

碩士學位論文

a-C:F 박막의 결합 구조와
유전상수의 관계



濟州大學校 大學院

物理學科

姜 權 杉

2002 年 12 月

The Relation between the Bonding Structure and the Dielectric Constant of a-C:F Thin Film

Gwon-Sarm Kang

(Supervised by Propessor Chi-kyu Choi)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of
Master of Natural Science

2002. 12.

This thesis has been examined and approved.

.....
.....
.....

.....
Date

Department of Physics
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

a-C:F 박막의 결합 구조와 유전상수의 관계

指導教授 崔 致 圭

姜 權 杉

이 論文을 物理學 碩士學位 論文으로 提出함



姜權杉의 物理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____

委 員 _____

委 員 _____

濟州大學校 大學院

2002 年 12 月

목 차

SUMMARY	I
I. 서론	1
II. 이론	3
1. 유전체의 분극과 유전상수	3
III. 실험 및 방법	10
1. ICP CVD 장치의 구성 및 a-C:F 박막의 형성	10
2. 박막의 특성 분석	12
1) FT-IR 분석	12
2) XPS 분석	12
3) 유전상수 측정	12
IV. 결과 및 고찰	13
1) a-C:F 박막의 FTIR 분석	13
2) a-C:F 박막의 XPS 분석	20
3) a-C:F 박막의 유전상수	29
V. 결론	32
VI. 참고문헌	33

SUMMARY

Fluorinated amorphous carbon thin films were deposited on a p-type Si(100) substrate by using an inductively coupled plasma chemical vapor deposition (ICPCVD) system with the mixture of carbon tetrafluoride (CF₄) and methane (CH₄) gases. High density plasma of about 10¹² cm⁻³ is obtained at low pressure (<200 mTorr) with a radio frequency power of about 800 W in the ICPCVD system where the CF₄ and CH₄ gases are fully dissociated. Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy spectra showed that the film had C-F, C-F₂, C-F₃, C=C bond and so on. Also, the dielectric constant might be decreased greatly due to the reduction of C-F bond in the film. It was found that the C-F_x bonding configuration changed from C-F bond to C-F₂ and C-F₃ bonds as a function of CF₄/CH₄ flow rate ratio. Therefore, the reduction of the dielectric constant can be obtained by varying the C-F_x bonding configuration as well as by incorporating fluorine atoms in the thin film. The lowest relative dielectric constant of as-deposited film with a CF₄/CH₄ flow rate ratio of 3 was about 2.6, but the dielectric constant of the annealed sample was about 3.5. The dielectric constant of the annealed sample was larger than that of the as-deposited sample, which was an indication that F atoms in the film diffused out due to thermal annealing.

I. 서론

0.13 μm 급 이상의 차세대 반도체 소자는 배선간격이 감소됨에 따라 현재 사용되고 있는 SiO_2 층간 절연막을 사용하는 경우 기생정전용량의 발생으로 소자의 신호 지연을 일으킨다. 신호 지연을 감소하기 위한 방법은 $\text{Al}(\rho=2.66\mu\Omega\text{m})$ 배선을 비저항이 낮은 $\text{Cu}(\rho=1.65\mu\Omega\text{m})$ 배선으로 변경하는 것과 현재 사용되고 있는 SiO_2 층간 절연막을 유전상수가 3.0 이하인 저유전 물질로 대체하는 것이다. 기존의 층간 절연 물질인 SiO_2 는 박막의 평탄화 특성은 뛰어나지만 단차 피복성이 나쁘고, 3.9 ~ 4.2 정도의 높은 유전율을 갖고 있어서 소자의 고집적화와 고속화 등의 조건을 충족시키기에 부족하다. 따라서 유전상수가 3.0 이하인 절연 물질로의 대체가 절실히 요구되고 있는 실정이다(Jin, 2000, Yang, 2000).

현재 0.13 μm 급 이상의 소자에 적용되어질 저유전 물질들이 많이 연구개발 되고 있다. 많은 연구자들은 3.0 이하의 저유전상수를 갖는 박막을 형성하기 위하여 박막에 나노미터 크기의 기공(pore)을 형성시켜서 유전상수를 낮추려하고 있다. 이러한 저유전 박막에는 XLK, SiLK, 다공성 SiLK 그리고 $\text{SiOC}(-\text{H})$ 박막 등이 있다. 이 중에서 유·무기 하이브리드 구조의 $\text{SiOC}(-\text{H})$ 박막은 SiO_2 에 탄소(C)가 첨가된 박막으로, MSSQ(Methylesilsesquioxane), BTMSM(Bistrimethylesilylmethane) 등과 같은 전구체(precursor)를 이용하여 박막을 형성시키며, 박막형성과정에서 나노 크기의 기공을 형성시켜서 전체적인 유전율을 낮추고자 하는 것이다. BTMSM은 불활성 기체인 Ar 이나 He 가스를 캐리어 가스로 사용하고 반응가스와 혼합되어 기상증착법으로 $\text{SiOC}(-\text{H})$ 박막을 형성시킨다. MSSQ는 스피ن 코팅법으로 $\text{SiOC}(-\text{H})$ 박막을 형성시킨다. 이 물질은 사다리 구조와 cage 구조 또는 두 구조의 혼합형으로 되어있는 것으로 알려져 있다(Jin, 2000, Oh 등 2000). 또한 다공성 물질과 더불어 탄소계열의 불소화합물에 대한 연구가 활발하게 진행 중에 있다. PTFE(Polytetrafluoroethylene)는 400. C 이상으로 가열되면 유전상수가 2.0 정도의 저유전 물질을 생성할 수 있지만, 낮은 접착력 및 기계적 강도의 문제로 사용하기가 곤란한 것으로 알려져 있다(Jin, 2000).

그러나, a-C:F(fluorinated amorphous carbon)은 전기적, 화학적, 기계적 특성이 우

수한 것으로 알려져 있으며(Oh 등 2000), 2.1 ~ 2.8 정도의 유전상수를 갖고 있다(Yokomichi 등 2000, Ariel 등 2001). a-C:F 박막은 CF₄, C₂F₆ 및 C₄F₈ 등의 불소화합물을 CH₄ 가스와 혼합하여 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법으로 형성되고 있다(Kang 등 2001). PECVD 방법에는 CCP(Capacitively Coupled Plasma)CVD, ICP(Inductively Coupled Plasma)CVD, 헬리콘 Plasma CVD 등이 있는데 이러한 방법 중에 ICPCVD 장치는 10¹¹cm⁻³이상의 대면적·고밀도 플라즈마를 얻을 수 있으며, 전구체(precursor)를 충분히 해리시켜서 박막 형성에 필요한 radical을 생성시킬 수 있다. 따라서 증착된 박막은 crosslink 구조와 세밀한 박막으로 형성이 가능하므로 양질의 막을 형성시킬 수 있다.

본 연구에서는 a-C:F 저유전 박막을 형성하기 위하여 전구체(precursor)를 CH₄와 CF₄ 가스로 이용한 ICPCVD 방법으로 실온에서 박막을 형성하고자 한다. 또한 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)를 이용하여 a-C:F 박막 형성에 있어서 유량비 변화와 열처리 온도에 따른 박막 내의 탄소(C)와 불소(F)의 분포 경향과 결합에너지의 변화, chemical shift를 조사하고, FTIR(Fourier Transform Infrared)을 이용하여 유량비 변화와 열처리 온도에 따른 박막 내의 결합 구조의 변화를 조사하고자 한다. 박막의 유전상수는 MIS(Al/a-C:F/Si(1 0 0)) 구조를 형성하여 측정하고, 이로부터 박막의 결합 구조와 유전상수의 관계를 조사하고자 한다.

II. 이론

1. 유전체의 분극과 유전상수

고체 내의 원자 또는 분자는 무거운 원자핵과 주변에 Coulomb 힘의 작용으로 인해 묶여있는 전자로 구성이 되어있다. 고체에 빛을 조사하게 되면 원자는 마치 용수철에 매달린 물체처럼 진동을 하게 된다. 그러나 빛의 조사를 멈추게되면 원자는 평형 상태로 돌아오게 된다. 외부에서 전기장이 가해지더라도 원자는 전기적으로 중성임을 알 수 있다. 그러나 전하 분포에 있어서 (+) 성분과 (-) 성분이 서로 다른 쪽으로 쏠리게 되므로 전기 쌍극자가 형성된다.

극성분자로 이루어진 유전체는 영구 쌍극자 모멘트를 갖는다. 유전체 내의 쌍극자들은 무작위로 배열되어 있어서 거시적으로 볼 때 전기장이 인가되지 않으면 유전체는 전기적으로 중성을 띠고 있다. 즉, 유전체는 분극되어 있지 않은 것으로 보인다. 전기적으로 중성을 띠고 있는 유전체에 Fig. 1과 같이 전기장이 인가되면 유전체 내에 분극이 발생하게 된다. 이 때 유전체의 분극 \vec{P} 는

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_s \epsilon_0 \vec{E} - \epsilon_0 \vec{E} \quad (1)$$

여기서 \vec{P} 는 유전체의 표면전하이고, \vec{E} 는 평행판에서 인가된 전기장, ϵ_s 는 주파수 $\omega=0$ 인 정적 상태에서의 상대적 유전상수이다. 위 식(1)의 양변을 $\epsilon_0 \vec{E}$ 로 나누면,

$$\frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \vec{E}} = \epsilon_s - 1 = \chi \quad (2)$$

이 된다. χ 는 전기 감수율이고 위 식에서 분극 \vec{P} 는

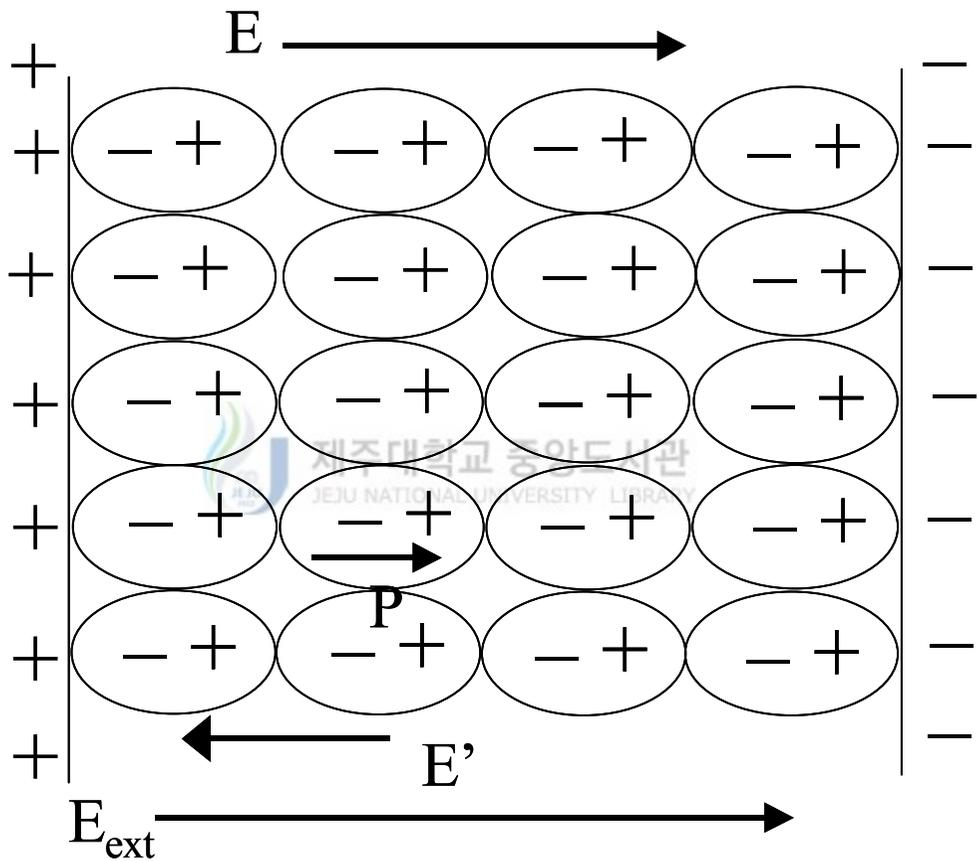


Fig. 1. The polarization by the external electric field in the dielectric material.

