

플라즈마 후처리 시간에 따른 저유전율 SiOF 박막의 특성

이석형 · 박종완

한양대학교 금속공학과
(1998년 6월 26일 접수)

Characteristics of Low Dielectric Constant SiOF Thin Films with Post Plasma Treatment Time

Seoghyeong Lee and Jong-Wan Park

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University
(Received June 26, 1998)

요 약 - ECR plasma CVD를 이용한 SiOF 박막은 낮은 유전상수를 가지고 있으며, 기존의 공정과의 정합성이 우수해 다층배선 공정에 채용이 유망한 재료이지만 수분의 흡수로 인한 유전율의 상승과 후속공정의 안정성이 문제점으로 부각되고 있다. 따라서 본 연구에서는 SiOF 박막의 내흡습성과 후속공정에서의 안정성을 향상시키기 위하여 SiOF 박막을 증착한 후 후속 산소 플라즈마 처리를 행하였다. SiOF 박막은 산소 플라즈마 처리를 수행함으로써 SiOF 박막 표면에 SiO₂ 막이 형성되어 내흡습성이 개선되었다. 이와 같은 산소 플라즈마에 의한 내흡습성의 향상은 SiOF 박막의 밀도가 증가하고, 수분과의 친화력이 강한 Si-F 결합이 감소하는 것이 주요한 원인으로 사료된다. 하지만 플라즈마 처리 시간이 5분 이상으로 증가하면 유전율의 증가가 일어난다. 따라서 본 실험에서는 산소 플라즈마 처리조건이 마이크로파 전력이 700 W, 공정압력이 3 mTorr, 기판온도가 300°C일 경우 플라즈마 처리시간은 3분이 적당한 것으로 생각된다.

Abstract - The fluorine doped silicon oxide (SiOF) intermetal dielectric (IMD) films have been of interest due to their lower dielectric constant and compatibility with existing process tools. However, instability issues related to bond and increasing dielectric constant due to water absorption when the SiOF film was exposed to atmospheric ambient. Therefore, the purpose of this research is to study the effect of post oxygen plasma treatment on the resistance of moisture absorption and reliability of SiOF film. Improvement of moisture absorption resistance of SiOF film is due to the forming of thin SiO₂ layer at the SiOF film surface. It is thought that the main effect of the improvement of moisture absorption resistance was densification of the top layer and reduction in the number of Si-F bonds that tend to associate with OH bonds. However, the dielectric constant was increased when plasma treatment time is above 5 min. In this study, therefore, it is thought that the proper plasma treatment time is 3 min when plasma treatment condition is 700 W of microwave power, 3 mTorr of process pressure and 300°C of substrate temperature.

1. 서 론

최근 microprocessor 등 고속 논리소자의 고밀도화, 고집적화 및 고속화가 급속히 진행됨에 따라 금속배선의 미세화 및 다층화 기술의 개발이 중요하게 되었다. 아울러 저소비 전력화와 배선용량에 기인하는 동작속도의 저하에 대한 개선요구가 커지고 있다. 배선의 다층화에

대한 층간 절연막의 요구조건은 우수한 단차 피복성을 가지는 것뿐 아니라 인접한 배선간의 기생용량을 감소시키기 위한 저유전율이 필수적이다[1]. 저유전율 절연막은 크게 유기계와 무기계 절연막으로 구분할 수 있으며, 무기계 절연막 가운데 SiOF 박막은 현재 사용하고 있는 공정과의 정합성으로 인하여 현재 많은 연구가 진행 중에 있다. 그러나 오래 전부터 알려져 온

passivation 막이나 층간절연물질의 흡습성은 SiOF 박막에서는 더욱 문제가 된다[2-4]. 이러한 수분 흡수는 SiOF 박막 내에 Si-OH 결합을 형성하여 유전율을 높일 뿐만이 아니라, 상층배선물질 형성 시에 수분이 방출되어, 정상적인 배선물질의 형성을 저해하며, hillock의 발생을 촉진하게 된다. 또한 수분의 방출이 상층배선에서 저지되는 경우, 층간절연막에 강한 응력이 발생하고 하층배선에 void가 발생하는 등의 문제점들이 보고되고 있다[5-7]. 따라서 본 연구에서는 SiOF 박막의 내흡습성의 향상을 위한 연구의 일환으로 SiOF 박막을 증착한 후 플라즈마 후처리를 행하였으며, 플라즈마 후처리가 박막의 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

SiOF 박막은 원료가스로 SiF_4 와 O_2 를 사용하여 ECR plasma CVD 법으로 증착하였다. SiF_4 는 반응챔버로 직접 주입하여 가스분산링을 통해 챔버 내에 균일하게 주입하였으며, 플라즈마 발생을 위한 Ar 가스 및 O_2 가스는 플라즈마 발생 챔버로 주입하였다.

