

# RF Plasma CVD 에 의한 TMDSO / O<sub>2</sub> 의 합성과 박막의 특성에 관한연구

o 김인성, 김귀열, 강동필, 윤문수, 박상현,  
\* 전기연구소 \* 경남대.

A study on the formation and properties of TMDSM / O<sub>2</sub> thin film by the RF Plasma CVD

I.S.Kim, G.Y.Kim, D.P.Kang, M.S.Yun, S.H.Park,  
K.E.R.I. Kyung Nam Univ.

### ABSTRACT

In the study, PPTMSO (plasma - polymerized tetramethyldisiloxane) films were deposited on glass substrate in a paralalled plate reactor.

As the function of RF power increased from 20 W to 110 W , and the substrate temperature increased from 25°C to 100°C , the deposition rate-increased.

When oxygen was intentionally added in monomer vapor, the concentration of Si-O-Si bonds increased while C-H, Si-H, -CH<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, -CH<sub>3</sub>, and Si-C bonds decreased in IR spectra.

Thermal stability of PPTMSO film were investigated and weight loss at 800°C was 7.3 %.

### 1. 서론

1960년대 반도체 산업의 성장은 박막 제조 기술을 가속 시켰으며, 이들중 유기 금속화합물의 Plasma-CVD 로서는 organosilicone 화합물이 가장 많다. organosilicone 화합물은 증기압이 plasma CVD 에 적당하고, 다른 silane 과 비교해 취급이 용이하며, Si에 붙은 측쇄의 종류에 따라 다양한 화합물을 얻을 수 있다.

Plasma CVD 에 의한 organosilicone 박막의 응용은 광학적 응용, 반도체 및 전기화학적 응용, 발수성부여, 항철전성을 가진 의용재료의 응용, 선택성막 등 여러 여러분야에 응용되고 있다.[1]

이러한 organosilicone 의 plasma CVD 에 의한 응용 은 대부분이 HMDS, HMDSN, VTMS, HMCTS, MTMOS, 등과 같은 silane monomer 를 이용한 것이 대부분으로 TMDSO 에 관한 연구는 매우 적은 편이다.[2]

본 연구에서는 siloxane monomer 인 tetramethyldisiloxane [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH]<sub>2</sub>O, TMDSO ] 를 R.F.-Plasma CVD 법에 의하여 합성할 때 방전전력과 기판 온도에 따른 박막의 성장을 비교하였으며, 특히 TMDSO 에 O<sub>2</sub> 를 첨가할 경우 박막의 물성 변화를 조사 하였다.

### 2. 실험장치 및 방법

#### 2-1. 실험장치

Plasma CVD 장치는 반응기 내부에 전극의 유,무에 따라 부전극과 유전극 (parallel plate electrode) 으로 나눌수 있으며, 얻고자하는 중합체에 따라 선택을 달리한다.

본 실험에서는 반응관 (glass bell-jar) 내부에 용량결합형 전극을 설치 했으며, 하부전극을 기판 holder로써 사용하였다. RF 전원은 13.56MHZ 250W (일본 SAM CO.Ltd), Ar 과 O<sub>2</sub> gas 의 유량은 flow-meter kit를 이용하여 vapor 된 부피를 계산하였다. 반응관의 압력은 Macleod 수는 gauge 로 측정하였으며, TMDSO 는 vessel 에서 vapor 되어 반응관에 유입 되도록 했다. 그림2-1 에 전체적인 실험장치를 나타내었다.

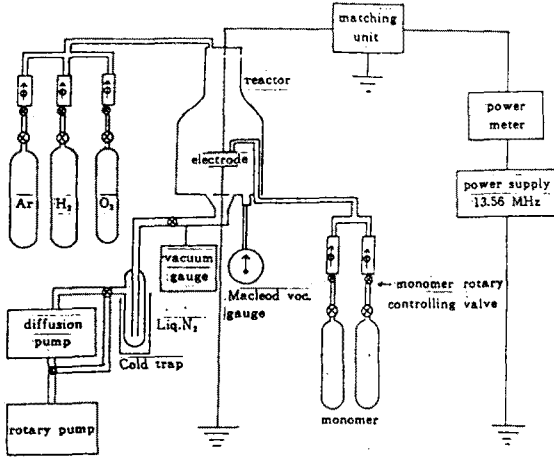


Fig 2-1 Schematic of plasma CVD apparatus.

2-2. 실험방법

Rotary pump 로써 반응관의 압력을  $3 \times 10^{-3}$  torr 까지 빼기한다. 이때 기판의 온도가 실험 조건에 맞추어지면 carrier gas (Ar:5N)의 valve 를 열어 0.1 torr 로 유지한후 고주파 방전을 시작하여 Ar plasma 를 만들고 monomer (TMDSO : Aldrich - 99.9 %) vessel valve 를 열어 반응을 시작한다.

