



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0105345
(43) 공개일자 2016년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/08 (2006.01) B05D 3/02 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/081 (2013.01)
B05D 3/0254 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0023501
(22) 출원일자 2016년02월26일
심사청구일자 2016년02월26일
(30) 우선권주장
1020150028611 2015년02월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
이희우
서울특별시 마포구 상암산로1길 92, 710동 1101호 (상암동, 상암월드컵파크 7단지)
조성민
인천광역시 서구 송학로506번안길 63, 401호 (검암동, 미소어울림)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

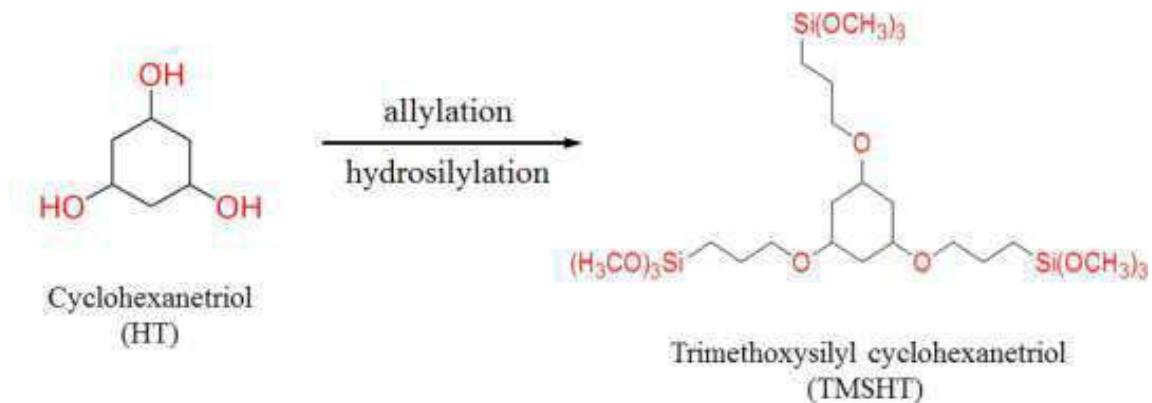
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 재가 남지 않는 환형 유기 폴리올 및 이를 이용한 반응형 기공형성제, 이를 이용하여 제조된 초저유전박막

(57) 요약

환형의 유기 폴리올을 이용한 반응형 기공형성제와 이를 이용하여 제조된 초저유전박막에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 500℃ 이내의 온도에서 완전히 열분해되는 특성을 갖는 환형의 유기 폴리올 화합물로, 상기 환형의 유기 화합물의 말단 하이드록시기를 알킬알콕시실란의 반응성기로 치환하여 반응형 기공형성제로 사용하면 열처리 시 탄소 잔여물을 남기지 않으면서도 유기실리케이트의 졸-겔 반응에 참여하여 상분리를 억제함으로써 균일한 크기의 기공 형성이 가능하므로 기공률 대비 기계적 물성이 우수한 초저유전박막을 형성하게 되는 신규의 환형 유기 폴리올 및 상기 재가남지 않는 환형 유기 폴리올을 이용한 반응형 기공형성제 및 이를 이용하여 제조된 초저유전박막에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C09D 183/04 (2013.01)

C09D 7/1233 (2013.01)

H01L 21/205 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	201432013
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	(재)한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업 글로벌프론티어연구개발사업
연구과제명	다차원 나노구조 연료전지용 막-전극 접합체 기술 개발
기 여 율	1/3
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2014.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2009-0093883
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	재단법인 한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	양성자, 전자, 활성수소 수송체 개발
기 여 율	1/3
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2019.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	201443003
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업-연구개발고급인력지원-고급트랙
연구과제명	[RCMS]고효율 에너지 나노소재공정 고급트랙
기 여 율	1/3
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2014.08.01 ~ 2015.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

중심 탄소 고리를 포함하는 환형 유기 폴리올 화합물로서,

상기 중심 탄소 고리의 하이드록시기 중 수소 원자가 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환된 것인, 환형 유기 폴리올 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중심 탄소 고리의 탄소수가 3 내지 10인, 환형 유기 폴리올 화합물.

청구항 3

중심 탄소 고리를 포함하는 환형 유기 폴리올 화합물로서, 상기 중심 탄소 고리의 하이드록시기 중 수소 원자가 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환된 것인, 제 1 항에 따른 환형 유기 폴리올 화합물을 포함하는, 반응형 기공형성제.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 환형 유기 폴리올 화합물은 500℃ 이내의 온도 조건에서 완전 열분해되어 탄소 잔여물을 남기지 않는 것인, 반응형 기공형성제.

청구항 5

매트릭스-함유 용액과 상기 반응형 기공형성제 (reactive porogen)-함유 용액을 혼합한 혼합 조성물에 있어서,

상기 매트릭스로서 유기실리케이트 전구체 10 ~ 90 부피%, 및

상기 기공형성용 템플레이트로서 제 3 항 또는 제 4 항에 따른 기공형성제 10 ~ 90 부피%

를 포함하는, 박막 형성용 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 유기실리케이트 매트릭스는 알킬트리알콕시실란 (alkyltrialkoxysilane)과 비스(트리알콕시실릴)알칸 [bis(trialkoxysilyl)alkane]의 단일중합체 또는 공중합체를 포함하는 것인, 박막 형성용 조성물.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 따른 조성물을 기재에 코팅 후 열처리하는 공정에 의하여 형성된, 초저유전 박막.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 초저유전 박막은 상기 환형 유기 폴리올 화합물과 상기 유기실리케이트와의 졸-겔 반응에 의해 형성된 나노기공을 포함하고, 재를 포함하지 않는 것인, 초저유전 박막.

청구항 9

제 5 항 또는 제 6 항에 따른 조성물을 기재에 코팅 후 열처리하는 공정에 의하여 박막을 형성하는 것을 포함하는, 초저유전 박막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 열처리 시 완전히 열분해되어 탄소 잔여물이 남지 않는 환형 유기 폴리올을 이용한 반응형 기공형성제, 및 상기 환형 유기 폴리올을 이용하여 제조된 나노기공 초저유전박막 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] PC 및 스마트폰 등 모바일기기의 연산처리장치 (micro-processor unit, MPU)로 대표되는 시스템반도체 (반도체 산업의 80% 차지)의 경우에는 고집적화 (Moore's law)와 동시에, 데이터 처리속도의 고속화, 고기능화 및 저전력 소모를 갖는 소자가 경쟁력 확보의 가장 큰 관건이다. 특히, 소자의 소형화에 따라 데이터를 외부로 전달하고 트랜지스터에 전원을 공급하는 배선 (interconnect) 선폭의 감소로 인해 발생하는 신호지연 (interconnect delay 또는 RC delay)을 방지하고 또한 전력소모량을 낮추기 위해서는 층간절연재료 (interconnect or interlayer dielectric)의 유전상수 (k)를 낮추는 것이 필수적이다.

[0003] 저유전물질은 재료별로 크게 무기계와 유기계로 나눌 수 있으며, 제막 방식에 따라 화학기상증착 (chemical vapor deposition, CVD) 방식과 회전 도포형 (spin-on coating) 방식으로 나눌 수 있다. CVD 방식의 장점은 기존의 설비를 그대로 이용할 수 있기 때문에 추가 설비 투자비용이 적으나, CVD 방식에 의한 저유전막의 제막은 공정의 무작위된 특성 때문에 기공크기의 제어가 어려워 25 nm급 이하의 배선공정이 필요한 차세대 소자공정에서 유전율을 2.3 이하로 낮출 수 있는 가능성이 적으며 갭필 (gapfill) 특성 등을 만족시키기 어려워 향후 적용이 불투명해지고 있다. CVD 방식의 경우 탄소 도핑 산화물 (carbon doped oxide) 구조의 물질인 응용 물질 (applied materials)의 Black DiamondⅡ™와 2.5 정도의 유전율을 가지는 Aurora ULK 가 있으며 5 ~ 9 GPa 사이의 탄성률을 가지고 있다. 최근 Black DiamondⅢ™가 개발되었다는 보고가 있었지만 현재 공정적용에 실패한 것으로 알려졌다.

[0004] 한편, CVD 제막 방법의 한계를 극복하기 위하여 IBM에서 개발된 나노템플레이트 기술 (nanotemplating technique) 등의 스핀-온 (spin-on) 방식이 주목을 받았다. 이러한 회전 도포형 방식은 넓은 면적의 박막형성이 가능하고 수 nm 크기의 기공을 박막 내에 도입할 수 있어 유전율을 쉽게 낮출 수 있다. 기공을 도입하는 양에 따라 유전율을 용이하게 조절할 수 있기 때문에 스핀 코팅 방식이 널리 이용될 것으로 예상된다.

[0005] 박막 내 기공을 도입하기 위해 사용되는 대표적인 유기 기공형성제 (porogen)으로는 하이퍼브랜치드 폴리에스터 [C. Nguyen, C. J. Hawker, R. D. Miller and J. L. Hedric, Macromolecules, 33, 4281 (2001)], 에틸렌-프로필렌-에틸렌 트리 블록 공중합체 (Pluonics™) [S. Yang, P. A. Mirau, E. K. Kin, H. J. Lee and D. W. Gidley, Chem. Mater., 13, 2762 (2001)], 폴리메틸메타아크릴레이트-N,N-다이메틸아미노에틸 메타아크릴레이트 공중합체 [Q. R. Huang, W. Volksen, E. Huang, M. Toney and R. D. Miller, Chem. Mater., 14, 3676 (2002)] 등이 있다. 그러나 앞서 언급한 물질들을 기공형성제로 사용할 경우 상분리로 인하여 기공률이 약 15% 이상이 되면 연결된 기공 구조가 형성되며, 이로 인하여 박막의 기계적 강도가 현저하게 감소하는 문제점이 발생한다. 따라서 우수한 기계적 강도를 갖는 초저유전박막을 제조하기 위해서는 무엇보다도 매트릭스의 경화 과정에서 발생하는 상분리를 억제하여 기공 도입량에 따른 기계적 강도의 감소를 최소화할 수 있는 새로운 개념

의 기공형성제 개발이 시급하다.

