

PECVD TEOS SiO₂막의 특성에 관한 연구

이수천 · 이종무

인하대학교 금속공학과

(1993년 10월 15일 접수)

Studies on the Properties of the Plasma TEOS SiO₂ Film

Soo Chun Lee and Chong Mu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

(Received October 15, 1993)

요 약

PECVD TEOS SiO₂막의 증착속도, 에칭속도, 굴절율, 응력 및 스텝커버리지 등의 특성에 미치는 막형성공정 매개변수의 효과를 SEM, FTIR 및 SIMS 등의 분석 테크닉에 의하여 조사하였다. TEOS유량을 증가시키거나 O₂ 유량을 감소시킴에 따라 산화막의 증착속도와 압축응력은 증가하였으나 덜 치밀한 막이 얻어졌다. 기판온도를 증가시켰을 때 Si 기판에 대한 TEOS와 O₂ 분자들의 흡착계수가 감소하고 그 결과 막증착속도가 감소하였다. 또한 기판온도를 증가시킴에 따라 SiOH와 수분의 함량이 감소함으로써 막질이 더 치밀해지고, 그 결과 에칭속도는 저하되었으며 굴절율이 증가하였다. Rf-power를 증가시킴에 따라 이온충돌에너지가 높아져 막증착속도가 증가하고 막질이 더욱 치밀해지는 반면, 막내의 압축응력이 증가하여 균열에는 약해지는 경향을 나타내었다. 증착압력의 변화는 막증착속도에는 별로 영향을 미치지 않으나 막질을 약하게 하고 응력을 저하시키는 효과를 나타내었으며, 그 원인이 고찰되었다. SIMS 분석결과에 의하면 본 연구에서 설정한 표준증착공정조건하에서 일어난 플라즈마 TEOS 산화막내의 탄소 불순물 함량은 매우 낮았다.

ABSTRACT

Effects of the film deposition process parameters on the properties such as deposition rate, etch rate, refractive index, stress and step coverage of plasma enhanced chemical vapor deposited (PECVD) tetraethylorthosilicate glass (TEOS) SiO₂ film were investigated and analysed using SEM, FTIR and SIMS techniques. Increasing TEOS flow or decreasing O₂ flow increased the deposition rate and the compressive stress of the oxide film but produced a less denser film. The deposition rate decreased owing to the decrease in the sticking coefficient of the TEOS and the O₂ molecules onto the substrate Si with increasing the substrate temperature. Increasing the substrate temperature produced a denser film with a lower etch rate and the higher refractive index by lowering SiOH and moisture contents. Increasing the rf power increases the ion bombardment energy. This increase in energy, in turn, increases the deposition rate and tends to make the film denser. No appreciable changes were found in the deposition rate but the refractive index and the stress of the film decreased with increasing the deposition pressure. The carbon content in the plasma TEOS CVD oxide film prepared under our standard deposition conditions were very low according to the SIMS analysis results.

1. 서 론

그 동안 chemical vapor deposited(CVD) 산화막이 열산화막(thermal oxide)에 비해 막형성공정온도가 낮고, 막두께가 균일(conformal)한 특성 때문에 VLSI의 층간 절연막재료로 널리 사용되어 왔다. 그러나 반도체 소자의

집적도가 계속 증가하여 설계규칙(design rule)이 0.5 μm 이하로 감소됨(subhalfmicron)에 따라 전도층간에 사용 되는 (층간)절연막에 대한 요구조건도 그만큼 더 까다로워지게 되었다. Subhalfmicron 수준의 ULSI에서 사용되는 CVD막은 스텝커버리지(step coverage)가 더 우수해야 하고, 막형성공정온도도 더 낮아야 한다. 또한

