



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

증착온도에 따라 형성된 SiOC(-H)
박막의 저유전율 특성 연구



濟州大學校 大學院

物理學科

金承賢

2007 年 8 月

증착온도에 따라 형성된 SiOC(-H) 박막의 자유전율 특성 연구

指導教授 崔 致 圭

金 承 賢

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2007 年 8 月

金承賢의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長

①

委 員

①

委 員

①

濟州大學校 大學院

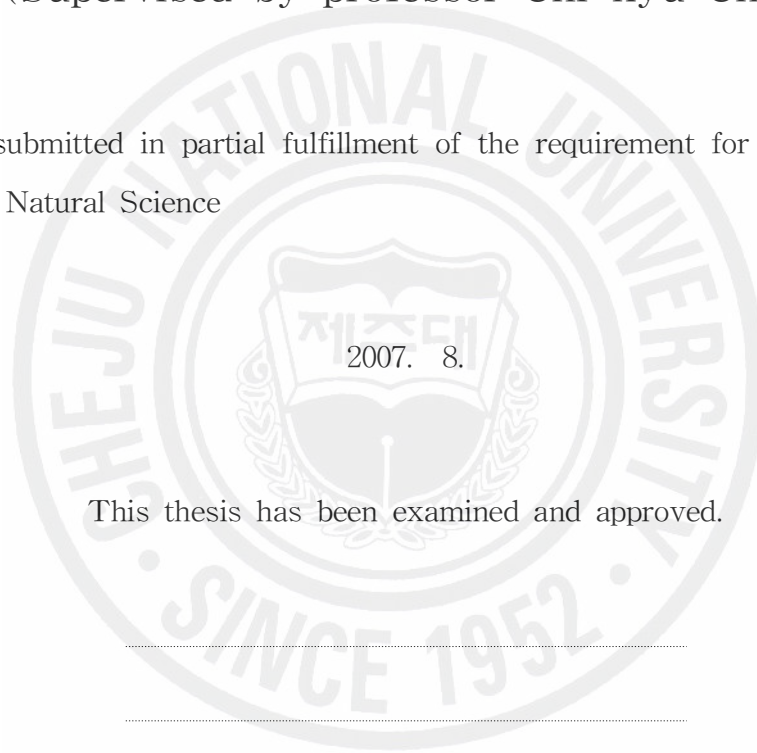
2007 年 8 月

A Study on the Characteristics of Low
Dielectric Constant SiOC(-H) Films Deposited
with Various Substrate Temperature

Seung-Hyun Kim

(Supervised by professor Chi-kyu Choi)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of
Master of Natural Science



This thesis has been examined and approved.

.....
Date

Department of Physics
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

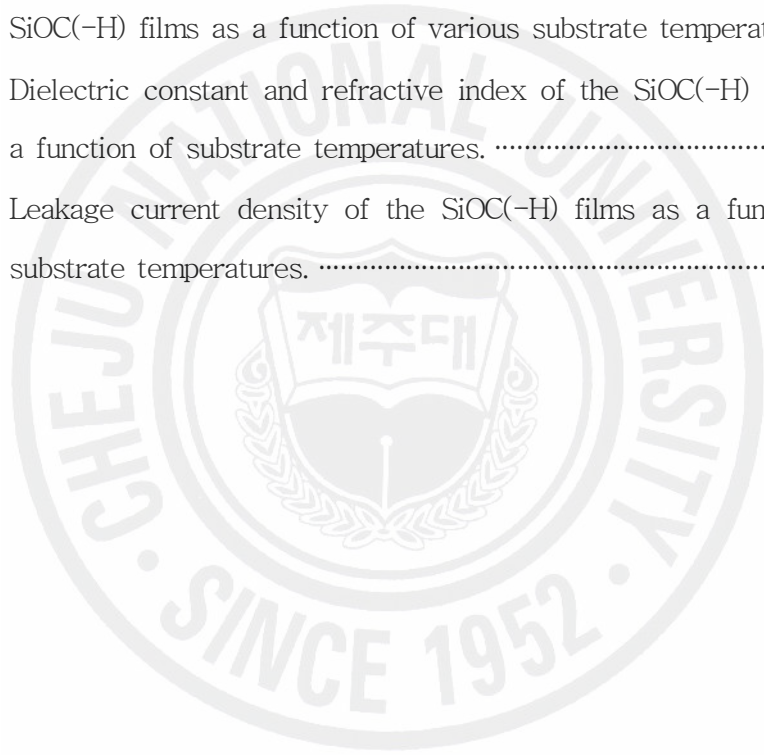
목 차

| | |
|---|----|
| List of Figures | ii |
| List of Tables | iv |
| SUMMARY | v |
| | |
| I. 서론 | 1 |
| | |
| II. 이론 | 3 |
| 1. 분극과 상대유전율 | 3 |
| 2. 유전상수와 분극률; 국소전기장 | 4 |
| | |
| III. 실험 및 방법 | 9 |
| 1. TCP-CVD 장치구성 | 9 |
| 2. SiOC(-H) 박막 형성 | 10 |
| 3. 증착온도를 변화에 따른 SiOC(-H) 박막의 특성분석 | 13 |
| 1) SiOC(-H) 박막의 증착률 및 표면상태 측정 | 13 |
| 2) SiOC(-H) 박막의 굴절률과 균일성 분석 | 13 |
| 3) SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석 | 13 |
| 4) SiOC(-H) 박막의 조성비 분석 | 14 |
| 5) SiOC(-H) 박막의 전기적 특성분석 및 굴절률 측정 | 14 |
| | |
| IV. 결과 및 고찰 | 15 |
| 1. SiOC(-H) 박막의 증착률 | 15 |
| 2. SiOC(-H) 박막의 화학적 결합구조 | 18 |
| 3. SiOC(-H) 박막의 조성비 | 33 |
| 4. SiOC(-H) 박막의 전기적 특성 | 40 |
| | |
| V. 결론 | 43 |
| | |
| 참고문헌 | 45 |

List of Figures

| | | |
|---------|---|----|
| Fig. 1 | Schematic illustration showing the calculation process of local electric field under the polarization state. | 6 |
| Fig. 2 | A schematic diagram of TCP-CVD system. | 11 |
| Fig. 3 | Deposition rate of SiOC(-H) films as a function of the substrate temperatures. | 16 |
| Fig. 4 | Arrhenius plot of deposition rate of SiOC(-H) film to calculate the activation energy. | 17 |
| Fig. 5 | FTIR spectra of SiOC(-H) films deposited at different substrate temperatures | 19 |
| Fig. 6 | The relative carbon concentration in the SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures. | 22 |
| Fig. 7 | Deconvolution of Si-O-C bonding mode in the wavenumber ranging from 930 to 1250 cm^{-1} of SiOC(-H) films prepared at different substrate temperatures. | 24 |
| Fig. 8 | The relative absorption area of the Si-O-C bonding structure of SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures. | 25 |
| Fig. 9 | Deconvolution of C-H _n stretching bonding mode in the wavenumber ranging from 2800 to 3025 cm^{-1} of SiOC(-H) films prepared at different substrate temperatures. | 27 |
| Fig. 10 | Bonding angles of O-Si-C and Si-O-Si as a function of substrate temperature. | 29 |
| Fig. 11 | Relative carbon concentration as a function of Si-O-Si bonding angle in the SiOC(-H) films. | 30 |
| Fig. 12 | Dipole moment and dipolar polarizability of Si-O-C bond as a function of substrate temperature in the SiOC(-H) films. | 32 |
| Fig. 13 | XPS survey spectra of the SiOC(-H) films deposited with various substrate temperatures. | 34 |

| | | |
|---------|---|----|
| Fig. 14 | XPS narrow scan of Si 2p electron orbital spectra of the SiOC(-H) films deposited at various substrate temperature. ... | 35 |
| Fig. 15 | XPS narrow scan of C 1s electron orbital spectra of the SiOC(-H) films deposited at various substrate temperature. | 37 |
| Fig. 16 | XPS narrow scan of O 1s electron orbital spectra of the SiOC(-H) films deposited at various substrate temperature. | 38 |
| Fig. 17 | Atomic concentration of the elements Si, C and O present in the SiOC(-H) films as a function of various substrate temperature. | 39 |
| Fig. 18 | Dielectric constant and refractive index of the SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures. | 41 |
| Fig. 19 | Leakage current density of the SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures. | 42 |



List of Tables

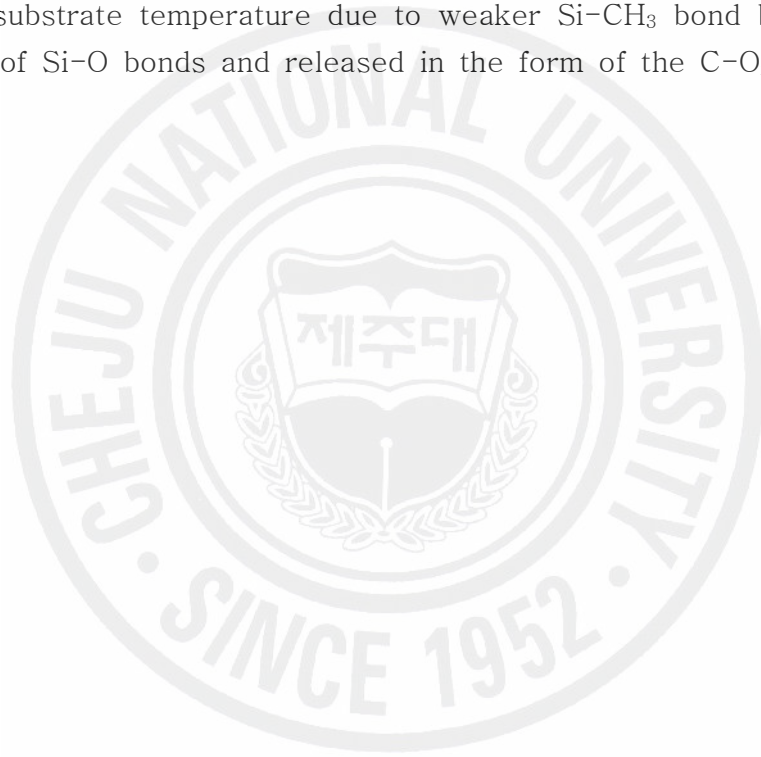
| | |
|---|----|
| Table 1. Physical characteristics of Dimethyldimethoxysilane (DMDMS). ... | 12 |
| Table 2. The deposition condition of the SiOC(-H) thin film. | 12 |
| Table 3. The various bonding configurations of the SiOC(-H) films and the corresponding peak assignment data of FTIR absorbance spectra. | 21 |



SUMMARY

The SiOC(-H) thin films with low dielectric constant were deposited on *p*-type Si(100) substrates by using a transformer coupled plasma chemical vapor deposition (TCPCVD) system with a mixture of dimethoxydimethylsilane (DMDMS : Si(OCH₃)₂(CH₃)₂) and oxygen precursors. The SiOC(-H) film become oxygen rich, like SiO₂, as we increase the substrate temperature, chemical properties and electric properties of the SiOC(-H) were changed. So the influence of substrate temperature on the properties of the SiOC(-H) films was investigated. The deposition rate and refractive index were analyzed using FESEM and ellipsometer, respectively. The chemical and structural nature of these films was characterized by using FTIR and XPS. The electric properties of the SiOC(-H) films were investigated by using MIS structure. As the substrate temperature increases, the apparent activation energy of such thermally inactivated process is found to be 0.041 eV and 0.078 eV, for the films deposited at substrate temperature from RT to 100 °C and 200 °C to 400 °C, respectively. Si-O-C peak is constant but Si-O-Si peak is increased in the FTIR spectra, dipole moment was increased slightly and the dielectric constant of SiOC(-H) film increased from 2.22 to 2.51 and the refractive index is increased from 1.37 to 1.46. But deposition rate was decreased from 71 nm/min to 42 nm/min, the carbon content was decreased from 9.2 % to 5.7 %, and bonding angles to O-Si-C and Si-O-Si, and dipolar polarizability decreases slightly. The constituent chemical bonding configurations of the SiOC(-H) thin films were obtained from the deconvoluted FTIR data. When the substrate temperature increased from the RT to 400 °C, the Si-O-C(-H) film's ring link mode and Si-O-Si asymmetric stretching mode increased while that of open and cage link modes were decreased. At higher deposition temperature (400 °C), the Si-CH_n groups easily broken due to the higher activation energy and thus SiO_x bonds dominate in the SiOC(-H) films. The dipolar polarizabilities were calculated for the films deposited at various substrate temperature and it was found to be decreased from 1.019×10^{-40} F/m² to 0.456×10^{-40} F/m² for the films deposited at RT and 400 °C, respectively. Thus, the SiOC(-H) films bonding configuration strongly dependent on the substrate temperature and these changes in the film resulted in the enhancement of

the dielectric constant and the refractive index as the decrease of nano-pore density and dipolar polarizability. The leakage current density of electric properties is decreased to $\sim 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ as the substrate temperature increases from RT to 400 °C. This value is comparable to the Cu/low- k interconnect applications in integrated circuits technology. The atomic concentrations of each elements (Si, C and O) present in the SiOC(-H) thin films were deduced from the XPS data as 27.7, 26.1 and 46.2 % and 26.8, 23.0, and 50.2 % for the films deposited at RT and 400 °C, respectively. This result clearly demonstrates that the more number of oxygen atoms replace the carbon atoms in the SiOC(-H) films at the elevated substrate temperature due to weaker Si-CH₃ bond broken easily than that of Si-O bonds and released in the form of the C-O_x gas.



I. 서 론

최근 반도체 산업체에서 연구 개발되고 있는 90 nm급 Cu/Low- k 소자개발의 핵심요소기술은 구리배선과 2.4 이하의 저유전상수를 갖는 층간절연막을 dual-damascene 배선공정에 적용하는 것이다. 현재 사용되어지고 있는 SiLK, SiO₂ 박막은 열적 안정성과 평탄화의 특성은 우수하지만 배선간격이 90 nm 급 이상의 소자에서 적용할 경우, 소자의 금속배선 저항과 기생 정전용량의 증가에 인하여 신호지연, 상호간섭에 의한 잡음 (cross-talk noise) 그리고 전력소비증가 등의 문제점이 발생한다 [1]. 따라서 배선간격이 70 nm급 이상의 ULSI (ultra-large scale integration) 소자개발에서 있어 배선금속은 구리와 층간절연막은 유전상수가 2.1 이하인 SiOC(-H) 박막을 적용하려는 연구가 필수적이다 [2]. SiOC(-H) 박막은 alkyl-group의 steric hindrance이 박막내에 나노-기공을 형성하기 때문에 2.1이하의 저유전상수를 가질 수 있고 또한 유기물 박막보다 열적 및 기계적 특성이 우수하다고 알려져 있다 [3, 4].

현재 나노-기공을 갖는 SiOC(-H) 박막은 spin-on coating과 플라즈마 화학기상 증착방법 (PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition)으로 제작되고 있다. IBM과 Dow Corning 등의 산업체에서는 MSSQ (methylsilsequioxane) 등의 전구체를 사용하여 spin-on coating 방법으로 SiOC(-H) 박막형성에 대하여 연구하였으나 기계적 특성과 공정상의 문제점이 야기되어 Cu/Low- k 소자개발에 적용하지 않고 있다. 그러나 미국의 AMT와 Nvellous 등의 산업체에서는 PTMSM (phenyltrimethoxysilan : Si(OCH₃)), TMS (tetra-methylsilan : Si(CH₃)₄), BTMSM (bis-trimethylsilymethane : (Si(CH₃)₂CH₂) 그리고 MTMS (methyltriethoxysilane : CH₃Si(OCH₃)₃)등의 전구체와 O₂ 가스를 사용한 PECVD 방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성하여 Cu/Low- k 소자개발을 하고 있다 [5, 6].

PECVD 방법에 의하여 형성되는 SiOC(-H) 박막은 Si-CH₃ bond가 Si-O-Si bond를 깨면서 해리되면서 (Si-O)⁻와 (Si-CH₃)⁺ 이온들이 기판표면에 흡착되면서 Si-O-CH₃ bond 구조를 이룬다. 이 때 CH₃-group은 terminate 되기 때문에 Si-O-C(-H) 박막은 나노-기공을 갖게 된다.

