

## FTES/O<sub>2</sub>-PECVD 방법에 의한 SiOF 박막형성

김덕수 · 이지혁 · 이광만\* · 강동식\*\* · 최치규\*\*

제주대학교 화학과

\* 전자공학과

\*\* 물리학과

## Formation of SiOF Thin Films by FTES/O<sub>2</sub>-PECVD Method

Duk-Soo Kim, Ji-Hyeog Lee, Kwang Man Lee\*, Dong Shik Kang\*\*, and Chi Kyu Choi\*\*

Department of Chemistry,

\* Department of Electronic Engineering,

\*\* Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756

(1999년 5월 3일 받음, 1999년 6월 26일 최종수정본 받음)

**초록** FTES/O<sub>2</sub>-PECVD 방법에 의하여 증착된 SiOF 박막의 특성을 FT-IR, XPS, 그리고 ellipsometry로 분석하였다. 유전상수, breakdown field와 누설전류 밀도는 MIS(Au/SiOF/p-Si) 구조로 형성하여 C-V와 I-V 특성곡선으로부터 측정하였다. SiOF 박막의 step-coverage는 SEM 단면사진으로 조사하였다. FTES와 O<sub>2</sub>의 유량을 각각 300 sccm으로 반응로에 주입하였을 때 양질의 SiOF 박막이 형성되었다. 형성된 박막의 유전상수는 3.1로서 다른 산화막보다 더 낮은 값으로 나타났다. breakdown field와 누설전류밀도는 약 10 MV/cm와  $8 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>로 측정되었다. 0.3 μm 금속 패턴에 2500 Å의 두께로 증착된 SiOF 박막은 전극간에 void가 없이 우수한 덤핑을 보였다.

**Abstract** Characteristics of SiOF films deposited by a FTES/O<sub>2</sub>-plasma enhanced chemical vapor deposition method have been investigated using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and ellipsometry. Electrical properties such as dielectric constant, dielectric breakdown and leakage current density are investigated using C-V and I-V measurements with MIS(Au/SiOF/p-Si) capacitor structure. Stepcoverage of the films have been also characterized using scanning electron microscopy and ellipsometry. A high quality SiOF film was formed on that the flow rates of FTES and O<sub>2</sub> were 300 sccm, respectively. The dielectric constant of the deposited SiOF film was about 3.1. This value is lower than that of the oxide films obtained using other method. The dielectric breakdown field and leakage current are more than 10 MV/cm and about  $8 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>, respectively. The deposited SiOF film with thickness as 2500 Å on the 0.3 μm metal pattern shows a high step-coverage without a void.

### 1. 서 론

ULSI 소자의 미세화, 고집적화 및 고속화 요구에 의하여 다층 배선 기술이 신기술로 요구되고 있으며, 다층 배선 기술 중에서도 층간 절연막의 재료와 그 형성 기술이 소자의 특성을 향상 시켜 주는 중요한 요소로 자리되고 있다.<sup>1)</sup> 현재 사용되어지고 있는 SiO<sub>2</sub> 막을 0.18 μm급 이상의 소자에서 층간 절연막으로 사용할 경우 배선간의 기생 정전용량이 생겨  $RC = (\rho_m \epsilon_{\infty} (L^2/d_m))$  시정수가 증가되어 상호간섭에 의하여 잡음 등이 일어나 소자의 고속화에 장애 요인이 된다.<sup>2)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 유전상수 ( $\epsilon_r < 3.0$ ) 가 낮은 SiOF, fluoropolymer, 비정질 C-F, 다공성 실리카 등의 ILD (interlevel dielectric) 물질을 적용하려는 연구가 이루어지고 있다.<sup>3~7)</sup> 이러한 ILD 물질 중에서 SiOF 박막은 기존 소자공정에 적용되고 있는 SiO<sub>2</sub>의 glassy한 특성을 그대로 가지면서 저유전율의 특성을 갖고 있다.

SiOF 박막은 O의 원자 보다 높은 전기음성도 (4.2) 와 낮은 분극률 (0.557) 을 갖는 F 원자가 SiO<sub>2</sub>에 첨가된 물질로서 높은 분극성을 갖는 Si-OH 결합을 감소 시켜주고, 분극률을 낮추어 저유전율을 가진다.

