

무기 및 유기 박막을 포함하는 웨이퍼 적층 구조의 본딩 결합력

권용재[†] · 석종원*

인하공업전문대학교 화공환경과
402-752 인천시 남구 용현동 253
*중앙대학교 기계공학부
156-756 서울시 동작구 흑석동 221
(2007년 12월 7일 접수, 2008년 3월 5일 채택)

Bond Strength of Wafer Stack Including Inorganic and Organic Thin Films

Yongchai Kwon[†] and Jongwon Seok*

Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical Collage, 253, Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-752, Korea

*School of Mechanical Engineering, College of Engineering Chung-Ang University, 221, HeukSeok-Dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea
(Received 7 December 2007; accepted 5 March 2008)

요 약

패시베이션 및 절연 목적으로 이용하는 플라즈마 화학기상증착(PECVD)법에 의해 증착된 무기막과 웨이퍼 간 본딩 접착제로 이용하는 유기 박막 적층면의, 열 순환에 의한 잔류 응력 및 본딩 결합력의 효과를 4점 굽힘 시험법과 웨이퍼 곡률 측정법에 의해 평가하였다. 무기막으로는 산화 규소막(SiO_2)과 산화 질화막(SiN_x)이, 유기 박막으로는 BCB (Benzocyclobutene)가 이용되었다. 이를 통해, 열 순환 동안 무기막과 유기막 사이에서의 잔류 응력과 본딩 결합력의 상관관계에 대한 모델을 개발하였다. 최대 온도 350 및 400°C에서 수행한 열 순환 공정에서, PECVD 산화 질화막과 BCB로 구성된 다층막에서, 본딩 결합력은 첫 번째 순환 공정 동안 감소한다. 이는 산화질화막 내 잔류인장응력의 증가가 다층막의 잔류응력에 의해 변형되는 에너지 및 본딩 결합력의 감소를 유도한다는 모델의 예측과 일치하며, PECVD 산화 규소막내 잔류 압축 응력의 감소가 다층막의 잔류응력에 의해 변형되는 에너지 및 본딩 결합력 상승을 이끄는 산화 규소막과 BCB 구조의 본딩 결합력 결과와 비교된다. 이러한 산화 규소막과 산화 질화막을 포함한 다층막의 상반된 본딩 결합력은 증착 공정 후 막 내에 형성된 수소 결합이 고온 순환 공정 동안 축합 반응을 통해 더 밀집되어 인장응력을 형성하기 때문임을 알 수 있었다.

Abstract – The effects of thermal cycling on residual stresses in both inorganic passivation/insulating layer that is deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and organic thin film that is used as a bonding adhesive are evaluated by 4 point bending method and wafer curvature method. $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ and BCB (Benzocyclobutene) are used as inorganic and organic layers, respectively. A model about the effect of thermal cycling on residual stress and bond strength (Strain energy release rate), G_c , at the interface between inorganic thin film and organic adhesive is developed. In thermal cycling experiments conducted between 25°C and either 350°C or 400°C, G_c at the interface between BCB and PECVD SiN_x decreases after the first cycle. This trend in G_c agreed well with the prediction based on our model that the increase in residual tensile stress within the SiN_x layer after thermal cycling leads to the decrease in G_c . This result is compared with that obtained for the interface between BCB and PECVD SiO_2 , where the relaxation in residual compressive stress within the SiO_2 induces an increase in G_c . These opposite trends in G_c s of the structures including either PECVD SiN_x or PECVD SiO_2 are caused by reactions in the hydrogen-bonded chemical structure of the PECVD layers, followed by desorption of water.

Key words: Bond Strength, Wafer Stack, Residual Stress, PECVD, BCB

1. 서 론

3차원 회로 집적 (Wafer-level 3D IC)은 집적회로의 전기 배선 기능을 향상시키기 위한 기술중의 하나이다[1-5]. 이러한 3차원 회로 집

적에 대한 접근법 중 하나로써, 패터닝된 웨이퍼들을 서로 정렬시키고, 고분자 수지를 이용하여 본딩하며, 기계적/화학적 연삭/연마를 통해 본딩된 웨이퍼의 이면을 연마하고, 금속패턴 공정을 이용하여 웨이퍼간 수직 전기배선을 형성시키는 방법이 시도되고 있다 [1,4,5].

