

유전상수가 낮아지는 원인과 이온 분극의 효과

오데레사*

청주대학교 반도체설계공학과, 청주 360-764

(2009년 8월 24일 받음, 2009년 9월 8일 수정, 2009년 9월 9일 확정)

SiOC 박막을 BTMSM과 산소의 혼합가스를 사용하여 CVD 방법으로 증착하였다. 박막의 특성은 가스 유량비에 따라서 변하였다. 유전상수는 MIS 구조를 이용하여 C-V 측정법에 의하여 얻었다. 결합의 말단을 구성하는 Si-CH₃ 결합 사이의 공간효과에 의해서 기공이 만들어지며, 기공의 형성에 의해서 박막의 두께가 증가하였다. 그러나 분극의 감소에 의해서 만들어지는 SiOC 박막은 두께가 감소하면서 유전상수도 감소되었다. 열처리 후 유전상수는 수산기의 기화에 의해서 감소되었다. 박막의 두께는 분극의 감소에 의한 유전상수의 감소와 연관이 있었다. 굴절률은 박막의 두께에 반비례하는 경향성이 있으며, 박막의 두께와 굴절률의 경향성은 열처리 후에도 변하지 않았다.

주제어 : 굴절계수, 유전상수, SiOC 박막, 박막의 두께

I. 서 론

SiOC 박막은 반도체 소자의 고속화에 따른 문제점을 해결할 수 있는 차세대 절연막으로 알려져 있다. 고효율 저저항의 게이트 절연막으로 쓰일 수 있으며, 다층 배선 구조에서 층간 절연막으로 쓰일 수 있다. SiOC 박막은 사용되는 프리커서에 따라서 SiCO 라고 부르기도 한다. SiOC 박막이 유전상수가 낮아지는 원인으로는 나노크기의 기공이 형성되어 유전상수가 낮아지거나 분극의 감소가 유전상수를 떨어뜨리는 것으로 보고되고 있다 [1-6]. 이러한 저유전상수를 갖는 박막을 만드는 방법으로는 플라즈마를 사용하는 CVD (chemical vapor deposition, 화학적 증착) 방법이 우수한 특성을 갖는 SiOC 박막을 만들 수 있는 것으로 알려져 있다. 나노 기공은 물론 분극의 감소를 유도할 수 있고 다양한 조건에서 SiOC 박막을 만들어 낼 수 있는 특성이 있는 CVD 방법의 장점이 있을 뿐만 아니라 분극의 감소에 의하여 생성된 SiOC 박막의 경우, 물리적 기계적인 특성의 우수함이 알려지면서 차세대 절연막으로 SiOC 박막이 기존에 사용되어온 절연막으로 SiO₂를 대신할 것으로 예측하고 있다 [7-8]. 그 밖에도 유기 박막 트랜지스터의 게이트 절연막 혹은 유연성 있는 유기박막 반도체 소자의 적용가능성 등 그 적용 범위가 넓어지면서, 많은 분야에서 연구가 이루어지고 있는 실정이다. SiOC 박막의 구조는

말단의 강한 결합인 Si-CH₃의 알킬그룹에서 얼마나 많은 헤리가 이루어지느냐에 따라서 박막의 결정구조가 달라지게 되며, 프리커서가 해리되고 재결합되는 과정에서 친핵성반응이 일어나게 되면 유전상수가 더욱 낮아지는 우수한 특성의 절연특성이 얻어진다 [9-11]. 하지만 아직도 유전상수가 낮아지는 원인에 대한 원인 규명은 뚜렷하게 나타나 있지 않고 있으며, 특히 기계적인 특성이 우수한 CVD방법에 의한 SiOC 박막의 연구는 더 많은 관심을 갖고 있는 실정이다.

본 연구에서는 SiOC 박막이 유전상수가 낮아지는 원인에 대하여 조사하기 위해서 굴절률과 두께를 조사하였으며, 유전상수를 구하고 유전상수와 박막의 두께 사이의 상관성에 대하여 조사하였다. 그리고 SiOC 박막이 분극이 낮아지는 특성과 유전상수가 낮아지는 원인에 대하여 조사하여 SiOC 박막이 낮은 유전상수를 갖는 최적의 조건을 유도하였다.

