

저유전 유기고분자



진 문 영
(화학연구소 책임연구원)

1. 서론

1.1 저유전재료의 필요성

최근 반도체 부품의 소형화에 따른 회로의 선폭 감소 및 복잡·고속화됨에 따라, 고밀도, 고성능, 고신뢰도를 갖는 복합 패키지(hybrid packaging) 및 연결기술(interconnection technology)이 요구되고 있다. 이 같은 고주파수/고속 digital circuit에 있어서, 두 금속층을 연결하는 electric connection 사이에 위치하는 저유전 절연 물질의 도입은 device의 소형화 및 고집적화, 정보전달 속도 및 cross-talk의 감소 등에 기여할 수 있다. 특히 반도체의 층간 절연막으로의 저유전물질의 개발은 시급하다. 반도체 재료 중에서 기존의 층간절연물질(interlayer dielectric: ILD, intermetallic dielectric: IMD)인 SiO₂의 유전율(k 값)이 3.9 ~ 4.2로서 너무 높아 반도체 칩(chip)의 고집적화, 고속화 등에 심각한 문제를 야기할 수 있기 때문에, 유전율이 3.0 이하인 유기 고분자계 저유전재료들을 차세대 반도체 금속배선용 층간물질로서 사용하려는 검토가 적극적으로 이루어지고 있다.⁽¹⁾ 미국 SIA에서 발표한 1999년도 Roadmap(ITRS)⁽²⁾에 의하면 아래 표 1에서 나타낸 바와 같이 2005년의 초기소자 상품인 경우, 구리를 이용한 배선구조를 가질 것이며, 최소 선폭(critical dimension)은 0.10 μm, 구동속도는 3.500 MHz가 될 것이며 이에

따라 ILD 또한 유전율 1.6~2.2을 가진 저유전 물질이 채택이 될 것이라는 예측이기 때문에 각국의 선도화학기업에서는 이러한 성능을 가진 저유전재료의 개발에 총력을 기울이고 있다. 개발된 저유전물질의 특성을 표 2에 나타내었다.⁽³⁾

1.2 반도체용 저유전물질의 요구물성

일반적인 반도체용 저유전 물질은 다양한 전기적, 화학적, 기계적 및 열적 특성 등이 요구된다. 즉 배선밀도 증가 및 신호지연을 감소하기 위한 저유전율, 배선설계의 용이성을 위한 전기적 성질의 등방성, 금속배선 물질과의 저반응성 및 낮은 이온전이성, CMP 등의 공정에 견딜 수 있는 충분한 기계적 강도, 박리 또는 유전율 상승을 방지할 수 있는 저흡습율, 공정 가공온도를 이길 수 있는 내열성(Al: >450℃, Cu: >400℃), 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.

저유전물질의 중요성은 층간 절연막으로의 용도에만 국한되지 않는다. 즉, 반도체 칩의 구동속도가 점점 빨라져 칩의 구동속도가 1 gigaHz에 도달하게 함에 따라 현재 예폭시를 주 재료로 사용하고 있는 봉지재 및 PCB용 재료들 또한 저유전

표 1. 국제 반도체 Roadmap (ITRS)

		Near-term years							Long-term years		
		1999	2000	2001	2002	003	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	-
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

표 2. 여러가지 저유전 물질의 특성

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

물질로의 대변혁이 예상된다. 따라서 반도체의 ILD를 중심으로 발전하고 있는 저유전재료의 개발추세를 이해하면서, 보다 저렴하면서도, bulk화 할 수 있는 재료의 개발에 보다 관심을 가져야 할 시점이다. 또한 공정의 단축 및 공해문제 발생축소를 위해 감광성기를 도입한 감광성 내열저유전체의 필요성이 크게 예상되기 때문에 이에 대한 적극적인 준비가 필요하다. 본고에서는 최근에 개발되어 반도체등에 적극적인 검토가 이루어지고 있는 유기 고분자 저유전 물질과 감광성 내열 저유전소재에 대하여 간략히 기술하였다.

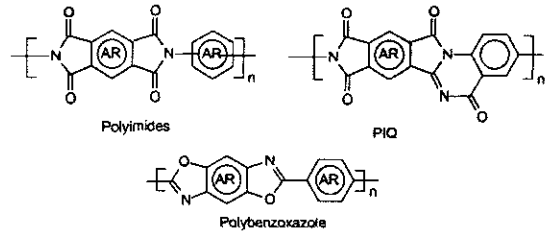


그림 1. 각종 내열고분자의 화학구조)

2. 반도체의 ILD용 저유전 재료^(3,4)

2.1 용액형 유기 고분자 및 전구체

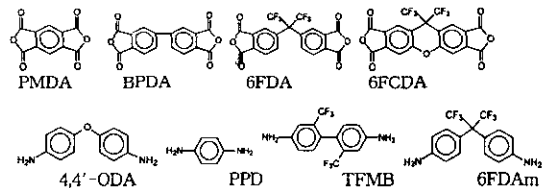
용액형(Spin-on형)은 유기물을 이용한 박막제조(예: 포토 레지스트)에 주로 이용되고 있는 것으로서, 다양한 재료를 간단하게 이용할 수 있기 때문에 오랫동안 사용되어진 기술이다. 또한 양질의 피막형성이 가능하고 포토레지스트 등에서 확립된 공정 및 장비를 쉽게 사용할 수 있기 때문에 일반화되어 있는 기술의 하나이기도 하다. 또한, 용액형의 무기분자와는 달리 용액형 고분자들은 경화 중 축합반응에 의한 물과 같은 기체의 생성이 없으며 크랙에 대한 저항이 커서 단일 층으로 박막을 제조할 수 있는 장점이 있다. 그러나 열에 약하고 기계적 강도 및 CMP 내성이 낮고, 다루는 시스템 자체가 매우 복잡해지는 단점이 있다. 그리고, 고분자를 용매에 녹인 형태로 사용함에 따라 발생하는 공해발생, 유기증기로 인한 작업환경의 오염, 박막 내의 유기용매의 잔류 등의 문제점과 고농도화시의 점도상승으로 인한 균일한 박막제조의 어려움등 여러가지 공정상의 주의가 필요하다. 최근에는 고분자 전구체인 반응성 oligomer 또는 반응성 단량체를 이용하여 먼저 박막을 형성시키고 이를 열처리하여 defect-free의 고분자 박막을 제조하는 공정이 많이 연구되고 있다.

