

논문 21-6-9

BTMSM/O₂ 고유량으로 증착된 SiOCH 박막의 2차원 상관관계 분석을 통한 유전특성 연구

Dielectric Characteristics through 2D-correlation Analysis of SiOCH Thin Film deposited by BTMSM/O₂ High Flow Rates

김민석^{1,a}, 황창수², 김홍배³
(Min-Seok Kim^{1,a}, Chang-Su Hwang², and Hong-Bae Kim³)

Abstract

We have studied the dielectric characteristics of low-k interlayer dielectric materials fabricated by PECVD for various precursor's flow rates. BTMSM precursor was introduced with the flow rates from 42 sccm to 60 sccm by 2 sccm step in the constant flow rate of 60 sccm O₂. The absorption intensities of Si-O-CH_x bonding group and Si-CH_x bonding group changed synchronously for the variation of precursor flow rate, but the intensity of Si-O-Si(C) responded asynchronously with the CH_x combined bonds. The heat treatment reduced the FTIR absorption intensity of Si-O-CH_x bonding group and Si-CH_x bonding group but increased the intensity of Si-O-Si(C). The nanopore and free space formed by the increasement of caged link mode and cross link mode of Si-O-Si(C) group implied the origin of low-k SiOCH films.

Key Words : SiOCH, PECVD, BTMSM, ILD, FTIR, 2D-correlation analysis, Low-k

1. 서론

초대규모 집적회로 (Ultra Large Scale Integration: ULSI)로 발전되는 반도체 소자는 트랜지스터의 고 집적화로 기본소자의 지속적 감소 및 소자 간 복잡한 다층배선구조는 조밀해진 배선으로 인하여 parasitic coupling effect를 발생시킨다. 이러한 효과는 기생 정전용량의 증가와 연동되어 신호처리 반응시간의 지연 (delay time), cross talk noise 및 소비전력 (power dissipation) 증가 등으로 고속화에 장애가 된다[1]. 현재에 사용되고 있는 Al/SiO₂ 층간 절연막은 집적회로 (IC)의 배선 간격이 650

nm에서 100 nm로 감소함에 따라 RC시간지연이 2 ps에서 38 ps로 빠르게 증가하는 현상이 문제가 된다[2]. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여 현재의 Al 배선을 전기저항이 낮은 Cu배선으로 교체하고, 배선 사이의 정전용량(C)을 줄이는 저유전상수 (low-k)를 갖는 층간절연막(Interlayer Dielectric: ILD)으로 대체하는 것이 필요하다[3].

층간절연막으로 사용 중인 유전상수 k = 4.1의 SiO₂ 박막의 접착의 견고성 및 열적 안정성 등의 특성을 유지하면서 저유전상수를 갖는 대체물질 개발 연구가 활발하게 이루어지고 있다. Fluorine 과 탄소 원자를 CVD (Chemical Vapor Deposition)에 의하여 SiO₂에 도핑하여 3 ~ 3.5 정도의 유전상수를 갖는 SiOF 및 SiOC의 이온 분극성 및 자유공간증가 등과 관련된 유전상수 형성기구가 보고된 바 있다[4]. TMCTS (Tetramethylcy-clotetrasiloxane), TEOS (Tetraethoxysilane) 및 BTMSM (Bistrimethylsilmethane) 등을 이용하여 형성된 SiOCH (Siliconoxycarbides)는 다량의 탄소가 포함

1. 청주대학교 전자공학과
(충북 청주시 상당구 내덕2동)
2. 공군사관학교 물리학과
3. 청주대학교 전자정보공학부
a. Corresponding Author : gemin7@naver.com
접수일자 : 2008. 4. 15
1차 심사 : 2008. 5. 20
심사완료 : 2008. 5. 22

되어 있는 하이브리드 (hybrid-type) 특성의 저유전상수를 갖는 물질로써 Si-CH₃ 형태의 낮은 이온분극성 (ionic polarizability)과 기공의 형성으로 인해 박막 밀도 감소 및 자유공간 증가로 유전상수를 감소시킨다[5,6].