- [0006] 이와 관련하여 본 발명자들은 환형의 당류 화합물을 이용하여 반응형 기공형성수지를 제조한 바 있으며, 또한 이를 이용하여 제조된 초저유전박막의 경우에는 기존의 비반응형 기공형성수지, 예를 들면 폴리카프로락톤, 테트로닉스, 메틸 사이클로텍스트린 등과는 달리 기공함량이 증가함에 따라 우수한 기계적 물성을 갖는 초저유전 박막을 제조할 수 있었다 [대한민국 특허 출원 제 2004-10927호 및 제2004-43668호]. 하지만 기존의 사이클로텍스트린 및 글루코스와 같은 환형의 폴리올 화합물을 이용한 반응형 기공형성제의 경우 초저유전박막 제조 공정 중에 열분해 된 이후에도 탄소 잔여물로 남는 문제점으로 인하여 실제 반도체 구리배선 공정에 적용시 문제점이 지적되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본원은 중심 탄소 고리를 포함하는 환형 유기 폴리올 화합물로서, 상기 중심 탄소 고리의 하이드록시기 중 수소 원자가 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환된 것인, 재가 남지 않은 환형 유기 폴리올, 및 상기 환형 유기 폴리올 화합물을 이용한 반응형 기공형성제, 상기 반응형 기공형성제를 포함하는 박막 형성용 조성물, 상기 조성물을 이용하여 제조된 초저유전 박막 및 그의 제조 방법을 제공한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 제 1 측면은, 중심 탄소 고리를 포함하는 환형 유기 폴리올 화합물로서, 상기 중심 탄소 고리의 하이드록시기 중 수소 원자가 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환된 것인, 환형 유기 폴리올 화합물을 제공한다.
- [0010] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 환형 유기 폴리올 화합물을 포함하는, 반응형 기공형성제를 제공한다.
- [0011] 본원의 제 3 측면은, 매트릭스-함유 용액과 상기 반응형 기공형성제 (reactive porogen)-함유 용액을 혼합한 혼합 조성물에 있어서, 상기 매트릭스로서 유기실리케이트 전구체 10 ~ 90 부피%, 및 상기 기공형성용 템플레이트로서 상기 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 따른 기공형성제 10 ~ 90 부피%를 포함하는, 박막 형성용 조성물을 제공한다.
- [0012] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 조성물을 기재에 코팅 후 열처리하는 공정에 의하여 형성된, 초저유전 박막을 제공한다.
- [0013] 본원의 제 5 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 조성물을 기재에 코팅 후 열처리하는 공정에 의하여 박막을 형성하는 것을 포함하는, 초저유전 박막의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 전술한 과제 해결 수단 중 어느 하나에 의하면, 환형의 유기 폴리올의 말단을 알콕시실릴알킬기로 개질하여 유기실리케이트 매트릭스의 졸-겔 반응에 직접 참여하도록 고안된 반응형 기공형성제 (reactive porogen)는 매트릭스 전구체의 말단기와 반응형 기공형성제의 알콕시실란 (alkoxysilane)기가 화학적으로 반응하여 상분리 시 발생하는 포로젠의 뭉침 현상을 억제함으로써 높은 기공률에서도 작고 균일한 기공 분포를 보이고, 기공 도입으로 인한 기계적 강도의 급감을 억제하는 효과를 나타낼 수 있다.
- [0016] 전술한 과제 해결 수단 중 어느 하나에 의하면, 환형의 반응형 기공형성제는 열경화 공정 중 완전히 열분해되므로 박막 내에 남아있는 탄소 잔여물로 인한 유전상수의 증가를 방지할 수 있고, UV 및 오존 처리 등 분해되지 않은 기공형성제를 제거하기 위한 추가적인 공정이 불필요하다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1a 및 도 1b는, 본원의 일 실시예에 있어서 TMSHT 및 TESIT 의 합성 개략도이다.
- 도 2는, 본원의 일 구현예에 있어서 사용된 유기실리케이트 매트릭스 및 이의 합성 방법을 나타내는

개략도이다.

도 3은, 본원의 일 구현예에 있어서 금속-절연체-반도체(metal-insulator-semiconductor, MIS) 소자 및 유전율 측정 디바이스의 개략도이다.

도 4는, 본원의 일 구현예에 있어서 나노인텐터의 개략도이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서 환형의 반응형 기공형성제로 이용된 사이클로헥산트리올 (HT)과 환형의 글루코오스 (GC)의 열적 특성을 비교한 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서 TMSHT의 NMR (nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서 TMSHT를 이용하여 상기 제조 공정으로 제조된 나노기공형 초저유전박막의 기공형성제의 도입량에 따른 기공 이미지이다.

도 8a 및 도 8b는, 본원의 일 실시예에 있어서 TMSHT를 이용하여 제조된 초저유전박막의 굴절률 및 기공률을 나타내는 그래프이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서 TMSHT를 이용하여 제조된 초저유전박막의 유전율을 나타내는 그래프이다.

도 10a 및 도 10b는, 본원의 일 실시예에 있어서 TMSHT를 이용하여 제조된 초저유전박막의 기계적 물성을 나타내는 그래프이다.

도 11a 및 도 11b는, 본원의 일 실시예에 있어서 비교예에 따른 TMSGC 및 TMSCD의 합성 개략도이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 있어서 환형의 반응형 기공형성제로 이용된 사이클로헥산트리올(HT) 및 이노시톨(IT)과 비교예로서 사용된 환형의 글루코오스 (GC) 열적 특성을 비교한 그래프이다.

도 13 은, 본원의 일 실시예에 있어서 사용된 TMSHT와 비교예로서 사용된 TMSGC 및 TMSCD의 포로젠 도입량에 따른 유전상수의 변화를 비교한 그래프이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서 사용된 TMSHT와 비교예로서 사용된 TMSGC 및 TMSCD의 포로젠 도입량에 따른 기계적 물성비교 그래프이다

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서 TESIT의 ^1H -NMR (nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0025] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬기"는 통상적으로, 1 내지 20 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 1 내지 5 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는, 선형 또는 분지형의 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 "분지형의 알킬기"로도 상호교환하여 사용된다. 상기 알킬기에 치환될 수 있는 치환기로는, 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬(예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬티오, 히드록시, 카르복시($-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$), 알킬옥시카르보닐($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$), 알킬카르보닐옥시($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$), 아미노($-\text{NH}_2$), 카르바모일($-\text{NHC}(\text{O})\text{OR}-$ 또는 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NHR}-$), 우레아($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}-$) 및 티올($-\text{SH}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 앞서 기술된 상기 알킬기 중 탄소수 2 이상의 알킬기는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 적어도 하나의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알콕시"는 앞서 정의된 상기 알킬기가 산소 원자와 연결된 것으로서, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 헵실옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 트리데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시, 옥타데실옥시, 노나데실옥시, 에이코사닐옥시, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알케닐기"는 통상적으로 앞서 기술된 상기 알킬 중 2 이상의 알킬기에 적어도 하나의 탄소 대 탄소 이중 결합이 포함된 형태의 1 개의 탄화수소기를 의미하는 것으로서, 선형 또는 분지형의, C_{2-20} 알케닐, C_{2-10} 알케닐, C_{2-6} 알케닐을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알케닐기는 비닐, 알릴 (2-프로펜-1-일), 1-프로펜-1-일, 2-프로펜-2-일, 메트알릴 (2-메틸프로프-2-엔-1-일), 2-부텐-1-일, 3-부텐-1-일, 2-펜텐-1-일, 3-펜텐-1-일, 4-펜텐-1-일, 1-메틸부트-2-엔-1-일, 2-에틸프로프-2-엔-1-일 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 제 1 측면은, 중심 탄소 고리를 포함하는 환형 유기 폴리올 화합물로서, 상기 중심 탄소 고리의 하이드록시기(들) 중 수소 원자가 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환된 것인, 환형 유기 폴리올 화합물을 제공한다.
- [0033] 이하, 본원의 일 구현예에 있어서, 환형 유기 폴리올 기반의 반응형 기공형성제 제조방법에 대하여 구체적으로 설명하도록 한다. 본원의 환형 유기 폴리올은 약 500°C 이하의 고온 조건에서 완전히 열분해되는 특성을 가지고 있고, 또한 이를 이용하여 제조된 알콕시실릴알킬기가 결합된 반응형 기공형성제는 유기실리케이트 매트릭스의 줄-겔 반응을 할 수 있는 구조를 갖고 있기 때문에 기공형성제 템플레이트로 사용되어 동일 기공률 대비 기계적 물성의 향상이 가능하다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 폴리올은 분자 중에 수산기(hydroxyl group, $-\text{OH}$) 혹은 아민기(amine group, $-\text{NH}_2$)를 2개 이상 갖는 다관능(multifunctional)알콜 또는 방향족 아민등의 개시제(initiator)와 산화프로필렌(propylene oxide, PO) 또는 산화에틸렌(ethylene oxide, EO)을 적정 조건하에서 반응시켜 얻어지는 물질로서, 2 개 이상의 수산기를 갖는 탄소 화합물을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 탄소 화합물의 상기 중심 탄소 고리는 포화 탄화수소 고리, 불포화 탄화수소 고리 또는 방향족 탄화수소 고리일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리올 화합물에 포함된 지방족 화합물을 구성하는 탄소 원자에 수산기($-\text{OH}$)가 결합된 것이며, 2 개 이상의 수산기를 포함하는 것일 수 있다. 또한 환형 유기 폴리올 화합물은 상기 탄소 화합물을 이루는 탄소가 고리 형태를 이루는 것 또는 분자 구조 내에 고리를 포함하는 유기 폴리올 화합물로 약 500°C 이내의 열처리 조건에서 완전히 열분해되는 특성을 갖는 화합물인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 특히, 상기 탄소 화합물을 이루는 중심 탄소 고리가 고리 형태를 이루는 경우, 상기 중심 탄소 고리의 탄소수가 3 내지 10개 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 중심 탄소 고리는 탄소수가 3 내지 10, 3 내지 8, 3 내지 6, 3 내지 4, 4 내지 10, 6 내지 10, 또는

