

# 반도체 금속배선공정을 위한 저유전율 고분자 재료

이 원 규

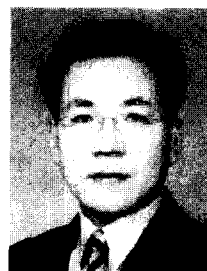
## 1. 서론

초고집적 반도체 소자 개발의 한계를 돌파하기 위한 다양한 시도가 계속되고 있다. 초미세 패턴 형성기술과 게이트용 고유전율 박막의 구현과 더불어 DRAM에서는 캐패시터 구조의 개선과 비메모리 소자의 경우는 다층 금속배선구조에 있어서 저유전율 층간 절연막과 구리금속배선의 도입이 필수적이 되고 있다. 또한 강유전체를 이용한 기억소자 (FeRAM) 등 새로운 소자의 개발도 진행되고 있다. 이와 같은 반도체 개발에 있어서 공통되는 것은 신기술과 신재료의 도입이 필수적이라는 것이다 (표 1). 따라서 신재료 개발의 범주에서 고분자의 역할 및 기여 가능성에 대한 것을 알아 보는 것은 매우 의미있을 것으로 사료된다.

반도체 제조공정은 실리콘 기판 중에 트랜지스터를 형성하는 공정 (기판 공정 또는 FEOL ; Front end of the line)과 배선을 형성하는 공정 (배선 공정 또는 BEOL ; Backend of the line)으로 구분해서 생각하는 경우가 많다. 배선기술은 반도체 집적 회로에서 개별 트랜지스터를 서로 연결하여 회로를 구성하는 전원공급 및 신호전달의 통로를 실리콘 위에 구현하는 기술로서 이 분야는 비메모리 소자가 기술을 선도하고 있다. 다층 금속배선공정의 미세화의 가속으로 밀접하게 배열된 금속배선 간의 정전 용량과 미세금속선의 저항이 증가함으로 RC(Resistance-Capacitance) 지연효과가 크게 나타나게 되어 소자의 동작속도를 저하시키는 문제를 야기시킨다.<sup>1-3</sup> RC 지연문제를 해결하기 위한 노력으로

저유전율 재료와 높은 전도성을 갖는 구리와 같은 금속재료를 사용하는 것으로 해결의 실마리를 잡게 되었다 (그림 1). 기존에 사용하는 알루미늄을 구리로 변경하면 약 35%의 RC 지연을 감소시키며 유전체 막으로 SiO<sub>2</sub> (k~4)를 공기 (k=1)로 변경할 경우 RC 지연은 약 75% 감소하는 것으로 나타났다.

2002년도 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 개정판에서<sup>2</sup> 제시한 배선기술의 향후 동향을 살펴보면 130 nm 기술단계 (2001년~)의 저유전율 절연막의 유전상수는 k<2.7, 90 nm 단계(2004년~)는 k<2.4, 끝으로 65 nm 단계(2007년~)에서는 k<2.1로 제시하고 있다 (표 2). 기술단계에 따라 요구되는 저유전상수를 갖는 신물질의 개발과 더불어 미세화에 따른 구리 등 저저항 금속박막 형성기술의 획기적 발전이 요구됨을 알 수 있다. 따라서 저유전율 박막재료 개발 및 적용은 반도체 업계에서는 필수 불가결한 현안임을 알 수 있다. 현재 전세계적으로 많은 기업과 연구소에서 활발하게 개발연구가 진행 중에 있으며 여러 가지 유기 및 무기 저유전율 재료들



이원규

1985 서울대학교 화학공학과 (학사)  
 1987 한국과학기술원 화학공학과 (석사)  
 1995 한국과학기술원 화학공학과 (박사)  
 1985~2002 하이닉스반도체(주) 수석연구원  
 2002~강원대학교 화학공학과 조교수  
 현재

### Low-k Polymer Materials for Semiconductor Metal Interconnect Process

강원대학교 화학공학과 (Won Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea) e-mail:wglee@kangwon.ac.kr

표 1. 초고집적 반도체 소자 개발에 요구되는 신재료와 기술

신재료 기술	구리배선기술	저유전율 박막기술	강유전체 박막기술
응용 Device	· 고성능 Logic LSI · 다층 배선 구조	· 고성능 Logic LSI · 다층 배선 구조	· DRAM capacitor 구조 · 강유전체 memory (FeRAM)
요구되는 성능	· bulk에 가까운 고유 저항값 · 채움성/step coverage · Cu에 대한 우수한 barrier막	· 막으로서의 안정성 · 가공성(contact hole) · 밀착성, 열안정성	· 막의 열적, 화학적 안정성 · 막의 가공성 · LSI process와의 정합성
신규개발에 필요한 Process 및 장비	· Cu성막 process/CVD법 sputter법/plating법 plating액 관리기술 · Cu 용 세정기술 · Cu 공정오염 평가기술 · Cu막용 seed층 형성기술	· 비저유전율막 형성기술 CVD법 · Spin coating법 · 표면중합성(고분자) · Dry etching기술 · Photo resist ashing 기술	· 강유전체박막형성기술 MOCVD법/ Sol-gel법/sputter법 · Etching 가동 기술 · 전극금속막형성기술 · 전극금속막가공기술 · 강유전체막용충간/passivation막 기술

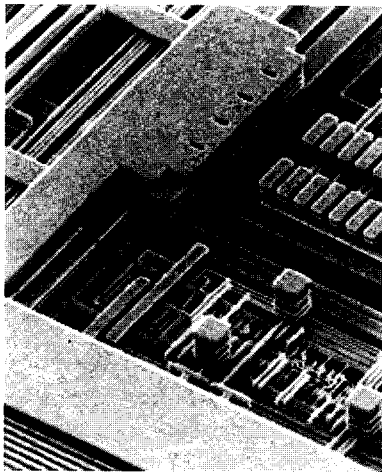


그림 1. 반도체 소자의 구리금속배선(층간절연막을 제거한 상태).

