

기판 막질에 따른 TEOS-O₃ 산화막의 증착 특성

안용철, 박인선, 최지현, 정우인, 이정규, 이종길

삼성전자(주) 반도체부문

Deposition Characteristics of TEOS-O₃ Oxide Film on Substrate

Y.C. Ahn, I.S. Park, J.H. Choi, U.I. Chung, J.K. Lee and J.G. Lee

Samsung Semiconductor R & D center

초 록 TEOS-O₃ 산화막은 깔개층 물질에 따라 증착속도가 변하는 특성을 나타낸다. 본 논문에서는 TEOS-O₃ 산화막의 깔개층 물질 의존성 이외에도 배선 밀도, 배선 간격에 따라 증착속도가 달라지는 패턴 의존성에 대하여 조사하였다. 또한 TEOS-O₃ 산화막의 깔개층 물질 의존성 및 패턴 의존성을 줄이기 위해 다층 배선에서 1차 배선후에 깔개층, 즉 TEOS-base 플라즈마 산화막 및 SiH₄-base 플라즈마 산화막을 증착했을 때 TEOS-O₃ 산화막의 증착 특성을 조사하였다. 그리고 그 깔개층 물질에 N₂ 플라즈마 처리를 했을 때 TEOS-O₃ 산화막의 증착 특성에 대해 조사하였다. 그 결과 TEOS-O₃ 산화막에서 기판 위에 배선 밀도와 배선 간격에 따른 의존성은 깔개층물질이 SiH₄-base 일때보다 TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우 N₂ 플라즈마 처리를 하면 깔개층 물질 표면이 O-Si-N화 되므로써 의존성이 사라지게 된다.

Abstract Deposition of TEOS-O₃ oxide film as inter-metal dielectric layer shows the substrate dependency according to the substrate material and pattern density and pitch size. To minimize substrate and pattern dependency, TEOS-base and SiH₄-base plasma oxide were predeposited as underlying material on the substrate. The substrate dependency of TEOS-O₃ oxide film was more significant on TEOS-base plasma oxide than on SiH₄-base plasma oxide. The dependency of TEOS-O₃ oxide film was remarkably reduced, or nearly eliminated, by N₂ plasma treatment on TEOS-base plasma oxide, which appears to be caused by the O-Si-N structure, observed on the the surface of TEOS-base plasma oxide.

1. 서 론

반도체 소자가 미세 구조 기술의 실현으로 발전해감에 따라 반도체 소자에서 다층 배선 구조의 채택은 필연적인 것으로 되었다. 다층 배선 구조의 채택은 배선층간 절연막의 평탄화 공정이 반드시 수반되어야 하며, 특히 미세 구조 기술에서 층간 절연막의 평탄화 공정의 거의 완벽한 평탄도 및 배선간 기공이 없는 평탄화 공정 기준이 요구되고 있다.

TEOS(tetraethylorthosilicate)를 이용한 산화막 형성 방법이 최근 반도체 공정에서 층간 절연막의 평탄화 재료로써 많이 이용되고 있다. 이는 TEOS를 이용한 산화막이 종래의 SiH₄를 이용한 산화막보다도 우수한 피복성을 갖는 특성을 갖고 있고, 특히 하부 패턴의 모

서리 부분에서 마치 유동이 된듯한 특성으로 미세 구조 층간 절연막의 평탄화에서 배선간 기공이 없는 평탄화가 가능하다는 것이다.

이러한 장점을 갖고 있는 TEOS는 차세대 반도체 층간 절연막의 평탄화 재료로 많은 반도체 회사들이 이에 대해 활발한 연구를 진행하고 있고, 이에 관련된 연구 논문들이 많이 발표되고 있다.^(1,2,3)

TEOS를 이용한 산화막의 특성들중 최근 연구되고 있는 것이 TEOS-O₃ 산화막 증착시 하부 기판 재질에 따라 증착속도가 달라지는 깔개층 의존성을 보여주고 있다는 것이다. N. Nishimoto등에⁽⁴⁾ 의하면, TEOS-O₃ 산화막 성장시 Si, BPSG, Al등에서 깔개층 의존성이 존재한다고 발표하였다. 이러한 TEOS-O₃ 산화막의 깔개층 의존성은 배선 층간 TEOS-O₃

산화막 증착시 하부 기판 재질에 따라 배선 층간 절연막의 두께 조절이 어렵고, 또한 후속 접착공정 공정의 어려움을 유발하게 한다.

