

[2.2]Paracyclophane을 사용한 패릴린-N 박막 증착의 속도론적 연구*

김의정 · 김철진
화학공학부

<요약>

초고집적회로에서 층간 절연체로 사용을 위하여 [2.2]paracyclophane으로부터 패릴린-N(parylene-N: PA-N) 박막을 20°C이하의 온도에서 증착하였다. 증착된 PA-N 박막의 두께는 3500-12000Å이었으며, 증착 속도는 20-70 Å/min이었다. PA-N 박막의 유전율은 2.7 ± 0.05 로 나타났다. 운반 기체 유속이나 증착 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 감소한 반면, 증착 압력이 증가하는 경우에는 증착 속도가 증가하였다. 전구체 분해 온도가 600°C에서 증착 속도는 최대가 되었다. 전구체 분해 온도가 750°C이거나 증착 압력이 1 torr보다 높은 경우에는 기상에서의 입자 형성으로 인해 박막 표면이 조악하였다. PA-N 박막 성장은 p-xylylene 단량체의 응축이 율속 단계인 것으로 나타났다.

A Kinetic Study on Vapor Deposition of Parylene-N Films Using [2.2]Paracyclophane

Eui Jung Kim · Chul Jin Kim
School of Chemical Engineering

<Abstract>

Parylene-N(PA-N) films for use as interlayer dielectrics in ULSI were deposited from [2.2]paracyclophane at temperatures below 20°C. The film thickness measured was 3500-12000Å and the growth rate was 20-70 Å/min. The dielectric constant of the

* 본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(951-1105-040-2)지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

PA-N films deposited was found to be 2.7 ± 0.05 . The deposition rate decreased with increasing carrier gas flow rate or deposition temperature, but it increased with increasing pressure. The deposition rate became a maximum at a precursor decomposition temperature of 600°C . The film surface became rough due to particle formation in the gas phase at a precursor decomposition temperature of 750°C or at a deposition pressure above 1 torr. It was shown that the condensation of a p-xylylene monomer was a rate-limiting step in the growth of the PA-N films.

1. 서 론

집적 회로 제작의 현재 추세는 마이크론 이하의 초 미세 크기, 높은 중형비 및 다층 배선 구조를 지향하고 있다[1]. 집적 회로의 다층 배선 크기가 점차 감소함에 따라 RC 지연과 누화(cross talk)가 디바이스 성능에 심각한 영향을 끼친다[2-4]. 집적 회로의 스피드를 증가시키고 배선간에 누화를 줄이기 위해서는 층간 절연체(interlayer dielectrics)로 유전율이 낮은 재료를 사용해야 한다. 현재 집적 회로에서 층간 절연체로 유전율이 약 3.9인 이산화 규소가 사용되고 있는데 디바이스의 성능을 개선하기 위해서는 이산화 규소를 저유전율 재료로 대체하여야 한다.

반도체 공정상의 제반 제한 조건을 만족하는 동시에 유전율이 낮은 다양한 중합체들을 층간 절연체로 사용하기 위한 연구가 현재 국외에서 활발히 진행되고 있다. 이 중에서 패릴린(parylene: poly-p-xylylene)은 증기 증착이 가능하고[5-10] 저유전율 재료 중에서 물성이 우수하므로 차세대 층간 절연체로 최근 주목을 받고 있다. 패릴린의 유전율은 그 형태에 의존하며, 보통 2.35-3.15의 값을 갖는다. 패릴린은 수분 투과성이 낮고 파괴필드(breakdown field)가 높다. 또한 패릴린은 submicron 크기의 미세한 틈을 핀홀 생성 없이 코팅할 수 있으며 실온 이하의 저온에서 증착이 가능하므로 열팽창계수가 낮고 휨률내의 응력도 높지 않다. 패릴린은 화학적으로 안정하고 용매에 대한 저항성도 큰데 이것은 단량체 단위를 구성하는 방향족 고리 구조에 기인한다. 이처럼 패릴린은 초고집적회로의 층간 절연체로 사용될 수 있는 우수한 특성을 가지고 있지만, 아직 상세한 패릴린 증착 메커니즘이 밝혀지지 않았을 뿐만 아니라, 증착 조건에 따른 증착 속도나 박막 특성의 변화에 관해서도 보고된 바 없다.

