



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

자외선 조사에 따른 SiOC(-H)  
박막의 전기적 특성



濟州大學校 大學院

物理學科

李幸錫

2011 年 2 月

# 자외선 조사에 따른 SiOC(-H) 박막의 전기적 특성

指導教授 崔 致 圭

李 幸 錫

이 論文을 物理學 碩士學位 論文으로 提出함

2010 年 12 月

李幸錫의 物理學 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

2010 年 12 月

Electrical Properties of the SiOC(-H) Thin Films  
with UV Treatment

Heang-Seuk Lee

(Supervised by Professor Chi Kyu Choi)

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

2010. 12.

This thesis has been examined and approved.

.....  
.....  
.....  
.....  
Date

Department of Physics

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

List of Figures .....	iii
List of Table .....	vi
SUMMARY .....	vii
I. 서론 .....	1
II. 이론 .....	3
1. RC에 의한 신호 지연 .....	3
2. 전력소모 .....	7
3. 분극현상 .....	8
III. 실험 및 방법 .....	11
1. PECVD 장치구성 .....	11
2. SiOC(-H) 박막형성 .....	11
3. 박막의 특성 분석 .....	16
1) SiOC(-H) 박막의 화학적 결합 구조 분석 .....	16
2) 두께 측정 .....	16
3) SiOC(-H) 박막의 전기적 특성 분석 .....	16
IV. 결과 및 고찰 .....	17
1. 유량비에 따른 SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석 .....	17
2. 열처리 온도에 따른 SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석 .....	25
1) 화학적 결합구조 분석 .....	25
2) 전기적 특성 분석 .....	31
3. 자외선 조사 시간에 따른 SiOC(-H) 박막의 분석 .....	35
1) 화학적 결합구조 분석 .....	35

2) 전기적 특성 분석 .....	40
V. 결론 .....	44
참고문헌 .....	46



## List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of a typical interconnect system composed of the metal layer and the interlayer dielectrics .....	4
Fig. 2. Decrease in interconnect delay and improved performance are achieved using copper and low- $k$ dielectrics .....	6
Fig. 3. Polarization principles of electronic, ionic and dipolar polarization .....	9
Fig. 4. Frequency dependence of several contributions to the polarizability .....	10
Fig. 5. Schematic diagram of the UV-assisted PECVD system .....	13
Fig. 6. Schematic diagram of TriMethylSilan .....	14
Fig. 7. FTIR spectra of the SiOC(-H) films deposited with various flow rate ratios .....	20
Fig. 8. Deconvoluted FTIR spectra of the SiOC(-H) films with various flow rate ratios in the region from wave number range from 970 to 1260 $\text{cm}^{-1}$ .....	21
Fig. 9. Relative absorption areas of the Si-O-Si network, Si-O-C ring-linked, Si-O-C open-linked and Si-O-C cage-linked modes of the SiOC(-H) films with various flow rate ratios .....	22
Fig. 10. Deposition rate of the SiOC(-H) films with various flow rate ratios .....	23
Fig. 11. The cross-sectional FESEM image of the SiOC(-H) film deposited with flow rate ratio of 80% .....	24
Fig. 12. FTIR spectra of the SiOC(-H) films annealed at various temperatures with UV treatment .....	27

Fig. 13. Deconvolution of the Si-O-Si(C) bonding mode of the SiOC(-H) films annealed at various temperatures with UV treatment in the wave number range from 970 to 1260 $\text{cm}^{-1}$ .....	28
Fig. 14. Relative absorption areas of the Si-O-Si network, Si-O-C ring linked, Si-O-C open linked and Si-O-C cage linked modes of the SiOC(-H) films from annealed at various temperatures with UV treatment .....	29
Fig. 15. Deconvolution of Si-O-Si(C) bonding mode in the wave number range from 970 to 1270 $\text{cm}^{-1}$ of the SiOC(-H) films prepared without UV treatment for as-doposited with UV treatment for annealed film at 400 $^{\circ}\text{C}$ .....	30
Fig. 16. C-V curve of the SiOC(-H) films of flow rate ratio for various annealed temperatures with UV treatment of 5 min .....	33
Fig. 17. Dielectric constant of the SiOC(-H) films of flow rate ratio for annealed at various temperatures with UV treatment of 5 min .....	34
Fig. 18. FTIR spectra of the SiOC(-H) films at various UV treatment times with annealed temperature of 400 $^{\circ}\text{C}$ .....	37
Fig. 19. Deconvolution of the Si-O-Si(C) bonding mode of the SiOC(-H) films at various UV treatment times with annealed temperature of 400 $^{\circ}\text{C}$ in the wave number range from 970 to 1260 $\text{cm}^{-1}$ .....	38
Fig. 20. Relative absorption areas of the Si-O-Si network, Si-O-C ring linked, Si-O-C open linked and Si-O-C cage linked modes of the SiOC(-H) films from various UV treatment times with annealed temperature of 400 $^{\circ}\text{C}$ .....	39



Fig. 21. C-V curve of the SiOC(-H) films of flow rate ratio for various UV treatment times with annealed temperature of 400 °C ..... 41

Fig. 22. Dielectric constant of the SiOC(-H) films of flow rate ratio for various UV treatment times with annealed temperature of 400 °C ..... 42

Fig. 23. SiOC(-H) structure after annealing and UV treatment ..... 43



## List of Table

Table. 1. The formation conditions of the SiOC(-H) thin films ..... 15



## SUMMARY

The research work is focused on exploring the bonding structure and the electrical property of the SiOC(-H) thin films. These films were deposited by plasma-enhanced chemical-vapor deposition (PECVD) using the TriMethylSilan (TMS: H-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) and oxygen gas with various deposition conditions.

The SiOC(-H) films were characterized with ultraviolet (UV) treatment effect in terms of the treatment time and annealing temperature. Film thickness is measured by field emission scanning electron microscopy (FESEM). Bonding configurations of Si-O-Si, Si-O-C, Si-CH<sub>3</sub> and OH-related bonds in the SiOC(-H) films were investigated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The electric properties including the capacitance-voltage (C-V) characteristics were investigated using the Al/SiOC(-H)/p-Si(100) metal-insulator-semiconductor (MIS) structure.

The deposition rates of the SiOC(-H) films were increased as the flow rate ratio increased. The relative absorption areas of the Si-O-Si network and Si-O-C open-linked mode were decreased as the UV treatment time and annealing temperature increased. On the other hand, the Si-O-C cage-linked and Si-O-C ring-linked modes were increased as the UV treatment time and annealing temperature increased.

The dielectric constant of SiOC(-H) films decreased with increasing the UV treatment time and the annealing temperature. For the UV treatment time of 5 min, the dielectric constant was varied from 2.49 to 2.29 as the annealing temperature increased from room temperature (RT) to 400 °C. At annealing temperature 400 °C, the dielectric constant varied from 2.50 to 2.05 as the UV treatment time increased from 0 to 8 min.

## I. 서론

21세기 고도화된 정보 사회에 있어서 반도체 산업은 무한한 가능성을 가진 최첨단 산업이다. 따라서 반도체 소자가 점점 발달하게 되고, 고집적화가 됨에 따라 소모되는 전력은 적고, 속도는 매우 빠르며, 높은 신뢰성을 요구하게 됨에 따라 층간 절연막에 저유전상수 (low dielectric constant: low- $k$ )를 사용하는 소자 개발이 대두 되고 있다 [1]. 현재 사용되고 있는 SiLK 와 SiO<sub>2</sub> 박막은 평탄화 특성이 우수하지만 열악한 단차 피복성에 문제점이 있으며, 박막형성 과정 중 내부에 불순물이 잔류하게 되어 높은 유전상수를 갖는 것이 문제점으로 대두 되고 있다 [2]. 또한 32 nm급 Cu/Low- $k$  소자에서 배선의 폭이 점점 미세화가 되어감에 따라 배선 간에 절연 물질을 완전하게 매설하는 것이 곤란한 실정이다 [3]. 이와 같이 32 nm 급 초고속 고집적화 반도체 소자에서 선폭이 감소함에 따라 금속 배선 간에 인가되는 전압으로 상대적인 정전용량의 증가와 초고속화에 따른 주파수 증가로 저항과 정전용량 (resistance-capacitance: RC)에 의한 신호지연 (RC delay)과 상호간섭 (crosstalk)에 의한 왜곡 현상으로 나타날 수 있다 [2]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 금속 배선을 알루미늄 대신 비저항이 낮은 구리로 대체하고, 금속간의 절연물질로서는 기존의 SiO<sub>2</sub> 보다 유전상수가 작은 저유전상수를 갖는 물질을 도입하는 것이 요구되고 있다 [2]. 일반적으로 플라즈마 화학기상증착 (plasma-enhanced chemical-vapor deposition: PECVD) 방법으로 저유전율 박막을 증착할 경우에는 bulk 플라즈마 내에 높은 에너지를 갖는 이온들에 의하여 기판 표면이 손상 될 수 있다. 이러한 높은 에너지의 이온들은 박막형성 과정 중에 해리 및 탈착과정의 중요한 요인으로 지적되고 있다 [1,4]. 최근 저유전상수를 갖는 층간절연 박막형성에서 반응 전구체 (precursor)의 선택적 해리와 bulk 플라즈마 내의 이온들에 의한 기판표면 손상을 최대한 줄일 수 있는 자외선 (ultra-violet: UV) 보조 플라즈마 화학기상증착 (UV-assisted PECVD) 방법이 제안 되고 있다 [1,5]. UV-assisted PECVD 방법으로 증착된 SiOC(-H)박막은 알킬군의 steric hindrance에 의하여 박막 내에

나노 기공 (nano pore)을 형성할 수 있고, 2.1 이하의 저유전상수와 유기물 박막보다 열적 및 기계적 특성이 우수한 박막을 형성할 수 있다 [6,7]. 나노 기공을 갖은 저유전율 SiOC(-H) 박막은 CH<sub>3</sub> 군이 Si-O-Si 그물을 깨고 Si-O bond와 결합하여 Si-O-C bond 구조를 갖는다. 왜냐하면 CH<sub>3</sub> 군은 Si-O bond와 결합에 의하여 O-Si-CH<sub>3</sub> bond로 사슬을 형성한다. 이와 같은 사슬로 SiOC(-H) 박막이 형성될 때 -CH<sub>3</sub> 군은 더 이상 결합이 될 수 없는 상태가 되기 때문에 나노 크기의 기공이 형성된다. 여기서 나노 기공은 유전율이 1인 진공이기 때문에 SiOC(-H) 박막의 유전율을 낮출 수가 있다 [9]. O-Si-CH<sub>3</sub> bond로 교차결합이 되지 않은 SiOC(-H) 박막을 선 열처리하면 나노 기공이 함유되고 교차결합된 단단하고 밀도가 높은 나노 기공 구조의 SiOC(-H) 박막을 얻을 수 있다 [5,8]. 일반적으로 나노 기공을 갖는 박막을 열처리 할 경우, 활성화 에너지에 의하여 O-Si-CH<sub>3</sub> bond가 깨어지면서 Si-O<sub>2</sub> bond가 과도한 SiOC(-H) 박막이 형성되어 유전율이 증가되어 층간절연 물질의 전기적 및 기계적 특성이 나빠진다 [8]. 현재 많은 연구자들이 32 nm 급 Cu/Low-k 소자제작에서 400 °C 이상 고온 열처리에서도 양질의 SiOC(-H) 특성을 갖는 열처리 방법에 대하여 많은 연구를 하고 있다 [10,11].

본 연구에서는 Hydrid-type의 물질로 실리콘 산화막에 다량의 탄소가 결합되어 있는 나노 기공 구조를 갖는 저유전율 SiOC(-H) 박막을 혼합된 TriMethylSilan (TMS: H-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 전구체와 산소가스를 사용하여 실온에서 PECVD방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성 한 후 선 열처리와 자외선으로 조사 했을 때 SiOC(-H) 박막의 구조적 및 전기적 특성에 대하여 분석하였다. 형성된 SiOC(-H) 박막의 결합구조는 Fourier transform infrared (FTIR) 분광계를 사용하여 분석하였으며, 전기적 특성은 Al/SiOC(-H)/*p*-Si(100) metal-insulator-semiconductor (MIS) 구조로 형성한 후 1 MHz의 주파수가 인가된 정전용량과 전압 (C-V)에 의하여 유전상수 및 정전용량 등에 대한 변화를 분석하였다.

## II. 이론

### 1. RC에 의한 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 [10]. Fig. 1은 단위 소자 배선 구조의 개략도이다. 이 그림에서  $P$ 는 금속배선의 간격이고,  $W$ 는 금속배선의 폭이며,  $S$ 는 배선 간격이다. 일반적으로 dual damascene 소자에서는 금속 배선의 폭과 배선 간격은 같다. 그리고  $T$ 는 층간 절연막의 두께이고,  $L$ 은 금속배선의 길이이다.  $P$ 는 금속배선 폭  $W$ 와 배선간격  $S$ 의 합 ( $P = W + S$ )의 관계로 표시된다. 또한  $W = S$ 이며, 층간 절연막을 의미하는  $T$ 는 층간 유전체의 높이와 같다. 이와 같은 단위 소자의 금속배선의 비저항이  $\rho$ 일 때 배선 저항  $R$ 은 다음과 같은 식으로 주어진다 [2].

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

이 단위 소자에 전압을 인가할 때 기저 배선간의 정전용량 ( $C_{LG}$ )와 수직 배선간의 정전용량 ( $C_V$ )이면, 배선간의 정전용량인  $C_{LL}$ 과  $C_V$  사이의 총 정전용량은 다음과 같이 주어진다 [2].