2.1.1 Polyimide^(5,6)

그림 1에 나타낸 Polyimide(PI)는 전기적, 기계적, 화학적, 열적특성(> 550℃)이 우수하기 때문에 오래 전부터 ILD용 물질로의 사용이 검토되어 왔었으며, 전자재료 등의 분야에서는 일부는 passivation 용도의 분야에 반도체에 적용되고 있다. 국내에서도 많은 연구가 진행되어, LCD 배향막 등에서의 연구도 활발하다.^(7,8) 그럼에도 불구하고 PI 필름 자체의 흡수율(3.5 wt%)이 높아 ILD로서의 사용에 제한이 있었다. 표 3에서 나타낸 바와 같이 최근 불소가 함유된 PI가 개발이 되면서 흡수율과 유전율을 낮추어 2.3의 유전상수를 달성할 수 있었다.⁽⁹⁾ 이러한 전통적인 PI외에도 일본 Hitachi에서 개발된 PIQ⁽¹⁰⁾와 최근에 관심이 집중되고 있는 Polybenzoxazole(PBO)⁽¹¹⁾ 등이 있다.

표 3. 불소계 Polyimide들의 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/6FDAm	2.3	0.8	40



2.1.2 Polyarylene Ether(PAE)⁽¹²⁾

PAE는 고분자 또는 oligomer형태로 박막을 형성하며, 불소를 함유하지 않으면서도 낮은 유전상수 ($k = 2.6 \sim 2.8$, 등방성)를 가진다. 우수한 열안정성(~ 450℃)과 함께 수분과 용매에 대한 높은 안정성을 보이며, 축합반응을 하지 않으므로 장기간 보관할 수 있는 장점이 있다. 그리고 화학구조상으로 흡수율(< 0.4%)이 낮고 무기물에서 일반적으로 발생하기 쉬운 크랙에 대한 내성이 높다. 또한, 경화된 박막은 SiO₂나 금속에 우수한 접착력을 보이며 CMP공정에 적합한 우수한 기계적 성질을 갖는다. 그러나 유리전이온도(260℃)가 낮아 고온공정에 문제가 된다. 현재 상용화된 PAE로는 Allied Signal사의 FLARETM 2.0, Schumacher사의 VELOX 등이 있으며, 이들은 반응성 oligomer를 이용한 경화반응형으로 알려져 있다. 한편, 국내의 ETRI에서는 그림 2에 나타낸 바와 같이, 광통신용에 응용하기 위해서 분자말단에 아세틸렌기를 도입하여, 열적 화학적 안정성이 우수한 열경화성 PAE를 개발하여 사용하고 있다.⁽¹³⁾

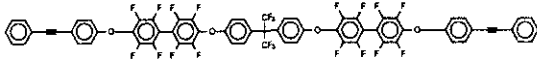


그림 2. ETRI의 열경화성 Poly(arylene ether)의 기본구조

2.1.3 반응성 단량체의 이용 (DVS-BCB, PFCB)

단량체를 코팅하고, 가열에 의해 경화된 피막을 형성시키는 divinyl Siloxane bis-benzocyclobutane (DVS-BCB)^{14,15}는 그림 3과 같은 구조의 화합물로 알려져 있다. 반응은 benzocyclobutane 고리가 분해되면서 diene기(*o*-quinodimethane: *o*-xylylene)를 생성하고, 이것이 DVS-BCB의 이중결합과의 반응에 의해 cyclohexane ring을 형성하여 고리화된 열경화형 박막을 형성하는 것이다. 이 반응의 장점은 반응 중 생성물이 없어 균일한 피막의 제조가 가능하고, 화학구조적으로 친수기 또는 극성기가 존재하지 않기 때문에 피막자체가 소수성(hydrophobic)이라는 특성이 있다. 따라서 흡습율이 매우 낮아 전기적으로 안정하며, 복잡한 화학구조와 다양한 2차 망상구조 형성으로 인하여 무정형이기 때문에 전기적으로 거의 등방성을 나타낸다. 경화된 피막의 유전상수는 2.7 정도의 낮은 값이 보고되어 있다. 단점으로는 열안정성이 아르곤 분위기 하에서 350℃로 비교적 낮고 대기 중에서의 산화 안정성이 낮다는 점 등이다. 현재 Dow Chemical에서 공급되고 있다.

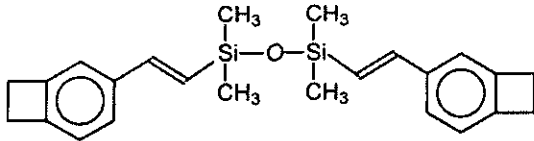


그림 3. DVS-BCB의 구조

이와 비슷하게 사용되고 있는 Perfluorocyclobutane (PFCB)^{116,117} 역시 단량체를 직접 코팅하여 열경화 중합반응을 이용한 것이다. 그림 4에 나타낸 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, 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 등이 주의할 점이다.

2.1.4 기타

미국의 IBM등에서 반도체의 ILD용으로 적극적으로 검토

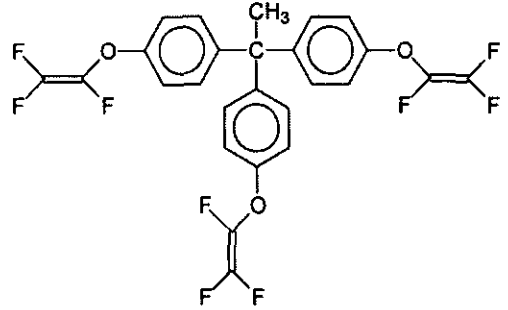


그림 4. PFCB의 화학구조

하고 있으며,¹¹⁸ 국내의 일부 반도체 회사에서도 적용을 고려하고 있는 것으로 알려져 있는 SiLK™는 silicon 및 불소를 전혀 포함하지 않고 소량의 산소만을 포함하는 방향족의 열경화성 고분자라는 것 이외에는 자세한 화학구조는 알려져 있지 않다.¹¹⁹ 경화된 박막의 유전율은 2.65이며, 경화온도는 400~450℃, 그리고 유리전이온도는 490℃로 알려져 있다. 현재 Dow Chemical사에서 공급하고 있다.

