

가스 조성이 저유전상수 a-C:F 층간절연막의 특성에 미치는 영향

박정원 · 양성훈 · 이석형 · 손세일 · 오경희* · 박종완

한양대학교 금속공학과
*국립기술품질원 신뢰성기술과
(1998년 8월 7일 접수)

Effect of gas composition on the characteristics of a-C:F thin films for use as low dielectric constant ILD

Jeongwon Park, Sung-Hoon Yang, Seoghyeong Lee, Seil Sohn,
Kyunghui Oh* and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
*Reliability Technology Div., National Institute of Technology and Quality, Kwacheon 427-010, Korea
(Received August 7, 1998)

요약 - 초고집적 회로의 미세화에 따라 다층배선에서 기생저항(parasitic resistance)과 정전용량의 증가는 RC 시정수(time constant)의 증가로 인하여 소자의 동작속도를 제한하고 있다. 이로 인하여 발생하는 배선지연의 문제를 해결하기 위하여 매우 낮은 유전상수를 갖는 층간 절연물질이 필요하다. 이러한 저유전상수 층간절연물질로서 현재 유기계 물질중의 하나인 a-C:F이 주목받고 있는 물질이다. 본 연구에서는 ECRCVD를 이용하여 a-C:F 박막과 Si기판사이의 밀착력을 향상시키기 위하여 a-C:H 박막을 500Å 증착한 후 a-C:F을 증착전력 500 W에서 원료가스의 유량비($C_2F_6/(C_2F_6+CH_4)$)를 0~1.0까지 변화시키면서 상온에서 증착하였다. a-C:F 박막의 특성은 SEM, FT-IR, XPS, C-V meter와 AFM등을 이용하여 두께, 결합상태, 유전상수, 표면형상 및 표면 거칠기를 관찰하였다. a-C:F 박막에서 불소함량은 가스 유량비가 1.0일 경우에는 최대 약 31 at.%정도 검출되었으며, 가스 유량비가 증가됨에 따라 증가하였다. 또한 유전상수는 a-C:H의 유전상수 $\epsilon=3.8$ 에서 $\epsilon=2.35$ 까지 감소하였다. 이는 영구 쌍극자 모멘트가 1.5인 C-H 결합은 감소하고 영구 쌍극자 모멘트가 0.6, 0.5인 CF, CF₂ 결합이 증가하였기 때문이다. 하지만 400°C에서 질소분위기로 1시간 동안 furnace 열처리 후에 가스유량비가 1.0인 a-C:F 박막에서 불소의 함량이 감소하여 C-F 결합이 줄어들었다. 이로 인하여 유전상수가 열처리전의 2.7에서 열처리후 3.2까지 상승하였다.

Abstract - As device dimensions approach submicrometer size in ULSI, the demand for interlayer dielectric materials with very low dielectric constant is increased to solve problems of RC delay caused by increase in parasitic resistance and capacitance in multilevel interconnections. Fluorinated amorphous carbon is one of the promising materials in ULSI for the interlayer dielectric films with low dielectric constant. However, poor thermal stability and adhesion with Si substrates have inhibited its use. Recently, amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) film as a buffer layer between the Si substrate and a-C:F has been introduced because it improves the adhesion with Si substrate. In this study, therefore, a-C:F/a-C:H films were deposited on p-type Si(100) by ECRCVD from C₂F₆, CH₄ and H₂ gas source and investigated the effect of forward power and composition on the thickness, chemical bonding state, dielectric constant, surface morphology and roughness of a-C:F films as an interlayer dielectric for ULSI. SEM, FT-IR, XPS, C-V meter and AFM were used for determination of each properties. The dielectric constant in the a-C:F/a-C:H films were found to decrease with increasing fluorine content. However, the dielectric constant increased after furnace annealing in N₂ atmosphere at 400°C for 1hour due to decreasing of fluorine concentration.

