형성제, 예를 들면,

폴리카프로락톤, 테트로닉스(Tetronics), 메틸 싸이클로텍스트린 등과는 달리 기공함량이 증가함에 따라 우수한 기계적 물성을 갖는 초저유전막을 제조할 수 있었다[한국특허 등록 제 589123호, 한국특허 등록 제595526 및 한국특허 등록 제672905호]. 하지만, 현재 사용되는 SiO₂ 유전막을 대체하여 차세대 반도체에 사용가능한 기계적 강도 및 유전율이 획기적으로 개선된 초저유전막이 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 유전율이 매우 낮고 동시에 우수한 기계적 강도를 갖는 나노기공을 함유한 초저유전막을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은 균일하게 분포된 나노사이즈의 단힌 기공을 구비하는 초저유전막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 하나의 양상은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체를 유기용매에 넣어 혼합용액을 제조한 후 상기 혼합용액을 기판상에 코팅하여 박막을 형성하는 단계 ; 상기 박막을 200℃~300℃로 가하는 가열 단계 ; 및 상기 박막을 350~500℃로 승온한 후 열처리하는 단계 및 상기 열처리 단계 중에 상기 박막을 200~300nm 파장으로 5~30분간 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 초저유전막의 제조방법에 관계한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $R_1OCH_2[CH(OR_2)]_nCH_2OR_3$

[0012] 상기 식에서 R_1, R_2 , 및 R_3 는 각각 수소 또는 A이고, 다만, R_1, R_2 , 및 R_3 중 하나 이상은 A이다. 여기서, A는 $R_4Si(OR_5)_3$ 이고 R_4 및 R_5 는 각각 탄소수 1~5개의 알킬기이고, n은 2 내지 4의 정수이다.

[0013] 본 발명의 다른 양상은 매트릭스 내부에 기공을 함유하는 초저유전막에 있어서, 상기 초저유전막의 매트릭스로는 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체를 사용하고, 상기 기공은 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 폴리 메틸실세스퀴옥산의 혼합용액을 기판상에 코팅한 후 열처리하여 화학식 1의 화합물 중 유기물질을 제거하여 형성된 초저유전막에 관계한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의해 제조된 초저유전막은 저유전막에 필요한 기계적 강도를 확보하면서도 매우 낮은 유전율을 제공할 수 있다. 좀 더 구체적으로는, 상기 초저유전막은 1~3nm의 기공이 10~30%로 균일하게 분포되고, 및 2.12~2.4의 낮은 유전율에 10.5~19GPa의 매우 높은 기계적 탄성율을 달성하므로 현재 사용되는 SiO₂ 유전막을 대체하여 차세대 반도체의 층간절연막으로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 초저유전막 제조 시 UV 조사 대 일어날 수 있는 반응 메카니즘에 관한 것이다.

도 2는 실시예 1에서 기공형성제의 함량을 0~70부피%로 증가시키면서 굴절률과 박막 두께를 측정한 그래프이다.

도 3은 실시예 1에서 기공형성제의 함량을 0~70부피%로 증가시키면서 기공율을 측정한 그래프이다.

