(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01L 21/31

(11) 공개번호 10-2004-0108446
(43) 공개일자 2004년12월24일

(21) 출원번호 10-2003-0039030
(22) 출원일자 2003년06월17일

(71) 출원인 삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자 임진형
대전광역시유성구전민동세종아파트108동106호

정현담
경기도수원시팔달구망포동벽산아파트111동802호

김정배
경기도광명시소하2동정우주택마동106호

선종백
경기도용인시기흥읍삼성종합기술원기술사A동301호

(74) 대리인 김학제
문혜정

심사청구 : 없음

(54) 다공성 반도체 절연막용 기공형성 조성물

요약

본 발명은 기계적 특성이 우수한 나노 기공을 가지는 박막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실릴 개질된 말단기를 가지는 포로젠; 열적으로 안정한 유기 또는 무기 매트릭스 전구체; 및 상기 물질을 녹이는 용매를 포함하는, 나노기공을 가지는 물질을 형성하기 위한 조성물을 이용하여 유전율 2.5 이하의 저유전 다공성 반도체 층간 절연막을 제공할 수 있다.

색인어

나노 기공, 실릴 개질, 포로젠, 저유전 박막, 반도체용 층간 절연막

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기계적 특성이 우수한 다공성 박막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실릴 개질된 말단기를 가지는 포로젠을 사용하여 기공내벽에 실리카가 코팅되고 기공 분포가 대단히 균일하며 저유전 다공성 반도체 층간 절연막을 제조하는 것에 관한 것이다.

나노 기공을 가지는 물질은 여러 가지 분야의 흡착제, 담지체, 열절연체, 전기절연체의 소재로서 관심의 대상이 되고 있다. 특히 반도체 분야에서 집적도가 증가함에 따라 소자의 성능이 배선 속도에 좌우되므로 배선에서의 저항과 커페시티를 적게하기 위해서 층간 절연막의 축적용량을 낮춰야 하는데, 이를 위해서 유전율이 낮은 물질을 층간 절연막으로 쓰기 위한 시도들이 이루어 지고 있다. 예를 들어 미국특허 제3,615,272, 4,399,266, 4,999,397호에서는 기존의 CVD(Chemical Vapor Deposition)를 이용한 유전율 4.00의 SiO2 대신에 SOD(Spin on Deoposition)이 가능한 유전율 2.5~3.1 정도의 폴리실세스퀴옥산(Polysilsesquioxane)들이 개시 되어 있다. 또한 미국특허 제5,965,679호에서는 유전율이 2.65~2.70정도의 유기 고분자인 폴리페닐렌(Polyphenylene)이 개시되어 있다. 하지만 이들은 유전율 2.50 이하의 극 저유전율이 요구되는 고속의 소자를 만들기 위해서는 유전율이 충분히 낮지 못하다. 이를 위해서 이러한 유기, 무기 재료에 유전율이 1.0인 공기를 나노수준으로 삽입하기 위한 시도가 다양하게 진행되어 왔다. 하이드로젠 실세스퀴옥산(hydrogen silsesquioxane)에 기공을 형성할 수 있는 고비점 용제를 섞어서 암모니아처리를 하여 다공성 박막을 만드는 방법이 미국특허 제 6,231,989 B1에 제시되어 있고, 또한 미국특허 제6,114,458호와 같이 박막을 형성하는 단계에서 분해될 수 있는 일정한 크기의 비닐(vinyl)계 고분자를 덴드리머(dendrimer)형태의 포로젠(porogen)을 만들고, 이를 일정 함량으로 앞에서 예시한 유,무기 매트릭스 (matrix)에 혼합하여 박막을 만든 다음, 고온에서 포로젠을 분해시켜 나노 수준의 기공을 형성시킨 극저유전율의 물질을 만드는 방법이 미국특허 제 6,107,357, 6,093,636호에 예시되어 있다. 또한 최근에는 폴리알킬렌옥사이드 (polyalkyleneoxide)계열의 양친성 계면활성제(surfactant)를 포로젠으로 적용하여 다공성 저유전막을 제조하는 방법이 미국특허 제 6,204,202, 6,413,882, 6,423,770, 6,406,794호에 제시되어 있다. 하지만 이러한 방법에 의하는 경우, 생성되는 기공구조에 의해서 매트릭스물질의 박막물성에 비해서 심각한 물성저하가 발생한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 크기가 50Å 이하 수준으로 매우 작고, 기공내벽에 실리카가 코팅된 기공분포가 균일한 나노 기공을 가지는 박막을 형성하기 위한 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 이러한 상기 조성물을 이용하여 유전율 k가 2.5 이하, 박막 모듈러스(Modulus)가 우수한 반도체용 층간 절연막을 제공하는 것이다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 한 측면은 실릴 개질된 말단기(silyl functional group)를 가지는 포로젠; 열적으로 안정한 유기 또는 무기 매트릭스 전구체; 및 상기 물질을 녹이는 용매를 포함하는, 나노기공을 가지는 물질을 형성하기 위한 조성물에 관한 것이다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 측면은 상기의 조성물을 반도체 기판 위에 스핀코팅, 딥코팅, 분무코팅, 흐름코팅 또는 스크린 인쇄를 통하여 코팅한 후, 용매를 증발시키고, 불활성 기체 분위기 또는 진공 분위기에서 150 ~ 600℃로 가열시키는 단계로 이루어지는 반도체용 층간 절연막의 제조 방법에 관한 것이다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 측면은 상기 조성물을 사용하여 제조된 나노 기공을 가지는 물질과 이를 내열성 소재, 전기절연성 소재, 흡착제 또는 담지체로 적용하는 방법에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

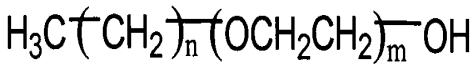
이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명은 열적으로 안정한 다양한 유, 무기 매트릭스(matrix)에 실릴 개질된 말단기(silyl functional group)를 가지는 포로젠을 사용하여 최종적으로 생성되는 박막에서 생성되는 기공의 크기가 50Å이하 수준으로 매우 작으며, 기공내벽에 실리카가 코팅된, 기공분포가 대단히 균일한 나노 기공을 가지는 물질에 관한 것이다. 이러한 물질은 다양한 분야에 응용될 수 있으며, 구체적으로는 흡착제, 담지체, 열절연체, 전기절연체, 저유전체의 소재로서 응용될 수 있다. 특히 전자소자인 반도체 재료에 들어가는 층간 절연막으로서 극저유전상수(2.50이하)를 가지는 박막으로 유용하게 사용 가능하다.

