

다공성 실록센 물질의 박막특성 향상을 위한 KrF laser 표면개질

김정배, 정현담, 이선영*, 임진형, 이지훈, 신현진

삼성종합기술원, 삼성전자*

Surface modification using KrF laser irradiation for properties improvement of porous siloxane materials

Jung-Bae Kim, Hyun-Dam Jeong, Sun-Young Lee, Jin-Heong Yim, Ji-Hoon Rhee, Hyeon-Jin Shin

Samsung Advanced Institute of Technology, Samsung Electronics*

Abstract

반도체 소자의 고속화, 고집적화에 따라 집적회로의 최소 선폭이 감소할수록 device의 신호지연, 잡음 및 전력소모 등이 증가하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서 저유전율의 층간 절연막이 절대적으로 필요하다. 본 실험에서는 KrF laser 조사를 이용한 표면개질 방법으로 다공성 절연막의 박막특성의 향상을 시도하였다. 다공성 절연막을 층간 절연막으로 응용할 경우 반도체 공정 적용성을 향상시키기 위하여 다공성 절연막의 표면개질이 필요하다. 표면개질 전후의 유전율 변화는 박막을 MIM구조로 측정하였고 화학 구조의 변화는 time-of flight secondary ion mass spectrometry(TOF-SIMS)를 이용하여 관찰하였다. 다공성 실록센 물질의 pore로 인해서 생긴 누설전류 및 흡습 문제를 개선시키고 유전율을 감소시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.

Key Words : 저유전물질, 자외선, 누설전류

1. 서 론

반도체 집적소자에 있어서 기술 발전의 경향은 소형화, 고속화, 고집적화의 추세로 집약해 볼 수 있다. 단위 소자들의 집적도는 이미 기가(giga)급에 달하고 있으며, 소자들 간을 연결하는 배선에서도 0.25 μm 를 지나 0.13 μm , 0.10 μm 에 이르는 극미세의 선폭 및 다층화 구조 (multi-level metalization)를 요구하고 있다. 따라서 이러한 집적도의 심화로 나타난 소자의 RC 신호 지연 시간 (RC propagation delay time : τ)을 줄이는 문제가 크게 대두되고 있다.^[1-2] RC 신호 지연 시간은 다층 배선 소자에서 금속배선 물질의 저항 (resistance : R)과 금속배선 사이에 있는 절연층에서의 정전용량 (capacitance : C) 증가로 인해 발생하는 것이고 그것은 저항 \times 정전용량 (RC)에 비례한다. 그러므로 RC 신호 지연 시간의 감소를 위해서는 금속배선 물질의 저항과 금속 배선 사

이에 있는 절연층에서의 전하 축적을 최소화 시켜야 한다. 따라서 비저항이 2.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 Al에서 비저항이 1.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 Cu로 바꾸는 방법과 저유전율의 절연막(저유전막, low-k)을 적용하는 방법이 RC delay를 감소시키는 데 모두 유효할 뿐만 아니라 반도체 소자의 집적화에 반드시 필요하다. 특히 차세대 칩이 요구하는 유전율 2.5 이하의 저유전 박막을 제조하기 위해서는 기존의 저유전 박막 내에 나노미터 크기의 기공(pore)을 도입해야 하는데, 이는 공기의 유전상수가 1.0으로 기공의 함량에 따라 유전상수를 효과적으로 낮출 수 있기 때문이다. 그러나 다공성 저유전 물질은 반도체 공정인 chemical mechanical polishing(CMP), 건식식각 공정등 가혹한 조건을 견디어야 하므로 우수한 기계적 물성을 가져야 한다. 또한 다수의 기공(pore)으로 인한 누설전류, 흡습, 그리고 접착력 등의 많은 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 짧은 시간

내에 효과를 볼 수 있는 저 비용의 표면개질 방법이 개발이 절실히 필요하다.

본 실험에서는 저유전 물질의 성능을 향상시키기 위해 KrF laser 조사를 이용한 표면개질을 시도하고 그 효과를 규명하였다.^[3-5]

2. 실험

2.1 박막제조

졸-겔 합성으로 얻어진 실록센 전구체(siloxane precursor)로부터 spin-on^[6-9] 방법으로 두께 8000 Å의 박막을 코팅하고, soft bake 와 hard bake을 각각 1분씩 한 후 1시간 동안 400°C 에서 thermal curing을 하였다.

