

SiCN 박막의 내산화 특성에 관한 연구

홍혜리¹, 송명호^{1,2}, 고운산¹, 최동혁³, 이가원¹ 

¹ 충남대학교 전자공학과

² 나노종합기술원 차세대플랫폼개발센터

³ (주) ISTE

Study on Oxidation Resistance Characteristics of SiCN Thin Film

Hye-Ri Hong¹, Myeong-Ho Song^{1,2}, Woon-San Ko¹, Dong-Hyeuk Choi³ and Ga-Won Lee¹

¹ Department of Electronics Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

² National Nano Fab Center Korea, Daejeon 34141, Korea

³ ISTE Co. Ltd, Hwaseong 18589, Korea

(Received April 18, 2025; Revised May 8, 2025; Accepted May 9, 2025)

Abstract: Silicon carbon nitride (SiCN) thin films are promising materials for copper diffusion barriers and hybrid bonding in semiconductor processes. Oxidation-resistant films are increasingly critical for realizing high-reliability devices, highlighting the need for process control and property evaluation. In this study, we analyzed the thin film properties as a function of tetramethylsilane (4MS) gas partial pressure ratio (PPR), deposition temperature, and dual-power plasma conditions in a PECVD-based SiCN deposition process. Based on the results, we experimentally demonstrated that the refractive index can be a valid indicator for oxidation resistance evaluation. The application of dual-power plasma conditions was instrumental in enhancing oxidation resistance. Under these conditions, the refractive index reached approximately 1.90 even at 200°C, comparable to values observed in films deposited at 350°C. These findings provide a basis for predicting oxidation resistance and optimizing low-temperature conditions, with applications in next-generation semiconductor and packaging technologies requiring high reliability.

Keywords: SiCN, PECVD, Refractive index, 4MS (Tetramethylsilane)

1. 서론

Si₃N₄ (silicon nitride)는 우수한 절연 특성과 금속 확산 방지 능력을 갖춘 전자 재료로 널리 활용되고 있으며, 특히 구리(Cu) 배선 공정에서 구리 이온의 확산을 억제하는 방

지막으로서 중요한 역할을 수행한다. 그러나, Si₃N₄는 비교적 높은 유전 상수로 인해 배선층의 기생 용량(parasitic capacitance)이 증가되면서, 신호 지연과 왜곡을 야기할 수 있다 [1,2]. 이를 해결하기 위해, 유전 상수가 낮고 물리적 안정성을 유지할 수 있는 SiCN (silicon carbon nitride) 박막이 주목받으며 다양한 연구가 진행되고 있다 [3,4]. SiCN은 탄소(C) 함유로 인해 유전 상수가 낮아 배선 공정에서 빠른 신호 처리에 유리하다 [5,6]. 특히, 최근에는 고집적·고성능 반도체 소자 구현을 위한 3차원 적층 기술이 부각됨에 따라, SiCN은 금속 확산 방지막 외에도 고

