

## BTMSM/O<sub>2</sub> 유량변화에 따른 SiOCH 박막의 저유전 특성

### Properties of SiOCH Thin Film Low Dielectric by BTMSM/O<sub>2</sub> Flow Rates

박인철<sup>1,a</sup>, 김홍배<sup>2</sup>

(In-Cheol Park<sup>1,a</sup> and Hong-Bae Kim<sup>2</sup>)

#### Abstract

SiOC thin film of hybrid-type that is the limelight as low dielectric material of next generation were deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method with bistrimethylsilylmethane (BTMSM) precursor increased by 2 sccms from 24 sccms to 32 sccm. Manufactured samples are analyzed components by measuring FT/IR absorption lines. It is a tendency that seems to be growing of Si-O-Si(C) bonding group and narrowing of Si-O-CH<sub>3</sub> bonding group relative to the increasing flow-rate BTMSM. The chemical shift in the XPS analysis was shown in the specimens between the BTMSM=26 sccm and BTMSM = 28 sccm. The binding energy of Si 2p, C 1s and O 1s electron orbit spectra was the low-est at the specimen of the BTMSM=26 sccm. From the results of electrical properties using the 1 MHz C - V measurements, the dielectric constant was 2.32 at the specimen with the BTMSM = 26 sccm.

**Key Words** : Low-k, PECVD, BTMSM/O<sub>2</sub>, SiOCH, FTIR

#### 1. 서론

집적회로 (IC)의 배선 간격이 감소됨에 따라 현재 사용되고 있는 SiO<sub>2</sub> 층간 절연막은 기생 정전용량의 증가시키게 되어 신호 지연을 일으키게 된다. 이 기생 정전용량에 의하여 RC 시간 지연과 사용 전력량의 증가 그리고 상호 간섭에 의한 잡음 등에 의해서 소자의 고속화에 장애 요인이 된다[1]. 기존의 층간 절연 물질인 실리콘 산화막 (SiO<sub>2</sub>)은 평탄화 특성은 우수하지만 단차 피복성이 나쁜 단점과 불순물 잔류와 큰 유전 상수로 인해서 고밀도, 고집적 고속 소자의 층간 절연 박막으로 사용하는 데 어려움이 있다. 그리고 배선 폭의 미세화에 따라 커패시턴스의 증가로 인한 신호 전송 속도가 감소하는 문제점이 나타났으며 이를 해

결하기 위한 방법으로 배선과 배선 사이를 완전하게 절연해주는 새로운 물질의 개발이 요구되고 있다[2]. 이러한 RC 성분 증가의 문제점을 극복하기 위해서 현재 알루미늄 보다 전도도가 높은 구리를 배선 금속으로 사용하는 공정이 개발되어 사용되고 있으며, 또한 실리콘 산화막 (SiO<sub>2</sub>) 대신에 사용될 수 있는 저유전상수를 갖는 차세대 층간 절연 박막에 대한 연구개발이 진행되고 있다.

차세대 저유전을 물질로 각광을 받고 있는 층간 절연 물질은 기존의 TEOS-SiO<sub>2</sub>에 다량의 탄소가 함유된 하이브리드 타입 (hybrid-type)의 SiOC 박막이다. Carbon-doped silicon oxides, silicon-oxycarbides, carbon-incorporated silicon oxide films, organic-inorganic hybrid Si-O-C thin films 그리고 organo-silicate films 으로 불리는 SiOC 박막은 산업화에 가장 성공적인 것으로 평가 받는 물질로서, 저유전율의 근원은 Si-C 결합 (Si-CH<sub>3</sub> 형태)의 낮은 이온 분극성 (ionic polarizability)과 기공형성으로 야기되는 박막 밀도의 감소에 의한 것으로 이해되나[3,4], 박막 내의 기공의 생성은 반도체 후속 공정을 더 복잡하게

1. (주)퓨처하이테크

(충북 청원군 오창면 용두리 141-9)

2. 청주대학교 전자정보공학부

a. Corresponding Author : pvd89@hanmir.com

접수일자 : 2008. 12. 29

1차 심사 : 2009. 1. 19

심사완료 : 2009. 1. 22

할 수 있는 단점이 있으므로 기공의 생성을 억제하는 것이 필요하다. PECVD 방법으로 증착된 SiOC 박막에서 메틸기(-CH<sub>3</sub>)의 양이 줄어들면 Si-CH<sub>3</sub> 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[5,6].

