
碩士學位論文

O₂/FTES-Helicon Plasma CVD 방법에 의한
Fluorocarbonated-SiOF 박막형성과 그 특성

濟州大學校 大學院

物理學科



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

吳景淑

1997年 12月

O₂/FTES-Helicon Plasma CVD 방법에 의한 Fluorocarbonated-SiOF 박막형성과 그 특성

指導教授 崔 致 圭

吳 景 淑

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1997년 12월

吳景淑의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長: _____

委 員: _____

委 員: _____

濟州大學校 大學院

1997년 12월

**Formation and Characteristics of the Fluorocarbonated
SiOF Film by O₂/FTES-Helicon Plasma CVD Method**

Kyoung-Suk Oh

(Supervised by professor Chi-Kyu Choi)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF
NATURAL SCIENCES

DEPARTMENT OF PHYSICS
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1997 年 12 月

목 차

Summary	1
I. 서론	1
II. 이론	3
1. 헬리콘파(helicon wave)의 정의와 분산식	3
2. 균일한 플라즈마에서 헬리콘파의 형태	4
3. 절연막의 전기적 특성에 관한 이론	8
III. 실험 방법	17
1. 헬리콘 플라즈마 CVD장치	17
2. SiOF의 박막 형성방법	19
3. Fluorocarbonated-SiOF 박막의 특성분석	20
1) Fluorocarbonated-SiOF 박막의 bonding mode 조사	20
2) 박막의 깊이에 따른 조성비와 결합상태 분석	20
3) 전기적 특성 분석	20
4) 열처리 안정성 분석	21
5) Stepcoverage 분석	21
IV. 실험결과 및 고찰	23
1. 헬리콘 플라즈마의 특성	23
2. Fluorocarbonated-SiOF박막의 bonding mode	32
3. 박막의 조성비 조사	37
4. 박막의 성분원소 결합상태	39
5. 박막의 전기적 특성	46
6. Stepcoverage 조사	54
V. 결 론	56
참고문헌	58

SUMMARY

Present silicon dioxide (SiO_2) film as intermetal dielectric(IMD) layers will result in high parasitic capacitance and crosstalk interference in high density devices. Low dielectric materials such as fluorinated silicon oxide(SiOF) and fluoropolymer IMD layers have been tried to solve this problem. In the SiOF film, as fluorine concentration increases the dielectric constant of the film decreases but it becomes unstable and water absorptivity increases. The dielectric constant above 3.0 is obtained in these films. Fluoropolymers such as polytetrafluoroethylene(PTFE) are known as low dielectric constant (>2.0) materials. However, their poor thermal stability and low adhesive force have hindered their use as IMD materials.

The concept of a plasma processing apparatus with high density plasma at low pressure has received much attention for deposition because films made in these plasma reactors have many advantages such as good film quality and gap filling profile. High ion flux with low ion energy in the high density plasma make the low contamination and good crosslinked film. Especially the helicon plasma reactor have attractive features for film deposition because of its high density plasma production compared with other conventional type plasma sources.

In this paper, we present the results on the low dielectric constant fluorocarbonated-SiOF film deposited on p-Si(100) 5 inch silicon substrates with 80% of O_2 /FTES gas mixture and 20% of Ar gas in a helicon plasma reactor. High density plasma is generated in the conventional helicon plasma source with Nagoya type III antenna, 5~15 MHz and 1 kW RF power, 700 Gauss of magnetic field, and 1.5 mTorr of pressure. The electron density and temperature of the O_2 /FTES discharge are measured by Langmuir probe. The relative density of radicals are measured by optical emission spectroscopy(OES). Chemical bonding structure and atomic concentration are characterized using fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy and X-ray photonelectron spectroscopy (XPS). Dielectric constant is measured using a metal insulator semiconductor (MIS;Al/0.4 μm thick film/p-Si) structure.

A chemical stoichiometry of the fluorocarbonated-SiOF film deposited at room temperature, which the flow rate of O_2 and FTES gas is 1sccm and 6sccm, respectively, is formed the $\text{Si}_{0.15}\text{F}_{0.36}\text{C}_{0.14}$. A dielectric constant of this film is 2.8, but the specimen at annealed 500°C is obtained 3.24, and the stepcoverage in the 0.4 μm and 0.5 μm pattern are above 92% and 91% without void, respectively.

I. 서론

차세대 기억 소자에서는 집적도 증가, 고속화, 그리고 미세화에 따라 배선간의 최소선폭이 작아지고, 새로운 다층 배선기술이 요구되고 있다. 다층 배선기술 중에서도 층간 절연막의 재료와 형성기술은 소자의 특성을 향상 시켜주는 중요한 요소로 지적되고 있다(Homma 등 1993, Ting 등 1995, Choi 1995, Kim 등 1996). 절연막은 gate oxide와 contact hole 사이의 절연층으로 쓰이며, 현재 반도체 소자 공정에 있어서 다층 배선구조의 층간 절연막으로는 주로 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$, 혹은 N_2O precursor를 이용한 CVD(chemical vapor deposition) 방법에 의해 형성된 SiO_2 박막을 사용하고 있다(Nguyen 등 1995, Allman 등 1991). 이 SiO_2 박막은 평탄화 특성이 우수한 반면, $0.18 \mu\text{m}$ 급 소자에서는 단차피복성이 미약하고, hydrocarbon 및 OH 등의 불순물 잔류와 배선간격을 완전하게 매설하지 못한다는 문제점을 갖고 있다(Choi 등 1995). $0.18 \mu\text{m}$ 급 이상의 소자에서 층간 절연막이 평탄화된 저유전율 물질로 형성되지 않으면 배선간의 기생정전용량이 생겨서 소자 상호간의 간섭에 의해 잡음이 발생하고, RC 지연 시간을 형성시켜 소자의 고속화에 장애가 되어 새로운 저유전율의 층간 절연막 개발이 요구되고 있다(Kim 등 1997, Singer 1996, Laxman 1995).

그동안 $0.18 \mu\text{m}$ 급 소자에 적용하기 위한 저유전율 박막은 FTES/ H_2O -LPCVD법, TEOS/ $\text{O}_2/\text{C}_3\text{F}_6$ 또는 FTES/ O_2 -PECVD법, $\text{SiF}_4/\text{SiF}_4/\text{O}_2$ -ECRCVD법, 그리고 SiF_4/O_2 -Helicon Plasma CVD법 등에 의해 SiOF 박막에 대한 연구가 이루어졌다(Choi 등 1995). SiOF 박막은 F_xSiO_y 의 형태로 기존 소자공정에 적용되고 있는 SiO_2 의 glassy한 특성을 그대로 가지면서 저유전율의 특성을 갖고 있다. 즉 이 박막은 O의 원자보다 높은 전기음성도(4.2)와 낮은 분극률(0.557)을 갖는 F 원자가 SiO_2 에 첨가된 물질로서 높은 분극성을 갖는 Si-OH 결합을 감소시켜주고, 분극률이 낮은 유전상수를 갖는다(Laxman 등 1995, Choi 등 1995, Yun 등 1997). 현재까지 연구된 SiOF 박막의 유전상수 값은 3.0으로 보고되고 있다(Kim 등 1997, Choi 등 1995). 그러나 SiOF 박막은 소자공정 과정에서 열처리에 의한 F의 확산에 따라 유전상수가 증가되고, HF 발생으로 인한 etching의 문제로 인하여 박막의 신뢰성이 낮아지고 있다. 이러한 문

제점을 보완하기 위하여 $\text{CH}_2/\text{CF}_4(\text{C}_2\text{H}_6)$ 를 이용하여 형성되는 fluorinated amorphous carbon 박막과 hexamethyldisiloxane(HMDSO)와 C_2F_6 을 이용하여 형성된 fluorocarbon-SiO₂ 박막은 2.1과 2.5의 유전상수 값을 가지면서 열처리에 따른 안정성을 갖는 것으로 보고되었다(Kim 등 1997). 이 박막들은 C-F의 강한 결합으로 열처리에 따른 F 원소농도 변화를 최소화시켜주며, 낮은 분극률을 갖는 F의 농도가 SiO₂와 SiOF 박막 보다 크므로 저유전상수를 갖는다. 그러나 이 박막들은 SiO₂와 같은 glassy한 특성을 갖지 못하며, 층간의 접착성이 우수하지 않다는 문제점을 갖고 있다(Kim 등 1997, Yun 등 1997). 반면 FTES(FSi[OC₂H₅]₃)는 기존의 TEOS에 F를 첨가한 precursor로서 O₂와 반응할 경우 F-Si-O와 C-F 결합에 의한 박막이 형성되고, 열처리에 따른 F의 확산이 C-F 결합에 의하여 제어 될 수 있으며, TEOS의 특성을 그대로 가져 우수한 stepcoverage를 가질 수 있다(Yun 등 1997). 이에 따라 fluorocarbonated-SiOF 박막이 0.18 μm급 이상의 ULSI 소자에 적용될 IMD 물질 이용 가능성이 규명되어 최근 많은 연구가 이루어지고 있다(Carl 등 1995). 특히 이러한 precursor로 양질의 박막을 얻기 위해서 HDP(high density plasma)CVD 장치가 사용되고 있다. HDPCVD 장치에는 플라즈마 형성방법에 따라 헬리콘 플라즈마 CVD, ICP(inductively coupled plasma) CVD, 그리고 TCP(transformer coupled plasma)CVD 등이 있다(Yuan 등 1995, Matsuura 등 1991, Carl 등 1990). HDPCVD 방법중 헬리콘 플라즈마 CVD 방법은 이온밀도가 높아 공정 속도가 빠르고, 자기장의 세기를 공정조건에 맞도록 조절할 수 있으며, 낮은 자기장 내에서도 고밀도 플라즈마가 형성되는 장치이다(Yun 등 1996, Kim 등 1996).

본 실험에서는 FTES와 O₂를 precursor로 하여 헬리콘 플라즈마 CVD 방법으로 저유전율의 fluorocarbonated-SiOF 박막을 형성하고자 한다. 증착된 박막의 특성은 FTIR(Fourier transform infrared), XPS(x-ray photoelectron spectroscopy), 그리고 ellipsometer 등을 이용하여 결합 모드와 F 농도, 균일도 등을 측정하고, I-V와 C-V 측정장치, 그리고 SEM(scanning electron microscope) 등을 이용하여 유전상수, 누설전류, dielectric breakdown voltage, 그리고 박막의 stepcoverage를 측정한다. 제작된 박막의 신뢰성은 열처리에 따른 전기적 특성으로부터 조사하고자 한다.

II. 이론

1. 헬리콘 파(helicon wave)의 정의와 분산식

헬리콘파는 실린더형으로 제한된 공간에서 자기장을 따라 진행하는 오른 원편광된 낮은 주파수의 휘슬러 파(whistler wave)이며(Woods 등 1962), 주파수(ω) 범위는 $\omega_{ci} \ll \omega_1 \leq \omega \ll \omega_{ce} \ll \omega_{pe}$ 이다. 여기서, ω_{ci} 는 이온의 사이클로트론 주파수이고, ω_1 은 lower hybrid 주파수이며, ω_{ce} 는 전자의 사이클로트론 주파수이고 ω_{pe} 는 전자의 플라즈마 주파수이다. 헬리콘 파의 $m=0$ 와 $m=1$ 모드의 분산식은 (Lieberman 등 1994, Kim 등 1996).

$$\frac{n}{B} = \frac{Z}{a} \frac{1}{e\mu_0} \frac{k_{\parallel}}{\omega} \quad (1)$$

이다. 여기서 Z 는 경계 조건인 $J_{\parallel}(Z)=0$ 을 만족하는 값으로 $Z=3.83$ 이다. 실린더를 따라서 진행하는 파의 위상속도 ($\omega/k_{\parallel} = \lambda f = 2Lf$)가 주파수와 안테나 길이(L)에 의하여 결정되므로 상수로 고정되며, 이에 따른 플라즈마 밀도와 정자기장은 비례관계를 갖는다.

헬리콘파의 자기장에 평행한 성분의 전기장은 Landau 감쇠에 의하여 파의 에너지가 전자에 전달된다. Landau 감쇠율은

$$\frac{Im(k)}{Re(k)} = 2\sqrt{\pi} \frac{v_{th}}{\omega_{ce}} \frac{Z}{a} \xi^4 \exp(-\xi^2) \quad (2)$$

이다. $\xi = \omega/kv_{th}$, $v_{th} = \sqrt{2k_B T_e/m_e}$, T_e 는 전자온도, m_e 는 전자의 질량이다. 식 (2)에서 $\xi = \sqrt{2}$ 일 때 $\xi^4 \exp(-\xi^2) = 0.54$ 로써 최고값을 갖고 감쇠율도 최고값을 갖게되며, Landau 감쇠율이 전자밀도에 반비례한다는 것을 알 수 있다.

반면 충돌에 의한 감쇠율은

$$\frac{Im(k)}{Re(k)} = \frac{v_{ei}}{\omega} \frac{c^2}{\omega_{pe}^2} \frac{Z^2}{a^2} \quad (3)$$

여기서 v_{ei} 는 전자-이온의 충돌 주파수이다. (2)식과 (3)식에 나타낸 Landau 감쇠율과 충돌 감쇠율을 비교하면 $a=2.5cm$, $T_e=3eV$, $\omega/2\pi=7MHz$ 일 때 Landau 감쇠는 $n_e \leq 7.2 \times 10^{12} cm^{-3}$ 의 범위에서 지배적이고, $n_e \geq 7.2 \times 10^{12} cm^{-3}$ 의 범위에서는 충돌 감쇠가 지배적이다.

2. 균일한 플라즈마에서 헬리콘 파의 형태

헬리콘 파는 이온운동과 변위전류를 무시할 때 다음과 같은 감쇠운동 방정식을 얻을 수 있다(Popov 등 1995).

$$m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}_0) - m\nu \mathbf{v} \quad (4)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (5)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} \quad (6)$$

$$\mathbf{j} = -en_0 \mathbf{v} \quad (7)$$

B_0 는 z 방향의 외부자기장이며 ν 는 충돌주파수이고, v 는 밀도가 n_0 인 저온전자 유체의 속도이다. \mathbf{E} , \mathbf{B} , \mathbf{j} 는 전기장, 자기장, 전류의 섭동항이다. 비저항 η 는

$$\eta = \frac{m\nu}{n_0 e^2} \quad (8)$$

으로 주어지며, 파의 모양이 $\exp[i(kz - \omega t)]$ 의 형태를 가질 때 식 (4), (5), (6), (7)을 이용하면

$$\mathbf{E} = \frac{1}{en_0} (\mathbf{j} \times \mathbf{B}_0) + \eta(1 - \frac{i\omega}{\nu}) \mathbf{j} \quad (9)$$

식을 얻을 수 있고, 식 (5), (6)의 \mathbf{E} , \mathbf{j} 를 대입하면

$$(\omega + i\nu) \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} - k\omega_c \nabla \times \mathbf{B} + (\frac{\omega\omega_p^2}{c^2}) \mathbf{B} = 0 \quad (10)$$

파 같이 주어진다. 여기서 싸이클로트론 주파수(ω)와 플라즈마 주파수(ω_p)는

$$\omega_c \equiv \frac{eB_0}{m} \quad \omega_p^2 \equiv \frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m} \quad (11)$$

로 정의되며, 식(7)을 식(8)에 대입하면

$$(\beta_1 - \nabla \times)(\beta_2 - \nabla \times) \mathbf{B} = 0 \quad (12)$$

과 같이 인수분해된다. 여기서 β_1, β_2 는 다음 2차 방정식의 근이다.

$$(\omega + i\nu)\beta^2 - k\omega_c\beta + \left(\frac{\omega\omega_p^2}{c^2}\right) = 0 \quad (13)$$

자기장 \mathbf{B} 의 일반해는 다음 식을 만족하는 B_1, B_2 의 합이다.

$$\nabla \times \mathbf{B}_1 = \beta_1 \mathbf{B}_1 \quad \nabla \times \mathbf{B}_2 = \beta_2 \mathbf{B}_2 \quad (14)$$

위의 식에 curl을 취하면 다음 식을 만족하는 두 개의 분리된 파를 얻을 수 있다.

$$\nabla^2 \mathbf{B}_j + \beta_j^2 \mathbf{B}_j, \quad j = 1, 2 \dots \quad (15)$$

균일한 플라즈마에 대하여 상수 α 와 γ 를

$$\alpha \equiv \frac{\omega}{k} \frac{\omega_p^2}{\omega_c c^2} = \frac{\omega}{k} \frac{n_0 e \mu_0}{B_0}, \quad \gamma \equiv \frac{\omega + i\nu}{\omega_c} \quad (16)$$

라고 정의하면, (15)식은

$$\beta_{1,2} = \frac{k}{2\gamma} \left[1 \mp \left(1 - \frac{4\alpha\gamma}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (17)$$

과 같이 쓸 수 있으며, ω/ω_c 가 매우 작을 경우 $\gamma \ll k/4\alpha$ 가 되므로, β_j 는 다음과 같은 근사값을 갖는다.

$$\beta_1 \cong \alpha \left(1 + \frac{\alpha\gamma}{k} \right) \cong \alpha \quad (18)$$

$$\beta_2 \cong \frac{k}{\gamma} - \alpha \cong \frac{k\omega_c}{\omega} \quad (19)$$

여기서 감쇠하는 항을 무시하면 고전 헬리콘파는 $\beta_1 = \alpha$ 에 의하여 주어지고, 헬리콘-ECR 파는 β_2 로 주어진다. ω/ω_c 가 작아서 하나의 근 β 만 존재한다고 하면 대표적인 헬리콘 플라즈마의 경우 식 (16)은

$$\nabla^2 \mathbf{B} \mp \beta^2 \mathbf{B} = 0 \quad (20)$$

이 되며, 여기서 β 는 α 와 거의 같은 값을 갖는다. 위의 Helmholtz 방정식의 r, θ

성분은 둘다 B_r 과 B_θ 를 포함하고 있으나 B 를 회전좌표계로 표현하면 이 식을 분리할 수 있다. $B = B(r) \exp[i(m\theta + kz - \omega t)]$ 의 오른쪽과 왼쪽 회전성분을 분리하여 정의하면

$$B_R = \frac{(B_r - i b_\theta)}{\sqrt{2}}, \quad B_L = \frac{(B_r + i b_\theta)}{\sqrt{2}} \quad (21)$$

와 같이 표현되며, 위의 변수들을 이용하여 식(17)을

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \left[1 - \frac{(m-1)^2}{\rho^2} \right] \right\} B_R = 0 \quad (22)$$

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \left[1 - \frac{(m-1)^2}{\rho^2} \right] \right\} B_L = 0 \quad (23)$$

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \left[1 - \frac{m^2}{\rho^2} \right] \right\} B_Z = 0 \quad (24)$$

와 같이 정리할 수 있다. 여기서, $\rho \equiv Tr$, $T^2 \equiv \beta^2 - k^2$ 이며 위의 세 식은 Bessel 방정식이므로 B 의 성분이 다음과 같이 주어진다.

$$B_R = C_1 J_{m-1}(Tr), \quad B_L = C_2 J_{m+1}(Tr), \quad B_Z = C_1 J_m(Tr) \quad (25)$$

C_j 계수중 2개가 $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ 이라는 것과 식(10)을 이용하면 감쇠가 없을 때

$$B_r = A[(\beta + k)J_{m-1} + (\beta - k)J_{m-1}] \quad (26)$$

$$B_\theta = iA[(\beta + k)J_{m+1} + (\beta - k)J_{m+1}] \quad (27)$$

$$B_z = -2iTAJ_m \quad (28)$$

의 식을 얻을 수 있고, 이 식과 식(5)로부터 다음과 같이 E 의 성분을 구할 수 있다.

$$E_r = i(\omega/k)A[(\beta + k)J_{m-1} - (\beta - k)J_{m+1}] \quad (29)$$

$$E_\theta = -(\omega/k)A[(\beta + k)J_{m-1} + (\beta - k)J_{m+1}] \quad (30)$$

$$E_z = 0 \quad (31)$$

식(31)은 감쇠가 없을 때의 식(9)의 결과이다. 위의 식을 이용하여 $m=0, 1, 2$ 의 모드에 관한 파의 형태를 얻을 수 있다.

