



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월07일

(11) 등록번호 10-1583225

(24) 등록일자 2015년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 3/46 (2006.01) *C08L 83/08* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0158167

(22) 출원일자 2012년12월31일

심사청구일자 2014년01월27일

(65) 공개번호 10-2014-0087644

(43) 공개일자 2014년07월09일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120080383 A

KR1020070080566 A

JP2011511881 A

(73) 특허권자

제일모직 주식회사

경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)

(72) 발명자

홍승희

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

송현지

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 오지영

(54) 발명의 명칭 **실리카계 절연층 형성용 조성물, 실리카계 절연층 및 실리카계 절연층의 제조방법**

(57) 요약

열에 의해 분해될 수 있는 보호기로 보호되어 있는 열염기 발생제를 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제공한다. 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물은 고온에서 산화반응에 의해 치밀한 실리카 글래스로 전환되었을 때, 기재의 수축률 및 실리카계 절연층의 수축률을 감소시키고, 보관안정성을 개선시킬 수 있다.

(72) 발명자

김미영

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

곽택수

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

김고은

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

김봉환

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

나용희

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

박은수

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

배진희

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

윤희찬

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

이한송

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

임상학

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

한권우

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

황병규

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

명세서

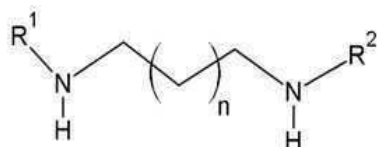
청구범위

청구항 1

수소화폴리실라잔, 수소화폴리실록사잔 및 이들의 혼합물에서 선택되는 수지; 및

하기 화학식 1의 구조를 갖는 아민계 열염기 발생제를 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

n은 1 내지 20의 정수이며,

R¹ 및 R²는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 알킬카르보닐기, 치환되거나 비치환된 알콕시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴알킬카르보닐기, 치환되거나 비치환된 알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 카르보벤질옥시기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질카르보닐기, 치환되거나 비치환된 플루오레닐알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아세틸기, 치환되거나 비치환된 벤조일기, 치환되거나 비치환된 카르바메이트기, 치환되거나 비치환된 토실기 및 치환되거나 비치환된 술폰아미드기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 tert-부틸옥시카르보닐, 카르보벤질옥시, 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐, 카르바메이트, 아세틸 및 벤조일로 이루어진 군에서 선택되는 것인 실리카계 절연층 형성용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열염기 발생제는 (3-tert-부톡시카보닐아미노-프로필)-카바믹에시드tert-부틸에스테르, (6-tert-부톡시카보닐아미노-헥실)-카바믹에시드tert-부틸에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 실리카계 절연층 형성용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열염기 발생제는 100 내지 100,000의 분자량을 갖는 것인 실리카계 절연층 형성용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열염기 발생제는 실리카계 절연층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 것인 실리카계 절연층 형성용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열염기 발생제는 실리카계 절연층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량%로 포함되는 것인 실리카계 절연층 형성용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수소화폴리실라잔 및 수소화폴리실록사잔은 1,000 내지 10,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 것인 실리카계 절연층 형성용 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수소화폴리실라잔 및 수소화폴리실록사잔은 전체 SiH기의 양에서 차지하는 SiH₃기 양의 비율이 15 내지 35%이고 산소함유량이 0.2 내지 3중량%인 것인 실리카계 절연층 형성용 조성물.

청구항 10

제1항 및 제3항 내지 제9항 중 어느 한 항의 실리카계 절연층 형성용 조성물을 이용하여 제조되는 실리카계 절연층.

청구항 11

기관에 제1항 및 제3항 내지 제9항 중 어느 한 항의 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포하는 단계;

상기 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포된 기관을 50℃ 이상 200℃ 이하의 온도에서 소프트 베이킹하는 단계; 및

상기 소프트 베이킹된 기관을 200℃ 이상 1,000℃ 이하의 온도에서, 산소 또는 0.1 kPa 이상의 수증기를 포함한 분위기 중에서 가열하는 단계

를 포함하는 실리카계 절연층의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 기재는 실리카계 절연층 형성용 조성물, 실리카계 절연층 및 실리카계 절연층의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 기술이 점점 발달함에 따라 더 작은 크기의 반도체 칩에 집적도를 높이고 성능이 개선된 고집적 및 고속

화 반도체 메모리 셀에 대한 연구가 계속되고 있다. 특히 반도체 메모리 셀 중에서 정보의 입력 및 출력이 자유롭고 대용량으로 구현될 수 있는 디램(dynamic random access memory, DRAM)이 널리 이용되고 있다.

