

HMDS Treatment of Ordered Mesoporous Silica Film for Low Dielectric Application

Tae-Jung Ha, Sun Gyu Choi, Byoung-Gon Yu*, and Hyung-Ho Park[†]

School of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-700, Korea

(Received October 17, 2007; Accepted November 29, 2007)

저유전물질로의 응용을 위한 규칙성 메조포러스 실리카 박막에의 HMDS 처리

하태정 · 최선규 · 유병곤* · 박형호[†]

연세대학교 신소재공학부

*한국전자통신연구원

(2007년 10월 17일 접수; 2007년 11월 29일 승인)

ABSTRACT

In order to reduce signal delay in ULSI, an intermetal material of low dielectric constant is required. Ordered mesoporous silica film is proper to intermetal dielectric due to its low dielectric constant and superior mechanical properties. The ordered mesoporous silica film prepared by TEOS (tetraethoxysilane) / MTES (methyltriethoxysilane) mixed silica precursor and Brij-76 surfactant was surface-modified by HMDS (hexamethyldisilazane) treatment to reduce its dielectric constant. HMDS can substitute $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ groups for $-\text{OH}$ groups on the surface of silica wall. In order to modify interior silica wall, HMDS was treated by two different processes except the conventional spin coating. One process is that film is dipped and stirred in HMDS/n-hexane solution, and the other process is that film is exposed to evaporated HMDS. Through the investigation with different HMDS treatment, it was concluded that surface modification in evaporated HMDS was more effective to modify interior silica wall of nano-sized pores.

Key words : Low-k, Ordered mesoporous silica film, HMDS, Brij-76

1. 서 론

초고집적회로에서 소자의 크기를 줄이고 집적도를 높임에 따라 BEOL의 금속배선의 저항과 층간의 기생 정전 용량은 증가하게 된다. 이는 RC-delay로 작용, 회로 내의 신호지연의 원인이 된다.^{1,2)} 이것을 해결하기 위해서는 낮은 비저항을 가지는 금속을 배선으로, 유전상수가 작은 유전체를 층간절연막으로 사용하여야 한다.³⁾ 비저항이 낮은 금속으로는 주로 Cu 배선이 한창 개발 중에 있지만, 저유전 층간절연막으로는 여러 가지의 재료들이 후보들로서 연구 중이다. 그 중에서 다공성 실리카 박막은 아주 낮은 유전상수와 기존 공정과의 친화성 때문에 주목을 받아왔다.⁴⁾ 실리카 내부에 유전상수가 1인 공기가 기공 구조를 이루고 있기 때문에 기공율을 높일수록 더 낮은 유전상수를 가질 수 있다. 하지만 밀도가 낮아지면 CMP (chemical mechanical polishing) 공정에 견딜 만큼의 기계적 강도를 가지지 못하기 때문에 아주 낮은 유전상수를 가지는 큰 장점에 불구하고 실용화되지 못 하였다. 다공성 실리카 박막에 기공을 규칙적으로 정렬시킨 규칙성 메

조포러스 실리카 박막은 높은 기계적 강도를 갖는 다공성 물질로 큰 주목을 받았다.⁵⁾ EISA (evaporation-induced self-assembly) 공정을 이용한 규칙성 메조포러스 실리카 박막은 정렬도가 아주 높으면서도 다양한 기공 구조를 가질 수 있다.⁶⁾ 우리 그룹은 Brij-76 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$) 공중합체를 이용하여 만든 규칙성 메조포러스 실리카 박막이 높은 기계적 강도와 좋은 전기적 특성을 보인다는 것을 보고하였다.^{5,7)}

유기 기능기를 실리카 벽에 결합하면 유기물기의 낮은 분극 때문에 유전상수를 더 낮출 수 있다. 게다가 유기물기의 소수성 특성 때문에 실리카 벽의 표면을 소수성으로 개질하여 공기 중의 수분의 흡착을 막을 수 있다. 일반적으로 유기 기능기로 표면을 개질하기 위해서는 유기물기를 포함하는 전구체를 사용하거나, 박막 제조 후 유기물을 코팅한다.

