

ECR plasma CVD법에 의한 저유전율 SiOF 박막의 특성

이석형 · 유재윤 · 오경희* · 박종완

한양대학교 금속공학과

*국립기술품질원 신뢰성기술과

Properties of SiOF Thin Films Deposited by ECR Plasma CVD

Seoghyeong Lee, Jae-Yoon Yoo, Kyunghui Oh* and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*Reliability Technology Div., National Institute of Technology and Quality, Kwacheon 427-010

(1997년 6월 24일 받음, 1997년 8월 20일 최종수정본 받음)

초 특 본 실험에서는 저유전율 증간절연물질로서 SiOF 박막을 ECR plasma CVD를 이용하여 증착하였다. 또한 증착시에 발생시킨 플라즈마의 특성 분석을 위하여 Langmuir probe를 반응챔버에 부착하여 플라즈마 밀도, 전자온도 등을 조사하였다. 또한 SiOF박막의 증착은 Ar 및 O₂는 10sccm으로 고정시키고 SiF₄를 2~16sccm으로 변화시켰으며, 마이크로파 전력은 700W, 기판온도는 300℃에서 행하였다. 증착된 SiOF 박막을 분석한 결과, 가스유량비(SiF₄/O₂)가 0.2에서 1.6으로 증가하였을 때 불소의 함량은 약 5.3at.%에서 14.5at.%로 증가하였으며, 굴절률은 1.501에서 1.391로 감소하였고 이는 불소 첨가에 의한 박막의 밀도 감소에 의한 것으로 생각된다. 또한 박막의 유전상수는 가스유량비가 1.0(11.8at.% F 함유)일 때 3.14였다.

Abstract In this experiments, low dielectric constant SiOF thin film deposition was studied by using electron cyclotron resonance (ECR) plasma CVD. Plasma properties such as plasma density, electron temperature and floating potential in the plasma region were analyzed with Langmuir probe. Characterization of films was carried out in terms of various gas flow ratios (SiF₄/O₂=0.2~1.6). The microwave power and substrate temperature during deposition were fixed at 700 W and 300℃, respectively. Refractive index and film density decreased with increasing the SiF₄/O₂ gas flow ratio. The SiOF film deposited at SiF₄/O₂ gas flow ratio of 1.0 exhibited fluorine content of 11.8 at.% and dielectric constant of 3.14.

1. 서 론

반도체 소자의 초고집적화 및 고속화에 대응하기 위하여 새로운 공정기술 및 재료의 개발이 필연적으로 중요한 문제가 되고 있다. 특히 소자의 동작속도의 향상과 신뢰성의 측면에서 금속배선과 증간절연막에 대한 연구는 차세대 1 GDRAM 급 이상의 반도체 개발에 있어서 가장 중요한 기술로 인식되고 있다. 소자의 고속화에 대한 척도인 RC time constant를 줄이기 위해서는 금속배선의 저항뿐만 아니라 증간절연막의 유전상수를 낮추는 것이 매우 중요하다^{1~4)}.

본 연구는 SiO₂계 증간절연막으로써 주목받고 있는 SiOF 박막을 SiF₄와 O₂를 원료가스로 하여 ECR plasma CVD를 이용하여 증착한 후 박막의 기초적인 물성에 대한 연구를 행하였다. 현재 SiOF의 증착은 TEOS계의 유기원료를 사용하여 증착하는 방법과 silane계의 무기원료를 사용하는 방법이 주로 사용되고 있다. 전자에 언급한 TEOS계의 유기원료는 박막중에 다량의 수분을 함유하고 있어, 수분과 관련된 배선의 신뢰성 열화를 일으키는 문제점이 있다. 한편 무기계 원료인 SiF₄는 박막증착중에 수분의 흡수는 일어나지 않기 때문에 유망한 원료로 주목받고 있으나

