

플라즈마 폴리머의 물리적, 전기적 특성에서 다이아몬드상 탄소 패시베이션이 미치는 영향

박용섭^{a*} · 조상진^b · 부진호^b

^a조선훈대학교 광전자정보과, 광주 501-744

^b성균관대학교 화학과, 수원 440-746

(2012년 5월 2일 받음, 2012년 7월 17일 수정, 2012년 7월 19일 확정)

플라즈마화학기상증착 장치를 이용하여 플라즈마 폴리머와 다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC) 박막을 합성하였다. 플라즈마 폴리머 박막 위에 패시베이션 층으로 DLC 박막을 두께에 따라 합성하였고, DLC/플라즈마 폴리머 박막의 구조적, 물리적, 전기적 특성들을 고찰하였다. 기존 플라즈마 폴리머는 누설 전류 특성이 좋고 낮은 유전상수 값을 가지고 있다. 그러나 실제 반도체 공정에 적용되기 위해서는 물리적 특성도 만족되어야 하기 때문에 플라즈마 폴리머 박막 위에 DLC 패시베이션을 적용하여 플라즈마 폴리머의 물리적, 전기적 특성들을 향상시키고자 하였다. DLC 박막의 두께가 증가함에 따라 플라즈마 폴리머의 경도와 탄성계수 값은 증가하였고, root-mean-square 표면거칠기 값은 감소하고 접촉각은 증가하였다. DLC 패시베이션 되어진 플라즈마 폴리머의 경우 패시베이션이 없는 폴리머보다 유전상수 값이 증가하였지만 전기적 누설전류 특성은 향상되었다.

주제어 : 플라즈마 폴리머, 다이아몬드상 탄소박막, 플라즈마보조화학기상장치, 유전상수, 누설전류, 경도

I. 서 론

차세대 기술 노드를 위하여 최소 배선폭이 감소함에 따라 ILD (Inter-layer Dielectric) K값을 스케일링하면 반도체 제조업체에서 필요한 신호 속도를 달성하고 RC 지연 (RC delay: 저항과 콘덴서로 구성된 회로에서 콘덴서를 충전시키는데 걸리는 시간에 의한 지연)을 제어할 수 있다 [1-4]. 실제 반도체 공정에서 층간 절연물질이 적용되기 위해서는 낮은 유전율 이외에도 기계적, 화학적 특성뿐만 아니라 집적(integration) 특성 등을 모두 만족시켜야 하며, 배선설계 및 공정의 용이성을 위하여 전기적 성질의 등방성, 금속배선 물질과의 저 반응성, 낮은 이온 전이성 및 화학적·기계적 연마(chemical mechanical polishing, CMP) 등의 공정에 견딜 수 있는 충분한 기계적 강도, 박리 또는 유전을 상응을 방지할 수 있는 저흡습율, 공정 가공온도를 이길 수 있는 내열성($Al > 450^{\circ}C$, $Cu > 400^{\circ}C$), 온도 변화에 따른 균열을 없애기 위한 낮은 열팽창계수($5 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3/^{\circ}C$)를 가져야 한다. 결국 반도체 공정에 적용되기 위한 폴리머 절연체는 다른 물질과의 계면에서 발생될 수

있는 각종 응력 및 박리를 최소화하는 접착력과 내 크랙성, 그리고 낮은 스트레스 및 낮은 고온 기체 발생성 등 다양한 요구조건이 있다 [5-8]. 본 연구에서 이러한 전기적 요구조건을 만족하고 기계적·화학적 특성이 만족되도록 다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC) 패시베이션을 플라즈마 폴리머에 적용하였으며, DLC 패시베이션이 적용된 플라즈마 폴리머의 특성들을 고찰하였다.

