

## CVD법에 의한 Low Dielectric Inorganic Materials 제조 및 특성



**최치규**  
(제주대 자연과학대학장)



**오경숙**  
(제주대 박사과정)

### 1. 머리말

ULSI(Ultra-Large Scale Intergrated) 소자의 미세화, 고집적화 및 고속화 요구에 대응하기 위하여 다층 배선 기술에 대한 신기술이 요구되고 있다. 다층 배선 기술 중에서도 층간 절연 막의 재료와 그 형성 기술이 소자의 특성을 향상시켜 주는 중요한 요소로 지적되고 있다. 현재 사용되고 있는 SiO<sub>2</sub> 박막은 평탄화 특성은 우수하지만 단차 피복성이 나빠지는 단점과 불순물 잔류와 큰 유전 상수로 인해서 고밀도, 고집적 고속 소자의 층간 절연박막으로 사용하는데 어려움이 있다. 그리고 배선 폭의 미세화에 따라 배선 간격에 절연 물질을 완전히 매설하는 것이 곤란한 실정이다. 0.18 $\mu$ m급 이하의 소자 개발에서, 층간 절연막(Inter-Metal Dielectric)으로 저유전율(Low-k) 물질을 사용하지 않으면 배선간의 기생 정전용량이 배선사이에 발생하게 된다. 이 기생 정전용량에 의하여 RC( $RC = \rho k \epsilon_0 (4L^2/P^2 + L^2/T^2)$ ) 시간 지연과 사용 전력량(CV<sup>2</sup>f)의 증가 그리고, 상호간섭에 의한 잡음(C<sub>i</sub>/C<sub>T</sub>) 등이 일어나 소자의 고속화에 장애 요인이 된다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 새로운 저 유전물질 개발과 고밀도 패턴상에서 균일한 평탄화 박막을 형성하는 공정이 요구되고 있으며, 이에 따른 여러 가지 유기 및 무기, 그리고 혼합형 무기-유기 저유전 물질들이 연구되고 있다.

최근 미국 Nanoglass의 xerogel이나 aerogel 및 IBM에서 발표한 nanoporous silica는 기공밀도를 조절함으로써 1.3~2.5범위의 매우 낮은 유전상수의 조절도 가능하기 때문에 매우 주목받고 있는 물질이다. nanoporous silica는 무기물로 이루어져 있기 때문에 열적 안정성이 매우 높고 공정 자체가 간단하다는 장점이 있다. 그러나 이 nanoporous silica는 CMP 공정에 필요한 기계적 강도(특히 toughness)의 부족, 열처리에 따른 특성의 열화, 그리고 etching 공정 시에 발생하는 여러 문제점이 단점으로 소자제작 공정에의 적용에 문제가 있는 것으로 알려져 있다.

이러한 물질의 개발은 90년대 초반에 IBM을 중심으로 비교적 활발히 연구된 분야로서 polyimide 등의 유기 고분자 계를 이용한 방법들(polyimide nanofoam)이 제안되기도 하였으나 긴 공정시간 등의 이유로 실용화 연구까지는 진행되지 못했다. 그러나 유전율이 1.3~2.5의 nanoporous한 물질은 기계적강도, CMP 적합성, 기타 여러 가지 문제를 안고 있기 때문에 개선되어 할 부분이 많으며 이를 해결하기 위한 연구가 미국, 일본을 중심으로 현재 활발하게 진행되고 있다.

SiO<sub>2</sub>를 중심으로 발전된 저유전 물질이 유전상수 등의 벽에 부딪치자 이때까지는 다른 분야에서 발전되기 시작한 유기물 저유전 물질에 대한 연구가 본격적으로 진행되었다. 예로서 polyimide, poly(arylene)ether, 그리고 PTFE(polytetra-

표 1. 반도체 Roadmap

|                             |            |         |         |         |         |         |         |       |
|-----------------------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Year of first shipment      | 1997       | 1999    | 2001    | 2003    | 2006    | 2009    | 2012    |       |
| Technology generations(nm)  | 250        | 180     | 150     | 130     | 100     | 70      | 50      |       |
| Generation                  | Production | 64Mb    | 256Mb   | 1Gb     | 1Gb     | 4Gb     | 16Gb    | 64Gb  |
|                             | Samples    | 256Mb   | 1Gb     | *       | 4Gb     | 16Gb    | 64Gb    | 256Gb |
| Max. # of wiring levels     | 6          | 6~7     | 7       | 7       | 7~8     | 8~9     | 9       |       |
| Max. substrate diameter(mm) | 200        | 300     | 300     | 300     | 300     | 450     | 450     |       |
| Min. power supply (V)       | 1.8~2.5    | 1.5~1.8 | 1.2~1.5 | 1.2~1.5 | 0.9~1.2 | 0.6~0.9 | 0.5~0.6 |       |
| Chip frequency(MHz)Logic    | 750        | 1520    | 1,500   | 2,100   | 3,500   | 6,000   | 10,000  |       |
| Dielectric Constant         | 3.0~4.1    | 2.5~3.0 | 2.0~2.5 | 1.5~2.0 | 1.5~2.0 | ≤1.5    | ≤1.5    |       |

표 2. 여러 가지 저유전 물질

| Materials                              | Spin-On                      | CVD                            |
|--|------------------------------|--------------------------------|
| <b>Organic Materials</b>               | Polyimide                    | Parylene-F                     |
|  | Polyimide-F                  | Parylene-N                     |
|  | Polyarylene ethers(PAE)      | Polynaphthalene-F              |
|  | Polyarylene thers-F          | Polynaphthalene-N              |
|  | Benzocyclobutene             | Teflon-AF                      |
|  | Benzocyclobutene-F           | Hydrocarbon-F                  |
| <b>Inorganic Materials</b>             | HSQ(Hydrogen silsesquioxane) | SiOF(FSQ)                      |
|  | Silica aerogel/xerogel       | a-F:C(amorphous fluoro-carbon) |
|  |                              |                                |
| <b>Hybrid Type(organic-inorganic):</b> |                              |                                |
| 1. MSQ(methyl silsesquioxane)          |                              |                                |
| 2. SiOC(Black Diamond™, Core™)         |                              |                                |

fluoroethylene) 등을 들 수 있다.

