

PECVD에 의한 Si rich 산화막의 특성

강선화 · 이상규 · 박홍락 · 고철기 · 최수한

현대전자 반도체연구소

Characteristics of Silicon Rich Oxide by PECVD

Sun Hwa kang, Sahng Kyoo Lee, Heung Lak Park, Chul Gi Ko, Soo Han Choi

Semiconductor Research and Development Laboratories Hyundai Electronics, Industries Co., Ltd.

초 록 SOG막막 밑에 중간 절연막으로 사용하는 PECVD 산화막을 Si rich 산화막으로 만들어 줌으로써 실리콘 dangling bond가 수소원자나 수분과 결합하여 SOG막막으로 부터 침투되는 수소원자나 수분의 확산을 억제하므로써 소자가 열화되는 것을 방지한다. 이러한 Si rich 산화막의 기본 특성을 알아보기 위하여 LF/HF power비와 $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ gas 유량비를 변화시켜서 막막 특성을 조사하였다. 저주파 power만 변화시킨 경우, 증착속도가 감소하고 굴절율과 압축응력이 증가하며 FTIR에서 $3300\text{cm}^{-1} \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 영역의 수분에 의한 peak이 감소하는 것으로 보아 막막이 치밀해짐을 알 수 있고, SiH_4 기체유량을 증가시킨 경우엔 증착속도, 굴절율, 식각속도는 증가하나 압축응력은 감소한다. FTIR에서 Si-O-Si peak의 세기가 감소하고 낮은 파수영역으로 이동하며, AES분석 결과에서 일반적인 oxide (Si:O=1 : 1.98)에서 보다 Si:O비가 1:1.23으로 낮아 PECVD 산화 막내의 Si danling bond가 증가했음을 알 수 있었다.

Abstract By making the inter-metal PECVD SiO_2 as a Si rich oxide under the SOG, the hydrogen and water related diffusants could be captured at Si dangling bonds. This gettering process was known to prevent the device characteristics degradations related to the H, H_2O . The basic characteristics of Si rich oxide have been studied according to changing high/low frequency power and $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ gas flow ratio in PECVD. As increase in low frequency power, deposition rate decreased but R.I. and compressive stress increased. Decrease of the water peaks of FTIR spectra at the wave number range of $3300 \sim 3800\text{cm}^{-1}$ also indicated that intensity the films were densified. As increase in SiH_4 gas flow rate, deposition rate, R.I. and etch rate increased while compressive stress decreased. FTIR spectra showed that peak intensity corresponding to Si-O-Si stretching vibration decreased and shifted to the lower wave numbers. But AES showed that Si dangling bonds were increased as a result of lower Si:O(1:1.23) ratio in the Si rich oxide as compared to Si:O(1:1.98) ratio of usual oxide.

1. 서 론

16M DRAM과 64M DRAM의 소자에 있어서는 기존의 1층 금속배선 공정과는 달리 2층 금속배선공정을 갖기 때문에 필히 금속배선 층간 절연막을 적용한 금속배선간 절연과 평탄화가 필요하다^{1,2)}. 이를 위한 층간 절연막 즉, IMO(Inter Metal Oxide)를 사용하는 재료로서는 CVD 산화막과 SOG(Spin-On Glass)를 복합적으로 사용하는 방법이 가장 널리 쓰이는 방법중에 하나이다³⁾. 그러나 SOG막막

은 막막내에 수분을 많이 포함하고 있기 때문에 이후 공정이 진행되면서 수분 및 수소원자의 방출로 소자의 신뢰성에 악영향을 끼치게 된다. 즉, 수소원자와 수분에 기인하는 hot carrier에 의한 소자의 열화이다^{4,5)}. 따라서 이러한 hot carrier 효과를 억제하기 위해서는 SOG막막 밑에 사용하는 CVD산화막을 Si rich 산화막으로 만들어 줌으로써 실리콘이 산소와 결합하고 남아있는 dangling bond가 수소원자나 수분과 결합하여 SOG 막막으로 부터 침투되는 수소원자나 수분의 하지로의

