

실리카 에어로겔 박막의 극저 유전특성

현상훈 · 김종정 · 김동준 · 조문호 · 박철호

연세대학교 세라믹공학과

(1996년 12월 26일 접수)

Ultralow Dielectric Properties of SiO₂ Aerogel Thin Films

Sang-Hoon Hyun, Joong-Jung Kim, Dong-Joon Kim, Moon-Ho Jo and Hyung-Ho Park

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received December 26, 1996)

요 약

극저 유전특성을 갖는 SiO₂ 에어로겔의 박막화와 층간 절연막으로써의 응용성이 연구되었다. 점도가 10~14 cP 인 SiO₂ 폴리머 졸을 이소프로판올 분위기 하에서 1000~7000 rpm 으로 p-Si(111) 웨이퍼 상에 스펀코팅한 습윤겔 박막을 250°C 와 1160 psig 조건에서 초임계건조하여 0.5 g/cm³ 정도의 밀도(78 % 기공율)와 4000~21000 Å 범위의 두께를 갖는 SiO₂ 에어로겔 박막을 제조하였다. 박막의 두께와 미세구조를 제어할 수 있는 주요 인자는 졸의 농도, 회전속도 및 습윤겔 숙성시간임을 알 수 있었다. SiO₂ 에어로겔 박막의 유전상수 값은 giga급 이상의 차세대 반도체 소자에 충분히 응용될 수 있을 정도로 낮은 2.0 정도이었다.

ABSTRACT

The thin film processing and the applicability as a IMD material of SiO₂ aerogels providing ultralow dielectric properties were studied. The SiO₂ aerogel films with 0.5 g/cm³ density (78 % porosity) and 4000~21000 Å thickness could be prepared at 250°C and 1160 psig by supercritical drying of wet-gel films, which were spin-coated at the spin rate of 1000~7000 rpm on p-Si (111) wafer under the isopropanol atmosphere. The optimum viscosity of polymeric SiO₂ sols for spin coating was in the range of 10~14 cP. The main factors being able to control the film thickness and microstructures were found to be the sol concentration, spin rpm, and aging time of wet-gel films. The dielectric constant of the SiO₂ aerogel thin film was around 2.0 low enough to be applied to the next generation semiconductor device beyond the giga level.

Key words : SiO₂ aerogel thin film, Ultralow dielectrics, Intermetal dielectric material, Spin coating, Supercritical drying

1. 서 론

기가급(giga level) 이상의 차세대 반도체 소자는 다층구조(multi-level interconnection structure)를 가져야만 제한된 영역 안에서 초고집적화를 이룰 수 있다. 그러나 초고집적화시에 기존의 SiO₂(k' = 3.9~5.0)와 같은 높은 유전상수를 갖는 층간절연물질(intermetal dielectric material : IMD)를 사용할 경우에는 금속 배선 상호간의 전기용량 증가로 인한 신호전달지연(RC time delay)이 발생하며 전력소비량이 커지기 때문에 이를 대체할 저유전성 층간절연물질의 개발에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2)}

현재 연구중인 저유전 층간절연물질로는 polyimide, fluoropolymer 및 polyethylene 등의 유기물계와 F를 SiO₂에 doping 한 SiOF계와 세라믹 에어로겔과 같은 무기물계로 대별될 수 있다.³⁾ 유기물계 박막^{4,5)}은 주로 CVD나 spin coating 등에 의해 증착되며 이들의 유전상수는 대략 1.8~3.9 정도로 기존의 SiO₂보다 작고 평탄화가 용이한 것으로 알려져 있다. SiOF계^{6,7)}는 TEOS에 C₂F₆를 첨가하거나 SiF₄ 등의 출발물질을 이용하여 분극이 낮은 F를 doping하여 제조되며 우수한 gap filling 효과를 갖고 있다. 그러나 유기물계는 저항이나 breakdown voltage 등과 같은 전기적 특성면에서 기존의 SiO₂ 박막에 비해 우수하지 못할 뿐만 아니라 열처리시

경화되는 문제점을 갖고 있는 반면에 SiOF는 2.8~3.9 정도의 높은 유전상수와 흡습성에 의한 층간 절연막과 금속배선간의 부식등이 문제시되고 있다.^{4,7)} 실리카 에어로겔은 나노크기의 입자들과 기공들이 fractal 구조로서 연결되어 있어서 높은 기공율 및 열린 기공 구조를 가진 물질로 어떠한 재료 보다도 낮은 극저 유전체($k' \leq 2.0$)로 평가되어지고 있다.⁸⁾ Hrubesh¹⁰⁾ 등은 마이크로 파범위(1~40 GHz)에서 초임계건조법으로 제조한 벌크 타입 에어로겔의 유전율을 측정 한 결과 실리카 에어로겔은 밀도(기공율)에 따라 극저의 유전특성($k'=1.0\sim 2.0$)을 갖고 있을 뿐만 아니라,⁹⁾ 박막 및 박판 형태의 광학재료, 초단열층, 음파지연층 및 층간절연막 등으로의 응용 가능성을 제시하였다. 또한 Prakash¹¹⁾ 등은 상압건조법으로 91~99%의 높은 기공율을 갖는 에어로겔 박막을 제조할 수 있는 획기적인 에어로겔 제조공정을 개발하였으나 박막의 유전특성에 대해서는 연구하지 않았다. 현재 극저 유전특성을 갖는 실리카 에어로겔을 IMD 재료로 활용하기 위한 연구는 초기 단계에 불과하며 앞으로 극저 유전체 막의 실용화를 위해서는 에어로겔의 박막화 기술개발 및 박막화 조건에 따른 박막의 미세구조와 전기적 특성 변화에 대한 많은 연구가 요구되고 있는 실정이다.

