

논문 2007-44SD-3-1

# 나노기공에 의한 박막 내의 기공율과 절연상수의 상관관계

(Correlation between the dielectric constant and porosity due to the nano pore in the thin film)

오 테레사\*

(Teresa Oh)

## 요 약

SiOC 박막은 산소와 bistrimethylsilylmethane 전구체를 사용하여 CVD방법을 이용하여 만들었다. 유량비에 따라서 유기물, 하이브리드 그리고 무기물 특성의 3가지 특성으로 분류되어지는데 유기물의 특성을 지니는 박막에서 기공이 생성되었다. 기공의 생성은 유전상수가 낮아지는 효과가 있으며, 본 연구에서는 기공이 형성되는 유기물 특성의 SiOC 박막내의 기공율을 Maxwell-Garnett 등식을 이용하여 계산하였다. 박막의 기공율은 IR분포에서 blue shift특성을 가지며, 기공율이 증가할수록 유전상수는 감소하였다.

## Abstract

SiOC films were made using the oxygen and bistrimethylsilylmethane mixed precursor. The chemical properties of SiOC films divided into three properties, organic, hybrid and inorganic depending on the flow rate ratio between oxygen and bistrimethylsilylmethane precursor. The films with organic properties decreased dielectric constant, because of pore incorporation in final materials. In this study, the porosity of SiOC films with organic properties was investigated using the Maxwell-Garnett equation. The porosity of the films could be correlated with the blue shift in the infrared spectra copy, and increased with the decreasing the dielectric constant of the film.

**Keywords:** SiOC 절연막, 절연상수, 기공율, 열처리, 화학적 이동

## I. 서 론

정보화 시스템의 발달은 반도체 소자의 소형화를 요구하고 있으며, 소자의 소형화로 의하여 발생하는 신호 간섭과 신호의 지연, 전력소비 증가 등 소형화되지 않은 소자에서 발생되지 않았던 많은 문제들이 발생하게 되었다<sup>[1-4]</sup>. 이러한 문제의 근본적인 해결은 새로운 신소재 물질 개발로 이어졌고 많은 연구자들이 SiO<sub>2</sub>를 대신할 수 있으며 박막에 적용될 수 있고 유전상수가 더 낮은 저유전 물질과 층간 절연물질 개발에 관심을 갖고

개발하게 되었다. 이러한 개발 물질로는 a-C:F 박막, SiOF 박막, SiOC 박막 등이 있다. 그중에서 SiOC 박막은 박막내에 기공을 포함하여 절대적인 유전상수가 낮아지도록 연구개발 되고 있는 유무기 하이브리드 타입의 저유전 박막물질이다<sup>[5-7]</sup>. 그리고 기존의 SiO<sub>2</sub> 물질에 적은 양의 탄소를 포함하게 하여 유전상수가 낮아지도록 유도된 박막이다. SiOC 박막은 증착시 유량비에 따른 증착조건에 따라 크게 3가지 특성으로 구별되는 현상을 찾아볼 수 있는데 화학적인 특성과 박막의 결합 구조에 따라서 유기물 특성, 무기물 특성 그리고 중간적인 특성을 갖는 하이브리드 특성으로 구별된다. 화학적인 특징으로는 1270 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>3</sub> 결합을 보여주는 red shift 영역과 1270 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>3</sub> 결합을 갖

\* 정희원, 청주대학교 전자정보공학부  
(School of Electronic and Information Engineering,  
Cheongju University)  
접수일자: 2006년6월15일, 수정완료일: 2007년2월1일

지 않는 blue shift영역으로 알 수 있으며, 이러한 화학적 이동이 나타나는 원인으로서는 수소결합효과에 의해서 결합길이가 짧아지게 되면 blue shift가 나타나고, 결합길이가 길어지게 되면 red shift를 나타내게 된다<sup>[8-9]</sup>. 수소결합효과로 인한 화학적 이동의 원인이 서로 다른 원인에서 비롯되며, 그 차이를 확인할 수 있는 화학적 이동현상은 극히 일부분에서 일어나기 때문에 화학적 이동 현상을 보여주는 특이한 박막으로 저유전 물질에 대한 관심의 대상으로서 뿐만 아니라 많은 유기 화학자들의 관심의 대상이 되어왔다<sup>[10]</sup>.

본 연구에서는 기공의 형성에 의한 유전상수의 상관성에 대하여 연구하였고 Maxwell-Garnett 방정식에 의한 EMS 모델을 적용하여 기공이 형성되는 물질에 대한 일반적인 특성을 검토하였다.

