



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

후 열처리에 따른 저유전율
SiOC(-H) 박막의 특성연구



濟州大學校 大學院

物理學科

張容準

2007年 8月

후 열처리에 따른 저유전율
SiOC(-H) 박막의 특성연구

指導教授 崔 致 圭

張 容 準

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2007年 8月

張容準의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ (印)

委 員 _____ (印)

委 員 _____ (印)

濟州大學校 大學院

2007年 8月

A Study on the Characteristics of the
SiOC(-H) Films with the Low Dielectric
Constant According to the Post Annealing

Yong-Jun Jang

(Supervised by professor Chi Kyu Choi)

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

2007. 8.

This thesis has been examined and approved.

.....
Date

Department of Physics
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Figures	ii
SUMMARY	iv
I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
1. RC 신호지연	3
2. 브루그만(Bruggeman)의 유효 매질 이론	5
III. 실험 및 방법	10
1. PECVD 장치구성과 박막형성	10
2. 박막의 특성 분석	13
1) 화학적 결합 특성 분석	13
2) XPS 분석	13
3) 전기적 특성 분석	13
4) 균일도와 굴절률 측정	14
IV. 결과 및 고찰	15
1. 열처리에 따른 박막의 FTIR 분석	15
2. SiOC(-H) 박막의 성분 원소의 결합상태분석	27
3. SiOC(-H) 박막의 나노 기공 특성 분석	34
4. SiOC(-H)박막의 전기적 특성	38
V. 결론	43
VI. 참고문헌	45

List of Figures

Fig. 1.	Schematic diagram of an interconnect system	4
Fig. 2.	Effective medium theory for boundary condition of the unit cell	5
Fig. 3.	Unit sphere of the electromagnetic scattering	6
Fig. 4.	A schematic diagram of UV-assisted PECVD system	11
Fig. 5.	FTIR spectra of the SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS+(DMDMS/O ₂)] flow rate ratio of 80%	17
Fig. 6.	Deconvolution of Si-O-C bonding mode in the wavenumber range from 960cm ⁻¹ to 1235cm ⁻¹ of the as-deposited SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures	18
Fig. 7.	Relative absorption areas of the Si-O-Si, Si-O-C ring link, Si-O-C open link and Si-O-C cage link mode of the SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS/(DMDMS+O ₂) flow rate ratio of 80%]	19
Fig. 8.	The bonding angle of the Si-O-Si and Si-O-C	23
Fig. 9.	Si-O-Si(C) bonding angle of SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS+(DMDMS/O ₂)] flow rate ratio of 80%	23
Fig. 10.	diopole moment of SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS+(DMDMS/O ₂)] flow rate ratio of 80%	24
Fig. 11.	Relative carbon concentration of SiOC(-H) films prepared with annealing temperatures for [DMDMS+(DMDMS/O ₂)] flow rate ratio of 80%	25

Fig. 12. The XPS (O 1s) orbital spectrum of the as-deposited and annealed SiOC(-H) films prepared with [DMDMS+(DMDMS/O ₂)] flow rate ratio of 80%	28
Fig. 13. The XPS (Si 2p) orbital spectrum of the as-deposited and annealed SiOC(-H) films prepared with [DMDMS+(DMDMS/O ₂)] flow rate ratio of 80%	29
Fig. 14. The XPS (C 1s) orbital spectrum of the as-deposited and annealed SiOC(-H) films prepared with [DMDMS+(DMDMS/O ₂)] flow rate ratio of 80%	30
Fig. 15. Atomic concentration of SiOC(-H) composite films with various annealing temperature	32
Fig. 16. The porosity of SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS/(DMDMS+ O ₂) flow rate ratio 80%	35
Fig. 17. Relative absorption areas of the Si-O-Si, Si-O-C ring link, Si-O-C open link and Si-O-C cage link mode of the SiOC(-H) films prepared with various porosity	36
Fig. 18. Dielectric constant and Refractive index of SiOC(-H) films prepared with various porosity for [DMDMS/(DMDMS+ O ₂) flow rate ratio 80%	39
Fig. 19. Leakage current density of SiOC(-H) films prepared with various porosity	40
Fig. 20. Transition of flatband voltage shift according to porosity	41
Table 1. The deposition conditions of the SiOC(-H) films	12

SUMMARY

Recently, materials with a low dielectric constant are required as interlayer dielectrics for the on chip interconnection of ultra-large-scale integration devices to provide high speed, low dynamic power dissipation and low cross-talk noise. The selection of chemical compounds with low polarizability and the introduction of porosity result in a reduced dielectric constant. While porous thin film characterization techniques are beginning to emerge, there is much work to do in order to understand the structure property relationships in porous low- k thin films. In the present study, low- k SiOC(-H) films with nano-pore structure were deposited on p -type Si(100) substrates using UV-source assisted PECVD with a mixture of oxygen gas and DMDMS. FTIR spectroscopy performed in the absorbance mode was used to determine the related Si-O and Si-CH₃ bonding configuration in the film, and the bonding structure of the Si-O-C composite films was analyzed using XPS. The characteristics of nano-pore structure in the SiOC(-H) films were investigated by using Bruggeman's effective medium approximation, the dielectric constant of the films was investigated with a metal insulator semiconductor (MIS, Al/SiOC(-H) films/ p -Si) structure at 1 MHz.

The SiOC(-H) dielectric films were prepared with various compositions and then subsequently annealed for 30 min in a vacuum at 100, 200, 300 and 400 °C. The dielectric constant decreased from 2.43 to 2.18 and the refractive index decreased from 1.44 to 1.42 in accordance with the increase of porosities from 42.04% to 49.72%. The current voltage analysis indicates that the leakage-current density is 5.55×10^{-8} A/cm² at an applied electric field of 1 MV/cm, and the dominant conduction mechanism is found to be Schottky emission in as-deposited and annealed SiOC(-H) films at mid electric field.

The spectra of the Si-O-Si asymmetric stretching mode for clearly separated Si-O-Si and Si-O-C bonds indicates the existence of a caged Si-C bond, and this is a reflection of the enhanced porosity in the films. Carbon atoms could be

incorporated in the SiOC(-H) films during deposition by $-CH_3$ groups attached to Si atoms in the Si-O-Si networks, and the Si-O-C substructure. Some types of CH_n were removed from the bulk of the film due to the annealing process, and some of the Si-O-Si bonds changed into Si-O-C bonds including ring and cage links in which C atoms had been incorporated.



I. 서론

차세대 반도체 소자는 배선 간격이 감소됨에 따라 현재 사용되고 있는 SiO₂ 층간 절연막을 사용하는 경우 기생 정전용량의 발생으로 소자의 신호 지연을 일으킨다. 이 기생 정전용량에 의하여 RC 시간 지연과 사용 전력량의 증가 그리고 상호간섭에 의한 잡음 등이 일어나 소자의 고속화에 장애 요인이 된다 [1]. 기존의 층간 절연 물질인 SiO₂는 평탄화 특성은 우수하지만 단차 피복성이 나쁜 단점과 불순물 잔류와 큰 유전 상수로 인해서 고밀도, 고집적 고속 소자의 층간 절연 박막으로 사용하는데 어려움이 있다. 그리고 배선 폭의 미세화에 따라 배선 간격에 절연 물질을 완전하게 매설하는 것이 곤란한 실정이다 [2]. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 현재 배선 금속으로 사용되고 있는 알루미늄 보다 전도도가 높은 구리를 배선으로 사용하는 공정이 개발되고 있으며, 이때 사용 될 수 있는 2.0 이하의 저유전상수를 갖는 층간 절연 박막에 대한 연구개발이 요구되고 있다.

현재 50nm급 Cu/Low-*k* 소자 개발에서 나노-기공을 갖는 SiOC(-H) 박막을 적용하려는 연구가 진행 중이다. 최근 IBM과 Applied Materials 사에서는 MSSQ (Methylsilsequioxane)와 BTMSM (Bis(trimethylsilyl)methane: [(CH₃)₃Si]₂CH₂)을 spin-on coating 와 plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 방법으로 나노 기공구조의 박막을 장차 차세대 반도체 소자의 층간 절연물질로 적용하려는 연구가 이루어지고 있다 [3,4].

일반적인 플라즈마 CVD법으로 저유전율 박막을 증착할 경우는 플라즈마에 의한 높은 에너지를 갖는 이온들 때문에 기판 표면이 손상 될 수 있다. 이러한 높은 에너지의 이온들은 박막형성 과정중에 탈착과정의 중요한 요인으로 지적되고 있다. 최근에는 precursor의 선택적 해리와 기판의 손상을 최대한 줄일수 있는 증착장비로 UV-보조 PECVD법이 제안 되고 있다 [5].

나노 기공구조를 갖는 저유전율 SiOC(-H) 박막은 TMS (tetra-methylsilan : Si(CH₃)₄), BTMSM, MTMS (Methyltrimethoxysilane : CH₃Si(OCH₃)₃) 등의 precursor와 O₂ 가스를 사용하여 PECVD 방법으로 형성하고 있다. PECVD 방법에는 capacitively coupled plasma (CCP), inductively coupled plasma

(ICP), transformer coupled plasma (TCP), Helicon Plasma 등의 플라즈마-원을 사용하고 있다.

나노 기공을 갖은 저유전율 SiOC(-H) 박막은 CH₃ groups이 Si-O-Si network을 깨고 결합하면서 Si-O-C bond의 open link, ring link 그리고 cage link 모드 등으로 결합된다. 또한 탄소 원자의 농도가 증가 할수록 Si-O 와 Si-C bond 사이의 결합각이 커진다. Si-O-C 결합각의 변화는 Si-O-Si network에 -CH_n group이 결합되는 농도에 의존한다. 그리고 SiOC(-H) 박막의 열처리 전·후 박막의 구조적 변화는 Si-O-Si bond에 결합되는 Si-CH₃의 농도 변화에 따라 Si-O-C open link 모드가 ring link 모드로 변함에 따라 박막내의 안정적인 기공 (pore)를 형성하게 된다 [5,6]. 이러한 SiOC(-H) 박막은 나노 기공 구조를 갖으면서 1.5 이하의 유전상수를 가질 수 있는 것으로 평가 되고 있고, 나노 기공 구조를 갖는 박막형성과 관련된 기술은 앞으로 반도체 산업의 핵심기술로 자리잡을 것으로 예측된다. 이와 같은 나노 기공 구조를 갖는 저유전 층간절연막의 형성에서 새로운 개념의 나노 복합체 하이브리드화 기술이 요구되고 있다 [1].

본 연구에서는 DMDMS (Dimethoxydimethylsilane : Si(OCH₃)₂(CH₃)₂)와 산소를 precursor로 사용하여 PECVD 방법으로 실온에서 SiOC(-H) 박막을 형성한 다음 후 열처리에 따른 기공율과 박막의 유전율 특성을 조사하였다. 형성된 SiOC(-H) 박막의 결합구조는 FTIR(Fourier transform infrared)을 이용하여 유량비와 열처리에 따른 박막내의 Si-O-Si, Si-O-C, Si-CH₃ 그리고 OH와 관련된 결합구조의 변화를 조사하였다. 또한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 SiOC(-H) 박막의 화학적 결합상태와 결합에너지를 분석하였다. 이 분석으로 부터 열처리 온도에 따른 원자 조성에 대한 기공율 특성을 조사 하였다. 또한 기공율의 변화에 따른 전기적 특성은 Metal-Insulator-Semiconductor(Al/SiOC(-H)/p-Si(100)) 구조로 형성한 후 1MHz의 전압을 인가하여 유전상수 및 누설 전류와 절연 파괴 전압 등을 측정하였다.

II. 이론

1. RC 신호지연

집적 회로의 고집적화에 따른 최소 선폭의 지속적인 감소는 층간 절연막의 저유전율화를 요구하고 있다. 배선 구조에서 시간 지연은 금속 배선의 저항과 층간 절연막의 정전용량에 의해 좌우된다. Fig.1은 단위 소자 구조의 개략도이다. 이 그림에서 p 는 금속배선의 pitch이고, W 는 금속 배선의 폭이며, S 는 배선 간격이다. 일반적으로 dual damascene 소자에서는 금속 배선의 폭과 배선 간격은 같다. 그리고 T 는 층간 절연막의 높이 이고, L 을 금속 배선의 길이 이다. 이와 같은 단위 소자의 금속 배선의 비저항이 ρ 일 때 저항 R 은 다음 식과 같이 주어진다.

$$R = \frac{2\rho L}{PT} \quad (1)$$

이 단위 소자에 전압을 인가할 때 ground 배선간의 전기용량 (C_{LG})와 수직 배선간의 정전용량 (C_V)이 같다고 가정하면, 배선간의 정전용량인 C_{LL} 과 C_V 사이의 총 정전용량은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} C &= 2(C_L + C_V) = 2\left(k\varepsilon_0 \frac{TL}{(P/2)} + k\varepsilon_0 \frac{(P/2)L}{T}\right) \\ &= 2k\varepsilon_0 \left(\frac{2LT}{P} + \frac{LP}{2T}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 k 는 층간 절연막의 유전율이고 ε_0 는 진공에서의 유전율을 나타낸다.

따라서 총 RC 신호지연은 다음 식과 같이 주어진다.

$$RC = 2\varepsilon_0\rho k \left(\frac{4L^2}{P^2} + \frac{L^2}{T^2}\right) \quad (3)$$

위 식에 근거하여 현재의 금속 배선을 알루미늄에서 구리로 대체할 경우 RC 신호 지연을 약 35% 감소시킬 수 있으며, 현재 층간 절연막 재료로 사용되고 있는 SiO_2 ($k=3.9\sim 4.2$) 박막대신 유전 상수가 1인 진공으로 층간 절연막으로 할 경우 약 75% RC 신호 지연을 감소시킬 수 있다. 또 유전상수가 낮은 저유전율 층간 절연막을 사용하면, 소자의 전력소모(power dissipation, $P = CV^2f$)는 감소하고, crosstalk에 의한 신호의 잡음이 줄어들게 되는 잇점이 있다. 따라서 반도체 소

자의 초고속화, 초고집적화 및 소형화를 달성하기 위해서는 초전유전체의 개발과 알루미늄(Al) 보다 저항이 더 낮은 구리(Cu) 배선의 도입과 이에 따른 공정 집적화 연구가 필수적이다 [4,6].