본 연구는 차세대 반도체 소자에 요구되는 극저 유전 특성을 갖는 실리카 에어로겔 박막을 합성하기 위한 일차적인 연구로서 스펀코팅 및 초임계건조공정을 최적화함과 동시에 에어로겔 박막의 물성 제어를 위한 졸의 점도와 농도, 회전속도(spin rpm) 및 습윤젤 박막의 숙성 시간등과 같은 공정변수가 에어로겔 박막의 물성에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 실험방법

초임계건조법에 의한 저유전특성을 갖는 실리카 에어로겔(SiO₂ aerogel) 박막의 제조 및 특성화에 대한 전체적인 공정도가 Fig. 1 에 주어져 있으며 각 단계별 공정에 대한 구체적인 설명은 다음과 같다.

2.1. 폴리머 실리카 졸의 제조

실리카 에어로겔을 제조하기 위한 알콜계 폴리머 실리카 졸(alcohol-base polymeric silica sol)은 TEOS (tetraethoxysilane, Fluka, Switzerland) 와 이소프로판올(iso-propanol, Yacuri, Japan : IPA) 을 출발물질로 하여 본 논문의 전편^{12,13)}에서와 동일한 2단계 공정에 의하여 제조되었다. 우선 일정량의 TEOS를 이소프로판올에 용해시킨후 용액 중의 TEOS:IPA:H₂O:HCl의 몰비가 1:x(3, 6, 9):1:1.80×10⁻³이 되도록 산성 촉매인 0.1 N (normal)의 HCl용액을 서서히 첨가하여 25°C항온조에서

1.5시간 동안 가수분해 시켰다. 두 번째 단계에서는 TEOS:H₂O:NH₄OH의 몰비가 1:3:8.2×10⁻³이 될 때까지 염기성 촉매 0.15 N의 NH₄OH용액을 서서히 첨가하여 중합반응이 완결되도록 하였으며 본 연구에서 사용한 최종 폴리머 실리카 졸의 조성 범위는 TEOS:IPA:H₂O:HCl:NH₄OH 몰비로 1:x(3, 6, 9):4:1.80×10⁻³:8.12×10⁻³이며 실리카를 기준으로 한 몰 농도비는 Table 1 과 같다.

합성 실리카 졸을 방치하였을 때 졸의 점도변화 정도에 의해 졸의 안정성을 평가 하였으며 점도에 따른 스펀 코팅(spin coating) 특성을 규명하기 위하여 졸의 점도를 3~30 cP 정도 범위 내에서 조절하였다. LVT-B 타입 점도계(Brookfield Lab., USA) 에 의하여 점도를 측정 하였으며 점도 조절은 특정 온도에서 일정시간 동안 숙성(aging) 시키는 방법을 사용하였다. 또한 본 연구에서의 겔화 시간은 주어진 온도에서 졸을 방치하였을 때 졸

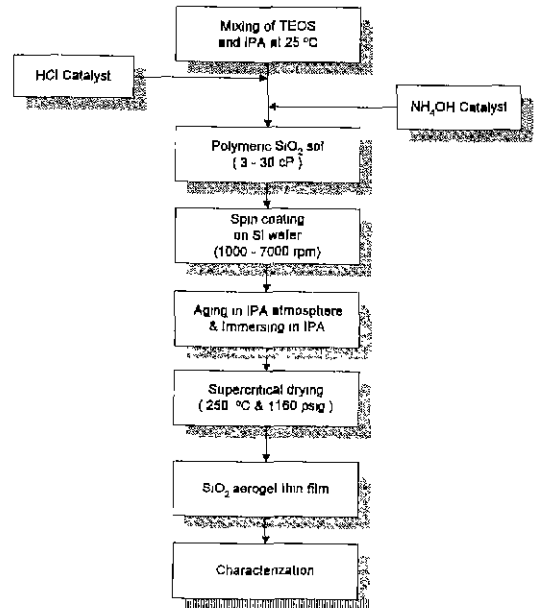


Fig. 1. Overall experimental flow chart.

Table 1. Polymeric Silica Sols Used for Spin Coating

Sol No.	TEOS:IPA:H ₂ O:HCl:NH ₄ OH= 1:x:4:1.8×10 ⁻³ :8.12×10 ⁻³		
	TEOS:IPA:H ₂ O (mol)	IPA/TEOS mole ratio (x)	Sol Conc. based on SiO ₂ (mol/l)
1	1:3:4	3	1.91
2	1:6:4	6	1.33
3	1:9:4	9	1.02

의 유동성이 감소하여 졸 전체가 용기벽에서 분리되는 시간으로 측정하였다

2.2. 스핀코팅

합성 실리카 졸 일정량(0.1~0.3 m)을 spin coater (Model WS-200-4NPP, Laurell, USA) 에 부착시킨 1.5 cm×1.5 cm크기의 기판 p-Si(111) 웨이퍼(wafer)에 적하시킨 후 1000~7000 rpm으로 회전 시키면서 일정시간 코팅하여 초임계건조용 습윤 실리카 겔 박막을 제조하였다. 코팅시 실리카 졸과 기판과의 접착력 및 퍼짐성(spreading)을 증진시키고 동시에 균일한 코팅층을 얻기 위한 예비실험으로 HF 및 HMDS(Hexamethyldisilane) 처리와 같은 전처리를 시도하였으나 별 효과가 없었으므로 본 실험에서는 단순히 IPA와 증류수로 세척한 후 자연 산화막이 있는 그대로의 기판을 사용하였다. 또한 스핀코팅시 용매 IPA의 급증발에 의한 코팅층의 xerogel타입으로 전이를 억제하기 위하여 IPA상은 포화증기압하에서 스핀코팅 후 1~2초 내에 회전축이 정지 되도록 하였을 뿐만 아니라 코팅 시편을 동일한 IPA분위기 하에서 10분간 숙성(aging)시켜 골격 구조를 강화 한 다음 초임계건조 전까지 IPA속에 담겨서 보관하였다. 특히 농도가 1.91 mol/l인 졸에 대해서는 숙성시간이 박막의 미세구조 및 유전특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 숙성시간을 3분에서 1시간까지 변화시켰다.