이 연구에서는 실리카 전구체인 TEOS (tetraethoxysilane)에 Si-C기를 형성할 수 있는 MTES (methyltriethoxysilane) 실리카 전구체를 혼합하여 규칙성 실리카 박막을 제조하였다.⁸⁾ 이렇게 제조된 박막을 HMDS (hexamethyldisilazane)를 사용하여 후처리를 하였다. 유기물 개질의 효과를 극대화하기 위해서는 기공 구조 내부의 표면까지 개질하여야 하는데, 이를 위해서 기존의 스핀 코팅을 사

[†]Corresponding author : Hyung-Ho Park

E-mail : hhpark@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2853 Fax : +82-2-365-5882

용하지 않고 장기간 동안 HMDS/ n-hexane 용액에 담귀서 반응시키는 방법⁹⁾과 HMDS를 증발시켜 포화된 분위기에서 반응시키는 방법¹⁰⁾으로 처리를 하였다. 이렇게 제조된 규칙성 메조포러스 실리카 박막으로 전기, 화학적 측정에 의하여 그 특성을 조사하였고, 어떠한 HMDS 처리가 더 낮은 유전상수를 가지는데 적합한가에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

규칙성 메조포러스 실리카 박막의 제조는 다음과 같다. 우선 용매로서 에탄올(Duksan, 99.9%)과 공용매로서 아세톤(Duksan, 99.5%)을 혼합하였다. 혼합된 용매에 Brij-76 공중합체([C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₁₀OH], Aldrich)를 넣은 후, HCl (Duksan, 36.5%)이 첨가된 H₂O를 넣었다. 혼합된 용액을 1시간 동안 스티어링한 후 실리카 전구체로서 TEOS (Fluka, 98%)와 MTES (Aldrich, 99%)를 첨가하였다. 최종적으로 혼합된 용액의 조성은 TEOS:MTES:EtOH:acetone:H₂O:HCl:Brij-76=0.73:0.27:12:8:5:0.01:0.05이다.¹¹⁾ 실리카 전구체 몰 비의 합은 1이며, 그 합을 기준으로 첨가물의 몰 비를 정하였다. 최종 용액은 30분 동안 상온에서 스티어링하면서 숙성하였다. 숙성 후 3000 rpm의 속도로 Si 기판 위에 스핀 코팅한 실리카 박막을 400°C에서 2시간 동안 열처리하여 박막 내 첨가된 공중합체를 제거, 기공 구조를 형성시켰다. 이렇게 형성된 규칙성 메조포러스 실리카 박막의 표면 개질을 위하여 두 가지 방법으로 HMDS ([(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃], Sigma-Aldrich, 99.9%) 처리를 하였다. 첫 번째 방법으로는 HMDS를 12 vol%가 되도록 n-hexane에 혼합하고 앞서 제조된 규칙성 메조포러스 실리카 박막을 혼합된 용액에 담귀서 표면 개질을 하였다. 두 번째 방법으로는 HMDS를 밀폐된 용기에서 80°C로 기화시키고 그 안에 규칙성 메조포러스 실리카 박막을 넣어서 기화된 HMDS를 박막에 흡착시켜 반응하여 표면 개질을 하였다. 두 가지 방법 모두 24시간 동안 반응시켰으며, HMDS 처리 후 100°C에서 건조하였다. HMDS 처리를 하지 않은 규칙성 메조포러스 실리카 박막과 HMDS/n-hexane 용액에 담귀서 개질한 박막, 기화된 HMDS 속에서 개질된 박막 등 세 가지의 박막에 대하여 물성을 측정하고 분석하였다. 기화된 HMDS 속에서 개질된 박막은 400°C에서 앞선 열처리와 동일한 조건으로 다시 열처리를 실시하여 기계적 특성의 향상을 꾀하였다.

정렬된 기공 구조의 연구를 위하여 1.5418 Å의 파장을 가지는 Cu Kα 방사선을 이용하여 X-선 회절 (XRD: X-ray diffraction) 측정을 하였고 박막의 실리카 벽에 있는 화학종을 알아내기 위해 적외선 분광(FT-IR: Fourier transform infrared, Jasco 300Z) 분석을 실시하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해서 지름 0.5 mm인 원형의 Al 전

