

BTMSM/O₂ 유량변화에 따른 SiOCH 박막 결합모드의 2차원 상관관계 특성

Properties of SiOCH Thin Film Bonding Mode by BTMSM/O₂ Flow Rates

김중욱^{1,a}, 황창수², 김홍배³
(Jong-Wook Kim^{1,a}, Chang-Su Hwang², and Hong-Bae Kim³)

Abstract

The dielectric characteristics of low-k interlayer dielectric materials was fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). BTMSM precursor was evaporated and introduced with the flow rates from 16 sccm to 25 sccm by 1sccm step in the constant flow rate of 60 sccm O₂ in process chamber. Manufactured samples are analyzed components by measuring FT/IR absorption lines. Decomposition each Microscopic structures through two-dimensional correlation analysis about mechanisms for the formation of SiOCH in SiOCH₃, Si-O-Si and Si-CH₃ bonding group and analyzed correlation between the micro-structure of each group. It is a tendency that seems to be growing of Si-O-Si(C) bonding group and narrowing of Si-O-CH₃ bonding group relative to the increasing flow-rate BTMSM. The order of changing sensitivity about changes of flow-rate in Si-O-Si(C) bonding group is cross link mode(1050 cm⁻¹) → open link mode(1100 cm⁻¹) → cage link mode (1140 cm⁻¹).

Key Words : Low-k, PECVD, BTMSM/O₂, SiOCH, FTIR, 2D-correlation analysis, Synchronous

1. 서론

초대규모 집적회로(USLI: Ultralarge Scale Intergrated Circuit)를 구성하는 소자들 사이의 배선 간격이 1 um 사이즈 이하로 감소함에 따라 신호처리 반응시간(RC delay time)의 극단적 증가, 층 사이의 정전용량 증가, cross talk noise 및 사용 전력량의 증가 현상 등이 소자의 고속화에 장애가 된다[1]. 층간 절연막 및 금속접촉면에서의 RC 결합에 의한 전력량 손실을 감소하기 위하여 금속배선용 물질을 Al 배선에서 보다 낮은 전기저항값을 갖는 Cu 배선으로 대체하고, 층간 절연막에 의한 정전용량C의 증가로 금속배선 사이에서

발생될 수 있는 신호잡음발생 및 신호전달시간 지연을 억제하기 위하여 보다 낮은 유전상수를 갖는 층간 절연막 유전체(ILD: Interlayer Dielectric)로 대체하는 것이 필요하다[2].

현재 층간 절연막으로 사용되고 있는 SiO₂ 유전물질(k=4.1)을 대체하기 위하여 k=3 이하로 매우 낮은 유전상수를 갖는 차세대 저유전 층간절연막을 형성하기 위하여 Tetramethylcyclotetra-siloxane(TMCTS)를 이용한 SiOCH박막 형성에 따른 매우 낮은 유전상수(k=2.8~2.05)를 획득한 연구결과가 보고되었으며[3], Tetraethoxysilane(TEOS)와 Bistri-methylsilylmethane(BTMSM)을 이용하여 형성된 SiOF 및 SiOC 박막의 구조 분석을 통한 저유전상수 형성 기구도 보고된 바 있다. TEOS 전구체를 이용하여 다량의 탄소가 함유된 하이브리드 타입(hybrid-type)의 SiOCH 박막 형성연구를 통하여 저유전상수 획득 기구에 대한 근원이 Si-C 결합(Si-CH₃ 형태)의 낮은 이온 분극성(ionic polarizability) 및 기공형성으로 야기되는 박막 밀도의 감소에 의한 것으로 이해되나[4,5], 박막 내의 기공의 생성은

1. 청주대학교 전자공학과
(충북 청주시 상당구 내덕2동)
2. 공군사관학교 물리학과
3. 청주대학교 전자정보공학부
a. Corresponding Author : kimses206@hanmail.net
접수일자 : 2008. 2. 27
1차 심사 : 2008. 3. 12
심사완료 : 2008. 3. 24

반도체 후속 공정을 더 복잡하게 할 수 있는 단점이 있으므로 기공의 생성을 억제하는 것이 필요하다. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 방법으로 증착된 SiOC 박막에서 메틸기(-CH₃)의 양이 줄어들면 Si-CH₃ 구조 내의 CH 결합이 산소에 의해 늘어지는 효과가 나타나 유전상수가 낮은 비정질 박막구조를 형성하므로 박막 내에 기공 형성을 억제하면서 낮은 유전상수 획득이 가능한 것으로 알려져 있다[6,7].

