

## BTMSM/O<sub>2</sub> 고유량으로 증착된 low-k SiOCH 박막의 전기적인 특성

김민석<sup>†</sup> · 황창수\* · 김홍배\*\*

<sup>†</sup>청주대학교 전자공학과, \*공군사관학교 물리학과, \*\*청주대학교 전자정보공학부

### Electrical characteristics of low-k SiOCH thin film deposited by BTMSM/O<sub>2</sub> high flow rates

Min Seok Kim<sup>†</sup>, Chang Su Hwang\* and Hong Bae Kim\*\*

<sup>†</sup>Electronic Engineering of Cheongju University

\*Physics of Korea Air Force Academy

\*\*School of Electronic and Information Engineering, Cheongju University

#### ABSTRACT

We studied the electrical characteristics of low-k SiOCH interlayer dielectric(ILD) films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The precursor bis-trimethylsilylmethane (BTMSM) was introduced into the reaction chamber with the various flow rates. The absorption intensities of Si-O-CH<sub>x</sub> bonding group and Si-CH<sub>x</sub> bonding group changed synchronously for the variation of precursor flow rate, but the intensity of Si-O-Si(C) responded asynchronously with the CH<sub>x</sub> combined bonds. The SiOCH films revealed ultra low dielectric constant around 2.1(1) and reduced further below 2.0 by heat treatments.

**Key Words :** SiCOH, PECVD, BTMSM, ILD, low-k, Leakage Current

## 1. 서 론

반도체 소자가 초대규모 집적회로(Ultra-Large-Scale-Integration: ULSI)로 발전하면서 고집적화, 고속화 그리고 저소비전력화가 요구되며 이에 따라 다층배선에 대한 새로운 기술이 요구되고 있다. 현재에 사용되고 있는 SiO<sub>2</sub> 층간 절연막은 집적회로(IC)의 배선 간격이 감소함에 따라 정전용량의 증가에 의하여 Resistance-Capacitance(RC) 시간지연(delay time)과 소비전력(power dissipation) 증가, 그리고 상호간섭 잡음(crosstalk noise) 등의 문제가 발생된다[1]. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여 현재의 Al 배선을 전기저항이 낮은 Cu배선으로 교체하고, 배선 사이의 정전용량(C)을 줄이는 새로운 저유전상수(low-k)를 갖는 층간 절연막(Interlayer Dielectric: ILD)에 대한 개발이 활발

하게 이루어지고 있다.

특히 여러 가지 저유전물질 중에서도 SiO<sub>2</sub> 박막의 특성을 그대로 가지고 있으면서 저유전상수를 갖는 Siliconoxycarbides (SiOCH) 박막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[2]. SiOCH는 다량의 탄소가 포함되어 있는 하이브리드(hybrid-type) 특성의 저유전상수를 갖는 물질로써 Si-CH<sub>3</sub> 형태의 낮은 이온 분극성(ionic polarizability)과 기공의 형성으로 유전상수를 감소시키는 것으로 보고되었다[2,3]. 이러한 SiOCH 박막은 Spin on coating(SOC)과 plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)방식으로 증착된다. Spin On Coating(SOC) 방식으로 형성된 박막은 nanopore 및 고분자 구조가 형성되어 낮은 유전상수를 갖지만 기계적인 강도가 저하되어 반도체 후속 공정을 더 복잡하게 하는 단점이 있다. 반면에 PECVD방식으로 증착된 SiOCH 박막은 Si-CH<sub>3</sub> 내의 CH 결합이 산소에 의해 늘어지는 효과에 의하여 유전상수가 낮아져 비정질 박막구조를 형성하므로 박막에 기공형성을 억제하

<sup>†</sup>E-mail : gemin7@naver.com

면서 낮은 유전상수 획득이 가능하며 산소 Plasma에 대한 열화 특성이 SOC 방식 보다 안정하다는 장점이 있다[4,5]. 따라서 기계적 및 열적으로 안정된 저유전상수를 갖는 SiOCH 박막에 대한 연구는 고집적화 시 발생하는 cross talk noise, power dissipation 등의 문제점을 극복하기 위해 지속될 필요가 있다.

