

층간 절연막으로 응용하기 위한 저 유전체 불화탄소 플라즈마 고분자/SiO₂ 복합박막의 증착

김동선[†] · 강나경

공주대학교 공과대학 화학공학부
(2000년 5월 24일 접수, 2000년 12월 1일 채택)

Deposition of Low-Dielectric Fluorocarbon Plasma Polymer/SiO₂ Composite Thin Film for Inter-layer Dielectric(ILD) Application

Dongsun Kim[†] and Na-Kyung Kang

School of Chemical Engineering, Kongju National University,
182 Shinkwandong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea
(Received 24 May 2000; accepted 1 December 2000)

요 약

불화 탄소 박막 속에 소량의 SiO₂를 첨가함으로써 저 유전상수를 유지하면서 열 안정성이 뛰어난 불화탄소 플라즈마 고분자/SiO₂ 복합 박막을 개발하였다. 이들 박막들은 평판형 안테나를 가진 유도 결합형 플라즈마 화학 증착 반응기를 이용하여 불화탄소 원료 원으로 perfluorobenzene(C₆F₆) 단량체, SiO₂ 원료 원으로 hexa-methyldisiloxane(HMDSO) 단량체를 사용하고, 수소와 산소를 사용한 일정 유량의 동반가스 하에서 HMDSO/(C₆F₆+HMDSO)의 비를 변화시키면서 증착하였다. FTIR 분석 결과에 의하면 증착된 복합 박막들은 “비정질 PTFE”(740 cm⁻¹ 군방)와 “SiO₂”(1,070 cm⁻¹ 군방)의 구조로 구성되어 있고, 유전 상수는 HMDSO/(C₆F₆+HMDSO)의 비의 변화에 따라 2.0에서 4.0 사이의 범위 내에서 변화하였다. 500 °C 온도까지 열처리하였을 때 박막의 두께 변화는 박막 속의 -OH 결합의 증발로 인해 -5% 범위 내에서 감소한 반면에 박막의 결합 구조, 굴절률 계수, 그리고 유전 상수등과 같은 박막의 특성은 거의 일정한 값을 유지하는 뛰어난 열 안정성을 보였다. 또한 박막의 두께에 대한 박막의 균질성을 보기 위해 거의 2 μm까지 약 2시간동안 증착하여 보았으나, 박막의 두께는 박막 증착 시간에 비례적으로 상승하였고 벗겨짐이 없이 안정하였으며 박막의 스트레스는 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하였다.

Abstract – The fluorocarbon plasma polymer/SiO₂ composite films that exhibit excellent thermal stability(at least 450 °C) and maintain low dielectric constant(between 2.0 to 4.0 depending on the ratio of source gases) were developed by incorporating a small amount of SiO₂ into fluorocarbon thin films. The films were deposited by a planar-type inductively-coupled high density plasma chemical vapor deposition using perfluorobenzene(C₆F₆) as fluorocarbon source gas and hexamethyldisiloxane (HMDSO) as SiO₂-film generating source gas. The infrared spectra of these composite films typically exhibited two distinctive absorption bands - one corresponding to SiO₂(at around wavenumber 1,070 cm⁻¹) and the other corresponding to amorphous PTFE(around wavenumber 740 cm⁻¹). The dielectric constant was varied in the range of 2.0 to 4.0 with the ratio of the source gases. Also, these films exhibited good thermal stability - the variation of thickness is less than 5%, furthermore, the film maintained the dielectric constant and refractive index within 5% of its initial value when the film is subjected to temperature as high as 500 °C. In order to investigate the change of film uniformity as film thickness is thicker, the films deposited up to 2 μm for two hours were stable without peel-off and film stress was rather decreased with increasing film thickness.

Key words: Low Dielectric Materials, Thin Films, High Density Plasma CVD, Inductively-Coupled Plasma

1. 서 론

현대 사회가 고도의 정보 사회로 발전함에 따라 인류는 편리성을 추구하게 되었고, 그에 따라 반도체 및 광 디바이스의 고속화, 대용량화, 다기능화, 저 전력 소모화, 고 신뢰성화 및 경량화를 요구하고 있다. 이

로 인해 DRAM, Microprocessor, ASIC과 같은 집적회로(IC)의 미세화로 인한 다층배선(Multilevel Interconnection)을 가속화 시키고 있다. 이러한 미세화된 다층배선구조의 고 집적회로는 금속선 층간 야기된 기생 정전 용량의 증가로 인해 (1) 전력 손실 증가, (2) 디바이스 속도를 지배하는 RC 지연 시간 증가(신호 전달 지연)(RC=ρ_mεL²/d, 여기서 ρ_m은 금속선의 sheet resistance, ε는 층간 절연막의 유전상수, L은 도선의 길이, d는 절연막의 두께) 그리고 (3) Cross-talk(Noise) 증가 등의 문제

[†]E-mail: dskim@knu.kongju.ac.kr

점들을 발생시킨다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 기존의 SiO_2 박막 물질($\epsilon=3.9$)을 대체해야 할 유전상수가 보다 더 낮은 새로운 중간 절연막[Inter-layer Dielectric(ILD)] 물질 개발의 중요성이 크게 대두되고 있다[1].

VLS시대를 넘어 ULS시대가 도래함에 따라 보다 낮은 유전 상수를 요구하게 되었고, 다음 세대의 반도체 소자 요구 조건을 맞추기 위해서는 무기박막으로는 한계에 달하여 유기 고분자 박막에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 이들 박막 물질의 증착 방법은 주로 spin coating에 의한 SOD(Spin on Dielectric) 방법으로 불소화된 polyimide, parylene, fluorocarbon, BCB(Benzocyclobutene) 등의 고분자박막에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나, 이들 물질들은 구조적인 안정성, 열 및 수분에 대한 안정성, 미세 구조 패턴시 사용되는 감광물질(photoresist)을 제거하기 위한 애싱(ashing)공정에서 O_2 플라즈마를 이용하므로 O_2 플라즈마에 대한 저항성을 가지고 있어야 할 뿐만 아니라, 층간 절연막 증착 후 후 공정에서 450°C 이상의 온도에서 처리 또는 운전되므로 450°C 이상 온도에서 견디야 하는 조건들을 만족하여야 한다[2, 3].

미국 듀폰사에서 개발 중인 비정질 테프론이 유전 상수가 ~ 2.0 이하로 가장 이상적인 물질이나, 스핀 코팅 방법으로 액상에서 제조되어 지기 때문에 차세대 반도체에 적용하기에는 휘발되지 않은 용매로 인한 구조상 안정성의 결여, 기관의 오염원 제공, 열과 수분에 대한 안정성과 가공에 대한 취약성, 그리고 여러 기관에 대한 좋지 않은 접착력 등의 많은 문제점과 차세대 반도체 공정 장비인 cluster-tool에 대한 적용상에 어려움을 가지고 있다[4, 5].