플라즈마의 경계는 절연물질인 경우 경계에서 전류밀도가 zero이므로 $r=a$ 에서 $j_r=0$ 이된다. 식(6)과(13)에서 $\mathbf{j} = (\beta/\mu_0)\mathbf{B}$ 임을 알 수 있고 $B_r(a)=0$ 이다. 식(26),

(27), (28)에서

$$(\beta+k)j_{m-1}(T\alpha) + (\beta-k)j_{m+1}(T\alpha) = 0 \quad (32)$$

$$m\beta J_m(T\alpha) + k\alpha J_m'(T\alpha) = 0 \quad (33)$$

을 얻을 수 있다. 여기서, $T^2 = \beta^2 + k^2$, 프라임은 $\partial/\partial r$ 을 의미한다. 위의 식을 만족하는 경계조건에서 반경 모드에 따른 β 를 구할 수 있으며 식(12)을 이용하여

$$\gamma\beta^2 - k\beta + k\alpha = 0 \quad (34)$$

을 얻을 수 있다. 고전적인 헬리콘 파는 γ 의 극소값에 의해 주어지므로 $\alpha \approx \beta$ 이고, α 는 β 값에 의존하는 상수이다. 그러므로 (16)식 으로부터 플라즈마 밀도는 주어진 위상 속도(ω/k)에 대해 외부자기장 B_0 와 비례한다는 것을 알 수 있다. 한편 Landau 감쇠로 인해 위상속도가 파에 의해 가속된 전자에너지와 관계가 있을 것이라고 볼 수 있다.

식(26), (31)에 주어진 장의 각 성분을 적용하여 자기장과 전기장의 파선을 그럴 수 있다. 공간전하가 전기장 E의 정전기 성분을 만들며, 장들이 $\exp[i(m\theta + kz - \omega t)]$ 의 성분을 갖고 변화하므로 $m \neq 0$ 인 경우를 제외하고는 θ 에 따라 변하고 z 축에 관해서 일정하다. $m=1$ 일 때 일정한 시간에 대한 공간에서의 전기장은 파의 진행이 B_0 방향인 공간을 고정시키고 시간에 따른 파를 관찰한다면 시계 방향으로 회전하는 좌편광파를 관찰하게되며, $k < 0$ 인 경우에는 반시계방향으로 회전하는 우편광된 파를 관찰하게 된다. $m=0$ 인 경우 파가 z 축을 따라 변하게 되며, 이 경우 전기장이 다른 위상에 대해 정전기장과 정자기장을 반복하게 된다. 길고 가는 관을 사용하여 플라즈마를 발생시키는 경우 전기장은 정전기장의 형태를 갖는다.

3. 절연막의 전기적 특성에 관한 이론

1차원 Poisson 방정식을 이용하여 퍼텐셜 ϕ 를 거리의 함수로 표현하면(Yang 등 1978, 이정환 등 1990).

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_s} \quad (35)$$

로 표현할 수 있다. 여기서 ϵ_s 는 반도체의 유전율이고, $\rho(x)$ 는 총 공간전하밀도로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\rho(x) = q(N_D - N_A + P_p - n_p) \quad (36)$$

여기서 N_D , N_A 는 이온화된 주개(donor)와 받개(acceptor)의 밀도이다. 반도체의 표면에서 멀리 떨어진 bulk 내에서는 전하가 중성이므로 $\rho(x)=0$, $\phi=0$ 으로서

$$N_D - N_A = n_{p0} - p_{p0} \quad (37)$$

이다. 그림 1은 p형 반도체 표면의 에너지띠를 나타낸 것으로 퍼텐셜 ϕ 는 반도체 표면을 0으로 하고, 진성 페르미 준위 E_i 와 비교하여 측정한 값이다. 전자와 양공의 농도는

$$n_p = n_{p0} \exp\left(\frac{q\phi}{kT}\right) = n_{p0} \exp(\beta\phi) \quad (38)$$

$$p_p = p_{p0} \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) = p_{p0} \exp(-\beta\phi) \quad (39)$$

와 같이 V 의 함수로 쓸 수 있으며,

$$p_p - n_p = p_{p0} \exp(\beta\phi) - n_{p0} \exp(\beta\phi) \quad (40)$$

의 값을 얻을 수 있으므로, 식 (36)의 Poisson 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_s} [P_{p0}(e^{\beta\phi} - 1) - n_{p0}(e^{\beta\phi} - 1)] \quad (41)$$

위 식을 적분하면

$$\int_0^{\frac{\partial\phi}{\partial x}} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) d\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) = - \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_s} \int_0^{\phi} [P_{p0}(e^{\beta\phi} - 1) - n_{p0}(e^{\beta\phi} - 1)] d\phi \quad (42)$$

이며, 위 식에 $E = \partial\phi/\partial x$ 를 대입하면

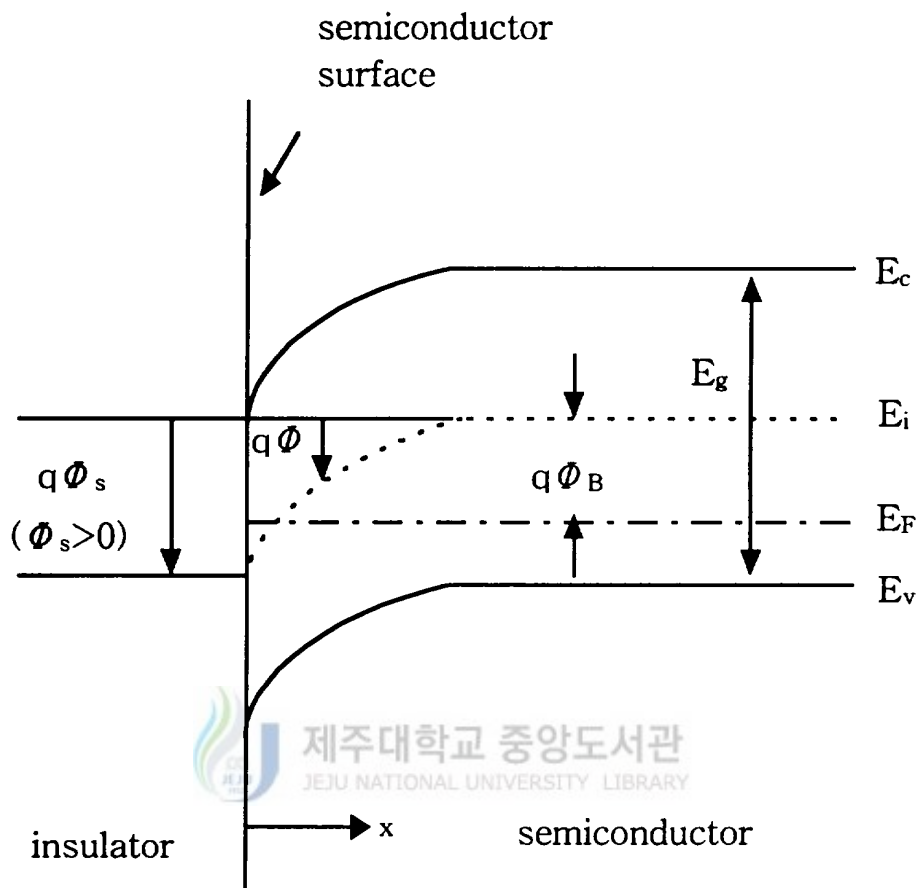


Fig. 1. Energy band diagram of p-type semiconductor surface.

$$E^2 = \left(\frac{2kT}{q}\right) \frac{q p_0 \beta}{2 \epsilon_0 \epsilon_s} [(e^{\beta\phi} + \beta\phi - 1) - \frac{n_{p0}}{p_0} (e^{\beta\phi} - \beta\phi - 1)] \quad (43)$$

이다. 위 식을 간단히 하기위하여 다음의 두가지 식을 도입하였다.

$$L_D = \sqrt{\frac{2kT \epsilon_0 \epsilon_s}{p_0 q^2}} = \sqrt{\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_s}{q p_0 \beta}} \approx \sqrt{\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_s}{q N_A \beta}} \quad (44)$$

$$F(\beta\phi, \frac{n_{p0}}{p_0}) = [(e^{-\beta\phi} + \beta\phi - 1) - \frac{n_{p0}}{p_0} (e^{\beta\phi} - \beta\phi - 1)]^2 \geq 0 \quad (45)$$

여기서 L_D 는 양공에 대한 외인성 Debye 반경이며, p형 반도체의 경우 $p_0 \approx N_A$ 이다. 따라서 전기장 E는

$$E = -\frac{\partial\phi}{\partial x} = \pm \frac{2kT}{qL_D} F(\beta\phi, \frac{n_{p0}}{p_0}) \quad (46)$$

이다. 여기서 양의 부호는 $\phi > 0$ 일 때, 음의 부호는 $\phi < 0$ 일 때를 각각 나타낸다.

표면에서의 전기장을 측정하기 위해 $\phi = \phi_s$ 로 놓으면

$$E_s = \pm \frac{2kT}{qL_D} F(\beta\phi_s, \frac{n_{p0}}{p_0}) \quad (47)$$

가 되며, ϕ_s 는 표면 퍼텐셜이다. Gauss 법칙을 이용하여 전기장 E_s 와 단위면적당 공간전하밀도 Q_s 와의 관계를 구하면 다음과 같이 된다.

$$Q_s = -\epsilon_0 \epsilon_s E_s = \mp \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_s kT}{qL_D} F(\beta\phi_s, \frac{n_{p0}}{p_0}) \quad (48)$$

그림 2는 전형적인 공간전하밀도 Q_s 를 표면퍼텐셜 ϕ_s 의 함수로 나타낸 것으로 상온에서 $n_a = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 인 P형 실리콘을 측정된 값이며, ϕ_B 는 반도체에서의 페르미준위 E_f 와 진성 페르미준위 E_i 와의 퍼텐셜차이다. 표면퍼텐셜 $\phi_s < 0$ 인 경우 식 (47)에서 E_s 는 음의 값을 가지고, 식 (48)에서 Q_s 는 양의 값을 가지며, 식 (45)의 F함수에서 p형 실리콘의 경우 $p_0 \gg n_{p0}$, $\exp[\beta|\phi_s|] \gg |\beta\phi_s - 1|$ 의 근사가 성립하여 F함수의 첫째항 ($\exp[\beta|\phi_s|]$)이 지배적이므로 $Q_s \sim \exp(q|\phi_s|/2kt)$ 가 되고, 측정 상태를 나타낸다. $\phi_s = 0$ 인 경우 평탄띠조건이 되고, $Q_s = 0$ 가 된다. $\phi_B > \phi_s > 0$ 인 경우 E_s 는 양의 값을, Q_s 는 음의 값을 가지고, F함수에서 둘째항($\beta\phi_s$)이 지배적

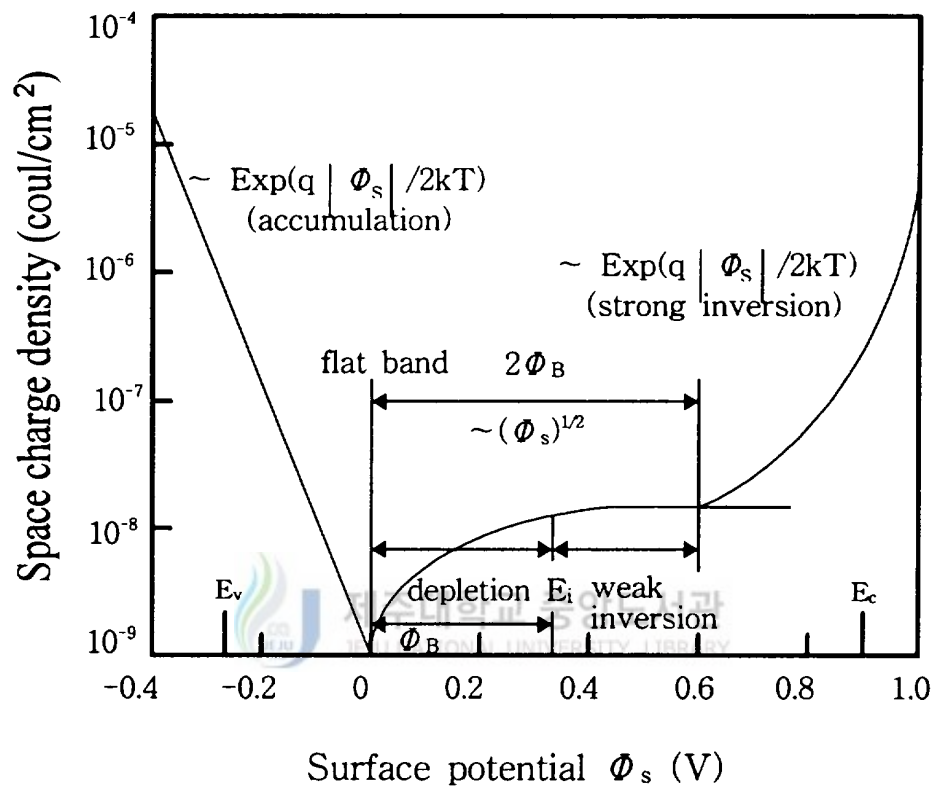


Fig. 2. Surface potential Φ_s diagram as function space charge density Q_s in semiconductor.

이므로 $Q_s \sim (\phi_s)^{1/2}$ 이 되고 공핍상태를 나타낸다. $\phi_s \gg \phi_B$ 인 경우 강반전에 의한 전자의 농도가 증가하여 F함수에서 $n_{p0} \gg p_{p0}$, $\exp[\beta\phi_s] \gg |-\beta\phi_s - 1|$ 의 근사가 성립하며, 넷째항 ($\exp[\beta\phi_s]$)이 지배적으로 되어 $Q_s \sim \exp(q\phi_s/2kt)$ 가 되고 강반전 상태를 나타낸다. 여기에서 강반전은 표면퍼텐셜이

$$\phi_s(inv) \approx 2\phi_B \approx \frac{2kT}{q} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \quad (49)$$

에서 시작된다. 반도체의 공간전하영역의 미분정전용량은

$$C_D = \frac{\partial Q_s}{\partial \phi_s} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{L_D} = \frac{[1 - e^{-\beta\phi_s} + \frac{n_{p0}}{p_{p0}}(e^{\beta\phi_s} - 1)]}{F(\beta\phi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}})} \quad (50)$$

이고, 평탄띠조건($\phi_s=0$)에서 C_D 는 flat band에 의한 정전용량으로서 위 식에서 지수함수를 급수 전개하여

$$C_D = \sqrt{2} \epsilon_0 \epsilon_s / L_D \quad (51)$$

와 같이 표현할 수 있다. MIS(metal insulator semiconductor) 구조의 정전용량-전압(C-V) 곡선을 구하기 위해서는 절연체의 정전용량과 반도체의 공간전하 정전용량을 모두 고려해야한다. 반전상태를 예로 들어 MIS 구조 전체를 고려하여 그림 3에서 처럼 이상적인 에너지띠를 표현할 수 있으며, 그림 3(b)에서는 전하 분포를 나타내었다. MIS 구조에서 계의 전하 중성을 위해 다음과 같은 조건이 요구된다.

$$Q_m = Q_n + qN_A W = Q_s \quad (52)$$

여기서 Q_m 은 금속에 있는 단위면적당 전하이므로, Q_n 은 반전영역에 있는 단위면적당 전자이고, $qN_A W$ 는 공간전하폭 W 를 갖는 공간전하영역에 있는 단위면적당 이온화된 받개이며, Q_s 는 반도체 내의 단위면적당 총전하이므로 전기장과 퍼텐셜은 Poisson 방정식을 각각 1차, 2차 적분하여 구할 수 있으며, 반전상태에서의 전기장과 퍼텐셜을 그림 3(c), (d)와 같이 나타내었다. 만일 일함수 차이가 없다면, 인가전압은 절연체와 반도체에 대하여

$$V = V_i + \phi_s, \quad V_i = \frac{Q_s d}{C_i} = \left(-\frac{Q_s}{C_i}\right) \quad (53)$$

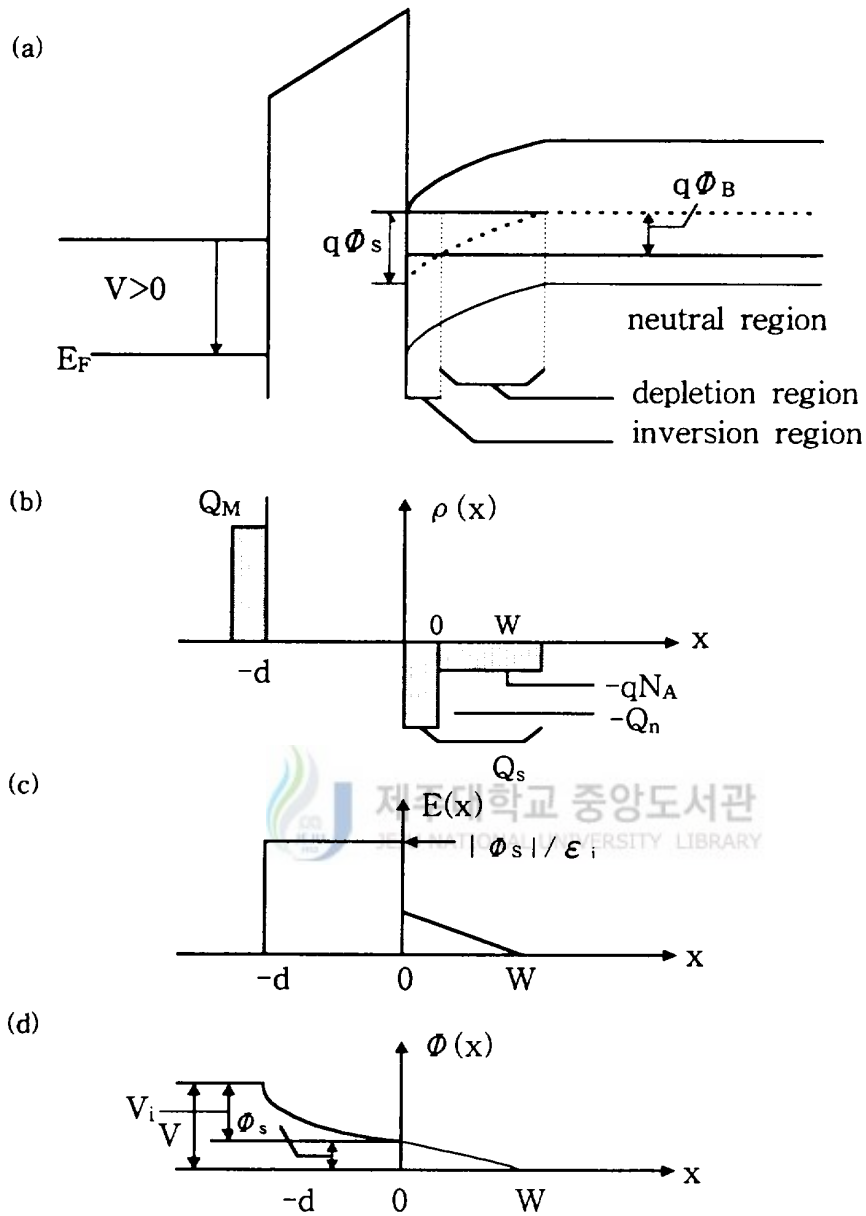


Fig. 3. Ideal MIS structure at $V > 0$ inversion state. (a) energy band, (b) charge distribution, (c) electric field distribution, (d) potential distribution.