본 연구에서는 전구체로 [2.2]paracyclophane을 사용하여 화학증착법에 의해 패릴린-N(PA-N) 박막을 증착하였다. 본 실험에서는 분말 형태의 이합체인 [2.2]paracyclophane을 저압 하에서 600°C 이상의 온도에서 열분해시켜 반응성의 p-xylylene 단량체로 분해한 다음 단량체를 실온 이하의 온도에서 중합하여 PA-N 박막을 증착시켰다. 본 연구에서는 PA-N 박막의 증착 메커니즘을 이해하고 반도체 생산 라인에 적합한 PA-N 공정을 확립하고자 운전 조건이 증착 속도와 박막 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

본 연구에서는 PA-N 박막 증착을 위하여 Fig. 1과 같은 증착 장치를 제작하였다. 전구체는 약 110°C에서 승화된 후 운반 기체에 희석되어 튜브 전기로에 유입되면 600°C 이상의 온도에서 p-xylylene 단량체로 분해된다. 생성된 단량체는 증착 반응기로 들어가 실온 이하의 온도에서 중합 반응에 의하여 PA-N 박막을 형성하고 반응 가스는 반응기를 빠져 나가 진공 펌프에 흡입되기 전에 미 반응물이 cold trap에서 응축된다.

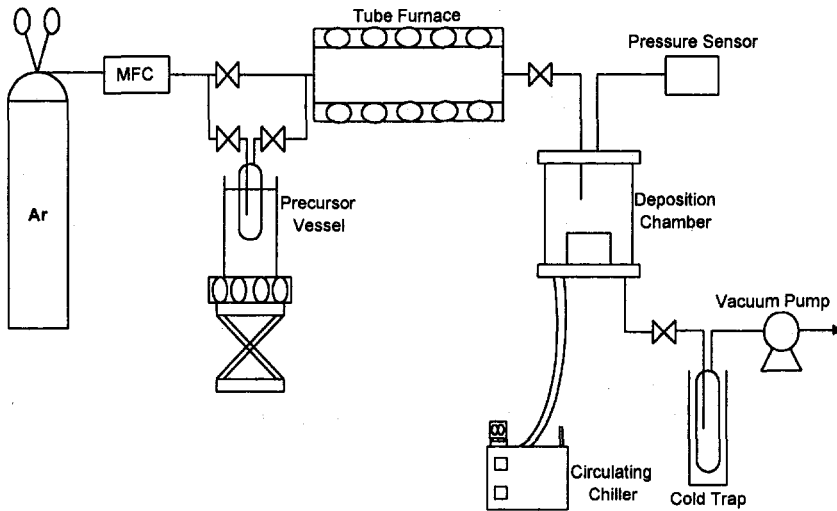


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup used for PA-N deposition.

전구체의 운반 기체로 Ar(99.999%)을 사용하였다. Ar의 유속은 질량 유속 조절계(MKS, Type 1259C)에 의하여 조절하였다. 전구체([2.2]paracyclophane, 순도>99%)는 흰색 분말 형태의 고체이며, Fluka로부터 구입하였다. 전구체 용기는 pyrex glass로 제작하였으며 기름 증탕을 사용하여 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 이내의 오차로 온도를 일정하게 유지시켰다. 전체 공정 라인을 가열 테이프로 감아 전구체 승화 온도보다 높은 140°C 이상의 온도를 유지하여 전구체가 라인에 응축되는 것을 방지하였다. 석영 튜브의 온도는 튜브 전기로(Lindberg, Model 55342-4)에 의하여 600°C 이상으로 유지하였다. 증착 반응기의 재질은 SUS 316이며, 측면에 위치한 view port를 통해 PA-N 박막의 증착 과정을 관찰하였다. 증착 반응기 벽은 가열 테이프로 감아 약 100°C 로 유지하여 박막이 반응기 벽면에 증착되는 것을 방지하였다. 시편이 놓여있는 서셉터는 순환 급냉기(LAUDA, Type RC20B)로부터 냉각수를 순환시켜 실온 이하의 온도를 유지하였다. 증착 반응기 압력은 압력 측정계(MKS Baratron, Model 622A)에 의하여 측정하였으며, 진공 밸브를 수동으로 조절하여 일정한 압력을 유지하였다. 증착에 필요한 저압은 직결형 회전식 진공 펌프(ULVAC, Model G-100D)에 의해 달성하였다.

