

비가수 솔-젤 법을 이용한 저유전율 유-무기 하이브리드 재료

최천기 · 김우수 · 배병수*

한국과학기술원 신소재공학과

Low Dielectric Constant Organic-Inorganic Hybrid Materials by Non-Hydrolytic Sol-Gel Method

Chaungi Choi, Woo-Soo Kim, and Byeong-Soo Bae*

Lab. of Optical Materials and Coating, Dept. of Materials Science and Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

In this paper, we report the fabrication of fluorinated organic-inorganic hybrid materials and the investigation of the effects of fluorine contents on the dielectric constant of the fluorinated organic-inorganic hybrid materials. Thickness of the hybrid thin film was about 500 nm by single spin coating and the adhesion between the substrate and the hybrid film was good. Dielectric constants of hybrid thin films decreased from 4.2 to 2.98 (at 1 MHz) as the fluorine content increased.

Keywords: low dielectric constant, fluorine, organic-inorganic hybrid materials, non-hydrolytic sol-gel method

반도체 산업에서는 효율적인 마이크로프로세서, 메모리 칩을 개발하기 위하여 지속적으로 반도체 소자의 크기를 줄이고 집적도를 증가시키고 있다. ULSI(Ultra Large Scale Integrated) 소자의 미세화, 고집적화 및 고속화 요구에 대응하기 위하여 다층 배선 기술에 대한 신기술이 요구되고 있다. 다층 배선 기술 중에서도 층간 절연 막의 재료와 그 형성 기술이 소자의 특성을 향상시켜 주는 중요한 요소로 지적되고 있다. 현재 사용되고 있는 SiO₂ 박막은 유전율이 3.9로서 너무 높아 고집적화된 소자의 층간 절연막으로 사용되면 기생 정전 용량이 배선 사이에 발생하게 된다. 배선 사이에 발생한 기생 정전 용량에 의하여 RC 시간 지연과 사용 전력량의 증가, 상호간섭에 의한 잡음 등이 일어나 소자의 고집적화 및 고속화에 장애가 된다^[1-6]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 새로운 저 유전율 물질 개발과 고밀도 패턴 상에서 균일한 평탄화 박막을 형성하는 공정이 요구되고 있으며 이에 따른 여러 가지 유기 박막^[2,3], 유-무기 혼합형^[4] 및 다공질의 저유전율 물질^[5,6]들에 대한 연구가 진행되고 있다.

유-무기 하이브리드 재료(organic-inorganic hybrid materials)는 유기물과 무기물의 특성을 동시에 지니고 있어서 다양한 분야에 적용할 수 있어 관심이 증대되고 있다. 유-무기 하이브리드 재료는 높은 열 안정성, 여러 가지 기판과의 좋은 접착력과 저온 공정이 가능하여 저유전율 재료가 가져야 할 요구 사항^[1]을 만족시킬 수 있는 재료 중의 하나이다. 비가수 솔-젤 방법으로 제조되는 유-무기 하이브리드 재료는 합성시 물을 첨가하지 않고 Si-OH를 지닌 전구체(precursor)를 이용하여 단일 축합 공정에 의해 제조된다. 따라서 비가수 솔-젤 공정을 이용한 유-무기 하이브리드 재료는 재료 내부에 존재할 경우 유전율을 증가시킬 수 있는 OH기의 농도가 낮아 저유전율 재료로서 적용이 기대되고 있다. 또한 유-무기 하이브리드 재료는 메타아크릴레이트와 같은 C=C 이중 결합, 불소 등 다양한 종류의 작용기를 도입함으로써 직접 광 패턴이 가능한 저유전율 재료로서 적용이 가능하다^[7-9].

본 연구에서는 메타아크릴기가 수식된 유-무기 하이브리드 재료에 불소를 첨가함으로써 불화 유-무기 하이브리드 재료를 제작하고 유전율을 측정함으로써 층간 절연막으로서의 적용 가능성을 고찰하였다.