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d \quad (3)$$

으로 전자에 의한 분극 \vec{P}_e , 이온에 의한 분극 \vec{P}_i , 쌍극자에 의한 분극 \vec{P}_d 를 합한 것이다. 유전체를 이루는 극성 분자는 전기장을 인가하게 되면, Fig. 2의 (a)부터 (c)에서 보는 것처럼 쌍극자 모멘트가 변하게 된다. 분자 진동 모드는 Fig. 2의 진동 모드 외에도 wagging, rocking, twisting, 그리고 scissoring 모드 등이 있다. 분극 \vec{P} 를 쌍극자 모멘트 \vec{p} 로 표현하면,

$$\vec{P} = N\vec{p} = Na\vec{E} \quad (4)$$

이고, a는 분극율을 나타내며,

$$a = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d \quad (5)$$


제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

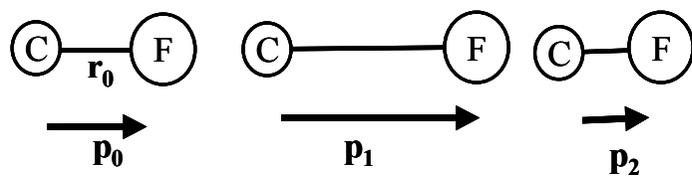
이다. 그러므로 분극 \vec{P} 는

$$\vec{P} = N\vec{E}(\alpha_e + \alpha_i + \alpha_d) \quad (6)$$

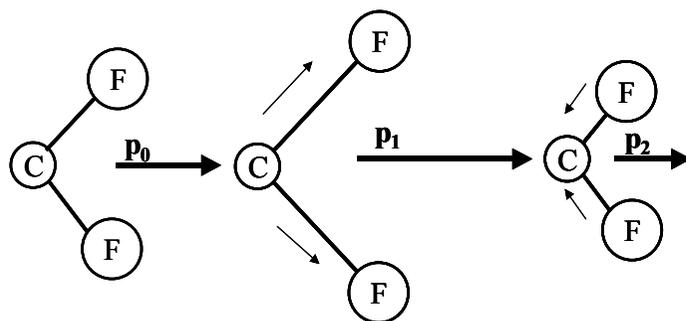
으로 쓸 수 있다. 식(1)에 식(6)을 대입하면,

$$\frac{P}{\epsilon_0 E} = \frac{N}{\epsilon_0}(\alpha_e + \alpha_i + \alpha_d) = \epsilon_s - 1 \quad (7)$$

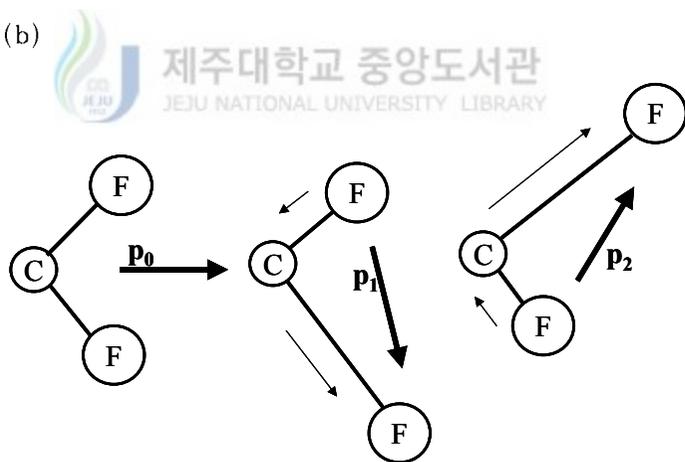
이 된다. 가시광 영역의 주파수에서 α_e 는 일정하기 때문에 전자에 의한 유전상수 $\epsilon(\infty) = n^2$ 으로 쓸 수 있다. 그러므로 전자에 의한 분극 \vec{P}_e 는



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. The change of the dipole moment by the molecular vibration;
 (a) C-F stretching mode , (b) C-F₂ symmetric stretching mode and
 (c) C-F₂ asymmetric stretching mode.

$$\vec{P}_e = \epsilon_0(\epsilon(\infty) - 1)\vec{E} = N(\alpha_{e+} + \alpha_{e-}) - \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3}\vec{E} \quad (8)$$

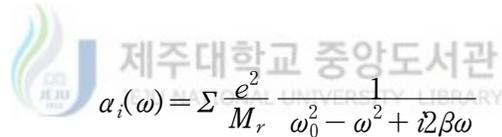
이 된다. 여기서 α_{e+} 는 +이온에서의 전자에 의한 분극율이고, α_{e-} 는 -이온에서의 전자에 의한 분극율이다.

쌍극자 모멘트 $\Delta\vec{p}$ 와 이온에 의한 분극 \vec{P}_i 는 다음과 같다.

$$\Delta\vec{p} = e\Delta\vec{x} = \alpha_i\vec{E} \quad (9)$$

$$\vec{P}_i = N\alpha_i\vec{E} \quad (10)$$

여기서 N은 쌍극자 밀도이고, Δx 는 이온의 변위차이다. 이 때 주파수에 따른 이온에 의한 분극율 $\alpha_i(\omega)$ 는



$$\alpha_i(\omega) = \sum \frac{e^2}{M_r} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i2\beta\omega} \quad (11)$$

으로 주어진다. 여기서 M_r 은 환산질량, ω_0 는 공명 주파수, 2β 는 감쇠항이다. 식(21)을 식(18)에 대입하면 이온에 의한 분극 \vec{P}_i 는

$$\vec{P}_i = \sum \frac{1}{M_r} \frac{Ne^2\vec{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i2\beta\omega} \quad (12)$$

이 된다. 이온에 의한 분극과 전자에 의한 분극을 합하면,

$$\vec{P}_{ea} = \vec{P}_e + \vec{P}_i \quad (13)$$

이 되고, 이 때의 유전율은 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon_{ea}(\omega) = 1 + \frac{P_e}{\epsilon_0 E} + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 M_r \omega_0^2} \frac{1}{1 - (\omega^2 + i2\beta\omega)/\omega_0^2} \quad (14)$$

위의 식에서 $\omega \ll \omega_0$ 일 때

$$\epsilon_{ea}(\omega \rightarrow 0) = 1 + \frac{P_e}{\epsilon_0 E} + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 M_r \omega_0^2} = \epsilon(0) \quad (15)$$

이 되고, 또한 $\omega \gg \omega_0$ 인 경우에

$$\epsilon_{ea}(\omega \rightarrow \infty) = 1 + \frac{P_e}{\epsilon_0 E} = \epsilon(\infty) \quad (16)$$

이 된다. 그러므로 유전함수 $\epsilon_{ea}(\omega)$ 는

$$\epsilon_{ea}(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - (\omega^2 + i2\beta\omega)/\omega_0^2} \quad (17)$$

이다. 이 때 쌍극자 모멘트에 의한 분극 $P_d(t)$ 은

$$P_d(t) = P_{ds} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (18)$$

$$dP_d/dt = (1/\tau)[P_{ds} - P_d(t)] \quad (19)$$

으로 주어진다. 여기서 \vec{P}_{ds} 는 전기장이 인가된 후 \vec{P}_d 의 포화치이다. \vec{P}_{ds} 는

$$\vec{P}_{ds} = \vec{P} - (\vec{P}_e + \vec{P}_a) = \epsilon_0(\epsilon(0) - \epsilon_{ea}(\omega))\vec{E} \quad (20)$$

$$\frac{\vec{P}_d}{\epsilon_0 \vec{E}} = \epsilon(0) - \epsilon(\infty) - \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - (\omega^2 + i2\beta\omega)/\omega_0^2} \quad (21)$$

으로 주어진다. 위의 식(21)을 식(19)에 대입하여 풀면 $P_d(t)$ 는

$$P_d(t) = C e^{-t/\tau} + \frac{\epsilon_0(\epsilon(0) - \epsilon(\omega))}{1 + i2\beta\omega} E_0 e^{i\omega t} \quad (22)$$

이고, 여기서 $C e^{-t/\tau}$ 는 과도항이다. 총 분극 P 는

$$P = P_e + P_i + P_d(t) \quad (23)$$

이 되고, 전기 변위 $D(t)$ 는



$$D(t) = \epsilon^* E(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t) \quad (24)$$

으로 주어진다. 위 식에서 ϵ^* 는 복소유전상수를 나타낸다.

ϵ^* 는 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ 와 같이 실수부와 허수부로 이루어져있다. 따라서 복소유전상수의 실수부와 허수부는

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{ea} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{ea}}{1 + 4\beta^2\omega^2} \quad (25)$$

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_s - \epsilon_{ea} + \frac{2\beta\omega}{1 + 4\beta^2\omega^2} \quad (26)$$

으로 주어진다.

III. 실험 및 방법

1. ICP CVD 장치의 구성 및 a-C:F 박막의 형성

a-C:F 박막 증착에 사용한 ICPCVD 장치는 Fig. 3에서 보여주는 것처럼 반응부와 진공 배기부 그리고 가스 주입부로 되어있다. 가스의 유량조절은 MFC (mass flow controller)로 하였다. 진공 배기는 rotary 펌프와 오일 확산 펌프를 사용하였다. 플라즈마 방전튜브는 pyrex 튜브를 사용하였으며 이 때 튜브의 직경은 130 mm이었고 길이는 300 mm 이었다. 코일은 1/4 inch 직경의 구리 튜브로 되어있으며, 방전튜브 둘레에 4회 감겨있다. 매칭 네트워크는 안테나와 연결되어서 가변콘덴서에 의해 임피던스 매칭이 가능하도록 되어있다. rf 전원의 주파수는 13.56 MHz이다.

a-C:F 박막을 증착하기 위하여 사용한 웨이퍼는 붕소(B)가 도핑된 p-type Si (100)이다. 웨이퍼 표면의 불순물들을 제거하기 위하여 10% 불산(HF)에 30초 동안 담근 후 3차 증류수로 웨이퍼 표면의 불산(HF) 성분을 제거하였다. 3차 증류수에서 꺼낸 시편은 질소(N₂) 가스로 시편 표면에 흡착된 수분을 제거하였다. 박막 형성을 위한 초기 진공도는 10⁻⁵ Torr이며 증착하기 전에 Ar 가스를 이용하여 300 W 의 전력으로 5분 동안 플라즈마 처리로 웨이퍼의 자연산화막을 제거하였다. a-C:F 박막을 증착하기 위하여 CH₄와 CF₄ 가스를 사용하였으며, 이 때 반응로에 주입되는 CH₄와 CF₄ 가스의 총 유량은 40 sccm으로 유지하였다. 그리고 가스의 유량비는 CH₄/CF₄=30/10 (sccm), 20/20 (sccm), 그리고 10/30 (sccm)으로 하였다. 박막을 증착할 때 rf의 전력은 800 W 로 사용하였고, 증착 시간은 10분으로 하였으며, 기판의 온도는 실온으로 하였다. 증착된 박막 중에 CH₄/CF₄=10/30 (sccm)인 박막을 질소 분위기에서 200~400℃까지 30분 동안 열처리하였다.

