

저유전 고분자

진문영 · 이창진 · 차국현 · 윤도영

1. 개요

1.1 저유전재료의 필요성

반도체 재료 중에서도 유전율이 3.0 이하의 저유전재료(low-k 물질)들은 차세대 반도체 금속배선의 층간물질(interlayer dielectric; ILD, intermetallic dielectric; IMD) 등으로의 이용이 검토되고 있는데, 이는 기존의 ILD 물질인 SiO₂의 유전율(*k*값)

이 3.9~4.2로서 너무 높아 반도체 칩(chip)의 고집적화, 고속화 등에 심각한 문제를 야기할 수 있기 때문이다.¹ 미국 SIA의 99년도 Roadmap(ITRS)에 의하면 아래 표 1에서 나타낸 바와 같이 2002년의 초기소자 상품인 경우, 최소 선폭(critical dimension)은 0.13 μ m, 구동속도는 2,100 MHz가 될 것이며 이에 따라 배선물질 자체도 현재의 알루미늄에서 전기적 저항이 더욱 낮은 구리로 전환될 것이라



진문영

1980 한양대학교 공업화학과(학사)
1982 한국과학기술원 화학과(석사)
1991 Univ. of North Carolina, 화학과(박사)
1982~ 현재 한국화학연구소 화학소재연구부 책임연구원



차국현

1981 서울대학교 화학공학과(학사)
1983 한국과학기술원 화공과(석사)
1989 Stanford대 화공과(박사)
1990 IBM Almaden 연구소(방문연구원)
1991 LG화학 고분자연구소(선임연구원)
1991~ 현재 서울대학교 공과대학 응용화학부 교수



이창진

1981 서울대학교 화학과(학사)
1983 서울대학교 화학과(석사)
1989 Univ. of Minnesota(박사)
1991 Univ. of Texas at Austin(박사후 연구원)
1991~ 현재 한국화학연구소 화학소재연구부 책임연구원



윤도영

1969 서울대학교 화학공학과(학사)
1973 U. of Massachusetts(박사)
1975 U. of Stanford(Post-Doc)
1978 IBM San Jose 연구소(연구위원)
1999 IBM Almaden 연구소(연구위원)
1986 독일 막스 프랑크 고분자과학 연구소(초빙교수)
1999~ 현재 서울대학교 화학과 교수 U. of Stanford 방문교수

Low Dielectric Polymers

한국화학연구소 화학소재부(Moon Young Jin and Changjin Lee, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong P.O. Box 107, Taejeon 305-600, Korea)

서울대학교 응용화학부(Kookheon Char, School of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1 Shinlim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea)

서울대학교 화학과(Do Yeung Yoon, School of Chemistry, Seoul National University, San 56-1 Shinlim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea)

표 1. 국제 반도체 Roadmap (ITRS)^{2(b)}

		Near-term Years							Long-term Years		
		1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2008	2011	2014
1/2 pitch (nm)	DRAM	180	165	150	130	120	110	100	70	50	35
	MPU	230	210	180	160	145	130	115	80	55	40
Generation (DRAM)	Introduc.	1G	-	2G	-	4G	-	8G	-	64G	-
	Production	256M	-	(512M)	-	1G	-	2G	-	16G	-
DRAM Chip size(mm ²)	Introduc.	400	-	438	-	480	-	526	603	691	792
	Production	132	-	145	-	159	-	194	199	229	262
Frequency(MHz)	on-chip, clock	1,250	1,486	1,767	2,100	2,490	2,952	3,500	6,000	10,000	13,500
ILD Effective dielectric constant	DRAM	4.1	4.1	4.1	3.0-4.1	3.0-4.1	2.5-3.0	2.5-3.0	2.5-3.0	2.0-2.5	2.0-2.3
	MPU	3.5-4.0	3.0-4.0	2.7-3.5	2.7-3.5	2.2-2.7	2.2-2.7	1.6-2.2	1.5	<1.5	<1.5

는 예측이다.²

구리가 알루미늄 보다 전기전도도가 우수하다는 것은 이미 오래 전에 알려진 사실이나, 반도체 공정에 사용되지 못하였던 주된 이유는 구리 또는 구리 화합물이 기체화되기 어려워, 현재의 반도체공정에서 사용하고 있는 진공증착(CVD 또는 PVD) 및 건식 에칭이 불가능하기 때문이었다. 최근에 구리의 전기도금(electroplating) 기술과 구리금속의 식각 공정을 피할 수 있는 dual damascene³(매입공정, 상감공정: 절연층에 구멍을 제작한 후 도체인 배선 물질을 나중에 매입하는 방식의 공정)에 의한 배선 공정이 개발되어 구리가 본격적으로 반도체 배선 물질로의 사용이 가능하여 졌다. 이 공정은 금속식각과 gap fill에서 발생하는 문제를 쉽게 해결할 수 있기 때문에 CMP(chemical mechanical planarization: 화학적기계연마법) 공정을 이용하여야 함에도 불구하고 기존의 공정보다 약 20% 이상의 가격 절감이 가능할 것이라고 추정된다.⁴ 특히 다층 배선구조를 필요로 하는 논리회로의 제작에 더욱 유용한 것으로, 1997년 미국의 IBM과 Motorola사가 damascene공정과 구리배선을 사용한 반도체 칩을 발표함으로써 본격적인 “구리시대(Copper Age)”가 시작되었다.

구리 배선공정에서, 저유전 물질의 중요성은 배선 재료인 알루미늄만 구리로 대체해서는 고집적화/고속화의 목표를 달성할 수 없고, 반드시 저유전 물질의 사용이 동시에 이루어져야만 가능하다는 것이다. 이는 첫째, 배선물질의 저항(resistance)과 절연막(IMD)의 정전용량(capacitance)의 곱으로 표시되는 RC 신호지연의 감소가 소자의 고속화를 위한 필수 사항이기 때문이다. 그림 1에 나타난 바와 같이 알루미늄과 SiO₂를 그대로 사용할 경우, 선폭 130 nm의

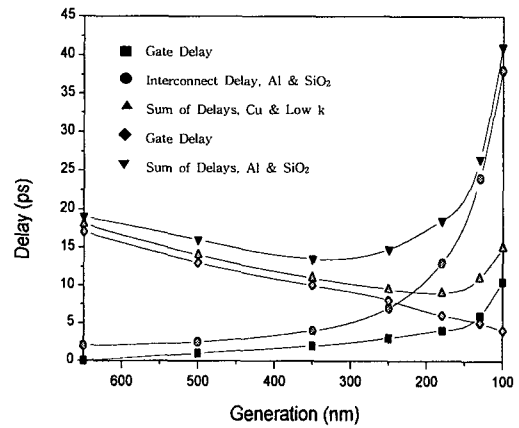


그림 1. 기술 발전에 따른 게이트 및 배선의 신호지연 예측 (Source: International Technology Roadmap for Semiconductors, 미 SIA, 1997).

