

굴절률에 의한 유전상수와 전자에 의한 분극에 대한 상관성

오데레사

청주대학교 반도체설계공학과, 청주 360-764

(2008년 10월 6일 받음, 2008년 11월 5일 수정, 2009년 1월 13일 확정)

층간 절연막으로 사용 가능한 SiOC 박막에 대하여 유전상수가 낮아지는 원인을 이온에 의한 분극과 전자에 의한 분극에 대하여 측정하였다. MIS 구조를 이용하여 전형적인 C-V 측정법에 의하여 유전상수를 구하였으며, 굴절률을 측정하여 전자에 의한 분극의 효과에 의한 유전상수를 측정하고 서로 비교하였다. SiOC 박막의 화학적인 특성은 FTIR 분석을 이용하였으며, FTIR 분석에서 디컨벌루션한 데이터는 탄소의 함량에 대한 변화를 구하였다. 탄소의 함량변화는 굴절률의 변화와 비슷한 경향성을 나타내었으나, 유전상수와는 반비례하였다. 전자에 의한 분극의 효과는 유전상수가 떨어지는 것에 큰 영향을 주지는 않았으며, 이온에 의한 분극의 효과가 SiOC 박막의 유전상수를 낮게 하는 효과가 더욱 크게 나타났다.

주제어 : SiOC 박막, 유전상수, 분극, 굴절률, 탄소함량

I. 서 론

저유전상수 물질은 구리 배선의 다층간의 절연 물질로 기존 산화규소(SiO₂)보다 저항을 줄여 유전율(k값)을 크게 낮출 수 있어 90nm 이하 공정에 본격적으로 적용될 신소재로 각광받고 있다. 층간 절연막으로 잘 알려진 low-k 물질은 제조 방법에 따라 SOD(spin on deposition)방법과 CVD(chemical vapor deposition, 화학기상증착법)방법 2가지 종류가 있다. SOD 및 CVD를 이용하여 현재 상업화 되고 있는데, 평탄도나 균일성면에 있어서 CVD 방법에 의한 SiOC 박막이 차세대 절연물질이 될 것으로 주목받고 있다 [1-5]. CVD방법으로 SiOC 박막을 만들기 위해서는 가스 프리커서로는 미국 어플라이드머트리얼스의 '블랙다이아몬드', 노벨러스의 '코랄', ASMI의 '오로라' 등이 있으며, 이런 가스들이 진공 챔버 내에서 플라즈마 에너지에 의해 해리가 되고 재결합되는 과정에서 유전상수가 낮아지는 비정질 결합구조의 SiOC 절연 박막이 만들어진다 [6-10]. 반도체 소자에서 SiO₂ 산화막의 절연특성을 개선하고자 진공과 같은 수준의 절연특성이 좋은 새로운 물질을 개발하기 위해서 초기에 SiOC 박막은 내부에 나노기공을 포함하여 유전상수가 낮아지는 메카니즘에 의해 많은 사람들이 알킬기를 많이 포함하

도록 프리커서를 제시하고 기공을 포함한 SiOC 박막을 만들기 시작하였다. 하지만 기공을 많이 포함하여 유전상수가 낮아지더라도 기계적인 강도가 낮아지는 치명적인 단점들이 드러나면서 기공에 의한 SiOC 박막의 형성은 매력을 잃게 되었다 [11-16]. 하지만 유기화학 반응 중에서 C-H 수소반응과 같은 특이한 반응이 입증되면서 C-H 결합의 elongation 반응이 결합길이를 길게 만들면서 SiOC 박막을 이상적인 비정질 결합구조를 만들어내는 사실이 알려지면서 SiOC 박막은 다시 많은 연구자들의 관심의 대상이 되었다. 유전상수가 낮아지는 데는 비정질 결합구조가 필수적으로 요구되며 박막의 표면 특성 또한 단단하고 차세대 디스플레이나 전자 종이 등에도 쓰여질 수 있는 가능성이 대두되고 있는 신소재 물질이다 [17-22]. 본 연구에서는 분극의 특성으로부터 SiOC 박막의 유전상수가 낮아지는 효과의 원인에 대하여 조사하였다.