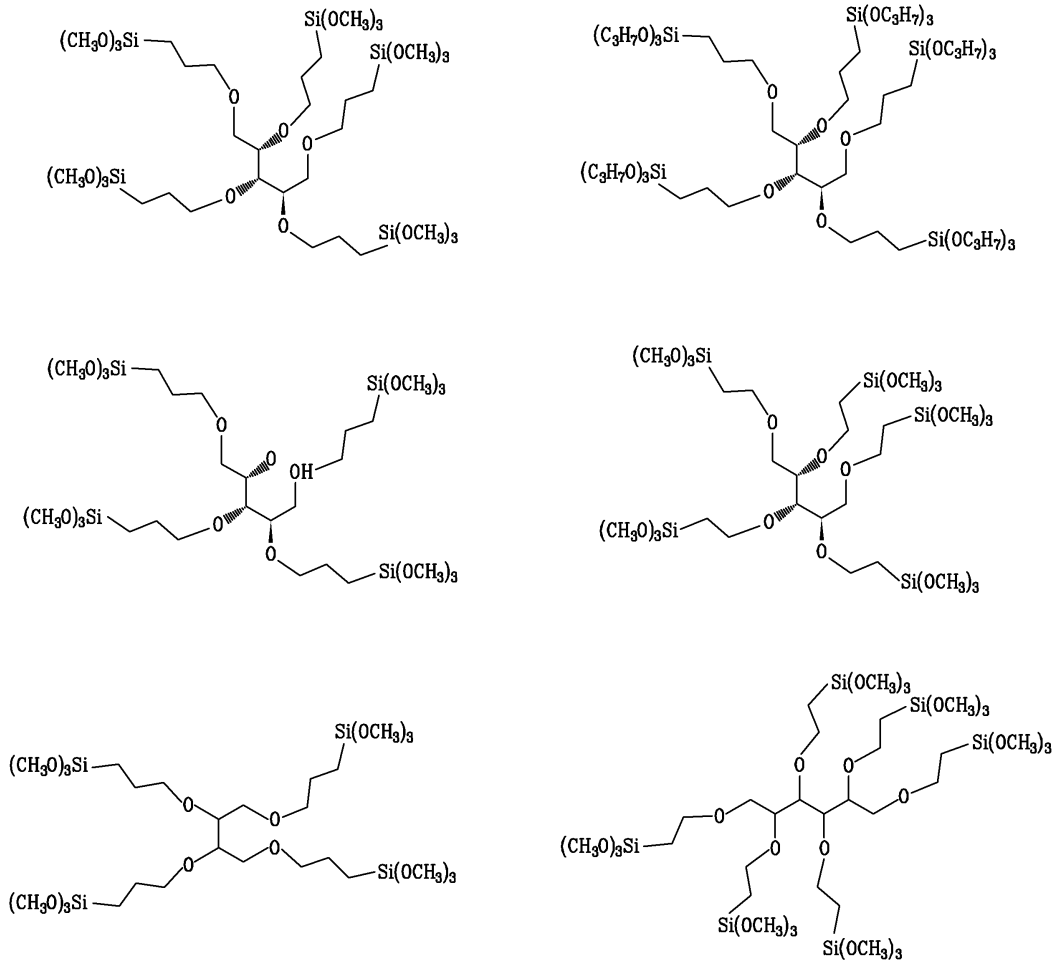
도 4는 실시예 1(254 nm, 30 분), 비교예 1(352 nm, 30 분), 비교예 2로부터 제조된 박막에 있어, 기공율 변화에 따른 기계적 물성(탄성계수)의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 5는 실시예 1(254 nm, 30 분), 비교예 1(352 nm, 30 분), 비교예 2로부터 제조된 박막에 있어, 기공형성용 템플레이트(TMSXT)의 함량에 따른 유전율 변화를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명에 의한 초저유전막 제조방법은 화학식 1로 표시되는 화합물과 폴리메틸세스퀴옥산 공중합체를 혼합하여 박막을 형성하는 단계, 가열 단계, 열처리 단계 및 상기 열처리 단계 중에 상기 박막에 자외선을 조사하는 단계를 포함한다.
- [0017] 이하에서, 본 발명의 각 단계에 대해 상술한다.
- [0018] 박막 형성 단계
- [0019] 상기 단계는 화학식 1로 표시되는 화합물과 폴리메틸세스퀴옥산 공중합체를 유기용매에 넣어 혼합용액을 제조한 후 상기 혼합용액을 기판상에 코팅하여 박막을 형성하는 단계이다.
- [0020] 본 발명에서는 기공형성제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용한다.
- [0021] [화학식 1]
- [0022] $R_1OCH_2[CH(OR_2)]_nCH_2OR_3$
- [0023] 상기 식에서 R_1, R_2 , 및 R_3 은 각각 수소 또는 A이고, 다만, R_1, R_2 , 및 R_3 중 하나 이상은 A이다. 여기서, A는 $R_4Si(OR_5)_3$ 이고 R_4 및 R_5 는 각각 탄소수 1~5개의 알킬기이고, n은 2 내지 4의 정수이다.
- [0024] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 탄소수 4~6개인 폴리올의 하이드록시기 중 하나 이상이 알킬알콕시 실란기로 치환된 화합물이다. 상기 폴리올은 하이드록시기(OH)의 개수가 4개 이상, 보다 바람직하기로는 4 내지 8개의 하이드록시기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 상기 폴리올은 에리쓰리톨, 자일리톨, 솔비톨 중 하나 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 자일리톨일 수 있다.
- [0025] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 일예로는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 폴리올의 하이드록시기 부분을 알케닐화 반응 및 하이드로실릴화 반응을 연속적으로 수행하여 알킬알콕시실란기로 전환시켜 개질하여 제조한 화합물이다.