소자에서 22 psec의 신호지연이 예측된다. 둘째, 저유전 물질을 사용하면 아래 그림 2와 같이 상호 신호방해(cross-talk)를 방지할 수 있어 회로밀도의 증가로 인한 고집적화/소형화가 가능하고, 궁극적으로는 가격 절감 및 칩성능의 획기적 향상을 성취할 수 있다.

1.2 반도체용 저유전물질의 요구물성

반도체용 저유전 물질의 요구물성은 반도체의 배선구조 및 적용분야에 따라 달라지기 때문에 특성 표준이 확정되어 있지는 않지만, 일반적으로는 표 2에 나타난 바와 같은 전기적, 화학적, 기계적 및 열적 특성 등이 요구된다.⁵

즉 배선밀도 증가 및 신호지연을 감소하기 위한 저유전율, 배선설계 및 공정의 용이성을 위한 전기적 성질의 등방성, 금속배선 물질과의 저반응성 및 낮은 이온전이성, CMP 등의 공정에 견딜 수 있는

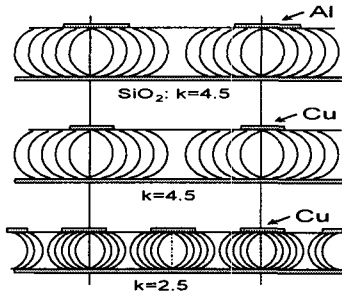


그림 2. 유전상수 (k)와 회로밀도와와의 상관관계.

충분한 기계적 강도, 박리 또는 유전을 상습을 방지할 수 있는 저흡습율, 공정 가공온도를 이길 수 있는 내열성 (Al: >450 °C, Cu: >400 °C), 저유전체/금속계면에서 발생될 수 있는 각종 응력 및 박리를 최소화하는 접착력, 낮은 스트레스, 내크랙성, 최적의 열팽창계수, 낮은 고온기체발생성 등 다양한 요구조건이 있으며, 이들 어느 것 하나라도 만족되지 않으면 반도체 재료로 사용하기 곤란하다.

1.3 개발된 저유전 재료의 종류와 특성^{2(a),8}

반도체 소자용 저유전체는 크게 층간박막으로 도포(deposition)하는 방법에 따라, 표 3에 나타난 바와 같이, 회전코팅(spin-on) 방법이나 화학증착(chemical vapor deposition; CVD) 방법에 의해 형성되는 종류로 나눌 수 있으며, 또한 각각의 방법은 유기 저유전체와 무기 저유전체 그리고 최근의 유·무기 혼성체(hybrid)로 나눌 수 있다. 회전코팅법(spin-on type)의 경우 피막 생성속도가 기상증착에 비해 빠르고, 스펀코팅 장치를 사용하여 간단하게 피막을 형성할 수 있다는 장점이 있는 반면, 기상증착에 비해 용매의 제거에 필요한 부차적인 공정이 있다는 단점이 있다.

현재 반도체 소자용 층간유전체(interlayer dielectrics; ILD)로는 기존의 SiO₂(k=3.9~4.2)에서

fluorinated silicon oxyfluoride(FSG : SiOF k=3.4~3.6)와 hydrogen silsesquioxane(HSSQ : k=2.9)를 거쳐서, 보다 낮은 유전상수를 가지는 다양한 유·무기물질이 사용 또는 개발 중에 있다. 이미 미국의 Allied Signal, Applied Materials, Dow Corning, 일본의 JSR, Sumitomo, Asahi Glass 등과 같은 세계적인 회사들은 반도체용 저유전체를 생산하여 시장에 내놓고 있으며 반도체 공정에서 요구하는 높은 기준을 만족시키는 저유전체를 개발하기 위하여 연구개발에 막대한 투자를 하고 있다. 표 4에 차세대 구리칩용 층간 저유전체로서 그 연구와 투자가 확대되고 있는 유전상수(k) 3.0 이하의 저유전체들에 대한 예를 정리하였다.

2. 화학증착법(CVD)을 이용한 저유전 물질

반도체 공정에서의 CVD 기술은 밀폐된 진공 속에서 공정이 이루어지고 있기 때문에 반도체 공정에 있어 가장 중요한 고려대상인 먼지나 대기 중에 존재하는 이온 물질로부터 공정을 보호할 수 있다는 장점이 있고, 용매를 사용하지 않기 때문에 폐기물이나 공해발생을 최소화할 수 있다. 특히 대구경 웨이퍼의 코팅에서 매우 균일한 박막의 제조가 가능하기 때문에 지속적인 개발이 예상된다. 이 CVD 공정 기술은 주로 무기물 특히 SiO₂계 화합물을 중심으로 많이 발전되어 왔으나, 최근에는 재료 선택의 다양화로 인하여, 여러 종류의 유기재료에 대한 CVD 기술이 발전되고 있어 관심이 매우 높다.

2.1 CVD에 의한 무기물 저유전체

현재 반도체공정에서 사용되어지고 있는 다층 배선의 층간 절연막들은 주로 플라즈마 CVD법으로 형성된 SiO₂막이다. 공정 및 품질관리가 엄격히 이

표 2. 반도체용 저유전물질의 요구물성

Electrical	Chemical	Mechanical	Thermal
Low k.	Chemical Resistance	Thickness uniformity	High thermal stability
No anisotropy	Etch selectivity	Good adhesion	Low CTE
Low dissipation	Low moisture absorption	Low stress	Low thermal shrinkage
Low leakage current	Low gas permeability	Low shrinkage	Low thermal weight loss
Low charge trapping	High purity	Crack resistance	High thermal conductivity
High electric-field strength	No metal corrosion	High tensile modulus	
High reliability	Long storage life	High hardness	
	Environmentally safe		

