

증착온도에 따라 형성된 SiOC(-H) 박막의 저유전율 특성 연구

김승현, 김창영, R. Navamathavan, 장용준, 정안수, 최치규

제주대학교 물리학과 나노박막재료연구소
제주시 아라 1동 1번지

요 약

본 연구는 디메톡시디메틸실란 (DMDMS : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$)와 산소를 혼합하여 플라즈마 화학 증착방법으로 *p* 타입 Si(100)에 SiOC(-H) 박막을 형성할 때 증착온도의 영향을 알아보았다. 박막 증착은 다양한 온도에서 rf (radio frequency) 파워는 600 W, 작업진공도는 100mTorr로 하였다. 증착률과 굴절률은 각각 FESEM (field emission scanning electron microscopy)과 엘리스미터를 이용하여 측정하였고 화학적 구조는 fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy를 이용하여 700 cm^{-1} 에서부터 4000 cm^{-1} 의 wavenumber까지 측정하였다. 박막의 전기적 특성은 1MHz 진동수에서 MIS (metal/insulator/semiconductor) 구조에서 조사하였고 RT (room temperature)에서 증착한 경우가 2.22로 가장 낮은 유전상수를 갖는 것을 알 수 있었다.

I. 서 론

최근 반도체 산업체에서 연구 개발되고 있는 90 nm급 Cu/Low-*k* 소자개발의 핵심 요소기술은 구리배선과 2.4 이하의 저유전상수를 갖는 층간절연막을 dual-damascene 배선공정에 적용하는 것이다. 현재 사용되어지고 있는 SiLK, SiO_2 박막은 열적 안정성과 평탄화의 특성은 우수하지만 배선간격이 90 nm 급 이상의 소자에서 적용할 경우, 소자의 금속배선 저항과 기생 정전용량의 증가에 인하여 신호지연, 상호간섭에 의한 잡

음 (cross-talk noise) 그리고 전력소비증가 등의 문제점이 발생한다 [1]. 따라서 배선간격이 70 nm급 이상의 ULSI (ultra-large scale integration) 소자개발에서 있어 배선금속은 구리와 층간절연막은 유전상수가 2.1 이하인 SiOC(-H) 박막을 적용하려는 연구가 필수적이다 [2].

현재 나노-기공을 갖는 SiOC(-H) 박막은 spin-on coating과 플라즈마 화학기상 증착 방법 (PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition)으로 제작되고 있고 이 중 spin-on coating 방법은 SiOC(-H) 박막형성

에 있어 기계적 특성과 공정상의 문제점이 야기되어 Cu/Low-*k* 소자개발에 적용하지 않고 있다. 그래서 미국의 AMT와 Nvellous 등의 산업체에서는 여러 가지 전구체와 O₂ 가스를 사용한 PECVD 방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성하여 Cu/Low-*k* 소자개발을 하고 있다 [3, 4]. PECVD 방법에 의하여 형성되는 SiOC(-H) 박막은 Si-CH₃ bond가 Si-O-Si bond를 깨면서 해리되면서 (Si-O)⁻와 (Si-CH₃)⁺ 이온들이 기관표면에 흡착되면서 Si-O-CH₃ bond 구조를 이룬다. 이때 CH₃-group은 terminate 되기 때문에 Si-O-C(-H) 박막은 나노-기공을 갖게 된다.

본 연구에서는 PECVD방법으로 DMDMS 전구체와 산소를 사용하여 SiOC(-H) 박막을 형성하였다. 여기서 기관의 활성화 에너지에 따라 Si-O-Si bond를 깨지면서 Si-O-CH₃ 결합구조에 참여하는 Si-CH₃ group의 거동을 조사하기 위해 SiOC(-H) 박막의 증착온도를 변화시키면서 증착하였다. 이와 같이 증착온도의 조건에 따라 형성된 SiOC(-H) 박막의 결합구조 분석은 Si-O-C(-H)의 ring-link, open-link 그리고 cage-link mode의 상대적 면적비에 의하여 분석하였다. 또한 dipolar polarizability는 Si-O와 Si-C bond의 결합각 변화로부터 dipole moment를 계산하여 구하였고, SiOC(-H) 박막의 전기적 특성은 MIS (metal/insulator/semiconductor) 구조로부터 조사하였다.