SOC (Spin On Coating) 방식으로 형성된 박막은 나노기공 및 고분자 구조가 형성되어 유전상수를 낮추지만 기계적인 강도 저하가 반도체 후속공정을 더 복잡하게 하는 단점이 있다. PECVD 방식에 형성에 의해 형성된 SiOCH 박막은 Si-CH₃ 내의 CH 결합이 산소에 의해 늘어지는 효과에 의하여 유전상수가 낮아져 비정질 박막구조를 형성하므로 박막에 기공형성을 억제하면서 낮은 유전상수 획득이 가능하며 산소 플라즈마에 대한 열화특성이 SOC 방식 보다 안정하다는 장점이 있다 [7,8]. 본 연구에서는 보다 많은 crosslink 구조를 형성하면서 매우 낮은 유전상수 획득이 가능한 CCP (Capacitive Coupled Plasma) 방식의 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 증착 방법을 이용하여 BTMSM 전구체 유량을 변화시키며 p형 Si 기판 위에 SiOCH 박막을 증착하였다. SiOCH 박막의 저유전특성과 직접적인 관련이 있는 Si-O-Si(C), Si-O-CH₃ 및 Si-CH₃ 등의 결합그룹들의 상대적인 증착밀도는 사용된 전구체의 유량변화에 따라 민감하게 변화되고 있음을 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)의 흡수선 실험결과로부터 확인되었다. 사용된 전구체의 유량비에 따라 각각의 결합그룹들과 결합그룹 내의 중첩된 진동모드들의 상대적인 세기는 2차원 상관관계분석방법(2D-Correlation Analysis Method)을 이용하여 동시적인 변화 및 차동적인 변화로 구분하여 분석하였다. 이러한 분석으로부터 유량비에 따른 SiOCH 박막을 구성하는 결합그룹과 C-V 특성으로부터 획득된 유전상수와 비교를 통하여 저 유전상수를 획득하기 위하여 직접적인 관련이 있는 결합그룹을 분석하였다.

2. 실험

본 연구에서는 p-type (100) Si 기판에 PECVD 시스템을 이용하여 SiOCH 박막을 증착하였다. 증착에 사용된 PECVD 시스템은 AMAT 6 inch 웨이퍼용 P-5000 시스템이다. 증착에 사용된 전구체는 실리콘 원자와 탄소 원자를 함께 포함한 BTMSM 이다. 박막 증착은 실온에서 기판온도를

100 °C로 맞추어 실시하였으며, 작업 진공도는 3 Torr를 유지하였고, 증착에 필요한 에너지원으로 13.56 MHz의 RF를 450 W로 인가하였으며, 샤워 헤드 (shower head)와 기판과의 거리는 500 mils (12.7 mm)로 설정하였다. 증착 변수로 이용한 BTMSM 전구체의 유량비는 42 sccm ~ 60 sccm 까지 2 sccm씩 변화시켰으며, 반응 가스로 사용한 산소의 유량은 60 sccm으로 일정하게 유지하였다. BTMSM 프리커서 유량비에 따라 증착된 SiOCH 박막들의 열적 안정성을 분석하기 위하여 450 °C로 30분 동안 진공 상태에서 열처리를 실시하였다.

유량비의 변화에 따라 증착된 저 유전특성을 갖는 SiOCH 결합구조들의 상관관계는 획득된 FTIR 스펙트럼을 2D-Correlation Analysis Method를 이용하여 분석하였다[9-11].

3. 결과 및 고찰

FTIR 스펙트럼을 이용하여 SiOCH 박막의 결합그룹의 유량변화에 대한 변환특성을 분석하였다. 그림 1의 (a)와 (b)는 각각 BTMSM 유량 변화 (42~60 sccm, 2 sccm씩 증가)에 따른 상온에서 증착된 SiOCH 박막의 FTIR 흡수 스펙트럼과 450 °C에서 30분 동안 후 열처리된 시편의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 반응 챔버 내의 풍부한 산소에 의하여 Si 시편 위에 Si와 O의 결합이 선행되고 BTMSM 해리 후 파편들 중 메틸기-(CH₃)_x 및 탄소 등과 결합된 구조를 갖는 Si-O-(CH₃)_x와 Si-O-Si(C) 그룹이 상대적으로 낮은 파수 영역에서 다수의 피크들이 중첩된 상태의 결합그룹과, 산소와 결합 없이 Si 원자와 메틸기의 결합모드 및 Si 원자와 수소원자의 결합그룹 등으로 구성되어있는 스펙트럼은 전형적인 하이브리드 타입 (hybrid-type)의 SiOCH 박막에 대한 스펙트럼으로서 유기물 타입의 특성을 나타내고 있다. 단, 유기물 타입으로 알려진 3,500 ~ 4,000 cm⁻¹ 근처 영역에서의 OH 결합 모드와 관련된 피크는 뚜렷이 나타나지 않았다.

SiOCH stretching vibration mode로 고려될 수 있는 실록산 (OSiCH₂, OSiC₂H₅, OSiCH₃) 결합 구조와 (CH₃)_x rocking vibration mode가 750~930 cm⁻¹에서 중첩되어 나타나 있는 것으로 볼 수 있다[12,13]. Si-O-Si(C) stretching vibration에 의한 결합그룹이 930 ~ 1200 cm⁻¹에서 나타났으며, Si-O