일반적으로 PECVD 방법에 의하여 SiOC(-H) 박막형성은 기판의 활성화 에너지에 의하여 Si-CH₃ bond가 쉽게 깨어지므로 화학당량비 제어가 어렵다. 특히 Si-O-C(-H) 결합구조는 ring-link, open-link 그리고 cage-link mode에 따라 나노-기공과 유전상수 특성이 다르게 나타나고 이와 같은 mode는 Si-O-C(-H) 결합구조에 참여하는 Si-CH₃ bond 수에 의존한다. 따라서 PECVD 방법에서 Si-CH₃ group은 증착온도에 따라 기판표면에 흡착과 탈착현상이 일어나 현재 많은 연구자에 의하여 연구되어지고 있다.

본 연구에서는 PECVD방법으로 DMDMS (Dimethoxydimethylsilane, Si(OCH₃)₂(CH₃)₂) 전구체와 산소를 사용하여 SiOC(-H) 박막을 형성하였다. 여기서 기판의 활성화 에너지에 따라 Si-O-Si bond를 깨지면서 Si-O-CH₃ 결합구조에 참여하는 Si-CH₃ group의 거동을 조사하기 위해 SiOC(-H) 박막의 증착온도를 변화시키면서 증착하였다. 이와 같이 증착온도의 조건에 따라 형성된 SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석은 Si-O-C(-H)의 ring-link, open-link 그리고 cage-link mode의 상대적 면적비에 의하여 분석하였다. 또한 dipolar polarizability는 Si-O와 Si-C bond의 결합각 변화로부터 dipole moment를 계산하여 구하였고, SiOC(-H) 박막의 전기적 특성은 MIS (metal/insulator/semiconductor) 구조로부터 조사하였다.

II. 이 론

1. 분극과 상대유전율

전기 쌍극자는 두 개의 부호가 다르고 같은 크기를 가진 두 개의 전하 $+q$ 와 $-q$ 가 일정한 거리 \vec{d} 만큼 떨어져서 한 개의 기본 단위로 항상 존재한다면 전기 쌍극자 모멘트는 $\vec{p}=q\vec{d}$ 로 정의된다. 여기서 \vec{d} 는 음의 전하에서 양의 전하로 향하는 벡터이고 크기는 두 개의 전하 사이의 거리와 같다.

전기쌍극자가 만드는 전기장은 두 개의 전하가 어떤 거리 \vec{r} 에서 각각의 전하가 만드는 전기장을 쿨롱의 법칙으로 계산하여 합한 결과와 같고, 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{r^5} \quad (1)$$

위 식에서 \vec{r} 은 전하에서 전기장이 관측되는 지점까지의 거리이고, \vec{p} 는 전기쌍극자 모멘트이다. 이 식을 유도함에 있어서 $r \gg d$, 즉 두 전하사이의 거리는 전기장이 관측되는 지점까지의 거리에 비해서 매우 작다고 생각한다. 전기 쌍극자가 외부전기장의 영향을 받으면 즉 전기쌍극자가 외부전기장 안에서는 이 전기장이 쌍극자에게 토크를 주고, 그 양은 $\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E}$ 이다. 여기서 \vec{E} 는 외부전기장이고 토크의 크기는 $\tau = pE \sin\theta$ 이고 θ 는 전기장과 전기 쌍극자 모멘트가 만드는 각이다. 토크의 방향은 전기쌍극자를 전기장과 평행하게 하는 방향으로 작용하고 전기쌍극자와 전기장 사이의 상호작용을 포텐셜 에너지로 표시하면

$$V = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos\theta \quad (2)$$

여기서 알 수 있는 것은 V 가 $-pE$ 에서 $+pE$ 까지 변할 수 있는 것과 전기장과 전기쌍극자가 전기장에 평행한 경우가 보다 쉽다는 것을 알 수 있다.

전기 분극 \vec{P} 는 단위 체적당 전기 쌍극자 모멘트의 값이므로, 단위 체적당 N 개의 분자가 존재하고 각각의 분자가 전기쌍극자 모멘트 \vec{p} 를 가진다면 전기 분극 \vec{P} 는 $\vec{P} = N\vec{p}$ 이다. 여기서의 전기쌍극자는 한 방향으로 정렬되어 있다고 생각하고 계산했다. 어떤 유전물질이 분극되어 있다면 이 유전물질의 전자기적 성질은 변하게 된다.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3)$$

여기서 \vec{D} 는 전기 변위 벡터이고 \vec{E} 는 유전물질속에서의 전기장이다. \vec{D} 는 외부적으로 가해진 전기장에 의해서만 영향을 받고, 매질의 분극에는 영향을 받지 않으므로 외부에서 가해진 전기장이 $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_0$ 로 주어진다. 이 식을 식 (3)과 비교해서 정리하면 다음과 같이 주어진다.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - 1/\epsilon_0 \vec{P} \quad (4)$$

식 (4)에서 분극은 유전물질속의 전기장을 변화시킴을 알 수 있다. 즉 외부전기장은 분극에 의해서 유전물질 속에서는 크기가 감소하므로 식 (3)은 다음과 같이 사용한다.

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (5)$$

여기서 ϵ_r 은 상대유전율이고 $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ 이며 유전물질의 성질을 나타낸다.

2. 유전상수와 분극률 ; 국소 전기장

유전물질의 분극은 실제로 외부에 가해진 전기장에 의해서 분자의 전기쌍극자 모멘트가 외부의 전기장에 나란하게 배열된다고 할 수 있으므로 분자의 전기쌍극자 모멘트는 다음과 기술할 수 있다.

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (6)$$

여기서 α 는 분자의 분극률(polarizability)이다. 전기장이 아주 강해지면 비선형적인 전기쌍극자 모멘트를 볼 수 있으나 그러하지 못한 경우는 식 (6)을 만족한다. 그러므로 분극은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\vec{P} = N\alpha \vec{E} \quad (7)$$

이 식 (7)을 식 (3)에 대입하고 정리하면 다음을 얻을 수 있다.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + N\alpha \vec{E} = \epsilon_0 (1 + N\alpha/\epsilon_0) \vec{E} \quad (8)$$

식 (8)과 식 (5)을 비교하면 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon_r = 1 + (N\alpha/\epsilon_0) \quad (9)$$

여기서 유전상수가 분극률로 나타낼 수 있음을 알 수 있고 거시적인 상수 ϵ_r 을 미시적인 상수 α 와 관계됨을 알 수 있다. 유전물질의 전기감수율을 χ 라 하면

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (10)$$

의 관계가 있고 여기서 $\chi = N\alpha/\epsilon_0$ 임을 알 수 있다. 그리고 상대유전율 ϵ_r 이 $\epsilon_r = 1 + \chi$ 으로 나타낼 수 있다. N을 $N = \rho N_A/M$ 으로 표시하면 식 (9)는 다음과 같은 식으로 쓸 수 있다.

$$\epsilon_r = 1 + (\rho N_A / \epsilon_0 M) \alpha \quad (11)$$

여기서 ρ 는 유전물질의 밀도, M은 분자량, N_A 는 아보가드로 수 이다.

실험적으로 식 (9)나 식 (11)은 액체나 고체에서는 잘 맞지 않는다. 실질적으로 분자에 작용하는 전기장은 외부에서 걸어준 전기장이 아니고 그 유전물질 속에서 직접 전달되는 유전물질 내의 전기장이기 때문이다. 따라서

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc} \quad (12)$$

이며 여기서 \vec{E}_{loc} 는 국소 전기장이다. Fig. 1은 극판이 분극되었을 때 국소전기장을 나타낸 것이다. 이 그림처럼 전기쌍극자가 반지름 R인 속이 빈 구속에 있고 구 밖은 연속적인 유전물질로 되어 있다면 이 구 속에서는 쌍극자와 다른 전기쌍극자들 간의 상호작용으로 미시적으로 다를 수 있다. 이 때 국소 전기장은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (13)$$

여기서 \vec{E}_0 는 외부전기장, \vec{E}_1 는 시료 외부 표면에 존재하는 분극된 전하가 만드는 전기장, \vec{E}_2 는 로렌츠 구 표면의 전하가 만드는 전기장, \vec{E}_3 는 도려낸 구 내의 다른 전기쌍극자가 만드는 전기장이다.

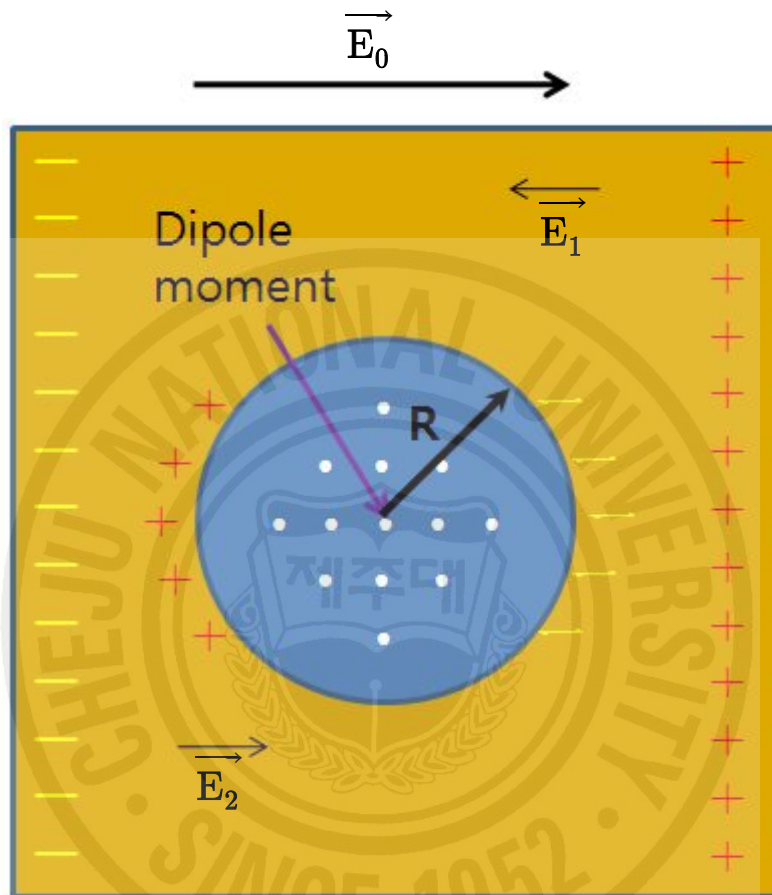


Fig. 1 Schematic illustration showing the calculation process of local electric field under the polarization state.

\vec{E}_1 는 외부에 존재하는 분극된 전하가 만드는 전기장으로 분극소거장이라고 하고 외부 전기장의 반대 방향으로 향하는 전기장이다. 이는 외부표면의 기하학적 구조에 따라서 변하고 무한히 긴 납작한 표면인 경우에는 다음과 같이 주어진다.

$$\vec{E}_1 = -\frac{1}{\epsilon_0} \vec{P} \quad (14)$$

\vec{E}_2 는 로렌츠 공동 표면에 있는 전하가 만드는 전기장으로 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \vec{E}_2 &= \int_0^\pi \left(-\frac{P \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 R^2} \right) \cos \theta (2\pi R^2 \sin \theta d\theta) \\ &= \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \end{aligned} \quad (15)$$

\vec{E}_3 는 도려낸 구 내에 존재하는 다른 전기쌍극자가 만드는 장으로 만약 고체의 구조가 입방체인 구로일 경우는 $\vec{E}_3 = 0$ 이다. 위 전기장 \vec{E}_1 , \vec{E}_2 , \vec{E}_3 을 식 (13) 에 대입하면

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 - \frac{2}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (16)$$

이 되고, 식 (4)과 비교하면 \vec{E}_{loc} 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (17)$$

식 (17)을 로렌츠 관계식이라 한다. 여기서 맥스웰 장 \vec{E} 과 로렌츠 장 \vec{E}_{loc} 의 차이점은 \vec{E} 는 거시적인 전기장이며 이는 많은 수의 분자들의 평균값이다. 이 전기장은 유전 물질의 거시적인 성질을 기술하는데 사용된다. 한편 로렌츠 장은 미시적인 전기장으로 유전 물질내에서 위치에 따라 많이 변하게 된다.

전기 분극은 $\vec{P} = N\alpha \vec{E}_{loc}$ 이 되고 이 식을 식 (17)에 대입하면 다음과 같다.

$$\vec{P} = \left(\frac{N\alpha}{1 - N\alpha/3\epsilon_0} \right) \vec{E} \quad (18)$$

위 식 (18)을 식 (7)과 식 (8)에 대입하면 다음과 같은 유전상수 값을 얻는다.

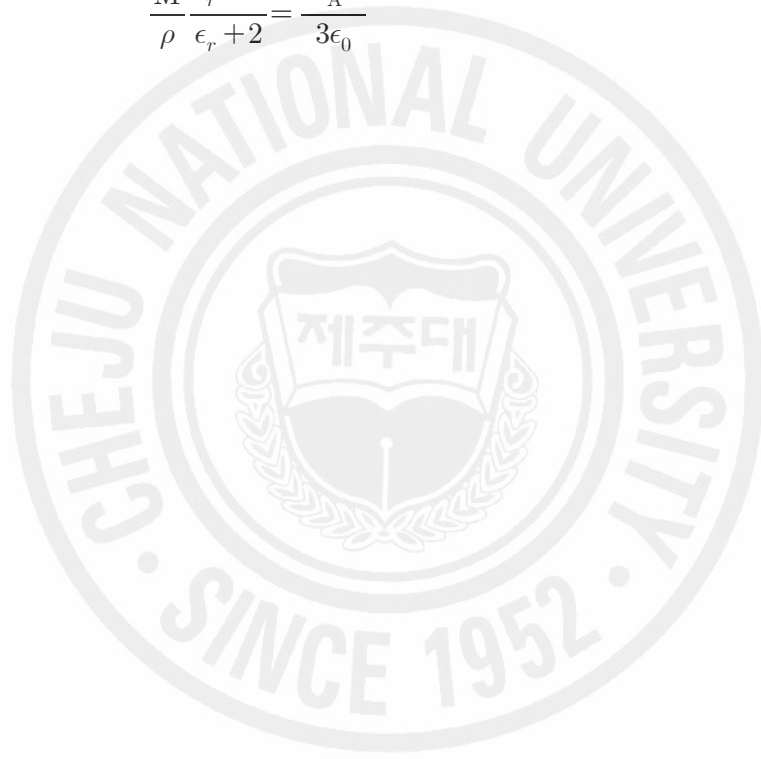
$$\epsilon_r = \frac{1 + 2/3\epsilon_0 N\alpha}{1 - N\alpha/3\epsilon_0} \quad (19)$$

윗 식은 국소전기장을 고려했을 때 상대유전율이다. 그리고 식 (17)은 자주 다음과 같이 사용한다.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (20)$$

이 식 (20)은 Clausius-Mosotti 관계식이고, 다음과 같이 나타낼 수도 있다.

$$\frac{M}{\rho} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \quad (21)$$



Ⅲ. 실험 및 방법

1. TCP-CVD 장치구성

본 연구에서 SiOC(-H) 박막 형성에 사용한 PECVD 장치는 Fig. 2와 같이 반응부, 전구체 주입부 그리고 진공 배기부로 구성되어 있다. 반응부의 플라즈마 원은 TCP (transformer coupled plasma)로서 은으로 도금된 1/4 인치 구리 파이프를 반경 5 cm로 2회 감은 안테나를 사용하였다. 반응로의 직경은 300 mm 그리고 높이는 200 mm로서 SUS 304로 제작하였다. 반응로의 위쪽 상판은 직경 200 mm 그리고 두께 10 mm 의 파이렉스 유리를 사용하였고, rf 발전기는 주파수가 13.56 MHz로서 최대 1.2 kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 장치를 사용했다. rf 발전기의 반사파는 각 출력에서 가변 용량기를 변화시켜 출력에 대한 반사파가 5 %이하가 되도록 임피던스를 맞추어 가면서 실험하였다. rf 잡음을 막기 위해 반응로는 알루미늄 상자로 감쌌다. 반응로의 초기 진공은 dry/booster 펌프로 약 10^{-4} Torr로 배기하였고, 박막형성에 요구되는 작업 진공도는 100 mTorr로 유지하였다. 여기서 일정한 작업진공도 유지는 throttle 밸브로 제어하였으며, 진공도는 baratron 게이지를 이용하여 측정하였다. 가스주입부에 장착된 기포발생기에서 DMDMS 전구체를 기화시켜 아르곤 carrier gas를 이용하여 산소와 혼합해 반응로에 주입하였다. 여기서 전구체와 산소의 유량은 MFC (mass flow controller)를 통해 sccm (standard cubic centimeter per minute) 단위로 제어하였고 반응로로 이동중에 전구체의 응축을 방지하기 위하여 모든 가스 배관은 밴드히터 (band heater)와 온도조절기를 이용해서 기포발생기와 같이 60 °C로 유지하였다. 본 실험에서 사용된 DMDMS 전구체의 특성은 Table 1과 같다. DMDMS는 Si 원자를 중심으로 각각 두 개의 메틸기(-CH₃)와 메톡시(-OCH₃) 분자가 결합되어 있는 (Si(OCH₃)₂(CH₃)₃) 분자구조를 갖는 액상이다. 분자량은 120.22 g/mol이고, 비중은 0.880 이다. 그리고 녹는점, 섬광점 (flash point) 과 끓는점은 각각 -80 °C, 9 °C와 82 °C로서 실온에서도 기화될 수 있으며, 불가연성과 무색을 띄고 있다. 이런 특성은 가진 DMDMS는 PECVD의 전구

체로 적합하다는 것을 알 수 있다.

