

저유전율 SiOF 박막의 흡습 특성 연구

이석형 · 유재윤 · 오경희* · 박종완

한양대학교 금속공학과

*국립기술품질원 신뢰성기술과

Water Absorption Properties of Low Dielectric SiOF Thin Film

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 8월 8일 받음, 1997년 9월 20일 최종수정본 받음)

초 록 저유전율 중간절연물질인 불소첨가 SiO₂ 박막을 ECR (electron cyclotron resonance) plasma chemical vapor deposition법으로 성막하였다. SiOF 박막의 증착은 SiF₄/O₂의 가스유량비를 변수로하여 0.2에서 1.6까지 변화시켜 증착하였고, 이때 마이크로파 전력은 700W, 기판온도는 300°C에서 행하였다. 증착된 SiOF 박막의 흡습특성을 알아보기 위하여 Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR)을 이용하여 분석한 결과, 가스유량비(SiF₄/O₂)가 0.2에서 1.6으로 증가하였을 때 Si-O stretching 피크의 위치는 1072cm⁻¹에서 1088cm⁻¹로 증가하였으며, Si-F₂ 피크는 가스유량비가 1.0 이상에서 나타나기 시작하였다. 또한 가스유량비가 0.2에서 0.8까지 변화하여 증착한 시편은 Si-OH 피크가 관찰되지 않았지만 가스유량비가 1.0 이상(11.8 at.% F 함유)의 시편의 경우 Si-OH 피크가 관찰되어 내흡습성이 저하되고 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract In this experiments, low dielectric constant fluorine doped SiO₂ thin film deposition was studied by using electron cyclotron resonance (ECR) plasma CVD. 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 700W and 300°C, respectively. FTIR spectra show that as the fluorine concentration increased, the peak position of Si-O stretching mode was shifted from 1072cm⁻¹ to 1088cm⁻¹. The Si-F₂ bond peak was observed to rise when the SiF₄/O₂ gas flow ratio was larger than 1.0. From the Si-OH peak observed above 1.0 of SiF₄/O₂ gas flow ratio, it was confirmed that water-resistance property of the SiOF film was degraded.

1. 서 론

반도체 소자의 초고집적화 및 고속화에 대응하기 위하여 새로운 공정기술 및 재료의 개발이 필연적으로 중요한 문제가 되고 있다. 특히 논리소자나 MPC 등 비메모리소자의 고속화에 따라서 저유전율의 중간절연막은 필수적으로 요구되고 있는 실정이다. 이러한 저유전율 중간절연물질로써 현재 주목받고 있는 것이 SiOF 박막이다^{1~8)}. 그러나 오래 전부터 알려져 온 passivation 막이나 중간절연물질의 흡습성은 SiOF 박막에서는 더욱 문제시된다^{9~14)}. 이러한 수분 흡수는 상층배선물질 형성시에 수분이 방출되어, 정상적인 배선물질의 형성을 저해하며, hillock의 발생을 촉진하게 된다. 또한 수분의 방출이 상층배선에서 저지되는 경우, 중간절연막에 강한 응력이 발생하고 하층배선에 void가 생긴다는 등의 문제점들이 보고되고 있다¹⁵⁾. SiOF 박막에서는 이러한 수분 흡수가 박막의 chemical mechanical polishing (CMP) 공정에서 더욱 문제시 될 것이 확실시된다. 보고에 의하면 SiOF 박막은 흡습성이 커서 CMP를 사용하면 막중의 F와 slurry 중의 OH기가 결합해서 HF로서 배선에 손상을 주기 쉬우며, 더욱이 흡습성과 유전율은 trade

-off의 관계에 있으며, 유전율을 낮게 하면 내흡습성 또한 감소하게 된다. 또한 SiOF 박막의 흡습성과 유전율의 상관관계는 성막법과 관계되는 부분이 많다. 통상의 plasma CVD와 고밀도 plasma CVD에서 흡습성을 비교하면 고밀도 plasma CVD에서의 SiOF 박막쪽이 흡습성이 작은 것으로 보고되고 있다¹⁶⁾. 따라서 본 실험에서는 SiO₂계 중간절연막으로써 주목받고 있는 SiOF 박막을 SiF₄와 O₂를 원료가스로 하여 고밀도 plasma 원으로써 ECR plasma를 이용하여 화학기상법으로 증착한 후 박막의 흡습성에 대한 연구를 행하였으며, 흡습문제를 평가하는 방법으로는 FTIR 분석시 OH기에 기인하는 흡수 스펙트럼을 이용하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 본 실험의 개략적인 순서를 나타낸 공정도이다. SiOF 박막은 ECR plasma CVD 방법을 이용하여 증착하였다. 원료가스(SiF₄, O₂) 및 플라즈마 발생을 위한 Ar 가스의 유량은 mass flow controller를 이용하여 조절하였고, SiF₄는 반응 챔버로 직접 주입하여 가스분산관을 통해 챔버 내에 균일하게 주입되며, Ar 및 O₂는 플라즈마 발생

