
碩士學位論文

저유전율 SiOF 박막의 형성과 특성

濟州大學校 大學院

化 學 科



1997年 12月

저유전율 SiOF 박막의 형성과 특성

指導教授 金 德 洙

李 志 赫

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



李志赫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

1997年 12月

Characterization and Formation of Low Dielectric
SiOF Thin Film

Ji-Hyeog Lee

(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

1997. 12.

목 차

SUMMARY	i
I. 서론	1
II. 실험 및 방법	4
1. FTES/H ₂ O-LPCVD, FTES/O ₂ -PECVD 장치 구성	4
2. SiOF 박막형성	6
3. SiOF 박막의 특성 분석	9
III. 결과 및 고찰	11
1. FTES/H ₂ O-LPCVD 방법에 의한 SiOF 박막 특성 분석	11
1) FTES/H ₂ O에서의 반응기구	11
2) bonding mode 분석	11
3) 조성비 분석	15
4) 굴절률 분석	18
5) 전기적 특성 분석	19
6) step coverage 분석	37
7) AFM 분석	37
2. FTES/O ₂ -PECVD 방법에 의한 SiOF 박막 특성 분석	41
1) bonding mode 분석	41
2) 조성비 분석	41
3) 균일도 분석	45
4) 전기적 특성	47
5) stress 분석	55
6) step coverage 분석	59
IV. 결론	61
V. 참고문헌	64

SUMMARY

Miniaturization of electronic circuits with increased complexity and multilevel metal layers demands to develop the new inter metal dielectric (IMD) materials with low dielectric constant. Fluorinated silicon dioxide film as a new IMD material was fabricated by using FTES/H₂O-LPCVD and FTES/O₂-PECVD methods. The properties of deposited SiOF film such as bonding mode, F concentration, dielectric constant, leakage current, dielectric breakdown voltage, stress and uniformity were investigated.

From FTIR spectra, Si-O stretching mode, Si-F stretching mode, and Si-O bending mode is confirmed. The absorption peak corresponding to Si-OH bonding mode is appeared in the spectra of deposited SiOF thin film by LPCVD. But there is no peak corresponding to Si-OH bonding mode in the FTIR spectra of SiOF thin film by PECVD. From XPS analysis, the F concentration of SiOF thin film by LPCVD is 2 ~ 14% and that of SiOF thin film by PECVD is about 5%. From this result, it seems that F concentration is easily controlled by PECVD. In the deposited SiOF thin film by LPCVD at FTES : H₂O = 150sccm : 135sccm and 300°C, calculated dielectric constant is 3.32, dielectric breakdown voltage is 4.3MV/cm - 8.7MV/cm, and leakage current is $40 \times 10^{-10} \text{A/cm}^2$ - $4 \times 10^{-10} \text{A/cm}^2$. In the deposited film by PECVD at FTES : O₂ = 300sccm : 500sccm, calculated dielectric constant is 3.65 - 3.13, dielectric breakdown voltage is 3.8MV/cm - 3.6MV/cm, and leakage current is $1.1 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ - $4.3 \times 10^{-10} \text{A/cm}^2$. From the stress analysis, the tensile stress is $\sim 10^9 \text{dyne/cm}^2$. From the SEM analysis, the step coverage of SiOF thin film by LPCVD deposited on 0.7 μm pattern is 71% and that of the SiOF thin film by PECVD deposited on 0.3 μm and 0.45 μm pattern are 90% and 91%, respectively.

I. 서론

최근 ULSI(ultra large scale integrate) 소자의 미세화, 고집적화 및 고속화 요구에 의하여 집적회로의 공정기술에서 요구되는 최소선폭(critical dimension)이 급속하게 작아지고 있다. 이러한 추세에서 다층 배선기술이 VLSI(very large scale integrate) 또는 ULSI 소자의 고밀도화, 고성능화에 필요한 신 기술로 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). 0.18 μ m 급 이상의 소자개발에서 층간 절연막이 평탄화된 저유전율 물질로 형성되지 않으면 배선간의 정전용량이 생긴다. 이 기생 정전용량은 $RC = \rho_m \epsilon_{ox}(L^2/d_{ox})$ 이론에 의하여 RC 시간지연을 형성시키고, 상호간섭에 의하여 잡음 등이 일어나 소자의 고속화에 장애 요인이 된다(Singer 1996, Laxman 1995, Homma 등 1993). 현재 사용되어지고 있는 다층 배선의 층간 절연막에 대한 형성법은 주로 SiH₄와 O₂ 혹은 N₂O 가스를 원료로 하는 플라즈마 CVD (chemical vapor deposition) 법으로 형성된 SiO₂막을 IMD(inter metal dielectric) 재료로 사용되어져 왔다(Nguyen 등 1995, Allman 등 1991, Matsuura 등 1991). 이렇게 형성된 SiO₂ 막의 평탄화 특성은 우수하지만 단차 피복성에 열악한 문제점과 불순물 잔류로 인한 저유전율 박막 형성의 어려움, 그리고 배선폭의 미세화와 더불어 배선간격을 완전하게 매설하는 것이 어렵게 되었다. 현재 LSI 소자에 사용되고 있는 층간 절연막은 CVD 방법에 의하여 형성되는 TEOS - SiO₂, TEOS - BPSG(borophosphorsilicate glass) Doped SiO₂, 그리고 ECR(electron cyclotron resonance) Plasma CVD - SiO₂ 등의 SiO₂ 박막이다. 이들 SiO₂ 박막의 평탄화 특성은 우수하다. 그러나 비 유전율이 3.8 이상으로 높고 hydrocarbon 및 OH 등의 혼입 등을 제어할 수 없으므로 다층배선의 미세회로로 설계되는 0.18 μ m급 이상의 차세대 소자에는 층간 절연막으로서의 SiO₂ 막의 적용은 불가능하다(Kubo 등 1994, Chin과 Van de ven 1988, Machida 와 Oikawa 1986). 그러므로 비유전율이 3.0 이하이고 조밀한 패턴 상에서 균일하고 평탄한 박막을 형성하는 공정이 중요하다. NEC사에서는 Bias ECR-CVD 방법을 이용하여 종래의 SiH₄ 원재료 대신 SiF₄와 O₂를 사용

하여 SiOF 박막을 층간 절연막으로 이용하려는 새로운 기술을 도입하고 있다. 또한 Homma와 Murao 등은 TEOS에 NF_3 와 C_2F_6 등 불소 화합물 가스를 첨가하여 CVD 방법에 의해 저유전율 막을 형성하려는 연구를 추진하고 있다. 가장 최근에는 일본전기의 ULSI 소자개발 연구소와 TRI Chemical Lab.에서는 FTES(Fluorotriethoxysilane)와 H_2O 를 사용한 PECVD 방법에 의해 실온에서도 저유전율의 박막을 형성하는데 성공하였다. Si wafer의 대형화(12")에 따라 제품 원가를 낮추려고 많은 노력과 0.18 μm 급부터 본격화되는 저유전율 박막의 도입에 있어서 새로운 원재료인 SiF_4/O_2 , TEOS/ C_2F_4 , FTES/ H_2O , FTES/ O_2 로 SiOF 박막을 형성하는 것이다. 이것은 가장 최근에 개발되고 있는 IMD물질로서 CVD 방법에 의하여 SiOF 박막으로 형성된다.

F_xSiO_y 는 기존 소자공정에 적용되고 있는 SiO_2 의 glassy한 특성을 그대로 가지면서 저유전율의 특성을 갖고 있다. 이 박막은 O의 원자보다 높은 전기음성도(4.2)와 낮은 분극률(0.557)을 갖는 F 원자가 SiO_2 에 첨가된 물질로서 높은 분극성을 갖는 Si-OH 결합을 감소시켜주고, 분극률을 낮추어 저유전율을 갖게한다(Laxman 1995). 따라서 SiOF 박막은 0.18 μm 급 이상의 ULSI 소자에 적용될 IMD 물질로 이용이 가능하다. 그러나 이에 적용되어질 다층간의 절연막은 1) 형성온도의 저온화, 2) 평탄화, 3) 저유전율화가 되어야 하므로 여러 종류의 층간 절연막 재료, 형성방법과 장비개발이 요구되고 있다. 이러한 요구조건에 만족될 층간 절연막에 적용될 원재료는 FTES와 SiF_4/O_2 이다.

FTES는 기존의 TEOS에 F 원소가 첨가된 precursor로서 증기압이 25℃에서 3.3mmHg로 TEOS(0.5mmHg, 25℃)보다 훨씬 크며 SiOF 박막형성시 Si-F 결합을 직접 제공하게 된다. 그러므로 이 FTES를 precursor로 사용하여 형성된 SiOF 박막내에는 F 원소의 source로써 NF_3 , CF_4 또는 C_2F_6 등의 precursor를 사용하여 형성된 SiOF 박막보다 약하게 결합된 F원자의 수가 작게 된다. 아울러 O_2 와 반응할 때 F의 농도가 일정한 상태로 박막이 형성되고, TEOS의 특성을 그대로 가져 step coverage가 아주 양호하다. 한편 PECVD 방법은 기존 공정과정에서 SiO_2 박막형성 공정으로 적용되고 있다. 그러나 이 방법은 고밀도의 플라즈마를 얻을수 없다는 단점이 있으나 대면적에 균일한 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

본 실험에서는 LPCVD와 PECVD 방법을 통해 FTES/ H_2O , FTES/ O_2 를 precursor

로 하여 층간 절연막으로 사용가능한 SiOF 박막을 형성하였다. 공정메카니즘은 유량 비와 온도를 변화시켜 수행하였고, 증착된 박막의 특성은 FTIR, AES, Ellipsometry, SEM, AFM 등으로 bonding mode와 F 농도, 유전상수, 누설전류, dielectric breakdown voltage, 균일도, step coverage, stress 등을 측정하여 SiOF 박막의 특성을 조사하였다.

II. 실험 및 방법

1. FTES/H₂O - LPCVD, FTES/O₂ - PECVD 장치구성

기존 SiOF 박막형성에서 사용되고 있는 액상의 TEOS와 HF 가스를 10℃에서 반응시켜 합성한 FTES precursor는 증기압이 25℃에서 3.3mmHg로 TEOS 보다 매우 높고(0.5mmHg, 25℃) 또한 H₂O 또는 O₂와의 반응성이 매우 크다. 그러므로 SiOF 박막을 형성함에 있어서 반응챔버, bubbler, gas-line과 shower head의 구조와 온도를 제어하는 기술과 증착시 반응 챔버의 초기 진공도와 buffer 가스의 분포상태를 조절하는 것이 상당히 중요하다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 FTES/H₂O-LPCVD, FTES/O₂-PECVD 장치의 개략도이다. 장치의 구성은 유량계, bubbler, gas-line, shower head 및 기판지지대와 rf generator, 진공펌프계로 구성되어 있다. Buffer gas는 Ar과 N₂를 사용하였고, bubbler와 gas-line 및 반응 챔버는 일정한 온도를 유지할 수 있도록 온도 조절기로 제어할 수 있도록 하였다. 증착전과 증착도중의 반응 챔버내의 진공도 조절을 precursor 유량비로 조절하였으며 진공도는 baratron gauge로 측정하였다. 기판의 온도는 10kW의 전력을 갖는 텅스텐 할로겐 램프를 사용하였으며, Wafer에서의 온도 오차 범위가 ±3% 이내로 조절될 수 있도록 하였다. 또한 rf power는 500W, DC bias는 -60V로 하였다.

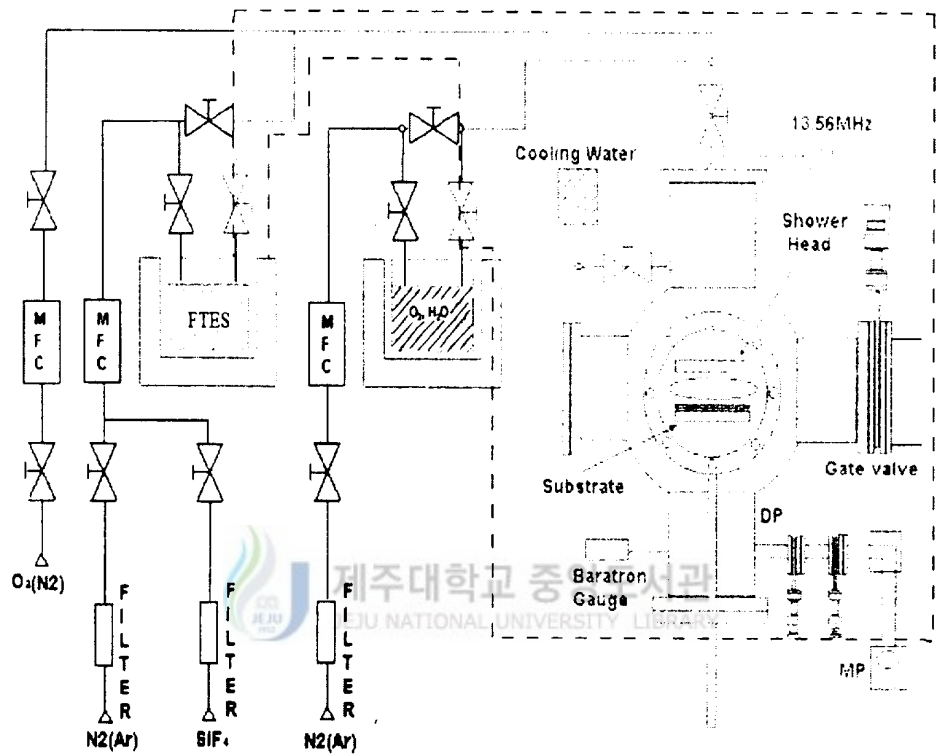


Figure 1. The Schematic diagram of CVD system

2. SiOF 박막 형성

1) FTES/H₂O - LPCVD에 의한 SiOF 박막형성

FTES는 TEOS 보다 분자량이 작고 증기압이 높으며, 녹는점과 끓는점이 낮으며, 또한 밀도가 크다. 이러한 특성으로 인하여 반응챔버 내의 균일하지 않은 압력상태와 낮은 온도에서도 효과적으로 FTES를 증기화 시킬 수 있다. Table 1에 FTES의 화학적 특성을 수록하였다. SiOF 박막형성에 있어서 FTES의 이러한 특성과 반응 챔버 내의 압력을 고려하여 먼저 gas-line, shower head, bubbler와 반응 챔버는 FTES precursor를 증기화 시키는 데 필요한 온도인 50℃로 유지 되도록 하였다. SiOF 박막형성은 먼저 N₂ buffer 가스를 200sccm(standard cc per minute)으로 주입하여 반응 챔버의 초기 진공도가 ~10⁻⁶Torr에서 10Torr가 되게 한 다음 FTES와 H₂O를 Ar가스에 의하여 150sccm과 115 ~ 195sccm으로 주입하여 형성시켰다. 기판의 온도는 실온에서 300℃까지 가열하였다. 박막의 균일도는 기판의 온도, shower head의 구조와 기판과의 간격에 많은 영향을 받으므로 shower head의 구조는 웨이퍼에 증착이 되도록 설계하였으며, 기판과의 간격은 10 ~ 20mm로 하였다. FTES와 H₂O의 가스가 기판표면에서만 반응이 일어나도록 가스관을 다르게 하여 주입시켰다. Table 2는 FTES/H₂O-LPCVD에 의한 SiOF 박막의 형성조건이다.

2) FTES/O₂-PECVD에 의한 SiOF 박막형성

TEOS를 사용하는 PECVD 방법에 의한 SiO₂ 박막형성 공정은 기존 공정과정에 적용되고 있다. 이 방법은 비록 고밀도의 플라즈마를 얻을 수 없으나 대면적에 균일한 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 따라서 TEOS/O₂-PECVD 방법에서 TEOS 대신 FTES를 precursor로 사용하여 SiOF 박막을 형성하였다. 일반적으로 공정화된 PECVD 방법을 사용하였으나 촉매작용을 할 F 원소의 화학반응을 고려하여 O₂와 FTES precursor를 50℃로 가열하면서 SiOF 박막을 형성하였다. SiOF 박막을 형성하는데 있어서 p-type Si 5 inch full wafer 기판은 가능한한 외적 요인을 제거하기 위하여 RCA 세척법으로 세척한 후 반응 챔버에 장착하였고, 증착 중의 반응챔버의

압력은 초기의 $\sim 10^{-6}$ Torr 진공도에서 N_2 또는 Ar의 유량변화에 의하여 2 Torr로 조절하여 $2W/cm^2$ 의 rf power 밀도로 FTES와 O_2 를 각각 100에서 500sccm의 유량비로 주입하였다. 증착중의 working pressure는 2 Torr이 였으며 증착시간은 2분, 그리고 기판의 온도는 $300^\circ C$ 로 하였다. 또한 플라즈마의 밀도를 높이기 위하여 buffer 가스로서 N_2 와 Ar을 사용하였다. Table 3은 FTES/ O_2 -PECVD에 의한 SiOF 박막형성 조건이다.