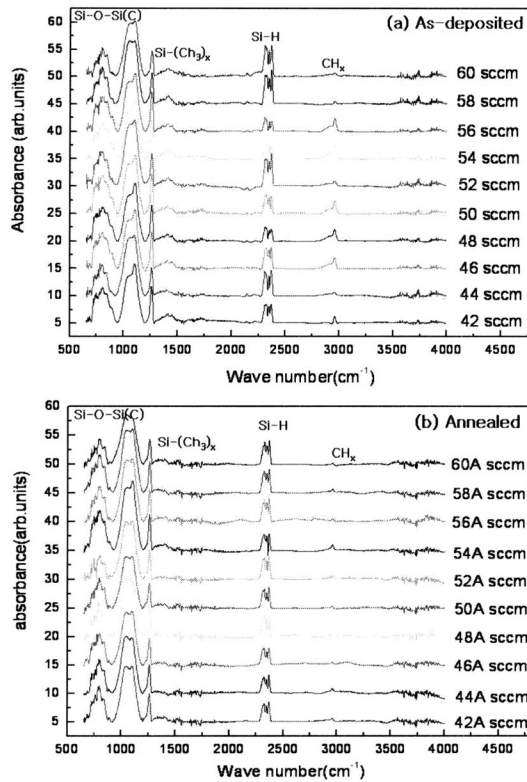


그림 1. 결합그룹 대 전구체 유량 변화의 경향을 나타내는 FTIR 스펙트럼.

Fig. 1. FTIR spectrum of SiOCH film with various BTMSM flow rates. (a) As-deposited (b) Annealed

그룹의 이온성 특성에 의하여 C-O 그룹 보다 상대적으로 강한 세기를 보이고 있다[14]. 그룹은 파수가 $1,050\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 nanopore를 형성하는 Si-O-Si(C) caged vibration 모드와 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 Si-O-Si(C) 비대칭 stretching 진동모드의 중첩으로 구성되어 나타남을 확인할 수 있다[15]. $930 \sim 1,200\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 Si-O-Si(C) 결합 그룹을 이루는 구조는 Si-C, O-C, 그리고 Si-O bond들의 결합으로 이루어져 있는 것으로 볼 수도 있다[16,17]. 또한, $1,260\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타난 잘 분해된 하나의 피크는 메틸기가 산소와 반응 없이 Si 시편에 직접 결합한 Si-(CH₃)_x 대칭그룹이다 [12]. Si-H stretching vibration mode에 의한 흡수 밴드가 $2,280 \sim 2,400\text{ cm}^{-1}$ 에서 확인 되며[18], $2,950\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 Si과 결합을 하지 않은 CH_x (x=1,2,3) 그룹들이 약한 흡수밴드를 보이고

있음을 확인할 수 있다[8].

열처리에 따른 탄소 및 메틸기 결합그룹들의 증착 상태 변화를 확인하기 위한 그림 1의 (a)와 (b)를 비교하면 $2,950\text{ cm}^{-1}$ 에서 CH_x (x=1,2,3) 그룹이 다른 그룹들에 비하여 상대적으로 크게 소멸되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 CH_x (x=1,2,3) 그룹이 Si 시편과 결합을 하고 있지 않기 때문인 것으로 볼 수 있다. 각 그룹들의 열적인 안정성을 확인하기 위하여 열처리 전후의 각 그룹들의 피크면적 변화율을 비교하기 위하여 다음과 같이 면적변화에 대한 비대칭성 파라미터 α (anisotropy)를 정의 하였다

$$\alpha = \frac{A_{(as-deposited)} - A_{(Annealed)}}{A_{(as-deposited)} + A_{(Annealed)}} \quad (1)$$

식 (1)에서 A (as-deposited) 및 A (annealed)는 각각 열처리 전후의 각 결합그룹의 피크 면적이다. α 가 음인 경우는 열처리 후 결합그룹의 피크 면적이 증가함을 나타내며, α 가 양인 경우는 열처리 후 결합그룹의 피크 면적이 감소함을 나타낸다. 그림 2는 유량변화에 따른 각 결합그룹의 열처리 전 후 면적 변화의 경향성을 나타내고 있다. 열처리 후 각각 결합그룹은 전반적으로 결합의 세기가 감소 ($\alpha > 0$) 하는 경향성을 보이고 있다. 원으로 표시된 Si-O-Si(C) 결합그룹과 역삼각형으로 표시된 Si-H 결합그룹은 열처리 후 FTIR 흡수 세기가 증가하는 경향성으로 보이나, 유량비가 증가할수록 열처리 후 Si-H 결합모드의 세기가 줄어드는 경향이 있다. 메틸기와 결합을 하고 있는 정사각형으로 표시된 Si-O-(CH₃)_x 결합그룹과 정삼각형으로 표시된 Si-(CH₃)_x 결합그룹 및 마름모로 표시된 CH_x 그룹 등은 열처리 후 모드들의 세기가 감소하는 경향성을 보인다. 이와 같이 CH_x 그룹이 열처리에 대하여 불안정하고 소멸하는 경향성을 보이는 결과는 A. Grill et al. 뿐만 아니라 기존의 보고와 일치한다[18,19]. Si-H 및 Si-O-Si(C) 결합모드의 증가는 열처리에 의하여 불안정한 CH_x 관련 결합에서 분리된 풍부한 C와 H가 박막 내의 실리콘 원자와 2차 결합에 의해 생성된 것으로 판단되며, Si-H와 CH_x는 다른 결합들에 비해 전구체의 미세한 유량 변화에도 민감하게 작용하고 있음을 나타내고 있다. 열처리에 의한 Si-O-CH_x 및 Si-CH_x 구조로부터 해리된 메틸 (-CH_x) 그룹은 C 원자나 CH₃ 형태로 Si-O-Si bond에 결합되어 Si-O-Si(C) bond로 변하는 것으로 생각된다. 또한, CH 결합에서

