

논문 2006-43SD-5-2

탄소밀도의 변화가 SiOC 박막의 결합구조에 미치는 영향

(The various bonding structure of SiOC thin films attributed to the carbon density)

오 데레사*

(Oh-teresa)

요 약

본 연구는 SiOC 박막의 비정질 정도와 유전상수와 상관성에 관하여 정리하고 있다. 고밀도 플라즈마 CVD 방법에 의해 증착된 SiOC 박막은 bistrimethyl-silylmethane와 산소가 혼합된 개스 소스의 유량비를 다르게 하였다. 증착된 박막과 400°C 열처리된 박막은 XRD분석방법을 적용하여 비정질도를 유추하였다. 적량분석을 위해서 각 시료들의 회절패턴을 푸리에 해석에 의해 동경분포함수로 변환하고 비교하였다. 열처리한 박막의 비정질도는 증착한 박막에 비하여 결정도가 높았다. 유량비에 따라서 유전상수가 변화하였으며, 유전상수는 열처리 후 비정질도가 가장 큰 박막에서 가장 낮게 나타났다.

Abstract

This paper reports the correlation between dielectric constant and degree of amorphism of the hybrid type SiOC thin films. SiOC thin films were deposited by high density plasma chemical vapor deposition using bistrimethyl-silylmethane(BTMSM, $H_3C_3-Si-CH_2-Si-C_2H_5$) and oxygen precursors with various flow rate ratio. As-deposited film and annealed films at 400°C were analyzed by XRD. The SiOC thin films were amorphous from XRD patterns. For quantitative analysis, the diffraction pattern of the samples was transformed to radial distribution function by Fourier analysis, and then compared with each other. The degree of amorphism of annealed films was higher than that of as-deposited ones. The dielectric constant varied in accordance with flow rate ratio of precursors. The lowest dielectric constant was obtained from the as-deposited film which has the highest degree of amorphism after annealing.

Keywords : SiOC 절연막, low-dielectric materials, hybrid type materials, XRD pattern

I. 서 론

ULSI(ultra large scaled integrated circuits)의 고집적화와 고속화를 위한 다층 배선 기술 중에서 층간 절연막의 특성을 향상시켜주는 것은 매우 중요한 요소이다^[1-4]. 소자의 소형화에 따른 절연층의 용량에 의한 신호의 지연을 방지하고 금속배선간의 상호간섭을 막아주기 위해서 현재 요구되는 0.13 μ m급 소자의 경우에는 유전율이 매우 낮은 $k \leq 2.0$ 인 층간 절연막이 필요하게 된다. SiO₂ 박막($k=4.0$)을 대신할 수 있는 이러한 저유

전 박막에 대한 유력한 물질로 Nanoporous silica ($k=1.3 \sim 2.5$), PTFE (poly tetrafluoro ethylene) ($k=1.9$), a-C:F 박막, SiOF 박막 그리고 SiOC 박막 등이 차세대 반도체 소자의 층간 절연물질로 적용하려는 연구가 진행되고 있다^[5-9].

상용화된 SiO₂ 박막과 비교하여 SiOC 박막은 극소량의 탄소를 넣어서 유전상수가 더욱 낮아지는 효과를 이용한 소자로 많은 연구가 되어져 왔다. 그리고 탄소에 의한 기공의 형성으로 낮은 유전상수를 나타내기도 한다. 하지만 탄소의 함량이 많을수록 기공의 형성이 잘 이루어져 유전상수가 낮아지지만 반면에 표면의 평탄도는 기공이 생김으로 인해 오히려 나쁘게 나타난다. 그래서 기공의 형성에 의한 절연효과보다는 적은 함량의 탄소를 이용한 cross-link 구조를 이루게 함으로써

* 정희원, 청주대학교 전자정보공학부
(School of Electronic and Information Engineering,
Cheongju University)
접수일자: 2006년1월3일, 수정완료일: 2006년5월3일

평탄도를 좋게 하고 유전상수가 낮아지는 hybrid 영역에서의 SiOC 박막의 설계가 중요하게 받아들여지고 있다^[6]. 전형적으로 절연물질은 비정질 구조를 갖으며, 비정질 구조에 대한 분석은 X-ray diffraction pattern (XRD) 으로부터 해석될 수 있다. 비결정질 구조의 박막에 대한 XRD 패턴은 그 자체로는 별의미가 없으며, 동경분포함수를 이용하여 푸리에 변환하면 박막의 비정질도를 알 수 있으며, 박막의 비결정성에 대한 분석을 가능하게 하는 유용한 해석법으로 알려져 있다. 이번 실험에서는 SiOC 박막이 organic, hybrid, inorganic type 등 3가지 특성을 나타내는 것에 대하여 각각의 비정질도를 유도해 내고 유전상수와와의 상관관계에 대하여 비교 분석하였다.