Polyimide는 내열특성(>550℃), 유전특성(2.6~3.5), 기계적 강도, 내화학약품성 등 일반적인 물질이 고분자 중에서도 최초로 우수한 반면 흡수율(1.5%)이 높다는 치명적인 단점을 가지고 있고, Allied Signal사에서 개발한 poly(arylene)ether(상표명: Flare)는 화학적으로 비교적 안정하며, 화학구조상으로 흡수율(0.4%)이 낮고 무기물에서 일반적으로 발생하기 쉬운 crack에 대한 내성이 높고 열적, 기계적 안정성이 우수하나 무기박막에 비해 CMP 특성이 나쁘고 fluorine content에 따른 접착성 문제들이 노출되었다.

이러한 문제에 따라 최근에 MSSQ(Methylsilsesquioxanes), FAC(Fluorinated Amorphous Carbon), SiOC 박막 등이 spin-on-coating 또는 CVD(Chemical Vapor Deposition) 방법이 연구되어지고 있다.<sup>(1)</sup> MSSQ(Methylsilsesquioxanes)와 SiOC(Balck Diamond™, Core™)는 박막화 과정에서 nano-size의 pore를 가진 nano-porous composite 또는 hybrid가 형성되고, 1.5이하의 저유전 상수, 낮은 수분 흡수율, 높은 열분해 저항성과 liner와 cap 물질에 대한 흡착성이 우수하고 열적 안정성이 우수한 것으로 나타나고 있다.<sup>(1)</sup>

한편, PTFE(Polytetrafluoroethylene) 구조로 형성된 박막은 낮은 유전상수와 열적 안정성은 우수하지만, 낮은 접착성과 기계적 특성이 좋지 않다. 그러나 Plasma-CVD 방법의 의하여 증착된 FAC 박막은 다른 형태의 PTFE 구조를 가지면서 전기적, 화학적, 열적 및 기계적 특성이 우수한 것으로 보고되어지고 있다. 이러한 층간 절연물질은 현재 spin-on과 같은 방법으로 공정에 적용되어지나, 그 막의 특성이 아주 우수하지 않다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 최근 고밀도 플라즈마 CVD 방법이 제시되고 있다. 고밀도 플라즈마 CVD 방법은 높은 증착률과 식각률 특성을 가지며, 저온에서 박막을 형성시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 플라즈마 상태에서 충분한 precursor의 해리로 우수한 cross-linked 박막 형성이 가능하다.

플라즈마는 최근 반도체공정, 플라즈마 디스플레이 패널 등 여러 분야에서 그 수요가 높아지고 있다. 플라즈마 화학기상 증착장치는 반도체 제조공정에 있어서 필수적인 장치로서 12인치 이상의 대면적을 갖는 고밀도 균질한 플라즈마 시스템 개발에 따라 helicon, ICP, TCP 등의 플라즈마원 개발에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

플라즈마 식각과 공정에 가장 중요하게 참여하는 입자는 이온이나 중성입자들이다. 이들 입자들이 반도체 기판에서 반응하여 원하는 물질을 증착하거나 식각하게 된다. 전자의 특성 연구는 과거 수십년간 많은 연구가 되어왔으나 저유전 물질의 경우 실제로 중요한 역할을 하게 되는 중성종 및 이온들에 대한 연구는 상대적으로 덜 연구되었고 이들의 특성을 연구하는 것이 최근의 관심사가 되고 있다.

왜냐하면 고밀도 플라즈마가 발생하면 고에너지 입자의 충돌에 의해 기체들이 해리된다. 이렇게 해리된 기체들을 활성종(radical)이라 부르고, 반응성이 좋기 때문에 양질의 박막을 증착할 수 있다.

본 글에서는 차세대 반도체 소자에 적용될 저유전 층간 절연막으로 최근 많은 연구가 되고 있는 Si-O-C(Black Diamond)와 FAC 박막의 물리적, 화학적 특성과 대면적·고밀