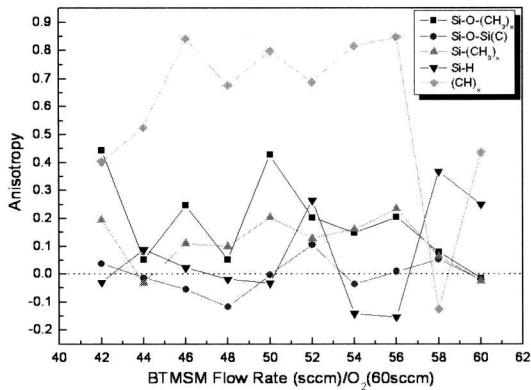


그림 2. 5개 그룹 Si-O-(CH₃)_x, Si-(CH₃)_x, Si-O-Si(C), Si-H 그리고 CH_x (x=1,2,3) 그룹의 피크 면적 증가와 감소의 열처리 효과를 나타내는 비대칭성의 변동.

Fig. 2. The variation of Anisotropy illustrating the heat treatment effects of peak area enhancement and reduction for 5 groups Si-O-(CH₃)_x, Si-(CH₃)_x, Si-O-Si(C), Si-H and CH_x (x=1,2,3) group.

떨어져 나온 수소 원자는 산소와 재결합하여 Si-H 결합 모드를 형성한다. 이러한 결합 모드의 변형은 시편에 증착된 SiOCH 박막의 결합들 사이에 단절된 구조로 인한 Si-O-Si(C) cage 결합모드 및 network 구조의 증가로 박막 내의 자유공간을 증가시키고 시편의 유전상수를 낮추는 원인이 되는 것으로 볼 수 있다[15].

결합그룹 사이의 유량변화에 대한 상호 연관성과 독립성 등을 확인하기 위하여 2차원 복소상관관계 기법을 이용하여 FTIR 스펙트럼을 해석하였다[9-11]. 2차원 복소상관관계 기법에서 요구되는 변수로 FTIR 분광 파수(k_i)는 독립변수로, 각 파수에서 획득된 흡수율 I(k_i)은 파수의 종속변수로, 그리고 전구체의 유량비를 외부 섭동 파라미터로 설정하였다. 2차원 복소상관관계의 세기는 실수부와 허수부를 별도로 계산하였으며, 이때 실수부는 I(k_i)와 I(k_j)의 동시적 변화를 (편리상 synchronous correlation이라고 함) 허수부는 I(k_i)와 I(k_j)의 순서적 변화를 (편리상 asynchronous correlation이라고 함) 나타낸다.

$$X(k_i, k_j) = \Phi(k_i, k_j) + i\Psi(k_i, k_j) \quad (2)$$

Si-O-CH₃, Si-O-Si 및 Si-CH₃ 결합그룹에 대

하여 유량비의 섭동(42 ~ 60 sccm)에 따른 박막 증착의 민감성과 상호 연관성을 해석하기 위하여 스펙트럼의 범위를 위하여 700 cm⁻¹에서 1,300 cm⁻¹까지 한정하여 synchronous 및 asynchronous 상관관계 그래프를 그림 3에 나타내었다. 유량비의 변화에 따라 두 파수에서 FTIR 흡수세기의 동시적인 변화를 나타내는 synchronous correlation map을 열처리전의 경우는 그림 3의 (a)에 열처리 후의 경우는 그림 3의 (c)에 나타내었으며, 순서적인 변화를 나타내는 asynchronous correlation map으로 열처리 전의 경우는 그림 3의 (b)에 열처리 후의 경우는 그림 3의 (d)에 각각 나타내었다.