본 실험에서는 비저항 22~38 Ωcm 인 B-도핑 p-type (100) Si 웨이퍼를 사용하여, 표준 RCA 세척을 하여 유기물 및 미세입자를 제거하고, 자연산화막은 DHF($\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=10:1$)에 30초간 담가 제거하였다. SiOF 박막은 SiF_4 와 O_2 의 유량비는 1로 고정하고 증착시 반응챔버 내의 압력은 3 mTorr, 마이크로파 전력은 700W, 기판온도는 300°C에서 실험을 수행하였다. 플라즈마 후처리는 SiOF 박막 증착후 반응챔버 내에서 in-situ로 행하였다. 이때 조건은 마이크로파 전력을 700W, O_2 가스 유량은 10 sccm, 압력은 3 mTorr, 기판의 온도는 300°C로 고정한 후 플라즈마 처리시간을 1분에서 10분까지 변화시켜 실험을 행하였다.

플라즈마 후처리 후 SiOF 박막의 표면 거칠기는 atomic force microscope (AFM)을 이용하여 측정하였고, 플라즈마 후처리 시간에 따른 박막의 화학적 성질의 차이를 조사하기 위하여 BOE(7:1)를 이용하여 화학식각율을 측정하였다. 제작된 시편의 두께 및 굴절률은 파장이 6328Å인 He-Ne 레이저를 이용한 ellipsometer를 이용하였으며, 박막의 화학적 결합상태와 특히 수분 흡수를 평가하기 위하여 FTIR을 이용하여 흡수도 및 투과도를 측정하였다. 증착된 SiOF 박막의 깊이에 따른 화학적 조성의 변화를 조사하기 위하여 X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS)를 사용하였고, 이때 X-ray source로는 Mg K α (1253.6 eV)를 사용하였다. 증착된 SiOF 박막의 유전상수는 박막 위에 지름 200 μm 의 전극을 증착하여 MIS(metal-insulator-semiconductor) 구조를 형성하여 측정하여 1 MHz의 고정 주파수를 가지는 HP4280A C-V plotter를 이용하였다. 또한 플라즈마 후처리에 의한 박막의 흡습 특성은 시편을 100°C의 탈이온수(DI water)에 100분간 담근 후 FTIR을 이용하여 수분의 흡습 여부를 조사하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 증착된 SiOF 박막을 마이크로파 전력을 700W, 기판온도를 300°C로 하여 in-situ 산소 플라즈마 처리 시간에 따른 표면 거칠기를 AFM을 이용하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. 산소 플라즈마를 처리하지 않은 시편의 경우 표면 거칠기는 약 5 Å에서 플라즈마 처리 시간이 10분으로 증가했을 경우 표면 거칠기는 약 35 Å으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 산소 플라즈마처리에 의한 이온 충돌 효과에 의한 것으로 여겨진다.

Fig. 2는 플라즈마 처리에 따른 SiOF 박막표면의 화학적 성질 및 결합상태의 변화를 알아보기 위하여 BOE (7:1)를 이용하여 박막의 화학식각율의 변화를 플라즈마 처리시간에 따라 나타낸 그림이다. 이때 박막의 표면부

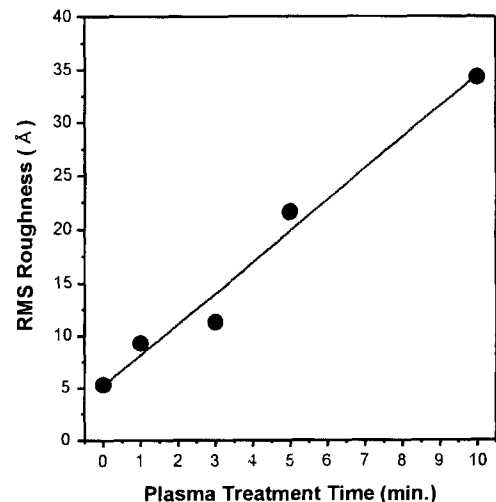


Fig. 1. Surface roughness of SiOF films as a function of plasma treatment time.

