

17
429.74
0 4443

碩士學位論文

헬리콘 플라즈마 CVD 방법에 의한 저유전율 SiOF 박막 형성과 그 특성



 제주대학교 중앙도서관
濟州大學校 大學院
物理學科

吳 尹 晶

1996年 12月

헬리콘 플라즈마 CVD 방법에 의한 저유전율 SiOF 박막 형성과 그 특성

指導教授 崔 致 圭

吳 尹 晶

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

1996 年 12 月

吳尹晶의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

委 員 _____ 印

委 員 _____ 印

濟州大學校 大學院

1996年 12月

**Formation and Characteristics of the Low
Dielectric SiOF film by using a Helicon
Plasma CVD method**

Yun-Jeong Oh

(Supervised by professor Chi-Kyu Choi)



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

**DEPARTMENT OF PHYSICS GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

감사의 글

“눈물을 흘리며 씨를 뿌리는 자는 기쁨으로 거두리로다” - 시편 126 : 5

올해는 첫 눈이 11월 마지막 날에 왔습니다. 6년째 밭을 내딛는 이 곳 아라동 산 1번지. 여느때와는 다른 감회를 흠뻑 느끼게 했던 첫 눈 내리던 밤은 저의 지나온 캠퍼스 생활의 자취들을 하나씩 정리할 수 있도록 했습니다. 학문의 길도 어찌보면 농부의 마음으로 씨를 뿌리고 경작하여 열매를 거두는 농사와 같은가 봅니다. 풍성한 수확의 기쁨을 만끽하는 농부의 흐뭇함처럼 제게도 소중한 결실을 맺을 수 있게 하신 하나님께 감사드립니다.

이 논문이 나오기까지 부족한 저를 아낌없이 지도해주시고 가르쳐주신 최치규 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 실험실 생활을 통해 곁에서 보고 느꼈던 교수님의 학문에 대한 열의와 자세가 저의 생활의 일부에 자리잡힌 듯 합니다. 그리고 논문을 맡아 심사해 주신 홍성락 교수님과 고정대 교수님의 조언과 꼼꼼히 체크해 주신 배려에 대해 감사드립니다. 또한 학위 이수과정의 2년 동안을 따뜻한 웃음과 관심으로 지켜봐주신 현남규 교수님과 김두철 교수님, 류재연 교수님, 김용주 교수님께 감사드립니다. 지금은 고인이 되셨지만 지난날 학문의 길에 대해 아낌없는 상담을 해 주셨던 오상식 교수님께 이 지면을 통해 다시 한 번 감사의 마음을 전합니다.

연구를 수행하는 동안 시설과 실험기기 및 분석에 도움을 주신 한국과학기술원 저온 플라즈마 실험실의 장홍영 교수님과 여섯 분의 선배님들께 감사드립니다. 작년 처음으로 CVD 장비를 설치한 후 밤 늦도록 장비 동작소리를 들으며 함께 실험했던 전자공학과와 이광만 교수님과 화학과의 김덕수 교수님, AMK의 조옥선 대리님께도 깊은 감사를 드립니다. 또한 실제적인 현장체험의 기회와 여러가지 자료들을 보내주시고 물음에 답해주셨던 AMK의 김영균 대리님께 감사드립니다.

지금 APEX에 근무하시는 부성은 선배님, 한술밥을 먹으며 동고동락했던 민성 선배님과 후배 경숙에게도 고마움을 전합니다. 밤마다 라면을 끓여 먹으며 물리에 관한 이야기들을 재미있게 해 주시던 상철 선배님, 컴퓨터의 전반적인 지식을 전수해 준 호정 선배님과 유성에게도 고마움을 전합니다. 또한 제 주변에서 늘 격려해주던 소중한 친구들에게 고마움을 전합니다. 저의 실험실 생활은 평생 잊혀지지않을 아름다운 추억거리들로 남을 것입니다.

저를 위해 아낌없는 관심과 애정으로 늘 기도해 주시는 정성학 목사님과 사모님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 또한 저를 늘 반겨주시는 기적의 교회 가족들과도 이 작은 기쁨을 함께 나누고 싶습니다.

자식에 대한 부모의 헌신적 사랑을 어떻게 갚아야 좋을지 몰라 아직도 받기만 하는 자리에서 둘째딸이 부모님께 감히 감사의 마음을 전합니다. 저를 볼 때마다 늘 대견스러워하시는 존경하는 아버님의 미소와 지금의 저되게 하신 어머니의 기도가 불효막심한 저의 모습을 회개케 합니다.

제가 살아가는 모든 순간순간들이 하나님의 은혜입니다.

1996. 12.

오 윤 정



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

목 차

Abstract	1
I. 서 론	2
II. 이 론	4
1. 편극 및 굴절율	4
2. 절연체의 전기적 특성	5
III. 실험 및 방법	9
1. 헬리콘 플라즈마 CVD 장치	9
2. 헬리콘과 플라즈마의 방전 및 특성	13
3. SiOF 박막 형성조건	19
4. SiOF 박막의 특성 분석	20
IV. 실험 결과	22
1. SiOF 박막의 bonding mode	22
2. SiOF 박막의 조성비	27
3. SiOF 박막의 증착율과 균일도	30
4. 열처리 온도 변화에 따른 굴절율	33
5. SiOF 박막의 전기적 특성	35
V. 결론	40
VI. 참고문헌	41

Abstract

Miniaturization of electronic circuits with increased complexity and multilevel metal layers demand intermetal dielectric(IMD) materials with low dielectric constant. Present aluminum interconnects with silicon dioxide as IMD layers will have a high parasitic capacitance and crosstalk interference in high density devices. One of the most promising IMD materials that provides a modest reduction in the dielectric constant but retains many of the properties of silicon dioxide is the fluorinated silicon dioxide. Fluorine is the most electronegative and the least polarizable element. F_xSiO_y films have a dielectric constant in the range of 3.0~3.7. A variety of different processes to deposit fluorinated silicon dioxide films have been investigated. Conventional plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD), high density PECVD and atmospheric chemical vapor deposition(APCVD) processes are some of the processes that have been extensively investigated. 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, helicon plasma CVD has potentially attractive features in plasma application because of an efficient high density plasma at low pressure and temperature production compared with other conventional type plasma source.

In this paper, we report results of SiOF film deposition in helicon discharges fed with SiF_4 and O_2 mixtures, obtained by changing rf power, total pressure, and SiF_4/O_2 flow rate ratio. The properties of deposited SiOF films such as bonding mode, F concentration, dielectric constant, leakage current, dielectric breakdown and uniformity were measured as a function of the SiF_4/O_2 gas flow rate ratio, and the reliance of SiOF films annealed from 100°C to 500°C was investigated by annealing effect. From these results we were found to the formation processes of SiOF films for IMD material development.

I. 서론

ULSI(ultra large scale integrate) 소자의 미세화, 고집적화 및 고속화 요구에 의하여 집적회로의 공정에서 요구되는 최소선폭이 급속하게 작아지고 있다. 이러한 추세에서 다층 배선기술이 VLSI(very large scale integrate) 또는 ULSI 소자의 고밀도화, 고성능화에 필요한 신기술로 요구되고 있으며, 다층 배선기술 중에서도 층간 절연막의 재료와 그 형성기술이 소자의 특성을 향상시켜 주는 중요한 요소로 지적되고 있다(Kim 등 1996, Ting 등 1995, Homma 등 1993). 현재 사용되고 있는 다층 배선의 층간 절연막에 대한 형성법은 주로 SiH_4 와 O_2 혹은 N_2O 가스를 원료로 하는 플라즈마 CVD(chemical vapor deposition)법으로 형성된 SiO_2 막을 IMD(inter metal dielectric) 재료로 사용되어 왔다(Nguyen 등 1995, Allman 등 1991, Matsuura 등 1991). 이렇게 형성된 SiO_2 막의 평탄화 특성은 우수하지만 단차피복성에 열악한 문제점과 불순물 잔류로 인한 저유전율 박막형성의 어려움, 그리고 배선폭의 미세화와 더불어 배선 간격을 완전하게 매설하는 것이 어렵게 되었다. 따라서, $0.18\mu\text{m}$ 급 이상의 소자에서 층간 절연막은 평탄화된 저유전율 물질로 형성되지 않으면 배선간의 기생 정전용량이 생기게 된다. 이 기생 정전용량은 RC 지연시간을 증가시키고, 상호간섭에 의한 잡음 등을 일으켜 소자의 고속화에 장애가 된다(Singer 1996, Laxman 1995, Homma 등 1993). 현재 LSI 소자에 적용되고 있는, CVD 방법에 의하여 형성되는 TEOS-SiO_2 , TEOS-BPSG , Doped-SiO_2 , $\text{FCR}(\text{electron cyclotron resonance})$ 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 소자에는 적용할 수 없다(Kubo 등 1994, Chin와 van de Ven 1988, Machida와 Oikawa 1986). 이러한 문제점을 해결하기 위하여 비유전율이 3.0 이하이고, 조밀한 패턴상에서 균일한 평탄화 박막을 형성하는 공정이 요구되고 있다. $0.18\mu\text{m}$ 급 부터 본격화되는 저유전율 박막의 도입에 있어서 새로운 원재료는 SiF_4/O_2 , $\text{TEOS}/\text{C}_2\text{F}_4$, FTES/O_2 이다. F_xSiO_y 는 기존 소자공정에 적용되고 있는 SiO_2 의 glassy한 특성을 그대로 가지면서 저유전율의 특성을 갖고 있다. 즉 이것은 O의 원자보다 높은 전기음성도(4.2)와 높은 분극률(0.557)을 갖는 F 원자가 SiO_2 에 첨가된 물질로서, 높은 분극성을 갖는 Si-OH 결합을 감소시켜주고 분극률을 낮추어 저유전율을 갖게 한다(Laxman 1999)

따라서 SiOF 박막은 $0.18\mu\text{m}$ 급 이상의 ULSI 소자에 적용될 IMD 물질로 이용가능하다. 최근에 제시된 SiOF의 층간 절연막 형성은 FTES/ H_2O -LPCVD(low pressure CVD)법, SiF_4/O_2 -PECVD법, FTAS/ H_2O -APCVD(atmospheric pressure CVD)법, SiF_4/O_2 -ECR Plasma CVD 법으로 연구 개발되고 있다(Yuan 등 1995, Matsuura 등 1991, Carl 등 1990). 종래의 층간 절연막의 비유전율이 4.1 이상의 TEOS/ O_2 원재료가 Bias-ECR plasma CVD 방법으로 제작되는 경우에 3.6으로 감소되었고, SiF_4 와 O_2 가스를 원료로 형성된 SiOF 박막의 경우 비유전율이 3.0으로 낮아졌다(Verma 등 1995, Homma와 Murao 1991). 또한 Homma 등 (1993)에 의하면 FTAS/ H_2O -APCVD 법으로 실온에서 박막형성이 가능하게 되었다. 근래에는 더욱 dense한 박막을 얻기 위하여 HDP(high density plasma) CVD 방법이 요구되고 있다(Carl 등 1995, Perry와 Boswell 1989). HDPCVD 공정 장비로써는 헬리콘 플라즈마 CVD, ICP(inductive coupled plasma) CVD, TCP(transformer coupled plasma) CVD가 대두되고 있고, 일부 산업계에서는 64M DRAM의 생산이 본격화되는 $0.3\mu\text{m}$ 급 부터 이와같은 기술도입을 시도하고 있다. 또한 256M DRAM이 적용되는 $0.25\mu\text{m}$ 급 시대에서는 본격적으로 저유전율 박막을 도입할 계획으로, 지금 산업계에서는 원재료 및 장비개발에 대한 구상을 하고 있다. 앞으로 층간 절연막으로서의 SiOF가 저유전율화와 평탄화에 가능성있는 HDPCVD 장치로서, Matsuo와 Kiuchi (1983)에 의하면 ECR-plasma CVD 법이 대두되고 있으나 Si 기판이 대형화함에 따라 플라즈마원의 한계성으로 박막의 균일도와 자기장의 세기를 임의로 변화시킬 수 없으므로 precursor의 해리현상에 문제가 생기게 된다. 그러나 본 실험에서 사용된 헬리콘 플라즈마 CVD 방법은 이온밀도가 높아 공정속도가 빠르며, 자기장의 세기를 공정조건에 맞도록 조절이 가능하며, 낮은 자기장 내에서도 고밀도 플라즈마가 형성되므로 공정제어가 용이한 고밀도 플라즈마 CVD 장비이다(Kim 등 1996). 따라서 차세대 $0.18\mu\text{m}$ 급 이상의 소자에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다층간의 절연막은 형성온도의 저온화와 평탄화, 그리고 저유전율화가 되어야 한다.

본 실험에서는 헬리콘 플라즈마 CVD 방법을 통해 SiF_4 와 O_2 를 precursor로 하여 층간 절연막으로 사용가능한 SiOF 박막을 형성하였다. 공정 메카니즘은 rf 출력과 압력, SiF_4/O_2 의 유량비를 변화시켜 수행하였고, 증착된 박막의 특성은 FTIR, XPS, ellipsometry 등으로 bonding mode와 F 농도, 유전상수, 누설전류, dielectric breakdown voltage, 균일도 등을 측정하였다. 또한 소자적용에 따른 SiOF 박막의 신뢰성은 열처리 효과로 조사하였다.

II. 이 론

1. 편극 및 굴절을

편극 및 굴절율과의 상관관계를 보기 위하여 입방대칭을 갖는 매질의 진공에 대한 유전상수를 거시적 전기장 E 의 함수로 정의해 보면

$$\epsilon = \frac{E + 4\pi P}{E} = 1 + 4\pi\chi \quad (1)$$

이 된다(Kittel 1984). 타원체 내부의 거시적 전기장 E 와 편극 P 사이의 관계를 이용하여 감수율 χ 를 유전상수와 관련지어 표현할 수 있다.

$$P = \chi E, \quad \chi = \frac{P}{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \quad (2)$$

입방대칭이 아닌 결정에서 유전응답(dielectric response)은 감수율 텐서의 성분이나 유전상수 텐서의 성분으로 기술되어진다. 즉,

$$P_\mu = \chi_{\mu\nu} E_\nu; \quad \epsilon_{\mu\nu} = 1 + 4\pi \chi_{\mu\nu} \quad (3)$$

원자의 편극률 α 는 그 원자에서의 국소 전기장의 함수로 정의된다.

$$p = \alpha E_{local} \quad (4)$$

여기서 p 는 쌍극자 모우먼트이다.

