

논문 2011-48SD-8-1

저 유전체 SiOC 박막의 열처리 공정 온도에 따른 전기적인 특성에 관한 연구

(Study on the Electrical Characteristic of Low-k SiOC films due to the
Appropriate Annealing Temperature)

오 데레사*

(Teresa Oh)

요 약

SiOC 박막과 같은 유기 하이브리드 저유전 물질에서의 열처리효과에 의한 전기적인 특성의 변화와 유전상수에 관하여 연구하였다. SiOC 박막은 분극에 따른 특성을 분석하기 위해서 TMS과 산소의 혼합가스를 이용한 CVD방법에 의하여 증착되었으며, 300~500도까지 변화하면서 열처리를 하였다. SiOC 박막은 열처리에 의하여 유전상수는 더욱 낮아지며, 400도에서 열처리 한 경우 전기적인 특성이 우수한 것을 확인하였다. XRD 패턴에 의하면 300도이하에서 열처리한 박막과 400도이상에서 열처리 한 경우 결합구조가 달라지는 것을 알 수 있고 400도 근처에서 급격한 변화가 일어나고 있는 것을 확인하였다.

Abstract

This study was the correlation between the electrical properties and the dielectric constant of organic inorganic hybrid type low k SiOC film. SiOC film as low-k films was deposited by the chemical vapor deposition and then annealed at 300~500 °C to find out the properties of the depending on the temperature and polarity. SiOC film decreased the dielectric constant after annealing process, and the electrical properties were improved at the sample annealed at 400 °C. From the XRD patterns, there were two kinds of bonding structures in SiOC film. There was the difference in the bonding structure between the samples annealed under 300°C and the samples annealed over 400 °C. The change was confirmed near 400 °C.

Keywords : SiOC film, Polarization, CVD, Dielectric constant

I. 서 론

반도체 소자의 소형화에 따른 문제가 대두되면서 기존의 사용되어온 SiO₂ 절연산화막 사용에 있어 한계 극복하기 위한 노력의 일환으로 새로운 반도체 절연물질에 대한 연구가 이루어지고 있다. SiO₂ 산화막 대신에 연구되고 있는 박막은 SiOC 박막이며, 스핀 온 코팅(Spin on coating) 방법 혹은 CVD (chemical vapor

deposition) 방법에 의하여 증착할 수 있다^[1~6]. SiOC 박막은 박막 내에 탄소의 함량에 따라 물리적 화학적인 특성이 다르게 나타나며, 박막 내에 탄소에 의한 비결정구조의 특성이 가장 우수한 경우에 유전상수가 낮게 나타나는 것으로 알려져 있다. SiOC 박막이 유전상수가 낮아지는 원인에는 박막내의 기공의 형성 혹은 분극의 감소에 의한 것으로 알려져 있으나 기공의 형성에 의한 저유전 박막인 경우 물리적인 특성에 심각한 결함이 발생되기 때문에 분극의 감소에 의한 저 유전박막의 형성에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다^[7~10].

본 논문에서는 SiOC 박막의 온도에 따른 특성을 조사하였으며, 열처리온도에 따른 유전상수의 상관성을

* 정회원, 청주대학교 반도체설계공학과
(Department of Semiconductor & Design
Engineering, Cheongju University)
접수일자: 2011년3월12일, 수정완료일: 2011년7월7일

조사하고 전기적인 특성을 통하여 유전상수 값을 낮출 수 있는 적절한 공정온도에 대하여 조사하였다.

II. 실험방법

SiOC박막은 p-type (100) Si 기판 위에 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법에 의해서 증착되었다. 증착시 RF파워는 13.56Mhz에서 450W이고 trimethylsilane (TMS)와 산소의 혼합 개스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 일어나도록 하여 박막을 증착하였다. 개스라인은 증착이 이루어지는 동안 35도를 유지하면서, 10초 동안 증착하였다. 증착된 박막은 열처리온도에 따른 변화를 살펴보기 위하여 300-500도 까지 변화하면서 열처리하였다. SiOC박막표면의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared) 와 PL (photoluminance) 분석기를 이용하였고 유전상수는 MIS(metal/SiOC film/ p- type Si)의 구조를 이용하여 측정하였다. 박막의 열처리변화에 따른 변화를 살펴보기 위하여 박막의 물리적 특성은 XRD를 이용하였고, 열처리온도 변화에 따른 전기적인 특성과의 상관성을 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 SiOC 박막을 증착한 뒤 화학적 분석을 위해 FTIR 분석기를 이용하여 측정된 결과이다.

