

# 저유전물질의 개발동향

이희우 · 민성규

## 1. 서론

### 1.1 저유전물질의 필요성

21세기 고도 정보화 사회에 있어서 반도체산업은 평판표시소자산업 및 이차전지산업과 더불어 무한한 가능성을 가진 최첨단 핵심 산업이며, 또한 주요산업의 생산구조 고도화를 위한 기저산업으로서 관련 산업의 경쟁력 확보·유지에 필수적인 산업이다. 현재 DRAM과 같은 메모리 분야의 경우에는 집적도 향상을 통한 기억용량 증대가 가장 핵심사항이며 이와 관련한 국내 메모리 제조기술은 삼성전자를 비롯하여 현재 세계 최고수준에 도달해 있다. 그러나 메모리 시장보다 훨씬 더 큰 규모를 갖는 비메모리 소자인 연산처리장치(MPU)와 system-on-chip(SoC)의 경우에는 집적도 향상과 더불어 데이터 처리속도 향상이 가장 큰 관건이며 아직까지도 대부분 수입에 의존하고 있는 실정이다. 비메모리 소자의 고집적화·고속화를 위해서는 무엇보다도 고집적도에 따른 금속 배선간의 정전용량(capacitance, C)과 배선의 저항(resistance, R)의 곱으로 표시되는 신호지연(RC delay)을 최소화하는 것이 가장 중요하며 이를 위해서는 **그림 1**에서 보는 바와 같이 현재 반도체 배선물질(interconnect)인 알루미늄보다 전기적 저항이 더 낮은 구리를 사용하는 것과 낮은 유전율을 갖는 층간 절연물질의 개발이 요구된다.<sup>1-5</sup>

반도체 배선의 경우, 구리가 알루미늄보다 전기 전도도가 더 우수하다는 것은 이미 오래전에 알려진 사실임에도 불구하고 구리 또는 구리 화합물이 기체화되기 어려워 현재의 반도체 공정에서 사용하고 있는

진공증착 및 건식에칭이 불가능하여 반도체 공정에 적용되지 못하였다. 그러나 구리의 전기도금(electroplating) 기술과 구리금속의 식각공정을 피할 수 있는 다마센(damascene) 공정(절연층에 구멍을 제작한 후 도체인 배선물질을 나중에 매입하는 방식의 공정)에 의한 배선공정이 개발되면서부터 구리가 본격적으로 반도체 배선물질로서 사용되기 시작하였다. 실제로 1997년 IBM과 Motorola에서는 damascene 공정과 구리배선을 사용하여 기존의 알루미늄 칩보다 성능이 30% 향상되었다고 발표하였다.



**이희우**

1974 ~ 서울대학교 화학공학과 (학사)  
1978  
1978 ~ 서울대학교 화학공학과 (석사)  
1980  
1980 ~ KIST 고온공정연구실 (연구원)  
1983  
1983 ~ University of Connecticut  
1987 고분자공학 (박사)  
1987 ~ KIST 고분자재료실 (선임연구원)  
1993  
1993 ~ 서강대학교 공과대학  
현재 화공생명공학과 교수



**민성규**

1992 ~ 인하대학교 고분자공학과 (학사)  
1999  
2000 ~ 서강대학교 화공생명공학과 (석사)  
2002  
2002 ~ 서강대학교 화공생명공학과  
현재 박사과정

### Trend in Development of Low-k Materials

서강대학교 화공생명공학과 (Hee-woo Rhee and Sung-kyu Min, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sinsu-Dong 1, Mapo-Gu, Seoul 121-742, Korea) e-mail: sgmin1234@hanmail.net

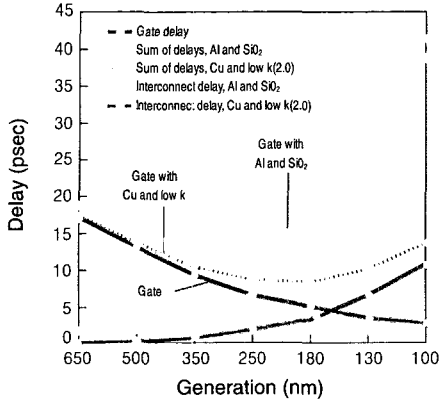


그림 1. 반도체 소자의 미세화에 따른 신호지연시간의 변화.

표 1. 2004 저유전물질 ITRS 로드맵

Year of Production	Near-Term Years					Long-Term Years						
	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Technology Node	90			6E			45			32		
DRAM 1/2 Pitch (nm)	90	80	70	6E	57	50	45	40	35	32	28	25
MPC 1/2 Pitch (nm)	107	95	85	76	67	60	54	48	42	38	34	30
ILD effective dielectric constant	3.1~3.6	3.1~3.6	3.1~3.6	2.7~3.0	2.7~3.0	2.7~3.0	2.3~2.6	2.3~2.6	2.3~2.6	2.0~2.4	2.0~2.4	2.0~2.4
ILD bulk dielectric constant	≤2.7	≤2.7	≤2.7	<2.4	<2.4	<2.4	<2.1	<2.1	<2.1	<1.9	<1.9	<1.9

한편 2004년에 발표된 ITRS(international road-map for semiconductor)에서 제시한 저유전물질의 개발 로드맵을 살펴보면, 반도체 제조업체마다 약간씩 다를 수 있지만 대체적으로 90 nm급 단계에서는 유전율이 2.7 이하인 물질이, 65 nm급에서는 2.4 이하, 45 nm급에서는 2.1 이하 32 nm에서는 1.9 이하의 유전율을 갖는 초저유전물질이 사용될 것으로 예상되고 있다(표 1). 현재까지 알려진 바에 의하면, 65 nm급까지는 저유전물질 개발이 거의 완료단계에 있는 반면, 45 nm급 이하의 초저유전물질의 경우에는 기술적인 한계로 인하여 아직까지 개발 초기단계에 있다.