본 연구에서는 capacitive coupled plasma (CCP) 방식의 PECVD 증착방법을 이용하여 형성된 SiOCH 박막에 대하여 BTMSM 전구체의 유량에 따른 저유전특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 직경 6인치의 p-type (100) Si기판에 radio-frequency(RF:13.56MHz) PECVD 시스템을 이용하여 하이브리드 타입 (hybrid-type)의 SiOCH 박막을 증착하였다. PECVD 시스템은 AMAT 6 inch 웨이퍼용 (wafer type) 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 전구체는 실리콘(Si) 원자와 탄소(C) 원자를 함께 포함한 Bis-trimethylsilylmethane(BTMSM)이다. BTMSM 전구체는 무독성, 무색의 액체로서 대기압에서의 끓는점과 녹는점은 각각  $137^{\circ}\text{C}$ 와  $-41^{\circ}\text{C}$ 으로 상온에서 액체 상태로 존재하므로 BTMSM이 담긴 bubbler를 실리콘 bath에 담아 일정한 온도  $30^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 전구체는 아르곤(Ar) 가스를 이송가스로 사용하여 반응 챔버로 이동시켰으며, 또한 SiOCH 증착시 반응가스로 산소( $\text{O}_2$ ) 가스를 BTMSM 전구체와 혼합하여 사용하였다. 또한 전구체를 이송하는 중 재응축을 방지하기 위해 가스 전송라인을  $30^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다. 박막 증착은 실온에서 기판온도를  $100^{\circ}\text{C}$ 로 맞추어 실시하였으며, 작업 진공도는 3 Torr를 유지하였고, 증착에 필요한 에너지원으로 13.56 MHz의 RF를 450 W로 인가하였으며, 샤워 헤드 (shower head)와 기판과의 거리는 500mils (12.7mm)로 설정하였다. 증착 변수로 이용한 BTMSM 전구체의 유량비는 42 sccm~60 sccm까지 2 sccm씩 유량 제어장치 (MFC: mass flow controller)를 이용하여 변화시켰으며, 반응 가스로 사용한 산소의 유량은 60 sccm으로 일정하게 유지하였다. BTMSM 전구체 유량비에 따라 증착된 SiOCH 박막들의 열적 안정성을 분석하기 위하여  $450^{\circ}\text{C}$ 로 30분 동안 진공 상태에서 열처리를 실시하였다.

분석방법으로는 푸리에 변환 적외선 분광기 (Fourier Transform Infrared spectroscopy: FTIR)를 이용하였고, 전자 분극에 의한 유전 상수 기여를 조사하기 위하여 632.8 nm 광원의 파장을 가진 Ellipsometer (UNISEL/M200, HORIBA)를 통해 SiOCH 박막에 조사 시켜 굴절률을 측정하였다. SiOCH 박막의 유전상수 및 누설전류를 측정하기 위하여  $400\ \mu\text{m}$  metal dot 마스크를 이용하여 알루미늄 (Al) 전극을 구현한 MIS (Al/SiOCH/p-si(100)) 구조의 커패시터를 제작하여 정전용량-전압 (C-V) 및 전류-전압 (I-V) 특성을 측정하였다. C-V 측정은 HP4284A 1MHz LCR meter를 이용하여  $-40\ \text{V}\sim 10\ \text{V}$  사이의 전압을 인가하여 측정하였으며, I-V 측정은 HP4156A 반도체 파라미터 분석기를 이용하여  $0\ \text{V}\sim 20\ \text{V}$  사이의 전압을 인가하여 측정하였다. C-V 측정된 정전용량 값과 두께 그리고 면적을 이용하여 SiOCH 박막의 유전 상수 값을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 BTMSM 전구체 유량을 42 sccm에서 60 sccm까지 2 sccm씩 증가하면서 상온에서 증착된 SiOCH 박막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 챔버 내의 다량의 산소에 의하여 Si 시편 위에 Si와 O의 결합이 선행되고 BTMSM 전구체가 해리되어 나온 메틸기( $\text{CH}_3$ )<sub>x</sub> 및 탄소가 그 위에 결합된 구조를 갖는 Si-O-( $\text{CH}_3$ )<sub>x</sub>와 Si-O-Si(C) 그룹이  $700\text{-}950\text{cm}^{-1}$ 에서 상대적으로 낮은 파수 영역에 다수의 peak들이 중첩된 상태로 나타난다. 또한  $1260\text{cm}^{-1}$ 에서 산소와 결합없이 메틸기와 수소가 Si와 결합한 스펙트럼은 전형적인 하이브리드 타입(hybride-type)의 SiOCH 박막에 대한 스펙트럼으로서 유기물 타입(organic-type)의 특성을 나타내고 있다. 다만, 유기물 타입으로 알려진  $3500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  근처 영역에서의 OH 결합 모드와 관련된 피크는 뚜렷이 나타나지 않았다.  $930\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si(C) 신축 진동에 의한 결합그룹이 나타났으며, Si-O그룹의 이온성 특성에 의하여 C-O 그룹 보다 상대적으로 강한 세기를 보이고 있다[6]. 또한  $930\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 Si-O-Si(C) 결합 그룹을 이루는 구조는 Si-C, O-C, 그리고 Si-O bond들의 결합으로 이루어져 있는 것으로 볼 수 있다[7, 8].  $1260\text{cm}^{-1}$  영역 근처에서 나타난 하나의 피크는 메틸기가 산소와 반응없이 Si 시편에 직접 결합한 Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>x</sub> 대칭그룹이다[9]. Si-H 신축 진동 모드에 의한 흡수밴드가  $2280\text{-}2400\text{cm}^{-1}$ 에서 확인되며[10],  $2950\text{cm}^{-1}$  부근에서는 Si과 결합을 하지 않은  $\text{CH}_x$ ( $x=1,2,3$ ) 그룹들이 약한 흡수밴드를 보이고 있음

