

ICP-CVD 방법에 의한 FAC 박막의 형성과 특성에 관한 연구

양창실, 김두철, 최치규
제주대학교 자연과학대학 물리학과

A Study Formatin and Characteristics of FAC Thin Film by ICP-CVD

Chang Sil Yang, Doo Chul Kim, Chi Kyu Choi
Dept. of Physics, Cheju National University

Abstract

In this experiments, we deposited FAC thin film by ICPCVD method. we exchanged CF_4 gas flow rate at 20 from 35 sccm, and we fixed RF power and substrate temperature at 800 W and room temperature. After deposition, we have annealed at 300 °C, 500 °C. From FTIR, XPS analysis, we observed that FAC thin film had less-cross linked structure. The dielectric constant of the FAC thin film had 2.4, and after annealed FAC thin film was stable more than not annealed film in thermal stability.

1. 서 론

ULSI(Ultra-Large Scale Intergrated) 소자의 미세화, 고집적화 및 고속화 요구에 대응하기 위하여, 다층 배선 기술에 대한 새로운 기술이 요구되고 있다. 다층 배선 기술 중에서도 층간 절연막의 재료와 그 형성 기술이 소자의 특성을 향상시켜 주는 중요한 요소로 지적되고 있다.^[1,2] 이러한 층간절연 물질로써 현재 주목받고 있는 것이 FAC 박막이다.^[3] FAC 박막은 유전율이 2.0~2.5 정도로 매우 작고, 화학적으로 안정성이 높은 반면 열적으로 불안정한 단점이 있다. 이러한 FAC 박막의 열적 불안정성을 해결하기 위해서는 고밀도 플라즈마를 이용한 CVD 방법이 제시되고

있는데^[3], 이중 ICPCVD 장비는 대면적(8인치 이상의 Si wafe 공정가능)과 높은 플라즈마 밀도($10^{12} \sim 10^{13}/cm^3$)를 얻을 수 있기 때문에 양질의 FAC 박막을 얻을 수 있다. 따라서 현재 개발된 HDPCVD 장비중 ICPCVD가 차세대 소자 공정에서 가장 유력한 공정장비로 적용될 것으로 산업계에서는 기대를 하고 있고, 현재 식각장비로서 활용되고 있다.^[3]

본 실험에서는 CF_4 유량의 변화에 따라 형성되는 FAC 박막의 특성변화를 ICP-CVD 방법을 사용하여 조사하였다.

증착된 박막의 특성은 FTIR, Ellipsometry, C-V, I-V, XPS, 등으로 결합모드와 유전상수, 누설전류, breakdown voltage 등을 측정하여 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

Antenna Structure	4 turn
RF power	800W, 13.56MHz
Pressure	100~200mTorr
CF ₄ gas flow rate	20~35 sccm
CH ₄ gas flow rate	5 sccm
Initial pressure	10 ⁻⁴ Torr
Working pressure	200mTorr
Deposition time	10 min
Substrate Temperature	Room temperature
Wafer	P-type Si (100)

Table 1. The formation condition of FAC thin film by ICPCVD.

Table 1은 본실험에서 증착한 FAC박막의 증착조건을 나타낸 것이다. FAC 박막은 ICPCVD 방법을 이용하여 증착하였다. 원료가스(CF₄CH₄)의 유량은 mass flow controller를 이용하여 조절하였다. 본실험에서는 CH₄의 유량을 5sccm으로 고정하고 CF₄의 유량을 20~35sccm으로 변화시켜 증착하였다. RF파의 전력은 800W, 기판의 온도는 상온에서 증착하였고 증착후 기판의 온도를 각각 300° C와 500° C로 열처리하였다. 증착된 박막의 두께 및 굴절률은 Ar 레이저를 이용한 ellipsometry를 이용하여 측정하였고, 박막의 화학적 결합상태를 측정하기 위하여 FTIR을 이용하였으며, 화학적 조성 및 결합에너지를 조사하기 위하여 XPS를 사용하였다. 그리고 증착된 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 제작된 시편에 전극을 Al을 증착하였고, 이때 사용된 전극 단면적은 0.0025cm²

