

## SiOC(-H) 박막 제조용 Methyltriphenylsilane 전구체 합성 및 특성분석

한덕영\* · 박재현\*\* · 이윤주 · 이정현 · 김수룡 · 김영희<sup>†</sup>  
한국세라믹기술원 에너지소재센터, \*한국기초과학지원연구원 서울센터,  
\*\*Advanced Light Source, UC Berkeley

### Synthesis and Characterization of Methyltriphenylsilane for SiOC(-H) Thin Film

Doug-Young Han\*, Jae-hyun Park Klepeis, Yoon Joo Lee, Jung Hyun Lee, Soo-Ryong Kim and Young-Hee Kim<sup>†</sup>

Energy Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET)  
\*Seoul Center, Korea Basic Science Institute,  
\*\*Advanced Light Source, UC Berkeley, USA

(2010년 10월 4일 접수 : 2010년 10월 27일 최종수정 : 2010년 10월 27일 채택)

**Abstract** In order to meet the requirements of faster speed and higher packing density for devices in the field of semiconductor manufacturing, the development of Cu/Low k device material is explored for use in multi-layer interconnection. SiOC(-H) thin films containing alkylgroup are considered the most promising among all the other low k candidate materials for Cu interconnection, which materials are intended to replace conventional Al wiring. Their promising character is due to their thermal and mechanical properties, which are superior to those of organic materials such as porous SiO<sub>2</sub>, SiOF, polyimides, and poly (arylene ether). SiOC(-H) thin films containing alkylgroup are generally prepared by PECVD method using trimethoxysilane as precursor. Nano voids in the film originating from the sterichindrance of alkylgroup lower the dielectric constant of the film. In this study, methyltriphenylsilane containing bulky substitute was prepared and characterized by using NMR, single-crystal X-ray, GC-MS, GPC, FT-IR and TGA analyses. Solid-state NMR is utilized to investigate the insoluble samples and the chemical shift of <sup>29</sup>Si. X-ray single crystal results confirm that methyltriphenylsilane is composed of one Si molecule, three phenyl rings and one methyl molecule. When methyltriphenylsilane decomposes, it produces radicals such as phenyl, diphenyl, phenylsilane, diphenylsilane, triphenylsilane, etc. From the analytical data, methyltriphenylsilane was found to be very efficient as a CVD or PECVD precursor.

**Key words** SiOC, low k, thin film, PECVD precursor, organosilane.

## 1. 서 론

반도체 소자의 미세화, 고집적화 및 고속화 요구에 대응하기 위하여 다층배선 기술에 대한 신기술이 요구되고 있다. 현재 배선구조 사용되고 있는 Al/SiO<sub>2</sub> 시스템에서는 반도체 소자의 미세화에 따른 신호 지연시간이 급증하게 되므로 Al보다 전기전도도가 우수한 Cu로 배선물질이 바뀌어지고 있으며 이에 따른 층간 절연막 재료가 요구되고 있다. 현재 사용되고 있는 SiO<sub>2</sub> 박막은 유전율이 3.9~4.2로서 너무 높아 0.18 μm급 이상의 반도체 소자의 고집적화, 고속화등에 심각한 문제가 야기되고 있다. Inter-

national Technology Roadmap for Semiconductor (ITRS) 의 Road map에 의하면 차세대 반도체 소자개발에 있어서, 최소선폭(critical dimension)은 0.13 μm, 구동속도는 2100 MHz가 됨에 따라 금속배선의 층간물질의 유전상수가 3.0 이하로 요구되고 있다.<sup>1,2)</sup>

저유전재료는 크게 porous SiO<sub>2</sub>, SiOF등의 무기계, polyimides, poly (arylene ether) 계열의 유기계 그리고 SiOC(-H), SiOC등 유무기하이브리드계로 나눌 수 있으며 공정별로는 용액을 스핀코팅하여 박막을 얻는 SOD (Spin on Deposition) 방법 및 전구체를 사용하여 감압상태에서 박막을 얻을 수 있는 CVD (Chemical Vapor Deposition) 또는 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 등이 있다.<sup>3)</sup>

다공성 또는 유기계 물질의 경우는 낮은 유전 상수를

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : yhkocim@kicet.re.kr (Y. -H. Kim)

나타내지만 기계적 강도가 매우 취약하여 유무기하이브리드 물질인 SiOC(-H)박막이 차세대 저유전물질로 주목받고 있다. SiOC(-H) 박막은 주로 trimethylsilane, triethylsilane 또는 dimethyldimethoxysilane 등의 유기실란 전구체<sup>4,5)</sup>를 사용하여 PECVD방법에 의해 만들어지는데 SiOC(-H) 박막은 Si-O-Si와 Si-CH<sub>3</sub>로 구성되어 있어 유전율이 낮고 유기계 저유전물질에 비하여 기계적 강도가 우수한 장점이 있다.