파괴절연전압(breakdown voltage)이 더 높고, 전류누설 정도가 낮아야 하며, 표면이 더 매끈해야 한다. VLSI의 층간절연막을 형성하기 위하여 그동안 사용되어 온 CVD 기술에는 SiH₄를 소스기체(source gas)로 쓰는 저온저압(LTLP), 저온상압(LTAP) 및 플라즈마(plasma) CVD법 등이 있다^{1,2)}. 그러나 SiH₄을 기체로 한 CVD 기술들은 스텝카버리지, 먼지(particle)의 발생³⁾, 응력(stress), 플라즈마 방사선 손상(plasma radiation damage) 등⁴⁾의 면에서 ULSI층간 절연막 형성에는 불충분하거나 부적합한 기술이다. 최근 SiH₄ 대신 tetraethylorthosilicate(TEOS)와 같은 유기소스(organic source)를 사용하여 얻는 새로운 CVD TEOS oxide막이 ULSI의 층간절연막재료로 크게 각광받고 있다. TEOS막은 막형성공정온도가 낮음에도 불구하고 막의 스텝카버리지가 대단히 우수할 뿐만 아니라, Si 소스인 TEOS란 재료가 안전하고, 취급하기 쉬우며, 화학적으로 안정한 장점을 갖고 있다. 고속도화, 고밀도화, 고기능화를 위하여 소자의 구조가 다층배선 구조화하여 절연막의 스텝카버리지에 대한 요구가 더욱 엄격해지고, 얇은 접합(shallow junction)을 유지하기 위하여 공정온도의 상한에 대한 규제가 더 엄격해지는 상황에서 CVD TEOS 산화막의 출현은 대단히 바람직하다 하겠다. 일반적으로 TEOS 산화막은 TEOS를 O₃로 분해시키는 열CVD법⁵⁾이나 플라즈마의 도움을 받아 O₂로 분해시키는 PECVD(plasma enhancement CVD)법⁶⁾이 있다. 열CVD-TEOS 산화막은 스텝카버리지는 더 우수한 반면, 균열(crack)에 대한 저항력이 약하고, PECVD-TEOS 산화막은 스텝카버리지 면에서는 다소 떨어지나, 균열에 강하고 상당히 낮은 온도에서 형성될 수 있는 장점을 갖고 있다. 다층배선구조의 금속배선층간 절연막(intermetal dielectric film)은 특히 Al 배선층(Metal I) 위에 위치하므로 막증착공정온도가 낮은 PECVD TEOS 산화막이 그 재료로 유력하다. CVD법에 의하여 형성된 박막들은 모두 막증착공정조건에 따라 막 특성이 변하지만, PECVD법에 의하여 형성된 막의 특성은 특히 증착공정조건에 따라 민감하게 변한다.

본 연구에서는 PECVD 공정매개변수들이 플라즈마 TEOS SiO₂막의 증착속도, 굴절율, 에칭속도, 응력, 막의 스텝카버리지 등에 미치는 효과를 조사하고 FTIR, SEM, SIMS 분석을 동원하여 그 원인, 기구(mechanism) 등을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 TEOS막의 conformality 특성을 관찰하기 위

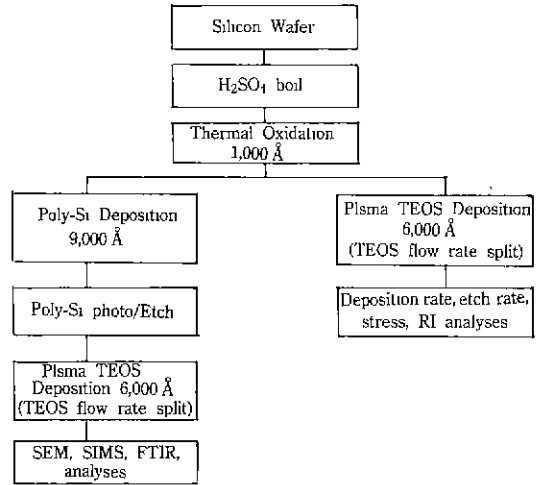


Fig. 1. Process flow of the TEOS SiO₂ specimen deposition and characterization Sequence of TEOS thin films on Si wafer.

한 시편제작 순서를 보인 것이다. 본 실험에서 사용한 웨이퍼는 저항값이 15~35 Ω/in²인 p-type의 5인치 Si 웨이퍼이다. 우선 유기물 세척을 위해 130°C 정도에서 20분 정도 황산 보일(boling)처리를 한 후, 웨이퍼상에 존재하는 자연산화막을 제거하기 위하여 100 : 1 HF로 60초간 에칭하였다. 이어서 900°C 에서 습식산화하여 기판을 보호하기 위한 산화막을 1,000 Å 두께로 성장시켰다. 막증착속도, 굴절율, 에칭속도 및 응력을 측정하기 위한 시편들은 이 단계에서 바로 TEOS 산화막을 증착하였으나, 스텝카버리지 조사를 위한 시편들은 다음과 같이 다결정 Si(poly-Si) 배선을 형성한 후에 TEOS 산화막을 증착시켰다. 황산 보일 세척 후 9,000 Å 두께의 다결정 Si막을 N₂에 희석한 5% SiH₄ 기체를 사용하여 LPCVD 장비로 증착하였다. 다시 황산 보일로 세척한 후 SHIPLEY사의 감광액(photoresist)을 5,000 rpm 속도로 약 1 μm 두께가 되도록 스핀코팅(spin coating)하였다. 그 다음 CANON사의 축소투영노광기를 사용하여 정렬한 후 현상(development) 전처리를 실시하였다. 현상 전처리에 이어 bake를 한 다음 3분 20초 동안 현상하고 감광막의 가장자리에 남은 현상액을 제거하기 위해 130°C 의 100 : 1 HF용액을 10분간 증화처리를 하고 다시 베이킹(bake)하였다. 그 후 다결정 Si막 패터닝을 위한 에칭공정을 O₂와 SF₆(SF₆/O₂=126/54) 기체를 사용하여 0.4 torr의 압력하의 플라즈마 에칭 장비(plasma etching system)내에서 200초간 실시하였다. 에칭이 끝난 후 황산으로 감광액(photoresist)을 제거하였다.

