

탄소주입 실리콘 산화막 박막의 광학적 특성과 화학적 이동의 상관성

오데레사*

¹청주대학교 반도체설계공학과

Correlation between Chemical Shift and Optical Properties and of SiOC Films

Teresa Oh^{1*}

¹Division of Semiconductor Design, Cheongju University

요약 탄소 주입 실리콘산화막은 ICP-CVD에 의하여 dimethyldimethoxysilane를 이용하여 증착하였다. 화학적 변화와 광학적 변화에 대하여 관찰하기 위해서 FTIR, 스펙트라 포토미터 그리고 엘립소미터를 이용하였다. SiOC 박막의 결합구조는 증착과정에서 형성되고 열처리과정을 통하여 접착도가 증가된다. SiOC 박막은 알킬기와 수산기 사이의 화학적인 반응에 의해서 분극이 감소되고 비정질도는 증가된다. FTIR에서 950 cm⁻¹ 이하의 영역에서 알킬기와 수산기에 따른 분극의 특성에 따라서 FTIR 픽의 모양이 두가지로 다르게 나타났다. 분극이 가장 낮은 샘플에서 굴절률은 증가하였고 두께는 감소하는 특성을 관찰할 수 있었다.

Abstract SiOC films made by the inductive coupled CVD with dimethyldimethoxysilane were analyzed to find out the correlation between the chemical and optical properties by using the Fourier transform infrared spectroscopy, spectrophotometer and ellipsometer. The bonding structure of SiOC film was formed during the deposition and the adhesion was increased after annealing process. SiOC film decreased the polarization by the chemical reaction between alkyl group and hydroxyl group, and increased the degree of amorphism. For the range of 950 cm⁻¹ in FTIR spectra, the spectra were divided into two types depending on polar sites. The refractive index of SiOC film with the lowest polarization increased and the thickness of that decreased.

Key Words : SiOC film, Reflectance, Refractive index, amorphous, FTIR spectra

1. 서론

반도체 산업의 소형화에 따른 미세화 공정을 지속하기 위해서는 차세대 배선기술이 이루어져야 한다. 이를 위해서 신호를 전송하는 알루미늄 배선을 구리배선을 사용하고 증가되는 정전용량을 감소하기 위하여 기존에 사용되어 온 k=4.0인 실리콘 산화막(SiO₂) 대신에 절연특성이 더 우수한 low-k 절연막을 사용해야 할 것으로 예상하고 있다[1,5]. 미세화 공정에 의한 배선사이의 노이즈증가 및 누선전류의 증가와 정전용량의 증가를 감소하기위해서 절연층 두께를 키우면 정전용량은 줄어들지만, 이 방법은

고집적화의 방해요소로 작용하므로 결코 좋은 해결책이 될 수 없다. 궁극적인 해결책은 재료기술, 즉 유전율의 최소화에서 찾을 수밖에 없으며, 반도체 소자의 층간 절연물로 가능한 낮은 비유전율(유전상수 k)의 유전체(low-k)로서 탄소 주입 실리콘 산화(SiOC Film) 절연박막이 있다. 고기능 소형화 디바이스 실현을 위해 필수적인 우수한 절연특성을 갖는 SiOC 박막은 반도체 산업에서 중요한 트랜지스터의 성능을 향상 시키고 디스플레이 및 통신소자 등의 기술이 우수해질 수 있는 가능성이 예측되고 있다[6,9].

본 연구에서는 화학적 기상 증착법에 의해 얻은 SiOC

*교신저자 : Teresa Oh

Tel: +82-10-2963-1593 e-mail: teresa@cju.ac.kr

접수일 11년 11월 16일 수정일 (1차 12년 01월 25일, 2차 12년 02월 24일, 3차 12년 03월 05일) 게재확정일 12년 03월 08일

박막을 증착하고 열처리를 하였으며, 광학적 특성을 측정하여 박막의 구조가 변해가는 원인을 조사하였다.

