

## 저유전율 물질인 Methylsilsesquioxane의 반응 이온 식각 공정

### Reactive Ion Etching Process of Low-K Methylsilsesquioxane Insulator Film

정도현\*, 이용수\*, 이길현\*, 김대엽\*, 김광훈\*, 이희우\*, 최종선

\*홍익대학교 전기체어공학과 \*서강대학교 화학공학과

Do-Hyun Jung\*, Yong-Soo Lee\*, Kil-Hun Lee \*, Dae-Yop Kim \*,

Kwang-Hun Kim\*, Hee-Woo Lee\*, Jong-Sun Choi

\*Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.

Dept. of Dept. of Chemical Eng., Sogang Univ.

#### Abstract

Continuing improvement of microprocessor performance involves in the device size. This allows greater device speed, an increase in device packing density, and an increase in the number of functions that can reside on a single chip. However this has led to propagation delay, crosstalk noise, and power dissipation due to resistance-capacitance(RC) coupling become significant due to increased wiring capacitance, especially interline capacitance between the metal lines on the same metal level. Because of patterning MSSQ(Methylsilsesquioxane), we use RIE(Reactive Ion Etching) which is a good anisotropy. In this study, according as we control a flow rate of  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  gas, RF power, we analysis by using  $\alpha$ -step, SEM and AFM.

#### 1. 서 론

오늘날 반도체 미세가공기술이 크게 진보됨에 따라 최근의 미세가공기술의 발전에 힘입어 집적회로는 LSI(Large Scale Integration), VLSI(Very Large Scale Integration)에서 ULSI(Ultra Large Scale Integration)로 나아가는 등 비약적인 발전을 거듭하여 고도정보화 사회의 견인적 역할을 하고 있으며, 또한 놀라운 속도로 집적도를 향상시키고 있다. 현재의 이러한 집적회로에서는 단층만으로 배선하지 못하게 되어, 2층, 3층 또는 4층 이상의 다층배선이 채용되고 있다. 일반적으로 집적화의 고집적화는 소자 구조의 미세화를 통하여 이루어지므로 단위 면적당 배선 밀도가 증가하지만, 소자의 치수가 축소되더라도 배선과 그 피치는 그만큼 미세화되지 않기 때문에 다층배선기술은 미세화를 위한 필수기술이 되었다.

이와 같은 다층배선 기술의 과제로는 금속배선을 단선 없이 피복, 배선간의 절연의 형성 등이 있다. 그러나 이러한 미세화로 인해 금속 배선의 저항과 금속 배선과 층간 유전 물질에 의한 정전용량의 증가로 인한 시간 지연(RC time delay) 문제가 크게 대두되고 있다.<sup>[1]</sup> 본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위한 방법으로 기존의  $\text{SiO}_2$ (유전율 약3.8) 대신에 유전율이 약 2.5-3.2정도인 MSSQ (methylsilsesquioxane)을 이용하여 정전용량을 낮추므로서 시간 지연문제를 해결하려 연구하고 있으며,<sup>[2]</sup> 또한 습식 공정의 부산물인 폐액 등의 문제점이 발생하지 않을 뿐 아니라, 소자의 손상이 적고 선택비가 높으며, 식각의 이방성을 향상시킬 수 있는 장점을 갖고 있는 반응 이온 식각기(Reactive Ion Etching)을 이용하였다.<sup>[3]</sup>

## 2. MSSQ(Methylsilsequioxane) 물질의 특성 및 구조

MSSQ는 그림 1에서 나타난 것과 같이 각각의 Si 원자에 methyl기를 포함하고 있으며, 사다리 구조를 가지고 있다. 양쪽의 Si-OH는 전체적인 구조를 연결해주는 요소로서 baking이나 curing에 의해서 중합체를 형성한다. 그러나 Si-OH 결합은 약 400°C의 온도에서 열적으로 불안정한 상태를 이루며, 중합 상태가 끓어져 버리는 단점 또한 보여주고 있다.<sup>[4]</sup>

