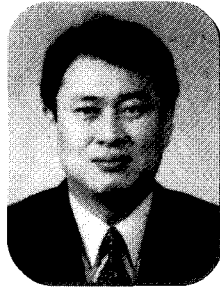
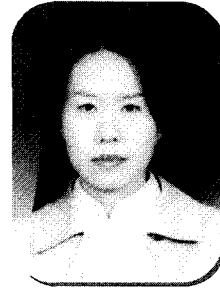


반도체 고집적화를 위한 고분자 물질 개발 동향



· 한학수 ·
연세대
화학공학과 교수



· 이보영 ·
연세대
화학공학과 석사과정

1. 서론

오늘날 첨단 전자 소재로 각광 받고 있는 반도체는 크게 메모리와 비메모리 반도체로 나눌 수 있다. 대표적인 메모리 반도체인 DRAM의 경우에는 생산 원가를 낮추고 기억 용량을 증대하기 위해 집적도 향상과 공정 개발이 연구의 축을 이루고 있다. 비메모리 반도체의 경우는 집적도 향상 외에도 데이터 처리 속도를 향상시키는 것이 경쟁력 확보의 관건이 되고 있으며, MPU와 SOC를 그 대표적인 예로 들 수 있다. 데이터 처리 속도는 사용되는 재료의 특성에 의해 결정된다[1-3]. 특히, 저유전체는 주로 MPU 등의 비메모리 반도체의 속도 향상을 위해 필요한 재료이며, 우리가 흔히 알고 있는 DRAM으로의 잠재적인 적용 가능성은 현재로서는 크지 않은 것이 사

실이다. 오래 전부터 저유전막 적용의 필요성이 제기되어 왔지만 국내 반도체 산업이 DRAM에 치중되어 발전되어 왔기 때문에, 미국이나 일본, 그리고 심지어 대만의 반도체 산업에 비해 상대적으로 저유전막에 대한 개발 및 적용 연구가 등한시 되어 있었다.

하지만, 근년에 DRAM 편중에서 벗어나 비메모리 반도체 개발에 관심을 가지기 시작한 이후로 저유전막 적용 연구를 본격화하였다.

2. 저유전 재료의 필요성

저유전막의 필요성을 이해하기 위해서는 반도체 내부 구조와 RC delay에 대한 기본적인 이해가 필요하다. 반도체 chip의 내부를 살펴보면 데이터 처리를 담당하는 트랜지스터와 데이터를 외부로 전달하고 트랜지스터에 전원을 공급하는 interconnection으로 이루어져 있다. 데이터 처리 속도의 지연은 트랜지스터의 속도 지연에 기여하는 gate delay와 interconnection에서의 속도 지연에 기여하는 RC delay로 나눌 수 있다. Interconnection은 신호가 직접 전달되는 금속 배선(metal line)과 금속 배선 사이를 절연시키는 절연막으로 구성되어 있다. Device가 shrink함에 따라 gate delay는 감소하지만 RC delay는 증가하

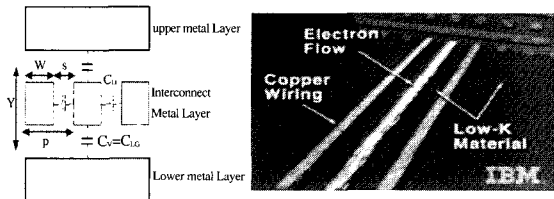


그림 1. 반도체 단위 소자 그림.

게 된다. 따라서 비메모리 반도체의 고집적화, 고속화를 달성하기 위해 RC delay를 감소시키는 재료를 찾는 것이 필수적이다. RC delay는 금속 배선의 비저항과 절연막의 유전율에 의해서 결정된다. 특히, 저유전막은 성막 방법이나 물질의 조성 변화에 따라 유전율을 낮출 수 있는 가능성이 아직도 많이 남아 있기 때문에 반도체 소자 업체나 재료 업체 모두 저유전막 개발에 매우 큰 관심을 가지고 있다[4-6]. RC delay의 문제를 해결하기 위한 노력으로 저유전율 재료와 높은 전도성을 갖는 구리와 같은 금속재료를 사용하는 것으로 해결의 실마리를 잡게 되었다. 기존에 사용하는 알루미늄을 구리로 변경하면 약 35%의 RC delay를 감소시키며 유전체 막으로 SiO₂(k=3.9~4.2)를 공기(k=1)로 변경할 경우 RC delay는 약 75% 감소할 것으로 예상된다(그림 2).

미국 SIA의 Road map은(표 1) 선포이 좁아질수록 소자의 정상적 구동을 위해서는 ILD 물질의 유전율은 낮아져야 하며, 배선물질 자체도 알루미늄에서 전기적 저항이 더욱 낮은 구리로 전환될 것이라고 보여주고 있다.

최근에 구리의 전기도금(electroplating)기술과 구리 금속의 식각 공정을 피할 수 있는 dual damascene(매

입공정, 상감공정:절연층에 구멍을 제작한 후 도체인 배선 물질을 나중에 매입하는 방식의 공정)이 개발되어 구리의 본격적인 반도체 배선물질로의 사용이 가능하여 졌다. 이 공정은 금속 식각과 gap fill에서 발생하는 문제를 쉽게 해결할 수 있기 때문에 CMP(chemical mechanical planarization : 화학적기계 연마법) 공정을 이용해야 함에도 불구하고 기존의 공정 보다 약 20% 이상의 가격 절감이 가능하다.