본 연구에서는 Capacitive Coupled Plasma (CCP) 방식의 PECVD 증착 방법을 이용하여 BTMSM 전구체와 O₂ 가스의 유량변화에 따른 SiOCH 박막 형성기구와 관련하여 사용된 전구체의 해리과정에서 발생할 수 있는 Si, O, C, H, 및 CH₃ 등의 복잡한 결합구조들 사이의 2차원 복소 상관관계 조사를 통하여 낮은 유전을 형성 기구에 대하여 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서는 PECVD 방법을 이용하여 BTMSM/O₂ 전구체를 해리하여 직경이 6인치인 p-type (100) Si 기판에 하이브리드 타입(hybrid-type)의 SiOCH 박막을 증착하였다. 박막 증착에 사용된 PECVD 시스템은 AMAT 6" 웨이퍼용 (wafer type)의 P-5000 시스템으로, 증착 공정 전 부스터 펌프 (BP : booster pump), 드라이 펌프 (DP : dry pump) 그리고 기계적 펌프 (MP : mechanical pump)를 이용하여 작업 챔버 내의 불순물을 제거하였으며 초기 진공도를 10⁻⁶ Torr까지 배기하였다. 증착에 사용된 전구체 Bistrimethylsilylmethane(BTMSM)를 상온에서 액체 상태로 bubbler에 담은 후 실리콘 bath속에서 30 °C로 일정한 온도를 유지하였다. 아르곤(Ar) 가스를 이송가스로 사용하여 BTMSM 전구체를 반응 챔버로 이동시켰으며 이송 중 재응축을 방지하기 위하여 가스 전송라인을 30 °C로 일정하게 유지하였다. 반응가스로 산소 (O₂) 가스를 BTMSM 전구체와 혼합하여 PECVD 방식에 의하여 해리된 후 SiOC 박막이 p-type (100) Si 기판에 증착되도록 하였다.

전구체의 해리 및 증착 결과를 BTMSM/O₂의 세분화된 유량비에 따라 관찰하기 위하여 반응 챔버의 작업 진공도는 3 Torr로 설정하고, 반응가스로 사용된 산소(O₂) 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/O₂ 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/O₂ 유량비로 증착된 SiOC 박막을 450 °C 온도로 30분 동안 진공 상태에서 열처리를 실시한 후 유전상수의 변화를 관찰하였다.

전구체 유량비에 따른 SiOCH 박막 시편의 구성성분의 변화를 분석하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기 (FTIR : Fourier Transform Infrared spectroscopy)를 이용하였고, 획득된 FTIR 스펙트럼을 2D-Correlation Analysis Method를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘 반도체 시편표면에 PECVD방식에 의거 BTMSM/O₂ 전구체를 해리한 후 증착된 구성성분을 확인하기 위하여 획득된 FTIR의 흡수 스펙트럼이 그림 1에 나타나있다. 산소유량은 60 sccm으로 일정하게 흐르게 한 상태에서 BTMSM 유량을 16 sccm 에서부터 1 sccm 씩 증가하면서 25 sccm까지 변화하면서 획득한 FTIR흡수 곡선이다. 그림 1의 (a)는 상온에서 획득한 데이터이며, (b)는 SiOCH 박막이 증착된 시편을 450 °C에서 30분 동안 열처리한 후 획득한 데이터로 500 cm⁻¹ 부터 4000 cm⁻¹의 영역에서의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다.

Si-O-Si(C) stretching vibration에 의한 결합그룹이 950-1200 cm⁻¹에서 나타났으며, Si-O 그룹의 이온성 특성에 의하여 C-O 그룹 보다 상대적으로 강한 세기를 보이고 있다[8]. 이 그룹 내에서 caged Si-O 결합구조로 고려되는 peak의 흡수선이 1135 cm⁻¹ 부근에서 나타남을 확인할 수 있다 [9]. SiOCH stretching vibration mode로 고려될 수 있는 실록산(OSiCH₂, OSiC₂H₅, OSiCH₃) 결합구조와 (CH₃)_x rocking vibration mode가 700-950 cm⁻¹에서 중첩되어 나타나 있는 것으로 볼 수 있다[10,11]. 반응 챔버 내의 풍부한 산소에 의하여 Si 시편 위에 Si와 O의 결합이 선행되고 BTMSM 해리 후 파편 들 중 메틸기-(CH₃)_x 및 탄소 등과 결합된 구조를 갖는 Si-O-(CH₃)_x 와 Si-O-Si(C)

그룹이 상대적으로 낮은 파수영역에서 다수의 peak 들이 중첩되어 있는 것과는 다르게, 1260 cm⁻¹에서 보이는 잘 분해된 하나의 peak는 메틸기가 산소와 반응 없이 Si 시편에 직접 결합한 Si-(CH₃)_x 대칭 그룹이다[10]. Si-H stretching vibration mode에 의한 흡수밴드가 2280-2400 cm⁻¹에서 확인되며 [12], CH_x(x=1,2,3) 결합그룹은 2950 cm⁻¹에서 약한 흡수밴드를 보이고 있음을 확인할 수 있다[9]. 파수가 3500-4000 cm⁻¹ 영역에서 기대되는 OH 결합 모드와 관련된 뚜렷한 피크는 보이지 않는다.