### 1.2 저유전물질의 요구물성 및 측정방법

층간 절연물질이 실제 반도체 공정에 적용되기 위해서는 낮은 유전율 이외에도 화학적·기계적 특성뿐만 아니라 integration 특성 등을 모두 만족시켜야 한다(표 2). 특히 배선설계 및 공정의 용이성을 위한 전기적 성질의 등방성, 금속배선 물질과의 저 반응성, 낮

표 2. 저유전물질의 요구물성

Electrical	Chemical	Mechanical	Thermal	Process Integration
Low-k (Anisotropy)	Chemical resistance	Thickness uniformity	High thermal stability	Patternability
Low dielectric loss	Etch selectivity	Good adhesion	Low CTE	Planarization
Low leakage current	Low moisture absorption	Low stress	Low thermal shrinkage	Low particles
Low charge current	Low solubility in H <sub>2</sub> O	High hardness	Low thermal weight loss	Gap fill
Low charge trapping	Low gas permeability	Crack resistance		
High electric strength	High purity	High tensile modulus		
High reliability	No metal corrosion Long storage life Environmentally safe			

표 3. 저유전물질의 평가방법 및 평가기준

평가 항목	평가 방법	평가 기준
Dielectric constant	CV technique(MIS, MIM structure)	< 2.4 (65 nm급), < 2.1 (45 nm급)
Breakdown voltage	IV technique(MIS, MIM structure)	2~3 MV/cm
Thermal stability	TGA(1%, at 400 °C/N <sub>2</sub> )	1%, at 400 °C/N <sub>2</sub>
CTE	Dual bending beam	< 50 ppm/°C at 200 °C
Surface hardness	Nanoindentation	> 1 GPa
Elastic modulus	Nanoindentation	> 6 GPa
Adhesion	Tape pull, modified-edge lift-off	delamination-free

은 이온 전이성 및 화학적·기계적 연마(chemical mechanical polishing, CMP) 등의 공정에 견딜 수 있는 충분한 기계적 강도, 박리 도는 유전율 상승을 방지할 수 있는 저흡습율, 공정 가공온도를 이길 수 있는 내열성(Al > 450 °C, Cu > 400 °C), 온도 변화에 따른 균열을 없애기 위한 낮은 열팽창계수(50 ppm/°C)를 가져야 한다. 또한 다른 물질과의 계면에서 발생할 수 있는 각종 응력 및 박리를 최소화하는 접착력, 내 크랙성, 낮은 스트레스 및 낮은 고온 기체 발생성 등 다양한 요구조건이 있으며, 이들 중 어느 것 하나라도 만족되지 않으면 반도체의 공정적용이 곤란하다. 유전 물질의 전기적·기계적·열적 특성의 측정방법 및 측정 기준을 표 3에 나타내었다.

## 2. 반도체 Inter Layer Dielectric(ILD)용 저유전재료

저유전재료는 크게 무기계와 유기계로 나눌 수 있

**표 4. 상업화중인 대표적인 저유전물질**

제작 방식	유기계	무기계
Spin-on	SiLK™ (Dow Chemical, k=2.6)	FOX® (Dow Chemical, HSSQ, k=3.0)
	BCB (Dow chemical, k=2.7)	HOSP (Honeywell, MSSQ, k=2.6)
	FLARE™ (Honeywell, 2.8)	JSR (LKD-T200, k=2.6)
CVD	Parylene (k=2.6) a-C:H(F) (k=2.2~2.7)	Black Diamond (AMT, k=2.7~3.0) CORAL (Novellus, k=2.7~2.8)

며 공정별로는 용액을 스펀코팅하여 박막을 얻을 수 있는 spin-on형 물질과 기체 또는 감압상태에서 박막을 얻을 수 있는 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)물질로 분류할 수 있다. Spin-on 및 CVD를 이용하여 현재 상업화 되고 있는 대표적인 저유전재료들을 표 4에 정리하였다.

**2.1. Spin-on형**

Spin-on형 저유전물질은 넓은 면적의 피막을 쉽게 형성할 수 있고 피막 생성속도가 빠르고 저렴하다는 장점이 있으며 또한 다양한 재료를 이용할 수 있기 때문에 유기물을 이용한 박막제조(예 : 포토레지스트)에 오랫동안 사용되어진 기술이다. 최근에는 IBM사에서 ~2.65의 유전율을 갖는 Dow Chemical사의 SiLK™를 스펀코팅하여 구리배선 공정에 적용하겠다고 발표한 이후 많은 회사들이 스펀코팅에 의한 저유전율 막을 연구하였다. 그러나 기계적 물성(hardness, modulus 및 adhesion 등) 또는 열적 물성(열전도도, 열팽창계수 등)이 취약하여 구리배선 공정에 사용하기에는 많은 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 최근에는 우수한 기계적 물성과 낮은 열팽창 계수를 갖는 새로운 spin-on형 물질개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

**2.1.1 유기 저유전물질**

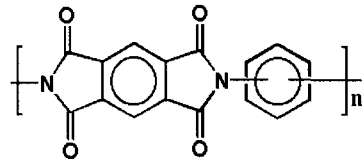
**2.1.1.1 Polyimide(PI)<sup>6,7</sup>**

PI는 유전상수가 전주파수 영역에서 비교적 안정하며, 절연과피전압이 높다는 장점이 있으며 또한 우수한 기계적 강도 및 여러 용매와의 우수한 화학적 안정성 및 열적 안정성(>550 °C) 등으로 인하여 오래전부터 ILD용 물질로서 이용이 검토되어 왔었으며, 현재 passivation용으로 반도체에 적용되고 있다(그림 2). 그러나 PI는 필름 자체의 높은 흡습률(35 wt%)로 인하여 ILD로서의 사용에 제한이 되었으며 최근에는 불소가 함유된 PI가 개발되면서 흡습률과 유전율을 낮출 수 있었다(그림 3, 표 5).

