

# ICPCVD 방법에 의한 Nano-pore형 저유전 박막의 형성

오 경 숙\* · 최 치 규\* · 이 광 만\*\*

## Deposition of Nano-pore Low Dielectric Thin Films by ICPCVD Method

Kyoung-Suk Oh\*, Chi-Kyu Choi\* and Kwang-Man Lee\*\*

### ABSTRACT

Si-O-C-H composite films were deposited using a radio frequency inductively coupled plasma chemical vapor deposition (ICPCVD) system with a BTMSM (bis trimethyl silymethane) precursor and oxygen gases. FTIR spectroscopy and XPS were used to investigate the bonding configurations such as Si-O-Si, Si-O-C and Si-CH<sub>3</sub> bonds in the films. From the changes in the FTIR and XPS spectra between the as-deposited and annealed film, we infer that the attachment of the Si-O-Si ring link with CH<sub>3</sub> groups is useful for forming a nano-sized pore in the film. It can be explained to obtain a low dielectric constant( $k = 2.5$ ).

**Key Words** : ICPCVD, nano-sized pore, low dielectric constant

### 1. 서 론

차세대 초고집적 반도체 소자적용 nano-pore형 유·무기 하이브리드 구조의 저유전 박막형성은 정보통신 분야의 반도체 공정, 장비 및 물질개발 분야에 해당하는 기술이다. 본 기술은 4GB급 DRAM 및 고속 logic chipset용 Cu 다층배선 구조에서 유전상수( $k$ )가 2.0 이하이고, PTFE (polytetrafluoroethylene) 특성을 갖는 층간절연 박막을 새로운 개념의 nano-pore 구조를 갖는 유·무기 화합물의 복합체 하이브리드화 박막을

대면적·고밀도 플라즈마 화학기상 증착방법으로 형성하는 기술에 관한 것으로서 형성된 nano-pore형 유·무기 하이브리드 구조의 저유전 박막 특성분석을 위한 제반 전기적, 구조적 분석기술이 보완기술로서 제안되고 있다<sup>1,2)</sup>. 이 nano-pore는 유전율이 1.0인 공기를 갖고 있기 때문에 1.5 이하의 유전율을 가질 수 있으며, 또한 nano-pore 구조를 갖는 유·무기 하이브리드형 물질은 현재 적용되고 있는 SiO<sub>2</sub> 또는 SiLK와 같은 특성을 갖고 있다<sup>3)</sup>. 이와 같은 최적화된 고밀도·고속침을 제작하기 위해서 저유전상수를 갖는 초박막 층간절연물질(interlayer dielectric: ILD) 형성 공정은 일반화된 고밀도 플라즈마 화학기상증착(high density plasma chemical vapor deposition : HDPCVD) 기술에 의하여 이루어져야 하므로 BTMSM + O<sub>2</sub>에 의한 nano-pore형 Si-O-C(-H) 박

\* 제주대학교 물리학과

Department of Physics, Cheju National University

\*\* 제주대학교 전기전자공학부, 첨단기술연구소

Faculty of Electrical & Electronic Engineering, Research Institute of Advanced Technology, Cheju National University

막 연구는 GB급 DRAM용 및 고속 logic chipset용 구리배선에 적용될 수 있는 유전율( $k$ )이 2.5 이하인 저유전 물질을 설계·합성하고, 소자제작 단위공정에서의 현장 적용성을 확립한다.

