



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0083324
(43) 공개일자 2020년07월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/324 (2017.01)
H01L 21/8234 (2006.01) H01L 29/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 21/02115 (2013.01)
H01L 21/02118 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0176443
(22) 출원일자 2019년12월27일
심사청구일자 2019년12월27일
- (30) 우선권주장
1020180173522 2018년12월31일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
김의태
대전광역시 중구 태평로113번길 35(태평동)
김동욱
대전광역시 유성구 대학로 99, 충남대학교 공과대
학 1호관 311호(궁동)
이중훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, UNIST
공과대학 1호관 신소재공학부 501-5호
- (74) 대리인
원대규

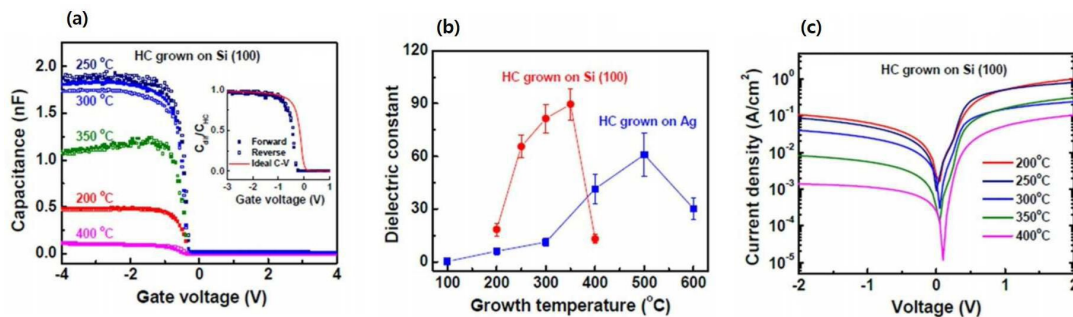
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 탄화수소 박막, 탄화수소 박막의 제조방법 및 탄화수소 박막을 포함하는 반도체 소자

(57) 요약

고유전성을 바탕으로 SiO_2 박막은 물론 Hf 또는 Zr 기반의 산화물 박막보다도 유전상수가 현저히 높으면서도 박막의 균일성이 우수하고, 동시에 누설전류가 매우 낮고, 높은 유전강도 특성을 나타내어 10nm 노드 이하의 반도체 소자에 적용되어 우수한 성능을 구현할 수 있는 탄화수소 박막으로서, 비정질 구조를 갖고, 유전상수가 10 이상이며, 수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30 이고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에 존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar^+) 플라즈마 에칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 0.5eV 이하인 탄화수소 박막 및 이의 제조방법과 이를 적용한 반도체 소자를 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 21/02274 (2013.01)

H01L 21/02315 (2013.01)

H01L 21/02527 (2013.01)

H01L 21/324 (2013.01)

H01L 21/823462 (2013.01)

H01L 29/1079 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

비정질 구조를 갖고,

유전상수가 10 이상이며,

수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30이고,

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에 존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar+) 플라즈마 예칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 0.5eV 이하인,

탄화수소 박막.

청구항 2

제1항에 있어서,

등가 산화막 두께 0.2nm 기준 IV 누설전류가 0.25A/cm² 이하이고,

절연강도가 5MV/cm 이상인,

탄화수소 박막.

청구항 3

제1항에 있어서,

라만 스펙트럼 피크(peak)가 2000 cm⁻¹ 이상의 영역에서 측정 임계치 하한 값으로 나타나는,

탄화수소 박막.

청구항 4

제1항에 있어서,

전자 에너지 손실 분광(Electron energy-loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼의 0eV 내지 45eV 영역 중의 최대 피크(Peak)는 20eV 내지 45eV 영역에서 나타나는,

탄화수소 박막.

청구항 5

반응기 내에 탄화수소 가스를 포함하는 제1 가스 및 수소 가스를 포함하는 제2 가스를 주입하는 단계;

상기 반응기에 플라즈마를 발생시키는 단계; 및

상기 반응기의 온도, 상기 반응기의 압력 및 상기 플라즈마의 세기 중 적어도 하나를 조절하는 단계;를 포함하는,

탄화수소 박막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 반응기의 온도를 조절하는 단계를 포함하고,

상기 반응기의 온도는 200℃ 내지 600℃로 조절되는,

탄화수소 박막의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 반응기의 압력을 조절하는 단계를 포함하고,
상기 반응기 내 압력은 0.1Torr 내지 10Torr로 조절되는,
탄화수소 박막의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,
상기 플라즈마 세기를 조절하는 단계를 포함하고,
상기 플라즈마 세기는 100W 내지 1,000W로 조절되는,
탄화수소 박막의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,
상기 제1 가스 대 상기 제2 가스의 체적비는 1 : 2 내지 1 :50인,
탄화수소 박막의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,
제3 가스를 주입하는 단계를 더 포함하고,
상기 제3 가스는 비활성 가스를 포함하는,
탄화수소 박막의 제조방법.

청구항 11

실리콘계 기판; 및
상기 실리콘계 기판 상의 탄화수소 박막을 포함하고,
상기 탄화수소 박막이 비정질 구조를 갖고,
유전상수가 10 이상이며,
수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30이고,
XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에 존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar+) 플라즈마 예칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 0.5eV 이하인
반도체 소자.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 유전상수가 크고 누설전류가 낮으며 절연강도가 높아 고집적 소자의 제조에 유용한 탄화수소 박막과 이를 제조하는 방법 및 이를 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 탄소 박막은 우수한 전기적, 기계적 특성으로 인해 기술적, 산업적 응용 분야에서 많은 주목을 받고 있다. 탄소 박막을 구성하는 탄소계 재료는 결합에 따라 다이아몬드, 그래핀 및 비정질 탄소 등으로 분류될 수 있다. 다이아몬드는 탄소 원자 간 결합에 sp^3 결합으로 연결되어 있기 때문에 전기 전도성을 전혀 나타내지 않지만 경도가 매우 높다. 그래핀은 sp^2 결합으로만 이루어져 있어 전기 전도성이 우수하다. 비정질 탄소는 sp^3 결합과 sp^2 결합을 모두 가지므로 그래핀에 비해서는 전도성이 낮다. 이러한 탄소 박막의 제조 방법으로는 예를 들어, 화학기상증착법(CVD)이 있고, 탄소 박막 제조에 널리 이용되는 방법으로 약 1000℃ 내외의 고온에서 고품질의 그래핀과 탄소나노튜브를 제조할 수 있다. 탄소계 재료에 대한 연구는 특히 높은 전도도 특성과 투명도에 의해 투명 전도체나 차세대 반도체로서의 높은 잠재성을 갖는 그래핀; 또는 고도로 정렬된 구조를 갖는 탄소나노튜브와 같은 나노구조체에 대한 연구에 초점이 맞춰져 있다. 반면, 비정질 탄소, 나노그래파이트 등과 같은 탄소계 재료 역시 여러가지 흥미로운 특성을 나타냄에도 불구하고 이에 대한 연구 개발은 미흡한 실정이다. 비정질 탄화수소 막은 균일한 두께와 박막 형성이 용이하다는 장점을 바탕으로, 대한민국 공개특허 제10-2010-0112070호 및 대한민국 등록특허 제10-1837370호에 개시된 바와 같이 식각 마스크로 사용되거나, 대한민국 등록특허 제10-0850495호에 개시된 바와 같이 반도체 금속 배선의 중간 물질과 같은 저유전 절연체로 박막 결합을 방지하고 층간 밀착도를 증가시키기 위하여 사용되어 왔다. 나노그래파이트와 비정질 탄소에는 고정된 자유 라디칼을 의미하는 소위, 땀글링 본드(Dangling Bond)가 상당 비율 함유되어 있기 때문에 적절한 조건에서 가공되어 다양한 특성을 갖는 소재 개발이 가능하지만, 이를 응용하고자 하는 시도들은 매우 제한적이었다.

