

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. (45) 공고일자 2006년06월01일
C08L 83/04 (2006.01) (11) 등록번호 10-0585940
(24) 등록일자 2006년05월25일

(21) 출원번호 10-2001-0065969 (65) 공개번호 10-2003-0033821
(22) 출원일자 2001년10월25일 (43) 공개일자 2003년05월01일

(73) 특허권자 삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자 이진규
서울특별시 관악구 봉천7동 244-2 교수APT 가동 204호

류이열
대전광역시 유성구 전민동 엑스포APT 201동 102호

마상국
서울특별시 영등포구 여의도동 광장APT 10동 905호

김상울
대전광역시 유성구 도룡동 373-2 과기원APT 3동 304호

(74) 대리인 김학제
문혜정

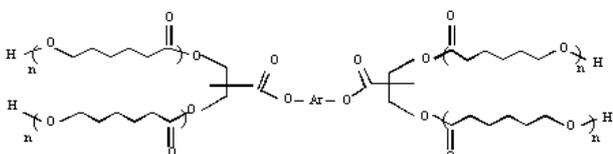
심사관 : 홍성란

(54) 폴리카프락톤 유도체를 포함하는 나노기공성 조성물 및 그를 이용한 반도체용 층간 절연막의 형성방법

요약

본 발명은 나노기공성 조성물 및 그를 이용한 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리카프로락톤 유도체와 열적으로 안정한 실록산계 수지를 유기용매에 용해시켜 제조된 나노기공성 조성물, 및 상기 조성물을 실리콘 기판 위에 코팅한 후 열경화시키는 단계를 포함하는 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것이며, 본 발명의 조성물을 사용하여 50Å 이하의 미세한 기공이 균일하게 분포된 물질을 용이하게 제공할 수 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 4~20의 정수이고, Ar은 방향족 코어임)

대표도

도 1

색인어

나노기공, 폴리카프로락톤 유도체, 실록산계 수지, 포로젠, 반도체, 절연막

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 조성물 a-3을 사용하여 형성된 박막의 단면 TEM 이미지, 및

도 2는 본 발명의 조성물 d-2를 사용하여 형성된 박막의 단면 TEM 이미지이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 나노기공성 조성물 및 그를 이용한 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열적으로 안정한 실록산계 수지에 포로젠(porogen)으로서 특정 구조의 폴리카프로락톤(polycaprolactone) 유도체를 첨가하여 제조된 50Å 이하의 균일한 나노기공을 생성시킬 수 있는 조성물 및 그를 이용한 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것이다.

나노기공을 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 용량(capacity)을 적게하기 위해서 층간 절연막의 축적용량을 낮춰야 하는데, 이를 위해서 유전율이 낮은 물질을 층간 절연막으로 사용하기 위한 시도가 이루어지고 있다. 예를 들어, 미국특허 제 4,399,266호 및 제 4,999,397호에는 기존의 CVD(Chemical Vapor Deposition) 공정에 사용되던 유전율 4.00의 SiO₂ 대신에 SOD(Spin on Deposition)가 가능한 유전율 2.5~3.1 정도의 폴리실세스퀴옥산(Polysilsesquioxane)을 사용한 예가 개시되어 있다. 또한 미국특허 제 5,965,679호에서는 유전율이 2.65~2.70 정도인 유기 고분자인 폴리페닐렌(polyphenylene)을 사용한 예가 개시되어 있다. 하지만 고속의 소자를 위해서는 유전율이 2.50 이하 수준으로 더 낮은 재료가 필요하다.

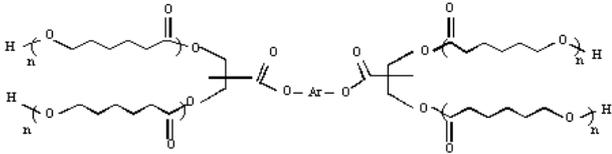
이를 위해서 이러한 유, 무기 매트릭스에 유전율이 1.0인 공기를 나노 수준으로 삽입하기 위한 시도가 다양하게 진행되어 왔다. 예를 들면, 테트라에톡시실란(TEOS)과 적절한 포로젠을 이용한 졸-겔 방법으로 다공성 실리카(SiO₂)를 만드는 방법, 및 미국특허 제 6,114,458호와 같은 박막을 형성하는 단계에서, 분해될 수 있는 일정한 크기의 비닐(vinyl)계 고분자 로덴드리머(dendrimer)형태의 포로젠을 제조하고, 이를 일정함량으로 앞에서 예시한 유, 무기 매트릭스 전구체에 혼합하여 박막을 만든 다음, 고온에서 상기 포로젠을 분해시켜 나노수준의 기공이 형성되도록 함으로써 극저유전율의 물질을 얻는 방법이 미국특허 제 6,107,357호 및 제 6,093,636호에 예시되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명은 매트릭스 전구체로서 열적으로 안정한 실록산계 수지와 포로젠으로서 열적으로 불안정한 특정 구조의 폴리카프로락톤 유도체를 적절한 유기용매에 용해시켜, 기공의 크기가 50Å 이하 수준으로 매우 작고 기공 분포가 균일한 나노기공성 물질을 형성할 수 있는 조성물을 제조하고, 상기 조성물을 이용하여 유전율 k가 2.9 이하 수준으로 낮은 반도체용 층간 절연막을 형성하는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

즉, 본 발명의 한 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리카프로락톤 유도체와 열적으로 안정한 실록산계 수지를 유기용매에 용해시켜 제조된 나노기공성 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 4~20의 정수이고, Ar은 방향족 코어임)

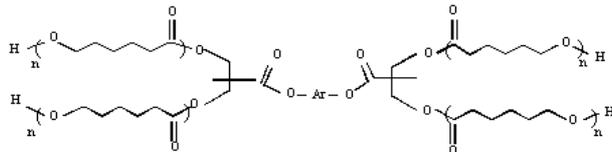
본 발명의 다른 측면은 상기 조성물을 실리콘 기판 위에 코팅한 후, 열경화시키는 단계를 포함하는 반도체 층간 절연막의 형성방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명의 나노기공성 조성물에 대하여 상세히 설명하고자 한다.

