XRD 패턴에 따른 유무기복합 화합물의 특성

오 데 레 사, 고 유 신, 김 경식
제주대학교 전기전자공학부 및 첨단기술연구소
FAX : 064-756-1745 / 핸드폰 : 016-689-1593

Properites of Inorganic Hybrid Silica Materials according to the XRD patterns

Teresa-Oh, Sin Yu Ko, Kyung Sik Kim
Faculty of Electrical and Electronic Eng., Research Institute of Advanced Technology, Cheju National University
E-mail : teresa@cheju.ac.kr

Abstract

This paper reports the correlation between dielectric constant and degree of amorphism of the hybrid type Si-O-C thin films. Si-O-C thin films were deposited by high density plasma chemical vapor deposition using bistrimethyl- silylmethane (BTMSM, H_9C_3-Si-CH_2-Si-C_3H_9) and oxygen precursors with various flow rate ratio. As-deposited film and annealed films at 400℃were analyzed by XRD. The Si-O-C thin films were amorphous from XRD patterns. For quantitative analysis, the diffraction pattern of the samples was transformed to radial distribution function by Fourier analysis, and then compared with each other. The degree of amorphism of annealed films was higher than that of as-deposited ones. The dielectric constant varied in accordance with flow rate ratio of precursors. The lowest dielectric constant was obtained from the as-deposited film which has the highest degree of amorphism after annealing.

I. 서론

*ULSI(ultra large scaled integrated circuits)*의 고집적화와 고속화를 위한 다층 배선 기술 중에서 층간 절연막의 특성을 향상시켜주는 것은 매우 중요한 요소이다. 소자의 소형화에 따른 절연층의 용량에 의한 신호의 지연을 방지하고 금속배선간의 상호간섭을 막아주기 위해서 현재 요구되는 0.13μm급 소자의 경우에서는 유전율이 매우 낮은 k≤2.0인 층간 절연막이 필요하게 된다 [1-8]. 이러한 저유전 박막에 대한 유력한 물질로 Nanoporous silica (k=1.3~2.5)나 PTFE (poly tetrafluoro ethylene) (k=1.9)가 있는데 장차 차세대 반도체 소자의 층간 절연물질로 적용하려는 연구가 진행되고 있다 [9-14].

본 연구에서는 박막의 특성의 변화를 조사하는데 있어서 XRD를 이용하여 얻어진 회절패턴으로부터 Fourier 해석을 통하여 표면의 비정질 상태를 비교 분석할 수 있도록 정량화하였다. 그리고 증착된 박막과 열처리한 박막의 XRD 회절패턴을 Fourier 해석을 통하여 변환한 뒤 유전상수와의 상관관계를 비교 분석하였다.

2. 본론

2.1 결합구조분석을 위한 Fourier Analysis

일반적으로 비정질 물질도 규칙적인 배열을 하고 있으므로 기준되는 원자의 일정 반경 r의 범위에서 이웃하는 원자들의 개수를 가지고 구조해석을 한다. 즉 비

정질 물질은 "short range order"를 갖는다고 한다. Fourier 해석에 의한 반경분포함수는 XRD 데이터로부터 구할 수 있다. 반경분포함수는 산란강도 I로부터 유도된다. ρ_0는 원자의 평균농도, N은 박막내의 원자수이므로 반경분포함수는 $\rho(r) = g(r)\rho_0$로부터 산란강도에 의해 Fourier 해석을 이용하여 계산할 수 있다. 그리고 반경분포함수 $4\pi r^2\rho(r)$를 반경 r에 대하여 정리하고 여러 가지 조건에서 증착한 막의 비결정도를 서로 비교하였다.[16] 데이터변환의 과정은 그림 1에서 보여준다.

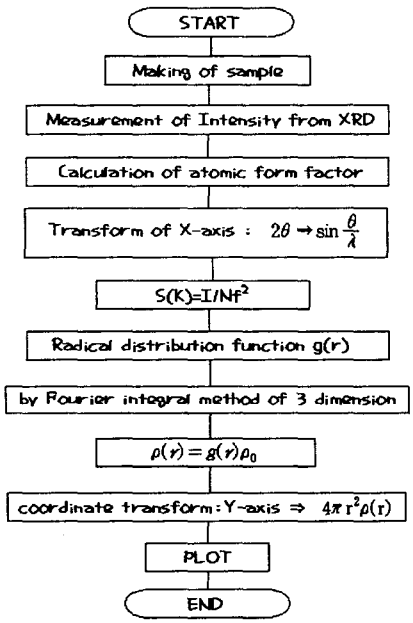

그림 1. 순서도.