II. 실험방법

SiOC 박막은 bistrimethylsilylmethane(BTMSM)과 산소를 혼합한 가스를 사용한 CVD 방법으로 증착하였다. SiOC 박막은 유량을 달리하여 O<sub>2</sub>/BTMSM(Ar) ≤ 1 영역에서 상온으로 증착하였으며 전체 유량의 합은 20 sccm이었다. 증착 후 진공 중에서 30분간 500°C 온도에서 열처리를 하였다. 자세한 증착조건은 이전의 논문<sup>[9]</sup>에서 설명하고 있다. 박막의 화학적 분석은 Fourier transform infrared(FTIR) 분석기 (IFS120HR)를 이용하였다. 박막의 성분분석을 위하여 디컨벌루션을 실시하여 박막의 결합구조에 대하여 조사하였다. 박막의 유전상수는 C-V 측정장비 (hp 4280A)를 이용하여 1 MHz에서 커패시턴스를 구하고 금속/절연막/Si기판의 구조를 이용하여 측정하였다. 그리고 박막의 두께는 field-scanning electron microscope(SEM)을 이용하였다.

III. 본 론

유량에 따른 박막의 유전상수는 그림 1에서 보여주고 있다. 유전상수는 산소의 유량이 증가함에 따라 증가하고 있다. 증착된 박막은 열처리 후 박막 내의 H<sub>2</sub>O가 사라지면서 유전상수를 감소시키고 있는 것을 확인할 수 있다. 그림 2(a)와 2(b)는 증착한 박막과 열처리한 박막에 대한 500 cm<sup>-1</sup> 부터 4000 cm<sup>-1</sup>의 영역에서의 FTIR 스펙트라를 보여주고 있다. 그림 2(b)의 열처리 박막의 FTIR 스펙트라는 3500 cm<sup>-1</sup>부터 4000 cm<sup>-1</sup>의 영역에 나타나는 OH 모드를 제외하면, 그림

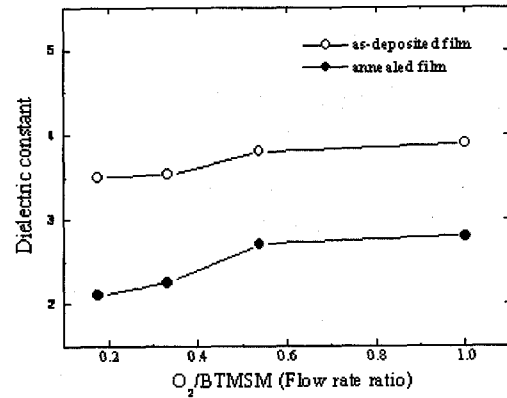


그림 1. 유량비에 따른 박막의 유전상수.  
Fig. 1. Dielectric constant of SiOC films with various flow rate ratios.

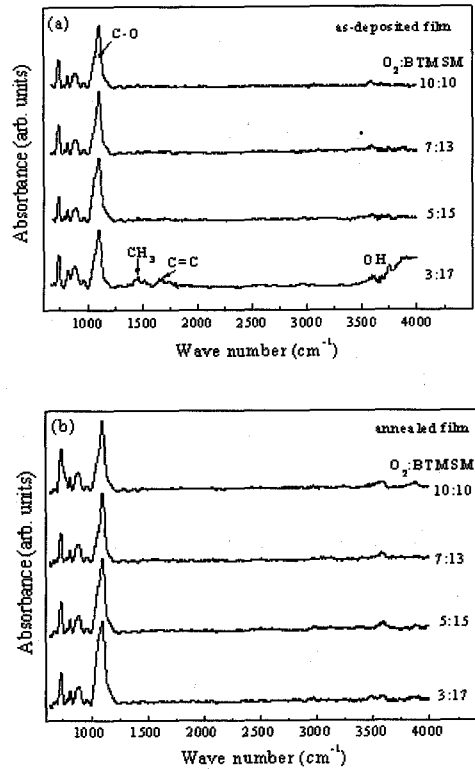


그림 2. 500 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 FTIR 스펙트라, (a) 증착 박막, (b) 열처리 박막.  
Fig. 2. FTIR spectra in the wave number range from 500 cm<sup>-1</sup> to 4000 cm<sup>-1</sup> : (a) as-deposited film and (b) annealed film.