Table 1. Plasma TEOS SiO₂ Deposition Process Parameters (a) Run Split Details (b) TEOS Flow Split (c) Standard Deposition Conditions

(a)

Split Parameters	Split details				
	1	2	3	4	5
TEOS/O ₂ ratio	0.78	0.85	0.92	0.99	1.11
RF powder (watt)	340	370	400	430	460
Chamber pressure (torr)	7.6	8.3	9.0	9.7	10.4
Substrate temperature (°C)	330	360	390	420	450

(b)

Split parameters	1	2/	3	4
TEOS flow (sccm)	98	245	392	539

(c)

TEOS flow (sccm)	O ₂ flow (sccm)	RF power (watt)	Chamber pressure (torr)	Substrate temperature (°C)
448	520	400	9.0	390

이렇게 준비한 열산화막만을 성장시킨 시편들과 열산화막위에 다결정 Si 배선을 형성한 시편들 모두에 대해 APPLIED MATERIAL THCHNOLOGY사의 PECVD 장비를 사용하여 Table 1에 표시한 바와 같이 조성이 다른 여러 TEOS 산화막을 증착하였다. 특성실험시에는 산화막 도포조건은 표준조건(Table 1(c))으로 고정시키고 각각의 실험조건만 Table 1(a)와 같은 조건으로 변화시켜 진행하였다. 이들 시편 각각에 대하여 막의 증착속도, 에칭속도, 응력 및 굴절율(refractive index)을 조사하였다. TEOS 산화막의 두께는 NANOSPEC으로 측정하였으며, SEM 분석에 의하여 여러 막형성 공정조건에 대한 conformality 특성을 조사하였다. 또한 TEOS 기체의 유량을 여러가지로 변화시켜 산화막을 형성한 후 FTIR분석에 의하여 막의 결합상태를 조사하였으며, 표준 증착조건으로 산화막을 형성한 후 SIMS depth profile에 의하여 TEOS 산화막을 정성분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a), (b) 및 (c)는 각각 TEOS SiO₂막을 형성하는 플라즈마 화학기상증착(plasma enhanced chemical vapor deposition : PECVD)공정에서 TEOS의 유량변화에 따른 막특성의 변화를 보인 것이다. (a)에는 막증착속도, (b)에는 굴절율(refractive index : RI)과 에칭속도(etch rate), 그리고 (c)에는 막의 응력(stress)을 TEOS 流束(flow rate)의 함수로 나타내었다. 여기서 에칭속도는 7 :

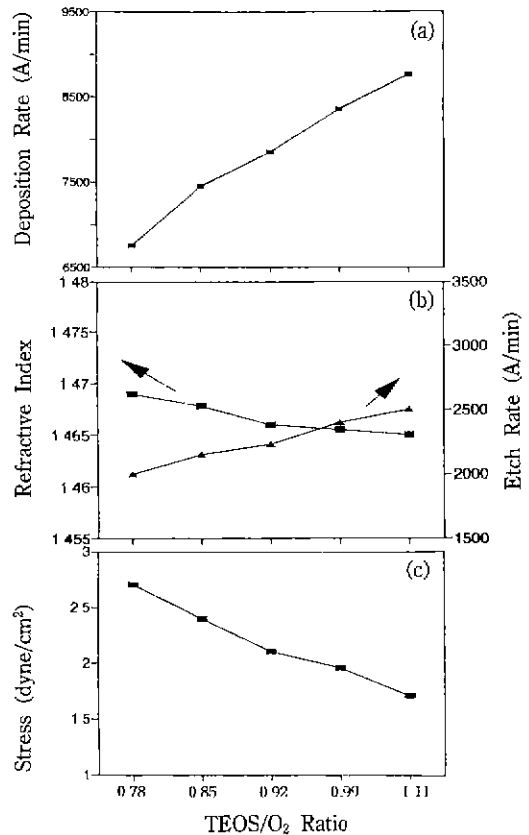


Fig. 2. (a) Deposition rate, (b) refractive index etch rate, and (c) stress of the TEOS SiO₂ thin films as a function of the TEOS/O₂ ratio.