표 3. 반도체용 저유전 재료의 종류와 피막형성 방식

	Spin on Type	CVD(PVD) Type
무기계 (Inorganics)	- HSQ(Hydrogen silsequoxane) - MSSQ(Methyl silsequoxane) - Xerogel, areogel	- SiO ₂ (TEOS/PECVD) - SiOF - Black diamond
유기계 (Organics)	- Fluorinated Polyimide - Poly(arylene ether) - Polyimide nanofoam - DVS-BCB - PFCB - etc	- SiLK - Parylene (AF4) - Polynaphthalene - Fluorinated Amorphous carbon - etc
유무기 (Hybrid)	- Nanoporous silica - Porous organosilicate	

루어져왔기 때문에 우수한 막질의 형성이 가능하며, 평탄화 특성이 우수하다는 점 등에서 가장 신뢰성이 높은 저유전막으로서 인정받고 있다. 그러나, 현재 반도체 소자에 적용되고 있는 CVD방법에 의하여 형성되는 TEOS-SiO₂, ECR Plasma CVD-SiO₂

등의 박막은 평탄화 특성이 우수하나 유전율이 3.9 이상으로 높고, 탄화수소 및 OH 혼입 등을 제어할 수 없으므로 다층 배선의 미세화 추세에 의해 향후 0.18 μm급 이상의 차세대 소자에 적용할 수 없다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 개발된 것이 CVD방법에 의해서 형성되는 SiOF(F_xSiO_y) 박막이다.⁷ F_xSiO_y는 기존 소자공정에 적용되고 있는 SiO₂의 특성을 그대로 유지하면서 저유전 특성을 갖고 있다. 즉 이것은 낮은 분극률(0.557)을 갖는 F원자가 SiO₂에 첨가된 물질로서 높은 분극성(polarizability)을 갖는 Si-OH 결합을 감소시켜 주고, 분극률을 낮추어 저유전율을 가진다. 그러나 SiOF 박막은 불소 함량이 많아지면 유전상수는 낮출 수 있으나, 열적 불안정성을 갖는 단점이 나타난다.⁸

2.2 기타 무기 CVD유전체

무기물을 함유한 저유전 CVD 박막들 중 Applied Materials의 Black Diamond™는 SiO₂에 탄소를 함유시킨 물질로 k=2.6~2.8의 값을 지닌다. 메틸기(-CH₃)의 영향으로 Black Diamond™는 공정에서 소수성을 나타낸다. Black Diamond™와 유사한 제품으로는 Novellus사의 CORAL, ASM사의 Aurora 등이 있다. 이외에도 CVD를 이용하는 저유전체는 trimethylsilane인 Dow Corning사의

표 4. 여러가지 저유전 물질의 특성

Materials	Dielectric constant	Thermal stability	Water Absorption	Supplier	Remarks
SiO ₂	3.9~4.2	>800 °C	-	-	PECVD, HDP CVD
SiOF	3.4~3.6	>800 °C	<1.5%	-	" , unstable
Parylene(AF4)	2.3~2.5	520 °C	-	Novellus System	Anisotropic k
Teflon AF1600	1.9	-	<0.01%	Du Pont	CVD
a-F:C	2.3	350 °C	-	NEC	Plasma CVD
Black diamond	2.6	-	-	Applied Materials	CVD
HSSQ	2.9	450 °C	<0.5%	Dow Corning	Spin on
MSSQ	2.7	500 °C	-	Dow Corning	Spin on
DVS-BCB	2.65	350 °C	<0.2%	Dow Chem	Monomeric material
PFCB	2.24	380 °C(T _g)	-	Dow Chem	"
Polynaphthalene	2.65	>490 °C	<0.25%	RPI(Moore)	"
Fluorinated PI	2.3~2.9	425 °C	0.05~1.9%	Du Pont, etc	Anisotropic k
Polyarylene ether	2.6~2.8	260 °C(T _g) 450 °C(T _d)	<0.4%	Allied Signal	Low CMP compatibility
SiLK	2.3~2.65	490 °C(T _g)	-	Dow Chem	Aromatic hydrocarbon
PI Nano foam	2.2~2.8	>400 °C	1.5%	IBM	Collapse at 390 °C
Aerogel, Xerogel	1.3~2.1	>900 °C	-	NanoPore	Low Mechanical properties, open cell
Porous organosilicate	1.7~2.6	450 °C	-	IBM	MSSQ/porogen, closed cell
Porous HSSQ	2.0~2.2	-	-	Dow Corning	closed cell

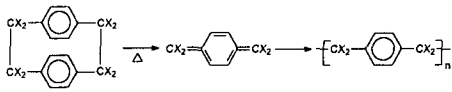


그림 3. Parylene의 성막 반응기구 (X=H, F).

3MS(k=2.6), Trikon Technologies사의 amorphous methyl-doped silicon oxide(k=2.75) 등이 있다.

2.3 CVD에 의한 유기 저유전체

2.3.1 Parylene

Novellus사에서 공급하는 poly(p-xylene) 또는 parylene NTM으로 불리는 기상증착용 고분자 필름은 이미 1966년에 알려졌다.^{9,10} 이 고분자 전구체는 아래 그림 3과 같이 이량체 형태로 존재하다가 가열에 의해 증발 또는 승화하면서 분해되어 반응성이 매우 높은 단량체인 p-xylylene이 생성되고, 이 반응성 단량체가 피착체 위에서 응축되면서 중합반응이 진행된다. 열분해 반응기는 20~80 mtorr의 저진공 및 680 °C의 매우 높은 온도가 요구된다. 피착체 위에서 발생하는 중합반응의 특징은 다른 CVD 반응이나 기상반응과는 달리 기체의 표면 위에서만 반응이 진행되고, 표면 덮힘성(conformality)이 우수하여 깊은 via(또는 hole)이나 trench와 같은 좁은 공간에서의 피착도가 우수하다고 알려져 있다. 기체의 온도가 30 °C 이상의 온도에서는 피막이 잘 형성되지 않으며, 높은 필름형성속도를 유지하기 위해서는 기체의 온도를 낮추어야 한다. 반응초기의 기상 분해반응이 고온에서 일어나기 때문에 산소에 매우 민감하므로 캐리어 가스의 순도가 매우 중요하다.

Parylene NTM의 유전율은 2.6이며, 분해온도는 약 420 °C로 알려져 있다. 불소화 아크릴레이트 등과의 공중합을 통하여 유전율을 2.2까지 낮추었다는 보고도 있다.

