



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월04일
(11) 등록번호 10-0843744
(24) 등록일자 2008년06월27일

(51) Int. Cl.

H01L 21/31 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0023063

(22) 출원일자 2007년03월08일

심사청구일자 2007년03월08일

(56) 선행기술조사문헌

JP13189109 A*

KR100397372 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

한학수

서울특별시 송파구 잠실동 101번지 1호 우성아파트 7동 209호

장원봉

서울 영등포구 양평동3가 90-1번지 거성파스텔아파트 107동1201호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 12 항

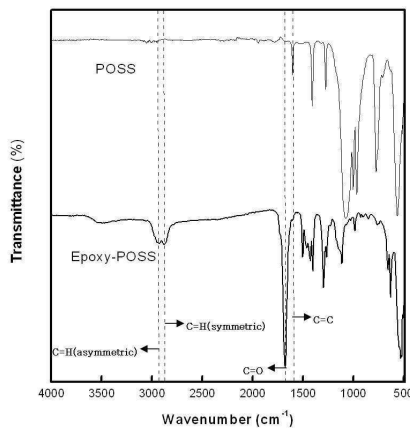
심사관 : 홍성의

(54) 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막 및 이의제조방법

(57) 요약

본 발명은 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조의 반응성 실세시퀴옥산이 유기 고분자 내에 분산되어 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막 및 이의 제조방법을 개시한다. 본 발명에 따르면, 메조포러스 기공을 지닌 무기물을 폴리이미드 유기 고분자 내에 도입함으로써 반도체용 층간 물질에 요구되는 유전율을 감소시킴과 동시에, 기공성 무기물 자체의 열악한 기계적 물성을 유기 고분자 물질로써 보완하여 반도체용 소자에 필요한 여러 조건들을 충족시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김재현

서울 강북구 미아9동 135-76번지

최승혁

서울 영등포구 양평동2가 삼성아파트 104동 1901호

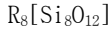
특허청구의 범위

청구항 1

말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조의 반응성 실세시퀴옥산이 유기 고분자 내에 분산되어 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막으로서,

상기 반응성 실세시퀴옥산이 화학식 1로 표시되는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막:

[화학식 1]



상기 식에서, $[Si_8O_{12}]$ 는 육면체 구조의 옥타실록산이며, R은 에폭시를 갖는 지방족 알킬 그룹이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응성 실세시퀴옥산의 함량은 유기 고분자의 함량을 기준으로 하여 1 내지 25 중량%인 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기 고분자는 폴리이미드(polyimide), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole), 폴리퀴녹살린(polyquinoxaline), 방향족 폴리에테르케톤(aromatic polyetherketone) 및 폴리페닐렌에테르(polyphenylene ethers)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리이미드가 피로메리틱디아나하이드리드-코-4,4'-옥시디아닐린 (pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline:PMDA-ODA) 폴리이미드 또는 비페닐디아나하이드리드-코-1,4-페닐렌디아민 (biphenyl dianhydride-co-1,4-phenylene diamine:BPDA-PDA) 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막.

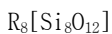
청구항 6

- a) 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조를 갖는 반응성 실세시퀴옥산을 형성하는 단계;
- b) 유기 고분자를 유기 용매에 반응시키고, 상기 a)단계에서 형성된 반응성 실세시퀴옥산을 첨가하여 혼합액을 제조하고 혼합액을 교반하는 단계; 및
- c) 상기 혼합액을 질소 기류하에서 열경화하는 단계;를 포함하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 반응성 실세시퀴옥산은 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서, $[Si_8O_{12}]$ 는 육면체 구조의 옥타실록산이며, R은 에폭시를 갖는 지방족 알킬 그룹이다.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 반응성 실세시퀴옥산의 함량은 유기 고분자의 함량을 기준으로 하여 1 내지 25 중량%인 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조의 반도체용 절연막의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 반응성 실세시퀴옥산을 형성하는 공정은,