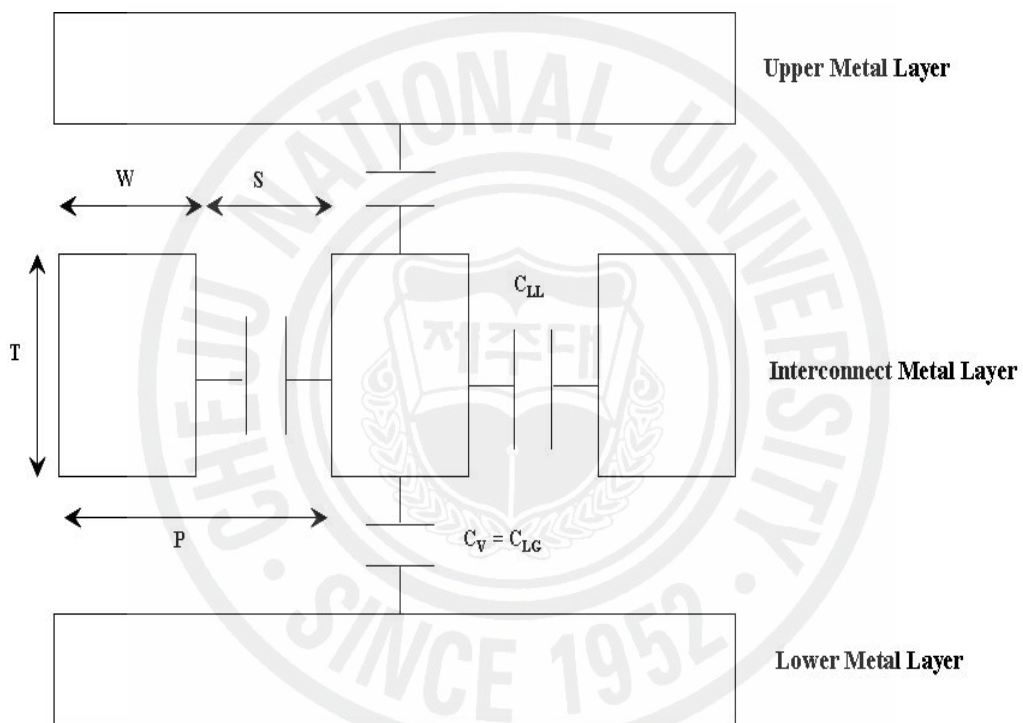
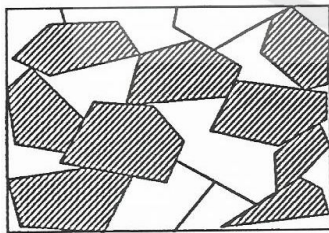


Fig. 1. Schematic diagram of an interconnect system.

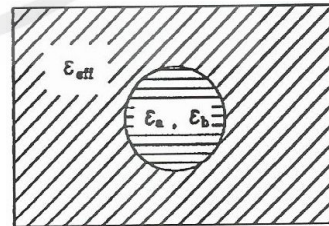
2. Bruggeman의 유효 매질 이론

복합재료에서의 전자기 특성은 복합재료를 구성하는 각 물질의 전자기 상수의 평균값으로 특징 지을 수 있다. 이러한 평균을 취하는 방법에서 대표적인 이론은 유효 매질 이론(effective medium theory)이 있다. 유효 매질 이론은 복합재료 내부의 입자들이 전자기파의 파장 보다도 작은 경우에 적용할 수 있는 이론으로, 복합재료를 구성하는 물질의 미시 구조적인 경계조건을 세우게 된다 [7].

Fig. 2는 복합재료에 대한 Bruggeman 단위 소자 개략도 이다. 이 그림에서 복합재료의 미시 경계조건은 A물질을 B물질이 완전히 포함되게 경계조건을 취하는 격리구조 이다. 여기서 ϵ_a 는 A물질의 유전상수 이고, ϵ_b 는 B물질의 유전상수 이다. 그리고 ϵ_{eff} 는 전체 물질의 유전상수 이다. 위와 같은 경계조건에서 고전 산란 이론을 적용할 수 있도록 단위구조를 모델링 할 수 있다(Fig. 2(b) 참조). 단위 구조는 격리구조의 경우에 동심원을 갖는 두개의 구에서 A물질이 내부 구를 이루고, 내부 구 주위에 B물질이 외부 구를 이루며 완전히 덮고 있는 형태이다. 이 경우의 첨가 입자의 부피비는 격리 구조에서 외부 구 부피에 대한 내부 구의 부피비로 사용한다. 유효매질 이론의 기본적인 정의는 단위구조가 유효 매질 내부에 위치할 때 입사되는 전자기파의 산란에 의해서 발견 될 수 없다는 것이다. 다른 말로 표현하면 복합재료를 구성하는 각 물질의 특성은 단위구조를 갖고 유효매질의 전자기 특성에 영향을 미치지만 전체적으로 유효매질로 인식이 되어 각 물질의 특성이 아닌 각 물질 특성의 평균적인 값으로 전자기 특성이 나타나는 것이다 [8].



(a) Aggregate structure



(b) Bruggeman Unit Cell

 Material A (Filler)

 Material B (Matrix)

Fig. 2. Effective medium theory for boundary condition of the unit cell.

브루그만 유효 매질 이론의 계산을 위해서는 먼저 단위구조에서의 전자기파 산란을 구해야 한다 [9].

Fig. 3는 전자기파 산란을 나타내는 단위구조이다. 반경 a 인 구가 좌표계의 중심에 위치한 경우에 경계는 $r=a$ 인 구의 표면이 된다. 평면파의 전자기파가 z -축을 따라서 진동하고 전기장의 크기는 단위 크기로 x -축을 따라서 진동한다고 가정하자. 이 때 입사파의 전기장은 다음식과 같다.

$$|E^{(i)}| = |\exp(-ik_2z)| = 1 \quad (4)$$

여기서, k_2 를 wave number라 부른다.

위 식을 만족하는 스칼라 포텐셜을 전개하기 위해 다음과 같은 파동방정식을 사용한다.

$$\nabla^2 \phi_e - \sigma \mu^* \frac{\partial \phi_e}{\partial t} - \epsilon' \mu^* \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial t^2} = 0 \quad (5)$$

$$\nabla^2 \phi_m - \sigma \mu^* \frac{\partial \phi_m}{\partial t} - \epsilon' \mu^* \frac{\partial^2 \phi_m}{\partial t^2} = 0 \quad (6)$$

주기적인 시간 항 $e^{i\omega t}$ 와 식 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$ 을 적용하면 다음과 같은 파동방정식이 얻어진다.

$$\nabla^2 \phi_e + k^2 \phi_e = 0 \quad (7)$$

$$\nabla^2 \phi_m + k^2 \phi_m = 0 \quad (8)$$

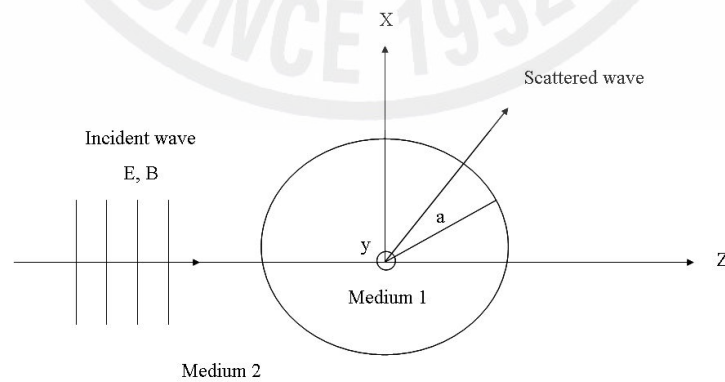


Fig. 3. Unit sphere of electromagnetic scattering.

위의 파동방정식을 구 좌표계에 대한 3개의 미분방정식은 다음과 같다.

$$\frac{d^2 r R(r)}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] r R(r) = 0 \quad (9)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta(\theta) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0 \quad (11)$$

여기서, n 은 정수이며 m 은 $-n, \dots, 0, \dots, n$ 까지 변하는 제한이 있다. 스칼라 퍼텐셜의 해는 위 해의 선형결합으로써 다음과 같이 계수가 곱해져서 표현된다.

$$\begin{aligned} r\phi &= r \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \phi_n^{(m)} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [c_n \psi_n(kr) + d_n x_n(kr)] [P_n^{(m)}(\cos\theta)] [a_m \sin(m\phi) + b_m \cos(m\phi)] \end{aligned} \quad (12)$$

이 식을 식(4)에 적용하면

$$r\phi_e^i = \frac{1}{k_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \psi_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \cos(\varphi) \quad (13)$$

$$r\phi_m^i = \frac{i}{k_2 \kappa_2^{(2)}} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \psi_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \sin(\varphi) \quad (14)$$

여기서, $P_n^{(1)}(\cos\theta)$ 는 제 1종 Legendre함수이고, $\kappa_i^{(j)}$ 에서 i 는 식 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$ 과 식 $\mu^* = \mu' - i\mu''$ 에서의 1과 2를 나타내고, (j) 는 매질 1, 2를 나타낸다. $x_n(kr)$ 항은 $r=0$ 에서 발산하기 때문에 제외되고, $\psi_n(kr)$ 만이 해가 된다. 구가 내부에서도 $\psi_n(kr)$ 항 만이 남게 되어 다음과 같이 표현된다.

$$r\phi_e^r = \frac{1}{k_1^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} c_n \psi_n(k_1 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \cos(\phi) \quad (15)$$

$$r\phi_m^r = \frac{i}{k_1 x_2^{(1)}} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} d_n \psi_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \sin(\phi) \quad (16)$$

구 외부에서의 급수전개는 r 이 무한대에 갈 경우 0에 수렴해야하며, 외부로 진행하는 파를 표현해야 하므로 ζ 함수를 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$r\phi_e^s = \frac{-1}{k_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} a_n \zeta_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \cos(\phi) \quad (17)$$

$$r\phi_m^s = \frac{-i}{k_2 x_2^{(2)}} \sum_{n=1}^{\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} b_n \zeta_n(k_2 r) P_n^{(1)}(\cos\theta) \sin(\phi) \quad (18)$$

경계조건은 $r = a$ 에서 E, H 의 구형 표면의 수평 성분이 연속적이어야 한다. 경계조건을 적용 하면 다음과 같다.

$$k_1 \psi'_n(k_2 a) - k_1 \zeta_n(k_2 a) a_n = k_2 \psi'_n c_n \quad (19)$$

$$x_2 \psi'_n(k_2 a) - x_2^{(1)} \zeta_n(k_2 a) b_n = x_2 \psi'_n d_n \quad (20)$$

$$x_1^{(2)} k_1^2 \psi_n(k_2 a) - x_2^{(1)} \zeta'_n(k_2 a) a_n = x_2^{(2)} \psi'_n d_n \quad (21)$$

$$x_2^{(2)} k_1^2 \psi_n(k_2 a) - x_2^{(2)} x_2^{(2)} k_1 \zeta_n(k_2 a) b_n = x_2^{(1)} x_2^{(2)} 2k_2 \psi_n c_n \quad (22)$$

위의 경계조건에서 구 외부에서의 퍼텐셜의 계수 a_n 과 b_n 은 다음과 같다.

$$a_n = \frac{x_1^{(1)} k_2 \psi_n(k_1 a) \psi'_n(k_2 a) - x_1^{(2)} k_1 \psi_n(k_2 a) \psi'_n(k_1 a)}{x_1^{(1)} k_2 \zeta'_n(k_2 a) \psi_n(k_1 a) - x_1^{(2)} k_1 \psi'_n(k_1 a) \zeta_n(k_2 a)} \quad (23)$$

$$b_n = \frac{x_2^{(2)} k_1 \psi_n(k_2 a) \psi'_n(k_1 a) - x_2^{(1)} k_2 \psi_n(k_1 a) \psi'_n(k_2 a)}{x_2^{(2)} k_1 \zeta_n(k_2 a) \psi'_n(k_1 a) - x_2^{(1)} k_2 \psi_n(k_1 a) \zeta'_n(k_2 a)} \quad (24)$$

위 식에서 x 의 크기가 작은 경우 즉, 구의 반경이 전자기파의 파장보다 작은 경우 ($ka \ll 1$)의 ψ 와 ζ 의 근사식은 다음과 같다.

$$\psi_{1(x)} = \frac{x^2}{3} \quad (25)$$

$$\psi'_1(x) = \frac{2x}{3} \quad (26)$$

$$\zeta_1^{(1)}(x) = \frac{x^2}{3} - \frac{i}{2x} \quad (27)$$

$$\zeta_1^{\prime(1)}(x) = \frac{2x}{3} + \frac{i}{2x^2} \quad (28)$$

위 식을 대입하면 a_1 과 b_1 은 다음과 같다.