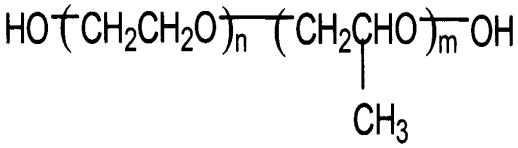
본 발명의 조성물에 포함되는 실릴 개질된 말단기(silyl functional group)를 가지는 포로젠을 합성하기 위해서는 말단에 히드록시(hydroxy group)를 가지는 기공 형성 물질과 할로겐화된 실란계화합물(Halogenized silane compound)과의 치환반응을 통해서 제조할 수 있다. 말단에 히드록시(hydroxy group)를 가지는 기공형성물질의 대표적인 예

로써 하기 화학식 1로 표시되는 폴리에틸렌-폴리에틸렌옥사이드 블럭 공중합체(polyethylene-polyethylene oxide block copolymer), 화학식 2로 표시되는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 블록 공중합체 (polyethylene oxide-propylene oxide block copolymer), 화학식 3으로 표시되는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 삼원블록 공중합체 (polyethylene oxide-propylene oxide-polyethylene oxide triblock copolymer), 화학식 4로 표시되는 사이크로 덱스트린(cyclodextrin) 유도체, 화학식 5로 표시되는 폴리카프로락톤 덴드리머(polycarprolactone dendrimer)계열을 들 수 있다.

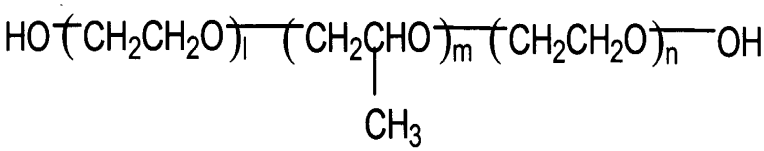
화학식 1



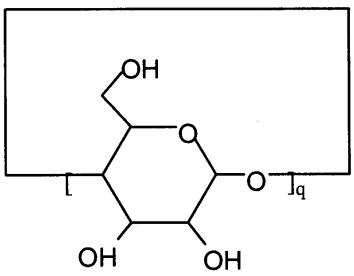
화학식 2



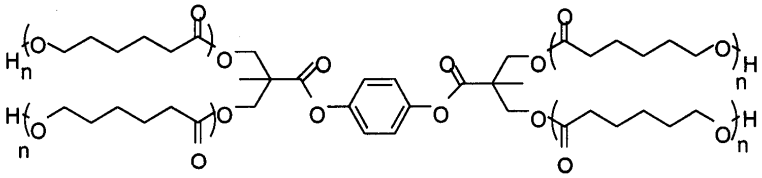
화학식 3



화학식 4



화학식 5



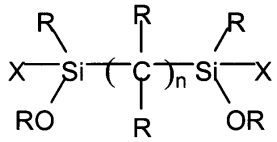
상기 식에서 l은 2-200의 정수, m은 20-80의 정수, n은 2-200의 정수, q는 5-8의 정수이다.

말단에 히드록시(hydroxy group)를 가지는 기공형성물질에 실릴 개질을 시킬 수 있는 할로겐화된 실란계 화합물(halogenized silane compound)은 화학식 6으로 표시되는 모노 실란화합물(monosilane compound), 화학식 7로 표시되는 다이 실란화합물(disilane compound), 화학식 8로 표시되는 선형 실옥산 화합물, 화학식 9로 표시되는 시클로 실옥산 화합물등을 들 수 있다.

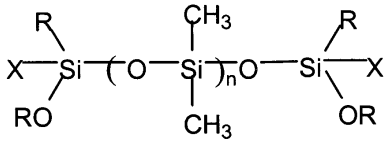
화학식 6

XSi(OR)3-lRl

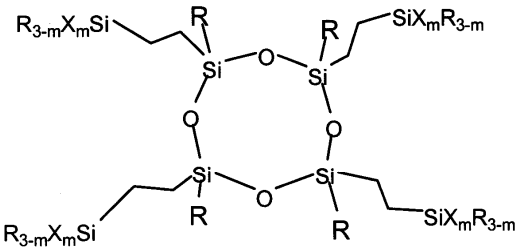
화학식 7



화학식 8



화학식 9



상기 식에서 R은 독립적으로 수소원자, C2~C30의 아실기(acyl group), C1~C5의 알킬기(alkyl group) 또는 C3~C6의 시클로알킬기(cycloalky group)이고, X는 불소(F) 원자, 염소(Cl)원자, 브롬(Br)원자 또는 요오드(I)원자와 같은

할로겐 원자이고, l, m은 0-3의 정수, n은 1-10의 정수이다.

실릴 개질반응은 말단에 히드록시(hydroxy group)를 가지는 기공 형성 물질의 말단에 있는 히드록시기(Hydroxy group)에 상기 실란계 화합물을 아민계 염기 촉매하에서 반응을 진행시켜 수 시간내에 효과적으로 실릴 개질된 포로젠을 얻을 수 있다. 이때 염기촉매는 제한된 것은 아니나, 바람직하게는 트리에틸아민 (triethyl amine)을 사용할 수 있다. 반응 온도는 0~200℃, 바람직하게는 상온~110℃의 범위가 적당하다. 반응시간은 1시간~100시간이 적당하며, 더욱 바람 직하게는 2~24시간이 좋다.

