

碩士學位論文

ICP-CVD 방법에 의한 저유전율 박막의 형성과 특성



濟州大學校 大學院
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
化學科

孫 聖 民

1999年 12月

ICP-CVD 방법에 의한 저유전율 박막의 형성과 특성

指導教授 金 德 洙

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



孫聖民의 理學 碩士學位 論文으로 認准함

審査委員長 _____ (印)

委 員 _____ (印)

委 員 _____ (印)

濟州大學校 大學院

1999年 12月

Formation and Characteristics of Thin Film with Low Dielectric Constant by ICP-CVD method

Seong-Min Sohn

(Supervised by Professor Duk-Soo Kim)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE
OF MASTER OF NATURAL SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999. 12.

목 차

SUMMARY	i
I. 서론	1
II. 실험 및 방법	4
1. ICPCVD 장치 구성	4
2. ICPCVD 플라즈마의 특성	6
1) 유도결합 플라즈마의 특성	6
2) rf 출력에 따른 플라즈마의 특성	8
3) 기판 위치에 따른 플라즈마 분포	11
4) 기판 반경 방향으로의 플라즈마 분포	14
3. ICPCVD 방법에 의한 박막 형성	17
4. 증착된 박막의 특성 분석	19
III. 결과 및 고찰	21
1. FTES/O ₂ -ICPCVD 방법에 의한 SiOF 박막 특성 분석	21
1) bonding mode 분석	21
2) 굴절률 및 균일도 분석	30
3) 전기적 특성 분석	33
2. CF ₄ /CH ₄ -ICPCVD 방법에 의한 a-C:F 박막 특성 분석	39
1) bonding mode 분석	39
2) 결합상태 분석	44
3) 전기적 특성 분석	46
IV. 결론	50
V. 참고문헌	52

SUMMARY

For the reduction of the delay time of ultralarge scale integrated(ULSI) circuits caused by the parasitic capacitance of multilevel interconnections, it is attractive to use low dielectric constant(low- k) materials as intermetal dielectrics(IMD). Low- k (< 2.5) materials will replace silicon dioxide($k = 4.0$) as the intermetal dielectrics in multilevel interconnect scheme starting around year 2001, reducing substantially the interconnect RC delay in ULSI circuits.

We proposed fluorocarbonated SiOF film and Fluorinated Amorphous Carbon(a-C:F) film as new IMD materials. Fluorocarbonated SiOF film has glassy characteristic of SiO₂ and low dielectric constant Fluorinated Amorphous Carbon(a-C:F) film has both a cross-linked structure and C-F bonds.

Recently, the concept of a plasma processing apparatus with high density plasma(HDP) at low pressure and temperature has received much attention for development technology of IMD materials with submicron devices. Among the HDPCVD method, Inductively Coupled Plasma(ICP) CVD has potentially attractive features in plasma application because of an efficient high density plasma at low pressure and temperature production compares with other conventional type plasma source.

Fluorocarbonated SiOF films and fluorinated amorphous carbon(a-C:F) films were fabricated using the ICPCVD method. The properties of deposited films such as bonding mode, binding energy, dielectric constant, dielectric breakdown voltage, leakage current and uniformity were measured as function of the O₂/FTES and CF₄/CH₄ gas flow rate ratio, and the reliance of two films were investigated by annealing effect. From these results, the best formation conditions of fluorocarbonated SiOF and a-C:F films were investigated.

I. 서론

DRAM(Dynamic Random Access Memory)등의 메모리 소자의 마이크로 프로세서 등의 비메모리 소자들의 집적도가 높아짐에 따라 소자내 배선구조의 기하학적인 크기는 점차 감소하게 되어 여러 문제점들이 발생하는데 이 중 가장 큰 문제점이 회로내의 신호속도가 지연되는 것이다. 현재 사용되어지고 있는 다층 배선의 층간 절연막에 대한 형성법은 주로 SiH_4 와 O_2 혹은 N_2O 가스를 원료로 하는 플라즈마 CVD법으로 형성된 SiO_2 막을 IMD(intermetal dielectric)으로 사용되어져 왔다. $0.18\mu\text{m}$ 급 이상의 소자 개발에서 층간 절연막이 평탄화된 저유전율 물질로 형성되지 않으면 배선간의 기생 정전용량이 생긴다. 이 기생정전용량은 $RC = \rho_m \epsilon_{ox}(L^2/d_{ox})$ 이론에 의하여 RC 시간지연을 형성시키고, 상호간섭에 의하여 잡음등이 일어나 소자의 고속화에 장애 요인이 된다. RC 지연을 최소화하기 위해서는 금속배선의 저항을 감소시키는 것뿐만아니라 층간절연막의 기생정전용량을 감소시켜야 한다. 층간절연막의 기생정전용량은 층간 절연막의 유전율과 직결되므로 저유전율 재료를 도입함으로써 기생정전용량을 감소시킬 수 있다. 층간절연막의 저유전율화는 다음과 같이 RC 지연을 최소화할 수 있다는 것 외에도 사용전력량의 감소와 신호의 간섭현상을 억제할 수 있다.

기존의 LSI 소자에 적용되고 있는 CVD 방법에 의하여 형성되는 TEOS- SiO_2 , TEOS-BPSG Doped- SiO_2 , ECR Plasma CVD- SiO_2 등의 박막은 평탄화 특성이 우수하나 비유전율이 3.8 이상으로 높고, Hydrocarbon 및 OH 혼입 등을 제어할 수 없으므로 다층 배선의 미세화로 설계되는 $0.18\mu\text{m}$ 급 이상의 차세대 소자에 적용할 수 없다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 비유전율이 3.0(1GDRAM 소자에 적용될 수 있는 최대의 유전상수 : 2001년 부터 공정에 적용) 이하이고, 조밀한 패턴상에서 균일한 평탄화 박막을 형성하는 공정이 요구되고 있다. 이러한 관점에서 이미 국내외의 LSI 소자의 제작 산업계에서는 고속 CMOS Logic용 다층 배선을 $0.35\mu\text{m}$ 에서 $0.25\mu\text{m}$ 시대를 향해 공정의 최적화와 기반 기술을 창출하여 실용화에 응용하고 있다. 특히 Si wafer의 대형화(9")에 따라 제품 원가를 낮추려고 많은 노력과 $0.18\mu\text{m}$ 급부터 본격화되는 저유전율 박막의 도입에 있어서 새로운 원재료는 SiF_4/O_2 , TEOS/ C_2F_4 ,

FTES/O₂이다. 이것은 가장 최근에 개발되고 있는 IMD 물질로서 CVD 방법에 의하여 SiOF 박막으로 형성된다. F_xSiO_y는 기존 소자공정에 적용되고 있는 SiO₂의 glassy한 특성을 그대로 가지면서 저유전율의 특성을 갖고 있다. 즉 이것은 O의 원자 보다 높은 전기음성도와 낮은 분극률을 갖는 F 원자가 SiO₂에 첨가된 물질로서 높은 분극성을 갖는 Si-OH 결합을 감소 시켜주고, 분극률을 낮추어 저유전율을 가진다. 따라서 SiOF 박막은 0.18 μm급 이상의 ULSI 소자에 적용될 IMD 물질 이용 가능하다. 최근에 제시되고 있는 SiOF의 층간 절연막 형성은 FTES/H₂O-LPCVD법, SiF₄/O₂-PECVD법, FTAS/H₂O-APCVD법, SiF₄/O₂-ECR Plasma CVD 법으로 연구 개발되고 있는 실정이다. 종래의 층간 절연막의 비유전율이 4.1 이상의 TEOS/O₂원재료가 Bias-ECR plasma CVD 방법으로 제작되는 경우에 3.6으로 감소되었으며, 특히 SiF₄와 O₂ 가스를 원료로 하여 형성된 SiOF 박막의 경우에는 비유전율이 3.0으로 낮아졌으며, FTAS/H₂O-plasma CVD 법에서는 실온에서 박막형성이 가능케 되었다.

Polytetrafluoroethylene(PTFE, Teflon)등과 같은 탄화불소고분자들이 2.0 정도의 매우 낮은 유전 상수를 가진다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 그러나 이 물질들이 갖는 결점들, 즉 여러 종류의 기관에 대한 낮은 접착성, 낮은 열적 안정성 그리고 공정 상에서의 어려움들로 인하여 소자공정에는 이용되지 못하였다. 반면에 탄화수소 기체를 사용하여 플라즈마 증착에 의해 형성되어지는 수소화 비결정 탄소(Hydrogenated amorphous carbon : HAC) 박막은 고도의 다리결합(cross-linked) 구조로 인하여, 전기저항이 크고, 열적 안정성이 높으며, 또한 공정 상에서의 가공이 쉽다. 그리하여 플라즈마 증착법을 이용하여 다리 결합을 가지고 조성이 PTFE와 유사한 조성을 가지는 박막을 형성함으로써 공정성이 좋고 열적 안정성이 높은 저유전율 물질 즉, 불소화 비결정 탄소(Fluorinated Amorphous Carbon ; a-C:F)박막을 얻을 수 있을 것이다. 이러한 SiOF박막과 a-C:F 박막의 ULSI 소자에서 다층 배선기술 중 층간절연막(Inter Metal Dielectris : IMD)으로서의 적용 가능성에 대한 연구는 원재료와 공정장비에 대해 현재 진행되고 있다. 특히 dense한 박막을 얻기위하여 HDPCVD 방법이 요구되고 이있다. HDPCVD 공정장비로써는 Helicon wave plasma CVD, ICP-CVD, TCP-CVD로 대두되고 있고 256M DRAM으로의 적용이 시작되는 0.25 μm급 시대에서는 본격적으로 저유전율 박막을 도입할 계획으로 이미 산업계에는 원재

료 및 장비개발에 대한 구상을 하고 있다. 앞으로 층간 절연막으로서 SiOF박막과 a-C:F박막이 저유전율과 평탄화에 가능성 있는 HDPCVD장치로서는 ECR-plasma CVD 법이 대두되고 있으나, Si기판이 대형화함에 따라 이 물질을 형성하는데 최적의 장비로 단언을 할 수 없는 실정이다. 왜냐하면 대면적 대용량에서 플라즈마 source의 한계성으로 박막의 균일성과 임의의 자기장의 세기를 변화할 수 없으므로 precursor의 해리 현상에 문제점이 있다. 따라서 차세대 0.18 μ m급 이상의 소자에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다층간의 절연막은 형성온도의 저온화, 평탄화, 그리고 저유전율화가 되어야 한다. 이러한 요구조건에 만족될 층간 절연막에 적용될 원재료는 FTES/O₂ 와 CF₄/CH₄ 이다. 이와 같은 원재료를 이용하여 양질의 IMD물질을 개발하기 위한 최적의 공정장비는 ICP(inductively coupled plasma)CVD이다. 왜냐하면 ICPCVD 장비는 대면적(8인치 이상의 Si wafer 가능)과 고밀도 플라즈마(10¹²/cm³)를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 hot electron tail을 갖기 때문에 양질의 SiOF 박막과 Fluorinated Amorphous Carbon(a-C:F) 박막을 얻을 수 있다. 따라서 현재 개발된 HDPCVD 장비중 ICPCVD가 차세대 소자공정에서 가장 유력한 공정장비로 적용될 것으로 산업체에서는 기대를 하고 있고, 현재 식각장비로서 활용되고 있다.

따라서 본 실험에서는 현재 연구개발되고 있는 제품과 조성, 분해, Etchback 조건이 똑 같고 CMP(chemical mechanical polishing)를 사용하지 않으면서 0.3 μ m급의 소자에 6층 배선을 실현할 수 있도록 열 reflow 성을 갖는 SOG 유기체를 층간절연물질로 이용하고 있으나 0.18 μ m급 이상에서는 저유전율화의 요구에 만족되지 않고, stepcoverage가 우수하지 않다. 그러므로 0.18 μ m급 이상 차세대 기억소자에 적용될 IMD 물질의 새로운 원재료와 장치로서 FTES/O₂ 와 CF₄/CH₄ precursor를 이용하여 ICPCVD방법으로 박막을 형성하고 증착된 박막의 특성은 FTIR, Ellipsometry, C-V, I-V, XPS등으로 bonding mode와 유전상수, 누설전류, dielectric breakdown voltage, 균일도, 박막표면상태 등을 측정하여 그 특성을 조사하였다.

II. 실험 및 방법

1. ICPCVD 장치 구성

그림 1은 ICP CVD 장치도이다 이 장치는 반응로, 안테나, 플라즈마 방전튜브, rf 전원으로 구성된 반응부와 로타리 펌프와 확산 펌프로 구성된 진공배기부 그리고 반응가스를 주입시켜주는 가스 주입부로 나누어져 있다. 여기서 유량은 MFC (mass flow controller)로 제어되도록 하였고, 유량에 따른 진공도 제어는 throttling valve로 하였다. 반응전의 초기진공도는 10^{-6} Torr가 되도록 하였고, 진공도는 baratron 게이지로 측정하였다. 방전튜브로는 직경 130mm, 길이 300mm의 석영튜브를 사용하였으며, 반응챔버는 직경 30cm, 길이 40cm이다. rf 발전기의 주파수는 13.56MHz 범위의 주파수에서 최대 1kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있도록 하였다. 진공배기 장치에서는 로타리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 초기진공도를 10^{-6} Torr가 되도록 하였고, 증착중의 진공도 제어는 throttling valve로 하였다.

사용된 안테나는 단면의 크기가 1/4인치인 구리 튜브로 4 turn으로 하였다. 초기 플라즈마 특성조사는 방전가스를 아르곤으로 하였으며, 가스는 안테나의 위치로부터 약 20cm 떨어진 부분에서 분사되도록 하였다. rf 출력은 최소 100W에서 600W까지 100W 간격으로 변화시키면서 실험을 하였다. rf의 반사파는 각 출력에서 가변 용량기를 변화시키면서 조절하였는데, 각 출력에 대해 반사파가 10%이내에 들도록 임피던스를 맞추어 가면서 실험을 하였다. 매칭 네트워크의 위치는 차폐 장치옆에 위치하도록 하였다.

플라즈마의 밀도와 전자온도 그리고 플라즈마 전위의 반경방향의 분포를 측정하기 위하여 전기 탐침과 전자 방출 탐침을 안테나의 위치에서 약 5cm 떨어진 부분에서 플라즈마내로 삽입하였다. 발생한 radical들의 방출강도는 OES(optical emission spectroscopy)의 optical fiber를 석영관 상단에 설치하였다.