SiOF 박막은 SiF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>O+CF<sub>4</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>, FSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O 등의 원재료를 ECRCVD (electron cyclotron resonance chemical vapor deposition), helicon plasma CVD, PECVD (plasma enhanced CVD), APCVD (atmospheric pressure CVD) 등의 방법으로 형성되며, 비유전율은 원재료와 증착방법에 따라 약 3.0~3.7로 나타남이 보고되었다.<sup>7~12)</sup> 특히 FTES (FSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) 는 TEOS (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) 에 F 원소가 결합된 precursor로서 SiOF 박막형성 시 Si-F 결합을 직접 제공하게 되므로 NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 등의 F 원소 precursor를 사용하지 않아도 되며, F의 농도가 일정한 상태로 형성되고, TEOS의 특성을 그대로 가지고 있기 때문에 형성온도의 저온화와 평탄화가 우수하다. 최근 Homma

등<sup>9</sup>은 FTES+H<sub>2</sub>O를 APCVD 방법으로 상온에서 반응시켜 1μm 금속패턴에 비유전율이 약 3.7인 F<sub>x</sub>SiO<sub>y</sub> 박막의 평탄화를 보고하였다. 또한 FTES+O<sub>2</sub> 혼합가스를 고밀도 플라즈마 CVD 방법으로 형성할 경우에는 precursor가 충분히 해리되어 비유전율이 2.8인 양질의 SiOF 박막의 형성이 보고되고 있다.<sup>8</sup> 그러나 helicon 플라즈마 CVD 또는 ICPCVD(inductively coupled plasma CVD) 방법으로 증착하는 경우에는 고밀도 플라즈마가 형성이 되나 플라즈마원에 의하여 기판 전체에 균일한 플라즈마 형성이 어렵기 때문에 플라즈마원 개발에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>13,14</sup> 일반적으로 PECVD 방법으로 박막을 형성하는 경우에는 기판 전체에 균일한 플라즈마가 형성되므로 반도체 공정에 많이 적용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 SiOF 박막을 형성온도의 저온화, 평탄화, 저유전율화 하기 위하여 기판의 온도를 300°C로 유지하면서 FTES+O<sub>2</sub> 혼합가스를 PECVD 방법으로 0.3 μm로 패턴된 5인치 full wafer에 SiOF 박막을 증착하여 박막의 결합모드, 조성비, 단차비 및 전기적 특성분석으로부터 ILD 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 및 방법

본 실험에서 사용한 PECVD 장치에서 플라즈마 형성에 따른 RF 전원의 주파수와 전력밀도는 각각 13.56 MHz와 2 W/cm<sup>2</sup>로 하였고, 반응로에 주입되는 precursor가 균일한 플라즈마를 형성하기 위하여 shower head는 2 stage의 구조를 사용하였다. 여기서 기판표면에 형성되는 플라즈마의 밀도는 shower head와 기판과의 간격이 16mm 일 때 가장 균일하였다. 먼저 PECVD 반응로에서 SiOF 박막을 형성하기 전에 기판의 전처리는 비저항이 5~10 Ωcm 인 p-형 Si(100)의 5인치 웨이퍼를 초고진공 채임박에 장착한 다음 텅스텐 할로겐 램프로 약 800°C에서 20분간 가열하여 깨끗한 Si(100)-2×1 표면 구조를 만들어 사용하였다. 이 구조는 RHEED 회절 상으로 확인하였다. 이와 같이 준비된 Si(100)-2×1 기판을 magnet transporter로 반응로에 이동시켜 시료 지지대에 장착시켰다. SiOF 박막 증착은 기판온도를 300°C로 유지하면서 약 50°C의 온도로 유지된 FTES precursor를 Ar 가스에 의하여 bubbling 시켜 300 sccm으로 반응로에 주입하였고, O<sub>2</sub> 가스는 100 sccm에서 500 sccm으로 주입하여 2분간 증착하였다. 여기서 증착 중 반응로의 진공도는 약 1 Torr가 유지되도록 throttle valve로 자동제어 하였고, FTES와 O<sub>2</sub> 가스가 반응로에 주입되는 동안 반응로와 가스 유입관은 bubbler 온도와 동일한 온도가 유지되도록 하였다. F 원소의 변화에 따른 SiOF 박막의 특성을 조사하기 위하여 실온에서 형성된 박막을 100°C에서 500°C로 in-situ 열처리하였다.

형성된 SiOF 박막의 bonding mode, 깊이에 따른 원소의 조성비와 궤도전자의 결합에너지에는 FT-IR(Fourier transform infrared, Bomen DA8, MS ET-IR)과 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, VG ESCALAB, 220-IXL)로 분석하였고, 두께 및 굴절률은 ellipsometry

