



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

UV-assisted PECVD 방법에 의하여
형성된 Low-k SiOC(-H) 박막 특성 연구



濟州大學校 大學院

物理學科

金昶英

2007 年 2 月

UV-assisted PECVD 방법에 의하여 형성된 Low-k SiOC(-H) 박막 특성 연구

指導教授 崔 致 圭

金 昶 英

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2006 年 12 月

金昶英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

2006 年 12 月

A Study for Properties of SiOC(-H) Thin Films with Low- κ Formed by UV-Assisted PECVD Method

Chang-Young Kim

(Supervised by professor Chi-kyu Choi)

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

2006. 12.

This thesis has been examined and approved.

.....
Date

Department of Physics
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Figures	iii
SUMMARY	vi
I. 서론	1
II. 이론	4
1. 저온 플라즈마	4
1) 플라즈마 정의	4
2) 저온 플라즈마 발생	4
(1) 직류 방전(DC discharge)	5
(2) 교류 방전(AC discharge)	5
3) OES에 의한 플라즈마 진단	6
2. C-V 특성 곡선	8
III. 실험 및 방법	13
1. UV-assisted PECVD 장치 구성	13
2. 나노 기공 구조를 갖는 SiOC(-H) 박막 형성	13
3. 박막의 특성 평가 방법	16
1) 플라즈마의 radical 특성	16
2) 두께 측정	16
3) 화학적 결합구조 분석	16
4) 전기적 특성 분석	16
IV. 결과 및 고찰	17
1. UV-assisted 플라즈마의 radical 특성	17

2. SiOC(-H) 박막의 증착속도 및 균일도 분석	23
3. SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석	27
4. SiOC(-H) 박막의 전기적 특성	38
V. 결론	47
참고문헌	49



List of Figures

Fig. 1. Expected interconnect delay for copper and low-k devices.	3
Fig. 2. MOS structure.	9
Fig. 3. MOS capacitance-voltage curve of <i>p</i> -type semiconductor.	9
Fig. 4. A schematic diagram of UV-assisted PECVD system.	14
Fig. 5. A molecular structure of DMDMS (dimethoxydimethylsilane: Si(OCH ₃) ₃ (CH ₃) ₂).	14
Fig. 6. Emission intensity of the plasma : (a) without and (b) with UV irradiation, as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	19
Fig. 7. Emission intensity of species in the plasma as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	20
Fig. 8. Emission intensity of the OH, CO and O species in the plasma without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	22
Fig. 9. Emission intensity of CH, H ₂ and H _α species in the plasma without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	22
Fig. 10. The deposition rate of SiOC(-H) film with and without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	24
Fig. 11. The cross-sectional FESEM image of SiOC(-H) film without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratio of 100 (%). ...	26
Fig. 12. The cross-sectional FESEM image of SiOC(-H) film with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratio of 100 (%). ..	26
Fig. 13. FTIR spectra of the SiOC(-H) films prepared without UV irradiation with [DMDMS/(DMDMS+O ₂)] flow rate ratios of (a) 10, 20, 30, 40 and 50 %, and (b) 60, 70, 80, 90 and 100 %.	28

Fig. 14. FTIR spectra of the SiOC(-H) films prepared with UV irradiation with [DMDMS/(DMDMS+O ₂)] flow rate ratios of (a) 10, 20, 30, 40 and 50 % and (b) 60, 70, 80, 90 and 100 %.	30
Fig. 15. Deconvolution of Si-O-C bonding mode in the wavenumber range from 950 to 1250 cm ⁻¹ of SiOC(-H) films prepared without and with UV irradiation.	31
Fig. 16. Relative absorption area of the Si-O-C bonding structure of SiOC(-H) films without UV irradiation as a function of [DMDMS/(DMDMS+O ₂)] flow rate ratios.	33
Fig. 17. Relative absorption area of the Si-O-C bonding structure of SiOC(-H) films with UV irradiation as a function of [DMDMS/(DMDMS+O ₂)] flow rate ratios.	33
Fig. 18. Relative absorption area of (a) the Si-O-Si network and the ring linked mode of Si-O-C bonding (b) the open linked and cage linked mode of the Si-O-C bonding structure with SiOC(-H) films without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/(DMDMS+O ₂)] flow rate ratios.	35
Fig. 19. Relative carbon atomic concentration of SiOC(-H) films without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/(DMDMS+O ₂)] flow rate ratios.	37
Fig. 20. C-V curve of SiOC(-H) films without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	39
Fig. 21. C-V curve of SiOC(-H) films with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	39
Fig. 22. Dielectric constant of SiOC(-H) films without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	41
Fig. 23. Flat band voltage and effective fixed charge density of SiOC(-H) films without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O ₂] flow rate ratios.	43

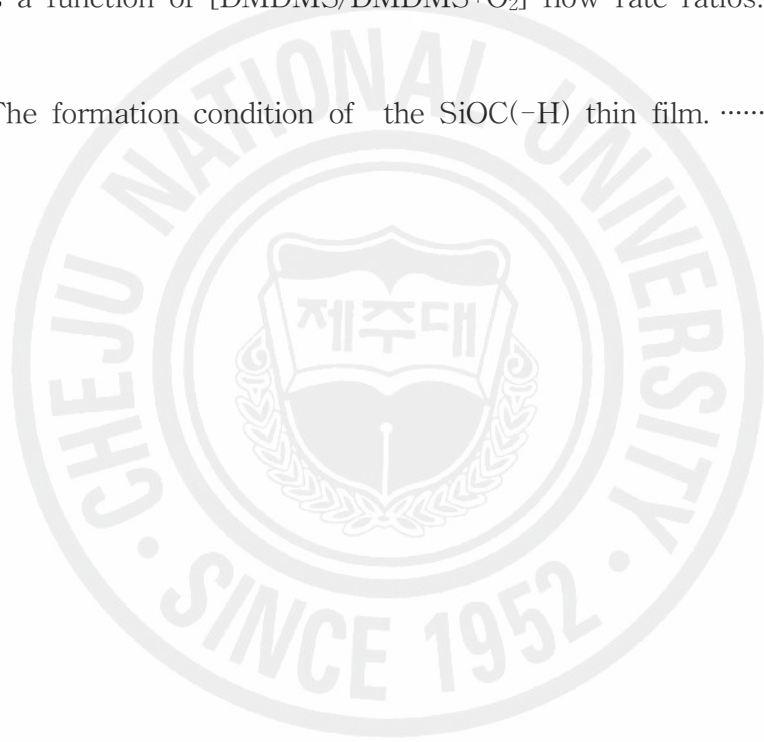
Fig. 24. Flat band voltage and effective fixed charge density of SiOC(-H) films with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios. 43

Fig. 25. Leakage current density of SiOC(-H) films without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios. 45

Fig. 26. Leakage current density of SiOC(-H) films with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios. 45

Fig. 27. Leakage current density of SiOC(-H) films without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios. 46

Table 1. The formation condition of the SiOC(-H) thin film. 15



SUMMARY

Low dielectric constant SiOC(-H) thin films were deposited on *p*-type Si(100) substrates by UV-assisted PECVD with a mixture of dimethoxydimethylsilane (DMDMS: C₄H₁₂O₂Si) and oxygen precursors. The emission intensity of plasma was observed by optical emission spectra (OES). During the application of UV irradiation, the intensity of CO, CH, C₃, OH species rapidly increased than that of without UV irradiation. Film thickness are measured by field emission scanning electron microscopy (FESEM). The deposition rate of films with UV irradiation increased than that of films without UV irradiation. Bonding configurations of Si-O-Si, Si-O-C, Si-CH₃, and OH-related bonds in the SiOC(-H) films were investigated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The electric properties including capacitance-voltage (C-V) and current-voltage (I-V) characteristics were investigated using metal-insulator-semiconductor (MIS), Al/SiOC(-H)/*p*-Si structure. The dielectric constant, fixed charge density and flat band voltage shift at 1 MHz were measured by using a HP4280A, HP4140B meter. When [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratios increased, the dielectric constant decreased, fixed charge density increased and flat band voltage shifted to negative voltage direction. And, the SiOC(-H) films prepared with UV irradiation, the dielectric constant decreased, fixed charge density increased than that of without UV irradiation. Leakage current density at 1 MV/cm increased as the [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratio increasing. The films deposited with UV irradiation, the leakage current density decreased than that of without UV irradiation. The SiOC(-H) film deposited by UV-assisted PECVD is a good candidate for low dielectric materials.

I. 서론

최근 반도체 소자가 고집적화 됨에 따라 초고속, 초저전력 그리고 높은 신뢰성에 요구됨으로써 Cu/Low-k 소자 개발이 대두되고 있다. 이와 같이 Cu/Low-k 소자의 단위 공정기술 중 다층 금속배선과 층간 절연막 형성이 중요한 핵심기술이다. 현재 사용되어지고 있는 SiLK, SiO₂ 박막은 평탄화 특성은 우수하지만 단차 피복성에 열악한 문제점과 불순물 잔류와 높은 유전상수를 갖는 단점이 있다. 0.13 μm 급 이하의 소자에서 층간 절연막으로써 오히려 금속배선의 저항과 정전용량에 의해 발생하는 신호지연 (RC delay)이 게이트 길이의 감소에 의해 얻어지는 이득을 능가 할 뿐만 아니라, 상호간섭 (cross-talk) 및 전력소비의 증가 문제도 발생하게 된다. 또한 기존의 금속 배선으로 알루미늄과 층간 절연막으로써 실리콘 산화막을 사용 할 경우, 이러한 소자특성의 저하는 1Gb Dynamic Random Access Memory (DRAM)의 설계가 0.13 μm 에 가까운 약 200 nm이하의 반도체 소자에서부터 큰 문제로 나타나며, 7개 이상의 금속배선을 사용하는 logic 소자에서는 더욱 심각하게 된다. 따라서 1Gb 시대로 들어선 DRAM 소자 및 logic 소자의 설계가 100 nm이하로 향하고 있는 것을 고려할 때, 이러한 문제의 해결은 새로운 반도체 시대를 위한 시급한 과제이다 [1]. 그리고 메모리 소자에서는 DRAM 축소와 함께 큰 문제로 부각되는 공정비용 절감 측면이 배선공정에도 영향을 미치며, 이의 한계극복이 금속배선기술의 개발방향이 되어 오고 있다. 또한 logic 분야에서의 다층금속배선 기술을 공정비용 절감과 함께 공정시간의 획기적인 단축을 고려하는 성능 향상에 초점을 맞추고 있다. 현재의 배선공정에서 메모리에서는 알루미늄 공정을 적용하여 비용 절감 측면이 부각되고 있으며, RC 시정수를 개선하기 위하여 low-k를 적용하려는 연구가 대두되고 있다. 그리고 logic 소자에서는 효율을 높이기 위해 다층 금속배선 공정이 요구되므로 0.13 μm 설계 기술 이하에서는 기존에 사용되는 알루미늄 대신 구리로 교체하는 것이 필연적이며 또한 새로운 low-k물질을 적용한 소자개발에 많은 투자를 하고 있는 실

정이다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 Fig. 1에서 보여주는 것처럼 현재 배선 금속으로 사용되고 있는 알루미늄보다 전도도가 높은 구리를 배선으로 사용하는 공정이 개발되고 있으며, 이 때 사용될 수 있는 2.1 이하의 저유전상수를 갖는 층간 절연 박막에 대한 연구 개발이 필수적이다 [2].

본 연구에서는 hybrid-type의 물질로 실리콘 산화막에 다량의 탄소가 결합되어 나노기공 구조를 갖는 SiOC(-H)박막을 dimethoxydimethylsilane (DMDMS($\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$))와 oxygen을 precursor로 사용하여 ultra violet-assisted plasma enhanced chemical vapor deposition (UV-assisted PECVD)방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성하였다. 그리고 저유전율 특성의 원인을 규명하고자 플라즈마 상태의 이온 및 활성종들의 거동을 확인하기 위하여 Optical Emission Spectroscopy (OES)로 UV 효과를 측정하였으며, 형성된 SiOC(-H) 박막의 결합구조를 Fourier transform infrared (FTIR)을 이용하여 분석하였다. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)을 이용하여 박막의 두께를 측정하여 증착률을 조사하였고, 전기적 특성을 조사하기 위해 Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) 구조로 형성한 후 1MHz의 전압을 인가하여 유전상수 및 누설 전류와 절연 파괴 전압 등을 측정하였다. 이러한 기본적인 특성을 정리하여 향후 차세대 반도체 소자에 적용 가능한 연구 결과를 얻고자 하였다.

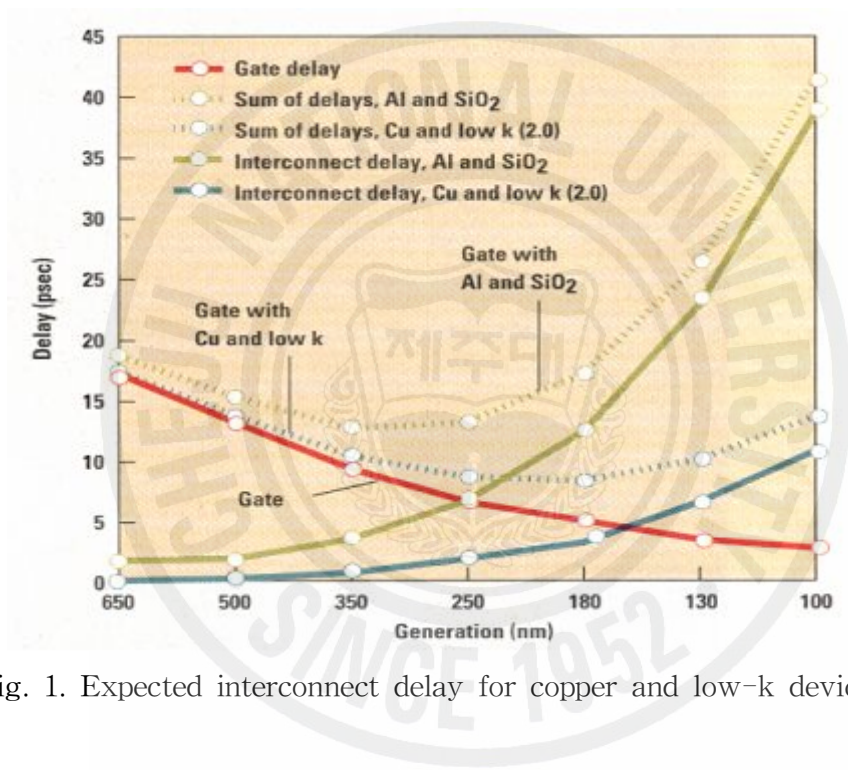


Fig. 1. Expected interconnect delay for copper and low-k devices.