1000 cm^{-1} 근처와 1250 cm^{-1} 근처에서 피크 존재하는

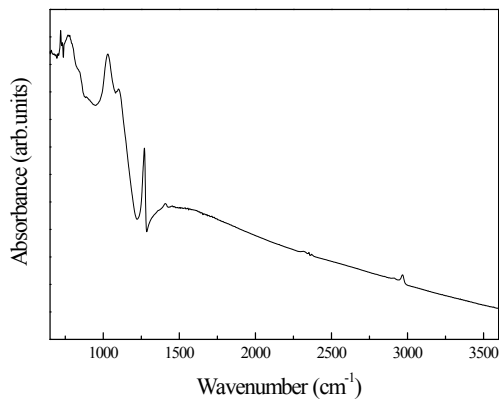


그림 1. CVD방법에 의하여 증착된 SiOC 박막에 대한 600 cm^{-1} 에서 3800 cm^{-1} 까지 영역에서의 FTIR 스펙트라

Fig. 1. FTIR spectra in the range of 600~3800 cm^{-1} of as deposited SiOC film by CVD.

것을 알 수 있다.

그림 2는 600 cm^{-1} 에서 3800 cm^{-1} 까지 영역의 FTIR 스펙트라 데이터에 대하여 디컨벌류션을 거쳐 재 정렬된 스펙트라를 나타낸다. 950 cm^{-1} 에서 1200 cm^{-1} 까지 주피크이 나타나는데 결 합끝이 2가지로 나누어져 있으므로 2가지 결합 즉 Si-O와 Si-C 결합이 존재하는 것을 알 수 있다. 1250 cm^{-1} 근처에 존재하는 피크는 Si-CH₃ 결합을 나타내는데 피크의 강도가 큰 것으로부터 유기물 특성이 강한 것을 알 수 있다.

SiOC 박막의 열처리온도에 따른 변화를 살펴보기 위하여 300-500도 까지 변화하면서 열처리공정을 실시하였다.

그림 3은 열처리 온도에 따른 SiOC 박막의 PL 스펙

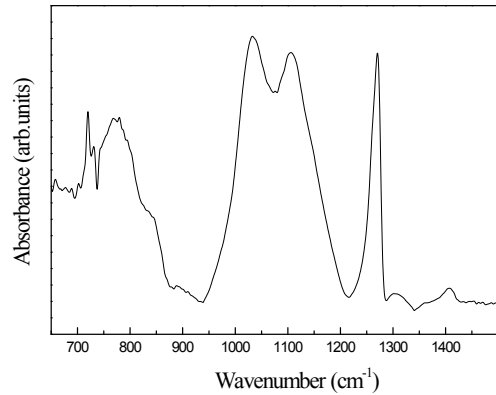


그림 2. 600 cm^{-1} 에서 3800 cm^{-1} 까지 영역의 FTIR 스펙트라 데이터에 대하여 디컨벌류션을 거쳐 재 정렬된 스펙트라

Fig. 2. Deconvolution of FTIR spectra of a in the range of 600~3800 cm^{-1} of SiOC film.

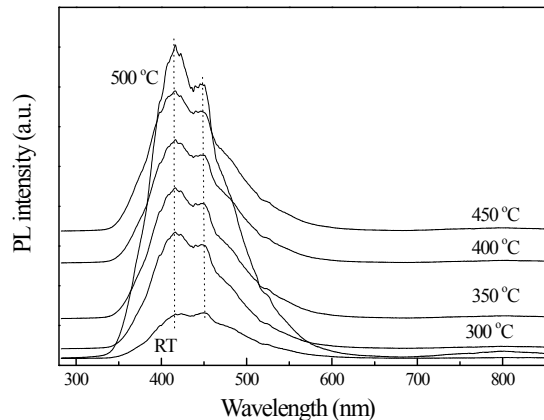


그림 3. 열처리 온도에 따른 SiOC박막의 PL 스펙트라

Fig. 3. PL spectra of SiOC film dependin on the annealing temperature.