SiO<sub>2</sub>인 경우 Si-O의 bonding mode가 완전하게 서로 결합된 형태, 즉 Si-O의 네트워크 구성으로 이루어져있다. 이러한 구조에서는 Si-O bonding의 내부의 크기가 nm이하의 크기로 매우 작다. 하지만, SiOC(-H) 박막이 나노 기공 구조를 갖는 것은 Si-CH<sub>3</sub> 그룹이 일부 Si-O-Si chain을 깨면서 결합하고 terminal -CH<sub>3</sub> group은 다른 bond와 결합하지 않기 때문에 chain내에서 기공을 형성하며 이와 같은 구조는 열처리에 의하여 cross linking 구조를 이루면서 일정크기의 나노기공이 박막내에 형성되는 것이다. 이러한 영향으로 박막 전체의 분극률을 떨어뜨려 기존의 SiO<sub>2</sub>에 비해 훨씬 적은  $k=2.3\sim 2.6$  정도의 유전상수를 갖는 저유전박막이 형성된다. 따라서 이박막의 유전상수는 alkylgroup의 밀도에 의존하며, alkylgroup이 과다할 경우 열적, 역학적인 안정성이 약화된다. 저유전박막을 제조하기 위한 PECVD 전구체로 large R group을 갖는 유기실란이 바람직한데 그러한 이유는 large R group을 가질수록 박막내에 porogen 없이도 큰 기공 형성이 가능하며 최종 구조내의 C/Si 비를 조절이 용이하기 때문이다.

본 연구에서는 -CH<sub>3</sub> group보다 사이즈가 큰 phenylgroup을 가지며 PECVD 전구체로 사용이 가능한 methyltriphenylsilane을 제조하고 NMR, Single crystal X-ray, GC-MS, GPC, FT-IR 그리고 TGA 분석을 이용하여 구조 분석 및 PECVD 전구체로 사용가능성을 검토 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Polymethylphenylsilane (PMPS) 중간체 합성

탈염소중합에 따라 Dichloromethylphenylsilane (DMPS) monomer로부터 PMPS를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기, 질소 주입구 및 모노머 주입구가 부착된 반응장치를 이용하여 반응 온도, 알칼리 금속의 종류(Na/K)등의 조건을 고려하여 합성하였다.<sup>6,7)</sup> 합성 방법은 먼저 반응기 내부에 존재하는 수분을 제거하고 고순도의 아르곤이나 질소를 사용하여 상온에서 반응기 내부를 flushing 한다. 100 ml 톨루엔을 주입하고 40 g 금속 나트륨을 glove box에서 정량하여 반응기에 넣고 온도를 가하여 용융하여 미세한 입자로 분산시킨다. 반응기 온도를 일정하게 유지하고 질소 가스를 일정유속으로 주입하면서 100 g DMPS를

dropping funnel을 통하여 천천히 반응기에 주입한다. 주입이 끝난 후 110°C, 24시간동안 반응을 계속하면서 보라색 침전물이 형성되었다. 반응이 끝난 후 40°C로 냉각된 상태에서 메탄올을 서서히 적하하여 반응하지 않은 Na를 제거한 후 여과하였다. 증류수로 부산물인 NaCl을 완전히 씻어낸 후 60°C로 24시간동안 진공건조를 시킨다. 이 때 합성된 고분자 PMPS에 NaCl이 불순물로 남아있는지 AgNO<sub>3</sub>을 사용하여 확인하였다.

### 2.2 PMPS의 열분해에 의한 Methyltriphenylsilane (MTPS)합성 및 정제

합성한 PMPS를 열분해하여 methyltriphenylsilane를 합성하였다. 냉각기가 부착된 autoclave에 중간체인 PMPS를 첨가하고 질소분위기 하에서 반응온도를 360°C에서 6시간, 400°C에서 6시간 교반하면서 반응시켰다. 반응생성물은 실온까지 냉각하고, 여기에 cyclohexane을 가하여 용해한 다음 불용물을 제거하고 여과액을 250~300°C에서 진공증류하여 투명한 액체상 생성물인 methyltriphenylsilane를 합성하였다.