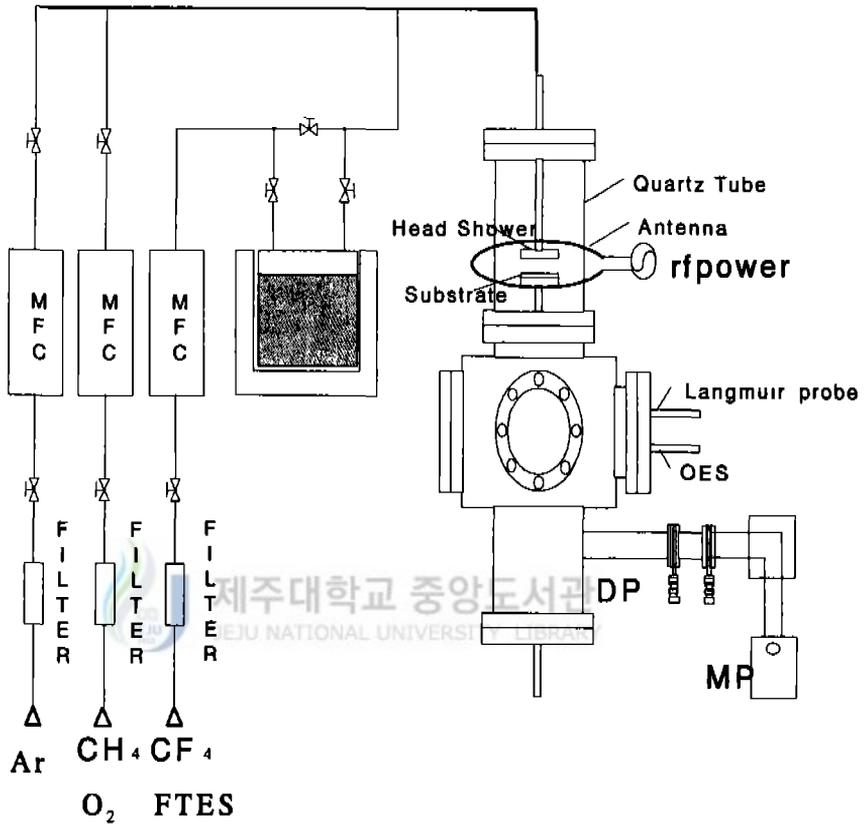


Figure 1. A scheme of the ICPCVD system

2. ICPCVD 플라즈마의 특성

1) 유도결합 플라즈마의 전기적 특성

그림 2는 ICP의 전기적 등가회로를 나타낸다. C_1 과 C_2 는 임피던스 정합회로의 load capacitor와 tuning capacitor를 나타내고 R , L 은 코일과 플라즈마가 포함된 총부하의 저항성분과 유도성분을 나타낸다. C_1 , C_2 가 주어졌을 때 부하의 R , L 값을 계산하면 R , L 값은 다음식과 같이 주어진다.

$$R = \frac{R_0 C_1^2}{(C_1 + C_2)^2 + (w R_0 C_1 C_2)^2}$$
$$L = \frac{1}{w^2 C_2} \left[1 - \frac{C_1 + C_2}{(C_1 + C_2)^2 + (w R_0 C_1 C_2)^2} \right]$$

여기서 w , R_0 전원의 각 주파수 및 input 임피던스(50W)를 나타낸다.

이 실험을 위하여 임피던스 정합 회로는 capacitor의 값을 알 수 있도록 제작되었다. 그림 3에 도시된 실험조건에서 C_1 (load capacitor)은 15에서 23.62pF까지 주로 입력전력에 따라 변화였고 C_2 (tune capacitor)는 66.13에서 68.11pF까지 주로 압력에 따라 변화였다.

위의 방법으로 구한 R , L 값의 입력전력과 압력에 따른 변화를 그림 3에 도시하였다. 입력전력(power)이나 압력이 증가하면 R 값은 증가하고 L 값은 조금씩 감소하는 것을 볼 수 있다.

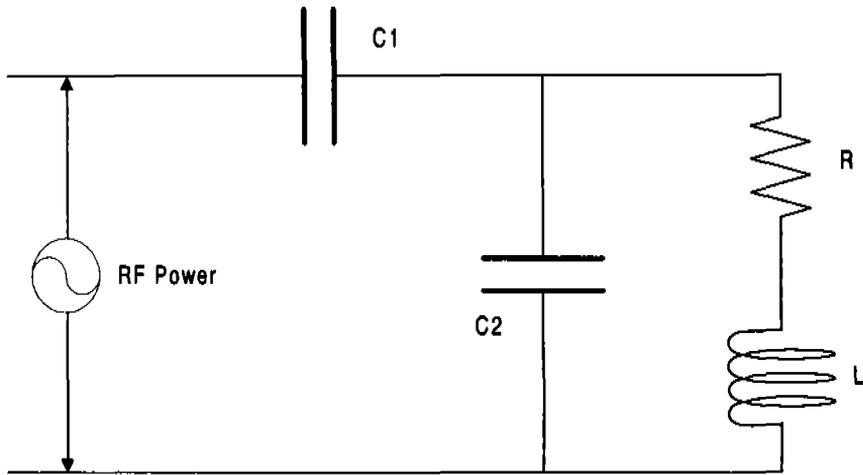


Figure 2. Electrical equivalent circuit of the ICP

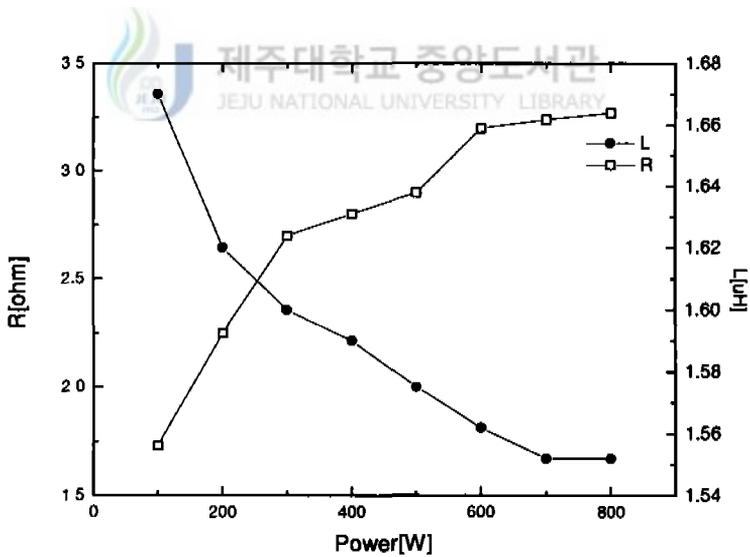


Figure 3. Characteristics of the load impedance as a function of rf power.

2) rf 출력에 따른 플라즈마의 특성

그림 4와 그림 5은 반응로의 진공도를 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr와 30mTorr에서 rf 출력을 400W에서 1000W까지 변화시키면서 Z=17cm에서 전자온도와 플라즈마 밀도를 측정된 것을 나타내었다. 그림 6에서 진공도가 5mTorr이고 rf 출력이 400W 일 때 전자의 온도는 약 2.7eV 였고, rf 출력이 1000W에서는 약 3.2eV였다. 그러나 진공도가 30mTorr에서 rf 출력이 400W 일 때, 전자의 온도는 약 2.1eV 였고, rf 출 1000W에서는 약 2.5eV였다. 이 그림에서 rf 출력이 증가함에 따라 전자의 온도는 거의 선형적으로 증가함을 보였고, 진공도가 높을 수록 전자온도가 높게 나타남을 알 수 있었다. 그림 5에서 진공도가 30mTorr이고 rf 출력이 400W 일 때 플라즈마 밀도는 약 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 였고, rf 출력이 1000W에서는 약 $4 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 였다. 그러나 진공도가 5mTorr에서 rf 출력이 400W 일 때 플라즈마 밀도는 약 $0.5 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 였고, rf 출력이 1000W에서는 약 $1.3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ 였다. 이 그림에서 rf 출력이 증가함에 따라 전자의 온도와 같이 플라즈마 밀도도 거의 선형적으로 증가함을 보였고, 진공도가 높을 수록 플라즈마 밀도는 낮게 나타남을 알 수 있었다. 일반적으로 rf 플라즈마에서는 두 종류의 출력 흡수 메커니즘이 존재하는 것으로 알려져 왔다. E-mode와 H-mode가 각각 그것인데, E-mode는 안테나의 출력 부분과 챔버 그라운드사이의 전위차에 의해 유도되는 capacitive coupling으로 안테나의 출력 부분의 전위가 진동하여 플라즈마 내에 sheath를 진동하도록 유도하며 sheath의 진동에 의해 전자가 이온화 에너지를 얻게 된다. 또, H-mode는 안테나 전류의 진동에 의해 유도되는 전자기파로부터 전자가 에너지를 흡수하는 inductive coupling이다. 플라즈마가 에너지를 흡수하는 정도에 있어서는 H-mode가 효율적이다. 따라서, 낮은 출력에서는 E-mode가 H-mode에 비해 플라즈마 발생에 크게 기여한다. 그러나, RF 출력이 증가함에 따라 안테나의 전위도 증가하지만 안테나의 전류에 의해 유도되는 전자기파의 세기도 증가하여 두 mode가 공존하게 되고, 출력이 더욱 증가함에 따라 유도 전자기파에 의한 에너지 흡수가 플라즈마 발생에 상대적으로 크게 기여하게 된다. 이러한 mode 의 천이는 본 실험에서 나타나지 않았다.

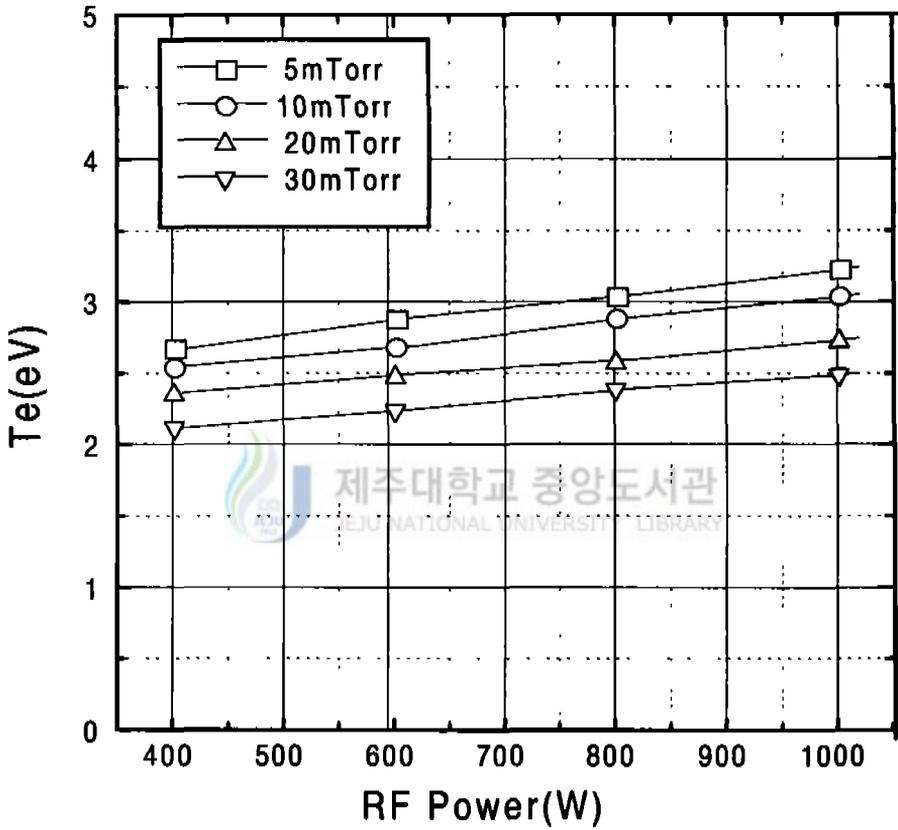


Figure 4. Dependence of electron temperature on the rf power in the pressure of 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr, and 30mTorr at 11MHz without Gris bias

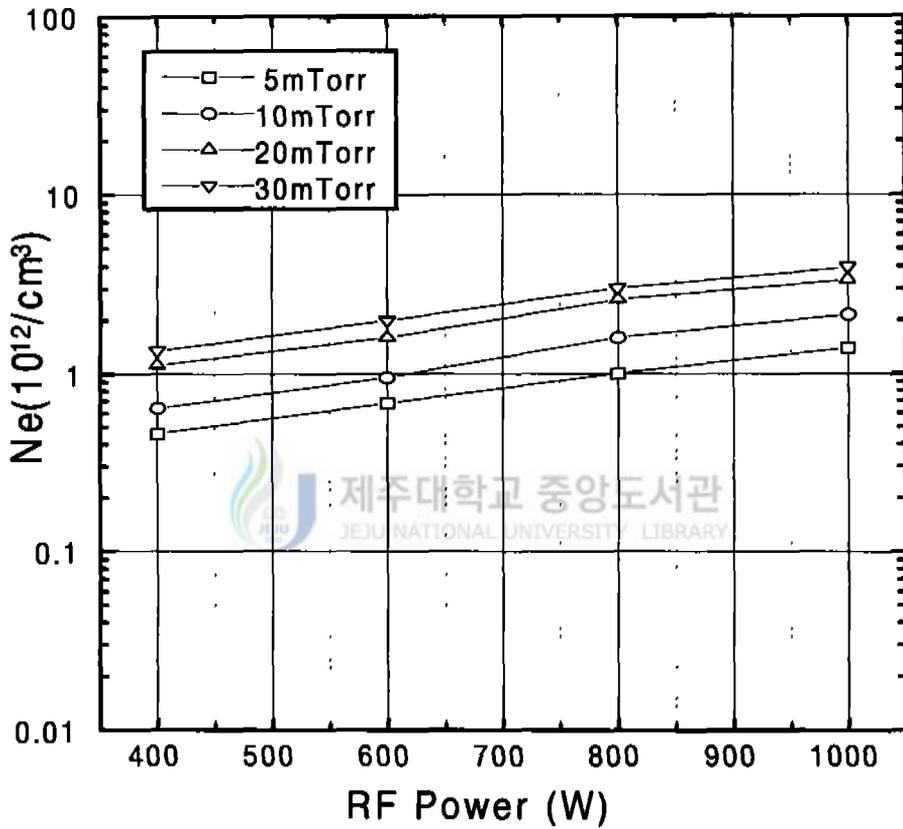


Figure 5. Dependence of electron density on the rf power in the pressure of 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr, and 30mTorr at 11MHz without Gris bias.

3) 기판 위치에 따른 플라즈마 분포

낮은 압력에서 작동하는 ICP의 경우에서 기판이 플라즈마 내에 삽입되면 플라즈마는 외부 요인들에 의해 차폐하려는 고유의 성질을 갖는다. 이런 차폐과정에서 플라즈마 변수들의 절대치 뿐만 아니라 공간적인 분포에 변화가 생긴다. 또한 기판이 가스의 흐름에 영향도 준다. 이러한 효과를 측정하기 위하여 기판의 위치에 따른 전자온도와 플라즈마 밀도를 측정하였다. 반응로의 진공도를 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr와 30mTorr에서 rf 출력이 600W로 했을 때 기판위치에 따른 전자온도와 플라즈마 밀도를 나타낸 것이 그림 6과 그림 7이다. 그림 6에서 전자온도는 압력에 관계없이 기판이 안테나 위치로부터 약 8cm까지 점점 증가하였으나 기판의 위치가 안테나로부터 멀어짐에 따라 전자온도는 감소함을 보여준다. 여기서 압력이 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr와 30mTorr에서 3.5eV, 3.2eV, 2.9eV와 2.6eV로 나타났다. 그림 5는 기판의 위치에 따라 플라즈마 밀도를 나타낸 것으로서 기판의 위치가 8cm 일 때 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr와 30mTorr에서 약 $10 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$, $16 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$, $25 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 와 $30 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 로 나타났으며, 안테나의 위치로부터 기판의 위치가 멀어질수록 플라즈마 밀도는 감소하였다. 여기서 8cm 영역에서 플라즈마가 최대인 것은 skin depth 영역에서 가속된 전자가 축방향으로 열적 운동하면서 중성가스를 이온화시키기 때문이다. 그리고 rf coil로부터 발생한 장이 지수적으로 감소하기 때문에 플라즈마 밀도의 변화가 sheetlike 모습을 갖는 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 플라즈마의 분포는 식각 후 생성되는 반응물이 식각 단면에 재흡착되는 것을 줄여 식각률을 증가시키는 역할을 할 것으로 생각된다. 이 결과에서 기판을 플라즈마 skin depth(10~20mm)의 2배지 3배의 위치에 놓아야됨을 알 수 있다.