본 발명의 나노기공성 조성물 제조시 포로젠(porogen)으로 사용된 폴리카프로락톤 유도체는 열적으로 불안정한 특성을 가지며, 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.

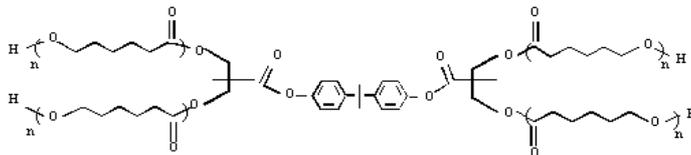
화학식 1



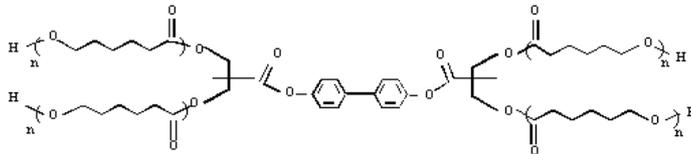
(상기 화학식 1에서, n은 4~20의 정수이고, Ar은 방향족 코어임)

바람직하게, 본 발명에서는 하기 화학식 2~4로 표시되는 화합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 1종의 폴리카프로락톤 유도체를 사용한다.

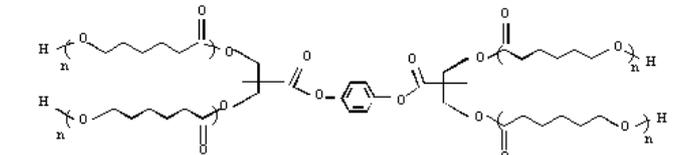
화학식 2



화학식 3



화학식 4

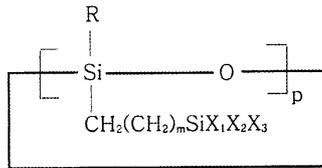


(상기 화학식 2~4에서, n은 4~20의 정수임)

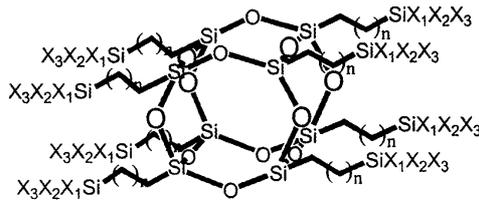
한편, 본 발명의 나노기공성 조성물 제조시 매트릭스 전구체로 사용된 실록산계 수지는, 환형(cyclic) 구조를 가진 실록산 화합물을 케이지형(cage) 구조를 가진 실록산 화합물 및 추가적인 실란 화합물의 존재 또는 부재하에 유기용매 중에서 촉매와 물의 존재하에 가수분해 및 축중합시켜 제조된 수지이다.

바람직하게, 본 발명에서는 하기 화학식 5로 표시되는 환형 실록산 화합물에 하기 화학식 6으로 표시되는 케이지형 실록산 화합물, 하기 화학식 7로 표시되는 실란 화합물 및 하기 화학식 8로 표시되는 실란 화합물 중에서 선택되는 1종 이상을 첨가하거나 첨가하지 않고 유기용매 중에서 촉매와 물의 존재하에 가수분해 및 축중합시켜 제조된 실록산계 수지를 사용한다.

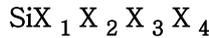
화학식 5



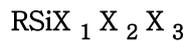
화학식 6



화학식 7



화학식 8



(상기 화학식 5~8에서, R은 수소원자, C₁~C₃의 알킬기, C₃~C₁₀의 환형 알킬기 또는 C₆~C₁₅의 아릴기이고; X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 C₁~C₃의 알킬기, C₁~C₁₀의 알콕시기 또는 할로젠기로, 이중 적어도 하나는 C₁~C₁₀의 알콕시기 또는 할로젠기이며; p는 3~8의 정수이고; m 및 n은 각각 독립적으로 1~10의 정수임)

상기 화학식 5 내지 8에서 볼 수 있듯이, 환형 구조의 실록산 화합물 및 케이지형 구조의 실록산 화합물에서는 산소 원자를 통해 규소원자들이 결합되어 있으며, 모든 실록산 화합물 및 실란 화합물의 말단에는 가수분해가 가능한 치환기를 형성하는 유기기가 포함되어 있다.

상기 환형 실록산 화합물은 예를 들면, 금속촉매를 이용한 하이드로실릴레이션 반응을 통하여 용이하게 수득될 수 있다. 한편, 상기 케이지형 실록산 화합물로는 말단의 작용기가 할로젠기인 시판 화합물을 그대로 사용하거나, 또는 필요에 따라 말단의 할로젠기를 알킬기 또는 알콕시기로 변환시킨 후 사용한다. 이와 같은 변환에 사용되는 방법은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 특별히 제한되지 아니하고, 당해 기술분야에서 공지된 임의의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 말단 할로젠기의 알콕시기로의 변환은 알코올 및 트리에틸아민(triethylamine)과의 반응을 통해 용이하게 달성될 수 있다.