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

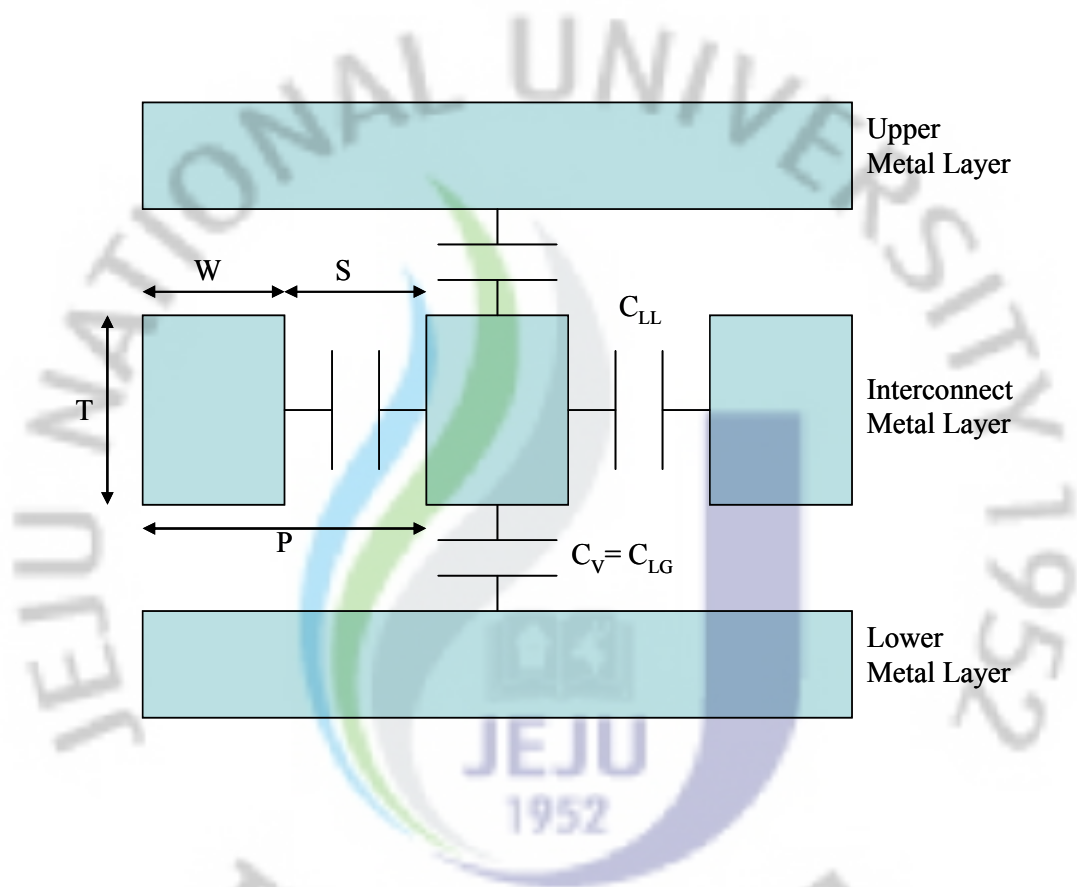


Fig. 1. Schematic diagram of a typical interconnect system composed of the metal layer and the interlayer dielectrics.

여기서  $k$ 는 층간 절연막의 유전율이고,  $\varepsilon_0$ 는 진공의 유전율로서  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m의 값을 가진다. 따라서 총 RC는 다음 식과 같이 주어진다 [2].

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

위 식에 근거하여 Fig. 2에서와 같이 현재의 신호를 전달하는 금속 배선을 알루미늄에서 구리로 대체할 경우 RC에 의한 신호지연을 약 35% 감소시킬 수 있으며, 층간 절연막 재료로 사용되고 있는  $\text{SiO}_2$  ( $k = 3.9 \sim 4.2$ ) 박막대신 유전 상수가 1인 진공으로 층간 절연막으로 할 경우 약 75% 신호지연을 감소시킬 수 있다. 또 유전상수가 낮은 저유전율을 갖는 층간 절연막을 사용하면, 소자의 전력소모는 감소하고, 상호간섭에 의한 신호의 잡음이 줄어들게 되는 이점이 있다 [12]. 따라서 반도체 소자의 초고속화, 초고집적화 및 소형화를 달성하기 위해서는 저유전율을 갖는 초절연막의 개발과 알루미늄보다 저항이 더 낮은 구리배선의 도입과 이에 따른 공정 집적화 연구가 필수적이다 [8,10].



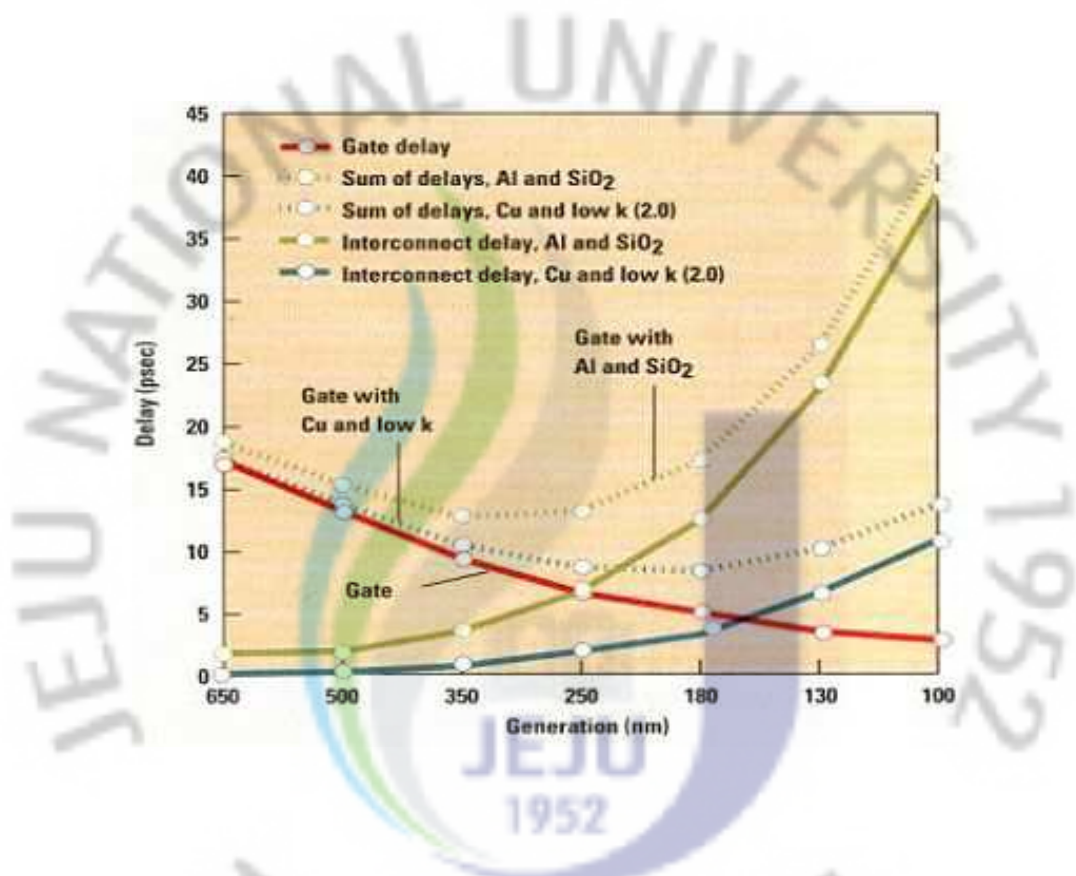


Fig. 2. Decrease in interconnect delay and improved performance are achieved using copper and low- $k$  dielectrics [12].

## 2. 전력소모

집적회로에서 발생하는 전력소모는 아래의 식 (4)로부터 계산 될 수 있다.

$$P = \alpha CV^2 f \quad (4)$$

여기서,  $C$  는 정전용량,  $V$  는 인가전압,  $f$  는 동작주파수 그리고  $\alpha$  는 상수이다. 소자 설계 시 사용되는 전력을 정확하게 계산할지라도 높은 주파수에서 동작하기 때문에 전력소모가 증가한다 [10]. 저유전 물질과 저저항의 물질의 배선구조를 사용하면 중앙연산처리장치 (central processing unit: CPU) 주기시간을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 사용되는 배선금속 층수를 줄일 수가 있다. 그래서 높은 동작주파수를 갖는 고성능의 소자에서 전력소모를 줄이기 위해서는 정전용량을 줄일 필요가 있다. 그러므로 층간 절연막으로 저유전을 박막을 이용하면 전력소모를 줄임으로써 보다 우수한 성능의 소자를 구현 할 수가 있다 [13].

### 3. 분극현상

유전체는 자유전자가 거의 없는 대신에 원자를 이루고 있는 양전하와 음전하가 거시적으로 중립이며 외부에 존재하는 전계가 인가되면 전기적 성질이 양전하, 음전하로 변하게 된다. 일반적으로 분극 (polarization)은 양전하와 음전하로 구성된 분자들에 의해 생긴다. 전계 (electric field)가 분자에 가해지면 양전하는 전계방향으로 배열하고 음전하는 전계의 반대 방향으로 배열되는데 이 효과로 분자를 분극화시킨다 [14].

분극은 전자분극 (electronic-polarization), 이온분극 (ionic-polarization) 그리고 쌍극자분극 (dipole-polarization) 성분으로 구별할 수 있으며 Fig. 3는 분극의 원리를 나타낸 것이다. 먼저 첫 번째로 전자분극화는 개별적인 이온이나 원자들이 전계에 의해 자신이 분극 되는 것에 기인한다. 둘째로 쌍극자분극은 분자가 전기장이 없어도 쌍극자 모멘트를 가지고 있어 알짜 쌍극자 모멘트를 생성하는 것에 기인한다. 셋째로 분자가 이온결합을 하고 있으면 전계가 이온 결합의 길이가 신축 (stretching)하게 되는데 이렇게 이온 결합사이의 길이가 변화되어 알짜 쌍극자 모멘트가 생성되는 것을 이온분극이라고 한다. 일반적으로 유전체의 유전상수는 위의 3가지 성분으로 나타낼 수 있다 [14].

$$\epsilon_{total} = \epsilon_{electronic} + \epsilon_{ionic} + \epsilon_{dipole}. \quad (5)$$

전자유전율 ( $\epsilon_{electronic}$ )은 어느 물질에서도 항상 존재하고, 이온유전율 ( $\epsilon_{ionic}$ )과 쌍극자 유전율 ( $\epsilon_{dipole}$ )은 물질에 따라 변하게 된다. 이러한 분극성분은 각 주파수 대역에 따라 영향을 받는 영역이 달라지며 주파수 대역은 Fig. 4과 같이 나타내었다. 가해진 주파수 영역에 따라 이온들의 위치가 변하게 되는데 고주파로 갈수록 대응되는 분극이 적어지지만 저주파로 갈수록 많아지는 것을 알 수 있다. 또한 빛의 주파수대역에서는 전기장 주파수에 따라 빠르게 반응할 수 있는 원자 주위의 전자만이 분극을 일으키게 된다. 다른 이온분극과 쌍극자 분극은 반응 시간이 길어 분극이 바뀌기 전에 주파수가 바뀌므로 고주파에서는 분극으로 작용

하지 못한다. 따라서 각 분극영역은 주파수 대역에 따라 전자분극은 자외선 영역, 이온분극은 적외선 영역, 방향성 분극은 단파에서 마이크로파 영역에 영향을 받게 된다 [16,17]. 이들 중 전자 분극의 유전상수는 근사적으로 굴절률 ( $n$ )의 제곱으로 나타낼 수 있다 [14].

$$\epsilon_{\text{electronic}} = n^2. \quad (6)$$

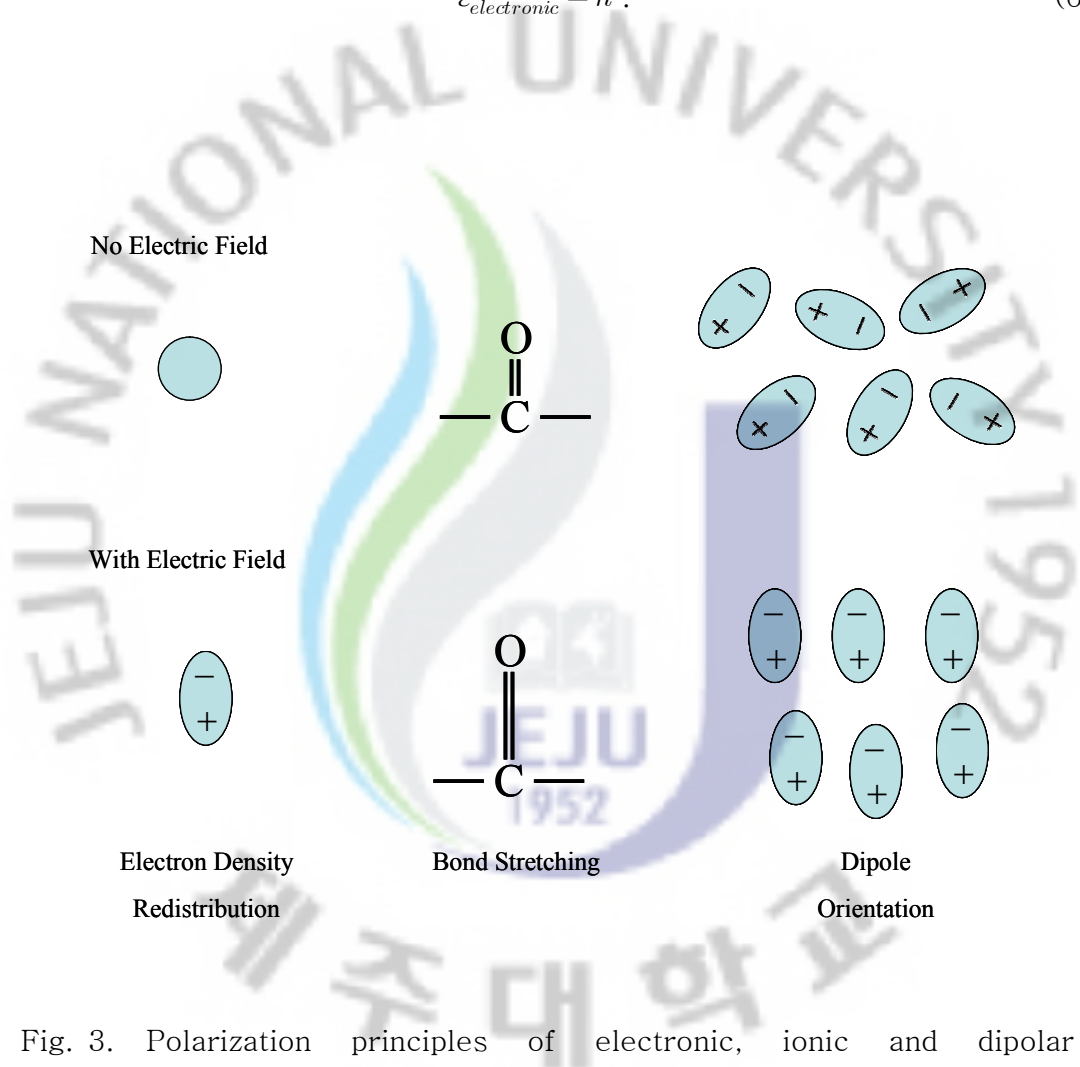


Fig. 3. Polarization principles of electronic, ionic and dipolar polarization [13].

