

# SiOC 박막의 화학적 특성과 전기적인 특성에 대한 차이점에 관한 연구

오데레사

청주대학교 반도체설계공학과, 청주 360-764

(2008년 12월 8일 받음, 2009년 1월 21일 수정, 2009년 1월 21일 확정)

층간 절연막으로써 연구되고 있는 SiOC 박막의 화학적 변화에 대하여 살펴보았다. SiOC 박막의 형성은 알킬기와 수산기에 의한 극성분자의 조합에 의해 무분극성의 박막을 형성할 수 있고 무분극성에 의한 비정질 구조를 형성함으로써 유전상수의 감소를 유도할 수 있다. 박막의 화학적인 특성은 이온의 변화에 의한 결정구조의 변화로 결정할 수 있고, 화학적인 변화의 분석은 FTIR 에 의한 탄소함량변화로부터 무분극성의 영역을 유추해 내었다. 전기적인 특성은 박막 내에서의 전자의 특성을 알아보는 것으로서 화학적인 특성과 반드시 일치하는 것은 아니다. 유량변화에 따른 SiOC 박막의 전기적인 특성을 분석함으로써 화학적 특성의 변화와 어느 정도 상관성이 있는지를 조사하였다. SiOC 박막은 열처리 후 대체로 누설전류가 증가하는 것으로 나타났다 특히 탄소의 함량이 급격히 증가하는 샘플이 존재하였다. 그러나 탄소의 함량이 증가하였으나 누설전류는 상대적으로 작게 나타나는 것으로 보아 화학적인 관점에서 탄소의 증가는 박막의 구조변화에 따른 효과로 직접 전류에 기여하지 않는다고 볼 수 있다.

주제어 : 화학적 특성, 전기적인 특성, 탄소함량, 접촉각, 누설전류

## I. 서 론

최근 반도체 소자의 소형화에 따라서 기존의 절연막으로 사용되어 오던 산화규소(SiO<sub>2</sub>)보다 저항을 줄여 유전율(k 값)을 크게 낮추고 90nm 이하 공정에 이용될 수 있는 신소재 개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다 [1-7]. 층간 절연막으로 알려진 low-k 물질은 제조 방법에 따라 SOD(spin on deposition)방법과 CVD(chemical vapor deposition, 화학기상증착법)방법이 있다. SiOC 박막의 연구는 크게 CVD방법으로 SiOC 박막을 만들기 위해서 사용되어지는 가스 프리커서에 대한 연구와 장비에 대한 연구 개발이 주를 이룬다고 볼 수 있다 [8-10]. SiOC 박막의 연구개발에 있어서 중요한 박막의 형성 메카니즘이나 유전상수가 낮아지는 원인에 대한 정확한 분석은 아직도 부족한 부분이 많은 것으로 연구자들이 풀어야 할 숙제로 남아있다. SiOC 박막은 증착과정을 거치면서 박막의 결합구조는 거의 결정이 되며, 열처리 과정을 거치면서 박막의 강도가 좋아지거나 유전상수가 더 낮아지는 특성이 있는 것으로 알려져 있으나 전기적인 특성에 대한 연구가 많이 미흡하

다 [11-14]. 대부분의 절연박막에 대한 연구에서 유전상수 측정 데이터는 많은데 누설전류를 측정하고 평가하는 데이터는 찾아보기 드물다.

본 논문에서는 유전상수이외에 실제 디바이스제작에 사용되기에 중요하게 다루어져야 할 전기적인 특성을 분석하는데 있어서 화학적인 변화에 따른 결합구조의 변화와의 상관성을 분석함으로써 열처리 후 박막의 전기적인 특성의 변화를 관찰하였다.