Parylene FTM 또는 AF₄TM라는 물질은¹¹ 불소가 함유된 유전율이 낮은 물질로서 전구물질 자체의 합성은 이미 1969년에 발표되었으나, 단량체의 제조가 어려워 실험실적인 연구수준에 머물러 있었다. 1993년 단량체의 제조법이 크게 개선되면서¹² Texas Instrument를 포함한 반도체 제조회사에서 본격적인 사용을 검토하고 있다. 반응조건은 Parylene N과 비슷하나 이량체의 열분해온도가 720 °C로 높고, 중합온도는 -15 °C로 낮으며, 형성된 필름의 유전상수는 2.2~2.5 분해온도는 520 °C로서 Parylene N

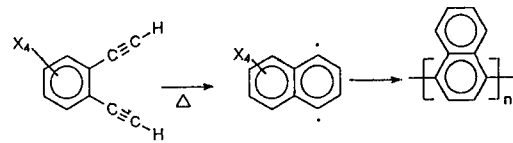


그림 4. Polynaphthalene의 생성 반응 기구 (X=H, Cl, F, etc.).

보다는 다소 우수한 물성을 나타낸다. 그러나 이물질은 불소가 많이 함유되어 있기 때문에 접착력이 불량하고, 비교적 낮은 연화 온도(350 °C)를 가지며, 필름이 전기적 비등방성(anisotropic dielectric constant=2.4(in plane), 2.1(out of plane))을 나타낸다는 단점이 있어 개선이 필요하다.

2.3.2 Polynaphthalene¹³⁻¹⁵

최근에 개발된 CVD용 기상증착 물질인 1,2-diethynylbenzene을 가열하여 기상화하면, 350 °C 이상의 뜨거운 기체상에서 방향족화를 동반한 중합이 일어나 polynaphthalene 박막이 생성된다. 갈색의 투명하고 치밀한 방향족 피막을 형성하기 때문에 내열성, 내약품성, 내플라스마성이 매우 우수한 양질의 피막이 형성된다. 반응기구는 그림 4에 나타난 바와 같이 선구물질이 먼저 가열에 의해 1,4-di-radical 중간체를 형성하고 이들이 서로 반응하여 방향족 고분자를 이루게 된다. 반응자체가 진공속에서 진행되는 않으나, 라디칼 반응으로 진행되기 때문에 산소에 매우 민감하므로 불활성 기체분위기에서의 중합조건이 요구된다.

2.3.3 불소계 기상형성 박막

일반적으로 테프론으로 불리는 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 400 °C 이상으로 가열하면 열분해된 물질이 필름 위에서 피막을 형성하여 유전상수(k=2.0)가 매우 낮은 물질을 생성할 수 있다. 그러나 낮은 접착력 및 기계적강도, 고결정성 등의 문제로 사용이 곤란하다. 최근에 DuPont에서 개발한 tetrafluoroethylene과 2,2-bis(trifluoro methyl-4,5-difluoro-1,3-dioxalane)을 공단량체로 사용한 무정형 고분자인 Teflon-AF 1600TM을 10⁻⁶ torr의 고진공에서 400 °C 이상 가열하면, 그림 5와 같은 반응에 의해 라디칼 열분해 생성물이 생성되고, 이들 반응성 분해물질들이 -30 °C에서부터 상온까지 유지된 기체 위에서 재중합(repolymerization)됨으로써 유전상수 1.9의 저유전 박막을 형성이 가능하다.¹⁵⁻¹⁷ 이러한 열적반응 외에 266 nm의 레이저를 사용하여 가열하여 열분해시키는 laser ablation 기술을 이용한 박막제조도 가능하다고 보고하고 있다.¹⁸

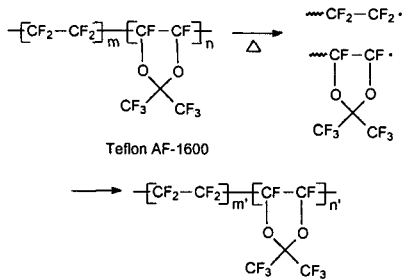


그림 5. Teflon AF 1600의 기상중착 반응.

2.3.4 기상중착형 축중합 필름¹⁹

폴리이미드 등의 물질들은 불용불융의 물질들이 많기 때문에 용액합성이 곤란할 뿐 아니라, 박막형성이 곤란한 물질이 많아 전구체인 폴리아미드산 형태로 사용되고 있다. 기상중착형 폴리이미드는 축중합 고분자용 단량체인 dianhydride와 diamine들을 각각 가열하여, 화학양론적인 증발속도를 조절하면서 진공 내에서 승화 또는 증발시켜 기재 위에 응축시킨다. 이때 응축된 물질은 폴리아미드산 올리고머와 단량체 등의 저분자량 물질이나 이를 200~300 °C로 일정시간 가열하면, 층분한 물성을 가진 피막이 얻어진다(그림 6 참조). 단, 얻어진 고분자의 구조가 극성이 큰 폴리이미드이기 때문에 흡습성이 높아서 유전율이 높아진다는 단점이 있다.

2.3.5 플라즈마 중합형 고분자 필름

플라즈마는 “이온화되어 있는 전기적 중성 기체상태”를 나타내는 말로서 매우 고에너지의 상태를 가리킨다. 이 플라즈마 상태는 상온에서 저진공의 가스를 전기적 방전에 의해 만들어질 수 있는데, 이때 존재하는 기체들이 플라즈마 상태가 되어 반응성이 큰 라디칼 상태로 존재하고, 이들 라디칼이 피착체 위에서 재결합함으로써 구조를 정확히 규명하기 어려운 가교된 얇은 고분자 박막이 형성되는 되는 것이다. 반응자체가 고에너지 상태에서 진행되기 때문에 이중결합을 가지는 라디칼 중합형 단량체 이외에도, 메탄, 벤젠 등과 같은 비활성 기체들의 중합도 가능하다. 주로 이용되는 분야는, 접착력 향상, 차폐막, 부식방지, 분리막, 의용생체 물질, 전도성물질 등의 표면 개질분야에 이용되고 있다. 이에 대한 자세한 총설로서는 1995년도 고분자 과학과 기술지 10월호에 기고된 바가 있으니 참고하기 바란다.²⁰

최근에는 fluoro 화합물, silicone 화합물, 그리고 방향족 화합물 등을 이용하여 반도체의 ILD로 사용하려는 연구가 계속되고 있다.²¹ 이러한 노력의 일환

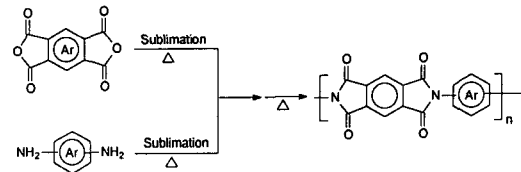


그림 6. Polyimide의 기상중착 반응.