확산을 억제하게 된다^{5,8,10~13}). 이러한 Si rich 산화막에 대한 필요성에 의해 최근 Si rich 산화막을 적용한 여러가지 연구가 발표되고 있지만^{5~14}) 실제로 소자 제조 공정에 적용할 수 있는 기본적인 박막 특성에 대해서는 연구 보고된 것이 없기 때문에 소자 제조 공정에 적용할 수 있는 Si rich 산화막의 증착 공정조건 중 power 및 기체 유량비를 변화시키면서 박막특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

비저항이 $10\sim 60\Omega \cdot \text{cm}$ 인 (100) p-type의 실리콘 웨이퍼 위에 NOVELLUS사의 PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) 장비를 이용하여 기체 유량을 $\text{SiH}_4=0.2\text{SLM}$, $\text{N}_2\text{O}=5.0\text{LM}$ 으로 고정시키고 총 power를 1kW로 하여 LF/HF(low frequency/high frequency) power비를 0~100%까지 변화시켰으며, 또한 LF/HF power를 0.5kW/0.5kW로 고정시키고 $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 기체 유량비를 4.21~8.11%까지 변화시키면서 증착속도, 박막두께 균일성, 식각속도, R.I값 및 응력을 측정하여 박막 특성을 알아보았다.

두께측정은 nanospec을 사용하여 측정하였고, R.I(refractive index)값은 ellipsometer를 이용하여 측정하였다. 박막의 식각속도는 BOE(9:1)와 HF(50:1) 용액에서 구하였고 응력은 FSM 응력측정장치로 측정하였다. 그리고 SIMS(Secondary ion mass spectroscopy) 및 AES(Auger electron spectroscopy)로 박막의 성분을 조사하였으며 FTIR(Fourier transform infrared spectrometer)로 박막의 스펙트럼을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{SiH}_4=0.2\text{LM}$, $\text{N}_2=3.4\text{LM}$, $\text{N}_2\text{O}=5.0\text{SLM}$, 온도 400°C , 압력 2.2torr의 조건에서 LF/HF power 비를 변화시킨 결과, LF/HF power 비가 증가할수록 증착속도는 감소하는 반면 박막두께 균일성은 나빠지는 경향을 볼 수 있다(Fig. 1). R.I. 값은 두께를 1000\AA 으로 증착하여 측정하였는데, LF/HF power 비가 증가함에 따라 비례하여 R.I.값도 증가하였다(Fig. 2). 이는 HF power에 의해 플라즈마 형태로 된 전자들이 저주파 power에 의해 플라즈마

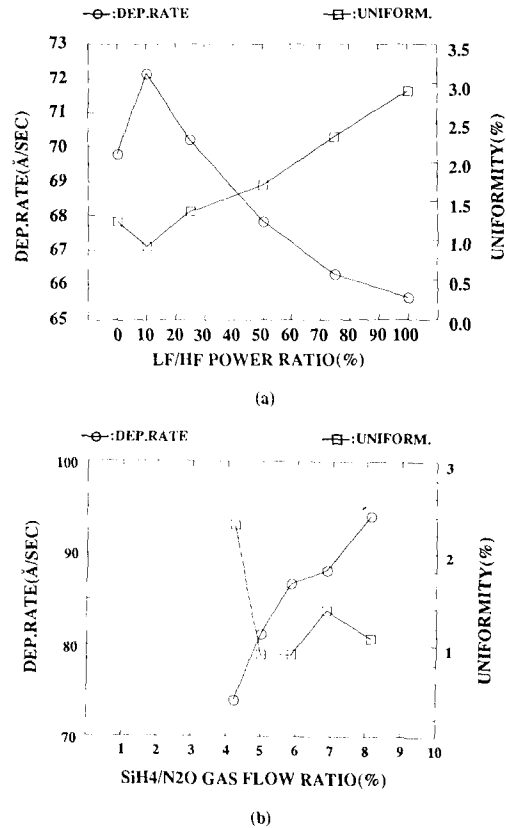
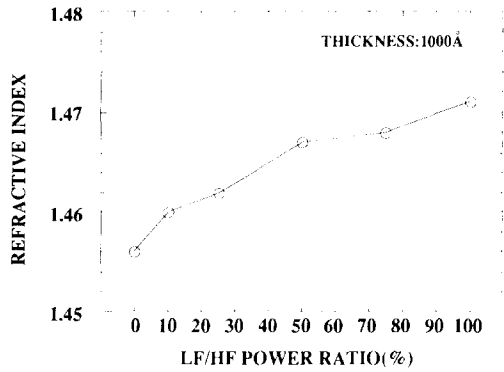