본 연구에서는 Capacitive Coupled Plasma (CCP) 방식의 PECVD 증착 방법을 이용하여 프리커서의 미세한 유량 변화에 따른 SiOC 박막의 특성을 조사하기 위하여 기판 온도, 전력, 증착 압력 그리고 반응 가스인 산소 가스의 유량은 고정시키고 Bistrimethylsilylmethane (BTMSM) 프리커서의 유량을 2 sccm씩 변화시켜가며 SiOC 박막을 증착하였다. 이러한 실험 결과들을 바탕으로 결합구조의 변화와 유전상수 그리고 누설 전류에 대한 상호 연관성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

하이브리드 타입 (hybrid-type)의 SiOC 박막이 radio-frequency (RF:13.56 MHz) PECVD 시스템을 이용하여 증착되었다. 증착에 사용된 PECVD 시스템은 AMAT 6인치 웨이퍼용 (wafer type)의 P-5000 시스템이다. 증착 공정 전 부스터 펌프 (BP : booster pump), 드라이 펌프 (DP : dry pump) 그리고 MP (mechanical pump)를 이용하여 작업 챔버 내의 불순물을 제거하였으며 초기 진공도를 10<sup>-6</sup> Torr까지 배기하였다. 증착에 사용된 프리커서는 실리콘 (Si) 원자와 탄소 (C) 원자를 함께 포함한 BTMSM이다. BTMSM 프리커서는 무독성, 무색의 액체로서 대기압에서의 끓는점과 녹는점은 각각 137 °C와 -41 °C이다. 프리커서가 상온에서 액체 상태로 존재하므로 BTMSM이 담겨진 bubbler를 실리콘 bath에 담가 30 °C 일정한 온도로 유지할 수 있도록 하였다. 프리커서는 아르곤 (Ar) 가스를 이송가스로 사용하여 반응 챔버로 이동시켰으며 또한 SiOC 증착시 반응가스로 산소 (O<sub>2</sub>) 가스를 BTMSM 프리커서와 혼합하여 사용하였다. 또한 프리커서 이송 중의 재 응축을 방지하기 위하여 가스 전송라인을 30 °C로 일정하게 유지하였다. 박막 증착 시 사용한 기판은 p-type (100) Si 웨이퍼로서 반응 챔버에 로딩 전에 표면의 유기물 제거를 위하여 아세톤 보일링을 실시하였으며, 또한 자연 산화막의 제거를 위하여 10 : 1로 희석시킨 불화수소 (HF) 용액을 이용하였다.

화학세정 후에 탈 이온수 (DI water) 초음파 세척을 하였으며, 건조 질소를 이용하여 건조하였다. 박막 증착은 실온에서 실시하였으며, 작업 진공도는 3 Torr를 유지하였고, 증착에 필요한 에너지원으로 13.56 MHz의 RF를 450 W로 인가하였으며, 그리고 샤워 헤드 (shower head)와 기판과의 거리는 1 cm로 하였다. 증착 변수로 이용한 BTMSM 프리커서의 유량비를 24 sccm ~ 32 sccm까지 2 sccm씩 변화시켜가며 증착하였으며, 반응 가스로 사용한 산소의 유량은 60 sccm으로 일정하게 유지하였다. 이러한 가스량은 유량 제어장치 (MFC : mass flow controller)를 이용하여 제어하였다. 증착된 박막은 fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy와 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 화학적 결합 구조를 분석하였으며, MIS (Al/SiOC/p-Si) 구조를 제작하여 유전상수와 누설 전류 측정을 통하여 전기적 특성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

