

HDPCVD 방법에 의해 증착된 a-C:F 박막의 구조분석

양 창 실* · 최 치 규* · 이 광 만**

A Structure Analysis of a-C:F Thin Film Deposited by HCPCVD Method

Chang-Sil Yang*, Chi-Kyu Choi* and Kwang-Man Lee**

ABSTRACT

In this experiments, FAC(fluorinated amorphous carbon) thin films were deposited by ICPCVD(inductively coupled plasma chemical vapor deposition) method. CF_4 gas flow rate was changed from 20sccm to 75sccm under the fixed RF power and substrate temperature at 800W and room temperature, respectively. The samples were annealed at 300°C and 500°C after deposition. From FTIR and XPS analysis, we observed that a-C:F(FAC) thin film had less-cross linked structure. This a-C:F thin film had 2.3 relative dielectric constant, and thermal stability of annealed a-C:F thin film was better than as-deposited ones.

Key Words : CVD, Low-*k*, cross link, a-C:F

1. 서 론

ULSI(ultra-large scaled integrated circuits) 소자의 미세화, 고집적화 및 고속화 요구에 대응하기 위하여, 다층 배선 기술에 대한 새로운 기술이 요구되고 있다. 다층 배선 기술 중에서도 층간 절연 막의 재료와 그 형성 기술이 소자의 특성을 향상 시켜 주는 중요한 요소로 지적되고 있다^{1,2)}. 이러한 층간절연물질로써 현재 주목 받고 있는 것이 a-C:F(fluorinated amorphous carbon) 박막이다³⁾. a-C:F 박막은 유전율

이 2.0~2.5 정도로 매우 작고, 화학적으로 안정성이 높은 반면 열적으로 불안정한 단점이 있다^{2,3)}. 이러한 FAC 박막의 열적 불안정성을 해결하기 위해서는 고 밀도 플라즈마를 이용한 CVD(chemical vapor deposition) 방법이 제시되고 있는데³⁾, 이중 ICPCVD(inductively coupled plasma chemical vapor deposition) 장비는 대면적(8인치 이상의 Si 웨이퍼 공정가능)과 높은 플라즈마 밀도($10^{12} \sim 10^{13}/cm^3$)를 얻을 수 있기 때문에 양질의 a-C:F 박막을 얻을 수 있다⁴⁾. 따라서 현재 개발된 HDPCVD(high density plasma chemical vapor deposition) 장비중 ICPCVD가 차세대 소자 공정에서 가장 유력한 공정장비로 적용될 것으로 산업체에서는 기대를 하고 있고, 현재 식각장비로서 활용되고 있다³⁾.

본 연구에서는 CF_4/CH_4 precursor를 이용하여 CF_4

* 제주대학교 물리학과

Department of Physics, Cheju National University

** 제주대학교 전기전자공학부, 첨단기술연구소

Faculty of Electrical & Electronic Engineering, Research Institute of Advanced Technology, Cheju National University

의 유량이 변화함으로써 a-C:F 박막의 구조특성이 어떻게 변화하는지를 ICPCVD 방법으로 FAC 박막을 증착하여 조사하였다. 증착된 박막의 구조특성은 FT-IR(Fourier transform-infrared), Ellipsometer, C-V, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), 등으로 결합모드와 유전상수 등을 측정하여 그 구조특성을 조사하였다.

II. 실험방법

원료가스(CF₄,CH₄)의 유량은 Mass Flow Controller를 이용하여 조절하였다. 본 실험에서는 CH₄의 유량을 5sccm으로 고정하고 CF₄의 유량을 20~75sccm까지 5sccm 간격으로 변화시켜 증착하였다. RF의 전력은 800W, 기판의 온도는 상온에서 증착하고, 증착 후 기판의 온도를 각각 300°C와 500°C로 열처리하였다.

