

[2.2]Paracyclophane으로부터 패릴린-N 박막의 저온 증착

김의정[†] · 김선규* · 박래학** · 김주태**

울산대학교 화학공학부, *재료금속공학부

**LG 반도체 연구개발부

(1998년 4월 23일 접수, 1998년 10월 20일 채택)

Low Temperature Vapor Deposition of Parylene-N Films from [2.2]Paracyclophane

Eui Jung Kim[†], Sun Kyu Kim*, Rae-Hak Park** and Joo-Tae Kim**

School of Chemical Engineering, *School of Materials and Metallurgical Engineering,
University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

**R&D Division, LG Semicon Co., Cheongju 361-480, Korea

(Received 23 April 1998; accepted 20 October 1998)

요 약

초고집적회로에서 층간 절연체로 사용을 위하여 [2.2]paracyclophane으로부터 패릴린-N(parylene-N: PA-N) 박막을 20 °C 이하의 저온에서 증착하였다. 박막 두께는 AFM과 α -step profilometry에 의해, 박막 특성은 FTIR, DSC, TGA, SEM 및 C-V 등에 의해 측정하였다. 증착된 PA-N 박막의 두께는 5,000-12,000 Å이었으며, 증착 속도는 30-70 Å/min이었다. PA-N 박막의 유전율은 2.7 ± 0.05 로 나타났다. 운반 기체 유량, 전구체 분해 온도, 증착 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 감소한 반면, 증착 압력이 증가하는 경우에는 증착 속도가 증가하였다. 전구체 분해 온도가 750 °C이거나 증착 압력이 1 torr보다 높은 경우에는 기상에서의 입자 형성으로 인해 박막 표면이 조악하였다. PA-N 박막 성장은 p-xylylene 단량체의 응축이 유효 단계인 것으로 나타났다.

Abstract—Parylene-N(PA-N) films for use as interlayer dielectrics in ULSI were deposited from [2.2]paracyclophane at low temperatures below 20 °C. The film thickness was measured using AFM and α -step profilometry and the film properties were evaluated using FTIR, DSC, TGA, SEM, and C-V techniques. The film thickness measured was 5,000-12,000 Å and the growth rate was 30-70 Å/min. The dielectric constant of the deposited PA-N films was found to be 2.7 ± 0.05 . The deposition rate decreased with increasing carrier gas flow rate, precursor decomposition temperature or wafer temperature, but it increased with increasing pressure. At a precursor decomposition temperature of 750 °C or at a deposition pressure above 1 torr the film surface became rough due to particle formation in the gas phase. It was shown that the condensation of a p-xylylene monomer was a rate-limiting step in the growth of the PA-N films.

Key words : Low Dielectric Constant Polymer, Vapor Deposition, Parylene Films, Interlayer Dielectrics

1. 서 론

집적 디바이스 제조의 현재 추세는 submicron의 초미세 크기, 높은 종횡비 및 다층 배선 구조를 지향하고 있다[1]. 집적 회로의 다층 배선 크기가 점차 감소함에 따라 RC 지연과 누화(cross talk)가 특히 고주파수 사용 시에 디바이스 성능에 심각한 영향을 끼친다[2-4]. 집적 회로의 스피드를 증가시키고 배선간에 누화를 줄이기 위해서는 유전율이 낮은 재료를 사용해야 한다. 현재 층간 절연체(interlayer dielectrics)로 유전율이 약 3.9인 이산화규소가 사용되고 있는데[5-7]

디바이스의 성능을 개선하기 위해서는 이산화규소를 저유전율 재료로 대체하여야 한다.

반도체 공정상의 제반 제한 조건을 만족하는 동시에 유전율이 낮은 층간 절연체로 사용 가능한 물질로는 몇몇 중합체를 고려할 수 있다. 폴리이미드(polyimide)는 유전율이 2.7로 낮고 열 안정성이 우수하며 평탄화(planarization)가 양호한 장점이 있다. 그러나 폴리이미드는 점도가 높아 다층 금속화(metallization)에서 submicron 크기의 라인 간격을 메우는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 높은 경화 온도때문에 응력이 높고 서서히 산화되며 수분을 잘 흡수하는 등의 문제점이 있다. 비결정질의 teflon은 유전율이 1.8로 더욱 낮아서 이산화규소에 비해 100 % 이상의 성능 향상이 기대되나 열안정성이 낮

[†]E-mail : ejkim@uou.ulsan.ac.kr

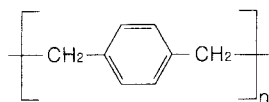


Fig. 1. Molecular structure of PA-N.

고 접착력이 열등한 결점이 있다.

패릴린(Parylene: poly-p-xylylene)은 증기 증착이 가능한 중합체 화합물이다[8-13]. 패릴린과 그 유도체들은 저유전율 재료 중에서 물성이 우수하므로 차세대 층간 절연체로 적용을 위해 연구가 진행되고 있다. 패릴린의 유전율은 그 형태에 의존하며, 2.35-3.15의 값을 갖는다. 이 중합체 재료들은 회로 기판과 하이브리드에서 conformal 코팅 재료로 다년간 사용되어 왔다. 패릴린은 수분 투과성이 낮고 파괴필드(breakdown field)가 높다. 또한 패릴린은 폴리이미드와는 달리 submicron 크기의 미세한 틈을 핀홀 생성없이 코팅할 수 있으며 실온 이하의 저온에서 증착이 가능하므로 열팽창계수가 낮고 휨률내의 응력도 높지 않다. 패릴린은 화학적으로 안정하고 용매에 대한 저항성도 큰데 이것은 단량체 단위를 구성하는 방향족 고리 구조에 기인한다. 패릴린은 높은 중형비를 가진 trench 구조에 대해서도 증착된 휨률의 conformity는 대단히 우수한 것으로 나타났다[11]. 이처럼 패릴린은 초고집적회로의 층간 절연체로 사용될 수 있는 우수한 특성을 가지고 있지만, 아직 상세한 패릴린 증착 메커니즘이 밝혀지지 않았을 뿐만 아니라, 증착 조건에 따른 증착 속도나 박막 특성의 변화에 관한 연구도 문헌에 보고되지 않았다.

