

재자원화기술

## 초임계이산화탄소를 이용한 플라즈마 손상된 다공성 저유전 막질의 복원

정재목, 임권택\*

부경대학교 화상정보공학부  
608-739 부산광역시 남구 용당동 산100

(2010년 5월 19일 접수 2010년 8월 31일 수정본 접수 2010년 9월 10일 채택)

### Repair of Plasma Damaged Low-k Film in Supercritical Carbon Dioxide

Jae Mok Jung and Kwon Taek Lim\*

Division of Image and Information Engineering, Pukyong National University  
San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review May 19, 2010; Revision received August 31, 2010; Accepted September 10, 2010)

#### 요 약

초임계이산화탄소에서 실릴화제를 사용하여 반응시간, 압력, 온도를 변화하며 플라즈마에 의해 손상된 다공성 p-SiOCH 필름의 실릴화 보수반응을 진행하였다. FT-IR 분석 결과 3150 ~ 3560 cm<sup>-1</sup> 영역의 SiOH/H<sub>2</sub>O 특성밴드의 감소는 다소 확인할 수 있었지만, 메틸화 peak의 변화치는 관찰하기 어려웠다. 그러나 실릴화에 따른 표면 소수성은 빠른 반응시간 내에 복원되었다. 내부 복원반응을 효과적으로 유도하기 위하여 열전처리 공정을 상압 또는 진공 조건에서 진행하였으며, 전처리에 따라 표면 접촉각이 약간 상승하였고, 뒤이은 초임계 실릴화반응으로 표면 소수성이 완전히 복원되는 것을 관찰하였다. 플라즈마 손상과정에서 표면 내부 메틸기의 감소가 나타나지만 실릴화 보수반응에 따라 메틸기의 복원은 눈에 띄게 나타나지 않음을 FT-IR, spectroscopic ellipsometry 와 secondary ion mass spectroscopy의 분석결과를 통하여 확인하였다. 막질에 대한 Ti 증착 후 glow discharge spectrometry로 내부 Ti 원소를 분석한 결과, 초임계 실릴화반응을 통하여 손상된 p-SiOCH막질의 열린 기공의 봉인효과가 나타나는 것을 확인하였다.

주제어: 저유전상수, 다공성 SiOCH, 실릴화반응, 플라즈마 손상, 초임계이산화탄소

**Abstract** : Repair reaction of plasma damaged porous methyl doped SiOCH films was carried out with silylation agents dissolved in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) at various reaction time, pressure, and temperature. While a decrease in the characteristic bands at 3150 ~ 3560 cm<sup>-1</sup> was detectable, the difference of methyl peaks was not identified apparently in the FT-IR spectra. The surface hydrophobicity was rapidly recovered by the silylation. In order to induce effective repair in bulk phase, the wafer was heat treated before reaction under vacuum or ambient condition. The contact angle was slightly increased after the treatment and completely recovered after the subsequent silylation. Methyl groups were decreased after the plasma damage, but their recovery was not identified apparently from the FT-IR, spectroscopic ellipsometry, and secondary ion mass spectroscopy analyses. Furthermore, Ti evaporator was performed in a vacuum chamber to evaluate the pore sealing effect. The GDS analysis revealed that the open pores in the plasma damaged films were efficiently sealed with the silylation in scCO<sub>2</sub>.