본 발명에서 상기 실록산계 수지 제조에 사용되는 유기용매로는 방향족 탄화수소 용매, 지방족 탄화수소 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 아세테이트계 용매, 알코올계 용매, 실리콘계 용매, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 실록산계 수지를 제조하기 위한 축중합 반응에 사용되는 촉매의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니나, 바람직하게는 염산(hydrochloric acid), 벤젠 술폰산(benzenesulfonic acid), 옥살산(oxalic acid), 포름산(formic acid), 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 촉매는 중합 반응에 사용되는 실록산계 및/또는 실란계 단량체 1몰에 대하여 0.0001몰 내지 100몰의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.

상기 실록산계 수지 제조시 가수분해 및 축중합 반응에 사용되는 물의 양은 상기 실록산계 및/또는 실란계 단량체에 존재하는 반응성기에 대한 당량으로 1.0~100.0의 범위 내에서, 바람직하게는 1.0~10.0의 범위 내에 들도록 사용된다. 아울러, 상기 가수분해 및 축중합 반응시 반응온도는 0~200℃, 바람직하게는 50~110℃이고, 반응시간은 1시간~100시간, 바람직하게는 5~24 시간인 것이 좋다.

상술한 바와 같이 제조된 실록산계 수지는 3,000 내지 500,000, 바람직하게는 3,000 내지 100,000의 질량평균분자량을 가지며, Si-OR 또는 Si-R로 표시되는 전체 말단기중 Si-OR 함량이 10몰%~60몰%인 것이 좋다. 이때 R은 수소원자, C₁~C₃의 알킬기, C₃~C₁₀의 환형 알킬기 또는 C₆~C₁₅의 아릴기이다.

본 발명의 나노기공성 조성물은 상기에 열거한 열적으로 안정한 매트릭스 전구체, 즉 실록산계 수지와 열적으로 불안정한 상기 폴리카프로락톤계 포로젠을 적당한 유기용매에 녹여 제조된다. 상기 유기용매의 종류는 특별히 제한된 것은 아니나, 아니솔(anisole), 크실렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 아세톤(acetone) 등의 케톤계 용매; 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필에테르(isopropyl ether) 등의 에테르계 용매; 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate) 등의 아세테이트계 용매; 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide) 등의 아미드계 용매; 실리케 용매; 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 유기용매는 나노기공성 조성물을 기관에 도포하기 위해 요구되는 농도까지 충분한 양이 존재하여야 하며, 그 함량은 바람직하게는 전체 조성물 대비 20~99.9 중량%, 보다 바람직하게는 70~95 중량%의 범위이다. 또한, 폴리카프로락톤계 포로젠의 함량은 바람직하게는 조성물내 실록산계 수지 100 중량부 대비 5~80 중량부, 보다 바람직하게는 10~70 중량부의 범위이다.

이하, 본 발명의 나노기공성 조성물을 사용하여 반도체 층간 절연막을 형성하는 방법에 대하여 상세히 설명하고자 한다.

본 발명의 반도체 층간 절연막 형성방법은 상기 나노기공성 조성물을 실리콘 기관 위에 코팅하는 단계, 및 상기 코팅된 기관을 가열하여 실록산계 수지를 경화시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 나노기공성 조성물을 기관에 도포하기 위한 방법은 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(deep coating), 분무코팅(spray coating), 흐름코팅(flow coating) 및 스크린 인쇄(screen printing) 등의 방법을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 가장 바람직한 도포방법은 스핀코팅이다. 특히, 스핀코팅을 행하는 경우, 스핀의 속도는 1000~5000rpm의 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.

코팅이 완료되면, 코팅된 기관으로부터 유기용매를 증발시켜 포로젠이 함유된 수지막이 기관상에 침착되게 한다. 이때, 증발방법으로는 코팅된 기관을 주위 환경에 노출시키는 것과 같은 단순 공기 건조법, 또는 뒤이은 경화과정의 초기 단계에서 진공을 적용하거나 100℃ 이하의 온도에서 약하게 가열하는 방법 등이 사용될 수 있다.

유기용매를 증발시킨 후에는, 수지막이 침착된 기관을 상기 폴리카프로락톤계 포로젠이 열분해되는 온도, 바람직하게는 150~600℃, 보다 바람직하게는 200~500℃의 온도로 가열함으로써 열경화시켜 균열이 없는 불용성 피막을 형성시킨다. 상기에서 균열이 없는 피막이란 ×1000 배율의 광학현미경으로 관찰했을 때, 육안으로 볼 수 있는 임의의 균열이 관찰되지 않는 피막을 뜻하며, 불용성 피막이란 상기 나노기공성 조성물 제조에 유용한 것으로 기술된 유기용매에 본질적으로 용해되지 않는 피막을 말한다.

상기 열경화는 불활성 기체(질소 또는 아르곤) 분위기, 또는 진공 분위기에서 시행될 수도 있다. 이때 경화시간은 최대 10 시간까지 지속될 수 있으며, 바람직하게는 30분에서 2시간이 적당하다. 이와 같은 경화과정을 거치면, 매트릭스 내에 약 50Å 이내의 작은 기공이 균일하게 형성된다.