결정내의 편극은 근사적으로 원자의 편극률과 국소 전기장의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{loc(j)} \quad (5)$$

이고, 여기서 N_j 는 농도이며, α_j 는 j 원자의 편극률, $E_{loc(j)}$ 는 원자의 위치 j 에서의 국소 전기장이다. 유전상수와 편극률을 상관시켜 보면 그 결과는 거시적 전기장과 국소 전기장 사이에 성립하는 관계에 달려 있다. 만일, 국소 전기장이 Lorentz 관계 식인

$$E_{local} = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (6)$$

에 의해 주어진다면 다음과 같다.

$$P = (\sum N_j \alpha_j) (E + \frac{4\pi}{3} P) \quad (7)$$

또한 감수율을 구하기 위해 P 에 대하여 풀면

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\sum N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j} \quad (8)$$

이 된다. $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ 로 정의된 식을 써서 다시 정리하면

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j, \quad (9)$$

를 얻을 수 있다. 이것은 유전상수와 전자편극을 관계지어 주는 식이지만, Lorentz 국소 전기장을 얻을 수 있는 결정구조에서만 적용된다. 광의 진동수 영역에서의 유전상수는 거의 전자편극에 의하여 생기므로 $\epsilon = n^2$ 인 관계식을 써서

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j, \quad (10)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 n 은 굴절률이다.

2. 절연체의 전기적 특성

금속-진공 계에서 금속 표면으로부터 χ 거리만큼 떨어진 거리에 위치한 전하 $-q$ 를 갖는 전자는 같은 전하량의 영상전하 $+q$ 가 마치 $-\chi$ 에 위치해 있는 것 같이 행동하도록 유도한다. 따라서 이들 전자와 양전하 사이에는 image-force라는 친화력이 존재하게 된다(그림 2-1 참조).

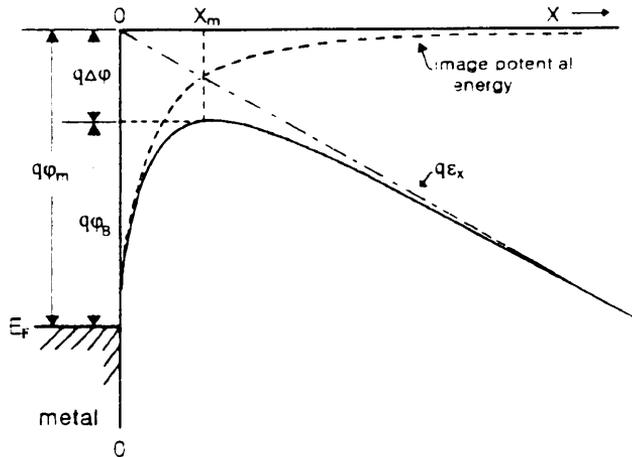


Fig. 2-1 Energy diagram between the surface of metal and vacuum.

여기서 Coulomb의 인력 공식을 써서 전자에 미치는 힘을 구하면,

$$F = -qE = \frac{-q^2}{4\pi(2x)^2\epsilon_0} \quad (11)$$

이다. 여기서 ϵ_0 는 자유공간의 유전율이다. 전자를 무한대의 공간에서 x 의 지점으로 이동시키는데 필요한 일은 다음과 같다.

$$PE(x) = -\frac{1}{q} \int_{\infty}^x F dx = \frac{q}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (12)$$

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

$$PE(x) = \frac{q}{16\pi\epsilon_0 x} + E_{ext}x \quad (13)$$

이다. 이 때에 Schottky 장벽 낮춤(barrier lowering) $\Delta\phi$ 는

$$\frac{d[PE(x)]}{dx} = 0 \quad (14)$$

에서 최대 전위장벽 x_m 을 구하면

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_0 E_{ext}}} \quad (15)$$

이 되고, 이를 식(15)에 대입하면

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

가 된다. 그러므로 이 식으로부터 고전계에서의 Schottky 장벽은 낮아져서 열이온 방출을 하기 위한 금속의 유효 일함수는 낮아진다. 이상에서 구한 에너지 장벽을 금속-유전체에 적용하면 $\Delta\phi$ 는 다음과 같이 나타난다.

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (17)$$

여기서 ϵ_r 는 상대유전율이다. Bethe에 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,

$$J = \int_{E_F+q\phi_B}^{\infty} q V_x dn \quad (18)$$

여기서 $E_F+q\phi_B$ 는 유전체에서 금속쪽으로 전자가 열이온 방출하기 위해 갖게 되는

최소 에너지이며, V_x 는 전자의 전송 방향에 대한 수송자 속도이다. 식(18)을 이용하여 열이온 방출에 의한 전류밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = A_R T^2 \exp\left[-\frac{q(\phi_B - \Delta\phi)}{kT}\right] \quad (19)$$

이므로 Schottky 현상에 의한 전류밀도 J_s 는 다음과 같다.

$$J_s = A_R T^2 \exp\left[-\frac{q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_0\epsilon_r})}{kT}\right] \quad (20)$$

여기서 $A_R = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$ 을 나타내며, 열이온 방출을 위한 effective Richardson 상수이다. 또한 m^* 은 유효질량이고, h 는 Plank 상수, J_s 는 Schottky 현상에 의한 전류밀도이며 ϕ_B , T , q , E , ϵ_0 , ϵ_r , k 는 각각 장벽높이, 절대온도, 전하, 전기장, 자유공간에서의 유전율, 유전상수, 볼츠만 상수이다.

Frenkel-Poole 방출에 의한 전도 현상에서 전류의 특성은 높은 인가 전계와 높은 온도 상태에서 뚜렷하게 나타난다(Mead 1962). Frenkel-Poole 방출은 절연막 내에 포획된 전자들이 인가전계에 의해 절연막의 전도대로 열적 여기됨으로 발생한다. Coulomb 포텐셜을 갖는 포획상태의 개념에서는 Frenkel-Poole 표현식은 Schottky 방출의 표현식과 실제로 같다. 그러나 Frenkel-Poole 방출에서 장벽 높이는 포획 포텐셜 우물의 깊이가 되며, 포획된 전자가 여기된 후 생성되는 양전하로 인해서 장벽 높이가 낮추어진다. 식(18)에서 에너지 장벽을 유전체-반도체에 적용하면 $\Delta\phi$ 는 다음과 같다.

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (21)$$

여기서, ϵ_r 은 상대유전율이다. 따라서 열이온 방출에 의한 전류밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_f = A_R T^2 \exp\left[-\frac{q(\phi_B - \sqrt{qE/\pi\epsilon_0\epsilon_r})}{kT}\right] \quad (22)$$

여기서 J_f 는 Frenkel-poole 방출에 의한 전류밀도이다. 여기서 유전상수 ϵ_r 을 구하기 위해 전기장 E_1 과 E_2 에서의 전류밀도 값 J_1 과 J_2 가 주어진다면 윗식은 다음과 같이 쓸 수 있다(Homma 등 1993).

$$J_1 = A_R T^2 \exp\left[-\frac{q(\phi_B - \sqrt{qE_1/\pi\epsilon_0\epsilon_r})}{kT}\right] \quad (23)$$

$$J_2 = A_R T^2 \exp\left[-\frac{q(\phi_B - \sqrt{q E_2 / \pi \epsilon_o \epsilon_r})}{kT}\right] \quad (24)$$

여기서 J_1/J_2 를 계산하면 ϵ_r 을 유도할 수 있다. 따라서 Frenkel-pole에 대한 유전 상수는

$$\epsilon_{rf} = \frac{q^3}{\epsilon_o} \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \left[(E_1^{\frac{1}{2}} - E_2^{\frac{1}{2}}) / (\ln J_1 - \ln J_2) \right]^2 \quad (25)$$

이며, 같은 방법으로 Schottky에 관한 식을 풀면 유전상수는 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon_{rs} = \frac{q^3}{4 \epsilon_o} \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \left[(E_1^{\frac{1}{2}} - E_2^{\frac{1}{2}}) / (\ln J_1 - \ln J_2) \right]^2 \quad (26)$$

따라서

$$\epsilon_{rf} = 4 \epsilon_{rs} \quad (27)$$

의 관계식이 성립한다. 여기서 ϵ_{rs} 와 ϵ_{rf} 는 각각 Schottky와 Frenkel-Poole 메카니 즘에 의해 주어지는 유전상수이다.



III. 실험 및 방법

1. 헬리콘 플라즈마 CVD 장치

그림 3-1과 같이 전자석, 반응로, 안테나, 플라즈마 방전튜브, rf 전원으로 구성된 헬리콘 플라즈마 CVD 장치를 제작하였다. 이 장치는 방전영역과 반응영역으로 나눌 수 있는데, 방전영역과 반응영역의 경계면을 원점으로 잡고 반응영역 방향을 양의 방향, 방전영역 방향을 음의 방향으로 정의하였다. 석영튜브 주위에 장착되어 있는 안테나로부터 헬리콘파가 발생되고 안테나에는 rf 출력이 인가된다. 본 실험에서는 직경 10cm, 길이 70cm의 방전튜브가 사용되었고, 반응용기의 직경은 30cm이고 길이는 40cm이다. 이 자석에 의한 자기장은 직경 30cm, 길이 70cm인 부피에서 0.1% 이내로 균일하며 최대 1500 Gauss의 세기를 낼 수 있다. rf 발전기의 주파수는 3~30MHz의 범위의 주파수에서 최대 2kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 장비이다. 안테나는 길이가 20cm이고 구리 튜브로 만든 Nagoya type III 안테나를 사용하였다. 이 Nagoya type III 안테나는 $m = 1$ 모드의 헬리콘파를 발생시키기 위한 안테나로서 그 구조는 그림 3-2와 같다. 초기압력은 약 10^6 Torr, 아르곤 방전 압력은 약 10mTorr 범위에서 실험을 수행하였다. 자기장에 평행한 축 방향의 플라즈마 변수들을 측정하기 위한 진단 탐침들을 고정할 수 있는 포트가 $z = 28$ cm에 놓여 있고, $z = -13$ cm, -28 cm 그리고 -43 cm의 위치에 구멍이 있으며 이 구멍으로 전기 탐침과 자기 탐침을 삽입하여 플라즈마 변수와 파의 자기장을 측정하였다. 헬리콘 플라즈마 방전에서 유입되는 precursor를 모두 이온화시켜 단일 radical과 고밀도 플라즈마로 넓은 영역에 균일하게 형성되도록 자기장의 세기 분포를 균일하게 하였다. 그림 3-3은 시료의 위치에 따른 자기장의 세기를 나타낸 것이다. 그림 3-1에서 반응 챔버와 석영관이 연결된 $z = 0$ 을 중심으로 하여 가장 넓은 영역에 균일한 자기장을 갖는 자기장의 세기는 약 700 Gauss였고, 플라즈마 방전되는 석영관 전체의 영역은 균일한 자기장의 세기를 나타내었다.

SiF_4 , O_2 와 Ar 가스 주입에 따른 자기장의 분포영역과 기관 표면에서의 이온 에너지 분포, rf 출력에 따른 플라즈마 밀도와 방전 특성, 반응용기 내의 진공도와 플라즈마 밀도 및 방전 특성, Ar buffer 가스에 의한 플라즈마 밀도, SiOF 박막의 결정성 이온 에너지가 박막 특성에 미치는 영향을 Langmuir probe, Mach probe, ion

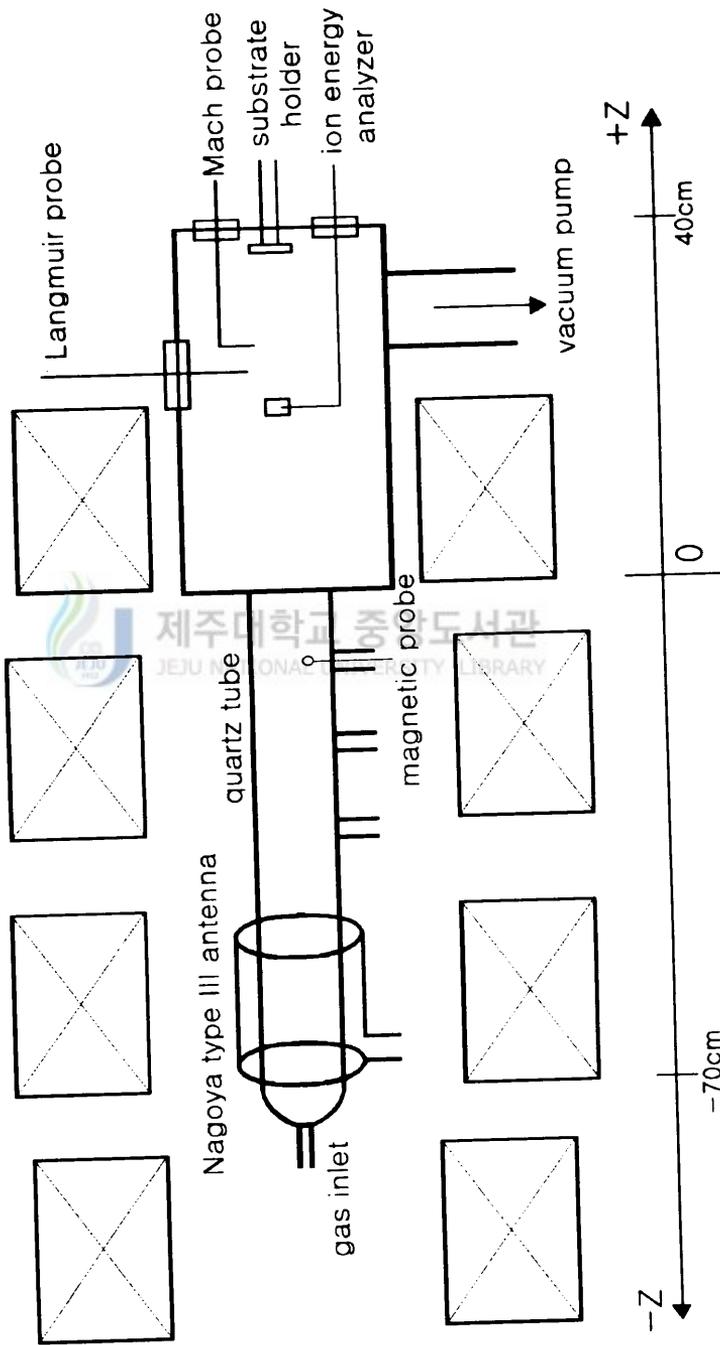


Fig. 3-1 The experimental apparatus for Helicon Plasma CVD system

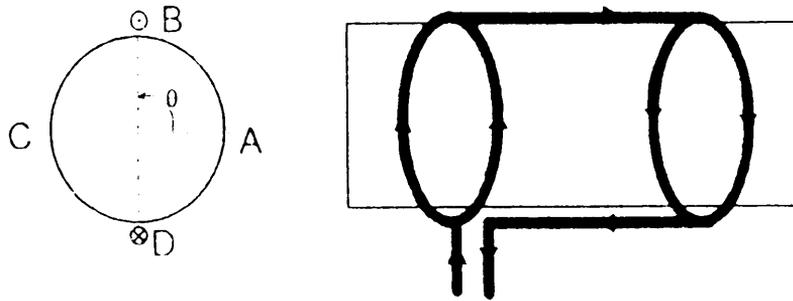


Fig. 3-2 Structure of antenna.

