

## Preparation and Characterization of Low k Thin Film using a Preceramic Polymer

Jung Ju Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Jung Hyun Lee<sup>\*,\*\*\*</sup>, Yoon Joo Lee<sup>\*</sup>, Woo Teck Kwon<sup>\*</sup>, Soo Ryong Kim<sup>\*</sup>,  
Doo Jin Choi<sup>\*\*</sup>, Hyungsun Kim<sup>\*\*\*</sup>, and Younghee Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Energy Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>\*\*\*</sup>School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received October 7, 2011; Revised November 22, November 30, 2011; Accepted November 30, 2011)

### Preceramic Polymer를 이용한 저유전박막 제조 및 특성 분석

김정주<sup>\*,\*\*</sup> · 이정현<sup>\*,\*\*\*</sup> · 이윤주<sup>\*</sup> · 권우택<sup>\*</sup> · 김수룡<sup>\*</sup> · 최두진<sup>\*\*</sup> · 김형순<sup>\*\*\*</sup> · 김영희<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 에너지소재센터

<sup>\*\*</sup>연세대학교 신소재공학부

<sup>\*\*\*</sup>인하대학교 신소재공학부

(2011년 10월 7일 접수 ; 2011년 11월 22일, 11월 30일 수정 ; 2011년 11월 30일 채택)

#### ABSTRACT

Recently, variety of organic and inorganic hybrid materials have recently investigated as alternative routes to SiOC, SiO<sub>2</sub> thin film formation at low temperatures for applications in electronic ceramics. Specially, silicon based polymers, such as polycarbosilane, polysilane and polysilazane derivatives have been studied for use in electronic ceramics and have been applied as dielectric or insulating materials. In this study, Polycarbosilane(PCS), which Si-CH<sub>2</sub>-Si bonds build up the backbone of the polymer, has been investigated as low-k materials using a solution process. After heat treatment at 350°C under N<sub>2</sub> atmosphere, chemical composition and dielectric constant of the thin film were SiO<sub>0.27</sub>C<sub>1.94</sub> and 1.2, respectively. Mechanical property measured using nanoindenter shows 1.37 GPa.

**Key words :** Preceramic polymer, SiOC thin film, Low K, Solution process

#### 1. 서 론

반도체가 고집적화, 고밀도화 되면서 배선의 길이가 증가하게 되고, 선폭이 감소하여 배선의 저항이 상당히 커지게 되었으며 이를 해소하기 위해 반도체 소자의 다층배선구조를 개발하게 되었다. 초기에는 배선물질을 알루미늄으로 다층배선구조의 층간 절연막으로 SiO<sub>2</sub>를 사용하였으나 RC delay를 줄이기 위해 배선물질을 알루미늄에서 전기 전도도가 더 높은 구리로 교체하였다. 그리고 소자의 층간 절연막은 SiO<sub>2</sub>에서 더 낮은 유전율을 갖는 저유전 물질로 교체되고 있는 추세이다.<sup>1-3)</sup>

저유전 재료는 무기계와 유기계로 크게 나눌 수 있으며, 공정별로는 용액을 스핀 코팅 SOD(spin on deposition)하는 방법과 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)에 의한 방법으로 분류할 수 있다.<sup>4)</sup> 저유전박막은 안정적인

소자 구동과 성능의 향상을 위해서 다양한 물리적, 화학적 특성들을 만족해야 한다.

현재까지 개발된 SOD 방식을 이용한 물질은 Dow chemical의 SiLK로 대표되는 유기 고분자 계열과, hydrogen silsesquioxane과 methylsilsesquioxane과 같은 유기 실리케이트 고분자가 있다. 하지만 대부분 기계적 물성이 낮은 단점이 있기 때문에 실제 공정에 적용하기가 힘들다는 문제가 있다. 반도체 공정에서 층간 절연막을 증착한 후에 절연막 상부의 평탄화를 위해 chemical mechanical planarization (CMP) 공정을 수행하는데, CMP 공정 중에 층간 절연막이 파괴되지 않기 위해서는 층간 절연막이 충분한 강도를 가져야 한다.<sup>5-8)</sup>

