

## Ellipsometry를 이용한 저 유전상수를 갖는 SiOCH박막의 광학특성 연구

### A Study of Optical Characteristics Correlated with Low Dielectric Constant of SiOCH Thin Films Through Ellipsometry

박용현<sup>1,a</sup>  
(Yong-Heon Park<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

We studied the optical characteristics correlated with low dielectric constants of low-k SiOCH thin films through ellipsometry. The low-k SiOCH thin films were prepared by CCP-PECVD method using BTMSM(Bis-trimethylsilylmethane) precursors deposited on p-Si wafer. The Si-O-CHx, Si-O-Si, Si-CHx, CHx and Si-H bonding groups were specified by FTIR spectroscopic spectra, and the groups coupled with the nano-porous structural organic/inorganic hybrid-type of SiOCH thin films which has extremely low dielectric constant close to 2.0. The structural groups includes highly dense pore as well as ions in SiOCH thin films affecting to complex refraction characteristics of single layer on the p-Si wafer. The structural complexity originate the complex refractive constants of the films, and resulted the elliptical polarization of the incident linearly polarized light source of Xe-light source in the range from 190 nm to 2100 nm. Phase difference and amplitude ratio between s wave and p wave propagating through SiOCH thin film was studied. After annealing, the amplitude of p wave was reduced more than s wave, and phase difference between p and s wave was also reduced.

**Key Words** : Low-k, Ellipsometry, Index of refraction, Extinction coefficient, Low dielectric constant

#### 1. 서론

최근 반도체 관련 VLSI에서 공정미세화에 따라 심각하게 장애를 발생시킬 수 있는 누화잡음을 제거하여 낮은 기생저항을 얻는 방안으로, 기존에 사용하는 유전상수가 3.7 정도인 SiO<sub>2</sub>절연막 보다 더 낮은 유전상수인 유무기화합물 형태의 SiOCH 절연박막에 대한 연구를 진행하고 있다[1,2]. 고구동 트랜지스터를 실현하기 위해 게이트 절연막은 낮은 기생저항이 요구되며, 후고정에서 높은 신뢰성의 다층배선 공정 실현이 가능한 높은 기대의 전

망성이 확보될 수 있어야 하고, 전기적으로 낮은 누설전류를 갖도록 극저의 유전상수를 가진 절연막이 요구된다[3]. 후공정에서 ILD 및 금속과의 결합시 전력손실을 최소화하기 위해 낮은 접촉저항을 갖도록 Al배선 모듈에서 Cu배선 모듈로 개발 중심이 대체되고 있으며, 이와 연동하여 저 유전상수를 갖는 유전체로의 대체를 위한 연구들이 진행되고 있다[4,5].

트랜지스터 크기의 축소에 따라 요구되는 게이트 절연막의 유전상수는 3에서 2이하 수준이며, 이미 여러 회사에서 유전율 2.0 이하의 저 유전상수 절연물질 개발을 진행하고 있다. 3 이하의 유전상수를 갖는 물질로는 기존의 층간절연막인 SiO<sub>2</sub>에 TMCTS(tetramethylcyclotetrasiloxane)를 해리하여 절연박막을 형성시키는 연구 및 Si 웨이퍼에 BTMSM(bis-trimethylsilylmethane)을 플라즈마로

1. 공군사관학교 기초과학과  
(충북 청원군 남일면 쌍수리 335-1)  
a. Corresponding Author : pyhp@paran.com  
접수일자 : 2010. 2. 8  
1차 심사 : 2010. 2. 16  
심사완료 : 2010. 2. 22

해리한 후에 증착하여 형성시킨 Si-O-C-H hybrid 결합형태를 갖는 절연물질 등에 대한 연구가 보고되어있다[2,6]. Si-O-C-H 결합 형태의 절연물질은 박막 내에  $k = 1.0$  인 진공 상태에 근접하는 다량의 기공을 포함하는 구조가 유전상수를 낮추는 것으로 알려져 있다[4]. 기공을 포함하는 박막은 다공질 속으로 불순물의 침투 및 이온성 입자들의 흡착 등 반도체 후속 공정을 더 복잡하게 할 수 있는 단점도 있다.

본 연구는 Bistrimethylsilylmethane(BTMSM)을 이용하여 PECVD 방법으로 제작한 SiOCH 박막의 저유전 특성과 관련하여 Ellipsometry를 통한 광학적 유전특성 및 C-V 특성으로부터 획득한 전기적 유전특성과의 관계성을 연구하였다. 전구체의 유량에 따라 형성된 SiOCH 박막 내에 포함되어 있는 nanoporosity 및 이온성 결합그룹들이 수 eV 정도 범위 내의 광자에 대하여 에너지 소멸 소광계수(extinction coefficient) 및 굴절계수에 미치는 연관성을 검토하였다.