2.3. 실리카 에어로겔 박막제조

스핀코팅한 습윤겔 박막을 용량 1l의 autoclave reactor(Model 4521, Parr, USA) 에 넣고 100 ml의 IPA용매를 첨가한 다음 본 논문의 전편^{12,13)}에서 벌크 실리카 에어로겔 제조시 최적조건으로 선정된 초기가압법으로 초임계건조하여 실리카 에어로겔 박막을 제조하였다. 본 논문의 전편에서¹²⁾ 작성한 Fig. 2 와 같은 IPA의 P-T상태도 상에서 초기 가해준 압력과 승온속도를 각각 400 psig 와 2°C/min로 하였을 때 그림에 표시한 경로를 따라 초임계 영역에서의 최종 건조 온도와 압력을 250°C와 1160 psig가 되도록 하였다. 초임계건조에 관한 구체적인 내용은 본 논문의 전편에 이미 언급되어져 있으며 본 연구에서는 박막과 벌크 에어로겔의 물성 비교를 위해서 박막 제조시와 동일한 조성의 출발 졸을 이용한 벌크 에어로겔도 제조하였다.

2.4. 박막의 특성 분석

2.4.1. 박막의 밀도

에어로겔 박막의 밀도를 직접 측정하기는 매우 어렵기 때문에 간접적인 방법으로 RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)분석에 의한 ΔE [eV]

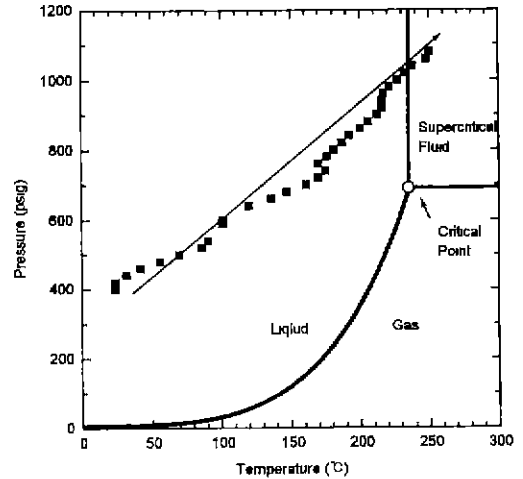


Fig. 2. Supercritical drying conditions for drying of SiO₂ wet-gel films.

(energy width)와 박막 두께 t [cm] 와의 관계 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$N \cdot t = \Delta E / [\epsilon_0]_{\text{element}} \quad (1)$$

식 (1)에서 N [atom/cm³]는 원자밀도, $N \cdot t$ [atom/cm²]는 원소의 면적밀도(areal density), 그리고 ϵ_0 [eV·cm²]는 원소의 정지 산란 단면적이다.

본 연구에서는 2.0 MeV의 He⁺⁺을 조사시켜 얻은 RBS spectra상에서 각원소의 depth profile로부터 ΔE 를 계산 하였으며 박막 두께 측정은 SEM(Hitachi H600, Japan)사진에 의하였다.

박막의 기공율(Π)은 열산화 SiO₂의 이론밀도 ρ_{th} [g/cm³]와 식 (1)에서 구한 원자 밀도 N 에서 환산한 박막의 밀도 ρ_{ex} 로부터 다음 식 (2)를 이용하여 계산되었다.

$$\Pi = 1 - \rho_{ex} / \rho_{th} \quad (2)$$

반면에 벌크 에어로겔의 밀도와 기공율 측정은 기하학적 측정방법에 의하였다.

2.4.2. 박막의 표면 미세구조 및 유전상수

실리카 에어로겔 박막의 표면 형상은 SEM과 AFM (Park Scientific Institute, PCI Autoprobe CP, USA)을 통해 관찰하였으며, 특히 AFM 통한 관찰시 에어로겔의 기계적 강도를 고려하여 Si₃N₄ tip에 약 10-12 N 정도의 힘으로 작동되는 non-contact mode를 이용하였다.

실리카 에어로겔 벌크의 유전상수는 Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP 4194, HewlettPackard, USA)와 Dielectric Test Fixture (HP 16451B, HewlettPackard, USA)을 이용하여 1 MHz에서 측정하였다. 또한 실리카

에어로젤 박막의 유전상수는 metal/실리카 에어로젤 박막/p-Si (111)의 단위 소자 형태로 구성하여 LCR meter (HP 4275A, Hewlettpackard, USA)로 벌크타입의 에어로젤과 같은 주파수 영역에서 측정되었으며 측정시 상부 전극으로는 지름 200~800 μm크기의 dot 형태로 증착한 Al과 Au를 사용하였다. 벌크 에어로젤의 비표면적 측정은 BET(Gemini 2375, Micrometrics, USA)에 의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiO₂ 졸의 점도

스핀코팅에 의한 실리카 에어로젤 박막 제조에 있어서 졸의 점도가 코팅에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Fig. 3에서와 같이 온도와 숙성시간 변화에 따른 합성 실리카 졸 (1.91 mol/l)의 점도 변화를 측정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 상온과 -1°C에서 숙성시켰을때에 졸의 점도는 각각 10시간과 20시간까지는 초기 3 cP에서 10 cP까지 완만하게 증가하나 그 이상에서는 급격히 상승하여 스핀코팅 조건에서 요구되는 10~14 cP의 점도를 일정 시간동안 유지하기가 매우 어려웠다. 반면에 -20°C에서는 졸이 매우 안정하여 10일 이상 두어도 4 cP의 점도가 유지되었다. 특히 -20°C에서 숙성시킨 졸을 상온에서 2시간 정도 방치하면 스핀코팅에 적합한 점도인 10~14 cP가 될 뿐만 아니라 이 점도 영역에서 1시간 정도 유지되므로 작업성 면에서도 적합한 졸을 얻을 수 있었다.

