

## 증착온도가 저유전 a-C:F 박막의 특성에 미치는 영향

박정원 · 양성훈 · 박종완

한양대학교 금속공학과

### Effect of Deposition Temperature on the Characteristics of Low Dielectric Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films

Jeongwon Park, Sung-Hoon Yang and Jong-Wan Park

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791

(1999년 4월 21일 받음, 1999년 10월 22일 최종수정본 받음)

**초 록** a-C:F 박막은  $C_2F_6$ 와  $CH_4$ 를 원료 가스로 하여 증착온도를 상온에서 300°C까지 변화시켜가면서 ECRCVD 방법으로 증착하였다. 기판과 a-C:F 막 사이의 밀착력 향상을 위해 약 500Å 두께의 DLC 박막을 기판 위에 증착하였다. 증착 온도에 따라 형성된 a-C:F 박막의 증착률, 화학적 결합상태, 결합구조와 원소의 조성비 등을 FTIR, XPS, AFM, 그리고 C-V 측정으로부터 분석하였다. 증착 속도와 불소의 함량은 증착온도가 증가할수록 감소하였다. 불소의 상대원자비는 상온에서 증착한 경우 53.9at.%였으며, 300°C에서 증착한 경우 41.0at.%로 감소하였다. 유전 상수는 증착온도가 상온에서 300°C까지 증가함에 따라 2.45에서 2.71까지 상승하였다. 증착온도가 증가함으로써 막의 수축은 줄어들었으며 이는 높은 증착온도에서 막의 crosslinking 구조가 증가되었기 때문이다.

**Abstract** Fluorinated amorphous carbon (a-C:F) films were prepared by an electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECRCVD) system using a gas mixture of  $C_2F_6$  and  $CH_4$  over a range of deposition temperature (room temperature ~ 300°C). 500Å thick DLC films were pre-deposited on Si substrate to improve the strength between substrate and a-C:F film. The chemical bonding structure, chemical composition, surface roughness and dielectric constant of a-C:F films deposited by varying the deposition temperature were studied with a variety of techniques, such as Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), atomic force microscopy (AFM) and capacitance-voltage(C-V) measurement. Both deposition rate and fluorine content decreased linearly with increasing deposition temperature. As the deposition temperature increased from room temperature to 300°C, the fluorine concentration decreased from 53.9at.% down to 41.0at.%. The dielectric constant increased from 2.45 to 2.71 with increasing the deposition temperature from room temperature to 300°C. The film shrinkage was reduced with increasing deposition temperature. This results ascribed by the increased crosslinking in the films at the higher deposition temperature.

### 1. 서 론

최근의 반도체 산업은 고집적화, 미세화, 고속화의 추세로 개발이 진행되고 있으며, 이로 인하여 다층 배선기술의 역할이 점차 증가하고 있다.<sup>1~3)</sup> 이와 같은 집적회로의 고집적화 및 미세화에 따라 논리 소자의 배선층수는 0.18 $\mu$ m 세대에서는 5~6층에 이르고, 0.13 $\mu$ m 세대 이후에는 6~7층에 이를 것으로 예측된다. 이에 따라 배선지연(RC delay)이 소자 전체의 신호지연에 지배적인 요인이 되고 있다.<sup>1,2)</sup> 따라서 전기저항이 낮은 금속 배선과 유전상수가 낮은 층간 절연물질이 필요하게 되었다. Design rule이 0.18 $\mu$ m 이하가 되는 1giga급 이상의 반도체 소자에서는 기존에 사용되고 있는 silicon oxide계의 층간절연물질의 적용에 한계가 따르게 되어서 차세대 반도체의 개발을 위해서는 저항이 낮은 배선재료의 개발과 더불어 저유전 상수를 가지는 층간절연물질의 개발이 이루어져야 한다. 이러한 목적으로 많은

물질에 대한 연구가 이루어지고 있다. 최근 몇 년간 많은 연구가 이루어진 FSG (fluorinated silica glass)의 경우 기존의 공정과 정합성이 뛰어나고 열적 안정성이 높은 반면에 유전 상수를 3.0 이하로 낮추기 어렵다는 단점을 가지고 있다.<sup>3)</sup> 유전 상수가 3.0 이하인 물질로 HSQ (hydrogenated silsesquioxane), fluorinated polyimide 등이 연구되고 있으나 아직까지 열적 안정성 등 해결해야 할 문제점들을 가지고 있다.<sup>4,5)</sup> 또한 유전 상수가 2.0 이하인 porous silica에 대한 연구도 진행되고 있으나 기계적 강도 등에서 아직까지 문제점을 가지고 있다.<sup>6)</sup>