PA-N 박막이 증착되는 시편은 SILTRON에서 구입한 비저항이 $1\text{--}30\ \Omega\text{-cm}$ 인 p-type의 (100) Si 웨이퍼를 diamond pencil를 사용하여 잘라 $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ 크기로 만든 다음, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2(\text{vol}\% 3\text{:}1)$ 용액, $\text{HF}\text{:H}_2\text{O}(\text{vol}\% 1\text{:}7)$ 용액, DI water로 세척한 후 질소로 purge하여

수분을 제거하였다. 세척을 완료한 시편은 PA-N 증착을 위해 즉시 반응기에 투입하였다.

증착된 PA-N 박막의 두께는 AFM(Park Scientific Auto Probe M5)을 이용하여 측정하였다. PA-N은 화학적으로 안정하여 식각 용액에 의해 식각이 어려우므로 박막 두께를 측정하기 위하여 시편 일부를 테이프로 masking하여 step을 형성하였다. TGA는 Du Pont 951 Thermogravimetric Analyzer을, SEM은 Joel JSM-820 Scanning Electron Microscope를 각각 사용하여 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 검토

본 연구에서 실시한 PA-N 박막 증착 실험에서는 운반 기체(Ar)의 유속은 50 sccm, 전구체 용기 온도는 110°C, 전구체 분해 온도는 700°C, 증착 압력은 1 torr, 증착 온도는 1°C를 기준 조건으로 정하고 각 운전 조건의 변화에 따른 증착 속도와 박막 특성을 조사하였다. 보통 증착은 3시간 동안 실시하였다. 본 실험 조건하에서 튜브 전기로에 유입되는 반응 기체 중에서의 전구체 몰 %는 0.13-0.48이었으며, 이는 전구체가 운반 기체에 상당히 희석되어 있는 상태이다.

3-1 박막 특성

PA-N 박막의 특성은 TGA, SEM 및 C-V 등에 의해 측정하였다. 증착된 PA-N 박막의 열 무게(thermogravimetric) 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. TGA 분석에서는 시료를 질소 분위기에서 100°C에서 700°C까지 10°C/min로 가열하였다. Fig. 2에서 보이듯이 약 450°C까지는 중량이 안정하게 유지되고, 500°C 근처에서 중량이 약 15%까지 급격히 떨어졌다. PA-N의 벤젠 고리는 500°C의 온도에서 안정하므로 이러한 열적 감성(thermal degradation)은 벤젠 고리들을 연결하는 사슬이 절단되기 때문인 것으로 추측된다. Fig. 2에서 보인 열적 거동은 Joesten[7]이 보고한 결과와 비교적 잘 일치한다. Thermal evaporating에 의해 Al 전극층을 입혀 MIM 구조를 제작하고 C-V 측정을 실시한 결과 PA-N 박막의 유전율은 2.7 ± 0.05 인 것으로 나타났다.

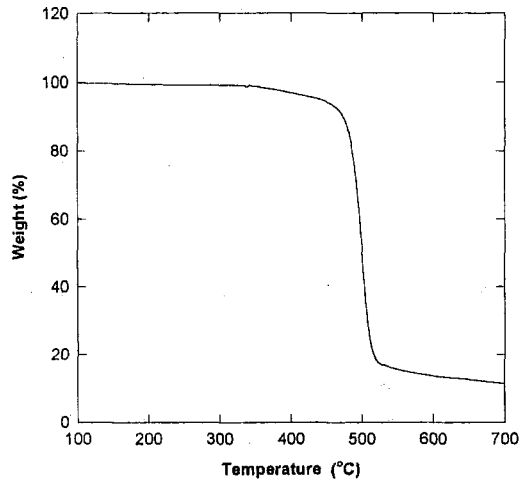


Fig. 2. TGA thermogram of deposited PA-N films in nitrogen.

3-2 증착 속도

기존의 연구에서는 운반 기체를 사용하지 않고 단지 일정한 온도에서 전구체를 승화시켜 PA-N 박막을 증착하였다. 이러한 실험 조건에서는 균일한 전구체 농도와 일정한 압력의 유지가 어려운 공정 상에 문제점이 있다. 따라서 PA-N 박막의 특성에 관한 기본적인 연구만 이루어졌을 뿐 아직 PA-N 박막 증착의 속도론적인 연구는 보고된 바 없다. 본 연구에서는 반도체 생산 라인에 적합한 PA-N 공정을 확립하고자 운전 조건이 증착 속도에 미치는 효과를 조사하였다.