✉ Ga-Won Lee; gawon@cnu.ac.kr

Copyright ©2025 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

대역폭 메모리(high bandwidth memory, HBM)를 위한 하이브리드 본딩(hybrid bonding) 공정과 같은 새로운 응용 분야에서도 주목받고 있다 [7,8]. SiCN이 HBM 본딩 공정의 접합 물질로 활용될 경우, 표면 결함에 따른 접합 특성뿐만 아니라 하부 금속으로부터의 이온 확산과 산화 방지를 위한 산소 및 수분 차단 능력이 중요하게 작용한다. 따라서 배선층 또는 하이브리드 본딩용 재료로서 SiCN을 안정적으로 적용하기 위해서는, 산소 및 수분과 같은 외부 산화 인자로부터 소자를 보호할 수 있는 내산화 특성의 확보가 필수적이다. 이러한 요구를 충족하기 위해, SiCN 박막의 내산화 특성을 향상시킬 수 있는 공정 인자들에 대한 연구가 필요하다. SiCN은 공정 조건에 따라 물리적 밀도, 결합 구조, 전기적 특성이 달라지며, 이러한 변화는 박막의 내산화 특성과 밀접한 연관을 가진다 [9,10]. 특히, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 공정에서 전체 가스 조성(4MS, NH₃, He, N₂)에 대한 tetramethylsilane (4MS) 가스의 분압비(partial pressure ratio, PPR)가 SiCN 박막 내 산소 투과도에 영향을 미치는 주요 인자임을 보여주는 연구가 본 연구그룹을 통해 보고된 바 있다 [11]. 또한, 증착된 박막의 굴절률(refractive index)은 박막의 구조적 조밀성과 밀도의 간접지표로 활용될 수 있으며 [12,13], 일반적인 절연막 재료 SiO₂는 약 1.46의 굴절률을 가진다 [14,15]. 본 연구에서는 굴절률을 SiCN 박막의 내산화 특성을 평가할 수 있는 지표로 설정하고 타당성을 검토하고자 한다. 이를 바탕으로 PECVD 기반의 SiCN 증착 공정에서 전구체의 분압비, 증착 온도, 플라즈마 구동 조건에 따른 박막의 물성 변화를 분석하였다. 가속산화환경에 대한 SiCN 박막 내산화성의 상관관계를 검토하였으며, 특히 저온 공정에서도 안정적인 내산화 특성을 확보할 수 있는 방안으로서 서로 다른 주파수의 RF 전원을 사용하는 dual power 플라즈마 조건을 제안한다.

2. 실험방법

<100> p-type 실리콘 기판을 사용하고, SiCN 박막은 plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD, ISTE VAULER II, <http://iste.co.kr/>)으로 증착하였다. 공정 조건에 따른 SiCN 박막의 조성비 및 내산화 특성을 확인하고자 표 1과 같이 실험을 실시했다. 공정 압력은 4.2 Torr, 플라즈마 power는 650 W로 진행되었다. 4MS 분압비는 2.6%, 5.0%, 9.5%로 달리하였고, 공정 온도는 150°C, 250°C, 350°C로 설정했다. 또한, dual

Table 1. PECVD-based SiCN thin film deposition conditions. 4MS PPR refers to the proportion of 4MS gas in the total gas (4MS, NH₃, He, N₂).

Sample number	4MS PPR (%)	Temp. (°C)
1		150
2	2.6	250
3		350
4		150
5	5.0	250
6		350
7		150
8	9.5	250
9		350

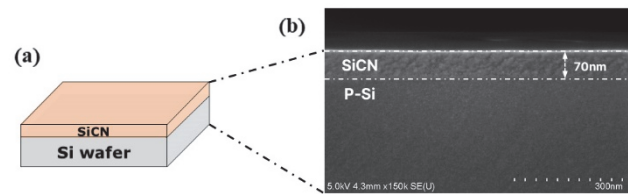


Fig. 1. (a) SiCN sample structure and (b) cross-sectional SEM images of the fabricated sample.

power에 따른 SiCN 박막 특성을 확인하기 위하여 고주파(high frequency power, HF, 13.56 MHz, 650 W)와 저주파(low frequency power, LF, 430 kHz, 600 W) 전력을 조정하여 증착을 진행하였다. 제작된 SiCN 시료의 구조는 그림 1(a)와 같으며 그림 1(b)는 시료의 단면 scanning electron microscopy (SEM) 이미지이다. 공정 조건에 따른 박막 특성을 분석하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 통해 원자 조성비를 확인하였다. SiCN의 내산화 특성에 대한 지속성을 평가하기 위해 가속산화환경(130°C, 85% relative humidity, 96 hr) 하에 노출하여 내산화 특성을 평가하였다. 내산화 지표로 활용하기 위한 박막의 굴절률은 ellipsometer (Ellipsotech, Elli-SE)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 XPS 분석 결과로 증착 온도 및 4MS의 분압비에 따른 SiCN 박막 내 주요 원자(Si, N, C, O)의 원자 비율