2. SiOC(-H) 박막 형성

저유전상수를 갖는 SiOC(-H) 박막을 형성하는데 있어서 기판은 *p*-type Si(100) 웨이퍼를 사용하였다. 증착 전 실리콘 웨이퍼는 표면의 유·무기물과 자연 산화막을 제거하기 위하여 1단계에서 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$ 비율의 혼합용액에 10분간 담근 후 3차 증류수 (distilled water)로 세척하였다. 2단계로 알칼리 이온들과 NH_4OH 에는 녹지 않는 수산화 물질 및 제거되지 못한 잔존 물질들이 제거하기 위해 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$ 비율의 혼합용액에 10분간 담근 후 3차 증류수로 세척하였다. 그리고 세척과정에서 형성된 수산화 물질을 효과적으로 제거하기 위하여 10% 불산 (HF) 용액에 15초간 세척 한 다음 3차 증류수로 잔류 불산을 제거한 후 고순도 질소(N_2)로 수분을 제거하였다. 이와 같이 세척된 실리콘 기판은 반응로에 장착하였다. Table 2는 본 실험에서 SiOC(-H) 박막 증착조건을 나타낸 것이다. 반응로에 주입되는 DMDMS 전구체와 산소가 혼합된 반응기체의 유량비는
$$\left[\frac{\text{DMDMS}}{(\text{DMDMS} + \text{O}_2)} \right] \times 100 = 80\%$$
로 하였으며, 총 유량은 30 sccm 이다. rf 발전기의 전력은 600 W로 하여 4분간 증착하였다. 여기서 기판의 온도는 실온, 100 °C, 200 °C, 300 °C 그리고 400 °C로 하였다.

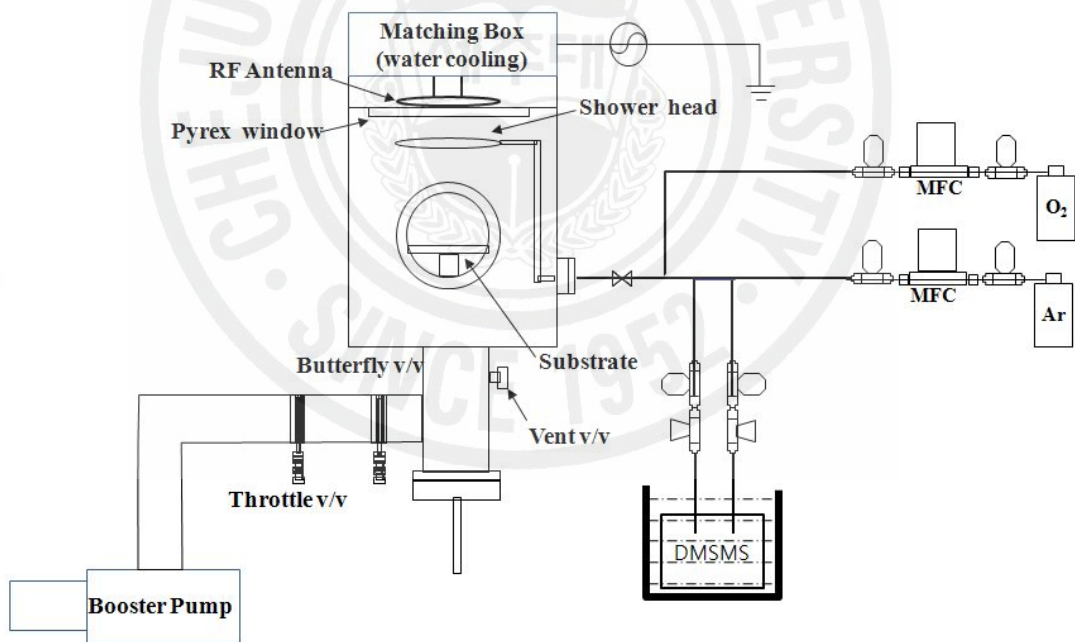


Fig. 2 A schematic diagram of TCP-CVD system.

Table 1 Physical characteristics of dimethyldimethoxysilane (DMDMS).

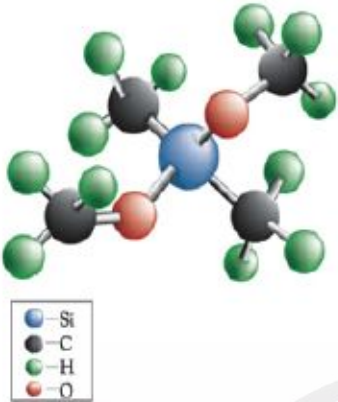
| | | |
|---|-------------------|--|
|  | Molecular formula | $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$ |
| | Molecular weight | 120.22 g/mol |
| | Melting point | -80 °C |
| | Flash point | 10 °C |
| | Boiling point | 81.4 °C |
| | Specific gravity | 0.880 ($\text{H}_2\text{O}=1$) |
| | Safety data | non-flammable colorless |

Table 2 The deposition conditions of the $\text{SiOC}(-\text{H})$ thin film.

| | |
|-----------------------|------------------------------------|
| Plasma source | TCP |
| rf Power | 600 W, 13.56 MHz |
| Total flow rate | 30 sccm |
| Flow rate ratio | 80 % |
| Initial pressure | $\sim 10^{-4}$ Torr |
| Working pressure | 100 mTorr |
| Substrate temperature | RT, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C |
| Deposition time | 4 min |
| Bubbling temperature | 60 °C |
| Gas line temperature | 60 °C |
| Wafer-type | <i>p</i> -type Si(100) |

3. 증착온도 변화에 따른 SiOC(-H) 박막의 특성분석

1) SiOC(-H) 박막의 증착률 및 표면상태 측정

SiOC(-H) 박막의 증착률과 표면상태는 FESEM (field emission scanning electron microscopy : JEOL, JSM-6700F)을 사용하여 측정하였다. SiOC(-H) 박막의 증착률을 구하기 위해 SiOC(-H)/Si(100) 구조를 갖는 시편의 단면의 두께로 측정하였다. 여기서 배율은 1×10^5 배로 하였다. 그리고 표면상태는 7×10^4 배율로 분석하였다. 정확한 박막의 두께를 측정하기 위하여 박막의 두께는 박막 두께 측정장치 (KMEC, ST4000)로 보정하면서 분석하였다.

2) SiOC(-H) 박막의 굴절률과 균일성 분석

ellipsometer (Gaertner, L11D)로 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 실리콘 조각 웨이퍼 위에 형성된 SiOC(-H) 박막의 균일도와 굴절률은 시편의 가장자리로부터 0.6cm 내의 영역에서 상하좌우로 9개의 지점을 선택하여 측정하였다. 이 분석으로부터 이온화된 원소의 밀도와 박막의 glassy한 상태와 Si-CH₃ group의 함량에 따른 유전상수와 굴절률과의 상관관계를 분석하였다. 특히 균일도는 박막의 증착속도에 의존하므로 증착률의 최적조건이 규명될 수 있었다.

3) SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석

SiOC(-H) 박막의 결합구조는 fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Bruker, IFS-66/s)를 이용하여 분석하였다. 측정범위는 SiOC(-H) 박막의 Si-O-Si 비대칭 신축모드와 Si-O-C 비대칭 신축모드를 분석하여 Si-O-Si, Si-O-C, Si-CH₃, CH_n, 그리고 -OH기 등의 bonding mode가 나타나는 700 cm^{-1} 에서부터 4000 cm^{-1} 의 wavenumber까지 측정하였다. Si-O-C(-H) 결합구조에서 mode 성분인 ring-link, open-link 그리고 cage-link mode는 wavenumber가 950 cm^{-1} 에서부터 1250 cm^{-1} 영역까지 FTIR 스펙트럼을 Gaussian fitting으로 deconvolution하여 분석하였다. 여기서 Gaussian fitting의 신뢰성과 허용오차는 95 %와 5 %이다.

4) SiOC(-H) 박막의 조성비 분석

SiOC(-H) 박막의 조성비와 결합구조에 따른 결합에너지 변화는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy : VG Microtech Ltd., ESCA 2000)로 분석하여 SiOC(-H) 박막의 초기형성과정과 반응기를 규명하였다. survey scan 스펙트럼과 원소별 narrow scan 스펙트럼은 각각 pass energy를 100eV, 20eV 인 조건에서 수행한다. 깊이에 따른 성분분석은 Ar 이온 스퍼터링 (20Å/min)법으로 시편 표면을 제거해 나가면서 분석을 수행했다. 원소분석의 경우, 전 에너지 영역을 저분해능으로 scan하여 survey 스펙트럼을 이용하여 얻었고, 각각의 원소별로 고분해능으로 scan하여 narrow scan 스펙트럼을 얻었다.

5) SiOC(-H) 박막의 전기적 특성 분석

형성된 SiOC(H) 박막의 유전상수, 누설전류, breakdown voltage field 등의 전기적 특성은 C-V와 I-V 특성곡선에 의해 주파수, 인가전압 그리고 정전용량 등을 측정하여 분석하였다. 이 특성조사는 SiOC(-H) 박막을 MIS 구조로 형성하여 측정하였다. 여기서 상부 전극은 Al으로 증착하였고, 상부전극에는 Pt 탐침을 이용하여 ohmic contact를 시켰다. 전극 단면적은 0.0025cm^2 로 dot형 shadow mask를 이용하여 패턴 시켰다. I-V 특성 조사에서 인가전압은 100V까지 하며, C-V 특성 조사에서는 -50V에서 +50V까지 인가한다. 절연과괴 전압은 DC전압을 인가하여 완전 절연과괴가 일어나는 전압을 측정하여 측정된 박막의 두께로 나누어 구하였다. 인가전압과 진동수에 따른 정전용량과 유전손실은 -10V에서 +10V 인가전압과 1MHz 이상의 진동수 영역에서 측정한다. 특히 C-V 곡선은 ramp rate가 2V/s, 20mV의 AC 소신호를 사용하여 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. SiOC(-H) 박막의 증착률

Fig. 3는 증착온도 변화에 따른 SiOC(-H) 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 이 그림에서 나타난 것처럼 증착온도가 실온과 100 °C에서의 증착률은 71과 67 nm/min로 비슷하였으나, 증착온도가 200 °C에서의 증착률은 53.7 nm/min로 급격히 감소되었다. 그리고 증착온도가 300 °C와 400 °C에서의 증착률은 47.6과 42 nm/min로 감소되었다. 이 결과는 증착온도의 증가에 따라 증착률이 2차 지수함수로 감소됨을 의미한다. 왜냐하면 기판표면의 활성화 에너지에 의하여 기판표면에 흡착되는 활성종과 이온들이 균질반응 (homogeneous reaction)이 일어나지 않기 때문이다. 일반적으로 PECVD로 SiOC(-H) 박막증착에서 기판표면에 흡착되는 많은 활성종과 이온들 중에서 약한 결합에너지를 갖는 $(\text{Si-CH}_3)^+$ 이온들이 증착온도에 의하여 Si와 CH_n 으로 깨어지면서 기판에 흡착되지 못하고 배기되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서도 증착온도의 증가에 의한 증착률 감소는 기판표면의 활성화 에너지에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 결과를 Arrhenius 방정식으로 계산된 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 활성화 에너지 E_A 는 Arrhenius 방정식 $k = A \exp(-E_A/RT)$ 에서 구할 수 있다 [8]. 여기서 k는 증착률, A는 Arrhenius pre-exponential 상수, R은 기체상수 그리고 T는 절대온도이다. 이 그림에서는 SiOC(-H) 박막을 증착하는 동안 2 종류의 열적 불활성화된 반응을 보여주고 있다. 하나의 반응 (Fig. 4의 G2 성분)은 100 °C 이하 낮은 증착온도에서 나타나며, 그 활성화 에너지는 0.041 eV 이고, 다른 반응 (Fig. 4의 G1 성분)은 100 °C 이상 고온 증착온도에서 나타나며 활성화 에너지는 0.079 eV 이다. Fig. 3의 결과와 비교하면 활성화 에너지 증가는 증착률감소를 나타낸다. 이와 같은 2 종류의 반응은 Si-O-C(-H) 구조형성에 참여하는 Si-O-Si, Si-CH₃ 그리고 CH_n bond등에 의존하는 것으로 생각되며, FTIR 스펙트럼 분석으로부터 설명할 수가 있다.

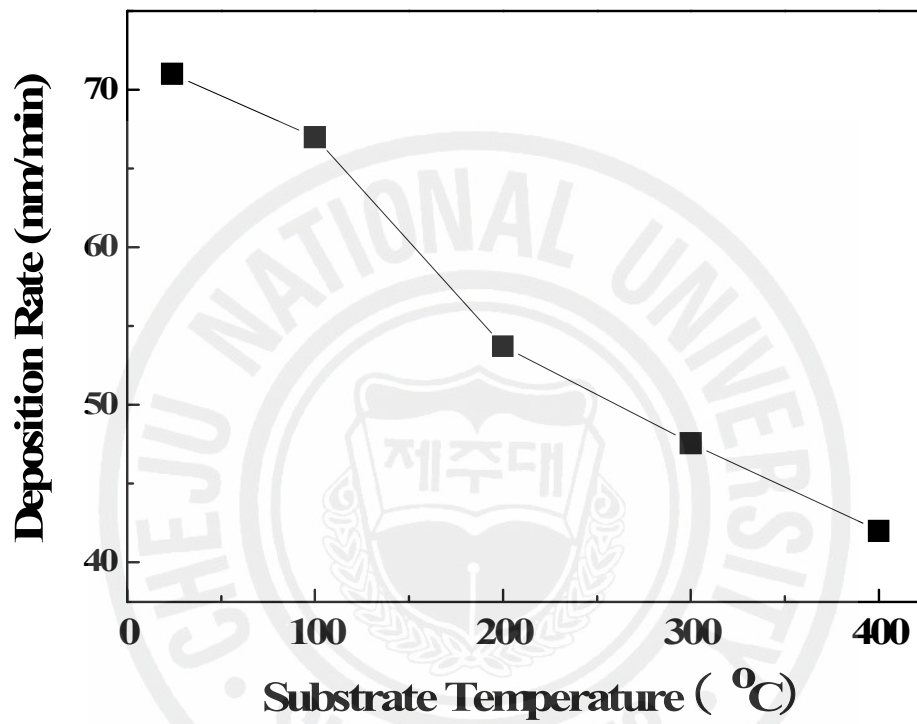


Fig. 3 Deposition rate of SiOC(-H) films as a function of the substrate temperatures.