난분해성 가스이기 때문에 기존의 CVD 공정으로는 박막증착이 곤란하다^{5~9)}. 따라서 이와 같은 난분해성 가스를 효과적으로 분해하고 또한 bias sputtering의 원리를 이용하여 증착과 동시에 평탄화를 이룰 수 있는 고밀도 플라즈마 CVD 방법이 제안되고 있다¹⁰⁾. 따라서 본 실험에서는 고밀도 플라즈마원으로 연구에 사용된 ECR 플라즈마의 분석을 행하고, 제작된 SiOF 박막을 FTIR, XPS, CV 측정등 분석을 이용하여 박막의 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 플라즈마 진단

플라즈마 진단을 위한 Langmuir probe의 단일탐침은 직경이 6.15mm인 원판형 스테인레스로 만들어졌다. 단일탐침으로 집중되는 플라즈마의 전기적 신호는 진공용 BNC를 통해 진공용기 외부의 자료집속계로 보내지는데, 이 BNC는 진공용기의 진공도 유지에 필수적이다. 플라즈마 전류를 측정하기 위하여 회로 내에 100Ω의 저항(R_L)을 연결하였으며, 탐침에 인가하는 외부전압은 파형 발생기와 BOP를 이용하여 30Hz의 교류 파형을 사용하였고, 탐침의 전기적 신호는 오실로스코프를 거쳐 RS232C 인터페이스를 통해 PC로 수집하여 해석하였다.

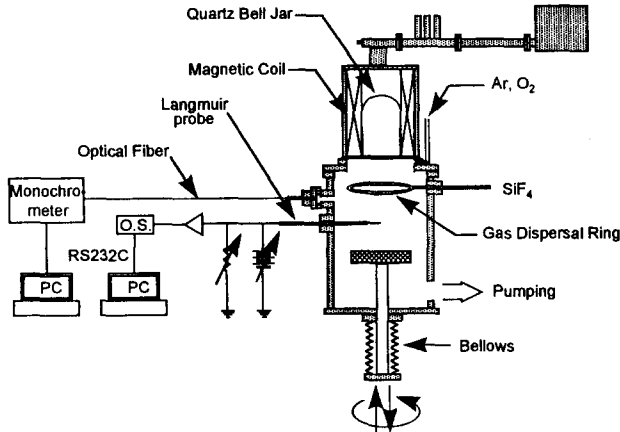


Fig. 1. Schematic diagram of ECR plasma CVD system

탐침은 플라즈마 발생 챔버 하단부로부터 13cm 떨어진 반응 챔버에 위치하며, 기판은 탐침으로부터 7cm 하단에 위치하고 있고, 플라즈마원의 마이크로파 전력(W)과 source magnet 전류(A)에 따라 진공용기의 중심으로부터 반경방향으로 8cm 떨어진 곳까지 1cm마다 탐침을 이동시키면서 전자온도와 플라즈마 밀도의 분포를 구하였다.

2.2 SiOF 박막의 형성

SiOF 박막은 ECR plasma CVD 방법을 이용하여 증착하였으며 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 장치의 마이크로파 전력은 700W, magnetic power는 1kW이고, 플라즈마는 3 inch quartz bell jar에서 발생하여 반응 챔버로 B-field를 따라 플라즈마류를 발생시켜 반응 챔버 내로 주입된 원료가스를 여기서킴으로서 기판에 박막이 증착될 수 있도록 설계되었다. 또한 플라즈마의 특성을 분석하기 위하여 Langmuir probe를 반응 챔버에 부착하여 플라즈마 밀도, 전자온도, 부유전위(floating potential) 등을 조사하였다. 원료가스(SiF₄, O₂) 및 플라즈마 발생을 위한 Ar 가스의 유량은 mass flow controller(MFC)를 이용하여 조절하였고, SiF₄는 반응 챔버로 직접 주입하여 gas dispersal ring을 통해 챔버 내에 균일하게 주입되며, Ar 및 O₂는 플라즈마 발생 챔버로 주입되었다. 초기진공은 터보분자펌프를 이용하여 1×10⁻⁶ Torr까지 진공배기한 후 증착을 행하였다.