이 발표되고, 일부는 반도체 공정적합성에 대한 평가가 이루어지고 있는 상황이다. 본고에서는 반도체 공정에서 적용되거나 기대되는 저유전율 박막 재료로서 고분자 재료에 대하여 알아 본다.

## 2. 반도체 금속배선 공정에서의 저유전율 재료의 요구특성

저유전율 재료의 공정적용을 성공적으로 하기 위해서는 우선 요구되는 유전상수를 가져야 하며, 이와 더불어 재료적 특성과 관련된 공정에서 요구되는 특성들을 만족시켜야 한다: (1) 열적, 전기적, 기계적으로 적합한 물성, (2) 금속배선공정에 참여하는 다른 재료와의 적합성, (3) 세정, 식각, 화학기계적 연마 (chemical mechanical polishing, CMP)

표 2. Interconnection Technology Requirements from ITRS (2002 revised)

Year of First Product Shipment	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
DRAM Half Pitch (nm)	130	115	100	90	80	70	65
MPU Half Pitch (nm)	150	130	107	90	80	70	65
Number of metal levels	8	8	8	9	10	10	10
Interlevel metal bulk (minimum expected)-dielectric constant (k)	<2.7	<2.7	<2.7	<2.4	<2.4	<2.4	
Interlevel metal effective (minimum expected)-dielectric constant (k)	3.0~3.6	3.0~3.6	3.0~3.6	2.6~3.1	2.6~3.1	2.6~3.1	
Total Interconnect Length(m/cm <sup>2</sup> ) active-active wiring only, excluding glove level	4086	4843	5788	6879	9068	10022	11169

□ -Solutions exist. □ -Solutions being pursued.  
 ■ -No known solutions.

그리고 후속 열처리에 대한 공정적합성, (4) 고순도화 및 저가화의 가능성, (5) 반도체 소자의 동작 수명보다 긴 내구신뢰성 등을 들 수 있다. 유전체가 갖추어야 할 열적 특성의 중요한 것으로 적어도 알루미늄처리 공정과 연관된 425 °C까지의 온도에서 열적 안정성을 유지하고, 소자동작시 열방출을 원활하게 하기 위하여 실리콘 산화막의 열전도 (12.0 mW/cm °C)에 근접하는 것이 요구되며, 온도 변화에 따른 균열을 없애기 위하여 낮은 열팽창계수 (<10 ppm/°C)를 가져야 한다. 저유전율 재료의 전기적 특성으로는 누설전류와 파괴전압이 실리콘 산화막과 유사하고 전하모음 (charge-trapping) 특성이 낮아야 한다. 다른 재료와의 적합성으로는 접착

력이 우수하고 유전상수의 상승을 가져오는 흡습성과 수분에 의한 공정의 신뢰성 저하를 가져올 수 있는 투습성이 낮아야 한다. 단위공정 적합성에서는 적당한 강도로 CMP공정시 연마공정성이 유지되어야 한다. 또한 금속배선 간의 연결을 위한 비아홀 (via hole) 식각공정에서의 하층 또는 상층 막과의 식각선택도를 가지며 식각 후 감광제 제거공정에서 산화반응에 의한 저유전율 재료의 손상 또는 변형이 없어야 한다. 그리고 금속층간막 (inter-metal dielectric, IMD) 공정시에 도포 및 평탄화 특성이 우수해야 한다. 환경적인 측면으로 저유전율 재료의 성막 방법에서의 회전도포법을 사용하는 경우 유독성 용매가 사용되지 않도록 하여야 한다. 표 3에 저유전율 재료들에 대한 요구특성을 정리하였다.

### 3. 저유전율 고분자 재료 연구

IMD 재료로서 고분자는 유전상수 측면보다 그것들이 갖는 많은 물성에 대한 연구가 우선적으로 요구된다. 고분자 재료들이 보이는 비등방성 열적, 전기적 그리고 기계적 성질이 저유전율 재료로서의 유용성에 문제점으로 부각되기 때문이다. 가장 좋은 저유전율 재료는 표 3에 나타난 여러 가지 물성 기준을 충족시켜야 한다는 것은 재론의 여지가 없다. IMD 재료로서 고분자 재료를 사용하기 위하여

표 3. Requirements for Low  $k$  Materials

Film properties	Manufacturing
<ul style="list-style-type: none"> <li>Dielectric constant:               <ul style="list-style-type: none"> <li>Bulk: <math>k &lt; 2.5 - 3.0</math></li> <li>Effective: <math>k &lt; 3.0</math></li> </ul> </li> <li>Thermal stability:               <ul style="list-style-type: none"> <li>High thermal conductivity</li> <li><math>T_g &gt; 400</math> °C, stable above 425 °C for short periods</li> <li>Low expansion</li> </ul> </li> <li>Electrical properties:               <ul style="list-style-type: none"> <li>High reliability</li> <li>Leakage current: similar to <math>\text{SiO}_2</math></li> <li>Breakdown field: similar to <math>\text{SiO}_2</math></li> <li>Dissipation factor: <math>&lt; 0.01</math></li> <li>Low charge trapping</li> </ul> </li> <li>Film composition:               <ul style="list-style-type: none"> <li>Low film stress</li> <li><math>&gt; 2</math> mm thick cracking threshold</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Integration               <ul style="list-style-type: none"> <li>Good adhesion to metals (Ta, TaN, TiN, Cu), oxides/nitrides</li> <li>CMP compatible</li> </ul> </li> <li>Minimize need for liner/capping films</li> <li>Etch selectivity to nitrides, oxides, oxynitrides</li> <li><math>\text{O}_2</math> ash /solvent compatible</li> <li>Avoid <math>\text{C}_2\text{H}_6</math>, <math>\text{C}_3\text{H}_8</math> (CVD)</li> <li>Avoid toxic solvents (spin-on dielectrics)</li> </ul>

서는 박막 형태로 만들어야 하는데, 박막화의 방법으로는 크게 고분자 용액을 사용하는 회전도포법과 화학기상증착법으로 대별할 수 있다. 현재 두 가지 방법에 대한 우열을 가리지 못하고 있으나, 그것은 재료의 선택과 반도체 제조공정의 선택의 문제로 여기에서 논할 성질의 것은 아니다. 표 4는 IMD 후보로서 연구된 고분자 재료들을 정리한 것이다. 본 절에서는 저유전율 고분자 재료에 대한 보다 상세한 접근을 하였다.