본 연구에서는 전구체로 [2.2]paracyclophane($M_w=208.31$)을 사용하여 Gorham 방법[8]을 이용하여 패릴린-N(PA-N) 박막을 증착하였다. PA-N의 화학 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서는 분말 형태의 이합체인 [2.2]paracyclophane을 저압 하에서 600 °C 이상의 온도에서 열분해시켜 반응성의 p-xylylene 단량체로 분해한 다음 단량체를 실온 이하의 온도에서 중합하여 PA-N 박막을 증착시켰다. 본 연구에서는 PA-N 박막의 증착 메커니즘을 이해하고 반도체 생산 라인에 적합한 PA-N 공정을 확립하고자 운반 기체 유량, 전구체 승화 온도, 전구체 분해 온도, 증착 압력, 증착 온도 등의 운전 조건이 증착 속도와 박막 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 연구에서는 초고집적회로에서 층간 절연체로 사용을 목적으로 PA-N 박막 증착을 위하여 Fig. 2와 같은 증착 장치를 제작하였다. 전구체는 약 110 °C에서 승화된 후 운반 기체에 희석되어 튜브 전기로에 유입되면 600 °C 이상의 온도에서 p-xylylene 단량체로 분해된다. 생성된 단량체는 증착 반응기로 들어가 실온 이하의 온도에서 중합 반응에 의하여 PA-N 박막을 형성하고 반응 가스는 반응기를 빠져나가 진공 펌프에 흡입되기 전에 미반응물이 cold trap에서 응축된다.

전구체의 운반 기체로 Ar(99.999%)을 사용하였다. Ar의 유량은 질량 유량 조절계(MKS, Type 1259C)에 의하여 조절하였다. 전구체([2.2]paracyclophane, 순도>99%)는 흰색 분말 형태의 고체이며, Fluka로부터 구입하였다. 전구체 용기(pyrex glass)는 기름 중탕을 사용하여 ± 0.2 °C 이내의 오차로 온도를 일정하게 유지시켰다. 전체 공정 라인을 가열 테이프를 감아 전구체 승화 온도보다 높은 140 °C 이상의 온도를 유지하여 전구체가 라인에 응축되는 것을 방지하였다.

전구체는 석영 튜브 반응기($\phi 300$ mm \times 1 mL)에서 p-xylylene 단량체로 분해된다. 석영 튜브의 양단은 이중 o-ring이 장착된 flange에 의해 라인과 연결되어 있다. 석영 튜브의 온도는 튜브 전기로(Lindberg,

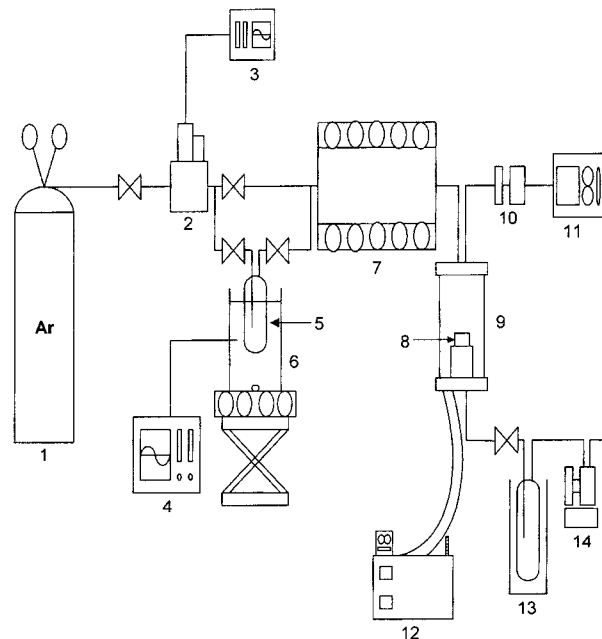


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup used for PA-N deposition.

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1. Carrier gas | 8. Substrate |
| 2. MFC | 9. Deposition chamber |
| 3. MFC readout | 10. Pressure sensor |
| 4. Temperature readout | 11. Pressure readout |
| 5. Precursor vessel | 12. Circulating chiller |
| 6. Oil bath | 13. Cold trap |
| 7. Tube furnace | 14. Vacuum pump |

Model 55342-4)에 의하여 600 °C 이상으로 유지하였다. 증착 반응기의 재질은 SUS 316이며, 측면에 위치한 view port를 통해 PA-N 박막의 증착 과정을 관찰하였다. 증착 반응기 벽은 가열 테이프를 감아 약 100 °C로 유지하여 박막이 반응기 벽면에 증착되는 것을 방지하였다. 시편이 놓여 있는 서셉터는 순환 급냉기(LAUDA, Type RC 20B)로부터 냉각수를 순환시켜 실온 이하의 온도를 유지하였다. 냉각수는 물과 글리세린을 3:1로 혼합하여 제조하였다. 증착 반응기 압력은 압력 측정계(MKS Baratron, Model 622A)에 의하여 측정하였으며, 진공 밸브(vacuubrand, DIN-DVGW-G-PN 1)를 수동으로 조절하여 일정한 압력을 유지하였다. 증착에 필요한 저압은 직결형 회전식 진공 펌프(ULVAC, Model G-100D)에 의해 달성하였다. PA-N 박막이 증착되는 시편은 SILTRON에서 구입한 비저항이 1-30 Ω -cm인 p-type의 (100) Si 웨이퍼를 사용하였다.