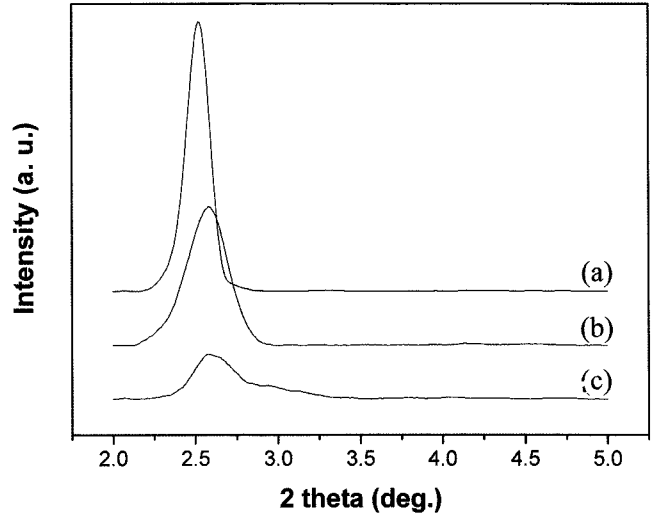


Fig. 1. XRD spectra of ordered mesoporous silica films (a) before and after (b) HMDS dipping or (c) HMDS vapor treatments.

극을 두께 230 nm의 실리카 박막 위에 전자 빔 증착으로 형성하였다. 또한 오믹 접촉을 위하여 Si 기판 밑면에 Al 전극을 증착하였다. 증착 후에 박막과 기판, 전극 사이의 계면을 좋게 하기 위하여 급속열처리(RTA: rapid thermal annealing)를 사용하여 1분 동안 300°C에서 후 열처리를 하였다. 정전용량-전압 특성은 HP 4280A impedance/gain-phase analyzer로 1 MHz에서 측정하였고, 누설전류 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer로 측정하였다. 박막의 기계적 특성은 MTS nanoindenter XP로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 HMDS 처리에 따른 규칙성 메조포러스 실리카 박막의 XRD spectra를 보여준다. 모든 시편에서 diffraction peak은 (011)으로 2.5~2.7°에서 나타난다. (011)면의 면간 거리는 3.3~3.5 nm로 계산된다. 처음 제조된 규칙성 메조포러스 실리카 박막(Fig. 1(a))은 높은 세기를 가지는 회절 peak을 나타내면서 규칙적으로 잘 정렬된 기공 구조를 나타낸다. 하지만 HMDS 처리를 하면서 (011) peak의 세기는 낮아진다. Fig. 1(b)에서 HMDS dipping 처리를 한 규칙성 메조포러스 실리카 박막의 XRD 회절 peak은 그 세기가 처리 전과 비교하여 절반 정도로 감소하였으며, Fig. 1(c)에서의 HMDS vapor 처리한 규칙성 메조포러스 실리카 박막의 회절 peak의 세기는 더욱 작아진 것을 볼 수 있다. 회절 peak의 세기가 작아지는 것은 기공의 정렬도가 나빠지는 것을 의미한다. 즉 정렬된 기공 구조 면에서는 HMDS 처리는 바람직하지 않게 작용하고, 특히 기화된 HMDS로 표면 개질을 하였을 때 더욱

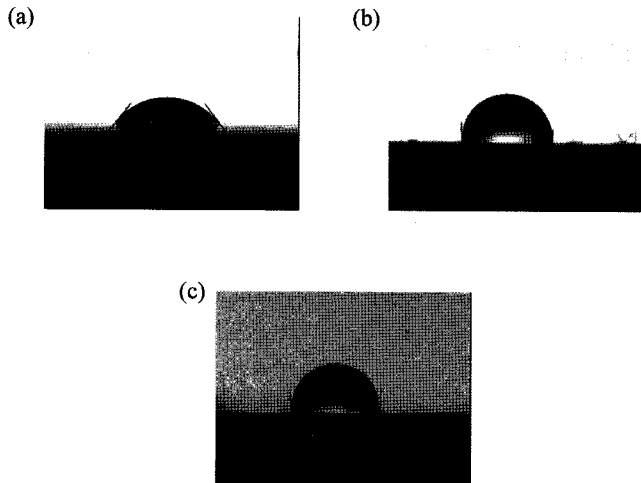


Fig. 2. Contact angle images of ordered mesoporous silica films (a) before and after (b) HMDS dipping or (c) HMDS vapor treatments.

기공의 정렬도가 나빠지는 것을 알 수 있다. 면간거리가 크게 변하지 않은 상태에서 회절 peak의 세기만 낮아지는 것은 HMDS 처리 후 건조를 하면서 과잉의 HMDS가 기공 내부에서 고화되어 부분적으로 기공을 막고 있기 때문으로 사료된다.