Table 1. Chemical Properties of FTES

Characteristic	Value	Unit
Molecular weight	182.27	g/mol
Vapor pressure	3.3	mmHg
Boiling point	133.5	$^\circ C$
Melting point	< - 80	$^\circ C$
Density	0.98	g/cm^3

Table 2. Deposition condition for the SiOF thin film by FTES/ H_2O -LPCVD

Parameter	Value	Unit
Initial pressure	3×10^{-9}	Torr
Working pressure	10	Torr
Gas line and reaction chamber temp.	50	$^\circ C$
Substrate temp.	RT ~ 300	$^\circ C$
Gas flow rate FTES	150	sccm
Gas flow rate H_2O	115 ~ 195	sccm
Bubbler temp.	50	$^\circ C$

Table 3. Deposition condition for the SiOF thin film by FTES/O₂-PECVD

Parameter	Value	Unit
Gap spacing(Sub/Shower head)	16	mm
Shower head	2 stage	2cm, Φ 2mm
Working pressure	2	Torr
Substrate temp.	300	℃
Bubbler temp.	50	℃
Flow rate	FTES	100 ~ 500
	O ₂	100 ~ 500
Carrier gas	Ar	
rf power	100	W
	2	W/cm ²
Buffer gas (1 Torr)	N ₂ , Ar	

3. SiOF 박막의 특성 분석

1) Bonding mode 조사

형성된 SiOF 박막을 FTIR로서 Si-O, Si-F의 bonding mode, F 농도에 따른 피이크의 위치와 박막내부에 존재하는 여러 가지의 화합물(hydrocarbon, OH) 혼입 및 SiOF 박막의 결합상태 등을 이들 스펙트럼으로부터 조사하였다.

2) SiOF 박막의 조성비 분석

AES로 SiOF 박막의 원소의 화학적 상태, 결합에너지, F 농도 분포에 따른 각 원소간 결합에너지 전이 정도, 초기 형성과정 및 반응기구를 조사하였다. 깊이에 따른 성분 분석은 Ar이온 스퍼터링(AES : 45A/min)법으로 시편 표면을 제거해 나가면서 분석을 수행하였다. 이와 같은 조성비의 분석은 SiOF 박막의 저유전율화, 저온화, 평탄화의 최적조건에 따른 F의 임계농도를 규명하기 위함이다.

3) 굴절률 측정

Ellipsometry로 5인치 full 웨이퍼 위에 형성된 SiOF 박막의 균일도와 굴절율을 웨이퍼의 가장자리로부터 0.6cm내의 영역에서 Top, Center, Bottom, Left, Right 5개의 point를 선택하여 측정했다. 이 분석으로부터 이온화된 원소의 밀도와 박막의 glassy한 상태, 그리고 F 함량에 따른 유전율과 굴절율과의 상관관계를 분석하였다.

4) 전기적 특성 분석 실험

형성된 SiOF 박막의 유전율, 누설전류, dielectric breakdown voltage 등의 전기적 특성은 C-V 및 I-V 특성 조사를 통하여 주파수, 인가전압, 전기용량 등으로 부터 측정하였다. 이들 측정조사를 위하여 SiOF 박막을 MIS(metal insulator semiconductor) 구조로 제작하였으며, 전극은 Au와 Al로 증착하였고, 상부전극에는 Pt탐침을 이용하여 오음성 접촉을 시켰다. 전극 단면적이 $2.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 인 dot 마스크를 이용하여 patterning 하였다. I-V 특성조사에서는 인가 전압을 -50V에서 50V 범위 내에서 측

정하였다. 또한 dielectric breakdown 전압은 DC 전압을 인가하여 완전 절연 파괴가 일어나는 전압을 측정하여 측정된 박막의 두께로 나누어 구하였다. 인가전압과 진동수에 따른 정전용량과 유전손실은 -10V에서 +10V 인가전압과 1MHz 이상의 진동수 영역에서 측정했으며, C-V 곡선은 ramp rate가 2V/s, 20mV의 AC소신호를 사용하여 측정하였다. 전하밀도는 C-V 특성 측정시 sweep up과 down process 동안 SiOF/Si 계면에서 전하가 축적된다. 따라서 전하밀도의 분석은 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압 폭으로부터 계산하였다.

5) SEM 분석 실험

SiOF 박막의 두께와 유량에 따른 step coverage를 SEM으로 조사하였다. 여기서 step coverage는 전극의 평면(horizontal)에 증착된 박막의 두께에 대한 측면(sidewall : vertical)에 증착된 박막의 두께의 비로 조사하였다. 전극의 간격은 LPCVD에서는 $0.7\mu\text{m}$, PECVD에서는 $0.3\mu\text{m}$, $0.45\mu\text{m}$ 였다. 또한 절연막의 충당힘성은 금속 배선 층의 단차비에 의존하고 절연막의 두께가 증가될수록 단차비가 악화되므로 본 실험에서는 형성된 SiOF 박막의 순간단차비를 조사하였다.

6) AFM 분석

AFM을 이용하여 SiOF 박막 표면의 morphology를 조사하였다. 증착된 박막의 가장자리와 중앙 부분의 평균 roughness를 구하여 이들의 차이로 부터 박막 표면의 평탄화의 정도를 조사하였다.

7) Stress 분석

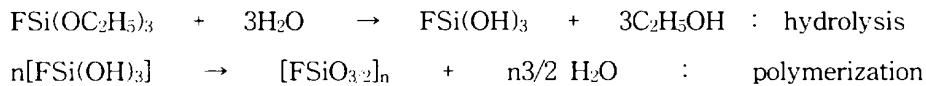
SiOF 박막의 기계적 stress를 고찰하기 위하여 증착전 5인치 full 웨이퍼 자체의 진성 stress에 의한 기판 휨(deflection) 특성을 측정하였고 SiOF/Si 구조에서 SiOF 박막의 tensile stress를 온도 상승시와 하강시에 측정 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. FTES/H₂O-LPCVD방법에 의한 SiOF 박막 특성 분석

1) FTES/H₂O에서의 반응기구

FTES와 H₂O에 의한 SiOF 박막은 다음의 두 화학방정식과 같은 가수분해 반응과 중합반응에 의하여 형성된다(Figure 2참조). 이 반응들은 실온에서도 일어나며 이때 FTES에 함유되어 있는 F 원소가 두 반응에 대하여 촉매 역할을 한다.



이 화학반응식에서 FSi(OC₂H₅)₃의 1분자와 H₂O 3분자가 가수분해로 반응을 하면 액상의 FSi(OH)₃ 분자와 3개의 에탄올 분자가 생성되면서 분리된다. 여러 개의 액상의 FSi(OH)₃ 분자들이 다시 결합하여 [FSiO_{3/2}]와 H₂O로 분리되고 [FSiO_{3/2}] 분자들은 서로 중합되어 SiOF 박막이 형성되는 것이다. 즉 이 과정을 화학반응의 기본적인 반응기구로 표시한다면 1) FTES(fluorotriethoxysilane) 단량체의 가수분해, 2) siloxane 중합체의 형성, 3) 물 표면에서의 중합체의 흡착 그리고 4) 중합의 순서로 박막의 증착 기구를 고려할 수 있다. SiOF 박막형성에 따른 이들의 결합 형태는 그림 2와 같다.

2) bonding mode 분석

그림 3에 기관의 온도를 실온으로 하고 FTES의 유량을 150sccm으로 고정시키고 H₂O의 유량을 115 - 195sccm으로 변화시키면서 증착시킨 SiOF 박막시료에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 모든 SiOF 박막시료의 FTIR 스펙트럼은 거의 동일한 양상을 나타내고 있다. 1110cm⁻¹ 근처에서 나타난 가장 큰 peak는 Si-O stretching mode에 해당하며 820cm⁻¹ 부근의 peak는 Si-O bending mode에 해당된다. 그리고 Si-F stretching mode는 900cm⁻¹ 근처에서 나타났다. 한편 970cm⁻¹ 부근에서 약한 peak가 보였는데 이는 Si-OH 결합에 의한 peak로 여겨진다. 한편 FTES의 유량을 150sccm, H₂O의 유량을 135sccm으로 고정시키고 기

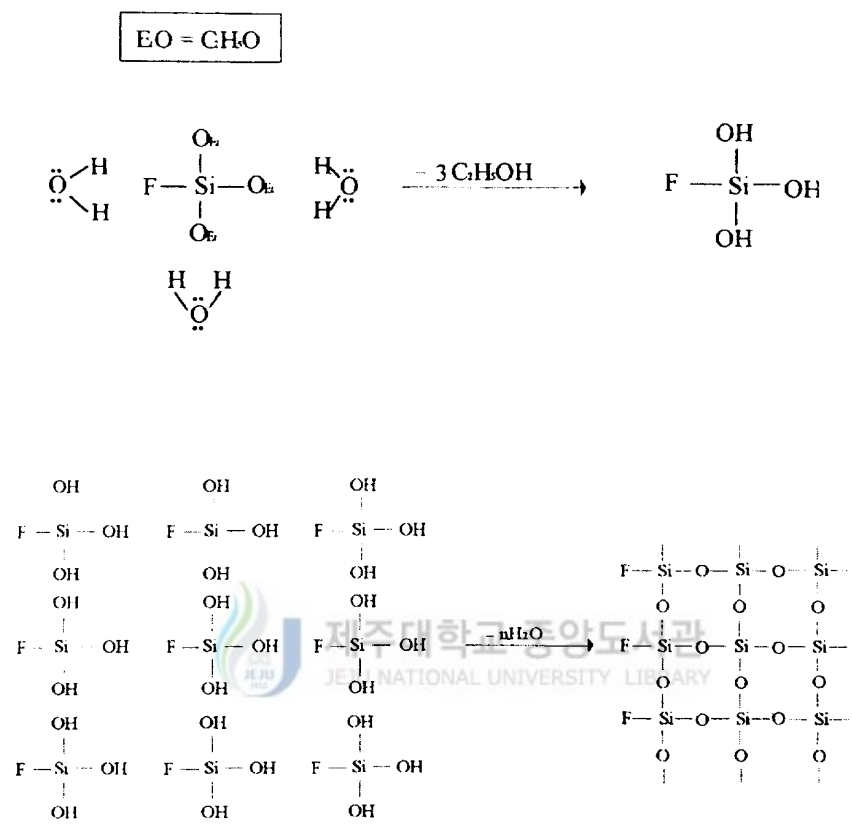


Figure 2. The mechanism of FTES + H₂O reaction

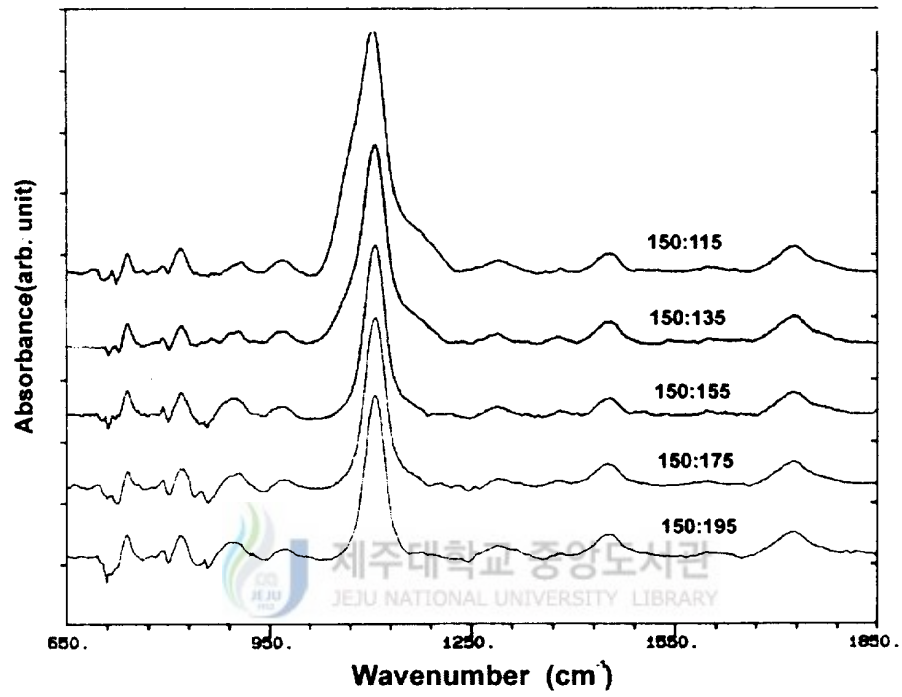


Figure 3. The FTIR spectra of SiOF thin film with various flow rate at room temperature

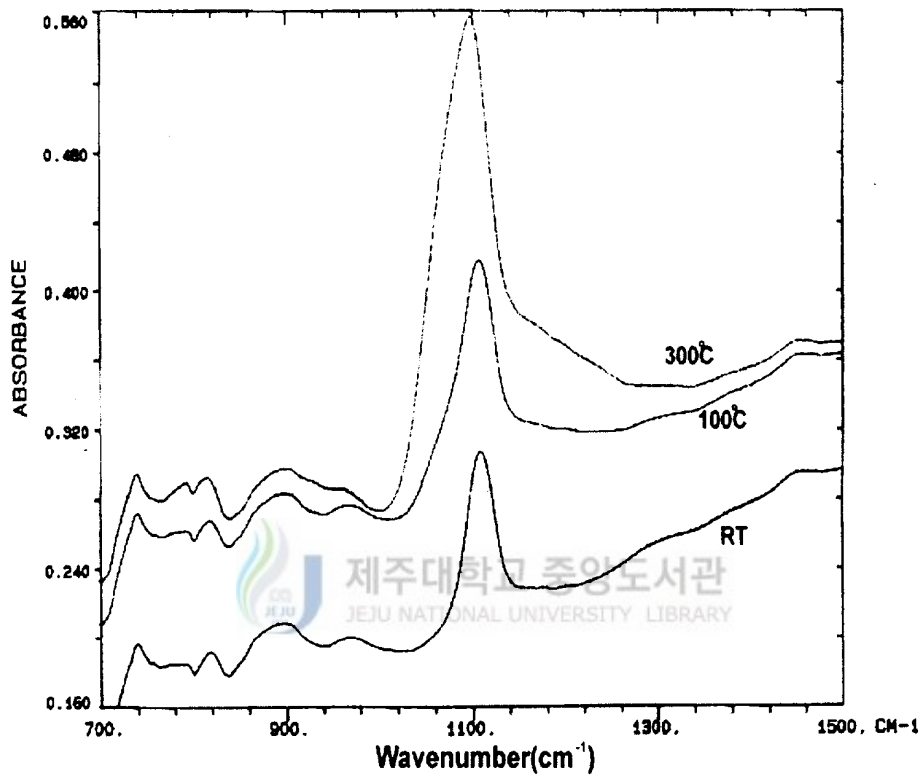


Figure 4. The FTIR spectra of SiOF thin film at various temperature with FTES : H₂O = 150 : 135

판의 온도를 실온, 100℃, 300℃로 하여 5분간 증착시켜 형성된 시료에 대한 FTIR 스펙트럼은 그림 4에 나타내었다. FTES와 H₂O의 유량을 각각 150sccm과 135sccm으로 증착한 시료의 스펙트럼에서 Si-O stretching mode는 약 1108.9cm⁻¹의 영역에서 보였고, Si-F stretching mode는 약 894cm⁻¹의 영역에서 나타났으며, Si-O bending mode는 약 820cm⁻¹에서 관측되었다. 또한 966.7cm⁻¹에서 나타난 모드는 Si-OH였다. 일반적으로 SiOF 박막에서 Si-F stretching mode는 약 930cm⁻¹에서 나타나는 것을 볼 때 이 시료에서 나타난 stretching mode는 약 36cm⁻¹ 정도 낮은 영역으로 편이 되어 있다. 이 원인은 이 결과에서 알수는 없으나 Si-OH의 혼입 또는 형성된 박막이 결정화가 되지 않았다는 것으로 생각된다. FTES와 H₂O의 유량을 150sccm과 135sccm으로하고 기판의 온도를 100℃로하여 증착시킨 시료의 스펙트럼에서도 Si-O stretching, Si-F stretching과 Si-O bending mode는 FTES와 H₂O의 유량을 150sccm과 135sccm으로하고 기판을 실온에서 증착한 스펙트럼과 동일하였으며, Si-OH 모드도 나타났다. 그러나 기판의 온도를 300℃로 가열하면서 유량은 앞과 같은 조건으로 증착한 시료의 스펙트럼에서 나타난 bending mode는 앞의 두 시료의 스펙트럼과는 상이하였다. Si-O stretching mode의 스펙트럼은 약 1098.2cm⁻¹ 영역에서 나타났다. 그러나 이 시료에서도 966.7cm⁻¹ 영역에 나타난 peak는 Si-OH 모드였다. Si-F stretching mode와 Si-O bending mode는 다른 두 시료의 경우에 같은 위치에서 나타났다. 이 그림의 결과에서 Si-OH가 나타난 것은 FTES와 H₂O의 반응에서 가수분해에 의하여 형성된 FSi(OH)₃ 분자가 중합반응에서 OH기가 완전히 빠져나가지 않은 것에 기인된 것으로 생각된다. 따라서 FTES/H₂O-LPCVD 방법에 의한 SiOF 박막을 형성하는 경우에 있어서 기판을 가열하면서 형성하는 것이 SiOF 박막의 결정화가 이루어져 좀 더 dense한 막을 형성하는 것으로 나타났다.

