

## 염소 플라즈마를 이용한 알루미늄 식각 공정이 저유전상수 층간절연막 polyimide에 미치는 영향

문호성 · 김상훈 · 이홍구 · 우상균 · 김경석 · 안진호  
한양대학교 재료공학과

### Effect of the Cl-based Plasma for Al Etching on the Interlayer Low Dielectric Polyimide

Hosung Moon, Sang Hoon Kim, Hong-goo Lee, Sang-gyun Woo, Kyoung-seok Kim, Jinho Ahn

Department of Materials Engineering, Hanyang University,  
17 Haengdang-dong, Sungdong-ku, Seoul 133-791, Korea

(1999년 2월 12일 접수, 1999년 4월 5일 게재승인)

초 록 : 차세대 저유전상수 층간 절연막중 하나로 대두되고 있는 polyimide를 플라즈마에 노출시키고 이때 나타나는 전기적 특성변화를 살펴보았다. polyimide를 알루미늄 식각시 사용되고 있는 Cl-based 플라즈마에 노출시켰을때 유전상수가 약간 증가함을 볼 수 있었고, F-based 플라즈마로 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 노출시켰을 때는 유전상수 감소함을 볼 수 있었다. 이는 fluorine 또는 chlorine bond의 생성과 관련된 것으로 FTIR과 XPS분석을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 Cl-based 플라즈마로 알루미늄 식각 후 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 노출시킴으로써 Al 부식문제의 해결뿐만 아니라 polyimide의 유전상수도 낮출 수 있으리라 기대된다.

Abstract : We have studied electrical properties of polyimide for the next generation interlayer low dielectric during plasma etching. Dielectric constant of polyimide exposed to Cl-based plasma, which is used in aluminum etching, increased, while that of polyimide exposed to SF<sub>6</sub> plasma decreased. The results are related to fluorine or chlorine bonds as examined by FTIR and XPS analyses. So, we expect that Cl-based plasma etching of aluminum followed by SF<sub>6</sub> plasma exposure results in the prevention of post-etch corrosion and decrease of dielectric constant.

#### 1. 서 론

반도체 소자의 고집적화, 고속화가 진행됨에 따라 chip size의 감소와 interconnection layer 증가가 이루어지고 있으며 RC time delay등이 문제점으로 제기되고 있다. 차세대 배선구조는 현재 사용하고 있는 구조보다 더 복잡해지고 최소선폭도 크게 줄어들고 있으므로 금속 배선과 층간절연막의 성능 향상이 요구될 것이다. 특히, 금속배선의 전도도가 높아지고 절연층의 유전상수가 작아지면 RC delay의 감소로 소자의 고속동작이 가능해질 것이다.

최근 층간 절연막으로 SiO<sub>2</sub>를 대체할 저유전상수 물질로 epoxies, fluorocarbons, polyesters, acrylics, polysulfides, polyimide 등이 대두되고

있는데 이중에서도 polyimide는 높은 열적안정성, 큰 breakdown voltage, 평탄화의 용이성, 많은 용매들에서의 화학적 안정성, 낮은 유전상수 때문에 그 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다<sup>1)</sup>. 이러한 polyimide를 금속 배선 형성시 층간 절연막으로 사용할 때 알루미늄 overetching동안 polyimide표면은 플라즈마에 노출되게 되고 이때 polyimide는 energetic particle들에 의한 온도증가, 결합상태 변화 등이 초래되어 curing적후시와는 다른 전기적 특성을 띠게 될 것이다<sup>1)</sup>. 이에 대한 연구로 polyimide에 CF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> 플라즈마 등에 처리를 한 경우<sup>2,3)</sup>에 대한 실험은 이루어졌으나 알루미늄 식각시 사용되는 Cl-based 플라즈마에 노출시킨 경우에 대한 연구는 미흡하다. 따라서 본 연구에서는 ECR plasma etcher를 사용하여

polyimide를 알루미늄 식각시 사용되는 Cl-based 플라즈마에 노출시키고 아울러 식각 후 부식문제 해결에 도움이 된다고 보고되고 있는 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 노출시키고 이에 따른 유전상수 변화를 측정하였고 FTIR과 XPS 분석을 통해 화학적 결합상태 등을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