II. 이론

1. 저온 플라즈마

1) 플라즈마 정의

플라즈마는 가스 상태에서 이온화된 입자들이 개별적인 운동보다는 집단적인 운동과 준중성 (실제로 전자와 이온의 숫자가 완벽히 일치하지 않고, 집단행동에 의해 중성이 성립되지 않은 영역이 존재하므로) 특성을 보이는 물질의 제 4상태를 말한다. 반도체 공정에 이용되는 공정 플라즈마의 경우는 일반적으로 매우 낮은 이온화도 ($<10^{-6}$, 즉 백만 개의 중성원자와 분자가 있을 때 한 개의 하전입자가 존재)를 가진다. 그리고 하전입자의 에너지가 비교적 낮고 (이온의 속도 $V_i \approx 10^5 \sim 10^6$ cm/s), 플라즈마 밀도는 $10^9 \sim 10^{12}$ cm⁻³의 범위를 가진다.

플라즈마의 전형적인 특징은 아래와 같다.

- ① 구성 입자들의 운동이 쿨롱력에 의해 광범위하게 얽혀 거시적 집단행동을 한다.
- ② 외부 및 자체의 전기장에 민감히 반응하며 물성에 결정적인 영향을 받는다.
- ③ 자발적 불안정성, 반자성 등의 현상을 나타낸다.
- ④ n_i (이온 밀도) = n_e (전자 밀도)이면서도 $\nabla \cdot E \neq 0$ 이다.

2) 저온 플라즈마 발생

저온 플라즈마는 기체에 직류 전류, 라디오 주파수, 마이크로파 등을 인가하여 만든다. 저온 플라즈마에서 화학작용은 주로 전자와 기체 온도에 의해 결정된다. 그러므로 동일한 에너지와 동일한 온도가 만들어지면 플라즈마를 만드는 방식은 그다지 중요하지가 않다. 공정 유연성, 공정 균일도, 비용과 공정속도 등을 감안하여 플라즈마를 만드는 방식이나 장치를 결정한다.

(1) 직류 방전 (DC discharge)

수십 mTorr ~ 수 Torr 사이의 압력 (일반적으로 70 mTorr 이상)하에서 두 전극 사이의 간격을 일정하게 하여 수 백 볼트의 직류 전압을 걸어 주면, 그로 인해 발생된 전계에 의해서 전자가 에너지를 얻어서 플라즈마를 발생시킨다. 인가되는 대부분의 전력은 쉬스 (sheath)를 통과하는 이온을 가속하는데 사용되어 이온이 음극에 충돌할 때 열의 형태로 나타난다. 이 때 이차 전자가 발생되어 이들에 의한 이온화로 방전을 유지시킨다. 이차 전자의 발생 효율 (입사되는 하나의 입자 당 발생하는 이차 전자의 수)이 10 %라면, 전극의 극성이 인가되는 주파수에 따라 변화되는 교류 방전과는 달리, 극성이 변화되지 않으므로 주어진 이차전자의 발생효율 만큼만 방전에 기여하게 된다. 따라서 방전의 효율이 교류를 사용할 때에 비해서 좋지 않다. 또한 전극으로 절연체를 사용하는 경우, 방전을 위해 전압을 가해주면 점차적으로 타겟의 표면은 음으로 대전되어 플라즈마 내의 이온을 끌어당기게 된다. 따라서 이 전극이 충돌하는 이온에 의해 중화되어 감에 따라 두 전극간의 전위차도 점점 감소하게 되고, 전위차의 감소는 이온화율을 떨어뜨리게 된다. 그러므로 이러한 전극간의 전위차가 방전을 유지하기 위한 값 이하로 떨어지면 방전은 중단된다. 결국, 이러한 이유 때문에 전극으로 절연체를 사용할 수 없다.

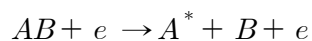
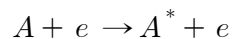
(2) 교류 방전 (AC discharge)

DC 방전을 유지하기 위해서는 전극이 반응로 내에 삽입되어야 하고 이 전극이 직접 플라즈마와 접촉해야 한다. 앞서 설명한 바와 같이 절연체 증착에 DC 방전을 상용하면 플라즈마에 노출된 전극들은 점차로 절연체로 덮여지게 된다. 처음에는 DC 방전으로 플라즈마가 발생되지만 전자가 절연체 위에 쌓이고 뒤이어 이온과 재결합하게 되면 방전이 꺼진다. 어떤 경우에는 공정물질에 의한 전극 오염을 막기 위해 전극을 용기 밖에 설정하기도 한다. 이러한 문제들은 전극에 교류 전압을 인가하면 해결할 수 있다.

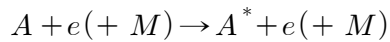
낮은 주파수의 교류 전압을 두 전극에 인가하면 각 전극이 시간에 따라 음극에서 양극으로, 양극에서 음극으로 변한다. 각 반주기에 전압이 사태전압보다 높으면 DC 방전과 같이 순간적으로 플라즈마가 발생한다. 전압이 주기 동안 사태전압보다 낮아지면 방전은 꺼진다. 그러나 주파수가 상당히 높으면 전자가 양극에 도달하기 전에 극성이 바뀐다. 즉, 교류를 이용하는 경우 실제적인 양극과 음극은 구분되어 존재하지 않는다. 따라서 전자는 교류 주파수에 응답하여 공간내의 전기방향으로 진동해 전자의 충돌에 의한 이온화가 반복되어 낮은 전압, 낮은 압력 하에서도 방전이 일어난다. 또, 이온과 음극이 충돌하여 이차전자를 방출시키는 작용이 없이도 전자의 증식이 진행되므로, 전극을 방전관 밖에 설치하거나 전극을 절연물로 피복해도 절연물의 정전용량에 의해 방전이 일어나, 전극 물질이 혼입되지 않는 순수한 플라즈마를 얻을 수 있다. 이와 같이 교류 플라즈마를 발생시킬 수 있기 때문에 반도체 공정에서 유전체 형성 및 식각을 플라즈마에 의하여 할 수 있다. 고주파 방전에서 사용되는 주파수는 라디오 전송에 사용되는 주파수 영역이어서 라디오 주파수(rf) 방전이라고 한다.

3) OES에 의한 플라즈마 진단

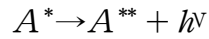
OES에 의한 광학적 진단 방법은 플라즈마를 교란하지 않으면서 여러 종들의 밀도와 온도를 측정한다. 플라즈마에서 방출되는 빛을 분석해서 플라즈마에 대한 정보를 얻는데 이러한 빛 방출은 전자에 의해 원자나 이온이 여러 에너지 상태로 여기 되고, 그 여기 상태에서 낮은 에너지로 전이될 때, 또는 전자가 이온이나 원자와 충돌하면서 감속될 때 이루어진다. 즉 빛 방출은 전자 충돌 여기와 해리의 결과로 생긴다.



이온 충돌과정으로도 여기된 종들에서 빛이 나온다.



이렇게 여기된 종 A^* 는 빛으로 에너지를 방출한다,



여기서 * 표시는 여기 되어서 빛을 방출하는 종을 의미하고 $e(+M)$ 는 중성 종, 음이온, 전자, 제3체 (third body)나 플라즈마와 접촉하는 표면을 나타내는 것이며 A^{**} 는 바닥상태나 A^* 보다 낮은 다른 여기 상태이다.

플라즈마에서 나오는 빛은 직접 또는 광섬유를 통해 분광기로 들어간다. 분광기의 회절격자에서 회절이 일어나 빛이 퍼지게 되고, 정해진 파장을 갖는 빛만이 출구실 틈을 통과해서 광전자 증폭 검출기에 도달하여 그 세기에 비례하는 광전류를 흐르게 한다. 플라즈마에서 방출되는 빛의 스펙트럼은 분광기의 회절격자를 회전시켜 얻는다.

2. C-V 특성 곡선

C-V 특성 곡선은 metal-oxide-semiconductor (MOS) 소자의 평가에 폭넓게 사용된다. MOS 커패시터의 구조는 Fig. 2와 같으며, 이 커패시터에 대해 측정된 C-V 곡선으로부터 여러 가지 소자와 기판 재료 및 공정에 관련되어 있는 다음과 같은 변수들을 알아낼 수 있다.

T_{OX} : 산화막 두께

$N_A(N_D)$: 소자의 표면 근처에서의 받개(주게) 도핑농도

V_{FB} : 평탄 대역 전압, V_T : 문턱 전압

$Q_f(N_f)$: 실리콘-절연체 계면 영역에서의 계면 고정 전하(밀도)

$Q_m(N_m)$: 절연체 내에서의 유동전하(밀도)

이 변수들은 고주파 및 저주파 C-V 곡선으로부터 구해질 수 있다. C-V 곡선은 주로 MOS 구조를 평가하기 위해서 사용되지만 PN 접합과 Schottky 다이오드 역시 C-V 곡선에 의해 평가될 수 있다. C-V 곡선으로부터 얻을 수 있는 대부분의 정보는 주로 1 MHz의 고주파 C-V 곡선으로부터 얻어진다.

Fig. 3은 간단한 MOS 소자의 p형 반도체에 대한 C-V 곡선의 그림이다. C-V 곡선에는 최대 커패시턴스 영역이 있고, 커패시턴스가 변하는 영역, 최소 커패시턴스 영역 등이 있다. Fig. 3과 같이 p형 반도체의 게이트에 음전압을 가하면 정공이 표면으로 이끌리게 되어 산화막 커패시턴스 C_{OX} 만이 측정되며, 점점 표면 전압이 양의 값을 가짐에 따라 정공이 밀려나서 공간 전하 영역의 커패시턴스 C_{Si} 가 산화막 커패시턴스와 직렬로 나타난다. 따라서

$$C = \frac{C_{Si} C_{OX}}{C_{Si} + C_{OX}} \quad (1)$$

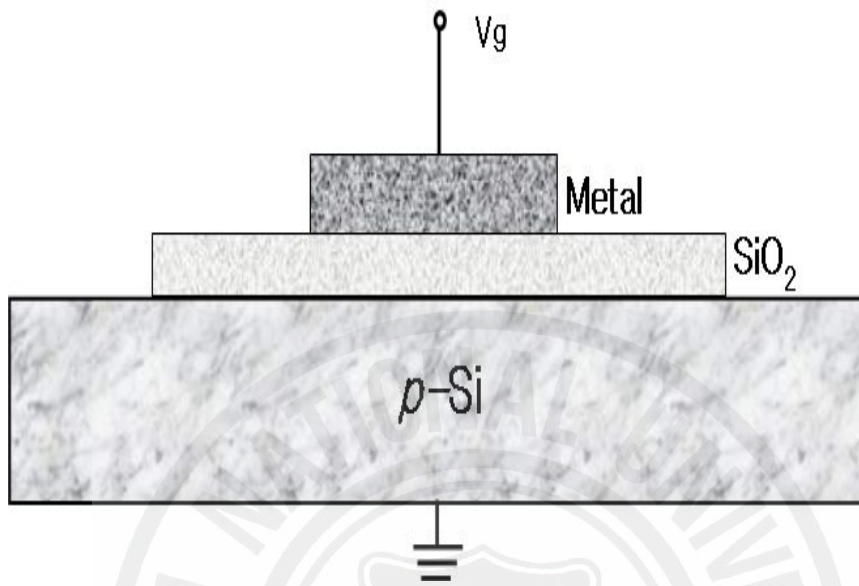


Fig. 2. MOS structure

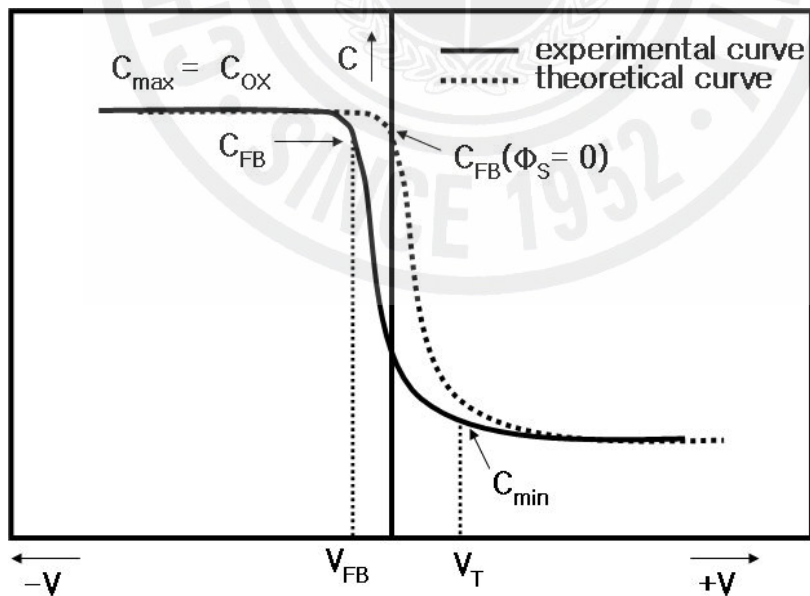


Fig. 3. MOS capacitance-voltage curve of p -type semiconductor.

로 주어지는 전체 커패시턴스는 감소하게 된다. 여기서 표면 전압이 계속 증가됨에 따라 C_{Si} 는 감소하며, 따라서 전체 커패시턴스 역시 감소한다. 그런데, 어떤 표면 전압에서는 전도대가 페르미 전위를 지나가게 되고 표면에 전자들의 반전층이 나타나게 된다. 이 반전층이 차단막이 되어 더 이상 공간 전하 영역이 증가하지 못하게 한다. 따라서 반전층이 생길 때 C_{Si} 은 최소값에 도달되고 전체 커패시턴스의 값 역시 최소값으로 유지된다. 커패시턴스가 최소값에서 일정하게 유지되는 것은 고주파 C-V 곡선에서만 나타나는데, 그 이유는 전자들의 생성-재결합속도가 AC신호와 보조를 맞추기에 너무 느리기 때문이다. 전압과 커패시터의 관계식에서 ϕ_F 는 Fermi 전위이며, ϕ_s 는 반도체의 벌크에 대한 실리콘 표면의 전위이고, ϵ_{Si} 는 실리콘 유전율로 K_{Si} 와 진공의 유전상수 ϵ_0 의 곱, $K_{Si}\epsilon_0$ 로 주어지는 실리콘의 유전상수이며, C_{OX} 는 단위 면적당 산화막 커패시턴스로서 K_{OX} 가 산화막의 유전율일 때, $C_{OX} = K_{OX}\epsilon_0/T_{OX}$ 이다.

두개의 측정 가능한 값은 C_{max} 와 C_{min} 이며 계산해야 하는 값은 C_{FB} 이다. 이 C_{FB} 는 표면전위 ϕ_s 가 0일 때의 커패시턴스이다.

