

## CH<sub>4</sub> 농도 변화가 저유전 SiOC(-H) 박막의 유전특성에 미치는 효과

신동희 · 김종훈 · 임대순<sup>†</sup> · 김찬배\*

서울시 성북구 안암동5가1번지 고려대학교 신소재공학과

\*경기도 이천시 부발읍 아미리 산 136-1번지 하이닉스 반도체 연구개발부

### Effect of CH<sub>4</sub> Concentration on the Dielectric Properties of SiOC(-H) Film Deposited by PECVD

Dong Hee Shin, Jong Hoon Kim, Dae Soon Lim<sup>†</sup> and Chan Bae Kim\*

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University, Anam-Dong 5-1,  
Seoungbuk-Ku, Seoul 136-713, Korea

\*Preceding Process Division, Hynix Semiconductor Inc, San 136-1, Ami-ri, Bubal-eub,  
Icheon-si, Kyoungki-do, 467-701, Korea

(2008년 12월 29일 접수 : 2009년 1월 21일 최종수정 : 2009년 1월 22일 채택)

**Abstract** The development of low-k materials is essential for modern semiconductor processes to reduce the cross-talk, signal delay and capacitance between multiple layers. The effect of the CH<sub>4</sub> concentration on the formation of SiOC(-H) films and their dielectric characteristics were investigated. SiOC(-H) thin films were deposited on Si(100)/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) with SiH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gas mixtures. After the deposition, the SiOC(-H) thin films were annealed in an Ar atmosphere using rapid thermal annealing (RTA) for 30min. The electrical properties of the SiOC(-H) films were then measured using an impedance analyzer. The dielectric constant decreased as the CH<sub>4</sub> concentration of low-k SiOC(-H) thin film increased. The decrease in the dielectric constant was explained in terms of the decrease of the ionic polarization due to the increase of the relative carbon content. The spectrum via Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy showed a variety of bonding configurations, including Si-O-Si, H-Si-O, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si-CH<sub>3</sub> and CH<sub>x</sub> in the absorbance mode over the range from 650 to 4000 cm<sup>-1</sup>. The results showed that dielectric properties with different CH<sub>4</sub> concentrations are closely related to the (Si-CH<sub>3</sub>) / [(Si-CH<sub>3</sub>) + (Si-O)] ratio.

**Key words** SiOC(-H), CH<sub>4</sub> concentration, electrical properties, FT-IR.

### 1. 서 론

반도체는 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 과 같은 메모리 소자와 연산처리장치 (MPU), SOC (system on chip)와 같은 비메모리 소자로 구분된다. 메모리 반도체는 집적도를 향상시켜 기억용량을 증가시키고 생산 원가를 절감시키는데 목적이 있으며, 비메모리 반도체는 집적도의 향상과 데이터 처리 속도를 증가시키는 기술이 공정 개발의 최대 핵심 요소이다. 고집적화된 반도체 메모리 공정 개발에서는 금속 배선간의 정전용량 (capacitive coupling)과 상호간섭 (cross-talk), 신호지연 (RC delay)를 최소화 하는 것이 최대의 목표이다. 고집적화된 반도체 소자의 신호지연은 금속 배선간의 정전용

량과 배선의 저항의 곱의 값과 비례한 것으로 알려져 있다. 배선의 저항  $R = 2\rho L/PT$ 과 정전용량  $C = 2k\epsilon_0(2LT/P + LP/2T)$  이고 신호지연은 아래 식 (1)과 같이 구해진다.

$$RC = 2\rho k\epsilon_0 \left( \frac{4L^2}{P^2} + \frac{L^2}{T^2} \right) \quad (1)$$