8 내지 10일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 중심 탄소 고리에는 1 개 이상의 수산기, 또는 2 개 이상의 수산기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중심 탄소 고리에는 2 내지 8, 3 내지 8, 2 내지 6, 또는 3 내지 6 개의 수산기를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환형 유기 폴리올 화합물은 시클로헥산트리올(cyclohexanetriol, HT) 또는 이노시톨(inositol, IT) 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어 상기 시클로헥산트리올은 시클로헥산-1,3,5-헥산올의 구조를 가진 지방족 고리의 6 가 알코올로서, 시클로헥산의 탄소 원자와 결합된 6 개의 수소원자 중 3 개가 각각 하이드록시기로 치환된 알코올인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 예를 들어, 상기 이노시톨은 시클로헥산-1,2,3,4,5,6-헥산올의 구조를 가진 지방족 고리의 6가 알코올로서, 시클로헥산의 각각의 탄소 원자와 결합된 수소원자 6 개 각각이 하이드록시기로 치환된 알코올인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 시클로헥산트리올 또는 이노시톨은 약 500℃ 이내의 열처리 조건에서 완전히 열분해되는 특성을 갖는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중심 탄소 고리의 하이드록시기 중 수소 원자가 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환된 것인, 환형 유기 폴리올 화합물을 제공하는 것일 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 알콕시실릴알킬렌기는 1 개 내지 3 개의 알콕시를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 알콕시실릴알킬렌기는 1 개 또는 2 개의 알콕시를 가지는 경우 상기 알콕시실릴알킬렌기에 포함된 Si에 2 개의 알킬기 (예를 들어, 탄소수 1 내지 6 개의 알킬기)가 치환될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 알콕시실릴알킬렌기에서 알킬렌은 각각 C₁ 내지 C₅의 치환되거나 치환되지 않은 알킬렌이고 바람직하게는 각각 C₁ 내지 C₃의 치환되지 않은 알킬렌이고, 예를 들면, 에틸렌인 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본원의 일 구현예에 의하면, 환형 유기 폴리올 화합물에서, 상기 중심 탄소 고리의 하이드록시기 중 수소 원자가 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환되는 반응은, 환형 유기 폴리올의 말단을 알케닐화 반응 및 하이드로실릴화 반응을 연속적으로 수행하여 알콕시실릴알킬로 개질하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중심 탄소 고리의 하이드록시기 중 수소 원자가 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 치환된 환형 유기 폴리올 화합물은 유기실리케이트 매트릭스에 포함되는 경우 상기 매트릭스와의 졸-겔 반응에 직접 참여함으로써 나노 기공을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 기공을 형성함에 있어서 유기실리케이트 매트릭스 전구체의 하이드록시기 말단기와 상기 치환된 유기 폴리올 화합물의 트리알콕시기가 화학적으로 반응하여 상분리시 발생하는 포로젠의 뭉침 현상을 억제함으로써 높은 공극률에서도 작고 균일한 기공 분포를 보이고, 기공 도입으로 인한 기계적 강도의 급감을 억제할 수 있는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 치환된 환형 유기 폴리올 화합물은 약 500℃ 이내의 열처리 조건에서 완전히 열분해되는 특성을 갖는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 본원의 일 구현예에 따른 환형 유기 폴리올 화합물은 기공 형성을 위한 열경화 공정 중 완전히 열분해되면서 기공 내에 탄소 잔류물이 형성되지 않을 뿐 아니라, 매트릭스 전구체와 화학적으로 결합하여 상분리를 억제하는 반응형 포로젠의 특성을 가져, 종래의 열경화 공정과 차별화된 열경화 단계를 거쳐 약 2.2 이하 또는 약 2.0 이하의 낮은 유전상수에서도 우수한 기계적 강도를 갖는 초저유전박막의 제조를 가능하게 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 환형 유기 폴리올 화합물을 포함하는, 반응형 기공형성체를 제공한다.

[0041] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환형 유기 폴리올 화합물은 약 500℃ 이내의 온도 조건에서 완전 열분해되어 탄소 잔여물을 남기지 않는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 환형 유기 폴리올 화합물은 약 0℃ 내지 약 500℃, 약 50℃ 내지 약 500℃, 약 100℃ 내지 약 500℃, 약 150℃ 내지 약 500℃, 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 250℃ 내지 약 500℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 약 350℃ 내지 약 500℃, 약 400℃ 내지 약 500℃, 또는 약 450℃ 내지 약 500℃의 온도 조건에서 완전 열분해되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 환형 유기 폴리올 기반의 반응형 기공형성제는 환형 폴리올 화합물의 하이드록시기 부분을 알케닐화 반응 및 하이드로실릴화 반응을 연속적으로 수행하여 알콕시실릴알킬렌기에 의하여 치환하여 제조한 화합물이다. 비제한적 예로서, 상기 알콕시실릴알킬렌기는 1 개 내지 3 개의 알콕시를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 비제한적 예로서, 상기 알콕시실릴알킬렌기는 1 개 또는 2 개의 알콕시를 가지는 경우 상기 알콕시실릴알킬렌기에 포함된 Si에 2 개의 알킬기 (예를 들어, 탄소수 1 내지 6 개의 알킬기)가 치환될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환형 유기 폴리올 화합물의 하이드록시기로 치환하는 반응 중, 상기 알케닐화 반응은 환형의 유기 폴리올 화합물을 수산화나트륨 수용액에 녹여 탈수소화 반응을 유도한 후에, 상분리 촉매 (계면활성제) 및 알케닐 할라이드 등의 알케닐 화합물을 첨가하여 알케닐기를 포함한 환형 폴리올 유도체를 제조한다. 상기 상분리 촉매로는 테트라부틸암모늄 브로마이드 등의 알킬암모늄 할라이드를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 상기 알케닐 화합물은 탄소수 2 내지 6을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알케닐 화합물은 탄소수 2 내지 5, 탄소수 2 내지 4, 탄소수 2 내지 3 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알케닐 화합물은 비닐 할라이드, 알릴 할라이드, 1-부테닐 할라이드, 1-펜테닐 할라이드, 또는 1-헥세닐 할라이드가 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환형 유기 폴리올 화합물의 하이드록시기로 치환하는 반응 중, 상기 하이드로실릴화 반응은 백금 촉매 하에서 알케닐기가 도입된 환형의 유기 폴리올 유도체 및 알콕시실란 화합물의 반응에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 알콕시실란 화합물에 포함된 알콕시 기는 탄소수 1 내지 6을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알콕시 기는 탄소수 1 내지 6, 탄소수 2 내지 6, 또는 탄소수 3 내지 6을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 제 1 측면에 따른 환형 유기 폴리올 화합물을 포함하는, 반응형 기공형성제는 유기 실리케이트 매트릭스에 포함되는 경우 상기 매트릭스와의 졸-겔 반응에 직접 참여함으로써 나노 기공을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 기공을 형성함에 있어서 유기실리케이트 매트릭스 전구체의 실란올기 말단기와 상기 치환된 유기 폴리올 화합물의 트리알콕시기가 화학적으로 반응하여 상 분리시 발생하는 포로젠의 뭉침 현상을 억제함으로써 높은 기공률에서도 작고 균일한 기공 분포를 보이고, 기공 도입으로 인한 기계적 강도의 급감을 억제할 수 있는 것이나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 환형의 유기 폴리올 화합물을 포함하는 반응형 기공형성제는 유사한 구조를 보이는 당류(saccharide)계열인 글루코오스(GC) 및 사이클로덱스트린(CD)과는 달리 탄소 고리 내에 불완전 연소를 유도하는 원인인 산소 원자를 포함하지 않아 매트릭스의 열경화 온도 범위 내에서 완전히 열분해가 가능하다. 특히, 상분리와 관련하여, 열경화전의 유기실리케이트 매트릭스는 다량의 Si-OH 그룹을 함유하고 있어 친수성을 갖고 있는 기공형성체들과 매우 우수한 혼화성을 갖게된다. 그러나 열경화시 매트릭스 유리실리케이트의 축합 반응이 진행됨에 따라 매트릭스는 친수성에서 소수성으로 변화하게 되며 이로 인해 기공형성체와 상분리가 발생하게 된다. 특히, 이때 기공형성체의 함량이 커질수록 기공 형성체 간의 거대기공(large pore) 및 퍼콜레이티드 기공구조(percolated pore structure)를 유발하며 박막의 기계적 물성을 크게 감소시켰던 문제가 있었다. 그러나, 본원의 반응형 기공형성제는 유기실리케이트 매트릭스에 포함되는 경우 상기 매트릭스와의 졸-겔 반응에 직접 참여함으로써 나노 기공을 형성함으로써 기공 도입으로 인한 기계적 강도 저하를 억제하는 효과가 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 제 1 측면에 따른 환형 유기 폴리올 화합물을 포함하는, 반응형 기공형성제는 약 500℃ 이내의 열처리 조건에서 완전히 열분해되는 특성을 갖는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 본원의 일 구현예에 따른 반응형 기공형성제는 기공 형성을 위한 열경화 공정 중 완전히 열분해되면서 기공 내에 탄소 잔류물이 형성되지 않을 뿐 아니라, 매트릭스 전구체와 화학적으로 결합하여 상분리를 억제하는 반응형 포로젠의 특성을 가져, 종래의 열경화 공정과 차별화된 열경화 단계를 거쳐 약 2.2 이하 또는 약 2.0 이하의 낮은 유전상수에서도 우수한 기계적 강도를 갖는 초저유전박막의 제조를 가능하게 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본원의 제 3 측면은, 매트릭스-함유 용액과 상기 반응형 기공형성제 (reactive porogen)-함유 용액을 혼합한 혼합 조성물에 있어서, 상기 매트릭스로서 유기실리케이트 전구체 약 10 내지 약 90 부피%, 및 상기 기공형성용 템플레이트로서 상기 본원의 제 1 측면 내지 제 2 측면에서 선택된 기공형성제 약 10 내지 약 90 부피%를 포함하는, 박막 형성용 조성물을 제공한다. 예를 들어, 상기 기공형성제는 약 20 내지 약 90 부피%, 약 30 내지 약