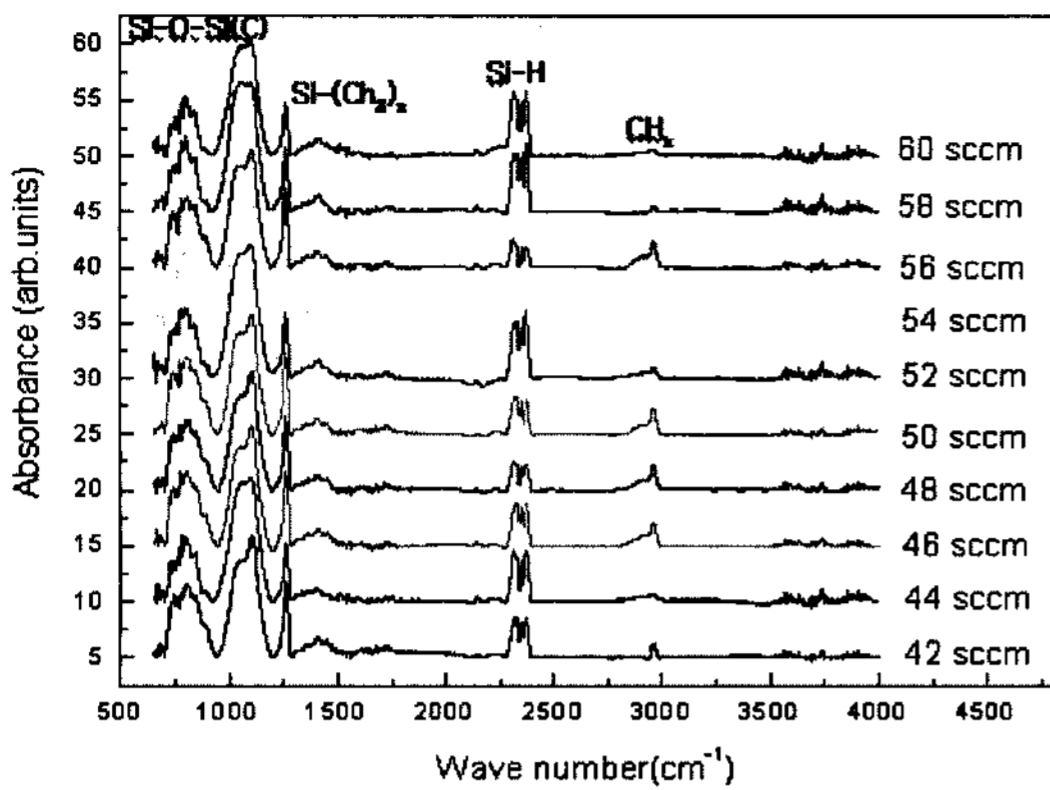


Fig. 1. FTIR spectrum of SiOCH film with various BTMSM flow rates.

을 확인할 수 있다[5].