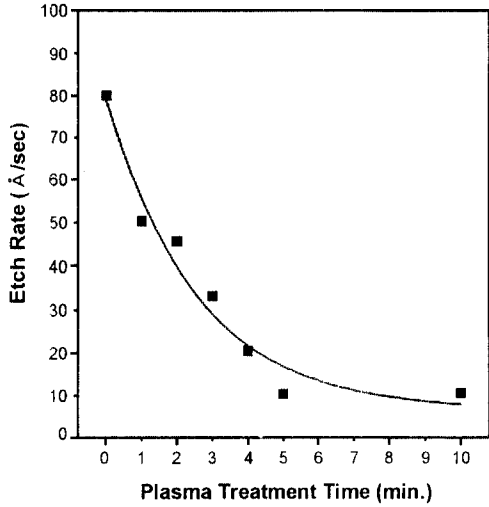


Fig. 2. Wet etching rate of SiOF films as a function of plasma treatment time.

근에서의 식각율을 측정하기 위하여 식각 시간은 10초, 식각 전후의 두께 변화를 ellipsometer를 이용하여 측정

하여 각 박막의 화학식각율을 결정하였다. 산소 플라즈마 처리를 하지 않은 시편의 경우 화학식각율은 약 80 Å/sec이며, 5분간 산소 플라즈마 처리한 경우에 약 10 Å/sec로 감소하여 포화되는 경향을 보이고 있다. 플라즈마 처리하지 않은 시편의 경우 SiOF 박막의 식각 중에 발생하는 HF의 영향으로 인하여 박막의 식각율이 열산화막에 비하여 매우 빠르게 식각 됨을 알 수 있다. 하지만 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 화학식각율이 감소하는 것은 산소 플라즈마에 의해서 SiOF 박막의 표면의 화학적 결합 상태가 변화하였음을 나타내고 있다. 5분 이상 산소 플라즈마 처리한 SiOF 박막의 화학식각율은 열산화막의 화학식각율과 거의 비슷하며, 이는 산소 플라즈마 처리한 시편의 화학결합상태가 열산화막과 거의 동일하게 변화하였음을 나타내는 것이다.

Fig. 3은 산소플라즈마 처리를 하지않은 시편과 플라즈마 처리시간이 각각 1분, 3분, 10분간 수행한 SiOF 시편의 깊이에 따른 조성의 변화를 나타낸 결과이다. 박막의 식각속도는 약 50 Å/min이었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 플라즈마 처리하지 않은 시편의 경우 불소의 함