a) 옥타비닐펜타사이클로-옥타실록산을 용매에 넣은 후 글리시딜 메타크릴레이트를 첨가하고 교반하는 단계; b) 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 (HCPK)을 a) 단계의 용액에 넣고 교반하는 단계; c) 상기 b) 단계의 용액에 자외선을 조사하여 옥타비닐펜타사이클로-옥타실록산과 글리시딜 메타크릴레이트가 결합되도록 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 유기 고분자는 폴리이미드(polyimide), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole), 폴리퀴녹살린(polyquinoxaline), 폴리벤즈옥사졸 (polybenzoxazole), 방향족 폴리에테르케톤(aromatic polyetherketone) 및 폴리페닐렌에테르(polyphenylene ethers)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 폴리이미드가 피로메리틱디안하이드리드-코-4,4'-옥시디아닐린 (pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline:PMDA-ODA) 폴리이미드 또는 비페닐디안하이드리드-코-1,4-페닐렌디아민 (biphenyl dianhydride-co-1,4-phenylene diamine:BPDA-PDA) 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막의 제조방법.

청구항 12

제6항 또는 제9항에 있어서, 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 테트라히드로퓨란, 디메틸포름아미드, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막을 채용한 것을 특징으로 하는 집적회로세트 디바이스.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 유기-무기 복합체로 이루어진 반도체용 절연막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 말단에 에폭시 관능기를 가지는 실세시퀴옥산(silsesquioxane)을 유기 고분자 사슬과 연결시켜 제조된 반도체용 절연막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- <4> 반도체 집적회로는 반도체 기판 또는 유리 기판의 표면 부위에 여러 종류의 소자 및/또는 금속 배선 패턴을 동시에 형성한 후에, 이들 소자의 표면에서 도선을 연결하여 전자회로의 기능을 가지게 한 것으로서, 각각의 소자 및 금속 배선 패턴 사이에는 절연막을 형성하여 소자 및/또는 배선간의 단락이나 신호 방해 현상(cross-talk)을 방지하고 있다. 또한 이와 같은 절연막은 최종 형성된 반도체 소자나 배선들을 외부로부터 보호하는 패시베이션 막(passivation layer)으로서 사용되기도 한다.
- <5> 이와 같은 반도체 집적회로는 가능한 적은 면적에 다수의 소자를 집적시키고, 구동속도를 높임으로써 그 성능을 획기적으로 개선할 수 있다. 반도체 회로의 고집적화/고속화를 위해서는 배선물질의 저항(resistance)과 절연막의 정전용량(capacitance)의 곱으로 표시되는 RC 신호 지연값을 감소시켜야 한다. 뿐만 아니라, 배선물질인 금

속 전극 및/또는 반도체 소자간의 신호방해(cross-talk) 현상을 방지하여야 한다. 따라서, 향후에는 배선물질이 현재의 알루미늄에서 전기적 저항이 낮은 구리로 전환될 것이 예측되며, 반도체 소자 및/또는 배선물질 사이의 신호방해를 줄이기 위하여 정전용량 및 유전상수가 낮은 절연막이 개발되어야 한다.