SiOCH 박막의 유전상수는 전자분극, 이온분극 그리고 쌍극자 모멘트분극과 공간전하 분극에 의한 depolarization으로 결정될 수 있다. 그러나 SiOCH 박막은 비정질 구조로서 공간전하 분극과 쌍극자 모멘트 분극은 0에 가까운 값으로 무시하고 전자분극과 이온분극의 영향이 주도한다[10]. 우선 전자분극에 의한 유전상수는 632.8 nm 광원으로 측정된 굴절률의 제곱( $n^2$ )으로 나타내며, 이온분극에 의한 유전상수는 1Mhz로 측정된 정전용량 값으로 구할 수 있다.

그림 2(a), (b)은 BTMSM 유량 변화 (42~60sccm, 2sccm씩 증가)에 따른 상온에서 증착된 SiOCH 박막의 C-V특성과 450°C에서 30분 동안 후 열처리된 시편의 C-V특성을 나타내고 있다. Al전극을 구현한 MIS (Al/SiOCH / p-si (100)) 구조의 커패시터를 제작하여 -40 V~10 V 사이의 전압을 인가하여 정전용량-전압(C-V)을 측정하였다. 알루미늄 금속 쪽에 부(negative)의 전압을 인가하여 p형 Si 반도체의 다수캐리어인 정공을 절연막과 Si사이의 경계면으로 완전히 이동하는 포화 상태에서 전체 정전용량으로 다음과 같이 근사적인 정전용량( $C_i$ ) 값으로부터 유전상수를 상수를 구하였다.

$$C_{(total)} = \frac{C_i \cdot C_s}{C_i + C_s} \approx C_i = \frac{\epsilon_i \epsilon_o A}{d} \quad (1)$$

위의 수식 (1)에 의한 정전용량( $C_i$ )으로부터 이온분극에 의한 유전상수를 구하고, 632.8 nm 광원에서 Ellipsometer로 측정된 굴절률을 제공하여 전자 분극에 의한 유전상수를 구한 값을 그림 3에 나타내었다. 열처리 이후에 전자분극에 의한 유전상수는 모두 감소하였고 이온분극에 의한 유전상수는 BT42와 BT58을 제