상술한 바와 같은 본 발명의 절연층 형성방법에 따라 완성된 박막은 유전율 2.9 이하의 저유전율 특성을 보이며, 매트릭스 전구체 100 중량부 대비 약 30 중량부 정도의 폴리카프로락톤계 포로젠을 사용하는 경우에는 유전율 2.4 이하의 극저 유전율 특성도 얻을 수 있어, 반도체용 층간 절연막으로 적용하기에 매우 적합하다.

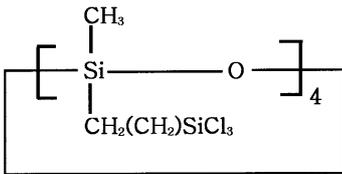
이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.

실시예 1: 매트릭스 전구체 합성

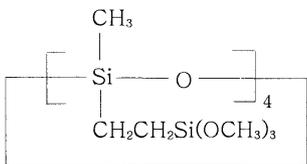
실시예 1-1: 실록산계 단량체 합성

실시예 1-1-1: 환형 구조의 실록산계 단량체 (A) 합성

2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(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 (platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex) 0.164g을 플라스크에 투입한 후, 디에틸 에테르 300ml를 넣어 희석시켰다. 이어서, 반응 용기의 온도를 -78℃로 낮춘 후, 트리클로로실란 127.66mmol (17.29g)을 서서히 가한 다음, 반응온도를 서서히 상온까지 승온시켰다. 이후 상온에서 20시간 동안 반응을 진행시키고, 0.1토르 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고, 1시간 동안 교반 후 셀라이트 (celite)를 통해 여과하여 용액을 얻고, 다시 이 용액으로부터 0.1토르 정도의 감압하에서 펜탄을 제거하여 다음과 같은 구조를 갖는 액상 화합물을 수득하였다:



상기 액상 화합물 11.28mmol(10.0g)을 테트라히드로퓨란 500ml로 희석시키고, 트리에틸아민 136.71mmol(13.83g)을 첨가하였다. 이어서, 반응온도를 -78℃로 낮추고, 메틸알콜 136.71mmol(4.38g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 승온시켰다. 상온에서 15시간 동안 반응을 진행시킨 후, 셀라이트(celite)를 통해 여과하고, 0.1토르 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고 1시간 동안 교반한 후, 다시 셀라이트(celite)를 통해 여과하여 무색의 맑은 용액을 얻고, 다시 이 용액으로부터 0.1토르 정도의 감압하에서 펜탄을 제거하여, 다음과 같은 구조를 갖는 실록산계 단량체 (A)를 수득하였다:



상기 단량체 (A)를 CDCl₃에 녹여 NMR 분석한 결과는 다음과 같다:

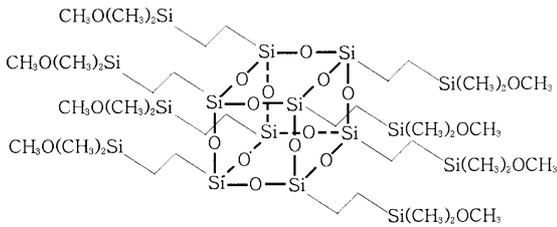
¹H-NMR(300MHz): δ 0.09(s, 12H, 4×-CH₃)

0.52~0.64(m, 16H, 4×-CH₂CH₂-)

3.58(s, 36H, 4×-[OCH₃]₃)

실시예 1-1-2: 케이지형 구조의 실록산계 단량체 (B) 합성

옥타(클로로실릴에틸)-포스(octa(chlorosilylethyl)-POSS[Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane]) 7.194mmol (10.0g)을 테트라히드로푸란 500ml로 희석시키고, 트리에틸아민 63.310mmol(6.41g)을 첨가하였다. 이어서, 반응온도를 -78℃로 낮추고, 메틸알콜 63.310mmol(2.03g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 승온시켰다. 상온에서 20 시간 동안 반응을 진행시킨 후, 셀라이트(celite)를 통해 여과하고, 0.1토르 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거한다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고, 1시간 동안 교반한 후, 셀라이트(celite)를 통해 여과하여 무색의 맑은 용액을 얻고, 다시 이 용액으로부터 0.1토르 정도의 감압하에서 펜탄을 제거하여, 다음과 같은 구조를 갖는 실록산계 단량체 (B)를 수득하였다.



상기 단량체 (B)를 CDCl₃에 녹여 NMR 분석한 결과는 다음과 같다:

¹H-NMR(300MHz): δ 0.11(s, 48H, 8×-[CH₃]₂),

0.54~0.68(m, 32H, 8×-CH₂CH₂-),

3.43(s, 24H, 8×-OCH₃)

실시예 1-2: 실록산계 수지 중합

하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 환형 구조를 가지는 실록산계 단량체 (A)에 더하여, 케이지형 구조를 가지는 실록산계 단량체 (B), 반응성기가 4개 있는 실란계 단량체 (C)로서 테트라메톡시실란(tetramethoxysilane) 그리고 반응성기가 3개 있는 실란계 단량체 (D)로서 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane) 중 어느 한 종을 테트라히드로푸란 100ml로 희석시켜 플라스크에 넣은 후, 플라스크의 내부 온도를 -78℃까지 내렸다. -78℃에서 탈이온수(deionized water)로 희석된 염산을 상기 플라스크에 서서히 첨가한 후, 온도를 60℃로 서서히 승온시켰다. 이후 60℃에서 반응을 16시간 동안 진행시켰다. 반응용액을 분별깔대기에 옮긴 후, 디에틸에테르 150ml를 첨가하고 물 30ml로 3회 세척한 다음, 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하여 흰색 분말 형태의 중합체를 얻었다. 상기 중합체를 소량의 아세톤에 용해시키고, 이 용액을 기공이 0.2μm인 필터로 여과하여 미세한 분말 및 기타 이물질을 제거하고 맑은 용액 부분만을 취한 후, 물을 서서히 가하였다. 이때 생성된 흰색 분말과 용액 부분(아세톤과 물의 혼합용액)을 분리한 후, 0~5℃, 0.1토르 감압 하에서 상기 흰색 분말을 건조시켜 분별된 실록산계 수지를 얻었다. 각각의 수지 합성에 사용된 단량체, 산촉매 및 물의 양과 실록산계 수지의 수득량은 하기 표 1과 같다.