Si-O-CH₃ 결합그룹은 그림 3(a)와 (b)에서 근사적으로 715, 780, 810 및 875 cm⁻¹ 등 4개의 모드들의 상관관계로 분해되나, 열처리 이후 그림 3(c)와 (d)에서 750, 775 및 800 cm⁻¹ 등 3개의 모드들이 상관관계를 갖는 것으로 변화되었다. 열처리 전 715 cm⁻¹ 모드는 780 cm⁻¹ 모드와 짝이름(coupling) 밴드를 형성하고 있으며, 780 cm⁻¹ 모드는 715, 810 및 875 cm⁻¹ 모드들과 각각 짝이름 밴드를 형성하고 있다. 그림 3(a)에서 715 cm⁻¹와 875 cm⁻¹는 cross coupled band 형성은 유량변화에 대하여 동시적인 변화 경향성을 보이고 있으므로 Si-O-(CH₃)_n의 결합그룹의 유사성을 나타내고 있다. 그러나 그림 3(b)에 나타난 780 cm⁻¹ 모드와 875 cm⁻¹ 모드의 cross coupled band 형성은 유량변화에 대하여 순서적인 변화 경향성으로 780 cm⁻¹가 875 cm⁻¹ 모드에 비교하여 상대적으로 민감하게 변화하는 것으로 의미하며 두 모드는 결합구조가 상이한 것으로 추정할 수 있다. Si-O-CH₃ 결합그룹 내의 715, 810 및 875 cm⁻¹ 모드들은 Si-O-Si(C) 결합그룹 내의 1,050 cm⁻¹ 모드와 이종 간의 cross coupled band를 형성하며 유량변화에 대하여 1,050 cm⁻¹ 모드보다 상대적으로 민감하게 변화하는 경향성을 보이나, Si-CH₃ 결합모드의 1,250 cm⁻¹는 유사한 특성을 갖는 cross coupled band를 형성하여 유량변화에 대하여 동시적으로 변화하고 있다.

Si-O-Si(C) 결합구조는 근사적으로 1050, 1100, 1160 및 1210 cm⁻¹들이 중첩되어 있으나 분명하게 분해되지는 않는다. 그러나 Si-O-Si(C) 결합구조는 cross link 구조로 알려진 1,050 cm⁻¹ 결합모드와 open link 혹은 cage link 구조로 알려진 1100 cm⁻¹가 그림 3(b)에서 짝이름 상관관계를 이루고 있음을 나타내고 있다. 1,050 cm⁻¹ 결합모드와 1,100 cm⁻¹ 결합모드는 유량변화에 대하여 서로 1,050 cm⁻¹ 모드가 상대적으로 민감하게 변화한다.

결합그룹 내의 $1,050\text{ cm}^{-1}$ 결합모드는 Si-CH_3 결합그룹인 $1,250\text{ cm}^{-1}$ 모드와 이중 간의 cross coupled band를 형성하고 있음을 그림 3에서 확인할 수 있으며 유량변화에 대하여 두 모드의 변화의 경향성은 반대이며 $1,250\text{ cm}^{-1}$ 결합모드가 상대적으로 더 민감하게 변화한다.

열처리에 의한 효과를 나타내는 Si-O-Si(C) 결합그룹의 autocorrelation이 열처리 전 그림 3(a)의 $1,050\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 열처리 후 그림 3(c)의 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 부근으로 이동됨을 확인할 수 있다. 열처리 전 Si-O-Si(C) 그룹 내의 $1,050\text{ cm}^{-1}$ 모드가 Si-O-CH_3 그룹 및 Si-CH_3 그룹과의 서로 종류 및 순서적 변화를 갖는 상관관계를 보였으나 열처리 후에는 Si-O-Si(C) 그룹 내의 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 모드가 Si-O-CH_3 그룹 및 Si-CH_3 그룹과의 서로 동종의

상관관계를 가지며 유량변화에 대하여 동시적인 변화의 경향성을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 Si-O-Si(C) 결합그룹 내의 $1,050\text{ cm}^{-1}$ 모드는 Si-O-CH_3 그룹 및 Si-CH_3 그룹과 상이하나 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 모드는 메틸기가 터미네이션 (termination) 결합을 하고 있는 open 구조 혹은 cage link 구조인 것으로 볼 수 있다. 열처리 후 Si-O-CH_3 결합그룹 내의 715 cm^{-1} 모드와 875 cm^{-1} 모드의 연관된 상관관계는 소멸되었으며 750 cm^{-1} 모드, 775 cm^{-1} 모드 및 800 cm^{-1} 모드로 이동되어 동종의 cross coupled band를 형성하는 것으로 나타났다. 이는 유량변화에 따라 이미 형성된 Si-O-CH_3 결합그룹을 열처리함에 따라 메틸기가 그룹에서 해리되어 유량변화에 대하여 민감하게 변화하는 요소가 소멸된 것이라 생각된다.