2.2 KrF laser 조사를 이용한 표면개질

저유전막의 표면개질을 위한 laser processing을 위해 Lamda Physics LPX305의 KrF Excimer laser (248 nm)를 이용하였다. Laser pulse는 지속 시간이 50 ns이고, beam area는 1.5×2 mm²이었다. 1 Hz의 에너지가 20 mJ/cm²에 해당되며, 조사 energy의 양은 pulse 수로 조절하였다.

2.3 박막의 전기 특성 평가

유전율을 측정하기 위한 평가구조로는 Al 5000 Å /low-k/Al 5000 Å의 MIM(Metal-Insulator-Metal)구조를 이용하였으며, 유전율을 계산하기 위한 정전용량(capacitance)은 HP4284A LCR meter로 이용하였다. 누설전류 평가를 위한 I-V 측정은 Keithley 237를 이용하여 실시하였다. 일반적으로 박막의 두께 측정 방법으로는 stylus 법이나 ellipsometer를 이용한 두께 측정법이 있다. MIM 구조인 경우 하부막이 Si wafer에 비해 경도가 약해 stylus 법의 적용을 위한 박막의 계단을 형성하기 어렵다, 또한 탐침의 굽힘에 의해 정확한 측정을 할 수 없고, 높은 기공율에서 기인된 광산란 특성으로 인하여 굴절율을 이용한 ellipsometer의 적용이 적당하지 않다. 본 실험에서는 저유전 박막의 두께 관찰은 Metricon Model 2010 Prism Coupler 와 FE-SEM(S-4500)을 통한 광학특성과 단면관찰로 위에서 언급한 관찰 방법에서의 외적 요인을 배제하면서 수행하였다. 정

전용량과 두께를 얻은 후 아래 식 (1)에 의해 유전율을 계산 하였다.

$$k = \frac{C \cdot h}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (1)$$

C는 정전용량, h는 박막의 두께, ϵ_0 는 진공의 유전상수(8.54×10^{-12} F/m), A는 상부전극의 표면적을 의미한다.

2.4 TOF-SIMS 분석

박막의 흡습현상을 규명하기 위해서 신뢰성과 고감도를 가진 TOF-SIMS를 이용하였다. TOF-SIMS는 박막표면에서 Ion-Ion collision에 의해 발생하는 secondary mass fragment가 질량 차이로 인해서 다른 속도를 가진다는 사실에 기초를 두고 있다.^[10] 순간적인 이온화 과정에서 생성된 이온들은 전기장에 의해 가속되어 같은 에너지를 가지고 일정한 drift path를 따라 검출기까지 움직인다. 이 때 각 이온의 비행시간(time-of-flight)을 측정하면 그 이온의 질량을 알 수 있는데 아래 (2),(3)식에 의해서 나타낼 수 있다.

$$m/e = \frac{2V}{v} \quad (2)$$

$$v = \frac{L}{t} \quad (3)$$

v는 이온의 속도, e는 이온의 전하, V는 가속전압, m은 이온의 질량, L은 비행거리, 그리고 t는 비행시간을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 KrF laser 조사

저유전 박막소재는 유전율이 낮아야 할 뿐만 아니라 반도체 공정에 적합하기 위해서는 흡습이 없어야 한다. KrF laser의 조사량에 따른 유전율 변화 및 흡습 정도의 변화를 관찰하였다. 흡습 정도는 증류수에 3일간 담근 후 유전율을 측정하여 알 수 있었다.(표 1) Laser를 가하지 않은 조건에서는 초기 유전율이 높을 뿐만 아니라 흡습 후의 유전율 증가율

이 9.5%로 높게 나타남을 볼 수 있다. 67 mJ/cm²로 조사하였을 경우 유전율이 2.05로 내려갔을 뿐만 아니라 흡수율이 0.5%로서 아주 뛰어난 성질을 보였으며, 더 높은 KrF laser를 조사할 경우는 유전율이 증가 하였을 뿐 아니라 흡수 후 박막에 크랙이 생성된다.