II. 실험 및 방법

1. 장치구성 및 SiOC(-H) 박막형성

본 연구에서 SiOC(-H) 박막 형성에 사용

한 PECVD 장치는 반응부, 전구체 주입부 그리고 진공 배기부로 구성되어 있다. 반응부의 플라즈마 원은 TCP (transformer coupled plasma)로서 1/4 인치 구리 파이프를 사용하고 반응로의 직경은 300 mm 그리고 높이는 200 mm이다. 반응로의 위쪽 상판은 직경 200 mm 그리고 두께 10 mm의 파이렉스 유리를 사용하였고, rf 발전기는 주파수가 13.56 MHz로서 최대 1.2 kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 장치를 사용했다. rf 발전기의 반사파는 각 출력에서 가변 용량기를 변화시켜 출력에 대한 반사파가 5%이하가 되도록 임피던스를 맞추어 가면서 실험하였다. rf 잡음을 막기 위해 반응로는 알루미늄 상자로 감쌌다. 반응로의 초기 진공은 dry/booster 펌프로 약 10⁻⁴ Torr로 배기하였고, 박막형성에 요구되는 작업 진공도는 100 mTorr로 유지하였다. 여기서 일정한 작업진공도 유지는 throttle 밸브로 제어하였으며, 진공도는 baratron 게이지를 이용하여 측정하였다. 가스주입부에 장착된 기포발생기에서 DMDMS 전구체를 기화시켜 아르곤 carrier gas를 이용하여 산소와 혼합해 반응로에 주입하였다. 여기서 전구체와 산소의 유량은 MFC (mass flow controller)를 통해 sccm (standard cubic centimeter per minute) 단위로 제어하였고 반응로로 이동 중에 전구체의 응축을 방지하기 위하여 모든 가스 배관은 밴드히터 (band heater)와 온도조절기를 이용해서 기포발생기와 같이 60 °C로 유지하였다.

저유전상수를 갖는 SiOC(-H) 박막을 형성하는데 있어서 기관은 *p*-type Si(100) 웨이퍼를 사용하였고 증착 전 실리콘 웨이퍼를 RCA 세척하여 반응로에 장착하였다. 반응로에 주입되는 DMDMS 전구체와 산소가 혼합된 반

용기체의 유량비는 $\left[\frac{DMDMS}{(DMDMS + O_2)} \right] \times 100 = 80\%$ 로 하였으며, 총 유량은 30 sccm 이다. rf 발전기의 전력은 600 W로 하여 4 분간 증착하였다. 여기서 기판의 온도는 실온, 100 °C, 200 °C, 300 °C 그리고 400 °C로 하였다.

2. 증착온도 변화에 따른 SiOC(-H) 박막의 특성분석

SiOC(-H) 박막의 증착률과 표면상태는 FESEM을 사용하여 측정하였다. SiOC(-H) 박막의 증착률을 구하기 위해 SiOC(-H)/Si(100) 구조를 갖는 시편의 단면의 두께로 측정하였다. 엘립소미터로 2×2 cm² 실리콘 조각 웨이퍼 위에 형성된 SiOC(-H) 박막의 균일도와 굴절률은 시편의 가장자리로부터 0.6 cm 내의 영역에서 상하좌우로 9개의 지점을 선택하여 측정하였다. SiOC(-H) 박막의 결합구조는 fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy 를 이용하여 분석하였다. 측정범위는 SiOC(-H) 박막의 Si-O-Si 비대칭 신축모드와 Si-O-C 비대칭 신축모드를 분석하여 Si-O-Si, Si-O-C, Si-CH₃, CH_n, 그리고 -OH기 등의 bonding mode가 나타나는 700 cm⁻¹에서부터 4000 cm⁻¹의 wavenumber까지 측정하였다. 형성된 SiOC(H) 박막의 유전상수, 누설전류 등의 전기적 특성은 C-V와 I-V 특성곡선에 의해 주파수, 인가전압 그리고 정전용량 등을 측정하여 분석하였다. 이 특성조사는 SiOC(-H) 박막을 MIS 구조로 형성하여 측정하였다. 여기서 상부 전극은 Al로 증착하였고, 상부전극에는 Pt 탐침을 이용하여 ohmic contact를 시켰다. 전극 단면