(Gaertner, L116D)로 측정하였다. FT-IR 분석의 측정범위는 Si-O와 Si-F의 bonding mode가 분석될 수 있는 700 cm<sup>-1</sup>에서 2100 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정하였고, 분해능은 2 cm<sup>-1</sup>로 하였다. XPS 분석에서 survey scan스펙트럼과 원소별 narrow scan 스펙트럼은 각각 pass energy를 100eV와 20eV인 조건에서 수행하였다. 깊이에 따른 조성비 분석은 Ar 이온 스퍼터링(10Å/min)법으로 시편 표면을 제거해 나가면서 분석하였고, 원소 분석의 경우는 survey 스펙트럼을 이용하여 전 에너지 영역을 저 분해능으로 scan하여 얻었다. 박막의 유전상수, 누설전류, breakdown voltage 등의 전기적 특성은 C-V(Impedance/gain phase analyzer, HP4194)와 I-V(pA meter, HP4140B) 측정으로 부터 조사하였다. 전기적 특성조사는 SiOF박막을 MIS(Au/SiOF/p-Si) 구조로 형성하여 측정하였다. 여기서 전극은 Au로 증착하였고, 전극의 단면적은 2.5 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>로 하였으며, 상부전극에는 Pt 탐침을 이용하여 오음성 접촉시켰다. C-V 특성조사에서 정전용량과 유전손실은 -20V에서 +20V 범위내의 인가전압과 ramp rate가 2V/s, 20mV의 1MHz 소신호를 사용하여 측정하였다. I-V 특성조사에서 인가된 전압은 100V까지 하였다. SiOF 박막의 step-coverage는 0.3μm 와 0.35μm로 패턴된 기판에 증착된 박막의 두께에 대하여 SEM(Jeol JSM-6330F)의 단면분석으로 부터 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 반응로에 주입되는 FTES의 유량을 300 sccm으로 고정하고, O<sub>2</sub>의 유량을 100 sccm에서 500 sccm으로 변화시키면서 형성된 SiOF 박막의 FT-IR 스펙트럼이다. 이때 기판의 온도는 300°C로 유지되었다. 950 cm<sup>-1</sup> 영역에서 Si-OH에 대한 피크는 관측되지 않았으나 3400 cm<sup>-1</sup> ~ 3700 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난 Si-OH와 OH의 피크는 유량비에 관계없이 미약한 강도를 가지면서 비슷하게 나타났다. 일반적으로 FTES를 가수분해 및 중합반응에 의하여 SiOF 박막을 형성할 경우 Si-OH(950 cm<sup>-1</sup>)에 대한 스펙트럼이 관측되나 플라즈마 화학증착법에 의하여 박막을 형성하는 경우에는 FTES precursor가 모두 해리되어 OH radical이 형성되지 않기 때문에 Si-OH에 대한 bonding mode가 나타나지 않는 것으로 보고되고 있다.<sup>7~9</sup> 따라서 그림 1의 결과에서 3400 cm<sup>-1</sup> ~ 3700 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난 Si-OH에 대한 피크는 시료가 공기 중에 노출되었을 때 흡착된 수분에 의한 것으로 생각된다.

Si-O의 asymmetric stretching mode와 Si-F의 stretching mode의 피크 위치는 O<sub>2</sub>의 유입 량이 100 sccm 일 때 1092.9 cm<sup>-1</sup>와 923.2 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타났으나 O<sub>2</sub>의 유입 량이 증가하여 300 sccm인 경우에는 약 1087.4 cm<sup>-1</sup>와 916.3 cm<sup>-1</sup> 영역에서 스펙트럼이 관측되었고, 400 sccm과 500 sccm인 경우에는 300 sccm인 경우와 비슷한 위치인 약 1084.9 cm<sup>-1</sup>와 915.1 cm<sup>-1</sup> 영역으로 각각 이동되었다. 그러나 Si-O의 symmetric stretching mode의 피크 위치는 O<sub>2</sub>의 유입 량이 100 sccm 일

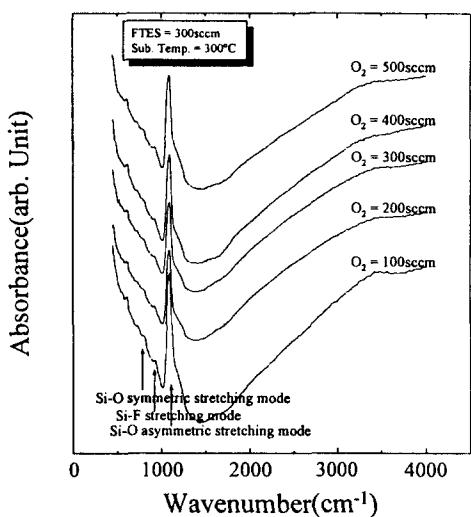


Fig. 1. The FTIR spectra of the deposited SiOF films as a function of O<sub>2</sub> gas flow rates at 300°C of the substrate temperature which the flow rate of FTES precursor is 300sccm.

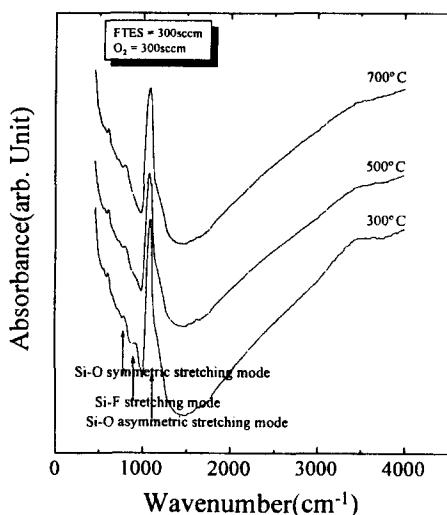


Fig. 2. The FTIR spectra of the SiOF films as a function of annealing temperature from 300°C to 700°C in high vacuum condition for the samples deposited on Si(100) substrate at 300°C with FTES and O<sub>2</sub> precursors flow rate 300sccm, respectively.