90 부피%, 약 40 내지 약 90 부피%, 약 50 내지 약 90 부피%, 약 60 내지 약 90 부피% 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0051] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기실리케이트 매트릭스는 알킬트리알콕시실란 (alkyltrialkoxysilane)과 비스(트리알콕시실릴)알칸 [bis(trialkoxysilyl) alkane]의 단일중합체 또는 공중합체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 비스(트리알콕시실릴)알칸의 상기 알콕시 및 알칸은 탄소수 1 내지 6을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알콕시 및 알칸은 탄소수 1 내지 6, 탄소수 1 내지 5, 탄소수 1 내지 4, 탄소수 1 내지 3, 탄소수 1 내지 2, 탄소수 2 내지 6, 탄소수 3 내지 6, 또는 탄소수 4 내지 6, 또는 탄소수 5 내지 6일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알콕시 및 알칸은 비스(트리메톡시실릴)메탄, 비스(트리에톡시실릴)메탄, 비스(트리메톡시실릴)에탄, 또는 비스(트리에톡시실릴)에탄일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 알킬트리알콕시실란의 상기 알콕시 및 알킬은 탄소수 1 내지 6을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알콕시 및 알칸은 탄소수 1 내지 6, 탄소수 1 내지 5, 탄소수 1 내지 4, 탄소수 1 내지 3, 탄소수 1 내지 2, 탄소수 2 내지 6, 탄소수 3 내지 6, 탄소수 4 내지 6, 또는 탄소수 5 내지 6일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알콕시 및 알칸은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 또는 에틸트리에톡시실란일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 조성물을 기재에 코팅 후 열처리하는 공정에 의하여 형성된, 초저유전 박막을 제공한다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 초저유전 박막은 상기 환형 유기 폴리올 화합물과 상기 유기실리케이트와의 졸-겔 반응에 의해 형성된 나노기공을 포함하고, 재를 포함하지 않는 것인, 초저유전 박막인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 본원의 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 제 3 측면에 따른 조성물을 기재에 코팅 후 열처리하는 공정에 의하여 형성된 초저유전 박막은, 막내에 나노 기공이 도입된 것으로서, 유기 매트릭스 내에 유기 기공형성제 물질을 블렌딩하여 전구체 용액을 형성한 후 이를 코팅 후 열처리하면, 기공 형성제와 매트릭스간에 나노상 분리가 유발되면서 기공형성제가 위치했던 자리에 기공을 형성하는 방법에 의해 제조하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이때, 형성된 기공은 수 nm의 크기를 가지며 기공 크기 분포가 균일하게 된 단한 기공을 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기실리케이트 매트릭스 전구체 함유 용액과 상기 환형의 반응형 기공형성제 함유 용액을 혼합하여 초저유전 박막을 형성하기 위해 혼합 용액을 준비할 수 있다. 이 때, 상기 혼합 용액은 유기실리케이트 매트릭스 전구체 함유 용액 약 10 내지 약 90 부피%에 기공형성용 템플레이트로서 상기 환형 유기 폴리올 기반의 반응형 기공형성제 함유 용액 약 10 내지 약 90 부피%로 혼합하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 기공형성제는 약 20 내지 약 90 부피%, 약 30 내지 약 90 부피%, 약 40 내지 약 90 부피%, 약 50 내지 약 90 부피%, 약 60 내지 약 90 부피% 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 준비된 혼합 용액을 기재 (substrate) 상에 도포하여 박막을 형성한다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅 방법은 다양한 방식이 이용될 수 있으나, 바람직하게는 스핀 코팅의 방법을 사용할 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는, 질소 및 비활성 기체 (Ar 등) 분위기 하에서 용매 제거 및 상기 유기실리케이트 매트릭스의 졸-겔 반응 중 화학적 결합을 유도하여 상기 유기실리케이트 매트릭스와 상기 환형의 반응형 기공형성제 (reactive porogen)을 반응시키기 위한 제 1 경화; 화학적 재배열을 유도하여 초저유전박막의 경화 밀도의 증가를 위한 제 2 경화; 및, 상기 반응성 포로젠을 열분해시키기 위한 제 3 경화를 포함하는 것

일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 제 5 측면은, 본원의 제 3 측면에 따른 조성물을 기재에 코팅 후 열처리하는 공정에 의하여 박막을 형성하는 것을 포함하는, 초저유전 박막의 제조 방법을 제공한다.

[0064] 본원의 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 5 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 온도는 약 0℃ 내지 약 500℃, 약 50℃ 내지 약 500℃, 약 100℃ 내지 약 500℃, 약 150℃ 내지 약 500℃, 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 250℃ 내지 약 500℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 약 350℃ 내지 약 500℃, 약 400℃ 내지 약 500℃, 또는 약 450℃ 내지 약 500℃의 온도인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0070] <매트릭스 합성>

[0071] 나노 기공을 함유한 초저유전박막의 전구체로 사용할 유기실리케이트로 메틸 트리메톡시실란 (methyl trimethoxysilane, MTMS)과 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄 [1,2-bis(triethoxysilyl)ethane, BTESE]을 각각 75 mol%와 25 mol%로 공중합한 유기실리케이트 유전체 (BTESE 25)를 합성하였다. 중합 촉매로서 염산(HCl)과 증류수(deionized water)를 섞어서 사용하였고, 용매로 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)을 사용하였다. 촉매의 비율은 $r_1 = (\text{HCl의 mol}/\text{총 단량체의 mol})$ 은 0.03, $r_2 = (\text{H}_2\text{O의 mol}/\text{총 단량체의 mol})$ 는 10.0으로 하였다. 40℃의 온도조건에서 6 시간 동안 반응을 진행하여 HCl/H₂O 촉매는 추출을 통해 제거하였다. 용매를 증발기(evaporator)로 제거한 후 진공 상태에서 흰 파우더 형태의 합성물을 수득하였다. 얻어진 합성물의 유전상수는 메틸실세스퀴옥산(methylsilsequioxane, MSSQ)의 유전상수 ($k = 2.7$)보다 0.2 만큼 높지만, MSSQ ($E = 4.5$ GPa, $H = 0.7$ GPa)에 비해 매우 우수한 기계적 물성 ($E = 12.46$ GPa, $H = 1.98$ GPa)을 가진다. 또한, 10 ppm/℃ 이하 수준의 매우 우수한 열팽창 계수 (CTE)를 지닌다.

[실시예 1]

[0074] <사이클로헥산트리올(HT)을 이용한 반응형 기공형성제(TMSHT) 합성>

[0075] 사이클로헥산트리올 (cyclohexanetriol, HT)을 알릴화 반응 (allylation)과 하이드로실릴화 반응 (hydrosilylation)을 거쳐 말단이 트리메톡시실릴 [trimethoxysilyl, Si-(OCH₃)₃] 그룹으로 치환된 트리메톡시실릴프로필 사이클로헥산트리올 (trimethoxysilylpropyl cyclohexanetriol, TMSHT)을 합성하였다. 반응형 기공형성제의 합성과정은 다음과 같다. 우선 NaOH 수용액 (33 vol%) 100 ml에 사이클로헥산트리올을 0.044 mol 녹인 후 계면활성제인 테트라부틸암모늄 브로마이드(tetrabutylammonium bromide, TBAB)를 0.0124 mol 첨가하였다. 그 후 40℃의 온도 조건에서 당량에 맞춘 알릴브로마이드를 일정한 시간 간격을 두어 드랍와이즈(dropwise)로 적가하며 24 시간 동안 알릴화 반응을 진행시킨 다음, 여분의 알릴 브로마이드를 제거함으로써 알릴기를 함유한 물질을 제조하였다. 상기 제조된 물질에 다시 트리메톡시실란(trimethoxy silane)을 당량에 맞추어 녹인 후, PtO₂ (platinum dioxide) 촉매를 넣고 90℃에서 하이드로실릴화 반응을 진행시킨 다음 용매 및 촉매 제거를 통하여 최종적으로 트리메톡시실릴기를 갖는 반응형 기공형성제를 합성하였다. 도 1a 에 합성 개략도를 나타내었다.

[실시예2]

[0078] <이노시톨(IT)을 이용한 반응형 기공형성제(TESIT) 합성>

[0079] 이노시톨 4.32 g을 디메틸설폭사이드(DMSO) 40 ml에 녹인 후, 이를 다시 NaH 9.6g을 DMSO 60 ml에 용해한 용

액에 서서히 주입하여 탈수소화 반응을 유도한 후, 알릴브로마이드를 당량에 맞추어 일정시간 동안 적가하여 (dropwise) 4시간 반응을 진행시켰다. 이후 용매 및 여분의 알릴브로마이드를 제거함으로써 알릴기를 함유한 이노시톨을 제조하였다. 하이드로실릴화 반응은 이렇게 제조된 알릴기를 함유한 이노시톨에 트리에톡시실란을 당량에 맞추어 녹인 후 PtO_2 촉매를 넣고 90 °C에서 하이드로실릴화 반응을 진행시킨 다음 용매 및 촉매 제거를 통하여 최종적으로 트리에톡시실릴기를 갖는 반응형 기공형성제(TESIT)를 합성하였다. 도 1b 에 합성 개략도를 나타내었다.