**2.1.1.2 Poly(arylene ether)(PAE)<sup>8,9</sup>**

PAE는 활성화된 이중 관능기를 가진 방향족 전구체와 bisphenol을 반응시켜 얻어지며, 이들 단량체의

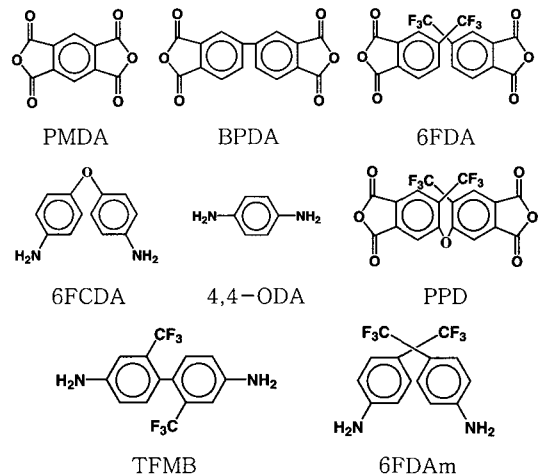
화학적 구조를 변화시켜 다양한 물성을 갖는 PAE 유도체를 얻을 수 있다(그림 4). 현재 상용화된 PAE로는 Allied Signal사의 FLARE™와 Schumacher사의 VELOX™ 등이 있으며, 이들은 반응성 oligomer를 이용한 경화 반응형으로 알려져 있다. 이 물질들은 경화 후 낮은 기체발산을 보이고 열적 안정성이 뛰어나며 수분과 용매에 의한 저항력이 우수하고 유전상수는 2.0 이하로 알려져 있다. 또한 이들의 신



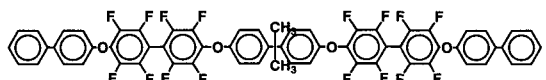
**그림 2. Polyimide의 화학적 구조.**

**표 5. 다양한 종류의 Polyimides 물성**

Polyimides	Dielectric constant	H <sub>2</sub> O Abs. @ 85 RH	CTE (ppm/°C)
PMDA/4,4'-ODA	3.2	3.5	31
BPDA/PPD	3.2	1.4	2
6FDA/4,4'-ODA	2.9	2.0	52
6FCDA/4,4'-ODA	2.8	2.5	38
6FCDA/TFMB	2.4	1.2	6
6FCDA/6FDA <sub>m</sub>	2.3	0.8	40



**그림 3. Dianhydrides 및 diamines의 화학적 구조.**



**그림 4. Thermosetting poly(arylene ether)의 화학적 구조.**

표 6. 대표적인 PAE 물질의 전기적·광학적 특성

	$n_{TE}$	$n_{TM}$	$\Delta n$	$k$ (in-plane)	$k$ (out-of-plane)	$\Delta k$
Lo-K™ 2000	1.672	1.668	0.004	2.80	2.78	0.02
FLARE™ 2.0	1.671	1.665	0.006	2.79	2.77	0.02

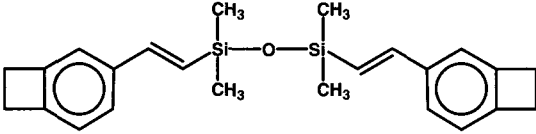


그림 5. DVS-BCB 단량체의 화학적 구조.

제품인 FLARE™ 2.0과 PAE2(Lo-K™ 2000)의 전기적인 특성을 표 6에 나타내었다.

### 2.1.1.3 Cyclobutane 유도체<sup>10</sup>

Dow Chemical사에서 저유전물질로서 두 종류의 cyclobutane 유도체인 DVS-BCB(divinylsiloxane benzocyclobutane)와 PFCB(perfluoro cyclobutane)를 개발하였다. DVS-BCB는 두 개의 1,1,3,3-tetramethyl disiloxane과 4-acetylene BCB 단량체를 이용하여 열 가교반응을 통하여 3차원의 망상구조를 갖게 된다(그림 5). 이 반응의 장점은 반응 중 생성물이 없어 균일한 피막의 제조가 가능하고, 화학구조적으로 친수기 또는 극성기가 존재하지 않기 때문에 피막자체가 소수성이라는 특성이 있다. 단점으로는 열안정성이 아르곤 분위기하에서도 350 °C로 비교적 낮고 대기 중에서의 산화안정성도 매우 낮다.

이와 비슷하게 사용되고 있는 PFCB의 경우에는 단량체 내에 3개의 vinyl를 함유하고 있기 때문에 열 경화에 의한 가교가 용이하며, 일반적인 cyclobutane 고리와는 달리 열안정성이 우수하고, 여러 작용기를 가진 혼합 단량체를 사용하여 가교가 더욱 잘 일어나도록 조절할 수 있다(그림 6).

표 7은 cyclobutane 유도체인 DVS-BCB와 PFCB의 전기적인 특성을 나타낸 것으로서 DVS-BCB는 유전상수가 2.7, PFCB는 2.24의 이방성이 없는 유전상수를 가짐을 알 수 있다. 특히 PFCB는 낮은 수분흡수도, 등방성, 열적안정성 등의 장점이 있는 반면, 불소가 다량 함유되어 있기 때문에 접착력이 낮고 공정 적용에 있어서 문제가 있는 것으로 알려져 있다.