구리 배선 공정에서 저유전 물질의 중요성은 배선 재료인 알루미늄만 구리로 대체해서는 고집적화/고속화의 목표를 달성 할 수 없고, 반드시저유전 물질의 사용이 동시에 이루어져야만 가능하다.

표 1. 국제 반도체 Road map(ITRS).

		Near-term years					Long-term years				
		2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2010	2013	2016
* Pitch (nm)	DRAM	130	115	100	90	80	70	65	45	32	22
	MPL	150	130	107	90	80	70	65	50	35	25
MPJ printed gate length	DRAM	90	75	65	53	45	40	35	25	18	13
	MPL	65	53	45	37	32	28	25	18	13	9.5
MPJ physical gate length	DRAM	135	110E	90B	75D	65E	55F	45G	35H	25I	18J
	MPL	150	130	107	90	80	70	65	50	35	25
Number of metal levels	DRAM	3	3-4	4	4	4	4	4	4	4	4
	MPL	8	8	8	9	10	10	10	10	11	11
Conductor effective resistivity	DRAM	3.3	3.3	3.3	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	MPL	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
ILD Effective Dielectric Constant	DRAM	4.1	3.0-4.1	3.0-4.1	3.0-4.1	3.0-4.1	2.6-3.1	2.6-3.1	2.3-2.7	2.3-2.7	2.1
	MPL	3.0-3.6	3.0-3.6	3.0-3.6	2.6-3.1	2.6-3.1	2.6-3.1	2.3-2.7	2.1	1.9	1.8

EXPECTED INTERCONNECT DELAY FOR COPPER AND LOW-k DEVICES

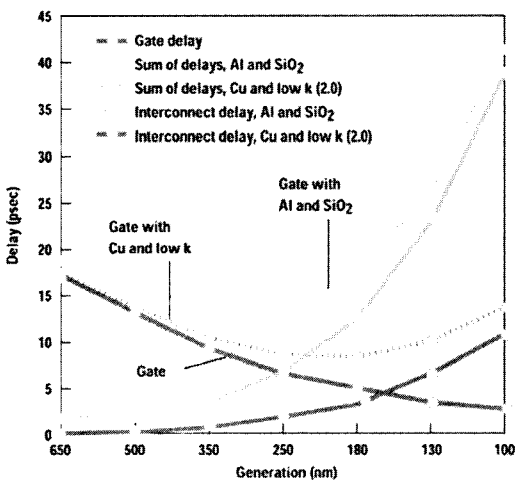


그림 2. 기술발전에 따른 게이트 및 배선의 신호 지연예측(source : ITRS).

3. 반도체 구리 배선 하에서의 저유전 재료의 요구 물성[8 - 11]

반도체 고집적화 및 고속화의 성공적인 달성에 저유전 물질이 지녀야 할 일반적인 물성을 살펴보면 다음과 같다(표 2).

열적, 기계적으로 우수한 물질들은 일반적으로 강하고 안정된 분자결합과 높은 분자결합 밀도를 가지게 된다. 그러나, 강한 결합과 큰 결합밀도는 대부분 편극화도(polarization)를 증가시키게 되며 이는 바로 유전상수의 증가에 직접적인 연관성이 있다. 특히, 유기 고분자에서는 기계적, 열적 안정성을 증가시키기 위해 편극화도가 높은 이중, 삼중 결합들이 많이 도입되는데, 이러한 분자구조는 그들의 유전 상수를 높이는 역할을 하게 된다. 전기음성도가 큰 불소 원자를 도입함으로써 유전율을 낮추기 위한 방법이 있는데, 이는 불소원자에 의해 전자들에 대한 결합력

표 2. 구리 배선 하에서 저유전 물질 요구 물성.

구분	요구 물성
Electrical properties	<ul style="list-style-type: none"> · Low dielectric constant $\epsilon \leq 3.0$ for initial replacement of SiO_2 ($\epsilon \sim 4.0$) $\epsilon \leq 2.5$ for next generation(ca. yr 2003) $\epsilon \leq 2.0$ before yr 2005 · High dielectric breakdown ($\sim 3\text{MV/cm}$) · Good thermal stability & low CTE - process/chip join cycles($400\sim 450^\circ\text{C}$)
Mechanical properties	<ul style="list-style-type: none"> · Tough mechanical properties to resist crack propagation · Good adhesion to barrier metal and liners · Cu chemical mechanical planarization(CMP) resistance for metal patterning · hardness, strength
Chemical properties	<ul style="list-style-type: none"> · Low moisture absorption · chemical resistance · Etch selectivity · No metal corrosion · Low gas permeability · Environmental safety
Thermal properties	<ul style="list-style-type: none"> · High thermal stability · Low CTE · Low thermal weight loss

표 3. Some low k material.

	Materials	Dielectric constant	Process
Inorganics	TEOS/ O_3 film	4.5	CVD
	PECVD silane oxides	3.9-4.1	CVD
	PECVD TEOS oxides	4.1-4.3	CVD
	Silicon dioxide	3.9-4.2	CVD
	HSSQ(Hydrogene silsequoxane)	2.9	Spin-on
	MSSQ(Methyl silsequoxane)	2.7	Spin-on
Organics	Fluorinated polyimides	2.6-2.9	Spin-on
	Polyimide nanofoam	2.2-2.8	Spin-on
	Fluorinated poly(arylene ether)	2.5-2.7	Spin-on
	Benzocyclobutanes(BCB)	2.6	Spin-on
	PFCB	2.2	Spin-on
	Parylene	2.3-2.5	CVD
	SiLK	2.3-2.65	CVD
Polynaphthalene	2.65	CVD	
Hybrids	Nanoporous silica	1.7-2.6	Spin-on
	Porous organosilicate		Spin-on

이 커져서 결과적으로 편극화도와 유전율을 낮출 수 있지만 불소원자의 열적 불안정성이 문제되고 있다.