### 2.3 Methyltriphenylsilane의 특성 평가

NMR, Single crystal X-ray, GC-MS, GPC, FT-IR 그리고 TGA 분석을 이용하여 중간체인 polymethylphenylsilane과 생성물인 methyltriphenylsilane의 분자량분포, 열안정성, 구조 분석을하였다. Polymethylphenylsilane 중간체의 <sup>29</sup>Si solid NMR 분석은 Varian사의 Unity Inova spectrometer를 사용하였으며, 짧은 시간에 우수한 signal to noise ratio를 얻기 위하여 CP MAS 기법을 사용하였다. Polymethylphenylsilane 중간체의 <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H solution NMR 분석은 125 MHz(<sup>13</sup>C), 500 MHz (<sup>1</sup>H)에서 각각 얻어졌으며 CDCl<sub>3</sub> 용매와 trimethylsilane (TMS) 표준물질을 사용하며 chemical shift를 보정하였다. FT-IR 분석은 FTS-175C spectrometer를 사용하여 4000 에서 400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 KBr과 시료를 혼합하여 pellet을 얻어 분석하였다. 생성물의 분자량 분포를 알아보기 위하여 Gel Permeation Chromatography (Agilent Co.)를 이용하여 시료를 tetrahydrofuran에 녹이고 polystyrene 표준물질을 사용하여 테이타를 얻었다. 저분자량 생성물은 GC-Mass 분석 (Agilent Co.)을 하여 분자량 측정 및 고온에서 분해 거동을 살펴 보았다. Methyltriphenylsilane으로 최종 정제 후 온도에 따른 열분해 거동을 보기 위하여 STA-MS-Skimmer TGA (Thermal Gravimetric Analysis)를 사용하여 질소 분위기 하에서 450°C까지 테이타를 얻었다.

Methyltriphenylsilane의 결정구조를 분석하기 위하여 single crystal을 cryo-loop pin에 마운팅한 후 paratone oil 코팅하였다. Single crystal X-ray 데이터는 Advanced Light

Source at Lawrence Berkeley National Laboratory의 beam-line 11.3.1에서 Bruker APEX II detector를 사용하여 150(2) K에서 얻어졌고 SAINT V7.34에 의해 integration 되었으며 SADABS로 Absorption correction을 하였다. 구조 해석은 direct method로 하였으며 SHELXS package로 구조가 refine되었다.

### 3. 결과 및 고찰

SiO<sub>2</sub> 박막보다 낮은 유전 상수값 갖는 저유전 박막을 설계하기 위해서는 SiOC(H) 조성이 바람직한데 이러한 이유는 Si-O 결합 보다 Si-C 결합이 전기음성도 차이에 의한 공유결합을 상대적으로 증가시켜 이온 분극을 감소시켜 유전율을 낮추기 때문이다. Shin 등은<sup>8)</sup> 상대적인 탄소함량과 유전상수와의 관계를 연구 하였는데 CH<sub>4</sub>농도의 증가에 따라 Si-O 결합에서 Si-C 결합이 증가하는 경향을 보였으며 유전상수는 상대적 탄소함량에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 탄소함량의 증가로 인해 이온 분극을 감소시켰으며 이로 인해 유전상수가 감소하였다고 판단된다.

본 연구에서는 이처럼 낮은 유전 상수를 갖는 SiOC(H) 박막제조에 사용이 가능한 carbon rich 구조를 갖는 전구체인 methyltriphenylsilane을 제조하고 특성을 분석하였다.

Fig. 1(a)는 dichloromethylphenylsilane을 금속나트륨 촉매를 이용하여 합성한 polymethylphenylsilane의 구조를 확인하기 위해 FT-IR spectrum 분석한 결과이다. 3066 cm<sup>-1</sup>와 2948 cm<sup>-1</sup>에서는 CH<sub>3</sub>에의 C-H에 의한 신축진동피크가 나타나고 1247 cm<sup>-1</sup>과 754 cm<sup>-1</sup>에서는 Si-CH<sub>3</sub>의 굽힘진동과 Si-C의 신축진동(stretching vibration)가 나타나고 1425 cm<sup>-1</sup>와 1095 cm<sup>-1</sup>에서 Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>는 신축진동이 나타나

