

유기물 절연 박막에 대한 유전상수의 변화에 대한 연구

오테레사

청주대학교 반도체설계공학과, 청주 360-764

(2008년 5월 11일 받음, 2008년 6월 12일 수정, 2008년 6월 13일 확정)

SiOC 박막을 산소와 bistrimethylsilylmethane 전구체의 유량비를 다르게 하여 플라즈마 발생 화학적 기상 증착방법으로 증착하였다. 증착된 SiOC박막은 Fourier transform infrared spectroscopy에 의해서 분석하였으며, 알킬기에 의한 1000 cm⁻¹ 근처에 나타나는 Si-O-C 결합의 형성되는 모양과 유전상수와와의 상관성에 대하여 살펴보았다. 열처리 유전상수는 더욱 낮아졌고, BTMSM/O₂의 유량비가 증가함에 따라서 유전상수의 선형적인 상관성은 없었다. 구간별로 유전상수는 증가했다가 감소하는 경향성이 반복적으로 나타났으며, 유전상수와와의 상관성은 FTIR 스펙트라 분석기에 의해서 950~1200 cm⁻¹ 에서 나타나는 Si-O-C 결합모드에서 찾을 수 있었다. Si-O-C 결합모양이 넓게 퍼지는 화학적 이동이 관찰되는 곳에서 유전상수는 낮아졌으며, 이러한 화학적 이동이 일어나는 샘플에서 유전상수가 1.65로 조사되었다.

주제어 : SiOC 박막, 유전상수, 화학적 이동, 적외선분광기, 탄소, Si-O-C 결합.

I. 서 론

반도체 소자의 소형화는 기존의 사용되어온 SiO₂ 절연산화막 사용에 있어 한계가 있음을 드러내 놓고 있다. 소자 크기의 감소는 전송선로 사이 길이 역시 짧게 되는 효과에 의해 선로간 간섭 현상, 노이즈 증가 및 전력 소모의 증가 등 여러 가지 문제점들을 발생시키고 있다[1-3]. 이러한 문제점의 해결은 절연특성이 우수한 새로운 물질개발에 있으며, 대표적인 저유전 상수 물질로서 SiOC 박막이 있다[4-6]. SiOC 박막은 박막 내에 탄소의 함량에 따라 유기물 특성, 하이브리드 특성 그리고 무기물 특성을 나타내는 영역이 있다. 각각의 영역에서 나타나는 특성에 따라 결정구조가 차이가 나며, 이로 인하여 물리적 화학적인 특성이 달라진다. 이러한 여러 가지 특성의 변화를 구분해낼 수 있는 방법 중에 하나로 FTIR 분석법이 있다[7-12].

본 논문에서는 SiOC 박막을 유량비에 따라서 증착하고 유전상수를 측정하였다. 그리고 유전상수의 변화에 따른 박막의 특성에 대하여 조사하고 FTIR 분석법을 통하여 유전상수와와의 상관성에 대하여 조사하였다.

II. 실험 방법

SiOC박막은 p-type(100)Si 기판 위에 플라즈마를 이용

한 화학적 기상증착 방법에 의해서 증착되었다. 증착시 RF 파워는 13.56Mhz에서 450W이고 bistrimethylsilylmethane (BTMSM)과 산소의 혼합 개스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 일어나도록 하여 박막을 증착하였다. BTMSM/O₂의 유량비는 0.24-1.0까지 변화시키면서 증착하였다. 개스라인은 증착이 이루어지는 동안 35도를 유지하면서, 10초 동안 증착하였다. 전구체는 어플라이 머티리얼사의 BTMSM을 이용하였으며, 증착장비는 충북테크노파크 반도체장비 및 부품 공동테스트센터의 P5000을 사용하였다. SiOC 박막의 표면의 특성 변화는 유량비를 변화시키면서 증착한 박막표면의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared) 분석기를 이용하였고 유전상수는 MIS(metal/SiOC film/ p-type Si)의 구조를 이용하여 측정하였다.