II. 실험

SiOC박막은 p-type(100)Si 기판 위에 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법에 의해서 증착되었다. 증착시 RF

* [전자우편] teresa@cju.ac.kr

파워는 13.56Mhz에서 450W이고 bistrimethylsilymethane (BTMSM)과 산소의 혼합 개스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 박막을 증착하였다. 산소의 유량은 60sccm으로 고정하였으며, BTMSM의 유량은 22sccm~33sccm까지 변화시키면서 증착하였다. 기체를 흘려보내는 라인에 증착이 이루어지는 동안 35도를 유지하면서, 10초동안 증착하였다. BTMSM 프리커서는 어플라이 머티리얼사의 P5000을 이용하였다. SiOC 박막의 표면의 특성 변화는 유량비를 변화시키면서 증착한 박막표면의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared, Galaxy 7020A) 분석기를 이용하였다. 박막의 굴절률은 632.8 nm 의 소스를 갖는 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. C-V 측정은 전극공정을 거쳐서 MIS구조 (metal/SiOC박막/기판)를 만들고 1MHz에서 HP4284A분석기를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 굴절률을 나타내고 있다. 산소의 유량은 60 sccm으로 고정되어있으며, 샘플 넘버에 해당하는 부분은 BTMSM의 유량을 나타낸다. 굴절계수는 전자의 분극효과를 측정할 수 있는 파라미터로서 BTMSM의 유량이 증가할수록 굴절계수가 커지다가 작아지고 있다. 굴절계수의 제곱은 전자분극에 의한 유전상수로서 쓸 수 있으므로 유전상수에 비례한다. Fig. 2는 굴절률에서 구한 유전상수 (n^2)와 MIS 구조를 이용하여 구한 전형적인 유전상수 값을 서로 비교하고 있다.

굴절률에 의한 유전상수 (n^2)의 변화폭이 크지 않으며, 특히 굴절률에 의한 유전상수 (n^2)은 전형적인 C-V방법에 의한 유전상수와 서로 반비례하는 경향성이 있다. 굴절률은 전자의 양과 관련되어 있고 전자의 함량이 상대적으로 많으면 유전상수(n^2) 값은 커질 것이다. 반대로 굴절률이 작으면 전자의 양이 작아지고 따라서 유전상수(n^2) 값은 작아질 것이다. MIS 구조를 이용한 캐패시턴스로부터 구한 전형적인 유전상수는 변화폭이 굴절률에 의한 유전상수 (n^2)에 비하여 상당히 크며, 또한 특정한 샘플 26에서 유전상수도 매우 낮은 값을 갖는다. 샘플 26-27처럼 유전상수가 매우 낮아지는 이유는 이온분극의 상실과 탄소 함량의

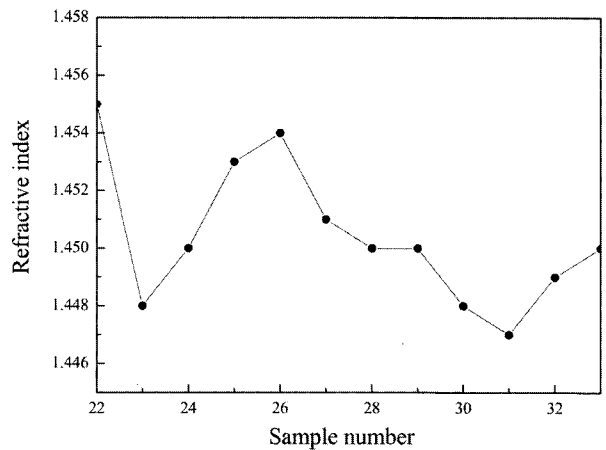


Figure 1. Reflective index according to the BTMSM flow rate ratios.

증가에 의한 영향이며, 결합구조의 가장 말단에서 이루어지는 C-H 결합의 늘어짐 효과가 비정질 구조를 만들면서 유전상수가 떨어지게 된다. 이온분극의 상실로 인한 무분극의 크로스 링크 비정질 결합 구조는 표면의 평탄도가 우수하고 유연성 있고 표면에너지가 낮아 플라스틱 전자소자에도 적합할 것으로 보고되고 있다 [17,18]. 전자분극에 의한 유전상수(n^2)는 전형적인 방법의 유전상수에 반비례하면서도 전형적인 방법의 유전상수에 대하여 크게 영향을 미치지 않고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 BTMSM의 유량비에 따른 SiOC박막에 대하여 600 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 까지의 영역에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타내고 있다. 950~1250 cm^{-1} 영역의 결합 모양이 유량 비에 따라서 달라지고 있으며, 1250 cm^{-1} 근처의 픽은 Si-CH₃ 결합을 나타낸다. 950~1250 cm^{-1} 영역의 결

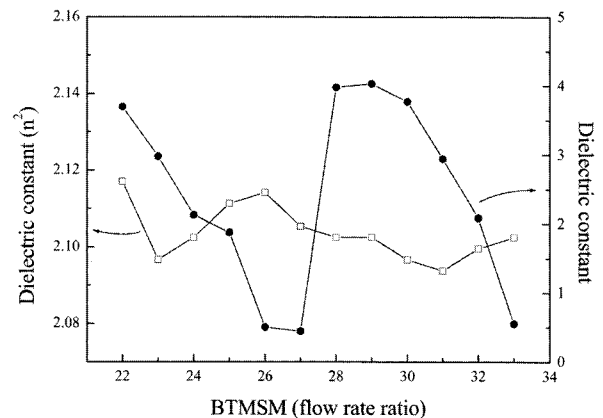


Figure 2. Dielectric constants due to the ionic or electronic polarization.

