

## SiO<sub>2</sub> 제로겔 박막의 기공을 변화가 저유전특성에 미치는 영향

홍정균, 김정호, 김홍률, 박형호

연세대학교 세라믹공학과

미래의 집적회로에서 보다 높은 집적도를 실현하기 위해서는 현재 대부분의 제조 공정에서 사용되는 유전상수 (dielectric constant) 3.9 정도인 CVD (chemical vapor deposition) 방법에 의한 SiO<sub>2</sub> 보다 낮은 유전상수를 가지는 중간절연막(intermetal dielectrics, IMD)의 개발이 필요하다.<sup>1)</sup> 새로운 저유전 중간절연막으로 나노미터(nanometer) 크기의 기공이 규칙적으로 존재하는 다공성 구조에 기인하여 저유전 특성을 나타내는 SiO<sub>2</sub> 제로겔 박막을 제조하였으며, 중간절연막으로의 용용을 위하여 다공성구조의 기공을 변화가 유전상수에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

제로겔 박막을 제조하기 위한 SiO<sub>2</sub> 졸은 에탄올을 용매로, TEOS(tetraethylorthosilicate)를 출발 물질로 하여 2단계 공정(2-step process)을 통하여 제조하였다. 우선 1단계에서는 1 mol의 TEOS를 4 mol의 에탄올에 용해시킨 용액에 0.1M HCl 용액을 TEOS:H<sub>2</sub>O:HCl의 물비가 1:1:1.80×10<sup>-3</sup> 이 되도록 한 방울씩 첨가하여 부분 가수분해시키고서 2단계에는 최종 물비가 TEOS:EtOH: H<sub>2</sub>O:HCl:NH<sub>4</sub>OH = 1:4:3:1.80×10<sup>-3</sup>:8.13×10<sup>-3</sup>이 되도록 0.1 M의 NH<sub>4</sub>OH 용액을 한 방울씩 첨가하여 중합반응이 완결되도록 하였다. 2단계 공정에 의해 제조한 SiO<sub>2</sub> 졸을 p-type (100) Si wafer를 기판으로 사용하여 20초간 3000 rpm의 회전속도로 스핀 코팅 (spin coating)을 실시하였다. 코팅과정 중 박막의 수축을 야기할 수 있는 용매의 급격한 증발을 막기 위해 용매로 사용한 에탄올 분위기를 유지하였다. 스핀코팅을 통해 형성된 습윤겔 상태의 박막의 망목을 강화시키기 위하여 에탄올에서 1일 동안 숙성 시킨 후 높은 기공율을 가지도록 표면개질을 실시하였다. SiO<sub>2</sub> 박막의 표면을 TMCS를 이용하여 표면개질하기 위하여, 습윤겔의 기공을 채우고 있는 에탄올, 미반응 H<sub>2</sub>O 등의 액체들을 n-헥산을 이용하여 치환하였고 표면개질에 가장 적합한 n-헥산:TMCS 의 부피비가 50:3 인 용액을 이용하여<sup>2)</sup> 30 °C에서 12시간 동안 표면개질을 실시하였다. 표면개질이 끝난 박막은 표면개질 과정에서 용매로 사용한 n-헥산의 급격한 증발에 의해 균열이 발생하는 것을 방지하기 위하여 밀봉된 건조 용기에 작은 구멍을 뚫어 대기 중에서 건조를 실시하였다. 최종적으로 건조과정에서 발생한 수축이 다시 재 팽창하게 되는 스프링백 효과(spring back effect)<sup>3)</sup>가 잘 일어 날 수 있도록 승온 속도 1 °C/min으로 300 °C까지 열처리를 실시하고 2시간 동안 유지시킨 후에 로냉하였다. 졸겔법에 의하여 일반적인 monolith 형태를 제조하는 경우 미세구조 및 기공특성은 졸을 제조할 때의 조성, 첨가해주는 H<sub>2</sub>O의 양, pH 등에 크게 영향을 받는다. 그러나 박막을 제조

할 경우에 미세구조 및 기공 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 급격한 겔화의 진행과 용매의 증발이다. 축합반응, 구조강화, 용매의 증발 등의 일련의 과정들이 monolith 형태에서는 순차적으로 진행되는 것에 반해 박막을 제조하는 경우 이와 같은 과정들이 수초 내 동시에 진행되므로 코팅 당시의 졸의 점도와 코팅 공정이 박막의 물성을 지배하게 된다<sup>4)</sup>. 따라서 본 연구에서는 스핀코팅을 실시할 당시 졸의 점도를 10-50 cP 범위에서 변화시키면서 코팅을 실시하여 기공율이 다른 박막을 제조하였다.