## 2. 실험

SiOCH 저유전 절연막은 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 시스템을 이용하여 증착하였다. 실험에서 사용한 PECVD는 AMAT 6" wafer type의 P-5000 시스템이다. 초기 진공은  $10^{-6}$  torr까지 배기하여 오염도를 최소화 하였다. Bistrimethylsilylmethane (BTMSM) 전구체와 산소 유량을 조절하여 반응로에 입사하고, 플라즈마로 해리하여, p-type (100) Si 기판위에 SiOCH 박막을 증착하였다. 증착시 산소의 유량은 60 sccm으로 고정하였고, BTMSM 전구체 유량은 16 sccm에서 25 sccm까지 조건을 바꾸며 다양한 조건의 박막들을 제작하였다. 공정조건으로 공정압력은 3 torr, 플라즈마 RF power는 450 W 및 p-Si 기판의 온도는  $100^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였다[7].

전구체로는 실리콘(Si)원자와 탄소(C)원자를 포함하는 bistrimethylsilylmethane (BTMSM)을 사용하였다. BTMSM는 무독성, 무색의 액체로서, 대기압에서의 끓는점과 녹는점이  $137^{\circ}\text{C}$ 와  $-41^{\circ}\text{C}$ 이다. 우선 액체 상태의 BTMSM는 bubbler에 넣어서, 증발을 억제하기 위하여  $30^{\circ}\text{C}$  일정한 온도로 유지하는 실리콘 bath에 담가놓았다. 전구체는 아르곤(Ar)가스를 이송가스로 사용하여 반응 챔버로 이동시켰으며, 또한 SiOCH 증착시 반응가스로 산소( $\text{O}_2$ )가스를 BTMSM 전구체와 혼합하여 사용하였

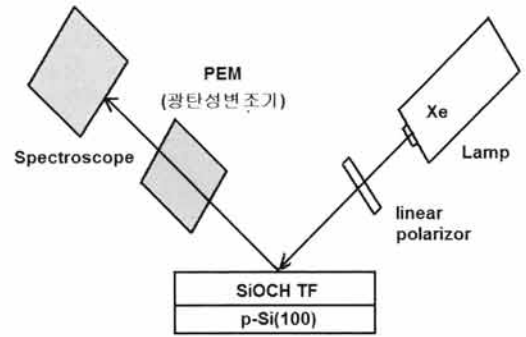


그림 1. Horiba Jobin Yvon사의 ellipsometer 장치도.

Fig. 1. UVISEL spectroscopic ellipsometer (SE) by Horiba Jobin Yvon.

다. 증착된 SiOCH 박막내의 결합그룹 들의 안정화 및 이온성 불순물의 제거 등을 위해  $450^{\circ}\text{C}$ 로 30분 동안 진공 상태에서 급속열처리(RTP) 공정을 하였고, 열처리하지 않은 박막과 같이 특성을 측정하여 결과를 비교하였다.

전구체 유량비에 따른 SiOCH 박막 시편의 구성 성분의 변화를 분석하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기 (FTIR : Fourier Transform Infrared spectroscopy)를 이용하였고, MIS(AI/SiOCH/p-Si) 구조를 제작하여 유전상수 특성을 분석하였으며, 광학특성은 Horiba Jobin Yvon 사의 UVISEL Spectroscopic Ellipsometer(SE) model uvsel/fpd-121 장비를 이용하여 Air/SiOCH/Si 경계 구조에 대한 데이터들을 획득하였다.

박막의 광학특성을 나타내는 굴절상수(index of refractive), 소광계수(extinction coefficient) 및 두께 측정을 위하여 사용된 장치는 그림 1의 구조도와 같은 Spectroscopic Ellipsometer 시스템으로서, 190 nm에서 2100 nm까지의 광대역으로 발진하는 Xe-lamp를 광원으로 이용하였으며, 시편에 입사시키기 전에 고정된 선형편광 필터를 통과시켜서 s파 또는 p파로 편광된 빛을 입사시켰다. 입사면에 대하여 선형편광된 입사파는 Air-Insulator(SiOCH film)-Si(p-type) 구조로 제작된 시편에  $65^{\circ}$ 로 입사시켰으며, SiOCH 절연층 내로 전파되어 감에 따라 s파 및 p파가 SiOCH 절연물질의 복소굴절률에 의해 위상과 진폭이 상이하게 변화되어 타원편광된 반사파는 광탄성위상변조기(PEM : Photoelastic modulator)를 이용하여 위상변조 방식으로 광분해