전구체 용기 온도가 증착 속도에 미치는 영향을 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 보이듯이 전구체 용기 온도가 80°C에서 110°C로 증가함에 따라 증착 속도가 3 Å/min에서 58 Å/min로 지수적으로 크게 증가하였다. 이는 전구체 용기 온도가 증가함에 따라 전구체의 승화 속도가 급격하게 증가하여 기상에서의 전구체 농도가 크게 증가하기 때문이다. 전구체 용기 온도를 110°C 이상으로 높이면, 증착 속도는 크게 증가하였으나 전구체가 공정 라인과 밸브에 석출하여 실험 결과의 재현성에 문제가 발생하였으므로 본 증착 시스템에서는 전구체 용기 온도를 110°C 이하로 유지하였다.

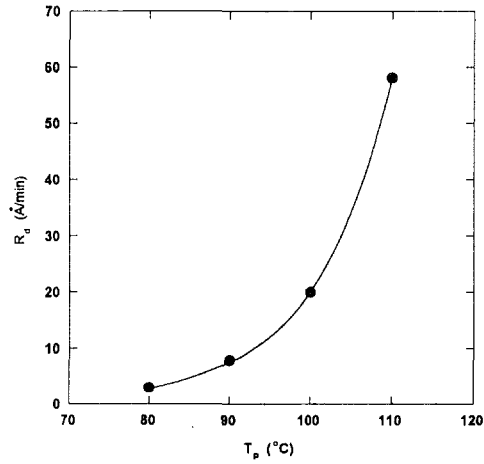


Fig. 3. Effect of precursor vessel temperature on deposition rate. $T_s = 1^\circ\text{C}$, $T_f = 700^\circ\text{C}$, $F_{Ar} = 20$ sccm and $P = 1$ torr.

운반 기체 유속이 증착 속도에 미치는 효과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보이듯이 운반 기체 유속을 20 sccm에서 80 sccm로 증가시키면 따라 증착 속도는 58 Å/min에서 40 Å/min로 다소 감소하였다. 이는 전구체 유입 속도의 증가량이 운반 기체 유속의 증가량에 비하여 훨씬 적으므로 반응 기체 중에 전구체의 농도는 오히려 감소하여 운반 기체 유속의 증가에 따른 대류 효과의 증대에도 불구하고 증착 속도가 감소한 것으로 여겨진다.

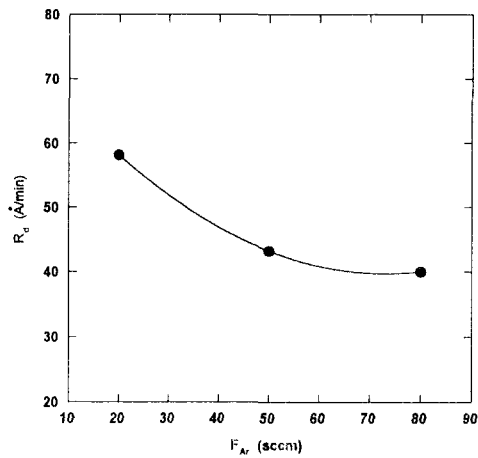


Fig. 4. Effect of carrier gas flow rate on deposition rate. $T_p = 110^\circ\text{C}$, $T_s = 1^\circ\text{C}$, $T_f = 700^\circ\text{C}$ and $P = 1$ torr.

튜브 전기로 온도(전구체 분해 온도)가 증착 속도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 이합체인 전구체는 약 600°C에서 p-xylylene 단량체로 분해되는 것으로 알려져 있다[5]. Fig. 5에서 보이듯이 증착 속도는 600°C에서 최대가 되고, 전구체 분해 온도가 600°C에서 750°C로 증가함에 따라 증착 속도는 49 Å/min에서 42 Å/min로 약간 감소함을 알 수 있다. 전구체 분해 온도가 500°C일 경우에는 증착 속도가 23 Å/min로 낮았으며, 생성된 박막 표면은 흐릿하였고, 전구체 일부가 시편 표면에 응축됨이 관찰되었다. 따라서 500°C에서는 전구체가 충분히 분해하지 않음을 알 수 있다. 특히 전구체 분해 온도가 750°C인 경우에는 증착 과정에서 시편 표면에 입자가 과량으로 형성되는 것이 관찰되었으며, 증착된 박막 표면은 조악하였다. 이는 전구체 분해 온도가 증가함에 따라 기상에서 단량체 분자간의 반응에 의한 입자 형성이 활발해지고 기상에서 형성된 입자가 시편 표면에 부착되어 박막의 조도가 증가한 것으로 판단된다. 아울러 전구체 분해 온도가 증가하면 기상에서 입자 형성에 의한 단량체의 소멸로 증착 속도가 감소한다고 여겨진다.