증착된 박막의 두께 및 굴절률은 Ar 레이저를 이용한 Ellipsometry를 이용하여 측정하였고, 박막의 화학적 결합상태를 측정하기 위하여 FT-IR을 이용하였으며, 화학적 조성 및 결합에너지를 조사하기 위하여 XPS를 사용하였다.그리고, 증착된 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 제작된 시편에 전극은 Al을 증착하였고, 이때 사용된 전극 단면적은 0.0025cm²로 dot 마스크를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 분석

Fig. 1은 RF 전력 800W에서 CF₄가스유량비를 5~75sccm으로 변화시키면서 증착한 a-C:F 박막의 FTIR 스펙트럼으로써, Wavenumber 400~1400cm⁻¹ 구간을 나타낸 그림이다. C-F stretching mode peak 이 1108cm⁻¹부근에서 나타난다. CF₄ 가스 유량이 증가할수록 이 peak의 intensity는 증가하는데 이는 CF₄ gas 유량이 증가할수록 플라즈마 내부에서 F의 활성화종의 양이 증가하고 박막형성 초기에 박막표면에

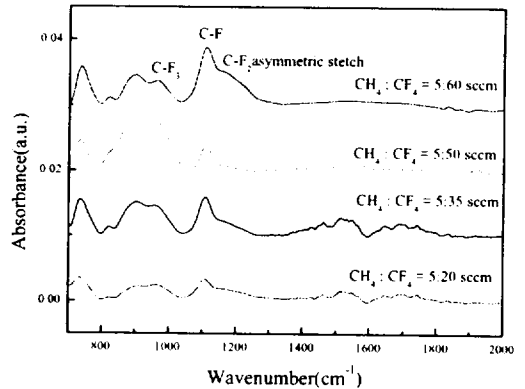


Fig. 1. The FTIR spectrum of a-C:F film deposited.

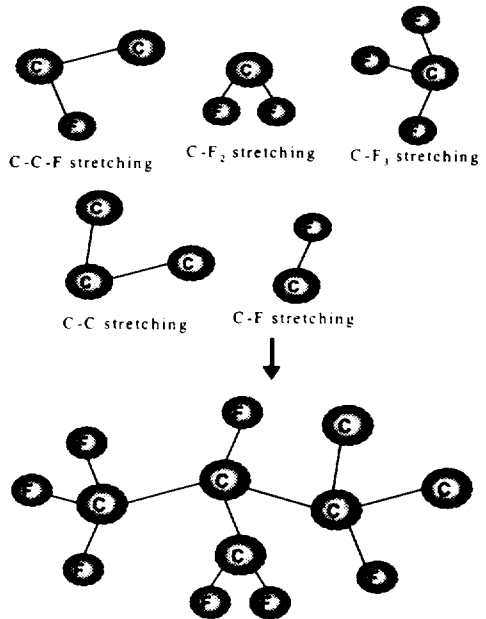


Fig. 2. Evolution model of a-C:F films.

서 형성된 C원소의 핵이 많은 F의 원소들과 결합한 결과이다. 그리고 C-F₂ asymmetric stretching mode peak의 intensity는 C-F stretching peak의 intensity에 비해 상대적으로 낮는데 이는 형성된 박막내부에서 Fig. 2에서 나타낸 것처럼 CF₂ bonding이 작고 CF bonding이 상대적으로 많은 부분을 차지하고 있다. 이는 형성된 박막이 구조적으로 Cross-linked한 구조를 갖으며 결과적으로 박막의 유전상수를 낮추게 하는 결과를 낳는다³⁾.

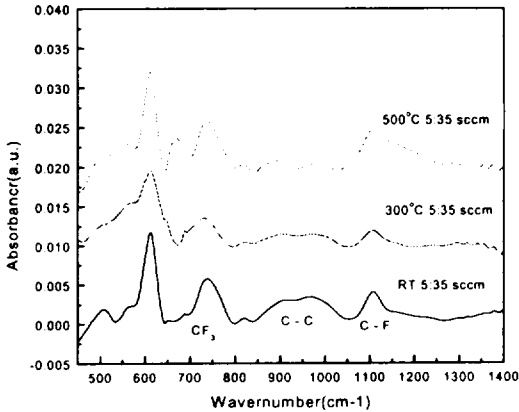


Fig. 3. The FTIR spectrum of a-C:F film deposited at CF₄/CH₄=7 and after annealed at 300°C and 500°C, respectively.