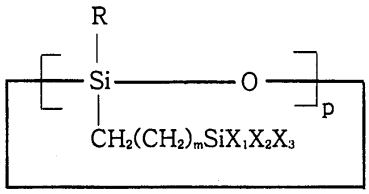
본 발명의 조성물에 포함되는 열적으로 안정한 매트릭스 전구체(matrix precursor)는 유리전이온도가 적어도 400℃ 이상인 유, 무기 고분자가 사용 가능하다. 무기 고분자로서는 실리콘(silicon), 탄소(carbon), 산소(oxygene), 수소 (Hydrogen)로 구성되어 있는 (1) 실세스퀴옥산 (silsesquioxane), (2) SiOR4, RSiOR3 또는 R2SiOR2의 실란(silane)계 모노머의 단독, 또는 적어도 2종이상으로 구성된 모노머들의 조성물을 수평균 분자량 500~20,000 정도로 부분적으로 축합한 알콕시 실란 졸(alkoxy silane sol) [여기서 R은 유기치환체임], (3) 환형(cyclic) 또는 케이지(cage)형 실옥산 모노머(siloxane monomer)와 SiOR4, RSiOR3 또는 R2SiOR2의 실란(silane)계 모노머의 단독, 또는 적어도 2 종이상으로 구성된 모노머들의 조성물을 수평균 분자량 1000~1,000,000 정도로 부분적으로 축합된 실옥산계 고분자(siloxane based polymer)등이 있다. 또한 높은 온도에서 안정한 망상형 구조로 경화되는 유기 고분자 역시 매트릭스 물질로 사용할 수 있는데, 구체적으로는 폴리아믹산(poly(amic acid)), 폴리아믹산 에스테르(poly(amic acid ester)) 등의 이미드화(imidization) 가능한 폴리이미드(polyimide)계열, 폴리벤조시클로부텐(polybenzocyclobutene)계열, 폴리페닐렌(polyphenylene), 폴리아릴렌에테르 (poly(arylene ethers)) 등의 폴리아릴렌(polyarylene)계열의 고분자 등이 있다.

상기 유기 실옥산(organic polysiloxane) 계통의 실세스퀴옥산 (silsesquioxane)으로는 구체적으로 수소실세스퀴옥산(hydrogen silsesquioxane), 알킬실세스퀴옥산(alkyl silsesquioxane), 알릴실세스퀴옥산 (aryl silsesquioxane), 상기 실세스퀴옥산의 공중합체등을 들 수 있다.

본 발명에서 보다 바람직하게는 매트릭스 전구체(precursor)로서 환형 (cyclic)구조 또는 케이지(cage)구조를 가지는 실옥산 모노머를 산촉매 하에서 가수분해 및 축중합하여 만든, Si-OH함량이 10 몰% 이상, 바람직하게는 25 몰% 이상인, 용해도가 우수한 유기 실옥산(organic polysiloxane)계 수지를 사용한다. 이때 환형 또는 케이지 구조를 갖는 실옥산 모노머를 단독으로 중합시키거나, 이들을 혼합하여 중합시킬 수 있다. 또한 이들 환형 또는 케이지 구조를 갖는 실옥산 모노머 각각, 또는 이들의 혼합물에 적어도 1종이상의 실란계 모노머를 추가로 혼합하여 중합시켜 제조된 매트릭스 전구체도 사용할 수 있다.

상기 환형 구조의 실옥산 모노머는 하기 화학식 10으로 표시될 수 있으며, 산소 원자를 통해 규소원자가 결합된 환형 구조이고, 말단에는 가수분해가 가능한 치환기를 형성하는 유기기가 포함되어 있다.

화학식 10

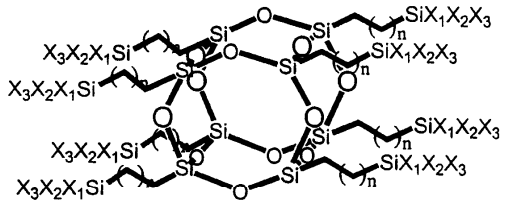


상기 식에서 R은 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group), C3~C10의 시클로알킬기(cycloalky group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X1, X2, X3는 독립 적으로 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기, 또는 할로겐원자이며, p는 3~8의 정수이고, m은 0~10의 정수이고, 상기 X1, X2 및 X3중 적어도 하나는 가수분해 가능한 작용기이다.

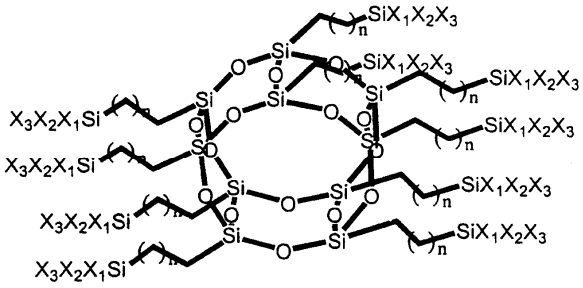
이러한 환형 실옥산모노머의 제조방법은 특별히 제한된 것은 아니나, 금속촉매를 이용한 하이드로 실릴레이션 반응을 통하여 제조할 수 있다.

상기 케이지형 구조의 실옥산 모노머는 하기 화학식 11 내지 13으로 표시되며, 산소원자를 통해 규소원자가 결합된 케이지형 구조이며, 말단에는 가수분해가 가능한 치환기를 형성하는 유기기가 포함되어 있다.

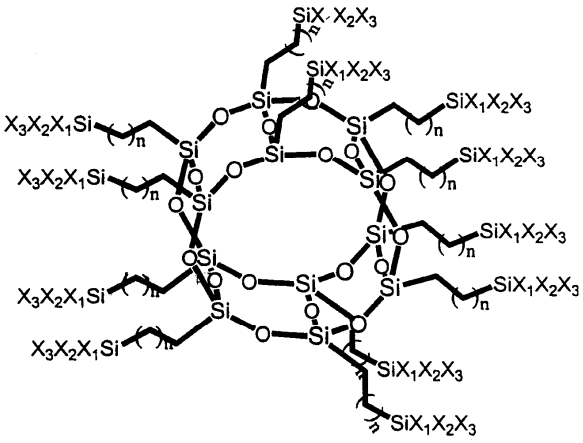
화학식 11



화학식 12



화학식 13



상기 식에서 X1, X2, X3는 독립적으로 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기 또는 할로겐원자이며, n은 1~10의 정수이고, 상기 X1, X2 및 X3중 적어도 하나는 가수분해 가능한 작용기이다.

상기 케이지형 실옥산모노머의 제조방법은 특별히 제한된 것은 아니나, 금속촉매를 이용한 하이드로 실릴레이션 반응을 통하여 제조할 수 있다.

상기 실란계 모노머는 하기 화학식 14, 15, 16으로 표시되며, 말단에는 가수분해가 가능한 치환기를 형성하는 유기기가 포함되어 있다.