[0029] 상기 알케닐화 반응은 상기 폴리올을 수산화나트륨 수용액에 녹여 탈수소화 반응을 유도한 후에, 상분리 촉매 및 알케닐 할라이드 등의 알케닐 화합물을 첨가하여 알케닐기를 함유한 폴리올 유도체를 제조한다. 이때, 상분리 촉매로는 테트라부틸암모늄 브로마이드 등의 알킬암모늄 할라이드를 사용할 수 있다. 알케닐 화합물은 탄소수가 1 내지 6인 화합물을 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로 예시하면 비닐할라이드, 알릴 할라이드, 1-부텐일 할라이드, 1-펜텐일 할라이드, 1-헥센일 할라이드가 포함될 수 있다.

[0030] 그리고, 하이드로실릴화 반응은 백금촉매 하에서 알케닐기가 도입된 폴리올 유도체와 알콕시실란 화합물의 반응에 의해 수행된다.

[0031] 본 발명은 초저유전체의 매트릭스로서 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체를 사용한다. 상기 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체는 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리메톡시실릴에탄의 공중합체, 또는 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리메톡시실릴에탄의 공중합체일 수 있다. 상기 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체의 제조방법에 대해서는 한국특허공개 제 2002-38540에 개시되었다.

[0032] 상기 혼합용액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체를 유기용매에 각각 10~40중량% 농도범위에서 동일농도로 용해한 후 10~70 : 90~30 부피%로 혼합할 수 있고, 바람직하게는 20~70 : 80~30 부피%로, 가장 바람직하게는 30~60 : 70~40 부피%를 혼합할 수 있다.

[0033] 10%미만이면 유전율이 높아지고, 70% 이상이면 기계적 강도가 현저히 떨어져서 박막 자체의 형성이 어려워진다. 또한, 기공형성제가 60부피% 이상에서는 기공형성제의 증가로 인해 박막 내부에 형성된 기공들의 무너짐

현상을 유발하여 박막두께를 감소시키고, 기공율을 떨어뜨려 굴절율이 증가할 수 있다. 기공형성제인 화학식 1의 화합물이 30~60부피% 범위이면 저유전율과 높은 기계적 강도를 동시에 구현할 수 있다.

[0034] 상기 방법은 상기 혼합용액을 기관 위에 스핀 코팅하여 박막화할 수 있다. 이때, 유기용매로는 노말부탄올, 노말부틸아세테이트, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이메틸아크릴아마이드(DMA), 다이메틸설폭사이드(DMSO) 등이 포함될 수 있다. 기관으로는 일반적으로 사용되어온 통상의 것을 사용하며, 바람직하기로는 폴리(테트라플루오로에틸렌) 실린지 필터(0.2 μm)로 통과시켜 준비된 실리콘웨이퍼를 사용한다.

[0035] 가열단계

[0036] 상기 가열단계는 상기 박막을 200℃~300℃의 온도로 가열하는 단계이다. 상기 가열단계는 상기 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체 사이의 축합반응 및 상기 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과의 축합반응이 진행되어 유기 하이브리드가 형성되는 단계이다.

[0037] 상기 가열에 의해 잔류용매가 제거되고, 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체 사이에서 축합반응뿐 아니라 상기 화학식 1의 화합물과 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체간의 축합반응이 일어나 유기 하이브리드가 생성된다. 좀 더 자세하게는, 상기 가열단계를 거치면서 매트릭스 내에 기공 도메인(영역)이 생성됨과 동시에 나노 상 분리가 일어나 유기-무기 나노하이브리드가 형성된다.

[0038] 열처리 단계 및 자외선 조사단계

[0039] 상기 단계는 상기 박막을 350~500℃로 승온한 후 열처리하는 단계 및 상기 열처리 단계 중에 상기 박막을 200~300nm 파장으로 5~30분간 자외선을 조사하는 단계이다.

[0040] 상기 단계는 상기 가열단계에서 개시된 축합반응을 가속하여 Si 망상구조를 형성하고, 및 상기 유기 하이브리드 구조에서 상기 화학식 1의 화합물 중 유기물질을 제거하여 박막 내에 기공을 형성한다.

[0041] 상기 열처리 단계의 온도를 350~500℃, 바람직하게는 400~450℃로 유지할 수 있다. 상기 온도가 400~450℃일 때 가장 기계적 강도가 우수하다.

[0042] 상기 열처리 단계는 상기 가열단계의 온도에서 상기 열처리 단계의 온도까지 1~10℃/min의 속도로 서서히 승온할 수 있다.

