

Methylsilsesquioxane-dimethylsiloxane 공중합체의 졸-겔 합성

이정훈[†] · 석상일 · 진문영 · 서태수 · 홍석인*

한국화학연구원 화학소재 연구부

*고려대학교 화학공학과

(2000년 9월 27일 접수, 2001년 1월 3일 채택)

The Synthesis of Methylsilsesquioxane-Dimethylsiloxane Copolymers by Sol-Gel Process

Jung Hoon Lee[†], Sang Il Seok, Moon Young Jin, Tae Soo Suh and Seok In Hong*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea

Dept. of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received 27 September 2000; accepted 3 January 2001)

요 약

저 유전(low- κ) 반도체 층간 절연막 재료로 사용되는 MSSQ(methylsilsesquioxane)의 취성을 개선하여 유연성을 부가하고 자 dimethylsiloxane unit을 MSSQ에 0-20 mol% 도입한 공중합체 합성이 시도되었다. MSSQ-dimethylsiloxane 공중합체는 THF를 용매로 일정량의 MTCS(methyltrichlorosilane)를 녹인 후 약 3 당량비의 물을 가한 후 가수분해하고, THF에 희석한 일정량의 DMDCS(dimethyldichlorosilane)를 서서히 첨가하여 고분자화하는 졸-겔 방법에 의해 합성되었다. 약 5시간 반응시킨 후 계속적인 중합 반응에 의한 겔화를 방지하기 위하여 반응 부산물이며, 촉매로 작용하는 염산을 물로 수세하여 제거하였다. 합성된 공중합체는 용매 제거 후 고체상의 분말로 얻어지지만, THF, 에탄올, MIBK 등 유기 용매에 우수한 용해성을 가지고 있었다. ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR 및 FT-IR 분석으로부터 공중합체의 구조가 분석되었으며, 열중량 분석에 의해 열축합(curing) 온도 및 내열성이 평가되었다. 합성된 공중합체를 500 °C에서 1시간 열처리한 후 ²⁹Si-Solid NMR로 분석한 결과 dimethylsiloxane에 의한 D 구조가 MSSQ에 안정하게 유지됨이 확인되었다.

Abstract – Dimethylsiloxane modified methylsilsesquioxane(MSSQ) copolymers considered as low κ dielectric materials were tried to synthesized to improve the brittleness by MSSQ alone. MSSQ-dimethylsiloxane copolymers were prepared using sol-gel reaction after MTCS(methyltrichlorosilane) and DMDCS(dimethyldichlorosilane) were hydrolyzed by H₂O in THF solvent. The solid phase products, soluble in various organic solvents like THF, MIBK etc., were obtained by washing acid with deionized water, and the evaporation of toluene. The local structures for MSSQ and copolymers were analyzed by ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR and FT-IR. The thermal behavior and curing temperature were determined by TGA, and the loss of the copolymers having siloxane bonds were almost constant above 400 °C. It was observed from ²⁹Si-solid NMR that D skeletons copolymerized with MSSQ after heat-treatment at 500 °C for 1 h were still remained.

Key words: Low κ , Methylsilsesquioxane-Dimethylsiloxane Copolymers, Sol-Gel Process

1. 서 론

근년, 전자 기기의 소형화, 고속화가 급속히 진전됨에 따라 기존의 알루미늄(Al) 배선과 유전율이 4.0정도인 실리카(SiO₂) 절연막으로 구성된 소자로는 고집적화에 한계가 있다. 왜냐하면 신호 지연과 소자간의 간섭은 절연막의 유전율과 배선의 전기 전도도에 의존하기 때문이다. 이에 따라 배선간 용량(RC)을 낮추어 반도체의 고속화, 고집적화를 이루기 위하여 구리(Cu) 배선의 채용과 저 유전(low κ) 재료의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-2].