본 논문에서는 TEOS-O₃ 산화막의 깔개층 의존성 이외에도 배선 간격, 배선 밀도에 따라 증착속도가 달라지는 패턴 의존성에 대해 조사하였으며, 또한 TEOS-O₃ 산화막의 깔개층 의존성 및 패턴 의존성을 줄이기 위해 다층 배선에서 1차 배선후에 깔개층 즉 TEOS-base 플라즈마 산화막 및 SiH₄-base 플라즈마 산화막을 증착했을 때, TEOS-O₃ 산화막의 증착 특성에 대해 조사하였다.

II. 실험 방법

본 실험을 진행하기 위한 실험 재료 제작과 실험 진행 방법은 그림 1에서 보여주는 바와 같다. 실험 재료는 Si 기판 위에 BPSG 막을 600nm 정도 증착한 다음, 금속배선을 Al-1% Si-0.5%Cu로 700nm정도 증착하였다. 이때 금속배선은 배선밀도와 배선간격에 대해 구분하여 진행하였다. 우선 배선 밀도는 밀도가 낮은지역, 조밀지역, 접촉구로 구분하였고, 배선 간격은 각각 1.5 μ m, 2.5 μ m 및 4.0 μ m(width/space)으로 구분하여 진행되었다. 금속배선을 한다음, 깔개층 형성은 TEOS-base 및 SiH₄-base 플라즈마 산화막으로 구분하여 두께 100nm 정도를 증착하였다. 그런후, N₂ 플라즈마처리 유, 무에 따른 실험이 진행되었다. 이때 N₂ 플라즈마 처리 조건은 온도 400 $^{\circ}$ C, rf power 200W, 압력 1torr, N₂ 유량 4500scm이었다. 이와 같이, 실험 재료를 제작한 후에 TEOS-O₃ 산화막의 두께는 Si 기판 기준으로 600nm정도 증착하였다. 이때 증착온도는 340 $^{\circ}$ C, 380 $^{\circ}$ C 및 420 $^{\circ}$ C로 구분하였고, O₃ 농도는 1%, 3% 및 5%로 구분하여 진행되었다. 각 구분 조건위에서 TEOS-O₃ 산화막의 증착 특성을 SEM으로 관찰하였다. 깔개층에 따른 TEOS-O₃ 산화막의 증착 특성은 FT-IR(Fourier Transform Infrared spectroscopy)과 ESCA를 사용하여 조사하였다.

III. 실험 결과

1. 배선 밀도에 따른 패턴 의존성

배선 밀도에 따른 TEOS-O₃ 산화막의 배선

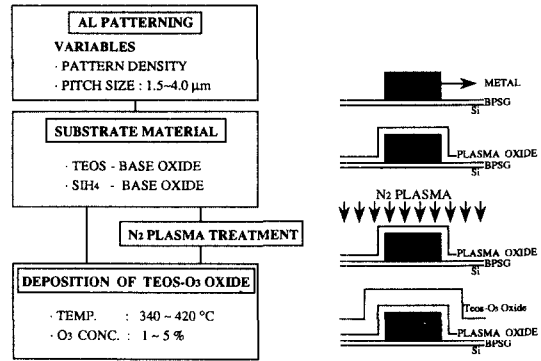
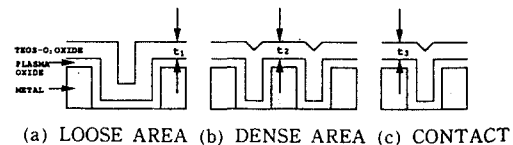


Fig. 1. Experimental flow

밀도 의존성 결과를 하지막에 따라 그림 2에서 보여주고 있다. 이때 배선 밀도와 하지막은 실험 방법에서 설명한 바와 같이, 배선 밀도는 밀도가 낮은지역, 조밀지역, 접촉구로 분류하였고, 깔개층으로 SiH₄-base와 TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우 O₃ 농도가 3%이고 온도가 420 $^{\circ}$ C인 TEOS-O₃ 산화막을 증착하였다. 그림 2에서 배선 밀도가 낮은지역, 조밀지역, 접촉구인 경우 각 영역에서 TEOS-O₃ 산화막의 두께를 t₁, t₂, t₃로 정의 하였다. SiH₄-base 플라즈마 산화막을 깔개층으로 사용했을 때 t₁/t₃, t₂/t₃는 1.07, 0.93 이었고, 깔개층이 TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우는 각각 1.4, 1.5이었다. 이 결과에서 깔개층이 SiH₄-base 플라즈마 산화막인 경우가 TEOS-base 플라즈마 산화막의 경우보다도 TEOS-O₃ 산화막의 배선 밀도에 따른 패턴 의존성이 작음을 알 수 있었다.