화학식 14

SiX1X2X3X4

화학식 15
R1SiX1X2X3

화학식 16
R1R2SiX1X2

상기 식에서 R1, R2는 독립적으로 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group), C3~C10의 시클로알킬기(cycloalkyl group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X1, X2, X3는 독립적으로 C1~C10의 알콕시기, 또는 할로겐원자이다.

상기 매트릭스 모노머를 제조하기 위한 축합 반응에 사용되는 산촉매는 제한된 것은 아니나, 바람직하게는 염산(hydrochloric acid), 벤젠 술폰산 (benzenesulfonic acid), 옥살릭산(oxalic acid), 포믹산(formic acid) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 가수분해반응 및 축합반응 중에 사용되는 물의 양은 모노머에 있는 반응성기에 대한 당량으로 1.0~100.0의 범위내에서, 바람직하게는 1.0~10.0의 범위 내에서 사용하고, 반응 온도는 0~200℃, 바람직하게는 50~110℃의 범위가 적당하다. 반응시간은 1시간~100시간이 적당하며, 더욱 바람직하게는 5~24시간이 좋다.

본 발명의 나노기공을 지니는 물질을 형성하기 위한 조성물은 상기에 열거한 열적으로 안정한 매트릭스 전구체(precursor)와 실릴 개질된 포로젠을 적당한 용매에 녹여 형성된다. 상기 용매로는 특별히 제한된 것은 아니나, 아니졸 (anisole), 크실렌(xylene), 메시칠렌(mesitylene)을 포함하는 방향족계 탄화수소; 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 아세톤(acetone)을 포함하는 케톤계 용매; 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필에테르(isopropyl ether)를 포함하는 에테르계 용매; 프로필렌 글리콜 모노 메틸 이터 아세테이트(propylene glycol mono methyl ether acetate)를 포함하는 아세테이트계 용매; 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide)를 포함하는 아미드계 용매; 감마부틸로락톤(γ -butyrolactone); 실리콘 용매; 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

용매는 매트릭스 모노머를 기판에 도포하기 위해 요구되는 농도까지 충분한 양이 존재하여야 하는데, 바람직하게는 총 조성물(매트릭스 프리커서(matrix precursor)의 중량 + 포로젠(porogen)의 중량 + 용매의 중량) 100 중량부 대비 20내지 99.9 중량부, 보다 바람직하게는 50내지 95중량부의 범위이다. 또한 실릴 개질된 포로젠의 함량은 바람직하게는 총 고형분(매트릭스 프리커서(matrix precursor)의 중량 + 포로젠(porogen)의 중량) 100 중량부 대비 0.1~95 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 70 중량부의 범위이다.

본 발명의 조성물을 사용하여 나노기공을 가지는 박막을 반도체 기판위에 형성하여 반도체용 층간 절연막으로 이용할 수 있다. 먼저 기판에 상기 조성물을 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 분무 코팅(spray coating), 흐름코팅 (flow coating), 스크린 인쇄(screen printing) 등을 통하여 도포한다. 보다 바람직하게는 1000 ~ 5000rpm의 속도로 스핀 코팅한다. 상기 조성물의 코팅 이후, 코팅된 기판으로부터 용매를 증발시켜 혼합 조성물 수지막이 기판상에 침착되게 한다. 이때 주위 환경에 노출시키는 것과 같은 단순 공기 건조법, 경화 공정의 초기 단계에서 진공을 적용하거나 약하게 가열하는 법(100℃이하)과 같은 증발에 적합한 수단을 사용한다. 상기와 같이 형성된 코팅막을 실릴 개질된 포로젠이 열분해되는 온도, 바람직하게는 150℃ 내지 600℃, 보다 바람직하게는 200℃ 내지 450℃의 온도로 가열함으로써 경화시켜 균열이 없는 불용성 피막을 형성시킬 수 있다. 상기에서 균열이 없는 피막이란 1000배율의 광학현미경으로 관찰할 때, 육안으로 볼 수 있는 임의의 균열이 관찰되지 않는 피막을 뜻하며, 불용성 피막이란 실옥산계 수지를 침착시켜 막을 형성시키는 용매 또는 수지를 도포시키기에 유용한 것으로 기술된 용매에 본질적으로 용해되지 않는 피막을 말한다. 코팅막을 가열할 때의 분위기는 불활성기체(질소, 알곤) 분위기, 또는 진공분위기에서 시행될 수도 있다. 이때 경화시간은 10시간까지 시행할 수 있으며, 바람직하게는 30분에서 1시간이 적당하다.

상기에서 제조된 박막 조성물은 유전율 2.5 이하의 저유전율 특성을 보이며, 총 고형분 100 중량부 대비 약 30 중량부 정도의 실릴 개질된 포로젠을 사용하는 경우에는 유전율 2.2 이하의 극 저유전율 특성도 얻을 수 있어 반도체용 층간 절연막으로 적용하기에 매우 유용하다.

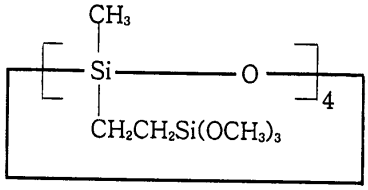
이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

실시예 1 - 매트릭스 모노머 합성

실시예 1-1 : 모노머 A 합성

2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실옥산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane) 29.014mmol(10.0g)과 크실렌 용액에 녹아있는 플레티늄(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 화합물 [platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3- tetramethyldisiloxane complex(solution in xylenes)) 0.164g을 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 디에틸 에테르 300ml를 넣어 희석시켰다. 이후 반응 용기를 -78℃로 낮춘 후, 트리클로로실란 127.66mmol (17.29g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 온도를 올렸다. 이후 상온에서 20시간 반응을 진행시킨 후, 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하고, 펜탄 100ml을 가한 다음, 1시간 교반후 셀라이트(celite)를 통해 필터링하여, 무색의 맑은 용액을 얻었다. 다시 0.1torr 정도의 감압하에서 펜탄를 제거하여, 무색의 액체형태의 화합물 [-Si(CH_3)($CH_2CH_2SiCl_3$)O-]$_4$을 95%의 수율로 얻었다. 이 화합물 11.28mmol(10.0g)을 테트라히드로퓨란 500ml로 희석시키고, 트리에틸아민(triethylamine) 136.71mmol(13.83g)을 넣었다. 이후 반응용기를 -78℃로 낮춘 후, 메틸알콜 136.71mmol(4.38g)을 서서히 가하고, 반응온도를 서서히 상온까지 온도를 올렸다. 이후 상온에서 15시간 반응을 진행시킨 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고, 1시간 교반 후 셀라이트(celite)를 통해 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의 감압하에서 펜탄를 제거하여, 무색의 액체형태의 화합물인 하기 화학식 17의 모노머 A를 94%의 수율로 얻었다.