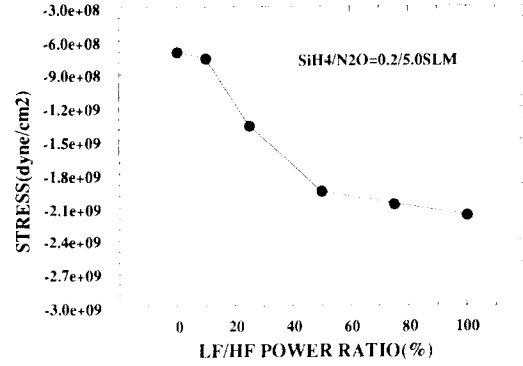
Fig. 1. Deposition rate and thickness uniformity as a function of (a) LF/HF power ratio and (b) gas flow ratio.

형태로 된 이온들보다 이동속도가 빠르므로 이동속도가 더 빠른 전자들이 웨이퍼의 표면에 많이 존재하게 되는데, 저주파 power가 증가할수록 웨이퍼 표면에 충돌하는 이온들의 에너지가 증가하게 되므로 이온 충돌 효과가 증가하기 때문에 증착속도가 감소하고 박막이 치밀하게 되는 것으로 생각된다¹³). 이는 LF/HF power 비가 증가할수록 압축응력이 증가하고(Fig. 3), FTIR 스펙트럼에서도(Fig. 4) 저주파 power가 증가함에 따라 3600cm^{-1} 영역의 수분에 의한 peak가 없어지는 것으로도 알 수 있다. 이렇게 저주파 power가 증가함에 따라 박막이 치밀해지지만, BOE(9:1)와 HF(50:1)에서의 식각속도는 큰 차이가 없었다(Fig. 5).

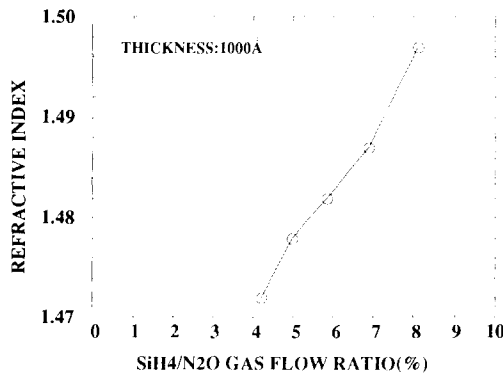
LF/HF power 를 0.5kW/0.5kW로 고정시키고 $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 기체 유량비가 증가함에 따라 증착속도가 증가하였고, 박막두께 균일성도



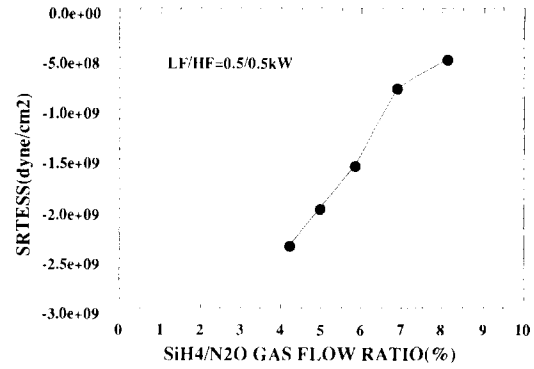
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 2. Refractive index as a function of (a) LF/HF power ratio and (b) gas flow ratio.

Fig. 3. Variation of stress as a function of (a) LF/HF power ratio and (b) gas flow ratio.