substrate material (0.1 μ m)	Thickness ratio (t_x/t_3)		
	(a)	(b)	(c)
SiH ₄ -base	1.07	0.93	1.00
TEOS-base	1.40	1.50	1.00

Fig. 2. The thickness ratio of the TEOS-O₃ oxide deposited on two kinds of substrate materials(temperature ; 420 C, O₃ conc. ; 3%)

2. 배선 간격의 의존성

2-1. 기판 온도에 대한 의존성

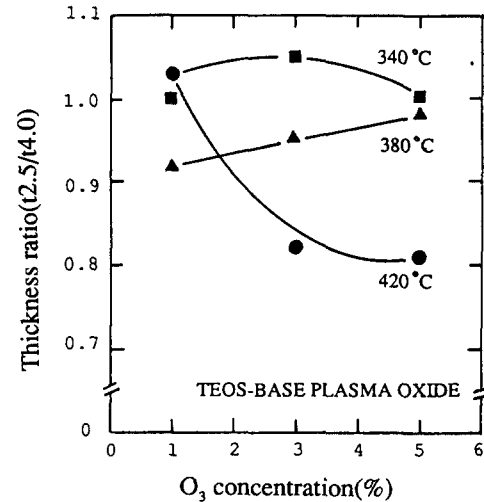
여기에서 배선 간격은 배선 1개의 선폭과 인접 배선과의 거리를 합한 것이다. 그림 3은 배선 간격을 달리했을 때 TEOS-O₃ 산화막의 증착 온도가 340°C, 380°C 및 420°C인 경우, TEOS-O₃ 산화막의 O₃ 농도에 따른 패턴 의존성을 나타낸 것이다. 이때 깔개층은 TEOS-base 플라즈마 산화막을 증착하였다. 여기서 그림 3(a)는 배선 간격 4.0 μ m에 증착된 TEOS-O₃ 산화막의 두께와 간격 2.5 μ m에 증착된 산화막의 두께비를 나타내었고, 그림 3(b)는 배선간격 4.0 μ m에 증착된 TEOS-O₃ 산화막의 두께와 간격 1.5 μ m에 증착된 산화막의 두께비를 나타낸 그림이다. 우선 그림 3(a)에서 보면, TEOS-O₃ 산화막의 O₃ 농도가 1%에서 5%로 증가함에 따라 증착 온도가 340°C와 380°C 일때는 O₃ 농도 변화에 따라 막 두께비가 거의 1에 가까웠다. 그러나 증착 온도가 420°C 일 때는 O₃ 농도가 높을수록 막 두께비 차이가 큼을 알 수 있었다.

그림 3(b)에서도 마찬가지로 증착 온도가 340°C 및 380°C 일때 O₃ 농도에 따라 막 두께비가 거의 1에 가까웠고, 온도가 420°C 일 때는 O₃ 농도가 증가할수록 막 두께비 차이가 매우 크게 나타났다. 이상의 결과에서 TEOS-O₃ 산화막은 깔개층이 TEOS-base 플라즈마 산화막일때, O₃ 농도가 낮을 경우에는 배선 간격에 따라 기판 온도 변화와는 관계없이 막 두께비 변화가 거의 없는, 즉 패턴 의존성이 거의 존재하지 않는 특성을 보여주고 있다. 이와 반대로 O₃ 농도가 높을 경우에는 배선 간격에 따라 기판 온도가 증가할수록 막 두께비 변화가 매우 심한, 즉 매우 심각한 패턴 의존성을 보여주고 있다.