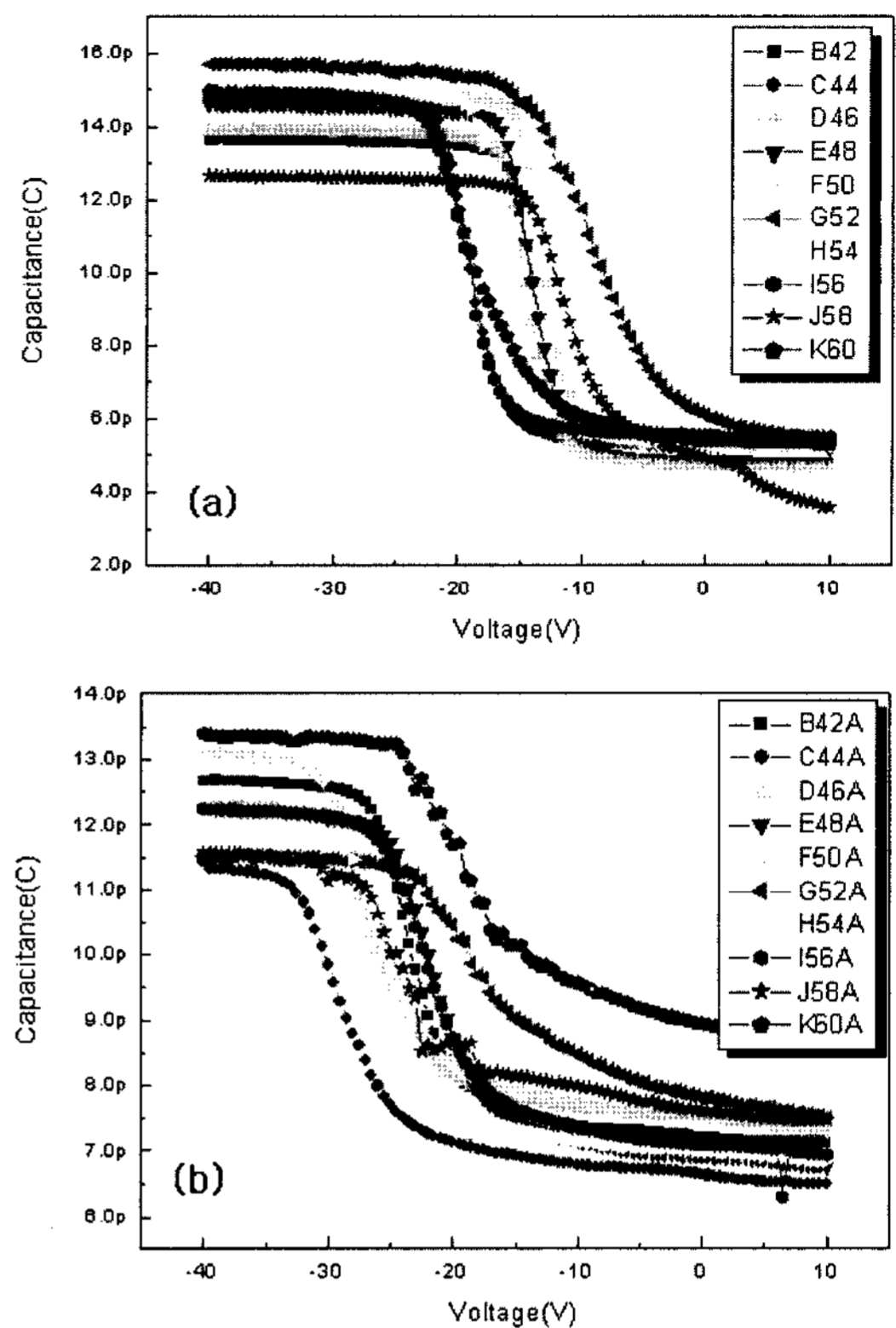


Fig. 2. Capacitance with various BTMSM Flow Rates of SiOCH films vs applied voltage at 1 MHz (a) As-deposited and (b) Annealed.

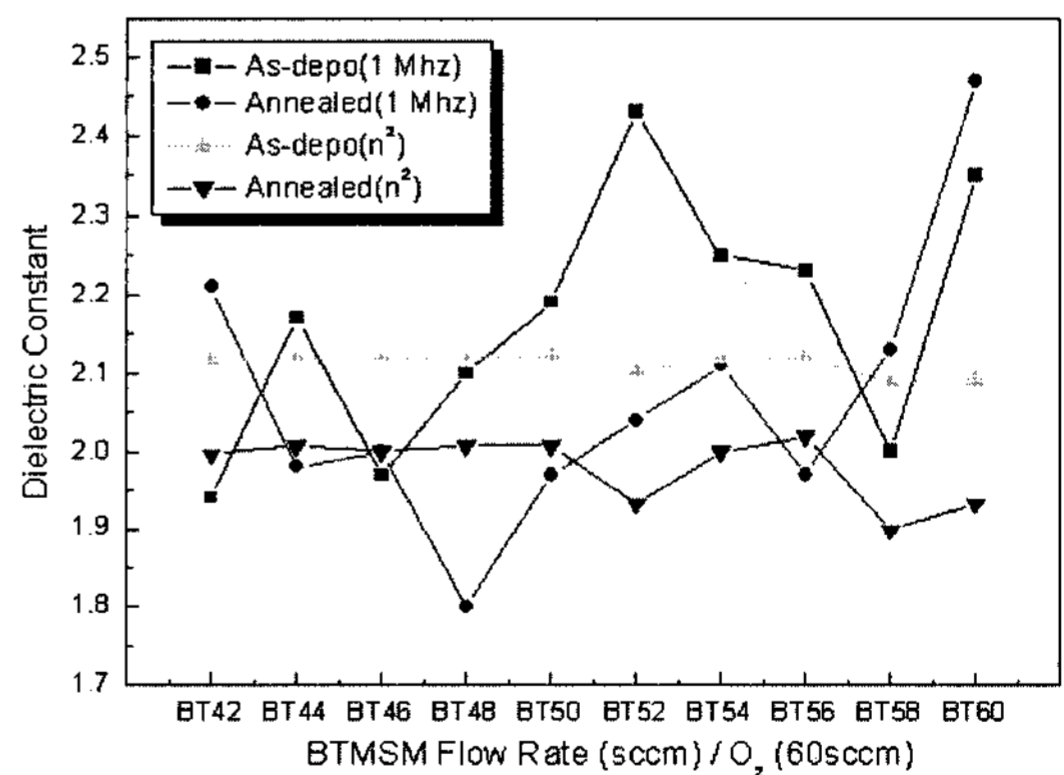


Fig. 3. Dielectric constant with various BTMSM Flow Rate of SiOCH film As-deposited and Annealed.