2(a)의 증착한 박막과 비슷한 결과를 보여주고 있다. 유량비가 O<sub>2</sub>/BTMSM=3:17으로 증착된 박막에서는 3500 cm<sup>-1</sup>에서 4000 cm<sup>-1</sup>영역에서 OH 모드가 나타나는데 비해 열처리를 하게 되면 사라진 것을 알 수 있다. 열처리 과정에서 OH결합들이 서로 반응하여 만들어진 H<sub>2</sub>O는 기화하여 사라지게 된다. 일반적으로 SiOC 박막은

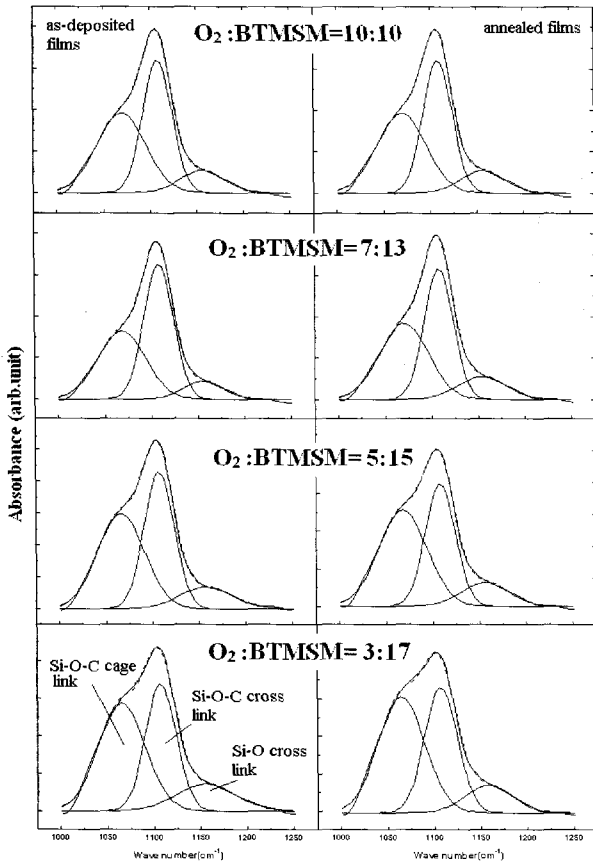


그림 3. 그림1에서 보여주는 샘플에 대한 1000 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup>영역에서의 CO 결합모드의 디컨벌루션 스펙트라.

Fig. 3. Deconvoluted spectra of CO bonding mode in the wavenumber range from 1000 cm<sup>-1</sup> to 1250 cm<sup>-1</sup> for the samples shown in Fig. 1.

증착조건에 따라서 3가지 특성으로 분류되며, 950 cm<sup>-1</sup>에서 1350 cm<sup>-1</sup>까지 모드는 SiO 비대칭 스트레칭 진동 모드이며, 1270 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 픽은 Si-CH<sub>3</sub> 픽으로 알려져 있는데, 유기물특성을 갖는 SiOC 박막은 1270 cm<sup>-1</sup> 픽에서 Si-CH<sub>3</sub> 이 나타나지 않는 것이 특징이 있다. 또한 1000 cm<sup>-1</sup>에서 1250 cm<sup>-1</sup>까지 CO 대칭 스트레칭 진동모드를 갖는다. 그러므로 유기물 특성의 SiOC 박막에서 주모드는 Si-CH<sub>3</sub> 픽을 갖지 않는 좁은 대역의 나타내게 된다. 본 논문에서 다루는 박막의 분석 또한 유기물 특성을 나타내는 O<sub>2</sub>/BTMSM(Ar)≤1 영역에서의 결합구조에 대하여 다루어지고 있다.

그림 3은 1000 cm<sup>-1</sup>에서 1250 cm<sup>-1</sup>까지 CO 대칭 스트레칭 진동모드를 나타내고 있는 FTIR 스펙트라를 나타내고 있다. 열처리 후 박막내의 상대적인 탄소의 함량을 분석하기 위하여 각각의 FTIR 스펙트라는 가우시안 피팅에 의하여 디컨벌루션을 하였다. 기공의 형성은 알킬기들이 좁은 공간안에 밀집되어 생기는 현상이므로

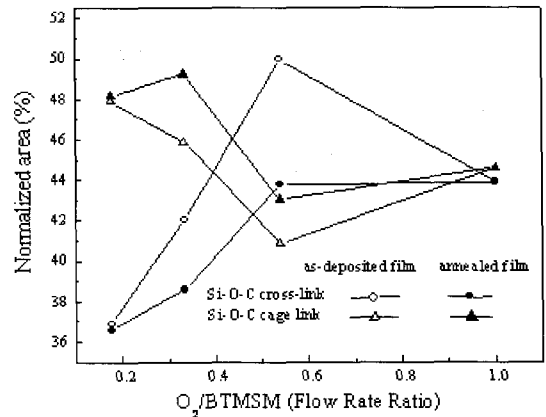


그림 4. SiOC 박막의 유량비에 따른 상대적인 흡수피크의 강도.