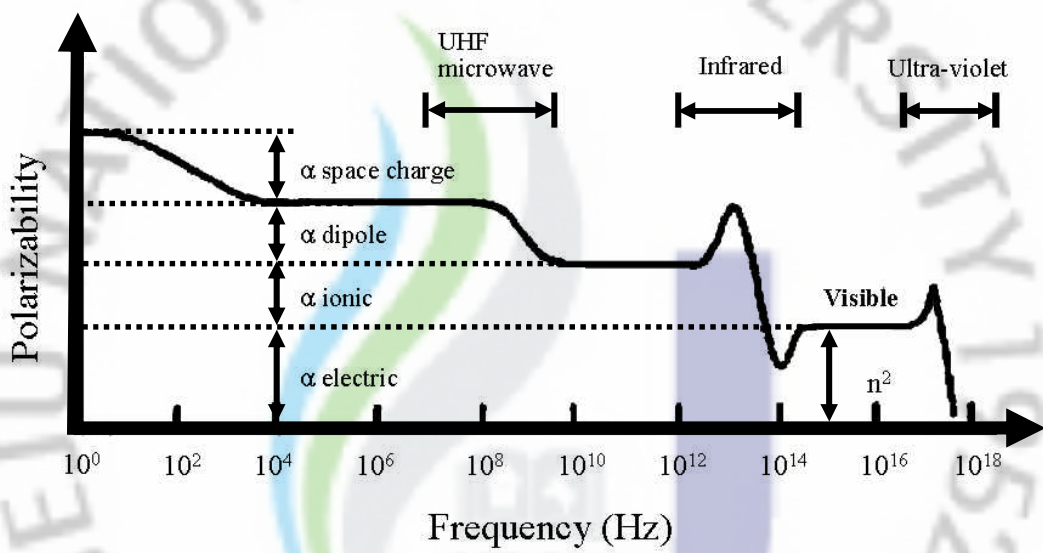


Fig. 4. Frequency dependence of several contributions to the polarizability [14].

### Ⅲ. 실험 및 방법

#### 1. PECVD 장치구성

Fig. 5는 SiOC(-H) 박막형성에 사용한 PECVD 장치 개략도이다. Fig. 5에서 보여주는 것과 같이 반응로, 플라즈마 원으로는 capacitively coupled plasma (CCP) 형 안테나, radio frequency (rf) 전원으로 구성된 반응부와 dry booster 펌프로 구성된 진공배기부, 그리고 반응가스를 주입시켜주는 가스 주입부로 되어 있다. 가스의 유량은 유량계 (mass flow controller: MFC)로 제어 하도록 하였고, 유량에 따른 진공도는 throttling 벨브에 의하여 자동으로 제어하도록 하였다. 진공도 측정은 Baratron 게이지로 측정하였다. 13.56 MHz 주파수에서 최대 1 kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 rf 발생기를 사용하였다.

#### 2. SiOC(-H) 박막형성

SiOC(-H) 박막을 증착하기 위하여 사용한 기판은 붕소 (B)가 도핑된 *p*-type Si(100) 이다. 기판표면의 불순물들을 제거하기 위하여 RCA 세척법을 이용하였으며 그 후 흐르는 3차 증류수로 기판표면을 세척을 하였다. 3차 증류수 세척 후에 기판은 질소 가스로 기판에 흡착된 수분을 제거하였다. SiOC(-H) 박막은 Fig. 6의 특성을 갖고 있는 TMS 전구체와 산소가스를 혼합 사용하여 형성하였다. 반응 챔버의 초기 진공도는  $10^{-3}$  Torr 가 되도록 하였다. rf의 반사는 각 출력에서 가변용량기들을 변화시키면서 조절하였으며, 각 출력에 대해 반사가 5~6% 이하로 떨어지도록 임피던스를 맞추어 가면서 실험을 하였다. 반응 챔버 안에 주입 되어지는 혼합된 TMS 전구체와 산소가스의 총 유량은 113 sccm으로 유지하였으며, 총 유량비는 80%로 유지하였다. 유량비에 대한 계산은  $R(\%) = [TMS / (TMS + O_2)] \times 100$ 을 사용하였다. 그리고 비활성 기체인 아르곤 가스를 50 sccm을 주입하였다. 이때 반응 챔버의 진공도는 150 mTorr로 고정 하였다. rf 발생기의 출력은 500 W로 5 분 동안 증착을 하여 박막을 형성하였다.

자외선 조사에 따른 전기적 특성을 분석하기 위하여 실온에서 형성된 SiOC(-H) 박막을 실온 (room temperature: RT), 100, 200, 300 그리고 400 °C 로 열처리 하면서 5 분 동안 동일하게 자외선 조사를 하였고, 또한 SiOC(-H) 박막이 형성된 기판을 400 °C 로 열처리 하면서 0, 2, 4, 6 그리고 8 분 동안 자외선 조사를 하였다. 그리고 실험에 사용된 자외선의 파장은 265 nm 이다. Table. 1은 SiOC(-H) 박막형성에 대한 증착조건을 나타낸 것이다.



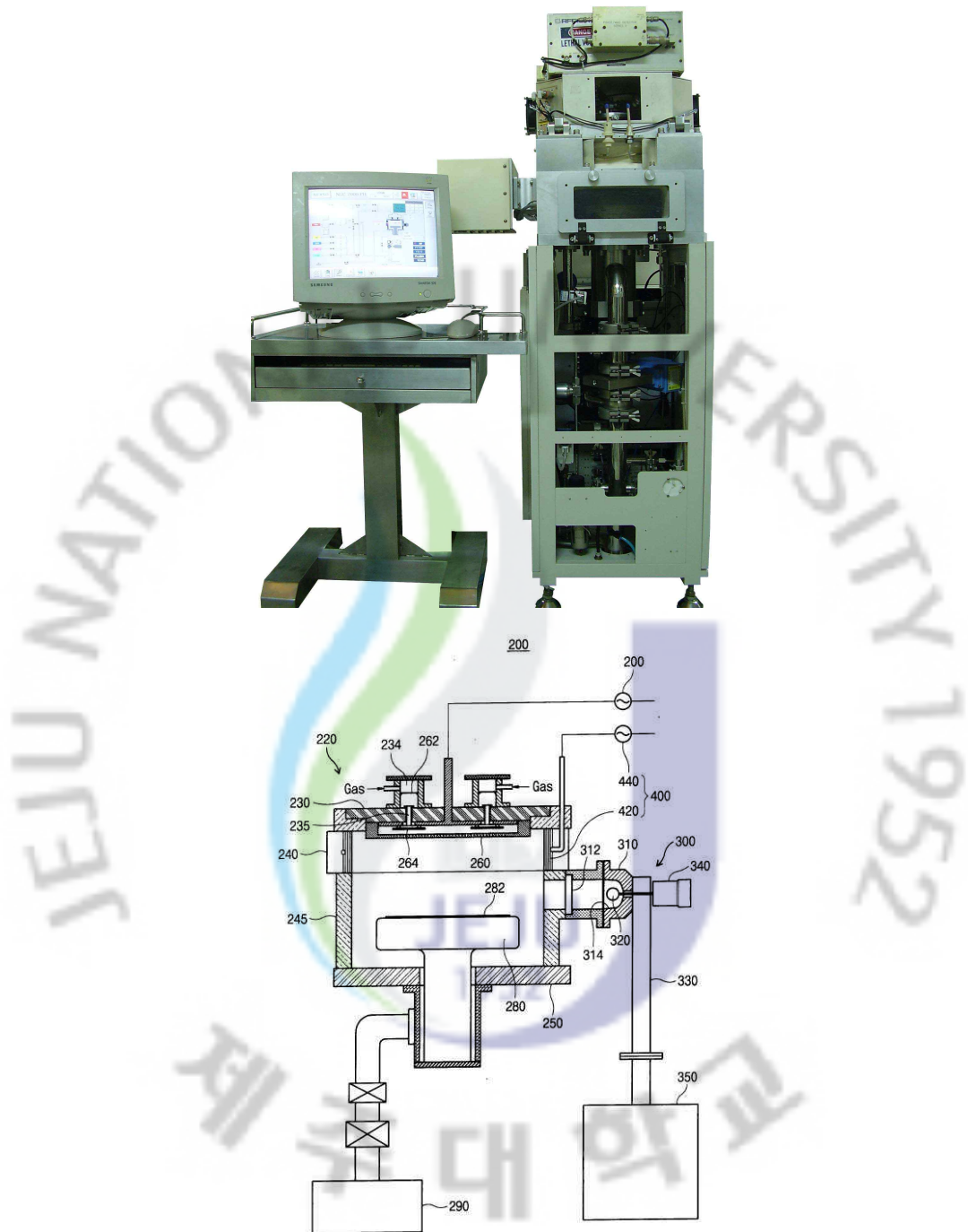
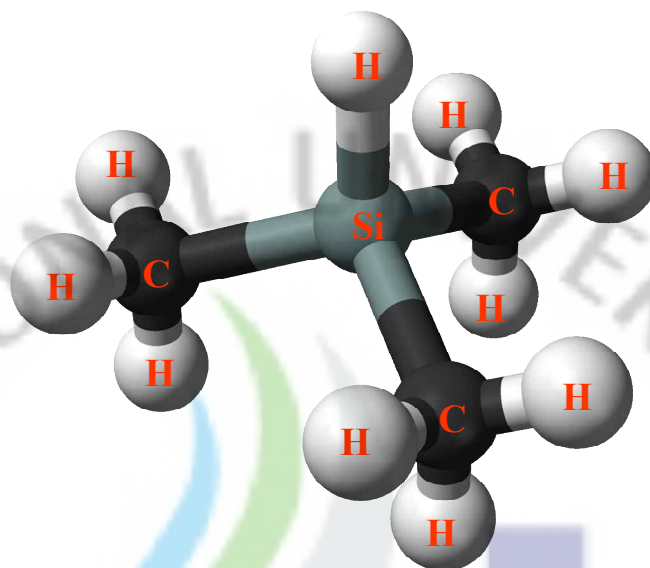


Fig. 5. Schematic diagram of UV-assisted PECVD system.





Molecular Formula:  $\text{H-Si-(CH}_3\text{)}_3$

Molecular weight: 74.197 g/mol

Boiling point: 6.7 °C

Relative liquid density (Water=1): 0.63

Autoignition temperature: 235 °C

Fig. 6. Schematic diagram of TriMethylSilane.

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

Plasma source	CCP
rf power(W)	500 W 13.6 MHz
Total flow rate	113 sccm
O <sub>2</sub> gas flow rate	13 sccm
TMS gas flow rate	50 sccm
Ar gas flow rate	50 sccm
UV wavelength	265 nm
Initial pressure	$\sim 10^{-3}$ mTorr
Working pressure	150 mTorr
Deposition time	5 min
Substrate temperature	RT
Annealing temperature	RT 100 °C 200 °C 300 °C 400 °C
UV treatment time	0, 2, 4, 6, 8 min

### 3. 박막의 특성 분석

#### 1) SiOC(-H) 박막의 화학적 결합 구조 분석

SiOC(-H) 박막의 화학적 구조를 분석하기 위하여 FTIR (Bruker, IFS-66/s)를 이용하였다. 분자는 각각 고유의 진동을 하고 있고 적외선(infrared : IR) 파장을 연속적으로 변화시켜 분석하면, 분자의 고유 진동과 같은 주파수의 적외선이 흡수 되어 분자의 구조에 따른 스펙트럼이 얻어 진다. FTIR 스펙트럼으로부터 Si-O-C(-H) 구조가 갖는 Si-O-Si(C), Si-CH<sub>3</sub>, CH<sub>x</sub>(x=1,2,3), 그리고 -OH가 관련된 bonding mode에 대한 분석은 wave number가 700 cm<sup>-1</sup>에서 1300 cm<sup>-1</sup> 영역에서 분석하였다. 또한 wave number가 960 cm<sup>-1</sup> 에서부터 1270 cm<sup>-1</sup> 영역에서 관찰되는 Si-O-Si 그물과 Si-O-C(-H) bond를 분석하였고, 이 스펙트럼을 가우시안 피이크 (Gaussian peak) 적합으로 Si-O-C bonding 구조의 ring-linked, open-linked 그리고 cage-linked bond를 분석하였다.

#### 2) 두께 측정

유량비에 따라 형성된 SiOC(-H) 박막을 field emission scanning electron microscopy (FESEM)을 이용하여 단면 사진으로부터 증착된 두께와 균일성을 분석하였다.

#### 3) SiOC(-H) 박막의 전기적 특성 분석

형성된 SiOC(-H) 박막의 유전상수와 정전용량 등 전기적 특성을 분석하기 위해 Al/SiOC(-H)/Si(100) 형태의 MIS 구조의 시료를 제작하였다. 전극은 순도 99.999%의 알루미늄을 진공 증착을 하였고 지름 750 μm인 dot 마스크를 이용하여 약 3000 Å 정도의 두께로 증착하여 상부 전극에는 텅스텐 탐침을 이용하여 오염성 접촉을 시켰다. C-V 특성 분석은 MIS 구조에 인가전압을 -60 V에서 30 V까지 변화를 주어 최대 정전용량을 C-V meter (HP4280A)로 측정하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 유량비에 따른 SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석

SiOC(-H) 박막의 화학적 결합구조를 분석하기 위하여 신뢰도 95% 오차 5%의 FTIR 분광기를 이용하였으며, 측정범위는 SiOC(-H) 박막의 특성 구조를 규명할 수 있는  $750\text{ cm}^{-1}$ 에서부터  $4,000\text{ cm}^{-1}$  wave number 영역까지 측정하였다. FTIR 스펙트럼은 화합물의 구조는 원자간 거리와 원자 간의 결합각에 의하여 입체적으로 결정이 된다. 원자간 거리는 분자궤도 형성에 의한 화학적 결합과 내각 전자 등의 정전기적 반발에 의하여 일정한 간격이 유지된다. 결합각은 원자가의 방향성에 의하여 결정된 각도로 모두 고정적인 것이 아니며, 평형 위치를 중심으로 진동할 수 있다. 이들 진동에너지와 일치하는 에너지를 갖는 적외선을 받으면 분자는 이 적외선을 흡수하여 보다 큰 진폭으로 진동을 계속하게 되며 적외선 광의 간섭현상을 이용하여 화학적 분자 결합을 측정하여 나타내어 주는 것이다 [18].

Fig. 7은 실온에서 유량비를 50%에서 90%로 변화시켜 주면서 증착된 SiOC(-H) 박막의 FTIR 스펙트럼이다. wave number가  $960\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1270\text{ cm}^{-1}$  영역사이에는 Si-O-Si 비대칭신축 (asymmetric stretching) bond와 Si-O-C 비대칭신축 bond가 나타났으며, 유량비가 80% 와 90%에서 증착된 SiOC(-H) 박막에서 Si-O-Si 와 Si-O-C bond가 중첩되고 있다. 이 스펙트럼은 형성된 SiOC(-H) 박막이 나노 기공을 가지고 있음을 의미한다 [5]. 유량비가 50%에서 90%로 형성된 모든 SiOC(-H) 박막들은 wave number가  $890\text{ cm}^{-1}$  근처에는 Si-CH<sub>3</sub> 군과 wave number가  $1420\text{ cm}^{-1}$  그리고  $3720\text{ cm}^{-1}$  에서는 -OH bond가 나타났다. 유량비가 90%에서 형성된 SiOC(-H) 박막의 Si-O-Si(C) bond의 피이크 강도가 유량비 80%에서 형성된 박막 보다 더 증가하였으며, 또한 Si-O-Si bond 피이크 강도보다 크다. 이 결과는 유량비가 증가할수록 -CH<sub>3</sub> 군이 Si-O-Si bond 결합이 많이 일어나고 있음을 나타낸다. 따라

서 나노 기공을 갖는 SiOC(-H) 박막은 bulk 플라즈마내에서 해리된  $-CH_3$  군이 Si-O bond와 결합하면서 O-Si- $CH_3$  구조로 형성됨을 의미한다 [19].