으로 개발된 것이 NEC에서 주로 연구하고 있는 CH₄나 C₄F₈을 이용한 저온(250 °C) 플라즈마 CVD로 제조된 fluorinated amorphous carbon(a-C:F)이다.^{22,23} 유전율은 2.3 그리고 내열성은 350 °C 정도로 알려져 있다.

실제로 이러한 플라즈마 중합은 반도체 제조공정에서는 가끔 관찰되는데, C_nF_{2n+2} 등의 에칭가스를 사용한 SiO₂의 건식 에칭공정 시 via hole 내에 플라즈마 중합에 의한 유기물들이 쌓여, 에칭이 더 이상 진행되지 않는 등의 문제를 야기하는 경우가 그것이다.²⁴ 이때 에칭용 기체 내에 산소를 소량 첨가하면 침적되는 불화탄소를 제거할 수 있다.

3. Spin-On형 저유전체

Spin-on형은 유기물을 이용한 박막제조(예:포토레지스트)에 주로 이용되고 있는 것으로서, 다양한 재료를 간단하게 이용할 수 있기 때문에 오랫동안 사용되어진 기술이다. 또한 양질의 피막형성이 가능하고 포토레지스트 등에서 확립된 공정 및 장비를 쉽게 사용할 수 있기 때문에 일반화되어 있는 기술의 하나이다. 그러나 용매를 사용함에 따라 발생하는 공해발생, 유기증기로 인한 작업환경의 오염, 박막 내의 유기용매의 잔류 등이 문제점으로 남아 있어 공정상의 주의가 필요하다.

3.1 Spin-On형 무기고분자 저유전체(Spin-On Glass ; SOG)

무기박막의 경우 CVD에 의한 박막의 형성 이외에도 무기물 전구체 또는 올리고머를 용매에 용해하여 코팅하는 SOG 물질이 있다. 특히 최근에 많이 사용하고 있는 HSSQ는 박막 형성 후 열경화 중에 흐름성이 있기 때문에 평활성이 우수하다.

3.1.1 Hydrogen Silsesquioxane(HSSQ)²⁵⁻²⁷

HSSQ는 그림 7과 같은 분자구조를 가지며 ladder, cage 또는 이들의 혼합형태로 존재하는 것으로 알려져 있으며, 약 400 °C에서 경화시키면 막밀도가

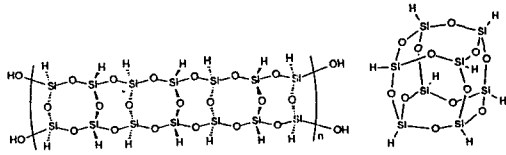


그림 7. HSSQ의 ladder형 및 cage형의 구조.

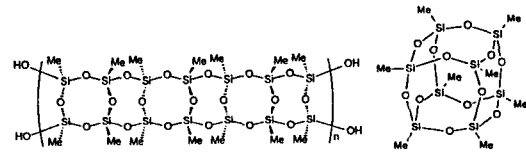


그림 8. MSSQ의 ladder형 및 cage형의 구조.

높고, 흡습율이 낮은 유전율($k=2.9$)의 박막을 얻을 수 있다. 그러나, 대기중의 산소와 수분에 대한 반응성이 있고, 기계적 물성이 좋지 않아 이에 대한 개선이 요구된다. 따라서 지금 현재 HSSQ는 SiO_2 와 복합막(composite layer) 형태로 소자 제작에 사용하고 있다. 상용화된 HSSQ는 Dow Corning사와 일본의 TOK가 공급하고 있다.

3.1.2 Methyl Silsesquioxane(MSSQ)²⁸

HSSQ의 -H 대신 $-\text{CH}_3$ 그룹이 Si에 치환되어 있으며 HSSQ와 마찬가지로 ladder, cage 또는 이들의 혼합형 형태로 존재한다(그림 8 참조). 증가된 Si-C 양 때문에 경화 후 얻어진 박막의 유전율은 HSSQ 보다 낮고($k=2.7$), 400°C 이상의 고온과 수분에 대해서도 매우 안정하며, 낮은 잔류 응력과 HSSQ보다 높은 crack resistance를 가지고 있으나, 박막의 두께가 두꺼운 경우에는 만족할만한 기계적 강도를 나타내지 못하기 때문에 개선의 필요성이 있다. 상용화된 MSSQ로는 Allied Signal사의 Accuspin® T-18과 Technegias사의 GR650F 등이 있다.

3.2 Spin-On형 무기고분자 저유전체

Spin-on형 무기분자와는 달리 spin-on 고분자들은 경화 중 축합반응에 의한 물의 생성이 없으며 크랙에 대한 저항이 커서 단일 층으로 박막을 제조할 수 있는 장점이 있다. 반면 열에 약하고 기계적 강도 및 CMP 내성이 낮고, 다루는 시스템 자체가 매우 복잡해지는 단점이 있다. 일반적으로 고분자를 용액에 녹여 코팅하는 방법과 올리고머 또는 단량체를 코팅하고, 가열에 의해 경화반응을 진행시켜 피막을 형성하는 방법이 있다.

3.2.1 Polyimide^{19,29}

Polyimide(PI)는 전기적, 기계적, 화학적, 열적특성($>550^\circ\text{C}$)이 우수하기 때문에 오래전부터 ILD용 물질로의 사용이 검토되어 왔었으며, 전자재료 등의 분야에서는 국내에서도 많은 연구가 진행되어, LCD 배향막 등에서의 연구도 활발하다.^{30,31} 그럼에도 불구하고 PI 필름 자체의 흡습율(3.5 wt%)이

높아 ILD로서의 사용에 제한이 있었다. 표 5에서 나타난 바와 같이 최근 불소가 함유된 PI가 개발이 되면서 흡습율과 유전율을 낮추어 2.3의 유전상수를 달성할 수 있었다.³² 그러나 이 PI계 물질들은 유전상수의 이방성이 크고 고온공정시($>400^\circ\text{C}$)의 불소화합물의 out-gassing 현상에 의해 계면박리 등의 현상이 발생하는 단점도 있다.