상온에서 벌크 졸의 겔화 시간은 10~12시간 그리고 -1°C에서는 28시간 인데 비해 -20°C에서 숙성시킨 졸의 겔화 시간은 약 15일 정도였다. 졸의 숙성온도에 따른 벌크 타입 초임계건조 에어로젤의 기공율과 비표면적 변화를 측정 한 결과 92~93%, 978~1006 m²/g으로 에어로젤의 미세구조는 숙성온도에 거의 무관함을 알 수 있었다.

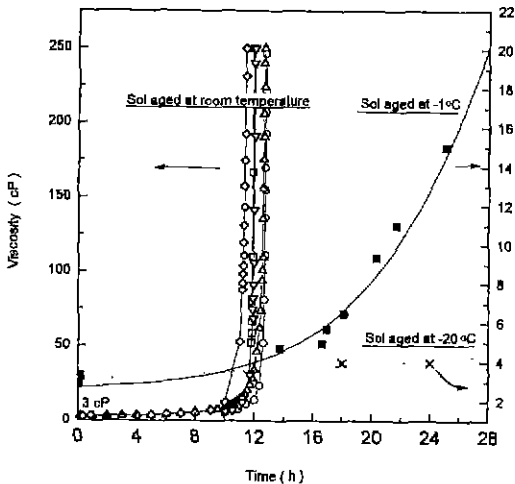


Fig. 3. Viscosity variations of silica sols with the aging time.

3.2. 스핀코팅

균일한 두께의 평탄한 박막을 얻기 위한 최적의 스핀

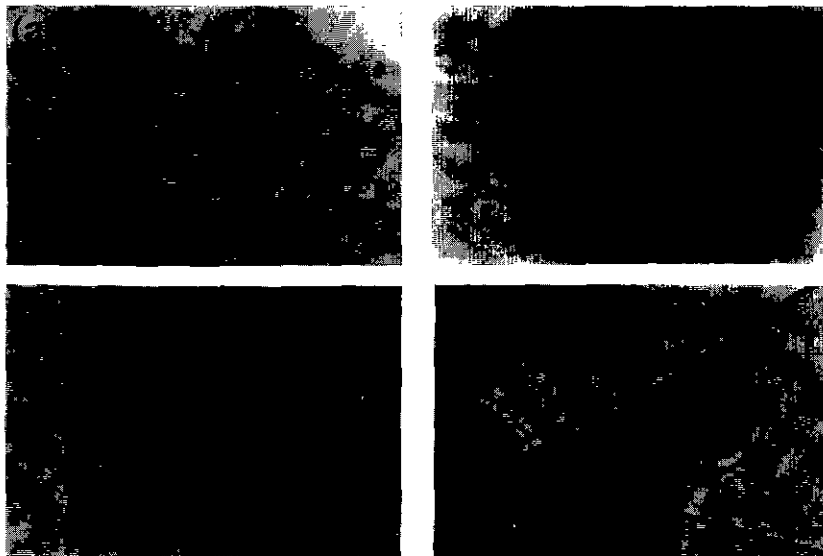


Fig. 4. Photographs (×150) for surfaces of SiO₂ wet-gel films coated at 2000 rpm with silica sols of different viscosities : (a) 5 cP (b) 10 cP (c) 18 cP (d) 30 cP.

Table 2. Coating Characteristics According to the Sol Viscosity and Spm Rpm

No.	Sol viscosity (cP)	Spin rpm	Coating time (sec)	Results (spin coating in IPA atmosphere)
1	4-6	1000 2000 3000	20	Incomplete spinning Various interference colors Various interference colors
2	10-14	1000 2000 3000 5000 7000	20	Incomplete spinning <i>Good uniformity</i> <i>Good uniformity</i> <i>Good uniformity</i> <i>Good uniformity</i>
3	18-20	1000 2000 3000	20	Incomplete spinning Thick film with defects Thick film with defects
4	30	1000 2000 3000	20	Cracked during drying Cracked during drying Cracked during drying

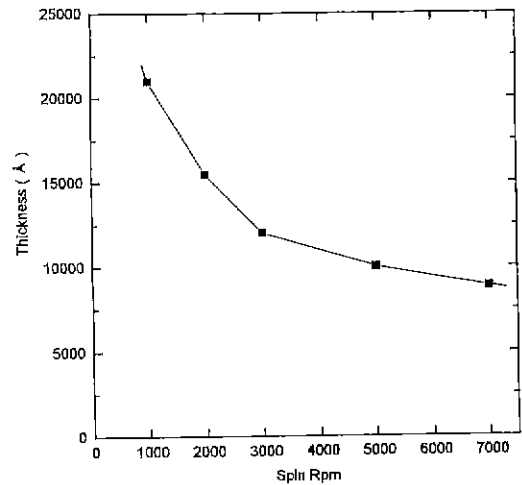
코팅 조건을 설정하기 위해 코팅졸의 점도, spin rpm 및 코팅 시간등이 박막 코팅에 미치는 영향을 관찰하였다. 우선 예비실험 결과 스핀코팅 시간은 20초면 충분하였으므로 이후의 모든 스핀코팅 시간은 20초로 선정하였다.