때 786.2 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타났으나 O<sub>2</sub>의 유입량이 300 sccm인 경우에는 약 795.7 cm<sup>-1</sup> 영역에서 스펙트럼이 관측되었고, 400 sccm과 500 sccm인 경우에는 300 sccm인 경우와 비슷한 위치에서 스펙트럼이 나타났다. 이와 같이 O<sub>2</sub> 가스의 유입량에 따라 Si-O와 Si-F의 mode가 나타난 스펙트럼의 위치가 변하는 것은 “bond termination” 효과에 의한 것으로 생각된다.<sup>15)</sup> 왜냐하면 SiOF 박막을 형성할 때 F 원자가 깨어진 Si-O-Si 결합에서 Si 원자에 결합되어 F-Si-O의 상태를 이루고 표면원자 층에서는 Si-F로 되므로 Si-F로 결합된 팔은 대체적으로 자유롭고 이웃 원자들과 상호작용을 하지 않는다. 따라서 잔류된 Si-O의 결합은 평형된 결합 각으로 놓이고 분산이 적어지

면서 박막이 결정화 상태가 된다. 이러한 결합은 박막의 stress를 줄여 주고, 또한 모드의 FWHM(full width half maximum)을 감소시키며 피크의 위치를 증가시켜 준다. 일반적으로 열산화에 의하여 형성된 SiO<sub>2</sub> 박막의 Si-O asymmetric stretching mode의 피크는 1040 cm<sup>-1</sup>에서 1060 cm<sup>-1</sup> 영역에서 흡수 스펙트럼이 나타난다.<sup>9)</sup> 따라서 열산화에 의하여 형성된 SiO<sub>2</sub> 박막 보다 본 연구에서 형성된 SiOF 박막의 asymmetric stretching mode 피크는 높은 wavenumber 영역에서 나타났다.

그림 2는 FTES와 O<sub>2</sub>의 유량을 각각 300sccm으로 하여 형성된 SiOF 박막을 300°C, 500°C와 700°C로 30분간 열처리한 시료에 대하여 FT-IR 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 300°C와 500°C로 열처리한 시료에서는 Si-O의 asymmetric stretching mode의 피크가 1085.8 cm<sup>-1</sup>에서 나타났으나 700°C로 열처리한 시료에서는 약 1083.4 cm<sup>-1</sup>에서 관측되었다. 그러나 Si-O symmetric stretching mode의 피크 위치는 열처리 온도가 증가함에 따라 약간 증가되어 700°C로 열처리한 시료의 경우는 786.9 cm<sup>-1</sup> 영역에서 나타났다. Si-F stretching mode는 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 강도는 감소되었다. 이것은 Si-F stretching mode의 피크 세기는 SiOF 박막에 함유되어 있는 F의 농도에 의존되기 때문에 Si-O stretching mode의 피크 위치가 낮은 파수 영역으로 이동되는 것과 Si-F stretching mode의 피크 세기가 감소한 것은 열처리 온도의 증가에 따라 F-Si-O로 결합되어 있는 상태에서 약하게 결합된 F-Si bond가 열에너지로 해제되면서 F 원자가 SiOF 박막 외부로 빠져 나가기 때문으로 생각된다.<sup>7,16)</sup>

그림 3은 반응로에 주입되는 FTES의 유량을 300 sccm으로 고정하고, O<sub>2</sub>의 유량변화에 따라 기판을 300°C로 유지하면서 형성된 SiOF 박막의 굴절률과 Si-O asymmetric stretching mode의 피크 위치 변화를 나타낸 것이다. 그림 1에서 나타난 것과 같이 Si-O asymmetric stretching mode의 피크 위치는 O<sub>2</sub>의 유량이 증가할수록 감소됨을 보여주고 있다. 이것은 O<sub>2</sub>의 유량이 증가함에 따라 SiOF 박막에 함유되어 있는 F 원소의 농도가 감소됨을 의미한다. O<sub>2</sub>의 유량이 100 sccm에서 300 sccm까지 굴절률은 1.20에서 1.24로 약간 증가하였으나 크게 변화는 없었다. 그러나 400 sccm과 500 sccm에서는 1.37과 1.46으로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 FTES와 O<sub>2</sub> precursor가 플라즈마 상태에서 해리된 후 기판표면에서 F, SiO<sub>x</sub>로 증착되면서 O의 농도가 증가함에 따라 F의 원소가 감소된 것에 기인된 것으로 생각된다.<sup>8)</sup>