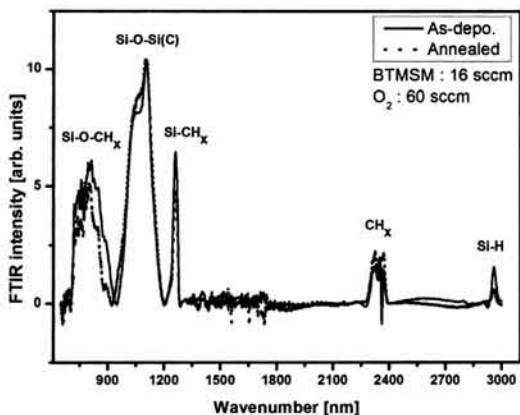


그림 2. 열처리 전과 후의 SiOCH 박막에 대한 FTIR 흡수 스펙트럼.  
 Fig. 2. FTIR spectra of as-deposited and annealed SiOCH thin films.

하였다. Spectroscopic ellipsometry는 측정된 진폭비와 위상차를 분산 모델의 적용으로 유전상수 및 관련 실수부, 허수부를 추출할 수 있으며, 높은 정밀성과 분해능, 그리고 비파괴성의 장점들을 갖고 있다[8].

s파와 p파의 상대적인 진폭 및 위상 차이를 측정하기 위하여 광탄성위상변조기는 반사파를 50 kHz로 위상변조하였으며, 광원의 입사파장에 따라 광분해하여 s파와 p파의 진폭비와 위상차를 측정하였다. 측정된 s파와 p파의 진폭비와 위상차는 SiOCH 박막의 광특성 계수인 굴절률, 소광계수 및 시편의 두께에 대한 함수로 표현되며, 광학 상수는 박막내의 이온, 전기쌍극자 등과 밀접한 관련을 갖고 있기 때문에 각종 기초 광학 소자의 설계에 매우 중요한 요소이다[9,10]. SiOCH 박막의 유전상수 및 누설전류를 측정하기 위하여, 직경이 400 μm인 홀 구조의 마스크를 이용한 원형 알루미늄(Al)전극의 증착으로 MIS(metal-insulator-semiconductor) 구조의 커패시터를 제작하였고, HP4284A 반도체 파라미터 분석기를 이용하여 정전용량-전압 (C-V) 특성 곡선 측정 및 SiOCH 박막의 유전상수를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 BTMSM을 PECVD 방식으로 증착된 SiOCH 박막에 대한 FTIR 스펙트럼으로 박막을

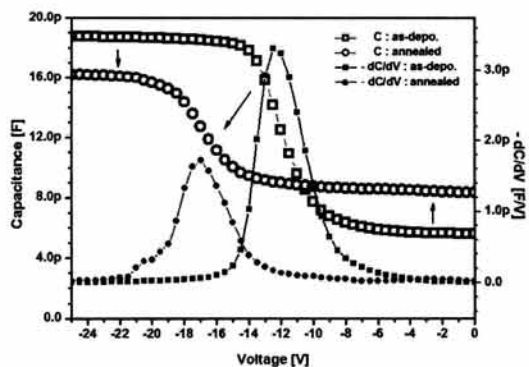


그림 3. HMIS 구조에서 SiOCH 박막의 정전용량 및 인가 전압에 대한 정전용량의 비.  
 Fig. 3. Capacitance and derivative of SiOCH thin film in MIS structure.

구성하고 있는 결합그림을 보이고 있다. 사용된 전구체의 유량은 16 sccm의 BTMSM과 60 sccm의 O<sub>2</sub>가스이다. 실선은 증착된 SiOCH 박막을, 점선은 450°C에서 30분 동안 열처리한 박막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 각각 나타내고 있다. 박막을 이루는 주 결합그림은 700-950 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>그림, 950-1200 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si(C) 그림, 800 와 1260 cm<sup>-1</sup>에서 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, 2280-2400 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H 그림 및 2950 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>x</sub>그림 등으로 구성되어 있다. FTIR 흡수세기 변화와 관련하여 열처리에 대해 SiOCH 박막을 구성하는 결합그림 중 탄소 성분을 갖는 결합그림들이 민감하게 반응하여, 박막내의 구조변화 및 전기적 특성변화를 주도하고, 박막 내의 나노기공의 증가와 유동성 이온의 감소가 저유전 절연특성과 연관성을 갖는다[2].