±1.5% 이내로 제어되었다(Fig. 1). R.I. 값은 SiH₄/N₂O 기체 유량비가 증가함에 따라 증가하는 반면(Fig. 2), BOE(9:1)와 HF(50:1)에서의 식각속도는 BOE(9:1)에서는 기체유량에 관계없이 15 Å/sec 정도로 비슷하지만 HF(50:1)에서는 SiH₄/N₂O 기체 유량비가 증가함에 따라 급격히 증가하다가 SiH₄/N₂O = 0.28/3.80SLM인 조건에서 최대가 되고 이후에는 약간 감소하였다(Fig. 5). 이 R.I. 값으로만 본다면 SiH₄/N₂O 기체 유량비 증가에 따라 박막이 더 치밀해진다고 할 수 있지만, 식각속도 결과는 박막이 더 다공질화 된다고 생각할 수 있다. 또한 SiH₄/N₂O 기체 유량비 증가에 따라 압축응력이 감소하여(Fig. 3) 박막이 다공질화 된다고 생각할 수 있는데, 이러한 결과들로 보아 R.I. 값이 증가하는 것이 막이 치밀해지기 때문에 아니라 Si-O 결합이 줄어들고 Si-H 결합과 Si dangling bond가 증가하기 때문으로 생각할 수 있으며, 이것은 FTIR 스펙트럼에서도 확인할 수 있다.

펙트럼에서도 확인할 수 있다.

FTIR 스펙트럼(Fig. 4) 을 보면 SiH₄/N₂O 기체 유량비가 증가함에 따른 스펙트럼의 변화를 볼 수 있다. 첫번째로 3380cm⁻¹ 영역 부근에서의 흡수된 수분에 의한 peak이 SiH₄/N₂O = 5.83% 부터 생성되고, 두번째로는 SiH₄/N₂O = 6.86% 부터 2250cm⁻¹ 영역 부근에서의 Si-H stretching에 의한 peak이 생성되어 SiH₄/N₂O = 8.11%에서는 세기가 증가하며, 세번째는 1050cm⁻¹ 영역의 Si-O-Si stretching에 의한 peak이 SiH₄/N₂O 기체 유량비가 증가함에 따라 낮은 파수영역으로 이동하고 세기 또한 줄어들어가는 것이며, 네번째는 SiH₄/N₂O = 6.86% 부터 810~820cm⁻¹ 영역의 Si-O-Si bending에 의한 peak이 점차 없어지고 880cm⁻¹ 영역의 Si-H 결합에 의한 peak이 생기기 시작하여 SiH₄/N₂O = 8.11%에서는 880cm⁻¹ 영역의 peak만 보인다.

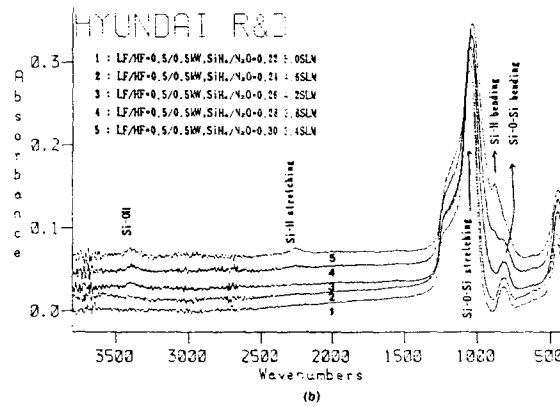
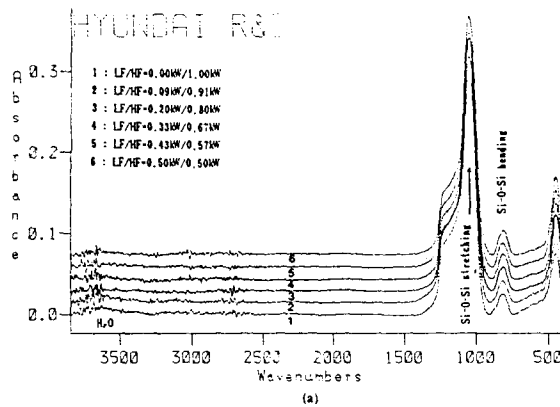


Fig. 4. Comparison of FTIR spectra as a function of (a) LF/HF power ratio and (b) gas flow ratio.

