

SiOC 박막의 허용 가능한 유전상수 설정에 대한 연구

오데레사*

청주대학교 반도체설계공학과, 청주 360-764

(2010년 5월 14일 받음, 2010년 8월 10일 수정, 2010년 9월 6일 확정)

SiOC 박막의 유전상수를 서로 다른 2가지 방법을 사용하여 계산하고 그 차이점에 대하여 비교분석하였다. SiOC 박막의 유전상수는 전형적인 유전상수 측정법으로써 MIS 구조를 이용하여 C-V 측정법에 의하여 얻을 수 있으며, 또한 엘립소미터를 이용한 굴절률로부터 n^2 을 구하는 방법이 있다. SiOC 박막의 유전상수는 쌍극자, 이온, 전자의 성분으로 이루어지며, 백개 쌍극자 성분은 무시된다. 박막을 증착하는 동안 플라즈마에 의한 프리커서의 해리로부터 이온결합이 생성되면서 증착된다. 증착한 박막의 유전상수는 주로 이온결합 효과가 주를 이루었다. 열처리를 하면서 OH 수산기의 기화에 의해 유전상수는 감소되는데 이때 이온의 효과도 더불어 감소하게 된다. 상대적으로 무시되었던 전자에 의한 분극의 효과가 나타나면서 유전상수는 더욱 감소하였다. 하지만 물리 화학적 그리고 전기적으로 안정된 SiOC 박막은 이온과 전자에 의한 분극의 효과가 없어지는 무분극성의 박막으로서 유전상수는 열처리한 박막에서 2.0 정도인 것으로 측정되었다.

주제어 : SiOC 박막, 굴절계수, 유전상수, 커패시턴스, 전자효과

I. 서 론

SiOC 박막은 반도체 소자의 고속화와 소형화에 따른 문제점을 해결할 수 있는 차세대 절연막으로서 기존의 SiO₂ 박막을 대신할 수 있는 대표적인 층간절연막으로 알려져 있다. 박막 내에 나노 기공을 형성하여 유전상수가 낮은 진공의 기공에 의해서 SiO₂ 박막의 유전상수를 낮게 만들 수 있는 방법으로는 플라즈마를 사용하는 chemical vapor deposition (CVD, 화학적 증착) 방법과 스핀 코팅 방법이 있다. 그 중에서도 CVD 방법은 기공의 형성에 의해서 뿐만이 아니라 분극의 감소에 의한 밀도의 감소가 유전상수를 떨어뜨리는 것으로 보고되고 있다 [1-6]. SiO₂ 박막 내에 탄소를 소량 포함하게 하여 무기물 특성의 분극을 최소화하는 방법을 이용하면 분극성이 사라지는 저 유전박막이 만들어진다는 보고들도 있다. 분극의 감소에 의해서 생성된 SiOC 박막의 경우, 물리적 기계적 특성의 우수함이 알려지면서 차세대 절연막으로 SiOC 박막이 기존에 사용되어온 절연막인 SiO₂를 대신할 것으로 예측하고 있다 [7-9]. 그 밖에도 유기 박막 트랜지스터의 게이트 절연막 혹은 유연성 있는 유기박막 반도체 소자로의 적용가능성 등 그 적용 범위가 넓어지면서, 많은 분야에서 연구가 이루어지고 있는 실정이다. SiOC 박막의 구조는 말단의 강한 결합인

Si-CH₃의 알킬그룹에서 얼마나 많은 해리가 이루어지느냐에 따라서 박막의 결정구조가 달라지며, 프리커서가 해리되고 재결합되는 과정에서 친 핵성반응이 일어나게 되면 유전상수가 더욱 낮아지는 우수한 특성의 절연특성이 얻어진다 [10-13]. 하지만 유전상수가 낮아지는 원인에 대한 원인 규명은 뚜렷하게 나타나있지 않고 있으며, 유전상수에 영향을 미치는 효과에 대한 연구가 계속 진행되고 있다. 일반적으로 SiOC 박막의 저 유전상수에 영향을 주는 요소로는 이온, 전자, 쌍극자 성분이 있지만 쌍극자 성분은 거의 무시되며, 이온성분에 의한 효과가 크게 작용된다고 알려져 있다 [14-16].