[표 1]

실시예	수지	단량체 (mmol)				HCl (mmol)	H ₂ O (mmol)	수득량 (g)
		단량체 (A)	단량체 (B)	단량체 (C)	단량체 (D)			
1-2-1	(a)	5.999	-	-	-	0.720	239.945	2.43
1-2-2	(b)	5.999	0.667	-	-	0.773	257.730	2.47
1-2-3	(c)	5.999	-	2.571	-	0.823	274.213	2.46
1-2-4	(d)	3.895	-	-	35.045	0.015	506.289	4.21

한편, 상기 실록산계 수지 (a)~(d) 각각의 분자량(MW)과 분자량 분포(MWD), 그리고 Si-OH 함량, Si-OCH₃ 함량 및 Si-CH₃ 함량은 하기 표 2와 같다.

[표 2]

수지	MW	MWD	Si-OH (%)	Si-OCH ₃ (%)	Si-CH ₃ (%)
(a)	43250	4.53	35.1	1.0	63.9
(b)	63418	6.13	26.3	0.7	73.0
(c)	26778	7.46	37.1	1.5	61.4
(d)	4523	2.52	35.2	0.9	63.9

[측정 방법]

※ 분자량: 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, Waters社)로 측정하였다.

※ Si-OH 함량, Si-OCH₃ 함량 및 Si-CH₃ 함량: 핵자기공명분석기(NMR, Bruker社)를 사용하여 다음과 같이 계산되었다:

$$\text{Si-OH}(\%) = \text{Area}(\text{Si-OH}) \div$$

$$[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3)/3 + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)/3] \times 100$$

$$\text{Si-OCH}_3(\%) = \text{Area}(\text{Si-OCH}_3)/3 \div$$

$$[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3)/3 + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)/3] \times 100$$

$$\text{Si-CH}_3(\%) = \text{Area}(\text{Si-CH}_3)/3 \div$$

$$[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3)/3 + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)/3] \times 100$$

실시예 2: 포로젠 합성

실시예 2-1: 4개의 히드록시기를 갖는 개시제(initiator)의 합성

실시예 2-1-1: 화합물 1 [2,2-비스((2,2-프로필)디옥시메틸)프로피온산]의 합성

2,2-비스(히드록시메틸)프로피온산(14.5g, 0.108mol), 2,2-디메톡시프로판(20ml, 0.163mol), 및 p-톨루엔술폰산[p-TSA·H₂O](0.44g, 2.3mmol)을 75ml 아세톤에 첨가하고 1시간 동안 반응시킨 후, 촉매를 중화시키기 위해서 몇 방울의 NH₄OH(aqueous):EtOH(1:1) 용액을 적가하였다. 이 반응 혼합물을 400ml CH₂Cl₂로 희석한 후, 25ml H₂O로 1회 추출하고 유기 층을 분리하여 MgSO₄로 건조시켜 흰색 분말 형태로 15.7g(83.4% yield)의 2,2-비스((2,2-프로필)디옥시메틸)프로피온산(이하, "화합물 1"이라 함)을 얻었다.

실시예 2-1-2: 에스테르화

가. 화합물 2a(-CH₃)₄의 합성

비스페놀 A(5.53g, 24.2mmol), 상기 실시예 2-1-1로부터 수득한 화합물 1(9.3g, 53.3mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘(DMAP, 0.96g, 7.90mmol), 및 p-TSA·H₂O(1.5g, 7.9mmol)을 70ml CH₂Cl₂가 담긴 반응 플라스크에 넣은 후, 20ml CH₂Cl₂에 용해시킨 디시클로헥실카르보다이미드(DCC)(13g, 63.5mmol)를 첨가하고 저어주었다. 24시간 후, 부산물인 우레아를 여과하여 제거하고 용매를 날린 후, 에틸아세테이트로 반응하지 않고 남아있는 잔여 반응물을 침전시킨 다음 여과하여 제거하였다. 그런 다음, 헥산으로 생성물을 침전시켜서 10.86g(수율: 83%)의 화합물 2a를 얻었다.

나. 화합물 2b(-CH₃)₄의 합성

비스페놀 A 대신에 4,4'-비스페놀을 사용한 것을 제외하고는 상기 화합물 2a의 합성과 동일한 방식으로 화합물 2b를 얻었다(수율: 86.4%).

다. 화합물 2c(-CH₃)₄의 합성

비스페놀 A 대신에 히드로퀴논을 사용한 것을 제외하고는 상기 화합물 2a의 합성과 동일한 방식으로 화합물 2c를 얻었다(수율: 94.8%).