현재 반도체 소자용 층간 유전체(ILD:interlayer

dielectric)로는 기존의 SiO_2 ($k = 3.9\sim 4.2$)에서 fluorosilicate glass(FSG, $k = 3.2\sim 4.0$)와 hydrogen-silsesquioxane(HSQ, $k = 2.9\sim 3.2$)을 거쳐서 보다 낮은 유전 상수를 가지는 다양한 물질들이 개발 중에 있다. 이미 미국의 Allied Signal, Applied Materials, Dow Coming, 일본의 JSR, Sumitomo, Asahi Glass 등과 같은 세계적인 회사들이 새로운 반도체용 저유전물질을 개발 및 생산에 있다(표 3).

4. 반도체 구리 배선 하에서의 저유전 물질

반도체 소자용 저유전 물질은 도포하는 방법에 따라서 회전코팅(spin-on) 방법과 화학 증착(CVD-chemical vapor deposition) 방법의 두 가지로 나누어진다.

화학 증착법은 진공 속에서 기체상의 물질을 증착하는 방식으로 반도체 공정에서 고려하는 중요 대상인 먼지나 여러 불순물로부터 공정을 보호할 수 있다. 또한 다층을 증착할 경우에는 위층의 증착시 발생하는 아래층의 부품현상이 일어나지 않는 장점이 있다.

회전코팅법은 유기물을 이용한 박막제조에 주로 이용되고 있는 것으로서 간단하게 이용할 수 있기 때문에 널리 사용되어진 기술이다. 그러나, 용매로 인한 공해발생, 작업환경의 오염, 유기용매의 잔류 등의 문제가 있기 때문에 주의가 필요하다.

4.1 화학 증착법(CVD)을 이용한 저유전 물질

대부분이 탄화불소계 고분자로서 고분자 재료들 가운데 일반적으로 흡습성이 없고, 매우 낮은 유전 상수($k = 2.3$)를 나타낸다. Fluoroalkyl 사슬은 hydrophobic/lipophobic 성질을 갖고 있어 모든 기판과의 접착성이 저해되는 특성을 갖는다. 그러나, 이것은 기판을 플라즈마 표면처리나 기계적 표면처리를 통하여 접착력을 향상시킬 수 있다.

4.1.1 Parylene[12-15]

Parylene는 그림 3에 대표적인 구조식을 나타내며 일반적으로 이량체로 형태를 가열에 의해 증발 또는 승화하면서 분해되어 반응성이 큰 p-xylylene 단량체

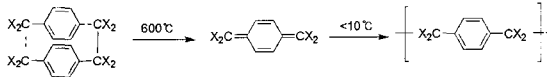


그림 3. Parylene N 의 일반적인 제조 방법.

가 생성되며, 이 반응성 단량체가 피착제 위에서 응축되면서 중합반응이 진행된다. 기체상에서 증착되기 때문에 액체상에서 나타나는 pinhole, fillet, bridge 같은 defect와 박막에서 나타나는 응력(stress)을 줄일 수 있다. 유전상수는 2.6이며, 분해온도는 420°C 로 알려져 있다. Parylene의 가장 큰 단점은 열적 안정성이 좋지 않다는 것이다. 400°C 에서 한시간 동안 가열하였을 때 10% 정도의 질량 손실을 가져온다.

4.1.2 Parylene AF₄TM[16]

이 물질은 Parylene의 열적 불안정성을 보완하고 좀 더 낮은 유전상수를 가지는 유기 고분자를 합성하기 위하여 불소를 포함시켜 합성되었다.

반응조건은 Parylene N과 비슷하나 이량체의 열분해 온도가 720°C 로 높고, 중합 온도는 -15°C 로 낮으며, 형성된 필름의 유전상수는 2.2, 분해온도는 520°C 이다.

4.1.3 Polynaphthalene[17]

1,2-diethylbenzene을 가열하여 기상화하면, 350°C 이상에서 방향족화를 동반한 중합이 일어나 갈색의 투명하고 치밀한 방향족 polynaphthalene 박막이 생성된다. 내열성, 내약품성, 내플라스마성이 매우 우수하지만, 산소에 민감하므로 불활성 기체 분위기 하에서 중합이 일어난다.

4.1.4 Poly(naphthalene)F[18]

유전상수 2.2, 열적 안정성이 매우 뛰어난 고분자로 질소분위기에서 590°C 까지 안정성을 유지한다. 구조는 아래 그림 4 과 같다.

4.1.5 Poly(tetrafluoroethylene)[19]

유전상수가 1.9로 가장 낮은 고분자 재료로 알려진 PTFE 또는 Teflon은 다소 떨어지는 열분해 특성으로 ($250\sim 350^\circ\text{C}$) ULSI의 BEOL 공정 적용이 현재로 어려

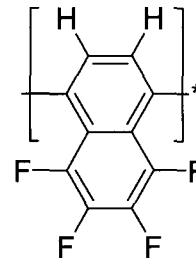


그림 4. Structure of poly(naphthalene)F.

운 실정이다.

4.1.6 Teflon AF[20, 21]

Dupont에서 개발한 tetrafluoroethylene과 2,2-bis(trifluoro methyl-4,5-difluoro-1,3-dioxalane)을 공단량체로 사용한 무정형 고분자이다. 유전상수 1.9, 공기 중 열분해는 360°C 에서 시작된다.