Fig. 1. Flow chart diagram.

2.2 실험방법

Si-O-C 박막은 ICPCVD (high density plasma chemical vapor deposition)에 의해 bistrimethylsilylmethane (BTMSM,H_9C_3-Si-CH_2-Si-C_3H_9) 전구체와 산소가 혼합된 방법으로 만들어졌다. BTMSM : O_2의 유량 비를 각각 달리하여 박막이증착되었으며, 열처리는 진공상태에서 400℃, 30분간 이루어졌다. 박막의 특성은 XRD를 이용하여 서로다른 회절패턴을 얻고난 후 Fourier 변환을 통하여 그림 1의 순서도와 같이 구하였다. 유전상수는 MIS(Al/Si-O-C film/p-Si)구조를 이용한 C-V측정을 통하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결과

그림 2는 증착한 박막과 열처리 한 박막의 XRD 패턴이다.

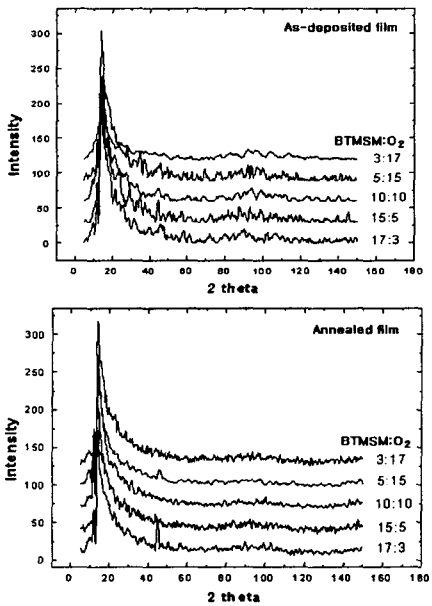

그림 2. Si-O-C필름의 XRD패턴.

Fig. 2. XRD patterns of Si-O-C films.

그림 2는 전형적인 비정질 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있으며, 특히 그림 3에서 증착된 박막의 주피크(main peak)을 보면 전구체(precursor)의 양이 상대적으로 적은 부분에서 피크의 모양도 다르고 강도도 작다는 것을 확인할 수 있다.

이것은 유량을 다르게 하여 증착한 Si-O-C 박막의 결

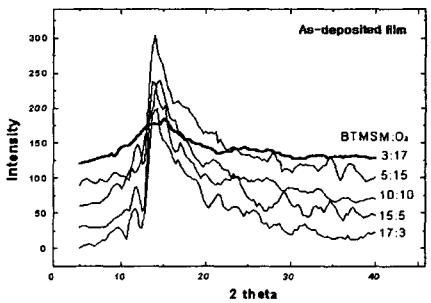

그림 3. 증착된 막의 XRD패턴.

Fig. 3. XRD patterns of as-deposited Si-O-C films.

정구조가 BTMSM : O_2 = 3 : 17인 박막에서는 다른 결정구조를 하고 있다는 것을 의미한다.

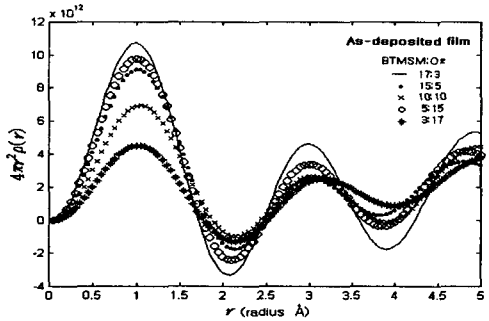

그림 4. 증착한 박막의 Fourier 변환결과.

Fig. 4. Fourier transformation of as-deposited Si-O-C films.

그림 4는 증착한 박막의 Foruire analysis를 이용하여 구한 반경분포함수의 결과이다. 유량에 따라서 박막의 비정질도가 다르다는 것을 알 수 있다. 그러나 그림 5는 열처리한 박막의 Foruire analysis를 이용하여 구한 반경분포함수의 결과인데 비정질도가 거의 유사한 것을 알 수 있다.

그림 6은 유량비에 따르는 박막의 유전상수의 변화

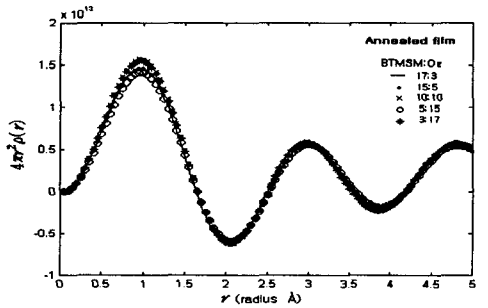

그림 5. 열처리 한 박막의 Fourier변환결과.