[0003] 한편, 기억소자나 논리소자 등 고밀도 반도체 소자의 집적화는 고유전체에 대한 요구를 증가시켰다. 구체적으로, 트랜지스터의 게이트 길이가 과거 수십년 사이에 수 마이크로미터에서 수 나노미터 수준으로 급격히 감소하였으며, 이에 따라 종전에 절연막으로 사용되던 SiO_2 박막의 효용성이 한계에 도달하였다. SiO_2 박막보다 높은 유전상수를 갖는 물질을 통상적으로 고유전체로 약칭한다. 이러한 고유전체에 대한 요구가 증가하면서 초기에는 Ta_2O_5 , Al_2O_3 등이 주목받았으나, 최근에는 하프늄(Hf) 또는 지르코늄(Zr) 기반의 산화물들이 주목받고 있다. 현재는 Hf 소스(Source)를 대체할 물질(Al, Zr, Ta, STO, BST 등)을 찾거나, Hf 소스(Source)에 다른 물질을 추가하여 증착시키는 방법 등 여러 가지 방향으로 연구되고 있다. 이들 고유전체들은 대부분 산화물 박막 형태로 소자에 적용이 가능하다. 그러나 금속산화물의 고유전층은 산소공공 등의 다수의 벌크트랩을 포함하여 CV 히스테리시스를 증가시키며, 문턱전압의 불안정성 현상을 초래한다. 또한 소자의 노드 크기가 10nm 단위로 감소하면, 등가산화물두께(equivalent oxide thickness)는 1 nm 이하가 요구되며 해당 조건은 Hf 또는 Zr 기반 산화물의 전자 터널링이 일어날 수 있다. 또한 Hf 또는 Zr 기반 산화물은 결정화하기 쉽기 때문에 높은 누설전류를 나타내며 계면 특성이 열화된다. 이에 10nm 이하의 노드를 갖는 기술을 위하여 새로운 고유전체의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) KR 10-2010-0112070 A1
(특허문헌 0002) KR 10-1837370 B1
(특허문헌 0003) KR 10-0850495 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 유전상수가 크고 누설전류가 낮으며 절연강도가 높아 고집적 소자의 제조에 유용한 탄화수소 박막을 제공한다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 탄화수소 박막을 제조할 수 있는 효율적이고 효과적인 제조방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 탄화수소 박막을 포함하여 고집적 소자로서 우수한 기능을 구현하는 반도체 소자를

제공한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 구현예에서, 탄화수소 박막은 비정질 구조를 갖고, 유전상수가 10 이상이며, 수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30이고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에 존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar+) 플라즈마 에칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 0.5eV 이하이다.
- [0009] 상기 등가 산화막 두께 0.2nm 기준 IV 누설전류가 0.25A/cm² 이하이고, 절연강도가 5MV/cm 이상일 수 있다.
- [0010] 상기 라만 스펙트럼 피크(peak)가 2000 cm⁻¹ 이상의 영역에서 측정 임계치 하한 값으로 나타날 수 있다.
- [0011] 상기 전자 에너지 손실 분광(Electron energy-loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼의 0eV 내지 45eV 영역 중의 최대 피크(Peak)는 20eV 내지 45eV 영역에서 나타날 수 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 구현예에서, 탄화수소 박막의 제조 방법은 반응기 내에 탄화수소 가스를 포함하는 제1 가스 및 수소 가스를 포함하는 제2 가스를 주입하는 단계; 상기 반응기에 플라즈마를 발생시키는 단계; 및 상기 반응기의 온도, 상기 반응기의 압력 및 상기 플라즈마의 세기 중 적어도 하나를 조절하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 반응기의 온도를 조절하는 단계를 포함하고, 상기 반응기의 온도는 200℃ 내지 600℃로 조절될 수 있다.
- [0014] 상기 반응기의 압력을 조절하는 단계를 포함하고, 상기 반응기 내 압력은 0.1Torr 내지 10Torr로 조절될 수 있다.
- [0015] 상기 플라즈마 세기를 조절하는 단계를 포함하고, 상기 플라즈마 세기는 100W 내지 1,000W로 조절될 수 있다.
- [0016] 상기 제1 가스 대 상기 제2 가스의 체적비는 1 : 2 내지 1 : 50일 수 있다.
- [0017] 상기 제3 가스를 주입하는 단계를 더 포함하고, 상기 제3 가스는 비활성 가스를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 반도체 소자는 실리콘계 기판; 및 상기 실리콘계 기판 상의 탄화수소 박막을 포함하고, 상기 탄화수소 박막이 비정질 구조를 갖고, 유전상수가 10 이상이며, 수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30이고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에 존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar+) 플라즈마 에칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 0.5eV 이하이다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 탄화수소 박막은 고유전성을 바탕으로 SiO₂ 박막은 물론 Hf 또는 Zr 기반의 산화물 박막보다도 유전상수가 현저히 높으면서도 누설전류가 매우 낮고, 높은 유전강도 특성을 나타내어 10nm 노드 이하의 반도체 소자에 적용되어 우수한 성능을 구현할 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 탄화수소 박막은 별도의 촉매층을 필요로 하지 않으므로, 전사공정을 요하지 않고, 필요로 하는 기판에 바로 증착할 수 있어 계면 특성이 우수한 이점을 갖는다.
- [0021] 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 효율적인 방법으로 전술한 우수한 성능을 구현하는 탄화수소 박막을 제조할 수 있는 기술적 수단을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 증착 온도에 따른 탄화수소 박막의 모식도 및 TEM 이미지이다.
- 도 2는 증착 온도에 따른 탄화수소 박막의 라만 스펙트럼 결과이다.
- 도 3은 증착 온도에 따른 탄화수소 박막의 EELS 스펙트럼이다.
- 도 4는 일 구현예에 따른 탄화수소 박막의 XPS 스펙트럼이다.
- 도 5는 일 구현예에 따른 탄화수소 박막의 EXAFS 스펙트럼이다.

도 6은 일 구현예에 의한 반도체-고유전 탄화수소막-금속 MIS의 모식도이다.

도 7 및 도 8은 일 구현예에 따른 탄화수소 박막의 전기적 특성을 보여주는 그래프이다.

도 9는 일 구현예에 따른 탄화수소 박막의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 후술하는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0024] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.
- [0025] 또한, 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상부에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 아울러, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "아래에" 또는 "하부에" 또는 "하에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 아래에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0026] 본 명세서에서 '탄화수소'의 의미는 탄소 원자와 수소 원자의 결합을 주요 골격으로 하는 화합물을 통칭하는 것으로, 결정질/비정질 혹은 sp^3 결합 또는 sp^2 결합의 함유량 등에 따라 본 개념에 속하지 않게 되는 것은 아니다. 예를 들어, 그래핀, 나노그래파이트, 비정질 탄화수소 등은 넓은 범위로서 본 명세서의 '탄화수소'의 개념에 포함되는 화합물들이다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예에서, 비정질 구조를 갖고, 유전상수가 10 이상이며, 수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30이고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에 존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar^+) 플라스마 에칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 0.5eV 이하인 탄화수소 박막을 제공한다.
- [0029] 일 구현예에 따른 상기 탄화수소 박막은 비정질 구조를 갖는 것으로, 상기 '비정질' 구조란 탄소 원자 간 결합이 sp^3 결합으로만 이루어져 있지 않거나, sp^2 결합으로만 이루어져 있지 않은 화학적 구조를 의미하는 것으로서, 고정된 자유 라디칼을 의미하는 소위 땀글링 본드(Dangling Bond)가 소정의 비율로 함유되어 있는 구조를 의미한다. 상기 탄화수소 박막은 이러한 비정질 구조를 통하여 그래핀, 다이아몬드 등의 결정질 구조의 탄화수소 박막에 비하여 일정 수준 이상의 유전율과 유전강도 특성을 동시에 확보할 수 있다.
- [0030] 상기 탄화수소 박막의 유전상수는 10 이상이고, 예를 들어, 20 이상이고, 예를 들어, 약 20 내지 약 100일 수 있고, 예를 들어, 약 20 초과, 약 150 이하일 수 있고, 예를 들어, 약 30 내지 약 150일 수 있고, 예를 들어, 약 40 내지 약 150일 수 있고, 예를 들어, 약 50 내지 약 150일 수 있고, 예를 들어, 약 60 내지 약 150일 수 있고, 예를 들어, 약 70 내지 약 150일 수 있다. 이와 같은 유전상수를 갖는 탄화수소 박막을 통하여 종전의 고유전 산화물로 알려진 하프늄(Hf) 또는 지르코늄(Zr) 산화물의 유전상수에 비하여 현저히 높은 고유전 특성을 구현할 수 있다.
- [0031] 상기 탄화수소 박막은 수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30이고, 예를 들어, 10 내지 30이고, 예를 들어, 15 내지 30일 수 있다. 상기 수소와 탄소의 SIMS 상대 강도 비는 수소 대 탄소의 비를 나타낸다. 상기 수소 대 탄소의 SIMS 상대 강도 비가 전술한 범위를 나타냄으로써 상기 탄화수소 박막이 적정 수준의 비결정성을 가질 수 있고, 이와 동시에 고유전 특성을 구현할 수 있다.
- [0032] 상기 탄화수소 박막은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에

존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar+) 플라즈마 에칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 약 0.5eV 이하이고, 예를 들어, 약 0.4eV 이하이고, 예를 들어, 약 0.3eV 이하이고, 예를 들어, 약 0.2eV 내지 약 0(Zero)eV일 수 있다. 이와 같은 결합 에너지 조건을 만족하는 탄화수소 박막의 경우 박막 전면에 걸쳐 균일한 조성을 가질 수 있고, 이로써 반도체 소자 등에 적용되어 균일한 물성을 구현할 수 있다.