[0003] 디램은 하나의 모스 트랜지스터(MOS transistor)와 하나의 캐패시터(capacitor)를 포함하는 복수의 단위 셀로 이루어진다. 이 중에서 캐패시터는 두 개의 전극과 그 사이에 위치하는 유전체층을 포함하는데, 캐패시터의 용량은 유전율, 유전체층의 두께 및 캐패시터를 형성하는 전극의 면적 등에 따라 결정될 수 있다.

[0004] 한편, 반도체 칩의 크기가 점점 작아짐에 따라 캐패시터의 크기 또한 작아지고 이에 따라 축적 용량을 충분히 확보할 수 있는 캐패시터가 요구된다. 이러한 캐패시터를 구현하기 위한 방안으로, 캐패시터의 수평 면적을 감소시키는 대신 수직 면적을 증가시킴으로써 캐패시터의 전체적인 유효 면적을 늘리는 방법이 있다. 이러한 방법으로 캐패시터를 형성하는 경우, 좁은 수평 면적에 비하여 상대적으로 높이가 높은 전극들을 효과적으로 형성하기 위하여 몰드 및 상기 몰드에 형성된 갭(gap)을 실리카계 절연층 형성용 조성물로 채워 형성된 실리카계 절연층이 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 구현예는 고온에서 산화반응에 의해 치밀한 실리카 글래스로 전환되었을 때, 실리카계 절연층의 수축률을 감소시키고, 보관안정성을 개선시킬 수 있는 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 일 구현예는 실리카 글래스로 전환되었을 때 수축이 적은 실리카계 절연층을 제공하기 위한 것이다.

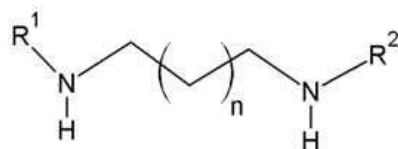
[0007] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 실리카 글래스로 전환되었을 때 수축이 적은 실리카계 절연층을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예는 수소화폴리실라잔, 수소화폴리실록사잔 및 이들의 혼합물에서 선택되는 수지; 및 열에 의해 분해될 수 있는 아미노 보호기로 보호되어 있는 아민계 열염기 발생제를 포함하며, 상기 열에 의해 분해될 수 있는 아미노 보호기는 치환되거나 비치환된 알킬카르보닐기, 치환되거나 비치환된 알콕시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴알킬카르보닐기 및 치환되거나 비치환된 아릴알킬기, 치환되거나 비치환된 알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 카르보벤질옥시기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질카르보닐기, 치환되거나 비치환된 플루오레닐알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아세틸기, 치환되거나 비치환된 벤조일기, 치환되거나 비치환된 벤질기, 치환되거나 비치환된 카르바메이트기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질기, 치환되거나 비치환된 디알콕시벤질기, 치환되거나 비치환된 알콕시페닐기, 치환되거나 비치환된 토실기 및 치환되거나 비치환된 술폰아미드기로 이루어진 군에서 선택되는 실리카계 절연층 형성용 조성물 제공한다.

[0009] 바람직하게는 상기 열염기 발생제는 하기 화학식 1의 구조를 가질 수 있다:

[0010] [화학식 1]



[0011] 상기 화학식 1에서,
 [0012] n은 1 내지 20의 정수이며,

[0014] R¹ 및 R²는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 알킬카르보닐기, 치환되거나 비치환된 알콕시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴알킬카르보닐기 및 치

환되거나 비치환된 아릴알킬기, 치환되거나 비치환된 알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 카르보벤질옥시기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질카르보닐기, 치환되거나 비치환된 플루오레닐알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아세틸기, 치환되거나 비치환된 벤조일기, 치환되거나 비치환된 벤질기, 치환되거나 비치환된 카르바메이트기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질기, 치환되거나 비치환된 디알콕시벤질기, 치환되거나 비치환된 알콕시페닐기, 치환되거나 비치환된 토실기 및 치환되거나 비치환된 술폰아미드기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0015] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 tert-부틸옥시카르보닐, 카르보벤질옥시, 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐, 카르바메이트, 아세틸, 벤조일, 벤질 및 3,4-디메톡시벤질로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0016] 바람직하게는 상기 열염기 발생제는 (3-tert-부톡시카보닐아미노-프로필)-카바믹에시드tert-부틸에스테르, (6-tert-부톡시카보닐아미노-헥실)-카바믹에시드tert-부틸에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0017] 상기 열염기 발생제는 100 내지 100,000의 분자량을 가질 수 있다.

