

碩士學位論文

TCPCVD 방법에 의해 형성된 저유전  
상수를 갖는 a-C:F 박막에 대한 연구



濟州大學校 大學院

物理學科

金 兌 彦

2003 年 12 月

# TCPCVD 방법에 의해 형성된 저유전 상수를 갖는 a-C:F 박막에 대한 연구

指導教授 崔 致 圭

金 兌 彦

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



2003 年 12 月

제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

金兌彦의 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

2003 年 12 月

# A Study for Properties of a-C:F Thin Film with Low-κ Formed by TCPCVD Method

Tae-Un Kim

(Supervised by Professor Chi-Kyu Choi)

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

2003. 12.

This thesis has been examined and approved.

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

.....  
Date

Department of Physics  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

SUMMARY .....	I
I. 서론 .....	1
II. 이론 .....	3
1. 절연막의 전기적 특성에 관한 이론 .....	3
III. 실험 및 방법 .....	11
1. TCPCVD 장치구성과 박막형성 .....	11
2. 박막의 특성 분석 .....	14
1) FTIR 분석 .....	14
2) Ellipsometry 측정 .....	14
3) 전기적 특성 분석 .....	14
IV. 결과 및 고찰 .....	15
1. a-C:F 박막의 결합구조 분석 .....	15
2. 굴절율과 두께 분석 .....	28
3. MIS 구조에서의 유전상수와 누설전류 분석 .....	32
V. 결론 .....	36
참 고 문 헌 .....	37

## SUMMARY

Fluorinated amorphous carbon thin films were deposited on a p-type Si(100) substrate by using a transformer coupled plasma chemical vapor deposition (TCPCVD) system with a mixture of carbon tetrafluoride ( $\text{CF}_4$ ) and methane ( $\text{CH}_4$ ) gases. Fourier transform infrared spectra showed that a-C:F film had C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, C-H, C=C and C=CF<sub>2</sub> bonds. The C-H and C-F bonds induced a re-arrangement of the chemical bonds with C-F<sub>2</sub>, as the fluorine content was increased. The C-F<sub>2</sub> bond of samples is found to be increased as a function of annealing temperature and rf power. The thickness of a-C:F films increased as  $[\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{CH}_4)]$  flow rate ratio increase, but the thickness decreased abruptly at  $[\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{CH}_4)]$  flow rate ratio of 83 %, when rf power is 500 W. Therefore we can infer that the optimum condition of a-C:F film prepared with  $[\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{CH}_4)]$  by TCPCVD method is the flow rate ratio of 83 % and rf power of 500 W. The dielectric constant of a-C:F film decreased greatly due to the reduction of C-F bond to C-F<sub>2</sub> and C-F<sub>3</sub> bonds as a function of  $[\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{CH}_4)]$  flow rate ratio increase. Therefore, the reduction of the dielectric constant can be obtained by varying the C-F<sub>x</sub> bonding configuration as well as by incorporating fluorine atoms in the thin film. The lowest relative dielectric constant of as-deposited film with a  $[\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{CH}_4)]$  flow rate ratio of 83 % was about 2.5, but the dielectric constant of the sample annealed at 400°C was about 2.8. Dielectric breakdown was not observed up to 6 MV/cm.

## I. 서론

초고집적 (ULSI: ultralarge scale integration) 소자는 패턴의 미세화, 집적도 증가, 고속화, 그리고 미세화됨에 따라 배선간격이  $0.13 \mu\text{m}$  이하로 감소되고 있다. 현재 사용되고 있는  $\text{SiO}_2$  층간 절연막을 사용하는 경우, 기생정전용량의 발생에 의하여 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  $\text{SiO}_2$  층간 절연막을 유전상수가 3.0 이하인 저유전 물질로 대체하는 것이다. 기존의 층간 절연 물질인  $\text{SiO}_2$ 는 박막의 평탄화 특성이 뛰어나지만 단차 피복성이 나쁘고, 3.9~4.2 정도의 높은 유전상수를 갖고 있어서 소자의 고집적화와 고속화 등의 조건을 충족시키기엔 부족하다. 따라서 유전상수가 3.0 이하인 층간 절연 물질에 대한 많은 연구가 절실히 요구되고 있다(양 2000, 강 2002). 이러한 저유전 박막에는 XLK, SiLK, 다공성 SiLF, SiOF, nano-pore 구조를 갖는 SiOC(-H), 그리고 fluorinated amorphous carbon (a-C:F) 박막 등이 있다. 이 중에서 저유전상수( $\leq 2.4$ ), 강한 접착력, 열적 안정성( $>400^\circ\text{C}$ ), 전기적, 화학적 그리고 기계적 특성이 우수한 a-C:F 박막이 최근 Cu/Low- $\kappa$  소자의 층간절연물질로 대두되고 있다. a-C:F 박막은 탄화 불소 고분자로 결합하여 PTFE(polytetrafluoro ethylene) 구조로 2.0 정도의 저유전상수와 CMP 공정에서 기계적 특성이 우수하고, 내열성도  $400^\circ\text{C}$  이상으로 열적 특성과 낮은 OH 흡수로 가장 우수한 절연막으로 대두되고 있다. 왜냐하면 F 원자는 높은 전기음성도(4.2)와 낮은 분극률(0.557)을 갖고 있기 때문에 C-F<sub>2</sub> 결합이 쉽게 이루어진다. a-C:F 박막은 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 및 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 등의 불소화합물을 CH<sub>4</sub> 가스와 혼합하여 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법으로 형성되고 있다(강 2001). PECVD 방법에는 CCP(capacitively coupled plasma), ICP(inductively coupled plasma), TCP(transformer coupled plasma), Helicon Plasma 등의 플라즈마-원을 사용하고 있다. 이러한 플라즈마-원 중에서 TCP-원을 사용하면  $10^{11} \text{cm}^{-3}$  이상의 고밀도 플라즈마를 얻을 수 있고, precursor를 충분히 해리시켜서 박막 형성에 필요한 radical을 생성시킬 수 있으므로 증착된 박막은 crosslink 구조와 치밀한 박막형성이 가능하다.

본 연구에서는  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CF}_4$ 를 precursor로 사용하여 TCPCVD 방법으로 a-C:F 박막을 형성하였다. 형성된 a-C:F 박막의 결합구조는 FTIR(Fourier transform infrared)을 이용하여 분석하였고, 굴절율과 증착율은 ellipsometry로 조사하였다. 전기적 특성은 MIS(Al/a-C:F/p-Si(100)) 구조에서 I-V, C-V를 이용하여 유전상수, 누설전류, 그리고 절연막 파괴전압등을 조사하였다.



## II. 이론

### 1. 절연막의 전기적 특성에 관한 이론

금속-진공 계에서 금속 표면으로부터  $x$ 거리만큼 떨어진 거리에 위치한 전하  $-q$ 를 갖는 전하입자는 같은 전하량의 영상전하  $+q$ 가 마치  $-x$ 에 위치해 있는 것 같이 행동하도록 유도한다. 따라서 이들 전하와 양전하 사이에는 그림 1과 같이 image-force라는 친화력이 존재하게 된다. 이들 전하 사이에 작용되는 힘은 Coulomb 정전기력으로서 다음과 같이 표현된다.


$$F = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0(2x)^2} = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0x^2} \quad (1)$$

여기서  $\epsilon_0$ 는 진공 중의 유전율이다. 전자를 무한대의 공간에서  $x$ 의 지점으로 이동시키는데 필요한 일  $W$ 는 다음과 같다.

$$W(x) = \int_{\infty}^x F dx = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0x} \quad (2)$$

외부에서 전계  $E_{ext}$ 가 인가될 때 전체 포텐셜 에너지를 거리의 함수로 나타내면

$$PE(x) = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0x} + qE_{ext}x \quad (3)$$

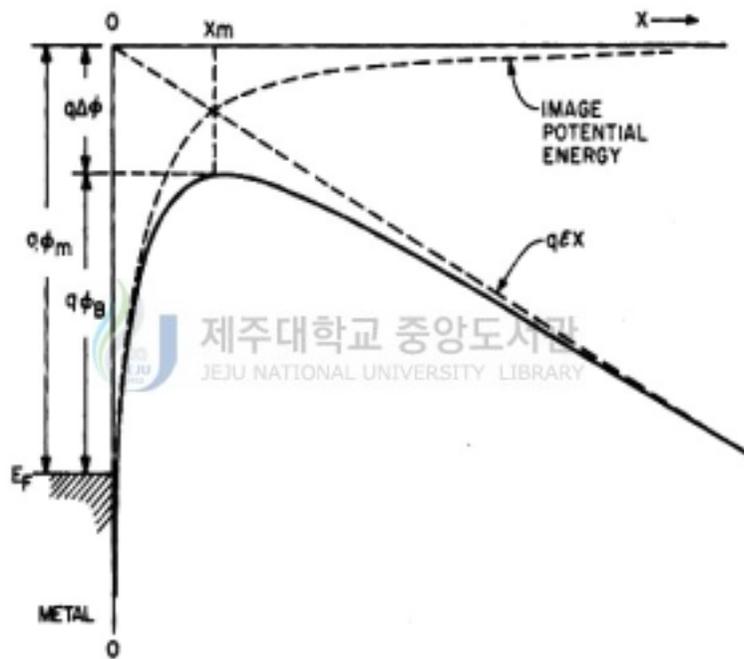


Fig. 1. Energy diagram between the surface of metal and vacuum.

이다. 이때 Schottky 장벽 저하(barrier lowering)  $\Delta\phi$ 와 최대장벽위치  $x_m$ 은

$$\frac{d[PE(x)]}{dx} = 0 \text{의 조건으로부터 } x_m \text{을 구하면,}$$

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_0 E_{ext}}} \quad (4)$$

이고,  $\Delta\phi$ 를 구하면,

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE_{ext}}{4\pi\epsilon_0}} \quad (5)$$

가 된다. 그러므로 이 식으로부터 높은 전계에서 Schottky 장벽이 낮아져 열이온 방출을 하기 위한 금속의 유효 일함수는 낮아진다. 위에서 구한 Schottky 장벽저하는 금속-반도체 계에 적용하면 금속-반도체 계면에서의 전계  $E_{ext}$ 를  $E_{max}$ 로 바꾸고 진공에서의 유전율  $\epsilon_0$ 는 반도체에서의 유전율  $\epsilon_s$ 로 대치하면  $\Delta\phi$ 는 다음과 같이 나타낼수 있다.