Fig. 4 는 2000 rpm에서 코팅용 졸의 점도 변화(5 cP~30 cP)에 따른 코팅층에 대한 광학 현미경 사진이다. Fig. 4 (a)와 같이 졸의 점도가 5 cP 정도로 낮은 범위에서는 회전속도에 비해 점도가 낮기 때문에 웨이퍼 전면적에 균일한 코팅이 이루어지지 않을 뿐만 아니라 코팅된 부분에서도 두께의 불균일성에 의한 다양한 간섭색이 관찰 되고 있다. 또한 Fig. 4 (c)와 (d)에서 처럼 18 cP와 30 cP의 높은 점도 범위에서는 코팅층의 두께가 일정치 않고 기포가 존재하거나 건조과정 중 균열이 발생하는 등 양호한 코팅층을 얻을 수 없었다. Fig. 4 (b) 에서 처럼 균질하면서 결함이 없는 박막 코팅층을 얻을 수 있는 최적 점도는 10 cP이었다. 이상과 같이 회전속도와 점도를 변화시켜가면서 코팅을 시도하였으며 그 결과가 Table 2 에 주어져 있다. Table 2 에서 알 수 있는 바와 같이 만족할 만한 코팅층을 얻을 수 있는 회전속도와 졸의 점도 범위는 각각 2000 rpm 이상 10~14 cP이었다.

3.3. 실리카 에어로겔 박막

3.3.1. 박막 두께

에어로겔 박막의 두께와 물성 제어를 위해 코팅시 졸의 농도와 rpm에 따른 최종 초임계건조 박막의 두께를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 5와 6에 주어져 있다. Fig. 5는 Table 1에서 IPA/TEOS의 몰비(x)가 3이 되는

**Fig. 5.** Film thickness vs spin rpm (1.91 mol/l SiO_2 sol).

SiO_2 의 농도가 1.91 mol/l인 졸을 이용하여 코팅하였을 때 회전속도에 따라 박막의 두께가 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이는 rpm이 증가할수록 기판 중심으로 작용하는 viscous force 보다 바깥쪽으로 작용하는 원심력이 더 지배적으로 작용하는데 기인된다고 할 수 있다. 회전속도가 1000~3000정도 범위에서는 rpm 증가에 따라 박막 두께가 21000Å에서 12000Å까지 급격히 감소하지만 그 이상에서는 rpm에 따른 두께변화가 완만함을 알 수 있었다. 특히 IPA/TEOS의 몰비가 3정도인 높은 농도의 SiO_2 졸을 사용할 경우에는 7000정도의 높은 rpm에서도 일반적으로 층간결연막(IMD)에서 요구되는

1000Å정도 이하의 얇은 박막을 얻을 수 없었다.

박막의 두께를 보다 얇은 범위까지 제어하기 위하여 Fig. 6 에서와 같이 회전속도를 3000으로 고정시킨 후 졸의 농도에 대응하는 IPA/TEOS 의 몰비 x (Table 1 참조)에 따른 두께변화를 측정하였다. 박막의 두께는 IPA/TEOS몰비가 증가할수록(즉, SiO₂의 졸 농도가 낮아질수록) 감소하고 있으며, 몰비가 9인 경우(1.02 mol/l)에는 4000Å정도의 얇은 박막의 제조도 가능하였다. 이는 회전속도 조절보다는 졸 농도를 조절함으로써 보다 용이하게 박막의 두께를 제어할 수 있음을 보여 주고 있다. 회전속도 변화에 따른 영향을 관찰하기 위한 경우를 제외하고 모든 코팅은 3000 rpm 에서 행하였다.

3.3.2. 밀도 및 기공률

에어로겔 박막의 기공률과 유전상수의 상관관계를 규명하기 위하여 일차적으로 스핀코팅시 겔층의 수축을 야기시킬 수 있는 회전속도에 따른 최종 초임계건조 박막의 밀도와 기공률을 제2장의 식 (1) 과 (2) 에 의하여 결정하였다. 에어로겔의 밀도와 기공률을 좌우할 수 있는

변수로서는 출발졸의 특성, 스핀코팅 조건 및 초임계건조조건 등 많은 공정변수등이 있으나 본 실험에서는 스핀코팅의 최적화를 위하여 SiO₂농도가 1.91 mol/l($x=3$)인 졸을 사용하였을 때 회전속도에 따른 영향만을 관찰하였다. Fig. 7 에서 알 수 있는 바와 같이 rpm 을 1000에서부터 7000까지 증가시켜도 박막의 밀도는 계산상의 오차를 감안 하여도 0.5 g/cm³정도로 거의 rpm에 무관함을 보여 주고 있다. 이는 원래 rpm이 증가함에 따라 발생하는 높은 원심력에 의해 습윤겔내에 존재하는 IPA의 급증발에 따른 겔 망목구조의 수축에 의한 밀도 증가가 예측되지만, 제2장의 스핀코팅 실험방법에서 언급한바와 같이 스핀시 IPA의 증발을 억제하기 위하여 코팅 분위기를 상온 IPA의 포화증기압으로 유지하는 것이 매우 효율적임을 입증해주는 결과이다. Fig. 7에서의 밀도에 대응하는 박막의 기공률은 대략 78%정도로써 앞의 제3장 1절에서 언급한 벌크 에어로겔의 92~93%에 비해 훨씬 낮은 값을 보여주고 있다. 이는 에어로겔 박막 제조 공정이 벌크 에어로겔에 비해 보다 많은 단계를 거

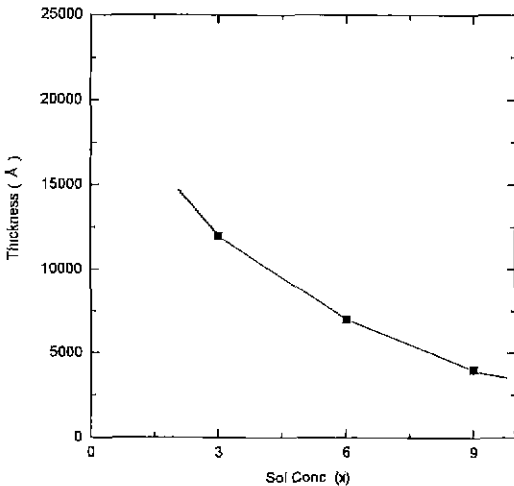


Fig. 6. Film thickness vs sol concentration (spin rpm= 3000).