- <6> 대한민국 특허출원 10-2006-0031196은 유기화된 몬모틸로나이트를 이용한 폴리이미드 복합체를 저유전물질로 개시하고 있으나, 몬모틸로나이트의 분산 정도가 관건이 될 수 있으며, 유전 상수를 크게 낮출 수 없다는 문제점이 있다.
- <7> 현재 반도체 소자 또는 금속 배선 사이의 절연막으로는 SiO₂ 층이 가장 일반적으로 사용되고 있으나, SiO₂는 유전상수 (k) 값이 3.9 ~ 4.2 정도로서 매우 높기 때문에 고집적 반도체 회로에 이를 사용하면 심각한 문제를 야기할 수 있다. 예를 들어, 기존의 알루미늄 배선과 SiO₂를 그대로 사용할 경우, 선폭 130nm의 소자에서 22psec의 신호 지연이 발생한다고 보고되어 있다[참조: 미국 SIA, International Roadmap for Semiconductors, 1997]. 따라서 유전율이 상대적으로 작은 다양한 물질들이 절연막 재료로서 연구되고 있으며, 예를 들면 하이드로겐 실세스퀴옥산(hydrogen silsesquioxane: HSSQ, 유전상수=2.9), 폴리이미드, 폴리아릴렌 에테르(polyarylene ether), SiLK (Dow Chemical사) 등을 대상으로 하여 유전체 재료 개발에 대한 연구가 진행되고 있다.
- <8> 그러나 유전율을 일정 이하로 구현하여야 하는 요구 이외에도 반도체 제조공정과 반도체 내구성에 요구되는 열안정성, 기계적 성질, 에칭 특성, 계면적합성, 전극적 특성 등과 같은 특성이 확보되어야 한다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 유전율이 낮고 물리적 특성이 개선된 반도체용 절연막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <10> 또한 본 발명은 유전율이 낮고 물리적 특성이 개선된 반도체용 절연막을 채용한 집적회로세트 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- <12> 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조의 반응성 실세스퀴옥산이 유기 고분자 내에 분산되어 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막을 제공한다.
- <13> 상기의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- <14> a) 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조를 갖는 반응성 실세스퀴옥산을 형성하는 단계;
- <15> b) 유기 고분자를 유기 용매에 반응시키고, 상기 a)단계에서 형성된 반응성 실세스퀴옥산을 첨가하여 혼합액을 제조하고 혼합액을 교반하는 단계; 및
- <16> c) 상기 혼합액을 질소 기류하에서 열경화하는 단계;를 포함하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막의 제조방법을 제공한다.
- <17> 상기의 또 다른 목적으로 달성하기 위하여, 본 발명은
- <18> 본 발명에 따라 제조된 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막을 채용한 집적회로세트(integrated circuit chip set) 디바이스를 제공한다.
- <19> 본 발명에 따른 반응성 실세스퀴옥산을 유기 고분자 내에 도입함으로써 유전율을 감소시킴과 동시에 기계적 물성을 유기고분자 물질로써 보완하여 반도체용 소자에 필요한 여러 가지 조건들을 충족시킬 수 있다.
- <20> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <21> 본 발명은 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조의 반응성 실세스퀴옥산이 유기 고분자 내에 분산되어 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막을 제공한다. 이는 내부 기공에 의하여 유전율은 낮지만 박막 형태로는 약한 기계적 물성을 지니고 있는 반응성 실세스퀴옥산의 무기물질과, 여러 가지 바람직한 물성을 지니고 있는 유기 고분자 물질을 복합시킴으로써 유-무기 복합구조의 반도체용 절연막을 제공하는 것이다.

<22> 본 발명에서 유-무기 복합체를 형성하기 위한 무기 물질은 반응성 실세시퀴옥산이다. 반응성 실세시퀴옥산은 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조의 반응성 실세시퀴옥산으로서 구체적으로 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다:

화학식 1

<23> $R_8[Si_8O_{12}]$

<24> 상기 식에서, $[Si_8O_{12}]$ 는 육면체 구조의 옥타실록산이며, R은 에폭시를 갖는 지방족 알킬 그룹이다.

<25> 유-무기 복합체에 사용되는 반응성 실세시퀴옥산의 함량은 유기 고분자의 함량 100 중량%를 기준으로 하여 1 내지 25 중량%이고, 바람직하게는 3 내지 15 중량%이다. 반응성 실세시퀴옥산의 함량이 상기 함량 범위를 벗어나는 경우에는 유전상수를 낮추는데 불리하고, 반도체용 절연막의 물리적 특성을 유지할 수 없기 때문에 바람직하지 못하다.

<26> 유-무기 복합체를 형성하기 위한 유기 고분자는 폴리이미드(polyimide), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole), 폴리퀴녹살린(polyquinoxaline), 폴리벤즈옥사졸 (polybenzoxazole), 방향족 폴리에테르케톤(aromatic polyetherketone) 및 폴리페닐렌에테르(polyphenylene ethers)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 특히, 이 중에서도 내열성 및 접착력이 양호하고, 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라, 유전율이 비교적 낮아 (2.7~3.3) 전자용 재료에 많이 응용되고 있는 방향족 폴리이미드(aromatic polyimide; PI)를 사용하는 것이 바람직하다.

<27> 따라서 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조를 갖는 실세시퀴옥산 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)을 폴리이미드(polyimide) 고분자 내에 첨가한 유-무기 복합체의 반도체용 절연막을 얻을 수 있다.