메모리 반도체 소자의 단위공정 기술중 metal interconnection과 interlayer dielectric이 중요한 핵심 기술이다. 현재 사용되어 지고 있는 SiLK, SiO<sub>2</sub> 박막은 평탄화 특성은 우수하지만 단차 피복성에 열악한 문제점과 불순물 잔류와 높은 유전상수로 인하여 0.18  $\mu$ m급 이상 소자에서 배선간에 기생 정전용량이 생겨 배선물질의 저항과 층간 절연막의 정전용량으로 표현되는  $RC = \rho \cdot m \epsilon_{ox} (L^2/d_{ox})$  증가하여 신호의 상호 간섭과 잡음 등으로 소자의 고속화에 장애 요인이 된다. 또한 배선평의 미세화와 더불어 배선 간격을 완전하게 매설하는 것이 어렵게 된다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 현재 배선 금속으로 사용되고 있는 Al 보다 전도도가 높은 Cu를 배선으로 사용하는 공정이 개발되고 있으며 이때 사용될 수 있는 저 유전 상수를 갖는 층간절연막은 기본적으로 형성온도의 저온화, 평탄화, 저유전율화가 되어야 하고, 출발물질을 Si로부터 되어야 한다<sup>4,5)</sup>. 따라서 최근에는 많은 연구자들이 ULSI (0.13 $\mu$ m)세대에 적용될 저유전 물질로는 Nanoporous silica( $k=1.3\sim 2.5$ )나 PTFE(poly tetrafluoroethylene) ( $k=1.9$ )가 기계적, 열적 안정성 및 접착력의 문제점에도 불구하고 가장 유력한 물질로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. 또한 유전상수 값이  $\sim 2.8$ 인 organic-polymer를 채용하고 0.13 $\mu$ m에서부터 본격적으로 다공질막을 채택한다는 계획하고 있으며, 특히 SiO<sub>2</sub> 박막의 특성을 그대로 갖고 있으면서 저 유전상수 값(1.5~2.0)을 갖는 Si-O-C(-H)와 MSSQ 등의 박막은 ring link 결합에 의하여 nano-pore 구조를 갖는 유·무기 화합물의 저 유전상수를 갖는 물질로 장차 차세대 반도체 소자의 층간 절연물질로 적용하려는 연구가 이루어지고 있다<sup>6)</sup>. 이와 같이 반도체 소자에서의 층간 절연박막은 nano-pore 구조를 갖지 않으면 1.5 이하의 유전상수를 가질 수 없는 것으로 평가되고 있고, 저 유전상수를 갖는 재료와 관련된 이 기술은 앞으로 반도체 산업의 핵심기술로 자리잡을 것으로 예측된다.

본 연구에서는 nano-pore 구조를 갖는 저유전 층간

절연막의 형성에서 nano-pore의 유무기 하이브리드 구조의 저유전 박막을 ICPCVD 방법에 의해 형성하였다.

## 2. 실험방법

0.13 $\mu$ m급 소자에 적용될 층간 절연막( $k=1.5\sim 2.0$ )에 대한 재료 및 공정과 시스템을 개발하기 위하여 BTMSM/O<sub>2</sub>의 혼합된 precursor를 ICPCVD 방법으로 Si-O-C(-H) composite 박막을 형성하였다. ICP CVD 장치는 반응로, 안테나, 플라즈마 방전튜브, rf 전원으로 구성된 반응부와 로타리 펌프와 확산 펌프로 구성된 진공배기부 그리고 반응가스를 주입시켜주는 가스 주입부로 나누어져 있다. 여기서 유량은 MFC(mass flow controller)로 제어되도록 하였다. 방전튜브로는 직경 110 mm, 길이 150 mm의 석영튜브를 사용하였으며, 반응챔버는 직경 110 mm, 길이 220 mm이다. rf 발전기의 주파수는 13.56 MHz 범위의 주파수에서 최대 1 kW의 출력을 연속적으로 낼 수 있는 장치를 사용하였다. 진공배기 장치에서는 로타리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 초기진공도를 10<sup>-6</sup> Torr가 되도록 하였다. BTMSM은 액체 상태에서 이를 40°C에서 Ar 가스를 캐리어 가스로 bubbling 하여 반응 챔버 안으로 주입하였다.

사용된 안테나는 단면의 크기가 1/4인치인 구리 튜브로 3 turn으로 하였다. 초기 플라즈마 특성조사는 방전가스를 Ar으로 하였으며, 가스는 안테나의 위치로부터 약 10 cm 떨어진 부분에서 분사되도록 하였다. rf 출력은 300 W로 하여 반사파가 10%이내에 들도록 임피던스를 맞추어 가면서 실험을 하였다. 매칭 네트워크의 위치는 차폐 장치 옆에 위치하도록 하였다. 플라즈마의 밀도와 전자온도 그리고 플라즈마 전위의 반경방향의 분포를 측정하기 위하여 전기 탐침과 전자 방출 탐침을 안테나의 위치에서 약 5 cm 떨어진 부분에서 플라즈마내로 삽입하였다. 발생된 radical들의 방출강도는 OES(optical emission spectroscopy)의 optical fiber를 석영관 상단에 설치하였다.