이러한 3차원 집적 공정을 성공적으로 진행하기 위해 본딩 계면은 높은 본딩 결합력 및 낮은 잔류응력을 가져야 한다. 이러한 요구

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwonyc@inha.ac.kr

조건을 만족시키는 본딩 접착제를 이용한 본딩 공정 개발을 위해 Kwon 등 [5,6]에 의해 여러 종류의 고분자 수지들이 계면 접착 물질로 고려되었고 그 중 Benzocyclobutene (BCB) 수지가 칩 Back-end-of-the-line (BEOL) 공정 조건에 부합하는 본딩 결합력을 가진 것으로 판명되어 이 물질을 이용한 웨이퍼 본딩 레시피가 개발되었다 [3,6]. 이러한 BCB는 실제 3차원 회로 집적 공정에서 플라즈마 화학기상증착법 (PECVD)에 의해 증착된 산화 규소막(SiO₂) 및 산화 질화막(SiN_x)을 BEOL 구조의 최 상단부의 패시베이션 막으로 이용한 웨이퍼들의 본딩을 위해 사용될 수 있다. 이 경우 기계적 물성이 다른, BCB와 패시베이션 막 사이에 열-기계적 안정성을 유지하는 것이 전체 적층 구조의 구조적 안정성을 유지하기 위해 중요하므로 이러한 유기물(BCB)과 무기물(PECVD 막) 사이의 열-기계적 안정성을 평가하는 연구는 필수적이다. 또한, BCB 수지로 본딩된 적층된 웨이퍼들은 본딩 후에 고온에서 반복되는 후속 공정들(예, 구리 금속 배선의 열처리 및 BCB 본딩이 되어있는 본딩된 웨이퍼 위에 추가적인 웨이퍼 본딩)을 거치게 되므로 이러한 후속 공정에 의해 본딩된 웨이퍼들의 열-기계적 안정성이 어떤 영향을 받는지 평가하는 것이 중요하다[3,6].

이러한 고온 열순환공정 진행 동안의 웨이퍼 적층 구조의 열-기계적 안정성은 본딩 계면에서의 본딩 결합력 및 잔류응력의 분석을 통해 평가 가능하다. 이러한 잔류응력 및 본딩 결합력의 변화에 대한 연구는 그 동안 여러 연구팀에 의해 수행되었는데 PECVD 산화 규소막을 포함한 적층 구조에 대해서는 Kwon 등 [3,6], Zhang 등 [7] 및 Thum 등 [8]에 의해 행해졌고 PECVD 산화 질화막을 포함한 적층 구조는 Hughey 등 [9], Smith 등 [10], Karabacak 등 [11]에 의해 진행되었다. 상기 언급한 문헌들은 대부분 열 순환 공정 동안 PECVD 막의 잔류응력에서의 변화가 그 막의 기계적/화학적 구조에 미치는 영향이나 PECVD 막의 구조 변화에 대한 이론적인 모델의 개발에 대한 내용에 대해 다루었다.

본 논문은 상기 논문들과 달리 고온 열 순환 공정동안 무기소재인 PECVD 산화막들(PECVD 산화 질화막 및 산화규소막)과 유기소재인 BCB를 포함한 박막 적층 구조에서 J/m²의 단위로 표현되는 본딩 결합력(혹은 변형 에너지 방출율, Strain energy release rate)의 변화를 산화막들의 잔류 응력 및 화학 구조의 변화를 통해 규명하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 열순환 공정 후, 실리콘 웨이퍼에 증착된 산화막 및 BCB의 잔류 응력은 웨이퍼 곡률 측정법에 의해 평가되고, 적층 구조의 본딩 결합력은 4점 굽힘 실험을 통해 측정되었다. 이러한 잔류응력 및 본딩 결합력에 대한 결과들을 바탕으로 우리는 이 논문에서 유/무기막을 포함하는 관심 계면에서 본딩 결합력에 대한 열순환 효과를 설명하기 위해 화학 반응에 입각한 모델을 제안한다.