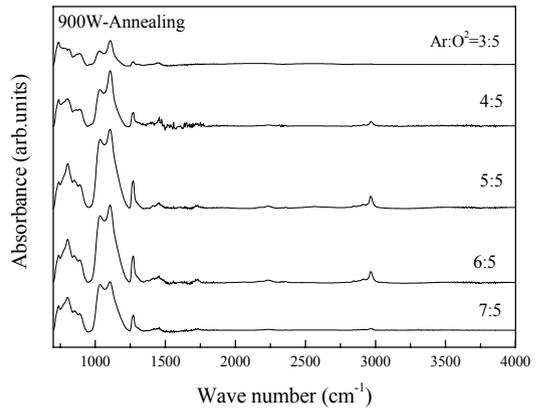
2. 실험방법

탄소 주입 실리콘 산화막은 p-type(100)Si 기판 위에 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법에 의해서 증착되었다. 증착시 RF파워는 13.56 Mhz에서 900W이고 dimethyl -dimethoxysilane (DMDMOS) 과 산소의 혼합 개스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 박막을 증착하였다. 공정변수인 개스유량에 따른 변화를 살펴보았다. DMDMOS와 산소는 반응개스이고 Ar은 DMDMOS를 버블링시켜서 챔버안으로 옮겨가는 캐리어가스이며, MFC가 측정하는 양은 Ar 캐리어가스이다. DMDMOS는 버블링되어 Ar 가스에 의해 챔버 안에서 옮겨간다. 후공정으로써 열처리는 증착이 끝난 박막을 다시 400도에서 10분간 RTA(rapid thermal annealing)를 사용하였으며, 저진공 상태에서 열처리가 이루어진다. MFC의 개량단위는 sccm 이며, 샘플에 대한 표기는 DMDMOS를 실어나르는 Ar개스의 MFC 개량에 따른 유량의 변화값으로 하였으며, 이때 산소의 유량은 5 sccm으로 고정하였다. 샘플을 구별하기 위해서 샘플번호를 작성하였으며, 샘플의 번호는 Ar의 유량을 나타낸 것이며, Ar의 유량에 따라서 DMDMOS의버블링이 되는 양이 달라진다. 개스라인은 증착이 이루어지는 동안 35도를 유지하면서, 1분 동안 증착하였다. SiOC 박막의 표면의 특성 변화는 유량비를 변화시키면서 증착한 박막표면의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared) 분석기와 반사도는 spectro photometer (HiTACH, U-3501)를 이용하였다. 굴절률과 두께는 632.8 nm소스를 갖는 엘립소미터(uvsel/fpd-12, Horiba Jobin Yvon)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

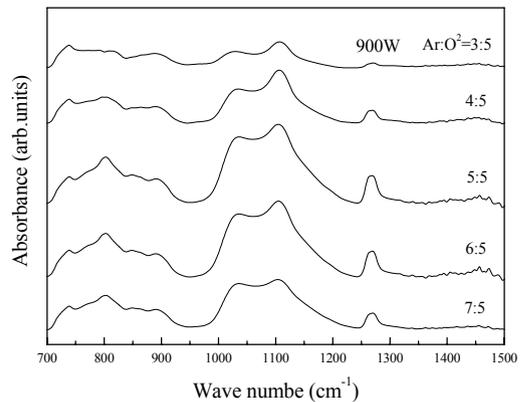
그림 1은 유량비에 따라서 증착된 SiOC 박막의 FTIR 스펙트라를 보여주고 있다. 샘플의 번호는 Ar의 유량을 나타낸 것이며, Ar의 유량에 따라서 DMDMOS의버블링이 되는 양이 달라진다. 그림 1(a)에서 보듯이 1500 cm⁻¹ 영역 이상에서는 별다른 차이가 없으며, 4000cm⁻¹영역 근처에서 나타나는 OH 결합관련 피크 없다. Si-O 결합과 관련된 결합을 해석하기 위해서 피크 발달되어 있는 부분을 확대하여 Si-O 네트워크가 어떻게 변하고 있는지

그림 1(b)에서 살펴보았다.



[그림 1](a). 유량에 따라 증착한 SiOC박막의 700-4000 cm⁻¹영역의FTIR 스펙트라.