외하고 감소하는 경향성을 나타내었다. 절연막 안으로 입사된 632.8 nm 광원의 굴절은 막내에 존재하는 전자에 의해 산란되어 나타나는 현상으로, 굴절률의 감소는 전자밀도의 감소와 직접적인 관계가 있는 것으로

이해된다.

그림 3에서 각각 As-deposited(1Mhz)와 Annealed (1Mhz)은 그림 2의 C-V 특성곡선에서 계산된 이온분극에 의한 유전상수를 나타내며 BTMSM 전구체의 유량변화에 대하여 민감하게 변하며, 유량이 증가할수록 절연막의 정전용량이 증가하는 경향성을 나타내고 있다. Ellipsometer로 측정된 굴절률을 제공하여 나타낸 As-deposited( $n^2$ )와 Annealed( $n^2$ )은 전자 분극에 의한 유전상수로서 전구체의 유량변화에 대하여 상대적으로 크게 변화하지 않았다. 유전상수를 감소시키는 요소로 절연막 내의 이온분극에 의한 영향이 전자 분극에 의한 영향보다 상대적으로 더 큰 것임을 알 수 있다.

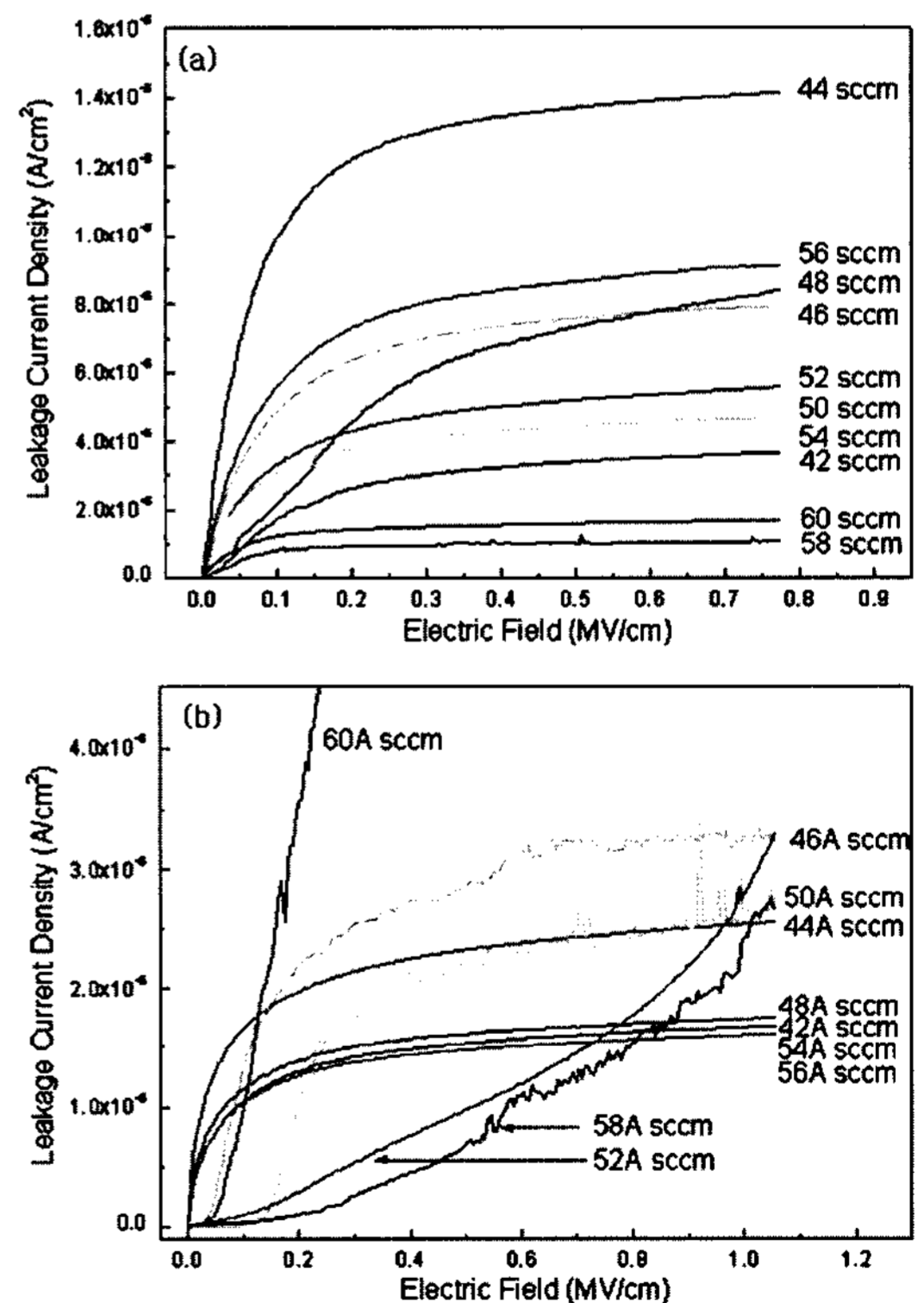
열처리 효과로 시편의 이온분극에 의한 평균 유전상수는 BTMSM 유량변화에 따라 2.16(16)에서 열처리 후 2.07(18)로 낮아졌다. 특히 44sccm에서 56sccm까지의 전구체 유량에 대하여 2.0 부근의 낮은 유전상수를 보였다. 유량비에 따라 유전상수는 1.9에서 2.5 정도까지 민감하게 변화되므로 SiOCH박막 전체의 유효 이온분극성이 유전상수 형성에 결정적인 원인이 될 것으로 본다[11].