로 dot 마스크를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

FTIR 분석

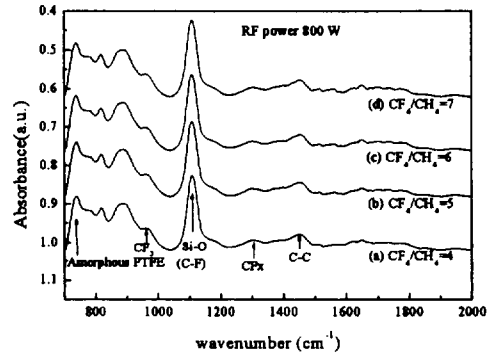


Fig 1. The FTIR spectrum of FAC films deposited.

Fig. 1은 RF 전력 800W에서 CF₄가스유량비를 5~35sccm으로 변화시키면서 증착한 FAC 박막의 FTIR 스펙트럼으로써, 파동수 800~1200cm⁻¹ 구간을 나타낸 그림이다. CF₄/CH₄의 유량비가 감소할수록 peak의 intensity는 감소하는데 이는 H의 양이 상대적으로 증가함에 따라 H와 반응확률이 높아져 화합물이 생성되어 기판에 증착되지 않고 외부로 빠져나가는 것으로 여겨진다. 이 그림에서 980cm⁻¹와 1108cm⁻¹ 근처의 peak은 C-F stretching mode와 C-F bonding mode이다. C-F의 peak의 intensity는 CF₄/CH₄ 유량비가 증가함에 따라 증가하는데 이는 플라즈마 내부에서 F의 활성종들이 유량비가 증가할수록 더욱 증가됨을 나타내는 것이다. 이것은 CF₄/CH₄의 유량이 증가함에 따라 증착된 박막은 강한 cross-linked한 bonding을 갖는 구조를 나타내는 것이다. 그리고, 1380cm⁻¹와 1455cm⁻¹ 근처에서의 peak은 C-F_x bonding mode와 C-C bonding mode에 해당한다. 이 그림에서 보는 바와 같이 CF₄/CH₄의 유량비가 작았을 때는 F의 양이 상

대적으로 H의 양보다 작기 때문에 C-F₂와 C-F₃의 bonding은 점차로 증가하고 C-C와 C-F의 bonding은 점차로 감소한다. C-F₂와 C-F₃의 bonding이 증가하는 것은 C와 결합한 H bonding의 양이 C-F bonding의 양보다 상대적으로 많기 때문이다. 그러나 CF₄/CH₄의 유량이 증가하면 F의 양이 점차로 증가하므로 점차적으로 C-F bonding의 양이 증가한다. 이때문에 C-H bonding 수는 점차로 줄어든다. 이때, C-C의 bonding 길이는 짧아지는데 이것은 F의 양이 증가함에 따라 생성되는 C-F₃ bonding 때문이다. 최종적으로 이 박막은 짧은 C-C bonding 길이를 갖는 less cross-linked 한 구조를 갖는다.

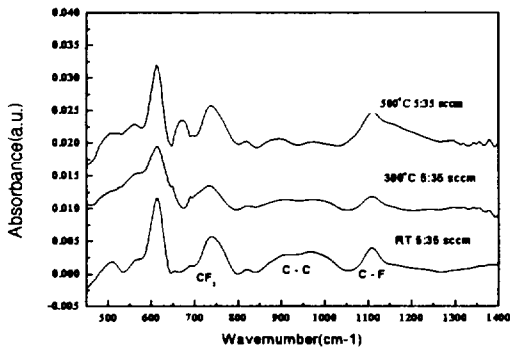


Fig 2. The FTIR spectrum of FAC films deposited at CF₄/CH₄=7, and after annealed at 300 °C, 500 °C.

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 Han^[4] 등의 연구결과와도 잘 일치하는데, 이는 열처리하면서 점차 F의 농도가 감소하고 이로써 박막의 열적 안정성이 증가하는 것으로 추정된다. C-F와 C-F₃ bonding이 온

도가 올라감에 따라 그 위치가 변하고 F의 양이 감소함에 따라 강한 cross-linked 한 구조에서 less cross-linked한 구조의 FAC 박막으로 변하는 것으로 추정된다.