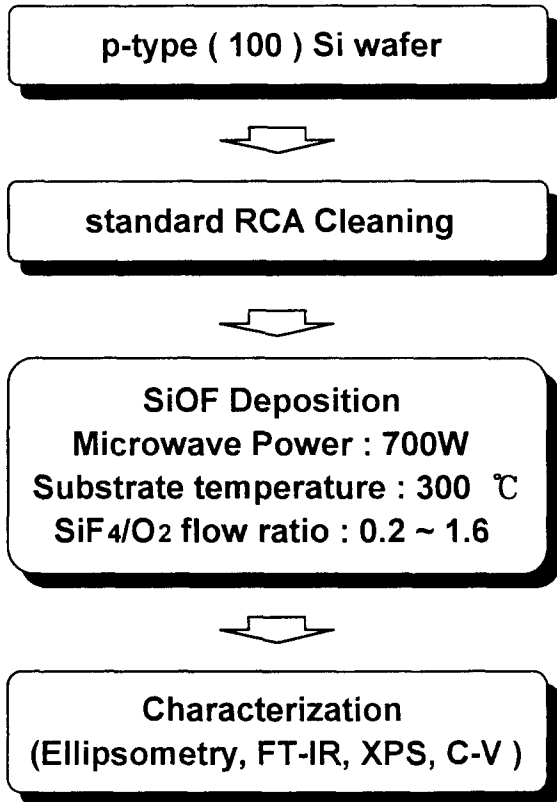


Fig. 1. Experimental procedures of SiOF deposition and characterization

챔버로 주입되었다.

본 실험에서는 비저항 22~38Ωcm 인 B-도핑 p-type (100) Si 웨이퍼를 사용하여, 표준 RCA 세척을 하여 유기물 및 미세입자를 제거하고, 자연산화막은 diluted HF (10%)에 30초간 담가 제거하였다.

SiOF 박막은 Ar, O₂를 10sccm으로 고정하고 SiF₄를 2~16sccm으로 변화시켜, SiF₄/O₂ 가스 유량비를 변수로 하여 증착하였고, 마이크로파 전력은 700W, 기판온도는 300 °C에서 실험을 수행하였다.

제작된 시편의 두께 및 굴절률은 파장이 6328Å 인 He-Ne 레이저를 이용한 ellipsometer를 이용하였으며, 박막의 화학적 결합상태와 특히 수분 흡수를 평가하기 위하여 FTIR을 이용하여 흡수도 및 투과도를 측정하였다. 증착된 SiOF 박막의 화학적 조성 및 결합에너지를 조사하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy를 사용하였으며, 이때 X-ray source로는 Mg Kα(1253.6eV)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 기판온도 300 °C, 마이크로파 전력 700W에서 가스유량비를 0.2에서 1.6으로 증가시키면서 증착한 SiOF 박막의 FTIR spectra 파동수 400에서 4000cm⁻¹ 구간을 나타낸 그림이다. 이 결과로부터 SiO₂ 박막의 전형적인 Si-O 결합의 FTIR 피크인 파동수 450, 810, 1065cm⁻¹에서의 rocking, bending, stretching mode의 피크가 나타나