그림 4는 FTES와 O<sub>2</sub>의 유량을 각각 300sccm으로 하여 형성된 SiOF박막을 10 Å/min의 Ar 이온 스퍼터링 율로 하여 Si, O 그리고 F 원소의 깊이에 따른 조성비를 나타낸 것이다. 시료를 약 200 Å 정도 스퍼터링한 후 약 800 Å의 두께까지는 거의 비슷한 농도비(O : Si : F = 70 : 25 : 5)로 나타났다. 표면에서 약 200 Å 까지는 C가 약 1.5% 정도가 있었으나 200 Å 스퍼터링한 후에는 C의 원소는 나

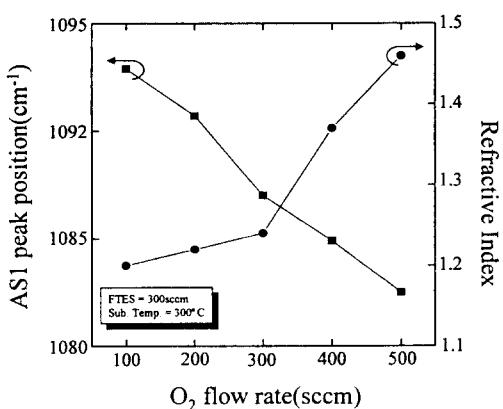


Fig. 3. The peak position of the Si-O-Si asymmetric stretching mode and refractive index of the deposited SiOF films as a function of O<sub>2</sub> flow rate, which FTES flow rate and substrate temperature are 300 sccm and 300°C, respectively.

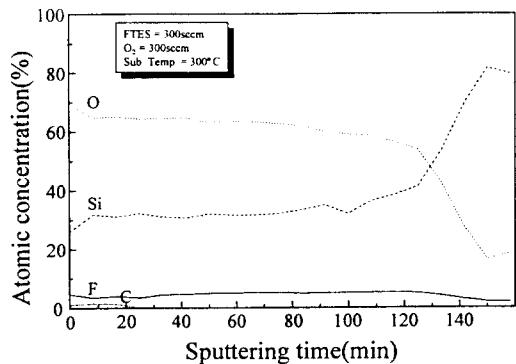


Fig. 4. XPS depth profile of the SiOF film deposited. FTES and O<sub>2</sub> flow rates, and substrate temperature were 300 sccm and 300°C, respectively.

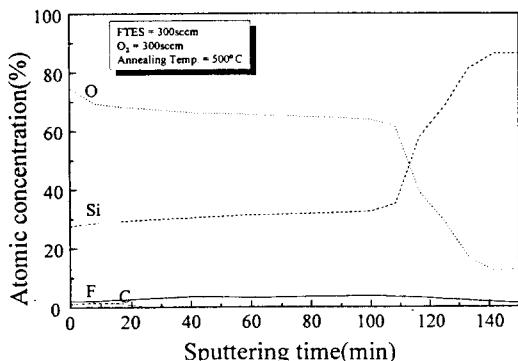


Fig. 5. An XPS depth profile of SiOF film deposited at the same condition of Fig. 4 and annealed at 500°C.

타나지 않았고 O, Si 그리고 F의 원소만 나타났다. 여기서 C는 시료가 공기 중에 노출되었을 때 시료의 표면에 흡착된 것으로 생각된다. 스퍼터링 시간을 증가함에 따라 이들 농도의 비는 거의 변화가 없었으며, F 원소의 농도는 깊이 전 영역에 약 5%으로 거의 일정하였다. 이것은 FTES/O<sub>2</sub> precursor가 플라즈마 상태에서 충분히 해리된 Si, O 그리

고 F radical들이 F-Si-O, Si-O와 Si-F의 상태로 결합되어 화학조성비가 F<sub>0.14</sub>SiO<sub>1.86</sub>로 박막이 형성되어 있음을 알 수 있다.<sup>5)</sup> O<sub>2</sub>의 유량이 100 sccm과 200 sccm의 시료에서 F 원소의 농도는 약 5%로 전 영역에 거의 비슷하였으나 400 sccm과 500 sccm으로 주입한 시료에서는 F 원소는 4.5%로 분석되었다. 이 결과로부터 F 원소의 농도는 O<sub>2</sub>의 유량에 의존됨을 알았다. 이 시료를 Ar 분위기에서 500 °C로 열처리한 시료에 대한 조성비는 그림 5와 같다. 그림 4와 같이 표면에서 약 200 Å 까지는 C가 약 1.5% 정도가 있었으나 200 Å 스퍼터링한 후에는 C의 원소는 나타나지 않았고 O, Si 그리고 F의 원소만 나타났다. 약 200 Å 정도 스퍼터링한 후의 농도비가 O : Si : F = 69.2 : 26.2 : 4.6으로 나타났으나 깊이에 따라 점차 O와 Si 원소의 농도는 변화되었다. 이 시료에서 약 1000 Å 두께까지 평균 화학조성비는 F<sub>0.12</sub>SiO<sub>1.88</sub>로 나타났다. 실온에서 증착된 시료와 비교하여 볼 때 F 원소는 열처리에 의하여 약 0.4%가 박막외부로 빠져나갔음을 알 수 있다. 이 결과는 그림 2의 FTIR 결과와 일치함을 알 수 있다.