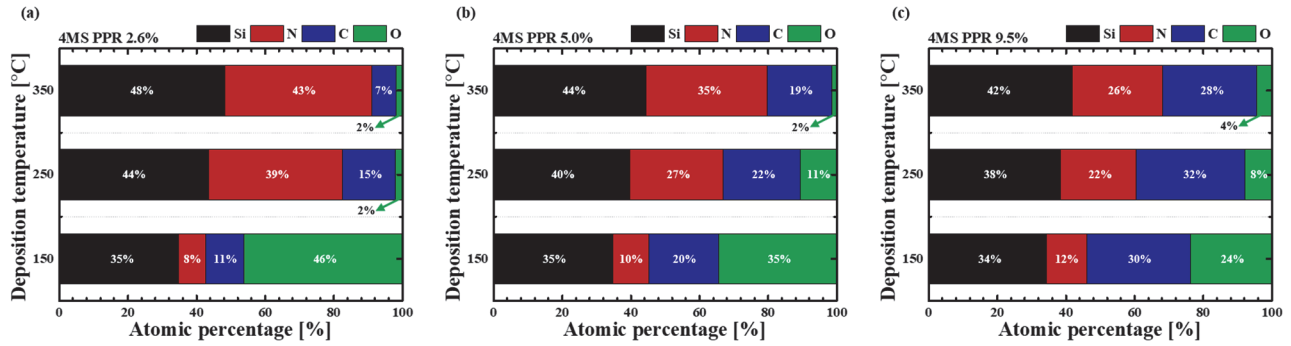


Fig. 2. Atomic percentages of Si, C, N, and O in SiCN thin films as a function of 4MS PPR and deposition temperature. (a) 4MS PPR 2.6%, (b) 5.0%, and (c) 9.5%.

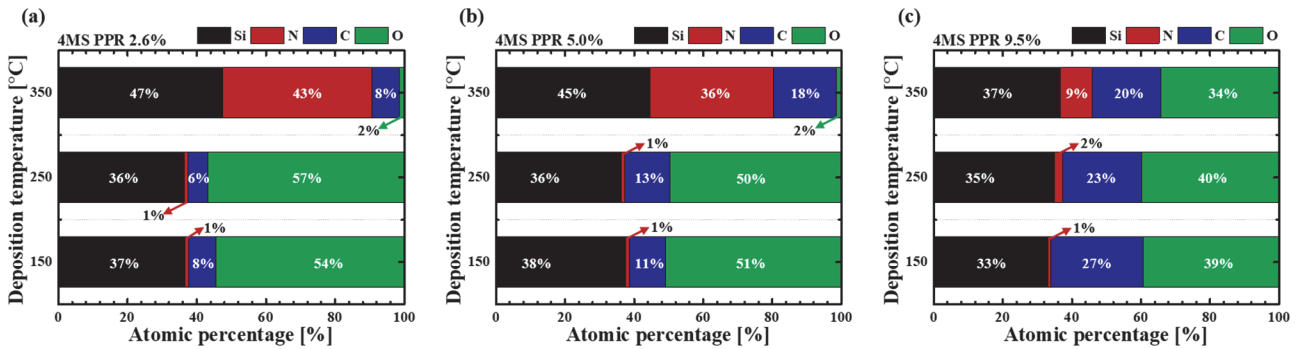


Fig. 3. Atomic percentages after the accelerated oxidation environment test (130 °C, 85% relative humidity, 96 hr), conducted under varying 4MS PPR and deposition temperatures. (a) 4MS PPR 2.6%, (b) 5.0%, and (c) 9.5%.

변화를 도시한 것이다.

그림 2에서 볼 수 있듯이 실리콘(Si)과 질소(N)의 경우 증착 온도가 높을수록 원자비가 증가하고, 이러한 경향은 질소에서 두드러진다. 탄소(C)의 경우 증착 온도보다 4MS의 분압비에 민감하여 분압비가 증가할 수록 원자비가 11%에서 30%까지 높아진다. 특히 산소(O)의 경우는 온도가 증가할 때 원자비 감소가 뚜렷하다. 즉, 증착 온도가 높아짐에 따라 질소의 비율은 증가하며 산소 비율이 낮아짐을 확인할 수 있으며, 350°C 이상의 고온 증착 조건에서는 박막 내 산소 성분이 거의 검출되지 않았다. 이는 고온에서 형성되는 박막이 저온보다 산소 확산을 효과적으로 차단할 수 있는 구조를 가지고 있음을 의미한다. 따라서, 저온 증착 시에는 SiCN 박막 내의 산소 비율이 높으며, 이는 SiCN을 저온 증착했을 때 산화방지막으로서 특성이 떨어질 수 있음을 시사한다.