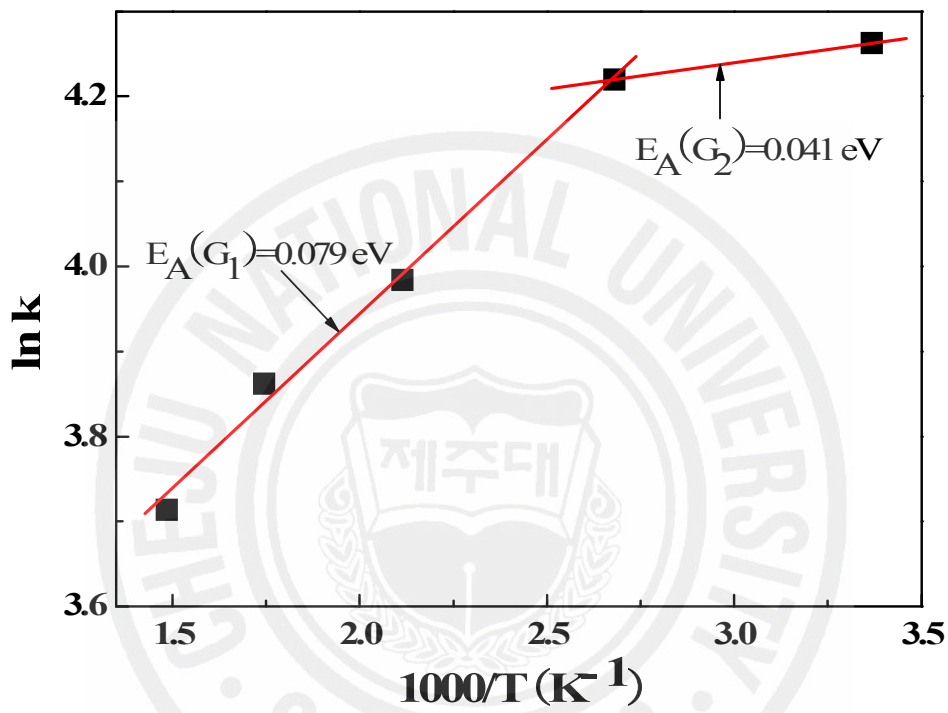


Fig. 4 Arrhenius plot of deposition rate of SiOC(H) film to calculate the activation energy.

2. SiOC(-H) 박막의 화학적 결합구조

Fig. 5 은 증착온도를 실온에서 400 °C 까지 변화시키면서 4분 동안 증착한 SiOC(-H) 박막의 FTIR 스펙트럼이다. wavenumber가 887.4, 1027.2, 1108.5, 1272.8 그리고 2968.8 cm^{-1} 영역에서 나타난 스펙트럼은 Si-(CH₃)_n (n=1,2,3), Si-O-Si, Si-O-C, Si-CH₃ 그리고 CH_n (n=1,2,3) bond들 이다. 그리고 wavenumber가 3720 cm^{-1} 근처 영역에서 나타난 스펙트럼은 H-OH stretching mode 이다. 이들 스펙트럼은 전형적인 SiOC(-H) 박막에 대한 것이고, 증착온도에 관계없이 동일한 스펙트럼으로 나타났다. wavenumber가 1000 cm^{-1} 에서 1250 cm^{-1} 영역 사이에서는 Si-O-Si asymmetric stretching bond와 Si-O-C asymmetric stretching bond가 중첩되어 있다. 이 결과는 형성된 박막은 나노-기공을 함유하고 있음을 의미 한다 [9]. 일반적으로 나노-기공을 갖는 SiOC(-H) 박막 형성은 실리콘 기판 표면에 흡착된 bond들은 Si-O, Si-CH₃, CH_n 그리고 H-OH 등으로 연결 구조를 갖는다. 이러한 연결구조에서 Si-CH₃ bond는 Si-O-Si bond 구조를 끊고 Si-O-CH₃ 결합에 참여한다. 그리고 -CH₃ group은 다른 bond와 결합되지 않기 때문에 SiOC(-H) 박막 내에 나노-기공을 형성시킨다.

Wavenumber가 1027.2 cm^{-1} 에서 나타난 Si-O-Si bond의 피이크 강도는 증착온도가 증가함에 따라 증가함을 볼 수가 있고, Si-O-C bond (110.8 cm^{-1})의 피이크 강도는 증착온도에 관계없이 일정하다. 또한 Si-CH₃ (1272.8 cm^{-1})와 CH_n (2968.8 cm^{-1}) bond들은 증착온도 증가함에 따라 감소하였다. 이러한 결과는 증착온도가 높은 영역에서 증착된 박막은 Si-O-C bond 보다 Si-O-Si bond가 많음을 의미하며, SiO_x-과다형 SiOC(-H) 박막으로 형성되는 것으로 생각된다. 증착온도에 따라 Si-CH₃와 CH_n bond의 피이크 감소는 Fig. 4 에서 나타난 G1과 G2와 같은 2 종류의 반응 결과와 일치한다. H-OH stretching bond (3720 cm^{-1})는 증착온도에 관계없이 피이크의 강도는 일정하다. 일반적으로 H-OH bond는 높은 증착온도에서는 잘 관측되지 않는다. 그러나 Fig. 5 의 시료에서 H-OH bond가 나타난 것은 박막내부에 H-OH bond가 함유되어 있는 것인지 아니면 시료를 공기중에 노출되었을 때 표면에 수분이 흡착된 것인지는 불분명하지만 피이크의 강도가 증착온도에 관계없이 일정한 것을 볼 때 공기 중의 수분이 시료표면에 흡착된 것으로 생각된다.

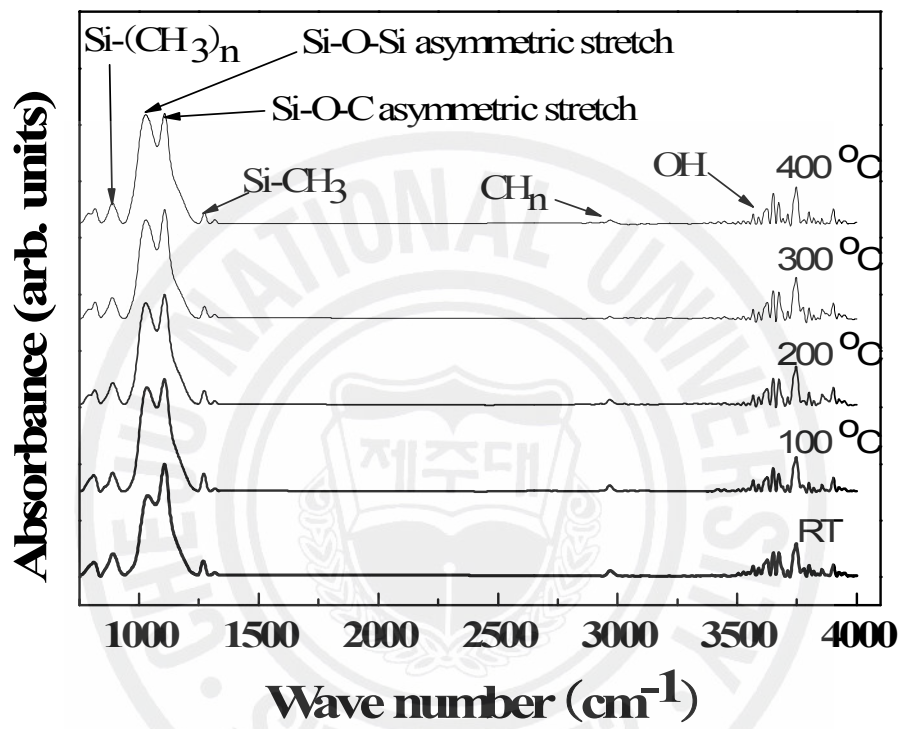


Fig. 5 FTIR spectra of SiOC(-H) films deposited at different substrate temperatures.

Table 3은 FTIR 흡수 스펙트럼에서 SiOC(-H) 박막이 갖는 다양한 결합구조와 stretching mode들을 나타낸 것이다 [10].

Fig. 6은 증착온도에 따라 Si-CH₃ bond의 상대적 농도비를 나타낸 것이다. Si-CH₃ bond의 상대적 농도비는 Fig. 5의 FTIR 스펙트럼에서 wavenumber가 700과 1250 cm⁻¹ 영역에 나타난 피이크의 면적을 $\frac{A_c}{A_c+A_o} \times 100(\%)$ 로 계산하였다. 여기서 A_c 는 Si-CH₃ stretching bond의 피이크 면적이고, A_o 는 Si-O-Si(C) bond의 피이크 면적이다. 실온에서 증착된 시료의 Fig. 6에 나타난 결과를 보면 실온에서는 Si-CH₃ 상대적 농도비는 Si-CH₃ bond의 상대적 농도비 약 9.2 %였으나 증착온도가 100 °C에서는 7.2 %로 급격히 감소하였고, 증착온도가 200, 300 그리고 400 °C에서 Si-CH₃ 상대적 농도비는 6.7, 6.5 그리고 5.7 %로 서서히 감소하였다. 여기서 Si-CH₃ 상대적 농도비는 지수함수로 감소하는 경향을 볼 때 Fig. 4의 G1과 G2의 반응기구와 일치한다. 이와 같이 증착온도에 증가에 따라 Si-CH₃ 상대적 농도비가 감소하는 것은 Si-O-Si 결합을 깨고 Si-O-CH₃ bond로 참여하는 Si-CH₃ bond 수가 적음을 나타내는 것이다. 또한 이 결과는 Fig. 5의 FTIR 스펙트럼에서 Si-CH₃ (1272.8 cm⁻¹) bond의 피이크 강도 변화와 잘 일치한다.

Table 3. The various bonding configurations of the SiOC(-H) films and the corresponding peak assignment data of FTIR absorbance spectra [10].

| Functional Groups | Region | Intensity | Comments |
|---|-----------|-----------|--|
| Si-H | 2250-2100 | ms | Si-H str, general range |
| | 985-800 | ms | Si-H def vib, general range |
| RSiH ₃ | 2155-2140 | s | Si-H str |
| | 945-930 | ms | Si-H asym. def vib |
| | 930-910 | ms | Si-H sym def vib |
| | 680-540 | s | rocking vib |
| -Si(CH ₃) ₃ | 815-800 | vs | Si-C str |
| | 860-840 | vs | Si-C str |
| | 770-750 | vs | Si-C str |
| | 660-485 | w | Si-C str |
| | 330-485 | w | Si(CH ₃) ₃ rocking vib |
| Si-CH=CH ₂ | ~1925 | w | overtone |
| | 1615-1590 | m | C=C str (ref.12) |
| | 1410-1390 | sm | CH ₂ in-plane def vib |
| | 1020-1000 | m | Trans CH wagging vib |
| | 980-940 | sm | CH ₂ wagging vib |
| | 580-515 | w | Hydrogen out-of-plane def vib |
| Si-OH | 3700-3200 | m | May be br, O-H str |
| | 1040-1020 | mw | Si-OH def vib |
| | 955-830 | s | Si-O str, for condensed-phase samples a br, m-w band occurs near 1030 cm ⁻¹ due to SiOH def vib |
| Si-O-CH ₃ | 990-945 | s | SiOC str |
| | ~2860 | m | sym CH ₃ str |
| | ~1190 | s | CH ₃ rocking vib |
| | ~1100 | vs | asym Si-O-C str |
| | 810-800 | sm | sym Si-O-C str |
| Si-O-Si | 1090-1010 | vs | Si-O str, two bands of almost equal intensity, siloxane chains absorb near 1085 cm ⁻¹ and 1020 cm ⁻¹ increasing in intensity with increased chain length |
| -OSiCH ₃ (end group) | 850-840 | s | Si-C str |
| -OSiC ₂ H ₅ (linear polymer) | 810-800 | s | Si-C str |
| -OSiCH ₃ (cyclic compounds) | 820-780 | s | |

※ Abbreviation used

: asym-asymmetric, def-deformation, str-stretch, sym-symmetric, vib.-vibration.
s-strong, m-medium, w-weak, vs-very strong, sm-strong medium, mw-medium.

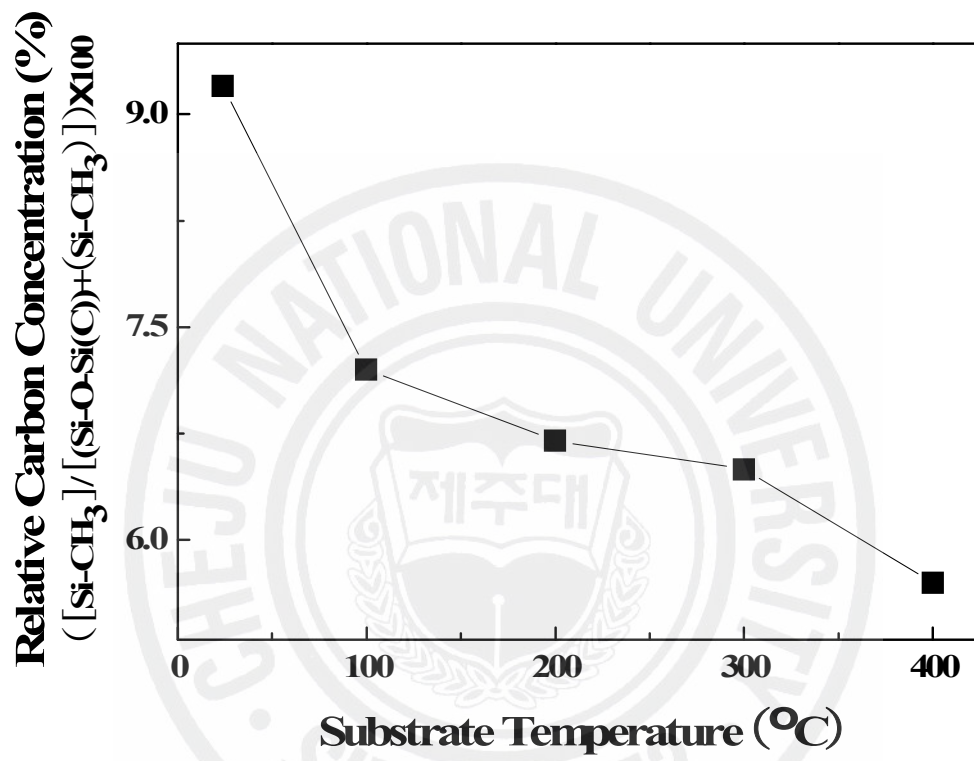


Fig. 6 The relative carbon concentration in the SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures.

Si-O-C(-H) bond는 -ring link, -open link 그리고 -cage link의 3종류 성분 mode를 갖고 있다. 이 mode들은 SiOC(-H) 박막의 결합구조와 분극률 및 유전상수 변화에 영향을 주며 [11], Si-O-Si(C) bond의 FTIR 스펙트럼을 deconvolution하여 분석할 수 있다. Fig. 7은 Fig. 5의 Si-O-Si(C) ($930\text{ cm}^{-1} \sim 1250\text{ cm}^{-1}$) FTIR 스펙트럼을 증착온도 변화에 따라 deconvolution한 결과이다. Wavenumber가 1018 cm^{-1} 부근에서 나타난 피이크는 Si-O-Si bond이고, wavenumber가 1050, 1100 그리고 1150 cm^{-1} 부근에서 나타난 피이크는 Si-O-C bond의 -ring link, -open link 그리고 -cage link mode이다. 여기서 Si-O-Si bond와 Si-O-C bond의 -ring link mode는 증착온도가 증가함에 따라 wavenumber가 낮은 영역으로 편이 (red shift)됨을 보였고, Si-O-C bond의 -open link와 -cage link mode는 편이 현상이 나타나지 않았다. 이 결과는 증착온도가 높은 온도에 증착할 경우에 기판표면에 흡착되는 Si-CH₃ 활성종의 수가 감소되고, 또한 Si-CH₃ 활성종은 높은 전기음성도를 갖는 산소에 의하여 -CH₃ group은 쉽게 이탈되면서 실리콘 원소는 산소와 결합하여 Si-O bond로 결합되기 때문이다.