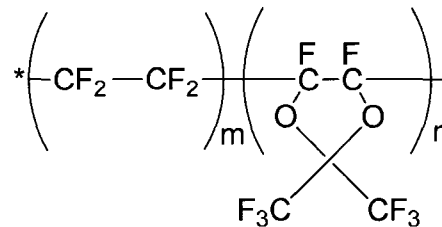


그림 5. Structure of Teflon AF.

4.2 스피ن 코팅(spin-on) 을 이용한 저유전 물질

대부분이 이종방향족 고분자구조로 유사 구조를 한 순수 페닐계 고분자보다 더 높은 열적 안정성과 유리전이온도를 가진다. 방향족 고리가 고분자 사슬에 강한 쌍극자 모멘트를 일으킬 경우 막의 유전율을 크게 증가시키는데, 이종방향족 분자에 쌍극자 대칭성을 주면 유전상수를 감소시킬 수도 있다.

4.2.1 Polyimide

Polyimide는 전기적, 기계적, 화학적, 열적 특성($> 550^\circ\text{C}$)이 뛰어나기 때문에 오래 전부터 중간절연물 질로의 사용이 검토되어 왔으며, 전자 재료 등의 분

야에서는 국내에서도 많은 연구가 진행되어 LCD 배향막 등에서도 연구가 활발하다. 흡습특성, 유전성질의 비등방성, 실온에서의 느린 축합 반응, 분자량 그리고 용액의 점성 등은 polyimide의 ULSI 소자 적용을 제한하는 요소들이다. 약 2.5 정도의 유전 상수를 지니며, 열적 안정성이 뛰어난 뿐 아니라, 열팽창계수는 다른 저유전율 고분자에 비하여 비교적 낮은 값을 갖는다.

Polyimide 박막의 합성은 두단계로 이루어진다. 첫 단계에서 diamine 과 dianhydride를 비극성용매에 녹여 poly(amic acid)를 합성한 후, 300~400°C의 curing 과정을 통해 polyimide 박막을 얻는다.

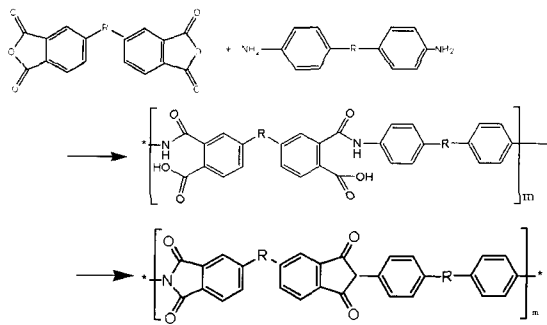


그림 6. Synthesis of polyimide thin film.

4.2.2 Fluonated polyimide[22-24]

불소, 주로 -CF₃기를 고분자의 주쇄 사슬이나 측쇄에 도입할 경우 내열성의 현저한 저하없이 유전상수의 감소 및 흡수율의 저하효과를 얻을 수 있다고 알려져 있으며, 이를 이용한 저유전체 polyimide 개발이 이루어지고 있다. 그러나, fluorinated polyimide 계 물질들은 유전상수의 이방성이 크고, 고온 공정 시 불소 화합물의 out-gassing 현상에 의해 계면박리 등의 현상이 발생할 단점이 있다. Du Pont의 Rogers는 Perfluoroalkyl group을 갖는 2,2'-bis(3,4-dicarbonylphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)와 oxydianiline(ODA)를 이용하여 polyimide를 제조하여 유전상수는 2.9, 흡수율은 2.0%, 열팽창계수 (thermal expansion coefficient, TCE)는 60ppm/°C, 유리전이온도 T_g는 290°C를 나타내고 있는 물질을 제조하였다.

Hoechst Celanese는 6FDA와 2,2'-bis(4-aminophenyl) hexafluoropropane(4,4'-FDA)을 이용하여 유전상수 2.65, T_g는 322°C, 그리고, 흡수율 1.1%의 우수한 성질을 갖는 SIXEF 44 제품을 제조하였다.

4.2.3 Poly(phenylquinoxaline)s[25]

이 물질은 열적 안정성, 기계적 물성, 금속에 대한 접착력이 우수한 저유전체 고분자이다.

대표적인 poly(phenylquinoxaline)s는 SILLION에 의해 합성된 rod-like PPQ(그림 8)로 용해성이 좋다. 365°C의 유리전이 온도를 가졌고 500°C 이상에서 열분해되는 열적 안정성을 가진 화합물로, 유전상수 2.8을 나타낸다

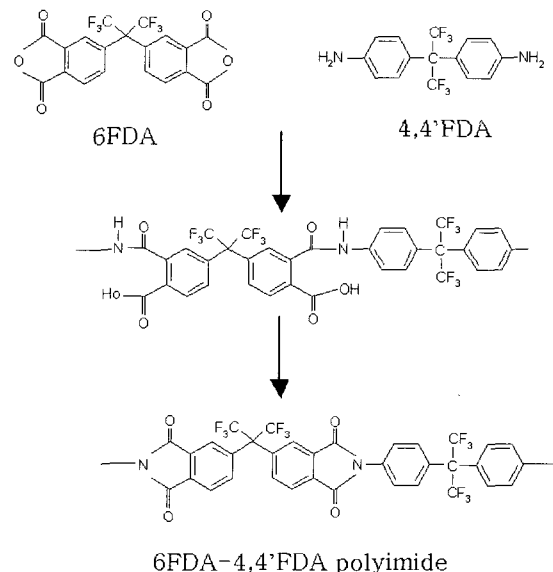


그림 7. Fluorinated 6FDA-4,4'FDA polyimide 합성 및 구조.