표 1. 자외선 조사량에 따른 유전율의 변화

KrF laser 조사량	초기 유전율	흡수3일 유전율	*유전율 증가율	crack 발생
0 mJ/cm ²	2.39	2.64	9.5 %	×
67 mJ/cm ²	2.05	2.06	0.5 %	×
6660 mJ/cm ²	2.75	2.79	1.4 %	×
66600 mJ/cm ²	9.21	×	×	○

*유전율 증가율(%) =
$$\frac{\text{흡수3일 유전율} - \text{초기 유전율}}{\text{초기 유전율}} \times 100$$

3.2 TOF-SIMS 분석

그림 1은 본 실험에서 사용된 저유전 박막에 대한 TOF-SIMS 스펙트럼이다. m/e=44.980 에서 Si-OH mass fragment에 해당하는 peak을 확인할 수 있다.^[11] 이 peak의 intensity를 m/e=27.977의 Si peak의 intensity와 비교하여 얻은 비율(=[Si-OH⁺]/[Si⁺])을 Si-OH의 양에 대한 지표로 사용할 수 있다. 표 2는 KrF laser 조사량에 따른 Si-OH의 변화를 나타낸 것이다. 유전율과 흡수성이 높게 측정되었던 0 mJ/cm²에 비해 유전율과 흡수성이 낮아졌던 67 mJ/cm²에서 Si-OH의 fragment가 감소했음을 확인할 수 있다. KrF laser의 조사량이 증가함에 따라 Si-OH의 양이 다시 증가하는데, 이는 앞선 결과에서 언급했던 높은 유전율과 흡수 후의 유전율 증가량이 크게 되는 원인이 Si-OH의 증가에 기인함을 말해 주는 것이다. 표 3는 박막내의 분자구조 중의 하나인 Si-O-Si mass fragment에 해당하는 peak intensity의 변화를 정리한 것이다. KrF laser 조사량이 증가함에 따라 intensity가 급격히 감소하는데, 이것은 박막내의 bond breaking이 매우 심해지고, Si dangling bond와 Si-O species가 많이 생성되어 여기에 H₂O가 흡착, 막내의 Si-OH의 농도가 증가되는 것으로 생각된다.^[12-13]

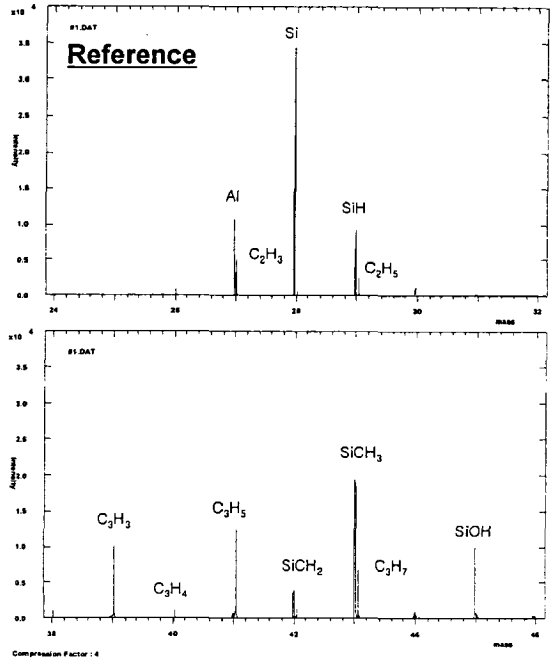


그림 1. 저유전 박막의 TOF-SIMS spectrum
SiOH⁺(m/e=45)와 Si⁺(m/e=28)을 비교

표 2. KrF laser 조사량에 따른 [Si-OH]의 변화

KrF laser 조사량	[Si-OH ⁺]/[Si ⁺]
0 mJ/cm ²	2.64
67 mJ/cm ²	2.09
6660 mJ/cm ²	2.14
66600 mJ/cm ²	5.67

표 3. KrF laser 조사량에 따른 [Si-O-Si]의 변화

KrF laser 조사량	[Si-O-Si ⁺]/[Si ⁺]
0 mJ/cm ²	0.16
67 mJ/cm ²	0.15
6660 mJ/cm ²	0.12
66600 mJ/cm ²	0.08