Fig. 2는 HMDS 처리 후 친수성에서 소수성으로 표면 개질된 정도를 알아보기 위하여 측정한 접촉각을 나타낸다. 대기 중 수증기의 흡착 정도를 확인하기 위하여 박막 위에 물을 떨어뜨려 측정하였다. 눈으로 확연히 구별할 수 있을 정도로 HMDS 처리를 하지 않은 규칙성 메조포러스 실리카 박막과 HMDS 처리를 한 박막은 접촉각에서 큰 차이를 보인다. 각각의 접촉각은 HMDS 처리하지 않은 경우가 52° , HMDS dipping 또는 HMDS vapor 처리한 경우가 각각 94° 및 97° 이었다. 이 측정으로부터 표면에서는 HMDS 처리 후 소수성으로의 개질이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

박막 내부 기공 구조의 실리카 벽 개질 정도를 알아보기 위하여 FT-IR 측정을 실시하였다. FT-IR spectra는 Fig. 3에 나타내었다. 2965 cm^{-1} 와 2901 cm^{-1} 에서의 흡수 peak는 각각 $-\text{CH}_3$ group의 asymmetric stretch와 symmetric stretch를 나타낸다. 1450 cm^{-1} 와 1422 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} 에서의 흡수 peak는 $-\text{CH}_3$ group의 asymmetric bend와 deformation, symmetric bend를 나타낸다. 그리고 $860\sim 810\text{ cm}^{-1}$ 에서의 넓은 흡수 peak는 $-\text{CH}_3$ group의 rocking mode를 나타낸다.¹²⁾ 1279 cm^{-1} 에서의 흡수 peak는 Si-C 결합의 흡수 peak를 나타내고, 960 cm^{-1} 에서의 흡수 peak는 Si-OH의 흡수 peak를 나타낸다. $-\text{CH}_3$ group의 흡수 peaks의 관찰을 통하여 HMDS 처리를 하였을 때 Si-OH group bonds가 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ group bonds로 잘 치환이 되었는지를 알 수 있다. Fig. 3(a)에서 HMDS 처리를 하지 않은 규칙성 메조포러스 실리카

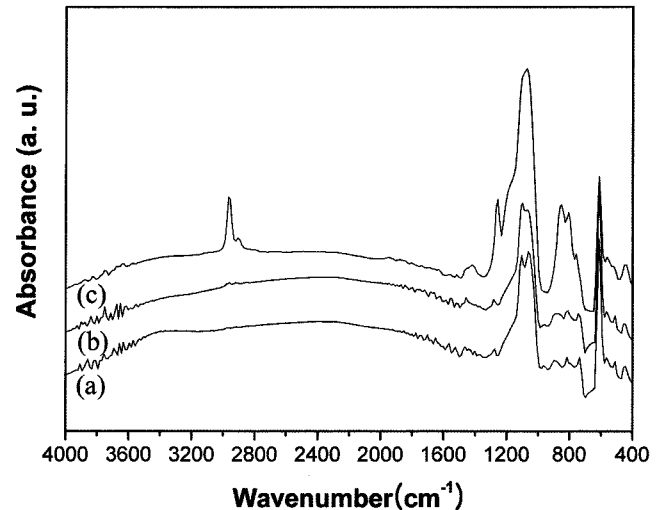


Fig. 3. FT-IR spectra of ordered mesoporous silica films (a) before and after (b) HMDS dipping or (c) HMDS vapor treatments.