박막내의 유동성 이온 및 전기쌍극자 등에 의한 전기적 특성실험으로는 MIS(Al/SiOCH/p-Si) 구조의 커패시터를 형성한 후 SiOCH 절연막에 대한 정전용량을 HP4284A 1Mhz LCR meter로 측정하였다[1]. 그림 3은 사용한 전구체 BTMSM 유량이 16 sccm이고, O<sub>2</sub> 가스유량이 60 sccm인 조건으로 제작된 SiOCH박막의 열처리 전(as-deposited film) 및 열처리 후의 정전용량의 변화를 나타내는 C-V 특성곡선이다. 열처리 후 박막의 최대 정전용량은 18 pF에서 16.2 pF으로 감소하였으며, 평탄대 전압은 -12 volt 에서 -17 volt로 음으로 이동한 것을 보이고 있다. 사용된 전구체 BTMSM의 유량이 상대적으로 높은 경우, 즉 42-60 sccm인 경우 SiOCH 박막의 열처리에 따른 최대정전용량의 변

화는 평균적으로 열처리 전 9.31 pF에서 열처리 후 4.94 pF정도로 감소하며, 평탄대 전압은 평균적으로 -15.4 V에서 -24.4 V정도로 이동하는 것으로 보고되었다[1]. 열처리에 따라 평탄대가 음의 값으로 이동하는 현상은 SiOCH 박막 내의 유동성 이온들의 열처리에 따른 소멸로 인하여 평균적 유전상수가 낮아지는 것으로 판단되며, C-V로 측정된 SiOCH박막의 유전상수는 BTMSM 유량이 16-25 sccm인 경우, 열처리 전 2.34에서 열처리 후 1.99로 낮아졌으며[2], BTMSM 유량이 42-60 sccm인 경우 열처리 전 2.16에서 열처리 후 2.07로 낮아진 것이 보고되었다[11].

SiO<sub>2</sub>절연막과 비교하여 SiOCH 절연박막은 유전상수가 2 이하가 달성가능하며, 이는 박막 내의 기공 형성, 망상구조(network) 등에 의한 평균적 밀도 낮아짐과도 연관이 있는 것으로 보고되었다[12]. SiOCH 박막의 열처리에 따른 결합그룹의 세기 변화, 기공 및 망상구조의 형성 등 구조적 변화는 비등방성 박막으로 발전될 가능성이 있으며, 이는 SiOCH 박막에 대한 광학계수 변화에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다. 비등방성 매질인 경우 시편의 입사면으로 입사되는 광원의 편광에 따른 s파와 p파의 진폭 변화 및 위상변화가 상이하게 발전되며, 입사 광원의 에너지에 따라 굴절계수 및 소광계수에 영향을 미치게 된다.

SiOCH 박막의 파장에 따른 굴절계수와 소광계수의 변화를 측정하기 위해 그림 1과 같이 Xe-lamp로부터 발전된 190 nm - 2100 nm파장의 광원을 Air-SiOCH thin fil-pSi 구조의 SiOCH 박막면에 대해 65°의 각도로 입사시켰다. SiOCH 박막으로부터 반사된 파에 대해 박막을 전파되는 동안 발전된 s와 p파의 상대적인 위상과 진폭의 변화는 일반적으로 아래 수식과 같이 표현된다.

$$\rho = \frac{r_p^*}{r_s^*} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

수식 (1)에서 s파와 p파의 진폭비  $\tan\Psi$  와 위상차 $\Delta$ 는 압전 변환기(PEM)에 의해 50 kHz 로 발전된 위상변조 방식으로 측정되었다[13]. 그림 4는 Ellipsometry로 측정된 Air-SiOCH-p형Si 구조에 대하여 측정된 s와 p 반사파의 상대적인 진폭비와 위상차의 변화를 나타낸다. 열처리에 따른 SiOCH의 구조 및 물성 변화는 입사하는 광원의 파장에 따라 s파와 p파의 상대적인 진폭비 변화가 전체적으로 장파장(낮은 에너지) 쪽의 이동을 보임과 동

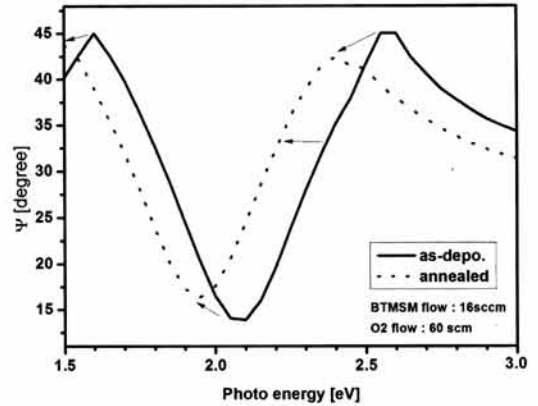


그림 4. 반사된 s파와 p파의 절대 크기에 대한 상대적인 비율.