와 같게 된다. 여기서 V_i 는 절연체에 걸린 퍼텐셜로 그림 3(d)에 나타내었다. 그러므로 계의 총정전용량 C 는 절연체의 정전용량(C_i)과 반도체의 공간전하 정전용량(C_D)을 직렬 연결한 것으로 다음과 같다.

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d} \quad , \quad C = \frac{C_i C_D}{C_i + C_D} \quad (54)$$

여기서 ϵ_i 는 절연체의 유전율이다. 절연체의 두께 d 를 이용하면 C_i 는 일정한 값을 가지고 계의 최대 정전용량이 된다. C_D 는 식 (50)과 같이 전압계에 의존한다. 따라서 식 (50), (53), (54)로부터 이상적인 MIS구조의 정전용량-전압 곡선을 얻을 수 있으며, 그림 4와 같이 나타낼 수 있다. 평탄띠조건 ($\phi_s=0$)은 식 (51), (54)를 이용하여 다음과 같이 이상적인 평탄정전용량을 구할 수 있다.

$$C_{FB} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} \right) L_D} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d + \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} \right) \sqrt{\frac{kT \epsilon_0 \epsilon_i}{p_0 q^2}}} \quad (55)$$

그림 4의 정전용량-전압 곡선을 보면 음의 전압에서는 양공의 축적으로 반도체의 정전용량이 큰 값을 갖게 되어 총정전용량은 절연체의 정전용량에 가깝게 된다. 음의 전압이 충분히 감소하면 반도체 표면에서의 공핍영역이 절연체의 정전용량에 가깝게 된다. 음의 전압이 충분히 감소하면 반도체 표면에서의 공핍영역이 절연체와 직렬연결된 유전체 처럼 작용하여 총정전용량은 감소한다. 총정전용량의 최소가 될 때까지 감소하며 반도체의 표면에서 전자의 반전층이 형성되면서 다시 증가한다. 최소 정전용량과 이에 대응하는 최소 전압을 각각 그림에 C_{min} , V_{min} 으로 표시하였다. 정전용량의 증가는 미소교류전압의 주파수에 따르는 전자농도에 의해 좌우된다. 즉, 소수 운반자(p형 반도체의 경우 전자)의 재결합 생성률이 지속될 수 있고, 측정 신호에 따라 반전층의 전하를 변화시킬 수 있는 저주파수에서만 정전용량이 증가한다. 그와 반대로 그림 4-(a) 처럼 고주파수에서는 증가하지 않는다. 반도체의 표면이 공핍되면, 공핍영역에서의 이온화된 받개의 단위면적당 총전하는 ($-qN_A W$)로 주어지게 되며, 여기서 W 는 공핍폭이다. Poission 방정식을 적분하면 공핍영역에서의 퍼텐셜 분포를 구할 수 있다.

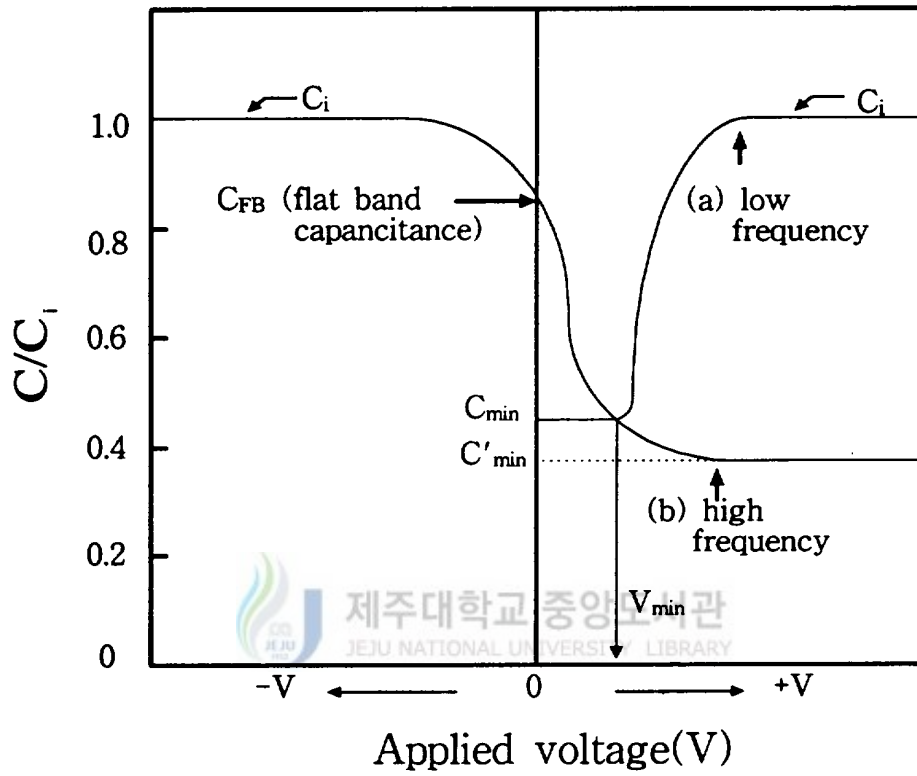


Fig. 4. C-V characteristics diagram of MIS structure. (a) Low frequency and (b) High frequency

$$\phi = \phi_s \left(\frac{1-x}{W} \right)^2, \quad \phi_s = \frac{q N_A W^2}{2 \epsilon_s} \quad (56)$$

여기서 ϕ_s 는 표면퍼텐셜이다. 인가전압이 증가하면 ϕ_s 는 증가하며 공핍폭 W 도 증가한다. 그림 3에서 처럼 $\phi_s \approx 2\phi_B$ 에서 강반전이 일어나게 되고 공핍층은 최대에 도달하게 된다. 따라서 공핍영역의 최대폭 W_m 은 식 (49), (56)로 부터

$$W_m \approx \sqrt{\frac{4 \epsilon_0 \epsilon_s \phi_s (inv)}{q N_A}} = \sqrt{\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_s k T (N_A / n_i)}{q N_A}} \quad (57)$$

로 구할 수 있다. 여기서 강반전이 일어나는 전압을 문턱전압(turn-on voltage) V_T 라하며 식 (50), (54)로부터

$$V_T = \frac{Q_s}{C_i} + 2\phi_i \quad (58)$$

이고, 이에 대응하는 총정전용량은 다음과 같다.

$$C_{\min} = \frac{\epsilon \epsilon_i}{d + \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_s} \right) W_m} \quad (59)$$



III. 실험 방법

1. 헬리콘 플라즈마 CVD장치

그림 5는 헬리콘 플라즈마의 장치도이다. 전자석(대형 솔레노이드), 반응로, 안테나, 플라즈마 방전튜브, rf 전원으로 구성되었고, 플라즈마가 발생하는 방전영역과 실제 기판과 화학반응을 일으키며 막을 형성시키는 반응영역으로 나뉘며, 경계면을 중심으로 반응영역을 양의 방향, 방전영역을 음의 방향으로 하였다. 석영관 주위에 구리관으로 만든 Nagoya type III 안테나를 장착하고 안테나에 rf 출력을 인가시켜 $m=1$ 모드의 헬리콘파를 발생시켰다. 방전관은 직경 10 cm, 길이 60 cm의 석영관을 사용하였으며, 반응챔버는 직경 30 cm, 길이 40 cm이다. 반응챔버와 방전튜브를 둘러싼 전자석에 의해 발생하는 자기장의 분포는 직경 30 cm, 길이 70 cm로 하였으며, 자기장의 세기는 최대 1500 Gauss로 하였고, 자기장 세기의 균일도는 $\pm 0.1\%$ 이내로 하였다. rf 발전기의 주파수는 3~30 MHz 범위에서 최대 2 kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 장치를 사용하였다. 배기장치로는 로타리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 초기진공도를 10^{-6} Torr가 되도록 하였고, 증착중의 진공도 제어는 throttling valve로 하였으며, 진공도 측정은 baratron 게이지로 하였다. O_2 와 buffer 가스인 Ar의 유량은 MFC(mass flow controller)로 제어하였고, 액체상태의 FTES precursor는 50℃의 일정한 온도가 유지된 bubbler 용기에서 Ar buffer 가스를 이용하여 기화시켰다. Langmuir probe를 반응로의 $z=28$ cm 되는 상단부에 설치하여 플라즈마의 전자밀도와 온도를 측정하였으며, Mach probe는 반응로 앞면에 부착하여 플라즈마 변수와 파의 유속을 측정하였다. 헬리콘 플라즈마 방전에서 유입되는 precursor를 모두 이온화시켜 단일 radical과 고밀도 플라즈마로 넓은 영역에 균일하게 형성하도록 하였고, 반응로 내의 자기장 세기는 균일하게 하였다. 플라즈마 상태에서 나타나는 FTES precursor의 radical의 방출강도를 측정하기 위하여 OES (optical emission spectrometer ; 1420, EG & G, U.S.A.)의 optical fiber를 반응로 $z=0$ 가 되는 석영관 상단에 설치하였다.

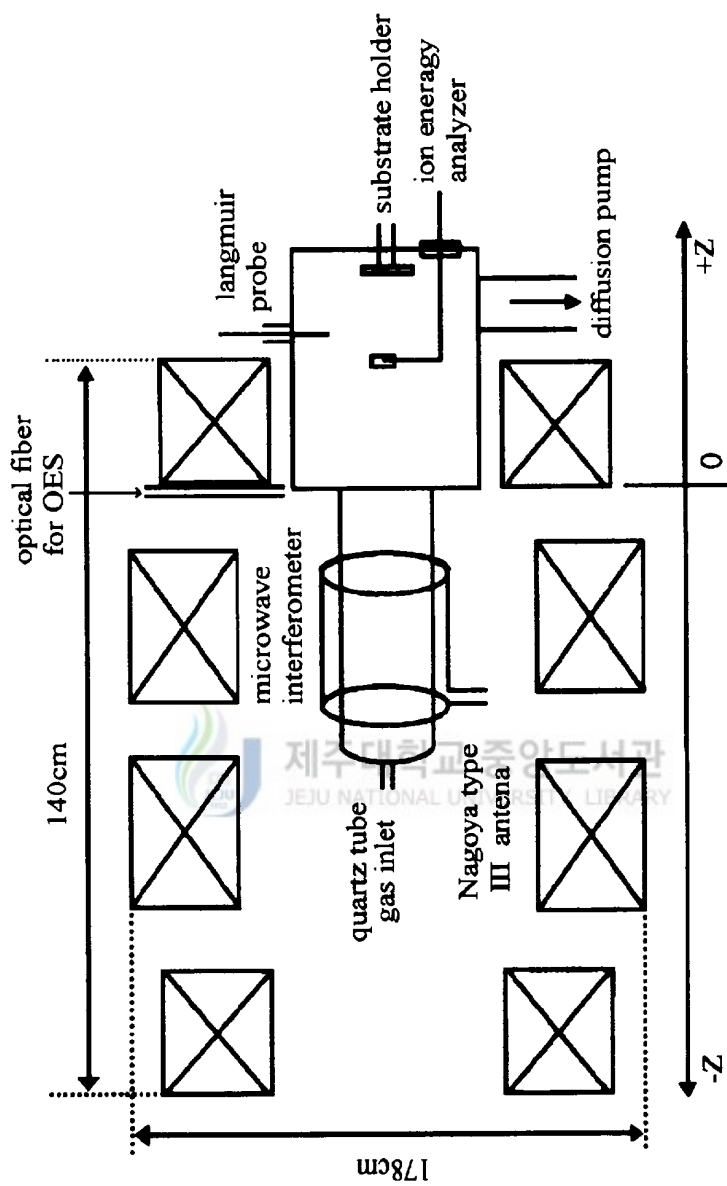


Fig. 5. A scheme of the helicon plasma CVD system.

2. SiOF의 박막 형성방법

Fluorocarbonated-SiOF 박막은 p-type Si(100)의 5" full 웨이퍼에 FTES, O₂, Ar 가스를 반응시켜서 rf 출력의 변화와 O₂/FTES 유량비에 따라 형성하였다. 박막을 형성하는데 있어서 기판은 외적요인을 제거하기 위하여 RCA 세척법으로 세척한 후 반응 챔버에 장착하였고 초기 진공도는 ~10⁻⁶ Torr로 하였다. 박막을 증착하기전에는 Ar 가스를 약 1분간 주입하여 챔버 내부를 Ar 플라즈마 분위기로 만들어 기판과 반응 이온들이 같은 조건에서 반응을 일으킬 수 있도록 하였다. Fluorocarbonated-SiOF의 박막 형성시에 자기장의 세기를 700 Gauss로 하였고, 플라즈마 방전에 따른 rf 출력은 1 kW로 하였으며, Nagoya type III 구조의 안테나를 사용하여 플라즈마를 발생시켰다. 증착 시간은 1분에서 2분까지 하였으며, 기판은 열을 가하지 않았다. 고밀도 플라즈마 형성에 따르는 buffer 가스는 Ar으로 사용하였으며, 증착후 Si, O, C와 F 이온 외의 잔류 radical이 박막에 흡착되는 것을 방지하기 위하여 N₂ 또는 Ar 가스를 유입시켰다. 형성된 박막의 신뢰성을 조사하기 위하여 Ar 분위기 하에서 300℃, 500℃, 700℃로 열처리하였다. 표 1은 O₂/FTES-헬리콘 플라즈마 CVD 방법에 의한 fluorocarbonated-SiOF 박막의 형성 조건을 나타내었다.



Table 1. A formation condition of fluorocarbonated-SiOF films by helicon plasma CVD method.

antenna structure	Nagoya III type
magnetic field	700 Gauss
rf power	1 kW
working pressure	1 mTorr
FTES flow rate	0~10 sccm
O ₂ flow rate	0~10 sccm
Ar flow rate	10 sccm
substrate temperature	RT
annealing condition	100℃~700℃

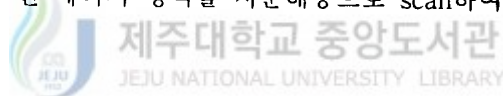
3. Fluorocarbonated-SiOF 박막의 특성분석

1) Fluorocarbonated-SiOF 박막의 bonding mode 조사

FTIR를 이용하여 Si-O, C-C, C-F와 Si-F의 bonding mode, 스펙트럼의 반치폭, F 농도에 따른 피크의 위치를 조사하였고, 박막내부에 존재하는 여러 가지의 화합물 (Si-OH, OH)의 혼입과 박막의 결합 상태를 분석하였다.

2) 박막의 깊이에 따른 조성비와 결합상태 분석

XPS를 이용하여 fluorocarbonated-SiOF의 화학적 결합상태와 결합에너지, F의 농도에 따른 각 원소의 결합에너지 천이 정도, 초기 형성과정 및 반응 기구를 조사하였다. XPS survey scan 스펙트럼과 원소별 narrow scan 스펙트럼은 각각 pass 에너지를 100 eV, 20 eV로 하였다. 깊이에 따른 조성비 분석은 Ar⁺ 이온 스퍼터링(20 A/min)법으로 시료 표면을 제거해 가면서 분석하였으며, 원소 분석의 경우 survey 스펙트럼을 이용하여 전 에너지 영역을 저분해능으로 scan하여 얻었다.



3) 전기적 특성 분석

Fluorocarbonated-SiOF 박막의 유전율, 누설전류와 dielectric breakdown voltage 등은 C-V와 I-V 측정으로부터 전기적 특성을 조사하였다. 측정시 fluorocarbonated-SiOF 박막을 MIS(metal/CF-SiOF film/p-Si) 구조로 형성하였고, 상부 전극은 진공증착 장비를 이용하여 시료에 dot 마스크를 입혀서+111 Al을 10^{-7} Torr에서 증착하였으며, 상부전극의 안정화를 위해 Ar 분위기에서 400℃로 20분간 열처리하였다. 증착된 전극의 단면적은 $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 이다. 상부전극과 측정장치와의 접촉은 Pt 탐침을 이용하여 접촉하였으며, 하부전극은 Si기판 뒷면에 silver paste로 Ag선을 부착시켰다. C-V 특성 측정은 impedance/gain phase analyzer(HP4194, U.S.A.)를 컴퓨터로 자동 제어하였으며, 주파수 1 MHz에서 500 mV의 미소교류전압을 사용하여 측정

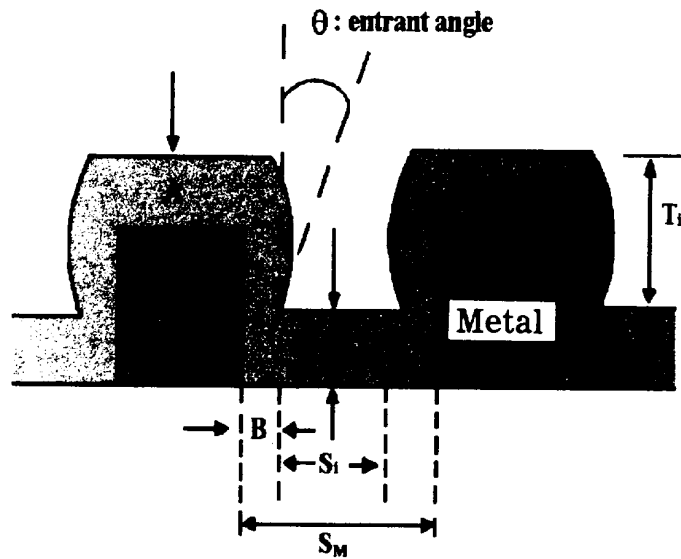
하였다. DC 전압은 $\pm 20V$ 의 범위로 하였다. I-V 특성 조사에서 인가전압은 0V에서 100V까지 인가하였다. 전하밀도의 분석은 C-V 특성 측정시 sweep up과 sweep down 과정에서 일어나는 hysteresis 곡선의 전압폭으로부터 계산하였다.