$\rho$ 는 배선 저항,  $k$ 는 유전상수  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율,  $L$ 은 금속 배선 길이,  $P$ 는 금속 배선간의 거리  $T$ 는 금속 배선의 두께이다. 금속 배선간의 거리와 금속배선의 두께가 감소하면 신호지연은 증가하게 된다.<sup>1)</sup> 따라서 저 저항 특성을 갖는 물질과 SiO<sub>2</sub>보다 유전상수가 낮은 물질의 개발이 필요하다. 기존의 SiO<sub>2</sub>물질은 평탄화 특성은 우수하나 불순물 잔류와 높은 유전상수 (3.9~4.2) 때문에 정전용량, 상호간섭, 신호지연 등의 문제점들이 발생하고 있다. 여러 연구자들에 의해 SiO<sub>2</sub>물질을 낮은 유

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : dslim@korea.ac.kr (C. B. Kim)

전 상수값을 갖는 물질로 대체하고자 하는 연구가 진행 중이다.<sup>1,2)</sup>

대표적으로 낮은 유전 상수값을 갖는 박막들은 PECVD 법에 의한 black diamond<sup>TM</sup>, spin-coating으로 SiLK, HSQ (hydrogensilsequioxane), MSQ (methylsilsequioxane) 과 Sol-gel 으로 개발된 Aerogel과 Xerogel 등이 연구되고 있다.<sup>1,2)</sup> Spin-coating과 Sol-gel 방법은 PECVD 방법에 비해 기계적 혹은 열적 문제점 등이 보고되고 있다.<sup>1,3)</sup> 저유전 SiOC(-H) 박막이 기존의 SiO<sub>2</sub> 박막보다 더 낮은 유전 상수값 갖는 이유는 Si-O 결합 보다 Si-C 결합이 전기음성도 차이에 의한 공유결합을 상대적으로 증가시켜 이온 분극을 감소시키기 때문이다.<sup>4)</sup> 지금까지 저유전 SiOC(-H) 박막에 대한 연구는 DMDMS (dimethoxydimethylsilane, C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Si), TMS (trimethylsilane, H-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), BTMSM (bistrimethylsilylmethane, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), TMCTS (tetramethylcyclotetrasiloxane, Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) 등의 고분자 형태의 결합구조를 갖는 전구체에 산소나 오존등을 사용하여 SiOC(-H) 박막을 증착하였다.<sup>5-8)</sup> CH<sub>4</sub> 가스농도를 증가시키면 Si-O-Si 결합을 감소시키고 Si-CH<sub>3</sub>결합은 증가시키며 전기음성도가 작은 탄소를 산소자리로 치환시켜 O-Si-O결합각을 작게 할 것으로 생각한다.<sup>4)</sup> CH<sub>4</sub>가스의 변화에 따라 Si-C 결합 비율이 변화되어 유전상수의 변화가 예상되지만 지금까지 이에 관한 연구가 이루어진 바가 없다. 따라서 본 논문에서는 SiH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 가스를 이용한 PECVD에 의한 SiOC(H) 박막 증착시 CH<sub>4</sub> 가스 농도 변화에 따른 유전성질의 변화를 살펴보고자 하였다.<sup>9-10)</sup>