합의 모양이 주로 증착과정에서 유량비에 따라 큰 차이를 보여주는 데이터로서 그 차이점을 뚜렷이 구별할 수 있다.

Fig. 4(a)는 성분비에 따라서 달라지는 SiOC 박막의 비정질도가 달라지게 되며, 탄소의 함량이 달라지는 효과를 알아보기 위해서 Fig. 4(a)와 같이 각각의 데이터에 대하여 가우시안 피크 디컨벌루션 방법을 사용하였다. 950~1200 cm⁻¹ 영역은 3가지 종류의 결합으로 이루어졌다고 볼 수 있으며, 첫번째 결합은 Si-C 결합, 두번째 결합은 Si-O-C 결합 혹은 C-O 결합이며, 세번째 결합은 Si-O 결합으로 이루어져 있다.

샘플의 번호는 산소가 60sccm으로 고정된 상태에서 BTMSM의 유량을 나타내는 값이므로 샘플번호가 증가할 수록 탄소의 함량이 점점 증가하고 있다.

Fig. 2의 전형적인 C-V 분석에 의한 유전상수와 비교해보면 탄소의 함량비와 유전상수는 반비례하고 있다. 유전상수가 가장 낮은 샘플 26-27에서 탄소의 함량비는 매우 높은 수준에 있다. 그러므로 Fig. 4(b)의 탄소 함량비와 Fig. 1의 굴절률 사이의 관계는 비례관계가 된다는 결론을 얻을 수 있다. 굴절률은 전자의 밀도와 비례하고 탄소는 최외각에 전자를 많이 포함하고 있는 원소에 속하며, 탄소비의 증가는 전자의 증가와 비례한다고 할 수 있다. 하지만 굴절률에서의 전자의 기능과 유전상수내에서의 탄소에 속한 전자의 기능은 근본적으로 차이가 있다. 굴절률에서의 전자는 다이폴 모멘트에 영향을 주며, 탄소에 속한 전자는 SiOC 박막내에서 유기화합분야에서 특이한 반응으로 구별되고 있는 C-H 결합효과반응에 필요한 성분이다. C-H 결

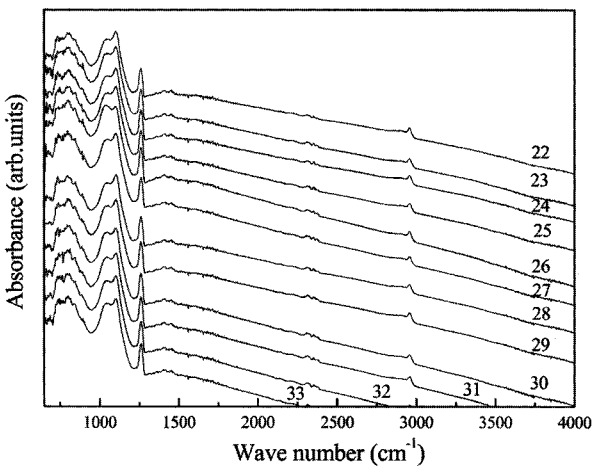


Figure 3. FTIR spectra from 600 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ of SiOC film.

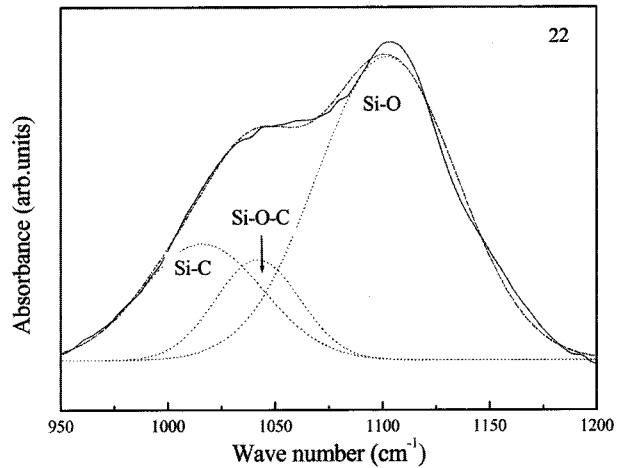


Figure 4. (a) FTIR narrow spectra of 950~1200 cm⁻¹ of SiOC film sample 22.