### 2.1.1.4 SiLK™

Dow Chemical사에서 개발한 방향족 열경화성(aromatic thermosetting) 고분자인 SiLK™는 유전율이 ~2.65이며 유리전이온도는 490 °C로 알려져 있

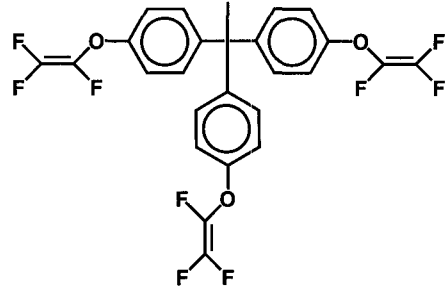


그림 6. PFCB 단량체의 화학적 구조.

표 7. DVS-BCB 및 PFCB의 전기적·광학적 특성

	$n_{TE}$	$n_{TM}$	$\Delta n$	$k$ (in-plane)	$k$ (out-of-plane)	$\Delta k$
DVS-BCB	1.560	1.560	0.003	2.7	2.7	0
FLARE™ 2.0	1.396	1.495	0.001	2.24	2.24	0

다.<sup>11,12</sup> SiLK™의 기계적 강도(hardness, modulus)는 기존의 실리케이트 계열의 저유전막 보다 낮은 반면, fracture toughness 값은 0.62 MPa · m<sup>1/2</sup>로 동일 유전율의 실리케이트 저유전막 보다 2배 이상 우수하다. 단점으로는 높은 열팽창계수로 인하여 반도체 공정에 적용되기가 어렵다고 알려져 있으나 최근 개발된 SiLK™의 경우에는 열팽창계수를 50 ppm/°C까지 낮춘 것으로 알려져 있다.<sup>13</sup>

### 2.1.2 무기 저유전물질

#### 2.1.2.1 Polysilsesquioxane

Polysilsesquioxane의 대표적인 물질로서는 hydrogen silsesquioxane(HSSQ)와<sup>14,15</sup> methyl silsesquioxane(MSSQ)을 들 수 있다. 이들의 구조는 실리콘 원자에 3개의 산소와 1개의 수소 혹은 메틸기가 연결된 화학적 구조를 갖고 있다. 합성방법은 기본적으로 실리콘에 붙어있는 3개의 알콕시(alkoxy) 그룹이 물과 촉매하에서 수산화 그룹(-OH)으로 변하고 이들 수산화 그룹간 또는 수산화 그룹과 알콕시 그룹간의 축합반응에 의하여 올리고머로 성장하게 된다(그림 7). 제조된 올리고머는 일반적인 유기용매에 잘 녹으며 스펀코팅에 의해 원하는 두께의 박막을 제조한 다음 열 경화를 통하여 3차원의 망상구조를 갖게 된다.

표 8은 HSSQ 및 MSSQ의 전기적·열적·기계적 성질을 나타낸 것으로서 HSSQ는 최종 경화온도에 따라 각각 다른 유전상수를 가지게 되는데 400 °C까지 경화시킨 후의 유전상수는 약 3.0 이하를 나타내는 반면, 400 °C 이상의 온도에서 경화를 하게 되면 유전상

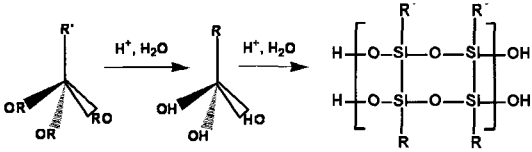


그림 7. Polysilsesquioxane의 졸-겔 반응 모식도 및 화학적 구조 (R': H or CH<sub>3</sub>).

표 8. HSSQ 및 MSSQ의 전기적·열적·기계적 성질

Material	k (1 MHz)	Anisotropic k' values	Thermal Stability		Curing Temp. (°C)	Crack Threshold (µm)
			Thickness Loss (°C)	k' value increase (°C)		
HSSQ	2.9	no	450	450	350~400	>1.0
MSSQ	2.7	no	>500	>500	400~450	>1.0

수가 오히려 ~3.5까지 증가하게 된다. 한편, MSSQ의 경우에는 500 °C까지 열적 안정성이 매우 우수할 뿐만 아니라 유전율도 2.7로 상대적으로 더 낮은 장점이 있다. 그러나 HSSQ 및 MSSQ 두 물질 모두 기계적 강도가 매우 낮다는 단점으로 인하여 실제 공정에 적용하기에는 어려움이 있다. 최근에는 bridged 형태의 다양한 silicone 단량체를 이용하여 우수한 기계적 강도를 갖는 매트릭스에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 한 예로서는 MSSQ의 단량체인 methyl trimethoxysilane(MTMS)와 1,2-bis(trimethoxysilyl ethane)(BTMSE) 혹은 1,2-bis(triethoxysilyl ethane)(BTESE)를 공중합하여 MSSQ보다 훨씬 우수한 기계적 강도를 나타내는 새로운 유기 실리케이트를 제조할 수 있다고 보고된바 있다.<sup>16</sup>

## 2.2 기상증착(CVD) 저유전물질

반도체 공정에서의 CVD 기술은 진공 하에서 공정이 이루어지고 있기 때문에 반도체 공정에 있어 가장 중요한 고려 대상인 먼지나 대기 중에 존재하는 이온 물질로부터 공정을 보호할 수 있다는 장점이 있고, 용매를 사용하지 않기 때문에 폐기물이나 공해발생을 최소화 할 수 있다. 또한 spin-on에 비해 gap filling과 밀착성이 우수하다는 장점이 있다. 최근에는 기계적 물성 및 열적 물성이 우수한 PE-CVD를 이용한 저유전율 막을 구리배선에 적용하는 회사(Intel, TI, TSMC 등)가 증가하고 있다.

