

동결건조에 의한 극저유전성 실리카 에어로겔 박막 합성공정 개발

현상훈 · 김태영
연세대학교 세라믹공학과
(1998년 12월 14일 접수)

Process Development for Synthesis of Ultra-low Dielectric SiO₂ Aerogel Thin Films by Freeze Drying

Sang-Hoon Hyun and Tae-Young Kim

Department of Ceramic Engineering., Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received December 14, 1998)

초 록

동결건조법에 의한 저유전성 실리카 박막의 제조공정 개발 및 중간 절연물질로의 응용성이 연구되었다. 코팅용 폴리머 실리카 졸은 TEOS와 이소프로판올(iso-propanol: IPA) 또는 tert부탄올(tert-butanol: TBA) 을 용매로한 2단계 공정에 의하여 제조되었으며, 이들 졸을 p-Si (111) 웨이퍼 상에 스핀코팅한 습윤겔 박막을 동결건조 하여 다공성 실리카 박막을 제조하였다. 균일한 박막 코팅층을 얻을 수 있는 실리카 졸의 최적 점도범위는 IPA와 TBA 를 용매로 한 실리카 졸의 경우 각각 10~14 cP와 20~30 cP 정도였으며 스핀속도는 2000 rpm 이상이였다. 결합이 없는 다공성 실리카 박막은 TBA(빙점 25°C)를 동결용매로 하여 -196°C까지 급랭시킨 후 0°C와 0.1 torr 까지 가열 감압한 상태에서 고상의 TBA를 모두 제거한 다음 200°C 까지 열처리하여 제조되었다. 다공성 실리카 박막의 두께는 졸의 타입과 스핀코팅 속도에 의해 2500~15000 Å 범위 내에서 제어가 가능하였으며 이들 막의 밀도와 유전상수 값은 각각 $0.9 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$ (기공율 $60 \pm 10\%$)과 2.4 정도였다.

ABSTRACT

The process development for synthesis of low dielectric silica thin films by freeze drying and their applicability as an IMD material were investigated. The porous silica thin films were synthesized by freeze-drying of wet gel films, which were spin-coated on p-Si (111) wafer using the polymeric silica sol prepared from TEOS and iso-propanol (IPA) or tert-butanol (TBA) by the two step sol-gel process. For obtaining the uniform coated layers by spin coating, the optimum viscosity of IPA and TBA silica sols were 10~14 cP and 20~30 cP, respectively and the spin rate was beyond 2000 rpm. Defect-free porous silica thin films could be prepared by freezing wet gel films to -196°C using TBA (freezing point of 25°C) as a freezing solvent, followed by heating to 0°C and evacuating to 0.1 torr for removing solid TBA inside the film, and then final heat-treatment of dried films up to 200°C. The film thickness was controlled in the range of 2500~15000 Å depending on the spin rate and the sol type. The density and the dielectric constant of porous silica films synthesized in this study were $0.9 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$ ($60 \pm 10\%$ porosity) and 2.4, respectively.

Key words : Porous silica thin film, Low dielectric thin film, Polymer silica sol, Spin coating, Freeze drying process

1. 서 론

최근 반도체 소자의 개발 방향은 고집적화 및 연산처리 속도의 고속화로 집약할 수 있다. 고집적화는 소자의 다층화(multi-level metalization)와 금속배선간의 선폭이 0.25 μm를 지나 0.18 μm의 미세 선폭을 요구하고 있다. 이러한 초고집적 구조에서는 소자구조의 좁고 긴

배선간 상대적인 전기 용량의 증가를 초래하고 이로 인해 RC time delay라는 신호전달 지연 현상 및 동적 소비전력 증가 등의 문제점등이 있으며 이에 대한 해결책으로 현재 이용되고 있는 유전율 3.9 정도인 금속 배선간 절연물질인 CVD - SiO₂를 대체할 극저 유전율을 갖는 신소재 개발이 시급한 실정이며 또한 향후 2000년대에는 유전율 2.0 이하의 극저유전재료 개발이 필수적이

라 할 수 있다.^{1,4)}

현재 연구 중인 저유전 증간 절연 물질로는 polyimide 및 polyethylene 등의 유기물계와 세라믹 에어로겔과 같은 무기물계로 분류된다.¹⁾ 이중 실리카 에어로겔은 나노크기의 입자들과 기공들이 fractal 구조로 서로 연결되어 있어서 높은 기공을 및 열린 기공구조를 가진 물질로 어떠한 재료보다도 낮은 유전체로($k' \leq 2.0$) 평가되고 있다. 이러한 실리카 에어로겔은 습윤겔 망목구조 내에 존재하는 용매의 임계점 이상의 고온/고압 하에서 용매를 초임계 유체 상태로 변환/배기 시키는 초임계 건조(supercritical drying) 과정에 의해 제조된다.⁵⁾ 이러한 방법으로 제조된 실리카 에어로겔은 90% 이상의 기공률과 높은 비표면적($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) 및 낮은 유전율($k \leq 2.0$) 등의 물성을 보이고 있으나 고온/고압 공정이며 안전성 및 경제성문제 뿐만 아니라 연속공정의 어려움등이 문제점으로 지적되고 있다. 이에 새로운 에어로겔 제조방법으로서 저압(900 psi) 초임계공정⁶⁾과 Brinker와 Smith 등^{7,8)}이 보고한 상압건조법(ambient pressure drying)이 있다. 저압 초임계공정은 일반적으로 사용되는 CO_2 대신 임계점이 낮은 이소프로판올을 용매로 하여 임계압력조건을 낮춘 방법이고, 상압건조법은 습윤겔의 표면개질을 통하여 건조과정 중 추가적인 축합과정을 억제함과 동시에 열처리 과정 중 겔 망목구조의 열팽창 현상을 이용한 springback 효과에 의한 팽창을 유도하여 에어로겔을 제조하는 방법이다. 그러나 낮은 임계점을 갖는 용매를 이용한 저압 초임계건조 역시 상당한 압력(900 psi)을 요구하고 있으며, 상압건조 공정은 표면개질을 위한 습윤겔의 재분산이나 용매치환과 같은 추가적인 공정을 수행해야 함으로서 근본적으로 앞서 언급한 문제의 해결점이 될 수 없을 뿐만 아니라 순수 에어로겔의 물성을 얻는데도 한계가 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 기존의 초임계건조법이나 상압건조법에 비해 공정이 단순하고 경제적인 동결건조(freeze drying)를 이용한 새로운 에어로겔 합성 공정을 개발함으로써 에어로겔 제조공정의 안전성 및 경제성을 확보함과 동시에 차세대 반도체 소자에 요구되는 극저 유전 특성을 갖는 실리카 에어로겔 박막을 합성하고자 한다.

2. 실험방법

동결건조법에 의한 다공성 실리카 박막의 제조에 대한 전체적인 공정도가 Fig. 1에 주어져 있으며 각 단계별 공정에 대한 구체적인 설명은 다음과 같다.

2.1. 폴리머 실리카 졸 제조

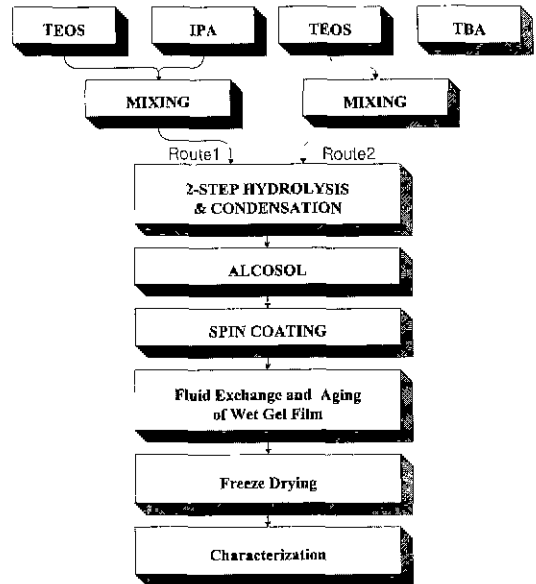


Fig. 1. Overall experimental flow chart.

