

## N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리에 의한 저유전율 SiOF 박막의 물성 안정화

김윤해 · 이석규 · 김선우\* · 김형준

서울대학교 공과대학 재료공학부

\*현대전자산업주식회사 메모리연구소

### Stabilizing Properties of SiOF Film with Low Dielectric Constant by N<sub>2</sub>O Plasma Annealing

Yoon-Hae Kim, Seok-Kiu Lee, Sun-Oo Kim\* and Hyeong Joon Kim

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

\*Memory R&D Division, Hyundai Electronics Industries Co. Ltd.

(1997년 12월 15일 받음, 1998년 1월 26일 최종수정본 받음.)

**초 록** 플라즈마 화학기상증착법에 의해 증착된 저유전율 SiOF 박막의 물성 안정화를 위하여 증착후 N<sub>2</sub>O 플라즈마로 열처리함으로써 그 특성을 평가하였다. SiOF 박막은 대기방치 및 열처리에 불안정한 성질을 가진다. SiOF 박막은 박막내의 F-Si-F 결합의 존재 때문에 흡습현상이 발생하며, 박막내의 F 함량이 증가함에 따라 수분 흡수가 증가한다. 또한 열처리를 거치면서 F이 탈착되어 박막내의 F 함량이 감소한다. N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리는 표면에 얇은 SiON 층을 형성시킴으로써 박막을 안정화시키는데 효과적이었다. 그러나 장시간의 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리는 유전율을 크게 증가시킨다. 따라서 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리에 의한 유전율의 증가 없이 물성을 안정화 시키기 위해서는, 대기방치나 열처리에 의한 안정화 효과를 유지하면서 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리에 의한 유전율의 증가를 최소화시킬 수 있는 공정의 확립이 필요하다.

**Abstract** The stabilization of low dielectric constant SiOF films prepared by conventional PECVD using TEOS and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> was evaluated by the N<sub>2</sub>O-plasma post-deposition annealing. Properties of SiOF film became unstable when it was air-exposed or heat-treated. Water absorption of SiOF films was increased as F content was increased due to the formation of F-Si-F bonds. Also F content of SiOF films decreased after heat treatment. N<sub>2</sub>O-plasma post-deposition annealing was proved to be effective on stabilizing SiOF films, which was mainly due to the formation of thin SiON layer near the top surface of films. However, the value of dielectric constant was greatly increased again when N<sub>2</sub>O-plasma post-deposition annealing was done for a long time. To stabilize the SiOF films without an increase of dielectric constant by N<sub>2</sub>O-plasma post-deposition annealing, the annealing time should be kept the minimum value, to which stabilizing effects against air environment and heat treatment were preserved.

## 1. 서 론

반도체 소자가 집적화되고 미세화 되어짐에 따라 RC 신호 지연 및 금속배선 사이의 상호간섭이 증가하게 되어 소자의 동작 속도가 느려지는 문제가 발생하게 된다. 따라서 동작 속도가 빠른 소자를 얻기 위해서는, 층간 절연막의 기생 정전 용량을 감소시키거나 금속 박막의 저항을 감소시켜야 한다.

기생 정전 용량을 감소시키는 효과적인 방법은 저유전율의 박막을 사용하는 방법으로, 이러한 물질로 고려되는 것들로는 F를 첨가한 SiO<sub>2</sub> 박막(이하 SiOF 박막), xerogel 등과 같은 무기 산화물과 parylene, teflon, polyimide 등의 유기 고분자 물질 등이 있다.<sup>1)</sup> 그러나 고분자 물질은 산화물에 비해 열적 안정성, 기판과의 접착성, O<sub>2</sub> 플라즈마에 대한 저항성이 떨어지는 문제점을 가지고 있으며, 다공성 구조의 무기 산화물도 기계적 성질의 신뢰성이나 식각 공정의 최적화를 위해 기공의 크기 등을 조절해야 하는 난제들을 안고 있다. 반면 SiOF 박막은 기존의 층간 절연막인

SiO<sub>2</sub> 박막과 제반 물성이 비슷하면서도 유전율을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 박막 제조 기술도 유사하여 SiO<sub>2</sub> 박막 제조 기술을 적절히 응용할 수 있는 장점을 가지고 있어 저유전율 박막으로 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>2~5)</sup>