[0033] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막은 등가 산화막 두께(equivalent oxide thickness) 0.2nm 기준 IV 누설전류가 약 0.25 A/cm^2 이하이고, 절연강도가 약 5 MV/cm 이상일 수 있다. 상기 IV 누설전류는 예를 들어, 약 0.25 A/cm^2 이하일 수 있고, 예를 들어, 약 0.20 A/cm^2 이하일 수 있고, 예를 들어, 약 0.18 A/cm^2 이하일 수 있고, 예를 들어, 약 0.17 A/cm^2 이하일 수 있고, 예를 들어, 약 0.16 A/cm^2 이하일 수 있고, 예를 들어, 약 0.15 A/cm^2 이하일 수 있고, 예를 들어, 약 0 A/cm^2 일 수 있다. 상기 절연강도는 약 5 MV/cm 이상일 수 있고, 예를 들어, 약 5 MV/cm 내지 약 40 MV/cm 일 수 있고, 예를 들어, 약 8 MV/cm 내지 약 40 MV/cm 일 수 있고, 예를 들어, 약 10 MV/cm 내지 약 40 MV/cm 일 수 있고, 예를 들어, 약 10 MV/cm 초과, 약 40 MV/cm 이하일 수 있다. 상기 탄화수소 박막은 등가 산화막 두께 0.15nm 기준으로도 상기 범위와 동일한 IV 누설전류 및 절연강도 범위를 나타낼 수 있다. 고유전 특성의 탄소계 재료의 경우, 일반적으로 높은 유전상수와 함께 낮은 누설전류 및 높은 절연강도를 확보하기 어렵다. 상기 탄화수소 박막의 경우, 비정질 구조 및 전술한 결합 에너지 조건을 동시에 만족하는 특성을 통하여 높은 유전상수와 함께 낮은 누설전류 및 높은 절연강도를 동시에 확보하는 이점을 구현할 수 있다.

[0034] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막은 라만 스펙트럼 피크(peak)가 2000 cm^{-1} 이상의 영역에서 측정 임계치 하한 값으로 나타날 수 있다. 예를 들어, 약 2000 cm^{-1} 내지 약 2500 cm^{-1} 의 영역에서 측정 임계치 하한 값으로 나타날 수 있다. 상기 피크(peak)가 측정 임계치 하한 값으로 나타난다는 것은 유의미한 피크(peak)가 나타나지 않는다는 것을 의미한다. 상기 탄화수소 박막이 이러한 라만 스펙트럼을 나타내는 구조를 가짐으로써 높은 유전상수와 낮은 누설전류 및 높은 절연강도를 동시에 확보할 수 있다. 상기 라만 스펙트럼은 상온 대기 분위기 하에서 측정될 수 있다.

[0035] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막은 전자 에너지 손실 분광(Electron energy-loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼의 0eV 내지 45eV 영역 중의 최대 피크(Peak)가 약 20eV 내지 약 45eV 영역에서 나타날 수 있다. 상기 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼은 0eV 내지 45eV 영역인 저손실(low-loss) 영역과 275eV 내지 320eV 영역인 탄소 케이-엣지(K-edge) 영역에서 나타날 수 있는데, 이 중 저손실 영역에서의 최대 피크(Peak)가 약 20eV 내지 약 45eV, 예를 들어, 약 20eV 내지 약 40eV, 예를 들어, 약 20eV 내지 약 35eV, 예를 들어, 약 20eV 내지 약 30eV에서 나타날 수 있다. 상기 탄화수소 박막이 이러한 EELS 피크 특성을 나타냄으로써 적절한 원자가 전자의 밀도와 질량 밀도를 구현할 수 있다. 상기 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼은 상온 및 진공 조건 하에서 측정될 수 있다.

[0036] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막의 표면 거칠기는 RMS(Root Mean Square) 거칠기 기준 약 0.1nm 내지 약 5nm일 수 있고, 예를 들어, 약 0.1nm 내지 약 4nm일 수 있다. 상기 표면 거칠기를 갖는 탄화수소 박막을 통하여 우수한 유전특성 및 절연강도와 낮은 누설전류를 확보함과 동시에 우수한 박막 균일성을 확보할 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 구현예에서, 반응기 내에 탄화수소 가스를 포함하는 제1 가스 및 수소 가스를 포함하는 제2 가스를 주입하는 단계; 상기 반응기에 플라즈마를 발생시키는 단계; 및 상기 반응기의 온도, 상기 반응기의 압력 및 상기 플라즈마의 세기 중 적어도 하나를 조절하는 단계를 포함하는, 탄화수소 박막의 제조방법을 제공한다.

[0039] 상기 제조방법을 통하여 전술한 특징을 갖는 탄화수소 박막을 제조할 수 있다. 상기 제조방법의 각 단계들을 통하여 전술한 결합 에너지 특성, 유전 특성 및 강도 특성을 갖는 탄화수소 박막을 제조할 수 있다.