폴리카보실란은 preceramic 전구체로서 폴리머의 유동 특성, 용해성을 보이며 400~600°C의 낮은 온도에서 비정질의 세라믹으로 전환이 가능하며 그 형태가 폴리머이므로 분자량 조절에 따른 원료 물질의 점도조절이 가능하여 최근 들어 이들 재료의 전자재료 분야로 응용이 증가되고 있는데, 유리 또는 Si 웨이퍼에 코팅 후 공기 및 질소 분위기하에서

<sup>†</sup>Corresponding author : Younghee Kim

E-mail : yhkocim@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2472 Fax : +82-3282-2430

열처리하면 접착력이 매우 우수하고 투명한 SiOC 또는 SiO<sub>2</sub>막이 형성된다.<sup>9-11)</sup>

본 연구에서는 폴리카보실란용액을 사용하여 SOD 공정으로 실리콘 웨이퍼위에 저유전박막을 제조하고 질소분위기에서 열처리를 통하여 비정질의 세라믹으로 전환시킨 후 화학적 조성, 저유전 상수, 기계적 강도 등을 측정하여 저유전 물질로 사용 가능성 및 특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Preceramic polymer 제조

#### 2.1.1. Polydimethylsilane(PDMS) 중간체 제조

폴리카보실란 합성의 출발 물질인 폴리디메틸실란의 합성은 Dimethyldichlorosilane 모노머를 나트륨 금속과 질소 분위기하에서 반응시켜 얻었다. 40.4 g의 나트륨 금속을 질소 분위기 하에서 작은 크기로 잘라 4-neck round flask의 톨루엔 용매에 넣은 후 교반을 하면서 가열 시켜 용매에 나트륨금속을 완전히 분산시키고 깔대기를 이용하여 100 ml의 dimethyldichlorosilane을 천천히 주입하였다. 이 때 주입 속도는 100 ml가 1시간 동안 주입 되도록 하였다. 최종 온도인 140°C에서의 7시간 동안 반응시킨 후 반응이 완결되면 보라색 침전이 형성된다. 반응을 실온으로 냉각시킨 뒤 메탄올로 잔여 금속 나트륨을 제거하고 필터한 후 증류수와 아세톤으로 세척하였다. 합성된 백색 분말은 진공하에서 건조하여 사용하였다.

#### 2.1.2. Polycarbosilane(PCS) Preceramic polymer 제조

위에서 얻어진 폴리디메틸실란 20 g를 고온가압 반응기에 350°C에서 6시간, 450°C에서 6시간 동안 반응시켜 점성이 높은 노란색의 고체를 얻었다. 반응 종결 후 생성물은 헥산에 녹여 필터한 뒤 비용해성 고분자를 제거하였다. 진공 증류하여 헥산을 날려보내고 250°C에서 다시 진공 증류하여 저 분자량의 올리고머를 제거한 다음 최종 생성 물질인 폴리카보실란을 얻었다. (Fig. 1)

### 2.2. Preceramic polymer를 이용한 저유전 박막 제조 및 특성분석

저유전 박막을 제조하기 위해 본 실험에서는 톨루엔을 용매로 하여 폴리카보실란 용액을 제조한 후 Silicon Wafer 기판에 Spin coating 방법을 이용하여 코팅하고, SiOC 조성으로 전환시키기 위하여 경화, 열처리 과정을 거쳤다.

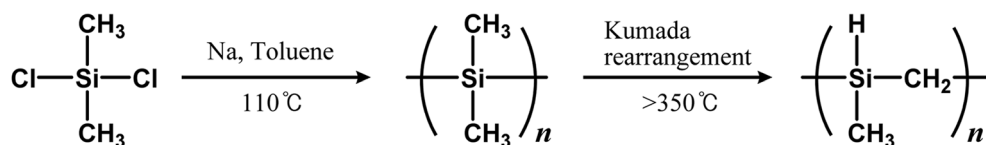


Fig. 1. Process for polycarbosilane preparation.

사용된 폴리카보실란 용액의 농도는 20 wt%로 하고, 코팅 회전 속도는 3500 rpm 로 하였다. 코팅 전에 Silicon Wafer 기판을 증류수와 에탄올로 각각 세척을 하여 사용하였다. 코팅막 형성 후, 공기중 150°C에서 1시간 경화시키고 질소 분위기 하에서 350°C, 450°C, 550°C 온도에서 열처리를 진행하였다.