이러한 저 유전 재료로 사용될 수 있는 재료 중의 하나로서 methylsilsesquioxane(MSSQ: CH₃SiO_{1.5})이 연구되고 있다[2]. MSSQ는 네개의 산소 결합기를 가진 SiO₂와 다르게, 규소(Si)에 직접 결합된 유기기인 CH₃를 말단기로서 가지고 있으며, 세개의 산소 작용기를 가지고 바구니 형태(cage), 사다리형(ladder) 혹은 이의 혼합물 형태로 존재하고 있다. MSSQ는 methyltrialkoxysilane이나 methyltrichlorosilane을 가수분해 및 축중합 반응을 통하여 제조될 수 있다. MSSQ는 규소에 결합된 다른 유기기 즉 페닐기나 체인이 보다 긴 알킬기에 비하여 계면특성과 전기 절연성 및 내열성이 뛰어나고, 실록산(Si-O-Si)의 무기적 성질과 말단기인 메틸기(CH₃)에 의하여 단결된 결합에 의하여 구조적 유연성을 가지고 있다[3]. 그러나 MSSQ의 기계적 특성에 있어서 SiO₂에 비

[†]E-mail: hun10003@hanmail.net

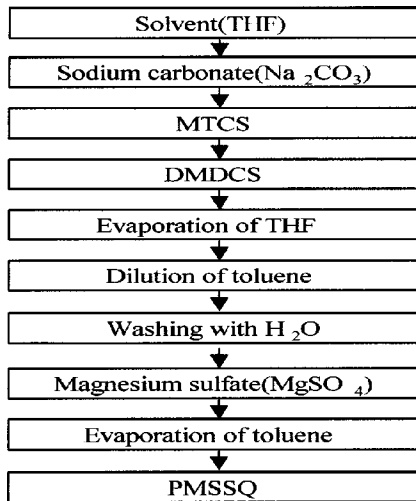
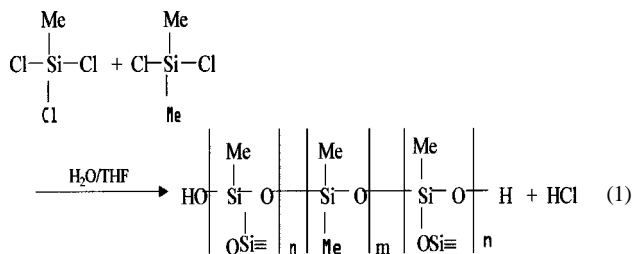


Fig. 1. Preparation procedure for MSSQ and MSSQ-dimethylsiloxane copolymers.

하여 개선된 인성을 가지고 있지만, SOG(spin on glass) 공정 후 열처리와 CMP(chemical mechanical polishing) 과정에서 취성에 의한 미세 크랙 발생의 위험성이 여전히 있다[4].

이에 따라 본 연구에서는 MSSQ의 취성을 개선하기 위한 방법으로 MSSQ 골격에 선형무기 고분자인 dimethylsiloxane을 일정한 비율로 도입한 공중합체를 합성하고자 하였다. MSSQ-dimethylsiloxane 공중합체 합성은 출발 물질인 MTCS(Methyltrichlorosilane)에 DMDCS(Dimethyldichlorosilane)를 0-20 mol% 첨가하여, 가수 분해 및 축 중합 반응을 통한 졸-겔 방법으로 수행되었으며, 그 특성이 분석되었다. 공중합에 따른 기본적인 반응 모형은 다음식 (1)과 같다.