4) 열처리 안정성 분석

ULSI 소자의 IMD 절연막 형성기술에 있어서 열적 스트레스는 소자의 특성과 배선의 신뢰도에 영향을 미치기 때문에 저온공정을 요구하고 있다. 특히 SiOF 박막의 F 성분은 열처리 온도에 민감하게 반응하므로 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막을 Ar 분위기에서 $100^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ 로 열처리하여 유전율, 조성비, 누설전류, F 농도비 등으로 박막의 열처리 안정성을 조사하였다.

5) Stepcoverage 분석

Fluorocarbonated-SiOF 박막의 바닥과 벽면에서의 stepcoverage와 aspect ratio를 SEM(S2460N, thich, Japan)으로 조사하였다. 전극위에 fluorocarbonated-SiOF 박막이 증착된 단면도는 그림 6과 같다. 금속배선 간격이 $0.4 \mu m$ 와 $0.5 \mu m$ 의 패턴으로 설계된 시료를 실온에서 O_2 와 FTES의 유량을 1 sccm과 6 sccm으로 하고 Ar buffer 가스는 3 sccm으로 fluorocarbonated-SiOF 박막을 형성하였다. A는 전극위에 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막의 두께이고, B는 전극옆의 벽면에 형성된 박막의 두께이며, C는 Si 기판위에 형성된 박막의 두께, M은 전극의 높이, S_M 은 전극간의 길이, S_i 는 전극에 입혀진 박막간의 길이, T_i 는 전극 위에 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막의 높이이다.



바닥에서의 stepcoverage = $\frac{B}{A} \times 100$

벽면에서의 stepcoverage = $\frac{C}{A} \times 100$

초기 aspect ratio = $\left[\frac{A}{R} \right]_i = \frac{M}{S_M}$

순간 aspect ratio = $\left[\frac{A}{R} \right]_i = \frac{T_i}{S_i}$

= $\frac{M+A-C}{S_M-2B}$

Fig. 6. Cross-section for the definition of stepcoverage, entrant angle, and aspect ratio(A/R).

IV. 실험결과 및 고찰

1. 헬리콘 플라즈마의 특성

그림 7은 초기압력 1.5 mTorr, rf 주파수 7 MHz, 출력전압 800W로 유지하였을 때 자기장의 세기에 따른 플라즈마의 전자밀도를 나타낸 것이다. Langmuir probe를 반응로 내의 z=28 cm, r=2 cm인 위치에 설치하여 전자의 밀도를 측정하였다. 우선 Ar 가스만 주입하였을 때 자기장의 세기가 300 Gauss 이하의 범위에서는 헬리콘 플라즈마 모드가 발생되지 않는 반면 자기장의 세기가 400 Gauss에서는 플라즈마 밀도가 증가하기 시작하여 500 Gauss 근처에서 플라즈마의 밀도가 급격히 증가하고 있음을 볼 수 있다. 여기서 자기장이 400 Gauss 이하에서는 플라즈마 밀도가 너무 낮아 다음과 같은 분산식을 만족하지 않으므로 헬리콘 모드가 생성되지 않는다 (Kim 등 1996, Popov 등 1995).

$$\frac{n_0}{B_0} = \frac{3.83}{a} \frac{1}{e\mu_0} \frac{k_0}{\omega} \quad (60)$$

여기서 k_0 는 파수이고, B_0 는 자기장, a 는 튜브의 반경, 그리고 ω 는 주파수이다.

k_0 , B_0 , a , ω , 안테나의 길이 등을 고정하였을 때 헬리콘 모드에서 전자밀도와 정자기장은 비례관계를 갖고 있음을 알 수 있다(Popov 등 1995). Ar 가스를 주입하였을 때 자기장이 500 Gauss 이상에서는 헬리콘 플라즈마 분산식에서 플라즈마 밀도와 자기장 사이의 관계식이 거의 일치하였고, 헬리콘 모드는 임계자기장 이상에서만 생성된다는 것을 확인하였다. 한편 Ar 가스를 주입하지 않고 O₂/FETS precursor만 주입했을 때에는 플라즈마의 밀도가 너무 낮아서 헬리콘 모드가 생성되지 않았다. 또한 O₂/FETS precursor에 Ar 가스를 전체주입 가스의 30% 가량 흘려주었을 때에 400 Gauss 이하에서는 헬리콘 모드가 발생되지 않았다. 그러나 600 Gauss 이상에서 헬리콘 모드가 생성되었고, 700 Gauss 이상에서 플라즈마 전자밀도가 $3.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 으로 관측되었으며, 그 이하의 유량비에서는 헬리콘 모드가 불안정 하였다.

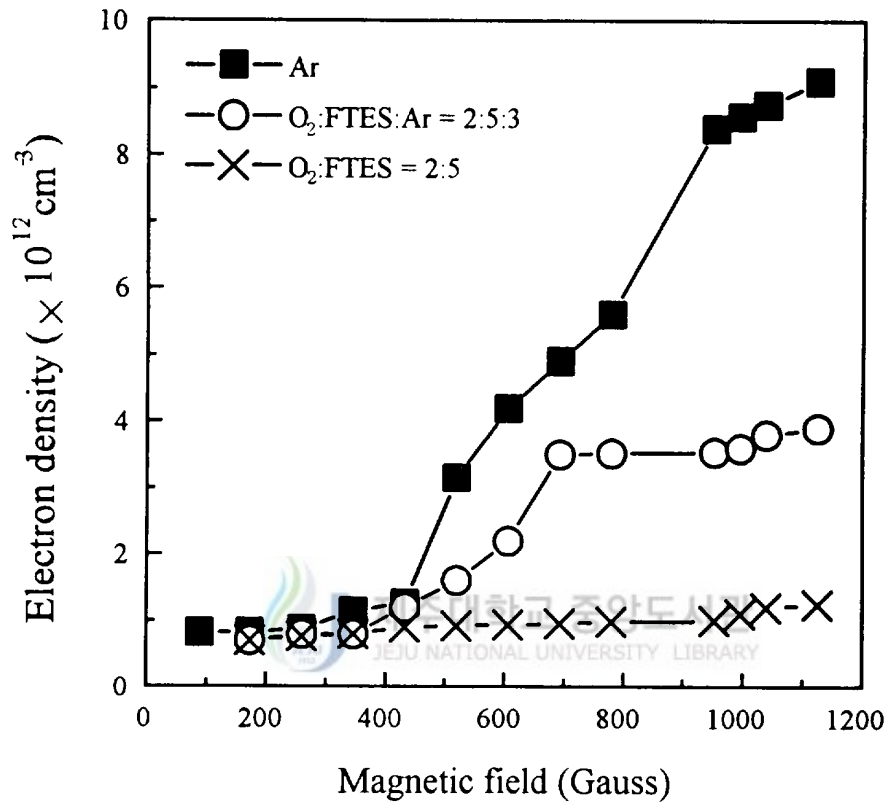


Fig. 7. Electron density vs. magnetic field with Ar partial pressure.

1100 Gauss에서는 $3.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 으로 관측되어 700 Gauss에서와 큰 차이가 없는 것으로 보아 임계 자기장의 세기를 700 Gauss라고 할 수 있고, Ar 가스는 플라즈마의 밀도를 높이는데 기여하고 있음을 알 수 있었다.

그림 8은 rf 출력에 따른 플라즈마 전자밀도를 나타낸 것이다. 초기압력을 1.5 mTorr로 하고, 자기장을 700 Gauss로 일정하게 유지하여 rf 출력을 변화시켜주면서 전자밀도를 측정하였다. Ar 가스만 주입한 경우에는 rf 출력이 200 W 근처에서 헬리콘 모드가 생성되었고, 400 W까지 플라즈마 전자밀도는 급격히 증가되었으며, 400 W 이상에서는 서서히 증가하였다. Ar 가스 없이 O_2/FTES precursor만 주입하였을 때에는 플라즈마 밀도가 낮아 헬리콘 모드가 생성되지 않았다. 그러나 Ar 가스를 전체 주입가스의 30% 가량 혼입하였을 때 약 600 W 근처에서 헬리콘 모드가 발생하기 시작하여 800 W까지 급격히 플라즈마 전자밀도가 증가하였고, 그 이상의 출력에서는 서서히 증가하였다. 이상의 결과로부터 FTES precursor에 의한 헬리콘 모드는 임계 전자밀도 이상에서만 생성된다는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 rf 방전시 FTES precursor가 해리되는 중에 전자들을 흡수하므로 전자밀도를 떨어뜨리게 되고 헬리콘 모드의 발생을 저지하게 되기 때문이다. 더욱이 FTES precursor는 이온화 단면적이 해리 단면적 보다 더 크기 때문에 FTES precursor만으로 헬리콘 플라즈마 모드를 발생시키기에는 충분한 전자밀도를 생성시키지 못한다. FTES precursor를 헬리콘 플라즈마에 의하여 충분히 해리시켜주기 위해서는 전자를 많이 발생시켜주는 Ar buffer 가스를 주입시켜 주어야 한다. 본 실험에서는 Ar 가스를 O_2/FTES 유량에 30% 흘려 주었을 때 FTES precursor의 헬리콘 모드가 발생함을 확인하였다.

그림 9는 O_2/FTES precursor에 Ar 가스를 전체주입 가스의 30% 가량 주입하였을 때 압력변화에 따른 전자밀도 변화를 나타내었다. 여기서 측정조건은 rf 주파수와 출력이 7 MHz와 900 W 였고, 측정위치는 $z=28 \text{ cm}$ 와 $r=2 \text{ cm}$ 였다. Langmuir probe를 중심축에 위치시키면 플라즈마에 간섭을 일으켜 플라즈마의 떨림이 생기고 또한 탐침이 녹을 수 있으므로 중심축으로부터 2 cm 떨어진 곳에 위치시켰다. 자기장의 세기 500 Gauss와 700 Gauss에 관계없이 약 1 mTorr에서 헬리콘 플라즈마 모드가 발생되었고, 전자밀도가 갑자기 증가하였다. 이 압력 조건하에서 자기장의 세기가 700 Gauss에서의 전자밀도는 $3.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 로서 500 Gauss일 때 보다 약 2배 증가하였고, 압력증가에 따른 전자밀도

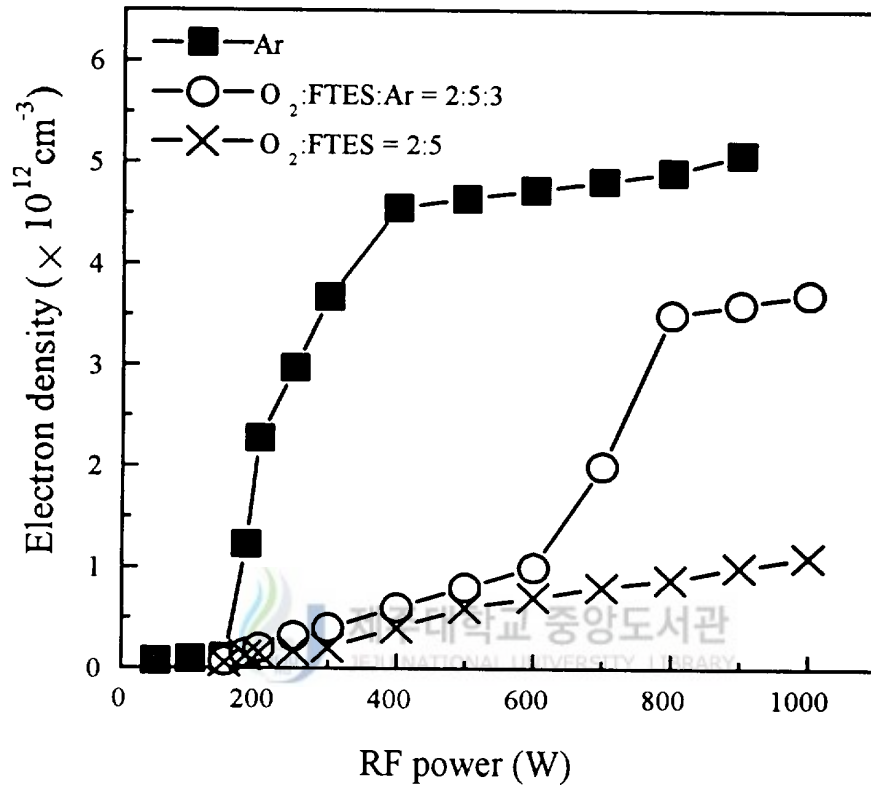


Fig. 8. Electron density vs. rf power with Ar partial pressure.

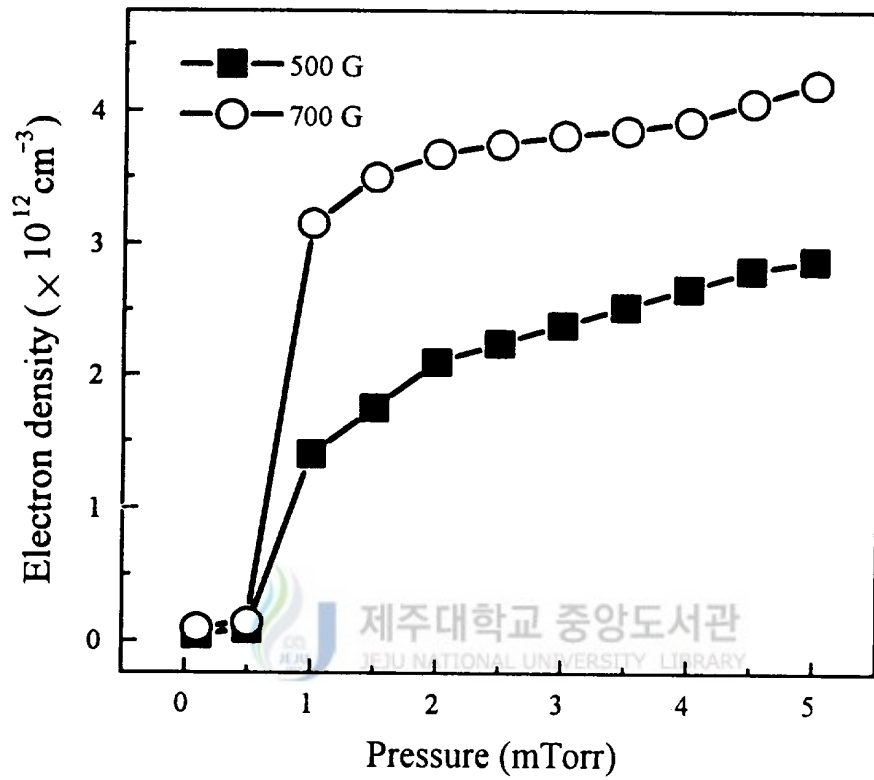


Fig. 9. Electron density vs. pressure.

는 일정하게 유지되었다. 플라즈마 측정위치가 안테나로부터 60 cm 떨어져 있고, 중심축으로부터 2 cm 떨어져 있는데도 전자밀도가 $3.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 이상인 것으로 보아 플라즈마 발생원인 안테나 근처에서는 거의 이온화되었다고 볼 수 있다. 압력이 1 mTorr보다 낮은 범위에서는 헬리콘 파에 의해 가속된 고에너지 전자들의 평균 자유행로가 길어져서 반응가스를 충분히 해리시키지 못하고 일부는 챔버 내벽에 흡수되어 헬리콘 파의 분산식을 만족 할 만한 전자밀도를 유지할 수 없으므로 헬리콘 모드가 생성되지 않았다. 따라서 Ar buffer 가스가 첨가된 $\text{O}_2/\text{FTES}=0.4$ 의 유량비를 갖는 precursor가 충분히 이온화된 플라즈마 밀도를 형성하는데 있어서의 임계압력은 약 1 mTorr이고, 자기장의 세기가 커지면 플라즈마 밀도는 증가하나 임계압력은 일정함을 알 수 있었다.

그림 10은 유량비가 $\text{O}_2/\text{FTES}=0.4$ 인 precursor에 Ar 가스를 전체주입 가스의 30% 가량주입하여 rf 출력 변화에 따라 OES로 측정된 F, Si, O, C와 H radical을 이온 포화전류로 규격화한 F(703 nm), Si(728 nm), O(777 nm), C(247.7 nm), H(656 nm) 종들의 광도를 rf출력 함수로 나타낸 것이다. 이 그림에서 rf 출력이 700 W일 때 방출강도가 갑자기 증가됨을 보여주며, FTES precursor가 갖고 있는 모든 원소들이 똑같은 현상을 갖고 있다. 정량적인 관점에서 볼 때, 각종(species)의 광도는 $I_x \propto k_e^x n_e [X]$ 의 식과 같은 관계를 가지고 기저상태의 같은 종의 밀도와 관계된다 (Kim 등 1996). 여기서 k_e^x 는 여기반응률 상수이고, n_e 는 전자밀도이며, $[X]$ 는 X종(F, Si, O, C, H)의 밀도이다. 여기반응률 상수는 전자온도의 함수이며, 헬리콘 플라즈마에서 전자온도는 rf 출력이 증가함에 따라 거의 변화가 없었다. 이 그림에서 이온 포화 전류로 규격화된 각 종의 광도는 상대적인 밀도를 나타내므로 각 종들 중에서 F가 가장 높은 밀도를 갖고 있고, rf 출력이 700 W이상에서는 FTES precursor가 완전히 해리됨을 알 수 있다. 이 결과로 보아 헬리콘 플라즈마는 전자 에너지 분포에서 높은 에너지의 꼬리 부분이 존재하고 높은 밀도의 전자를 가지고 있기 때문에 FTES가 잘 해리되는 것으로 생각된다.

그림 11은 유량비가 $\text{O}_2/\text{FTES}=0.4$ 인 precursor에 Ar buffer 가스를 전체주입 가스의 30% 가량 주입한 precursor를 rf출력에 따른 증착속도를 나타낸 것이다. Ar buffer 가스를 혼입하지 않은 precursor에서는 박막이 형성되지 않았다. 이것은 그림 8의 결

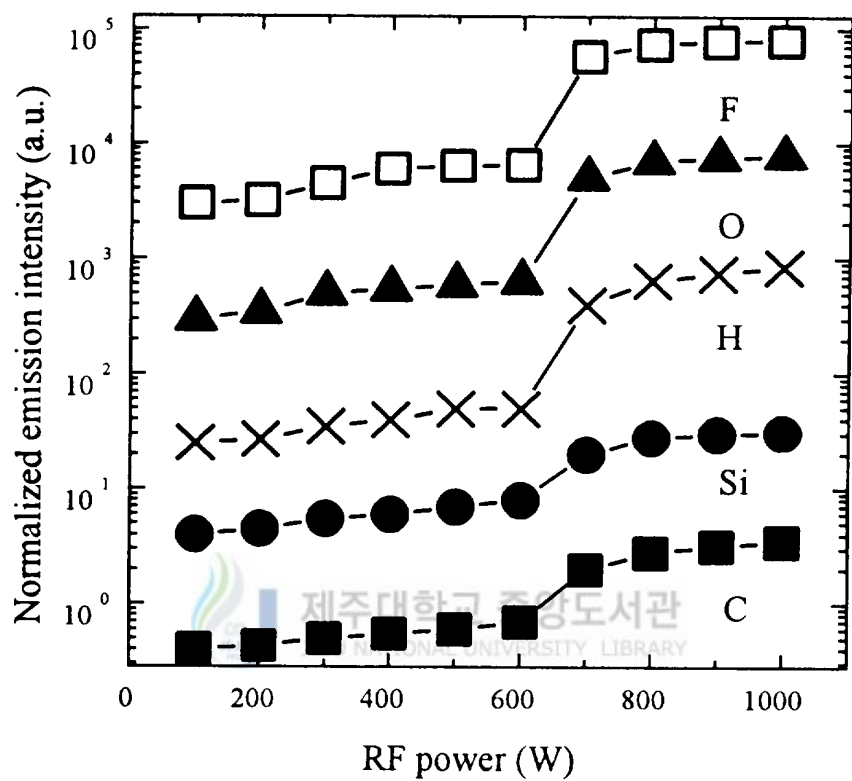


Fig. 10. The normalized emission intensity vs. rf power.