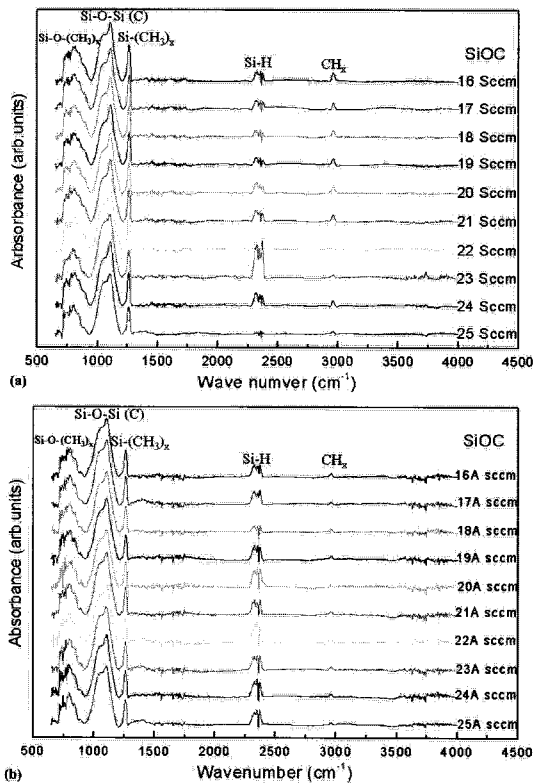


그림 1. 결합그룹 대 전구체 유량 변화의 경향을 나타내는 FTIR 스펙트럼.

Fig. 1. FTIR spectrum illustrating the variation trends of bonding groups vs the precursor flow rates in (a) As-deposited films and (b) Annealed films.

열처리에 따른 탄소 및 메틸기 결합그룹들의 증착상태 변화를 확인하기 위한 그림 1의 (a)와 (b)를 비교하면 2950 cm⁻¹에서 CH_x(x=1,2,3) 그룹이

다른 그룹들에 비하여 상대적으로 크게 소멸되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 CH_x(x=1,2,3) 그룹이 Si시편과 직접 결합을 하고 않기 때문인 것으로 볼 수 있다. 각 그룹들의 열적인 안정성을 확인하기 위하여 열처리 전후의 각 그룹들의 peak 면적 변화율을 다음과 같이 면적변화에 대한 비대칭성 파라미터 α (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. α 값의 범위는 [-1,1]으로 α 가 음인 경우는 열처리 후 결합그룹의 peak 면적이 증가함을 나타내며, α 가 양인 경우는 열처리 후 결합그룹의 peak 면적이 감소함을 나타낸다.

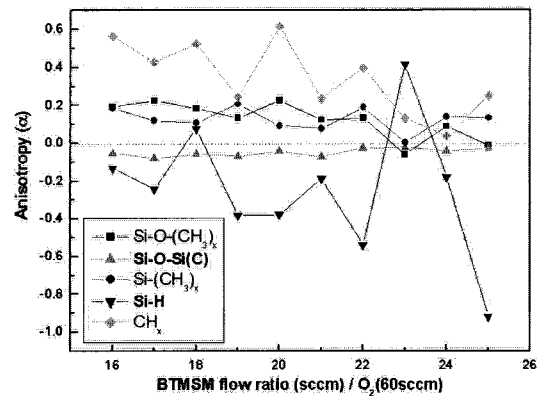


그림 2. 5개 그룹 Si-O-(CH₃)_x, Si-(CH₃)_x, Si-O-Si(C), Si-H 그리고 CH_x(x=1,2,3)그룹의 피크 면적 증가와 감소의 열처리 효과를 나타내는 비대칭성의 변동.

Fig. 2. The variation of Anisotropy illustrating the heat treatment effects of peak area enhancement and reduction for 5 groups Si-O-(CH₃)_x, Si-(CH₃)_x, Si-O-Si(C), Si-H and CH_x(x=1,2,3) group.

그림 2는 유량변화에 대한 각 결합그룹의 열처리 전과 후의 면적 변화경향성을 표시하고 있다. 열처리 후 결합그룹이 성장한 경우는 정삼각형으로 표시된 Si-O-Si(C) 결합그룹과 역삼각형으로

표시된 Si-H 결합그룹이며, 감소한 경우는 정사각형으로 표시된 Si-O-(CH₃)_x 결합그룹과 원으로 표시된 Si-(CH₃)_x 결합그룹 및 마름모로 표시된 CH_x 그룹 등으로 메틸기와 관련된 결합그룹이 열처리에 대하여 불안정함을 나타내고 있다. 이와 같이 CH_x 그룹이 열처리에 대하여 불안정하고 소멸하는 경향성을 보이는 결과는 A. Grill et al. 이 보고 바와 일치한다[9]. Si-H 및 Si-O-Si 결합모드의 증가는 열처리에 의하여 불안정한 CH_x 결합에서 분리된 풍부한 C와 H가 박막 내의 실리콘 원자와 2차 결합에 의해 생성된 것으로 생각될 수 있으며, Si-H와 CH_x는 다른 결합들에 비해 전구체의 미세한 유량 변화에도 민감하게 작용하고 있다는 것을 보여주고 있다. 열처리에 의한 Si-O-CH_x 및 Si-CH_x network 구조의 손실은 시편에 증착된 SiOCH 박막에 나노기공 생성 및 자유공간 증가로 시편의 유전상수를 낮추는 원인이 되는 것으로 볼 수 있다[9]. 전구체의 유량비를 증가시키에 따라 역삼각형으로 표시된 Si-H 결합그룹을 제외한 다른 그룹들은 열처리에 대하여 α값이 영으로 수렴하면서 안정화되는 경향성을 보이고 있다.