Fig. 8에서는 유량비에 따른 bonding mode들의 변화를 자세히 알아보기 위하여 wave number가  $960\text{ cm}^{-1}$ 에서부터  $1270\text{ cm}^{-1}$ 까지의 FTIR 스펙트럼을 가우시안 적합으로 분리하였다. 나타난 스펙트럼은 Si-O-Si 비대칭신축 mode와 Si-O-C 비대칭신축 bond에서 ring-linked, open-linked 그리고 cage-linked mode로서 유량비 변화에 따라 면적이 변하는 모습을 보이고 있다. 유량비가 증가할수록 Si-O-Si bond와 Si-O-C ring-linked mode는 낮은 wave number 편이 되고, Si-O-C open-linked mode와 Si-O-C cage-linked mode는 높은 wave number 쪽으로 이동되는 모습을 보이고 있다. wave number가  $1110\text{ cm}^{-1}$ 인 주 피크는 높은 wave number로 이동하면서 (blue shift) 두 개로 나누어지는데, 이것은 증착된 박막의 구조가 Si-O-C open-linked mode와 Si-O-C cage-linked mode를 구성하는 것을 의미한다. 즉, 유량비가 증가할수록 SiOC(-H) 박막 내의 성분 C원자가 O원자보다 증가함을 의미하며, 이러한 C의 증가에 의해서 Si-O-C open-linked mode와 Si-O-C cage-linked mode로 변화되는 것을 나타낸다. 결과적으로 볼 때, 높은 유량비에서는 Si-O-C 결합 구조를 형성하는 것을 돕게 됨으로써 보다 향상된 물리 화학적 구조를 가진 SiOC(-H) 박막의 증착이 가능하게 된다 [20].

Fig. 9는 Fig. 8로부터 유량비에 따른 각 mode들의 상대적 면적비를 나타낸 것이다. 유량비가 증가 할수록 Si-O-Si bond는 20.1%에서 11.4%로 감소하였고, Si-O-C ring-linked mode는 37.2%에서 41.3%로 점차 증가하는 모습을 보이고 있다. 그러나 Si-O-C cage-linked mode와 Si-O-C open-linked mode의 변화는 일정하였다. 이 결과는  $[TMS/(TMS+O_2)]$  유량비가 증가하면 bulk 플라즈마내에서 해리된  $-CH_3$  군이 증가하고,  $[-CH_3]^*$  이온들이 Si-O-Si bond와 결합하면서 Si-O-Si bond를 끊어 버리고 Si-O-C bond의 구조로 변화되는 것을 의미한다 [9].

Fig. 10은 유량비를 50%에서 90%로 변화 시키면서 형성된 SiOC(-H) 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 여기서 증착시간은 5 분 동안 동일하게 증착하였다. SiOC(-H) 박막의 두께는 유량비가 50%일 때 약  $1800\text{ \AA}$ , 60%일 때는  $2700$

Å, 70%일 때는 3200 Å, 80%일 때는 3700 Å 그리고 90%일 때는 약 3900 Å로서 증착률은 유량비에 따라 선형적으로 증가함을 보여준다.

Fig. 11은 80%의 유량비로 증착된 SiOC(-H) 박막의 단면에 대한 FESEM 사진이다. 형성된 SiOC(-H) 박막은 비정질로 되어 있고 균일한 두께로 증착되었음을 알 수 있으며, SiOC(-H)/Si(100) 계면은 아주 깨끗하다.



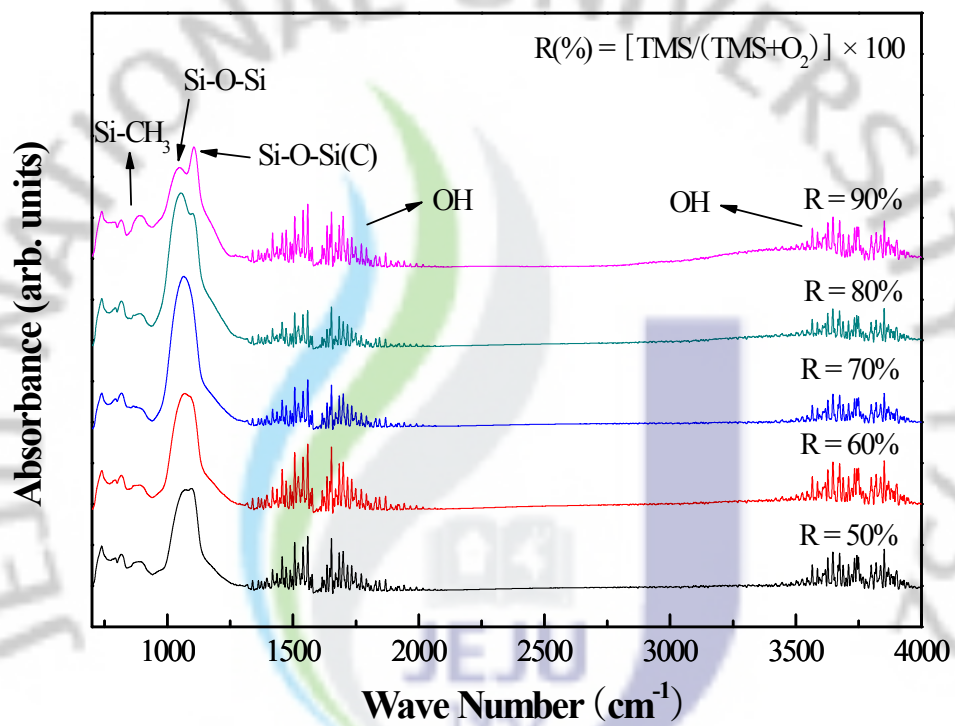


Fig. 7. FTIR spectra of the SiOC(-H) films deposited with various flow rate ratios.

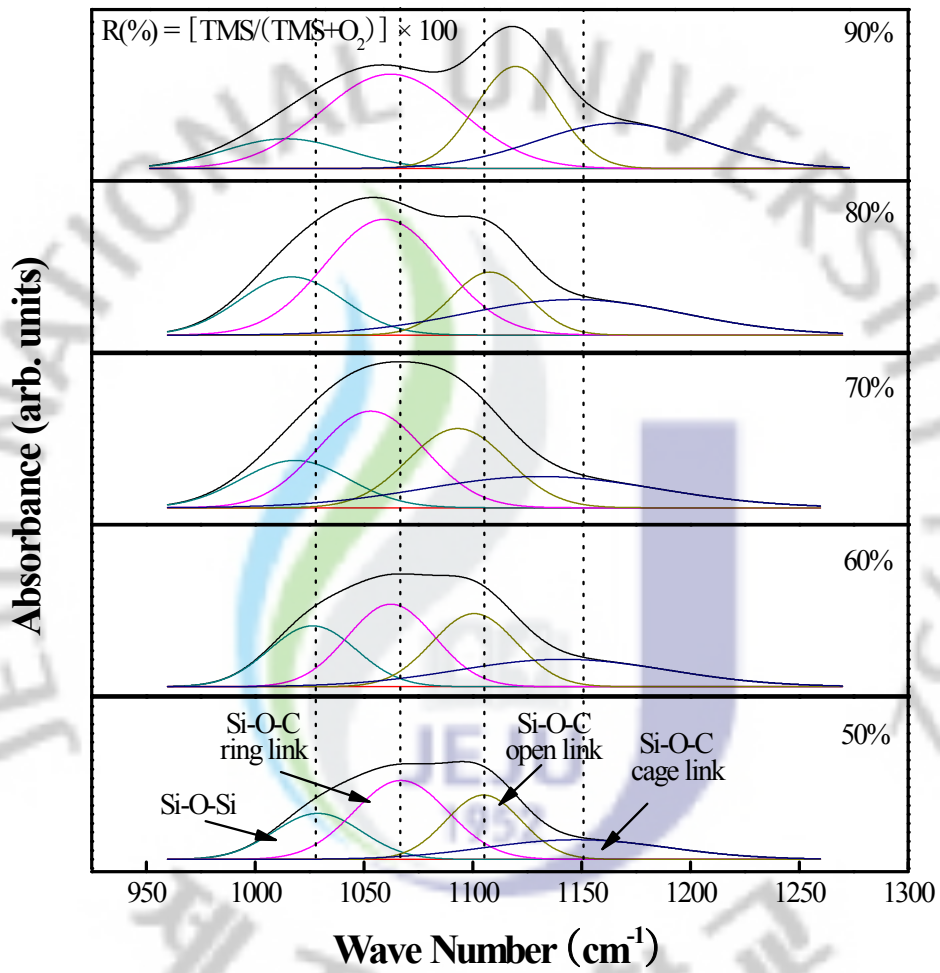


Fig. 8. Deconvoluted FTIR spectra of the SiOC(-H) films with various flow rate ratios in the region wave number range from 970 to 1260  $\text{cm}^{-1}$ .



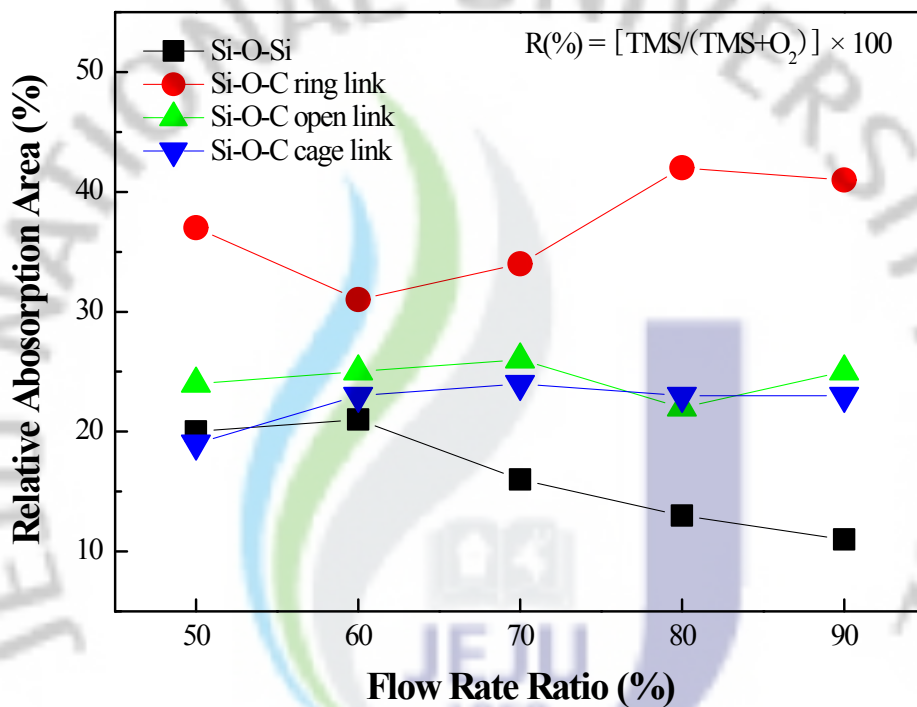


Fig. 9. Relative absorption areas of the Si-O-Si network, Si-O-C ring-linked, Si-O-C open-linked and Si-O-C cage-linked modes of the SiOC(-H) films with various flow rate ratios.

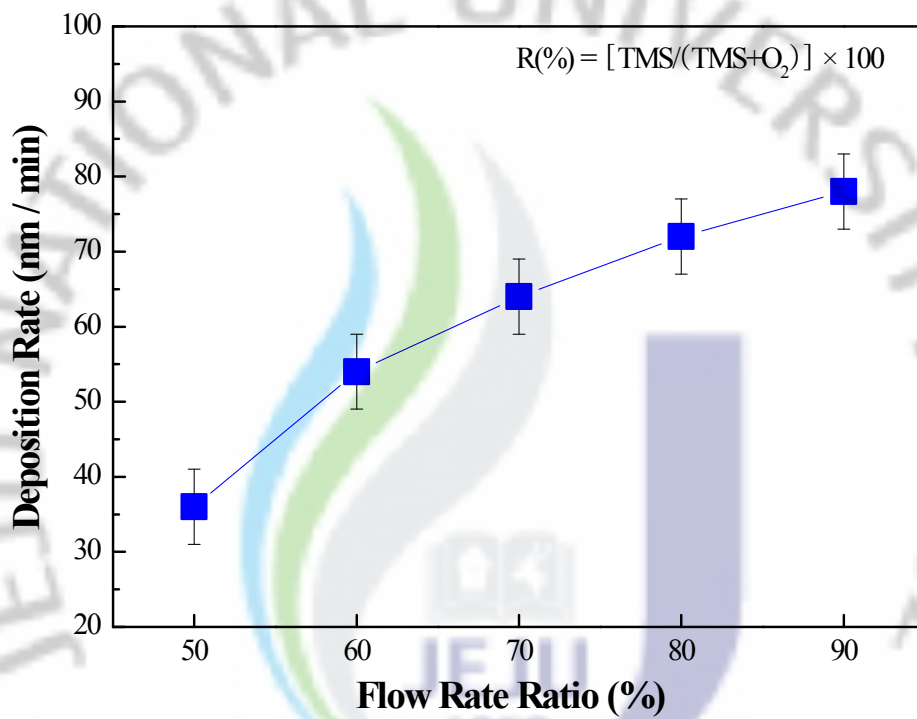


Fig. 10. Deposition rate of the SiOC(-H) films with various flow rate ratios.