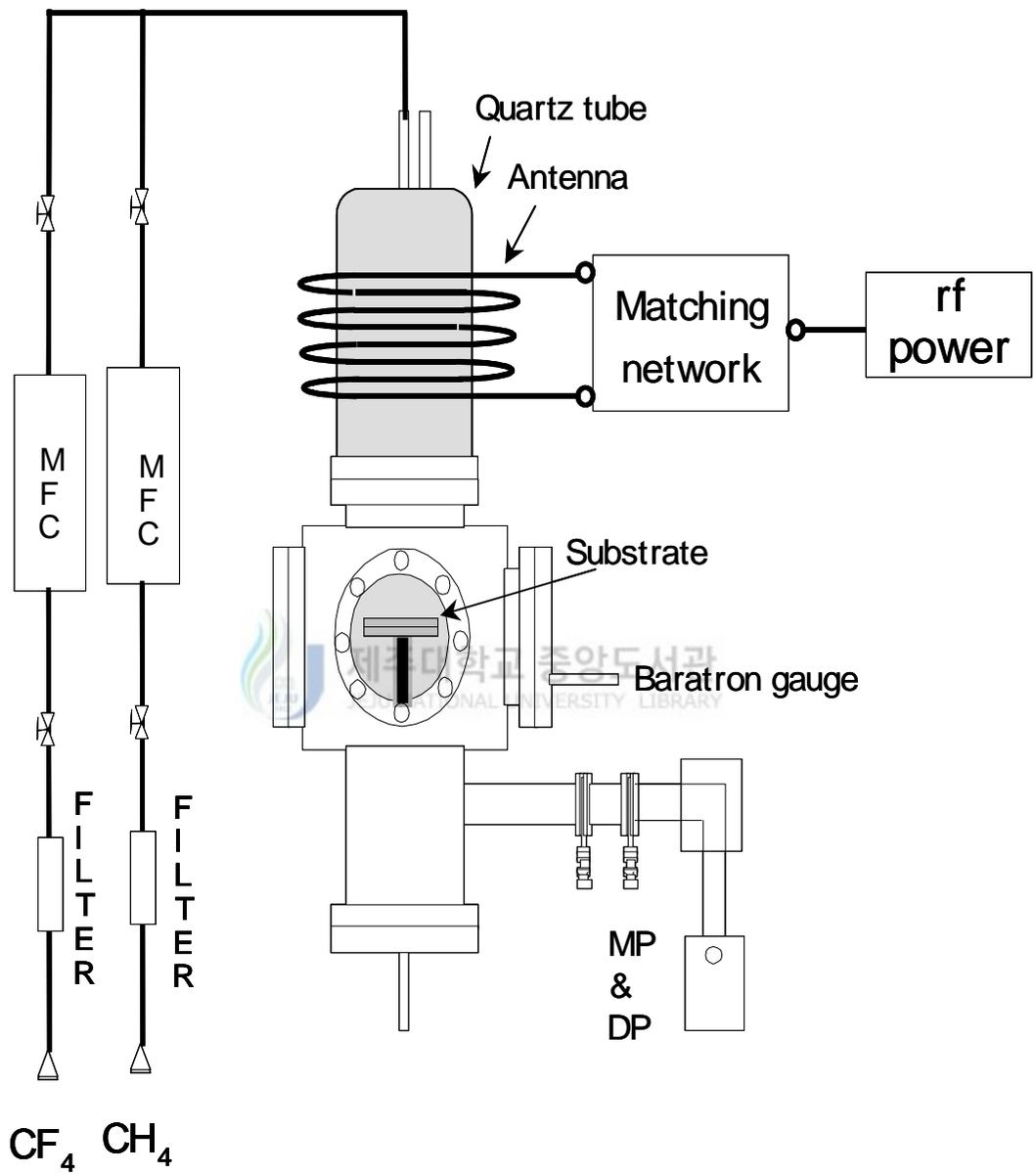


Fig. 3. The schematic diagram of the ICPCVD system.

2. 박막의 특성 분석

1) FTIR 분석

a-C:F 박막의 bond 구조를 분석하기 위하여 FTIR을 이용하였으며, $690\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 의 wavenumber 영역에서 조사되었다. CH_4/CF_4 의 유량비 변화에 따른 C-F, C-F₂ 그리고 C-F₃ 등의 bond 구조는 상대적 피이크 면적비와 상대적 피이크 세기로 조사되었다.

2) XPS 분석

a-C:F 박막에 존재하는 원소들의 결합에너지와 chemical shift등을 분석하기 위해 XPS를 이용하였다. 이 때 X-ray 광원은 Mg K α 를 사용하였으며 이 광원의 에너지는 1.25 keV 이었다. survey scan 스펙트럼에서 C 1s 와 F 1s의 피이크 세기를 조사하여 박막을 이루고 있는 탄소(C)와 불소(F)의 농도 변화를 조사하였다. 박막 내의 원소들 중 C 1s에 대하여 narrow scan을 하여 C 1s core level 전자에 대한 결합 에너지와 chemical shift를 조사하였다. C 1s narrow scan 스펙트럼에서는 피이크 면적과 피이크 세기의 변화로부터 박막 구성 원소들의 결합 구조와 농도 분포의 변화를 조사하였다.

3) 유전상수 측정

유전상수를 측정하기 위하여 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor) 구조를 형성하였으며 전극은 알루미늄(Al)을 사용하였다. 이 때 박막 위에 증착된 Al의 두께는 1000 Å 정도로 하였고, Al의 지름은 250 μm 이었다. 박막에 인가한 전압은 -20 V~+20 V로 하였다. C-V meter의 인가 주파수는 1 MHz로 하였다. 이 때 박막의 두께는 a-step과 ellipsometer를 이용하여 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. a-C:F 박막의 FT-IR 분석

Fig. 4는 CH_4/CF_4 유량비에 따라 실온에서 증착된 a-C:F 박막의 bonding 구조를 나타낸 FTIR 스펙트럼이다. 나타난 흡수 스펙트럼은 유량비에 관계없이 C-F (732 cm^{-1}) deformation, C-F stretch (1108 cm^{-1}), C-F₂ asymmetric stretch (1188 cm^{-1}), C-F₃ (1290 cm^{-1}), C-H bend(1447 cm^{-1}), C=C (1610 cm^{-1}), C=CF₂ (1722 cm^{-1}) 그리고 CF=CF₂ (1773 cm^{-1}) bond의 피이크들로 나타났다. 이것은 형성된 a-C:F 박막 내에 있는 여러 종류의 bond들로 결합된 복합구조를 이루고 있음을 의미한다. 그러나 CF_4 의 유량이 30 sccm인 시료에서는 C-F₂, C-F₃, C=C, C=CF₂ 그리고 CF=CF₂ bond의 피이크 세기가 증가함으로 보아 형성된 박막은 C=C와 C-F₂ bond에 의한 사슬과 ring 구조가 증가하는 것으로 생각된다. 이것은 CF_4 의 유량이 증가할수록 C-F₂ bond와 C=C bond의 구조가 증가되고, C=C와 C-F₂ bond에 의한 사슬 구조 및 ring 구조로 박막이 형성됨을 알 수 있다. C=C bond 구조가 박막 내에 많은 것은 crosslink 구조가 감소된 것을 의미한다(Yokomichi 등 2000). 이 스펙트럼의 결과로부터 실온에서 형성된 a-C:F 박막은 사슬과 ring 구조가 혼합된 것으로 생각된다.

Fig. 5는 Fig. 4로부터 CH_4/CF_4 유량비에 따른 C-F, C-F₂, C-F₃ bond 구조를 상대적 면적비와 피이크 세기로 나타낸 것이다. Fig. 5의 (a)에서 나타난 것과 같이 C-F bond의 상대적 면적비는 CH_4/CF_4 의 유량비가 30/10 (sccm)인 박막에서 약 70%이었다. 그러나 CH_4/CF_4 의 유량비가 감소할수록 감소하여 10/30 sccm에서는 약 37%이었다. 이 때 C-F₂와 C-F₃ bond의 상대적 면적비는 증가하였고, 특히 C-F₂ bond는 CH_4/CF_4 의 유량비가 10/30 (sccm)에서 C-F bond의 상대적 면적비와 동일하게 나타났다. Fig. 5(b)에서 나타난 상대적 피이크 세기인 경우, C-F bond는 Fig. 5의 (a)와 비슷한 경향으로써 CH_4/CF_4 의 유량비가 30/10 (sccm)인 박막은 약 80%이었다. 그러나 CH_4/CF_4 의 유량비가 감소할수록 감소하여 10/30 (sccm)에서는 약 60%로 주어졌

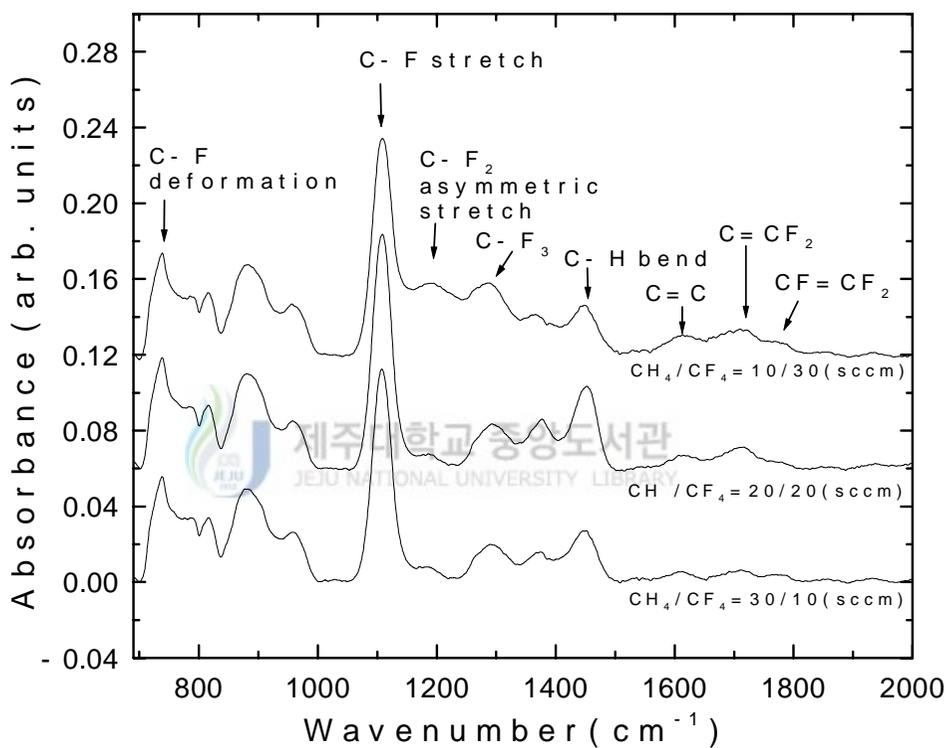


Fig. 4. The FTIR spectra of the as-deposited film as a function of CH_4/CF_4 gas flow rate ratio.