실리카 에어로겔을 제조하기 위한 알콜계 폴리머 실리카 졸(alcohol-base polymeric silica sol)은 TEOS (tetraethoxysilane, Fluka, Switzerland)와 이소프로판올(iso-propanol, Yakuri, Japan: IPA), tert부탄올(tert-butanol, Oriental Chemical Industries, Korea: TBA)을 출발물질로 하여 본 논문의 전편^{6,9-11)}과 동일한 2단계 공정에 의하여 제조되었다. 우선 이소프로판올을 용매로한 실리카 졸(IPS sol)의 제조방법은 다음과 같다. 일정량의 TEOS 를 이소프로판올에 용해시킨 후 용액 중의 TEOS:IPA:H₂O:HCl의 몰비가 1:3:1:1.80×10⁻³이 되도록 산성 촉매인 0.1 M HCl 용액을 서서히 첨가하고 25°C 항온조에서 1.5 시간 동안 교반하여 부분 가수분해 시켰다. 두 번째 단계에서는 TEOS:H₂O:NH₄OH의 몰비가 1:3:8.12×10⁻³이 될 때까지 염기성 촉매 0.15 M NH₄OH 용액을 서서히 첨가하며 1시간 동안 교반하여 중합반응이 완결되도록 하였다. 두 번째로 실험상의 용매치환 공정에서 발생 가능한 습윤겔 박막의 유실과 같은 문제점을 줄이고 전체적인 공정단계를 간단히 하여 작업성을 증진시키기 위하여 TBA를 용매로 한 실리카 졸(TBS sol)을 제조하였다. TEOS:TB의 몰비가 1:3이 되도록 하여 위의 기술한 IBS 와 동일한 공정순서에 따라 제조하였으며 염기성 촉매 첨가 후의 교반시간을 20분 가량으로 줄였다.

본 연구에서 사용한 최종 폴리머 실리카 졸의 조성범위와 실리카를 기준으로 한 물 농도 비는 Table 1과 같다.

합성 실리카 졸의 안정성 평가와 스핀코팅(spin coat-

Table 1. Polymeric Silica Sols Used for Spin Coating

Sol type	Composition (mole ratio)	Sol concentration (SiO ₂ mol/l)
IPS	TEOS:IPA:H ₂ O:NH ₄ OH =1:3:1.8×10 ⁻³ :8.12×10 ⁻³	1.91
TBS	TEOS:TBA:H ₂ O:NH ₄ OH =1:3:1.8×10 ⁻³ :8.12×10 ⁻³	1.91

ing)의 조건 확립을 위하여 특정온도에서의 점도변화를 측정하였다. 점도의 측정은 LVT-B 타입 점도계(Brookfield Lab., USA)를 사용하였고 점도의 변화는 일정온도(-7°C~상온)에서 일정시간 숙성(aging)하는 방법을 사용하였다. 또한 실리카 졸의 겔화 시간은 주어진 온도(-7°C~상온)에서 폴리에틸렌용기에 벌크졸을 방치하였을 경우 졸의 유동성이 감소하여 졸 전체가 용기 벽에서 분리되는 시간을 기준으로 하였다.

2.2. 습윤겔 박막 제조 및 숙성

실리카 졸의 일정량(0.1~0.3 ml)을 spin coater (Model WS-200-4NPP, Laurell, USA)에 부착시킨 2.0 cm×2.0 cm 크기의 p-Si (111) wafer(Monsanto Co., Japan)에 적하 시킨 후 1000~7000 rpm의 범위에서 20 초간 회전시켜 동결건조용 습윤 실리카 겔 박막을 제조하였다. 기판은 IPA와 증류수에 기판을 잠기게 한 후 각각 2분간 초음파 세척기로 세척하였다. 코팅 chamber 내의 온도와 습도는 10~30°C와 50~90% 정도로 하였으며 스핀코팅시 용매의 급증발에 의하여 코팅층의 xerogel 화를 막기 위하여 졸의 종류에 따라 IPA 와 TBA 의 상온 포화증기압하에서 행하여졌으며 스핀코팅 후 1~2 초 내에 회전축이 정지 되도록 하였다.

스핀 코팅한 습윤겔 박막의 숙성조건이 박막의 미세 구조 및 유전특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 각 졸의 제조에 사용된 용매의 포화증기압 분위기 하에서 10분간을 숙성시킨 후, IPS 졸의 경우는 IPA내에서 3일간 숙성공정을 거친 후 TBA에서 용매치환 공정을 진행시켰으며 TBS 졸의 경우는 TBA에서 숙성공정을 거친 후 동결건조를 진행하였다.

2.3. 동결건조 장치 및 방법

본 연구에 사용한 동결건조 장치는 Fig. 2에 주어져 있으며 주요 구성요소를 간략히 설명하면 다음과 같다. Sample holder 는 석영관(길이 25 cm, 지름 6.5 cm)을 사용하였고 내부 온도를 측정하기 위하여 열전대를 holder 중앙에 장착하였으며, Pirany gage(Okano Works, LTD.)를 장착하여 내부 압력을 측정하였다. 냉각장치로는 보온용기에 액체질소, 드라이아이스, 얼음을 채운 후

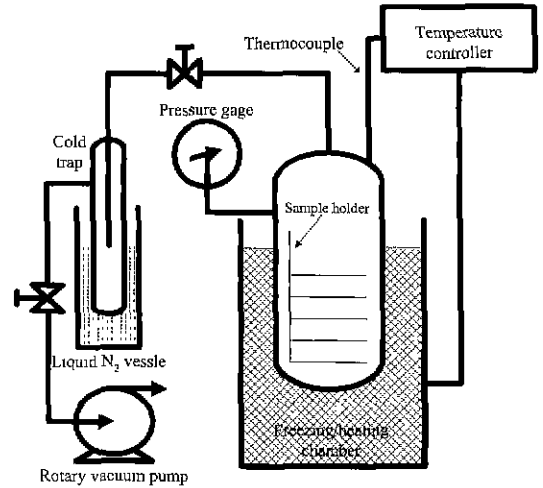


Fig. 2. Freeze-drying apparatus.

홀더(holder)를 닫는 방법을 사용하여 냉각과 저온유지를 하였으며 공정을 진행하는 동안 시편이 대기에 노출되지 않은 상태에서 고온으로의 열처리까지 동시에 할 수 있도록 가열로를 설치하였다. 사용된 rotary pump는 10⁻⁴ torr 까지 감압할 수 있는 것이었으며 액체질소온도(-196 °C)의 트랩을 설치하여 용매가 펌프로 유입되는 것을 막았다.

다공성 실리카 박막은 숙성/치환 공정을 거친 습윤겔 박막을 동결건조 장치에 넣고 Fig. 3의 진행경로를 따라 건조 공정을 실시하였다. 그림에서 TBA 의 P-T 상평형도의 액/기 공존상태는 Antonius equation¹²⁾에 의하

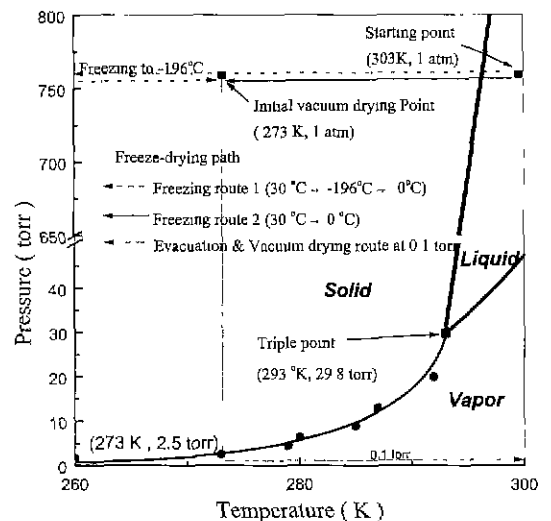


Fig. 3. P-T phase diagram of tert-butanol and freeze-drying path.