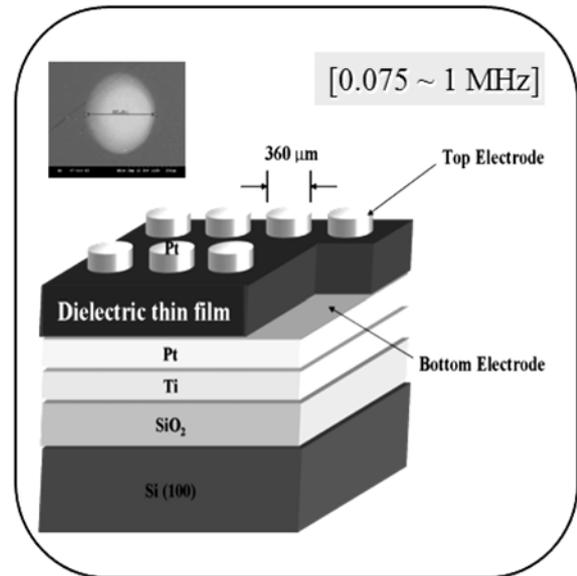
## 2. 실험 방법

본 실험에서는 S2 trading사에서 제조된 Si(100)/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt 기판을 사용하였다. 증착전 아세톤, 에탄올, D.I. Water를 이용하여 기판을 세척하였다. SiOC(-H) 저유전 박막을 합성하기 위하여 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 장비를 사용하였고, 이때 챔버내의 온도를 상온으로 유지시키고 챔버내의 압력을 600 mTorr로 유지시킨 후 RF 파워를 70 W로 고정하였다. 그리고 챔버안으로 SiH<sub>4</sub> (SiH<sub>4</sub> 5vol% + H<sub>2</sub> 95vol%) 과 CO<sub>2</sub> 농도를 3:1로 유지시킨 채 CH<sub>4</sub> 가스를 20.0~55.6 vol% 범위에서 변화시켜 박막을 증착하였다. Table 1에 저유전 박막의 증착 조건을 나타내었다.

증착된 박막을 Ar 분위기로 350 °C에서 30분간 열처리하였고, 전기적 특성을 분석하기 위해 Fig. 1과 같이 열처리한 박막 위에 Pt dot을 직경 360 μm, 두께 100 nm로 증착하였다. 증착된 SiOC(-H) 박막의 전기적 특성은 75.0 kHz에서 1.0 MHz까지의 주파수 범위로 Precision LCR meter (Agilent 4285A, USA)를 사용하여 측정하였

**Table 1.** Deposition conditions of SiOC(-H) films.

Parameter	Condition				
SiH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub> Gas flow (vol%)	80.0	66.6	47.1	50.0	44.4
Methane concentration (vol%)	20.0	33.3	42.9	50.0	55.6
Pressure	600 mTorr				
Deposition temperature	Room Temperature				
Plasma power	70 W				



**Fig. 1.** Schematic diagram of SiOC(-H) deposited Pt top electrode.

다. 유전상수 (dielectric constant) 는 아래 식 (2)을 이용하여 구하였다.

$$k = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$

여기서  $\epsilon_0$ 는 진공상태에서의 유전율,  $k$ 는 비유전율 (유전상수),  $A$ 는 면적 그리고  $d$ 는 두께를 의미한다.

증착된 SiOC(-H) 박막의 결합구조는 Thermo electron 사의 Nicolet 6700 FT-IR (fourier transform infrared) spectroscopy 을 이용하여 650 cm<sup>-1</sup> ~ 4000 cm<sup>-1</sup> 영역에서 투광도 (transmittance) 모드로 분석한 후 흡광도 (absorbance) 모드로 변환하였다. 상대적인 탄소함량은 각 피크의 베이스 라인을 기준으로 각 피크 면적을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2 는 33.3 vol% CH<sub>4</sub> 의 조건에서 1시간 증착한 저유전 SiOC(-H) 박막의 단면과 표면의 전자현미경 (SEM) 사진이다. 나노 크기의 결정립으로 보이는 박막은 약