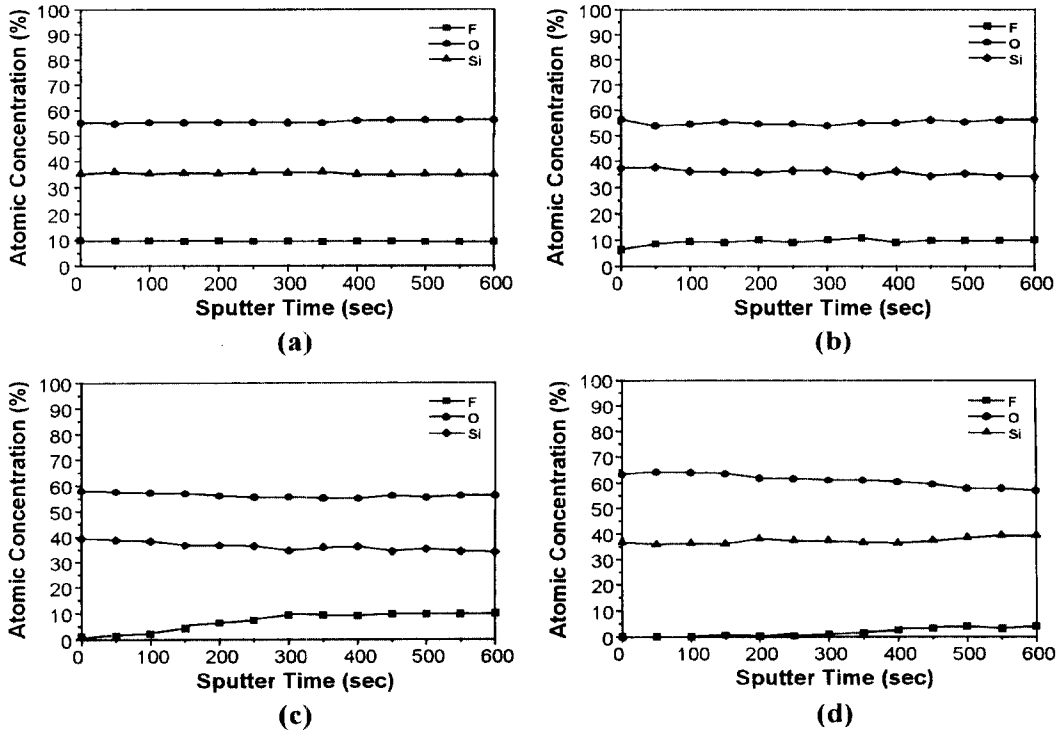


Fig. 3. XPS depth profiles of SiOF films with various plasma treatment time (a) no plasma treatment, (b) 1 min, (c) 3 min and (d) 10 min.

량은 약 10 at.%로 박막내부에 균일하게 존재하였다. 1분간 산소 플라즈마 처리한 시편은 표면에서의 불소의 양은 약간 감소하였으나 박막 전체에 걸쳐 불소가 분포하고 있으나, 3분 처리한 경우에는 SiOF 표면에서는 불소가 거의 검출되지 않았으나 약 100초 식각한 이후부터 검출되기 시작하였다. 한편 10분간 산소 플라즈마 처리한 시편에서는 약 300초 까지는 불소가 거의 검출되

기 않고 이후에 약간 검출되고 있음을 알 수 있다. 이 결과로부터 10분간 처리한 시편은 약 300 Å까지 산소플라즈마의 영향으로 실리콘 산화막과 같은 화학조성을 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 화학식각율의 결과에서도 알 수 있듯이 SiOF 박막의 표면이 산소 플라즈마 처리에 의하여 실리콘 산화막으로 변화하였음을 알 수 있다. 이와 같이 산소 플라즈마에 의해 형성된 실리콘 산화막은 SiOF 박막의 내흡습성의 향상에 기여 할 것으로 사료된다.

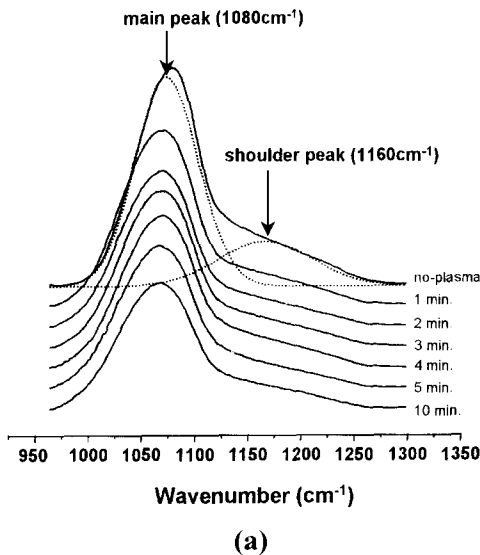


Fig. 4의 (a)와 (b)는 플라즈마 처리시간에 다른 Si-O 비대칭 신축 진동 피크(asymmetry stretching peak)의 변화와 주피크 (main peak: 1080 cm⁻¹)와 부피크 (shoulder peak: 1160 cm⁻¹)의 비를 나타낸 것이다. Si-O 신축 진동 피크 중 1080 cm⁻¹ 부근에 위치한 주피크는 vitreous silica의 구조와 유사한 highly connected 구조를 나타내며, 1160cm⁻¹ 부근에 위치한 부피크는 cross-link 구조의 결여로 인한 선형사슬 (linear chain) 구조를 나타낸다고 알려져 있다[8]. 따라서 부피크의 크기는 SiOF 박막의 porosity 또는 밀도와 관련이 있음을 알 수 있다.

Fig. 4(a)의 FTIR spectra에서 알 수 있듯이 Si-O 비대칭 신축 진동의 주피크의 위치는 플라즈마 처리시간이 증가할수록 낮은 wavenumber로 이동되어지고 Si-O 피크의 폭이 넓어지는 것을 알 수 있다. 이는 전기음성도가 큰 불소 원자가 SiOF 박막으로부터 탈리되면서 일어나는 현상이다. 또한 Fig. 4(b)의 결과에서 알 수 있듯이 플라즈마 후처리 시간이 증가할 수록 주피크와 부피크의 비가 줄어든다. 이 결과는 플라즈마 후처리에 의해