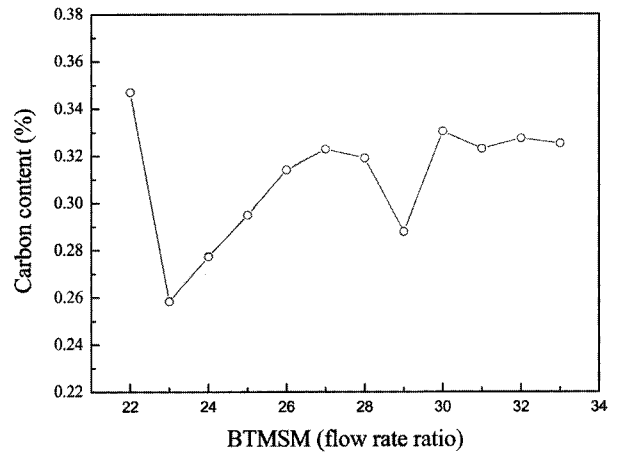


Figure 4. (b) Relative carbon content of (Si-C bond+ Si-O-C bond)/(Si-C bond+Si-O-C bond+Si-O bond) according to the BTMSM flow rate ratios.

합은 주변의 상황에 따라서 condensation 반응 혹은 elongation 반응을 하면서 이온결합을 하게 되는데 SiOC 박막의 경우 C-H 결합의 늘어짐 반응은 FTIR 스펙트라 분석을 통하여 화학적 이동이 일어나는 것으로 확인할 수 있다.

Fig. 5는 유전상수가 가장 낮은 26-27 샘플에서의 화학적 이동이 일어나는 것을 확인하기 위해서 Fig. 3의 FTIR 스펙트라의 데이터를 부분적으로 950~1250 cm⁻¹ 영역에서의 주결합을 확대하였다. 그리고 화학적 이동과 유전상수와의 상관성에 대하여 분석하였다. 24-28 샘플들 중에서 대부분의 주결합은 블루 쉬프트(blue-shift)를 보여준다. 하지만 샘플 26은 레드쉬프트(red-shift)를 나타냈다.

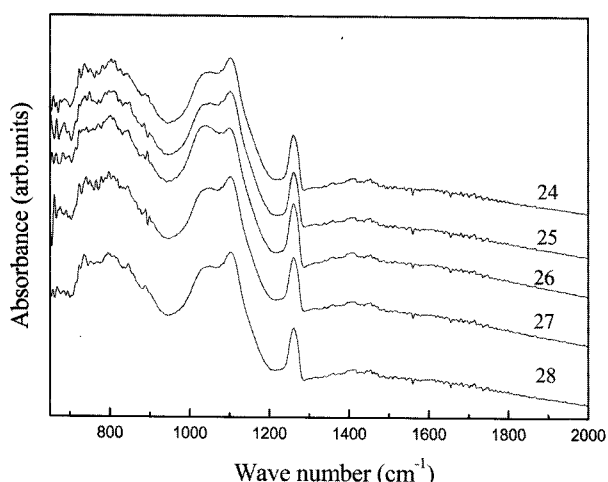


Figure 5. Chemical shift in FTIR spectra of SiOC film with various flow rate ratio.

화학적 이동은 condensation 반응이 일어나면 블루 쉬프트가 일어나고 elongation 반응이 일어나면 레드쉬프트가 나타난다. SiOC 결합내의 C-H 결합이 늘어지게 되면 파장이 길어지고 주파수는 짧아지기 때문에 FTIR 상에서 확인하면 주결합의 끝부분이 왼쪽으로 이동하게 된다. 이것을 레드쉬프트라고 하는데 C-H 결합이 길어지는 효과는 바로 이온결합에 의한 이온분극의 상쇄와 같다고 볼 수 있다. 이온분극의 상쇄로 인한 무 분극성의 유전상수의 감소로 이어진다.

여러 가지 분석자료를 종합적으로 볼 때 샘플 26번이 유전상수가 가장 낮으면서도 탄소의 함량이 많은 비정질도가 가장 높은 SiOC 박막이라고 할 수 있겠다. 전자에 의한 유전상수의 감소효과는 무시할 수 있으며, SiOC 박막의 경우 유전상수는 대부분이 이온분극의 감소에 의하여 유전상수가 감소되는 것으로 나타났다.