*Corresponding author: bsbae@kaist.ac.kr

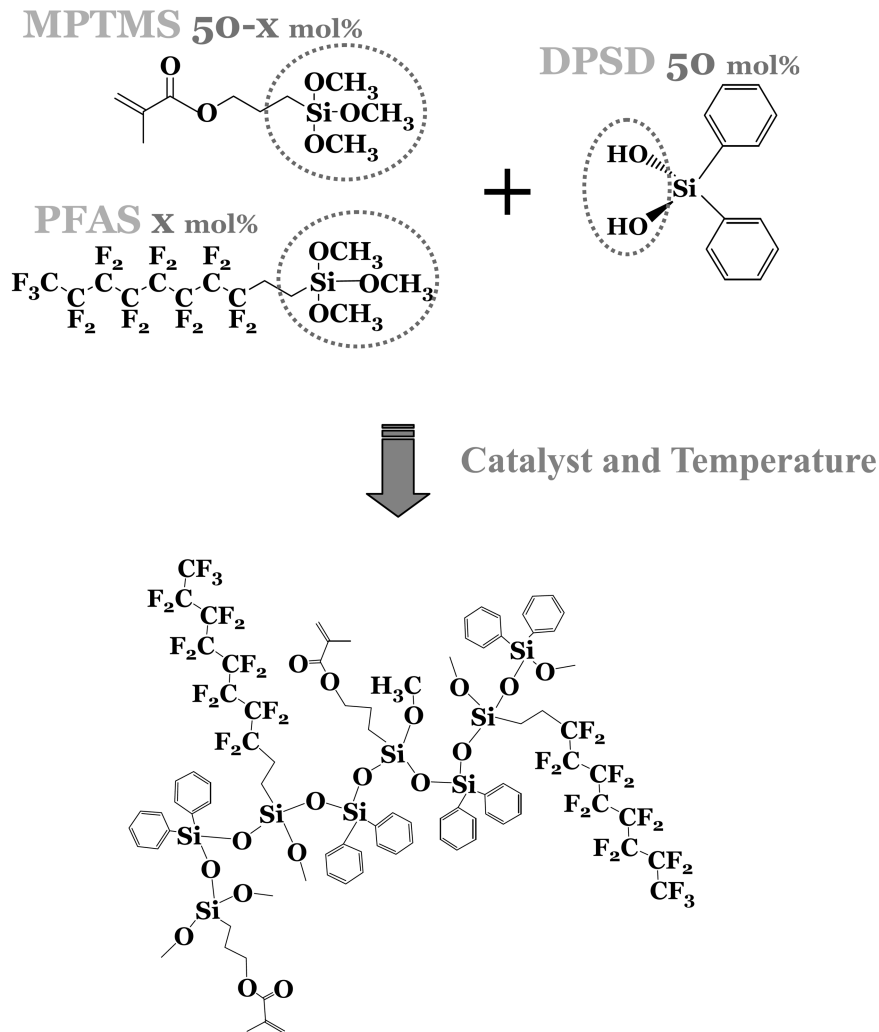


Fig. 1. Schematic illustration of the synthesis of fluorinated organic-inorganic hybrid materials^[7].

불화 유-무기 하이브리드 재료는 비가수 솔-젤 법을 이용하여 제작하였다. 그림 1은 불화 유-무기 하이브리드 재료의 반응 모식도를 나타내고 있다. 사용된 전구체(precursor)는 3-(tri-methoxysilyl)propyl methacrylate(MPTMS, Aldrich), (hepta-decafluorodecyl)trimethoxysilane (PFAS, Toshiba)와 diphen-ylsilanediol(DPSD, TCI)를 추가적인 정제 과정 없이 사용하였다. Barium hydroxide monohydrate($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich)를 위의 세 전구체 간의 축합 반응을 촉진시키기 위하여 촉매로서 사용하였다. DPSD의 양은 50 mol%로 고정시키고 PFAS의 양을 0 mol%에서 20 mol%로 변화시켰다. PFAS와 MPTMS의 합은 항상 50 mol%이다.

먼저 PFAS와 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 혼합한 다음 DPSD와 MPTMS는 DPSD의 self condensation과 상 분리를 방지하기 위하여 천천히 투입한다. 이때 반응 온도는 80°C 이며 반응시간은 2시간이다. 축합 반응 중에 발생하는 메탄올은 2시간 동안 진공 열처리를 통하여 제거하였다. 마지막으로

제작된 용액을 냉각시킨 후 용액 질량의 두 배 되는 양의 propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA, Fluka)를 첨가하여 점도를 낮춘 후 광 개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (BDK, Aldrich) 2.0 wt%을 첨가하여 박막 제작이 가능한 용액을 제조하였다.