FTIR (Fourier Transform Infrared) 흡수 스펙트럼을 이용하여 SiOC 박막의 결합 구조 특성을 분석하였다. 그림 1은 BTMSM 유량 변화 (24~32 sccm, 2 sccm씩 증가)에 따른 상온에서 증착된 SiOC 박막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 유량변화에 따른 FTIR 스펙트럼이 비슷한 형태를 나타내고 있다. 여기서 Wavenumber가 1103 cm<sup>-1</sup>, 1260 cm<sup>-1</sup>, 2350 cm<sup>-1</sup> 그리고 2,990 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타난 스펙트럼은 각각 Si-O-C 신축 진동 모드, Si-CH<sub>3</sub> 신축 진동 모드, Si-H 진동 모드 그리고 CH<sub>x</sub> (x=1,2,3) 결합 모드 들이다. 그리고 wavenumber가 3200 cm<sup>-1</sup> ~ 3700 cm<sup>-1</sup> 근처 영역에서의 OH 결합 모드와 관련된 피크는 보이지 않고 있다. 이러한 스펙트럼은 전형적인 하이브리드 타입 (hybride-type)의 SiOC 박막에 대한 스펙트럼으로서 유기물 타입 (organic-type)의 특성을 나타내고 있다. Wavenumber가 950 cm<sup>-1</sup>에서 1210 cm<sup>-1</sup>인 영역에서는 복합적인 화학결합으로 인해 Si-O-Si 비대칭 신축 진동 모드와 Si-O-C 비대칭 신축 진동 모드가 중첩되어 있으며, Si-C, O-C, 그리고 Si-O bond들의 결합으로 이루어진다[7,8]. 이러한 결과는 형성된 SiOC 박막이 나노 기공을 함유하는 결과를 의미한다. 일반적으로 나노 기공을 갖는 SiOC 박막 형성은 실리콘 기판 표면에서 결합들이 Si-O, Si-CH<sub>3</sub>, CH<sub>x</sub> 그리고 OH 등으로

연결 구조를 갖는다. 이러한 연결구조에서 탄소 성분은 두 가지 형태로 SiOC 박막 형성에 관련되어 있다. 하나는 메틸 (-CH<sub>3</sub>) 그룹의 형태로 Si-O-Si network에서 실리콘 (Si) 원자와 결합하는 것이고, 다른 하나는 SiOC 박막 형성에 의한 것이다. 실리콘 원자와 결합된 메틸 그룹들은 Si-O-Si network 구조를 끊고 Si-O-CH<sub>3</sub> 결합에 참여한다. 이러한 메틸 그룹들은 여분의 결합 전자가 없어서 다른 결합 모드와 결합되지 않고 터미네이션 되기 때문에 SiOC 박막 내에 나노 기공을 형성시킨다. BTMSM 유량이 증가함에 따라 1260 cm<sup>-1</sup> 근처의 Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> 신축 진동 모드와 2990 cm<sup>-1</sup> 부근의 -CH<sub>x</sub> 진동 모드의 강도가 증가하는 경향을 보이고 있으나, 유량이 26 sccm인 시료에서 강도가 감소하고 있다. 이는 미세한 유량 변화에 따라 막의 화학적 결합의 형태가 변하고 있음을 의미한다.

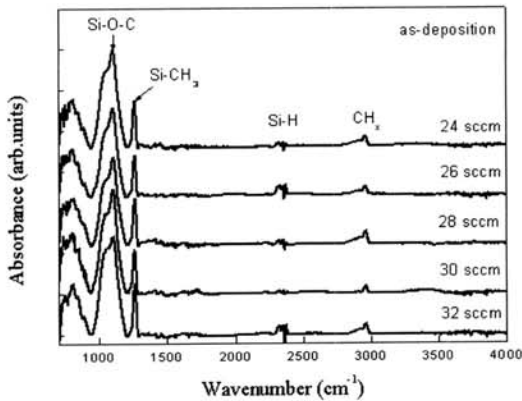


그림 1. 상온 증착된 SiOC 박막의 BTMSM 유량에 따른 FTIR 스펙트럼.  
 Fig. 1. FTIR spectra of SiOC film as-deposited with various BTMSM flow rates.

