비정질 결정도에 따른 박막의 결합구조의 변화

오데레사

*청주대학교자 이공대학 전자정보공학부, 반도체설계공학과

최근 C-H 수소결합의 강한 상한 상호작용에 의하여 blue shift를 나타내는 현상이 보고 되고 있다. 비정질 불화탄소의 화학적 이동유기 절연막의 경우, 화학적 이동의 원인은 매우 서로 다른 원인에 발생하지만 이러한 물질의 상호작용은 친핵성 첨가반응에 의한 것임을 확인하였다. a-C:F 박막의 화학적 이동은 XRD 패턴에 의해서 결합 구조와 연관이 있으며, C-H 결합이 불소에 의한 끌림현상으로부터 발생되면서 비정질 구조로 변하는 것을 확인하였다.

1. 서론

ULSI(ultra large scaled integrated circuits)의 고집적화와 고속화를 위한 다층 배선 기술 중에서 층간 절연막의 특성을 향상시켜주는 것은 매우 중요한 요소이다. 소자의 소형화에 따른 절연층의 용량에 의한 신호의 지연을 방지하고 금속배선간의 상호간섭을 막아주기 위해서 현재 요구되는 0.13 μm 급 소자의 경우에서는 유전율이 매우 낮은 k≤2.0인 층간 절연막이 필요하게 된다. 이러한 저유전 박막에 대한 물질로 a-C:F 박막, SiOF 박막, Nanoporous silica(k=1.3~2.5)나 PTFE(poly tetrafluoro ethylene) (k=1.9) 등이 있다. 나노기공을 이용한 저유전 박막으로 SiOC 박막은 장차 차세대 반도체 소자의 층간 절연물질로 적용하려는 연구가 진행되고 있다.[1-5] 여기서 a-C:F 박막과 SiOC 박막은 탄소를 포함한 유기화합물로써 알킬기에 의한 독특한 수소반응에 의해서 박막이 형성되고 있다.[6] 유기화합물에 대한 화학적인 결합분석방법으로 FTIR Raman XPS XRD를 주로 사용하고 있다. Raman과 XRD는 대칭적인 결합구조에 대하여 활성화인 반면에 FTIR은 비대칭적인 결합구조에 대하여 활성화이다. 그러므로 FTIR과 Raman을 이용한 종합적인 해석은 유기화합물의 분석에 많은 정보를 제공한다. FTIR의 화학적 이동의 원인은 공진효과와 유도효과에 의해서 설명되어진다. 공진효과는 차폐효과가 커지면 공진주파수의 반측폭이 작아지고 반대로 차폐효과가 작으면 공진주파수의 반측폭이 커지는 경향이 있다. 유도효과는 전기 음성도가 큰 원자에 의해 C-H bond가 끌려서 bond 길이가 늘어나는 (+)유도효과를 의미하는데 상대적으로 전기 음성도가 큰 원자의 양이 적을 경우에는 C-H bond 길이가 늘어나는 현상이 아주 미미하거나, 전기 음성도가 큰 원자들에 비해 alkyl 기가 많을 경우 유도효과를 기대하기 이전에 많은 alkyl 기들에 의한 입체장애가 발생한다. 그러면 같은 극성끼리 서로 떨어지려는 힘이 강하게 일어나게 되며, 결과적으로 C-H bond 길이는 상대적으로 짧아지게 되는 (-)유도효과가 나타나게 된다. Red-shift는 C-H bond 길이가 늘어나서 생기는 현상으로 주파수는 파장의 반비례하기 때문에 bond 길이가 길어지면 주파수는 낮아지게 된다.[7] 일반 유기화합물에서 전형적인 화학적 이동(typically chemical shift)라고 하면 통상 red-shift가 일어나는 것으로 받아들여지고 있다. 그런데 이러한 화학적 이동을 확인하기는 매우 어려운데, 최근에 분석 장비들의 기능이 좋아지면서 유기화학물질에 대한 논문들에서 화학적 이동에 관한 많은 결과들이 보고 되고 있다.