본 실험에서 사용한 기판은 비저항 22~38Ωcm인 boron doped p-type(100) Si 웨이퍼를 RCA 세척하여 유기물 및 미세입자를 제거하고, 자연산화막은 DHF(10%)에 30초간 담그어 제거하였다. SiOF 박막의 증착은 Ar 및 O₂는 10sccm으로 고정시키고 SiF₄를 2~16sccm으로 변화시켰으며, 마이크로파 전력은 700W, 기판온도는 300℃에서 실험을 수행하였다. 또한 균일한 성질의 박막을 얻기 위하여 기판을 5rpm으로 회전시켰으며, 반응챔버 내의 공정압력은 capacitance manometer로 측정하였으며 flow shutter를 이용하여 조절하였다.

2.3 특성분석

제작된 시편의 두께 및 굴절률은 파장이 6328Å 인 He-Ne laser를 이용한 ellipsometer를 이용하였으며, 박막의

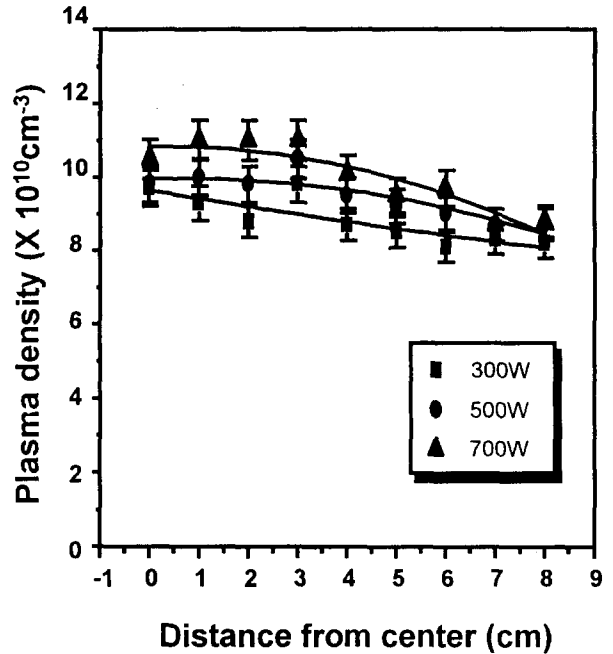


Fig. 2. Plasma density of ECR plasma CVD system

화학적 결합상태는 FTIR을 이용하여 흡수도 및 투과도를 측정하였다. 증착된 SiOF 박막의 화학적 조성 및 결합에너지를 조사하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하였으며, 이때 x-ray source로는 Mg Kα (1253.6eV)를 사용하였다. SiOF 박막의 전기적 특성은 증착된 SiOF 박막 위에 지름 200μm의 전극을 증착하여 MIS (metal-insulator-semiconductor) 구조를 형성하여 측정하였다. SiOF 박막의 유전상수는 1MHz의 고정 주파수를 가지는 HP4280A CV plotter를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 플라즈마 진단(Plasma Diagnostics)