최소 커패시턴스(C_{min})에서 단위 면적당 실리콘 커패시턴스 C_{Si} 와 공핍층 두께의 최대값은

$$X_{d\max} = \sqrt{\frac{4\epsilon_{Si}\phi_F}{qN_A}} \quad (2)$$

$$C_{Si}(\min) = \frac{\epsilon_{Si}}{X_{d\max}} \quad (3)$$

이며, 따라서

$$C_{Si}(\min) = \sqrt{\frac{qN_A\epsilon_{Si}}{4\phi_F}} \quad (4)$$

이다. 여기서 ϕ_F 는 벌크 실리콘의 페르미 전위로서 $\phi_F = (kT/q) \ln(N_A/n_i)$ 인데 n_i 는 진성 캐리어 농도이다 [15]. 식 (1), (4)와 ϕ_F 의 정의로부터 다음의 식이 성립한다.

$$C_{\min}/C_{OX} = (1 + C_{OX}\sqrt{4\phi_F/qN_A\epsilon_{Si}})^{-1} \quad (5)$$

그리고 C_{FB} 는 표면전위 ϕ_s 가 0일 때 커패시턴스 값이므로, $\phi_s = 0$ 일 때 C_{Si} 의 값은

$$C_{Si} = \frac{\epsilon_{Si}}{L_D} \quad (6)$$

인데, 여기서 L_D 는 디바이(Debye) 길이로써

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_{Si} kT}{q^2 P_o} \right)^{1/2} \quad (7)$$

로 표현 된다. 여기서 P_o 는 평형상태에서의 정공농도이다 [16]. 위와 같은 방식으로 식 (1), (6), (7)으로부터 다음의 식이 성립함을 유도할 수 있다.

$$\frac{C_{FB}}{C_{OX}} = \left(1 + C_{OX} \sqrt{\frac{kT/q}{qP_o\epsilon_{Si}}} \right)^{-1} \quad (8)$$

Fig. 3에 나타낸 V_T 와 V_{FB} 가 C-V 곡선으로부터 얻을 수 있는 기관에 대한 자료를 제공한다. 즉 주어진 C_{\min} 에서 계산된 V_T 가 실제의 V_T 와 다를 경우, 계면 전하가 존재하거나 기관과 표면 근처의 도핑 정도가 다를 수 있다. 고주파 C-V 곡선에서 MOS 커패시터가 최소치 C_{\min} 에 도달

하는 전압이 문턱 전압 V_T 인데, 이때 반전층이 생겨나기 시작한다. V_T 는 다음과 같이 주어지며, 여기서 Q_d 는 공핍층 내의 공간 전하의 양이다 [15].

$$V_T = 2\phi_F + Q_d / C_{OX} = 2\phi_F + \frac{1}{C_{OX}} \sqrt{4\epsilon_{Si}\phi_F q N_A} \quad (9)$$

위의 식으로부터 주어진 C_{OX} 즉 T_{OX} 에 대해 N_A 가 증가할수록 C_{min} 이 증가하고도 V_T 도 증가함을 알 수 있다. 한편 N_A 를 일정하게 하고도 T_{OX} 를 변화 시켜도 비슷한 양상을 볼 수 있는데, 이로부터 V_T 는 N_A 와 T_{OX} 의 공동의 함수임을 알 수 있다. 한편 N_A 와 T_{OX} 가 다 클 경우는 해석이 어려워지는데, 이 경우는 C_{min} 는 C_{OX} 와 크게 다르지 않으며 높은 전압에서만 강한 반전이 일어난다. N형 반도체의 C-V 곡선은 P형 반도체의 C-V 곡선과 중앙의 커패시턴스 축을 중심으로 하여 대칭인 모양이다.

이상적인 경우에는 $V_{FB} = 0$ 이지만, 실제로는 게이트 금속과 도핑된 실리콘 기판과의 일함수 차이(ϕ_{MS}), 실리콘-산화막 계면 고정 전하, 산화막 내의 유동 전하 등의 영향으로 V_{FB} 의 값이 0이 아니다. 특히 유동 전하는 고정 전하와 비슷한 영향을 나타내나, 높은 온도에서 전장에 의해 움직일 수 있으므로 C-V 곡선에 예상할 수 없는 영향을 나타낸다. 이들 요인의 영향 때문에 $V_{FB} = 0$ 이 아닌 값을 가지며, 구체적인 V_{FB} 의 값은 다음과 같이 주어진다.

$$V_{FB} = \phi_{MS} - \frac{Q_f}{C_{OX}} - \frac{Q_m}{C_{OX}} - \frac{Q_{ot}}{C_{OX}} \quad (10)$$

여기서 Q_{ot} 는 계면 포획 전하이다 [15]. 그리고 약간의 계산을 거치면 Q_f , Q_m , N_A 또는 N_D , C_{FB} 등도 얻을 수 있다. 좋은 커패시터는 (111) 실리콘에 대하여 $Q_f/q < 2 \times 10^{11} \text{ atom/cm}^2$ 이 되며 (100) 실리콘인 경우에는 $Q_f/q < 3 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ 정도이다 [16].

Ⅲ. 실험 및 방법

1. UV-assisted PECVD 장치 구성

본 연구에서 사용된 장비는 Fig. 4와 같은 UV-assisted PECVD system으로써 반응로, ICP용 안테나, rf 전원 등으로 구성된 반응부와 진공 배기부, 그리고 반응가스를 주입 시켜주는 가스 주입부 그리고 UV-source로 나누어져 있다.

UV-source는 sulfur (S) powder를 석영구에 봉입한 후 마이크로파로 방출시켜 발생토록 하였으며, Fig. 4에서 보는 것과 같이 CCP와 ICP원 사이에 위치하도록 하였다. 여기서 유량은 Mass Flow Controller (MFC)로 제어하도록 되어있다. rf 발전기의 주파수는 13.56 MHz 주파수에서 최대 1.2 kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 장치를 사용하였다. 증착 공정 중 초기진공도는 10^{-3} Torr가 되도록 하였다.

2. 나노 기공 구조를 갖는 SiOC(-H) 박막 형성

기판은 *p*-type (100) Si 웨이퍼를 사용하였으며, 표면의 유기물과 자연 산화막을 제거하기 위해 10:1 HF 용액에서 세척하였다. Precursor는 Fig. 5와 같은 구조의 DMDMS를 사용하고 산화제로 O₂를 사용하였다. 그리고 증착 조건은 Table 1과 같이 [DMDMS/(DMDMS+O₂)]에 대한 유량비를 10 %에서 100 %까지 변화시켜 증착하였으며, rf power는 precursor가 충분히 헤리될 수 있는 700 W로 고정하였다. 반응 챔버의 초기 진공도는 10^{-3} Torr로 하였고, 박막을 형성할 때의 진공도는 300 mTorr로 고정하였다. 그리고 같은 조건하에 UV-light를 플라즈마 발생과 동시에 조사되도록 하여 증착된 SiOC(-H) 박막의 조사 전·후를 비교 분석하였다.

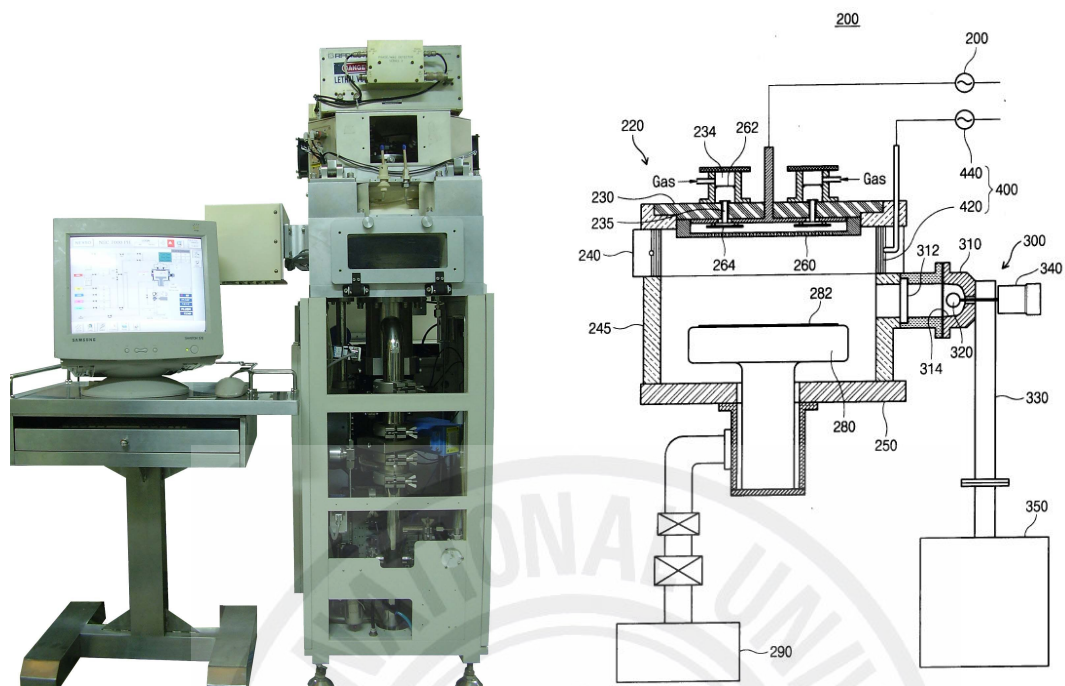


Fig. 4. A schematic diagram of UV-assisted PECVD system.

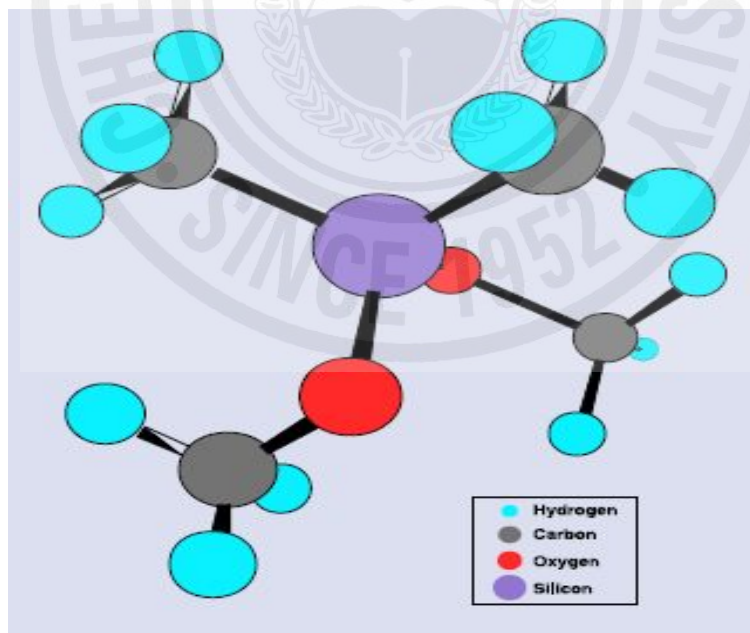


Fig. 5. A molecular structure of DMDMS
(dimethoxydimethylsilane: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$)

Table 1. The formation condition of the SiOC(-H) thin film.

Plasma Source	CCP
rf power (W)	700 W, 13.56 MHz
Total flow rate	100 sccm
O ₂ gas flow rate	0 ~ 100 sccm
DMDMS gas flow rate	10 ~ 100 sccm
UV wavelength	225 ~ 500 nm
Initial pressure	~ 10 ⁻³ Torr
Working pressure	300 mTorr
Deposition time	7 min.
Substrate Temperature	RT
Gas line Temperature	70 °C
Wafer	<i>p</i> -type Si(100)

3. 박막의 특성 평가 방법

1) 플라즈마의 radical 특성

플라즈마 상태에서의 이온 및 활성종들의 거동을 확인하기 위한 방법으로 OES (CVI, SM-240)를 사용하여 유량비와 UV 조사 전·후의 방출강도에 대한 각각의 이온 및 활성종들의 밀도를 비교 분석하였다.

2) 두께 측정

유량비와 UV 조사 전·후 형성된 SiOC(-H) 박막을 FESEM (JEOL, JSM-6700F)을 이용하여 단면 및 표면 사진으로부터 표면의 특성 및 증착속도, 균일성을 비교 분석하였다.

3) 화학적 결합구조 분석

유량비와 UV 조사 전·후 형성된 SiOC(-H) 박막을 FTIR (Bruker, IFS-66/S)로서 O-Si-O, Si-O-C 그리고 Si-CH₃ 등의 bonding mode와 SiOC(-H) 박막의 저유전 특성의 가장 중요한 요소인 탄소를 면적 비를 환산하는 방식으로 탄소 함량을 계산하였다. 이때 측정하는 영역은 500 ~ 4000 (cm⁻¹)의 영역에서 스펙트럼을 분석하고, Si-O-C와 O-Si-O asymmetric stretching mode의 분석으로부터 SiOC(-H) 박막의 조성비 및 유전상수와의 관계를 조사하였다.

4) 전기적 특성 분석

유량비와 UV 조사 전·후 형성된 SiOC(-H) 박막의 유전상수, 누설 전류, 항복 전압 등을 측정하기 위해 MIS 구조의 커패시터를 제작하였다. 이 구조에서의 전극은 알루미늄(Al)으로 진공 증착 하였으며 전극의 단면적은 2×10^{-3} cm²로 dot mask를 이용하여 3000 Å 정도의 두께로 증착하였다. I-V 특성 조사에서 인가전압은 100 V까지 변화 시켰으며, C-V 특성 조사에서는 -50 V ~ 50 V 로 sweep하였다. 이 때 전압에 부가되는 캐리어 신호의 주파수는 1 MHz이다.

IV. 결과 및 고찰

1. UV-assisted 플라즈마의 radical 특성

Fig. 6은 이온 및 활성종들의 거동을 확인하기 위해 OES로 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비에 따른 UV 조사 전·후의 방출 강도를 나타낸 측정결과이다. 인가된 rf power는 700 W였으며 working pressure는 300 mTorr로 유지하였다. 그림에서 나타난 것과 같이 많은 활성종들이 측정되었는데 이러한 활성종들은 precursor 내부의 Si(OCH₃)₂ 또는 Si(CH₃)₂가 플라즈마를 발생시키면서 해리되고, O와 결합되면서 나타난다. UV를 조사하지 않았을 때의 활성종들은 각각 OH (306.36 nm), CH (431 nm), CO (450.89 nm, 485.53 nm), C₂ (516.5 nm), SiH₂ (552 nm), H₂ (602 nm), H_α (656.3 nm), 그리고 O (844 nm)등이 측정되었다. 그리고 UV를 조사하였을 때 측정된 결과를 보면, UV를 조사하지 않았을 때의 활성종들과 더불어 CO (360 nm), C₃ (405 nm), H (434 nm) 등의 새로운 활성종들이 측정되었다 [3-5]. 따라서 UV 조사로 인해 보다 많은 활성종들을 생성한다고 볼 수 있다.

Fig. 7은 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비에 따른 활성종들의 방출강도이다. 활성종들의 방출강도는 다음의 관계식으로부터 계산하였다.

$$I \propto k [n_p A]$$

여기서 I는 방출강도, k는 비례상수, n_p는 플라즈마 밀도, 그리고 A는 이온 및 활성종들의 밀도를 의미한다. [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 감소할수록 거의 모든 활성종들의 방출강도는 증가하고 있다. 이것은 O 내부의 전자들이 플라즈마에 의해 O 원자에서 떨어져 나와 자유전자가 되고, 이러한 자유전자들은 또다시 DMDMS에 의해 발생하는 활성종들과 충돌에 의해 전자와 이

온을 생성하게 된다. 이러한 반응이 계속적으로 일어나게 됨으로써 O_2 유량이 증가할수록 플라즈마 내부의 이온 및 활성종들의 밀도는 증가하는 것으로 여겨진다. 그러나 [DMDMS/DMDMS+ O_2] 유량비가 30 % 기점으로 거의 모든 활성종들의 방출강도는 다시 감소하였으나 CO 성분의 방출강도는 계속 증가하였다. 그리고 O 성분의 방출 강도는 변함없이 계속하여 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 다른 활성종들에 비해 상대적으로 C과 O의 반응확률이 증가하면서 CO_n 의 양이 많아지고 결국 CO, CO_2 형태로 밖으로 배기되어지는 것으로 생각되어진다. 따라서 유량비가 30 %일 때, O 성분이 DMDMS가 가지고 있는 다른 활성종들과 배기 없이 충분히 결합되어진 결과라 생각한다.