[0043] 본 발명에서는 자외선 조사를 통해 초유전막내 실리콘 결합 구조에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

[0044] 폴리메틸실세스퀴옥산의 실리콘의 결합 구조는 치환된 원소의 종류와 개수 입체적 구조 등에 따라 크게는 네트워크(network) 구조와 케이지(cage) 구조로 구분된다. 좀 더 구체적으로는 실리콘 원자 주위에 4개의 산소 원자가 결합된 Q 구조(네트워크(network) 구조, SiO_2), 3개의 산소원자가 결합된 T 구조(케이구조, $\text{SiO}_{1.5}$)로 나뉜다. 이들 각각의 결합 구조는 결합이 가지는 특성에 의해 막의 물성에 큰 영향을 주게 되는데, 네트워크 구조는 결합각이 작으며 높은 굴절률과 강한 기계적 강도에 기여한다. 케이지 구조는 입체적 결합이 갖는 구조적 특성으로 인하여 상대적으로 낮은 굴절률과 유전상수를 가지게 되나 네트워크 구조에 비해 매우 약한 기계적 강도를 가지게 된다. 따라서, 이러한 네트워크 구조와 케이지 구조 간의 비율을 잘 조절하는 것이 저유전막의 우수한 기계적 강도를 구현하기 위한 중요한 요인이다.

[0045] 상기 자외선 조사 단계는 미반응된 Si-OH 및 Si-C 결합을 분해하여 Si 네트워크 구조를 형성시키는 단계이다. 좀 더 상술하면, 자외선을 조사할 경우 높은 에너지를 통해 실리콘 결합에 영향을 줄 수 있는데, 일반적으로 Si-OH, Si-C 결합에 영향을 주어 강한 기계적 강도를 가지는 Si 네트워크 구조의 상대적인 비율을 늘림으로써 막의 기계적 강도를 큰 폭으로 향상시킬 수 있다. 자외선을 조사할 때 일어날 수 있는 반응 메커니즘을 도 1에 나타내었다.

[0046] 본 발명에 사용된 자외선 파장 중 352 nm의 경우 C-H 결합에만 영향을 미칠 수 있으며, 254 nm의 파장은 Si-OH 결합과 Si-C 결합에 영향을 미칠 수 있어, 254nm를 조사했을 경우 도 1의 반응과 같이 네트워크 구조가 상대적으로 증가되어 기계적 강도가 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 자외선 조사는 열처리 후 소량 남아 있을 수 있는 미반응 Si-OH의 O-H 결합을 분해하여 축합반응을 도와주고 Si-C 결합의 분해 및 재배열을 통하여 유전율 감소를 나타낸다.

[0047] 따라서, 본 발명에서 자외선 조사시 파장이 200 nm 미만인 경우에는 매트릭스의 강도 향상을 위해 공중합된 ω -비스트리에톡시실릴에탄(한국특허 등록 제 589123호)의 C-C 본드가 깨지게 되는 문제가 있으며, 300 nm를

초과하면 실리콘 원자와 관련된 결합(Si-C, Si-OH)에 영향을 미칠 수 없기 때문에 기계적 물성 향상에 거의 영향을 미치지 못한다.

[0048] 또한, 자외선 조사 시간이 30분 초과하면 유전막 내의 자유 부피(free volume)가 감소하여 유전율이 증가하는 요인이 되므로 바람직하지 못하다.

[0049] 상기 자외선 조사 단계는 상기 도 1의 반응에 의해 잔존 탄소의 함량을 급격히 감소시키는 단계로서, 상기 자외선 조사에 의해 상기 박막 내에 잔존하는 C ; Si 중량비(C/Si)가 0.7~0.8, 바람직하게는 0.73~0.75 일 수 있다

[0050] 다른 양상에서 본 발명은 매트릭스 내부에 기공을 함유하는 초저유전막에 관계한다. 상기 초저유전막은 그 매트릭스로서 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체를 사용하고, 상기 기공은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 폴리메틸실세스퀴옥산의 혼합용액을 기판상에 코팅한 후 열처리하여 상기 화학식 1의 화합물 중 유기물질을 제거하여 형성된다.

[0051] [화학식 1]

[0052] $R_1OCH_2[CH(OR_2)]_nCH_2OR_3$

[0053] 상기 식에서 R_1, R_2 및 R_3 은 각각 수소 또는 A이고, 다만, R_1, R_2 및 R_3 중 하나 이상은 A이다. 여기서, A는 $R_4Si(OR_5)_3$ 이고 R_4 및 R_5 는 각각 탄소수 1~5개의 알킬기이고, n은 2 내지 4의 정수이다.

[0054] 상기 혼합용액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체를 유기용매에 각각 10~40중량% 농도범위에서 동일농도로 용해한 후 10~70 : 90~30 부피%로 혼합할 수 있고, 바람직하게는 20~70 : 80~30 부피%로, 가장 바람직하게는 30~60 : 70~40 부피%를 혼합할 수 있다.