여 작성되었으며 고/액 공존 영역은 Clapeyron equation을 이용하여 삼중점과 900 torr 에서의 어는점을 연결하여 나타내었다. 액/기 공존영역은 본 실험에서 사용된 동결건조 장치에 TBA를 넣고 각 온도에서 진공펌프로 감압하였을 때 도달하게 되는 최소 압력을 측정하여 작성하였다. 최종 건조 시편은 감압 상태(0.1 torr)에서 100°C~400°C 까지 후열처리 공정을 실시하였다.

2.4. 박막의 특성분석

2.4.1 밀도

다공성 실리카 박막의 밀도를 직접 측정하는 것은 측정에 감지되기에 양적인 한계를 가지고 있기 때문에 일반적인 Monolith 와는 다른 방법으로 측정하여야 한다. 이에 Henning과 Svensson 의 보고에 따라 박막의 굴절률(n)을 측정함으로써 식 (1)에 의하여 박막의 밀도(ρ)를 간접적으로 구할 수 있으며 또한 박막의 기공율(Π)은 식 (3)에 의하여 구할 수 있었다.¹³⁾

$$\rho = (n-1)/0.209 \quad (1)$$

$$\Pi = 1 - \rho/\rho_s \quad (2)$$

$$\Pi = [(1.458 - n)/0.458] \quad (3)$$

단, $\rho_s = 2.19 \text{ g/cm}^3$ (열산화막 실리카의 밀도)

이에 박막의 굴절률은 632.2 nm의 파장을 갖는 He-Ne laser를 광원으로 하는 ellipsometer(L117, Gaertner corp. USA)를 사용하여 측정하였다. 이렇게 측정된 굴절률에 의하여 위의 식을 이용하여 밀도와 기공율을 간접적으로 측정하였다.

2.4.2. 미세구조 및 유전특성

습윤젤 박막의 표면 형상은 광학 현미경에 의하였으며, 다공성 실리카 박막의 표면 미세구조 관찰은 SEM(Hitachi, H600, Japan)에 의하였으며, 유전상수는 metal/다공성 실리카 박막/p-Si(111)/metal의 단위 소자 형태로 구성하여 LCR meter(HP 4275A, Hewlett-packard, USA)로 1 MHz의 주파수 영역에서 측정하였고 측정시 상부 전극으로는 지름 200~800 μm 크기의 dot 형태로 2000 Å 정도의 Al과 Au를 사용하였다.

박막의 층간 절연 물질로의 응용성을 판단하기 위하여 누설전류밀도(leakage current density)과 유전 파괴현상(breakdown strength)특성을 알아보기 위하여 전류-전압 특성을 분석하였다. 사용한 장비는 I-V meter(HP 1445A, Hewlett-packard, USA)였으며 실험 조건은 중간모드(mediaum mode)에서 연기시간(delay time)과 유지시간(holding time)은 모두 0으로 하였으며 인가된 전압은 0에서 40V까지 0.1V의 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용 졸의 점도 및 스피코팅

스핀코팅에 의한 다공성 실리카 박막 제조에 있어서 졸의 점도가 코팅에 미치는 영향을 규명하기 위하여 온도와 숙성시간의 변화에 따른 합성 실리카 졸의 점도 변화를 측정하였다. Fig. 4는 TBS 졸의 숙성시간의 변화에 따른 졸의 점도변화를 보여준다. 졸의 초기점도는 5cP이었고 초기에 점도의 변화가 없다가 급격하게 점도의 증가가 일어나는 형태의 점도증가곡선을 보여주며 이는 졸의 보관온도에 상관없이 비슷한 경향을 보였다. 상온에서 졸의 겔화 시간은 약 1시간정도였으며, -7°C에서 보관하였을 경우 5시간정도 숙성시켰을 때에 스피코팅에 적합한 20cP 이상의 점도를 얻을 수 있었다. TBS 졸의 경우 상온에서의 겔화 시간은 1시간이었고 -7°C에서는 약 10~13 시간이었다.

균일한 두께의 평탄한 박막을 얻기 위한 최적의 스피코팅 조건을 설정하기 위하여 졸의 점도, spin rpm, 코팅시간 및 코팅 chamber 내의 온도와 습도 등이 박막 코팅에 미치는 영향을 관찰하였다. 우선 예비실험 결과 스피코팅 시간은 20초면 충분하였으므로 이후의 모든 스피코팅 시간은 20초로 하였다. 본 논문의 전편¹¹⁾에 기술되어 있는 바와 같이 IPS 졸로 스피코팅한 결과 최적 코팅조건은 회전속도 2000 rpm 이상 점도범위 10~14cP, 코팅 chamber 내의 온도와 습도는 각각 18~25°C와 50~70% 정도에서 코팅한 결과 양호한 막을 얻을 수 있었다. TBS 졸을 가지고 2000 rpm에서 점도의

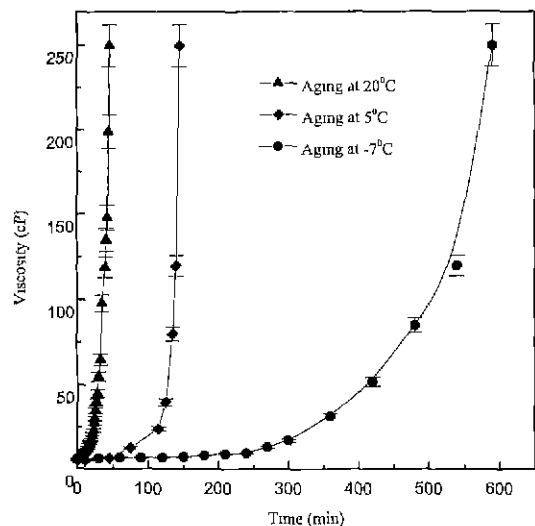


Fig. 4. Variations of the SiO₂ sol(TBS) viscosity with time at various temperatures.

