

溶胶 — 凝胶法制备 SiO_2 气凝胶薄膜溶胶粘度的研究*

王娟,张长瑞,冯坚

(国防科学技术大学航天与材料工程学院,湖南长沙 410073)

摘要:用低介电常数介质薄膜代替传统的 SiO_2 薄膜是减小 ULSI 中互连延迟、串扰和能耗的有效方法。 SiO_2 气凝胶薄膜因具有低介电常数、低密度、高热稳定性等性能而成为 ULSI 中金属间介质的理想材料。以正硅酸乙酯为原料,采用酸/碱两步溶胶—凝胶法结合匀胶和超临界干燥等工艺在硅片上成功制备了 SiO_2 气凝胶薄膜。研究了不同配比的 SiO_2 溶胶粘度随时间的变化,确定了适于匀胶的溶胶的粘度范围为 $9 \sim 15 \text{mPa} \cdot \text{s}$;发现溶胶粘度在 $9 \sim 15 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 的时间随溶剂异丙醇(IPA)用量的增加和 NH_4OH 的减少而延长。

关键词: SiO_2 气凝胶薄膜,粘度,溶胶—凝胶,低介电常数

中图分类号: TB321, TB383 **文献标识码:** A

Viscosity of SiO_2 Sol for Preparing SiO_2 Aerogel Film by Sol-gel Method

WANG Juan, ZHANG Chang-ru, FENG Jian

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract Low dielectric constant material which substitutes for conventional SiO_2 thin film as intermetal dielectric (IMD) is imperative for the reduction of interconnect resistance/capacitance (RC), cross talk and power consumption. SiO_2 aerogel film with unique properties such as ultra-low dielectric constant, low density and high thermal stability is one of the most possible candidates as IMD. SiO_2 aerogel films on a silicon wafer have been synthesized via a process of sol-gel, spin coating and supercritical drying. SiO_2 sol is prepared using a two-step procedure with acid/base as catalyst to investigate the effect of different amount of isopropanol (IPA) and NH_4OH on sol viscosity which is important for spin coating and the microstructure of SiO_2 aerogel film. The optimized viscosity of SiO_2 sol is in the range of $9 \sim 15 \text{mPa} \cdot \text{s}$. It is found that the time of viscosity in $9 \sim 15 \text{mPa} \cdot \text{s}$ becomes longer as IPA increases or NH_4OH decreases.

Key words SiO_2 aerogel film, viscosity; Sol-gel, low dielectric constant

随着超大规模集成电路(ULSI)向高封装密度、高运行速度发展,器件特征尺寸不断减小,导致互连延迟、串扰和能耗迅速增大,电路的性能受到很大影响。用低介电常数(low-k)介质薄膜代替传统的 SiO_2 薄膜($k = 3.9 \sim 4.1$)是解决上述问题的一种有效方法^[1]。目前研究较多且应用于 ULSI 有现实和潜在价值的 low-k 材料主要有含氟氧化硅(SiOF)、含氟碳膜、hydrogen silsesquioxane (HSQ)、聚酰亚胺等有机物和 SiO_2 气凝胶等。其中聚酰亚胺等聚合物薄膜虽具有比传统 SiO_2 低的介电常数($k = 1.8 \sim 3.9$),但电学性能和热稳定性较差,对于特征尺寸小于 $0.18 \mu\text{m}$ 的器件,含氟氧化硅($k = 2.8 \sim 3.5$)和含氟碳膜($k = 2.1 \sim 2.5$)的介电常数依然偏高,且 Si-F 键不稳定,易吸湿和腐蚀金属,而 SiO_2 气凝胶不仅有超低介电常数($2.5 \sim 1.1$),还提供了适合微电子应用的许多优点,如其孔尺寸远小于微电子特征尺寸,高介质强度(电介质击穿电场 $> 2 \text{MV}/\text{cm}$),高热稳定性,其骨架材料二氧化硅和先驱体正硅酸乙酯是半导体工业常用材料,与硅粘附性及间隙填充能力好,与器件集成、化学机械抛光、强迫填充铝及化学气相沉积钨塞等工艺兼容^[5],是传统 SiO_2 的理想替代物^[2]。国内外已开展了对 SiO_2 气凝胶薄膜的研究^[2-4,6],取得了一定成绩,制备工艺不断改进,但对 SiO_2 气凝胶薄膜作为 low-k 金属间介质(IMD)的研究仍处于初级阶