2. 실험

본 연구에서는 본딩 결합력을 시험하기 위해 200 mm 웨이퍼를 사용하였으며 유/무기막의 두께는, PECVD 산화규소막의 경우 1 μm, PECVD 산화질화막의 경우 170 nm, BCB는 2.6 μm(본딩 접착용) 및 3 μm(응력 측정용)으로 고정하여 실험하였다. 산화규소막은 25W의 라디오 주파수(Radio frequency) 전력, 300°C, 0.9 Torr에서 실란(SiH₄) 및 아산화 질소(N₂O)가스를 사용해 증착하였고, 산화 질화막은 25W의 라디오 주파수 전력, 300°C, 0.89 Torr 조

건에서 실란(SiH₄), 질소(N₂) 및 헬륨(He)가스를 사용해 증착하였다. 이러한 무기막들의 두께는 리플렉토미터(reflectometer)와 일립소미터(Ellipsometer)를 이용하여 측정하였으며 표준 편차는 5% 이내였다.

BCB 수지는(Cyclotene 3022-35, Dow Chemical)는 20 nm 두께의 접착 촉진제(AP3000, Dow Chemical)와 함께 FlexiFab™ 스핀 코터를 이용하여 코팅 되고 170°C에서 베이킹 된다. 그 후, 용도에 따라, 웨이퍼 본딩에 필요한 웨이퍼들은 표준 본딩 공정을 적용하여 본딩하고, 잔류응력 데이터가 필요한 웨이퍼들은 압착 공정만 제외한 본딩 공정을 적용하여 공정을 진행시킨다[3-5]. 웨이퍼 본딩은 표준 본딩 공정에 따라 EVG EV501 웨이퍼 본더(EVGroup Inc., Austria)를 사용하여 수행하였는데 표준 본딩 조건은 Kwon 등 [5-6]에 의해 개발된 것을 이용하였다.

PECVD 산화막과 BCB의 잔류응력은 각 층이 코팅된 실리콘 웨이퍼의 웨이퍼 곡률(Curvature)을 측정해서 구하였다. 본 논문에서 잔류응력은 화학반응에 기인한 내부 응력(Intrinsic stress) 및 열팽창 계수의 불일치에 의해 발생하는 열응력(Thermal stress)의 합으로 정의하는데 이때, 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 박막에 의해 발생하는 잔류응력과 곡률 반경(radius of curvature)은 다음 식과 같은 관계가 있다[3,12].

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s}{6t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

여기서 E_s 과 ν_s 는 각각 실리콘 웨이퍼에서의 영률(Young's Modulus) 및 푸아송 비(Poisson's ratio)이고, t_s 와 t_f 는 각각 실리콘 웨이퍼 및 박막의 두께이다. 또한 R_0 는 박막 코팅 전 웨이퍼의 곡률반경이고, R 은 박막 코팅 후 웨이퍼의 곡률반경이다. R_0 와 R 을 측정 한 후, 잔류응력 σ 는 식 1을 이용하여 구한다.

본딩 결합력(혹은, 변형 에너지 방출율)은 4-점 굽힘 시험법(Four-point bending method)을 이용하여 정량적으로 평가하였는데, 세부적인 측정 방법은 Kwon 등 [3,5]에 의해 발표된 방법을 따랐고 Charalambides 등 [13]에 의해 제안된 다음과 같은 4점 굽힘 실험의 원리가 이용되어 본딩 결합력, G_c 가 얻어진다.

$$G_c = \frac{3(1 - \nu_2^2)P_c^2 L^2}{2E_2 b^2 h^3} \left[\frac{1}{\eta_2^3} - \lambda \left(\eta_1^3 + \lambda \eta_2^3 + 3\lambda \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_1 \lambda \eta_2} \right) \right] \quad (2)$$