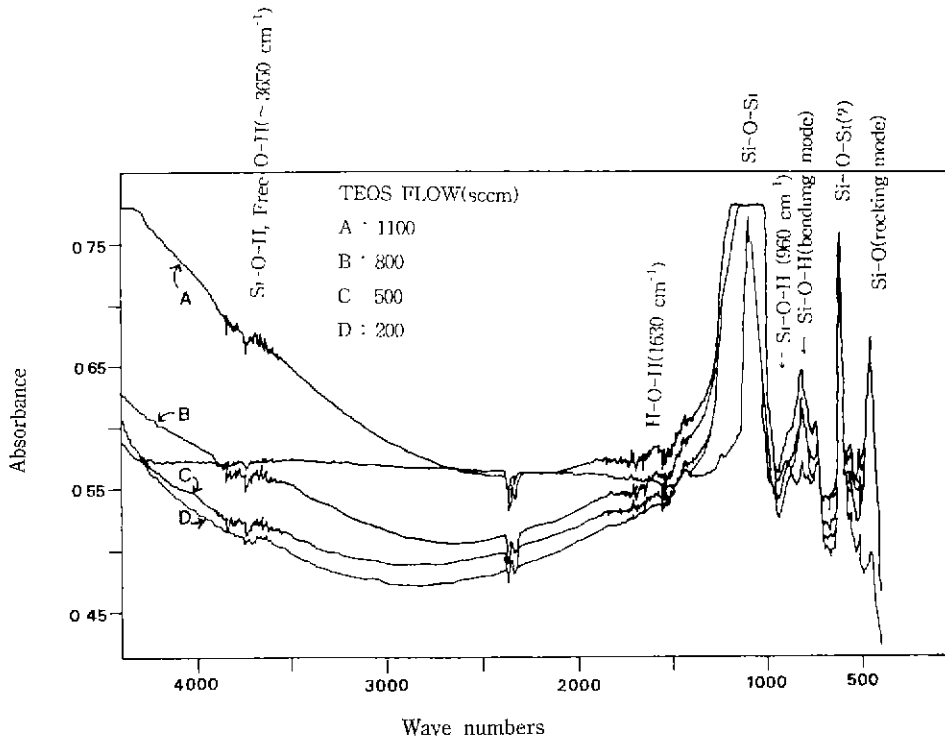
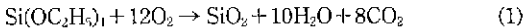


Fig. 3. FTIR analysis of the TEOS SiO₂ for various TEOS flow rates.

1 HF완충용액(Buffered HF : BHF)에서의 에칭속도로서 에칭속도가 느릴수록, 그리고 굴절율이 높을수록 막질이 더 치밀함을 의미한다. Fig. 2의 실험데이터들은 TEOS 유량을 제외한 나머지 공정매개변수들을 Table 1(c)의 표준공정조건으로 하여 얻어졌으며, 특히 O₂의 유속은 520 sccm으로 일정하게 유지하였음에 유의하기 바란다. 기대한 바와 같이 TEOS의 유량이 증가함에 따라 막 증착속도는 현저히 증가하였다. TEOS는 산소에 의하여 분해되어 다음 반응식에 따라 SiO₂를 생성한다.



위의 식에서 알 수 있듯이 TEOS의 유량의 증가는 당연히 반응생성물 SiO₂의 증가를 유발하여 막증착속도를 상승시킬 것이다. TEOS 유량의 증가에 따라 굴절율이 저하하고 에칭속도가 증가함으로써 막질이 약화되는 경향을 나타낸다. D. Pramanik 등⁷⁾의 보고에 의하면, TEOS 유량의 증가에 따른 이러한 막질의 약화는 막내에 존재하는 Si-OH(silanol)와 O-H의 증가에 기인한다고 한다. Fig. 3은 FTIR 스펙트럼으로서 TEOS 유량이 증가함에 따라 파동수(wave number) 960 cm⁻¹에서의 Si-O-H, 1630 cm⁻¹에서의 H-O-H, ~3650 cm⁻¹에서의 Si-O-H와