* 收稿日期:2003-05-08
基金项目:国家部委预研项目(41312040307)
作者简介:王娟(1976—),女,博士生。

段。SiO₂ 气凝胶薄膜通常由溶胶—凝胶、匀胶与超临界干燥等工艺制备,薄膜的介电常数等性能可通过其微观结构控制,而 SiO₂ 气凝胶薄膜的微观结构取决于其制备工艺条件。我们利用溶胶—凝胶两步法、结合匀胶与超临界干燥等工艺在硅片上成功制备了 SiO₂ 气凝胶薄膜,本文主要报道不同配比的溶胶的粘度变化与适于匀胶的溶胶的粘度范围。

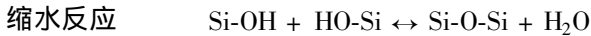
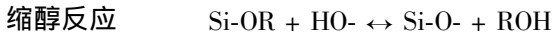
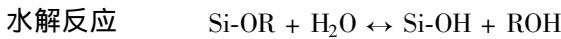
1 实验部分

以分析纯正硅酸乙酯 TEOS、去离子水为原料,异丙醇 IPA 为溶剂, HCl、NH₄OH 为催化剂,采用酸/碱两步法制备 SiO₂ 溶胶,具体为:在磁力搅拌器的快速搅拌下,向 TEOS 与 IPA 的混合液中滴加 H₂O、HCl 与 IPA 的混合物,使摩尔比 TEOS : IPA : H₂O : HCl = 1 : 3 : 1 : 1.8 × 10⁻³。静置 2h 后向上述溶液中滴加 H₂O、NH₄OH 与 IPA 的混合物,使 TEOS : IPA : H₂O : HCl : NH₄OH = 1 : *x* : 4 : 1.8 × 10⁻³ : *y* × 10⁻³, 其中 *x* 可为 3.6.9 ; *y* 可为 1.8.3.6.5.4.8.1。利用 NDJ-7 型旋转粘度计测量溶胶粘度变化,在 IPA 饱和气氛下,利用 H52-12/ZF 匀胶机将一定粘度的溶胶旋涂在清洁的硅片上。为巩固凝胶结构,旋涂在硅片上的湿凝胶需在 IPA 饱和气氛中老化,然后浸泡 IPA 中老化至少 1 天。经老化的湿凝胶通过超临界干燥,得到 SiO₂ 气凝胶薄膜。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 溶胶对比对溶胶粘度的影响

SiO₂ 气凝胶薄膜的性能是由其本质特征和表面多孔结构决定的^[7]。介电常数 *k* 强烈依赖于孔隙率 *p*, 孔隙率高,则介电常数低,其近似关系为: $k = 3.9p \sim 2.9p^{[7]}$ 。凝胶之前, SiO₂ 溶胶的流动性即粘度是一重要参数,它决定 SiO₂ 气凝胶薄膜的表面覆盖性、密度、孔隙率,进而决定薄膜的介电性能。SiO₂ 溶胶的粘度与配制时水与 TEOS 的摩尔比 *R*、溶剂的种类与用量、催化剂类型与用量、反应温度等密切相关。TEOS 的水解和缩聚反应如下:



缩聚反应在水解反应完全之前就已开始。H₂O/TEOS 即 *R* = 2 是上述水解和缩聚反应进行完全的理论值,但实际上由于反应过程中生成中间产物,对 *R* = 2 反应不能进行完全。*R* 增大,有利于水解反应,产生高度支化结构,甚至胶体粒子,相反,由低 *R* 值生成的凝胶具有低支化结构与较小的孔结构。已有的研究表明, SiO₂ 气凝胶薄膜厚度、孔隙率随 *R* 增加而减小,折射率、密度和介电常数随 *R* 增大^[8]。此外,由于水的超临界温度(374℃)比异丙醇的(235℃)高,若湿凝胶薄膜中含有未反应的水,在干燥时往往不能真正达到超临界条件,因此湿凝胶薄膜中的水在做超临界干燥前须除净,基于这一考虑, SiO₂ 溶胶配制时水的用量也不宜过高。因此为得到高孔隙率的薄膜,实验中水与 TEOS 的比 *R* 确定为 4。