<28> 특히, 구체적인 폴리이미드의 예로서 피로메리틱디아나이드리드-코-4,4'-옥시디아닐린 (pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline:PMDA-ODA) 폴리이미드 또는 비페닐디아나이드리드-코-1,4-페닐렌디아민 (biphenyl dianhydride-co-1,4-phenylene diamine:BPDA-PDA) 폴리이미드를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

<29> 본 발명의 절연막은 반도체 소자의 층간 물질(interlayer dielectric; ILD) 또는 금속 배선의 층간 물질 (intermetallic dielectric; IMD)로 사용될 수 있으며, 유전율이 작아 반도체 소자 및/또는 금속 배선 사이의 신호방해 현상(cross-talk)을 감소시킬 수 있다. 또한 반도체용 층간 물질에 요구되는 유전율을 감소시킴과 동시에, 가공성 무기물 자체의 열악한 기계적 물성을 유기고분자 물질로써 보완하여 반도체용 소자에 필요한 여러 가지 조건들을 충족시킬 수 있다.

<30> 또한 본 발명은, a) 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조를 갖는 반응성 실세시퀴옥산을 형성하는 단계; b) 유기 고분자를 유기 용매에 반응시키고, 상기 a)단계에서 형성된 반응성 실세시퀴옥산을 첨가하여 혼합액을 제조하고 혼합액을 교반하는 단계; 및 c) 상기 혼합액을 질소 기류하에서 열경화하는 단계;를 포함하는 유-무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막의 제조방법을 제공한다.

<31> 말단기가 에폭시로 치환된 다면체 구조의 실세시퀴옥산을 제조하는 방법은, 가) 옥타비닐펜타사이클로-옥타실록산을 용매에 넣은 후 글리시딜 메타크릴레이트를 첨가하고 교반하는 단계; 나) 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 (HCPK)을 상기 가) 단계의 용액에 넣고 교반하는 단계; 다) 상기 나) 단계의 용액에 자외선을 조사하여 옥타비닐펜타사이클로-옥타실록산과 글리시딜 메타크릴레이트가 결합되도록 반응시키는 단계;를 포함한다.

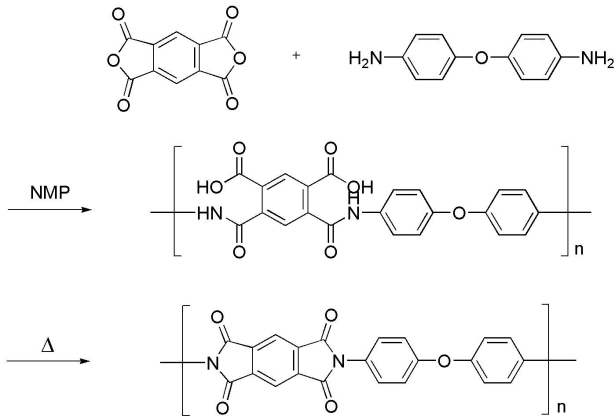
<32> 여기서, 옥타비닐펜타사이클로-옥타실록산은 1,3,5,7,9,11,13,15-옥타비닐펜타사이클로-옥타실록산 (1,3,5,7,9,11,13,15-octavinylpentacyclo-octasiloxane)이다.

<33> 유-무기 복합체를 형성하는 유기 고분자 물질로는 폴리이미드(polyimide), 폴리벤즈이미다졸 (polybenzimidazole), 폴리퀴녹살린(polyquinoxaline), 폴리벤즈옥사졸 (polybenzoxazole), 방향족 폴리에테르케톤(aromatic polyetherketone) 및 폴리페닐렌에테르(polyphenylene ethers)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 내열성 및 접착력이 양호하고, 기계적 물성이 우수한 점을 고려하여 방향족 폴리이미드(aromatic polyimide ; PI)를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 구체적인 폴리이미드의 예로서 피로메리틱디아나이드리드-코-4,4'-옥시디아닐린 (pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline:PMDA-ODA) 폴리이미드 또는 비페닐디아나이드리드-코-1,4-페닐렌디아민(biphenyl dianhydride-co-1,4-phenylene diamine: BPDA-