스핀 코팅을 이용하여 불화 유-무기 하이브리드 박막을 제작하였다. 스핀 코팅 전에 용액은 $0.2\ \mu\text{m}$ 기공 크기의 PTFE membrane 시린지 필터를 이용하여 이물질을 제거하였다. 유전을 측정을 위해서 기판은 indium tin oxide (ITO, $\sim 180\ \text{nm}$)가 입혀진 glass를 사용하였고 FT-IR 분석을 위해서 Si (100) wafer를 기판으로 사용하였다. 스핀 코팅은 5000 rpm에서 30초 동안 하였다. 스핀 코팅 후 수는 램프를 이용한 자외선(365 nm 파장)을 이용하여 UV Curing을 한 후 150°C 에서 4시간 열처리를 하였다.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy (JASCO, FT-IR 460 plus)을 이용하여 박막 내의 구조와 OH의 양을

측정하였다. 유전율을 측정하기 위하여 금속-절연막-금속 (MIM) 구조를 이용하였으며 상부 전극으로는 알루미늄(Al)을 사용하였다. Al은 DC magnetron sputtering을 이용하여 박막을 형성하였고 두께는 약 100 nm이다. 유전율은 HP4192A LCR Meter를 이용하여 측정하였으며 박막의 두께는 주사전자 현미경(SEM, Phillips 535M)을 이용하여 측정하였다.

FT-IR을 이용하여 PFAS 첨가에 따른 유-무기 하이브리드 재료의 구조적인 변화를 확인하였다. 그림 2은 박막의 FT-IR spectroscopy 결과를 보여준다. 1730 cm⁻¹와 1206 cm⁻¹의 peak는 각각 메타아크릴레이트의 C=O 이중결합의 stretching mode, C-F 결합의 symmetric stretching mode에 해당하는 peak이다. 1060 cm⁻¹에 나타나는 peak는 Si-O-Si 결합

의 asymmetric stretching mode에 해당하는 peak이다. FT-IR 결과를 통하여 첨가되는 PFAS의 양이 증가함에 따라 1206 cm⁻¹ peak가 증가하고 1730 cm⁻¹ peak가 감소하는 것으로부터 불소가 유-무기 하이브리드 재료의 박막 내부에 첨가되어 있는 것을 알 수 있다. Si-OH는 3500 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 peak가 보이지 않는 것으로 보아 불화 유-무기 하이브리드 재료의 전 조성에서 Si-OH의 양은 매우 적은 것을 알 수 있다.

SEM을 이용하여 불화 유-무기 하이브리드 박막의 두께를 측정하였다. 그림 3은 PFAS 10 mol%가 첨가된 불화 유-무기 하이브리드 박막의 단면 사진이다. 박막의 두께는 1회 코팅으로 약 500 nm를 얻을 수 있었다. 그림 3에서 보는 것과 같이 불화 유-무기 하이브리드 박막 내부에는 crack이 생성되지 않았음을 알 수 있고 표면도 매우 평탄함을 알 수 있었다. 또한 박막과 ITO 전극간에 접촉은 매우 잘 이루어져 있음을 알 수 있다.

HP4192A LCR meter를 이용하여 불화 유-무기 하이브리드 박막의 유전율을 측정하였다. 그림 4는 PFAS 첨가에 따른 유전율의 변화를 나타내고 있다. 측정 주파수는 1 MHz이다. 그림 4로부터 PFAS 양이 20 mol%까지 증가하면서 유전율이 4.2에서 2.98까지 감소하는 것을 알 수 있다.