화학식 17



실시예 2 - 매트릭스 전구체 중합

실시예 2-1 전구체 A : 모노머 A의 단독중합

모노머 A 9.85mmol(8.218g)를 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 테트라히드로퓨란 90ml로 희석시키고, -78℃에서 물과 진한 염산(염화수소 35%함유)을 100ml:8.8ml의 비율로 희석한 염산용액 중 염화수소의 농도가 1.18mmol 함유되어 있는 용액을 서서히 가한 후, 위에서 첨가한 희석한 염산용액 중 포함되어 있는 물량을 합쳐 총 393.61mmol(7.084g)의 물을 서서히 가하였다. 이후 반응온도를 서서히 70℃까지 올려 반응을 16시간 진행시켰다. 이후 반응용액을 분별 깔대기 (separatory funnel)에 옮긴 후, 디에틸에테르 90ml를 넣고, 물 100ml로 5회 씻어준 후, 이용액에 황산나트륨(무수)(sodium sulfate anhydrous) 5g을 넣고 상온에서 10시간동안 교반하여 용액에 포함되어있는 미량의 물을 제거한 후, 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여, 흰색 분발형태의 전구체 A 5.3g을 얻었다.

실시예 2-2 전구체 B : 모노머 A와 메틸트리메톡시실란의 공중합

메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane) 37.86mmol(5.158g)과 모노머 A 3.79mmol(3.162g)를 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 테트라히드로퓨란 100ml로 희석시키고, -78℃에서 물과 진한 염산(염화수소 35%함유)을 100ml:0.12ml의 비율로 희석한 염산용액 중 염화수소의 농도가 0.0159mmol 함유되어 있는 용액을 서서히 가한 후, 위에서 첨가한 희석한 염산 용액 중 포함되어 있는 물량을 합쳐 총 529.67mmol(9.534g)의 물을 서서히 가하였다. 이후 반응온도를 서서히 70℃까지 올려 반응을 16시간 진행시켰다. 다음 반응용액을 분별깔대기에 옮긴 후, 디에틸에테르 100ml를 넣고, 물 100ml로 5회 씻어준 다음, 이 용액에 황산나트륨(무수) 5g을 넣고 상온에서 10시간동안 교반하여 용액에 포함되어있는 미량의 물을 제거한 후, 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여, 흰색 분발형태의 전구체 B 5.5g을 얻었다.

실시예 3 - 제조된 전구체의 분석

상기에서 합성된 실옥산계 수지 전구체의 분자량 및 분자량분포를 겔 퍼미에이션 크로마토래피(gel permeation chromatography, Waters사)로 분석하고, 실옥산계 수지 말단기의 Si-OH(%)함량을 핵자기공명분석기(NMR, Bruker사

)로 분석하여, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

전구체	MW	MWD	Si-OH (%)	Si-OCH $_3$ (%)	Si-CH $_3$ (%)
전구체(A)	14000	3.51	31.5	0.5	68.0
전구체(B)	4194	28.9	28.9	0.7	70.4

※ Si-OH함량, Si-OCH3함량, Si-CH3함량: 핵자기공명분석기(NMR, Bruker社)을 사용하여 하기와 같이 분석하였다.

Si-OH(%)=Area(Si-OH)÷[Area(Si-OH)+Area(Si-OCH3)+Area(Si-CH3)]×100,

Si-OCH3(%)=Area(Si-OCH3)÷Area(Si-OH)+Area(Si-OCH3)+Area(Si-CH3)×100,

Si-CH3(%)=Area(Si-CH3)÷Area(Si-OH)+Area(Si-OCH3)+Area(Si-CH3)×100

실시예 4 - 실릴 개질된 포로젠 합성

실시예 4-1 포로젠 A 합성

Brij35P(알드리치社[Aldrich], $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{46}OH$) 계면활성제(surfactant)를 2.4mmol(1.63g)을 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 테트라히드로푸란(THF) 60ml에 완전히 녹인뒤 트리에틸아민 10mmol(1.39ml)를 넣고 상온에서 10분간 교반하였다. 테트라히드로푸란(THF) 40ml에 녹아있는 트리에톡시클로로실란 (triethoxychlorosiliane)을 2.4mmol(0.475g)을 0℃에서 상기 반응기에 천천히 가했다. 이후 반응온도를 서서히 상온까지 올려 반응을 5시간정도 진행한 후에, 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여, 포로젠 A를 2.0g을 얻었다.

실시예 4-2 포로젠 B 합성

Brij35P 계면활성제(surfactant)를 6mmol(4.07g)을 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 테트라히드로푸란(THF) 200ml에 완전히 녹인뒤 트리에틸아민 10mmol (1.39ml)를 넣고 상온에서 10분간 교반했다. 테트라히드로푸란(THF) 40ml에 녹아있는 2,4,6,8-테트라메틸-2, 4, 6, 8-테트라클로로시클로테트라실옥산(2, 4, 6, 8-tetramethyl -2, 4, 6, 8- tetrachlorocyclotetrasiloxane) 을 6mmol(5.0g)을 0℃에서 상기 반응기에 천천히 가했다. 또 다른 반응기에 메탄올(Methanol) 66mmol을 테트라히드로푸란(THF) 50ml에 희석시킨 후에 트리에틸아민 70mmol(9.7ml)를 넣고 10분간 섞어준 후에 상기 반응기에 천천히 가했다. 이후 반응온도를 서서히 상온까지 올려 반응을 5시간정도 진행한 후에, 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여, 포로젠 B를 9.0g을 얻었다.