2.2 기상반응형 유기 고분자

2.2.1 기상증착형 고분자(Parylene, Polynaphthalene)

유전율이 2.6이며, 분해온도는 약 420℃로 알려져 있는, Novellus사의 poly(*p*-xylylene) 또는 parylene N™은 기상증착용 고분자로서 이의 재법 및 화학반응의 개요는 이미 1966년에 알려졌다.^{20,21} 이 고분자는 고분자형태로 공급되는 것이 아니라, 아래 그림 5와 같이 이량체 형태의 전구체로 공급되며 20 ~ 80 mtorr 저진공의 열분해 반응기내에서 가열(680℃)하면 증발 또는 승화하면서 분해되어 반응성이 매우 높은 단량체인 *p*-xylylene이 생성되고, 이 반응성 단량체가 피착체 위에서 응축되면서 중합반응이 진행된다. 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.

Parylene F™ 또는 AF4™라는 물질²²은 불소가 함유된 유전율이 낮은 물질로서 1993년 전구물질(이량체)의 제조법이 크게 개선되면서²³ Texas Instrument를 포함한 반도체 제조 회사에서 본격적인 사용을 검토하고 있다. 반응조건은 Pary-

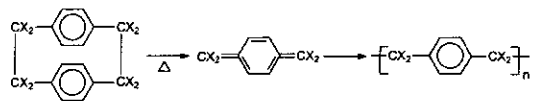


그림 5. Parylene의 성막 반응기구

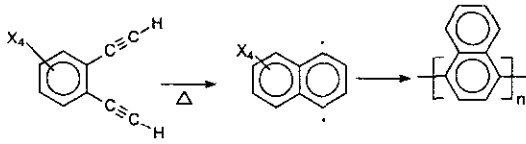


그림 6. Polynaphthalene의 생성반응 기구

lene N과 비슷하나 이량체의 열분해온도가 720℃로 높고, 중합온도는 -15℃로 낮으며, 형성된 필름의 유전상수는 2.2~2.5 분해온도는 520℃로서 Parylene N 보다는 다소 우수한 물성을 나타낸다. 그러나 이물질은 불소가 많이 함유되어 있기 때문에 접착력이 불량하고, 비교적 낮은 연화 온도(350℃)를 가지며, 필름이 비교적 큰 전기적 비등방성($k = 2.4$ (in plane), 2.1 (out of plane))을 나타낸다는 단점이 있어 개선이 필요하다.

한편, 최근에 개발된 CVD용 기상증착 물질인 1,2-diethynylbenzene을 350℃ 이상의 뜨거운 기체상에서 가열하면 그림 6에 나타낸 바와 같이 선구물질이 1,4-di-radical 중간체를 형성하고 이들이 서로 반응하여 방향족화를 동반한 중합이 일어나 Polynaphthalene^(24,25,26) 박막이 생성된다. 갈색의 투명하고 치밀한 방향족 피막을 형성하기 때문에 내열성, 내약품성, 내플라스마성이 매우 우수한 양질의 피막이 형성된다. 반응자체가 라디칼 반응으로 진행되기 때문에 산소에 매우 민감하므로 불활성 기체분위기에서의 중합조건이 요구된다.

2.2.2 흡소계 기상형성 박막

일반적으로 테프론으로 불리우는 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 400℃ 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 1600™을 10^{-6} torr의 고진공에서 400℃ 이상 가열하면, 그림 7과 같은 반응에 의해 라디칼 열분해 생성물이 생성되고, 이들 반응성 분해물질들이 -30℃에서부터 상온까지 유지된 기재 위에서 재중합(repolymerization)됨으로서 유전상수 1.9의 저유전 박막을 형성이 가능하다.^(26,27,28)

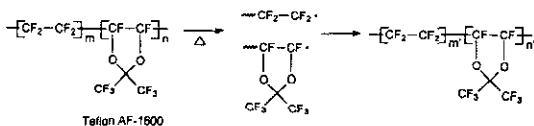


그림 7. Teflon AF 1600의 기상증착

2.2.3 플라스마 상태내에서의 고분자 필름 제조

"이온화되어 있는 전기적 중성 기체상태"인 플라스마 상태에 물질이 존재하게 되면, 반응성이 큰 라디칼 상태로 변하게 되고, 이들 라디칼이 피착체 위에서 재결합함으로써 구조를 정확히 규명하기 어려운 가교된 얇은 고분자 박막이 형성될 수 있다. 반응자체가 고에너지 상태에서 진행되기 때문에 이 중결합을 가지는 라디칼 중합형 단량체 이외에도, 메탄, 벤젠 등과 같은 비활성 기체들의 중합도 가능하다. 최근에는 fluoro 화합물, silicone 화합물, 그리고 방향족 화합물 등을 이용하여 반도체의 ILD로 사용하려는 연구가 계속되고 있다.⁽²⁹⁾ 이러한 형태에 속하는 것으로는 NEC에서 주로 연구하고 있는 CH₄나 C₂F₆을 이용한 저온(250℃) 플라스마 CVD로 제조된 유전율 2.3, 내열성 350℃ 정도의 fluorinated amorphous carbon (a-C:F)가 있다.^(30,31) 한편, 유전율이 2.6~2.8을 나타내는 Applied Materials의 Black Diamond™는 organosilicone 화합물들을 플라스마반응에 응용한 것이다. SiO₂에 탄소가 함유된 물질로 알려져 있으며, 메틸기(-CH₃)의 영향으로 소수성을 나타낸다.