Fig. 2는 마이크로파 전력이 700W, 500W, 300W일 때의 플라즈마 밀도의 변화를 나타낸 결과이다. 플라즈마 밀도는 마이크로파 전력의 변화에 따라 약간의 감소가 일어나고 있지만, 반경방향으로의 균일도(uniformity)가 약 5% 정도로 높은 상태이다. 그러나, 본 결과에는 나타내지 않았지만 마이크로파 전력이 300W일 때에는 전류가 17 A와 14 A이면 균일도가 높은 상태이지만, 10 A와 7 A 일 때에는 반경방향을 따라서 중심으로 갈수록 밀도가 감소하는 비균일(non-uniform) 플라즈마 분포를 나타낸다. 이것은 ECR 플라즈마를 만들 때 자장의 세기를 결정하는 전류 값이 낮으면 전자석 내의 ECR 플라즈마 발생 영역 상호간의 반경방향 밀도 변화도(radial density gradient)에 의해 발생하게 되는 플라즈마 입자들의 확산(diffusion)과정이 줄어들어 중심으로 갈수록 밀도가 감소되어 플라즈마의 균일도(uniformity)가 떨어지기 때문이다. 또한, 자기장의 세기가 875 G 인 영역에서 발생한 전자에 의해 생성된 플라즈마가 자기장을 따라 반경방향으로 퍼지면서 반응 챔버로 흐르게 되는데, 이 때 ECR 영역에서 발생한 플라즈마는 초

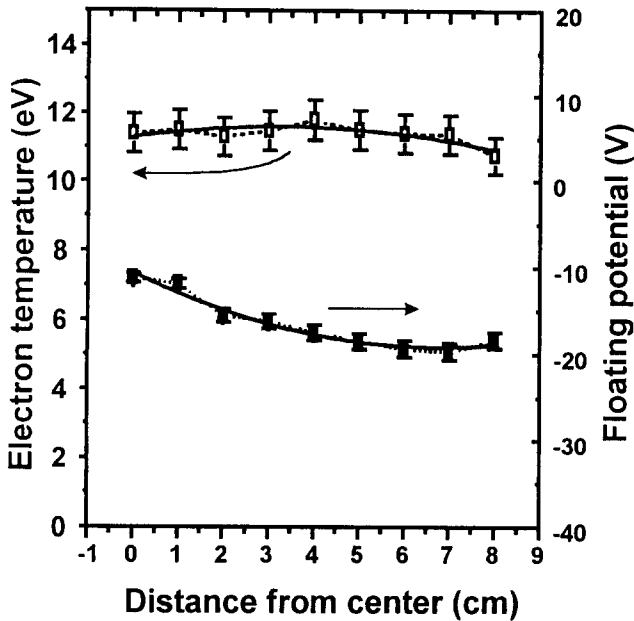


Fig. 3. Electron temperature and floating potential of ECR plasma CVD system

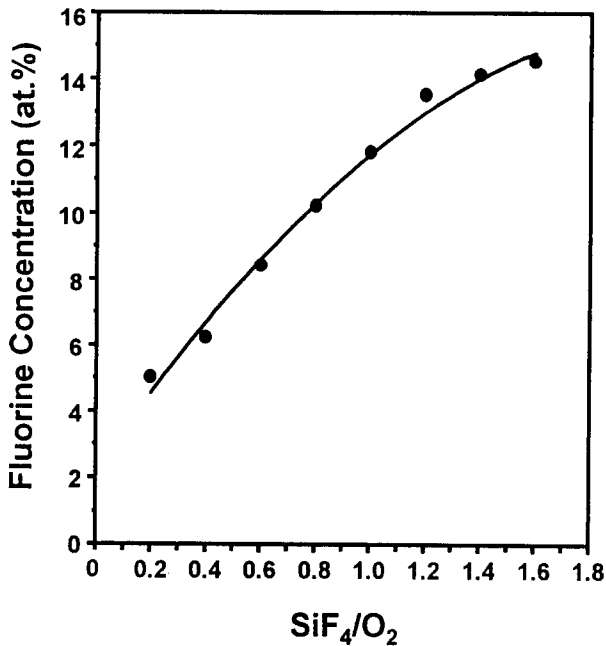


Fig. 4. Fluorine concentration of SiOF films as a function of gas flow ratio

기의 균일도를 거의 그대로 유지하며 반응 챔버로 유입되기 때문이다. 그러므로 가능하다면 이 300W의 10 A 이하에서는 증착을 삼가해야 보다 균일도가 높은 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 반응 챔버 내에서 직경이 5inch인 웨이퍼를 사용하는 경우, 700W-17 A의 공정조건에서의 균일도는 약 5% 정도를 유지하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 마이크로파 전력이 700W 일때의 전자온도와 부유전위를 나타낸 결과이다. 전자온도는 마이크로파 전력과 전류에 대하여 반경방향에 따라 약 11eV 정도로 거의 균일하게 분포되어 있다. 이 값은 SiF₄의 분해 에너지(SiF₄