본 연구에서는 SiOC 박막이 증착되는 과정에서 유전상수가 낮아지고, 다시 열처리에 의해서 유전상수가 낮아지는 원인들에 대한 성분을 분석하였다. 유전상수가 낮아지는 원인에는 여러 가지가 있으며, 각각의 성분들이 집적회로 소자에 미치는 영향을 조사하여 설계 가능한 유전상수의 값에 대한 타당성을 조사하였다.

II. 실험방법

SiOC 박막은 p-type (100) Si 기판 위에 bistrimethylsi-

* [전자우편] teresa@cju.ac.kr

lymethane (BTMSM)과 산소의 혼합 가스를 사용하여 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법으로 증착하였다. 증착하는 동안 RF파워는 13.56 Mhz에서 450 W이고 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 증착이 이루어졌다. 산소의 유량은 60 sccm으로 고정하였으며, BTMSM의 유량은 16~25 sccm까지 변화시키면서 증착하였다. 박막의 변하는 BTMSM/O₂의 유량에 따라서 나타내었다. 가스 라인은 증착이 이루어지는 동안 35도를 유지하면서, 10초 동안 증착하였다. 500°C에서 30분간 열처리 공정을 실시하였다. 유전상수는 MIS구조(Al/SiOC film/Si)를 이용하여 반도체파라미터 분석기(4156A)를 이용하여 측정하였다. 두께와 굴절률은 충북반도체센터의 엘립소미터 (uvsel/fpd-12, Horiba Jobin Yvon)를 이용하였다. 유전상수에 영향을 미치는 여러 가지 요소들을 고려한 실제 집적회로에 사용 가능한 유전상수의 한계값에 대하여 조사하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 유량비를 다르게 하여 제작된 SiOC 박막에 대한 굴절률을 측정한 결과를 나타내고 있다.

플라즈마 증착에 의한 증착되는 동안 알킬기와 하이드록실기의 조합에 의해서 분극성을 갖지 않는 박막이 만들어지는 구간을 알 수 있도록 유량 비를 달리하여 SiOC 박막을 증착하였다.

열처리에 의해서 굴절률은 더욱 감소하고 있으며, 굴절

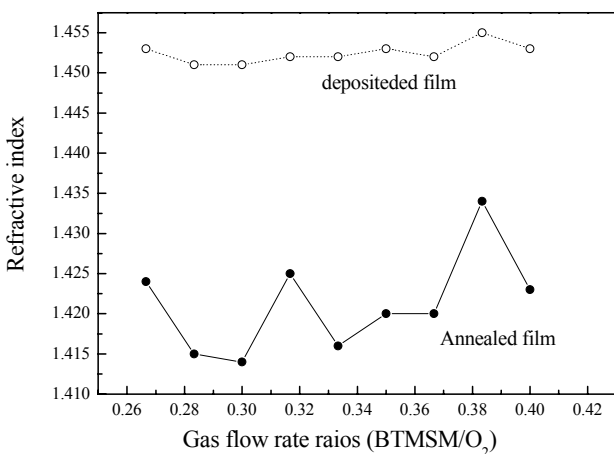


Figure 1. Refractive index of SiOC thin films with various flow rate ratios.

률의 변화는 유전상수의 변화와 비례하며, 광학계에서 일반적인 유전상수는 굴절률의 제곱으로 결정한다. SiOC 박막의 유전상수가 열처리에 낮아지는 특성이 있는데, n²에 의한 유전상수 역시 열처리에 의해 낮아진다는 사실을 Fig. 1을 통하여 알 수 있다.

