

CF₄ 플라즈마 처리로 불소를 첨가한 실록산 Spin-On-Glass 박막의 특성

김현중·김기호

충북대학교 재료공학과

Properties of Spin-On-Glass Siloxane Thin Films Fluorine-doped by CF₄ Plasma

H. J. Kim, K. H. Kim

Materials Eng. Dept, Chungbuk Nat'l University

Abstract

Siloxane thin films were fabricated on a silicon wafer by spin-coating using a siloxane solution made by the sol-gel process. Fluorine was doped using CF₄ plasma treatment. The film was then annealed in-situ state in the nitrogen atmosphere. In order to examine the influence of annealing and fluorine doping on the siloxane thin film, thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used and the dielectric constant was determined by the high-frequency capacitance-voltage method. Stable siloxane films could be obtained by in-situ annealing in a nitrogen atmosphere after CF₄ plasma treatment, and the dielectric value of the film was $\epsilon \cong 2.5$.

1. 서 론

반도체 제조 기술이 향상됨에 따라 회로의 선폭이 0.1 μ m 이하로 점차 미세해져 가고 있으며, 따라서 DRAMs (Dynamic Random Access Memories), MPUs (Micro Processors Units), ASICs (Application Specific IC) 등의 각종 반도체에 ULSI (Ultra Large Scale IC) 회로를 실현하기 위해서는 다층 배선이 필수적이다. 따라서 좁고 깊은 회로 사이를 잘 메우고, 배선간의 기생용량의 문제를 해결

하기 위해서는 평탄화와 저유전율화가 필요하게 된다.¹⁻³⁾

평탄화 방법으로는 제조와 공정이 간단한 SOG (Spin-On-Glass) 방법이 많이 이용되고 있으며 저유전율화를 위해 불소를 첨가하는 방법이 이용되고 있다. 불소는 전기 음성도가 큰 원소로 이를 첨가함으로써 Si-F 결합을 유도함으로써 분극율이 낮은 절연막을 형성할 수 있다. 그러나 이러한 불소의 첨가는 종래에 막이 수분과의 반응에 의해 HF와 실라놀 그룹을 생성하고, 이는 회로의 부식

을 야기시키고 원래의 Si-F보다 분극율이 크기 때문에 유전상수가 높아지는 결과를 초래한다. 이러한 결과는 불소를 첨가하면서 생성되었던 불안정한 결합들인 Si-F₂와 Si-F₃가 대기 중의 수분과 반응함에 따른 결과로 보고되어 있다.⁴⁻⁶⁾

본 실험에서는 spin-coater를 이용하여 SOG막을 제조하고, PECVD장비를 이용하여 불소를 첨가함으로써 Si-F 결합을 유도하여 낮은 유전상수를 가지는 막을 제조했다. 그리고 불소를 첨가에 따라 문제점이 되고 있는 수분 흡수에 따른 Si-F 결합의 수분과의 반응에 의한 HF의 형성 그리고 실라놀의 생성을 억제하기 위하여, 적절한 열처리를 통한 막의 안정성을 도모하고자 하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 실록산 박막의 제조

실록산 용액을 제조에 이용된 시약은 Tetra ethoxy silane (Si(OC₂H₅)₄, TEOS), 에탄올(C₂H₅OH), 염산, Vinyltriethoxysilane (CH₂=CHSi(OC₂H₅)₃), 그리고 탈이온수를 사용하였다. 실리카 졸은 22.4 ml의 TEOS를 33.6 ml의 에탄올에 섞은 후 22.4 ml의 0.01N HCl을 천천히 첨가하면서 교반하였고, 산용액의 첨가가 끝난 후 실온에서 10분 정도 더 교반한 후 2시간 동안 reflux하여 제조하였다. 실록산 용액은 위와 같이 제조된 실레인 졸에 9.0 ml의 Vinyl-triethoxy silane을 첨가한 후 실온에서 10분 정도 더 교반한 후 2시간 동안 reflux하여 제조하였다.