[0055] 상기 초저유전막은 상기 혼합용액을 기판상에 코팅한 후 200℃~300℃의 온도로 경화시키고, 이어서 400~450℃로 열처리하는 중에 200~300nm 파장으로 5~30분간 자외선을 조사하여 형성될 수 있다.

[0056] 상기 초저유전막은 1~3 nm이하의 기공을 가지고, 공극률이 10 ~ 30%일 수 있다.

[0057] 상기 초저유전막은 기계적 탄성율 10.5~19GPa, 유전율 2.4~2.12일 수 있다. 상기 초저유전막은 탄성율을 최대 19GPa까지 올릴 수 있다.

[0058] 상기 초저유전막은 박막 내에 잔존하는 C ; Si 중량비(C/Si)가 0.7~0.8, 바람직하게는 0.73~0.75 일 수 있다.

[0059] 상기 자외선 조사에 의해 Si-OH, Si-C 결합에 영향을 주어 강한 기계적 강도를 가지는 Si-O-Si 네트워크 구조의 상대적인 비율을 늘림으로써 막의 기계적 강도를 큰 폭으로 향상시킬 수 있다.

[0060] 다른 양상에서, 본 발명은 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체와 졸? 겔 반응을 하는 초저유전막 형성용 기공형성제에 관계한다. 상기 기공형성제는 하기 화학식 1로 표시되고, 및 상기 기공형성제는 상기 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체와 유기용매에 각각 10~40중량% 농도범위에서 동일농도로 용해된 후 10~70 : 90~30 부피%, 바람직하게는 20~70 : 80~30 부피%, 가장 바람직하게는 30~60 : 70~40 부피%로 혼합, 코팅 및 열처리되어 기공형성제 중 유기물질이 제거되어 기공을 형성한다.

[0061] [화학식 1]

[0062] $R_1OCH_2[CH(OR_2)]_nCH_2OR_3$

[0063] 상기 식에서 R_1, R_2 및 R_3 은 각각 수소 또는 A이고, 다만, R_1, R_2 및 R_3 중 하나 이상은 A이다. 여기서, A는 $R_4Si(OR_5)_3$ 이고 R_4 및 R_5 는 각각 탄소수 1~5개의 알킬기이고, n은 2 내지 4의 정수이다.

[0064] 상기 기공형성제는 앞에서 상술한 기공형성제를 사용할 수 있다.

[0065] 본 발명은 다른 양상에서, 매트릭스로서 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체와 하기 화학식 1로 표시되는 기공형성제를 포함하는 초저유전막 형성용 조성물에 관계한다. 상기 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과

상기 폴리 메틸실세스퀴옥산 공중합체를 유기용매에 각각 10~40중량% 농도범위에서 동일농도로 용해한 후 10~70 : 90~30 부피%, 바람직하게는 20~70 : 80~30 부피%, 가장 바람직하게는 30~60 : 70~40 부피%를 포함한다.

[0066] [화학식 1]

[0067] $R_1OCH_2[CH(OR_2)]_nCH_2OR_3$

[0068] 상기 식에서 R_1, R_2 , 및 R_3 은 각각 수소 또는 A이고, 다만, R_1, R_2 , 및 R_3 중 하나 이상은 A이다. 여기서, A는 $R_4Si(OR_5)_3$ 이고 R_4 및 R_5 는 각각 탄소수 1~5개의 알킬기이고, n은 2 내지 4의 정수이다.

[0069] 상기 조성비는 바람직하게는 각각 10~40중량% 농도범위에서 동일농도로 용해한 후 30~60 : 70~40 부피%를 포함할 수 있다.

[0070] 상기 조성물을 구성하는 성분들에 대해서는 앞에서 상술하였으므로 이에 대한 설명은 생략한다.

[0071] 또 다른 양상에서, 본 발명은 상기 초저유전막을 포함하는 전자소자에 관계한다. 상기 전자소자는 비메리반도체 소자, 메모리 반도체 소자, 반사방지막, 연산처리장치(CPU), 시스템온칩(system-on-chip) 및 디스플레이 장치의 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0072] 상기 전자소자의 일예로서 제시된 공지의 비메리반도체 소자, 메모리 반도체 소자, 반사방지막, 연산처리장치(CPU), 시스템온칩(system-on-chip) 또는 디스플레이 장치 이외에도 본 발명의 초저유전막이 사용될 수 있는 전자소자도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0073] 이하에서 실시예를 들어 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이러한 실시예들은 본 발명의 보호 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0074] [반응형 기공형성제와 자외선 경화방법을 이용한 초저유전막의 제조]