결합그룹 사이의 유량변화에 대한 상호 연관성과 독립성 등을 확인하기 위하여 2차원 복소상관관계 기법을 이용하여 FTIR 스펙트럼을 해석하였다[13-15]. 2차원 복소상관관계 기법에서 요구되는 변수로 FTIR 분광 파수(k_i)는 독립변수로, 각 파수에서 획득된 흡수율I(k_i)은 파수의 종속변수로, 그리고 전구체의 유량비를 외부 섭동 파라미터로 설정하였다. 2차원 복소상관관계의 세기는 실수부와 허수부를 별도로 계산하였으며, 이때 실수부는 I(k_i)와 I(k_j)의 동시적 변화(편리상 Synchronous Correlation이라고 함)를, 허수부는 I(k_i)와 I(k_j)의 순서적 변화(편리상 Asynchronous Correlation이라고 함)를 나타낸다(식(2) 참조).

$$X(k_i, k_j) = \Phi(k_i, k_j) + i\Psi(k_i, k_j) \quad (2)$$

Si-O-CH₃, Si-O-Si 및 Si-CH₃ 결합그룹에 대하여 유량비의 섭동(16 sccm ~ 25 sccm)에 따른 박막 증착의 민감성과 상호 연관성을 해석하기 위하여 스펙트럼의 범위를 700 cm⁻¹에서 1300 cm⁻¹까지 한정하여 Synchronous 및 Asynchronous 상관관계 그래프를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)는 임의의 유량비 변화에 따라 두 파수에서 FTIR 흡수밴드 동시적인 변화를 나타내는 Synchronous correlation map이다. 그림 3(a)에서 추정되는 peak들의 파수 추정치와 상관관계 계수의 부호와 대략적인세기를 구분하기 위하여 vw(very weak), w

(weak), m(medium), s(strong) 및 vs(very strong) 등의 기호로 표 1에 기록하였다. Si-O-CH₃ 결합그룹은 근사적으로 C0(715 cm⁻¹), C1(758 cm⁻¹), C2(817 cm⁻¹) 및 C3(875 cm⁻¹)로 분해되고, Si-O-Si(C) 결합구조는 근사적으로 A0(955 cm⁻¹), A1(1050 cm⁻¹), A2(1100 cm⁻¹), A3(1140 cm⁻¹) 및 A4(1231 cm⁻¹) 등이 중첩되어 있으며 분명하게 분해되지는 않으며, Si-CH₃ 결합그룹은B1(1262 cm⁻¹)의 단일 peak 등으로 나타났다.

표 1. 동기 지도에 커플 결합의 자기상관관계와 상호상관관계.

Table 1. Autocorrelation and cross correlation of coupled bonds in Synchronous map.

Peaks	C2	C1	C0	A4	A3	A2	A1	A0	B1
cm ⁻¹	758	817	875	955	1050	1100	1140	1231	1262
C2	+w	+w	+w	-w	-m	-m	-w	-w	+w
C1	+w	+w	-w	-m	-m	-w	-w	+w	+w
C0	+w	-w	+w	-w	-m	-vs	-w	-w	+w
A4	-w	-m	-w	+m	+w	+w	+w	+w	vw
A3	-m	-m	-m	-m	+m	+s	+w	+w	vw
A2	-m	-w	-vs	-vs	+w	+vs	+m	+m	-w
A1	-w	-w	-w	-w	+w	+m	+w	vw	vw
A0	-w	+w	-w	-w	+w	+m	vw	vw	vw
B1	+w	+w	+w	+w	vw	-w	vw	vw	vw