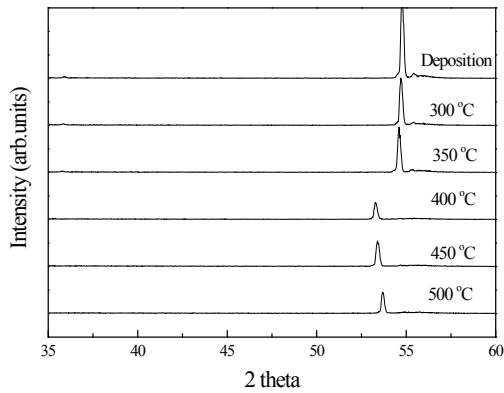


그림 4. 열처리 온도에 따른 SiOC박막의 XRD 패턴
 Fig. 4. XRD pattern of SiOC film depending on the temperature.

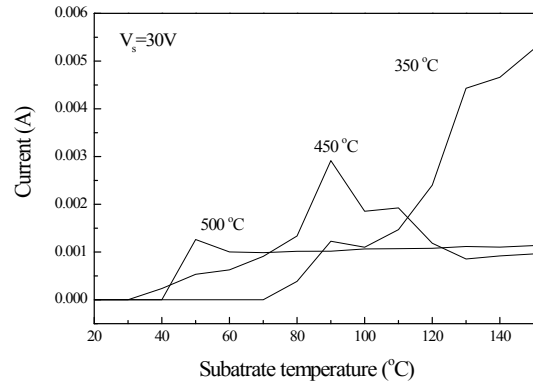


그림 6. 350도와 450도와 500도에서 열처리한 SiOC박막의 전기적인 특성
 Fig. 6. Electrical properties of SiOC film annealed at 350, 450 and 500 °C.

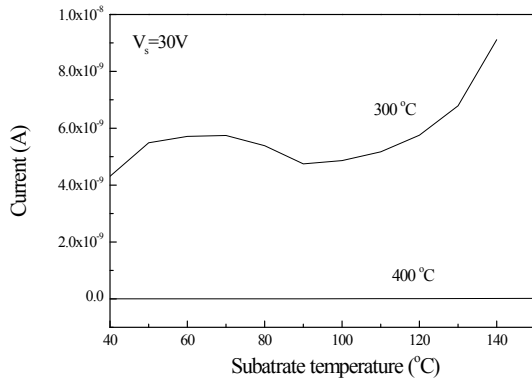


그림 5. 300도와 400도에서 열처리한 SiOC박막의 전기적인 특성
 Fig. 5. Current and voltage Characteristic of annealed SiOC film at 300 and 400 °C.

트라를 나타낸다. 350-600 nm까지 픽이 나타나며, 온도가 올라갈수록 픽의 강도는 커지고, 500도로 열처리한 박막에서는 픽의 강도가 급격히 커지는 것을 알 수 있다. 픽의 영역이 변하지 않는 것으로 보아 박막의 광학적 특성은 열처리를 하더라도 변하지 않는 것을 알 수 있다. 픽의 강도가 변하는 것을 박막의 밀도가 열처리를 함에 따라서 달라지는 것으로 볼 수 있다.

그림 4는 300-500도까지 열처리를 한 SiOC 박막의 XRD 패턴을 보여준다. 증착한 박막이나 300도 350도에서 열처리한 박막의 XRD 패턴은 54도근처에서 같은 픽의 위치를 나타내지만 400도 이상에서는 픽의 위치가 낮은 쪽으로 이동하였다.