[0018] 상기 열염기 발생제는 실리카계 절연층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 내지 5중량%로 포함될 수 있다.

[0019] 상기 수소화폴리실라잔 및 수소화폴리실록사잔은 1,000 내지 10,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 것일 수 있으며, 전체 SiH기의 양에서 차지하는 SiH₃기 양의 비율이 15 내지 35%일 수 있다. 상기 수소화폴리실록사잔은 산소함유량이 0.2 내지 3중량%인 것이 바람직할 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기한 실리카계 절연층 형성용 조성물을 이용하여 제조되는 실리카계 절연층을 제공한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 기판에 전술한 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포하는 단계; 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포된 기판을 50℃ 이상 200℃ 이하의 온도에서 소프트 베이킹하는 단계; 및 상기 소프트 베이킹된 기판을 200℃ 이상 1,000℃ 이하의 온도에서, 산소 또는 0.1kPa 이상의 수증기를 포함한 분위기 중에서 가열하는 단계를 포함하는 실리카계 절연층 제조방법을 제공한다.

[0022] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0023] 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물은 열염기 발생제를 포함함으로써 고온에서 산화반응에 의해 치밀한 실리카 글래스로 전환되었을 때, 실리카계 절연층의 수축률을 감소시키고, 보관안정성을 개선시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구 범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

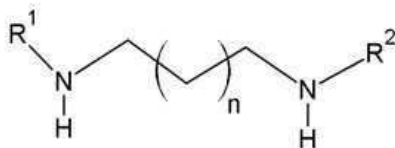
[0025] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "알킬"이란 C1 내지 C30 알킬을 의미하고, "아릴"이란 C6 내지 C30 아릴을 의미하고, "아릴알킬"이란 C7 내지 C30 아릴알킬을 의미하며, "알콕시"란 C1 내지 C30 알콕시를 의미한다.

[0026] 또한 본 명세서에서 "치환된"이란, 별도의 정의가 없는 한, 작용기 중의 하나 이상의 수소가 할로젠 원자(F, Cl, Br, 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 이미노기(=NH, =NR, R은 C1 내지 10의 알킬기임), 아미노기(-NH₂, -NH(R')), -N(R'')(R'''), R' 내지 R'''는 각각 독립적으로 C1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, C1 내지 C30 알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C3 내지 C30의 사이클로알킬기, C3 내지 C30의 헤테로아릴기 및 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 것을 의미한다. 상기 헤테로란 링 구조 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함하는 것을 의미한다.

- [0027] 또한, 본 명세서에서 "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.
- [0028] 또한, 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 단일 결합 또는 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [0029] 본 발명의 일 구현에는 수소화폴리실라잔, 수소화폴리실록사잔 및 이들의 혼합물에서 선택되는 수지; 및 열에 의해 분해될 수 있는 보호기로 보호되어 있는 열염기 발생제(thermal base generator, TBG)를 포함하는 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제공한다.
- [0030] 수소화폴리실록사잔 또는 수소화폴리실록사잔은 고온, 산화반응에 의해 치밀한 실리카 글래스로 전환되는데, 이때 수소화폴리실록사잔 또는 수소화폴리실록사잔을 포함하는 실리카계 절연층의 수축률 및 보관안정성이 중요하다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예에서는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 제조 시 메탄올(methanol)이나 에탄올(ethanol) 등 저급 알코올이 포함되지 않은 열염기 발생제를 사용함으로써, 열염기 발생제의 활성온도(분해온도)에 따라 고온에서 산화반응에 의해 치밀한 실리카 글래스로 전환되었을 때, 실리카계 절연층의 수축률을 감소시키고, 보관안정성을 개선시킬 수 있다.
- [0032] 구체적으로, 상기 열염기 발생제는 열에 의해 분해될 수 있는 아미노 보호기로 보호된 아민계 화합물로서, 상기 보호기는 치환되거나 비치환된 알킬카르보닐기, 치환되거나 비치환된 알콕시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴알킬카르보닐기 및 치환되거나 비치환된 아릴알킬기, 치환되거나 비치환된 알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 카르보벤질옥시기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질카르보닐기, 치환되거나 비치환된 플루오레닐알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아세틸기, 치환되거나 비치환된 벤조일기, 치환되거나 비치환된 벤질기, 치환되거나 비치환된 카르바메이트기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질기, 치환되거나 비치환된 디알콕시벤질기, 치환되거나 비치환된 알콕시페닐기, 치환되거나 비치환된 토실기 및 치환되거나 비치환된 술폰아미드기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0033] 바람직하게는 상기 열염기 발생제는 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.