크기 150×150mm의 p-type 실리콘 웨이퍼 상에 실록산 SOG 박막을 형성시키기 위하여 포토 레지스트 스피너를 이용하여, 3000rpm으로 회전 시켜가면서 30초 동안 피복시켰다. 그리고 피복된 박막을 150℃의 hot plate에서 10분 정도 건조시켰다.

박막의 저유전율을 실현하기 위해, PECVD로 CF₄ 플라즈마를 이용하여 불소처리를 하였다. 불

소를 처리하기 위한 조건은 chamber 압력을 500mTorr, RF power는 100W, 기판온도는 350℃로 설정하였으며, 불소 처리 시간은 5, 10, 15분으로 하여 실시하였다. 그리고 열처리는 in-situ상태로 450℃에서 1시간동안 질소분위기에서 실시하였다.

2. 2. 실록산 SOG 박막의 물성측정

제조된 박막의 두께를 측정하기 위해 실리콘 기판에 스텝을 입힌 후 surface profiler (Ten cor, Alphastep 500)를 이용하였다. 열처리 온도를 결정하기 위해 TG-DTA 분석을 실시하였으며, 막내에 존재하는 결합의 변화를 조사하기 위해 FT-IR (Fourier-transform infra-red spectroscopy) 분석을 실시하였다. 또한 CF₄ 플라즈마 처리에 의해 첨가된 불소의 양과 불소와 실리콘과의 결합 상태를 조사하기 위해 XPS(X-ray photo electron spectroscopy) 분석을 실시하였다. 유전상수의 측정은 metal-SOG-Si wafer-metal의 구조를 이루어 고주파C-V(Capacitance-voltage) 측정법에 의해 정전용량을 구하고 유전상수를 계산하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 실록산 SOG 박막의 분석

Fig. 1은 실록산 겔의 열분석 곡선이다. 그림 중 DTA 곡선에서 약 100℃ 부근의 흡열 피크는 수분과 관련된 피크로 겔중 수분이 증발되면서 나타나는 피크이다. 그리고 490℃ 부근의 발열 피크는 결정화가 일어나거나 박막 중 유기물의 산화가 일어나는 온도로 생각되어진다.

TGA 곡선을 보면 DTA에서 흡열 피크가 발생한 100℃ 부근에서 급격한 무게감량이 보이는 것은 겔 중의 수분이 증발함에 따른 결과이고, 그 이후 서서히 무게 감량이 일어나는 것은 온도가 증가하면서 실록산 중의 유기물의 분해가 진행되기 때문으로 생각되어진다. 그러나 400℃ 이후에는

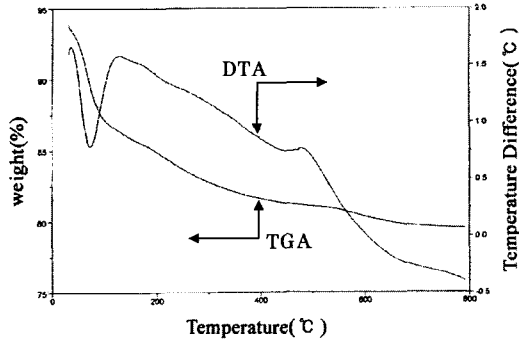


Fig. 1. TGA-DTA curve of siloxane gel.

큰 변화가 보이지 않았다. 또한 전체 무게 감량이 20% 이상을 넘지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 실록산 박막의 열처리 온도를 490 °C 이하로 설정하였다.

Fig. 2는 실록산 박막을 건조만 했을 경우와 건조 후 열처리한 것에 대한 FT-IR 분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 3400cm⁻¹의 H-OH 피크 부분이 건조만 했을 경우보다 현저하게 줄어든 것을 볼 수 있는데 이는 열처리 중 수분이 증발함으로써 나타나는 현상으로 해석되며, 930cm⁻¹의 Si-OH의 결합도 열처리 동안 수분 증발로 인해 피크가 줄어든 것으로 해석된다.