코팅 막 두께에 대한 평가는  $\alpha$ -step(Surface profiler AS500, KLA-Tencor Co.)을 이용하였으며, 코팅 후 열처리 조건에 따른 막 두께를 각각 측정하여 각 조건에 따른 코팅 막 두께에 대한 변화를 도시하였다. 코팅 막에 대한 구조적 변화는 FT-IR spectroscopy와 XPS 분석을 통하여 Preceramic polymer로 부터 SiOC 막으로 형성되는 과정 중에 열처리 조건에 따른 구조적 변화와 각 원소의 구성비를 확인하였다. 특히 XPS(D/max, Rigaku) 분석과 관련해서는 depth profile를 실시하여 코팅 막 깊이에 따른 Si, O, C 조성 변화를 관찰하였을 뿐만 아니라 Si의 binding energy를 측정하여 열처리 온도 조건에 따른 Si bond의 구조적 변화를 함께 확인하였다. 코팅에 대한 결함 여부는 FE-SEM(JSM6700F, JEOL)과 AFM(JSPM5200, JEOL)을 이용하여 관찰을 하였으며, 코팅막의 기계적 강도는 Nano Indentation Tester(Micro Scratch Tester, CMS Instrument)를 이용하여 측정하였다.

SiOC 박막의 유전상수 측정은 MIS(metal-insulator-semiconductor) 방법을 이용하였다. MIS 방법의 커패시터를 제작하기 위하여 본 실험에서는 580  $\mu\text{m}$  크기의 silver dot을 상부 전극으로 올리고 하부 전극 역시 silver로 제작하였다. 제작된 커패시터는 임피던스 분석기(Impedance Analyzer 4294A, Agilent)를 이용하여 1 MHz의 조건으로 C-V (Capacitance- voltage) 값을 측정하였다. C-V 측정된 정전용량 값과 두께 그리고 면적을 아래의 식에 적용하여 SiOC 박막의 유전 상수 값을 계산하였다.

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

여기서 C는 정전용량,  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전상수,  $\epsilon_r$ 은 상대유전상수, A는 전극의 면적, d는 유전박막의 두께이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Polycarbosilane의 특성분석

Preceramic polymer인 폴리카보실란 제조는 Yajima 방법으로 폴리디메틸실란을 출발 물질로 하여 350°C에서 6시간,

450°C에서 6시간 동안 반응시켜 고온 가압 반응에 의하여 합성하였으며 FT-IR 분석으로 확인하였다. FT-IR 분석 결과 (Fig. 2)를 살펴보면, wavenumber 1020 cm<sup>-1</sup> 영역에 나타나는 broad 한 peak는 carbosilane에서 특징적으로 나타나는 Si-CH<sub>2</sub>-Si vibration에 해당된다. 1250 cm<sup>-1</sup>과 750 cm<sup>-1</sup> 위치에 나타나는 peak는 모두 Si에 이웃하는 methyl group(-CH<sub>3</sub>)에 의하여 나타나는 것으로 각각 Si-C stretching vibration 및 -CH<sub>3</sub>의 rocking vibration에 해당된다. 이들 methyl group은 3000~2800 cm<sup>-1</sup> 영역에서도 C-H stretching vibration이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 2010 cm<sup>-1</sup> 위치의 peak는 Si-H의 stretching vibration에 해당한다. FT-IR 분석 결과 모든 peak가 문헌에 보고 되어진 것과 일치함을 확인함으로써 순수한 폴리카보실란을 얻었음을 확인할 수 있었다.<sup>10)</sup>

Fig. 3에 폴리카보실란의 TGA 결과를 나타내었다. 질소 분위기하에서 300°C 부근부터 유기물 분해가 일어나 질량이 감소하지만 공기중에서는 약 150°C에서 산화가 시작되는 것으로 보이며, 200°C 이상에서는 산화특성으로 인하여 질량이 증가하고 있음을 뚜렷이 확인할 수 있다. 또한 온도 증가에 따른 무게 감소는 300°C 부근부터 유기물 분해가 일어나 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 그리고 CO 가스가 발생하기 때문이다. 이러