SiOF 박막을 ILD 물질로 사용하는 경우에 있어서 가장 중요한 특성은 저 유전상수를 가져야 한다. 또한 형성된 박막의 열처리에 따른 유전상수의 변화가 크게 없어야 한다. 따라서 SiOF 박막과 500°C로 열처리된 박막을 C-V와 I-V의 특성조사로 유전상수, 누설전류 및 breakdown voltage를 조사하였다. 그림 6은 FTES와 O<sub>2</sub>의 유량을 각각 300 sccm으로 주입하고 기판온도를 300°C로 유지하면서 형성된 SiOF 박막을 주파수는 1MHz, 인가전압은 -8V에서 3V까지 걸어주었을 때 측정된 C-V 특성곡선이다. 이 시료의 전극 단면적은  $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 이고, 박막의 두께는 약 1300 Å 이다. 측정된 정전용량의 최대 값은 약 52pF로서 유전상수는 3.05로 주어졌다. C-V 특성 측정 시 sweep up과 down process 동안 SiOF/Si 계면에서 전하가 축적된다. 따라서 계면영역에 존재하는 전하밀도의 분석은  $N_i = (C_a V_h) / (qA)$  식에 의하여 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압 폭으로 부터 계산하였다. 여기서 C<sub>a</sub>는 축적영역의 정전용량, V<sub>h</sub>는 sweep up과 down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압 폭, q는 단위

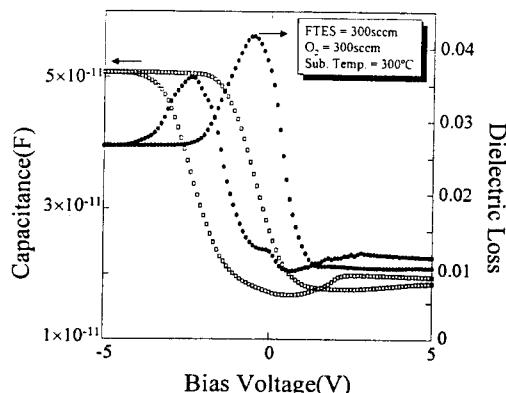


Fig. 6. C-V characteristics of SiOF film deposited at the same condition of Fig. 4.

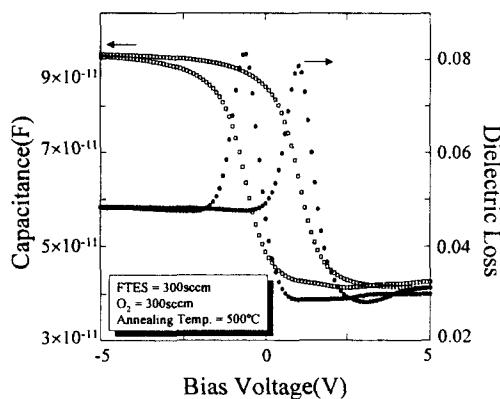


Fig. 7. C-V characteristics of SiOF film deposited at the same condition of Fig. 4 and annealed at 500°C.

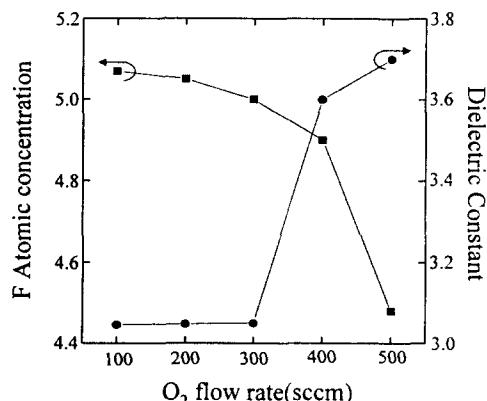


Fig. 8. The F atomic concentration and dielectric constant as a function of O<sub>2</sub> flow rate.

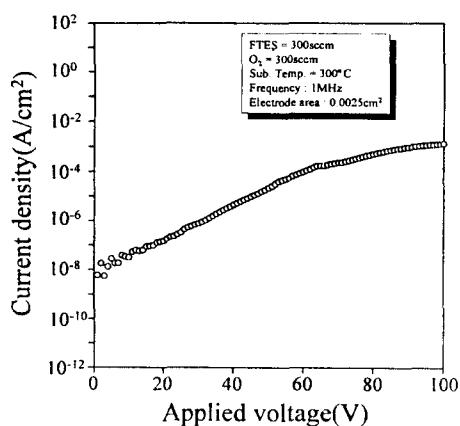


Fig. 9. I-V characteristics of SiOF film deposited at the same condition of Fig. 4.