본 연구에서 제조한 SiO<sub>2</sub> 졸의 30 °C에서와 -25 °C에서의 점도 변화를 Fig. 1에 비교하여 나타내었다. 졸은 30 °C에서 약 20분만에 겔화가 완료되었으며, -25 °C에서 겔화시킨 경우 약 5시간만에 겔화가 완료되었다. 겔화가 완료된 시점은 Fig. 1에 나타난 점도 변화에서 점도가 급격히 증가하여 100 cP 이상이 되는 점으로 설정하였다. 상온에서 겔화시킨 경우 10 cP 이하에서는 매우 완만한 점도의 증가를 보이지만 그 이상에서는 급격한 점도의 증가를 나타냈다. 박막의 코팅은 10-40 cP의 점도 범위에서 좋은 결과를 나타내었는데, 이와 같은 점도의 급격한 증가는 안정적인 박막의 제조를 어렵게 하였다. 반면에 -25 °C에서 겔화시킨 졸의 경우 10-40 cP 영역에서의 점도 변화가 보다 완만하여 코팅에 적합한 점도 범위에서 안정적으로 장시간 유지되는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 -25 °C에서 유지시킨 졸을 사용하여 일정한 점도에 도달한 후

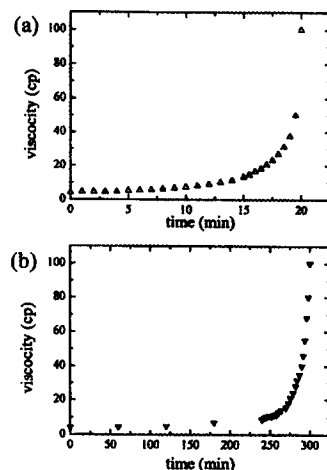


Fig.1. The time dependence of sol viscosity; (a) at 30 °C and (b) at -25°C.

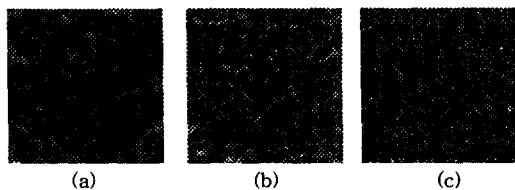


Fig. 2. The change of porous structure with the increase of sol viscosity; (a)  $< 10\text{ cP}$ , (b)  $10\text{--}20\text{ cP}$ , and (c)  $30\text{--}40\text{ cP}$ .

코팅을 실시하여 기공율이 다른 박막을 안정적으로 제조할 수 있었다. 코팅 당시 졸의 점도 변화에 따른 제로젤 박막의 미세구조 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 겔화가 진행되는 초기단계의 낮은 점도에서는 다른 조건에 상관없이 미처 망목을 형성하지 못해 막을 얻을 수 없다. 점도가  $10\text{ cP}$  정도에 이르면 회전 속도  $3000\text{ rpm}$ 으로  $20$ 초간 회전시킬 경우 겔화가 진행되어 망목을 형성할 수 있으나, 코팅과정에서 용매의 증발보다 용축반응이 약하여 용매의 증발 시에 발생하는 모세관 압력에 의해 망목의 결합이 약한 곳에서 결합이 끊어지고 원심력에 의해 입자들이 뭉쳐서 (a)와 같이 불규칙하게 큰 기공과 비교적 굵은 망목 형태를 나타내는 구조를 이루게 된다. 본 연구에서 코팅에 가장 적합한 점도였던  $10\text{--}20\text{ cP}$ 의 영역에서는 (b)에서 보는 바와 같이  $30\text{ nm}$  정도의 균일한 크기의 입자와 기공이 고르게 분포하는 중간결연막으로 사용하기에 적합한 전형적인 다공성  $\text{SiO}_2$  박막을 얻을 수 있었다. 점도가 더욱 증가하여  $30\text{--}40\text{ cP}$  정도의 범위에서는 용축 반응이 우세하여 (c)에 나타난 바와 같이 기공율이 떨어지는, 보다 치밀화가 이루어진 박막을 얻을 수 있었다. 약  $50\text{ cP}$  이상의 매우 높은 점도에서는 코팅 과정에서 균일한 두께를 가지는 박막을 얻을 수 없을 뿐만 아니라 기판과의 접착 특성이 나쁘고 후속 공정에서 표면개질이 충분히 일어나지 않아 열처리 과정에서 균열이 발생하는 등의 문제점이 발생하게 된다. 위의 서로 다른 표면 형상을 보이는 제로젤 박막에 대하여 RBS spectra와 SEM을 통해 얻은 두께를 이용하여 구한 밀도와 기공율 및 Ellipsometer를 이용하여 얻은 밀도와 기공율을 table 1에 나타내었다. RBS/SEM 분석 결과, 코팅을 실시할 당시의 졸의 점도가 약  $10\text{ cP}$ 에서  $40\text{ cP}$ 까지의 범위에서  $0.60, 0.74, 0.83, 1.19\text{ g/cm}^3$  (열산화  $\text{SiO}_2$ 의 밀도는  $2.27\text{ g/cm}^3$ )의 밀도와  $73.5, 67.5, 63.5, 47.5\%$ 의 기공율을 나타내는 것을 알 수 있었으며 Ellipsometer를 이용하여 측정된 굴절률로부터 계산한 밀도 및 기공율도 유사한 결과를 얻었다. MIS 구조를 이용하여 박막의 정전 용량을  $1\text{ MHz}$ 에서 측정함으로써 기공율 변화에 따른  $\text{SiO}_2$  제로젤 박막의 유전상수 변화를 고찰하였으며 앞의 RBS/SEM 분석을 통해 얻은 밀도로 계산한 유전상수 및 굴절률을 이용하여 계산한 유전상수와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. MIS 구조를 통하여  $73.5\%$ 의 기공율을 나타내는 박막의 경우 최저  $1.99$ 에서 기공율

