

## SiOCH 박막의 열처리에 대한 안정성 검토

박용현<sup>\*</sup>, 김민석, 황창수<sup>\*</sup>, 김홍배  
공군사관학교<sup>\*</sup>, 청주대학교

### An inspection of stability for annealing SiOCH thin film

Yong-Heon Park<sup>\*</sup>, Min-Seok Kim, Chang-Su Hwang<sup>\*</sup>, Hong-Bae Kim  
Korea Air Force Academy, CheongJu Univ.

**Abstract :** p-type(100) Si 위에 BTMSM과 산소를 혼합한 전구체를 가지고 PECVD 방법을 사용하여 저유전상수를 갖는 SiOCH막을 형성하였다. 알루미늄 전극을 구현한 MIS (Al/SiOCH/p-si(100)) 구조의 커패시터를 가지고 C-V 특성을 측정하여 유전상수를 계산하였다. 상온에서 증착된 SiOCH 박막의 유전상수는 450°C에서 30분 동안 열처리 후 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타냈으며, 상온 및 대기압에서 공기 중에 노출시켜 자연 산화과정을 겪은 후에 각각의 유전상수는 전체적으로 증가하였지만, 열처리한 박막이 상대적으로 경시효과(aging effects)에 대하여 안정화된 것을 확인하였다.

**Key Words :** SiOCH, BTMSM, Low-k, C-V characteristics

### 1. 서 론

Device가 초대규모집적회로(Ultra Large Scale Interation : ULSI)로 발전하면서 chip size도 계속해서 축소하는 추세이다. 그에 따라 트랜지스터들 사이에 기본소자의 크기가 지속적으로 감소하고, 복잡한 다층배선구조로 밀집하면서 기생커플링효과(parasitic coupling effect) 문제가 발생하였다. 이러한 효과는 RC시정수(RC delay time)의 증가와, 신소간섭(cross talk noise)을 발생시키고, 전력손실(power dissipation) 증가와 같은 문제점을 발생시켜 고속화에 대한 장애요인으로 대두되고 있다[1,2].

이러한 문제를 해결하기 위하여 현재 사용되고 있는 Al 배선을 전기저항이 낮은 Cu 배선으로 교체하고, 배선 사이의 정전용량(C)을 줄이기 위해 저유전상수(Low-k)를 갖는 새로운 층간절연(Interlayer Dielectric : ILD) 물질 개발이 요구된다[3].

특히 여러 가지 저 유전율질 중에서도  $\text{SiO}_2$  박막의 특성을 그대로 가지고 있으면서 저유전상수를 갖는 SiOCH (Siliconoxycarbides) 박막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[4]. 본 연구에서는 p-형 실리콘 기판위에 증착된 Low-k SiOCH 박막의 저 유전특성을 조사하였고, 실용에서 문제가 되는 자연산화 반응을 확인해 보았다.

### 2. 실 험

본 연구에서는 p-type (100) Si기판에 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법을 이용하여 SiOCH 박막을 증착하였다. PECVD 시스템은 P-5000 시스템을 사용하였으며 초기 진공도를  $1 \times 10^{-6}$  Torr까지 배기하였다. 증착에 사용된 전구체는 실리콘(Si)과 탄소(C) 원자를 함께 포함하는 BTMSM(Bistrimethylsilylmethane)를 사용

하였다. 상온에서 액체 형태로 존재하는 BTMSM이 담긴 bubbler를 실리콘 bath에 담아 아르곤(Ar) 가스를 이송가스로 사용하여 전구체를 반응챔버로 이동시켰으며, 또한 SiOCH 증착시 반응가스로 산소( $\text{O}_2$ ) 가스를 BTMSM 전구체와 혼합하여 사용하였다. 박막 증착은 실온으로 하였으며 기판온도를 100°C로 맞추어 실시하였다. 작업 진공도는 3 Torr를 유지하였고, 증착에 필요한 에너지원으로 13.56 MHz의 RF를 450 W로 인가하였으며, 샤워 헤드(shower head)와 기판과의 거리는 반복 측정 결과로써 500mils (12.7mm)로 설정하였다. 증착 변수로 이용한 BTMSM 전구체의 유량비는 고유량에 대한 박막의 특성을 알아보기 위하여 42 sccm ~ 60 sccm까지 2 sccm씩 변화시켰으며, 반응 가스로 사용한 산소의 유량은 60 sccm으로 일정하게 유지하였다. 실온에서 BTMSM 전구체 유량비에 따라 증착된 SiOCH 박막들의 후 열처리에 따른 전기적인 특성 영향을 조사하기 위해서 열처리를 실시하였다. 열처리 온도는 200°C, 300°C, 400°C, 500°C에서 실험해 본 결과 400~500°C 사이에서 가장 안정적인 박막의 성질을 갖는 것으로 판단됨에 따라 450°C로 30분 동안 진공 상태에서 열처리를 실시하였다.