적은 0.0025 cm²로 dot형 shadow mask를 이용하여 패턴 시켰다. I-V 특성 조사에서 인가전압은 100V까지 하며, C-V 특성 조사에서는 -50V에서 +50V까지 인가한다. 인가전압과 진동수에 따른 정전용량과 유전손실은 -10V에서 +10V 인가전압과 1MHz 이상의 진동수 영역에서 측정한다. 특히 C-V 곡선은 ramp rate가 2V/s, 20 mV의 AC 소신호를 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. SiOC(-H) 박막의 증착률

Fig. 1은 증착온도 변화에 따른 SiOC(-H) 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 이 그림에서 나타난 것처럼 증착온도가 실온과 100 °C에서의 증착률은 71과 67 nm/min로 비슷하였으나, 증착온도가 200 °C에서의 증착률은 53.7 nm/min로 급격히 감소되었다. 그리고 증착온도가 300 °C와 400 °C에서의 증착률은 47.6과 42 nm/min로 감소되었다. 이 결과는 증착온도의 증가에 따라 증착률이 2차 지수함수로 감소됨을 의미한다. 왜냐하면 기판표면의 활성화 에너지에 의하여 기판표면에 흡착되는 활성종과 이온들이 균질반응이 일어나지 않기 때문이다. 일반적으로 PECVD로 SiOC(-H) 박막증착에서 기판표면에 흡착되는 많은 활성종과 이온들 중에서 약한 결합에너지를 갖는 (Si-CH₃)⁺ 이온들이 증착온도에 의하여 Si와 CH_n으로 깨어지면서 기판에 흡착되지 못하고 배기되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서도 증착온도의 증가에 의한 증착률 감소는 기판표면의 활성화

에너지에 의한 것으로 생각된다.

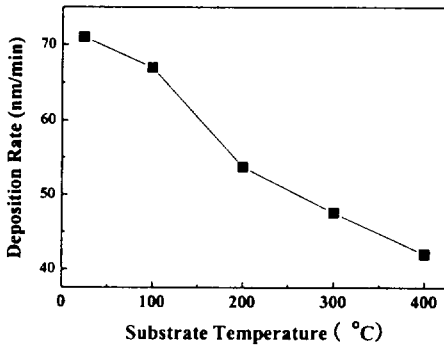


Fig. 1. Deposition rate of SiOC(-H) films as a function of the substrate temperatures.

Fig. 2는 Fig. 1의 결과를 Arrhenius 방정식으로 계산된 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 활성화 에너지 E_A 는 Arrhenius 방정식 $k = A \exp(-E_A/RT)$ 에서 구할 수 있다 [5]. 여기서 k 는 증착률, A 는 Arrhenius pre-exponential 상수, R 은 기체상수 그리고 T 는 절대온도이다. 이 그림에서는 SiOC(-H) 박막을 증착하는 동안 두 종류의 열적 불활성화된 반응을 보여주고 있다. 하나의 반응 (Fig. 2의 G2 성분)은 100 °C 이하 낮은 증착 온도에서 나타나며, 그 활성화 에너지는 0.041 eV 이고, 다른 반응 (Fig. 2의 G1 성분)은 100 °C 이상 고온 증착 온도에서 나타나며 활성화 에너지는 0.079 eV 이다. Fig. 1의 결과와 비교하면 활성화 에너지 증가는 증착률 감소를 나타낸다. 이와 같은 두 종류의 반응은 Si-O-C(-H) 구조형성에 참여하는 Si-O-Si, Si-CH₃ 그리고 CH_n bond들에 의존하는 것으로 생각되며, FTIR 스펙트럼 분석으로부터 설명할 수가 있다.

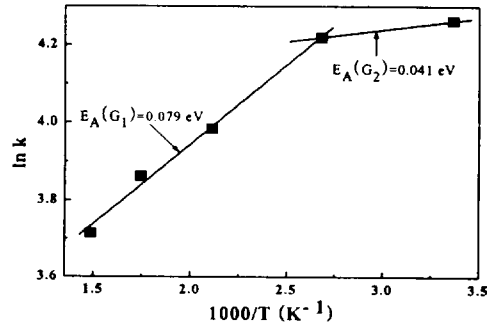


Fig. 2. Arrhenius plot of deposition rate of SiOC(H) film to calculate the activation energy.