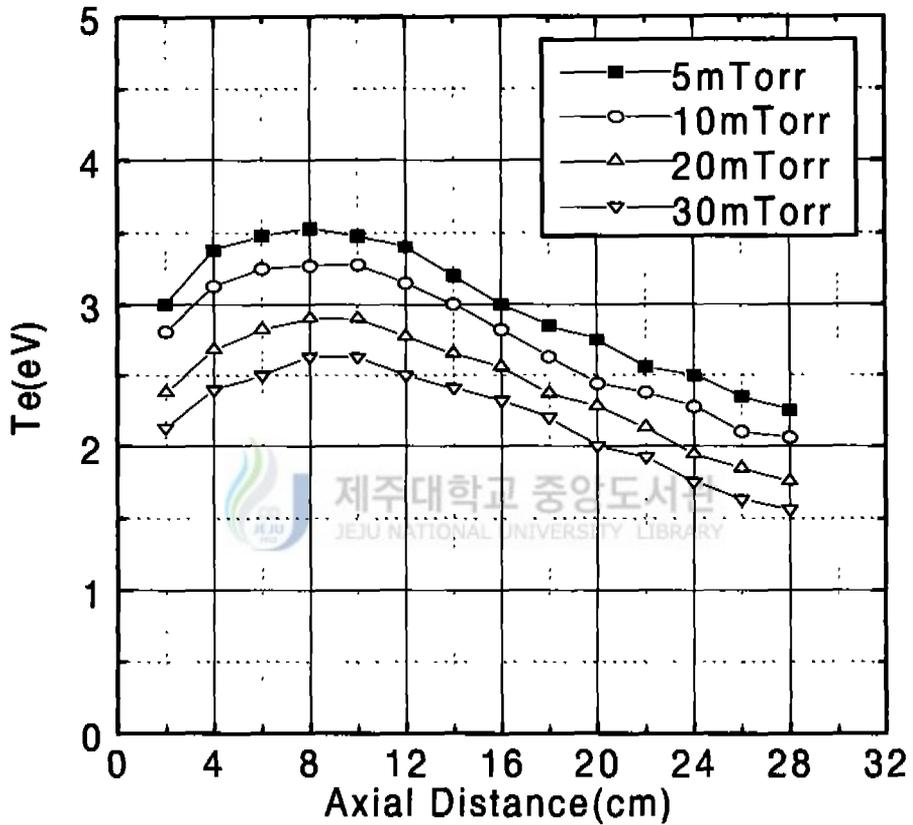


Figure 6. Dependence of electron temperature on the axial distance at 600W, 1 turn coil in the pressure of 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr, and 30mTorr without Grid bias.

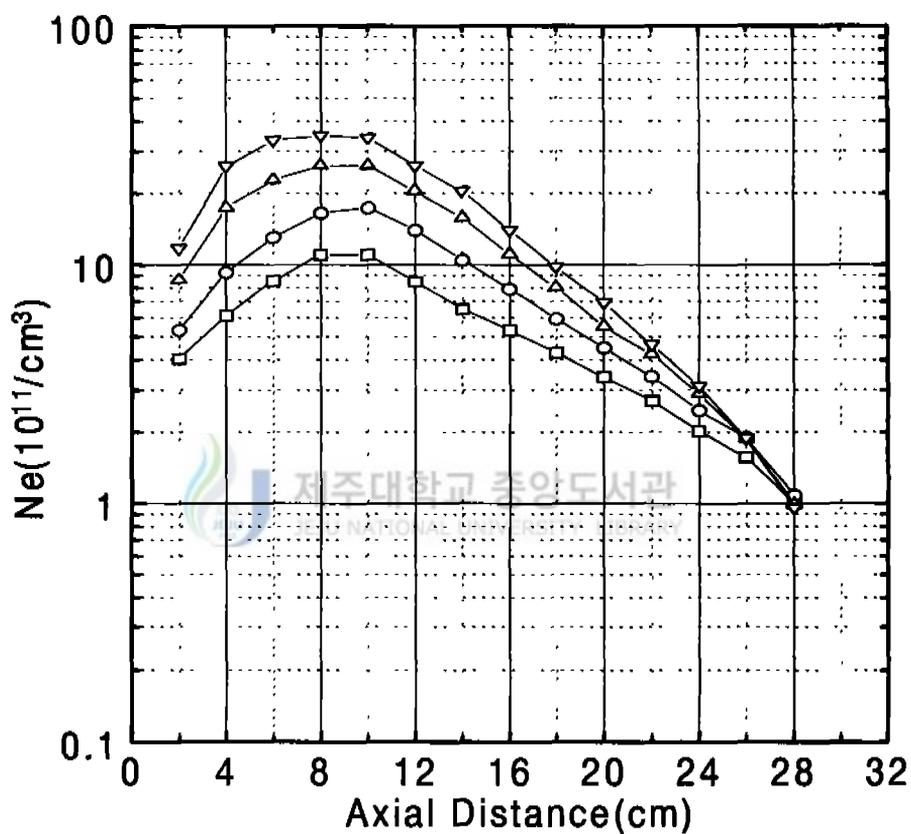


Figure 7. Dependence of plasma density on the axial distance at 600W, 1 turn coil in the pressure of 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr, and 30mTorr without Gris bias.

4) 기관반경 방향으로의 플라즈마 분포

그림 8과 그림 9는 기관의 위치를 8cm 위치에서 반응로 압력에 따른 전자온도와 플라즈마 밀도의 기관 반경 방향으로의 공간적 분포를 나타낸 것이다. 전자온도의 분포는 반응로 압력이 5mTorr에서 기관의 중심에서 $\pm 40\text{mm}$ 범위에서는 2.8eV로 균일한 분포를 보였으나 그 이상의 범위에서는 급격히 감소함을 보이고 있으며, 압력이 낮을수록 중심에서의 균일도는 좁은 영역을 나타내고 있다. 플라즈마 밀도의 분포는 기관의 중심에서 약 $\pm 40\text{mm}$ 범위에서 좋은 균일성을 보였으며, 압력이 20mTorr와 30mTorr에서는 약 $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 로 높은 밀도를 가지고 있다.



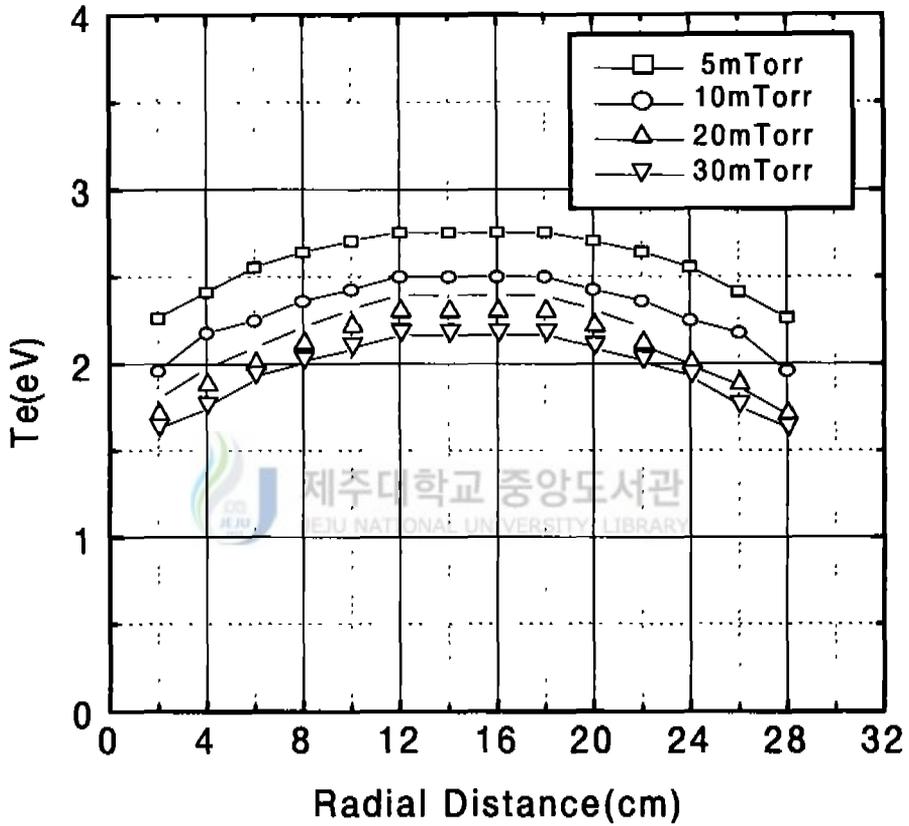


Figure 8. Dependence of electron temperature on the radial distance at 600W, 1 turn coil in the pressure of 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr, and 30mTorr without Grid bias.

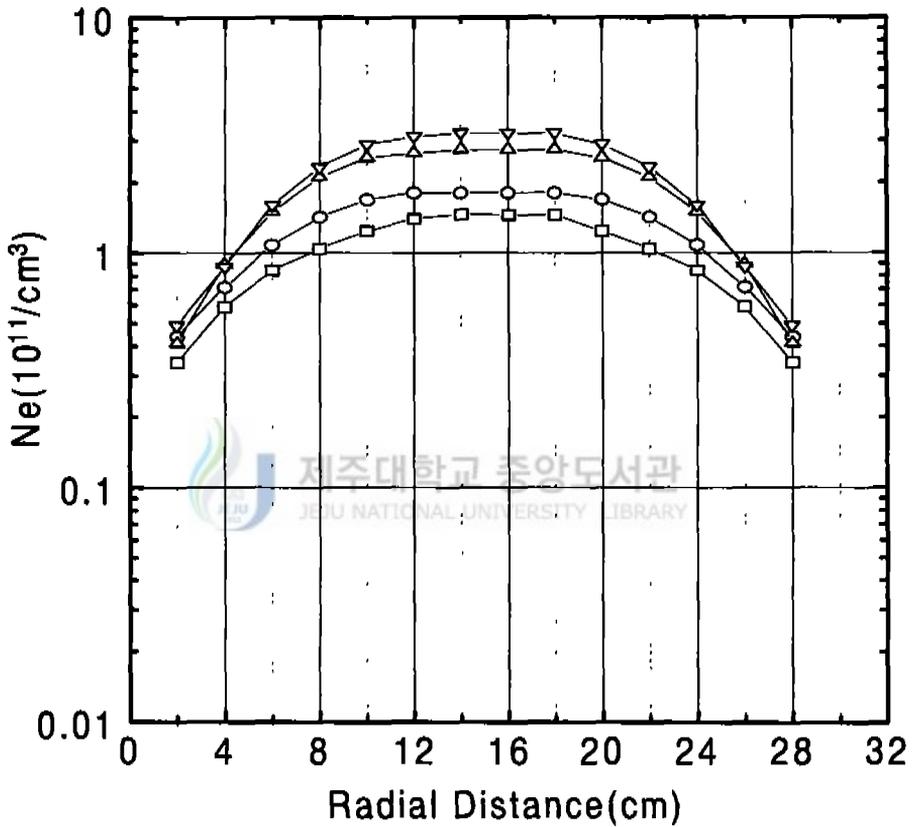


Figure 9. Dependence of plasma density on the radial distance at 600W 1 turn coil in the pressure of 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr and 30mTorr without Grid bias.

3. ICPCVD방법에 의한 박막형성

1) O₂/FTES-ICPCVD방법에 의한 SiOF 박막형성

본 실험에서는 FTES를 precursor로 사용하고 고밀도의 플라즈마를 얻을 수 있고 대면적에 균일한 박막을 얻을 수 있는 HDP-CVD 중 ICP-CVD 방법을 사용하여 SiOF 박막을 형성하였다. 촉매작용을 할 F 원소의 화학반응을 고려하여 O₂와 FTES-precursor를 50℃로 가열하면서 SiOF 박막을 형성하였다. SiOF 박막을 형성하는데 있어서 p-type Si(100) wafer 기판은 가능한한 외적 요인을 제거하기 위하여 RCA 세척법으로 세척한 후 반응챔버에 장착하였고, 증착 중의 반응챔버의 압력은 초기의 $\sim 10^{-6}$ Torr 진공도에서 Ar의 유량변화에 의하여 조절하였으며, 400W의 rf power로 FTES와 O₂를 각각 1sccm과 0.6 ~ 1.8sccm의 유량으로 주입하였다. 증착 중의 working pressure는 800mTorr 였으며 증착시간은 3분, 그리고 기판의 온도는 실온으로 하였다. 또한 플라즈마의 밀도를 높이기 위하여 buffer 가스로 Ar을 사용하였다. 표 1은 FTES/O₂-ICPCVD에 의한 SiOF 박막형성 조건이다.

2) CF₄/CH₄-ICPCVD방법에 의한 a-C:F 박막형성

본 실험에서는 CF₄와 CH₄를 precursor로 사용하고 HDP-CVD중 ICP-CVD방법을 사용하여 a-C:F박막을 형성하였다. 양질의 a-C:F박막을 형성하는데 p-type Si(100) wafer 기판의 표면에 형성되어 있는 불순물의 제거는 RCA 세척법으로 제거하여 진공챔버에 장착하였고, 증착중의 반응 챔버의 압력은 초기에 $\sim 10^{-5}$ Torr의 진공도에서 행하였다. 500W의 rf power로 CF₄와 CH₄의 유량을 각각 15~30sccm과 5sccm으로 주입하였고 증착중의 working pressure는 100~200mTorr였으며 증착시간은 5분 그리고 기판의 온도는 실온으로 하였다. 또한 플라즈마 밀도를 높이기 위하여 buffer 가스로 Ar을 사용하였다. 표 2는 CF₄/CH₄-ICPCVD방법에 의한 a-C:F 박막형성 조건이다.

Parameter	Value	Unit
Initial Pressure	$\sim 10^{-6}$	Torr
Working Pressure	800	mTorr
Sub. temp.	RT	°C
Bubbler temp.	50	°C
Flow rates		
FTES	1	sccm
O ₂	0.6 ~ 1.8	sccm
Carrier gas	Ar	
rf power	400	W

Table 1. FTES/O₂-ICPCVD에 의한 SiOF 박막형성조건

Parameter	Value	Unit
Initial Pressure	$\sim 10^{-6}$	Torr
Working Pressure	100~200	mTorr
Sub. temp.	RT	°C
Flow rates		
CF ₄	15 ~ 30	sccm
CH ₄	5	sccm
Carrier gas	Ar	
rf power	500	W

Table 2. CH₄/CF₄-ICPCVD방법에 의한 a-C:F 박막형성 조건

4. 증착된 박막의 특성분석

1) Bonding mode 조사

상기와 같이 여러 조건의 변화에 따라 형성된 박막을 FTIR로서 Si-O, Si-F, C-F, C-C 및 C-F_x 등의 bonding mode, F 농도에 따른 peak의 위치와 박막내부에 존재하는 여러 가지 화합물 혼입 및 박막의 결합상태들을 이들 스펙트럼으로부터 조사하였다.

2) 균일도 특정

Ellipsometry로 5인치 full 웨이퍼 위에 형성된 박막의 균일도를 웨이퍼의 가장자리로부터 0.6cm 내의 영역에서 상하좌우로 5개의 point를 선택하여 측정했다. 균일도는 박막의 증착속도에 의존하므로 증착의 최적조건을 규명할 수 있다.



3) XPS C1s spectrum에 의한 C-F 결합구조 규명

XPS의 C 1s궤도전자의 결합에너지 스펙트럼으로부터 C-C와 C-F로 결합에 따른 binding energy를 분석하여 박막형성에 따른 결합 구조를 규명했다.

4) 전기적 특성 분석

형성된 박막의 유전율, 누설전류, breakdown voltage 등의 전기적 특성을 조사하기 위하여 C-V, I-V에 의해 주파수, 인가전압, 전기용량등을 측정한다. 이 특성조사는 형성된 박막을 MIS 구조로 형성하며, 전극의 Al으로 증착하였고, 상부전극에는 Pt 탐침을 이용하여 오염성 접촉을 시킨다. 전극 단면적은 0.0025cm^2 로 dot 마스크를 이용하여 patterning 한다. I-V 특성 조사에서 인가 전압은

100V까지 하며, C-V 특성 조사에서는 -25V에서 +25V까지 인가한다. dielectric breakdown은 DC전압을 인가하여 완전 절연파괴가 일어나는 전압을 측정하여 측정된 박막의 두께로 나누어 구한다. 인가전압과 진동수에 따른 정전용량과 유전 손실은 -10V에서 +10V 인가전압과 1MHz 이상의 진동수 영역에서 측정한다. 특히 C-V 곡선은 ramp rate가 2V/s, 20mV의 AC 소신호를 사용하여 측정했다. 전하밀도는 C-V 특성 측정시 sweep up 과 down process 동안 박막과 Si계면에서 전하가 축적된다. 따라서 전하밀도의 분석은 sweep up 과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압폭으로부터 계산하였다.