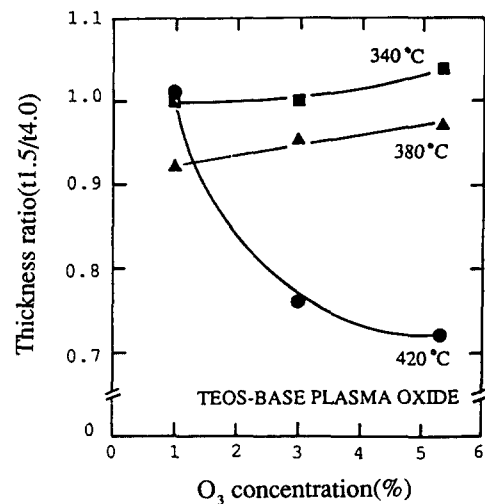
2-2. 깔개층 물질 의존성

깔개층 물질, 즉 SiH₄-base 및 TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우에서 배선 간격에 따라 TEOS-O₃ 산화막의 O₃ 농도 변화에 따른 패턴 의존성에 대한 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 4(a)는 배선 간격 4.0 μ m에 증착된 TEOS-O₃ 산화막의 두께와 간격 2.5 μ m에 증착된 산화막의 두께비를 나타내었고, 그림 4(b)는 배선 간격 4.0 μ m에 증착된 산화막 두



(a)



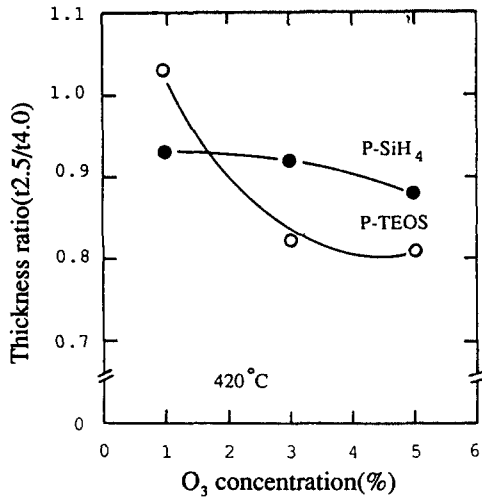
(b)

Fig. 3. The variation of the thickness ratio with O₃ concentration and temperature

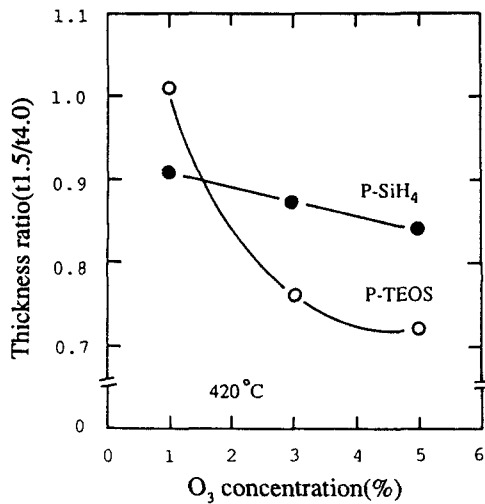
(a) $t_{2.5}/t_{4.0}$ represents the thickness ratio of TEOS-O₃ oxides deposited on the pattern density of 2.5 μ m pitch to that of 4.0 μ m pitch

(b) $t_{1.5}/t_{4.0}$ represents the thickness ratio of TEOS-O₃ oxides deposited on the pattern density of 1.5 μ m pitch to that of 4.0 μ m pitch

께와 간격 1.5 μ m에 증착된 산화막의 두께비를 나타낸 그림이다. 이때 TEOS-O₃ 산화막의 증착 온도는 420°C이었다. 그림 4(a)에서 보면, 깔개층 물질이 SiH₄-base 플라즈마 산화



(a)



(b)

Fig. 4. The variation of the thickness ratio with O₃ concentration and substrate materials (temperature ; 420 C)

(a) t2.5/t4.0 represents the thickness ratio of TEOS-O₃ oxides deposited on the pattern density of 2.5μm pitch to that of 4.0μm pitch.

(b) t1.5/t4.0 represents the thickness ratio of TEOS-O₃ oxides deposited on the pattern density of 1.5μm pitch to that of 4.0μm pitch

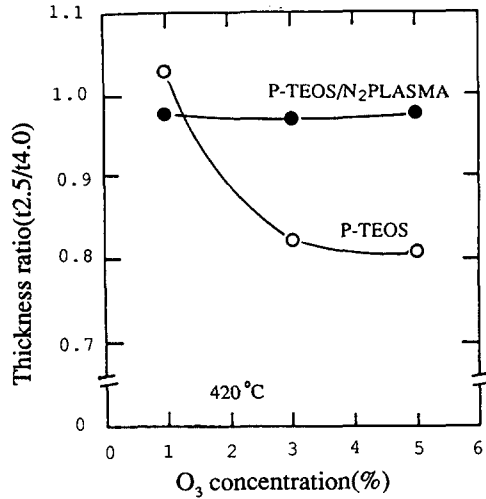
막인 경우 TEOS-O₃ 산화막은 O₃ 농도가 증가함에 따라 막 두께비 변화가 거의 없이 0.9

로 1에 가까웠다. 반대로 갈래층 물질이 TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우는 O₃ 농도가 증가할수록 막 두께비 변화가 심하였다.