이러한 문제점들을 해결하기 위해 기상 증착 방법[VPD(Vapor Phase Deposition)]에 대한 연구도 많이 하고 있으나, 이는 전기로에서 단량체가 분해되어 생긴 반응성이 강한 성분이 상온의 증착 반응기로 전달되어 반응기 전체에 증착되기 때문에 단량체 소모가 많고 증착 속도가 너무 낮아 생산성의 문제점과 박막 균일도 제어의 어려움이 있다. 반면에 플라즈마를 이용한 공정은 기존 반도체 공정과의 호환성 및 단량체에서 반응성이 강한 성분이 기관 근처에서 발생하여 기관에만 증착이 되므로 최근에는 이 공정을 이용한 유기 고분자 박막 증착에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[6, 7].

특히 최근에 PECVD공정을 이용한 층간 절연막 저 유전체 박막 후보 물질인 불화 탄소(fluorocarbon)박막에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이들 박막의 구조는 비정질(amorphous)구조는 물론, 높게 가교된 그물 구조에서 선형 고분자 사슬 구조에 이르기까지 다양하다. 가교된 구조를 갖는 박막은 불소화된 다이아몬드 특성을 갖는 탄소(F-DLC), 불소화된 비정질 탄소(a-C:F 또는 FLAC) 또는 CF_x 등 여러 가지 명칭으로 불려지지만, 다양한 CVD공정과 전구체에서 증착된 이들 박막의 성질은 비슷한 것으로 보고되고 있다. 때때로 덜 가교된 박막을 "PTFE-like" 박막이라고도 한다.

이들 박막은 sp^2 - 그리고 sp^3 -결합된 탄소를 구성한 비정질 C-C가교 구조와 Polytetrafluoroethylene(PTFE)과 같은 C-F결합 구조를 가지고 있다. 이들 박막 속의 강한 C-F결합은 유전상수를 감소시키고 C-C 가교 구조(cross-linked structure)는 박막의 열적 안정성을 유지한다. 주로 CF_4 , C_2F_6 , C_4F_8 과 같은 불화탄소 가스와 수소 혼합물 가스가 이들 박막제조에 주원료로 사용된다. 최근에 parallel plate PECVD에 의해 CF_4 와 CH_4 가스 혼합물을 사용하여 유전상수가 2.1보다 낮으면서 열적으로 안정한 a-C:F박막이 보고되었다. 더욱이 HDP 반응기를 사용할 경우 parallel plate PECVD를 이용하여 증착한 박막에 비하여 별다른 이점이 아직까지 보고되지 않았으나, 플라즈마의 전자밀도가 parallel plate PECVD보다 높기 때문에 이온 에너지를 낮출 수 있고 박막의 균일도를 향상시키므로써 step coverage나 gap fill을 향상시킬 수 있으므로, 이에 대한 연구도 많이 진행되고 있다[8].

저 유전체 유기 고분자 박막에 관련한 주요 주안점 중의 하나는 유전

상수와 열 안정성의 관계이다. C-C 가교된 구조는 a-C:F 박막의 열 안정성에 기여하고 과잉의 불소 원자는 강한 C-F 결합을 형성함으로써 C-C가교 형성을 저지하기 때문에 열 안정성을 저하시킨다. 그러므로 a-C:F박막에서 불소 대 탄소(F/C) 비의 제어가 중요하다. 즉 낮은 F/C의 비는 유전 상수와 열 안정성을 상승시킨다[9]. 현재 전 세계적으로 연구 중인 불화탄소 플라즈마 고분자 박막의 열적 안정성을 향상하는 방법의 열거는 다음과 같다.

(1) 탄화수소 또는 수소 원료가스와 불화탄소 원료가스를 혼합하여 사용하는 방법, 이는 플라즈마 상태에서 발생한 수소가 불소 원자를 없애는 작용을 하여 박막 속의 과잉 불소를 감소시키기 때문에 열적 안정성을 증가시킨다. 현재까지 많이 연구되어 온 원료는 수반가스로 알곤과 수소, 탄화수소 원료로 CH_4 , C_2H_4 , 그리고 C_6H_6 와 불소화 탄소 원료 원으로 CF_4 , C_2F_6 , C_4F_8 , CHF_3 나 $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$, 그리고 C_6F_6 와 같은 방향족 불소화 탄소 등을 들 수 있다. 심지어 Hexafluoro-propylene Oxide(HFPO, $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$)와 같은 산화된 불화 탄소까지도 전구체로써 사용되어 진다[10, 11-15].

(2) 플라즈마 속의 F/C의 비는 증착된 박막의 F/C의 비에 영향을 미치므로 여러 F/C비를 갖는 원료인 불소화 탄소 가스를 사용하는 방법으로 최근 octa-fluorobenzene(C_6F_{12}), 그리고 decafluorobenzene(C_6F_{18})과 같은 벤젠 고리를 갖는 불화 탄소까지도 전구체로써 사용되어 진다. 벤젠 고리를 갖는 불소화 탄소 박막은 열적 안정성을 향상시킨다고 보고되었다[16, 17].

(3) 운전변수(압력, 증착온도, RF 전력, 기관에 가한 self-bias전압 등)들을 변화시켜 플라즈마 속에서 적절한 전자 온도를 선택하여 F/C가 포함된 라디칼의 생성을 제어하거나, 증착시 이온 충돌을 부가하여 보다 더 가교된 박막의 구조를 형성하여 열적 안정성을 향상시키는 방법이 있다[18].

(4) 불소화 탄소 박막에 소량의 실리콘을 첨가하는 방법. 실리콘의 첨가는 열적 안정성과 접착력을 향상시키나 유전상수를 증가시키므로 접착력을 증진하기 위한 계면 층으로 사용하는 연구가 진행 중에 있다[19, 20].

(5) 플라즈마-필스 여기 시간을 이용한 필스 플라즈마를 이용 방법이 있다. 필스된 플라즈마를 이용하여 증착된 불소화탄소 박막은 박막 속에 낮은 매달린 결합 농도, 매우 안정한 CF_2 결합 구조와 1.95-2.0보다 낮은 저 유전상수를 갖기 때문에 보다 더 안정한 박막을 증착시킬 수 있다고 보고되었다[21, 22].

