

탄소를 포함한 절연박막의 접촉각 및 전기적인 특성

오테레사¹ · 김종욱¹

¹청주대학교 반도체설계공학과, 청주 360-764

(2008년 2월 20일 받음)

탄소계열의 SiOC 박막은 화학적 증착방법으로 bistrimethylsilylmethane와 산소의 혼합개스를 사용하여 증착하였다. SiOC 박막의 화학적인 특성은 FTIR 분석을 이용하였으며, I-V 측정법을 이용하여 비교하였다. 950~1200 cm⁻¹ 영역에서 생기는 결합들은 Si-C 결합, Si-O-C 결합과 Si-O 결합으로 이루어졌으며, SiOC 박막의 누설전류는 탄소함량이 증가함에 따라서 증가하였다. 그리고 누설전류는 Si-O-C 결합의 함량과 유사한 경향성을 나타냈다. FTIR 분석에서 디컨벌류션한 데이터는 SiOC 박막이 3가지 특성이 있는 것을 확인할 수 있었으며, 접촉각은 이러한 3가지 유형에 대한 차이점을 보여주었다.

주제어 : SiOC 박막, 접촉각, 전기적인 특성

I. 서 론

초고집적 반도체 소자의 소형화는 배선 사이의 간격이 좁아짐에 따라 전에는 고려하지 않아도 되는 기생커패시턴스의 발생으로 SiO₂ 산화막의 한계성이 대두되고 있다[1-3]. 기존의 반도체 소자를 구현하는 트랜지스터기술은 실리콘 무기물 반응을 기본으로 이루어져 있어서 유기물에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않았으며, 특히 박막에서의 배선 절연층의 정전용량의 최소화는 공정기술면에서는 배선면적의 최소화로 접근할 수 있다. 한편 절연층 두께를 키우면 정전용량은 줄어들지만, 고집적화의 방해요소로 작용하므로 결코 좋은 해결책이 될 수 없다. 궁극적인 해결책은 재료기술이며, 즉 유전율이 적은 저 유전상수(low-k)를 갖는 절연막 공정기술 개발이 시급한 실정이다[4,5]. 저유전상수 물질은 구리 배선의 다층간의 절연 물질로 기존 산화규소(SiO₂)보다 저항을 줄여 유전율(k값)을 크게 낮출 수 있어 90nm 이하 공정에 본격적으로 적용될 신소재로 각광받고 있다. 층간 절연막으로 잘 알려진 low-k 물질은 제조 방법에 따라 SOD(spin on deposition)방법과 CVD(chemical vapor deposition, 화학기상증착법)방법 2가지 종류가 있다. SOD 및 CVD를 이용하여 현재 상업화 되고 있는데, 평탄도나 균일성면에 있어서 CVD 방법에 의한 SiOC 박막이 차세대 절연물질이 될 것으로 주목받고 있다[6-7]. CVD방법으로 SiOC 박막을 만들기 위해서는 가스 프리커서로는 미국 어플라이드머티리얼스의 ‘블랙다이아몬드’, 노벨러스

의 ‘코렐’, ASMI의 ‘오로라’ 등이 있으며, 이런 가스들이 진공 챔버 내에서 플라즈마 에너지에 의해 해리가 되고 재결합되는 과정에서 유전상수가 낮아지는 비정질 결합구조의 SiOC 절연 박막이 만들어진다[8-9].

본 연구에서는 접촉각과 누설전류를 이용하여 SiOC 박막의 생성과정에서 발생하는 탄소의 영향에 대하여 알아보았다.

II. 실험

SiOC박막은 p-type(100)Si 기판 위에 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법에 의해서 증착되었다. 증착시 RF 파워는 13.56Mhz에서 450W이고 bistrimethylsilylmethane (BTMSM)과 산소의 혼합 개스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 박막을 증착하였다. 산소의 유량은 60sccm으로 고정하였으며, BTMSM의 유량은 23sccm~30sccm까지 변화시키면서 증착하였다. 박막의 두께는 평균적으로 1200 Å 이었다. 기체를 흘려보내는 라인 은 증착이 이루어지는 동안 35도를 유지하면서, 10초동안 증착하였다. BTMSM 프리커서는 어플라이 머티리얼사의 P5000 을 이용하였다. SiOC 박막의 표면의 특성 변화는 유량비를 변화시키면서 증착한 박막표면의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR(Fourier transform infrared) 분석기를 이용하였다. 누설전류는 반도체파라미터 분석기(4156A)를 이용하여 실험 데이터를 얻었고, 접촉각은 GonioStar를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 유량비에 따른 SiOC박막에 대하여 600cm^{-1} 에서 4000cm^{-1} 까지의 영역에 대한 FTIR 스펙트라를 나타내고 있다. $950\sim 1250\text{cm}^{-1}$ 영역의 결합 모양이 유량 비에 따라서 달라지고 있으며, 1250cm^{-1} 근처의 픽은 Si-CH_3 결합을 나타낸다. $950\sim 1250\text{cm}^{-1}$ 영역의 결합의 모양이 주로 증착과정에서 유량비에 따라 큰 차이를 보여주는 데이터인데 이곳에서는 그 차이점을 뚜렷이 구별해 내기가 힘들다.