II. 실험방법

폴리머 절연체는 실리콘(100) 기판 위에 cyclohexene과 TEOS (tetraethyl orthosilicate)를 혼합한 유무기 복합 플라즈마 고분자 박막을 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)법을 이용하여 합성하였다. 각각의 유, 무기 전구체는 $30 \sim 60^{\circ}C$ 로 가열하였으며, 수소 또는 아르곤 가스를 이용하여 버블링(bubbling)하였다. TEOS의 버블링 가스인 Ar의 유량을 5 sccm으로 하고, cyclohexene의 버블링 가스인 수소의 유량을 50 sccm으로 고정하여

* [전자우편] yongspark@cst.ac.kr

TEOS : cyclohexene의 비율을 1 : 10으로 하여 유무기 복합 플라즈마 고분자 박막(이하 플라즈마 폴리머 박막)을 합성하였다. 합성압력은 4×10^{-1} Torr를 유지하였으며, 합성온도는 150°C 를 유지하였다. 플라즈마 형성을 위한 RF 파워는 60 W로 설정하였으며, 300 nm의 두께로 박막을 합성하였다. 합성되어진 플라즈마 폴리머 박막위에 DLC 박막을 PECVD를 이용하여 두께에 따라 합성하였다. 합성가스는 메탄(CH_4)과 수소(H_2)를 이용하였고, 합성 압력은 3×10^{-1} Torr로 유지하였으며, 합성 RF파워는 100 W로 고정하여 10 nm에서 50 nm까지 DLC 박막의 두께를 변화시키면서 합성하였다. 제작되어진 DLC/폴리머 박막은 FT-IR (Fourier transfer-infrared spectroscopy)을 이용하여 합성되어진 박막의 화학적 조성 변화를 관찰하였으며, FESEM (field emission scanning electron microscope)과 AFM (atomic force microscopy)를 이용하여 박막의 단면 특성과 표면의 거칠기를 확인하였으며, 접촉각(contact angle) 측정기를 이용하여 박막의 표면 특성을 확인하였다. 나노인덴테이션(nano-indentation)을 이용하여 합성 박막의 경도와 탄성률을 측정하였으며, 제작된 박막의 전기적 특성은 금속-절연체-금속(metal-insulator-metal, MIM) 구조를 제작하여 전류-전압(current-voltage)과 캐패시턴스-전압(capacitance-voltage) 특성을 고찰하였다.