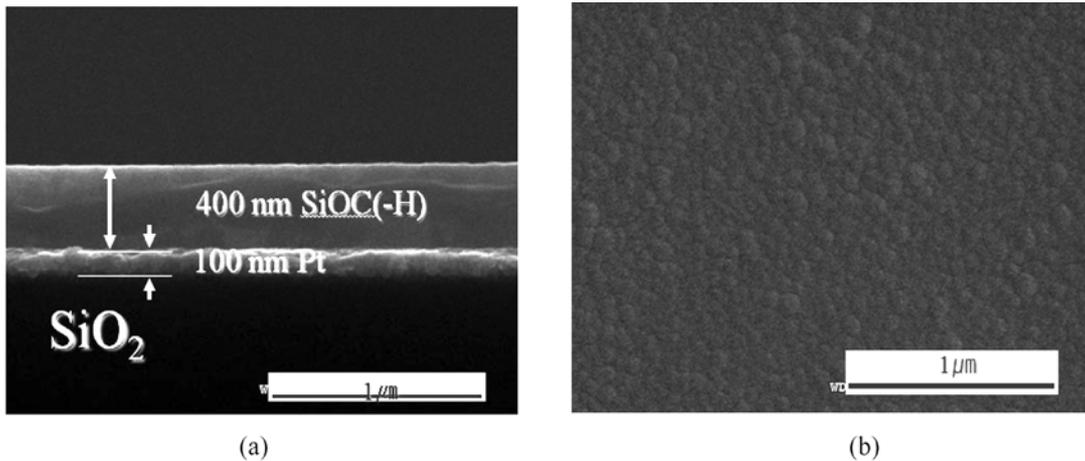


Fig. 2. (a) Surface and (b) cross-sectional SEM image of the 400 nm-thick low-k SiOC(-H) thin film.

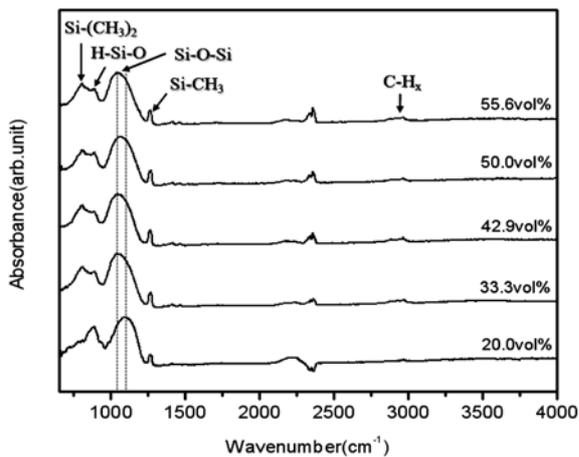


Fig. 3. FT-IR results of the low-k SiOC(-H) thin films with different CH<sub>4</sub> concentrations.

400 nm의 두께로 비교적 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 CH<sub>4</sub> 가스를 20.0 vol% 부터 55.6 vol% 까지 증가시켜 증착한 막을 Ar 분위기로 350 °C 에서 30분 동안 열처리시킨 후의 FT-IR 분석결과를 보여준다. 650 cm<sup>-1</sup> ~ 4000 cm<sup>-1</sup> 영역에서 분석이 이루어 졌으며 Si-O-Si, Si-CH<sub>3</sub>, H-Si-O, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>x</sub> 결합 구조를 관찰하였다. 모든 시편에 대하여 950 cm<sup>-1</sup> 와 1250 cm<sup>-1</sup> 영역 사이에서 Si-O stretching bond가 관찰되었다.<sup>5-7)</sup> 650 cm<sup>-1</sup> ~ 950 cm<sup>-1</sup> 영역 사이에서 H-Si-O 결합과 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x=1, 2 or 3) 결합이 관찰되었다.<sup>8)</sup> 890 cm<sup>-1</sup> 영역에서 3개 산소를 갖는 H-SiO<sub>3</sub> 결합인 H-Si-O 결합이 존재하고 802 cm<sup>-1</sup> 영역에서는 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 결합이 관찰되었다.<sup>8,11)</sup> 또한, 2940 cm<sup>-1</sup> 부터 3000 cm<sup>-1</sup> 사이 영역에서는 CH<sub>x</sub>(x=1 ~ 3) stretching band를 보여주고 있다.<sup>5-7)</sup> CH<sub>4</sub> 가스 농도가 증가할수록 Si-O-Si 결합이 낮은 파수 (wavenumber) 쪽으로 이동되고 있으며 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 결합의 피크가 조금씩 증