그림 3은 공정 조건에 따른 내산화 특성을 평가하기 위해 가속산화환경 평가 후 SiCN 박막 내 원자 농도 비율을 분석한 결과이다. 150°C와 200°C에서 증착된 박막의 경우

가속산화환경 평가 이후 박막 내 질소 비율이 크게 감소하면서 산소의 비율이 증가한다. 이는 가속산화환경 하에서 질소가 박막 외부로 유출되고 산소가 유입됨을 시사한다.

350°C 증착 조건에서는 가속산화환경 평가 이후에도 실리콘과 질소의 변화가 없으며 역시 산소의 함유량도 낮다. 다만 4MS 분압비가 5% 이상으로 높아 탄소 비율이 30% 이상의 수준으로 증가될 경우 저온 증착 박막과 동일한 현상이 나타난다. 이는 증착 온도가 높더라도 SiCN 박막 내 탄소 비율이 높을수록 내산화성이 낮아짐을 의미한다. 이러한 SiCN 박막의 탄소 비율에 따른 내산화특성을 보기 위해 350°C 증착 조건에서 4MS 분압 조건을 다르게 하여 탄소 함량이 다른 SiCN 박막을 3층으로 적층한 샌드위치 구조의 시료에서 가속산화환경 평가 전 후의 산소 원자비를 비교하였다 [11].

그림 4는 SiCN 박막의 산소 확산 경로를 확인하기 위한 샌드위치 구조의 XPS depth profile 분석 결과를 나타낸 것이다. 가속산화환경 평가 후, 대기 환경에 노출된 상부 표면에서 산소 농도가 증가하고, 질소 농도가 감소하는 특

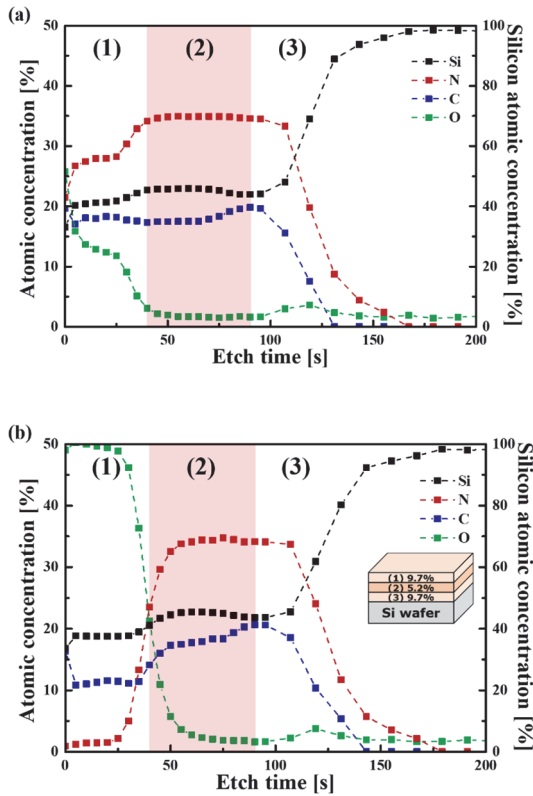


Fig. 4. XPS depth profiles of the SiCN sandwich structure before and after the accelerated oxidation environment test. (a) Before the test and (b) after the test. In the figure, the surface-exposed region ((1) layer) and the region adjacent to the Si wafer interface ((3) layer) were deposited with a 4MS PPR of 9.7%, while the intermediate layer ((2) layer), serving as the oxidation barrier, was deposited with a 4MS PPR of 5.2%.