水与 TEOS 不互溶,需采用醇类作共溶剂。之所以采用异丙醇 IPA 而不是乙醇作溶剂,是由于 IPA 的挥发速度较乙醇慢,匀胶时易得到高质量的薄膜。因为在匀胶时若溶剂挥发速度太快,将使缩聚反应加快,粘度迅速增大,难以得到均匀、不开裂的湿凝胶薄膜,这也是匀胶需在 IPA 气氛中进行的原因。采用 IPA 作溶剂的另一原因是, IPA 分子量较乙醇大,超临界温度比乙醇(243℃)低,有利于减小超临界干燥过程中的溶解—再沉淀反应,得到表面更均匀的 SiO₂ 气凝胶薄膜。但 IPA 与 TEOS 可发生酯交换,使反应更为复杂。随 IPA 用量增加, TEOS 与 H₂O 的浓度降低(见表 1),二者碰撞并发生反应的速率减小,反应速度降低; IPA 用量增加,有利于水解反应和醇缩聚反应的逆反应。宏观上表现为溶胶的粘度随时间增加缓慢(见图 1),且 IPA 用量对溶胶粘度的影响显著。当 TEOS : IPA = 1 : 3 时,溶胶粘度在 10min 内迅速增至 100mPa · s 并凝胶;当 IPA 用量增至 *x* = 9 时, 150min 后溶胶粘度开始增加,并且粘度增加速度有所变缓。但都表现出凝胶发生时的特点——粘度增加迅速,很快凝胶。

表1 不同IPA用量的SiO₂溶胶浓度

Tab.1 Polymeric silica sols with different IPA amounts

TEOS : IPA : H ₂ O / 摩尔比	IPA 与 TEOS 摩尔比 x	SiO ₂ 浓度 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1 : 3 : 4	3	1.91
1 : 6 : 4	6	1.33
1 : 9 : 4	9	1.02

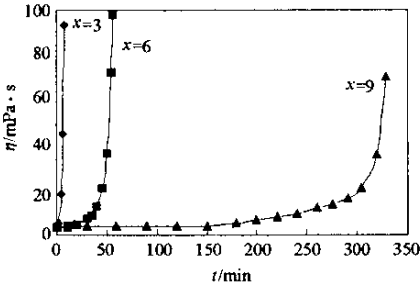


图1 不同IPA用量的溶胶的粘度—时间关系

Fig.1 The relationship between sol viscosity and time
 TEOS : IPA : H₂O : HCl : NH₄OH = 1 : x : 4 : 1.8×10^{-3} : 5.4×10^{-3}

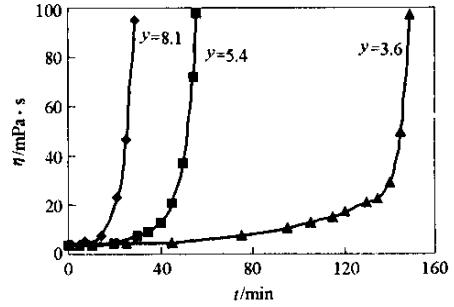
图2 不同NH₄OH用量的溶胶的粘度—时间关系

Fig.2 The relationship between sol viscosity and time
 TEOS : IPA : H₂O : HCl : NH₄OH = 1 : 6 : 4 : 1.8×10^{-3} : $y \times 10^{-3}$

HCl与NH₄OH是制备SiO₂气凝胶常用的催化剂。HCl加速水解反应,而限制缩聚反应,生成高密度、小孔径SiO₂气凝胶;NH₄OH加速缩聚反应,而限制水解反应,生成低密度、大孔径气凝胶。为制得低密度、孔径均匀的气凝胶薄膜,我们采用酸/碱两步法制备SiO₂溶胶。第一步H₂O:TEOS=1:1,TEOS水解产物不会缩聚形成凝胶;NH₄OH的加入使溶胶粘度增加。为研究NH₄OH对溶胶粘度的影响,实验跟踪了不同NH₄OH用量的溶胶的粘度随时间的变化,见图2。一定范围内,随NH₄OH用量的增加,溶胶粘度增大需要的时间缩短。如当NH₄OH:TEOS=8.1×10⁻³时,溶胶粘度达到10mPa·s需要的时间为17min,当NH₄OH:TEOS=3.6×10⁻³时,粘度达10mPa·s需93min。可见NH₄OH的用量对溶胶粘度的影响非常显著。