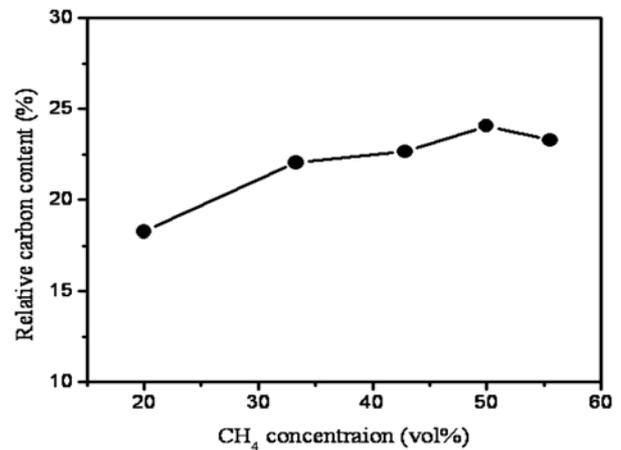


Fig. 4. Relative carbon content of the SiOC(-H) thin films with different CH<sub>4</sub> concentrations.

가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 전기음성도가 작은 탄소를 첨가함에 따라 전기적 중성의 중심이 실리콘 원자 쪽으로 치우쳐 O-Si-O의 결합각이 작아지게 되고 이로 인해 O-Si-O 결합각과 비례관계인 Si-O-Si 결합각이 감소하였기 때문이라 예상된다.<sup>4)</sup>

Fig. 4는 SiOC(-H) 박막에서 CH<sub>4</sub>농도에 따른 상대적인 탄소 함량의 변화를 보여준다. 상대적인 탄소 함량은 각 피크 면적을 이용하여 아래 식 (3) 으로 환산하여 구하였다.<sup>5)</sup>

$$\left[ \frac{A_C}{A_0 + A_C} \right] \times 100\% \quad (3)$$

여기서 A<sub>C</sub>는 800 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 결합과 1250 cm<sup>-1</sup>와 1300 cm<sup>-1</sup> 영역 사이의 Si-CH<sub>3</sub> 결합이다. A<sub>0</sub>는 900 cm<sup>-1</sup>와 1250 cm<sup>-1</sup> 영역 사이의 Si-O-Si 결합과 890 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 H-Si-O 결합이다. CH<sub>4</sub> 농도가 증가할수록 상대적인 탄소함량이 증가함을 알 수 있다.

55.6 vol% CH<sub>4</sub> 가스 농도일 때 Si-C 결합이 포화되어 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 피크 면적이 더 이상 증가하지 못하고 일정하게 유지하였을 것이라 여겨진다. 55.6 vol% CH<sub>4</sub> 가스일 때 상대적인 탄소함량이 조금 낮아진 이유는 실험오차로 여겨진다.

Fig. 5는 CH<sub>4</sub> 농도 변화에 따른 SiOC(-H) 박막을 75.0 kHz ~ 1.0 MHz까지의 주파수 범위에서 Precision LCR meter 을 사용하여 분석한 결과이다. CH<sub>4</sub> 농도를 증가시켰을 때 유전상수와 유전손실은 점점 줄어드는 경향을 보여준다. 이는 CH<sub>4</sub> 농도가 증가하면서 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 피크 면적이 상대적으로 증가하여 최종적으로 A<sub>C</sub> 피크 면적의 증가가 유전상수의 감소요인의 결과로 여겨진다.

Fig. 6은 상대적인 탄소함량과 유전상수의 관계를 보여준다. FT-IR을 이용하여 따른 상대적인 탄소함량을 구한 후 이 CH<sub>4</sub>가스 농도의 상대적인 탄소함량에서 유전상수를 나타내었다. 이를 통해 상대적인 탄소함량에 따