박막은 $-\text{CH}_3$ group의 흡수 peak이 없지만, Fig. 3(b)와 (c)에서 HMDS 처리를 한 박막은 $-\text{CH}_3$ group의 흡수 peak이 존재함을 알 수 있다. 하지만 Fig. 3(b)와 (c)에서 $-\text{CH}_3$ group의 흡수 peak 크기의 차이가 큰 것을 볼 수 있는데, 이것은 표면 개질된 정도가 다르다는 것을 의미한다. Fig. 2의 접촉각 결과에서는 HMDS 처리한 두 박막 모두 표면에서는 소수성으로의 개질이 관찰되었으나, Fig. 3(b)의 HMDS dipping 처리한 박막은 아주 낮은 흡수 peak이 생성된 것으로 보아, HMDS dipping 처리한 박막은 표면에서만 HMDS에 의한 소수성 개질이 일어났음을 알 수 있다. HMDS 처리 방법에 따른 소수성 개질의 차이는 $2\sim 3\text{ nm}$ 정도의 크기를 갖는 기공 때문으로 예상할 수 있다. 기공의 크기가 이렇게 작은 경우 액상의 HMDS는 박막의 내부까지 효율적으로 침투할 수 없어 표면 부분만이 개질 된다. HMDS를 기화시켜서 개질한 박막의 경우는 액상보다 자유롭게 기공 구조 안을 침투할 수 있기 때문에 박막 내부까지 들어갈 수 있다. HMDS vapor 처리의 경우 박막의 내부까지 개질되었기 때문에 Fig. 3(c)에서처럼 큰 흡수 peak이 나타나게 되며 이것은 $-\text{CH}_3$ group의 흡수 peak 뿐만이 아니라 Si-C 결합의 흡수 peak의 경향과도 일맥상통한다. 다만 HMDS 처리를 하지 않은 규칙성 메조포러스 실리카 박막에서도 작은 세기의 Si-C 흡수 peak이 나타나는 것은 MTES를 실리카 전구체에 혼합하였기 때문에 실리카 벽의 터미널 그룹의 일부를 Si-C 결합으로 치환했기 때문이다. 960 cm^{-1} 에서의 Si-OH 흡수 peak를 살펴보면 Fig. 3(a)와 (b)에서는 나타났던 흡수 peak이 (c)에서 나타나지 않는 것을 관찰할 수 있는데, HMDS vapor 처리한 박막은 기공 구조 내부까지 실리카 벽의 Si-OH 결합이 모두 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 결합으로 치환되었기 때문이다. 즉 HMDS dipping 처리한 박막은 소수성 개질이 표면에서

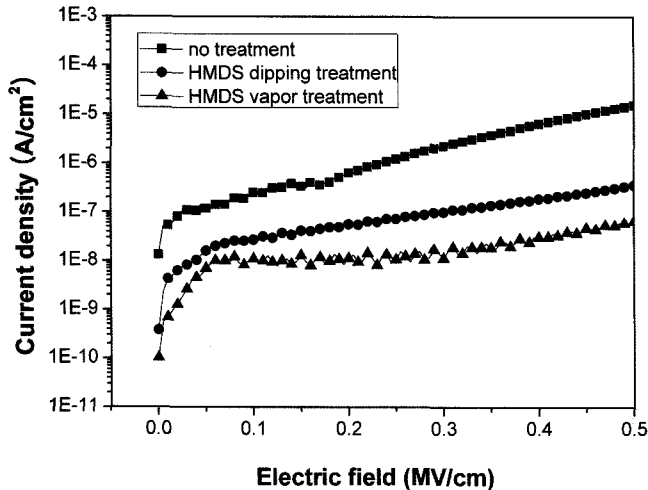


Fig. 4. Leakage current behavior of ordered mesoporous silica films with various HMDS treatments.

그쳤지만, HMDS vapor 처리한 박막은 내부까지 개질되었다는 것을 알 수 있다.

C-V 측정을 통해서 계산한 유전상수는 HMDS 처리하지 않은 경우가 2.5, HMDS dipping 또는 HMDS vapor 처리한 경우가 각각 2.46 및 2.36 이었다. HMDS 처리를 하지 않은 규칙성 메조포러스 실리카 박막의 유전상수 2.5와 비교, HMDS dipping 처리를 한 실리카 박막은 기공 구조 내부의 개질이 되지 않았음에도 불구하고 HMDS 처리를 하지 않은 박막에 비하여 약간 작은 값을 나타내었는데 이것은 내부까지 소수성 개질이 되지는 않았지만 표면 개질에 의하여 대기중의 수증기 흡착을 조금이라도 줄여주었기 때문이다. HMDS vapor 처리를 한 실리카 박막의 유전상수 2.36은 Fig. 3에서 나타난 것처럼 기공 구조 내부까지 소수성 개질이 되었고, 극성이 큰 Si-OH 결합을 치환하여 제거하였기 때문이다. 규칙성 메조포러스 실리카 박막에 대한 HMDS 처리는 더 낮은 유전상수를 가지는데 도움이 되지만, HMDS를 액상보다는 기상으로 처리하여야 박막 내부의 기공 구조까지 개질되어 보다 낮은 유전상수를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 I-V 측정을 통한 규칙성 메조포러스 실리카 박막의 누설전류 특성을 보여 준다. 방법에 상관없이 HMDS 처리를 한 박막이 처리를 하지 않은 박막보다 누설전류가 낮아졌다. HMDS dipping 처리한 박막의 경우 처리하지 않은 박막에 비하여 10배에서 30배 정도 누설전류가 낮아졌고, HMDS vapor 처리한 박막의 경우는 처리하지 않은 박막에 비하여 30배에서 100배 정도 낮아졌다. 이렇게 누설전류가 낮아진 것은 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 결합이 치환되어 들어감으로써 잔류 수산기가 제거되고 실리카 벽이 수증기가 흡착되지 않게 소수성으로 개질되었기 때문이다. Fig. 3을 통하여 박막의 표면부만 HMDS 개질이 되었다고 생각한 HMDS dipping 처리 박막이 개질된 양에 비하여 누