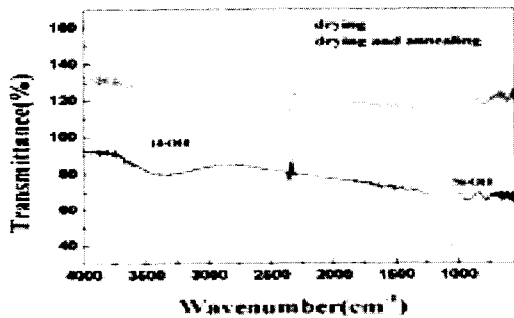


Fig. 2. FT-IR spectra of the Siloxane SOG films after drying, and annealing after drying

Fig. 3은 실록산 박막을 건조 후 열처리 한 것과 건조 후 CF₄ 플라즈마 처리를 하고 나서 열처리 한 것에 대한 FT-IR 분석 결과이다. 그림에서 보듯이 건조 후 열처리 한 것에 대한 것 보다 CF₄

플라즈마 처리 후 열처리 한 것이 3400cm⁻¹의 H-OH 피크가 거의 없는 것으로 보이고 있으며, 특히, CF₄ 플라즈마 처리 후에 940 cm⁻¹의 Si-F 결합이 생성되었음을 볼 수 있다.

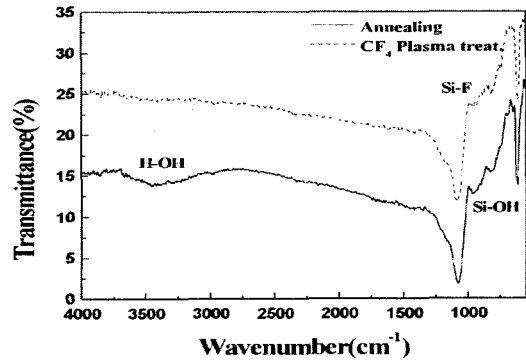


Fig. 3. FT-IR spectra of the siloxane films after annealing, and annealing after CF₄ plasma treatment.

Fig. 4는 위에서 설명한 바와 같이, 건조 후 CF₄ 플라즈마 처리 후 열처리 한 실록산 SOG 박막의 성분을 알아보기 위하여 etching 전과 Ar 플라즈마에 의해 약 10 μm etching 후의 XPS 분석 결과이다. 그림에서 막을 구성하는 원소들이 Ar etching 전후에 양의 변화를 보여주고 있다. 이로부터 막내에 존재하는 원소 중 본 실험에서 중요시하는 불소의 결합상태를 확인 할 수 있다. Binding energy 약 685eV에서 F1s의 피크가 보여지고 있으며 Ar etching 후에 피크가 감소함을 볼 수 있다. 이로부터 불소의 양이 내부로 갈수록 적어짐을 알 수 있다. 이는 불소 처리 시 표면으로부터 내부로 확산에 의해 불소 첨가가 이루어짐에 기인한다고 생각한다. 또한 Binding Energy 약 280eV의 C에 대한 피크도 표면에는 약간 존재하다가 내부에는 거의 없는 것을 알 수 있으며, 열처리에 의해 대부분 제거되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 불소의 Binding Energy와 실록산 박막의 XPS 분석 결과 나타난 불소의 피크의 위치 이동에 대한 결과이다. 그림에서 보듯이 불소끼리