XRD 패턴에 의하여 SiOC 박막은 열처리를 하면서 결합구조가 변하는데 400도의 온도에서 급격한 변화를

나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 온도의 변화가 전기적인 특성에 미치는 효과를 살펴보기 위하여 열처리 온도에 따른 전류의 변화를 살펴보았다.

열처리 온도에 따른 SiOC 박막은 전압에 따른 전류를 측정하는데 있어서 각 샘플마다, 전압을 측정할때마다 20도에서 150도까지 변화해가면서 전류를 측정하였다. 그리고 그림 5에서와 같이 전압이 30V인 경우에 대하여 샘플마다 기관의 온도 변화에 따른 전류를 정리하여 그림 5로 나타내어TEk. 300도에서 열처리한 샘플은 400도에서 열처리한 샘플에 비하여 기관의 온도에 따라서 누설 전류의 크기가 증가하였다. 절연막으로서의 기능을 하게 되는 SiOC 박막이 400도에서 열처리를 하게 되면 누설전류가 감소한다는 것을 알 수 있다.

그림 6은 같은 방법으로 열처리 온도가 350도, 450도와 500도인 경우 전압이 30V에서 기관의 온도를 변화시켜가면서 측정한 전류의 값을 나타내고 있다. 대체로 누설전류의 크기가 300도에서 열처리한 샘플에서 보다 더욱 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

이상의 실험으로부터 SiOC 박막은 열처리공정에 의하여 분극의 감소가 일어나는데 400도에서 열처리한 경우 분극의 감소가 가장 작아지면서 누선전류를 감소시키고 전기적인 특성이 우수해지는 것을 확인하였다.

IV. 결 론

SiOC 박막은 증착공정 후 열처리를 통하여 분극이 감소하고 전기적인 특성은 더욱 우수해진다는 것을 알

수 있었다. 열처리후 분극의 감소는 XRD패턴에 의하여 주피크가 이동하는 것으로도 확인할 수 있었다. SiOC 박막이 절연박막으로서의 기능이 우수해지려면 400도에서 열처리공정을 수행하는 것이 바람직하다는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi and M. S. Whittingham, "Variable-range-hopping conduction and the Pool-Frankel effect in a copper polyaniline vermiculite intercalation compound," *Physical Review B*. vol. 47, No. 20, pp.13664-13673, 1993, May.
- [2] P. W. May, S. Hohn, W. N, Wang and N. A. Fox, "Field emission conduction mechanisms in chemical vapor deposited diamond and diamondlike carbon films," *Appl. Phys. Lett.* vol.27, pp. 2182-2184, 1998.
- [3] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson and D. G. Schlom, "Pentacene Organic Thin-Film Transistors-Molecular Ordering and Mobility," *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 18, (1997) 87-89.
- [4] T. Oh, "Organic Thin Film Transistors Using Pentacene and SiOC film," *IEEE transactions on Nanotechnology*, 5(2006) 23-29.
- [5] Giulia Galli and Richard M. Martin, "Structural and electronic properties of amorphous carbon," *Phys. Rev. Lett.* 62(5), pp. 555-558, 1989.
- [6] A. Grill and D. A. Neumayer, "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SIOCH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization," *J. Appl. Phys.* Vol. 94, pp. 6697-6707, 2003.
- [7] P. Masri, "Silicon carbide and silicon carbide-based structures: The physics of epitaxy," *Surface science reports*, vol. 48, pp.1-51, 2002.
- [8] Jin Yong Kim, Moo Sung Hwang, Yoon-Hae Kim, and Hyeong Joon Kim, Young Lee, "Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.* Vol. 90, pp. 2469-2473, 2001.
- [9] J. Frenkel, "On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors," *Phys. Rev.* 54, pp. 647-648, 1938.
- [10] J. R. Kalnin and E. Kotomin, "Modified Maxwell-Garnett equation for the effective

transport coefficients in inhomogeneous media," *J. Phys. A:Math. Gen.* Vol. 31, pp.7227-7234, 1998.

저 자 소 개



오데레사(정회원)-교신저자
2005년~현재 청주대학교
반도체설계공학과
<주관심분야 : 절연박막, 태양전지, OTFT, 반도체>