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE_{max}}{4\pi\epsilon_s}} \quad (6)$$

Bethe(Sze 1981)에 의해 제시된 열이온 방출 이론은 장벽 높이  $q\phi_B$ 가  $kT$ 보다 훨씬 크고 계면에서 열적 평형 상태가 존재한다는 가정하에서 시작한다. 유전체에서 금속으로 흐르는 전류밀도  $J$ 는 다음과 같이 포텐셜 장벽을 넘을 수 있을 만큼의 에너지를 갖고  $x$  방향으로 전송되는 전자의 농도에 의해 구해진다. 즉,

$$J = \int_{E_F + q\phi_B}^{\infty} qv_x dn \quad (7)$$

이다. 여기서,  $E_F + q\phi_B$ 는 유전체에서 금속쪽으로 전자가 열이온 방출하기 위해 갖게 되는 최소 에너지이며,  $v_x$ 는 전자의 전송 방향에 대한 운반자 속도이다. 그리고  $dn$ 은 전자농도이다. 증가한 에너지 범위에서의  $dn$ 은

$$\begin{aligned} dn &= N(E)F(E)dE \\ &= \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E-E_c} \exp\left[-\frac{E-E_c+qV_n}{kT}\right] dE \end{aligned} \quad (8)$$

이다. 여기서  $N(E)$ 와  $F(E)$ 는 각각 전도대 내에서의 상태밀도와 분포함수이고,  $m^*$ 은 전자의 유효질량이다. 그리고  $qV_n = E_c - E_F$ 이다. 여기서  $E_c$ 와  $E_F$ 는 각각 전도대 에너지와 페르미 에너지이다.

만일 전도대위의 모든 전자에너지가 운동에너지라 하면

$$E - E_c = \frac{1}{2} m^* v^2 \quad (9a)$$

$$dE = m^* v dv \quad (9b)$$

$$\sqrt{E - E_c} = v \sqrt{m^*/2} \quad (9c)$$

로 표현되어지고, 식 (9)을 식 (8)에 대입하면 다음과 같다.

$$dn = 2 \left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{qV_n}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2kT}\right) (4\pi v^2 dv) \quad (10)$$

만일 전자속력  $v$ 를  $x$ 축에 따라 전송되는 것을 고려하기위해 직각좌표성분으로 나타내면 다음과 같다.

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (11)$$

$4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ 로 치환하고 식 (9), 식 (10) 그리고 식 (11)로부터

$$\begin{aligned}
 J &= 2q \left( \frac{m^*}{h} \right)^3 \exp(-qV_n/kT) \\
 &\int_{v_{0x}}^{\infty} v_x \exp(-m^* v_x^2/2kT) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-m^* v_y^2/2kT) dv_y \\
 &\times \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-m^* v_z^2/2kT) dv_z \\
 &= \left( \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp(-qV_n/kT) \exp\left(-\frac{m^* v_{0x}^2}{2kT}\right)
 \end{aligned} \tag{12}$$

를 얻을 수 있다.  $v_{0x}$ 를 장벽을 오르기 위한 최저 속도라고 하면

$$\frac{1}{2} m^* v_{0x}^2 = q(V_{bi} - V) \tag{13}$$

와 같이 주어지며, 여기서  $V_{bi}$ 는 확산전위이다. 식 (13)를 식 (12)에 대입하면

$$\begin{aligned}
 J &= \left( \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left[-\frac{q(V_n + V_{bi})}{kT}\right] \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \\
 &= A_R T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)
 \end{aligned} \tag{14}$$

을 얻을 수 있다. 여기서 장벽높이  $\phi_B = V_n + V_{bi}$ 이다. 식 (14)를 이용한 열이온 방출

에 의한 전류밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다. ( $V = \Delta\phi$ )

$$J = A_R T^2 \exp\left[\frac{-q(\phi_B - \Delta\phi)}{kT}\right] \tag{15}$$

이 식에서 Schottky 현상에 의한 포화전류밀도  $J_s$ 는 다음과 같다(Sze 1981).

$$J_s = A_R T^2 \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE_{\max}/4\pi\epsilon_0\epsilon_s})}{kT} \right] \quad (16)$$

여기서  $A_R = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$ 을 나타내며, 열이온 방출에 의한 유효 Richardson 상수이다.

또한  $m^*$ 은 유효질량이고,  $h$ 는 Plank 상수,  $\phi_B$ ,  $T$ ,  $q$ ,  $E$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_s$ ,  $k$ 는 각각 장벽높이, 절대온도, 전하, 전기장, 자유공간에서의 유전율, 유전상수 그리고 볼츠만 상수이다. 식 (16)을 다시 쓰면,

$$\frac{J_s}{A_R T^2} = \exp \left[ \frac{q}{kT} \sqrt{\frac{qE_{\max}}{4\pi\epsilon_s}} - \frac{q\phi_B}{kT} \right] \quad (17)$$

이 된다. 여기서  $j = J_s/A_R T^2$ 로 놓고 양변에 자연대수를 취하면

$$\ln j = \frac{q}{kT} \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_s}} \sqrt{E_{\max}} - \frac{q\phi_B}{kT} \quad (18)$$

이 된다. 식 (18)에서

$$B = \frac{q}{kT} \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_s}} \quad , \quad A = -\frac{q\phi_B}{kT} \quad (19)$$

으로 놓고 식 (18)를 다시 표현하면

$$\ln j = B\sqrt{E_{\max}} + A \quad (20)$$

이 된다. 여기서  $E = \frac{V}{d}$  이다.  $\sqrt{E} - \ln J$  곡선에서 super-linear한 영역을 선택하면

$$B = \frac{\ln(J_1) - \ln(J_2)}{\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2}} \quad (21)$$

으로 표현할 수 있으며, 식 (19)과 식 (21)로부터 정리하면

$$\frac{q}{kT} \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_s}} = \frac{\ln(J_1) - \ln(J_2)}{\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2}} \quad (22)$$

이 된다. 따라서, 식 (22)을  $\epsilon_s$ 로 표현하면

$$\epsilon_s = \frac{q^3}{4\pi} \left( \frac{1}{kT} \right)^2 \left[ \frac{\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2}}{\ln(J_1) - \ln(J_2)} \right]^2 \quad (23)$$

이 된다. 절연체에 대한 유전상수는  $\epsilon_s = \epsilon_{rs} \epsilon_0$  으로 표현할 수 있으므로 Schottky 방출에 대한 유전상수는

$$\epsilon_{rs} = \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{kT} \right)^2 \left[ \frac{\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2}}{\ln(J_1) - \ln(J_2)} \right]^2 \quad (24)$$

이 된다.

Frenkel-Poole 방출에 의한 전도현상에서 전류의 특성은 높은 인가전계와 높은 온도 상태에서 뚜렷하게 나타난다. Frenkel-Poole 방출은 절연막 내에 포획된 전자들이 인가전계에 의해 절연막의 전도대로 열적으로 여기됨으로 발생한다. Coulomb 포텐셜을 갖는 포획상태의 개념에서는 Frenkel-Poole 표현식은 Schottky 방출의 표현식과 실제로 같다. 그러나 Frenkel-Poole 방출에서 장벽 높이는 포획 포텐셜 우물의 길이가 되

며, 포획된 전자가 여기된 후 생성되는 양전하로 인해서 장벽 높이가 낮추어진다. 식 (6)에서 Schottky 장벽저하를 유전체-반도체에 적용하면  $\Delta\phi$ 는 다음과 같다.

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE_{\max}}{\pi\epsilon_0\epsilon_s}} \quad (25)$$

여기서,  $\epsilon_s$ 은 반도체의 유전율이다. 식 (16)을 얻은 과정과 유사하게 열이온 방출에 의한 전류밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_f \simeq A_R T^2 \exp\left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE_{\max}/\pi\epsilon_0\epsilon_s})}{kT}\right] \quad (26)$$

여기서,  $J_f$ 는 Frenkel-Poole 방출에 의한 전류밀도이다. 위에서 Schottky 방출에 의한 유전상수 구하는 계산인 식 (16)에서 식 (24)을 얻은 과정과 유사하게 Frenkel-Poole 방출에 대한 유전상수를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\epsilon_{rf} = \frac{q^3}{\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \left[\frac{\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2}}{\ln(J'_1) - \ln(J'_2)}\right]^2 \quad (27)$$

따라서

$$\epsilon_{rf} \simeq 4\epsilon_{rs} \quad (28)$$

의 관계식이 성립한다. 여기서  $\epsilon_{rf}$ 와  $\epsilon_{rs}$ 는 각각 Schottky와 Frenkel-Poole 메커니즘에 의해 주어지는 유전상수이다.

### III. 실험 및 방법

#### 1. TCP-CVD 장치구성과 박막형성

a-C:F 박막형성에 사용한 TCPCVD 장치는 그림 2에서 보여주는 것과 같이 반응로, 안테나, rf 전원으로 구성된 반응부와 Dry/Booster 펌프로 구성된 진공 배기부 그리고 반응가스를 주입시켜주는 가스 주입부로 되어있다. 가스의 유량조절은 MFC(mass flow controller)로 제어하도록 하였고, 유량에 따른 진공도는 throttling valve에 의하여 자동으로 제어토록 하였다. 진공도 측정은 baratron 게이지로 측정하였다. 반응로 위쪽의 상관은 직경 200 mm, 두께 10 mm의 파이렉스 유리를 사용하였다. 반응로는 직경 300 mm, 높이 200 mm이다. 13.56 MHz 주파수를 갖는 rf power는 최대 1.2 kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 장치를 사용하였다. 진공배기 장치로는 드라이펌프를 이용하여 초기 진공도를  $\sim 10^{-4}$  Torr가 되도록 하였다. 사용된 안테나는 1/4 inch 구리 튜브로 사용하였고, 가스는 기관에서 약 7 cm 떨어진 showerhead를 통해 분사되도록 하였다. rf power는 CF<sub>4</sub>와 CH<sub>4</sub> 가스가 충분히 해리될 수 있는 300 W에서 식각현상이 일어나기 전 500 W까지 변화하면서 실험을 하였다. rf의 반사파는 각 출력에서 가변 용량기들을 변화시키면서 조절하였는데 각 출력에 대해 반사파가 5 %이내에 들도록 임피던스를 맞추어 가면서 실험을 하였다. a-C:F 박막은 CH<sub>4</sub>와 CF<sub>4</sub> 가스를 사용하여 형성하였다. 이때 반응로에 주입되는 CH<sub>4</sub>와 CF<sub>4</sub> 가스의 총 유량은 60 sccm으로 유지하였다. 반응로에 주입된 유량비 R(%)=[CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)]×100는 50 %, 58 %, 67 %, 75 % 그리고 83 %로 하였고, 이때의 반응로의 진공도는 100 mTorr로 고정하였다. 유량비에 따른 a-C:F 박막의 결합구조를 조사하기 위하여 rf power는 500 W 그리고 증착시간은 5 분 동안 하였으며, 기관의 온도는 실온으로 하였다. 열처리 특성을 조사하기 위하여 실온에서 형성된 a-C:F 박막을 Ar 분위기에서 100~400℃까지 30분 동안 in-situ 열처리 하였다. 또한 rf power에 따른 a-C:F 박막의 특성을 조사하기 위하여 rf power는 300 W, 400 W 그리고 500 W로 하였다.