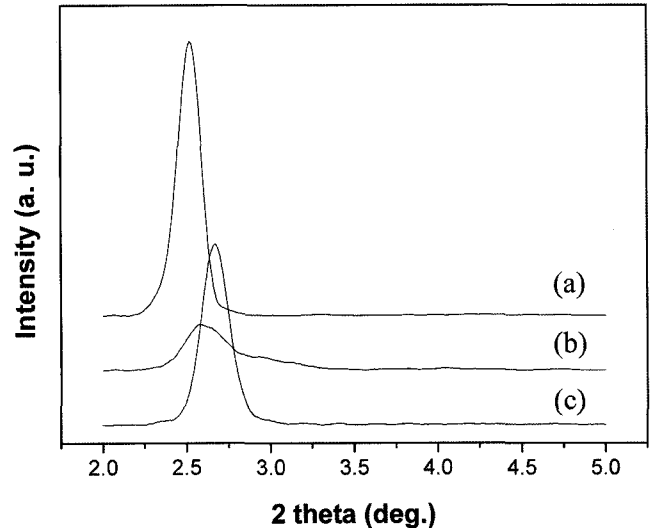


Fig. 5. XRD spectra of ordered mesoporous silica films (a) before and (b) after HMDS vapor treatment, and (c) after calcination at 400°C.

설전류 특성이 크게 향상된 것을 볼 수 있는데, 이는 박막 표면부의 소수성 개질이 수증기가 기공 구조 내부로 침투하는 것을 효과적으로 제어하기 때문으로 사료된다. 또한, HMDS vapor 처리한 박막이 HMDS dipping 처리한 박막보다 더 개선된 누설전류 특성을 가지는 것은 소수성화된 박막의 표면부에서 효과적으로 수증기의 침투를 제어할 뿐만 아니라 기공 구조 내부에서 실리카 벽의 잔류 수산기가 치환에 의해 제거되었기 때문이다. 이 결과를 통하여 HMDS 처리가 수증기의 흡착을 막아주고 잔류 수산기를 제거하여 누설전류를 줄이는데 큰 효과가 있다는 것을 알 수 있었으며, HMDS vapor 처리의 경우 기공 구조 내부까지 개질이 되기 때문에 더욱 큰 효과를 가짐을 알 수 있었다.

HMDS vapor 처리한 메조포러스 실리카 박막이 HMDS dipping 처리한 박막보다 더 낮은 유전상수와 누설전류를 가지기 때문에 더 우수한 전기적 특성을 나타내지만, Fig. 1에서 보듯이 기공 구조의 결정성 저하를 야기하게 된다. 구조적 특성의 저하는 치환 반응을 하고 남은 HMDS가 굳어져서 기공 구조를 막는 것에서 기인하는데, 이것을 제거하기 위하여 HMDS vapor 처리한 박막을 HMDS 처리하기 전의 열처리와 마찬가지로 400°C에서 두 시간 동안 열처리를 실시하였다. Fig. 5는 HMDS 처리하지 않은 박막과 HMDS vapor 처리를 한 박막, 그리고 HMDS vapor 처리를 한 후 다시 열처리를 한 박막의 XRD spectra를 나타낸다. Fig. 5(b)의 낮고 넓은 회절 peak이 열처리를 통하여 다시 Fig. 5(c)의 높고 좁은 회절 peak으로 변화함을 관찰할 수 있는데, 이로부터 기공 구조를 부분적으로 막음으로써 기공 구조의 정렬도를 낮추고 있던 과잉의 HMDS가 열처리를 통하여 제거되어 기공 구조의 정렬도가 회