여기서 E_1 , ν_1 및 E_2 , ν_2 는 각각 프리크랙이 있는 웨이퍼 및 크랙이 없는 웨이퍼의 영률과 푸아송 비를 나타낸다. 또한 λ 는 $E_2(1 - \nu_1^2)/E_1(1 - \nu_2^2)$ 로 표현되는 유효 탄성계수(Effective modulus), P_c 는 평형 하중값, L 은 내·외측 핀들 사이의 거리, b 와 h 는 각각 보 시편의 폭과 전체 두께를 나타낸다. 한편, h 는 $h_1 + h_2$ 이며 이 때, h_1 은 프리크랙이 있는 웨이퍼의 두께를, h_2 는 크랙이 없는 웨이퍼의 두께를 나타내고, h_i 는 $h_i = h/(h_1 + h_2)$ ($i=1,2$)로 표현되는 상대두께를 나타낸다. 한편, 본 연구에서 측정한 본딩 결합력에 대한 결과들은 적어도 3개의 시편들을 시험 후, 그 값을 평균하여 얻었으며 본딩 결합력의 표준편차는 평균값의 10% 미만으로 충분히 신뢰성이 확보된 결과를 얻었다.

이러한 결과를 바탕으로, 측정된 본딩 결합력 G_c 는 크게 다음의 3종류의 결합력 항으로 표현할 수 있다[14-17].

$$G_c = G_0 + G_{residual} + G_p \quad (3)$$

여기서 G_0 는 소위 점착일(Work of adhesion)이라 불리는 본딩 계면을 형성하는 물질들의 표면 화학 결합에 의해 생성되는 에너지로 고분자가 포함된 구조에서 이러한 G_0 는 본딩 계면의 결합된 본드들을 파단하기 위해 필요한 변형 에너지 방출율이다. G_p 는 소성 변형 에너지라고 하며 주로 연성물질(여기서는 BCB)의 소성 변형에 의해 소모되는 변형 에너지 방출율인데, 열순환 공정이 진행될 때, 고분자 물질의 가교(큐어) 반응과 관련 있다. $G_{residual}$ 은 열처리 공정이나 화학 반응 공정에서 생긴 각 박막 물질들의 잔류응력 및 그 응력의 변화에 의해 변화되는 변형 에너지 방출율로, 주어진 조건에서 관찰된 잔류응력과 해당 박막의 두께를 곱한 것(단위는 J/m^2)으로 정의된다[14-17]. $G_{residual}$ 이 증가한다는 것은 잔류응력과 해당 박막의 두께를 곱한 값이 영에 가까운 것을 의미하며, $G_{residual}$ 의 감소는 이 값이 영에서 멀어지는 것을 의미한다. 이러한 관계에 의해 $G_{residual}$ 이 증가할수록 G_c 는 증가하고 $G_{residual}$ 이 감소할수록 G_c 는 감소하게 된다[16-17].

열순환공정 테스트는 본딩이 완료된 웨이퍼들로부터 일단 직사각형 형태의 시편을 만들어 열순환 공정을 진행하고, 4점 굽힘 시험법을 적용하기 위해 보 형태에 맞게 시편을 다시 절단하여 접착력 테스트를 수행하였다[3]. 본 연구에서는 열순환 공정의 조건으로 1, 5 및 10번의 열순환공정 횟수, 350 및 400°C의 순환공정의 최대 온도변화에 따른 본딩 결합력 및 잔류응력의 변화를 주된 연구인자로 선정하여 고찰하였다[17].

열순환 공정 시험 전후로 PECVD 무기막의 화학적 성질은 Nicolet MAGNA 560 Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR)를 이용하여 구하였다. 총 512번의 스캔을 거쳐 측정된 모든 피크들의 스펙트럼은 4 cm^{-1} 의 정밀도로 기록하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. BCB와 PECVD 산화규소막의 적층구조에서 고온 열순환 효과

BCB와 PECVD 산화규소막이 적층된 층에서 본딩 결합력 및 잔류응력에 대한 고온 열순환의 효과는 Kwon 등 [3,17]에 의해 이미 보고되었다. 이 결과들은 BCB와 PECVD 산화규소막이 적층된 층에서 본딩 결합력 및 잔류응력에 대한 고온 열순환의 효과를 평가하기 위한 시작점으로서 이 장에서 다시 간략하게 요약한다. Fig. 1은 BCB와 PECVD 산화규소막이 적층된 층을 포함하는 본딩된 웨이퍼들의 모식도 및 본딩 결합력, G_c , 이 열순환의 최고온도(350 및 400°C) 및 열순환 횟수(1번, 5번, 10번)에 의해 어떻게 변하는지 보