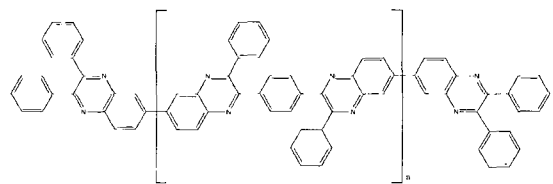


그림 8. Rod-like poly(phenylquinoxaline)s.

4.2.4 Poly(quinoline)s[26, 27]

이 물질은 600°C 이상에서 열분해되어지는 우수한 열적 안정성을 가지고 있으며, 유리전이 온도는 415°C 이상, 녹는점은 580°C로 알려져 있다.

상업적으로 현재 이 화합물은 Hitachi(PQ-100)에서 사용되고 있다.

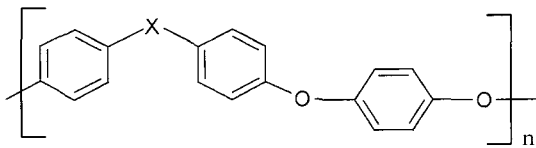


그림 9. Polyarylene ether의 기본구조 (X : ketone, sulfone).

4.2.5 Poly(arylene ether)[28]

Poly(arylene ethers)는 특히 용매에 쉽게 녹으며, 내열성, 절연성, 기계적 성질이 우수한 고분자재료로서 microelectronics의 절연물질로서 개발되고 있다.

현재 상용화된 poly(arylene ether)로는 Allied Signal사의 FLARETM과 Schumacher사의 VOLEX 등이 있다. FLARETM는 Al과 Cu metal line에 사용가능하며, 낮은 유전상수(k=2.8), 높은 유리전이 온도(400°C), 우수한 접착력(stud pull > 11psi), 높은 cracking threshold를 나타낸다.

4.2.6 Fluorinated Poly(arylene ether)[29,30]

0.25μm 급 이하인 반도체 소자공정에서 polyimide를 대체하여 사용된다. 높은 Tg에 의한 열적 안정성을 바탕으로 온도증가에도 좋은 기계적 강도를 나타낸다. 상용화된 FLARE^R은 유전상수가 >2.5로 좋은 단차매립 특성과 접착력 등에 대한 검증을 거친 상태로 반도체 제조시 금속배선용 IMD 재료로 적용이 된다.

4.2.7 Perfluorocyclobutane(PFCB)[31, 32]

그림 10는 단량체의 직접코팅과 열경화 중합반응을 이용한 PFCB의 구조를 나타낸다. 열안정성이 우수하며, 구조상 균일한 등방성의 전기적 특성을 나타내는 장점이 있다.

그러나, 불소가 다량 함유되어 있기 때문에, 낮은 접착력, 불소원자에 의한 오염, 가스발생, 박리문제 등의 단점이 있다.

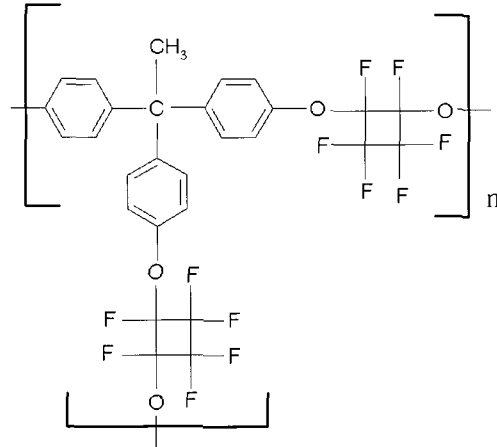


그림 10. Perfluorocyclobutane (PFCB).

4.2.8 SiLKTM[33]

저유전 재료로서 SiLKTM은 Dow Chemical사에서 개발된 것으로서 IBM, Tokyo Electron사 등에서 이용되고 있다. Silicon 및 불소를 전혀 포함하지 않는 (fluorine-free) aromatic hydrocarbon 계열의 열경화성 고분자인 것으로만 알려져 있다. 경화된 박막은 유전상수는 2.65(1MHz)이며, 수분 흡수율 0.24% (85%RH), 유리전이온도 > 490°C, 열적 안정성 (<1% weight loss/h) 450°C를 나타낸다. 또한 Spin-on형 유기 저유전 재료로서 구리와 Al gap-filling 효과가 뛰어나 많은 연구투자자와 제조공정의 응용이 이루어지고 있다.

4.2.9 Polynorbornene[34]

어떠한 극성 그룹도 가지고 있지 않지만, 낮은 유전상수(k=2.2)를 지녔으며, 365°C의 유리전이 온도를 가진 고분자이다. 일반적인 유기용매에 잘 녹으며 방향족 화합물에 비해서 낮은 열적안정성을 가졌다. 구조로 인한 특이성으로 인해 매우 낮은 신장성(elongation property)을 가진다.

4.3 유기-무기 혼성재료

4.3.1 Divinyl Siloxane bis-Benzocyclobutane(DVS-BCB)[35, 33]

높은 고형분의 양에도 낮은 점성도를 가지는 단량체를 코팅하고, 열처리에 의해 경화된 피막의 형성이 가능한 DVS-BCB는 그림 11와 같은 구조의 단량체가 사용된다. DVS-BCB의 장점은 반응 중 생성물이 없어 균일한 피막의 제조가 가능하며, 유전상수는 2.7 정도의 낮은 값을 나타내며, 화학 구조적으로 수분에 대하여 소수성(hydrophobic)이기 때문에 낮은 흡수율($\approx 0.14\%$)을 나타낸다.