2-2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시편은 diamond pencil을 사용하여 Si 웨이퍼를 잘라 2 \times 2 cm 크기로 만든 다음, $H_2SO_4:H_2O_2$ (vol% 3:1) 용액, HF: H_2O (vol% 1:7) 용액, DI water로 세척한 후 질소로 purge하여 수분을 제거하였다. DI water(비저항 16-17 M Ω -cm)는 수돗물을 증류한 다음 이온 교환기(Vaponics, Model Aries 110V)를 통과시켜 얻었다. 세척을 완료한 시편은 PA-N 증착을 위해 증착 반응기에 투입하였다.

PA-N 증착 실험은 다음과 같이 실시하였다. 전구체를 약 0.5 g 평량하여 전구체 용기에 넣는다. 전구체 용기를 라인과 연결시키고 전구체 유입 라인에 진공을 건 다음 유입 밸브를 잠근다. 세척한 시편을 반응기에 투입한다. 시편 투입 시에는 질소(순도>99.999%)를 반응기내로 purge하여 이물질의 유입을 방지하였다. 시편을 투입한 다

Table 1. Experimental conditions for deposition of PA-N films

Item	Description
Precursor	[2.2]paracyclophane
Substrate	p-type (100) Si
Carrier gas	Ar
Carrier gas flow rate	$20 \leq F_{Ar} \leq 80$ sccm
Pressure	$0.5 \leq P \leq 4$ torr
Precursor decomposition temp.	$600 \leq T_p \leq 750$ °C
Substrate temp.	$-4 \leq T_s \leq 20$ °C
Precursor sublimation temp.	$80 \leq T_p \leq 110$ °C

음 약 1시간 동안 시스템을 10^{-3} torr 이하의 압력으로 유지하여 시편에 남아 있는 수분을 완전히 제거한다. 운반 기체(Ar)를 우회 라인으로 흘려보내고 밸브를 조절하여 증착 압력을 유지한다. 순환 급냉기를 가동시켜 실온 이하의 증착 온도로 서셉터를 냉각시킨다. 증착 온도로 냉각시키는데는 약 1시간이 소요되었다. 전구체 유입 라인을 가열하여 140 °C 이상의 온도를 유지하고 전구체 용기를 기름 중탕에 담근다. 기름 중탕의 온도는 보통 110 °C로 고정시켰다. 시스템이 원하는 증착 조건에 도달하면 우회 밸브를 서서히 잠그면서 전구체 유입 밸브를 열어 박막 증착을 시작한다. 박막 증착은 보통 3시간 동안 실시하였으며, 전구체 유입 밸브를 잠그고 우회 밸브를 열어 증착을 종료한다. 증착 반응기에 걸린 진공을 질소로 켜 후 시편을 꺼낸다. 시편을 dish에 넣고 질소로 purge한 후 분석을 위해 밀봉하여 보관한다. 본 연구에서 사용한 증착 조건은 Table 1과 같다.

2-3. 박막 분석

증착된 PA-N 박막의 두께는 AFM(Park Scientific Auto Probe M5)과 α -step profilometer(Tenco)를 이용하여 측정하였다. PA-N은 화학적으로 안정하여 식각 용액에 의해 식각이 어려우므로 박막 두께를 측정하기 위하여 시편 일부를 테이프로 masking하여 step을 형성하였다. FTIR은 MIDAC Model M1200 IR Spectrophotometer를, DSC는 Du Pont 910 Differential Scanning Calorimeter를, TGA는 Du Pont 951 Thermogravimetric Analyzer를, SEM은 Joel JSM-820 Scanning Electron Microscope를 각각 사용하여 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 검토

본 연구에서 실시한 PA-N 박막 증착 실험에서는 운반 기체(Ar)의 유량은 50 sccm, 전구체 용기 온도는 110 °C, 전구체 분해 온도는 700 °C, 증착 압력은 1 torr, 증착 온도는 1 °C를 기준 조건으로 정하고 각 운전 조건의 변화에 따른 증착 속도와 박막 특성을 조사하였다. 증착이 진행됨에 따라 증착 반응기 측면에 있는 view port를 통하여 시편과 주변의 색깔 변화와 박막 표면 상태를 관찰하였다. 본 실험 조건하에서 튜브 전기로에 유입되는 반응 기체 중에서의 전구체 몰 %는 0.13-0.48이었으며, 이는 전구체가 운반 기체에 상당히 희석되어 있는 상태이다. 박막 증착은 보통 3시간 실시하였으며, 증착된 PA-N 박막의 두께는 5,000-12,000 Å이었다. 기준 조건에서 증착된 PA-N 박막의 표면은 매끈하였다.

3-1. 전구체 유입량

고체 상태의 전구체가 승화되어 튜브 전기로에 유입되는 전구체의 질량 유량은 운반 기체 유량, 압력 및 전구체 용기 온도 등에 의존한다. Fig. 3(a)에서 보이듯이 운반 기체 유량이 20 sccm에서 80 sccm으로 증가함에 따라 전구체 유입량은 0.848 mg/min에서 1.12 mg/min으로 증가하였다. 이는 유량이 증가함에 따라 대류에 의한 물질 전달이 향상되므로 승화되는 전구체의 양이 증가하기 때문이다. 그러