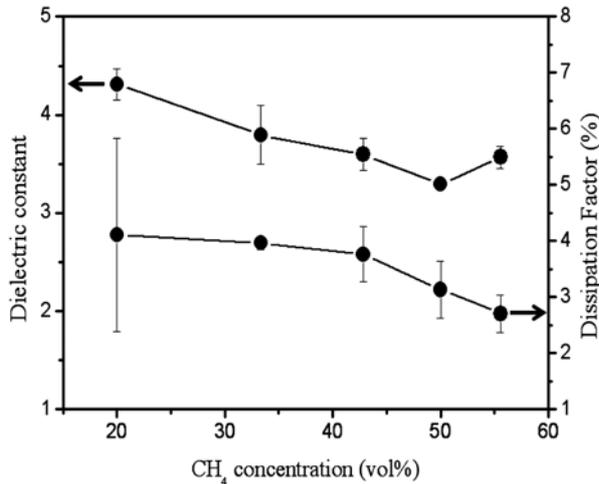


Fig. 5. Electrical properties of the low-k SiOC(-H) thin film with different CH<sub>4</sub> concentrations.

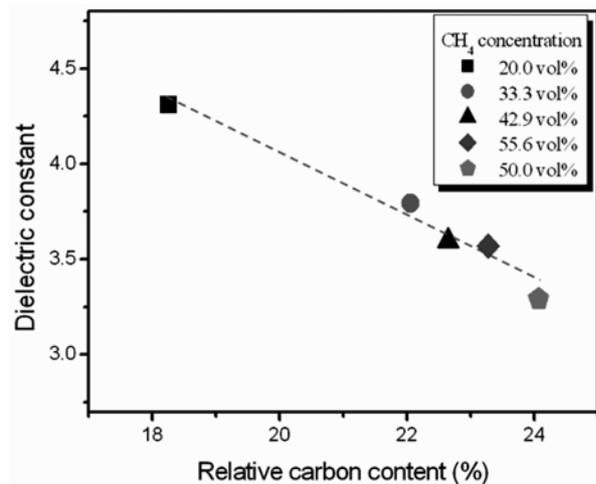


Fig. 6. Dielectric constant as a function of relative carbon content for the low-k SiOC(-H) thin films.

른 유전상수의 변화를 관찰하였다. 상대적인 탄소함량이 증가함에 따라 유전 상수는 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 상대적인 탄소함량의 증가가 Si-O 결합보다 공유성 결합이 강한 Si-C 결합을 증대시켜 이온 분극에 의한 기여도가 작아졌기 때문으로 보인다.<sup>4)</sup>

Fig. 7은 유전상수가 가장 낮은 50 vol% CH<sub>4</sub> 농도에서 주파수 변화에 따른 전기적 특성을 분석한 결과이다. 인가된 주파수가 증가하여도 유전상수는 거의 일정하게 유지되지만 유전손실은 주파수가 증가할수록 증가하는 경향을 보여주고 있다. 유전체 물질에 전기장을 인가하였을 때 주파수가 증가할수록 물질 내부의 분극들이 전기장의 변화에 대응하지 못하여 시간지연 (time delay) 이 일어나 유전 손실을 발생시킨다. 이는 다음의 식 (3)으로 설명 할 수 있다.<sup>12)</sup>

$$\text{Dissipation factor } [\tan \delta] = 2\pi fCR \quad (3)$$

f는 주파수, C는 정전용량, R은 저항을 나타낸다. 이 식에 의해 유전손실은 주파수가 증가할수록 증가하는 경향을 보여 준다. 측정된 주파수 범위 내에서 3% 정도의 유전손실 값을 보여주고 있다.