O<sub>2</sub>:BTMSM(Ar)의 유량비를 3 sccm : 17 sccm, 7 sccm : 13 sccm, 10 sccm : 10 sccm, 15 sccm : 5

sccm으로 변화시키고, 총 유량을 20 sccm이 되도록 하였고, 작업진공도는 300 mTorr 였다. 기판은 가열하지 않고, p-type Si(100) 위에 Si-O-C-H 박막을 형성하였다. 열적안정성을 조사하기 위하여 500 °C에서 30 분간 열처리하여 비교 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 O<sub>2</sub>/BTMSM 비가 3/17 인 박막시료의 열처리 전후의 FTIR 피크이다. 피크의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있으며 이것으로 박막의 열적 안정성이 매우 높다는 것을 알 수 있다. 그리고 1000~1250 cm<sup>-1</sup>영역에서 약간의 차이가 보이고 있어 이 영역에 대해 gaussian 피크 분리를 하여 Fig. 2에 보이는 것과 같은 값을 얻었다.

Fig. 2는 O<sub>2</sub>/BTMSM 비가 3/17 인 박막시료의 열처리 전후의 FTIR 피크를 1000~1250 cm<sup>-1</sup> 사이에서 Gaussian 피크 분리한 스펙트럼이다. 열처리 조건은 진공 중에서 500°C로 30분간 처리했다. 1040 cm<sup>-1</sup>부근에서 Si-O-Si 비대칭 stretching 모드의 피크가 보이고 있으며 1065 cm<sup>-1</sup>부근과 1105 cm<sup>-1</sup>부근에서 Si-O-C 비대칭 stretching 모드의 ring link된 피크와 open link된 피크들이 각각 보이고 있다. 그리고 1150 cm<sup>-1</sup>부근에서 Si-C cage link된 피크들도 보이고 있으며 1240 cm<sup>-1</sup>부근에서 Si-CH<sub>3</sub>의 피크가 관찰되고 있다. 열처리 전후를 비교해보면 Si-CH<sub>3</sub>와 Si-C 피크의 변화는 크게 보이지 않고 있으며 Si-O-C open link의 피크도 큰 변화를 보이지 않고 있으나 Si-O-C ring link된 피크가 크게 증가하고 있고, Si-O-Si 피크가 감소하고 있음을 볼 수 있다. 피크 분리된 각각의 적분강도의 비 I<sub>ss</sub> : I<sub>rs</sub> : I<sub>os</sub> 는 열처리전 1 : 1.90 : 2.72 그리고 열처리후 1 : 6.13 : 6.33으로 계산되었다. 여기서 I<sub>ss</sub>는 Si-O-Si피크의 적분강도이며, I<sub>rs</sub> 는 Si-O-C ring link 피크의 적분강도 그리고 I<sub>os</sub> 는 Si-O-C open link 피크의 적분강도이다. 적분강도의 비는 비교하는 두 피크에 해당하는 결합 혹은 물질의 농도의 비와 관계되므로 Si-O-C 구조의 ring link와 open link의 적분강도비(I<sub>rs</sub>/I<sub>os</sub>)를 보면 열처리하기전 약 0.7에서 열처리후 약 1.0으로 증가함을

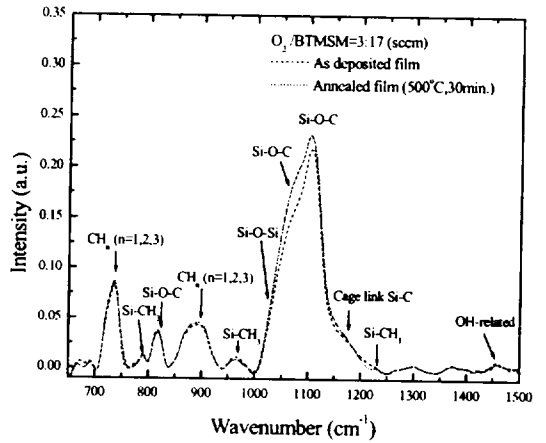


Fig. 1. FTIR spectra of as-deposited thin films with O<sub>2</sub>/BTMSM = 3/17 and annealed one.