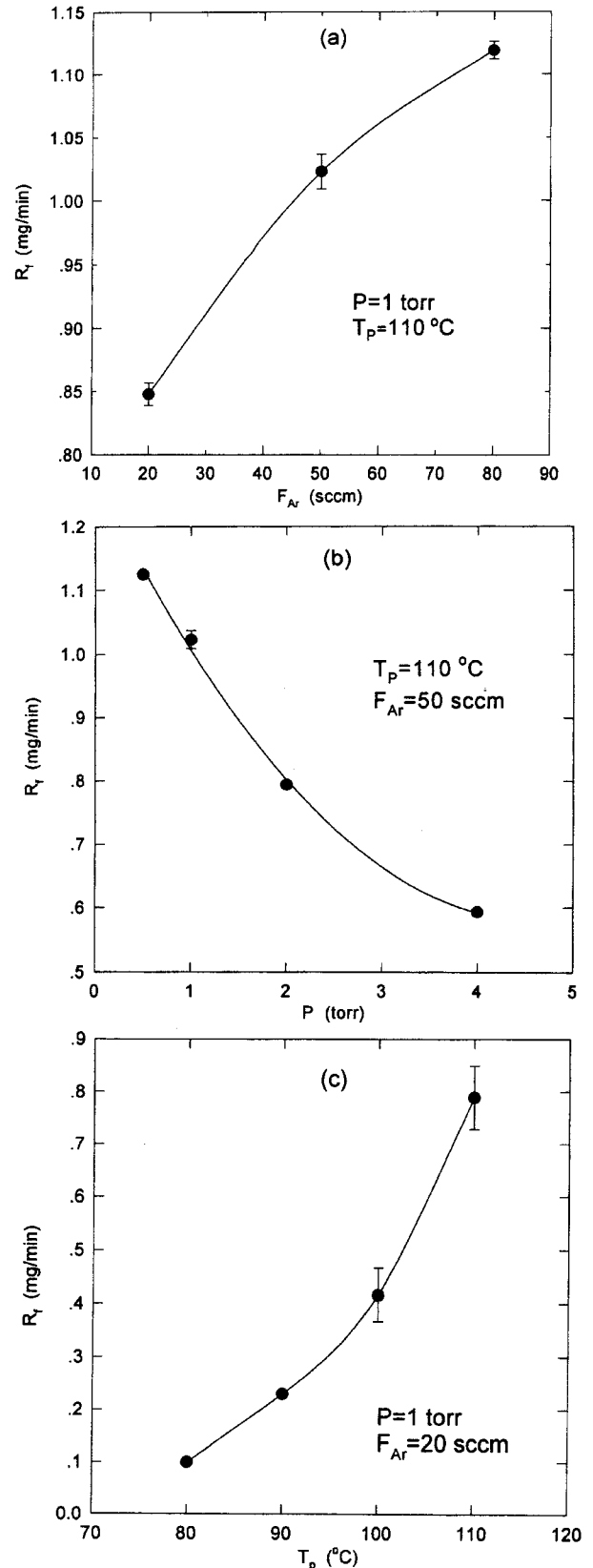


Fig. 3. Dependence of precursor feeding rate on (a) carrier gas flow rate, (b) pressure and (c) precursor vessel temperature.

min으로 증가하였다. 이는 유량이 증가함에 따라 대류에 의한 물질 전달이 향상되므로 승화되는 전구체의 양이 증가하기 때문이다. 그러

나 전구체 유입량의 증가는 운반 기체 유량의 증가에 비하여 상대적으로 적으므로 기상에서의 전구체 농도는 오히려 감소한다. Fig. 3(b)에서 주어진 유량에서 압력이 0.5 torr에서 4 torr로 증가함에 따라 전구체 유입량이 1.13 mg/min에서 0.593 mg/min로 현저히 감소하였다. 그러나 전구체 유입량의 감소에 비하여 압력 증가분이 더 크므로 전구체 농도는 증가한다. Fig. 3(c)에서 보이듯이 전구체 용기 온도가 80 °C에서 110 °C로 증가함에 따라 전구체 유입량은 0.100 mg/min에서 0.789 mg/min로 크게 증가하였다. Fig. 3의 결과로부터 전구체 용기 온도가 전구체 유입량에 가장 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 따라서 증착이 진행되는 동안 일정한 전구체의 농도를 유지하기 위하여 전구체 용기 온도를 일정하게 유지하는 것이 매우 중요하다. 본 실험에서는 전구체 용기를 기름 중탕에 담가서 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 이내의 오차로 전구체 용기의 온도를 일정하게 유지하였다.

3-2. 박막 특성

PA-N 박막의 특성은 FTIR, DSC, TGA, SEM 및 C-V 등에 의해 측정하였다. 증착된 PA-N 박막의 FTIR spectra를 Fig. 4에 나타내었다. 파동수 $3,000\text{ cm}^{-1}$ 근처에 있는 3개의 피크는 방향족 C-H stretching을, $1,500\text{ cm}^{-1}$ 근처에 있는 피크는 C=C in-plane vibration 혹은 $-\text{CH}_2-$ 를, 800 cm^{-1} 근처에 있는 피크는 out-of-plane C-H wagging을 각각

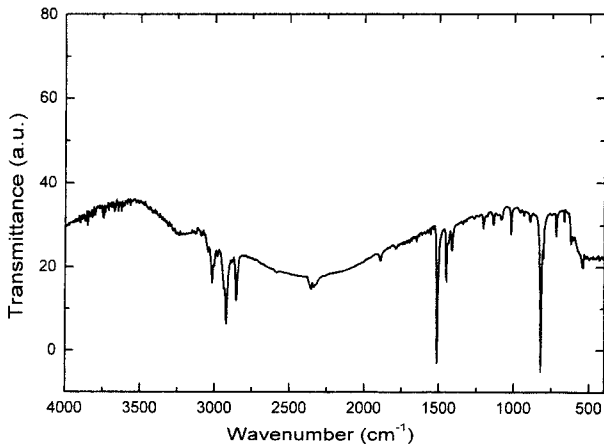


Fig. 4. FTIR spectrum of deposited PA-N films.