**Keywords**: Low-k, p-SiOCH, Silylation, Plasma damage, Supercritical carbon dioxide

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bclee@hnu.kr

### 1. 서 론

Metal Oxide Semiconductor (MOS) 소자의 고 집적화는 일반적으로 트랜지스터의 미세화에 따라 이루어져 왔는데, 트랜지스터의 집적도 향상과 더불어 배선 간 선평의 감소 및 배선 층수의 증가도 급속히 진행되어 왔다. 하지만 180 nm 이후의 소자에 있어서는 미세화에 따른 신호 지연 현상 때문에 소자의 속도 저하가 점차로 심각한 문제로 대두되고 있다. 일반적으로 데이터 처리 속도의 지연은 트랜지스터의 속도 지연에 관여하는 게이트 지연과 인터커넥션에서의 속도 지연에 기여하는 resistance capacitance (RC) 지연으로 나눌 수 있는데 [1,2], 미세화에 따른 게이트 길이의 축소에 인한 게이트 지연은 감소하게 되었지만, 미세화에 동반되는 임계면적의 축소에, 기존 Al/SiO<sub>2</sub>조합의 배선공정에서 RC 지연이 급격하게 증가하게 된다. 이러한 RC 지연은 기존의 Al 배선을 구리 배선으로 대체시킴으로써, 또한 기존의 SiO<sub>2</sub>보다 유전율이 낮은 물질로 대체시킴으로써 해결할 수 있다. 특히 기생 캐패시턴스에 의한 신호지연 현상을 줄이기 위하여 기존의 SiO<sub>2</sub>물질을 저유전상수(low k) 물질로 대체하려는 많은 연구들이 진행되어 왔다[3-5]. 저유전상수 물질들은 기본적으로 기존 SiO<sub>2</sub>막질 내에 미세기공을 형성함으로써 막질의 유전율을 SiO<sub>2</sub>막질보다 극도로 낮게 조절할 수 있게 된다[6]. 이러한 기공은 기존 SiO<sub>2</sub> 박막에 메틸기를 도핑함으로써 형성시킬 수 있으며, 메틸기의 첨가로 인한 막질의 분극률을 보다 더 낮게 유지할 수 있기 때문에 공기 중의 수분흡착에 의한 영향을 방지할 수 있는 이점이 따르게 된다. 그러나 전술한 바와 같이 알루미늄 배선을 구리로 대체하면서 문제점이 발생하게 되는데, 그것은 낮은 온도에서 휘발성 구리화합물의 형성이 어렵기 때문에 오염발생 및 식각 특성이 좋지 못하게 되는 것이다. 따라서 패틴이 형성된 절연막질에 금속 증착을 수행하여야만 하지만, 실리콘과 메틸 그룹 간의 약한 결합력으로 인해 패틴 과정에서 플라즈마에 노출된 저유전 막질의 메틸 그룹의 손실이 발생하게 된다. 이로 인하여 실라놀 그룹이 생성되어 막질표면의 소수성이 상실되므로 공기 중의 수분을 쉽게 흡착해 버리기 때문에 막질의 유전율이 급격히 상승하게 되는 단점이 발생하게 된다 [7,8]. 따라서 손상된 막질의 유전율을 복원시키기 위하여 실란 화합물을 이용하여 초임계이산화탄소 내에 용해시키거나 또는 기체 상태로 손상된 저유전상수 막질에 생성된 실라놀 그룹과 반응시키는 실릴화반응에 관한 연구들이 진행되었다 [9-19]. 초임계이산화탄소는 기체와 같은 확산성과 액체와 같은 용해력을 동시에 가지기 때문에 손상된 다공성 저유전 막질을 복원하기 위한 효과적인 방법으로 간주된다. Xie and Muscat은 초임계이산화탄소를 이용하여 trimethylhalosilane 및 chlorosilane 등 다양한 실란 화합물로 손상된 다공성 methylsilsequioxane (p-MSQ)막질의 표면 소수성과 유전율을 복원하였고[12-14], Metz et al. 과 Matz and Reidy는 초임계이산화탄소 내에 hexamethyldisilazane (HMDS)를 용해시켜 손상된 p-MSQ막질의 소수성이 1분 내에 빠른 속도로 복원되는 것을 증명하였다[15,16]. 또한 Dynamic secondary

ion mass spectrometer (DSIMS)를 이용하여 내부 복원률 정도를 확인한 결과 복원율이 표면에만 국한되는 것을 확인하였는데, 이것은 반응초기 표면반응이 우선적으로 일어나서 생기는 블록킹 현상으로 인하여 HMDS와 같은 실란 화합물들의 기공 내부 침투를 방해하기 때문이라고 설명하였다[11]. 하지만 내부 실릴화반응이 미미함에도 불구하고 손상된 막질의 절연상수가 손상이전의 값을 회복하는 것을 확인하였다. 한편 최근 들어 HMDS를 이용하여 기상상태로 손상된 p-MSQ막질의 복원반응이 진행되었지만, 그 복원율이 일부 영역에 국한되고, 손상된 필름 표면영역에서 얇은 박막을 형성되는 것을 FT-IR을 통하여 관찰하였다. 그러나 아직까지 복원반응에 대한 정확한 결론은 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 저유전 막질로서 p-SiOCH을 사용하여 플라즈마 etch/ash에 의하여 손상된 구조를 몇 가지 alkyl-silyl(Si-R) X구조를 가지는 보수제 약품 및 초임계이산화탄소를 이용하여 실릴화 보수반응을 비교함은 물론, 공정조건을 변화하여 표면 내부의 보수반응에 대한 현상을 조사하고자 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시료 및 재료

연구용 저유전 재료는 블랭킷 실리콘 웨이퍼 상부에 p-SiOCH 막 (다공률 = 25% 및 유전상수 = 2.5)이 약 210 nm 두께로 증착된 저유전 막질과 이것을 O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> ash에 15초 간 노출시킨 손상된 p-SiOCH 웨이퍼를 제작하여 사용하였다. 손상된 웨이퍼 막질은 1.5 x 1.2 cm로 조각을 내어 시편으로 사용하였다. 실험에 사용된 보수제로는 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl (trimethylchlorosilane: TMCS) (99+%), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (dimethyldichlorosilane: MDCS) (99%)와(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (hexamethyldisilazane: HMDS) (97%)를 Sigma Aldrich 사에서 구매하여 특별한 정제 없이 사용하였다. 또한 본 연구에 사용된 실험장치는 아래 Figure 1에 나타난 것처럼 스테인리스 스틸로 제작된 고압용 4 mL 반응기와 0.12 mL의 보수제 주입용 관이 장착된 6포트 밸브를 사용하였다. 그리고 항온조 (JISICO JIWB)를 이용하여 적절한 온도를 설정한 후 반응기의 온도를 조절하였다.