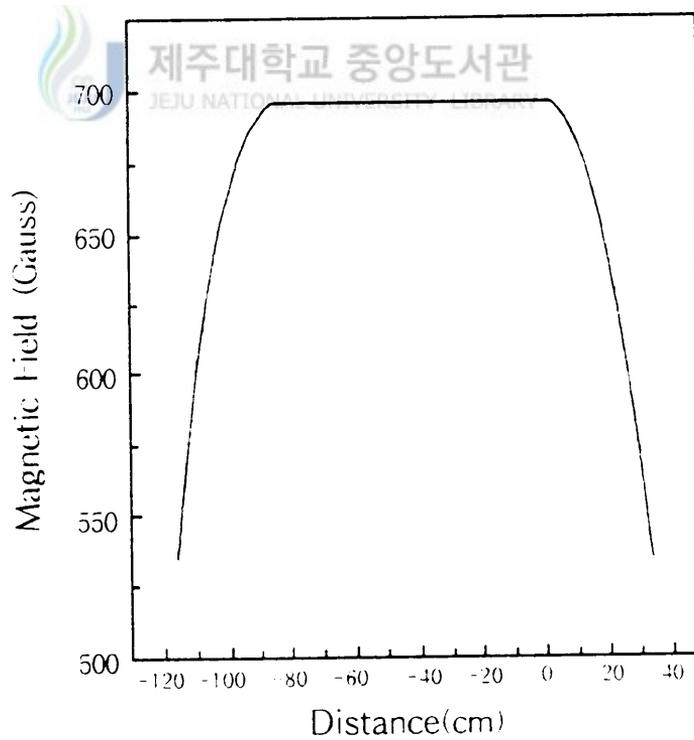


Fig. 3-3 Axial profile for the magnetic field strength.

energy analyzer, optical emission spectroscopy로 플라즈마 특성을 조사하였다. 여기서 탐침을 기판의 중심으로부터 상하좌우 5개의 위치를 설정하였다. 또한 SiOF 박막을 p-type Si(100)의 5인치 full 웨이퍼에 균일하게 증착될 수 있기 위한 조건으로서 헬리콘 안테나의 구조, 기판 축방향에 대한 자기장 세기의 균일도, 반응로의 압력변화에 따른 플라즈마 형성과 밀도, 기판 중심으로부터 자기장 세기에 대한 플라즈마의 밀도 분포, rf 출력 변화와 자기장 세기 변화에 따른 플라즈마의 밀도 분포, SiF₄와 O₂의 유량변화에 따른 radical의 방출 강도, rf 출력에 따른 radical 분포 상태와 SiOF 박막의 증착 속도 등을 고려하여 실험하였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 헬리콘과 플라즈마의 방전 및 특성

그림 3-4는 플라즈마 밀도의 반경 방향의 분포를 나타낸다. 여기서 측정조건은 rf 출력 1.4kW와 압력 3mTorr이고 측정위치는 $z = 28\text{cm}$ 이다. 플라즈마 밀도는 중심 축에서 최대값을 가지며 중심에서 멀어질수록 감소하지만 차수는 10^{12}cm^{-3} 으로 변화가 없었다. 또한 자기장의 세기가 클수록 플라즈마 밀도 분포의 변화 폭이 커졌다. 자기장이 300Gauss인 낮은 밀도 모드에서, 플라즈마 밀도는 $r = 6\text{cm}$ 에서 최대값을 가지며 그 값은 헬리콘 모드보다 매우 낮다. 이런 결과는 낮은 밀도 모드에서 안테나 근처의 장 효과인 것으로 보인다. 안테나에서 유도된 전기장은 껍질 두께 효과에 의하여 플라즈마 내부로 투과하지 못하여 안테나 근처에서 강한 전기장을 갖게 된다. 따라서 플라즈마는 안테나 근처에서 강하게 생성되고 측정 위치인 반응용기까지 자기력선을 따라 확산하여 도달하게 된다.

그림 3-5는 자기장 세기에 따른 플라즈마 밀도를 나타내었다. 여기에서 측정조건은 압력이 3mTorr이고 측정위치는 $z = 28\text{cm}$, $r = 2\text{cm}$ 이다. 자기장이 400Gauss 이하의 범위에서는 플라즈마 밀도가 너무 낮아서 헬리콘과의 분산식을 만족하지 못하는 반면, 자기장이 약 400Gauss 지점부터는 플라즈마 밀도가 증가하기 시작하여 자기장이 900Gauss일 때 최대값을 가지고, 더 이상 자기장을 증가시키면 낮은 hybrid 파의 주파수와 rf 주파수(13.56MHz)가 거의 일치하게 된다. 따라서 자기장이 900Gauss 이상의 범위에서는 헬리콘 모드와 낮은 hybrid 모드가 공존하여 플라즈마 상태가 불안정하게 됨으로써 플라즈마 밀도가 감소된다. 그러나 rf 출력을 1.4kW로 증가시켰을 때에는 자기장의 세기가 200Gauss에서도 헬리콘 모드를 갖는 플라즈마가 형성되었다. 낮은 자기장 영역에서 높은 밀도의 플라즈마를 유지하기 위해서는 높은 rf 출력이 필요하다. 자기장이 400Gauss에서 900Gauss 사이의 영역에서의 현상은 헬리콘과 분산식의 플라즈마 밀도와 자기장 사이의 관계식이 거의 일치한다. 따라서, 헬리콘 모드는 임계 자기장 세기 약 400Gauss 이상에서만 생성되는 것을 알 수 있다. 여기서 헬리콘과의 분산식은

$$\frac{n_e}{B_0} = \frac{3.83}{a} \frac{1}{e\mu_0} \frac{k_{\parallel}}{\omega}$$

으로 자기장 B_0 , 튜브반경 a , 주파수 ω 및 안테나 길이($L = \lambda/2 = 2/k$) 등 고정되었을 때 플라즈마 밀도와 정자기장은 비례관계에 있음을 알 수 있다. 따라서 플라즈마 밀도가 충분하지 않으면 헬리콘과의 분산식을 만족시키지 못하므로 헬리콘 모

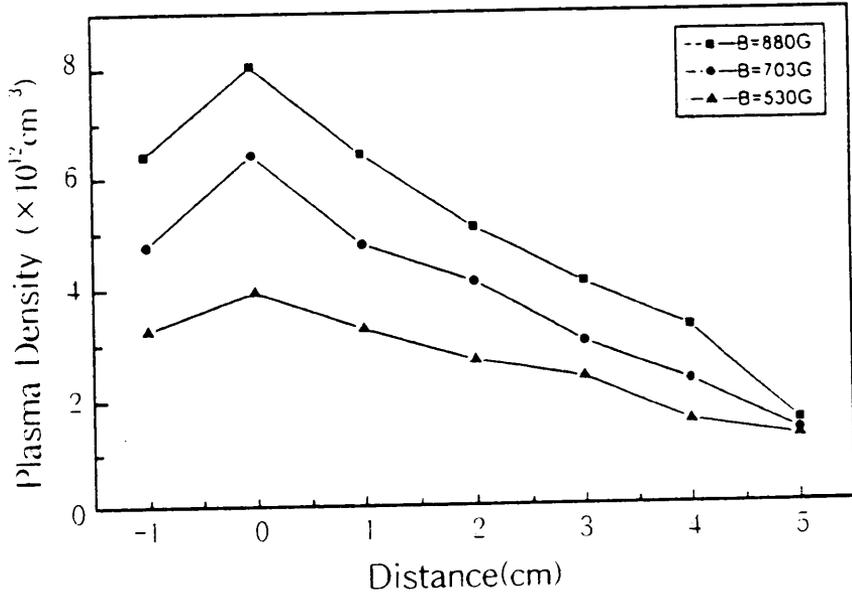


Fig. 3-4 Dependence of Ar plasma density for the distance with variation condition at $P_{rf} = 1.4\text{kW}$, $p = 3\text{mTorr}$, $z = 28\text{cm}$, $r = 2\text{cm}$.

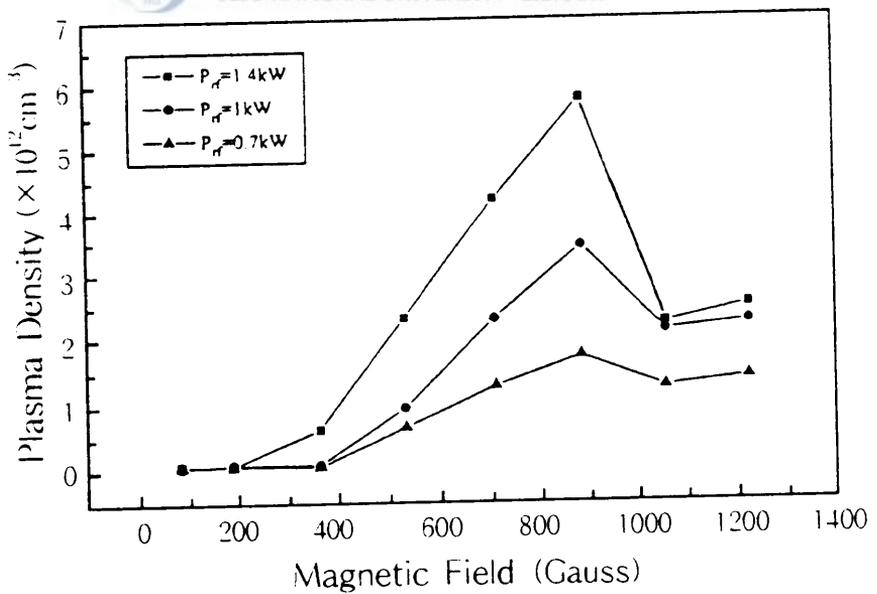


Fig. 3-5 Dependence of Ar plasma density on magnetic field strength at $P_{rf} = 3\text{mTorr}$, $z = 28\text{cm}$, $r = 2\text{cm}$.

드가 생성되지 않는다.

그림 3-6은 Ar 가스 압력에 따른 플라즈마 밀도의 변화를 나타내었다. 여기에서 측정 조건은 rf 출력이 1.4kW이고 측정위치는 $z = 28\text{cm}$, $r = 2\text{cm}$ 이다. 이중탐침을 중심 축에 위치시키면 플라즈마에 간섭을 일으켜 플라즈마의 떨림이 생기고 또한 탐침이 녹을 수 있으므로 중심축으로부터 2cm 떨어진 곳에 위치시켰다. 자기장의 세기가 530Gauss, 703Gauss 그리고 880Gauss에 관계없이 약 2mTorr에서 플라즈마 밀도는 갑자기 증가하여 거의 일정하게 유지되는데, 이 현상은 플라즈마 측정 위치가 안테나로부터 60cm 떨어져 있고, 중심 축으로부터 2cm 떨어져 있는데도 불구하고 플라즈마 밀도가 10^{12}cm^{-3} 이상이므로 안테나 근처 중심의 영역에서는 거의 이온화되었다고 볼 수 있다. 압력이 1mTorr보다 낮은 범위에서는 헬리콘파에 의하여 가속된 고에너지 전자들의 평균자유행로가 길어져서 반응가스를 충분히 이온화시키지 못하게 되고, 헬리콘파의 분산식을 만족할만한 전자밀도를 유지할 수 없으므로 헬리콘 모드가 생성되지 않는다. 따라서 반응가스가 충분히 이온화된 플라즈마 밀도를 형성하는데 있어서의 임계압력은 약 2mTorr이고, 자기장이 커지면 플라즈마 밀도도 증가하므로 임계압력은 자기장이 커짐에 따라 높아짐을 알 수 있다.

그림 3-7은 압력이 3mTorr일 때 rf 출력에 따른 플라즈마 밀도의 변화를 나타내었다. rf 출력이 증가함에 따라 플라즈마 밀도는 서서히 증가하다가 약 900W 이상에서는 더 이상 증가하지 않고 일정한 것을 볼 수 있다. 또한 어느 특정한 출력 이상에서만 헬리콘 모드가 생성되는 임계출력이 존재하는데, 자기장의 세기가 530 Gauss에서는 rf 출력을 500W 이상으로 인가되어야만 헬리콘 모드의 플라즈마가 형성되었고, 703Gauss일 때는 약 300W, 그리고 880Gauss에서는 약 200W의 낮은 rf 출력에서도 헬리콘 모드가 형성되었으며 자기장의 세기가 커짐에 따라 임계출력도 작아졌다.