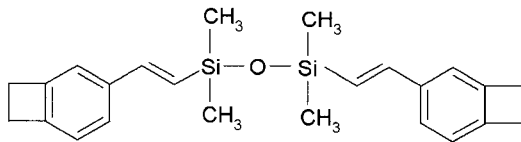


그림 11. Divinyl Siloxane bis-Benzocyclobutane (DVS-BCB) 단량체.

또한, 2차의 망상구조를 형성에 의한 무정형을 나타내며, 이는 전기적으로 등방성이며, 넓은 주파수 범위 내에서 일정한 유전상수 값을 나타낸다. 현재 Dow Chemical에서 공급되고 있다.

4.3.2 Hydrogen Silsesquioxane(HSSQ)[39-41]

아래 그림 12과 같은 분자구조를 가지며 ladder, cage 또는 이들의 혼합형태로 존재한다.

약 400°C 에서 경화시키면 막밀도가 높고, 흡수율이 낮은 유전율($k=2.9$)의 박막을 얻을 수 있다. 대기 중의 산소와 수분에 민감한 반응성이 있고, 기계적 물성이 좋지 않다. 현재 HSSQ는 SiO_2 와 복합막 형태로 소자 제작에 사용되고 있다.

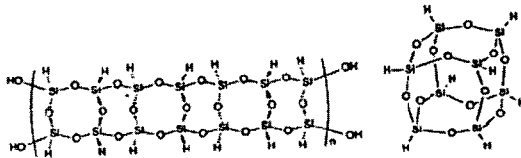


그림 12. HSSQ의 구조.

4.3.3 Methyl Silsesquioxane(MSSQ)

HSSQ에서 $-\text{H}$ 대신 $-\text{CH}_3$ 그룹이 Si에 치환되어 있으며 HSSQ와 같은 구조를 가진다.

증가된 Si-C 양 때문에 경화 후 얻어진 박막의 유전율은 HSSQ보다 낮고($k=2.7$), 400°C 이상의 고온과 수분에 대해서도 매우 안정하다. 상용화된 것으로 Allied Signal사의 Accuspin T-18과 Techneglas사의 GR650F 등이 있다.

4.4 고분자 미세 다공성 저유전 재료

유기 또는 무기물을 matrix로 하여 공기($k=1$)를 포함시켜 전체적인 유전율을 낮추고자 하는 방법으로 나노미터 크기의 기공을 매트릭스 내에 균일하게 분산시키면서 기공의 붕괴를 가져오지 않는 것이 이 기술의 핵심이다.

매트릭스로는 polyimide, silica, silsesquioxane 등이 사용되며, 기공을 만드는 물질로는 상대적으로 열안정도가 낮은 용매, 열분해성 고분자 등이 사용된다.

4.4.1 Organic Nanofoams[42-43]

기존의 단일고분자(homopolymer) 물질로는 칩과 패키징 공정 및 성능에서 요구되는 열적, 기계적 특성을 발휘하면서, 유전율이 낮은 물질을 얻는 것은 매우 어렵다. 그러나, 나노폼(nanofoam)의 아이디어를 이용하면 Maxwell-Garnett의 모델링에서 예측되는 바와 같이, 비록 단일고분자의 유전율이 3.0~3.5가 되더라도, 보다 낮은 유전상수를 갖는 제2의 상(phase)으로서 유전율이 1.0으로 가장 낮은 공기 발포를 도입시키는 것이다. 이를 위해서 내열성 고분자와 열적 분해에 의하여 기체로 변환되어 closed-cell의 기공 구조를 형성할 수 있는 열분해성 고분자로 이루어지는 블록 공중합체를 이용하는 것이다. 이 블록 공중합체를 열역학적으로 제어시켜 내열성 매트릭스에 열분해성 도메인을 미세하게 분포시키는 모폴로지를 얻는 것이 핵심이다. 이 미세 도메인 구조는 취열성 블록(labile block)의 분자량과 내열성 고분자에 대한 함량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 따라서 분해성 성분으로 이루어지는 블록 공중합체를 설계 함으로써, 나노미터 크기의 서로 연결되지 않은 기공으로 구성된 나노폼을 얻을 수가 있

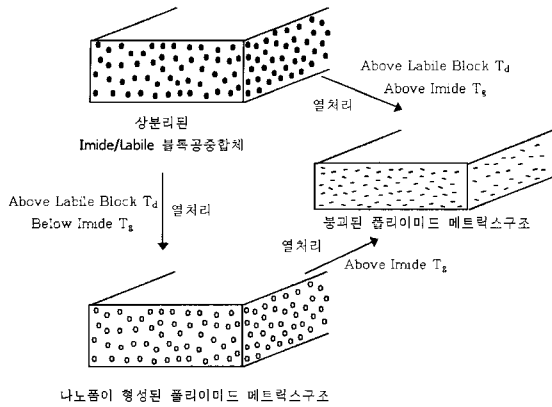


그림 13. 블록공중합체를 이용한 나노폼 제조과정.