2. 실험

2-1. MSSQ-dimethylsiloxane 공중합체 합성

Dimethylsiloxane이 도입된 MSSQ 공중합체는 Fig. 1에 나타낸 공정으로 합성되었다. 합성에 사용한 용매는 tetrahydrofuran(THF)이며, MSSQ-dimethylsiloxane 공중합체 합성의 출발 원료로 사용한 MTCS와 DMDCS 혼합 몰비의 15배를 사용하였다. 여기에 MTCS와 DMDCS의 가수분해 반응의 부산물로 생성되는 과잉의 염산을 제거하기 위하여 MTCS와 DMDCS에 대하여 약 3배몰의 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 넣었다. 이어 MTCS를 넣고 $[3 \cdot (\text{MTCS})_{1-x} + 2 \cdot (\text{DMDCS})_x]$ 배의 이온 교환수를 약 2배의 THF에 희석하여 유량 제어 펌프를 이용하여 천천히 첨가하면서 MTCS를 가수분해 반응시켰다. 다음에 일정량의 DMDCS를 약 2배의 THF에 희석하여 유량 제어 펌프로 천천히 가하여 가수분해와 동시에 MTCS의 가수분해 생성물과의 축중합을 유도하였다. 공중합시 사용된 DMDCS양은 MTCS에 대하여 0-20 mol%이었으며, 총 반응 시간은 5시간으로 하였다. 이후 계속적인 반응에 의한 겔화를 방지하기 위하여 반응 생성물 중에 포함된 산이나 물을 제거하기 위하여 1차로 감압 증

류법으로 THF를 제거하고, toluene을 가한 후 이온 교환수를 이용하여 pH가 6이상이 되도록 toluene층을 수세하였다[5]. 최종적으로 toluene에 MgSO_4 를 가하여 미량의 수분을 건조한 후 감압 증류기로 toluene을 제거하여 고체상의 공중합체를 얻었다.

2-2. MSSQ 공중합체의 특성 분석

Dimethylsiloxane 선형 고분자가 0-20 wt% 도입된 MSSQ 공중합체의 구조와 특성은 다음의 분석 기기들을 이용하여 분석되었다.

2-2-1. GPC 분석

Dimethylsiloxane의 함량에 따라 제조한 MSSQ 공중합체의 분자량 변화를 GPC(Gel Permeation Chromatography: column-2KF-806M & 801)로 분석하였다. 합성된 공중합체 분말을 THF(Aldrich, 99%) 용매에 녹여 40°C 에서 40분 동안 측정하였으며, flow rate는 1.0 ml/min으로 조정하였다.

2-2-2. NMR과 FT-IR 분석

^1H -NMR(Bruker DRX 300, 300 MHz)과 ^{29}Si CP-MAS NMR(Bruker DRX 300)을 이용하여 dimethylsiloxane이 도입된 MSSQ 공중합체의 결합 상태를 분석하였다. ^1H -NMR은 시료를 약 15 wt%의 농도로 CDCl_3 에 녹여서 측정하였으며, ^{29}Si -NMR은 시료를 용매로서 THF와 CDCl_3 (99.8%, Aldrich)를 3:1 비율로 혼합하여 사용하였고 60 wt%이상의 고농도 용액으로 만들어 분석하였다. 또 고체 시료를 KBr과 혼합하여 필름상으로 하여 $400\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ 의 주파수 범위에서 적외선 분광 분석(FT-IR, Jas model 610.co) 하였다.

2-2-3. 열중량 분석

Dimethylsiloxane-MSSQ 공중합체의 열 경화(curing) 및 열분해 특성을 조사하기 위하여 질소 분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온 속도로 600°C 까지 열 중량 분석(Thermogravimetric analysis: Auto TGA 2950HR V5.3C)을 하였다. 이때 각 시료의 양은 13 mg 정도를 취하였다.

3. 결과 및 고찰

출발 원료로서 MTCS와 DMDCS를 이용하여 dimethylsiloxane이 MSSQ에 0-20 mol%(R/Si=1.0-1.2) 범위로 도입된 MSSQ 공중합체는 산 수세 과정을 거쳐 최종 용액인 toluene을 제거하면 상온에서 모르타르로 분쇄 가능한 고체상으로 얻어진다. 만약 이렇게 생성된 고체상 생성물이 매우 큰 분자량을 가진 겔 상태로 되어 건조된 형태라면 각종 용매에 대한 용해도가 극히 나쁠 것이다. 그러나 합성된 공중합체는 다음의 Table 1에서 보는 바와 같이 H_2O 나 hexane을 제외하고는 THF, MIBK 등 각종 유기 용매에 매우 우수한 용해성을 가지고 있음을 알 수 있다. 이것은 공중합체를 적당한 용매에 녹여 저유전 코팅막으로 제조할 수 있음을 뜻한다[10].