Si-C 공유결합의 세기가 Si-O 공유결합의 세기보다 더 크기 때문에 Si-O-Si(C) cross link모드가 증가하는 경우 Si-C 결합이 Si-O결합을 대체하면서 이온 분극이 감소하는 것으로도 설명할 수 있다. 그림 3에 나타낸 C-V 측정에 의한 유전상수와 Ellipsometer에 의한 유전상수 값을 표 1에 나타내었다.

**Table 1.** Dielectric constants with various BTMSM Flow Rate of SiOCH film As-deposited and Annealed.

BT	Ionic polarizability (1MHz)		Electronic Polarizability (633 nm - $n^2$ )	
	As-deposited	Annealed	As-deposited	Annealed
42	1.94	2.21	2.11	1.99
44	2.17	1.98	2.12	2.00
46	1.97	2.00	2.12	2.00
48	2.10	1.80	2.12	2.00
50	2.19	1.97	2.12	2.00
52	2.43	2.04	2.10	1.93
54	2.25	2.11	2.12	2.00
56	2.23	1.97	2.11	2.01
58	2.00	2.13	2.09	1.90
60	2.35	2.47	2.09	1.93
Average	2.16±0.16	2.07±0.18	2.11±0.01	1.98±0.04

유전상수와 누설전류의 상관관계를 조사하기 위하여 그림 4에 BTMSM의 유량 변화에 따른 전류밀도-전계 (J-E) 특성을 나타내었다. 분석장비로는 HP4156A 반도체 파라미터 분석기를 이용하여 0 V~20 V 사이의 전압을 인가하여 측정하였다. 60 sccm 유량으로 제작된 SiOCH 박막의 경우 가장 큰 포화 정전용량값을 가지며, 열처리 후 가해진 전기장에 대하여 비정상적으로 누설전류가 증가하는 현상으로 볼 때 절연막 내에 전기수송 채널이 형성된 것으로 볼 수 있다. 측정된 누설전류밀도는 열처리 후 60sccm 인 시편을 제외하고 전체적으로 1/2 이상 감소하였으며, 60, 52 및 58 sccm 시편을 제외한 경우 전반적으로 인가되는 전기장에 대하여 누설전류가 포화되는 안정화된 경향성을 보인다. 그림 3에서 유전상수가 상대적으로 낮은 46sccm, 50sccm 샘플의 경우 그림 4(b)에서 불안정하게 증가하는 특성을 보였으며, 항복전압 역시 52sccm 58sccm 60 sccm에서 뚜렷하게 저하된 특성을 보이고 있다. 42, 44, 48, 52 및 56 sccm 시편은  $k=2$  부근의 낮은 유전상수를 가지면서도 낮고 안정된 누설전류 특성을 보였



**Fig. 4.** Leakage Current Density with various BTMSM/O<sub>2</sub> flow rates of SiOCH film (a) As-deposited and (b) Annealed.