## II. 실 험

SiOC박막은 p-type(100)Si 기판 위에 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법에 의해서 증착되었다. 증착시 RF파워는 13.56MHz에서 450W이고 bistrimethylsilymethane (BTMSM)과 산소의 혼합 가스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 박막을 증착하였다. 산소의 유량은 60sccm으로 고정하였으며, BTMSM의 유량은 22sccm~33sccm까지 변화시키면서 증착하였다. 기

\* [전자우편] teresa@cju.ac.kr

체를 흘려보내는 라인은 증착이 이루어지는 동안 35°C를 유지하면서, 10초 동안 증착하였다. BTMSM 프리커서는 어플라이 머티리얼사의 P5000을 이용하였다. 증착 후 박막은 진공 챔버 내의 500도 분위기에서 30분간 열처리를 하였다. SiOC 박막의 표면의 특성 변화는 유량비를 변화시키면서 증착한 박막표면의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared, Galaxy 7020A) 분석기를 이용하였다. 박막의 굴절률은 632.8 nm 의 소스를 갖는 엘립소미터를 사용하여 측정하였다. C-V 측정은 전극공정을 거쳐서 MIS구조 (metal/SiOC박막/기판)를 만들고 1MHz에서 HP4284A분석기를 이용하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 여러 가지 유량에 따른 SiOC 박막의 650~4500  $\text{cm}^{-1}$ 영역에서 FTIR 데이터를 보여주고 있다. 산소의 유량은 60 sccm으로 고정되어 있으며, BTMSM의 유량은 22sccm~33sccm으로 샘플 넘버로 사용하였다. 화학적 변화는 이온의 분극효과를 측정할 수 있는 파라미터로서 BTMSM의 유량 증가에 따라서 변화가 거의 일어나지 않아 보인다. 이러한 FTIR 데이터는 디컨벌루션에 의한 탄소의 함량비를 비교함으로써 성분비에 따른 박막의 특성 변화를 찾아낼 수 있다 [3, 5]. Fig. 2는 이렇게 각각의 샘플마다 디컨벌루션을 실시하여 탄소의 함량비를 계산한 결과를 보여주고 있다.

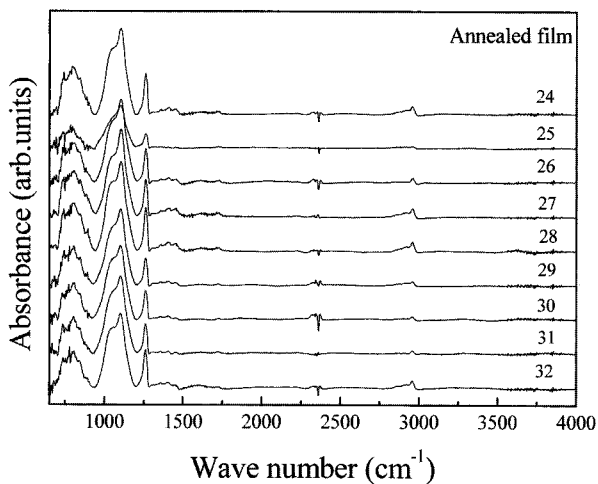


Figure 1. FTIR spectra of 650~4500  $\text{cm}^{-1}$  of SiOC film with various flow rate ratios.

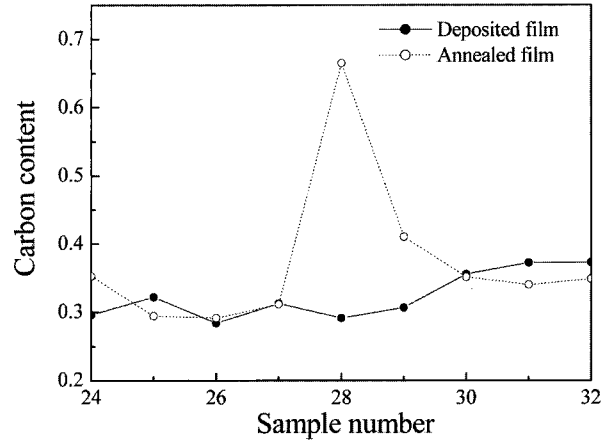


Figure 2. Carbon content of SiOC film with various flow rate ratios.