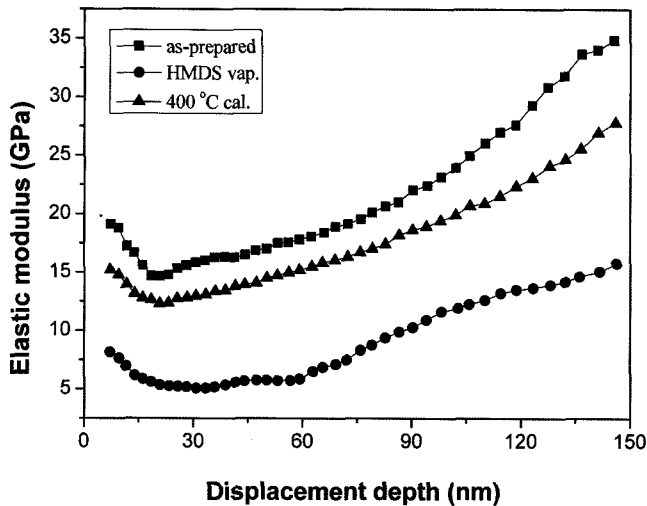


Fig. 6. Elastic modulus of ordered mesoporous silica films before and after HMDS vapor treatment, and after calcination at 400°C.

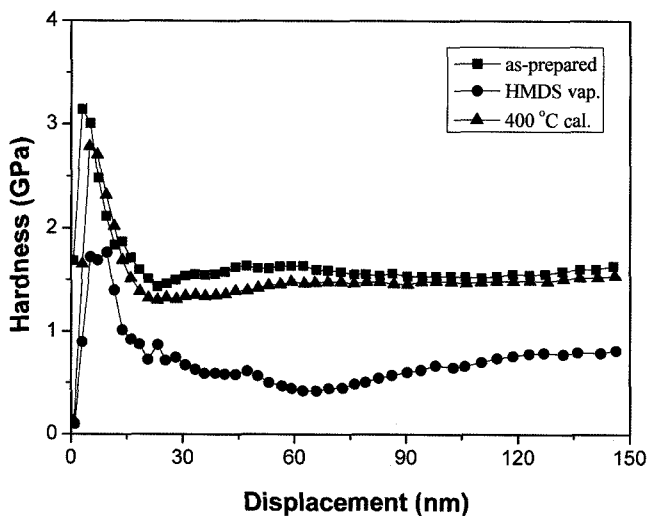


Fig. 7. Hardness of ordered mesoporous silica films before and after HMDS vapor treatment, and after calcination at 400°C.

복되는 것을 알 수 있다.

열처리를 통하여 회복된 규칙성 메조포러스 실리카 박막의 구조적 특성이 기계적 특성 향상에 얼마나 영향을 미치는지 알아보기 위하여 nanoindenter를 이용하여 elastic modulus와 hardness를 측정하였고, 이를 Figs. 6과 7에 나타내었다. HMDS 처리를 하지 않은 박막에 비하여 HMDS vapor 처리한 박막은 elastic modulus와 hardness 모두 저하되었음을 알 수 있으며 이는 Figs. 1과 5의 XRD 결과에서 기공 구조의 정렬도가 나빠진 것과 일치하는 것이다. 그러나 HMDS vapor 처리한 후 다시 열처리한 박막은 XRD spectra의 기공 구조의 정렬도와 마찬가지로 elastic modulus와 hardness 또한 크게 향상되었다. Elastic

modulus는 비록 HMDS 처리를 하지 않은 규칙성 메조포러스 박막에 비하여 5 GPa 정도 낮지만, hardness는 거의 비슷한 정도로 회복이 되었다. 따라서 전기적 특성을 향상시키기 위한 HMDS vapor 처리가 박막의 기공 구조의 정렬도를 낮추어 기계적 특성을 악화시키지만, 후 열처리를 통하여 구조적, 기계적 특성을 회복할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