Fig. 8는 Fig. 7의 Si-O-Si bond와 Si-O-C bond의 -ring link, -open link 그리고 -cage link mode들을 증착온도에 따라 상대적 피이크의 면적비를 나타낸 것이다. Si-O-C bond의 -ring link mode는 증착온도가 증가함에 따라 상대적 면적비가 증가하였고, -open link mode는 감소하였다. 그리고 Si-O-Si bond의 면적비는 실온에서 약 17.6 %로 주어졌으나 증착온도가 100 °C부터 300 °C까지는 약 19.4 %로 일정한 면적비를 유지하였고, 증착온도가 400 °C에서는 21.7 %로 증가하였다. 그리고 Si-O-C bond의 -cage link mode의 면적비는 실온에서는 19.2 %였으나 증착온도가 증가함에 따라 서서히 감소하여 400 °C에서는 17.0 %로 감소하였다. 이와 같은 현상은 SiOC(-H) 박막은 증착온도에 따라 여러 가지 결정구조를 갖는 것으로 생각된다. 따라서 증착온도가 고온에서 증착되는 박막은 Si-O-C bond의 -open link mode가 -ring link mode로 변환되면서 과다형 -Si-O-C(-H) bond로 됨을 알 수가 있다.

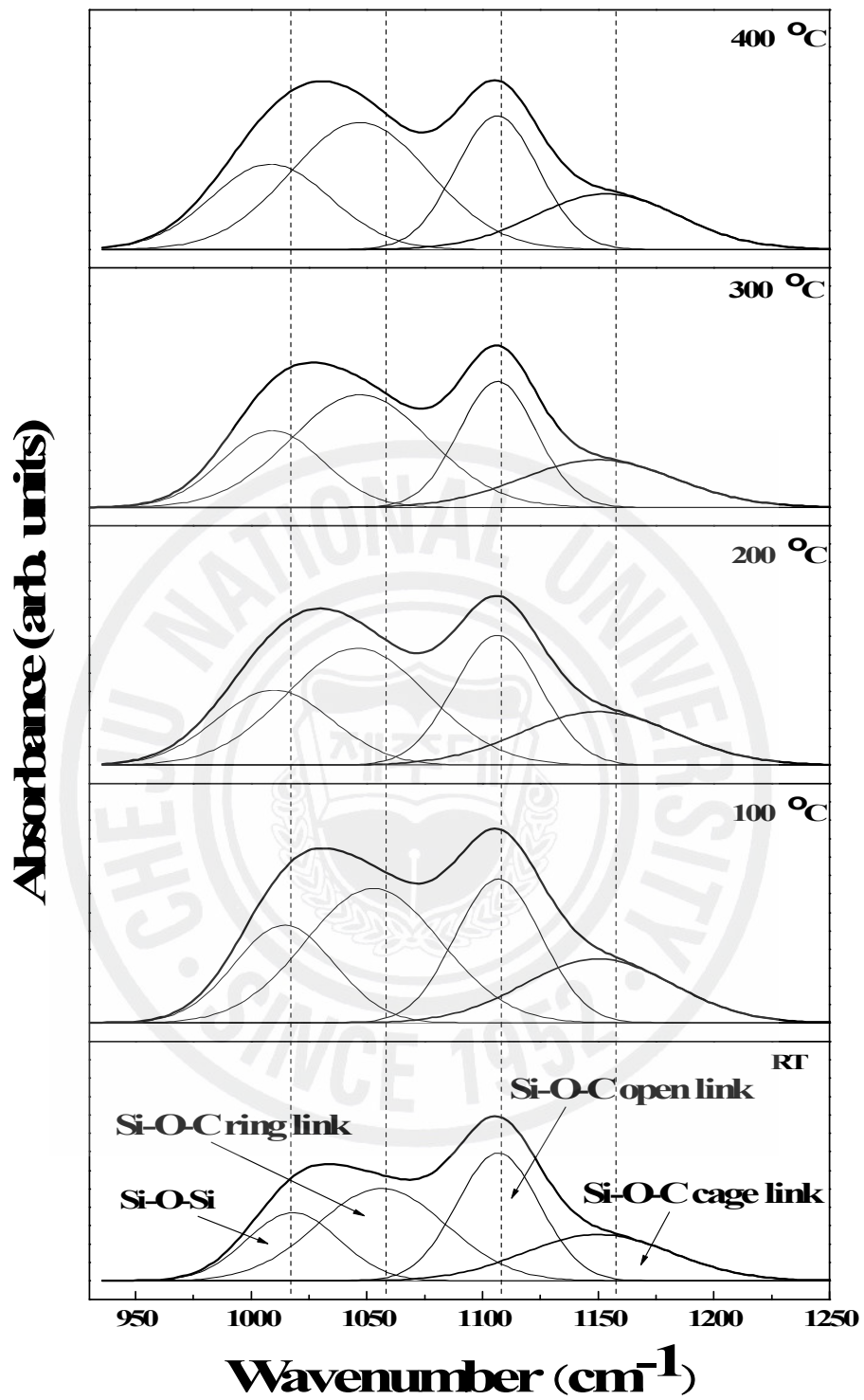


Fig. 7 Deconvolution of Si-O-C bonding mode in the wavenumber ranging from 930 to 1250 cm^{-1} of SiOC(-H) films prepared at different substrate temperatures.

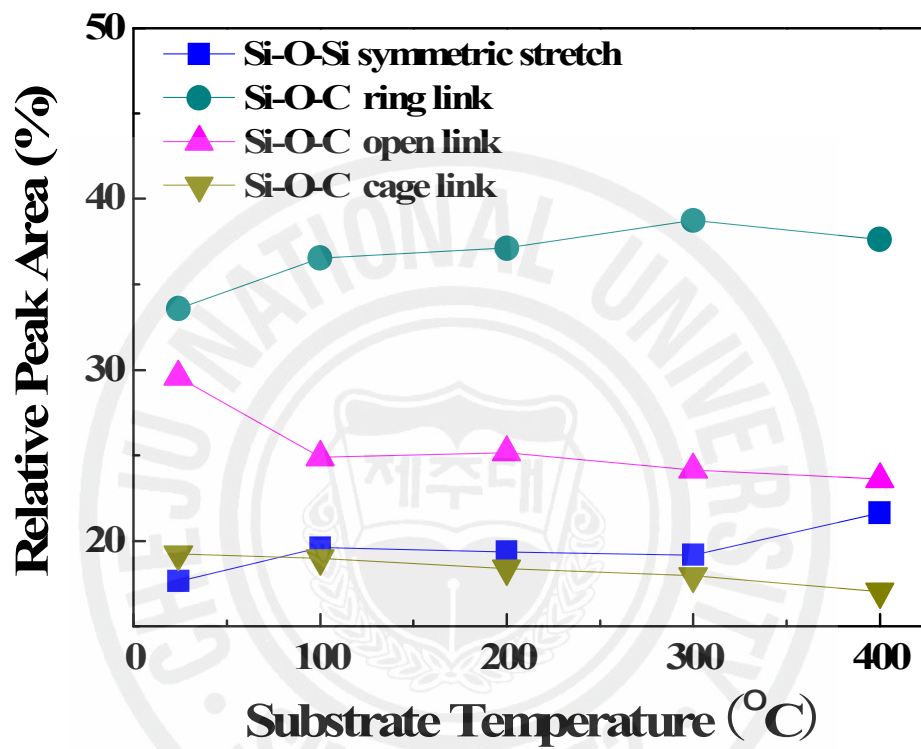
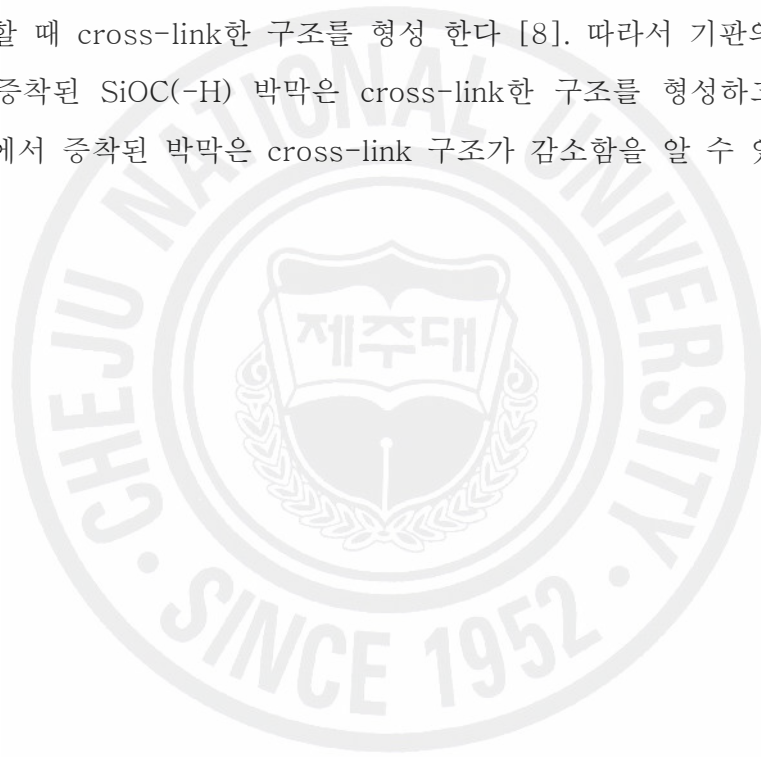


Fig. 8 The relative absorption area of the Si-O-C bonding structure of SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures.

Fig. 9은 Fig. 5의 CH_n ($2800 \text{ cm}^{-1} \sim 3025 \text{ cm}^{-1}$) bond의 FTIR 스펙트럼을 증착온도 변화에 따라 deconvolution한 결과를 나타낸 것이다. Wavenumber가 2851, 2880, 2916 그리고 2969 cm^{-1} 근처에서 나타난 피이크들은 $\nu^s \text{C-H}_2$, $\nu^s \text{C-H}_3$, $\nu^a \text{C-H}_2$ 그리고 $\nu^a \text{C-H}_3$ bond들이다 [12]. 이것은 CH_n bond가 C-H_2 와 C-H_3 bond의 ν^s (symmetric vibration stretching)와 ν^a (asymmetric stretching)의 진동 mode를 갖고 있음을 알 수 있다. 그리고 C-H_2 bond는 증착온도가 증가함에 따라 피이크의 상대적 면적비는 감소하며, C-H_3 bond는 증가하는 것으로 나타났다. SiOC(-H) 박막 내에서 C-H_2 bond는 두 개의 실리콘 원자와 결합할 때 cross-link한 구조를 형성 한다 [8]. 따라서 기판의 온도가 낮은 온도에서 증착된 SiOC(-H) 박막은 cross-link한 구조를 형성하고, 증착온도가 높은 온도에서 증착된 박막은 cross-link 구조가 감소함을 알 수 있다.



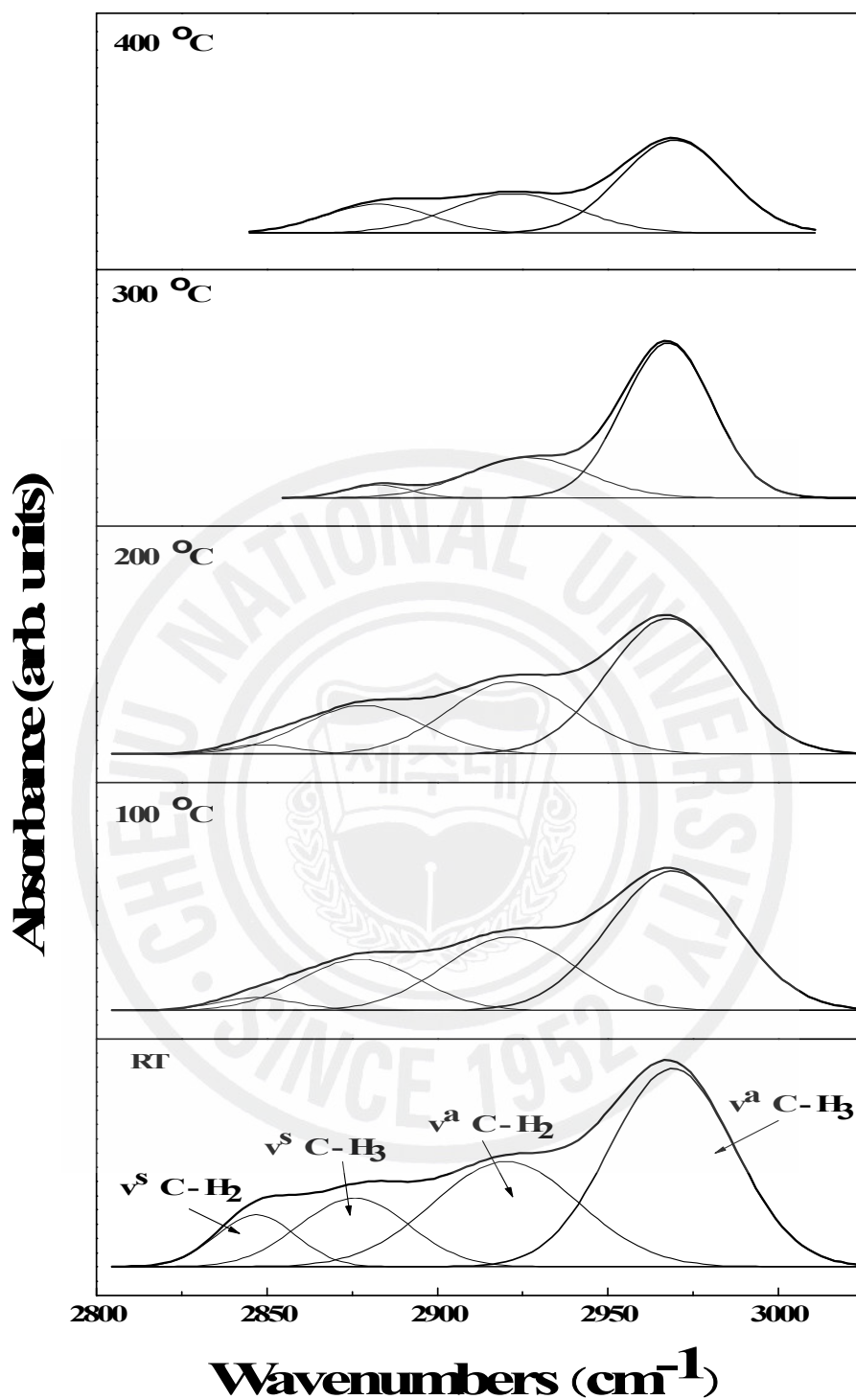


Fig. 9 Deconvolution of C-H_n stretching bonding mode in the wavenumber ranging from 2800 to 3025 cm⁻¹ of SiOC(-H) films prepared with various substrate temperature.

일반적으로 FTIR 스펙트럼에서 실리콘 산화막 (SiO₂)은 Si-O-Si bond의 결합각을 120°로 이루면서 진동하여 symmetric stretching bond의 피이크가 나타난다. 그러나 SiOC(-H) 박막은 O-Si-C와 Si-O-Si bond로 결합되어 있기 때문에 이들 bond 사이에 이루는 결합각은 산소와 탄소의 전기음성도 차이에 의하여 결합각은 다르게 나타나고 또한 결합구조가 바뀐다 [13]. 따라서 Fig. 7, 8 그리고 9의 결과를 확인하기 위하여 증착온도에 따라 Si-O-C와 Si-O-Si bond의 결합각 변화를 나타낸 것이 Fig. 10이다. 여기서 결합각은 $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \sin(\theta/2)$ 식으로 계산하였다. 여기서, θ 는 Si-O와 Si-C bond 사이의 결합각이고, $\bar{\nu}$ 는 Fig. 8의 FTIR 스펙트럼에서 주어진 Si-O-C open link의 wavenumber 이며, $\bar{\nu}_0$ 는 실리콘 산화막의 wavenumber이다 [14]. 이 그림에서 보는 것처럼 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 O-Si-C bond 결합각은 154.1° 였으나 증착온도가 400 °C로 증착한 시료에서는 153.9° 로 감소하였다. 또한 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 Si-O-Si bond 결합각은 131.1° 였으나 증착온도가 400 °C로 증착한 시료에서는 129.3° 로 감소하였다. 이 결과는 Fig. 6의 결과와 같이 증착온도가 증가함에 따라 -CH₃ 그룹이 감소에 의하여 Si-O-C의 사이의 결합각과 Si-O-Si 사이의 결합각이 줄어들고 이를 통해 -CH₃ group보다 상대적으로 수소와 Si의 결합이 증가한 것으로 생각된다. 왜냐하면 SiO₂ 박막은 외각전자들이 세 개의 산소와 대칭구조를 가지면서 결합되어 Si-O-Si이 이루는 각은 120°이다. Si-O-Si bond에 탄소가 들어있는 -CH₃ group이 산소 대신 결합하면 산소와 탄소의 전기음성도 차이에 의해서 반발력이 생기게 되고, 결합길이가 짧아지고 아울러 결합각도 작아지게 된다.