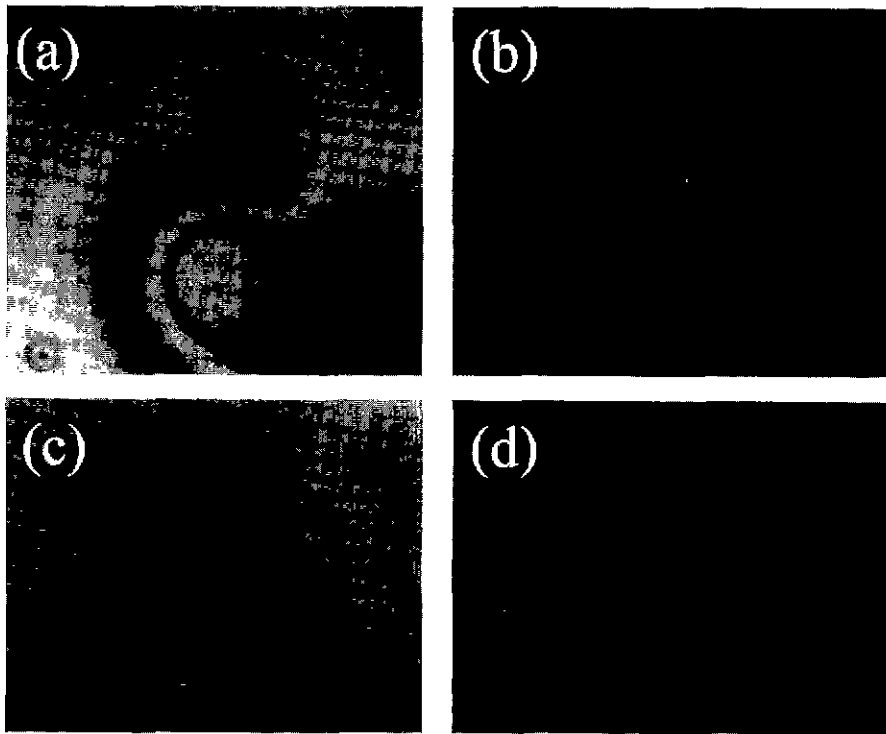


Fig. 5. Photographs (x150) for surfaces for wet gel films coated at 2000 rpm with SiO₂ sols (TBS) of different viscosity : (a) 10 cP, (b) 20 cP, (c) 25 cP and (d) 50 cP.

변화(10cP~50cP)에 따른 코팅층의 변화를 보여주는 광학 현미경 사진이 Fig. 5에 있다. (a), (b)에서와 같이 졸의 점도가 20cP 이하의 점도범위에서는 회전속도에 비하여 점도가 낮기 때문에 웨이퍼 전면적에 균일한 코팅

이 이루어지지 않을 뿐만 아니라 두께의 불균일에 의한 다양한 간섭색이 관찰되고 있다. 또한 (d)에서와 같이 점도가 높아지면 막이 불균일하게 나타날 뿐만 아니라 그로 인한 균열, 박리 등의 현상이 나타났다. (c)에서와

Table 2. Coating Characteristics according to Type and Viscosity of Sols and Spin Rpm

Sol viscosity (cP)	Spin rpm	Coating time (sec)	Results	
			IPS sol (IPA atmosphere)	TBS sol (TB atmosphere)
4~6	1000	20	Incomplete spinning	Incomplete spinning
	2000		Non-uniformity	Incomplete spinning
	3000		Non-uniformity	Incomplete spinning
10~14	1000	20	Incomplete spinning	Non-uniformity
	2000		Good uniformity	Non-uniformity
	3000		Good uniformity	Non-uniformity
20~30	1000	20	Thick film with defects	Good uniformity
	2000		Thick film with defects	Good uniformity
	3000		Thick film with defects	Good uniformity
50	1000	20	Thick film with defects	Thick film with defects
	2000		Thick film with defects	Thick film with defects
	3000		Thick film with defects	Thick film with defects

같은 균일한 두께의 균열 없는 막은 점도 범위 20~30 cP 에서 얻을 수 있었다. 이외에 각 점도에서의 회전속도를 변화시켜가며 코팅을 시도한 결과가 Table 2에 나와있다. 이에 미루어 TBS 졸의 최적 코팅조건은 회전속도 2000 rpm 이상 점도범위 20~30 cP, 코팅 chamber 내의 TB 포화상태에서 대기의 온도와 습도는 각각 18~25°C와 50~80%정도에서 코팅한 결과 양호한 막을 얻을 수 있었다.

3.2. 동결건조 공정의 최적화

3.2.1. 용매의 영향

본 실험에서와 같은 졸젤법에 의하여 형성된 습윤겔 박막을 습윤겔 내부의 고상의 구조적인 파괴 및 변화를 일으키지 않은 상태에서 동결건조 공정을 진행하기 위해서는 사용 용매의 결정이 매우 중요하다. 용매의 선택 시 고려해야할 점은 우선 액상과 고상 두상간의 부피변화가 적어야 하며 고상에서 감압시 압력에 의한 영향으로 액상이 발생하는 등의 문제가 나타나는 용매는 제외

하여야 한다.

물의 경우 어는점이 0°C이고 온도에 따른 승화비율이 동결건조에 적당하다고 할 수 있으며 여러 동결건조 공정의 주 용매로 사용되어지고 있다. 하지만 액상에서 고상으로의 상전이시 부피변화가 약 10% 정도 팽창이 일어남으로 인하여 동결시 습윤겔 내부에서 외부로의 용매이동현상과 외부 용매의 팽창에 의한 박막표면의 함몰 등의 현상이 일어나 구조적인 변형이 일어나게 된다. 이러한 이유로 물을 용매로 한 동결건조의 경우 미세 분말이나 파이버(fiber) 등의 제조에 사용되고 있다. 메탄올(Metanol)이나 에탄올(Ethanol), IPA의 경우 어는점이 너무 낮고 또한 승화비율도 매우 낮아 동결건조시 공정시간이 길어짐에 따라 작업성이 매우 낮아지는 것을 알 수 있었다. 또한 특정한 고상결정상이 형성되지 않고 온도가 낮아짐에 따라 점도가 점차적으로 증가하여 고상과 같은 상태가 되는데 이러한 현상은 고상에서의 안정성이 매우 낮은 것을 나타내며 감압에 의하여 승화과정을 유도하는 과정에서 액상의 발생과 같은 현상이 일

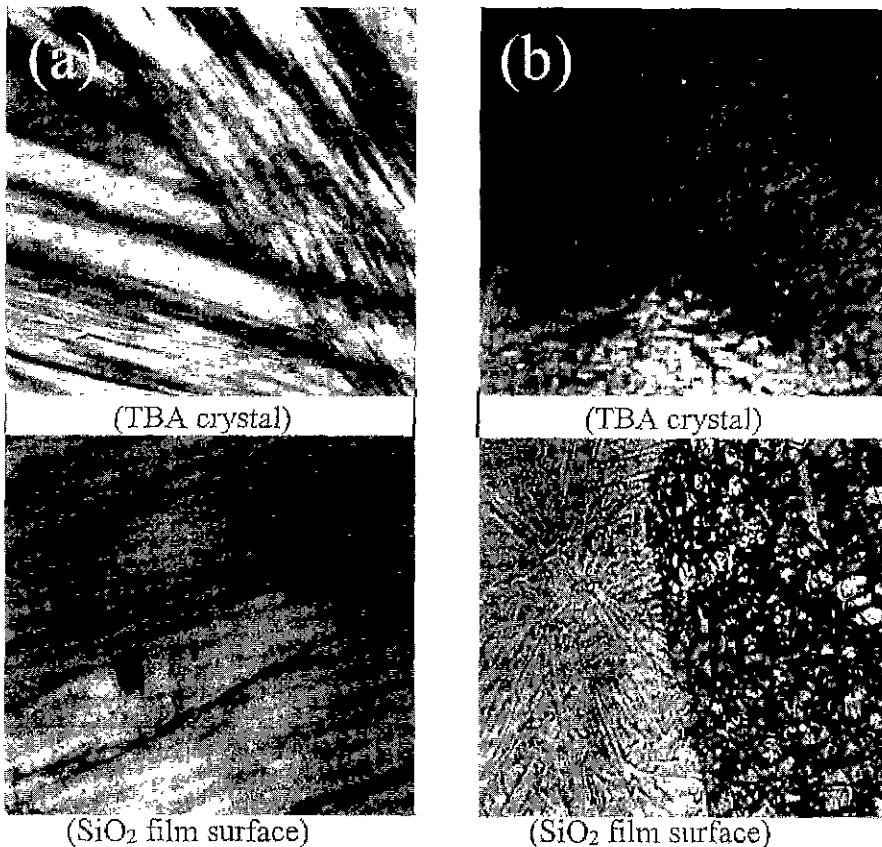


Fig. 6. Photographs (x75) for tert-butanol crystals and TBS SiO₂ films prepared at different cooling temperatures : (a) quenching to 0°C and (b) quenching to -196°C.