An(n=1,2,3)으로 표시된 Si-O-Si(C) 결합그룹은 Cn(n=1,2,3)으로 표시된 Si-O-CH₃ 결합그룹과의 상관관계는 음의 짝이름(negative cross coupled) 현상을 분명하게 보이고 있다. 즉 유량증가에 따라 Si-O-Si(C) 결합그룹이 성장하는 반면 Si-O-CH₃ 결합그룹은 상대적으로 축소되는 경향을 보이는 것을 의미한다(그림 4). 그러나 Si-O-Si(C) 결합그룹 내의 An(n=0,1,2,3,4) 피크들 사이의 상관관계와 Si-O-CH₃ 결합그룹 내의 Cn(n=1,2,3) 피크들 사이의 상관관계는 각각 동시적으로 증가하거나 혹은 감소하는 양의 짝이름 상관관계(positive cross coupled)를 보인다. Bn(n=1)으로 표시된 Si-CH₃ 결합구조와 Si-O-Si(C) 결합그룹의 짝이름 상관관계는 약한 음의 상관관계를 보이는 반면, Si-O-CH₃ 결합그룹과의 짝이름 상관관계는 약한 양의 상관관계를 보이고 있다. Si-O-CH₃와 Si-CH₃ 결합그룹 사이의 짝이름 상관관계는 약한 양의 상관관계를 보이고 있다. 이는 BTMSM/O₂의 해리로 발생하는 메틸기가 Si-O 혹은 Si와의 결합하기 때문이며 상대적으로 풍부한 Si-O와 결합이 선호되는 것을 의미한다.

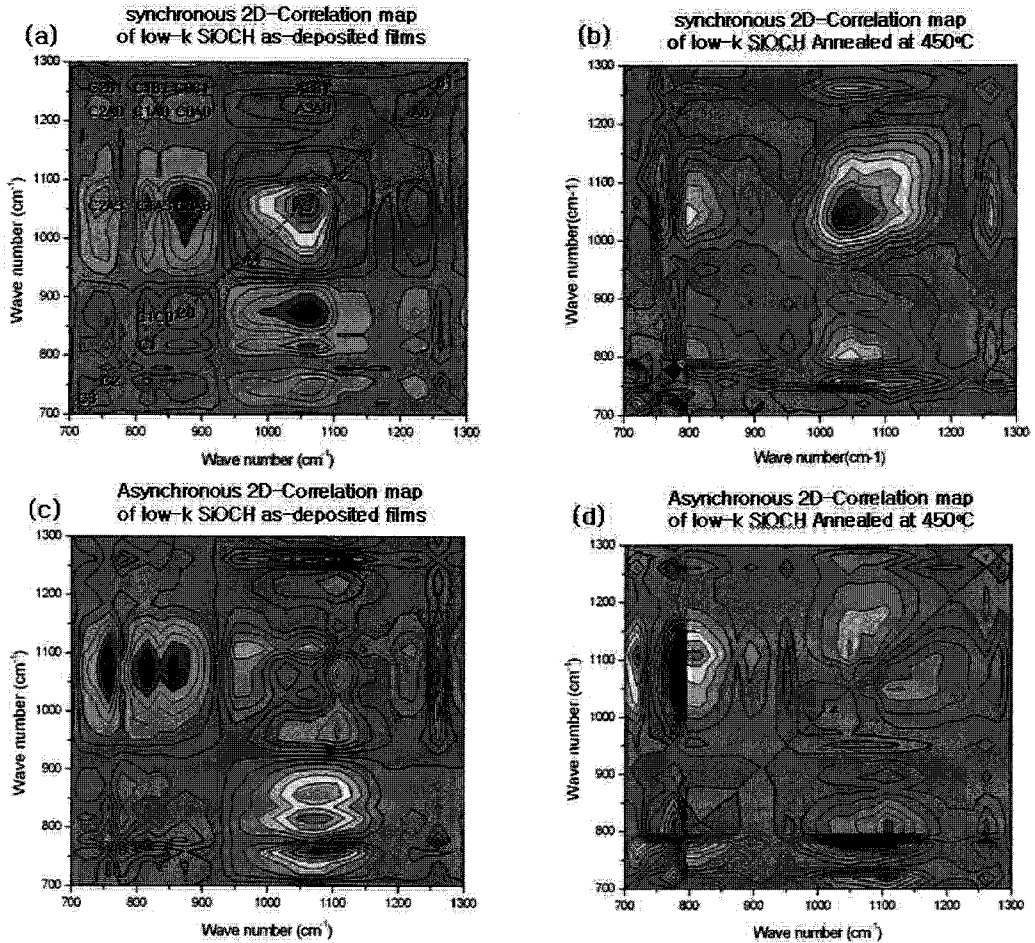


그림 3. 700 cm^{-1} ~ 1300 cm^{-1} 범위의 low-k SiOCH 유전체의 FTIR 흡수에 a) 상온증착 막, b) 열처리 막의 비동시적인 상관관계와 c) 상온증착 막, d) 열처리 막의 동시적인 상관관계를 나타내는 2차원 상관관계 등고선 지도.

Fig. 3. Two Dimensional Correlation Contour maps illustrating Asynchronous correlation of as-deposited films in a) and annealed films in b), Synchronous correlation of as-deposited films in c) and annealed films in d) for FTIR absorptions of low-k SiOCH dielectrics in the range from 700 cm^{-1} ~ 1300 cm^{-1} .