Fig. 2는 CH₄를 5sccm으로, CF₄를 35sccm로 증착시킨 FAC 박막을 N₂ 분위기에서 300°C와 500°C로 30분간 열처리한 박막의 FTIR 스펙트럼을 상온에서 증착시킨 박막과 비교한 것이다. 그림에서 보면 열처리 온도가 올라감에 따라 C-F와 C-F₃의 bonding peak의 intensity가 점차로 감소한다. 이러한 결과는 Han⁵⁾ 등의 연구결과와도 잘 일치하는데 이는 열처리하면서 C-C의 random network structure에서 F이 불순물처럼 작용하고 C-F의 bonding의 결합력이 C-C의 bonding의 결합력보다는 상대적으로 낮아서 열처리 과정동안 C-F bonding이 끊어져 F이 대기중으로 방출되어지는 것으로 알려져 있다. 이러한 결과로 열처리 후의 a-C:F 박막의 유전상수가 높아지게 된다⁵⁻⁷⁾.

3.2 XPS 분석

Fig. 4는 CF₄/CH₄의 유량을 각각 5:20, 35, 50, 60 (sccm)로 변화시켜 형성한 박막의 XPS survey scan spectrum이다. C-C 결합에 의한 C1s peak이 293 eV 근처에서 나타나고 있으며, C-F 결합에 의한 peak이 296eV 근처에서 나타나고 있다.

그리고, C-CF의 C1s peak은 294eV 부근에서 나타난다. Fig. 6은 CH₃:CF₄=5:35(sccm)의 시료를 300,

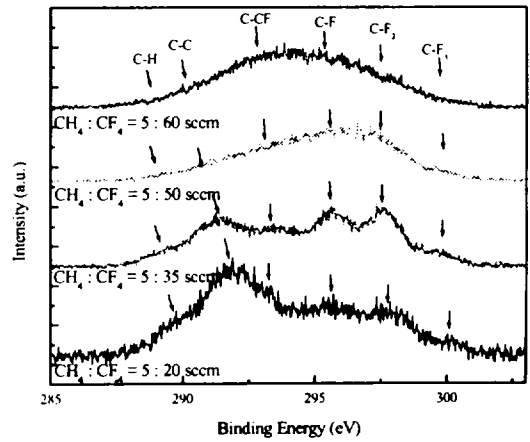


Fig. 4. The XPS spectrum of a-C:F film deposited.

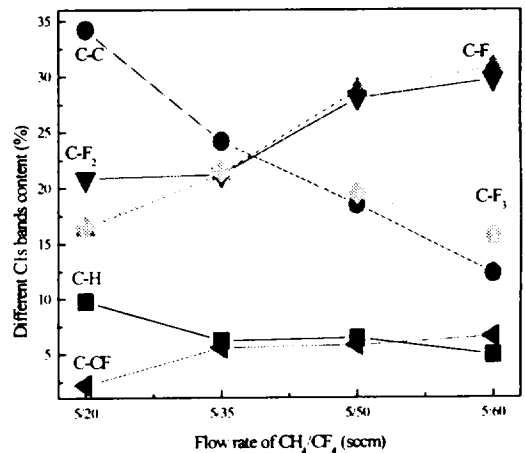


Fig. 5. Various bonding concentration per flow rate of the as-deposited films.

500°C로 30분간 열처리한 시료의 XPS scan spectrum이다. 이 spectra를 보면 열처리 온도가 커짐에 따라 C-F bonding peak의 intensity는 줄어들고 있다. 이는 열처리에 따라 Fig. 3의 FTIR spectrum에서 처럼 F의 농도가 감소함에 따라 나타나는 현상과 정확히 일치하고 있다.