$$a_1 = \frac{x_1^{(1)} k_2 \frac{(k_1 a)^2}{3} \frac{2k_2 a}{3} - x_1^{(2)} k_2 \frac{(k_2 a)^2}{3} \frac{2k_1 a}{3}}{x_1^{(1)} k_2 \left[\frac{2k_2}{3} + \frac{i}{2(k_2 a)^2} \right] \frac{(k_1 a)^2}{3} - x_1^{(2)} k_1 \frac{2k_1 a}{3} \left[\frac{(k_2 a)^2}{3} - \frac{i}{2k_2 a} \right]} \quad (29)$$

$$= \frac{2i(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{3(\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2)} (k_2 a)^3$$

$$b_1 = \frac{x_2^{(2)} k_2 \frac{(k_2 a)^2}{3} \frac{2k_1 a}{3} - x_2^{(1)} k_2 \frac{(k_1 a)^2}{3} \frac{2k_2 a}{3}}{x_2^{(2)} k_1 \left[\frac{(k_2 a)^2}{3} - \frac{i}{k_2 a} \right] \frac{2k_1 a}{3} - x_2^{(1)} k_2 \frac{(k_1 a)^2}{3} \left[\frac{k_2 a}{3} + \frac{i}{2(k_2 a)^2} \right]} \quad (30)$$

$$= \frac{2i(\mu_1 - \mu_2)}{3(\mu_1 - 2\mu_2)} (k_2 a)^3$$

a_1, b_1 이상의 고차 항은 $k_2 a$ 의 5승 이상으로 장과장 근사의 경우에 0에 수렴하게 된다. 산란 진폭은 a_1 과 b_1 의 합에 비례한다 [8]. 산란 계수를 계산할 때, 보통의 비자기성 물질에서는 b_1 의 항이 0이 되므로 본래의 브루그만의 개념을 사용하면 유전율에 관한 식만이 나타난다. 그러나 투자율을 갖는 물질의 경우에는 b_1 항이 0이 되지 않으므로 투자율과 유전율이 혼합되어 간단한 수식으로 표현되지 않는다. 그러므로 여기서는 유전율과 투자율이 혼합되지 않은 스칼라 퍼텐셜의 개념 사용하였다. 전기 스칼라 퍼텐셜이 유효 매질의 내부에 있을 경우에 복합재료를 이루는 두 개의 물질에서 산란된 산란 계수의 합이 0이 되어 퍼텐셜에 영향이 없다는 조건을 주면 다음 식이 만족한다. 앞에서의 아래 첨자 1, 2는 1은 구성물질 a, b 로 바뀌지고, 2는 평균 또는 유효 유전율의 표시는 *eff*로 표현한다.

$$f_a \frac{\varepsilon_a^* - \varepsilon_{eff}^*}{\varepsilon_a^* + \varepsilon_{eff}^*} + (1 - f_a) \frac{\varepsilon_b^* - \varepsilon_{eff}^*}{\varepsilon_b^* + \varepsilon_{eff}^*} = 0 \quad (31)$$

자기 스칼라 퍼텐셜도 위의 가정을 똑같이 취하면 유전율의 경우와 같이 투자율도 다음과 같이 표현 될 수 있다.

$$f_a \frac{\mu_a^* - \mu_{eff}^*}{\mu_a^* + \mu_{eff}^*} + (1 - f_a) \frac{\mu_b^* - \mu_{eff}^*}{\mu_b^* + \mu_{eff}^*} = 0 \quad (32)$$

III. 실험 및 방법

1. PECVD 장치구성과 SiOC(-H) 박막형성

SiOC(-H) 박막형성에 사용한 PECVD 장치 개략도이다. 이 그림에서 보여주는 것과 같이 반응로, ICP용 안테나, rf 전원으로 구성된 반응부와 dry/booster 펌프로 구성된 진공배기부, 그리고 반응가스를 주입시켜주는 가스 주입부로 되어 있다. 가스의 유량은 mass flow controller (MFC)로 제어 하도록 하였고 유량에 따른 진공도는 throttling valve에 의하여 자동으로 제어하도록 하였다. 진공도 측정은 baratron 게이지로 측정하였다. 13.56 MHz 주파수를 갖는 rf power는 최대 1 kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 장치를 사용하였다. 반응로의 초기 진공도는 $\sim 10^{-3}$ Torr 가 되도록 하였다. rf의 반사파는 각 출력에서 가변용량기들을 변화시키면서 조절하였는데 각 출력에 대해 반사파가 5%이내에 들도록 임피던스를 맞추어 가면서 실험을 하였다.

SiOC(-H) 박막을 증착하기 위하여 사용한 웨이퍼는 붕소(B)가 도핑된 *p*-type Si(100)이다. 웨이퍼 표면의 불순물들을 제거하기 위하여 10% 불산 (HF)에 30초 동안 담근 후 3차 증류수로 웨이퍼 표면의 불산 성분을 제거 하였다. 3차 증류수에서 꺼낸 시편은 질소 (N₂) 가스로 시편 표면에 흡착된 수분을 제거하였다.

SiOC(-H) 박막은 DMDMS와 O₂가스를 사용하여 형성하였다. 이때 반응로에 주입되는 DMDMS와 O₂가스의 총유량은 100 sccm 으로 유지하였으며, 유량비 $R(\%) = [DMDMS / (DMDMS + O_2)] \times 100$ 는 80% 로 하였고 이때 반응로의 진공도는 250 mTorr로 고정 하였다. 여기서, sccm은 standard cubic centimeter per minute이다. 열처리 특성을 조사하기 위하여 실온에서 형성된 SiOC(-H) 박막은 Ar 분위기에서 100, 200, 300 그리고 400 °C로 30 분동안 in-situ 열처리하였다.

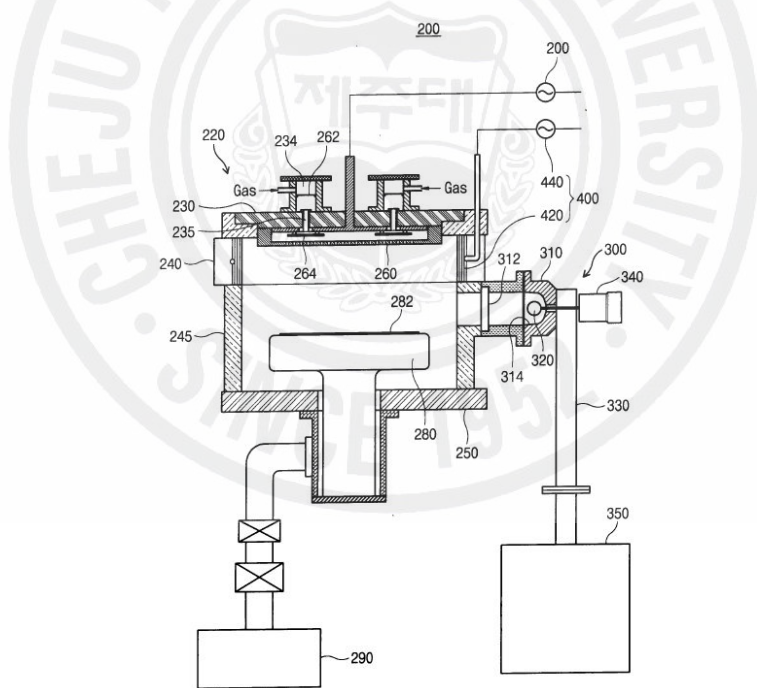


Fig. 4. A schematic diagram of UV-assisted PECVD system.

Table 1. The deposition conditions of the SiOC(-H) films.

Plasma Sources	CCP
rf power(W)	600W, 13.56 MHz
Total flow rate	100 sccm
O ₂ gas flow rate	20 sccm
DMDMS gas flow rate	80 sccm
UV wavelength	225~500 nm
Initial pressure	~ 10 ⁻³ Torr
Working pressure	250 mTorr
Deposition time	10 min
Substrate temperature	RT
Annealing temperature	100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C
Wafer	p-type Si(100)

2. 박막의 특성 분석

1) SiOC(-H) 박막의 화학적 결합 구조 분석

SiOC(-H) 박막의 화학적 구조를 조사하기 위하여 FTIR (Bruker, IFS-66/s)를 이용하였다. 분자는 각각 고유의 진동을 하고 있고 적외선 파장을 연속적으로 변화시켜 조사하면, 분자의 고유 진동과 같은 주파수의 IR이 흡수 되어 분자의 구조에 따른 스펙트럼이 얻어 진다. SiOC(-H) 박막은 $700 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 Si-O-Si(C), Si-CH₃, CH_x(x=1,2,3), OH related bonds를 전체적으로 관찰할 수 있었으며, $960 \sim 1235 \text{ cm}^{-1}$ 영역의 Si-O-Si 와 Si-O-C bonds를 분석하였을 때 ring, open 그리고 cage Si-O-C bond로 나눌 수 있었다. 여기서 Si-O-C(-H) bond의 성분 분석은 Gaussian peak fitting으로 하였으며, 신뢰도와 허용오차는 95%와 5%이다. 열처리에 따른 bond 구조는 상대적 피크 면적비로 조사하였다.

2) SiOC(-H) 박막의 화학적 조성비 분석

SiOC(-H) 박막의 화학적 결합상태, 결합에너지 그리고 초기 형성과정 및 반응 기구는 XPS(ESCA 2000)스펙트럼으로부터 조사하였다. survey scan spectrum과 원소별 narrow scan spectrum은 각각 pass energy 를 100 eV와 50 eV인 조건에서 조사하였다. 원소분석의 경우는 survey scan spectrum을 이용하여 전 에너지 영역을 저 분해능으로 scan 하여 얻었다.

3) SiOC(-H) 박막의 전기적 특성 분석

형성된 SiOC(-H) 박막의 유전상수와 누설전류 그리고 파괴 전압 등을 조사하기 위해서 각각 C-V와 I-V 측정 장치를 이용하여 측정하였다. 박막의 전기적 특성을 분석하기 위하여 Al/SiOC(-H)/Si(100) 형태의 metal-insulator-semiconductor(MIS)구조를 형성하여 조사하였으며, 이 구조에

서의 전극은 알루미늄(Al)으로 진공 증착하였으며 알루미늄 전극의 지름은 250 μm , 500 μm , 750 μm 인 dot 마스크를 이용하여 3000Å 정도의 두께로 증착하였다. C-V 특성곡선에서의 인가전압은 -80V ~ 80V 까지 변화시키면서 최대 정전용량을 측정하여 조사하였다. 그리고 누설전류와 절연막의 파괴전압은 I-V 특성곡선으로부터 조사하였고 인가전압은 -10V에서 100V 까지 변화시켰다.

4) SiOC(-H) 박막의 균일도와 굴절률 측정

Ellipsometer를 이용하여 2×2 cm의 웨이퍼에 형성된 박막을 6개의 point를 선택하여 그 박막의 두께와 굴절율을 각각 측정하였다. Ellipsometer로 측정한 두께의 신뢰성을 얻기 위해서 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6700F)을 이용하여 표면의 특성 및 증착속도, 균일성을 비교 분석하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 열처리에 따른 박막의 FTIR 분석

Fig. 5은 실온에서 증착한 SiOC(-H) 박막과 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리한 SiOC(-H) 박막의 FTIR 스펙트럼이다. wavenumber가 890, 1037.5, 1102.5, 1270 그리고 2970 cm^{-1} 영역에서 나타난 스펙트럼은 Si-CH₃, 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 모드 이다. 이들 스펙트럼은 전형적인 SiOC(-H) 박막에 대한 것이고, 열처리 온도에 관계없이 동일한 스펙트럼으로 나타났다. wavenumber가 1000 cm^{-1} 에서 1250 cm^{-1} 영역 사이에서는 Si-O-Si와 Si-O-C asymmetric stretching bond가 중첩되어 있다. 이 결과는 형성된 SiOC(-H) 박막이 나노-기공을 함유하고 있음을 의미 한다 [10]. 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 1037.5 cm^{-1} 에서 나타난 Si-O-Si asymmetric bond의 피이크 강도는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가함을 볼 수가 있고, Si-O-C bond (1102.5 cm^{-1})의 피이크 강도는 감소함을 보였다. 그리고 Si-CH₃ (1270 cm^{-1})와 CH_n (2970 cm^{-1}) bond들은 열처리 온도에 관계없이 일정한 피이크의 강도를 갖고 있다. 이러한 결과는 형성된 박막이 열처리 온도가 증가함에 따라 O-Si-CH₃와 O-Si-O bond들이 나노-기공을 가지면서 cross-linking-network 구조로 형성됨을 의미 한다 [5]. H-OH stretching bond (3720 cm^{-1})는 열처리 온도에 관계없이 피이크의 강도는 일정하다. 일반적으로 H-OH bond는 시료를 후 열처리하면 잘 관측되지 않는다. 그러나 열처리된 시료에서 H-OH bond가 나타난 것은 박막내부에 H-OH bond가 함유되어 있는 것인지 아니면 시료를 공기 중에 노출되었을 때 표면에 수분이 흡착된 것인지는 불분명하지만 피이크의

강도가 증착온도에 관계없이 일정한 것을 볼 때 공기 중의 수분이 시료표면에 흡착된 것으로 생각된다.

Fig. 6는 Fig. 5의 FTIR 스펙트럼에서 wavenumber가 $960\text{cm}^{-1} \sim 1235\text{cm}^{-1}$ 영역을 가우시안 피이크로 분리를 하여 나타낸 것이다. 일반적으로 Si-O-C(-H) bond는 -ring link, -open link 그리고 -cage link의 3종류 성분 모드를 갖고 있다. 이 모드들은 SiOC(-H) 박막의 결합구조와 나노-기공 및 유전상수 변화에 영향을 주며 [10], Si-O-Si(C) bond의 FTIR 스펙트럼을 Gaussian peak fitting으로부터 분석할 수 있다. Wavenumber가 1023.8 cm^{-1} 부근에서 나타난 피이크는 Si-O-Si bond이고, wavenumber가 1056.7, 1103.8 그리고 1149.5 cm^{-1} 부근에서 나타난 피이크는 Si-O-C bond의 -ring link, -open link 그리고 -cage link 모드이다 [11]. 여기서 Si-O-Si bond와 Si-O-C bond의 -ring link 모드는 열처리 온도가 증가함에 따라 wavenumber가 낮은 영역으로 편이 (red shift) 됨을 보였고, Si-O-C bond의 -open link 모드는 wavenumber가 높은 영역으로 편이 (blue shift) 현상이 나타났다. 이것은 열처리 후의 SiOC(-H) 박막의 구조가 탄소와 산소 원자의 재배열됨을 의미하며, 이러한 재배열에 의해서 Si-O-Si bond의 -open link 모드의 구조가 -ring link 모드의 구조로 변화되는 것을 의미 한다. 이러한 결과는 SiOC(-H) 박막의 결합에서 Si-CH₃ 진동 모드에 관계되며, 또한 나노 기공 형성에 관계된다.