그림 3의 (c)는 표 2에 표시된 각 그룹들 사이의 순서적 변화를 나타낸다. Si-O-Si(C) 결합그룹과 Si-O-CH₃ 결합그룹 사이의 유량비에 따른 FTIR 흡수 밴드의 세기가 민감하게 변화는 순서는 그림 3의 (a)에서 상관관계가 음으로 나타난 부분과 그림 3의 (c)에서 양으로 나타난 부분인 Si-O-Si(C)의 A_n ($n=1,2,3,4$)과 Si-O-CH₃의 C_n ($n=0,1,2,3$)에 대하여 다음과 같이 분석할 수 있다. 그림 3(a)에서 Synchronous correlation의 세기가 $\Phi(k_A, k_C) < 0$ 인

지점에 대하여 그림 3(c)에서 Asynchronous correlation의 세기가 $\Phi(k_A, k_C) > 0$ 혹은 $\Phi(k_C, k_A) < 0$ 이므로 Si-O-CH₃의 흡수 세기 $I(k_{C_n})$ 가 Si-O-Si(C)의 흡수 세기 $I(k_{A_n})$ 보다 더 민감하게 변화됨을 알 수 있다[16]. Si-O-Si(C)의 A_n ($n=1,2,3,4$)과 Si-CH₃의 B_n ($n=1$) 상관관계에서도 그림 3(a)에서 Synchronous correlation의 세기가 $\Phi(k_A, k_B) < 0$ 인 지점에 대하여 그림 3(c)에서 Asynchronous correlation의 세기가 $\Phi(k_A, k_B) > 0$ 혹은 $\Phi(k_B, k_A) > 0$ 이므로

Si-O-CH₃의 흡수 세기 $I(k_{B_n})$ 가 Si-O-Si(C)의 흡수 세기 $I(k_{A_n})$ 보다 더 민감하게 변화됨을 알 수 있다. Si-O-CH₃의 Cn(n=1,2,3) 모드들과 Si-CH₃의 B1(1262 cm⁻¹)모드의 상관관계는 순서적 변화 없이 동시적인 변화만을 하는 것으로 나타났다. 따라서 Si-O-CH₃의 Cn(n=1,2,3) 모드들과 Si-CH₃의 B1(1262 cm⁻¹)모드는 BTMSM/O₂ 전구체로부터 해리된 메틸기가 Si-O 및 Si원자에 직접 결합하는 형태의 생성원인이 같은 것으로 해석될 수 있으며 Si-O-Si(C)의 An(n=1,2,3,4) 모드들은 두 결합그룹과 다른 형성원인에 기인한 것으로 해석된다. 이것은 열처리에 대한 각 결합그룹의 안정성을 나타내는 그림 2에서의 결과와 일치한다.

그림 3(b), (d)는 각각 열처리한 후 Synchronous correlation과 Asynchronous correlation contour map이다. 그림 3(a)에서 A2로 표시된 Si-O-Si 결합그룹의 autocorrelation이 열처리 전 1061 cm⁻¹에서 강하게 나타났으나 열처리 후에는 1049 cm⁻¹으로 에서 강한 autocorrelation 을 보이고 있다. 이는 열처리에 의하여 Si-O-Si caged 구조가 stretching vibration group으로부터 분리되어지는 경향성을 나타낸다[9]. 그림 3(b)에서 비대각항에 나타난 Si-O-Si의 An(n=1,2,3,4) 모드들과 Si-O-CH₃ 결합그룹의 Cn(n=1,2,3) 모드들 사이의 상관관계는 양의 값을 가지므로 두 그룹은 열처리 후 유량변화에 대하여 동시에 증가하거나 혹은 동시에 감소하는 경향성을 갖는다. 열처리에 의하여 메틸기의 소멸에 따라 Si-O-Si 및 Si-O-CH₃이 안정화되어 있음을 의미한다. 그림 3(b)에서 Si-O-CH₃의 C3 (875 cm⁻¹)모드는 열처리에 의하여 소멸되어 상관관계 그림에 거의 나타나지 않았으므로 가장 불안정한 모드인 것으로 볼 수 있다. Si-O-CH₃의 C1 (758 cm⁻¹) 모드는 C0 (719 cm⁻¹) 모드 및 C2 (817 cm⁻¹) 모드와 상반되게 Si-O-Si 결합그룹과 상관관계를 보이고 있다. 그림 3(b)에서 Si-O-Si의 An 모드와 Si-O-CH₃ C1 모드 사이의 Synchronous correlation의 세기가 및 그림 3(d)에서 Asynchronous correlation의 세기가 각각 Syn. : $\Phi(k_A, k_{C_1}) > 0$, Asyn. : $\Psi(k_A, k_{C_1}) > 0$, Asyn. : $\Psi(k_{C_1}, k_A) < 0$ 이므로 Si-O-Si의 An 모드가 Si-O-CH₃의 C1 모드에 비하여 전구체의 유량변화에 우선하여 변화된 것을 의미한다. 반대로 Si-O-CH₃의 C0 (719 cm⁻¹) 모드 및 C2 (817 cm⁻¹) 모드는 Si-O-Si의 An 모드에 비하여 전구체 유량변화에 우선하여 변화되는 것을 알 수 있다. 따라서 열처리 후 전구체 유량변화에 대하여 모드간