[0040] 상기 반응기는 플라즈마 반응기일 수 있다. 상기 플라즈마 반응기는 플라즈마를 발생시켜 반응 가스의 반응을 유도하는 것으로서 예를 들어, 플라즈마 보조 화학기상증착(PE-CVD) 유도결합플라즈마 화학기상증착(ICP-CVD) 또는 전자싸이클로트론공명 화학기상증착(ECR-CVD) 반응기일 수 있다. 상기 반응기로서 플라즈마 반응기를 적용하는 경우, 플라즈마가 반응 가스로부터 반응성이 높은 라디칼을 다량 생성하기 유리하여 낮은 온도에서도 박막 형성이 가능한 이점을 얻을 수 있다. 이하, 구체 실시예에서는 상기 ICP-CVD를 예로 들어 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0041] 상기 제조방법은 상기 반응기 내에 기판을 위치시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 기판은 상기 제조방법을 통하여 그 상부에 탄화수소 박막을 형성시키기 위한 기재 역할을 하는 것으로서 통상의 박막 제조에 사용되는 재료의 기판이면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기판은 실리콘 기판, 유리 기판, 금속 기판 또는 금속 산화물 기판을 포함할 수 있다.
- [0042] 일 구현예에서, 상기 기판의 두께는 약 10nm 내지 약 1 μ m일 수 있고, 예를 들어, 약 50nm 내지 약 900nm일 수 있고, 예를 들어, 약 100nm 내지 약 600nm일 수 있다. 다만, 상기 기판의 두께는 이를 적용한 반도체 소자의 용도 및 목적에 따라 다양하게 설계 가능할 수 있다.
- [0043] 상기 기판은 별도의 촉매층을 포함하지 않을 수 있다. 상기 기판은 통상의 반도체 소자 제조를 위한 기판은 물론, 그 상부에 활성층을 포함하는 기판도 포괄하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0044] 상기 제조방법은 상기 기판을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 별도의 촉매층을 포함하지 않는 기판을 이용하여 상기 기판 상에 직접적으로 탄화수소 박막을 제조할 수 있는 것으로서, 상기 기판을 세척하는 단계를 통하여 상기 탄화수소 박막을 직접 성장시키기 유리한 표면 상태를 구현할 수 있다. 상기 기판을 세척하는 단계는 불산 용액을 이용하여 상기 기판의 표면을 세정하는 방법으로 수행될 수 있다. 일 구현예에서, 상기 불산 용액은 약 5중량% 내지 20중량%의 불산을 포함하는 불산 수용액일 수 있다.
- [0045] 상기 제1 가스는 탄화수소 가스를 포함하는 것으로, 상기 탄화수소 가스는 플라즈마에 의해 박막을 형성할 수 있는 것이라면 어떤 것이라도 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소 가스는 메탄, 에탄, 프로판, 에틸렌, 아세틸렌, 프로필렌, 벤젠 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 제2 가스는 수소 가스를 포함하는 것으로, 상기 제1 가스와 반응하여 플라즈마 조건 하에서 박막을 형성할 수 있는 것이면 수소 가스 외에 다른 종류의 가스를 더 포함할 수도 있다.
- [0047] 상기 제조방법은 상기 반응기 내에 제3 가스를 주입하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 제3 가스는 수송 가스로서 비활성 가스를 더 포함할 수 있다. 상기 비활성 가스는 아르곤 또는 헬륨을 포함할 수 있다.
- [0048] 일 구현예에서, 상기 제1 가스 대 상기 제2 가스의 체적비가 약 1 : 2 내지 약 1 : 50일 수 있고, 예를 들어, 약 1 : 2 내지 약 1 : 20일 수 있고, 예를 들어, 약 1 : 2 내지 약 1 : 10일 수 있다. 상기 제1 가스 대 상기 제2 가스의 체적비를 전술한 범위로 주입하여 상기 제조방법에 따라 제조된 탄화수소 박막이 전술한 결합에너지 특성과 높은 유전 특성 및 낮은 누설전류 특성을 동시에 확보 가능한 화학적 결합 구조를 가질 수 있다. 상기 제1 가스에 비하여 상기 제2 가스의 비율이 과하게 높으면 박막 형성이 잘 되지 않을 수 있고, 상기 제2 가스의 비율이 너무 낮으면 박막의 표면이 거칠어져 표면 특성이 저하될 수 있다.
- [0049] 일 구현예에서, 상기 제2 가스 대 상기 제3 가스의 체적비가 약 1 : 2 내지 약 1 : 50일 수 있고, 예를 들어, 약 1 : 2 내지 약 1 : 20일 수 있고, 예를 들어, 약 1 : 2 내지 약 1 : 10일 수 있다. 상기 제2 가스 대 상기 제3 가스의 체적비를 전술한 범위로 주입하는 경우, 상기 제3 가스의 수송 역할에 의하여 상기 제1 가스와 상기 제2 가스의 혼합이 원활이 이루어질 수 있고, 적정 구조의 탄화수소 박막이 전면에서 걸쳐 균일하게 형성되기 유리할 수 있다.
- [0050] 상기 반응기에 플라즈마를 발생시키는 단계는 소정의 파워를 갖는 플라즈마를 발생시키는 단계로서, 상기 제1 가스 및 상기 제2 가스의 반응을 유도하여 탄화수소 박막을 형성시키는 실질적인 반응 단계이다. 상기 플라즈마 파워는 탄화수소 박막의 목적 두께 및 목적 물성에 따라 적절히 설정될 수 있다.
- [0051] 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 상기 반응기의 온도, 상기 반응기의 압력 및 상기 플라즈마의 세기 중 적어도 하나를 조절하는 단계를 포함한다. 이들 중 어느 하나를 조절함으로써 상기 제조방법을 통하여 제조되는 탄화수소 박막의 균일성 및 화학적 결합 구조, 땀글링 본드(Dangling Bond)의 비율이 적절히 조절되어 목적하는 물성을 갖는 탄화수소 박막을 얻을 수 있다. 본 명세서에서 해당 조건을 조절한다는 것의 의미는, 최초의 설정 이후에 해당 조건을 별도로 조절하는 경우뿐만 아니라, 해당 조건을 최초 설정하는 것을 포함하는 개념으로 이해되어야 한다.
- [0052] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 상기 반응기의 온도를 조절하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 반응기의 온도는 약 40℃ 내지 약 800℃, 예를 들어, 약 100℃ 내지 약 800℃, 예를 들어, 약 200℃ 내지 약 700℃, 예를 들어, 약 200℃ 내지 약 600℃로 조절될 수 있다. 다만, 상기 온도 범위는 이에 제

한되지 않으며, 상기 반응기의 압력 또는 상기 플라즈마의 세기를 조절하는 경우, 이들 조건에 따라 상기 반응기의 온도는 다른 온도 범위로 조절될 수도 있다. 상기 반응기의 온도가 지나치게 낮은 경우 유전 상수가 목적하는 수준으로 구현될 수 없으며, 지나치게 높은 경우 땀글링 본드(Dangling Bond)의 비율이 낮아져 높은 유전율과 낮은 누설전류 및 높은 절연강도의 동시 확보가 용이하지 않을 수 있다.

[0053] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 상기 반응기의 압력을 조절하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 반응기 내 압력은 약 0.1Torr 내지 약 10Torr, 예를 들어, 약 0.5Torr 내지 약 5Torr로 조절될 수 있다. 다만, 상기 압력 범위는 이에 제한되지 않으며, 상기 반응기의 온도 또는 상기 플라즈마의 세기를 조절하는 경우, 이들 조건에 따라 상기 반응기 내 압력은 다른 압력 범위로 조절될 수도 있다. 상기 반응기 내 압력이 지나치게 높은 경우 플라즈마 인가 유지가 어려워 탄화수소 박막의 증착 효율이 낮아질 수 있고, 지나치게 낮은 경우 공정 효율성이 저하될 우려가 있다.

[0054] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 상기 플라즈마 세기를 조절하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 플라즈마 세기는 약 100W 내지 약 1,000W일 수 있고, 예를 들어, 약 200W 내지 약 1,000W일 수 있고, 예를 들어, 약 400W 내지 약 1,000W일 수 있다. 다만, 상기 플라즈마의 세기는 이에 제한되지 않으며, 상기 반응기의 온도 또는 상기 반응기 내 압력을 조절하는 경우, 이들 조건에 따라 상기 플라즈마의 세기는 다른 파워 범위로 조절될 수도 있다.

[0055] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 상기 반응기의 온도를 조절하는 단계; 상기 반응기 내 압력을 조절하는 단계; 및 상기 플라즈마 세기를 조절하는 단계를 모두 포함할 수 있다. 상기 반응기의 온도가 약 200℃ 내지 약 600℃로 조절되고, 상기 반응기 내 압력은 약 0.1Torr 내지 약 10Torr로 조절되며, 상기 플라즈마의 세기는 약 400W 내지 약 1,000W로 조절될 수 있다.

[0056] 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 반응시간을 조절하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 반응시간의 조절에 의하여 탄화수소 박막의 두께를 결정할 수 있다.

[0057] 상기 탄화수소 박막의 제조방법에 의하여 제조된 탄화수소 박막은 비정질 구조를 갖고, 유전상수가 20 이상이며, 수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30이고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에 존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar+) 플라즈마 에칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 0.5eV 이하인 특성을 구현할 수 있다. 상기 제조방법에 의하여 제조된 탄화수소 박막은 등가 산화막 두께 0.2nm 기준 IV 누설전류가 0.25A/cm² 이하이고, 절연강도가 5MV/cm 이상인 특성을 구현할 수 있다. 상기 제조방법에 의하여 제조된 탄화수소 박막은 라만 스펙트럼 피크(peak)가 2000 cm⁻¹ 이상의 영역에서 측정 임계치 하한 값으로 나타나는 특성을 구현할 수 있다. 상기 제조방법에 의하여 제조된 탄화수소 박막은 전자 에너지 손실 분광(Electron energy-loss spectroscopy, EELS) 스펙트럼의 0eV 내지 50eV 영역 중의 최대 피크(Peak)는 20eV 내지 50eV 영역에서 나타나는 특성을 구현할 수 있다.

[0058] 상기 유전상수, 결합 에너지 이동폭, IV 누설전류, 절연강도, 라만 스펙트럼, 전자에너지 손실 분광 스펙트럼 등에 기술적 의의와 해당 수치 범위는 상기 탄화수소 박막에 관하여 전술한 바와 같다.