[0034] [화학식 1]



[0035] 상기 화학식 1에서,
 [0036] n은 1 내지 20의 정수이며,

[0038] R¹ 및 R²는 열에 의해 분해될 수 있는 아미노 보호기(amine protecting group)로서 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로 치환되거나 비치환된 알킬카르보닐기, 치환되거나 비치환된 알콕시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아릴알킬카르보닐기 및 치환되거나 비치환된 아릴알킬기, 치환되거나 비치환된 알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 카르보벤질옥시기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질카르보닐기, 치환되거나 비치환된 플루오레닐알킬옥시카르보닐기, 치환되거나 비치환된 아세틸기, 치환되거나 비치환된 벤조일기, 치환되거나 비치환된 벤질기, 치환되거나 비치환된 카르바메이트기, 치환되거나 비치환된 알콕시벤질기, 치환되거나 비치환된 디알콕시벤질기, 치환되거나 비치환된 알콕시페닐기, 치환되거나 비치환된 토실기 및 치환되거나 비치환된 술폰아미드기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0039] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 tert-부틸옥시카르보닐(tert-butyloxycarbonyl, Boc), 카르보벤질옥시(carbobenzyloxy, Cbz), 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐(9-fluorenylmethyloxycarbonyl, Fmoc), 카르바메이트(carbamate), 아세틸(acetyl, Ac), 벤조일(benzoyl, Bz), 벤질(benzyl, Bn) 및 3,4-디메톡시벤질(3,4-dimethoxybenzyl, DMPM)로 이루어진 군에서 선택되는 것이 좋다.

[0040] 보다 바람직하게는, 상기 열염기 발생제로는 (3-tert-부톡시카보닐아미노-프로필)-카바믹에스드 tert-부틸에스테르(3-tert-butoxycarbonylamino-propyl)-carbamic acid tert-butyl ester), (6-tert-부톡시카보닐아미노-헥

실)-카바믹에시드 tert-부틸에스테르(6-tert-butoxycarbonylamino-hexyl)-carbamic acid tert-butyl ester) 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [0041] 상기 열염기 발생제는 100 내지 100,000의 분자량을 갖는 것이 바람직하고 100 내지 10,000의 분자량을 가지는 것이 더 바람직하다. 상기 범위의 분자량을 가질 때 더 우수한 고온 수축률 감소와 보관 안정성 향상 효과를 가져올 수 있다.
- [0042] 상기 열염기 발생제는 실리카계 절연층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 10중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 상기 열염기 발생제는 실리카계 절연층 형성용 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량%로 포함되는 것이 좋다. 상기 함량 범위로 포함될 때 더 우수한 고온 수축률 감소와 보관 안정성 향상 효과를 가져올 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 구현예에 따른 실리카계 절연층 형성 조성물은 상기 열염기 발생제와 함께 수소화폴리실라잔, 수소화폴리실록사잔 및 이들의 혼합물에서 선택되는 수지를 포함한다.
- [0044] 상기 수소화폴리실라잔 및 수소화폴리실록사잔은 통상 실리카계 절연층 형성용 조성물에서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다.
- [0045] 수소화폴리실라잔 및 수소화폴리실록사잔의 중량 평균 분자량이 지나치게 작을 경우 폴리머 점도가 낮기 때문에 기관에 도포 시에 유동되거나 가열, 실리카질 전화 시에 저분자량 성분이 증발하기 때문에 균일한 막을 형성하기 어렵고, 중량 평균 분자량이 지나치게 큰 경우에는 겔화를 일으키기 쉽거나 요철(凹凸)이 있는 기관에 도포했을 때 폭이 좁은 트렌치(trench)에 갭 필(Gap-fill) 하기가 어렵다. 이에 따라 겔화의 우려없이 균일한 실리카질 막 형성이 가능하도록 상기 수소화폴리실라잔 및 수소화폴리실록사잔은 약 1,000 내지 10,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 것이 바람직하고, 약 1500 내지 6000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 것이 더욱 좋다.
- [0046] 또한 상기 수소화폴리실라잔 및 수소화폴리실록사잔은 전체 SiH기의 총량에 대하여 SiH₃기 함량이 15 내지 35%인 것이 바람직하다. 상기 수소화폴리실록사잔은 산소함유량이 0.2 내지 3중량%인 것이 바람직할 수 있다.
- [0047] 상기 수지는 실리카계 절연층 형성용 조성물 총 함량에 대하여 약 0.1 내지 50중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함되는 경우 적절한 점도를 유지할 수 있으며, 갭 필시, 간극(void) 없이 평탄하고 고르게 실리카계 절연층을 형성할 수 있다.
- [0048] 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물은 열산 발생제(thermal acid generator, TAG)를 더 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 열산 발생제는 상기 수소화 폴리실록사잔의 현상성을 개선하기 위한 첨가제로, 상기 수소화 폴리실록사잔이 비교적 낮은 온도에서 현상될 수 있도록 한다.
- [0050] 상기 열산 발생제는 열에 의해 산(H⁺)을 발생할 수 있는 화합물이면 특히 한정되지 않으나, 90℃ 이상에서 활성화되어 충분한 산을 발생하며 휘발성이 낮은 것을 선택할 수 있다. 이러한 열산 발생제는 예컨대 니트로벤질 토실레이트, 니트로벤질 벤젠술폰네이트, 페놀 술폰네이트 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [0051] 상기 열산 발생제는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 총 함량에 대하여 0.01 내지 25중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 포함되는 경우 비교적 낮은 온도에서 수소화폴리실록사잔 또는 수소화폴리실라잔이 현상될 수 있는 동시에 코팅성을 개선할 수 있다.
- [0052] 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물은 계면 활성제를 더 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 계면 활성제는 특히 한정되지 않으며, 예컨대 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블럭코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산 에스테르 등의 비이온성 계면활성제, 에프톱EF301, EF303, EF352((주)토크프로덕츠 제조), 메가팩F171, F173(다이넛포잉크(주) 제조), 프로라프FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주) 제조), 아사히가드AG710, 샤프론S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히가라스(주) 제조) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산폴리머 KP341(신에쓰카가쿠고교(주) 제조) 등과 기타 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.