FTIR에서

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \cdot \left[\frac{f/M_x M_y}{M_x + M_y} \right]^{1/2}$$

ν = 파수 (cm⁻¹)

c = 광속도 (cm/sec); 일정

f = 결합력 상수 (dyne/cm²)

M_x, M_y = 원자 x, y 의 질량

로 계산되어 파수를 결정할 수 있는데, π 와 c 는 일정하고 질량과 결합력 상수가 변하는 것이라 할 수 있다¹⁶⁾. 그러므로 Si-O-Si 결합의 파수가 감소한다는 것은 원자간의 결합력이 약해서 느슨하게 결합되어 있다는 것이며 반대로 파수가 증가한다는 것은 결합력이 강해서 단단하게 결합되어 있다는 것이고, 세기가 감소한다는 것은 Si-O-Si 결합이 감소한다는 것을 나타낸다. 실제로 SiH₄/N₂O 기체 유량비를 증가시키면 Si-O-Si 결합의 파수가 점차적

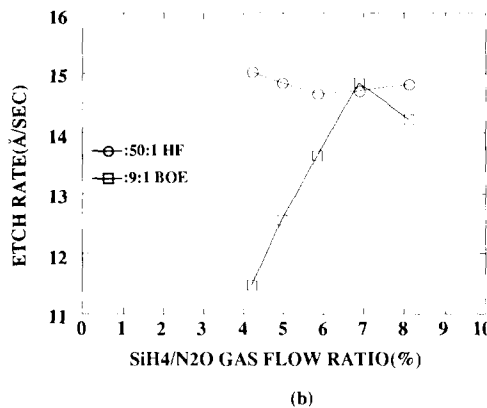
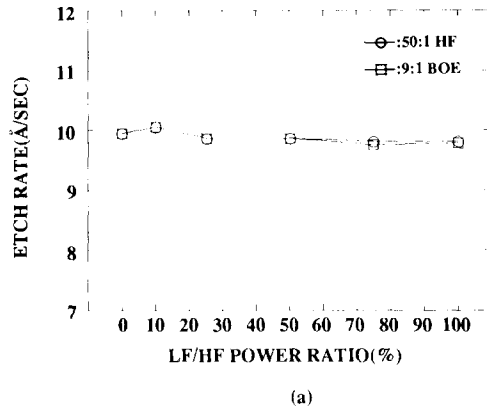


Fig. 5. Etch rate in 50:1 HF and 9:1 BOE as a function of (a) LF/HF power ratio and (b) gas flow ratio.

으로 감소하고 세기 또한 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이 결과를 응력 측정결과와 대비시켜보면 파수가 감소할수록 압축응력 또한 감소한다(Fig. 6). 즉, 압축응력이 감소한다는 것은 막이 다공질화 된다는 의미이다. 그리고 810~820cm⁻¹영역의 Si-O-Si peak이 유량비의 증가에 따라서 880cm⁻¹영역의 Si-H peak으로 변하고 2300cm⁻¹영역에 새로운 Si-H peak이 생기는 것으로 보아 앞에서의 R.I값이 증가하는 원인이 Si-H 결합의 증가하기 때문이라는 가설을 뒷받침 할 수 있다. 그러나, 이러한 FTIR 스펙트럼 결과로만 보아서는 Si dangling bond를 확인할 수 없기 때문에 SIMS와 AES로 박막을 분석하였다.

Fig. 7에서 SIMS에 의해 SiH₄/N₂O gas 비를 변화시켜서 박막을 증착하여 각 박막에서의 Si-H 결합에 의한 peak을 상대적으로 비교한