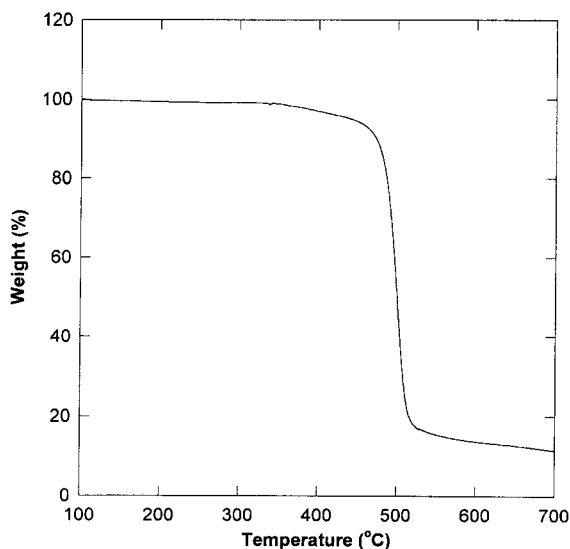


Fig. 5. TGA thermogram of deposited PA-N films in nitrogen.

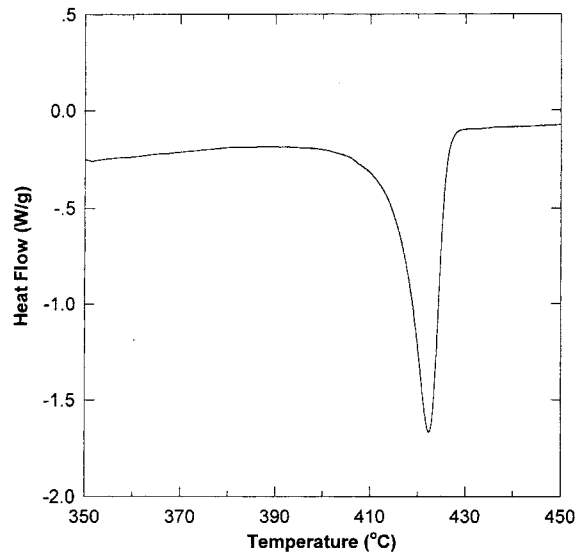


Fig. 6. DSC thermogram of deposited PA-N films in nitrogen.

나타내는 것으로 사료된다. 증착된 PA-N 박막의 열 무게(thermogravimetric) 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. TGA 분석에서는 시료를 질소 분위기에서 100 °C에서 700 °C까지 10 °C/min로 가열하였다. Fig. 5에서 보이듯이 약 450 °C까지는 중량이 안정하게 유지되고, 500 °C 근처에서 중량이 약 15 %까지 급격히 떨어졌다. PA-N의 벤젠 고리는 500 °C의 온도에서 안정하므로 이러한 열적 감성(thermal degradation)은 벤젠 고리들을 연결하는 사슬이 절단되기 때문인 것으로 추측된다. Fig. 5에서 보인 열적 거동은 Joesten[10]이 보고한 결과와 비교적 잘 일치한다. PA-N 박막의 DSC 데이터를 Fig. 6에 도시하였다. DSC 측정에서는 시료를 질소 분위기에서 350 °C에서 450 °C까지 10 °C/min로 가열하였다. Fig. 6에서 보이듯이 약 420 °C에서 흡열 전이가 나타났다. 이는 증착된 PA-N 박막의 용점이 420 °C임을 뜻하며, 이 값은 Gorham과 Niegisch[14]가 보고한 값과 잘 일치한다. Thermal evaporating에 의해 Al 전극층을 입혀 MIM 구조를 제작하고 C-V 측정을 실시한 결과 PA-N 박막의 유전율은 2.7 ± 0.05 인 것으로 나타났다.

3-3. 증착 속도

기존의 연구에서는 운반 기체를 사용하지 않고 단지 일정한 온도에서 전구체를 승화시켜 PA-N 박막을 증착하였다. 이러한 실험 조건에서는 균일한 전구체 농도와 일정한 압력의 유지가 어려운 공정상에 문제점이 있어 운전 조건에 따른 증착 속도의 변화에 관한 실험결과가 문헌에 보고된 바 없다. 따라서 PA-N 박막의 특성에 관한 기본적인 연구만 이루어졌을 뿐 아직 PA-N 박막 증착의 속도론적인 연구는 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 반도체 생산 라인에 적합한 PA-N 공정을 확립하고자 운반 기체 유량, 전구체 승화 온도, 전구체 분해 온도, 증착 압력 및 증착 온도 등의 운전 조건이 증착 속도에 미치는 효과를 조사하였다.

전구체 용기 온도가 증착 속도에 미치는 영향을 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서 보이듯이 전구체 용기 온도가 80 °C에서 110 °C로 증가함에 따라 증착 속도가 3 Å/min에서 58 Å/min로 지속적으로 크게 증가하였다. 이는 전구체 용기 온도가 증가함에 따라 전구체의 승화 속도가 급격하게 증가하여 기상에서의 전구체 농도가 크게 증가하기 때문이다. 전구체 용기 온도를 110 °C이상으로 높이면, 증착 속도는 크게 증가하나 전구체가 공정 라인과 밸브에 석출하여 실험

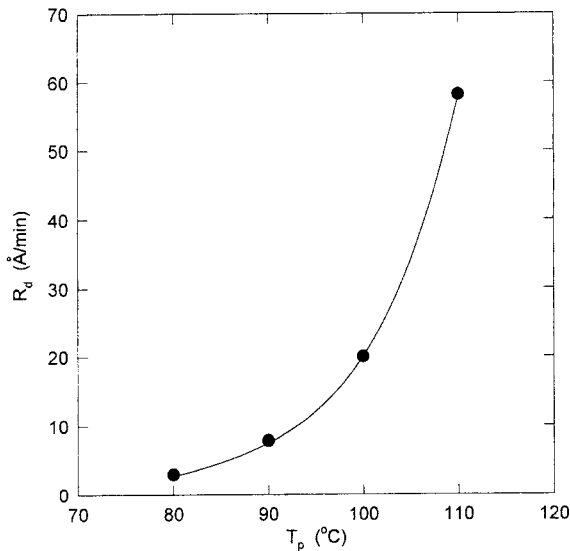


Fig. 7. Effect of precursor vessel temperature on deposition rate.
 $T_s=1$ °C, $T_f=700$ °C, $F_{Ar}=20$ sccm and $P=1$ torr.