XPS 분석

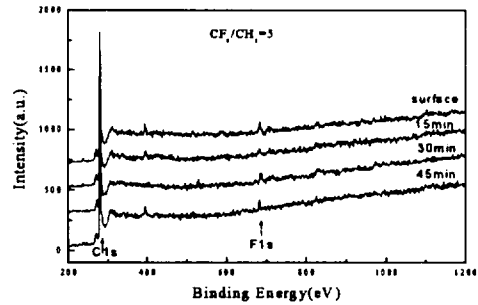


Fig 3. The XPS spectrum of FAC film deposited at CF₄/CH₄=5.

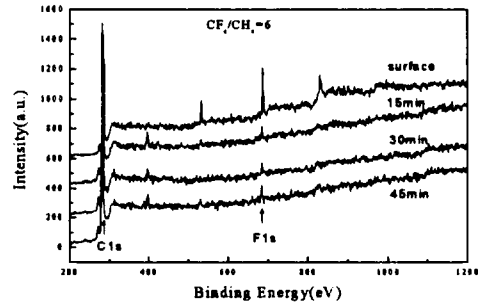


Fig 4. The XPS spectrum of FAC film deposited at CF₄/CH₄=6.

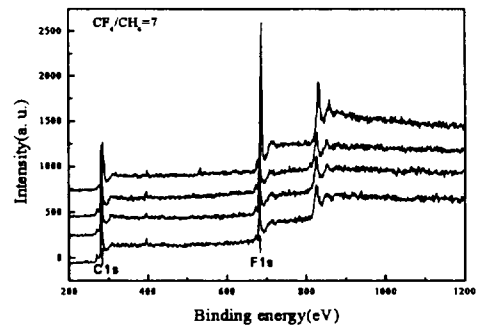


Fig 5. The XPS spectrum of FAC film deposited at $CF_4/CH_4=7$.

Fig 3, Fig 4, Fig 5는 CF_4/CH_4 의 유량비를 각각 5, 6, 7로 하여 형성한 박막을 표면에서부터 15분, 30분, 45분 동안 Ar 스퍼터로 식각한 후의 각각의 깊이에 따른 결합에너지를 survey scan으로 나타내었다. 박막의 표면에서부터 45분 식각한 표면까지 골고루 C 1s 피크가 285 eV 근처에서 나타나고 있으며, F 1s 피크가 683 eV 근처에서 나타나고 있다. 한편 SiOF 박막과는 달리 528 eV에서 O 1s 피크가 나타나지 않고 있어 박막이 공기중에 노출되었을 때에도 공기중의 O, H와 반응하여 수분을 일으키는 일이 없어 박막의 질이 기존의 SiOF 보다 향상되었음을 알 수 있다. 또한 F의 함량이 증가함에 따라 F 1s의 피크의 intensity가 상대적으로 증가하고 있음을 확인할 수 있다. CF_4/CH_4 의 유량비가 7인 박막을 Ar 스퍼터링하여 얻은 깊이에 따른 C 1s 궤도전자 스펙트럼과 F 1s 궤도전자 스펙트럼이 조금씩 왼쪽으로 shift 되고 있다.

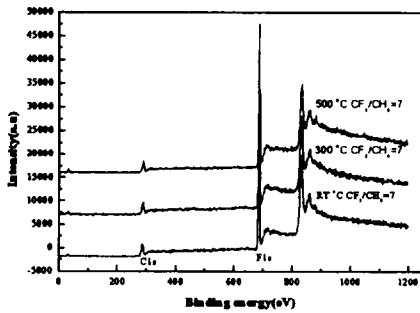


Fig 6. The XPS spectrum of FAC film deposited at $CF_4/CH_4=7$ and after annealed at 300 °C, 500 °C.