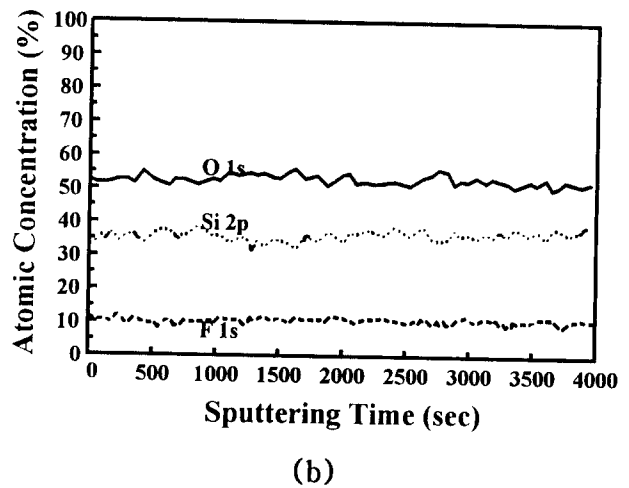
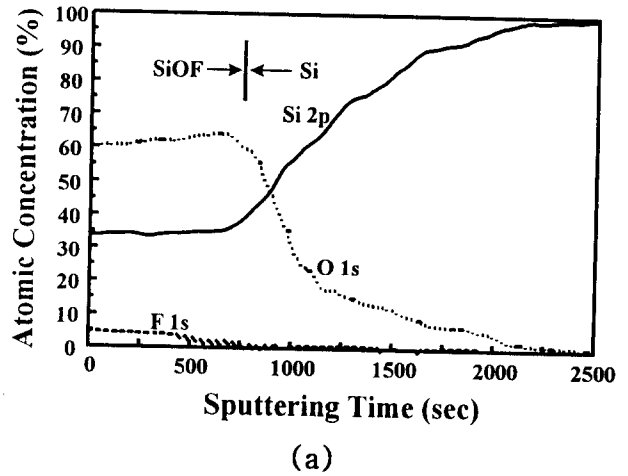


Fig. 5. XPS depth profiles of SiOF films (a) SiF₄/O₂=0.2 and (b) SiF₄/O₂=1.0

→ SiF₃+F; 6.31eV, SiF₃→ SiF₂+F; 5.98eV, SiF₂→ SiF+F; 6.71eV, SiF₂→ Si+F₂; 6.09eV, SiF→ Si+F; 1.03eV)보다 크기 때문에 SiOF 박막을 증착하는데 충분한 에너지임을 알 수 있다. 또한 반응 챔버 내의 플라즈마의 부유전위는 중심에서 외각으로 이동할수록 감소하였으며, 약 15~20V 사이의 값을 나타내었다.

3-2. SiOF 박막의 물성

Fig. 4는 증착온도 300℃, 마이크로파 전력 700W, 공정압력 3mTorr에서 가스유량비에 따라 증착된 박막내의 불소의 함량을 나타낸 것이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 가스유량비가 0.2일 때 박막내의 F의 함량은 약 5.3at.%에서 가스유량비가 1.0일 때 11.8at.%, 1.6일 때 14.5at.%로 증가하였다. Fig. 5는 가스유량비가 각각 0.2와 1.0인 시편의 깊이에 따른 시편의 조성분포를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 알 수 있듯이 가스유량비가 증가함에 따라 박막내의 Si의 양은 거의 변화가 없이 약 35at.%를 유지하고 있으나 F의 함량이 약 5.5at.%에서 11.8at.%로 증가할 때 박막 내의 산소의 함량이 약 60at.%에서 약 55at.%로 감소하는 것으로 보아 박막내의 불소는 산소와 치환되면서 증착됨을 알 수 있다.