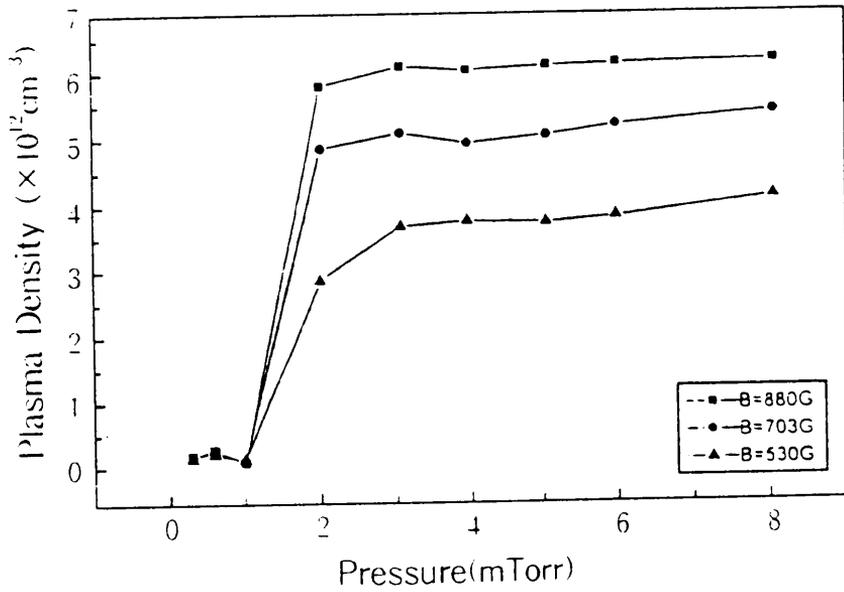


Fig. 3-6 Dependence of Ar plasma density on pressure at $P_{rf} = 1.4kW$,
 $z = 28cm$, $r = 2cm$.

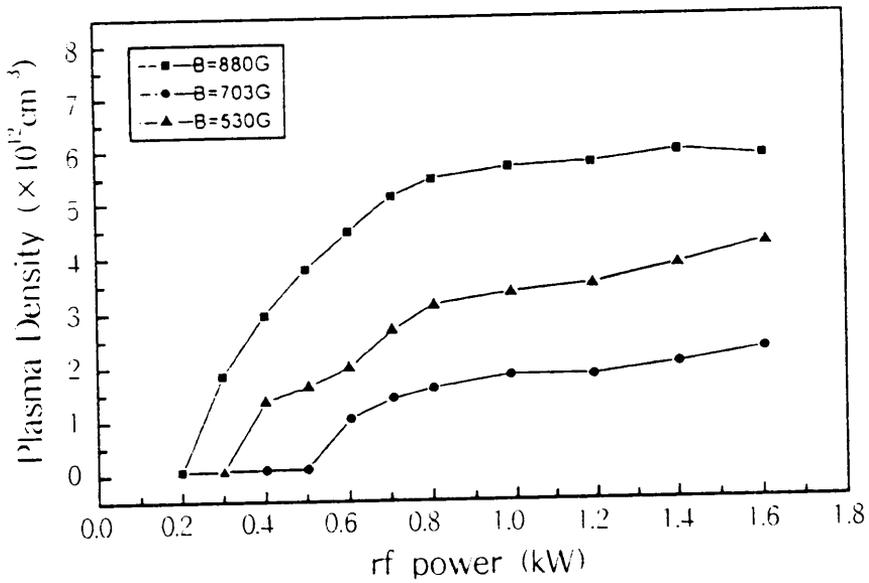


Fig. 3-7 Dependence of Ar plasma density on rf power at 3mTorr
for different magnetic field strengths.

그림 3-8은 SiF_4/O_2 의 유량비에 따른 규격화한 F(703nm), Si(728nm), O(777nm) radical 방출강도의 특성과 Si-O stretching mode의 피이크 위치를 나타낸 것이다. F와 Si는 SiF_4/O_2 의 유량비에 관계없이 일정한 비율로 해리되나 O는 SiF_4/O_2 의 유량비가 증가하면 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서, 가스 상태의 Si와 F의 밀도가 박막의 특성을 결정하는 제한인자로 작용하는 것으로 보이며, 가스상태의 Si와 F의 밀도는 가스의 유량비, 압력, rf 출력 등을 바꿈으로써 변화시킬 수 있다. 또한 Si-O stretching mode는 SiF_4/O_2 의 유량비가 증가함에 따라 피이크 위치가 증가되었다.

그림 3-9는 rf 출력에 따른 이온포화 전류밀도의 F, Si와 O radical의 방출강도와 증착속도를 나타낸 것이다. rf 출력이 1kW 이상일 때 SiF_4 가 잘 해리되며, SiF_4 와 O_2 로 혼합된 경우에는 Ar 방전보다 더 큰 rf 출력을 인가하여야만 헬리콘 모드를 갖는 플라즈마가 형성됨을 알 수 있다. 여기서 나타낸 규격화된 방출강도는 이온포화 전류밀도에 의해 나타낸 것이기 때문에 각 radical의 상관 밀도로 표현할 수 있으므로 SiOF 박막을 형성하는데 있어서 각 원소의 결합분포 상태를 알 수 있다. 이들 결과로부터 헬리콘 모드에서 SiF_4 는 SiF_3 , SiF_2 , SiF 로 이온화되지 않고 모두 Si와 F로 이온화됨을 보아 F_xSiO_y 의 박막으로 쉽게 형성됨을 보여준다. rf 출력에 따른 SiOF 박막의 증착율은 플라즈마가 헬리콘 모드가 아닐 때, 박막 증착은 전혀 되지 않았으며 이 경우 F와 Si의 방출강도는 헬리콘 모드일 때보다 낮다. 그리고 헬리콘 모드일 때 분당 약 4000Å으로 높은 증착율을 보였다.

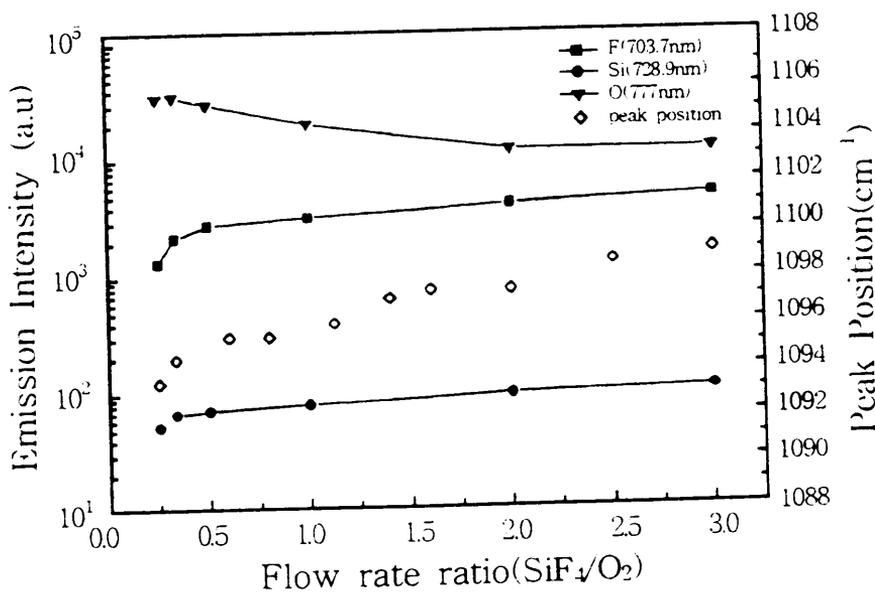


Fig. 3-8 The peak position of the Si-O stretching mode and the normalized emission intensities of F, Si, and O species as a function of the SiF₄/O₂ flow rate ratio at B₀ = 707G and P_{rf} = 1.4kW.

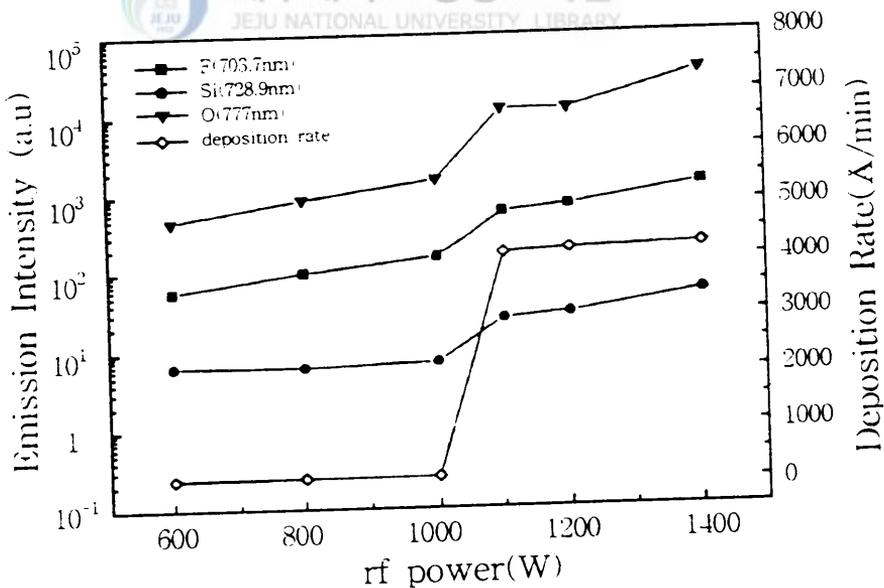


Fig. 3-9 The deposition rate and the normalized emission intensities of F, Si, and O radical species by the ion saturation current density as a function of rf power at SiF₄ = 1sccm, O₂ = 1sccm, and B₀ = 707G.

3. SiOF 박막 형성조건

박막을 형성시키기 전, 기판의 외적 요인을 제거하기 위하여 RCA 세척법으로 세척한 후 반응 챔버에 장착하였고, Ar 이온으로 약 1분간 기판을 스퍼터링 하였다. 이것은 기판과 precursor 이온의 온도를 동일 조건으로 하기 위한 것이다. SiOF 박막 형성은 자기장의 세기를 707Gauss 상태에서 SiF₄와 O₂의 유량비를 변화시켰으며 증착시간은 1분에서 2분까지 하였다. 초기 진공도는 약 10⁻⁶Torr이었고 증착중의 진공도는 약 10mTorr이었다. 플라즈마 방전에 따른 rf 출력은 1.4kW로 하였고, Nagoya type III 구조의 안테나를 사용하였다. 고밀도 플라즈마 형성에 따르는 buffer 가스는 Ar으로 사용하였으며, 증착 후 Si, O와 F 이온 외의 잔류 radical이 박막에 흡착되는 것을 방지하기 위하여 Ar 가스로 puzzy시켰다. 또한 Ar 분위기하에서 전기를 20분간 100℃에서 500℃로 열처리 하였다. 표1에 SiF₄/O₂-Helicon Plasma CVD 방법에 의한 SiOF 박막의 형성조건을 나타내었다.

Table 1. A deposition condition for the SiOF films using a Helicon Plasma CVD method

antenna structure	Nagoya type III
magnetic field strengths	707 Gauss
rf power	1.4 kW
deposition time	1~2 min
initial pressure	~10 ⁻⁶ Torr
working pressure	~10mTorr
SiF ₄ gas flow rate	1~6 sccm
O ₂ gas flow rate	1~6 sccm
Ar gas flow rate	2 sccm
annealing temperature	100℃ ~500℃

4. SiOF 박막의 특성분석

1) SiOF 박막의 bonding mode 조사

형성된 SiOF 박막은 FT-IR(Fourier Transform Infra-Red)로서 Si-O, Si-F의 bonding mode, 스펙트럼의 FWHM, F 농도에 따른 피크의 위치, asymmetric stretching mode의 (AS1+AS2)에 대한 AS2의 면적비를 구하여 열산화막과 비교하여 bond-termination 효과를 검토하였고, 박막내부에 존재하는 여러가지의 화합물 (Si-OH, OH) 혼입 및 SiOF 박막의 결합 상태는 이들 스펙트럼으로부터 조사하였다.

2) SiOF 박막의 깊이에 따른 조성비 분석

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 SiOF 박막 원소의 화학적 상태, 결합 에너지, F 농도 분포에 따른 각 원소의 결합에너지 천이 정도, 초기 형성과정 및 반응기구를 조사하였다. XPS 분석에서 survey scan 스펙트럼과 원소별 narrow scan 스펙트럼은 각각 pass energy를 100eV, 20eV인 조건에서 수행하였다. 깊이에 따른 성분 분석은 Ar 이온 스퍼터링(XPS : 20Å/min)법으로 시편 표면을 제거해 나가면서 분석을 수행하였으며, 원소 분석의 경우는 survey 스펙트럼을 이용하여 전 에너지 영역을 저분해능으로 scan하여 얻었다.

3) 균일도와 굴절율 측정

ellipsometry로 5인치 full 웨이퍼 위에 형성된 SiOF 박막의 균일도와 굴절율은 웨이퍼의 가장자리로부터 0.6cm 내의 영역에서 상하좌우로 5개의 위치를 선택하여 측정하였다. 이 분석으로부터 이온화된 원소의 밀도와 박막의 glassy한 상태와 F 함량에 따른 유전율과 굴절율과의 상관관계를 분석하였다.

4) 전기적 특성 분석

형성된 SiOF 박막의 유전율, 누설전류, dielectric breakdown voltage 등의 전기적 특성은 C-V 및 I-V에 의해 주파수, 인가전압, 전기용량 등으로부터 측정하였다. 이 특성조사는 SiOF 박막을 MIS(Metal/SiOF film/p-Si) 구조로 형성하였으며, 전극은 Al으로 증착하였고, 상부전극에는 W 탐침을 이용하여 오음성 접촉을 시켰다. 전극 단면적은 $2.5 \times 10^3 \text{ cm}^2$ 이며 dot 마스크를 이용하여 패턴을 형성하였

다. C-V 특성 조사에서는 인가전압을 -50V에서 +50V 범위 내에서 측정하였고, I-V 특성 조사에서 인가 전압은 0V에서 100V까지 하였다. 또한 dielectric breakdown voltage는 DC 전압을 인가하여 완전절연파괴가 일어나는 전압을 측정하여 측정된 박막의 두께로 나누어 구하였다. 전하밀도의 분석은 C-V 특성 측정시 sweep up과 down 과정에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압 폭으로부터 계산하였다.