그러나 SiOF 박막은 대기 방치에 따른 흡습과 열처리 공정에서의 F 탈착으로 물성이 열화되는 현상이 나타나므로, 실제 소자에 응용하기 위해서는 열화 거동의 해결 방법<sup>6,7)</sup>을 제시하는 것이 가장 큰 과제이다. 본 실험에서는 SiOF 박막의 안정성 확보를 위하여 박막 증착 후에 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리를 행함으로써 열화 거동을 억제하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 실험 장치

SiOF 박막의 증착은 Applied Materials사의 Precision-5000 Mark II를, 증착된 SiOF의 플라즈마 열처리는 Anelva사의 PED-301장비를 사용하였다. 두 증착 장비 모두 13.56MHz의 주파수의 radio frequency를 이용하여 플라즈마를 발생시켰다. 액상 물질인 TEOS는 균일한 증기

Table 1. Deposition condition for SiOF films.

Gas flow rate (sccm)	Process condition	
	TEOS/He	440
O <sub>2</sub>	220	
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	75	
Substrate Temperature(°C)	390	
Pressure (Torr)	9	
RF power (W)	350	

Table 2. Plasma annealing condition for SiOF films.

Gas flow rate (sccm)	Process condition	
	N <sub>2</sub> O	50
Substrate Temperature(°C)	350	
Pressure(Torr)	0.1	
RF power(W)	250	

압을 유지시키기 위하여 항온조를 사용하여 36.8°C로 유지시켰고, He 기체를 운송가스로 이용하여 반응실 내로 이동시켰다.

2.2 박막 증착 및 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리

기판은 4" p-type (100) Si 웨이퍼를 사용하였으며, 표면의 유기물과 자연 산화막 제거를 위하여 4 : 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 10 : 1 HF 용액에서 세정하였다. 증착 조건 및 플라즈마 열처리 조건을 표 1와 2에 나타내었다.

증착한 시편과 플라즈마 열처리한 시편의 열화 거동을 관찰하기 위하여 청정실 분위기에서 방치시켰으며, 이때의 온도와 상대 습도는 각각 25°C와 50% 이었다.

2.3 측정 장비

SiOF 박막은 F의 함량에 따라 굴절율이 바뀌기 때문에, 광학적으로 두께를 측정하기 위해서는 정확한 굴절율의 알아야 한다. 따라서 박막의 두께 및 굴절율은 Gaertner사의 엘립소미터(L116-HP85B)를 사용하였으며, 이때 사용한 광원은 He/Ne 레이저로 파장이 6328 Å 이었고 입사각은 70° 이었다.

전기적 성질로는 정전용량-전압 (C-V) 및 전류-전압 (I-V) 특성을 측정하였는데, 측정을 위한 시편은 MIS 구조 (1µm Al/1000 Å SiOF/p-Si)로 제작하였으며, Al전극의 크기는 340µm×340µm이었다. C-V 특성은 HP 4280A 1MHz C-V meter를 이용하여 측정하였다.

SiOF 박막내의 결합 상태 및 조성을 알아보기 위해 FT-IR (Bio-Rad MODEL FTS40) 및 SIMS 분석을 하였다.

2.4 F 함량의 측정 방법

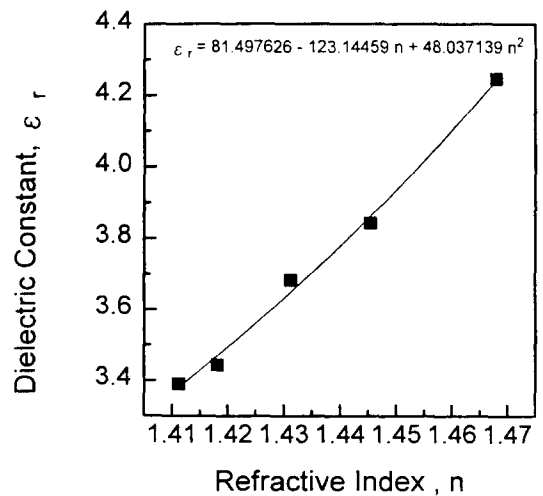
절대적인 F의 함량을 알기 위해서는 RBS나 XPS 등의 분석을 해야 한다. 그러나 SiOF 박막의 물성은 시간이 지남에 따라 열화하므로, 증착후 빠른 시간 내에 측정을 하여