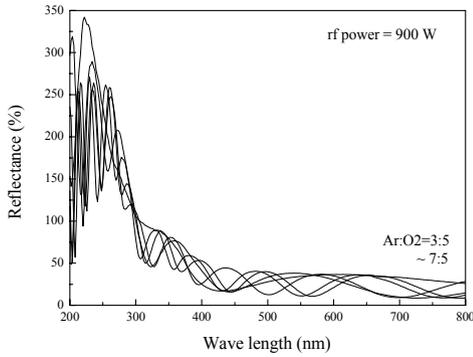
[Fig. 1](a). FTIR spectra with 700-4000 cm⁻¹ of SiOC film deposited according to the flow rate.



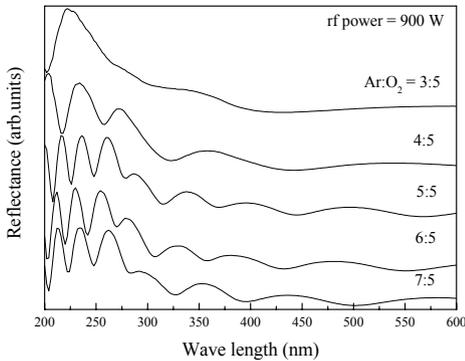
[그림 1](b). 유량에 따라 증착한 SiOC박막의 700-1500 cm⁻¹영역의 FTIR 스펙트라.

[Fig. 1](b). FTIR spectra with 700-1500 cm⁻¹ of SiOC film deposited according to the flow rate.

950~1200 cm⁻¹ 영역은 Si-O-C 결합으로서 alkyl 과 hydroxyl 그룹의 결합으로써 Si-C와 Si-O 결합인 2가지 종류의 결합으로 이루어졌다고 볼 수 있으며, 왼쪽의 결합은 Si-C 결합, 오른쪽의 결합은 혹은 Si-O 결합이다. 700~950 cm⁻¹ 영역 역시 Si-O-C 결합으로써 alkyl가 많을 수록 700~950 cm⁻¹ 영역에서 가운데 결합 신호가 강하게 나타난다는 것을 알 수 있다.



[그림 2] 유량에 따라 증착한 SiOC 박막의 반사도.
[Fig. 2] Reflectance of SiOC film deposited according to the flow rate.



[그림 3] 400nm 이하의 영역에서 유량에 따라 증착한 SiOC 박막의 반사도.
[Fig. 3] Reflectance of SiOC film deposited according to the flow rate in the range under 400nm.

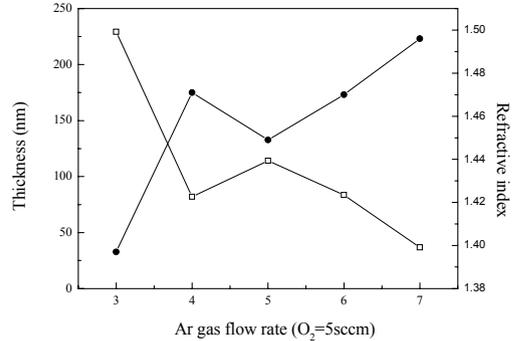
Ar의 유량이 4인 샘플(Ar:O₂=4:5)과 5인 샘플 사이에서 FTIR 데이터의 변화가 나타난다. 700-900 cm⁻¹ 영역에서 나타나는 신호의 모양을 살펴보면 3가지 신호가 결합된 형태가 2가지 유형으로 나타난다. 샘플 3과 4는 왼쪽의 신호가 강하지만 샘플 5~7은 가운데 신호가 강하게 나타난다. 서로 다른 분극 alkyl 과 hydroxyl 분극의 차이에 의한 효과이며, 분극이 가장 약한 부분은 이러한 변화를 관찰할 수 있는 샘플에서 찾을 수 있다.

그림 2의 반사도에 대한 특성을 살펴보면, 400 nm~800 nm의 영역에서 40 %의 반사도를 보여준다. 400 nm 이하의 영역에서는 반사도가 급격히 증가하고 있다.