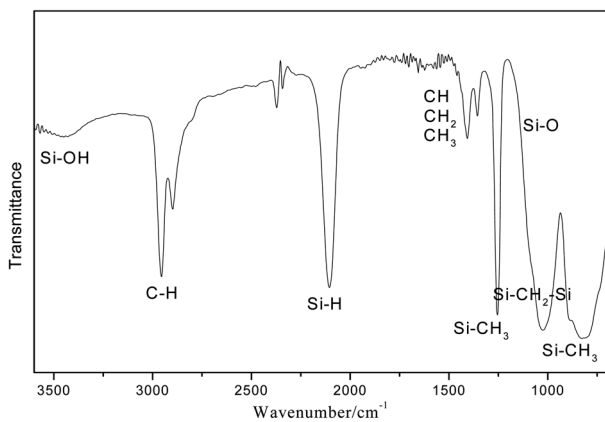


Fig. 2. FT-IR data of as-synthesized polycarbosilane.

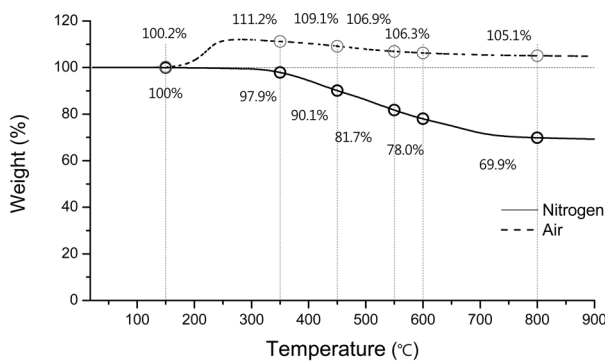


Fig. 3. TGA data of polycarbosilane under air (dotted line) and N<sub>2</sub> (solid line).

한 성질을 이용하여 폴리카보실란 용액으로 실리콘 웨이퍼 위에 저유전박막 코팅 후 공기중 150°C에서 1시간 경화시켜 열처리과정 동안에 박막의 변형을 막았다.

### 3.2. SiOC 저유전박막의 특성분석

열처리 조건에 따른 두께 변화율을 관찰하기 위하여, 20%의 폴리카보실란용액을 이용하여 3500 rpm에서 코팅을 실시한 후, 질소 분위기 하에서 각각 350°C, 450°C, 550°C 온도 조건에서 열처리를 하고 그 두께 변화를 확인하였다. (Fig. 4) 열처리 온도가 상승함에 따라 폴리카보실란은 두께가 감소하는데, 이는 300°C 이후에서 열분해가 진행되므로 코팅 막에서는 수축현상이 발생하는 것으로 예상된다.

폴리카보실란을 이용하여 박막 제조 후 질소분위기하에서 550°C에서 제조한 SiOC 코팅 막에 대하여 결함여부와 roughness를 분석하기 위해 FE-SEM과 AFM (Fig. 5) 으로 표면을 관찰하였다. 분석 결과 FE-SEM으로 관찰한 SiOC 표면에서는 결함여부가 관찰되지 않았으나, AFM 결과에 의하면 폴리카보실란으로 부터 형성된 SiOC 박막표면에서

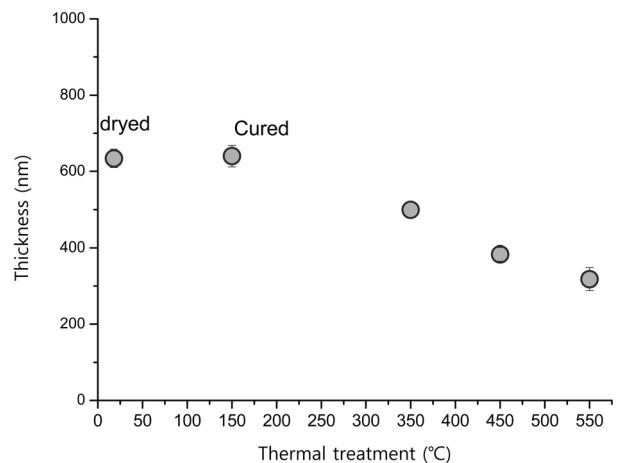


Fig. 4. SiOC film thickness at various temperatures.