야 한다. 따라서 빠른 측정이 가능한 굴절율 측정과 FT-IR 분석을 상대적인 F 함량의 척도로 이용하였다. 이러한 측정법은 그림 1에서 보는 바와 같이 유전율에 대하여 2차 함수의 근사관계를 가지는 것으로 보아 신뢰성 있는 분석법임을 알 수 있었다. 따라서 굴절율의 비교 및 FT-IR 분석을 통하여 유전율의 변화를 예측하였다. FT-IR 분석에 의한 상대적인 F 함량은, Si와 관련된 모든 결합 중에서 Si-F 결합이 차지하는 비율을 계산한 값으로, Si-F 결합 피크의 면적을 Si-O 결합과 Si-F 결합 피크의 면적의 합으로 나눈 값이다. 이때 Si-O 결합 피크의 면적은 여러 진동 모드중 가장 면적이 큰 Si-O 신축진동 결합(약 1100cm<sup>-1</sup> 부근)만을 계산한 값이었다.

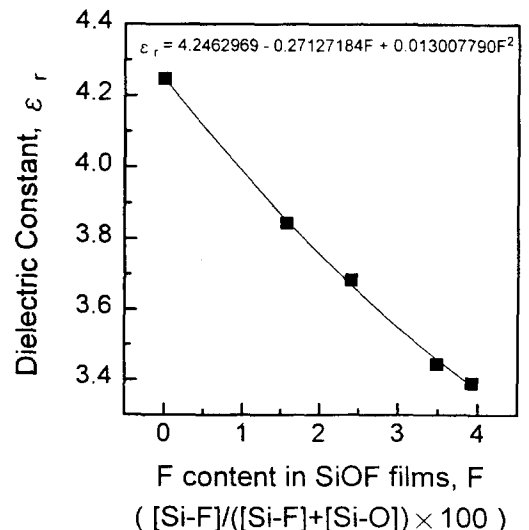
3. 결과 및 고찰

3.1 대기 방치에 따른 열화 거동

동일한 유량의 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(75sccm)를 첨가하여 증착한 SiOF 박막을 15분, 30분, 60분동안 N<sub>2</sub>O 플라즈마 분위기에서 열처리한 후, 열처리 하지 않은 시편과 함께 청정실 분위기



(a)



(b)

Fig. 1. Relationship between (a) refractive index and dielectric constant, (b) relative fluorine content and dielectric constant.

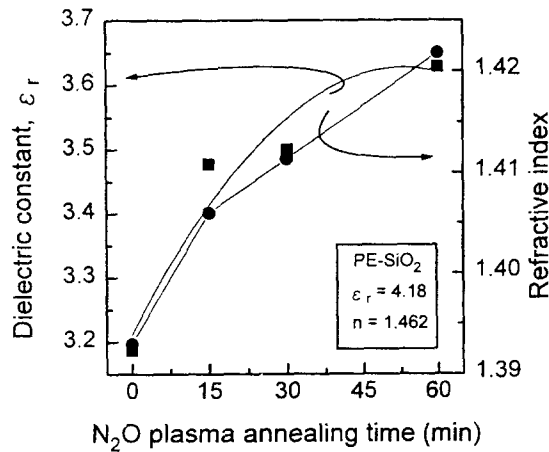
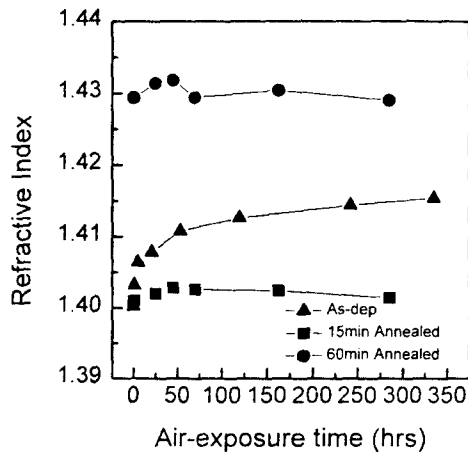
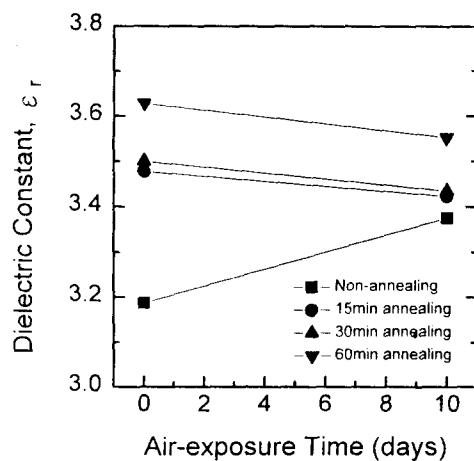