실시예 2-1-3: 아세토나이드기(acetonide group)의 제거가. 화합물 3a(-OH)₄의 합성

1M HCl:THF(1:1) 용액 60ml에 10g의 화합물 2a를 용해시킨 후, 2시간 동안 저어준 다음 침전물을 여과하여 제거하고, 반응 생성물을 물에 침전시켜서 7.26g(수율: 85.2%)의 흰색 고체를 얻었다. 상기 고체를 MeOH/CHCl₃로 재결정하여 정제하였다.

나. 화합물 3b(-OH)₄의 합성

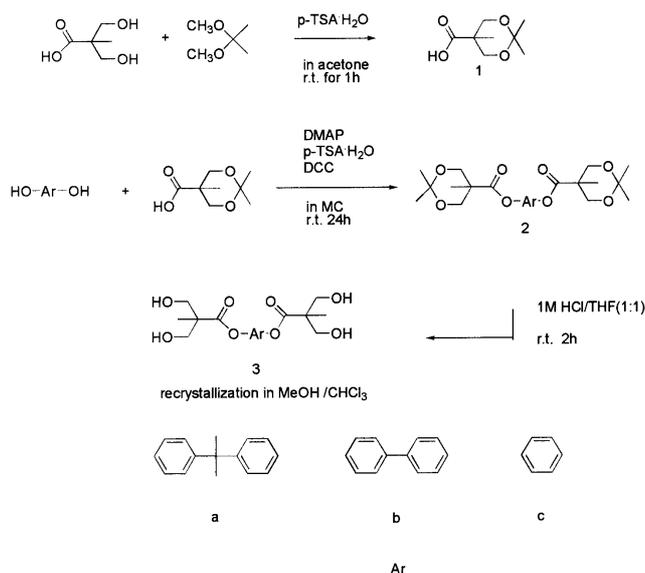
화합물 2a 대신에 2b를 사용한 것을 제외하고는 상기 화합물 3a의 합성과 동일한 방식으로 화합물 3b를 얻었다(수율: 94.2%).

다. 화합물 3c(-OH)₄의 합성

화합물 2a 대신에 2c를 사용한 것을 제외하고는 상기 화합물 3a의 합성과 동일한 방식으로 화합물 3c를 얻었다(수율: 87.8%).

참고용으로, 상술한 개시제(화합물 3a~3c) 합성의 개략적인 스킴을 하기 반응식 1에 도시하였다.

반응식 1



실시예 2-2: 스타(star) 형태의 폴리(ε-카프로락톤)의 중합

상기 실시예 2-1-3으로부터 수득한 4개의 히드록시기를 갖는 개시제 3a(1.69g, 3.67mmol)를 반응 플라스크에 담은 후, 온도를 90°C로 승온시키고 N₂(g)를 채워주었다. 이 반응 플라스크에 ε-카프로락톤(13ml, 0.117mol)을 첨가한 다음, 상기 개시제가 완전히 용해된 후 온도를 110°C로 승온시켰다. 온도가 안정화된 후, 정제된 톨루엔에 희석된 Sn(Oct)₂ 촉매(14.8mg, 0.037mmol)를 첨가하였다. 이때 촉매의 첨가량은 상기 개시제와 1/400 몰비가 되도록 하였다. 24시간 동안 반응 용액을 저어준 후, 중합이 완료된 중합체를 THF에 희석한 다음, 차가운 MeOH에 침전시키고 건조하여 화학식 2의 구조를 갖는 폴리카프로락톤 14.7g(수율: 97.6%)을 흰색 분말 형태로 얻었다. 건조된 중합체를 다시 THF에 용해시킨 후, 차가운 MeOH에 재침전시켜 정제하였다.

화학식 3 및 4의 구조를 갖는 폴리카프로락톤 역시 각각 개시제 3b와 3c를 사용하여 상기와 동일한 방식으로 중합하였다(수율: 86.1%, 67.9%).

각각의 폴리카프로락톤의 중합도(DP) 및 용점(M.P.)은 하기 표 3과 같다. 이때, 중합도(DP)는 ¹H-NMR을 사용하여 다음과 같이 계산되었다:

$$DP = \text{intensity of peak (A + B)} / \text{intensity of peak A}$$

상기 식에서, peak A는 폴리카프로락톤 쇠의 말단 CH₂-OH에 해당하는 피크를 의미하고, peak B는 폴리카프로락톤 쇠 내의 반복 단위중 하나인 CH₂-O에 해당하는 피크를 의미한다.

[표 3]

실시예	개시제	폴리카프로락톤	수율(%)	DP	M.P. (°C)
2-2-1	3a	화학식 2	97.6	11.6	45.0
2-2-2	3b	화학식 3	86.1	9.3	45.8
2-2-3	3c	화학식 4	67.9	11.8	48.2

실시예 3: 나노기공성 조성물의 제조 및 그를 이용한 박막 형성

실시예 3-1: 박막의 두께 및 굴절율 측정

상기 실시예 1-2로부터 수득한 4종의 실록산계 수지 (a)~(d)와 상기 실시예 2-2로부터 수득한 3종의 폴리카프로락톤 (PCL)을 각각 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone)에 용해시켜 20중량% 용액으로 만든 후, 이와 같이 제조된 수지 용액과 PCL 용액을 하기 표 4에 나타난 부피비로 혼합하여 본 발명의 나노기공성 조성물을 제조하였다.