1. 서 론

최근의 반도체 산업에서 초고집적화로 인하여 다층 금속배선에서 배선지연 (RC delay)이 소자의 동작속도를 제한하므로 낮은 전기저항을 가진 금속배선과 저유전상수 층간절연물질이 필요하게 되었다[1]. 이러한 층간절연물질로서 무기계 물질인 SiOF 박막이 각광을 받고 있다[2]. 하지만 1Giga급세대 이후에서는 소자의 동작속도를 개선하기 위하여 비유전상수가 2.5 이하인 새로운 유기계 물질의 도입이 유일한 해결책으로 제시되고 있다[3].

이러한 유기계 층간 절연막을 형성하는 방법에는 크게 spin-coating 방법과 화학 기상 증착의 두가지 방법이 있다. 하지만 spin-on 방법에 의하여 형성되는 저유전상수 층간절연막은 습식공정이므로 중합시의 수분발생과 용재의 영향 및 대면적에서의 균일성 한계(uniformity limit) 등의 단점을 가지고 있다[4]. 이러한 spin-on 방법에서의 문제점들은 건식공정인 화학 기상 증착 방법 (chemical vapor deposition; CVD)을 사용함으로써 극복할 수 있다. CVD 방법은 건식공정이므로 수분의 발생과 용재의 영향이 없으며 대면적에서 균일성이 뛰어나고 gap fill 특성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 또한 조성을 변화시켜 다층구조를 형성하는 것도 원료가스의 교체만으로 용이하게 할 수 있다.

CVD로 증착 가능한 유기물 중 a-C:F 박막은 PTFE (polytetrafluoroethylene)가 갖는 C-F 결합으로 인하여 낮은 유전상수를 가지고, polyimide와 같은 cross-linking 구조를 가짐으로써 고내열성을 가지는 재료로 최근 들어 많은 주목을 받고 있다[5-7]. 그러나 a-C:F 막이 이와 같은 장점을 가지고 있지만 실제 공정에 도입하기 위하여서는 해결하여야 할 몇 가지 문제점들이 있다. 실제 공정에 층간절연막으로 a-C:F 막을 응용하려면 증착 후에 레지스트공정, 식각공정, CMP에 의한 평탄화공정, 플러그공정 등이 이루어져야 하는데, 이 때 a-C:F 막의 산소 플라즈마에 대한 낮은 내성과 막자체의 낮은 기계적 강도가 문제가 된다. 이와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 a-C:F 막의 후속공정시의 안정성을 향상시키기 위한 연구가 필요하다. 후속공정시의 안정성을 향상시키기 위한 방법으로 a-C:F 막 위에 SiO₂ 막을 증착시켜 capping layer로 사용하는 것에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있지만, capping layer를 사용할 경우 a-C:F 막이 SiO₂ 막과의 밀착력이 나쁘다는 점 또한 해결하여야

할 문제점으로 등장하고 있다. 그래서 밀착력을 향상시키기 위하여 a-C:H 박막을 사용하는 방법에 대한 연구도 이루어지고 있다.

본 연구에서는 고밀도 플라즈마를 얻을 수 있는 ECRCVD (electron cyclotron resonance chemical vapor deposition)를 이용하여 원료가스의 유량비 (C₂F₆/(C₂F₆+CH₄))에 따른 a-C:F 박막의 불소함량, 결합상태, 표면거칠기와 유전상수의 변화를 관찰하였다. 또한 유기계 박막의 문제점인 후속공정에서의 열적 안정성을 조사하기 위하여 400°C에서 1시간동안 질소 분위기에서 열처리 한 후 결합구조의 변화와 유전특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 a-C:H 박막 및 a-C:F 박막 제조