이로써 형성된 FAC 박막이 표면에서부터 조성비가 고르다는 것을 알 수 있다. Fig 6의 스펙트럼은 CH_4 를 5sccm으로, CF_4 를 35sccm로 증착시킨 FAC 박막을 N_2 분위기에서 300°C와 500°C로 30분간 열처리한 박막의 XPS 스펙트

럼을 상온에서 증착시킨 박막과 비교한 것이다. 열처리 온도가 올라감에 따라 F 1s peak이 점차로 안정되어 지는데 이러한 결과는 열처리 후의 박막의 열적안정성이 열처리 하지 않은 박막보다는 우수하다고 볼 수 있다. 그리고 C 1s peak은 열처리에 따라 변화를 보이지 않는데 이것은 C원소는 열처리에 따라 그 변화가 보이지 않는 것으로 이는 C-C의 강한 결합으로 인하여 박막의 구조가 cross-linked한 구조를 갖게 된다고 볼 수 있다.

이러한 결과에서, CF_4/CH_4 의 유량비가 점차 증가할수록 C과 H의 결합이 점차로 C과 F의 결합으로 바뀐다. 그리고, CF_4 의 증가 할수록 C-F 결합이 증가한다. 많은 C-F 결합은 열적 불안정성을 초래하는데 일러한 C-F 결합은 cross-linked한 구조를 방해하여 결국에 less cross-linked한 구조를 갖게된다. 이러한 결과는 FTIR spectrum의 결과와도 일치한다.

전기적 특성 분석

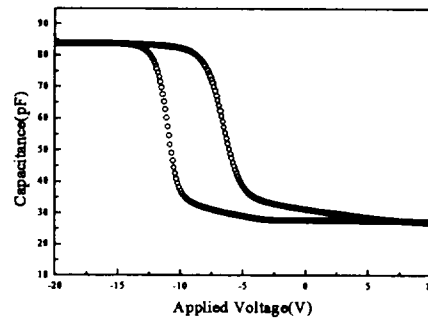


Fig 7. The C-V characteristics of FAC films deposited at $CF_4/CH_4=7$.

Fig 7은 CF_4/CH_4 의 유량비를 7로 하여 형성된 FAC 박막의 C-V 특성곡선이다. 여기서 rf 출력은 800 W, 200 mTorr의 압력하에서 10분 동안 증착하였다. 형성된 박막의 두께는 SEM과 ellipsometry로 측정된 결과 약 650Å였다. C-V 측정에서 신호 주파수는 1 MHz, 인

가전압은 -15 V에서 +15 V까지 걸어주었다. 측정된 정전용량의 최대값은 84 pF로서 유전상수는 $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$ 식으로부터 계산된 값은 2.4로 주어졌다. 이 식에서 C는 측정영역의 최대 정전용량이며, d는 박막의 두께, ϵ_0 는 진공중의 유전 상수, A는 전극의 단면적이다. 이 C-V곡선에서 인가전압이 감소함에 따라 정전용량 값이 작아지는 공핍영역에서 전압 값이 이동하는 이력곡선이 나타났는데 이것은 박막내에 존재하는 분극에 의한 기여화 전자운반자의 주입(injection)에 인한 것이다. 이 이력곡선은 인가전압이 sweep up, sweep down 과정동안 FAC/Si 계면에서 전하가 축적된다. 따라서, 계면영역에 존재하는 전하밀도는 $N_i = CV_b/qA$ 식에 의하여 계산하였다. 여기에서 V_b 는 sweep up과 sweep down에서 일어나는 hysteresis곡선의 전압폭이며 q는 단위 전하량, C는 측정영역의 정전용량이며 A는 전극의 단면적이다. 이 식에서 계산된 전하밀도 값은 $4.8 \times 10^{-15} \text{ A/cm}^2$ 이었고, 이때의 유전손실은 약 0.16으로 나타났다.

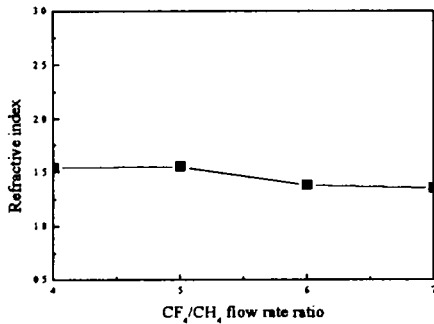


Fig 8. The dependence of the refractive index of the FAC film on the CF₄/CH₄ flow rate ratio.