[0060] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 실리콘계 기판; 및 상기 실리콘계 기판 상의 탄화수소 박막을 포함하고, 상기 탄화수소 박막이 비정질 구조를 갖고, 유전상수가 20 이상이며, 수소와 탄소의 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 상대 강도 비가 4 내지 30이고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 탄소 1s 스펙트럼 상 280eV 내지 290eV 중에 존재하는 결합 에너지 피크(peak)가 1keV 세기의 아르곤(Ar+) 플라즈마 에칭으로 5초 내지 20초 중 어느 하나의 시간 조건 하에서 표면 처리한 전후의 결합 에너지(eV) 이동폭이 0.5eV 이하인 반도체 소자를 제공한다.

[0061] 상기 탄화수소 박막과 이의 제조방법에 관한 사항은 모두 전술한 바와 같다.

[0062] 일 구현예에서, 상기 탄화수소 박막은 상기 반도체 소자 중의 게이트 절연막일 수 있다. 상기 반도체 소자는 예를 들어, 기억 소자 또는 논리 소자일 수 있다.

[0063] 이상과 같이, 상기 탄화수소 박막은 고유전 특성과 함께 낮은 누설전류 및 높은 절연강도를 구현할 수 있고, 동시에 균일한 박막 특성 및 표면 특성을 나타내는 것으로서 기존의 실리콘 산화막은 물론 종래의 고유전 특성 확보를 위한 하프늄(Hf) 또는 지르코늄(Zr) 기반의 산화막에 비하여 10nm 노드 이하의 반도체 소자에 적용되기 유

리할 수 있다.

[0064] 또한, 상기 탄화수소 박막의 제조방법에 있어서, 상기 탄화수소 박막은 별도의 촉매층을 필요로 하지 않으므로 전사 공정을 수행할 필요가 없으며, 목적 기판 위에 바로 증착될 수 있어 우수한 계면 특성을 구현할 수 있고, 그 결과, 이를 적용한 반도체 소자의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

[0066] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로 인해 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0068] <실시예 및 비교예>

[0070] 실시예 1

[0071] 실리콘(Si)/실리콘산화막(SiO₂)/은(Ag) 적층구조를 갖는 200nm 기판 상에 하기 조건에서 메탄(CH₄) 가스와 수소 가스를 사용하여 ICP-CVD (Inductively-coupled plasma chemical vapor deposition)에 의해 탄화수소 박막을 증착하였다. 구체적으로, 반응기 내로 1sccm의 CH₄ 가스와 100 sccm의 수소와 Ar 혼합가스(수소 10부피%)를 주입하였고, 반응기의 압력은 1Torr, 플라즈마 세기는 600W로 고정하였다. 증착 온도는 400℃로 하였고, 성장 시간은 5분으로 하여 두께가 46nm인 탄화수소 박막을 제조하였다.

[0073] 실시예 2

[0074] 상기 실시예 1에 있어서, 증착 온도를 700℃로 한 것을 제외하고, 동일한 방법으로 동일한 성장 시간으로 탄화수소 박막을 제조하였다.

[0076] 비교예 1

[0077] 상기 실시예 1에 있어서, 기판을 구리(Cu) 판재로 하고, 증착 온도를 950℃로 한 것을 제외하고, 동일한 방법으로 동일한 성장 시간으로 탄화수소 박막을 제조하였다.

[0079] 비교예 2

[0080] 상기 실시예 1에 있어서, 증착 온도를 50℃로 한 것을 제외하고 동일한 방법으로 동일한 성장 시간으로 탄화수소 박막을 제조하였다.

[0082] 비교예 3

[0083] Hummer 법을 사용하여 화학용액 상에서 그래파이트를 산화시키고 이후 박리하여 그래핀옥사이드(Graphene oxide)를 제조하였다.

[0085] <평가>

[0087] 실험예 1: 탄화수소 박막의 TEM 평가

[0088] 상기 실시예 1 내지 2 및 상기 비교예 1 내지 2의 탄화수소 박막을 일탈 교정 투과전자 현미경(Aberration-corrected TEM; Titan G2 Cube 60-300kV, FEI)으로 확인하고, 그 결과를 도 1에 도시하였다. 도 1의 b는 상기 비교예 1의 950℃에서 증착된 박막의 TEM 이미지로 탄소 원자가 고도로 정렬된 육방정계(hexagonal) 배열을 갖는 것을 보여준다. 내부 도면은 FFT(fast Fourier transformed) digital diffractogram을 나타낸 것으로 고품

질 그래핀의 전형적인 특성인 육방정계의 패턴을 나타낸다. 도 1의 C는 상기 실시예 2의 박막으로서 비정질 매트릭스내에 부분적으로 육방정계 격자의 나노결정이 존재하는 나노그래파이트 모폴로지를 나타내었다. FFT는 어두운 점(원으로 표시)을 갖는 확산된 고리형태를 보여준다. 점들간의 간격은 0.246 nm로 탄소동소체 헥사고나이트(carbon allotrope hexagonite)에 해당한다. 상기 실시예 1의 박막 및 상기 비교예 2의 박막은 나노 결정성을 상실하고 비정질 구조를 나타내며, halo FFT 패턴을 보여주었다(도 1의 d, e).

[0090] 실험예 2: 탄화수소 박막의 라만 스펙트럼

[0091] 라만 스펙트럼 장비(UniRam사 라만 스펙트로스코피)를 이용하여 상온 대기 분위기 하에서 상기 실시예 1 내지 2 및 상기 비교예 1 내지 2의 탄화수소 박막에 대한 라만 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과는 도 2에 도시된 바와 같다.

[0092] 도 2를 참조할 때, 상기 비교예 1의 라만 스펙트럼은 2000cm⁻¹ 이상의 영역에서 최대 피크(2D 피크)가 나타나는 것을 확인할 수 있고, 피크 세기 비(2D/G)가 약 3정도로 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 2D 피크의 최대반값폭이 32cm⁻¹로 작아 고품질의 그래핀이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 반면, 상기 실시예 1 내지 2 및 상기 비교예 2의 라만 스펙트럼은 2000cm⁻¹ 이상의 영역에서 측정 임계지 하한 값으로 나타나는 것, 즉, 유의미한 피크가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0094] 실험예 3: 탄화수소 박막의 EELS 스펙트럼

[0095] 전자 에너지 손실 분광(EELS) 장치(Gatan Quantum 965 dual)를 이용하여, 상기 실시예 1 내지 2 및 상기 비교예 1 내지 3의 박막 각각에 대한 EELS 스펙트럼을 측정하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 2 및 상기 비교예 1 내지 3의 박막 각각에 대하여 0eV 내지 45eV로 정의되는 저손실(Low-loss) 영역 및 275eV 내지 320eV로 정의되는 탄소 케이-엣지(K-edge) 영역에서의 EELS 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과는 도 3 (a) 및 (b)에 나타낸 바와 같다.

[0096] 도 3의 (a)를 참조할 때, 상기 비교예 1의 박막은 두 개의 특징적인 피크를 보여주었는데, 5eV의 강한 피크는 탄소의 sp² 결합에 의한 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이와 관련된 π 플라즈몬 피크이며, 15.5 eV 부근의 브로드한 피크는 ($\pi + \sigma$) 플라즈몬 피크이다. ($\pi + \sigma$) 플라즈몬 피크의 위치는 원자가 전자의 밀도, 즉 탄소 박막의 질량 밀도에 비례한다. 상기 실시예 1 내지 2와 같이 각각의 증착온도가 400℃ 및 700℃도 설정된 경우, π 플라즈몬 피크의 세기는 현저히 감소하고, 최대 피크가 20eV 내지 45eV, 보다 구체적으로, 20eV 내지 30eV에서 ($\pi + \sigma$) 플라즈몬 피크만 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 매트릭스 내에 sp² 결합을 갖는 나노결정성 헥사고나이트가 존재함을 보여주는 TEM 이미지의 결과와 일치하였다. 상기 비교예 2에서 제조된 박막에서도 ($\pi + \sigma$) 플라즈몬 피크만이 관측되었다. 상기 비교예 2, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 박막에서 ($\pi + \sigma$) 플라즈몬 피크의 에너지는 각각 25.0 eV, 24.5 eV 및 25.8 eV로 sp³ 결합이 다량 함유된 탄소 박막보다는 약 5 eV 정도가 낮아, sp³ 결합의 비율이 아주 적을 것임을 시사하였다. 상기 실시예 2(700℃ 증착)에서 제조된 박막에서 에너지가 상대적으로 큰 값을 나타내는 것은 밀도가 높은 결정 상태가 함유되었기 때문이다.