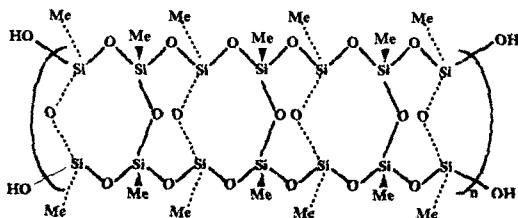


그림 1. MSSQ(Methylsilsequioxane)의 구조

## 3. 성막 및 실험방법

Etching하고자 하는 물질인 MSSQ를 spin coating하기 위해 PEGDA (poly-ethylene-glycol -diacrylate) 용액을 이용하여 solution을 만들고(30wt. %), 2500 rpm으로 30초 동안 spin coating한 뒤, 0°C에서 250°C까지 curing을 하였다. 먼저 0°C에서 50°C까지는 10분, 50°C에서 250°C까지는 2시간 동안 curing을 한 뒤, 250°C로 2시간 동안 유지시킨 후, cooling을 하였다. 모든 시편의 기판은 세척한 Si-wafer (p-type (111))를 사용하였다.

제작한 MSSQ 박막을 etching하기 위한 mask로서 photoresist(PR ; AZ-1512)를 도포하였다. PR은 모든 시편에 대해 3000 rpm으로 30초 동안 spin coating하였으며, 90°C에서 20분 동안 soft baking을 한 뒤, UV lamp(250 W, 250 nm)를 이용하여 45초 동안 노광하고, 95°C에서 10분 동안 hard baking을 하여 MIF 500로 developer에 혼상하여 이미지를 얻었다.

R.I.E(Reactive Ion Etching ; R.I.E. system KVR-IE-660)를 이용한 dry etching은 챔버 내부를 전기의 상태로 만든 후, 외부에서 RF power를 공급함으로써 챔버 내부에 plasma를 생성하고, 외부에서 반응을 일으킬 수 있는 gas를 주입함으로써 챔버 내부

의 gas를 이온화하여 etching을 수행 할 수 있다. MSSQ 박막을 etching하기 위하여 사용되어진 반응 gas는 O<sub>2</sub>와 CF<sub>4</sub>이다. 본 연구에서 사용되어진 R.I.E 장비의 개략도를 그림 4에 나타내었다.<sup>[5]</sup>

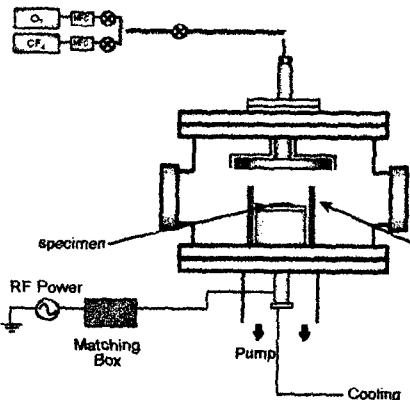


그림 4. R.I.E장비의 개략도

시편의 표면 이미지 관찰을 위해 AFM(PSIAutoprobe)과 광학 현미경(Olympus)을 사용하여 측정하였으며, 시편의 두께는  $\alpha$ -step을 이용하여 측정하였다.

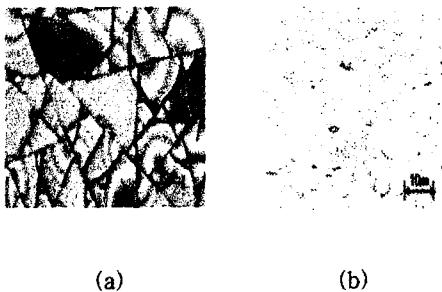
### 3-1. Plasma Etching 공정

Plasma 식각을 위해 사용한 기기는 KVRIE - 660 R.I.E(Reactive Ion Etching) system으로 parallel-plate plasma reactor이다. MSSQ 박막의 식각 공정을 위하여 가장 기본적인 O<sub>2</sub>와 CF<sub>4</sub> chemistry를 사용하였다. 최적의 공정 조건을 얻기 위해 rf power, pressure, flow rate, gas 조성비, 온도 등 공정 parameter들의 변화가 식각에 미치는 효과의 일반적인 경향을 알 수 있었다. 각 시편들에 대하여 total flow rate를 각각 30, 40, 50, 56 sccm으로, power는 25, 50, 100, 150W로 변화시키며 O<sub>2</sub>와 CF<sub>4</sub>의 비율과 etching 시간을 각 sample마다 다르게 하여 실험하였다. 사용한 reactor에서는 flow rate가 40sccm일 때가 최적의 조건으로 밀어지며, power와 CF<sub>4</sub>의 O<sub>2</sub>에 대한 비는 높을수록 etch rate가 증가함을 알 수 있었다.