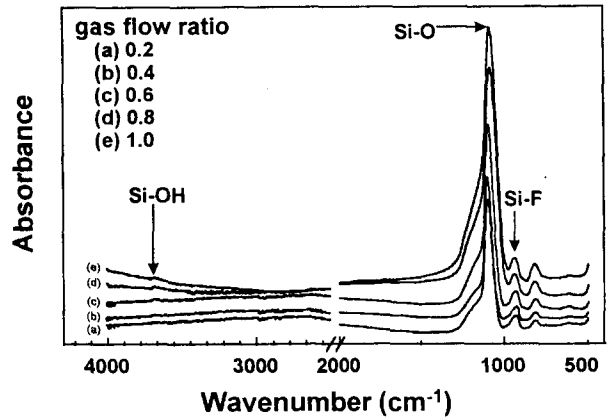


Fig. 2. FTIR spectra of SiOF films as a function of gas flow ratio

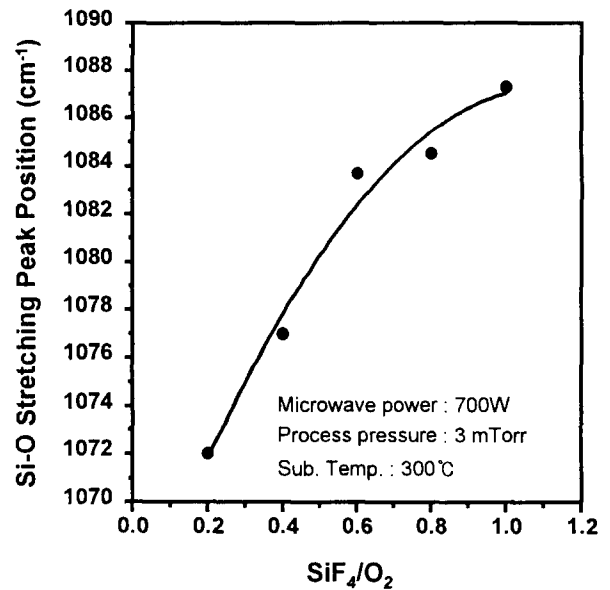


Fig. 3. Si-O stretching peak position of SiOF films as a function of gas flow ratio

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

Fig. 3은 FTIR spectra 중 Si-O stretching 피크의 위치변화를 가스유량비에 따라 나타낸 결과이다. 가스유량비가 0.2일 때 1072cm⁻¹에서 1.2로 증가하면 1088cm⁻¹로 증가함을 알 수 있다. 이는 전기음성도가 큰 불소 원자가 박막 내에서 Si-F 결합을 형성하고 이 결합이 Si-O 결합력을 변화시키기 때문으로 보고되고 있으며, 일반적으로 SiO₂ 박막의 경우 stretching mode 피크의 높은 파동수로의 이동은 Si-O-Si의 결합각이 커지면서 일어나는 현상으로 알려져 있다.

Fig. 4는 가스유량비가 1.0인 시편의 Si-O stretching mode 피크를 두 개의 Gaussian으로 deconvolution한 결과를 나타낸 것이다. Si-O 피크는 1160cm⁻¹에서의 부피크와 1080cm⁻¹에서의 주피크로 나누어짐을 알 수 있다.

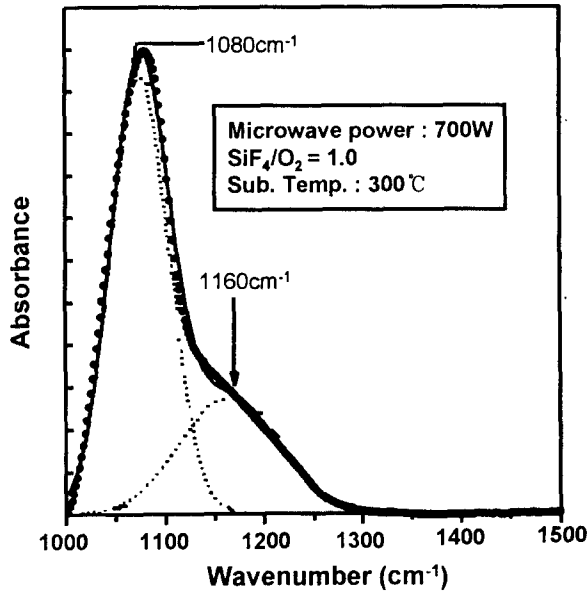
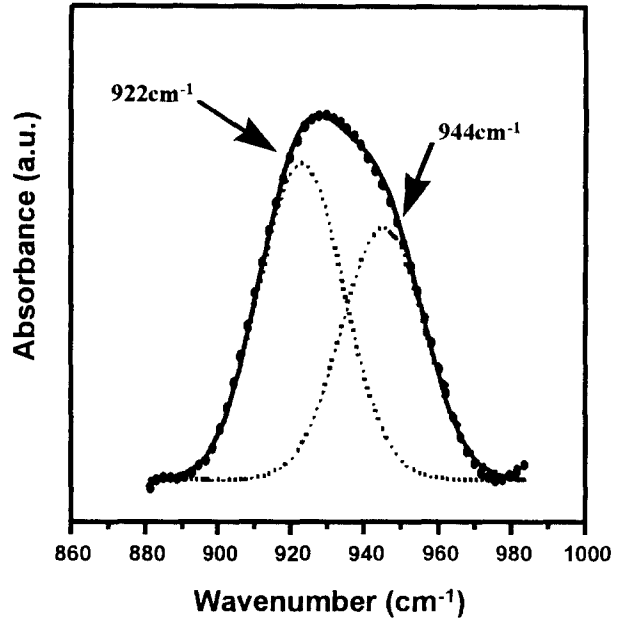