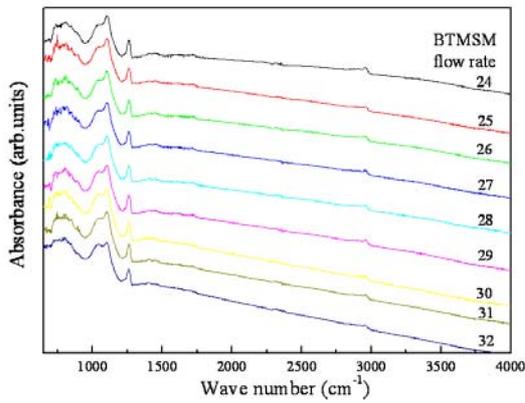


Fig. 1. FTIR spectra from 600cm^{-1} to 4000cm^{-1} of SiOC film.

그림 2(a)는 성분비에 따라서 달라지는 SiOC 박막의 비정질도가 달라지게 되며, 탄소의 함량이 달라지는 효과를 알아보기 위해서 각각의 샘플에 대하여 가우시안 피크 디컨벌루션 방법을 사용하였다. $950\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 영역은 3가지 종류의 결합으로 이루어졌다고 볼 수 있으며, 첫번째 결합은 Si-C 결합, 두번째 결합은 Si-O-C 결합 혹은 C-O 결합이며, 세번째 결합은 Si-O 결합으로 이루어져 있다. 각각의 성분변화는 탄소의 함량에 대한 간접적인 정보를 제공해 주며, 여러 가지 다양한 변화량에 대한 원인을 제공해 주게 된다. 그림 2(b)는 그림 2(a)와 같은 방법으로 얻은 데이터에 대한 각 샘플의 결과를 표로 나타내었다.

샘플의 번호는 산소가 60sccm 으로 고정한 상태에서 BTMSM의 유량을 나타내는 값이므로 샘플번호가 증가할수록 Si-O 결합은 함량이 감소하고 있는 것을 확인할 수 있다. Si-C 결합과 Si-O-C 결합은 전체적으로 비율이 낮지만 탄소를 포함하고 있는 결합으로 절연막에서 요구되는 비정질도를 결정하는 중요한 성분에 해당한다. 그림 3은

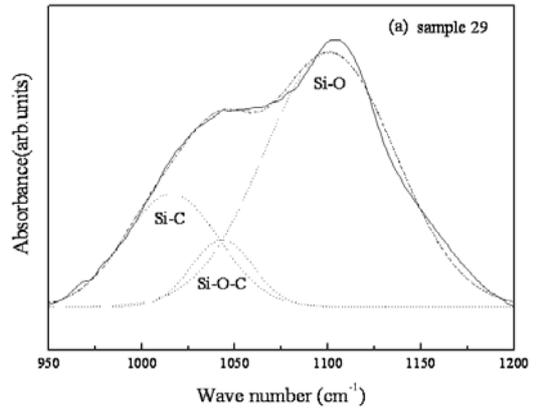


Fig. 2(a). FTIR narrow spectra of $950\sim 1200\text{cm}^{-1}$ of SiOC film sample 29.

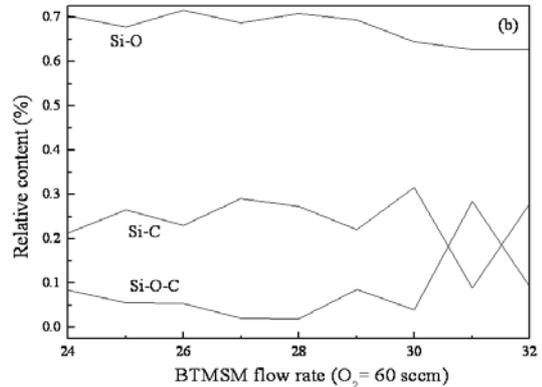


Fig. 2(b). FTIR narrow spectra of $950\sim 1200\text{cm}^{-1}$ of SiOC film sample 29.