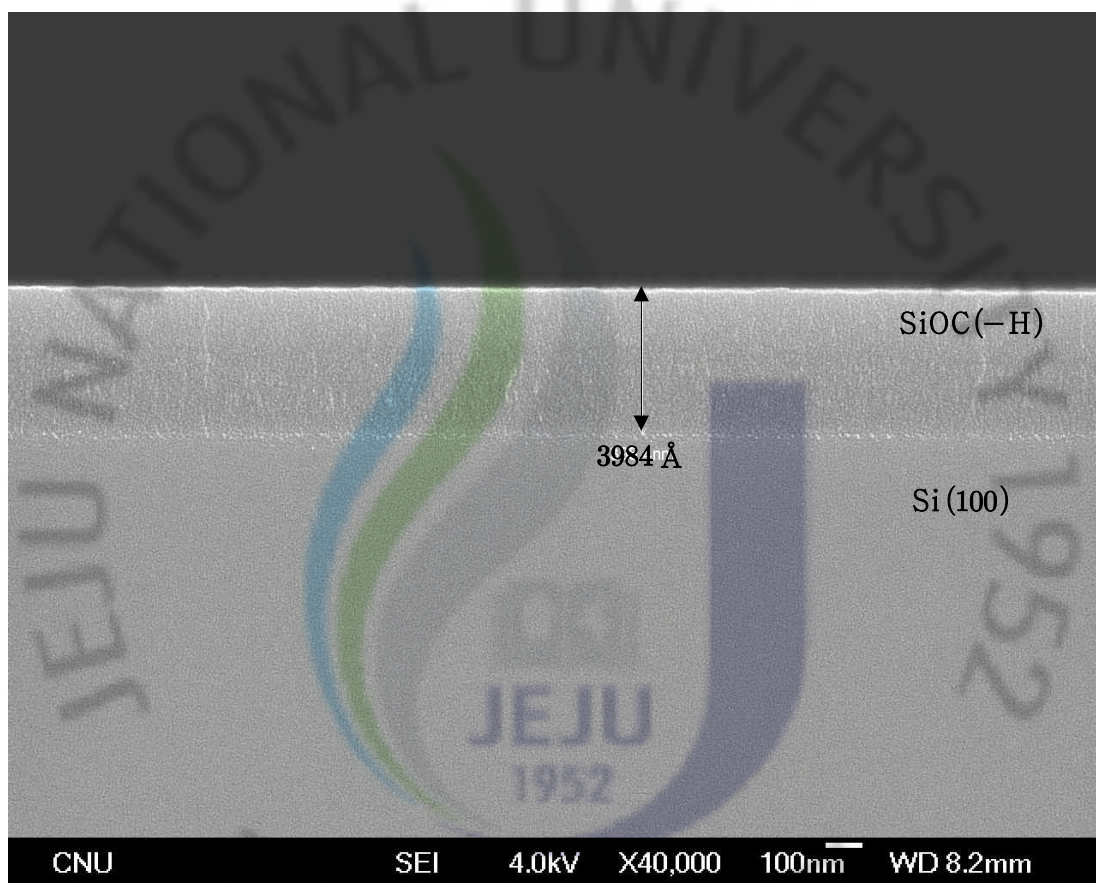


Fig. 11. The cross-sectional FESEM image of the SiOC(-H) film deposited with flow rate ratio of 80%.

## 2. 열처리 온도에 따른 SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석

### 1) 화학적 결합구조 분석

실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막을 자외선 조사 시간을 5 분으로 고정을 시켜 주고 열처리 온도를 RT에서부터 400 °C까지 변화에 따른 SiOC(-H) 박막을 FTIR로 결합구조를 분석하였다.

Fig. 12는 wave number를 750  $\text{cm}^{-1}$ 에서 4000  $\text{cm}^{-1}$ 영역까지 나타낸 FTIR 스펙트럼이다. wave number가 890  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 Si-CH<sub>3</sub> bonding mode가 보이고 있으며 그리고 Si-O-Si 비대칭신축 bond와 Si-O-C 비대칭신축 bond는 wave number 970  $\text{cm}^{-1}$ 에서부터 1250  $\text{cm}^{-1}$ 까지 나타났다. 그리고 수분으로 보이는 -OH mode가 wave number 1420  $\text{cm}^{-1}$ 와 3720  $\text{cm}^{-1}$  근처에서 나타나고 있다. 이 스펙트럼에서 열처리 온도가 증가할수록 Si-O-C 비대칭신축 bond의 피크가 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 13은 Si-O-Si bond 와 Si-O-C bond의 성분을 분석하기 위해 wave number가 960  $\text{cm}^{-1}$ 에서부터 1270  $\text{cm}^{-1}$  영역까지의 스펙트럼을 가우시안 적합으로 분리한 스펙트럼이다. 일반적으로 Si-O-C(-H) bond는 ring-linked, open-linked 그리고 cage-linked mode 의 세 종류 성분 mode를 갖고 있으며, 각각의 mode들은 SiOC(-H) 박막의 결합구조와 나노 기공 및 유전상수 변화에 영향을 준다 [22]. wave number가 1023.8  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타난 피크는 Si-O-Si 비대칭신축 bond 이고, wave number가 1056.7  $\text{cm}^{-1}$ , 1103.8  $\text{cm}^{-1}$  그리고 1149.5  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타난 피크는 Si-O-C bond의 ring-linked, open-linked 그리고 cage-linked mode 이다 [23]. 열처리와 자외선 조사를 하지 않은 SiOC(-H) 박막에 비하여 자외선 조사를 5 분 동안 해준 SiOC(-H) 박막은 큰 변화를 보이지 않았지만, 열처리 온도가 증가할수록 Si-O-C ring linked-mode의 상대적 면적비가 증가하고, Si-O-C open linked-mode의 상대적 면적비는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 각 mode들의 피크 위치는 변화가 없는 것으로 보아 화학적 이동이 일어나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 14는 열처리 온도에 따른 각 mode들의 상대적 면적비를 나타낸 것이다.

Si-O-Si bond와 Si-O-C open-linked mode의 상대적 면적비는 실온에서 200 °C까지 열처리 했을 때 20.7%에서 16.6%와 17.2%에서 9.8%로 감소하였고, 400 °C 열처리 온도에서는 각각 15.3%와 9.3%로 나타났다. Si-O-C cage-linked mode와 Si-O-C ring-linked mode의 상대적 면적비는 실온에서 200 °C까지 열처리 했을 때 24.2%에서 31.1%와 37.7%에서 42.6%로 증가였고, 400 °C 열처리 온도에서는 각각 32.3%와 42.9%로 나타났다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 SiOC(-H) 박막내의 기공 밀도가 증가하게 되어 SiOC(-H) 박막의 상태가 구조적으로 안정되어지고 있음을 의미한다. 열처리 온도가 증가하면, 증착된 SiOC(-H) 박막 내부의 탄소 원자가 O-Si-O 그물구조의 실리콘 원자와 결합하면서 Si-O-C ring linked-mode 구조를 증가시키고 이로 인해 SiOC(-H) 박막은 나노 기공을 형성하여 유전상수를 감소시키는 것으로 생각된다 [20].

Fig. 15는 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막을 자외선 조사를 하지 않는 것과 400 °C로 열처리와 동시에 자외선 조사를 5 분 동안 해준 SiOC(-H) 박막의 FTIR 스펙트럼에서 wave number가  $960\text{ cm}^{-1}$ 에서부터  $1270\text{ cm}^{-1}$ 까지 가우시안 적합으로 분리하여 비교 한 것이다. 자외선 조사의 효과 때문인지 열처리의 효과 때문인지 정확한 이유는 알 수 없었지만 Si-O-C open-linked mode의 피크 세기는 증가하였다. 이것은 열처리나 자외선에 의하여 박막이 영향을 받아 Si-O-C open-linked mode의 양이 증가하였음을 보여주고 있으며 이것은 SiOC(-H) 박막의 구조적 변화가 있음을 의미하고 있다.

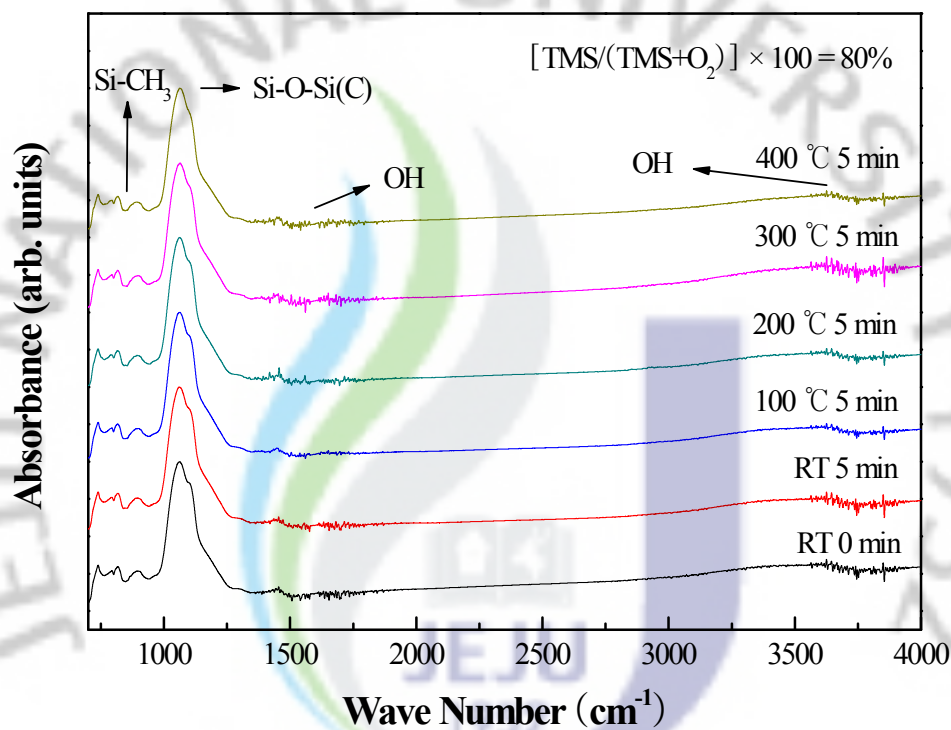


Fig. 12. FTIR spectra of the SiOC(-H) films annealed at various temperatures with UV treatment time.

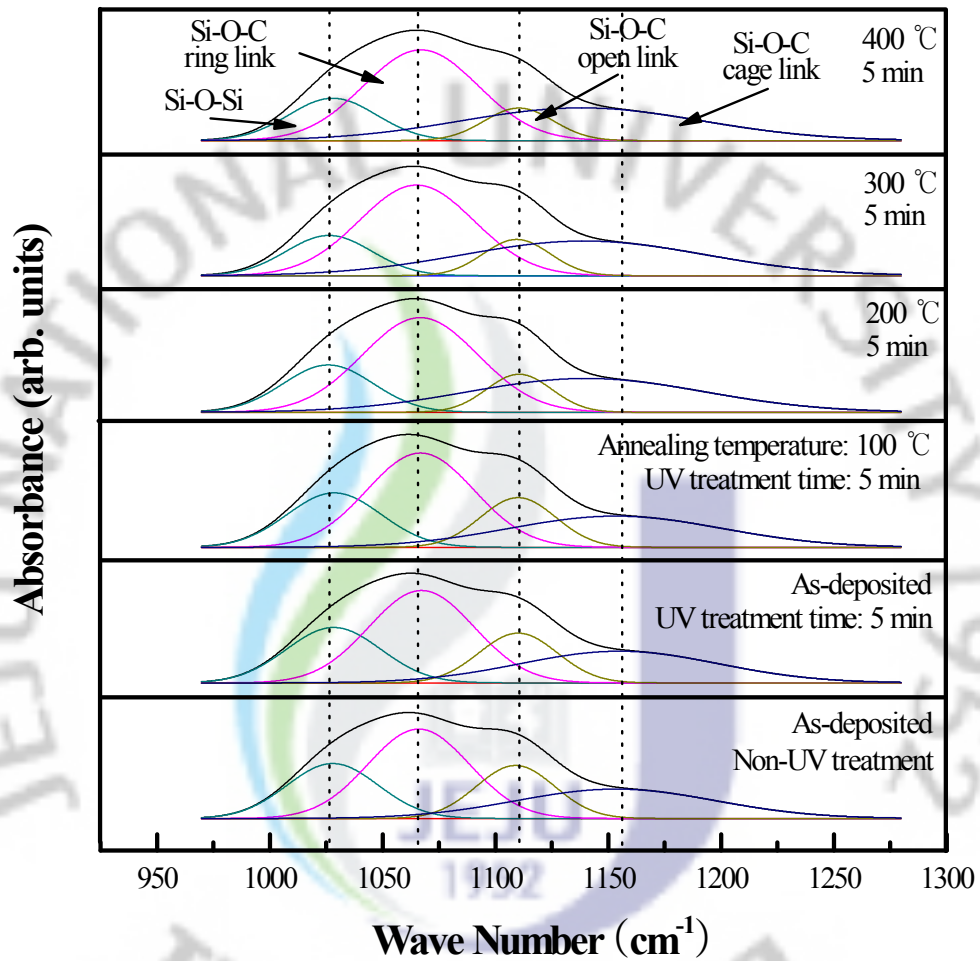


Fig. 13. Deconvolution of the Si-O-Si(C) bonding mode of the SiOC(-H) films annealed at various temperatures with UV treatment in the wave number range from 970 to 1260  $\text{cm}^{-1}$ .

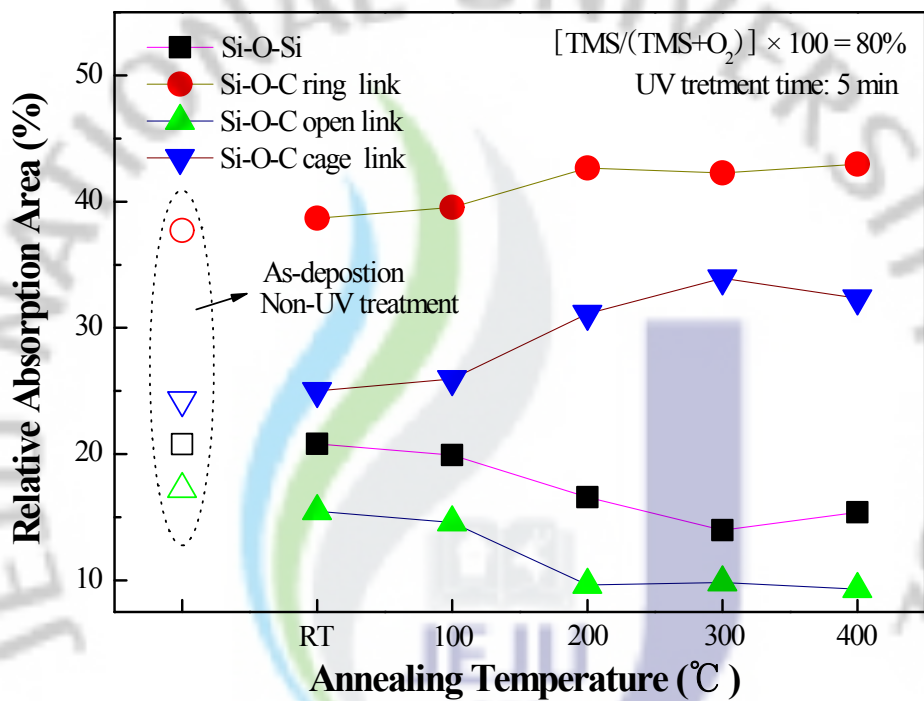


Fig. 14. Relative absorption areas of the Si-O-Si network, Si-O-C ring linked, Si-O-C open linked and Si-O-C cage linked modes of the SiOC(-H) films from annealed at various temperatures with UV treatment.