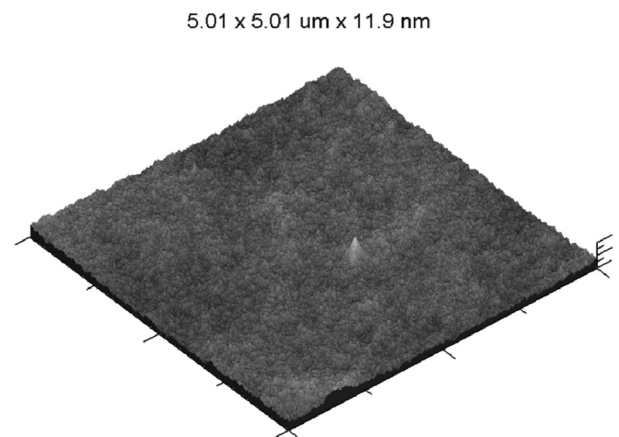


Fig. 5. AFM data of SiOC thin film.

돌기와 같은 defect가 확인 되었으나 그 수는 많지 않았다. 현재 defect를 감안 하였을 때, 표면 Roughness는 Ra = 12 nm 인 것으로 분석 되었으나, defect를 제외하는 경우 Ra = 5 nm 이하 일 것으로 추정하고 있다.

폴리카보실란을 이용하여 박막 제조 후 열처리 공정중 박막형상을 유지하도록 안정화 공정이 필요한데 이 경화 공정은 폴리카보실란 박막표면의 Si-H, Si-CH<sub>3</sub> bond를 열산화 혹은 전자빔, 감마선 등으로 처리하여 Si-O 결합으로 만들거나, cross-linking처리하여 가열중의 형태가 유지되도록 한다.<sup>12)</sup> 본 연구에서는 150°C, 공기중에서 열산화하여 박막을 경화시킨 후 열처리 공정을 진행하였다.

Fig. 6에 질소 분위기하에서 열처리 온도에 따른 FT-IR 분석에 대한 결과를 나타내었다. 결과를 보면 열처리 온도가 높을수록 유기물의 분해가 많이 진행됨을 알 수 있다. 350°C에서는 건조상태와 비교하였을 때 Si-H peak intensity가 줄어드는 것으로 보아 경화가 진행된 것을 알 수 있으며, 450°C 이상에서는 유기물의 분해 거동이 나타나기 시작하였다. 450°C 이상에서는 2100 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 Si-H vibration은 관찰할 수 없었으나 1085 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si vibration에 의한 피크가 나타나기 시작하는 것으로 미루어 보아 열처리 온도가 증가함에 따라 폴리카보실란의 crosslinking 및 열분해가 일어나 SiOC 박막으로 전환됨을 알 수 있었다.

박막 제조 후 150°C에서 경화 단계를 거친 후 열처리 분위기에 따른 SiOC 막 형성의 산화 거동은 Si의 binding energy의 변화에서 확인할 수 있는데, 열처리 온도가 높을수록 Si에 인접하는 산소의 양이 높아지는 것으로 나타난다.(Fig. 7)

질소 분위기하에서 350°C, 450°C 그리고 550°C에서 열처리 후 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 조성을 가지는 저유전 박막의 화학적 조성 및 유전율과 Tangent Loss값을 측정하였다. MIS (metal-

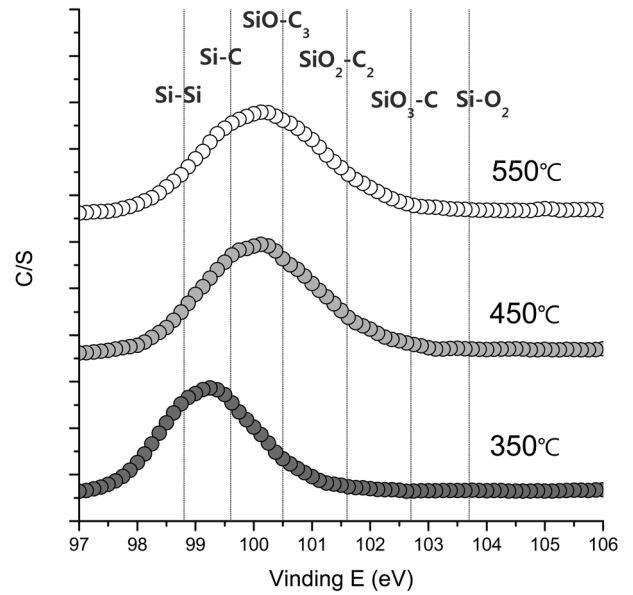


Fig. 7. XPS data of SiOC thin film prepared at different temperatures.

