

## VTMS 전구체를 이용한 직접 플라즈마 CVD 저유전체 박막의 제조 및 평가

곽 상기, 이 시우  
포항공과대학교 화학공학과

### Low-k SiCOH films by direct plasma CVD with VTMS(vinyltrimethylsilane)

Sang Ki Kwak, Shi Woo Rhee  
Laboratory for Advanced Molecular Processing(LAMP)  
Department of Chemical Engineering, POSTECH

#### 서론

반도체 소자의 제작에 있어서 최소선폭의 감소를 통한 집적도의 증가는 생산성 향상 및 원가 경쟁력 측면에서 매우 중요한 요소이다. 그러나 최소선폭의 감소에 따른 배선간의 간섭에 의한 신호지연의 증가는 이러한 목표를 이루는데 있어서 최대의 적이라 할 수 있다. 특히 소자의 최소선폭이 0.18 $\mu$ m 이하가 되면서부터 신호지연은 매우 심각한 수준으로 증가하게 되는데 이의 개선은 매우 중요한 연구 분야가 되고 있다. 이러한 신호지연의 발생은 저항과 캐패시터 두가지 요소에 의하여 영향을 받게되므로 둘다 줄이는 것이 중요하다. 저저항의 구리배선은 저항을 감소시키는 효과가 있으며, 캐패시터의 감소를 위하여는 저유전체 물질 (low dielectric constant material) 의 도입이 요구된다. 현재는 이 두가지를 함께 적용한 Cu/low-k integration에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 저유전체 물질에 대한 연구는 크게 두가지로 이루어지고 있는데 폴리머를 spin coating하는 방법과 기존의 CVD를 이용하여 SiO<sub>2</sub> 박막의 구조를 일부 변형시키는 방법이다. 본 연구에서는 CVD를 이용하여 SiO<sub>2</sub> 박막내에 carbon을 함유하도록 하였으며, 이는 기존에 많이 연구되는 분야의 하나이다. 일반적으로 SiO<sub>2</sub>내에 carbon이 함유된 박막을 SiCOH, SiOC, SiOC:H 등으로 표기를 하며, 박막내에 함유된 carbon이 Si와 결합하여 SiO<sub>2</sub> 네트워크 구조를 보다 덜 치밀한 형태의 cage-like 구조로 바꿔줌으로써 유전상수가 감소하게 된다고 알려져있다. 이러한 SiCOH 박막의 전구체로 사용되는 것들은 trimethylsilane (3MS, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-H), tetramethylsilane (4MS, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Si) 등이 있으며 본 연구에서는 vinyltrimethylsilane (VTMS, CH<sub>2</sub>=CH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)을 사용하였다. VTMS 전구체는 3MS, 4MS와 마찬가지로 Si에 직접 연결된 3개의 methyl 그룹이 있으며, 특이하게는 vinyl 그룹을 가지고 있는데 이러한 vinyl 그룹은 SiO<sub>2</sub> 네트워크 내에 carbon 함유를 늘이는 동시에 열적으로 불안정한 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 형태의 화합물을 형성함으로써 후속 열처리 공정을 통한 nanopore의 형성에 유리할 것으로 기대된다. 증착은 DPECVD(direct plasma enhanced chemical vapor deposition) 장비를 이용하였으며, 증착된 박막은 as-deposited 상태와 450 $^{\circ}$ C 30분간 annealing을 실시한 상태의 두가지로 분석을 실시하였다.

#### 실험

일반적인 DPECVD 반응기에 산소 라디칼과 VTMS 전구체는 동시에 upstream으로부터 공급되어 substrate로 이동하면서 플라즈마로부터 에너지를 얻어 증착이 이루어지게 된다. 이때 반응기의 압력은 1Torr, VTMS의 유량은 10sccm으로 고정시키고 O<sub>2</sub>의 유량을 변화시켜서 O<sub>2</sub>/VTMS 유량비를 0.5~10의 범위로 실험하였다. 또한 플라즈마 파워는 40~140W, 온도는 30~350 $^{\circ}$ C까지 각각 변화시켜서 그 결과를 비교하였다. 전체 유량은 He를 사용하여 280sccm으로 고정하였다. 증착은 Si 과 Pt 두가지 substrate에 실시하여 박

막의 성분 및 두께, 조성을 분석하였다. refractive index와 박막의 두께는 ellipsometer (J. A. Woollam Company, WVASE32) 로 측정하였으며, 이후 FE-SEM (Hitachi, S-4200)으로 재확인하였다. 화학적인 결합 및 조성은 FT-IR (MIDAC, USA) 과 XPS (Perkin Elmer PHI 5400) 으로 각각 확인하였다. 유전상수의 측정은 Al/SiCOH/Pt의 MIM 구조를 제작하여 C-V (capacitance-voltage) 측정을 통해서 계산하였다. 이후 박막의 나노구조를 확인하기 위하여 SEM과 TEM (Philips CM20T) 분석을 실시하였다.