이러한 층간 절연막을 형성하는 방법에는 크게 spin-coating 방법과 화학 기상 증착 (chemical vapor deposition : CVD)의 두가지 방법이 있다. CVD 방법은 전식공정이므로 수분의 발생과 용재의 영향이 없으며 대면적에서 균일성이 뛰어나고 gap fill 특성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 또한 조성을 변화시켜 다층구조를 형성하는 것

도 원료가스의 교체만으로 용이하게 할 수 있다.

여러 가지 저유전 상수를 갖는 물질 중 a-C:F (fluorinated amorphous carbon) 박막은 PTFE (polytetrafluoroethylene)가 가지고 있는 C-F 결합으로 인하여 낮은 유전상수를 가지고, crosslinking 구조를 가짐으로써 고내열성을 가지는 물질로 최근 들어 많은 주목을 받고 있으며 밀착력 향상과 열적 안정성 향상 등에 관한 연구가 이루어지고 있으나, 상온 증착시 열적 안정성에 문제점을 가지고 있다.<sup>7-10)</sup>

본 연구에서는 증착온도에 따른 a-C:F 박막의 특성 변화와 열적 안정성에 대하여 살펴보았다. a-C:F 박막 형성을 위한 증착 방법은 고밀도 플라즈마를 얻을 수 있는 ECRCVD (electron cyclotron resonance chemical vapor deposition)를 이용하였고 증착온도에 따른 a-C:F 박막의 불소함량, 결합상태, 표면거칠기와 유전상수 등의 특성변화를 FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), AFM (atomic force microscopy), 그리고 C-V 측정으로부터 분석하였다. a-C:F 박막과 Si 기판사이의 밀착력을 향상시키기 위하여 a-C:F 막을 증착하기 전에 Si 기판 위에 DLC (diamond-like carbon)를 증착하였다.<sup>11)</sup> 또한 증착된 a-C:F 박막의 열적 안정성을 조사하기 위하여 질소 분위기 하에서 열처리 온도를 변화시키면서 열처리를 실시한 후 두께 변화를 관찰하여 막의 열적 안정성을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

a-C:F 박막은 원료가스로  $C_2F_6$ 와  $CH_4$ 가스를 사용하여 ECRCVD 방법으로 증착하였다. 불소의 원료가스인  $C_2F_6$ 와 탄소의 원료가스인  $CH_4$ 는 가스분산링을 통해 반응챔버로 직접 주입하였으며,  $H_2$ 가스는 플라즈마 발생챔버로 주입하였다. 불순물 붕소가 첨가된 p-type (100) Si 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며, RCA 방법으로 세척을 하여 유기물 및 미세입자를 제거하고, 묽은 HF ( $H_2O:HF = 10:1$ )에 30초간 처리하여 자연산화막을 제거하였다. DLC 박막은  $CH_4$ 와  $H_2$ 를 원료가스로 사용하여 ECRCVD법으로 500Å의 두께로 증착하였다. 이렇게 증착된 DLC 박막 위에 a-C:F 박막은 증착온도 변화에 따른 특성변화를 관찰하기 위하여  $C_2F_6$ 와  $CH_4$ 가스의 전체 유량을 30sccm, 유량비 ( $C_2F_6/CH_4$ )를 2, 마이크로 전력은 500W로 고정하고 기판온도를 상온에서 300°C까지 변화시켜 가면서 실험을 실시하였다. 유량비 ( $C_2F_6/CH_4$ )를 2로 고정하는 이유는 gas flow ratio가 2 이상일 때는 불소함량 및 유전상수의 변화가 별로 없어서 gas flow ratio를 2로 고정시키고 실험을 실시하였다.<sup>12)</sup>

증착된 a-C:F 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer를 이용하여 측정하였으며, FTIR을 이용하여 박막의 결합상태를 관찰하였다. 증착온도에 따른 박막의 화학적 조성의 변화를 조사하기 위하여 XPS를 사용하였다. 이 때 사용한 X-ray source로는 Mg  $K\alpha$ (1253.6 eV)를 사용하였다. 증착 후 a-C:F 박막의 표면 거칠기는 AFM을 이용하여 측