Fig. 4. Deconvolution plots of the Si-O stretching peak



(a)

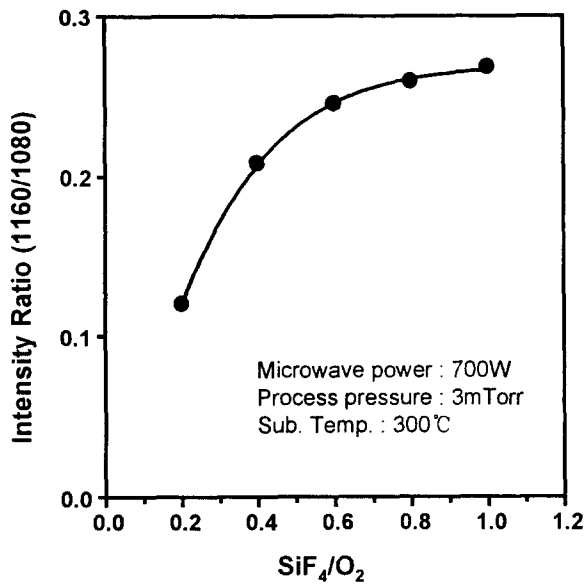
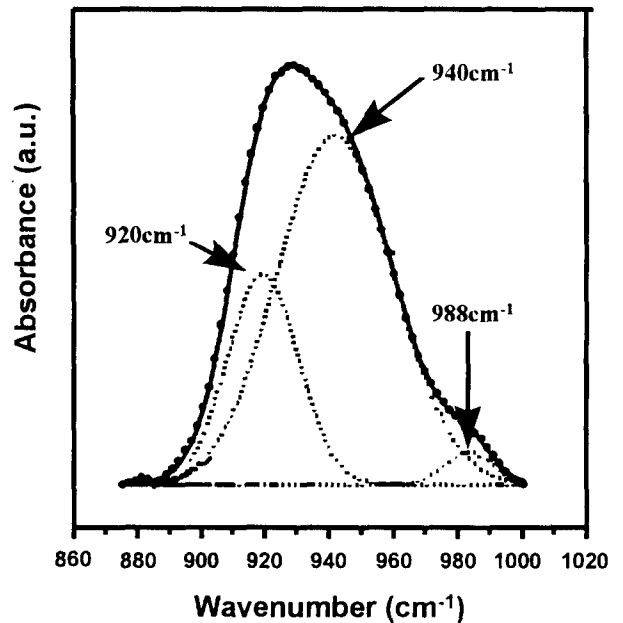


Fig. 5. Peak intensity ratio between [1160cm⁻¹] and [1080cm⁻¹] Si-O stretching mode peak as a function of gas flow ratio



(b)

Fig. 6. Deconvolution plots of the Si-F stretching peak (a) SiF₄/O₂ = 1.0 (b) SiF₄/O₂ = 1.6