Fig. 4. Relative ratio for the absolute amplitude of reflective s and p wave.

시에 진폭비의 크기도 축소하는 경향을 보이고 있다. 그림 4에서 진폭비의 최대값이 열처리 전 2.6 eV에서 45°이었던 열처리 후 최대값은 2.5 eV에서 42.44°로 축소되었다. 이는 입사면에 평행한 p파의 크기가 상대적으로 더 많이 줄어들음을 나타낸다.

두 반사파의 위상차  $\Delta$ 도 최대값의 이동을 비교하면, 열처리 전에 2.7 eV에서 257.3°인 최대값이 열처리 후 2.5 eV에서 256°로 줄어들며 이동하였다. 이는 열처리에 의해 위상차를 유발하는 박막 내의 요소가 감소됨을 나타낸다. 그림 5와 그림 6은 BTMSM 전구체의 여러 가지 유량 조건에서 제작한 SiOCH 박막의 측정 결과를 보인다. 16과 18, 20, 22, 24 sccm의 유량 조건에서 제작한 SiOCH 박막들에 대한 반사파의 진폭비와 위상차에 대한 최대값과 최소값의 변화를 열처리 전후로 비교하였다. 전구체의 유량별로 변화의 차이는 보이지 않지만, 전체적인 경향은 같은 특성으로 설명할 수 있다.

그림 5는 각 박막들의 위상차 최대값과 최소값을 나타내며, 사각형의 측정값은 열처리하기 전 박막의 결과이고, 원형은 열처리한 박막의 결과이다. 최대값은 0.7°에서 2.8°까지의 감소를 보이고, 최소값은 3.2°에서 5.5°까지의 증가를 보인다. 두 극값의 간격을 보면 열처리 후에는 3.9°에서 7.5°의 더욱 확실한 감소를 확인한다. 위상변화폭이 줄어든 것은  $\delta_p - \delta_s$ 가 열처리로 인하여 위상차의 요소들이 감소했다는 것을 뜻한다. 이는 광학 특성에 영향을 주는 요인들이 열처리로 변화한다는 의미이다.

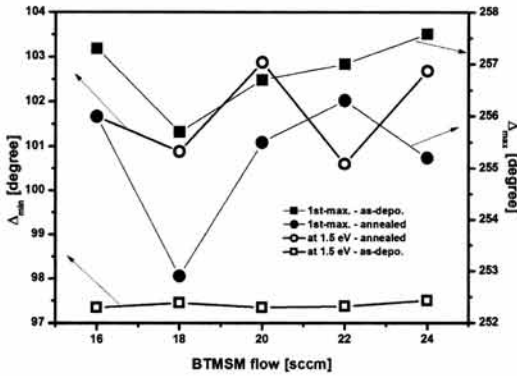


그림 5. SiOCH 박막에 의한 s파와 p파의 위상차.  
 Fig. 5. Phase difference of s wave and p wave induced by SiOCH thin film.

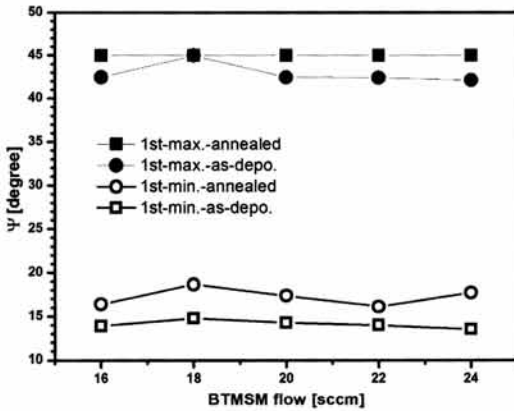


그림 6. SiOCH 박막에 의한 s파와 p파의 진폭비.  
 Fig. 6. Amplitude ratio of s wave and p wave induced by SiOCH thin film.