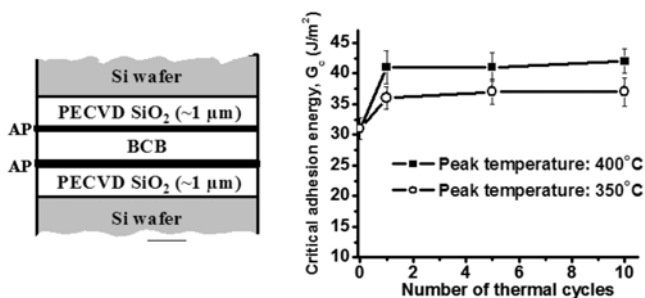


Fig. 1. Diagram of multiple layer structure including PECVD SiO₂ and BCB and its G_c value for one, five, and ten thermal cycles at temperature of 350 and 400°C [17].

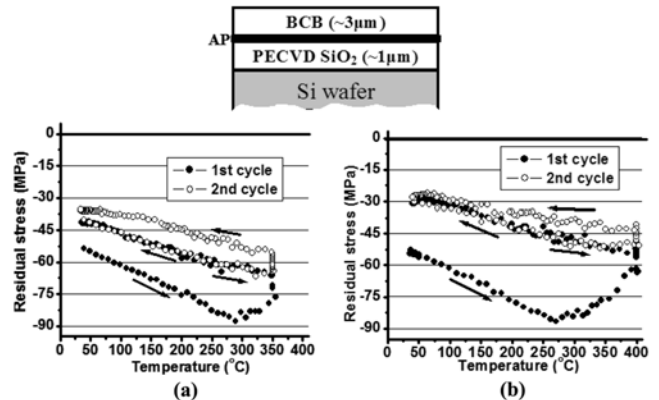


Fig. 2. Geometry of BCB and PECVD SiO₂ deposited silicon wafer and the effect of peak temperature on residual stress in the geometry during the thermal cycle [17]: (a) 350°C and (b) 400°C.

여준다. 본딩 구조는 두겹으로 구성된 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 BCB가 $1\text{ }\mu\text{m}$ 두께로 증착되어 있는 PECVD 산화규소막이 존재하는 두 실리콘 웨이퍼 사이에 삽입되어 있는 형태이다. 이 실험에서, 350 및 400°C의 열순환 최고온도에서 첫 번째 열순환 공정 후에 본딩 결합력 G_c 는 크게 상승하였고 그 이후의 열순환 공정에서는 변화없이 유지되는 현상이 측정되었다.

Thurn 등[8] 및 Kwon 등[14,17]에 의해 이미 언급된 것처럼 Fig. 1 및 2에서 관측된 소위 첫번째 열순환 효과(The first cycle effect)를 설명하는데 있어, 식 3에서 언급된 G_c 를 구성하는 3가지 인자 중에서 G_0 및 G_p 는 G_c 변화에 큰 영향을 끼치지 않았다. 만일, 열순환공정 후에 본딩 결합력 값이 G_p 에 의해 변화되었다면, 첫번째 순환 이후, 반복되는 순환 공정에 의한 BCB의 소성 변형 때문에 본딩 결합력이 첫번째 순환 후와 값과 상이해야 하나 이러한 현상은 관찰되지 않았다. 또한, G_0 는 해당 구조에서 주로 표면의 화학적 구조를 변화시킬 때 발생되는데, 본 논문에서는 이러한 표면 구조의 변화가 발생하는 인자를 배제하여 이를 고려하지 않았으므로 그 영향은 무시할 수 있는 것으로 판단하였다[14,17]. 반면에 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 잔류응력의 변화에 의해 변하는 값인 $G_{residual}$ 은 첫번째 열순환에서의 큰 변화 및 두번째 순환 이후의 거의 변화가 없는 현상이 관찰되었다, 이는 Fig. 1에서 나타난 G_c 의 변화(첫번째 열순환에서의 큰 변화 및 두번째 순환 이후의 거의 변화가 없는 현상)와 동일한 패턴을 나타내었으므로 G_c 의 변화에 영향을 끼치는 인자임을 알 수 있다. Fig. 2의 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 다층막에서의 잔류응력이 변화하는 경향은, 다층막의 두께와 잔류응력의 곱에 의해 표현되는 $G_{residual}$ 값의 변화를 의미한다(식 3의 설명 참조). 이와 같은 결과를 통해 G_c 는 열순환 공정이 진행 되는 동안 변화하는 다층막의 잔류응력에 의해 영향을 받음을 알 수 있다. BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 다층막에서의 G_c 에 대한 잔류응력의 효과를 평가하기 위해, 실리콘 웨이퍼위에 적층된 PECVD 산화규소막 및 BCB를 가진 구조의 잔류응력이 각각 분석되었다(Fig. 3 및 4).