### 2.2.1 유기 저유전물질

#### 2.2.1.1 Parylene<sup>17-19</sup>

유전율이 2.6이며 분해온도가 약 420 °C로 알려져 있는 Novellus사의 poly(p-xylylene) 또는 parylene N™은 기상증착을 이용하여 제조되며 이의 제법 및 화학반응의 개요는 이미 1966년에 알려졌다. 이 고

분자는 고분자 형태로 공급되는 것이 아니라 이량체 형태의 전구체로 공급되며 저진공(20~0 mtorr)의 열분해 반응기내에서 680 °C의 높은 온도로 가열하게 되면 증발 또는 승화하면서 분해되어 반응성이 매우 높은 단량체인 p-xylyene이 생성되고 이 반응성 단량체가 피착제 위에서 응축되면서 중합반응이 진행된다. Parylene FTM 또는 AF<sub>4</sub>이라고 알려진 Texas Instrument사의 물질은 단량체의 상업적 대량 제조가 어려워 실험실적인 연구수준에 머물러 있었으나 1993년에 단량체의 제조법이 크게 개선되면서 본격적인 사용이 검토되고 있다. 그러나 불소가 많이 함유되어 접착력이 나쁘고 전기적 이방성을 가지고 있어 고주파 대역에서의 capacitance dispersion이 있다는 단점으로 인하여 새로운 공정 및 설계가 필요한 분야이다.

#### 2.2.1.2 Fluorinated Amorphous Carbon(FAC)<sup>20</sup>

일본 NEC를 중심으로 개발된 FAC는 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 등의 불소화합물을 고밀도 플라즈마 장치하에서 제조된 것으로서, 박막의 유전율이 2.3이며 CMP 공정에 적합할 뿐 아니라 400 °C 정도의 우수한 내열성을 갖는다고 알려져 있다. 그러나 유전율의 온도에 대한 안정성이 떨어지는 단점으로 인하여 실제 공정에는 적용하기 어려울 것으로 판단된다.

#### 2.2.2 무기 저유전물질

CVD 방법을 이용한 무기 저유전물질의 경우에는 methyl silane계 혹은 산소가 포함된 methyl silane계가 전구체로 주로 사용되고 있다. 특히 Black Diamond™(applied materials)은 유전상수가 2.7~3.0이며 기계적 물성이 우수하여 가장 상품화가 근접한 것으로 알려져 있으며 이 밖에도 Novellus사의 CORAL, ASM사의 AURORA 등이 있다.

## 3. 다공성 초저유전물질

### 3.1 Xerogel/Aerogel<sup>21-22</sup>

Xerogel은 미세가공을 가진 다공성의 실리카로서 Texas Instrument와 Nanoglass를 중심으로 개발되었으며, 공극율이 80%일 때 유전율이 약 1.8에 이른다고 보고되고 있다. 제조방법은 금속 알콕사이드 단위 전구체인 tetramethoxy silane(TMOS) 또는 tetraethoxy silane(TEOS)를 수용액 또는 알코올 하에서 산 또는 염기 촉매를 이용하여 졸-겔법으로 겔을 만든다. 형성된 겔은 고체 망상구조 내에 액체와 함께 열역학적인 평형상태로 존재하며, 이 때 액체는

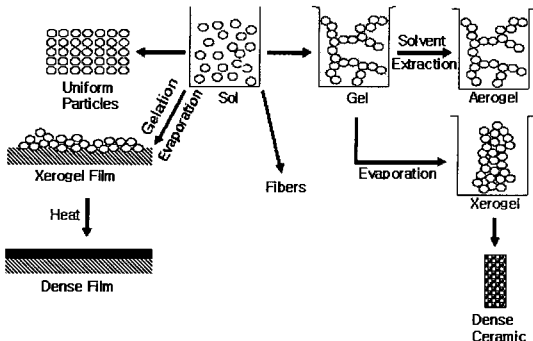


그림 8. 졸-겔 반응 모식도.

유동성을 가지지 못하게 된다. 이 액체를 제거할 때 초임계유체 (supercritical fluid)를 이용하면 에어로겔 (aerogel)이 형성되고, 그냥 건조시키면 xerogel이 형성된다(그림 8). 졸-겔법을 이용한 초저유전물질은 반도체 칩에 적용시 큰 매력을 지니고 있는데 그 이유로는 이미 상용화된 실리콘에 기초를 둔 초저유전 물질일 뿐만 아니라, 다공성을 조절하여 다양한 범위의 유전상수를 조절할 수 있다는 장점이 있기 때문이다. 그러나 에어로겔의 경우에는 많은 기공의 도입으로 인하여 기계적 강도가 매우 취약하고 초임계 유체의 사용으로 공정이 복잡해지는 문제점 등이 있다.

### 3.2 XLK™

Dow Corning사에서 개발한 XLK™는 현재 반도체 업체에서 gap filling용으로 사용하고 있는 Fox®를 이용하여 다공성의 초저유전 물질을 제조하는 것이다. Fox®는 HSSQ라는 물질로서 울리고며 상태로 존재하며 일반적인 유기용매와 이와 상용성이 없는 고비점의 용매를 이용하여 기공을 형성한다. 예를 들면, 먼저 유기용매에 녹아있는 HSSQ 용액에 tetradecane (b.p. 230 °C)과 같은 비점이 높은 물질을 혼합하여 용액을 만들고 이를 스핀코팅한다. 이때 형성된 박막 내에는 용액이 서로 상분리되어 나노상으로 존재하게 되며, 박막을 상온에서 수분 존재 하에 암모니아로 처리하게 되면 박막의 형태를 유지하면서 HSSQ의 겔화가 유도된다. 이후 질소 분위기 하에서 열 경화하여 고비점의 용매를 제거하고 망상구조를 가진 강한 초저유전물질을 제조하게 된다(그림 9). 이 과정에서 암모니아로 처리할 때 용매의 극성과 반응기 내의 수분함량에 따라 암모니아의 양과 처리시간 등이 박막의 물성에 매우 중요한 변수로 알려져 있다. 이렇게 제조된 기공의 크기는 약 3 nm 이하로 알려져 있으며 유전상수는 약 1.9까지 보고되

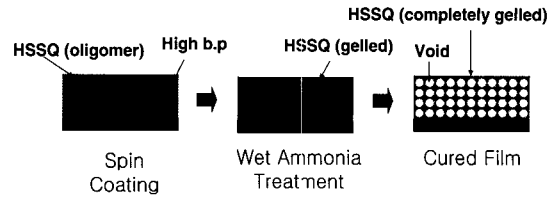


그림 9. XLK의 제조 모식도.