II. 실험

저유전 상수를 갖는 SiOC 박막은 p-type (100) Si 기판 위에 bistrimethylsilymethane (BTMSM)과 산소의 혼합 가스를 사용하여 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법

* [전자우편] teresa@cju.ac.kr

에 의해서 증착되었다. 증착시 RF파워는 13.56Mhz에서 450W이고 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 박막이 증착되었다. 산소의 유량은 60 sccm으로 고정하였으며, BTMSM의 유량은 42 sccm~60 sccm까지 변화시키면서 증착하였다. 샘플의 번호는 BTMSM의 유량에 따라 42~60으로 나타내었다. 개스 라인은 증착이 이루어지는 동안 35도를 유지하면서, 10초 동안 증착하였다. 500℃에서 30분간 열처리 공정을 실시하였다. 유전상수는 MIS구조 (Al/SiOC film/Si)를 이용하여 반도체파라미터 분석기(4156A)를 이용하여 측정하였다. 두께와 굴절률은 증착반도체센터의 엘립소미터(uvsel/fpd-12, Horiba Jobin Yvon)를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)은 유량변화에 따른 SiOC 박막의 굴절계수(n)

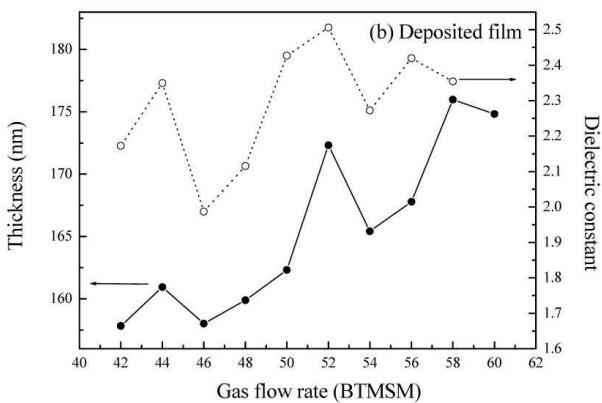
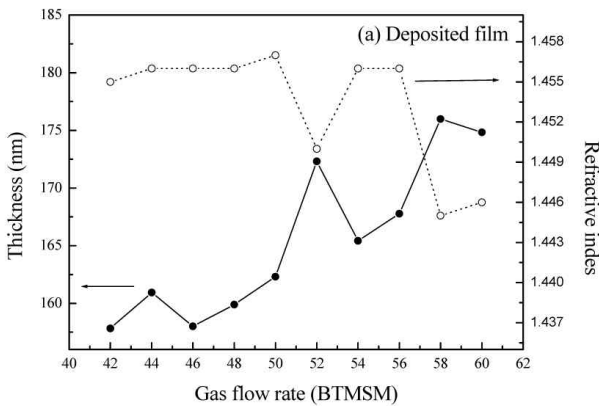


Figure 1. SiOC thin films with various flow rate ratios, (a) Refractive index and thickness, (b) Dielectric constant and thickness.

와 두께변화를 나타내고 있다. 굴절계수는 열처리 후 감소하였으나, 유량비가 증가할수록 증가하고 있다.