II. 실험방법

SiOC 박막은 ICPCVD (high density plasma chemical vapor deposition)에 의해 bistrimethylsilylmethane (BTMSM, $H_9C_3-Si-CH_2-Si-C_3H_9$) 전구체와 산소가 혼합된 방법으로 만들어졌다. BTMSM : O_2 의 유량 비를 각각 달리하여 박막이 증착되었으며, 열처리하는 진공상태에서 $400^\circ C$ 에서 30분간 이루어졌다. 박막의 특성은 XRD를 이용하여 서로다른 회절패턴을 얻고 난 후 Fourier 변환을 통하여 그림 1의 순서도와 같이 구하였다. 유전상수는 MIS(AI/SiOC film/p-Si)구조를 이용한 C-V측정을 통하여 구하였다.

일반적으로 비정질 물질도 규칙적인 배열을 하고 있으므로 기준되는 원자의 일정 반경 r 의 범위에서 이웃하는 원자들의 개수를 가지고 구조해석을 한다. 즉 비정질 물질은 "short range order"를 갖는다고 한다. Fourier 해석에 의한 반경분포함수는 XRD 데이터로부터 구할 수 있다. 반경분포함수는 산란강도 I 로부터 유도된다.

$$I = Nf^2 \left[1 + \int_0^R dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] (\sin Kr / Kr) + (\rho_0 / K) \int_0^R dr 4\pi r \sin Kr \right]$$

여기서 K 는 산란벡터 $\Delta k = k' - k$ 의 크기이고, ρ_0 는 원자의 평균농도, N 은 박막내의 원자 수, f 는 원자모양인자이다. 비정질 물질인 경우 산란인자는

$$S(K) = I / Nf^2$$

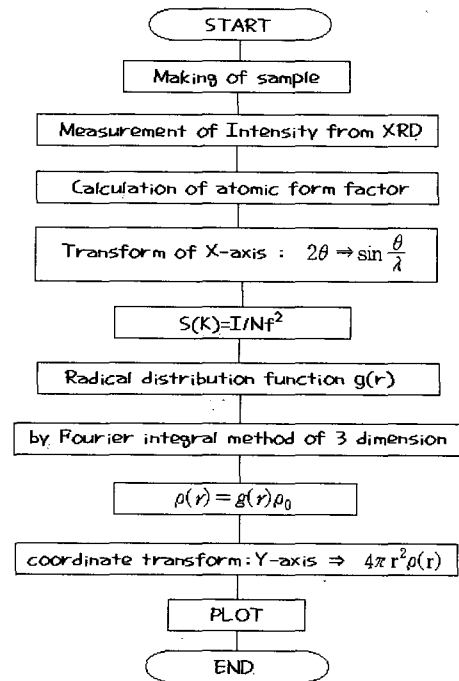


그림 1. 순서도.

Fig. 1. Flow chart diagram.

으로 간단히 나타낼 수 있으며, 반경분포함수는

$$\rho(r) = g(r)\rho_0$$

이므로 산란강도 I 에 의해 Fourier 해석을 이용하여 계산할 수 있다.

$$S(K) = 1 + \int_0^\infty dr 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] (\sin Kr) / Kr$$

을 $g(r)$ 에 대하여 정리하고 다시 r 에 대하여 정리하면

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 - \frac{1}{\pi \rho_0} \int dK [S(K) - 1] K \sin Kr$$

을 얻을 수 있다^[10].