Fig. 4. Flow rate ratio dependence of relative IR absorption peak intensity of SiOC films.

탄소함량의 분석은 기공률을 간접적으로 알아볼 수 있는 파라미터가 된다.

그림 4는 증착한 박막과 열처리한 박막의 주된 모드를 평균화시켰을 때의 영역에 대한 결과를 보여준다. Si-O-C cage 링크 결합은 대부분의 탄소를 포함하는 영역으로 나타난다. Si-O-C cage 링크 결합의 상대적인 영역은 열처리 후 더욱 증가하고 있으며, 유량비가 증가할수록 감소하고 있다. 그림 1과 비교하면, 유기물 특성의 SiOC 박막은 탄소의 함량이 증가 할수록 유전상수는 감소하는 것을 알 수 있다. 유전상수와 기공과의 상관성은 Bruggeman's EMA 모델로부터 예측될 수 있다. EMA모델은 박막내의 고체벽과 기공성의 2가지 항으로 예측될 수 있다. SiOC 박막에서 고체 벽은 증착과정에서 생성되며, 박막내에 공간을 확보하게 된다. 기공은 열처리과정에서 생성된다. 이러한 두 가지 항을 이용하여 다음과 같은 방정식으로 간단히 유도할 수 있다.

$$f_d \times \frac{\epsilon_d - \epsilon}{\epsilon_d + 2\epsilon} + f_a \times \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} = 0$$

여기서  $f_d$ 와  $f_a$ 는 증착(deposition)과 열처리(annealing)의 성분이고,  $\epsilon_d$ 와  $\epsilon_a$ 는 각각의 유전상수이다.  $\epsilon$ 은 SiO<sub>2</sub> 박막의 유효유전상수 4.0이다.  $f_d=1-f_a$ 은 평균적인 구성파라미터로 각각의 미소체적으로 취급된다. 열적인 전도성은 박막내의 기공에 의해 열적인 에너지의 전송이 방해받게 되므로 기공이 증가하게 되면 자연스럽게 감소하게 된다. 그러므로 기공의 증가는 유전상수가 작아지는 효과를 갖게 되는 것이다.