상기 조성물을 보론(boron)으로 도핑(doping)된 P-타입의 실리콘 웨이퍼(silicon wafer) 위에 3000rpm의 속도로 스핀코팅(spin coating) 하였다. 코팅된 기판을 핫플레이트(hot plate) 위에서 150℃ 1분, 250℃ 1분의 순으로 순차적으로 소프트 베이킹(soft baking)을 실시하여, 유기용제를 충분히 제거하였다. 상기 기판을 린버그 로(Linberg furnace) 안에서 420℃, 진공 분위기하에서 60분간 경화시켜 박막을 형성하여 테스트 시편을 수득하였다.

상기 테스트 시편 상에 형성된 박막의 두께를 프리즘 커플러(prism coupler)와 프로파일러(profilometer)를 이용하여 측정하였으며, 굴절율은 프리즘 커플러를 이용하여 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 4와 같다.

[표 4]

수지	조성물	수지 용액 (부피%)	PCL 용액 (부피%)		두께 (Å)		굴절율 (Å)
			화학식 2	화학식 4	프리즘 커플러	프로파일러	프리즘 커플러
(a)	a-1	100	-	-	14400	13300	1.43
	a-2	90		10	12810	12740	1.40
	a-3	70		30	10920	10370	1.34
	a-4	90	10		11590	12820	1.40
	a-5	70	30		11210	10830	1.36
(b)	b-1	100	-	-	7630	7860	1.45
	b-2	90		10	6400	6570	1.42
(c)	c-1	100		-	9250	9500	1.43
	c-2	90		10	8900	9460	1.39
(d)	d-1	100		-	8320	8100	1.41
	d-2	80		20	8680	7730	1.33
	d-3	90	10	-	8190	8080	1.41

실시예 3-2: 박막의 유전율 측정

상기 실시예 3-1에서 제조된 테스트 시편 상에 형성된 박막의 정전용량을 Hg CV 미터(SSM 490i CV system, Solid State Measurements社)를 이용하여 약 1 MHz의 주파수에서 게이트 전압(gate voltage)이 -220V 내지 220V인 범위내에서 측정하였다.

유전율을 계산하기 위해서 사전에 박막두께와 유전율을 알고 있는 기준물질(예: 열산화 실리콘옥사이드)이 코팅된 대조 시편에 대해 정전용량(capacitance)을 측정하고, 하기 수학적 식 1을 이용하여 Hg 전극과 상기 대조 시편과의 접촉면적을 구해 기준값으로 하였다.

수학적 식 1

$$A = C \times t / k$$

상기 식에서, A = Hg와 시편의 접촉면적

C = 측정된 정전용량

t = 시편의 박막두께

k = 기준물질의 유전율(열산화 실리콘옥사이드: 3.9)

C-V 측정시 테스트 시편의 정전용량과 상기 기준값을 바탕으로 한 테스트 시편의 막 두께(이하, "환산두께"라고 함)가 측정되므로, 이 환산두께와 상기 실시예 3-1에서 측정된 테스트 시편의 실제 막 두께를 하기 수학적 2에 대입하여 테스트 시편의 유전율을 계산하였으며, 그 결과는 하기 표 5와 같다.

수학적 2

$$k_{\text{테스트 시편}} = 3.9 \times t_{\text{테스트시편}} / t_{\text{환산두께}}$$

[표 5]

조성물	유전율
a-1	2.66
a-2	2.59
a-3	2.28
a-4	2.55
a-5	2.39
b-1	2.77
b-2	2.52
c-1	2.69
c-2	2.51
d-1	2.55
d-2	2.05
d-3	2.51

실시예 3-3: 박막의 경도(hardness) 및 모듈러스(modulus) 측정

상기 실시예 3-1에서 제조된 테스트 시편 상에 형성된 박막의 경도 및 모듈러스를 MTS社의 Nanoindenter II를 이용하여 정량적으로 측정하였다. 데이터에 대한 신뢰도를 확보하기 위해 각 시편마다 6 지점을 압입(indent)하였으며, 압입 개시 후 압입 깊이가 박막 전체 두께의 10%에 달했을 때의 경도와 모듈러스를 측정된 다음, 6 측정치의 평균값으로 각 시편의 경도 및 모듈러스를 정하였다. 이때, 박막의 두께는 프리즘 커플러로 측정된 값을 사용하였다. 결과는 하기 표 6과 같다.

[표 6]

조성물	두께 (Å)	경도 (GPa)	모듈러스 (GPa)
a-1	14400	0.98	6.3
a-2	12810	0.54	4.3
a-3	10920	0.34	2.6
a-4	11590	0.47	4.8
a-5	11210	0.32	2.8
b-1	7710	0.68	6.0
b-2	6630	0.55	5.2
c-1	9250	1.03	6.6
c-2	9099	0.68	5.1
d-1	8320	1.02	6.5
d-2	8680	0.32	2.5

실시예 3-4: 박막의 단면 TEM 이미지 관찰

박막 내에 형성된 나노기공을 확인하기 위하여, 상기 실시예 3-1에서 제조된 테스트 시편 상에 형성된 박막의 단면 이미지를 TEM H9000NA를 사용하여 300kV 조건에서 촬영하였으며, 그 이미지를 도 1 및 2에 도시하였다.