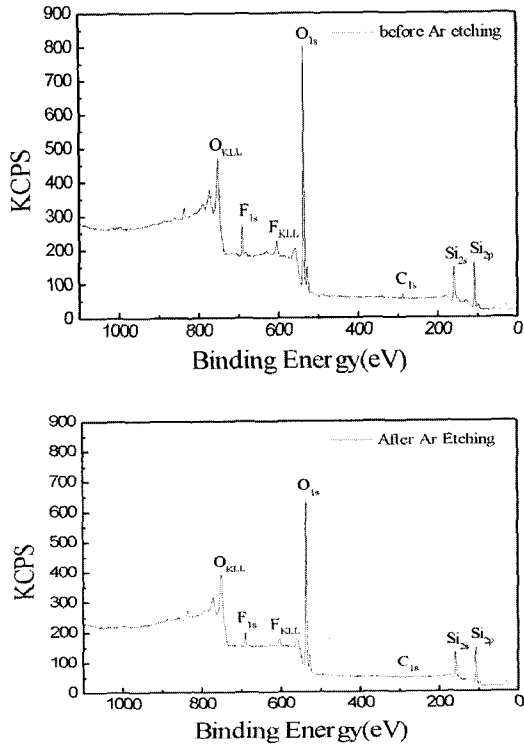


Fig. 4. X-ray photoelectron spectroscopic analysis of the siloxane films before and after surface etching with Ar

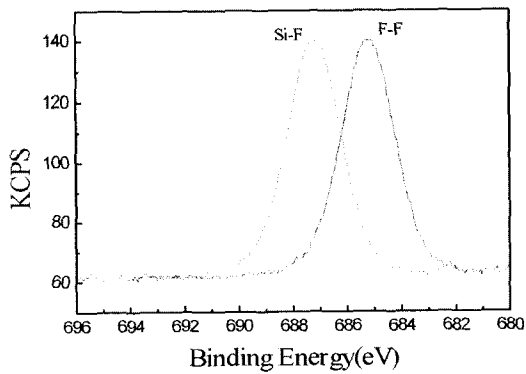


Fig. 5. X-ray photoelectron spectroscopic analysis of the siloxane film : F-F and Si-F binding energy peaks are appeared.

의 Binding Energy는 약 685eV이고, XPS 분석결과로 나타난 피크의 Binding Energy는 약 687eV로 보이고 있으며, 이러한 피크의 위치 이동으로

부터 Si와 F가 결합하고 있음을 알 수 있다. 이로 부터 실록산 박막 내에는 Si-F 결합이 형성되었음을 알 수 있다.

Table 1은 실록산 박막의 Ar etching 전과 Ar etching 후의 XPS에 의한 원소의 정량 분석 결과이다. 표에서 보듯이 O와 Si가 다량 함유되어 있음을 볼 수 있고, Ar etching 후에 불소의 양이 Ar etching 전의 양보다 적어짐을 볼 수 있다.

이는 앞에서 말한 것과 같이 표면으로부터 내부로 확산에 의해 불소의 첨가가 이루어짐에 따른 결과로 생각된다.

Table 1. Quantitative analysis of the deposited siloxane films.

Element	Contents (at.%)	
	Before Etching	After Etching
Si	24.96	27.00
O	64.40	63.34
F	6.69	5.81
C	3.95	3.85

3. 2. 절연막의 유전율 및 안정성

Table 2는 실록산 박막을 건조만 한 것, 건조 후 열처리 한 것에 대한 유전상수 변화이다. 그림에서 보듯이 건조만 했을 경우보다 열처리를 했을 때 상대적인 유전상수 값이 작아지는데 그 이유는 열처리하면서 막내에 존재하던 3400cm⁻¹의 H-OH 결합과 940cm⁻¹의 Si-H의 결합이 수분 증발의 결과로 줄어들었기 때문에 나타나는 것으로 판단된다.

Table 2. Dielectric constants of the siloxane films after drying, and annealing after drying.

	Dielectric Constant
Drying	6.4
Annealing after Drying	4.2

Fig. 6은 CF₄ 플라즈마 처리한 것에 대해 처리 시간에 따른 유전 상수 값에 대한 결과이다. 그림의 결과에서 보듯이 CF₄ 플라즈마 처리 시간이 증

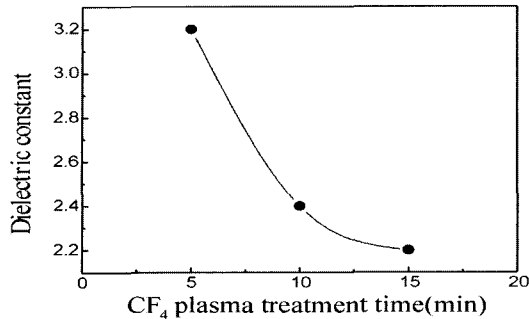


Fig. 6. Change of the dielectric constants of the siloxane SOG films after 5, 10 and 15min of CF₄ plasma treatment