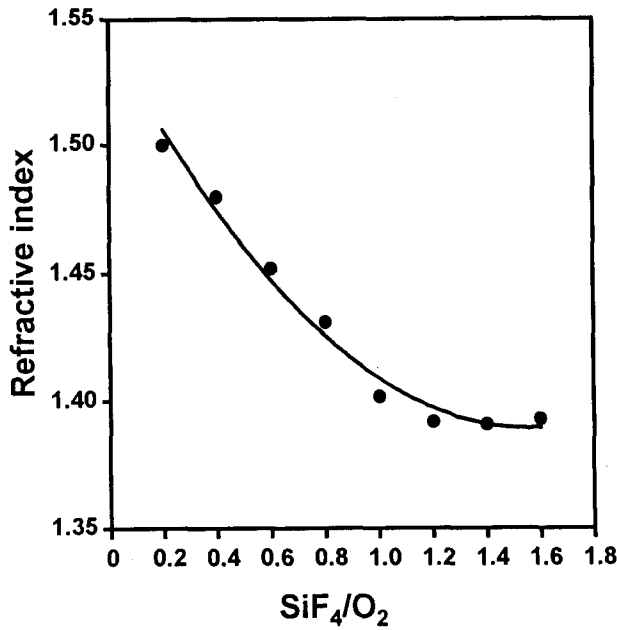


Fig. 6. Refractive index of SiOF films as a function of gas flow ratio

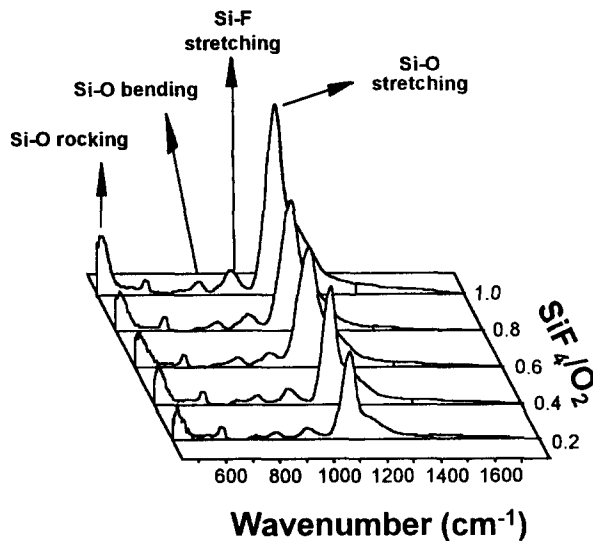


Fig. 7. FTIR spectra of SiOF films as a function of gas flow ratio

Fig. 6은 증착된 박막의 굴절률의 변화를 나타낸 그림이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 가스유량비가 0.2일 때 굴절률이 약 1.5에서 유량비가 1.6으로 증가할 때 1.391로 감소함을 알 수 있다. 이러한 굴절률의 감소는 S. Lee¹¹⁾ 및 J.-S. Chou¹²⁾ 등의 발표와 같이 박막내의 불소의 함량이 증가하여 증착된 박막의 구조 및 조성의 변화를 일으키고, 박막의 밀도를 감소시키기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 기판온도 300°C, 마이크로파 전력 700W에서 가스유량비를 0.2에서 1.0으로 증가시키면서 증착한 SiOF 박막의 FTIR spectra wavenumber 400에서 1800cm⁻¹ 구간을 나타낸 그림이다. 이 결과로부터 SiO₂ 박막의 전형적인 Si-O 결합의 FTIR peak인 wavenumber 450, 810, 1065 cm⁻¹에서의 rocking, bending, stretching mode의