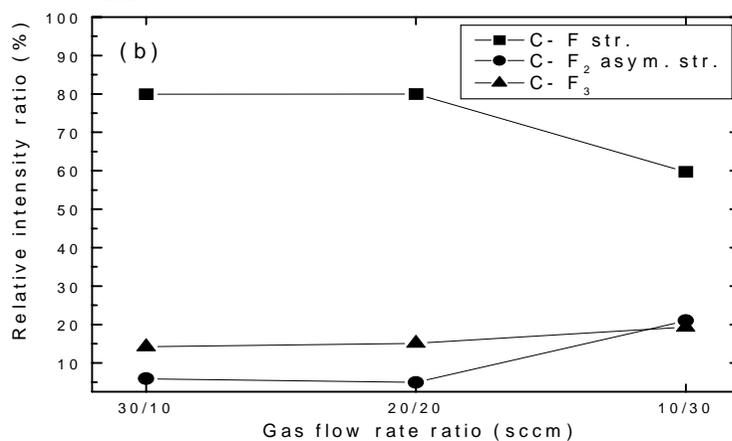
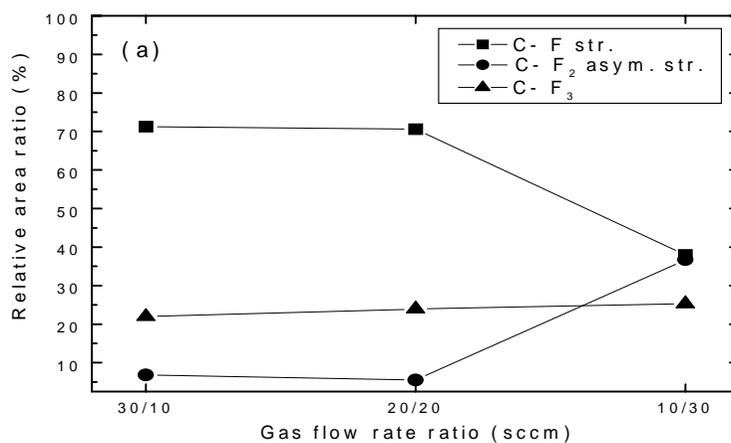


Fig. 5. The relative peak area and intensity ratios of C-F, C-F₂ and C-F₃ bonds of the same sample with the Fig. 4.

다. C-F₂는 CH₄/CF₄의 유량비가 20/20 (sccm)까지는 약 5%로 일정하였으나 유량비가 10/30 (sccm)에서 C-F₂ bond의 상대적 피이크의 세기는 급격하게 증가하여 C-F₃ bond보다 더 커졌다. C-F₃ bond는 CF₄의 유량이 증가함에 따라 완만하게 증가하였다. 이상의 결과로부터 a-C:F 박막은 CF₄의 유량이 증가할수록 C-C bond에서 C-F₂ bond로 구조가 변화됨을 알 수 있다. 박막 내에 불소 원소들이 증가할 경우 C-C와 C-F bond 구조는 감소되고 C-F₂와 C-F₃ bond 구조가 증가한다(Han 등 1999). 왜냐하면 높은 CF₄의 유량이 주입될 경우 불소(F) 이온들이 crosslinking C-C bond를 끊어주며, C-C bond는 C-F₃ bond 생성에 의하여 작아지게 되기 때문이다(Han 등 1999). Fig. 4와 Fig. 5의 결과로부터 CH₄/CF₄ 유량비가 10/30 (sccm)인 경우 C-F₂ bond 구조로 a-C:F 박막이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 4와 5의 결과에 따라 CH₄/CF₄ 유량비를 10/30 (sccm)으로 주입했을 때 형성된 a-C:F 박막의 열처리 온도에 따른 bonding 구조를 나타낸 FTIR 스펙트럼이다. 나타난 흡수 스펙트럼은 열처리 온도에 관계없이 C-F deformation (732 cm⁻¹), C-F stretch (1108 cm⁻¹), C-C (1148 cm⁻¹), C-F₂ asymmetric stretch (1220 cm⁻¹), C-F₃ (1305 cm⁻¹), C-H bend (1451 cm⁻¹), C=CF₂ (1723 cm⁻¹) 그리고 CF=CF₂ (1783 cm⁻¹) bond의 피이크가 나타났다. 이것은 실온에서 형성된 a-C:F 박막과 비슷한 bonding 구조를 이루고 있음을 알 수 있다. 300°C 이하로 열처리된 박막의 스펙트럼은 크게 변화가 없었으나, 400°C로 열처리한 시료에서는 전체적으로 피이크 세기가 감소하였고, C=C와 CF=CF₂ bond의 피이크는 관측되지 않았다. 그리고 C-F₂와 C-F₃ bond의 피이크 위치는 300°C로 열처리한 시료보다 약 35 cm⁻¹와 10 cm⁻¹ 정도 높은 wavenumber 영역으로 이동하였다. 이 결과는 열처리 온도가 높을수록 a-C:F 박막에서 불소 함량이 감소하여 crosslink 구조가 파괴되고 일반적으로 불소 원자를 함유하는 polymer 계의 저유전박막들은 “bond termination” 효과로 박막이 형성되므로 약한 결합을 갖는 C-F_x bond는 열에너지에 의하여 결합이 쉽게 깨어져 불소 원자가 이탈되어짐을 알 수 있다. 따라서 FTIR 흡수 스펙트럼의 피이크 세기는 감소되고, C-F₂와 C-F₃ bond는 높은 wavenumber 영역으로 이동하게 되며, 불소 원소의 농도에 관계되는 유전상수는 증가하게 된다. 400°C로 열처리된 a-C:F 박막은 C-F₂와 C-F₃ bond가 감소하여 C-F bond와 C-H bond로 이루어진 사슬 구조를 형성하고 있는 것으로 생각된다.

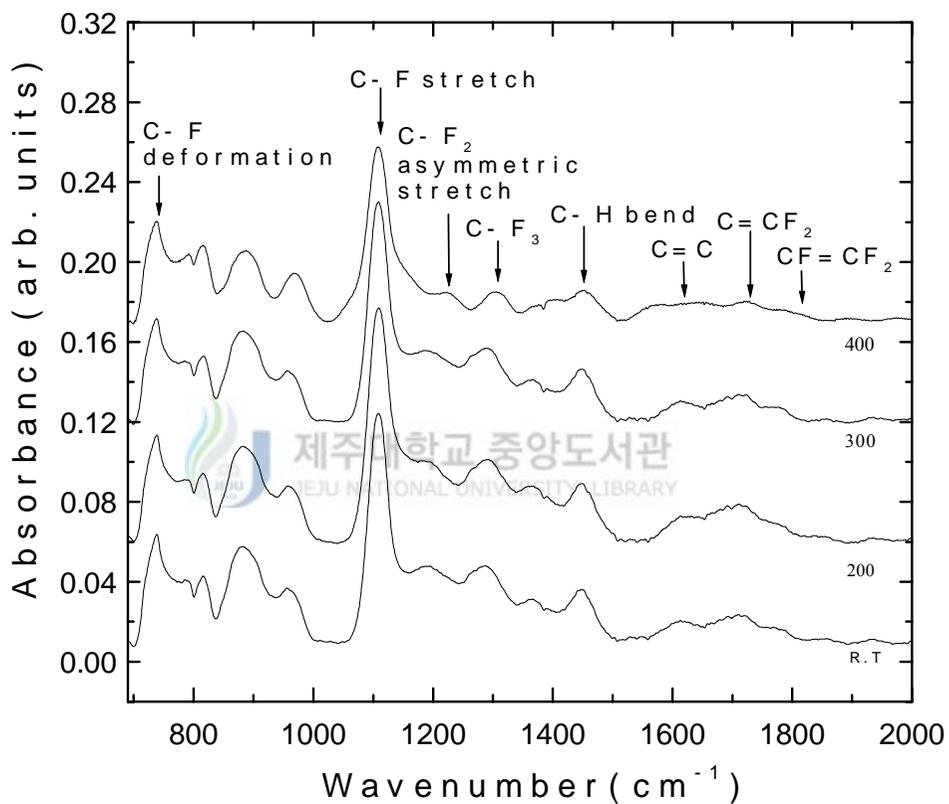


Fig. 6. FTIR spectra of the annealed film with gas flow rate ratio of $\text{CH}_4/\text{CF}_4=10/30$ (sccm).

Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)는 Fig. 6으로부터 얻어진 결과를 토대로 열처리 온도에 따른 C-F, C-F₂, C-F₃ bond 구조를 상대적 면적비와 피이크 세기로 나타낸 것이다. Fig. 7의 (a)에서 나타난 것과 같이 C-F bond의 상대적 면적비는 C-F₂와 C-F₃ bond 보다 높으며, 열처리 온도가 300°C까지는 약 38%로 거의 일정하였으나 400°C로 열처리한 경우에는 약 63%로 주어졌다. C-F₂ bond는 200°C에서 약 35%로 감소하였으나, 300°C에서는 약 38%로 증가하였다. C-F₃ bond는 200°C에서 28%로 증가하였으나, 300°C에서는 약 24%로 감소하였다. 그러나 400°C로 열처리하였을 경우 C-F₂와 C-F₃ bond는 20%로 감소하였다. 피이크의 세기에 대한 상대적 변화는 Fig. 7의 (b)와 같다. C-F bond는 열처리 온도에 관계없이 약 60%로 일정하였고, C-F₂와 C-F₃ bond는 300°C까지 약 20%로 일정하게 유지하였으나 400°C에서는 약 15%로 감소하였다. Fig. 6과 Fig. 7의 결과로부터 C-F_x와 관련된 bond의 농도가 300°C이하에서 변화가 없는 것은 Agraharam(2000)의 연구결과와 동일하다. 이것은 a-C:F 박막이 이러한 온도 영역이하에서 분해가 일어나지 않음을 의미한다. 400°C 이상 열처리에서 a-C:F 박막은 1차원적으로 탄소 원자에 2개의 불소 원자로 연결되고 C-F₃ 단위구조로 종결된다. 이와 같은 구조로 결합된 a-C:F 박막을 열처리할 경우 C-C bond는 강한 결합으로 깨어지지 않고 C-F_x bond의 불소 원소들은 빠져나감에 따라 쉽게 깨어져 C-F₂ 또는 C-F₃ bond는 감소된다(Yokomichi 등 1998).