Fig. 2(a)는 BTMSM/O₂=0.3인 열처리된 박막의 커패시턴스와 미분치를 보여준다. 미분치가 전압 “0”에서 음의 방향으로 이동하였다. 이것은 박막의 결정성분과 유전상수에 영향을 미치는 이온성분과 전자에 의한 성분 중에서 전자에 의한 효과가 존재한다는 것이며, 전자에 의한 효과가 커질수록 미분치는 전압 “0”에서 음의 방향으로 많이 이동하게 된다. Fig. 2(b)는 BTMSM/O₂=0.3인 박막의 증착된 것과 열처리 후의 커패시턴스를 보여주고 있으며, Fig. 2(c)는 이러한 박막의 미분치들을 나타내고 있다. 열처리한 박막의 미분치는 증착한 경우에 비하여 음의 방향으로 많이 이동한 결과를 보여준다. 박막의 결정성분이나 유전상수에 있어서 열처리에 의한 전자의 효과가 증가하기 때문이다. 상대적으로 이온의 효과는 많이 상쇄된다는 의미이기도 하다.

Fig. 3은 대부분의 박막들은 열처리 후 커패시턴스의 미분치가 전압 “0”에서 음의 방향으로 많이 이동하였다. SiOC 박막의 증착은 이온결합에 바탕을 둔 이온성분에 의한 결합의 형성이 이루어진다. 하지만 열처리에 의해서 OH 성분과 CH 성분과 같은 극성을 갖는 이온성분들은 서로 상쇄되거나 이온결합이 최소로 줄어드는 방향으로 진행된다. 반면에 증착될 때는 효과가 미비하여 상대적으로 전자의 효과가 중요하게 드러나지는 않았으나, 열처리에 의한 분극의 효과는 무시할 수 없게 된다. SiOC 박막은 분극이 최소인 경우에서 비정질 결정구조를 만들면서 유전상수는 낮아지므로 열처리에 의해서 증가되는 전자에 의한 분극 효과도 고려해야 된다. 일반적으로 MIS (metal/insulator/Si wafer)구조에 의한 유전상수의 측정은 C-V 값으로부터 측정된다. 그런데 Fig. 2와 Fig. 3의 커패시턴스의 미분치에서 볼 수 있듯이 전자의 효과를 고려해야 함을 유의해야 한다. 그러나 대부분의 연구자들은 전자의 효과는 무시하고 측정된 C-V의 측정치와 두께 등을 고려하여 유전상수를 구하여 왔다 [1,8]. SiOC 박막에서 분극을 일으키는 성분들은 여러가지가 있으며, 최종적으로 얻고자 하는 박막은 분극성을 최대한 줄여서 유전상수가 낮은 값을 갖는 우수한 절연막을 얻고자 하는 것이다 [12]. 대체로 살펴보면 SiOC 박막은 증착하였을 때 이온성분이 우세하고 400~500°C로 열처리하면 전자에