[비교예 1]

<글루코오스(glucose)를 이용한 반응형 기공형성제(TMSGC) 합성>

글루코오스 4.32 g을 디메틸포름아마이드 (DMF) 40 ml에 녹인 후, 이를 다시 NaH 9.6g을 DMF 60 ml에 용해한 용액에 서서히 주입하여 탈수소화 반응을 유도한 후, 알릴브로마이드를 당량에 맞추어 적가하여 4시간 반응을 진행시켰다. 이후 용매 및 여분의 알릴브로마이드를 제거함으로써 알릴기를 함유한 글루코오스를 제조하였다. 하이드로실릴화 반응은 이렇게 제조된 알릴기를 함유한 글루코오스에 트리에톡시실란을 당량에 맞추어 녹인 후 PtO_2 촉매를 넣고 90 °C에서 하이드로실릴화 반응을 진행시킨 다음 용매 및 촉매 제거를 통하여 최종적으로 트리에톡시실릴기를 갖는 반응형 기공형성제(TMSGC)를 합성하였다. 도 11a 에 합성 개략도를 나타내었다.

[비교예 2]

<사이클로덱스트린(cyclodextrin)을 이용한 반응형 기공형성제(TMCD) 합성>

사이클로덱스트린 4.32 g을 디메틸포름아마이드 (DMF) 40 ml에 녹인 후, 이를 다시 NaH 9.6g을 DMF 60 ml에 용해한 용액에 서서히 주입하여 탈수소화 반응을 유도한 후, 알릴브로마이드를 당량에 맞추어 적가하여 4시간 반응을 진행시켰다. 이후 용매 및 여분의 알릴브로마이드를 제거함으로써 알릴기를 함유한 사이클로덱스트린을 제조하였다. 하이드로실릴화 반응은 이렇게 제조된 알릴기를 함유한 사이클로덱스트린에 트리에톡시실란을 당량에 맞추어 녹인 후 PtO_2 촉매를 넣고 90 °C에서 하이드로실릴화 반응을 진행시킨 다음 용매 및 촉매 제거를 통하여 최종적으로 트리에톡시실릴기를 갖는 반응형 기공형성제(TMCD)를 합성하였다. 도 11b 에 합성 개략도를 나타내었다.

비교예 1 및 2 에 따라 제조되는 트리에톡시실릴 글루코오스(TMSGC) 또는 트리에톡시실릴 사이클로덱스트린(TMCD)은 도 11a 및 도 11b에 나타낸 바와 같다.

[분석예]

<나노기공 초저유전 박막의 제조>

매트릭스인 BTESE25 공중합체와 합성된 반응형 기공형성제를 이용하여 나노기공을 함유한 초저유전박막을 제조하는 과정은 하기와 같다. 매트릭스와 포로젠을 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA) 용매에 25 wt%로 용해한 후, 매트릭스 용액에 대하여 포로젠 함량이 0, 30, 50, 60 vol% 인 혼합 용액을 제조하였고, 이 용액을 스핀 코팅하여 박막을 제조하였다. 이때 회전속도는 2500 rpm, 시간은 30 초로 고정하였다. 이렇게 코팅된 박막은 3°C/분의 속도로 250°C까지 온도를 올린 후 250 °C에서 2 시간 동안 경화시킴으로써 용매 제거 및 매트릭스의 졸-겔 축합반응 및 매트릭스와 반응형 기공형성제와의 반응을 유도하였다. 또한, 같은 속도로 300°C까지 가열한 후 300°C에서 2 시간 동안 경화시킴으로써 기공형성제의 자발적인 화학적 재배열을 통하여 기공 도입과 동시에 매트릭스의 경화 밀도 증가를 유도하였다. 최종적으로 430°C까지 가열한 후 430°C의 온도에서 1 시간 동안 열처리 과정을 거쳐 나노기공형 초저유전박막을 제조하였다. 도 2는 유기실리케이트 매트릭스의 합성 방법을 나타낸 개략도이다.

<특성분석>

열중량분석(thermogravimetry analysis, TGA)

포로젠으로 선정된 환원당 물질의 열적 특성 및 완전 연소 여부를 확인하기 위해 TGA를 측정하였다. TGA는 열에 의하여 샘플이 분해되거나 산화될 때 중량 변화를 측정하여 샘플의 열분해 온도와 열적 거동 등을 결정할 수 있었다. 본 실시예는 질소 기체 (N_2) 하에서 열분해만 일어나는 열분해(pyrolysis) 방법으로 산소 유입에 의한 산화는 일어나지 않도록 하였다. 온도 범위는 40°C 내지 450°C까지 설정하였는데, 이는 나노 기공형 초저유전체

를 제조하는데 요구되는 온도 범위이다. 승온 속도는 3℃/min의 속도로 증가시키면서 물질의 열분해가 어떻게 일어나는지 파악하였다.

[0095] <굴절률 (n) 및 기공률 (P)>

[0096] 나노기공을 함유한 박막의 굴절률 (R.I.)은 632.8 nm 파장의 광원을 가진 Filmetrics (F-20, Filmetrics, Inc.)로 측정하였으며, 굴절률은 각 시료 당 20 개 이상의 지점을 스캔하여 평균값을 구하였다. 하기 식 1인 Lorentz-Lorenz 식을 이용하여 굴절률로부터 나노기공형 초저유전체의 공극률 (P)을 계산하였다.

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

[0098] n_0 : 매트릭스 필름의 굴절률

[0099] n : 기공 필름의 굴절률

[0100] P : 기공률

[0102] <유전상수>

[0103] 나노기공 초저유전박막의 유전상수는 금속-절연체-반도체(metal-insulator-semiconductor, MIS) 소자를 제작하여 측정하였다. MIS 소자는 나노기공형 초저유전 물질이 코팅되어있는 Si-웨이퍼를 하부전극으로 하고 경화된 초저유전박막 위에 지름이 1 mm인 알루미늄 점 9 개를 100 nm의 두께로 진공 증착하여 상부 전극으로 이용하여 제조하였다. 하부전극으로는 사용되는 Si-웨이퍼는 비저항 값이 0.005 Ω 이하인 높게 도핑된 N-타입 Si-웨이퍼를 이용하였다. 이렇게 제작된 소자로부터 LCR meter (Agilent, 4284A)를 이용하여, 상온에서 100 kHz의 주파수로 초저유전체의 정전용량(capacitance)을 측정하였다 (도 3). 실험적으로 얻어진 정전용량을 하기 식 2에 대입하여 유전상수 측정값을 계산할 수 있었다.

$$k = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (\text{식 2})$$

[0105] C: 정전용량

[0106] d: 절연체 판의 두께

[0107] ϵ_0 : 진공에서의 유전율

[0108] A: 알루미늄 전극의 면적

[0110] <기계적 강도>

[0111] 제조된 박막은 나노 압입시험(nanoindentation) (MTS XP, MTS System Corp.) 시험을 통해 탄성계수 (elastic modulus, E)와 표면경도 (surface hardness, H)를 측정하였다. 뽕족한 압자 (indenter)를 매우 작은 하중으로 압입하여 1 μm 이하의 깊이로 변형시켜서 박막의 탄성계수와 경도를 측정하는 방법으로서 박막의 기계적 물성을 얻는데 가장 유리한 방법으로 알려져 있다. 도 4는 장치의 개략도이다. 또한 CSM (continuous stiffness measurement) 기능을 이용하면, 압입 깊이 제어 과정에 진동을 첨가하여 박막재료의 압입 초기부터 최대 압입 깊이까지의 연속적인 물성을 취득할 수 있었다. 이때 진폭은 원래의 압입 과정이 영향을 받지 않도록 작게 (1 nm 또는 0.3 μN) 해야 한다. 압입 깊이에 따른 측정결과 분포는 기관재료 물성의 영향을 받아 증가하거나 감소하는 경향을 나타내었다. 박막 아래층의 영향 때문에 압입 깊이에 따라 물성이 변화하는 양상을 보이는 경우, 압입 깊이에 따라 일정한 경향을 보이는 부분의 값을 박막 고유의 물성으로 택하는 것이 일반적이다. 본 실시예에서는 푸아송 비(Poisson's ratio)를 0.24 에 박막 두께의 10% 부근의 평균값에서 값을 취득하였다.

[0113] <투과전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)>

[0114] 나노기공 초저유전박막의 박막 표면을 이미지화하여 기공 크기 및 분포를 투과전자 현미경 분석을 통해 확인하였다. TEM은 전자선 (electron beam)을 고속으로 가속화시킨 후 가속된 전자선을 시료에 투과시켜 일련의 전기 자기장 또는 정전기장은 거쳐 형광판이나 사진 필름에 초점을 맞추어 투사를 해서 분석을 진행한다. TEM은 약 150 만 배율까지의 고배율 영상을 얻어 시료의 미시구조를 직접 볼 수 있기 때문에 수 nm에 이르는 기공의 형태 또한 확인이 가능하며 시료에서의 구조학적인 정보를 거의 모두 알 수 있다는 장점이 있다.

[0116] [분석결과]

[0117] 환형 유기 폴리올 기반의 반응형 기공형성제인 사이클로헥산트리올(HT)의 열분해 거동을 확인하기 위해 TGA 분석을 진행하였다. 포로젠의 경우 열경화 과정을 거치는 동안 재를 남기지 않고 완전 열분해되어야 하는데 열경화 과정에서 재를 남긴 채 기공을 형성하면 유전 특성에서 누설 전류(leakage current) 등의 문제를 일으키는 곧 소자가 작동하는데 있어 전지적 손실을 일으키게 되기 때문이다. 도 5는 HT와 단당류(monosaccharide)계열의 글루코오스 (GC)의 열적 특성 분석 그래프이다. 글루코오스의 경우 그래프에서 확인할 수 있듯이 환형 포로젠이지만 고리 안에 존재하는 산소의 존재로 인해 불완전한 연소 반응을 보인다. 반면, HT의 경우 TGA 분석 결과 같은 환형을 이루고 있지만 220℃ 부근에서 완전 연소되는 것을 확인하였다. 따라서 HT는 초저유전박막의 기공형성제로 적합한 열분해 특성을 지닌다.