- [0054] 상기 계면활성제는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 총 함량에 대하여 약 0.001 내지 10중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 포함되는 경우 용액의 분산성을 개선하는 동시에 막 형성시 막 두께의 균일성 및 충전성을 높일 수 있다.
- [0055] 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물은 수소화폴리실록사잔과 수소화폴리실라잔 및 상기 성분들이 용매에 용해된 용액 형태일 수 있다.
- [0056] 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있는 화합물이면 특별히 한정되지 않으며, 에컨대 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 디클로로에틸 에테르, n-부틸 에테르, 디이소아밀 에테르, 메틸페닐 에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르 등의 글리콜 에테르류; 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디에틸 셀로솔브 아세테이트 등의 셀로솔브 아세테이트류; 메틸에틸 카르비톨, 디에틸 카르비톨, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸에테르 등의 카르비톨류; 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로피에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 알킬에테르 아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화 수소류; 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 등의 케톤류; 초산 에틸, 초산-n-부틸, 초산 이소부틸 등의 포화 지방족 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 젯산 메틸, 젯산 에틸 등의 젯산 에스테르류; 옥시 초산 메틸, 옥시 초산 에틸, 옥시 초산 부틸 등의 옥시 초산 알킬 에스테르류; 메톡시 초산 메틸, 메톡시 초산 에틸, 메톡시 초산 부틸, 에톡시 초산 메틸, 에톡시 초산 에틸 등의 알콕시 초산 알킬 에스테르류; 3-옥시 프로피온산 메틸, 3-옥시 프로피온산 에틸 등의 3-옥시 프로피온산 알킬에스테르류; 3-메톡시 프로피온산 메틸, 3-메톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시 프로피온산 메틸 등의 3-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시 프로피온산 메틸, 2-옥시 프로피온산 에틸, 2-옥시 프로피온산 프로필렌 등의 2-옥시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-메톡시 프로피온산 메틸, 2-메톡시 프로피온산 에틸, 2-에톡시 프로피온산 에틸, 2-에톡시 프로피온산 메틸 등의 2-알콕시 프로피온산 알킬 에스테르류; 2-옥시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-옥시-2-메틸 프로피온산 에스테르류, 2-메톡시-2-메틸 프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸 프로피온산 에틸 등의 2-알콕시-2-메틸 프로피온산 알킬류의 모노옥시 모노카르복실산 알킬 에스테르류; 2-히드록시 프로피온산 에틸, 2-히드록시-2-메틸 프로피온산 에틸, 히드록시 초산 에틸, 2-히드록시-3-메틸 부탄산 메틸 등의 에스테르류; 피루브산 에틸 등의 케톤산 에스테르류 등의 화합물이 있으며, 또한, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐라드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세트닐아세톤, 이소포론, 카프론산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 벤질 아세테이트, 안식향산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레인산 디에틸, γ-부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 페닐 셀로솔브 아세테이트 등의 고비점 용매를 첨가할 수도 있다. 이 중에서 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸-3-에톡시 프로피오네이트, 메틸-3-메톡시 프로피오네이트, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디메틸에테르아세테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 에틸락테이트, 시클로펜타논 및 히드록시초산에틸에서 선택된 하나 이상을 선택할 수 있다.
- [0057] 특히 상기 용매들 중 적어도 하나는 높은 비점을 가지는 용매를 포함하는 것이 좋다. 이 경우 갭 충전 시 갭 내부에 보이드가 발생하는 것을 방지할 수 있고 용매가 천천히 휘발됨으로써 막의 평탄성을 높일 수 있다.
- [0058] 상기 용매는 실리카계 절연층 형성용 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔부로 포함될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 실리카계 절연층은 전술한 상기 구현예중 어느 하나의 실리카계 절연층 형성용 조성물을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0060] 상기 실리카계 절연층은 그 제조방법이 특별히 한정되지 않으며, 통상의 방법에 따라 형성될 수 있다.
- [0061] 구체적으로, 반도체, 액정 등의 디바이스 기판에 전술한 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포하는 단계; 상기 실리카계 절연층 형성용 조성물을 도포된 기판을 50℃ 내지 200℃의 온도에서 소프트 베이킹하는 단계; 및 상기 소프트 베이킹된 기판을 200℃ 내지 1,000℃의 온도에서, 산소 또는 0.1kPa 이상의 수증기를 포함한 분위기 중에서 가열하는 단계를 포함하는 제조 공정을 수행하여 실리카계 절연층을 형성할 수 있다.
- [0062] 상기 기판에 대한 도포방법은 특별히 한정하는 것은 아니지만, 스핀코트법, 슬릿코트법 등을 이용할 수 있다.
- [0063] 상기 소프트 베이킹 공정은 수소화폴리실라잔 또는 수소화폴리실록사잔 박막 중에 포함된 용매를 제거하기 위한 것으로, 50℃ 내지 200℃의 온도에서, 5초 내지 10분의 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 온도가 지나치게