[0097] 도 3의 (b)를 참조할 때, 박막 내에 π 결합의 존재는 탄소 K-edge 영역의 EELS 스펙트럼에서도 확인할 수 있다. 상기 실시예 1 및 상기 비교예 2의 박막은 상대적으로 저온, 즉, 각각 400℃ 및 50℃에서 증착된 박막으로, 281 eV에서 처음 피크가 관측되며, 이는 1s 상태에서 페르미 레벨 위의 π^* 상태로의 전이(1s $\rightarrow\pi^*$)에 해당한다. 해당 영역에서 강하게 피크가 관측되는 것으로부터 비정질 박막 내에 상당한 양의 sp² 결합이 존재함을 확인할 수 있다. 두 번째 피크는 290eV 내지 305eV 영역에서 매우 브로드하게 관측되었는데, 이는 1s $\rightarrow\sigma^*$ 전이에 해당한다. 상기 실시예 2와 같이 증착 온도가 상대적으로 높게, 즉, 700℃로 설정되면, ~289.5 eV에 첫 번째 피크가 관측되어 나노결정화에 의해 에너지 밴드가 좁아진 것을 알 수 있었다. 이 피크는 상기 비교예 1과 같이 950℃에서 제조된 그래핀에서 더욱 확실히 관측되었다. EELS 스펙트럼에 의하면, 상기 비교예 2(50℃ 증착)와 상기 실시예 1(400℃ 증착)에서 제조된 박막은 종래 J. Fink 등(Physical Review B, 30, 4713-4718 (1984))이 보고한 비정질 탄화수소와 매우 유사하였다. 한편, 상기 비교예 3의 산화그래핀의 EELS 스펙트럼은 탄화수소와는 매우 다른 양상을 나타내었다.

[0099] 실험예 4: 탄화수소 박막의 XPS 스펙트럼 및 EXAFS 스펙트럼

[0100] 상기 실시예 1의 박막에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 장비(MultiLab 2000, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 상온 및 진공 조건 하에서 측정하여 XPS 스펙트럼을 얻었다. 또한, 상기 실시예 1의 박막을 1keV 세기의 아르곤(Ar+) 플라즈마 예칭으로 5초, 10초, 15초 및 20초 각각의 시간 동안 처리한 후의 XPS 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과는 도 4에 도시된 바와 같다. 도 4를 참조할 때, 상기 실시예 1은 아르곤(Ar+) 플라즈마 예칭으로 5초, 10초, 15초 및 20초 각각의 시간 동안 처리한 전후의 XPS 스펙트럼 상 결합 에너지(eV)가 모두 285.3eV로서 이동폭이 0(Zero)인 것을 확인할 수 있었다. 별도로 도시하지는 않았으나, 상기 비교예 1의 박막의 경우에는 전술한 바와 동일하게 XPS 스펙트럼을 측정했을 때, 표면의 예칭에 따라 피크의 위치가 285.0eV에서 284.4eV로 이동하여 그 이동폭이 0.6eV임을 확인할 수 있었다. 도 4에 나타난 XPS 스펙트럼 상 285.3eV 피크는 CxHy 구조의 지방족 탄화수소에 해당하는 피크로서, 표면 예칭에 따라 이 위치가 변화하지 않는 것으로부터 균일한 조성의 박막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 반면, 상기 비교예 1의 경우에는 표면에 다양한 종류의 탄화수소가 흡착되었다가 제거되는 등의 작용에 의하여 균일하지 못한 박막이 형성됨에 따라 XPS 스펙트럼 상 피크의 이동폭이 0.5eV를 초과하는 것을 확인할 수 있었다.

[0101] 도 5의 (a)는 상기 Si에 직접 성장된 박막에 대하여 1s 코어 레벨의 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 5의 (b)는 페르미 레벨 근처에서의 EXAFS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 5의 (a)에서 285.1eV의 강한 피크는 도 4의 XPS 스펙트럼 상 285.3eV 피크에 대응되는 피크이다. 탄화수소 박막 중에 수소가 상당량 함유되어 있는 것을 확인하기 위하여 박막을 제조한 후 인-시츄(in-situ)로 700℃에서 열처리하였다. 열처리 후 피크의 위치는 284.7eV로 적색 편이하여 지방족 탄화수소로부터 수소가 탈착된 것을 확인할 수 있었다. 그 결과, 도 5의 (b)를 통하여, 수소가 탈착된 시료의 확장 상태의 밀도가 높아져 페르미 레벨 근처 영역에서의 강도가 증가하는 것을 나타내었다.

[0103] 실험예 5: 탄화수소 박막의 전기적 특성

[0104] 유전층으로서 탄화수소 박막을 사용하여 도 6의 구조를 갖는 MIS 소자를 제조하여 상기 탄화수소 박막의 전기적 특성을 평가하였다. 상기 탄화수소 박막은 반도체 기판 상에 직접 성장시켜 제조하거나, 촉매금속 기판(예를 들면, Si/SiO₂/Ag) 위에서 제조 후 이를 반도체 기판 위로 전사하여 MIS 소자를 제조할 수 있으며 상기 실시예 1에서는 두가지 방법 모두로 제조하였다. 보다 구체적으로, Si(100) 웨이퍼 상에 직접 성장시키기 위하여 Si(100) 웨이퍼를 10중량%의 불산 용액에 침지하여 SiO₂ 자연 산화막을 제거한 후 세척하였다. 세척된 기판을 상기 실시예 1에서 전술된 반응기 내에 장착한 후 그 상부에 상기 실시예 1에 관하여 전술된 공정으로 탄화수소 박막을 제조하였다. 이때, 하기 표 1과 같이, 상기 탄화수소 박막을 Si 기판 또는 Si/SiO₂/Ag 적층 기판 상에 제조하고, 상기 실시예 1로부터 증착 온도 조건을 변경시켜 제조하였다. 이어서, 각각의 탄화수소 박막 위에 100nm 직경의 Au 전극을 형성하여 실시예 1-1 내지 1-11의 소자를 제조하였다. Si/SiO₂/Ag 적층 기판 상에 탄화수소 박막을 제조하는 경우, Ag층 상부에 제조하였다. 각각의 탄화수소 박막의 두께 및 거칠기는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0106]

	기판 종류	증착 온도 (℃)	박막 두께 (nm)	박막 거칠기 (nm)	유전상수 (k)
실시예 1-1	Si	400	6.0	1.61nm	13
실시예 1-2	Si	350	5.0	-	90
실시예 1-3	Si	300	3.1	-	82
실시예 1-4	Si	250	2.4	-	66
실시예 1-5	Si	200	2.6	-	19
실시예 1-6	Si/SiO ₂ /Ag	600	51	-	30
실시예 1-7	Si/SiO ₂ /Ag	500	63	-	61
실시예 1-8	Si/SiO ₂ /Ag	400	46	3.06nm	42

실시예 1-9	Si/SiO ₂ /Ag	300	9	-	11
실시예 1-10	Si/SiO ₂ /Ag	200	3.3	-	6
실시예 1-11	Si/SiO ₂ /Ag	100	1.2	-	0.4

[0107] 도 7은 상기 실시예 1-1 내지 실시예 1-11에서 제조된 각각의 MIS 소자에 대해서 측정된 전기적 특성을 보여주는 그래프이다.

[0108] 도 7의 (a)는 실리콘(Si) 웨이퍼 상에 직접 성장한 탄화수소 박막의 C-V 곡선으로, ■로 표시된 값은 -4V에서 +4V까지 측정된 값이며, □로 표시된 값은 +4V에서 -4V까지 측정된 값이다. C-V 곡선에서 가장 중요한 특성은 모든 시료에 대한 C-V 루프에서 히스테리시스가 5 mV 미만으로 거의 0에 가깝다는 것으로, 이는 high-k 게이트 유전체의 기준(<30 mV)에 부합한다. 집적(accumulation)과 공핍(depletion)으로부터의 전이가 빠르고, 히스테리시스 값이 매우 작다는 것은 박막 및 박막과 Si 계면에 트랩된 전하밀도가 매우 작음을 의미한다. 이에 비해도 8을 참조할 때, Si/SiO₂/Ag 기판 위에 성장한 탄화수소 박막을 Si 반도체 기판 위로 전사시킨 후 Au 전극을 형성하여 제작한 MIS 소자(실시예 1-6 내지 1-11)의 C-V 특성은 상당한 히스테리시스를 나타내었으며, 집적과 공핍으로부터의 전이가 상대적으로 느린 것을 확인할 수 있었다. 이는 전사과정에서의 계면특성의 열화와 전사 중 Ag 촉매 박막의 에칭 과정에서의 오염에 기인하는 것으로 사료된다. 도 5의 a의 내부 도면에서 확인할 수 있듯이, C-V 곡선이 이상적인 형태를 나타낸 것에 비하여 탄화수소 박막의 플랫 밴드 전압은 고정된 양 전하로 인하여 - 전압쪽으로 약간 이동하였다. 시료간 플랫 밴드 전압의 차이는 크지 않았으며, 모두 -0.3~0.4 V 범위에 속하였다.