는 것이다. 이 나노폼 구조는 코팅된 박막필름의 잔류응력(residual stress)을 낮추는 효과도 얻을 수 있다. 이 방법은 IBM에서 집중 연구되었으며, 내열성 고분자로 폴리이미드(polyimide)를 이용하여 유전율이 2.2-2.8 정도의 나노폼 형성을 가능케하였다. 그러나, 고온에서 생성된 나노 기공들이 붕괴(collapse)되는 문제점이 알려져 있다.

4.4.2 Organosilicate Nanofoams[44, 45]

유기 나노폼의 붕괴에 따른 문제점 때문에 IBM과 Dow Chemical 사의 많은 연구진들과 학계에서는 유기실리케이트를 이용한 나노폼을 합성하고 있다. 다공성 유기실리케이트는 TEOS 대신 triethoxysilane 으로부터 출발한 MSSQ와 열분해성 고분자인 기공형성수지(porogen ; e.g., poly(ϵ -caprolactone))를 도입하여 유(무기 나노하이브리드 복합체를 형성시킨 후, 열처리 함으로서, 유기나노폼의 매트릭스에서 발생하는 붕괴가 MSSQ 매트릭스내에서 안정된 나노미터 크기의 닫힌 기공을 구현이 가능하게 하였으며,

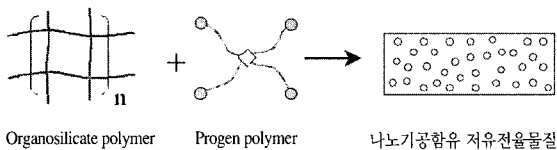


그림 14. 유기-무기 나노하이브리드 복합체를 이용한 저유전물질의 제조방법.

$k=2.1$ 의 저유전체 박막을 만들었다(그림 14). 나노 기공은 박막을 430°C 까지 가열하여 MSSQ수지 내에 분산되어 있는 porogen을 열분해시켜서 형성 하였으며 열적, 전기적으로 우수한 저유전체 박막을 얻을 수 있었다. 최근에는 일본의 JSR, Asahi Glass 등에서도 연구가 진행되고 있다고 알려져 있으며, 또한 Dow Coring에서는 MSSQ와 porogen 대신 HSSQ와 고비점 탄화수소를 매트릭스와 기공 형성체로 사용한 새로운 방법의 연구도 활발히 진행되고 있다.

현재 Allied Signal, Asahi Glass, Dow, Dow Coring, Du Pont, Hitachi, Schumacher, Sumitomo 등이 저유전막에 대한 연구개발 및 신제품을 생산하고 있다. 또한 국내의 여러 연구소 및 여러 대학에서도 저유전막 개발에 박차를 가하고 있다. 특히 연세대학교에서는 저유전막의 요구물성 적합성을 측정하기 위한 여러 장치들을 자체 제작하여 연구개발을 수행하고 있다.

Thin film 상태로 유전상수를 잴 수 있는 DEA (Dielectric analyzer)를 자체 제작하여 유전상수를 구하고 있으며, 집적회로(Integrated Circuit)의 핵심인 신뢰성과 안정성에 대한 저해요인인 저유전막의 수분흡수 거동을 측정 하므로써, 수분흡수를 최소화시킬 수 있는 공정의 최적화를 연구하고 있다[45, 46]. 또한, 구리배선과 저유전막 사이의 물리적 성질의 부조화로 인해 발생하는 경계면에서의 stress의 문제를 극소화시키고, 신뢰도를 향상시키기 위한 정보를 얻기 위해 TFSMS(thin film stress measurement)를 제작하여 저유전 고분자 재료의 stress변화 및 이에 영향을 주는 다양한 변수들에 대한 연구를 수행해 왔다. 이처럼 국·내외의 활발한 저유전 물질 연구는 우수한 신재료의 개발로 이어져 반도체 산업의 성장에 일조하리라 믿어 의심치 않는다.

참고 문헌

[1] S. Kataoka, plastics, Vol. 34, p.19, 1983.
 [2] 일본 고분자 학회, "고분자 신소재 편람", 대광서림, 1995.
 [3] C. A. Harper and A. M. Sampson, "Electronic Materials & Processes Handbook", 2nd Ed.,