여러 가지 함량의 SiOC 박막에 대한 탄소의 함량을 구하기 위해서 전체 결합에 대하여 Si-C 결합과 Si-O-C 결합의 함을 백분율로 나타내었다. 각각의 샘플은 산소 60sccm 을 고정하고 BTMSM의 유량을 샘플 번호에 해당하는 유량 비를 사용하였으므로 BTMSM의 유량비가 증가할수록 탄소의 함량이 증가하게 되며, 그림 3에서도 마찬가지로 탄소가 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 4는 여러가지 샘플에 대한 접촉각을 나타내고 있다. 접촉각의 유형 그래프가 그림 3과 유사하게 탄소의 함량이 증가할수록 접촉각도 증가하고 있다. 특히 BTMSM의 유량비가 31과 32에서 접촉각이 급격히 감소하고 있는데 이러한 특성은 SiOC 박막에서 일반적으로 관찰되고 있는 특성이라고 할 수 있다. SiOC 박막은 탄소에 의한 유기물 특성과 산소에 의한 무기물특성에 의하여 반대의 극성을 갖도록 하는 분극성을 띤다. 그런데 C-H 결합주변에 존재하는 산소는 전기음성도가 커서 C-H 결합을 약하게 하여

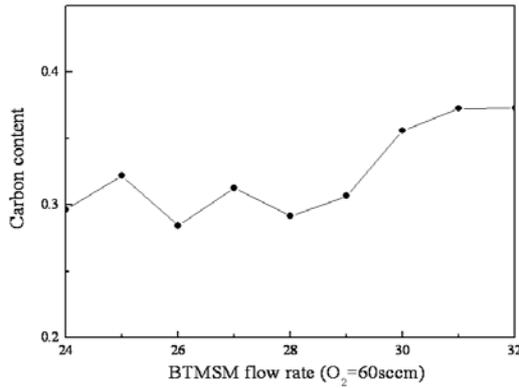


Fig. 3. Carbon content of SiOC film with various flow rate ratio.

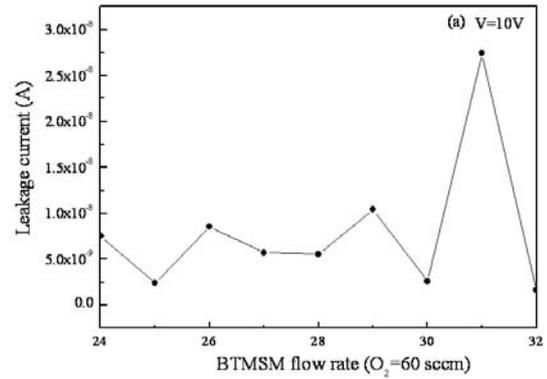


Fig. 5(a). Contact angle of SiOC film with various flow rate ratios.

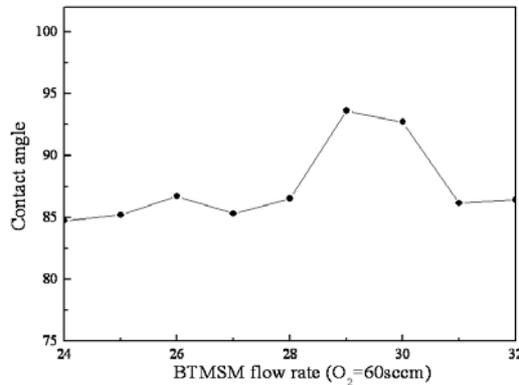


Fig. 4. Contact angle of SiOC film with various flow rate ratios.

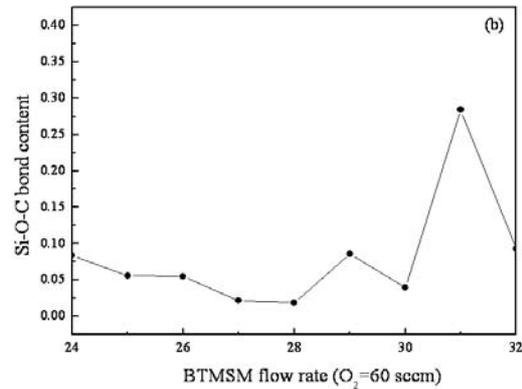


Fig. 5(b). Concentration of Si-O-C bond with various flow rate ratios.

C-H 결합 길이를 길게 만든다. 결합 길이가 길어진다는 것은 주변의 전자밀도가 약해진다는 의미를 갖는데 전자의 밀도가 약해진다는 것은 분극이 약해진다는 의미를 갖는다. 그래서 결국 유기물의 특성이 점점 약해지다가 산소에 의한 무기물의 분극특성을 갖게 된다. SiOC 박막은 화학적으로 유기물 특성, 하이브리드 특성, 무기물 특성을 갖고 있는데 박막의 결합구조는 cross-link breakage 구조와 cross-link 구조를 갖고 있다. 결합구조의 변화가 일어나는 중간지점에서 전기적인 특성 및 물성적인 특성에 있어서 큰 변화가 관찰되고 된다[10]. 접촉각의 측면에서 보면 표면의 특성에 따라서 접촉각은 달라지고 유기물과 무기물의 특성에서 무분극의 중간영역이 29번 샘플에서 나타난다고 볼 수 있다.