2.3 다공성(porous) 물질

나노미터 크기의 기공(기공: $k = 1$)을 매트릭스($k > 1$) 내에 균일하게 분산시켜 전체적인 유전율을 낮추고자 하는 것으로, 매트릭스로서 polyimide,⁽³²⁾ silica,^(33,34) silsesquioxane^(35,36) 등이 주로 사용되며, 기공을 만드는 물질로서는 용매, 열분해성 고분자 등 또는 계면활성제^(37,38,39) 등이 이용된다. 기공 자체의 모양은 open cell의 구조를 가진 경우 CMP 공정 및 공정가스의 확산을 방지할 수 없기 때문에 closed cell을 가진 구조가 유리한 것으로 알려져 있으며, 가능하면 작은 크기의 나노기공을 균일하게 분산시키는 것이 매우 중요하다. open cell의 구조라고 알려진, Nanoporous Silica^(33,34)은 aerogel 또는 xerogel 기술을 응용한 것으로 건조 및 열처리 공정이 길고 흡습성이 높으며, crack 내성이 약하고, 막의 강도가 낮은 문제점 등이 있으나, 지속적인 연구의 결과로 많은 개선이 이루어지고 있다. 주로 미국의 Allied Signal, Sandia 국립연구소, Texas Instrument 등에서 반도체 ILD 재료로의 적용성을 검토하고 있다.

IBM과 Dow Chemical사가 현재 많은 연구를 진행시키고 있는 다공성 유기실리케이트^(35,36)(Porous Organosilicate)는 closed cell의 구조를 가지며, $k = 2.1$ 의 저유전체 박막의 제조 가능하다. 최근에는 일본의 JSR, Asahi Glass 등에서도 연구가 진행되고 있다고 알려져 있으며, 또한 Dow Corning에서는 MSSQ와 porogen 대신 HSSQ와 고비점 탄화수소를 매트릭스와 기공형성체로 사용한 새로운 방법의 연구도 활발히 진행되고 있다. 유전율은 기공의 분율에 따라 $k = 1.3$ 까지도 조절이 가능한 "extendable"형의 저유전 물질이어서 매우

중요한 차세대 저유전물질로 인식되고 있으나, 기공이 많이 포함되면 기계적 강도가 낮아진다는 단점이 있어 개선의 필요성이 있다.

2.4 용액형 유무기고분자 저유전체 (Spin-On Glass: SOG)

유기고분자는 아니지만 silsesquioxane 등을 이용하여 organosilicone계의 박막의 형성이 가능하다. 특히 최근에 많이 사용하고 있는 hydrogen silsesquioxane (HSSQ)^(40,41,42)는 박막 형성 후 열경화 중에 흐름성이 있기 때문에 평활성이 우수하다. HSSQ는 그림 8과 같은 분자구조를 가지며 ladder, cage 또는 이들의 혼합형태로 존재하는 것으로 알려져 있으며, 약 400℃에서 경화시키면 막밀도가 높고, 흡습율이 낮은 유전율($k = 2.9$)의 박막을 얻을 수 있다. 그러나, 대기 중의 산소와 수분에 대한 반응성이 있고, 기계적 물성이 좋지 않아 이에 대한 개선이 요구된다. 상용화된 HSSQ는 Dow Corning사와 일본의 TOK가 공급하고 있다.

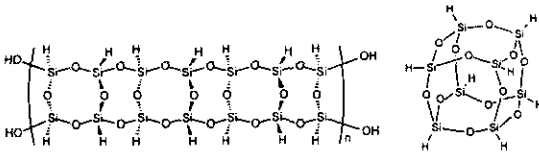


그림 8. HSSQ의 ladder형과 cage형의 구조

비슷한 화학구조를 갖는 Methyl Silsesquioxane (MSSQ)⁽⁴³⁾은 HSSQ의 -H 대신 -CH₃ 그룹이 Si에 치환되어 있으며 HSSQ와 마찬가지로 ladder, cage 또는 이들의 혼합형 형태로 존재한다. 증가된 Si-C 양 때문에 경화 후 얻어진 박막의 유전율은 HSSQ 보다 낮고($k = 2.7$), 400℃ 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 Technoglas사의 GR650F 등이 있다.

3. 감광성 고내열 저유전체^(44,45)

감광성 저유전체는 photoresist의 기능과 저유전체의 기능을 복합화 한 것으로 패턴 형성된 저유전체막을 쉽게 제조할 수 있는 첨단 고분자 재료이다. 즉 주쇄에는 절연 내열기능을 가지고 측쇄에는 감광기능을 가진 정밀 구조제어된 내열고분자인 것이다. photoresist와 다른 점은 노광현상, 에칭등의 패턴형성 공정이 끝난 photoresist는 탈막시켜 제거하게 되지만, 감광성 저유전체는 영구히 반도체 소자 내에 존재하게 된

다. 따라서 반도체 공정에서 요구되는 고분자 저유전체 재료의 절연, 내열, 저유전 특성들과 감광기능 재료로서의 감광성, 해상력, 투명성, 현상성등이 함께 요구된다. 이러한 감광성 저유전체는 박막형태의 저유전 재료가 사용되는 모든 곳에 사용이 가능하며 현재는 주로 그림 9와 같이 passivation 공정의 단순화를 위해 반도체 소자의 passivation layer, buffer coating등에 사용되어 진다.

감광성 고분자 저유전체로 연구는 1971년 Bell연구소의 Kerwin등에 의해 최초의 연구가 시작된 이래,⁽⁴⁶⁾ 현재에 이르기까지, 실용화를 위한 소재 개발 연구 및 응용분야 개발연구가 급속히 추진되었다. 현재 상용화되어 있는 고분자 저유전체는 Dow, OCG, Du Pont, Hitachi 및 Toray등 선진수개국의 제한된 회사들에 의해 독점 제공되고 있다. 이들 회사에서 상용화되어 있는 감광성 PI의 특성은 표 4와 표 5에 나타낸 바와 같다.⁽⁴⁷⁾ 현재 여러 가지 감광성 PI가 개발되었으며 일부가 상업화되어 있음에도 불구하고 아직 만족할 만한 특성을 나타내고 있지 못하기 때문에 반도체 회사에서의 본격적인 적용이 늦어지고 있다. 아래에 현재까지 발표된 여러 가지 감광성 저유전체에 대한 예를 살펴보기로 한다.