실리콘 웨이퍼 위에 증착된 PECVD 산화규소막의 모사도 및 고온 열순환 동안 산화규소막의 잔류응력 변화는 Fig. 3에 나타난다[17]. PECVD 산화규소막은 모두 압축응력(Compressive stress)을 나타내고 두 열순환 최대 온도에서 첫번째 순환 공정 동안 대부분 이

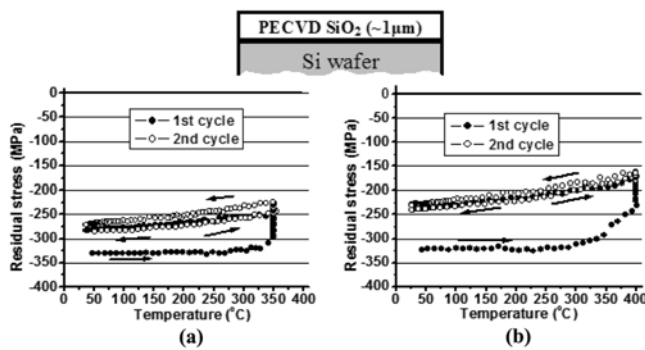


Fig. 3. Geometry of PECVD SiO₂ deposited silicon wafer and the effect of peak temperature on residual stress in the geometry during the thermal cycle [17]: (a) 350°C and (b) 400°C.

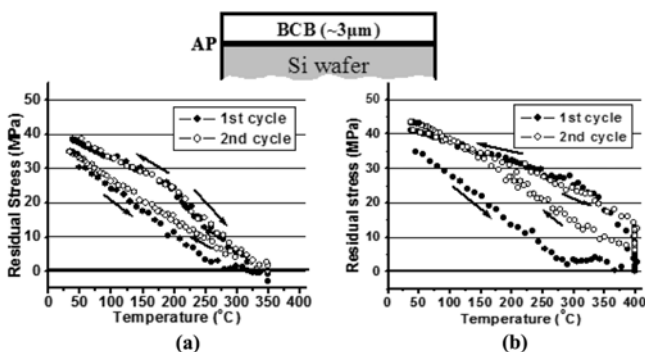


Fig. 4. Geometry of BCB spun-on silicon wafer and the effect of peak temperature on residual stress in the geometry during the thermal cycle [17]: (a) 350°C and (b) 400°C.

완되는데 이는 주로 산화규소막의 화학 구조 변화에 기인한다(3.3. 장에서 설명). Fig. 4는 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 BCB 층의 모사도와 고온 열순환 동안의 잔류응력 변화를 나타낸 그림이다. 압력을 제외한 웨이퍼 본딩에서와 같은 조건으로 열처리된 BCB는 모두 인장응력(Tensile stress)을 보인다. 잔류 응력을 측정한 결과, 열순환 동안 BCB에 의해 발생하는 잔류응력의 변화는 PECVD 산화규소막에 의해 발생하는 잔류응력의 변화보다 훨씬 적었다[14,17]. 이러한 실험 결과들을 분석할 때, 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 다층 구조에서 응력 변화에 의한 변형 에너지 방출율, $G_{residual}$, 은 별도로 실리콘 웨이퍼에 코팅된 BCB와 PECVD 산화규소막에서의 변형 에너지 방출율에서의 합과 같음을 알 수 있었고 이를 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\sigma_{total} t_{total} \approx \sigma_{oxide} t_{oxide} + \sigma_{BCB} t_{BCB} \quad (4)$$