Fig. 2. Change in refractive index and dielectric constant of SiOF films as a function of N<sub>2</sub>O-plasma annealing time.



(a)



(b)

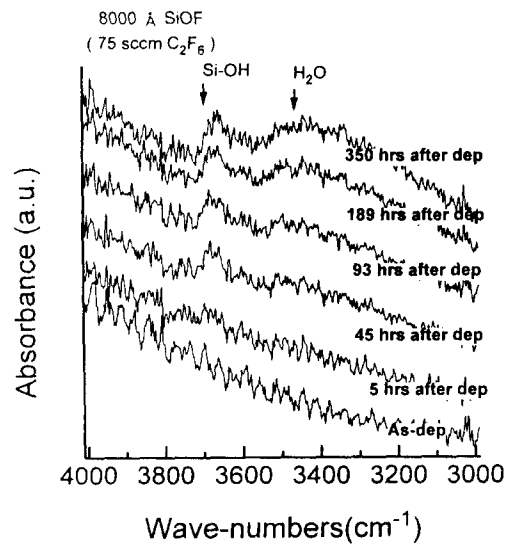
Fig. 3. Change in (a) refractive index and (b) dielectric constant of not annealed and annealed SiOF films as a function of air-exposure time.

에 방치시키면서 열화 거동을 관찰하였다.

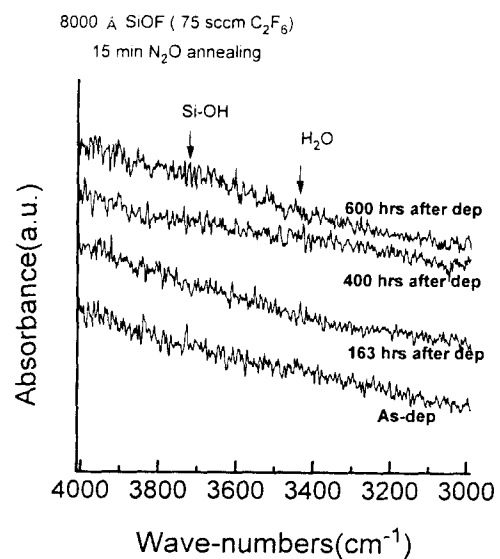
그림 2은 플라즈마 열처리 시간에 따른 굴절율과 유전율의 변화를 나타낸 결과이다. 플라즈마 열처리 시간이 증가

함에 따라 굴절율과 유전율이 증가하는 현상을 보였으며, 이는 플라즈마 열처리시 박막 표면에서의 F 탈착과 박막 표면에 형성되는 Si-N 결합<sup>8)</sup>에 의한 현상이다. 뒤에 설명하게 될 SIMS 결과(그림 11)를 보면 두가지 요인중에서 F 탈착이 굴절율과 유전율 증가의 주요 원인임을 알 수 있었다.

그림 3는 대기 방치에 따른 굴절율과 유전율의 변화를 나타낸 결과로, 플라즈마 열처리한 시편들은 굴절율과 유전율 모두 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 4와 5의 FT-IR 결과와 일치하였다. 그림 4의 결과를 보면, 열처리 하지 않은 시편은 대기중에 방치하면 수분과 반응하여 Si-OH 결합과 H-OH 결합이 관찰되는 반면, 15분간 플라즈마 열처리한 시편은 수분과 관련된 결합들이 전혀 관찰되지 않았다. 수분 흡수 및 수분과의 반응에 지대한



(a)



(b)

Fig. 4. FT-IR spectra of (a) not annealed and (b) annealed SiOF film for 15min in N<sub>2</sub>O plasma ambient(3000cm<sup>-1</sup>~4000cm<sup>-1</sup>).