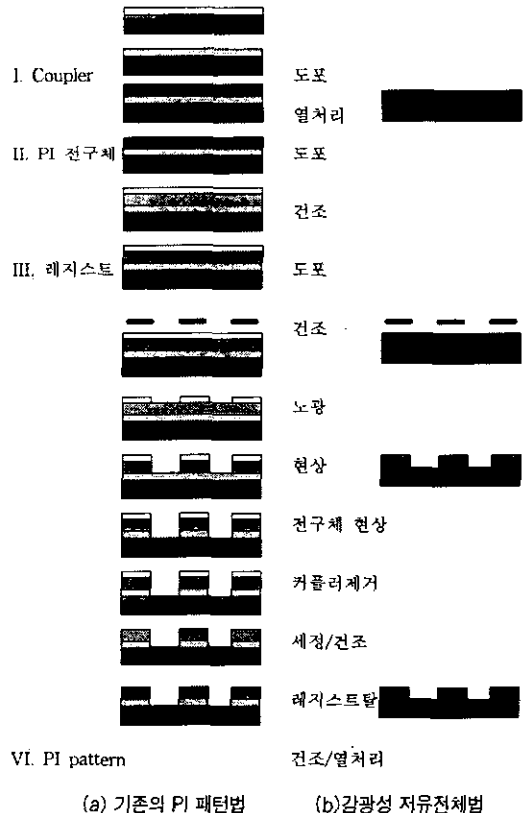


그림 9. (a) 기존 PI 패턴형성과 (b) 감광성 저유전체 공정의 비교

표 4. 여러 가지 감광성 내열고분자의 일반적인 물성

Material	Type	Thermal properties			Mechanical properties			Electrical properties			
		Curing temperature (°C)	T _g (°C)	CTE (ppm/°C)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (GPa)	Dielectric constant (0%r.h.)	Loss factor x 10 ³	Dielectric strength (kV/mm)	Water uptake (%) (100%r.h.)
G-7610A ^a	ester	350-400	350	40-50	>150	>40	3.3	3.3	3	340	0.8 ^e
TL500A ^a	ester	450	none	10-15	>200	>15	6.0	3.0	2	-	0.9 ^e
IX-3 ^b	ester	330-400	280	50	>130	>50	2.8	3.4	2	320	0.8 ^e
PI2722 ^c	ester	400	310	40	130	15	-	3.3	2	>200	3.0
PI2732 ^c	ester	400	>400	13	176	10	6.1	2.9 ⁱ	-	-	1.5 ^e
PI2741 ^b	-	400	365	10	330	50	6.1	3.0	-	-	1.2 ^e
Ultr. 7501 ^d	-	350	>400	24	-	65	3.5	2.8	4	-	3.4
Prob. 343 ^e	ester	400	360	23	>100	10	2.5	3.5	4	-	2.3 ^e
Prob. 400 ^f	polyim.	360-400	350	39	140	56	-	3.0	3	330	5.0
UR 3800 ^g	salt	-	280	45	145	30	3.4	3.3	2	310	1.1 ^h
UR 5100 ^g	salt	350-400	none	20	200	30	2.1	3.2	2	>300	-
PL2315 ^f	salt	-	-	40	124	10	-	3.3	3	340	1.5 ^h

^a Pimel/Asahi Chemical.

^b Pyralin/Du Pont

^c Ultradel Coating/Amoco

^d Probimide/OCG

^e Photoneece/Toray

^f Hitachi

^g 50%r.h.

^h 24h RT immersion

ⁱ PCT

표 5. 여러 가지 감광성 내열고분자의 광패턴 특성

Material	Type	Tone	Light source	Exposure dose (ml/cm ²)	Curing temperature (°C)	Thickness loss (%)	Thickness, cured (μm)	Aspect ratio ^a (cured)
G-7610A ^b	ester	neg	g/ghi.	400 ⁱ	350-400	48 ^e	10	0.7 ^e
TL500A ^b	ester	neg.	g	400	450	50	5	>1
IX-3 ^b	ester	neg.	i	300	330-400	40	5	>0.8
PI 2722 ^c	ester	neg.	i,g	300	400	50	5	0.7
PI 2732 ^c	ester	neg.	i,g	<500	400	50	5	>0.5
PI 2741 ^b	-	neg.	i	80-200	400	-	10	1.25
Ultr. 7501 ^d	-	neg.	i	300	350	81	7.5	1.2 ^e
Prob. 343 ^e	ester	neg.	g	200	400	40.1	10	0.8 ^e
Prob. 400 ^f	polym.	neg.	i	700	360	5-9	7.5	0.9
UR 3800 ^g	salt	neg.	i	250	-	30-40	-	-
UR 5100 ^g	salt	neg.	i,g	150-250	350-400	50-62	10	1
PBO ^h	diazo	pos.	g	300-400 ⁱ	400	301	3.5	1.51

^a Lines and spaces. ^b Pimel/Asahi Chemical. ^c Pyralin/Du Pont ^d Ultradel Coating/Amoco ^e Probimide/OCG.

^f Photoneece/Toray ^g Polybenzoxazol precursor/Siemens (not commercially available)

3.1 Negative 형 감광성 저유전체

그림 10에 나타낸 바와 같은 acrylate 측쇄를 이용한 광가교형은 광중합이 가능한 acrylate기를 측쇄로 하는 polyamic ester로서 전구체 (prepolymer)는 용해도가 우수하여 쉽게 고분자 film을 형성할 수 있다. 도포/건조후 노광을 하면 광반응에 의해 acrylate가 중합되어 고분자의 사슬간에 가교 결합을 형성하기 때문에 유기용매 (현상액)에 전혀 용해되지 않아 도막으로 남게되고, 비노광부는 용해되어 제거가 가능하게 된다. 이후 노광 부위에 남아있던 가교된 polyamic ester를 고온 (400℃~600℃)으로 가열하면 가교결합을 이루고 있는 가교된 acrylate는 해중합에 의해 열분해되어 휘발되면서, polyamic ester가 polyimide로 전환된다.⁽⁴⁷⁾ 표 4와 5에 나타낸 대부분이 이 부류에 속한다. 비슷한 화학반응을 이용한 것으로는, 그림 11의 구조를 갖는 일본 Toray의 Photoneece라는 상품명으로 판매되고 있는 crosslinkable polyamic salt형이 있다. 장점으로는 amine salt에 의한 측매작용으로 열적 이미드화 온도가 낮고, 제조반응 자체가 간단하지만, 극성인 salts의 존재로 인해 흡습성이 높아 사용/보관에 주의가 필요하다.