## 결과 및 고찰

그림 1에서 증착조건에 따른 증착속도를 나타내었다. (a)는 플라즈마 파워에 따른 증착 속도로서 플라즈마 파워가 증가하면 산소 라디칼의 활성화가 증가하여 증착속도는 빨라지게 된다. 또한 (b)에서 보는 바와 같이 산소 유량이 증가하면 산소 라디칼이 동시에 증가하므로 증착속도는 역시 빨라지게 된다. 온도에 대한 효과는 그림 2에서 보듯이 온도가 증가하게 되면 증착속도는 급격히 감소하게 되는데 이는 반응 전구체 물질이 박막의 표면에서 흡착보다는 탈착이 우세하게 일어나기 때문이다. 그림 3에서는 Si 위에 증착된 SiCOH 박막의 결합상태를 FT-IR로 분석한 결과를 나타내었다. (1)은 as-deposited 박막이며, (2)는 450°C 30분간 열처리를 실시한 박막이다. Si-CH<sub>3</sub> 결합의 흡수 피크가 800, 850, 1270cm<sup>-1</sup>에서 나타나며, Si-O 결합의 흡수 피크는 1050cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 또한 Si-OH 결합의 흡수 피크는 916cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나는데 그림에서 나타난 바와 같이 열처리 시에는 Si-OH 결합이 없어지는 것을 알 수 있다. 이러한 -OH 결합은 박막에 나쁜 영향을 미칠 뿐만 아니라 유전상수를 높이는 역할을 하므로 제거하는 것이 필수적이다. 450°C 30분간의 열처리는 이러한 -OH 결합의 제거를 위한 것뿐만 아니라 Si-O-C 네트워크의 재배열을 통하여 cage-like 구조를 형성하게 된다. cage like 구조는 박막의 치밀도를 떨어뜨리고 pore를 함유함으로써 유전상수를 낮추는 역할을 하게 된다. 이러한 것은 향후 refractive index를 통하여 검증하였다. 그림 4에서는 as-deposited 박막의 FT-IR 상에서 나타난 Si-CH<sub>3</sub> 피크와 Si-O 피크의 면적을 상대적으로 비교하여 이를 유전상수와의 연관성을 확인하였다. 피크비는 4%~8% 사이의 변화를 가지고 이에 반비례하여 k 값은 5.5~2.7의 값을 가진다. Si-CH<sub>3</sub> 피크의 면적이 넓을수록 k 값은 떨어지게 되는데 이는 박막내에 함유된 carbon의 양이 많을수록 polarity를 떨어뜨리고 cage like 구조를 형성하는데 유리하기 때문이다. Si-CH<sub>3</sub>/Si-O 피크비는 O<sub>2</sub>/VTMS 유량비가 낮을수록, 플라즈마 파워가 낮을수록 그리고 온도가 낮을수록 증가하게 되는데 이러한 이유로 인하여 k 값은 O<sub>2</sub>/VTMS 유량이 낮고 플라즈마 파워가 낮을수록 낮아지게 된다. 그러나 온도에 있어서는 약 100°C가 k 값이 가장 낮은 온도가 되는데 이는 온도가 높아질수록 Si-CH<sub>3</sub>/Si-O 비율은 줄어드나 반대로 수분의 함유 또한 적기 때문으로 추정할 수 있다. 그러나 정확한 원인은 아직 밝혀지지 않은 상태로 추가적인 검증이 요구되는 부분이다. 위의 결과를 요약하면 O<sub>2</sub>/VTMS 유량을 가능한 줄이고, 낮은 플라즈마 파워의 조건에서 실험을 할 경우 낮은 k 값을 얻을 수 있다. 그러나 이러한 조건에서도 최소의 k 값은 전구체의 특성에 의존하는 것으로 DPECVD 장비를 이용하여 VTMS 전구체로 실험한 결과 열처리를 한 박막에서 최소 2.2의 k 값을 얻을 수 있었다. 그림 5는 박막의 성분비를 알아보기 위하여 XPS 분석한 결과를 정리한 그래프이다. 그래프에서 나타난 바와 같이 carbon과 silicon의 비율과 유전상수는 반비례 관계를 나타낸다. 즉 C/Si 비율이 높을수록 유전상수는 낮아진다. 이는 앞에서 설명한 FT-IR의 결과와 일치하는 것으로 이러한 경향은 에너지원을 직접 플라즈마를 사용하느냐 원거리 플라즈마를 사용하느냐와는 큰 상관 없이 단지 전구체의 특성에 의존한다. k 값이 3.7인 박막과 4.3인 박막의 Si 2p XPS 피크를 deconvolution을 통하여 Si-O<sub>0</sub>, Si-O<sub>1</sub>, Si-O<sub>2</sub>, Si-O<sub>3</sub>, Si-O<sub>4</sub>, 5개의 상세 피