[0118] 새롭게 합성한 반응형 포로젠인 트리메톡시실릴프로필 사이클로헥산트리올 (TMSHT)의 합성 여부를 파악하기 위해 ¹H-NMR을 측정 및 분석하였다(도 6). TMSHT의 말단에 존재하는 반응기인 Si-OCH₃는 3.55 ppm에서 형성되었고, 알릴기와 트리메톡시실란 (trimethoxy silane)의 수소규소화 (hydrosilylation) 반응의 결과물인 Si-CH₂-C결합의 양성자 피크가 0.58 ppm 근처에서 형성되었다. 기공형성제의 중심부분인 사이클로헥산의 CH₂-CH₂결합의 양성자 피크 또한 1.65 ppm 근처에서, 알릴화반응 (allylation)의 결과물인 에테르결합 또한 3.43 ppm 근처에서 확인할 수 있었다. 상기 결과로 유추해 볼 때 새로운 반응형 포로젠의 합성이 잘 이루어졌다고 결론 내릴 수 있다.

[0119] TMSHT가 도입된 나노기공형 초저유전박막의 기공 크기를 분석하기 위해 투과 전자 현미경(Transmission Electron Scanning, TEM)을 이용해서 박막의 표면을 nm 수준으로 촬영했다. 도 7은 그 결과이다. TMSHT를 각각 30 부피%, 60 부피% 도입하여 제조한 초저유전박막의 표면을 촬영했고, 5 nm의 스케일로 측정했다. 기공의 크기는 TMSHT가 도입된 초저유전체에서 1 nm 수준으로 유지되었고, 이는 매트릭스와 반응형 포로젠이 열경화 과정을 거치면서 반응형 기공형성제의 말단에 존재하는 -Si(OCH₃)₃의 영향으로 인해 기공형성제들 간의 뭉침 현상이 일어나지 않고 각각의 포로젠 분자들의 말단기가 매트릭스에 존재하는 -OH 그룹들과 화학적으로 반응하면서 기공이 매우 균일하게 도입된 결과이다.

[0120] 환형 반응형 기공형성제가 도입된 나노기공형 초저유전박막의 특성을 비교하기 위해 기존에 사용하던 유기실리케이트계 매트릭스인 BTESE25에 반응형 포로젠들을 도입하였다. 도 8a과 도 8b는 각각 TMSHT를 이용하여 제조된 초저유전박막의 굴절률 및 상기 굴절률을 통해 초저유전체의 기공률을 계산한 결과이다.

[0121] 도 9는 TMSHT를 BTESE25 매트릭스에 도입하여 유전상수를 측정한 결과이다. TMSHT가 30 vol% 도입되었을 때 TMSHT가 도입된 초저유전박막의 유전상수는 2.52로, 50 vol% 도입되었을 때는 2.24로 측정되었다. TMSHT가 60 vol% 도입되었을 때, 유전상수가 2.09로 측정되었고, 초저유전박막의 기준치인 $k < 2.2$ 수준을 만족하는 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 환형 포로젠인 TMSHT가 도입된 초저유전박막의 기계적 물성을 확인하기 위해 탄성률 (elastic modulus, E)와 경도 (Hardness, H)를 측정하였다. 도 10a 및 도 10b는 TMSHT를 도입한 나노기공형 초저유전박막의 기계적 물성을 그래프로 표현한 결과이다. 박막 두께의 200 nm 수준까지 압입한 결과를 토대로 산출하였다. 초저유전박막이 실제 반도체 공정에 적용되기 위해서는 CMP 공정을 견뎌낼 수 있어야 하며, 그 기준은 탄성률은 5 GPa 이상, 경도는 1 GPa 이상이다. 제조된 초저유전박막의 기계적 강도를 비교한 결과 탄성률의 경우 기준치를 3 GPa 이상 상회하고, 경도(hardness)의 경우 1.4 GPa 수준까지 감소하지만 CMP 공정에 적용할 수 있는 수준을 충족한다.

[0123] 국제 반도체 기술 로드맵 (International Technology Roadmap for Semiconductor, ITRS) 2013에 따르면, 탄소

잔여물이 남지 않는 환형의 유기 폴리올 기반의 반응형 기공형성제인 TMSHT를 이용하여 제조된 초저유전박막은 11.3 nm 소자의 (2024년 까지) 시스템 반도체 공정에 적용할 수 있는 초저유전상수 (2.09)를 가지며, CMP 공정에 견딜 수 있는 고강도 (modulus: 8.15 GPa)를 보였다.

[0124] 요약하면, 본 실시예는 탄소 잔여물이 남지 않는 환형 유기 폴리올 기반의 반응형 포로젠을 이용하여 낮은 유전상수 ($k = 2.09$)를 만족하면서 우수한 기계적 강도 ($E = 8.15$ GPa, $H = 1.4$ GPa)를 갖는 초저유전박막을 제조하였다. 상기 결과는 차세대 반도체 층간 절연물질로의 적용 가능성을 나타낸다.

[0125] 도 12 는 본원의 일 실시예에 있어서 환형의 반응형 기공형성제로 이용된 사이클로헥산트리올(HT) 및 이노시톨(IT)과 비교예로서 사용된 환형의 글루코오스(GC) 열적 특성을 비교한 그래프이다. 탄소 고리로 이루어진 사이클로헥산트리올(HT) 및 이노시톨(IT)는 열경화과정의 온도범위에서 완전히 열분해된다. 한편 비교예로서 사용된 monosaccharide 계열인 글루코오스(GC)같은 경우 탄소 고리 내 산소 원자로 인하여 완전히 열분해되지 않아 초저유전박막 내에서 탄소 잔여물을 남기게 되어 유전특성에 있어 유전상수(k)의 증가 및 누설 전류(leakage current) 등의 문제를 야기한다.

[0126] 도 13은 본원의 일 실시예에 있어서 사용된 TMSHT와 비교예로서 사용된 TMSGC 및 TMSCD의 포로젠 도입량에 따른 초저유전박막의 유전상수 변화를 비교한 그래프이다. 같은 반응형 기공형성제를 이용한 경우 TMSHT를 이용하여 제조된 초저유전박막이 TMSGC 또는 TMSCD를 이용한 초저유전박막보다 더 낮은 유전상수를 보였다. 이러한 경향은 HT와 GC 및 CD의 열적 거동에 기인한 결과로 HT는 완전히 열분해 되어 기공을 형성하는 반면, GC 및 그 유도체인 CD의 경우 박막 내에 탄소 잔여물을 남기므로 같은 도입량에서도 HT 보다 높은 유전상수를 갖게 된다.

[0127] 도 14는 본원의 일 실시예에 있어서 사용된 TMSHT와 비교예로서 사용된 TMSGC 및 TMSCD의 포로젠 도입량에 따른 기계적 물성 비교 그래프이다. 실시예에 있어 사용된 TMSHT와 비교예로서 사용된 TMSGC 및 TMSCD 모두 반응형 기공형성제로서 화학적-기계적 연마(chemical-mechanical polishing, CMP) 공정에 적용 가능한 물성을 만족한다.

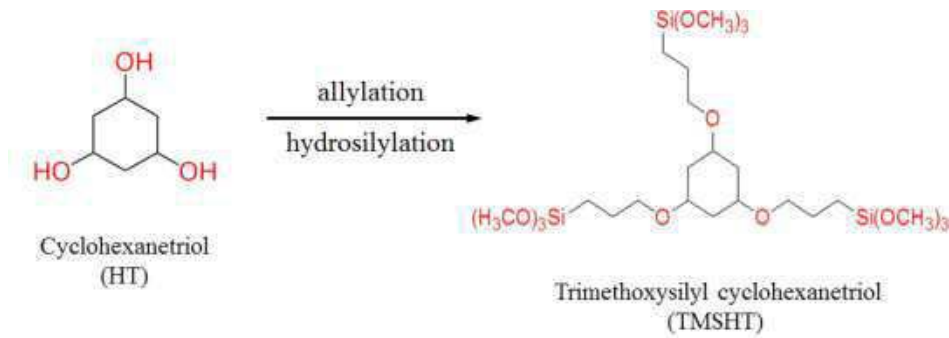
[0128] 도 15는 본원의 일 실시예에 있어서 TESIT의 $^1\text{H-NMR}$ (nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 나타낸다. TESIT의 말단에 존재하는 반응기인 $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ 는 각각 3.55 ppm, 1.22 ppm 근처에서 형성되었고, 알릴기와 트리에톡시실란(triethoxy silane)의 수소규소화(hydrosilylation) 반응의 결과물인 $\text{Si-CH}_2\text{-C}$ 결합의 양성자 피크가 0.58 ppm 근처에서 형성되었다. 상기 결과로 미루어볼 때, 이노시톨의 알릴화 및 수소규소화반응으로 TESIT가 합성되었음을 확인할 수 있다.