TEOS/ MTES 혼합 실리카 전구체와 Brij-76 공중합체를 이용하여 성공적으로 규칙성 메조포러스 실리카 박막을 합성하였다. 더 낮은 유전상수를 갖기 위해서 액상과 기상인 HMDS를 사용하여 실리카 벽 표면의 친수성 -OH groups을 소수성 -Si(CH₃)₃ groups로 치환시켰다. 접촉각 측정으로 박막의 표면 부분이 소수성으로 개질된 것을 확인하였고, FT-IR 측정을 통하여 박막의 내부까지 개질된 것을 확인하였다. 하지만 액상의 HMDS 경우 박막이 가지는 기공의 크기가 작기 때문에 HMDS가 기공 구조의 내부까지 침투하지 못 하여 박막 내부까지 개질하지는 못 하였다. 기상의 HMDS는 기공 구조 내부로 잘 침투하기 때문에 박막 전체가 잘 개질되었다. 유전상수 면에서도 박막 전체가 잘 개질된 HMDS vapor 처리한 규칙성 메조포러스 실리카 박막이 2.36의 보다 낮은 값을 나타냈고 누설전류 특성 면에서도 더 좋은 특성을 나타냈지만, 기공 구조 면에서는 HMDS 처리에 의하여 기공의 규칙성이 감소하는 것으로 나타났다. 기공의 규칙성이 감소하는 것은 기계적 특성의 하락을 뜻하므로 HMDS 처리 후 다시 열처리를 하여 구조적, 기계적 특성을 회복하였다. 결론적으로 저유전 층간절연막으로 적용하기 위해서는 HMDS vapor 처리가 바람직하며 낮은 유전상수와 더불어 정렬된 기공구조를 갖기 위해서는 HMDS 처리 후 열처리 등의 후공정이 필요함을 알 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였음. [2006-S054-01, 유비쿼터스용 CMOS 기반 MEMS 복합센서기술]. 이 논문은 2007년도 2 단계 두뇌한국 21 사업에 의하여 연구 되었음.

REFERENCES

1. A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoht, N. Agarwal, I. Matthew, W. N. Gill, P. Persans, M. Tomozawa, J. L. Plawsky, and E. Simonyi, "Porous Silica Materials as Low-*k* Dielectrics for Electronic and Optical Interconnects," *Thin Solid Films*, **398**

- 513-22 (2001).
2. K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryman, F. Lacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanoviskaya, "Low Dielectric Constant Materials for Microelectronics," *J. Appl. Phys.*, **93** 8793-841 (2003).
 3. R. Rosenberg, D. C. Edelstein, C. K. Hu, and K. P. Rodbell, "Copper Metallization for High Performance Silicon Technology," *Annual Review of Materials Science*, **30** 229-62 (2000).
 4. L. W. Hrubesh, "Aerogel application," *J. Non-cryst. Solids*, **225** [1-3] 335-42 (1998)
 5. S.-B. Jung and H.-H. Park, "Control of Wall Thickness in the Formation of Ordered Mesoporous Silica Films," *Thin Solid Films*, **494** 320-24 (2006).
 6. D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez, "Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly," *Adv. Funct. Mater.*, **14** 309-22 (2004).
 7. S.-B. Jung, T.-J. Ha, and H.-H. Park, "Roughness and Pore Structure Control of Ordered Mesoporous Silica Films for the Enhancement of Electrical Properties," *J. Appl. Phys.*, **101** 024109-1~9 (2007).
 8. S.-B. Jung, T.-J. Ha, and H.-H. Park, "Investigation of the Properties of Organically Modified Ordered Mesoporous Silica Films," *J. Colloid Interf. Sci.*, in-press
 9. A. A. Sonin, J. B. Seon, M. H. Yang, H. J. Shin, and H. D. Jeong, "New Hydrophobic Microporous Dielectric Films Made on the Basis of the CTAB/TSC-2/TEOS Precursor Solution," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **451** [1] 99-106 (2006).
 10. S. I. Kuroki and T. Kikkawa, "Measurement and Analysis of Water Adsorption in Porous Silica Films," *J. Electrochem. Soc.*, **153** [8] G759-64 (2006).
 11. T.-J. Ha, S. G. Choi, S.-B. Jung, B.-G. Yu, and H.-H. Park, "The Improvement of Mechanical and Dielectric Properties of Ordered Mesoporous Silica Film using TEOS-MTES Mixed Silica Precursor," *Ceram. Int.* (2007), doi:10.1016/j.ceramint.2007.09.070.
 12. J. Farkas, J. Hampden-Smith, and T. T. Kodas, "FTIR Studies of the Adsorption/Desorption Behavior of Cu Chemical Vapor Deposition Precursors on Silica," *J. Electrochem. Soc.*, **141** [12] 3547-55 (1994).