영향을 미치는 F-Si-F 결합 피크의 변화도(그림 5), 플라즈마 열처리하지 않은 시편은 대기 방치에 따라 피크의 세기가 감소하는 반면, 15분간 플라즈마 열처리한 시편의 경우에는 그대로 남아있음을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 30분과 60분 플라즈마 열처리한 시편의 경우에도 동일하게 관찰되었으며, 이는 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리가 수분의 흡수 및 수분과의 반응의 억제에 효과적임을 알 수 있었다.

3.2 열처리에 의한 F의 탈착 거동

N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리후 SiOF 박막의 열적 안정성을 알아보기 위하여 N<sub>2</sub> 분위기의 furnace에서 450, 600°C로 열처리 후, 굴절율과 FT-IR 분석을 행하였다. 그림 6은 furnace 열처리 후의 굴절율의 변화를 나타낸 것으로, N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리를 하지 않은 시편의 경우 furnace 열처리 온도가 증가함에 따라 굴절율의 증가가 매우 크며, 증가 폭은 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하였

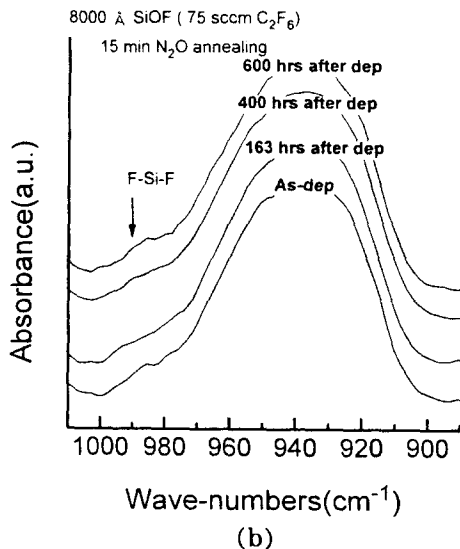
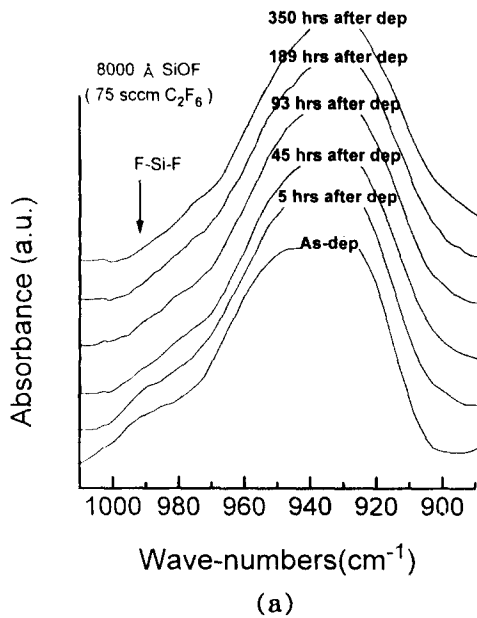


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) not annealed and (b) annealed SiOF film for 15min in N<sub>2</sub>O plasma ambient(900cm<sup>-1</sup>~1000cm<sup>-1</sup>).

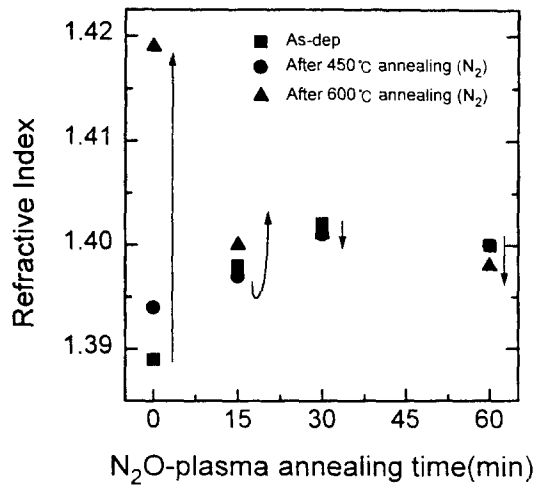


Fig. 6. Change in refractive index after thermal annealing(N<sub>2</sub> ambient) with various N<sub>2</sub>O-plasma annealing time.