표 3. ULSI Interconnect를 위한 가능한 Low-k 물질

| Dielectric   | k       | Glass transition temp T <sub>g</sub> (°C) | RI                | Water absorption (%) | Stress (MPa) | Gap fill (μm) | Cure temp(°C) | Weight loss (%wt)at 450°C |
|--|---------|---|-------------------|----------------------|--------------|---------------|---------------|---------------------------|
| FSG(silicon oxyfluoride)                                 | 3.4~4.1 | >800                                      | 1.42              | <1.5                 | ~130         | <0.35         | no issue      | none                      |
| HSQ(hydrogensilsesquioxane)                              | 2.9     | >500                                      | 1.37              | <0.5                 | 70~80        | <0.10         | 350~450       | <3                        |
| Nanoporous silica  | 1.3~2.5 | >500                                      | 1.15              | TBD                  | 0            | <0.25         | 400           | none                      |
| Fluorinated polyimide                                    | 2.6~2.9 | >400                                      | ΔRI>0.15          | 1.5                  | 2            | <0.5          | 350           | <0.1                      |
| ply(arylene)ether  | 2.6~2.8 | 260~450                                   | 1.67              | <0.4                 | 60           | <0.15         | 375~425       | <1.0                      |
| Parylene AF4(aliphatic tetra fluorinated poly-pethylene) | 2.5     | T <sub>melt</sub> >510                    | 1.548<br>ΔRI>0.09 | *                    | 100          | 0.18          | 420~450       | 0.5                       |
| PTFE(polytetrafluoroethy-lene)                           | 1.9     | -100                                      | 1.34              | <0.01                | 25~27        | <0.30         | 360~390       | 0.8                       |
| DVS-BCB(divinyl siloxane bisbenzocyclobutene)            | 2.65    | >350                                      | 1.561             | <0.2                 | 30~35        | <0.22         | 300           | <1.0                      |
| Aromatic hydrocarbon                                     | 2.65    | >490                                      | 1.628             | <0.25                | 55~60        | <0.05         | 400~450       | <1.0                      |
| Hybrid-silsesquioxanes                                   | <3.0    | T <sub>melt</sub> >250                    | 1.58              | 0                    | 30~40        | <0.1          | 450           | 6                         |

도 플라즈마 화학기상 증착법(CVD)에 대하여 개략적으로 설명하고자 한다.

## 2. Si-O-C 박막 형성과 특성

### 2.1 결합 Model

Si-O-C 구조를 갖는 Black diamond 박막은 alkyl group을 포함하는 실리콘 산화막으로 낮은 유전율과 유기물 재료보다 열적 및 기계적 특성이 우수하다. alkyl group의 steric hindrance는 박막내에서 nano-void를 형성하기 때문에 저유전 상수를 가질 수 있다. 따라서 이 박막의 유전상수는 alkyl group의 밀도에 의존하며, alkyl group이 과다할 경우에 열

적 역학적인 안정성이 약화된다. 그림 1에서 보는 것과 같이 증착과정에서 불규칙한 반응에 의하여 형성되는 Si-CH<sub>3</sub>와 OH-related bond로 인해 박막내에 void가 형성된다. 증착시 기판의 온도가 증가할수록 Si-CH<sub>3</sub>와 OH-related bond가 감소하고, 그에 따라 박막내의 void도 같이 감소하게 된다. 결과적으로 void가 감소함에 따라 박막의 밀도는 증가하고 증착률은 낮아지게 된다. 따라서 Si-O-C 박막내에 공기를 포함한 void가 생성되므로 유전상수가 낮아진다.

### 2.2 박막형성 방법

Si-O-C 박막은 PTMSM(phenyltrimethoxysilane : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), TMS(trimethylsilane : Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 또는 BTMSM(Bis-Trimethylsilylmethane : H<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Si-CH<sub>2</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>) precursor를 Ar gas를 carrier gas로 사용하여 O<sub>2</sub> gas와 함께 반응시키며, PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), ICP-CVD (Inductively Coupled Plasma CVD) 방법 등에 의하여 형성되어지고 있다.<sup>[2,6,7,8]</sup> 특히 ICPCVD 방법 등의 고밀도 플라즈마 CVD 방법은 높은 증착률과 식각률 특성을 가지며, 저온에서 박막을 형성시킬 수 있는 장점이 있다. 반응 챔버내의 플라즈마의 품질은 반응기의 해리 및 증착된 막의 특성에 가장 중요한 변수이므로, 저유전 박막형성의 최적조건을 찾기 위하여 진공도, Ar 및 반응기체의 유량, 그리고 RF power의 변화에 따른 플라즈마 밀도와 전자온도를 랑뮤어 probe를 이용하여 조사할 수 있다. 또한 precursor와 O<sub>2</sub>

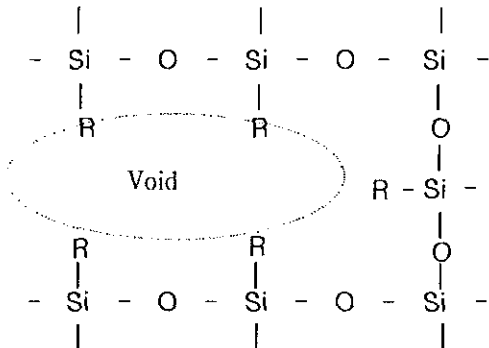


그림 1. Schematic open structure of the Si-O-C film

의 유량을 변화시킴에 따른 활성종과 이온들의 속도, 에너지 및 분포 등을 LIF, OES 그리고 QMS를 사용하여 조사하고, 증착시 기관의 온도를 변화시켜 각각의 변화에 따른 박막의 특성을 분석하여 공정의 최적의 조건을 찾을 수 있다. 그리고 형성된 박막을 100℃~500℃로 열처리하여 공정에서의 열적 안정성을 확인할 수 있다.

### 2.3 O<sub>2</sub>/BTMSM에 의하여 형성된 박막의 특성

O<sub>2</sub>/BTMSM의 유량비와 기관의 온도를 변화시키며 박막을 형성하고, 후열처리를 하여 열처리 전후에 따른 박막의 bonding mode를 FTIR(Fourier transform infrared) 스펙트럼에서 조사하고, 형성한 박막의 깊이에 따른 결합상태와 조성비를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 스펙트럼에서 조사하며, SEM(Scanning electron microscopy), AFM(Atomic force microscopy), Ellipsometer에서 각각 두께 및 표면의 거칠기를 측정한다. I-V, C-V 특성곡선을 통하여 박막의 전기적 특성을 조사한다.