고 있다.

### 3.3 나노다공성 유기 실리케이트

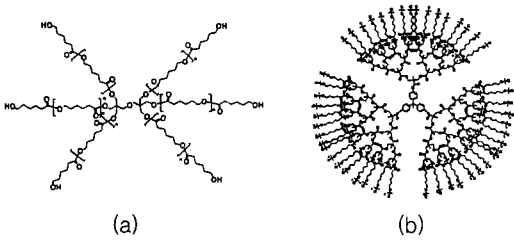
다공성 유기 실리케이트는 IBM 사에서 세계 최초로 개발한 것으로서, 유기 실리케이트 전구체중의 하나인 MSSQ와 이와 상용성이 있는 고분자(예 : 스타형 고분자, 덴드리머, 고차구조형 고분자, 블록 공중합체)를 기공형성용 수지(porogen)로 이용하여 스핀코팅 및 매트릭스 경화를 통하여 유기-무기 나노 하이브리드 박막을 제조한 후, 400 °C 이상의 고온에서 유기물을 열분해하여 유기 실리케이트내에 나노 크기의 기공을 도입하여 2.0 이하의 초저유전물질을 제조하였다고 보고한 바 있다.<sup>23-27</sup> 초저유전막 제조에 있어서 가장 중요한 요소로서는 유기 실리케이트 및 기공형성수지와 의 열역학적인 상용성 조절을 통하여 기공함량에 따른 기계적 강도의 감소를 최소화하는 것과 작고 단힌 기공구조를 갖게 하는 것이며 이를 위해서는 무엇보다도 기공형성수지의 개발이 가장 중요하다고 할 수 있다.<sup>28-30</sup> 이와 관련하여 본 글에서는 대표적인 기공형성수지를 세대별로 구분하여 소개하고자 한다.

#### 3.3.1 기공형성수지의 종류와 문제점

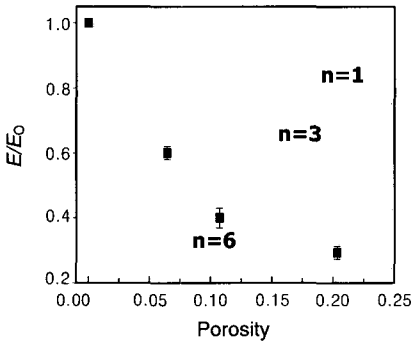
##### 3.3.1.1 1세대 포라젠

대표적인 1세대 포라젠인 스타(star) 형태의 poly(caprolactone) (PCL)은 일반적으로 4~8개의 팔(arm)과 말단에 OH기를 가지고 있어서 경화반응 또는 축합 전의 친수성의 매트릭스의 전구체와 매우 우수한 상용성을 나타내며 이 밖에도 하이퍼브랜치드 혹은 덴드리머 형태의 PCL 등이 있다(그림 10). 그러나 매트릭스의 축합반응이 진행됨에 따라 매트릭스는 초기의 친수성에서 소수성으로 변화하게 되며 따라서 포라젠과의 상분리가 발생하게 된다. 특히 포라젠 함량이 30% 이상이 되면 상분리된 포라젠들이 서로 뭉치게 되어 10 nm 이상의 큰 기공이 생기게 되며 또한 약 20%의 기공률에서부터 생성된 기공이 서로 연결되기 시작한다.

또한 이러한 상분리 거동은 제조된 박막의 기계적



**그림 10.** (a) 스타형 및 (b) 덴드리머형 폴리캡룰론의 화학적 구조.



**그림 11.** PCL(6-arm)을 이용하여 제조된 초저유전막의 기계적 물성감소 변화.

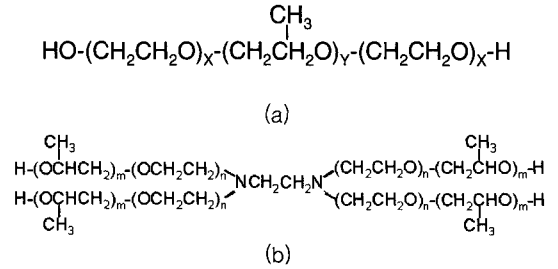
물성과도 밀접한 관계를 갖게 되는데 Gibson과 Ashby 식에 따르면 탄성계수 ( $E$ )는 상대적인 밀도  $(1-P)^n$ 으로 감소하게 된다.<sup>31</sup>

$$(E/E_0) \propto (1-P)^n \quad (1)$$

여기서  $E_0$ 는 기공이 함유되지 않은 매트릭스 자체의 탄성계수를 의미한다. **그림 11**은 MSSQ를 매트릭스로 사용하고 PCL(6-arm)을 이용하여 제조된 초저유전막의 기공률에 따른 상대적인 탄성계수의 비율( $E/E_0$ )을 나타낸 것으로서 점선으로 표시된 부분은  $n$ 의 변화에 따른 이론적인 탄성계수 비율에 해당된다. 이때  $n$ 의 값이 작다는 것은 기공함량에 따른 기계적 강도의 감소가 적다는 것을 의미하며, 실제로 PCL을 이용하여  $n$ 의 값을 측정한 결과 약 6~7 정도로 매우 높게 측정되었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 상분리 증가에 따른 기공크기 및 분포도가 증가하기 때문인 것으로 알려져 있다.