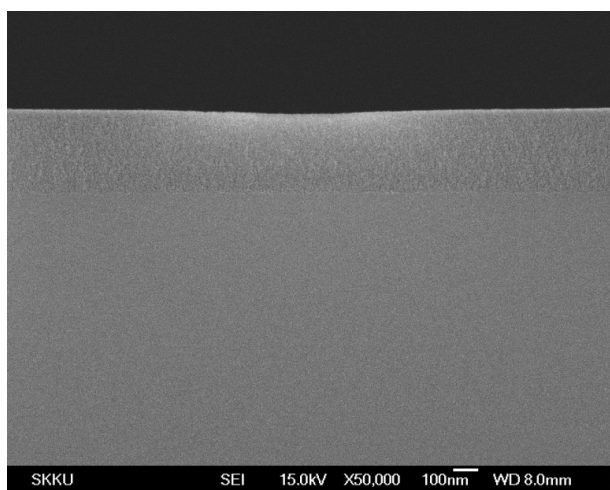


Figure 1. FESEM image of DLC/polymer film prepared by PECVD methods.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 FESEM에 의해 확인되어진 DLC 패시베이션이 되어진 플라즈마 폴리머 박막의 단면 모습을 보여준다. 단면에서 확인할 수 있듯이, 플라즈마 폴리머는 비정질 형태를 보이며, 그 위에 DLC 패시베이션 박막 역시 비정질 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 두 박막 층간에는 두께의 구별의 잘 확인되지 않는데 이러한 결과는 같은 구성성분인 탄소에 의해 구성되어진 탄소 결합들에 의해 두께의 구별이 없이 좋은 접착 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 FT-IR 분석을 통하여 플라즈마 폴리머 박막과 DLC 패시베이션 되어진 플라즈마 폴리머 박막의 화학적 조성을 관찰한 결과이다. FT-IR 분석은 $600 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 이루어졌으며, $1,050 \text{ cm}^{-1}$ 에서 SiO 신축모드 진동이 관찰되고, $792 \sim 892$, $1,380 \sim 1,457$, $1,712$, $2,870 \sim 2,960 \text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 Si-CH_x, CH_x 굽힘, C=O, CH_x 신축모드가 관찰되었다. DLC 패시베이션 두께가 증가될수록 플라즈마 폴리머 박막이 가지고 있는 CH_x 신축모드 진동의 세기가 감소하는 것을 확인하였고, Si-O 진동모드의 세기가 감소되어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 감소는 DLC 패시베이션 박막의 흡수 특성 때문일 것이라고 판단되어지며, DLC의 비정질 특성과 얇은 두께 때문에 진동 모드에 대한 정확한 정보는 확인되지 않는다.

Fig. 3은 DLC 패시베이션 박막의 두께에 따라 제작되어진 DLC/플라즈마 폴리머 박막의 경도와 탄성계수를 측정한다.

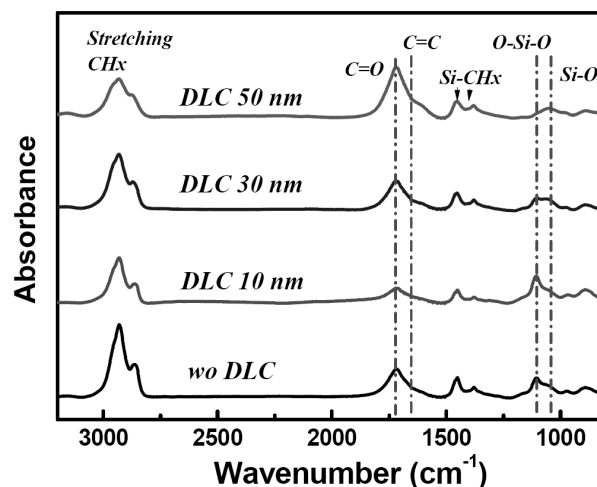


Figure 2. FT-IR spectra of plasma polymer insulator film with/without DLC passivation.

값의 변화를 나타낸다. DLC 박막의 두께가 증가됨에 따라 DLC/플라즈마 폴리머 박막의 경도와 탄성계수 값은 증가하였다. 플라즈마 폴리머의 경도와 탄성계수는 약 4 GPa과 55 GPa 값을 나타내며, DLC 패시베이션의 두께가 50 nm인 경

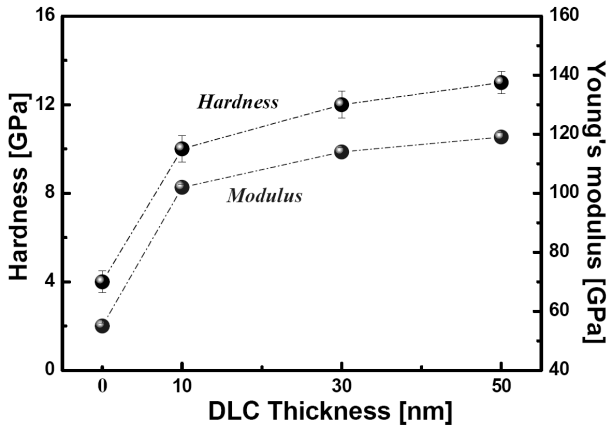


Figure 3. The hardness and Young's modulus of plasma polymer insulator as a function of the thickness of DLC passivation.