SiOC 박막들의 BTMSM 유량에 따른 주 모드에서의 Si-O-C 진동 모드의 결합 구조를 조사하기 위하여 920 cm<sup>-1</sup>에서 1210 cm<sup>-1</sup> 영역의 FTIR 스펙트럼을 가우시안 피크 피팅을 이용하여 디컨벌루션을 수행하였다. 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 가우시안 피팅 후 나타나는 결합 모드들을 살펴보면, 1010 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 결합 모드는 Si-C 결합이고 1030 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 결합 모드는 O-C 결합 모드이며 그리고 1100 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 결합 모드는 Si-O 결합 모드이다. BTMSM 유량이 24, 26 sccm에서는 Si-C 보다 O-C 결합 피크 강도가 더 크고, 28, 30

그리고 32 sccm으로 유량이 증가할수록 Si-C의 피크 강도가 더 컸다.

이렇게 BTMSM 유량이 증가하면서 Si-C 피크가 증가하는 것은 메틸 그룹의 함유량이 상대적으로 많아지기 때문이라고 생각되며, SiOC 박막 증착 시

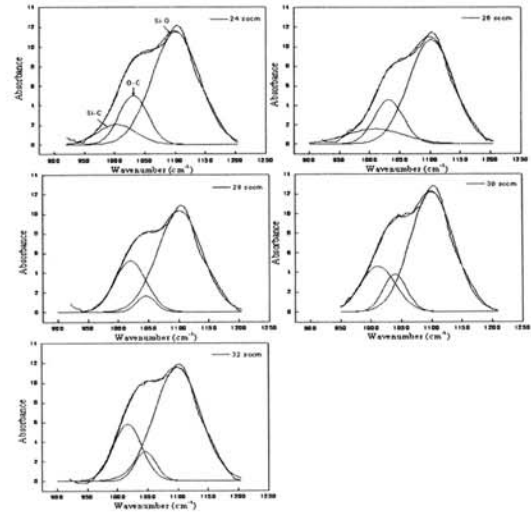


그림 2. 상온 증착된 시료의 wavenumber 950 cm<sup>-1</sup>~1210 cm<sup>-1</sup> 영역의 Si-O-C 결합 모드의 가우시안 피팅을 이용한 디컨벌루션.  
 Fig. 2. Deconvolution using gaussian fitting of Si-O-C bonding mode in the wavenumber range 920 cm<sup>-1</sup>~1210 cm<sup>-1</sup> of the as-deposited sample.

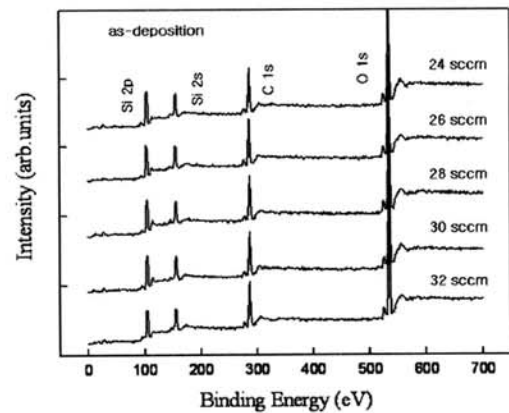


그림 3. SiOC 박막의 BTMSM 유량에 따른 XPS survey scan 스펙트럼.  
 Fig. 3. XPS survey scan spectra with various BTMSM flow rates of SiOC film.

BTMSM 유량에 따라서 박막의 화학적 결합 구조가 달라진다고 생각되어진다.