III. 결과 및 고찰

1. O₂/FTES-ICPCVD방법에 의한 SiOF 박막 특성 분석

1) SiOF 박막의 bonding mode 분석

그림 10은 FTES의 유량을 1sccm으로 고정시키고 O₂의 유량을 0.6에서 1.8sccm으로 변화시키면서 증착시킨 SiOF 박막에 대한 FTIR 스펙트럼이며 그림 11은 FTES와 O₂의 유량을 각각 1sccm과 0.6sccm으로 하여 형성된 SiOF 박막에 대한 FTIR 스펙트럼이다. 그림 10에서 나타난 바와 같이 스펙트럼은 유량비와 상관없이 거의 일정한 양상을 나타내고 있다. 그러나 O₂/FTES의 유량비가 증가함에 따라 전체적으로 각 피크의 강도가 감소하였는데 이는 플라즈마 내에서 형성된 각 이온 또는 중성원자들(C, H, F, Si등)이 서로 경쟁적인 반응을 함에 있어서 O₂의 양이 증가됨에 따라 O와의 반응 확률이 더 높아져 CO_x등의 화합물이 생성되어 외부로 빠져나감에 기인된 것으로 여겨진다.

그림 11에 표시한 바와 같이 Si-O stretching 모드는 1110cm⁻¹근처에서 나타난 바 열 산화에 의한 SiO₂막에서 Si-O stretching 모드가 1040~1060cm⁻¹에서 나타나는 것과 비교한다면 약 60cm⁻¹정도 높은 파수 영역으로 이동되어 있다. 이는 형성된 SiOF 박막이 dense한 막으로 형성되었음을 알려 주고 있다. 한편 820cm⁻¹와 900cm⁻¹ 근처에서 나타난 피크는 각각 Si-O bending 과 Si-F stretching 모드에 해당한다. 한편 1450cm⁻¹근처에서 뚜렷한 피크가 나타났는데 이는 C-C bond에 해당하는 것으로 밝혀졌다 SiF₄/O₂-helicon plasma CVD와 FTES/O₂-PECVD에 의하여 형성된 SiOF 박막의 FTIR 스펙트럼에서는 이 피크가 나타나지 않았으나 FTES/O₂-helicon plasma CVD에 의하여 형성된 SiOF 박막의 FTIR 스펙트럼에서는 1410cm⁻¹에서 peak가 나타났다. 이 피크 위치와 비교하여 보면 약 40cm⁻¹정도 높은 파수 영역으로 이동되어 있다.

Dong, S Kim 등이 HMDSO/C₆F₆-ICP CVD 방법으로 형성시킨 fluorocarbon/SiO₂ 박막에 대한 연구결과 보고에 의하면 FTIR 스펙트럼 상에서 740cm⁻¹ 근처에서 나타난 피크들은 비결정 PTFE(Polytetrafluoroethylene)가 나타내는 특성피크로서 “비결정 밴드”라고 일컬으며 특히 CF-CF₃ stretching(CRC hand book F-227)에 기인된 것으로 여겨진다.

한편 Yokomichi등의 fluorinated amorphous carbon 박막에 관한 연구 결과 보고에 의하면 이들 박막에 대한 FTIR 스펙트럼에서 1220cm⁻¹ 부근에서의 강한 피크와 970cm⁻¹에서 약한 피크가 나타났는데 970cm⁻¹ 근처의 피크는 C-F₃ stretching mode에 해당되고, 또한 1220cm⁻¹ 부근에서 나타난 강한 피크를 분리하여 각각 C-F₂ symmetric stretching mode(약 1175cm⁻¹), CF₂ asymmetric stretching mode(약 1225cm⁻¹) 및 C-F mode(약 1280cm⁻¹)로 확인하였다.

본 실험의 FTIR 스펙트럼에서도 1220cm⁻¹ 근처에서 강도가 큰 피크와 960cm⁻¹ 및 740cm⁻¹ 부근에서 각각 강도가 약한 피크가 나타났다. 위에서 기술한 두 연구결과 보고와 비교하여 보면 ~740cm⁻¹에서의 피크는 CF-CF₃ stretching mode에 해당하고 ~960cm⁻¹에서의 피크는 CF₃ stretching mode에 해당하는 것으로 여겨진다. 또한 1220cm⁻¹ 근처에서의 강도가 큰 피크를 분리하여 그림 12에 예시하였으며 O₂/FTES 유량비에 따른 CF₂(asym), CF₂(sym) 및 CF의 피크 위치 변화를 그림 13에 나타내었다. 세 종류의 피크 모두가 동일한 경향을 나타내고 있는 바 O₂/FTES 유량비가 증가할수록 피크의 위치는 낮은 파수 영역으로 이동하였으나 유량비가 1.8인 경우 다시 높은 파수 영역으로 이동하였다. 즉 O₂/FTES 유량비의 증가는 박막내의 F원소의 농도가 낮아지는 것으로 볼 수 있으며, F 원소의 농도가 낮아짐에 따라 CF_x의 피크 위치가 낮은 파수 영역으로 이동하였다.

그림 14는 O₂/FTES 유량비에 따른 C-C, C-F_x, Si-O(s), Si-F 및 Si-O(b) mode에 해당하는 피크 위치의 변화를 나타낸 것이다. 그림 14에서 보는 바와 같이 C-F_x mode외에는 피크 위치의 변화가 거의 없었다. C-F_x mode의 경우 O₂/FTES 유량비가 증가함에 따라 즉, F원소의 함량이 감소함에 따라 피크 위치가 1233cm⁻¹에서 1209cm⁻¹로 감소하였는데 이는 O₂의 상대적인 값이 증가(F의 상대적인 양이 감소)함에 따라 생성되는 C-F_x 화합물의 양이 줄어들고 또한 피크 위치도 낮은 파수 영역으

로 이동하는 것으로 여겨진다. 이러한 경향은 $O_2/FTES$ 의 유량비가 증가함에 따라 FTIR 스펙트럼의 강도가 전체적으로 감소하는 경향과도 잘 일치하고 있다.

그림 16은 $O_2/FTES$ 유량비가 0.6인 조건에서 증착시킨 fluorocarbonated SiOF 박막을 Ar 분위기 하에서 500°C 에서 800°C 까지 열처리 한 후 얻은 FTIR 스펙트럼이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 800°C 에서와 700°C 에서 처리된 시료들은 fluorocarbonated SiOF 박막으로서의 구조를 거의 잃어 버렸다. 그리고 500°C 와 600°C 에 처리된 시료들에 대한 스펙트럼에서 Si-O(s) mode에 해당하는 피크와 C-F_x mode에 해당하는 피크가 합쳐져서 아주 broad한 형태를 취하고 있으며 아울러 강도도 매우 작아졌다. 또한 C-C mode에 해당하는 피크의 강도도 매우 작아져 열처리를 하지 않는 시료들에 대한 FTIR 스펙트럼과 비교하여 볼 때 피크들의 강도가 전체적으로 현저히 줄어들었다. 이는 열처리에 의해 SiOF 박막 중에 함유되어 있던 fluorinated carbon들이 결합이 깨어져 F 원자들이 박막 밖으로 확산되어져 나가고 이로 인하여 박막의 구조가 치밀하지 못한 것에 기인된 것으로 여겨진다.



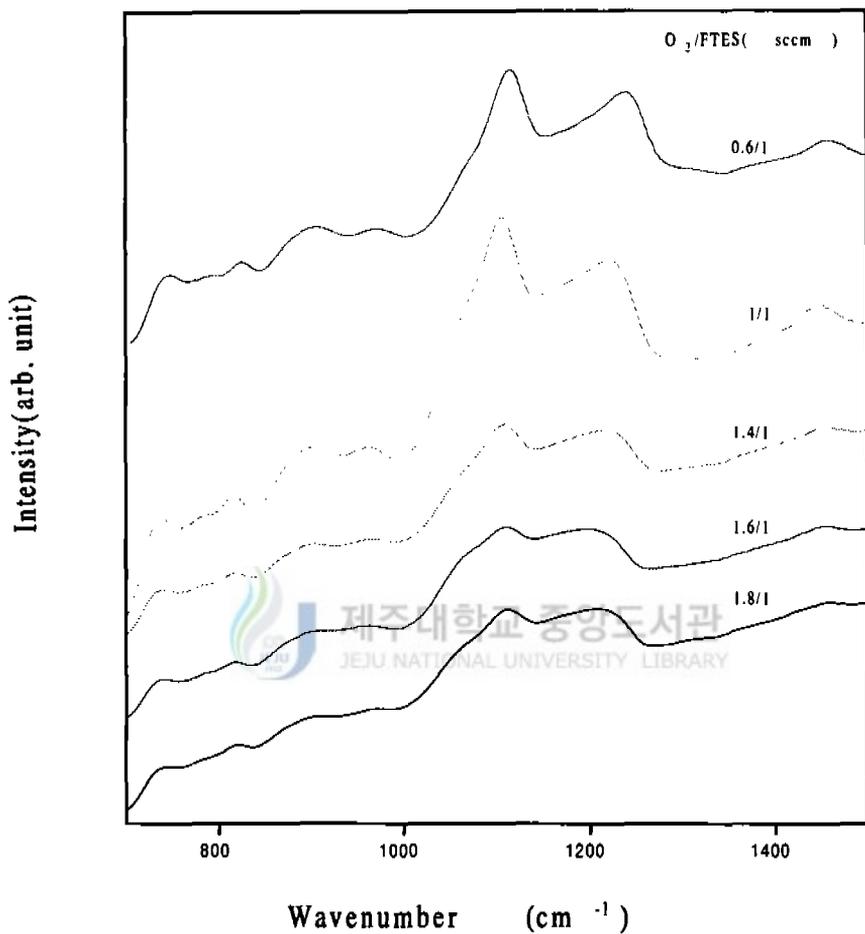


Figure 10. The FTIR spectra of fluorocarbonated SiOF films with various $O_2/FTES$ flow rates

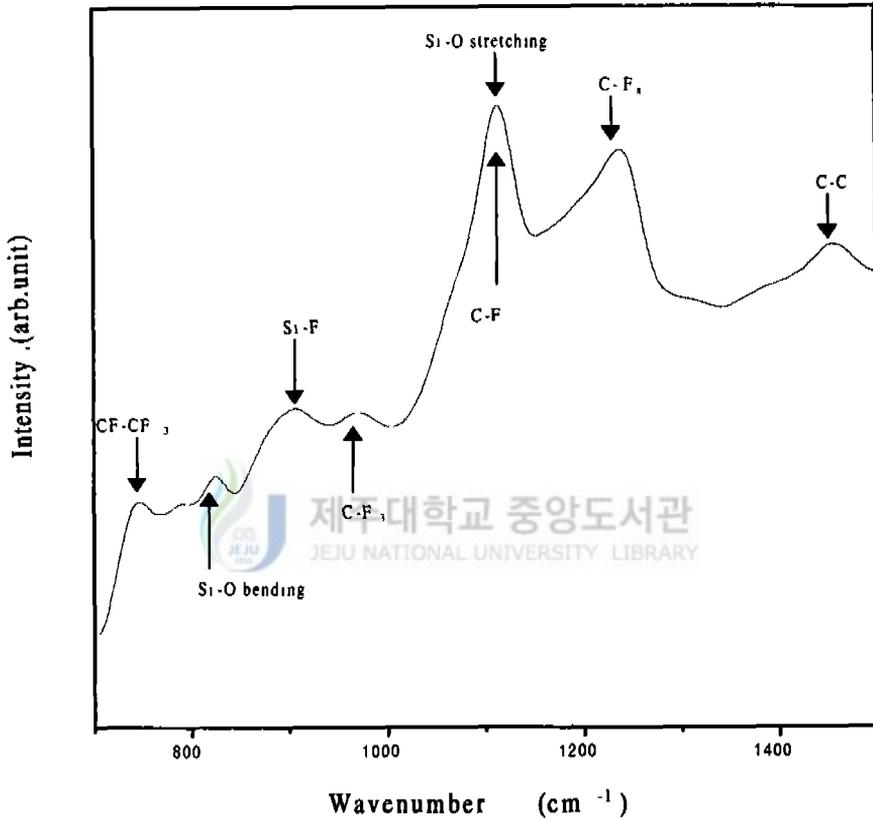


Figure 11. The assignment of peaks on the FTIR spectrum of fluorocarbonated SiOF film deposited at $O_2/FTES = 0.6$

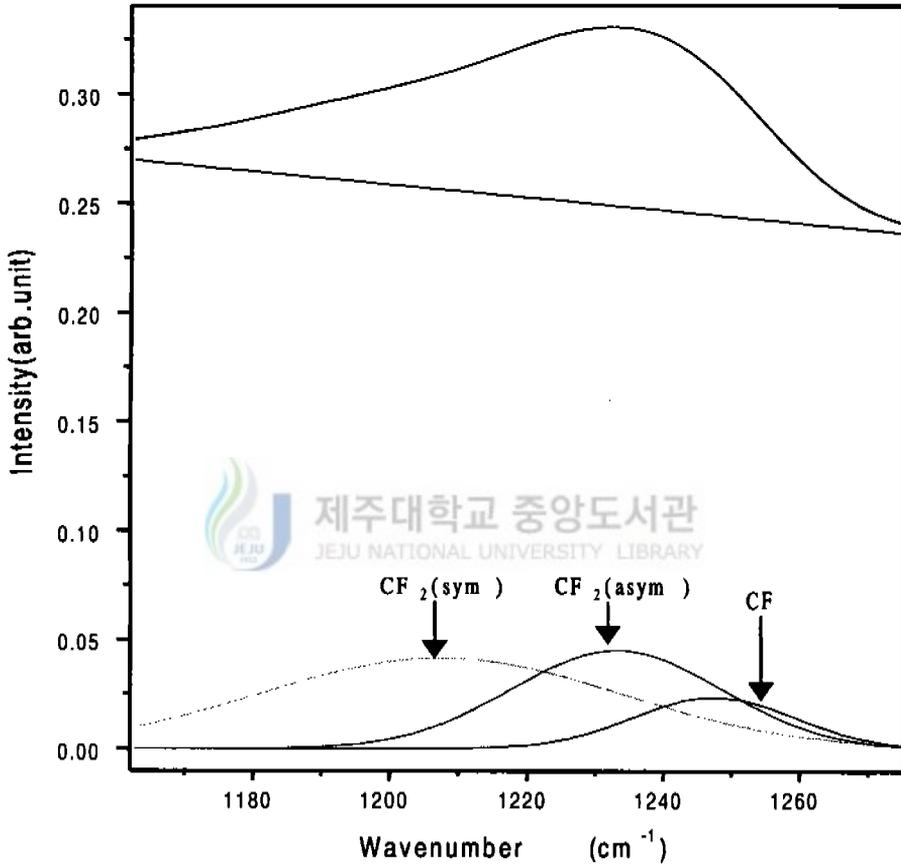


Figure 12. The deconvolution of the peak at $\sim 1220\text{cm}^{-1}$ in the spectrum of fluorocarbonated SiOF film deposition at $\text{O}_2/\text{FTES} = 0.6$