본 실험에 사용된 기판은 비저항 22~38 Ω·cm인 boron doped p-type (100) Si 웨이퍼이다. 이를 RCA 세척하여 유기물 및 미세입자를 제거하고, DHF(10%)에 30초간 처리하여 자연산화막을 제거하였다. a-C:H 박막과 a-C:F 박막은 ECRCVD 방법으로 증착하였다. a-C:H 박막은 CH₄와 H₂ 가스를 각각 10 sccm으로 총 가스량은 20 sccm이고, 마이크로파 전력은 500 W로 고정하여 500 Å 정도의 두께로 상온에서 증착하였다. 또한 a-C:F 은 마이크로파 전력을 500 W, H₂ 가스를 10 sccm, 원료 가스 (C₂F₆, CH₄)의 총유량을 10 sccm으로 고정하고 가스유량비 (C₂F₆/(C₂F₆+CH₄))를 0~1.0까지 변화시키면서 2000 Å 정도의 두께로 상온에서 증착하였다. 원료가스는 반응챔버내로 가스분산링을 통해 균일하게 주입되고, 플라즈마 발생을 위한 H₂ 가스는 플라즈마 발생 챔버로 직접 주입하였다. 모든 가스유량은 MFC (mass flow controller)로 조절하였고, 초기 진공은 터보분자펌프를 이용하여 1×10⁻⁶ Torr까지 진공배기한 후 증착하였다.

2.2 특성분석

시편의 두께는 주사전자현미경(SEM : scanning electron microscopy)을 이용하여 측정하였으며, 박막의 결합상태 관찰을 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy)를 이용하여 측정하였다. 박막의 화학적 조성 및 결합에너지를 조사하기 위하여 X선 광전자 분광기(XPS : X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였다. 그리고 표면의 거칠기를 알아보기 위해서 Atomic Force

Microscope (AFM)장비를 사용하여 표면거칠기와 표면 형상을 관찰하였다. 박막의 유전상수는 증착된 박막위에 지름이 400 μm의 알루미늄 dot를 형성하여 MIS (metal insulator semiconductor) 구조로 제작하여 1MHz의 고정주파수를 가지는 HP4280A C-V meter를 이용하여 상온에서 측정하였다. 또한 유기계 박막의 중요한 문제점인 후속공정에서의 열적 안정성을 관찰하기 위하여 400°C에서 질소분위기로 1시간 동안 furnace 열처리를 행하였다.

3. 결과 및 고찰

상온에서 CH₄ 가스와 H₂ 가스의 유량비 (CH₄/H₂)를 1.0으로 고정된 a-C:H 박막의 증착전력에 따른 AFM 표면거칠기 변화를 Fig. 1에서 보여주고 있다. a-C:H 박막의 RMS 값은 증착전력이 300 W 일 때 3.59Å에서 증착전력이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 증착전력이 증가할수록 a-C:H 박막에 미치는 이온 충돌 효과가 커져서 치밀한 a-C:H 박막을 형성하기 때문이다. 약간의 표면거칠기를 가지고 있는 박막이 밀착력이 보다 우수하며[8], 치밀한 막일수록 우수한 열적 안정성을 가진다. 따라서 본 실험에서는 밀착력 향상을 위한 buffer layer로서 증착전력 500 W에서 3.51Å의 표면거칠기와 좋은 열적 안정성을 가지는 a-C:H 박막을 약 500Å 증착하였다.

Fig. 2는 증착전력 500 W에서 증착한 a-C:H 박막의 결합양상을 관찰한 FTIR spectrum을 보여주고 있다. Fig. 2(a)는 대략 2900 cm⁻¹ 부근의 크고 넓은 영역에서 보이는 C-H 신축진동 모드가 관찰되고, 이는 박막내에

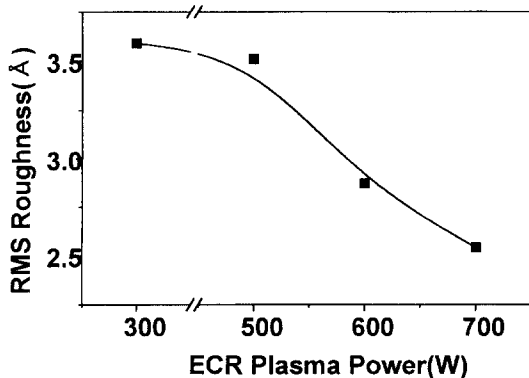


Fig. 1. RMS roughness of a-C:H films as a function of deposition power.