어나게 되어 습윤겔의 수축이나 파괴가 일으키게 된다. 이와 비교하여 TBA의 경우 어는점이 25.6°C이고 승화 비율도 다른 여러 용매와 비교하여 높아 작업의 용이성을 얻을 수 있었다. 또한 고/액 상전이시 부피 수축이 약 0.8%로 동결공정중 응력의 발생을 최소화 하여 막의 파괴나 구조의 변화를 최소화 할 수 있었다. 또한 고상으로의 상전이시 3가지의 결정상을 가지게 되는데 앞에 언급한 다른 알코올과 비교하여 고상에서의 안정성이 높아 본 실험의 동결건조용 용매로 선택하였다.^{14,15)}

3.2.2. 동결 조건

동결공정을 진행시키에 있어서 동결속도에 따른 막의 표면형상의 차이와 그 원인을 알아보기 위하여 -196°C, 0°C로의 급랭에 의한 TBA 결정상의 형상과 TBA 내에서 동결건조공정을 진행한 실리카 막의 표면형상을 관찰하였다. Fig. 6의 (a)는 0°C로 급냉하였을 경우의 TBA 결정과 그 경우 제조된 실리카 박막의 표면 형상이다. TBA 결정이 침상으로 매우 길게 성장되어 있음을 알 수 있으며 그 안에서 동결된 실리카 박막의 표면에도 결정의 형상이 그대로 남아 있음을 알 수 있다. 이와 비교하여 (b)는 TBA 결정이 미세하게 형성되어 있으며 막의 표면에는 이러한 결정형상과 같은 모양으로 균열과 두께의 차이가 나타나 있음을 알 수 있다. 표면형상의 차이는 용매로 사용한 TBA 가 액상에서 고상으로 전이시 나타나는 고상결정이 불균일하게 생성, 성장함에 따라 막표면에 불균일 하게 응력을 가함으로 일어나게 되는 것이다.

Scherer 등¹⁶⁻¹⁸⁾은 습윤겔 내부의 용매가 고상으로 전

이시 고상결정의 크기가 작고 균일하게 발생할수록 서로 다른 크기의 내부 기공으로의 고상 전파가 쉽게 일어난다는 보고와 비교하여 냉각속도가 빠를수록 작고 균일한 TBA 결정상이 나타나는 사실로부터 동결속도는 -196°C로 하였다.

막표면의 불균일을 막기 위하여 외부 용매를 제거한 후 동결건조를 진행하였다. Fig. 7은 습윤겔막의 동결시 막의 용매에 대한 함침 정도에 따른 막의 표면 형상을 보여준다. (a), (b)에서와 같이 습윤겔막 위에 용매의 여분이 남아 있을 경우 막의 표면에 균열과 박리현상이 나타남을 알 수 있다. (c)의 경우는 여분의 용매를 두지 않고 습윤겔막 내부의 용매만 남겼을 경우로 막의 표면에 (a)와 (b)에서의 균열과 박리는 나타나지 않았다. 이러한 현상은 두 가지 이유에 의한 것인데, 우선 결정화의 진행은 자유에너지가 낮은 용매의 표면이나 홀더와의 접합점과 같은 삼상계면에서부터 내부로 선형을 이루며 진행되므로 내부의 습윤겔의 표면에 선형의 결정화 진행자국이 나타나게 되는 것과 두 번째로 외부로부터의 결정화 진행은 습윤겔 내부의 용매의 고상화를 부분적으로 일어나게 하여 부분적 고상화에 따른 습윤겔내부의 농도구배에 의한 내부응력에 의하여 겔의 파괴가 일어날 것이다. 이러한 현상을 최소화 하기 위하여 Fig. 7의 (c)에서와 같이 최대한 외부용매를 제거한 후 공정을 진행함으로 균일한 막의 표면을 얻을 수 있었다.

3.3. 다공성 실리카 박막의 특성

3.3.1. 미세구조

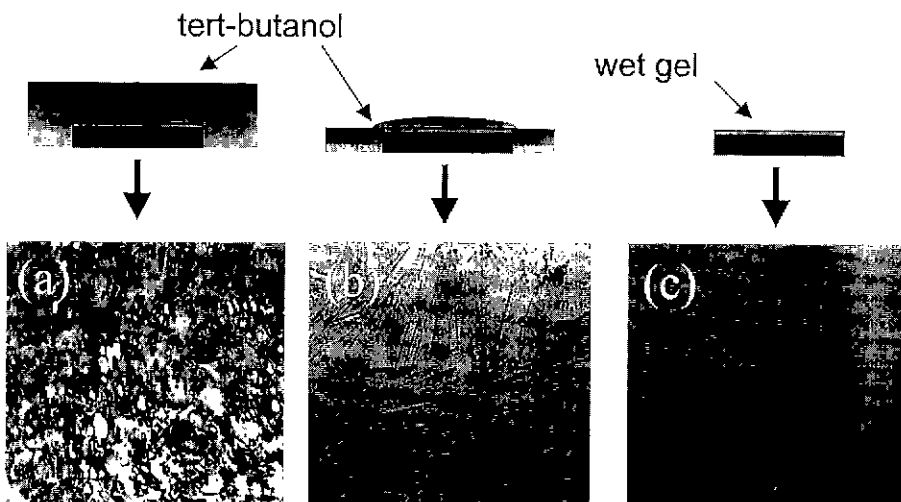


Fig. 7. Photographs (x75) for surfaces of SiO₂ films freeze dried using different amounts of the tert-butanol solvent : (a) excess amount on the film surface, (b) slightly excess on the film surface and (c) amount just inside the film.

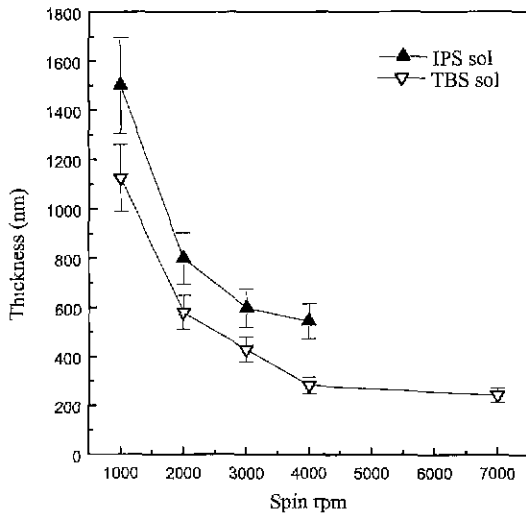


Fig. 8. Film thickness vs. spin rpm.

스핀코팅시 rpm 에 따른 최종 동결건조 박막의 두께를 측정하였다. IPS 졸과 TBS 졸에 의하여 제조된 실리콘 박막의 두께를 Fig. 8에 나타내었다. rpm에 따른 박막의 두께는 IPS, TBS 모두 1000~3000 rpm 에서는 급격히 감소하고 있으며 그 이후에서는 완만히 감소함을 알 수 있으나 두께에 있어서 TBS에 의하여 제조된 박막이 IPS 에 의하여 제조된 박막과 비교하여 2000~4000 Å 정도의 두께 차이를 나타내었다. IPS 박막은 본 논문 전편¹¹⁾의 초임제건조법에 의하여 제조된 박막과 비교하여 70% 정도의 두께를 가지고 있었다. IPS 로 코팅하였

을 경우 박막의 두께는 회전속도 1000~3000 정도 범위에서는 회전속도 증가에 따라 박막 두께가 1500 nm에서 600 nm 까지 급격히 감소하지만 그 이상에서는 회전속도에 따른 두께 변화가 완만함을 알 수 있었다. 이와 비교하여 TBS의 경우에는 같은 회전 속도 범위에서 1100 nm에서 400 nm 정도의 두께를 얻을 수 있었으며 이는 IPS 박막의 두께와 비교하여 2/3 정도의 두께였으며 7000 rpm의 고속 회전 시에는 2500 Å 정도의 매우 얇은 박막을 얻을 수 있었다.