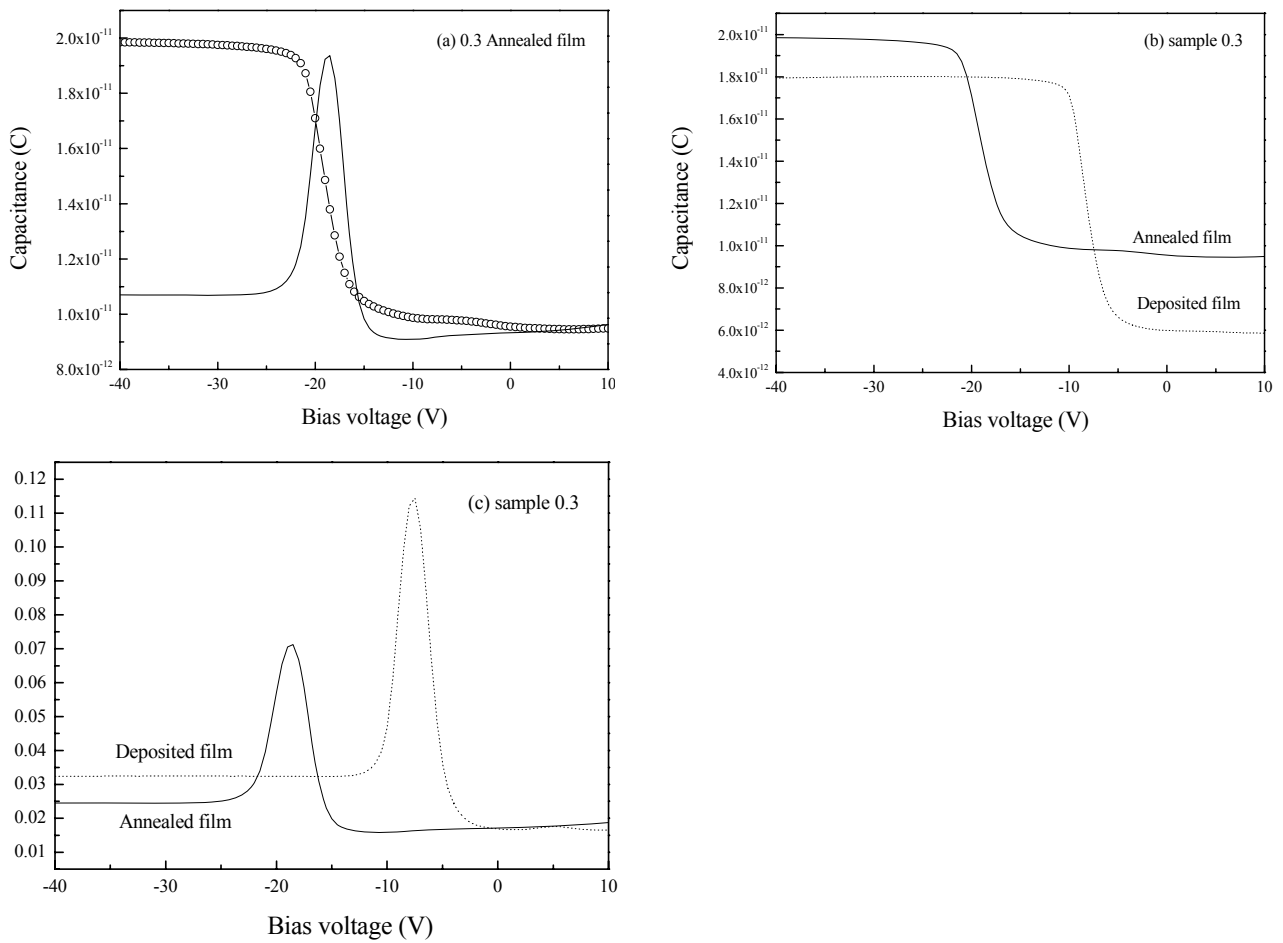


Figure 2. Variation of the capacitance of SiOC thin films, (a) Capacitance and differential factor, (b) Capacitance of the deposited and annealed films, (c) Differential factor of the deposited and annealed films.

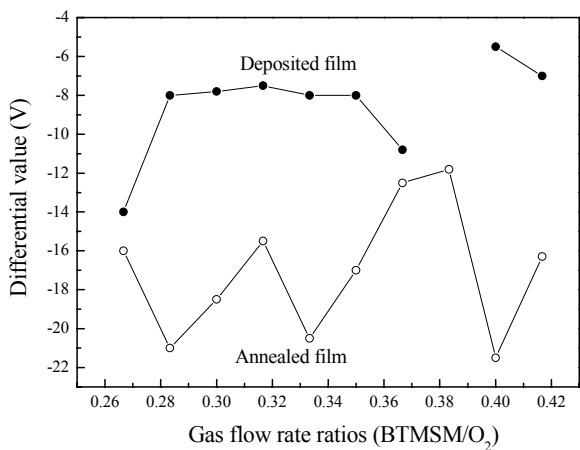


Figure 3. Differential value of SiOC thin films with various flow rate ratios by the annealing process.