III. 본 론

3.1 결과

그림 2는 증착한 박막과 열처리 한 박막의 XRD 패턴이며, 전형적인 비정질 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 특히 그림 2에서 증착된 박막의 주피크(main peak)을 보면 전구체(precursor)의 양이 상대적으로 적은 부분에서 피크의 모양도 다르고 강도도 작다는 것을 확인할 수 있다. 이것은 유량을 다르게 하여 증착한 Si-O-C 박막의 결정구조가 BTMSM : $O_2 = 3 : 17$

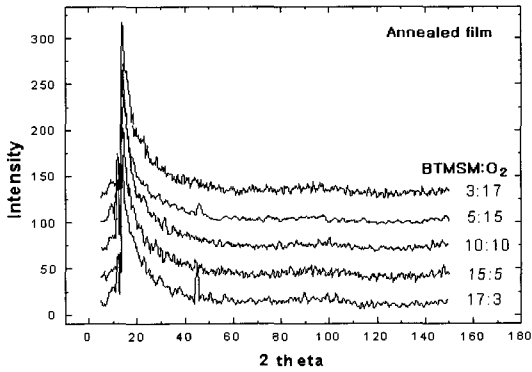
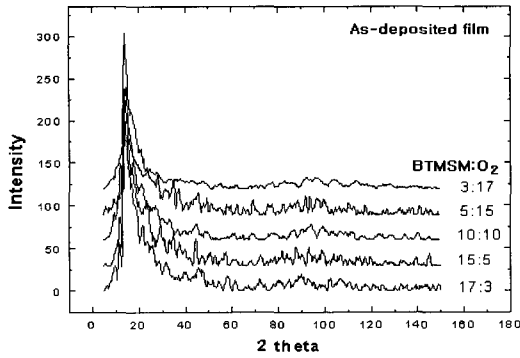


그림 2. SiOC필름의 XRD패턴.
Fig. 2. XRD patterns of SiOC films.

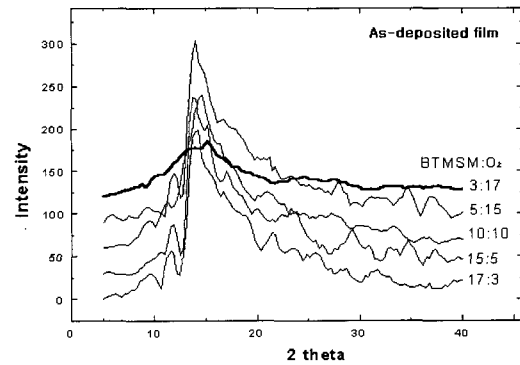


그림 3. 증착된 SiOC필름의 XRD패턴.
Fig. 3. XRD patterns of as-deposited SiOC films.

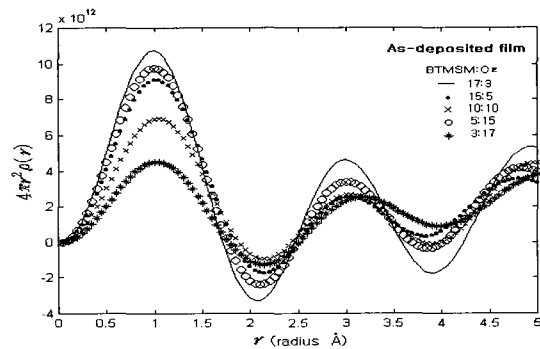


그림 4. 증착한 SiOC 박막의 푸리에 변환에 의한 동경분포함수.
Fig. 4. Radial distribution function by Fourier transformation of as-deposited SiOC films.

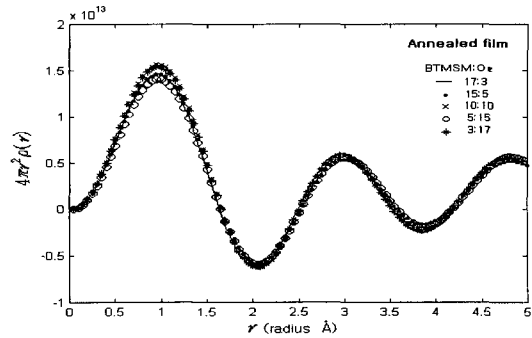


그림 5. 열처리한 박막의 푸리에 변환에 의한 동경분포함수.
Fig. 5. Radial distribution function by Fourier transformation of XRD data from annealed films.