Fig. 5. Fourier transformation of XRD data from annealed films.

를 나타내고 있으며 그림 7은 증착한 박막의 유량비에 따르는 박막의 XRD 강도이다. 그림 4와 5로부터 열처리하면 비정질도가 높아지는데 유전상수는 낮아지는 것을 알 수 있으며, 또한 증착할 때의 조건에 따라서도 박막의 유전상수가 달라지지만 비정질도가 높으면 유전상수는 낮아진 것을 확인할 수 있다.

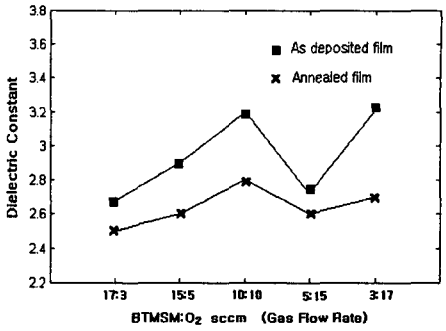

그림 6. 유량에 따른 유전상수.

Fig. 6. Dielectric constants versus flow rate ratio of precursors.

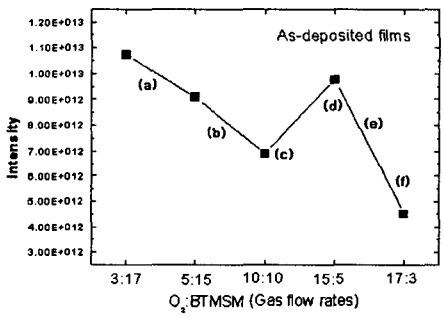

그림 7. 유량에 따른 박막의 XRD 강도.

Fig. 7. XRD intensity according to the flow rate ratio of precursors.

3.2 분석

그림 3에서 XRD 패턴이 다른 BTMSM : O_2 = 3 : 17인 경우를 제외하면 박막의 결정구조는 Si, O, C로 구성되었으며 각 원소의 함량이 유량에 따라서 조금씩 다르다고 할 수 있으며 그것이 유전상수와 상관관계가 있다고 볼 수 있다. 그렇다면 탄소의 함량이 많은 부분 O_2/BTMSM<1 과 탄소의 함량이 적은 부분 O_2/BTMSM>1 에 대하여 유전상수가 낮아지는 원인을 구분하여 찾아볼 필요가 있다.

3.2.1 탄소의 함량이 많은 경우(O_2/BTMSM<1)

탄소의 함량이 많은 경우는 유기물을 내부에 함유한 증착 필름은 얻을 가능성이 크며, 열처리 후 탄소가 빠져나간 자리에 pore가 생겨서 유전상수가 더욱 낮아지게 된다. 또한 증착할 때 유기물을 둘러싸고 있는 OH group은 열처리하면서 Si-OH와OH-Si의 재결합에 의해서 H_2O되면서 빠져나가고 산소는 Si-O으로 안정된 화합결합을 이루면서 비정질도는 높아지게 되므로

유전상수는 낮아진다. 이경우에서는 pore의 크기에 따라서 유전상수가 결정되며 결국 큰 pore를 만드는 박막에서 유전상수가 가장 낮게 나타난다.

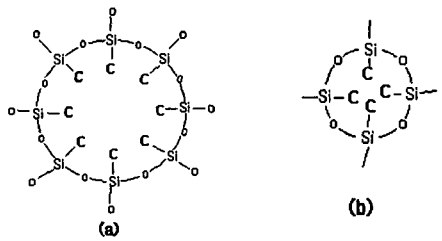

그림 8. 탄소의 함량이 많은 경우 low-k가 되는 원인.
Fig. 8. The origin of low-k in the case of high carbon contents.

3.2.2 탄소의 함량이 적은 경우(O_2/BTMSM>1)

탄소의 함량이 적은 경우는 Si-O cross link 결합를 끊을 정도의 탄소함량이 적은 경우로써 그림 9에서처럼 탄소가 Si-O link를 많이 끊어 놓게 되면 열처리 후, 박막의 비정질도는 오히려 낮아지게 되며 유전상수는 높아진다.