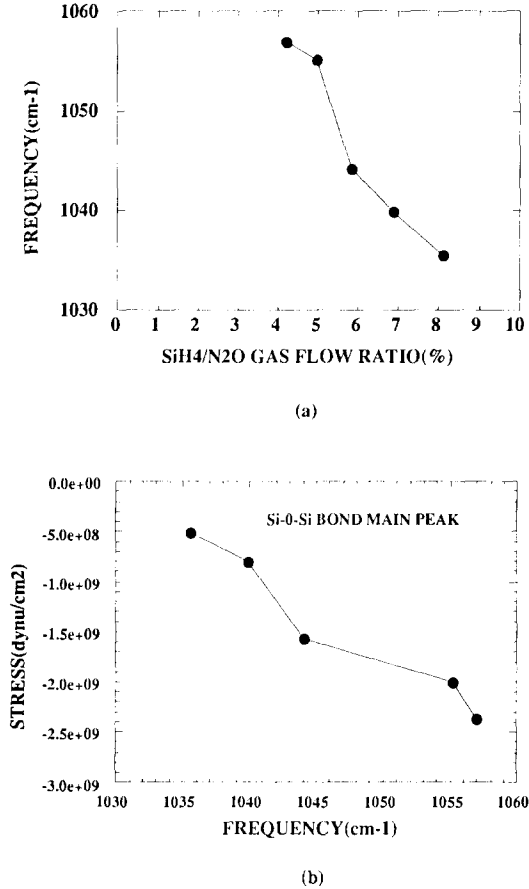


Fig. 6. (a) Variation of frequencies of Si-O-Si stretching bonds as a function of gas flow ratio and (b) relationship between Si-O-Si stretching bonds and stress.

결과 SiH₄/N₂O gas 비가 증가함에 따라 비례하여 증가하였다. 또한 AES로 원산화막과 PECVD 산화막, SiH₄/N₂O = 0.2/3.4 SLM 박막에서 Si/O 비를 분석하였는데 (Fig. 8), 원산화막은 1:1.98, PECVD 산화막은 1:2.03, SiH₄/N₂O = 0.2/3.4 SLM의 박막은 1:1.23으로 SiH₄ 기체비가 증가하면 박막내의 실리콘양이 증가하는 것으로 보아 Si dangling bond가 많아짐을 알 수 있었다.

Fig. 9는 Si rich 산화막의 적용에 앞서 증착힘성(step coverage)을 조사하기 위해 기존의 조건을 기본으로 하여 LF/HF=0.5kW/0.5kW로 놓고 SiH₄/N₂O gas 유량비를 변화시키면서 6000 Å의 박막을 증착하였다. space 0.6 μm 미만에서는 모든 조건의 막들에서 공극을 보이기 때문에 객관적인 비교를 할 수가 없어, space 0.7 μm ~ 1.3 μm에서의 증착힘성을 조사하였다. Fig. 9에서 보는바와 같이 먼저 측면/상면의 증착힘성을 살펴보면 0.9 μm 이하의 space에서는 SiH₄/N₂O = 0.24/4.2 SLM에서 가장 좋은 것처럼 보이나 그 이상의 space에서는 다른 조건과 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보아 각각의 조건에 따라 측면/상면의 증착힘성의 차이는 없는 것으로 사료된다. 또한 저면/상면의 증착힘성도 0.9 μm 이하의 space에서는 SiH₄/N₂O = 0.28/3.80 SLM의 조건이 가장 양호한 것으로 나타났으나 그 이상

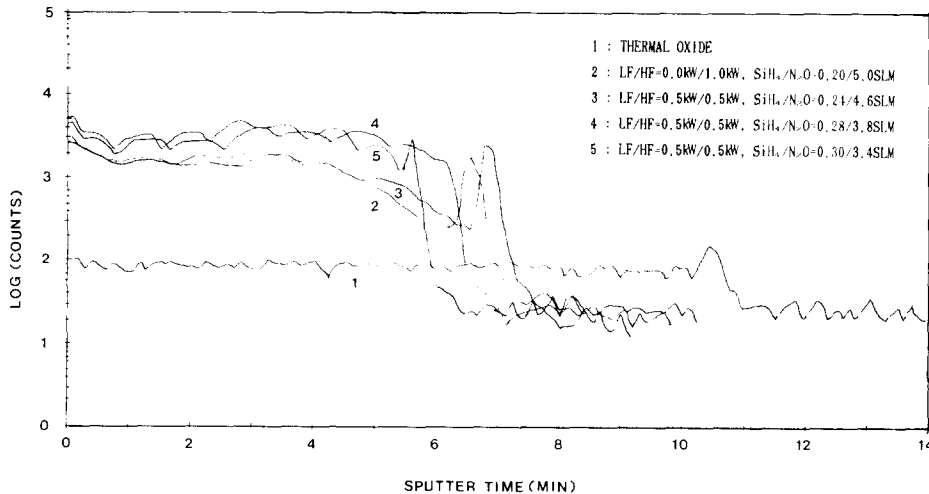


Fig. 7. SIMS depth profile for SiH in various Si oxides and thermal oxide.