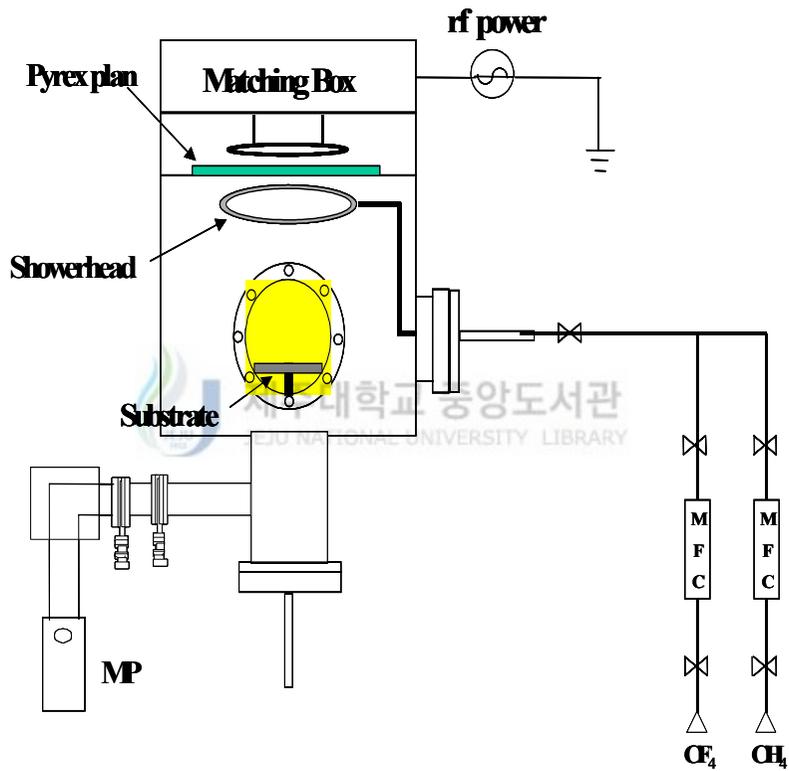


Fig. 2. The schematic diagram of the TCPCVD system.

Table 1. A formation condition of the a-C:F thin films by TCPCVD method.

Antenna Structure	1 turn
RF power	300~500 W, 13.56 MHz
Total flow rate	60 sccm
CH <sub>4</sub> gas flow rate	0~30 sccm
CF <sub>4</sub> gas flow rate	30~60 sccm
Initial pressure	$\sim 10^{-4}$ Torr
Working pressure	100 mTorr
Deposition time	5 min
Substrate Temperature	Room Temperature
Wafer	p-type Si(100)

## 2. 박막의 특성 분석

### 1) FTIR 분석

유량비와 rf power별로 형성된 a-C:F 박막에서 C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, C=C 그리고 C=CF<sub>2</sub> 등의 결합구조 변화는 FTIR로 조사하였고, F 농도에 따른 peak의 위치와 박막 내부에 존재하는 bonding mode 변화 및 결합상태는 500~2000 (cm<sup>-1</sup>)의 wavenumber 영역에서의 스펙트럼을 가우시안 분포로 피이크 fitting하여 조사하였다. CF<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>의 유량비와 rf power 변화에 따른 C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub> 그리고 C=C 등의 bond 구조는 상대적 피이크 면적비로 조사하였다.

### 2) Ellipsometry 측정

Ellipsometry를 이용하여 5×5 cm의 웨이퍼에 형성된 박막을 9개의 point를 선택하여 그 박막의 두께와 굴절율을 각각 측정하였다. Ellipsometry로 측정한 두께의 신뢰성을 얻기 위해서  $\pi$ -step으로 측정한 결과와 비교하였다.



### 3) 전기적 특성 분석

형성된 a-C:F 박막의 유전상수와 누설전류 그리고 절연막 파괴전압등을 조사하기 위해서 각각 C-V와 I-V 측정장치를 이용하여 측정하였다. 형성된 박막의 전기적 특성은 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor)구조를 이용하여 조사하였으며 이 구조에서의 전극은 알루미늄(Al)으로 진공증착 하였으며 Al 전극의 지름은 250  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 750  $\mu\text{m}$  인 dot 마스크를 이용하여 2000 Å 정도의 두께로 증착하였다. 증착한 후 상부전극의 안정화를 위해 Ar 가스 분위기에서 200°C로 10분간 열처리하였다. 유량비와 rf power 변화에 의해 증착한 박막의 유전상수는 C-V 특성곡선으로부터 최대 정전용량을 측정하여 조사하였다. 여기서 인가전압은 -80 V에서 +80 V까지 변화시켰다. 그리고 누설전류와 절연막의 파괴전압은 I-V 특성곡선으로부터 조사하였다. 이때 인가전압은 -80 V에서 100 V까지 변화시켰다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. a-C:F 박막의 결합구조 분석

그림 3은  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비에 따라 실온에서 500 W의 rf 전원을 인가하여 5 분동안 증착하여 형성된 a-C:F 박막의 bonding 구조를 나타낸 FTIR 스펙트럼이다. 나타난 흡수 스펙트럼은 유량비에 관계없이 C-F stretch ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ), C-F<sub>2</sub> symmetric stretch ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ), C-F<sub>3</sub> ( $1290\text{ cm}^{-1}$ ), C-H bond ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ), C-F<sub>2</sub> asymmetric stretch ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ), C=C ( $1608\text{ cm}^{-1}$ ), 그리고 C=CF<sub>2</sub> ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) 근처에서 bond의 피이크들이 나타났다. 이것은 형성된 a-C:F 박막내에 여러 종류의 bond들이 결합된 복합 구조를 이루고 있음을 의미한다. CF<sub>4</sub> 유량이 증가할수록 C=C, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, C=CF<sub>2</sub> bond의 피이크 세기가 증가하는데 이는 형성된 박막의 cross-linked한 bond를 갖는 구조가 감소하는 것을 보여주고 있다. 일반적으로 a-C:F 박막은 C-F, C-F<sub>2</sub>, 그리고 C-F<sub>3</sub> bond로 구성되어 있다. 따라서  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비에 따른 결합구조를 조사하기 위해서 그림 3의  $1020\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1500\text{ cm}^{-1}$  wavenumber 영역의 피이크를 가우시안 분포로 peak fitting 한 것이 그림 4, 5, 6, 7, 그리고 8과 같다. 유량비에 관계없이 형성된 a-C:F 박막은 C-F, C-F<sub>2</sub> 그리고 C-F<sub>3</sub> bond로 결합되어 있음을 알 수 있으며  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비가 증가할수록 a-C:F 박막은 F-과다 C-F<sub>x</sub> 결합구조로 형성됨을 보여준다. 그림 4, 5, 6, 7 그리고 8에서 C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub> 그리고 C=C bond 피이크에 대한 상대적 면적비를 나타낸 것이 그림 9와 같다. C-F bond의 상대적 면적비는  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$ 의 유량비가 58 %인 박막에서 26.5 %이었으나 83 %인 박막에서는 8.5 %로 감소하였다. C-F<sub>2</sub> bond의 상대적 면적비는 50 %인 박막에서는 42.9 %이었고, 58 %인 박막에서는 21.7 %로 감소하다가 83 %인 박막에서는 39.2 %로 다시 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그리고 C=C bond의 상대적 면적비는 50 %인 박막에서 26.9 %에서 83 %인 박막에서는 36.8 %로 CF<sub>4</sub>의 유량이 증가할수록 면적비가 증가하였다. 이는 CF<sub>4</sub>의 유량이 증가할수록 C-F<sub>2</sub> bond와 C=C bond는 증가하였다. 이상의 결과로부터

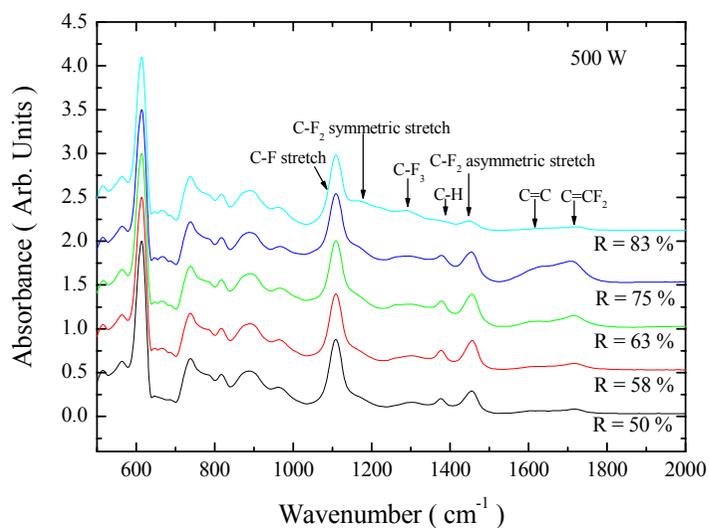


Fig. 3. The FTIR spectra of the as-deposited films prepared with different  $[\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{CH}_4)]$  flow rate ratios.

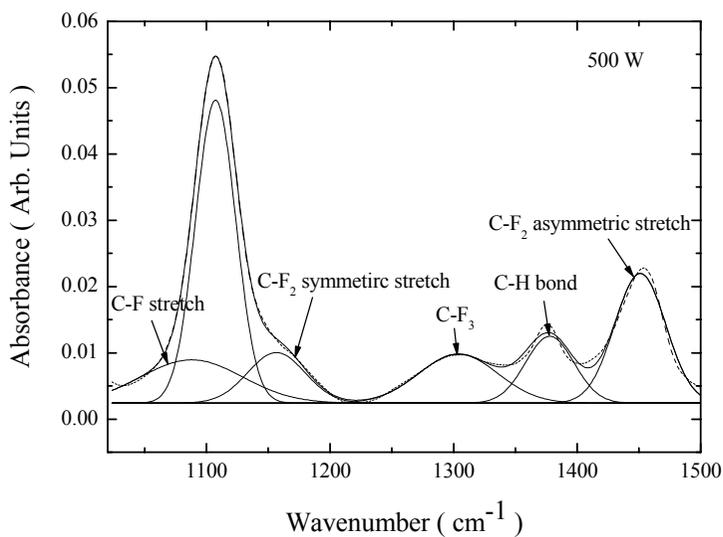


Fig. 4. Deconvoluted spectrum of the sample with flow rate ratio of R=50 %.