Fig. 7는 Fig. 6에서 열처리 처리 온도에 따라 Si-O-C(-H) bond의 성분 모드의 상대적 면적비를 나타낸 것이다. 실온에 증착된 박막의 Si-O-C(-H) bond의 -ring link와 -cage link 모드의 상대적 면적비는 23.8%와 22.8% 였으나 400 °C로 열처리한 경우에는 40.8%와 29.6%로 증가 하였다. 그러나 실온에 증착된 박막의 Si-O-Si bond와 Si-O-C(-H) bond의 -open link 모드의 상대적 면적비는 21.8%와 31.7% 였으나 400 °C로 열처리한 경우에는 10.2%와 19.1%로 감소하였다. 이 결과는 Si-O-C ring link 모드는 열처리 온도가 증가 할수록 기공의 밀도가 증가하고, SiOC(-H) 박막이 구조적으로 안정성이 있음을 의미한다. 열처리 온도가 증가하면, 증착된 SiOC(-H) 박막 내부의 탄소 원자가 O-Si-O network 구조의 실리콘 원자와 결합하면서 Si-O-C ring link 구조가 증가하는 것이다. 이로 인해 SiOC(-H) 박막은 나노-기공이 형성과 유전상수를 감소시켜주는 것으로 생각 된다 [12].

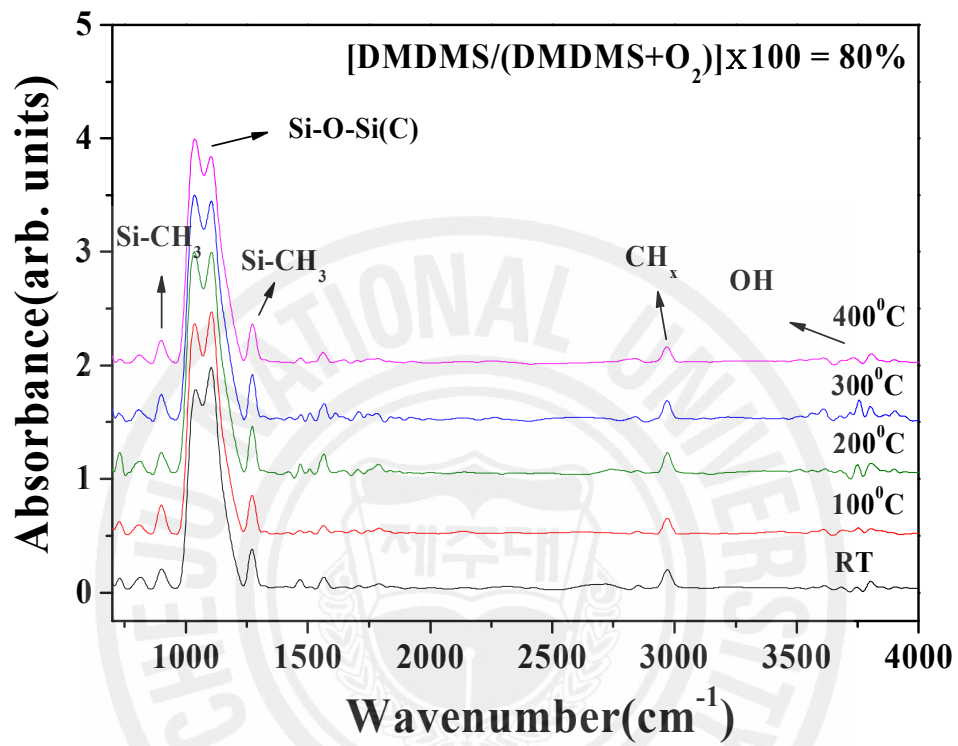


Fig. 5. FTIR spectra of the SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS/(DMDMS+ O₂)] flow rate ratio of 80%.

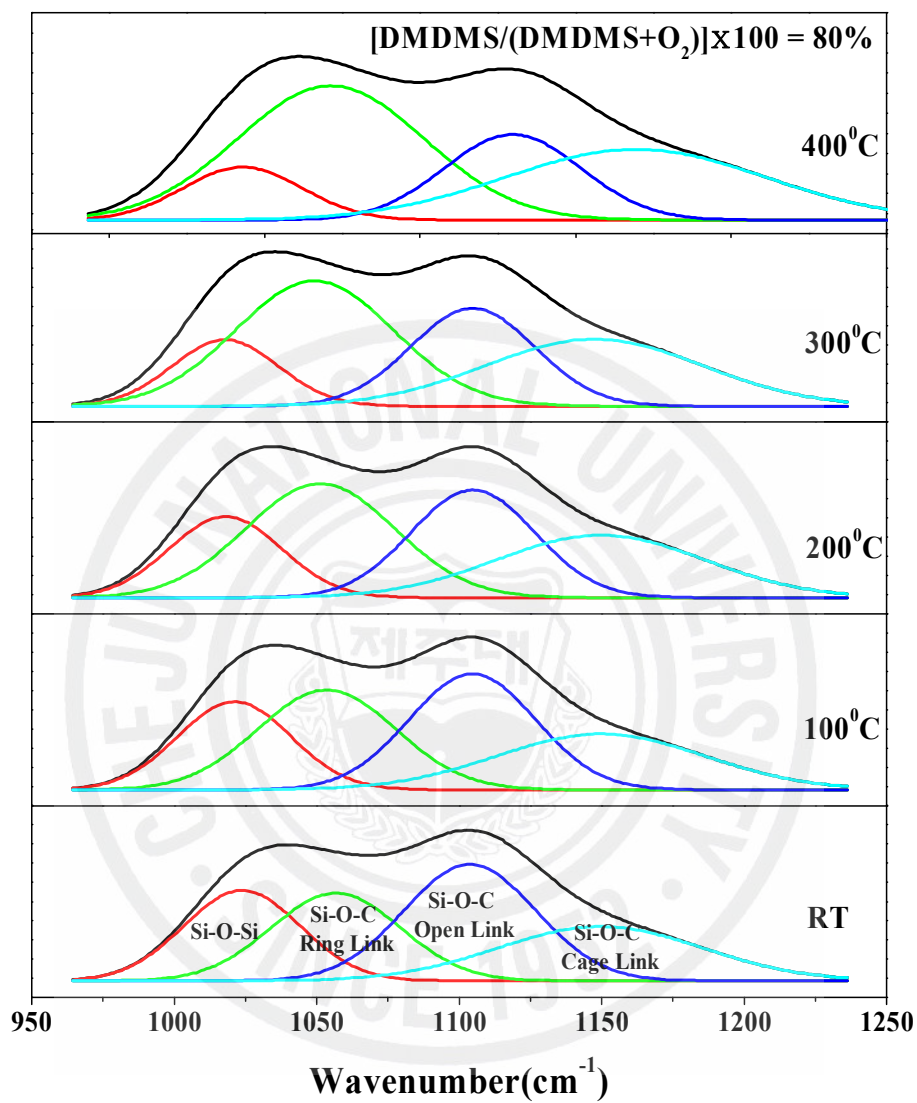


Fig. 6. Deconvolution of Si-O-C bonding mode in the wavenumber range from 960 cm^{-1} to 1235 cm^{-1} post annealing was done at 100 °C, 200 °C, 300 °C and 400 °C for 30 min in Ar gas ambient.

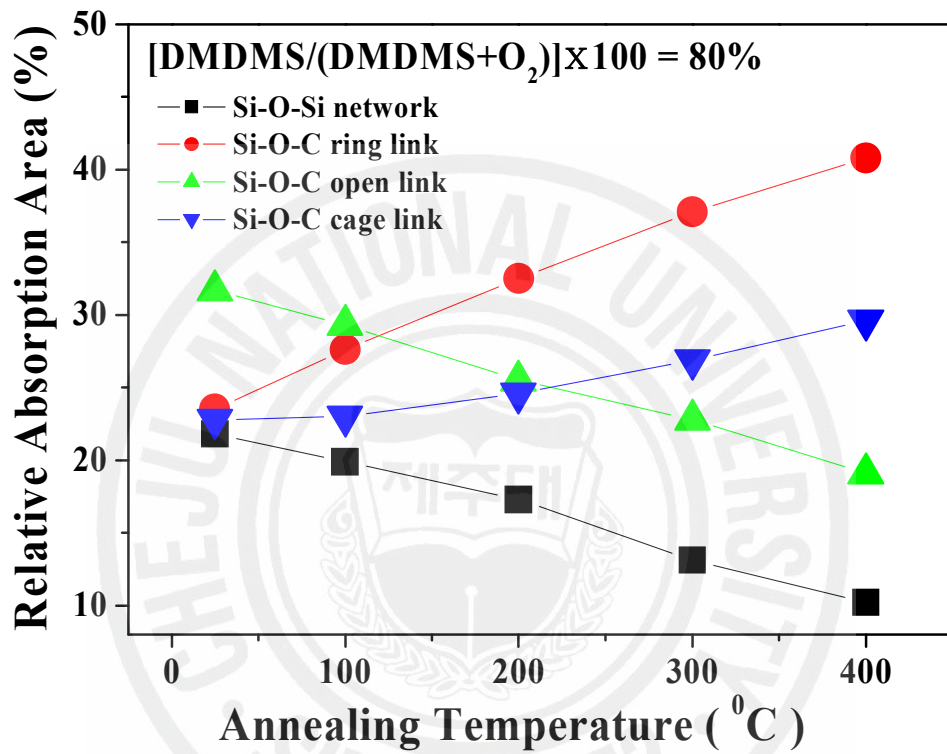


Fig. 7. Relative absorption areas of the Si-O-Si, Si-O-C ring link, Si-O-C open link and Si-O-C cage link mode of the SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratio of 80%.

Fig. 8은 실리콘 산화막 (SiO₂)와 SiOC(-H) 박막에서 O-Si-O, Si-O-Si 그리고 O-Si-C bond 사이의 결합각을 나타낸 모식도 이다. 여기서 θ_1 과 θ_2 는 SiO₂ 박막에서 O-Si-O와 Si-O-Si bond 사이의 결합각 이고, θ_3 와 θ_4 는 SiOC(-H) 박막에서 O-Si-C와 Si-O-Si bond 사이의 결합각 이다. 일반적으로 FTIR 스펙트럼에서는 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 [3]. Fig. 9는 SiOC(-H) 박막의 열처리 온도에 따라 Si-O-C와 Si-O-Si bond의 결합각 변화를 나타내 것 이다. 결합각은 $\nu = \nu_o \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)$ 을 이용하여 계산하였다. 여기서, θ 는 결합각 이고, ν_o 은 1135.6 cm⁻¹ 로써 실리콘 열산화막의 wavenumber 이고, ν 은 SiOC(-H) 박막의 FTIR 스펙트럼에서 wavenumber 이다. 그림에서 보는 것처럼 Si-O-C bond에서의 결합각 (θ_4 , Fig.8 (b) 참조)은 열처리 온도가 실온, 100 그리고 200 °C에서 152.8°, 153.2° 그리고 153.3°로 증가하였으나 300와 400 °C에서는 153.2°로 약간 감소하였다. Si-O-Si bond에서의 결합각 (θ_3 , Fig.8 (b) 참조)은 열처리 온도가 실온과 100 °C에서 128.8°와 128.1° 이고, 200와 300 °C에서 124.4° 그리고 400 °C에서는 127.4°로 약간 감소하였다 [13,14]. 이것은 Fig. 6의 결과와 같이 열처리 한 후에는 Si-O-Si bond 모드의 wavenumber가 작아지는 쪽으로 이동한다. 증착 후 열처리 과정에서 열처리 온도가 커짐에 따라 Si-O-Si 결합에서 산소를 중심으로 그 사잇각이 조금씩 작아지고 있음을 의미한다. 이것은 열처리 전에는 산소의 원소를 중심으로 단위구조에서의 분극률이 커지는 것을 의미하며, 열처리 후의 SiOC(-H) 박막은 산소 원소를 중심으로 한 단위구조에서 그 사잇각이 작아짐으로서 분극률을 감소시키는 결과를 가져온다. 이 결과로부터 Si-O-C(-H) 결합구조는 열처리 온도가 증가함에 따라 Si-O-Si 결합각 보다 Si-O-C 결합각이 증가로 인하여 나노-기공의 크기가 커지는 것이다. 왜냐 하면 O-Si-O bond에 결합된 -CH₃는 terminate 되기 때문에 chain network를 이루지 않고 빈자리만 가지면서 나노-기공이 형성되는 것이다.

Si-O-C bond의 결합각이나 Si-O-Si bond 결합각이 열처리 온도가 증가함에 따라 작아지는 것은 Fig. 5의 결과처럼 형성된 SiOC(-H) 박막은 O-Si-CH₃와 O-Si-O bond들이 나노-기공을 가지면서 cross-linking-network 구조로 형성됨을 의미 한다.

Fig. 10은 Fig. 9의 결과로부터 열처리 온도에 따른 Si-O-C bond의 쌍극자 모멘트 (dipole moment)를 나타낸 것이다. 여기서 Si-O-C 결합의 쌍극자모멘트는 $\mu_{Si-O-C} = \sqrt{(\mu_{Si-C})^2 + (\mu_{Si-O})^2 - 2(\mu_{Si-C})(\mu_{Si-O})\cos\theta}$ 식으로부터 계산할 수 있다 [15]. 여기서 μ_{Si-C} 와 μ_{Si-O} 는 각각 Si-C와 Si-O bond의 쌍극자 모멘트로서 μ_{Si-C} 는 $2.5 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 이고, μ_{Si-O} 은 $2.0 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 이고, θ 는 Si-C와 Si-O bond 사이의 결합각 이다. 실온에서의 쌍극자 모멘트는 $1.164 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 였으나 열처리 온도가 100 °C에서는 $1.151 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 로 급격히 감소하였고, 200 °C로 열처리한 경우에는 $1.148 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 로 약간 감소하였다. 그러나 열처리온도를 300와 400 °C로 한 경우에는 $1.150 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 로 약간 증가하였다. 이와 같은 현상은 SiOC(-H) 박막에서 열처리 온도가 증가하면 박막 내부에 -CH₃ group이 증가하고, -CH_n이 O-Si-O bond와 결합되면서 Si-O-C bond는 산소와 탄소 원자의 반발력으로 인하여 Si-O-C bond의 사잇각이 커지기 때문이다. 따라서 Si-O-C bond의 결합각이 커지면 쌍극자 모멘트는 작아지고 박막내부에 나노-기공의 함유량이 증가하여 유전상수를 감소시키게 한다. 이러한 쌍극자 모멘트의 변화는 증착된 SiOC(-H) 박막내부의 탄소 원소와 산소 원소의 전기음성도 (electronegativity)의 차이에 의해서 생겨난다 [16].