재료의 유전율의 변화는 크게 전자에 의한 유전율의 변화, 쌍극자에 의한 유전율의 변화 그리고 이온에 의한 유전율의 변화로 나뉘어 진다. 각각의 분극률과 유전율과의 상관 관계는 Clausius-mossotti 관계식^[11]으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho}{M} \frac{N_0}{3\epsilon_0} (\alpha_e + \alpha_i + \alpha_d)$$

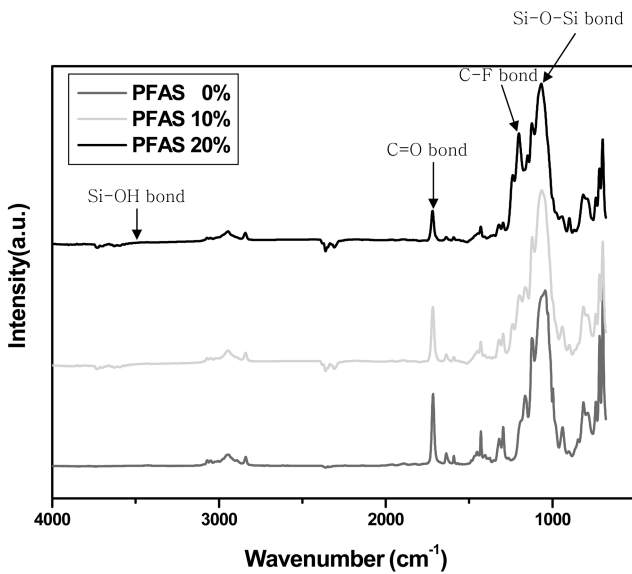


Fig. 2. FT-IR Spectra of fluorinated organic-inorganic hybrid films with different composition.

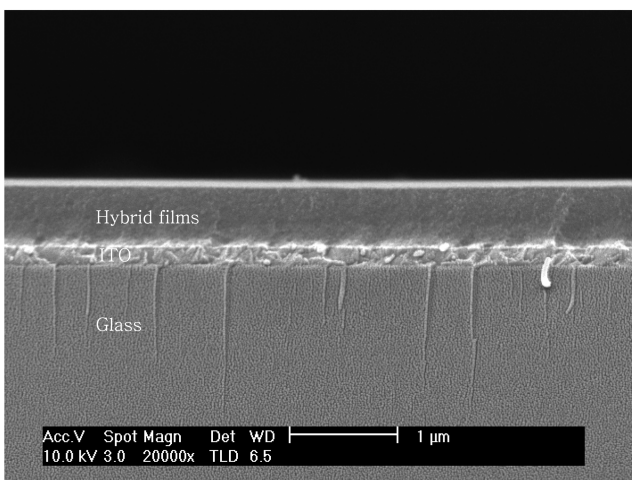


Fig. 3. Cross-sectional SEM image of fluorinated organic-inorganic hybrid thin films with 10 mol% PFAS contents.

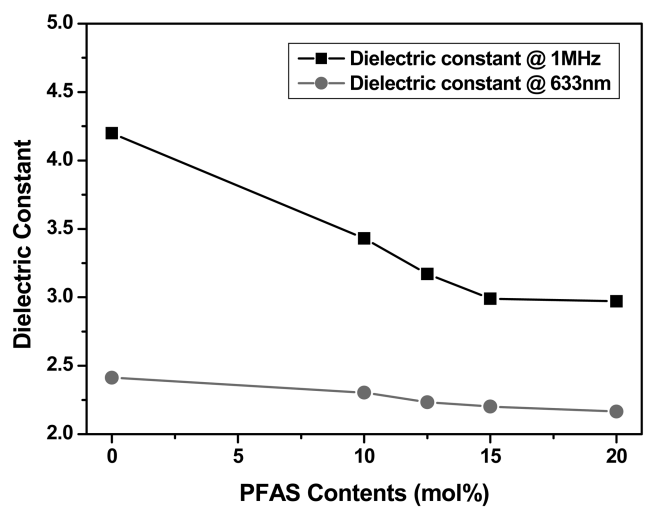


Fig. 4. The dependence of fluorine contents on the dielectric constant (■) measured at 1MHz and electronic dielectric constant (●) calculated from the refractive index [7] at 633 nm of fluorinated organic-inorganic hybrid thin films.

여기서 ϵ_r 은 박막의 유전율, ρ 은 박막의 밀도, M 은 몰분자량, N_0 는 아보가드로 수, α_e 은 전자 분극률, α_i 은 이온 분극률, α_d 는 쌍극자 분극률을 나타낸다.