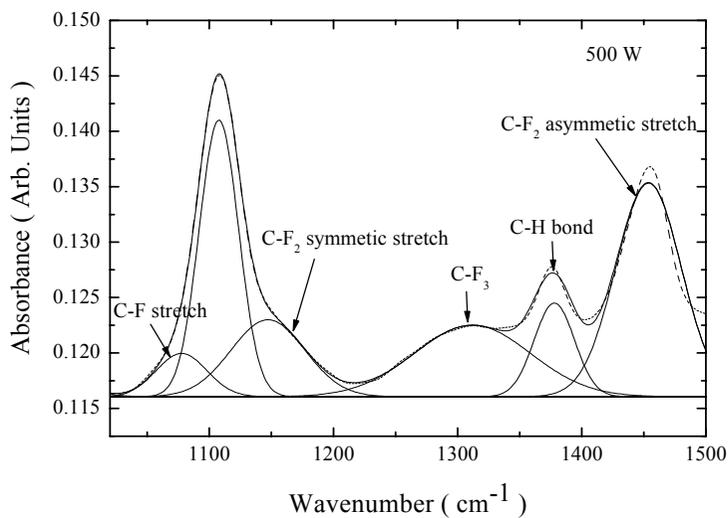


Fig. 5. Deconvoluted spectrum of the sample with flow rate ratio of R=58%.

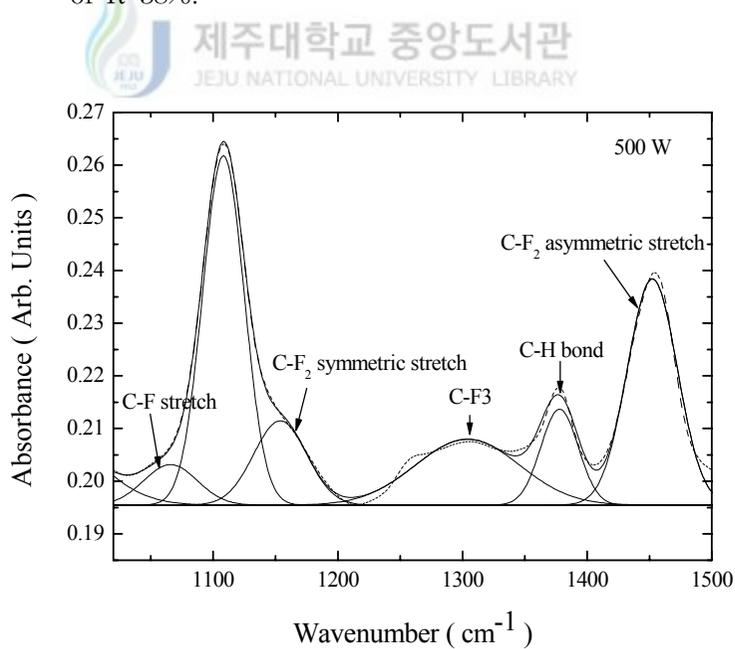


Fig. 6. Deconvoluted spectrum of the sample with flow rate ratio of R=63 %.

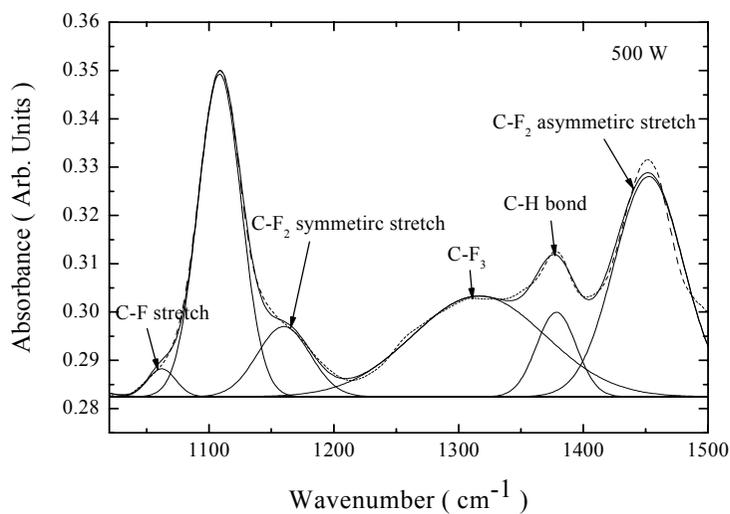


Fig. 7. Deconvoluted spectrum of the sample with flow rate ratio of R=75 %.

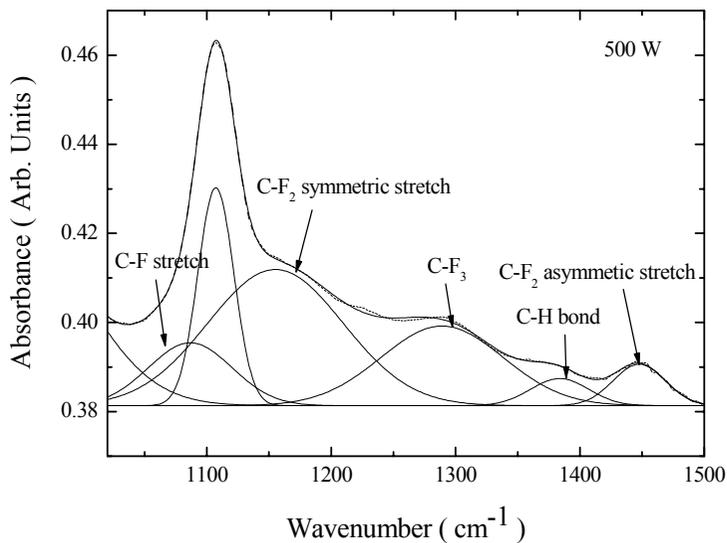


Fig. 8. Deconvoluted spectrum of the sample with flow rate ratio of R=83 %.

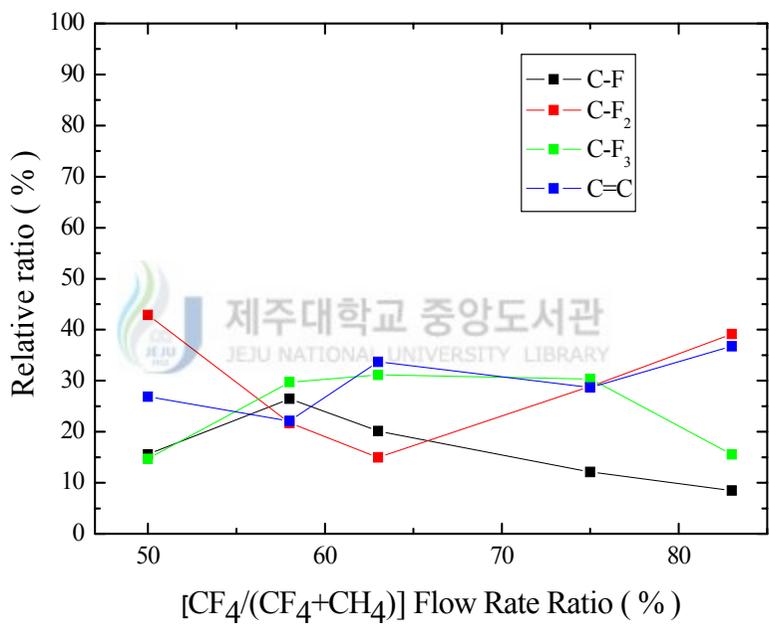


Fig. 9. Relative integrated absorption area of the C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, and C=C bonds for the fitted peaks from Fig. 3 as function of the [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] flow rate ratio.

a-C:F 박막-은 CF<sub>4</sub>의 유량이 증가함에 따라 C-C bond에서 C-F<sub>2</sub> bond로 구조가 변화됨을 알 수 있다. 박막 내에 F 원소가 증가할 경우 C-C bond와 C-F bond 구조는 감소되고 C-F<sub>2</sub> bond는 증가한다. 왜냐하면 높은 CF<sub>4</sub>의 유량이 주입될 경우 F 이온들이 cross-linked한 C-C bond를 끊어주며 C-C bond의 농도는 C-F<sub>2</sub> bond 생성에 의하여 감소하기 때문이다(Kang 2002).

그림 10은 [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] 유량비를 83 %, rf power를 300 W, 400 W 그리고 500 W로 5분동안 실온에서 증착한 a-C:F 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 나타난 흡수 스펙트럼은 rf power에 관계없이 C-F stretch (1070 cm<sup>-1</sup>), C-F<sub>2</sub> symmetric stretch (1147 cm<sup>-1</sup>), C-F<sub>3</sub> (1289 cm<sup>-1</sup>), C-H bond (1380 cm<sup>-1</sup>), C-F<sub>2</sub> asymmetric stretch (1449 cm<sup>-1</sup>), C=C (1605 cm<sup>-1</sup>) 그리고 C=CF<sub>2</sub> (1723 cm<sup>-1</sup>) 근처에서 bond의 피크들이 나타났다. rf power가 증가할수록 C-H 피크의 강도는 감소하였고, C-F<sub>3</sub> 피크의 강도는 증가하였다. 1605 cm<sup>-1</sup>와 1723 cm<sup>-1</sup> wavenumber 영역에서 C=C와 C=CF<sub>2</sub> 피크가 중첩되어 broad하게 나타났다. rf power에 따라 C-F, C-F<sub>2</sub>, 그리고 C-F<sub>3</sub> bond의 결합과 a-C:F 박막내의 분포상태를 분석하기 위하여 나타낸 것이 그림 11, 12, 그리고 13이다. rf power가 증가할수록 C-F, C-F<sub>2</sub>, 그리고 C-F<sub>3</sub> bond는 높은 wavenumber 영역으로 편이됨을 보여준다. 이 결과는 CH<sub>4</sub>와 CF<sub>4</sub> precursor가 충분히 해리되어 플라즈마 밀도가 증가되어 다량의 F radical들이 (C-F<sub>2</sub>)<sub>x</sub> 결합으로 반응함을 의미한다.

그림 14는 그림 10의 FTIR 스펙트럼을 가우시안 peak fitting 결과로부터 rf power에 따른 C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, C=C bond 구조의 상대적 면적비를 나타낸 것이다. C-F<sub>2</sub> bond의 면적비는 rf power가 300 W인 박막에서 24.9 %이었고 500 W인 박막에서는 55.9 %로 증가하였다. C-F bond와 C-F<sub>3</sub> bond의 면적비는 rf power에 따라 거의 일정한 경향이 보여졌다. C=C bond의 면적비는 300 W인 박막에서 30.4 %이었고 500 W인 박막에서는 16.3 %로 감소하였다. 이것은 CF<sub>4</sub>의 해리가 500 W에서 더 잘 되어 C-F<sub>2</sub> bond가 증가한 것으로 여겨진다. 이상의 결과로부터 rf power가 증가할수록 cross-linked한 C-C bond의 농도는 감소하고, C-F<sub>x</sub> bond의 농도는 증가함을 알 수가 있다.