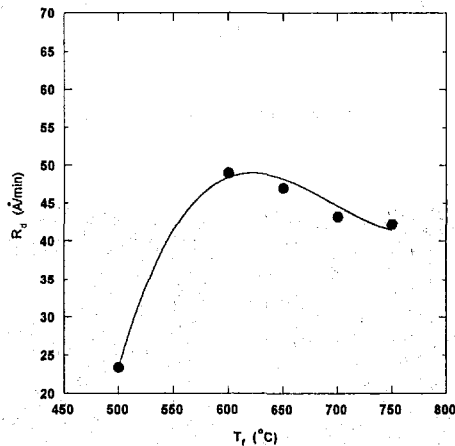


Fig. 5. Effect of precursor decomposition temperature on deposition rate. $T_p = 110^\circ\text{C}$, $T_s = 1^\circ\text{C}$, $F_{Ar} = 50$ sccm and $P = 1$ torr.

증착 압력이 증착 속도에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보이듯이 압력이 0.37 torr에서 4 torr로 증가함에 따라 증착 속도가 23 Å/min에서 56 Å/min로 증가하였다. Fig. 6에서 압력이 1 torr까지는 증착 속도가 급격히 증가하고 1 torr 이상에서는 압력이 증가함에 따라 증착 속도가 완만하게 증가함을 볼 수 있다. Fig. 7에서 증착 압력의 증가에 따른 박막 표면의 조도의 변화를 나타내는 SEM을 도시하였다. Fig. 7에서 보이듯이 압력이 증가함에 따라 박막 표면에 형성된 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 증착 압력이 1 torr 이하에서 얻은 박막의 표면은 육안으로는 매끈하였다. 이 결과로부터 증착 압력이 증가하는 경우에도 전구체 분해 온도 증가의 경우와 같이 기상에서의 입자 형성이 활발해지고 형성된 입자가 박막에 부착되어 박막의 조도가 증가한다고 판단된다. 아울러 1 torr 이상의 압력에서 증착 속도의 증가가 현저히 줄어든 주요 원인은 압력 증가에 따라 기상에서 단량체 분자간의 반응에 의한 입자 형성으로 소멸되는 단량체가 증가하기 때문인 것으로 여겨진다.

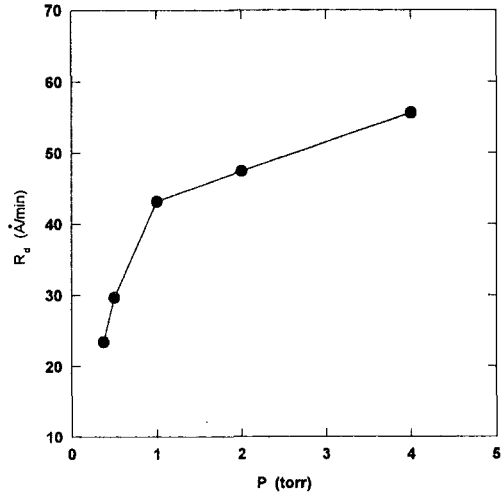
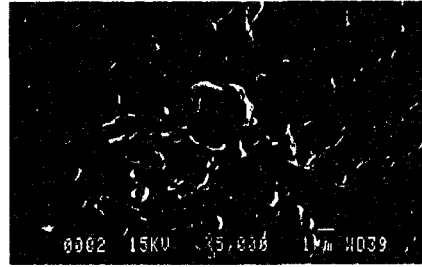


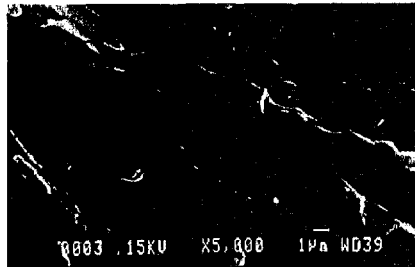
Fig. 6. Effect of pressure on deposition rate. $T_p = 110^\circ\text{C}$, $T_s = 1^\circ\text{C}$, $T_f = 700^\circ\text{C}$ and $F_{Ar} = 50$ sccm.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM photographs of the surface morphology of PA-N films deposited at (a) 1 torr; (b) 2 torr and (c) 4 torr. $T_p = 110^\circ\text{C}$, $T_s = 1^\circ\text{C}$, $T_f = 700^\circ\text{C}$ and $F_{Ar} = 50$ sccm.