1160cm⁻¹에서의 나타나는 부피크 박막 내에 불소가 첨가 되어 Si과 결합할 때 산소 결합을 끊으면서 결합하기 때문에 발생하는 microvoid의 형성에 기인하는 것으로 알려져 있다. 또한 Fig. 5는 가스유량비에 따른 1080cm⁻¹에서의 주피크와 1160cm⁻¹에서 나타나는 부피크의 비를 나타낸 결과이다. 가스유량비가 증가할수록 즉, 증착된 SiOF 박막 내의 불소의 함량이 증가할수록 주피크 대 부피크의 비가 증가하고 있으며, 이로부터 불소의 함량이 증가할수록 SiOF 박막 내에 보다 많은 microvoid가 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 가스유량비가 각각 1.0(11.8 at.% F 함유)과 1.6(14.5 at.% F 함유)일 때의 Si-F stretching 피크를

deconvolution한 그림이다. 가스유량비가 1.0인 경우 922cm⁻¹와 944cm⁻¹의 두 개의 피크로 나누어지는데 이 두 개의 피크는 Si-F 결합과 관련된 피크로 알려져 있다. 하지만 가스유량비가 1.6인 경우에는 위의 2개의 피크 외에 988cm⁻¹ Si-F₂와 관련된 피크가 발생하고 있다. Si-F₂ 피크는 수분 흡수성과 관련이 있는 피크로 알려져 있다. 즉 Si-F₂ 피크가 발생한 시편을 대기 중에 방치하면 Si-F₂ 피크가 줄어들면서 3650cm⁻¹에서 나타나는 silanol (Si-OH) 피크가 관찰된다. 따라서 Si-F₂ 피크를 포함한 SiOF

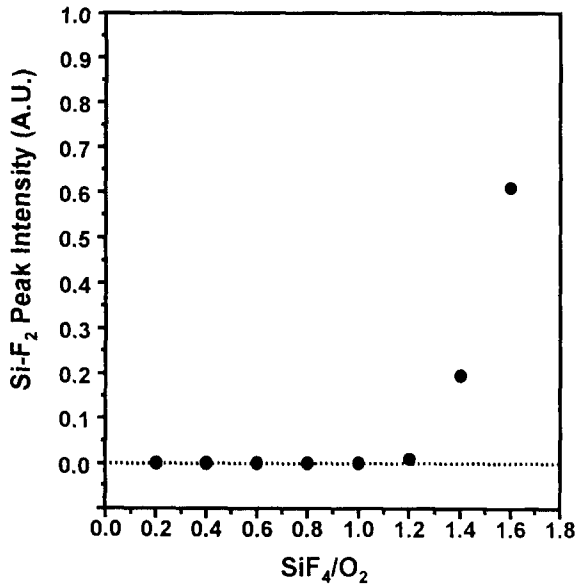


Fig. 7. Si-F₂ peak intensity as a function of gas flow ratio

박막은 내흡습성이 적을 것으로 생각된다. SiOF 박막중의 수분의 흡수는 소자의 신뢰성에 상당한 영향을 주는 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾. 즉 막중에 흡수된 OH기와 Si-F 결합에서 탈리된 F기가 서로 결합하여 HF를 생성하고 이는 SiOF 박막 자체를 침식하는 문제점을 발생시킨다. 또한 막중의 수분은 상부 Al 배선을 스퍼터링시 수분이 방출되어 정상적인 Al 배선의 형성을 저해하고, 또한 증착된 Al 결정립의 성장이 방해되고, hillock의 발생이 촉진되며, 후속 열처리시 상부금속배선의 bubbling을 일으킨다. 또한 수분의 방출이 상부배선에 의해서 저지되는 경우, 층간절연막에 강한 응력이 발생하고, 하층배선에 void가 발생 및 부식을 일으켜 배선과 관련된 신뢰성의 열화를 일으키기 때문에 절연막중의 수분 함량의 감소 및 내흡습성의 향상이 필수적이다.

Fig. 7은 가스유량비에 따른 SiOF 박막의 Si-F stretching 피크를 deconvolution한 data로부터 구한 Si-F₂ 피크의 세기를 나타낸 그림이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 가스유량비가 1.0일 때, 즉 불소의 함량이 11.8 at.% 일 때까지는 Si-F₂ 피크가 발견되지 않고 있으나, 가스유량비가 1.2 이상에서 부터는 Si-F₂ 피크가 발견되기 시작하여 그 이후 박막 중에 불소의 함량이 증가할수록 Si-F₂ 피크의 세기가 급격히 증가함을 알 수 있다. 따라서 박막중의 불소의 함량이 11.8 at.% 이상인 시편의 경우 내흡습성이 상당히 저하되어 박막중의 수분의 함량이 증가할 것으로 사료된다. 이를 확인하기 위하여 SiOF 박막을 DI water에 담근 후 100분간 끓인 후 시편을 파동수 3000-4000cm⁻¹ 구간에서의 FTIR spectra를 조사하여 결과를 Fig. 8에 나타내었다. FTIR spectra에서 수분의 흡수와 관련된 피크로 알려진 3400cm⁻¹에서의 H-OH 결합의 피크와 3650cm⁻¹에서의 silanol(Si-OH 결합) 피크를 조사한 결과 모든 시편에서 H-OH 피크는 관찰되지 않았으며, 이는 본 실험에서 H가 없는 원료가스를 사용하였기 때문으로 생각되며 따라서