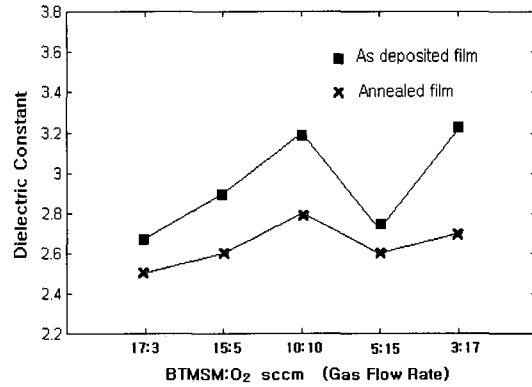


그림 6. 유량에 따른 유전상수.
Fig. 6. Dielectric constants versus flow rate ratio of precursors.

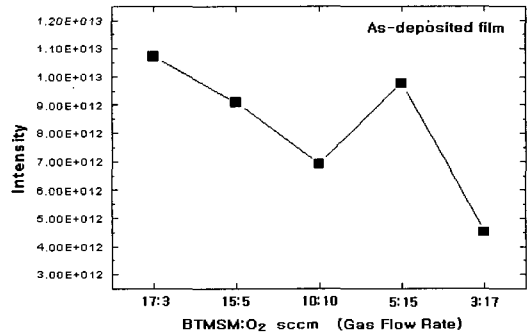


그림 7. 증착한 SiOC 박막의 XRD 패턴의 주피크의 강도.
Fig. 7. First peak XRD pattern intensity of as-deposited SiOC films.

인 박막에서는 다른 결정구조를 하고 있다는 것을 의미한다.

그림 4는 증착한 박막의 Fourier analysis를 이용하여 구한 반경분포함수로 변환한 결과이다. 유량에 따라서 박막의 비정질도가 다르다는 것을 알 수 있다. 그러나 그림 5는 열처리한 박막의 Fourier analysis를 이용

하여 구한 반경분포함수의 결과인데 비정질도가 거의 유사한 것을 알 수 있다.

그림 4와 5로부터 열처리하면 비정질도가 높아진다. 그림 6으로부터 비정질도가 높아지면 유전상수는 낮아지는 것을 알 수 있으며, 또한 증착할 때의 유량비의 조건에 따라서도 박막의 유전상수가 달라지고 비정질도가 높으면 유전상수는 낮아진 것을 확인할 수 있다.

그림 6은 유량비에 따르는 박막의 유전상수의 변화를 나타내고 있다. 그림 6에서 보듯이 BTMSM의 유량이 많으면, 알킬기가 많아서 organic type이 되며, 산소의 유량이 많으면 inorganic type을 형성한다. 그런데 그 중간의 hybrid type에서 유전상수가 갑자기 감소하는 현상이 나타나는데 이러한 현상은 박막의 비정질도가 달라지는 경향성을 살펴보면 확실히 구별되는 것을 알 수 있다.

그림 7은 그림 4로부터 얻은 패턴에서 첫 번째 피크의 강도를 유량비에 따라서 정리한 것을 보여주고 있다. 산소의 유량비가 증가할수록 첫 번째 피크의 강도가 점점 감소하다가 유량비가 5:15인 샘플에서 갑자기 증가하고 있다.

3.2 분석

그림 7에서 보듯이 XRD 패턴이 BTMSM : O₂ = 3 : 17의 양비를 갖는 박막은 탄소의 함량이 극히 적어져서 탄소를 거의 포함하지 않게 된다고 볼 수 있다. 그래서 비정질도가 떨어진 Si-O의 결합구조를 갖게 된다. 나머지 샘플에 대하여 그림 3에서 보면 유량비가 BTMSM : O₂ = 3 : 17인 경우를 제외하면 박막의 결정구조는 Si, O, C로 구성되었으며 각 원소의 함량이 유량에 따라서 조금씩 다르다고 할 수 있으며 그것이 유전상수와 상관관계가 있다고 볼 수 있다. 그렇다면 탄소의 함량이 많은 부분 O₂/BTMSM < 1 영역의 organic type과 탄소의 함량이 적은 부분 O₂/BTMSM > 1 영역에서 inorganic type에 대하여 유전상수가 낮아지는 원인은 구분하여 찾아볼 필요가 있다.