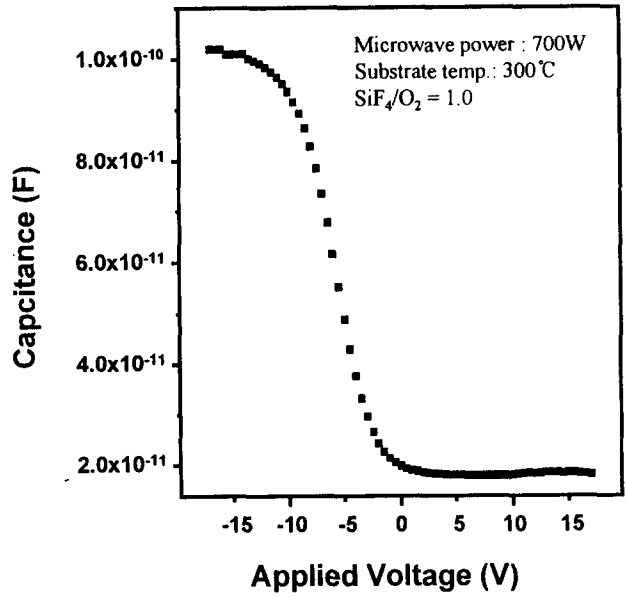


Fig. 8. Capacitance-voltage curve of SiOF film with gas flow ratio of 1.0

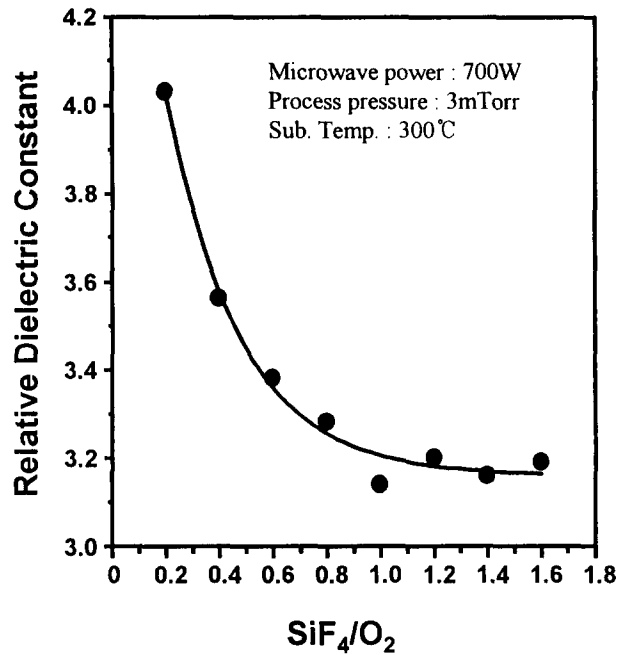


Fig. 9. Relative dielectric constant of SiOF films as a function of gas flow ratio

peak가 나타나고 있으며, 박막 내에 불소의 첨가에 의해 발생한 Si-F stretching mode peak가 930cm⁻¹에서 나타나고 있다. 이 결과는 박막 내에서 산소와 치환된 불소 원자가 실리콘 원자와 결합되어 있음을 나타내는 것이다.

Fig. 8은 SiF₄/O₂ 가스유량비가 1.0일 때 증착된 SiOF 박막의 CV 특성 곡선이다. 이때 SiOF의 capacitance는 1.02×10⁻¹⁰F이며, 이때의 유전상수는 3.14를 나타내었다. 또한, 가스유량비에 따라 증착된 SiOF 박막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 MIS구조를 형성한 후 측정된 유전상수를 Fig. 9에 나타내었다. 가스유량비가 0.2일 때는 기존의 층간 절연막으로 사용되고 있는 BPSG (borophosphosilicate glass : B- and P-doped SiO₂) 등의 유전상수와 비슷한