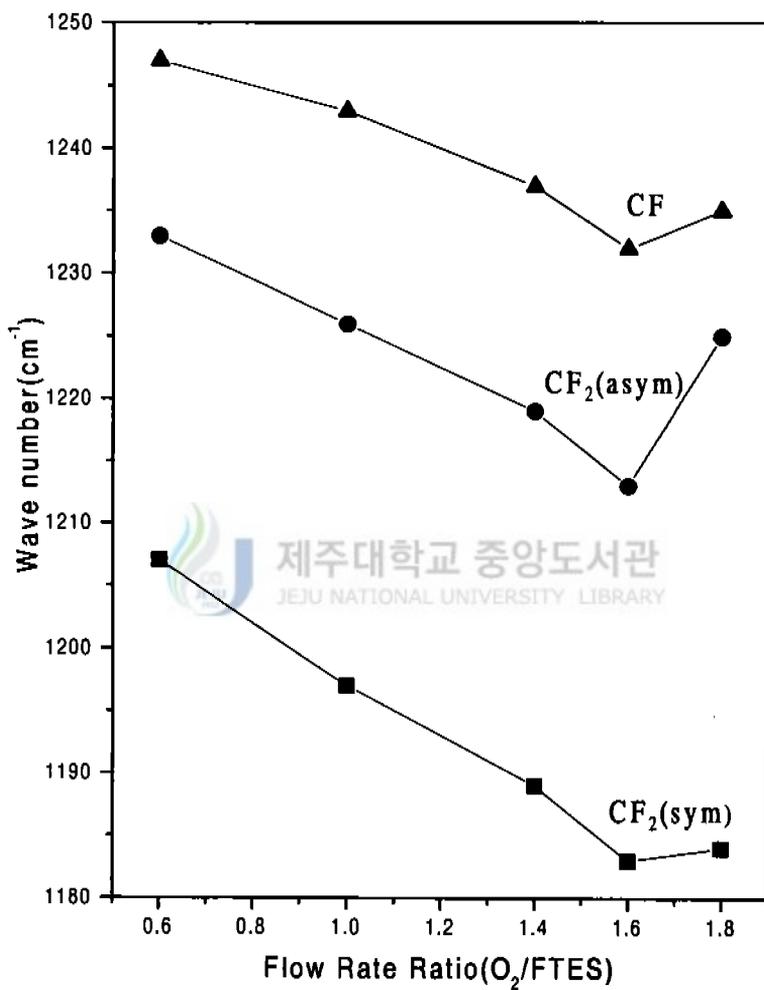


Figure 13. The peak position of CF_x mode with various $O_2/FTES$ flow rate ratio

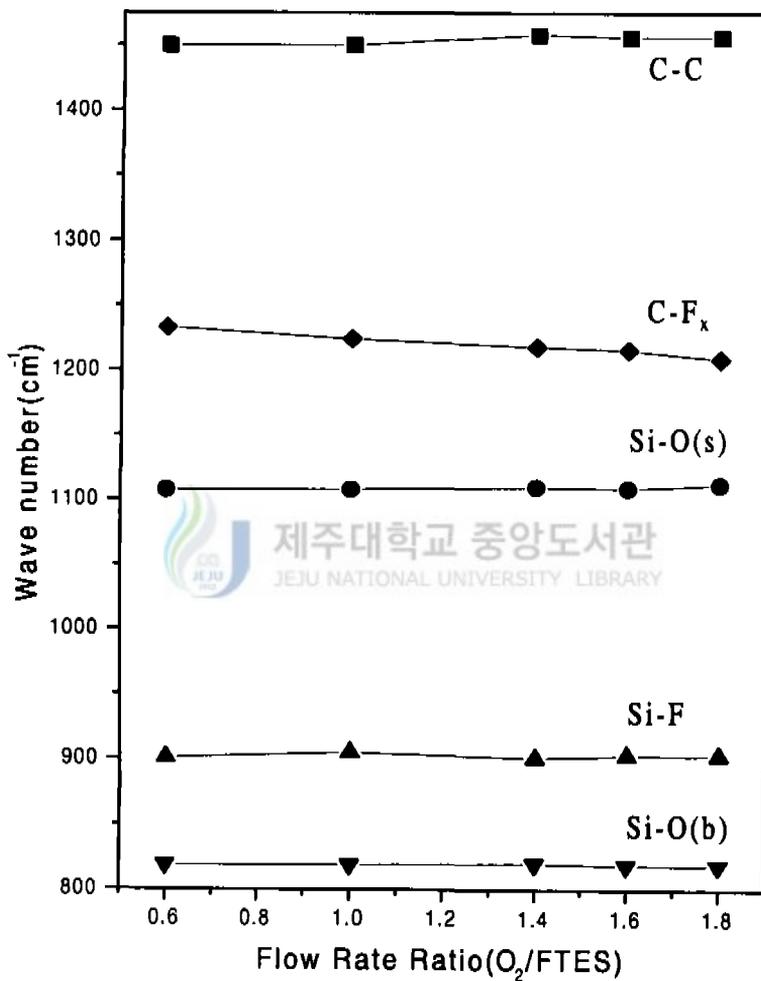


Figure 14. The peak position of C-C, C-F_x, Si-O(s), Si-F, and Si-O(b) bonding mode as a Function of O₂/FTES Flow Rate Ratio

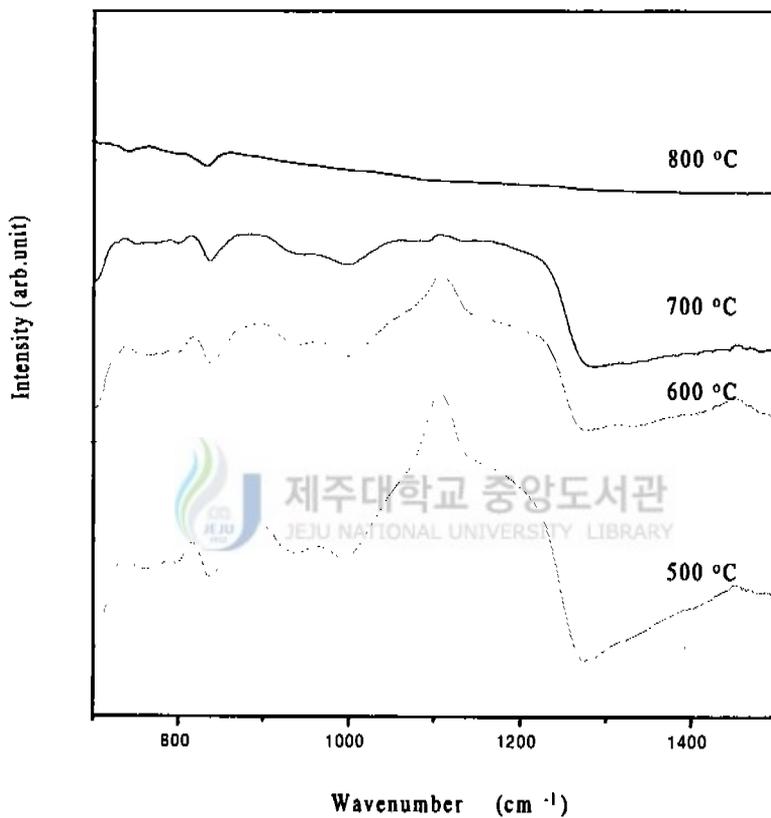


Figure 15. The FTIR spectrum of the fluorocarbonated SiOF film deposited at $O_2/FTES = 0.6$ and annealed from 500°C to 800°C

2) SiOF 박막의 굴절률 및 균일도 분석

일반적으로 유전물질에서 분극률과 굴절률의 관계는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{4\pi}{3} \sum N, \alpha,$$

여기서 n 은 굴절률, N 는 절연막 내에 포함되어 있는 원자, α 는 절연막 내에 포함되어 있는 원소의 분극률이다.

위 식에서 알 수 있듯이 절연막 내에 있는 원자의 분극률이 작을수록 굴절률은 작아질 것이다. 그러므로 SiO_2 박막내에 O원자를 F원자로 대체시키면 F원소의 분극률이 $0.557 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ 로서 O원소의 분극률 $0.802 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ 보다 작으므로 생성되는 SiOF 박막의 굴절률은 작아질 것으로 기대되어진다. 또한 굴절률이 작으면 유전물질은 낮은 유전상수 값을 가지므로 SiOF 박막은 SiO_2 박막 보다 낮은 유전상수 값을 가질 것으로 기대된다.

본 실험에서 형성된 fluorocarbonated SiOF 박막에 대한 굴절률과 균일도를 Ellipsometer를 이용하여 측정하였다.

그림 16은 O_2/FTES 유량비에 따른 굴절률 변화를 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 O_2/FTES 의 유량비가 증가할수록 즉, F원소의 상대적량이 작아질수록 굴절률은 크게 나타났다. 이러한 경향은 위 식을 잘 만족시키고 있다. $\text{O}_2/\text{FTES}=0.6$ 으로 하여 증착시킨 결과 가장 낮은 굴절률 값인 1.35를 보였다.

그림 17은 O_2/FTES 유량비에 따른 균일도를 도시하였다.

O_2/FTES 유량비가 0.6인 경우 최고의 두께는 2755Å으로 가장자리에 형성되었고 두께의 평균값은 2682Å으로 41.7Å의 편차를 보였으며 균일도는 1.56%로 나타났다. 그리고 O_2/FTES 유량비가 1과 1.4인 경우 평균두께가 각각 3446Å과 3682Å으로 나타났다. 1.16%와 0.84%로 매우 양호한 균일도를 보였다.

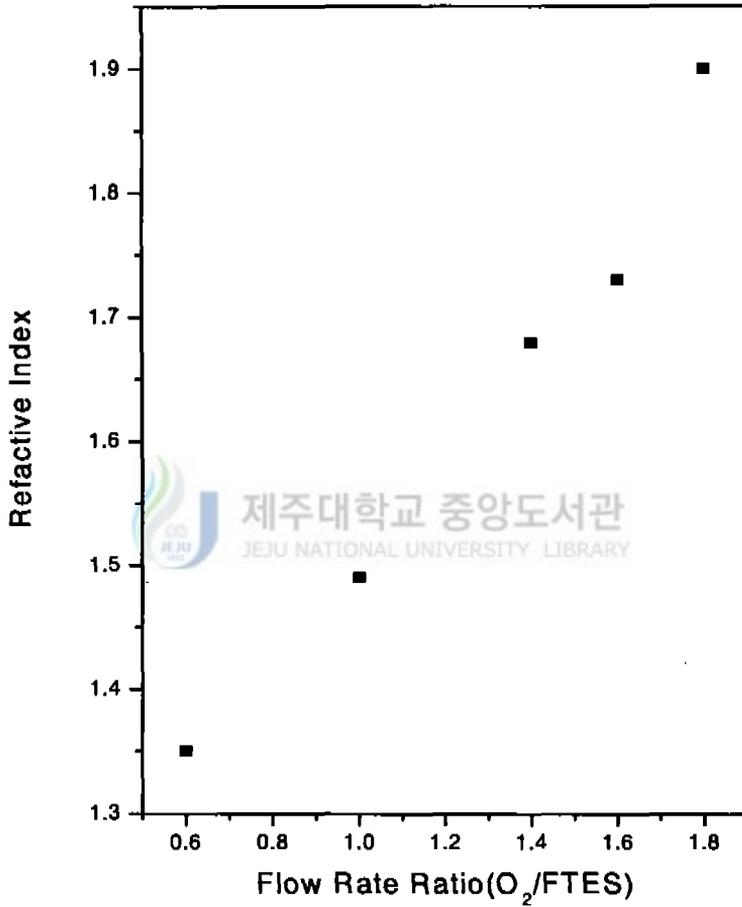
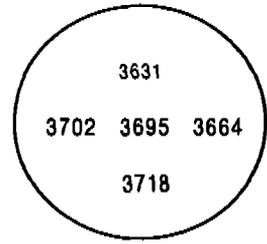
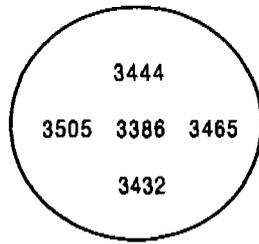
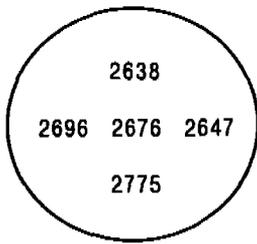


Figure 16. The dependence of refractive index of the fluorocarbonated SiOF film on the O₂/FTES flow rate ratio



FTES	1 sccm
O2	0.6 sccm
Ave.	2682Å
Max.	2755Å
Min.	2638Å
σ_x .	41.7Å
Unif.	1.56%

FTES	1 sccm
O2	1 sccm
Ave.	3446Å
Max.	3505Å
Min.	3386Å
σ_x .	39.9Å
Unif.	1.16%

FTES	1 sccm
O2	1.4 sccm
Ave.	3682Å
Max.	3718Å
Min.	3631Å
σ_x .	30.9Å
Unif.	0.84%

Figure 17. Uniformity of the fluorocarbonated SiOF films on the 5 inch full wafer

3) SiOF 박막의 전기적 특성

FTES의 유량 1sccm으로 하여 O₂의 유량을 변화시키면서(0.6 ~ 1.8sccm) 형성시킨 Fluorocarbonated SiOF 박막에 대한 C-V와 I-V 특성분석을 통하여 이들 박막의 유전상수, 전하밀도, 누설전류와 Dielectric breakdown voltage를 조사하였다. 그림 18은 FTES와 O₂의 유량을 각각 1sccm과 0.6sccm으로하여 실온에서 형성된 fluorocarbonated SiOF 박막을 주파수 1MHz, 인가전압은 -20V에서 10V까지 걸어주었을 때 측정된 C-V 특성곡선이다. 측정된 정전용량의 최대값은 약 84pF로서 유전상수는 2.4로 계산되어 졌으며 박막의 두께는 약 625Å이었다. C-V 측정시 sweep up과 down process동안 SiOF/Si 계면에서 전하가 축적된다. 따라서 계면영역에 존재하는 전하밀도의 분석은 $N_t = (C_a V_h)/qA$ 식에 의하여 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압 폭으로부터 계산하였다. 여기서 C_a는 축적영역의 정전용량, V_h는 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압폭, q는 단위 전하량 그리고 A는 전극의 단면적이다.

C-V 특성곡선을 통하여 계산되어진 유전상수와 O₂/FTES와의 상관관계를 그림 19에 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 유전상수는 2.4에서 3.8까지의 변화를 보였으며 O₂/FTES유량비가 커질수록 즉 주입되는 FTES의 상대적인 량이 작아져 증착시 반응에 참여하는 F원자의 상대적인 량이 작아질수록 유전상수 값이 커지는 경향을 보였다. 이는 FTIR 분석결과와 굴절률 분석결과와 잘 일치하고 있으며 F 원자가 SiOF 박막내에 도입됨으로써 유전상수를 감소시키는 역할을 함을 보여준다. FTES/O₂-PECVD 방법으로 형성된 SiOF 박막에서는 최소 유전상수가 3.13으로 그리고 SiF₄/O₂-Helicon plasma CVD방법으로 형성된 SiOF 박막에서는 유전상수의 최소 값이 3.05로 보고되었다. 그러나 FTES/O₂-Helicon plasma CVD 방법으로 형성된 SiOF 박막의 최소 유전상수값은 2.82로 보고되어 있다. 이러한 결과의 차이는 형성된 SiOF 박막내에 fluorocarbon(탄화불소)화합물의 존재여부 및 함량에 기인하는 것으로 여겨진다. 탄화불소 고분자(~CF_x~)들은 2.0정도의 매우 낮은 유전상수를 가지는데 이들 물질들이 SiOF 박막내에 존재하는 경우 유전상수 값은 낮아질 것이다. FTES/O₂-Helicon plasma CVD 방법으로 형성된 SiOF 박막에 대한 연구보고에서

CF화합물의 존재를 FTIR과 XPS 분석에서 C-F와 C-C 결합의 존재를 각각 확인하였다. 이리하여 SiO₂ 박막에 F원자를 도입하여 SiOF 박막을 형성하므로 하여 유전상수를 낮출 수 있으며 또한 SiOF 박막내에 탄화불소 화합물이 혼재함으로써 이들이 SiOF 박막의 유전상수 값을 더욱 낮추어 주는 역할을 하는 것으로 보인다.