한편, Polyamic ester는 base 측쇄에 의해 비교적 낮은 온도에서 이미드화가 촉진될 수 있다는 착안을 둔 방법인 잠재성 염기성측쇄형의 감광성 고분자가 있다. 즉, UV에 의해

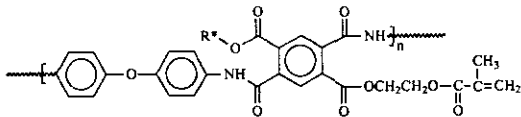


그림 10. 광가교형 polyamic ester의 구조

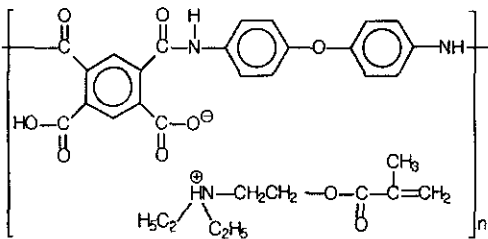


그림 11. 광 가교형 polyamic salt형 PSPi의 구조

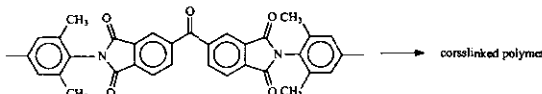


그림 12. 자체감광에 의한 가용성 PI의 불용화

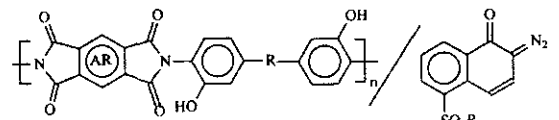
photobase generator (PBG)가 분해되어 유기염기물을 발생시키고, 발생된 유기염기가 이미드화 측쇄로 작용하는 반응원리를 적용한 것이다. 그리고 polyisomide가 용해성, 제막특성이 우수함과 염기측쇄에 의해 polyimide 전환이 가능하다는 점을 이용하여 잠재성 광염기측쇄를 사용한 새로운 형태의 PSPi가 제안되기도 하였다.

이들 외에도, PI의 dianhydride에 감광성이 있는 benzophenone형의 단량체를 사용하고 diamine의 ortho 위치에 알킬기를 도입함으로써, 빛에 의해 benzophenone moiety로부터 야기된 들뜬 에너지가 주위의 alkyl group의 proton abstraction을 유도하여 가교 반응을 일으키는 그림 12에 나타낸 자체감광 PI (Intrinsic형)이 있다. 현재 OCG의 probimide 400이라는 상품명으로 판매되고 있으며 저수축율과 구리표면과의 반응성이 낮은 이유로 MCM등에 적용된 바 있다.

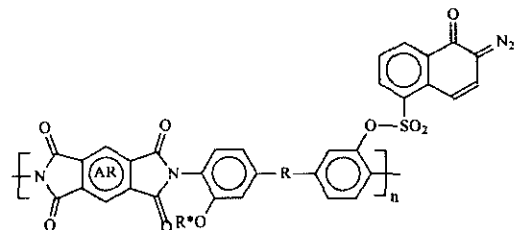
3.2 Positive 형 감광성 저유전체

Positive형 감광성 저유전체는 Negative형보다 해상력, 작업성, 환경친화성등 여러 가지 장점이 있으며, 만족할만한 수준의 제품이 개발되어 있지 않기 때문에 많은 관심이 집중되고 있는 연구과제이기도 하다.

현재 적용하고 있는 방법인 용해억제형 (Dissolution Inhibitor형)은 i-line용 positive photoresist에 사용되고 있는 naphthoquinone diazide (NQ)라는 감광성 물질을 광활성 성분으로 사용하고, phenolic OH기를 가진 내열성 폴리머를 지지체로 사용하는 혼합물 형태가 많이 있으며,⁽⁴⁸⁾ 경우에 따라 그림 13(b)와 같이 NQ를 고분자 측쇄에 붙여놓은 유기결합형 2가지가 있다.⁽⁴⁹⁾ 원리는 i-line용 positive photoresist와 동일하게, 비노광부에서는 NQ가 phenolic OH기를 가진



a) Blending 형



b) 유기결합형

그림 13. NQDS를 이용한 용해억제형 PSPi

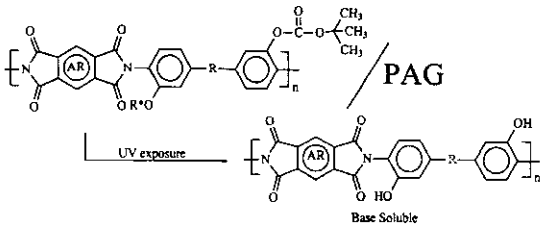


그림 14. 화학증폭형 PSPI

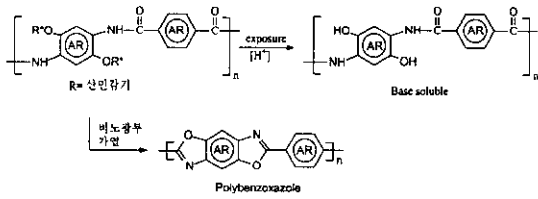


그림 15. 화학증폭형 감광성 polybenzoxazole

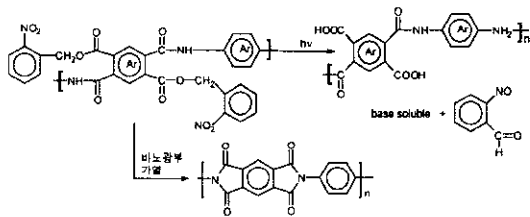


그림 16. o-nitrobenzyl ester형 PSPI

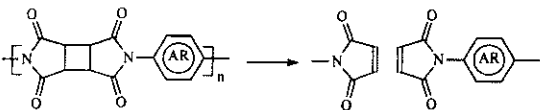


그림 17. cyclobutane ring을 포함하는 PSPI의 광분해

내열성 폴리머의 염기성 용액에서의 용해를 억제하기 때문에 현상액 (알칼리 수용액)에 용해되지 않는 반면, 노광을 하면 NQ가 광분해하여 indene carboxylic acid로 변하여 전체가 알칼리 수용액에 가용하게 되는 광화합반응을 적용한 것이다. 이러한 NQ를 사용한 용해 억제형 감광성 저유전체는 400℃에서 annealing 시의 열수축이 적음과 광반응성이 우수하다는 장점이 있다.