2. SiOC(-H) 박막의 화학적 결합구조

Fig. 3은 증착온도를 실온에서 400 °C 까지 변화시키면서 4분 동안 증착한 SiOC(-H) 박막의 FTIR 스펙트럼이다. wavenumber가 887.4, 1027.2, 1108.5, 1272.8 그리고 2968.8 cm⁻¹ 영역에서 나타난 스펙트럼은 Si-(CH₃)_n (n=1,2,3), Si-O-Si, Si-O-C, Si-CH₃ 그리고 CH_n (n=1,2,3) bond들 이다. 그리고 wavenumber가 3720 cm⁻¹ 근처 영역에서 나타난 스펙트럼은 H-OH stretching mode 이다. 이들 스펙트럼은 전형적인 SiOC(-H) 박막에 대한 것이고, 증착온도에 관계없이 동일한 스펙트럼으로 나타났다. wavenumber가 1000 cm⁻¹에서 1250 cm⁻¹ 영역 사이에서는 Si-O-Si asymmetric stretching bond와 Si-O-C asymmetric stretching bond가 중첩되어 있다. 이 결과는 형성된 박막은 나노-기공을 함유하고 있음을 의미 한다 [6]. 일반적으로 나노-기공을 갖는 SiOC(-H) 박막 형성은 실리콘 기판 표면에 흡착된 bond들은 Si-O, Si-CH₃, CH_n 그리고 H-OH 등으로 연결 구조를 갖는다. 이러한 연결구조에서 Si-CH₃ bond는 Si-O-Si bond 구조를 끊

고 Si-O-CH₃ 결합에 참여한다. 그리고 -CH₃ group은 다른 bond와 결합되지 않기 때문에 SiOC(-H) 박막 내에 나노-기공을 형성시킨다.

Wavenumber가 1027.2 cm⁻¹에서 나타난 Si-O-Si bond의 피이크 강도는 증착온도가 증가함에 따라 증가함을 볼 수가 있고, Si-O-C bond (110.8 cm⁻¹)의 피이크 강도는 증착온도에 관계없이 일정하다. 또한 Si-CH₃ (1272.8 cm⁻¹)와 CH_n (2968.8 cm⁻¹) bond들은 증착온도 증가함에 따라 감소하였다. 이러한 결과는 증착온도가 높은 영역에서 증착된 박막은 Si-O-C bond 보다 Si-O-Si bond가 많음을 의미하며, SiO_x-과다형 SiOC(-H) 박막으로 형성되는 것으로 생각된다. 증착온도에 따라 Si-CH₃와 CH_n bond의 피이크 감소는 Fig. 2에서 나타난 G1과 G2와 같은 두 종류의 반응 결과와 일치한다. H-OH stretching bond (3720 cm⁻¹)는 증착온도에 관계없이 피이크의 강도는 일정하다. 일반적으로 H-OH bond는 높은 증착온도에서는 잘 관측되지 않는다. 그러나 Fig. 3의 시료에서 H-OH bond가 나타난 것은 박막내부에 H-OH

bond가 함유되어 있는 것인지 아니면 시료를 공기중에 노출되었을 때 표면에 수분이 흡착된 것인지는 불분명하지만 피이크의 강도가 증착온도에 관계없이 일정한 것을 볼 때 공기 중의 수분이 시료표면에 흡착된 것으로 생각된다.

Si-O-C(-H) bond는 -ring link, -open link 그리고 -cage link의 세 종류 성분을 갖고 있다. 이 mode들은 SiOC(-H) 박막의 결합구조와 분극률 및 유전상수 변화에 영향을 주며 [7], Si-O-Si(C) bond의 FTIR 스펙트럼을 deconvolution하여 분석할 수 있다. Fig. 4은 Fig. 3의 Si-O-Si(C) (930 cm⁻¹~1250 cm⁻¹) FTIR 스펙트럼을 증착온도 변화에 따라 deconvolution한 결과이다. Wavenumber가 1018 cm⁻¹ 부근에서 나타난 피이크는 Si-O-Si bond이고, wavenumber가 1050, 1100 그리고 1150 cm⁻¹ 부근에서 나타난 피이크는 Si-O-C bond의 -ring link, -open link 그리고 -cage link mode이다. 여기서 Si-O-Si bond와 Si-O-C bond의 -ring link mode는 증착온도가 증가함에 따라 wavenumber가 낮은 영역으로 편의 (red shift)됨을 보였고, Si-O-C bond의 -open link와 -cage link mode는 편의 현상이 나타나지 않았다. 이 결과는 증착온도가 높은 온도에 증착할 경우에 기판표면에 흡착되는 Si-CH₃ 활성종의 수가 감소되고, 또한 Si-CH₃ 활성종은 높은 전기음성도를 갖는 산소에 의하여 -CH₃ group은 쉽게 이탈되면서 실리콘 원소는 산소와 결합하여 Si-O bond로 결합되기 때문이다.