정하였다. 박막의 유전상수는 증착된 박막 위에 면적이  $2.8 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 인 알루미늄 dot를 증착하여 MIS (metal-insulator-semiconductor) 구조를 형성한 후 1MHz의 고정 주파수를 가지는 HP4280A C-V meter를 이용하여 상온에서 측정하였다. 또한 박막의 열적 안정성을 살펴보기 위하여 100°C에서 400°C까지 열처리 온도를 변화시키면서 질소 분위기에서 1시간 열처리를 실시한 후 박막의 두께변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착온도의 변화에 따른 a-C:F 박막의 증착 속도의 변화를 보여주고 있다. 증착 속도는 증착온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이 결과는 Yasuda 등이 보고한 증착 속도에 관한 다음 관계식과 일치함을 알 수 있다.<sup>13)</sup>

$$k = cWMe^{-bT} \quad (1)$$

여기서 W는 증착 전력, M은 단위체 (monomer)의 분자량, T는 증착온도이고, b, c는 상수이다. 위의 식에서 증착 전력은 고정하였고, 플라즈마의 단위체는 증착 전력과 가스량을 고정하였으므로 동일하다고 가정하면, 증착 속도는 증

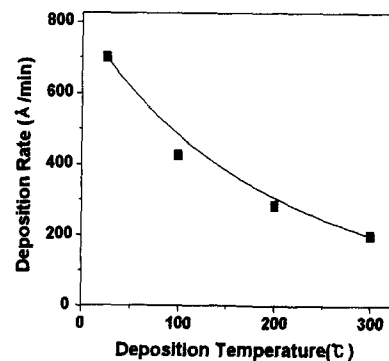


Fig. 1. Deposition rate of the a-C:F films as a function of deposition temperature.

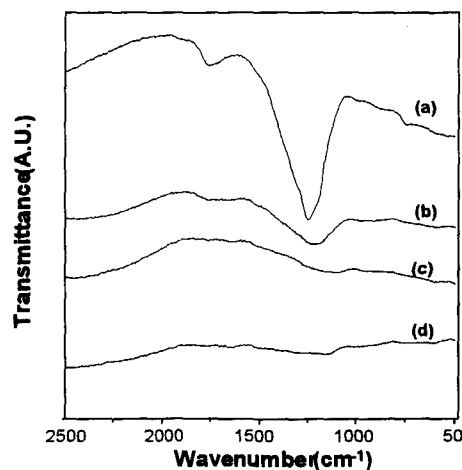


Fig. 2. FTIR spectra of the a-C:F films as a function of deposition temperature: (a) room temperature, (b) 100°C, (c) 200°C, and (d) 300°C.

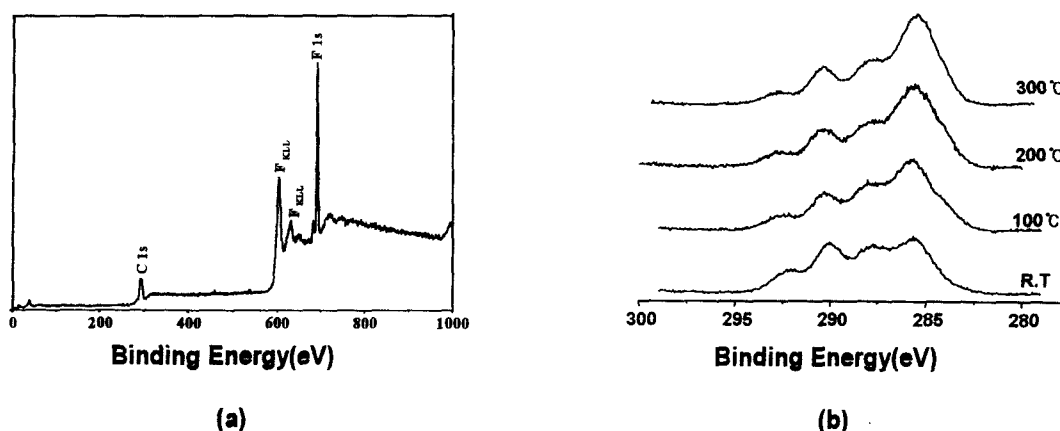


Fig. 3. (a) XPS survey scan spectra of the a-C:F films at room temperature and (b) XPS C 1s spectra of the a-C:F films with synthesized Gaussian peaks, as a function of deposition temperature.