SiOCH 박막의 유전상수를 측정하기 위하여 400 μm 금속 dot 마스크를 이용하여 알루미늄(Al) 전극을 구현한 MIS(Al/SiOCH/p-si(100)) 구조의 커패시터를 제작하여 정전용량-전압 (C-V) 특성을 측정하였다. C-V 측정은 HP4284A 1MHz LCR meter를 이용하여 측정하였다. 또한 측적상태의 정전용량 값과 두께 그리고 면적을 이용하여 SiOCH 박막의 유전상수 값을 계산하였고, SiOCH 박막의 경시효과(Aging effect)를 확인하기 위하여 제작된 시편을 상온 및 대기압에서 3개월 간 공기 중에 노출시켜 자연 산화과정을 겪게 한 전과 후의 유전상수를 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 제작된 MIS(AI-SiOCH-p형Si(100)) 구조에 대한 상온에서의 C-V 특성 곡선과 (b) 450°C에서 30분 동안 열처리 후 C-V 특성 곡선을 나타내고 있다. 상온증착 시료에서는 BTMSM 전구체의 유량변화에 대한 시편 커파시턴스 최대값의 변화는 4 pF 정도이고 열처리 후의 시료는 2 pF 정도로 측정되었다.

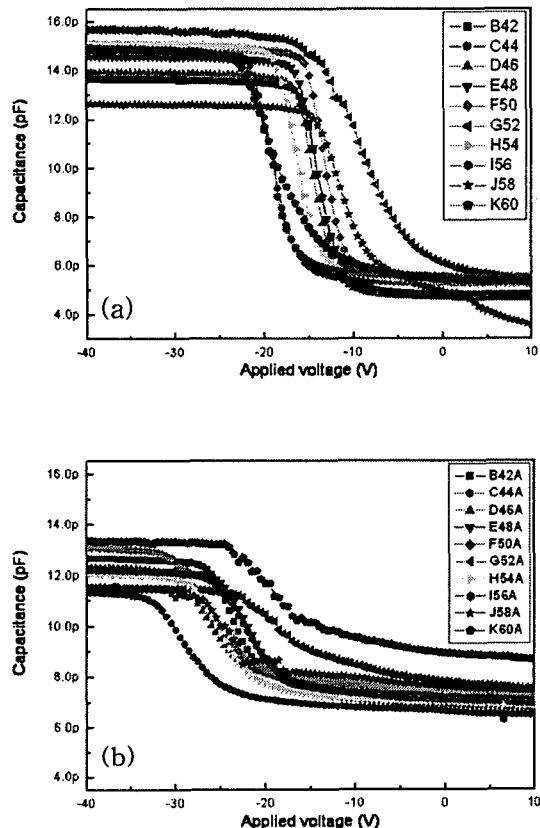


그림 1. Capacitance with various BTMSM Flow Rates (square:42sccm, pentagon:60sccm at 1MHz.) (a) as-deposited and (b) annealed.

표1은 BTMSM 전구체 유량 변화에 대한 유전상수의 경시효과를 나타내고 있다. 상온에서 박막을 형성한 시료와 450°C에서 30분 동안 후 열처리한 시료를 제작하였다. 또한, 각각 제작된 시료를 상온 및 대기압에서 3개월 간 공기 중에 노출시켜 자연 산화과정을 겪게 한 시료의 C-V 특성을 측정하였다. 처음 상온에서 제작한 SiOCH 박막의 평균 유전상수는 2.27(13)이었으나 열처리 후 2.07(18)로 감소하였다. 이러한 결과는 열처리에 의하여 증착된 BTMSM 분자들의 메틸기가 해리 및 재결합 과정을 통하여 SiOCH 박막의 결합구조 내의 자유공간을 증가시키는 방향으로 진행되어 유전상수가 낮아지는 것으로 이해되었다. 그리고 상온에서 증착하여 자연 산화과정을 겪은 기료의 평균 유전상수는 2.48(27)로 0.2정도 증가하였으며,

후 열처리된 시료는 2.15(25)로 0.1정도 증가하였다.

표 1. Dielectric constant of BTMSM Flow Rate and annealing effect, aging effect at 1MHz.

	Standard as-depo	Standard Anneal	passage as-depo	passage Anneal	비교
BT42	2.10	2.21	2.26	2.26	
BT44	2.29	1.98	2.96	2.47	
BT46	2.07	2.00	2.57	2.42	
BT48	2.28	1.80	2.59	2.12	
BT50	2.33	1.97	2.92	2.57	
BT52	2.43	2.04	3.01	2.23	
BT54	2.33	2.11	2.49	2.02	
BT56	2.30	1.97	2.98	2.23	
BT58	2.13	2.13	2.38	2.17	
BT60	2.44	2.47	2.86	2.90	
Average	2.27±13	2.07±18	2.48±27	2.15±25	
Standard deviation	1.30E-01	1.80E-01	2.75E-1	2.57E-01	

\* Standard (처음 제작된 시료)

\* Passage (3개월 간 자연 산화 과정을 겪은 시료)

### 4. 결론

SiOCH 박막의 형성 후 문제가 될 수 있는 자연산화를 확인해본 결과 상온 및 대기압에 노출된 후에 유전상수가 전체적으로 증가하였다. 하지만 공기 중에 노출된 시간에 관계없이 열처리 후에 유전상수가 낮아지는 것은 열처리한 박막이 상대적으로 경시효과에 대하여 안정화되어 있는 것으로 열처리 공정이 자연산화에 더 유리한 것을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구 결과임.

### 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.