일반적으로 FTIR 스펙트럼에서 실리콘 산화막 (SiO₂)은 Si-O-Si bond의 결합각을 120°로 이루면서 진동하여 symmetric stretching

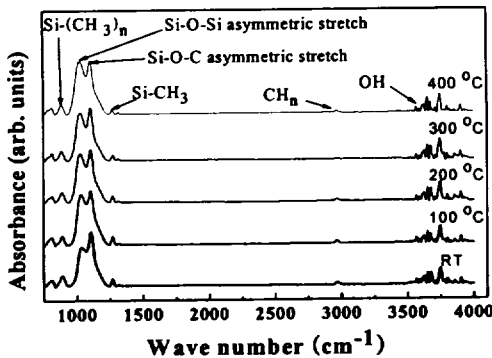


Fig. 3. FTIR spectra of SiOC(-H) films deposited at different substrate temperatures.

bond의 피크가 나타난다. 그러나 SiOC(-H) 박막은 O-Si-C와 Si-O-Si bond로 결합되어 있기 때문에 이들 bond 사이에서 이루는 결합각은 산소와 탄소의 전기음성도 차이에 의하여 결합각은 다르게 나타나고 또한 결합구조가 바뀐다 [8]. 따라서 Fig. 5는 증착 온도에 따라 Si-O-C와 Si-O-Si bond의 결합각 변화를 나타낸 것이고 여기서 결합각은 $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \sin(\theta/2)$ 식으로 계산하였다.

여기서, θ 는 Si-O와 Si-C bond 사이의 결합각이고, $\bar{\nu}$ 는 Fig. 4의 Si-O-C open

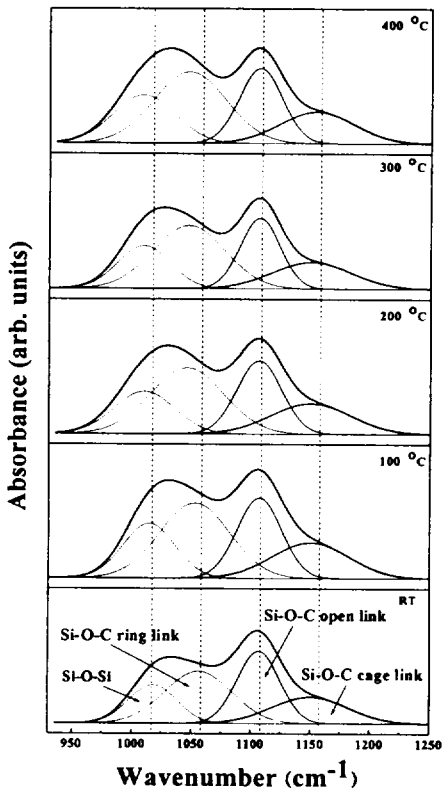


Fig. 4. Deconvolution of Si-O-C bonding mode in the wavenumber ranging from 930 to 1250 cm^{-1} of SiOC(-H) films prepared at different substrate temperatures.