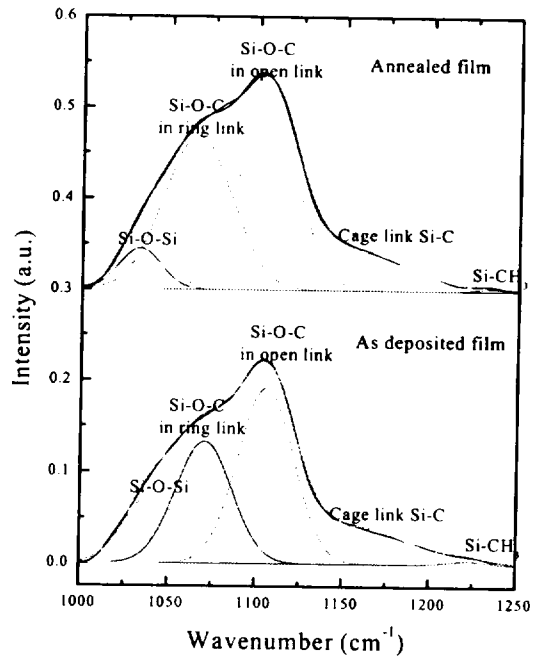


Fig. 2. Gaussian peak separation spectra of the films.

보이고 있다. 이것은 Si-O-Si구조에 CH<sub>3</sub>성분이 결합되면서 Si-O-C ring link 구조가 증가하는 것으로 추정할 수 있으며 이로 인해 nano-sized pore가 쉽게 형성될 수 있고, 유전상수를 크게 낮출 수 있다<sup>6)</sup>.

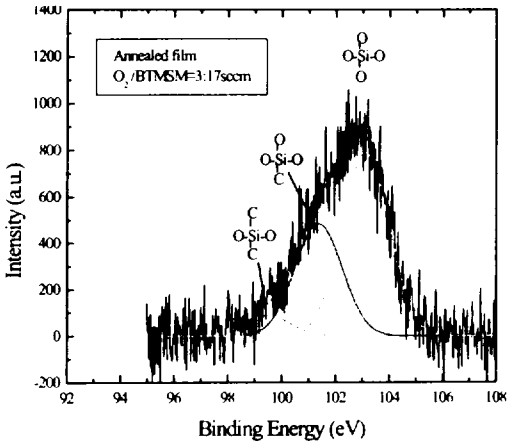


Fig. 3. Narrow scanned XPS spectrum of Si 2p with  $O_2/BTMSM=3/17$  after annealing.

C 1s, Si 2p and O 1s 피이크의 XPS narrow scan 스펙트럼을 Gaussian 피이크 분리 방법으로 분석하면 박막 내부에 O-Si-O, Si-C, C-H 그리고 C-O bond 등을 얻을 수 있다. O 1s 전자궤도 스펙트럼에서는 O-Si bond (532.6 eV)와 O-C bond (530.6 eV)에서 피이크가 일정하게 나타났다. 열처리 후에 C-O bond는 열처리 전보다 25.6 %에서 29.9 % 피이크의 intensity가 증가하였으며, 이는 열처리 과정 중에 더 많은 Si-O-C bond가 생성되었음을 알 수 있다. 또한 열처리 전의 Si 2p 전자궤도 스펙트럼에서는  $SiO_4$  bond가 103.0 eV에서 나타났고, C-Si-O<sub>3</sub> bond가 101.0 eV에서 나타났다. 그림 3에서와 같이 열처리 후에는  $SiO_4$  bond (103.1 eV), C-Si-O<sub>3</sub> bond (101.0 eV), C<sub>2</sub>-Si-O<sub>2</sub> bond (99.4 eV)로 세 개의 피이크가 나타났다. 열처리전의 C1s 전자궤도 스펙트럼에서는 하나의 피이크가 나타났고, FWHM은 3.2 eV였다. 열처리 후에는 C-O/H bond (284.2 eV)와 Si-C bond(282.2 eV)로 두 개의 피이크가 나타났다. FWHM은 각각 1.6 eV와 1.9 eV 였다. 이로서 박막내부에는 C 원자가 Si-O link와 결합하여 Si-O-C link를 형성하게된다. 결과적으로 열처리 후에는 나노 기공이 형성되며, 이로 인하여 유전율이 떨어질 것을 기대할 수 있다.