free O-H 피크(peak)가 모두 증가함으로써 막내에 존재하는 Si-O-H와 O-H함량이 증가함을 알 수 있다. 산화막내에서의 이러한 silanol과 수분의 존재는 막질을 덜 치밀하고 약하게 하며 불안정하게 하는 원인이 된다. Fig. 4는 TEOS 유량의 변화에 따른 산화막 두께의 균일도(conformality)의 변화를 나타낸 SEM 사진이다. TEOS 유량이 825 sccm인 경우[Fig. 4(a)]에는 스텝(step) 측벽(sidewall)에서의 산화막의 두께가 스텝 윗쪽에서의 그것의 30~40%에 불과하다. 한편, TEOS 유량이 900 sccm인 경우[Fig. 4(b)]에는 스텝 측벽에서의 산화막의 두께가 스텝 윗쪽에서의 그것의 60% 정도가 되어 TEOS 유량이 증가함에 따라 스텝커버리지 또는 conformality가 향상됨을 알 수 있다. 이것은 TEOS 유량의 증가에 따라 막내의 O-H 함량이 증가하게 되는데, OH는 유리의 modifier로 작용하기 때문에 OH량의 증가에 따라 재질이 연화되고 같은 온도에서 이동도가 저하되기 때문이다. 그러나 TEOS 유속을 975 sccm으로 더욱 증가시키더라도 conformality는 더 이상 향상되지 않는 경향을 보인다. [Fig. 4(c)와 (d)]. Fig. 5(a), (b) 및 (c)는 각각 rf-power가 막증착속도, 굴절율 및 에칭속도 그리고 막의 응력에 미치는 효과를 나타낸 것이다. 주지하듯이 rf-power가

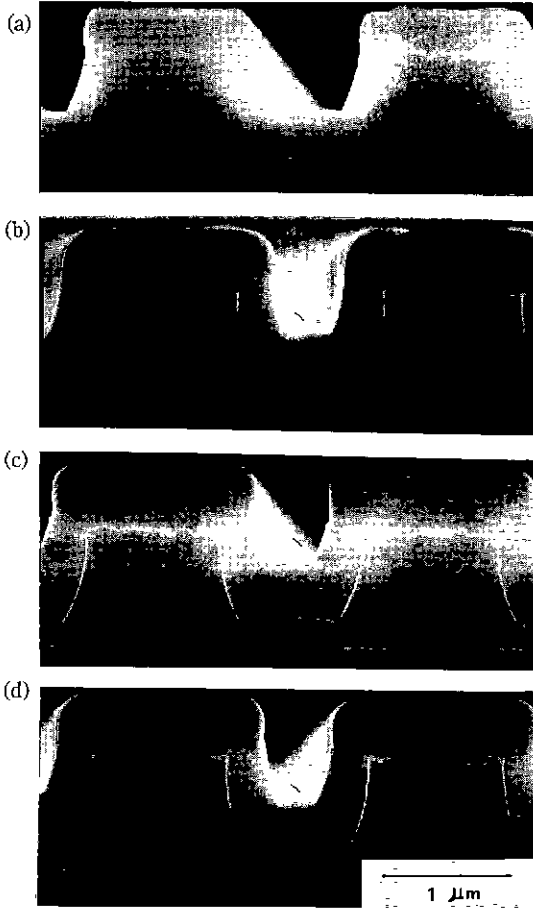


Fig. 4. Cross-sectional SEM micrographs of the TEOS SiO₂ which show the conformalities of the plasma oxide films for an aspect ratio of 0.54 (aspect ratio=metal height/metal space) for various TEOS flow rates: (a) 98 sccm (b) 245 sccm (c) 392 sccm (d) 539 sccm.

증가하면, 플라즈마 포텐셜이 증가하게 되어 이온충돌 에너지가 증가하게 된다. 이러한 에너지의 증가는 웨이퍼 표면에서의 TEOS의 분해를 더욱 촉진시키고, 그 결과 증착 속도가 증가한다. Rf-power가 증가하면, 굴절율이 증가하고 에칭속도가 감소하는데, 이것은 물론 이온충돌에너지의 증가로 인해 막질이 더 치밀해지기 때문이다. 이러한 이온충돌에너지의 증가로 막내의 응력 역시 압축응력(compressive stress)방향으로 증가하게 된다. 또한 rf-power가 높은 경우 스텝의 측면에서 막이 음의 기울기를 갖게 됨으로써 스텝카버리지(step coverage)면에서 불리한 것으로 나타났는데, 이것은 예상한 것과 상반되는 경향이다. 일반적으로 rf-power의 증가는 이온