그림 3은 400 nm 이하의 영역에서 반사도가 변화하는 유형을 살펴보았다. 샘플 3(Ar:O₂=3:5)에서는 400 nm 이하의 영역에서 픽이 한 개만 관찰되며, 다른 샘플에서는 픽이 서서히 증가하기 시작하면서 진동이 되고 있으며,

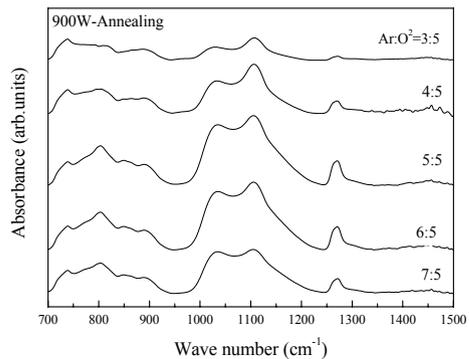
점차 여러 개의 픽이 관찰된다.

그림 4는 증착한 SiOC박막의 두께와 굴절률이 상관관계를 보여준다.



[그림 4] 유량에 따라 증착한 SiOC 박막의 두께와 굴절률 (*굴절률, □두께).
[Fig. 4] Thickness and refractive index of SiOC film deposited according to the flow rate (* refractive index, □ thickness).

굴절률과 두께 사이에는 서로 반비례관계를 나타내고 있으며, 샘플4에서 급격한 변화가 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 굴절률에 의한 광학적인 특성이 급격히 변화하고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 특성은 SiOC 박막의 결합구조가 변하고 있기 때문이며, 그림3에서 보듯이 샘플 3과 샘플 4에서 400nm 이하에서 픽이 덜 발달되어 있으며, 다른 샘플에 비하여 비정질 구조가 상대적으로 더 많이 형성 되어 있다는 증거임을 알 수 있게 한다.

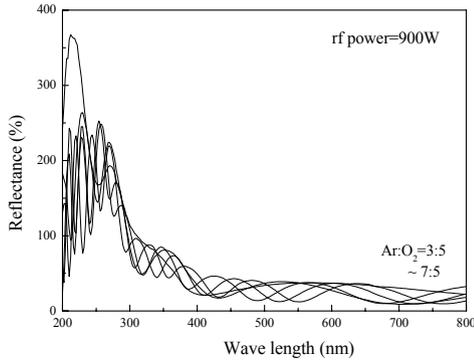


[그림 5] 열처리한 SiOC박막의 FTIR 스펙트라.
[Fig. 5] FTIR spectra of SiOC film annealed according to the flow rate.

그림 5는 400℃에서 10분간 열처리한 SiOC 박막의 FTIR 데이터이다. 결합을 구성하고 있는 성분이외에 내

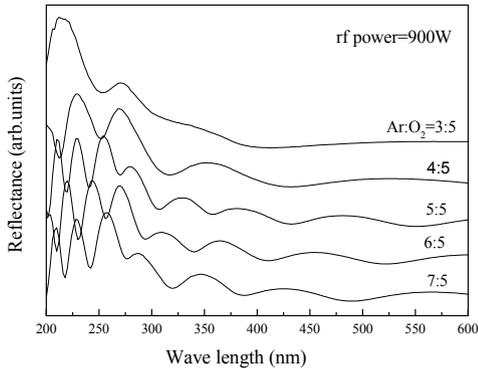
부에 함유하고 있는 수분성분을 제거하기 위해서 400℃에서 10분간 열처리한다[3]. 증착한 박막의 결과와 크게 달라지지 않는 것으로부터 SiOC 박막의 결합구조는 증착과정에서 형성되고 있다는 것을 알 수 있게 한다.

그림 6은 열처리한 SiOC 박막의 반사도이다.



[그림 6] 열처리한 SiOC 박막의 반사도.
[Fig. 6] Reflectance of SiOC film annealed according to the flow rate.