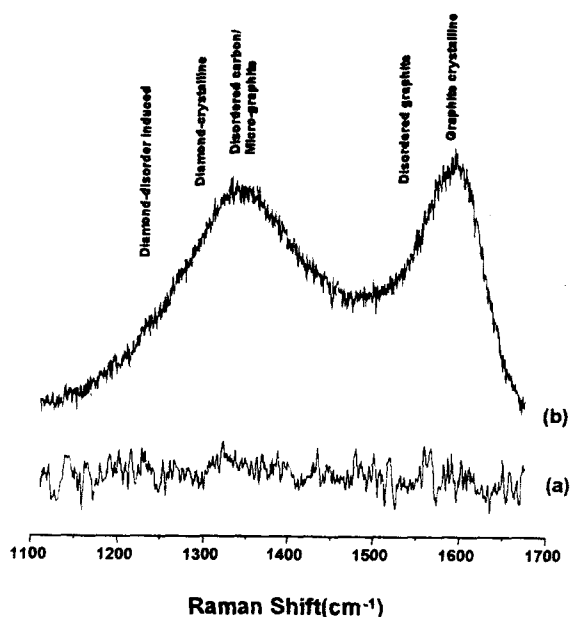


Fig. 4. Raman spectra of the a-C:F films as a function of deposition temperature: (a) room temperature and (b) 300 °C.

착온도가 증가함에 따라 지수적으로 감소함을 알 수 있다.

Fig. 2는 증착온도의 변화에 따른 a-C:F 박막의 화학 결합상태의 변화를 나타내는 FTIR spectra를 보여준다. 1250cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되는 C-F 결합의 피크 강도는 상온에서 강한 결합 강도를 나타내고 있으나, 증착온도가 100 °C에서 300 °C로 증가함에 따라 C-F 결합의 피크 강도가 현저히 약해지고 있다. 이것은 증착온도가 증가할수록 불소함량이 감소하여 a-C:F 박막내의 C-F 결합이 감소하였음을 알 수 있다.

Fig. 3(a)에서는 상온에서 증착된 a-C:F 박막의 XPS survey scan spectra를 보여주고 있으며, 이 spectra를 통하여 박막 내에 C와 F가 존재함을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 증착온도 변화에 따른 화학적 상태를 이해하기 위하여 C 1s 피크의 XPS narrow scan을 보여주고 있다. 이 그림에서 탄소 피크로부터 기인한 다섯 개의 다른 화학 조성을

관찰할 수 있다. 상온에서 증착한 박막의 경우 285.0eV에서 나타나는 피크는 C-C 또는 C-H<sub>n</sub>(hydrocarbon) 결합을 나타내고 있고, 286.7eV는 C-CF<sub>x</sub>, 288.3eV, 291.3eV와 293.7eV는 각각 C-F, C-F<sub>2</sub> 결합과 C-F<sub>3</sub> 결합을 나타내고 있다.<sup>10)</sup> 증착온도가 증가함에 따라 C-C (285eV) 성분의 상대 피크 면적은 큰 변화가 없지만, C-F<sub>3</sub>, C-F<sub>2</sub>와 C-F 성분의 상대 피크 면적은 약간 감소하였고, C-CF<sub>x</sub>(286.7eV)의 상대 피크 면적의 변화는 현저하게 증가하였다. 그리고 증착온도가 증가함에 따라 C-F, C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub>, C-CF<sub>x</sub>의 피크들은 C-C 피크로부터 chemical shift가 되었음을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 C-CF<sub>x</sub> 결합 성분이 crosslinking 구조를 형성하는데 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