3.2.2 Divinyl Siloxane bis-Benzocyclobutane (DVS-BCB)^{33,34}

단량체를 코팅하고, 가열에 의해 경화된 피막을 형성시키는 DVS-BCB는 그림 9와 같은 구조의 단량체가 사용된다. 반응은 benzocyclobutane 고리가 분해되면서 diene기(o-quinodimethane : o-xylylene)를 생성하고 이것이 DVS-BCB의 이중결합과 반응하여 cyclohexane ring을 형성하는 것으로, 궁극적으로는 고리화된 열경화형 박막을 형성하는 것이다. 이 반응의 장점은 반응 중 생성물이 없어 균일한 피막의 제조가 가능하고, 화학구조적으로 친수기 또는 극성기가 존재하지 않기 때문에 피막자체가 친유성(hydrophobic)이라는 특성이 있다. 따라서 흡습율이 매우 낮아 전기적으로 안정하며, 복잡한 화학구조와 다양한 2차 망상구조 형성으로 인하여 무정형이기 때문에, AF_4 와는 달리 전기적으로 거의 등방성을 나타낸다. 경화된 피막의 유전상수는 2.7 정도의 낮은 값이 보고되어 있다. 단점으로는 열안정성이 아르곤 분위기 하에서 350°C 로 비교적 낮고 대기 중에서의 산화 안정성이 낮다는 점 등이다. 현재 Dow Chemical에서 공급되고 있다.

3.2.3 Perfluorocyclobutane(PFCB)^{35,36}

Perfluorocyclobutane(PFCB) 역시 단량체를 직접 코팅하여 열경화 중합반응을 이용한 것이다. 그림 10에 나타난 것과 같이 perfluoroethylene기가 열에 의해 이량화하여 cyclobutane 고리가 생성되면서 전체적으로는 경화반응이 일어나 치밀한 피막이 형성된다. 일반적인 cyclobutane 고리와는 달리 perfluorocyclobutane은 열안정성이 우수하며, 구조상 균일한 등방성의 전기적 특성을 나타낸다. 다만,

표 5. 불소를 포함한 PI의 주요 특성

Polyimides (dianhy./diamine)	Dielec. Const. (out of plane)	H ₂ O Abs. @85% RH(%)	CTE(ppm) (in plane)
PMDA/4,4'-ODA	3.2	3.5	31
BPDA/PPD	3.1	1.4	4
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 _m	2.3	0.8	40

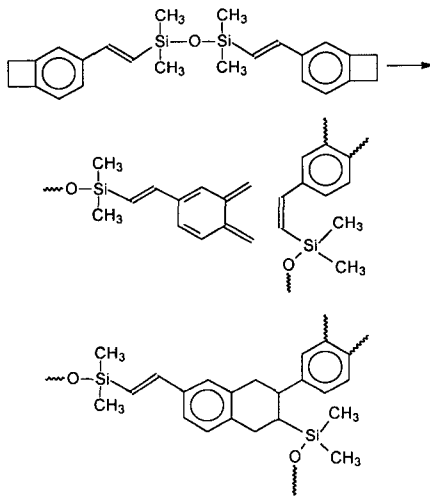
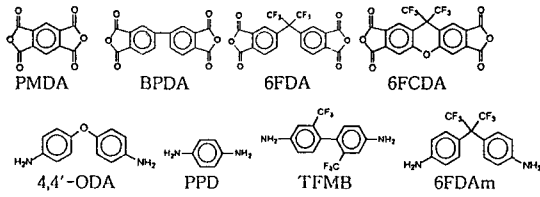


그림 9. DVS-BCB의 경화 반응기구.

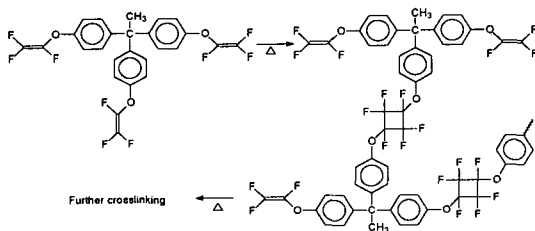


그림 10. PFCB의 경화 반응기구.

불소가 다량 함유되어 있기 때문에 나타나는 일반적인 문제점들, 예를 들면, 접착력이 낮고, 고온 또는 건식 에칭 시의 불소원자에 의한 오염 그리고 불소와 금속과의 반응으로 인한 가스발생 및 박리문제

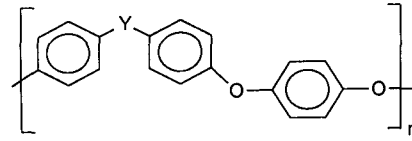


그림 11. Polyarylene ether의 기본구조 (Y=ketone, sulfone, etc.).

등이 주의할 점이다.

3.2.4 Polyarylene Ether(PAE)³⁷

그림 11에 나타낸 PAE는 불소기를 함유하지 않으면서도 낮은 유전상수를 가지고($k=2.6\sim 2.8$, 등방성), 우수한 열안정성($\sim 450^\circ\text{C}$)과 함께 수분과 용매에 대한 높은 안정성을 보이며, 축합반응을 하지 않으므로 장기간 보관할 수 있는 장점이 있다. 그리고 화학구조상으로 흡습율($<0.4\%$)이 낮고 무기물에서 일반적으로 발생하기 쉬운 크랙에 대한 내성이 높다. 또한, 경화된 박막은 SiO_2 나 금속에 우수한 접착력을 보이며 CMP공정에 적합한 우수한 기계적 성질을 갖는다. 그러나 유리전이온도(260°C)가 낮아 고온공정에 문제가 된다. 현재 상용화된 PAE로는 Allied Signal사의 FLARETM 2.0, Schumacher사의 VELOX 등이 있다.

3.2.5 SILK

현재 Dow Chemical사에서 공급하는 SILKTM는 silicon 및 불소를 전혀 포함하지 않고 소량의 산소만을 포함하는 방향족의 열경화성 고분자라는 것이 외에는 자세한 화학구조는 알려져 있지 않다.³⁸ 경화된 박막의 유전율은 2.65이며, 경화온도는 $400\sim 450^\circ\text{C}$, 그리고 유리전이온도는 490°C 로 알려져 있다. 이 물질은 지금까지 열거한 Spin-on형 유기고분자 저유전체 중에서 향후 구리칩 제조공정에 적용될 가능성이 가장 높다고 판단되어 많은 연구투자 및 칩 제조공정의 적용성 테스트가 이루어지고 있다.