3) 조성비 분석

FTES와 H₂O의 화학반응에서 Si, O와 F의 조성비 관계는 AES으로 분석하였다. depth profile에 따른 Ar이온 스퍼터링율은 0.45Å/min으로 하여 기판의 표면이 나올 때 까지 분석하였다. 그림 5는 FTES와 H₂O의 유량비가 150sccm과 135sccm로 주입하였을 때 형성된 시료에 대한 조성비 depth profile이다. Si, O, F와 C의 스펙트럼은

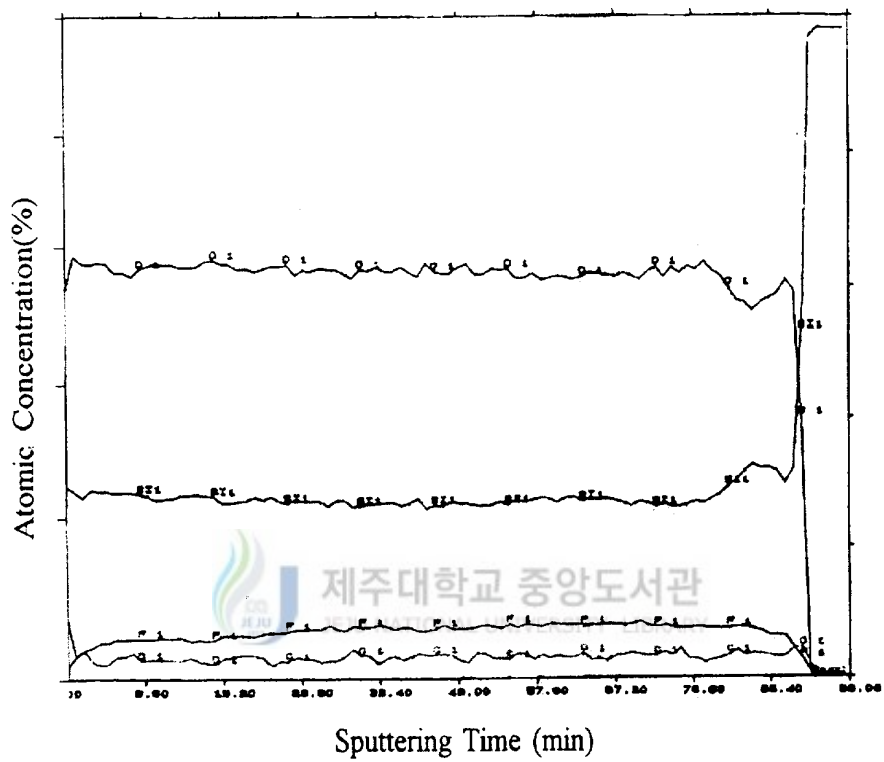


Figure 5. The AES depth profile of SiOF film deposited at FTES/H₂O = 150/135 and RT

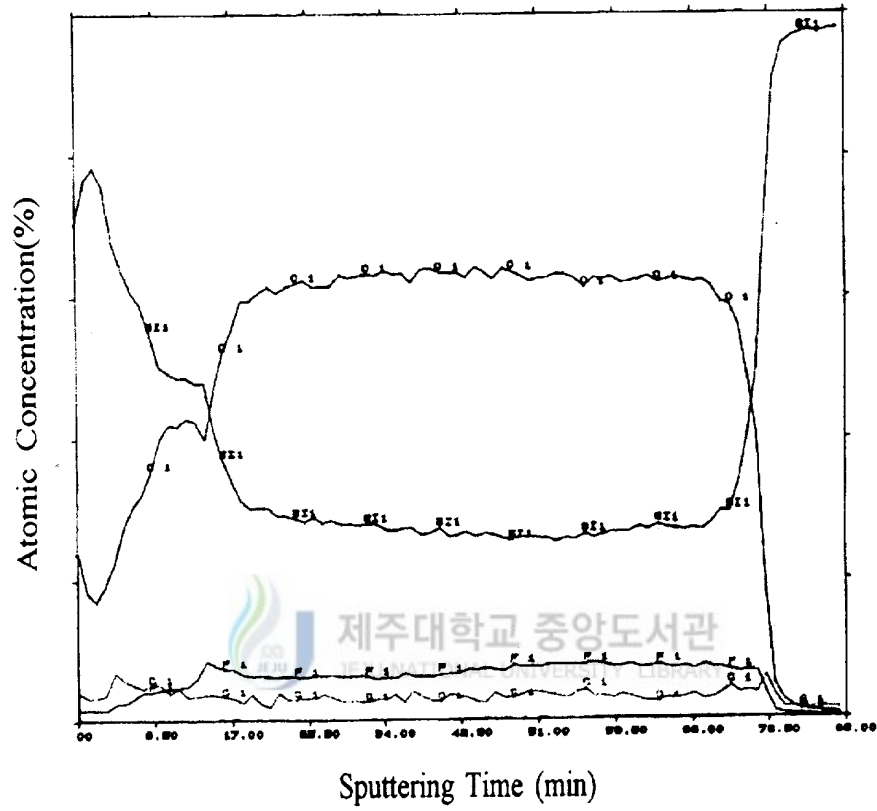


Figure 6. The AES depth profile of SiOF film deposited at FTES/H₂O = 150/135 and 300°C

계면까지 균일하게 나타났으며, 계면은 평활한 것으로 나타났다. C는 박막 전체에 분포되어 있으나 약 1.6%로 미량으로 첨가되어 있다. SiOF 박막의 조성비는 Si : O : F = 2.6 : 6.2 : 1.2로서 $F_{0.5}SiO_{1.5}$ 의 박막으로, 전 영역에 균일한 두께로 형성되어 있다. 그림 6은 FTES/ H_2O 의 유량비를 150/135sccm으로하고 기판의 온도를 300℃로 형성한 시료에 대한 조성비 depth profile이다. 기판 표면에서 약 17분간 스퍼터링한 영역에서의 Si와 O의 스펙트럼은 박막내에 charging 효과에 의하여 생긴 noise이다. 일반적으로 절연막을 전자로 분석할 경우에는 이러한 현상이 잘 일어난다. 약 17분 이후부터의 depth profile은 Si, O와 F는 균일한 조성비를 갖는 스펙트럼으로 나타났다. 이 스펙트럼에서도 그림 5와 같이 박막의 전 영역에 균일하게 분포되어 있다. Si : O : F : C = 2.64 : 6.32 : 0.8 : 0.24의 농도비로 조성되어 있다. 따라서 이 시료는 $F_{0.3}SiO_{1.7}$ 로 형성되어 있다. 이상과 같은 결과에서 FTES와 H_2O 의 유량비는 동일하나 기판의 조건에 따라 형성된 SiOF 박막내에 F 원소의 농도비는 상이하게 나타났다. 이것은 기판을 가열할 경우 F 원소가 박막 밖으로 확산에 의하여 감소함을 알 수 있다.

4) 굴절을 분석

일반적으로 유전물질에서 편극도와 굴절률의 관계는 Clausius-Mossotti 식으로 표현할 수 있다.

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

여기서 n 은 굴절률, N_j 는 절연막내에 포함되어 있는 원소, α_j 는 절연막 내에 포함되어 있는 원소의 편극도이다. F 원소의 편극도가 $0.557(10^{-24} \text{cm}^3)$ 으로서 O의 편극도 (10^{-24}cm^3)보다 작으므로 SiO_2 박막 내부에 F 원소를 첨가하면 굴절률이 작아질 것으로 기대된다. 그림 7은 FTES의 유량을 150sccm으로 일정하게 하고 H_2O 의 유량을 115sccm에서 195sccm으로 변화시키면서 증착시킨 SiOF 박막들에 대한, Ellipsometry로 측정된 굴절률을 FTES/ H_2O 의 비 값에 대해 도시한 것이다. H_2O 의 유량이 195sccm일 때의 굴절률은 약 1.53이고, 115sccm일 때의 굴절률은 약 1.22로서 H_2O 의 유량이 감소할수록 즉 FTES/ H_2O 의 비 값이 증가할수록 굴절률은 감소되었다. 이것은 F원소의 농도에 의존되는 것으로서 SiOF 박막에 F원소의 농도가 증가하면 굴절률

이 감소하는 것이다. 따라서 그림 7에서 나타난 곡선의 경향은 위의 식과 일치된 경향을 보이고 있다.

5) 전기적 특성분석

형성된 SiOF 박막에 대한 C-V와 I-V의 특성조사를 통하여 유전상수, dielectric voltage와 유전손실 등을 측정하였다. 이 특성조사를 위하여 SiOF 박막을 MIS 구조로 형성하였으며, 전극은 Au로 증착하였고, 상부전극에는 Pt 탐침을 이용하여 오염성 접촉을 시켰다. 전극 단면적은 0.0025cm^2 로 dot 마스크를 이용하였다. 그림 11은 기판을 가열하지 않은 실온상태에서 FTES와 H₂O를 각각 150sccm과 135sccm으로 형성한 시료의 C-V 측정곡선이다. 전극 단면적은 $2.5 \times 10^{-3}\text{cm}^2$ 이고 박막의 두께는 2300 Å이다. 측정된 정전용량의 최대값은 약 33pF로서 유전상수는 3.42로 주어졌다. C-V 특성 측정시 sweep up과 down process 동안 SiOF/Si 계면에서 전하가 축적된다. 따라서 계면영역에 존재하는 전하밀도의 분석은 $N_i = (C_a V_h)/(qA)$ 식에 의하여 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압 폭으로부터 계산하였다. 여기서 N_i 는 전하밀도, C_a 는 측정영역의 정전용량, V_h 는 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압폭, q 는 단위 전하량 그리고 A 는 전극의 단면적이다. 이들 식으로부터 계산된 전하밀도는 $2.05 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 으로 주어졌다. 그림 13과 14는 FTES와 H₂O의 유량을 150sccm과 135sccm으로하고 기판의 온도를 100°C와 300°C로 하여 형성된 SiOF 박막의 유전특성을 나타낸 그림이다. 이 시료들에 대한 C-V 측정에서 전극 단면적과 측정방법은 앞과 동일한 방법으로 하였고 박막의 두께는 115Å이었다. 측정된 정전용량의 최대값은 64pF으로서 유전상수는 3.32로 주어졌다. 그림 15에서는 FTES의 유량을 150sccm으로 하고 H₂O의 유량을 115 ~ 195sccm으로 변화시키면서 실온에서 증착된 SiOF 박막들과, FTES의 유량을 150sccm과 H₂O의 유량을 135sccm으로 일정하게 하고 기판의 온도가 100°C와 300°C에서 증착된 SiOF 박막에 대한 유전상수 값을 FTES/H₂O 유량비 값에 대하여 나타내었다. 이 그림에 나타난 바와 같이 FTES/H₂O의 유량비가 증가함에 따라 유전상수는 감소하였다. 이러한 결과는 SiO₂ 박막내에서 F의 농도가 증가함에 따라 유전상수는 감소하였다는 결과와 일치하고 있으며 이들 박막의 경우 F의 농도가 2 ~ 14 atomic %이고 유전상수는 3.32까지

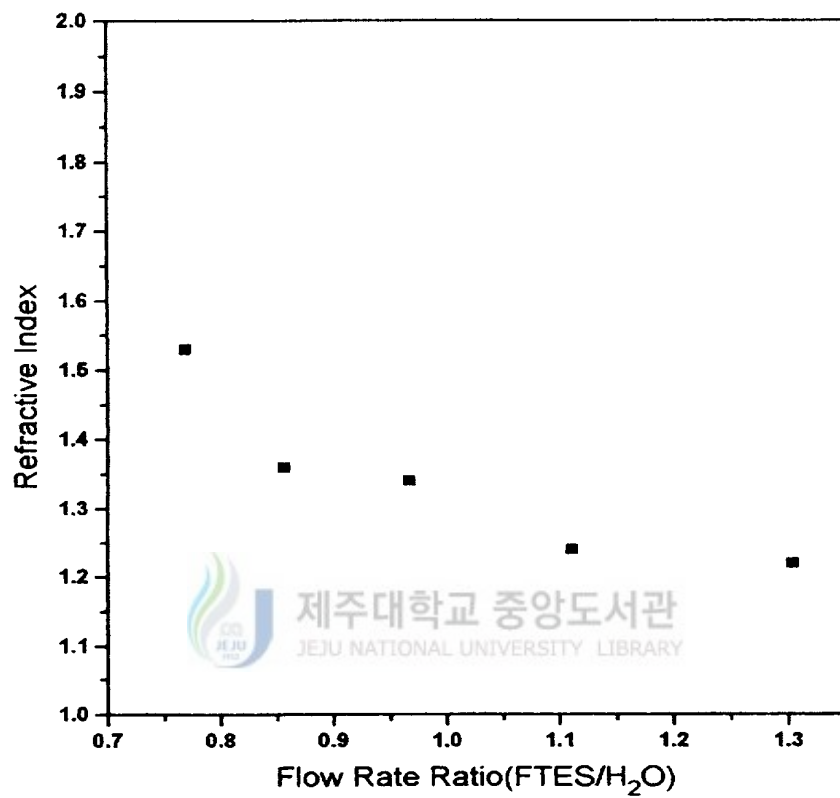


Figure 7. The refractive indices of SiOF thin film

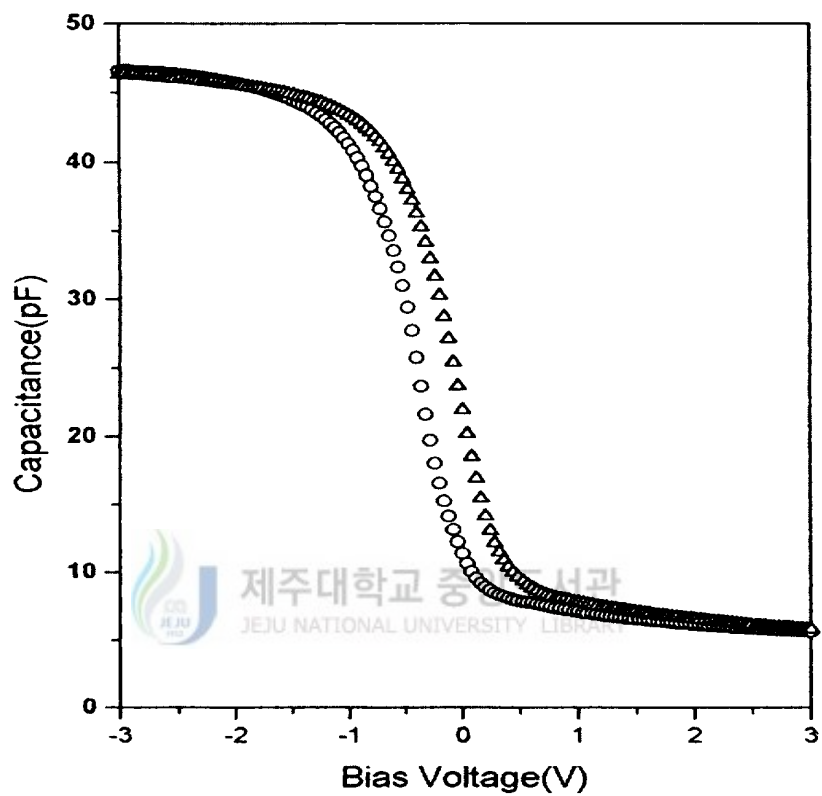


Figure 8. The C-V polt of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/195 and RT

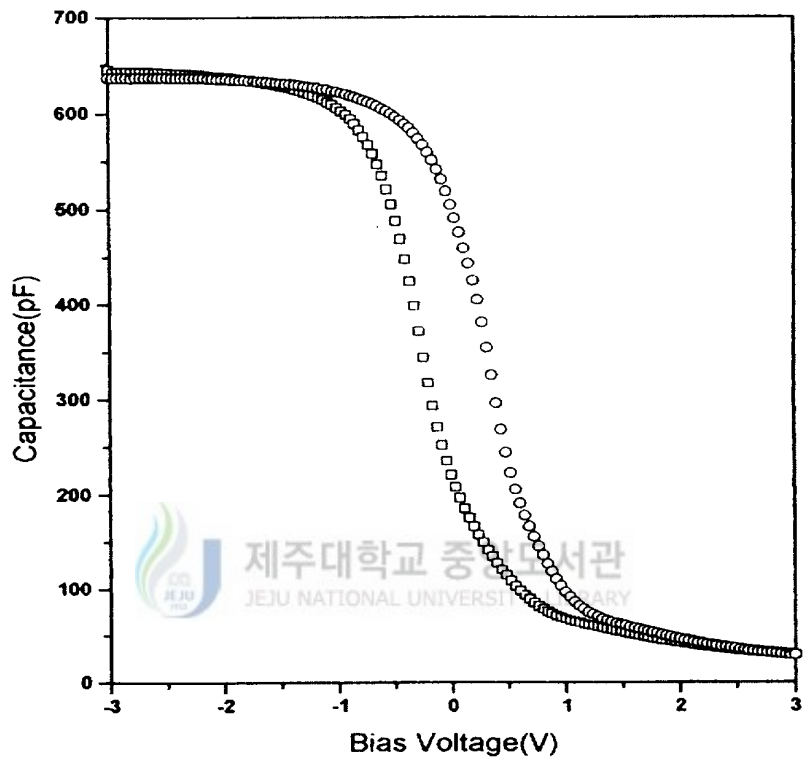


Figure 9. The C-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/175 and RT

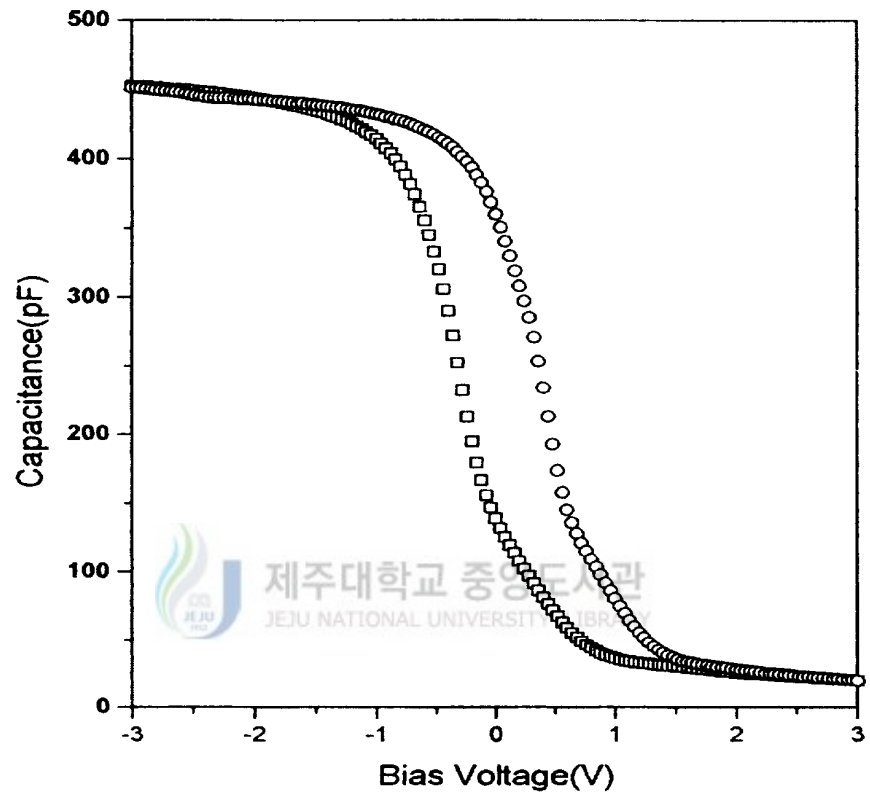


Figure 10. The C-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/155 and RT