낮을 경우 용매의 제거가 불충분할 우려가 있고, 온도가 지나치게 높을 경우 산화반응이 진행되어 그 후의 가열에 의한 제어가 어려울 수 있으므로, 상기 온도 범위에서 실시하는 것이 바람직하다. 또한 반응시간이 지나치게 짧을 경우 반응 제어가 어렵고, 반응시간이 지나치게 길면 산화반응이 진행되거나 많은 기체를 처리할 경우 프로세스 시간이 너무 걸려서 실용적이지 않으므로, 상기 범위내의 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

- [0064] 또한 상기 소프트 베이크 공정 시 분위기는 질소, 산소 또는 수증기를 포함한 대기 중 어느 것이라도 상관없다.
- [0065] 상기 가열 공정은 수소화폴리실라잔 또는 수소화폴리실록사잔 박막을 실리카질로 전화시키기 위한 것으로, 200℃ 내지 1,000℃의 온도에서, 1분 내지 3시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 반응온도가 지나치게 낮으면 수소화폴리실라잔 또는 수소화폴리실록사잔의 실리카질 전화가 불충분할 우려가 있고, 반응온도가 지나치게 높으면 기재에 대한 산화 데미지 등의 발생 우려가 있기 때문에 상기 온도 범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 또한 가열 시간이 지나치게 짧으면 큐어 로(cure furnace) 등에서의 온도, 분위기 가스 제어가 어렵고, 가열 시간이 지나치게 길면 기재에 대한 산화 데미지 등이 발생할 우려가 있고, 또한 많은 기체를 처리하는 경우에는 프로세스 시간이 길어져 실용적이지 않기 때문에 상기 가열 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 또한 상기 가열 공정시 포함되는 수증기는 0.1 kPa 내지 20 kPa의 수증기 분압을 가질 수 있다.
- [0066] 또한, 가열 공정 시 분위기는 산소 및 수증기 중 어느 하나를 포함하는 것이 바람직하며, 질소나 아르곤가스 등의 불활성가스로 희석해도 상관없다.
- [0067] 상기와 같은 방법에 의해 제조된 실리카계 절연층은 열염기 발생제를 포함하여 고온 경화 후 현저히 감소된 막 수축률과 함께 우수한 보관안정성을 나타낸다.
- [0068] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