그림 6은 s와 p파의 진폭비를 비교한다. 그림 4와 동일한 측정을 제작 조건이 다른 SiOCH 박막의 경우에 적용한 결과이다. 최대값인 45°를 기준으로 열처리 후에 2.9°까지의 감소량을 보이며, 최소값은 3.9°의 증가를 보인다. 극값의 간격은 3.9°에서 6.7°의 감소를 보인다. tan 45°는 s파와 p파의 진폭이 같다는 것을 의미한다. s파보다 p파의 진폭이 감소하면 Ψ는 45°보다 작다는 것을 뜻한다. 극값의 간격이 줄어드는 것은 열처리가 박막의 복굴절성을 안정화시키는 것으로 판단한다.

열처리 후에 진폭비와 위상차의 최대값과 최소값 차이가 같은 형태로 감소한다는 것은 앞에서

언급한 바와 같이 박막 내의 유동성 이온들의 열처리에 따른 소멸로 판단되며, 그림 3의 C-V 측정 결과와 일치하였고, 결과적으로 열처리는 SiOCH 박막의 유전 상수 감소 효과와 비등방성의 변화를 생기게 한다.

#### 4. 결론

BTMSM 전구체의 유량을 조절하며, 조건이 다른 SiOCH 박막들을 제작하였고, ellipsometry를 이용하여 그 특성들을 검토하였으며, 결과를 C-V 측정 분석과 비교하였다. 입사파의 에너지(파장)에 따른 편광 특성을 Ψ와 Δ를 측정하여 적용하였다. 열처리 전의 Ψ 변화폭이 열처리 후에는 감소하였다. SiOCH 박막의 이런 특성은 저유전체로의 활용에 유용하게 적용될 수 있다. 복소 굴절률 n, k에 대한 분석으로의 연구 확장이 필요하며, 이를 통하여 저유전 물질의 누화잡음 전달특성과 관련한 분석들이 요구된다.

#### 참고 문헌

- [1] 박용현, 김민석, 황창수, 김홍배, "SiOCH 박막의 열처리에 대한 안정성 검토", 전기전자재료학회논문지, 22권, 1호, p 41, 2009.
- [2] J. W. Kim, H. B. Kim, and C. S. Hwang, "Correlation study on the low dielectric characteristics of a sioch thin film from a BTMSM/O<sub>2</sub> precursor", J. of Korean Phys. Soc., Vol. 56, No. 1, p. 89, 2010.
- [3] C. H. Ting and T. E. Seidel, "Methods and needs for low-k material research", Mat. Res. Symp. Proc., Vol. 381, p. 3, 1995.
- [4] 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 bis-trimethylsilylmethane precursor", J. Vac. Sci. Tech. A, Vol. 18, No. 4, Part 2, p. 1216, 2000.
- [5] 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.

- [6] C. S. Hwang and H. B. Kim, "Correlation study on the optical properties of low-dielectric SiOC(-H) thin film from a BTMSM/O<sub>2</sub> precursor deposited by using PECVD", J. of Korean Phys. Soc., Vol. 55, No. 2, p. 622, 2008.
- [7] 김종욱, 황창수, 박용현, 김홍배, "열처리한 SiOCH 박막의 결합모드와 유전상수 특성", 전기전자재료학회논문지, 22권, 1호, p. 47, 2009.
- [8] Q. H. Li, D. Zhu, and W. Liu, "Optical properties of Al-doped ZnO thin films by ellipsometry", Appl. Surf. Sci., Vol. 254, p. 2922, 2008.
- [9] H. Neumann, W. Hörig, E. Reccius, H. Sobotta, B. Schumann, and G. Kühn, "Growth and optical properties of CuGaTe<sub>2</sub> thin films", Thin Solid Films, Vol. 61, Issue 1, p. 13, 1979.
- [10] Y. C. Liu, S. K. Tung, and J. H. Hsieh, "Influence of annealing on optical properties and surface structure of ZnO thin films", J. Cryst. Growth, Vol. 287, Issue 1, p. 105, 2006.
- [11] 김민석, 황창수, 김홍배, "BTMSM/O<sub>2</sub> 고유량으로 증착된 low-k SiOCH 박막의 전기적 특성", 반도체및디스플레이장비학회, 7권, 1호, p. 41, 2008.
- [12] Grill, A., Perraud, L., Patel, V., Jahnes, C., and Cohen, S., "Ultralow-k dielectrics prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, p. 803, 2001.
- [13] 이인환, 황창수, 김홍배, "Ellipsometry를 이용한 low-k SiOCH 박막의 유전특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 21권, 12호, p. 1083, 2008.