[0130] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

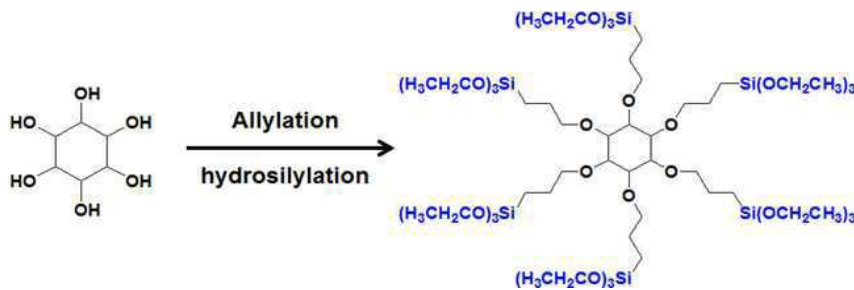
[0131] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

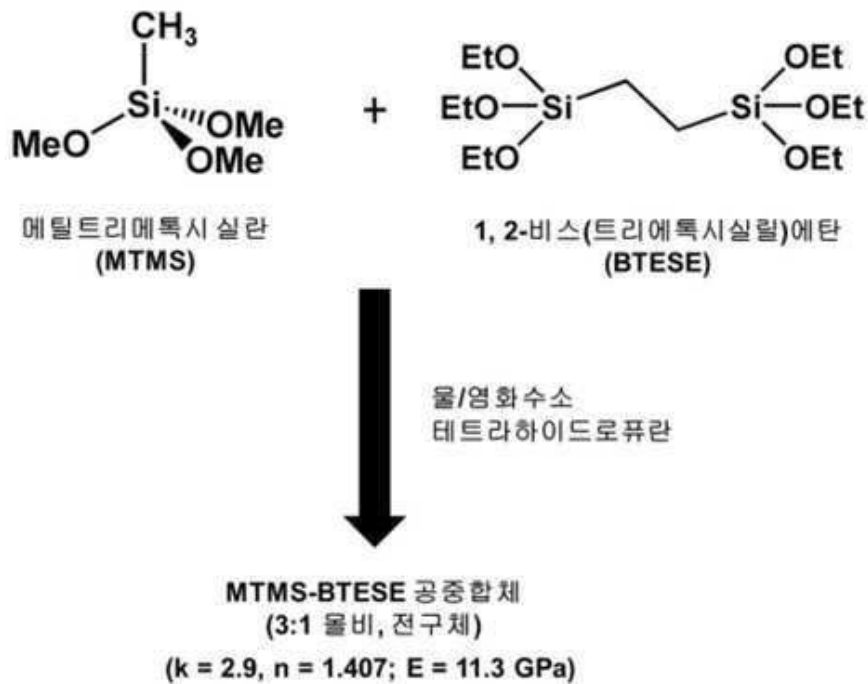
도면1a



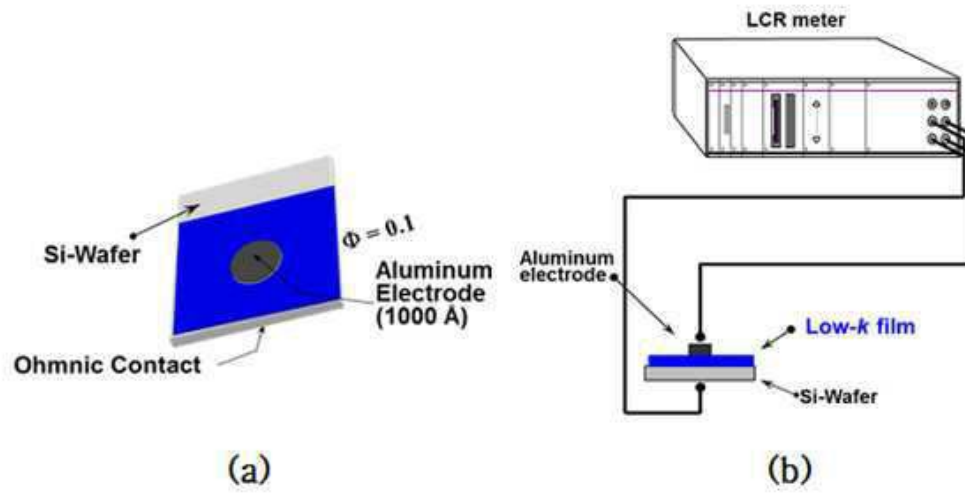
도면1b



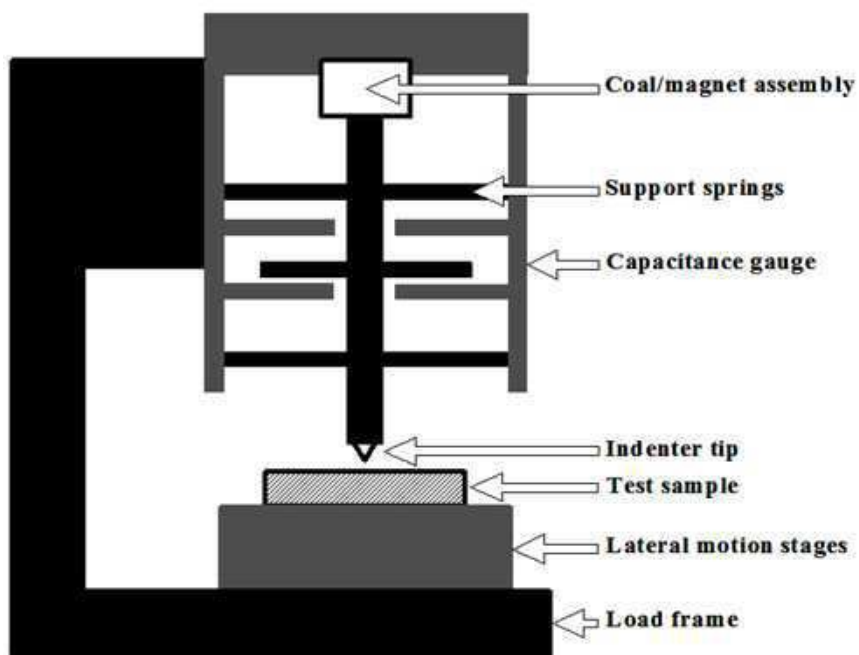
도면2



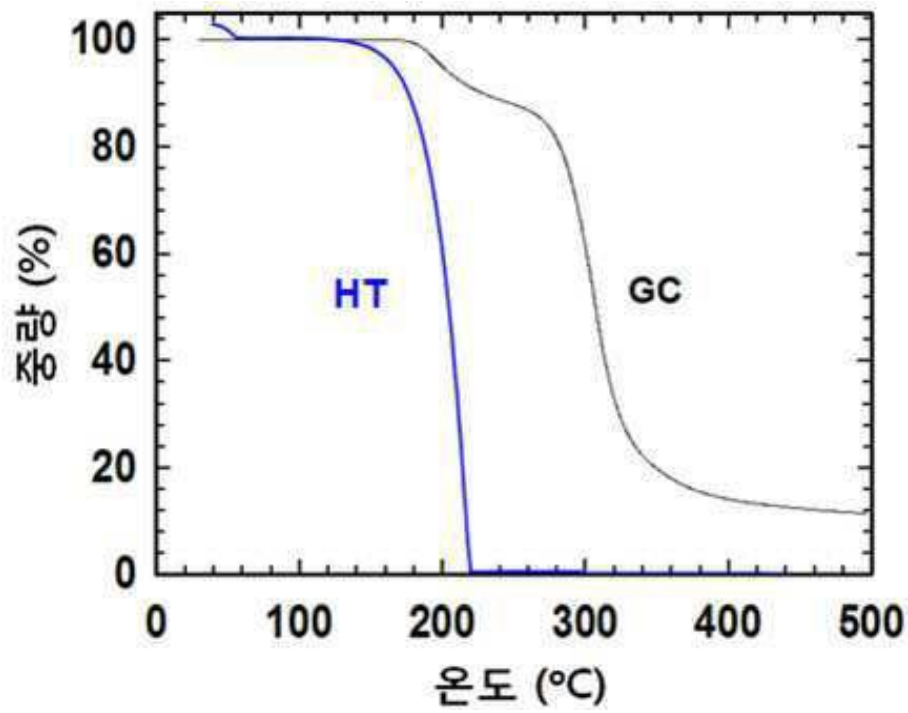
도면3



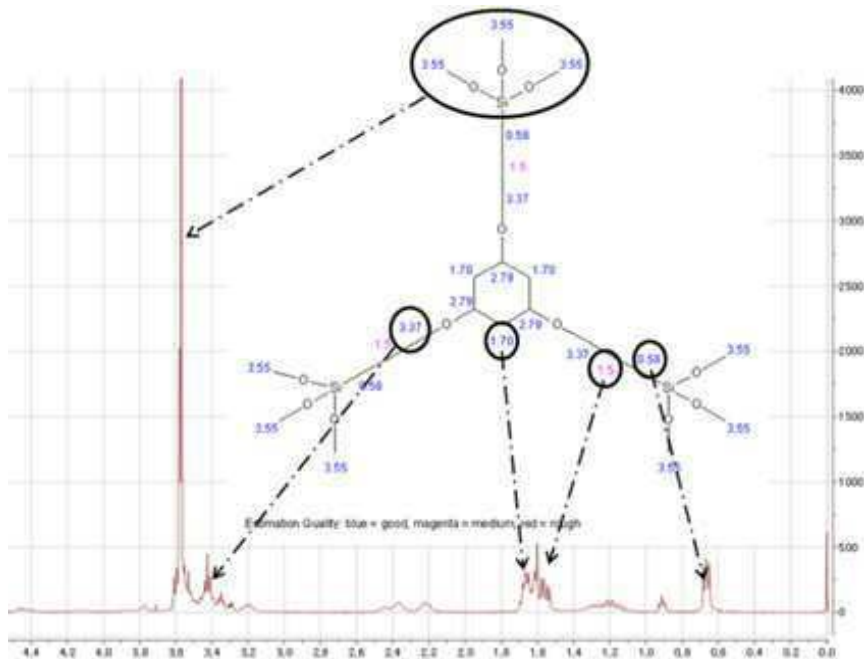
도면4



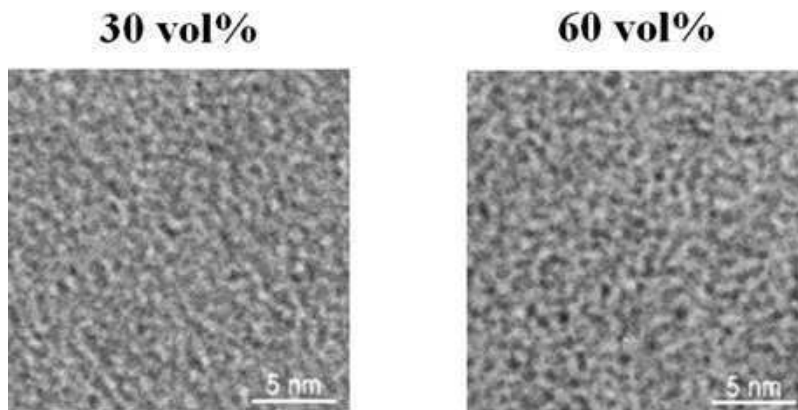