Table 2는 합성된 R/Si의 비 즉 dimethylsiloxane 함량의 비로 제조한 공중합체의 분자량을 GPC로 측정한 결과이다. 합성된 공중합체의 수평균 분자량은 약 $4.00\text{--}5.00 \times 10^3$ dalton을, 중량 평균 분자량은 $1.20\text{--}1.80 \times 10^4$ dalton을 가진다. MWD(Molecular weight distribution)는 Mw/Mn를 말하는데 3.00-3.50의 범위를 가지고 있었다.

Table 1. Solubility of MSSQ and MSSQ-dimethylsiloxane copolymers in a various organic solvent, measured at room temperature with concentration of 10 wt%

Good solvent	Poor solvent
THF, MIBK, PGMEA, Carbontetrachloride, Acetone, Diethylether, Chloroform, Methanol, Ethanol, Xylene, Toluene, Benzene, etc.	Hexane, H_2O

Table 2. Molecular weight of MSSQ and MSSQ-dimethylsiloxane copolymers measured by gel permeation chromatography; Mn: number-average molecular mass, Mw: weight-average molecular mass, MWD: molecular mass distribution

	Methyltrichlorosilane & dimethyldichlorosilane		
	R/Si=1.2	R/Si=1.1	R/Si=1.0
Mn(dalton)	4.07×10^3	5.11×10^3	3.96×10^3
Mw(dalton)	1.34×10^4	1.72×10^4	1.18×10^4
MWD(Mw/Mn)	3.30	3.38	3.00

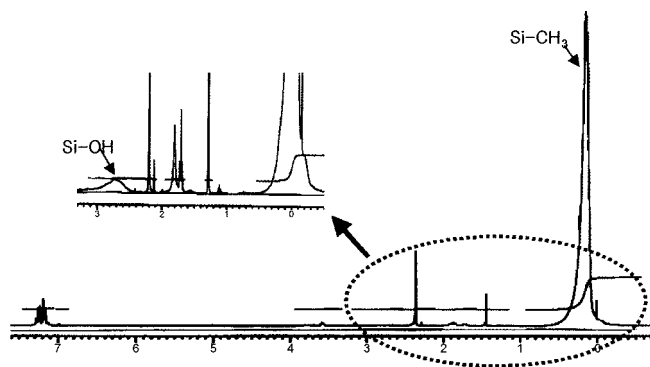


Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of MSSQ copolymerized with 10% dimethylsiloxane.

Fig. 2는 dimethylsiloxane이 10 mol% 도입된 고체상의 MSSQ 공중합체를 CDCl_3 에 녹인 후 ^1H -NMR 분석한 결과를 나타낸 것이다. 0.05-0.6 ppm에서 methyl silicate(Si-CH_3)의 methyl proton에 의한 3H 피크가 주피크로 나타나고 있으며, 2.5-3 ppm사이에서 비교적 넓게 Si-OH의 H의 피크가 관찰되었다. 그리고 공중합체 합성시 용매로 사용한 toluene과 THF는 각각 7.1 ppm, 2.1 ppm과 1.7 ppm에서 관찰되었다. NMR 용매인 CDCl_3 의 피크는 7.24 ppm에서 관찰되었고, Si-OH의 H는 다른 불순물과 쉽게 교환 반응이 일어나는데 Si와 결합한 methylene hydrogen(Si-CH_2)의 2H피크가 1.3 ppm에서 관찰되고 있다[6, 7].