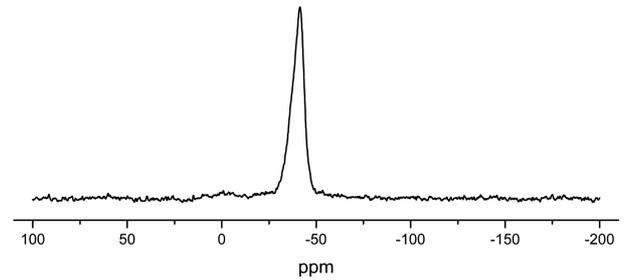


Fig. 2. Solid <sup>29</sup>Si-NMR spectrum of polymethylphenylsilane.

고 2250 cm<sup>-1</sup>, 850 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H는 신축운동으로 나타나는 것으로 보아 polymethylphenylsilane가 합성되었음을 알 수 있다.

Fig. 2는 출발 monomer인 dichloromethylphenylsilane를 통하여 합성된 polymethylphenylsilane의 solid <sup>29</sup>Si-NMR spectrum이다. Fig. 2에서는 41.402ppm에서 single peak가 detect되어 이는 Si-Si의 단일결합을 보여주고 있어 polymethylphenylsilane의 Si사슬구조가 linear하게 배열되어있음을 알 수 있으며(Fig. 3), FT-IR 측정 결과와 일치함을 알 수 있다.

Polymethylphenylsilane를 360°C에서 6시간, 400°C에서 6시간 열분해하여 합성된 시료의 분자량 측정된 결과가 다음 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4(a)는 as-synthesized 시료의 분자량의 분포를 그래프로 나타내었다. 그림에서 보여지는바와 같이 Mw = 3,000이상의 고분자와 Mw = 100~300정도의 Monomer들이 혼합되어 있는 것을 알 수 있다. As-synthesized된 시료를 cyclohexane에 녹인 후 250°C, 진공 증류하여 고분자 및 저분자량의 크기의 합성물로 나온 후 측정된 GPC 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 액상합성물은 반응시간과 반응온도에 따라 분자량의 크기

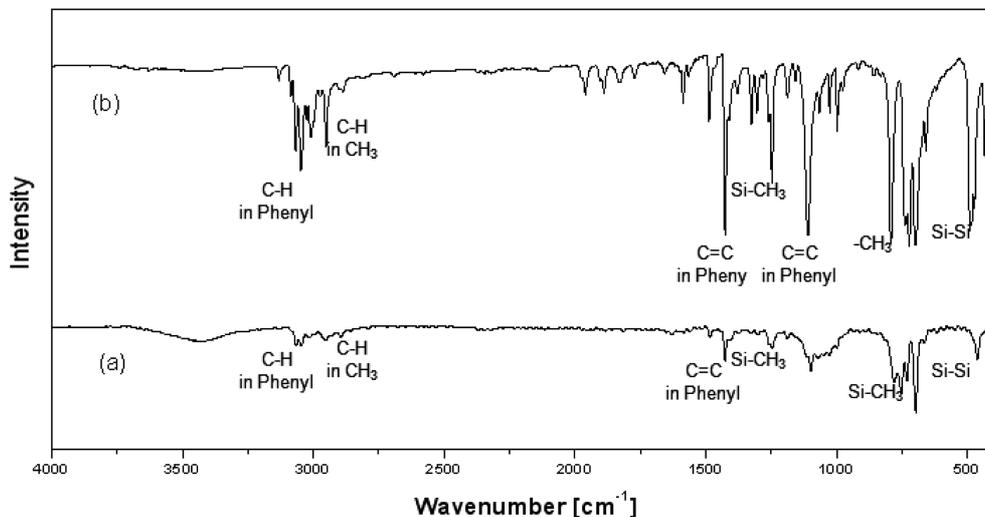


Fig. 1. FT-IR spectrum of (a) Polymethylphenylsilane and (b) Methyltriphenylsilane.

