
SiOC 박막에서 열처리에 의한 분극의 감소현상에 관한 연구

오테레사*

Study on Lowering of the Polarization in SiOC Thin Films by Post Annealing

Teresa Oh*

요 약

탄소를 포함한 SiOC 박막은 BTMSM과 산소의 혼합 프리커서를 이용하여 CVD방법으로 증착하였다. 전통적으로 유전상수를 측정하기 위해서 MIS(금속/절연막/반도체)방법을 이용하는데 박막의 균일성을 보장할 수 없기 때문에 나타나는 오차의 한계를 보상하기 위해서 광학적인 분석방법과 경도측정 등을 통하여 SiOC 박막이 분극이 낮아지는 영역을 추적하였다. 분극이 낮고 비정질성이 높은 박막에서 유전상수가 낮아지는 특성을 이용하여 유전상수를 도출하였다. 열처리 후 SiOC 박막의 유전상수는 분극의 감소에 의해 감소하였으며, FTIR 분석에 의한 결합신호는 높은 파수 영역으로 이동하였다. 950~1200 cm⁻¹ 영역의 주 결합은 Si-C와 Si-O 결합으로 이루어졌으며, Si-O 결합의 강도가 증가한 것은 결합력이 증착한 샘플에서 보다 증가하였다는 것을 의미하며, 열처리 후 더 안정된 박막이 되었다. 열처리 후 SiOC 박막은 유전상수가 2.06으로 낮게 나타났다.

ABSTRACT

The SiOC film of carbon centered system was prepared using bistrimethylsilylmethane (BTMSM) and oxygen mixed precursor by the chemical vapor deposition. The dielectric constant is measured by MIS(metal/insulator/Si) structure, but it could decrease the reliability because the uniformity is not assured. To research the dielectric constant of SiOC film, the range of low polarization was researched in SiOC film using the optical analysis and hardness, and then calculated the dielectric constant of SiOC film with amorphous structure of high degree. After annealing, the dielectric constant of SiOC film was decreased owing to the lowering of polarization, and FTIR spectra of the main bond was shifted to higher wave number. The main bond of 950~1200 cm⁻¹ was composed of the Si-C and Si-O bonds. The intensity increases in Si-O bond infers the bonding strength became stronger than that of deposited film. Annealed SiOC film showed 2.06 in dielectric constant.

키워드

분극성, 적외선분광분석, Si-O 결합, PMMA, 탄소함량

Key word

AZO, SiOC, Polarity, FTIR analysis, Reflectance

* 종신회원 : 청주대학교 (teresa@cju.ac.kr)

접수일자 : 2012. 03. 27

심사완료일자 : 2012. 06. 12

I. 서 론

반도체기술의 발달은 소형화와 유연성을 필요로 하는 기술로 이어지고 있으며, 적은 비용에서 열처리 공정이 필요 없는 소재의 개발이 꾸준히 이어지고 있다. 특히 유연성을 갖추면서 고속의 이동도를 갖는 유연한 디스플레이, 고효율 태양전지 및 이동통신 등에 적용할 수 있는 유기물 박막의 반도체 소재와 관련된 연구가 많이 이루어지고 있다. 이러한 유기물 산화막으로는 저 유전물질로서 SiOC 박막, 전도성 산화막으로는 투명전극으로 불리는 ITO, ZnO, AZO, IGZO 박막 등이 있으며, 이러한 물질들이 OTFT (Organic Thin Film Transistor) 혹은 솔라셀에 적용하였을 경우 전기적인 특성이 좋아진다는 연구결과들이 있다[1-3]. SiOC 산화막인 경우 유전적인 특성이 SiO₂ 박막에 비하여 우수하며, 비정질구조로써 트랜지스터의 게이트 산화막으로 사용할 경우 활성층의 결정성을 증가시켜서 이동도가 증가하게 된다. 투명전극의 산화막은 비정질구조를 이용한 유연성의 증가와 표면의 평탄성을 개선하여 전기적인 특성을 개선하고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 유연성 있는 반도체 소자에 있어서 비정질 구조는 필수적인 요소이지만 실제적으로 소자에 적용하기까지 극복해야 하는 문제가 많은 것이 현실이다. SiOC 박막의 유전상수는 기공의 형성에 의하거나 분극의 감소에 의한 치밀한 비정질 구조의 품질 향상으로 절연적인 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다[4-6]. 층간 절연막으로 잘 알려진 SiOC 박막은 제조 방법에 따라 SOD(spin on deposition)방법과 화학기상증착법 (chemical vapor deposition)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[7-9]. 따라서 절연막으로써의 SiOC 박막의 유전상수에 대하여 항상 이슈가 되어왔다.