3.3 혼성계, 유기 하이브리드 및 다공성 물질

유기 또는 무기물에 공기($k=1$)을 포함시켜 전체적인 유전율을 낮추고자 하는 접근 방법으로서 나노미터 크기의 기공을 매트릭스 내에 균일하게 분산시킨 것이다. 매트릭스로서는 polyimide,³⁹ silica,^{40,41} silsesquioxane^{42,43} 등이 주로 사용된다. 기공을 만드는 물질로서는 용매, 열분해성 고분자 등이 사용되며, 경우에 따라서는 계면활성제⁴⁴⁻⁴⁶ 등이 이용되기도 한다. 유전율은 기공의 분율에 따라 $k=1.3$ 까지도 조절이 가능한 "extendable"형의 저유전 물질이어서 매우 중요한 차세대 저유전물질로 인식되고 있

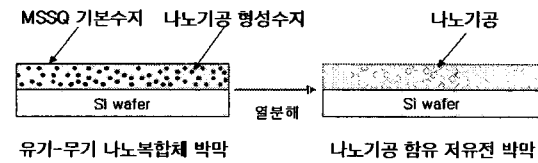


그림 12. 나노기공을 함유한 구리배선용 저유전체 박막.

으나, 기공이 많이 포함되면 기계적 강도가 낮아진다는 단점이 있어 개선의 필요성이 있다.

3.3.1 Polyimide(PI) Nanofoam

내열성이 큰 PI 블록의 말단에 poly(propylene oxide)와 같은 낮은 열분해온도를 갖는 고분자를 블록공중합체 형태로 공중합한 것으로 코팅하여 박막화하면 나노미터 크기로 미세상분리된 물질이 형성된다. 이를 경화 후 고온으로 가열하여 저내열성 고분자를 분해시키면 내열성 고분자 매트릭스 내에 나노미터 크기의 기공이 남게되는데 이것이 PI nanofoam이며, 2.2~2.8정도의 유전율을 가진다. 주로 IBM 등에서 연구되었으나, 고온(370~400 °C)에서 생성된 나노기공이 붕괴(collapse)되는 문제점등이 알려져 있다.

3.3.2 Nanoporous Silica^{40,41}

무기 다공질 재료로 잘 알려진 Aerogel 또는 Xerogel은 alkoxy silane(TEOS)과 물 및 알콜을 혼합하여 졸-겔 반응을 유도하여, 경화된 겔 피막을 형성시킨 후, 서서히 용매를 건조하거나(Xerogel) 또는 임계온도 및 압력에서 용매를 제거하여(Aerogel) 열린기공(open cell) 형태의 다공체를 제조한 것이다. 건조 및 열처리 공정이 길고 흡습성이 높으며, crack 내성이 약하고, 막의 강도가 낮은 문제점 등이 있으나, 계속적인 연구의 결과로 많은 개선이 이루어지고 있다. 반도체 저유전체로의 응용은 미국의 Allied Signal, Sandia 국립연구소, Texas Instrument 등에서 반도체 ILD 재료로의 적용성을 검토하고 있다.

3.3.3 Porous Organosilicate^{42,43}

IBM과 Dow Chemical사가 현재 많은 연구를 진행시키고 있는 다공성 유기실리케이트는 TEOS 대신 triethoxysilane으로 부터 출발한 MSSQ와, 열분해성 고분자인 기공형성체(poragen; e.g., poly(ϵ -caprolactone))의 나노템플레이팅 기술을 이용한 것으로서, 나노미터 크기의 닫힌 기공을 구현이 가능하였으며, $k=2.1$ 의 저유전체 박막을 만들었다. 나노기공은 박막을 430 °C까지 가열하여 MSSQ수

지 내에 분산되어 있는 poragen을 열분해시켜서 형성하였으며 열적, 전기적으로 우수한 저유전체 박막을 얻을 수 있었다. 그림 12에 나노기공을 함유한 저유전체 박막을 제조하는 방법을 간략하게 나타내었다. 최근에는 일본의 JSR, Asahi Glass 등에서도 연구가 진행되고 있다고 알려져 있으며, 또한 Dow Corning에서는 MSSQ 와 poragen 대신 HSSQ와 고비점 탄화수소를 매트릭스와 기공형성체로 사용하는 새로운 방법의 연구도 활발히 진행되고 있다. 다만 현재까지 개발된 대부분의 물질들의 기계적 물성, 특히 crack 저항성이 만족스럽지 못한 상태이다.

4. 향후 추세 및 결론

앞서 열거한 다양한 저유전 물질 중에서 미국의 SEMATECH와 같은 연구기관에서 오랫동안 물성 측정 및 소자 적용성 테스트를 거친 결과, 향후 구리칩 제조에 사용될 가능성이 있는 저유전 물질로 몇 개의 물질을 꼽고 있다. 유전율이 약 2.7 부근의 건식 박막성형(CVD)가 요구되는 경우, Applied Materials사의 Black DiamondTM(또는 carbon-doped SiO₂)가 가장 가능성 높다고 판정되어 많은 소자 제작을 이 물질을 사용하여 수행하고 있다. 또한, 유전율이 2.7 부근이 요구되는 습식 spin-on형 박막 형성의 경우, 앞서 언급했듯이 Dow Chemical사의 SiLK 유기고분자가 가장 유력하다고 알려져 있다. 그러나 유전율이 2.5 이하인 저유전 물질은 아직도 어떤 물질이 구리칩 소자제작에 사용될 수 있다고 확실히 결론지을 수 없다. 다만, 매트릭스 내에 나노기공을 닫힌기공 형태로 균일하게 분산시킨 다공성 유기실리케이트 박막이 가능성이 높다고 하나, 이의 소자제작 적용성 여부를 더 자세히 살펴봐야 한다. 표 1에의 미국 SIA Roadmap에서 살펴 보았듯이, 구리배선을 이용한 초고속 논리소자 제작에는 저유전 물질이 가장 중요하다. 다만, 아직도 유전율이 2.5 이하인 소자제조 적용이 가능한 물질이 선정되지 않아, 향후 저유전 물질의 개발이 초고속 소자 제작에 가장 중요한 관건이 될 것으로 기대한다.

지금까지는 반도체의 층간 절연막으로의 저유전물질에 대하여 살펴보았으나, 저유전물질의 중요성은 여기에만 국한되지 않는다. 즉, 반도체 칩의 구동속도가 점점 빨라져 칩의 구동속도가 1 gigaHz에 도달하게 함에 따라 현재 에폭시를 주재료로 사용하고

있는 봉지재 및 PCB용 재료의 저유전 물질로의 대 변혁이 예상된다. 또한 공정의 단축 및 공해문제 발생축소를 위해 감광성기를 도입한 감광성 저유전체의⁴⁷ 필요성이 크게 예상되기 때문에 이에 대한 적극적인 준비가 필요한 시점이다. 현재 저유전 물질 연구를 포함한 반도체 재료 및 장비 관련 연구개발프로그램은, 국내에서는 과학기술부와 산업자원부가 공동으로 주관하는 System IC 2010 등이 있으며, 미국, 일본 등에서도 기업과 연계한 국가 연구프로그램이 진행되고 있다.