변화의 순서는 <Si-O-CH₃의 C0 및 C2 모드> → <Si-O-Si의 An 모드> → <Si-O-CH₃의 C1 모드> 순이다. 열처리한 상태에서 Si-CH₃의 B1 모드를 Si-O-Si(C)의 A2 모드와 비교하여보면 전구체의 유량변화에 대하여 각각 모드가 동시에 성장하는 경향성을 보인다. 이는 열처리에 의하여 Si-CH₃의 B1 모드는 메틸기의 이탈 이후 다소 안정화 되어있음을 의미하며 유량비를 증가함에 따라 피크의 면적이 그림 2에서처럼 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 유량비가 증가할수록 Si-CH₃ 결합구조 내의 메틸기가 열처리에 의하여 해리되는 현상이 약간 감소되는 것을 의미하므로 높은 유량에서 보다 안정화된 것으로 볼 수 있다.

그림 3의 (c)에 나타난 Asynchronous correlation map에서 Si-O-Si(C) 결합그룹의 A0(955 cm⁻¹)모드와 A1(1050 cm⁻¹) 모드는 A2(1100 cm⁻¹)와 각각 짝이름을 하고 있으나 유량변화에 대하여 상이한 특성을 보이며 A2(1100 cm⁻¹) 모드 보다 민감하게 변화된다. 또한 A3(1140 cm⁻¹) 모드와 A4(1231 cm⁻¹) 모드 역시 A2(1100 cm⁻¹)와의 각각 짝이름을 하며 유량변화에 대하여 상이한 특성을 보이며 A2(1100 cm⁻¹)모드가 상대적으로 더 민감하게 반응하고 있다. 따라서 Si-O-Si(C) 결합그룹 내의 모드들 간 유량변화에 대하여 변화의 민감성 순서는 다음과 같이 정리된다.

A0(955 cm⁻¹), A1(1050 cm⁻¹) → A2(1100 cm⁻¹) → A3(1140 cm⁻¹), A4(1231 cm⁻¹)

A0(955 cm⁻¹)모드와 A4(1231 cm⁻¹)모드는 결합 그룹An(n=1,2,3)으로부터 분해될 수 있고, 그림 3(a)에서 autocorrelation이 무시할 만큼 낮게 나타남으로 Si-O-Si 그룹의 FTIR 스펙트럼의 양쪽 꼬리 부근에 위치하므로 유량변화에 의한 배경 잡음 신호로 고려될 수도 있다. 따라서, Si-O-Si 결합그룹은 An(n=1,2,3) 모드들의 중합에 의하여 특성화되며 이들은 잘 분해되지 않는 특성을 보인다. 따라서, Si-O-Si(C) 결합그룹은 cross link mode (1050 cm⁻¹), open link mode(1100 cm⁻¹) 및 cage link mode(1140 cm⁻¹)등 세 개의 모드들이 결합되어 있으며 유량변화에 따라 cross link mode, open link mode 및 cage link mode 순으로 민감하게 반응하는 것으로 분석된다.

유량변화에 따른 결합그룹의 변화를 보기 위해 baseline을 일정하게 한 FTIR spectrum을 그림 4에 나타내었다. Si-O-Si(C) 그룹과 Si-H 그룹은 유량이 증가함에 따라 성장하는 반면 메틸기를 포함하는 Si-O-CH₃ 그룹과 Si-CH₃ 그리고 CH_x 그

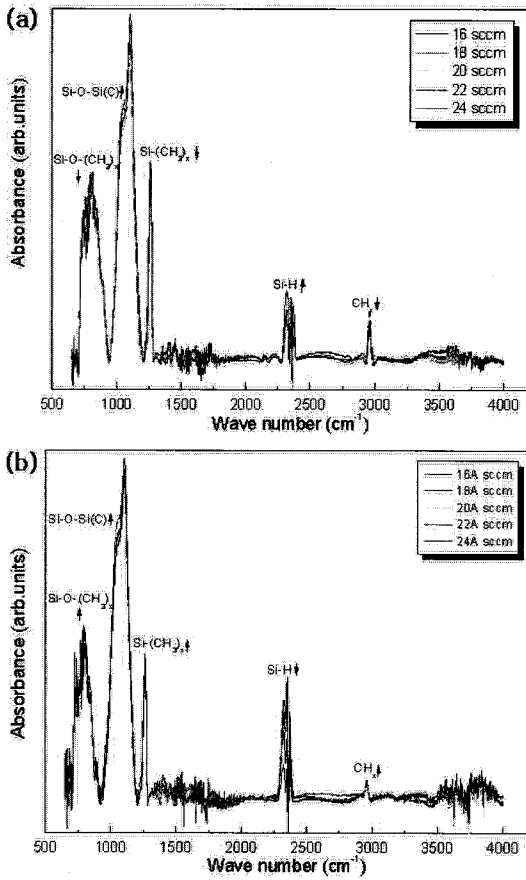


그림 4. 5개 결합피크 대 전구체 유량변화의 변동 경향을 보기위한 다양한 BTMSM 유량 변화를 갖는 SiOCH 막의 FTIR 스펙트럼.