Fig. 4에서는  $O_2/BTMSM$ 의 유량비가 10 scem : 10 scem으로 하여 형성한 시료의 C 1s, Si 2p, O 1s

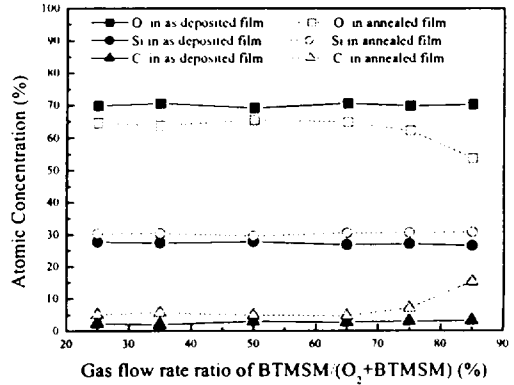


Fig. 4. Atomic density of the elements with various gas flow rate ratio.

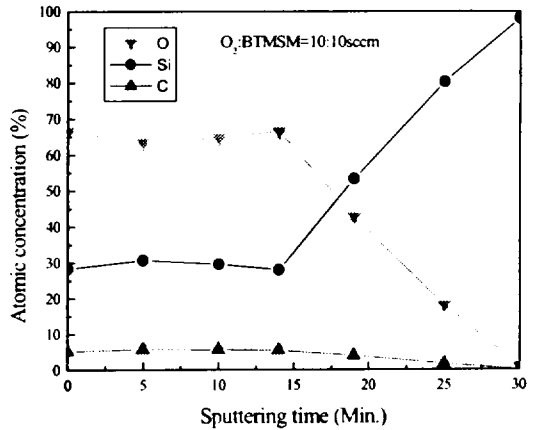


Fig. 5. Depth profile of the films with  $O_2:BTMSM=10:10$  after annealing.

전자궤도 스펙트럼에 대한 열처리 전후 박막내의 원자 함량을 분석하였다. 열처리 전에 O이 약 70%, Si은 27%, 그리고 C은 약 3%였으나, 열처리 후에는 O가 전체적으로 빠져나갔음을 확인할 수 있다. 그에 반해 C와 Si의 함량은 증가하는데, 이는 XPS 결과와 일치하며, 열처리 후에 OH기가 빠져나감에 따른 결과임을 알 수 있다.

Fig. 5에서  $O_2/BTMSM$ 의 유량비가 10 scem : 10 scem으로 하여 형성된 박막을 열처리하여, 깊이에 따른 조성비를 측정하였다. 박막 표면에서Si의 bulk 표면 전까지 O약 67%, Si 약 28%, 그리고 C이 약 5%로 균일하게 함유되어있음을 확인하였다. 이로써 박막성분

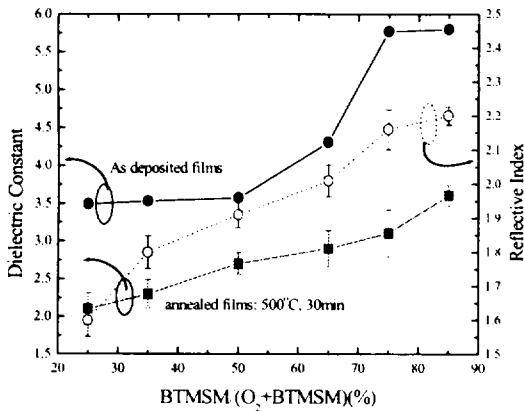


Fig. 6. Dielectric constant and refractive index of the films with and without annealing.

의 균일도 및 위의 결과와 같이 열처리함에 따라 박막 내에서 전체적으로 OH기가 빠져나감을 알 수 있다.