비교예 1: 수소화폴리실라잔 용액(실리카계 절연층 형성용 조성물)의 제조

- [0070] 교반기 및 온도제어장치가 부착된 용량 2L의 반응기 내부를 건조 질소로 치환했다. 상기 반응기에 건조 피리딘 1,500g을 주입한 후 5℃로 보온했다. 이어서 디클로로실란 140g을 2시간에 걸쳐서 상기 반응기에 서서히 주입한 후, 반응기를 교반하면서 암모니아 85g을 4시간에 걸쳐서 서서히 주입했다. 다음으로 건조 질소를 120분간 주입하고 반응기 내에 잔존하는 암모니아를 제거했다. 결과로 수득된 백색의 슬러리상의 생성물을 건조 질소 분위기 중에서 1 μ m의 테프론제 여과기를 사용하여 여과하였다. 결과로 수득된 여액 1,000g에 건조 자일렌 1,000g을 첨가한 후, 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 피리딘에서 자일렌으로 치환하는 조작을 총 3회 반복하면서 고형분 농도를 20중량%로 조정하고, 포어 사이즈 0.1 μ m의 테프론제 여과기로 여과했다. 결과로 수득된 수소화폴리실라잔 용액에 건조 피리딘 250g을 넣고 100℃에서 중량 평균 분자량이 4000g/mol이 되도록 중합하였다.

- [0071] 중합이 완료되면, 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 디부틸에테르로 치환하는 조작을 30℃에서 3회 반복 실시하여 고형분 농도를 20중량%로 조절하고, 0.1 μ m 테프론제 여과기로 여과하여, 수소화폴리실라잔 용액을 수득하였다. 이를 실리카계 절연층 형성용 조성물로 사용한다.

비교예 2: 수소화폴리실록사잔 용액(실리카계 절연층 형성용 조성물)의 제조

- [0073] 교반기 및 온도제어장치가 부착된 용량 2L의 반응기 내부를 건조 질소로 치환했다. 건조 피리딘 1,500g에 순수 4.0g을 주입하여 충분히 혼합한 후 상기 반응기에 넣고 5℃로 보온했다. 이어서 디클로로실란 140g을 2시간에 걸쳐서 상기 반응기에 서서히 주입한 후, 반응기를 교반하면서 암모니아 85g을 4시간에 걸쳐서 서서히 주입했다. 다음으로 건조 질소를 120분간 주입하고 반응기 내에 잔존하는 암모니아를 제거했다. 결과로 수득된 백색의 슬러리상의 생성물을 건조 질소 분위기 중에서 1 μ m의 테프론제 여과기를 사용하여 여과하였다. 결과로 수득된 여액 1,000g에 건조 자일렌 1,000g을 첨가한 후, 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 피리딘에서 자일렌으로 치환하는 조작을 총 3회 반복 실시하여 고형분 농도를 20%로 조정하고, 포어 사이즈 0.1 μ m의 테프론제 여과기로 여과했다. 결과로 수득된 수소화폴리실라잔 용액에 건조 피리딘 250g을 넣고 100℃에서 중량 평균 분자량이 4000g/mol이 되도록 중합하였다.

- [0074] 중합이 완료되면, 로터리 이베포레이터를 사용하여 용매를 디부틸에테르로 치환하는 조작을 30℃에서 3회 반복

실시하여 고형분 농도를 20중량%로 조절하고, 0.1 μ m 테프론제 여과기로 여과하여, 수소화폴리실록사잔 용액을 수득하였다. 이를 실리카계 절연층 형성용 조성물로 사용한다.

비교예 3: 경화제를 포함한 수소화폴리실라잔 용액(실리카계 절연층 형성용 조성물)의 제조

상기 비교예 1에서 제조된 수소화폴리실라잔 용액에 경화제로서 3중량%의 트리프로필아민(tripropylamine, TP A)을 혼합하여, 경화제를 포함한 수소화폴리실라잔 용액을 얻었다. 이를 실리카계 절연층 형성용 조성물로 사용한다.