Insulator-semiconductor)구조로 시편을 제작하여 상부 전극은 Silver를 사용하였으며 580 μm의 면적으로 얻어 유전율을 측정 을 실시하였다. 이들 유전상수 값은 모두 1.2~2.3 범위에서 분포 하였으며, 유전 손실률은 모두 0.09 이하의 값을 나타내었다.(Table 1) 350°C의 낮은 온도에서 열처리를 한 경우에 유전상수 값이 가장 낮고, 열처리 온도가 높을수록 그 값이 높은 것으로 나타났다. 이는 온도가 증가함에 따라 SiOC 막의 화학적 조성의 차이 및 SiOC 비정질막내의 기공크기의 변화 등이 또한 유전 상수값의 변화와 관련이 있을 것으로 추정된다.

SiOC 저유전 박막에 유전율을 낮추기 위해서는 기공을

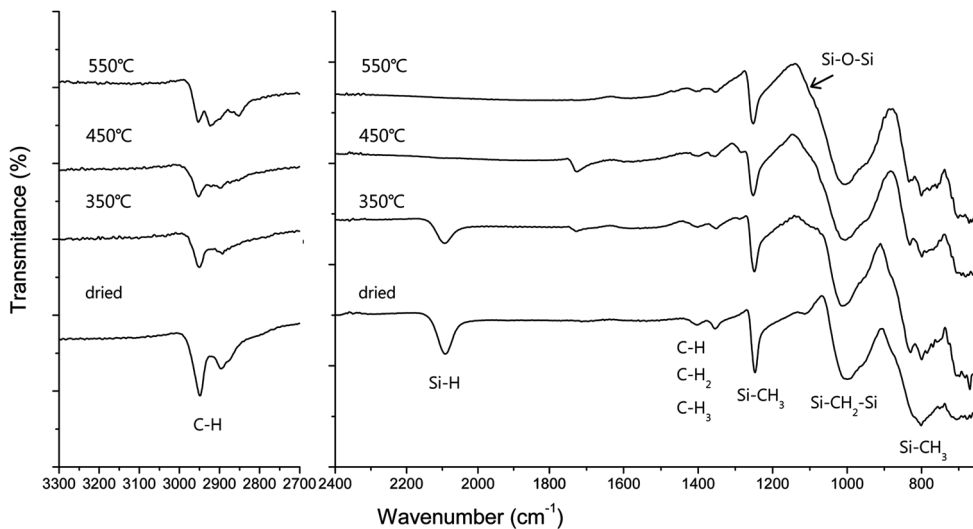


Fig. 6. FT-IR data of SiOC thin film prepared at different temperatures.

**Table 1.** Chemical Composition and Dielectric Constant of the SiOC Thin Films

Temp.	Chemical Composition	Dielectric Constant	Tangent Loss
350°C	Si O <sub>0.27</sub> C <sub>1.93</sub>	1.2 (±0.1)	0.015 (±0.001)
450°C	Si O <sub>0.52</sub> C <sub>1.90</sub>	1.3 (±0.1)	0.025 (±0.003)
550°C	Si O <sub>0.65</sub> C <sub>1.93</sub>	2.3 (±0.1)	0.090 (±0)