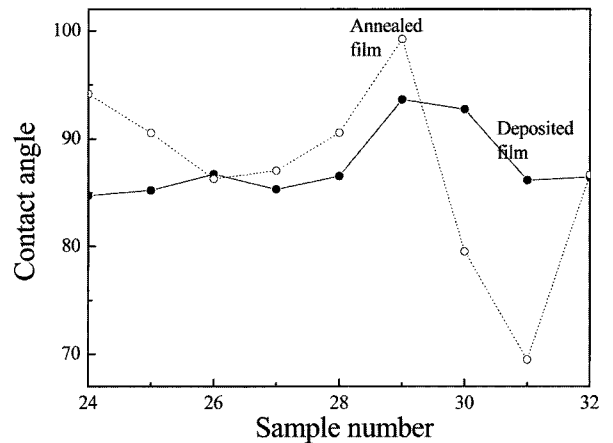


Figure 3. Contact angle of SiOC film with various flow rate ratios.

탄소의 함량비는 열처리 후 28번 샘플에서 크게 변화가 있음을 알 수 있다. 28번 샘플에서 상대적인 탄소의 함량비가 크게 증가하였다.

Fig. 3은 알킬기의 증가에 따른 SiOC 박막의 접촉각을 나타내고 있다. 증착한 박막과 열처리한 박막의 접촉각의 특성 변화가 유사하고 특히 28번 샘플을 기준으로 왼쪽은 편차가 적고 오른쪽은 편차가 심하여 SiOC 박막이 서로 다른 화학적 특성을 갖고 있음을 알 수 있다. 27번과 28번 샘플의 접촉각은 매우 작으며, 알킬기와 수산기의 조합에 의해 형성되는 박막에서 중간적인 특성을 갖는 hybrid 유형의 박막이라 볼 수 있다. 접촉각과 누설전류는 연관성이 있으며, 31번 샘플의 열처리 후 샘플의 접촉각이 급격히 낮아지는 특이성에 대하여는 Fig. 6의 누설전류에 관한 실험 결과에서 설명한다.

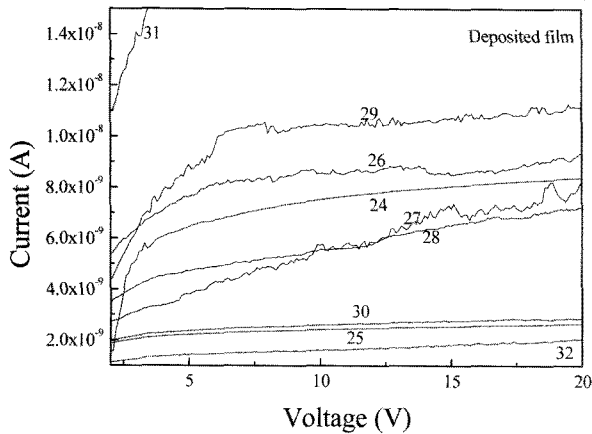


Figure 4. Current of as deposited SiOC film with various flow rate ratios.

Fig. 4는 여러 가지 유량비에 따라서 증착한 SiOC 박막의 전기적인 특성을 측정된 결과를 보여주고 있다. BTMSM 유량비가 증가할수록 전류는 점점 작아지다가 다시 증가하고 있다.

Fig. 5는 열처리 후 박막의 전기적인 특성을 측정된 결과를 보여준다. 샘플 27번과 28번에서 전류가 가장 낮게 나타났다. 유량비에 따라서 수산기와 알킬기에 따른 분극성을 갖는 샘플들은 누설전류의 크기가 증가하였으며, 분극성이 적은 샘플 27번과 28번은 분극이 작거나 없음으로 인한 이상적인 비정질절정구조를 갖으면서 누설전류가 작아진 것으로 볼 수 있다. 특히 이러한 특성은 열처리를 실시한 뒤에 더욱 뚜렷이 나타났다.

Fig. 6은 전류변화 및 절대적인 크기를 분석하기 위해서 열처리 전후의 전류변화를  $V=10V$ 인 경우에 대하여 나타내었다.

