

## 열처리한 SiOCH 박막의 결합모드와 유전상수 특성

김종욱, 황창수\*, 박용현\*, 김홍배

청주대학교, 공군사관학교\*

### Properties of Dielectric Constant and Bonding mode of Annealed SiOCH Thin Film

Jong-Wook Kim, Chang-Su Hwang\*, Yong-Heon Park\*, Hong-Bae Kim

CheongJu Univ., Korea Air Force Academy

**Abstract :** PECVD 방식에 의거 low-k 유전상수를 갖는 층간 절연막 (ILD)를 제작하였다. 전구체 BTMSM 액체를 기화하여 16sccm 에서부터 1 sccm씩 증가하면서 25sccm 까지 p-Si[100] 기판위에 유량비를 조절하였으며 60 sccm 으로 일정산소 O<sub>2</sub> 가스를 반응 챔버에 도달하도록 하였다. 제작된 시편의 구성성분은 FTIR의 흡수선으로 확인하였고, 알루미늄 전극을 구현한 MIS (Al/SiOCH/p-si(100)) 구조의 커패시터를 가지고 정전용량-전압 (C-V) 특성을 측정하여 유전상수를 계산하였다. BTMSM/O<sub>2</sub>에 의한 층간절연막의 k ~ 2 근방의 저유전상수는 유량비에 민감하게 의존되고 열처리에 의하여 CH<sub>3</sub>의 소멸 및 Si-O-Si(C) 성장하는 효과에 의하여 더 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한 상온 및 대기압에서 공기 중에 노출시켜 자연 산화과정을 겪은 시편들의 유전상수는 전체적으로 증가하였지만, 열처리한 박막이 상대적으로 안정화된 것을 확인하였다.

**Key Words :** SiOCH, BTMSM, Low-k, FTIR, C-V characteristics

### 1. 서 론

반도체산업이 45nm process 기술 node로 접근함에 따라 RC delay를 낮추고 chip 성능을 증가시키기 위해 copper interconnect의 capacitance가 감소해야 한다[1]. 배선 사이의 기생 정전용량 C의 증가와 신호잡음발생 및 신호전달시간 지연 등을 억제하기 위하여 보다 낮은 유전상수를 갖는 층간 절연막 유전체(ILD: Interlayer Dielectric)로 대체하는 것이 필요하다[1]. 층간 절연막의 Low-k화는 우선 SiO<sub>2</sub>막 중의 O원자를 F와 C와 H등의 저분자 극원자로 전환하여 추진했다. 90nm node 도입 이후로는 C를 추가해 밀도를 저감시킨 SiOC가 주류를 이루고 있다[2]. 기존의 층간절연막인 SiO<sub>2</sub> 물질에 Tetramethylcyclotetrasiloxane(TMCTS)를 이용한 SiCOH 박막 형성에 따른 매우 낮은 유전상수(k=2.8~2.05)를 획득한 연구결과가 보고되었으며, Tetraethoxysilane(TEOS)와 Bistrimethylsilymethane(BTMSM)을 이용하여 형성된 SiOF 및 SiOC 박막의 구조 분석을 통한 저유전상수 형성 기구도 보고된 바 있다[3].

본 연구에서는 p-형 실리콘 기판위에 증착된 Low-k SiOCH 박막의 구성성분을 확인하였으며, 저 유전특성을 조사하였다. 그리고 상온 및 대기압에서 자연 산화 후에 박막의 특성을 비교 연구하였다.

### 2. 실험

본 연구에서는 PECVD 방법을 이용하여 BTMSM/O<sub>2</sub> 전구체를 해리하여 직경이 6인치인 p-type (100) Si 기판에

하이브리드 타입 (hybrid-type)의 SiOCH 박막을 증착하였다. 아르곤(Ar) 가스를 이송가스로 사용하여 BTMSM전구체를 반응 챔버로 이동시켰으며, 반응가스는 산소 (O<sub>2</sub>) 가스를 BTMSM 전구체와 혼합하여 PECVD 방식에 의하여 해리된 후 증착되도록 하였다.

전구체의 해리 및 증착 결과를 BTMSM/O<sub>2</sub> 세분화된 유량비에 따라 관찰하기 위하여 반응 챔버의 작업 진공도는 3 Torr로 설정하고, 반응가스로 사용된 산소(O<sub>2</sub>) 가스를 60 sccm으로 일정하게 유지한 상태에서 유량 제어장치(MFC : mass flow controller)를 이용하여 BTMSM 전구체의 유량을 16 sccm ~ 25 sccm까지 1 sccm씩 차등을 두면서 유량비를 조절하였다. 반응 챔버에 도달한 BTMSM/O<sub>2</sub> 가스를 해리하기 위하여 13.56 MHz의 RF전력 450 Watt로 플라즈마를 발생하고 샤워 헤드 (shower head)와 기판과의 거리는 500 mils로 설정하여 Capacitive Coupled Plasma (CCP)-PECVD 방식으로 증착하였다. BTMSM/O<sub>2</sub> 유량비로 증착된SiOC 박막을 450 °C 온도로 30분 동안 진공 상태에서 열처리를 실시한 후 유전상수의 변화를 관찰하였다.