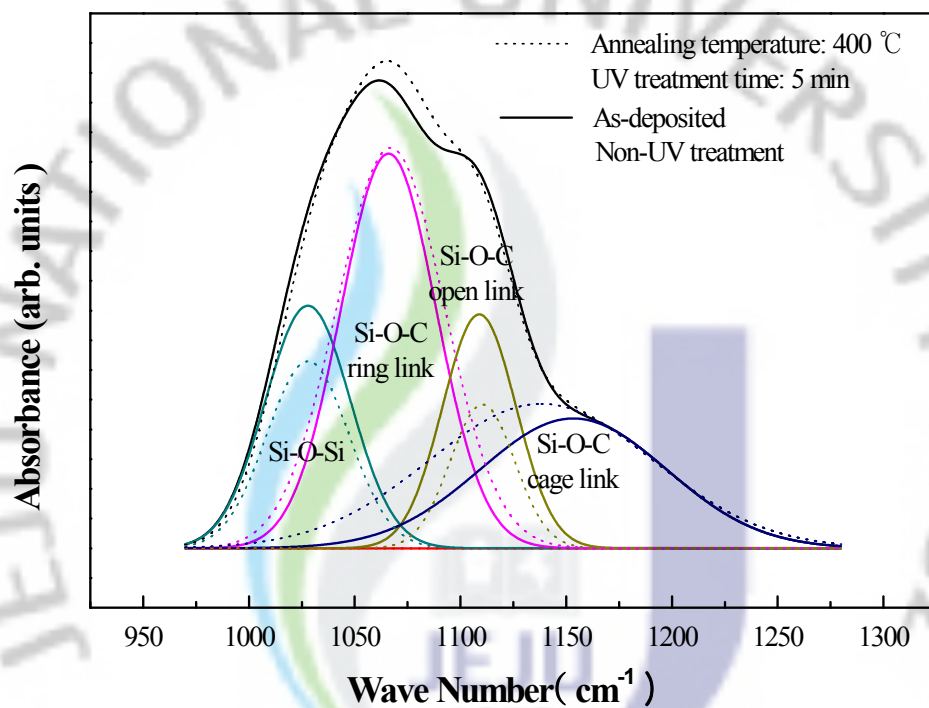


Fig. 15. Deconvolution of Si-O-Si(C) bonding mode in the wave number range from 970 to 1270  $\text{cm}^{-1}$  of the SiOC(-H) films prepared without UV treatment for as-deposited with UV treatment for annealed film at 400  $^{\circ}\text{C}$ .

## 2) 전기적 특성 분석

실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막을 자외선 조사 시간을 5 분으로 고정을 시켜 주고 열처리 온도를 실온에서부터 400 °C까지 변화에 따른 SiOC(-H) 박막의 전기적 특성은 MIS의 구조에서 C-V 특성으로부터 분석을 하였으며, C-V meter를 사용하여 인가전압을 -60 V에서 30 V까지 변화를 주면서 최대의 정전용량을 측정하였다.

Fig. 16은 자외선 조사 시간을 5 분으로 고정시켜주고 열처리 온도를 RT에서 400 °C까지 변화시켜준 SiOC(-H) 박막의 C-V 특성곡선을 나타낸 것이다. C-V 곡선은 인가되는 전압에 따라 세 가지 동작 상태를 갖는데 즉 축척, 공핍, 그리고 반전의 세 가지로 나타나며, 실험결과들은 전형적인 p-형 실리콘 기판에서 만들어진 MIS 구조의 C-V 곡선을 나타내고 있다. 열처리 온도가 증가할수록 정전용량은 60.9 pF 에서부터 56.0 pF 로 점차 감소하는 모습을 보이고 있다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 C-V 곡선은 음의 전압영역으로 이동하는 모습을 보이고 있다. 이것은 실리콘과 SiOC(-H) 박막의 계면사이의 양이온들에 의한 영향으로 보고가 되고 있다 [24].

Fig. 17은 열처리 온도에 따른 SiOC(-H) 박막에 대한 유전상수를 나타낸 것이다. 유전상수는  $C = (\epsilon \epsilon_0 A) / d$  의 공식을 사용하여 계산하였으며, 여기서  $\epsilon$ 는 유전율,  $d$ 는 SiOC(-H) 박막의 두께, 그리고  $A$ 는 전극의 면적이다. 실온에서부터 400 °C까지 열처리 온도가 증가함에 따라서 유전상수가 감소하는 모습을 보이고 있다. 실온에서 자외선 조사를 하지 않은 SiOC(-H) 박막의 유전상수는 2.49 이고, 자외선 조사 시간을 5 분 동안 해준 SiOC(-H) 박막은 2.43으로 조금 감소하였다. 자외선 조사 시간을 5 분 동안 유지하면서 열처리의 온도를 100 °C, 200 °C, 300 °C 그리고 400 °C로 했을 때 SiOC(-H) 박막의 유전상수는 2.40, 2.36, 2.39 그리고 2.29로 감소하는 모습을 보이고 있다. 이 결과는 Fig. 14의 상대적 면적비의 결과에서 논의한 것과 같이 Si-O-Si bond와 Si-O-C open-linked mode의 면적은 열처리 온도가 증가할수록 감소하였지만 Si-O-C ring-linked mode와 Si-O-C cage-linked mode의 면적은 증가하는

결과와 일치하는 결과를 보여준다. 이러한 SiOC(-H) 박막의 유전상수의 변화 요인이 자외선 조사에 의한 영향 때문인지 열처리 온도에 의한 영향인지 알아보기 위하여 열처리 온도를 400 °C로 고정을 시켜주고, 자외선 조사의 시간에 따른 실험결과는 다음 장에서 논의 하였다.



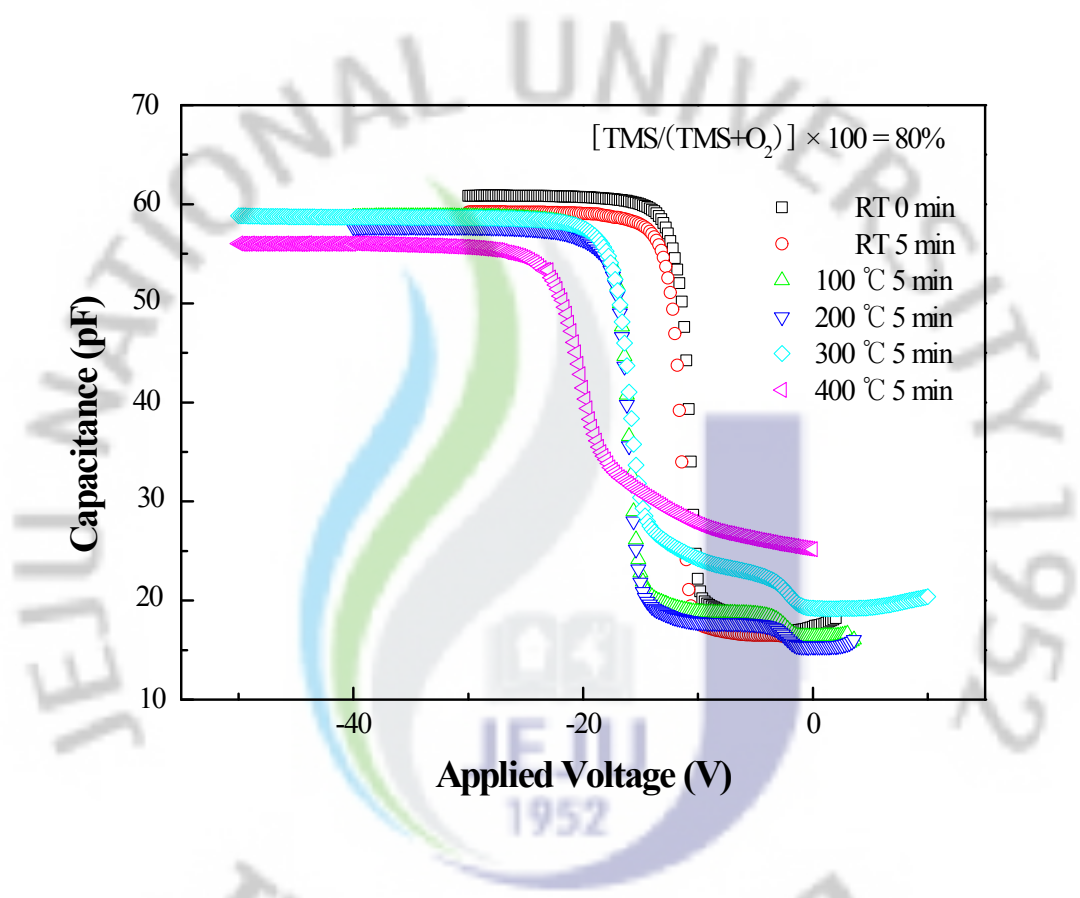


Fig. 16. C-V curve of the SiOC(-H) films of flow rate ratio for various annealed temperatures with UV treatment of 5 min.

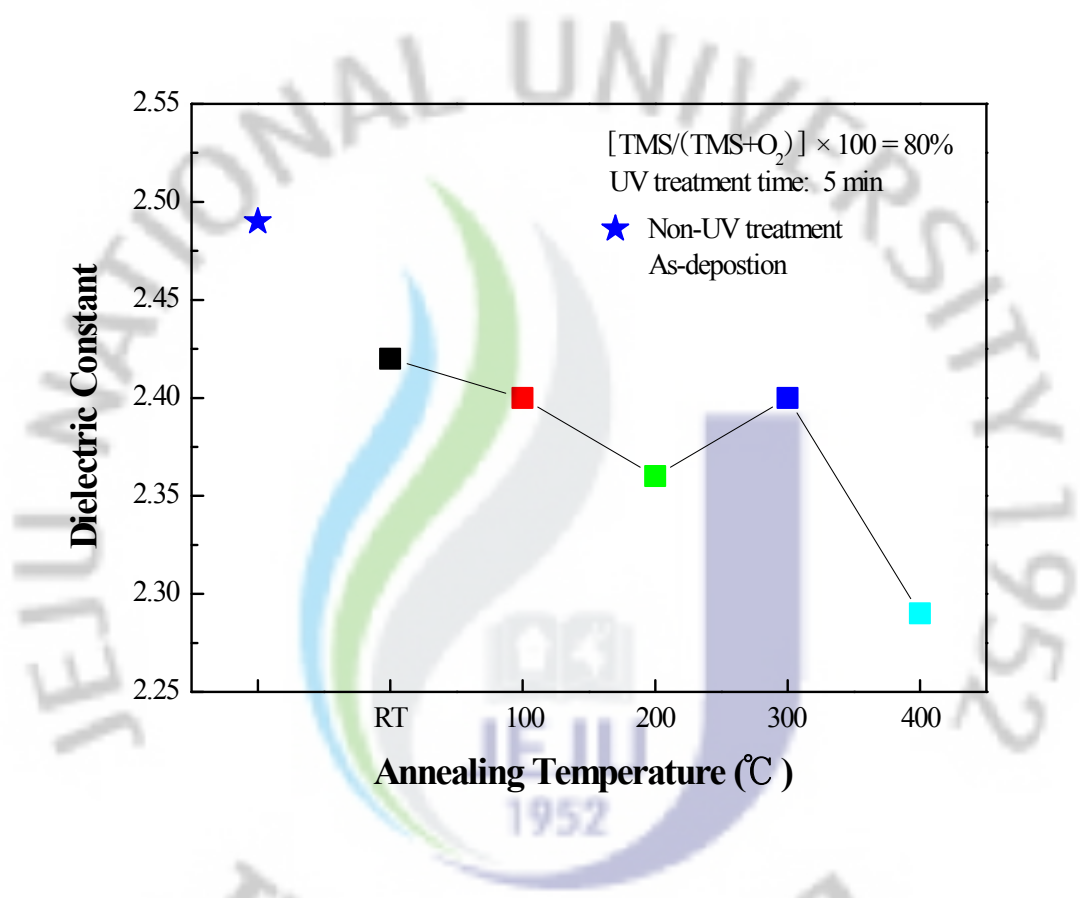


Fig. 17. Dielectric constant of the SiOC(-H) films of flow rate ratio for annealed at various temperatures with UV treatment of 5 min.

### 3. 자외선 조사 시간에 따른 SiOC(-H) 박막의 분석

#### 1) 화학적 결합구조 분석

자외선 조사가 SiOC(-H) 박막에 끼치는 영향을 알아보기 위하여 실온에서 [TMS/(TMS+O<sub>2</sub>)] 유량비를 80%로 하여서 증착된 SiOC(-H) 박막에 대하여 열처리 온도를 400 °C로 고정을 시켜주고 자외선 조사 시간을 2 분에서 8 분까지 변화에 따른 화학적 결합구조를 FTIR을 흡수 스펙트럼을 이용하여 분석하였다.

Fig. 18은 wave number가 750 cm<sup>-1</sup>에서 4000 cm<sup>-1</sup>까지의 FTIR 흡수 스펙트럼이다. Fig. 7과 12의 결과에서 나타난 것과 같이 wave number가 890 cm<sup>-1</sup> 근처에서 Si-CH<sub>3</sub> bonding mode가 보이고 있으며 그리고 Si-O-Si 비대칭 신축 bond와 Si-O-C 비대칭 신축 bond는 wave number 970 cm<sup>-1</sup>에서부터 1250 cm<sup>-1</sup>까지 나타났다. 그리고 -OH mode가 wave number 1420 cm<sup>-1</sup>와 3720 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나고 있다.

Fig. 19는 Si-O-Si bond 와 Si-O-C bond의 성분을 분석하기 위해 wave number가 960 cm<sup>-1</sup>에서부터 1270 cm<sup>-1</sup>영역까지의 스펙트럼을 가우시안 적합으로 분리한 스펙트럼이다. 나타난 스펙트럼은 Fig. 13의 결과와 동일한 것으로 wave number가 1023.8 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난 피이크는 Si-O-Si 비대칭 신축 bond 이고, wave number가 1056.7 cm<sup>-1</sup>, 1103.8 cm<sup>-1</sup> 그리고 1149.5 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난 피이크는 Si-O-C bond의 ring-linked, open-linked 그리고 cage-linked mode 이다 [20]. 각 bond들의 피이크 위치는 변화가 없는 것으로 보아 화학적 이동이 일어나지 않았다. 그러나 Si-O-C open-linked mode는 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 상대적 면적비가 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 20은 자외선 조사 시간에 따른 각 mode들의 상대적 면적비를 나타낸 것이다. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막에서 자외선 조사 하지 않는 시료에서는 Si-O-Si bond와 Si-O-C open-linked mode의 상대적 면적비가 20.7%에서 16.6% 이고, 400 °C에서 열처리만 해준 시료에서 Si-O-Si bond와 Si-O-C open-linked mode의 상대적 면적비는 18.1%와 13.5%이다. 또한 Si-O-C cage-linked mode와 Si-O-C ring-linked mode의 상대적 면적비는 24.2%와

37.7%로 주어졌다. 이러한 결과는 기판을 열처리 했을 때 Si-O-Si bond가 Si-O-C bond로 재결합되고 있음을 의미한다. 열처리 온도를 400 °C로 유지하면서 자외선 조사 시간에 따른 Si-O-Si bond와 Si-O-C open-linked mode의 상대적 면적비는 감소하였다. 여기서 자외선 조사를 8 분 동안 했을 때 Si-O-Si bond와 Si-O-C open-linked mode의 상대적 면적비는 9.9%와 17.0%로 주어졌다. Si-O-C ring-linked mode와 Si-O-C cage-linked mode의 상대적 면적비는 자외선 조사 시간에 따라 약간 증가하는 경향으로 나타났다. 자외선 조사 시간을 8 분으로 했을 때 Si-O-C ring-linked mode와 Si-O-C cage-linked mode의 상대적 면적비는 44.5%와 28.5%로 주어졌다. 이것은 자외선에 의한 활성화 에너지로  $[-CH_3]^*$  이온들이 Si-O-Si bond와 결합하면서 Si-O-Si bond를 끊어 버리고 Si-O-C bond의 구조로 변화되는 것을 의미한다 [22]. 왜냐하면 본 연구에서 사용된 자외선 파장은 265 nm로서 약 6 eV의 에너지를 갖는다. Si-CH<sub>3</sub> 결합에너지는 6 eV이므로 쉽게 Si-O-Si와 결합하여 CH<sub>3</sub>-Si-O 사슬이 되며, -CH<sub>3</sub>는 더 이상 결합이 될 수 없는 상태가 되기 때문에 나노 기공을 만든다. 따라서 이러한 결과는 저유전율 SiOC(-H) 박막형성에 있어서 나노 기공 구조를 갖기 위해서는 열처리 할 때 자외선 조사가 효과적임을 알 수가 있다.