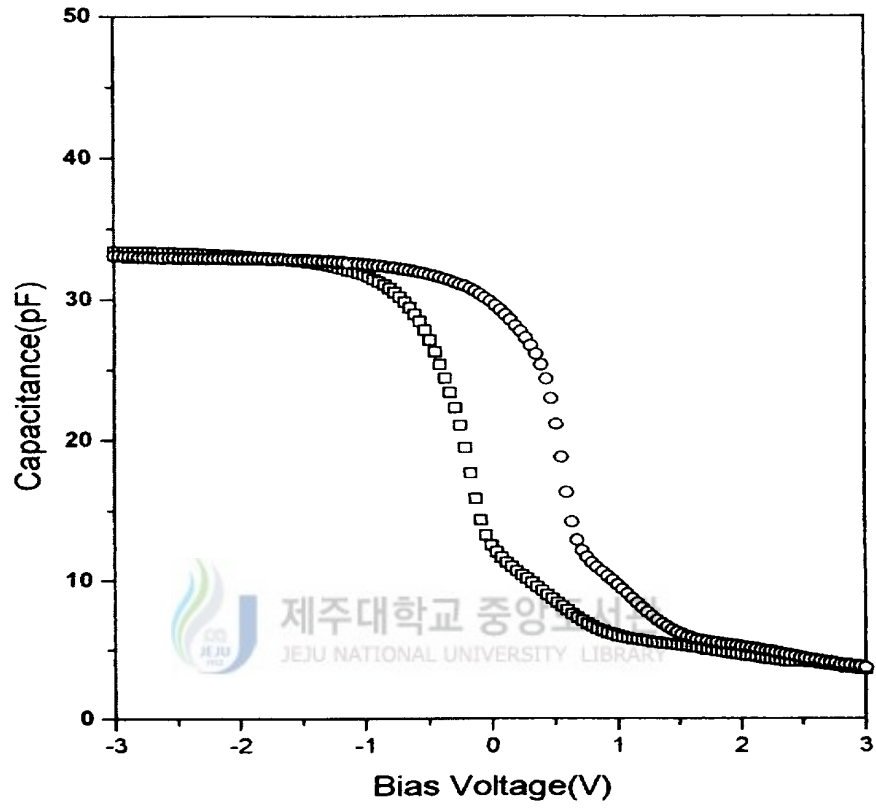


Figure 11. The C-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/135 and RT

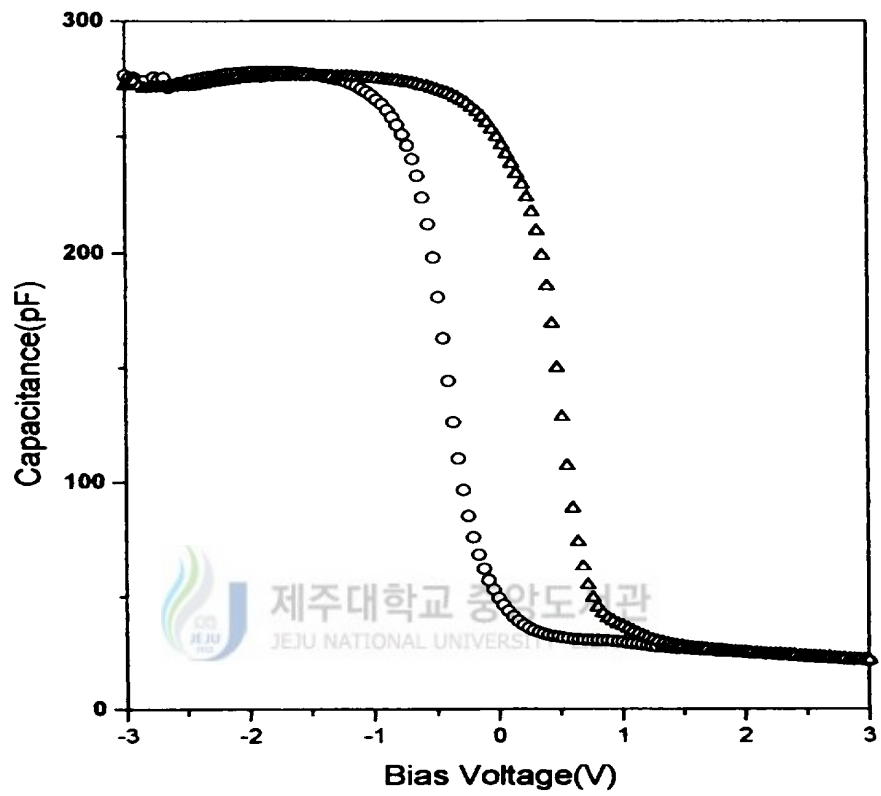


Figure 12. The C-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/115 and RT

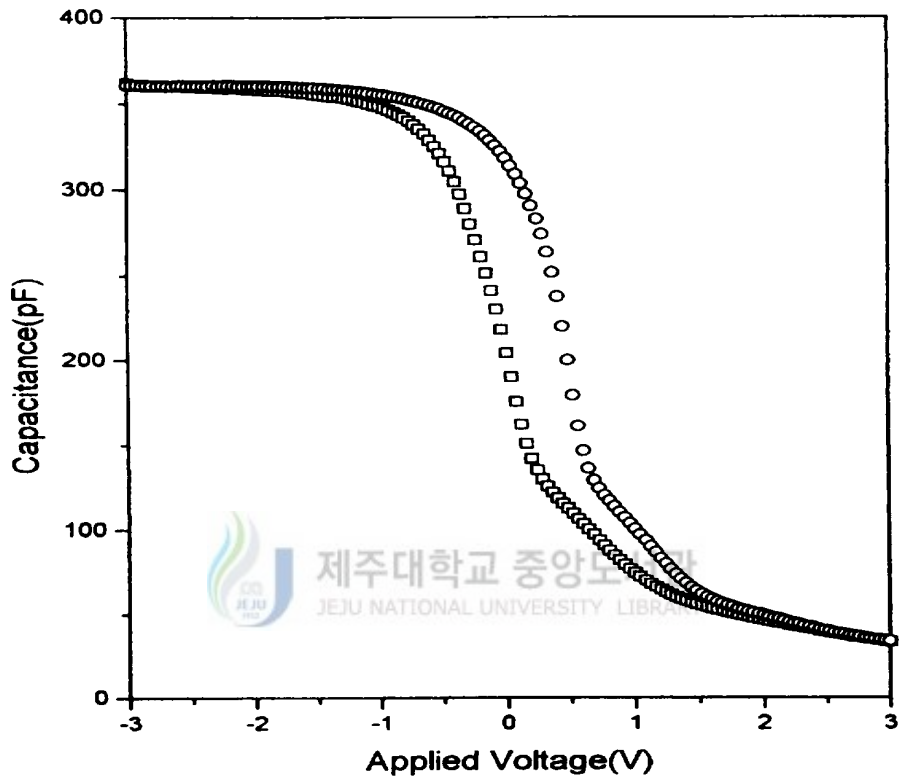


Figure 13. The C-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/135 and 100°C

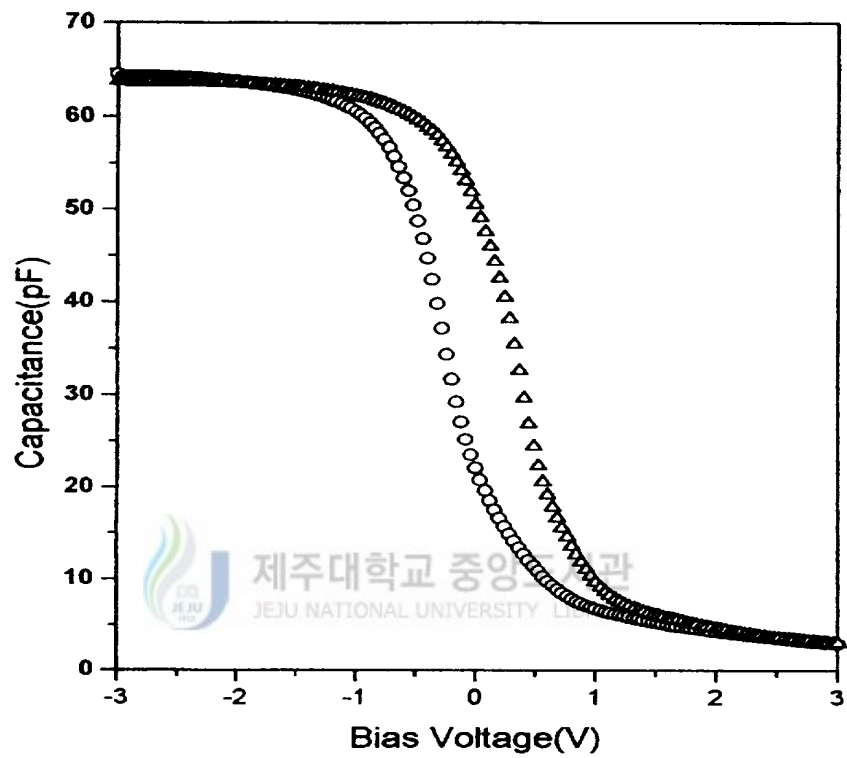


Figure 14. The C-V polt of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/135 and 300°C

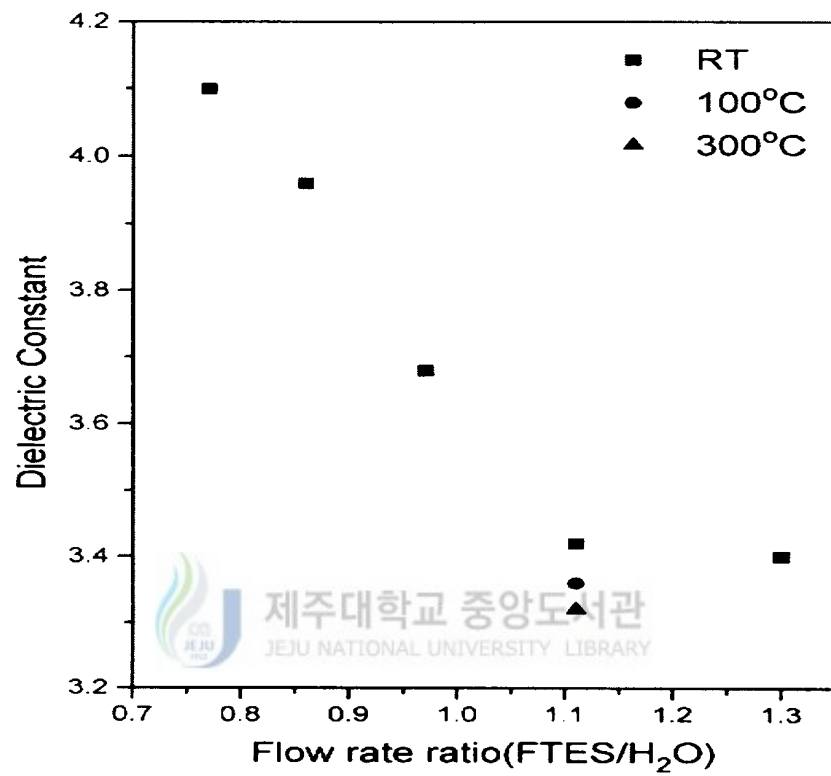


Figure 15. Dielectric constants of SiOF thin film at various deposition condition

낮아졌다. 이러한 결과는 SiOF 박막에 함유되는 F 원소의 농도가 증가함에 기인된 것으로 생각된다. 유전상수는 구성원소의 편극도에 의존하는 것으로 다음식에 의하여 나타낼 수 있다.

$$\epsilon_{ur} = 1 + x_{ur}(E_o) = 1 + \left[\frac{\sum N_j \alpha_j}{1 - (4\pi/3 \times \sum \alpha_j)} \right]$$

따라서 SiOF 박막을 구성하고 있는 F 원소의 편극도가 $0.557(10^{24}\text{cm}^3)$ 으로서 O의 편극도(10^{24}cm^3)보다 작으므로 SiOF 박막내부에 F 원소의 농도를 증가하면 유전상수가 감소하게 된다. 이 결과는 굴절률의 특성에서 나타난 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다. 한편 FTES의 유량을 150sccm, 그리고 H₂O의 유량을 135sccm으로 하여 기판의 온도를 실온으로 하여 증착시킨 SiOF 박막의 유전상수는 3.42였다. 그러나 FTES와 H₂O의 유량은 동일하게 하고 기판의 온도를 300℃로 하여 형성시킨 SiOF 박막의 유전상수는 3.32로 감소하였다. 이러한 결과는 유전상수를 결정하는 요인이 구성원소의 편극도 뿐 아니라 다른 요인이 더 있음을 시사해 준다. 기판의 온도를 300℃로 하여 증착한 경우 SiOF 박막이 결정화되고 더 dense한 막으로 형성되었다는 FTIR의 결과로 미루어 보아 열처리를 함으로써 SiOF 박막이 더욱 더 안정하고 다공성이 감소되므로 유전상수가 낮아진 것으로 여겨진다. 즉 SiOF 박막의 유전상수 값의 결정에 따른 F 원자의 낮은 편극도 뿐 아니라 형성된 SiOF 박막의 안정성과 구조적인 측면도 함께 작용함을 의미한다. 그림 16에서 22는 I-V 특성을 나타낸 그림이며 누설전류와 dielectric breakdown voltage는 I-V 특성조사로부터 분석하였다. 시료에 대한 인가 전압은 0V에서 100V까지 걸어주었고, 누설전류의 밀도는 3V의 인가전압에서 측정하였다. 그림 19는 FTES와 H₂O의 유량을 150sccm과 135sccm하여 증착시킨 시료에 대한 누설전류의 특성 그림이다. 약 5V 영역에서 약간의 누설현상이 있는 것처럼 보였으나 전압을 증가하여도 breakdown 형상은 없었다. 이것은 측정시 전극의 접촉상태에서 나타난 현상으로 생각된다. 누설 전류 밀도는 $4 \times 10^{-9}\text{A/cm}^2$ 으로 측정되었다. 인가전압을 100V 까지 걸어주어도 breakdown 현상이 일어나지 않았을 것으로 보아 dielectric breakdown voltage는 4.3MV/cm 이상인 것으로 생각된다. 그림 22는 FTES와 H₂O의 유량을 150sccm과 135sccm하고 기판의 온도를 300℃로 하여 증착한 시료에 대한 누설전류의 특성 그림이다. 나타난 I-V 특성은 그림 19 시료의 특성보다 우수한 것으로

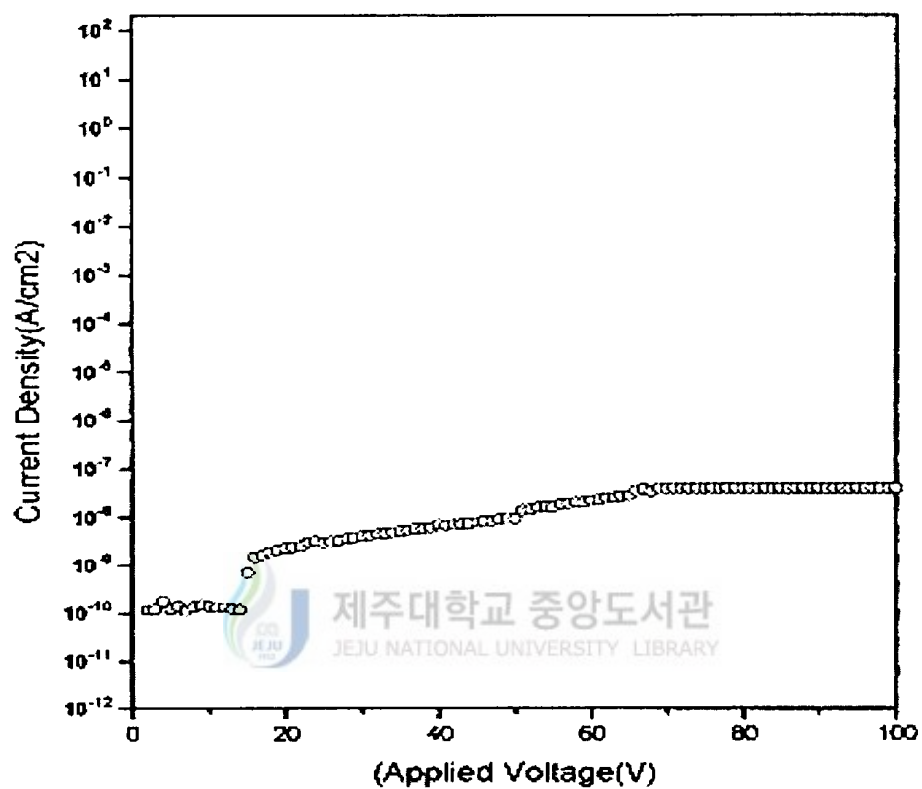


Figure 16. The I-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/195 and RT