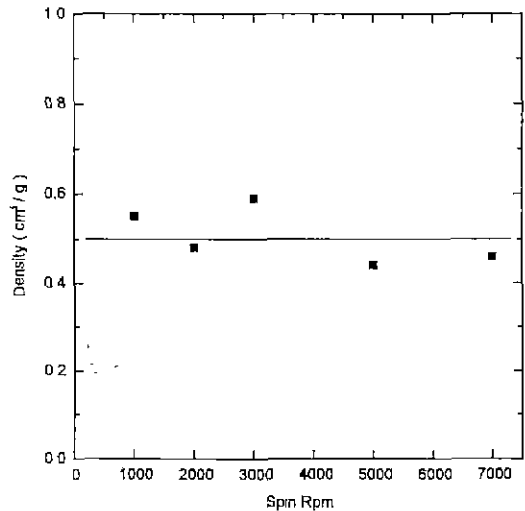


Fig. 7. Film density vs spin rpm (1.91 mol/l SiO₂ sol).

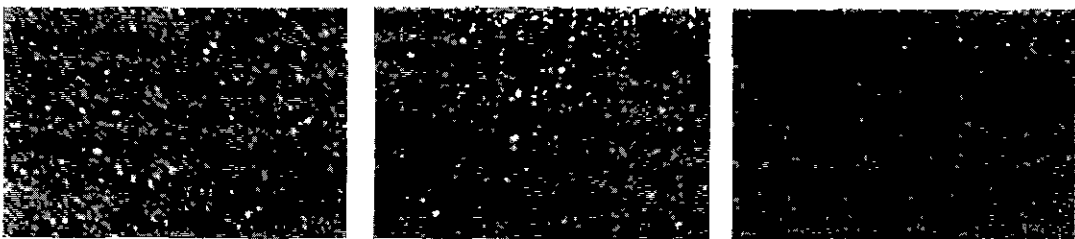


Fig. 8. SEM photographs of SiO₂ aerogel films prepared from wet-gel films aged for different periods : (a) 5 min (b) 10 min (c) 1 h.

치는 과정에서 아직 각 단계별 공정 조건이 최적화가 이루어지지 않은 실정이라서 어느 정도 수축이 수반되고 있기 때문이다. 그러나 박막의 강도, 표면미세구조 및 IMD재료 공정 측면에서 볼 때 현재로서는 이 정도의 기공률이 오히려 더 응용성이 높다고 할 수 있다.

3.3.3. 미세구조

에어로겔 박막 제조에 있어서 졸 농도와 습윤겔 박막의 숙성시간 변화에 따른 IPA분위기 내에서 박막의 기공분포 및 표면형상을 SEM으로 관찰하였으며, 특히 SiO₂농도가 1.91 mol/l(x=3)인 졸을 이용하여 3000 rpm에서 코팅한 습윤겔 박막을 10분간 숙성시킨 후 제조한 에어로겔 박막에 대해서는 AFM분석을 실시 하였다.

예비실험 결과 습윤겔 박막을 IPA분위기에서 숙성시키지 않았을 경우에는 겔의 망목구조가 충분히 발달/강화 되지 않기 때문에 후속공정인 IPA용액에 담겼을 때 박막이 붕괴되는 현상을 관찰할 수 있었으므로 본 실험에서는 모든 습윤겔을 IPA분위기에서 숙성시켰다.

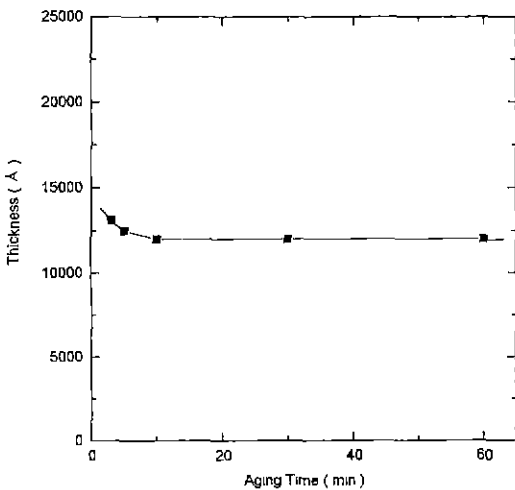


Fig. 9. Film thickness vs aging time in IPA atmosphere.

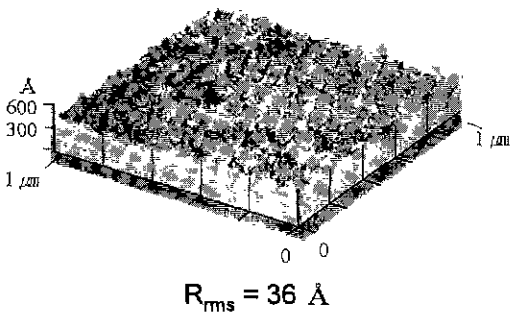


Fig. 10. AFM image of a SiO₂ aerogel film.