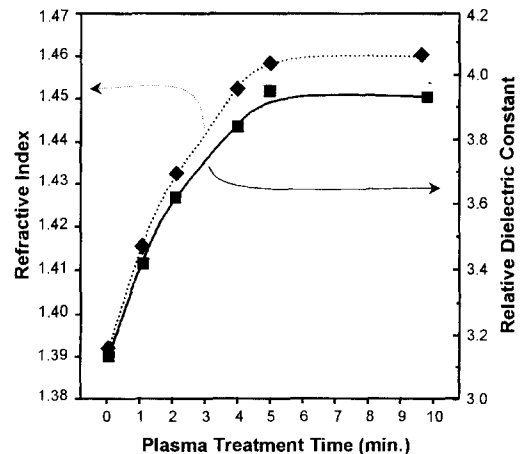
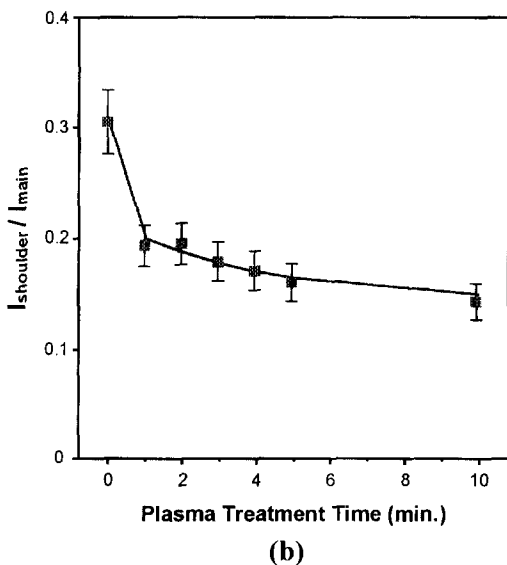


Fig. 4. Si-O stretching bond peak measured by FTIR as a function of plasma treatment time. (a) FTIR spectra and (b) main to shoulder peak intensity ratio.

Fig. 5. Relative dielectric constant and refractive index of SiOF films as a function of plasma treatment time.

SiOF 박막중의 불소 원자가 산소 플라즈마 후처리에 의해 산소 원자와 치환되어 Si-F 결합에 의해 끊어진 oxygen bridge 결합이 다시 일어나고 이로 인하여 박막의 microvoid가 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 산소 이온 충돌효과에 의한 박막의 밀도 증가도 부피크의 비가 감소하는 원인으로 사료된다.

플라즈마 후처리 시간에 따른 SiOF 박막의 유전상수 및 굴절율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 산소 플라즈마 후처리 시간이 증가할 수록 유전상수 및 굴절율이 증가하는 경향을 보이며 5분간 처리했을 경우 각각의 값이 포화됨을 알 수 있다. 플라즈마 처리하지 않은 경우, SiOF 박막의 유전상수 및 굴절율은 각각 3.14와 1.391에서 산소 플라즈마 후처리를 10분간 행했을 경우 3.9 및 1.461로 증가하였다. 박막의 굴절율은 화학적 조성 및 밀도와 밀접한 관계가 있다. SiOF 박막의 밀도는 다음의 Lorentz-Lorenz 관계식에 의해 구할 수 있으며 굴절율이 증가할수록 박막의 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다.

$$\rho = K \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \quad (1)$$

여기에서 ρ 는 박막의 밀도, n 은 박막의 굴절율이며 상수 K 는 8.046이다[9]. 따라서 산소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 유전상수 및 굴절율이 증가하는 것은 산소 플라즈마에 의해 SiOF 박막의 화학적 조성이 변화

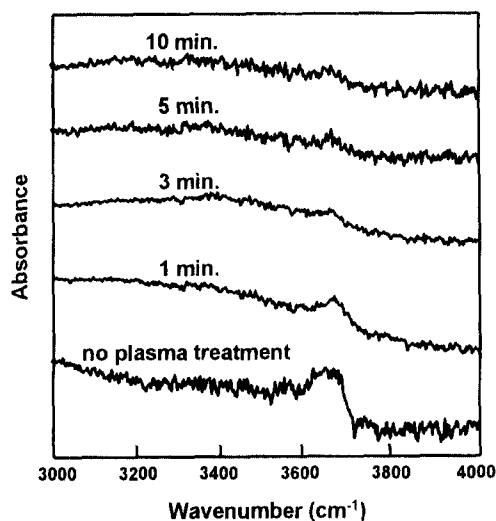


Fig. 6. FTIR spectra of SiOF films with various plasma treatment time in the range of 3000 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} .