C-V 특성곡선을 통하여 계산되어진 유전상수와 CF₄/CH₄ 유량비와의 상관관계를 Fig 8에 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 유전상수는 2.4에서 3.2까지의 변화를 보였으며 CF₄/CH₄ 유량비가 커질수록 증착시 반응에 참

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

V. 결 론

차세대 IMD 물질로써 적용가능성이 있는 FAC film을 CF₄/CH₄ precursor의 유량비를 4에서 7로 변화시키면서 ICP-CVD 방법을 이용하여 증착하였다. 시료형성시 기판의 온도, 반응로의 온도는 모두 RT로 하였다.

FTIR, XPS 분석으로부터 열처리한 박막의 F의 농도가 열처리 하기 전보다는 줄어들어 박막의 열적 안정성이 열처리 하지 않은 박막 보다는 열처리한 박막이 더욱 우수할 것으로 기대된다. 이는 박막의 구조가 열처리한 후에 less cross linked 한 구조로 바뀌는 것을 의미한다. CF₄/CH₄의 유량비가 증가할수록 박막의 유전상수값은 작아진다. 그러나 CF₄/CH₄의 유량비가 아무리 증가하여도 더 이상 유전상수값이 변화가 없는 임계점이 존재한다. 형성된 박막의 최소 유전상수 값은 2.4였다.

V. 참고 문헌

- [1]. T. Homma, Y. Kutsuzawa, K. Kunimine and Y. Murao. Elsevier sequoia. p.80-85, 1993.
- [2]. C. H. Ting, J. Lue, J. K. Lee, J. Kasthurirangan, C. N. Liao, P. S. Ho, Materials Research Society, p.351-360, 1995.
- [3]. D.S.Kim, Y. H. Lee, and N. H. Park, Appl.Phys. Lett, 69(18),p2776-2778(1996).
- [4]. Sang-Soo Han, Hun Rae Kim, Byeong-Son Bae, J. Electro society. Vol. 146(9). p3383-, 1999.3385
- [5]. M. B. Anand, T. Matsuno, H. Shibata, M. Kakumu, K. Mori, K. Otsuka, M. takahashi, N. Kodera, K. Itoh and R.Aoki. SMIC. p.15-21, June.1994.
- [6]. R. Wall, B. Lowe, M. Phillips. ISMIC. p.29-35, June.1994
- [7]. S. Matsuo and M. Kiuchi Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 22, No.4, p. L210-L212. April 1983.
- [8]. G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava and E. A. Irene J. Vac. Sci. Technol. B 5(2) p.530-532, Mar/Apr.
- [9]. A. Verma, T. Guo, B. Cohen, H. Tran, P. Lee, R. Mosely, and B. Nguyen silicon Oxide Thin Films with ISMIC, p.141-143, June 1995.
- [10].Z. Yuan, C. Fisher, W. J. Schaffer and L. D. Bartholomew, ISMIC, p.152,June. 1995
- [11]. R. P. H. Chang, C.C. Chang and S. Darack, Appl. Phys. Lett. 36(12), p999-1000, June 1980.
- [12]. K. Endo and T. Tatsumi, J. Appl. Lett, 78, 1370(1995).
- [13].Hongning Yang, Douglas j. Tweet, Yanjun Ma, and Tue Nguyen, Appl. Phys. Lett,Vol.73, 11, p1514-1516, 14 September 1998.
- [14]. J. Schlote, E. Bugiel, J. Arndt, G. Wahl,J. Electro. Society. Vol146(9). p3414-3418,1999.
- [15]. T.E. F. M. Standaert, P. J. Matsuo, S. D. Allen, and G. S. Oehrlein,J. Vac.Sci. Technol. A 17(3), May/jun 1999.
- [16]. A. Grill, V. Patel, J. Appl. Phy. Vol85. Num 6,p3314-3318, 1999.
- [17]. 최치규, 이광만, 오상식, 이정용,한국 전자 통신 연구소 연구결과 보고서, p. 47~139.
- [18].Fukuyama, Y.Nakata, and M. Kobayashi, in Pro. 1st Int. Dielectrics for VLSI/ULSI Multilevel interconnection Conf.(1995)p.80
- [19]. Brett Cruden, etc,J.Electrochemical Society.(1999.12) p.4590-4596