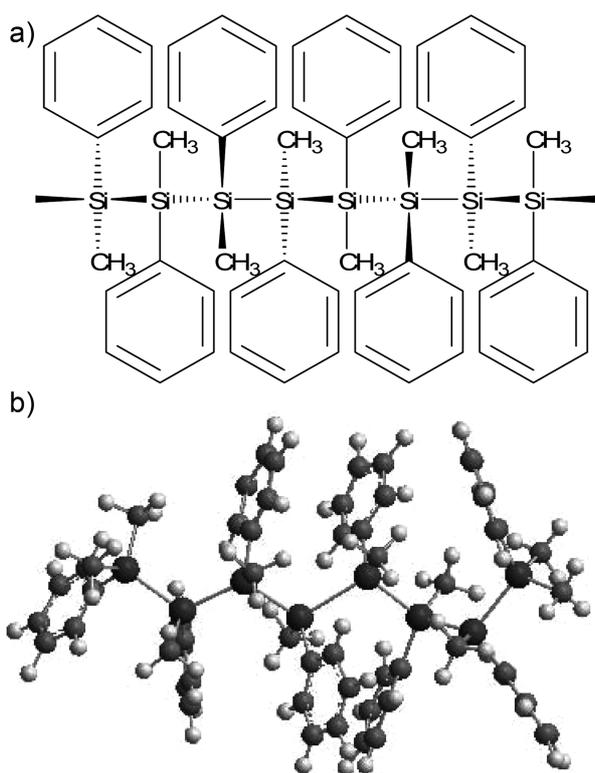


Fig. 3. a) Proposed structure of polymethylphenylsilane and b) 3-D view of polymethylphenylsilane structure.

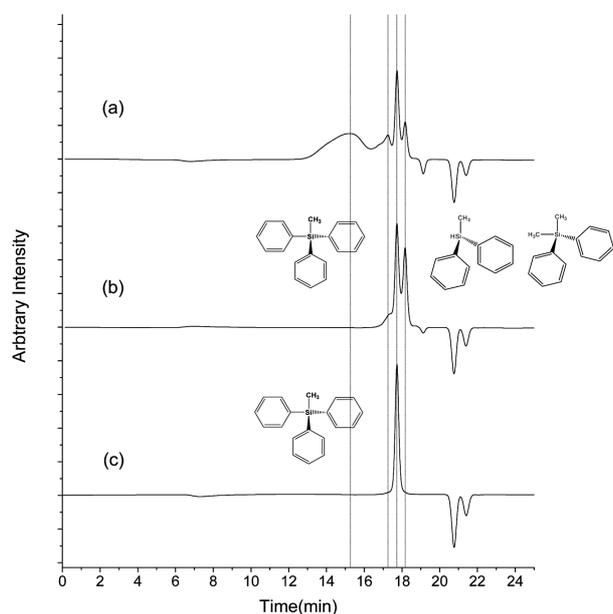


Fig. 4. GPC data of (a) as synthesized sample, (b) purified sample at 250°C under vacuum and (c) precipitated crystal sample (methyltriphenylsilane).

가 달라지지 않음을 알 수 있었으며 다분산도가 1에 근접한 결과로 보아 단일 크기의 분자량을 나타내고 있다. 액상의 저분자 물질은 dimethyldiphenylsilane (bp: 118°C)

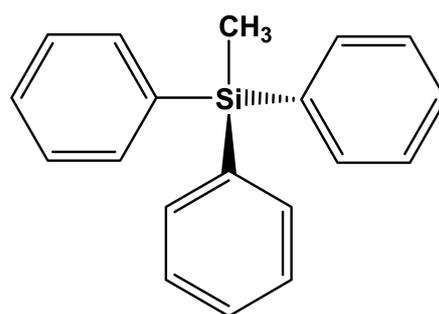


Fig. 5. Crystal structure of methyltriphenylsilane.

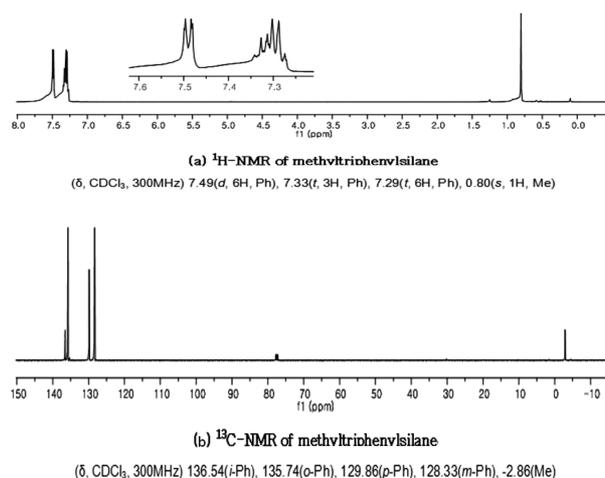


Fig. 6. a)  $^1\text{H-NMR}$  and b)  $^{13}\text{C-NMR}$  of methyltriphenylsilane.