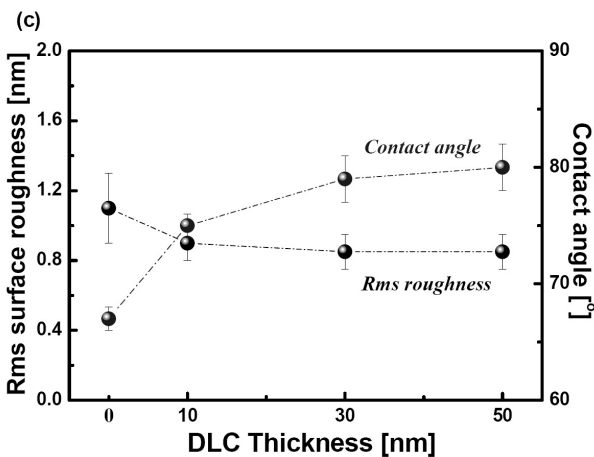
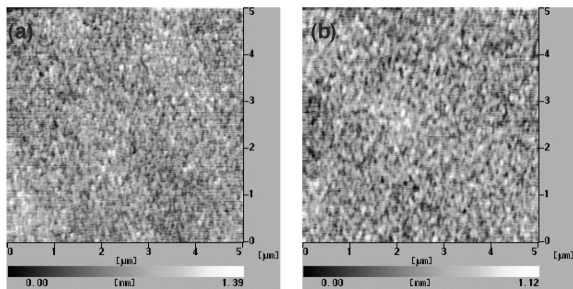


Figure 4. The surface images of (a) plasma polymer insulator and (b) DLC/polymer films, and (c) the rms surface roughness and contact angle values of plasma polymer insulator as a function of the thickness of DLC passivation.

우 경도와 탄성계수 값은 13 GPa과 119 GPa까지 증가하였다. 이러한 결과는 DLC 박막의 높은 경도와 높은 탄성계수가 플라즈마 폴리머 박막의 기계적 특성 향상에 기여하였음을 나타낸다.

Fig. 4는 AFM과 접촉각 측정기를 이용하여 측정된 DLC/플라즈마 폴리머의 표면거칠기(root-mean-square (rms) surface roughness)와 접촉각 값의 변화를 나타낸다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 각각 플라즈마 폴리머 박막과와 DLC 패시베이션 되어진 DLC/플라즈마 폴리머 박막의 표면의 AFM 2D 이미지를 나타내며, Fig. 4(c)는 DLC 패시베이션 두께에 따라 플라즈마 폴리머 박막의 rms 표면거칠기 값과 접촉각의 변화를 나타낸다. 플라즈마 폴리머의 rms 표면거칠기 평균 값은 1.1 nm 정도로 부드러운 표면에 해당되며, DLC 패시베이션을 한 플라즈마 폴리머의 rms 표면거칠기 값은 0.9 nm 정도로 매우 낮은 값을 나타내며 DLC 박막의 두께에 따라 rms 표면거칠기 값은 감소하였고, 표면의 거칠기 특성은 부드러워지는 것을 확인하였다. 또한 플라즈마 폴리머 박막의 접촉각의 크기는 66° 값을 나타내며 DLC 패시베이션은 플라즈마 폴리머 박막의 접촉각의 크기를 증가시켰다. 이러한 결과는 DLC 패시베이션 박막의 소수성 특성 때문에 표면에너지를 감소시켰다고 결론지을 수 있으며, 결론적으로 DLC 패시베이션은 플라즈마 폴리머의 표면에서 표면 거칠기와 접촉각, 즉 표면 에너지의 변화를 유도하는 구조적 변화에 기여하였음을 알 수 있다.

Fig. 5는 DLC 패시베이션 되어진 플라즈마 폴리머 절연

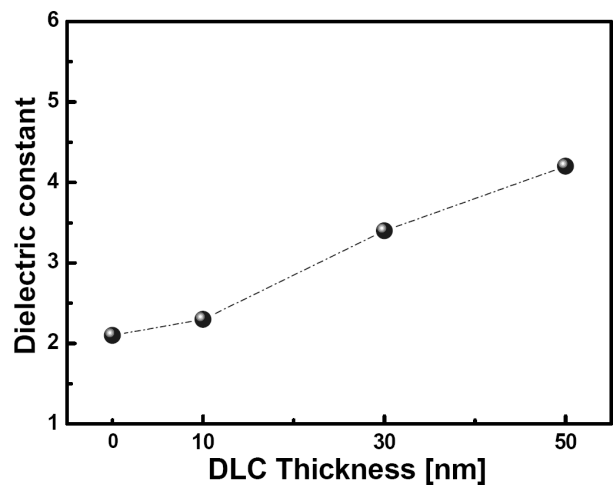


Figure 5. The dielectric constant of plasma polymer insulator films as a function of the thickness of DLC passivation.