(6) 이밖에도 열적 안정성을 향상하기 위해서 불소화 탄소 박막을 SiO_2 로 에워싼 SiO_2 와 샌드위치형 유전체 절연막 구조를 형성하는 방법[23] 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 저 유전체 박막 개발의 중요성을 감안하여 현재 사용되고 있는 SiO_2 박막을 대체할 만한 새로운 저 유전체 박막 물질의 개발을 위해, 평판형 안테나를 가진 유도 결합형 플라즈마 화학 증착기를 이용하여 불화탄소 플라즈마 고분자 원료로써 perfluorobenzene(C_6F_6)과 SiO_2 원료로 hexamethyldisiloxane(HMDSO)을 사용하고, 동반가스로 수소와 산소를 사용하여 HMDSO/(C_6F_6 +HMDSO)의 비를 변화시키면서 불화탄소 플라즈마 고분자/ SiO_2 복합 박막 재료를 증착하고 결합구조, 유전상수, 열에 대한 안정성 등의 박막 특성을 분석하여, 제조된 복합박막의 유전체 절연막으로써의 사용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 평판형 유도 결합형 고밀도 플라즈마 화학반응기

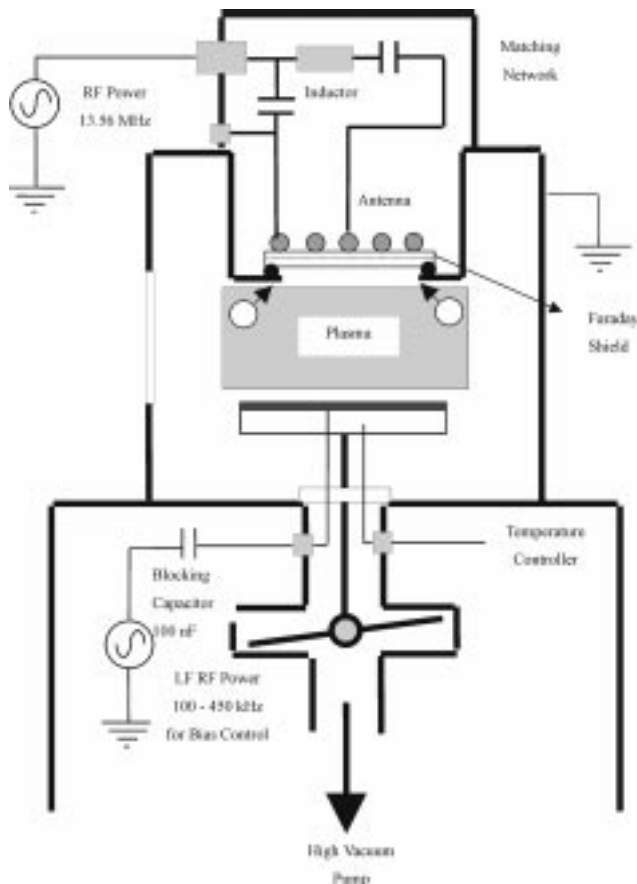


Fig. 1. Schematic description of the planar-type inductively-coupled high density plasma chemical deposition reactor used in this study.

의 개략도는 Fig. 1에 나타나 있다. 플라즈마 균질도를 향상시키기 위해서 1/4"의 구리관으로 만들어진 비균등 간격의 나선형 유도 코일을 사용하였다. 플라즈마 공급장치는 냉각을 위해 냉각수가 통과하는 1/4"의 구리관으로 만들어진 비균등 간격의 나선형 유도 코일, 갈구리 모양의 파라데이 보호관(faraday shield), 두 조각의 석영 window 그리고, L형 rf 임피던스 matching network 그리고 13.56 MHz rf 공급 전원으로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기속에 가스의 공급은 12개의 균등 간격의 구멍을 갖는 5" 가스 링 2개를 통하여 공급되어진다[24]. 반응기는 12' 높이와 12' 직경의 원통형으로 스테인레스 스틸로 만들어졌으며, 유도 플라즈마 공급원이 고무 오링을 통하여 그 위에 올려질 수 있도록 설계되어 있다. 또한 반응기는 오일 확산 펌프와 기계적 펌프의 결합에 의하여 진공으로 만들어지며 고 진공 압력측정기(Penning Gauge, Vacuum Science, INC., Korea), 절대 압력측정기(Baratron Gauge, MKS 627A, USA) 및 아래 전극에 저 주파수 rf 전원(100-450 kHz, ENI, USA)과 기관 홀더에 히터 전원을 공급하기 위한 두 개의 feedthrough로 구성되어 있다. 기관 홀더(substrate holder)는 저항체 히터에 연결된 온도 제어기에 의해 플라즈마 환경 하에서 정확한 온도 제어가 가능하다.

구리관으로 만들어진 접지된 갈구리 모양의 파라데이 보호관은 홀어진 rf 전기장(용량장, capacitive field)을 감쇄함으로써 반응기에 용량 커플링을 감소시키는 반면에 홀어진 자유 자기장(유도장, induction field)만을 통과하도록 하여 방전을 가열하도록 하는 역할을 함으로써 window에 플라즈마 포텐셜(plasma potential)을 감소시켜 식각에 의한 오염도를 줄이는 역할을 한다[25]. 유도 코일과 파라데이 보호관은 두 개의 석영판 사이에 끼워 사용함으로써 분리되어진다.

Table 1. Conditions used for the deposition of low dielectric fluorocarbon plasma polymer/SiO₂ composite thin films

Sources gases	HMSO/(HMSO+C ₆ F ₆): 0.0, 0.2, 0.33, 1.0
	Hydrogen : 10 sccm
	Oxygen : 10 sccm
Substrate used	Silicon wafer, KBr Disk, Aluminum foil
Power sources	
Top electrode	13.56 MHz RF
Bottom electrode	100 kHz LF
Substrate bias voltage	-200 Volt
Reactor base pressure	<2.0×10 ⁻⁵
Reactor pressure	100 mTorr
Substrate temperature	200 °C

변조 저 주파수 rf 전원(10-100 kHz)은 기관 홀더 주위에 플라즈마 균질성을 향상시키고, 기관에 인가되는 이온 플럭스와 에너지를 상부 전극과는 별도로 정확히 제어할 목적으로 저 임피던스 커패시터(~100 nF)을 통하여 하부 전극, 즉 기관 홀더에 공급되어진다. 기관에 인가된 이온의 플럭스 및 에너지를 대략적으로 측정하기 위해 기관의 rf dc-self bias전압은 rf 필터를 통하여 측정되도록 되어 있다. 공급 가스들은 3개의 질량 흐름 제어기(mass flow controller, MKS, USA)를 통하여 정확히 제어되어지며, 공급가스가 액체인 경우에는 섬세 니들 밸브(cv=1.18)를 조절하여 반응기내의 압력 상승을 측정함으로써 그 유량을 제어하도록 되어 있다. 또한 반응기 압력은 절대 압력 측정기와 throttle valve에 연결된 압력제어기를 통하여 제어되어진다. 박막을 증착하기 전에 기관의 세정을 위해 100 mTorr, 200 V self-bias전압에서 알곤 플라즈마로 10분 동안 처리하였다. 박막 증착에 사용된 운전 조건들은 Table 1에 나타나 있다.