최근에는 더욱 발전된 형태로서, 반도체 제조공정에 적용되기 시작한 화학증폭형 photoresist의 원리를 감광성 내열 polyimide에 적용한 것이 발표되고 있다.^(50,51) 즉, 그림 14에 나타낸바와 같이 산민감기인 ter-butylxy carbonyl(t-boc)

기가, 염기성 용액에 용해가 용이한 hydroxy 또는 carboxylic 기를 가진 내열성고분자 전구체에 carbonate로 화학 결합되어 있는 고분자 전구체를 photoacid generator(PAG)과 혼합한 것이다. 반응의 원리는 함께 첨가해서 사용하는 photoacid generator(PAG)이 먼저 광분해하여 H⁺을 발생하고, 생성된 H⁺ 이온이 polymer backbone의 t-boc을 산분해하여 염기성 수용액에 용해 가능한 형태의 구조를 생성하여, 염기성 용액에 의해 제거되어 패턴을 형성하게 된다. 우수한 해상력과 적은 량의 PAG을 사용할 수 있다. 그리고 최근에는 polyimide가 아닌 polybenzoxazole의 전구체인 hydroxy polyimide에 산민감기를 도입한 방법이 제시되었다. 그림 15에 나타낸바와 같이 현상 후 남아있는 산민감기를 내열화반응에 이용하여 극성의 polyamide 고분자를 흡수율이 낮은 polybenzoxazole로 전환시키는 발전된 방법이다.⁽⁵²⁾

이들 외에, 그림 16에 나타난 비교적 일찍 개발된 ortho-nitrobenzyl ester형의 감광성 내열절연체는, 광반응에 의해 o-nitroso benzaldehyde와 acid로 변환되는 것을 응용한 것으로서, 노광 부위는 polyamic acid가 되어 현상액인 알칼리 수용액에 녹고, 비노광부는 가열에 의해 imide화되어 형성물을 형성한다.⁽⁵³⁾ 이 system은 nitrobenzyl ester의 노광영역이 좁은 단파장 영역에서 이루어지기 때문에 장파장에서도 감광이 가능한 sensitizer에 대한 연구가 필요하다.

한편, 주쇄가 절단되는 광분해형의 고분자도 있다. Cyclobutanetetracarboxylic acid로부터 제조된 polyimide는 UV를 쬐게되면 main chain 광반응((2+2) 광반응의 역반응)에 의해 절단되어, 유기용매에 의해 현상되기 때문에 positive형의 패턴을 형성할 수 있다(그림 17). 그러나 광반응 후 생성되는 말레이미드계의 물질들은 polyimide 자체보다 UV에 대한 흡광도가 높아 10%의 광반응이 진행되면 광분해에 요구되는 빛이 대부분 광반응 생성물에 흡수되기 때문에 광반응이 중단되는 큰 단점이 있다.

4. 결 언

최근, IBM등에서 유전율 2.7인 SiLK를 차세대 반도체용의 저유전물질로의 채택을 적극적으로 검토하고 있다는 외신에서 볼 수 있듯이 수많은 후보물질들에 대한 검증작업이 진행되고 있다. 그러나 유전율이 2.5 이하인 저유전 물질은 아직도 어떤 물질이 구리칩 소자제작에 사용될 수 있다고 확실히 결론지을 수 없다. 다만, 아직도 유전율이 2.5 이하인 소자제조 적용이 가능한 물질이 선정되지 않고 있다. 한편, 감광성 저유전체에 대한 연구결과를 살펴보면 아직도 반도체 passivation층이나 buffer coating에 사용될 만큼의 우수한 특성, 즉 고해상력, 저유전율, 낮은 열팽창계수, 접착력, 내열성, 저흡수율 등의 모든 특성을 만족할 만한 재료는 개발되어 있지 않다.

따라서, 이분야의 기술후발국인 우리도 한국 고유의 새로운 저유전체를 개발한다면 국내 반도체 산업에의 적용이 가능 할 뿐 아니라 재료기술의 외국수출 까지도 가능한 분야이다. 이를 위해서는 위에서 언급한 물성의 한계 극복과, 저유전체에 대한 폭넓은 이해와 새로운 물질의 개발 연구에 대한 집중적이며 체계적인 연구가 진행되어야 한다.

감사의 글

과학기술부와 산업자원부가 공동으로 주관하는 System IC 2010의 program에 의해 지원되었음을 감사드립니다.

참고 문헌

[1] P. Singer, *Semiconductor International*, p. 67, Nov. (1997).
 [2] International Technology Roadmap for Semiconductors, SIA, USA. <http://www.public.itrs.net>
 [3] a) MRS Bulletin, 22(10), Oct. (1997).
 b) 진문영, 이창진, 차국현, 윤도영, 고분자 과학과 기술, 11(2) 226 (2000).
 [4] a) L. Peters, *Semiconductor International*, p. 64, Sept. (1998).
 b) H. J. Cha, *고분자 과학과 기술*, 7, 12 (1996).
 [5] T. Strunskus and M. Granze, "Polyimide", ed. by M. K. Ghosh and K. L. Mittal, p. 187, Marcel Dekker 1996.
 [6] "Advances in Polyimide Science and Technology", ed. by C. Feger, M. M. Khojastech, and M. S. Htoo, Technomic Publ., Lancaster 1993.
 [7] K.-Y. Choi, M. H. Yi, M. Y. Jin, and W. Huang, *Korea Polym. J.*, 4, 117 (1996).
 [8] M. H. Yi, W. Huang, M. Y. Jin, and K.-Y. Choi, *Macromolecules*, 30, 5606 (1997).
 [9] B. C. Auman, p. 15 of reference 6 (1993).
 [10] H Satou, H. Suzuki and D. Makino, "Polyimides" eds., by Wilson et. al. 227, Blackie Glasgow, UK. (1990).
 [11] Y. Maruyama, Y. Oishi, M. Kakimoto and Y. Imai, *Macromolecules*, 21(8) 2305, (1988).
 [12] A. A. Goodwin, F. W. Mercer, and M. T. McKenzie, *Macromolecules*, 30, 2767 (1997).
 [13] H. -J. Lee, M. -H. Lee, M. -C. Oh, J. -H. Ahn and S. G. Han, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 37, 2355. (1999)