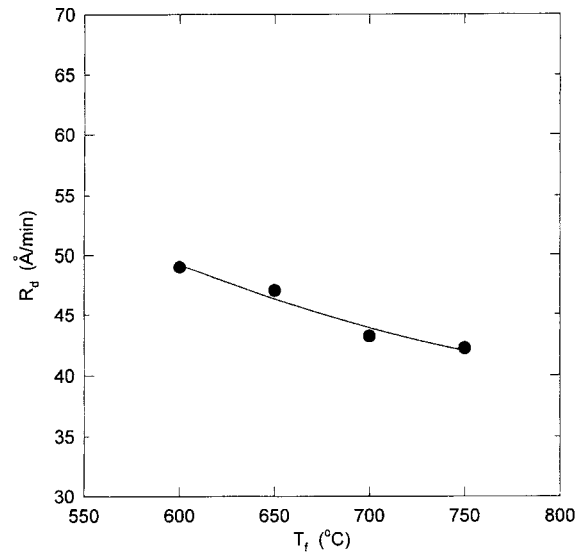


Fig. 9. Effect of precursor decomposition temperature on deposition rate.
 $T_p=110$ °C, $T_s=1$ °C, $F_{Ar}=50$ sccm and $P=1$ torr.

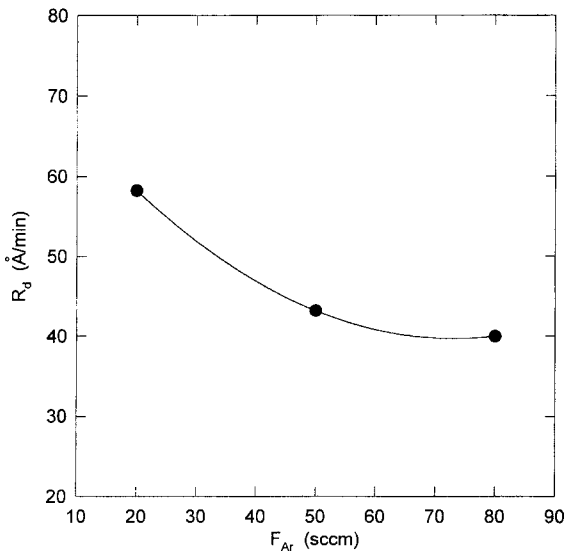


Fig. 8. Effect of carrier gas flow rate on deposition rate.
 $T_p=110$ °C, $T_s=1$ °C, $T_f=700$ °C and $P=1$ torr.

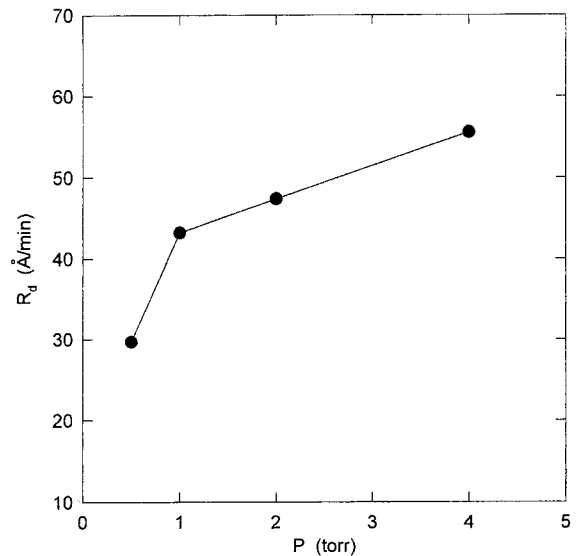


Fig. 10. Effect of pressure on deposition rate.
 $T_p=110$ °C, $T_s=1$ °C, $T_f=700$ °C and $F_{Ar}=50$ sccm.

결과의 재현성에 문제가 발생하였으므로 본 증착 시스템에서는 전구체 용기 온도를 110 °C 이하로 유지하였다.

운반 기체 유량이 증착 속도에 미치는 효과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보이듯이 운반 기체 유량을 20 sccm에서 80 sccm로 증가 시키에 따라 증착 속도는 58 Å/min에서 40 Å/min로 다소 감소하였다. Fig. 3(a)에서 살펴보았듯이 운반 기체 유량이 20 sccm에서 80 sccm으로 4배 증가할 때 전구체 유입량은 0.848 mg/min에서 1.12 mg/min로 약 1.3배 증가하여 전구체 유입량의 증가가 운반 기체 유량의 증가에 비하여 훨씬 적으므로 반응 기체 중에 전구체의 농도는 오히려 감소한다. 이로 인해 운반 기체 유량의 증가에 따른 대류 효과의 증대에도 불구하고 증착 속도가 감소한 것으로 여겨진다.

튜브 전기로 온도(전구체 분해 온도)가 증착 속도에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보이듯이 전구체 분해 온도가 600 °C에서 750 °C로 증가함에 따라 증착 속도가 49 Å/min에서 42 Å/min로 약간 감소함을 알 수 있다. 이합체인 전구체는 약 600 °C에서

p-xylylene 단량체로 분해되는 것으로 알려져 있다[8]. 전구체 분해 온도가 600 °C보다 낮은 경우에는 미분해된 전구체 일부가 시편 표면에 응축되었으며, 증착된 박막의 표면은 흐릿하였다. 이는 600 °C보다 낮은 온도에서는 전구체가 완전히 분해되지 않음을 의미한다. 특히 전구체 분해 온도가 750 °C로 높은 경우에는 증착 과정에서 시편 표면에 입자가 과량으로 형성되는 것이 관찰되었으며, 증착된 박막 표면은 조악하였다. 이는 전구체 분해 온도가 증가함에 따라 기상에서 단량체 분자간의 반응에 의한 입자 형성이 활발해지고 기상에서 형성된 입자가 시편 표면에 부착되어 박막의 조도가 증가한 것으로 판단된다. 아울러 전구체 분해 온도가 증가하면 기상에서의 입자 형성에 의한 단량체의 소멸로 증착 속도가 감소한다고 여겨진다.