PDA) 폴리이미드를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

<34> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 의하면, 폴리이미드는 그 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid)이 열경화하여 형성될 수 있다. 하기 반응식 1에 폴리아믹산 중 피로메리틱디안하이드리드-코-4,4'-옥시디아닐린 폴리아믹산의 제조반응 및 상기 폴리아믹산이 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)의 증발과 함께 열경화되어 피로메리틱디안하이드리드-코-4,4'-옥시디아닐린(pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline: PMDA-ODA) 폴리이미드를 형성하는 과정을 나타내었다:

반응식 1

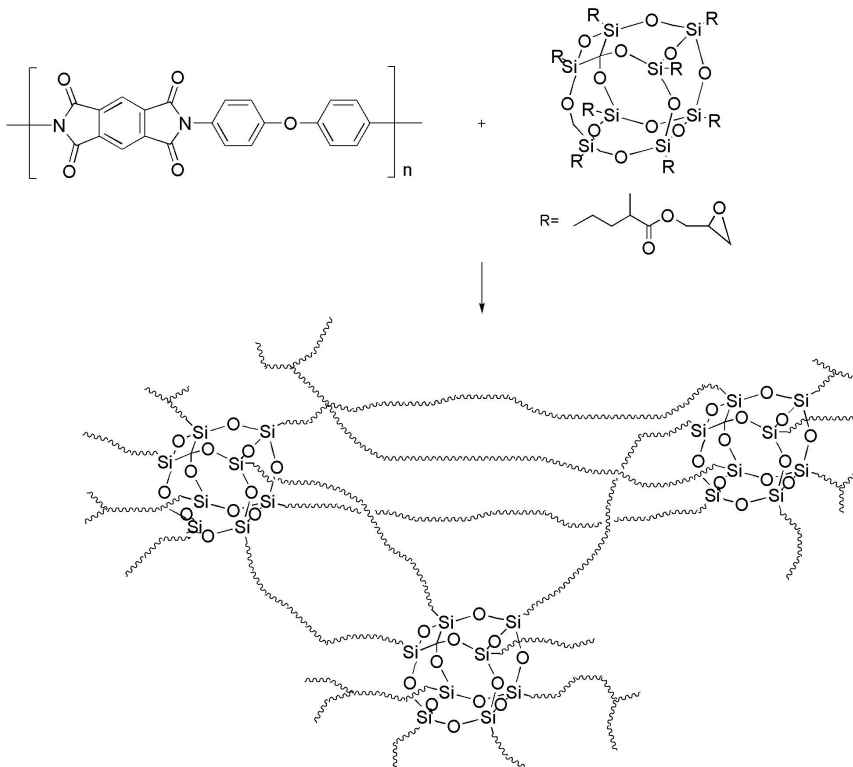


<35>

<36> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따른 유-무기 복합체로 이루어진 반도체용 절연막의 제조방법은 다음과 같다.

<37> 폴리아믹산에 에폭시 말단을 가지는 다면체구조의 실세시퀴옥산을 첨가하여 혼합 용액을 제조한다. 혼합 용액을 교반시켜 폴리아믹산과 실세시퀴옥산의 에폭시기가 서로 연결되도록 한다. 교반 과정은 실세시퀴옥산의 양에 따라 20시간 내지 30시간 정도로 수행한다. 이 과정을 하기 반응식 2에 나타내었다:

반응식 2



<38>

<39> 이어서, 교반을 마친 상기 용액을 회전 코팅 장치를 이용하여 반도체 소자 또는 금속배선상에 스펀코팅한 다음,

질소 존재하 80~150 ℃의 온도에서 예비 이미드화(pre-imidization) 과정을 30분 내지 1시간 동안 수행한다. 이 과정에서 폴리아미산의 용매가 증발되며, 약간의 이미드화도 일어난다. 그 후, 질소 존재하 350~400 ℃에서 1~2시간 정도 가열하여 완전 이미드화(imidization)시키면 단단한 필름상의 절연막을 얻을 수 있다. 이와 같이 제조된 필름상의 반도체용 절연막은 유전 상수를 낮추고 소자의 물리적 특성을 개선할 수 있다.