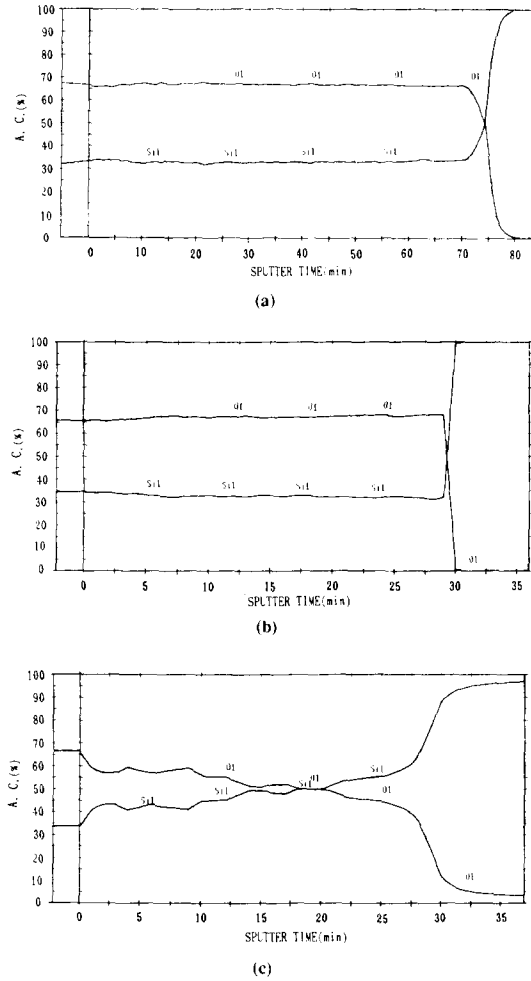


Fig. 8. AES depth profile for (a) thermal oxide, (b) normal PECVD oxide and (c) Si rich oxide.

의 space에서는 오히려 나쁘거나 비슷한 결과를 보여 종합적으로 보면 각각의 조건에 따른 층 덮힘성은 큰 차이가 없다. 다만 각 조건에 있어 측면/상면의 층 덮힘성에 비해 저면/상면의 층 덮힘성이 약 15~20% 정도 우수하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

이상의 결과로부터 다음과 같은 것을 알 수 있었다.

4-1. 기체 유량을 고정시키고 LF power를 증가시키면 증착속도는 감소하고 BOE(9:1)와 HF(50:1)에서의 식각속도는 감소하며, R.I값이 증가하고 응력도 압축응력으로 증가하

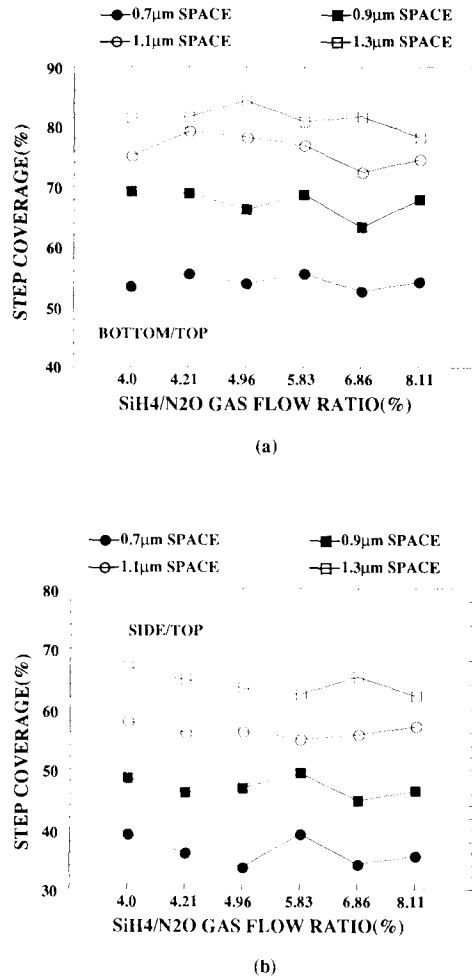


Fig. 9. Comparison of step coverage as a function of gas flow ratio; (a) bottom/top and, (b) side/top.