전하량 그리고 A는 전극의 단면적이다. 이를 식으로 부터 계산된 전하밀도는  $2.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 로 주어졌다. 유전손실은 약 0.043으로 아주 작으나 inversion 영역에서 약간의 누설특성이 보였다. 그러나 500°C로 열처리한 시료에서는 박막의 두께가 약 1250 Å으로 측정되었고, 정전용량의 최대값은 약 91 pF로서 유전상수는 5.1로 계산되었으며, 전하밀

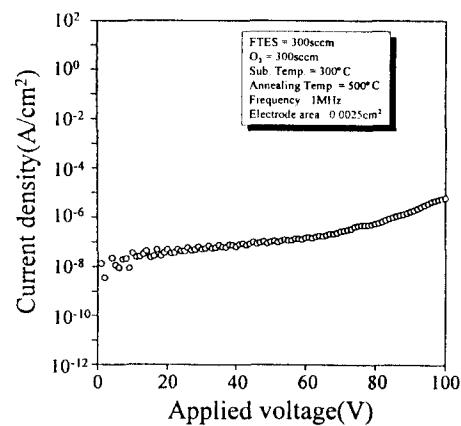


Fig. 10. I-V characteristics of SiOF film deposited at the same condition of Fig. 4 and annealed at 500°C.

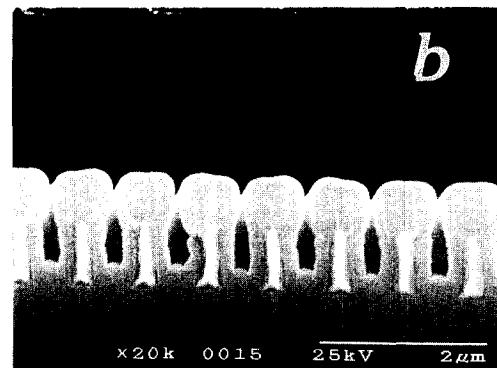
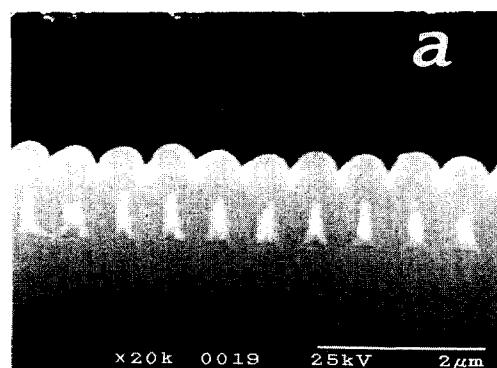


Fig. 11. SEM cross-section of SiOF films deposited on (a) 0.30  $\mu\text{m}$  pattern and (b) 0.35  $\mu\text{m}$  pattern.

도는  $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 로 주어졌고, 유전손실은 0.085로 나타났다(그림 7 참조). 실온에서 증착된 SiOF 박막보다 500 °C로 열처리한 시료의 유전상수가 높은 것은 열처리에 의해 SiOF 박막에 함유된 F 원소 농도의 감소에 기인된 것으로 생각된다.

그림 8은 O<sub>2</sub>유량에 따른 F 원소의 농도와 유전상수를 나타낸 것이다. 여기서 F 원소의 농도는 XPS로 SiOF 박막에 대한 깊이 조성분석에서 측정된 것이고, 유전상수는 C-V 특성곡선으로부터 계산된 값이다. O<sub>2</sub>의 유량이 300 sccm까지는 F 원소의 농도는 약 5%로 일정하였고, 유전

상수는 약 3.1로 거의 일정하였으며, 400 sccm 이상으로 증가할 경우에는 F 원소의 농도는 약 4.5%로 감소하였고, 유전상수는 3.6 이상으로 증가하였다. 이 결과로 부터 SiOF 박막의 유전상수는 F 원소의 농도에 의존함을 알 수 있다.

그림 9는 그림 7의 시료에 대한 I-V 특성곡선으로서 인가한 전압 100 V에서도 breakdown 현상은 없었고, 누설 전류 밀도는  $8 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되었다. 인가 전압을 100V까지 걸어주어도 breakdown 현상이 일어나지 않은 것으로 보아 breakdown field는 12MV/cm 이상인 것으로 생각된다. 이 시료를 500°C로 열처리한 경우에서도 누설전류와 breakdown field(그림 10 참조)는 그림 9와 동일하게 나타났다.

그림 11은 0.3μm과 0.35μm 패턴으로 설계된 시료에 FTES와 O<sub>2</sub>를 각각 300sccm으로 약 2500 Å의 두께로 증착된 SiOF 박막의 step-coverage를 나타낸 SEM 단면 사진이다. 그림 11의 (a)는 0.30μm의 패턴으로서 증착된 SiOF 박막은 전극간에 void가 없이 잘 덮혀있다. 그러나 0.35μm 패턴에서는(그림 11의 (b) 참조) 전극간에 SiOF 박막이 충분히 체워져 있지 않았다. 따라서 약 2500 Å의 두께로 증착된 SiOF 박막은 0.3μm 패턴에서는 우수한 step-coverage를 갖는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

차세대 0.18μm급 소자의 ILD 물질은 형성온도의 저온화, 평탄화 그리고 저유전율화가 되어야한다. 따라서 본 연구에서는 ILD 물질로 이용 가능한 SiOF 박막을 FTES와 O<sub>2</sub> precursor를 사용하여 PECVD 방법으로 증착하였다. 형성된 SiOF 박막의 특성은 다음과 같다.