비교적 많은 양의 수소결합이 형성된 것으로 여겨진다. 또 다른 증거로서 1450 cm⁻¹ 부근에서도 C-H 결합을 관찰할 수 있다. 1160 cm⁻¹에서 sp³ C-C 진동을 강하게 보이고, 혼합된 sp²/sp³ C-C 진동과 carbonyl 그룹의 진동을 각각 1260 cm⁻¹과 1730 cm⁻¹에서 볼 수 있다. Fig. 2(b)는 C-H 신축영역에서 deconvolution을 보여주고 있다. 대략 3000 cm⁻¹ 영역에서 sp² C-H 결합을 보이지만, 주로 sp³ C-H 결합을 나타내고 있다. 따라서 a-C:H 박막은 치밀한 망상구조로 인하여 우수한 열적 안정성을 가질 것으로 여겨진다.

Fig. 3은 a-C:F 박막내에서 가스유량비 (C₂F₆/(C₂F₆+CH₄))의 변화에 따라 (a) 2700~3200 cm⁻¹ 사이의 C-H absorption peak 변화와 (b) 1000~1200 cm⁻¹ 사이의 C-F absorption peak 변화의 FT-IR spectra를 보여주고 있다. 가스 유량비가 0.5일 때는 C-H 결합은 형태는 유지하지만 C-H 결합이 파괴되는 양상을 보이기 시작하여 가스

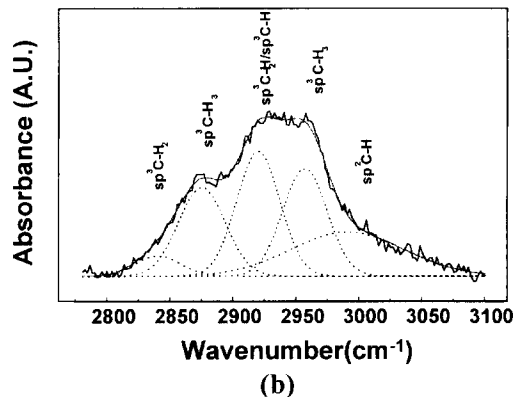
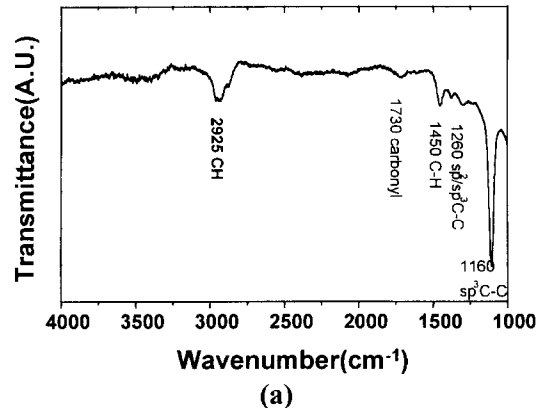


Fig. 2. (a) FTIR transmission spectrum of a-C:H film and (b) deconvolution of the C-H stretch vibrational absorption region of (a).

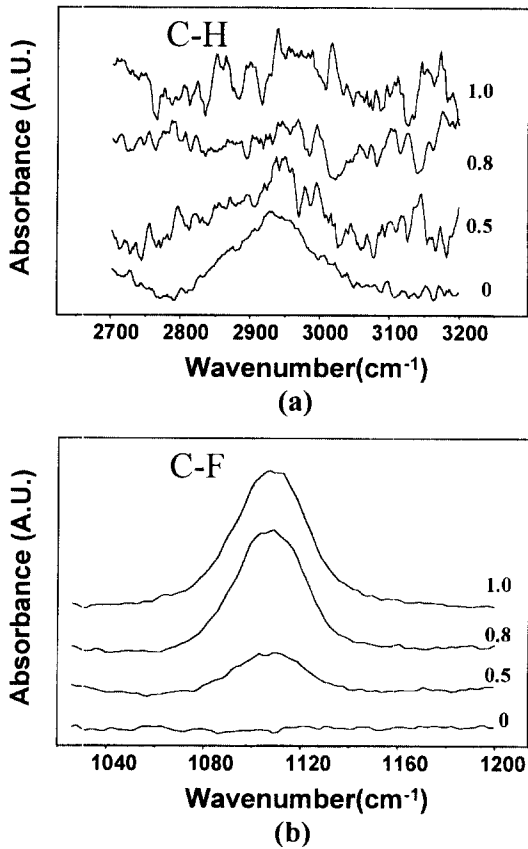


Fig. 3. (a) FTIR spectra of C-H absorption and (b) C-F absorption of a-C:F films as a function of the gas flow ratio.