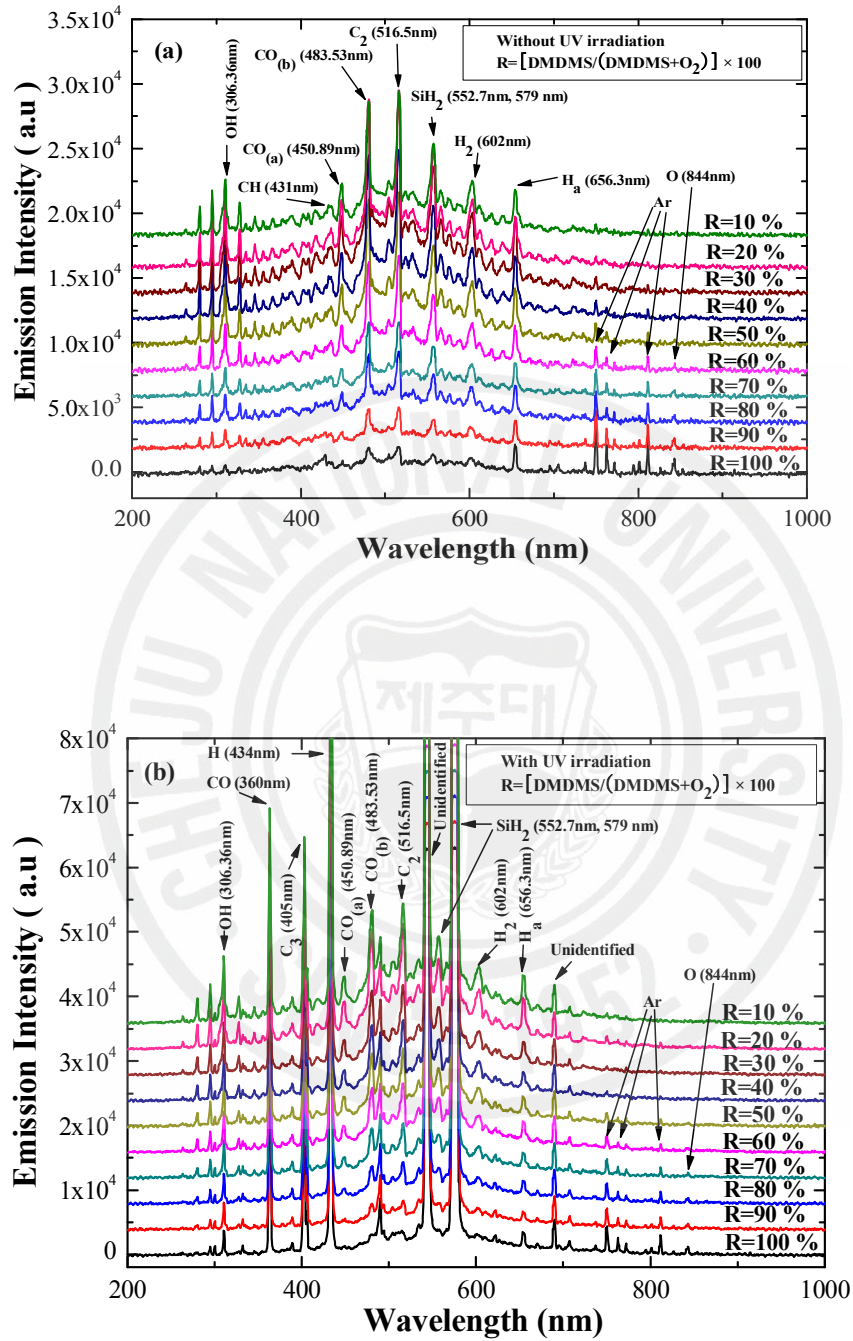


Fig. 6. Emission intensity of the plasma : (a) without and (b) with UV irradiation, as a function of $[\text{DMDMS}/(\text{DMDMS} + \text{O}_2)]$ flow rate ratios.

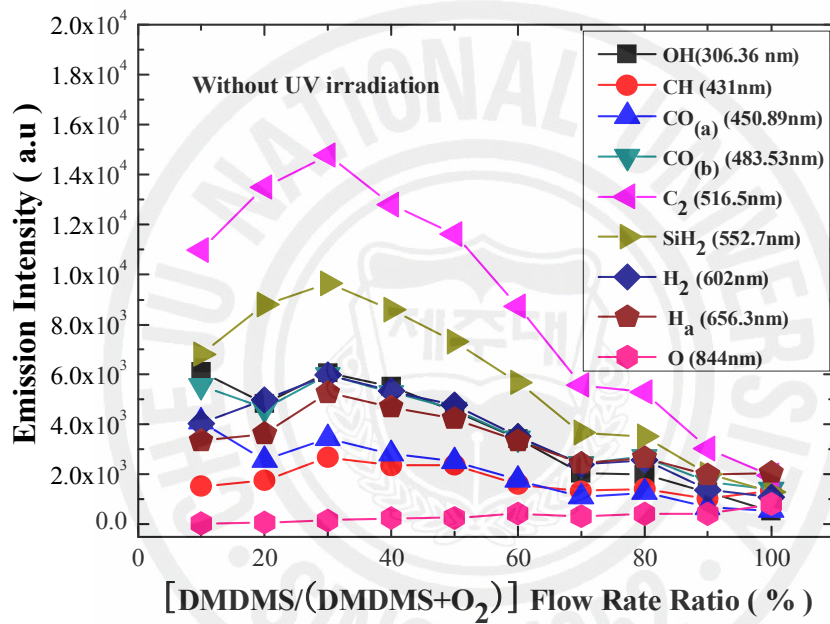


Fig. 7. Emission intensity of Species in the plasma as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

Fig. 8과 Fig. 9는 SiOC(-H) 박막 형성에 관여하는 OH (306.36 nm), CH (431 nm), CO (450.89 nm), H₂ (602 nm), H_α (656.3 nm), 그리고 O (844 nm) 활성종들을 유량비에 따른 UV 조사 전·후의 방출 강도를 나타낸 그림이다. OH, CO, CH 활성종들의 방출강도는 UV 조사 전 보다 상대적으로 크게 증가하였지만, H₂, H_α, O 활성종들의 방출강도는 약간 증가하는 결과를 보였다. 전체적으로 각 활성종들의 방출강도는 UV를 조사하지 않았을 때보다 UV를 조사하였을 때 상대적으로 증가하였고, UV 조사 전처럼 유량비가 30 % 기점으로 방출 강도가 감소하는 경향은 보이지 않았다. 이것은 UV를 조사한 경우의 플라즈마는 precursor가 UV와 반응하여 더 많은 해리를 일으키고 플라즈마 내부의 밀도 증가로 이어진다. 즉, CO, CH 등의 활성종들의 밀도를 증가시키기 때문이다. 그리고 박막의 유전상수 증가의 원인이 되는 H₂, H_α 활성종들의 밀도는 UV 조사 후 그 증가폭이 크지 않아 상대적으로 박막의 밀도를 낮추는 C과 관련된 CO, CH 등의 활성종들이 증가하면서 박막의 유전상수 감소로 이어진다. 따라서 UV 에너지를 조절함으로써 플라즈마 내부의 활성종들의 제어가 가능하다는 것을 의미하며 특히, 유전상수와 관계된 결합인 Si-C 혹은 Si-O 활성종 및 이온들의 밀도를 적절하게 조절할 수 있다.

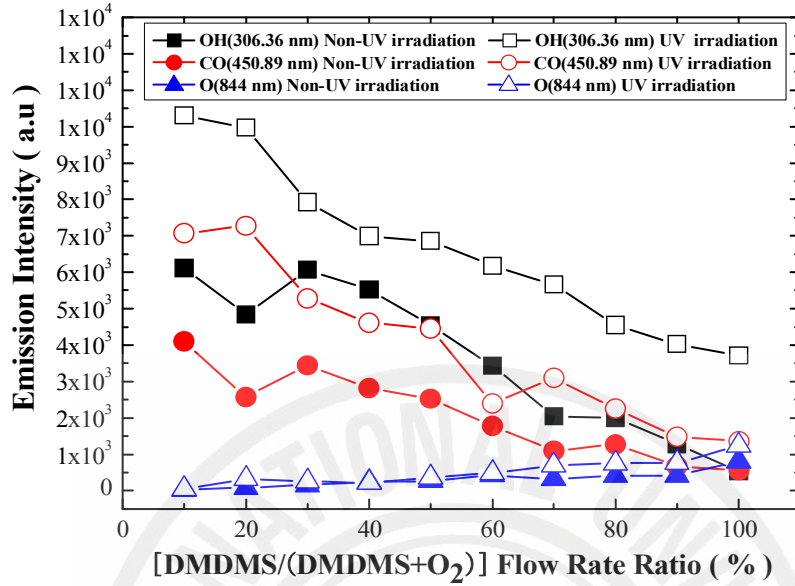


Fig. 8. Emission intensity of the OH, CO and O species in the plasma without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

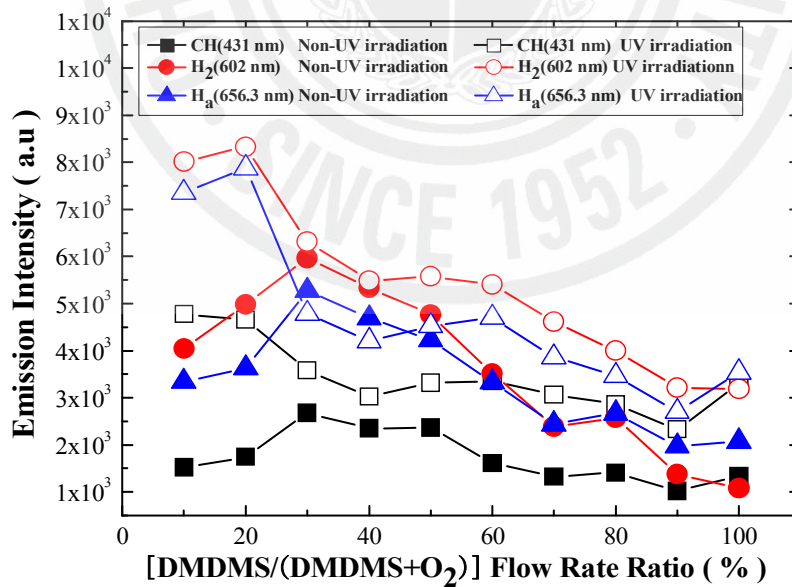


Fig. 9. Emission intensity of CH, H₂ and H_α species in the plasma without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

2. SiOC(-H) 박막의 증착속도 및 균일도 분석

Fig. 10은 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비에 따른 UV 조사 전·후의 SiOC(-H) 박막의 증착률을 조사한 것이다. [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비를 10 %에서 100 %까지 변화시켰을 때 유량비가 증가할수록 증착률은 133.6 nm/min에서 57.82 nm/min으로 감소하는 것으로 조사되었다. 이것은 앞서 OES 측정결과에서 정리한 바와 같이 O 내부의 전자들이 플라즈마에 의해 O 원자에서 떨어져 나와 자유전자가 되고, 이러한 자유전자들은 또다시 DMDMS에 의해 발생하는 활성종들과 충돌에 의해 전자와 이온을 생성하게 된다. 이러한 반응이 계속적으로 일어나게 됨으로써 O₂ 유량이 증가할수록 플라즈마 내부의 이온 및 활성 종들의 밀도는 증가하면서 증착률 또한 증가하는 것으로 플라즈마 내의 활성종들의 밀도와 연관 지어 생각할 수 있다. 그리고 증착률은 일반적으로 rf power와 플라즈마 밀도에 의존하는 것으로 알려져 있다. rf power와 플라즈마 밀도가 증가하면 증착률은 증가한다. 또한 위의 결과로부터 precursor의 혼합 비율 역시 증착률의 함수로 규정할 수 있다. 그리고 UV 조사 전·후를 비교했을 때 UV를 조사하지 않았을 때 보다 증착률은 약 10 nm/min 높아지는 것으로 조사되었다. 이것은 Fig. 8과 Fig. 9의 결과와 일치하는 것으로 플라즈마 내부의 전자들이 UV에 의해 UV를 조사하지 않은 경우보다 높은 준위의 에너지로 들뜨게 되고, 이러한 들뜬 전자들에 의한 충돌로 인해 이온화율을 증가시킨다. 즉, UV를 조사하지 않았을 때 보다 UV를 조사 했을 때, 플라즈마내의 이온 및 활성종들의 밀도가 상대적으로 증가하기 때문이다.

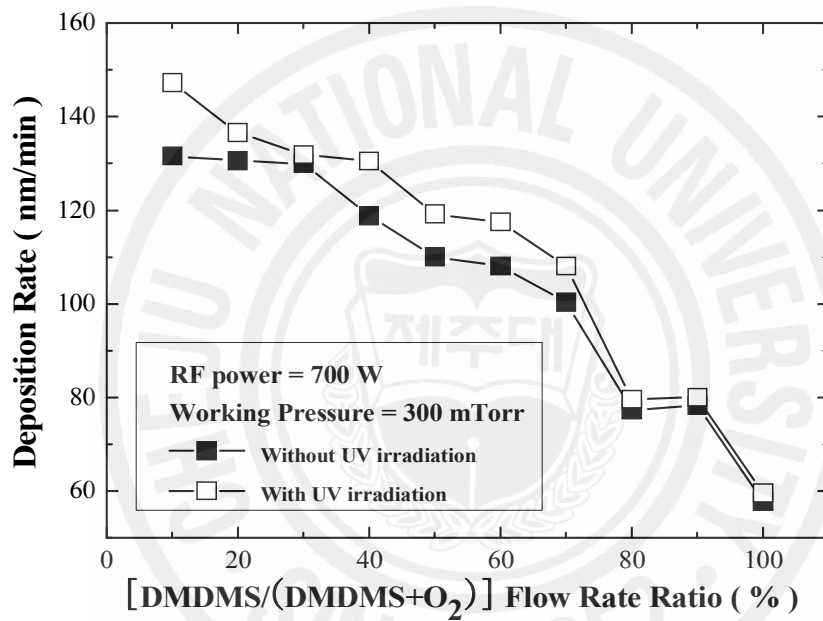


Fig. 10. The deposition rate of SiOC(-H) films with and without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

Fig. 11은 rf power를 700 W로 고정하고 working pressure를 300 mTorr로 유지하여 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 100 %에서의 UV를 조사하지 않았을 때 증착된 SiOC(-H) 박막의 FESEM 단면 사진이다. UV를 조사하지 않았을 때 증착된 박막은 약 407 nm의 두께로 균일하게 증착되었다.