Fig. 11은 열처리 온도에 따른 Si-CH₃ bond의 상대적 농도비를 나타낸 것이다. Si-CH₃ bond의 상대적 농도비는 식 $\frac{A_C}{A_C + A_O} \times 100(\%)$ 으로 계산할 수 있다. 여기서, A_C 는 wavenumber가 888 cm⁻¹과 1270 cm⁻¹의 영역의 Si-CH₃ bond의 피크 면적이고, A_O 는 wavenumber가 960 cm⁻¹에서 1235 cm⁻¹의 영역의 Si-O-Si bond의 피크 면적이다. 실온에서의 Si-CH₃ bond의 상대적 농도비는 증착한 경우에는 6.3% 였으나 100 °C로 열처리한 경우에는 6.6%로 급격히 증가하였다. 그러나 200와 300 °C에서는 6.7%로 일정하였고, 400 °C로 열처리한 경우에는 6.8%로 증가 하였다. 이 결과는 Fig. 7과 10의 결과와 동

일한 것으로 Si-CH₃ bond의 상대적 농도비가 증가 할수록 Si-O-C(-H) bond 구조에서 -ring link mode가 증가함을 의미한다. 따라서 Si-CH₃ bond의 상대적 농도비가 증가 할수록 나노-기공의 밀도가 증가하여 유전상수가 감소된다 [17].



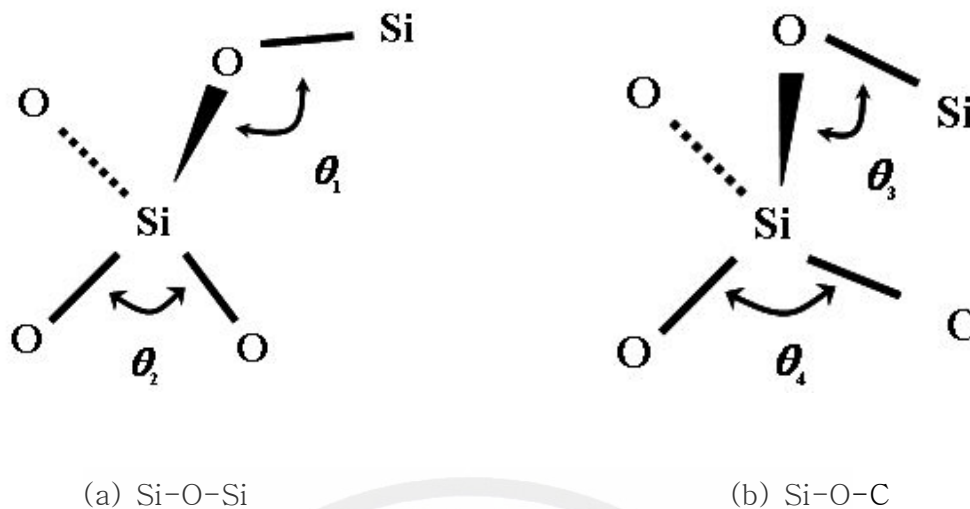


Fig. 8. The bonding angle of the (a) Si-O-Si and (b) Si-O-C.

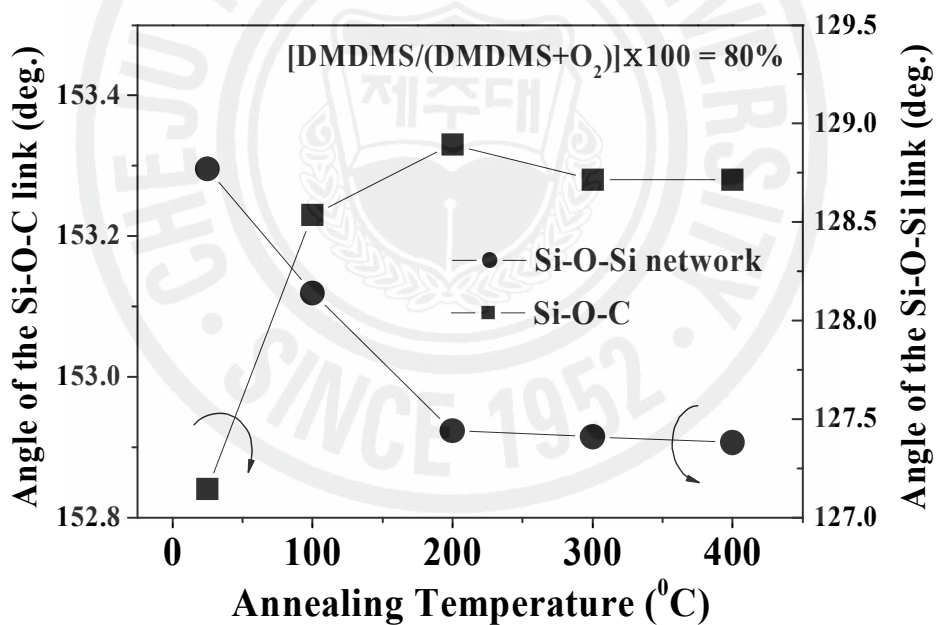


Fig. 9. Si-O-Si(C) bonding angle of SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratio of 80%.

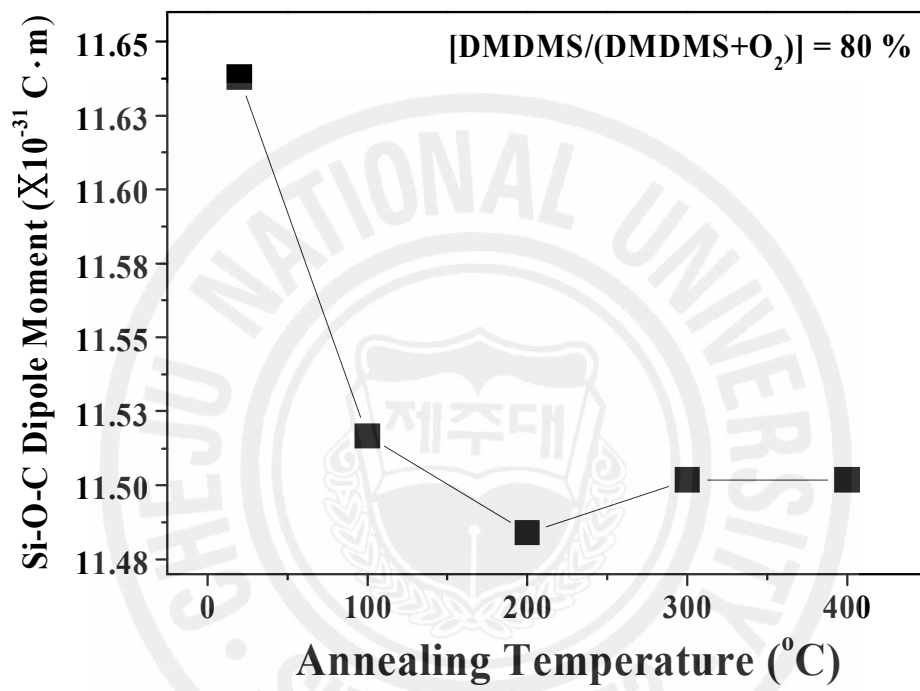


Fig. 10. dipole moment of SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS/(DMDMS+ O₂)] flow rate ratio of 80%.

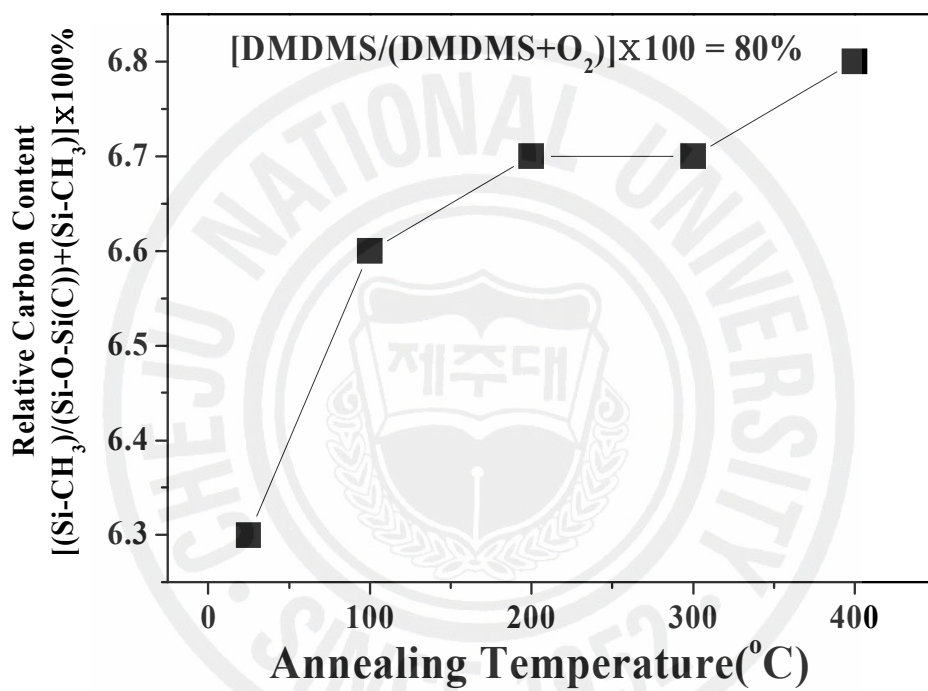


Fig. 11. Relative carbon concentration of SiOC(-H) films prepared with annealing temperatures for [DMDMS/(DMDMS+ O₂)] flow rate ratio of 80%.

2. SiOC(-H) 박막의 성분 원소의 결합상태분석

Fig. 12, 13과 14는 실온에서 증착한 SiOC(-H) 박막을 100 °C, 200 °C, 300 °C 그리고 400 °C로 열처리 된 SiOC(-H) 박막의 O 1s, Si 2p, C 1s 궤도 전자에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼 이다.

Fig. 11은 O 1s 궤도 전자 스펙트럼으로써 피이크는 O-C와 O-Si bond로 나타났다. O-Si와 O-C bond의 결합에너지는 열처리 온도에 관계없이 약 532.6 eV와 530.6 eV 이다. 실온에서 증착한 시료의 O-C bond의 상대적 면적비는 4.26% 였으나, 열처리 온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리 한 경우에는 4.49, 5.47, 5.25 그리고 8.01%로 증가하였다. 그러나 실온에서 증착한 시료의 Si-O bond의 상대적 면적비는 95.73%였으나, 열처리 온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리 한 경우에는 95.50, 94.52, 94.74 그리고 91.98%로 감소하였다. 이 결과는 CH₃ groups이 Si-O-Si network을 깨고 Si-O-C 구조를 형성해서 탄소 원자의 함량이 증가하므로 O-C 결합모드는 증가하고 O-Si 결합모드는 감소하는 것이다. 이 결과는 Fig. 7의 결과와 동일하다.

Fig. 13는 Si 2p 궤도 전자 스펙트럼이다. 열처리하지 않은 시료와 100 그리고 200 °C로 열처리한 시료에서는 Si-O₄, Si-C-O₃ 그리고 Si-C₂-O₂ bond의 3개 bond가 102.97, 102.17 그리고 101.15 eV의 결합에너지에서 나타났다. 그러나 300와 400 °C에서 열처리한 시료에서의 Si 2p 궤도전자 스펙트럼은 Si-O₄ bond (103.1eV), Si-C-O₃ bond (102.1eV), Si-C₂-O₂ bond (101.1eV) 그리고 Si-C₃-O bond (99.7eV)로 중첩되어 있다. 이 열처리 온도에서 나타난 Si-C₃-O bond는 O-Si-O bond에 -CH₃ group이 결합에 의한 것으로 생각한다. 왜냐하면 Fig. 13에서 보는 것처럼 300와 400 °C로 열처리한 시료에서 Si-O₄ bond의 상대적 면적비는 열처리하지 않은 시료에 비해 46.14%에서 35.79%로 감소한 것은 Si-O-C(-H) 결합구조에서 O-Si-O bond는 감소하고 O-Si-CH₃ bond가 증가하기 때문이다. 열처리하지 않은 시료에서의 Si-C-O₃ bond의 상대적 면적비는 36.6% 였으나 400 °C로 열처리한 시료에서는 44.8%로 증가하였다. 이러한 결과는 SiOC(-H) 박막을 열처리 하면 Si-O₄ bond의 산소 원자가 떨어져 나가고 그 자리에 탄소 원자가 결합하게 되어 Si-O-C 구조를 갖는 것을

의미 한다 [16].

Fig. 14은 C 1s에 대한 궤도 전자 스펙트럼이다. 그림이 나타내는 피이크는 C-H, C-O (284.6 eV), Si-C (283.4 eV) 그리고 C-O-C (286.5 eV)의 세 가지 형태로 분리된다. 실온에서 증착한 시료의 Si-C bond의 상대적 면적비는 14.65%이고 열처리 온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리 한 경우 20.37%, 15.05%, 20.54% 그리고 22.03%로 증가하였다. 그리고 실온에서 증착한 시료의 C-H, C-O와 C-O-C bond의 상대적 면적비는 70.29와 15.05%이고, 400 °C로 열처리한 시료에서 C-H, C-O와 C-O-C bond의 상대적 면적비는 66.07와 11.88%로 감소하였다. SiOC(-H) 박막에서 탄소의 함량이 증가함에 따라 Si-O-C 구조를 형성하게 되고, 산소의 전기 음성도 3.5보다 낮은 전기 음성도 2.5를 갖는 탄소로 인해 Si-O와 Si-O 사이의 반발력보다 Si-O와 Si-C 사이의 반발력이 더 커지게 되고 유전상수를 낮추는 효과가 있다. 또한 열처리 전·후 박막의 Si-O-C(-H) bond의 구조적 변화는 -open link가 -ring link로 변함에 따라 박막내의 안정적인 기공을 형성하게 된다. 이러한 SiOC(-H) 박막은 실온에서 증착한 박막이 열처리하는 과정 중에 H-OH기가 빠져나가고, 박막내의 결합 상태에 변화를 가져 왔음을 알 수 있다. 결과적으로 Si-C bond 가 증가 할수록 나노 기공이 형성되서 기공률이 증가 하는 것을 알 수 있고 이로 인하여 유전율이 낮아질 것을 기대할 수 있다. 이상의 Si 2p, C 1s, O 1s 궤도의 전자 스펙트럼의 결과를 종합해 보면 열처리 후의 SiOC(-H) 박막의 구조는 Si-O-Si network 구조가 Si-O-C 구조로 바뀌는데 열처리 온도가 증가 할수록 Si-CH_n group의 H와 Si-O-Si network 구조의 산소 원소가 서로 결합되어, 탄소와 산소 원소에 의하여 구조가 재배열 된다. 이 결과는 열처리 온도가 증가 할수록 Si-O-Si open link 구조가 Si-O-C ring link 구조로 변하는 것을 의미하는 것이고 FT-IR 결과와 일치한다.