#### 3.1 이중방향족 고분자

이중방향족 고분자구조는 유사 구조를 한 순수 페닐계 고분자보다 더 높은 열적 안정성과 유리전이온도를 가진다. 잘 알려진 polyimide계로 poly(benzoxazole), poly(arylene ether oxazole), poly(phenyl quinoxaline), poly(quinoline), poly(arylene ether thiazole)들은 고온 안정성을 가지는 고분자의 예이다. 방향성 고리가 고분자 사슬에 강한 쌍극자 모멘트를 일으킬 경우 막의 유전율을 크게 증가시키는데, 이중방향족 고분자에 쌍극자 대칭성을 주면 유전상수를 감소시킬 수도 있다. 그러나 아직까지 이러한 개념을 도입하여 저유전율 재료를 만들려는 시도가 거의 없는 상황이다.

##### 3.1.1 Polyimide

프리폴리머 형태로 다루어지는 polyimide는 1980년도 초기부터 반도체 제조공정에 적용되기 시작하여 현재도 저유전율 재료로 활발하게 연구되고 있다.<sup>4</sup> 흡습특성, 유전성질의 비등방성, 실온에서의 느린 축합 반응, 분자량 그리고 용액의 점성 등은 polyimide의 ULSI 소자 적용을 제한하는 요소들이 된다.<sup>5-7</sup> 고분자 측쇄의 극성 성질에 의해 polyimide는 2.5 보다 높은 유전상수를 가지나 열적 안정성이 뛰어나고 ( $T_d > 450$  °C), 200~350 °C 범위의 유리전이온도를 가지며, 열팽창계수는 다른 저유전율 고분자에 비하여 비교적 낮은 값을 가진다. Polyimide의 이용은 일반적으로 불용해성과 불용용성을 가져오는 강한 엔탈피 상호작용과 강성 사슬 때문에 용도가 제한되기도 한다. Polyimide 박막의 합성은 2단계로 이루어진다 (그림 2). 첫 단계에서 poly(amic acid)는 실온에서 dianhydride와 diamine의 반응에 의해 제조되는데 이때 단량체 쌍당 두 개의 물분자가 떨어지는 축합 반응이 일어난다. 생성된 고분자는 *N*-methylpyrrolidone (NMP) 같은 강한 극성 비양자성 용매에 녹는다. 이 고분자 용액을 기판에 회전도포하고 연속되는 단계에서

표 4. Summary of Properties of Low  $k$  Materials for ULSI Interconnects

Compound	Dielectric constant	$T_g$ (°C)	RI	Water absorption (%)	Stress (MPa)	Gap-filling ( $\mu\text{m}$ )	Cure temp. (°C)	Weight loss (wt%)
Poly(arylene ether)	2.4~3.0	290		0.15			425	<1.0
Poly(arylene ether oxazole)	2.6~3.0	170~200 $T_d=450$						
Fluorinated poly(arylene ether) (FLARE®)	2.4~2.7	175~265		0.2~1	30~50	0.1~0.8	450	0.5
Parylene N	2.6	$T_d>390$		0.01	40	<0.15	450	
Parylene F	2.4	$T_d=530$				<0.15		
Parylene AF4	2.2	$T_m=510$	1.548		100	0.18	420~450	0.5
Polyimide	3.2~3.6	>350		0.5~3.0				5~40
Fluorinated polyimide	2.6~2.8	>350		1.5			425	<0.1
Poly(naphthalene) N	2.4	$T_d>570$					570	
Poly(naphthalene) F	2.2	$T_d>590$						
Bisbenzo(cyclobutane)	2.6~2.8	$T_d>350$		0.23	85	<1	250	~1
Perfluorocyclobutane	2.4	400		0.2	40	<0.25	380	~1.0
PTFE (Teflon®)	1.9	$T_d>250\sim300$		<0.01	25~27		400	4~60
Poly(phenyl quinoxaline)	2.8	365					450	
Poly(quinoline)/bismaleimide	2.9~3.1	280~300					280	2~3
Poly(benzoxazole)	2.8	300					350	
Polyindane	2.6	$T_d>450$						
Poly(norborene)	2.4~2.6	>350		~0			450	5
Hybride polyimide								
Silsesquioxane	<3	$T_m>250$	1.58	0	30~40	<0.1	450	6
Xerogel/areogel	1.1~2.5	N/A				0.1	300~400	
Hydrogensilsesquioxane	2.9	>500	1.37	<1.5	-130	<0.1	350~450	<3
SiO <sub>2</sub>	3.8~4.2	>800	1.46	0	-700	<0.35	not issue	None

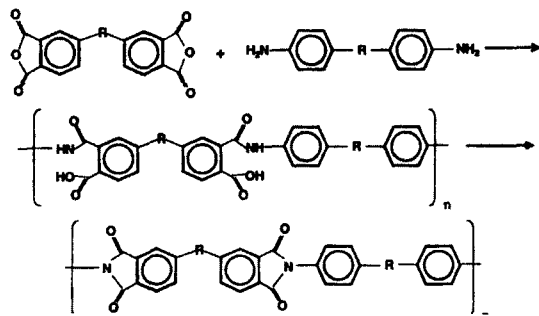


그림 2. Synthesis of polyimide thin films takes place in two steps.

poly(amic acid)의 300~400 °C에서 경화과정의 이미드화로 polyimide 막을 형성한다.