<40> 또한 본 발명은 말단기가 에폭시기로 치환된 다면체 구조를 갖는 실세시퀴옥산을 유기 고분자 내에 첨가한 유기 무기 복합구조를 갖는 반도체용 절연막을 채용한 집적회로세트(integrated circuit chip set) 디바이스를 제공할 수 있다. 이러한 집적회로세트 디바이스는 기공성 무기물을 유기 고분자 내에 도입함으로써 반도체용 층간 물질에 요구되는 유전율을 감소시킬 수 있다. 또한 기공성 무기물 자체의 열악한 기계적 물성을 유기 고분자 물질로써 보완하여 반도체용 소자에 필요한 조건들을 충족시킬 수 있다.

<41> 이하에서는 실시예를 참조하면서 본 발명을 보다 더 구체적으로 설명하고자 한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 예시적으로 제공된 것으로 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<42> 실시예

<43> 실시예 1

<44> 반응성 실세시퀴옥산(A1)의 제조와 이를 이용한 초저유전박막의 제조

<45> 0.050 g의 옥타비닐실세스퀴옥산을 2.99 ml의 N-메틸피롤리돈에 용해시키고, 0.090 g의 글리시딜메타아크릴레이트를 넣고 30분 정도 교반시켰다. 이에 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 0.005 g을 넣은 후 자외선을 조사하여 무기용액(A1)을 제조하였다.

<46> 0.801 g의 옥시디아닐린(oxydianiline)을 4 ml의 NMP에 용해하여 질소 기류하에서 교반하였다. 여기에 0.872 g의 피로멜리틱디안하이드리드(pyromellitic dianhydride:PMDA)을 첨가하였다. 첨가 후 상온에서 반응시키며 2.5 ml의 NMP를 추가적으로 첨가하여 질소 기류 하에서 반응시켰다. 상기 용액에 반응성 실세시퀴옥산 (A1)를 첨가하고 24시간 동안 교반시켰다. 질소 기류 하의 경화 오븐을 이용하여 80℃에서 1시간, 150℃에서 30분, 220℃에서 30분, 300℃에서 30분 동안 열경화시켰다. 이후 온도를 상온까지 낮추어 초저유전박막 재료를 제조하였다.

<47> 실시예 1에 따라 에폭시를 말단기로 가지는 실세시퀴옥산의 적외선 분광기(FT-IF) 분석결과도를 도 1에 도시하였고, 폴리이미드 전해질막과 폴리이미드-실세시퀴옥산 복합체의 적외선 분광기(FT-IF)의 분석결과도를 도 2에 도시하였다.

<48> 실시예 2

<49> 반응성 실세시퀴옥산(A2)의 제조와 이를 이용한 초저유전박막의 제조

<50> 0.150 g의 옥타비닐실세스퀴옥산을 3.27 ml의 N-메틸피롤리돈에 용해시키고, 0.180 g의 글리시딜메타아크릴레이트를 넣고 30분 정도 교반시켰다. 이에 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 0.014 g을 넣은 후 자외선을 조사하여 무기용액(A2)을 제조하였다.

<51> 0.801 g의 옥시디아닐린(ODA)을 4 ml의 NMP에 용해하여 질소 기류 하에서 교반하였다. 여기에 0.872 g의 피로멜리틱디안하이드리드(PMDA)을 첨가하였다. 첨가 후 상온에서 반응시키며 2.5 ml의 NMP를 추가적으로 첨가하여 질소 기류 하에서 반응시켰다. 상기 용액에 반응성 실세시퀴옥산 (A2)를 첨가하고 24시간 동안 교반시켰다. 질소 기류 하의 경화 오븐에서 80℃에서 1시간, 150℃에서 30분, 220℃에서 30분, 300℃에서 30분 동안 열경화시켰다. 이후 온도를 상온까지 낮추어 초저유전박막 재료를 제조하였다.

<52> 실시예 3

<53> 반응성 실세시퀴옥산(B1)의 제조와 이를 이용한 초저유전박막의 제조

<54> 0.061 g의 옥타비닐실세스퀴옥산을 3.65 ml의 N-메틸피롤리돈에 용해시키고, 0.110 g의 글리시딜메타아크릴레이트를 넣고 30분 정도 교반시켰다. 이에 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 0.006 g을 넣은 후 자외선을 조사하여 무기용액(B1)을 제조하였다.