굴절계수의 변화량은 열처리 후 플라즈마 증착에 의한 증착되는 동안 알킬기와 하이드록실기의 조합에 의해서 분

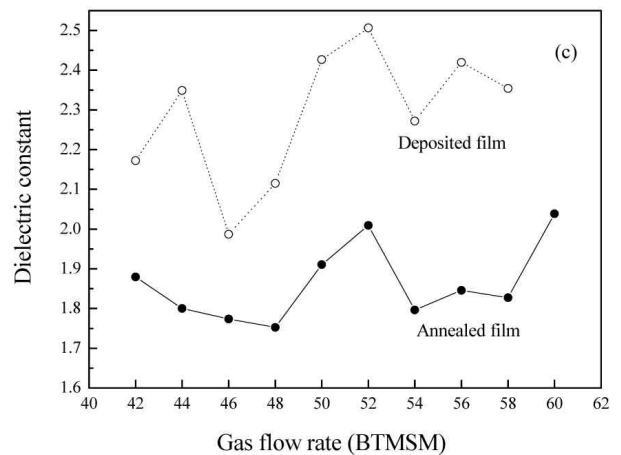
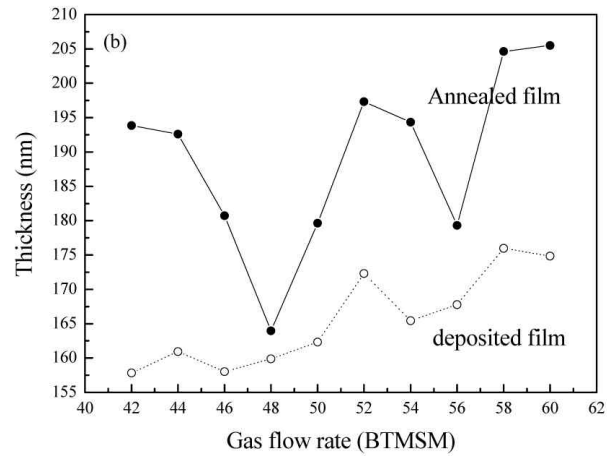
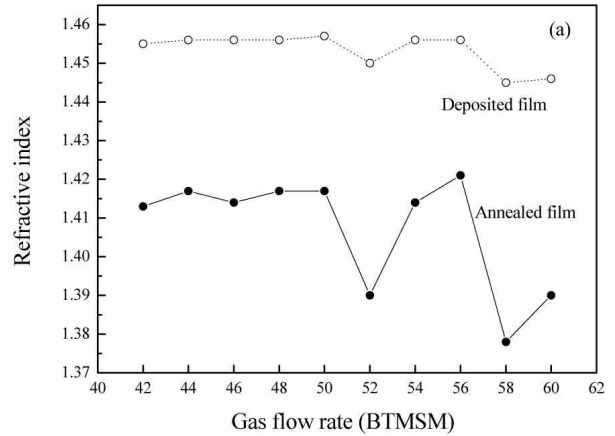


Figure 2. Annealed SiOC thin films, (a) Refractive index, (b) Thickness, (c) Dielectric constant.

극성을 갖지 않는 박막이 만들어지는 구간을 알 수 있도록 유량 비를 달리하여 SiOC 박막을 증착하였다. Fig. 1(b)에서 박막의 두께와 유전상수와의 관계는 서로 비례하는 경향성이 보인다.

열처리 효과에 대하여 알아보기 위해서 증착한 박막과 열처리가 끝난 박막에 대하여 비교하였다. Fig. 2(a)의 굴절률을 열처리 후에 감소하였지만 Fig. 2(b)의 박막의 두께는 열처리 후에 오히려 증가하였다. SiOC 박막은 열처리 후에 박막의 밀도는 증가하면서 굴절률은 감소하게 된다. 굴절률의 감소는 두께가 증가하는 효과로 나타나며 열처리한 박막과 증착한 박막 사이에서 굴절률과 두께의 관계가 서로 반대의 경향성을 나타내는 것은 Fig. 1(a)에서와 같다. Fig. 1(a)에서는 굴절률이 크면 두께가 감소하고 굴절률이 작으면 두께는 증가하는 성향은 Fig. 2와 일치한다. Fig. 1(a)의 굴절률과 두께 사이의 관계는 서로 반비례하는 경향성이 있다. Fig. 2(c)에서는 증착한 박막과 열처리한

박막의 유전상수를 보여주고 있다. 유전상수는 열처리를 하게 되면 급격히 줄어드는데 유량에 따른 유전상수의 경향성은 증착한 박막과 열처리한 박막에서 거의 유사한 특성을 보여주고 있다.