크로 분리하여 이를 비교하였다. 이때  $k$ 값이 3.7인 박막의 Si-O<sub>0</sub>, Si-O<sub>1</sub> 피크가 상대적으로 높게 나타났는데 일반적으로 Si 2p 피크 상에서 Si-O 간의 결합수가 적은 피크의 비가 높을수록  $k$  값은 낮은 것으로 알려져 있다. 그림 6은 refractive index를 통하여 porosity를 구하여 이를  $k$  값과 연계성을 확인하였다. porosity는 Lorentz-Lorentz equation을 통하여 계산하였다.

$$\frac{(n_0^2-1)(1-P)}{(n_0^2+2)} = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}, \text{ 여기서 } n_0 \text{는 effective refractive index, } P \text{는 porosity이다.}$$

pore의 유전상수는 1이므로 박막의 porosity가 증가하면 유전상수 값은 낮아지게 된다. 여기서 그림 6에서 보는 바와 같이 직접 플라즈마를 이용한 것이 낮은 porosity에도 불구하고 작은 유전상수 값을 나타낸다. 이는 박막의 기계적인 강도 면에서 매우 유리한 조건이다. 그림 10에서는 박막 표면을 SEM으로 관찰하였다. 그림에서 (a)는 as-deposited 박막으로 O<sub>2</sub>/VTMS 유량비가 10이다. (b)는 (a) 박막을 450°C 30분간 열처리한 박막이며, (c)는 유량비가 2이며, (d)는 (c)를 열처리한 박막이다. 그림에서 보는 것과 같이 열처리 전에는 어떤 특정한 박막의 구조를 보이지 않고 있으나 열처리를 하면 박막내에 함유되어 있는 불안정한 phase나 수분이 제거되면서 pore가 형성된다. 이러한 pore의 형성은 O<sub>2</sub>/VTMS 유량비가 적을수록 매우 유리하게 일어나는 것을 알 수 있다. 그림 11은 박막의 내부를 TEM을 통하여 확인한 결과이다. (a), (b), (c)는 각각 TEOS SiO<sub>2</sub>, SiCOH (as-deposited), SiCOH(Annealed) 박막이다. 우선 (a), (b)의 비교에서 SiO<sub>2</sub>에 비하여 SiCOH 박막이 보다 porous하다는 것을 알 수 있다. 또한 열처리를 실시한 경우는 열적으로 불안정한 phase들이 모두 제거되어 보다 간단하면서도 미세한 나노 구조를 이루고 있음을 알 수 있다.

## 참고문헌

- [1] G. Maier, Materials Today, 4, 22 (2001).
- [2] M. Morgen, E. T. Ryan, J. H. Zhao, C. Hu, T. Cho, P. S. Ho, Annu. Rev. Mater. Sci., 30, 645 (2000).
- [3] M.J. Loboda, J.A. Seifferly, R.F. Schneider, C.M. Grove, J. Electrochem. Soc., 145, 2861 (1998).
- [4] M.J. Loboda, Microelectronic Engineering, 50, 15 (2000).
- [5] A. Grill, V. Patel, J. Appl. Phys., 85, 3314 (1999).
- [6] L. M. Han, J. S. Pan, S. M. Chen, N. Balasubramanian, J. Shi, L. S. Wong, P. D. Foo, J. Electrochem. Soc., 148, F148 (2001).
- [7] T. Shirafuji, Y. Miyajaki, Y. Nakagami, Y. Hayashi, S. Nishino, Jpn. J. Appl. Phys., 38, 4520 (1999).
- [8] Y. H. Kim, S. K. Lee, H. J. Kim, J. Vac. Sci. Technol., A, 18, 1216 (2000).