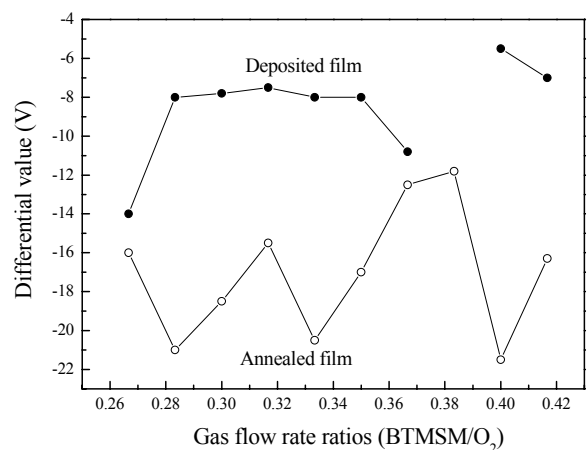


Figure 4. Dielectric constant of deposited SiOC thin films with various flow rate ratios.

의한 성분이 우세한 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 증착한 SiOC 박막의 굴절률에 의한 n^2 값과 C-V 측정에 의한 유전상수의 상관성을 나타내고 있다.

박막 0.3을 제외한 대부분의 박막들이 C-V 측정에 의한 유전상수의 값이 높게 나타났다. C-V 측정에 의한 성분은 이온의 효과를 충분히 내포하고 있지만 광학적 특성으로써의 굴절률에 의한 유전상수로서의 n^2 값은 그렇지 않기 때문이다. 분극이 최소로 되는 유전적 특성에 의해 무분극성 SiOC 박막의 유전상수로서 신뢰할 수 있는 값은 Fig. 4에서 BTMSM/O₂= 0.32 박막이라 할 수 있다. 그러므로 증착한 SiOC 박막에서 가장 낮은 유전상수는 BTMSM/O₂=0.32 박막에서 2.1인 것을 알 수 있다.

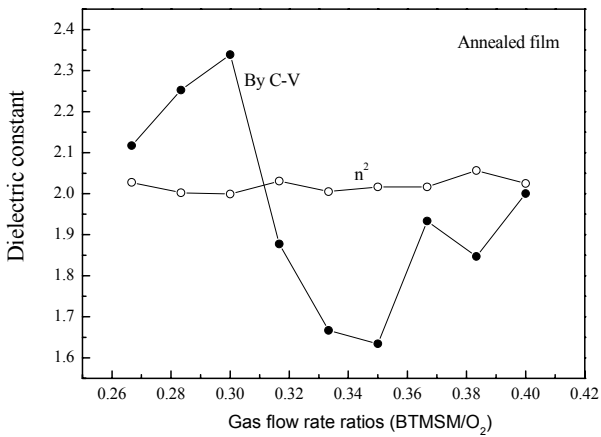


Figure 5. Dielectric constant of annealed SiOC thin films with various flow rate ratios.

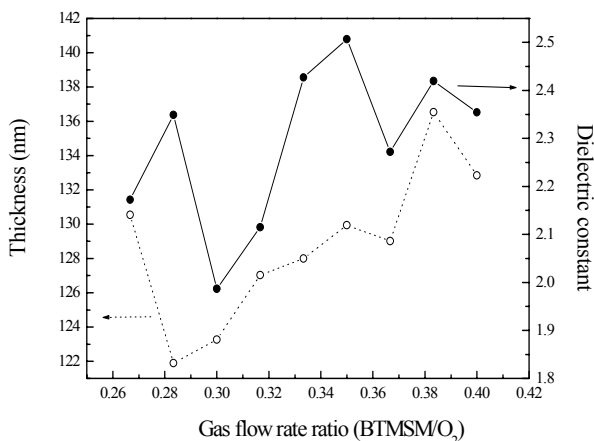


Figure 6. Dielectric constant and thickness of as deposited films with various flow rate ratios.

Fig. 5는 열처리한 SiOC 박막의 굴절률에 의한 n^2 값과 C-V 측정에 의한 유전상수의 상관성을 나타내고 있다.