하였고, 또한 이온 충돌효과에 의한 박막밀도의 증가가 원인임을 알 수 있다. 이는 Fig. 4의 FTIR의 결과와도 일치하는 결과로 플라즈마 후처리가 SiOF 박막의 내흡습성 향상에 기여 할 것으로 예측된다.

위의 결과를 확인하기 위하여 산소 플라즈마 처리 시간에 따라 SiOF 박막을 100°C의 탈이온수 (DI water)에 100분간 담근 후 FTIR을 이용하여 수분의 흡습 여부를 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 플라즈마 처리하지 않은 SiOF 박막을 boiling 시험한 경우의 FTIR spectrum에서는 수분흡수와 관련된 Si-OH(약 3650 cm^{-1}) 피크가 뚜렷하게 관찰되었고, 1분간 산소 플라즈마 처리한 시편의 경우에는 Si-OH 피크가 처리하지 않은 시편에 비해 강도가 줄어들었음을 알 수 있다. 이후 플라즈마 처리시간이 3분 이상에서는 Si-OH 피크가 관찰되지 않고 있다. 이와 같이 산소 플라즈마 처리에 의한 내흡습성의 개선은 FTIR 및 굴절율의 결과에서 알 수 있듯이 microvoid의 감소에 따른 박막밀도의 증가, SiOF 표면 층에 형성된 실리콘 산화막이 수분에 대한 capping 층으로 작용하며, 또한 흡습성에 영향을 주는 Si-F 결합을 SiOF 박막의 표면에서 효과적으로 제거함으로써 개선되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

SiOF 박막은 낮은 유전상수를 가지고 있어 차세대 반도체 소자의 층간 절연막으로 유망한 재료이다. 하지만 SiOF 박막은 대기 중에 노출될 경우 수분을 흡수하여 유전상수를 높이고 후속 공정 중에 hillock의 발생 및 bubble 현상을 일으켜 신뢰성을 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 실험에서는 SiOF 박막의 수분 흡수 특성을 개선하기 위하여 SiOF 박막 증착후 산소 플라즈마처리를 시간에 따라 행하였다. SiOF 박막을 산소 플라즈마 처리를 3분 이상 행하였을 경우 SiOF 박막의 내흡습 특성은 현저하게 개선되었다. 이와 같은 산소 플라즈마에 의한 내흡습성의 향상은 SiOF 박막의 밀도가 증가하고 수분과의 친화력이 강한 Si-F 결합의 감소하는 것이 주요한 원인으로 사료된다. 하지만 플라즈마 처리 시간이 5분 이상일 경우 유전율의 증가 또한 동시에 일어난다. 따라서 본 실험에서는 산소 플라즈마 처리 조건이 마이크로파 전력 700W, 공정압력이 3 mTorr, 기관의 온도가 300°C 일 경우 3분 정도의 플라즈마 처리가 가장 적당한 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 교육부 반도체분야 학술연구조성비(과제번호: ISRC 97-E-1053)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. *The National Technology Roadmap for Semiconductors*, Semiconductor Industry Association, San Jose, CA, 1997.
2. R. K. Laxman, *Semiconductor International* **18**(5), 71 (1995).
3. N. Hayasaka, H. Miyajima, Y. Nakasaki and R. Katsumata, *Ext. Abstr. of 1995 Int. Conf. Solid State Devices and Materials*, Osaka, 157 (1995).
4. T. Tamura, Y. Inoue, M. Satoh, H. Yoshitaka and J. Sakai, *1995 Dry Process Symposium*, p. 275.
5. B. K. Hwang, J. H. Choi, S. W. Lee, K. Fujihara, U. I. Chung, S. I. Lee and M. Y. Lee, *Ext. Abstr. of 1995 Int. Conf. Solid State Devices and Materials*, Osaka, 608 (1995).
6. T. Homma, *Thin Solid Films* **278**, 28 (1996).
7. S. Lee, J. Y. Yoo, K. Oh and J.-W. Park, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **476**, p. 291.
8. J. -S. Chou and S. -C. Lee, *J. Appl. Phys.* **77**, 1805 (1995).
9. Y. J. Mei, T. C. Chang, S. J. Chang, F. M. Pan, M. S. K. Chen, A. Tuan, A. Chou and C. Y. Chang, *Thin Solid Films* **308-309**, 501 (1997).