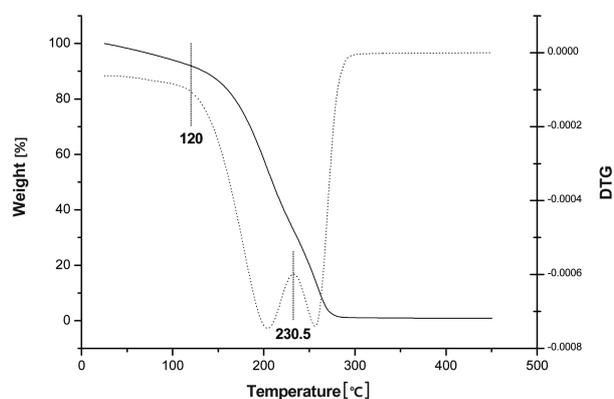


Fig. 7. TGA data of methyltriphenylsilane.

과 methyldiphenylsilane (bp: 91°C) 그리고 methyltriphenylsilane (bp: 230°C)의 혼합물인 것으로 diphenylsilane과 triphenylsilane는 비등점 차이로 분리가 가능하였으며 분리한 methyltriphenylsilane의 측정된 GPC 결과를 Fig. 4(c)에 나타내었으며 분자량은  $M_w = 277$ 이었다. 또한, 용액내에서 methyltriphenylsilane은 쉽게 결정으로 침전이 일어났으며 이를 이용하여 단결정 X-ray data를 얻어 구조 해석이 가능하였다. Methyltriphenylsilane 단결정 구조해석

은 direct method로 하였으며 SHELXS package로 구조가 refine되었으며 space group  $P2_1/c$ 로 cell parameter가  $a = 18.524(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.544(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.346 \text{ \AA}$  그리고  $\beta = 107.80(1)^\circ$ 이었다. Methyltriphenylsilane의 building unit은 Si 한분자, 3개의 phenyl ring 그리고 methyl기 한분자로 이루어지며(Fig. 5) 이와 같은 구조는 2005년도에 Theresa Kuckmann 등에 의하여 발표되었다.<sup>9)</sup>

본 논문에서는 polymethylphenylsilane를  $360^\circ\text{C}$ 에서 6

시간,  $400^\circ\text{C}$ 에서 6시간 열분해하여 methyltriphenylsilane을 얻었지만 Theresa Kuckmann 등은  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ 과  $\text{CH}_3\text{Li}$ 을  $-78^\circ\text{C}$ 의 저온에서 반응시켜 methyltriphenylsilane을 얻었다.

Fig. 1(b)는 methyltriphenylsilane의 FT-IR측정결과이며 Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Si-CH<sub>3</sub> 결합이 모두 측정되었다. 또한, 이는 GPC 결과에서 보여주듯이 단일크기를 갖는 액상형 PPCS를 보여준다.

<sup>13</sup>C-NMR에서 phenyl기에 의한 128~134ppm - 1C (133.39),

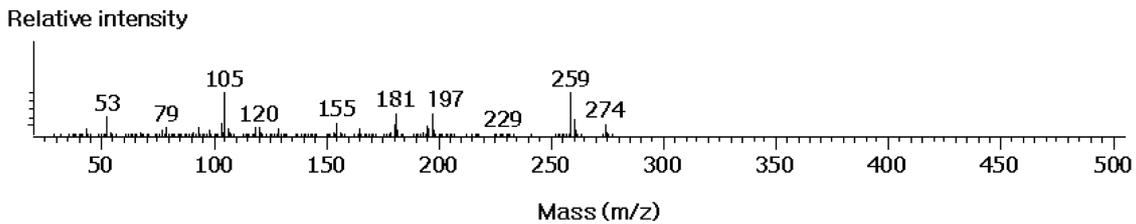


Fig. 8. GC-MS data of methyltriphenylsilane.