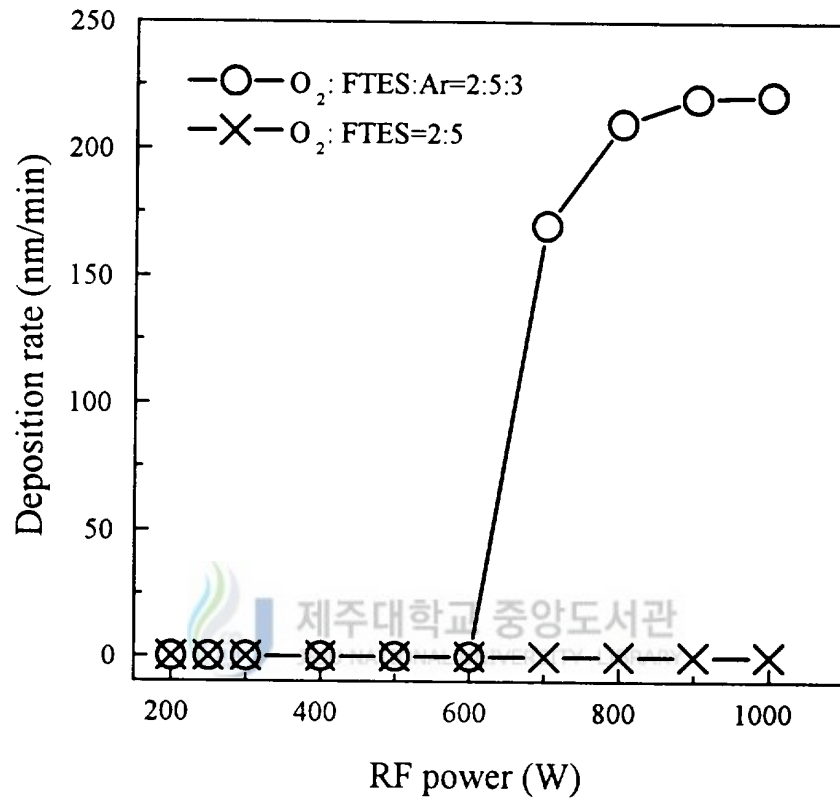


Fig. 11. Deposition rate vs. rf power.

과에서 나타난 것처럼 플라즈마 밀도가 낮아 헬리콘 모드 보다 낮기 때문에 박막이 형성되지 않는 것이다. 그러나 Ar buffer 가스가 혼입된 경우에는 rf 출력이 700 W 에서 약 175 nm/min의 증착률이 급증하는 것으로 나타났다. 이것은 700 W 부근에서 헬리콘 모드가 생성되고 있음을 알 수 있고, 900 W 이상에서는 약 220 nm/min의 증착률로 일정하게 증착됨을 알 수 있다. 출력이 600 W 이하에서 헬리콘 모드가 생성되지 않기 때문에 증착이 되지 않는 것이며, 이 결과는 그림 8에서 얻은 결과와 일치하고 있다. 즉 플라즈마가 헬리콘 모드가 아닐때에는 증착이 전혀 이루어지지 않고있음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 O₂/FTES-Helicon Plasma CVD방법에 의한 fluorocarbonated-SiOF 박막 형성공정 조건은 rf power의 출력이 1 kW, 압력이 1 mTorr, 자기장의 세기가 700 Gauss임을 알 수 있었다.



2. Fluorocarbonated-SiOF 박막의 bonding mode

그림 12는 O₂/FTES precursor의 유량비를 0에서 1로 변화시키면서 형성된 fluoro-carbonated-SiOF 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 이 시료는 실온에서 제작되었으며, Ar buffer 가스는 전체주입 가스의 30%를 주입하였다. 나타난 흡수 스펙트럼은 유량비에 관계 없이 Si-OH와 H-O-H의 bonding 모드가 3650 cm⁻¹와 3230 cm⁻¹ 또는 3440 cm⁻¹의 주파수 영역에서 완만한 피이크가 나타났다. 이것은 형성된 SiOF 박막내부에 OH와 H가 불순물로 포함되어 있음을 의미한다. 그리고 Si-O asymmetric stretching 모드는 1070 cm⁻¹에서 1086 cm⁻¹의 주파수 영역에서 O₂의 유량에 따라 약간의 변화를 보였다. 일반적으로 열산화에 의하여 형성된 SiO₂ 박막의 Si-O asymmetric stretching 모드는 1040 cm⁻¹에서 1060 cm⁻¹의 주파수 영역에서 흡수 스펙트럼이 나타난다. 따라서 헬리콘 플라즈마 CVD 방법에서 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막의 Si-O asymmetric stretching 모드가 열산화에 의하여 형성된 SiO₂ 박막 보다 높은 주파수 영역에 피이크가 나타난 것으로 보아 SiO₂ 박막 보다 더 밀도가 높은 박막임을 알 수 있다. O₂의 유량증가에 따라 Si-F stretching 모드는 약 930 cm⁻¹에서 약 900 cm⁻¹ 주파수 영역으로 감소함을 보였고, Si-O symmetric stretching 모드는 약 800 cm⁻¹ 주파수 영역에서 815 cm⁻¹ 영역으로 증가함을 보였다. O₂의 유량증가에 따라 Si-O asymmetric stretching 모드의 피이크 위치가 낮은 주파수 영역으로 편이되는 것은 F의 농도에 의존되기 때문이다. 이것은 “bond termination” 효과로 박막을 형성할 때 F 원자가 깨어진 Si-O-Si 결합에서 Si 원자에 결합되어 Si-O-F의 상태를 이루고, 표면원자 층에서는 Si-F로 된다. Si-F로 결합된 팔은 대체적으로 자유롭고 이웃 원자들과 상호작용을 하지 않는다. 따라서 잔류된 Si-O의 결합은 평형된 결합각으로 놓이고 분산이 적어지면서 박막의 결정화 상태가 된다. 이러한 결합으로 인해 박막의 stress를 줄여 주고, 또한 모드의 FWHM(full width half maximum)을 감소시키며, 피이크의 위치를 증가시켜준다.

그림 13은 fluorocarbonated-SiOF 박막에서 C-F와 C-C 결합을 조사하기 위하여 Ar buffer 가스가 혼입된 O₂/FTES=0.1의 유량비로 형성된 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 1410 cm⁻¹ 주파수 영역에서 나타난 피이크는 C-C bond이고, C-F bond는 1086 cm⁻¹ 영

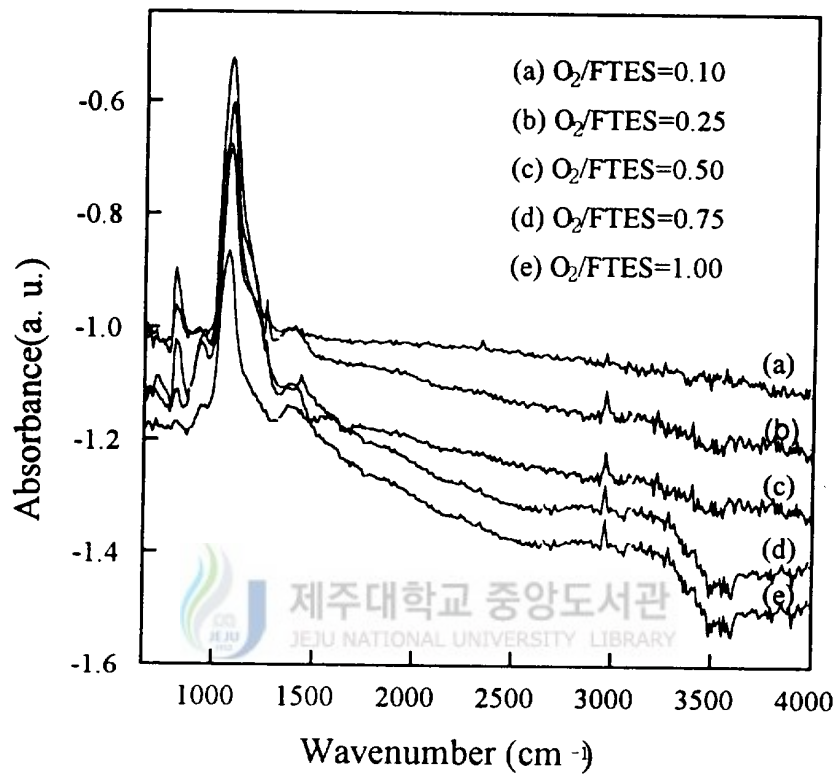


Fig. 12. FTIR spectra of fluorocarbonated-SiOF films as $O_2/FTES$ flow rate ratio.

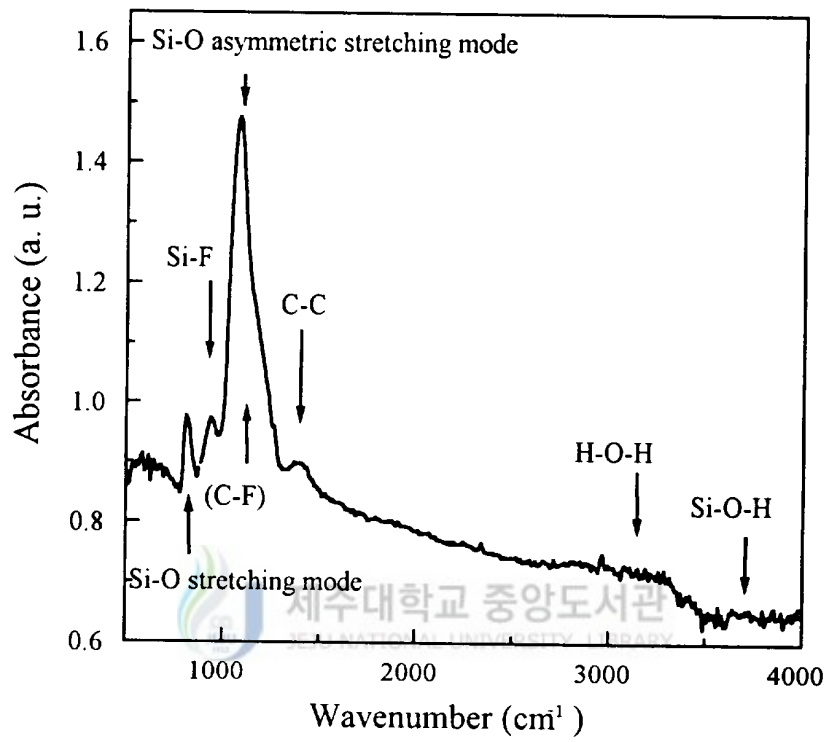


Fig. 13. FTIR spectra of fluorocarbonated-SiOF film formed at room temperature with 0.1 of O₂/FTES flow rate ratio.

역에서 Si-O asymmetric stretching 모드와 중첩이 되어 있다. 이 결과로부터 형성된 박막은 SiOF 내에 C-F와 C-C가 결합되어 있는 것으로 생각된다. Endo와 Tatsumi는 CH₄/CF₄(C₂F₆)의 precursor를 PECVD 방법으로 형성된 fluorinated amorphous carbon 박막의 유전상수가 2.1로 얻어짐을 조사하였다(Kim 등 1997, Yun 등 1997). fluorinated amorphous carbon 박막은 C-F 결합으로 형성되어 유전상수가 낮아진 것으로서 이와 비교하여 볼 때 본 실험에서 제작된 fluorocarbonated-SiOF 박막은 C-F 결합으로 인해 순수 SiOF 박막 보다 더 낮은 유전상수를 가질 것으로 생각된다. 그림 14는 그림 12의 AS1(asymmetric stretching mode : lower frequency part), AS2(asymmetric stretching mode : higher frequency part), Si-F stretching 모드, Si-O symmetric stretching 모드와 C-C 모드의 피크 위치가 O₂/FTES의 유량비에 따라 변하는 것을 종합적으로 나타내었다. O₂/FTES의 유량비가 0.1인 경우에서 AS1, AS2, Si-O, C-C와 Si-F 모드의 위치는 각각 1073 cm⁻¹, 1188 cm⁻¹, 811 cm⁻¹, 1433.21 cm⁻¹과 940.11 cm⁻¹으로 나타났다. 그러나 O₂/FTES의 유량비가 1.0인 경우에서 AS1, AS2, S-F, S-O와 C-C 모드의 위치는 각각 1060.77 cm⁻¹, 1139 cm⁻¹, 786.9 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹과 902.6 cm⁻¹으로 나타났다. 이 결과는 AS1의 피크 변화와 동일한 현상으로 F 원소의 농도가 증가하면 피크의 위치도 증가함을 나타내었다. 약 930 cm⁻¹ 영역에서 나타난 Si-F stretching 모드의 피크 위치는 FTES 유량이 증가함에 따라 약간 증가되어지는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과에서 SiOF 박막내부에 F 원소가 많이 함유되어 있을수록 Si-O의 피크 주파수가 높은 영역으로 이동됨을 알 수 있다. 같은 조건하에서 형성한 박막을 1개월동안 공기중에 노출시킨 후에 FTIR 스펙트럼으로 조사한 결과 동일한 스펙트럼을 보여주었다. 따라서 본 실험에서 제작된 fluorocarbonated-SiOF 박막은 대기중의 수분성분과 그 외의 외적요인에 대해 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

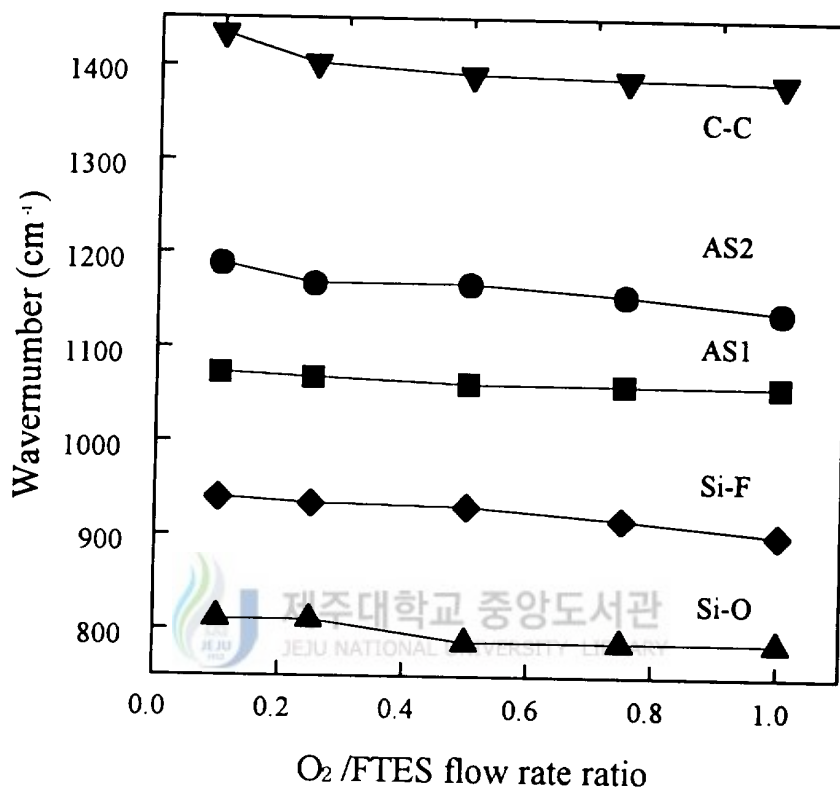


Fig. 14. Peak position of the AS1, AS2, Si-F, Si-O, and C-C bond mode as O₂/FTES flow rate ratio.

3. 박막의 조성비 조사

Fluorocarbonated-SiOF 박막을 형성하는데 있어서 F와 C 원소의 함량은 중요한 요소로 알려져 있다. 박막내에서 F와 C의 농도에 따라 유전상수 값이 달라지며, H₂O와 반응하여 가수분해를 일으키는 주요 원인이 되기도 한다. 따라서 SiF₄/O₂의 유량비에 따른 공정변수를 조사하기 위하여 XPS로 형성된 박막의 Si, O 그리고 F 원소의 깊이에 따른 조성을 분석하였다. 그림 15는 Ar buffer 가스가 전체가스 유량의 30% 혼합된 O₂/FTES=0.1의 유량비로 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막을 20 A/min의 Ar 이온 스퍼터링클로 하여 Si, O, F 그리고 C 원소의 깊이에 따른 조성비를 나타낸 스펙트럼이다. 시료 표면의 성분비는 O : Si : F : C = 47 : 31 : 13 : 9로 SiO_{1.4}F_{0.36}C_{0.24}의 박막으로 형성되었다. 그러나 약 5분 정도 식각 후의 조성은 SiO_{1.5}F_{0.36}C_{0.14}로 나타났으며, 기판 Si 표면에서는 SiO_{1.5}F_{0.4}C_{0.1}의 조성비로 형성되어 있다. 이 결과에서 F와 C의 농도는 박막내부 전체 일정한 농도로 분포되어 있으나 표면에서는 C의 농도가 박막 내부보다 약간 증가한 것으로 나타났다. 표면에서의 C 농도가 박막 내부보다 약간 높게 나타난 것은 시료가 공기중에 노출되었을 때 시료의 표면에 일부 흡착된 것으로 생각된다. 일반적인 CVD법으로 했을 때와는 달리 헬리콘 플라즈마 CVD방법으로 박막을 형성할 때에는 반응 이온의 밀도가 높아 FTES precursor가 모두 해리되어 Si, F, C, O와 H radical이 형성되고, 각 radical들이 이온 반응에 의해 CF-SiOF로 결합되며, 미반응된 radical이나 Si-H, OH와 CH 등의 가스는 배기되는 것으로 생각된다.