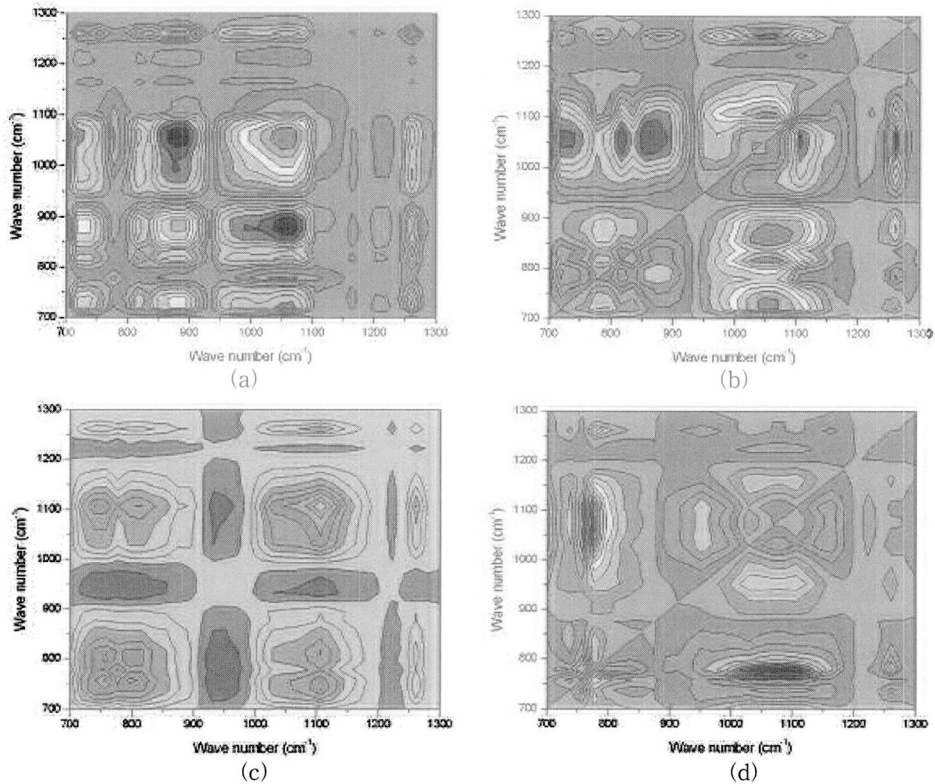


그림 3. $700 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 범위의 low-k SiOCH 유전체의 FTIR 흡수에서 (a) 상온증착한 막의 동시적인 변화, (b) 상온증착한 막의 순서적인 변화, (c) 후 열처리한 막의 동시적인 변화, (d) 후 열처리한 막의 순서적인 변화를 나타내는 2차원 상관관계 등고선 지도.

Fig. 3. 2D - Correlation Analysis method from $700 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ (a) Synchronous correlation map and (b) Asynchronous correlation map of as-deposited films, (c) Synchronous correlation map and (d) Asynchronous correlation map of annealed films.

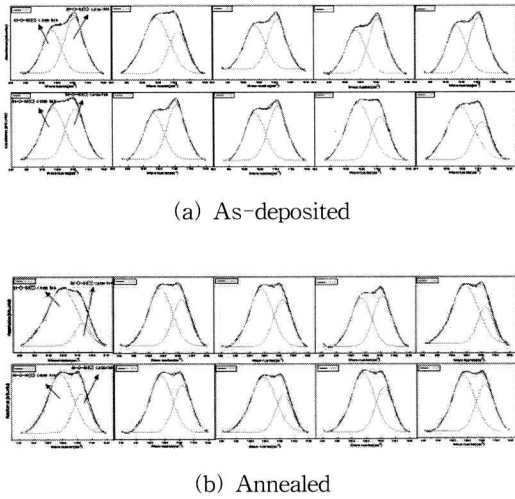


그림 4. 그림 1 샘플을 950 ~ 1,200 cm⁻¹의 범위에서 가우시안 피팅을 이용한 Si-O-Si(C) 결합모드의 디컨벌루션.

Fig. 4. Deconvolution using Gaussian fitting of Si-O-C bonding mode in the wavenumber range 950 ~ 1,200 cm⁻¹ of the sample Fig. 1.

그림 1에서 나타나고 있는 Si-O-Si(C) 결합그룹에 대하여 BTMSM 유량에 따른 진동 모드들의 세기를 조사하기 위하여 930 cm⁻¹에서 1,200 cm⁻¹ 영역의 FTIR 스펙트럼을 Gaussian peak fitting으로 분해한 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 유량변화에 따른 두 모드들의 상대적인 세기의 비율을 그림 5에 표시하였다. Si-O-Si(C)의 cross link mode (1040 cm⁻¹)와 cage link mode(1100 cm⁻¹)의 세기는 전구체의 유량이 58 sccm 이하에서 비교적 일정하나 유량이 58 sccm 이상으로 증가할수록 cross link 모드의 세기가 빠르게 증가하며 cage link 모드의 세기는 상대적으로 낮아지는 경향성이 있다. 이 결과는 Ellipsometer를 이용하여 측정된 633 nm에서의 굴절률 변화의 경향성과 유사하다. 열처리 이후 cross link 결합모드의 세기가 전반적으로 15 % 정도 증가하며 cage link 결합모드의 세기는 상대적으로 15 % 정도 줄어드는 현상이 나타났다. 이러한 결과는 그림 6에서 나타난 열처리 이후 굴절률이 감소하는 결과와 일치한다. 따라서, 열처리에 의하여 Si-O-Si(C) cross link 결합모드의 상대적