Fig. 12는 rf power를 700 W로 고정하고 working pressure를 300 mTorr로 유지하여 [DMDMS/DMDMS+O₂]의 유량비가 100 %에서 UV를 조사하였을 때 증착된 SiOC(-H) 박막의 FESEM 단면 사진이다. UV 조사 후의 증착된 박막은 419 nm의 두께로 균일하게 증착되었다. UV 조사 전·후 SiOC(-H)/Si(100) 계면의 경계는 명확하였으며, 증착된 SiOC(-H) 박막은 비정질로 증착되었음을 보여준다.





Fig. 11. The cross-sectional FESEM image of SiOC(-H) film without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratio of 100 %.

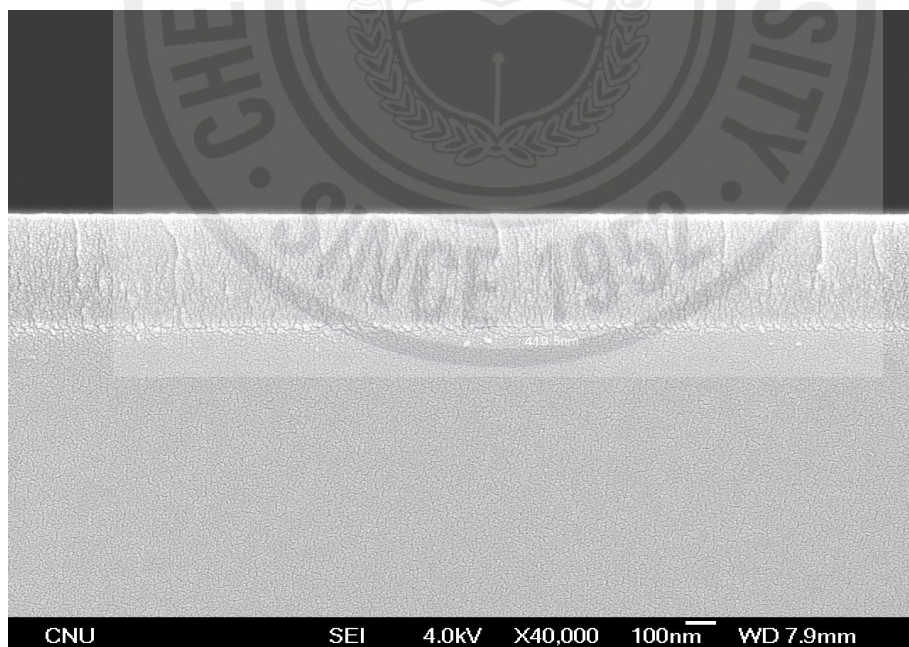


Fig. 12. The cross-sectional FESEM image of SiOC(-H) film with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratio of 100 %.

3. SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석

Fig. 13은 working pressure를 300 mTorr로 유지하고 인가되는 rf power를 700 W로 고정하여 [DMDMS/(DMDMS+O₂)] 유량비가 10 %에서 100 %까지 변화 시키면서 UV를 조사하지 않은 경우에 증착된 SiOC(-H) 박막에 대한 FTIR 스펙트럼이다. 그림에서 보는 것과 같이 890 cm⁻¹, 1270 cm⁻¹ 근처에서 Si-CH₃ bonding mode가 보이고 있으며 CH_n mode가 790 cm⁻¹, 2970 cm⁻¹ 근처에서 그리고 Si-O-Si bonding mode가 950 cm⁻¹ 과 1250 cm⁻¹사이에서 나타났다. 그리고 수분으로 보이는 OH mode가 1420 cm⁻¹, 3720 cm⁻¹ 근처에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 증착된 박막이 전형적인 SiOC(-H) 박막임을 확인할 수 있다 [6,7]. Wavenumber가 950 cm⁻¹ 에서 1250 cm⁻¹ 영역에서 나타난 피이크의 모양은 Si-O-Si와 Si-O-C bond가 중첩된 것이고, 이러한 중첩된 피이크는 SiOC(-H) 박막이 나노 기공을 함유하고 있음을 나타내는 것이다 이러한 나노 기공은 박막의 밀도를 감소시키면서 유전상수를 감소시키는 원인이다 [12].

Fig. 13(a)와 Fig. 13(b)를 비교하여 보면 유량비가 증가할수록 Si-O-C bond 피이크의 강도가 증가됨을 알 수 있다. 이것은 CH₃ 성분이 Si-O-Si bond를 깨고 Si-O-C bond로 결합됨을 의미한다. 그리고 결합된 Si-CH₃ bond는 terminate되므로 기공이 생성 되는 것이다. 한편 O₂의 유량이 증가함에 따라 Si-O-Si 비대칭 stretching mode의 강도가 Si-O-C stretching mode의 강도에 비해 증가함을 보여주고 있다. 이것은 O의 함량이 C의 함량보다 상대적으로 증가한다는 것인데 박막의 유전상수는 높을 것으로 예상된다. OH mode는 DMDMS 유량이 증가할수록 줄어드는데 이것은 반대로 O₂의 유량이 감소하면서 DMDMS 내의 H와 결합되어질 확률이 떨어지는 것으로 생각된다. 그리고 일반적으로 Si-CH₃ bond를 가지는 물질은 Si-H bond의 물질보다 열적 안정성이 뛰어난 것으로 보고되고 있으며 이러한 OH mode는 박막의 유전 상수를 증가시키는 요소이다 [8,9].

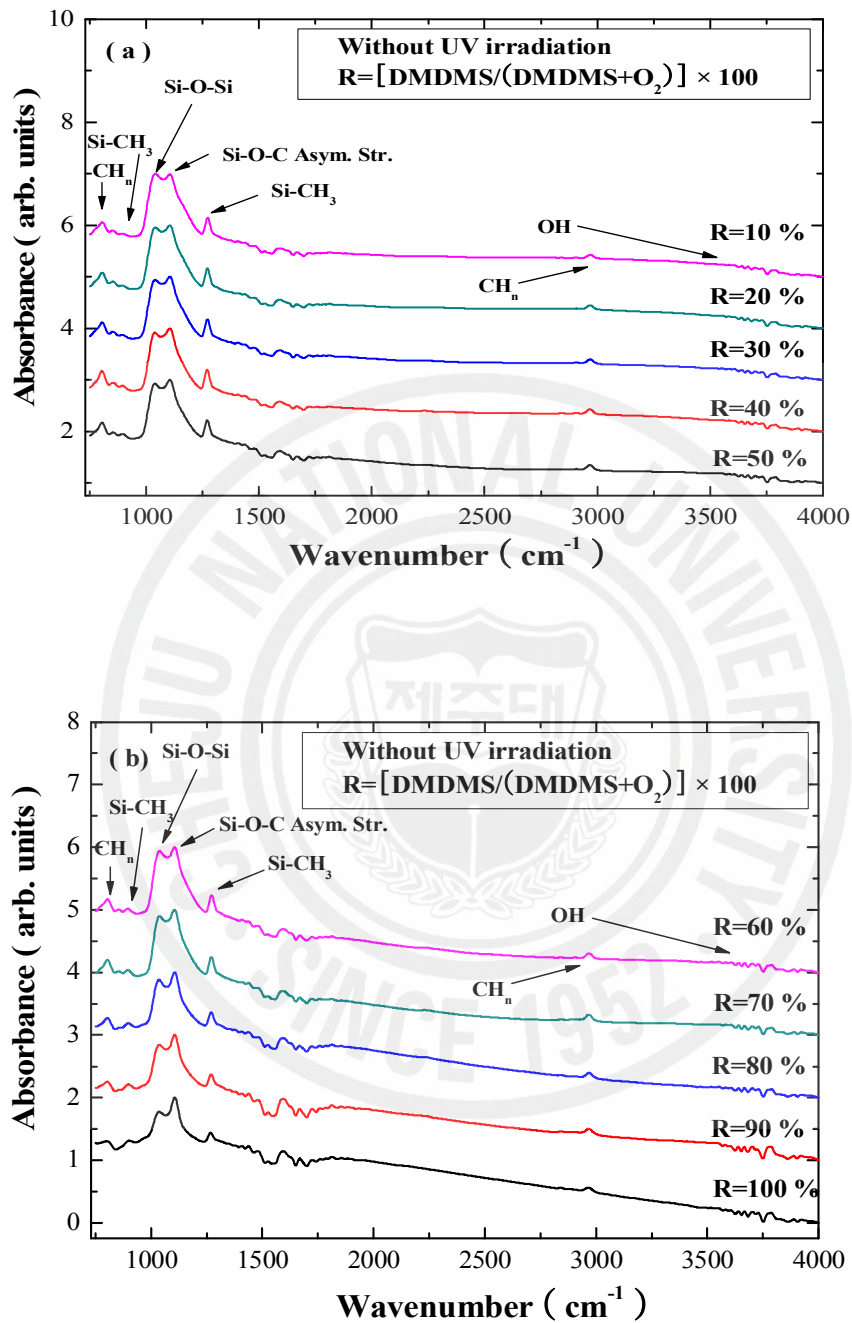


Fig. 13. FTIR spectra of the SiOC(-H) films prepared without UV irradiation with $[\text{DMDMS}/(\text{DMDMS} + \text{O}_2)]$ flow rate ratios of (a) 10, 20, 30, 40 and 50 %, and (b) 60, 70, 80, 90 and 100 %.

Fig. 14는 working pressure를 300 mTorr로 유지하고 인가되는 rf power를 700 W로 고정하여, [DMDMS/(DMDMS+O₂)] 유량비가 10 %에서 100 %까지 변화 시키면서 UV를 조사한 경우에 증착된 SiOC(-H)박막에 대한 FTIR 스펙트럼이다. 그림에서 보는 것과 같이 1270 cm⁻¹, 890 cm⁻¹ 근처에서 Si-CH₃ bonding mode가 보이고 있으며 CH_n mode가 790 cm⁻¹, 2970 cm⁻¹ 근처에서 그리고 Si-O-Si bonding mode가 950 cm⁻¹ 과 1250 cm⁻¹사이에서 나타났다. 그리고 수분으로 보이는 OH mode가 1420 cm⁻¹, 3720 cm⁻¹근처에서 나타남을 확인할 수 있는데 UV를 조사하지 않았을 때와 동일한 피이크와 bonding mode를 갖는다. 그러나 890 cm⁻¹근처에서 나타난 Si-CH₃ bond의 피이크의 강도는 UV를 조사한 시료에서 다소 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 Si-O-Si 와 Si-O-C bond의 피이크는 UV를 조사한 경우와 조사하지 않은 경우에서 큰 변화가 없는 것으로 보인다. 하지만 Fig. 15와 같이 유량비가 40 %일 때의 FTIR 스펙트럼을 Gaussian fitting한 결과를 보면 1020 cm⁻¹근처에서 Si-O-Si 비대칭 stretching mode의 피이크가 보이고 있으며 1055 cm⁻¹근처와 1103 cm⁻¹근처에서 각각 Si-O-C 비대칭 stretching mode의 ring link mode의 피이크와 open link mode의 피이크들이 나타났다[10]. 그리고 1140 cm⁻¹ 근처에서 Si-O-C cage link mode도 보이고 있다[11]. UV를 조사하여 증착한 경우 Si-O-C cage link와 Si-O-C ring link의 피이크의 강도가 UV를 조사하지 않았을 때보다 그 강도가 증가한다. 이것은 Si⁺, CH_n⁺ 등의 라디칼이 UV를 조사하지 않았을 때보다 그 양이 증가하여 나타나는 현상으로 생각된다. 또한 UV를 조사하여 SiOC(-H) 박막을 증착하면, Si-C 혹은 Si-O 등의 라디칼 등을 선택적으로 plasma 내부에 생성시킬 수 있고 원하는 물리·화학적 특성을 가진 박막의 증착 또한 가능하다는 것을 의미한다.

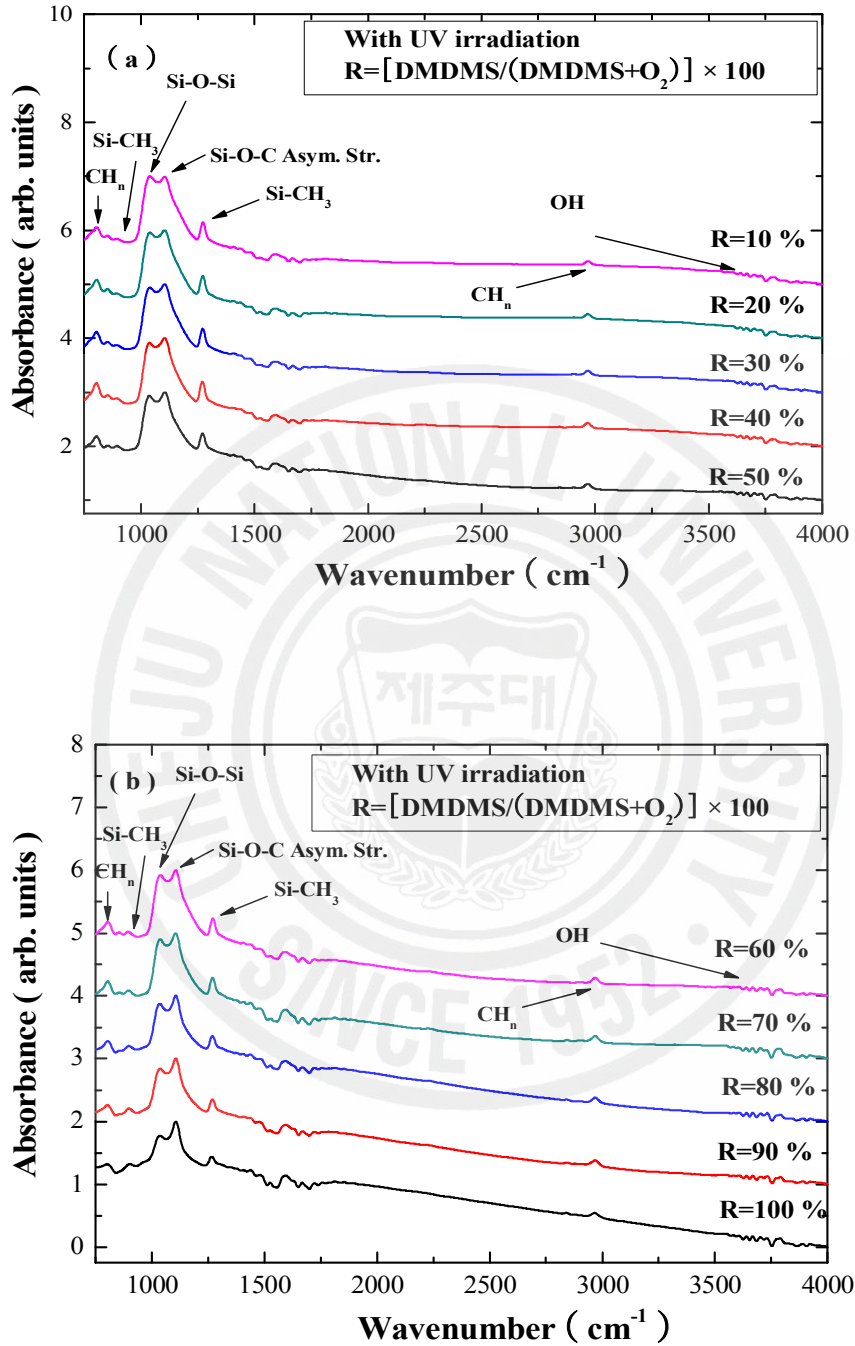


Fig. 14. FTIR spectra of the SiOC(-H) films prepared with UV irradiation with $[\text{DMDMS}/(\text{DMDMS} + \text{O}_2)]$ flow rate ratios of (a) 10, 20, 30, 40 and 50 %, and (b) 60, 70, 80, 90 and 100 %.