기판은 FT-IR 분석을 위해 KBr single crystal 과 microslide 2개 (Al 전극 이 증착된것, powder 수집 및 분석용) 를 준비하여 반응관 내의 하부 전극위에 놓는다. carrier gas 인 Ar 과 TMDSO 의 유량 및 반응관 압력을 고정하고 방전 전력을 변화 시킬때의 성장율을 조사한다. 유량, 압력 및 방전 전력을 고정하고 기판에 온도를 변화 시켜가면서 박막을 합성하였다. monomer에 O<sub>2</sub> 를 첨가 하였을때 효과를 조사하기 위하여 동일한 반응 조건에서 O<sub>2</sub> 를 유입시키면서 중합하였으며, 박막의 구조와 열적 특성을 조사하기 위하여 FT-IR 과 TGA 분석을 하였다. 이때의 실험 조건을 표 2-1 에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 박막 성장율의 방전전력과 기판온도 의존성

박막 성장율의 방전전력 의존성을 조사하기 위해 반응관 압력을 0.5 torr TMDSO 의 유량을 20 SCCM 으로 고정하고하고 방전전력을 20W 에서 250 W 까지 변화 시키면서 합성한 PPTMDSO 의 성장율을 그림 3-1

Table 2-2. Experimental condition

TMDSO 유량	20 SCCM
Ar gas 유량	25 SCCM
O <sub>2</sub> gas 유량	20 SCCM
RF 방전전력	20 W ~ 250 W
기판 온도	25°C ~ 300°C
방전 시간	30 min

에 나타내었다.

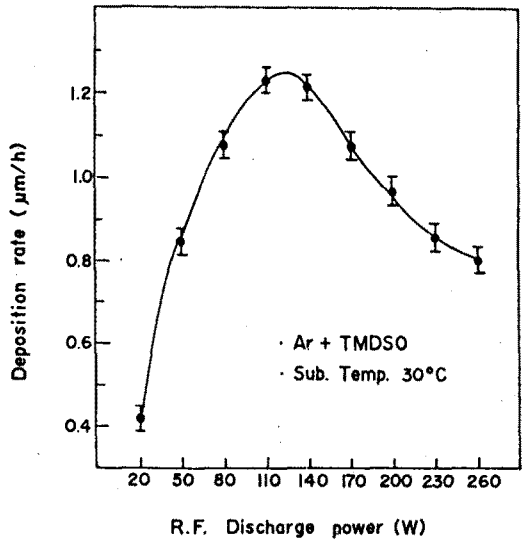


Fig 3-1. Plot of PPTMDSO rate as a function of RF discharge power.

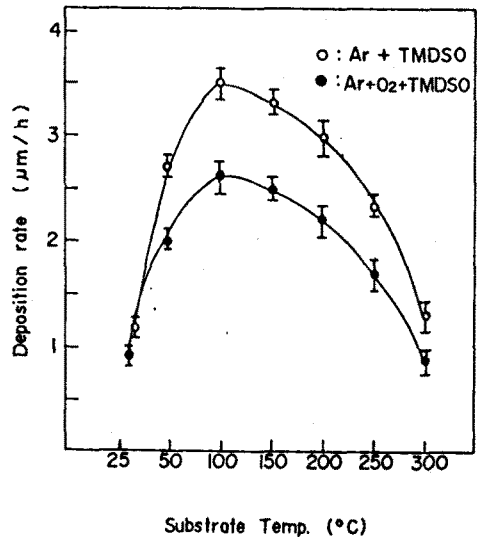


Fig 3-2. plots of deposite rate of TMDSO and TMDSO/O<sub>2</sub> gas as a function of substrate temperature.

방전전력 20 W 에서  $0.42 \mu\text{m/h}$  의 성장 속도를 보이고, 100 W 까지 비례하여 증가 하였다. 그러나 140 W 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

RF 방전전력을 최고 성장율을 나타낸 120 W 에 고정하고, 기판온도를  $25^\circ\text{C}$  부터  $300^\circ\text{C}$  까지 변화시킬때 TMSO/ $\text{O}_2$  혼합박막의 성장율을 조사한 결과 그림 3-2 와 같았다.

기판이 온도가 상온일때, PTMSO 의 성장율이 최대 약  $1.25 \mu\text{m/h}$  에 성장율을 나타낸것에 비하여 기판의온도가  $100^\circ\text{C}$  일때 PPTMSO 는  $3.4 \mu\text{m/h}$  의 성장속도를 갖고,  $100^\circ\text{C}$  이후 감소하는 경향을보여  $300^\circ\text{C}$  에서 약  $1.3 \mu\text{m/h}$  의 성장율을 보였다. TMSO/ $\text{O}_2$  의 혼합 gas 를 사용할때 예도 기판온도  $100^\circ\text{C}$  에서  $2.6 \mu\text{m/h}$  의 최대 성장율을 나타내었고 이후 감소하는 경향은 PPTMSO 와 비슷하였다.