## 4. 실험결과 및 검토

그림 2에 전형적인 두 가지 MSSQ박의 광학 현미

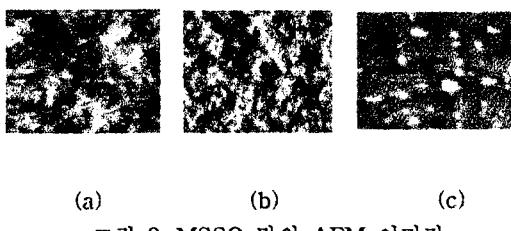
경이미지(1000배)가 나타나 있다. 그림 2(a)는 MSSQ를 solvent(PEGDA)에 녹일 때 불안전한 상태 공극율에 의해 grain들의 형태로 나타난 것으로 추정할 수 있다. 그림 2(b)는 훨씬 안정되게 형성된 박막으로 grain 형태의 조직을 보이지는 않는다. 위치에 따른 색의 변화는 각 부분의 두께 차이에 의한 것으로 이해할 수 있다. MSSQ 용액의 조성이나 구조, 성막 조건에 따라 형성된 박막의 성질이 크게 달라질 수 있다.



(a) (b)

그림 2. MSSQ 박막의 1000배 광학 현미경 사진.

그림 3는 MSSQ의 AFM 이미지( $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ )이다. 박막 표면에 세가지의 다른 모양의 grain들이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 그림 3(a)와 그림 3(b)는 평균 roughness가 약 16Å으로 거의 비슷한 값이 나타남을 확인할 수 있었으며 전체적으로 균일한 morphology를 가짐을 알 수 있다. 그림 3(c)는 약 176Å의 평균 roughness를 가지며 사각형 모양의 grain과 grain 사이의 경계가 뚜렷함을 확인할 수 있다.



(a) (b) (c)  
그림 3. MSSQ 박막의 AFM 이미지

그림 5에는 sample의 여러 위치에서 etching 전과 후에  $\alpha$ -step을 이용해 측정한 박막 두께의 평균값이다. 공정 조건이 최적화되지 않았거나 표면 상태 때문에 sample 전체에 MSSQ뿐만 아니라 대부분 위치에서 PR까지 식각되고 PR 아래의 MSSQ layer도 식각되었음을 볼 수 있는 data이다. 이는 PR의 두께가 얇았던지 etching 시  $O_2$ 의 양이 너무 많았거나 rf

power가 너무 높았기 때문으로 생각된다. 식각율은 약 4400Å/min이나, PR의 erosion이 발생되지 않게 공정조건들이 최적화 되어야 할 것이다.

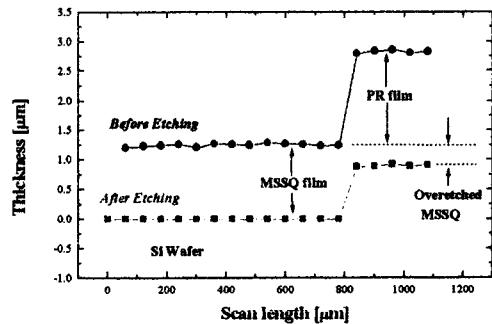


그림 5.  $\alpha$ -step으로 측정한 etching 전, 후의 film의 평균두께.

그림 6에는 MSSQ 박막 위에 도포 한 PR과 etching 후에 남아 있는 PR의 AFM 이미지이다. Etching 전의 PR에 비해서 etching 후의 PR의 grain 크기가 더 커졌음을 알 수 있고, 전체적인 morphology도 더 불균일하게 손상을 입었음을 알 수 있다(평균 roughness : (a) 125Å, (b) 1352Å). 추후 가능한 PR의 손실이나 damage가 없도록 공정 조건들을 조절하여야 할 것이다.



(a) (b)  
그림 6. PR의 AFM 이미지  
(a) Etching 전의 PR 이미지,  
(b) Etching 후의 PR 이미지

그림 2(a)에 표면 상태 image가 나타나 있는 grain 형태 또는 crack이 형성되어 있는 sample을 etching 한 후, PR과 MSSQ의 etching 경계 부분을 1000배 확대 촬영한 image가 그림 7에 나타나 있다. PR로 masking되지 않은 부분에 MSSQ가 잔존해 있음을 볼 수 있다. 그림 8 (a)은 그림 2(b)의 sample에 대한 PR과 MSSQ의 etching 경계 부분 이미지인데, PR이 mask 역할을 함으로서 MSSQ부분이 선명하게 etching 되었음을 알 수 있다.