성이 관찰되었다. 탄소 함유량이 동일하면서 대기 환경에 직접 노출되지 않은 하부의 (3) Layer에서는 산소가 검출되지 않았고, 질소의 유출도 발생하지 않아 박막의 조성이 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 이는 표 2에 정리한 바와 같이 (1) Layer와 (3) Layer에서 질소와 산소의 원자비 차이로 정량화할 수 있다. 또한, 탄소 함유량이 5.2%인 (2) Layer에서는 산소 침투가 억제되는 것이 뚜렷하게 나타난다. 따라서, 탄소 함유량이 최적화되지 않고 과다한 경우 박막의 내산화성을 저하시키는 원인 중 하나로 작용할 수 있음을 확인할 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이, 박막의 내산화 특성을 간접적으로 평가하기 위해, 박막에 입사된 편광광의 위상 및 진폭 변화를 분석함으로써 굴절률을 측정하는 엘립소미터를 사용하여 공정 조건에 따른 굴절률(refractive index)을 측정하였다. 굴절률은 박막의 조성, 밀도 등의 물성과 밀접

Table 2. Comparison of atomic ratios after accelerated oxidation evaluation of SiCN sandwich structure samples.

	(1) Layer	(3) Layer	(1) – (3)
Si	37.5	43.6	-6.1
N	1.5	34.1	-32.6
C	11.3	20.6	-9.3
O	49.9	1.6	48.3

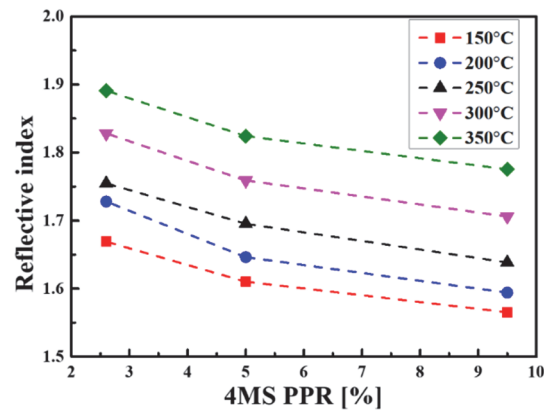


Fig. 5. Refractive index analysis of SiCN thin films as a function of deposition temperature.

한 상관관계를 갖는 것으로 알려져 있다 [12,13]. 그림 5의 결과에 따르면, 증착 온도가 증가할수록 박막의 굴절률은 상승하는 경향을 보였다. 반면, 4MS 가스의 분압이 상승함에 따라 굴절률은 감소하였다. 이러한 특성을 고려할 때, 고온 공정에서의 굴절률 증가는 보다 조밀한 구조의 박막 형성을 의미하며, 반대로 4MS 가스 공급은 앞선 실험의 결과와 같이 내산화성의 저하를 일으킨 것으로 판단된다.

그림 6은 가속산화환경 평가 전후의 박막 내 산소 농도 변화를 확인하고자 XPS O1s 분석 결과를 굴절률에 따라 도식화한 것이다. 결과에 따르면, 굴절률이 1.85 이상인 박막에서는 산소 비율이 낮게 유지된 반면, 1.85 이하의 박막에서는 산소 비율의 증가가 관찰되었다. 이는 박막의 결합 조밀성이 떨어질수록 산소 투과성이 증가함을 의미하며, 굴절률이 구조적 안정성과 내산화 특성을 반영하는 유효한 지표임을 실험적으로 입증하는 결과이다. 이러한 결과는 굴절률이 낮은 박막, 특히 350°C 미만의 저온 증착 공정에서 형성된 박막이 산화 환경에 취약함을 시사한다. 따라서 보다 낮은 온도의 증착 환경에서 내산화성 확보를 위한 공정적 보완이 필요하다. 이에 본 연구에서는 박막의 조밀도와 굴절률을 효과적으로 향상시킬 수 있는 방안으로,