많이 함유 하면서도 기계적 강도도 매우 중요한 갖추어야 할 중요 조건이다. 따라서 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 350°C로 열처리를 진행한 시료에 대하여 Nano indenter로 SiOC 박막의 기계적 강도를 측정을 하였다. 가해진 힘(loading force)은 5 mN으로 설정 하여 측정을 한 결과 기계적 강도 값이 1.37 GPa 값을 얻었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 폴리머 체인 구조를 가지고 다양한 용매에 용해가 가능하여 최근 전자산업에서 많은 관심을 가지고 있는 폴리카보실란 전구체를 사용하여 용액공정으로 실리콘 웨이퍼 위에 저유전박막을 제조하고 특성을 평가하였다. 폴리카보실란 용액으로부터 제조한 SiOC 박막은 350°C 질소 분위기하에서 열처리 후 SiO<sub>0.27</sub>C<sub>1.94</sub>의 조성을 가지며 유전율 1.2 그리고 기계적 강도 값이 1.37 GPa를 나타내었다. 본 실험 결과로부터 폴리카보실란 전구체로 제조한 저유전박막은 평판 디스플레이뿐만 아니라 TFT-LCD용, 반도체용 저 유전 물질로도 사용 가능하며 잉크젯 프린팅 가능한 잉크로서의 제조가 가능하여 저유전 박막 공정단가를 기존의 PECVD 공정에 비하여 현저히 낮출 수 있는 이점이 있다.

#### Acknowledgment

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. (No. KPP10002-2)

#### REFERENCES

1. D. R. Coat, S. V. Nguyen, and D. V. Podlesnik, "Low-temperature Chemical Vapor Deposition Processes and Dielectrics for Microelectronic Circuit Manufacturing at IBM," *IBM J. Res. Development*, **39** [4] 437-64 (1995).
2. A. Rey, D. Lafond, J. M. Mirabel, and M. F. Coster, "A Double Level Aluminum Interconnection Technology with Spin on Glass Based Insulator," *Proceedings of the Third International VMIC*, 491-99 (1986).
3. C. Case and A. Kornblit, "Low Dielectric Constant Materials for IC Intermetal Dielectric Applications: A Status Report on the Leading Candidates," *Low Dielectric Constant Materials and Interconnects Workshop Proc. (SEMATECH)*, 387 (1996).
4. S. H. Cho and D. J. Choi "The Study of Dielectric Constant Change of  $\alpha$ -SiC:H Films Deposited by Remote PECVD with Low Deposition Temperatures," *J. Kor. Phys. Soc.*, **55** [5] 1920-24 (2009).
5. P. H. Townsend, S. Martin, J. P. Godschalk, D. R. Romer, D. W. Smith Jr., D. Castillo, R. DeVries, G. Buske, N. Rondan, S. Froelicher, J. Marshall, E. O. Shaffer, and J.-H. Im, "SiLk Polymer Coating with Low Dielectric Constant and High Thermal Stability for ULSI Interlayer Dielectric," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **9** 476 (1997)
6. C. V. Nguyen, K. R. Carter, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. L. Jaffe, R. D. Miller, J. F. Remenar, H. W. Rhee, P. M. Rice, M. F. Toney, M. Trollsas, and D. Y. Yoon, "Low Dielectric Nanoporous Organosilicate Films Prepared via Inorganic/Organic Polymer Hybrid Templates," *Chem. Mater.*, **11** 3080-85 (1999).
7. R. F. Cook and E. G. Liniger, "Kinetics of Indentation Cracking in Glass" *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 1096-105 (1993).
8. H. W. Su and W. C. Chen "Preparation of Nanoporous Poly (Methyl Silsesquioxane) Films using Core-shell Silsesquioxane as Porogen," *Mater. Chem. Phys.*, **114** 736-41 (2009).
9. Y. J. Lee, S. R. Kim, W. T. Kwon, and Y. H. Kim "Synthesis and Characterization of Novel Pre-ceramic Polymer for SiC," *J. Mater. Sci.*, **45** 1025-31 (2010)
10. D. H. Riu, S.J. Kim, D. G. Shin, H. R. Kim, and Y. H. Kim "SiC Fiber Derived from the Polycarbosilane Prepared from the Catalytic Process," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112** [5] S432-35 (2004).
11. Y. Yu, H. Jung, J. Lee, S. Hwang, Y. Kim, and H. Kim "Silicon Dioxide thin Film Derived from Polyphenylcarbosilane Under an Oxidizing Atmosphere," *Thin Solid Films*, **519** 5706-11 (2011).
12. H. Q. LY, R. Taylor, R. J. Day, and F. Heatley "Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-based Ceramic Part 1. Characterization of PCS and Curing Products," *J. Mater. Sci.*, **36** 4037-43 (2001).