그림 3은 BTMSM 유량 변화 (24~32 sccm, 2 sccm씩 증가)에 따른 SiOC 박막의 XPS survey scan 스펙트럼이다. 결합에너지가 103, 155, 286 그리고 535 eV 부근에서 나타나는 피크는 각각 Si 2p (99 eV), Si 2s (151 eV), C 1s (285 eV) 그리고 O 1s (531 eV) 궤도전자 스펙트럼이다. 이들 피크의 결합에너지가 순수한 원소의 결합에너지 보다 약 2 eV에서 4 eV 정도의 편이 현상을 나타낸다. 이러한 결합 에너지의 편이는 Si-O, C-O 또는 Si-C 결합에 의한 것이다. XPS 피크를 볼 때 형성된 박막은 Si, C 그리고 O 원소들로 결합된 전형적인 SiOC 박막으로 사료된다.

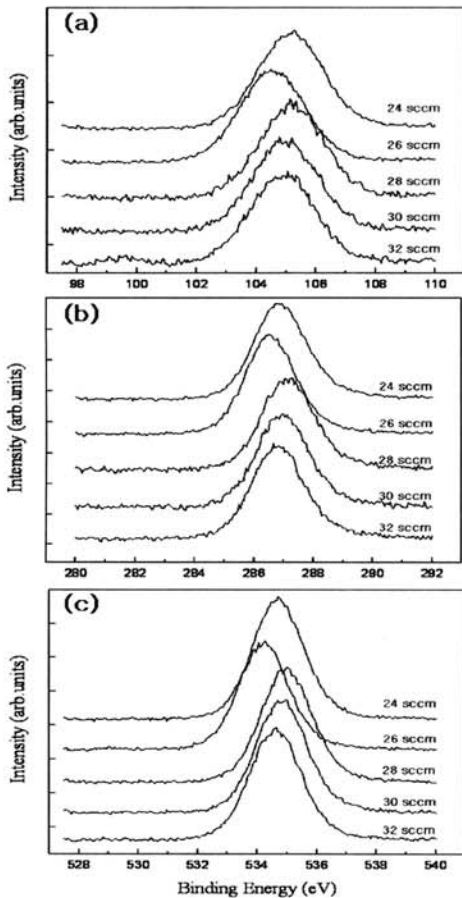


그림 4. 상온 증착된 시료의 SiOC 박막의 Si 2p, C 1s, O 1s XPS 스펙트럼.

Fig. 4. The Si 2p, C 1s, O 1s XPS spectra of as-deposited SiOC film.

그림 4는 상온에서 증착된 SiOC 박막의 BTMSM 유량에 따른 Si 2p, O 1s 그리고 C 1s 궤도 전자에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼이다. 모든 스펙트럼에서 하나의 피크 만이 보여지고 있다. 그림 4(a)는 Si 2p 궤도 전자 스펙트럼으로써 유량에 따라서 결합에너지의 피크 위치가 변하고 있다. BTMSM 유량이 24 sccm인 시료에서 105.3 eV이며 26 sccm 시료에서는 104.5 eV로 낮은 결합에너지 쪽으로 편이 되었다. 28, 30 그리고 32 sccm 시료에서는 105.1 eV로 유량이 증가하면서 26 sccm 시료 보다 높은 결합에너지 쪽으로 이동하였다. 유량이 26 sccm인 시료를 기준으로 결합에너지 이동이 일어나고 있는데, 이러한 결과는 유량 변화에 따라 SiOC 박막을 구성하는 Si-O 결합이 변하고 있음을 의미하고, BTMSM 유량이 변하면서 결합 에너지의 이동이 일어나고 있는데, 이는 SiOC 박막의 화학적 결합 구조가 유량에 따라서 다르게 형성된다고 사료된다.

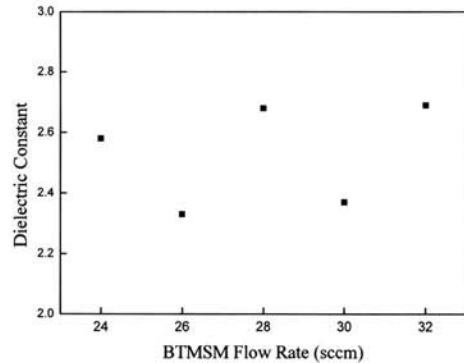


그림 5. 상온 증착된 SiOC 박막의 BTMSM 유량에 따른 유전상수.