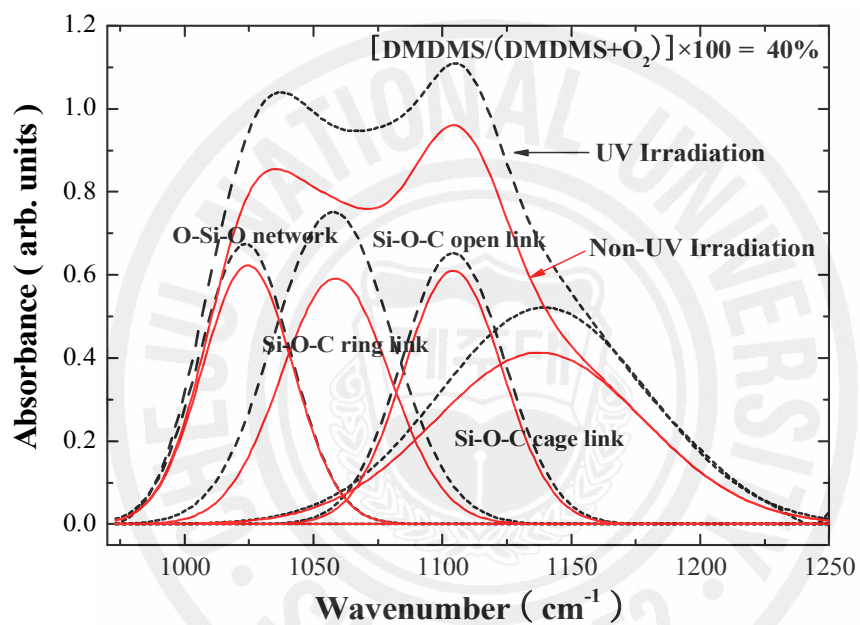
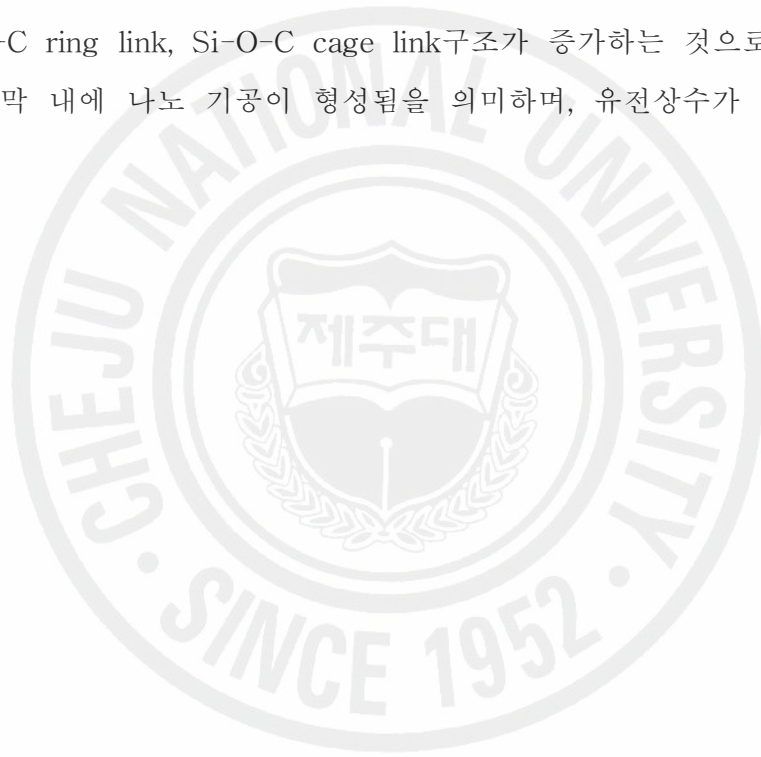


Fig. 15. Deconvolution of Si-O-C bonding mode in the wavenumber range from 950 to 1250 cm^{-1} of SiOC(-H) films prepared without and with UV irradiation.

위의 결과를 좀 더 고찰하기 위해, UV를 조사하기 전·후의 Si-O-C ring link, Si-O-C open link, Si-O-C cage link 그리고 Si-O-Si network mode의 농도를 계산한 결과를 Fig. 16과 Fig. 17에 나타내었다. 이 때 각 피이크 별 농도는 wavenumber가 950 cm^{-1} 에서 1250 cm^{-1} 의 영역에서 Gaussian fitting 하여 각 피이크를 분리하여 계산하였다. UV 조사 전·후 [DMDMS/(DMDMS+O₂)] 유량비가 증가할수록 Si-O-C ring link, Si-O-C cage link의 농도는 증가하는 반면 Si-O-C open link와 Si-O-Si network의 농도는 감소하는 결과를 보였다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 Si-O-Si network 구조에 CH₃ 성분이 결합되면서 Si-O-C ring link, Si-O-C cage link구조가 증가하는 것으로 이것은 SiOC(-H) 박막 내에 나노 기공이 형성됨을 의미하며, 유전상수가 낮아짐을 의미한다.



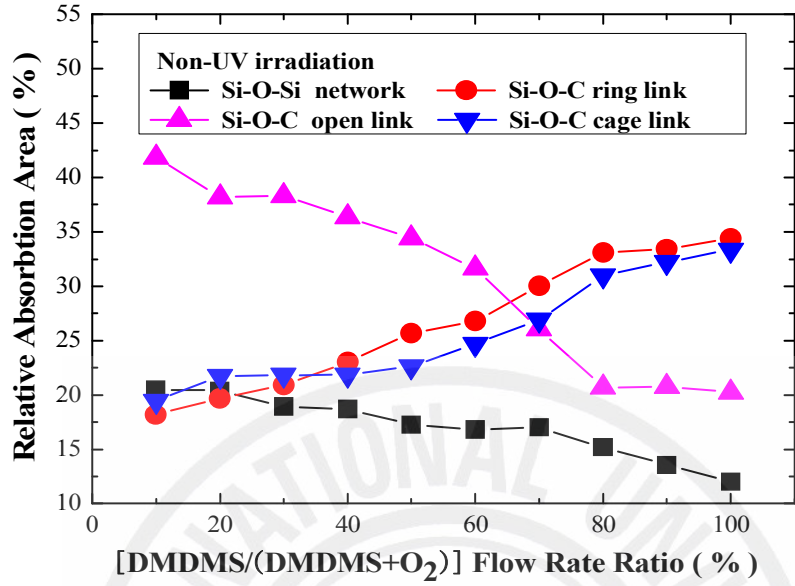


Fig. 16. Relative absorption area of the Si-O-C bonding structure of SiOC(-H) films without UV irradiation as a function of [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratios.

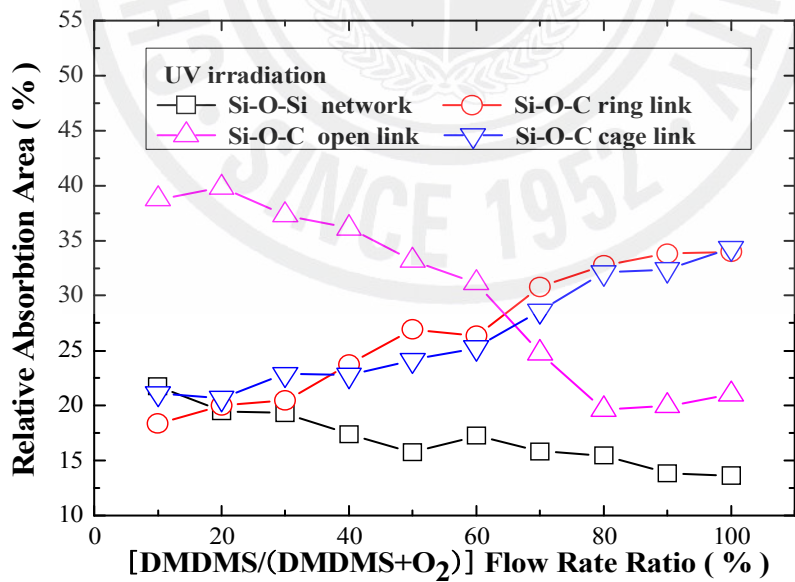


Fig. 17. Relative absorption area of the Si-O-C bonding structure of SiOC(-H) films with UV irradiation as a function of [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratios.

Fig. 18에서 UV를 조사하기 전·후의 Si-O-C ring link, Si-O-C open link, Si-O-C cage link 그리고 Si-O-Si link mode의 농도계산 결과를 비교하였다. UV를 조사한 후의 Si-O-Si link mode의 농도와 Si-O-C ring link 농도는 UV를 조사하기 전과 큰 변화가 없었으나, Si-O-C cage link 농도는 증가하고 Si-O-C open link 농도는 감소하였다. UV를 조사하였을 때 Si-O-C cage link 농도의 증가는 나노 기공의 밀도가 UV를 조사하지 않고 증착한 SiOC(-H) 박막에 비해 증가하는 것으로 생각되어진다. 따라서 UV를 조사하면서 플라즈마를 발생시키면 보다 많은 라디칼들이 생성되어 향상된 SiOC(-H) 박막의 증착이 가능해진다. 또한 열처리를 하였을 경우 나노 기공의 밀도 증가요인으로 보고되고 있다 [12]. 따라서 UV를 조사하여 증착한 SiOC(-H)박막의 Si-O-C cage link 농도는 UV를 조사하지 않을 때 보다 증가하였고, 열처리 하였을 경우 나노 기공의 밀도는 상대적으로 증가할 것으로 예상된다.

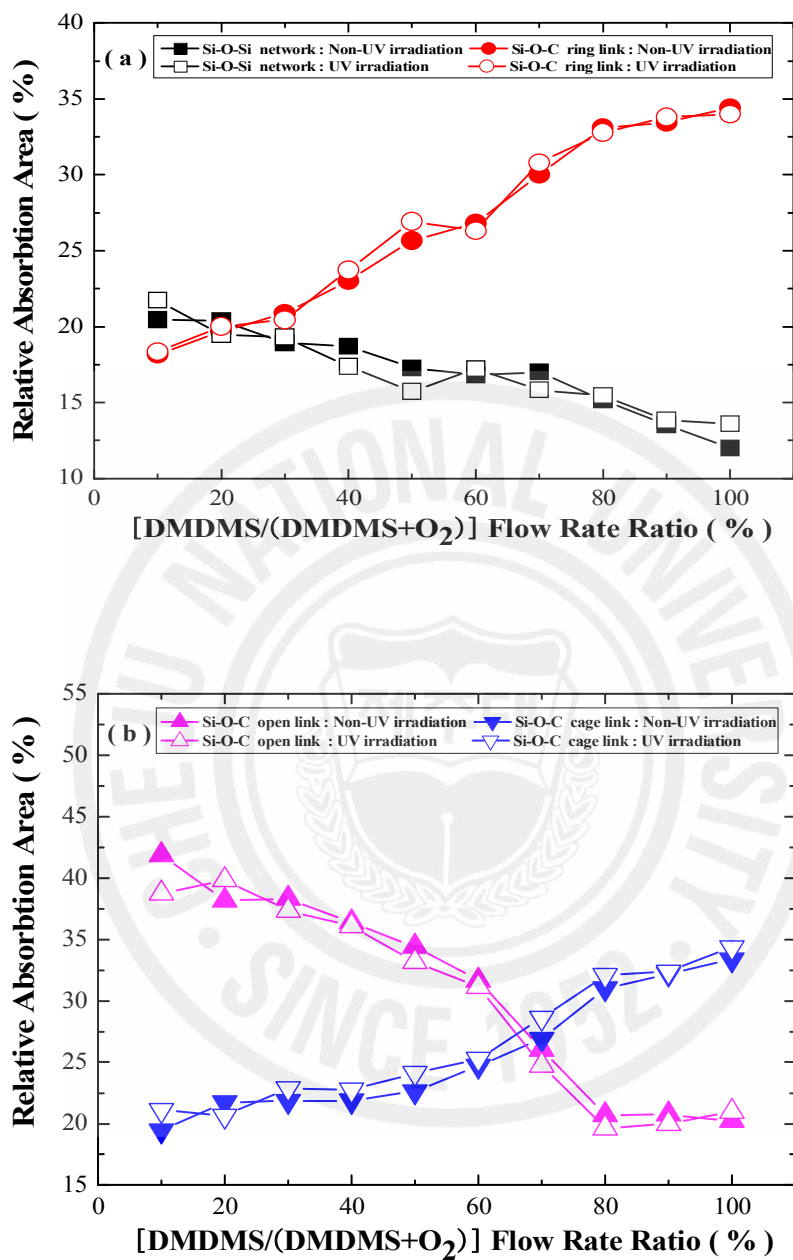


Fig. 18. Relative absorption area of (a) the Si-O-Si network and the ring linked mode of Si-O-C bonding (b) the open linked and cage linked mode of the Si-O-C bonding structure with SiOC(-H) films without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratios.

Fig. 19는 [DMDMS/(DMDMS+O₂)] 유량비를 변화시키면서 UV 조사 전·후에 대한 C 원소의 상대적 농도비이다. 그리고 C 원소의 상대적 농도비는 다음과 같은 식

$$\frac{A_c}{A_c + A_o} \times 100(\%)$$

에 의해 계산되었다. 여기서 A₀는 wavenumber가 950 cm⁻¹에서 1250 cm⁻¹의 영역의 Si-O-C stretching vibration mode의 피이크의 면적이고, A_c는 wavenumber가 888 cm⁻¹에서 1273 cm⁻¹의 영역의 Si-CH₃ stretching vibration mode 피이크 면적이다[13]. UV를 조사하지 않았을 때 증착된 박막은 [DMDMS/(DMDMS+O₂)] 유량비의 증가에 따라 4.32 %에서 7.44 %로 증가하였고 UV를 조사하였을 때의 증착된 박막의 농도비는 4.67 %에서 7.54 %로 UV를 조사하지 않았을 때 보다 C 원소의 상대적 농도비는 증가하였다. Fig. 18과 견주어 볼 때 Si-O-C cage link 농도의 증가에 따라 C 원소의 상대적 농도비 또한 증가하는 것을 알 수 있다.