III. 본 론

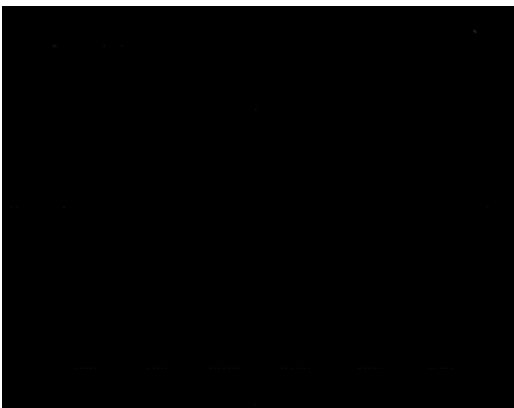
그림 1은 여러 가지 유량별 SiOC 박막에 따른 600 cm⁻¹에서 4000 cm⁻¹까지 전구간에 대한 FTIR 스펙트럼을 보여주고 있다.

SiOC 박막의 유량비에 따른 FTIR 분석결과는 전체적으로 큰 변화가 없어 보인다. 3000 cm⁻¹근처의 CH 관련 피크

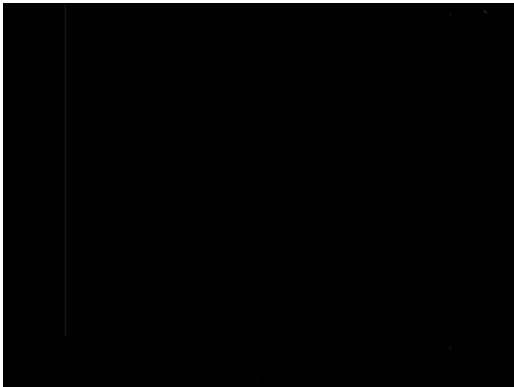
* [전자우편] teresa@cju.ac.kr



(a) FTIR spectra of SiOC films with the flow rate ratio of BTMSM/O₂=0.26~0.4.



(b) FTIR spectra of SiOC films with the flow rate ratio of BTMSM/O₂=0.4~0.53.



(c) FTIR spectra of SiOC films with the flow rate ratio of BTMSM/O₂=0.7~1.0.

Fig. 1. FTIR spectra in the range of 600 cm⁻¹~4000 cm⁻¹ with various flow rate ratios.

가 없으며, 3500cm⁻¹이상에서 OH 관련 피크가 없으며, 주로 낮은 주파수영역에서 피크가 발달되어 있다. 전형적인 하이브리드 형의 유기물 박막의 특징을 보여준다[13-15]. 1250 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 SiCH₃ 결합을 의미하며,

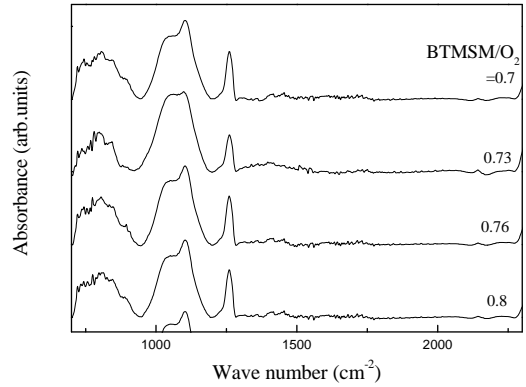


Fig. 2. FTIR spectra in the narrow range of 950 cm⁻¹ ~1200 cm⁻¹ with various flow rate ratios.

950~1200 cm⁻¹영역에서의 Si-O-C 결합, 그리고 950 cm⁻¹ 영역이하에서의 탄소관련 결합을 의미한다. 950~1200 cm⁻¹영역에서의 Si-O-C 결합은 플라즈마에너지에 의한 BTMSM과 산소의 이온결합에 의해서 형성되었으며, 1100 cm⁻¹의 피크와 1040 cm⁻¹의 피크가 합성된 형태로 다소 넓은 영역의 결합구조(Si-O-C)를 나타내고 있다. 이 영역의 Si-O-C 구조는 자세히 살펴보면, 950~1200 cm⁻¹영역에서 유량비에 따라서 화학적인 변화가 일어나고 있는 것을 확인할 수 있다. 그림 2는 화학적인 변화가 일어나고 있는 부분을 확인하고자 일부분을 확대하여 좁은 영역에서 FTIR 분석결과를 나타내고 있다.