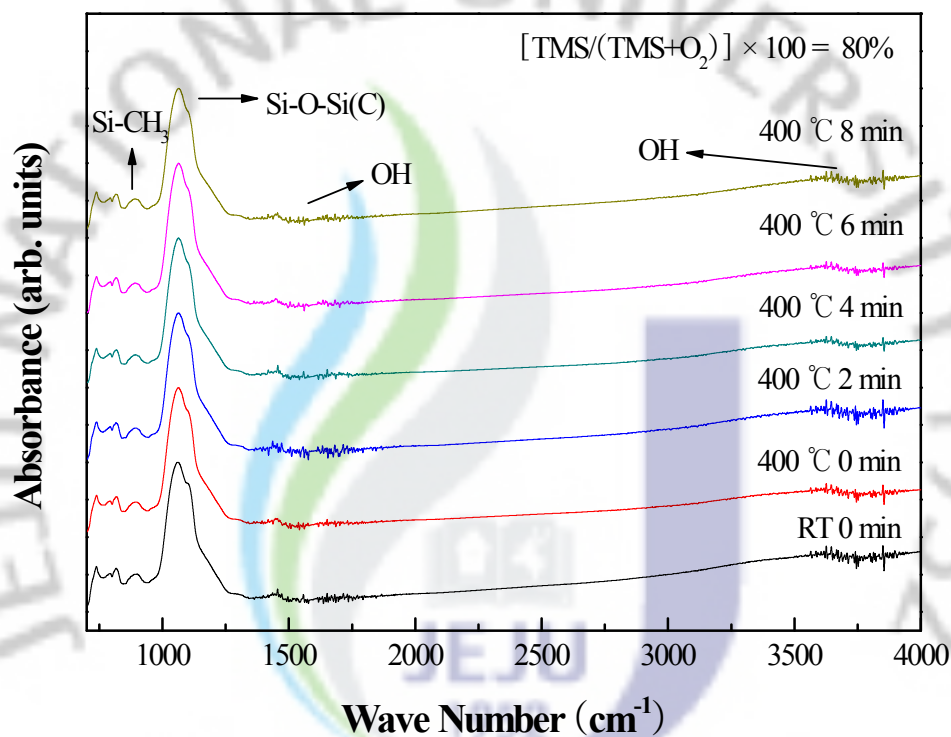


Fig. 18. FTIR spectra of the SiOC(-H) films at various UV treatment times with annealed temperature of 400 °C.



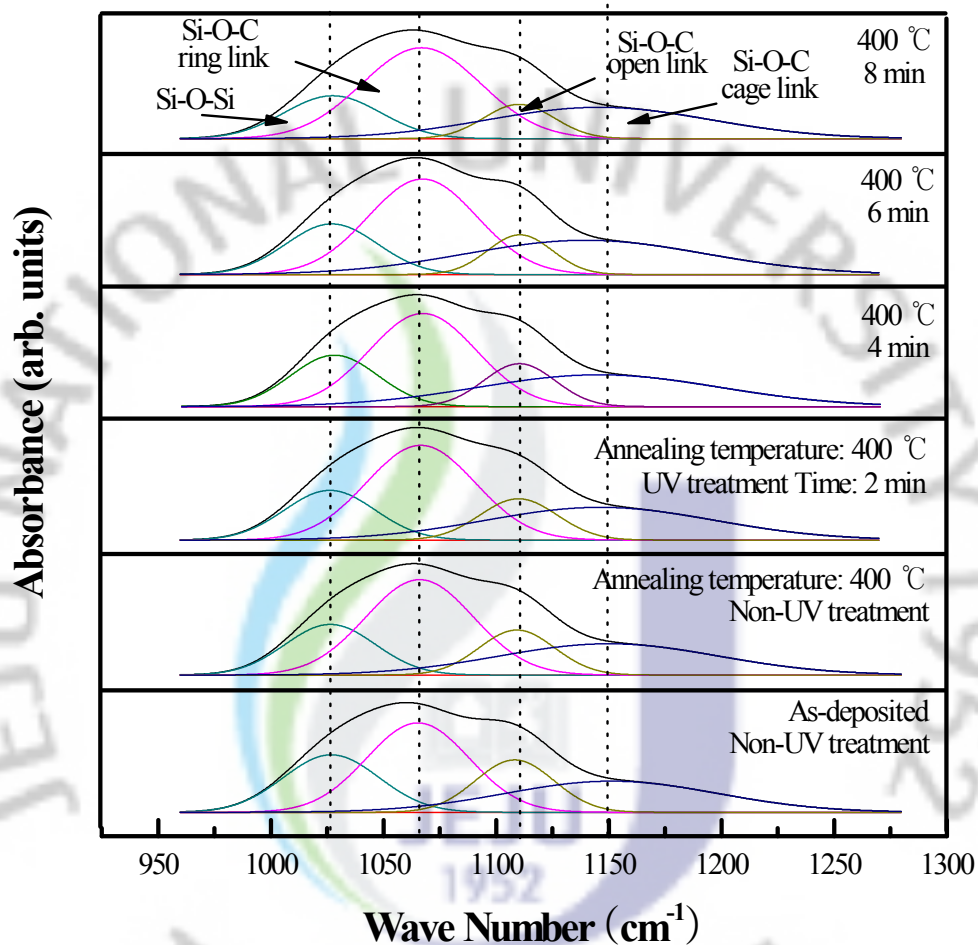


Fig. 19. Deconvolution of the Si-O-Si(C) bonding mode of the SiOC(-H) films at various UV treatment times with annealed temperature of 400 °C in the wave number range from 970 to 1260  $\text{cm}^{-1}$ .

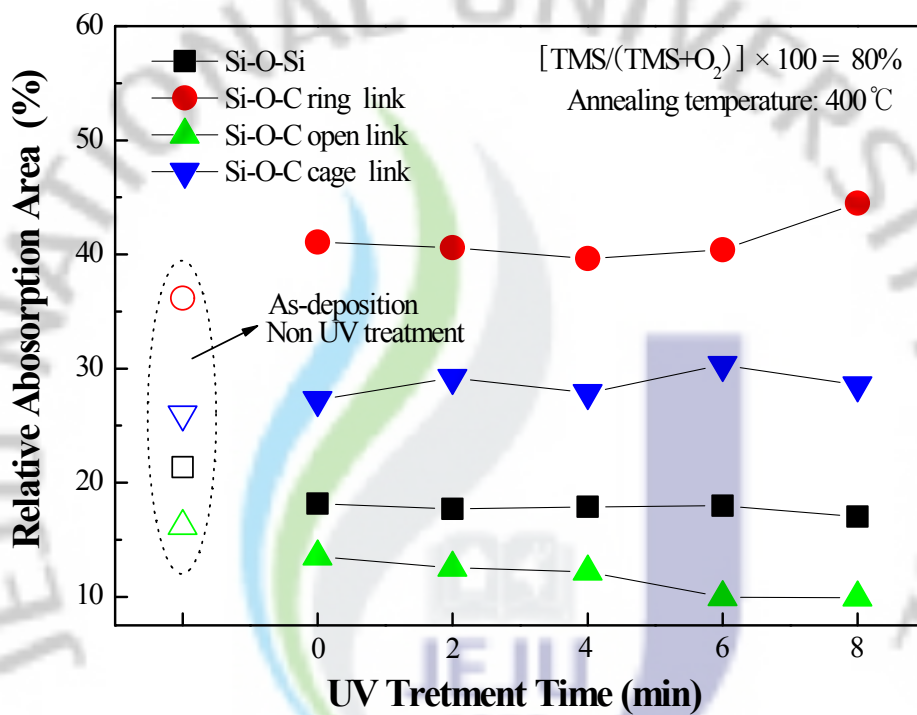


Fig. 20. Relative absorption areas of the Si-O-Si network, Si-O-C ring linked, Si-O-C open linked and Si-O-C cage linked modes of the SiOC(-H) films from various UV treatment times with annealed temperature of 400 °C.

## 2)전기적 특성 분석

Fig. 21은 자외선 조사에 의한 전기적 특성 변화를 알아보기 위하여 열처리 온도를 400 °C로 고정을 시키고 자외선 조사의 시간을 0 분에서 8 분까지 변화를 준 SiOC(-H) 박막의 C-V 특성곡선을 나타낸 것이다. 자외선 조사 시간이 증가함에 따라서 정전용량은 61.1 pF 에서 50.8 pF 까지 측정이 되었다. 400 °C로 열처리만 해주었을 때의 정전용량은 크게 감소하였다. 자외선 조사 시간이 2 분 일 때의 정전용량은 소폭 증가 하였던 것이 4 분과 6 분에서는 변화가 없다가 8 분에서는 감소하는 모습을 보였으며 자외선 조사 시간이 증가됨에 따라서 C-V 곡선은 음의 전압영역으로 이동하는 모습을 보이고 있다.

Fig. 22는 자외선 조사 시간에 따른 유전상수를 SiOC(-H) 박막에 대한 유전상수를 나타낸 것이다. 실온에서 자외선 조사 하지 않은 SiOC(-H) 박막의 유전상수는 2.49이며, 400 °C로 열처리한 경우에는 2.08으로 감소하였다. 400 °C로 열처리를 하면서 자외선 조사 시간을 2 분간 하였을 때 유전상수는 2.19 로 증가하였고 4 분과 6 분 동안의 유전상수는 2.19과 2.15로 약간의 감소하였으며, 자외선 조사 시간이 8 분일 때 2.05로 감소하였다. 이러한 결과는 FTIR 분석결과에서 SiOC(-H) 박막의 결합구조로부터 쉽게 알 수 있으며, Fig. 20의 결과와 일치한다. 일반적으로 실온에서 형성된 SiOC(-H) 박막은 Si-O와 -CH<sub>3</sub>-Si-O 사슬들이 교차결합이 되지 않는 구조로 되어 있으나 열처리 할 경우에는는 교차결합 구조로 조밀한 박막이 형성된다. 여기서 -CH<sub>3</sub>는 더 이상 결합이 될 수 없기 때문에 박막내부에는 나노 기공이 형성되는 것이다. 본 연구에서는 SiOC(-H) 박막을 열처리 할 때 자외선으로 표면처리 하는 경우에는는 (Fig. 23 참조) -CH<sub>3</sub>-Si-O 사슬들이 증가되고, 교차결합이 되지 않는 구조가 쉽게 형성되는 것으로 생각된다.

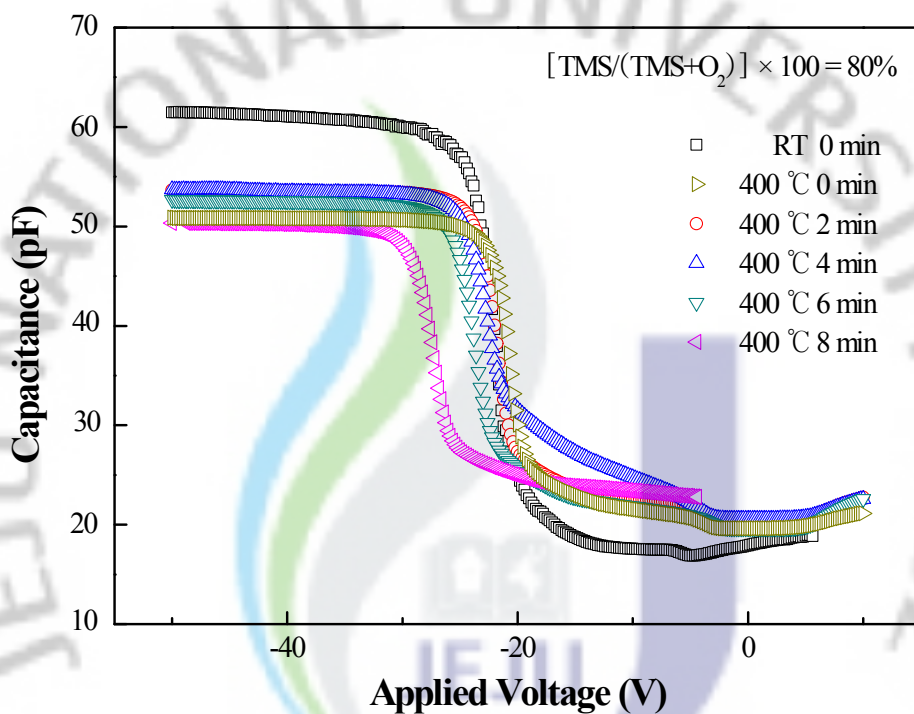


Fig. 21. C-V curve of the SiOC(-H) films of flow rate ratio for various UV treatment times with annealed temperature of 400 °C.