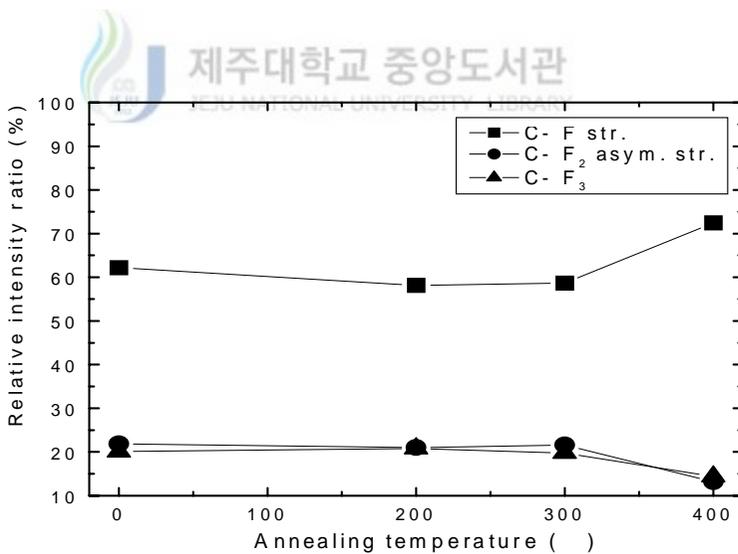
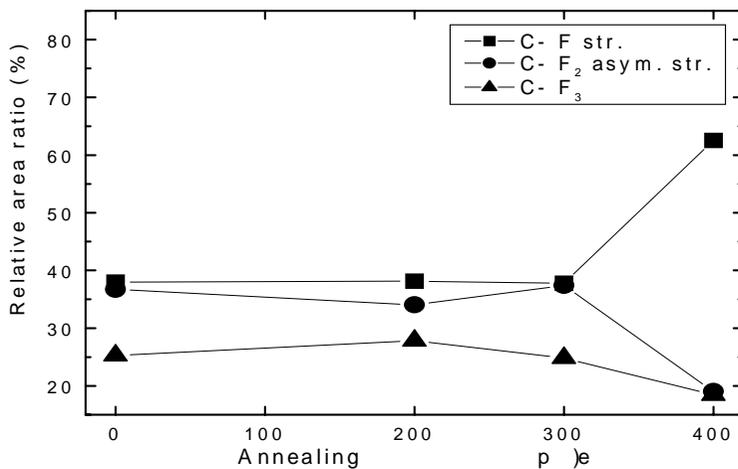


Fig. 7. The relative (a) peak area and (b) intensity ratio of C-F, C-F₂ and C-F₃ bonds of the same sample with the Fig. 6.

2. a-C:F 박막의 XPS 분석

a-C:F 박막의 조성비에 따라 C 1s와 F 1s 궤도전자의 결합상태가 다르게 나타나므로 XPS 스펙트럼으로부터 결합구조를 알 수 있다. Fig. 8은 CH₄/CF₄ 유량비를 10/30 (sccm), 20/20 (sccm) 그리고 30/10 (sccm)으로 하여 실온에서 증착된 a-C:F 박막에 대한 XPS survey scan 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 나타난 피이크는 C 1s, O 1s와 F 1s로써 287 eV, 534 eV 그리고 689 eV 영역에서 관측되었다. C 1s와 F 1s 피이크는 박막 내에 존재하는 탄소(C)와 불소(F) 원소에 의해 나타난 것이고, O 1s 피이크는 박막이 공기 중에 노출되었을 때 공기 중의 산소가 박막의 표면에 흡착된 것으로 생각된다(Yang, 2000). CH₄/CF₄의 유량비가 증가할수록 C 1s 피이크의 세기는 증가하였고, F 1s 피이크의 세기는 감소하였다. 이것은 CH₄/CF₄의 유량비가 10/30 (sccm)인 경우 불소의 농도가 증가하여 상대적으로 탄소의 농도는 감소하게 되고, 유량비가 30/10 (sccm)인 경우 탄소의 농도가 불소의 농도보다 많음을 나타낸다.

Fig. 9는 Fig. 8의 결과에서 CH₄/CF₄ 유량비에 따른 C 1s와 F 1s의 상대적 피이크 세기로부터 불소와 탄소에 대한 상대적 농도비를 나타낸 것이다. CH₄/CF₄의 유량비가 30/10 (sccm)인 a-C:F 박막의 탄소와 불소의 상대적 농도비는 약 94%와 6%이었고, 20/20 (sccm)인 박막의 탄소와 불소의 상대적 농도비는 64%와 36%이었다. 그리고 10/30 (sccm)으로 형성된 a-C:F 박막의 탄소와 불소의 상대적 농도비는 27%와 73%이었다. 이것은 Fig. 5의 결과와 일치한 것으로써 CF₄의 유량이 증가할수록 박막 내의 불소의 농도가 증가되어 불소에 의하여 C-C bond 구조를 감소시키고 C-F₂와 C-F₃ bond 등과 같은 C-F_x bond 구조가 증가하기 때문이다(Han 등 1999).

a-C:F 박막의 경우 C-F_x bond 구조에 따라 C 1s와 F 1s 궤도전자의 결합상태가 다르므로 궤도전자의 결합 에너지는 화학적 편이가 일어난다. Fig. 10은 CH₄/CF₄의 유량비에 따라 실온에서 증착된 a-C:F 박막의 C 1s 궤도전자에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼이다. C 1s 궤도전자의 결합에너지는 유량비에 따라 화학적 편이가 다르게 나타났으며, 복합된 결합구조를 보이고 있다. Fig. 10(a)는 유량비가 30/10 (sccm)인 a-C:F 박막의 C 1s 궤도전자에 대한 narrow scan 스펙트럼으로써 C=C (284.5 eV), CF₂-CH₂ (286.5 eV) 그리고 C-F(H) (287.4 eV) bond의 피이크들이 나타났고, C=C,

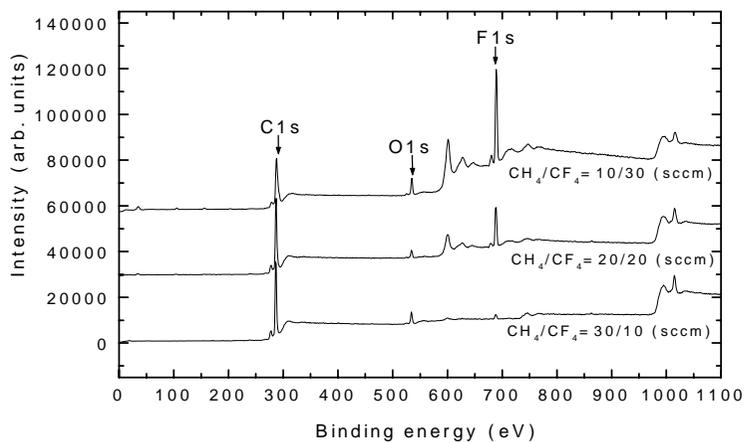


Fig 8. The XPS survey scan spectra of the as-deposited film as a function of CH₄/CF₄ gas flow rate ratio.

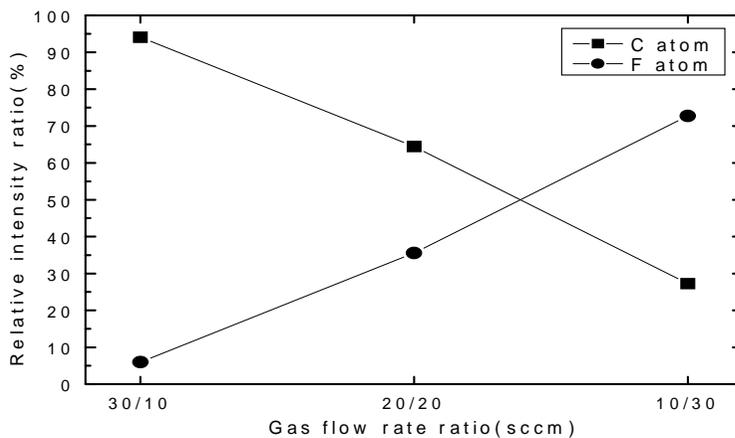


Fig. 9. The relative peak intensity ratio of F 1s and C 1s of the same sample with the Fig. 8.

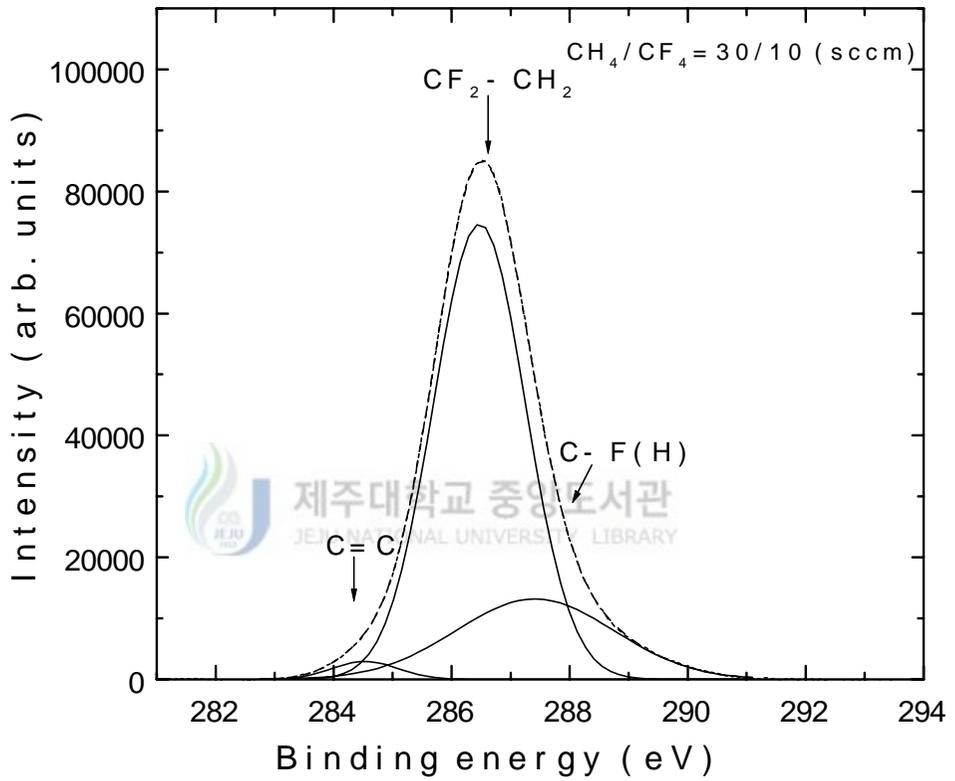


Fig. 10(a). The XPS C 1s narrow spectra of the as-deposited film with gas flow rate ratio of CH₄/CF₄=30/10 (sccm).

CF₂-CH₂ 그리고 C-F(H) bond 피이크들의 반치폭(FWHM:Full-Width-Half-Maximum)은 각각 1.1 eV, 1.6 eV 그리고 2.7 eV 이었다. 그리고 CF₂-CH₂ bond에서 C-H₂ bond의 결합에너지는 285.0 eV인데 반하여 전기음성도가 높은 불소가 결합되어있는 C-F₂ bond에 의해 C-H₂의 결합에너지는 1.5 eV 증가하였다. 그러나 C=C bond는 C-C bond의 결합에너지가 285.3 eV이므로 외각전자밀도의 증가에 의해 결합에너지가 0.8 eV 낮아졌고, C-F(H) bond는 C-H bond에 불소 원소의 영향으로 결합에너지가 2.4 eV 증가하게 되었다. 이 중에서 CF₂-CH₂ bond의 피이크 세기와 상대적 면적비가 약 75%로써 가장 크게 나타났다. 그러나 C=C bond 피이크의 상대적 면적비는 약 2%이었고, C-F(H) bond 피이크의 상대적 면적비는 약 23%이었다. 이 결과로부터 증착된 박막은 C-H₂와 C-F(H) bond에 의해 사슬구조로 형성되었다고 생각된다.