그림 15는 그림 3과 그림 10의 결과에 따라 rf power를 500 W로 하고 [CF<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>]의 유량비 83 %로 주입했을 때 형성된 a-C:F 박막을 Ar 분위기하에서 100°C에서 400°C까지 30분동안 in-situ 열처리 한 FTIR 스펙트럼이다. 나타난 흡수 스펙트럼은 열처리 온도에 관계없이 C-F stretch (1100 cm<sup>-1</sup>), C-F<sub>2</sub> symmetric stretch (1160

$\text{cm}^{-1}$ ), C-F<sub>3</sub> (1292  $\text{cm}^{-1}$ ), C-H bond (1383  $\text{cm}^{-1}$ ), C-F<sub>2</sub> asymmetric stretch (1448  $\text{cm}^{-1}$ ), C=C (1600  $\text{cm}^{-1}$ ), 그리고 C=CF<sub>2</sub> (1727  $\text{cm}^{-1}$ ) 근처에서 bond의 피이크들이 나타났다. 이것은 실온에서 형성된 a-C:F 박막과 비슷한 bonding 구조를 이루고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가할수록 각각의 피이크의 세기는 소폭으로 감소한 것으로 보아 증착된 이 a-C:F 박막은 열에도 매우 안정한 것으로 보여진다. 그림 16, 17, 18, 그리고 19는 그림 15에서 wavenumber 1020  $\text{cm}^{-1}$ 에서 1500  $\text{cm}^{-1}$  영역의 피이크를 가우시안 분포로 peak fitting 한 것이다. C-F, C-F<sub>2</sub>, 그리고 C-F<sub>3</sub> bond의 피이크는 열처리 온도에 관계없이 동일한 wavenumber에서 나타났다. 이결과는 C-F, C-F<sub>2</sub>, 그리고 C-F<sub>3</sub> bond가 열처리하는 동안 bond 구조가 변화하지 않았기 때문이다. 그리고 본실험에서 형성된 a-C:F 박막은 ICPCVD 방법에서 제작된 박막보다 열적 안정성이 있음을 나타낸다.

그림 20은 그림 15의 FTIR 스펙트럼 결과로부터 열처리에 따른 C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub> 그리고 C=C bond 구조의 상대적 면적비를 나타낸 것이다. 그림 20에서 나타난 것과 같이 C-F<sub>2</sub> bond의 상대적 면적비는 C-F, C-F<sub>3</sub> 그리고 C=C bond 보다 높으며 온도에 따라 거의 일정하였으나 200°C에서는 40.6 %로 감소하다가 다시 증가하는 것을 볼 수가 있었다. C=C bond의 상대적 면적비는 13.8 %로 비교적 낮게 나타났으나 400°C에서 31.4 %로 증가하였다. 이것은 C-F, C-F<sub>3</sub> bond가 감소함에 따라 증가한 것으로 보여지며 F 원자가 빠져나감에 따라 유전상수가 낮아지게 되는 원인이다.

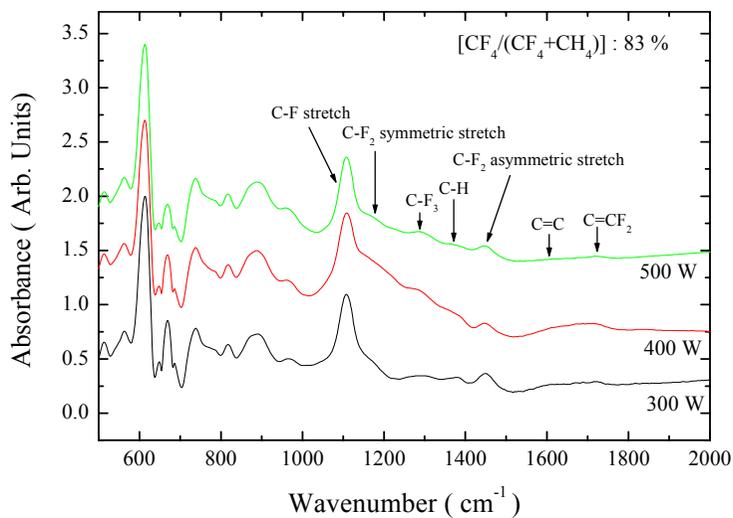


Fig. 10. The FTIR spectra of the as-deposited films prepared with different rf power.

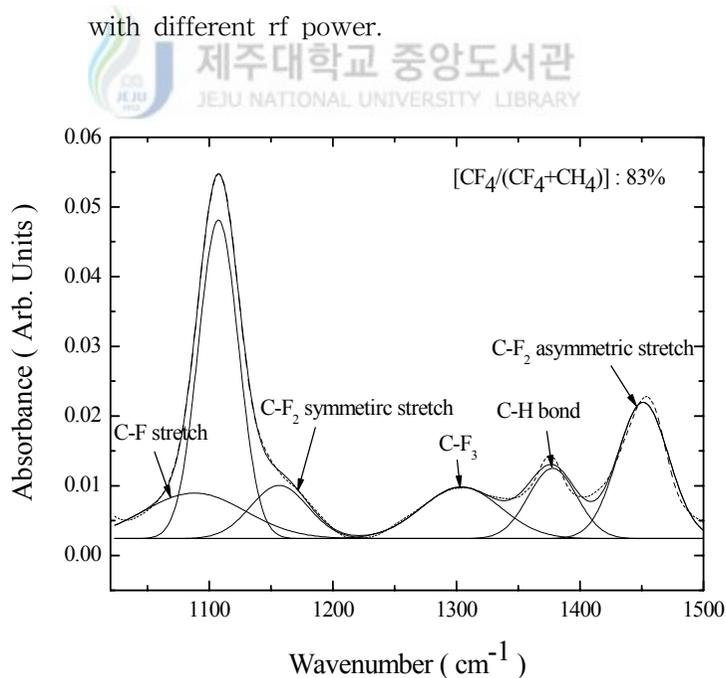


Fig. 11. Deconvoluted spectrum of the sample with rf power of 300 W.

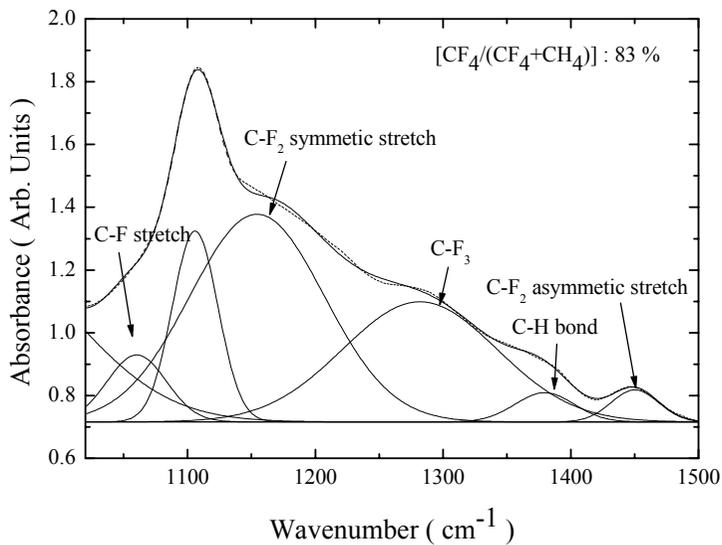


Fig. 12. Deconvoluted spectrum of the sample with rf power of 400 W.

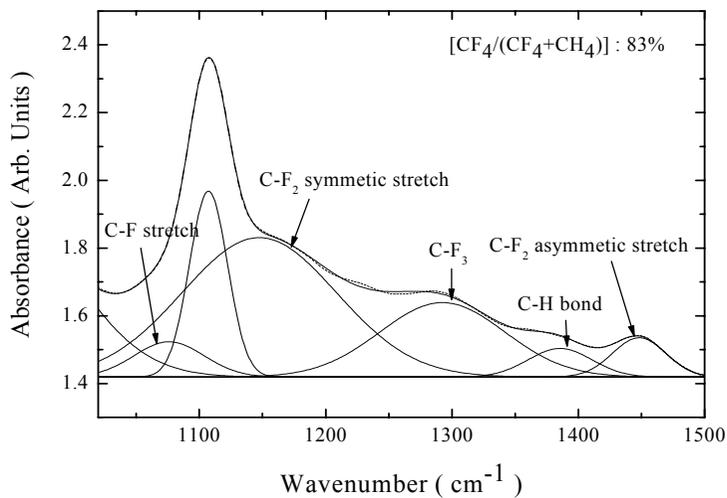


Fig. 13. Deconvoluted spectrum of the sample with rf power of 500 W.

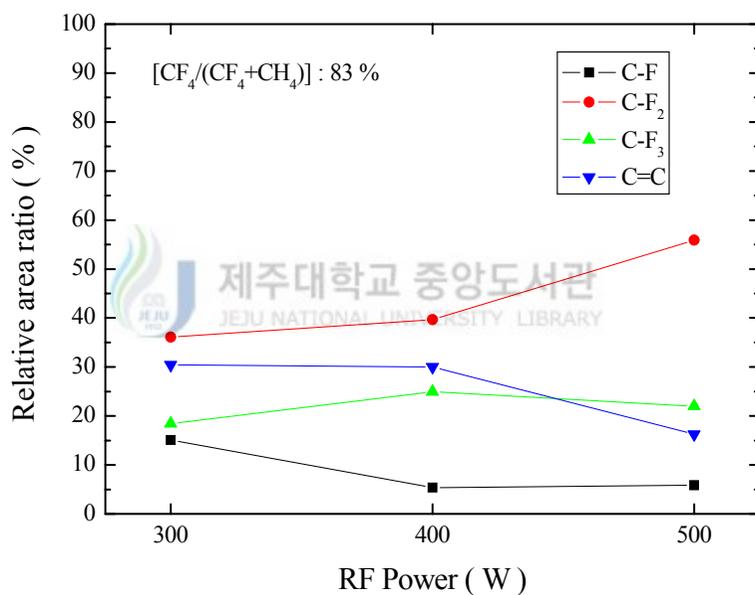


Fig. 14. Relative integrated absorption area of the C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, and C=C bonds for the fitted peaks from Fig. 10 as function of the rf power.

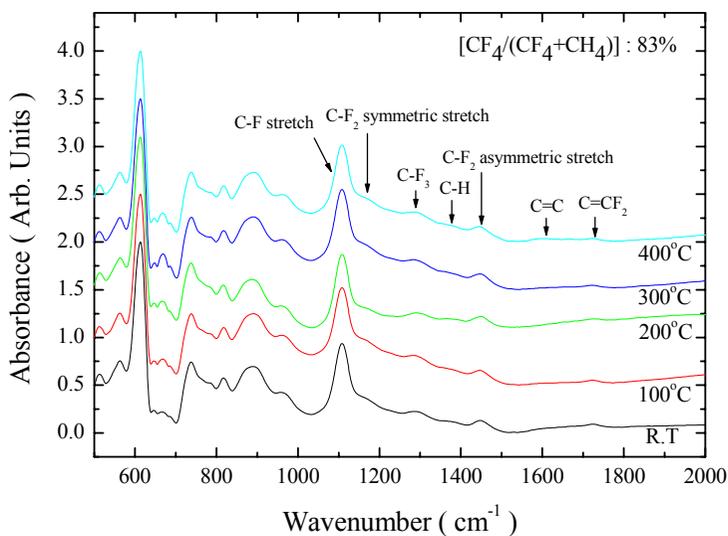


Fig. 15. The FTIR spectra of films prepared with various annealing temperatures for a flow rate ratio of  $R = 83\%$ .