### 3.1.2 Fluorinated Polyimide

통상적인 polyimide는 유전상수가 3.2~3.6로 IMD 용으로 사용하기에는 다소 높은 편이어서 불소 치환에 의한 유전상수의 저하가 시도되었다.<sup>8</sup> 그림 3의

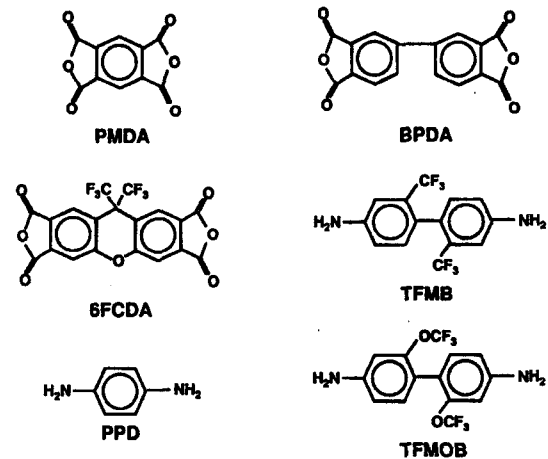


그림 3. Monomers lead to rigid fluorinated polyimides.

단량체들의 조합 (CPMDA/BPDA/TFMOB/ODA)에 의하여 강성 polyimide를 형성하며 그림 4의 단

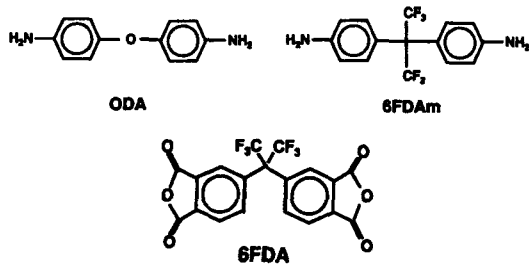


그림 4. Monomers lead to more flexible fluorinated polyimides.

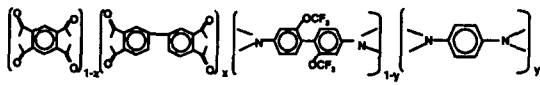


그림 5. Highly rigid structure of a promising fluorinated polyimide.

량체 조합 (PMDA/6FDA/TFMOB/ODA)에서 연성 polyimide를 얻게 된다. 유망한 fluorinated polyimide들은 강성 구조를 갖는데 그림 5가 대표적인 예이다. 이 고분자의 유전상수는 2.6~ 2.8이며, 유리전이온도는  $T_g > 350$  °C이고 ~1% 정도 흡습성이 있다. 그리고 열적 안정성이 뛰어나다 (425 °C에서 시간당 0.1% 미만의 무게 손실).

### 3.1.3 Poly(benzoxazole)

Poly(benzoxazole) (PBO)는 bis(*o*-aminophenols)과 diacid chloride의 축중합 반응에 의해 제조된다. 보통 PBO는 유기 혹은 수용성 용액에 불용성이다. 그러므로 이런 고분자들은 프리폴리머 형태로 회전도포시킨다. 유전상수는 2.6~3.0의 범위이다. 카르복실기가 없는 PBO는 polyimide와 비교해 볼 때 더 낮은 유전상수를 가지나 이보다 낮은 유전상수를 얻기 위한 불소화는 효과적이지 않다. Non-fluorinated PBO은 금속표면에서 좋은 접착성을 가진다.<sup>9</sup> 상당량 불소 치환된 PBO의 접착성은 접착 촉진제를 사용하면 개선된다. 고분자 주쇄에 이미드 고리, 아마이드기 그리고 에테르기를 포함하는 PBO는 높은 열적 안정성, 좋은 기계적 성질과 낮은 유전상수를 나타낸다.<sup>10,11</sup>

### 3.1.4 Poly(phenyl quinoxaline)

Poly(phenyl quinoxaline) (PPQ)는 매우 유독한 *m*-cresol과 같은 용매에서 방향족 테트라케톤과 방향족 테트라아민 간의 축중합 반응으로 제조되며 대개 비정질이고 높은 분자량을 가진다.<sup>12</sup> 따라서 PPQ 용액의 점도는 매우 높다. PPQ의 화학

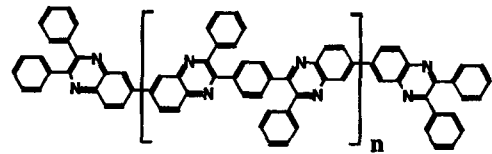


그림 6. Chemical structure of poly(phenyl quinoxaline).

구조는 그림 6와 같다. 이와 같은 PPQ는 공기 중에서 500 °C에서 분해되고 유리전이온도는 365 °C이다. 1% 까지의 흡습성이 관찰되기도 하나 유전상수는 2.8 정도이다.

### 3.1.5 Poly(quinoline)

Poly(quinoline)은 고온 고분자의 부류에 속하며 4,4'-bis(2-aminobenzoyl) biphenyl ether와 다수의 diacetyl과 diphenacetyl의 방향족 단량체로부터 합성된다.<sup>13,14</sup> Poly(quinoline)은 뛰어난 열 및 산화 안정성을 가지고 있어 300 °C에서 100시간 후에도 전혀 무게 손실이 없음을 보여준다.<sup>15</sup> 또한 poly(quinoline)은 높은 구조적 규칙성을 가지고 있어 높은 결정화도에 따른 높은 유리전이온도 ( $T_g$ 의 범위는 250~420 °C,  $T_m$ 은 450~550 °C)와 비등방성 특성들을 보인다. Poly(phenyl quinoxaline)의 경우는 용해도가 문제가 되는데 왜냐하면 매우 유독한 용매인 *m*-cresol이 회전도포 시 용매로 필요하기 때문이다.