[0075] 실시예 1

[0076] 매트릭스 성분으로서, 폴리메틸실세스퀴옥산 전구체(GR650FTM, Si-OH/Si 원자비=9%) 또는 폴리메틸실세스퀴옥산 공중합체는 1-메톡시-2-프로판올 아세테이트 용매를 사용하여 20 중량% 농도로 제조하였다. 폴리메틸실세스퀴옥산공중합체는 한국특허 등록 제589123호에 예시된 것으로, 메틸트리메톡시실란과 α, ω -비스트리에톡시실릴에탄이 75:25 몰비로 공중합된 공중합체를 사용하였다. 기공형성용 템플레이트로는 자일리톨의 하이드록시기 전부에 프로필트리메톡시실릴기가 치환된 화합물을 20 중량% 농도로 제조하였다. 상기 화합물은 한국특허등록 제672905호에 예시된 것으로 제조된 템플레이트 용액의 부피비를 0, 30, 60 부피%로 변화시키면서 초저유전 박막을 제조하였다.

[0077] 그 제조 과정은 구체적으로, 먼저 매트릭스 성분 및 템플레이트를 각각 1-메톡시-2-프로판올 아세테이트 용매에 녹인 후 혼합하여 유기-무기 혼합용액을 제조하였다. 폴리(테트라플루오르)(PTFE) 실린지 필터(0.2 μm)로 통과시켜 실리콘 웨이퍼 위에, 상기 유기-무기 혼합용액을 몇 방울 떨어뜨린 후, 2500 rpm 속도로 30초 동안 회전 코팅하여 박막을 제조하였다.

[0078] 이렇게 제조된 박막은 온도를 250 $^{\circ}C$ 까지 증가시켜 용매 제거 및 무기 매트릭스의 축합반응을 유도한 후, 다시 430 $^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 열 처리하고, 254 nm의 파장을 가지는 광원을 7 mW/cm²의 세기로 고정하여 5, 10, 30 분간 430 $^{\circ}C$ 의 고온에서 자외선 조사하여 나노기공 박막을 제조하였다.

[0079] 비교예 1

[0080] 상기 실시예 1의 방법으로 나노기공을 함유한 초저유전막을 제조하되, 352nm의 파장을 가지는 자외선 광원을 30분간 조사하였다.

[0081] 비교예 2

[0082] 상기 실시예 1의 방법으로 나노기공을 함유한 초저유전막을 제조하되, 자외선 조사를 제외한 열처리 방법만을 이용하여 초저유전박막을 제조하였다.

[0083] 시험예: 박막의 물성 측정

[0084] (1) 박막의 굴절률 및 두께

[0085] 필름메트릭스 (F-20, Filmetrics, Inc.)를 이용하여 632.8 nm 파장에서 측정하여 표 1에 나타내었다.

[0086] (2) 박막의 공극률

[0087] 다음 수학적 식 1로 표시되는 로렌츠-로렌츠 식(Lorentz-Lorentz equation)을 이용하여 기공율(다공도)을 계산한 후 표 1에 나타내었다.

[0088] [수학적 식 1]

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} (1 - P) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

[0089]

[0090] 상기 수학적 식 1에서 n_0 또는 n 은 각각 다공성 또는 비다공성 필름의 굴절률(refractive indices)을 나타내고, P 는 기공율(다공도, porosity)를 나타낸다.

[0091]

[0092] (3) 박막의 유전율

[0093] 전도도가 매우 높은 실리콘 웨이퍼(0.005 Ωcm)를 하부전극으로 사용하고, 그 위에 초저유전 박막을, 그리고 그 위에 지름이 약 1 mm인 알루미늄 전극을 다시 진공 증착하여 상부전극을 제조하였다. 이렇게 준비된 시편은 HP 4284A 임피던스 분석기(impedance analyzer)를 이용하여 1 MHz에서 정전용량을 측정한 후, 이미 알고 있는 박막 두께 및 전극면적을 고려하여 유전율을 계산하여 표 1에 나타내었다.

[0094] (4) 박막의 탄성계수(elastic modulus, E) 및 표면경도(hardness, H)

[0095] 나노인덴테이션(Nanoindenter XP, MTS Corp.) 시험을 통해 측정하였다. 뾰족한 압자(indenter)를 매우 작은 하중으로 압입하여 1 μm 이하의 깊이로 변형시켜서 박막의 탄성계수와 경도를 측정하는 방법이다. 각각의 탄성계수와 경도는 기질효과를 고려하여 그 값이 가장 최저일 때를 박막의 물성으로 나타내었다. 측정된 탄성계수와 표면경도를 표 1에 나타내었다.