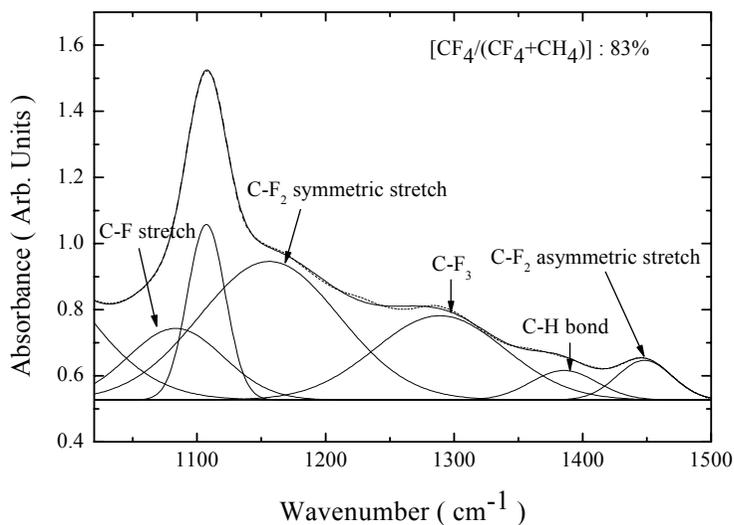


Fig. 16. Deconvoluted spectrum of the sample with annealing temperature of 100°C.

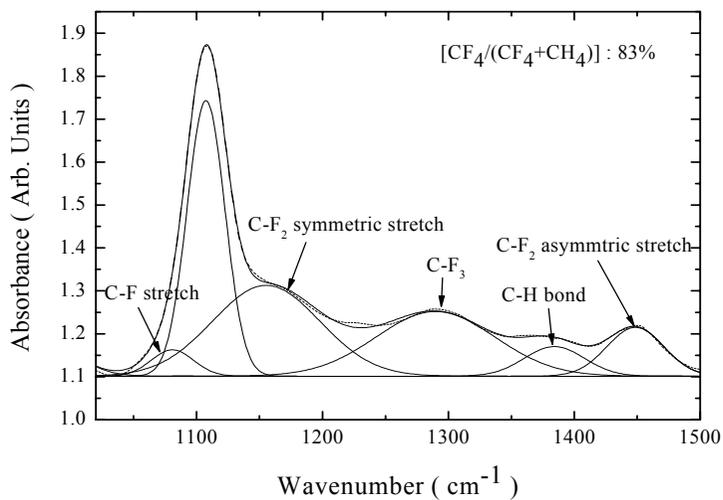


Fig. 17. Deconvoluted spectrum of the sample with annealing temperature of 200°C.

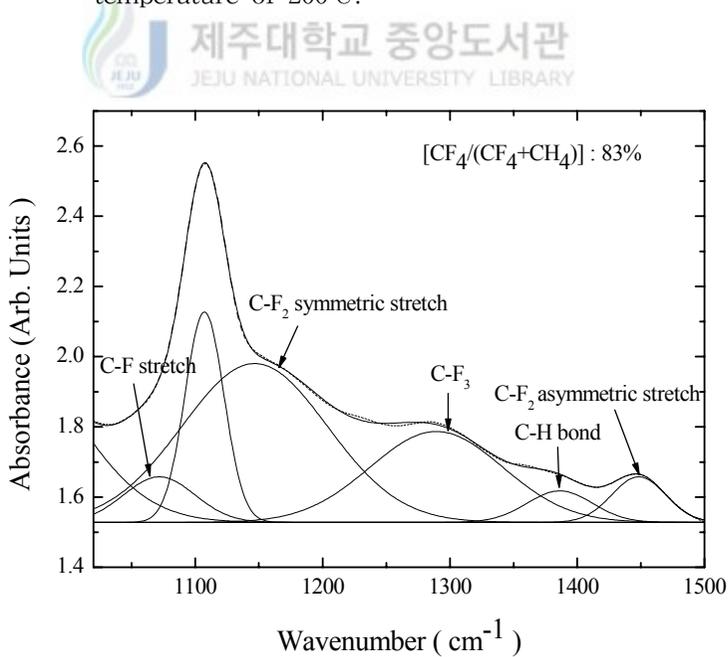


Fig. 18. Deconvoluted spectrum of the sample with annealing temperature of 300°C.

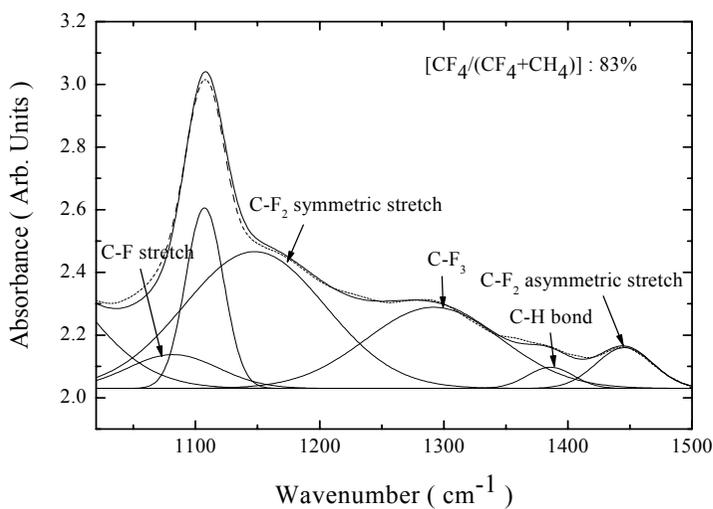


Fig. 19. Deconvoluted spectrum of the sample with annealing temperature of 400°C.

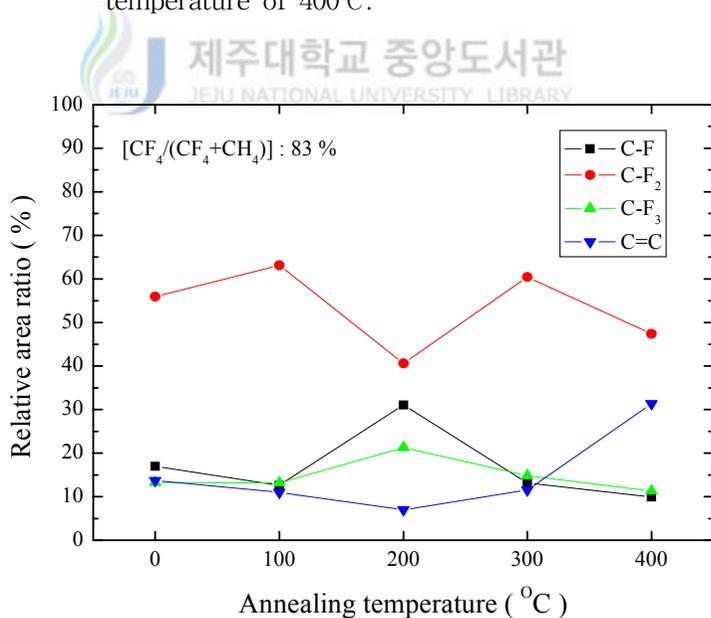


Fig. 20. Relative integrated absorption area of the C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, and C=C bonds for the fitted peaks from Fig. 10 as function of the annealing temperature.

## 2. 굴절율과 두께 분석

그림 21은 rf power가 500 W이고,  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비에 따라 증착된 a-C:F 박막을 632.8 nm의 파장을 가진 ellipsometry를 이용하여 9 point를 지정하여 측정한 두께 나타낸 것이다. 박막의 두께는 6440 Å에서 9850 Å으로 유량비가 증가함에 따라 증가하였으나 유량비가 83%에서는 1730 Å으로 감소하였다. 이것은  $CH_4$ 와  $CF_4$  가스 충분히 해리되어 유량비가 75%까지는 C와 F radical이 C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, C-C 그리고 C-F<sub>x</sub>등의 bond로 결합되어 a-C:F 박막으로 형성되어 두께가 증가하였으며, 유량비가 83%에서는  $(CF_2)_x$ 로 결합에 참여하지 못한 잉여 F radical들이 증착된 a-C:F 박막 표면에서 식각된 것으로 생각된다. 이러한 결과는 TCPCVD 방법에 의하여  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비로 형성되는 a-C:F 박막의 유량비 임계조건으로 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 규명된 이 결과는  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$ -TCPCVD에 의한 a-C:F 박막 형성 공정조건으로 제시 될 수 있다. 그림 21에서 측정된 박막의 두께는  $\mu$ -step으로 측정한 결과 두께가 약 200 Å 정도의 오차가 나타났다. 이 오차는 중간절연막 형성공정에서 오차이내의 두께 범위이다. 그림 22는 rf power가 500 W이고,  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비에 따라 증착된 a-C:F 박막을 632.8 nm의 파장을 가진 ellipsometry를 이용하여 9 point를 지정하여 측정한 평균 굴절율을 나타낸 것이다.  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비가 50 %, 58 %, 63 %, 75 % 그리고 83 %인 박막의 굴절율은 각각 1.62, 1.61, 1.60, 1.59 그리고 1.54로 측정이 되었다. 유량비가 83 %인 박막에서 가장 낮은 굴절율로 측정이 되었고, 유량비가 50 %인 박막이 높게 측정이 되었다. 이와 같이 유량비에 따라 굴절률이 감소하는 것은 식 (29)에 의하여 분극율이 낮은 F 원소의 농도에 의한 것으로 생각된다. 특히 유량비가 83 %에서 급격히 감소하는 것은 다량의 F radical이 형성된 a-C:F 박막 표면에 흡착에 의한 것이다. 이것은 그림 21의 결과와 일치한다. 그림 23은  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비를 83 %로 주입하면서 rf power에 따라 형성된 a-C:F 박막의 두께를 나타낸 것이다. rf power가 300 W, 400 W 그리고 500 W에서의 두께는 각각 6200 Å, 4650 Å 그리고 1720 Å으로 측정이 되었다. 그림 21과 비교하여 볼 때, 박막의 두께가 감소하는 것은 F radical에 의하여 a-C:F 박막이 식각현상에 의한 것이다. 왜냐하면 rf power를 증가할수록 두께가 감소한다. 이것은 rf power가 증가할수록 플

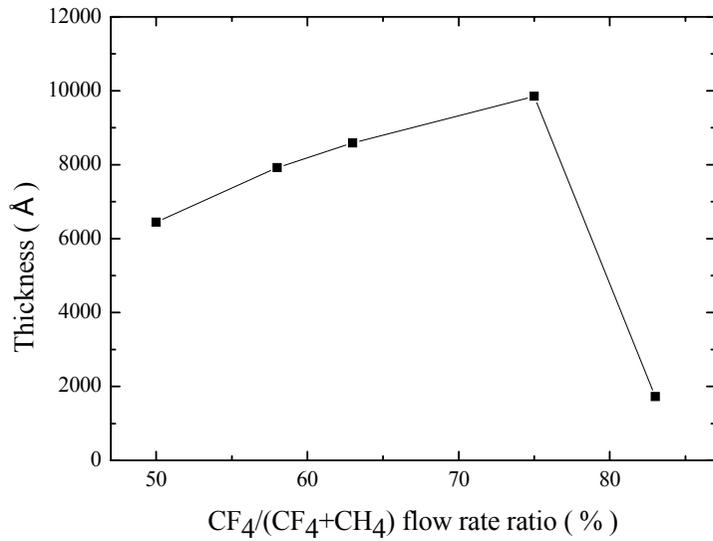


Fig. 21. Thickness of the as-deposited samples prepared with different CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>) flow rate ratio.