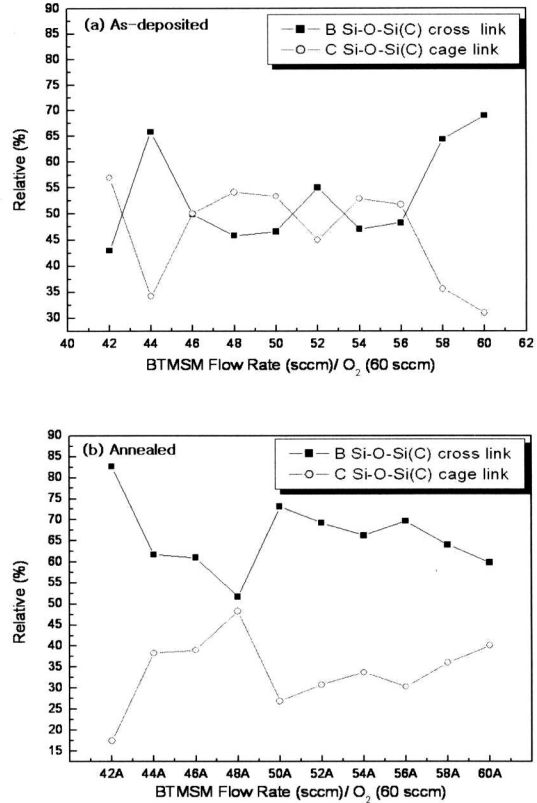


그림 5. BTMSM 유량 변화 대 Si-O-Si(C) caged link 진동 모드와 Si-O-Si(C) cross link 진동 모드의 상대적인 함유량.

Fig. 5. Relative contents of Si-O-Si(C) caged link vibration mode and Si-O-Si(C) cross link vibration mode versus various BTMSM flow rates forming SiOCH As-deposited and Annealed films.

인 세기가 증가하는 현상은 SiOCH 박막 내에 해리된 메틸 그룹들이 Si-O의 산소와 치환하면서 Si-O-Si(CH₃) cross link 모드로 재결합에 의한 것으로 판단된다. 이는 cage 구조에서 메틸기의 터미네이션으로 인한 SiOCH 박막 내의 기공을 형성하는 것과는 다르게 network 형태의 3차원 구조에서 자유공간이 증가하여 이온 분극을 감소시키는 것으로 이해되며, 결과적으로 유전 상수가 보다 더 낮아지게 되는 원인이 되는 것으로 볼 수 있다[15].

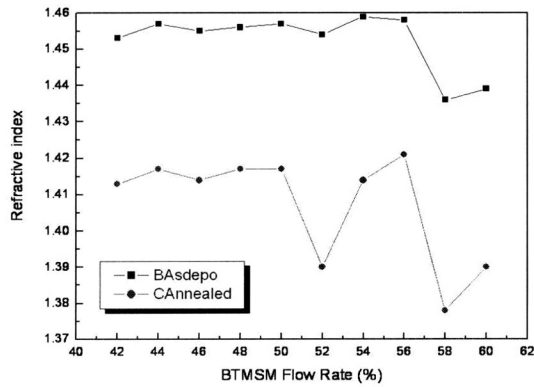


그림 6. SiOCH 박막의 BTMSM 유량 변화 대 굴절률 변화(633 nm 파수).

Fig. 6. Refractive index with various BTMSM flow rates of SiOCH film As-deposited and Annealed(633 nm wavelength).

4. 결론

산소 유량을 60 sccm으로 고정시키고 BTMSM의 유량을 42 ~ 60 sccm으로 변화시켜가며 PECVD 방식을 이용하여 상온에서 SiOCH 막을 형성하였다. 전구체를 고유량으로 반응시켜 형성된 SiOCH 박막의 결합구조 분석을 위하여 FTIR의 흡수선을 측정 한 결과 Si-O-CH_x, Si-O-Si(C), Si-CH_x, Si-H 및 CH_x 등의 결합그룹을 확인하였고, 유량변화에 따른 각 결합그룹의 세기를 Two Dimensional Correlation Analysis 기법을 이용하여 분석하였다. 메틸기와 관련된 결합그룹들은 유량변화에 대하여 유사하게 반응하는 경향성을 보이며 동시에 열처리에 대하여서도 피크의 세기 변화는 유사한 결과를 보였다. 전구체의 고유량에 대하여 C-V 특성 실험으로부터 획득된 유전상수는 근사적으로 2.16(16)이었으며 열처리 후 획득된 유전상수는 2.07(18)로 낮아지는 현상을 측정하였고, 633 nm 광원으로 측정된 굴절률은 1.452(8)에서 열처리 후 1.407(15)로 낮아진 것을 확인하였다. 이러한 결과는 SiOCH 박막을 구성하는 결합그룹들 사이의 상관관계가 전구체의 유량비에 따라 민감하게 반응하고 있으며, 열처리에 의하여 메틸기의 해리 및 재결합으로 인하여 Si-O-CH_x 및 Si-O-Si(C) 결합그룹 내의 세부 진동모드들의 세기를 변화하고 결합구조 내의 자유공간을 증가시키는 방향으로 진행되어 유전상수를 낮추는 것으로 이해되었다.