증착된 박막의 두께와 열처리에 의한 두께 변화는 thickness profiler로 대략 측정한 후 ellipsometer를 이용하여 정확하게 측정하였다. 박막의 결합 구조는 13 mm 직경의 KBr disk에 증착된 박막을 4 cm⁻¹의 분해능에서 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)(PE-2000)를 이용하여 흡수도(absorbance)를 측정함으로써 조사하였다. 신호와 잡음에 대한 비를 향상하기 위해서 각 시료에 대해 100번을 주사하여 평균하였으며, 로렌츠 분포식(Lorentzian distribution)으로 curve fitting함으로써 박막 구성 성분의 결합 구조를 정량적으로 분석하였다. 박막의 유전 상수는 1 MHz 주파수에서 C-V Meter(CV Plotter, Model 410, Solid State Measurements, INC.)를 이용하여 n형 실리콘 위에 증착된 박막 위에 스퍼터링을 이용하여 전극으로 알루미늄을 증착한 MIS(metal-insulator-silicon)구조를 형성하여 인가 전압을 -100 V에서 +100 V까지 변화시켜 최대 전기용량을 측정하였고, 다음의 식으로부터 산출하였다.

$$\epsilon = 1.1299 \times 10^{-3} \frac{C_{max} \times t}{A}$$

여기서 C_{max} (pF)는 C-V 곡선에서 얻어진 pF단위의 최대 전기용량이며, t 는 μm 단위의 증착된 박막의 두께를 나타내고, A 는 cm² 단위의 유전체 전극의 면적(AI dot)을 나타낸다. 정확성을 높이기 위해서 0.049 cm²의 유전체 전극 면적을 갖는 A값을 세 개 이상 측정하여 평균하였다. 증착된 박막의 열 안정성을 평가하기 위해 열처리하는 알곤 분위기 100 mTorr 진공 하에서 행하여졌다. 처음 300 °C 온도에서 1 hr 동안 열처리 한 후 상온으로 냉각하여 필요한 측정을 하였으며, 열처리 온도를 매번 100 °C 증가하여 최종 열처리 온도 500 °C가 될 때까지 각각의 온도에 대하여 1시간씩 열처리시켰다. 그러므로 500 °C에서 열처리되었다는 것은 300 °C, 400 °C를 거쳐 500 °C로 열처리가 측정되었음을 의미한다.

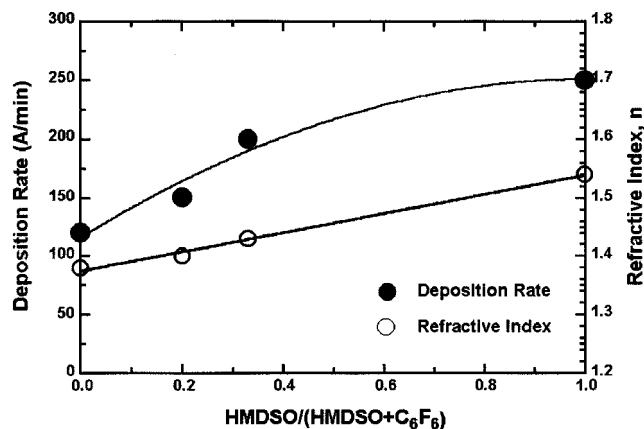


Fig. 2. Deposition rate and refractive index as function of feed monomer ratio [HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)].

3. 결과 및 고찰

3-1. 증착 속도와 굴절 상수 특성 평가

Fig. 2는 HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)의 원료량의 비를 0.0, 0.2, 0.33, 1.0으로 증가시키면서 증착 속도 및 굴절상수를 측정 한 결과를 나타낸 것이다. 원료량의 비가 증가함에 따라 증착 속도는 거의 직선적으로 상승하다가 포화되는 양상을 보이며, 굴절 상수는 거의 직선적으로 증가하고 있다. 이는 SiO₂ 원료원인 HMDSO의 양이 증가함에 따라 증착된 박막 속에 SiO₂의 양이 많아지기 때문에 당연한 결과이다. 또한 Fig. 3과 4에서 나타낸 바와 같이 HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)=0.2에서 박막의 두께에 대한 균질성을 보기 위해 거의 2 μm까지 약 2시간동안 증착하여 보았으나, 박막의 두께는 박막 증착 시간에 비례적으로 상승하였고 벗겨짐이 없이 안정하였으며 박막의 스트레스는 오히려 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 자유전체 박막으로 사용하기 위해 갖추어야 할 박막 스트레스 조건보다 훨씬 낮은 값으로 불화탄소 박막의 구조 속에 SiO₂ 구조를 첨가함으로써, SiO₂의 완충작용에 의해 생긴 것으로 문헌에서 보고된 바 있다[20]. 또한, 두께가 증가함에 따라 증착한 박막의 굴절상수가 거의 변화가 없는 것으로 보아 아주 균질한 박막이 얻어짐을 알 수 있었다.

3-2. 유전 상수 특성 평가

유전상수의 측정은 새로이 개발된 물질의 금속 층간 유전체의 적용에

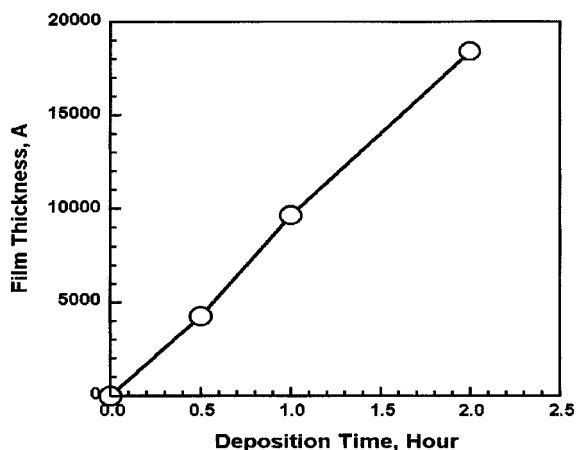


Fig. 3. Film thickness as function of deposition time at feed monomer ratio [HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)] of 0.2.

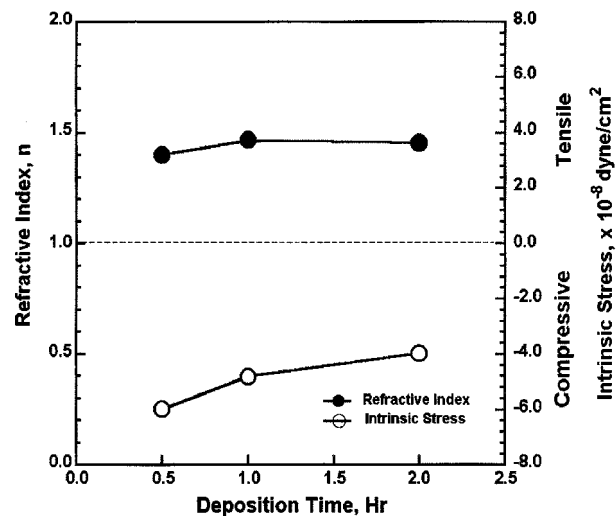


Fig. 4. Uniformity of film properties as function of deposition time.