### 3.3.1.2 2세대 포라젠

제 2세대 포라젠의 대표적인 물질로서는 Pluronic® [poly(ethylene oxide-*b*-propylene oxide-*b*-ethylene oxide) (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO)]와 Te-



**그림 12.** (a) Pluronic®와 (b) Tetronics®의 화학적 구조.

tronic® [poly(propylene oxide-*b*-ethylene oxide-*b*-propylene oxide) (PPO-*b*-PEO-*b*-PPO)]는 **그림 12**에서 보는 바와 같이 친수성의 PEO와 소수성의 PPO를 모두 가지고 있기 때문에 매트릭스 경화과정에서의 포라젠의 상분리 정도가 PCL보다 적다는 장점이 있다. 그러나 1세대 포라젠과 마찬가지로 약 20%의 기공률에서부터 열린 기공구조가 생기는 것으로 알려져 있으며, 특히 Tetronics®는 경화에 영향을 미칠 수 있는 amine기를 포함하고 있어서 차세대반도체의 적용은 불투명한 상태이다.

### 3.3.1.3 3세대 포라젠

최근에는 포라젠의 뭉침 현상을 억제하기 위하여 가교된 나노입자(cross-linked nanoparticles)를 기공형성수지로 이용하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 한 예로 IBM에서는 희박용액에서 체인내의 가교반응을 통하여 가교된 나노입자를 제조하였으며, 이를 이용하여 초저유전막을 제조한 결과, 20%의 기공률에서도 생성된 기공의 크기가 포라젠 자체의 입자크기와 거의 유사하였으며 닫힌 기공구조가 생성되었다고 발표하였다.<sup>32</sup> 그러나 나노입자의 크기를 4 nm 이하로 작게 만들기가 어렵다는 단점이 있는 것으로 알려져 있다. 또 다른 한 예로서는 Rohn and Hass에서 개발한 에멀전 중합을 이용한 가교 나노입자를 포라젠으로 이용하는 것이다. 에멀전 중합은 일반적으로 계면활성제(surfactant)의 종류와 모노머 및 물의 양을 조절하여 입자크기를 쉽게 조절할 수 있기 때문에 포라젠으로서의 이용 가능성도 매우 높다고 할 수 있다. 그러나, 일정한 크기의 입자를 얻는데 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 또한 복잡한 제조과정을 거치지 않고 나노입자의 효과를 낼 수 있는 물질로서 사이클로덱스트린(cyclodextrin)을 들 수 있다(**그림 13**). 사이클로덱스트린은 6~8개의 글루코스가 환형구조를 이루고 있으며 1.4~1.7 nm의 크기를 갖고 있다. 실제로 이를 이용하여 초저유전막을 제

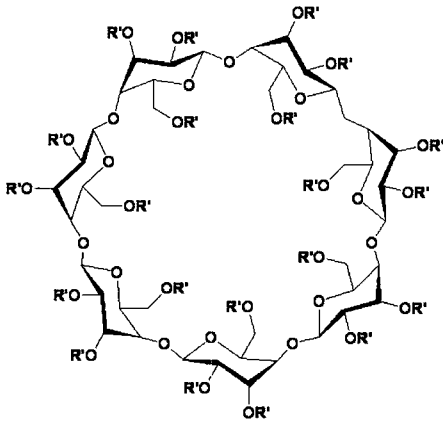


그림 13. 사이클로덱스트린의 화학적 구조.

조한 결과, 약 33%의 기공률까지 기공의 크기가 사이클로덱스트린의 것과 거의 유사한 것으로 알려져 있다.<sup>33-35</sup> 최근에는 단당류 또는 다당류의 말단기를 개질하여 매트릭스의 경화반응에 참여시킴으로서 기공의 크기가 일정하고 닫힌 구조를 갖는 초저유전체의 제조에 관한 연구가 진행되고 있다.

### 3.3.1.4 Porogen-Grafted Matrix

한편 매트릭스 경화시 발생하는 포라젠의 상분리를 억제하기 위한 또 다른 방법으로서 최근에는 매트릭스 전구체 제조시 열적으로 불안정한 기를 갖는 단량체와 함께 공중합하여 포라젠이 화학적으로 결합되어 있는 새로운 매트릭스(porogen-grafted matrix)를 제조하는 연구가 진행되고 있다.<sup>36</sup> 현재까지 알려진 바에 의하면 나노 상분리 현상을 이용한 포라젠의 경우보다 기공함량에 따른 기계적 강도의 감소가 더 적으며 기공크기 또한 매우 작은 것으로 알려져 있다.

## 4. 결론

현재까지 알려진 바에 의하면 대부분의 반도체 제조업체에서는 65 nm급 차세대 반도체 소자까지는 CVD형 물질을 반도체 공정에 적용할 것으로 보인다. 그러나 2.2 이하의 초저유전물질이 사용되는 45 nm 이하의 반도체 소자에서부터는 아직까지도 CVD 및 spin-on형 물질 중에 어느 것이 채택될지 결정되지 않은 상태이다. 2.2 이하의 차세대 반도체용 초저유전 물질을 제조하기 위해서는 대부분의 CVD 및 spin-on형 물질 모두 매트릭스내에 기공을 도입해야 한다. 이때 중요한 것은 전기적, 기계적 및 열적으로 우수