이 논문에서는 층간절연막을 위한 유기물화합물에 대하여 화학적 원인이 일어나는 원인에 대한 화학적 반응들에 대하여 검토하고 화학적인 변화가 박막의 물리적인 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

층간 절연막을 만드는 방법은 spin-on coating 방법과 inductively coupled plasma chemical vapor deposition (ICPCVD) 방법이 있는데 이곳에서는 ICPCVD 방법에 의해 증착된 박박의 화학적

특성만을 다룬다. 비결정 불화탄소 박막(a-C:F films)은 CH_4과 CF_4의 혼합 개스를 이용하였다. 박막의 특성은 XRD를 이용하여 서로다른 회절패턴을 얻고 난 후 Fourier 변환을 통하여 그림 1의 순서도와 같이 구하였다. 유전상수는 MIS(Al/Si-O-C film/p-Si)구조를 이용한 C-V측정을 통하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 결합구조분석을 위한 Fourier Analysis[2]

일반적으로 비정질 물질도 규칙적인 배열을 하고 있으므로 기준되는 원자의 일정 반경 r의 범위에서 이웃하는 원자들의 개수를 가지고 구조해석을 한다. 즉 비정질 물질은 "short range order"를 갖는다고 한다. Fourier 해석에 의한 반경분포함수는 XRD 데이터로부터 구할 수 있다. 반경분포함수는 산란강도로부터 Fourier 해석을 이용하여 계산할 수 있다.

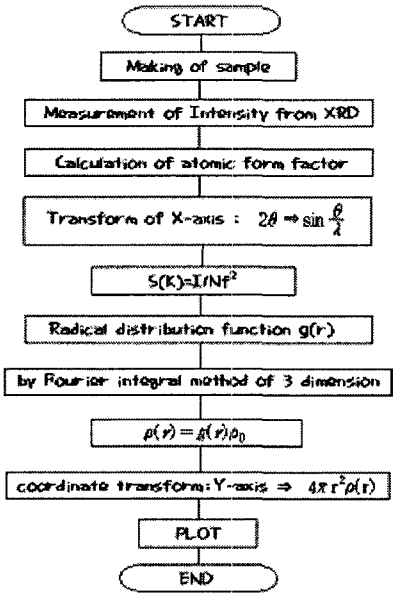

그림 1. 순서도

그림 1은 a-C:F 박막에 대한 XRD 데이터이다. 결정 픽이 잘 나타나지 않는 것으로부터 비정질구조임을 확인할 수 있다.

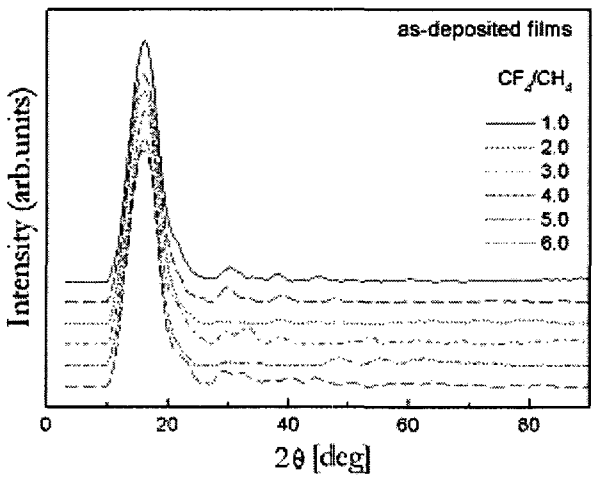

그림 1. 유량에 따른 a-C:F 박막의 XRD 패턴.

XRD 분석기를 이용하여 얻은 데이터로부터 a-C:F 박막은 비정질 결정구조임을 확인할 수 있다.

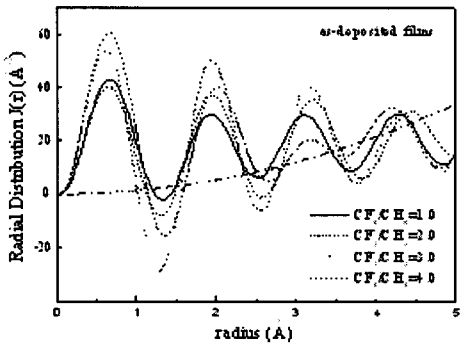

그림 2(a). CF4/CH4<5.0인 경우 XRD 데이터에 대한 동경분포함수로 변환한 결과.