[0109] 도 7의 (b)는 각 온도에서 제조된 탄화수소 박막의 유전상수를 도시한 그래프이다. 상기 탄화수소 박막의 유전상수(k)는 하기 수식으로부터 계산될 수 있다.

[0110]
$$C_{max} = \epsilon/t$$

[0111] 상기 수식에서, C_{max}는 집적 캐패시턴스(Capacitance), ϵ 는 탄화수소 박막의 유전율, t는 탄화수소 박막의 두께를 나타낸다. 실리콘(Si) 웨이퍼 상에 직접 성장한 탄화수소 박막의 유전율은 최대 90으로 고유전 게이트 산화물로 알려진 Hf- 및 Zr- 기반 산화물의 유전상수(20~30)보다 매우 우수하였다. 박막 성장온도가 증가할수록 유전상수는 점차 증가하여 350℃에서 최대값 90을 나타내며, 온도가 더욱 증가하여 400℃가 되면 유전율은 13으로 저하되었다. Si/SiO₂/Ag 적층 기판 상에 제조된 탄화수소 박막은 Si 기판 상에 직접 성장된 탄화수소 박막과 박막 성장 온도에 대한 경향성은 유사하여, 증착 온도의 증가에 따라 유전상수 역시 점차 증가하여 500℃에서 최대값 63에 도달하였으며, 이후 온도가 더욱 증가하여 600℃가 되면 다시 감소하였다. 이는 낮은 온도에서 증착된 탄화수소 박막에서는 무질서하게 배열된 다이폴 모멘트가 서로 상쇄되어 상대적으로 낮은 k 값을 나타내며, 온도가 증가함에 따라 탄소 골격구조의 구조화가 증가되어 다이폴 모멘트 역시 증가하기 때문에 유전상수가 증가하는 것으로 보인다. 임계온도 이상이 되면, 덩글링 결합이 줄어들어 수소와 탄화수소가 포획되기 어렵게 되어 탄화수소 구조가 붕괴되고 고유전체 특성을 상실하게 된다.

[0112] 도 7의 (c)는 I-V 곡선으로서 상기 표 1의 실시예 1-1 및 실시예 1-5의 탄화수소 박막에 대한 I-V 곡선을 나타낸 것이다. 상기 실시예 1-2의 탄화수소 박막의 유전상수는 90이고, 상기 실시예 1-3의 탄화수소 박막의 유전상수는 82였다. 상기 실시예 1-2 및 실시예 1-3의 탄화수소 박막은 등가 산화막 두께 0.2nm 및 0.15nm에 대하여 누설전류가 0.25A/cm² 이하, 보다 구체적으로 0.15A/cm²였고, 이 값은 상기 실시예 1-1의 탄화수소 박막의 경우 가장 작게 나타났다. 또한, 상기 실시예 1-1 내지 실시예 1-10의 모든 탄화수소 박막은 5V 이상의 전압 조건 하에서 항복현상(breakdown)을 나타내지 않았고, 박막의 두께를 고려한 절연강도가 5MV/cm 이상, 예를 들어, 10MV/cm 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0114] 실험예 6: 탄화수소 박막의 이차이온 질량분석

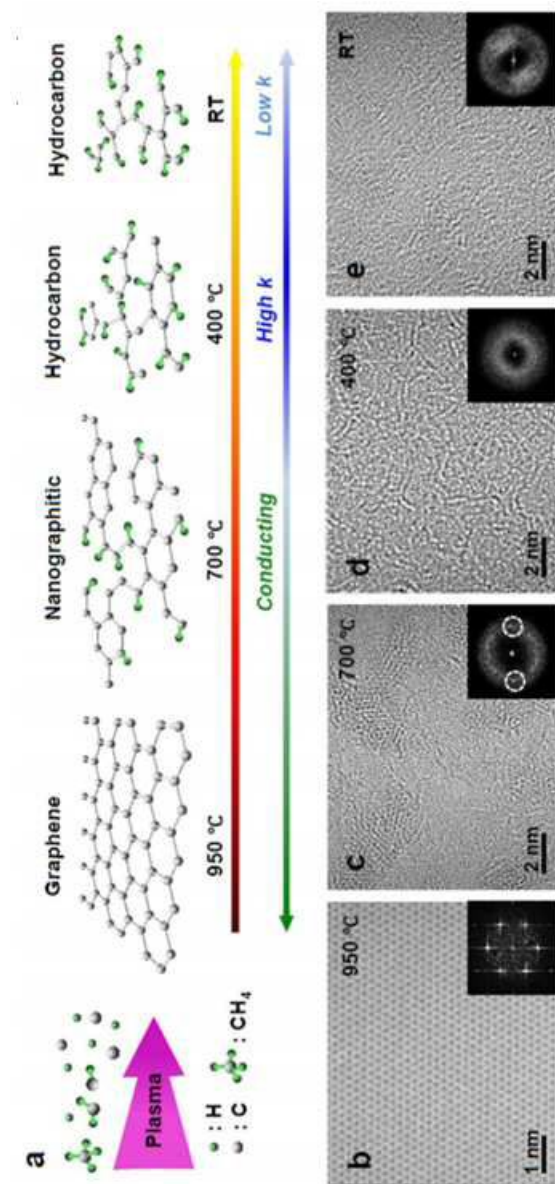
[0115] 상기 실시예 1-1 내지 1-5의 탄화수소 박막에 대하여, 이차이온 질량분석(SIMS: secondary-ion mass spectrometry) 장비(ToF.SIMS M6, IONTOF GmbH)를 이용하여 상온 고진공 하에서 에칭(Etching)하면서 에칭 시간 0초 내지 8초의 스펙트럼을 얻었고, 그 결과는 도 9에 도시한 바와 같다. 도 9를 참조할 때, 상기 실시예

1-1 내지 실시예 1-5의 탄화수소 박막은 수소 대 탄소의 상대 강도 비(H/C)가 4 내지 30에 해당함을 확인할 수 있었다. 보다 구체적으로, 증착 온도가 250℃ 내지 400℃인 경우 H/C 비가 10 내지 30에 해당하고, 증착 온도가 350℃ 내지 400℃인 경우 15 내지 20에 해당함을 확인하였다.

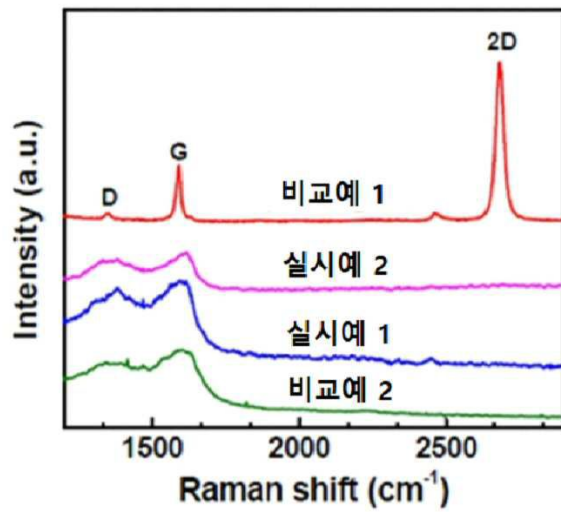
- [0117] 전술한 바에 따른 상기 탄화수소 박막은 고유전 특성을 가지면서 박막의 균일성이 우수하고, 이와 함께 낮은 누설전류 및 절연강도를 확보하는 이점을 갖는다. 이를 통해, 상기 탄화수소 박막은 최근에 보고된 고유전 산화물에 비해 적어도 동등하거나 이들보다 우수한 특성을 구현할 수 있으며, 기억 소자 또는 논리 소자 등의 반도체 소자에 적용되어 우수한 성능을 구현할 수 있다.
- [0118] 상기 탄화수소 박막의 제조방법은 별도의 촉매층이 없는 기판을 적용하기 용이한 제조방법으로서, 전사공정을 요하지 않고, 필요로 하는 기판에 바로 증착할 수 있어 계면 특성이 우수한 이점을 갖는다.
- [0119] 나아가, 상기 탄화수소 박막을 포함하는 반도체 소자는 10nm 이하의 노드를 갖도록 집적화 미세화 가능하며, 이와 동시에 향상된 성능을 구현할 수 있다.
- [0120] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