참고 문헌

- [1] W.-Y. Chen, Sandeep, K., Gupta, and Melvin, A. Breuer, "Analytical models for crosstalk excitation and propagation in VLSI Circuits", IEEE, Vol. 21, No. 10, p. 1117, 2002.
- [2] Mikhanil, R., Baklanov, M. R., and Maex., K., "Porous low dielectric constant materials for microelectronics", Phil. Trans. R. Soc., Vol. 364, p. 201, 2006.
- [3] Maex K., Baklanov M. R., Shamiryran D., Iacopi F., Brongersma S. H., and Yanovitskaya Z. S., "Low dielectric constant materials for microelectronics", Applied Physics Review, Vol. 93, p. 8793, 2003.
- [4] Y.-H. Kim, M. S. Hwang, and H. J. Kim, "Infrared spectroscopy study of low-dielectric-constant fluorine-incorporated and carbon-incorporated silicon oxide films", J. of Applied Physics, Vol. 90, p. 3367, 2001.
- [5] Y.-H. Kim, S.-K. Lee, and H. J. Kim, "Low-k Si-O-C-H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bistrimethylsilymethane precursor", J. Vac. Sci. Tech. A, Vol. 18(4), Part 2, p. 1216, 2000.
- [6] Y.-H. Kim, "Deposition and characterization of low-dielectric-constant SiOCH thin films for interlayer dielectrics of multilevel interconnection", Ph.D. Dissertation, Seoul National University, 2002.
- [7] Nara, A. and Itoh, H., "Low dielectric constant insulator formed by downstream plasma CVD at room temperature using TMS/O₂", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 1477, 1997.
- [8] Grill, A. and Patel, V., "Low dielectric constant SiCOH films as potential candidates for interconnect dielectrics", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 565, p. 107, 1999.
- [9] Noda, I., "Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, raman, and other types of spectroscopy", appl. spectroscopy, Vol. 47, p. 1329, 1993.
- [10] Noda, I., Dowrey, A. E., and Marcott, C., "Recent developments in two-dimensional

- infrared (2D IR) correlation spectroscopy", *Appl. Spectrosc.*, Vol. 47, p. 1317, 1993.
- [11] Y.-O. Kim, Y. M. Jung, S. B. Kim, and S.-M. Park, "Two-dimensional correlation analysis of spectroelectrochemical data for p-Benzoquinone reduction in acetonitrile", *Anal. Chem.*, Vol. 76, No. 17, p. 5236, 2004.
- [12] S.-Y. Jing, H.-J. Lee, and C. K. Choi, "Chemical bond structure on Si-O-C composite films with a low dielectric constant deposited by using inductively coupled plasma chemical vapor deposition", *J. of Korean Physical Society*, Vol. 41, p. 769, 2002.
- [13] Oh, T., Kim, H. S., Oh, S. B., and Won, M. S., "Chemical shift determined according to flow rate ratio O_2 . BTMSM by fourier transform infrared spectra and x-ray photoelectron spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 6292, 2003.
- [14] T. Oh and H. B. Kim, "Properties of organic thin-film transistors on hybrid-type interlayer dielectric materials", *J. of Korean Physical Society*, Vol. 49, p. 865, 2005.
- [15] Grill, A., Perraud, L., Patel, V., Jahnes, C., and Cohen, S., "Ultralow-k dielectrics prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Applied Physics letters*, Vol. 79, p. 803, 2001.
- [16] C. S. Yang, Y. H. Yu, K.-M. Lee, H.-J. Lee, and C. K. Choi, "Investigation of low dielectric carbon-doped silicon oxide films prepared by PECVD using methyltrimethoxysilane precursor", *Thin Solid Films*, Vol. 50, p. 506, 2006.
- [17] J. Xu, C. S. Yang, and C. K. Choi, "Annealing effects on the structural and electrical properties of SiOC(-H) films with low dielectric constant prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. of Korean Physical Society*, Vol. 45, p. 175, 2003.
- [18] A. Grill, "Plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: from low-k to extreme low-k interconnect materials", *J. of Applied Physics*, Vol. 93, p. 1785, 2003.
- [19] J. W. Kim, C. S. Hwang, H. B. Kim, "Properties of SiOCH thin film bonding mode by BTMSM/ O_2 flow rates", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 21, No. 4, p. 354, 2008.