기판의 온도가 높아지면 TMSO 의  $\text{CH}_3$  는 pyrolysis (열분해) 되기 때문에 박막에 Si의 상대 상대적인 농도가 증가하여 Si-O-Si 의 결합이 많아 지게 된다.  $T_s$  (기판온도) 가  $100^\circ\text{C}$  이하에서는 C, H 가 많이 함유된 박막이 생성되고,  $T_s$  가 더욱 증가 함에 따라 비례하여 C, H 가 감소한 Si-O-Si 로된 PPTMSO 박막이 형성된다. 따라서 박막의 성장 율은  $T_s$  의 증가에따라 증가하다가 일정한 온도 부터는 다시 감소하는 추세를 보인다.[3]

Monomer 로써 TMSO/ $\text{O}_2$  혼합 gas 를 사용한경우 기판의 온도 상승과 함께 Si 가 증가하여 O-Si-O 의 구조를 갖는 박막이 합성 되는것으로 보여진다.

한편 이러한 분자배열이나 구조 제어에 관한 Chapman 의 연구에 의하면 C,H 및 Si 의 원자농도는 DC-Bias 를 인가함으로써 조절이 가능하다.[4,5]

### 3-2. 박막의 분석

중합된 박막을 FT-IR 로 분광분석한 결과는 그림3-3 (a), (b) 와 같다. (a), 에서  $1071 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si, Si-O-C) 의 흡수 peak 가 (b), 보다 약하다. 그러나  $769 \text{ cm}^{-1}$  (Si- $\text{CH}_2$ , Si- $\text{CH}_3$ ) 흡수 peak (h) 보다 강하게 나타났다. 즉 (a) 가 (b) 보다 Si- $\text{CH}_2$ , Si- $\text{CH}_3$  가 많이 함유된 것으로 보여 지며, (a) 에 있는  $3000 \text{ cm}^{-1}$  의  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  peak 는

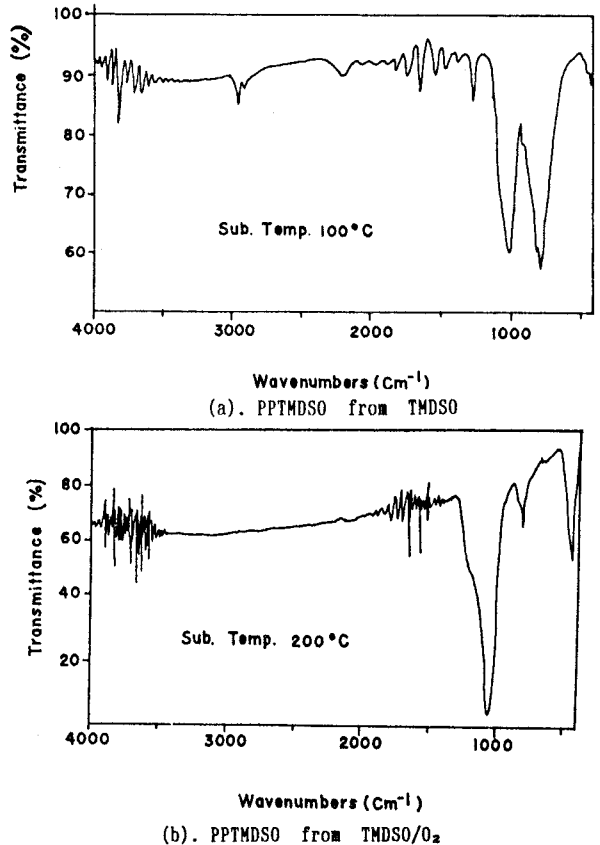
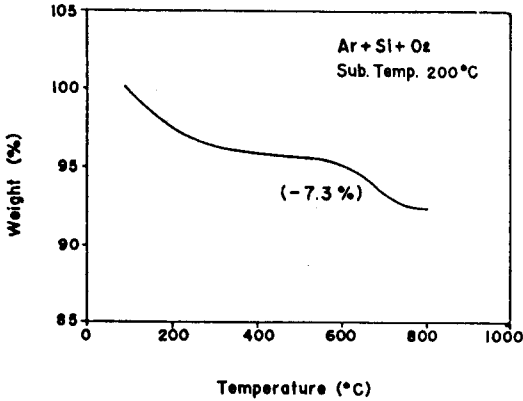