Fig. 9는 TBS로 2000 rpm에서 코팅한 막의 숙성시간에 따른 막의 두께 변화를 나타낸 그림이다. 숙성시간이 1일 미만일 경우 막의 두께가 3000 Å 정도를 나타내다 1일 이상일 경우 6300 Å 정도의 막 두께를 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이는 숙성시간이 1일 미만일 경우 습윤겔의 강도가 매우 낮아 내부 용매의 동결시 발생하는 내부응력에 의하여 막이 수축되는 것으로 추측되어진다. 이에 동결건조공정시 습윤겔의 숙성시간은 최소 1일 이상으로 하였다.

습윤겔의 건조에 있어서 동결건조공정의 효과를 확인

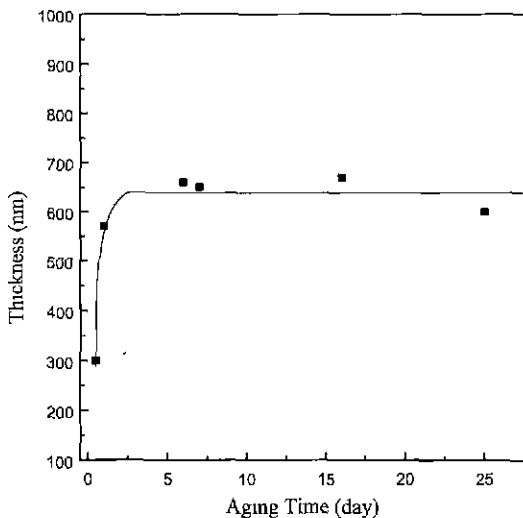


Fig. 9. Variation of freeze-dried TBS SiO₂ film thickness with aging time in tert-butanol (coated at 2000 rpm).

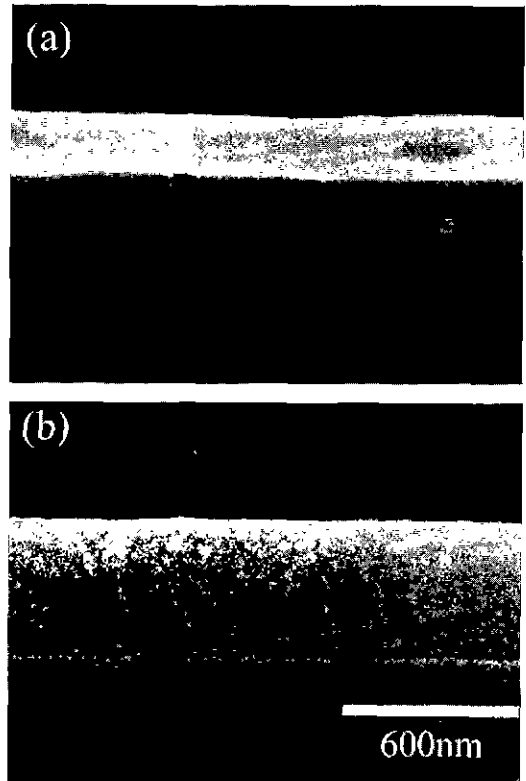


Fig. 10. SEM photographs of cross-sectional views of : (a) xerogel dried at 50°C for 1 day and (b) freeze-dried TBS SiO₂ film.

하기 위하여 같은 코팅조건(2000 rpm)에서 TBS로 코팅된 습윤겔박막을 60°C에서 건조한 시편(xerogel)과 동결건조공정을 거친 시편의 SEM 사진이 Fig. 10에 주어져 있다. 두께에 있어서 동결건조박막이 xerogel 막의 약 2배 가량이었고 박막의 내부 형상은 xerogel의 경우 막질 전체적으로 기공이 관찰되지 않은 반면, 동결건조한 막의 경우 미세 기공이 막질 전체에 고르게 분포되어

있는 것이 관찰되었다.

Fig. 11은 IPS 졸로 코팅한 박막을 3일간 IPA 용액에서 숙성한 후 15일간 TB용액으로 용매 치환하여 동결건조를 진행한 실리카 박막과 TBS 졸로 코팅한 습윤겔 박막을 15일간 숙성하여 동결건조한 실리카 박막의 표면과 단면 사진이다. 사진에서와 같이 단면과 표면 또한 단면사진으로부터 동결건조 과정중 표면과 내부의 구조적인 차

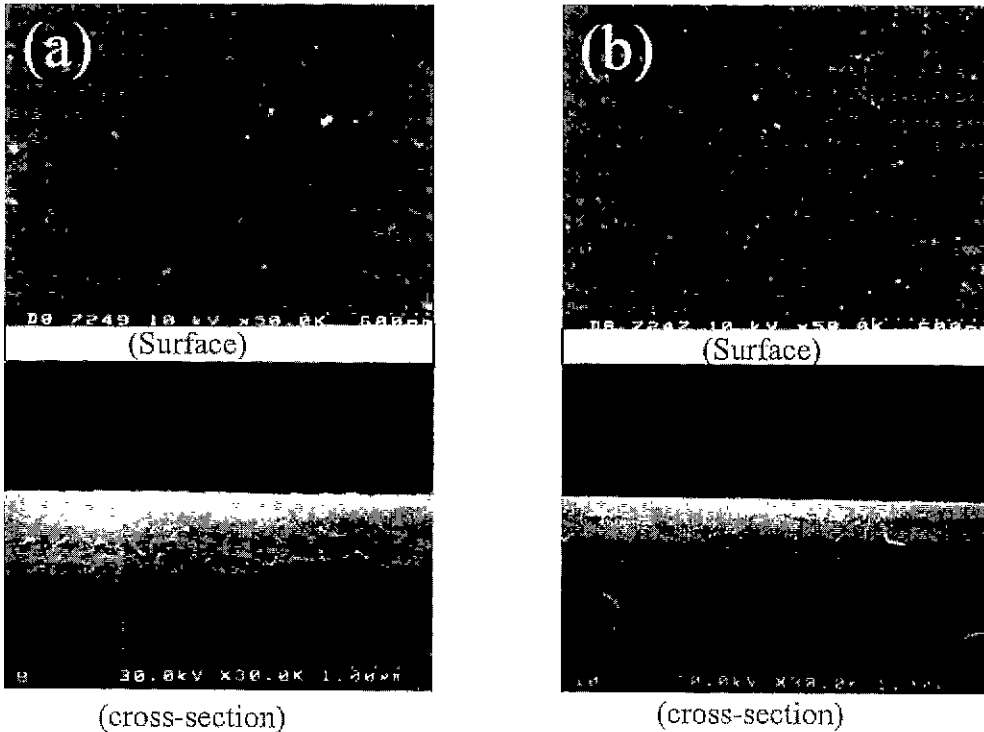


Fig. 11. SEM photographs of (a) IPS and (b) TBS SiO₂ films freeze-dried and heat-treated up to 200°C.