유량비가 1.0일 때는 C-H의 결합은 거의 나타나지 않는다. 이는 전기음성도가 큰 불소의 함량이 증가하면서

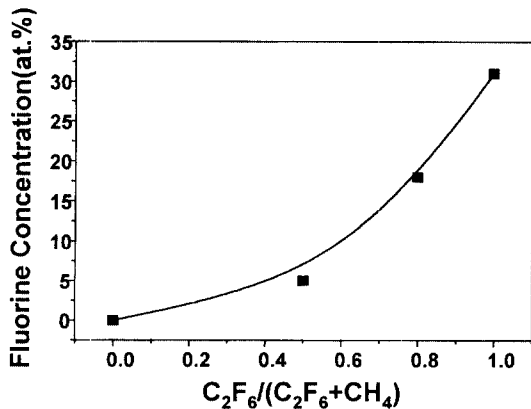


Fig. 4. Fluorine concentration of a-C:F films as a function of the gas flow ratio.

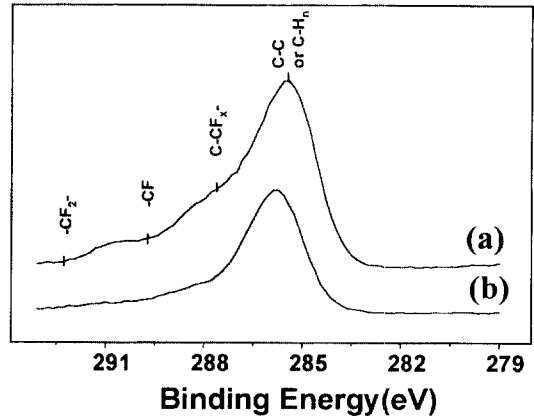


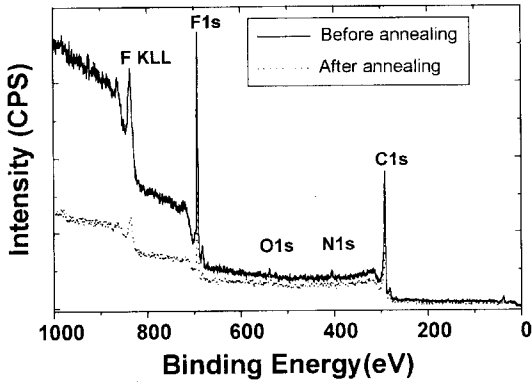
Fig. 5. XPS spectra of C1s of a-C:F films as a function of the gas flow ratio (a) $C_2F_6/(C_2F_6+CH_4)=1.0$ (b) $C_2F_6/(C_2F_6+CH_4)=0.5$.

a-C:F 박막내의 C-H 결합은 감소하고 C-F의 결합이 증가하였기 때문이다.

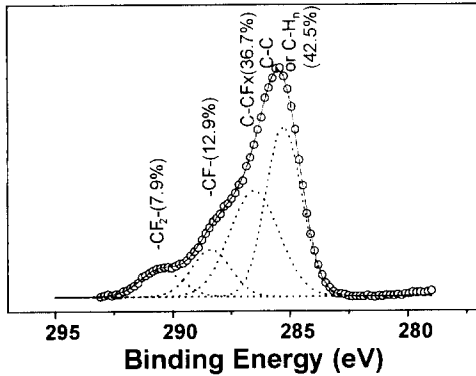
Fig. 4는 가스유량비의 변화에 따른 a-C:F 박막내의 불소의 원자구성비를 나타내고 있다. 가스유량비가 증가함에 따라 박막내의 불소함량이 가스유량비가 0.5일 때 5 at.%에서 가스유량비가 1.0일 때 최대 31 at.%까지 증가하였다. 이로 인하여 Fig. 3의 FT-IR spectra에서 관찰한 것처럼 박막의 C-F의 결합이 증가하는 내부구조의 변화를 가져온다.