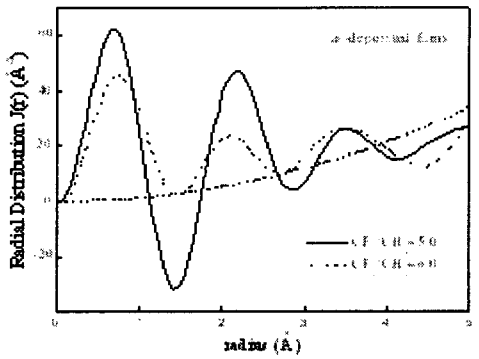

그림 2(b). CF4/CH4≥5.0인 경우 XRD 데이터에 대한 동경분포함수로 변환한 결과.

그림 2는 XRD 데이터로부터 동경분포함수로 변환한 데이터를 보여주고 있다. 불소의 함량이 증가할수록 진동모드가 감소하였다. 이러한 결과는 불소의 함량이 증가할수록 비정질도가 높다는 것을 의미한다. 그림 3은 그림 2에 대하여 첫 번째 픽의 강도와 유전상수의 관계에 대하여 보여주고 있다. 픽이 강도가 클수록 유전상수가 감소하고 있으며, 유량비가 CF_4/CH_4=5.0인 경우에는 유전상수가 측정되지 않았다. 유전상수가 측정되지 않는 이유는 불소의 함량이 너무 많이 증가하게 되면 반응을 하지 못하고 기화해 버리는 것을 의미하며, 반응에 참여할 수 있는 불소의 양에 한계가 있음을 뜻한다. C-H 결합이 전자 친화도가 높은 불소에 의해서 결합 길이가 늘어나면서 표면에너지가 낮아지면서 비정질 결합구조로 변하기 때문이다.

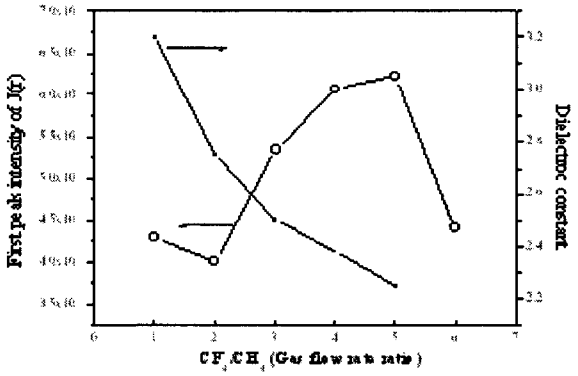

그림 3. 동결분포함수에 대한 첫 번째 픽에 대한 강도와 유전상수의 상관관계.

4. 결론

층간 절연막으로 적합한 유기 화합물의 경우, XRD 분석기를 이용하여 비정질 구조가 나타나는 것을 확인하였고, 불소의 함량이 증가함에 따라서 유전상수는 감소하는 것을 확인하였다. a-C:F 박막에서 불소는 비정질 구조를 만드는데 기여한다는 것을 확인하였다.

참고문헌

[1] 김남훈, 정영철, "평탄한 통과대역 특성을 갖는 새로운 구조의 광도파로열 격자 라우터," 전자공학회논문지, 제35권 D편, 제3호, 56-62쪽, 1998년 3월

[2] B. Jeon and J. Jeong, "Blocking artifacts reduction in image compression with block boundary discontinuity criterion," IEEE Trans. Circuits and Systems for Video Tech., Vol.

8, no. 3, pp. 345-357, June 1998.

[3] W. G. Jeon and Y. S. Cho, "An equalization technique for OFDM and MC-CDMA in a multipath fading channels, " in Proc. of IEEE Conf. on Acoustics, Speech and Signal Processing, pp. 2529-2532, Munich, Germany, May 1997.

[1] Kyoung Suk OH, Shou-Yong JING, Chi, Kyu CHOI,Kwang-Man LEE, Heon-Ju LEE, 2001, "Formation and caracteristic of fluorinated amorphous carbon films deposited by CF_4/CH_4 ICPCVD," JKPS. Vol. 39, No.2, pp.291-295,Aug.

[2] S. S. Han, H. R. Kim and B. S. Bae, 1999, "Deposition of fluorinated amorphous carbon thin films as a low-dielectric constant material," J. Electrochem. Soc. 146, 3383.

[3] Jung Hyung Kim, Sang Hun Seo, Seok Min Yun, Hong Young Chang, Kwang Man Lee and Chi Kyu Choi, 1996, "The deposition of SiOF film with low dielectric constant in a helicon plasma source," Appl. Phys. Lett. 68(11), 1507.