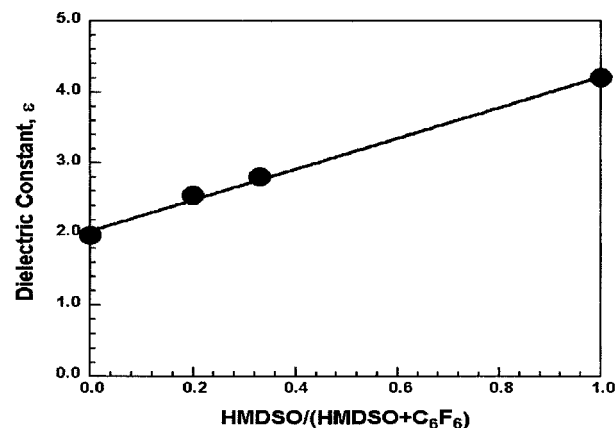


Fig. 5. Dielectric constant of deposited films as function of feed monomer ratio [HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)].

있어서 가장 중요하다. 유전 상수는 전기장이 인가되었을 때 유전체 속에 유도된 극성도의 함수이기 때문에 유전상수가 감소하는 메커니즘은 이온성 극성(ionic polarization), 전기적 극성(electrical polarization), 또는 방향성 극성(orientational polarization)과 같은 극성도의 변화에 기인한다. 그러므로 유전상수의 감소 메커니즘을 논의하기 위해서는 극성도를 위의 세 성분으로 분리하여 고려하여야 한다. 문헌에 의하면 이온성 극성도는 흡수 계수의 Kramers-Kronig 변환에 의한 굴절률 상수를 산출함으로써 계산되어 지고, 전기적 극성도는 $\epsilon_r = n^2$ 식을 사용하여 굴절률 상수에서 계산되어 진다. 또한 이온성, 전기적, 그리고 방향성 극성도에 의한 총괄 유전상수의 측정은 C-V 측정에 의하여 결정되어 진다 [9]. 그러므로 상온에서 측정한 결과들을 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 본 연구에서는 C-V plot에 의하여 총괄 유전 상수의 값을 측정하였으며, HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)의 유량비를 증가시키에 따라 거의 일직선적으로 상승함을 알 수 있었다. 이는 HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)의 유량비가 증가함에 따라 형성된 박막의 구조가 공급 유량비와 유사한 불화탄소와 SiO₂의 성분비를 갖는 박막이 형성되었음을 FTIR분석 결과(Fig. 7)로도 알 수 있었다.

또한 공급 모노머 비[HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)]가 0.2일 때, 유전상수는 C-V 곡선에서 측정 상태에서 MIS 구조의 전기용량, 즉 최대 전기용량을 측정함으로써 약 2.5의 값을 얻었다.

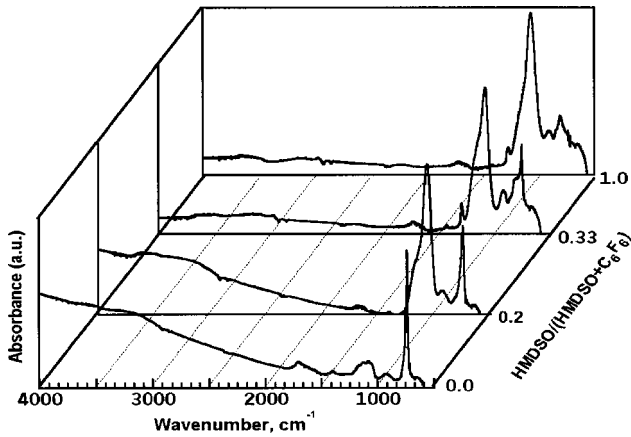


Fig. 6. FTIR spectra of films obtained at feed monomer ratios[HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)] of 0.0, 0.2, 0.33, and 1.0.

3.3. FTIR에 의한 박막의 결합 구조 및 화학적 성분의 정량적 분석

불소가 포함된 저 유전체 고분자는 열적인 안정성과 유전상수 사이에서 역비례 관계에 있으므로, 즉 불소함량이 증가할수록 유전상수는 증가하나, 너무 많은 불소의 첨가는 결합되어 있지 않은 불소(dangling or unbound fluorine)가 잔존하기 때문에 쉽게 공기 중의 수분과 반응하거나 열을 가할 경우 휘발하므로 열 안정성을 저하시킨다. 그러므로 유전체에 불소의 첨가는 유전체의 유전상수를 낮추어 주나 열 안정성을 저하시킨다[2].

그러므로 증착된 박막의 결합 구조를 조사하는 것은 열 안정성 및 주위 환경에 대한 장기 신뢰성(reliability)을 판단하는 근거가 될 수 있기 때문에 XPS, NMR 또는 FTIR을 이용하여 불화탄소의 결합구조를 탐

이 측정하여 왔다[26-28]. 본 연구에서는 FTIR을 이용하여 불화탄소 플라즈마 고분자/SiO₂ 복합 박막의 투과 모드에서 증착된 박막의 벌크 구조와 화학적 조성을 정량적으로 분석하였다. 일반적으로 모든 FTIR 스펙트럼의 피는 박막의 비정질성, 그리고 높은 정도의 가교성의 복잡한 화학양론 때문에 아주 다양하고 복잡하므로, 그들은 서로 중복되어 있어 그들의 지정은 일반적으로 상당히 어렵다. 다른 공급 모노머 비[HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)=0.0, 0.2, 0.33 그리고 1.0]에서 증착된 복합 박막에 대한 4,000에서 500 cm⁻¹ 사이의 범위에서 얻어진 FTIR의 흡수대 스펙트럼들은 Fig. 6에 나타나 있다. 공급 모노머 비(즉, HMDSO)의 비가 증가함에 따라 다른 박막의 결합 구조와 화학적인 조성을 보인다. 공급 모노머 비[HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)]가 1.0일 때, 여러 문헌에서 Table 2[29]에 작성된 것과 같이 PECVD에 의해 증착된 SiO₂ 박막을 나타내는 여러 흡수 대를 보여준다. TO(transverse optical) 모드라고 하는 1,070 cm⁻¹ 근처의 강한 피는 Si-O-Si에 나란한 방향을 따라 산소원자의 비대칭성 신축진동 때문이고, 그 반면에 800 cm⁻¹ 근처 피는 Si-O-Si의 대칭 신축진동 때문이다. 또한 -OH, C=O, Si-CH₃, 그리고 Si-OH 피들을 나타내는 3,600, 1,700, 1,260, 그리고 930 cm⁻¹ 근처의 약한 피들도 관찰되어