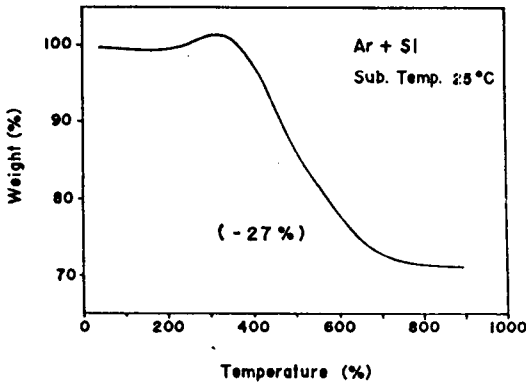
Fig 3-3. FT-IR spectra of thinfilm from RF Plasma

(b) 에서 나타나지 않은 반면  $550 \text{ cm}^{-1}$  의 Si-O-Si 가 나타나 (a)는 Si- $\text{CH}_2$ , Si- $\text{CH}_3$  가 (b) 보다 많은 것으로 생각되며, (b) 는 Si- $\text{CH}_2$ , Si- $\text{CH}_3$  가 적고 Si-O-Si 가 많은 무기박막에 가깝다고 사료된다.[6]

TGA thermogram 이 그림 3-4 (a), (b) 에 주어졌는데 TMSO 박막의  $300^\circ\text{C}$  이하에서 중량 증가는 중합체 표면의 dangling bond ( $-\text{Si}^+$  과  $-\text{O}^-$  또는 free-radical) 에 수분 및 산소의 흡착 (또는 결합) 에 의한 것으로 생각되며, 그 이상의 온도 에서 중량 감소는 흡착(또는 결합) 수분 및 산소의 탈리와 더불어 Si에 붙은 유기기 및 가교도가 낮은 siloxane 등이 pyrolysis 되어 날아가는 것으로 보인다. 그러나 TMSO/ $\text{O}_2$  박막의 경우는 유기기가 매우 작기때문에 열적으로 TMSO 보다 안정하다.  $200^\circ\text{C}$  이하에서 중량감소는 저분자들의 pyrolysis 에 의한 것이고,  $600^\circ\text{C}$  에서  $800^\circ\text{C}$  사이에 중량감소는 Si- $\text{CH}_3$  와 Si- $\text{CH}_2$ -Si 가 분해되어 "H" 가 떨어지고 Si-C 의 형태로 바뀌는 것으로 보여 진다.[6]



(a). PPTMDSO from TMDSO



(b). PPTMDSO from TMDSO/O<sub>2</sub>

Fig 3-4. TGA Thermograms of thin films from RF Plasma

#### 4. 결 론

RF Plasma CVD 에 의하여 TMDSO 를 방전전력 20W 에서 250W, 기판온도 25°C 에서 300°C 로 변화 시켜가면서 성장율을 측정한 다음 TMDSO 와 TMDSO/O<sub>2</sub> TMDSO/O<sub>2</sub>의 혼합 gas 를 사용하여 PPTMDSO thin-film 을 합성하고 이들 박막의 물성과, 구조, 열적특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. RF 방전전력 100W 내지 140W 부근에서 1.3μm/h 의 최대 성장율을 보였다.
2. 결론 1의 조건에서 기판온도 100°C 일때 TMDSO 는 3.5μm/h, TMDSO/O<sub>2</sub> 는 2.6μm/h 에서 2.7 μm/h 의 성장율을 나타냈다.
3. FT-IR 분광분석은 TMDSO/O<sub>2</sub> 인경우 Si-CH<sub>3</sub>, Si-CH<sub>2</sub> 가 감소하고, Si-O-Si, Si-C 등이 증가한 것으로 나타났으며, TMDSO 는 Si-CH<sub>3</sub> 형태 가 남아 있었다.

4. TGA 분석에서 O<sub>2</sub> 혼합 gas 를 쓴경우 그렇지 않은경우보다 열분해 온도가 100°C 정도 더 높았다.

#### ※ 참고 문헌

- [1]. A.M. Wrobel and M.R. Wertheimer (1991) Plasma deposition treatment, and Etching of polymers. 242-255
- [2]. Crossman, L.D. and Baker, J.A.(1977). Polysilicon technology. In Semiconductor Silicon The Electrochemical Society, Pennington, NJ.
- [3]. Wertheimer, M.R., Klemberg-Sapieha, J.E., and Schreiber, H.P.(1984). Advance in basic and applied aspects of microwave plasma polymerization. Thin Solid Film 115, 109-124.
- [4]. Chapman, B.(1980). Glow discharge Processes. Wiley - Interscience, New York.
- [5]. 陳克紹 外 2人, 高分子 論文集, Vol.38, No.10, PP.673-680 (oct., 1981)
- [6]. Wrobel, A.M., Kowalski, J., Grebowicz, J., and Kryszewski, M.(1982). Thermal decomposition of plasma polymerized organosilicon thin film. J. Macromol. Sci. Chem. A 17, 433-452.