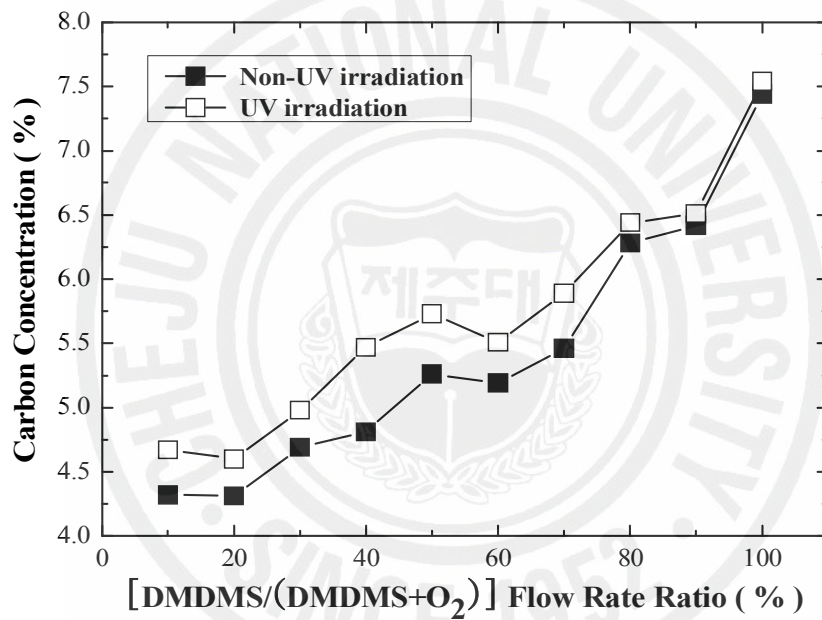


Fig. 19. Relative carbon atomic concentration of SiOC(-H) films without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/(DMDMS+O₂)] flow rate ratios.

4. SiOC(-H) 박막의 전기적 특성

SiOC(-H) 박막의 전기적 특성은 MIS 구조에서 I-V와 C-V 특성으로부터 조사하였다. 이 구조에서의 전극은 알루미늄으로 진공 증착 하였으며 전극의 단면적은 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 로 dot mask를 이용하여 3000 Å 정도의 두께로 증착하였다. C-V 특성 조사에서 인가된 전압은 -50 V ~ 50 V로 sweep하였으며, I-V 특성 조사에서 인가전압은 100 V까지 변화 시켰다. 그리고 C-V 특성 곡선에서 인가 주파수는 1 MHz로 하였다.

Fig. 20은 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 30, 60 그리고 90 % 일 때, UV를 조사하지 않은 경우에 증착된 SiOC(-H) 박막에 대한 C-V 곡선이다. 이러한 C-V 곡선은 인가되는 전압에 따라 세 가지 동작상태 즉, 축적, 공핍, 반전의 세 가지 형태로 표현되며, 그림에서 보듯이 전형적인 p형 기판에 만들어진 MIS 구조의 C-V곡선의 형태를 나타낸다. 유량비가 30, 60 그리고 90 %의 시료에 대해 전기용량은 28, 33, 37 pF로 측정되었다. 그리고 유량비가 증가할수록 C-V곡선은 음전압 영역으로 약간 이동 하였는데 이러한 결과는 실리콘과 SiOC(-H) 박막 계면 사이의 양이온들에 의한 영향으로 보고되고 있다 [15].

Fig. 21는 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 30, 60 그리고 90 % 일 때, UV를 조사한 경우에 증착된 SiOC(-H) 박막에 대한 C-V 곡선이다. 유량비가 30, 60 그리고 90 %의 시료에 대해 전기 용량은 28, 29, 31 pF로 측정되었다. 따라서 UV 조사 전·후를 비교하여 보면 C-V 곡선 이동은 UV를 조사하지 않았을 때와 같이 이동 현상을 보였는데 C-V 곡선의 이동 정도는 UV를 조사하지 않았을 때보다 UV를 조사하였을 때 좀 더 증가하였다. 또한 전기용량은 UV를 조사하지 않았을 때보다 UV를 조사 하였을 때 다소 감소하였으며 이로 인해 유전상수는 감소됨을 알 수 있다.

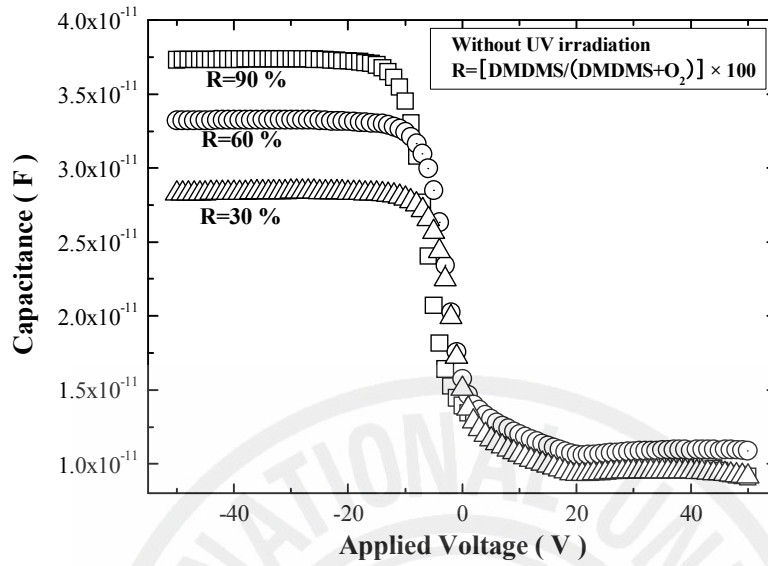


Fig. 20. C-V curve of SiOC(-H) films without UV irradiation as a function of $[\text{DMDMS}/\text{DMDMS} + \text{O}_2]$ flow rate ratios.

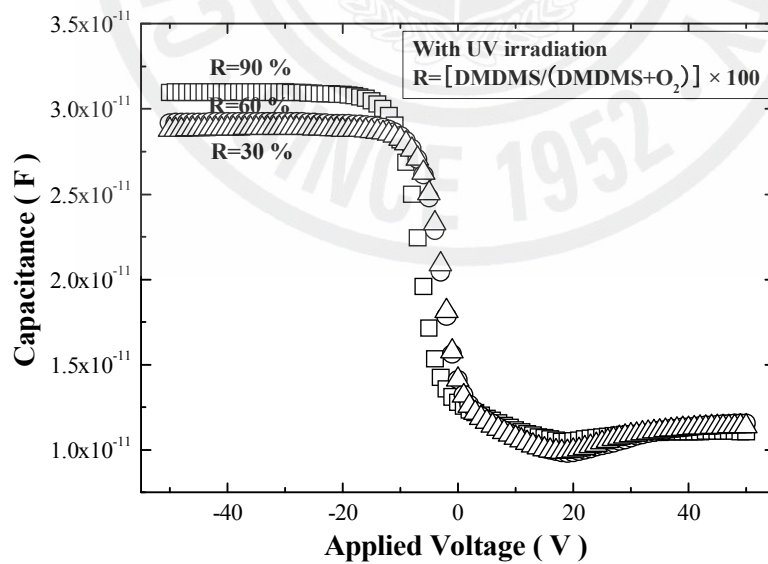


Fig. 21. C-V curve of SiOC(-H) films with UV irradiation as a function of $[\text{DMDMS}/\text{DMDMS} + \text{O}_2]$ flow rate ratios.

Fig. 22은 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비에 대한 UV 조사 전·후의 증착된 SiOC(-H) 박막의 유전 상수 결과를 비교한 것이다. Fig. 23에서 보는 것처럼 유전상수는 유량비가 10 %에서 40 %까지 급격히 감소하는 경향을 보였으나, 유량비가 40 % 이상에서의 유전상수는 미세한 변화가 보였다. 여기서 유량비가 40 % 이하에서 급격한 유전상수의 증가는 40 %기점으로 O₂ 유량이 증가할수록 O와 C의 반응, Si와 O의 반응이 증가하지만 O와 C의 반응은 CO₂ 형태로 배기되어지고 따라서 O와 C의 반응보다 상대적으로 다소 많은 양의 Si와 O의 반응으로 박막이 형성되어 유전상수는 증가하는 것으로 여겨진다. UV를 조사하였을 때 증착된 시료의 유전상수는 UV를 조사하지 않은 시료보다 유량비의 변화에 관계없이 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 Fig. 15, 16, 17 그리고 Fig. 18의 결과와 같이 UV를 조사하여 증착된 시료의 경우 SiOC(-H) 박막 내에 CH₃ 성분에 의하여 나노 기공이 형성되어 유전상수를 감소시키는 것으로 생각된다.

[DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비에 따라 UV를 조사하지 않았을 때, SiOC(-H) 박막의 최소값을 갖는 유전상수는 약 2.2로 계산 되었으며, [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비에 따라 UV를 조사하였을 때, SiOC(-H) 박막의 유전상수는 약 2.1로 계산 되었다. 일반적으로 SiOC(-H) 박막의 유전상수가 감소하는 주된 원인은 박막내부의 -CH_n 성분의 함유량에 의해서 변화한다. 따라서 UV를 조사 하였을 때 플라즈마 내부의 -CH_n 등의 활성종들의 밀도가 증가하고 박막 내부에 C 원소 계열의 성분함량이 증가하기 때문이다.

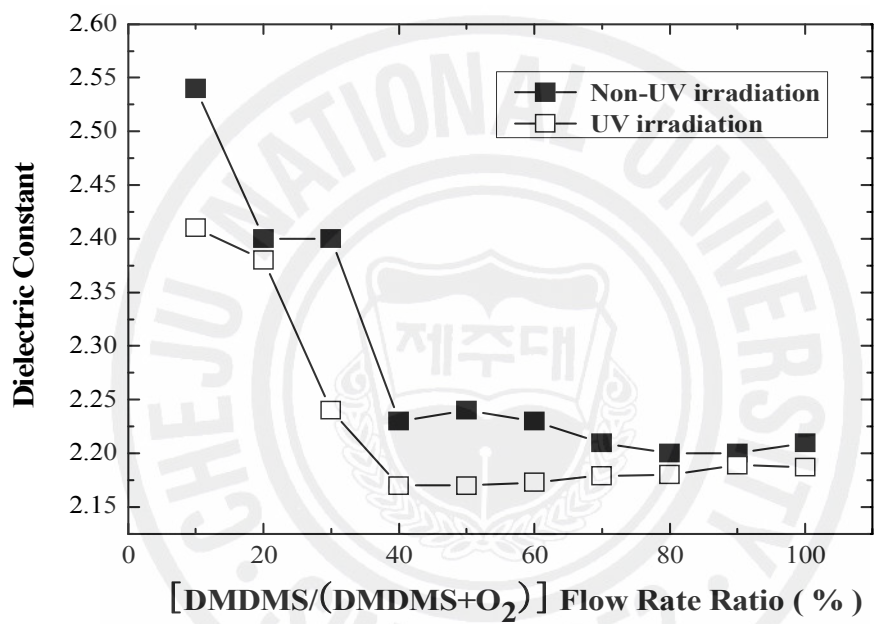


Fig. 22. Dielectric constant of SiOC(-H) films without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

Fig. 23과 Fig. 24는 [DMDMS/DMDMS+O₂]의 유량비에 대한 UV 조사 전·후의 증착된 SiOC(-H) 박막의 평탄 대역 전압과 계면 고정 전하의 영향을 나타낸 그림이다. 평탄 대역 전압은 이론적인 C-V곡선에서 전압이 0인 지점에서의 전기 용량으로부터 구할 수 있다. 계면 고정 전하 밀도는 다음과 같은 식

$$N_f = \frac{C_i \times (-V_{FB} + \Phi_{MS})}{q \times A}$$

에 의해 계산되어 진다 [14]. 여기서 N_f 는 계면 고정 전하 밀도, C_i 는 최대 전기 용량, V_{FB} 는 평탄 대역 전압, Φ_{MS} 는 금속 전극과 실리콘표면의 일함수 차, q 는 전하량, A 는 전극면적이다. 따라서 평탄 대역 전압의 이동 현상은 양전하에 의한 계면 고정 전하의 영향으로 분석된다. 계면 고정 전하는 SiOC(-H) 박막과 실리콘표면에서 200 Å이내의 계면에 있다고 밝혀졌으며, 인가된 전장에 의해 밴드가 휘는 것으로는 충·방전을 하지 않는다. 동일한 공정을 하더라도 [100] 실리콘보다는, [110] 실리콘에, [110] 실리콘보다는 [111] 실리콘에 계면 고정 전하가 많다는 점으로 이 전하는 실리콘 표면의 결정 방향에 의존한다고 알려져 있다 [15]. Fig. 23에서와 같이 UV를 조사하지 않고 증착된 시료의 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 30, 60, 90 % 일 때, 각각의 평탄 대역 전압과 계면 고정 전하 밀도는 -6, -9 그리고 -12 V와 5.37×10^{11} , 1.1×10^{12} 그리고 $8.17 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 로 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 증가할수록 평탄 대역 전압이 음전압 쪽으로 이동하면서 계면 고정 전하는 증가한다. UV를 조사하였을 때의 평탄 대역 전압과 계면 고정 전하의 영향은 Fig. 24에 나타나 있다. UV를 조사하면서 증착된 시료의 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 30, 60, 90 % 일 때, 각각의 평탄 대역 전압과 계면 고정 전하 밀도는 -7, -9 그리고 -9 V와 7.14×10^{11} , 9.16×10^{11} 그리고 $1.05 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 로 UV 조사하기 전과 같은 경향을 보였다. 이것은 박막 계면에 결합되어지지 못한 $(-\text{CH}_3)^+$, $(\text{Si-H})^+$ 등의 양전하가 SiOC(-H) 박막 내 계면에 존재하기 때문이다. UV 조사 전·후를 비교하면 계면 고정 전하는 UV를 조사하지 않았을 때 보다 UV를 조사하였을 때 증가하면서 유전상수는 감소하는 현상을 보였다. 즉 UV 조사로 인한 플라즈마는 C 원소와 관련되어 있는 많은 양이온들을 형성한다고 볼 수 있다.