전구체 유량비에 따른 SiOCH 박막 시편의 구성성분의 변화를 분석하기 위하여 퓨리에 변환 적외선 분광기 (FTIR : Fourier Transform Infrared spectroscopy)를 이용하였다. 높은 switching time 영역에서 SiOCH 박막의 유전상수를 측정하기 위해 Aluminum-SiOCH-Si 형태의 MIS (metal-insulator-semiconductor) 구조의 커패시터를 제작하고 HP4284A 1MHz LCR meter를 이용하여 -40 V ~ 10 V 사이의 역방향 및 순방향 인가전압에 대

한 정전용량-전압 (C-V) 특성곡선을 측정하였다. 또한 SiOCH 박막의 Aging effect(경시효과)를 확인하기 위하여 제작된 시편을 상온 및 대기압에서 3개월 간 공기 중에 노출시켜 자연 산화과정을 겪게 한 전과 후의 유전상수를 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

FTIR 흡수 스펙트럼을 통해 SiCOH 박막의 결합 구성성분을 분석하였다. 각 그룹들의 열적인 안정성을 확인하기 위하여 열처리 전후의 각 그룹들의 peak 면적 변화율을 다음과 같이 면적변화에 대한 비대칭성 파라미터  $\alpha$  (Anisotropy)로 정의 하였다.

$$\alpha = \frac{A_{(as-deposited)} - A_{(Annealed)}}{A_{(as-deposited)} + A_{(Annealed)}} \quad (1)$$

식(1)에서 A(as-deposited) 및 A(Annealed)는 각각 열처리하기 전후의 각 결합그룹의 peak 면적이다.  $\alpha$  값의 범위는 [-1,1]으로  $\alpha$ 가 음인 경우는 열처리 후 결합그룹의 peak 면적이 증가함을 나타내며,  $\alpha$ 가 양인 경우는 열처리 후 결합그룹의 peak 면적이 감소함을 나타낸다.

전구체의 유량비를 증가시킴에 따라 역상각형으로 표시된 Si-H 결합그룹을 제외한 다른 그룹들은 열처리에 대하여  $\alpha$ 값이 영으로 수렴하면서 안정화되는 경향성을 보이고 있다.

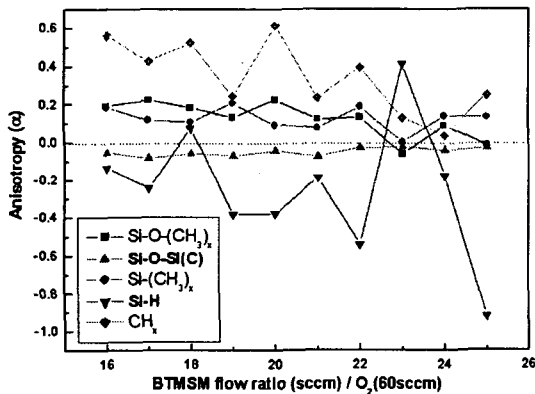


그림 1. 5개 그룹 Si-O-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, Si-O-Si(C), Si-H 그리고 CH<sub>x</sub>(x=1,2,3)그룹의 피크 면적 증가와 감소의 열처리 효과를 나타내는 비대칭성의 변동.

그림1에서 열처리에 의한 Si-O-CH<sub>x</sub> 및 Si-CH<sub>x</sub> network 구조의 손실은 시편에 증착된 SiOCH 박막에 나노기공 생성 및 자유공간 증가로 시편의 유전상수를 낮추는 원인이 되는 것으로 볼 수 있다[4]. 열처리에 의한 유전상수 감소와 Aging effects를 확인하기 위해 처음 제작된 시편을 상온 및 대기압에서 3개월 간 공기 중에 노출시켜 자연 산화과정을 겪게 하였으며, 각각 450℃에서 30분 동안 후 열처리하였다(표1 참고).

표 1. Dielectric constant of BTMSM Flow Rate and annealing effect, aging effect at 1MHz.

BTMSM(%)	Dielectric constant			
	As-deposited (Standard)	As-deposited (Passage)	Annealed (Standard)	Annealed (Passage)
BT16	2.31	2.28	2.11	2.34
BT17	2.61	2.85	2.25	2.27
BT18	2.1	2.62	2.34	2.45
BT19	2.16	2.74	1.88	2.26
BT20	2.25	2.76	1.67	2.07
BT21	2.29	2.70	1.76	2.13
BT22	1.99	2.60	1.93	2.38
BT23	2.29	3.03	1.86	2.32
BT24	2.62	2.94	2.13	2.13
BT25	2.57	2.76	1.98	2.18
평균	2.34	2.73	1.89	2.25

상온에서 증착된 막을 열처리한 결과 유전상수 평균값은 0.4정도 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 열처리 후 탄소가 빠져나가 Si-O 결합이 더 견고해짐을 의미한다. 탄소는 Si-O 결합을 끊어 나노 기공형성 혹은 자유공간을 증가시켜 전체적으로 박막의 밀도를 감소시키며, 결국 박막 전체의 이온 분극률을 떨어뜨려 낮은 유전상수를 갖게 하는 역할을 하는 것으로 이해된다.

### 4. 결론

SiOCH 박막의 결합모드는 열처리에 대하여  $\alpha$ 값이 영으로 수렴하면서 안정화되는 경향성을 보이고 있다. 그리고 공기 중에 노출시켜 자연 산화과정을 겪은 시편들의 유전상수는 전체적으로 증가하였지만, 열처리한 박막이 상대적으로 안정화된 것을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구 결과임.

### 참고 문헌

- [1] S. P. Muraka, "Low dielectric constant materials for interlayer dielectric applications", Solid State Technology, Vol. 39, No. 3, p. 34, 1996.
- [2] Y.-H. Kim, S.-K. Lee, and H. J. Kim, "Low-k Si-O-C-H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bis-trimethylsilylmethane precursor", J. Vac. Sci. Tech. A, Vol. 18(4), Part 2, p. 1216, 2000.
- [3] C. H. Ting and T. E. Seidel, "Methods and needs for low-k material research", Mat. Res. Symp. Proc., Vol. 381, p. 3, 1995.
- [4] Grill, A., Perraud, L., Patel, V., Jahnes, C., and Cohen, S., "Ultralow-k dielectrics prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Applied Physics letters, Vol. 79, p. 803, 2001.