3.3 누설전류

KrF laser 조사 조건에 따른 I-V 특성의 변화를 아래 그림 2에 나타내었다. 0 mJ/cm² → 20mJ/cm² → 67 mJ/cm²로 갈수록 I-V 곡선이 high electric field 쪽으로 shift하는 것을 볼 수 있다. 자외선 조

사에 의해 Si-OH 가 감소할 뿐만 아니라 누설전류를 유발하는 막내의 defect의 농도를 감소시키는 것을 의미한다. 그러나 333 mJ/cm² 이상에서는 다시 I-V 곡선이 low electric field 쪽으로 shift 하고 있어서 누설전류의 증가량을 보이고 있다. 이것은 앞에서 언급한 TOF-SIMS 결과에서 언급했듯이, laser 조사량이 증가 할수록 막내의 bond breaking 이 급격히 진행되어 Si dangling bond가 생성되어 defect으로 작용하기 때문이다.

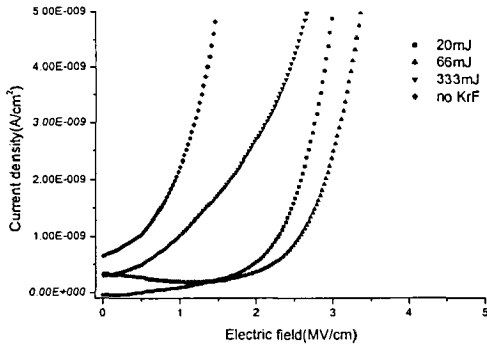


그림 2. KrF laser 조사량에 따른 누설전류

4. 결 론

지금까지 저유전재료의 문제점을 개선하고자 하는 표면개질 방법으로 응용된 KrF laser 조사에 대해 설명을 하였다. 자외선 조사량이 20 mJ/cm² ~ 67 mJ/cm² 사이에서 O-H bond breaking 이 진행되어 친수성의 silanol (Si-OH) group이 제거되고 Si-O-Si 가 생성되기 때문에 유전을 및 누설전류가 감소하는 것과 흡습 문제점을 해결하는 경향을 보였다. 하지만 그 이상의 에너지를 가하였을 경우 Si-C bond breaking에 의해 생긴 Si radical이 몰과 반응하여 Si-OH가 역으로 생성되는 반응이 동시에 진행되기 때문에 저유전 박막으로서의 특성을 잃어버리게 된다. 저유전 재료의 표면개질 방법으로 쓰여진 KrF laser 조사 기술은 짧은 시간 내에 효과를 볼 수 있을 뿐만 아니라 오랜 시간동안 박막에 변화가 없어 반도체 라인에 적용가능성이 아주 크다고 생각한다.

감사의 글

KrF laser 실험을 위해 도와주신 김주호 박사과정님께 깊은 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S. P. Jeng, R. H. Havemann, and M. C. Chang, Master, Res. Soc. Symp. Proc. 25, 337 1994.
- [2] S. P. Muraka, Solid State Technol. 39 1996.
- [3] A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka, W. Ziemlich. J. Appl. Phys. 71, 3515 1992
- [4] Y. F. Lu, W. D. Song, T. S. Low. J. Appl. Phys. 80, 499 1996.
- [5] D. R. Halfpenny, A. C. J. Glover, E. K. Illy, D. Kane. International Quantum Electronics Conference, 1996 OSA Technical Digest Series, p. 208 1996; D. R. Halfpenny, D. M. Kane J. Appl. 86, 6641 1999.
- [6] D. Meyerhofer, J. Appl. Physics, 49, 3993 1978.
- [7] C. J. Brinker et al., J. of the Ceram. Soc. Jpn., 99, 862-877 1991.
- [8] D. P. Birnie III, J. of Non Crystalline Solids, 218, 174-178 1997.
- [9] Martin JE, Anderson MT, Odinek J, Newcomer P., Langmuir, 13. 4133-4141 1997.
- [10] B. J. Iller "The Chemistry of Silica" Willey, New York 1979.
- [11] D. R. Halfpenny, D. M. Kane, R. N. Lamb, B. Gong "Surface modification of silica with ultraviolet laser radiation" Appl. Phys. A 71,147-151 2000.
- [12] D. Bauerle "Laser Processing and Chemistry" Springer, New York, 1996.
- [13] D. R. Lidle (Ed) "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 77th edn. CRC Press, Boca Raton, Florida 1996.