본 실험에서 원재료를 FTES와 O₂를 사용하므로 하여 FTES에서 해리된 C종(C 이온과 C 원자)은 Si종(Si 이온과 Si 원자)보다 수량면에서 6배나 많다. 그러므로 함께 해리된 F종(F 이온과 F 원자)과의 경쟁적인 반응에서 C 종과 F 종과의 반응 확률이 훨씬 크다. 그러므로 SiOF 박막내에 CF 화합물이 생성되어 혼재되는 것으로 여겨지고 이들 CF 화합물의 영향으로 인하여 유전상수 값은 더욱 낮아지게 되며 이들을 우리는 Fluorocarbonated SiOF 박막이라 한다.

본 실험에서 형성된 시료중 가장 낮은 유전상수 값은 2.4정도로 매우 낮은 값을 보였다.

그림 20에는 열처리 후의 유전상수를 조사하여 열처리에 의한 유전상수에 대한 영향을 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 열처리 온도가 높을수록 유전상수 값은 증가하였는데 이는 열에 의해 SiOF 박막내에 있는 F 원자가 해리되어 박막외부로 빠져 나간 것에 기인된 것으로 여겨지며 다른 연구보고서들과도 잘 일치하고 있다.

그림 21은 O₂/FTES 유량비가 0.6인 조건하에 형성된 시료에 대한 누설전류와 dielectric breakdown voltage를 조사하기 위하여 측정된 I-V 특성곡선이다. 누설전류의 밀도는 3V의 인가전압에서 측정하였다. 그림 21에서 나타난 바와 같이 누설현상은 없었으며 인가전압을 100V까지 걸어주어도 breakdown 현상이 일어나지 않는 것으로 보아 dielectric breakdown voltage는 각각 16MV/cm와 9MV/cm 이상인 것으로 보인다. 인가 전압 3V에서의 누설전류 밀도는 약 $7 \times 10^{-12} \text{A/cm}^2$ 와 $8 \times 10^{-12} \text{A/cm}^2$ 으로 측정되었다.

O₂/FTES 유량비를 0.6으로 하여 증착시킨후 각각 500℃와 600℃에서 열처리를 하여도 이들 역시 누설현상은 없었으며 인가전압을 100V까지 걸어주어도 breakdown 현상은 일어나지 않는 것으로 보아 dielectric breakdown voltage는 10MV/cm이상인 것으로 보이며 누설전류 밀도는 약 $8 \times 10^{-12} \text{A/cm}^2$ 인 것으로 측정되었다.

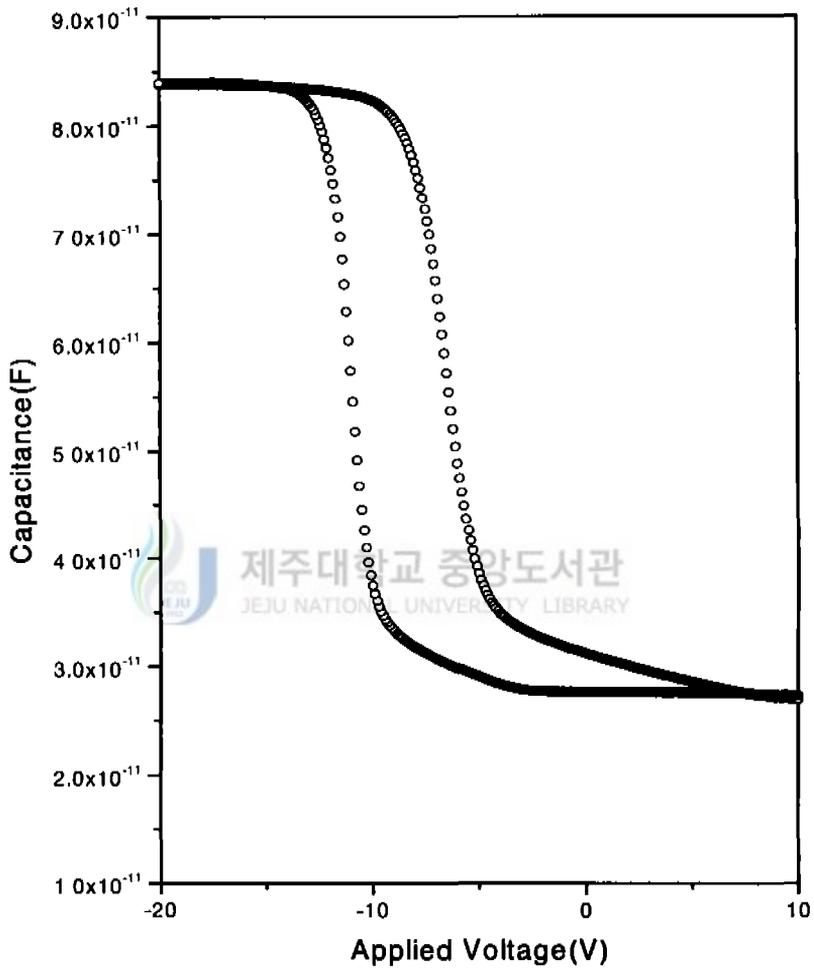


Figure 18. C-V characteristic of fluorocarbonated SiOF film deposited at $O_2/FTES = 0.6$

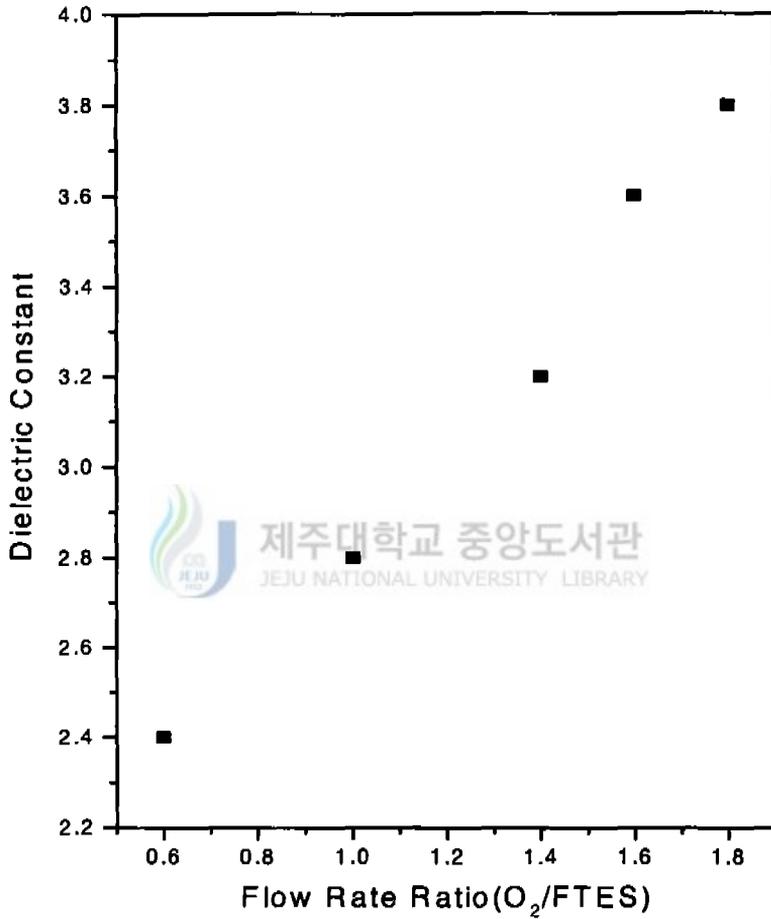


Figure 19. The dependence of the dielectric constant of the fluorocarbonated film on the O₂/FTES flow rate ratio

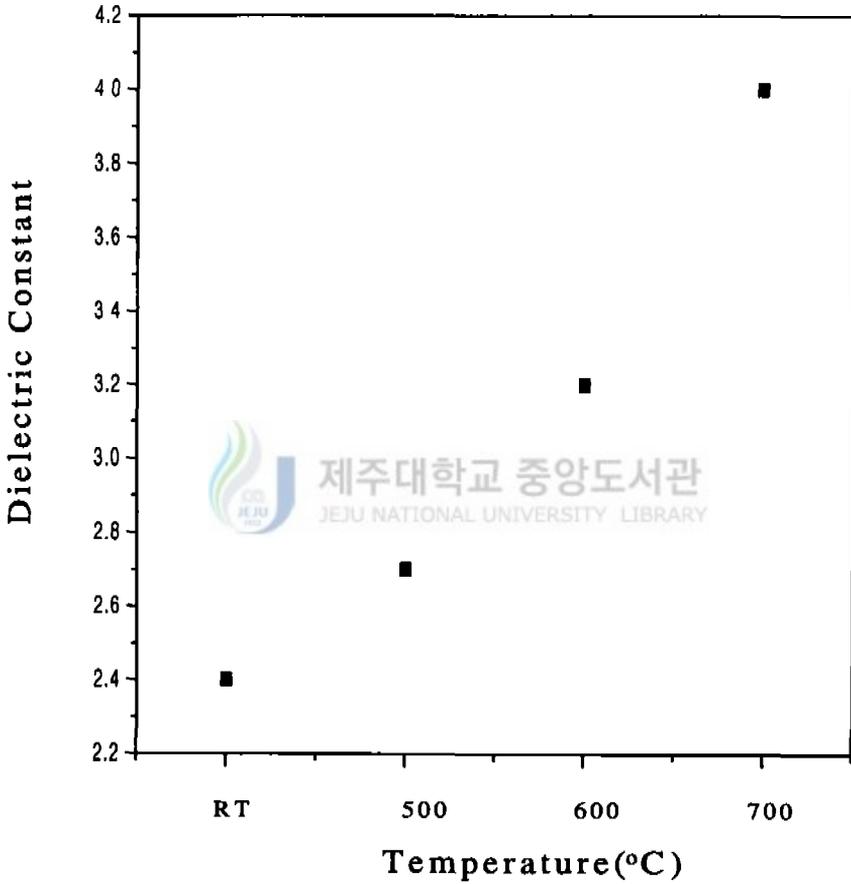


Figure 20. Effect of annealing temperature on the dielectric constant for the fluorocarbonated SiOF film deposited at $O_2/FTES = 0.6$

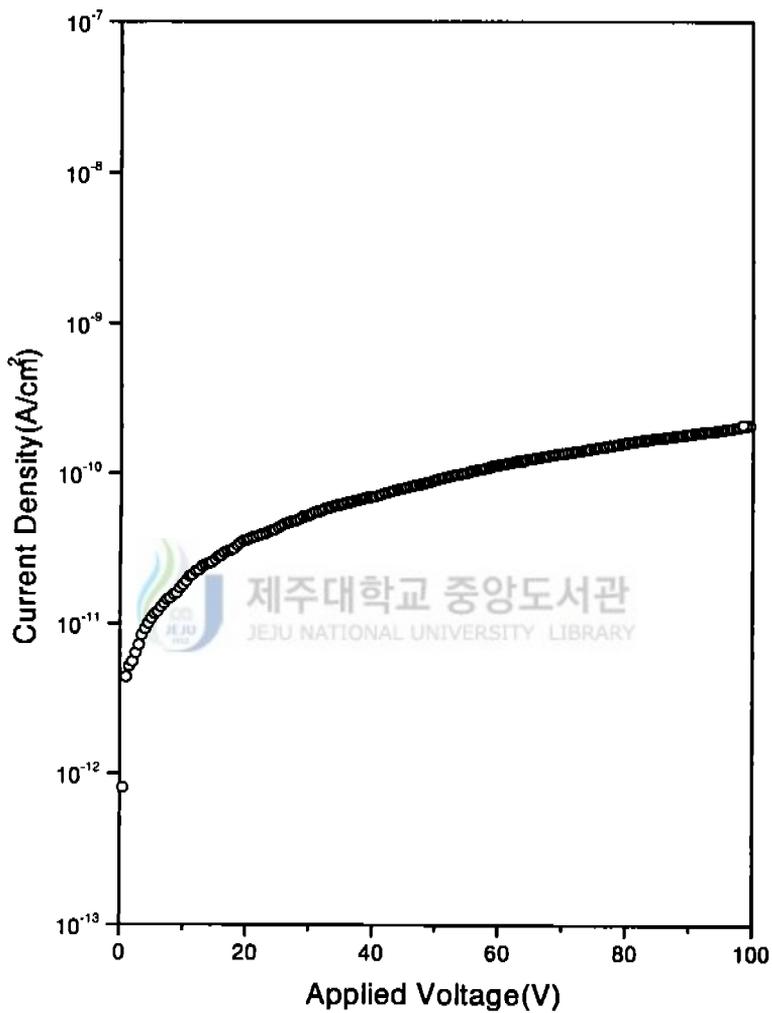


Figure 21. I-V characteristic of fluorocarbonated SiOF film deposited at $O_2/FTES = 0.6$

2. CF₄/CH₄-ICPCVD방법에 의한 a-C:F 박막 특성 분석

1) a-C:F 박막의 bonding mode 분석

그림 22는 CH₄를 5sccm으로 고정시키고 CF₄를 15에서 30sccm까지 변화시키면서 증착시킨 a-C:F 박막에 대한 FTIR 스펙트럼이며 그림 23은 CF₄와 CH₄의 유량을 각각 30sccm과 5sccm으로 하여 형성된 a-C:F 박막에 대한 FTIR 스펙트럼이다. 그림 22에서 나타난 바와 같이 유량비와 상관없이 거의 일정한 양상을 보였지만 약 1380cm⁻¹ 근처에서는 CF₄/CH₄의 유량비가 3일 때 없었던 peak가 CF₄/CH₄의 유량비가 증가할수록 생겨나는 것을 알 수 있었다. 그리고 CF₄/CH₄의 유량비가 감소할수록 peak의 intensity는 감소하였는데 이는 H의 양이 상대적으로 증가함에 따라 H와의 반응확률이 더 높아져 HF등의 화합물이 생성되어 박막에 증착되지 않고 외부로 빠져나감에 의해 기인된 것으로 여겨진다. 그림 23에서 표시한 바와 같이 Amorphous band가 740cm⁻¹ 근처에서 나타났는데 이는 Amorphous PTFE의 성질과 cross-linked 구조를 갖고 있다는 것을 나타낸다. 또한 970cm⁻¹와 1108cm⁻¹ 근처에서 peak가 나타났는데 이는 C-F stretching mode와 C-F bonding mode에 해당한다. 그리고 1380cm⁻¹와 1455cm⁻¹ 근처에서 peak가 나타났는데 이는 C-F_x bonding mode와 C-C bonding mode에 해당되는 것으로 밝혀졌다. 그림 24는 CF₄/CH₄의 유량비에 따른 C-F, C-F_x, Amorphous PTFE, C-C mode에 해당하는 peak의 Intensity 변화를 나타낸 그림이다. CF₄/CH₄의 유량비가 증가할수록 각각의 peak의 Intensity가 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 CF₄/CH₄의 유량비가 증가할수록 Amorphous PTFE의 성질과 cross-linked 구조를 더 잘 가졌다는 것을 알 수 있다. 박막내에 H보다 F의 양이 많을수록 박막의 유전율이 낮아지므로 보다 낮은 유전상수 값을 얻을 수 있다. 그림 25는 CF₄/CH₄의 유량비가 6인 조건에서 증착시킨 a-C:F 박막을 N₂분위기하에서 300℃에서 700℃까지 30분간 열처리 한 후 얻은 FTIR 스펙트럼이다. 열처리 온도가 증가할수록 각각 peak의 Intensity는 감소하였지만 소폭감소한 것으로 보아 증착된 이 a-C:F박막이 열에도 매우 안정한 것을 보여준다.