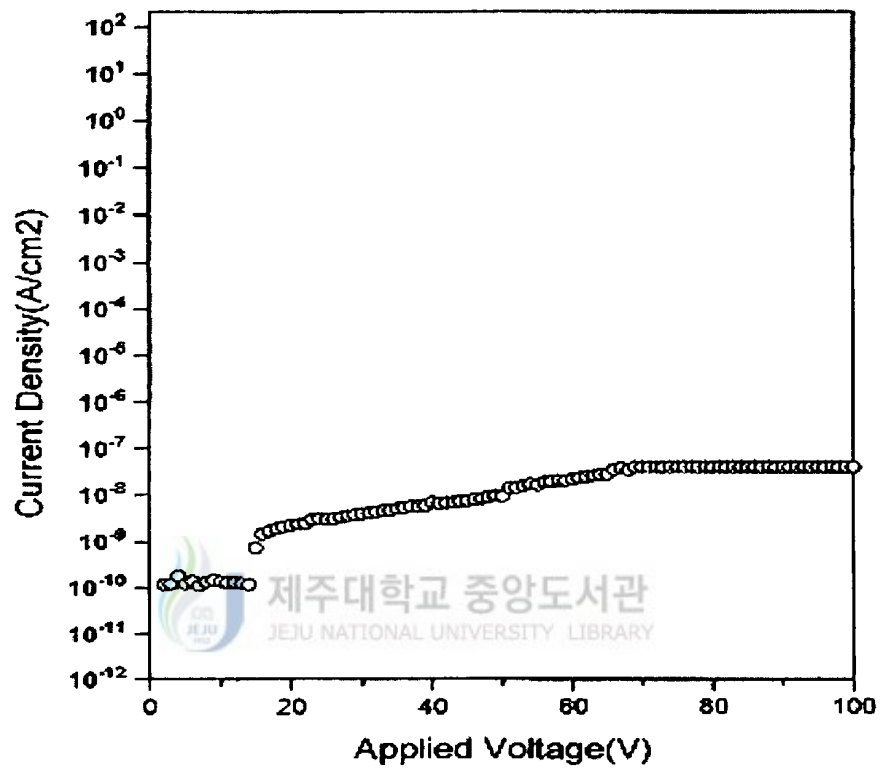


Figure 17. The I-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/175 and RT

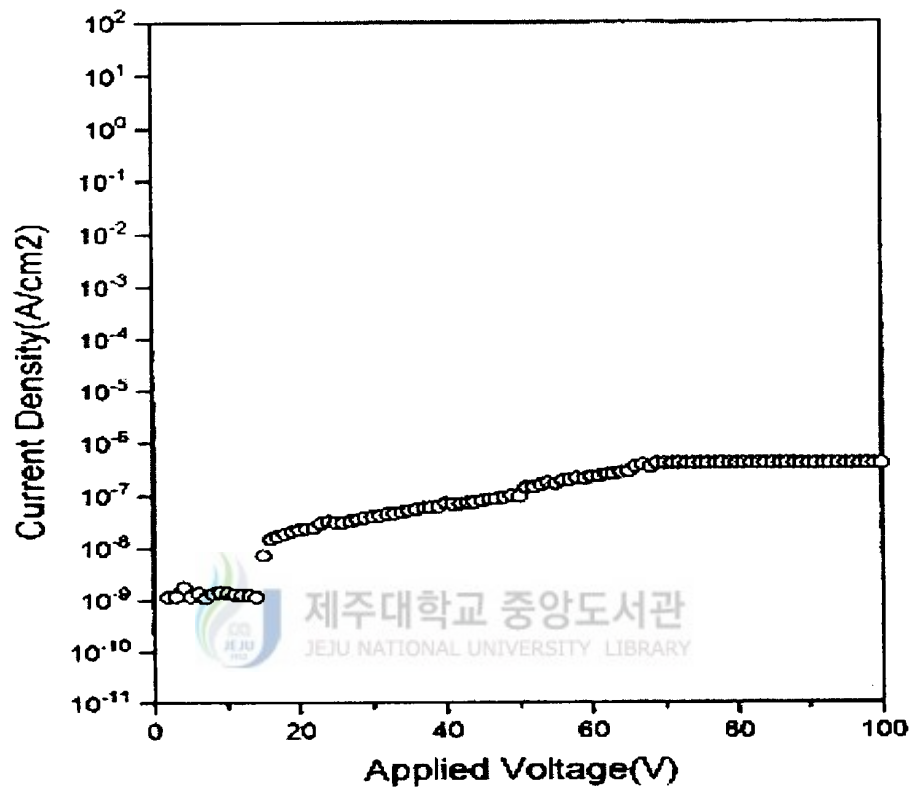


Figure 18. The I-V polt of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/155 and RT

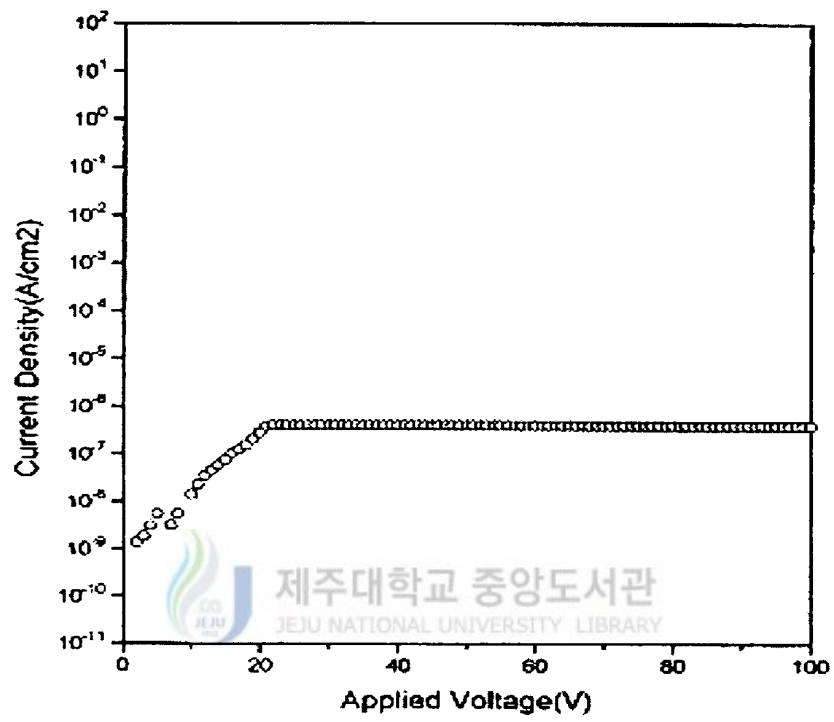


Figure 19. The I-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/135 and RT

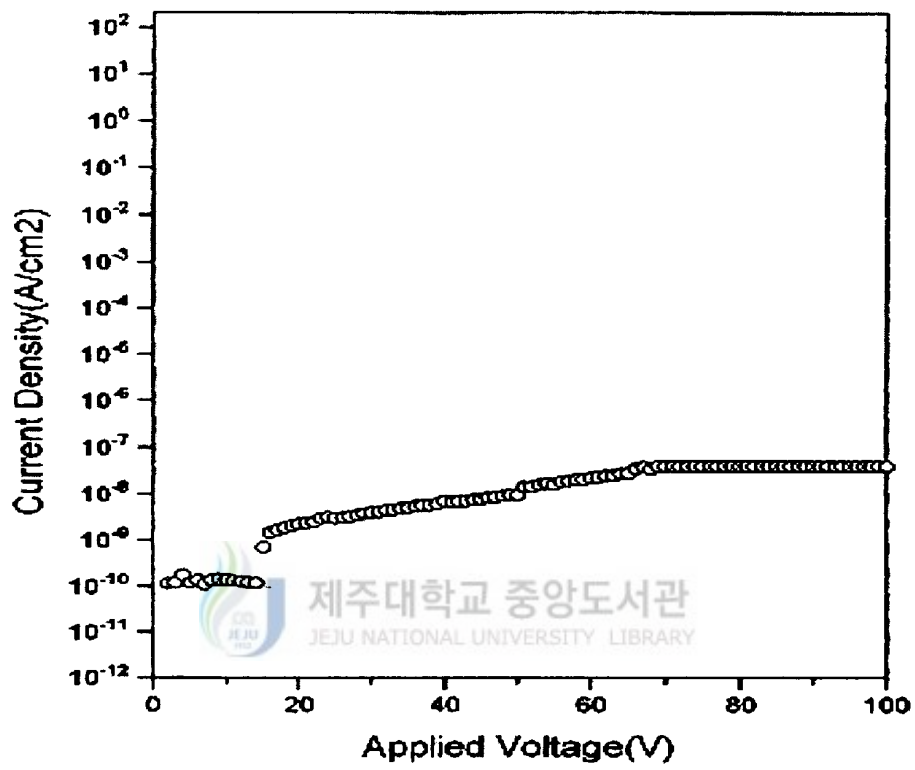


Figure 20. The I-V polt of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/115 and RT

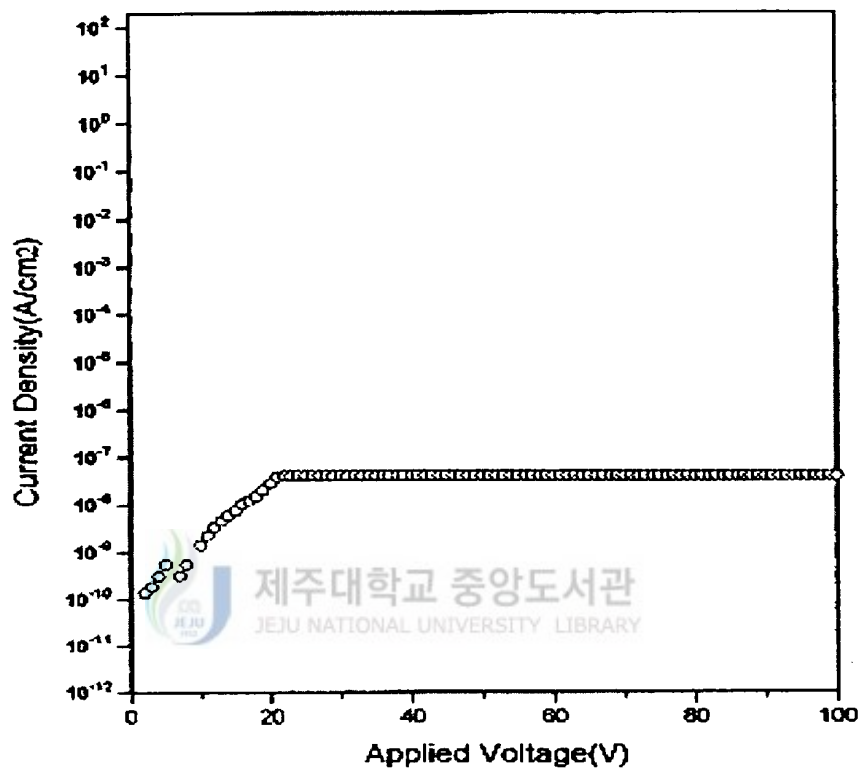


Figure 21. The I-V polt of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/135 and 100°C

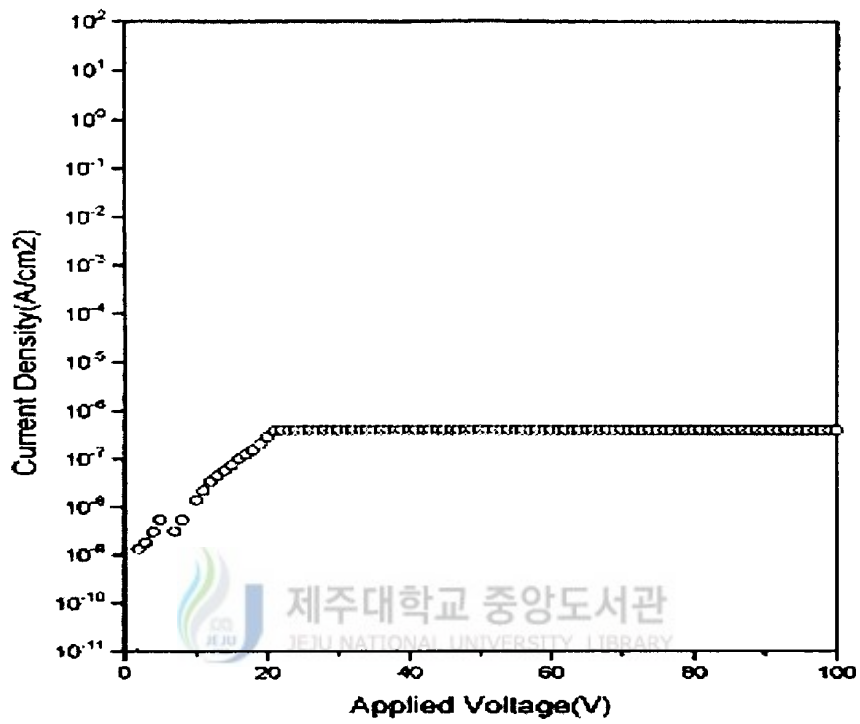


Figure 22. The I-V plot of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/135 and 300°C

나타났다. 누설전류밀도는 $4 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 으로 측정되었다. 인가전압을 100V까지 걸어 주어도 breakdown 현상이 일어나지 않았는 것으로 보아 dielectric breakdown voltage는 8.7MV/cm이상인 것으로 생각된다. 이리하여 이들 두 시료에 대한 FTIR 특성과 I-V 특성에서 기판의 온도를 300°C로 하여 증착된 SiOF 박막의 결정상태가 더 우수함을 알 수가 있었다.

6) Step coverage 분석

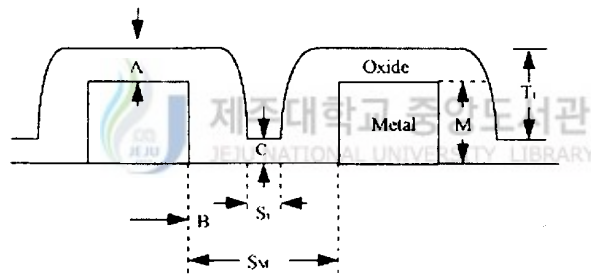
DLM 구조에서 SiOF 박막을 IMD 물질로 개발하는데 있어서 우선적으로 형성 온도의 저온화와 저유전율화 및 평탄화이다. 평탄화의 특성을 조사하기 위하여 저유전율화와 저온화에 따른 형성조건에서 시료를 제작하여야 한다. 따라서 본 실험에서는 금속 배선간격이 0.7 μm 의 패턴으로 설계된 시료에 유량비를 FTES : H₂O = 150 : 135로 주입하고 기판의 온도를 300°C로 하여 SiOF 박막을 형성하였다(그림 23). 그리고 step coverage, 단차비 및 순간 단차비는 그림 24에 나타낸 바와 같다. 그림 23에 나타낸 바와 같이 0.7 μm 의 패턴에 증착된 SiOF 박막은 전극 상단, 바닥 그리고 전극의 벽에는 약 3500Å, 1750Å, 2500Å으로 덮혀 있다. 바닥과 금속 전극벽에 대한 step coverage는 각각 50%와 71%이다. 그리고 초기 단차비(M/S_M)는 1.0이고 순간 단차비(T/S_i)는 9.0이었다. 그림에서 보는 바와 같이 SiOF 박막의 step coverage는 우수하지 않으나 금속전극에 잘 덮혀있다.

7) AFM 분석

형성된 SiOF 박막의 표면 morphology를 AFM으로 분석하였다. 그림 25는 실온 상태의 Si 기판에 FTES와 H₂O의 유량을 150sccm과 135sccm으로 증착한 SiOF 박막 시료의 AFM 표면 morphology이다. 이 시료에 대한 scan 범위를 5000nm×5000nm로 했을때의 기판 가장자리의 평균 roughness는 약 0.4nm였고 중앙 부분은 0.23nm로 측정되었다. 중앙 부분의 roughness가 가장자리 보다 작게 나타난 것은 precursor가 기판 표면에서 분포될 때 가장자리 부분의 다소 낮은 밀도 분포에 기인된 것으로 여겨진다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 SiOF 박막 표면의 거친정도는 양호한 것으로 생각된다. 그림 26은 기판을 300°C로 가열하면서 FTES와 H₂O의 유량을 150sccm과



Figure 23. SEM cross-sectional view of SiOF thin film on $0.7\mu\text{m}$ pattern



- | | |
|--|-----------------------------------|
| M : metal thickness | A : oxide thickness on metal |
| C : oxide thickness on metal space | S_M : space between metals |
| B : oxide thickness at metal side wall | $S_i : S_M - 2B, T_i : M + A - C$ |

Figure 24. Definition of step coverage and aspect ratio(A/R)

135sccm으로 증착한 SiOF 박막 시료에 대한 AFM 표면 morphology이다. scan 범위는 앞의 시료와 동일하게 하였다. 이 시료에서 가장자리 평균 roughness는 약 0.1nm이고 중앙부분은 0.14nm로 측정되었다. 가장자리와 중앙의 roughness 차이는 약 0.03nm로 앞의 시료보다 더욱 양호한 표면 거칠기를 나타냈다. 이 결과는 기판 표면에 FTES와 H₂O의 가수분해 반응과 중합반응이 기판의 온도가 상승됨에 따라 잘 일어나 SiOF 박막이 양호하게 형성된 것으로 생각된다. 이상의 결과에서 SiOF 박막 형성 조건중 기판의 온도를 높이면 표면과 계면에서 평탄한 박막을 얻을 수 있음을 알 수 있었고, 300℃의 저온 온도 영역에서 양질의 박막이 형성됨을 알 수 있었다.