증착 압력이 증착 속도에 미치는 영향을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보이듯이 압력이 1 torr에서 4 torr로 증가함에 따라 증착 속도가 30 Å/min에서 56 Å/min로 증가하였다. Fig. 3(b)에서 주어진

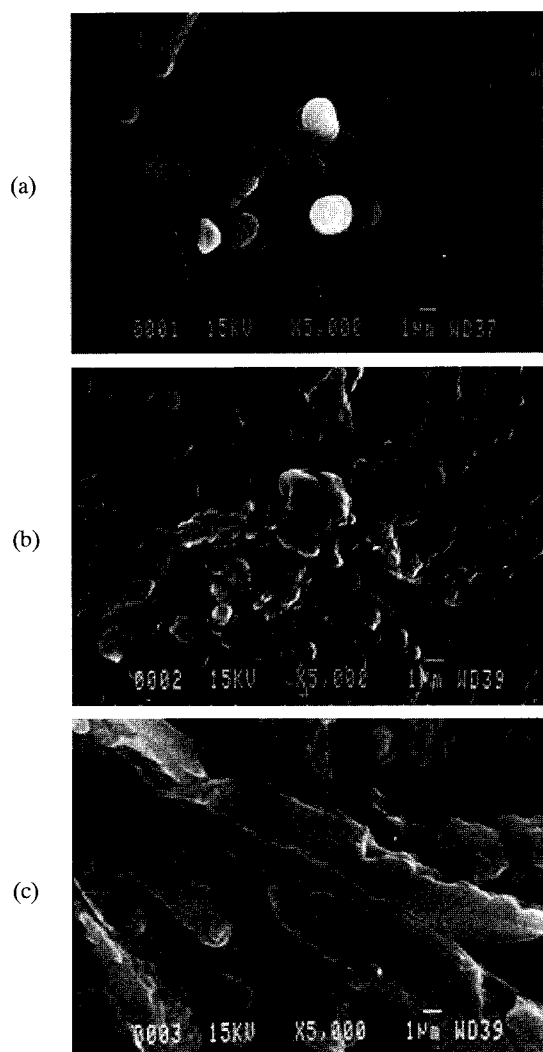


Fig. 11. SEM photographs of the surface morphology of PA-N films deposited at (a) 1 torr, (b) 2 torr and (c) 4 torr.
 $T_p=110^\circ\text{C}$, $T_s=1^\circ\text{C}$, $T_f=700^\circ\text{C}$ and $F_{Ar}=50\text{ sccm}$.

유량에서 압력을 0.5 torr에서 4 torr로 8배 증가시킨 경우에 전구체 유입 속도는 1.13 mg/min 에서 0.593 mg/min 로 약 절반이 줄어든 것으로 나타났다. 그러나 전구체 유입량의 감소에 비하여 압력 증가분이 훨씬 크므로 기상에서의 전구체 농도는 증가하여 결과적으로 증착 속도가 증가하게 된다. Fig. 10에서 압력이 1 torr까지는 증착 속도가 급격히 증가하고 1 torr 이상에서는 압력이 증가함에 따라 증착 속도가 완만하게 증가함을 볼 수 있다. Fig. 11에서 증착 압력의 증가에 따른 박막 표면의 조도의 변화를 나타내는 SEM을 도시하였다. Fig. 11에서 보이듯이 압력이 증가함에 따라 박막 표면에 형성된 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 증착 압력이 1 torr 이하에서 얻은 박막의 표면은 육안으로는 매끈하였다. 이 결과로부터 증착 압력이 증가하는 경우에도 전구체 분해 온도 증가의 경우와 같이 기상에서의 입자 형성이 활발해지고 형성된 입자가 박막에 부착되어 박막의 조도가 증가한다고 판단된다. 아울러 1 torr 이상의 압력에서 증착 속도의 증가가 현저히 줄어든 주요 원인은 압력 증가에 따라 기상에서 단량체 분자간의 반응에 의한 입자 형성으로 소멸되는 단량체가 증가하기 때문인 것으로 여겨진다. 차후에 입자 형성과 관련된 기상 반응의 메커니즘 규명에 대한 연구가 필요하다.

증착 온도가 증착 속도에 미치는 영향을 Fig. 12에 나타내었다. Fig.

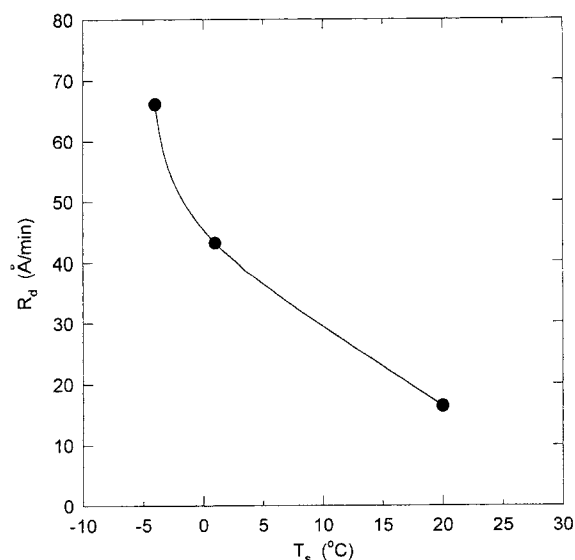


Fig. 12. Effect of substrate temperature on deposition rate.
 $T_p=110^\circ\text{C}$, $T_f=700^\circ\text{C}$, $F_{Ar}=50\text{ sccm}$ and $P=1\text{ torr}$.