[0096] (5) 박막의 C/Si 함량 비교

[0097] X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 이용하여 박막의 탄소와 실리콘원자의 정량분석을 실시하였다. 일정한 에너지를 지니는 광자 (X선)를 시료에 조사하면 시료로부터 광전자들이 방출되는데 이 광전자들의 운동에너지를 측정하면 광전자를 시료로부터 방출하기 위해 필요한 결속에너지(binding energy)를 알 수 있다. 이 결속에너지는 원자고유의 성질이기에 때문에 이를 통해 원소 분석 및 원소의 표면 농도의 측정을 가능하였다. 정량 분석된 탄소와 실리콘 원자의 양으로부터 C/Si 함량을 계산하여 표 2에 나타내었다.

[0098] (6) 기공형성제의 함량에 따른 굴절률, 박막 두께, 기공율 측정

[0099] 실시예 1의 방법으로 나노기공을 함유한 초저유전막을 제조하되, 기공형성제의 함량을 0~70 부피%로 증가시키며 이에 따른 굴절률, 박막 두께, 기공율 을 측정하여 도 2, 도 3에 나타내었다.

[0100] 도 4는 실시예(254 nm, 30 분), 비교예 1(352 nm, 30 분), 비교예 2로부터 제조된 박막에 있어, 기공율(P) 변화에 따른 기계적 물성(탄성계수)의 변화를 보여주는 그래프이고, 도 5는 실시예(254 nm, 30 분), 비교예 1(352 nm, 30 분), 비교예 2로부터 제조된 박막에 있어, 기공형성제(TMSXT)의 함량에 따른 유전율 변화를 보여주는 그래프이다.

표 1

[0101]

구분	기공형성제 (부피%)	자외선 조사 시간 (분)	굴절율 n	기공율 P (%)	유전상수 k	탄성계수 E (GPa)	경도 H (GPa)
실시예 1 (UV 254 nm)	0	5	1.3794	4.16	2.75	15.21	2.20
	30		1.3289	15.72	2.39	12.94	1.74
	60		1.2912	24.61	2.16	10.74	1.21
	0	10	1.3723	5.76	2.70	15.37	2.30
	30		1.3303	15.40	2.40	12.90	1.78
	60		1.2915	24.54	2.16	10.77	1.24
	0	30	1.3747	5.22	2.72	15.31	2.42
	30		1.3275	16.05	2.34	13.24	1.78
	60		1.2935	24.06	2.18	11.13	1.29
비교예 1 (UV 352 nm)	0	30	1.3825	3.46	2.80	13.36	2.10
	30		1.3321	14.98	2.41	11.60	1.63
	60		1.2834	26.48	2.12	9.30	1.10
비교예 2 (non UV)	0	0	1.3980	0	2.90	12.53	1.98
	30		1.3380	13.61	2.45	11.40	1.52
	60		1.2926	23.28	2.17	9.30	1.10

표 2

[0102]

구분	기공형성제 (부피%)	C/Si
실시예 1 (UV)	0	0.795
	10	0.806
	20	0.790
	30	0.734
	60	0.741
비교예 2 (non UV)	0	0.983
	10	0.914
	20	0.865
	30	0.768
	60	0.760

[0103] 표 1, 도 2 내지 5를 참조하면, 기공형성제의 함량이 증가할수록 유전율이 감소, 기공율 증가, 탄성계수가 감소함을 알 수 있다. 하지만, 도 2와 도 3에서와 같이, 기공형성제의 함량이 60부피%를 초과하면 박막 두께의 감소폭이 급격히 증가하고 굴절율이 오히려 증가하였으며, 또한, 기공형성제의 함량이 증가함에도 불구하고 기공율이 감소하는 현상을 확인할 수 있다. 더 나아가, 기공형성제가 70%인 경우에는 박막 자체의 형성이 어려워 굴절율, 유전율 등을 측정할 수 없다.

[0104] 표 1, 도 2 내지 도 3을 통해, 기공형성제가 60부피% 초과하는 경우에는 기공형성제의 증가로 인해 박막 내부에 형성된 기공들의 무너짐 현상을 유발하여 박막두께를 감소시키고, 기공율을 떨어뜨려 굴절율이 증가함을 확인할 수 있다. 따라서, 기공형성제가 0~60부피% 사이에서는 기공형성제가 증가함에 따라 유전상수가 감소하지만, 60부피% 초과하면 유전상수가 증가한다.