Fig. 5에서는 XPS 분석을 통하여 C-F 결합의 상태를 관찰하기 위하여 a-C:F 박막의 C1s 영역의 변화를 비교하였다. Fig. 5(a)는 불소함량이 5 at.%인 가스 유량비가 0.5인 a-C:F 박막이고, Fig. 5(b)는 불소함량이 31 at.%인 가스유량비가 1.0인 a-C:F 박막이다. 주로 관찰되는 피크는 285 eV에서 C-C 또는 C-H, (hydrocarbon)이고, 287 eV는 C-CF_n, 289 eV, 292 eV와 294 eV는 각각 CF, CF₂ 그리고 CF₃이다. 가스유량비가 증가하면서 CF, CF₂, CF₃ 결합이 증가되었다. C-H 결합, CF 결합과 CF₂ 결합은 1.5, 0.6과 0.5의 영구 쌍극자 모멘트를 가진다[9-11]. 이러한 결과로 영구 쌍극자 모멘트가 큰 C-H 결합은 감소하고 영구 쌍극자 모멘트가 작은 C-F 결합은 증가하여 유전상수가 감소하게 된다.

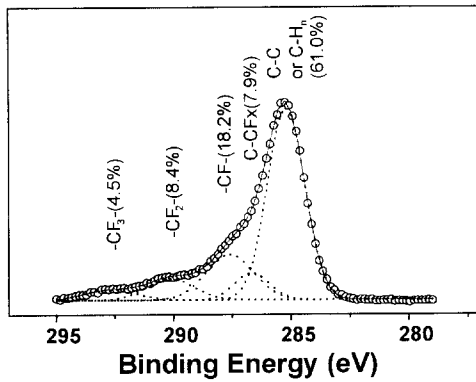
유기계 박막의 문제점인 후속공정에서의 열적 안정성을 연구하기 위하여 400°C에서 1시간동안 질소 분위기에서 열처리를 행하였다. Fig. 6은 가스유량비가 1.0인 a-C:F 박막에서 열처리 전후의 넓은 영역의 XPS spectra와 C1s의 영역의 변화를 비교한 것이다. Fig. 6(a)



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. (a) Wide range XPS spectra, C1s of a-C:F films (b) before and (c) after annealing in N₂ atmosphere furnace for 1hour (C₂F₆/(C₂F₆+CH₄)=1.0).

는 넓은 영역의 XPS spectra에서 열처리 후 불소의 함량이 감소함을 보여주고 있다. 또한 Fig. 6(b)에서 열처리 전 불소에 의해 C-C 또는 C-H_n 결합의 면적은 42.5%로 적고, 높은 에너지 영역에서 C-CF_n, CF, CF₂ 결합이 각

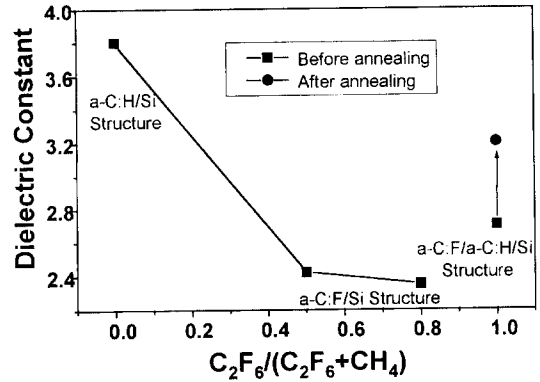


Fig. 7. Dielectric constant of a-C:F films as a function of the gas flow ratio.

각 36.7%, 12.9%와 7.9%를 나타내지만, Fig. 6(c)에서는 열처리를 한 후 C-CF 결합이 7.9%로 감소하며 C-C 또는 C-H_n 결합이 61%로 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 a-C:F 박막에서 불소의 함량이 열처리 전 31%에서 열처리 후 20%로 감소하여 C-F 결합이 줄어들기 때문이다. 이로 인하여 영구 쌍극자 모멘트가 큰 C-H 결합은 증가하고 영구 쌍극자 모멘트가 작은 CF 결합은 감소하여 유전상수가 상승하는 효과를 초래하였다.