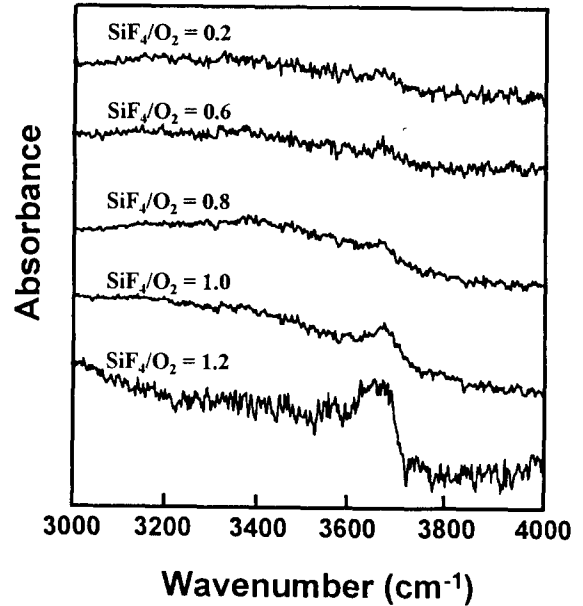


Fig. 8. FTIR spectra of SiOF films with various gas flow ratio in the range from 3000 to 4000cm⁻¹

수분의 흡수는 시편이 증착되는 도중에는 일어나지 않는 것으로 사료된다. 한편 Si-OH 결합은 가스유량비가 0.8 이상에서 발견되기 시작하여 유량비가 1.2일 때는 Si-OH 피크의 intensity가 상당히 증가하는 것으로 보아 수분의 흡습성이 불소의 함량과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

가스유량비(SiF₄/O₂)가 0.2에서 1.6으로 증가하였을 때 FTIR 분석결과 Si-O stretching 피크의 위치는 1072cm⁻¹에서 1088cm⁻¹로 증가하였으며, Si-F₂ 피크는 가스유량비가 1.0이상에서 나타나기 시작하였다. 또한 가스유량비가 0.2에서 0.8까지 변화하여 증착한 시편은 Si-OH 피크가 관찰되지 않았지만 1.0 이상(11.8 at.% F 함유)의 시편의 경우 Si-OH 피크가 관찰되어 내흡습성이 저하되고 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 교육부 반도체분야 학술연구조성비(과제번호: ISRC 96-E-1031)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Seoghyeong Lee, Jong-Wan Park, J. appl. Phys., Vol. 80, No. 9, 1996, p5260
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, R. Yamagichi, Y. Murao, J. Electrochem. Soc., Vol. **140** No. 3, 1993, p687
 6. T. Homma, Y. Murao, Yamagichi, J. Electrochem. Soc., Vol. **140** No. 3, 1993, p3599
 7. F. Pintchovski, IEEE IEDM Tech. Digest, 1994, p97
 8. M. Matsuura, Y. Hayashide, H. Kotani, H. Iuchi, IEEE IEDM Tech. Digest, 1994, p117
 9. M. Matsuura, Y. Hayashide, H. Kotani, H. Abe, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **30**, No. 7, 1991, p1530
 10. T. Homma, M. Suzuki, Y. Murao, J. Electrochem. Soc., Vol. **140** No. 12, 1993, p3591
 11. T. Homma, Y. Kutsuzawa, K. Kunimune, Y. Murao, Thin Solid Films, Vol. **235**, 1993, p80
 12. N. M. Rutherford, T. A. Baldwin, S. K. Gupta, IEEE VMIC Conf. Proc. 1991. p448
 13. E. D. Castel, V. D. Kulkarni, P. E. Riley, J. Electrochem. Soc., Vol. **137** No. 2, 1993, p609
 14. H. Kato, H. Sakai, K. Sugawara, J. Electrochem. Soc., Vol. **141** No.11, 1994, p3154
 15. Kotani, Matsuura, Hayashi, Semiconductor World, Feb., 1993