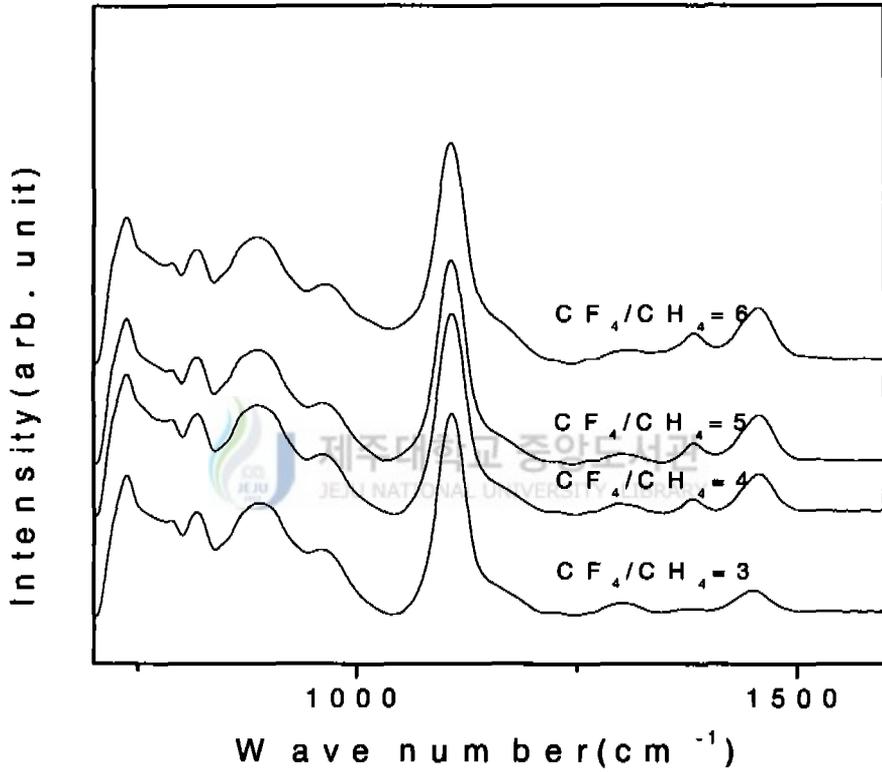


Figure 22. The FTIR spectra of a-C:F films with various CF₄/CH₄ flow rate ratio

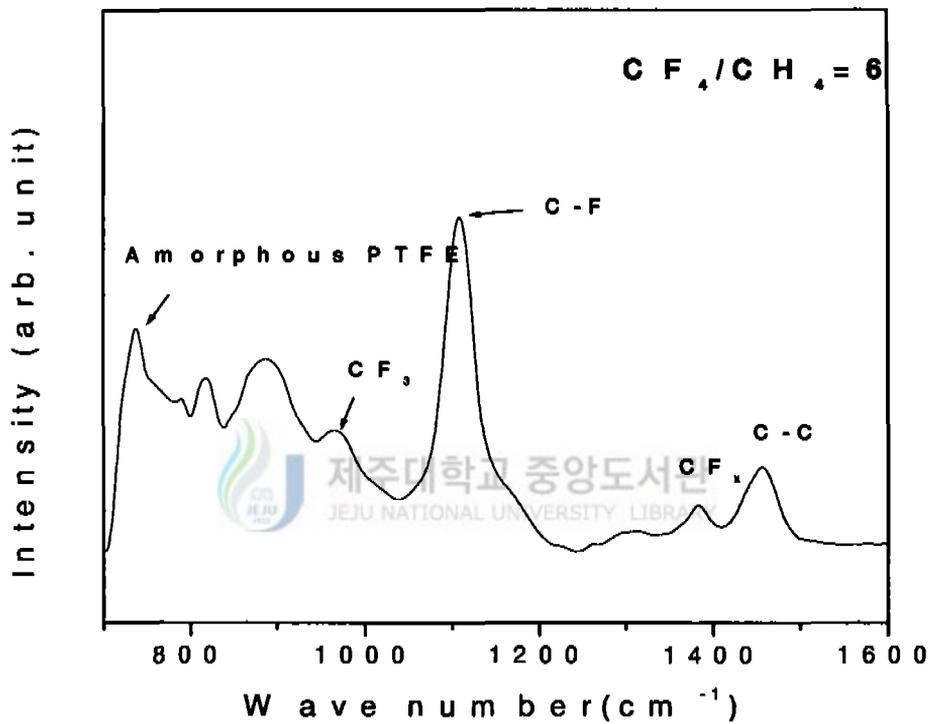


Figure 23. The assignment of peaks on the FTIR spectrum of a-C:F film deposited at $CF_4/CH_4=6$

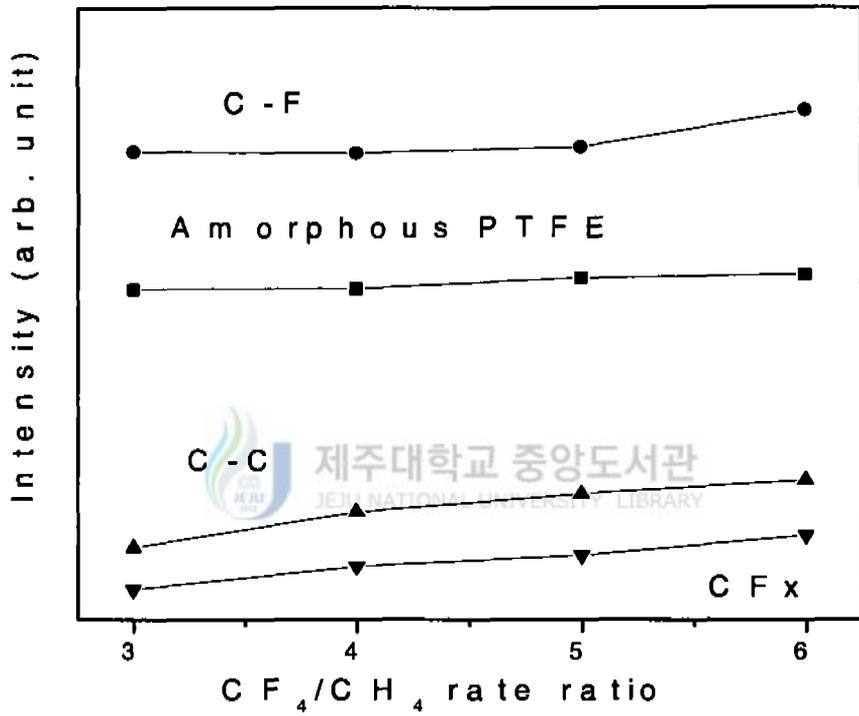


Figure 24 The peak position of C-F, Amorphos PTFE, C-C, and CF_x mode as a function CF_4/CH_4 flow rate ratio

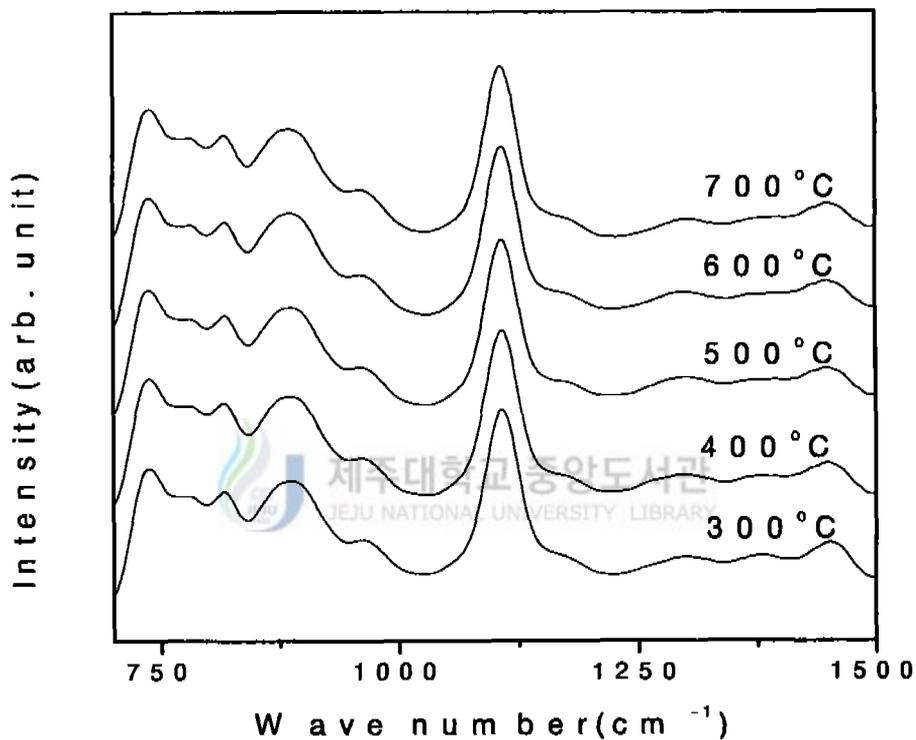


Figure 25. The FTIR spectrum of the a-C:F deposited at CF₄/CH₄=6 and annealed from 300°C to 700°C

2) a-C:F 박막의 결합상태 분석

증착된 a-C:F 박막의 결합상태를 알아보기 위하여 XPS를 사용하였다. 그림 26은 CF_4/CH_4 의 유량비가 6일 때 C1s 궤도전자에 대한 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼에서는 크게 4개의 peak를 찾을 수 있었는데 285eV에서 C-C의 peak가 가장 크게 나타났으며 그 외에 C-CF가 287eV, C-F가 289eV, 그리고 C-F₂가 292eV에서 작게 나타났다. 이들 원소의 C1s 궤도 전자의 결합에너지는 'Appendix Chemical States Tables'의 값과 잘 일치하였고, 이로부터 C-F 성분이 박막에 존재하고 있음을 알 수 있다.



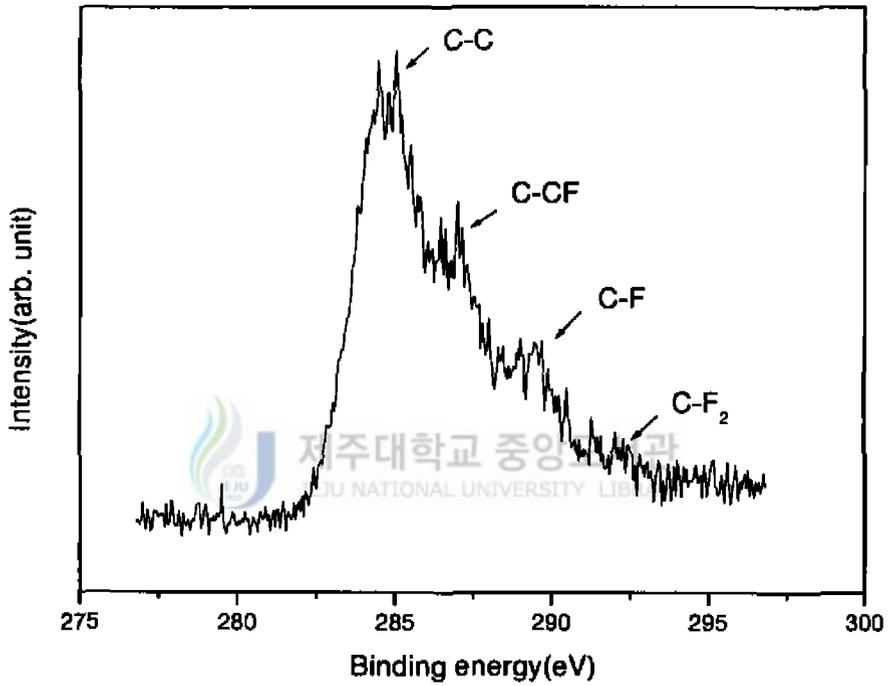


Figure 26. The XPS C1s spectrum of the a-C:F film deposited at $CF_4/CH_4=6$

3) a-C:F 박막의 전기적 특성

CH₄의 유량을 5sccm으로 고정시키고 CF₄의 유량을 변화(15~30sccm)시키면서 형성시킨 a-C:F 박막에 대한 C-V와 I-V 특성분석을 통하여 이들 박막의 유전상수, 전하밀도, 누설전류와 Dielectric breakdown voltage를 조사하였다. 그림 27은 CF₄와 CH₄의 유량을 30sccm과 5sccm으로 하여 실온에서 형성된 a-C:F 박막을 주파수 1MHz, 인가전압을 -10V에서 25V까지 걸어주었을 때 측정된 C-V 특성곡선이다. 측정된 정전용량의 최대값은 24pF이고, 박막의 두께는 7200Å으로서 유전상수는 2.47로 계산되었다. 박막의 유전상수는 $\epsilon_r = Cd / \epsilon_0 A$ 식으로부터 구하였으며, 여기서 C는 축적영역의 정전용량, d는 박막의 두께, ϵ_0 는 진공중의 유전율이고, A는 전극의 단면적이다.

이 C-V 곡선에서는 인가전압이 감소함에 따라 정전용량값이 작아지는 공핍영역에서 전압값이 이동하는 이력곡선이 나타났는데 이것은 박막내에 존재하는 분극의 영향과 전자운반자의 주입에 의한 것이다. 이 이력곡선은 인가전압이 sweep up과 sweep down 과정동안 a-C:F/Si₁ 계면에 전하가 축적되며, 계면영역에 존재하는 전하밀도는 $N_i = C_a V_h / qA$ 식에 의하여 계산되었다. 여기서 C_a는 축적영역의 정전용량, V_h는 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압폭, q는 단위 전하량 그리고 A는 전극의 단면적이다. C-V 특성곡선을 통하여 계산되어진 유전상수와 CF₄/CH₄의 상관관계는 그림 28에 나타내었다. 이 그림에서 유전상수는 2.47에서 3.45까지 변화를 보였으며 CF₄/CH₄ 유량비가 커질수록 CF₄의 상대적인 양이 많아져 증착시 참여하는 F원자의 상대적인 양이 많아질수록 유전상수값이 작아지는 경향을 보였다. 이는 FTIR 분석결과와 잘 일치함을 보여준다.

그림 29는 CF₄/CH₄의 유량비가 6인 조건하에서 형성된 시료에 대한 누설전류와 dielectric breakdown voltage를 조사하기 위하여 측정된 I-V 특성곡선이다. 누설전류의 밀도를 3V에서 측정한결과 $8 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 로 측정되었으며 인가전압을 100V까지 걸어주어도 breakdown 현상은 일어나지 않는 것으로 보아 dielectric breakdown voltage는 6MV/cm 이상인 것으로 보인다.