1) 형성된 SiOF 박막의 Si-O asymmetric stretching mode와 Si-F stretching mode의 피이크 위치는 O<sub>2</sub>의 유량이 증가함에 따라 낮은 파수 영역으로 천이되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 Si-F stretching mode의 피이크 강도는 감소되었고, Si-O stretching mode의 피이크 위치는 낮은 파수 영역으로 천이되었다.

2) O<sub>2</sub> precursor의 유량을 100 sccm에서 300 sccm까지 주입하여 형성된 SiOF 박막의 굴절율은 1.20에서 1.24로 약간 증가하였으나 F 원소의 농도는 약 5%로 비슷하였고, 400 sccm 이상으로 주입하여 형성된 박막의 굴절율은 1.37 이상으로 증가하였고, F 원소의 농도는 약 4.5% 이하로 감소하였다. FTES와 O<sub>2</sub> precursor의 유량을 각각 300 sccm으로 주입하여 형성된 박막은 F<sub>0.14</sub>SiO<sub>1.86</sub>의 조성으로 되었으나 500°C로 열처리한 경우에는 F 원소가 약 0.5%가 감소된 F<sub>0.12</sub>SiO<sub>1.88</sub>의 조성으로 되었다.

3) 형성된 SiOF 박막의 유전상수는 주입된 O<sub>2</sub> 유량이 100 sccm에서 300 sccm까지는 약 3.1로 비슷하였으나 400 sccm 이상에서는 3.6 이상으로 증가됨을 보였다. 따라서 SiOF 박막의 유전상수는 F 원소의 농도에 의존됨을 알았다.

4) FTES와 O<sub>2</sub> precursor의 유량을 각각 300 sccm으로 주입하여 형성된 SiOF 박막의 경우에는  $8 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 가장 낮은 누설전류 밀도를 얻었으며, breakdown field는 12MV/cm 이상인 것으로 나타났다.

5) 0.3μm 패턴으로 설계된 시료에 FTES와 O<sub>2</sub>를 각각 300sccm으로 주입하여 약 2500 Å의 두께로 증착된 SiOF 박막은 전극간에 void 없이 우수한 덮임을 보였다.

이상의 결과에서 PECVD 방법으로 FTES와 O<sub>2</sub>를 각각 300sccm으로 증착했을 때 가장 우수한 저 유전상수를 갖는 SiOF 박막이 형성되는 것으로 조사되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1996년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비(과제번호 : ISRC 96-E-1030)의 지원을 받아 수행되었기에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Homma, Y. Kutsuzawa, K. Kuminune, and Y. Murao, Thin Solid Films, **235**, 80 (1993).
2. R.K. Laxman, Semiconductor International, **71** (1995).
3. N.H. Hendricks, Solid State Technol. **38**, 117 (1995).
4. A.K. Tasaka, U. Yoshiharu, and I. Minoru, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **34**, 193 (1996).
5. M. Hore, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 2490 (1995).
6. C.C. Cho, R.M. Wallace, and L.A. Files-Sesler, J. Electron Mater. **23**, 827 (1994).
7. J.H. Kim, S.H. Seo, S.M. Yun, H.Y. Chang, K.M. Lee, and C.K. Choi, Appl. Phys. Lett. **68**, 1507 (1996).
8. S.M.Y.H.Y. Chang, K.M. Lee, D.C. Kim, and C.K. Choi, J. Electrochem. Soc., **145**, 2576 (1998).
9. T. Homma, R. Yamaguchi, and Y. Murao, J. Electrochem. Soc., **140**, 687 (1993).
10. T. Usami, K. Shimokawa, and M. Yoshimaru, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 408 (1994).
11. S. Lim, Y. Shimogake, Y. Nakano, K. Tada, and H. Komiyama, Appl. Phys. Lett., **68**, 832 (1996).
12. C. Yeh, C. Chen, and G. Lin, Electrochim. Soc., **141**, 3177 (1993).
13. S. Gorbatkin and L. Berry, J. Vac. Soc. Technol., **10**, 3104 (1992).
14. K. Seaward, J. Turner, K. Nauka, and A. Nel, J. Vac. Soc. Technol., **13**, 118 (1995).
15. G. Lucovsky, M.J. Maniti, J.K. Srivastava, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 530 (1987).
16. D.S. Kim, Y.H. Lee, and N.H. Park, Appl. Phys. Lett., **69**, 2776 (1996).