본 연구에서는 CVD 방법에 의하여 제작된 SiOC 유전율이 낮은 절연막의 유전상수를 측정함에 있어서 MIS 구조에 의한 물리적인 측정(모든 샘플의 두께를 일정하게 할 수 없는 어려움)에 의존하는데서 오는 오류를 회피하면서 광학적인 굴절률 측정 및 다른 화학적 기계적인 측정을 함께 분석함으로써 종합적인 평가를 통한 유전상수의 도출의 필요성에 대하여 설명

하고 있다.

II. 실 험

SiOC박막은 p-type(100)Si 기판 위에 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법에 의해서 증착되었다. 증착시 RF파워는 13.56 Mhz에서 450 W이고 BTMSM (bistrimethylsilylmethane)과 산소의 혼합 개스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 박막을 증착하였다. 산소의 유량은 60 sccm으로 고정하였으며, BTMSM은 Ar에 의해서 챔버 안으로 옮겨지며 Ar의 유량은 26 sccm~36 sccm까지 변화시키면서 증착하였다. 시료를 구분하기 위해서 BTMSM를 옮기는 Ar의 개스 유량비로 샘플의 이름으로 사용하였다. 기체를 흘려보내는 라인은 증착이 이루어지는 동안 35℃를 유지하면서, 10초 동안 증착하였다. 열처리 온도는 300~500 ℃이며, SiOC 박막의 표면의 특성 변화는 유량비를 변화시키면서 증착한 박막표면의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared) 분석기를 이용하였다. 유전상수는 MIS (metal/SiOC film/ p-type Si)의 구조를 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 검토

그림 1은 개스 유량비에 따른 SiOC 박막의 경도를 측정 한 결과이다.

SiOC 박막은 유무기 하이브리드 유형으로 친수성 혹은 소수성의 특징을 모두 포함할 수 있다. 그런데 친수성도 소수성도 아닌 분극이 사라지는 무분극의 박막에서는 비정질도가 높은 비정질 박막이 만들어지면서 유전상수가 낮아지는 효과를 얻을 수 있다. 극성이 없어지는 박막은 박막의 밀도가 높아지면서 경도 또한 높아지는데 아르곤 가스의 유량비가 30 sccm인 샘플에서 경도가 가장 높게 나타났으며, 특히 열처리 효과에 의하여 경도는 더욱 높아진 것을 확인할 수 있다.

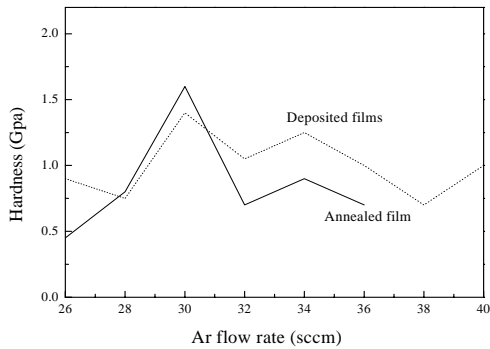


그림 1. 유량비가 다르게 증착된 박막과 열처리된 박막의 경도측정.

Fig. 1 Hardness of SiOC films deposited and annealed with various flow rates.

그림 2는 열처리 전·후의 박막의 두께를 측정한 결과이다. 열처리한 박막의 두께의 변화는 심하며, 경도가 가장 컸던 유량이 30 sccm인 샘플에서 다른 박막에 비하여 두께가 얇은 것을 알 수 있다. 박막의 두께는 유전상수와 밀접한 관계가 있으며, 박막의 두께가 작으면 유전상수가 낮아질 확률이 높다. SiOC ($\epsilon_r \approx 2.1$) 박막은 SiO₂ ($\epsilon_r = 4.0$) 산화막의 절연기능을 갖고 있으며, C-V 측정에 의한 유전상수의 측정을 위해서 박막의 두께가 필요하며, 두께와 커패시턴스 C값은 유전상수에 비례한다. 절연특성이 우수한 SiOC 박막은 중간 절연막, 게이트 산화막, 보호막으로 사용이 가능하다.