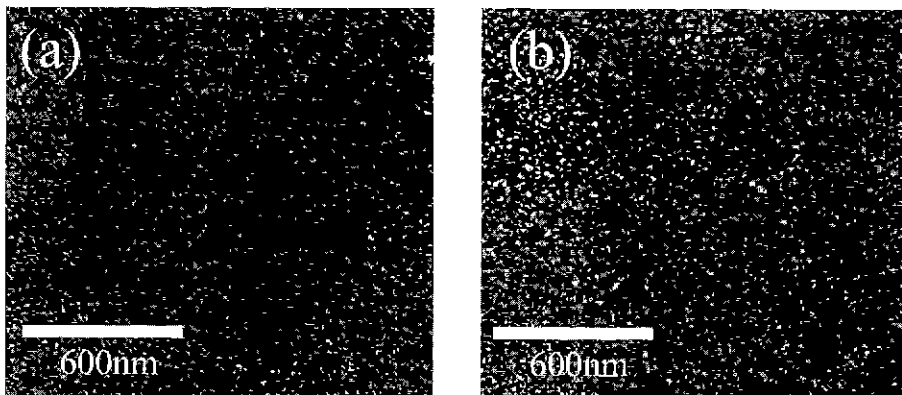


Fig. 12. SEM micrographs of freeze-dried TBS SiO₂ films with different aging times in tert-butanol: (a) for 7 days and (b) for 25 days.

이가 보이지 않음을 알 수 있는데, 이로부터 시작 층의 성질에 의하여 습윤젤 박막의 두께는 영향을 받으나 최종 박막의 미세구조는 큰 영향을 받지 않는다고 할 수 있다.

일반적으로 2 step 공정에 의하여 초임계건조법으로 제조된 에어로겔의 경우 수 nm의 입자들이 chain 구조와 같은 형상을 이루면서 망목구조를 이루며 숙성시간이 길어짐에 따라 망목을 형성하는 neck의 강화에 의하여 막질 자체가 강화되어진다고 보고되었다. 본 실험에서는 이러한 숙성시간에 따른 망목의 강화에 의하여 동결건조 공정중의 발생응력을 견딜 수 있는 박막의 조건을 설정하려 하였다. Fig. 12는 숙성시간에 따른 졸의 표면 미세구조의 변화를 보여준다. 막표면의 미세한 입자와 기공들은 숙성시간이 길어짐에 따라 큰 차이를 보이지 않는데, 제시되어진 숙성시간 이외에 다른 시편에서도 큰 차이를 볼 수 없었다.

3.3.2. 밀도 및 기공률

다공성 실리카 박막의 기공률과 유전상수의 상관관계의 규명과 동결건조의 효과에 대한 분석을 위하여 최종 동결건조 박막의 밀도와 기공률을 2.4.1의 식에 의하여 결정하였다. Fig. 13은 IPS 졸과 TBS 졸에 의하여 제조된 따른 최종 동결건조박막의 굴절율의 변화와 그에 따른 기공률을 보여준다. 모든 박막에 대하여 평균적으로 1.2±0.1 정도의 값을 보이고 있다. 이에 따른 기공률은 최대치로 78%가 나왔으나 평균적으로 60%정도의 값을 나타내었다. 오차의 범위가 상당히 심하게 나타나는 것은 동결건조공정중 균열을 막기 위하여 외부 용매를 제거한 상태에서 공정을 진행할때 용매제거 정도가 시편마다 차이를 나타내므로 같은 공정을 진행하여도 시편마다의 차이가 발생하게 되기 때문이다.

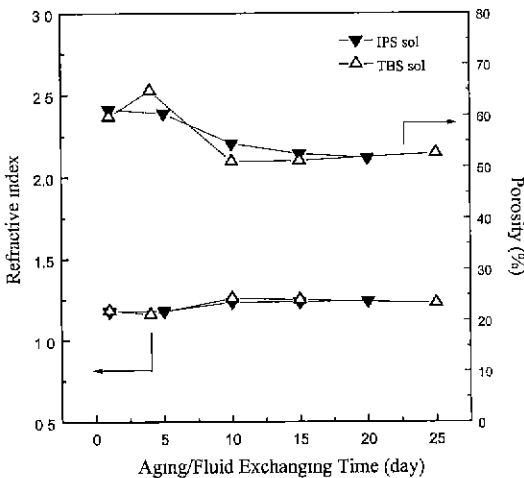


Fig. 13. Refractive index and porosity of SiO₂ films vs. aging/fluid exchanging time.

요업학회지

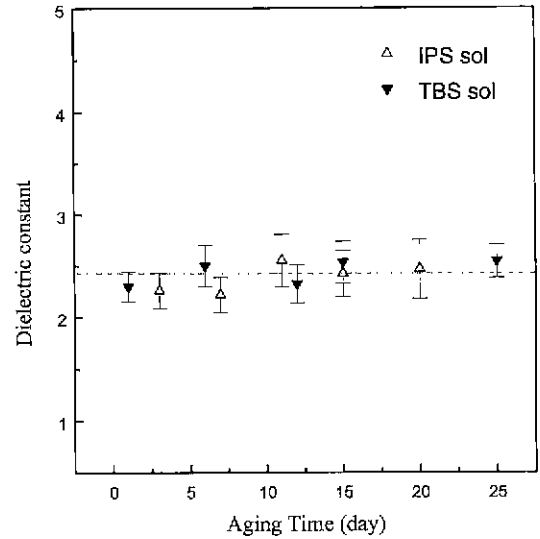


Fig. 14. Dielectric constant of SiO₂ films vs. aging time in tert-butanol.

3.3.3. 유전특성

제조된 박막의 소자 내 층간 절연막으로의 응용에 가장 중요한 요건인 저유전 특성을 확인하고자 열처리 후 다른 박막의 유전상수의 변화를 측정/비교하였다. 박막의 유전 상수는 MIS 구조를 형성한 후 1 MHz 영역의 주파수 하에서 정전용량을 통해 얻었으며 Fig. 14는 숙성시간과 용매치환 시간에 따른 막의 유전상수 변화를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 실험상의 오차범위를 감안하여 볼 때 졸의 종류와 숙성시간에 무관하게 2.2~2.9 정도의 유전상수를 나타내었으며 Fig. 15에서와 같이 후열처리 공정에 따른 유전상수의 값도 졸 타입에 상관없이 2.4 정도의 값을 나타내었다. 이 유전상수 값을 Hrubesh 등²⁰⁾이 제시한 밀도와 유전상수값의 상관관계식에 본 실험에서의 평균 박막 밀도(0.9 g/cm³)를 대입한 결과 2.4정도의 유전상수를 나타내게 되는데 이는 실험치와도 일치하였다.

유전상수값이 특성치를 나타내지 않고 한정된 범위에서 분산되어 나타나는 것은 기공률에서의 오차발생과 같은 이유에서 일어나는 것으로 현 동결건조에 의한 다공성 에어로겔 제조공정의 가장 큰 문제점이자 앞으로 해결해야 할 과제이다.

반도체 소자의 층간 절연막으로의 응용을 위해서는 낮은 누설전류 밀도(leakage current density)와 높은 임계전장 파괴강도(dielectric breakdown strength)를 가져야 한다. Fig. 16에 본 실험에서 제조된 다공성 박막의 전형적인 누설전류 특성을 전류-전압의 관계로 나타내었다. 0.65 MV/cm 까지의 측정에서 유전 파괴현상은 관찰되

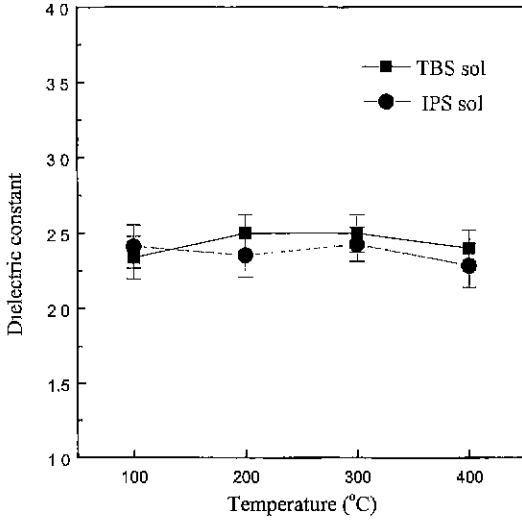


Fig. 15. Dielectric constant of TBS and IPS SiO₂ films vs. post-heat treatment in the freeze drying process.