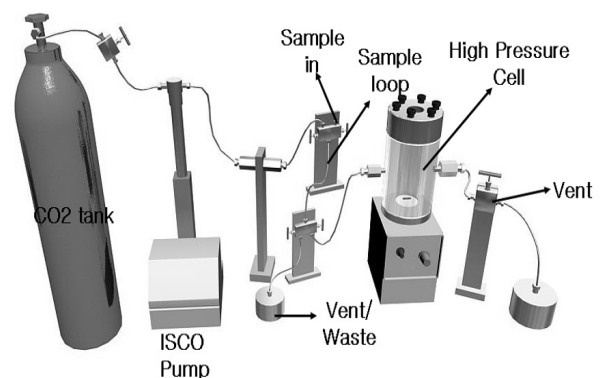


Figure 1. Reaction system for the silylation in scCO<sub>2</sub>.

## 2.2. 실험방법

일반적인 보수반응 실험은 다음과 같이 진행되었다. 먼저 시편을 4 mL 반응기 내에 놓고 닫은 다음, 항온조에 넣는다. ISCO 펌프(ISCO Co, 260D)내로 이산화탄소를 채우고 펌프의 압력을 10.4 MPa로 올린다. 그 다음 ISCO 펌프에서 6포트 밸브를 통하여 시편이 들어있는 반응기 내부로 이산화탄소를 유입시킨다. 이때 반응기 안의 시편은 이산화탄소의 주입방향과 반대 방향으로 위치시켜 약품의 주입 시 보수제와의 직접적인 접촉을 방지하게 한다. 반응기 내의 압력이 10.4 MPa 이 되면, 출구 밸브를 열고 순수 이산화탄소를 ISCO 펌프의 조절을 통하여 5 mL/min으로 하여 10분 동안 흘려준다. 이러한 과정을 통하여 반응기 내에 있던 공기의 치환은 물론 웨이퍼 표면에 약하게 물리흡착된 수분이 제거된다. 그 과정이 지나면 ISCO 펌프의 압력을 20.7 ~ 34.5 MPa로 상승시키고 동시에 6포트 밸브와 연결되어있는 약품주입관 내에 보수제를 주입시킨다. 그리고 6포트 밸브의 작동을 통하여 약품주입관에 주입된 보수제를 압력 차에 의하여 반응기 내로 유입한다. 이러한 방법으로 반응시간, 압력, 온도조건을 변수로 하여 실험을 진행하였다. 반응이 종료되면, 반응 부산물과 미반응 보수제가 웨이퍼 상부 또는 반응기 내부에 남게 되는 것을 방지하기 위하여 ISCO 펌프의 조절과 출구 밸브의 조작을 통하여 순수 이산화탄소를 10분 동안 흘려줌으로써 세척한다. 그 후 반응기 내부의 압력을 감압하고 반응기를 열어 내부의 시편을 꺼낸다. 얻어진 시편은 FT-IR 과 표면 접촉각을 측정하여 복원성을 측정하였다. FT-IR 분석 장비는 JASCO CO. FT-IR-4100을 사용하였고, 접촉각 측정 장비로는 PHONIX 300 장비를 사용하였다. 한편, 박막의 두께는 spectroscopic ellipsometer (J. A. Woolam의 M-2000D)를 사용하여 반응 전후의 두께 변화를 관찰하였으며, 필름의 내부 보수반응을 관찰하기 위하여 secondary ion mass spectroscopy (SIMS) (CAMECA, IMS-6f Magnetic Sector SIMS)를 이용하여 탄소의 함량을 깊이 방향으로 측정하였다. 또한 손상된 p-SiOCH막질의 열린 기공의 효과적인 봉인효과를 조사하기 위하여 Ti를 증착한

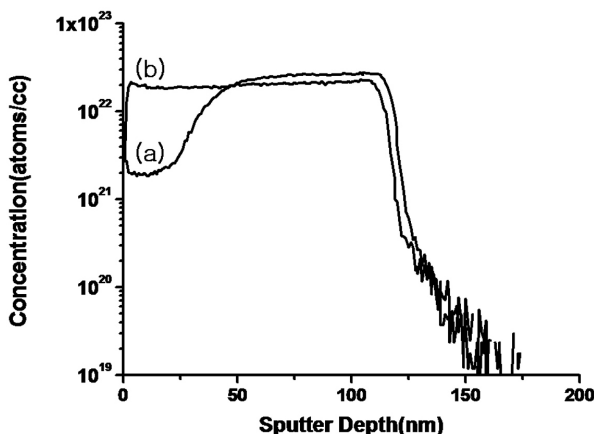


Figure 2. SIMS result of (a) damaged p-SiOCH films and (b) pristine p-SiOCH.