그림 5(a)는 그림 4에서 사용했던 여러 가지 샘플에 대한 전압 10V에서의 누설전류를 나타내고 있다.

그림 5(a)에서 보듯이 샘플 31번에서 누설전류가 급격히

증가하고 있다. 그림 5(b)는 Si-O-C 결합의 함량 비를 나타내고 있는데 그래프의 유형이 그림 5(a)의 경향성과 유사한 것을 확인할 수 있다. Si-O-C 결합은 Si-C 결합과 Si-O 결합 사이에 존재하며, 중간적인 힘의 크기를 갖고 서로의 결합을 연결시켜주고 Si-O 결합 내에 탄소를 얼마나 많이 포함시킬 수 있는지에 대한 정보를 갖고 있는 중요한 결합이라고 할 수 있으며, 그러한 정보 데이터는 누설전류에서 그대로 반영되어 나타나는 것을 확인할 수 있다. 탄소의 많은 전자를 포함하고 있으며 탄소가 많으면 누설전류가 많아지게 되는 것을 당연한 사실이다. 누설전류의 변화가 바이어스 10V상태에서 29번 샘플을 중심으로 급격히 변하고 있는 것을 알 수 있으며, 이러한 실험결과로부터 우리는 접촉각, 탄소의 함량과 누설전류는 서로 밀접한 관계가 있으며, 접촉각과 탄소의 함량과는 서로 비례하지 않는 관계에 있음을 확인하였다.

IV. 결 론

SiOC 박막은 화학적으로 아주 다른 특성의 알킬기와 하이드록실기의 조합에 의해서 만들어지며, 화학적 특성도 유기물에서 하이브리드, 무기물특성까지 다양하게 나타나고 있다. 이러한 복잡한 특성을 구분해 내는 일은 그리 간단하지는 않지만 FTIR 분석과 접촉각 및 누설전류 특성을 분석하여 서로의 상관성에 대하여 조사하였다. 탄소의 함량이 많은 샘플은 누설전류도 증가하였다. 하지만 접촉각을 관찰하면 BTMSM 가스 유량비가 많아서 탄소의 함량이 많은 샘플에서 접촉각은 증가하다가 감소하였다.

감사의 글

This work was supported by the Korea Research Foundation Grant funded by the Korean Government (MOEHRD)" (KRF-2007-331-D00247). This research was financially supported by the Ministry of Commerce, Industry and Energy (MOCIE) and Korea Industrial Technology Foundation (KOTEF) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation.

참고문헌

- [1] C. S. Yang, Y. H. Yu, K. M. Lee, H. J. Lee, and C. K. Choi, *Thin Solid Films* **50**, 506 (2006).
- [2] J. Kim, Q. Shao and Y. H. Kim, *Surface and Coatings Technology* **171**, 39 (2003).
- [3] A. Grill, *J. of Applied Physics* **93**, 1785 (2003).
- [4] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi and M. S. Whittingham, *Physical Review B*. **47**(20), 13664 (1993).
- [5] J. Kim, Q. Shao and Y. H. Kim, *Surface and Coatings Technology* **171**, 39 (2003).
- [6] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- [7] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi and M. S. Whittingham, *Physical Review B*. **47**(20), 13664 (1993).
- [8] T. Oh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 4103 (2005).
- [9] Nara, A., and Itoh, H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 1477 (1997).
- [10] T. Oh, *IEEE Trans. Nanotechnology.* **5**, 23 (2006).

Contact Angle and Electrical Properties in the Carbon Centered System

Teresa Oh*, Jong Wook Kim

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

(Received February 20 2008)

The SiOC film of carbon centered system was prepared using bistrimethylsilylmethane and oxygen mixed precursor by the chemical vapor deposition. The chemical properties of the SiOC film were analyzed by the I-V measurement and FTIR spectra analysis. The main bond of $950\sim 1200\text{cm}^{-1}$ was composed of the Si-C, Si-O-C and Si-O bonds. The leakage current of the SiOC film increased with the increasing of the carbon content, and the drift of the current was in proportion to the Si-O-C bond content. The deconvoluted data of FTIR spectra could be classified the three types such as organic, hybrid and inorganic types, and the contact angle showed the difference of three types.

KeyWords : Contact angle, Si-O-C bond, Si-C bond, Si-O bond, leakage current.

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