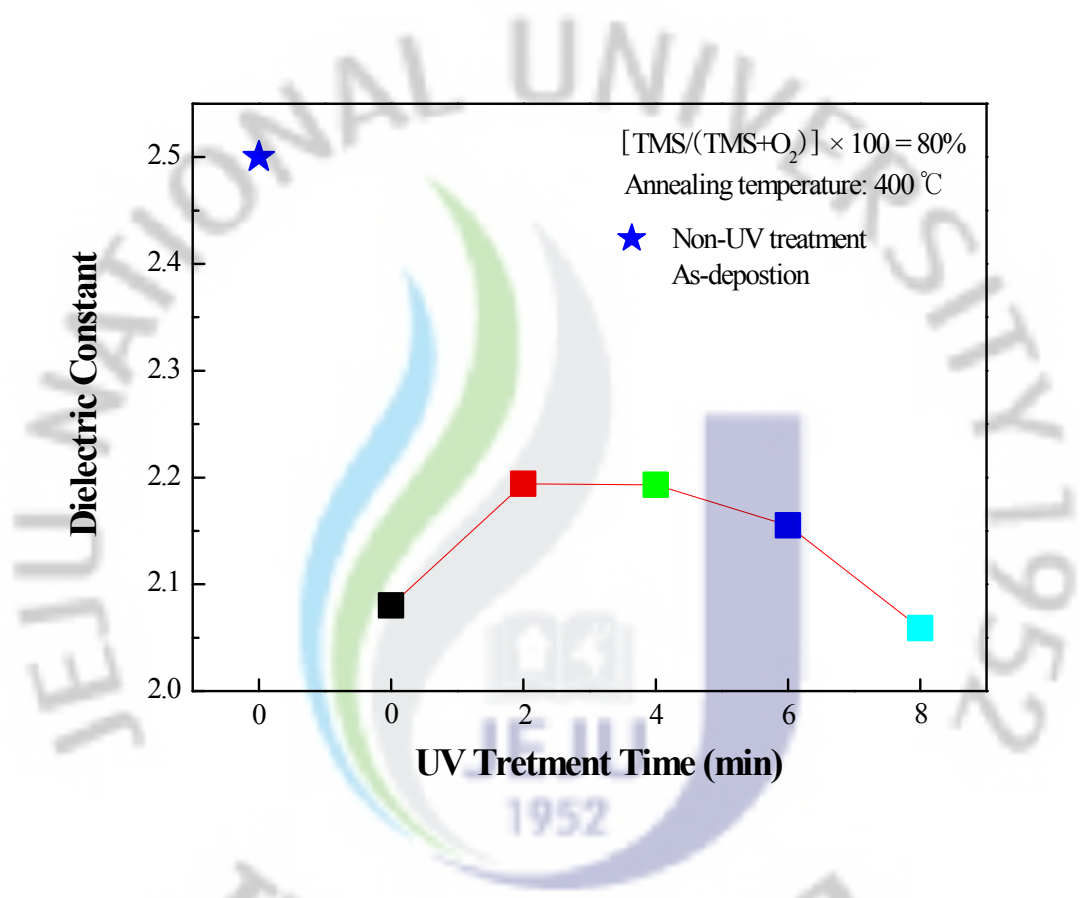


Fig. 22. Dielectric constant of the SiOC(-H) films of flow rate ratio for various UV treatment times with annealed temperature of 400 °C.

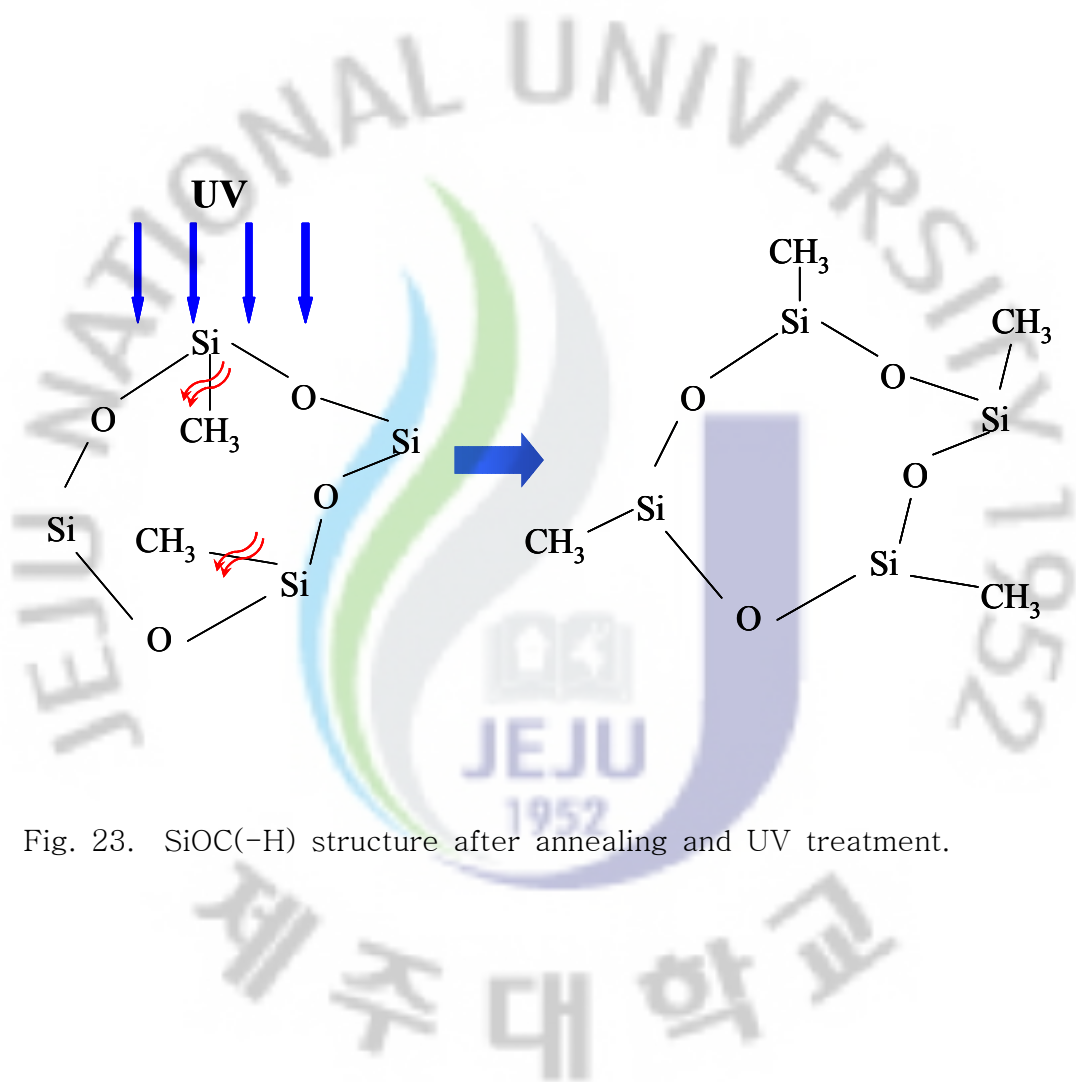


Fig. 23. SiOC(-H) structure after annealing and UV treatment.

## V. 결론

본 연구에서는 Hybrid-type의 물질로 실리콘 산화막에 다량의 탄소가 포함되어 박막 내에 나노 기공 구조를 갖는 SiOC(-H) 박막으로써 TMS 전구체와 산소 가스를 이용하여 PECVD 방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성하였다. [TMS/(TMS+O<sub>2</sub>)] 유량비에 따른 동일 시간에 증착된 박막의 두께를 분석하였다. 그리고 FTIR로 자외선 조사 시간과 열처리 온도의 변화에 따른 결합구조에 대하여 분석을 하였으며, 결합구조에 따른 정전용량과 유전상수의 변화를 보았고, 자외선 조사 효과에 대하여 다음과 같이 분석하였다.

1) 실온에서 형성된 SiOC(-H) 박막은 유량비가 증가할수록 증착된 박막의 두께는 증가하였다. 그리고 유량비, 열처리 온도 그리고 자외선 조사 시간에 관계없이 형성된 SiOC(-H) 박막은 wave number가 960 cm<sup>-1</sup>에서 1270 cm<sup>-1</sup> 영역 사이에는 Si-O-Si 비대칭신축 bond와 Si-O-C 비대칭신축 bond가 나타났다. wave number가 890 cm<sup>-1</sup> 근처에는 Si-CH<sub>3</sub> 군과 wave number가 1420 cm<sup>-1</sup> 그리고 3720 cm<sup>-1</sup> 에서는 -OH bond가 나타났다. 또한 Si-O-Si 와 Si-O-C bond가 중첩되고 있다. 이 스펙트럼은 형성된 SiOC(-H) 박막이 나노 기공을 가지고 있음을 의미한다.

2) 유량비 90%에서 형성된 SiOC(-H) 박막의 Si-O-Si(C) bond의 피크 강도가 유량비 80%에서 형성된 박막 보다 더 증가하였으며, 또한 Si-O-Si bond 피크 보다 크다. 이 결과는 유량비가 증가할수록 -CH<sub>3</sub> 군이 Si-O-Si bond에 많이 결합되고 있음을 나타낸다. 따라서 나노 기공을 갖는 SiOC(-H) 박막은 bulk 플라즈마 내에서 해리된 -CH<sub>3</sub> 군이 Si-O bond와 결합하면서 O-Si-CH<sub>3</sub> 구조로 형성됨을 의미한다.

3) 형성된 SiOC(-H) 박막에 자외선 조사 시간을 고정시켜주고 열처리 온도를 증가 시켜주었을 때 Si-O-C(-H)bond의 ring-linked mode와 cage-linked mode의 농도는 증가하고 open-linked mode와 Si-O-Si bond의 농도는 감소하였다. 이것은 열처리 후의 SiOC(-H) 박막의 구조가 탄소와 산소 원자의 재배열됨을 의미하며, 이러한 재배열에 의해서 Si-O-Si 사슬 그물구조가 Si-O-C(-H)

bond 구조로 변화되는 것을 나타낸다. 즉 열처리 온도가 증가하면, 증착된 SiOC(-H) 박막 내부의 탄소원자가 O-Si-O 그물구조의 Si 원자와 결합하면서 성분이 Si-O-C(-H) bond의 ring-linked mode 와 cage-linked mode가 증가하는 것이다.

4) 자외선 조사 시간에 따라 Si-O-Si bond와 Si-O-C open-linked mode의 상대적 면적비가 감소하였으나 Si-O-C cage-linked mode와 Si-O-C ring-linked mode의 상대적 면적비는 증가하였다. 이것은 자외선에 의한 활성화 에너지로  $[-CH_3]^*$  이온들이 Si-O-Si bond와 결합하면서 Si-O-Si bond를 끊어버리고 Si-O-C bond의 구조로 변화되는 것을 의미한다, 왜냐하면 본 연구에서 사용된 자외선 파장은 265 nm로서 약 6 eV의 에너지를 갖는다. Si-CH<sub>3</sub> 결합 에너지는 약 6 eV 이므로 쉽게 Si-O-Si와 결합하여 CH<sub>3</sub>-Si-O 사슬이 되며, -CH<sub>3</sub>는 사슬결합이 되지 않기 때문에 나노 기공을 만든다. 따라서 이러한 결과는 저유전율 SiOC(-H) 박막형성에 있어서 나노 기공 구조를 갖기 위해서는 열처리 할 때 자외선 조사가 효과적임을 알 수 있었다.

5) 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 유전상수는 기판의 온도를 400 °C로 열처리 한 시료에서는 2.08으로 감소하였다. 자외선 조사 시간을 5 분 동안 유지하면서 열처리의 온도를 100 °C, 200 °C, 300 °C 그리고 400 °C로 했을 때 박막의 유전상수는 2.40, 2.36, 2.39 그리고 2.29로 감소하였다. 그러나 400 °C로 열처리를 하면서 자외선 조사 시간을 2 분 동안 하였을 때 유전상수는 2.19로 증가하였고 4 분과 6 분 동안의 유전상수는 2.19과 2.15로 약간의 감소하였다. 그리고 자외선 조사 시간이 8 분일 때 2.05로 감소하였다.

따라서 본 연구에서는 SiOC(-H) 박막을 400 °C에서 자외선으로 조사를 할 때 가장 낮은 유전상수 값을 얻었다. 이것은 SiOC(-H) 박막을 자외선 조사와 동시에 열처리 하는 것은 효과적으로 Si-O와 -CH<sub>3</sub>-Si-O 사슬들이 교차결합 구조를 얻을 수 있는 것으로 규명되었으며 이 연구결과는 Cu/Low-k chip 개발에 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.



## 참고문헌

- [1] C. Y. Yang and C. K. Choi, Korean. Physical. Society, **51**, 1 (2005).
- [2] M. T. Bohr, IEEE. IEDM. Tech. Dig, Piscataway, NJ, **95**, 241 (1995).
- [3] M. R. Baklanov and K. Maex, Phil. Trans. R. Soc., A **364**, 201 (2006).
- [4] M. Morgen, E. Todd, J. H. Zhao, C. Hu, T. Cho and P. S. Ho, Annu. Rev. Mater. Sci., **30**, 645 (2000).
- [5] C. S. Yang and C. K. Choi, Curr. Appl. Phys., **6**, 243 (2006).
- [6] I. Banerjee, M. Harker, L. Wong, P. A. Coon and K. K. Gleason, J. Electrochem. Soc., **146(2)**, 219 (1999).
- [7] J. Y. Kim, M. S. Hwang, Y. H. Kim, H. J. Kim and Y. Lee, J. Appl. Phys., **90**, 2469 (2001).
- [8] T. Homma, Materials Science and Engineering, R. **23**, 243 (1998).
- [9] R. Navamathavan, K. S. Oh, S. C. Yang, S. H. Kim, Y. J. Jang, A. S. Jung, H. J. Lee, K. M. Lee and C. K. Choi, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 8435 (2006).
- [10] G. Maier and Prog. Polym. Sci., **26**, 4 (2001).
- [11] L. L. Chapelon, V. Arnal, M. Broekaark, L. G. Gosset, T. Vitiello and J. Torres, Microelectronic Engineering, **76**, 1 (2004).
- [12] L. Peters, Semiconductor International, **21**, 64 (1998).
- [13] Y. H. Kim, “*Deposition and characterization of Low-Dielectric-Constant SiOC Thin Films for Interlayer Dielectrics of Multi level Interconnection*” Ph. D. Dissertation, Seoul National University (2002).

- [14] J. O. Simpson and A. K. St. Clair, *Thin Solid Films*, **308-309**, 480 (1997).
- [15] G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck and J. D. Chapple-Sokol, *Macromolecules*, **27**, 5964 (1994).
- [16] K. Endo, K. Shinoda and T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.*, **86**, 2739 (1999).
- [17] C. Kittel, "*Introduction to solid state physics*" chapter 13, John Wiley & Sons (1986).
- [18] 정용순, 강삼우, 이용일, 이용문, "기기분석 기초와 실험" Chapter 5, 아이티씨 (2004).
- [19] C. S. Yang, Y. H. Yu, K. M. Lee, H. J. Lee and C. K. Choi, *Thin Solid Films*, **435**, 165 (2003).
- [20] A. Grill and D. A. Neumayer, *J. Appl. Phys.*, **94**, 6697 (2003).
- [21] G. M. Wilbert and V. D. Hoek, *Solid State Technology*, **48**, 28 (2005).
- [22] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S. H. Brongersma and Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.*, **93(11)**, 8793 (2003).
- [23] A. Grill and V. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, **79(6)**, 803 (2001).
- [24] S. M. Sze and K. K. Ng, "*Physics of Semiconductor Devices*" Chapter 3, John Wiley & Sons (1981).