Fig. 8은 1.91 mol/l인 졸을 이용하여 3000 rpm에서 코팅한 습윤겔 박막을 IPA분위기하에서 3분에서 1시간 까지 숙성시킨 후 초임계조건하 실리카 에어로겔 박막의 표면 사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 숙성시간이 증가함에 따라 큰 기공들이 없어지고 보다 작은 기공들이 고르게 분포된 균일한 표면 미세구조를 이루고 있다. 또한 숙성시간에 따른 박막의 두께는 Fig. 9에서와 같이 10분까지는 무시할 수 있을 정도의 수축이 일어나고 있으나 전체적으로 볼 때 대략 12000 Å 정도로 일정하게 유지되었다. 이상의 결과로부터 겔 망목 구조강화를 위한 IPA분위기에서의 숙성공정이 막의 기공구조 및 표면미세구조에는 영향을 미칠 수 있으나 막의 두께, 결국 기공률에는 무관함을 알 수 있었다. Fig. 10은 에어로겔 박막에 대한 AFM사진으로서 에어로겔이 갖는 고다공체임에도 불구하고 R_{rms} 값이 36 Å 정도로 상당히 우수한 평탄도를 갖는 에어로겔 박막을 스핀코팅과 초임계건조 과정을 통해 얻을 수 있음을 보여 주고 있다.

Fig. 11은 농도가 1.91 mol/l(x=3)와 1.02 mol/l(x=9)인 졸을 3000 rpm에서 코팅한 후 IPA분위기에서 10분간 숙성시켜 초임계조건하 에어로겔 박막의 표면 사진이

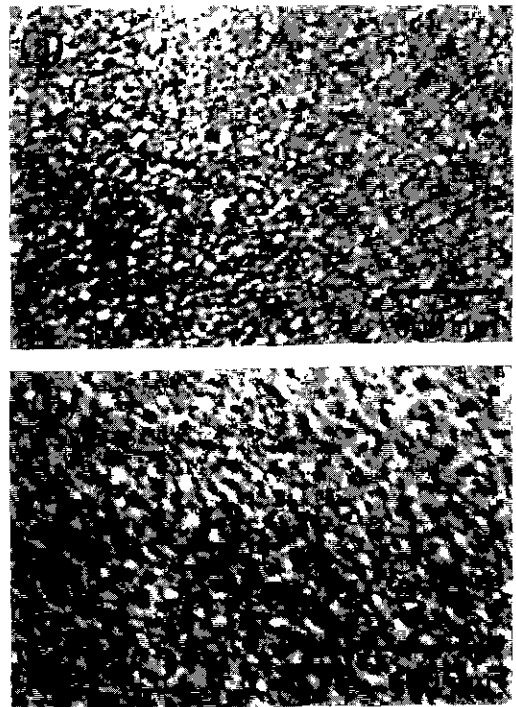


Fig. 11. SEM photographs of SiO₂ aerogel films prepared from sols with different concentrations: (a) x=3 (1.91 mol/l SiO₂ sol) and x=9 (1.02 mol/l SiO₂ sol).

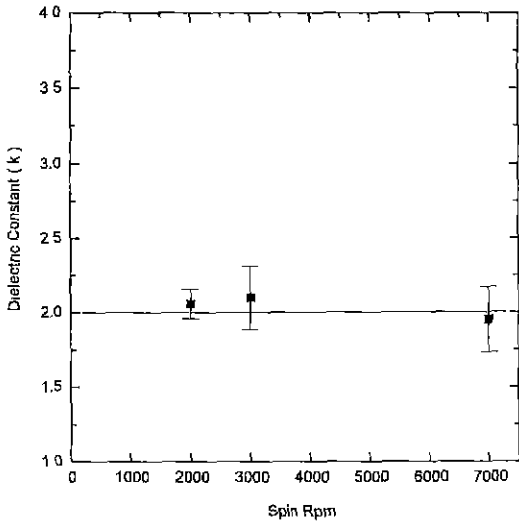


Fig. 12. Dielectric constant vs spin rpm.

다. 졸의 농도가 감소함에 따라 상대적으로 기공크기가 커지고 불균일한 표면미세구조를 갖는 박막이 형성되고 있는데, 이는 졸 농도 감소에 따른 보다 열린 구조의 느슨한 망목구조를 갖는 겔 구조에 기인한 결과이다.

3.3.4. 유전상수

본 연구에서 제조한 에어로겔 박막이 차세대 반도체 소자에서 요구되는 극저 유전특성을 갖는 층간절연막으로 활용될 수 있는지의 여부를 확인하게 위하여 우선 1.91 mol/(x=3)농도의 졸을 이용하여 제조한 벌크타입의 실리카 에어로겔(기공율 92~93%)에 대하여 1 MHz주파수에서 유전상수를 측정된 결과 1.5정도의 극저 유전상수 값을 얻을 수 있었다.

벌크 에어로겔 제조시와 동일한 농도의 졸을 이용하여 회전속도와 IPA분위기에서의 습윤겔 박막의 숙성시간을 달리하여 제조한 에어로겔 박막에 대한 유전상수를 측정된 결과가 Fig. 12와 13에 주어졌다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 측정상에 상당한 오차범위가 있기는 하나 박막의 유전상수는 회전속도나 숙성시간에 무관하게 2.0정도로써 본 실험에서 제조한 실리카 에어로겔 박막이 매우 낮은 유전특성을 갖고 있다고 할 수 있다. 박막의 기공율에 밀접한 관계를 갖고 있는 유전상수가 회전속도나 숙성시간에 무관한 것은 Fig. 7과 9의 결과와도 좋은 일치를 보여주고 있다.

실리카 에어로겔 박막에 대한 유전상수를 직접 측정된 결과가 현재까지 문헌상에 보고된 바가 없기 때문에 본 연구에서 측정된 에어로겔 박막의 유전상수 값에 대한 신뢰도를 평가하기 위하여 Hrubesh 등⁹⁾이 제시한 방법을 사용하였다. 즉 실리카 벌크에어로겔에 대한 고

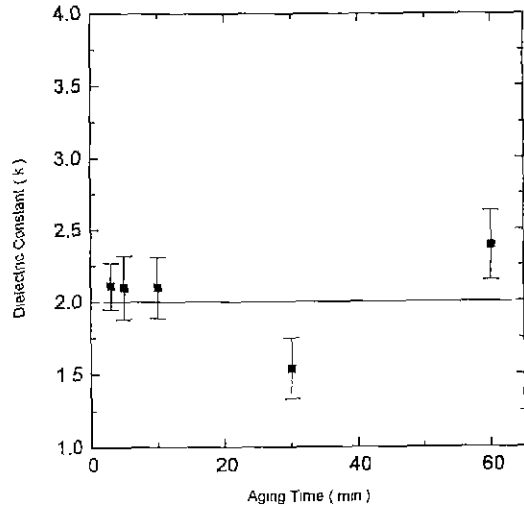


Fig. 13. Dielectric constant vs aging time in IPA atmosphere (spin rpm=3000).