한 저유전물질의 제조와 더불어 기공함량에 따른 기계적 강도감소의 최소화 및 기공구조(예: 기공크기, 크기 분포도, 기공의 연결 상태)를 제어할 수 있는 기공형성수지 개발이 더욱 중요할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. *International Technology Roadmap for Semiconductors*, Semiconductor Industry Association, 2002.
2. P. Singer, *Semiconductor International*, Nov., 67 (1997).
3. J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Carter, W. Volksen, D. Y. Yoon, and M. Trollsas, *Adv. Mater.*, **10**, 1049 (1998).
4. C. V. Nguyen, K. R. Carter, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. L. Haffe, R. D. Miller, J. F. Remenar, H. W. Rhee, P. M. Rice, M. F. Toney, M. Trollsas, and D. Y. Yoon, *Chem. Mater.*, **11**, 3080 (1999).
5. A. K. Stamper, V. MCGahay, and J. P. Hummel, *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-98** (1997).
6. M. H. Yi, W. Huang, M. Y. Jin, and K. Y. Choi, *Macromolecules*, **30**, 5606 (1997).
7. M. L. Wallach, *J. Polym. Sci., Part A*, **26**, 953 (1986).
8. A. S. Harrus, M. A. Plano, D. Kumar, and J. Kelly, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **443**, 21 (1997).
9. A. A. Goodwin, F. W. Mercer, and M. T. Mckenzie, *Macromolecules*, **30**, 5606 (1997).
10. N. P. Hacker, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **22**, 33 (1997).
11. S. J. Martin and J. P. Godschalx, *Adv. Mater.*, **12**, 1769 (2000).
12. A. Rajagopal, C. Gregoire, J. J. Lemaire, J. J. Pireaux, M.R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, and J. J. Waeterloos, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, 2836 (1999).
13. <http://www.dow.com/silk/silky/>.
14. M. J. Loboda, C. M. Grove, and R. F. Schmeider, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2861 (1998).
15. D. Toben, P. Weigand, M.J. Shapiro, and S.A. Cohen, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **443**, 177 (1997).
16. D. Y. Yoon, H. W. Ro, E. S. Park, J. K. Lee, H. J. Kim, K. H. Char, H. W. Rhee, and D. W. Gidley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **766** (2003).
17. W. F. Gorham, *J. Polym. Sci., Part A*, **4**, 3027 (1966).
18. J. Gaynor and A. Ralstone, *Semiconductor International*, Dec., p73 (1997).



19. A. S. Harrus, M. A. Plano, D. Kumar, and J. Kelly, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **443**, 21 (1997).
20. Y. Matsubara, K. Endo, T. Tatsumi, H. Ueno, K. Sagai and T. Horiuchi, *Tech. Digital Electron. Devices Metering*, 369 (1996).
21. K. Jayaraj and B. Treadway, *Dupont symposium on Polyimides*, 1996.
22. D. M. Smith, J. Anderson, C. C. Cho, and B. E. Gnade, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **371**, 261 (1995).
23. C. V. Nguyen, C. J. Hawker, R. D. Miller, E. Huang, R. Gauderon, J. G. Hiborn, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **33**, 1999 (2000).
24. S. Yang, P. A. Mirau, C. S. Pai, O. Nalamasu, E. Reichmanis, E. K. Lin, H. J. Lee, D. W. Gidley, and J. Sun, *Chem. Mater.*, **13**, 2762 (2001).
25. S. Yang, P. A. Mirau, C. S. Pai, Y. S. E. Reichmanis, J. C. Pai, Y. S. Obeng, E. K. Lin, H. J. Lee, J. Sun, and D. W. Gidley, *Chem. Mater.*, **14**, 369 (2002).
26. Q. R. Haung, H. C. Kim, E. Huang, D. Mecerreyes, J. L. Hedrick, W. Volksen, C. W. Frank, and R. D. Miller, *Macromolecules*, **36**, 7661 (2003).
27. J. L. Hedrick, T. Magbitang, E. F. Conner, T. Glauser, W. Volksen, C. J. Hawker, V. Y. Lee, and R. D. Miller, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3309 (2002).
28. Y. Toivola, S. Kim, R. F. Cook, K. H. Char, J. K. Lee, D. Y. Yoon, H. W. Rhee, S. Y. Kim, and M. Y. Jin, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, F45 (2004).
29. J. Xu, J. Moxom, S. Yang, R. Suzuki, and T. Ohdaira, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 309 (2002).
30. E. F. Connor, L. L. Sundberg, H. C. Kim, J. J. Cornelissen, T. Magbitang, P. M. Rice, V. Y. Lee, C. J. Hawker, W. Volksen, J. L. Hedrick, and R. D. Miller, *Angewante Chemie*, **115**, 3915 (2003).
31. L. J. Gibson, M. F. Ashby, D. R. Clarke, S. Suresh, I. M. Ward, and M. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2<sup>nd</sup> Ed., p. 186, Cambridge University Press, Cambridge, MA, 1997.
32. D. Mecerreyes, V. Lee, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, A. Wursch, W. Volksen, T. Magbitang, E. Huang, and R. D. Miller, *Adv. Mater.*, **13**, 204 (2001).
33. J. H. Yim, Y. Y. Lyu, H. D. Jeong, S. A. Song, I. S. Hwang, J. Hyeon-Lee, S. K. Mah, S. Chang, J. G. Park, F. Y. Hu, J. N. Sun, and D. W. Gidley, *Adv. Func. Mater.*, **13**, 386 (2003).
34. J. H. Yim, J. B. Seon, H. D. Jeong, L. S. Pu, M. R. Baklanov, and D. W. Gidley, *Adv. Func. Mater.*, **14**, 277 (2004).
35. H. Yim, M. R. Baklanov, D. W. Gidley, H. Peng, H. D. Jeong, and L. S. Pu, *J. Phys. Chem. B*, **180**, 8953 (2004).
36. J. H. Lee, W. C. Kim, S. K. Min, H. W. Rhee, and D. Y. Yoon, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 455 (2003).