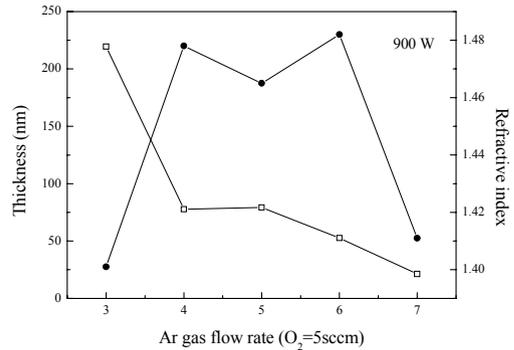
증착한 샘플의 반사도의 경우와 거의 유사한 결과를 얻는다. 400 nm~800 nm의 영역에서 40 %의 반사도를 보여준다.



[그림 7] 400nm 이하의 영역에서 열처리한 SiOC 박막의 반사도.
[Fig. 7] Reflectance of SiOC film annealed according to the flow rate in the range under 400 nm.

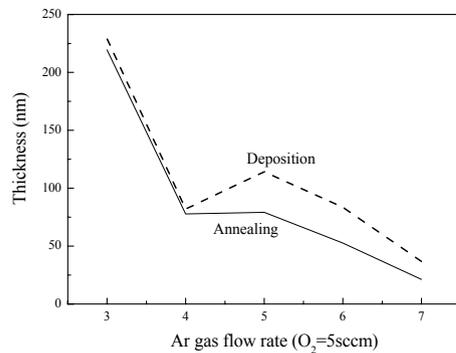
그림 7은 400 nm 이하의 영역에서 열처리한 샘플의 반사도가 변화하는 유형을 살펴보았다. 샘플 3(Ar:O2=3:5)에서는 400 nm 이하의 영역에서 피크 한 개만 관찰되며, 진동이 없으며, 샘플 4에서부터 서서히 진동이 관찰된다. 이러한 특성은 그림 3의 경우 증착한 샘플에 대한 데이터

결과와 유사하다.



[그림 8] 열처리한 SiOC 박막의 두께와 굴절률(• 굴절률, □ 두께).
[Fig. 8] Thickness and refractive index of SiOC film annealed according to the flow rate (• refractive index, □ thickness).

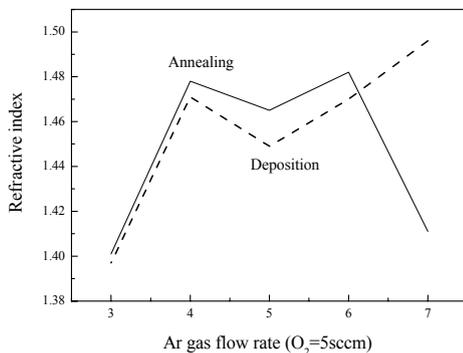
그림 8은 열처리한 SiOC 박막의 굴절률과 두께에 관한 데이터를 나타낸다. 굴절률과 두께 사이의 변화의 차이가 가장 심한 샘플은 시료4이며, 그림 1과 그림 5의 FTIR 데이터를 보면 950 cm^{-1} 이하의 영역에서 나타나는 피크의 모양이 시료 3과 시료 4가 비슷한 유형이며, 나머지는 다르게 나타나는 것으로부터 시료 3과 시료 4가 유사한 결합구조라는 것을 알 수 있게 한다.



[그림 9] 열처리효과에 대한 SiOC 박막의 두께변화.
[Fig. 9] Thickness of SiOC films deposited and annealed according to the flow rate.

그림 9는 두께의 변화에 대한 열처리효과를 알아보기 위하여 두께에 대한 데이터를 비교하여 보여준다. 400℃에서 열처리 후, SiOC 박막의 두께가 조금 줄어들었다. 이는 열처리로 인하여 박막의 밀도가 증가하기 때문이다. 그림 10은 SiOC 박막의 열처리 후 굴절률의 변화를

보여준다. 열처리 후, SiOC 박막의 굴절률은 조금 증가하였다. FTIR 데이터에 의하여 950 cm^{-1} 이하의 영역에서 분극의 특성에 따라서 픽의 모양이 변화하였으며, 광학적인 특성인 반사도를 측정하여도 이러한 변화의 차이를 구분할 수 있었다. 굴절률과 두께의 변화에 따라서도 이러한 변화는 찾아볼 수 있었다. 비정질도가 가장 높은 박막은 이러한 변화의 중간에 있는 박막으로써 본 연구를 통한 데이터인 경우 샘플 4인 것으로 나타났다.