후 glow discharge spectrometry (GDS) (HORIBA JOVINYVON, JY10000RF GDS)를 이용하여 Ti의 농도 깊이를 방향으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

실험에 앞서 먼저 손상된 박막의 손상 정도를 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하였다. 그 결과 1255와 2980  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 손상된 박막의 -CH 피크의 감소가 확인되었고 3150 - 3560  $\text{cm}^{-1}$ 의 SiOH/H<sub>2</sub>O 피크가 두드러지게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 비화학량적(nonstoichiometric) SiOx 피크인 1032  $\text{cm}^{-1}$ 의 크기가 감소하는 반면, Si-O-Si 네트워킹 피크인 1078  $\text{cm}^{-1}$ 의 증가가 눈에 띌 만큼 확연히 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 이를 보다 더 효과적으로 확인하기 위하여 SIMS를 이용하여 표면으로부터 탄소 함량의 변화를 관찰하여 보았다. Figure 2에서 보는바와 같이 플라즈마 손상된 막질에서, 메틸기의 손실에 기인하여, 표면 50 nm 깊이까지 탄소의 손실량이 확연하게 드러나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 손상된 박막의 복원효과를 확인하기 위하여 몇 가지 실릴화제를 사용하여 초임계이산화탄소 내에서 공정조건을 변화하며 복원반응을 진행하였다.

### 3.1. FT-IR 분석

FT-IR분석결과 확연하게 드러나지는 않았지만, Figure 3에서 보듯이 HMDS>TMCS의 순으로 반응정도에 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. 반응시간에 따른 복원효과를 조사하기 위하여, 반응시간을 1분에서 8시간까지 점차적으로 증가하여 보았으나 FT-IR 특성밴드의 크기 변화가 아주 미미하였다. 또한 반응압력을 17 MPa~31 MPa로 온도를 45~85°C까지 변화시켜 가면서 보수효과를 조사하여 보았는데, 복원효과가 FT-IR 스펙트라에서 확연히 드러나지 않았다(Figure 4). 단지 수분 피크인 3150-3560  $\text{cm}^{-1}$ 의 감소치가 어느 정도 나타나는

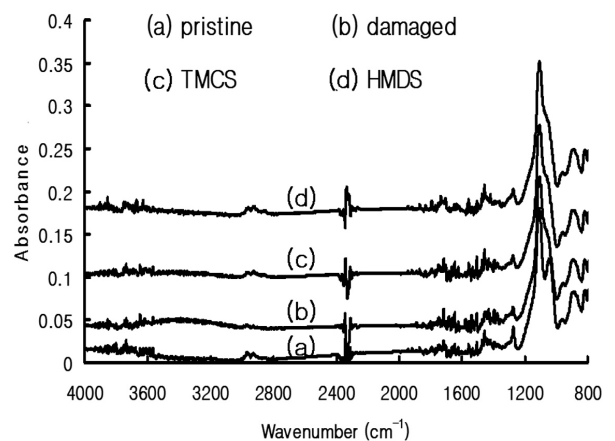
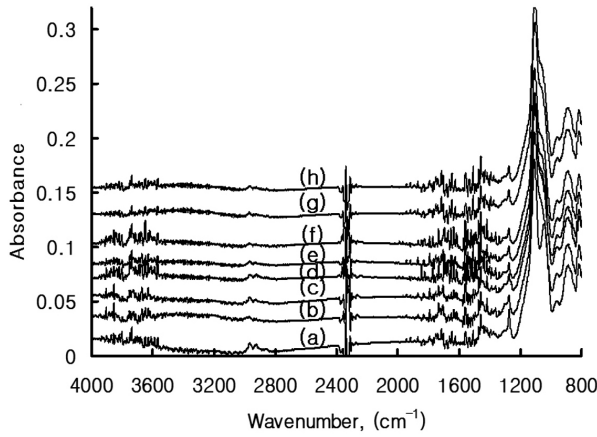
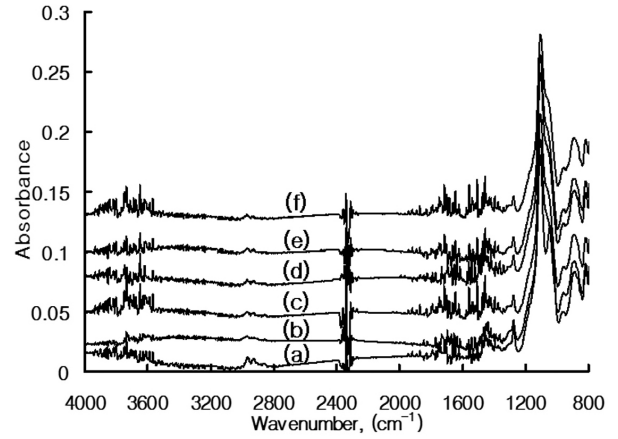


Figure 3. The FT-IR spectra of plasma-damaged p-SiOCH films treated with 1.5 Vol.% of TMCS and HMDS at 65°C and 24 MPa for 1h.