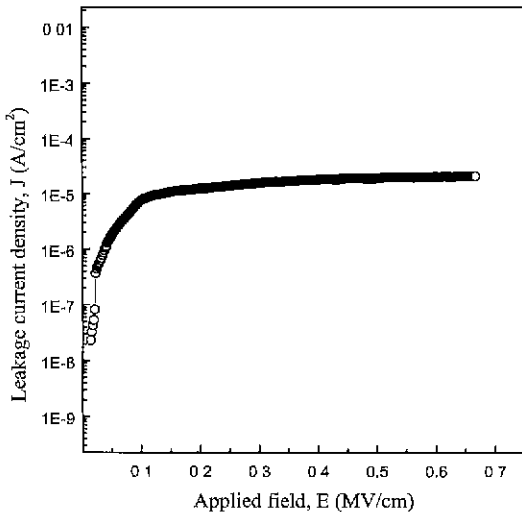


Fig. 16. Leakage current density with the function of applied field in TBS SiO₂ film.

지 않았으나 1 giga 급의 소자 작동 전압으로 예상되는 1.5 V 에서의 누설전류 밀도를 측정하여 본 결과 10⁻⁸~10⁻⁷ A/cm² 정도의 값을 나타내었다. 이는 실제적인 층간 저유전 물질로의 응용을 위하여 필요한 ≤10⁻¹² A/cm² 정도의 값보다는 다소 높은 값을 나타내었다.

4. 결 론

동결건조법에 의한 다공성 실리카 박막의 제조공정,

미세구조 및 유전특성에 대한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. TEOS와 이소프로판올(IPA)/티트부탄올(TBA)를 출발물질로하여 HCl과 NH₄OH의 순차적인 촉매작용에 의한 가수분해와 응축반응을 유도하는 2단계 졸-겔 공정으로 합성한 실리카 졸을 p-Si(111) 웨이퍼 상에 스핀코팅한 습윤겔 박막을 동결건조하여 다공성 실리카 박막을 제조하였다.

2. 균일한 박막 코팅층을 얻을 수 있는 최적의 실리카 졸의 점도 범위는 IPA와 TBA를 용매로 사용한 경우 각각 10~14 cP와 20~30 cP 였으며 스핀코팅 속도는 2000 rpm 이상이였다. 스핀코팅시의 온도, 습도 및 분위기는 TBA를 용매로 사용한 실리카 졸의 경우 각각 18~25°C, 50~80% 및 TBA 포화 증기압 상태였다.

3. 결합이 없는 다공성 실리카 박막은 TBA(빙점 25°C)를 동결용매로하여 습윤겔의 내부 기공만 액상용매로 채운 상태에서 -196°C까지 동결시킨 후 진공건조를 위하여 0°C 까지 가열하여 0.1 torr 까지 감압승화시켜 내부고상을 제거한 후 200°C 까지 열처리하여 제조되었다.

4. 최종 실리카 박막의 두께는 스핀코팅시의 회전 속도에 따라 TBA를 용매로 한 졸에서는 2500~12000 Å 그리고 IPA를 용매로 한 졸에서는 6000~15000 Å 까지 제어될 수 있었다. 또한 실리카 박막의 밀도는 졸의 종류와 무관하게 0.9±0.3 g/cm³(기공율 60±10%) 정도 이었다.

5. 본 연구에서 개발한 동결건조법을 제조한 다공성 실리카 박막은 졸의 종류와 건조 후 열처리 공정에 거의 무관하게 대략 2.4 정도의 낮은 유전상수 값을 갖고 있을 뿐만 아니라 0.65 MV/cm 범위 내에서는 유전과괴현상을 나타내지 않았으나 1 giga 급 소자에서의 작동전압인 1.5 V 에서의 누설전류 밀도는 10⁻⁷~10⁻⁸ A/cm² 정도의 다소 높은 값을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교유부 학술연구조성비 (신소재 분야) 에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. K. F. Jensen and W. Kern, Thin Film Processes, Vol. 2, pp. 283-368, Academic Press, New York (1991).
2. P. Singer, "New Interconnect Materials Chasing the Promise of Faster Chip," Semiconductor International, November, 52-56 (1994).
3. C. Ting (Intel/Sematech), presented at SRC Topic

- Research Conference Workshop on Low Dielectric Constant Interlayer Dielectrics for High Performance Circuits, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, August 9-10 (1994).
4. C. H. Ting and T. E. Seidal, "Methods and Needs for Low k Material Research," *MRS Symp. Proc.*, **381**, 3-17 (1995).
 5. J. Fricke and A. Emmerling, "Aerogels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2027-2036 (1992).
 6. D. J. Kim and S. H. Hyun, "Low Pressure Synthesis of Silica Aerogels by Supercritical Drying," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(5), 485-494 (1996).
 7. Sai S. Prakash, C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd, "Silica Aerogel Films at Ambient Pressure," *J. Non-Cryst. Solids*, **190**, 264-275 (1995)
 8. D. M. Smith, R. Deshpande and C. J. Brinker, "Preparation of Low-Density Aerogels at Ambient Pressure," *MRS. Symp. Proc.*, **271**, 567 (1992).
 9. D. J. Kim and S. H. Hyun, "Low Pressure Synthesis of Silica Aerogels by Supercritical Drying," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(5), 485-494 (1996).
 10. S. H. Hyun, C. H. Lee and D. J. Kim, "Surface Modification of Silica Aerogels," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(12), 1319-1324 (1996).
 11. S. H. Hyun, J. J. Kim, D. J. Kim, M. H. Jo and H. H. Park, "Ultralow Dielectric Properties of SiO₂ Aerogel Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(3), 314-322 (1997).
 12. Robert C. Reid, John M. Prausnitz and Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*. McGAW-HILL book company 3rd edition (1977).
 13. L. W. Hrubesh, L. E. Keene and V. R. Latorre, "Dielectric Properties of Aerogels," *J. Mat. Res.*, **8**, 1736-1741 (1993).
 14. R. C. Weast and M. J. Astle. *CRC Handbook of Chem. and Phys.* CRC Press, 63rd ed. (1982).
 15. E. Degn, Egenberg and J. Engell, "Freeze Drying of Silica Gels Prepared from Siliciummethoxid," *Revue De Physique Appliquée. Colloque C4, C4-23* (1989)
 16. George W. Scherer, "Freezing Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **155**, 1 (1993).
 17. K. A. Jackson, D.R. Uhlmann and B. Chalmers, "Frost Heave in Solids," *J. Appl. Phys.*, **37**, 848 (1966).
 18. S. N. Omenyi, C. J. van Oss and A. W. Neumann, "Attraction and Repulsion of Solid Particles by Solidification Fronts. I. Thermodynamic Effects," *J. Appl. Phys.*, **52**(2), 789 (1981).
 19. S. N. Omenyi, A. W. Neumann, G. M. Lespinard and R. P. Smith, "Attraction and Repulsion of Solid Particles by Solidification Fronts. II. Dimensional analysis," *J. Appl. Phys.*, **52**(2), 796 (1981).
 20. L. W. Hurbesh and J. F. Poco, "Thin Aerogel Films for Optical, Thermal, Acoustic and Electronic Applications," *J. Non-Cryst. Solids*, **188**, 46-53 (1995).