Fig. 3은 대표적인 조성으로서 dimethylsiloxane을 20 mol% 도입하여 제조한 고체상의 MSSQ 공중합체를 THF에 녹인 후 ^{29}Si -NMR을 측정 한 스펙트럼이다. 일반적으로 실리콘(Si) 화합물의 표현법으로 General Electric사에서 제시한 방법이 많이 사용되고 있는데, Si에 치환된 유기기(R) 및 다리 결합 산소(O)의 숫자에 따라 D, T, Q 등으로 표시한다. 예를 들어 하나의 유기기에 하나의 결합 산소를 가진 RSi(OSi)(OH)_2 의 구조를 T^1 이라고 하고, 두 개의 결합 산소를 하고 있는 $\text{RSi(OSi)}_2(\text{OH})_1$ 의 구조를 T^2 , RSi(OSi)_3 를 T^3 라고 한다. 마찬가지로 두 개의 작용기와

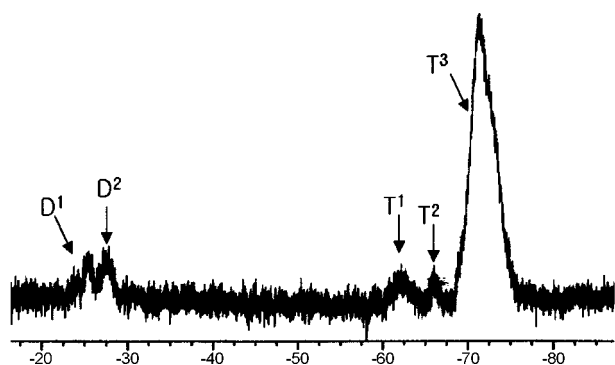


Fig. 3. ^{29}Si -NMR spectrum of MSSQ copolymerized with 20% dimethylsiloxane.

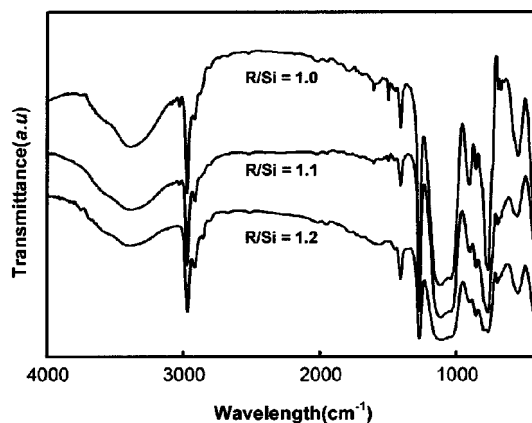


Fig. 4. FT-IR spectra of MSSQ and dimethylsiloxane-MSSQ copolymerized with DMDCS content.

결합 산소의 수에 따라 $\text{D}^1[\text{R}_2\text{Si(OSi)}_1\text{OH}]_1$ 혹은 $\text{D}^2[\text{R}_2\text{Si(OSi)}_2]$ 라 부른다. Fig. 3의 ^{29}Si -NMR에서 약 -70 ppm 근처에서 나타나는 주피크는 T^3 이며, -67 ppm은 T^2 그리고 -62 ppm의 작은 피크는 T^1 의 결합 구조에 의해 판단된다[8]. 마찬가지로 -20 ppm 전후에서 나타나는 두 개의 피크는 공중합을 위하여 도입한 dimethylsiloxane에 의한 D^1 및 D^2 구조에 의한 것으로서[9], dimethylsiloxane과 MSSQ의 공중합체 형성이 확인된다. 또한 Fig. 2, 3의 NMR 분석으로부터 계속적인 축중합 반응이 일어날 수 있는 기능기인 Si-OH가 다수 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 dimethylsiloxane의 함량에 따라 합성한 MSSQ 공중합체의 적외선 분광 분석 결과를 나타낸 것이다. 전체적인 흡수 스펙트럼은 MSSQ에 도입된 dimethylsiloxane양의 크기에 관계없이 유사하다. 합성된 시료 모두 1,080-1,100 cm^{-1} 의 범위에서 (Si-O-Si)의 siloxane 흡수 피크가 관찰되며, 900 cm^{-1} 에서 silanol(Si-OH)기, 770 cm^{-1} 과 1,270 cm^{-1} 에서 Si-CH_3 및 2,900 cm^{-1} 에서 methyl기에 의한 흡수 피크도 관찰되고 있다[12-14].