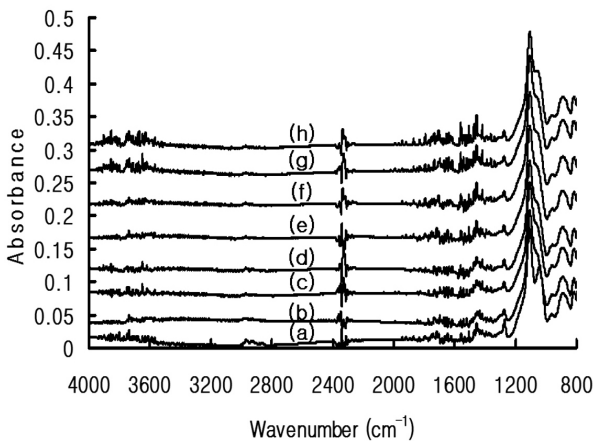
**Figure 4. Silylation of damaged p-SiOCH films at different reaction conditions. (a) p-SiOCH film, (b) damaged p-SiOCH film, silylated with 1.5 vol% HMDS in scCO<sub>2</sub> (c) at 24 MPa and 65°C for 1 min, (d) the same as (c) but for 1 h, (e) at 65°C and 17 MPa for 1 h, (f) the same as (e) but at 31 MPa, (g) at 45°C and 24 MPa for 1 h, and (h) at 85°C and 24 MPa for 1 h.**



**Figure 6. The FT-IR spectra of plasma-damaged p-SiOCH films after vacuum-thermal pre-treatment followed by silylation with 1.5 Vol% HMDS in scCO<sub>2</sub> at 24 MPa, 65°C. (a) p-SiOCH film, (b) damaged p-SiOCH film, (c) vacuum at 150°C for 1 h, (d) silylated for 1 h after vacuum at 150°C for 1 h, (e) vacuum at 250°C for 1 h, (f) silylated for 1 h after vacuum at 250°C for 1 h.**

것으로 보아 표면복원반응이 우세한 것으로 판단할 수 있었다. 한편, HMDS와 같은 실릴화제는 손상된 저유전상수 막질의 표면 복원을 개선시킬 수 있으나, 손상된 막질의 표면에 있는 실라놀 그룹 또는 물리 흡착된 수분과 우선적으로 반응하여 표면에 생성물의 막을 형성하기 때문에 새로운 실릴화제가 막질 내부로 침투가 되지 않아, 결과적으로 내부 복원율이 떨어진다고 보고되고 있다[16]. 따라서 표면반응을 줄여 실릴화제의 내부 침투를 유도하기 위하여 열에 의한 전처리 공정을 시도하였다. 열전처리를 통하여 물리적으로 흡착된 수분들을 먼저 제거시킨 뒤 실릴화반응을 초임계이산화탄소 내에서 진행하여 보았다. 열전처리 조건으로 100~400°C까지 온도를 상승

시켜 가며 1시간과 3시간 동안 손상된 p-SiOCH 필름의 처리하였다. 그 결과, Figure 5에서 보는바와 같이 전처리 온도와 시간이 길어질수록 손상된 p-SiOCH 막질에 존재하는 인접한 실라놀 그룹 간의 탈수반응에 의한 Si-O-Si결합의 피크가 1078 cm<sup>-1</sup> 에서 급격하게 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 전체적으로 실라놀 그룹이 크게 감소하여 오히려 실릴화반응도가 저하되는 요인이 된다. 또한, 고온의 열처리는 웨이퍼에 불필요한 산화오염물을 형성할 수 있는 것으로 판단되었다. 따라서 비교적 낮은 온도에서 진공 열 전처리를 통하여 물리흡착된 수분을 제거하여 보았다. 그 결과 진공 열 전처리를 수행한 이후에는 Si-O-Si 피크의 변화가 크게 관찰되지 않는 것을 Figure 6의 FT-IR분석을 통하여 확인할 수 있었으며, 물리적으로 흡착되어 있던 수분의 피크가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 진공 열 전처리를 수행한 후 HMDS로 복원반응을 진행하여도 메틸그룹 작용기의 증가 변화가 뚜렷하게 나타나지 않았다.

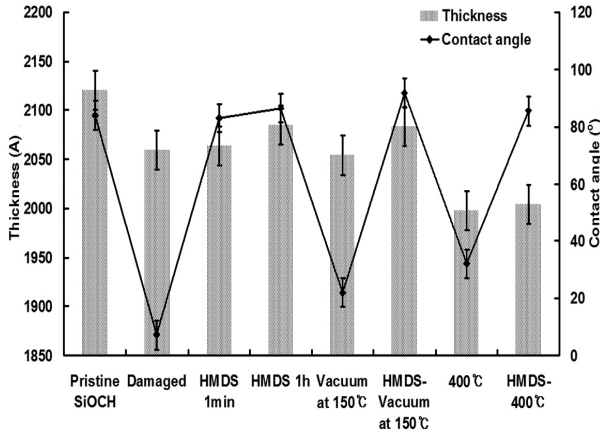


**Figure 5. The FT-IR spectra of plasma-damaged p-SiOCH films after thermal pre-treatment. (a) p-SiOCH film, (b) damaged p-SiOCH film, (c) 1 h at 100°C, (d) 3 h at 100°C, (e) 1 h at 250°C, (f) 3h at 250°C, (g) 1 h at 400°C, and (h) 3 h at 400°C.**

### 3.2. 접촉각 및 타원편광반사기(ellipsometer) 분석

FT-IR측정 결과만으로는 손상된 p-SiOCH 필름의 복원 정도를 정확하게 확인할 수 없었기 때문에 접촉각 분석을 통한 표면 소수성 복원효과와 실릴화반응 이후에 p-SiOCH 필름의 두께 변화를 조사하였다(Figure 7). 접촉각에서 플라즈마 손상에 의해 84°에서 7.2°로 떨어졌지만, 실릴화 보수반응 이후의 표면 소수성이 초기값으로 거의 복원됨을 확인할 수 있었다.