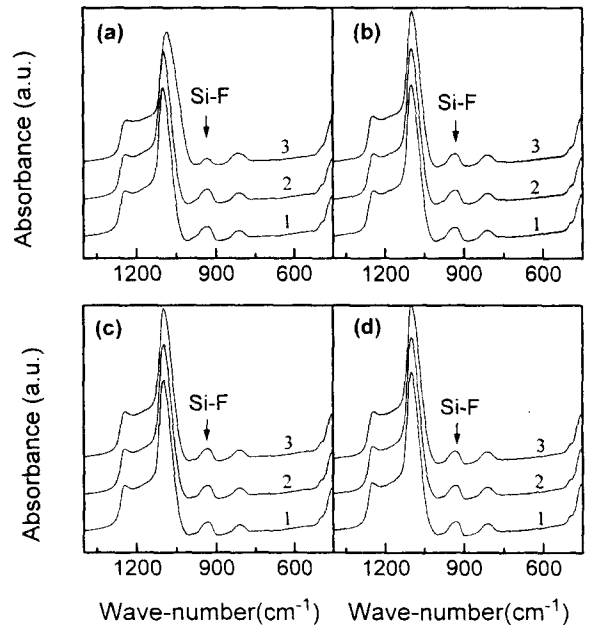


Fig. 7. Change of FT-IR spectra : (a) not annealed, (b) annealed for 15min, (c) annealed for 30min and (d) annealed SiOF film for 60min in N<sub>2</sub>O plasma ambient(1 : as-deposition, 2 : after 450°C and 3 : 600°C annealing).

다. 30분과 60분의 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리를 거친 시편의 굴절율은 furnace 열처리 후에 오히려 감소하는 결과를 보였다. 이러한 결과를 해석하기 위하여 FT-IR 분석을 하였으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. Si-F absorbance는 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리를 하지 않은 시편의 경우에 furnace 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으나, N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리한 시편은 거의 변화가 없었다. FT-IR 결과로 보아 furnace 열처리시 나타나는 굴절율의 증가는 F의 탈착 때문이었으며, N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리를 통하여 충분히 억제시킬 수 있었다. 30분과 60분간 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리한 시편의 경우에 나타나는 굴절율의 감소는 furnace 열처리시 표면에 존재하는 수분이 탈착되기 때문으로 예상된다.

동일한 시편을 600°C, N<sub>2</sub> 분위기의 furnace에서 열처리

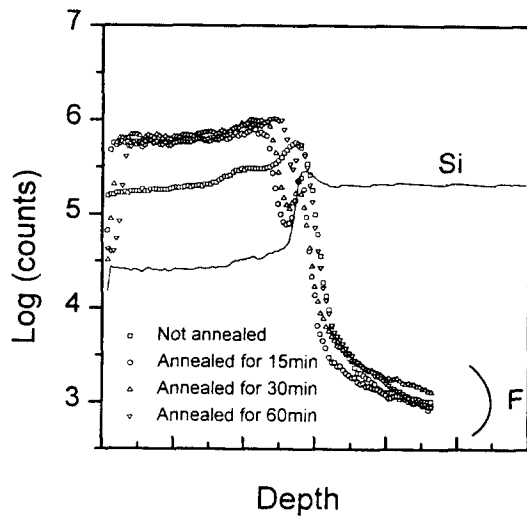


Fig. 8. SIMS spectra of fluorine after thermal annealing(600°C, 30min, N<sub>2</sub> ambient) with various N<sub>2</sub>O-plasma annealing time.

한 후 SIMS 분석하였다. 그림 8에 보이는 결과는 각 시편의 SIMS 결과를 열처리후 변화가 가장 적을 것으로 예상되는 Si을 기준으로 하여 F 양을 다시 재구성한 것이다. N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리한 시편은 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리하지 않은 시편에 비해 시편전체에 걸쳐서 F 양이 1 order 정도 큰 값을 알 수 있었으며, 이것으로 보아 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리는 시편 전체에서 F의 탈착을 억제시킬 수 있는 공정임을 알 수 있었다.