Table 2. FTIR absorbance band assignments for a-SiO₂ films

Wavenumber, cm ⁻¹	Assignments
~800	Si-O-Si symmetric stretch
930	Si-OH stretch
1070	Si-O-Si asymmetric stretch
1260	Si-CH ₃ stretch
~1700	C=O stretch
~2100	Si-H _x stretch
~3000	C-H _x stretch
3555	-OH stretch

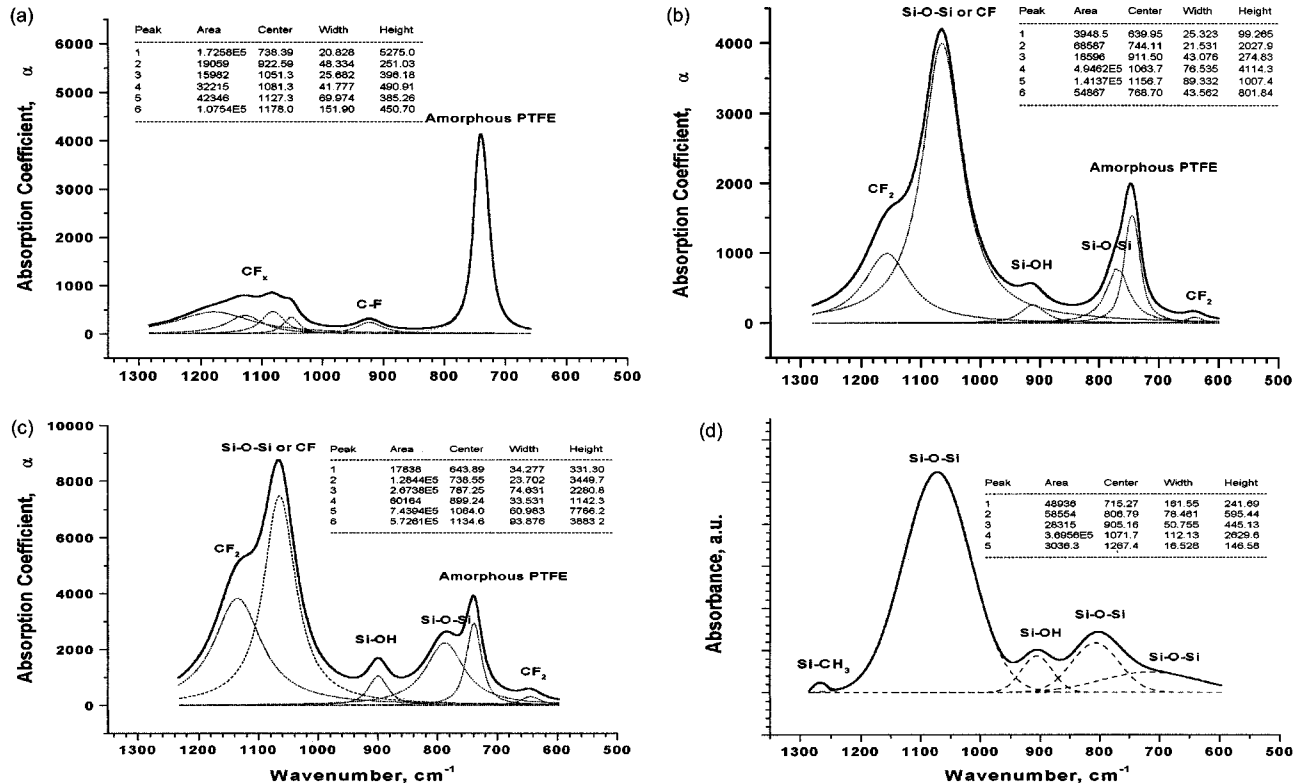


Fig. 7. Lorentzian curve fitting of FTIR spectrum for film deposited at feed monomer ratios[HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)] of (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.33, and (d) 1.0.

Table 3. FTIR absorption band assignments for fluorocarbon plasma polymer films

Wavenumber, cm^{-1}	Assignments
650	CF_2 wagging
740	"Amorphous" PTFE
980	CF_3
1030	CF
1050	CF in CF_2
1070	CF
1160	CF_2 symmetric stretch
1220	CF_2 asymmetric stretch
1340	CF stretch
1450	CF_2 asymmetric stretch
1725	C=O stretch
1780	C=C stretch
1850	C=O stretch
3555	O-H stretch

진다.

공급 모노머 비[HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)]가 0.0일 때 나타내는 FTIR 스펙트럼은 불화탄소 모노머와 수소가스를 이용한 플라즈마 고분자화에 의하여 증착된 불화탄소 플라즈마 고분자와 매우 흡사한 박막 구조를 보인다. 그에 해당하는 흡수띠들을 여러 문헌에서 조사하여 Table 3 [30]에 나타내었다. 불화탄소 플라즈마 고분자의 FTIR 스펙트럼은 근본적으로 다음의 3개의 중복된 띠들로 특징되어 분류되어진다.

(1) 박막 속의 비정질 성분, 그리고 불화 플라즈마 고분자의 가교 정도를 나타내는 일반적으로 "비정질 띠"라고 하는 740 cm^{-1} 주위의 띠 그룹,

(2) 불화 플라즈마 고분자 IR 스펙트럼들의 주된 특징을 나타내는 대부분 CF_x 진동을 의미하는 980-1,350 cm^{-1} 사이의 띠 그룹,

(3) C=O와 C=C그룹에 의한 흡수를 나타내는 1,400-1,700 cm^{-1} 사이의 띠 그룹

불화탄소 플라즈마 고분자/SiO₂복합 박막에서 강한 띠들을 나타내는 1,350-500 cm^{-1} 사이의 결합 구조 및 화학적인 성분을 정량적으로 분석하기 위해서 그 사이의 중복된 띠들의 FTIR의 흡수계수(absorption coefficient=absorbance/thickness)를 로렌츠 분포식을 이용하여 deconvolution하여 분석하였다. 그 결과들은 Fig. 7에 나타나 있다. 이 결과로부터 공급 모노머 비[HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)]가 증가함에 따라 FTIR로 측정된 비정질 PTFE(~740 cm^{-1})와 SiO₂(~1,070 cm^{-1})의 결합 구조의 비가 정성적으로 거의 같은 비로 증가함을 보여준다. 그 원료량 비가 0.0일 때 즉 C₆F₆와 수소를 사용하여 증착된 박막은 Fig. 7(a)에서 보여준 바와 같이 강한 740 cm^{-1} 의 흡수띠 관찰은 증착된 박막이 고 전자 밀도 플라즈마에 의해 야기된 높은 이온화와 기판에 이온 충돌에 의해 생긴 비정질(amorphous)이고 가교된(cross-linked)구조라는 것을 나타낸다. 또한 실리콘 기판 위에 매우 좋은 접착력을 보였으나(Scotch Tape Test통과) 증착한 후 24시간이 지나지 않아서 박막이 벗겨짐을 알 수 있었다. 이는 증착 시에 가해진 기판의 이온 충돌로 인해 생긴 박막스트레스에 기인한 것으로 생각되어진다. Fig. 7(d)는 HMDSO와 산소를 사용하여 증착된 박막의 구조를 나타내는데 전형적인 플라즈마에 의해 증착된 비정질 규소 산화물의 구조를 나타낸다.