실시예 4-3 포로젠 C 합성

폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-폴리에틸렌글리콜 삼원블록공중합체 (polyethylene glycol-polypropylene glycol-polyethylene glycol triblock copolymer, Mn=8400) 계면활성제(surfactant)를 0.6mmol(5.00g)을 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 테트라히드로푸란(THF) 150ml에 완전히 녹인뒤 트리에틸아민 1mmol(0.14ml)를 넣고 상온에서 10분간 교반했다. 테트라히드로푸란(THF) 40ml에 녹아있는 트리에톡시클로로실란(triethoxychlorosiliane)을 1mmol(0.198g)을 0℃에서 상기 반응기에 천천히 가했다. 이후 반응 온도를 서서히 상온까지 올려 반응을 5시간정도 진행한 후에, 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여, 포로젠 C를 5.0g을 얻었다.

실시예 5 - 나노기공을 가지는 물질로 이루어진 박막의 두께 및 굴절율 측정

실시예 2에서 제조된 실옥산계 수지 매트릭스 모노머, 실시예 4에서 제조된 여러 가지 실릴개질된 포로젠 및 프로필렌 글라이콜 메틸 이써 아세테이트 (propylene glycol methyl ether acetate)을 하기 표 2에 나타난 조성비로 혼합하

여 본 발명의 조성물을 제조하고, 이를 사용하여 보론(boron)으로 도핑(doping)된 P-타입의 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)위에 3000rpm 속도로 스핀 코팅(spin-coating)을 하였다. 실옥산계 수지가 코팅된 기판을 핫플레이트(hot plate)하에서 150℃ 1분, 250℃ 1분으로 순차적으로 소프트 베이킹(soft baking)을 실시하여, 유기용제를 충분히 제거하였다. 상기에서 제조된 기판을 린버그 로(Linberg furnace)안에서 420℃, 진공 분위기하에서 60분간 경화시킨 후, 저유전막의 두께와 굴절율을 프리즘커플러(prism coupler)를 이용하여 측정하였다. 측정결과를 표 2 에 나타내었다.

[표 2]

실시예	매트릭스수지	포로젠	Sol. (1)	Porogen (2)	두께(Å)	굴절율
비교예 5-1	전구체 (A)	Brij35P	30.0	30	8691	1.3459
실시예 5-1	전구체 (A)	포로젠A	30.0	30	10916	1.2579
실시예 5-2	전구체 (A)	포로젠A	30.0	30	12748	1.3175
비교예 5-2	전구체 (A)	PEO-PPO-PEO 삼원블럭공종합체	30.0	30	n.m (3)	n.m (3)
실시예 5-3	전구체 (A)	포로젠C	30.0	30	12621	1.2823
실시예 5-4	전구체 (B)	포로젠A	25.0	30	9594	1.2801
실시예 5-5	전구체 (B)	포로젠B	25.0	30	12118	1.3482

Sol. (1) (wt%)=((매트릭스 전구체 무게(g)+Porogen 무게(g)) x 100)/[PGMEA 무 게 + 전구체 무게(g) + Porogen 무게 (g)]

Porogen (2) (wt%)=(Porogen 무게(g) x 100)/[Porogen 무게(g) + 매트릭스 전구체 무게(g))

n.m (3) :포로젠이 전구체/PGMEA 혼합용액에 녹지않아 박막제조를 못함.

실시예 6 - 유전율 측정용 박막의 제조/유전율 측정 및 박막 모듈러스(modulus) 측정

제조된 다공성 박막의 유전율을 측정하기 위하여 보론(boron)으로 도핑 (doping)된 P-타입의 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)위에 실리콘 열산화막을 3000Å을 도포한 다음에 메탈 이베포레이터(Metal evaporator)로 티타늄(titanium) 100Å, 알루미늄(Aluminum) 박막 2000Å을 증착한 다음 실시예 5와같은 방법으로 표 3의 조성으로 저유전 박막을 코팅한다. 이후에 전극지름이 1mm로 설계된 하드마스크(hard mask)를 이용하여 1mm지름을 가지는 원형의 알루미늄(Aluminum) 박막 2000Å을 증착하여 MIM(Metal-insulator-metal)구조의 유전율 측정용 저유전 박막을 완성한다. 이러한 박막을 Probe station(Micromanipulatior 6200 probe station)이 장착된 PRECISION LCR METER(HP 4284A)를 이용하여 약 100 kHz,의 주파수에서 정전용량(Capacitance)을 측정하였다. 유전율을 계산하기 위해서 박막의 두께를 프리즘커플러로 측정하여 다음과 같은 계산식으로 유전율을 계산하였다.

$k = C \times A / \varepsilon o \times d$

k : 유전율 (dielectric ratio)

C : 정전용량 (Capacitance)

εo: 진공의 유전 상수 (Dielectric constant)

d : 저유전 박막의 두께

A : 전극의 접촉 단면적

박막의 모듈러스(modulus)물성 측정은 나노인덴터(nanoindentor; MTS사)장비를 이용을 하여 측정을 하였으며, 9 포인터를 측정한 후, 평균한 값을 취하였다.

[표 3]

실시예	매트릭스수지	포로젠	Sol.(1)	Porogen(2)	기공도(%) (3)	유전율(k)	모듈러스(GPa)
비교예 6-1	전구체 (A)	Brij35P	30.0	30	14.8	2.35	2.05
실시예 6-1	전구체 (A)	포로젠A	30.0	30	34.8	2.17	3.43
비교예 6-2	전구체 (A)	PEO-PPO-PEO 삼원블럭공종합체	30.0	30	n.m (4)	n.m (4)	
실시예 6-2	전구체 (A)	포로젠C	30.0	30	28.9	2.27	4.88
비교예 6-3	전구체 (B)	Brij35P	25.0	30	17.7	2.60	2.14
실시예 6-3	전구체 (B)	포로젠A	25.0	30	32.7	2.38	2.54
실시예 6-4	전구체 (B)	포로젠B	25.0	30	18.7	2.55	2.71

Sol. (1) (wt%)=((매트릭스 전구체 무게(g)+Porogen 무게(g)) x 100)/[PGMEA 무게 + 전구체 무게(g) + Porogen 무게 (g)]

Porogen (2) (wt%)=(Porogen 무게(g) x 100)/[Porogen 무게(g) + 매트릭스 전구체 무게(g))

기공도(%) (3) =측정된어진 굴절율로부터 Lorentz-Lorentz 식으로 계산하였음.

n.m (4) :포로젠이 전구체/PGMEA 혼합용액에 녹지않아 박막제조를 못함.