그림 2는 BTMSM(Bis-Trimethylsilylmethane : H<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Si-CH<sub>2</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>) precursor와 O<sub>2</sub> gas를 사용하여 PECVD 방법으로 형성한 Si-O-C 박막의 기관온도의 변화에 따른 FT-IR spectrum이다.<sup>[2]</sup>

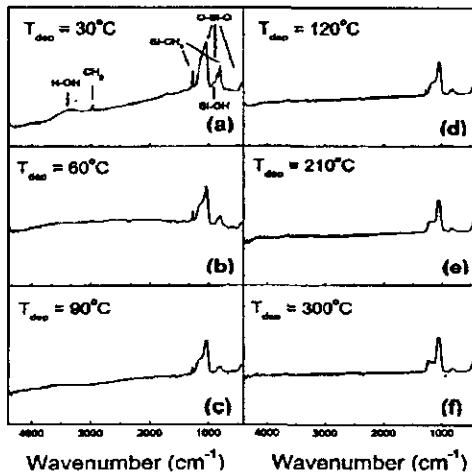


그림 2. FT-IR spectrum of Si-O-C-H

이 그림에서 보는 것과 같이 나타나는 피이크는 전형적인 Si-O-C 결합모드이다. 기관의 온도가 증가함에 따라 H-OH와 CH<sub>3</sub> 결합모드는 나타나지 않았다. 이러한 피이크의 변화는 증착시 기관의 온도가 증가할 수록 Si-CH<sub>3</sub>와 OH-related bond가 감소하는 것과 일치하며, 박막내의 void는 감소하게 된다. 결과적으로 증착시 기관온도의 증가에 따라 void가 감

소하여 박막의 밀도가 증가하고 증착률은 낮아지며, 유전율은 상대적으로 증가한다.

Si-O-C 결합구조를 갖는 박막에서 C의 농도는 Alkyl group 결합상태 변화를 나타내는 중요한 요소이다. C의 농도 변화는 아래의 식으로 표현할 수 있다.

$$\text{Relative Carbon Content (\%)} = A_c / (A_o + A_c) \times 100$$

여기서, A<sub>o</sub>와 A<sub>c</sub>는 O-Si-O peak의 area를 나타낸다. relative carbon content는 증착시 온도가 증가할수록 지수함수 형태로 감소한다. 이러한 모형은 Si-CH<sub>3</sub> 결합이 온도에 따라 감소하는 것으로 설명할 수 있다. Si-O-C-H 결합구조에서 (Si-CH<sub>3</sub>)/(Si-O) + (Si-CH<sub>3</sub>)에 대한 C의 성분비는 400℃ 이상에서는 거의 변화가 없다.

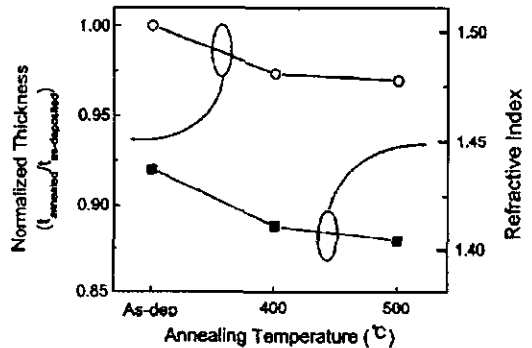


그림 3. 열처리 온도에 따른 막의 두께와 refractive index

400℃에서 열처리 후 박막의 두께와 굴절률 감소는 OH-related bond들이 빠져나가기 때문으로 추정된다. 이 결과는 열처리 후에 Si-CH<sub>3</sub> bond의 손실 없이 OH-related bond의 수분들만 박막내의 선택적으로 빠져나감으로서 nano-porous가 생성되어 유전상수를 낮추는 결과를 초래한다.<sup>[2]</sup>

현재 이러한 Si-O-C 박막은 미국의 Applied Materials사와 Novellus사 등이 연구개발 중에 있으며, 국내에서는 서울대 김형준 교수와 본 필자 그룹에서 연구개발 중에 있다. 현재 얻어진 연구결과는 유전상수, 누설전류, 그리고 breakdown field는 2.5, ~10<sup>-10</sup>A/cm<sup>2</sup>, 그리고 10MV/cm로 주어졌으며 500℃ 이상에서도 열적 안정성이 있는 것으로 나타났다. 따라서 Si-O-C 박막은 0.15μm 이상의 차세대 반도체 소자의 절연막으로 응용이 가능하다.

### 3. Fluorinated Amorphous Carbon (FAC) 박막의 형성과 반응기구

### 3.1 C-F 결합 Model

비불소화 무기물질은 유전상수 값이 3.0~3.5 정도이고, 수분흡수량이 1.4~3.5% 정도인데 비해, 불소화 무기물질은 유전상수 값이 2.5~3.3 정도로 작고, 수분흡수율(0.05~1.9%)이 낮다. 일반적으로 불소화 polyimide는 열적 안정성이 우수한 반면 수분저항률이 크다. 그러나 유전 비등방성이 높아  $k$  값이 Out-of-plane에서는 불소 무기물의 유전상수 값보다 비불소 무기물의 유전상수 값이 작다. 탄소계열에서 불소화합물인 경우에는 PTFE (Polytetrafluoroethylene) 구조로 박막이 형성된다. PTFE 구조는 저 유전상수값을 가지면서 우수한 절연막의 특성을 가지고 있으나 낮은 접착성(adhesion)과 열적 불안정성(thermal stability), 그리고 공정에 많은 문제점이 대두되고 있다.<sup>13)</sup> 그러나 고밀도 플라즈마 CVD 방법에 의하여 형성된 FAC 박막은 PTFE 구조를 갖는 polymer와 다른 특성을 갖는 것으로 보고되어 기존에 적용되고 있는 실리콘 산화막을 대체할 중간 절연막으로 주목받고 있다. 왜냐 하면 FAC 박막은 유전율이 2.0~2.5 정도로 매우 작고, 열적, 화학적, 기계적으로 안정성이 높다.