가하면 유전상수 값이 낮아짐을 볼 수 있다. 여기서 5분 CF₄ 플라즈마 처리했을 때와 10분 CF₄ 플라즈마 처리했을 때는 유전상수 변화의 큰 차이를 보이지만 10분과 15분 CF₄ 플라즈마 처리한 것에 대해서는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 CF₄ 플라즈마 처리시간은 10분에서 15분이 적당한 것으로 생각되어진다. 그림에서 열처리 후의 유전상수 값보다 CF₄ 플라즈마 처리 후 열처리 한 것에 대한 유전 상수 값이 작은 이유는 CF₄ 플라즈마 처리를 함에 따라 전기음성도가 큰 불소가 첨가되어 940cm⁻¹의 Si-F 결합이 형성되고, 또한 열처리를 함으로써 3400cm⁻¹의 H-OH 피크도 감소함에 기인하는 것으로 생각된다. 한편 CF₄ 플라즈마 처리에 의하여 실록산 SOG 박막의 에칭 현상도 일어났지만 초기의 두께 조절에 의해 극복될 수 있는 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 실록산 SOG 박막을 10분간 CF₄ 플라즈마 처리를 한 후에 바로 측정된 FT-IR 분석과 3일 후, 그리고 7일 후에 측정된 FT-IR 분석에 대한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 CF₄ 플라즈마 처리 후 바로 측정된 FT-IR 분석은 3400cm⁻¹에의 H-OH 피크가 거의 보이지 않았다. 그러나 3일 후에 측정된 FT-IR 결과에는 H-OH 피크가 현저히 증가함을 볼 수 있다. 이는 CF₄ 플라즈마 처리에 의해 형성되었던 Si-F₂나 Si-F₃의 약한 결합이 대기 중의 수분과 반응하여 HF로서 생성되고

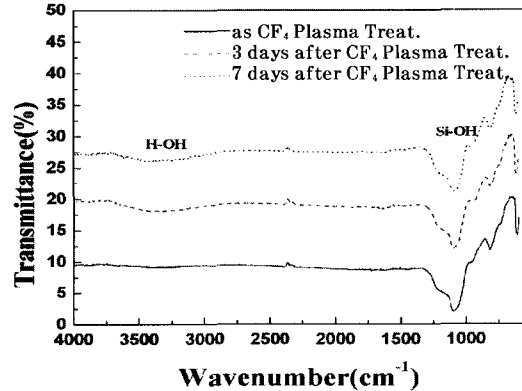


Fig. 7. Change of the FT-IR spectra of the siloxane films as a function of aging after CF₄ plasma treatment : a) as-treated, b) 3days after, c) 7days after.

Si-OH와 H-OH가 생성되는 것으로 생각되어진다. 그리고 3일 후와 7일 후의 결과를 비교 해 보았을 때 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아 대기 노출에 의해 불과 1, 2일 사이에 수분과 결합이 완료되는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 실록산 박막을 10분 동안 CF₄ 플라즈마 처리 후 열처리하지 않은 것과 CF₄ 플라즈마 처리 후 열처리 한 것에 대해 대기 중에 방치 후의 유전상수의 변화를 보여준다.