Fig. 10(b)는 CH₄/CF₄ 유량비가 20/20 (sccm)인 a-C:F 박막의 C 1s 궤도전자에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼으로써 C-H (285.0 eV), CF₂-CH₂ (286.8 eV), C-F (288.9 eV) 그리고 C-F₂ bond(291.8 eV)로 관측되었고, 이 때 반치폭은 각각 1.2 eV, 1.6 eV, 2.1 eV 그리고 1.4eV 이었다. Fig. 10의 (a)와 비교하여 볼 때 C=C와 C-F(H) bond는 관측되지 않았고, C-H, C-F 그리고 C-F₂ bond가 나타났다. 이것은 CF₄의 유량을 10 sccm에서 20 sccm으로 증가시켰을 때 불소의 농도가 증가함에 따라 C=C와 C-F(H) 결합이 끊어지면서 형성된 것으로 생각된다(Han 등 1999). 그리고 CF₂-CH₂ bond의 결합에너지가 CF₄의 유량을 10 sccm에서 형성된 박막보다 결합에너지가 높은 쪽으로 0.3 eV 정도 화학적 편이가 생긴 것은 a-C:F 박막형성에 관련된 C-F_x bond들에 의한 것으로 볼 수 있다. 왜냐하면 불소 원소는 전기음성도가 크므로 반응에 참여하는 탄소 또는 수소가 불소로 치환되었기 때문이다. 따라서 CH₄/CF₄ 유량비가 20/20 (sccm)에서 형성된 a-C:F 박막은 C-H₂ bond에 불소 원소가 결합되어 C-H, CF₂-CH₂, C-F 그리고 C-F₂ bond로 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 10(c)는 CH₄/CF₄의 유량비가 10/30 (sccm)인 a-C:F 박막의 C 1s 궤도전자에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼으로써 C-F(H) (287.4 eV), CF-CF(289.9 eV) 그리고 C-F₂ (292.3 eV) bond의 피이크가 관측되었다. 여기서 C-F(H), CF-CF 그리고 C-F₂ bond 피이크들의 반치폭은 각각 2.0 eV, 1.9 eV 그리고 1.7 eV로 주어졌다. 이 스펙트럼에서 C=C bond는 관측되지 않았으며, 또한 C-H bond도 나타나지 않았다. 따라서 CH₄/CF₄의 유량비가 10/30 (sccm)인 a-C:F 박막은 C-F_x 관련된 bond들로

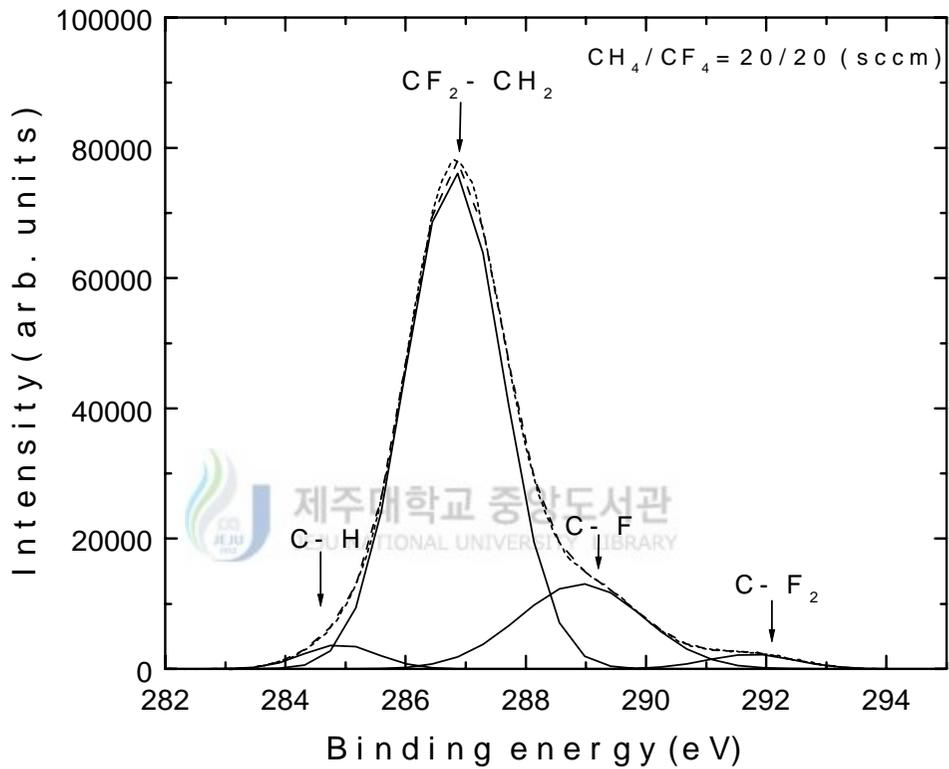


Fig. 10(b). The XPS C 1s narrow spectra of the as-deposited film with gas flow rate ratio of CH₄/CF₄=20/20 (sccm).

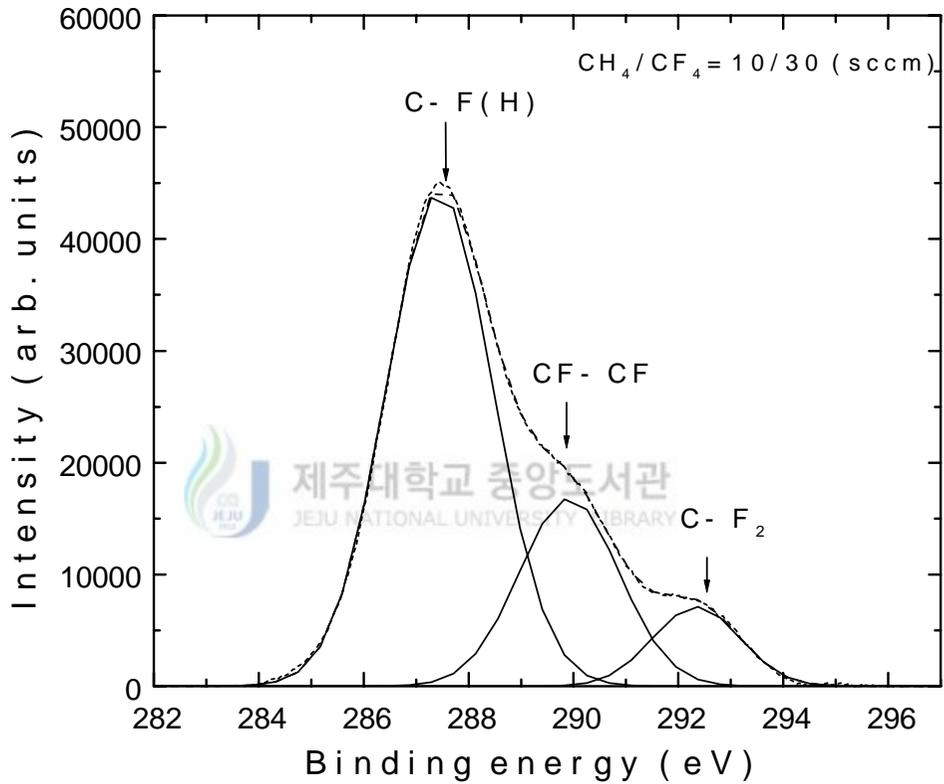


Fig. 10(c). The XPS C 1s narrow spectra of the as-deposited film with gas flow rate ratio of CH₄/CF₄=10/30 (sccm).

형성된 박막임을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 본 실험에서 형성된 a-C:F 박막은 CH₄/CF₄의 유량비가 10/30 (sccm)으로 주입될 때 C-F_x에 관련된 bond들로만 결합되는 것으로 생각된다. 왜냐하면 이 유량비 조건에서 CH₄와 CF₄ precursor가 충분히 해리되므로 불소 원소는 반응에 필요한 농도로 포화되어(25 atom %) C-C, C-H 그리고 C-F bond 구조를 감소시켜 C-F₂ 또는 C-F₃ bond 구조를 형성시킨다(Han 등 1999).

Fig. 11은 Fig. 10의 (c)의 결과에 따라 CH₄/CF₄의 유량비를 10/30 (sccm)으로 하여 실온에서 증착된 a-C:F 박막을 질소 분위기에서 200°C, 300°C 그리고 400°C로 30분간 열처리한 시료의 XPS survey scan 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 나타난 피이크는 Fig. 8과 같이 C 1s, O 1s와 F 1s로써 287 eV, 535 eV 그리고 689 eV 영역에서 관측되었고, C 1s와 F 1s 피이크는 a-C:F 박막 내에 존재하는 탄소(C)와 불소(F)에 의해 나타난 것이며, O 1s 피이크는 박막이 공기 중에 노출되었을 때 공기 중의 산소가 박막의 표면에 흡착된 것이다. 200°C와 300°C로 열처리한 시료의 C 1s와 F 1s의 피이크 세기는 거의 변화가 없었으나 열처리 온도를 400°C로 했을 때 F 1s 피이크의 세기가 감소하였다. 이것은 박막 내의 불소 원소는 열처리에 의하여 박막 외부로 빠져나가고, C-F_x 관련된 결합구조의 bond들이 끊어져 crosslink 구조에서 less crosslink 구조로 a-C:F 박막이 형성된 것으로써 FTIR의 결과와도 일치하였다(Yang,2000). Fig. 11의 C 1s와 F 1s 피이크 세기로부터 불소와 탄소의 상대적 농도비는 Fig. 12와 같다. 열처리 온도가 200°C와 300°C인 경우 탄소와 불소의 상대적 농도비는 약 27%와 73%로 크게 변화가 없으나 400°C로 열처리한 시료에서 탄소의 상대적 농도비는 33%로 증가하였고 불소는 67%로 감소하였다. 이것은 수소의 자유 활성종에 의하여 불소가 배기되기 때문이다. FTIR의 결과와 동일한 것으로 볼 때 300°C이상의 열처리 온도에서 a-C:F 박막은 열적으로 불안정한 박막으로 평가되며, Agraharam(2000)의 a-C:F 박막에 대한 TGA(thermogravimetric analysis) 분석실험에 의하면 열처리 온도를 320°C이상으로 할 경우 높은 비율로 박막의 질량이 감소하여 C-F_x bond 구조가 감소되고 C-C bond 구조가 증가한다고 하였으며 이것은 위의 실험 결과와 일치한다.