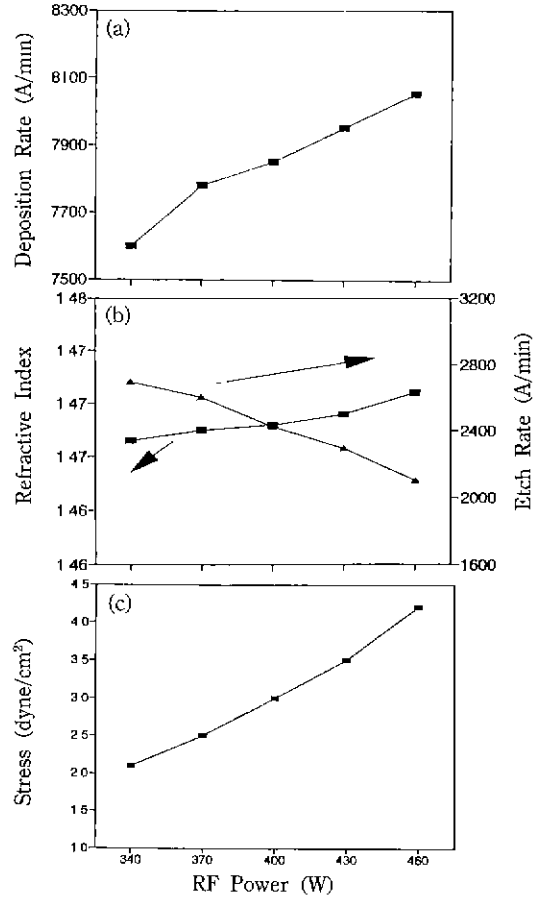


Fig. 5. (a) Deposition rate, (b) refractive index, etch rate, and (c) stress of the TEOS SiO₂ as a function of the rf power at 390°C.

을 에너지적으로 하므로 표면 이동도의 증가를 가져와 스텝카버리지면에서 유리할 것이 예상되기 때문이다. Fig. 6(a), (b) 및 (c)는 플라즈마 CVD반응로내의 기체압력 (pressure)의 변화에 따른 TEOS 산화막의 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 압력이 증가함에 따라 TEOS의 분해속도가 감소하는 효과가 TEOS 및 O₂분자의 수가 증가하고, 이 분자들의 거주시간(residence time)이 증가하는 효과가 서로 상쇄되어⁹⁾ 막증착 속도에는 별로 변화가 없는 것으로 보인다. TEOS 산화막의 스텝카버리지 또한 압력의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다. 이것은 압력의 증가에 따라 반응기체분자가 스텝의 측면에서 충돌 반사할 확률이 더 높아지며, 이 효과는 스텝카버리지의 향상에 기여한다. 그러나 압력이 증가하면, 이와 동시에 반응기체분자의 평균자유행로가 감소되는 효과도 나타나는데, 이것은 스텝카버리지를 악화시키는

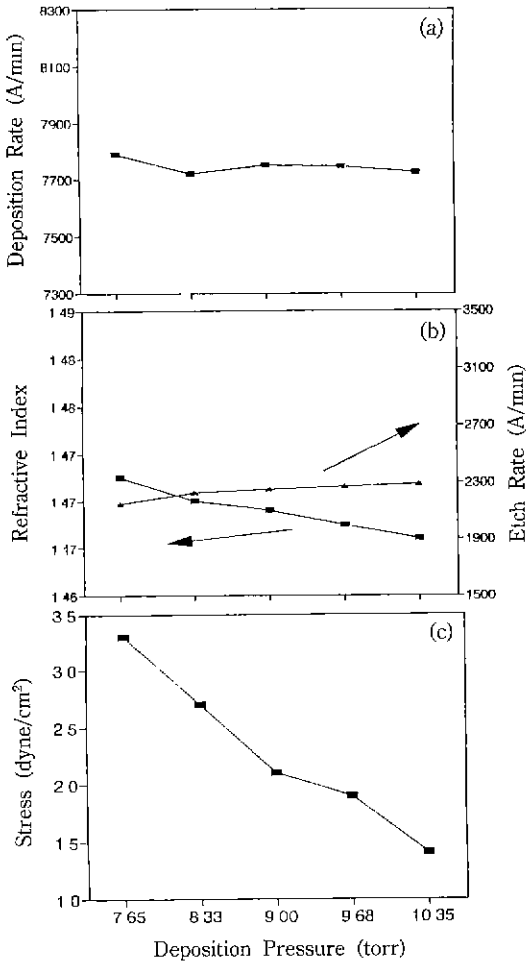


Fig. 6. (a) Deposition rate, (b) refractive index, etch rate, and (c) stress of the TEOS SiO₂ as a function of the deposition pressure