본 연구에서는 전구체를 이용하지 않고 SiH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>가스를 이용하여 저유전을 박막을 제조하고자 하였다. 메탄 가스가 20 vol% 첨가된 시편에 비해 50 vol%를 첨가하였을 경우 유전상수가 4.3에서 3.3으로 감소하는 것을 본 연구에서 확인하였다. 이러한 연구결과는 저가의 저 유전박막 개발의 상용화에 기여할 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

SiOC(-H) 저유전 박막을 5 vol% SiH<sub>4</sub>과 95 vol% H<sub>2</sub>가 첨가된 혼합가스와 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 가스를 사용하여 PECVD

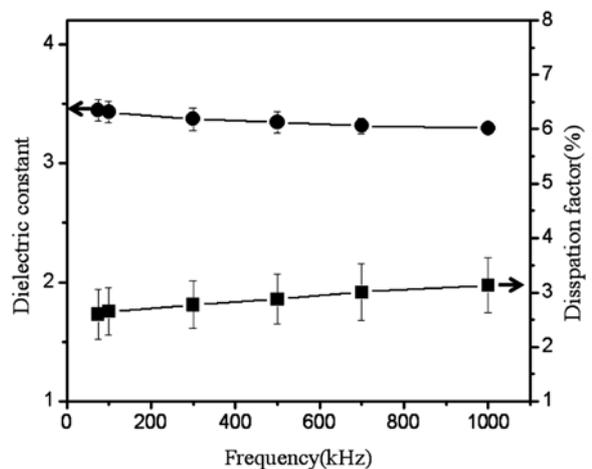


Fig. 7. Electrical properties as a function of frequency for the low-k SiOC(-H) thin films with 50.0 vol% CH<sub>4</sub> concentration.

로 Si(100)/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt 기판 위에 상온에서 증착하였다. FT-IR를 이용하여 650 cm<sup>-1</sup> ~ 4000 cm<sup>-1</sup>영역에서 Si-O-Si, Si-O-C, Si-CH<sub>3</sub>, H-Si-O, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>x</sub> 결합 구조를 분석하였다. CH<sub>4</sub>농도의 증가에 따라 Si-O 결합에서 Si-C 결합이 증가하는 경향을 보였으며 유전상수는 상대적 탄소함량에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 탄소함량의 증가로 인해 이온 분극을 감소시켰으며 이로 인해 유전상수가 감소하였다고 판단된다. CH<sub>4</sub>함량이 50 vol% 일 때 증착된 SiOC(-H) 박막은 가장 낮은 유전상수 값을 보였다. 향후 열처리 온도등 공정을 최적화 하면 유전상수는 더 낮아질 것으로 예상되고 전구체를 이용한 공정에 비해 비용 면에서 유리하여 반도체 공정에서의 응용이 가능해질 것으로 기대된다.

### 감사의 글

이 논문은 주식회사 하이닉스 반도체의 “Sub 100 nm 소자용 저유전율 박막 제조 및 평가” 과제에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. C. S. Yang and C. K. Choi, J. Kor. Phys. Soc., **51**(1), 1 (2005).
2. H. W. Lee and S. K. Min, Polymer Sci. Tech., **16**(1), 29 (2005).
3. L. L. Chapelon, V. Arnal, M. Broekaart and L. G. Gosset, Microelectronic Eng., **76**, 1 (2004).
4. Y. H. Kim and H. J. Kim, Ceramist., **4**(1), 5 (2001).
5. C. Y. Kim, S. H. Kim, R. Navamathavan, C. K. Choi and W. Y. Jeung, Thin Solid Films., **516**, 340 (2007).
6. O. Teresa, IEEK., **42SD** (6), 17 (2005).
7. G. Das, G. Mariotto and A. Quaranta, Mater. Sci. Semicond. Proc., **7**, 295 (2004).
8. A. Grill and D. A. Neumayer, J. Appl. Phys., **94**(10), 15 (2003).
9. C. S. Yang, Y. H. Yu, H. J. Lee, K. M. Lee and C. K. Choi, Thin Solid Films., **475**, 150 (2005).
10. D. Das, M. Jana and A.K. Barua, Sol. Energy Mater. Sol. Cells., **63**, 285 (2000).
11. O. Gorblg, S. Nehlsen and J. Mtiller, J. Membr. Sci., **138**, 115 (1998).
12. J. K. Kim and T. W. Yeu, Kor. Chem. Eng. Res., **42**(2), 248 (2006).