Fig. 5. Dielectric constant with various BTMSM flow rates of SiOC film as-deposited.

BTMSM 유량 변화에 따른 1 MHz에서 측정된 유전상수 특성을 그림 5에 나타내었다. BTMSM 유량에 따라서 유전상수가 변하고 있으며, 26 sccm 시료에서 2.32의 가장 낮은 유전상수 값을 나타내고 있다.

BTMSM 유량 변화에 따른 전류 밀도-전계 (J-E) 특성을 그림 6에 나타내었다. 유량이 증가하면서 많은 메틸 (-CH<sub>3</sub>) 그룹들의 기공 형성에 의해 누설전류가 미세하게 증가하는 특성을 보이고 있으며, 그 크기는 대략  $2 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> (1 MV/cm)

수준이었으며, 1.4 MV/cm 정도까지는 SiOC 박막이 파괴되지 않는 항복전압특성을 보였다. 이는 층간 절연막에서 요구되는 전류특성에 별다른 문제가 없는 수치로 사료된다.

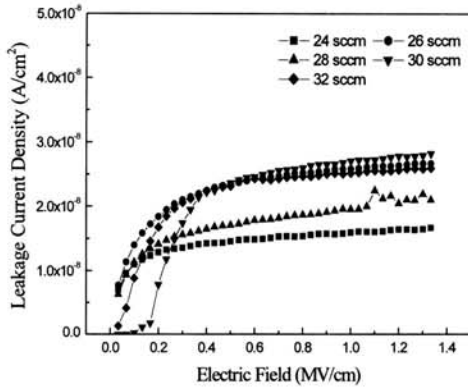


그림 6. 상온 증착된 SiOC 박막의 BTMSM 유량에 따른 누설전류.

Fig. 6. Leakage current with various BTMSM flow rates of SiOC film as-deposited.

#### 4. 결 론

Oxygen gas의 유량을 60 sccm으로 고정시키고 BTMSM 프리커서 유량을 24~32 sccm으로 변화시켜가며 PECVD 방식을 이용하여 상온에서 SiOC 박막을 형성하였다. SiOC 박막의 FTIR과 XPS 분석과 전기적 특성을 분석한 결과 BTMSM 유량이 26 sccm인 시료에서 SiOC 박막의 화학적 이동 현상이 나타났으며, 화학적 결합 구조의 변화가 나타나는 26 sccm 시료에서 우수한 누설전류 특성과 낮은 유전상수 값의 전기적 특성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

[1] M. R. Baklanov and K. Maex, "Porous low

dielectric constant materials for micro-electronics", *Phil. Trans. R. Soc., A*, Vol. 364, p. 201, 2006.

[2] M. Morgen, E. Todd, J. H. Zhao, C. Hu, T. Cho, and P. S. Ho, "Low dielectric constant materials for ULSI interconnects", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol. 30, p. 645, 2000.

[3] 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), p. 1216, 2000.

[4] T. Oh, "Generation of SiOC films by the thermal induction", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 3, p. 1409, 2005.

[5] T. Oh, K. M. Lee, S. T. Ko, K. S. Kim, K. J. Ahn, and C. K. Cho, "Bonding structure of the cross-link in organosilicate films using O<sub>2</sub>/BTMSM precursors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 1517, 2003.

[6] T. Oh, H. S. Kim, S. B. Oh, and M. S. Wo, "Chemical shift determined according to flow rate ratio O<sub>2</sub>/BTMSM by fourier transform infrared spectra and x-ray photoelectron spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 6292, 2003.

[7] C. S. Yang, Y. H. Yu, K. M. Lee, H. J. Lee, and C. K. Choi, "Investigation of low dielectric carbon-doped silicon oxide films prepared by PECVD using methyltrimethoxysilane precursor", *Thin Solid Films*, Vol. 506-507, p. 50, 2006.

[8] J. Xu, C. S. Yang, and C. K. Choi, "Annealing effects on the structural and electrical properties of SiOC(-H) films with low dielectric constant prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 45, No. 1, p. 175, 2004.