Fig. 3(a)는 열처리 후 박막의 SiOC 박막의 특성을 나타낸다. 열처리한 SiOC 박막은 두께의 변화에 대하여 굴절률의 변화가 반비례하는 경향성이 나타나고 있다. 이러한 특성은 Fig. 1(a)의 증착한 박막의 경우와 일치한다. Fig. 3(b)의 유전상수와 박막의 두께 사이의 관계는 서로 비례하는 경향성이 보인다. 이러한 특성 역시 Fig. 1(b)에서의 특성과 유사하다. SiOC 박막은 열처리 후 유전상수가 감소하였으며, 굴절률도 감소하였다. 유량비에 따른 변화를 살펴보면, 유전상수가 낮아지는 곳에서 굴절률의 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 4(a)는 유전상수가 낮게 나타나는 48번 샘플에 대하여 열처리 후 캐패시턴스를 비교하였으며, 열처리 후 커패시턴스가 감소하였다. Fig. 4(b)와 Fig. 4(c)에서의 점선은 미분값을 나타내고 있으며, Fig. 4(d)에서는 열처리 후의 결과에 대하여 미분치를 비교해 놓았다. 열처리 후의 미분치의 높이가 작고 반쪽 폭이 증가한 이유는 분극의 감소로 인한 이온의 효과가 감소함으로 인하여 커패시턴스가 감소하고 있음을 알 수 있게 한다. SiOC 박막의 유전상수는 전자와 이온에 의한 분극효과에 의해서 영향을 받는데 주로 이온에 의한 효과가 유전상수에 주로 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 상대적으로 유전상수에 영향을 주는 전자의 감소효과는 찾아내기 어렵지만 Fig. 4(d)에서처럼 이온의 효과가 감소함에 따라서 상대적으로 전자의 효과가 커지기 때문에 미분 값의 중심이 음의 영역으로 이동한 것을 알 수 있다. 즉 유전상수가 클 때는 전자의 효과가 무시

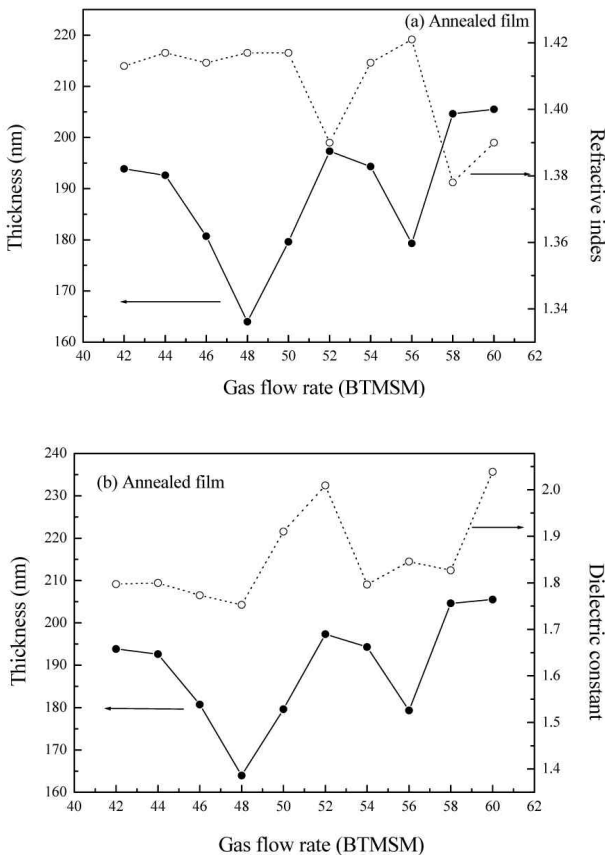
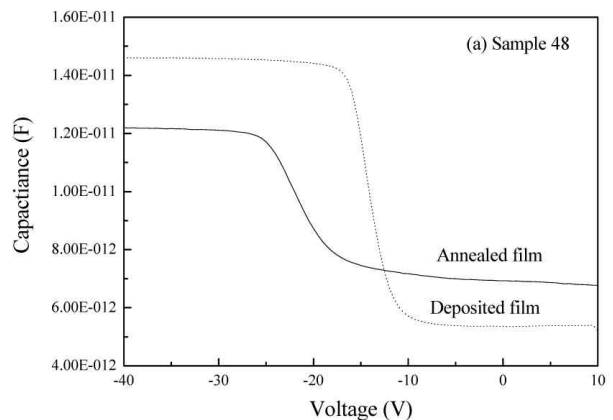