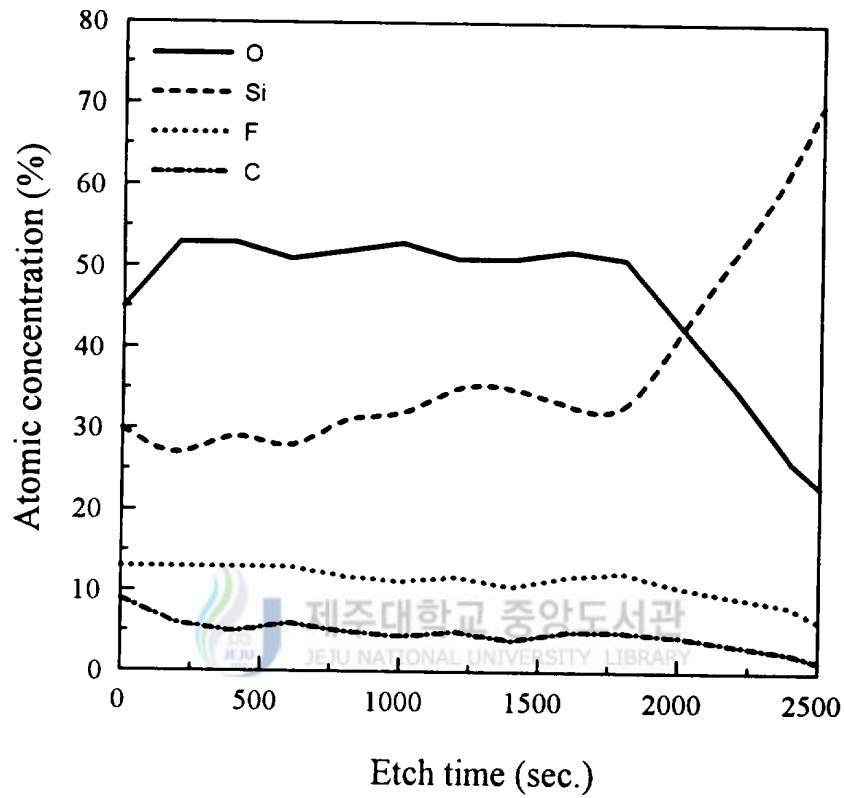


Fig. 15. XPS depth profile of fluorocarbonated-SiOF film formed at room temperature with 0.1 of O₂/FTES flow rate ratio.

4. 박막의 성분원소 결합상태

Fluorocarbonated-SiOF 박막의 조성비에 따라 Si 2p, O 1s, F 1s와 C 1s의 궤도전자 결합상태가 다르게 나타나므로 결합상태의 미시적 구조를 알 수 있다. 그림 16, 그림 17, 그림 18, 그리고 그림 19는 그림 15의 시료를 조성깊이에 따른 Si 2p, O 1s, F 1s와 C 1s의 궤도전자 결합상태를 조사하기 위해 나타낸 narrow scan 스펙트럼이다. 20 A/min의 Ar 이온 스퍼터링률로 하여 3분, 15분과 42분간 식각한 후의 take-off angle에 따른 피크이다. 그림 16은 Si 2p의 궤도전자 결합에너지를 나타낸 것으로서 3분 식각한 후의 결합에너지는 105.4 eV 이었으며, 15분 식각한 후의 결합에너지는 105.4 eV 이었고, 42분 동안 식각한 후의 결합에너지는 105.2 eV 였다. 순수한 Si의 2p 궤도전자의 결합에너지는 103.3 eV 이므로 fluorocarbonated-SiOF 박막의 Si의 2p 궤도전자 결합에너지는 약 2 eV의 화학적 편이가 일어났다. 이 사실로 보아 Si-O 또는 Si-F 결합에 의한 것으로 볼 수 있다. 왜냐하면 FTIR의 스펙트럼에서는 Si-O와 Si-F 결합만 나타났기 때문이다. 그림 17은 O의 1s 궤도전자 결합에너지 스펙트럼을 나타낸 것이다. 박막 깊이에 관계없이 관측된 스펙트럼은 3분, 15분, 42분 각각 534.4 eV, 534.6 eV, 534.4 eV로 비슷한 결합에너지를 갖고 있다. 다른 원소와 결합되지 않는 O 1s 궤도전자의 결합에너지는 531.0 eV 이므로 3.5 eV 화학적 편이가 일어났다. SiO₂에서 O의 1s 궤도전자가 Si-O 결합에 의한 약 3. eV 정도의 화학적 편이가 일어나므로 그림 17에서 나타난 화학적 편이는 Si-O의 결합에 의한 것으로 생각된다. 그림 18은 F 1s의 궤도전자 결합에너지 스펙트럼을 나타낸 것이다. 3분 식각한 후의 결합에너지는 688.8 eV 이며, 15분 식각한 후의 결합에너지는 689.1 eV이고, 42분 동안 식각한 후의 결합에너지는 688.6 eV 였다. F-F 결합에 의한 F의 1s 궤도전자의 결합에너지는 684.9 eV 이므로 3분과 15분 식각했을 때와 42분 식각했을 때의 화학적 편이는 3.7 eV, 4.2 eV, 3.9 eV가 일어났다. Fluorocarbonated-SiOF 박막내에서 F 원자가 결합할 수 있는 원소는 Si와 C 이므로 F 1s의 궤도전자의 화학적 편이는 Si-F와 C-F 결합에 의한 것으로 볼 수 있다. 기판 표면과 박막 내부에서 0.2 eV 정도로 차이가 난것은 F 원자에 결합되는 Si 또는 C 원자의 수에 의한 것이므로 기판 표면에서는 F 원자에 C 원자 보다 Si 원자가 더 많이 결합된

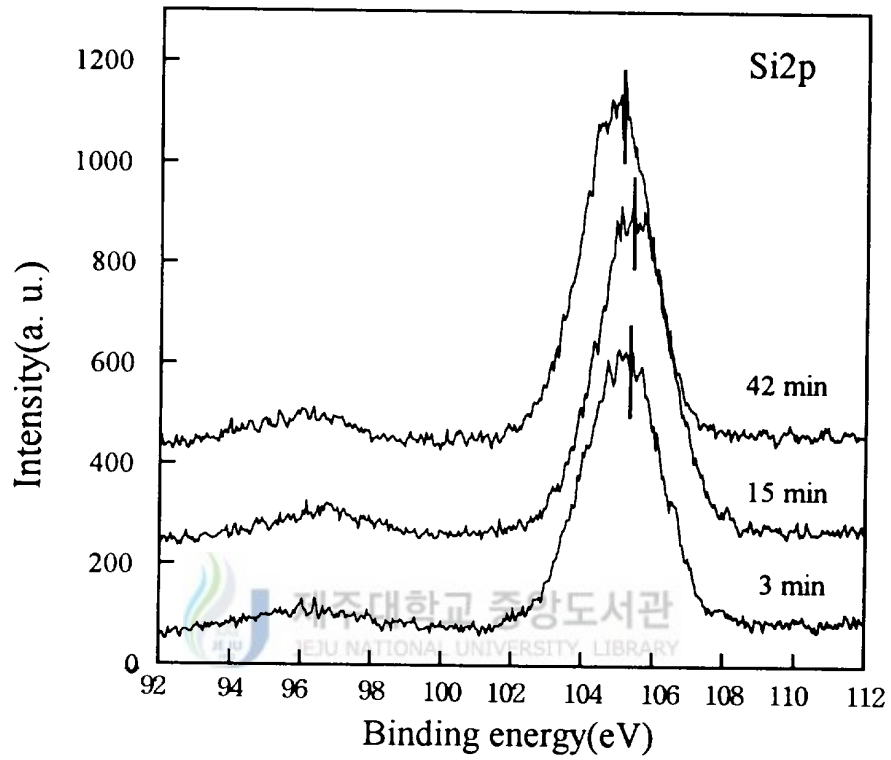


Fig. 16. Chemical binding energy of Si 2p electron orbital of the fluorocarbonated-SiOF film formed at room temperature with 0.1 of O_2 /FTES flow rate ratio.

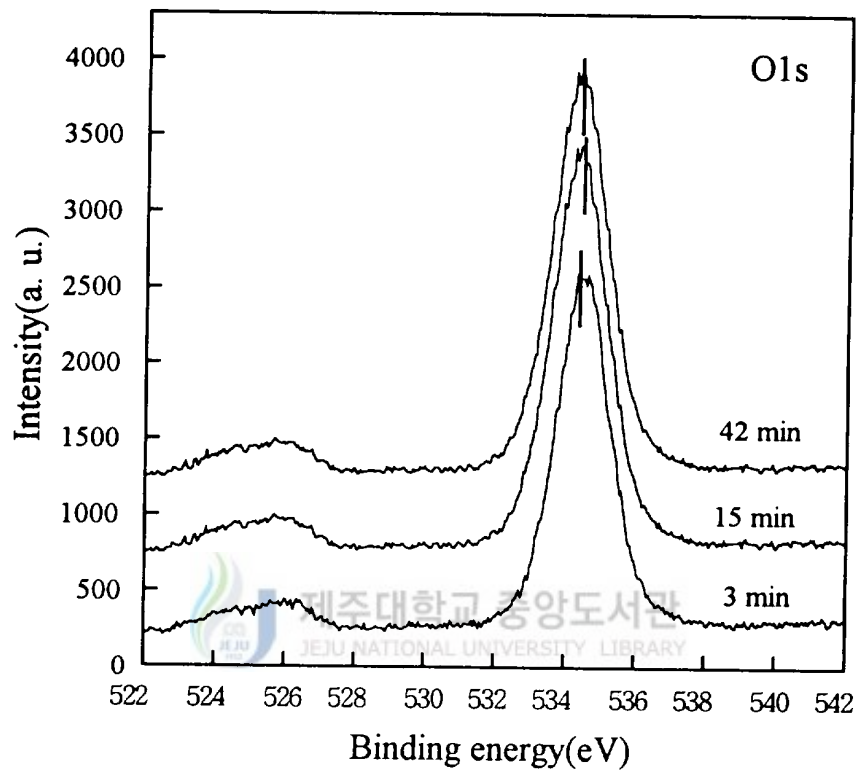


Fig. 17. Chemical binding energy of O 1s electron orbital of the fluorocarbonated-SiOF film formed at room temperature with 0.1 of O₂/FTES flow rate ratio.

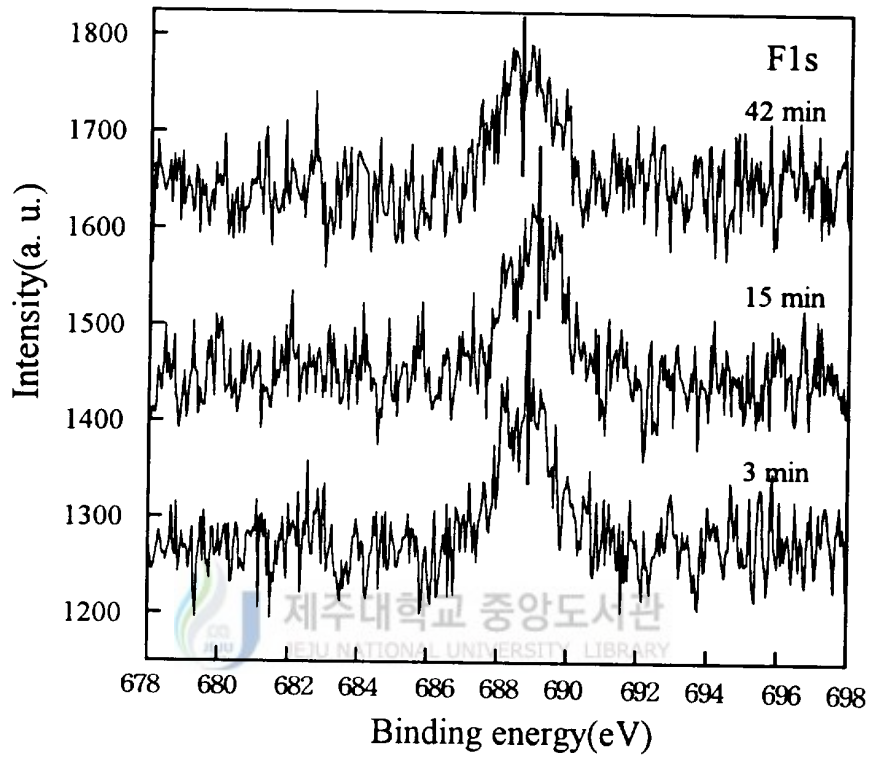


Fig. 18. Chemical binding energy of F 1s electron orbital of the fluorocarbonated-SiOF film formed at room temperature with 0.1 of O_2 /FTES flow rate ratio.

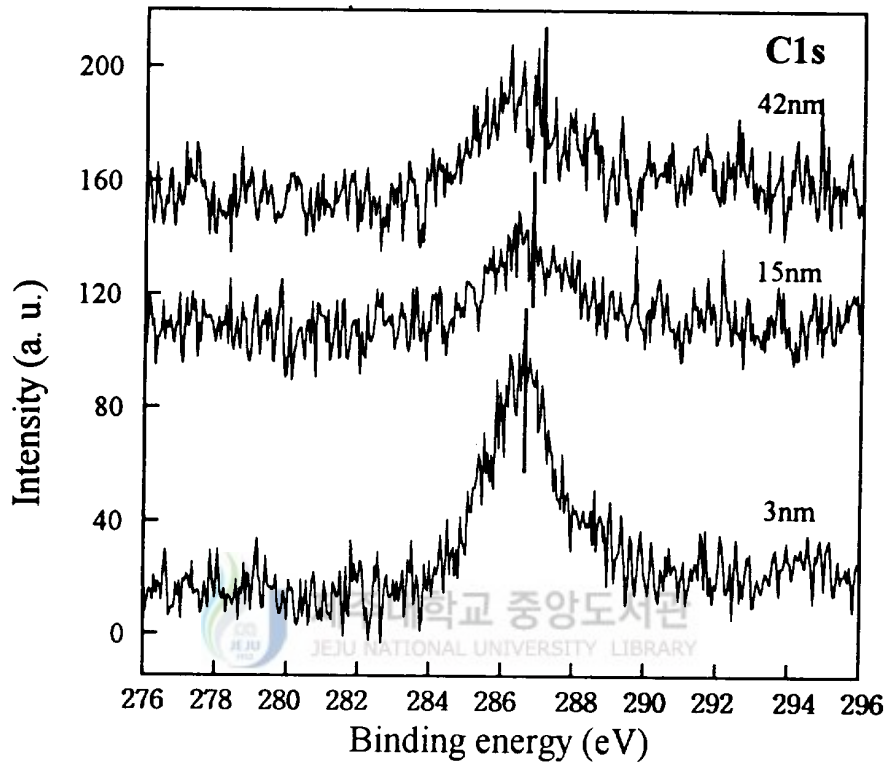


Fig. 19. Chemical binding energy of C 1s electron orbital of the fluorocarbonated-SiOF film formed at room temperature with 0.1 of O_2 /FTES flow rate ratio as.

것으로 생각된다. 그림 19는 C 1s 궤도전자에 대한 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 3분 식각한 후의 결합에너지는 286.6 eV로 2.1 eV의 화학적 편이가 일어났고, 42분 동안 식각한 후의 결합에너지는 287.1 eV로서 2.6 eV의 화학적 편이가 되었다. O₂/FTES precursor에서 형성된 각종 radical들이 C 1s 궤도전자와 결합할 수 있는 것은 Si-C, C-F, C-C, O-C와 C-H이나 O-C와 C-H는 이온결합 후 Si 기판에 증착되지 않고 가스 상태로 배기되기 때문에 C-C, Si-O, Si-C와 C-F의 결합이 기판 표면에 증착된다. 따라서 그림 19는 이들 결합에 따른 C 1s 궤도전자 스펙트럼이 중첩되어 있다. 이 스펙트럼을 peak fitting으로 분리하여 나타낸 것이 그림 20 이다. 이 스펙트럼에서 크게 4개의 피크를 찾을 수 있었는데 287 eV에서 C-CF_x의 피크가 가장 크게 나타났으며 그외에 C-F가 289 eV, C-F₂가 292 eV, C-C(or C-CH_n)이 285 eV에서 작게 나타났다. 이들 원소의 C 1s 궤도전자의 결합에너지는 'Appendix Chemical States Tables'의 값과 잘 일치하였고, 이로부터 C-F 성분이 박막에 존재하고 있음을 알 수 있다. O₂/FTES는 Si, F, O, C, H 이온들로 잘 해리되는데 헬리콘 모드에서는 F-Si-(OC₂H₅)₃가 F-Si, Si-O, O-C, C-C, C-H 형태의 화학결합 특성을 나타내며, Si와 C가 쉽게 결합을 일으키는 것과 F와 O에 의해 Si-O, Si-F, C-F, C-O 형태의 화학결합 특성을 나타낸다. 한편 Si-H, O-H, C-H, H-F 결합을 생각할 수 있지만 대부분 가스상태로 배기되고 일부는 박막의 형성과정 중 박막표면에 흡착되면 이온 포격에 의해 떨어져나가게 된다. 결국 Si-O, Si-F, C-F에 의해 fluorocarbonated-SiOF 박막이 형성된다고 볼 수 있다. 기존의 O₂/FTES PECVD 방법에 의한 결과와는 달리 C-F결합을 찾아 볼 수 있는데 FTES[FSi(OC₂H₅)₃]에서 F-Si-(OC₂H₅)_{n-1}(OH)_{5-n}성분이 기판위의 O₂와 반응하고, (OC₂H₅)_{n-1}(OH)_{5-n} 성분이 O와 반응하여 형성된 것으로 보인다.

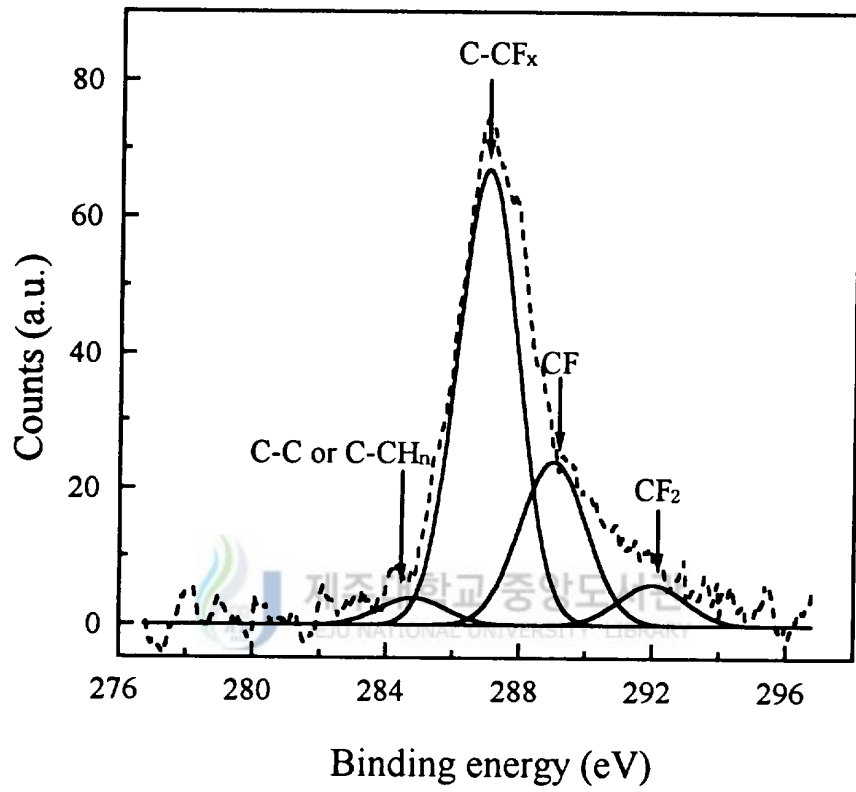


Fig. 20. Lorentzian fitting of the C 1s electron orbital spectrum.