체의 유전율 변화값을 나타낸다. 플라즈마 폴리머의 유전상수는 약 2 정도로 낮은 값을 나타내며, 낮은 유전상수 값을 가진다. DLC 패시베이션 두께의 증가는 플라즈마 폴리머 절연체의 유전율 값을 증가시켰다. 일반적으로 PECVD법으로 합성한 DLC 박막은 절연체 특성을 나타내며, 낮은 유전상수 값을 갖지만 플라즈마 폴리머 박막보다 높은 유전상수 값을 가진다. 플라즈마 폴리머 박막의 낮은 유전율은 박막의 밀도와 밀접한 관련이 있으며, 패시베이션으로 사용한 DLC 박막의 밀도는 플라즈마 폴리머와 많은 차이가 있으며, DLC 박막의 구조적 결함이나 핀홀 등이 있어 DLC 박막이 플라즈마 폴리머 박막보다 높은 유전상수 값을 갖는 것으로 판단되어진다.

Fig. 6은 플라즈마 폴리머 박막과 DLC/플라즈마 폴리머 박막을 각각 절연체층으로 사용하여 MIM 구조로 제작하고 측정된 MIM 소자의 누설 전류 값을 측정한 결과이다. DLC 패시베이션이 없는 플라즈마 폴리머 박막을 이용한 MIM 소자의 경우 20 kV/cm의 전계에서 5×10^{-11} A의 누설 전류값을 나타내었고, 50 nm 두께의 DLC 패시베이션을 포함한 플라즈마 폴리머 절연체의 경우 2×10^{-11} A의 누설 전류값을 나타내었고, 모든 전계에 대해 안정적인 누설전류 특성을 나타내었다. DLC 패시베이션은 플라즈마 폴리머 박막의 누설전류 특성을 향상시키는 역할을 하였다. 그러나 Fig. 5의 결과에서 보듯이 DLC 패시베이션 박막은 유전상수 값을 증가시키는 결과를 가져왔다. 결과적으로 실제 반도체 공정에 플라즈마 폴리머를 적용하기 위해서는 누설전류 특성과 유전상수 값을 잘 고려하고, 기계적 특성을 향상시키는 DLC

박막의 두께를 결정해야 할 것으로 판단되어진다.

IV. 결 론

본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 플라즈마 폴리머와 다이아몬드상 탄소(DLC) 박막을 합성하였다. 플라즈마 폴리머 박막 위에 패시베이션 층으로 DLC 박막을 두께에 따라 합성하였다. 플라즈마 폴리머 박막은 누설 전류 특성이 좋고 낮은 유전상수 값을 가지고 있다. 그러나 실제 반도체 공정에서 층간 절연물질로서 사용하기 위해서는 우수한 전기적 특성뿐만 아니라 기계적, 화학적 특성 역시 향상되어야 한다. 이러한 요구조건에 만족되어지는 플라즈마 폴리머 박막을 구현하고자 PECVD법으로 합성한 DLC 박막을 플라즈마 폴리머의 패시베이션 소재로 적용하였다. 플라즈마 폴리머 박막 위에 DLC 패시베이션 박막의 두께를 증가시킴에 따라 플라즈마 폴리머 박막의 경도와 탄성계수 값은 증가되었고, rms 표면 거칠기 값은 감소하고 접촉각 크기는 증가되는 것을 확인하였다. 또한 DLC 패시베이션이 되어진 플라즈마 폴리머의 경우 패시베이션이 없는 플라즈마 폴리머보다 유전상수 값이 조금 증가되었지만 낮은 유전상수 값을 나타내었고, 전기적 누설전류 특성은 향상된 것을 확인하였다. 결과적으로 DLC 패시베이션은 플라즈마 폴리머의 기계적 특성을 향상시키는 것을 확인하였으며, 전기적 특성 역시 DLC 패시베이션의 두께를 조절하여 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