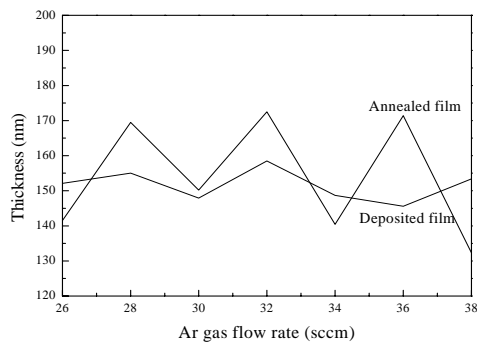


그림 2. 유량비를 다르게 하여 증착된 박막과 열처리된 박막의 두께.

Fig. 2 Thickness of SiOC films deposited and annealed with various flow rates.

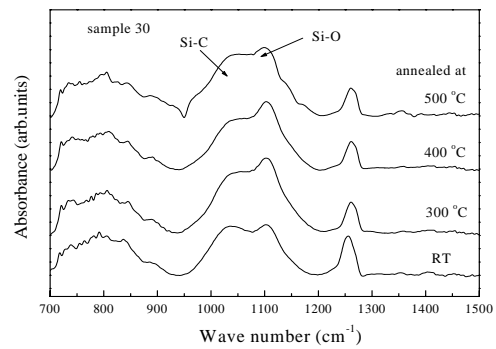


그림 3. SiOC 박막의 열처리 효과에 의한 700 cm⁻¹에서 1500 cm⁻¹까지 FTIR 스펙트럼.

Fig. 3 FTIR spectra of 700~1500 cm⁻¹ according to the annealing temperatures in SiOC films.

그림 3은 경도가 가장 높게 나타나면 두께가 작은 30 sccm의 샘플에 대하여 열처리를 한 뒤 온도에 따른 FTIR 스펙트럼의 변화를 살펴보았다. 950-1200 cm⁻¹ 영역의 IR 데이터를 살펴보면 2가지 결합으로 이루어져 있는 것을 알 수 있으며, 열처리 온도가 증가할수록 오른쪽 결합성분이 증가하고 있다.

왼쪽은 Si-C 결합이며, 오른쪽 성분은 Si-O 결합으로써 탄소의 전자에 의한 이온결합성분이 점점 감소하여 Si-O 비정질 구조에 기여하는 성분들이 증가하고 있다. 결국 분극의 감소는 유전상수의 감소 및 비정질도의 증가로 이어지고 있는 것을 알 수 있다. 열처리에 의하여 OH, CH 결합들에 의한 이온결합은 줄어들면서 단일결합을 이루고 있는 탄소혼성화 특성이 비정질도를 더욱 증배하고 결합구조를 더욱 치밀하게 network 형성을 이루게 한다. 그러므로 FTIR 분석에 의하여 열처리 후 Si-O 결합의 증가는 분극의 감소에 의한 효과라고 할 수 있다.

그림 4는 유량비가 다른 SiOC 박막의 증착한 박막과 열처리한 박막에 대하여 MIS 구조를 이용하여 얻은 유전상수를 측정한 결과이다. CVD 방법에 의하여 증착한 박막과 비교하여 500도로 열처리 후 유전상수가 낮아지는 것을 알 수 있다. 증착한 박막의 내부에 존재하는 OH 그룹의 기화작용에 의해서 박막의 밀도가 치밀해지고 유전상수는 감소하게 되었다.

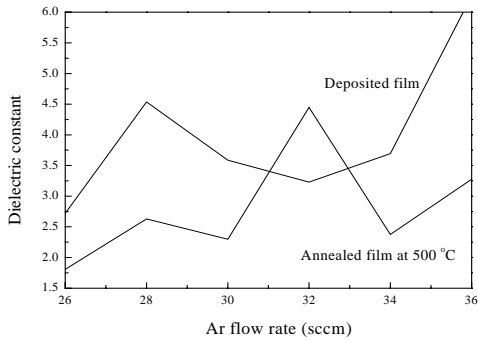


그림 4. 유량비를 다르게 하여 증착된 박막과 열처리된 박막의 유전상수.
Fig. 4 Dielectric constant of SiOC films deposited and annealed with various flow rates.