3.3 표면층 분석

박막의 화학식각율의 변화는 두께에 따른 조성이나 박막 내의 구조, 결합상태의 변화를 나타낸다. 그림 9에 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리하지 않은 SiOF 박막과 250W에서 30분간 N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리한 SiOF 박막의 7:1 BHF에서의 습식 식각후 그 결과를 나타내었으며, 기울기가 습식 식각율을 나타낸다. N<sub>2</sub>O 플라즈마 열처리한 시편의 경우에는 열처리하지 않은 경우와 달리, 약 400 Å 정도의 표면층에서

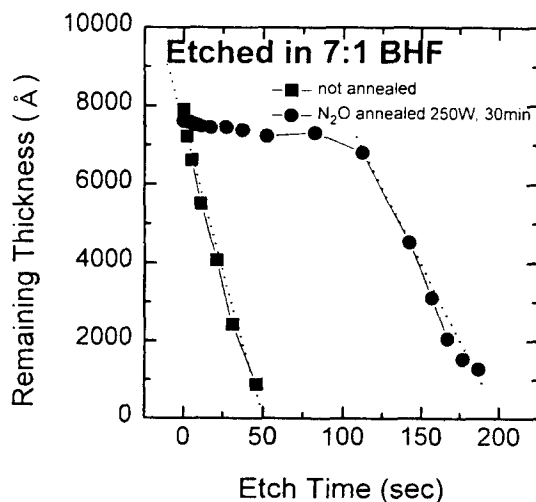


Fig. 9. Etching profile of not annealed and 250W annealed SiOF film for 30min in N<sub>2</sub>O plasma ambient using 7 : 1 BHF.

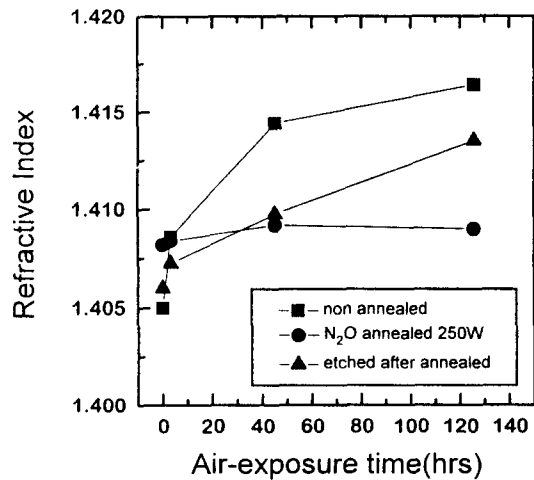


Fig. 10. Change of refractive index of etched SiOF film as a function of air-exposure time.

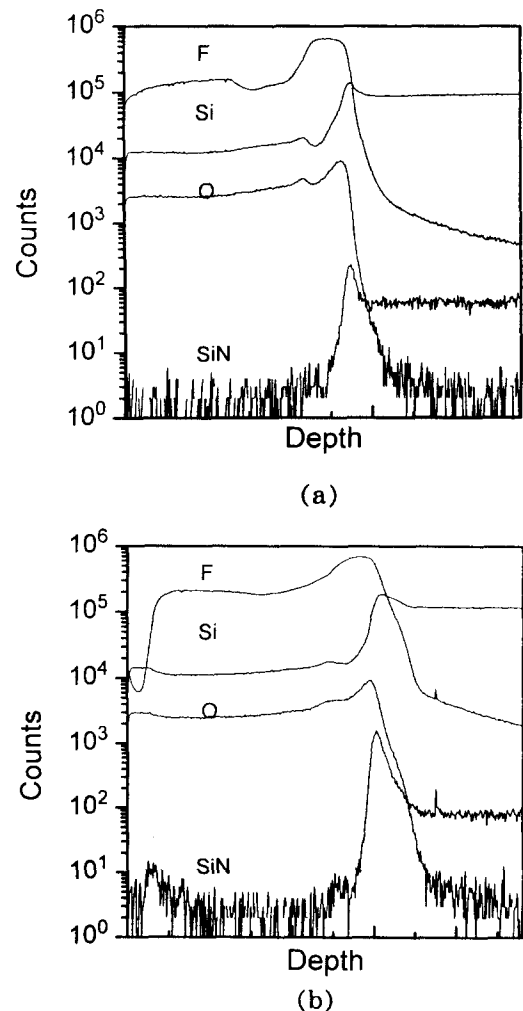


Fig. 11. SIMS spectra of (a) not annealed and (b) annealed SiOF film for 60min in N<sub>2</sub>O plasma ambient.