- [1] S. P. Murarka, M. Eizenverg, and A. K. Sinha, *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies* (Elsevier Academic Press, UK, 2003), p. 157.
- [2] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 3 (2001).
- [3] D. T. Price, R. J. Gutmann, and S. P. Murarka, *Thin Solid Films* **308-309**, 523 (1997).
- [4] H. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würfl, C. H. Müller, and M. Dietlmeier, *Microelectronic Engineering* **40**, 1 (1998).
- [5] H. Zhou, H. K. Kim, F. G. Shi, B. Zhao, and J. Yota, *Microelectronics Journal* **33**, 221 (2002).

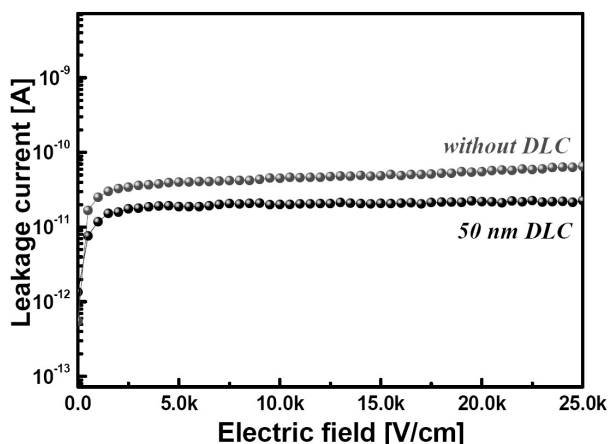


Figure 6. The leakage current vs electric field in MIM structures fabricated with plasma polymer and DLC/polymer insulator films.

- [6] H. Zhou, F. G. Shi, and B. Zhao, *Microelectronics Journal* **34**, 259 (2003).
- [7] L. Trabzon and O. O. Awadelkarim, *Microelectronic Engineering* **65**, 463 (2003).
- [8] X. T. Chen, D. Gui, Z. Q. Mo, A. Y. Du, D. Z. Chi, W. D. Wang, D. Lu, L. J. Tang, W. H. Li, and L. Y. Wong, *Thin Solid Films* **504**, 248 (2006).

Effect of Diamond-Like Carbon Passivation on Physical and Electrical Properties of Plasma Polymer

Y. S. Park^{a*}, S. J. Cho^b, and J. H. Boo^b

^a*Department of Photoelectronics Information, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 501-744*

^b*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

(Received May 2, 2012, Revised July 17, 2012, Accepted July 19, 2012)

In this study, we have fabricated the polymer insulator and diamond-like carbon (DLC) thin films by using plasma enhanced chemical vapor deposition methods. we fabricated the DLC films with various thicknesses as the passivation layer on plasma polymer and investigated the structural, physical, and electrical properties of DLC/plasma polymer films. The plasma polymer synthesized in this work had the low leakage current and low dielectric constant. The values of hardness and elastic modulus in DLC/plasma polymer films are increased, and the value of rms surface roughness is decreased, and contact angle value is increased with increasing DLC film thickness. In the electrical properties of DLC/plasma polymer, the value of the dielectric constant is increased, however the leakage current property of the DLC/plasma polymer is improved than that of plasma polymer film with increasing DLC film thickness.

Keywords : Plasma polymer, Diamond-like carbon, Plasma enhanced chemical vapor deposition, Dielectric constant, Leakage current, Hardness

* [E-mail] yongspark@cst.ac.kr