link의 wavenumber이며, $\bar{\nu}_0$ 는 실리콘 산화막의 wavenumber이다 [9]. 이 그림에서 보는 것처럼 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 O-Si-C bond 결합각은 154.1° 였으나 증착온도가 400°C 로 증착한 시료에서는 153.9° 로 감소하였다. 또한 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 Si-O-Si bond 결합각은 131.1° 였으나 증착온도가 400°C 로 증착한 시료에서는 129.3° 로 감소하였다. 이 결과는 증착온도가 증가함에 따라 $-\text{CH}_3$ 그룹이 감소에 의하여 Si-O-C의 사이의 결합각과 Si-O-Si 사이의 결합각이 줄어들고 이를 통해 $-\text{CH}_3$ group보다 상대적으로 수소와 Si의 결합이 증가한 것으로 생각된다. 왜냐하면 SiO_2 박막은 외각전자들이 세 개의 산소와 대칭구조를 가지면서 결합되어 Si-O-Si이 이루는 각은 120° 이다. Si-O-Si bond에 탄소가 들어있는 $-\text{CH}_3$ group이 산소 대신 결합하면 산소와 탄소의 전기음성도 차이에 의해서 반발력이 생기게 되고, 결합길이가 짧아지고 아울러 결합각도 작아지게 된다. Fig. 6은 증착온도에 따른 쌍극자모멘트와 쌍극자 분극률을 나타낸 것이다. Si-O-C 결합의 쌍극자모멘트는 다음 식으로부터 계산할 수 있다.

$$\mu_{\text{Si-O-C}} = \sqrt{(\mu_{\text{Si-C}})^2 + (\mu_{\text{Si-O}})^2 - 2(\mu_{\text{Si-C}})(\mu_{\text{Si-O}})\cos\theta}$$

여기서 $\mu_{\text{Si-C}}$ 와 $\mu_{\text{Si-O}}$ 는 각각 Si-C와 Si-O bond의 쌍극자 모멘트로서 $\mu_{\text{Si-C}}$ 는 $2.5 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 이고, $\mu_{\text{Si-O}}$ 은 $2.0 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 이고, θ 는 Si-C와 Si-O bond 사이의 결합각 이다. 증착온도가 실온에서의 쌍극자

모멘트는 1.119×10^{-30} C·m이고, 증착온도가 100 °C에서는 1.118×10^{-30} C·m로서 약간 감소하였으나 증착온도가 200와 300 °C에서는 1.124×10^{-30} C·m 그리고 증착온도가 400 °C에서는 1.127×10^{-30} C·m로 증가하였다. 이와 같이 증착온도가 증가함에 따라 쌍극자 모멘트가 증가하는 것은 Si-C와 Si-O bond 결합 각이 154.12°에서 153.9°로 감소에 의한 것이다. 이것은 Fig. 6의 결과와 같이 탄소의 전기음성도와 산소의 전기음성도의 차이로 SiOC(-H) 박막 내에 Si-C 결합 보다 Si-O 결합이 증가한 것으로 생각된다 [10]. 또한 쌍극자 분극률은 쌍극자모멘트의 값을 다음 식에 구할 수 있다 [11].

$$\alpha_d = \frac{\mu_{Si-O-C}^2}{3k_B T}$$

여기서 k_B 는 볼프만 상수, T 는 절대온도이다. Fig. 6에서 증착온도가 실온에서 Si-O-C 쌍극자 분극률은 약 1.019×10^{-40} F/m² 이고, 증착온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C에서는 0.809×10^{-40} , 0.647×10^{-40} , 0.532×10^{-40} 그리고 0.456×10^{-40} F/m²로 감소하였

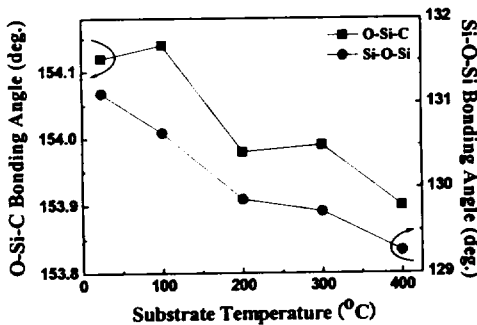


Fig. 5. Bonding angles of O-Si-C and Si-O-Si as a function of the substrate temperature.

다. 이 결과에서 증착온도가 높은 온도에서 형성된 SiOC(-H) 박막의 분극률이 감소되므로 유전상수는 증가할 것으로 생각된다.

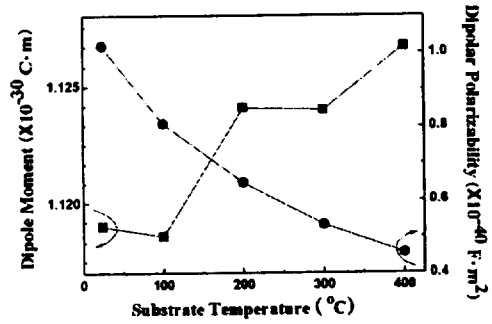


Fig. 6. Dipole moment and dipolar polarizability of Si-O-C bond as a function of substrate temperature in the SiOC(-H) films.