식각이 거의 일어나지 않았다. 그림 10은 N이 막 내부에 미치는 영향을 알아보기 위하여 약 700 Å의 표면층을 식각한 시편의 열화 거동을 다른 시편들과 비교한 결과이다. N<sub>2</sub>O

플라즈마 열처리를 하지 않은 시편보다 굴절율의 변화가 완만한 것으로 미루어 보아 막의 내부에도  $N_2O$  플라즈마 열처리의 효과가 어느 정도 나타남을 알 수 있었다. 이러한 박막 내부의  $N_2O$  플라즈마 열처리 효과는 그림 9에서도 알 수 있는데, 박막 내부의 식각율을 살펴보면  $N_2O$  플라즈마 열처리하지 않은 경우 보다  $N_2O$  플라즈마 열처리한 경우의 식각율이 더 작음을 알 수 있다.

습식 식각 실험으로  $N_2O$  플라즈마 열처리 효과를 간접적으로 확인하였는데, 이를 확실히 규명하기 위하여 SIMS로 depth profile을 살펴보았다. 그림 11 (b)는 60분간  $N_2O$  플라즈마 열처리한 시편의 결과로,  $N_2O$  플라즈마 열처리하지 않은 시편과는 달리 표면층에 미량의 SiN 을 관찰할 수 있었다. 그러나 시편 내부에서는 관찰되지 않았으며, 이는 검출 한계 이하의 농도를 가지는 것으로 예상된다.

위의 결과로 미루어 볼 때,  $N_2O$  플라즈마 열처리시 박막 표면에서의 F 탈착과 동시에 미량의 Si-N 결합이 형성되어 생성된 SiON 층이 SiOF 박막의 열화 거동을 억제하는 주원인임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

이상과 같이 SiOF 박막의  $N_2O$  플라즈마 열처리에 따른 물성의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1)  $N_2O$  플라즈마 열처리 후에 박막 표면에는 SiON 층이 형성되었으며, 이는  $N_2O$  플라즈마 열처리시 표면에서의 F의 탈착과 N의 첨가에 의한 결과였다.

2) 이렇게 형성된 수백  $\mu m$  정도의 SiON 층은 대기 방치에 따라 발생하는 수분과의 반응을 억제시키고, 또한 후속 열처리에 따른 F의 탈착도 효과적으로 억제시키므로 대기 방치와 후속 열처리 과정을 거쳐도 유전율이나 굴절율이 일정하게 유지되었다. 따라서 소자 제조후 장시간의 방치라든지, 층간 절연막 증착후의 최고 온도 ( $450^\circ C$ ) 공정인 alloy 공정에도 신뢰성을 가질 수 있을 것으로 예상된다.

3) 그러나  $N_2O$  플라즈마 열처리가 과다할 경우에는 그

로 인한 유전율의 증가가 더 커지게 되므로 적절한 공정의 확립이 필요하며, 본 실험에서는 약 15분의  $N_2O$  플라즈마 열처리가 박막의 물성을 최적화시킬 수 있는 공정이었다.

#### 5. 감사의 글

본 연구는 현대전자산업 주식회사 및 서울대학교 반도체 공동 연구소의 도움으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Homma, T. Furusama, K. Kusukawa, S. Moriyama, H. Morishima and H. Sato, Extended Abstracts of the 1995 International Conference on SSDM, 154-156 (1995)
2. W. S. Yoo and R. Swope, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (3A), L273 (1996)
3. N. Hayasaka, H. Miyajima, Y. Nakasaki and R. Katsumata, International Conference on SSDM, 157 (1995)
4. T. Tamura, Y. Inoue, M. Satoh, H. Yoshitaka and J. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (4B), 2526 (1996)
5. H. Kitoh, M. Muroyama, M. Sasaki, M. Iwasawa and H. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (2B), 1464 (1996)
6. H. Kudo, R. Shinohara, S. Takeishi, N. Awaji and M. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (2B), 1583 (1996)
7. H. Miyajima, R. Katsumata, Y. Nakasaki, Y. Nishiyama and N. Hayasaka, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (12A), 6217 (1996)
8. S. Takeishi, H. Kudoh, R. Shinohara, A. Tsukune, Y. Satoh, H. Miyazawa, H. Harada and M. Yamada, J. Electrochem. Soc., **143** (1), 381 (1996)