2.2 适于匀胶的溶胶粘度的确定

以Si片为基底,不同粘度的SiO₂溶胶在IPA气氛中进行匀胶实验的结果见表2。溶胶粘度小于9mPa·s时,薄膜不能全部覆盖Si片,薄膜因厚度不均匀而呈现各种干涉颜色;当SiO₂溶胶粘度较高(大于15mPa·s)时,即使转速达5000rpm,仍无法将溶胶均匀的旋涂在Si片上,得到的薄膜有气泡状缺陷,超临界干燥时因太厚而易开裂。因此适于匀胶的SiO₂溶胶的粘度范围是9~15mPa·s,匀胶速度为2000~5000rpm。匀胶过程中参数的细微变化将引起薄膜质量的剧烈变化,如旋转速度在±50rpm变化可引起薄膜厚度约10%的变化。薄膜质量的控制非常重要,但目前难以给出薄膜质量与匀胶参数的定量关系。图3为匀胶时常见的6种缺陷,其原因和调节措施见表3。

表 2 不同粘度 SiO₂ 溶胶的匀胶结果Tab.2 Spin coating results of SiO₂ sol

溶胶粘度 /mPa·s	旋转速度 /rpm	IPA 气氛中匀胶结果
4 ~ 6	2000	不能完全覆盖 Si 片
4 ~ 6	3000	不能完全覆盖 Si 片
6 ~ 9	1000	不能完全覆盖 Si 片
6 ~ 9	2000	不能完全覆盖 Si 片
6 ~ 9	3000	不能完全覆盖 Si 片
9 ~ 15	1000	薄膜完全覆盖 Si 片,但颜色不均匀
9 ~ 15	2000	薄膜完全覆盖 Si 片,颜色均匀一致
9 ~ 15	3000	薄膜完全覆盖 Si 片,颜色均匀一致
9 ~ 15	4000	薄膜完全覆盖 Si 片,颜色均匀一致
9 ~ 15	5000	薄膜完全覆盖 Si 片,颜色均匀一致
15 ~ 20	3000	薄膜完全覆盖 Si 片,厚度不均匀,呈各种颜色
15 ~ 20	4500	薄膜完全覆盖 Si 片,厚度不均匀,呈各种颜色
> 20	4000	膜层有缺陷,厚度不均匀,开裂

从图 1、图 2 可以确定溶胶粘度达到 9 ~ 15mPa·s 需要的时间,且发现溶胶粘度在 9 ~ 15mPa·s 的时间很短,即使对 IPA 用量较多的 TEOS : IPA : H₂O : HCl : NH₄OH = 1 : 9 : 4 : 1.8 × 10⁻³ : 5.4 × 10⁻³,也只有 30min,之后溶胶粘度迅速增大而凝胶。由于 TEOS 水解缩聚反应的活化能约 30kJ/mol,因此降低温度可将降低反应速度。如将室温时按 TEOS : IPA : H₂O : HCl : NH₄OH = 1 : 6 : 4 : 1.8 × 10⁻³ : 3.6 × 10⁻³ 配制的溶胶置于 -18℃ 环境中,在 10 天内溶胶粘度稳定在开始的 3.5mPa·s;当放回室温后经 3 ~ 6h 溶胶粘度增至 9 ~ 15mPa·s,并在此范围维持约 1h。因此可在 -18℃ 环境中保存 SiO₂ 溶胶。