C-V 특성곡선을 통하여 계산되어진 유전상수와 O<sub>2</sub>/BTMSM 유량비와의 상관관계를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 열처리후 유전상수는 2.1에서 3.6까지의 변화를 보였으며 BTMSM/(O<sub>2</sub>+BTMSM) 유량비가 작아질수록 증착시 반응에 참여하는 O<sub>2</sub>의 상대적인 양이 증가하여 Si-O-C ring link 결합이 상대적으로 많아지므로 유전상수 값이 작아지는 경향을 보였다. 그리고 열처리전보다 열처리후가 유전상수의 값이 낮게 나오고 있다. 이는 FTIR 분석결과와 잘 일치하고 있으며 Si-O-C내의 CH<sub>3</sub> 결합이 열처리후 H<sub>2</sub>O로 제거되므로 인해 나노기공이 생성되고 이로 인해 유전상수를 감소시키는 역할을 함을 보여준다. 이것은 박막내부의 나노기공에 의해 유전상수가 낮아진다는 것으로 알려졌다. FTIR 데이터에서 보여준 것과 같이 500°C 열처리후의 박막내 성분들이 변화가 심하지 않은 것으로 좋은 열적안정성을 보인다고 볼 수 있다. 이것은 Si-O-C 계열의 박막들에서 보여주고 있는 열적 안정성과도 무관하지 않다.

#### 4. 결론

0.13 $\mu$ m급 소자에 적용될 층간 절연막(k=1.5~2.0)에 대한 재료 및 공정과 시스템을 개발하기 위하여

BTMSM/O<sub>2</sub>의 혼합된 precursor를 ICPCVD 방법으로 nano-pore의 Si-O-C(-H) composite 박막을 형성하였다. 열처리에 관계없이 O<sub>2</sub>/BTMSM의 유량비에 따라 C-H, Si-O, CH<sub>2</sub>-O, Si-CH<sub>3</sub>, Si-O-Si 등의 피이크가 일정하게 나타났다. 열처리 후의 Si-CH<sub>3</sub> bond의 absorbance 수치의 증가는 박막을 형성하고 있는 성분들이 좀더 less cross linked 한 구조를 가짐에 따른 결과임을 확인하였다. C 1s, Si 2p and O 1s 피이크의 XPS narrow scan 스펙트럼을 Gaussian 피이크 분리 방법으로 분석하면 박막 내부에 O-Si-O, Si-C, C-H 그리고 C-O bond 등을 얻을 수 있다. 박막내부의 C 원자가 열처리 과정 중에 Si-O link와 결합하여 Si-O-C link를 형성하게된다. 결과적으로 열처리 후에는 나노 기공이 형성되며, 이로 인하여 유전율이 떨어질 것을 기대할 수 있다. as-deposit된 박막은 유·무기화합물로서 기판 표면에 Si-OH-CH<sub>3</sub>의 bond가 연결고리를 이루어져 있으며, 기판의 온도와 post-annealing에 의하여 OH와 CH<sub>3</sub> bond는 H<sub>2</sub>O로 결합되어 빠져나간다. H<sub>2</sub>O로 결합되어 빠져나간 자리는 void가 형성되어 Si-O-C(-H)로 ring 결합으로 nano-pore 구조를 갖는 박막이 형성된다. 열처리후 유전상수는 2.1에서 3.6까지의 변화를 보였으며 BTMSM/(O<sub>2</sub>+BTMSM) 유량비가 작아질수록 증착시 반응에 참여하는 O<sub>2</sub>의 상대적인 양이 증가하여 Si-O-C ring link 결합이 상대적으로 많아지므로 유전상수 값이 작아지는 경향을 보였다.

#### 참고문헌

- [1] R. D. Miller, J. L. Hedrick, D. Y. Yoon, R. F. Cook, and J. P. Hummel, 1997, *Semiconductor International*, 44.
- [2] Nigel P. Hacker, 1997, *Semiconductor International*, 33.
- [3] L. Peter, 2001, *Semiconductor International*, 24.
- [4] A. Gill and V. Patel, 1999, *J. Appl. Phys.*, 85, p.6.
- [5] A. Nara and H. Itoh, 1997, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, p. 1177.
- [6] Y. H. Kim, K. Lee, and H. J. Kim, 2000, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 18(4), p. 1216.