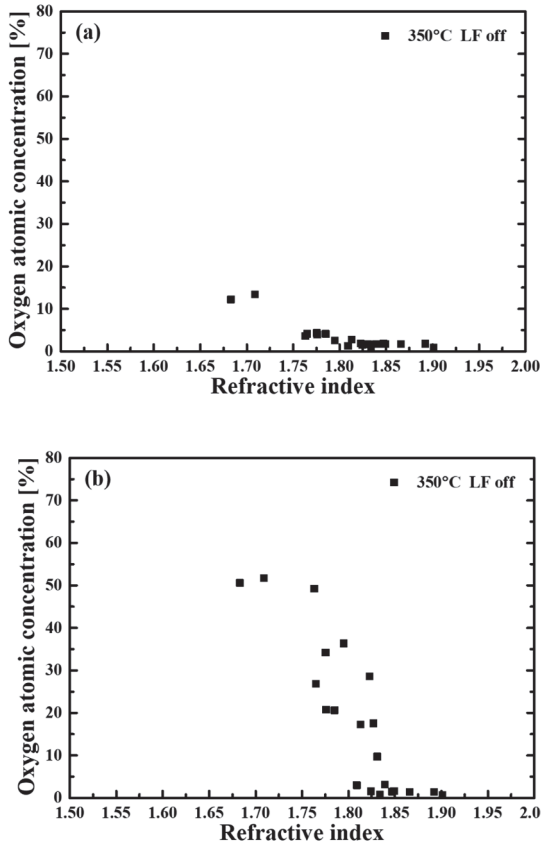


Fig. 6. XPS analysis of oxygen atomic percentage as a function of refractive index before and after the accelerated oxidation environment test. (a) Before the test and (b) after the test.

저주파 전력을 병행한 dual power 조건을 적용하였다.

그림 7은 PECVD 공정 변수인 고주파(13.56 MHz) 단독 구동 조건과 저주파(430 kHz)를 병행한 dual power 조건 (HF: 650 W, LF: 600 W)으로 증착된 SiCN 박막의 굴절을 변화를 분석한 결과이다. Dual power 조건으로 증착된 박막에서 굴절률이 유의미하게 증가함을 보이며, 이는 증착된 박막의 밀도 및 구조적 조밀성이 향상되었음을 간접적으로 시사한다. 해당 실험에서 굴절을 증가하는 병행 인가된 저주파 전력이 플라즈마 내 이온의 거동을 유도한 결과로 해석할 수 있다 [16]. 고주파 전력은 주로 전자를 유도하여 플라즈마를 안정화시키는 반면, 저주파는 전기장의 변화 주기가 상대적으로 길어 무거운 이온이 전기장에 반응할 수 있는 시간과 에너지를 제공한다. 해당 전기장에 반응된 이온은 박막 표면에 충돌하며 이온 충격(ion bombardment) 및 저에너지 이온 주입(low energy ion implantation)을 유발하며, 이는 증착 공정 시 박막 내부의 공극을 채울 수 있도록 돕는다. 결과적으로, 증착 중 박막의 밀도 및 구조

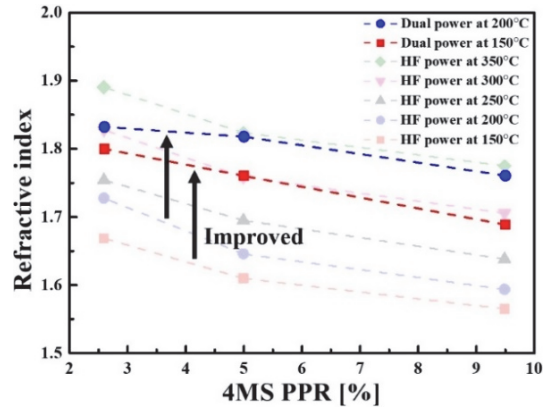


Fig. 7. Refractive index analysis of films deposited using dual-power plasma.