5) 열처리의 안정성 분석

IMD 절연막은 공정 과정 중 열처리에 의해 계면 및 박막의 상태가 많이 변할 수 있다. 특히 SiOF 박막은 열처리 공정 과정 중 박막 내부에 함유되어 있는 F 원소가 열처리 온도에 상당한 영향을 받는다. 따라서 상기의 분석된 시료 중에서 가장 좋은 IMD 물질로서 형성된 SiOF 박막을 Ar 분위기에서 100°C에서 500°C까지 열처리하여 유전율, 조성비 분석, 누설전류, dielectric breakdown voltage, F의 농도비 등을 조사하여 박막 자체의 안정성을 조사하였다.



IV. 실험결과 및 고찰

1. SiOF 박막의 bonding mode

그림 4-1은 SiF₄의 유량을 1sccm으로 일정하게 분무되도록 하고 O₂의 유량을 1sccm에서 4sccm으로 변환에 따라 형성된 SiOF 박막의 FT-IR 흡수 스펙트럼이다. 나타난 흡수 스펙트럼은 유량비에 관계없이 Si-OH, OH와 Si-H의 bonding 모드의 스펙트럼은 나타나지 않았다. 이것은 형성된 SiOF 박막 내부에 OH와 H가 불순물로 포함되어 있지 않음을 의미한다. Si-O stretching 모드는 1087.5cm⁻¹에서 1096.7cm⁻¹의 주파수 영역에서 O₂의 유량에 따라 약간의 변화가 있었다. 일반적으로 열산화에 의하여 형성된 SiO₂ 박막의 Si-O stretching 모드는 1040cm⁻¹에서 1060cm⁻¹의 주파수 영역에서 흡수 스펙트럼이 나타나는 것과 비교하여 볼 때, 헬리콘 플라즈마 CVD 방법에서 형성된 SiOF 박막은 열산화에 의하여 형성된 SiO₂ 박막보다 더 dense하게 형성되었음을 알 수 있다.

그림 4-2는 SiF₄ : O₂ = 1sccm : 1sccm으로 주어졌을 때 형성된 SiOF 막을 Ar 분위기하에서, 실온과 100℃에서 500℃까지의 열처리 온도에 따른 FT-IR 스펙트럼이다. 이 열처리 과정을 통하여 증착 물질의 상태가 온도에 따라 어떠한 영향을 받는지 박막 자체의 안정성을 살펴보았다. 열처리하지 않은 시료의 Si-O stretching 모드는 1086cm⁻¹의 주파수 영역에서 피크가 나타났으나 100℃에서 300℃로 열처리한 시료에서는 약 1084cm⁻¹로 나타났고 400℃로 열처리한 시료에서는 1083cm⁻¹, 500℃로 열처리한 시료에서는 1080cm⁻¹의 주파수 영역에서 피크가 나타나 열처리 온도가 증가함에 따라 Si-O stretching 모드의 피크 위치는 감소함을 알 수 있다. 또한 Si-O bending 모드에서 열처리하지 않은 시료는 800cm⁻¹, 100℃에서 400℃로 열처리한 시료에서는 802cm⁻¹, 500℃로 열처리한 시료에서는 806cm⁻¹의 위치에 피크가 나타나 열처리 온도가 증가함에 따라 Si-O bending 모드의 피크 위치는 증가함을 알 수 있다. 여기서 Si-O stretching 모드의 피크가 감소하는 것은 F의 농도에 의존하는 것으로 보인다. 이것은 “bond termination” 효과로 박막을 형성할 때 F 원자가 깨어진 Si-O-Si 결합에서 Si 원자에 결합되어 Si-O-F의 상태를 이루고 표면원자층에서는 Si-F로 된다. Si-F로 결합된 팔은 대체적으로 자유롭고 이웃 원자들과 상호작용을 하지 않는다. 따라서 잔류된 Si-O의 결합은 평형된 결합각으

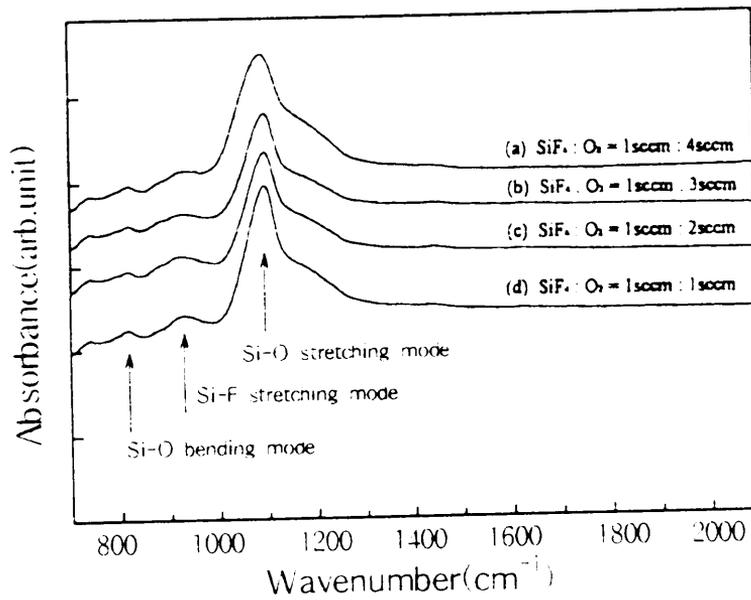


Fig. 4-1 FTIR spectra of SiOF films deposited in various O₂ gas flow rate in the fixed SiF₄ gas flow rate 1sccm.

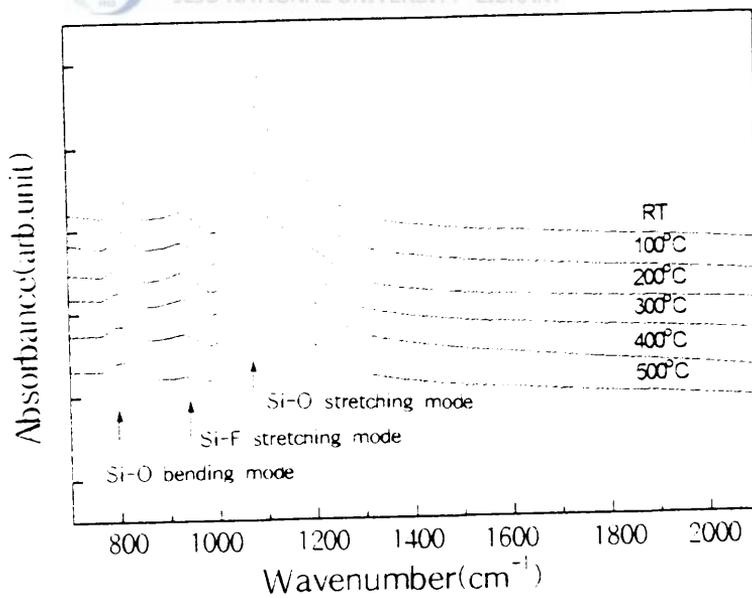


Fig. 4-2 FTIR spectra of SiOF films as annealed temperature from 100°C to 500°C.

로 높이고 분산이 적어지면서 박막이 결정화 상태가 되어 이러한 결합으로 인해 박막의 stress를 줄여주고 또한 모드의 FWHM을 감소시키며 피이크의 위치를 증가시켜준다. 이러한 현상은 그림에서 나타난 Si-F stretching 모드에서 잘 알 수 있다. 일반적으로 Si-F stretching 모드는 930cm^{-1} 의 주파수 영역에서 피이크가 나타난다. 여기서 열처리하지 않은 시료나 100°C 에서 300°C 로 열처리한 시료의 경우에는 Si-F stretching 모드가 930cm^{-1} 의 주파수 영역에서 피이크가 나타났고 그 강도도 거의 비슷하였다. 그러나 400°C 와 500°C 에서 열처리한 시료에서는 Si-F stretching 모드는 935cm^{-1} 의 주파수 영역에서 피이크가 나타났고, 피이크의 강도는 열처리하지 않은 시료와 100°C 에서 300°C 로 열처리한 시료보다 상대적으로 약하게 나타났다. Si-F stretching 모드의 피이크 강도는 SiOF 박막에 함유되어 있는 F의 농도에 의존한다. 따라서 Si-O stretching 모드의 피이크 위치가 저주파수 영역으로 이동된 것과 Si-F stretching 모드의 피이크의 강도가 감소한 것은 열처리 온도의 증가에 따라 F-Si-O로 결합되어 있는 상태에서 약하게 결합된 F-Si bond가 열에 에너지를 받아 깨어지면서 F 원자가 SiOF 박막 외부로 빠져 나갔기 때문으로 생각된다. 그림 4-3과 그림 4-4는 그림 4-2의 스펙트럼의 background를 제거한 FT-IR 스펙트럼으로써, 실온과 열처리 온도 500°C 에서의 Si-O stretching mode의 피이크 위치를 나타낸 것이다. AS1은 열처리 온도가 증가함에 따라 1086cm^{-1} 에서 1080cm^{-1} 로 피이크의 위치가 저주파 영역으로 이동하였고 FWHM은 약 48cm^{-1} 에서 64cm^{-1} 로 증가하였다. 그림 4-5는 그림 4-2의 AS1, AS2, Si-F stretching 모드, Si-O bending 모드의 피이크 위치와 FWHM의 열처리 온도에 따른 변화를 종합적으로 나타낸 것이다. 여기서 Si-F stretching 모드는 930cm^{-1} 에서 935cm^{-1} 로, Si-O bending 모드는 800cm^{-1} 에서 806cm^{-1} 로 열처리 온도가 증가함에 따라 피이크 위치가 증가하였다. 이상의 결과에서 SiOF 박막 내부에 F 원소가 많이 함유되어 있을수록 Si-O stretching 모드의 피이크는 고주파수 영역으로 이동하였고, 열처리 온도가 높아질수록 피이크는 저주파 영역으로 이동됨을 보아 F 원소가 열처리에 의해 조금 빠져나갔음을 알 수 있다.

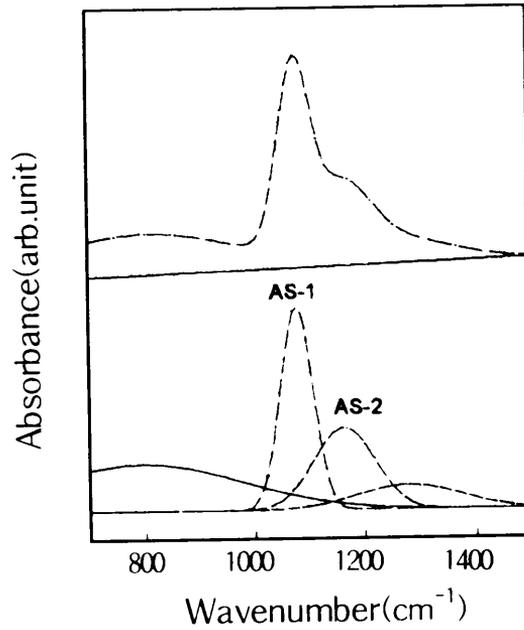


Fig. 4-3 The FTIR spectra to removed the background of the SiOF film deposited at room temperature as a function of SiF₄ and O₂ flow rate 1sccm, respectively.

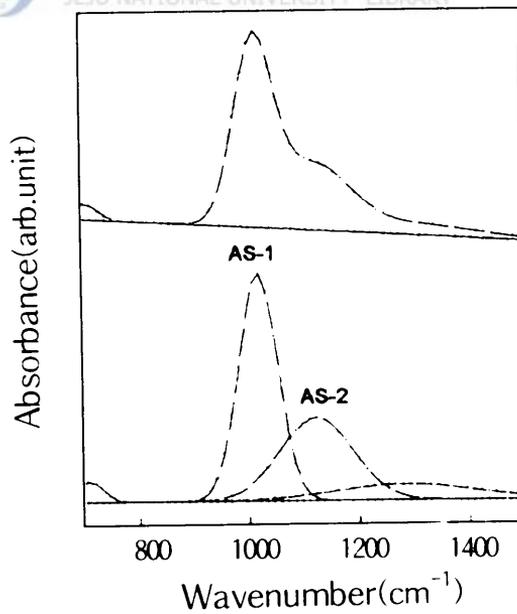


Fig. 4-4 The FTIR spectra to removed the background of the SiOF film annealed at 500°C.

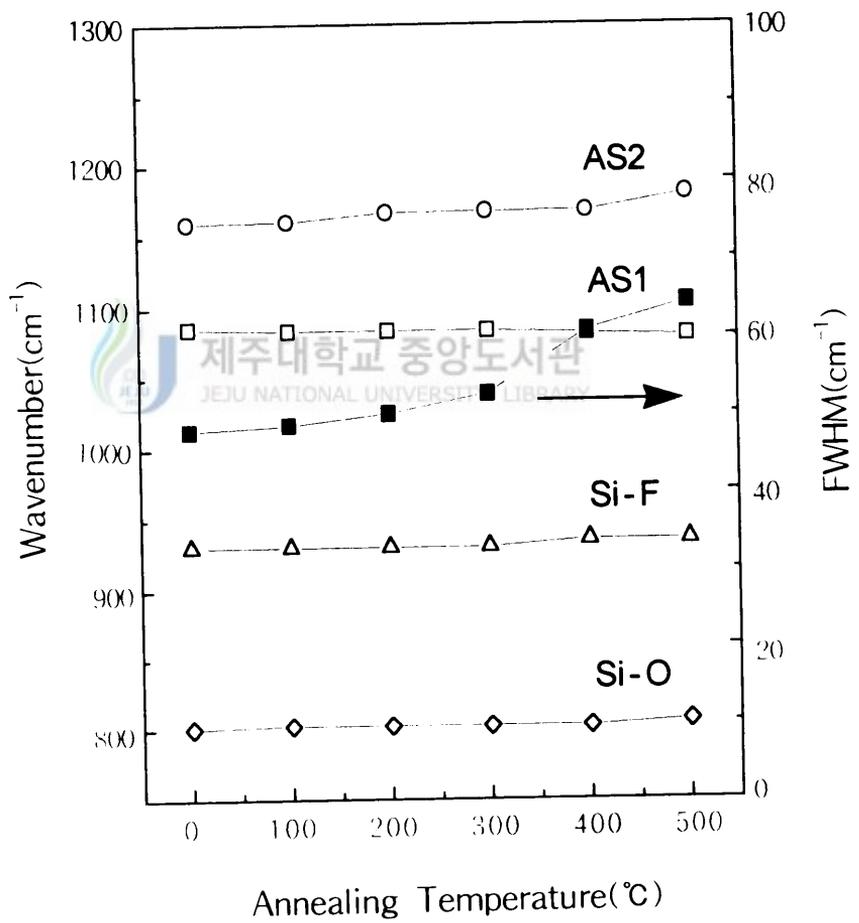


Fig. 4-5 Peak position of bonding mode of SiOF films for the various annealing temperature.