Polyimide의 플라즈마 노출에 따른 전기적 특성 변화 측정을 위해 Dupont Pyralin LX PI-2610을 사용하였다. 먼저 Si 기판에 하부 전극과의 절연을 위해 5000Å의 열산화막을 입히고 하부 전극으로 Al을 청송시스템의 CSS-12 DC Magnetron Sputter를 이용하여 3000Å 증착한 후 polyimide를 500rpm에서 10초, 4000rpm에서 30초간 spin coating시킨 다음 130°C 대기분위기에서 30분간 soft curing하고 350°C 질소분위기에서 1시간 동안 hard curing하여 1.5μm두께를 구현하였다. 이때의 두께측정은 Tencor사의 Alpha-Step 500 surface profiler를 이용하였다. 그리고 완성된 polyimide를 ECR plasma etcher를 사용하여 Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> 플라즈마에 시간을 변화 시켜가며 노출시켰다. 이때 공정압력은 10mTorr, microwave power는 1000W, 기판에 인가한 RF power는 150W이었으며 total flow rate는 15sccm에서 공정을 수행하였다. 이후 상부 Al 증착 역시 CSS-12 Magnetron Sputter로 3000Å 증착한 후 플라즈마 영향을 배제하기위해 wet etching으로 상부 전극을 구성하였다. 유전상수 측정을 위한 시편은 Fig. 1과 같이 준비하였다. 유전상수 측정은 HP 4149A Impedance Analyzer를 이용하여 1MHz에서 측정하였고 polyimide의 성분원소와 화학결합상태 변화는 Nicolet사의 Magna-IR 장비로 FTIR 분석을 실시하였으며 XPS 분석은 12kV, 20mA에서 Al

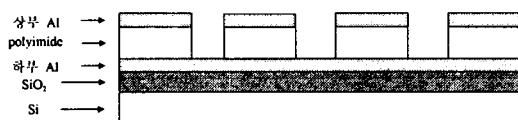


Fig. 1. Cross-section of specimen for dielectric constant measurement

anode를 사용한 SSI사의 2803-S를 사용하여 표면 화학상태를 알아보았다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 알루미늄 식각시 사용되는 Cl-based 플라즈마에 시간변화를 주며 노출시킨 polyimide의 유전상수 변화를 보여주고 있는데 Cl-based 플라즈마에 노출된 polyimide는 유전상수가 증가하고 있음을 알 수 있다.

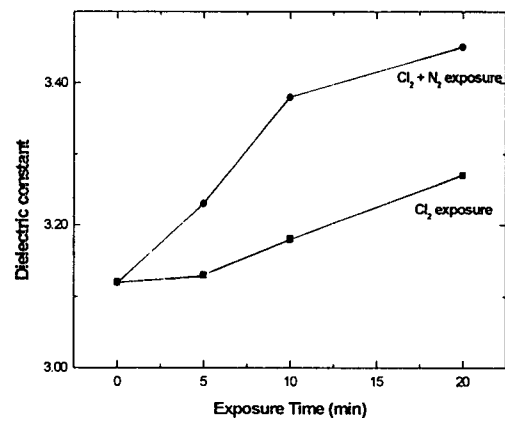


Fig. 2. Variation of polyimide's dielectric constant during exposure to Cl-based plasma

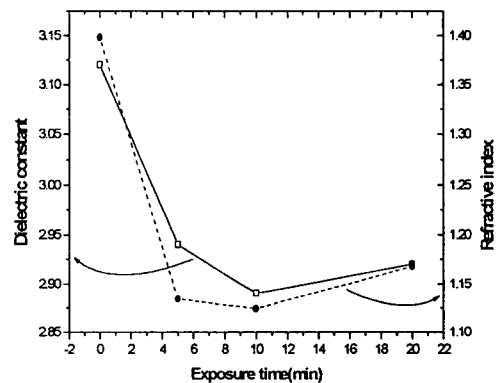


Fig. 3. Dielectric constant and refractive index of polyimide as a function of exposure time to SF<sub>6</sub> plasma

Fig. 3에서는 알루미늄 식각 후 부식현상을 억제할 수 있다고 보고되고 있는 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 노출

된 polyimide의 유전상수 감소와 굴절을 감소를 보여주고 있다. 이는 NTT의 Yasuko 등의 경우와 비교해볼 때 불소 양에 따라 굴절율이 민감하게 변한다는 보고와도 일치하는 것으로 나타난다<sup>4)</sup>. 그리고, 알루미늄 식각 공정에서는 잔류 Cl에 의한 부식문제를 방지하기 위하여 식각 후 fluorine 플라즈마 처리를 해주기도 하는데 상기의 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리는 Al/polyimide 구조에서 식각 후 부식방지 와 더불어 overetching시에 polyimide의 유전상수 감소의 효과가 기대된다.