Fig. 13은 Fig. 11의 C 1s 궤도전자에 대한 XPS narrow scan 스펙트럼이다. 결합된 bond의 구조는 열처리 온도에 관계없이 C-F(H), CF-CF 그리고 C-F₂로 나타났

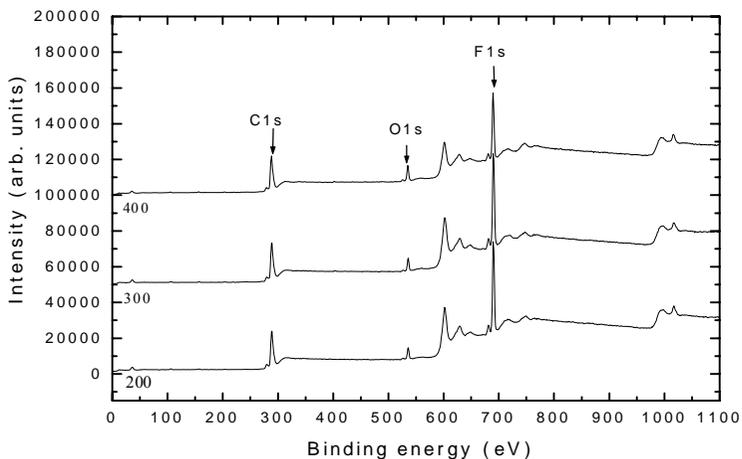


Fig. 11. The XPS survey scan spectra of the annealed film with gas flow rate ratio of $\text{CH}_4/\text{CF}_4=10/30$ sccm.

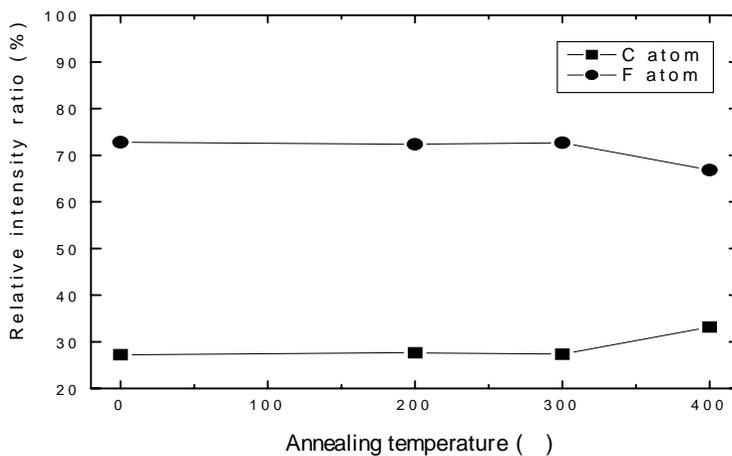


Fig. 12. The relative peak intensity ratio of F 1s to C 1s of the same sample with the Fig. 11.

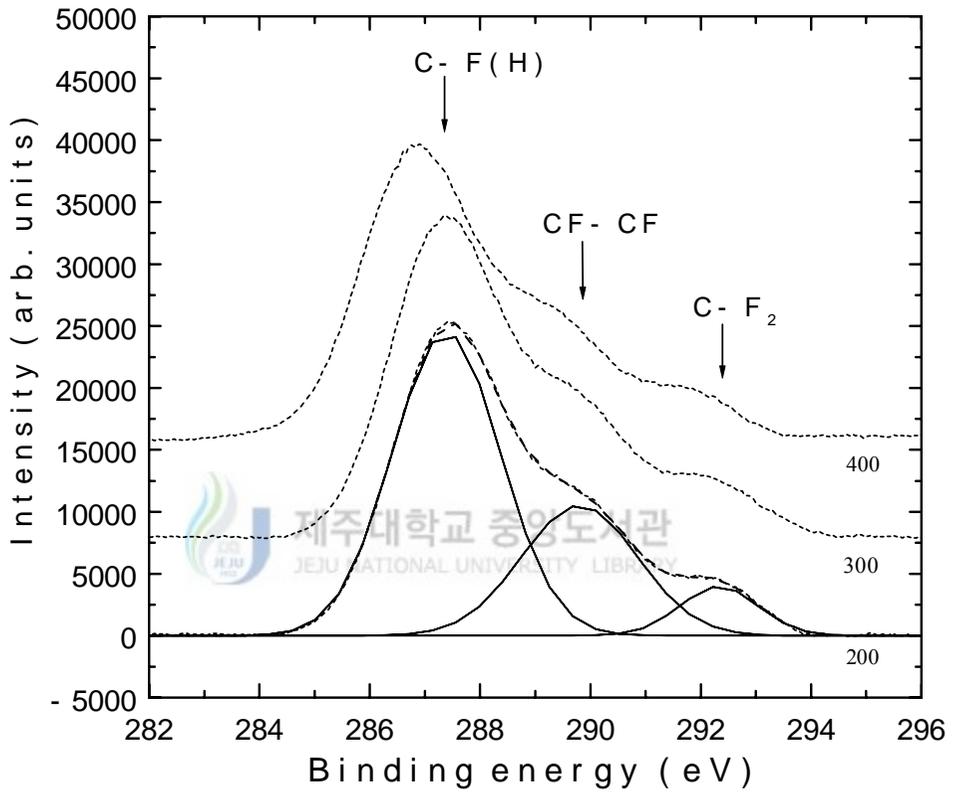


Fig. 13. The XPS C 1s orbital spectra of the annealed film with gas flow rate ratio of $\text{CH}_4/\text{CF}_4=10/30$ (sccm).

다. 200℃와 300℃에서 열처리된 시료의 C-F(H), CF-CF 그리고 C-F₂ bond는 287.4 eV, 288.9 eV 그리고 292.3 eV로 거의 동일하게 나타났으나 400℃로 열처리한 경우 C-F(H) bond는 286.8 eV로 0.6 eV의 낮은 결합에너지 영역으로 화학적 편이가 일어났고, CF-CF bond는 289.9 eV에서 289.2 eV로 0.7 eV의 결합에너지가 감소하였으며, C-F₂ bond는 292.3 eV에서 281.8 eV로 결합에너지가 감소하였다. 이들 bond 구조에서 C-F(H) bond의 상대적 피이크 면적비와 상대적 피이크 세기는 열처리 온도가 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보였고, CF-CF bond의 상대적 피이크 면적은 실온에서 증착된 박막보다 약 25% 였으나 400℃로 열처리 하였을 경우 약 30%로 증가하였다. 그러나 C-F₂ bond의 상대적 피이크 면적은 200℃와 300℃로 열처리를 증가시켜도 약 10%로 일정하였고, 400℃로 열처리한 경우에는 상대적 피이크의 세기가 약간 감소하였다. 이러한 결과로부터 C-F(H) bond의 변화는 C-F(H) bond에서 약간의 불소가 수소와 결합하여 빠져나가고 강한 결합력을 갖는 C=C bond가 증가되어 a-C:F 박막 내부에 less crosslink 구조가 존재함을 알 수 있다.

3. a-C:F 박막의 유전상수 제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 14는 CH₄/CF₄의 유량비 변화에 따라 실온에서 증착된 a-C:F 박막의 유전상수를 보여주고 있다. 전하 축적 영역의 정전 용량으로부터 유전상수를 다음과 같은 공식을 이용하여 계산하였다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (27)$$

여기서 C는 전하 축적 영역의 정전용량이고, ϵ_0 은 진공에서의 유전율, ϵ_r 은 상대적 유전율, d 는 박막의 두께, A 는 Al 전극의 면적이다. CH₄/CF₄의 유량비가 30/10 (sccm)인 박막의 유전상수는 3.5로 가장 높게 나왔으며, 유량비가 10/30 (sccm)인 박막의 유전상수는 2.6으로 가장 낮게 나왔다. 그리고 CF₄의 유량이 10 sccm인 박막과 20 sccm인 박막의 유전상수 차이는 0.3으로 작았으나 CF₄의 유량이 30 sccm인 박막

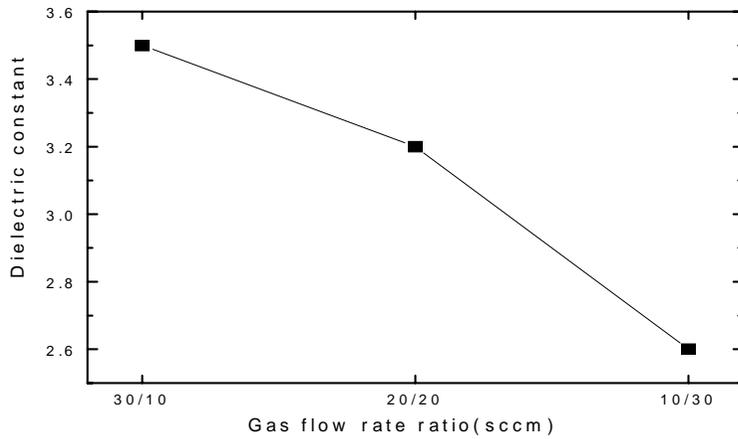


Fig. 14. The dielectric constant of the as-deposited film as a function of CH_4/CF_4 gas flow rate ratio.

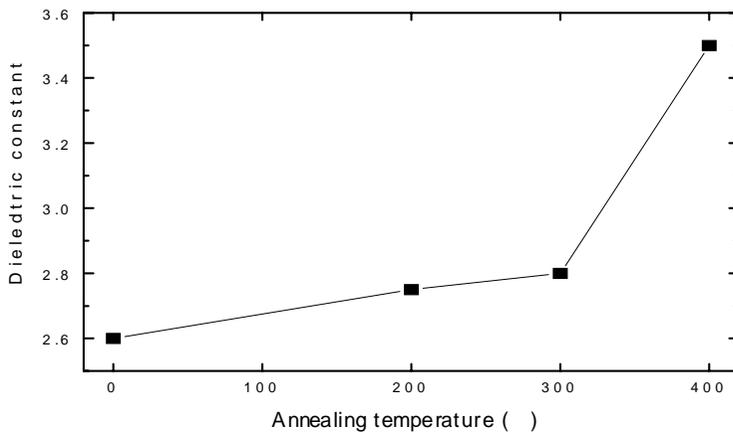


Fig. 15. The dielectric constant of the a-C:F film as a function of the annealing temperature with gas flow rate ratio of $\text{CH}_4/\text{CF}_4=10/30$ (sccm).

에서 급격하게 유전상수가 낮아졌다. 이것은 Fig. 5의 결과와 같이 CF_4 의 유량이 증가할수록 불소 원소의 농도 증가로 인하여 C-C bond의 농도는 감소하고 C-F_x와 관련된 bond 구조가 증가됨에 따라 박막의 유전상수가 낮아지는 것으로 생각된다. 불소를 함유한 저유전상수를 갖는 물질은 불소의 낮은 분극률(전자, 이온 그리고 방향분극률)로 인하여 결합구조를 변화시켜준다. 따라서 Fig. 14에서 저유전상수를 갖는 10/30 (sccm) 유량비로 형성된 시료인 경우, 불소함량이 많은 C-F₂와 C-F₃ bond 구조로 결합되어 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 15는 CH_4/CF_4 의 유량비가 10/30 (sccm)로 실온에서 증착한 시료를 질소분위기에서 30분간 200°C, 300°C 그리고 400°C로 열처리한 시료의 유전상수를 나타낸 것이다. 200°C로 열처리했을 때 유전상수는 2.7이었고, 300°C로 열처리하였을 경우 이 때의 유전상수는 2.8이었다. 그러나 400°C로 열처리된 박막의 유전상수는 급격하게 증가하여 3.5가 되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 유전상수가 대체로 증가하는 경향을 보였다. 이것은 FTIR과 XPS의 분석결과와 일치하는 것으로써 열처리 온도에 따른 불소 원소의 농도에 의존하기 때문이다. 400°C의 열처리 온도에서 박막의 유전상수가 크게 증가하는 것은 불소 원소가 수소와 결합하여 박막표면 밖으로 빠져나가기 때문에 C-F_x와 관련된 bond의 구조가 감소되고 강한 결합력을 갖는 C=C bond가 증가하는 것으로 생각된다. 따라서 저유전상수를 갖는 a-C:F 박막은 C-F₂ bond로 crosslink 구조를 이루고 300°C 이상에서 열처리를 할 경우 C-F₂ bond가 less crosslink 구조로 형성된다(Banerjee 등 1999).