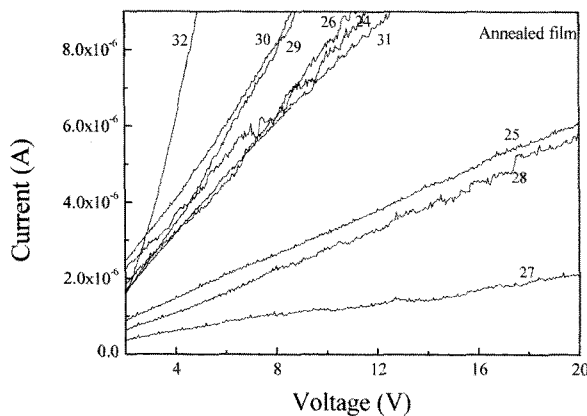


Figure 5. Current of the annealed SiOC film with various flow rate ratios.

열처리 후 SiOC 박막은 대체적으로 누설전류가 증가하였으며, 특히 30번과 31번은 증착했을 때는 누설전류가 가장 작았지만 열처리 후 누설전류가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. SiOC 박막은 열처리공정이 중요하게 다루어지므로 이러한 박막은 절연막으로써 나쁜 영향을 주는 것으로 판단할 수 있다. 반면에 27번과 28번 샘플은 열처리를 통하여 상대적으로 누설전류가 다른 열처리한 박막에 대항 크게 감소하고 있다. 이러한 특이한 특성은 Fig. 2의 화학적인 변화로서 탄소함량변화에서도 뚜렷이 나타났으며, 열처리한 다음 탄소의 함량이 크게 증가한 원인은 결합구조의 변화를 준 것으로서 탄소함량의 증가에 따라서 전류도 증가한다고 볼 수 없다. 그러므로 SiOC 박막이 원래  $SiO_2$  내에 적은 양의 탄소를 포함하여 유전상수를 낮게 한다는 근본 취지에 적합한 절연막이라 할 수 있다. 유기물인 BTMSM 프리커서의 유량이 많은 박막에서 누설전류는 크게 증가하였다. Fig. 3의 결과와 비교하면 접촉각이 작은 곳에서 누설전류가 낮아지는 경향성이 있다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 3에서 열처리한 31번 샘플의 접촉각이 급격히 작아졌는데 Fig. 6에서 열처리한 31번 샘플 역시 상대적으로 누설전류가 작아진 것을 확인할 수 있다.

SiOC 박막은 유량비에 따른 증착과정에서 알킬기와 수산기의 상대적인 화학적인 작용에 의해 유기물, 하이브리드, 무기물의 특성을 갖는 분극성을 나타낸다. 유기물과 무기물의 중간적인 성격을 갖는 하이브리드 유형은 무분극성을 갖으면서 이상적인 저유전 상수 물질에 적합한 특성을 가지며, 전기적인 측정으로부터 누설전류가 가장 작게 나타났다. FTIR 분석은 박막의 이온변화에 의한 화학적인 변

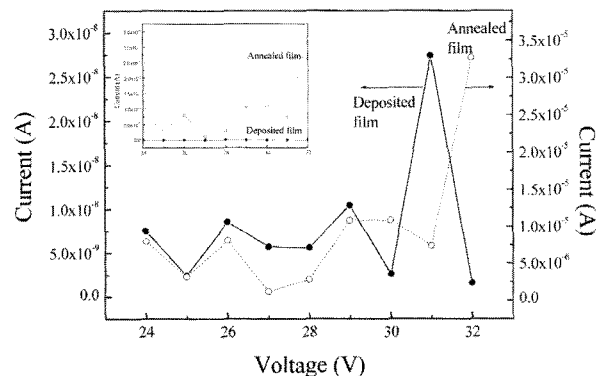


Figure 6. Variation of leakage current of SiOC film with various flow rate ratios.

화를 주로 관찰할 수 있으며, 화학적 변화의 경향성은 화학적 이동이나 상대적인 함량비를 계산함으로써 SiOC 박막의 화학적 특징을 구별할 수 있었다. 전자분극의 특성은 전기적인 특성분석을 통하여 분석하였으며, 열처리를 함으로써 증가하는 것을 확인하였다.