실시예 7 - 제조된 다공성 조성물의 기공크기 및 기공분포측정

실시예 5에서 제조된 박막의 기공구조를 분석하기위해서 Ellipsometry Porosimeter [EP10, XPEQT社]를 가지고 톨루엔 흡착분석을 수행하였다. 표 4에서 나타낸 바와 같이 제조된 박막의 평균기공크기는 50Å 이내로 매우 작은 기공을 가지고 있었다.

[표 4]

실시예	매트릭스 수지	포로젠	Porogen (2) (wt%)	평균기공크기(Å)
실시예7-1	전구체(A)	포로젠A	30.0	32.0
실시예7-2	전구체(A)	포로젠B	30.0	32.6
실시예7-3	전구체(A)	포로젠C	30.0	13.6

발명의 효과

본 발명의 조성물에 의해 50Å 이하의 미세한 기공을 가지는 물질을 제공할 수 있어, 이를 내열성 소재, 전기절연성 소재, 흡착제 또는 촉매의 담지체로서 유용하게 적용할 수 있으며, 특히 유전율 k가 2.5 이하 수준으로 낮아지므로 반

도체용 층간 절연막으로 유용하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
실릴 개질된 포로젠;

열적으로 안정한 유기 또는 무기 매트릭스 전구체; 및

상기 물질을 녹이는 용매를 포함하는, 다공성 저유전 배선 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물.

청구항 2.
제 1항에 있어서, 상기 실릴 개질된 포로젠의 함량이 총 고형분(매트릭스 전구체(matrix precursor)의 중량 + 실릴 개질된 포로젠의 중량) 100 중량부 대비 0.1~95 중량부 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.
제 1항에 있어서, 상기 용매의 함량이 총 조성물(매트릭스 전구체(matrix precursor)의 중량 + 실릴 개질된 포로젠의 중량 + 용매의 중량) 100 중량부 대비 20내지 99.9 중량부, 보다 바람직하게는 50내지 95중량부의 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

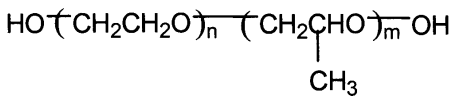
청구항 4.
제 1항에 있어서, 상기 실릴 개질된 포로젠은 말단에 히드록시기를 가지는 기공 형성 물질과 할로겐화된 실란계 화합물(halogenized silane compound)을 아민계 염기 촉매하에서 치환 반응으로 제조된 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.
제 4항에 있어서, 아민계 염기 촉매가 트리에틸아민(triethylamine)인 것을 특징으로 하는 조성물.

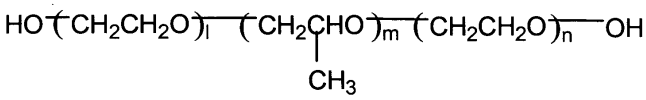
청구항 6.
제 4항에 있어서, 말단에 히드록시기(hydroxy group)를 가지는 기공 형성 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리에틸렌-폴리에틸렌옥사이드 블럭 공중합체 (polyethylene-polyethylene oxide block copolymer), 화학식 2로 표시되는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 블록 공중합체(polyethylene oxide-propylene oxide block copolymer), 화학식 3으로 표시되는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 삼원블록 공중합체(polyethylene oxide-propylene oxide-polyethylene oxide triblock copolymer), 화학식 4로 표시되는 사이크로 덱스트린(cyclodextrin) 유도체 계열 또는 화학식 5로 표시되는 폴리카프로락톤 덴드리머(polycarprolactone dendrimer)계열 중에서 선택된 최소한 하나 이상의 것을 특징으로 하는 조성물.

[화학식 1]

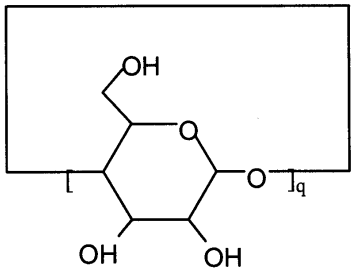
[화학식 2]



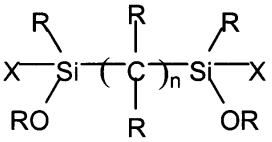
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 식에서 l은 2-200의 정수, m은 20-80의 정수, n은 2-200의 정수, q는 5-8의 정수이다.

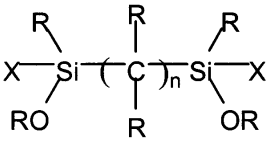
청구항 7.
제 4항에 있어서, 상기 치환 반응이 반응 온도는 0~200℃의 범위이고, 반응시간은 1시간~100시간인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.
제 4항에 있어서, 할로겐화된 실란계 화합물(halogenized silane compound)은 하기 화학식 6으로 표시되는 모노실란 화합물(monosilane compound), 화학식 7로 표시되는다이실란 화합물(disilane compound), 화학식 8로 표시되는 선형 실옥산 화합물 또는 화학식 9로 표시되는 시클로 실옥산 화합물로 구성된 군중에서 선택된 일종 이상의 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

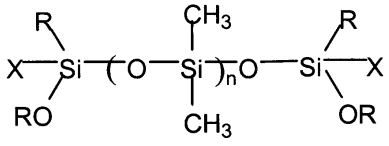
[화학식 6]

$XSi(OR)_{3-1}R_{1}$

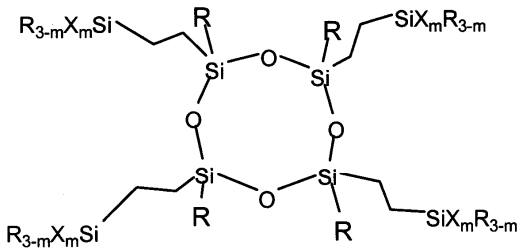
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



상기 식에서 R은 독립적으로 수소원자, C2~C30의 아실기(acyl group), C1~C5의 알킬기(alkyl group) 또는 C3~C6의 시클로알킬기(cycloalky group)이고, X는 불소(F) 원자, 염소(Cl)원자, 브롬(Br)원자, 요오드(I)원자와 같은 할로겐 원자이고, l, m은 0-3의 정수, n은 1-10의 정수이다.

청구항 9.