V. 결론

CH₄/CF₄ precursor를 사용한 ICPCVD 방법으로 저유전상수를 갖는 a-C:F 박막을 증착하였다. FTIR과 XPS로 유량비와 열처리 온도에 따른 탄소와 불소 원자들의 결합 구조에 대하여 분석하였고, 결합구조 변화에 따른 유전상수의 관계를 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 실온에서 형성된 a-C:F 박막은 C-F₂, C-F₃, C=C, C=CF₂ 그리고 CF=CF₂ bond 등의 구조로 형성되고, CF₄의 유량이 증가할수록 C-F₂ bond에 연관된 탄소(C)는 C=C bond를 증가시키며, C=C bond에 의한 사슬 구조 및 C-F₂ bond의 ring 구조로 박막이 형성되었다.
- 2) 400°C로 열처리한 시료에서는 C=C와 CF=CF₂ bond의 피이크가 관측되지 않았고, C-F₂와 C-F₃ bond는 감소되었다. 이 결과로부터 열처리 온도가 높을수록 a-C:F 박막에서 불소 함량의 감소로 인하여 “bond termination” 효과에 의한 crosslink 구조가 파괴되고, less crosslink 구조로 변화됨을 알았다.
- 3) 열처리 온도에 따른 C-F₂와 C-F₃ bond의 변화는 C-F(H) 등의 bond에서 약한 결합을 갖고 있는 불소가 수소와 결합하여 박막 표면 밖으로 빠져나가고 강한 결합력을 갖는 C=C bond가 증가되어 a-C:F 박막 내부에 less crosslink 구조가 존재함을 알 수 있었다.
- 4) 실온에서 CH₄/CF₄의 유량비가 10/30 (sccm)으로 형성된 a-C:F 박막의 유전상수는 2.6이었으나 400°C로 열처리 한 경우 유전상수가 3.5로 주어졌다.
- 5) a-C:F 박막은 불소함량이 많은 C-F₂와 C-F₃ bond 구조로 형성될 때 낮은 유전상수를 가지며, 박막은 crosslink 구조로 형성됨을 알았다.

이상의 결과로부터 a-C:F 박막은 차세대 반도체 소자의 층간절연 물질로 적용할 경우 열처리 온도가 300°C 이하의 단위공정이 요구될 것으로 생각된다.

VI. 참고문헌

Agraharam, S., D. W. Hess, P. A. Kohl and S. A. B. Allen. 2000. Thermal Stability of Fluorocarbon Films Deposited from Pentafluoroethane/Argon plasmas. J. Electrochem. Soc., 147(7). pp.2665~2670.

Ariel, N., M. Einzenberg, Y. Wang and S. P. Murarka. 2001. Deposition temperature effect on thermal stability of fluorinated amorphous carbon films utilized as low-K dielectrics. Mater. Sci. Semi. Proc., 4:383~391.

안일신, 2000, 엘립소메트리, 한양대학교 출판부, pp.60~89.

Banerjee, I., M. Harker, L. Wong, P. A. Coon, and K. K. Gleason. 1999. Characterization of Chemical Vapor Deposited Amorphous Fluorocarbons for Low Dielectric Constant Interlayer Dielectrics, J. Electrochem. Soc., 146(6). pp.2219~2224.

Banwell, C. N. and E. M. McCash, 1994, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Ed. 4th, McGraw-Hill, pp.152~156.

Beamson, G. and D. Briggs, 1992, High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA 300 Database, pp.54~238.

DeKock, R. L. and H. B. Gray, 1980, Chemical Structure and Bonding, Benjamin/Cummings Publishing Company, pp.8~24.

Fowles, G. R., 1986, Analytical Mechanics, Ed. 4th, Saunders College publishing, pp.64~75.

French, A. P. and E. F. Taylor, 1978. An introduction to Quantum mechanics, W · W · Norton & Company, pp.343~353.

Han, S.S., H.R. Kim and B.S. Bae, 1999, Deposition of Fluorinated Amorphous Carbon Thin Film as a Low-Dielectric-Constant Material, J. Electrochem. Soc., 146(9). pp.3383~3388.

진문영, 2000, 저유전 유기 고분자, 전기전자재료학회, 13(10), p.1.

강동식, 최치규, 2001, 고밀도 플라즈마 CVD 방법에 의한 저유전 박막 형성과 특성에 관한 연구, 한국 기초 과학 지원 연구원 연구 결과 보고서, pp.2~3.

金原榮 著, 이형직, 윤상옥, 최두진 공역, 2000, 박막프로세스의 기초, Ed. 2nd, 피어슨 에듀케이션 코리아, pp.138~141.



김정균, 1982, 유기화학, 삼영사, pp.188~212.

김형근, 김덕태, 박홍이, 김화택 역, 1996, 반도체 물성, 에드텍, pp.305~309.

Kittel, C., 1996, Introduction to Solid State Physics, Ed. 7th, John Wiley & Sons, pp.307~311.

이시우, 1993, 화학 단위 공정으로서의 화학 증착법, 화학 공업과 기술, 11(5), p.315.

Lin-Vien, D., N. B. Colthup, W. G. Fateley and J. G. Grasselli, 1991, The handbook of Infrared and Raman Characteristic frequencies of Organic Molecules, Academic press, 503 pp.

Marion, J. B., and S. T. Thorton, Harcourt, 1995, Classical Dynamics of particles

and systems Ed. 4th, Harcourt college Publishers, pp.107~131.

Marder, M. P, 2000, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, pp.611~617.

오경숙, 최치규, 2000, CVD법에 의한 Low dielectric Inorganic materials 제조 및 특성, 전기전자재료학회, 13(10), p.12.

平尾孝, 吉田哲久, 早川茂 저, 백낙선 역, 2001, 박막기술과 응용, 겸지사, pp.67~70.

Pain, H. J., 1993, The Physics of Vibrations and Waves, Ed. 4th, John Wiley & Sons, pp.1~186.

Peyghambarian, N., S. W. Koch and A. Mysyrowicz, 1993, Introduction to Semiconductor optics, Prentice Hall, pp.52~80.

손영호, 정우철, 정재인, 박노길, 황도원, 김인수, 배인호, 2000, ECR-PECVD 장치의 제작과 특성, J. Kor. Vac. Soc., 9(1), pp.7~15.

Sandrin, L., M. S. Silverstein and E. Sacher, 2001, Fluorine incorporation in plasmopolymerized octofluorocyclobutane, hexafluoropropylene and trifluoroethylene, Polymer, 42:3761~3769.

Schwarz, J. C. P., 1964, Physical Methods in Organic Chemistry, Ed. 2nd, Holden-Day, pp.80~125.

Shackelford, J. F., 2000, Introduction to Materials Science for Engineers, Ed. 5th, Prentice Hall, p.493.

Socrates, G., 2001, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Ed. 3rd,

John Wiley & Sons, 347 pp.

Tyagi, M. S., 1991, Introduction to Semiconductor Materials and Devices, John Wiley & Sons, pp.469~501.

Wangsness, R. K. 저, 강우형, 강주상, 김인묵, 엄정인 공역, 1997, 전자기학, 도서출판 한동, pp.416~428.

양창실, 2000, ICP-CVD 방법에 의한 FAC 박막의 형성과 특성에 관한 연구, 석사학위 논문, 제주대학교대학원, pp.1~37.

Yi, J.W., Y. H. Lee and B. Farouk. 2000. Low dielectric fluorinated amorphous carbon thin films grown from C_6F_6 and Ar plasma, Thin Solid Films 374:103~108.

Yokomichi, H. and A. Masuda. 2000. Effects of double bonding configurations on thermal stability of low-hydrogen concentration fluorinated amorphous carbon thin films with low dielectric constant prepared by sputtering with hydrogen dilution, Vacuum, 59:772~776.

Yokomichi, H., T. Hayashi and A. Masuda, 1998. Changes in structure and nature of defects by annealing of fluorinated amorphous carbon thin film with low dielectric constant, App. Phys. Lett., 72:2704~2706.

감사의 글

이 논문이 작성되기까지 부족한 저에게 많은 지도와 가르침을 주신 최치규 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 본 논문을 심사하면서 아낌없는 조언과 관심을 기울여주신 고정대 교수님과 유영훈 교수님께 감사드립니다. 제가 학부와 석사과정을 거치면서 학업에 많은 도움을 주신 홍성락 교수님, 현남규 교수님, 김두철 교수님, 김용주 교수님 그리고 류재연 교수님께도 감사드립니다. 나노 박막 재료 연구실에서 실험을 하면서 많은 도움을 주신 이현주 교수님과 이광만 교수님께도 감사를 드립니다.

그리고 ellipsometer를 이용하게 해주신 한양대학교 물리학과 안일신 교수님과 저의 시료를 ellipsometer로 측정하면서 수고하신 이재호씨와 박준호씨께 감사드립니다. 제가 논문을 쓰면서 저에게 많은 조언을 해 주시고 아낌없는 격려를 해 주신 강릉대학교 세라믹 공학과 윤상옥 교수님께 감사드리며, 실험하는데 많은 도움과 조언을 해 주신 LG 전자연구소 윤상수 선임연구원님께 감사드립니다. FTIR을 측정하시면서 수고하신 한국기초과학지원연구원 광주분소 송호준 박사님과 XPS 측정을 도와주신 충북대 김종훈 선생님께도 감사를 드립니다. 석사생활을 하면서 격려와 학업 정진에 도움을 주신 이상철 선생님과 무기화학 실험실에 계신 한충훈 선배님께 감사를 드립니다. 그리고 저와 같이 밤을 지새면서 C-V 측정 실험을 도와준 전자공학과 경훈이와 민석이에게 감사의 말을 전합니다.

저에게 많은 격려를 해 준 영어회화반 선·후배 그리고 저의 동기들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다. 특히 현재 직장 일이 바쁨에도 불구하고 우리 영어회화반 OB 팀을 이끌고 있는 광훈이형과 정민이형에게 감사의 말을 전합니다. 저와 같이 밤을 지새면서 실험에 대해서 도움을 주면서 많은 격려를 준 호정이형, 창실이형과 경숙이 누나, 그리고 항상 뒤에서 나를 격려해주며 도와준 광현이형, 태언, 해림, 경아에게 감사의 말을 전합니다. 그리고 저에게 격려를 아끼지 않으신 오 데레사 선생님께도 감사드립니다.

저의 앞날을 걱정하시며 도움을 주신 외삼촌과 누님, 매형에게 깊은 감사를 드립니다. 무엇보다 지금 이 자리에 있게 해 주신 부모님께 깊은 감사를 드리며, 형수님과 형님께도 깊은 감사를 드립니다.