증착 온도가 증착 속도에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보이듯이 증착 온도를 -4°C 에서 20°C 까지 증가시키기에 따라 증착 속도는 $66 \text{ \AA}/\text{min}$ 에서 $16 \text{ \AA}/\text{min}$ 로 크게 감소하였다. 대부분의 화학증착에서는 증착 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 증가한다. 그러나 PA-N 증착에서는 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 감소하는 것으로 알려져 있다[11]. 본 실험에서는 증착 반응기 벽을 약 100°C 이상으로 유지하였는데 반응기 벽에는 PA-N 박막이 형성되지 않았고 실온 이하의 증착 온도가 유지되는 서셉터 주위에만 박막이 형성되었다. 또한 박막 증착 중에 박막 두께 증가에 따른 시편 표면의 색깔 변화로 상대적인 증착 속도를 판단할 수 있었는데 증착 온도가 낮을수록 색깔 변화 속도가 심하였다. 액체 질소를 사용하여 극저온의 온도가 유지되는 cold trap의 벽면에는 비교적 두꺼운 PA-N 박막이 형성하였다. 이상의 현상은 Fig. 8에서 나타난 결과와 잘 부합된다. PA-N 박막은 이합체가 기상에서 분해하여 생성된 p-xylylene 단량체가 시편 표면에 응축된 후 중합하여 생성된다. PA-N 중합은 개시, 전개 및 종결의 3 단계로 이루어지며 자유 라디칼 메카니즘에 의해 진행된다[11]. 중합의 첫 단계로 p-xylylene 단량체 두 분자가 표면에 응축된 후 반응하여 이중 라디칼 중간체가 형성된다. 전개 단계에서는 이중 라디칼의 양끝에 p-xylylene이 첨가되어 박막 성장이 이루어진다. 종결 단계에서는 중합체 사슬 라디칼이 중합체 매트릭스에 묻혀 p-xylylene 단량체가 미치지 못하게 되며 활성 중합체가 박막 전체를 통하여 존재한다. Fig. 8의 결과로부터 PA-N 박막 증착 과정은 p-xylylene 단량체의 흡착이 율속 단계이고 단량체가 중합체 사슬에 첨가되는 전개 반응은 상대적으로 빠른 것으로 간주된다. 증착 온도가 낮으면 증착 속도는 증가하나 중합 과정에서 전개 반응 속도가 감소하므로 중합체의 평균 분자량이 감소하여 박막의 품질 저하를 초래할 가능성이 있다.

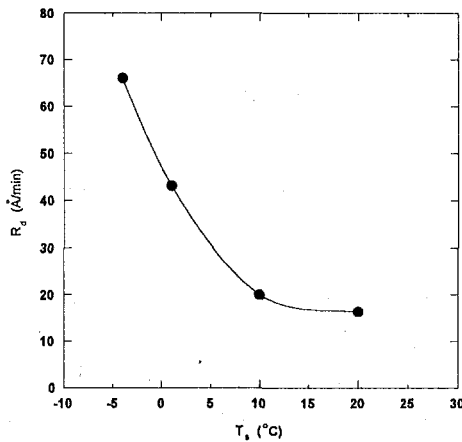


Fig. 8. Effect of substrate temperature on deposition rate. $T_p = 110^{\circ}\text{C}$, $T_f = 700^{\circ}\text{C}$, $F_{\text{Ar}} = 50 \text{ sccm}$ and $P = 1 \text{ torr}$.

증착 시간에 따른 박막 두께와 증착 속도의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 시간이 60 min에서 300 min으로 증가함에 따라 박막 두께는 3500 \AA 에서 12000 \AA 로 증가하고 증착 속도는 $58 \text{ \AA}/\text{min}$ 에서 $40 \text{ \AA}/\text{min}$ 로 감소함을 알 수 있다. 시간에 따라 증착 속

도가 감소하는 것은 박막 성장 과정에서 중합체 사슬 라디칼이 중합체 매트릭스에 묻혀 시간이 흐름에 따라 표면에 노출된 라디칼 수가 감소하여 박막 성장이 지연되기 때문인 것으로 판단된다.