- McGraw-Hill, Inc. 1994.
- [4] C. E. Sroog, Polyimides, *Encyclo. Polym. Sci. & Tech.*, H. Mark Ed., 11, p. 247, 1969.
- [5] D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P. M. Hergenrother, "Polyimides", Chapman & Hall, New York, 1990.
- [6] M. I. Bessornov, M. M. Koton, B. B. Kudryabtdev and L. A. Laius, "Polyimides ; Thermally stable Polymers", Consultants Bureau, New York, 1987.
- [7] International Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Association, 2002.
- [8] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 26, p. 3, 2001.
- [9] P. Singer, "Changing the Promise of Faster Chips", *Semiconductor International*, Vol. 52, 1994.
- [10] see www.semi.sematech.org
- [11] M. K. Ghosh and K. L. Mittal, "Polyimides; Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, New York, 1996.
- [12] M. Bera, A. Rivaton, C. Gandon and J. L. Gardette, *European Polymer Journal*, Vol. 36, p. 1753, 2000.
- [13] T. Stanczyk, B. Ilic, P. J. Hesketh, J. G. Boyd, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 9, p. 314, 2000.
- [14] J. Erjavec, J. Sikita, S. P. Beaudoin and G. B. Raupp, *Materials Letters*, Vol. 39, p. 339, 1999.
- [15] K. J. Taylor, S. Jeng, M. Eissa, J. Gaynor and H. Nguyen, *Microelectronic Engineering*, Vol. 37, p. 255, 1997.
- [16] A. S. Harrus, M. A. Plano, D. Kumar, and J. Kelly, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 443, p. 3, 1997.
- [17] J. A. John and T. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 116, p. 5011, 1994.
- [18] S. Zecchin, R. Tomat, G. Schiavon, and G. Zotti, *Synth. Met.*, Vol. 25, p. 393, 1998.
- [19] V. Liberman, V. Malba, and A. F. Bernhardt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 443, p. 15, 1997.
- [20] P. R. Resnick, *Polym. Prepar.*, Vol. 31, p. 312, 1990.
- [21] R. Leung, T. Nakano, S. Case, B. Sung, J. Yang, and D. Choi, *Proceedings of DUMIC*, p. 47, 1997.
- [22] M. K. Ghosh and K. L. Mittal, "Polyimides; Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, New York, 1996.
- [23] C. Feger, M. K. Khojastech, and M. S. Htoo, "Advances in Polyimide Science and Technology", Technomic Publ., Lancaster, 1991.
- [24] J. Yu, M. Ree, T. J. Shin, X. Wang, W. Cai, D. Zhou and K. -W. Lee, *Polymer*, Vol. 41, p. 169, 2000.
- [25] B. Sillion, G. Rabilloud, y. Garapon, O. Gain, and J. Vallet, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 381, p. 93, 1995.
- [26] J. K. Stille, J. F. Wolfe, S. O. Norris, and W. Wrasidlo, *Polym. Prepr.*, Vol. 17, p. 41, 1976.
- [27] S. O. Norris and J. K. Stille, *Macromolecules*, Vol. 9, p. 496, 1976.
- [28] R. N. Vrtis, K. A. Heap, W. F. Burgogne, and L. A. Rovesov, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 443, p. 171, 1997.
- [29] K. S. Y. Lau, J. S. Drage, N. P. Hacker, N. M. Ruthetford, 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*, p. 92, 1995.
- [30] N. H. Hendricks, K. S. Y. Lau, A. R. Smith, and W. B. Wan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 385, p. 59, 1995.
- [31] D. W. Smith Jr, D. A. Babb, H. V. Shah, A. Hoeglund, R. Traiphol, D. Perahia, H. W. Boone, M. Radler, *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 104, p. 109, 2000.
- [32] B. T. Lee, M. S. Min; J. B. Yoon, S. Y. Shin, *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol. 12, p. 62, 2000.
- [33] see www.dowchemical.com
- [34] W. Heitz, *Pure. Appl. Chem*, Vol. 67, p. 1951, 1995.
- [35] M. E. Mills, P. Townsend, D. Castillo, S. Martin, and A. Achen, *Microelectronic Engineering*, Vol. 33, p. 327, 1997.
- [36] D. T. Price, R. J. Gutmann and S. P. Murarka, *Thin*

- Solid Films, Vol. 308, p. 523, 1997.
- [37] V. B. Krishnamurthy, H. S. Cole and T. Sitnik-Nieters, Microelectronics and Reliability, Vol. 37, p. 669, 1997.
- [38] M.J.Loboda and G.A. Toskey, Solid State Technol., May, p. 99, 1998.
- [39] E. Sabin and G. Albrecht, Electrochem. Soc. Proc., Vol. 136, p. 97, 1997.
- [40] M. J. Loboda, C. M. Grove, and R. F. Schneider, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, p. 2861, 1998.
- [41] J. S. Fodor, R. M. Briber, T. P. Russell, K. R. Carter, J. L. Hedrick, R. D. Miller and A. Wong, Polymer, Vol. 40, p. 2547, 1999.
- [42] J. L. Hedrick, et al., Reactive and Functional Polymers, Vol. 30, p. 43, 1996.
- [43] J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Carter, V. Volksen, D. Y. Yoon and M. Trollsas, Adv. Mater., Vol. 10, p. 1049, 1998.
- [44] J. F. Remenar, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. D. Miller, D. Y. Yoon, S. M. Kim, and M. Trollsas, Polymer Preprint, Vol. 38, p. 631, 1998.
- [45] Han, J. Seo, M. Ree, S. M. Pyo, and C. C. Gryte, "Water sorption and diffusion behaviors in thin films of photosensitive polyimides, Polymer, vol. 39, p. 2963, 1998.
- [46] Jongchul Seo, Jongho Jeon, yonggun shul, and Haksoo Han, "Water sorption and activation energy of the polyimide films", J. of Polymer. Science Part B. Polym Physics, Vol. 38, No. 21, p. 2714, 2000.
- [47] Hyunsoo chung, Yung-il Joe, and Haksoo Han, "The effect of poly(amic diethyl ester) precursor on the residual stress behavior of aromatic polyimide," Polymer Journal, Vol. 31, No. 9, p. 700, 1999.
- [48] Hyunsoo chung, jongwhae lee and Haksoo Han, "Stress behaviors and thermal properties of polyimide thin films depending on the curing process, J. of Polymer Sci, part B: polymer Physics, Vol.38, NO. 22, p. 2879, 2000.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명 : 한 학수

❖ 학력

- 1983년 연세대 화학공학과 학사
- 1987년 Dept. of Chem. Eng., Columbia University, U.S.A 석사
- 1993년 Dept. of Chem. Eng., Columbia University, U.S.A 박사

❖ 경력

- 1995년 한국전자통신연구소 선임연구원
- 현재 연세대 화학공학과 교수

성명 : 이 보 영

❖ 학력

- 2001년 연세대 화학과 학사
- 현재 연세대학교원 화학공학과 석사 과정