<55> 0.801 g의 옥시디아닐린(ODA)을 4 ml의 NMP에 용해하여 질소 기류 하에서 교반하였다. 여기에 1.241 g의 피로멜리틱디안하이드리드(PMDA)을 첨가하였다. 첨가 후 상온에서 반응시키며 3.9 ml의 NMP를 추가적으로 첨가하여 질소 기류 하에서 반응시켰다. 상기 용액에 반응성 실세시퀴옥산 (B1)을 첨가하고, 24시간 동안 교반시켰다. 질소 기류 하의 경화 오븐에서 80℃에서 1시간, 150℃에서 30분, 220℃에서 30분, 300℃에서 30분 동안

열경화시켰다. 이후 온도를 상온까지 낮춰 초저유전박막 재료를 제조하였다.

<56> 실시예 4

<57> 반응성 실세스퀴옥산(B2)의 제조와 이를 이용한 초저유전박막의 제조

<58> 0.184 g의 옥타비닐실세스퀴옥산을 4.32 ml의 N-메틸피롤리돈에 용해시키고, 0.330 g의 글리시딜메타아크릴레이트를 넣고 30분 정도 교반시킨다. 이에 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 0.017 g을 넣은 후 자외선을 조사하여 무기용액(B2)을 제조하였다.

<59> 0.801 g의 옥시디아닐린(ODA)을 4 ml의 NMP에 용해하여 질소 기류 하에서 교반하였다. 여기에 1.241 g의 피로메리틱디아나하이드리드(PMDA)를 첨가하였다. 첨가 후 상온에서 반응시키며 3.9 ml의 NMP를 추가적으로 첨가하여 질소 기류 하에서 반응시켰다. 상기 용액에 반응성 실세스퀴옥산 (A2)를 첨가하고 24시간 동안 교반시켰다. 질소 기류 하의 경화 오븐에서 80℃에서 1시간, 150℃에서 30분, 220℃에서 30분, 300℃에서 30분 동안 열경화시켰다. 이후 온도를 상온까지 낮추어 초저유전박막 재료를 제조하였다.

<60> 실시예 5

<61> 반응성 실세스퀴옥산(C1)의 제조와 이를 이용한 초저유전박막의 제조

<62> 0.063 g의 옥타비닐실세스퀴옥산을 3.73 ml의 N-메틸피롤리돈에 용해시키고, 0.113 g의 글리시딜메타아크릴레이트를 넣고 30분 정도 교반시킨다. 이에 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 0.006 g을 넣은 후 자외선을 쬐여줘 무기용액(C1)을 제조하였다.

<63> 0.801 g의 옥시디아닐린(ODA)을 5 ml의 NMP에 용해하여 질소 기류 하에서 교반하였다. 여기에 1.289 g의 비페닐디아나하이드리드(BPDA)를 첨가하였다. 첨가 후 상온에서 반응시키며 3.1 ml의 NMP를 추가적으로 첨가하여 질소 기류 하에서 반응시켰다. 상기 용액에 반응성 실세스퀴옥산 (C1)을 첨가하고 24시간 동안 교반시켰다. 질소 기류 하의 경화 오븐에서 80℃에서 1시간, 150℃에서 30분, 220℃에서 30분, 300℃에서 30분 동안 열경화시켰다. 이후 온도를 상온까지 낮추어 초저유전박막 재료를 제조하였다.

<64> 실시예 6

<65> 반응성 실세스퀴옥산(C2)의 제조와 이를 이용한 초저유전박막의 제조

<66> 0.335 g의 옥타비닐실세스퀴옥산을 4.56 ml의 N-메틸피롤리돈에 용해시키고, 0.601 g의 글리시딜메타아크릴레이트를 넣고 30분 정도 교반시켰다. 이에 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 0.017 g을 넣은 후 자외선을 조사하여 무기용액(C2)을 제조하였다.

<67> 0.801 g의 옥시디아닐린(ODA)을 5 ml의 NMP에 용해하여 질소 기류 하에서 교반하였다. 여기에 1.289 g의 비페닐디아나하이드리드(BPDA)를 첨가하였다. 첨가 후 상온에서 반응시키며 3.1 ml의 NMP를 추가적으로 첨가하여 질소 기류 하에서 반응시켰다. 상기 용액에 반응성 실세스퀴옥산 (C2)를 첨가하고 24시간 동안 교반시켰다. 질소 기류 하의 경화 오븐에서 80℃에서 1시간, 150℃에서 30분, 220℃에서 30분, 300℃에서 30분 동안 열경화시켰다. 이후 온도를 상온까지 낮추어 초저유전박막 재료를 제조하였다.