그림 2는 BTMSM/O₂=0.7과 0.76 사이에서 화학적 변화가 일어나고 있으며, 이러한 화학적 변화는 박막의 내부구조가 변화하고 있음을 나타낸다. 전자친화도가 큰 산소에 의해서 C-H 결합이 길어지면 res-shift가 일어나고 C-H 결합이 짧아지면 blue-shift가 일어난다. 화학적 변화에 의한 박막의 내부구조의 변화는 유전상수에 많은 영향을 미치게 되는 중요한 요소가 된다. 또한 화학적 변화가 일어나는 곳에서 유전상수는 크게 변한다[6,8,15]. 그러므로 유기물 박막에서 나타나는 화학적 변화는 박막의 물성을 구분하는 중요한 기준점이 될 수 있다. 이러한 변화를 확인하기 위해서 유전상수를 측정하였다. 표 1은 유량비에 따른 유전상수를 측정한 결과를 나타내고 있다. 전반적으로 증착된 SiOC 박막은 열처리 후 유전상수가 감소하고 있다. 열처리 후 박막에 대하여 살펴보면, 유량비가 증가함에 따라서 유전상수는 감소하다가 다시 증가하였다.

그리고 다시 감소하다가 증가하는 패턴이 반복적으로 나타나는 경향성이 있으며, 특히 유전상수가 가장 낮게 나타

Table. 1. Dielectric constant of SiOC film with various flow rate ratios.

BTMSM/O ₂ 개스유량비	증착한 막의유전상수	열처리 후 유전상수
0.26	2.17234	2.11703
0.28	2.34927	2.25236
0.3	1.98702	2.33862
0.31	2.11524	1.87752
0.33	2.42684	1.66709
0.35	2.50648	1.63452
0.36	2.27207	1.93353
0.38	2.41971	1.84724
0.4	2.58	1.91
0.41	2.6	1.75
0.43	2.33	2.05
0.45	2.39	2.55
0.46	2.68	2.23
0.48	3.36	2.25
0.5	2.37	2.11
0.51	2.86	1.76
0.53	2.69	1.88
0.7	1.93354	1.79705
0.73	2.1654	1.65551
0.76	1.973	1.74736
0.8	2.09832	1.75253
0.83	2.18365	1.9104
0.86	2.4295	2.00903
0.9	2.24947	1.79637
0.93	2.22742	1.84565
0.96	2.003	1.82711
1	2.35125	2.03841

나는 BTMSM/O₂=0.73 유량비의 샘플은 그림 2에서 확인하였듯이 화학적 변화가 일어나는 것을 알 수 있다. SiOC 박막의 950~1200 cm⁻¹ 영역의 결합모드는 Si-O 결합과 Si-O 결합의 합성된 모드로서 BTMSM/O₂=0.73 유량비의 샘플은 Si-O 결합이 약화되면서 화학적 이동이 일어나고 있다. Si-O 결합모드의 약화는 탄소의 함량증가에 의한 결합구조의 변화를 나타내는데 탄소의 함량증가는 바로 유전상수가 감소될 수 있는 원인을 제공하게 된다. SiOC 박막의 형성 메카니즘에 의하여 SiO₂ 박막 내에 미소량의 탄소를 주입하여 유전상수가 낮아지도록 만든 박막이 SiOC 박막인 것이다.

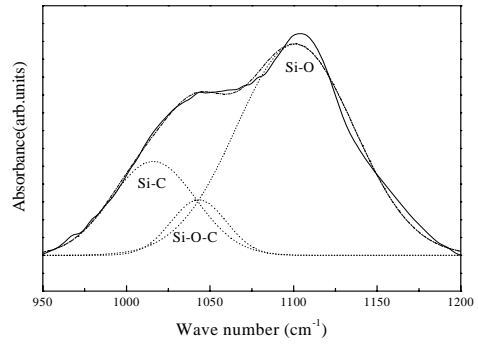


Fig. 3. Analysis of bonding mode with 속 range of 950~1200 cm⁻¹.