이와 같은 현상이 나타나는 것은 전기음성도가 큰 할로겐원소가 polyimide의 탄소와 반응하여 할로겐 화합물을 형성하고 이때 fluorine이나 chlorine이 유전특성을 변화시키는 성분이라고 생각되며, 이의 확인을 위하여 FTIR과 XPS 분석을 실행하였다.

Fig. 4에서 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 노출된 경우 685, 739, 1083cm<sup>-1</sup> 근방에서 chloro-benzene compounds의 peak을 볼 수 있으며 첨가가스 질소가 들어간 경우에는 1340~1360cm<sup>-1</sup>의 C-N

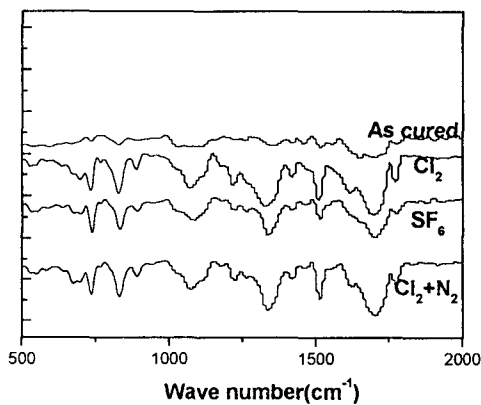
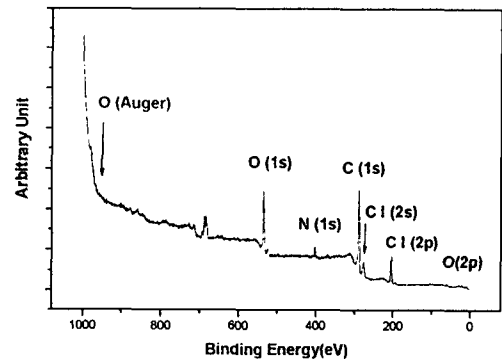


Fig. 4. Infrared spectra of polyimide exposed to various plasma

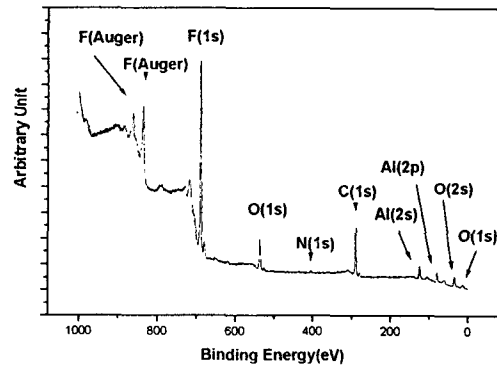
stretching 이 보여지고 있다<sup>5)</sup>. 그리고 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 노출된 경우에는 730~745cm<sup>-1</sup>의 -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> deformation과 950~1100cm<sup>-1</sup>영역에서의 poly-fluorinated benzene compounds의 peak이 나타나고 있음을 볼 수 있다<sup>2)</sup>.

여기서 fluorine과 chlorine에 의한 peak의 유사성 때문에 식별이 용이하지 않으므로 XPS 분석을

통해 이의 재확인을 실시하였다. Fig. 5를 보면 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 노출된 polyimide에서 F(1s) peak이 확연하게 드러나고 있으며 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에 노출된



(a)



(b)

Fig. 5. XPS wide-scan spectrum of (a) polyimide exposed to Cl<sub>2</sub> plasma (b) polyimide exposed to SF<sub>6</sub> plasma

경우에도 Cl(2s) peak이 나타나고 있음에서 fluorine이나 chlorine이 polyimide에 침투했음을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에서 C(1s) spectrum을 살펴보면 (a)의 경우 286.6eV에서의 C1 peak는 C-H 또는 C-N bond를 287.1eV에서의 C2 peak는 chloro-benzene compound를 289.7eV의 C3 peak는 carbonyl carbon에 대한 peak를 나타내고 있다. 그리고, (b)의 경우 C1으로 표시한 287.8eV에서의 C-C, C-N bond, C2로 표시한 289eV의 CF bond, C3로 표시한 291.4eV의 CF<sub>2</sub> bond 등이 관찰되고 있다<sup>2,3)</sup>.