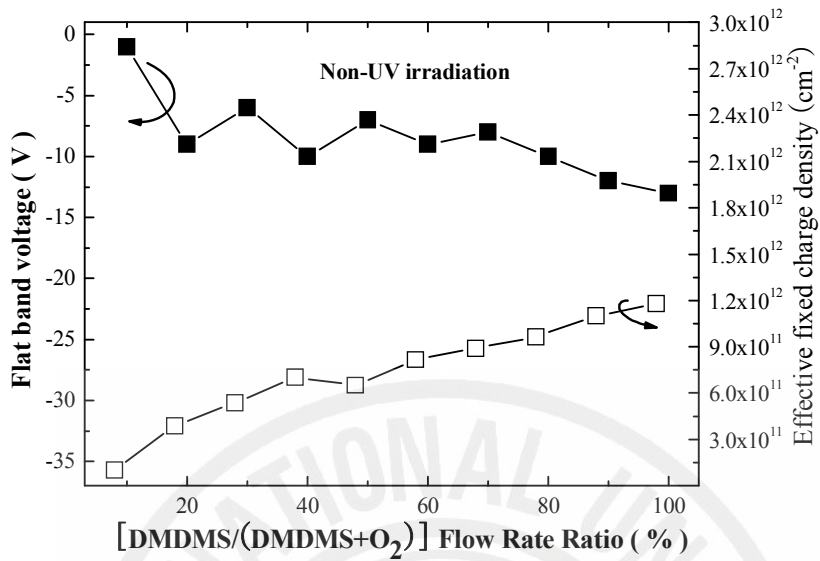


Fig. 23. Flat band voltage and effective fixed charge density of SiOC(-H) films without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

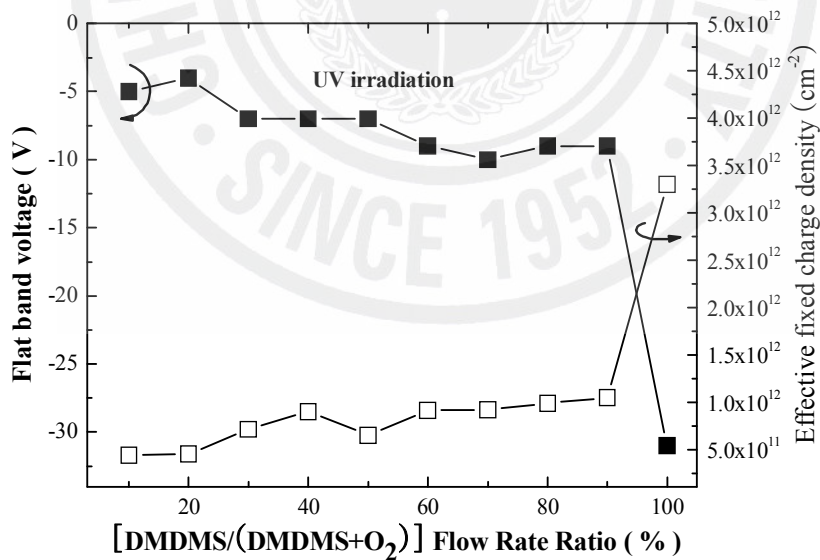


Fig. 24. Flat band voltage and effective fixed charge density of SiOC(-H) films with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

Fig. 25은 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 30, 60 그리고 90 % 일 때, UV를 조사하지 않은 경우에 증착된 SiOC(-H) 박막에 대한 누설 전류 밀도이다. 그림에서 보듯이 유량이 증가할수록 누설 전류 밀도는 증가하였다. 1 MV/cm에서 유량비가 30, 60 그리고 90 % 일 때 누설 전류 밀도는 각각 8.82×10^{-8} , 6.23×10^{-8} 그리고 1.21×10^{-8} A/cm²의 값을 보였다. Fig. 26에서 보듯이 절연 파괴 현상은 유량비가 90 %일 때 나타났는데 그 때의 전기장은 8 MV/cm이다. Fig 26은 [DMDMS/DMDMS+O₂]의 유량비가 30, 60 그리고 90 % 일 때, UV를 조사하였을 경우에 증착된 SiOC(-H) 박막에 대한 누설 전류 밀도이다. 유량비에 따라 큰 차이가 없었으며, 1 MV/cm에서 유량비가 30, 60 그리고 90 % 일 때 누설 전류 밀도는 각각 2.36×10^{-8} , 3.44×10^{-8} 그리고 9.92×10^{-8} A/cm²의 값을 보였다. 절연 파괴 현상은 유량비가 90 %일 때 나타났는데 그 때의 전기장은 9 MV/cm이다.

Fig 27은 [DMDMS/DMDMS+O₂]의 유량비에 대한 UV 조사 전·후의 증착된 SiOC(-H) 박막에 대한 자기장 1 MV/cm에서의 누설 전류 밀도이다. 유량비가 증가할수록 약간의 누설 전류 밀도가 증가하고 절연 파괴 현상을 볼 수 있는데 이것은 상대적으로 유량비가 증가하면서 C의 함량이 많아지고 박막의 밀도는 감소하여 누설 전류 밀도 증가하고 절연 파괴가 일어나는 것으로, 층간 절연막에서 요구되는 전류 특성에 별다른 문제가 없는 것으로 판단된다. 그리고 누설 전류 밀도는 UV를 조사하지 않았을 때보다 UV를 조사하였을 때 감소하는 경향을 보였다. 이것은 SiOC(-H) 박막 내부 구조가 UV를 조사하지 않았을 때보다 안정화되었음을 의미한다.

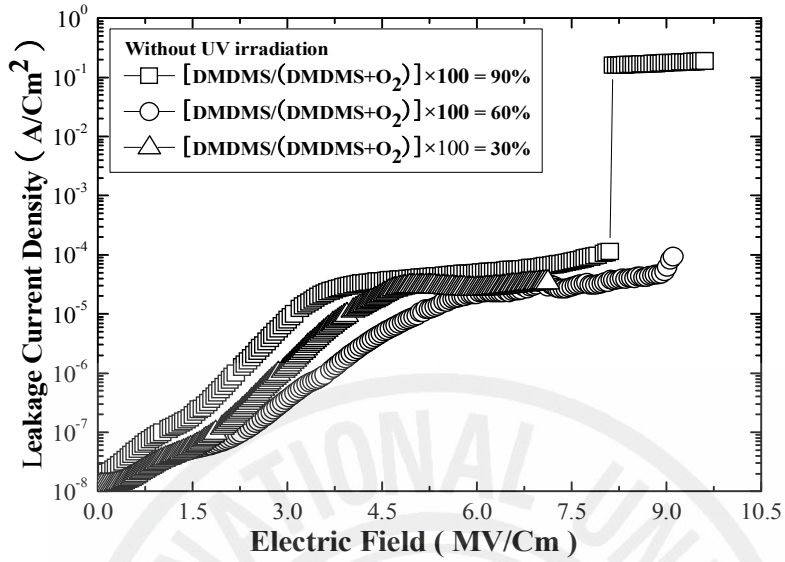


Fig. 25. Leakage current density of SiOC(-H) films without UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

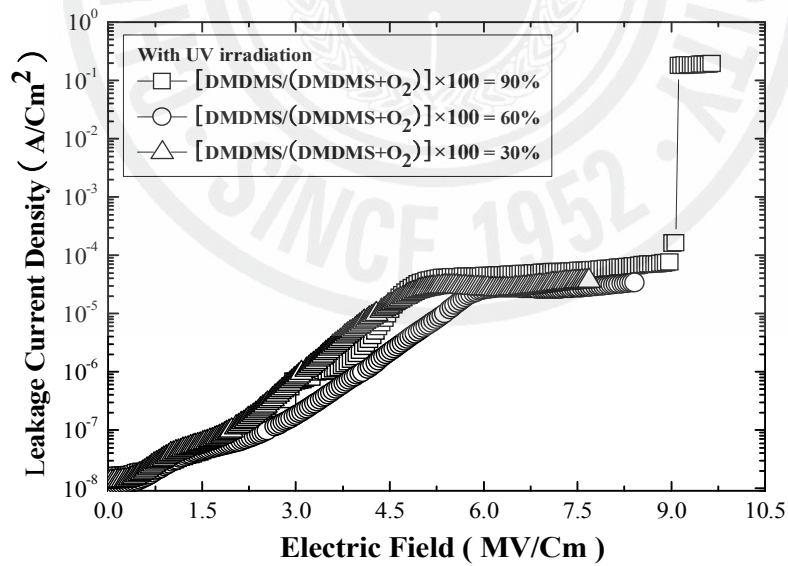


Fig. 26. Leakage current density of SiOC(-H) films with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

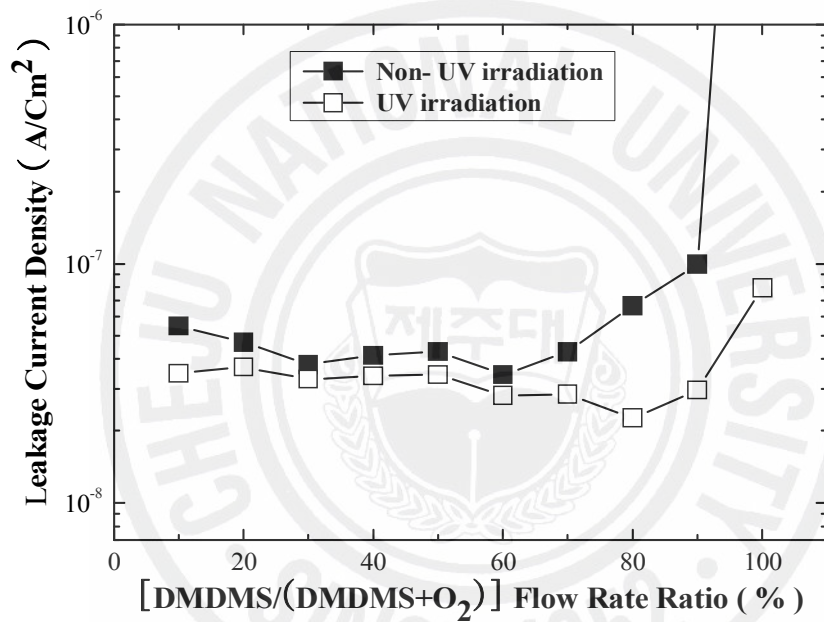


Fig. 27. Leakage current density of SiOC(-H) films without and with UV irradiation as a function of [DMDMS/DMDMS+O₂] flow rate ratios.

V. 결론

본 연구는 Hybrid-type의 물질로 실리콘 산화막에 다량의 탄소가 결합되어 박막 내에 나노 기공 구조를 갖는 SiOC(-H) 박막으로써 DMDMS($\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$) 와 oxygen precursor를 이용하여 UV-assisted PECVD방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성하였다. [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비와 UV 조사 전·후에 따른 SiOC(-H) 박막을 제조하는데 있어 플라즈마 변수와 화학적 구조 변화에 대해 박막의 형성 메카니즘을 분석하고, 전기적으로 안정한 저유전막 형성 기술을 아래와 같이 확립하였다.

1. OES(Optical Emission Spectrometer)측정을 통해 플라즈마내의 이온 및 활성종들의 거동을 확인할 수 있었다. [DMDMS/DMDMS+O₂]의 유량비가 감소할수록 이온 및 활성종들의 밀도는 증가하고 증착률 또한 증가하였다. 하지만 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 30% 기점으로 활성종들의 밀도는 감소하는 경향을 보였는데 이는 Si과 O, O과 H 반응보다 C와 O의 반응확률이 증가하면서 CO_n의 양이 많아지고 결국 CO₂ 형태로 밖으로 배기되어지는 것으로 생각되어진다. 따라서 유량비가 30%일 때 O 성분이 DMDMS가 가지고 있는 다른 활성 종들과 충분히 결합되어진 결과라 여겨진다. 그리고 UV를 조사 하였을 때의 활성종들의 밀도는 UV를 조사하지 않았을 때 보다 증가되는 결과를 얻을 수 있었다.

2. SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석을 통해 [DMDMS/DMDMS+O₂]의 유량비가 증가할수록 Si-O-C cage link의 농도는 증가하는 반면 Si-O-C open link의 농도는 감소하는 결과를 보이고 C 원소의 상대적 농도비는 증가하였다. 그리고 UV를 조사하였을 때 상대적으로 UV 조사 전과 비교하여 Si-O-C cage link의 농도는 증가하고, Si-O-C open link의 농도 감소하였으며, C 원소의 상대적 농도비는 증가하였다. 이러한 경향성을 유전특성과 비교하여 보면 유전상수는 다소 감소하는 결과를 얻었다. 즉 Si-O-C cage link의 농도와

C 원소의 상대적 농도비의 증가는 유전상수에 미치는 것으로 규명 되었다.

3. MIS구조로 측정된 SiOC(-H) 박막의 전기적 특성을 보면 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비가 증가할수록 평탄 대역 전압은 음전압 영역으로 이동하면서 계면 고정 전하 밀도는 증가하였다. 그리고 유전상수는 2.55에서 2.2로 감소하는 경향을 보였다. 그리고 UV를 조사하였을 때는 UV를 조사하지 않았을 때보다 계면 고정 전하 밀도는 증가하고 유전상수는 다소 감소하였다. 누설 전류 밀도는 [DMDMS/DMDMS+O₂] 유량비에 따라 큰 변화는 없었으나 유량비가 90%일 때부터 약간의 누설 전류 밀도가 증가하고 절연 파괴 현상을 볼 수 있었다. 하지만, 층간 절연막에서 요구되는 전류 특성에 별다른 문제가 없는 것으로 판단된다. 그리고 UV를 조사하였을 때는 UV를 조사하지 않았을 때 보다 누설 전류 밀도는 다소 감소하였다.

이러한 증착률, 화학적 구조, 전기적 특성만을 고려하여 종합해 볼 때 [DMDMS/DMDMS+O₂]의 유량비가 30% ~ 70% 일 때 저유전상수를 갖는 박막 형성에 있어 만족함을 보였고, UV를 조사함으로써 좀 더 좋은 저유전 박막을 형성할 수 있었다. 따라서 DMDMS precursor를 이용한 저유전상수를 갖는 SiOC(-H) 박막은 차세대 Cu/Low-k 소자의 층간 절연막으로써 적용 가능한 매우 우수한 특성을 보여주고 있다.

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 Semiconductors, Semiconductor Industry Association (2005).
- [3] R. Heyner, G. Marx, *Thin solid Films* . 258, 14 (1995).
- [4] L. Thomas, L. Maille, J.M. Badie, M. Ducarroir, *Surface and Coatings Technology*. 142-144, 314-320 (2001).
- [5] H. C. Barshilia, B. R. Mehta, and V. D. Vankar, *J. Mater. Res.*, Vol. 11, No. 11 (1996).
- [6] A. Grill, V. Patel, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 6 (2001).
- [7] Y. H. Kim, S. K. Lee, H. J. Kim, *J. Vac. Technol. A* 18(4) (2000).
- [8] A. Grill, V. Patel, *J. Appl. Phys.* 85, 3314 (1999).
- [9] Y. Uchida, K. Taguchi, S. Sugahara and M. Matsummura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 2368 (1999).
- [10] L. J. Bellamy, *The Infra-red spectra of complex molecules*, (Chapman and Hall Ltd. London. 1975), p. 9 and p. 372.
- [11] T. C. Chang, P. T. Liu and Y. S. Mor et al., *J. Electrochem. Soc.* 146, 3802 (1999).
- [12] S. y. Jing, C. K. Choi, H. J. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.*, Vol. 39, pp. S302 (2001).
- [13] M. Bruna, J. W. Fitch and P. E. Cassidy, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C. 36, 137 (1990).
- [14] K. Kim, D. H. Kwon, G. Nallapati, and G. S. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16(3) (1998).
- [15] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, (1981).
- [16] Ben G. Streetman, Sanjay Banerjee. *Solid State Electronic Devices*, (2000).