### 3.1.6 Poly(arylene ether oxazole)

200 °C에서 *N,N'*-dimethylpropylene urea에 들어 있는 방향족 bisphenol과 oxazole 유도체 간의 친핵성 축중합반응으로 합성된다. 유전상수는 알지 못하지만 작용기 기여법으로 추정된 값이 2.6~2.8 이다.<sup>16</sup> Poly(arylene ether oxazole)은 450 °C에서 안정하고 205 °C에서  $T_g$ 를 나타내며, 가열된 NMP와 DMAc과 같은 비유독성 용매에서 좋은 용해도를 보인다.

### 3.1.7 Poly(arylene ether) (PAE)

$T_g$ 는 290 °C이나 425 °C에서 2시간의 질소에서 열처리에 의한 무게 손실은 1%보다 적다고 보고 되어질 정도로 열적 안정성이 높다.<sup>17</sup> 유전상수는 2.4에서 3.0까지로 발표되었으나 굴절률이 1.67로 유전상수가 3.0 또는 그보다 클 것으로 추정된다. 실리콘, 실리콘 산화막, 알루미늄과의 접착력이 우수하며 단차매립 특성이 우수하다. 그리고 가교 후에 좋은 기계적 물성을 보인다. 그러나 아직까지 metal-insulator-metal(MIM) 구조에서의 유전상수

측정결과가 발표되지 않았다. **그림 7**에 화학구조를 나타내었다.

### 3.1.8 Fluorinated Poly(arylene ether)

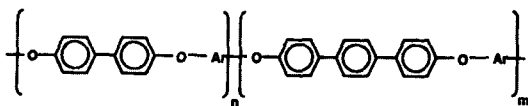
이런 고분자들은 0.25  $\mu\text{m}$  급 이하인 반도체 소자공정에서 polyimide를 대체하여 사용된다. 열적 안정성은 polyimide ( $T_g > 350\text{ }^\circ\text{C}$ )와 비교되지만 2.4 정도의 낮은 유전상수를 가지고 있다. Poly(arylene ether)는 높은  $T_g$ 에 의한 열적 안정성을 바탕으로 온도증가에도 좋은 기계적 강도를 나타낸다. Allied Signal사에서 열적 안정성과 낮은 유전상수를 가지는 FLARE<sup>®</sup> (fluorinated poly(arylene ether))를 제조하여 발표하였다.<sup>18,19</sup> FLARE<sup>®</sup>는 유전상수가  $>2.5$ 로 좋은 단차매립 특성과 접착력 등에 대한 검증을 거친 상태로 반도체 제조 시 금속배선용 IMD 재료로 적용이 기대된다. Fluorinated poly(arylene ether)은 방향족 diol인 decafluorobiphenyl의 축합반응에 의하여 합성된다 (**그림 8**).

### 3.2 탄화수소계 고분자

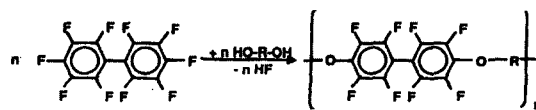
대부분의 고분자들은 약간이나마 수분을 흡수하는 경향이 있다. 흡수에 의한 유전상수의 상승을 배제하기 위한 방법은 무극성 구조를 사용하는 것이다. 탄화수소계나 탄화불소계 고분자들에서는 이것이 가능하다. 탄소와 수소만 포함된 고분자들은 거의 0% 수분 함유도를 나타낼 수 있으며 그 예로 폴리에틸렌 ( $k=2.3$ ) 또는 폴리스티렌 ( $k=2.6$ )와 같이 낮은 유전상수를 갖는 재료를 들 수 있으나 열적 안정성의 제한으로 IMD 재료로서의 사용이 제한된다. 따라서 상대적으로 열적 안정성을 갖는 탄화수소계 고분자 재료로 poly(norbornene)과 polyindane에 대하여 알아본다.

#### 3.2.1 Polyindane

Polyindane은 diisopropenylbenzene 또는 유



**그림 7.** Structure of nonfluorinated poly(arylene ether) (PAE).



**그림 8.** Structure of fluorinated poly(arylene ether).

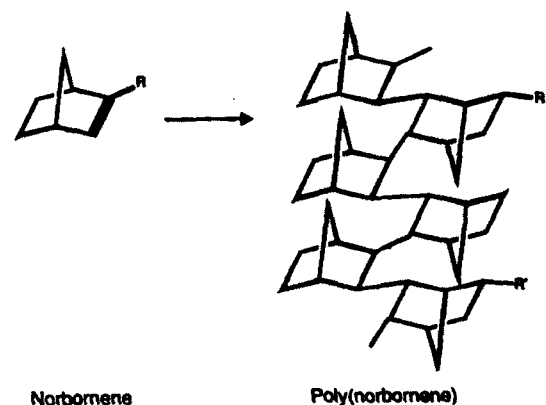
사한 단량체의 음이온 중합으로 합성된다.<sup>20,21</sup> 이들 고분자는 420  $^\circ\text{C}$ 의 분해온도를 나타낸다. 유전상수는 폴리스티렌과 유사한 2.6이며 일반 유기용매에서 쉽게 용해되고 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 회전도포하여 박막을 형성할 수 있다.