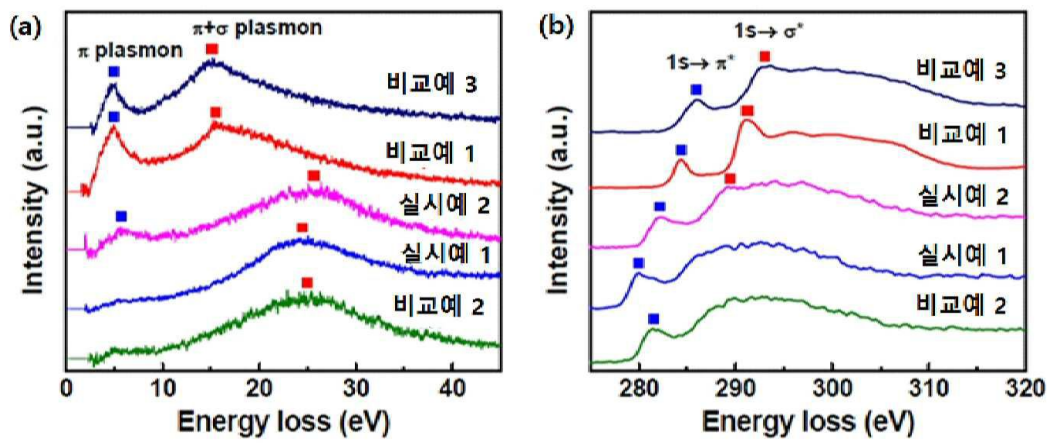
도면1



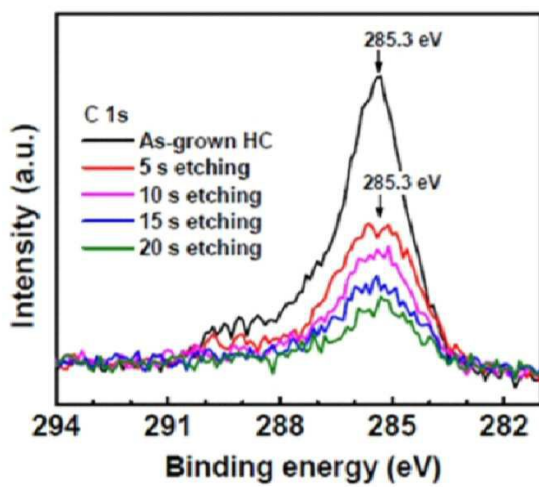
도면2



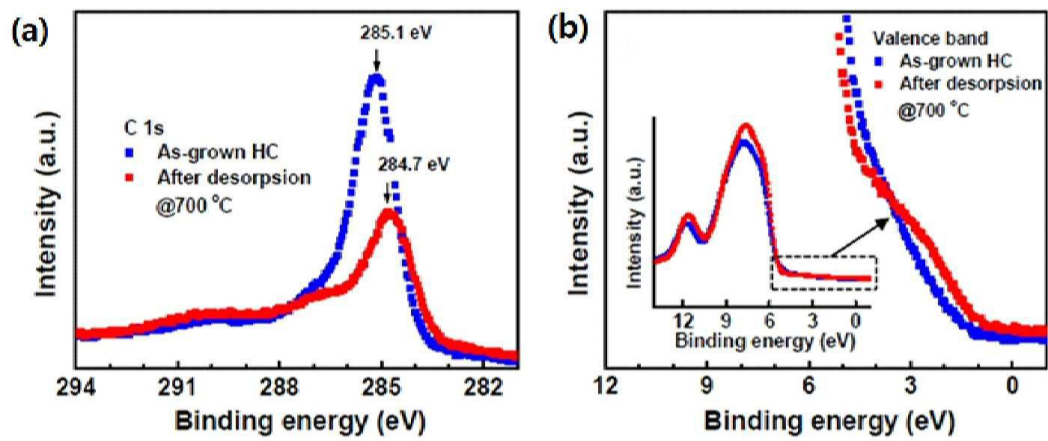
도면3



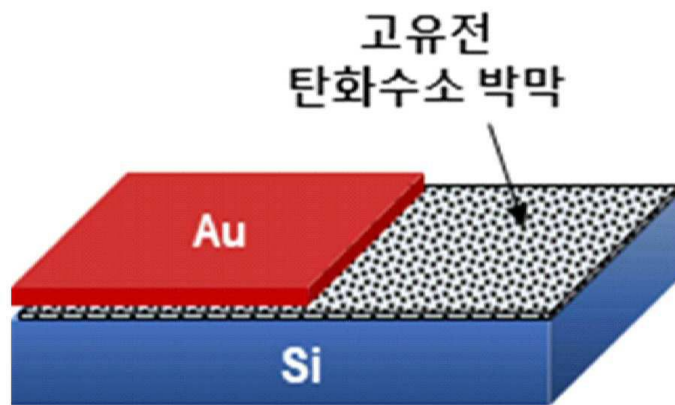
도면4



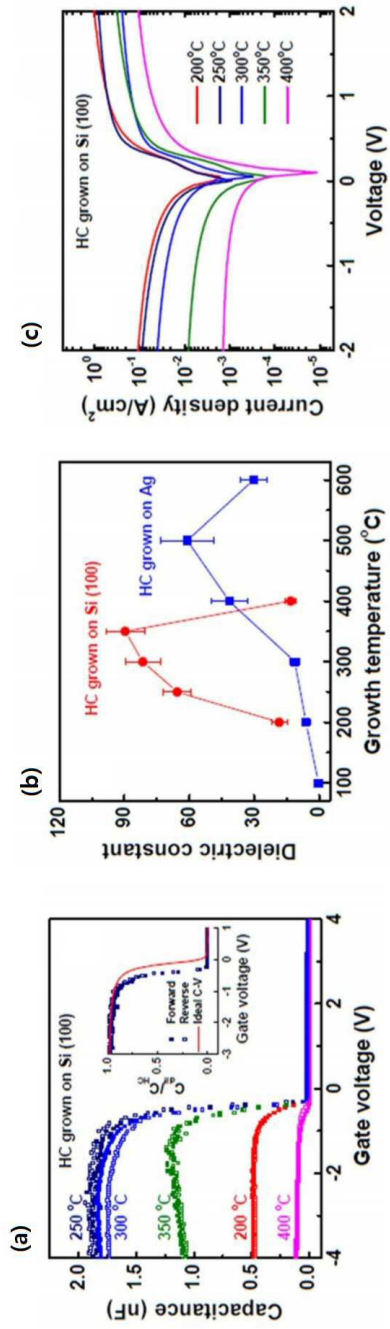
도면5



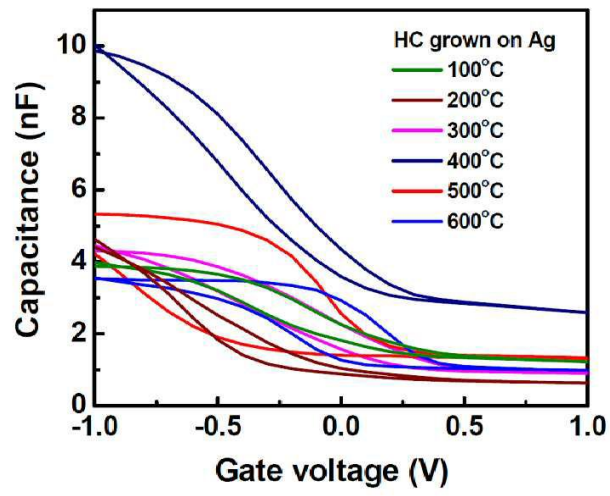
도면6



도면7



도면8



도면9