참 고 문 헌

1. P. Singer, *Semiconductor International*, Nov., p. 67 (1997).
2. a) *MRS Bulletin*, **22**(10), Oct. (1997); b) See also <http://www.public.itrs.net>.
3. a) L. Geppert, *IEEE Spectrum*, p. 23, Jan. (1998); b) See also <http://www.future-fab.com>.
4. A. K. Stamper, V. McGahay, and J. P. Hummel, *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-98**, 1 (1997).
5. W. W. Lee and P. S. Ho, p. 19 in reference 2(a) (1997).
6. As general references: a) C. Case, P. Kohl, T. K. Kikkawa, and W. W. Lee, Eds., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 476 (1997); b) L. Peters, *Semiconductor International*, p. 64, Sept. (1998); c) H. J. Cha, *Polymer Sci. and Tech. (Korea)*, **7**, 12 (1996).
7. S.-M. Yun, K.-H. Bae, H. Y. Chang, H. M. Lee, D. C. Kim, and C.-K. Choi, *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-98**, 20 (1997).
8. T. Usami, H. Ishikawa and H. Gomi, *Mater. Res. Soc. Symp.*, **476**, 69 (1997).
9. W. F. Gorham, *J. Polymer Sci., Part A-1*, **4**, 3027 (1966).
10. S. Chow, W. Loeb, and C. J. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2325 (1969).
11. J. Gaynor and A. Ralstone, *Semiconductor International*, p. 73, Dec. (1997).
12. W. Bolbier, M. Asghar, H. Pan, and L. Celewicz, *J. Org. Chem.*, **58**, 1827 (1993).
13. J. A. Moore, X. Tang, and C.-I. Lang, *Polymer Preprint*, **38**(2), 389 (1997).
14. J. A. John and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5011 (1994).
15. C. I. Lang, G.-R. Yang, and T.-M. Lu, *Mater. Res. Soc., Symp. Proc.*, **381**, 45 (1985).
16. T. C. Nason, J. A. Moore, and T.-M. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1866 (1992).
17. G. B. Blanchet, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 479 (1993).
18. D. Poporici, M. Meunier, and E. Sacher, *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-98**, 44 (1997).
19. T. Strunskus and M. Granze, "Polyimide", eds. by M. K. Ghosh and K. L. Mittal, p. 187, Marcel Dekker, 1996.
20. D. R. Cho, *Polymer Sci. and Tech. (Korea)*, **6**, 499 (1995).
21. A. B. Weber, R. Pockelmann, and C. P. Klages, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A16**, 2120 (1998).
22. Y. Matsubara, K. Endo, T. Tatsumi, H. Ueno, K. Sagai, and T. Horiuchi, *Tech. Digital. Electron. Devices Meeting*, 369 (1996).
23. K. Endo, p. 55 in reference 2(a) (1997).
24. J. Kim, K. D. Wise, and J. W. Grizzle, *IEEE Int. Symp. Semicond. Manuf., Conf. Proc.*, B/37 (1997).
25. M. J. Loboda and G. A. Toskey, *Solid State Technol.*, p. 99, May (1998).
26. E. Sabin and G. Albrecht, *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-98**, 136 (1997).
27. M. J. Loboda, C. M. Grove, and R. F. Schmeider, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2861 (1998).
28. C. T. Chua, G. Sarkar, and X. Hu, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4007 (1998).
29. "Advances in Polyimide Science and Technology", eds. by C. Feger, M. M. Khojastech, and M. S. Htoo, Technomics Publ., Lancaster, 1993.
30. K.-Y. Choi, M. H. Yi, M. Y. Jin, and W. Huang, *Korea Polym. J.*, **4**, 117 (1996).
31. M. H. Yi, W. Huang, M. Y. Jin, and K.-Y. Choi, *Macromolecules*, **30**, 5606 (1997).
32. B. C. Auman, p. 15 of reference 29 (1993).
33. S. Martin, M. Mills, P. Townsend, and D. Castillo, "Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications", eds. by R. Ellwanger and S.-Q. Wang (Materials Research Society), p. 23, 1995.
34. C. Case and A. Kornblit, "Low Dielectric Constant Materials and Interconnects Workshop Proc. (SEMATECH)", p. 387, 1996.
35. R. Triphol, H. W. Boone, D. Perahia, K. Ivey, E. Ballard, A. B. Hoeglund, P. A. Babb, and D. E. Smith, Jr., *Polymer Mater. Sci. Eng.*, **80**, 197 (1999).
36. D. W. Smith, Jr. and D. A. Babb, *Macromolecules*, **29**, 852 (1996).
37. A. A. Goodwin, F. W. Mercer, and M. T. McKenzie, *Macromolecules*, **30**, 2767 (1997).
38. A. Rajagopal, C. Gregoire, J. J. Lemaire, and J. J. Pireaux, M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, K. maex, and J. J. Waeterloos, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **17**, 2336 (1999).
39. (a) H. J. Cha, J. L. Hedrick, R. Dipietro, T. Blum, R. Beyers, and D. Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1930 (1996); (b) J. L. Hedrick, J. Labadie, T. P. Russell, D. Hofer, and V. Waharker, *Polymer*, **34**, 4717 (1993).
40. D. M. Smith, J. Anderson, C. C. Cho, and B. E. Gnade, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **371**, 261 (1995).
41. R. S. List, C. Jin, S. W. Russel, S. Yamanaka, L.

- Olsen, L. Le, L. M. Ting, and R. H. Havemann, *Jpn. Soc. Appl. Phys./IEEE Elec. Dev. Soc. Symp. VLSI Tech.*, **77** (1997).
42. J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Carter, V. Volksen, D. Y. Yoon, and M. Trollsas, *Adv. Mater.*, **10**, 1049 (1998).
43. a) J. F. Remenar, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. D. Miller, D. Y. Yoon, S. M. Kim, and M. Trollsas, *Polymer Preprint*, **38**, 631 (1998); b) C. V. Nguyen, K. R. Carter, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. L. Jaffe, 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).
44. T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
45. Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
46. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
47. M. Y. Jin, K.-Y. Choi, and D. W. Park, *J. Korean Soc. Imaging Sci & Tech.*, **4**, 76 (1998).