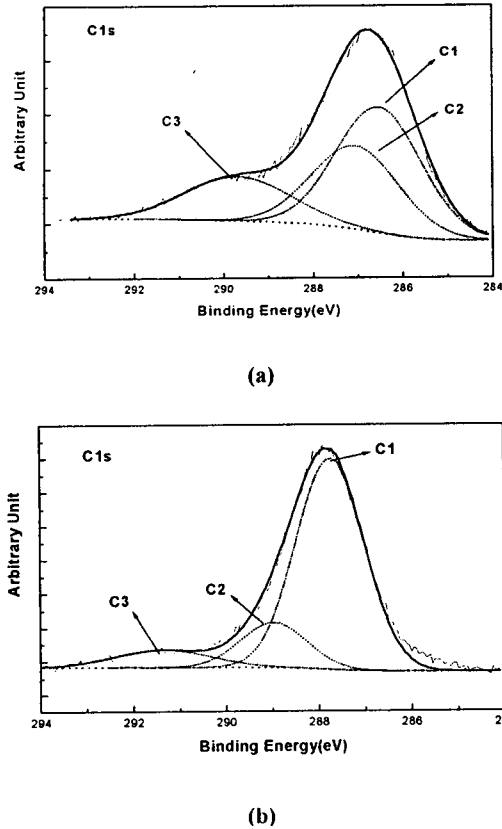


Fig. 6. XPS C1s spectrum of (a) polyimide exposed to  $\text{Cl}_2$  plasma (b) polyimide exposed to  $\text{SF}_6$  plasma

이상의 결과로 살펴볼 때 Cl-based 플라즈마에 노출된 polyimide는 Cl bond가,  $\text{SF}_6$  플라즈마에 노출된 polyimide는 F bond가 생기는데 Cl bond가 생길 경우에는 chlorine의 큰 분극율에 의해 유전상수의 증가가 초래되고 F bond의 경우는 fluorine의 작은 분극율에 의해 유전상수의 감소가 나타난 것으로 생각된다.

따라서, Al/polyimide 구조에서 알루미늄 식각 후  $\text{SF}_6$  플라즈마 처리를 함으로써 식각 후 부식문제 방지와 polyimide의 유전상수 감소의 효과가 기대된다.

#### 4. 결 론

차세대 저유전상수 절연막으로 대두되고 있는 polyimide를  $\text{Cl}_2$  혹은  $\text{SF}_6$  플라즈마에 노출시키고

이때 나타나는 유전상수 변화를 측정된 결과 Cl-based 플라즈마에 노출된 경우에는 유전상수의 증가가 나타나고  $\text{SF}_6$  플라즈마에 노출된 경우에는 유전상수의 감소가 나타났다. 이에 대한 분석으로 FTIR과 XPS를 통해 확인한 결과 chlorine이나 fluorine이 polyimide표면에 침투하여 Cl bond나 F bond를 형성한 것으로 드러났으며, 이때 chlorine 혹은 fluorine의 분극율에 따라 유전상수가 변하는 것으로 생각된다. 따라서 Cl-based 플라즈마로 알루미늄 식각 후  $\text{SF}_6$  플라즈마 처리를 시행하면 알루미늄의 부식방지와 더불어 polyimide 절연막의 유전상수 감소 효과가 기대된다.

#### 5. 감사의 글

본 연구는 교육부 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

#### 6. 참고문헌

1. Malay K. Ghosh, K.L. Mittal, "POLYIMIDES : Fundamentals and Applications", Donald E. Hudgin, pp. 309-452, Marcel Dekker, New York(1996).
2. Jihperng Leu, Klavs F. Jensen, "Fourier transform infrared studies of polyimide and poly(methyl-methacrylate) surfaces during downstream microwave plasma etching" J. Vac. Sci. Technol., A 9 (6), pp.2948-2962 (1991).
3. Shien-Yang Wu, Ressano De Souza-Machado and Denice D. Denton, "Dielectric and chemical modifications in polyimide films etched in  $\text{O}_2/\text{CF}_4$  plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A 11(4), pp.1337-1345 (1993).
4. Yasuko Yamada Maruo, Shigekuki Sasaki, Tsuneyuki Haga, Hiroo Kinoshita, Toshiyuki Horiuchi and Toshiaki Tamamura, "Changes in refractive index and chemical state of synchrotron radiation irradiated

- fluorinated polyimide films” J. Vac. Sci. Technol. A 14(4), pp.2470-2474(1996).
- 5 Da-Yuan Shih, Nancy Klymko, Richard Flitsch, Jurij Paraszcak and Sharon Nunes, “ Oxygen induced adhesion degradation at metal/polyimide interface” J. Vac. Sci. Technol. A 9 (6), pp. 2963-2974 (1991).