도면5



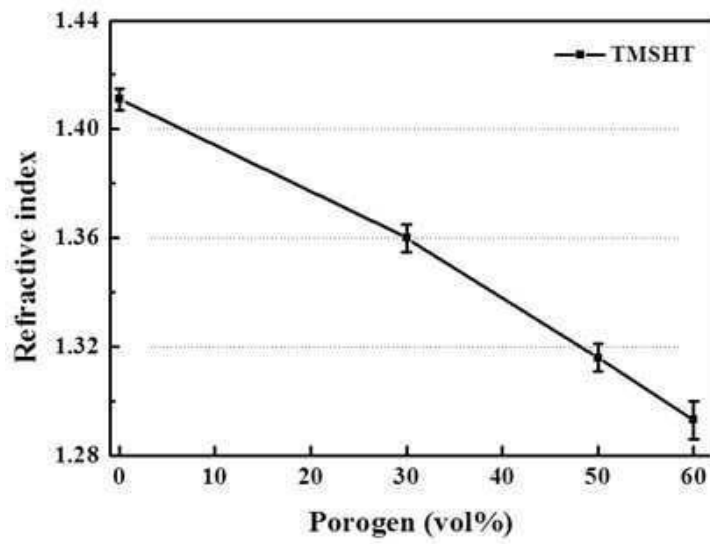
도면6



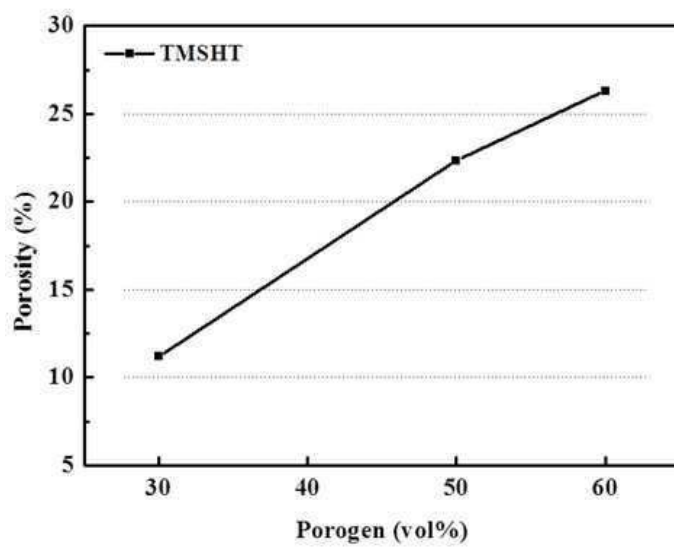
도면7



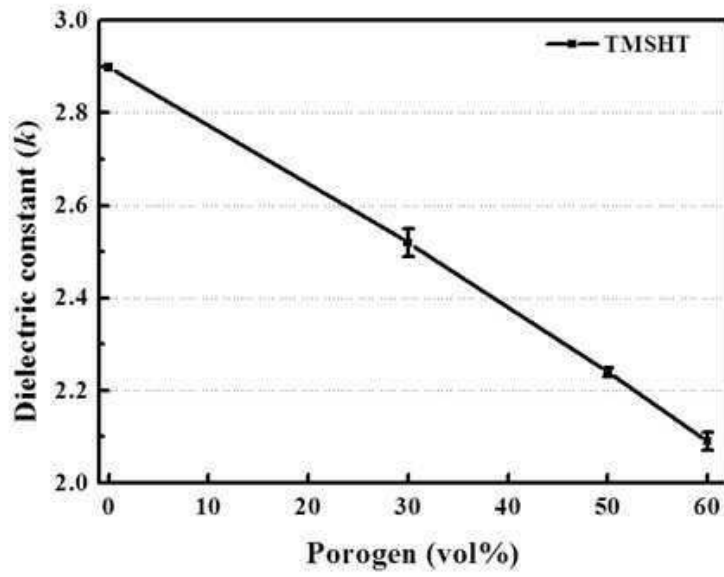
도면8a



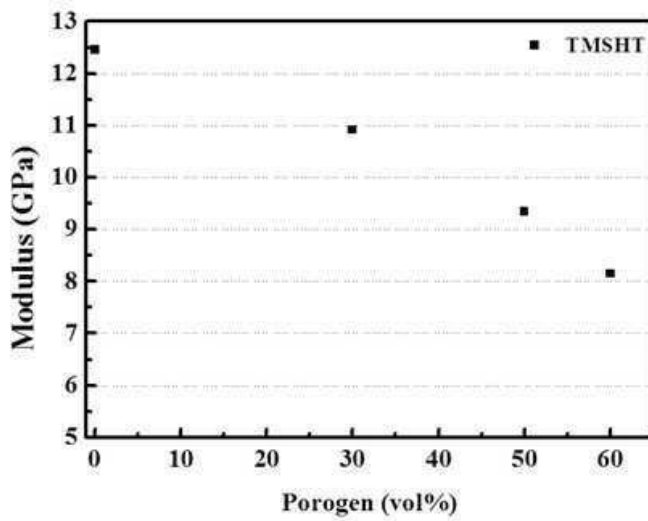
도면8b



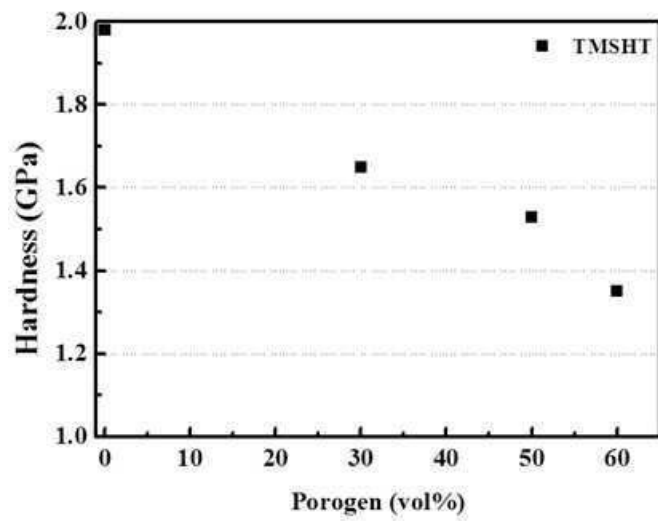
도면9



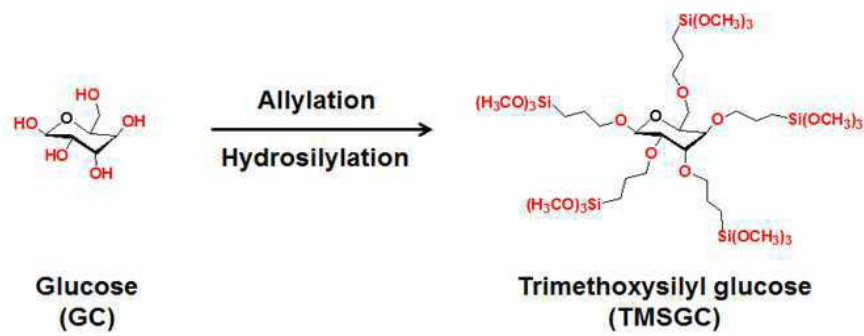
도면10a



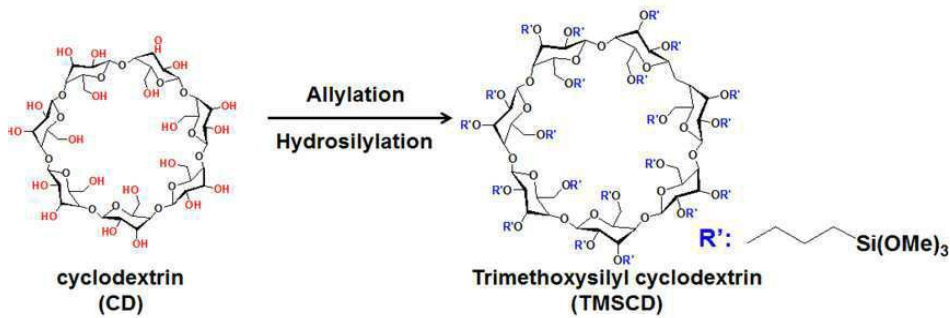
도면10b



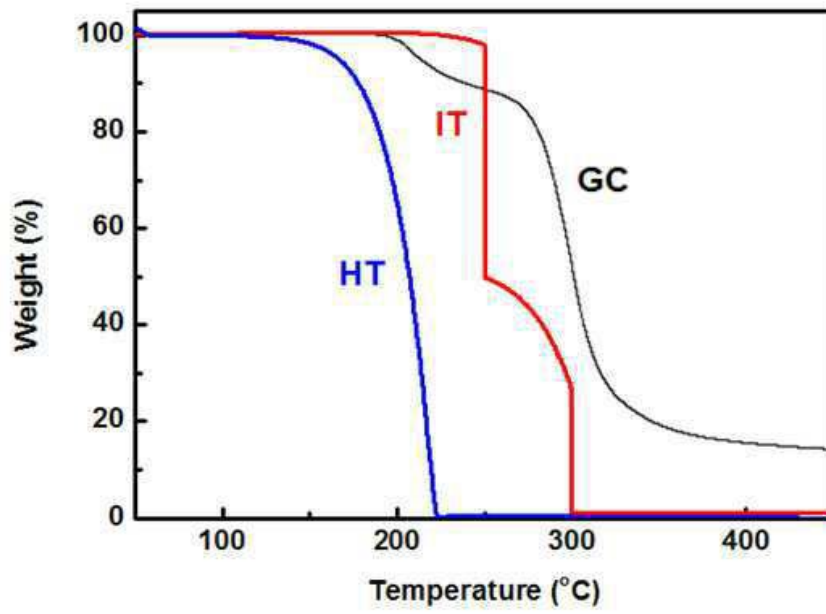
도면11a



도면11b



도면12



도면13