일반적으로 bulk PTFE는 중합반응의 역반응에 의하여 분해되는 것으로 알려졌다. 그림 4의 a)에서 보는 것처럼 free radical이 생성된 후 2개의 free radical에 의하여  $CF_2 : CF_2$  화합물이 형성된다. 이 반응은 420℃에서 연쇄 반응으로 720개의 TFE 단위로 쪼개진다. 그러나 PTFE에서 F를 H로 치환할 경우에는 그림 5와 같이 안정한 FAC 물질로 형성된다. 이 반응은 350~400℃에서 잘 일어난다.<sup>13)</sup> 그림 5는 350~400℃에서 열처리한 FAC 박막의 열적 안정성을 보여주는 것이다. 여기서 HF는 기상 형태이므로 박막 내부에는 결합되지 않는다. C-C의 double bonding은 강한 결합에 의하여 열적 안정성을 갖는다. FAC 박막을 열처리 할 경우, 그림 4의 (b)는 decomposition 된다. 이 경우  $k_f = A_f \exp(-E_f/RT)$  식에 의하여 유전상수는 열처리 온도에 따라 약간 증가되나 강한 C-F

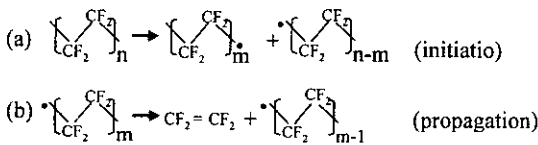


그림 4. plasma로 증착한 FAC 박막의 구조

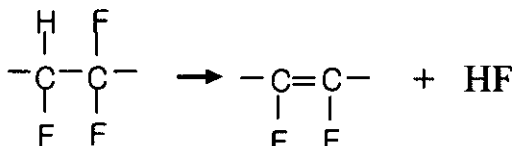


그림 5. 열처리 후의 FAC 박막의 구조

와 C-C 결합으로 열적으로 안정하다.

### 3.2 $CF_4/CH_4$ -ICPCVD 방법에 의한 박막형성

FAC 박막은  $C_2F_6$ ,  $C_4F_8$  및  $CF_4$  등의 불소화합물을 HDPCVD(High Density Plasma Chemical Vapor Deposition) 방법 등에 의해 형성되어지고 있다.<sup>14)</sup> HDP-CVD방법에 의하여 증착된 박막은 CVD와 같은 방법에 의해 형성된 박막보다 전기적, 화학적, 열적 및 기계적 특성이 우수하다. ICPCVD 방법 등의 고밀도 플라즈마 CVD 방법은 높은 증착률과 식각률 특성을 가지며, 저온에서 박막을 형성시킬 수 있는 장점이 있다. FAC 박막형성의 제일 중요한 요소는 저유전율화, 열적 안정성, 접착성 및 평탄화이다. 이러한 요구사항에 따른 절연막의 FAC 박막형성에 있어서 원재료는  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_4F_8$ , 및  $CH_4$  등을 원재료로 할 수 있다.

양질의 박막을 얻기 위하여 대면적 고밀도 플라즈마 CVD 방법으로  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_4F_8$  및  $CH_4$ 의 혼합가스를 C/F 농도비에 따라 공급하여 비정질 C:F 박막을 형성하고 그 특성을 분석하여 유전관계 및 공정조건을 찾을 수 있다. 형성된 비정질 C:F 박막의 물성분석을 통하여 박막 형성조건과 박막의 특성과의 상관관계를 연구하며 저유전율( $\leq 2.0$ )을 위한 최적 공정을 개발해야 하며, 열적 안정성을 위하여 강한 C-C 결합구조를 형성할 수 있는 공정조건을 확립하여야 한다.

FAC 박막 증착전 먼저  $CF_4/CH_4$ 의 flow rate, 반응로의 압력, 기판온도, 그리고 rf power에 따라 플라즈마의 활성종과 중성종 등에 대한 플라즈마 파라미터를 각종 probe, OES, QMS 및 LIF로 분석하여 최적의 증착조건을 확립할 수 있다.

### 3.3 FAC 박막의 특성

$CF_4/CH_4$  기체를 사용하여 플라즈마 CVD 방법에 의하여 박막을 형성할 경우 precursor가 충분히 해리되어 생긴 C-C, C-Fx, 그리고 C-C 등이 플라즈마 화학반응으로 비정질 non-

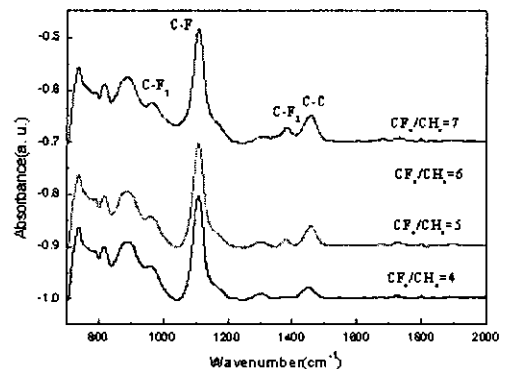


그림 6. FAC 박막의 FT-IR spectrum

homogenous 형태로 성장된다. FAC 박막이 cross link 구조로 형성하기 위하여 실온에서 증착된 박막을 열처리하면 C-F 결합구조로 형성된다.