#### IV. 결 론

SiOC 박막은 BTMSM의 알킬기를 포함한 프리커서와 수산기를 제공할 수 있는 산소의 혼합가스에 의해 증착되고 이러한 극성을 갖는 가스에 의해 분극성이 강한 박막이 형성되기도 하고 분극성이 없는 박막이 만들어지기도 한다 [15]. 이온에 의한 분극성은 열처리 후 감소되며, 전자에 의한 분극은 열처리 증가되어서 누설전류가 다소 증가하기도 한다. 분극성에 의한 유기물, 하이브리드, 무기물의 특성을 갖는 SiOC 박막은 이러한 여러 가지 유형 때문에 분석하기가 까다로울 수 있으나 이러한 특성을 잘 이용하면 전기적으로나 기계적, 화학적, 물리적으로 우수한 특성을 갖는 저유전 박막을 만들 수 있는 가능성 있는 우수한 절연막으로 평가받을 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

“이 논문은 2007년 교육인적자원부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임” (KRF-2007-331-D00247)

#### 참고문헌

[1] R. Navamathavan and C. K. Choi, Journal of the Korean Physical Soc. **48**, 1675 (2006).

- [2] A. Grill and D. A. Neumayer, J. Appl. Phys. **94**, 6697 (2003).
- [3] T. Oh, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1409-1413 (2005).
- [4] K. Lee and J. Yu, Surface Science **589**, 8 (2005).
- [5] T. C. Chang, P. T. Liu, Y. S. Mor, S. M. Sze, Y. L. Yang, M. S. Feng, F. M. Pan, B. T. Dai, C., and Y. Chang, J. Electrochem. Soc., **146**, 802 (1999).
- [6] J. C. Lee and Y. J. Kim, Journal of the Korean Vacuum Society, **17**, 189 (2008).
- [7] T. Oh, IEEE transactions on Nanotechnology, **5**, 23 (2006).
- [8] J. Widodo, W. Lu, S. G. Mhaisalkar, L. C. Hsia, P. Y. Tan, L. Shen, and K. Y. Zeng, Thin Solid Films, **462-463**, 213 (2004).
- [9] T. Oh, Journal of the Korean Physical Society, **51**, 528 (2006).
- [10] Li Ding Yu, Sun Lei, Zhang Sheng Dong, Wang Yi, Liu Xiao Yan, and Han Ru Qi, Chin. Phys. Soc. **16**, 240 (2007).
- [11] J. Frenkel, Phys. Rev. **54**, 647 (1938).
- [12] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi, and M. S. Whittingham, Physical Review B. **47(20)**, 13664 (1993).
- [13] P. W. May, S.Hohn, and W.N, Wang, N. A. Fox, Appl. Phys. Lett. **27**, 2182 (1998).
- [14] Soo In Kim and Chang Woo Lee, Journal of the Korean Vacuum Society **16(5)**, 348 (2007).
- [15] T. Oh, Journal of the Korean Physical Soc. **51**, 525 (2007).

## Study on the Different Characteristic of Chemical and Electronic Properties of SiOC Thin Film

Teresa Oh\*

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

(Received December 8, 2008, Revised January 21, 2009, Accepted January 21, 2009)

The chemical properties of SiOC film was studied for inter-layer insulator. SiOC film was formed with non polarity due to the appropriate union by the alkyl and hydroxyl group. An amorphous structure of non polarity can induce the low dielectric constant materials. The chemical properties of thin film can define the bonding structure owing to the ionic variation, and the analysis of chemical properties was researched by the carbon content using the FTIR spectra, and induced the film with non polarity. The electrical properties is the electron flow, and is always not the same as the chemical properties. The electrical properties of SiOC film with various flow rate ratios was analyzed and researched the correlation between the chemical properties. SiOC film showed the increasing of the leakage current after annealing process, and abruptly increased the carbon content at some samples. But the sample with increasing the carbon content decreased the leakage current. It means that the chemical properties is not the same as the electrical properties, and the carbon is related with the variation of the bonding structure, and does not contribute the current flow.

Keywords : Chemical properties, Electronic properties, Carbon content, Contact angle, Leakage current

\* [E-mail] [teresa@cju.ac.kr](mailto:teresa@cju.ac.kr)