전자에 의한 유전율의 변화는 가시 광선 영역(633 nm)에서의 굴절률의 제곱 값으로부터 알 수 있다^[10]. 불소 양의 변화에 따른 불화 유-무기 하이브리드 재료의 굴절률은 1.553에서 1.4693까지 변하는 것을 이미 보고하였다^[7]. 그림 4로부터 전자 분극률에 의한 불화 유-무기 하이브리드 박막의 유전율의 변화는 1 MHz에서의 유전율의 변화에 큰 영향을 미치지 않았다. 이 결과로부터 이온 또는 쌍극자에 의한 기여가 클 것임을 알 수 있다.

Clausius-Mossotti 관계식으로부터 재료의 유전율은 재료의 밀도와 관련 있음을 알 수 있다. 즉 밀도가 감소하면 단위 부피당 분극화될 수 있는 이온 또는 쌍극자의 수가 감소하여 유전율은 감소하게 된다. Simpson^[3] 등은 불소가 폴리이미드(polyimide) 고분자에 첨가되면 자유 부피(free volume)가 증가하여 유전율이 감소하는 것을 보고하였으며 Kim^[10] 등은 SiOC 박막에서 탄소의 양이 증가함에 따라 자유 부피가 증가하여 유전율이 감소하는 것을 보고하였다.

매우 긴 perfluoroalkyl chain을 가진 PFAS가 첨가되면 불화 유-무기 하이브리드 박막 내부에 steric hindrance로 인하여 최밀구조(close packing structure)가 형성되지 않고 자유 부피가 증가하고 박막의 밀도가 감소하여 유전율이 감소한 것으로 생각된다. 또한 메타아크릴기의 카보닐기 (C=O)는 C-F 결합에 비하여 쌍극자 분극률이 크므로^[12] PFAS의 양이 증가함에 따라 유전율은 감소한 것으로 생각된다.

본 연구에서는 불화 유-무기 하이브리드 물질을 제조하고 스핀 코팅을 이용하여 박막을 성공적으로 형성하였다. 박막의 두께는 500 nm 정도였고 기판과의 접착력도 매우

우수하였다. 유-무기 하이브리드 박막에 불소의 양이 증가함에 따라서 유전율이 4.2에서 2.98까지 감소하였다. 유전율 감소는 불소 첨가에 따라서 전자 분극률이 감소하는 효과와 동시에 PFAS 첨가에 따른 자유 부피의 증가 및 C-F 결합의 증가에 의하여 이온과 쌍극자 분극률이 감소하였기 때문으로 생각된다.

REFERENCES

1. H. Treichel and C. Goonnetilleke, *Adv. Eng. Mater.* **3**, 461 (2001).
2. J. Y. Yang, C. M. Shim, and D. G. Jung, *Chem. Vap. Depos.* **8**, 35 (2002).
3. J. O. Simpson and A. K. St. Clair, *Thin Solid Films* **308**, 480 (1997).
4. S. M. Yun, H. Y. Chang, M. S. Kang, and S. K. Choi, *Thin Solid Films* **341**, 109 (1999).
5. W. Cho, R. Saxena, O. Rodriguez, R. Achanta, J. L. Plawsky, and W. N. Gill, *J. Non-Cryst. Solids* **350**, 336 (2004).
6. M. H. Jo, J. K. Hong, H. H. Park, J. J. Kim, S. H. Hyun, and S. Y. Choi, *Thin Solid Films* **308**, 490 (1997).
7. W. S. Kim, K. S. Kim, Y. J. Eo, K. B. Yoon, and B. S. Bae, *J. Mater. Chem.* **15**, 465 (2005).
8. T. Kikkawa, T. Nagahara, and H. Matsuo, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2557 (2001).
9. Y. J. Eo, J. H. Kim, J. H. Ko, and B. S. Bae, *J. Mater. Res.* **20**, 401 (2005).
10. H. J. Kim, Q. Shao, and Y. H. Kim, *Surf. Coat. Tech.* **171**, 39 (2003).
11. 김호기, 전자세라믹재료, p. 7, 반도체출판사, 서울 (1999).
12. J. U. Park, *Master's Thesis*, p. 94, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon (2003).