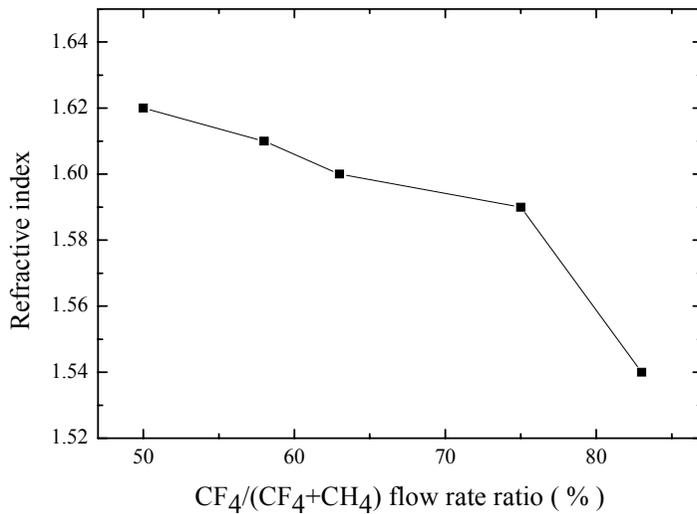


Fig. 22. Refractive index of the as-deposited samples prepared with different CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>) flow rate ratio.

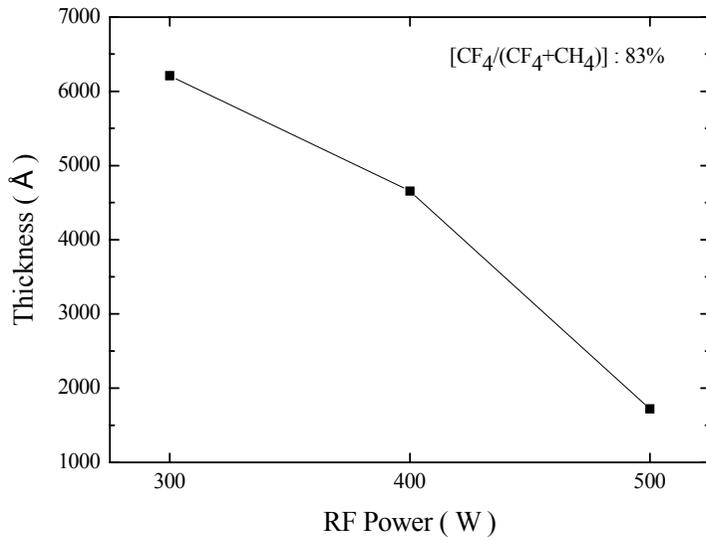


Fig. 23. Thickness of the as-deposited samples prepared with different rf power.

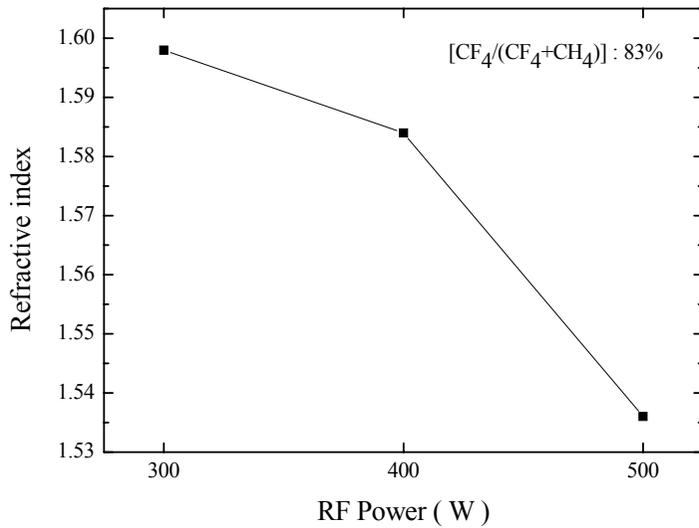


Fig. 24. Refractive index of the as-deposited samples prepared with different rf power.

라즈마 밀도가 증가하여 F radical을 많이 발생 시키기 때문이다. 그림 24는 [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] 유량비를 83 %로 주입하면서 rf power에 따라 형성된 a-C:F 박막의 굴절률을 나타낸 것이다. rf power가 300 W, 400 W 그리고 500 W에서의 굴절율은 각각 1.60, 1.58 그리고 1.54로 측정되었다. 이 결과에서도 그림 23과 같이 rf power에 따라 굴절율이 감소하였다. 이것은 낮은 분극율( $0.557 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ )을 갖는 F radical이 플라즈마 밀도가 높은 상태에서 많이 발생되어 F-과다 a-C:F 박막으로 형성되기 때문이다. 일반적으로 유전물질의 분극율과 굴절율의 관계는

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j a_j, \quad \varepsilon \propto n^2 \quad (29)$$

으로 나타낸다(Kittel 등 1996). 여기서  $N_j$ 는 원자의 농도이고,  $a_j$ 는  $j$ 원자의 분극율이며,  $n$ 은 굴절율, 그리고  $\varepsilon$ 은 유전상수이다. 굴절율이 낮으면 유전물질은 낮은 유전상수를 갖는다.



### 3. MIS 구조에서의 유전상수와 누설전류 분석

그림 25는  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비가 83 %이고, rf power가 500 W에서 형성된 a-C:F 박막의 누설전류와 절연막 파괴전압을 조사하기 위하여 나타낸 I-V 특성곡선이다. 누설전류의 밀도를 3 V에서 측정된 결과  $7.4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되었으며, 전기장이 4.5 MV/cm에서 약간의 누설현상이 보였으나 인가 전압 전체에 대한 전류밀도는 안정하였다. 인가전압을 100 V까지 걸어주어도 절연막 파괴전압 현상이 일어나지 않은 것으로 보아서 절연막 파괴전압이 6 MV/cm 이상인 것으로 보인다. 이것은 이미 보고된 ICPCVD 방법으로 형성된 결과(양 2000)와 비슷한 것으로 보아 치밀한 a-C:F 박막이 형성됨을 보여준다.

그림 26은  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비 83 %이고, rf power가 500 W에서 형성된 a-C:F 박막을 주파수 1 MHz에서 인가전압을 -80 V에서 10 V까지 인가하였을 때 측정된 C-V 특성곡선이다. 측정된 정전용량의 최대값은 25.12 pF이다. 박막의 두께는 1720 Å 으로서 유전상수는 2.5로 계산되었다. 박막의 유전상수는 다음과 같은 공식을 이용하여 계산하였다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (30)$$

여기서 C는 전하 축적 영역의 정전용량이고  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율,  $\epsilon_r$ 은 상대적 유전상수,  $d$ 는 박막의 두께 그리고 A는 Al 전극의 단면적이다. 그림 26의 C-V곡선에서는 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/Si 계면에 전하가 축적되며, 계면영역에 존재하는 전하밀도는

$$N_i = \frac{CV_h}{qA} \quad (31)$$

식에 의하여 계산하였다. 여기서  $V_h$ 는 sweep up과 sweep down에서 일어나는 hysteresis곡선의 전압폭이며,  $q$ 는 단위 전하량,  $C$ 는 축적영역의 정전용량 그리고  $A$ 는 전극의 단면적이다. 이 식에서 계산된 전하밀도 값은  $1.3 \times 10^{-7}$ 이었다.

그림 27은 rf power가 500 W에서  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$ 의 유량비에 따라 형성된 a-C:F 박막의 유전상수를 나타낸 것이다. 유량비가 83 %인 박막의 유전상수가 2.5로 가장 낮게 측정이 되었고, 유량비가 50 %인 박막의 유전상수가 3.3으로 가장 높게 측정이 되었다. 이러한 결과는  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비가 증가할수록 형성된 a-C:F 박막이 F-과다  $(C-F_2)_x$ 로 형성되므로 유전상수가 낮아지는 것이다. 일반적으로 SiOF와 a-C:F 박막인 경우는 분극률이 낮은 F 원소 결합에 의하여 유전상수는 감소시킨다(손 1999). 그림 22의 결과에서  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  유량비가 83 %인 박막의 굴절율로 계산된 electronic polarizability에의 유전상수는 2.04이다. 이 계산된 유전상수와 실제 C-V 특성곡선으로부터 구한 유전상수 값과는 0.46 차이가 났다. 이것은 단위면적당 입자의 수와 성분원소별 굴절율이 다르기 때문이다. 그러나 굴절율이 낮으면 유전상수가 낮아지는 것은 식 (29)와 일치한다. 유전상수가 2.5인 a-C:F 박막을 400°C에서 열처리 했을 때 실온에서 증착한 시료의 두께보다 129 Å 정도 감소하였으며, 유전상수는 2.80으로 증가하였다. 이상의 결과로부터 400°C에서 열처리했을 경우 a-C:F 박막내부의 C-C bond는 강한 결합으로 깨어지지 않고 C-F<sub>x</sub> bond의 F 원소들이 빠져나감에 따라 쉽게 깨어져 C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub> bond가 감소되어 두께는 감소하고 유전상수도 증가하는 것으로 생각된다. 그림 28은  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$ 의 유량비를 83 %로 주입하고 rf power에 따라 형성된 a-C:F 박막의 유전상수를 나타낸 것이다. rf power가 300 W인 박막의 유전상수가 3.4로 가장 높게 측정이 되었고, 500 W인 박막의 유전상수가 2.5로 낮게 측정이 되었다. 그 이유는 CF<sub>4</sub> 가스가 300 W에서는 보다 500 W에서 해리가 잘 되어서 낮은 분극율을 갖는 F 원소가 많이 포함이 되어 유전상수가 낮아지기 때문으로 보여진다. 이것은 그림 10과 그림 14에서 보는 것처럼 FTIR과 일치한다.