Figure 25. The AFM surface morphology of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/135, RT



Figure 26. The AFM surface morphology of the SiOF film at FTES/H₂O = 150/135, 300°C

2. FTES/O₂-PECVD방법에 의한 SiOF 박막 특성 분석

1) bonding mode 분석

그림 27은 FTES의 유량을 300sccm으로 고정하고 O₂의 유량을 100sccm과 500sccm으로 변화시키면서 형성된 SiOF 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 유량비에 관계없이 960cm⁻¹ 근처에서 나타나는 Si-OH bonding mode의 피크는 나타나지 않았다. 이 결과는 FTES/H₂O-LPCVD 방법에 의해서 형성된 SiOF 박막에서는 Si-OH 피크가 나타난 것과는 큰 차이점이다. 이러한 결과는 FTES와 O₂ precursor가 플라즈마 상태에서 모두 해리가 되어 OH radical이 존재하지 않는 것에 기인된 것으로 여겨진다. 한편 OH의 함량은 다공성의 정도를 나타내며 또한 Si-OH 결합은 분극율을 매우 크게 하는 요인이다. 이상의 두 가지 요인에 의해 OH는 유전 상수의 값을 크게 해 준다. 그러므로 FTES를 precursor로 사용하여 SiOF 박막 형성 시 H₂O와의 가수분해 및 중합반응에 의한 방법보다 본 실험방법이 더 우수함을 알 수 있다. Si-O stretching 모드는 O₂의 유입량에 관계없이 1095cm⁻¹ 영역에서 동일하게 나타났으며, Si-F stretching과 Si-O bending mode의 피크 위치도 O₂의 유입량에 관계없이 920cm⁻¹와 815cm⁻¹ 영역에서 동일하게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 반응에 참여하고 남은 O의 radical은 잔류 가스로 배기되는 것으로 생각되나 확실한 반응기구는 이 분석만으로는 확인 할 수가 없었다.

2) 조성비 분석

그림 28은 FTES를 300sccm, O₂를 100sccm으로 하여 형성된 SiOF 박막에 대한 XPS depth profile 이며, 그림 29는 FTES의 유량을 300sccm으로 고정하고 O₂의 유량을 100sccm에서 500sccm으로 변화시키면서 형성된 SiOF 박막을 약 200Å 스퍼터링 한 후의 Si, O와 F 원소에 대한 XPS의 atomic concentration을 나타낸 것이다. 모든 시료에서는 표면에서 약 150Å 깊이까지는 C 원자가 불순물로 흡착되어 있는 것으로 나타났다. 그러나 200Å으로 스퍼터링 한 다음 부터는 C의 원자가 검출되지 않았다. 표면에서 약 150Å까지 C가 검출된 것은 시료가 공기중에 노출되었을

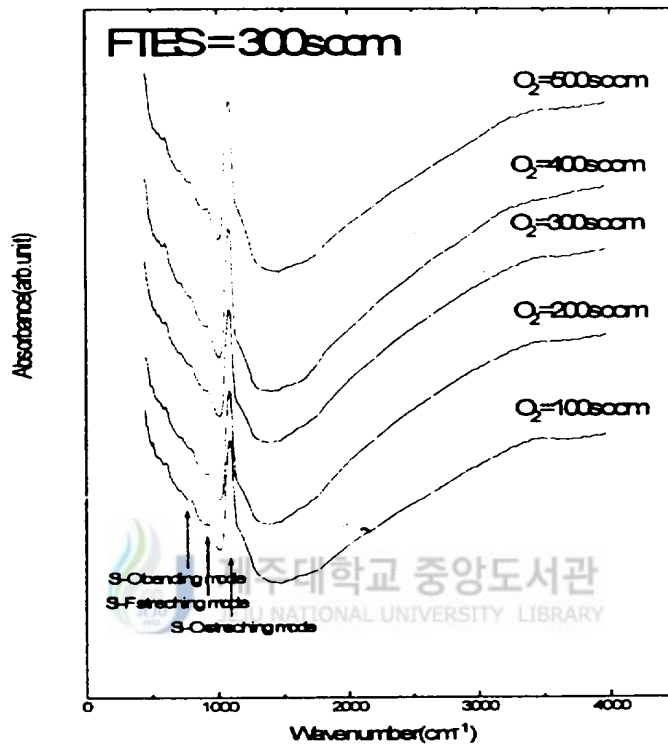


Figure 27. The FTIR spectra of the deposited SiOF film with various O₂ flow rate

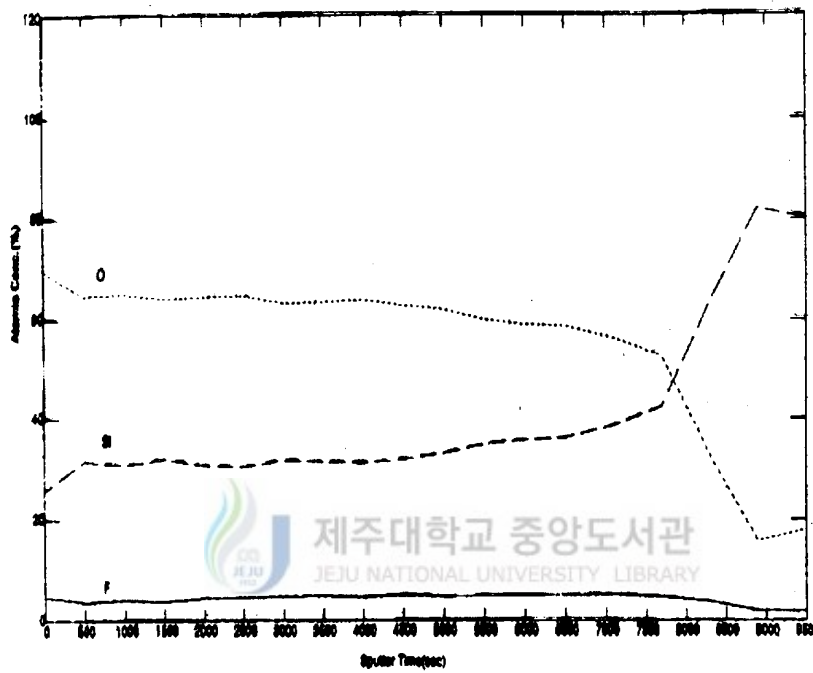


Figure 28. The XPS depth profile of SiOF film deposited at FTES/O₂ = 300/100

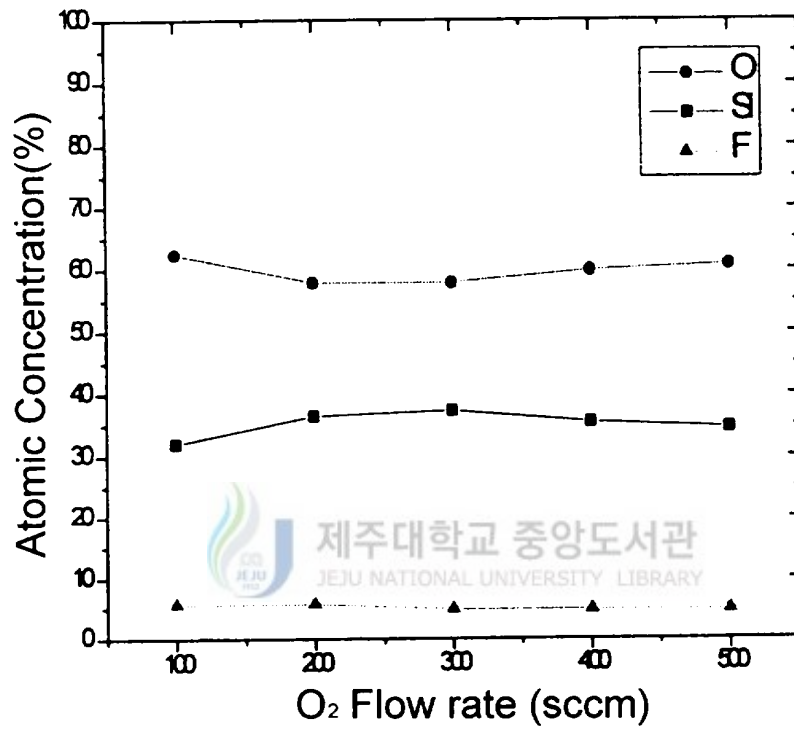


Figure 29. The atomic concentration of Si, O, and F in the SiOF film as a function of the O₂ flow rate

때 불순물로 표면에 흡착된 것으로 생각된다. O_2 의 유량을 100sccm으로 하여 형성된 시료에서는 $Si : O : F = 32 : 62.4 : 5.6$ 의 농도비로 나타났으나 계면까지 스퍼터링한 후의 농도비는 $Si : O : F = 42 : 52.4 : 5.6$ 으로 검출되었다. 따라서 이 시료에서 형성된 SiOF 박막의 화학조성은 $F_{0.16}SiO_{1.84}$ 에서 $F_{0.19}SiO_{1.81}$ 임을 알 수 있다. F의 농도는 박막의 깊이에 관계없이 약 5.6%으로 일정하게 포함되어 있다. O_2 의 유량을 200sccm으로 하여 형성된 시료에서의 F 농도는 O_2 의 유량을 100sccm으로 하여 형성된 시료와 큰 변화가 없으나 O_2 의 유량을 300sccm으로 하여 형성된 시료에서의 F 농도는 약 4.8%로 나타났다. 박막에 함유된 원소의 농도비는 $Si : O : F = 37.3 : 57.9 : 4.8$ 로 SiOF 박막의 화학조성은 $F_{0.15}SiO_{1.85}$ 였다. O_2 의 유량을 400sccm과 500sccm으로 하여 형성된 시료에서는 F 농도가 똑같이 약 4.7%였으나 농도비는 $Si : O : F = 35.5 : 59.8 : 4.7$ 과 $Si : O : F = 34.6 : 60.7 : 4.7$ 으로서 각각 다르게 형성되었다. 이와같은 원인은 XPS의 결과로는 확실히 알 수 없으나 FTES/ O_2 precursor가 플라즈마 상태에서 해리된 Si, O 그리고 F radical 들이 F-Si-O, Si-O와 Si-F의 상태로 결합되어 SiOF 박막이 형성된 것으로 생각된다. 그러나 O_2 의 유량 변화에 관계없이 F원소의 농도비는 박막 깊이에 따라 평균적으로 약 5%인 것으로 나타났다. 이 결과를 SiF_4/O_2 precursor를 사용하여 SiOF 박막형성 시 SiF_4/O_2 유량비에 따라 F 원소의 농도비가 다르게 나타났다는 보고와 비교해 볼 때 SiOF 박막중에 함유된 F 원소의 농도비 조절에는 FTES/ O_2 precursor가 더 우수한 원재료로 평가된다. 그림 27의 FTIR의 결과에서 Si-O stretching mode의 피크 위치가 O_2 의 유량변화에 관계없이 동일한 피크 위치를 나타낸 것도 F의 농도가 일정하기 때문이라고 볼 수 있다. 따라서 그림 28과 29의 결과는 잘 일치됨을 알 수 있다.

3) 균일도 분석

FTES/ O_2 -PECVD 방법에 의하여 형성된 SiOF 박막의 균일도를 ellipsometry로 조사하였다. 균일도의 측정방법은 5 인치 full 웨이퍼의 가장자리 부터 0.6cm 내의 영역에서 중앙을 중심으로 하여 5개의 point를 선정하여 측정하였다. 그림 30의 (a)는 FTES와 O_2 의 유량을 각각 300sccm과 300sccm으로 하여 증착된 SiOF 박막의 균일

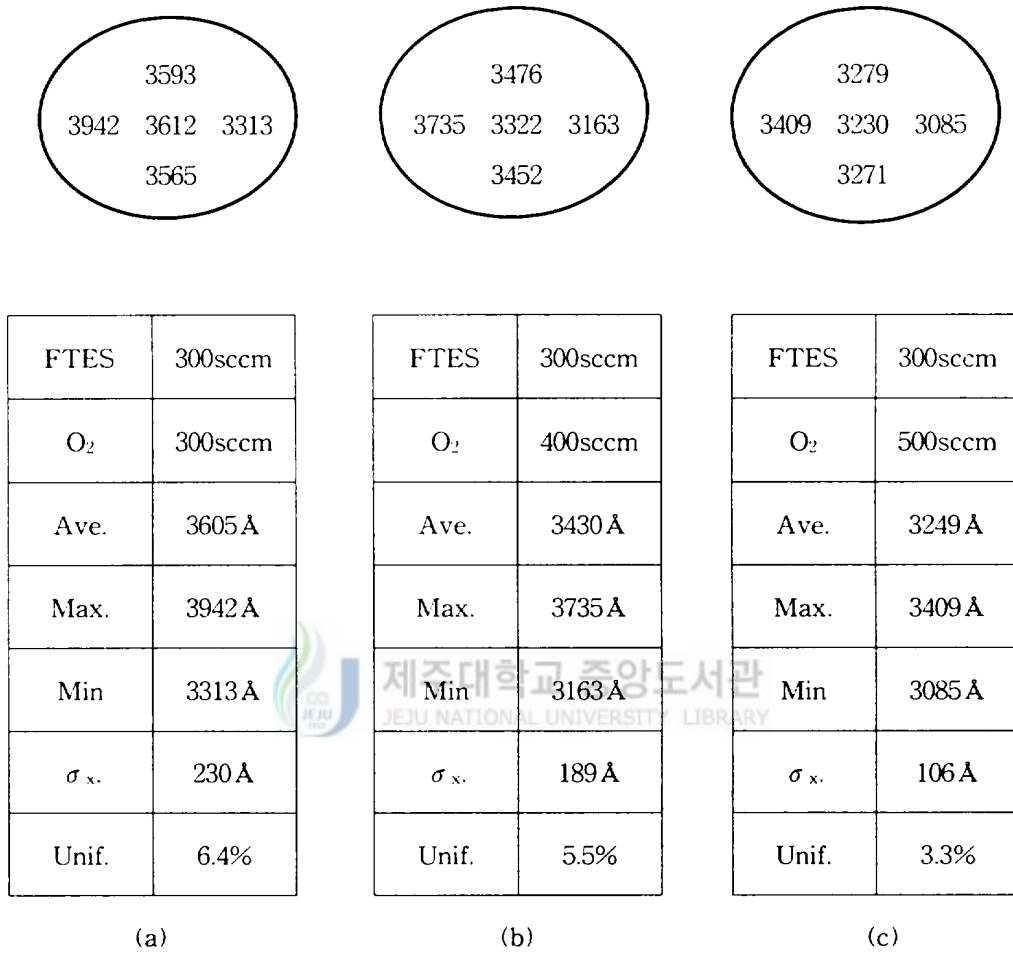


Figure 30. The uniformity of SiOF film

도 이다. 두께의 최고값은 3942Å으로 가장자리 부분이었고, 두께의 평균값은 3605Å으로 약 230Å의 편차를 보였으며, 박막의 균일도는 6.4%로 나타났다. FTES와 O₂의 유량을 300sccm과 400sccm으로 증착한 SiOF 박막의 균일도는 (b)와 같다. 두께의 최대값은 3735Å으로 가장자리에 형성되었고 두께의 평균값은 3430Å으로 약 190Å의 편차를 보였고 박막의 균일도는 5.5%로 나타났다. FTES와 O₂의 유량을 300sccm과 500sccm으로 증착한 균일도는 (c)와 같다. 두께의 최대값은 3409Å으로 가장자리에 형성되었고 두께의 평균값은 3249Å으로 약 106Å의 편차를 보였으며, 박막의 균일도는 3.3%로 나타났다. 최적의 플라즈마 상태에서 증착된 박막의 균일도는 기관의 온도에 의존한다는 많은 연구자들의 지적이 있었다. 따라서 그림 30의 경우에서 기관의 중앙과 가장자리의 두께가 다른 것은 기관의 온도 기울기에 의한 것으로 생각된다.