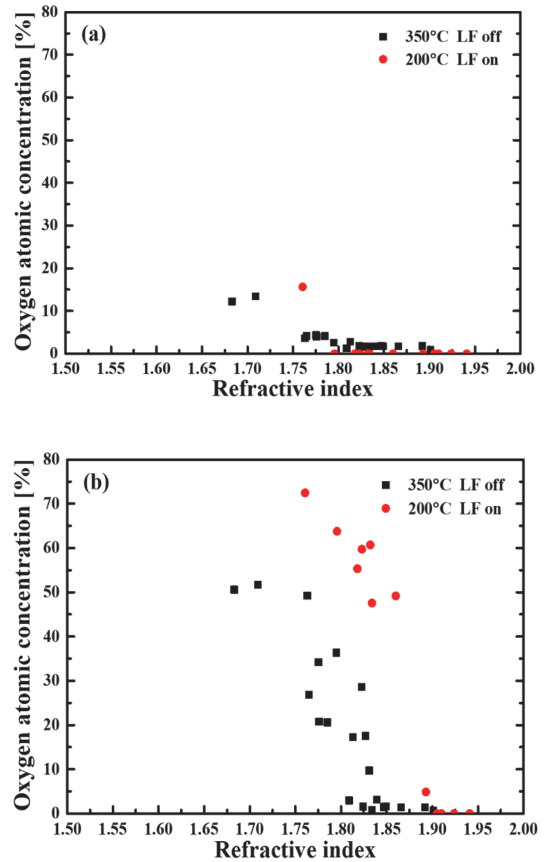


Fig. 8. Oxygen atomic percentage analysis of films deposited using HF plasma only and those deposited with dual-power plasma. (a) Before the accelerated oxidation environment test and (b) after the test.

적 조밀도를 개선하여 박막의 굴절을 상승을 유도했기 때문으로 판단할 수 있다.

박막의 굴절률과 산소 원자비의 관계를 확인한 결과 또한 이를 뒷받침한다. 그림 8은 dual power 적용 여부에 따른 박막의 굴절률과 산소 원자비의 관계를 도시한 것이다. 350°C에서 고주파 단독으로 증착한 박막은 굴절률이 1.85 이상일 때 산소 침투가 억제되며 안정적인 내산화 특성을 유지하였다. 200°C에서 dual power를 적용한 조건에서는 굴절률이 약 1.90 수준까지 상승하여 동일 수준의 내산화 특성이 확보되었다. 이는 dual power의 활용이 공정 온도를 낮추면서도 내산화성을 유지할 수 있도록 하는 유효한 공정 기술임을 시사한다.

4. 결론

본 연구에서는 PECVD 기반 SiCN 박막 증착 공정에서 주요 공정 인자인 증착 온도, 4MS 가스의 분압비, 그리고 주파수 조건이 상이한 플라즈마 파워 이중화(dual power) 조건을 조절하여 SiCN 박막을 형성하고, 각 조건에 따른 내산화 특성을 평가하였다. 또한, 내산화 특성의 분석 지표로서 굴절률의 적용에 대한 타당성을 검토하였다.

증착된 박막의 원자 조성 분석 결과, 350°C 미만의 증착 온도 및 5% 초과 4MS 분압에 따른 과도한 탄소 함량은 내산화성을 저하시켜 질소 유출과 산소 침투에 취약한 조성이 형성되는 것을 확인하였다. 이는 탄소 함유량을 달리한 3층의 SiCN의 샌드위치 구조에서도 동일한 결과를 보였다. 공정 조건별 굴절률 변화를 분석한 결과, 증착 온도 상승 시 굴절률이 증가하고, 4MS 분압 증가 시 굴절률이 감소하는 경향을 보였다. 가속 산화 환경에서, 굴절률이 1.85 이하인 박막에서는 산소 침투가 관찰되었으며, 반대로 굴절률 1.85 이상의 박막에서는 산소가 검출되지 않는 우수한 산화 안정성을 보였다. 이러한 결과를 통해, 굴절률이 SiCN 박막의 내산화 특성을 나타내는 유효한 지표임을 입증하였다. PECVD를 통한 SiCN 박막 증착에서 dual power 플라즈마 조건에서 저온 공정에서도 굴절률이 약 1.90까지 향상되어, 약 150°C의 공정 온도 상승 효과와 유사한 수준의 내산화 특성을 확보할 수 있음을 확인하였다.