5. 박막의 전기적 특성

그림 21은 $O_2 : FTES : Ar$ 을 1 : 6 : 3으로 하여 실온에서 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막의 C-V 특성곡선을 나타낸 것이다. 측정된 정전용량의 최대값은 55 pF이고, 박막의 두께는 1100Å으로서 유전상수는 2.8로 계산되었다. 박막의 유전상수는 $\epsilon_r = Cd / \epsilon_0 A$ 식으로부터 구하였으며, 여기서 C는 측정영역의 정전용량, d는 박막의 두께, ϵ_0 는 진공중의 유전율이고, A는 전극의 단면적이다. 이 결과는 SiF_4/O_2 의 precursor를 헬리콘 플라즈마 CVD 방법에 의하여 형성된 SiOF 박막의 유전상수 3.1 보다 훨씬 더 작은 값으로 SiOF 박막에 C-F가 첨가됨에 의하여 낮아진 것으로 보인다. 이 C-V곡선에서는 인가전압이 감소함에 따라 정전용량값이 작아지는 공핍영역에서 전압값이 이동하는 이력곡선이 나타났는데 이것은 박막내에 존재하는 분극의 영향과 전자운반자의 주입에 의한 것이다. 이 이력곡선은 인가전압이 sweep up과 sweep down 과정동안 fluorocarbonated-SiOF/Si 계면에 전하가 축적되며, 계면영역에 존재하는 전하밀도는 $N_i = CV_h / qA$ 식에 의하여 계산하였다. 여기서 V_h 는 sweep up과 sweep down에서 일어나는 hysteresis곡선의 전압폭이며, q는 단위 전하량, C는 측정영역의 정전용량, A는 전극의 단면적이다. 이 식에서 계산된 전하밀도 값은 4.8×10^{-15} 이었고, 이때의 유전손실은 약 0.16으로 나타났다. 그러나 O_2 와 Ar의 유량은 1 sccm과 3 sccm으로 고정하고 FTES의 유량을 4 sccm, 2 sccm으로 감소하여 형성된 박막의 유전상수는 3.1과 3.4로 계산되었다. 이것은 F 농도의 감소에 의한 것으로 생각된다. 여러방법에 의하여 형성된 SiOF 박막의 경우에서도 F의 농도가 감소할 때 유전상수가 증가되었다(Choi 등 1995).

시료의 열처리 안정성을 조사하기 위하여 Ar 분위기에서 300°C, 500°C, 700°C로 20분간 열처리 하였으며, 그림 22는 500°C에서 열처리한 시료의 C-V 특성곡선을 나타낸 것이다. 이 곡선으로부터 최대 정전용량은 73 pF로 유전상수가 3.24로 계산되었다. 실온에서의 유전상수가 2.8인 것과 비교해볼 때 유전상수가 증가하였으며, 이 현상은 열처리함에 따라 박막내의 F이 빠져나가서 유전상수가 증가한 것으로 생각된다.

그림 23은 $O_2 : FTES : Ar$ 을 1 : 6 : 3으로 하여 실온에서 형성된 시료의 열처리

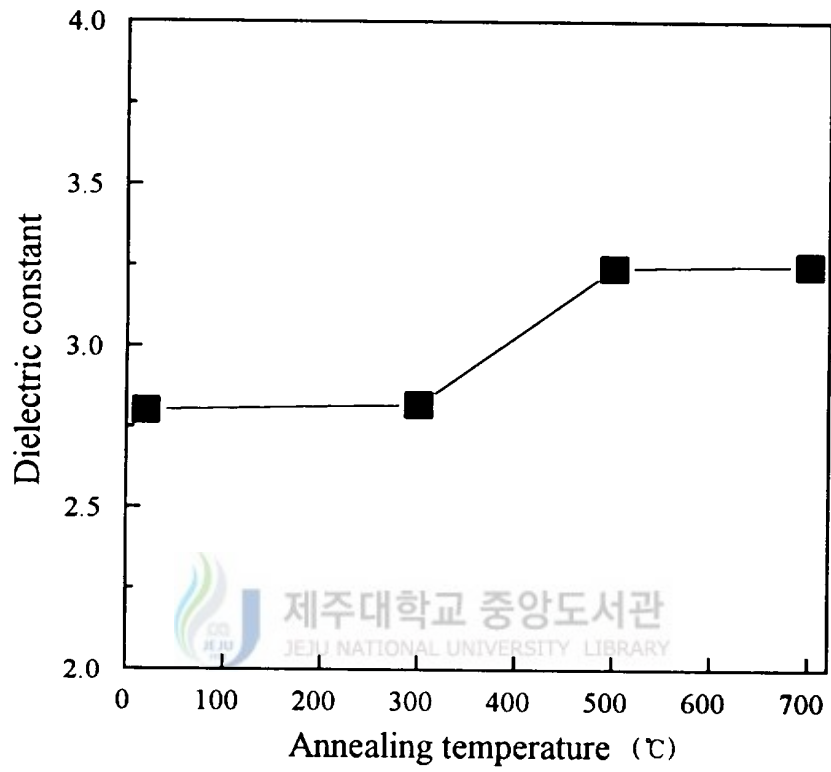


Fig. 23. Dielectric constant of the fluoroarbonated-SiOF film annealed from 100°C to 700°C.

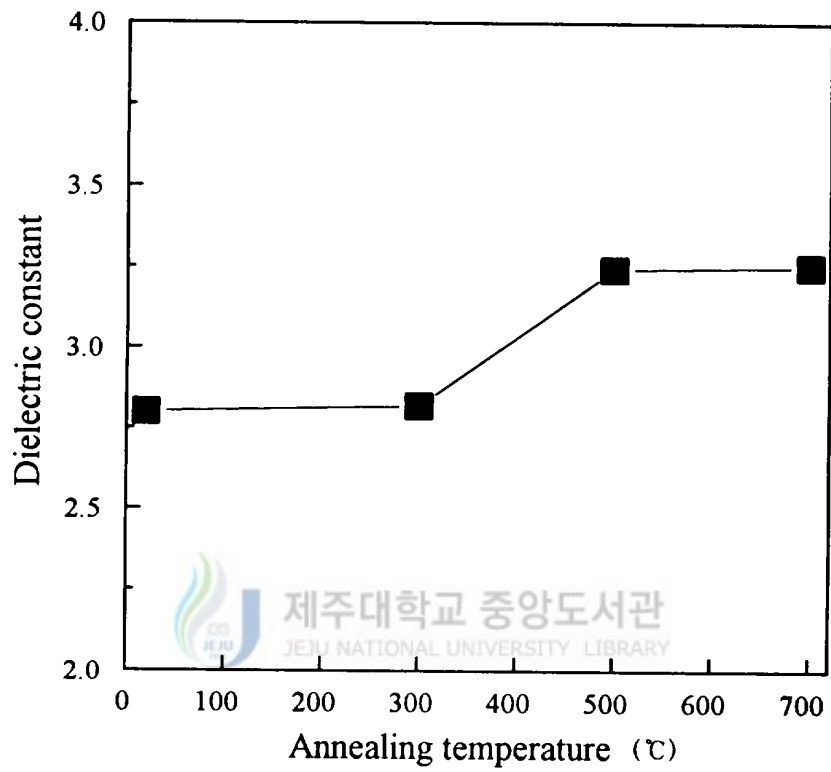


Fig. 23. Dielectric constant of the fluoroarbonated-SiOF film annealed from 100°C to 700°C.

온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 300℃로 열처리한 시료에서는 유전상수가 약 2.82로 열처리하지 않을 때와 비슷하였고, 500℃로 열처리한 시료에서는 3.24로 주어졌으며, 700℃로 열처리한 시료에서는 유전상수가 3.25 였다. 열처리 온도 증가에 따라 유전상수가 증가하였고, 열처리 온도가 500℃와 700℃인 경우에는 거의 비슷하였다. 이상의 결과에서 fluorocarbonated-SiOF 박막에 함유되어 있는 일부의 F 원자가 열처리 온도에 의하여 표면밖으로 확산되는 것으로 생각된다. SiF₄/O₂-helicon plasma CVD에서 형성된 SiOF 박막에서도 열처리 온도에 따라 F의 조성비가 감소되고, 유전상수는 증가하는 현상과 일치한다(Choi 등 1995). 그러나 500℃ 이상의 열처리 온도에서 유전상수 값이 일정하게 나타난 것은 SiOF 박막과 다른 현상이다. 이것은 fluorocarbonated-SiOF 박막에서 약한 결합력을 갖는 Si-F가 열처리에 의하여 일부가 결합이 깨어지면서 F 원소가 표면 밖으로 빠져나가고 강한 결합력을 갖는 C-F가 그대로 유지되면서 나타난 현상으로 생각된다.

그림 24와 25는 그림 21과 22의 시료에 대한 누설전류와 dielectric breakdown voltage를 조사하기 위하여 나타낸 I-V 특성곡선 이다. 누설전류의 밀도는 3V의 인가전압에서 측정하였다. 그림 24에서 누설현상은 없었으며, 인가전압을 100V까지 걸어 주어도 breakdown 현상이 일어나지 않는 것으로 보아 dielectric breakdown voltage는 약 6MV/cm 이상인 것으로 보인다. 인가전압 3V에서 누설전류밀도는 약 8×10^{-9} A/cm²으로 측정되었다. 그림 25에서는 인가전압 40V에서 약간의 누설현상이 보였으나 인가전압 전체에 대한 전류밀도는 안정하였다. 누설전류밀도는 약 9×10^{-11} A/cm²으로 측정되었고, dielectric breakdown voltage는 그림 25의 결과와 동일하였다. 따라서 이 실험을 통해 얻은 fluorocarbonate-SiOF박막의 누설전류 상태가 우수한 것으로 보아 박막의 결정상태가 양호한 것으로 생각된다.

그림 26은 Ar buffer 가스를 전체 가스유량의 30%로 혼입한 O₂/FTES precursor의 유량비를 0에서 1까지 변화시켰을 때 형성된 박막의 굴절률을 ellipsometer로 측정하여 나타낸 것이다. 측정된 굴절률은 O₂/FTES의 유량비가 0.5까지 1.25로서 변화가 없었으나 유량비가 0.75와 1.0에서는 조금 증가하여 1.27과 1.3으로 나타났다. 일반적으로 유전물질에서 편극률과 굴절률은

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_i \alpha_i, \quad \epsilon \propto n^2 \quad (61)$$

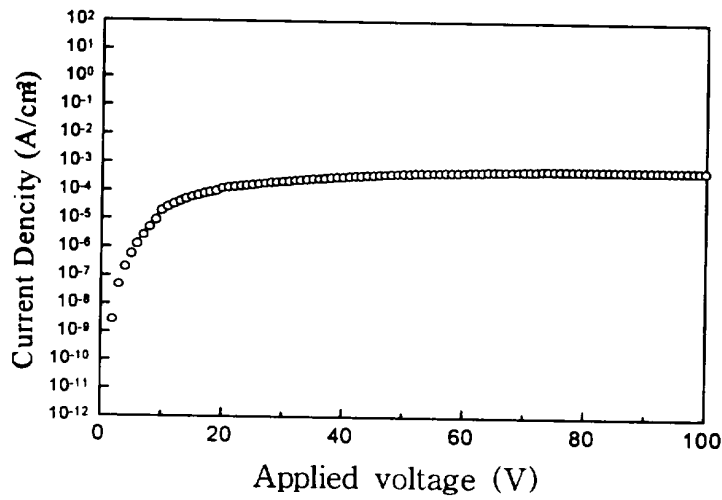


Fig. 24. I-V characteristic of fluorocarbonated-SiOF film formed at room temperature with O₂, FTES, and Ar gas flow rate as 1 sccm, 6 sccm, and 3 sccm, respectively.

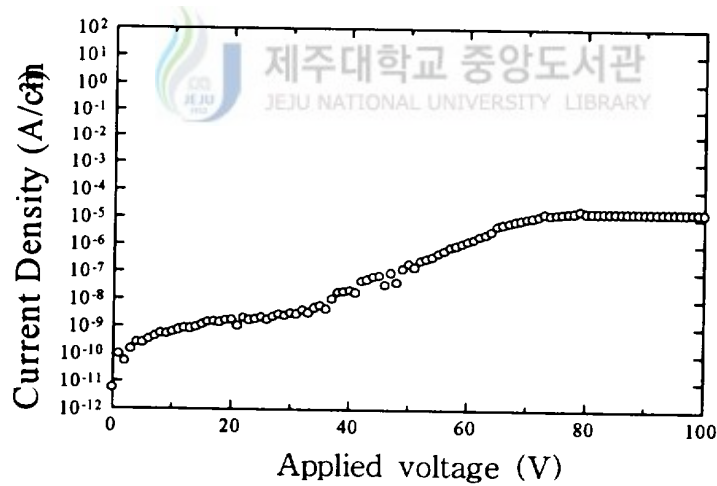


Fig. 25. I-V characteristic of fluorocarbonated-SiOF film formed at room temperature with O₂, FTES, and Ar gas flow rate as 1 sccm, 6 sccm, and 3 sccm, respectively.

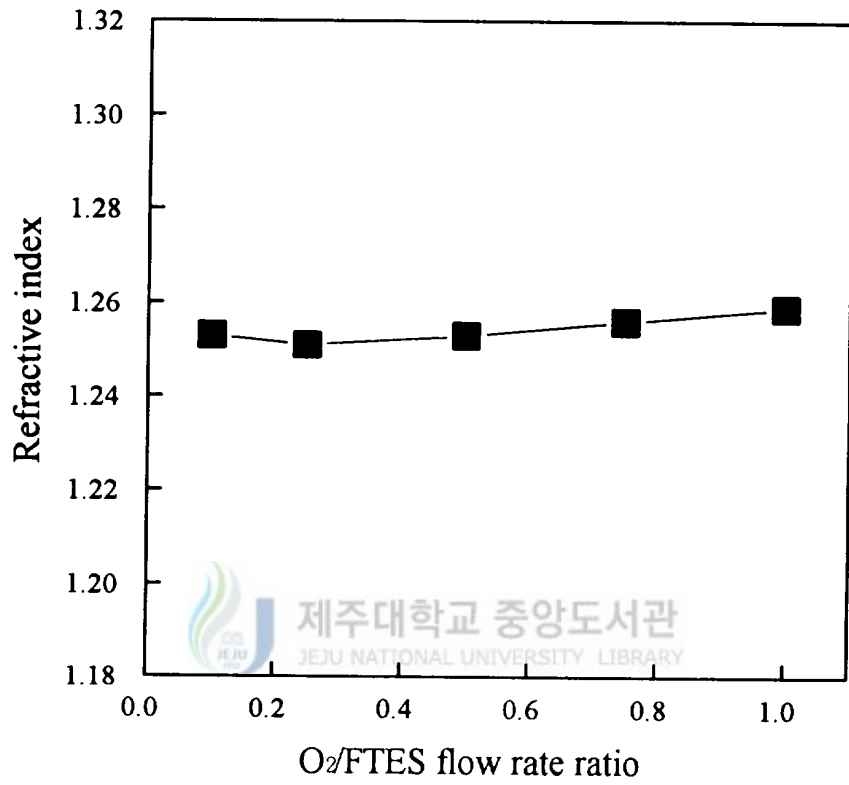


Fig. 26. Refractive index vs. the O₂/FTES flow rate ratio.

으로 나타낸다(Kittel 등 1984). 여기서 N_i 는 원자의 농도이고, a_i 는 i 원자의 편극률이며, n 은 굴절률이고, ϵ 은 유전상수이다. 굴절률이 작으면 유전물질은 낮은 유전상수를 갖는다. 측정된 굴절률에 의해 유전상수를 구하면 약 1.46에서 1.7로 계산되나 실제 C-V 특성곡선으로부터 구한 유전상수 값과 많이 차이가 난다. 이것은 단위면적당 입자의 수와 성분원소별 굴절률이 다르기 때문이다. 그러나 굴절률이 유전상수와 비례하기 때문에 그림 26에 나타난 것처럼 O₂/FTES의 유량비가 증가할수록 굴절률도 증가하였다. 왜냐하면 F 원소의 분극률이 $0.557 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 으로서 O 원소의 편극률이 $0.802 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 보다 작으므로 F 원소량이 많을수록 굴절률이 작아지게 되기 때문이다. 이 결과는 (61)식에 잘 만족되고 있음을 보여준다. 그림 27은 O₂와 FTES의 유량을 1 sccm과 6 sccm으로 하고 Ar buffer 가스는 3 sccm으로 했을 때 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막을 열처리한 시료의 굴절률을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 500°C 이상의 열처리 온도에서는 일정하였다. 열처리 온도증가에 따라 굴절률이 증가하는 것은 박막내의 F 원소가 빠져나가는 것으로 생각된다. 이것은 그림 23의 결과와 동일한 현상이다.



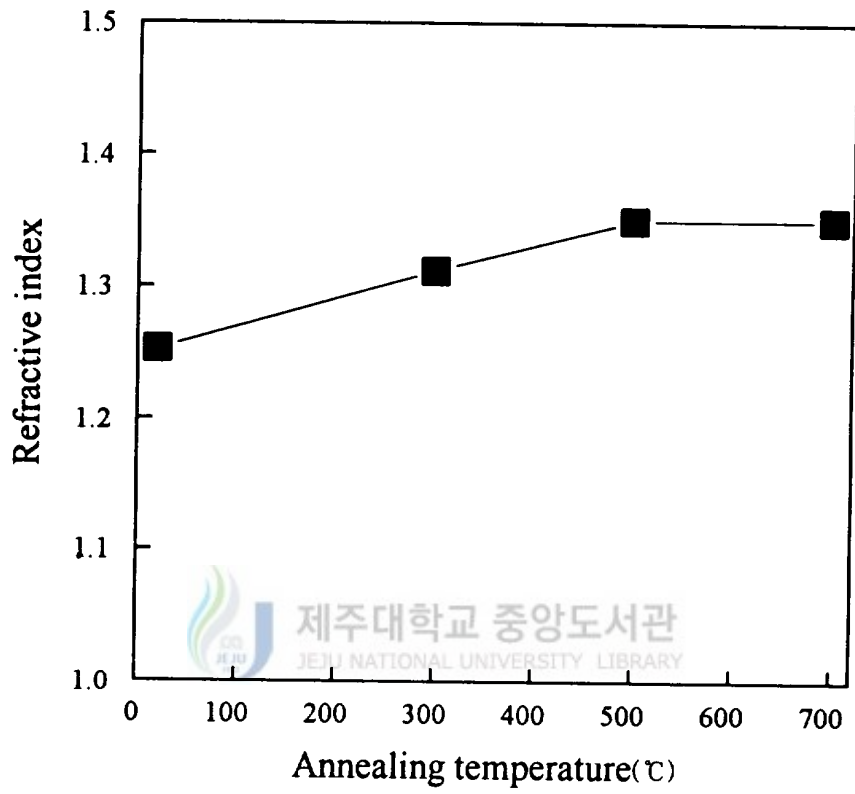


Fig. 27. Refractive index vs. the annealing temperature.