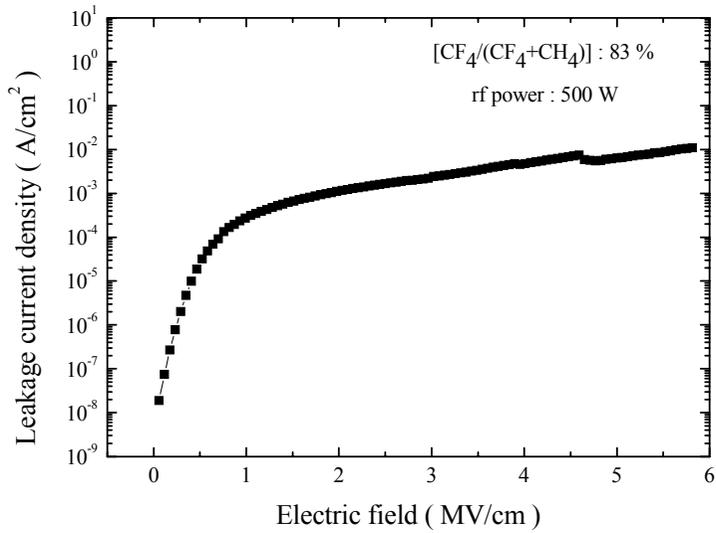


Fig. 25. The I-V characteristics of film prepared with [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] flow rate ratio of 83 %.

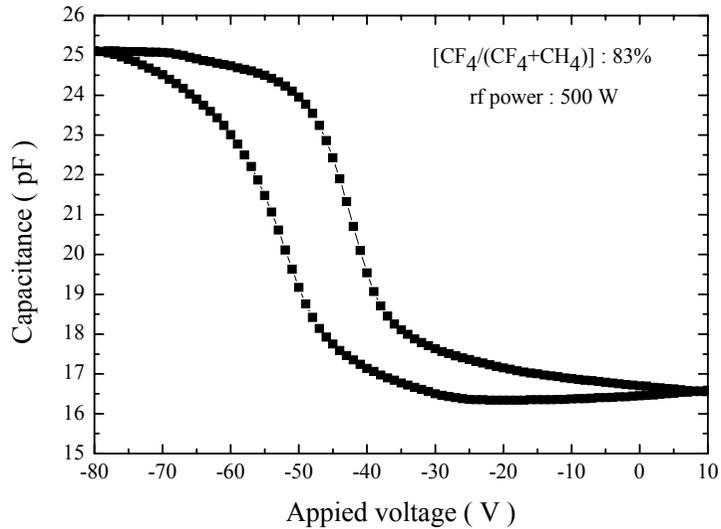


Fig. 26. The C-V characteristics of film prepared with [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] flow rate ratio of 83 %.

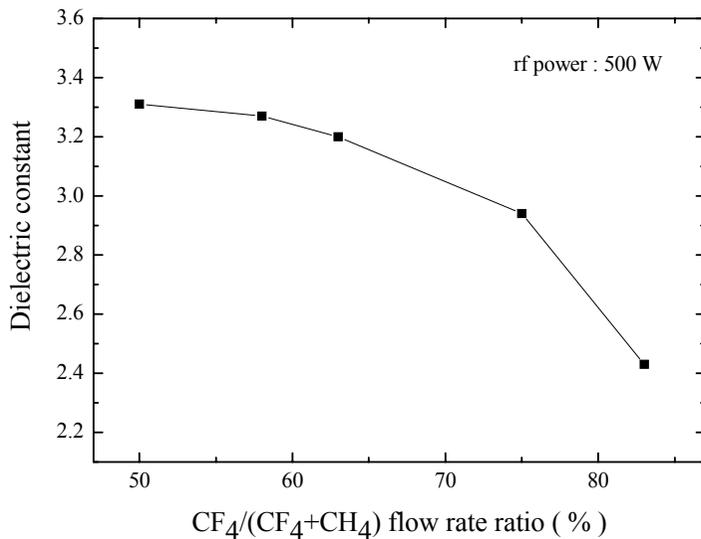


Fig. 27. Dielectric constant of the as-deposited samples prepared with different  $[CF_4/(CF_4+CH_4)]$  flow rate ratio.

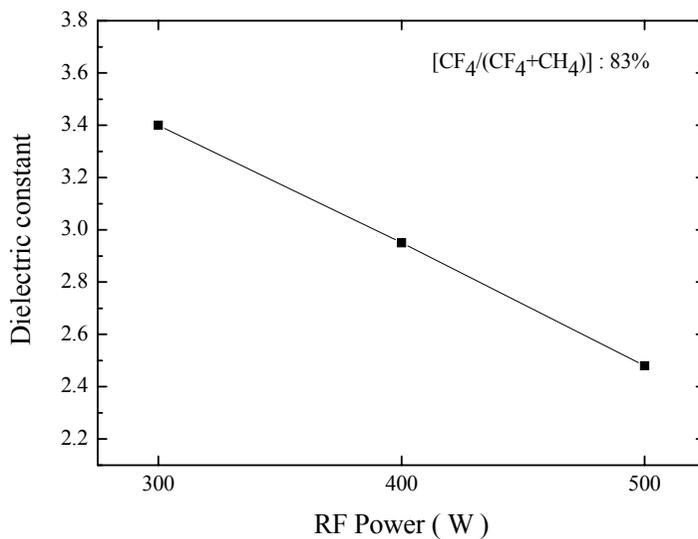


Fig. 28. Dielectric constant of the as-deposited samples prepared with different rf power.

## V. 결론

CH<sub>4</sub>와 CF<sub>4</sub>의 반응가스를 사용하여 TCPCVD 방법으로 증착하여 a-C:F 박막을 형성하였다. 박막의 결합구조는 FTIR을 이용하여 분석되었고, 굴절율과 두께는 ellipsometry로 측정하였다. I-V와 C-V 특성으로부터 누설전류밀도, 절연막 파괴전압 그리고 유전상수를 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1) 실온에서 형성된 a-C:F 박막은 C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, C=C 그리고 C=CF<sub>2</sub> bond의 구조가 형성이 되었고, CF<sub>4</sub>의 유량이 증가할수록 C-F<sub>2</sub>, C=C bond 구조가 증가되었다.

2) [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] 유량비가 83 %인 박막을 400°C에서 열처리한 결과 C-F, C-F<sub>3</sub> bond가 감소하고 C=C bond가 증가함을 보였다. 이는 온도가 높을수록 a-C:F 박막에서 F 원소가 빠져나감으로 인해 “bond termination” 효과에 의한 crosslink한 구조가 파괴되어 less crosslink한 구조로 변화된 것으로 생각한다.

3) [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] 유량비가 83 %로 형성한 a-C:F 박막의 I-V 특성으로부터 누설전류밀도는 약  $7.4 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>로 측정되었고, 절연막 파괴전압은 100 V까지 일어나지 않았다.

4) [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] 유량비가 83 %로 형성한 a-C:F 박막의 C-V 특성으로부터 유전상수는 2.5이었으나 400°C에서 열처리 한 경우 유전상수는 2.8이 되었다.

5) [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] 유량비가 75 %까지는 증착율이 증가하지만 [CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>)] 유량비가 83 %에서 증착율은 반대로 감소하였다. 따라서 유량비가 75 %와 83 % 사이에 증착율의 임계값이 존재하는 것으로 여겨진다. 이것은 과다 F radical에 의하여 형성된 a-C:F 박막이 식각됨을 보였다.

## 참 고 문 헌

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

Bottani, C. E., A. Lamperti, L. Nobili and P. M. Ossi, 2003, Structure and mechanical properties of PACVD fluorinated amorphous carbon films, Thin Solid Films, 433, pp.149~154.

Endo, K., T. Tatsumi, Y. Matsubara and T. Horiuchi, 1998, Application of Fluorinated Amorphous Thin Films for Low Dielectric Constant Interlayer Dielectrics. Jpn. J. Appl. Phys., 37(4), pp.1809~1814.

Homma, T., M. Ymaguchi, Y. Kutsuzawa, and N. Otsuka, 1999. Electrical stability of polyimide siloxane films for interlayer dielectrics in multilevel interconnections. Thin Solid Films, 340, pp.237~241.

Jo, M. H. and Hyung Ho Park, 1998, Leakage current and dielectrc breakdown behavior in annealed SiO<sub>2</sub> aerogel films. App. Phys. Lett., 72(11), pp.1391~1393.

Jung, H. S. and H. H. Park, 2002, Structural and electrical properties of co-sputtered fluorinated amorphous carbon film, Thin Solid Films, 420-421, pp.248~252

강권삼, 2002, a-C:F 박막의 결합 구조와 유전상수의 관계, 석사학위논문, 제주대학교, pp.1~36.

김원찬, 1999, 반도체 소자의 이해, 대영사, pp.307~353.

Kittel, C., 1996, Introduction to Solid State Physics, Ed. 7th, John Wiley & Sons, pp.386~392.

Ning, Z., S. Cheng and S. Yang, 2002, Influence of thermal annealing on bonding structure and dielectric properties of fluorinated amorphous carbon film, Curr. Appl. Phy., 2, pp.439~443.

오경숙, 1997, O<sub>2</sub>/FTES-Helicon Plasma CVD 방법에 의한 Fluorocarbonated-SiOF 박막형성과 그 특성, 석사학위논문, 제주대학교대학원, pp.46~54.

손성민, 1999, ICP-CVD 방법에 의한 저유전율 박막의 형성과 특성, 석사학위논문, 제주대학교대학원, pp.39~51.



Socrates, G., 2001, Infrared and Raman characteristic group frequencies, Ed. 3rd, John Wiley & Sons, pp.68~81.

Sze, S. M., 1981, Physics of Semiconductor Devices. Ed 7th, John Wiley & Sons, Inc., pp.250~430.

Usami, T., K. Shimokawa and M. Yoshimaru, 1994. Low Dielectric Constant Interlayer Using Fluorine-Doped Silicon Oxide. Jpn. J. Appl. Phys., 33(1), pp.408~412.

Wang, X., H. Harris, H. Temkin and S. Gangopadhyay, 2001. Determination of oscillator strength of C-F vibrations in fluorinated amorphous-carbon films by infrared spectroscopy. App. Phys. Lett., 78(5), pp.3079~3081.

Xin, Y., Z. Y. Ning, C. Ye, X. H. Lu, S. L. Xiang, W. Du, S. Huang, J. Chen and S. H. Cheng, 2003, Optical emission study of  $\text{CH}_4+\text{CHF}_3$  ECR plasma and properties of a-C:F:H films, Surface Coatings Technology, 173, pp.172~177.

양창실, 2000, ICP-CVD 방법에 의한 FAC 박막의 형성과 특성에 관한 연구, 석사학위 논문, 제주대학교대학원, pp.31~40.

Yi. J. W., Y. H. Lee, and B. Farouk, 2003, Annealing effects on structural and electrical properties of fluorinated amorphous carbon films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 423, pp.97~102.

Yokomichi, H., T. Hayashi and A. Masuda, 1998, Changes in structure and nature of defects by annealing of fluorinated amorphous carbon thin films with low dielectric constant. Appl. Phy. Lett., 72(21), pp.2704~2706.

Yu, G. Q., B. K. Tay, Z. Sun and L. K. Pan, 2003, Properties of fluorinated amorphous diamond like carbon films by PECVD, App. Surface Science, 219, pp.228~237.