본 결과는 굴절률을 활용한 내산화성 예측 및 공정 최적화 가능성을 제시함과 동시에, 산화방지특성이 요구되는 고신뢰성 재료 설계에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Ga-Won Lee

<https://orcid.org/0000-0001-5285-4815>

감사의 글

본 연구는 2021년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 [RS-2021-TI019544], 삼성전자(주) [2022-0980-03] 및 LX Semicon의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] C. C. Chiang, M. C. Chen, Z. C. Wu, L. J. Li, S. M. Jang, C. H. Yu, and M. S. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, G89 (2004). doi: <https://doi.org/10.1149/1.1637358>
- [2] B. Liu, J. Yang, G. Jiao, and K. Xu, *Plasma Sci. Technol.*, **14**, 619 (2012). doi: <https://doi.org/10.1088/1009-0630/14/7/12>
- [3] N. Fainer, Y. Rumyantsev, M. Kosinova, E. Maximovskii, V. Kesler, V. Kirienko, and F. Kuznetsov, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 9269 (2007). doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.046>
- [4] N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Y. M. Rumyantsev, E. A. Maximovskii, and F. A. Kuznetsov, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 661 (2008). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.061>
- [5] E. Ermakova, K. Mogilnikov, Y. Rumyantsev, V. Kichay, E. Maximovskii, O. Semenova, and M. Kosinova, *Thin Solid Films*, **588**, 39 (2015). doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.058>
- [6] Y. L. Cheng and Y. L. Lin, *Thin Solid Films*, **702**, 137983 (2020). doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137983>
- [7] V. Chidambaram, P. Lianto, X. Wang, G. See, N. Wiswell, and M. Kawano, *Proc. 71st Electron. Components Technol. Conf. (ECTC)* (IEEE, San Diego, CA, USA, 2021) pp. 426–431. doi: <https://doi.org/10.1109/ECTC32696.2021.00078>
- [8] F. Inoue, L. Peng, A. Phommahaxay, S. W. Kim, J. De Vos, E. Sleenckx, A. Miller, G. Beyer, and E. Beyne, *Proc. 5th Int. Workshop on Low Temp. Bonding for 3D Integration (LTB-3D)* (IEEE, Tokyo, Japan, 2017) p. 24. doi: <https://doi.org/10.23919/LTB-3D.2017.7947420>
- [9] V. I. Ivashchenko, A. O. Kozak, O. K. Porada, L. A. Ivashchenko, O. K. Sinelnichenko, O. S. Lytvyn, T. V. Tomila, and V. J. Malakhov, *Thin Solid Films*, **569**, 57 (2014). doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.027>
- [10] W. S. Ko, M. H. Song, J. H. Byun, D. Y. Lee, S. Y. Kwon, J. S. Hyun, D. H. Choi, and G. W. Lee, *Nanotechnology*, **36**, 065201 (2024). doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad83d9>
- [11] M. H. Song, W. S. Ko, G. H. Kim, D. H. Choi, and G. W. Lee, *Nanomaterials*, **12**, 4342 (2022). doi: <https://doi.org/10.3390/nano12234342>
- [12] D. Mergel and M. Jerman, *Chin. Opt. Lett.*, **8**(s1), 67 (2010).

- doi: <https://doi.org/10.3788/COL201008s1.0067>
- [13] T. E. Kim, S. H. Kim, H. J. Kim, S. T. Kim, H. C. Gi, H. Yang, J. H. Kim, and H. J. Kim, *Proc. Opt. Soc. Korea Conf.*, Optical Society of Korea (2006) p. 459.
- [14] B. J. Jeon, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **38**, 42 (2025).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2025.38.1.5>
- [15] J. W. Jeong, H. Kong, and H. Y. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **33**, 25 (2020).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.1.25>
- [16] S. Ahn, S. J. Hong, H. S. Yang, and S. M. Cho, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **143**, 106538 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106538>