3.2.1 탄소의 함량이 많은 경우 (O₂/BTMSM < 1)

탄소의 함량이 많은 경우는 그림 9에서와 같이 알킬기를 내부에 많이 함유한 Si-O-C cage link 결합구조의 박막을 얻을 가능성이 크며, 열처리 후 탄소가 빠져나간 자리에 pore가 생겨서 유전상수가 더욱 낮아지게 된다. 또한 증착할 때 유기물을 둘러싸고 있는 OH group은 열처리하면서 Si-OH와 OH-Si의 재결합에 의

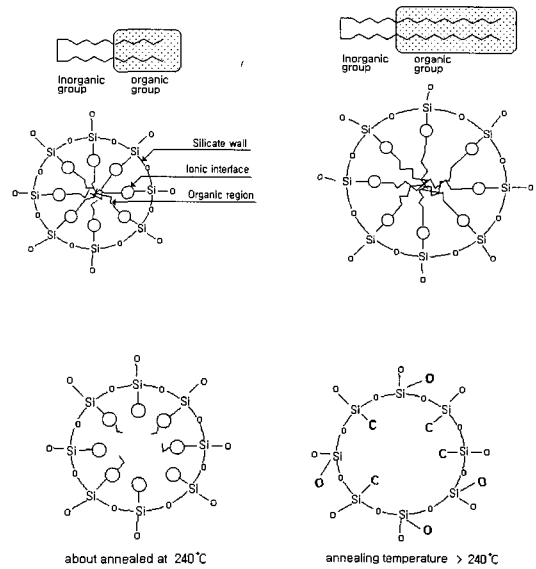


그림 8. organic type과 같이 탄소의 함량이 많은 경우 low-k가 되는 원인.

Fig. 8. The origin of low-k in the case of high carbon contents of organic type.

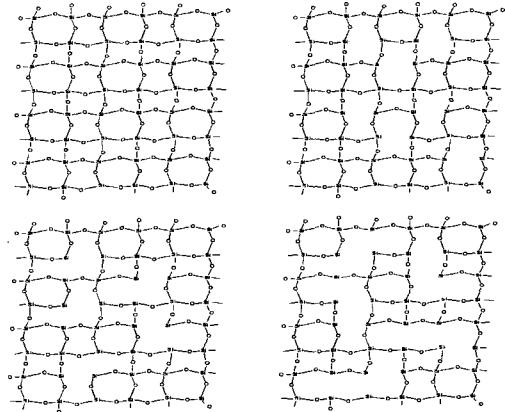


그림 9. inorganic type에서와 같이 탄소의 함량이 적은 경우 유전상수가 낮아지는 원인.

Fig. 9. The origin of low-k in the case of low carbon contents of inorganic type.

해서 H₂O되면서 빠져나가고 산소는 Si-O 결합으로 안정된 화학결합을 이루면서 비정질도는 높아지게 되므로 유전상수는 낮아진다. 이 경우에는 pore의 크기에 따라서 유전상수가 결정되며 pore의 크기는 알킬기의 양에 따라 결정되고, 결국 큰 pore가 생성되는 알킬기가 많은 박막에서 유전상수가 가장 낮게 나타난다.

3.2.2 탄소의 함량이 적은 경우 (O₂/BTMSM > 1)

Si-O-C cross link구조는 Si-O-C cage link구조에 비하여 비정질도가 낮다. pore를 갖는 Si-O-C cage

link구조가 아니라면 Si-O-C cross-link 구조내에서는 탄소의 함량이 많이 포함된 경우 비정질도는 가장 크며, 유전상수는 낮아지게 된다.

탄소의 함량이 적은 경우는 Si-O-C cross link 결합을 끊을 정도의 탄소함량이 적은 경우로써 그림 9에서 처럼 탄소가 Si-O link 결합을 많이 끊어 놓게 되면, 박막의 비정질도는 오히려 높아지게 되며 유전상수는 낮아진다.

SiOC박막에서 유전상수가 낮아지는 원인은 탄소에 의해서 pore와 cage link 결합구조가 생기는데 있으며 열처리과정에서 Si-OH와 OH-Si의 재결합에 의한 Si-O cross link의 증가로 비정질도가 높아지기 때문이다. 탄소가 많은 경우 pore를 포함한 Si-O-C cage link 결합의 증가에 의해 유전상수는 낮아졌고 탄소가 적은 경우는 Si-O-C cross link가 생김으로 인해서 유전상수가 낮아지는 현상을 XRD 패턴의 Fourier 해석을 통하여 확인하였다.