Fig. 4. FTIR spectrum of SiOCH film with various BTMSM flow rates to see the variational trends of the five bonding peaks vs the precursor's flow rates. (a) As-deposited films and (b) Annealed films.

률은 상대적으로 축소되는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 2차원 상관관계 기법을 통하여 분석한 결과와 일치하였다. 이러한 결과는 2D-Correlation 결과와 일치함을 그림3에서 확인할 수 있었다.

4. 결론

전구체의 유량변화에 따라 제작된 SiOCH 박막의 결합구조 분석 및 결합그룹 내의 결합모드들의

상관관계를 분석을 시도하였다. FTIR의 흡수선을 측정한 결과 Si-O-CH_x, Si-O-Si(C), Si-CH_x, Si-H 및 CH_x 등의 결합그룹을 확인하였으며, 유량 변화에 따른 각 결합그룹의 상관관계 및 그룹내의 결합모드들 사이의 상관관계를 Two Dimensional Correlation Analysis 기법을 이용하여 분석하였다. 유량변화에 대하여 민감하게 반응하는 순서는 Si-O-CH₃의 (715 cm⁻¹)와 (817 cm⁻¹), Si-O-Si(C) 그리고 Si-O-CH₃의 (758 cm⁻¹) 모드 순이며, Si-O-Si 결합그룹 내에서는 cross link mode, open link mode 및 cage link mode 순으로 민감하게 반응하는 것으로 분석하였다. 메틸기를 함유하고 있는 결합그룹들은 열처리에 민감하게 반응하였다. Si-O-Si(C) 결합그룹 내의 cage link mode는 열처리 후 감소하는 경향이 있는 반면 cross link mode는 증가하는 경향성을 보였다.

계속된 연구에서는 유량변화 및 열처리에 의해 SiCOH 박막의 결합모드들의 세기변화가 기공생성을 억제하면서 박막 내 자유공간을 증가시켜 견고하면서도 2.0 이하의 저유전상수를 안정적으로 획득할 수 있는 최적 기구를 실험과 분석을 통하여 밝혀나갈 계획이다.

참고 문헌

- [1] W. W. Lee and P. S. Ho, "Low dielectric constant materials for ULSI interlayer dielectric applications", MRS Bulletin, Vol. 22, No. 10, p. 19, 1997.
- [2] S. P. Muraka, "Low dielectric constant materials for interlayer dielectric applications", Solid State Technology, Vol. 39, No. 3, p. 34, 1996.
- [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] 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.
- [5] Y.-H. Kim, "Deposition and characterization of low-dielectric-constant SiOCH thin films for interlayer dielectrics of multilevel interconnection", Ph.D. Dissertation, Seoul National University, 2002.

- [6] Nara, A., and Itoh, H., "Low dielectric constant insulator formed by downstream plasma CVD at room temperature using TMS/O₂", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 1477, 1997.
- [7] Grill, A. and Patel, V., "Low dielectric constant SiCOH films as potential candidates for interconnect dielectrics", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 565, p. 107, 1999.
- [8] T. Oh and H. B. Kim, "Properties of organic thin-film transistors on hybrid-type interlayer dielectric materials", *J. of Korean Physical Society*, Vol. 49, p. 865, 2005.
- [9] 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.
- [10] S.-Y. Jing, H.-J. Lee, and C. K. Choi, "Chemical bond structure on Si-O-C composite films with a low dielectric constant deposited by using inductively coupled plasma chemical vapor deposition", *J. of Korean Physical Society*, Vol. 41, p. 769, 2002.
- [11] Oh, T., Kim, H. S., Oh, S. B., and Won, M. S., "Chemical shift determined according to flow rate ratio O₂. BTMSM by fourier transform infrared spectra and x-ray photoelectron spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 6292, 2003.
- [12] A. Grill, "Plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: from low-k to extreme low-k interconnect materials", *J. of Applied Physics*, Vol. 93, p. 1785, 2003
- [13] Noda, I., "Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, raman, and other types of spectroscopy", *Appl. spectroscopy*, Vol. 47, p. 1329, 1993.
- [14] Noda, I., Dowrey, A. E., and Marcott, C., "Recent developments in two-dimensional infrared (2D IR) correlation spectroscopy", *Appl. Spectrosc.*, Vol. 47, p. 1317, 1993.
- [15] Y.-O. Kim, Y. M. Jung, S. B. Kim, and S.-M. Park, "Two-dimensional correlation analysis of spectroelectrochemical data for p-benzoquinone reduction in acetonitrile", *Anal. Chem.*, Vol. 76, No. 17, p. 5236, 2004.