그림 6은 유량에 따른 FAC 박막의 FT-IR spectrum으로서 형성된 박막은 C-C, C-F, C-F<sub>2</sub>, 그리고 C-CF<sub>x</sub>로 결합되어 있는 것을 볼 수있다. 이 그림에서 F의 주입량이 증가할 수록 C-F 피크의 면적은 증가 하나 C-F<sub>x</sub>의 면적은 작아지고 있다. 이것은 위에서 말한 분해반응에 의한 것이다. 이 그림에서 박막은 유량비에 관계없이 모두 C-F로 형성되어 있음을 알 수 있다.

그림 8은 FAC 박막의 C1s 계도 전자의 스펙트럼을 분리한 것이다. 이 스펙트럼에서 나타난 피크는 C-CF<sub>x</sub>와 C-F<sub>2</sub> 그리고, C-F<sub>3</sub> 결합이 낮은 cross-link가 되어 있음을 알 수 있으며, FT-IR spectrum과 일치한다. 이들 분석으로부터 CF<sub>x</sub>/CH<sub>4</sub>-ICPCVD 방법에 의하여 형성된 FAC 박막의 반응 기구는 그림 7과 같이 표현된다.<sup>(4)</sup>

초기 반응과정에서 F의 유량이 12에서 25% 증가하면 C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub> 결합이 증가하고, C-C와 C-F결합은 감소한다. 그러나 F의 유량이 25%이상에서 포화되면 C-C와 C-F 결합은 증가하여 유전상수가 낮아진다. 왜냐 하면 FAC 박막의 유전상수는 F의 양에 의존된다(그림 9참조).

일반적으로 저유전 박막의 유전상수는 금속/절연체/반도체(MIS) 구조에서 C-V 특성곡선으로부터 계산된다. 그림 10에서 k=2.4로 주어진 시료인 경우는 C-V 특성곡선에서 최대

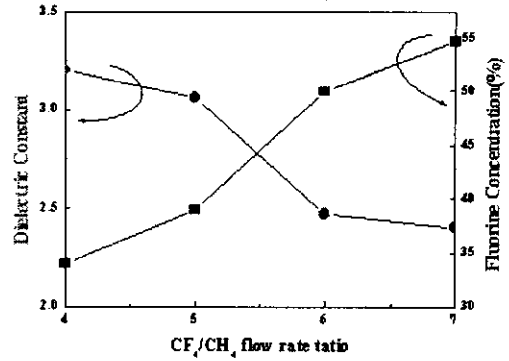


그림 9. FAC 박막의 유전상수와 F의농도

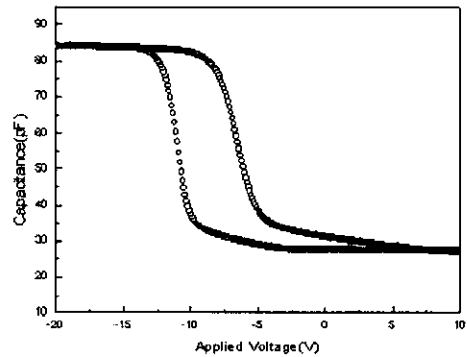


그림 10. C-V 특성곡선

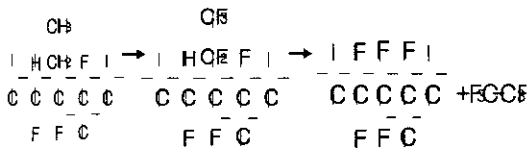


그림 7. CH<sub>3</sub> 유량에 따른 C-F 박막의 결합과정

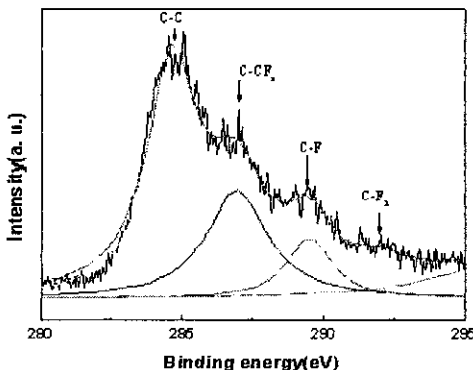


그림 8. FAC 박막의 XPS spectra

capacitance가 84pF이므로 유전상수는

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}$$

식에 의하여 계산된 값이다. 이 식에서 C는 측정영역의 최대 정전용량이며, d는 박막의 두께, ε<sub>0</sub>는 진공중의 유전 상수, A는 전극의 단면적이다. SiF<sub>4</sub> / O<sub>2</sub>의 precursor를 헬리콘 플라즈마 CVD방법에 의하여 형성된 SiOF 박막의 유전상수 3.1 보다 훨씬 더 작은 값이다. 이것은 박막내에 C-F의 결합에 의하여 낮은 것을 알 수 있다. 이 C-V곡선에서 인가전압이 감소함에 따라 정전용량 값이 작아지는 공핍영역에서 전압 값이 이동하는 이력곡선이 나타났는데 이것은 박막내에 존재하는 분극에 의한 기어화 전자운반자의 주입(injection)에 인한 것이다. 이 이력곡선은 인가전압이 sweep up, sweep down 과정동안 FAC/Si 계면에서 전하가 축적된다. 따라서 계면영역에 존재하는 전하밀도는

$$N_i = \frac{CV_h}{qA}$$

식에 의하여 계산된다. 여기에서  $V_h$ 는 sweep up과 sweep down에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압폭이며  $q$ 는 단위 전하량,  $C$ 는 측정영역의 정전용량이며  $A$ 는 전극의 단면적이다. 이 식에서 계산된 전하밀도 값은  $4.8 \times 10^{-16}$ 이었고, 이때의 유전손실은 약 0.16로 나타났다.