데 기여한다. 결국 상기의 두 상반된 효과가 복합되어 스텝카버리지는 전체적으로 압력의 변화에 크게 의존하지 않는 것으로 볼 수 있다. Fig. 7(a), (b) 및 (c)는 막의 특성들을 증착온도의 함수로 나타낸 것인데, 온도가 증가함에 따라 증착속도가 크게 감소하는 경향을 보여 준다. 이것은 기판온도가 증가함에 따라 반응물질들의 운동에너지가 증가하고, 그 결과 반응물질들의 분자나 이온들이 기판 표면에 흡착되더라도 다시 탈착되기 쉬워지기 때문으로 생각된다. 즉 온도 증가에 따라 TEOS와 O₂분자들의 흡착계수(sticking coefficient)가 감소하게 되는 것이다. 또한 증착온도의 증가에 따라 굴절율이 증가하고 에칭속도가 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 온도의 증가로 인해 산화막의 표면에서 silanol과 수분이

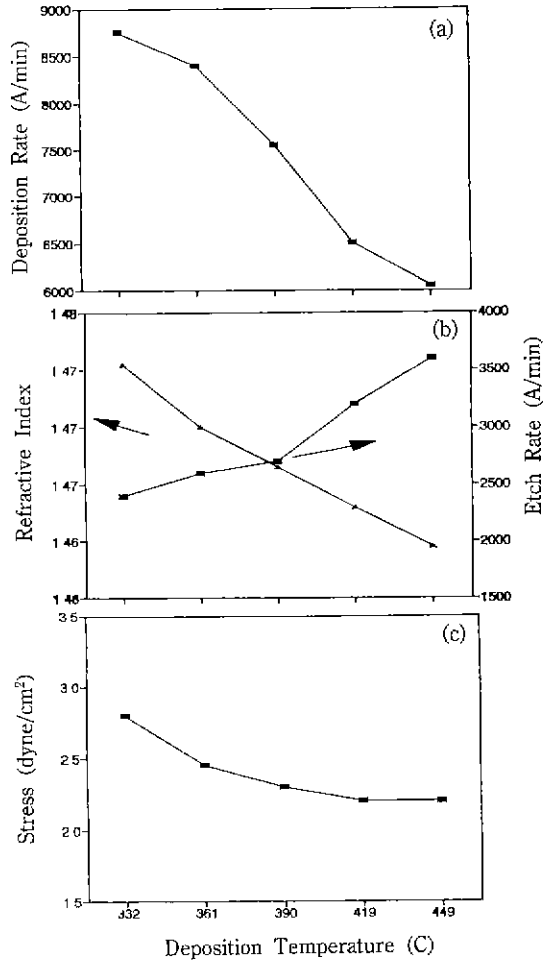
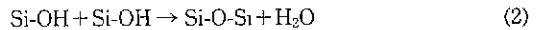


Fig. 7. (a) Deposition rate, (b) refractive index, etch rate, and (c) stress of the TEOS SiO₂ as a function of the deposition temperature.

더욱 잘 제거되기 때문일 것이다. 일반적으로 증착온도의 증가에 따라 TEOS 산화막내에서의 silanol의 함량이 크게 감소하는데, 이것은 증착온도의 증가에 따라 O-H 제거반응이 더욱 활발해지고, 산화막 표면에서 다음과 같은 막응축(condensation)반응⁹⁾



이 더 잘 일어나 silanol이 제거되며 그 결과 막이 더욱 조밀(densification)해지기 때문이다. (2)의 반응에서 생성된 H₂O는 물론 막외로 확산해나가(outdiffusion) 제거된다. LPCVD(Low Pressure CVD)법에 의한 O₃-TEOS SiO₂막은 막형성공정 전후에 탄화수소를 흡착하여 SiO₂막내의 Si와의 계면 가까운 부분에 탄소가 오염되기 쉬