IV. 결 론

SiOC 박막은 유량비에 따른 증착조건에 의해서 organic, hybrid, inorganic type의 결정구조를 나타내며, 산소의 유량이 증가함에 따라 비정질구조가 감소하였다. 하지만 hybrid type 특성을 나타내는 영역에서 급격히 비정질도가 증가하였는데, Si-O-C cage link구조가 Si-O-C cross link 구조로 바뀌면서 상대적인 소의 함량이 증가하였기 때문이다. Si-O-C cage link결합구조에서는 pore생성의 크기가 증가할수록 유전상수가 감소하였고, hybrid type과 inorganic type영역에서는 탄소의 함량이 증가함에 따라 Si-O cross link구조를 Si-O-C cross link구조로 변하고 있으며, 탄소의 함량이 많을수록 Si-O-C cross link구조가 되면서 유전상수가 감소하였다. 결론적으로 상대적인 탄소의 함량이 증가하는 비정질도를 높였고 비정질도가 높은 곳에서 유전상수가 낮게 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] P. Masri, "Silicon carbide and silicon carbide-based structures: The physics of epitaxy," Surface science reports, vol. 48, pp.1-51, 2002.
- [2] A. Grill and D. A. Neumayer, "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SIOCH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization," J. Appl. Phys. Vol. 94, pp. 6697-6707, 2003.
- [3] T. C. Chang, P. T. Liu, Y. S. Mor, S. M. Sze, Y. L. Yang, M. S. Feng, F. M. Pan, B. T. Dai, C. Y. Chang, "The Novel Improvement of Low Dielectric Constant Methylsilsesquioxane by N2O Plasma Treatment," Journal of The electrochemical Society, 146(10), pp. 3802-3806, 1999.
- [4] Jin Yong Kim, Moo Sung Hwang, Yoon-Hae Kim, and Hyeong Joon Kim, Young Lee, "Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition," J. Appl. Phys. Vol. 90, pp. 2469-2473, 2001.
- [5] Teresa Oh, Heung-Soo Kim, Sung-Bo Oh, Mi-Sook Won, "The Chemical Shift According To The flow Rate Ratio O2/BTMSM by fourier transform infrared spectra and X-ray photoelectron spectroscopy," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42, pp. 6292-6295, Oct. 2003.
- [6] Teresa Oh, "Generation of SiOC films by the thermal induction," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 44, pp. 4103-4107, 2004.
- [7] Jong-Ho YUN, Eun-Seok CHOI, Choel-Min JANG and Choon-Soo LEE, "Effect of post-treatments on atomic layer deposition of TiN thin films using tetrakis (dimethylamido) titanium and ammonia," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, pp. L418-L421, 2002.
- [8] Kyoung Suk OH, Shou-Yong JING, Chi, Kyu CHOI, Kwang-Man LEE, Heon-Ju LEE, "Formation and characteristic of fluorinated amorphous carbon films deposited by CF4/CH4 ICPCVD," JKPS. Vol. 39, No.2, pp.291-295, Aug, 2001.
- [9] J. R. Kalnin and E. Kotomin, "Modified Maxwell-Garnett equation for the effective transport coefficients in inhomogeneous media," J. Phys. A:Math. Gen. Vol. 31, pp.7227-7234, 1998.
- [10] Giulia Galli and Richard M. Martin, "Structural and electronic properties of amorphous carbon," Phys. Rev. Lett. 62(5), pp. 555-558, 1989.
- [11] Giulia Galli and Richard M. Martin, "Structural and electronic properties of amorphous carbon," Phys. Rev. Lett. 62(5), pp. 555-558, 1989.
- [12] M. A. Tamor and C. H. Wu, "Graphitic network models of diamondlike carbon," J. Appl. Phys. Vol. 67, pp. 1007-1012, Jan. 1990.
- [13] 진 문영, "저유전 유기고분자," 전기전자재료학회지, Vol. 13, pp. 1-11, Oct. 2000.

 저 자 소 개



오 데레사(정회원)

1991년 2월 제주대학교 전자공학과 졸업.

1996년 2월 제주대학교 전자공학과 석사.

2000년 2월 제주대학교 통신공학과 박사.

2001년 10월~2002년 7월 제주대학교 물리학과 국가지정연구실 post-doctor.

2005년 3월~2005년 8월 창원대학교 나노신소재공학부 중점과제연구소 전임연구원

2005년 9월~현재 청주대학교 전자정보공학부 반도체설계공학과 전임강사.

<주관심분야 : 통신, 반도체 유기화학반응, 디스플레이>