그림 10에서 얻어진 유전상수는  $CF_4/CH_4$  유량비가 커짐에 따라 2.4에서 3.2까지의 변화를 보였으며,  $CF_4/CH_4$  유량비가 커질수록 증착시 반응에 참여하는 F원자의 상대적인 양이 증가하여 유전상수 값이 작아지는 것이다. 이는 FTIR 분석결과와 잘 일치하고 있으며 F 원자가 박막내에 도입됨으로 하여 유전상수를 감소시키는 역할을 함을 보여준다.

FTES/ $O_2$  - PECVD방법으로 형성된 SiOF 박막에서는 최소 유전상수가 3.13이며, 그리고  $SiF_4 / O_2$ -Helicon plasma CVD 방법으로 형성된 SiOF 박막에서는 유전상수의 최소값이 3.05로 보고되었고, FTES/ $O_2$ -Helicon plasma CVD 방법으로 형성된 SiOF 박막의 최소 유전상수 값은 2.82로 보고되었다. 이러한 결과의 차이는 형성된 SiOF 박막내에 fluorocarbon(탄화불소)화합물의 존재여부 및 함량에 의한 것이다. 탄화불소 고분자( $-CF_x-$ )들은 2.0정도의 매우 낮은 유전상수를 가지는데 이들 물질들이 SiOF 박막내에 존재하는 경우 유전상수 값은 낮아진다. FTES/ $O_2$ -Helicon plasma CVD 방법으로 형성된 SiOF 박막에 대한 연구보고에서 CF화합물의 존재를 FTIR과 XPS 분석에서 C-F와 C-C 결합의 존재를 각각 확인되었다.

SiOF 박막이 Low-k 물질로 적용할 수 없는 이유는 약한 C-F 결합구조로서 열처리에 의하여 쉽게 F이 빠져나가서 박막의 열적 안정성이 낮기 때문이다. 그러나 FAC 박막은 그림

4의 결합구조로 열적 안정성이 우수하기 때문에 고밀도 소자에 적용 가능하다.

FAC 박막은 필자를 비롯하여, NEC사의 Endo group 과 Shibaura Institute of Technology의 Hooma group 등이 연구중이다. 최근 보고된 유전상수 값은 2.0~2.4 정도이다.

Y. Matsubara, K. Endo 등은 FAC 박막의 접착성과 열적 안정성을 향상시키기 위하여  $SiO_2$ -FAC- $SiO_2$ -FAC 구조에 대한 연구를 하고 있다. 이로부터 얻어진 결과는 그림 11과 같이 다층구조의 절연막을 얻었다. 이들 외에도 많은 연구자들이 FAC 박막에 대한 여러 가지 공정에 의한 특성연구를 하고 있다.<sup>(9)</sup>

#### 4. 고밀도 플라즈마 화학기상증착

반도체 소자 공정에서 층간 절연막 형성 방법은 spin-on-coating법, 화학기상 증착법, 그리고 고밀도 플라즈마 화학기상 증착법 등이 있다. spin-on coating 방법에 의하여 형성된 저유전 박막은 증착후 열처리에 의하여 탈수-중합시켜 형성하므로 중합시 수분의 발생이나 용제의 영향 등을 많은 문제점을 갖고 있다. 그리고 고밀도 플라즈마 CVD 방법은 우선 건식공정이어서 수분의 발생이나 용제의 영향이 없다. 그리고 조성을 변화시킨 다층 구조의 형성도 precursor를 바꾸어 쉽게 박막을 형성할 수 있다.

플라즈마 CVD 장치는 반도체 제조 공정에서 STI(Shallow Trench Isolation), PMD(Pre Metal Dielectric), IMD(Inter Metal Dielectric)과 final passivation(최종 보호막)이 있다. 웨이퍼 처리 방법으로는 Batch식과 매엽식이 있으나, 웨이퍼의 대구경화와 함께 대량 Batch식으로 부터 소량 Batch식으로, 매엽 Multi식으로 옮겨가고 있다. 플라즈마 CVD 기술은 일반적으로 플라즈마 여기 방법과 이온 밀도의 차로부터 평행 평판형과 고밀도 플라즈마형으로 분류되며, 후자는 미세 배선 사이를 채우기 위하여 기판에 바이어스 RF를 인가하여 박막을 형성하는 바이어스 CVD가 주류로 되어 있다.

앞에서 언급한 것처럼, 더바이스의 미세화에 따라, 층간 절연막 기술에는 높은 A/R을 가지는 배선간에 Void Free한 채움과 CMP로 대표되는 평탄화 기술과의 공정 적합성이 요구되고 있다. 또, STI용으로는 금속 오염 농도 저감이라는 요구가 추가된다. 이 요구들을 만족시키는 플라즈마 CVD기술로서 요사이 주목받고 있는 것이 HDP (High Density Plasma, 고밀도 플라즈마) CVD기술이다. 각종 radical 들이 고밀도 플라즈마 상태에서는 원재료 precursor가 충분히 해리되므로 플라즈마 화학반응에 의하여 반응에 박막이 형성되기 때문에 치밀한 박막형성과 불순물 첨가 기술이 쉽고 in-line 공정이 가능하다. 고밀도 플라즈마 CVD에서 플라즈마 원은 helicon, ICP(Inductively Coupled Plasma),