2. SiOF 박막의 조성비

SiOF 박막을 형성하는데 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나는 SiO₂ 박막 내부에 함유된 F 원소의 함량이다. F 원소의 농도에 따라 유전상수 값이 달라지고 H₂O의 흡수성과 많은 상관관계를 갖고 있다.

열처리 온도에 따른 F의 농도변화를 조사하기 위하여 실온과 500°C로 열처리한 SiOF 박막에 대하여 XPS로 Si, O와 F 원소의 깊이조성을 분석하였다. 그림 4-6과 그림 4-7은 이들 시료에 대하여 5Å/min의 Ar 이온 스퍼터링률로 하여 Si, O와 F 원소의 깊이에 따른 조성비를 나타낸 스펙트럼이다. 그림 4-6은 실온에서 증착된 시료를 약 100Å 정도 스퍼터링한 후의 농도비가 O : Si : F = 70 : 25 : 5으로 나타났다. 표면에서 약 100Å까지는 C가 약 12% 정도가 있었으나 100Å 스퍼터링한 후에는 C의 원소는 나타나지 않았고 Si, O와 F의 원소만 나타났다. 여기서 C는 시료가 공기중에 노출되었을 때 시료의 표면에 흡착된 것으로 생각된다. 스퍼터링 시간을 증가함에 따라 이들 농도의 비는 거의 변화가 없었으며, 특히 F 원소의 농도비는 깊이 전 영역에서 거의 일정하였다. 이것은 SiF₄와 O₂ precursor가 헬리콘 플라즈마 상태에서 충분히 해리되어 화학조성비가 F_{0.13}SiO_{1.87}로 박막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 그림 4-7은 이 시료를 Ar 분위기에서 500°C로 열처리한 시료를 약 200Å 정도 스퍼터링한 후의 깊이 조성비이다. 그림 4-6과 같이 표면에서 약 180Å까지는 C가 약 11% 정도가 있었으나 200Å 스퍼터링한 후에는 C의 원소는 나타나지 않았고 Si, O와 F의 원소만 나타났다. 열처리하지 않은 시료보다 C 원소가 약 80Å 정도 더 깊이까지 검출된 것은 열처리에 의하여 C 원소가 SiOF 박막 내부로 확산된 것으로 조사되었다. 약 200Å 정도 스퍼터링한 후 SiOF 박막의 농도비가 O : Si : F = 69.2 : 26.2 : 4.6으로 나타났다. 그림 4-6과 같이 Si, O와 F 원소의 조성비는 깊이 전영역에 일정하게 분포되었으며, 화학조성비는 F_{0.12}SiO_{1.88}로 나타났다. 이것은 500°C로 열처리한 시료에서 약 0.4%의 F 원소가 박막 외부로 빠져나갔음을 알 수 있다. 그림 4-8은 열처리 온도에 따른 Si, O와 F 원소의 온도 분포를 나타내었다. Si와 O는 열처리 온도에 따라 약간의 증감을 볼 수가 있는데, 평균적으로 Si는 35%를 유지하며, O는 60%의 농도비를 유지하였다. 또한 F는 5.6%에서 4.7%로 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 열처리 온도가 높아질수록 F 원소의 농도가 조금 감소함을 알 수 있다. 이 결과는 그림 4-2의 FT-IR 결과와 일치함을 알 수 있다.

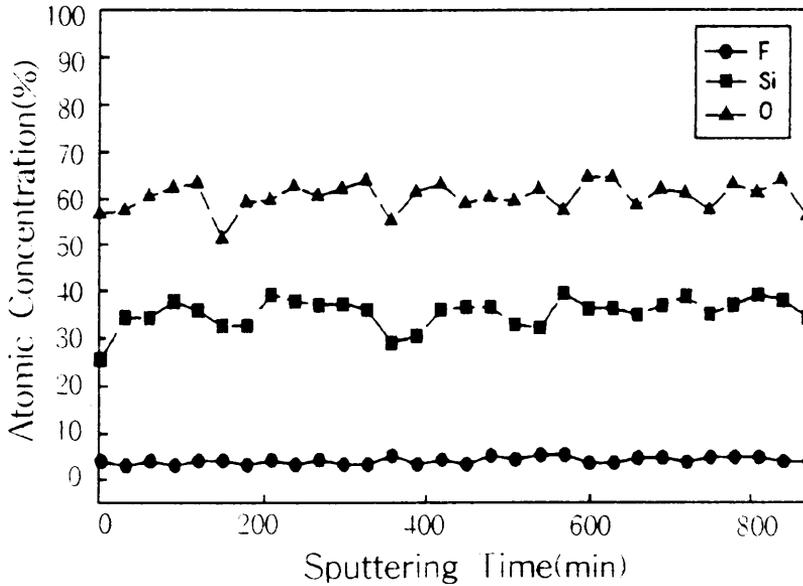


Fig. 4-6 XPS depth profile of the SiOF film deposited at room temperature as a function of SiF₄ and O₂ flow rate 1sccm, respectively.

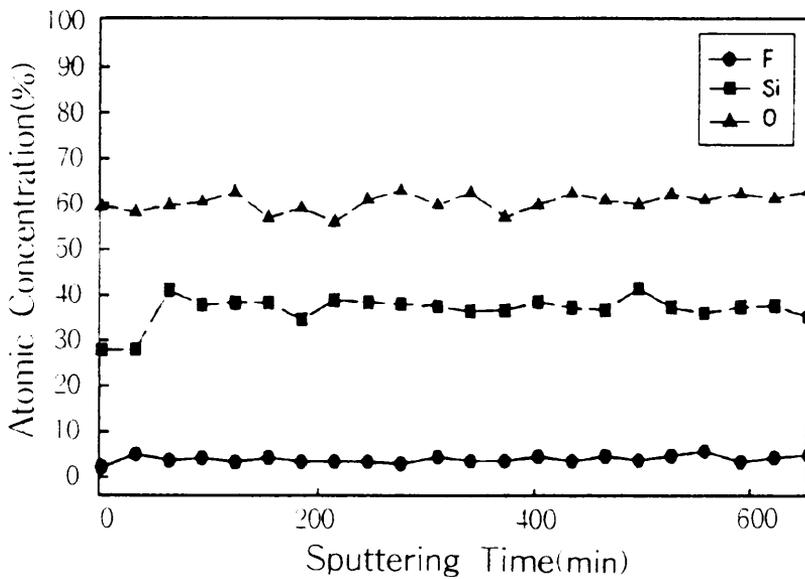


Fig. 4-7 XPS depth profile of SiOF films for the various annealing temperature.

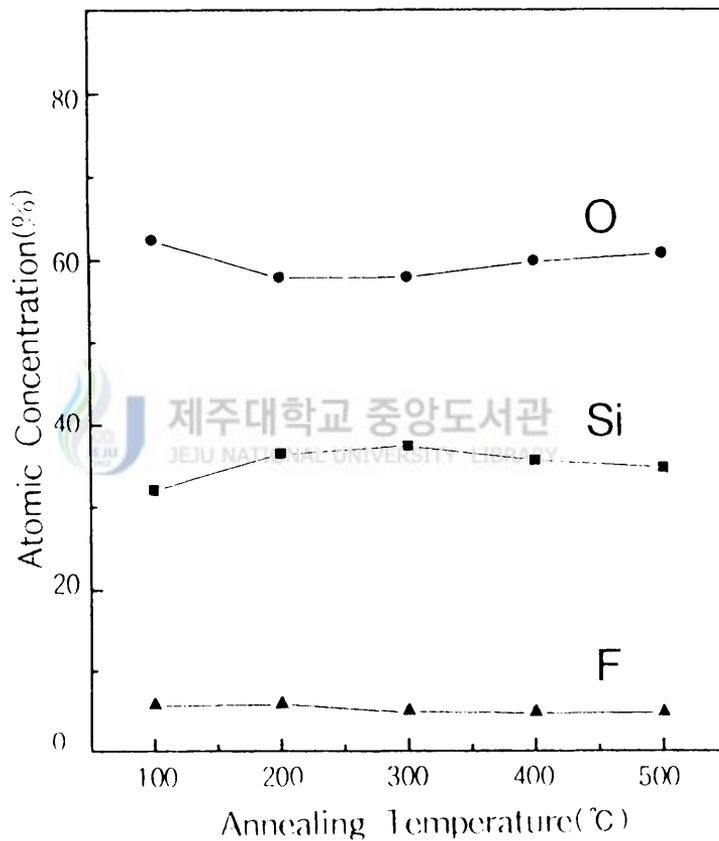


Fig. 4-8 Concentration of Si, O and F of SiOF films for the various annealing temperature condition.

3. SiOF 박막의 증착율과 균일도

그림 4-9는 SiF_4 의 유량을 1sccm으로 고정시키고 O_2 의 유량을 1sccm에서 4sccm으로 변화시키면서 2분간 증착한 SiOF 박막의 두께를 측정한 것이다. O_2 의 유량을 1sccm으로 했을 때 약 4150 Å, 4sccm으로 했을 때에는 약 4280 Å의 두께로 나타났다. SiOF 박막의 두께는 SiF_4/O_2 의 유량비에 관계없이 거의 일정함을 알 수 있다.

형성된 SiOF 박막의 균일도는 플라즈마 밀도의 분포성에 의존하며, 안테나의 구조형태에 따라 플라즈마 밀도 분포가 달라진다. 그림 4-10의 (a)는 실온에서 SiF_4 와 O_2 의 precursor를 각각 1sccm의 유량으로 1분간 증착한 박막의 균일도이다. 기판의 중앙은 약 2588 Å이고, 상하좌우는 약 2432 Å에서 2588 Å의 두께로 증착되었다. 평균두께는 2498 Å으로 약 55 Å의 편차를 보였으며, 균일도는 약 2.2%이다. 여기서 중앙부분이 가장자리보다 약간 더 두껍게 증착된 것은, 헬리콘 안테나에 의하여 플라즈마 밀도가 중앙에서 높은 것으로 볼 수 있다. 이것은 그림 3-4의 결과와 일치한다. 그림 4-10의 (b)는 Ar 분위기하에서 500°C로 열처리하여 형성된 시료의 균일도이다. 기판의 중앙은 약 2482 Å이고, 상하좌우는 약 2472 Å에서 2511 Å의 두께로 증착되었다. 평균두께는 약 2489 Å으로 약 15 Å의 편차를 보였으며, 균일도는 약 0.6%이다. 이 결과는 열처리를 했을 때 SiOF 박막이 결정화에 의해 더욱 균일하게 형성됨을 보여준다.

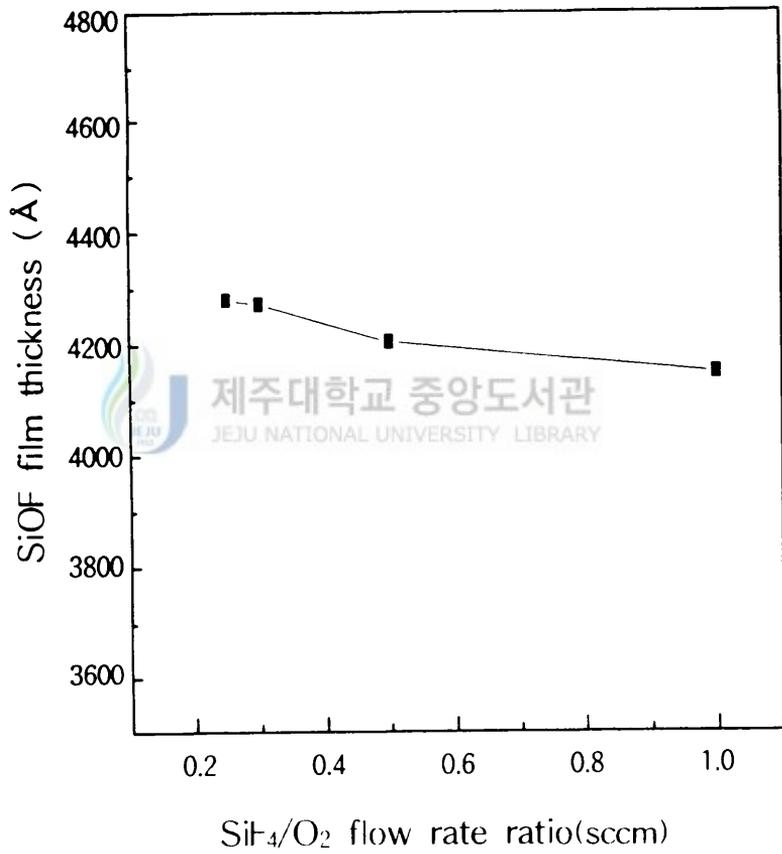
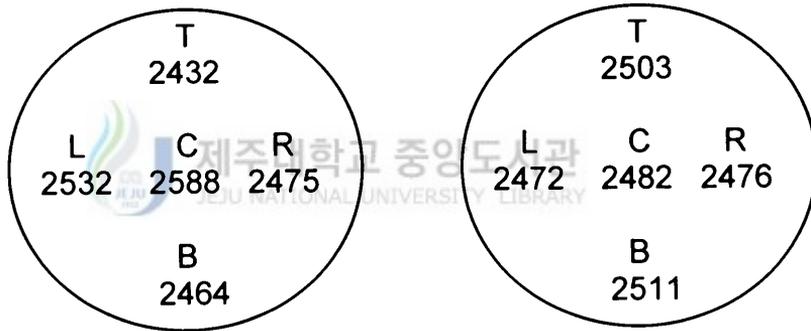


Fig. 4-9 Thickness of SiOF film as a function of the SiF₄/O₂ flow rate ratio.

antenna structure	B ₀	rf power	depo. time	flow rate ratio		annealing temp.
				SiF ₄	O ₂	
Nagoya type III	707G	1.4kW	1min.	1sccm	1sccm	RT, 500°C



Ave.	2498 Å
Max.	2588 Å
Min.	2432 Å
σ_x	55.3 Å
Unif.	2.2%

(a)

Ave.	2489 Å
Max.	2511 Å
Min.	2472 Å
σ_x	15.4 Å
Unif.	0.6%

(b)

Fig. 4-10 Uniformity of the deposited SiOF film on the 5 inch full wafer ;
 (a) as prepared and (b) after annealing at 500°C.