Fig. 11는 증착온도 변화에 따른 Si-O-Si 결합각과 Si-CH₃ bond의 상대적 농도와의 관계를 나타낸 것이다. 이 그림은 Si-O-Si 결합각이 Si-CH₃ bond의 상대적 농도에 의존함을 보여준다. 이 결과는 Fig. 10과 같이 산소보다 전기 음성도가 작은 탄소 또는 수소가 산소자리를 치환되어 상대적으로 많은 bond를 이루어 Si-O-Si 결합각은 감소하는 것으로 생각된다.

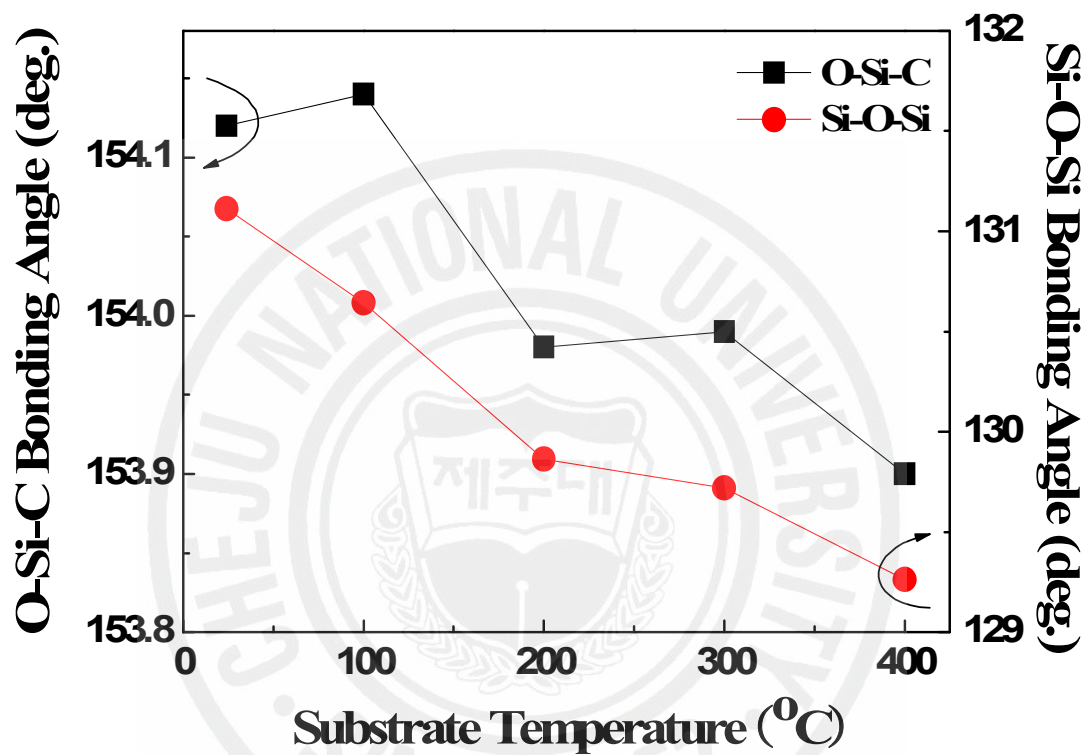


Fig. 10 Bonding angles of O-Si-C and Si-O-Si as a function of the substrate temperature.

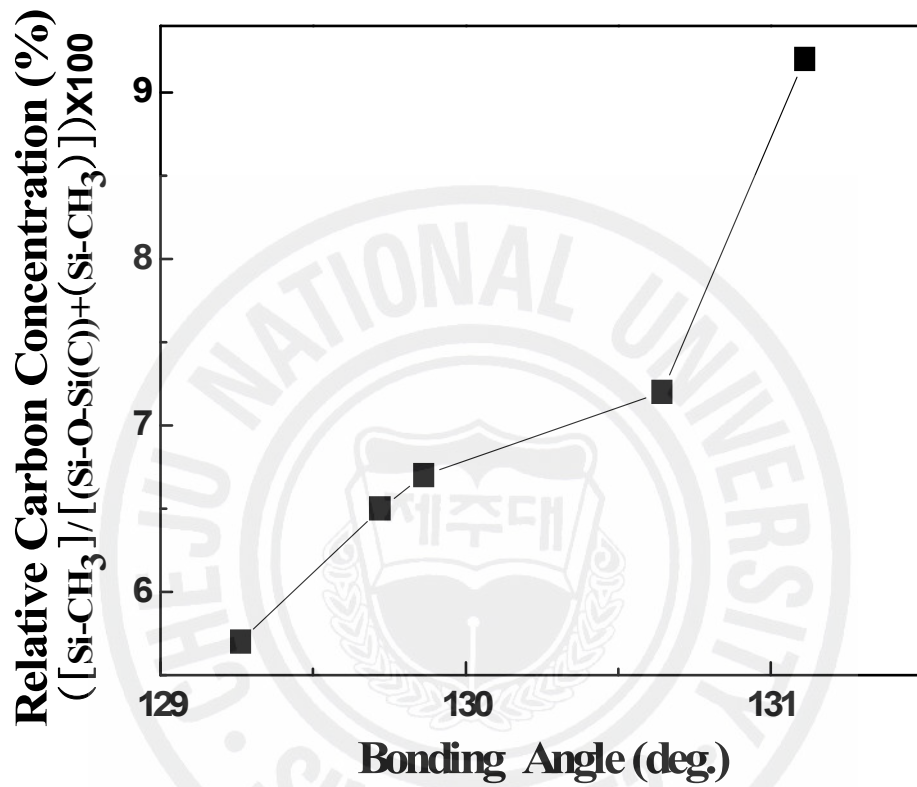


Fig. 11 Relative carbon concentration as a function of Si-O-Si bonding angle in the SiOC(-H) films.

Fig. 12은 증착온도에 따른 쌍극자모멘트와 쌍극자 분극률을 나타낸 것이다. Si-O-C 결합의 쌍극자모멘트는 다음 식으로부터 계산할 수 있다.

$$\mu_{Si-O-C} = \sqrt{(\mu_{Si-C})^2 + (\mu_{Si-O})^2 - 2(\mu_{Si-C})(\mu_{Si-O})\cos\theta} \quad (31)$$

여기서 μ_{Si-C} 와 μ_{Si-O} 는 각각 Si-C와 Si-O bond의 쌍극자 모멘트로서 μ_{Si-C} 는 2.5×10^{-30} C·m이고, μ_{Si-O} 은 2.0×10^{-30} C·m 이고, θ 는 Si-C와 Si-O bond 사이의 결합각 이다. 증착온도가 실온에서의 쌍극자 모멘트는 1.119×10^{-30} C·m 이고, 증착온도가 100 °C에서는 1.118×10^{-30} C·m로서 약간 감소하였으나 증착 온도가 200와 300 °C에서는 1.124×10^{-30} C·m 그리고 증착온도가 400 °C에서는 1.127×10^{-30} C·m로 증가하였다. 이와 같이 증착온도가 증가함에 따라 쌍극자 모멘트가 증가하는 것은 Si-C와 Si-O bond 결합각이 154.12° 에서 153.9°로 감소에 의한 것이다. 이것은 Fig. 12의 결과와 같이 탄소의 전기음성도와 산소의 전기음성도의 차이로 SiOC(-H) 박막 내에 Si-C 결합 보다 Si-O 결합이 증가한 것으로 생각된다 [15]. 또한 쌍극자 분극률은 쌍극자모멘트의 값을 다음 식에 구할 수 있다 [16].

$$\alpha_d = \frac{\mu_{Si-O-C}^2}{3k_B T} \quad (32)$$

여기서 k_B 는 볼프만 상수, T 는 절대온도이다. Fig. 13에서 증착온도가 실온에서 Si-O-C 쌍극자 분극률은 약 1.019×10^{-40} F/m² 이고, 증착온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C에서는 0.809×10^{-40} , 0.647×10^{-40} , 0.532×10^{-40} 그리고 0.456×10^{-40} F/m²로 감소하였다. 이 결과에서 증착온도가 높은 온도에서 형성된 SiOC(-H) 박막의 분극률이 감소되므로 유전상수는 증가할 것으로 생각된다.

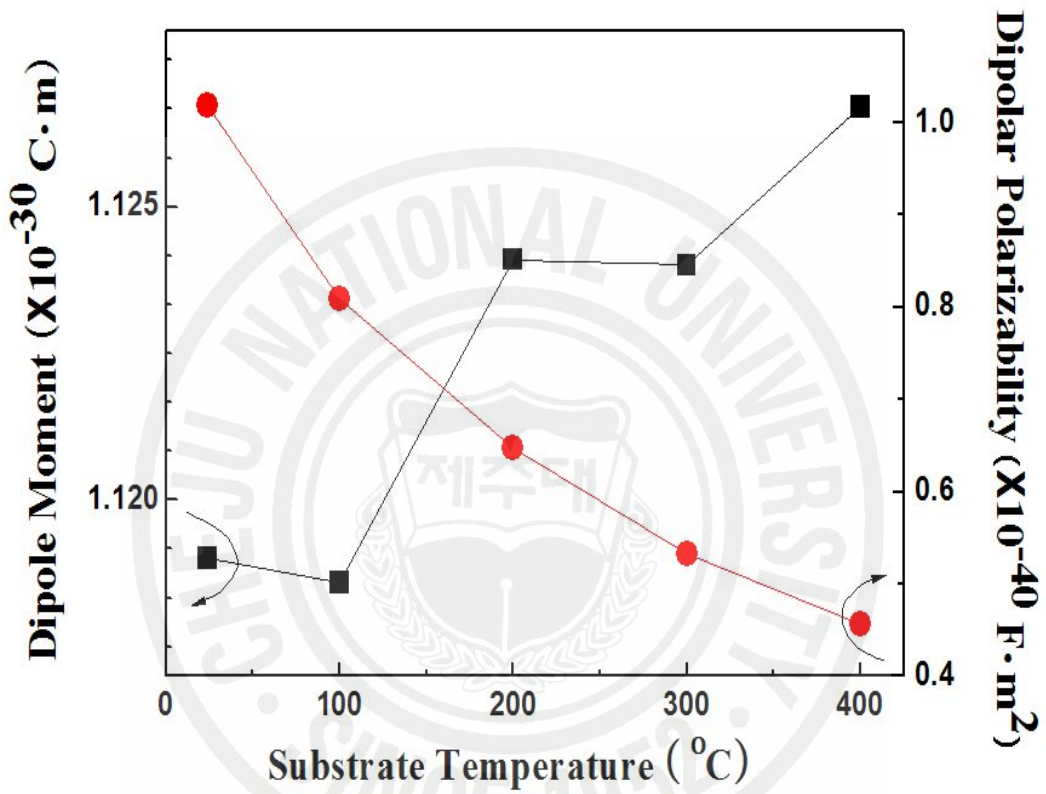


Fig. 12 Dipole moment and dipolar polarizability of Si-O-C bond as a function of substrate temperature in the SiOC(-H) films.

3. SiOC(-H) 박막의 조성비 분석

Fig. 13는 증착온도에 따른 SiOC(-H) 박막의 XPS survey scan 스펙트럼이다. 결합에너지가 101, 151, 282 그리고 531 eV 부근에서 나타난 피이크는 Si 2p (99 eV), Si 2s (151 eV), C 1s (285 eV) 그리고 O 1s (531 eV) 궤도전자 스펙트럼이다. 이들 피이크의 결합에너지가 순수한 원소의 결합에너지 보다 약 2eV 에서 3 eV 정도의 편이 현상이 일어난 것은 Si-O, C-O(-H) 또는 Si-C 결합에 의한 것이다. 나타난 피이크는 증착온도에 관계없이 동일한 것으로 볼 때 형성된 박막은 Si, C 그리고 O 원소들만 결합된 전형적인 SiOC(-H) 박막임을 알 수 있다.

Fig. 14는 Fig. 15의 Si 2p 전자궤도 스펙트럼을 Gaussian peak fitting으로 deconvolution한 것이다. Si 2p 전자궤도 스펙트럼은 결합에너지가 99.5, 101.2, 102.1 그리고 103.1 eV 부근에서 Si-C, O₃-Si-C, O₂-Si-C₂ 그리고 Si-O₂ 4개의 피이크로 중첩되어 있는 것으로 나타났다 [17,18]. 이것은 SiOC(-H) 박막이 Si-O-C(-H) 결합구조를 가질 때 실리콘 원소는 Si-C, O₂-Si-C₂, O₃-Si-C 그리고 Si-O₂로 결합되어 있음을 의미한다. 실온에서 증착된 시료에서 Si-C bond 피이크의 결합에너지는 99.2 eV 였으나 증착온도가 400 °C에서 증착된 시료에서는 99.7 eV 였다. 이와 같이 증착온도가 증감함에 따라 높은 결합에너지 쪽으로 화학적 편이가 이동이 일어나는 것은 -CH₃ group와 Si-O-Si link 사이에 aloof 힘에 의한 것으로 생각된다. O₂-Si-C₂, O₃-Si-C 그리고 Si-O₂ bond들은 증착온도에 따른 화학적 편이 현상은 없었다. 그리고 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 Si-C와 Si-O₂ bond들의 상대적 면적비는 4.7 %와 34.9 %였으나 증착온도가 400 °C에서 증착된 시료에서는 8.9 %와 49.1 %임을 볼 때 Fig. 5의 결과 같이 높은 증착온도에 증착된 박막은 SiO_x-과다형 SiOC(-H)으로 형성됨을 알 수 있다.

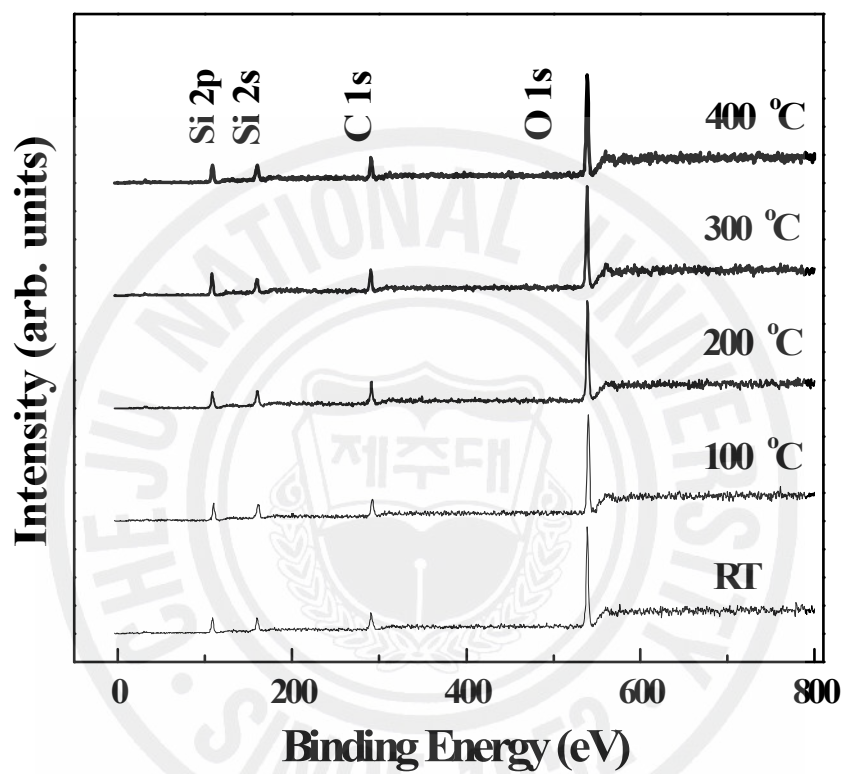


Fig. 13 XPS survey spectra of the SiOC(-H) films deposited with various substrate temperatures.