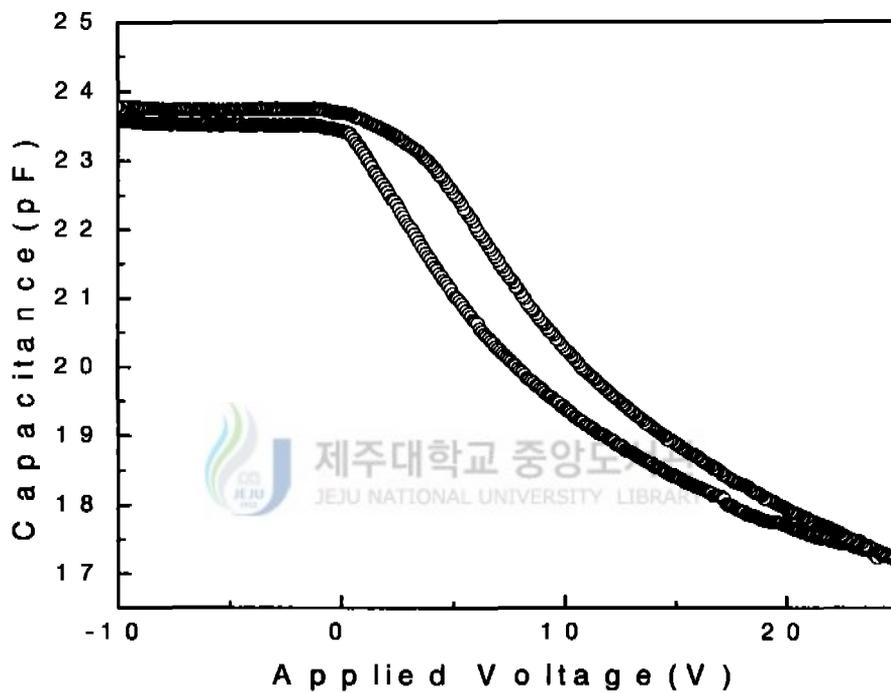


Figure 27. C-V characteristic of a-C:F film deposited at $CF_4/CH_4=6$

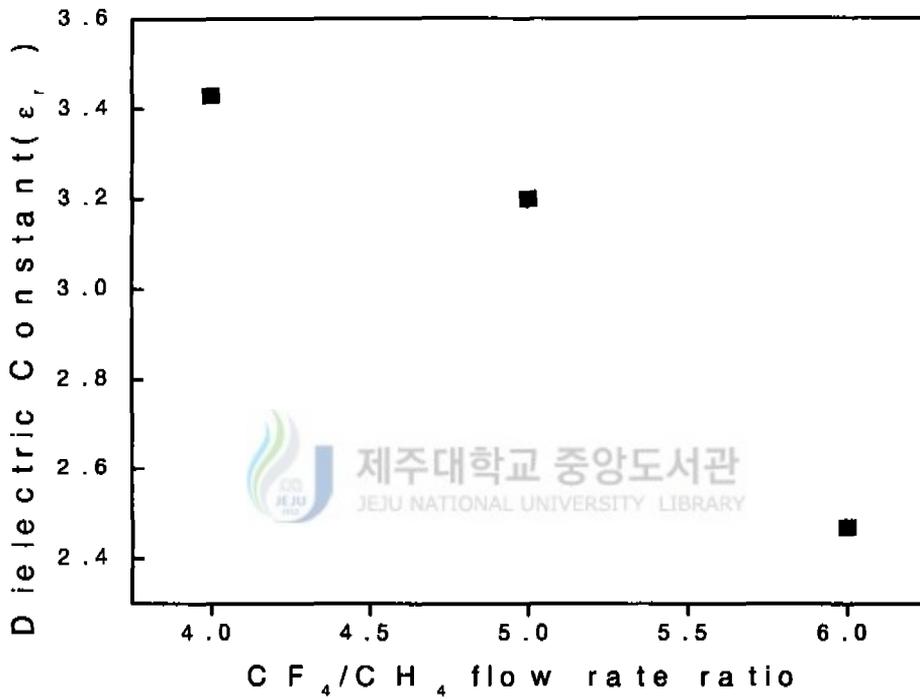


Figure 28. The dependence of the dielectric constant of the a-C:F film on the CF₄/CH₄ flow rate ratio.

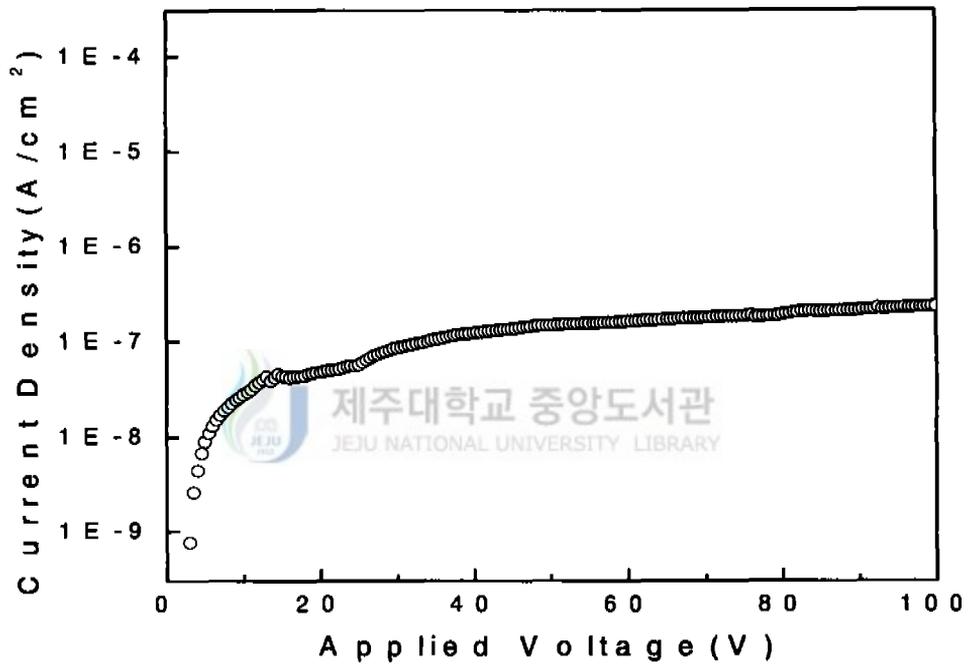


Figure 29. I-V characteristic of a-C:F film deposited at $CF_4/CH_4=6$

IV. 결 론

차세대 $0.18\mu\text{m}$ 급 소자의 IMD 물질은 형성온도의 저온화, 평탄화 그리고 저유전율화가 되어야 한다. 따라서 본 실험에서는 IMD 물질로 이용한 SiOF 박막과 a-C:F 박막을 ICPCVD 방법으로 형성하였으며 그 특성 분석 결과는 다음과 같다.

1. FTES/ O_2 - ICPCVD법에 의한 SiOF 박막 형성

- 1) 형성된 fluorocarbonated SiOF 박막에 대한 FTIR 분석을 통하여 Si-O stretching 모드($\sim 1110\text{cm}^{-1}$), Si-O bending 모드 ($\sim 820\text{cm}^{-1}$) 및 Si-F stretching 모드($\sim 900\text{cm}^{-1}$)를 확인하였으며 특히 C-C bonding 모드($\sim 1450\text{cm}^{-1}$), C-F_x bonding 모드($\sim 1220\text{cm}^{-1}$) 및 CF-CF₃ bonding 모드($\sim 740\text{cm}^{-1}$)를 확인하여 SiOF 박막내에 CF_x(fluorocarbon)화합물이 혼재함을 확인하였다. 그리고 O_2/FTES 유량비가 증가함에 따라 피크의 강도가 약해졌으며, CF_x bonding 모드에 해당하는 피크들은 낮은 파수 영역으로 이동하였다.
- 2) 형성된 fluorocarbonated SiOF 박막의 굴절율은 1.35 ~ 1.87사이의 값을 보였으며 O_2/FTES 유량비가 증가함에 따라 굴절율은 증가하였는데 이는 굴절율이 분극률에 비례하는 일반적인 식에 잘 일치하는 결과이다.
- 3) 형성된 박막의 균일도는 0.84 ~ 1.56% 사이로서 매우 양호한 결과를 얻었다.
- 4) O_2/FTES 유량비를 0.6 ~ 1.8 사이로 변화시키면서 형성시킨 fluorocarbonated SiOF 박막의 유전상수는 2.4 ~ 3.8의 값을 나타냈다. 이중 O_2/FTES 유량비가 0.6으로 하여 실온에서 형성된 시료의 정전용량의 최대값은 약 84pF이고 박막의 두께는 약 625Å으로 계산된 유전상수 값은 2.4로 매우 양호한 결과를 나타내었다. 그리고 dielectric breakdown voltage는 10MV/cm이상이며 누설전류의 밀도는 $7 \times 10^{-12}\text{A}/\text{cm}^2$ 로 나타났다. O_2/FTES 유량비가 증가할수록 유전상수 값은 증가하였는데 이러한 경향은 굴절률 및 FTIR 분석 결과에서 나타난 경향과 잘 일치하였다.
- 5) O_2/FTES 유량비를 0.6으로 하여 실온에서 형성된 fluorocarbonated SiOF 박막을

500℃~800℃로 열처리를 하였던 바 열처리 온도가 높아질수록 유전상수 값은 증가하였다. 그리고 700℃와 800℃에서 처리된 시료는 절연막으로서 그 특성을 거의 상실하였다.

2. CF₄/CH₄-ICPCVD법에 의한 a-C:F 박막 형성

1) 형성된 Fluorinated Amorphous Carbon(a-C:F) 박막에 대한 FTIR 분석을 통하여 Amorphous band($\sim 738\text{cm}^{-1}$), CF₃ stretching($\sim 960\text{cm}^{-1}$), C-F bonding 모드(1108cm^{-1}), C-C bonding 모드($\sim 1455\text{cm}^{-1}$), 그리고 C-F_x bonding mode를 확인하여 a-C:F 박막내에 CF_x(Fluorocarbon)화합물이 혼재함을 확인하였다. CF₄/CH₄ 유량비가 증가할수록 피크의 강도는 강해진 것으로 보아 F의 양이 증가할수록 amorphous PTFE의 성질과 cross-linked 구조를 더 잘 나타나는 것을 알 수 있었다. 그리고 열처리 한 후에도 피크의 변화가 거의 없어 열적으로도 안정한 것으로 나타났다.

2) 증착된 a-C:F의 XPS C1s spectrum을 분석한 결과 C-C, C-CF, C-F, C-F₂ 결합들이 박막내에 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다.

2) MIS 구조를 형성하여 I-V와 C-V를 측정하였다. CF₄/CH₄의 유량비를 6으로 하여 형성한 박막의 C-V의 특성곡선에서 측정된 정전용량의 최대값은 24 pF이고, 박막의 두께는 7200Å으로서 유전상수는 2.47로 계산되었다. 그리고 dielectric breakdown voltage는 6MV/cm이상이며 누설전류의 밀도는 $8 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$ 로 나타났다.

V. 참고문헌

- M. B. Anand, T. Matsuno, H. Shibata, M. Kakumu, K. Mori, K. Otsuka, M. Takahashi, N. Kaji, M. Kodera, K. Itoh and R. Aoki. "Fully intergrated back end of the line interconnect process for high performance ULSIs" ISMIC. p. 15-21, June 1994
- R. Wall, B. Lowe, M. Phillips. " A low cost 0.7 micron triple level metal interconnect process for advanced BICMOS technology" ISMIC. p. 29-35, June 1994.
- M. Matsuura, Y. Hayashide, H. Kotani and H. Abe "Film Characteristics of APCVD Oxide Using Organic Silicon and Ozone" Japanese Journal of Applied Physics. Vol 7, p 1530-1538, July 1991
- S. Matsuo and M. Kiuchi " Low temperature Chemical Vapor Deposition Method Utilizing an Electron Cyclotron Resonance Plasma" Japanese Journal of Applied Physics. Vol 22, No.4, p L210 - L212, April 1983.
- K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu, and K. Maeda " Low temperature and Atmospheric Pressure CVD Using Polysiloxane, OMCTS, and Ozone" J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.12, p.3727-3730. Dec. 1991.
- V. M. Bermudez " Study of fluorine(XeF_2) adsorption and of oxygen/fluorine coadsorption on silicon using infrared reflection absorptionspectroscopy) J. Vac. Sci. Technol A, Vol.10, No.6, p.3478-3485, 1992.
- T. Homma, Y. Kutsuzawa, K. Kunimune and Y. Murao " Stability of a new polyimide siloxane film as interlayer dielectrics of ULSI multilevel interconnections" Elsevier Sequoia. p.80-85. 1993
- G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava and E. A. Irene " Low temperature growth of silicon dioxide films : A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy" J. Vac. Sci. Technol. B 5(2) p.530-532, Mar/Apr.

1987

- R. P. H. Chang, C. C. Chang, and S. Darack "Fluorine enhanced plasma growth of native layers on silicon" Appl. Phys. Lett. 36(12), p999-1000, June 1980
- K. Machida and H. Oikawa " SiO₂ Planarization Technology with Biasing and Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition for Submicron Interconnections" J.Vac. Sci. Technol. B 4(4) p.818-821. Jul/Aug. 1986
- J. H. Lee, C. H. Han, and C. K. Kim "ECR Plasma Oxidation Effects on Performance and Stability of Polysilicon Thin Film Transistors" IEEE, p.523-526. 1994
- F. Pintchovski "Progression of Multilevel Metallization Beyond 0.35micron Technology"
- G. A. Dixit, M. F. Chisholm, M. KJain, T. Weaver, L. M. Ting, S. Poarch, K. Mizobuchi and R. H. Havemann " A Novel High Pressure Low Temperature Aluminum Plug Technology For Sub-0.5 μ m Contact/Via Geometries"
- R. K. Laxman "Low ϵ Dielectrics : CVD Fluorinated Silicon Dioxides"
- Z. Yuan, C. Fisher, W. J. Schaffer and L. D. Bartholomew " Low-Temperature Atmospheric Pressure CVD of Fluorosilicate Glass Thin Film" ISMIC, p. 152, June. 1995
- A. Verma, T. Guo, B. Cohen, H. Tran, P. Lee, R. Mosely, and B. Nguyen " Process Integration of Low Dielectric Constant Fluorine Doped PECVD Silicon Oxide Thin Films with Interconnect Metallization" ISMIC, p.141-143, June 1995
- A. Tissier, J. Schmitz, H. Banvillet, C. Besset, M. Brenier, V. Cali, B. Descouts, Y. Dodo, F. Dubail, J. Harmant, S. Hubac. L. Liauzu, E.Martinez, P.Meyer, G.Pares, E.Urzi and M.Vernet " Planarization of pre-metal and metallevels for 0.5 μ m and 0.35 μ m logic CMOS Processes" Materials Reserch Society, p. 341-350, 1995.
- C. H. Ting, J. Lue, J. K. Lee, J. Kasthurirangan, C. N. Liao, P. S. Ho " A Strategy to Accelerate the Implementation of Low KId Materials in ULSI

- Interconnections" Materials Research Society, P.351-360,1995.
- D. Wang, K. Pang, A. Khan, S. Schmitz, S. Fisher, J. Foggiato, B. Shin "Current Technology of APCVD TEOS/Ozone Silicon Oxide" ISMIC, P. 135-137, June 1995.
- D. Carl, S. Schuchmann, M. Kilgore, R. Swope, and W. van den Hoke "Comparison of PECVD F-TEOS Films and High Density Plasma SiOF Films" ISMIC. p.97-103, June 1995.
- D. S. Kim, Y. H. Lee, and N. H. Park, "Deposition of thermally stable, low dielectric constant fluorocarbon/SiO₂ composite thin film." Appl. Phys. Lett., 69(18), p 2776 -2778(1996)
- H. Yokomichi, T. Hayashi, and A. Masuda, "Changes in structure and nature of defects by annealing of fluorinated amorphous carbon thin films with low dielectric constant", Appl. Phys. Lett., Vol.72(21), p2704 - 2706(1998)
- K. Endo and T. Tatsumi, Appl. Phys. Lett., 68, 2864(1996)
- K. Endo and T. Tatsumi, J. Appl. Phys., 78, 1370(1995)
- Hongning Yang, Donglas J. Tweet, Yanjun Ma, and Tue Nguyen, Appl. Phys. Lett., Vol. 73, 11, p 1514-1516, 14 September 1998
- Yanjun Ma and Hongning Yang, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 25, p3353-3355, 22 June 1998
- Haruo Yokomichi, Tohru Hayashi, and Atsushi Masuda, Appl. Phys. Lett., Vol.72, No. 21, p2704-2706, 25 May 1998
- K. Kim, D. H. Kwon, G. Nallapati, and G. S. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A 16(3), p1509-1513, May/June 1998
- Kazuhiko Endo, Toru Tatsumi, and Yoshihisa Matsubara, Appl. Phys. Lett. 70(9), p1078-1079, 3 March 1997
- K. Endo, and T. Tatsumi, Appl. Phys. Lett. 68(25), p3656-3658, 17 June 1996