Fig. 5는 Fig. 4의 XPS spectrum을 이용하여 각 bonding의 농도를 유량에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 C-CF peak의 농도가 유량비가 증가함에 따라 증가하고 있는데 이는 C-C의 random network

구성을 하고 있는 상태에서 F이 C-C의 bonding 한 쪽으로 결합하고 있음을 나타내고 이러한 결과는 Fig. 2의 evolution model과도 일치한다.

Fig 6.은 유량을 $CH_4:CF_4=5:35$ (sccm)로 증착한 박막을 $300^\circ C$ 와 $500^\circ C$ 로 열처리한 시료의 XPS survey scan spectrum이다. 열처리 후의 박막의 C-F peak의 intensity는 점차로 줄어들는데 이는 Fig. 3에서 나타난 대로 열처리후의 F의 농도가 감소함으로써 나타나는 현상이다. 그리고 C-C의 peak의 intensity는 점차로 증가하는데 C-C의 bonding이 박막내부에 많아지고 이것은 F의 농도가 감소함으로써 박막내부에 C-C의 random network 구성의 배열이 이루어지는 것으로 추정된다. 이러한 박막은 구조적으로 less cross-linked한 구조에서 cross-linked한 구조 점차 바뀌어 가고 있음을 알 수 있다. 즉, 열처리 후의 a-C:F 박막은 F의 농도가 줄어들므로써 박막의 열적 안정성이 증가한다고 볼 수 있으나 박막의 유전상수는 상대적으로 증가하게끔 하는 결과를 낳게 한다⁵⁻⁷⁾.

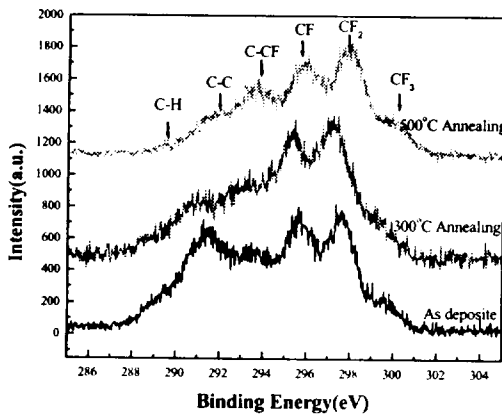


Fig. 6. The XPS spectrum of FAC film deposited at $CH_4:CF_4=5:35$ (sccm).

3.3 전기적 특성 분석

Fig. 7은 CF_4/CH_4 의 유량비를 7로 하여 형성된 a-C:F 박막의 C-V 특성곡선이다.

여기서 RF 출력은 800 W, 200 mTorr의 압력하에서 10분 동안 증착하였다. 형성된 박막의 두께는

SEM과 Ellipsometer로 측정된 결과 약 420 \AA 였다. C-V 측정에서 신호 주파수는 1 MHz. 인가전압은 -15 V에서 +15 V까지 걸어주었다. 측정된 박막의 유전상수는 $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$ 식으로부터 계산된 값은 2.3로 주어졌다. 이식에서 C는 측정영역의 최대 정전용량이며, d는 박막의 두께, ϵ_0 는 진공중의 유전 상수, A는 전극의 단면적이다.

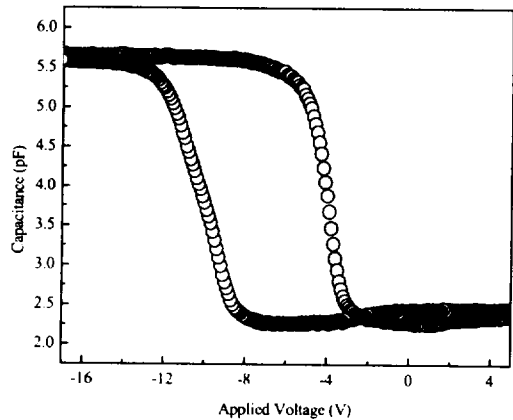


Fig. 7. C-V characteristics of FAC thin film.