#### 3.2.2 Poly(norbornene)

Poly(norbornene)은 라디칼 중합을 통해서 cyclic olefin norbornene으로부터 만들며 경화 polycyclic 구조를 가진다 (**그림 9**). 열분해 온도는 435  $^\circ\text{C}$ 이며  $T_g$ 는 365  $^\circ\text{C}$ 이다. 탄화수소 주쇄에 기인하여 흡수율은 매우 낮은 0.1% 미만으로 유전상수는 2.2이다.<sup>22</sup> 단단한 구조를 가져서 1% 미만의 작은 연성을 갖지만 열팽창계수는 50-72 ppm/ $^\circ\text{C}$ 로 매우 높은 편이며 기판과의 접착특성이 좋지 않다.

### 3.3 탄화불소계 고분자

고분자 재료들 가운데 불소계 고분자들로 일반적으로 흡습성이 없고 매우 낮은 유전상수 ( $k < 2.3$ )를 나타낸다. 그러나 열적 안정성 문제로 지방족 불소계 고분자의 경우 고온에서 IMD 재료로서의 적용이 제한된다. 하지만 300-350  $^\circ\text{C}$ 의 공정 온도를 갖는 구리배선공정에서는 상당히 유망한 재료로 들 수 있다. 다른 제한적인 요소로 fluoroalkyl 사슬은 hydrophobic/lipophobic 성질을 갖고 있어 모든 기판과의 접착성이 저해되는 특질을 갖는다. 이것은 기판을 플라즈마 표면처리나 기계적 표면처리를 통하여 접착력을 향상시킬 수 있다. 탄화불소계 고분자의 열팽창계수는 상대적으로 커서 고결정성 poly(tetrafluoroethylene)은 25  $^\circ\text{C}$ 에서 녹는점인 327  $^\circ\text{C}$ 까지 온도를 올리면 3% 정도 팽창하게 된다. 그럼에



**그림 9.** Poly(norbornene) derived from cyclic olefine norbornene.

도 불구하고 낮은 유전상수를 갖는 탄화불소계 고분자는 향후 ULSI 소자 공정 적용성이 매우 큰 재료로 들 수 있다.

### 3.3.1 Poly(tetrafluoroethylene)

발표된 유전상수가 1.9로 가장 낮은 고분자 재료로 PTFE 또는 Teflon<sup>®</sup> 로 많이 알려졌다. 그러나 열적 안정성이 좋지 않아 250-350 °C에서의 열분해 특성으로 ULSI의 BEOL 공정적용이 현재로 어려운 실정이다. 또한 화학기계적 연마에 대한 기계적 강도가 좋지 않은 실정이다. 이러한 기계적 특성은 탄화불소 사슬의 가교를 통하여 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.<sup>23</sup>

### 3.3.2 Teflon AF

Teflon AF는 tetrafluoroethylene과 2,2-bis(trifluoro-methyl)-4,5-difluoro dioxole의 비정질 공중합체이다 (그림 10). 이것은 회전도포법과 화학기상증착법으로도 박막 형성이 가능하다.<sup>24,25</sup> 유전상수는 1.9이고 유리전이온도는 160 °C이다. Teflon AF 막의 공기 중 열분해는 360 °C에서 시작된다. 이런 특성들은 Teflon AF의 반도체 공정적용에 심각한 제한을 준다.

### 3.3.3 Poly(naphthalene)F

유전상수 2.2의 매우 낮은 유전상수를 가지고 모든 조사된 고분자 중에서 가장 뛰어난 열적 안정성을 가진 고분자로 질소분위기에서 590 °C까지 안정성을 유지한다.<sup>26</sup> 고체 전구체인 1,2-diethynyl-tetrafluorobenzene의 hot wall CVD 방법으로 poly(naphthalene)F를 증착하며 그 구조는 그림 11과 같다. 증착된 박막은 모든 용매에 불용성을 보인다. 이 고분자 연구에서 주요한 문제는 parylene AF와 poly(naphthalene)N의 경우와 같이 원료의 유용성이다.

### 3.3.4 Parylene AF4

Poly(*p*-xylene)의 불화 재료 (parylene AF4로 불림)는 화학기상증착 공정으로 20-40 mtorr의 저압에서 tetrafluoro-*p*-xylylene의 저온 (-13 °C) 증합으로 합성되며 그 과정은 그림 12와 같다. Paryl-

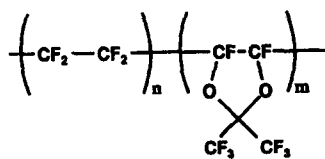


그림 10. Structure of Teflon AF.

ene AF4은 2.2의 유전상수를 가지고 있고 열분해는 질소분위기에서 530 °C 정도에서 일어난다.<sup>27</sup>

### 3.4 유기-무기 혼성재료

#### 3.4.1 Divinylsiloxane-benzocyclobutene

Divinylsiloxane-benzocyclobutene (DVS-BCB)은 Dow Chemical사에서 개발한 무기-유기 복합 재료이다. DVS-BCB 단량체는 [4+2] 고리화 부가 반응에서 benzocyclobutene 고리와 반응할 수 있는 2중 결합을 포함한다(그림 13).<sup>28</sup> 분자 간 고리화 부가 반응은 가교를 이끌어 내는데 이유는 모든 단량체는 2개의 2중 결합과 2개의 benzocyclobutene 고리를 포함하고 있기 때문이다. DVS-BCB 경우 안에서 polyimide 또는 poly(benzoxazole)의 다중축합반응에서는 중합도중 휘발성물질

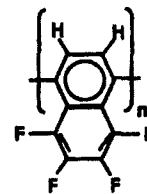


그림 11. Structure of poly(naphthalene)F.