$67.5\%$  박막의 경우  $2.16$ , 기공율  $63.5\%$  박막의 경우  $2.23$ , 기공율  $47.5\%$  박막의 경우 최고  $2.45$ 까지의 값을 얻을 수 있었다. 이 유전상수들은 현재 연구중인 여러 저유전물질 중 유기계의 비정질 물질을 제외하고는 가장 낮은 값으로 선폭  $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 이하의  $1\text{ giga}$ 급 집적도에서 요구되는  $2.5$ 의 유전상수보다도 작은 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, 정전 용량을 이용하여 구한 유전상수 값이 굴절율이나 밀도를 이용하여 구한 값들에 비하여 대체로 큰 경향을 나타내었다. 이는 박막의 표면에 존재하는  $-\text{OR}$  결합이나  $-\text{OH}$  결합 또는 흡착된 수분 등 분극 특성을 갖는 표면화합물에 기인하는 것이다.

Table 1. The Physical Properties of  $\text{SiO}_2$  Xerogel Film

sol viscosity (cP)		$< 10$	$10\text{--}20$	$30\text{--}40$	$40 <$
Ellipsometer	refractive index	1.13	1.19	1.18	1.26
	density ( $\text{g/cm}^3$ )	0.66	0.93	0.89	1.29
	porosity (%)	70.8	59.0	60.8	43.2
RBS / SEM	density ( $\text{g/cm}^3$ )	0.60	0.74	0.83	1.19
	porosity (%)	73.5	67.5	63.5	47.5

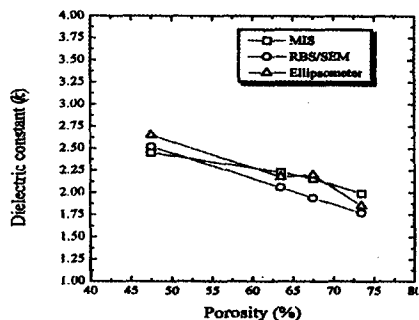


Fig. 3. The change of dielectric constant with porosity.

2단계 공정에 의해 제조된  $\text{SiO}_2$  졸을 스핀코팅한 후 표면개질과 상온상압에서의 건조를 통하여 높은 기공율을 나타내는  $\text{SiO}_2$  제로젤 박막을 제조할 수 있었다. 점도가 다른 졸을 코팅하여 기공율을 조절할 수 있었고 최저  $2.0$  이하의 유전상수를 얻을 수 있었다.  $\text{SiO}_2$  제로젤 박막의 유전상수는 표면화합종의 영향을 받음을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- 1) S. Wolf (ed.), Silicon Processing for the VLSI era, (Lattice Press, California, 1990) p. 180.
- 2) S.S. Prakash, C.J. Brinker, and A.J. Hurd, *J. Non-cryst. Solids*, **190**, 264-275 (1995).
- 3) S.S. Prakash, C.J. Brinker, A.J. Hurd, and S.M. Rao, *Nature*, **374**, 30, 439-443 (1995).
- 4) C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Ch. 13, (Academic Press, San Diego, 1990) p. 787.