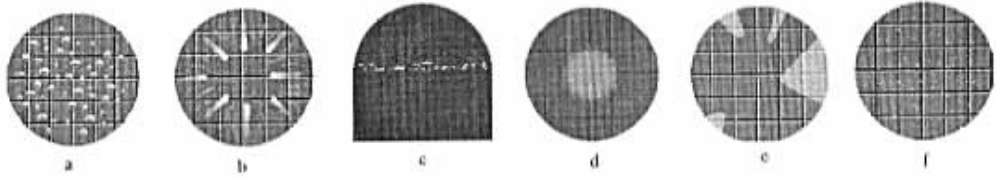


图 3 匀胶过程中的常见缺陷

Fig.3 Defects usually met during spin coating process

表 3 匀胶过程中的常见缺陷分析

Tab.3 Analysis of defects met during spin coating process

标号	现象	原因	调节措施
a	表面有气泡	溶胶中有气泡	配胶后静置,滴胶时不能吸入空气
b	表面流线状缺陷	Si 片不洁净,有小颗粒存在;滴胶速度、旋转速度与加速度过高;保护气氛过饱和,IPA 凝结在 Si 片上	换洁净 Si 片,适当降低滴胶速度、旋转速度与加速度,适当调节 IPA 气氛
c	旋涡状缺陷	保护气氛太大, Si 片放置位置偏离中心,旋转速度和加速度太高,旋转时间太短	适当调节 IPA 气氛,将 Si 片放于中心;适当降低旋转速度和加速度;延长旋转时间
d	膜层为同心圆	吸盘(支撑体)温度与 Si 片不一致	使用另一吸盘或使二者温度一致
e	膜层未完全覆盖 Si 片	溶胶量不够	增加滴胶量
f	表面有颗粒状物存在	溶胶中有絮状沉淀物或 Si 片不洁净	换溶胶或换洁净 Si 片

3 结论

SiO₂ 溶胶的粘度取决于配制时水与 TEOS 的摩尔比、溶剂的种类与用量、催化剂的类型与用量、反应温度等因素。以 TEOS、去离子水、IPA 为原料采用 HCl/ NH₄OH 两步法制备的 SiO₂ 溶胶随 IPA 用量的增加和 NH₄OH 减少, 粘度随时间增加变缓。适于匀胶的 SiO₂ 溶胶的粘度是 9 ~ 15mPa·s, 匀胶速度为 2000 ~ 5000rpm。通过调节 IPA 与 NH₄OH 的用量, 可使 SiO₂ 溶胶的粘度在 9 ~ 15mPa·s 范围内保持相对较长的时间, 便于匀胶。SiO₂ 溶胶对温度敏感, 低温下反应缓慢, 可在低温下保存 SiO₂ 溶胶。

参考文献:

- [1] Lee W W, Ho P S. Low-dielectric-constant Materials for ULSI Interlayer-dielectric Application[J]. MRS Bulletin, 1997, 22(10):19 - 23.
- [2] Hyun S H, Kim J J, Park H H. Synthesis and Characterization of Low-dielectric Aerogel Films[J]. J. Am. Cera. Soc., 2000, 83(3):533 - 540.
- [3] Jain A, Rogojevic S, Ponoth S, et al. Porous Silica Materials as Low-k Dielectrics for Electronic and Optical Interconnect[J]. Thin Solid Films, 2001, 398 - 399;513 - 522.
- [4] Hurbesh L W, Poco J F. Thin Aerogel Films for Optical, Thermal, Acoustic and Electronic Applications[J]. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 188:46 - 53.
- [5] 阮刚, 肖夏, 朱兆旻. 低介电常数(low-k)介质在 ULSI 中的应用前景[J]. 电子学报, 2000, 28(11):84 - 87.
- [6] 吴广明, 鲁鸿雁, 王珏, 等. SiO₂ 气凝胶薄膜常压制备与强化研究[J]. 物理学报, 2002, 51(1):104 - 110.
- [7] Jo M H, Park H H, Kim D J, et al. SiO₂ Aerogel Film as a Novel Intermetal Dielectric[J]. J. Appl. Phys., 1997, 82(3):1299 - 1304.
- [8] Fardad M A, Yeatman E M, Dawnay E J C, et al. Effect of H₂O on Structure of Acid-catalysed SiO₂ Sol-gel Films[J]. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 183:260 - 267.

(上接第4页)

参考文献:

- [1] 张健新, 段发阶, 钟明, 叶声华. 用于三维尺寸检测的双目视觉传感器[J]. 计量学报, 1999, 20(2).
- [2] 罗亚波, 陈定方. 采用射影几何方法实现视觉模拟系统[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(8):83 - 86.
- [3] 张业鹏, 何涛, 文昌俊, 杨音彩, 沈邦兴. 机器视觉在工业测量中的应用与研究[J]. 光学精密工程, 2001, 9(4):325 - 329.
- [4] 文巨峰, 周骥平, 颜景平, 徐钰华. 双目立体视觉的移动机器人试验平台的研究[J]. 制造业自动化, 2001.
- [5] 吕朝辉, 陈晓光, 吴文福, 赵红霞. 基于双目立体视觉的秧苗直立度自动测定系统[J]. 农业机械学报, 2002, 33(1).
- [6] OV7620 Single-chip CMOS VGA Color Digital Camera[R]. <http://www.ovt.com/pdfs/OV7620.pdf>.
- [7] 王念旭. DSP 基础与应用系统设计[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2001.
- [8] 徐志军, 徐光辉. CPLD/FPGA 的开发与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.