4. 열처리 온도 변화에 따른 굴절율

그림 4-11은 SiF_4/O_2 의 유량비에 따른 박막의 굴절율을 나타내었다. SiF_4/O_2 의 유량비가 증가함에 따라 굴절율은 약 1.37에서 1.10으로 감소하였다. 일반적으로, 굴절율이 작으면 박막은 낮은 유전상수를 갖는다. 유전물질에서 분극율과 굴절율과의 관계를 나타내는 식(10)에 의해, F 원소의 분극율이 $0.557 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ 으로서 O의 분극율 $0.802 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ 보다 작으므로 SiO_2 박막 내부에 F 원소를 첨가하면 분극율이 낮아져 굴절율이 작아지게 된다.

그림 4-12는 SiF_4 와 O_2 의 유량을 각각 1sccm으로 했을 때 형성된 SiOF 박막을 Ar 분위기하에서, 100°C 에서 500°C 의 열처리 온도에 따른 박막의 굴절율을 나타내었다. 열처리 온도에 따라 굴절율은 약 1.16으로 거의 일정한 값을 가졌다. 그러나 열처리하지 않았을 때의 굴절율 값과 비교해 보았을 때, 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 열처리를 통해 SiOF 박막에서 소량의 F 원소가 빠져나가, 절연막 내에 포함되어 있는 F 원소가 감소함으로 인해 굴절율이 증가했음을 알 수 있다.



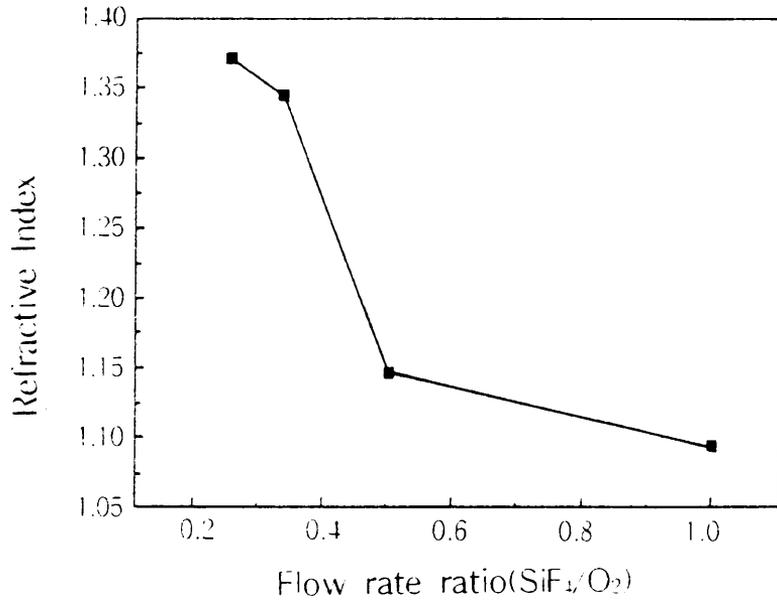


Fig. 4-11 Refractive index dependence on the SiF₄/O₂ flow rate ratio.

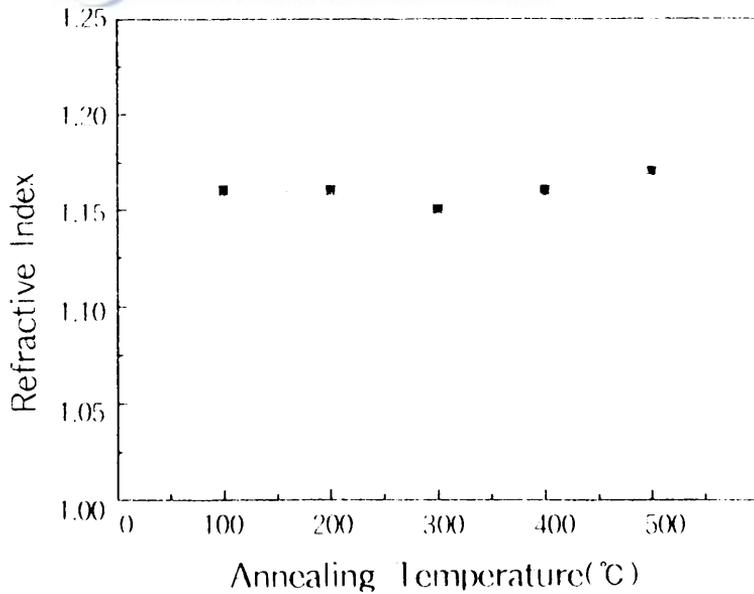


Fig. 4-12 Refractive index dependence on the various annealing temperature condition.

5. SiOF 박막의 전기적 특성

SiF₄와 O₂의 유량을 각각 1sccm으로 했을 때 형성된 SiOF 박막을 실온과 500°C로 열처리한 후의 C-V와 I-V의 특성조사로, 유전상수와 누설전류 및 dielectric breakdown voltage을 조사하였다.

그림 4-13은 SiF₄와 O₂의 유량을 각각 1sccm으로 했을 때 실온에서 형성된 SiOF 박막을 주파수 1MHz, 인가전압 -8V에서 3V까지 걸어주었을 때에 측정된 C-V 특성 곡선이다. 측정된 정전용량의 최대값은 약 8.4pF으로서 유전상수는 3.05로 주어졌고, 박막의 두께는 약 800Å이었다. C-V 특성 측정시 sweep up과 down 과정 동안 SiOF/Si 계면에서 전하가 축적되는데, 이 계면영역에 존재하는 전하밀도는 $N_f = (C_a V_h) / (qA)$ 식에 의하여 계산하였다. 여기서 C_a는 축적영역의 정전용량, V_h는 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압 폭, q는 단위 전하량, A는 전극의 단면적이다. 이들 식으로부터 계산된 전하밀도는 $2.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 이고, 유전손실은 약 0.043으로 아주 작으나 inversion 영역에서 약간의 누설 특성이 보였다.

그림 4-14는 500°C로 열처리한 시료에서의 C-V 특성곡선으로, 측정된 정전용량의 최대값은 약 8.2pF으로서 유전상수는 약 3.13로 계산되었다. 전하밀도는 $2.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 으로 주어졌고 유전손실은 0.085으로 나타났으며, 박막의 두께는 약 830Å으로 측정되었다. 실온에서 증착된 SiOF 박막보다 500°C로 열처리한 시료의 유전상수가 높은 것은 SiOF 박막에 함유된 F 원소 농도의 감소에 의한 것으로 생각된다.

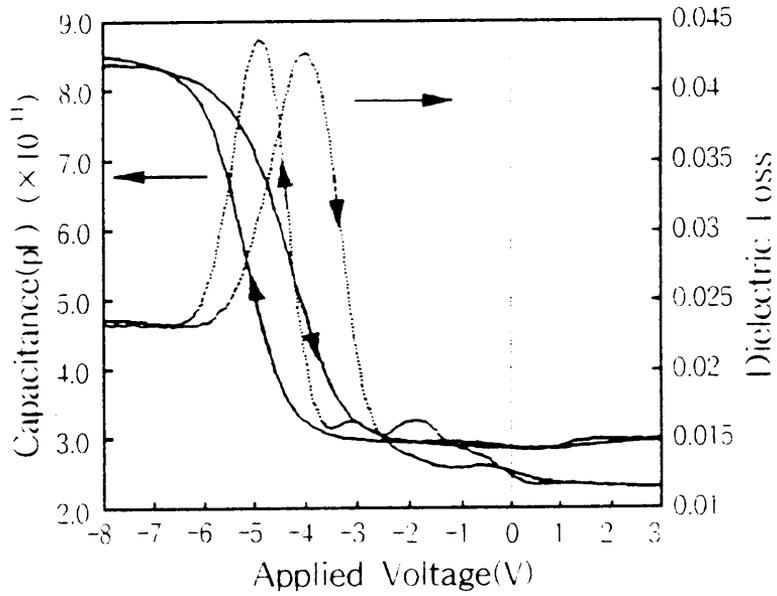


Fig. 4-13 C-V characteristics of SiOF film deposited at room temperature.

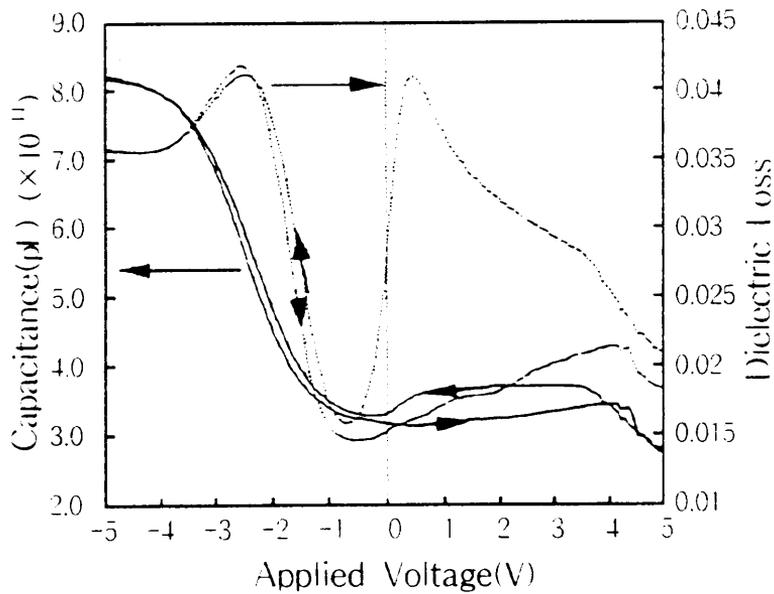


Fig. 4-14 C-V characteristics of SiOF film annealed at 500°C.

그림 4-15는 SiF_4/O_2 의 유량비에 따른 유전상수를 나타내었다. 유량비의 변화에 따른 유전상수 값은 4.8에서 3.1로 감소되었다. 유전상수 값이 SiF_4 의 유량이 증가함에 따라 감소함을 보아 F 원소에 의존함을 알 수 있다. 그림 4-16은 SiF_4 와 O_2 의 유량을 각각 1sccm으로 했을 때 형성된 SiOF 박막의 열처리 온도에 따른 유전상수 값을 나타낸 것으로서 약 3.05에서 3.13으로 증가하였다. 이것은 약하게 결합된 F-Si 결합이 열처리 온도에 따른 열에너지의 공급으로 깨어져 소량의 F 원소가 빠져 나감으로 인해 증가한 것으로 생각된다.

그림 4-17과 그림 4-18은 그림 4-13과 그림 4-14의 시료에 대한 누설전류와 dielectric breakdown voltage를 I-V 특성 조사로 분석한 것이다. 시료에 대한 인가전압은 0V에서 100V까지 걸어주었고, 누설전류의 밀도는 약 3V 이내의 인가전압에서 측정되었다. 그림 4-17은 실온에서 형성된 시료에 대한 누설전류의 특성을 나타내었다. 약 3V 영역에서 약간의 누설현상이 있는 것처럼 보였으나 전압을 증가하여도 breakdown 현상은 없었고 누설전류의 밀도는 $8 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 으로 측정되었는데, 이것은 측정시 전극의 접촉 상태에서 나타난 현상으로 생각된다. 인가전압을 100V까지 걸어주어도 breakdown 현상이 일어나지 않아 dielectric breakdown voltage는 12MV/cm 이상인 것으로 보인다. 그림 4-18은 500°C로 열처리한 시료의 누설전류 특성을 나타낸 것으로, 누설전류 밀도는 약 8V에서 $5 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 으로 측정되었고 실온에서 형성된 시료와 마찬가지로 breakdown 현상은 일어나지 않았다. 따라서 형성된 SiOF 박막은 그 결정상태가 아주 dense하므로 IMD 물질로 사용하기에 그 특성이 매우 우수한 것으로 보인다.