비교예 4: 경화제를 포함한 수소화폴리실록사잔 용액(실리카계 절연층 형성용 조성물)의 제조

상기 비교예 2에서 제조된 수소화폴리실록사잔 용액에 경화제로서 3중량%의 트리프로필아민을 혼합하여, 경화제를 포함한 수소화폴리실록사잔 용액을 얻었다. 이를 실리카계 절연층 형성용 조성물로 사용한다.

실시예 1: 열염기 발생제를 포함한 수소화폴리실라잔(실리카계 절연층 형성용 조성물)의 제조

상기 비교예 1에서 제조된 수소화폴리실라잔 용액에 (3-tert-부톡시카보닐아미노-프로필)-카바믹에시드 tert-부틸에스테르(TBG-B)를 3중량%의 양으로 첨가하여 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제조한다.

실시예 2: 열염기 발생제를 포함한 수소화폴리실록사잔(실리카계 절연층 형성용 조성물)의 제조

상기 비교예 2에서 제조된 수소화폴리실록사잔 용액에 (3-tert-부톡시카보닐아미노-프로필)-카바믹에시드 tert-부틸에스테르(TBG-B)를 3중량%의 양으로 첨가하여 실리카계 절연층 형성용 조성물을 제조한다.

시험예

상기 비교예 1 내지 4 및 실시예 1과 2의 실리카계 절연층 형성용 조성물의 고온 경화 후 수축률 및 보관안정성을 평가하였다.

상세하게는, 상기 비교예 1 내지 4 및 실시예 1과 2의 실리카계 절연층 형성용 조성물을 각 3cc를 스핀코터(MIKASA사에서 제조한 MS-A200 코팅 설비 사용)로 직경 8인치 웨이퍼 중앙부분에 적하, 1500rpm으로 20초간 스핀 도포한 후, 150 $^{\circ}$ C 3분간 핫플레이트에 가열건조하여 도막을 제조하였다. 제조된 도막에 대해 반사분광형 막 두께계(ST-4000, K-MAC사)를 사용하여 두께의 수축률을 측정하였다.

상기에서 제조된 도막에 대해 수증기 분위기에서 1,000 $^{\circ}$ C에서 산화경화를 진행한 후, 다시 반사분광형 막두께계를 사용하여 두께의 수축률을 측정하였다.

또한 보관안정성을 측정하기 위하여 닫혀진 500mL 플라스크에 상기 비교예 1 내지 4 및 실시예 1과 2의 실리카계 절연층 형성용 조성물을 100g 소분하여 40 $^{\circ}$ C 오븐에서 30일 보관 후 꺼내어 액상 파티클(liquid particle)과 H₂/SiH₄(monosilane) 발생량을 GC(Agilent Technology사 제조, 7890A)를 통하여 측정하였다. 액상 파티클은 액상 파티클 계수기(KE-40B1 controller, KS-42 BF sensor, Rion사 제조)를 통하여 측정하고 H₂/SiH₄(monosilane) 발생량은 GC(Agilent Technology사 제조, 7890A)를 통하여 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

		열염기 발생제의 함량 (중량%)	고온 경화후 수축된 두께 (Å)	보관안정성	
				액상파티클 (ea/ml)	H ₂ (%)/SiH ₄ (ppm)
비교예1	폴리실라잔	없음	27.47	0.3	0.28 / 45
비교예2	폴리실록사잔	없음	26.76	0.25	0.22 / 38

비교예3	폴리실라잔	TPA* (3중량%)	24.54	7.4	0.98 / 222
비교예4	폴리실록사잔	TPA* (3 중량%)	23.65	6.5	0.86 / 157
실시예1	폴리실라잔	TBG-B** (3 중량%)	23.42	0.5	0.23 / 39
실시예2	폴리실록사잔	TBG-B** (3 중량%)	22.43	0.4	0.19 / 35

[0089] *: 트리프로필아민

[0090] **: (3-tert-부톡시카보닐아미노-프로필)-카바믹에시드 tert-부틸에스테르

[0091] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 열염기 발생제인 TBG-B를 사용한 실시예 1 및 2의 실리카계 절연층 형성용 조성물은 비교예 1 및 2에 비해 고온 경화 후 수축률의 개선이 확연하게 나타났다. 또한 일반적인 경화제로 알려진 3차 아민을 첨가제로 사용한 비교예 3 및 4의 경우 보관안정성이 나빠지는 반면 열염기 발생제를 사용한 실시예 1 및 2는 첨가제가 없는 비교예 1 및 2의 경우와 동등 수준으로 나타남을 확인하였다.

[0092] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.