MSSQ 및 dimethylsiloxane-MSSQ 공중합체에 대한 열적 특성이 열중량분석으로 분석되었으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 열 분석된 시료 모두 100 $^\circ\text{C}$ 에서부터 무게 감소가 시작된 후 약 200-300 $^\circ\text{C}$ 에서 급격한 무게 감소가 있으며, 그 후는 완만한 무게 감소를 보이다가 약 500 $^\circ\text{C}$ 이상에서는 무게 변화가 일어나지 않고 있음을 볼 수 있다. 200-300 $^\circ\text{C}$ 근처에서 급격한 무게 감소는 MSSQ 및 dimethylsiloxane-MSSQ 공중합체의 말단기에 Si와 결합하고 있는 OH기가 아래식과 같이 열처리 과정에서 두 개의 siloxane이 축중합 반응으로 결합하여 안정한 -Si-

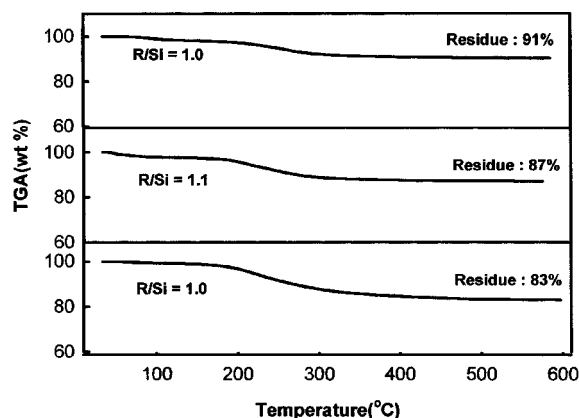


Fig. 5. Thermogravimetric analysis of MSSQ and dimethylsiloxane-MSSQ copolymerized with DMDCS content.

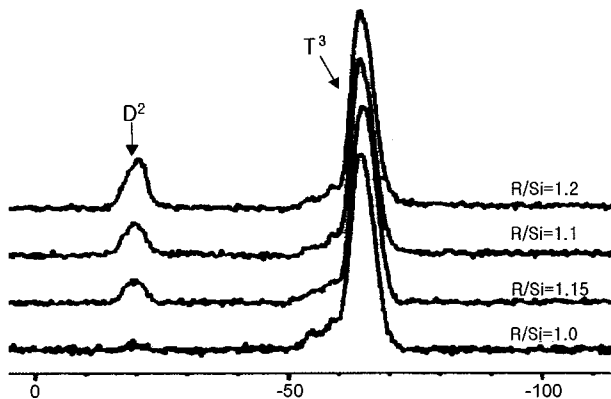
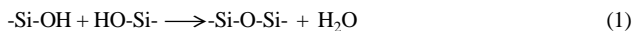


Fig. 6. ^{29}Si solid NMR spectra for samples cured MSSQ and dimethylsiloxane-MSSQ copolymerized with DMDCS content at 500°C for 1 h.

O-Si- 결합으로 변하면서 부산물인 수분이 증발하여 생기는 과정, 즉 열경화(curing) 온도 영역이다[12-15].



그런데 600°C 까지 측정 한 측정범위에서 절대적인 무게 감량 변화를 보면 MSSQ에서 dimethylsiloxane의 비율이 증가함에 무게 감량도 증가하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 dimethylsiloxane이 도입되면 비슷한 분자량을 가지고 있다고 가정할 때 축중합에 관여하는 siloxane(Si-OH) 기의 수가 MSSQ에 비하여 상대적으로 감소하기 때문에 완전한 열경화 반응 후 남아 있는 잔존량의 증가가 예상된다. 그러나 측정된 결과는 예상과 상반된 결과를 나타내고 있다. 이것은 dimethylsiloxane-MSSQ 공중합체에서 일부 미결합된 dimethylsiloxane기가 열분해 되어 나오는 것으로 판단되지만, 자세한 것에 대해서는 추후 열분해 실험을 통해 보고할 예정이다.