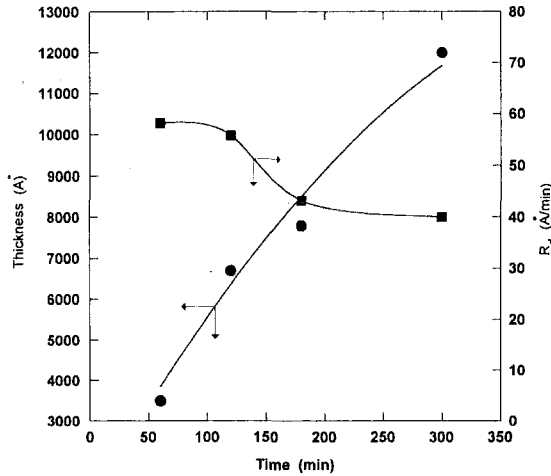


Fig. 9. Variation of film thickness and deposition rate according to time. $T_p = 110^\circ\text{C}$, $T_s = 1^\circ\text{C}$, $T_f = 700^\circ\text{C}$, $F_{Ar} = 50$ sccm and $P = 1$ torr.

4. 결론

본 연구에서는 화학증착법을 이용하여 [2.2]paracyclophane으로부터 PA-N 박막을 20°C 이하의 온도에서 증착하였다. 운반 기체(Ar) 유속은 20-80 sccm, 전구체 분해 온도는 $500-750^\circ\text{C}$, 증착 압력은 0.37-4 torr, 증착 온도는 $-4-20^\circ\text{C}$ 의 범위에서 증착 속도와 박막 특성을 조사하였다. 증착된 PA-N 박막의 두께는 3500-12000 Å이었으며, 증착 속도는 20-70 Å/min이었다. 증착된 PA-N의 유전율은 2.7 ± 0.05 로 나타났다. 운반 기체 유속이나 증착 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 감소하였으며, 증착 압력이 증가하는 경우에는 증착 속도가 증가하였다. 전구체 분해 온도가 600°C 에서 증착 속도는 최대가 되었다. 증착 압력이 1 torr보다 높거나 전구체 분해 온도가 750°C 인 경우에는 증착된 박막의 표면은 조악하였으며 이는 높은 전구체 분해 온도와 증착 압력에서 기상에서의 입자 형성이 활발해지기 때문으로 여겨진다. PA-N 박막 성장은 p-xylylene 단량체의 응축이 율속 단계인 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Kim, E. J. and Gill, W. N.: *J. Crystal Growth*, **140**, 308 (1994).
2. You, L., Yang, G.-R., Lang, C.-I., Wu, P., Moore, J. A., McDonald, J. F. and Lu, T.-M.: "Chemical Perspectives of Microelectronic Materials III", edited by Abernathy, C. R., Bates, C. W., Bohling, D. A. and Hobson, W. S., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 282, Pittsburgh, PA, 593 (1993).
3. You, L., Yang, G.-R., Lang, C.-I., Moore, J. A., Wu, P., McDonald, J. F. and Lu, T.-M.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 3047 (1993).
4. Wu, P. K., Yang, G.-R., McDonald, J. F. and Lu, T.-M.: *J. Electr. Mater.*, **24**, 53 (1995).
5. Gorham, W. F.: *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4**, 3027 (1966).
6. Szwarc, M.: *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 473 (1976).
7. Joesten, B. L.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 439 (1974).
8. Majid, N., Dabral, S. and McDonald, J. F.: *J. Electr. Mater.*, **18**, 301 (1989).
9. Dabral, S., Zhang, X., Wu, X. M., Yang, G.-R., You, L., Lang, C. I., Hwang, K., Cuan, G., Chiang, C., Bakhru, H., Olson, R., Moore, J. A., Lu, T.-M. and McDonald, J. F.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 1825 (1993).
10. Yeh, J. T. C and Grebe, K. R.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 604 (1983).
11. Gorham, W. F. and Niegisch, W. D.: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, edited by Mark, H. F., Gaylord, N. and Bikales, N. M. Interscience, New York (1971).