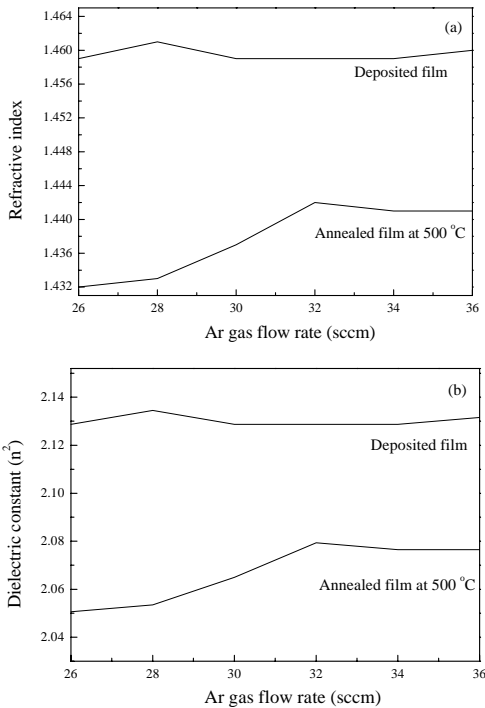


그림 5. 가스유량과 500°C 열처리 변화에 따른 SiOC 박막의 특성.
(a) 굴절률 (b) 굴절률에 의한 유전상수
Fig. 5 Characteristic of SiOC films with various flow rate ratios and annealed at 500 °C.
(a) refractive index (b) dielectric constant by the reflective index

그림 5(a)는 유량비에 따른 굴절률을 측정된 결과이며, 증착한 박막들에 비하여 열처리를 한 박막에서 굴절률이 작게 나타났다. 그림 5(b)는 굴절률로부터 구할 수 있는 유전상수의 값으로 근사적으로 열처리한 박막은 유전상수가 2.06이며, 증착한 박막에서 유전상수는 2.12 정도인 것을 알 수 있다.

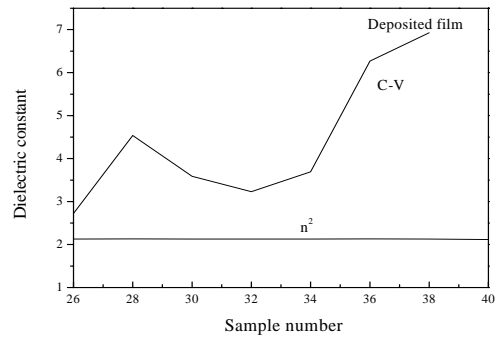


그림 6. 증착한 샘플의 MIS구조로부터 얻은 유전상수와 굴절률로부터 얻은 유전상수의 비교.
Fig. 6 Comparison between dielectric constant from MIS method and that obtained from the refractive index in as deposited SiOC films.

이상의 실험결과들을 살펴보면 가장 낮은 유전 상수 값으로 신뢰할 수 있는 것은 열처리한 박막으로서 샘플30에서 유전상수가 2.1 정도라는 것을 확인할 수 있다. 박막의 유전상수 측정방법은 2가지가 있다. MIS 구조를 이용한 CV측정에 의한 유전상수의 측정은 전자와 이온의 효과에 의한 것이라면 광학적인 굴절률에 의한 유전상수는 전자의 효과를 포함하고 있다고 할 수 있다.

SiOC 박막은 분극의 감소에 의하여 유전상수가 낮아지며, 전자와 이온의 효과에 분극과의 상관성을 조사기 위해서 그림 6과 7에서처럼 유전상수를 구할 수 있는 2가지 방법을 서로 비교하였다. 샘플 들에서 나타나는 급격한 변화는 앞서 분석된 자료의 설명에서와 같이 분극의 변화에 의한 효과로 볼 수 있다. 서로 다른 소수성 그룹과 친수성 그룹에 의한 분극의 특성이 유전상수를 크게 하는 작용을 하게 되는데, 서로 다른 그룹에 의한 분극성의 상실로 증성의 특성을 갖는 구간에서의 불완전한 특성을 갖는 효과라고 볼 수 있다. 이러한 효과는 그림 1, 그림 2와 그림 3과 같이 분극의 감소가 일

어나는 열처리한 샘플들에서 더욱 현저히 나타나는 것을 확인하였다.

그림 6은 MIS 구조를 이용하여 물리적인 측정을 통한 증착한 박막의 유전상수를 나타낸 것이며, 광학적인 특성에 의한 유전상수와 비교하여 전체적으로 유전상수가 크고 또한 유전상수의 변화 폭도 큰 것을 알 수 있다. 아르곤 가스의 유량이 증가함에 따라서 유전상수는 증가하며, 친수성에서 소수성으로 분극이 바뀌에 따른 변화가 진행되는 구간에서 유전상수의 변화는 현저하게 일어나는 것을 알 수 있다.