[14] S. Martin, M. Mills, P. Townsend, and D. Castillo, "Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications", ed. by R. Ellwanger and S.-Q. Wang (Materials Research Society), 23 (1995).
 [15] C. Case and A. Kornblit, "Low Dielectric Constant Materials and Interconnects Workshop Proc. (SEMATECH)", p. 387, 1996.
 [16] 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).
 [17] D. W. Smith, Jr. and D. A. Babb, *Macromolecules*, 29, 852 (1996).
 [18] L. Peters, *Semiconductor International*, June, 108, (2000).
 [19] 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).
 [20] W. F. Gorham, *J. Polymer Sci., Part A-1*, 4, 3027 (1966).
 [21] S. Chow, W. Loeb, and C. J. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 2325 (1969).
 [22] J. Gaynor and A. Ralstone, *Semiconductor International*, p. 73, Dec. (1997).
 [23] W. Bolbier, M. Asghar, H. Pan and L. Celewicz, *J. Org. Chem.*, 58, 1827 (1993).
 [24] J. A. Moore, X. Tang and C.-I. Lang, *Polymer Preprint*, 38(2), 389 (1997).
 [25] J. A. John and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 5011 (1994).
 [26] C. I. Lang, G.-R. Yang, and T.-M. Lu, *Mater. Res. Soc., Symp. Proc.*, 381, 45 (1985).
 [27] T. C. Nason, J. A. Moore, and T.-M. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1866 (1992).
 [28] G. B. Blanchet, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 479 (1993).
 [29] A. B. Weber, R. Pockelmann, and C. P. Klages, *J. Vac. Sci. Tech.*, A16, 2120 (1998).
 [30] Y. Matsubara, K. Endo, T. Tatsumi, H. Ueno, K. Sagai, and T. Horiuchi, *Tech. Digital. Electron. Devices Meeting*, 369 (1996).
 [31] K. Endo, p. 55 in reference 3(a) (1997).
 [32] (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).
- [33] D. M. Smith, J. Anderson, C. C. Cho, and B. E. Gnade, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 371, 261 (1995).
- [34] R. S. List, C. Jin, S. W. Russel, S. Yamanaka, L. Olsen, L. Le, L. M. Ting, and R. H. Have-mann, Jpn. Soc. Appl. Phys/IEEE Elec. Dev. Soc. Symp. VLSI Tech., 77 (1997).
- [35] J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Cater, V. Volkens, D. Y. Yoon, and M. Trol-lasas, Adv. Mater., 10, 1049 (1998).
- [36] a) J. F. Remenar, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. D. Miller, D. Y. Yoon, S. M. Kim, and M. Trollasas, 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. Trollasas, and D. Y. Yoon, Chem. Mater. 11, 3080 (1999).
- [37] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, Nature, 402, 867 (1999).
- [38] Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, Chem. Mater., 8, 1147 (1996).
- [39] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 120, 6024 (1998).
- [40] M. J. Loboda and G. A. Toskey, Solid State Technol., p. 99, May (1998).
- [41] E. Sabin and G. Albrecht, Electrochem. Soc. Proc., 97-98, 136 (1997).
- [42] M. J. Loboda, C. M. Grove, and R. F. Schmei-der, J. Electrochem. Soc., 145, 2861 (1998).
- [43] C. T. Chua, G. Sarkar, and X. Hu, J. Electrochem. Soc., 145, 4007 (1998).
- [44] M. Y. Jin, K.-Y. Choi, and D. W. Park, J. Korean Soc. Imaging Sci & Tech., 4, 76 (1998).
- [45] "Photosensitive Polyimides", ed. by K. Horie and T. Yamashita, Technomic Publ. Co. Lan-caster PA, USA (1995).
- [46] R. E. Kerwin and M. R. Goldrick, Polym. Engng Sci., 11, 426 (1971).
- [47] H. Ahne, R. Leuschner an R. Rubner, Polymers for Advanced Technologies, 4(4), 217 (1993).
- [48] D. N. Khanna and W. H. M ller, J. Polym. Engng Sci., 29(14), 954 (1989).
- [49] T. Omote, H. Mochizuki, K. Koseki and T. Yamaoka, Macromol., 23, 4796 (1990).
- [50] M. Y. Jin, J. B. Lee, K.-Y. Choi, S. T. Kim and D. M. Shin, Korea Polymer J., 7(11), (1999)
- [51] T. Omote, H. Mochizuki, K. Koseki and T. Yamaoka, Macromol., 23, 4788 (1990).
- [52] T. -K. Kim , K. -Y. Choi, K. -S. Lee, D. -W. Park and M. Y. Jin Polymer Bulletin, 44(1), 55 (2000).
- [53] S. Kubota, Y. Yamawaka, T. Moriwaki and S. Eto, Polymer Eng & Sci., 9(14), 959 (1989).

성명 : 진문영

❖ 학력

1980. 2 한양대학교 공업화학과(공학사)
 1982. 2 한국과학기술원 화학과 (이학석사)
 1991. 9 Univ. of North Carolina, 화학과 (이학박사)

❖ 경력

1998. 3~현재 한남대학교 고분자학과 겸임교수 객원교수
 1999. 2~현재 특허청 특허심사자문위원
 1982. 3~현재 한국화학연구소 화학소재연구부 책임연구원

✉ E-mail: myjin@kriect.re.kr