Figure 3. Annealed SiOC thin films, (a) Thickness and refractive index, (b) Thickness and dielectric constant.



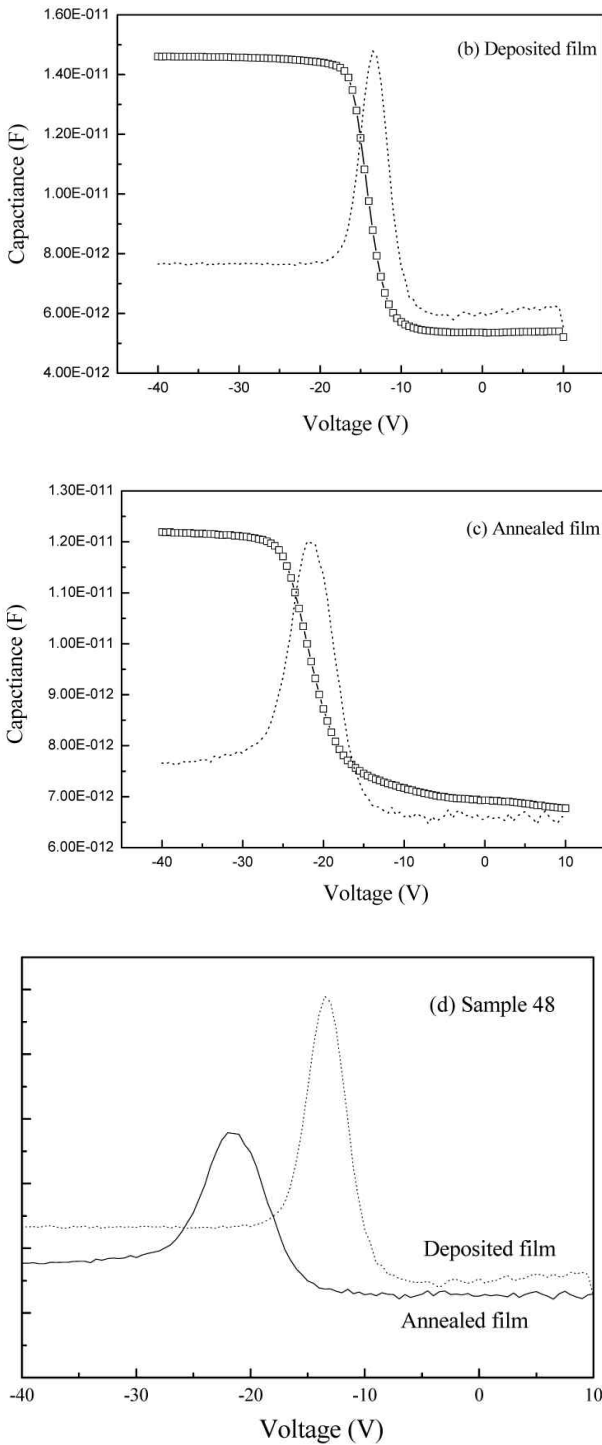


Figure 4. Capacitance of sample 48 with the lowest dielectric constant, (a) Comparison of the after annealing process, (b) Capacitance and a differential coefficient at the deposited film, (c) Capacitance and a differential coefficient at the annealed film, (d) Comparison of the differential coefficient after annealing process.

되었으나 유전상수가 낮아질수록 전자의 효과를 무시할 수 없으며, 전자의 거동을 주의 깊게 살펴볼 필요성이 있음을 시사하고 있다. 그러나 이때 전자의 거동 역시 유전상수가 낮다는 사실을 전제로 하고 있으므로 전자의 영향도 유전상수가 낮은 물질특성에 맞게 작용하게 될 것이다 [12].