는데, 이는 박막이 LF power가 증가할수록 치밀해지기 때문이다.

4-2. 기체 유량의 변화없이 LF power를 증가시키면 FTIR 스펙트럼에서 3300cm⁻¹~3800cm⁻¹영역의 수분 peak이 감소하며 LF/HF power가 25% 이상이면 이 수분 peak이 없어지는데, 이것으로 LF power가 증가할수록 박막의 수분이 줄어든다는 것을 알 수 있다.

4-3. LF/HF power를 각각 0.5kW.0/5kW로 고정시키고 SiH₄/N₂O gas 유량비를 증가시키면 속도와 BOE(9:1)에서의 식각속도가 증가하며 압축응력이 감소하는 것으로 보아

막막이 다공질화 된다는 것을 알 수 있다.

4-4. $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 기체 유량비만 변화시킨 경우 FTIR 스펙트럼에서 막막의 특성이 달라짐을 알 수 있으며, $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 기체의 유량비가 6.86% 이상이면 Si rich 산화막으로 됨을 알 수 있었다.

4-5. SiH_4 기체량을 증가시킨 경우의 AES 막막 분석 결과에서 $\text{Si}:0=1:1.23$ 으로, 열산화막의 $\text{Si}:0=1:1.98$ 에 비하여 실리콘이 훨씬 많아서 Si dangling bond가 많아짐을 알 수 있었다.

4-6. 기체 유량비만 변화시켜서 기존의 조건(LF/HF=0.0kW/1.0kW, $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}=0.2/5.0$ SLM)과 증 덮힘성을 비교해 본 결과, 각 조건에서 측면/상면과 저면/상면의 증 덮힘성 차이가 거의 없었다. 그러므로 적합한 응력과 R.I값의 Si rich 산화막의 이용에 있어서 증 덮힘성을 별도로 고려하지 않고도 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 本間哲哉, 村尾幸信, 月刊 Semiconductor World, 11(4), 41 (1992).
2. 강선화, 이상규, 현대전자 반도체 연구소 기술문서, SK32-92-26 (1992)
3. 박대규, 이상규, 현대전자 반도체 연구소 기술문서, K1-91-25 (1991)
4. 이상규, 최동규, 박대규, 현대전자 반도체 연구소 기술문서, K1-91-05 (1991)
5. M. Marata, A. Yokoyama, H. Kojima, K. Yamauchi, T. Inoue and T. Iwamori, 9th VMIC Conference, 112 (1992)
6. N. Lifshitz, G. Smolinsky and J. M. Andrews, J. Electrochem. Soc., 136(5), 1440 (1989)
7. N. Lifshitz and G. Smolinsky, IEEE Electron Device Letters, 12(3), 140 (1991)
8. Z. A. Weinberg, D. R. Young, D. J. DiMaria and G. W. Rubloff, J. Appl.Phys., 50(9), 5757 (1979)
9. B. M. Somero, R. P. Chebi, E. O. Travis, H. B. Harver and W. K. Morrow, 9th VMIC Conference, 72 (1992)
10. R. Gallegos, C. Hafer and B. Holway, 9th VMIC Conference, 207 (1992)
11. J. Takahashi, K. Machida, N. Shimoyama and K. Moregishi, 9th VMIC Conference, 331 (1992)
12. B. van Schravendijk, A. S. Harrus, G. Delgado, B. Sparks and C. Roberts, 9th VMIC Conference, 372 (1992)
13. V. Iain and D. Pramanik, 9th VMIC Conference, 917 (1992)
14. L. M. Liu, K. M. Lin, S. L. Ying, C. H. Fang, M. H. Liaw, J. J. Lin, L. S. Tsai, S. L. Hsu and M. S. Lin, 8th VMIC Conference, 451 (1991)
15. B. Chapman, "Glow Discharge Process", 1st ed., John Wiley & Sons, 143~175, (1980).
16. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th ed., John Wiley & Sons, 97 (1981).