Fig. 7(b) 그리고 7(c)에 보여준 바와 같이 HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)의 원료량의 비가 0.2 그리고 0.33에서 증착한 복합박막의 FTIR 스펙트럼은 CF_x 와 Si-O-Si구조를 나타내는 여러 흡수띠들로 구성되어 있기

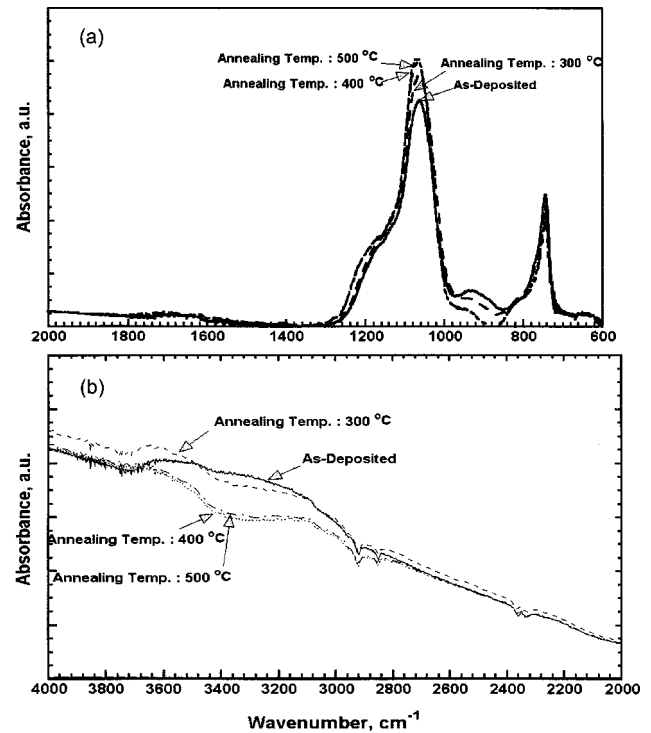


Fig. 8. FTIR spectra of the deposited film at 200 °C and annealed films at 300 °C, 400 °C, and 500 °C in the range of (a) 2,000-600 cm^{-1} and (b) 4,000-2,000 cm^{-1} .

때문에 FTIR에 의해 이들을 구별하기에는 많은 어려움이 있다.

3-4. 열 안정성 특성 평가

증착된 복합박막의 열 안정성을 평가하기 위해서 HMDSO/(HMDSO+C₆F₆)의 원료량의 비가 0.2에서 증착한 박막(유전상수=2.5)에 대해 박막 두께 및 박막의 결합 구조, 수분함량, 유전상수, 그리고 굴절률 계수와 같은 박막 특성의 변화를 조사함으로써 열처리 실험을 하였다. 열처리 조건은 약 100 mTorr의 불활성 기체인 알곤 분위기 하에서 행하여졌다. 200 °C 기판온도에서 증착된 박막과 300 °C, 400 °C, 그리고 500 °C에서 열처리된 박막의 FTIR 스펙트럼들을 Fig. 8에 나타내었다. 피크 위치에 있어서는 큰 변화가 없으나, Fig. 8(a)에서 보여준 바와 같이 알곤 분위기에서 한시간 동안 300 °C와 400 °C에서 열처리 하였을 때 Si-O-Si 또는 CF_x 의 신축진동에 해당하는 1,030 cm^{-1} 에서 약간 증가를 보인 반면에 "비정질 PTFE"에 해당하는 740 cm^{-1} 에서는 약간의 감소가 감지되었다. 500 °C에서 열처리 하였을 때는 FTIR에 있어서 어떤 변화도 관찰되지 않았다. 열처리 온도가 증가함에 따라 Si-OH의 흡수띠의 강도는 계속 감소하였다. Fig. 8(b)에서 증착된 박막속의 수분함량을 측정하기 위한 4,000-2,000 cm^{-1} 영역에서 FTIR스펙트럼들은 열처리 온도를 증가함에 따라 수분함량이 감소하다가 500 °C에서는 거의 변화가 없음을 보여준다.

열처리 온도 증가에 따른 박막의 특성 변화는 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)에서 굴절률 계수는 300 °C에서 다소간 증가하다가 그 이후에는 천천히 감소한다. 그 반면에 Fig. 9(b)에서 열처리 온도의 증가에 따른 박막의 두께 변화는 -5.0% 범위 내에서 천천히 감소한다. 또한 Fig. 9(c)에서는 유전상수가 열처리 온도가 증가함에 따라 2.5에서 2.2로 약간 감소함을 보여준다. 이는 Fig. 8(b)의 FTIR 스펙트럼들에서 분명하게 보여준 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 박막 속의 -OH 결합의 증발로 인해 보다 더 치밀한 구조의 박막으로 되어진다는 것을 의미한다.