IV. 결 론

CVD 방법에 의한 SiOC 박막이 유전상수가 낮아지는 원인에 대하여 많은 연구가 있어왔으나, 명확한 해석은 이루어지지 않고 있었다. SiOC 박막의 유전상수가 낮아지는 원인과 박막의 두께 사이의 관계에 대하여 연구하였으며, 굴절률 사이의 상관성에 대하여도 연구하였다. SiOC 박막 두께와 굴절률 사이의 관계는 반비례하는 경향성이 나타났으며, 유전상수가 낮은 박막에서 굴절률은 증가하였다. 박막의 두께가 감소할수록 유전상수가 낮았다. 이온에 의한 효과가 감소할수록 박막의 링크 구조는 치밀해지면서 박막의 두께는 감소하였으며, 이온의 감쇄 효과는 유전상수를 낮추는 효과를 유도하게 되었다. 두께의 감소는 굴절률의 증가와 함께 유전상수가 낮아지는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] A. Grill, *Diamond and Related Materials*, **10**, 234 (2001).
- [2] A. Grill and D. A. Neumayer, *J. Appl. Phys.* **94**, 6697 (2003).
- [3] Saravanapriyan Sriraman, Eray S. Aydil, and Dimitrios Maroudas, *IEEE TRANSACTION ON PLASMA SCIENCE*, **30**, 112 (2002).
- [4] 오테레사 대한전자공학회, **43**, 322 (2006).
- [5] Doo Sik Kim and Demetre J. Economou, *IEEE TRANSACTION ON PLASMA SCIENCE*, **30**, 126 (2002).
- [6] Kostya Ostrikov, E. Tsakadze, Jiang Ning, Z. Tsakadze, Long Jidong, R. Storer, and Shuyan Xu, *IEEE TRANSACTION ON PLASMA SCIENCE*, **30**, 128 (2002).

- [7] Teresa Oh, Kwang-Man Lee, Sung-Teak Ko, Kyung Sik Kim, Khi-Jung Ahn, and Chi Kyu Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1517 (2003).
- [8] R. Navamathavan, Chang Young Kim, Heang Seuk Lee, Jong-Kwan Woo, Young hun Yu, Chi Kyu Choi, and Heon Ju Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **55**, 227 (2009).
- [9] G. Galli and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **62(5)**, 555 (1999).
- [10] M. A. Tamor and C. H. Wu, 1990, *J. Appl. Phys.* **67(2)**, 1007 (1990).
- [11] Jae yeong Heo, Hyeong Joon Kim, Jeong Hoon Han, and Jong Won Shon, *Thin Solid Films*, **515**, 5035 (2007).
- [12] Teresa Oh, *J. Korean Phys. Soc.* **52**, 528 (2007).

Origin of Decreasing the Dielectric Constant and the Effect of Ionic Polarization

Teresa Oh*

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

(Received August 24, 2009, Revised September 8, 2009, Accepted September 9, 2009)

SiOC film was deposited by the chemical vapor deposition using BTMSM and oxygen mixed precursor. The characteristic of SiOC film varied with increasing of the gas flow rate ratios. The dielectric constant was obtained by C-V measurement using the structure of metal/SiOC film/Si. The space effect due to the steric hindrance between alkyl group at terminal bond of Si-CH₃ made the pores, and increased the thickness. However, the SiOC film due to the lowering of the polarization decreased the thickness and then decreased the dielectric constant. After annealing process, the dielectric constant decreased because of the evaporation of the OH or H₂O sites. The thickness was related to the lowering of the dielectric constant by the reduction of the polarization and the thickness decreased with the decrease of the dielectric constant. The refractive index was in inverse proportion to thickness. The trends of the thickness and refractive index did not change after annealing.

Keywords : Refractive index, Dielectric constant, SiOC film, Electron deficient group

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