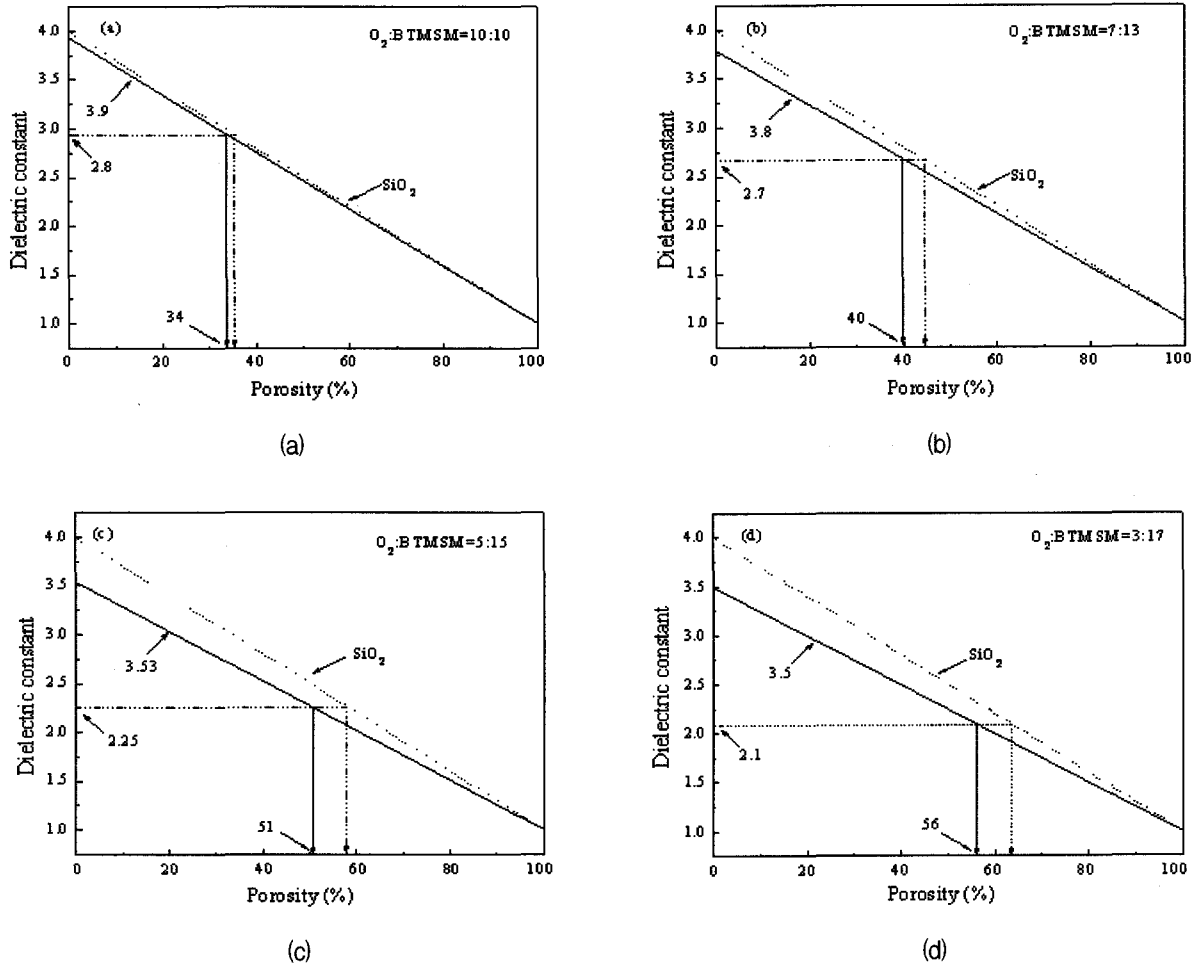


그림 5. Maxwell-Garnett 방정식에 의한 상대적인 기공률  
 (a) O<sub>2</sub>:BTMSM=10:10, (b) O<sub>2</sub>:BTMSM=7:13, (c) O<sub>2</sub>:BTMSM=5:15, (d) O<sub>2</sub>:BTMSM=3:17.

Fig. 5. Relative porosity determined using the Maxwell-Garnett equation.  
 (a) annealed film with O<sub>2</sub>:BTMSM=10:10, (b) annealed film with O<sub>2</sub>:BTMSM=7:13,  
 (c) annealed film with O<sub>2</sub>:BTMSM=5:15 and (d) annealed film with O<sub>2</sub>:BTMSM=3:17

그림 5는 EMA 모델을 사용하여 유전상수의 결과로부터 계산된 상대적인 기공성을 보여주고 있다. 증착하는 동안 고체벽 성분에 의한 증착 박막의 유전상수는 3.9, 3.8, 3.53 그리고 3.5였다. 열처리한 박막의 유전상수는 2.8, 2.7, 2.25 그리고 2.1이었다. 열처리한 박막에서 유전상수가 감소하는 원인은 기공의 형성에 기인하여 낮아지는 것이며, 열처리 박막의 상대적인 기공성은 유량비의 증가에 기인하여 감소하였다. 기공성은 각각 56%, 51%, 40% 그리고 34%였다. 이러한 점들은 고체벽 성분들과 기공성분들이 교차하는 지점에서 측정되는 값들이다. 결과는 그림 6에 나타내었다. 결과적으로 SiOC박막은 탄소의 함량이 높은 박막에서 유전상수가 낮아진다는 것이다. 유량비가 0.17, 0.33, 0.53 그리고 1.0인 박막의 상대적인 그림 6과 4를 비교하면, Si-O-C

cage 링크 결합은 기공성과 직접적으로 비례하는 것을 알 수 있다. 기공성의 효과는 전자들이 많은 알킬기들에 기인하며, 그러한 그룹에서는 blue shift가 나타난다. 반대로 알킬기가 적은 영역인 O<sub>2</sub>/BTMSM(Ar)>1의 범위에서는 red shift가 나타나는데 red shift의 영역에서는 기공의 형성이 이루어지지 않는다. 하지만 결합구조의 변화에 의하여 탄소의 함량이 상대적으로 많은 박막에서 역시 유전상수가 낮게 나타났다<sup>[9]</sup>.