주파 영역에서의 유전상수(k')와 밀도(ρ) [g/cm³]와의 실험식 (3)에 의하여 밀도에 따른 유전상수를 계산하여 실험치와 비교하였다.

$$k' = 1 + 1.6 \rho \tag{3}$$

본 실험에 합성한 벌크 실리카 에어로겔(밀도 0.18 g/cm³)과 에어로겔 박막(밀도 0.50 g/cm³)에 대하여 계산한 유전상수 값은 각각 1.3과 1.8정도로써 실험치와 거의 일치하고 있다. 또한 본 실험에서 측정된 벌크 에어로겔의 유전상수(k' ≤ 1.5)는 박막(k' ≈ 2.0)에 비해 훨씬 낮은데 이는 제 3.3.2.절에서 설명한 밀도차에 의한 것이므로 앞으로 박막의 기공율을 더 높임으로써 2.0이하의 극저 유전율을 갖는 박막제조도 가능할 것이다.

4. 결 론

초임계건조법으로 합성한 실리카 에어로겔 박막의 미세구조 및 유전특성에 대한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. TEOS와 IPA를 출발물질로한 2단계 공정으로 합성한 SiO₂ 졸을 p-Si(111)웨이퍼 상에 스핀코팅한 습윤겔 박막을 250°C와 1160 psig하에서 초임계건조함으로써 실리카 에어로겔 박막을 제조할 수 있었다.
2. 균일한 박막 코팅층을 얻을 수 있는 최적의 SiO₂ 졸의 점도 범위와 회전속도는 각각 10~14 cP와 2000 rpm 이상이었으며, 회전속도 및 졸 농도를 조절함으로써 에어로겔 박막의 두께를 4000Å에서 21000Å까지 제어할 수 있었다.

3. 스펀코팅 분위기를 상온 IPA포화증기압으로 유지 하였을때 에어로겔 박막의 밀도는 거의 회전속도에 무관하였으며 SiO_2 농도 1.91 mol/l인 졸로 제조한 박막의 밀도는 0.50 g/cm^3 (78% 기공율)정도이었다.

4. SiO_2 졸의 농도를 높이고 IPA분위기 하에서 습윤겔 박막의 숙성시간을 길게 할수록 작은 기공들이 고르게 분포된 균일한 표면 미세구조를 얻을 수 있었다. SiO_2 농도 1.91 mol/l인 졸을 이용하여 3000 rpm에서 코팅하여 얻은 습윤겔 박막을 10분간 숙성시킨 후 초임계건조한 에어로겔 박막의 평균조도(R_{ms})는 약 36 \AA 정도이었다.

5. 본 연구에서 합성한 SiO_2 에어로겔 박막의 유전상수 값은 기가(giga)급 이상의 차세대 반도체 소자에 충분히 응용될 수 있을 정도로 낮은 2.0 정도이었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국 전자통신연구소의 차세대 반도체 선행기초기술 연구사업의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. K. F. Jensen and W. Kern, *Thin Film Processes*. Vol 2, pp. 283 Academic Press, New York (1991).
2. P. Singer, "New Interconnect Materials Chasing the Promise of Faster Chip," *Semiconductor International*, November, 52 (1994).
3. C. H. Ting and T. E. Seidal, "Methods and Needs for Low k Material Research," *MRS Symp. Proc.*, **381**, 3 (1995).
4. D. Boese, S. Herming, D. Y. Yoon, J. D. Swalen and J. F. Rabolt, "Stiff Polyimides : Chain Orientation and Anisotropy of the Optical and Dielectric Properties of Thin Films," *MRS Symp. Proc.*, **227**, 379 (1991).
5. D. S. Soane and Z. Martynenko, *Polymers in Microelectronics, Fundamentals and Applications*, pp. 7 Elsevier Publishers, New York (1989).
6. F. S. Ip and C. Ting, "Dielectric Properties of Low Dielectric Constant Polymenc Materials," *MRS. Symp. Proc.*, **381**, 135 (1995)
7. C. F. Yeh, S. S. Lin and W. Lur, "Characterization of Dielectric Constant for Liquid Phase Deposited (LPD) SiO_2 - F_x Films," *Proc. 13th International VMIS*, June, 101 (1996)
8. J. Fricke and A. Emmerling, "Aerogels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8) 2027 (1992).
9. L. W. Hurbesh, L. E. Keene and V. R. Latorre, "Dielectric Properties of Aerogels," *J. Mater. Res.*, **8**(7) 1736 (1993).
10. L. W. Hurbesh and J. F. Poco, "Thin Aerogel Films for Optical, Thermal, Acoustic and Electronic Applications," *J. Non-Cryst. Solids*, **188**, 46 (1995).
11. S. S. Prakash, C. I. Brinker and A. J. Hurd, "Silica Aerogel Films at Ambient Pressure," *J. Non-Cryst. Solids*, **190**, 264 (1995).
12. D. J. Kim and S. H. Hyun, "Low Pressure Synthesis of Silica Aerogels by Supercritical Drying," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(5) 485 (1996).
13. S. H. Hyun, C. H. Lee and D. J. Kim, "Surface Modification of Silica Aerogels," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(12) 1319(1996).