C-V 측정에 의한 유전상수의 편차는 n^2 에 의한 유전상수보다 크다. 열처리 공정에 의한 OH 수산기가 빠져나가서 전자를 많이 포함하는 CH 알킬기가 주로 남게 되면서 전자의 효과가 상대적으로 증가됨을 알 수 있다. 열처리에 의한 OH 수산기의 감소는 이온의 감소에 의한 유전상수의 감소로 나타났다. 특히 유전상수가 낮아질수록 CH 알킬기를 많이 포함하는 박막에서 유전상수가 2.0 이하로 나타나는 현상이 나타났다. 이 현상은 전자에 의한 분극효과로 유전상수는 낮아질 지라도 누설전류가 증가하는 효과를 가져올 수 있다는 의미이다. 그러므로 2.0 이하의 유전상수는 수치적으로 나타나는 데이터 일뿐 실제 공정상에 적용하기는 어려운 데이터라고 할 수 있다. 반도체 집적회로 공정에서 요구하는 이상적인 절연막은 유전상수가 낮을 뿐 아니라 전기적 그리고 물리 화학적으로 안정된 박막을 요구하기 때문이다. 이상의 결과로부터 열처리한 SiOC 박막의 유전상수는 분극성을 최소로 갖는 무분극의 박막으로써 유전상수 2.0 근처의 값을 갖는 샘플에서 측정된 값으로 선택되어야 할 것이다.

Fig. 6은 증착한 샘플의 유전상수와 박막의 두께의 상관성을 나타내고 있다. 대체적으로 유전상수가 낮으면 박막의 두께가 작아지는 경향성을 띤다. 이는 이온효과가 유량비에 따라서 달라지는 경향성과 일치하는 모습이다.

Fig. 7은 열처리 후 박막의 유전상수와 두께에 대한 상

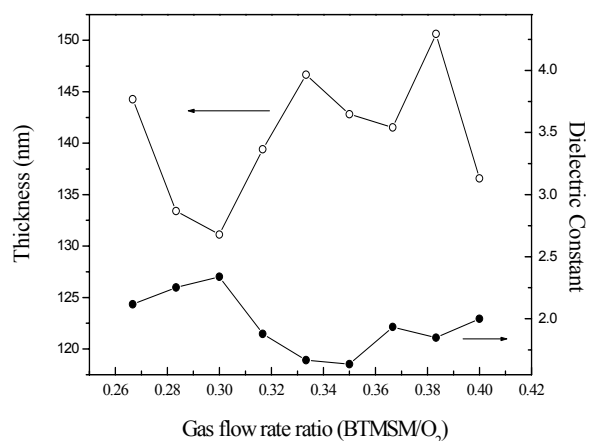


Figure 7. Dielectric constant and thickness of annealed deposited films with various flow rate ratios.

관성을 관찰할 수 있다. 500도 열처리를 하게 되면 이온의 효과 그리고 전자에 대한 효과도 동반하기 때문에 Fig. 6의 그래프에서 나타나는 경향성과 다른 양상을 보여준다. 열처리 후 유전상수와 두께의 상관성은 마치 반비례하는 것 같다. 이것은 Fig. 5에서 유전상수와 n^2 의 상관성에서 유전상수가 n^2 보다 낮은 데이터가 많은 것과 일치한다. 열처리를 하면, 이온의 효과가 약해짐에 따라서 상대적으로 작은 값이었던 전자의 효과를 무시할 수 없게 됨에 따라서 나타난 효과라고 볼 수 있다.

SiOC 박막의 유전상수에 대한 이론은 다양하게 제시되어 왔다. 기공의 형성에 의한 유전상수의 감소와 분극의 감소에 의한 유전상수의 감소가 주를 이루어왔다. 그리고 이온의 감소에 의한 유전상수의 감소에 대한 연구는 많이 이루어져 왔지만 전자의 효과에 의한 유전상수의 감소효과에 대한 연구는 많이 이루어지지 못하였다. 본 실험을 통하여 SiOC 박막이 유전상수가 낮아지는 원인에 대한 전자의 효과를 살펴봄으로써 그 동안의 많은 논란이 되어왔던 지나치게 낮은 유전상수에 대한 원인을 살펴보았다.