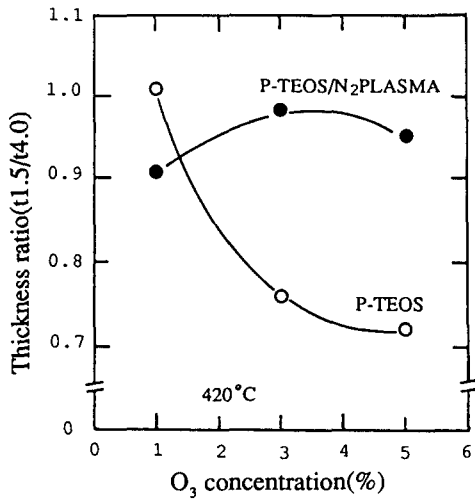
그림 4(b)도 그림 4(a)와 마찬가지로 갈래층 물질이 SiH₄-base 플라즈마 산화막인 경우 O₃ 농도에 관계없이 막 두께비 변화가 거의 없이 0.9로 1에 가까웠고, TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우는 역시 O₃ 농도가 증가할수록 막 두께비 변화가 매우 심하였다. 이상의 결과에서 보면, TEOS-O₃ 산화막의 배선 간격에 따른 패턴 의존성은 갈래층 물질을 SiH₄-base 플라즈마 산화막을 증착함으로써 없앨수가 있음을 알 수 있었다.

2-3. N₂ 플라즈마 표면 처리 효과

앞의 결과에서 갈래층 물질이 TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우 TEOS-O₃ 산화막의 배선 밀도 및 배선 간격에 따른 패턴 의존성이 심하게 나타나고 있음을 보여 주고 있다. 이러한 패턴 의존성을 줄이기 위해 TEOS-base 플라즈마 산화막 위에 N₂ 플라즈마 처리를 했을 때 배선 간격에 따른 TEOS-O₃ 산화막의 패턴 의존성 결과를 그림 5에 나타내었다. 역시 앞절과 마찬가지로, 그림 5(a)는 배선 간격 4.0μm에 증착된 산화막과 2.5μm에 증착된 산화막의 두께비를 나타내었고, 그림 5(b)는 배선 간격 4.0μm에 증착된 산화막과 1.5μm에 증착된 산화막의 두께비를 나타낸 그림이다. 이때 TEOS-O₃ 산화막의 증착 온도는 420°C이었다. 그림 5(a)에서 보면, 하지 막질이 TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우 O₃ 농도가 증가할수록 배선 간격에 따른 TEOS-O₃ 산화막의 막 두께비 변화가 매우 심하였지만, TEOS-O₃ 플라즈마 산화막 위에 N₂ 플라즈마 표면처리를 하면 O₃ 농도변화에 관계없이 TEOS-O₃ 산화막의 막 두께비가 거의 1에 가까워 패턴 의존성이 없어짐을 알 수 있었다. 그림 5(b)에서도 마찬가지로, TEOS-base 플라즈마 산화막 위에 N₂ 플라즈마 표면 처리를 함으로써 TEOS-O₃ 산화막의 막 두께비가 거의 1이며, 패턴 의존성이 미미함을 알 수 있다. 이상과 같이, TEOS-base 플라즈마 산화막 위에 N₂ 플라즈마 표면 처리를 하면, 배선 간격에 따른 TEOS-O₃ 산화막의 패턴 의존성을 없앨수가 있었다.