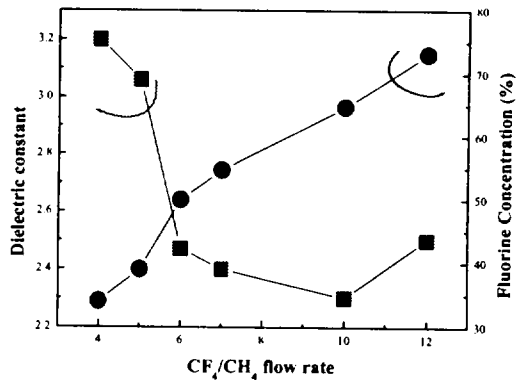


Fig. 8. Dielectric constant and fluorine concentration with various CF_4/CH_4 gas flow rate ratio.

C-V 특성곡선을 통하여 계산되어진 유전상수와 CF_4/CH_4 유량비와의 상관관계를 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 유전상수는 2.3에서 3.2까지의 변화를 보였으며 CF_4/CH_4 유량비가 커질수록 증착시 반응에 참여하는 F원자의 상대적인

양이 증가하여 유전상수 값이 작아지는 경향을 보였다. 이는 FTIR 분석결과와 잘 일치하고 있으며 F 원자가 박막내에 도입되므로 하여 유전상수를 감소시키는 역할을 함을 보여준다^{3,4)}. 그러나 F의 유량이 아무리 증가하여도 유전상수는 더 이상 감소하지 않는 영역이 존재하는 이는 C-F의 결합자체가 CF₄의 유량이 아무리 증가하더라도 더 이상 C과 F이 결합하지 않는 임계점이 존재하고 있는 영역이 있다고 추정된다. 본 실험에서 형성된 시료중 가장 낮은 유전상수 값은 2.3이었다

VI. 결론

차세대 IMD 물질로써 적용가능성이 있는 a-C:F film을 CF₄/CH₄ precursor의 유량비를 4에서 15로 변화시키면서 ICP-CVD 방법을 이용하여 증착하였다. 시료 형성시 기판의 온도, 반응로의 온도는 모두 상온으로 하였다.

FTIR, XPS 분석으로부터 열처리한 박막의 F의 농도가 열처리하기 전보다는 줄어들어 박막의 열적 안정성이 열처리하지 않은 박막보다는 열처리한 박막이 더욱 우수할 것으로 기대된다. 이는 박막의 구조가 열처리한 후에 cross linked 한 구조로 바뀌는 것을 의미한다. CF₄/CH₄의 유량비가 증가할수록 박막의 유전상수 값은 작아진다. 그러나 CF₄/CH₄의 유량

비가 아무리 증가하여도 더 이상 유전상수 값이 변화가 없는 임계점이 존재한다. 형성된 박막의 최소 유전상수 값은 2.3였다.

참고문헌

- [1]. T. Homma, Y. Kutsuzawa, K. Kunimune and Y. Muraio. 1993. *Elsevier Sequoia*. pp.80-85.
- [2]. C. H. Ting, J. Lue, J. K. Lee, J. Kasthurirangan, C. N. Liao, P. S. Ho. 1996. *Materials Research Society*. pp.351-360.
- [3]. D. S. Kim, Y. H. Lee, and N. H. Park. 1996. *Appl. Phys. Lettr.*, 69(18), pp.2776-2778.
- [4]. 최치규, 이광만, 오상식, 이정용. 1995. 한국전자통신연구소 연구결과 보고서, pp.47-139.
- [5]. Sang-Soo Han, Hun Rae Kim, Byeong-Son Bae. 1999. *J. Electrochemical Society*. Vol. 146(9). pp.3383-3385.
- [6]. S. Matsuo and M. Kiuchi. 1983. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol.22. No.4. pp. L210-L212.
- [7]. K. Endo and T. Tatsumi. 1995. *J. Appl. Lettr.*, 78, p.1370.
- [8]. Brett Cruden, et als., 1999. *J. Electrochemical Society*. pp.4590-4596.