4) 전기적 특성 분석

FTES의 유량을 300sccm으로 하고 O₂ 유량변화에 따라 형성된 SiOF 박막에 대한 C-V와 I-V의 특성분석으로 부터 유전상수, 전하밀도, 누설전류와 breakdown voltage를 조사하였다. 이 특성분석에서 SiOF 박막을 MIS 구조로 형성하였으며, 전극은 Al로 증착하였고, 상부전극에는 W 탐침을 이용하여 오염성 접촉을 시켰다. 전극 단면적은 0.0025cm²로 dot마스크를 이용하였다. 그림 31은 FTES와 O₂의 유량을 300sccm과 300sccm으로 하여 형성된 SiOF 박막을 주파수는 1MHz, 인가전압은 -15V에서 5V까지 걸어주었을 때 측정된 C-V 특성곡선이다. 측정된 정전용량의 최대값은 약 26.7pF로서 유전상수는 3.32로 계산되어졌다. O₂의 유량을 400sccm과 500sccm으로 한 시료에서는 유전상수가 3.20과 3.13(그림 32, 33)으로 계산되었다. 그러나 그림 34에서 나타난 것 처럼 FTES와 O₂의 유량을 400sccm과 300sccm으로 형성된 SiOF 박막에서는 유전상수가 3.65로 주어졌다. XPS 분석에서 FTES/O₂의 유량비가 1, 0.75, 그리고 0.6인 시료에서의 F 농도가 약 4.8%, 4.7%, 그리고 4.7%인 결과와 비교하여 볼 때 FTES/O₂의 precursor에 의하여 형성되는 SiOF 박막에서 최소의 유전상수를 가질 조건은 F 원자의 농도가 약 4.7%인 것으로 조사되었다. 그림 35 ~ 37은 그림 31 ~ 33의 시료에 대한 누설전류와 dielectric breakdown voltage를 I-V 특성조사로 부터 분석하였다. 시료에 대한 인가전압은 0V에서 100V까지 걸어주었고, 누설전류의 밀도는

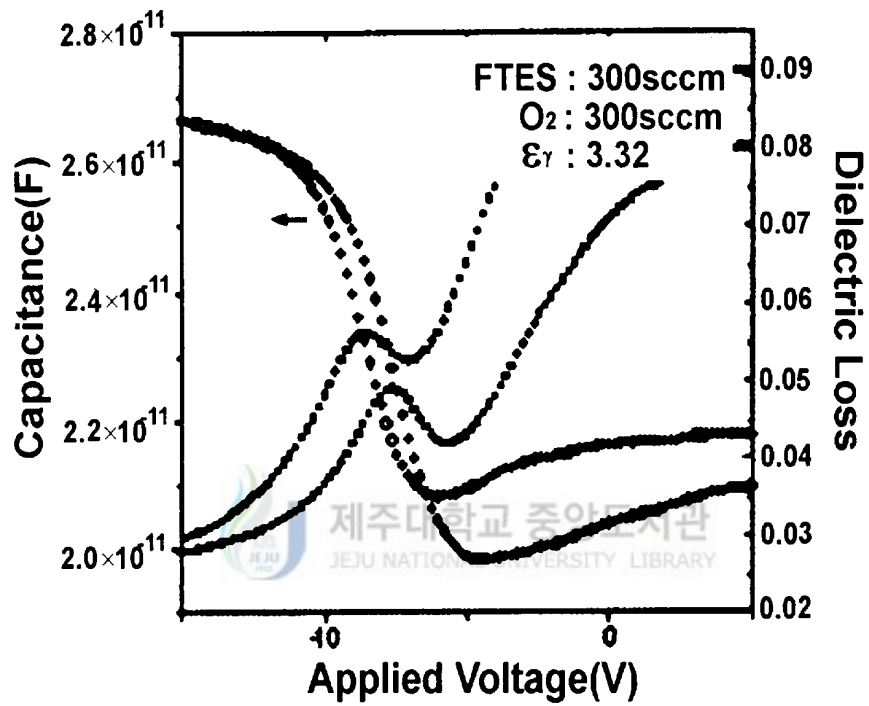


Figure 31. C-V characteristic of the SiOF film with FTES/O₂ = 300/300

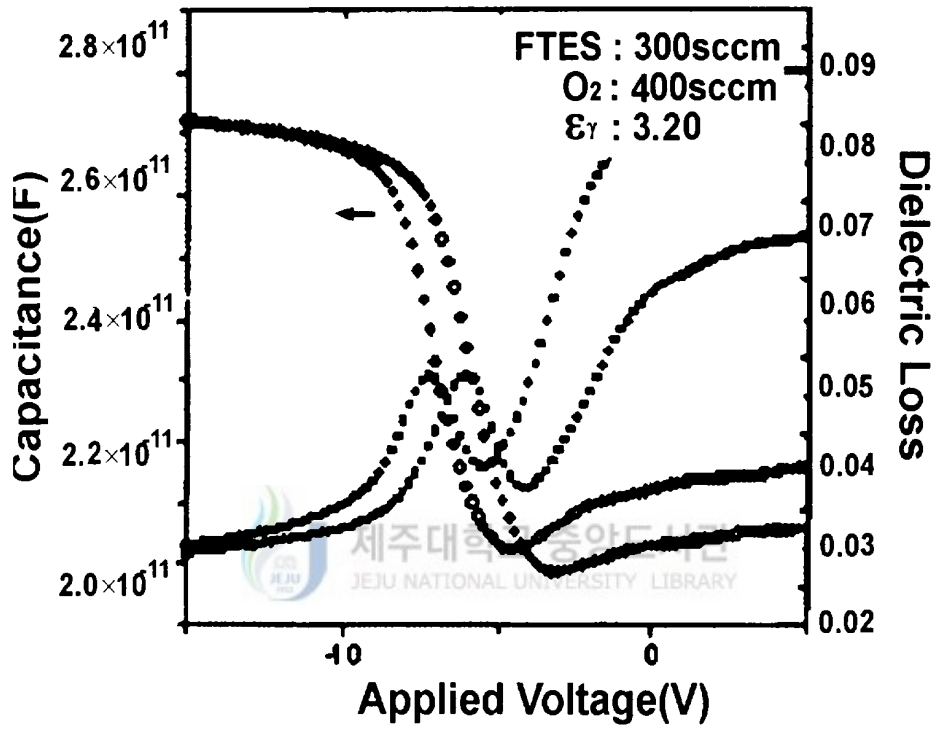


Figure 32. C-V characteristic of the SiOF film with FTES/O₂ = 300/400

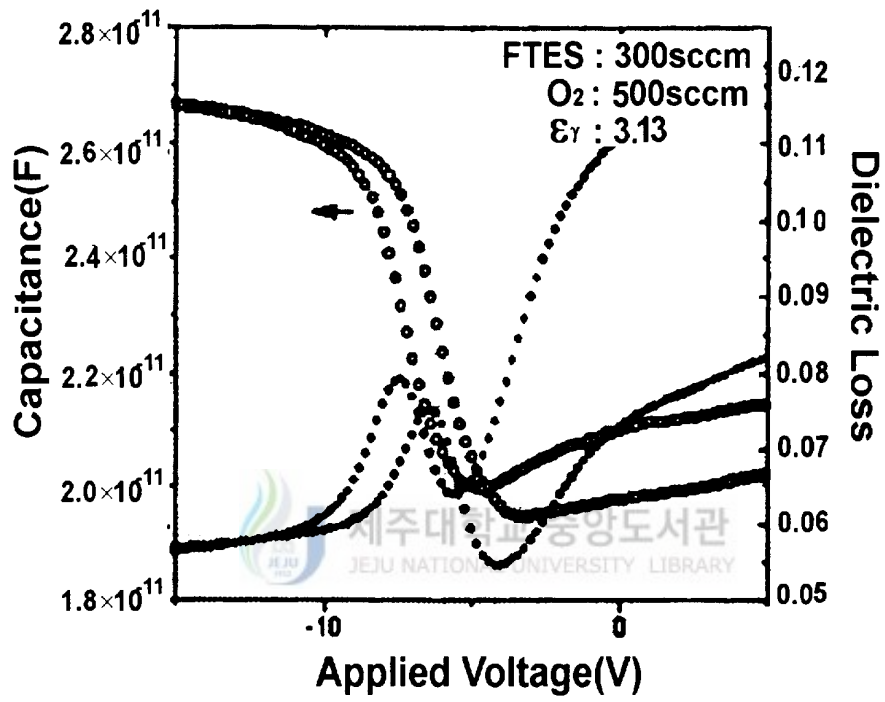


Figure 33. C-V characteristic of the SiOF film with FTES/O₂ = 300/500

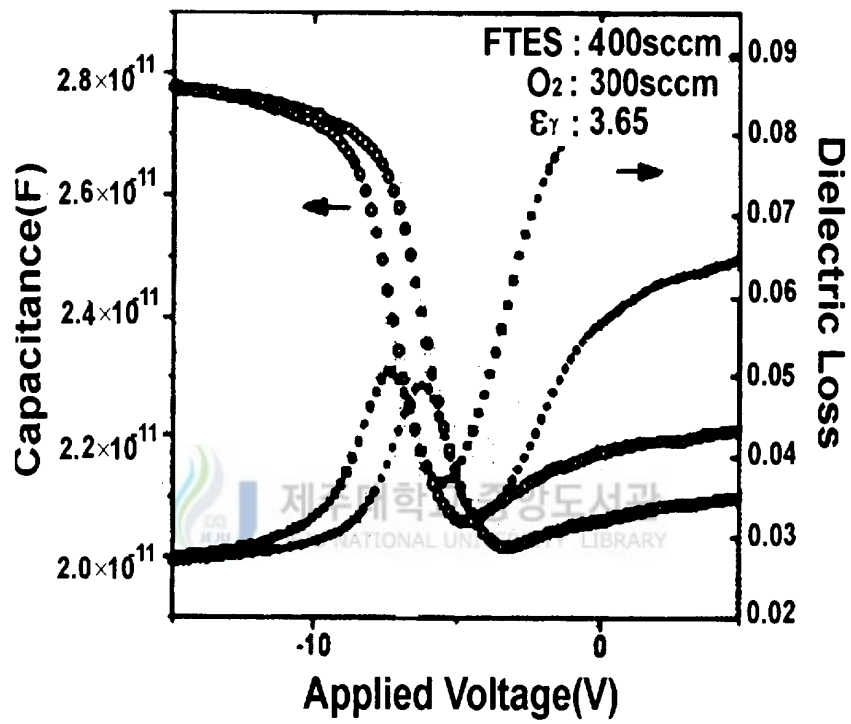


Figure 34. C-V characteristic of the SiOF film with FTES/O₂ = 400/300

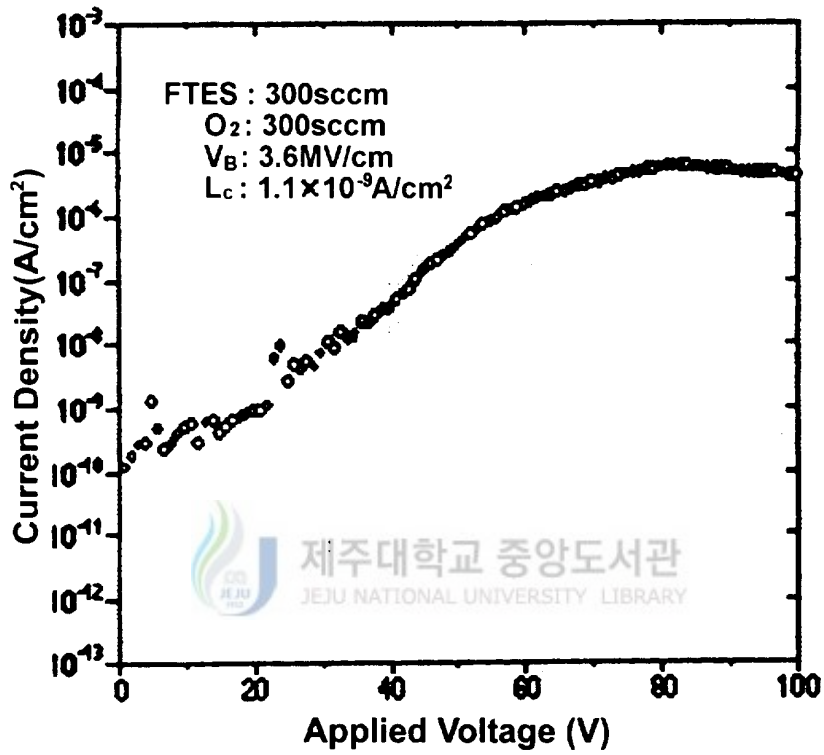


Figure 35. I-V characteristic of the SiOF film with FTES/O₂ = 300/300

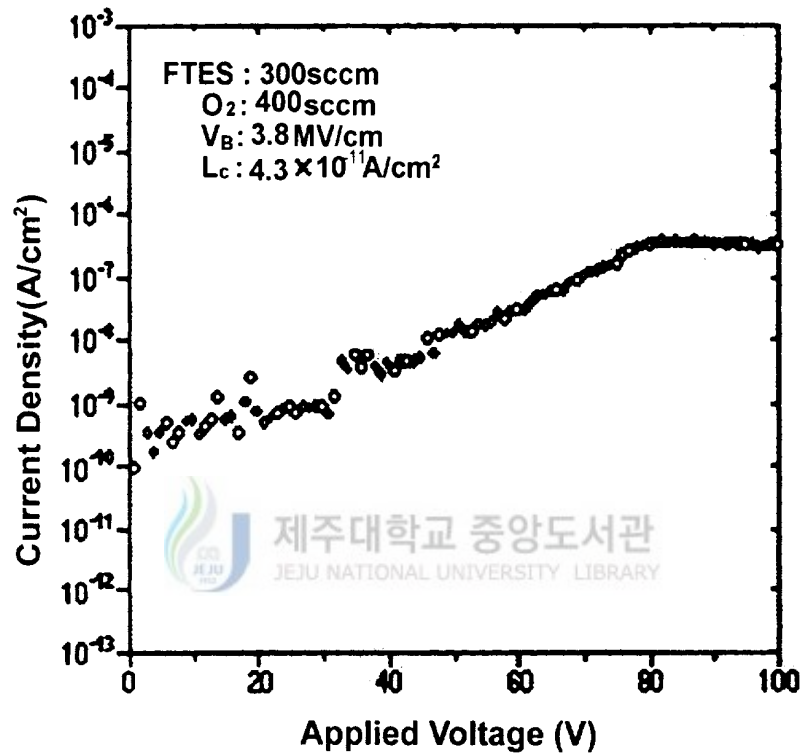


Figure 36. I-V characteristic of the SiOF film with FTES/O₂ = 300/400

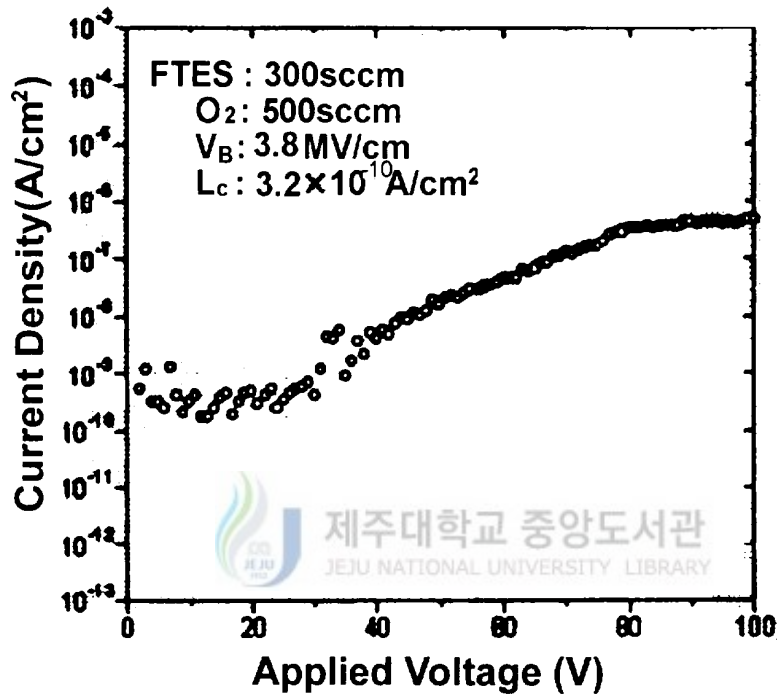


Figure 37. I-V characteristic of the SiOF film with FTES/O₂ = 300/500

의 전체 크기가 직경 5인치임을 고려할 때 이 기판은 상당히 휘어 있는 것으로 생각된다. 그림 39는 기판위에 약 3250Å 정도의 두께로 증착된 SiOF 박막의 휨을 나타낸 것이다. 이 경우 최대 휨이 약 $-10.4\mu\text{m}$ 이다. 기판자체의 휨을 고려할 때 SiOF 박막의 3V의 인가전압에서 측정하였다. FTES의 유량을 300sccm으로 하고 O₂의 유량을 각각 300sccm, 400sccm과 500sccm에서 형성된 SiOF 박막의 누설전류는 $1.1 \times 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$, $4.3 \times 10^{-11}\text{A}/\text{cm}^2$, $3.2 \times 10^{-10}\text{A}/\text{cm}^2$ 였고, 8MV/cm와 3.8MV/cm, 3.8MV/cm로 각각 주어졌다 (그림 35, 36, 37 참조). 이러한 결과로 볼때 누설전류와 dielectric breakdown voltage는 O₂의 유량에 크게 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 따라서 FTES/O₂ precursor는 양질의 SiOF 박막을 형성할 수 있는 물질로 평가된다. 또한 그림 31 - 33의 C-V 특성과 비교하여 볼 때 FTES와 O₂의 유량이 각각 300sccm과 500sccm에서 형성된 SiOF 박막이 IMD 물질로 가장 우수함을 알 수 있다.