[그림 10] SiOC 박막의 굴절률의 변화.

[Fig. 10] Variation of refractive index of SiOC films.

4. 결론

반도체 산업에서 태양전지나 디스플레이에 적용할 수 있는 절연막으로써 SiOC 박막의 광학적 특성에 대하여 살펴보기 위하여 CVD 방법으로 SiOC 박막을 제작하였다. 유량비에 따라서 달라지는 박막의 특성상 DMDMOS 프리커서를 이용하여 산소의 혼합개스에 의하여 유량비에 따라 플라즈마를 만들어서 에너지에 의한 개스의 해리와 재결합과정을 통하여 제작하였다. SiOC 박막을 증착하기 위해서 분극의 감소를 유도하기 위한 과정은 OH 수산기와 CH_4 알킬기를 이용하는 것이며, 플라즈마 파워의 최적화를 통하여 이루어진다는 것을 확인하였다. 분극이 감소된 것을 확인할 수 있는 근거로는 분극이 최저가 되는 샘플에서 물리적 화학적 변화가 심하게 일어나는 것으로부터 알 수 있었다. DMDMOS 프리커서를 이용한 CVD-SiOC 박막의 경우는 유량비가 $\text{Ar}:\text{O}_2=4\text{sccm}:\text{5sccm}$ 인 경우에서 이러한 변화가 관찰되었으며, 분극이 최소인 박막은 비정질도가 가장 높다고 볼 수 있다. 반도체소용으로 적용하기 위한 비정질 박막은 일반적으로 평탄도가 우수하고 접착성이 좋아서 반도체 소자에 적용하기 좋은 특성을 갖기 때문에 박막용 태양전지나 디스플레이소자

에 쓰기가 적합하게 된다. 본 실험에서는 CVD-SiOC 박막의 분극의 감소에 의한 비정질성이 높은 박막을 만들 수 있는 것을 확인하였다.

References

- [1] T. Oh, and C. H. Kim : IEEE Trans. Plasma Science, 38, 1598-1602, 2010.
- [2] Y. L. Cheng, Y. L. Wang, J. K. Lan, H. C. Chen, J. H. Lin, Y. L. Wu, P. T. Liu, Y. C. Wu and M. S. Feng : Thin Solid Films, 469-470, 1787-183, 2004.
- [3] T. Oh : Jpn. J. Appl. Phys. 45, 7871-7875, 2006.
- [4] P. de Rouffignac, Z. Li, and R. G. Gordon : Electrochemical and Solid State Letters, 7, G360-G308, 2004.
- [5] J. Widodo, W. Lu, S. G. Mhaisalkar, J. L. L. Sudijono, L. C. Hsia, L. Shen and K. Y. Zeng : Thin Solid Films, 472, 195-202, 2005.
- [6] J. Widodo, W. Lu, S. G. Mhaisalkar, L. C. Hsia, P. Y. Tan, L. Shen and K. Y. Zeng : Thin Solid Films, 475, 213-218, 2004.
- [7] C. S. Yang, Y. H. Yu, H. J. Lee, K. M. Lee and C. C. Choi : Thin Solid Films, 475, 150-154, 2005.
- [8] L. Plantier, Y. Le Fricc, A. Humbert, G. Imbert, E. Sabouret, M. Sardo, V. Girault, D. Delille, S. Jullian, K. Junker : Microelectronic Engineering, 83, 2407-2411, 2006.
- [9] T. Oh : IEEE transactions on Nanotechnology, 5, 23-29, 2006.

오 테레사(Teresa Oh)

[정회원]



- 2000년 2월 : 제주대학교 (박사)
- 2005년 3월 ~ 현재 : 청주대학교 반도체설계공학과 교수

<관심분야>

물질재료, 반도체소자, 태양전지