Fig. 7는 가스유량비에 따른 유전상수의 변화와 가스 유량비가 1.0일 때 열처리후의 유전상수 변화를 보여주고 있다. 불소가 첨가되지 않은 a-C:H 박막의 유전상수는 3.8이고 가스유량비가 0.8일 때 불소의 함량이 13%인 a-C:F 박막의 유전상수는 2.35까지 감소하였다. 불소의 함량이 31%정도인 a-C:F 박막의 유전상수가 2.7로 높은 이유는 기판과의 밀착력 향상을 위하여 a-C:H 박막을 500Å정도 증착하였기 때문이다. 유기계 박막의 중요한 문제점인 열적 안정성의 관점에서 보면 400°C에서 질소분위기로 1시간 동안 furnace 열처리 후 가스유량비가 1.0인 a-C:F 박막의 유전상수가 3.2로 상승하는 문제점이 존재하며, 이에 개선책에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

불소의 함량이 증가하면 a-C:F 박막내의 C-H 결합은 감소하고 C-F의 결합이 증가함을 알 수 있다. 이는 전기 음성도가 큰 불소가 C-F 결합을 형성하면서 C-H 결합은 감소시켰다. 또한 영구 쌍극자 모멘트가 1.5인 C-H 결합은 감소하고 영구 쌍극자 모멘트가 0.6, 0.5인 CF,

CF₂ 결합이 증가하여 유전상수가 초기 3.8에서 2.35까지 감소하였다. 열처리 전 불소에 의해 C-C 또는 C-H_n 결합의 면적은 42.5%로 적고, 높은 에너지 영역에서 C-CF_n, CF, CF₂ 결합이 각각 36.7%, 12.9%와 7.9%를 나타내지만, 열처리를 한 후 C-CF 결합이 7.9%로 감소하며 C-C 또는 C-H_n 결합이 61%로 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 a-C:F 박막에서 불소의 함량이 열처리전 31 at.%에서 열처리후 20 at.%로 감소하여 C-F 결합이 줄어들었기 때문이다. 이로 인하여 영구 쌍극자 모멘트가 큰 C-H 결합은 증가하고 영구 쌍극자 모멘트가 작은 CF 결합은 감소하여 유전상수가 열처리전의 2.7에서 열처리후 3.2까지 상승하였다. 따라서 유기계 박막의 열적 안정성의 관점에서 보면 a-C:F 박막은 열처리 후 유전상수가 상승하는 문제점이 존재하며, 개선책에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. S. P. Murarka, Mater. Sci. Eng. **R19**, 87 (1997).
2. S. Lee and J.-W. Park, *J. Appl. Phys.* **80**(9), 5260 (1996).
3. H. Kudo, R. Shinohara, and M. Yamada, *MRS Symp. Proc.* **381**, 105 (1995).
4. J. Leu, T.-M. Lu and P. S. Ho, *MRS 1996 Fall Meeting Tutorials: "Low Dielectric Constant Materials for Deep Submicron Interconnections Applications"*.
5. K. Endo and T. Tatsumi, *Appl. Phys. Lett.* **68**(20), 2864 (1996).
6. Y. Matsubara, K. Endo, T. Tatsumi and T. Horiuchi, *MRS Symp. Proc.* **476**, 19 (1997).
7. K. Endo, *MRS Bulletin* **22**, 55 (1997)
8. M. Ohring; "The Materials Science of Thin Films", (Academic Press, London, 1992) p. 442.
9. D. T. Clark and D. Shuttleworth, *J. Poly. Sci.* **17**, 1317 (1979)
10. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 77th Ed., (CRC press, Boca Raton, 1996) pp. 9-6.
11. V. Palshin, E. I. Meletis, S. Ves, S. Logothetidis, *Thin Solid Films* **270**, 165 (1995).