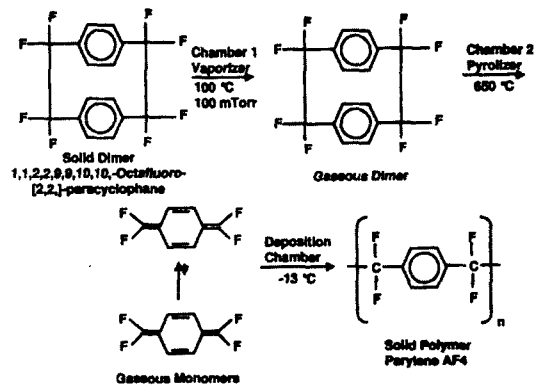


그림 12. Synthesis of parylene AF4 by CVD technique.

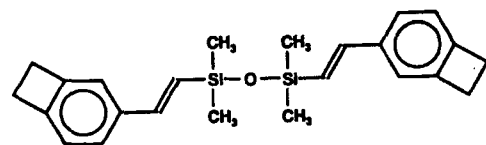


그림 13. Divinylsiloxane-benzocyclobutene (DVS-BCB) monomer.

이 생성되지 않아 증합에 의한 수축효과가 작다. 또한 극성기가 없어 흡습성이 작은 것이 관찰된다. DVS-BCB 막은 비정질이며 경화된 경우에 2.7 정도의 유전상수를 갖는다.

### 3.4.2 Hydro-와 Alkylsilesquioxane

O-Si-O 주쇄를 갖는 siloxane 계 저유전을 무기 고분자는 반도체 공정에서 실리콘 산화막의 특성과 유사성으로 주목 받고 있는 재료이다. Poly-siloxane의 기계적 열적 특성이 매우 좋으나 siloxane의 경우에는 깨지기 쉽고 균열이 없는 박막을 얻기 매우 어려운 점이 있으며 유전상수 역시 그리 낮지 않은 편이다. 이와 같은 siloxane 구조에 수소 또는 메틸기를 부가하면 사다리 구조의 silsesquioxane을 얻게 된다. 이런 혼성 고분자는 tri-alkoxysilane ( $\text{HSi}(\text{OR})_3$ )의 증합으로 얻을 수 있으며 예상외로 경화 후 상당히 낮은 탄소 함유도를 나타낸다.<sup>29</sup> 일반적으로  $\text{SiO}_{3/2}\text{R}_{1/2}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ) 구조를 갖고 있는 hydrogensilesquioxane(HSQ)와 methylsilesquioxane (MSQ)은 각각의 실리콘원자는 3개의 산소원자와 수소 또는 탄소원자 1개와 결합되어 있으며 말단에 있는 실리콘원자는 하이드록실기를 갖고 있다. 따라서 경화 과정에서 축합으로 3차원의 가교망상구조를 얻게 된다. 보통 경화온도는 회전도포 후 400 °C 부근에서 일어난다. HSQ막은 3.0 범위의 유전상수를 갖는데 Si-H 결합이 산화환경에 매우 민감하여 400 °C 이상에서의 경화된 막의 처리는 유전상수의 증가를 가져와 거의 실리콘 산화막의 유전상수와 비슷한 4.0까지 증가한다.<sup>30</sup> 따라서 HSQ의 IMD 재료로서의 사용시 공정상의 세심한 주의를 필요로 한다.<sup>31</sup> HSQ를 수소대신 메틸기로 치환하면 사다리 구조의 MSQ를 얻을 수 있는데 가교된 등방성 망상구조는 HSQ와 비슷하다. MSQ의 유전상수는 2.7 (1 MHz)까지 낮출 수 있고, Si-CH<sub>3</sub> 결합이 Si-H 결합보다 산화에 더 안정하여 MSQ의 경우 불활성기체 하에서 500 °C 이하에서는 분해되지 않는다.<sup>20</sup>

### 3.5 고분자 미세 다공성 저유전율 재료

Aerogel과 xerogel을 기반으로 한 실리카는 많은 양의 공기가 혼합되어 매우 낮은 유전상수를 나타낸다. 그러나 많은 양의 용매 이외에 비용매 물질을 제거하여야 하기 때문에 제조하기가 쉽지 않다. 그것에 따른 수축으로 높은 내부 응력을 가져와 균열의 원인이 될 수 있다. 고분자 나노 발포막의 제조에서 물리적 또는 화학적 발포제 주입에 의

한 막의 발포는 보통 1 μm 이상의 지름을 가진 기공을 만들어 낸다. 왜냐하면 거품형성에 따른 표면 응력 때문이다. 따라서 그런 물질은 금속 간 혹은 층 간 유전체로 사용될 수 없다. 그러나 초임계 이산화탄소에 의한 발포는 반도체 제조에서의 응용이 제안되었다.<sup>32</sup> 초임계 발포제의 사용은 건조에 의해 발포막에 수반되는 문제점인 내부 응력 감소와 발포막의 무너짐을 피할 수 있게 해준다. 그리고 발포 polyimide 막은 1 GPa 부근의 탄성율을 갖는 것이 알려졌다 (벌크막은 2 GPa). 현재 많은 연구자들에 의해 반도체 소자에 적용 가능한 유기 또는 무기계 다공성막에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>33-37</sup> 그러나 이들 재료에 대한 유전상수 측면보다는 이들 재료가 과연 반도체 공정과의 적합성을 가지느냐가 최대의 관심사가 될 수 있다.