5) SiOF 박막의 stress 분석

그림 31 ~ 37의 결과에 따라 FTES와 O₂의 유량을 300sccm과 500sccm으로 하여 형성된 SiOF 박막의 기계적 stress특성을 고찰하기 위하여 SiOF 박막을 증착하기 전 우선 5인치 실리콘 full 웨이퍼 자체의 진성 stress에 의한 기판의 휨(deflection) 특성을 측정하였다. 그림 38은 본 실험에서 기판으로 사용한 실리콘 웨이퍼에 대해 불특정한 위치의 약 4인치 범위내에서 실리콘 웨이퍼 자체의 stress에 의해 나타나는 휨을 측정한 결과이다. 이 그림에서 실리콘 기판 자체만의 휨 정도는 약 $-8.3\mu\text{m}$ 로 기판 휨은 $2.1\mu\text{m}$ 로 볼 수 있다. stress로 환산하면 $\sim 10^9\text{dyne}/\text{cm}^2$ 의 tensile stress 변화를 나타낸다고 볼 수 있다. 그림 40은 온도 변화에 따른 SiOF/Si 구조에서 SiOF 박막의 tensile stress를 나타낸다. 여기서 윗부분에 나타낸 곡선은 온도 상승시, 아래부분의 곡선은 온도하강시 측정한 결과이다. 온도 상승시 stress의 변화 범위는 1cm당 약 $6 \times 10^9\text{dyne}$ 정도였고, 온도하강시 stress의 변화범위는 1cm당 약 $4 \times 10^9\text{dyne}$ 정도였다. stress변화 정도의 차는 동일한 차수내에 있는 것으로 보아 SiOF 박막의 표면이 대체적으로 평탄하고 stress가 안정된 박막으로 형성되었음을 알 수 있다.

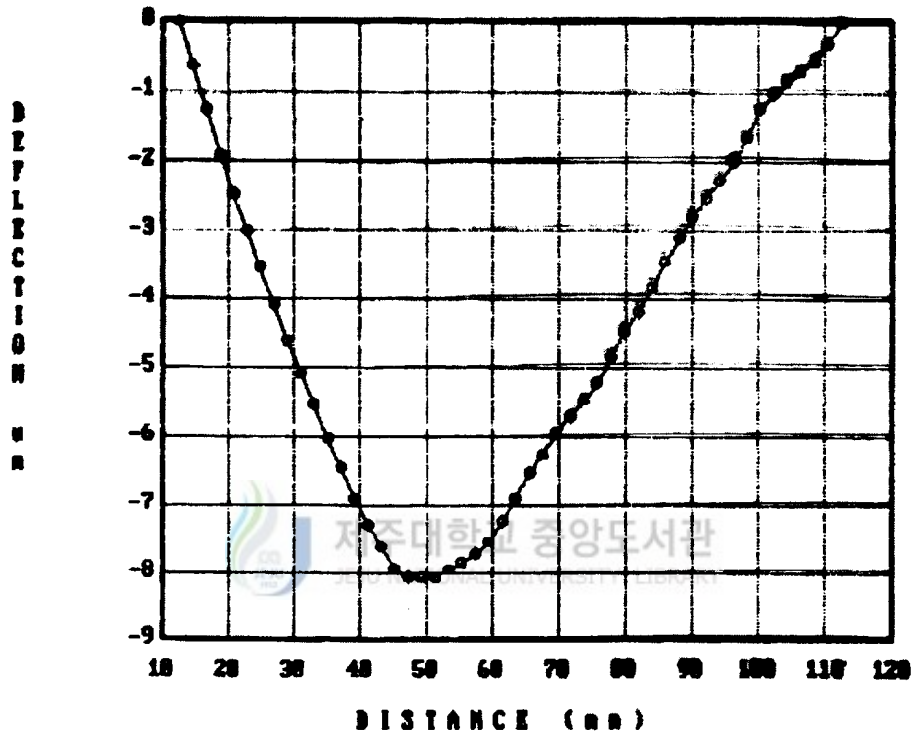


Figure 38. The characteristics of the bare wafer stress

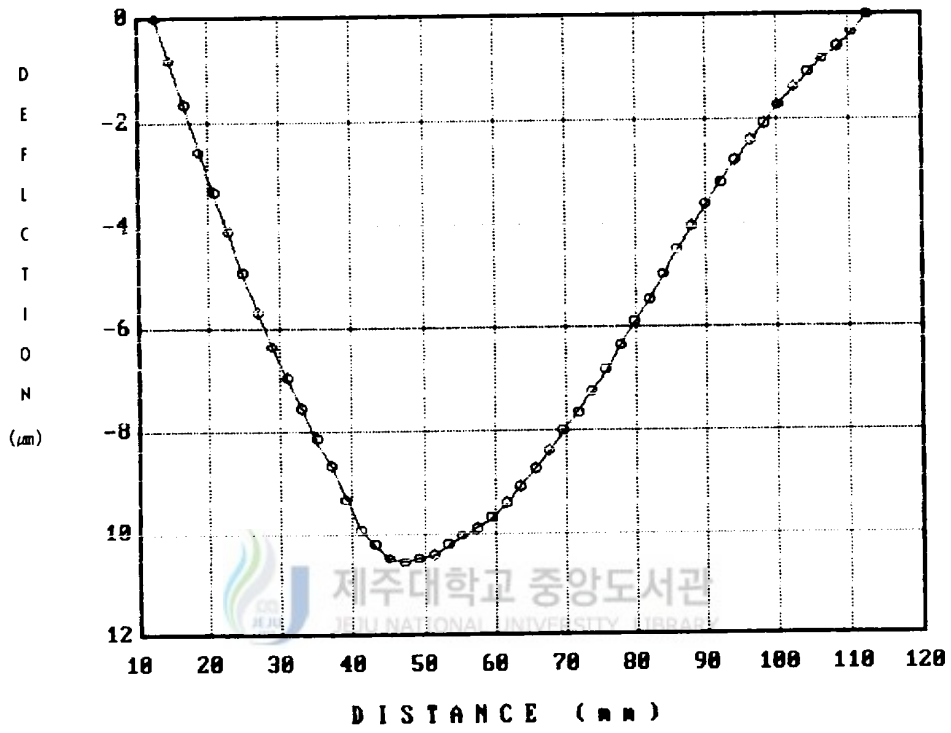


Figure 39. The characteristics of the SiOF film stress on the 5 inch full wafer

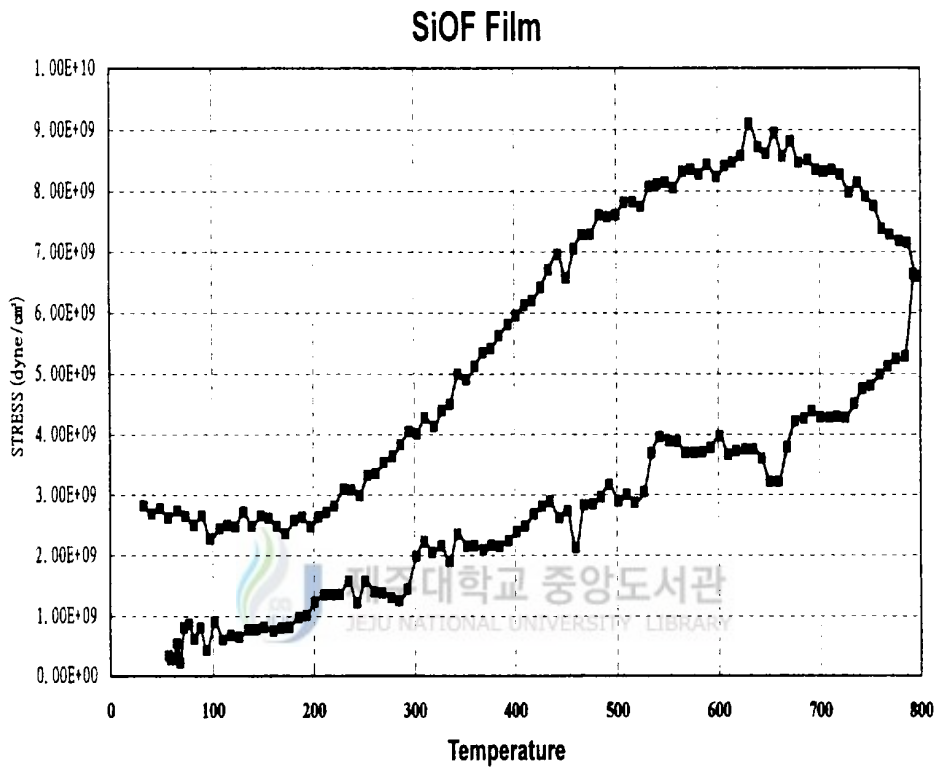


Figure 40. The characteristics of the SiOF/Si stress with various temperature

6) Step coverage 분석

DLM 구조에서 SiOF 박막을 IMD 물질로 개발하는 데 있어서 우선적으로 형성온도의 저온화와 저유전율화 및 평탄화이다. 평탄화의 특성을 조사하기 위하여 저유전율화와 저온화에 따른 형성조건에서 시료를 제작하여야 한다. 따라서 본 실험에서는 급속 배선간격이 $0.30\mu\text{m}$ 와 $0.45\mu\text{m}$ 의 패턴으로 설계된 시료에 FTES와 O_2 를 300sccm과 500sccm으로 하여 약 2500Å의 두께로 SiOF 박막을 형성시켰다. 그림 41은 $0.30\mu\text{m}$ 의 패턴에 증착된 SiOF 박막에 대한 SEM 단면도이다. 이 그림에서 전극상단과 벽에는 약 2100Å과 1900Å으로 증착된 SiOF 박막이 덮혀있다. 이 시료에 대한 step coverage는 90%이다. 그림 42는 $0.45\mu\text{m}$ 의 패턴에 증착된 SiOF 박막에 대한 SEM 단면도이다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 전극 상단과 벽에는 약 2200Å과 2000Å으로 SiOF 박막이 덮혀 있으며 step coverage는 91%이다. 대체적으로 각 패턴에서 SiOF박막은 우수한 step coverage를 보이며 전극에 잘 덮혀있다. 특히 $0.30\mu\text{m}$ 패턴에서는 전극간에 void가 형성되지 않았다. 이 결과로 보아 FTES와 O_2 를 300sccm과 500sccm으로 증착했을 때 가장 우수한 공정조건으로 생각된다.



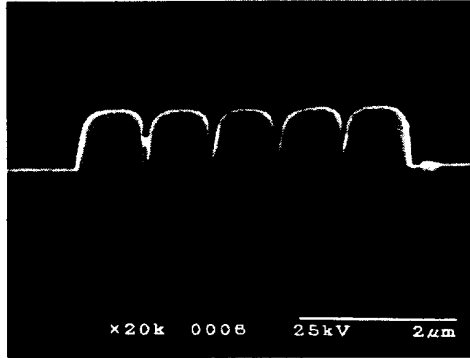


Figure 41. The step coverage of the 0.3 μm pattern



Figure 42. The step coverage of the 0.45 μm pattern

IV. 결론

차세대 0.18 μm 급 소자의 IMD 물질은 형성온도의 저온화, 평탄화 그리고 저유전율화가 되어야 한다. 따라서 금속 층간 절연막으로 이용이 가능한 저유전율 SiOF 박막을 FTES/ H_2O -LPCVD, FTES/ O_2 -PECVD 방법으로 제작하였고, 그 특성분석은 다음과 같다.

1. FTES/ H_2O - LPCVD

1) 약 965 cm^{-1} 의 주파수 영역에서 Si-OH가 나타났으며 Si-O의 stretching mode는 약 1100 cm^{-1} 영역에서 관측되는데 SiO_2 열산화막의 Si-O stretching mode보다 증가된 것으로 보아 열산화막에 의한 SiO_2 박막보다 더 dense한 박막으로 형성됨을 보였다.

2) SiOF 박막에서 F의 농도는 FTES와 H_2O 의 상대적인 유량에 의존하는 것으로 나타났다. F 농도의 증가에 따라 Si의 농도는 변화가 없었으나 O의 농도는 감소되는 것으로 보아 Si-O-F 결합에서 O와 F는 원재료의 유입량에 따라 화학양론적인 조성 결합으로 형성됨을 알았다. 또한 기판의 온도에도 영향을 받는 것으로 나타났다.

3) FTES + H_2O 반응에서 SiOF 박막형성은 먼저 $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FSi}(\text{OH})_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 로 hydrolysis 반응이 일어난 후 polymerization에 의하여 $n[\text{FSi}(\text{OH})_3] \rightarrow n[\text{FSiO}_{3/2}] + 3n[2\text{H}_2\text{O}]$ 로 형성됨을 알수있다.

4) SiOF 박막이 저유전 상수를 갖는 것은 F의 편극도에 의존하므로 다음과 같은 식을 만족한다.

$$\epsilon_{uv} = 1 + x_{uv}(E_o) = 1 + \left[\frac{\sum N_j \alpha_j}{1 - (4\pi/3) \times \sum \alpha_j} \right]$$
$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = (4\pi/3) \sum N_j \alpha_j \rightarrow \epsilon_r = 1 + (1/4\pi)(n^2 - 1)$$

5) SiOF/H₂O의 유량비 변화에 의한 굴절률은 유량비가 0.77에서 1.3으로 증가함에 따라 1.53에서 1.22로 감소하였다. 이 값은 열산화막의 값보다 더 낮은 값으로서 F의 농도에 의존함을 알 수 있다.

6) FTES/H₂O의 유량비를 0.77에서 1.3으로 변화시킴에 따라 유전상수는 4.1에서 3.4로 감소됨을 보여 F의 농도에 의존함을 알 수 있고, FTES/H₂O의 유량비가 1.1이고 기판의 온도가 300℃에서 형성된 SiOF 박막의 유전상수 값은 3.32로 주어져 실온에서 형성된 시료의 유전상수값 3.42보다 낮았다.

7) 형성된 SiOF 박막의 누설전류와 dielectric breakdown voltage는 약 40×10^{-10} 에서 1×10^{-10} A/cm²과 4MV/cm이상으로 측정되었다.

8) 0.7μm의 선폭 패턴에서 SiOF 박막의 두께를 약 1150Å으로 증착하였을 때 0.7μm의 선폭에서의 바닥과 금속 전극 벽에 대한 step coverage는 각각 50%와 71%였으며 초기 단차비는 1.0, 그리고 순간 단차비는 9.0으로 나타났다.

9) FTES와 H₂O의 유량이 150sccm과 135sccm이고 300℃에서 형성된 SiOF 박막의 roughness는 가장자리가 0.1nm, 그리고 중앙 부분이 0.14nm로 관측된 바 상당히 양호한 평탄화를 보였다.

2. FTES/O₂ - PECVD



1) FTES의 유량을 300sccm으로 고정하고 O₂의 유량을 100sccm에서 500sccm으로 변화하면서 형성한 SiOF 박막들에서 O₂의 유입량과는 무관하게 Si-O stretching mode, Si-F stretching mode와 Si-O bending mode에 해당하는 피크들이 각각 1095cm⁻¹, 920cm⁻¹, 그리고 815cm⁻¹ 영역에서 확인되었다. 그러나 960cm⁻¹ 영역에서 나타나는 Si-OH stretching mode에 해당하는 피크가 없는 값으로 보아 형성된 SiOF 박막이 아주 조밀하게 형성된 것으로 여겨진다.

2) 형성된 SiOF 박막들에서 F의 농도는 O₂의 유량에 관계없이 약 5% 내외로 거의 일정하게 나타났다. 이로부터 SiOF 박막중에 함유된 F 원소의 농도 조절에는 FTES precursor가 우수한 원재료로 평가되어 진다. 형성된 박막들 중 FTES/O₂의 유량비가 0.6일 때 유전상수가 3.13으로 가장 낮은 값을 보였으며 F의 농도는 약 4.7%였다.

3) 형성된 SiOF 박막들의 누설전류와 dielectric breakdown voltage는 FTES/O₂의 유량비에는 무관하게 각각 $>3 \times 10^{10} \text{A/cm}^2$ 와 $>3.2 \text{MV/cm}$ 로 나타났다.

4) FTES와 O₂의 유량을 각각 300sccm과 500sccm으로하여 증착한 SiOF 박막의 균일도는 3.3%로 나타났다.

5) 5인치 full 웨이퍼에 증착된 SiOF 박막의 film stress는 $< \sim 10^9 \text{dyne/cm}^2$ 로 나타났다. 실온에서 약 800°C까지의 온도변화에 따른 stress의 변화에서 온도상승시와 하강시의 변화 정도의 차는 동일 차수내에 있는 것으로 보아 SiOF 박막의 표면이 대체적으로 평탄하고 stress가 안정된 박막으로 형성되었음을 알 수 있다.

6) 0.3 μm 과 0.45 μm 패턴에서의 step coverage는 90% 이상으로 특히 0.3 μm 에서는 void가 없는 상태로 형성되었다.

V. 참고문헌

- 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.
- 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. Meter, G. Pares, E. Urzi and M. Vernet. 1995. Planarization of pre-metal and metal levels for 0.5 μ m and 0.3 μ m logic CMOS process. *Materials Reserch Soc.*, pp. 341 - 350.
- 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.
- 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 Technol.*, pp. 119 - 122.
- G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava, and E. A. Irene, 1987. Low-temperature growth of silicon dioxide films : A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* 5(2) pp. 530 - 537.
- 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**, pp. 80 - 85.
- Kittel, C., 1984. Introduction to Solid State Physics, 5th Edition, pp. 401 - 412
- 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 fluoinated silicon dioxides, *Semicon. Int'l*, pp. 71 - 74
- 이용현, 이재성, 정영철, 1993. 금속층간 절연물 형성에 관한 연구. 전자통신 연구소 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 interconnection. *J. Vac. Sci. Technol. B* **4(4)**, pp. 818 - 821.
- 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.
- R. Wall, B. Lowe, and M. Phillips. 1994. A low cost 0.7 micron triple level metal interconnect process for advanced BICMOS technology. *ISMIC*. pp. 29 - 35
- Sze, S. M., 1981. Physics of semiconductor devices, 2nd Edition, *wiley-Interscience Pub.*, p. 402.