12에서 보이듯이 증착 온도를 -4°C 에서 20°C 까지 증가시키에 따라 증착 속도는 $66\text{ \AA}/\text{min}$ 에서 $16\text{ \AA}/\text{min}$ 로 크게 감소하였다. 대부분의 화학 증착에서는 증착 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 증가한다. 그러나 PA-N 증착에서는 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 감소하는 것으로 알려져 있다[14]. 본 실험에서는 증착 반응기 벽을 약 100°C 이상으로 유지하였는데 반응기 벽에는 PA-N 박막이 형성되지 않았고 실온 이하의 증착 온도가 유지되는 서셉터 주위에만 박막이 형성되었다. 또한 박막 증착 중에 박막 두께 증가에 따른 시편 표면의 색깔 변화로 상대적인 증착 속도를 판단할 수 있었는데 증착 온도가 낮을수록 색깔 변화 속도가 심하였다. 액체 질소를 사용하여 극저온의 온도가 유지되는 cold trap의 벽면에는 비교적 두꺼운 PA-N 박막이 형성하였다. 이상의 현상은 Fig. 12에서 나타난 결과와 잘 부합된다. PA-N 박막은 이합체가 기상에서 분해하여 생성된 p-xylylene 단량체가 시편 표면에 응축된 후 중합하여 생성된다. PA-N 중합은 개시, 전개 및 종결의 3단계로 이루어지며 자유 라디칼 메커니즘에 의해 진행된다[14]. 중합의 첫 단계로 p-xylylene 단량체 두 분자가 표면에 응축된 후 반응하여 이중 라디칼 중간체가 형성된다. 전개 단계에서는 이중 라디칼의 양끝에 p-xylylene이 첨가되어 박막 성장이 이루어진다. 종결 단계에서는 중합체 사슬 라디칼이 중합체 매트릭스에 묻혀 p-xylylene 단량체가 미치지 못하게 되며 활성 중합체가 박막 전체를 통하여 존재한다. Fig. 12의 결과로부터 PA-N 박막 증착 과정은 p-xylylene 단량체의 흡착이 율속 단계이고 단량체가 중합체 사슬에 첨가되는 전개 반응은 상대적으로 빠른 것으로 간주된다. 증착 온도가 낮으면 증착 속도는 증가하나 중합 과정에서 전개 반응 속도가 감소하므로 중합체의 평균 분자량이 감소하여 박막의 품질 저하를 초래할 가능성이 있다. 이에 대한 연구는 현재 진행 중이다.

4. 결 론

본 연구에서는 초고집적회로에서 중간 절연체로 사용을 위하여 Gorham방법을 이용하여 [2.2]paracyclophane으로부터 PA-N 박막을 20°C 이하의 저온에서 증착하였다. 운반 기체(Ar) 유량은 20-80 sccm, 전구체 분해 온도는 $600\text{--}750^\circ\text{C}$, 증착 압력은 0.5-4 torr, 증착 온도는 $-4\text{--}20^\circ\text{C}$ 의 범위에서 증착 속도와 박막 특성을 조사하였다. 증착된 PA-

N 박막의 두께는 5,000-12,000 Å이었으며, 증착 속도는 30-70 Å/min 이었다. 증착된 PA-N의 유전율은 2.7 ± 0.05 로 나타났다. 운반 기체 유량, 전구체 분해 온도, 증착 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 감소하였으며, 증착 압력이 증가하는 경우에는 증착 속도가 증가하였다. 증착 압력이 1 torr보다 높거나 전구체 분해 온도가 750 °C인 경우에는 증착된 박막의 표면은 조악하였으며 이는 높은 전구체 분해 온도와 증착 압력에서 기상에서의 입자 형성이 활발해지기 때문으로 여겨진다. PA-N 박막 성장은 p-xylylene 단량체의 응축이 연속 단계인 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(951-1105-040-2)지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다. C-V 측정을 하여 주신 영남대 이준호 님과 α -step profilometry 측정을 하여 주신 포항공대 김효욱 님과 박영배 님에게 감사를 드립니다.

참고문헌

- Kim, E. J. and Gill, W. N.: *J. Crystal Growth*, **140**, 308(1994).
- You, L., Yang, G.-R., Lang, C.-I., Wu, P., Moore, J. A., McDonald, J. F. and Lu, T.-M.: "Chemical Perspectives of Microelectronic Materials III", edited by Abernathy, C. R., Bates, C. W., Bohling, D. A. and Hobson, W. S., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, Vol. 282, 593(1993).
- You, L., Yang, G.-R., Lang, C.-I., Moore, J. A., Wu, P., McDonald, J. F. and Lu, T.-M.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 3047(1993).
- Wu, P. K., Yang, G.-R., McDonald, J. F. and Lu, T.-M.: *J. Electr. Mater.*, **24**, 53(1995).
- Park, Y.-B., Kang, J.-K. and Rhee, S.-W.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 143(1966).
- Jeon, B.-J., Oh, I.-H., Lim, T.-H. and Jung, I.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 374(1997).
- Kim, E. J. and Gill, W. N.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 56(1998).
- Gorham, W. F.: *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4**, 3027(1966).
- Szwarc, M.: *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 473(1976).
- Joesten, B. L.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 439(1974).
- Majid, N., Dabral, S. and McDonald, J. F.: *J. Electr. Mater.*, **18**, 301(1989).
- Dabral, S., Zhang, X., Wu, X. M., Yang, G.-R., You, L., Lang, C. I., Hwang, K., Cuan, G., Chiang, C., Bakhru, H., Olson, R., Moore, J. A., Lu, T.-M. and McDonald, J. F.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 1825(1993).
- Yeh, J. T. C and Grebe, K. R.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 604(1983).
- Gorham, W. F. and Niegisch, W. D.: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, edited by Mark, H. F., Gaylord, N. and Bikales, N. M., Interscience, New York(1971).