4. SiOC(-H) 박막의 전기적 특성

Fig. 7은 증착온도에 따른 유전상수와 굴절률을 나타낸 것이다. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 유전상수는 2.22 이고, 증착온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C일 때의 유전상수는 2.29, 2.32, 2.49 그리고 2.51로 증가하는 현상을 보였다. 그리고 기판온과 실온에서의 굴절률은 1.37이고, 증착온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C일 때에는 1.43, 1.44, 1.45 그리고 1.46으로 주어졌다. 이들 결과들은 유전상수와 굴절률의 관계식 $\epsilon \propto n^2$ 이 만족되었다. 높은 증착온도에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 유전상수가 높은 것은 Fig. 3의 Si-O-Si(C) FTIR 스펙트럼을 deconvolution 했을 때 나타난 피크인 -open link와 -cage link mode가 -ring link mode로 구조가 변화되어 나노-기공의 밀도가 감소하기 때문이다. 이러한 원인은 Si-O-C(-H) 구조

형성에 참여하는 Si-CH₃ group이 적기 때문이다.

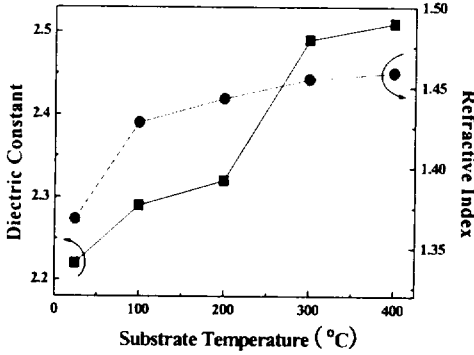


Fig. 7. Dielectric constant and refractive index of the SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures.

Fig. 8은 증착온도에 따른 SiOC(-H) 박막의 누설전류밀도를 나타낸 것이다. 누설전류의 측정은 I-V 특성곡선으로부터 인가전압이 3 V에서 측정된 누설전류밀도 값이다. 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 누설 전류밀도는 약 7.7×10^{-9} A/cm² 였고, 증착온도가 100, 200, 300 그리고 400 °C에서는 5.1×10^{-9} ,

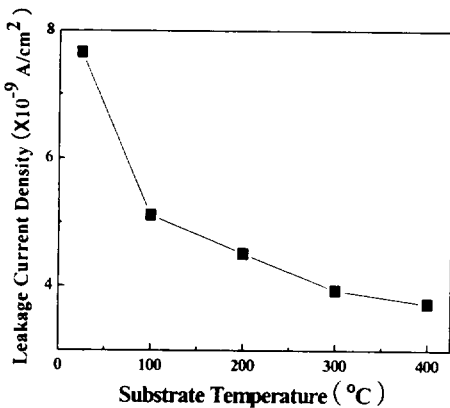


Fig. 8. Leakage current density of the SiOC(-H) films as a function of substrate temperatures.

4.5×10^{-9} , 3.9×10^{-9} 그리고 3.7×10^{-9} A/cm²로 약간 감소되었다. 이와 같은 누설전류밀도는 본 실험에서 제작된 SiOC(-H) 박막이 치밀함을 의미하며, Cu/Low-k 소자에 적용에 요구되는 누설전류밀도 값에 부합된다 [12].

IV. 결 론

본 연구에서는 증착온도 변화에 따라 DMDMS와 산소를 전구체로 하여 PECVD 방법으로 SiOC(-H) 박막을 형성하여 결합구조와 Si-CH₃와 Si-O-Si bond의 거동과 쌍극자 분극률과 유전상수와와의 상관관계 등을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막은 Si-CH₃ group이 Si-O-Si chain network을 깨면서 Si-O-C(-H) 결합구조를 이루고, -CH₃ bond는 terminate에 의하여 박막 내부에는 나노-기공이 형성되었다. 그러나 기판을 가열하면서 증착된 박막은 기판의 활성화 에너지에 의하여 일부 Si-CH₃ group은 깨어져 Si-O-C(-H) 구조형성에 참여하지 않은 것으로 나타났다. 기판의 온도가 실온에서 100 °C까지 활성화 에너지는 약 0.041 eV 였고, 그 이상의 온도에서는 0.078 eV 로 주어졌다. 그리고 Si-O-Si bond와 Si-O-C(-H) bond의 -ring link mode는 기판의 온도가 증가함에 따라 증가하지만 -open link와 -cage link mode들은 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 결합 구조에 참여하는 Si-CH_n bond group에 의존하는 것으로 분석되었다. 따라서 증착온도가 400 °C에서 형성된 박막은 SiO_x-과다 SiOC(-H) 박막으로 증착됨을 보였다. 또한 증착온도가 실온에서