Fig. 6은 dimethylsiloxane-MSSQ 공중합체를 500°C 에서 1시간 열처리 한 후 분석한 분말에 대하여 ^{29}Si -solid NMR로 분석한 결과이다. 앞의 Fig. 6에서 dimethylsiloxane-MSSQ 공중합체가 열에너지에 의해 일부의 dimethylsiloxane기가 열분해 되었음에도 불구하고 약 -20 ppm 전후에서 나타나는 피크에서 볼 수 있는 바와 같이 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 기가 MSSQ 골격에 안정하게 결합하고 있음을 알 수 있다. 여기에서 열처리전의 공중합체에 대한 ^{29}Si -NMR 분석 결과인 앞의 Fig. 3과 비교하면 T^1 , T^2 및 D^1 구조가 사라지고 거의 모두 -Si-O-Si- 결합이 형성되었다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

반도체 제조 공정의 저유전 재료로 사용되는 MSSQ의 취성을 개선하고 유연성을 부여하고자 dimethylsiloxane를 MSSQ에 0-20 mol% 도입된 공중합체를 합성하고 그 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻

을 수 있었다. MSSQ 및 dimethylsiloxane-MSSQ 공중합체는 고체상으로 얻어졌으며, GPC 분석으로부터 수 평균 분자량이 약 4,000-5,000 dalton이며 THF, MIBK 등 여러 유기 용매에 우수한 용해성을 가지고 있었다. ^{29}Si -NMR, FT-IR에 의한 구조 분석으로부터 dimethylsiloxane-MSSQ 공중합체는 -Si-O-Si- 결합과 -Si-OH에 의한 D^1 및 T^1 , T^2 구조가 혼합되어 있는 형태로서, 계속적인 축중합 반응이 가능한 졸-겔 중간 생성물임을 확인할 수 있었다. 합성된 공중합체의 열 경화(curing) 온도는 약 300°C 전후이며, MSSQ에 도입한 dimethylsiloxane의 양이 증가할수록 무게 감량도 증가하고 있음이 열중량 분석으로부터 관찰되었다. 그러나 500°C 에서 1시간 열처리한 공중합체의 구조를 ^{29}Si -Solid NMR로 분석한 결과 MSSQ에 도입한 dimethylsiloxane에 의한 D 구조가 여전히 존재하고 있었다.

감 사

본 연구는 System IC 2010 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사함을 드립니다.

참고문헌

1. Volksin, W., Cook, R., Furuta, P., Hawker, C. and Yoon, D. Y.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **511**, 39(1998)
2. Cattien, V., Nguyen, Kenneth, R., Charter, Craig, J. Hawker, James, L. Hedrick, Robert, D. Miller and Mikael Trollsas.: *Chem. mater.*, **11**, 308(1999).
3. "The Present Condition and Prospect of Silicon Industry in Korea," Plastic Sci., March(1998).
4. Rapid communication: *J. Poly. Sci.*, **33**, 771(1995).
5. Lee, E.-C. and Kimura, Y.: *Polymer Journal*, **3**, 234(1998).
6. Hong, J. and Yang, J.: *J. Korea Ind-Eng. Chem.*, **10**, 275(1999).
7. Konama, S., Hiroshi, I. and Takahisa, Y.: *Journal of Poly. Sci.*, **18**, 2357(1980).
8. Brus, J. and Dybal, J.: *Polymer*, **40**, 6933(1999).
9. Loy, D. A. and Shea, K. J.: *Chem. Reviews.*, **95**, 1431(1995).
10. Baney, R. H., Itoh, M., Sakakibara, A. and Suzuki, T.: *Chem. Reviews*, **95**, 1409(1995).
11. Zeldin, M., Qian, B. R. and Choi, S. J.: *Journal of Poly. Sci.*, **21**, 1361(1983).
12. Chua, C. T., Sarkar, G. and Hu, X.: *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4007(1995).
13. Mikoshiba, S. and Hayase, S.: *J. Mater. Chem.*, **9**, 591(1999).
14. Hacker, N. P.: *MRS BULLETIN*, October(1997).
15. Li, D. and Hwang, S. T.: *Journal of Applied Poly. Sci.*, **44**, 1979(1992).