## 5. 결론



그림 7. Etching한 박막  
(그림 2 (a) sample의 광학 현미경 이미지)

그러나 그림 8 (b) 같은 경우는 etching 후에도 MSSQ가 조그만 알갱이로 진존해 있음을 볼 수 있어 식각이 균일하게 진행되지 않았음을 알 수 있다. 식각할 MSSQ 박막의 물리 또는 화학적 구조에 따라 식각 특성이 크게 달라지므로 균일한 박막의 형성이 무엇보다 중요하다.

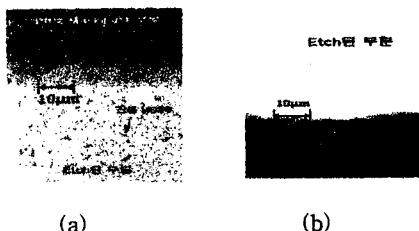


그림 8. Etching한 MSSQ와 PR의 경계면  
(그림 2 (b) sample의 광학 현미경 이미지)

그림 9는 PR과 MSSQ의 etching 경계 부분의 SEM 사진이다. PR과 MSSQ의 etching line을 선명하게 볼 수 있다. 또한 그림 9 (b)에서는 etching된 MSSQ step을 확인할 수 있다. 그리고 etching 후 남아 있는 PR을 볼 수 있는데 etch된 edge부분에는 PR이 거의 모두 없어져 버렸다. PR 및 etching 공정이 최적화 되어야 한다.

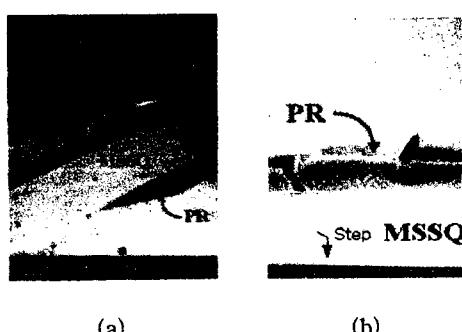


그림 9. Etching 후의 PR과 MSSQ 경계 부분 SEM  
이미지

실험 결과로 flow rate가 40sccm인 가장 etching이 잘 된 것으로 나타났다. 이 결과는 CF<sub>4</sub>양이 더 많고, RF power가 높음수록, 그리고 전체 gas의 양이 많을수록 etching이 잘 되는 것으로 보여진다. 또한 다른 시편에서는 RF power는 같았지만 전체 gas의 양이 적어서 etching이 거의 되지 않는 현상을 볼 수 있었다. 식각율은 최대 4400 Å/min까지 얻을 수 있었다. 그리고 photolithography 공정에서 PR과 stripper의 종류에 따른 etching rate, O<sub>2</sub>와 CF<sub>4</sub>의 혼합 비율에 따른 gas의 이온화 정도와 etching rate, time 등이 중요한 요인임을 실험을 통해 알 수 있었고, 또한 실험을 통해 전체적으로 etching은 고르게 되지만 PR이 많은 손상되는 것을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 논문은 산업자원부와 과학기술부에서 시행한 시스템 집적반도체 기술 개발사업 (System IC 2010)의 지원으로 수행되었음

## 참고문헌

- [1] Wei William Lee, Paul S. Ho, Low-Dielectric-Constant Materials for ULSI Interlayer Dielectric Application, MRS BULLETIN, October 1997
- [2] T-M. Lu, J.A. Moore, Vapor Deposition of Low-Dielectric-Constant Polymeric Thin Film, MRS BULLETIN, October 1997
- [3] Robert D. Tacito, Christoph Steinbruchel, Parrerning of Benzocyclobutene by Reactive Ion Etching, J.Electrochem. Soc, Vol. 143, No.8, August 1996
- [4] Nigel P. Hacker, Organic and Inorganic Spin-On Polymers for Low-Dielectric-Constant Application, MRS BULLETIN, October 1997
- [5] Lan Morey, Ashish Asthana, Etch challenges of Low-k Dielectric, Solid State Technology, June 1999
- [6] Miyako Matsui, Fumihiko Uchida, masayuki Kojima, Takafumi Tokafume Tokunaga, Kazuo Yamazaki, Kiyomi Katsuyama, Hiromasa Aral, In-Situ After-treatment Using Low-Energy with CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Gas Mixture to Remove Reactive Ion Etching Damage, No. 4B, April 1998