Si-O-C 쌍극자 분극률은 약 1.019×10^{-40} F/m² 이고, 증착온도가 증가할수록 분극률은 감소하였고, 400 °C에서는 분극률이 0.456×10^{-40} F/m²로 주어 졌다. 이 결과는 증착온도가 높은 온도에서 형성된 SiOC(-H) 박막의 분극률이 감소되어 유전상수는 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 실온에서 증착된 SiOC(-H) 박막의 유전상수와 굴절률은 2.22와 1.37 이었으나 증착온도가 증가함에 따라 증가하였고, 증착온도가 400 °C일 때의 유전상수와 굴절률은 2.51와 1.46로 주어졌다. 이것은 Si-O-C(-H) 결합구조에서 -open link와 -cage link mode가 -ring link mode로 구조가 변화되어 나노-기공 밀도의 감소와 낮은 분극률에 의한 것으로 나타났다. 그러나 인가전압이 3 V에서 측정된 누설전류밀도는 증착온도에 관계없이 약 10^{-9} A/cm²로 주어졌다. 이와 같은 누설전류밀도는 본 실험에서 제작된 SiOC(-H) 박막이 치밀함을 의미하며, Cu/Low-k 소자에 적용에 요구되는 누설전류밀도 값에 부합된다.

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 Semiconductor (2001).
- [3] L. L. Chapelon, V. Arnal, M. Broekaart, L. G. Gosset, J. Vitiello, J. Torres, *Microelectronic Engineering*, **76**, 1-7 (2004).
- [4] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 4 (2001).
- [5] Y. H. Kim, S. K. Lee, H. J. Kim, J. Vac. Technol., **A 18**(4) (2000).
- [6] C. S. Yang and C. K. Choi, *Curr. Appl. Phys.*, **6**, 243247 (2006).
- [7] A. Grill and V. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(6) 803-805 (2001).
- [8] 김윤해, 김형준, 세라미스트 제 4권 제 1호, 2001년 2월.
- [9] C. Guedj, G. Imbert, E. Martinez, C. Licitra, N. Rochat and V. Arnal, *Microelectronics Reliability*, **47**, 764-768, (2007).
- [10] Y. Uchida, K. Taguchi, T. Nagai, S. Sugahara. and M. Matsumura, *J. Appl. Phys.*, **37**, 6396 (1998).
- [11] D. Shamiryan, T. Abell, F. Iacopi, and K. Max, *materials today*, **34** (2004).
- [12] J. Xu, C. S. Yang and C. K. Choi, *J. Kor. Phys. Soc.*, **45**, 175~179 (2004).

A Study on the Characteristics of Low Dielectric Constant SiOC(-H) Films Deposited with Various Substrate Temperature

Seung Hyun Kim, Chang Young Kim, R. Navamathavan,
Yong Jun Jang, An-Soo Jeong, Chi Kyu Choi

*Nano Thin Film Materials Laboratory, Department of Physics,
Cheju National University, Ara 1 Dong, Jeju, 690-756, South Korea*

Abstract

We report on the influence of substrate temperature of the SiOC(-H) thin films were deposited on p-type Si(100) substrate by using plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) with dimethoxydimethylsilane (DMDMS) and oxygen gas as precursors. The films were deposited at various substrate temperature with a radio frequency (rf) power of 600 W and working pressure of 100 mTorr. The deposition rate and refractive index were analyzed using FESEM and ellipsometer, respectively. The chemical and structural nature of these films was characterized by using FTIR. The electric properties of the SiOC(-H) films were investigated by using MIS structure at 1MHz frequency and the lowest dielectric constant the films deposited at RT (room temperature) achieved with DMDMS/O₂ precursor was found to be 2.22.

Keywords : low-k, SiOC(-H), DMDMS, PECVD, FTIR, MIS