(a)



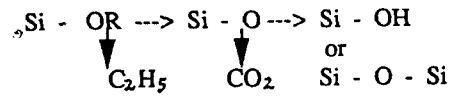
(b)

Fig. 5. The effect of N₂ plasma treatment
 (a) t_{2.5}/t_{4.0} represents the thickness ratio of TEOS-O₃ oxides deposited on the pattern density of 1.5μm pitch to that of 4.0μm pitch
 (b) t_{1.5}/t_{4.0} represents the thickness ratio of TEOS-O₃ oxides deposited on the pattern density of 2.5μm pitch to that of 4.0μm pitch

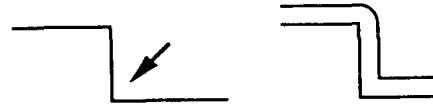
IV. 고찰

일반적으로 TEOS와 O₃과의 반응에서 크게 세가지 반응을 일으킨다. 즉, 산화반응, 흡착반응, 중합반응이 그 대표적인 반응들이다.(그

1. Oxidation reaction



2. Adsorption reaction



3. Recombination reaction

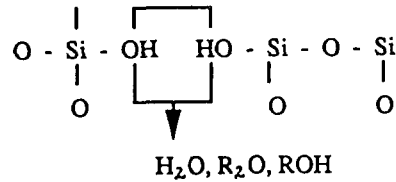


Fig. 6. Reaction model of TEOS-O₃ APCVD oxide.

림 6 참조) 그런데 여기서 배선 밀도 및 배선 간격, 그리고 깔개층 물질에 따른 TEOS-O₃ 산화막의 증착 속도가 달라지는데, 가장 큰 영향을 주는 것이 중합 반응이라고 생각된다. 왜냐하면, 중합 반응은 마지막의 상태에 따라 그 반응율이 차이가 나기 때문이다. 이 중에서도 깔개층물질 OH기 및 TEOS-O₃ 중합 반응 이전에 TEOS-O₃ 반응원의 OH기 함유 상태는 TEOS-O₃ 산화막의 증착속도에 상당한 영향을 미친다.⁽²⁾

OH기 관점에서 깔개층 물질 상태를 조사하기 위해 본 실험에서 사용되었던 SiH₄-base 및 TEOS-base 플라즈마 산화막을 FT-IR과 ESCA에 의해 그 막 구조를 조사하였다. 이 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)에서 보면, TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우 3500~3700cm⁻¹ 파수에서 Si-OH 결합이 검출되었고, SiH₄-base 플라즈마 산화막인 경우도 TEOS-base 플라즈마 산화막보다도 강도는 낮지만, Si-OH 결합이 검출되었다. 이 Si-OH 결합은 TEOS-O₃ 반응에서 중합 반응을 보다 많이 일으키게 하는 요인인 것으로 생각된다. 이에 대한 모델로서 그림 8(a)에서 보듯이, TEOS-O₃ 기상반

응에서 형성된 Si-dangling bond에 붙어 있는 OH기가 기상에서의 중합 반응뿐 아니라 하부막의 Si-OH기와도 중합 반응이 일어나는 것으로 생각되며, oxide 표면의 Si-OH기의 양이 많을수록 중합 반응량도 많게 발생된다고 생각된다. 이러한 중합 반응양이 많을수록 배선 밀도 및 간격 의존성이 크다고 사료된다.