<68> **유전율 측정결과**

<69> 상기 실시예 1 내지 6의 유전재료를 이용하여 유전율을 측정한 결과, 유전율은 1.90 내지 2.40으로 나타났다. 그 내용을 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

<70>	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
유전상수	2.38	2.19	2.29	2.05	2.22	1.91

<71> 상기 실시예 1 내지 6에 따른 초저유전박막 재료는 유전율이 2.4 미만으로 나타나 유전율이 낮음을 알 수 있다. 또한 유기 고분자 물질로서 폴리이미드를 사용함으로써 내열성, 기계적 특성 및 물리적 특성이 양호하여 반도체용 박막 재료에 널리 사용될 수 있다.

발명의 효과

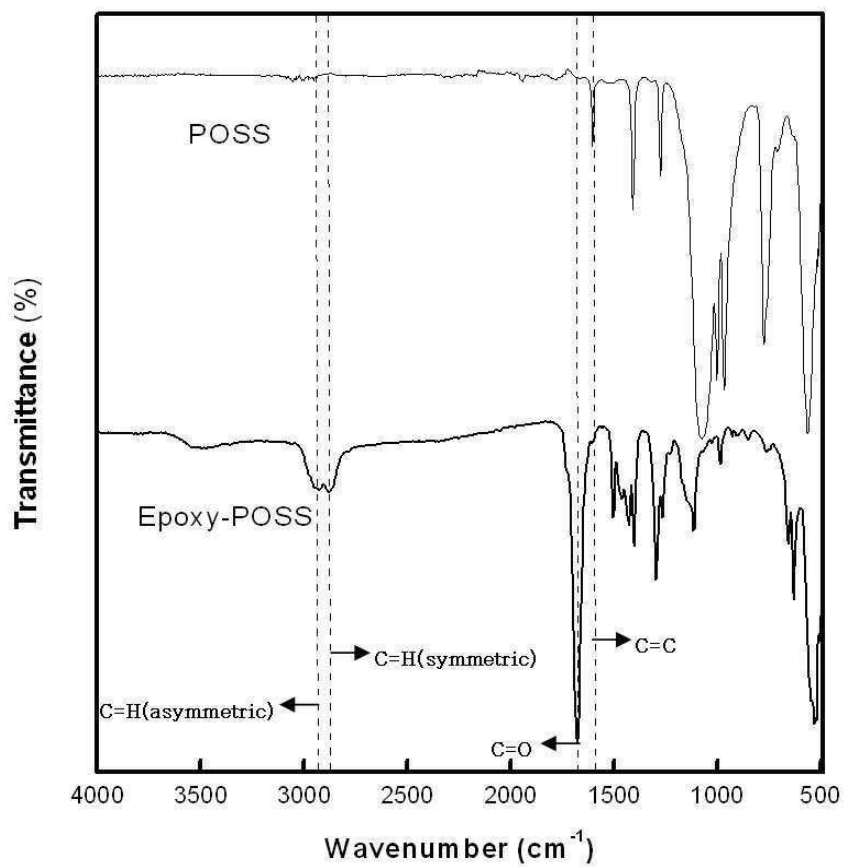
<72> 본 발명은 메조포러스 기공을 지닌 무기물을 폴리이미드 유기 고분자 내에 도입함으로써 반도체용 층간 물질에 요구되는 유전율을 감소시킴과 동시에, 기공성 무기물 자체의 열악한 기계적 물성을 유기 고분자 물질로써 보완 하였으므로 반도체용 소자에 필요한 여러 조건들을 충족시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 에폭시를 말단기로 가지는 실세시퀴옥산의 적외선 분광기(FT-IF)의 분석결과도이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 폴리이미드 전해질막과 폴리이미드-실세시퀴옥산 복합체의 적외선 분광기(FT-IF)의 분석결과도이다.

도면

도면1



도면2