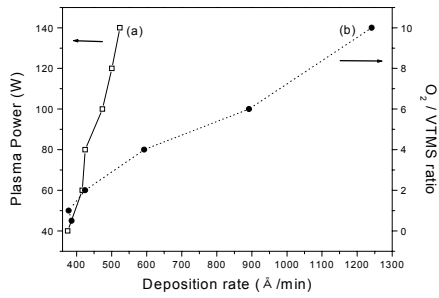


그림 1. parameter에 따른 증착속도의 변화

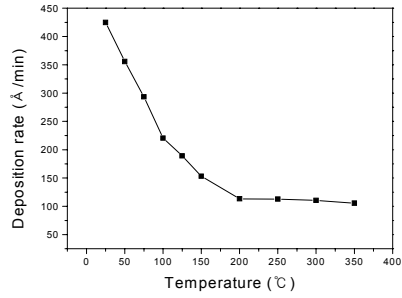


그림 2. 온도에 따른 증착속도의 변화

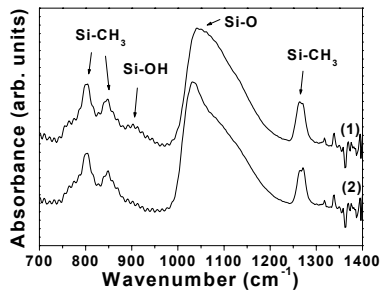


그림 3. FT-IR Spectra of 2850~4000cm<sup>-1</sup>

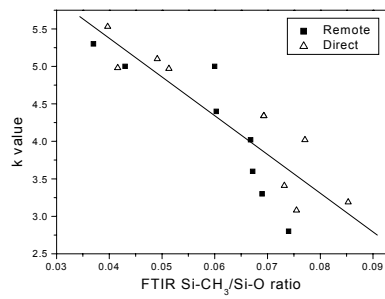


그림 4. SiCH<sub>3</sub>/SiO 비율에 따른 k 값의 변화

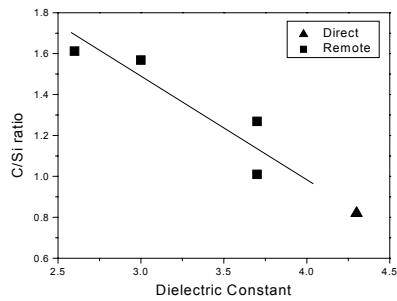


그림 5. XPS C/Si 비율에 따른 k 값의 변화

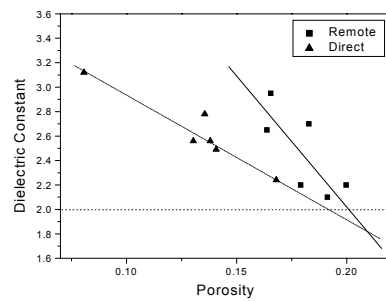


그림 6. porosity에 따른 k 값의 변화

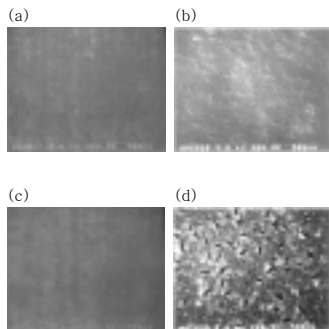


그림 7. SEM Image of the low k film

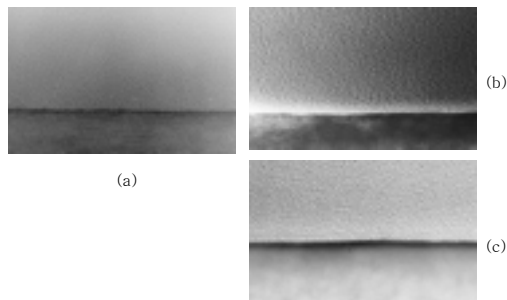


그림 8. TEM Image of the low k film