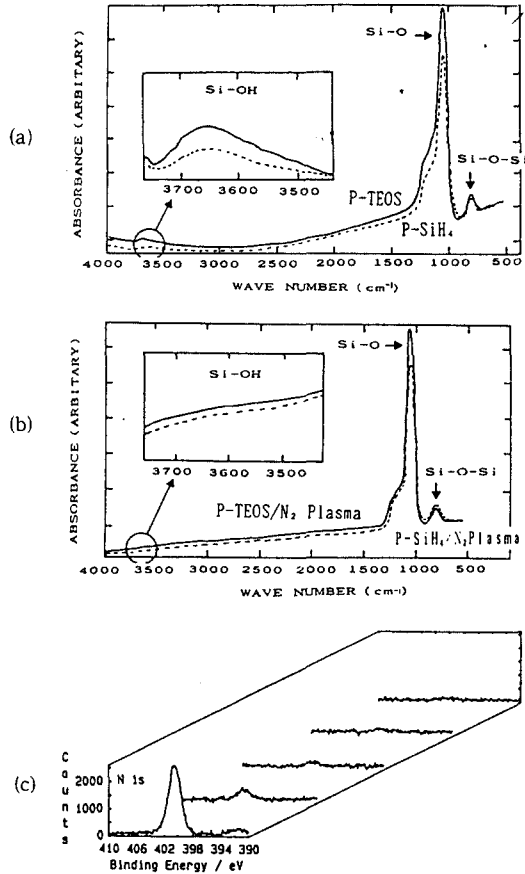


Fig. 7. FT-IR spectrum and ESCA depth profile of substrate materials.
 (a) FT-IR spectrum of P-TEOS oxide and P-SiH₄ oxide (dotted line represents P-SiH₄ oxide and the solid line represents P-TEOS oxide)
 (b) FT-IR spectrum of P-TEOS and P-SiH₄ oxides after N₂ plasma treatment (dotted line represents P-SiH₄ oxide and the solid line represents P-TEOS oxide)
 (c) ESCA depth profile of N₂ plasma treated P-TEOS oxide

이와 같은 관점에서 SiH₄-base 플라즈마 산화막인 경우가 TEOS-base 플라즈마 산화막보다도 막중에 Si-OH 결합이 비교적 적기 때문에 TEOS-O₃ 산화막의 배선 밀도 및 간격 의존성이 작다. TEOS-base 플라즈마 산화막에 N₂ 플라즈마 표면 처리를 하게 되면, 그림 7(b)에서 보는 바와 같이, FT-IR 분석에서 Si-OH 결합이 사라지고, 또한 표면에 N 원소

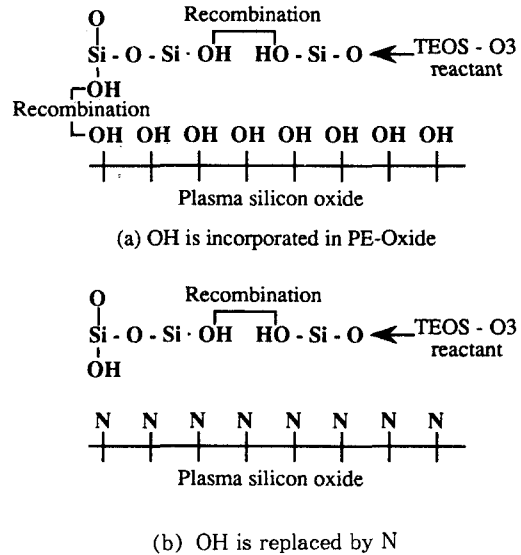


Fig. 8. The reaction model on the deposition of TEOS-O₃ oxide.
 (a) When OH bond is incorporated in substrate material
 (b) When OH bond is replaced by N due to N₂ plasma treatment.

가 존재하고 있음을 ESCA 분석을 통해서 알 수 있다(그림 7(c) 참조). 이는 그림 8(b)에서 설명하는 바와 같이, 하부막의 OH기가 N₂ 플라즈마에 의해 N으로 대체되어 표면이 O-Si-N화 된 것이다. 따라서 TEOS-O₃ 반응 동안에 하부막과의 중합 반응이 일어나지 않아 배선 밀도 및 간격 의존성이 없어지게 된다. 그러나 왜 Si-OH 양이 많을수록 배선 밀도 및 간격 의존성이 커지는가에 대한 기구 이해를 위해서는 좀더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

V. 결 론

TEOS-O₃ 산화막에서

첫째, 기판위의 배선 밀도와 배선 간격의 차이에 따라 막 두께가 변화였다.

둘째, SiH₄-base 보다 TEOS-base 플라즈마 산화막에서 O₃ 농도가 증가할수록 깔개층 의 존재성이 현저하게 나타났다.

셋째, 깔개층이 TEOS-base 플라즈마 산화막인 경우 N₂ 플라즈마 처리를 하면, 깔개층 표면이 O-Si-N화 되므로써 깔개층 의 존재성이 사라지게 된다.

넷째, TEOS-base 플라즈마 산화막이 SiH₄-base 플라즈마 산화막보다도 OH기가 많았고, 깔개층 물질의 OH 농도는 TEOS-O₃ 산화막

의 의존성에 영향을 주는 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Graham W.Hills et.al, Solid state technology, 33(1990) 127
2. K.Maeda et.al, Semicon OSAKA Technology Seminar Proceedings (1988) 196
3. M.Matsuura et.al, Ext. Abst. 22th Conference Solid State Devices and Materials (1990) 239
4. N.Nishimoto et.al, 제50회 응용물리학회 학술강연회예고집, p.673, 30a-D-3(1989)
5. 박인선 외 7명, SEC Semicon Technical Journal, 5(1990) 424