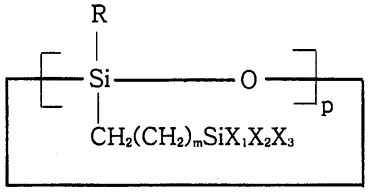
제 1항에 있어서, 상기 무기 매트릭스 전구체가 실세스퀴옥산 (silsesquioxane), 알콕시실란 졸(alkoxysilane sol) 또는 실옥산계 고분자 (siloxane based polymer)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 상기 실세스 퀴옥산이 수소실세스퀴옥산(hydrogen silsesquioxane), 알킬실세스퀴옥산(alkyl silsesquioxane), 아릴실세스퀴옥산 (aryl silsesquioxane) 또는 이들의 공중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

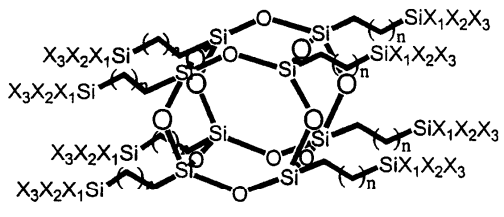
제 9항에 있어서, 상기 무기 매트릭스 전구체가 하기 화학식 10 내지 16으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 모노머를 유기용매 하에서 산촉매와 물을 이용하여 가수분해 및 축합 반응시켜 제조한 실옥산계 수지인 것을 특징으로 하는 조성물.



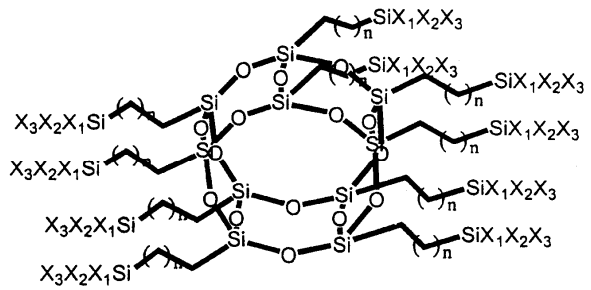
[화학식 10]

상기식 10에서 R은 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group), C3~C10의 시클로알킬기(cycloalkyl group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X_1, X_2, X_3 는 독립적으로 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기, 또는 할로겐 원자이며, p는 3~8의 정수이고, m은 1~10의 정수이고, 상기 X_1, X_2 및 X_3 중 적어도 하나는 가수분해 가능한 작용기이다.

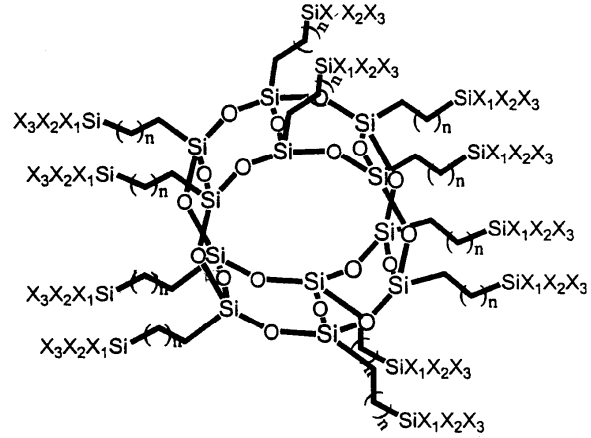
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



상기 식 11~13에서 X_1, X_2, X_3는 독립적으로 C1~C3의 알킬기, C1~C10의 알콕시기 또는 할로겐 원자이며, n은 1~10의 정수이고, 상기 X_1, X_2 및 X_3 중 적어도 하나는 가수분해 가능한 작용기이다.

[화학식 14]

$SiX_1X_2X_3X_4$

[화학식 15]

$R_1SiX_1X_2X_3$

[화학식 16]

$R_1R_2SiX_1X_2$

상기 식에서 R_1, R_2는 독립적으로 수소원자, C1~C3 알킬기(alkyl group), C3~C10의 시클로알킬기(cycloalky group) 또는 C6~C15의 알릴기(aryl group)이고, X_1, X_2, X_3는 독립적으로 C1~C10의 알콕시기, 또는 할로겐 원자이다.

청구항 12.

제 11항에 있어서, 상기 실옥산계 고분자는 Si-OH함량이 10몰% 이상인 유기 실옥산계 수지인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제 1항에 있어서, 상기 유기 매트릭스 전구체가 폴리이미드(polyimide), 폴리벤조시클로부텐(polybenzocyclobutene), 폴리아릴렌(polyarylene), 폴리아릴렌에테르(polyarylene ether), 폴리페닐렌(polyphenylene) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제 1항에 있어서, 상기 용매가 아니졸(anisole), 크실렌(xylene), 메시칠렌 (mesitylene)를 포함하는 방향족계 탄화수소; 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 아세톤(acetone)을 포함하는 지방족계 탄화수소; 테트라히드로퓨란

(tetrahydrofuran), 이소프로필에테르(isopropyl ether)를 포함하는 에스테르계 용매; 프로필렌 글리콜 모노 메틸 이터 아세테이트(propylene glycol mono methyl ether acetate)를 포함하는 아세테이트계 용매; 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide)를 포함하는 아미드계 용매; 감마부틸로락톤(γ-butyrolactone); 실리콘 용매 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.
제 12항에 있어서, 상기 산촉매는 염산, 벤젠 술폰산, 옥살릭산, 포믹산 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16.
제 12항에 있어서, 상기 가수분해 반응 및 축합 반응 중에 사용되는 물은 모노머의 반응성기에 대한 당량으로 1.0~100.0의 범위에서 반응 온도는 0~200℃이고 반응 시간은 1~100시간인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.
제 1항의 조성물을 반도체 기판위에 스핀코팅, 딥코팅, 분무코팅, 흐름코팅 또는 스크린 인쇄를 통하여 도포한 후, 용매를 증발시키고, 불활성 기체 분위기 또는 진공분위기에서 150 ~ 600℃로 가열시키는 단계로 이루어지는 반도체용 층간 절연막의 제조방법.

청구항 18.
제 18항에 있어서, 상기 반도체 층간 절연막이 1000 ~ 5000rpm 속도의 스핀 코팅을 통하여 형성되는 것을 특징으로 하는 반도체용 층간 절연막의 제조방법.

청구항 19.
제 1항의 조성물을 사용하여 제조된 나노 기공을 가지는 물질.

청구항 20.
제 16항의 나노기공을 가지는 물질을 내열성 소재, 전기 절연성 소재, 흡착제 또는 담지체로 적용하는 방법.