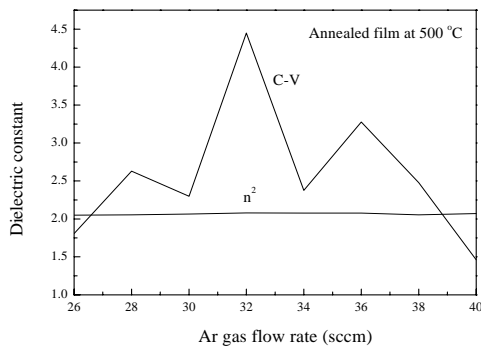


그림 7. 열처리한 샘플의 MIS구조로부터 얻은 유전상수와 굴절률로부터 얻은 유전상수의 비교.
Fig. 7 Comparison between dielectric constant from MIS method and that obtained from the refractive index in as annealed SiOC films.

그림 7는 그림 6에서와 똑 같은 방법으로 열처리한 박막에 대하여 MIS 구조를 이용하여 C-V측정으로 구한 유전상수와 굴절률로부터 구한 유전상수를 나타내었다. 친수성에서 소수성으로 분극의 특성이 변하고 증성의 특성을 갖는 것으로 예측되는 박막들에서 변화의 폭은 크게 일어나고 있다.

이상에서 살펴보았듯이 SiOC 박막의 유전상수 측정은 전통적인 방법에 의한 MIS 구조를 통하여 얻는 방법이 박막의 균일성을 보장할 수 없는 상황에서는 또 다른 분석방법을 통한 종합적인 분석을 통하여 가장 낮은 유전상수에 대한 평가가 이루어져야 할 것이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 분극의 감소에 의하여 유전상수가 작아지는 저유전 물질에서 열처리 효과와 다양한 방법으로 유전상수 값을 분석 조사하였다. 열처리 후 유전상수는 분극의 감소에 의하여 낮게 나타났으며, 광학적 특성인 굴절률로부터 얻은 유전상수 역시 열처리 후 낮아지는 것을 확인하였다.

일반적으로 알칼리 특성과 수산기 특성이 바뀌는 구간이기 때문에 변화가 다양하게 나타나는 경향이 있다. 심하다고 할 수 있다. 따라서 유전상수가 낮은 SiOC 박막을 찾기 위해서는 본 연구에서와 같이 C-V 측정, 굴절률 측정, FTIR 측정을 통하여 공통적으로 분극이 낮아지는 특성의 영역을 기계적인 측정 화학적인 측정 등을 이용하여 구한 다음, 유전상수가 낮아지는 부분에 대한 타당성 있는 조사가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 또한 열처리 후 유전상수가 일반적으로 사용되고 있는 반도체 공정용 절연막인 SiO₂ 산화막 보다 낮은 2.06을 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] T. Oh, "Organic thin film transistors using pentacene and SiOC film", IEEE transactions on Nanotechnology, Vol. 5, p. 23, 2006.
- [2] 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, p. 13664, 1993.
- [3] 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, p. 2182, 1998.
- [4] I. Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos, and S. Purushothaman, "High-performance bottom electrode organic thin-film transistors", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 48, p. 1060, 2001.
- [5] 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, Vol. 18, p. 87, 1997.
- [6] T. Oh, and C. H. Kim : IEEE Trans. Plasma Science, 38, 1598-1602 (2010).
- [7] T. Oh and H. B. Kim, "Pentacene thin film transistors on PMMA treated SiO₂", Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 7, No. 7, p. 639, 2006.
- [8] Teresa Oh, "Comparison between organic thin films deposited by using CCP-CVD and ICP-CVD," J. Korean Phys. Soc. Vol. 55, pp. 1950~1954, 2009.
- [9] P. Masri, "Silicon carbide and silicon carbide- based structures: The physics of epitaxy", Surface science reports, Vol. 48, p. 1, 2002.

저자소개



오 데레사(Teresa Oh)

2000년 2월 : 제주대학교 (박사)
2005년 8월 : 창원대학교 연구교수
2005년 9월 ~ 현재 : 정주대학교
반도체공학과 교수

※ 관심분야 : OTFT, 반도체소자 및 공정, 태양전지,
산화물반도체