IV. 결 론

CVD 방법에 의한 SiOC 박막이 유전상수가 낮아지는 원인에 대하여 많은 연구가 진행되어왔으나, 명확한 해석은 이루어지지 않고 있었다. SiOC 박막의 유전상수가 낮아지는 원인을 찾기 위해서 굴절률과 전자의 효과, 커패시턴스와 미분치가 천이되는 정도를 조사하여 그 동안 중요시 되지 않았던 SiOC 박막에서 전자의 분극효과에 대하여 살펴보았다. SiOC 박막은 증착될 경우 이온의 효과가 극대화되며, 열처리에 의하여 이온성분들은 많이 감소가 된다. 대신에 상대적으로 전자의 효과가 나타나기 시작하면서 유전상수의 변화가 일어나기 시작한다. 전자 분극에 의한 유전상수의 감소는 집적회로 공정상에 필요한 절연막으로써 적합하지 않으며, 이온분극과 전자분극이 상쇄되는 무분극성을 갖는 박막이 이상적인 절연막으로서 기능을 충분히 수행할 수 있게 된다. 그러므로 본 실험에서 측정된 SiOC 박막들 중에서 가장 집적회로 설계 허용 가능한 유전상수는 열처

리한 샘플에서 2.0정도의 유전상수를 갖는 무 분극성 SiOC 박막이라 할 수 있다.

참고문헌

- [1] 이상원, 한국진공학회지. **18**, 178 (2009).
- [2] A. Grill and D. A. Neumayer, J. Appl. Phys. **94**, 6697 (2003).
- [3] Saravanapriyan Sriraman, Eray S. Aydil, and Dimitrios Maroudas, IEEE Trans. Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc. **30**, 112 (2002).
- [4] J. Frenkel, Phys. Rev. **54**, 647 (1938).
- [5] D. S. Kim and Demetre J. Economou, IEEE Trans. Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc. **30**, 126 (2002).
- [6] K. Ostrikov, E. Tsakadze, J. Ning, Z. Tsakadze, L. Jidong, R. Storer, and S. Xu, IEEE Trans. Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc. **30**, 128 (2002).
- [7] R. Navamathavan, C. Y. Kim, H. S. Lee, J. -K. Woo, Y. H. Yu, C. K. Choi, and H. J. Lee, J. Korean Phys. Soc. **55**, 227 (2009).
- [8] 조영제, 이지면, 광준섭, 한국진공학회 **18**, 30 (2009).
- [9] M. A. Tamor and C. H. Wu, 1990, J. Appl. Phys. **67**, 1007 (1990).
- [10] J. Y. Heo, H. J. Kim, J. H. Han, and J. W. Shon, Thin Solid Films **515**, 5035 (2007).
- [11] Teresa Oh, J. Korean Phys. Soc. **51**, 528 (2007).
- [12] J. Kim, Q. Shao, and Y. H. Kim, Surface and Coatings Technology **171**, 39 (2003).
- [13] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi, and M. S. Whittingham, Physical Review B. **47**, 13664 (1993).
- [14] A. Nara and H. Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1477 (1997).
- [15] T. Oh, IEEE Trans. Nanotechnology **5**, 23 (2006).

Study on Availability about the Dielectric Constant of SiOC Thin Film

Teresa Oh*

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

(Received May 14, 2010, Revised August 10, 2010, Accepted September 6, 2010)

To research the reduction of the dielectric constant depending on the ionic and electronic effects, the dielectric constant of SiOC film was obtained by C-V measurement using the structure of metal/SiOC film/Si, and n^2 calculated by the refractive index. The dielectric constant of SiOC film consists with dipole, ions and electrons. However, the dipole moment is ignored in the effect of dielectric constant in SiOC film. The SiOC film was deposited by the plasma energy, and the gas precursor was dissociated and recombined. Therefore, the dielectric constant of the deposited film consisted of the polarity with ions. The dielectric constant decreased after annealing process, because of the evaporation of OH hydroxyl group with polarity. The ideal SiOC film as low-k materials was annealed film with lowering the polarity, which is suitable for physical-chemical and electrical properties as an inter layer dielectric materials.

Keywords : SiOC film, Refractive index, Dielectric constant, Capacitance, Electron effect

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