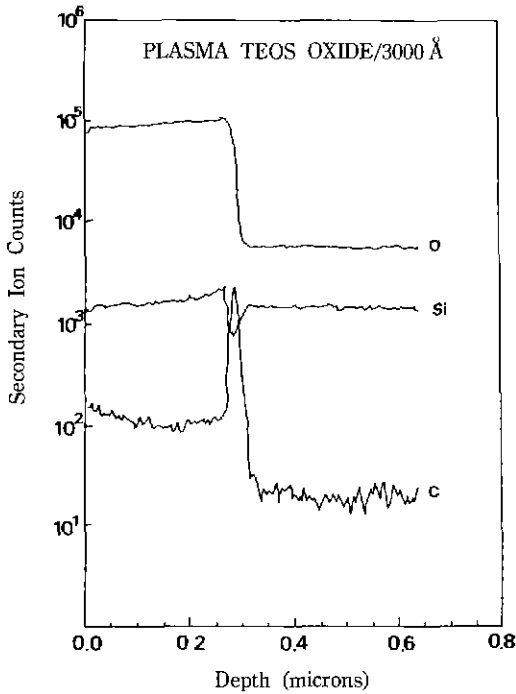


Fig. 8. SIMS depth profiles of the TEOS SiO₂ film deposited under the standard deposition conditions.

은 반면⁹⁾, PECVD TEOS SiO₂막은 플라즈마 내에서의 TEOS의 불완전한 분해로 인하여 탄소가 오염되기 쉽다¹⁰⁾. Fig.8은 Table 1(c)의 표준공정조건하에서 얻은 TEOS 산화막의 SIMS depth profile을 보인 것이다. Si-SiO₂계면에서만 오염된 탄소를 1a/o 정도 볼 수 있을 뿐 산화막의 나머지 부분에서는 탄소오염이 거의 없음을 알 수 있다. 또한 이러한 계면부에서의 탄소의 오염은 주로 HC 등의 CVD 장비내의 잔류기체에 의한 것으로 보여지는데, 일반적으로 TEOS의 불완전한 분해에 의한 탄소의 오염은 TEOS막내의 모든 부분에서 골고루 발견되기 때문이다. 따라서 본 연구에서 설정한 표준공정 조건하에서는 플라즈마내에서 TEOS의 분해가 거의 완전히 일어난다고 할 수 있을 것이다.

4. 결 론

플라즈마 화학기상증착법(PECVD)에 의하여 TEOS (tetrachylorthosilicate glass) SiO₂막을 형성함에 있어 TEOS 유량, O₂ 유량, 증착온도, 압력, rf-power등의 CVD 공정매개변수들이 막 증착속도, 에칭속도, 굴절율, 응력,

스텝커버리지 등에 미치는 효과에 관하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TEOS 유량이 증가하고, O₂ 유량이 감소함에 따라 TEOS의 부분압이 증가하여 증착속도가 증가하고, 막내의 압축응력이 저하됨으로써 균열(crack)에 대한 저항성이 증가하는 좋은 효과가 나타나는 반면, 굴절율이 감소하고 에칭속도가 증가함으로써 막질이 덜 치밀해지는 나쁜 효과도 나타났다.

2) 증착온도의 증가는 TEOS와 O₂ 분자들의 기판에 대한 흡착계수(sticking coefficient)를 낮추어 증착속도를 저하시키는 반면, 막표면의 Si-OH와 수분을 더욱 효과적으로 제거함으로써 막질을 치밀하게 하고, 막내의 응력을 저하시키는 이로온 효과도 나타내었다.

3) Rf-power의 증가에 따라 플라즈마 포텐셜이 증가하고 그 결과 이온충돌에너지가 높아져 막증착속도가 증가하고 막질이 더욱 치밀해지는 반면, 막내의 압축응력이 증가하여 균열에는 약해지는 경향을 나타내었다.

4) 증착압력의 변화는 막증착속도에는 별로 영향을 미치지 않는나 막질을 약하게 하고, 응력을 저하시키는 효과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. W. Kem and R. Rosler, *J. Vac. Sci Technol.*, **14**, 1082 (1977).
2. W. Kem and G.L. Schnable, *IEEE Trans Electron Devices*, **ED-26**, 647 (1979).
3. R.M. Levin and K. Evans-Luterodt, *J. Vac. Sci Technol.*, **B1**, 54 (1983).
4. E.P.G.T. van de Ven, *Solid State Technol.*, **24**, 167 (1981).
5. K. Maeda, J. Sato, *Denki Kagaku*, **45**, 654 (1977).
6. A.C. Adams. "Reduced Temperature Processing for VLSI", *Proc. ECS*, 1986, p 111.
7. D. Pramanik, *Semicond. Int.* **11**, 94 (1988)
8. G. Raupp, T. Cale, H. Peter and W. Hey, *J. Vac Sci Technol.*, **B10**, 37 (1992).
9. S. Ngyugen etc., *J. Electrochem Soc.*, **137**, 2209 (1990).
10. 반도체연구소 기술기획실, "반도체 기술정보", 삼성전자, 통권 100호, 1990, p. 16.