Fig. 8(a)는 CF₄ 플라즈마 처리 후 열처리하지 않은 것에 대한 유전 상수의 변화를 보여준다. 그림에서 보듯이 CF₄ 플라즈마 처리 직후 측정된 유전상수와 3일 후에 측정된 유전상수의 값의 차이가 크게 나타나고 있다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 실록산 박막 내에 첨가된 불소가 Si-F₂와 Si-F₃의 약한 결합을 형성하여 이 약한 결합이 대기 중의 수분과 반응을 하여 HF와 Si-OH를 형성하는데 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 3일 후 측정된 유전상수 값과 7일 후 측정된 유전상수의 차이는 크지 않게 나타났는데 이는 3일 이내에 모든 반응이 완료됨을 나타낸다. Fig. 8(b)는 CF₄ 플라즈마 처리 후 열처리 한 것에 대해 대기 중에서 방치 한 후의 유전 상수 변화를 나타낸다. 그

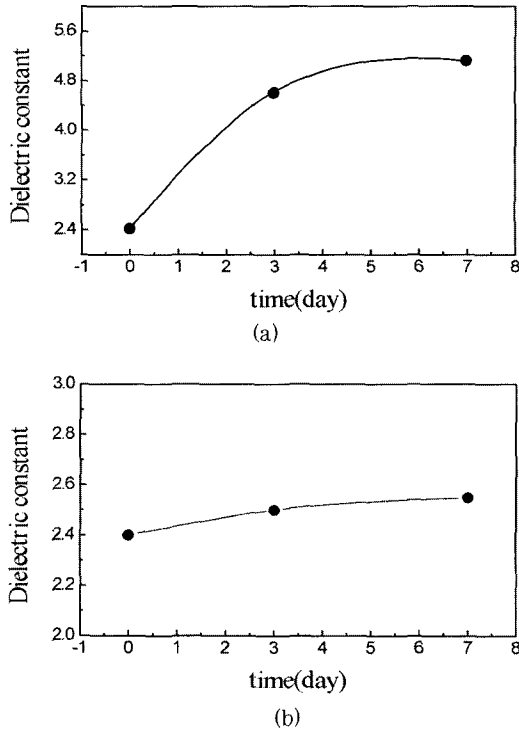


Fig. 8. Dielectric constants of the siloxane films as a function of times : (a) after CF₄ plasma treatment, (b) after CF₄ plasma treatment and annealing.

림에서 보듯이 바로 측정된 유전상수 값과 3일 후에 측정된 유전상수 값의 변화는 크지 않은 것으로 나타나고 있으며 3일 후에 측정된 유전상수 값과 7일 후 측정된 유전 상수 값은 2.5부근의 값을 나타내며 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이것으로부터 CF₄ 플라즈마 처리 후 열처리 한 실록산 박막은 대기 중에서 안정함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Tetraethoxysilane (Si(OC₂H₅)₄, TEOS), 에탄올 (C₂H₅OH), 염산, Vinyl triethoxysilane (CH₂:CHSi(OC₂H₅)₃), 그리고 탈이온수를 사용하여 만들어진 실록산 용액으로, SOG 박막을 제조하였다. 이 박막을 CF₄ 플라즈마 처리 후 질소분위기에서 in-situ 열처리 함으로써 지금까지 문제시 되고 있던 Si-F 결합의 수분 흡습성 문제를 해결하고, 대기중 안정된 박막을 얻을 수 있었으며, 또한 최근 집적회로에서 요구되는 유전 상수 2~3의 만족할 만한 값을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. T. Nakano, T. Takunaga, and T. Ohta, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 4, pp. 1301-1308, April 1995
2. M. K. Bhan, J. Huang, D. Cheung, Thin Solid Films, pp. 507-511, 1997
3. D. K. Choi and C. G. Ko, J. Korean Institute of Chemical Engineers. Vol. 29, No. 3, pp. 352-357, June 1991
4. K. R. Han, D. J. Choi and S.j. Park, J. Korean Institute of Chemical Engineers. Vol. 29, No.11, pp.863-869, 1992
5. Y. Yan, Y. Hoshino, Z. Duan, S. R. Chaudhuri, and A Sarkar. Chem. Mater. Vol. 9 No. 11, pp. 2583-2587, 1997
6. K. Shimokawa. "Fluorine Doped SiO₂ with Low Dielectric Constant For Multilevel Interconnection." Semicon. Japan Technical Session Proceedings, pp. 211-216, December 1, 1993