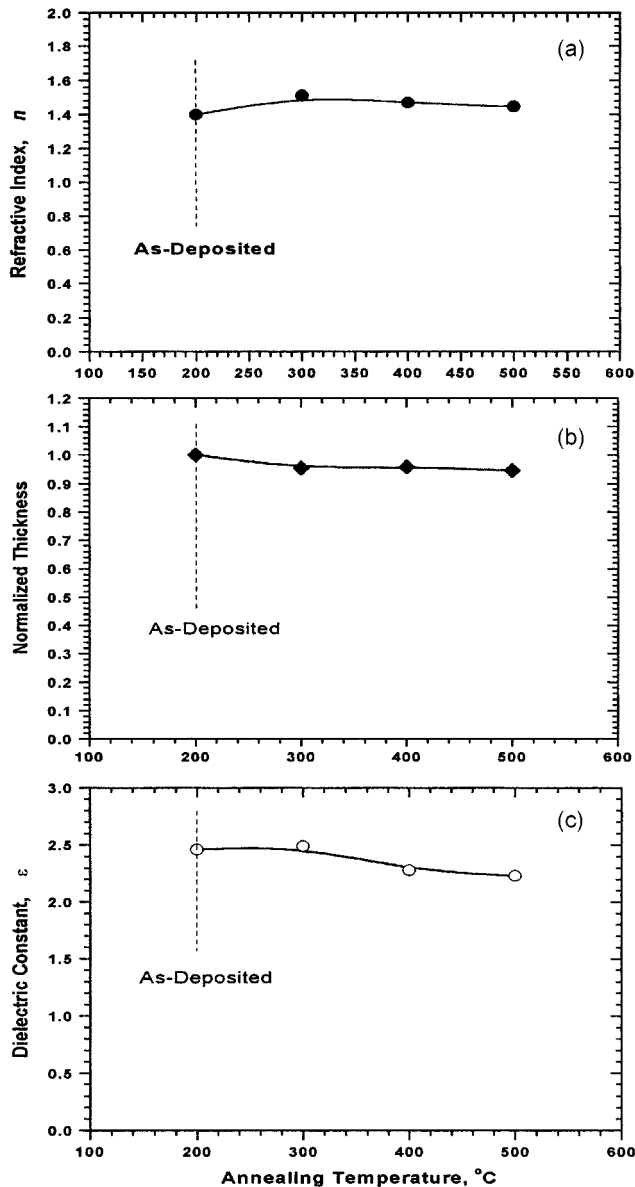


Fig. 9. The change of (a) refractive index, (b) normalized film thickness, and (c) dielectric constant with the increase of annealing temperature.

4. 결 론

고집적회로에서 충간 절연막으로 사용하기 위한 저 유전체 박막을 전자밀도 유도 결합형 플라즈마 화학 반응을 이용하여 불화탄소 플라즈마 고분자 박막에 소량의 SiO₂ 망상구조를 도입한 불화탄소 플라즈마 고분자/SiO₂ 복합박막을 개발하여 열적 그리고 전기적인 특성을 조사하였다. 500 °C까지의 고온에서 박막의 두께 변화는 박막속의 -OH 결합의 증발로 인해 -5% 범위 내에서 감소한 반면, 박막의 결합 구조, 굴절률 계수, 그리고 유전 상수 등과 같은 박막의 특성은 거의 일정한 값을 유지하였다. 또한 이 복합 박막의 유전상수는 진공하의 알곤 분위기하에서 한 시간동안 500 °C까지 열처리 하였을 때 거의 변화가 없이 2.5에서 2.2로 감소하였고 이는 박막 속의 대부분의 수분은 500 °C에서 열처리 하였을 때 증발하였기 때문이다.

또한 박막의 두께에 대한 박막의 균질성을 보기 위해 거의 2 μm까지 약 2시간동안 증착하여 보았으나, 박막의 두께는 박막 증착 시간에 비

례적으로 상승하였고 벗겨짐이 없이 안정 하였으며 박막의 스트레스는 오히려 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하였다.

이런 결과들로 미루어 보아 본 연구에서 증착된 불화탄소 플라즈마 고분자/SiO₂의 복합박막은 초고 집적회로에서 충간 절연막으로 사용 가능성을 가지고 있다는 결론에 도달하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구 지원과제 연구비(과제번호 981-1106-030-2)에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Bothra, S., Rogers, B., Kellam, M. and Osburn, C.: *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **40**, 591(1994).
- Murarka, S. P.: *Materials Science and Engineering*, **R19**, Nos. 3-4, 87(1997).
- Jeng, S.-P., Chang, M.-C., Kroger, T., McAnally, P. and Havemann, H.: Digest of 1994 symp. On VLSI Technol., 73(1994).
- Applied Materials Inc., USA. Press Release, Centura HDP-CVD Provides Production-Ready Precision Gap Fill for 0.25 μm(1997).
- Tasaka, A. K., Yoshiharu, U., Minoru, I. and Minoru, O. I.: *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **34**, 193(1996).
- Lang, C.-I., Yang, G.-R., Moore J. A. and Lu, T.-M.: *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **381**, 45(1995).
- Chiang, C., Mack, A. S., Pan, C., Ling, Y.-L. and Fraser, D. B.: *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **381**, 128(1995).
- Yota, J., Joshi, A., Nguyen, C., Brongo, M. and Paladichuk, S.: 5th DUMIC Conference, 71(1999).
- Endo, K., Matsubara, Y., Kishimoto, K., Iguchi, M. and Matsui, T.: 5th DUMIC Conference, 40(1999).
- Nguyen, S. V.: *IBM J. RES. DEVELOP.*, **43**, 109(1999).
- Grill, A. and Patel, V.: *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.*, **443**, 155(1997).
- Takeishi, S., Kudo, H., Shinohara, R., Hoshino, M., Fukuyama, S., Yamaguchi, J. and Yamada, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1797(1997).
- Mountsier, T.: *DUMIC Conference*, 109(1998).
- Mountsier, T. and Samuels, J.: *Thin Solid Films*, **332**, 362(1998).
- Xu, P., Huang, J., Singh, K., Robles, S. and Yau, W.-F.: 5th DUMIC, 57(1999).
- Han, L. M., Timmon, R. B. and Lee, W. W.: *J. Appl. Phys.*, **84**, 439 (1998).
- Hanyaloglu, B., Aydinli, A., Oye, M. and Aydi, E. S.: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 606(1999).
- Yang, H., Nguyen, T., Ma, Y. and Hsu, S. T.: 4th DUMIC Conference, 38(1998).
- Yun, S.-M., Chang, H.-Y., Kang, M.-S. and Choi, C.-K.: *Thin Solid Films*, **341**, 109(1999).
- Oh, K. S., Kang, M. S., Lee, K.-M., Kim, D. S. and Choi, C.-K.: *Thin Solid films*, **345**, 45(1999).
- Lau, K. K. S., Labelle, C. B. and Gleason, K. K.: 5th DUMIC Conference, 11(1999).
- Labelle, C. B. and Gleason, K. K.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A17**, 445 (1999).
- Endo, K., Tatsumi, T., Matsubara, Y. and Horiuchi T.: *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, **37**, 1809(1998).
- Lieberman, M. A. and Gottscho, R. A.: "Design of High-Density Plasma

- Sources for Material Processing,” Physics of Thin Films, Academic Press, **Chapter 1**(1994).
25. Murarka, S. P.: *Solid State Technology*, 83(March, 1996).
26. Naum, C., Manolache, S. and Denes, F.: *Langmuir*, **16**, 749(2000).
27. Labelle, C. B. and Gleason, K. K.: *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 678(2000).
28. Wang, X., Harris, H. R., Bouldin, K., Temkin, H. and Gangopadhyay: *J. Appl. Lett.*, **87**, 621(2000).
29. Back, D. M.: “Fourier Transform Infrared Analysis of Thin Films,” Physics of Thin Film, 18, **chapter 1**, Academic Press, New York(1991).
30. d’Agostino, R., Cramarossa, F. and Fracassi, F.: “Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers,” edited by R. d’Agostino, **Chapter 2**, Academic Press, New York(1990).