또한 단순한 열 전처리만으로도 표면 소수성이 어느 정도 상승한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 손상된 막질은 플라즈마에 노출 후 그 두께가 약간 감소하였고, 열 전처리를 수행한 경우 그 두께가 더욱 감소한 것을 확인할 수 있었다. 실릴화 복원반응을 진행할 경우 약간의 두께가 상승한 것을 확인할

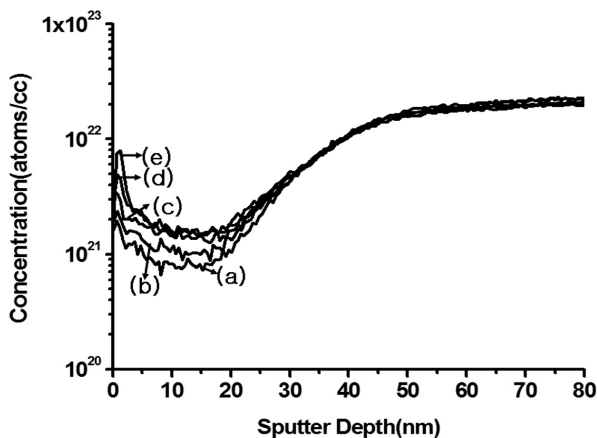


**Figure 7. The contact angle and film thickness of plasma-damaged p-SiOCH films after various treatment. The silylation condition: 1.5 vol% HMDS in scCO<sub>2</sub> at 65°C and 24 MPa.**

수 있지만, 그 차이가 아주 적다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 손상된 p-SiOCH 필름의 표면 소수성은 완벽하게 이루어 졌다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

### 3.3. SIMS분석

한편, 손상된 p-SiOCH 필름의 내부 복원률을 확인하기 위하여 실릴화반응 이후 SIMS를 통한 내부 탄소 함량을 분석하였다. 그 결과 실릴화반응을 몇 가지 조건에서 처리하여도 내부 탄소함량 복원이 눈에 띌 만큼 확연하게 드러나지 않는 것을 Figure 8의 SIMS결과로 확인하였다. 이러한 결과는 앞선

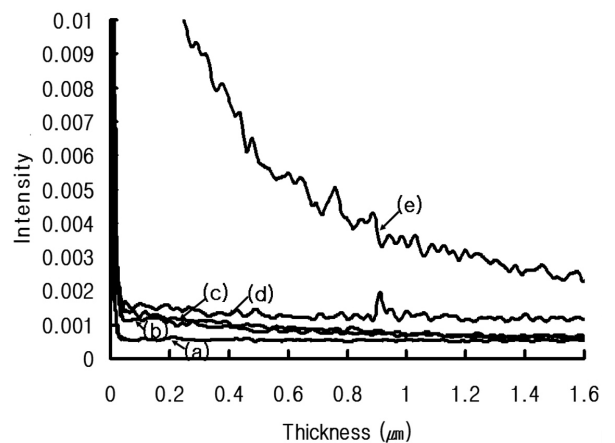


**Figure 8. DSIMS results of plasma damaged p-SiOCH films after different treatments. The silylation conditions are 1.5 vol% silylation agent in scCO<sub>2</sub> at 65°C and 24 MPa. (a) HMDS for 1h after thermal treatment at 400°C for 1 h, (b) HMDS for 1 h, (c) HMDS for 1 h after vacuum at 150°C for 1 h, (d) TMCS for 1 h after vacuum at 150°C for 1 h, and (e) HMDS 3 h after vacuum at 150°C for 1 h.**

FT-IR결과와 유사한 것으로, 어떤 초임계 실릴화반응 조건에서도 수분이나 -OH기의 감소량은 어느 정도 관찰이 되지만 메틸 작용기의 변화량은 거의 관찰할 수 없었다. 이와 함께 플라즈마 손상된 p-SiOCH 필름의 Si-O-Si 피크의 증가와 내부 탄소 함량의 감소치는 확연하게 나타나기 때문에 이를 바탕으로 다음과 같은 플라즈마 손상 및 실릴화 보수 메커니즘을 유출할 수 있다. 즉, p-SiOCH 필름의 플라즈마에 의한 손상과정 중 표면에서는 어느 정도의 실라놀이 형성되지만, 막질 내부에서는 메틸 그룹의 손실로 인한 실라놀 그룹이 생성된다 할지라도 인접한 실라놀 그룹간의 상호 축합반응으로 인한 Si-O-Si 네트워크 구조가 대부분 형성된다. 즉, 실질적으로 HMDS와 같은 실릴화제가 필름의 내부로 침투한다 할지라도 실라놀 그룹이 거의 존재하지 않기 때문에 메틸화 복원반응이 눈에 띄게 일어나지 않는 것으로 판단할 수 있다.