증착온도에 따른 탄소의 미세 구조를 알아보기 위한 상온과 300 °C에서 증착한 박막의 Raman spectra를 Fig. 4에서 보여 주고 있다. 상온에서 증착한 a-C:F 박막에서는 Raman 피크를 관찰할 수 없었지만, 300 °C에서 증착한 박막에서는 1335 cm<sup>-1</sup> (D-band)과 1590 cm<sup>-1</sup> (G-band)에서 각각 sp<sup>3</sup> 결합의 다이아몬드 구조와 sp<sup>2</sup> 결합의 흑연 구조에 관련된 두 가지의 넓은 영역으로 구성된 피크가 나타난다. 이는 증착온도가 증가하면 a-C:F 박막 내의 불소함량이 감소하고, 이에 따라 crosslinking 구조를 파괴하는 불소 결합이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 증착온도 변화에 따른 a-C:F 박막의 표면 거칠기를 보여주고 있다. 표면 거칠기는 증착온도가 상온에서 300 °C로 증가함에 따라 23.8 Å에서 5.0 Å로 점차 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이 결과에서 증착된 a-C:F 박막의 표면 결정상태는 기판온도가 높을수록 양질의 박막으로 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 6에서는 증착온도 변화에 따른 a-C:F 박막의 XPS로부터 구한 불소 원자 구성비와 유전상수의 변화를 보여주고 있다. 증착온도가 상온에서 300 °C까지 증가함에 따라 불소의 상대원자비는 53.9at.%에서 41.0at.%으로 감소하고 있다. 이것은 Fig. 2에서 보여준 FT-IR 결과에서의 C-F 결합의 감소와 잘 일치함을 알 수 있다. a-C:F

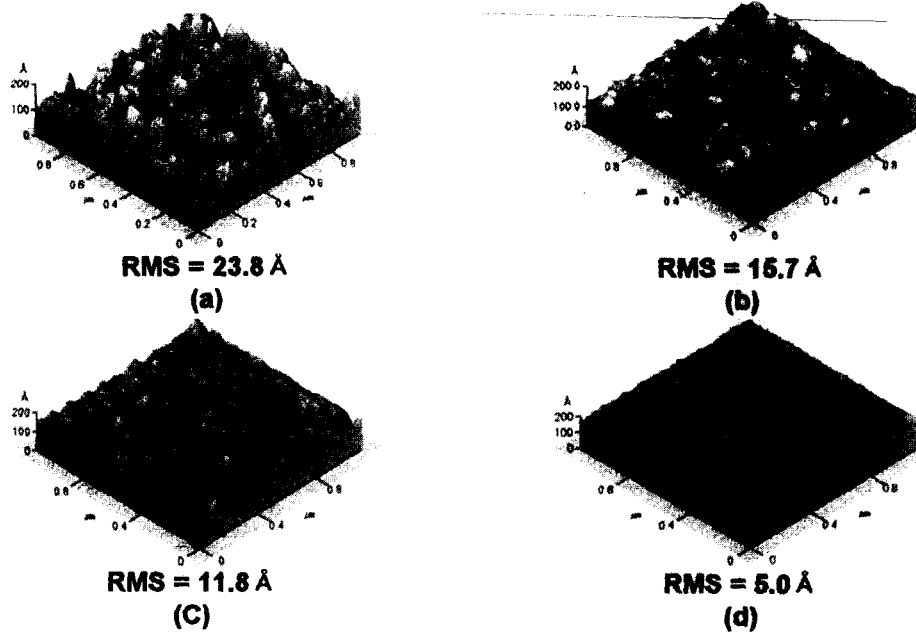


Fig. 5. AFM images and RMS roughness of the a-C:F films as a function of deposition temperature: (a) ambient temperature, (b) 100°C, (c) 200°C and (d) 300°C.

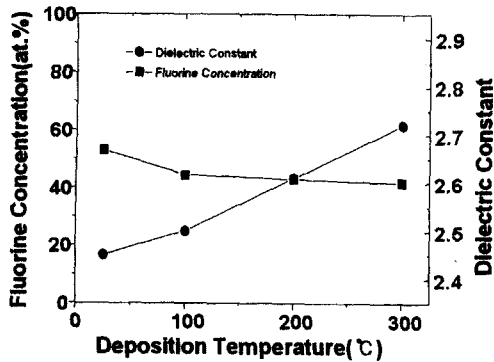


Fig. 6. XPS surface elemental concentration of fluorine (F) and the dielectric constant of the a-C:F films as functions of deposition temperature.