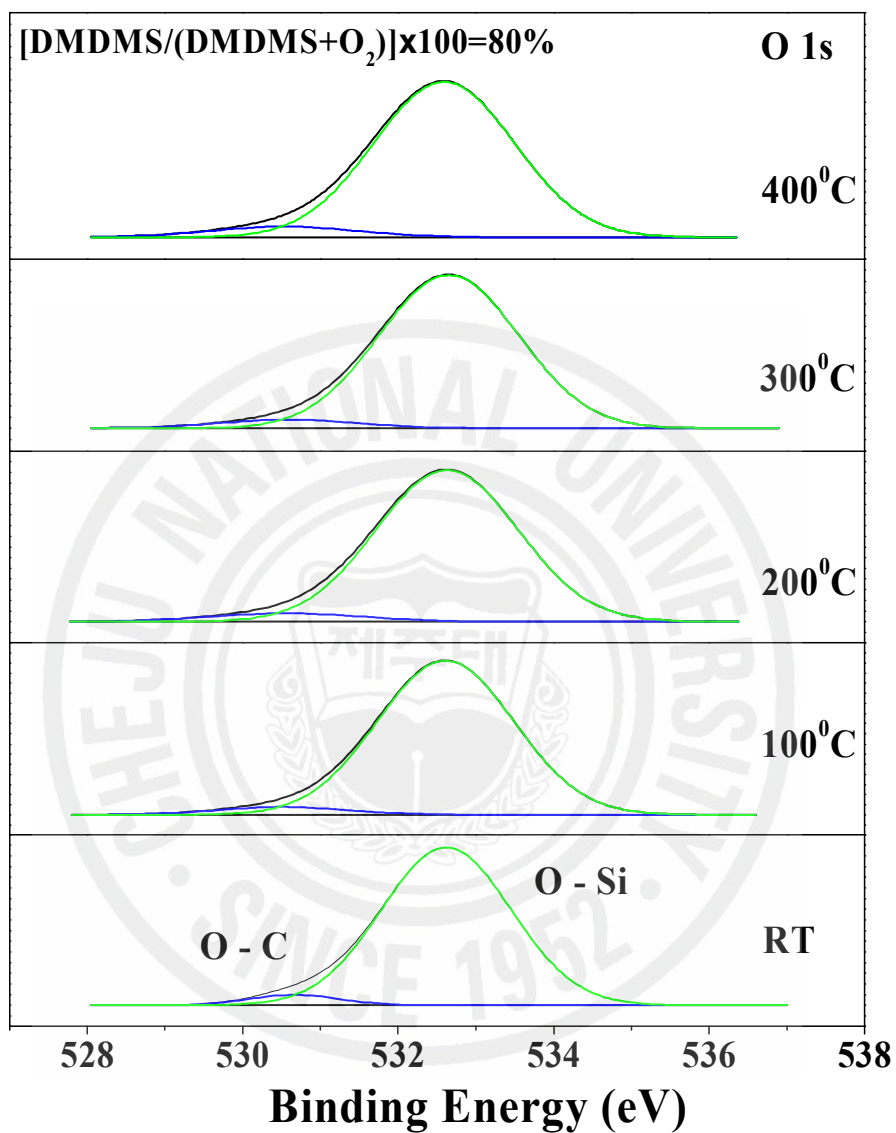


Fig. 12. The XPS O 1s orbital spectrum of the as-deposited and the annealed SiOC(-H) films prepared with [DMDMS/(DMDMS+ O₂)] flow rate ratio of 80%.

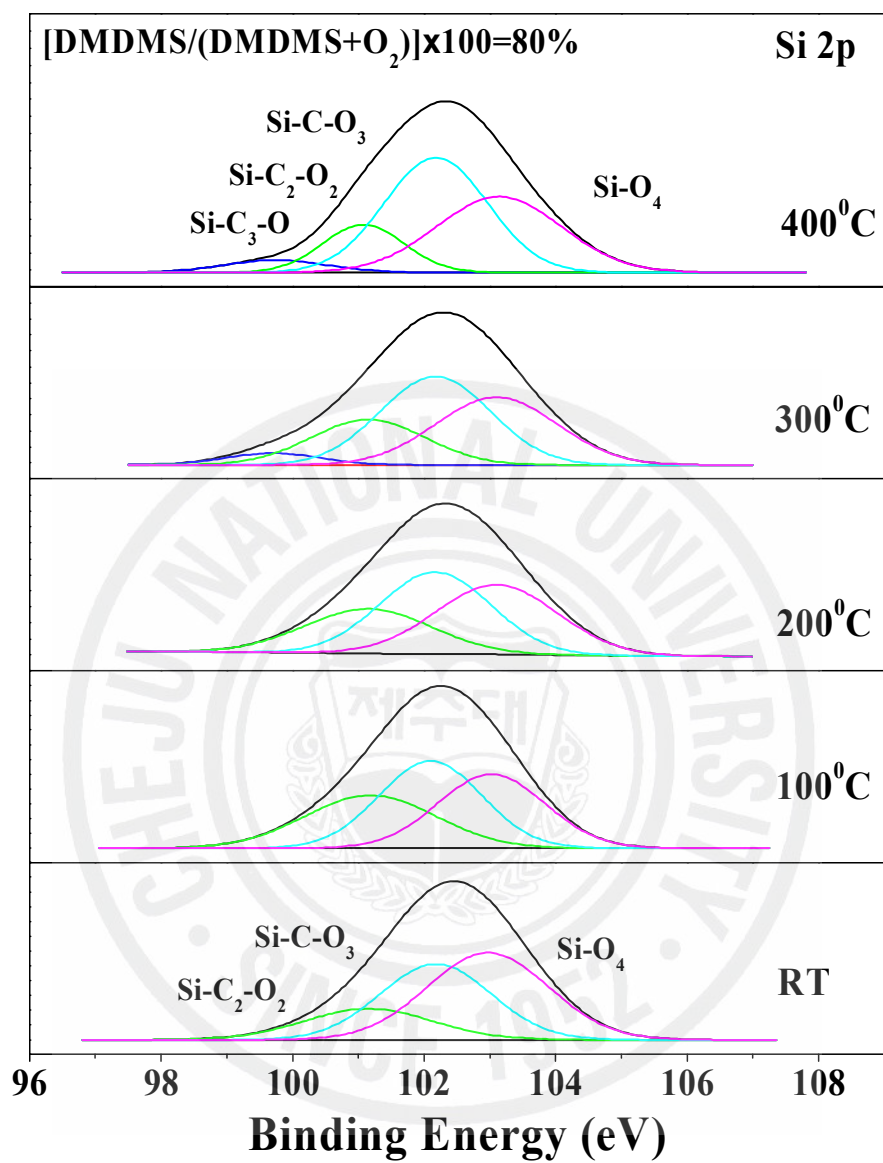


Fig. 13. The XPS Si 2p orbital spectrum of the as-deposited and the annealed SiOC(-H) films prepared with [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratio of 80%.

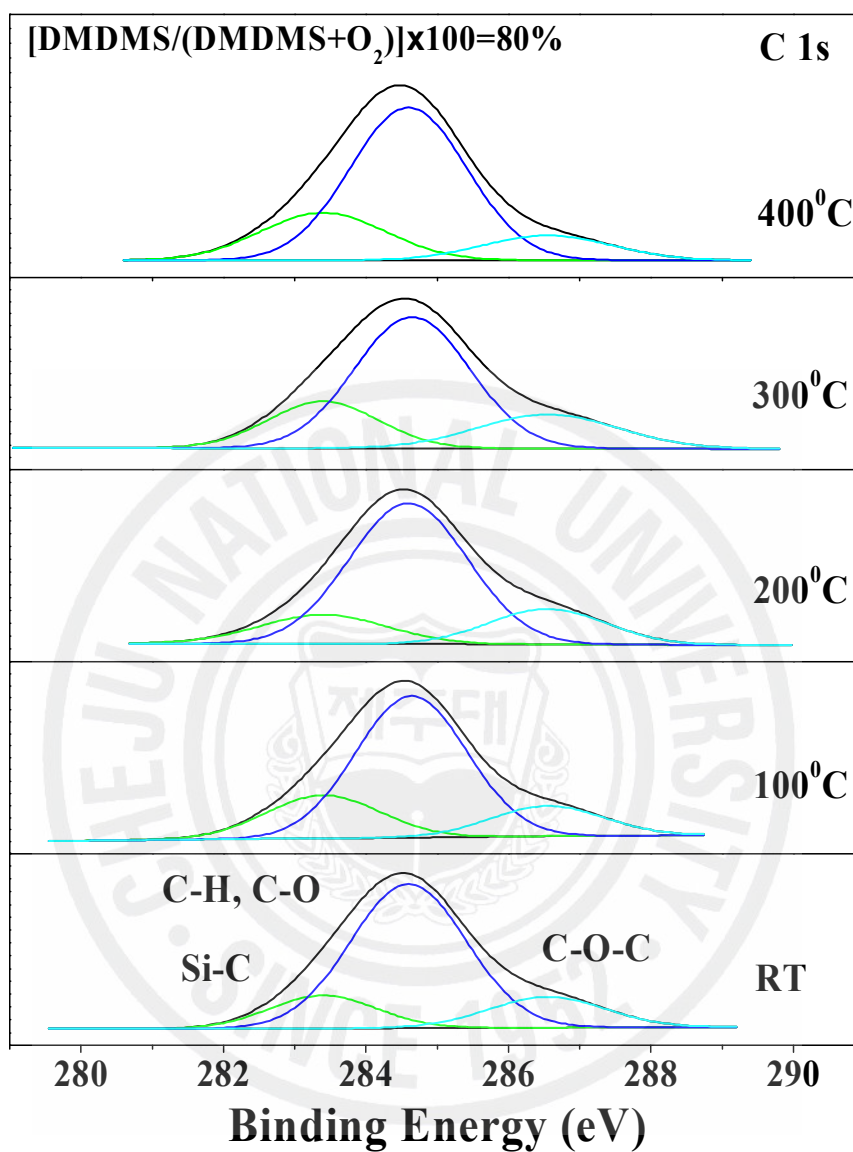


Fig. 14. The XPS C 1s orbital spectrum of the as-deposited and the annealed SiOC(-H) films prepared with $[DMDMS/(DMDMS+O_2)]$ flow rate ratio of 80%.

Fig. 15은 실온에서 형성된 SiOC(-H) 박막과 100 °C, 200 °C, 300 °C 그리고 400 °C로 열처리된 SiOC(-H) 박막의 원자 조성비이다. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 산소 원자 조성비는 약 46.02%였으나 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리한 시료에서는 46.7, 48.02, 44.76 그리고 40.06 %였다. 200와 300 °C로 열처리한 시료에서의 약간 증가 하였으나 전체적으로 볼 때 산소원자 조성비는 열처리 온도에 따라 감소하는 경향으로 나타났다. 그러나 실온에서 증착된 탄소 원자 조성비는 약 26.81%였으나 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리한 시료에서는 27.09, 27.20, 29.42 그리고 29.82%로 증가하였다. 실리콘 원자의 조성비는 실온에서는 27.15% 였고, 100, 200 그리고 300 °C에서는 26.19, 24.76 그리고 25.81%로 약간 감소하는 경향을 보였고, 400 °C로 열처리한 시료에서는 30.11%로 주어졌다. 이러한 결과는 증착박막의 O-Si-O와 Si-CH₃ bond들이 열처리에 따라 chain network으로 결합하면서 실리콘에 결합되어있는 산소가 빠져 나가기 때문에 Si-O-C(-H)로 결합되어 있는 박막내의 산소의 농도는 감소하고 탄소의 농도가 증가하는 것이다. 따라서 전술한 FTIR과 XPS의 분석결과와 일치하며, Si-O-C(-H) chain network는 열처리 온도에 따라 결합구조가 재배열됨을 알 수 있다 [19].

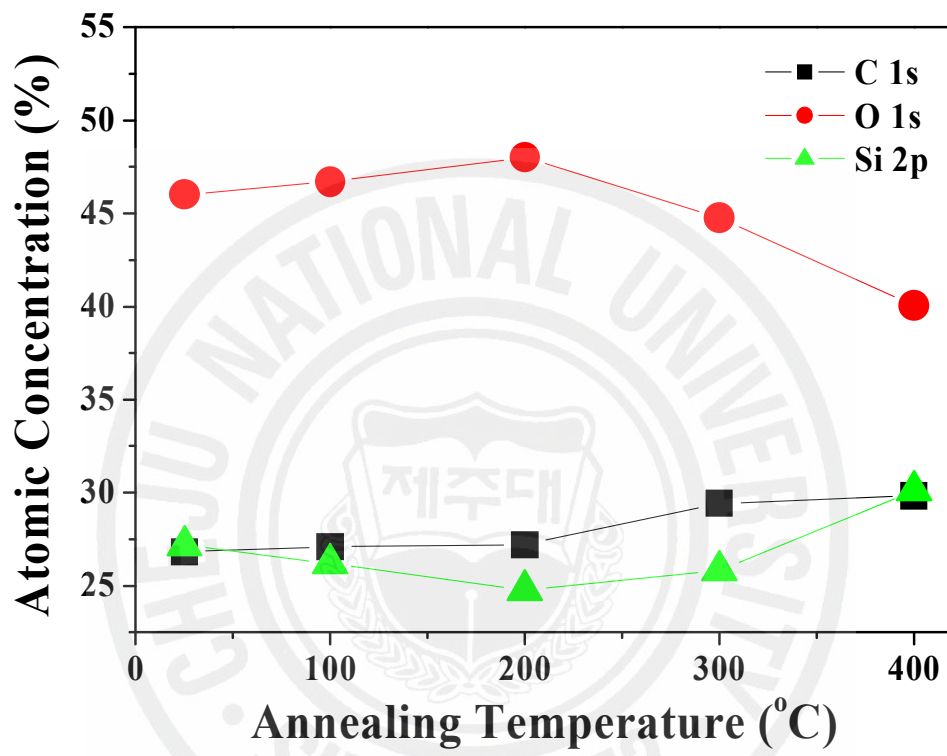


Fig. 15. Atomic concentration of SiOC(-H) composite films with various annealing temperatures.