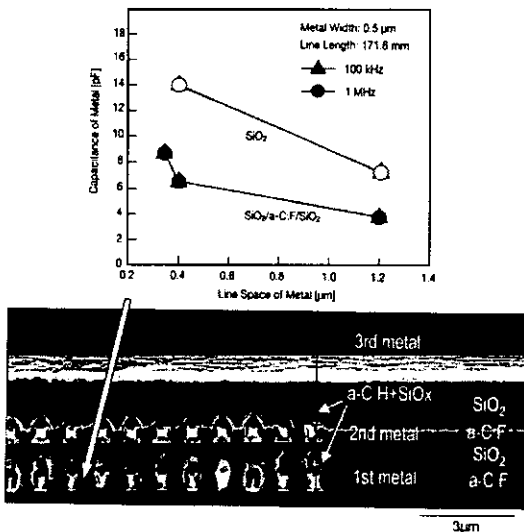


그림 11. Cross-section SEM image

TCP(Transformer Coupled Plasma), 그리고 ECR(Electron Cyclotron Resonance)등이 있으나 현재 연구개발되고 있는 것은 helicon, ICP, TCP이다. 왜냐 하면 이들 플라즈마 원은 대면적(300mm) · 고밀도 플라즈마( $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ ) 개발이 가능하기 때문이다.

## 5. 맺음말

최근의 플라즈마 CVD 방법에 의하여 무기물 층간절연 박막은 SiOC와 FAC 박막 외에도 무기-유기 혼합물질(hybrid) 등이 많이 개발되고 있으나 integration 상의 모든 요구 값을 완전하게 만족하는 재료와 증착방법이 아직 개발되지 않고 있다. 저유전율화는 RC지연의 극복, 낮은 power화에는 필수 기술이기 때문에 금후에도 활발한 개발이 필요하다.

또한 HCP-CVD 기술은, 지금까지 주로 USG(실리콘 산화막)와 FSG(실리콘 질화막)를 이용한 IMD용으로 개발되어 공정에 적용되었다. 특히, HCP-CVD 기술은 건식 공정이라는 특성 때문에 앞으로 etching과 층간절연 외에도 최근에는 USG에 의한 STI(Shallow Trench Isolation)용이나, PSG(인첨가 실리콘 산화막)에 의한 PMD(Pre Metal Dielectric)에의 적용이 검토되고있다. 양호한 막질과 gap filling 특성을 가지는 절연막을 저온에서 형성 가능한 플라즈마 기술로서, HDP-CVD 장치의 응용 분야는 확실히 넓어지고 있다.

## 참고 문헌

- [1] S-i. Fukuyama, Y.Nakata, and M. Kobayashi, in Pro. 1st Int. Dielectrics for VLSI/ULSI Multi-level interconnection Conf.(1995) p. 80.
- [2] Yoon-Hae Kim, etc. Low-k Si-O-C-H composite films prepared by PECVD using bis-trimethylsilymethane precursor. J. Vac.Sci. Technol.A 18(4), Jul/Aug2000. pp. 1216~1219.
- [3] Brett Cruden, etc, Thermal Decomposition of Low Dielectric Constant Pulsed Plasma Fluorocarbon Films. Journal of The Electrochemical Society.(1999.12) pp. 4590~4596.
- [4] Sang-Soo Han, etc. Deposition of Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films as a Low-Dielectric Mateial. Journal of The Electrochemical Society.(1999.9) p. 3387.
- [5] Michael A. Lieberman, Allan J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges And Materias Processing. pp. 516~540.
- [6] A. Gill and V. Patel, Low dielectric constant

films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from tetramethylsilane, J. Appl. Phys.85(6)(1999.3) pp. 3314~3318.

- [7] Akiko Nara and Hitoshi Itoh, Low Dielectric Constant Insulator Formed by Downstream Plasma CVD at Room Temperature Using TMS/O<sub>2</sub>, Jpn. J. Appl. Phys.36 (1997.3) pp. 1177~1180.
- [8] G. Sugahara, N. Aoi, M. Kubo, K. Arai and K. Sawada, LOW DIELECTRIC CONSTANT CARBON CONTAINING SiO<sub>2</sub> FILMS DEPOSITED BY PECVD TECHNIQUE USING A NOVEL CVD PRECURSOR, DUMIC Conference 1997 IMIC, (1997.2) pp.19~25.
- [9] Kazuhiko Endo, Formated Amorphous Carbon as a Low-Dielectric-Constant Interlayer Dielectric, MRS BULLETIN,22(10)(1997.10) pp. 55~58.

## 서 사 랑 령

성명 : 최 치 규

### ❖ 학 령

1968. 3.~1972. 2. 영남대학교 문리과대학 물리학과  
1974. 9.~1976. 8. 영남대학교 대학원 물리학과(석사과정)  
1985. 5.~1991. 2. 경상대학교 대학원 물리학과(박사과정)

### ❖ 경 령

1982. 4.~1997. 1. 현재 제주대학교 자연과학대학 물리학과 교수  
1990. 3.~1991. 2. 한국전자통신연구소 초빙연구원  
1993. 1.~1993. 일본 OSAKA대학 초빙교수  
1995. 3.~1997. 2. 제주대학교 기초과학연구소장  
1999. 3.~ 현재 제주대학교 자연과학대학장

✉ E-mail: jhkim@daisy.kwangwoon.ac.kr

성명 : 오 경 속

### ❖ 학 령

1996. 2. 제주대학교 물리학과 학사학위 취득  
1998. 2. 제주대학교 일반대학원 고체물리학 석사학위 취득  
현재 제주대학교 일반대학원 고체물리학 박사과정