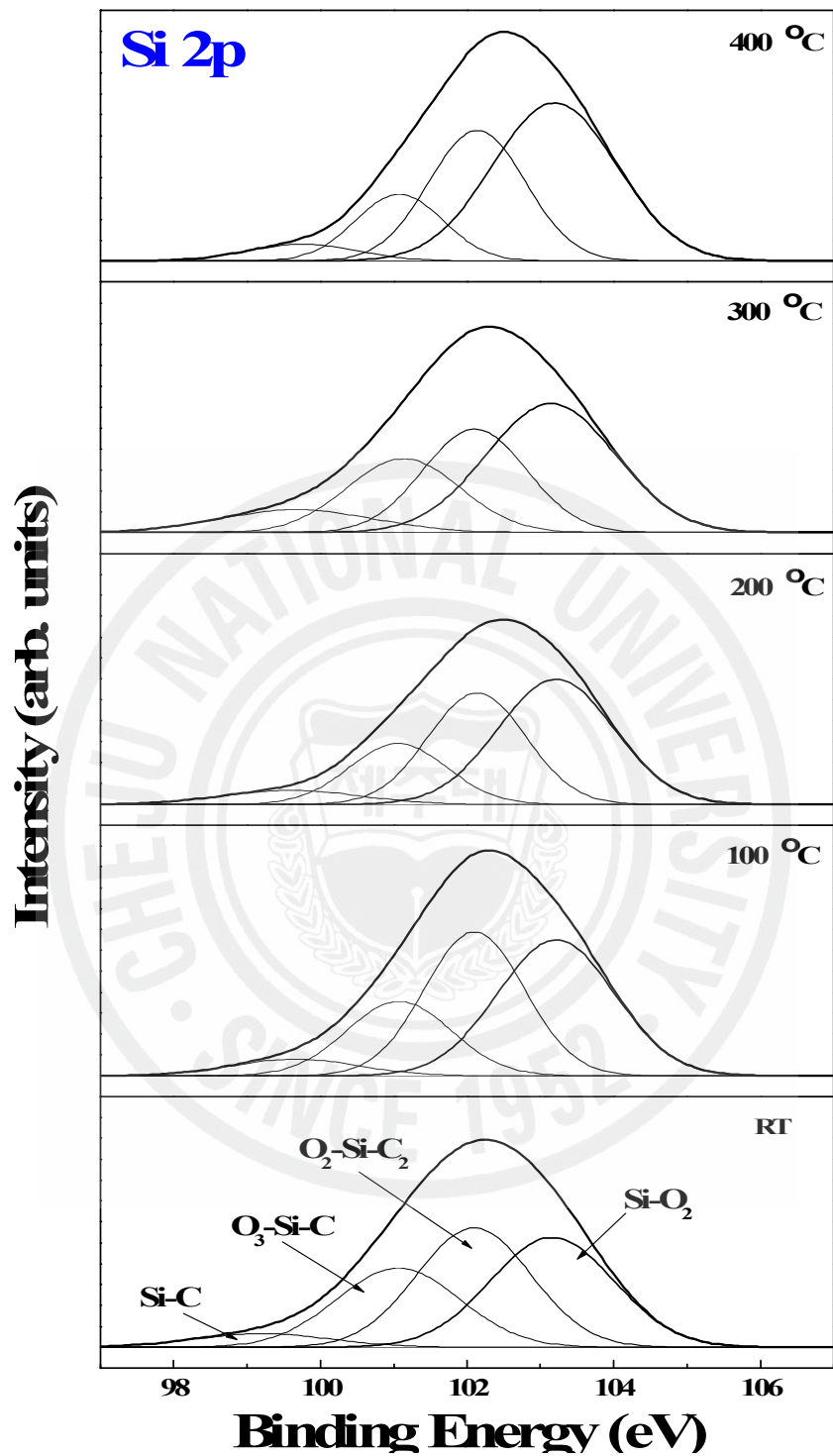


Fig. 14 XPS narrow scan of Si 2p electron orbital spectra of the SiOC(-H) films deposited at various substrate temperature.

Fig. 15은 Fig. 13의 C 1s 전자궤도 스펙트럼을 Gaussian peak fitting으로 deconvolution한 것이다. C 1s 전자궤도 스펙트럼은 결합에너지가 282.3, 283.3, 284.5, 286.0 그리고 288.2 eV 부근에서 C-Si₄, C-Si, C-C/C-H, C-O-C 그리고 C-O=C 4개의 피크로 중첩되어 있는 것으로 나타났다 [19, 20]. 여기서 C-Si₄ bond는 증착온도가 300 °C 이상에서만 나타나고, C-O=C bond는 300 °C 이상에서 나타나지 않았다. 이것은 높은 증착온도에서는 C-O=C bond는 활성화 에너지에 의하여 결합이 C-O로 깨어지면서 Si-O-C(-H) 반응에 참여하지 하지 않은 것으로 생각된다. C-C/C-H bond외에 다른 성분 bond의 상대적 면적비는 증착온도가 증가함에 따라 감소하였으나 C-C/C-H bond의 상대적 면적비는 실온에서 48.9 %이고, 증착온도가 400 °C에서는 70.9 %로 주어졌다. 이 결과는 Si-CH₃ group들이 Si-O-Si network와 결합될 때 C-O bond와 관련된 분자들은 가스로 빠져나가는 것으로 생각된다.

Fig. 16은 Fig. 13의 O 1s 전자궤도 스펙트럼을 Gaussian peak fitting으로 deconvolution한 것이다. O 1s 전자궤도 스펙트럼은 결합에너지가 530.2와 532.6 eV 에서 O-C와 O-Si bond의 2개 피크로 중첩되어 있는 것을 알 수 있다 [21]. O-C와 O-Si bond들은 증착온도에 관계없이 화학적 편의 현상이 없으며, Fig. 16의 결과와 같이 O-C bond의 상대적 면적비는 증착온도에 따라 감소하였고, 증착온도가 실온에서 O-Si bond의 상대적 면적비는 95.7 %였으나 400 °C에서는 97.2 %로 증가하였다. 이상의 XPS narrow scan 스펙트럼의 결과에서 볼 때 높은 증착온도에서는 SiO_x-과다형 SiOC(-H)으로 형성됨을 알 수가 있다. 그 원인은 Si-CH₃ group이 Si-O-C(-H) 구조형성에 참여가 감소되기 때문이다.

Fig. 17은 증착온도에 따른 SiOC(-H) 박막의 원소 조성비를 나타낸 것이다. 증착온도가 실온에서의 원소 농도비는 Si : C : O = 27.7 : 26.1 : 46.2 였으나 증착온도가 증가하면 O의 농도비는 증가되고, Si와 C의 농도비는 감소되었다. 증착온도가 400 °C에서의 원소 농도비는 Si : C : O = 26.8 : 23.0 : 50.2 이다. 따라서 증착온도에 증가에 의해 상대적으로 Si-O 결합보다 약하게 결합되어 있는 Si-CH₃ 결합이 분리되어 여분의 산소와 결합하여 배기되어진다. 이렇게 형성된 박막은 Si-CH₃ 결합보다 Si-O 결합이 많이 포함되어 있는 SiOC(-H)박막으로 예상된다.

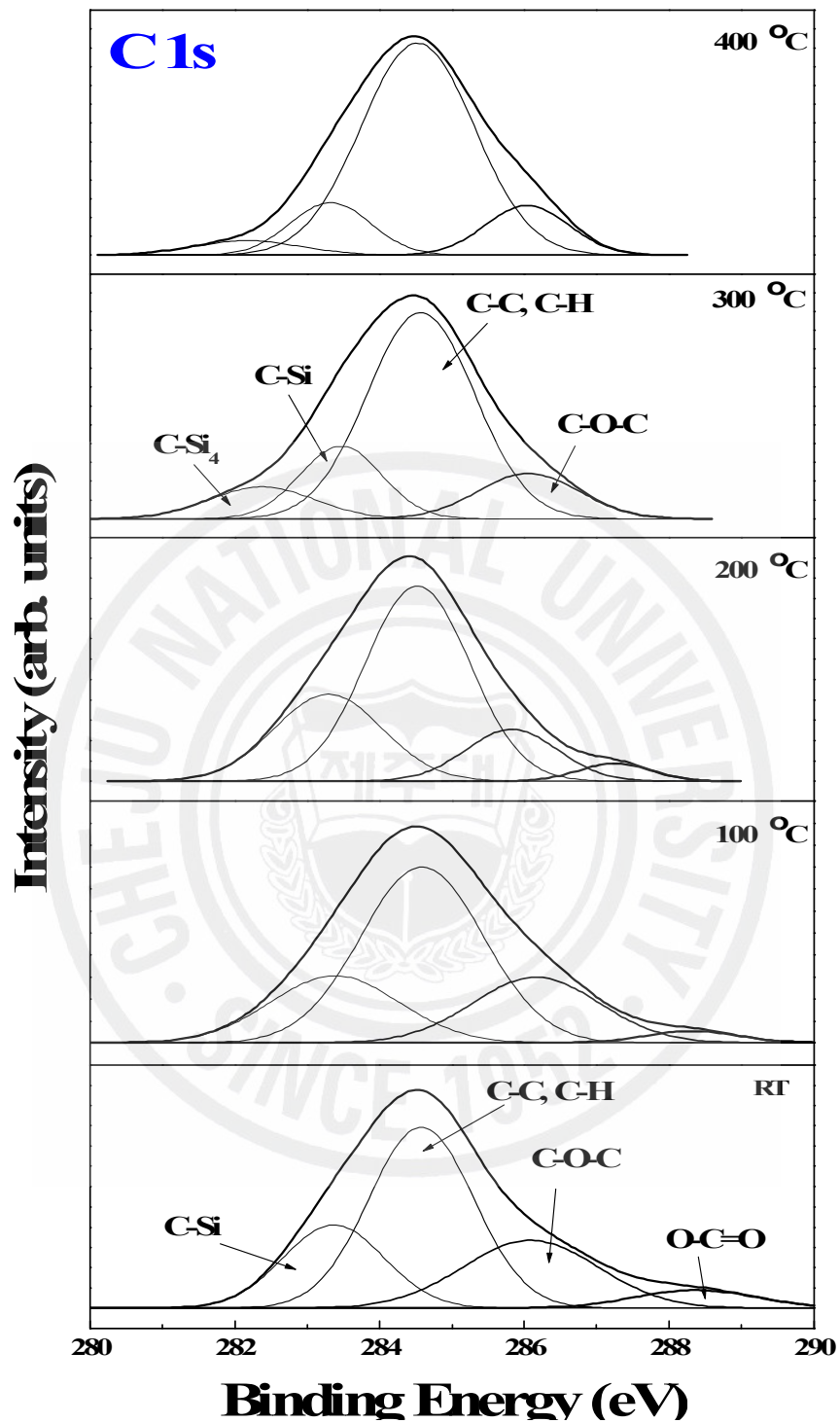


Fig. 15 XPS narrow scan of C 1s electron orbital spectra of the SiOC(-H) films deposited at various substrate temperature.

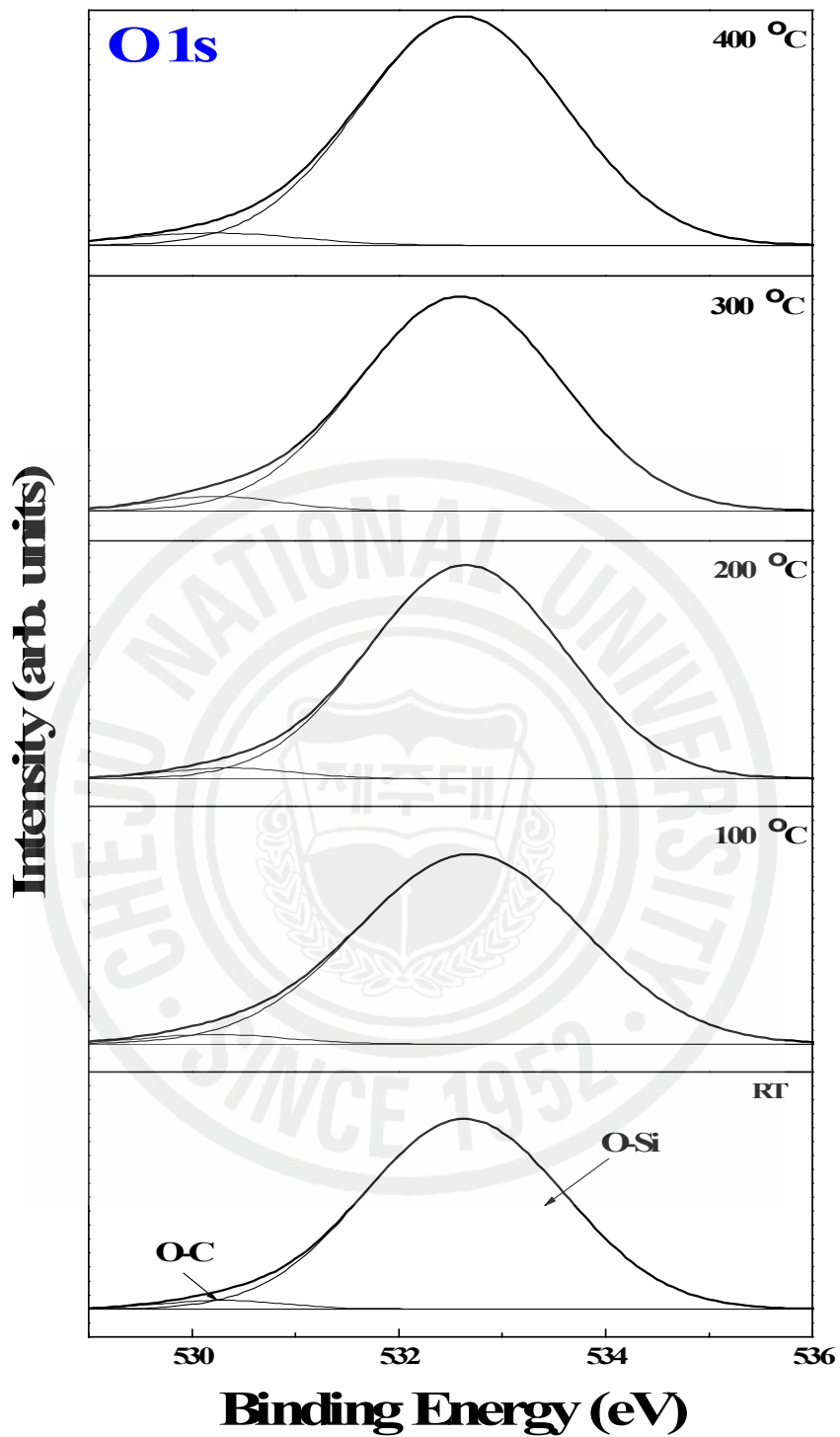


Fig. 16 XPS narrow scan of O 1s electron orbital spectra of the SiOC(-H) films deposited at various substrate temperature.