## 4. 결론

지금까지 주로 저유전율 고분자 재료에 대한 것을 살펴보았다. 저유전율 재료는 초고집적 반도체 소자의 속도향상에 필수 불가결한 재료로 인식되고 있다. 무기계 및 유기계 재료에 대한 관심이 높아지고 개발에 박차를 가하고 있는 상황이다. 반도체 공정에 사용 가능한 저유전율 재료는 박막에서의 낮은 유전상수를 바탕으로 열적, 기계적 그리고 화학적 성질과 금속배선구조의 집적화 과정에서의 공정적합성이 필수적 요구사항이 된다. 따라서 상당히 까다로운 조건을 만족시켜야 한다는 개발의 어려움을 갖고 있다. 지금까지 여러 반도체 소재관련 회사와 연구소에서 수많은 재료들을 발표하였지만, 그 중 단지 몇 가지만 반도체 공정에 본격적인 도입 단계에 있다. 그러나 아직까지 반도체 공정에서 요구되는 조건을 완벽하게 만족시키는 저유전율 재료가 없는 실정이다. 따라서 재료의 불완전성을 보완하는 적극적인 접근으로서의 반도체 공정의 개선도 병행하여 이루어져야 한다는 것에 대다수 반도체 업계 및 관련 연구자들이 공감하고 있는 상황이다. 따라서 재료 연구자들은 반도체 공정기술자와 협동으로 반도체 금속배선공정에 사용될 수 있는 저유전율 재료의 개발을 수행하는 것이 성공의 지름길임을 인식해야 한다. 우수한 신재료의 개발로 반도체 산업의 성장에 일조할 수 있기를 기대한다.



## 참 고 문 헌

1. P. V. Zant, "Microchip Fabrication: A Practical Guide to Semiconductor Processing", p. 1, McGraw-Hill, New York, 2000.
2. International Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Association (2002). see: <http://public.itrs.net>.
3. T. N. Theis, *IBM J. Res. Develop.*, **44**, 379 (2000).
4. R. M. Geffken, *IEDM Technical Digest*, 542 (1983).
5. Y. K. Lee and M. Fryd, "The Chemistry of the Semiconductor Industry", eds. by S. J. Moss and A. Ledwith, p. 282. Chapman and Hall, New York, 1987.
6. M. L. Wallach, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26**, 953 (1968).
7. M. Fryd, in "Polyimides", ed. by K. L. Mittal, p. 377, Plenum, New York, 1984.
8. B. C. Aumann, *Proceedings of DUMIC*, 295 (1995).
9. R. Sezi, G. Schmid, W. Radlik, D. Krabe, and K. Buschick, *11<sup>th</sup> International Conference on Photopolymers*, p. 49. McAfee, NJ, 1997.
10. M. Bruma, J. W. Fitch, and P. E. Cassidy, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., C*, **36**, 137 (1990).
11. J. G. Hilborn, J. W. Labadie, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **23**, 2854 (1990).
12. P. M. Hergenrother, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 303 (1976).
13. J. K. Stille, J. F. Wolfe, S. O. Norris, and W. Wrasidlo, *Polym. Prepr.*, **17**, 41 (1976).
14. S. O. Norris and J. K. Stille, *Macromolecules*, **9**, 496 (1976).
15. A. L. Rusanov, A. M. Berlin, N. M. Belomoina, M. L. Keshtov, and O. N. Budylna, *6<sup>th</sup> International Conference on Polyimides and Other Low k Dielectrics*, p. 3, McAfee, NJ, 1997.
16. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers", p. 231, Elsevier, Amsterdam, 1976.
17. R. N. Vrtis, K. A. Heap, W. F. Burgogne, and L. A. Rovesov, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **443**, 171 (1997).
18. K. S. Y. Lau, J. S. Drage, N. P. Hacker, N. M. Rutherford, R. R. Katsanes, B. A. Korolev, T. A. Krajewski, S. P. Lefferts, H. Sayed, P. R. Sebahar, A. R. Smith, W. B. Wan, and E. C. White, *Proceedings of VMIC*, 92 (1996).
19. N. H. Hendricks, K. S. Y. Lau, A. R. Smith, and W. B. Wan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **385**, 59 (1995).
20. C. B. Case, C. J. Case, A. Kornblit, M. E. Mills, D. Castillo, and R. Liu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **443**, 177 (1997).
21. O. Nuyken, M. B. Leitner, and G. Maier, *Makromol. Chem.*, **192**, 3071 (1991).
22. N. Grove, S. A. Bidstrup, P. A. Kohl, R. A. Shick, L. H. McIntosh, and S. Jayaraman, *6<sup>th</sup> International Conference on Polyimides and Other Low k Dielectrics*, p. 49. McAfee, NJ, 1997.
23. V. Liberman, V. Malba, and A. F. Bernhardt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **443**, 15 (1997).
24. P. R. Resnick, *Polym. Prepr.*, **31**, 312 (1990).
25. R. Leung, T. Nakano, S. Case, B. Sung, J. Yang, and D. Choi, *Proceedings of DUMIC*, 47 (1997).
26. S. Zecchin, R. Tomat, G. Schiavon, and G. Zotti, *Synth. Met.*, **25**, 393 (1988).
27. A. S. Harrus, M. A. Plano, D. Kumar, and J. Kelly, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **443**, 21 (1997).
28. N. P. Hacker, *Mater. Res. Bull.*, **22**(10), 33 (1997).
29. N. H. Hendricks, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **443**, 3 (1997).
30. D. Töben, P. Weigand, M. J. Shapiro, and S. A. Cohen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **443**, 195 (1997).
31. B. T. Ahlburn, G. A. Brown, T. R. Seha, T. F. Zoes, Y. Yokose, D. S. Balance, and K. A. Scheibert, *Proceedings of DUMIC*, 36 (1995).
32. K. Jayaraj and B. Treadway, "Dupont Symposium on Polyimides", 1996.
33. B. Zhong, U. S. Pat., 6, 197, 913 (2001).
34. M. L. O'Neill, L. M. Robeson, W. F. Burgoyne, and M. Langsam, U. S. Pat., 6, 187, 248 (2001).
35. D. M. Smith, W. C. Ackerman, and R. A. Stoltz, U. S. Pat., 6, 171, 645 (2001).
36. R. P. Mandal, D. Cheng, and W-F Yau, U. S. Pat., 6, 171, 945 (2001).
37. T. W. Mountsier, U. S. Pat., 6, 054, 206 (2000).