약 4.0의 값을 나타내고 있지만 가스유량비가 1.0(11.8at. % F)일 때 약 3.14로 감소하고 이후 가스유량비가 증가함에도 불구하고 유전상수가 약 3.2정도의 값으로 포화되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 박막 중에 불소의 함량이 증가할수록 유전상수가 감소하는 것은 Si-O 결합에 비해 낮은 polarizability를 가지는 Si-F 결합의 형성에 기인하는 것으로 생각되며, 이는 박막 중의 불소의 함량이 증가할 때 Si-F 결합의 세기가 증가하는 FTIR 결과와도 일치하는 것으로 여겨진다. 또한 가스유량비가 1.0이상에서 유전상수가 포화되는 것은 잉여의 불소 원자가 실리콘과 결합하여 Si-F결합을 형성하지 못하고 원자 또는 이온상태로 SiOF 박막중에 존재하기 때문으로 여겨진다.

이상의 결과에서 SiOF 박막 중에 불소의 함량이 증가하면 유전상수는 감소하지만 내흡습성의 열화를 일으켜 소자의 신뢰성에 악영향을 미친다고 보고되고 있어 개선책에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다^{4, 11, 13}.

4. 결 론

플라즈마 분석결과 플라즈마 밀도는 약 10^{11} ions/cm³정도로 일반적인 RF 플라즈마보다 고밀도의 플라즈마가 형성되었으며, 전자의 온도는 약 11eV로 원료가스를 분해하기 충분한 에너지를 공급하였다. 또한 실제 박막의 증착에 있어서 가스유량비(SiF₄/O₂)가 0.2에서 1.6으로 증가하였을 때 불소의 함량은 약 5.3at.%에서 14.5at.%로 증가하였으며, 굴절률은 1.501에서 1.391로 감소하였고 이는 불소첨가에 의한 박막의 밀도 감소에 의한 것으로 생각된다. 또한 박막의 유전상수는 가스유량비가 1.0(11.8at.% F 함유)일 때 3.14였다.

감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구소의 차세대반도체 선행기초 기술연구사업의 지원으로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1. T. Homma, Y. Kutsuzawa, K. Kunimune, Y. Murao, Thin Solid Films, Vol 235, 1993, p80
2. T. Fukada, T. Akahiro, Ext. Abstr. 25th Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Chiba, 1993, p158
3. T. Homma, Y. Murao, IEEE IEDM Tech. Digest, 1991, p289
4. T. Usami, K. Shimokawa, M. Yoshimaru, Jpn J. Appl. Phys. Vol. 33, 1994, p408
5. T. Homma, M. Suzuki, Y. Murao, J. Electrochem. Soc., Vol 140 No. 12, 1993, p3591
6. N.M. Rutherford, T.A. Baldwin, S.K. Gupta, IEEE VMIC Conf. Proc. 1991. p448
7. S. Dabral, X. Zhang, B.J. Howard, C. Chiang, G. Cuan, K. Hwang, R. Olson, H. Bakhru, C. Steinbruchel, T.M. Lu, J.F. McDonald, IEEE VMIC Conf. Proc. 1992. p86
8. M.R. Schneider, IEEE VMIC Conf. Proc. 1992, p93
9. M. Murata, K. Kojima, A. Yokoyama, T. Inoue, T. Iwamori, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 8, 1993, p2346
10. T. Akahori, S. Ozaki, S. Nakayama, The J. of the Surface Finishing Society of Japan, Vol. 41, No. 9, (1990) p871
11. S. Lee and J.-W. Park, J. Appl. Phys. Vol. 80, No. 9, 5260 (1996)
12. J.-S Chou and S.-C. Lee, J. Appl. Phys. Vol. 77, No. 4, 1805 (1995)
13. C.S. Pai, J.A. Mucha, M.R. Baker, F.A. Baiocchi and R. Liu, IEEE VMIC Conf. Proc. 1995, p406