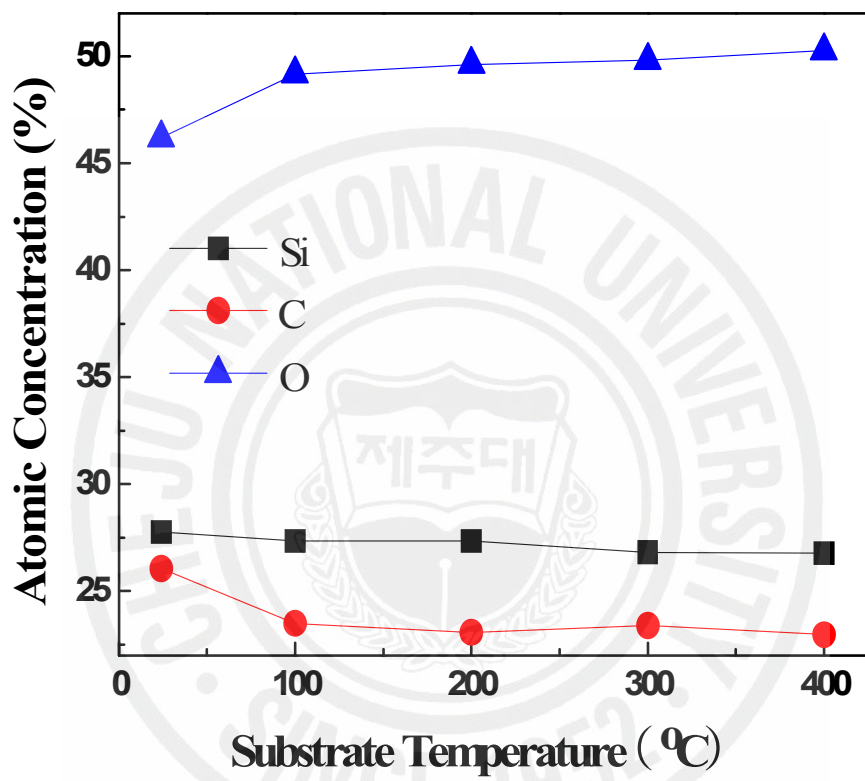


Fig. 17 Atomic concentration of the elements Si, C and O present in the SiOC(-H) films as a function of various substrate temperature.

4. SiOC(-H) 박막의 전기적 특성

Fig. 18는 증착온도에 따른 유전상수와 굴절률을 나타낸 것이다. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 유전상수는 2.22 이고, 증착온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C일 때의 유전상수는 2.29, 2.32, 2.49 그리고 2.51로 증가하는 현상을 보였다. 그리고 기판온과 실온에서의 굴절률은 1.37 이고, 증착온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C일 때에는 1.43, 1.44, 1.45 그리고 1.46으로 주어졌다. 이들 결과들은 유전상수와 굴절률의 관계식 $\epsilon \propto n^2$ 이 만족되었다. 증착온도에 따라 유전상수와 굴절률이 증가하는 것은 본 연구에서의 FTIR과 XPS 분석결과와 일치한다. 높은 증착온도에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 유전상수가 높은 것은 Fig. 8과 9의 결과와 같이 Si-O-C(-H) 결합구조에서 -open link와 -cage link mode가 -ring link mode로 구조가 변화되어 나노-기공의 밀도가 감소하며, Fig. 11의 결과와 같이 분극률이 감소하기 때문이다. 이러한 원인은 Si-O-C(-H) 구조형성에 참여하는 Si-CH₃ group이 적기 때문이다.

Fig. 19은 증착온도에 따른 SiOC(-H) 박막의 누설전류밀도를 나타낸 것이다. 누설전류의 측정은 I-V 특성곡선으로부터 인가전압이 3 V에서 측정된 누설전류 밀도 값이다. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 누설 전류밀도는 약 7.7×10^{-9} A/cm² 였고, 증착온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C에서는 5.1×10^{-9} , 4.5×10^{-9} , 3.9×10^{-9} 그리고 3.7×10^{-9} A/cm²로 약간 감소되었다. 이와 같은 누설전류밀도는 본 실험에서 제작된 SiOC(-H) 박막이 치밀함을 의미하며, Cu/Low-*k* 소자에 적용에 요구되는 누설전류밀도 값에 부합된다 [22].

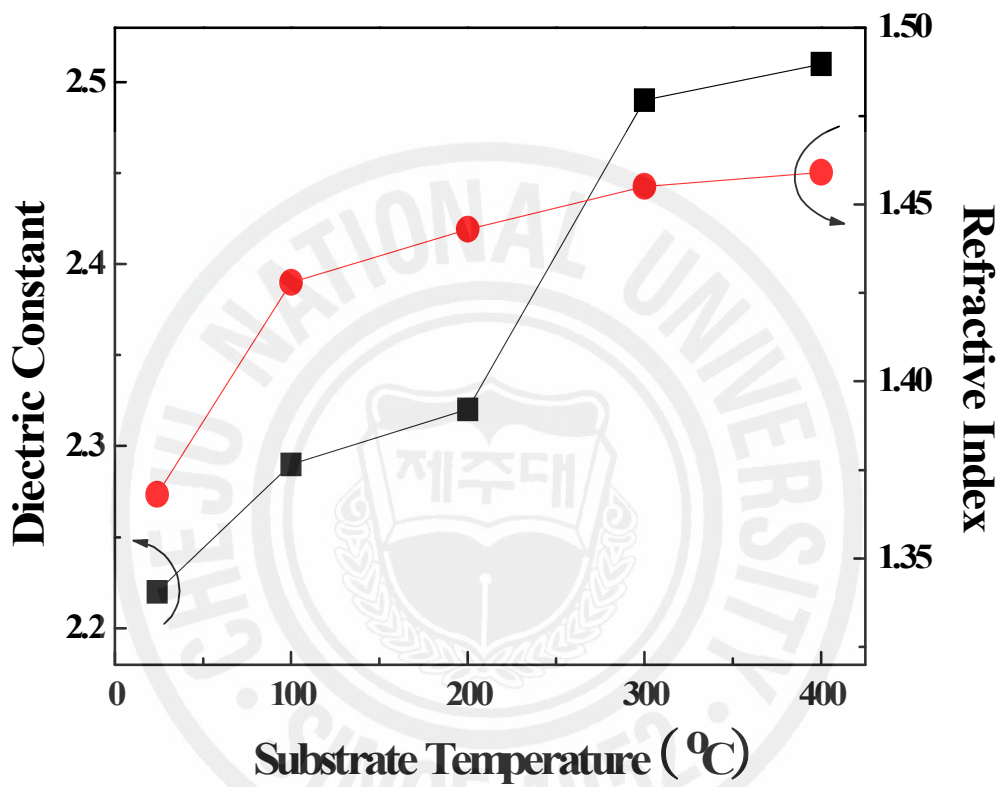


Fig. 18 Dielectric constant and refractive index of the SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures.

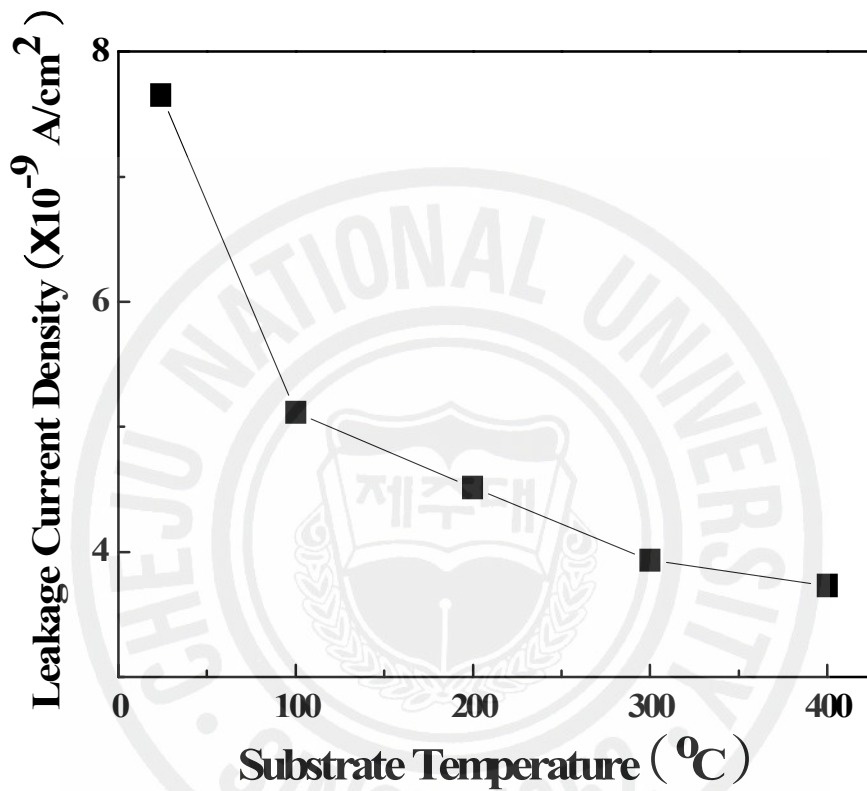


Fig. 19 Leakage current density of the SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures.

V. 결론

본 연구에서는 증착온도 변화에 따라 DMDMS와 산소를 전구체로 하여 PECVD 방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성하여 결합구조와 Si-CH₃와 Si-O-Si bond의 거동과 쌍극자 분극률과 유전상수와의 상관관계 등을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막은 Si-CH₃ group이 Si-O-Si chain network을 깨면서 Si-O-C(-H) 결합구조를 이루고, -CH₃ bond는 terminate에 의하여 박막 내부에는 나노-기공이 형성되었다. 그러나 기판을 가열하면서 증착된 박막은 기판의 활성화 에너지에 의하여 일부 Si-CH₃ group은 깨어져 Si-O-C(-H) 구조형성에 참여하지 않은 것으로 나타났다. 기판의 온도가 실온에서 100 °C까지 활성화 에너지는 약 0.041 eV 였고, 그 이상의 온도에서는 0.078 eV 로 주어 졌다.

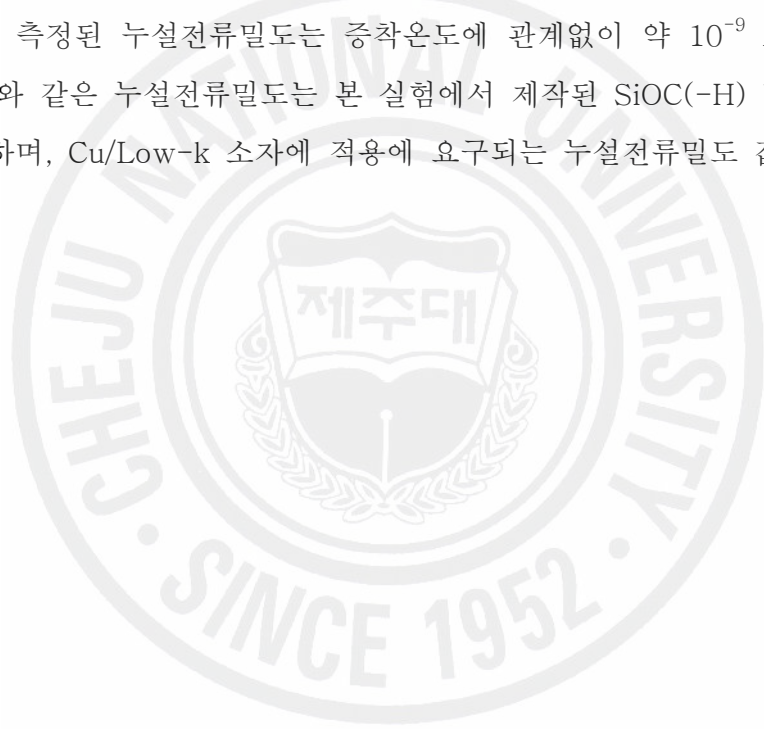
2. Si-O-C(-H) bond의 -ring link mode는 기판의 온도가 증가함에 따라 증가하였고, -open link와 -cage link mode들은 감소하는 것으로 나타났고, Si-O-Si asymmetric stretching bond는 증가하였다. 이와 같은 현상은 결합 구조에 참여하는 Si-CH_n bond group에 의존하는 것으로 분석되었다. 따라서 증착온도가 400 °C에서 형성된 박막은 SiO_x-과다 SiOC(-H) 박막으로 증착됨을 보였다.

3. 증착온도가 실온에서 Si-O-C 쌍극자 분극률은 약 1.019×10^{-40} F/m² 이고, 증착온도가 증가할수록 분극률은 감소하였고, 400 °C에서는 분극률이 0.456×10^{-40} F/m²로 주어 졌다. 이 결과는 증착온도가 높은 온도에서 형성된 SiOC(-H) 박막의 분극률이 감소되어 유전상수는 증가하는 것으로 나타났다.

4. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 원소 농도비는 Si : C : O = 27.7 : 26.1 : 46.2 였으나 증착온도가 증가하면 O의 농도비는 증가되고, Si와 C의 농도비는 감소되었고, 400 °C에서 증착된 박막의 원소 농도비는 Si : C : O = 26.8 : 23.0 : 50.2 로 주어 졌다.

다. 이것은 기관의 활성화 에너지에 의하여 상대적으로 Si-O 결합보다 약하게 결합되어 있는 Si-CH₃ 결합이 분리되어 여분의 산소와 결합하여 C-O_x 상태로 박막외부로 빠져나가는 것으로 생각된다.

5. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 유전상수와 굴절률은 2.22와 1.37 이였으나 증착온도가 증가함에 따라 증가하였고, 증착온도가 400 °C일 때의 유전상수와 굴절률은 2.51와 1.46로 주어졌다. 이것은 Si-O-C(-H) 결합구조에서 -open link와 -cage link mode가 -ring link mode로 구조가 변화되어 나노-기공 밀도의 감소와 낮은 분극률에 의한 것으로 나타났다. 그러나 인가전압이 3 V에서 측정된 누설전류밀도는 증착온도에 관계없이 약 10⁻⁹ A/cm²로 주어졌다. 이와 같은 누설전류밀도는 본 실험에서 제작된 SiOC(-H) 박막이 치밀함을 의미하며, Cu/Low-k 소자에 적용에 요구되는 누설전류밀도 값에 부합된다.



참고문헌

- [1] M. Morgen, E. Todd, J. H. Zhao, C. Hu, T. Cho and P. S. Ho, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 645 (2000).
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductor (2001).
- [3] I. Banerjee, M. Harker, L. Wong, P. A. Coon and K. K. Gleason, *J. Electrochem. Soc.*, **146**(2), 219 (1999).
- [4] J. Y. Kim, M. S. Hwang, Y. H. Kim, H. J. Kim and Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **90**, 2469 (2001).
- [5] L. L. Chapelon, V. Arnal, M. Broekaart, L. G. Gosset, J. Vitiello, J. Torres, *Microelectronic Engineering*, **76**, 1-7 (2004).
- [6] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 4 (2001).
- [7] 金亨國, 朴萬藏, 朴英傑, 朴洪二, 林漠祚, 曹埜, *固體物理學*, 淸문각, pp. 327-335 (2003).
- [8] Y. H. Kim, S. K. Lee, H. J. Kim, *J. Vac. Technol., A* **18**(4) (2000).
- [9] C. S. Yang and C. K. Choi, *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 243247 (2006).
- [10] George Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3rd edition, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, England, 2001.
- [11] A. Grill and V. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(6) 803-805 (2001).
- [12] Youbo Lin, Ting Y. Tsui, and Joost J. Vlassak, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(7), 152 (2006).
- [13] 김윤해, 김형준, *세라미스트 제 4권 제 1호*, 2001년 2월.
- [14] C. Guedj, G. Imbert, E. Martinez, C. Licitra, N. Rochat and V. Arnal, *Microelectronics Reliability*, **47**, 764-768, (2007).
- [15] Y. Uchida, K. Taguchi, T. Nagai, S. Sugahara. and M. Matsumura, *J. Appl. Phys.*, **37**, 6396 (1998).
- [16] D. Shamiryan, T. Abell, F. Iacopi, and K. Max, *materials today*, 34 (2004).

- [17] J. Heo, H. J. Kim, J. J. Han, J. W. Shon, *Thin Solid Films*, **515**, 502 (2007).
- [18] C. Öneby and C. G. Pantano, *J. Vac. Sci. Technol.,A* **15**(3), (1997)
- [19] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen., H. Zhou, H. Liu, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1585 (2006).
- [20] J. F. Zhao, P. Lemonie, Z. H. Liu, J. P. Quinn, P. Maguire, J. A. McLaughlin, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1070 (2001).
- [21] S. Y. Jing, H. J. Lee, C. K. Choi, *J. Kor. Phys. Soc.*, **41**, 769 (2002).
- [22] J. Xu, C. S. Yang and C. K. Choi, *J. Kor. Phys. Soc.*, **45**, 175~179 (2004).