3. SiOC(-H) 박막의 나노 기공 특성 분석

1) Bruggeman effective media approximation에 관한 나노 기공 분석

물리적으로 두 가지 이상의 물질이 혼합된 경우 그 혼합물의 유전 반응을 계산할 때 브루그만 유효 매질 이론을 주로 이용되는데 특히, 기공의 함유량이나 구성물질의 함유량 등을 측정하는데 유용하게 이용된다. Fig.16은 실온에서 증착한 SiOC(-H) 박막을 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리 된 박막의 기공 밀도 나타낸 것이다. 여기서 기공율은 식 (31)를 이용하여 계산하였다. 실온에서 증착한 시료의 기공율은 42.06%이고, 열처리 온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리 한 경우에는 43.86, 46.91, 48.46 그리고 49.72%로 증가하였다. SiOC(-H) 박막은 Si-O-Si chain network에 -CH₃ groups에 의해 Si-O-C 구조를 형성하는데 여기서 -CH₃ group들은 Si-O-Si chain network을 깨어 O-Si-CH₃ bond로 결합되고, O-Si-O bond와 결합하여 Si-O-C(-H) bond로 network된다. 여기서 O-Si-CH₃ bond에서 -CH₃ group은 다른 bond와 결합되지 않고 terminate되어 전체 Si-O-C(-H) chain network 구조에서 나노-기공을 형성하게 된다. 이러한 현상은 Fig. 12, 13과 14의 O 1s, Si 2p 그리고 C 1s 궤도 전자 스펙트럼에서 제시한 것과 같이 열처리 온도가 증가 할수록 탄소와 수소로 인해 Si-O₄ bond는 감소되고, Si-C₃-O와 Si-C-O₃ bond의 증가의 결과로 확인 할 수 있었으며, 또한 Fig. 5와 7의 FTIR 결과에서도 Si-O-Si bond와 Si-O-C bond의 중첩 스펙트럼과 Si-O-Si bond와 Si-O-C bond의 open link mode가 감소하는 대신 Si-O-C bond의 -ring link와 -cage link mode가 증가함의 결과와 일치한다.

Fig. 17은 기공 율에 대한 Si-O-C bond의 성분 mode의 상대적 농도비를 나타낸 것이다. 기공 율이 42.06%에서 Si-O-C bond의 -ring link와 -cage link mode의 상대적 농도비는 23.5와 22.8%이고, Si-O-C bond의 -open link mode와 Si-O-Si asymmetric stretching bond의 상대적 농도비는 31.7과 21.8%이다. 또한 기공 율이 49.72%에서 Si-O-C bond의 -ring link와 -cage link mode의 상대적 농도비는 40.8과 29.6%로 증가하고, Si-O-C bond의

-open link mode와 Si-O-Si bond의 상대적 농도비는 19.1과 10.2%로 감소하였다. 이상의 결과에서 Si-O-C bond의 -ring link와 -cage link mode의 상대적 농도비는 기공율에 따라 감소하고, Si-O-C bond의 -ring link와 -cage link mode의 상대적 농도비는 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 열처리 후의 SiOC(-H) 박막의 구조가 탄소와 산소 원자의 재배열됨을 의미하며, 이러한 재배열에 의해서 Si-O-Si bond의 -open linked mode 구조가 Si-O-C bond의 -ring link mode의 구조로 변화되는 것을 의미 한다. 이러한 결과는 SiOC(-H) 박막의 결합에서 Si-CH₃ 진동 모드에 관계된다. SiOC(-H) 박막내부에 나노-기공의 형성기구는 Si-CH₃ group이 Si-O-Si bond와 결합에 의한 것과 박막내부에서 잔류 수소가 -H-OH bond와 결합으로 생성되는 H₂O 분자가 열처리 온도에 의해 박막내부에서 빠져나가면서 형성된다. 그리고 Si-O-C(-H) bond 구조에서 Si-O bond와 Si-C bond 사잇각이 증가하면 나노-기공의 분포량이 증가하고 나노 기공의 크기와 나노-기공 율이 증가하는 것이다.

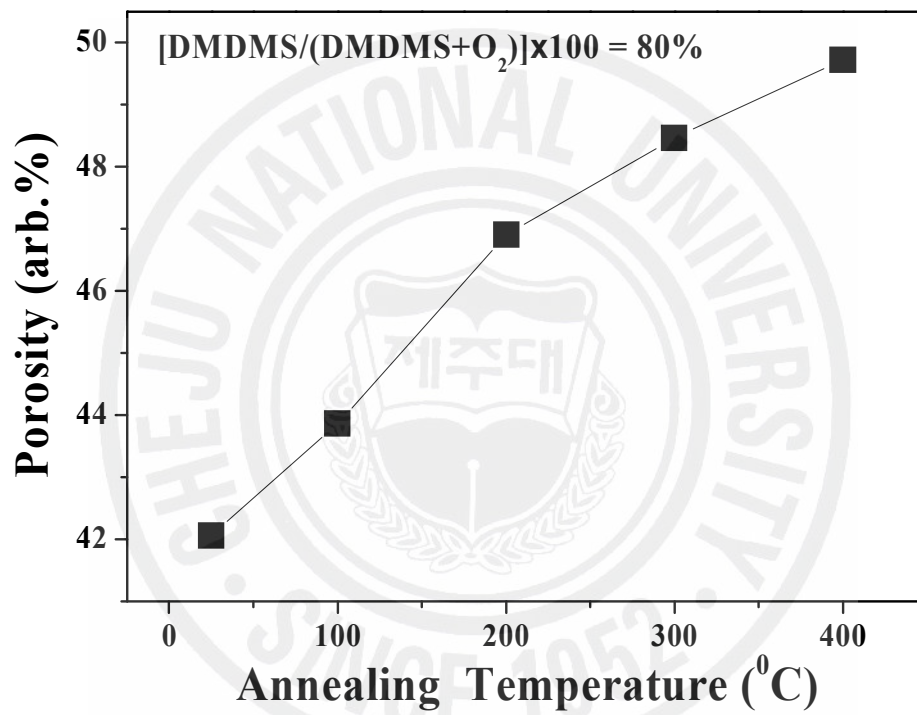


Fig. 16. The porosity of SiOC(-H) films prepared with various annealing temperatures for [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratio 80%.

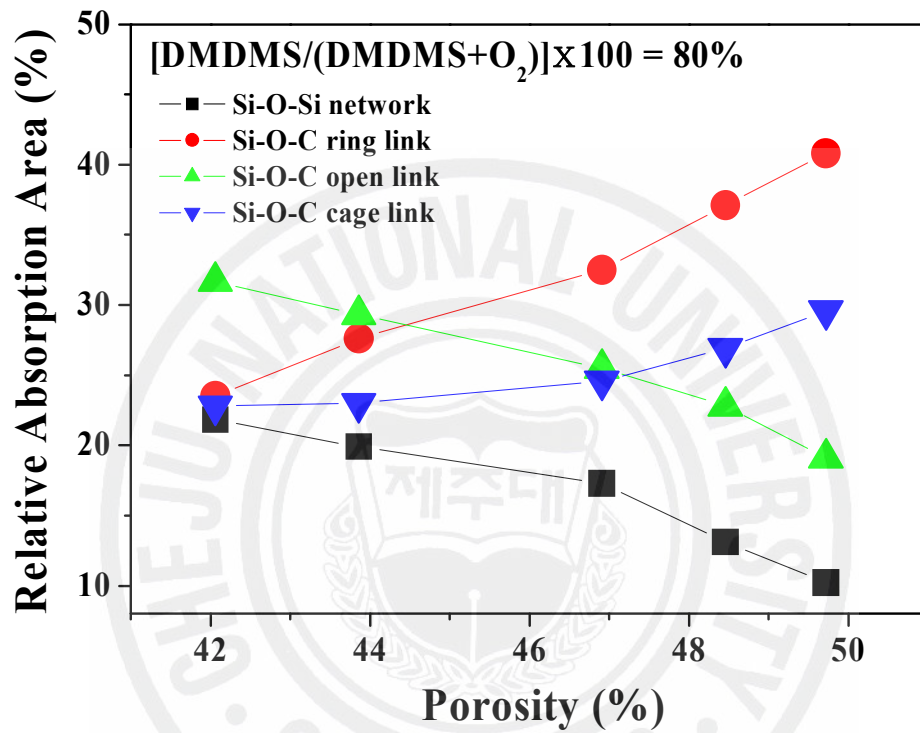


Fig. 17. Relative absorption areas of the Si-O-Si, Si-O-C ring link, Si-O-C open link and Si-O-C cage link mode of the SiOC(-H) films prepared with various porosities.

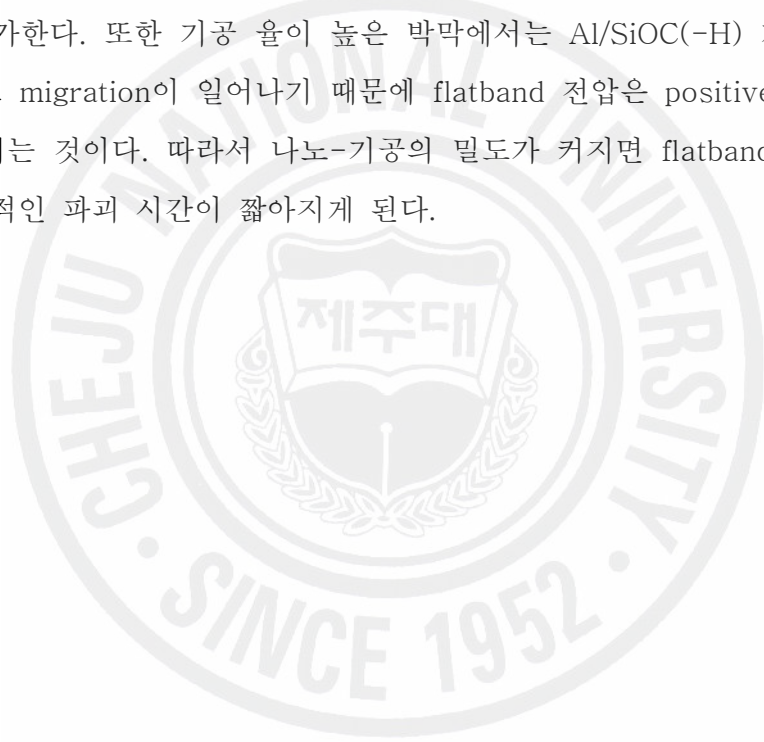
4. SiOC(-H)박막의 전기적 특성

Fig. 18은 실온에서 증착한 SiOC(-H) 박막을 100, 200, 300 그리고 400 °C로 열처리 된 SiOC(-H) 박막의 유전상수와 굴절률을 나타낸 것이다. 실온에서 증착된 유전상수는 2.43로 측정 되었고, 열처리 온도가 100, 200, 300 그리고 400°C 일 때에는 2.37, 2.27, 2.22 그리고 2.18로 감소되었다. 열처리 온도에 따라 유전상수가 감소하는 것은 Fig. 16의 결과와 같이 SiOC(-H) 박막내부에 나노-기공이 형성되며, 그 기공 율은 열처리온도에 의존하기 때문이다. 열처리 온도에 따른 SiOC(-H) 박막의 굴절률은 유전상수의 변화는 동일한 경향을 보이고 있다. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 굴절율은 1.44 였으나, 열처리 온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C인 시료에서는 1.44, 1.43, 1.43 그리고 1.42로 감소하였다. 이결과는 유전상수와 굴절률은 식 $\epsilon \propto n^2$ 의 관계식에 잘 부합된다.

Fig. 19은 SiOC(-H) 박막의 기공 율에 따른 누설전류밀도를 측정한 것이다. 여기서 누설전류는 MIS 구조에서 측정된 I-V 특성곡선에서 3 V 인가전압에서 측정된 것이다. 박막의 기공 율이 42.04%에서의 누설전류밀도는 3.20×10^{-9} A/cm² 였으나, 기공 율이 43.86, 46.91, 48.46 그리고 49.72%에서는 박막의 누설전류 밀도는 3.77×10^{-9} , 3.89×10^{-9} , 1.49×10^{-8} 그리고 5.55×10^{-8} A/cm²로 증가하였다. 기공 율이 증가할 수 록 박막의 누설전류가 증가하는 것은 박막이 치밀하지 못하기 때문이다. 일반적으로 SiOC(-H) 박막의 치밀도는 기공 율에 의존하고, 기공율이 높으면 기계적 특성이 우수하지 못하다 [20].