다. 이것은 열처리 후 SiOCH 박막내의 Si-CH<sub>3</sub> 결합구조에서 CH결합이 산소에 의해 늘어지는 효과로 비정질 박막구조를 형성함으로써 낮은 포화전류를 형성하는 것으로 이해된다.

#### 4. 결 론

산소 유량을 60 sccm으로 고정시키고 BTMSM의 유량을 42~60 sccm으로 변화시켜가며 PECVD 방식을 이용하여 상온에서 SiOCH막을 형성하였다. 이렇게 형성한 SiOCH 박막의 결합구조 분석을 위하여 FTIR의 흡수선을 측정 한 결과 Si-O-CH<sub>x</sub>, Si-O-Si(C), Si-CH<sub>x</sub>, Si-H 및 CH<sub>x</sub> 등의 결합그룹을 확인하였다. 633 nm 광원의 Ellipsometer를 이용하여 전자분극에 의한 유전상수는 2.11(02) 정도로 획득되었으며 열처리 후 1.98(04)로 낮아졌다. SiOCH 박막 내의 이온분극에 의한 유전상수는 C-V 특성 실험으로부터 평균 2.08(13)을 보였으며 열처리 후 1.90(18)로 낮아졌다. 전류밀도-전계(J-E) 특성은 열처리 후 전반적으로 누설전류가 낮아졌으며 56sccm 이하의 전구체 유량에 대하여 인가 전기장에 대한 누설전류는 안정적으로 포화되는 경향을 보였다. PECVD방식으로 증착된 SiOCH 절연막은 Si-O-Si, Si-O-CH<sub>3</sub> 및 Si-CH<sub>3</sub> 결합그룹의 이온성 분극을 낮게 하는 방법으로 network 구조를 형성하여 자유공간을 증가시키는 것이 중요할 것이라 생각된다. SiOCH의 결합모드들의 기하학적인 구조와 관련된 depolarization 효과로부터 저유전상수를 획득하는 메커니즘에 대하여 지속적으로 연구를 수행할 계획이다.

#### 참고문헌

1. Wei-Yu Chen, Sandeep, K., Gupta, and Melvin, A. Breuer, "Analytical Models for Crosstalk Excitation and Propagation in VLSI Circuits," IEEE Vol. 21, No 10, pp. 1117-1131, 2002.
2. Mikhanil, R., Baklanov, M.R., and Maex., K., "Porous low dielectric constant materials for micro-electronics," Phil. Trans. R. Soc., Vol. 364, pp. 201-215, 2006.
3. Y. H. Kim, "Deposition and characterization of Low-Dielectric Constant SiOC Thin Films for Interlayer Dielectrics of Multilevel Interconnection," Ph. D. Dissertation, Seoul National University, 2002
4. Nara, A., and Itoh, H., "Low Dielectric Constant Insulator Formed by Downstream Plasma CVD at Room Temperature Using TMS/O<sub>2</sub>," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 1477-1480, 1997.
5. Grill, A. and Patel, V., "Low dielectric constant SiCOH Films As Potential Candidates for Interconnect Dielectrics," Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 565, pp. 107-116, 1999.
6. Teresa Oh and Hong Bae Kim, "Properties of Organic Thin-Film Transistors on Hybrid-Type Interlayer Dielectric Materials," J. of Korean Physical Society, Vol. 49, pp. 865-868, 2005.
7. Chang Sil Yang, Young Hun Yu, Kwang-Man Lee, Heon-Ju Lee, and Chi Kyu Choi, "Investigation of low dielectric carbon-doped silicon oxide films prepared by PECVD using methyltrimethoxysilane precursor," Thin Solid Films, Vol. 50, 506-507, 2006.
8. Jun Xu, Chang Shil Yang and Chi Kyu Choi, "Annealing effects on the structural and electrical properties of SiOC(-H) films with low dielectric constant prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition," J. of Korean Physical Society, Vol. 45, pp. 175-179, 2003.
9. Shou-Young Jing, Heon-Ju lee, Chi Kyu 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, pp. 769-773, 2002.
10. Sang M. Han, Eray S. Aydil, "Reasons for lower dielectric constant of fluorinated SiO<sub>2</sub> films," J. Appl. Phys, Vol. 83(4), 2172, 1998
11. 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, pp. 803-805, 2001.