발명의 효과

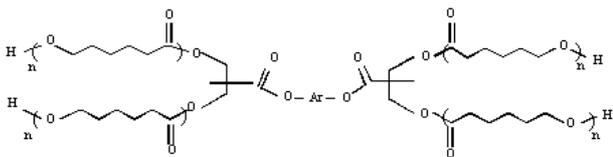
이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 조성물에 의해 50Å 이하의 미세한 기공이 균일하게 분포된 물질을 용이하게 제공할 수 있으며, 그러한 물질은 내열성 소재, 전기절연성 소재, 흡착제 또는 촉매 담지체에 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 특히 유전율 k 가 2.9 이하 수준으로 낮아지므로 반도체용 층간 절연막으로 매우 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 폴리카프로락톤 유도체와 열적으로 안정한 실록산계 수지를 유기용매에 용해시켜 제조된 나노기공성 조성물로서, 상기 폴리카프로락톤 유도체의 함량이 상기 실록산계 수지 100 중량부 대비 5~80 중량부이고, 상기 유기용매의 함량이 전체 조성물 대비 20~99.9 중량%인 나노기공성 조성물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n은 4~20의 정수이고, Ar은 방향족 코어임)

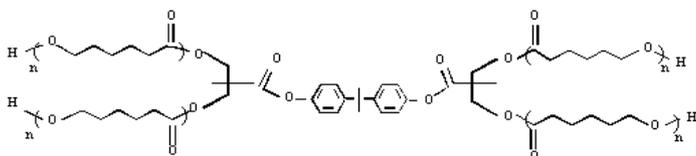
청구항 2.

삭제

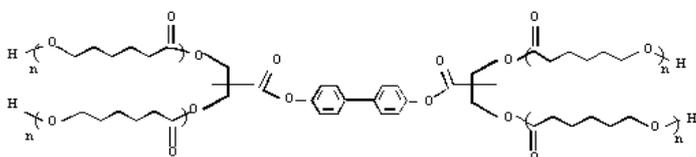
청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 폴리카프로락톤 유도체가 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 나노기공성 조성물:

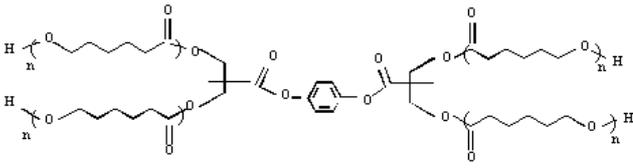
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

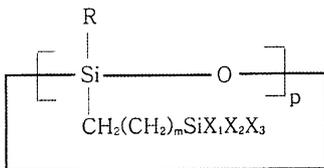


(상기 화학식 2~4에서, n은 4~20의 정수임).

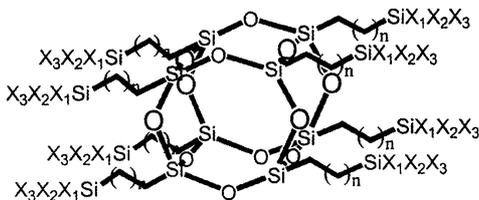
청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 실록산계 수지가 하기 화학식 5로 표시되는 환형 실록산 화합물에 하기 화학식 6으로 표시되는 케이지형 실록산 화합물, 하기 화학식 7로 표시되는 실란 화합물 및 하기 화학식 8로 표시되는 실란 화합물 중에서 선택되는 1종 이상을 첨가하거나 첨가하지 않고 유기용매 중에서 촉매와 물의 존재하에 가수분해 및 축중합시켜 제조된 수지인 것을 특징으로 하는 나노기공성 조성물:

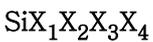
[화학식 5]



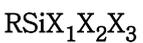
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 화학식 5~8에서, R은 수소원자, C₁~C₃의 알킬기, C₃~C₁₀의 환형 알킬기 또는 C₆~C₁₅의 아릴기이고; X₁, X₂, X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 C₁~C₃의 알킬기, C₁~C₁₀의 알콕시기 또는 할로젠기로, 이중 적어도 하나는 C₁~C₁₀의 알콕시기 또는 할로젠기이며; p는 3~8의 정수이고; m 및 n은 각각 독립적으로 1~10의 정수임).

청구항 5.

제 4항에 있어서, 상기 실록산계 수지의 질량평균분자량이 3,000 내지 500,000이고, Si-OR(여기서 R은 수소원자, C₁~C₃의 알킬기, C₃~C₁₀의 환형 알킬기 또는 C₆~C₁₅의 아릴기임) 함량이 10몰%~60몰%인 것을 특징으로 하는 나노기공성 조성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 유기용매가 방향족 탄화수소계 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 아세테이트계 용매, 아미드계 용매, 실리콘계 용매, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 나노기공성 조성물.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 상기 유기용매가 아니졸, 크실렌, 메시틸렌, 메틸이소부틸케톤, 아세톤, 테트라히드로퓨란, 이소프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 아세테이트, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 나노기공성 조성물.

청구항 8.

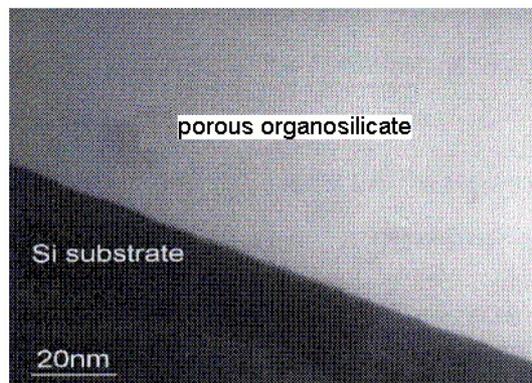
제 1항의 조성물을 실리콘 기판 위에 코팅한 후, 열경화시키는 단계를 포함하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 상기 열경화가 불활성 기체 분위기 또는 진공분위기에서 150 내지 600℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

도면

도면1



도면2