### 3.4. 저유전 막질 기공의 봉인효과

한편 다공성 저유전상수 막질의 플라즈마 손상 후 생성된 열린 기공을 효과적으로 봉인하기 위해서 손상되지 않은 저유전상수 막질 및 손상된 저유전상수 막질의 복원반응을 진행한 후 막질상부에 Ti를 증착하여 막질 내부로 Ti가 확산되는지 여부를 관찰하였다. 실험으로는 진공 하에서 수행된 진공 열전처리 및 단순 열처리의 상호 비교 및 진공 열전처리 및 단순 열전처리 후 HMDS로 복원공정을 거친 몇 가지의 시편 상부에 Ti의 증착을 시도하였다. 즉, 실험용 증착기로 두께 28.1 ~ 29.7 nm 정도의 얇은 박막 형태로 Ti를 증착하였다. 이렇게 제작된 시편을 GDS를 이용하여 깊이 방향으로 Ti를 프로파일링을 한 후 상호 비교하였다. Figure 9 에서 보는바와 같이 손상된 저유전상수 막질의 경우, 저유전상수 막질내부로의 Ti의



**Figure 9. GDS results of plasma damaged p-SiOCH films after different treatment followed by Ti deposition. The silylation condition: 1.5Vol.% silylation agent in scCO<sub>2</sub> at 65°C and 24MPa. (a): HMDS for 3h after vacuum at 150°C for 1h, (b): HMDS for 1hour, (c) HMDS for 1h after thermal treatment at 400°C for 3h, (d): pristine p-SiOCH film, (e): damaged p-SiOCH film.**

확산이 상당히 진행됨을 알 수 있었다. 즉, 플라즈마 손상에 따라 열린 기공들이 형성되어 Ti 원소가 내부까지 침투되기 때문이다. 그러나, 단순 실릴화 보수반응만으로도 손상된 저유전상수 박막에 비해 Ti의 내부 침투가 크게 감소한 것이 확인되었다.

또한 열 전처리를 거친 후 HMDS로 복원반응을 거친 경우 Ti의 내부 침투를 보다 효과적으로 방지 하는 것을 GDS측정 결과로 확인할 수 있었다. 이것은 실릴화 약품으로 사용된 HMDS가 표면 실라놀 그룹과 반응하여 저유전상수 막질의 표면에 존재하는 열린 기공을 효과적으로 봉인하기 때문에 Ti의 확산이 아주 미미하다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

초임계이산화탄소와 HMDS, TMCS의 혼합액을 사용하여 플라즈마 이온에 의해 손상된 pSiOCH박막을 17 ~ 31 MPa의 압력범위와 45 ~ 85°C의 온도 범위에서 반응시간별로 실릴화 보수실험을 진행하였다. 반응시간이 1시간으로 HMDS로 처리 하였을 때 까지 -OH 기의 감소를 FT-IR에서 확인할 수 있었으나, 온도 및 압력의 변동에 따른 복원효과는 미미하였다. 접촉각 분석 결과 1분의 보수반응에서 78°의 값을 나타내어 빠른 표면 복원 효과를 나타내었다. 손상된 pSiOCH막질에 열 전처리를 수행하여 본 결과, 고온 열전처리 공정에서 막질 내에 존재하는 실라놀 그룹 간의 상호 축합반응으로 인하여 Si-O-Si 피크의 증가가 나타났다. 손상된 p-SiOCH막질에 진공 열 전처리를 수행하고 HMDS를 이용하여 p-SiOCH막질의 보수반응을 효과적으로 시킬 수 있었다. p-SiOCH막질의 소수성이 HMDS 실릴화반응의 경우 84°로 완전히 복원되었다. SIMS분석에서 보수반응에 따른 내부 탄소 함량의 복원율이 미미함을 관찰하였고, 이를 통하여 플라즈마 손상과정에서 막질 내부에서 실라놀이 형성되지 않고 주로 Si-O-Si 구조가 형성되는 메커니즘을 제시하였다. 또한 실릴화반응 전후의 막질 기공의 봉인효과를 GDS 분석을 통하여 조사한 결과, 실릴화 보수반응을 통하여 거의 손상 전 p-SiOCH막질의 기공 봉인효과로 복원되는 것을 관찰하였다.

#### 감 사

본 연구는 지식경제부의 시스템 IC 2010 사업과 전략기술 개발 사업에 의하여 지원되었음.