4. Stepcoverage 조사

그림 28은 Si기판위에 높이 0.4 μm , 0.5 μm 의 전극을 입혀 그 위에 O_2 와 FTES 유량을 1 sccm과 6sccm으로 하고, Ar buffer 가스는 3 sccm 으로 하여 fluorocarbonated-SiOF 박막을 형성시킨 시료의 단면적을 SEM으로 측정한 사진이다. 전반적으로 Al전극위에 fluorocarbonated-SiOF 박막이 잘 덮혀 있음을 볼 수 있다. 그림 28의 (a)는 0.4 μm 인 패턴으로서 초기단차비(aspect ratio)는 2 였으나 2분간 증착후의 단차비는 0으로 나타났다. 이것은 그림에서 보는 것처럼 전극 양사이에 void가 없이 모두 박막으로 채워져 있기 때문이다. 증착된 박막의 두께는 바닥과 벽, 전극상단에 2300 Å, 1800 Å 그리고 2500 Å으로 바닥과 벽에 대한 stepcoverage는 각각 92%, 72% 였다. 따라서 본 실험조건에서 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막은 우수한 stepcoverage로 형성됨을 알 수 있다. 그림 28의 (b)는 0.5 μm 패턴위에 박막을 3분간 증착한 것이다. 2분간 증착했을 때에는 그림 29의 (a)와 같이 전극사이가 완전히 채워지지 않았다. 이 패턴에서의 초기단차비는 1.6이고 증착후의 단차비는 46.5 이다. 그림 28의 (a) 보다 단차비가 증가한 것은 박막두께가 증가에 의한 것으로 보인다. 이와 같이 단차비가 크게 나타나는 것은 박막두께의 증가하면 전극사이에 공극현상이 생기기 때문이며, 소자의 신뢰성에 바람직하지 않다. 한편 증착된 박막의 두께는 바닥, 벽과 전극상단에 3200 Å, 2400 Å 그리고 3500 Å으로 바닥과 벽에 대한 stepcoverage는 91%와 69% 였다. 그림 28의 (b) 패턴에서 stepcoverage는 우수한 반면 단차비가 우수하지 않는데 이것은 증착속도에 관계되는 것으로 생각된다.

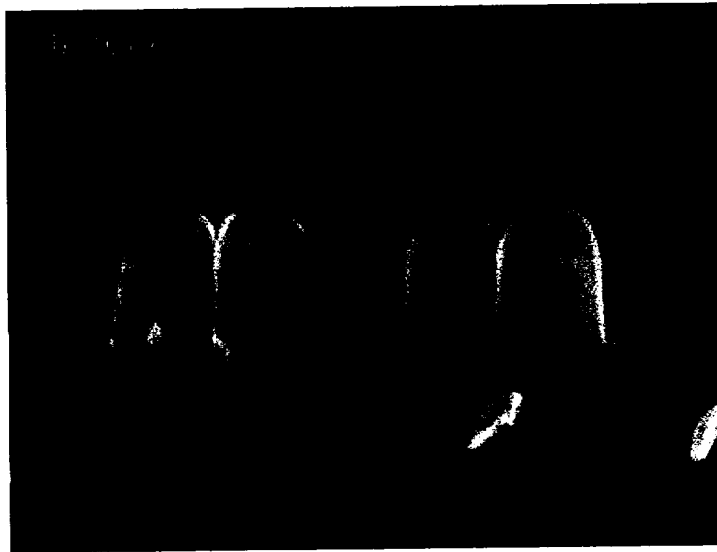
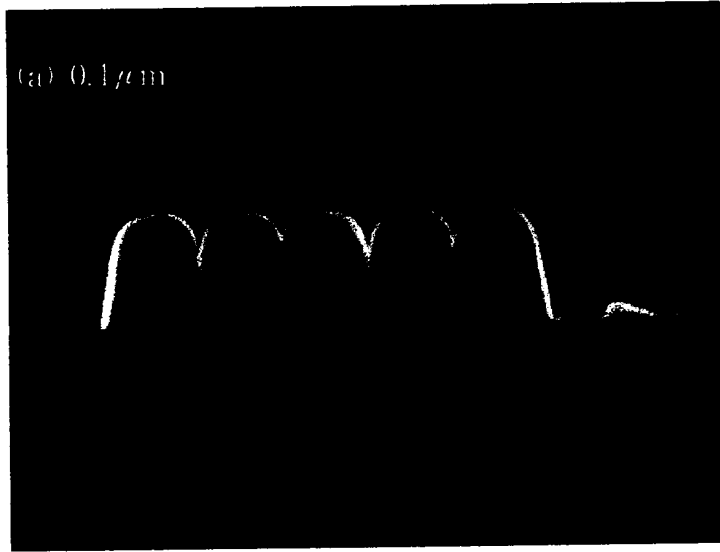


Fig. 28. Stepcoverage of the deposited fluorocarbonated-SiOF film;
(a) $0.4\mu\text{m}$ and (b) $0.5\mu\text{m}$ pattern.

V. 결 론

O_2 /FTES 반응가스를 헬리콘 플라즈마 CVD 방법에 의하여 저유전상수를 갖는 fluorocarbonated-SiOF 박막을 제작하여 박막의 특성과 IMD 물질로의 이용성 및 기초 공정조건을 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) O_2 /FTES 가스를 헬리콘 플라즈마 CVD 방법에 의하여 박막의 형성에 대한 최적의 공정조건은 자기장이 700 Gauss, 압력은 1 mTorr, rf 출력은 1 kW이고, Ar buffer 가스는 유입되는 전체가스의 30%였을 때 FTES와 O_2 가 완전히 해리되었고 최대의 방출강도가 발생되었다.

2) O_2 와 FTES의 유량을 1 sccm과 6 sccm, 그리고 Ar buffer 가스를 1sccm으로 유입 했을 때 형성된 박막은 fluorocarbonated-SiOF으로 형성되었고, 유전상수는 2.8 이었고, 누설전류는 약 8×10^{-9} A/cm²으로 측정되었으며, dielectric breakdown-voltage는 0~100V 사이에서 일어나지 않았으며, 약 6 MV/cm 이상이였다.

3) 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막에서 Si-O의 비대칭과 대칭 stretching mode는 1086 cm⁻¹와 800cm⁻¹에서 관측되었고, Si-F stretching mode는 930 cm⁻¹, C-C mode는 1410 cm⁻¹, 그리고 C-F mode는 Si-O 비대칭 stretching mode가 나타나는 1086 cm⁻¹에 중첩되어 있음을 확인하였다. 이 결과로 SiOF 박막보다 유전상수 값이 더 낮은 것은 SiOF 박막내에 C 원자의 첨가에 의하여 C-F 결합의 원인으로 규명되었다. 이와 같이 형성된 박막은 깊이 전체에 대하여 SiO_{1.5}F_{0.36}C_{0.14}로 균일하게 형성되어 있는 것으로 조사되었다.

4) 500℃ 이상의 열처리 온도에서는 유전상수가 약 3.24으로 일정하였고, 박막은 형성후 30일 경과하여도 유전상수와 전류밀도는 변화가 없었으며, 대기중의 수분성분과 그외의 외적요인에 대해 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 따라서 형성된

fluorocarbonated-SiOF 박막의 열처리 및 신뢰성은 우수하였다.

5) 형성된 fluorocarbonated-SiOF 박막의 stepcoverage는 $0.4 \mu\text{m}$ 패턴인 경우 바닥과 벽에 대한 stepcoverage는 92%와 72% 이었고, $0.5 \mu\text{m}$ 패턴인 경우 바닥과 벽에 대한 stepcoverage는 91%와 69% 였다.

참고문헌

- Alexander, R., 1996. The Reflection of Electromagnetic Waves by a Conducting Surface Shielded with a Plasma Layer. *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, Vol. 24(1).
- Allman, D. D. J., K. P. Funchs, and J. M. Cuchiario, 1991. Using a design of experiments approach for characterization of undoped plasma-enhanced chemical-vapor deposited SiO₂ film properties. *J. Vac. Sci. Technol.*, A(9), pp.485~491.
- Carl, D. A., D. W. Hess, and M. A. Lieberman, 1990. Oxidation of Silicon in an electron cyclotron resonance oxygen plasma : kinetics, physicochemical, and electrical properties. *J. Vac. Sci. Technol.*, A 8, p.2924.
- Carl, D., S. Schuchmann, M. Kilgore, R. Swpoe, and W. van den Hoek, 1995. Comparison of PECVD F-TEOS film and high density plasma SiOF films. *VMIC conf.*, pp.97~103.
- Chang, L. H., N. C. Saha, 1994. UV-radiation-induced degradation of fluorinated polyimide films. *Thin Solid Films*. Vol. 253, pp. 430~434
- Chen, F. F., M. J. Hsieh, M. Light, 1994. Helicon wave in a non-uniform plasma. *Plasma Sources Sci. Technol.* Vol. 3, pp. 49~57.
- Chen, F. F., 1992. Experiments on helicon plasma sources. *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. 10(4), pp. 1389~1401
- Chin, B. L. and E. P. ven, 1988. Plasma TEOS Process for Interlayer Dielectric Applications. *Solid State Technology*, pp. 119~122.
- 최치규, 이광만, 오상식, 이정용, 1995. CVD 방법에 의한 저유전율 박막 형성 기술 연구. 한국 전자통신 연구소 연구결과 보고서, pp. 47~139.
- Hatanaka, M., Y. Mizushima, O. Hataishi, and Y. Furumura, 1991. *Int'l IEEE VLSI multilevel Interconnection Conf.*, pp. 435.

- Homma, T., R. Yamaguchi, and Y. Murao, 1993. A room temperature chemical vapor deposition SiOF film formation technology for the interlayer in submicron multilevel interconnections. *J. Electrochem. Soc.*, 140(3), pp. 687~692.
- Homma, T., and Y. Murao, 1991. A room temperature CVD technology for the interlayer in Deep-Submicron Multilevel Interconnection. *IEEE*, pp. 289~292.
- Homma, T., Y. Kutsuzawa, K. Kunimune and Y. Muro, 1993. Stability of a new polyimide siloxane film as inter dielectrics of ULSI multilevel interconnections. *Thin Solid Films*, 235, pp. 80~85.
- 주홍진, 장민수, 양용석, 1997. RF Magnetron sputtering 법으로 제조한 BaTiO₃ 박막의 전기적 특성. 부산대학교, pp. 3~15.
- Kittel, C., 1984. *Intrduction to Solid State Physics, 5th Edition*, pp. 401~412, 350~352.
- Kim, J. H., S. H. Seo, S. M. Yun, H. Y. Chang, K. M. Lee, and C. K. Choi, 1996. A study on low dielectric material deposition using a Helicon Plasma source. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143(9), pp. 2990~2995.
- Kim, J. H., S. H. Seo, H. Y. Chang, 1995. A study on the ion energy distribution function and plasma potentials in the helicon wave plasmas. *Journal of the Korean Vacuum Society*, Vol. 4(2), pp. 201~209.
- 김정형, 송선규, 장홍영, 1996. Helicon wave 플라즈마 발생과 특성연구. *Korean Applied Physics*, 7(1), pp. 59~64.
- Kim, C. T., H. J. Kim, J. H. Koo, S. H. Choi, 1993. Novel Technigues for locating wiring short and open in multilevel interconnection. 현대전자 반도체 기술 논문집 Vol. 6, No. 1, pp. 31~53.
- 김형준, 문상흠, 서광석, 태홍식, 이재갑, 1997. VLSI 제작을 위한 CVD 공정의 원리와 응용-CVD를 이용한 절연막/강유전막의 증착. *Inter-University Semiconductor Research Center*. pp. 185~217.

- Kotani, H., M. Matsuura, A. Fuji, H. Genjon, and S. Nagao, 1989. *IEEE Int'l Electronics Meet*, pp. 669.
- Laxman, R. K., 1995. Low Dielectrics ϵ : CVD fluorinated silicon dioxides, *Semicon. Int'l*, pp. 71~74.
- Lee, K. M., D. S. Kim, C. K. Choi, and S. J. Park, 1996. Low Dielectric films as an IMD by a FTES/O₂-PECVD. *APCPST'96*, pp. 547~552.
- Light, M., F. F. Chen, 1995. Helicon wave exxitation with helicon antennas. *Phys. Plasmas*, Vol. 2(4), pp. 1084~1093.
- 이용현, 이재성, 정영철, 1993. 금속층간 절연물 형성에 관한 연구. 전자통신 연구소, pp. 117~123
- 이정환, 광계달, E. S. Yahg, 1990. Microelectronic Devices-최신반도체 디바이스., pp. 208~229.
- Lee, J. Y., C. H. Han, and C. K. Kim, 1994. ECR Plasma Oxiation Effects on Performance and Stability of Polysilicon Thin film Transistors. *IEEE*, pp. 523~526
- Liberman, M. A., A. J. Lichtenberg, 1994. Principles of plasma discharges and materials processing. pp. 434~438.
- Machida, K., and H. Oikawa, 1996. SiO₂ planarization technology with biasing and electron cyclotron resonance plasma deposition for submicron interconnections. *J. Vac. Sic. Technol. B* 4(4), pp. 818~821.
- Matsuura, M., Y. H. Hayashide, H. Kotani, and H. Abe, 1991. Film Characteristics of APCVD Oxide Using Organic Silicon and Ozone. *Jpn. J. of Appl. Phys*, 30(7), pp. 153~1538.
- Nakamura, K., Suzuki, H. Sugai, 1995. Hot Spots electron heating processes in a Helcon-Wave excited plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, pp. 2152~2157.
- 박대규, 김정태 고철기, 1992. 이층배선공정에서 층간 절연막의 층덮힘성 연구: PECVD와 O₃ Th CVD 산화막. 현대전자 반도체 기술 논문집, Vol. 5. pp. 46~51.

- Pack, J. W., S. Y. Lee, 1996. Effect of fluorine on dielectric properties of SiOF films. *J. Appl. Phys. Vol. 80(9)*. pp. 5260~5263.
- Popov, O. A., 1995. High density plasma source, Physics and Performance, pp. 1~70
- Singer, P., 1996, Low k Dielectrics : The Search continues. *Semicon. Int'l*, pp. 88~96.
- Sze, S. M., 1981. Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition, a wiley-interscience Pub., pp. 402
- Ting, C. H., J. Leu, J. K. Lee, J. Kasthurirangan, C. N. Liao, and P. S. Ho, 1995. A Strategy to Accelerate the Implementation of Low k ILD Materials in ULSI Interconnections. *Materials Research Society*, pp. 351~360.
- Usami, T., K. Shimokawa, M. Shimokawa, 1994. Low dielectric constant interlayer using Fluorine-Doped Silicon Oxide. *J. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, pp. 408~412
- Vahedi, V., M. A. Liberman, G. Dipeso, T. D. Rognien, D. Hewett, 1994. Analytic model of power deposition in inductively coupled plasma sources. *J. Appl. Phys. Vol. 78(3)*, pp. 1446~1458.
- Verma, A., T. Guo, B. Cohen, H. Tran, P. Lee, R. Mosely and B. Nguyen, 1995. Process interaction of low dielectric constant fluorine doped PECVD silicon oxide thin films with interconnect metallization. *VMIC conf.*, pp. 141~143
- Wolf, S., 1986. Silicon Processing for the VLSI Era, 2, pp. 183~187.
- Yang, E. S., 1978. Fundamentals of Semiconductor Devices. *McGraw-Hill Book Company*, pp. 197~212.
- Yun, S. M., H. Y. Chang, K. M. Lee, D. C. Kim, C. K. Choi, 1997. SiOF film deposition using FTES gas in a helicon plasma source, *KAIST*, pp. 1~12
- Yun, S. M., H. Y. Chang, 1996. Electrical Characteristics of Helicon Plasma, *KAIST*, pp. 1~12.

감사의 글

캠퍼스를 하얗게 덮은 눈에서 지난 6년간의 추억들이 묻어납니다. 수많은 추억들을 만들고, 많은 사람들을 만나고, 진지하게 머리 맞대고 고민하고, 밤을 지새우며 공부했던 이 곳이 집 처럼 포근하게 느껴집니다. 저기 저 눈은 녹아서 사라지겠지만 추억을 간직한 이들의 가슴속에는 잔잔한 미소로 남겨질 겁니다.

논문이 완성되기 까지 친자식 처럼 지도해주시고 언제나 연구의 모범이 되시는 최치규 교수님께 깊이 감사드립니다. 날카롭고, 자상하신 눈으로 논문을 심사해 주신 고정대 교수님과 김두철 교수님께도 깊이 감사를 드립니다. 그리고, 언제나 잔잔한 미소와 끊임 없는 관심으로 저를 격려해 주신 홍성락 교수님, 류재연 교수님, 현남규 교수님, 김용주 교수님, 강동식 교수님, 김덕수 교수님, 이광만 교수님, 이현주 교수님께 감사드립니다.

플라즈마에 대한 기초적인 지식을 갖게해주신 한국과학기술원 저온플라즈마 실험실의 장홍영 교수님과 홍정인 선생님, 윤석민, 배근희, 서상훈, 이상원씨께 감사드립니다. 그리고 그 이웃집, 대전 기초과학 지원연구소 플라즈마 연구팀의 황순모 박사님, 김병철, 최재훈, 고원하씨께 감사드립니다.

졸업하셔도 언제나 따뜻하게 대해주신 성은 선배님, 승식 선배님, 수정 선배님, 그리고 윤정 언니에게 너무 고맙다고 말하고 싶습니다. 가까이에서 도닥거리며 격려를 아끼지않았던 민성 선배님과 이론적인 지원을 아끼지않으셨던 상철 선배님, 그리고 유성 오빠에게도 고마움을 전합니다. 2년간 같이 했던 호정, 영희, 지연이와 같이 졸업하지 못하지만 군에간 창호에게도 고마움을 전합니다. 또한 가깝고 먼곳에서 격려해주던 친구들에게 고마움을 전합니다. 모두들 무엇을 하든지 멋지게 해낼 수 있기를 바랍니다.

보이지 않는 곳에서 기도로 함께해준 기독교학생회의 한 사람 한 사람에게 진심으로 사랑한다는 말과 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 저의 동신교회 모든분들께도 감사의 마음을 전합니다.

언제나 딸에게 주시기만 하시는 부모님께 언제면 보답할 수 있을는지 평생을 해도 따라갈 수 없는 부모님의 사랑에 감사드리며 작지만 이 논문을 부모님께 드립니다. 무엇을 적어놓았는지 모를지라도 모두 부모님이 주신 것이기에 감사할 뿐입니다.

저를 사랑하시는 하나님의 은혜안에서 하루 하루를 살아가며 언제나 감사드립니다.

1997. 12. 오 경 숙