Si-O-C박막에서 유전상수가 낮아지는 원인은 탄소에 의해서 pore와 less cross link가 생기는데 있으며 열처리과정에서 Si-OH와 OH-Si의 재결합에 의한 Si-O ring link의 증가로 비정질도가 높아지기 때문이다. 탄소가 많은 경우 pore에 의해 유전상수는 낮아졌

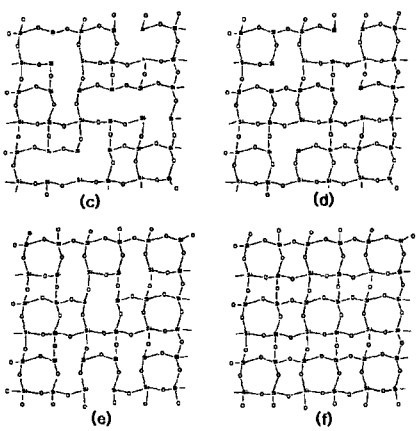

그림 9. 탄소의 함량이 적은 경우 low-k가 되는 원인.
Fig. 9. The origin of low-k in the case of low carbon contents.

고

탄소가 적은 경우는 cross link가적게 생김으로 인해서 유전상수가 낮아지는 현상을 XRD 패턴의 Fourier 해석을 통하여 확인하였다.

4. 결론

Si-O-C 박막에서 유전상수는 CH_3에 의한 유기물과 OH group에 의한 무기물의 조합에 의해서 결정된다는 것을 확인하였다. Si-O-C 박막에서 유전상수가 낮아지는 원인은 pore의 생성과 Si-O cross link 결합을 끊는 탄소의 함량에 의한 것이며,탄소의 함량을 결정하는 증착조건과 열처리를 함으로써 유전상수는 낮아진다. XRD 측정을 통한 증착박막과 열처리후 박막의 비정질도를 비교 분석하였으며 비정질도가 높으면 유전상수가 낮아지는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

[1] Y-H Kim and H-J Kim, Jin Young Kim, Young LEE, JKPS. Vol. 30, pp.94~98, Jan. 2002.
[2] Kyoung Suk Oh, Shou-Yong Jing, Chi Kyu Choi, Kwang-Man Lee, Heon-Ju Lee, JKPS. Vol. 39, No.2, pp.291~295,Aug. 2001.
[3] Hiroshi Kudo, Rika Shinohara, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, Pt. 1, No.2B, pp.1583~1587, Feb. 1996.
[4] L. Peter, Semiconductor International, Vol. 24, No. 5, pp.66~76, May. 2001.
[5] G. Sugahara, N. Aoi, M. Kubo, K. Arai, K. Sawada, Dumic Conference, pp.19$\sim$25, Feb. 1997.
[6] B. Grzeta, E. Tkalcec, C. Goebbert, M. Takeda, M. Takahashi, K. Nomura, M. Jaksic, Journal of Physics and Chemistry of Solids 63, pp.765~772, 2002.
[7] J. C. Vartuli, KL-9, IMMS2002, The 3th International Mesostructured Materials Symposium. July pp. 8~11, 2002.
[8] M. A. Tamor, C. H. Wu, J. Appl. Phys. 67(2), pp.1007~1012, 1990.
[9] C. S. Yang, K. S. Oh, Jai Yon Ryu, Doo Chul Kim, Jing Shou-Young, Chi Kyu Choi, Heon-Ju Lee, Se Hun Um, Hong Young Chang, Thin Solid Films. 390, pp.113~118, 2001.
[10] Yun Liu, Wei Ren, Liangying Zhang, Xi yao, Thin Soild Films, 353, pp.124~128, 1999.
[11] Satta, M. Baklanov, O. Richard, A. Vantomme, H. Bender, T. Conard, K. Maex, W. M. Li, K.-E. Elers, S. Haukka, Microelectronic Engineering, 60, pp.59~69, 2002.
[12] Christopher L. Borst, Vincent Korthuis, Gregory B. Shinn, J.D.Luttmer, Ronald J. Gutmann, William N. Gill, Thin Soild Films, 385, pp.281~292, 2001.
[13] Jung-Ho Kim, Sang-Bae Jung, Hyung-Ho Park, Sang-Hoon Hyun, Thin Soild Films 377, pp.467~472, 2000.
[14] Shou-Young Jing and Chi Kyu Choi, Heon-Ju Lee, JKPS. Vol. 39, pp. pp.302~305, Dec. 2001.
[15] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th Ed., Chap.17, 1998.
[16] Giulia Galli, Richard M. Martin, Roberto Car and Michele Parrinello, Physical Review Letters. 62(5) (1989) 555.