Table 1. Thermal decomposition products of methylphenylsilane.

| Molecular weight | Structure | Molecular weight | Structure |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| 274              |           | 259              |           |
| 197              |           | 181              |           |
| 155              |           | 120              |           |
| 105              |           | 79               |           |
| 53               |           |                  |           |

2C(133.01), 3C(128.3), 4C(131.6) 나타나며  $^1\text{H-NMR}$ 에서 7.45~7.72 구간에서의 나타나는 Si-phenyl group 을 확인 하였으며, methyl기에 의한  $^{13}\text{C-NMR}$  5.48ppm,  $^1\text{H-NMR}$ 의 1.008ppm 나타나 Si-CH<sub>3</sub> 구조를 확인하였다(Fig. 6).

Methyltriphenylsilane의 열적성질을 알아보기 위하여 TGA분석을 하였으며 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. Methyltriphenylsilane는 질소 분위기하에서 120°C에서 중량감소가 시작되었고 230.5°C에서 급격하게 중량이 감소되어 270°C 미만에서 모든 methyltriphenylsilane이 증발되고 세라믹 수율이 zero가 되었다. TGA분석 결과로 미루어 보아 methyltriphenylsilane은 150°C미만에서 충분한 vapor pressure를 가지며 cross linking이 일어나지 않아 CVD 또는 PECVD 전구체로 사용이 가능한 organicsilane임을 알 수 있었다.

저분자량 생성물을 GC-Mass 분석을 하여 분자량 측정 및 고온에서 분해 거동을 살펴 본 결과 Fig. 8에서 보여지는바와 같이 methyltriphenylsilane 분해시 생성되는 radical들은 phenyl, diphenyl, phenylsilane, diphenylsilane, triphenylsilane등이며 large R group으로 구성되어 박막내에 porogen 없이도 큰 기공 형성이 가능하며 최종 구조내의 C/Si 비를 조절이 용이한 물질들로 이루어진 것을 알 수 있었다. Methyltriphenylsilane 전구체를 사용하여 SiOC(-H) 박막제조시 Si-phenyl 그룹이 일부 Si-O-Si chain을 깨면서 결합하고 terminal -phenyl group은 다른 bond와 결합하지 않기 때문에 chain내에서 큰 기공을 형성하며 이와 같은 구조는 열처리에 의하여 cross linking 구조를 이루면서 일정크기의 나노기공이 박막내에 형성을 가능하게 하므로 저유전 박막용 CVD 또는 PECVD 전구체로 사용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Alkylgroup보다 사이즈가 큰 phenyl-group을 가지며 PECVD 전구체로 사용이 가능한 methyltriphenylsilane을 제조하고 NMR, Single crystal X-ray,

GC-MS, GPC, FT-IR 그리고 TGA 분석을 이용하여 구조 분석 및 PECVD 전구체로 사용가능성을 검토 하였다. Methyltriphenylsilane의 building unit은 Si 한분자, 3개의 phenyl ring 그리고 methyl기 한분자로 이루어지며 methyltriphenylsilane 분해시 생성되는 radical들은 phenyl, diphenyl, phenylsilane, diphenylsilane, triphenylsilane 등이며 large R group으로 구성되어 박막내에 porogen 없이도 큰 기공 형성이 가능하며 최종 구조내의 C/Si 비를 조절이 용이한 물질들로 CVD 또는 PECVD 전구체로 사용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

1. C. S. Yang and C. K. Choi, Sae Mulli, The Korean Physical Society, **51**, 1 (2005) (in Korean).
2. H. W. Rhee and S. K. Min, Polymer Science and Technology, **16**(1), 29 (2005) (in Korean). ISSN : 1225-0260.
3. Q. M. Wang, US Patent 6,649,540.
4. S. K. Kwak, K. H. Jeong and S. W. Rhee, J. Electrochem. Soc., **151**(2), F11 (2004).
5. A. S. Jung, R. Navamathavan, K. M. Lee and C. K. Choi, Surf. Coating. Tech., **202**, 5693 (2008).
6. Y. J. Lee, J. H. Lee, S. R. Kim, W. T. Kwon, H. Oh, J. P. Klepeis, S. J. Teat and Y. H. Kim, J. Mater. Sci., **45**, 1025 (2010).
7. T. Kaneko, Y. Hosokawa, T. Suga and N. Miyakawa, Microelectronic Engineering, **83**, 41 (2006).
8. D. H. Shin, J. H. Kim, D. S. Lim and C. B. Kim, Kor. J. Mater. Res. **19**(2), 90 (2009) (in Korean)
9. T. Kückmann, H. W. Lerner and M. Bolte, Acta Crystallogr. E, **E61**, o3030 (2005).