본 연구에서 증착한 SiOC 박막은 CCP-CVD (capacitive coupled plasma chemical vapor deposition) 방법에 의해서 박막이 증착되는 P5000장비를 이용하였으며, SiOC 박막의 구조결정에 중요한 요소라 할 수 있는 결합모드 영역이 950~1200 cm⁻¹ 영역에서 주 픽이 나타나는 것을 확인 하였다. 유량 비를 달리하더라도 결합모드의 큰 변화를 찾아볼 수 없었지만, 화학적 변화에 의한 유전상수가 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

SiOC 박막은 BTMSM 전구체를 이용하여 산소와 혼합된 개스소스를 사용하여 CVD (chemical vapor deposition) 방법으로 증착하였고, 열처리공정을 실시하였다. CCP-CVD 방법에 의한 SiOC 박막은 낮은 플라즈마에너지에 의하여 이온화 에너지가 낮아서 전자의 해리가 충분히 일어나지 않았으며, 그래서 Si-O-C 결합모드영역인 950~1200 cm⁻¹ 영역에 큰 변화를 찾아볼 수 없었다. 유전상수는 Si-O-C 결합모드가 화학적 이동이 일어나는 샘플에서 가장 낮은 1.65를 나타내었다.

감사의 글

본 논문을 위하여 P5000 장비사용을 위해서 도움을 주신 러셀(주)의 이강직 사장님과 장비를 이용하여 샘플을 만들어주신 신윤학, 정상신님께 깊은 감사를 드립니다.

“이 논문은 2007년 교육인적자원부의 재원으로 한국학

술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임” (KRF-2007-331-D00247)

참고문헌

- [1] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi and M. S. Whittingham, *Physical Review B* **47**, 13664 (1993).
- [2] P. W. May, S. Hohn, W. N. Wang and N. A. Fox, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 2182 (1998).
- [3] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson and D. G. Schlom, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS* **18**, 87 (1997).
- [4] Ioannis Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos and Sampath Purushothaman, *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES* **48**, 1060 (2001).
- [5] Giulia Galli and Richard M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 555 (1989).
- [6] A. Grill and D. A. Neumayer, *J. Appl. Phys.* **94**, 6697 (2003).
- [7] P. Masri, *Surface science reports* **48**, 1 (2002).
- [8] Jin Yong Kim, Moo Sung Hwang, Yoon-Hae Kim, and Hyeong Joon Kim, Young Lee, *J. Appl. Phys.* **90**, 2469 (2001).
- [9] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- [10] J. R. Kalnin and E. Kotomin, *J. Phys. A:Math. Gen.* **31**, 7227 (1998).
- [11] Seung Youb Lee, Heon Ryu, Jun Yong Hong, Min Hyeng Yeom, Ji Hoon Yang, Woo Chel Choi, Myeng Hoi Kwon and Chong Yun Park, *J. Kor. Vac. Soc.* **16**, 291 (2007).
- [12] Soo In Kim, Chang Woo Lee, *J. Kor. Vac. Soc.* **16**, 348 (2007).
- [13] P. R. Emtage and W. Tantraporn, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 267 (1962).
- [14] J. G. Simmons, *Physial Review* **155**, 657 (1967).
- [15] T. Oh, *IEEE transactions on Nanotechnology* **5**, 23 (2006).

Study on the Variation of Dielectronic Constant for an Organic Insulator Film

Teresa Oh

School of Electronic and Information Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764

(Received March 11, 2008, Revised June 12, 2008, Accepted June 13, 2008)

The SiOC film of carbon centered system was prepared using bistrimethylsilylmethane and oxygen mixed precursor by the chemical vapor deposition. The chemical properties of the SiOC film were analyzed by the contact angle and FTIR spectra. The dielectric constant of the deposited films decreased after annealing process, and the correlation between the increasing the BTMSM/O₂ flow rate ratio and the dielectric constant did not exist. However, the trend of increasing or decreasing of the dielectric constant repeated and there is the correlation ship between the dielectric constant and the Si-O-C bond in the range of 950~1200 cm⁻¹. The dielectric constant decreased between samples with the chemical shift. The lowest dielectric constant was 1.65 at the sample, which was observed the chemical shift.

Keywords : SiOC thin film, dielectric constant, chemic shift, FTIR, carbon, Si-O-C bond.

* [E-mail] teresa@cju.ac.kr