Fig. 20은 기공율에 따른 flatband 전압의 편이 현상을 나타낸 것이다. flatband 전압의 positive shift 현상은 MIS 구조에서 C-V 특성곡선에서 측정된 것이다. 이것은 나노-기공을 갖는 SiOC(-H) 박막에서 C-V곡선의 flatband 전압의 변화를 측정하여 박막의 전기적 특성을 규명하기 위함이다. 일반적으로 유전 물질 내부에 negative 전하가 쌓이게 되면 p-type Si의 hole majority 요소를 어느 정도 상쇄하게 되므로 게이트 전압을 (+)에서 (-)로 인가할 때, depletion과 inversion이 일어나는 전압이 더 높아지게 된다. 따라서 C-V 곡선이 positive 쪽으로 편이하게 된다. C-V 곡선이 편이된 양 (ΔV_{FB})이 유전 물질 내

부로 확산된 전하의 양과 비례하므로, 식 $\Delta V_{FB} = \frac{1}{C_i} \left[\frac{1}{d} \int_0^d x \rho_m(x) dx \right]$ 을 이용해서 Al/SiOC(-H)/Si(100) 구조에 전압을 인가할 때 Al이 SiOC(-H) 박막 내부로 migration 일어나는 것과 SiOC(-H)/Si(100) 계면에서 (Si-O)⁻와 (Si-CH₃)⁺ 이온들에 의하여 trap이 생기는 현상을 설명할 수 있다. 여기서, ρ_m 는 전하 밀도이고 C_i 는 커패시턴스이다 [21]. 기공 율이 42.0%에서의 flatband 전압의 편차는 약 49.5 V 였으나 기공 율이 43.80, 46.91, 48.46 그리고 49.72에서는 42.5, 41.0, 52.5 그리고 53.5 V로 증가하였다. 탄소 함량이 증가 계면에서 Si-O-C(-H) bond에 참여하지 못한 (Si-O)⁻와 (Si-CH₃)⁺ 이온들에 의한 trap 밀도가 증가한다. 또한 기공 율이 높은 박막에서는 Al/SiOC(-H) 계면에서 Al이 기공내부로 migration이 일어나기 때문에 flatband 전압은 positive 영역으로 편차가 생기는 것이다. 따라서 나노-기공의 밀도가 커지면 flatband 전압이 증가하여 전기적인 파괴 시간이 짧아지게 된다.



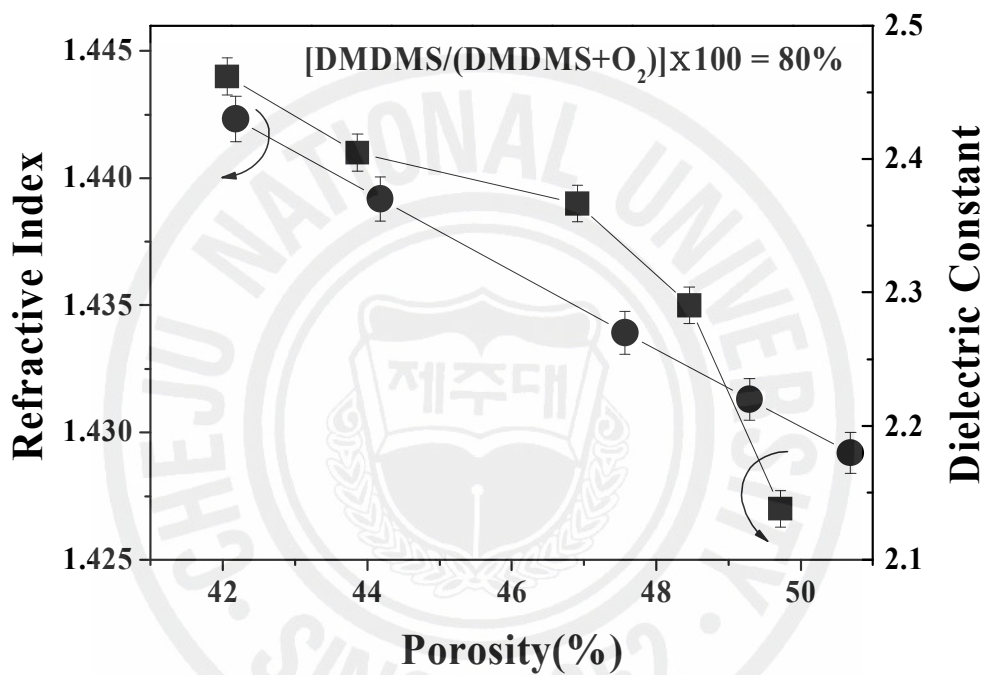


Fig. 18. Dielectric constant and Refractive index of SiOC(-H) films prepared with various porosities for [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratio 80%.

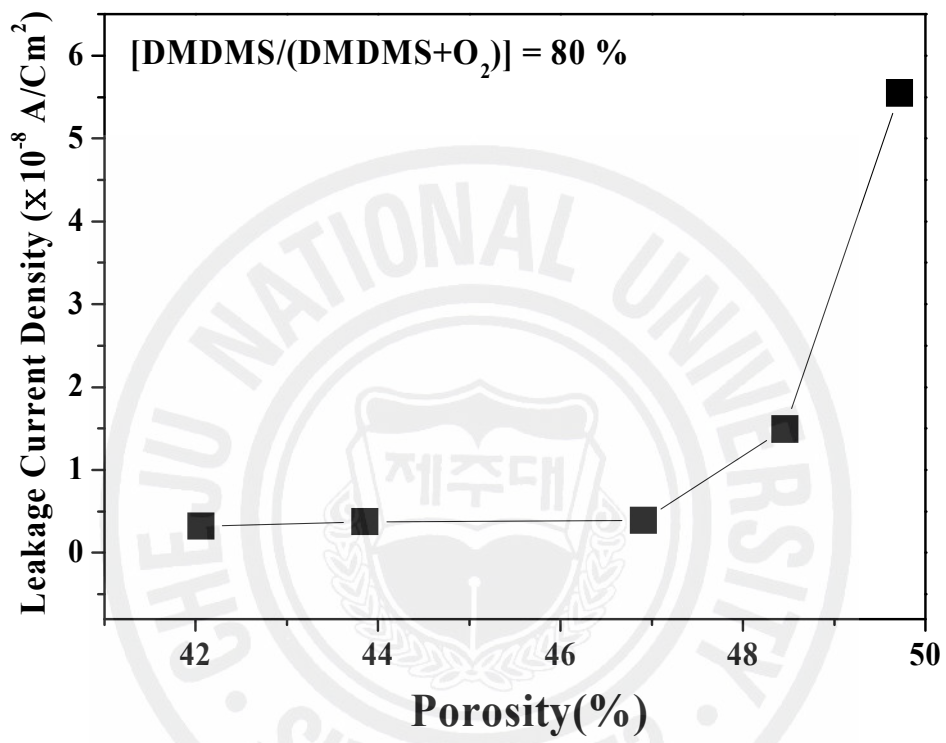


Fig. 19. Leakage current density of SiOC(-H) films prepared with various porosities.

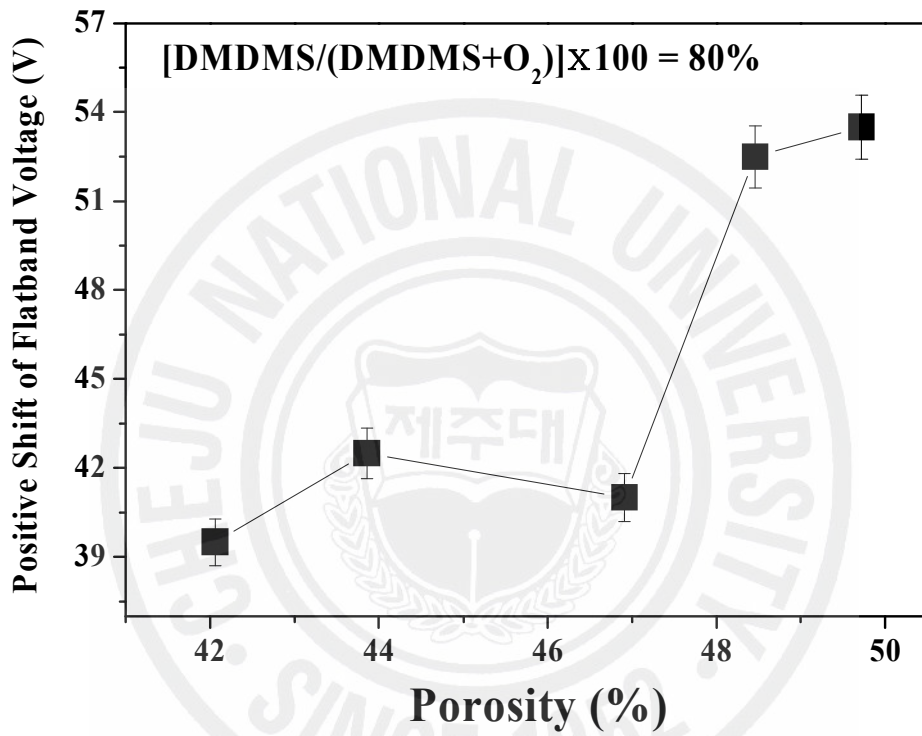


Fig. 20. Transition of flatband voltage shift according to porosities.

V. 결론

DMDMS와 oxygen precursor를 이용하여 UV-source assisted PECVD방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성하였다. FTIR과 XPS로 열처리 온도에 따른 SiOC(-H)의 결합구조에 대하여 분석하였고, 결합구조 변화에 따른 유전상수의 관계를 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) 실온에서 형성된 SiOC(-H)박막은 열처리 온도가 증가 할수록 Si-O-C(-H) bond의 -ring link와 -cage link mode의 농도는 증가하고, Si-O-C(-H) bond의 -open link mode와 Si-O-Si bond의 농도는 감소한다. 이것은 열처리 후의 SiOC(-H) 박막의 구조가 탄소와 산소 원자의 재배열됨을 의미하며, 이러한 재배열에 의해서 Si-O-Si chain network 구조가 Si-O-C(-H) bond 구조로 변화되는 것을 나타낸다. 열처리 온도가 증가하면, 증착된 SiOC(-H)박막 내부의 탄소 원자가 O-Si-O network 구조의 Si 원자와 결합하면서 성분이 Si-O-C(-H) bond의 -ring link와 -cage link mode가 증가하는 것이다. 이로 인해 나노 -기공이 형성될 수 있고, 열처리 온도가 증가 할수록 유전상수는 감소하게 된다.

2) 나노 기공 구조를 갖는 SiOC(-H)박막의 기공율은 브루그만 유효매질 이론을 이용하여 계산하면 실온에서는 42.06% 이고 400°C로 열처리하면 49.72%로 증가한다. 이것은 O-Si-O와 결합한 -CH_n 그룹이 열처리 이후에 나노-기공을 형성하게 함으로서 기공 율이 증가하는 것이다.

3) 열처리 이후 O 1s 궤도 전자 스펙트럼에서 O-C bond의 상대적 농도비는 열처리 이전에 비해 증가하였는데 이것은 열처리 이후에 탄소 원소에 의해 Si-O-C(-H) bond의 증가 때문이다. 그리고 열처리한 SiOC(-H) 박막의 Si 2p 궤도전자 스펙트럼에서 Si-O₄ bond의 상대적 농도비는 열처리하기 전에 비해 감소하였으며 Si-O-C₃ bond 결합이 나타났다. 이러한 결과는 SiO₄결합의 O원소는 C원소에 의해 바뀌고 제거 되는 것으로 생각된다. C 1s 궤도전자 스펙트럼은 열처리 이후 Si-C bond의 상대적 농도비가 증가한다. 이러한 결과는 열처리 이후에 Si-O-Si bond 구조가 Si-O-C(-H) bond 구조로 바뀌는 것을 의미하며, 열처리 과정 중에 Si-CH₃ group과 OH-related bond에 의하여 박막내의 기공이 형성된다.

4) 400℃로 열처리한 SiOC(-H) 박막의 I-V 특성으로부터 누설전류밀도는 약 5.55×10^{-8} A/cm²로 측정되었다 이는 박막내의 기공의 형성으로 박막의 밀도가 감소하는 것이고, C-V 특성으로부터 유전상수는 2.18이 되었다.



참고문헌

- [1] M. R. Baklanov and K. Maex, *Phil. Trans. R. Soc. A* **364** 201-215 (2006).
- [2] M. Morgen, E. Todd, J. H. Zhao, C. Hu, T. Cho, P. S. Ho, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 645-680 (2000).
- [3] L. L. Chapelon, V. Arnal, M. Broekaart, L. G. Gosset, J. Vitiello, J. Torres, *Microelectronic Engineering*, **76**, 1-7 (2004).
- [4] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 4 (2001).
- [5] C. S. Yang and C. K. Choi, *Curr. Appl. Phys*, **6**, 243247 (2006).
- [6] T. Homma, *Materials Science and Engineering, R.* **23**, 243(1998).
- [7] I. Webman, J. Jorner and M.H. Cohen, *Phys. Rev*, B13, 713, 1976.
- [8] 이병택, 페라이트 복합재료의 전자기 특성 및 액정 폴리머 복합재료의 유전이완과 동역학적 이완, 박사학위 논문, 한국과학기술원, 대전, 1995.
- [9] W. W. Hansen, *Phys. Rev.* **47**, 139, 1935.
- [10] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan and F. Lacopi, S. H. Brongersma and Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys*, **93**(11) 8793-8841 (2003)
- [11] A. Grill and V. Patel, *Appl. Phys. Lett*, **79**(6) 803-805 (2001).
- [12] A. Grill, D. A. Neumayer, *J. Appl. Phys*, **94** 6697-6707 (2003).
- [13] Y. H. Kim, M. S. Hwang, H. J. Kim, J. Y. Kim and Y. Lee, *J. Appl. Phys*, **90**(7), 3367-3370 (2001).
- [14] G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava and E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**(2) (1987).

- [15] Y. H. Kim, S. K. Lee and H. J. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A **18**(4) (2000).
- [16] C. Guedj, G. Imbert, E. Martinez, C. Licitra, N. Rochat and V. Arnal, Microelectronics Reliability, **47**, 764-768, (2007).
- [17] S. Y. Jing, H. J. Lee and C. K. Choi, J. Kor. Phys. Soc, **41**(5) 769-773 (2002).
- [18] M. Kannan, C. S. Yang and C. K. Choi, J. Kor. Phys. Soc, **45**, S944-S948 (2004).
- [19] C. S. Yang, M. Kannan and C. K. Choi, Surface & Coating Tech, **200**, 1642-1628 (2005).
- [20] J. Xu, C. S. Yang and C. K. Choi, J. Kor. Phys. Soc, **45**, 175~179 (2004).
- [21] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Willey & Sons, New York, 1981), Chap. 7.