박막 내에서 박막의 불소 상대원자비의 감소는 crosslinking 결합을 파괴하는 불소 결합을 감소시키게 되며, 이로 인하여 crosslinking 결합을 증가시켜 열적 안정성의 향상에 좋은 영향을 미칠 것으로 여겨진다. 또한 증착온도가 증가함에 따라 유전 상수는 2.45에서 2.71까지 상승하였다. 이 때 유전 상수는 C-V 측정을 통하여 얻어졌으며 측정시 막의 두께는 약 0.3 $\mu$ m였고 capacitance 값은 20~23pF이었다. 이것은 증착온도가 증가함에 따라 a-C:F 박막 내의 불소함량이 감소되어 영구 쌍극자 모멘트가 작은 C-F 결합이 줄어들어 유전상수가 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 7에서는 증착온도를 상온에서 300°C까지 변화시켜 가면서 증착된 a-C:F 박막의 열적 안정성을 관찰하기 위하여 질소 분위기에서 온도를 100°C에서 400°C까지 변화시켜가면서 1시간 동안 열처리한 후 a-C:F 박막의 두께 변화를 나타낸 것이다. 상온에서 증착한 박막은 유전상수는

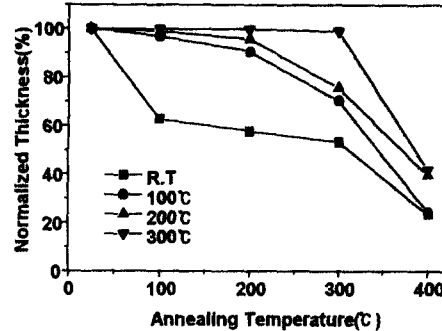


Fig. 7. Reduction of the thickness of the a-C:F films as a function of annealing temperature.

2.45의 값을 가졌지만 열적 안정성은 상당히 좋지 않아 100°C 열처리에서도 두께가 약 40% 이상 감소하였으나, 증착온도가 증가할수록 열적 안정성은 증가하였다. 특히 300°C에서 증착한 막은 유전율은 2.71로 약간 증가하였으나 300°C 열처리까지 두께변화가 거의 나타나지 않아 열적으로 우수한 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다. 이는 FT-IR, XPS와 Raman spectra에서 증착온도가 증가함에 따른 crosslinking 구조가 증가하는 결과와 잘 일치한다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 a-C:F 박막의 열적 안정성을 향상시키기 위하여 증착온도를 증가시켜 가면서 실험을 실시하였다.

증착온도가 상온에서 300°C로 증가함에 따라 a-C:F 박막 내의 불소의 상대원자비는 53.9at%에서 41.0at%로 감소하였으며, 이에 따라 유전상수는 2.45에서 2.71까지 증가하였다. 질소 분위기 하에서 1시간 열처리 한 후의 두께 변화를 측정하여 본 결과 증착온도가 증가할수록 열적 안정

성이 증가하였다. 이러한 결과로부터 a-C:F 박막 내에서의 불소 원자비의 감소는 crosslinking 구조를 파괴하는 불소결합을 감소시키고, 이로 인하여 crosslinking 결합을 증가시켜 열적 안정성을 향상시킴을 알 수 있다.

#### 참고 문헌

1. S. P. Murarka, Mater. Sci. & Eng. **R19**, 87 (1997).
2. T. Homma, Thin Solid Films **278**, 28 (1996).
3. S. Lee and J.-W. Park, Mat. Chem. & Phys. **53**, 150 (1998).
4. N. P. Hacker, Mat. Res. Soc. Bulletin **22**(10), 33 (1997).
5. J. Pellerin, R. Fox and H.-M. Ho, Mat. Res. Soc. Proc. **476**, 113 (1997).
6. T. Ramos, K. Rederick, A. Maskara and D. M. Smith, Mat. Res. Soc. Proc. **443**, 91 (1997).
7. K. Endo, Mat. Res. Soc. Bulletin **22**(10), 55 (1997).
8. T. W. Mountsier and D. Kumar, Mat. Res. Soc. Proc. **443**, 41 (1996).
9. H. Yang, T. Nguyen, Y. Ma and S.-T. Hsu, 1998 Proc. Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection Conf., Santa Clara, 38 (1998).
10. S. Takeishi, H. Kudo, R. Shinohara, M. Hashino, S. Fukuyama, J. Yamaguchi and M. Yamada, J. Electrochem. Soc. **143**(5), 1797 (1997).
11. K. Endo and T. Tatsumi, Appl. Phys. Lett. **68**(20), 2864 (1996).
12. S.-H. Yang, J. Park, S. Lee, J.-Y. Kim and J.-W. Park, J. Kor. Phys. Soc., **35**, s361 (1999).
13. H. Yasuda; Plasma Polymerization, (Academic Press, New York 1985).