SiOC박막은 유량비에 따른 증착조건에 따라서 결합구조가 달라지는데 크게 기공을 포함하는 구조와 그렇지 않는 구조를 갖게 된다. 기공을 포함하는 박막은 유전상수가 낮을 수 있으나 기공의 형성으로 인한 표면의 평탄도가 나빠진다. 하지만 기공을 형성하지 않는 박막에서는 표면의 평탄도가 우수해지면서 적은 양의 탄소

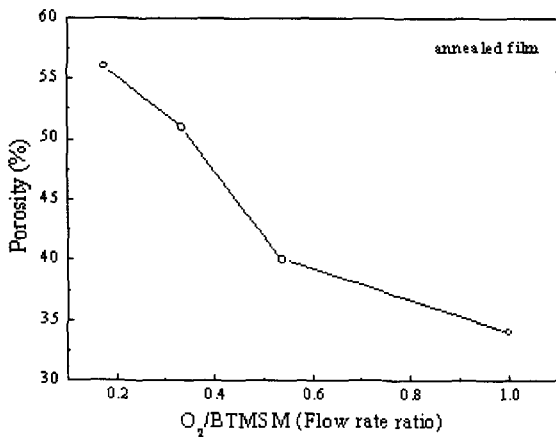


그림 6. 열처리된 박막의 기공율.  
Fig. 6. Porosity of annealed films.

가 박막의 비정질구조를 더욱 좋게 하기 때문에 유전상수는 더욱 낮아지게 된다. SiOC 박막에서 기공을 포함한 박막에서의 특성은 일반적인 EMS 모델을 잘 따르는 것을 확인하였으며, 기공성의 증가는 유전상수를 낮게 한다는 것을 확인하였다.

#### IV. 결 론

SiOC 박막은 소스 프리커서의 유량비에 따라 기공을 형성하는 구조를 만들어 낼 수 있으며, 알킬기가 많은 그룹에서 기공이 형성되었다. 기공의 형성은 유전상수를 낮추어주었으며, Maxwell-Garnett 방정식에 의한 EMS 모델로 확인결과 Si-O-C cage 링크 결합의 양에 비례하여 유전상수가 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

[1] M. A. Tamor, C. H. Wu, R. O. Carter and N. E. Lindsay, "Pendant benzene in hydrogenated diamond-link carbon," *Appl. Phys. Lett.* vol. 55, no. 14, pp. 1388-1390, 1999.

[2] H. J. Kim, Q. Shao and Y. H. Kim, "Characterizaion of low-dielectric-constant SiOC thin films deposited by PECVD for interlayer dielectrics of multilevel interconnection," *Surface and Coatings Technology*, vol. 171, pp. 39-45, 2003.

[3] P. Masri, "Silicon carbide and silicon carbide-based structures," *The physics of epitaxy*, Surface science reports, vol. 48, pp. 1-5, 2002.

[4] 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.

[5] K. S. OH, S. Y. JING, C. K. Choi, K. M. Lee and H. J. Lee, "Formation and characteristic of fluorinated amorphous carbon films deposited by CF<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> ICPCVD," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 39, no. 2, pp. 291-295, 2001.

[6] G. Galli and R. M. Martin, "Structural and electronic properties of amorphous carbon," *Phys. Rev. Lett.* vol. 62, no. 5, pp. 555-558, 1999.

[7] T. Oh, K. M. Lee, S. T. Ko, K. S. Kim, K. J. Ahn and C. K. Choi, "Bonding Structure of the Cross-link in Organosilicate Films Using O<sub>2</sub>/BTMSM Precursors," *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 42, pp.1517-1520, 2003.

[8] T. Oh, H. S. Kim, S. B. Oh and M. S. Won, "The Chemical Shift According To The flow Rate Ratio O<sub>2</sub>/BTMSM by FTIR and XPS," *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 42, pp. 6292-6295, 2003.

[9] 오데레사 "탄소밀도의 변화가 SiOC 박막의 결합 구조에 미치는 영향," *대한전자공학회*, vol. 43, pp. 322-327, May. 2006.

[10] J. H. Yun, E. S. Choi, C. M. Jang and C. S. 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.

#### 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 NRL 나노 박막연구실 post-doctor.  
2005년 3월 현재 창원대학교 공과대학 나노신소재공학부 중점과제연구소 전임연구원  
2005년 9월~현재 청주대학교 전자정보공학부 교수

<주관심분야 : OTFT, 유기반도체분석, 디스플레이>