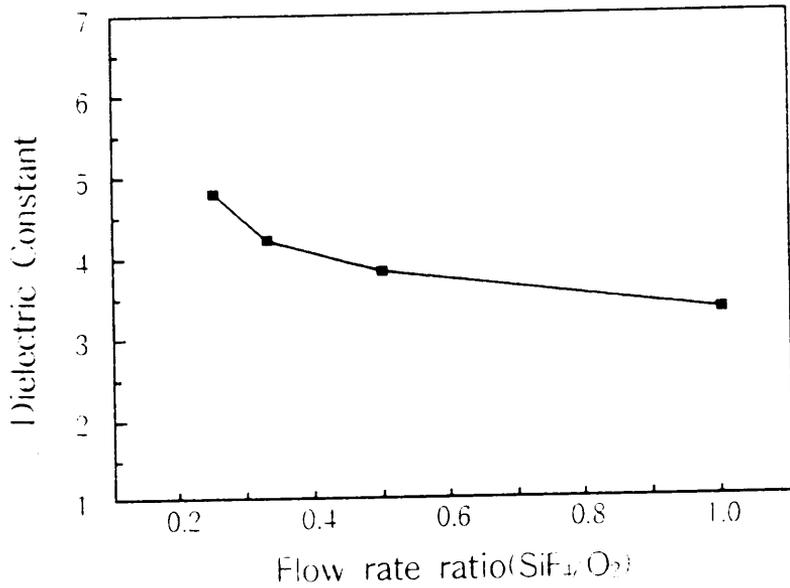


Fig. 4-15 The dependence of the dielectric constant of the SiOF film on the SiF₄/O₂ flow rate ratio.

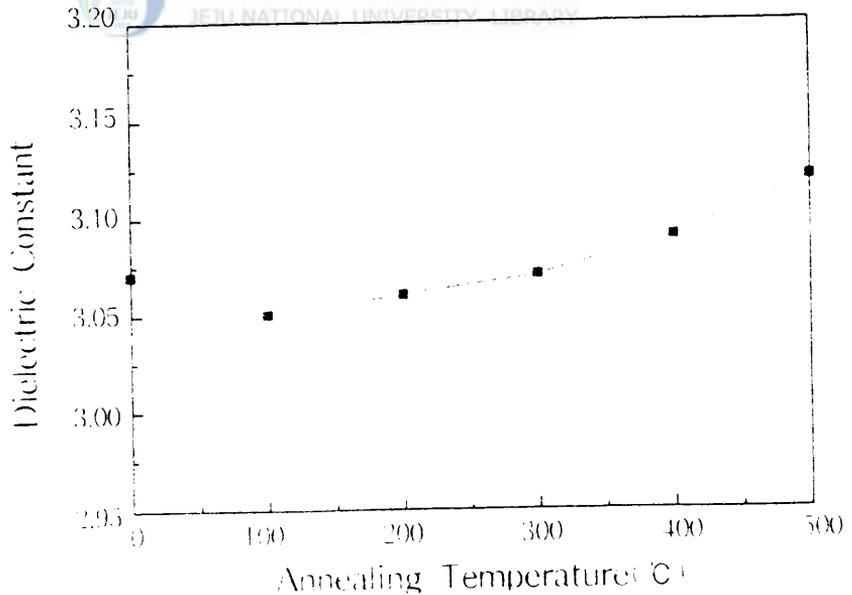


Fig. 4-16 The dependence of the dielectric constant of the SiOF film as annealed the various temperature.

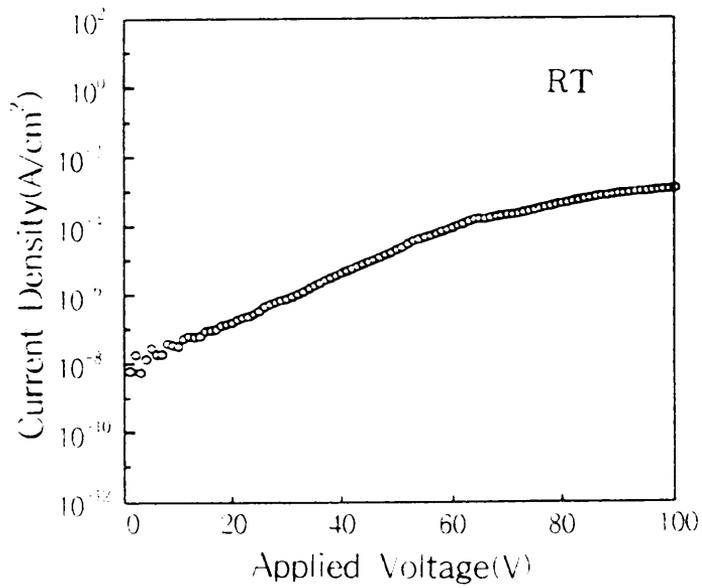


Fig. 4-17 I-V characteristics of the same as in Fig. 4-13.

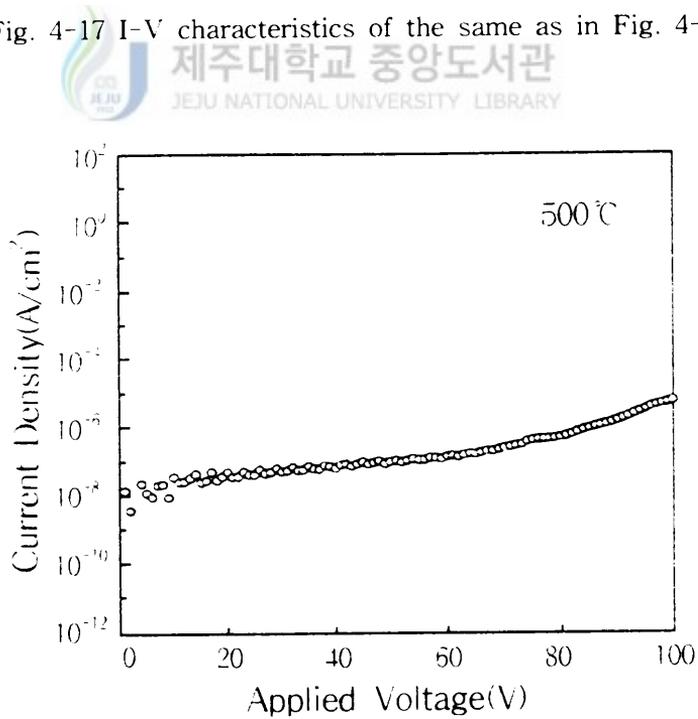


Fig. 4-18 I-V characteristics of the same as in Fig. 4-14.

V. 결론

금속 충전 절연막으로 이용이 가능한 저유전을 SiOF 박막을 SiF₄/O₂-Helicon Plasma CVD 방법으로 제작하였고, 그 특성 분석은 다음과 같다.

- 1) 형성된 SiOF 박막의 Si-O stretching 모드는 SiF₄의 유량이 증가함에 따라 피이크가 고주파수 영역으로 이동하여 F의 농도에 의존함을 알 수 있다. 또한, Ar 분위기하에서 열처리 온도에 따른 Si-O stretching 모드는 열처리 온도가 증가함에 따라 피이크가 저주파수 영역으로 이동하였고, Si-F stretching 모드 피이크의 강도는 약하게 나타났다. 이것은 열처리를 통해 소량의 F 원소가 박막 외부로 빠져나감으로 인한 SiOF 박막에 함유된 F의 농도에 기인함을 알 수 있다.
- 2) 실온에서 증착된 시료의 화학조성비는 F_{0.13}SiO_{1.87}로 결합되어 있고, 500°C로 열처리한 시료의 화학 조성비는 F_{0.12}SiO_{1.88}로서 열처리 전보다 약 0.4%의 F 원소가 박막 외부로 빠져나갔음을 알 수 있다.
- 3) Nagoya type III 구조의 안테나를 사용하여 5 인치 full 웨이퍼에 증착한 SiOF 박막의 균일도는 0.6%와 2.2%로써 평탄화가 매우 우수함을 보였다.
- 4) 열처리 전 굴절율은 1.37에서 1.10으로 감소하였고, 열처리 후 굴절율은 1.15에서 1.17로 증가하였다.
- 5) 실온에서 형성된 박막의 누설전류 밀도는 약 $8 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 이고, 500°C로 형성된 박막은 $5 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 이며, I-V 측정에서 인가전압을 100V까지 인가하여도 breakdown이 일어나지 않았다. SiF₄와 O₂의 유량비를 0.25에서 1까지의 변화에 따른 유전상수 값은 4.8에서 3.1로 감소되었고, 열처리 온도에 따른 유전상수 값의 변화는 3.05에서 3.13으로 증가하여 F의 농도는 열처리 과정에 영향을 받음을 알 수 있다.

VI. 참고 문헌

- Allman, D. D. J., K. P. Fuchs, and J. M. Cuchiario, 1991. Using a design of experiments approach for characterization of undoped plasma-enhanced chemical-vapor deposited SiO₂ film properties. *J. Vac. Sci. Technol., A* **9(3)**, pp.485~491.
- Carl, D. A., D. W. Hess, and M. A. Lieberman, 1990. Oxidation of Silicon in an electron cyclotron resonance oxygen plasma : kinetics, physicochemical, and electrical properties. *J. Vac. Sci. Technol., A* **8**, p.2924.
- Carl, D., S. Schuchmann, M. Kilgore, R. Swope, and W. van den Hoek, 1995. Comparison of PECVD F-TEOS films and high density plasma SiOF films. *VMIC conf.*, pp.97~103.
- Chang, R. P. H., C. C. Chang, and S. Darack, 1980. Fluorine-enhanced plasma growth of native layers on silicon. *Appl. Phys. Lett.*, **36(12)**, pp.999~1000.
- Chin, B. L., and E. P. van de Ven, 1988. Plasma TEOS Process for Interlayer Dielectric Applications. *Solid State Technology*, pp.119~122.
- Hatanaka, M., Y. Mizushima, O. Hataishi, and Y. Furumura, 1991. *Int'l IEEE VLSI multilevel Interconnection Conf.*, p.435.
- Homma, T., R. Yamaguchi, and Y. Murao, 1993. A room temperature chemical vapor deposition SiOF film formation technology for the interlayer in submicron multilevel interconnections. *J. Electrochem. Soc.*, **140(3)**, pp.687~692.
- Homma, T., and Y. Murao, 1991. A room Temperature CVD Technology for Interlayer in Deep-Submicron Multilevel Interconnection. *IEEE*, pp.289~292.
- Homma, T., Y. Kutsuzawa, K. Kunimune and Y. Murao, 1993. Stability of a new polyimide siloxane film as interlayer dielectrics of ULSI multilevel interconnections. *Thin Solid Films*, **235**, p.80~85.
- Kittel, C., 1984. Introduction to Solid State Physics, 5th Edition, pp.401~412.

- Kim, J. H., S. H. Seo, S. M. Yun, H. Y. Chang, K. M. Lee, and C. K. Choi, 1996. The deposition of SiOF film with low dielectric constant in a helicon plasma source. *Appl. Phys. Lett.*, **68(11)**, p.1057.
- 김정형, 송선규, 장홍영, 1996. Helicon wave 플라즈마 발생과 특성 연구. *Korean Applied Physics*, **7(1)**, pp.59~64.
- Kotani, H., M. Matsuura, A. Fuji, H. Genjon, and S. Nagao, 1989. *IEEE Int'l. Electronics Meet*, p.669.
- Kubo, A., K. Hirose, T. Homma, and Y. Murao, 1994. An Interlayer Dielectric Films Formation Technology using TEOS/O₃ APCVD SiO₂ Films on Dual Frequency TEOS/O₂ PECVD SiO₂ Films. *VMIC Conf.*, pp.94~100.
- Laxman, R. K., 1995. Low ϵ Dielectrics : CVD fluorinated silicon dioxides, *Semicon. Int'l*, pp.71~74.
- Lee, K. M. , D. S. Kim, C. K. Choi, and S. J. Park, 1996. Low Dielectric films as an IMD by a FTES/O₂-PECVD. *APCPST'96*, pp.547~552.
- 이용현, 이재성, 정영철, 1993. 금속층간 절연물 형성에 관한 연구. 전자통신연구소 pp.117~123.
- Lee, J. Y., C. H. Han, and C. K. Kim, 1994. ECR Plasma Oxidation Effects on Performance and Stability of Polysilicon Thin film Transistors. *IEEE*, pp. 523~526.
- Machida, K., and H. Oikawa, 1986. SiO₂ planarization technology with biasing and electron cyclotron resonance plasma deposition for submicron interconnections. *J. Vac. Sci. Technol. B* **4(4)**, pp.818~821.
- Matsuo, S., and M. Kiuchi, 1983. Low Temperature Chemical Vapor Deposition Method utilizing an Electron Cyclotron Resonance Plasma. *Jpn. J. of Appl. Phys.* **22(4)**, pp.210~212.
- Matsuura, M., Y. Hayashide, H. Kotani, and H. Abe, 1991. Film Characteristics of APCVD Oxide Using Organic Silicon and Ozone. *Jpn. J. of Appl. Phys.* **30(7)**, pp.1530~1538.
- Mead, C. A., 1962. Electron Transport Mechanisms in Thin Insulating Films. *Phys. Rev.*, **128(5)**. pp.2088~2093.
- Nguyen, S., G. Freeman, D. Dobuzinsky, K. Kelleher, R. Nowak, T. Sahin, and

- D. Witty, 1995. Characterization of high density plasma deposition silicon oxide dielectric for 0.25 micron ULSI. *VMIC conf.*, pp.69~75.
- Perry, D. A., and R. W. Boswell, 1989. Fast anisotropic etching of silicon in an inductively coupled plasma reactor. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, pp.148~150.
- Singer, P., 1996. Low k Dielectrics : The Search continues. *Semicon. Int'l*, pp.88~96.
- Sze, S. M., 1981. Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition, a *wiley-Interscience Pub.*, p.402.
- Ting, C. H., J. Leu, J. K. Lee, J. Kasthurirangan, C. N. Liao, and P. S. Ho, 1995. A Strategy to Accelerate the Implementation of Low k ILD Materials in ULSI Interconnections. *Materials Research Society*, pp.351~360.
- Verma, A., T. Guo, B. Cohen, H. Tran, P. Lee, R. mosely and B. nguyen, 1995. Process integration of low dielectric constant fluorine doped PECVD silicon oxide thin films with interconnect metallization. *VMIC conf.*, pp.141~143.
- Wolf, S., 1986. Silicon Processing for the VLSI Era, 2, pp.183~187.
- 원동연, 김홍, 1987. 재료과학, pp.226~275.
- Yuan, Z., C. Fisher, W. J. Schaffer and L. D. Bartholomew, 1995. Low-Temperature atmospheric pressure CVD of Fluorosilicate glass thin film. *VMIC Conf.*, p.152.