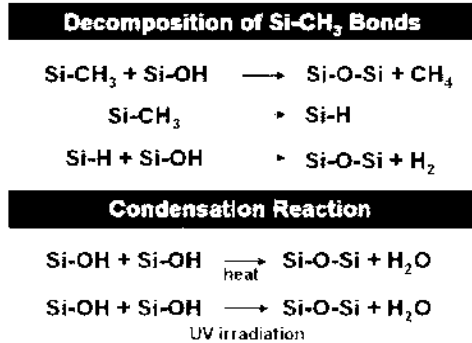
[0105] 도 4를 참조하면, 실시예 1이 비교예 1 및 2에 비해 기공율(P)에 대한 탄성계수가 상대적으로 높음을 확인할 수 있고, 도 5를 참조하면, 실시예 1이 비교예 1 및 2에 비해 기공형성제에 따른 유전율이 상대적으로 낮음을

확인할 수 있다.

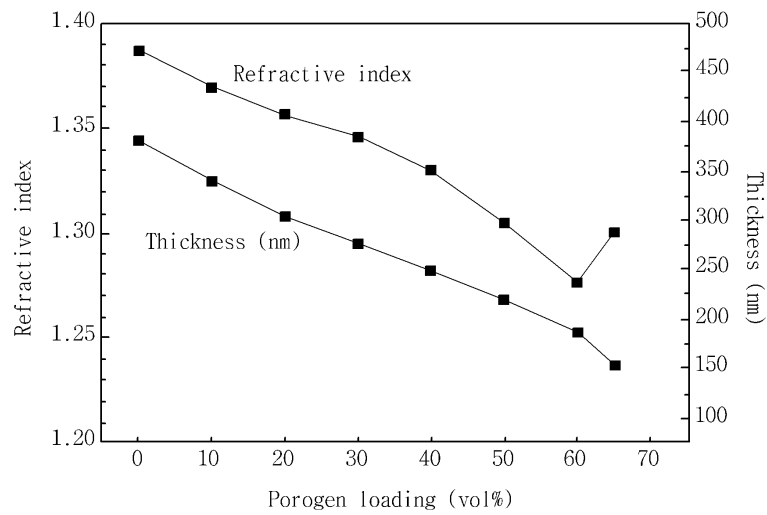
[0106] 표 2를 참조하면, 실시예 1이 비교예 2에 비해 C ; Si 중량비(C/Si)가 상당히 감소하였음을 확인할 수 있다.

도면

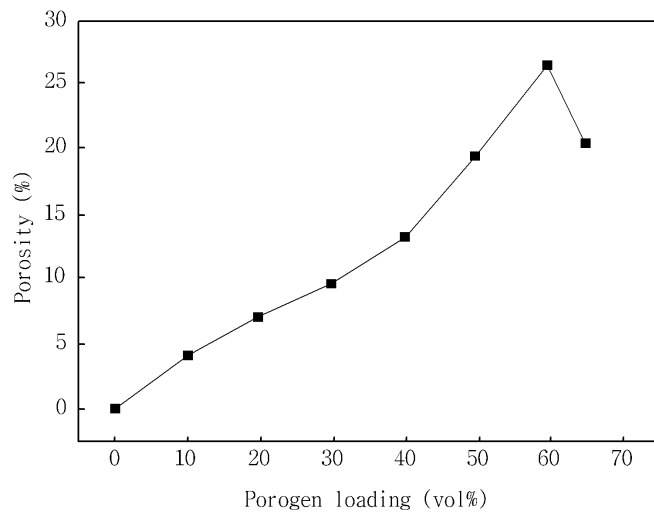
도면1



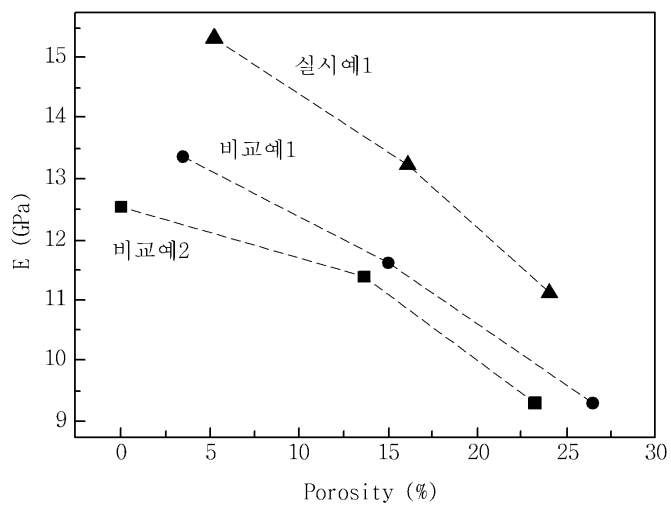
도면2



도면3



도면4



도면5