#### 참고문헌

1. Havemann, R. H. and Hutchby, J. A., "High-performance Interconnects: An Integration Overview," *Proc. IEEE*, **89**(5), 586-601 (2001).
2. Davis, J. A., Venkatesan, R., Kaloyeros, A., Beylansky, M., Souris, S. J., Banerjee, K., Saraswat, K. C., Rahman, A., Reif,

- R. and Meindl, J. D., "Interconnect Limits on Gigascale Integration (GSI) in The 21st Century," *Proc. IEEE*, **89**(3), 305-322 (2001).
3. Ligatchev, V., Wong, T. K. S. and Rusli, B. L., "Atomic Structure and Defect Densities in Low Dielectric Constant Carbon Doped Hydrogenated Silicon Oxide Films, Deposited by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **92**(8), 4605 (2002).
4. Ting, C. Y., Ouan, D. F. and Wan, B. Z., "Preparation of Ultralow Dielectric-constant Porous Silica Films Using Tween 80 as a Template," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(8), F164-F167 (2003).
5. Tsai, T. G. , Cho, A. T., Yang, C. M., Pan, F. M. and Chao K. J., "Formation and Icrostructure of Mesoporous Silica Films with Ultralow Dielectric Constants," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(9), F116-F121 (2002).
6. Shamiryman, D., Abell, T., Iacopi, F. and Maex, K., "Low-k Dielectric Materials" *Materials Today*, **7**(1) 34-39, (2004).
7. Kondoh, E., Asano, T., Arao, H., Nakashima, A. and Komatsu, M., "Dehydration after Plasma Oxidation of Porous Low-dielectric-constant Spin-on-glass Films," *Jan. J. Appl. Phys.*, **139**(7A), 3919-3923 (2000).
8. Chang, T. C., Mor, Y. S., Liu, P. T., Tsai, T. M., Chen, C. W., Mei, Y. J. and Sze, S. M., "Recovering Dielectric Loss of Low Dielectric Constant or Ganic Siloxane during The Photoresist Removal Process," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(8), F81-F84 (2002).
9. Mor, Y. S., Chang, T. C., Liu, P. T., Tsai, T. M., Chen, C. W., Yan, S. T., Chu, C. J., Wu W. F., Pan F. M., Water, L. and Sze, S. M., "Effective Repair to Ultra-low-k Dielectric Material (k~2.0) by Hexamethyldisilazane Treatment," *J. Vac. Sci. Technol.*, **B20**(4), 1334-1338 (2002).
10. Lahlouh, B., Lubguban, J. A., Sivaraman, G., Gale, R. and Gangopadhyay, S., "Silylation Using a Supercritical Carbon Dioxide Medium to Repair Plasma-Damaged Porous Organosilicate Films," *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**(12), G338-G341 (2004).
11. Rajagopalan, T., Lahlouh, B., Lubguban, J. A., Biswas, N., Gangopadhyay, S., Sun, J., Huang D. H., Simon, S. L., Tom, D. and Butler, R., "Investigation on Hexamethyldisilazane Vapor Treatment of Plasma-damaged Nanoporous Organosilicate Films," *Appl. Surface Sci.*, **252**(18), 6323-6331 (2006).
12. Xie, B. and Muscat, A. J., "The Restoration of Porous Methylsilsequioxane (p-MSQ) Films Using Trimethylhalosilanes Dissolved in Supercritical Carbon Dioxide," *Microelect. Eng.*, **82**(3-4), 434-440 (2005).
13. Xie, B. and Muscat, A. J., "Silylation of Porous Methylsilsequioxane Films in Supercritical Carbon Dioxide," *Microelect. Eng.*, **76**(1-4), 52-59 (2004).

14. Xie, B., Choate, L. and Muscat, A. J., "Repair and Capping of Porous MSQ Films Using Chlorosilanes and Supercritical CO<sub>2</sub>," *Microelect. Eng.*, **80**, 349-352 (2005).
15. Gorman, B. P., Orozco, R. A., Zhang, X., Matz, P. D., Muller, D. W. and Reidy, R. F., "Rapid Repair of Plasma ash Damage in Low-k Dielectrics Using Supercritical CO<sub>2</sub>," *J. Vac. Sci. Technol.*, **B22**(3), 1210-1212 (2004).
16. Matz, P.D. and Reidy, R.F., "Supercritical CO<sub>2</sub> Applications in BEOL Cleaning," *Solid-State Phenom.*, **103-104**, 315- 322 (2005).
17. Capani, P. M., Matz, P. D., Mueller, D. W., Kim, M. J., Walter, E. R., Rhoad, J. T., Busch, E. L. and Reidy, R. F., "Observation of Intrusion Rates of Hexamethyldisilazane during Supercritical Carbon Dioxide Functionalization of Triethoxyfluorosilane Low-k Films," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **863**, B271-B275 (2005).
18. Rajagopalan, T., Lahlouh, B., Chari, I., Othman, M. T., Biswas, N., Toma, D. and Gangopadhyay S., "Hexamethyldisilazane Vapor Treatment of Plasma Damaged Nanoporous Methylsilsesquioxane Films: Structural and Electrical Characteristics," *Thin Solid Films*, **516**(10), 3399-3404 (2008).
19. Gorman, B. P., Mueller, D. W. and Reidy, R. F., "Drying and Functionalization of Triethoxyfluorosilane-Based Low-k Dielectrics in CO<sub>2</sub>," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**(11), F40-F41 (2003).