IV. 결 론

CVD방법에 의해 SiOC 박막을 만들고 전자와 이온에 의하여 유전상수가 낮아지는 효과에 대하여 살펴보았다. 굴절률로부터 얻은 전자의 분극효과에 의한 유전상수의 변화에 크게 작용하지 못하였으며, C-V 측정으로부터 얻은 이온분극에 의한 유전상수가 변화의 폭이 컸으며, BTSM과 산소의 유량비에 따라서 유전상수의 변화폭이 컸다. 층간 절연막으로서의 SiOC 박막이 유전상수가 낮아지는 원인으

로는 C-H 결합의 늘어짐 현상에 의한 이온분극의 상쇄가 이상적인 비정질 결정구조에 가깝게 결정구조를 변화시키기 때문인 것으로 확인되었다.

참고문헌

- [1] J. K. Choi, D. H. Kim, J. Lee, and J. B. Yoo, *Surface and Coatings Technology*, **131**, 136 (2000).
- [2] J. Kim, Q. Shao, and Y. H. Kim, *Surface and Coatings Technology*, **171**, 39 (2003).
- [3] A. Grill, *J. of Applied Physics*, **93**, 1785 (2003).
- [4] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi, and M. S. Whittingham, *Physical Review B*, **47**(20), 13664 (1993).
- [5] J. Kim, Q. Shao, and Y. H. Kim, *Surface and Coatings Technology*, **171**, 39 (2003).
- [6] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- [7] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi, and M. S. Whittingham, *Physical Review B*, **47**(20), 13664 (1993).
- [8] T. Oh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 4103 (2005).
- [9] J. C. Lee and Y. J. Kim : *Journal of the Korean Vacuum Society* **17**, 189 (2008).
- [10] T. Oh, *IEEE Trans. Nanotechnology.* **5**, 23 (2006).
- [11] C. S. Yang, Y. H. Yu, K. M. Lee, H. J. Lee, and C. K. Choi, *Thin Solid Films*, **50**, 506 (2006).
- [12] Y. L. Cheng, Y. L. Wang, J. K. Lan, H. C. Chen, J. H. Lin, Y. L. Wu, P. T. Liu, Y. C. Wu, and M. S. Feng, *Thin Solid Films*, 469-470, 1787 (2004).
- [13] P. de Rouffignac, Z. Li, and R. G. Gordon, *Electrochemical and Solid State Letters*, **7**, G360 (2004).
- [14] J. Widodo, W. Lu, S. G. Mhaisalkar, J. L. L. Sudijono, L. C. Hsia, L. Shen, and K. Y. Zeng, *Thin Solid Films*, **472**, 195 (2005).
- [15] J. Widodo, W. Lu, S. G. Mhaisalkar, L. C. Hsia, P. Y. Tan, L. Shen, and K. Y. Zeng, *Thin Solid Films*, **475**, 213 (2004).
- [16] Soo In Kim and Chang Woo Lee : *Journal of the*

- Korean Vacuum Society **16(5)**, 348-352 (2007).
- [17] M. Damayanti, J. Widodo, T. Sritharan, S. G. Mhaisalkar, W. Lu, Z. H. Gan, K. Y. Zeng, and L. C. Hsia, *Materials Science and Engineering B*, **121**, 193 (2005).
- [18] Ioannis Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos, and Sampath Purushothaman, *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, **48**, 1060 (2001).
- [19] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, and D. G. Schlom, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, **18**, 87 (1997).
- [20] D. Knipp and R. A. Street, *J. Non-crystalline Solids*, **338-340**, 595 (2004).
- [21] J. Endo, T. Matsumoto, and J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L358 (2002).
- [22] Max Shtein, Jonathan Mapel, Jay B. Benziger, and Stephen R. Forrest, *Applied Physics Letters*, **81(2)**, 268 (2002).

Correlation between Dielectric Constant and Electronic Polarization by the Reflective Index

Teresa Oh*

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

(Received October 6, 2008, Revised November 5, 2008, Accepted January 13, 2009)

The SiOC film as inter layer insulator was researched the reason of the decreasing the dielectric constant by the ionic polarization and electronic polarization, respectively. The dielectric constant was measured using the conventional C-V measurement system, and the reflective index owing to the electronic polarization. Two kinds of dielectric constants were compared and then induced the origin of low-k materials. The chemical properties of the SiOC film were analyzed by the FTIR spectra, and the carbon content was obtained by the deconvoluted data of FTIR spectra. The variation of the carbon content tended to similar to the trend of reflective index, but was in inverse proportion to the dielectric constant. The effect of the electronic polarization did not affect the decreasing the dielectric constant, however the ionic polarization decreased effectively the dielectric constant of the SiOC film.

Keywords : SiOC film, Dielectric constant, Polarization, Reflective index, Carbon content

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