여기서 σ_{oxide} 와 σ_{BCB} 는 각각 산화규소막과 BCB의 실험적으로 측정된 잔류응력 값이고, σ_{total} 은 BCB와 산화규소막으로 구성된 적층 구조의 잔류응력 값이다. 또한 t_{oxide} 와 t_{BCB} 는 각각 산화규소막과 BCB의 두께이고, t_{total} 은 적층 구조의 두께이다. 여기서 $\sigma_{oxide} t_{oxide}$ 와 $\sigma_{BCB} t_{BCB}$ 는 각각 산화규소막과 BCB의 응력 변화에 의한 변형 에너지 방출율($G_{residual}$)이고 $\sigma_{total} t_{total}$ 는 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 적층된 층에서의 변형 에너지 방출율이다. 이러한 다층막에서의 변형에너지 방출율에 대한 상관 관계는 Freund 등[18]에 의해 제기된 것과 동일한 결과이다. BCB와 산화규소막의

로 구성된 적층된 층의 잔류응력 값 및 $G_{residual}$ 을 BCB와 PECVD 산화규소막 각각의 잔류응력 값 및 $G_{residual}$ 과 비교해 보면 PECVD 산화규소막의 열순환 후 상온에서의 잔류응력 감소에 따른 $G_{residual}$ 증가가(열순환 후 잔류응력이 영에 가까워짐) BCB의 열순환 후 상온에서의 잔류응력 증가에 따른 $G_{residual}$ 감소(열순환 후 잔류응력이 영에서 멀어짐) 보다 더 큰 값을 가지므로, 이에 따라 BCB와 PECVD 산화규소막을 포함한 다층막에서의 열순환 후 상온에서의 잔류응력이 감소(열순환 후 잔류응력이 영에 가까워짐)하고 이에 따라 $G_{residual}$ 및 G_c 의 증가가 있음을 알 수 있다.

3-2. BCB와 PECVD 산화질화막의 적층구조에서 고온 열순환 효과

BCB와 PECVD 산화규소막의 적층구조에서의 열순환 효과를 연구하는 것과 같은 접근이 BCB와 PECVD 산화질화막의 적층구조에서의 G_c 값의 변화에 대한 잔류응력에 의한 변형에너지 방출율, $G_{residual}$ 의 역할을 연구하기 위해 이용된다. 이를 위해, BCB 및 PECVD 산화 질화막 각 열순환 공정이 BCB 및 PECVD 산화 규소막의 경우와 같이 진행되었다. Fig. 5는 실리콘 웨이퍼 위의 PECVD 산화질화막의 모사도와 고온 열순환 동안 산화규소막의 잔류응력 변화를 보여준다. PECVD 산화질화막 열순환 공정의 가장 큰 특징은 열순환이 진행되는 동안 PECVD 산화규소막과 달리 인장 방향의 응력을 보여준다는 것이다[14]. 350°C의 열순환 온도에서, 열순환 동안 PECVD 산화질화막의 잔류응력은 25 MPa(5 MPa보다 작은 값에서 30 MPa까지) 상승하고 400°C에서의 잔류응력은 40 MPa(5 MPa보다 작은 값에서 45 MPa까지) 상승하였다. 이러한 잔류응력의 증가는 PECVD 산화질화막 내의 화학 반응에 의한 것이다(3.3. 장에서 설명). 식 3에서 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 다층 구조에서 응력 변화에 의한 변형 에너지 방출율인 $G_{residual}$ 이 별도로 실리콘 웨이퍼에 코팅된 BCB와 PECVD 산화규소막에서의 변형 에너지 방출율에서의 합과 같음을 알 수 있었듯이 실리콘 웨이퍼 위에 코팅된 BCB와 PECVD 산화 질화막으로 구성된 다층 구조에서 응력 변화에 의한 변형 에너지 방출율은 별도로 실리콘 웨이퍼에 코팅된 BCB와 PECVD 산화 질화막에서의 변형 에너지 방출율에서의 합과 같음을 알 수 있고 이는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\sigma_{total} t_{total} \approx \sigma_{SiN_x} t_{SiN_x} + \sigma_{BCB} t_{BCB} \quad (5)$$

여기서 σ_{SiN_x} 와 σ_{BCB} 는 각각 산화질화막과 BCB의 웨이퍼 곡률 측

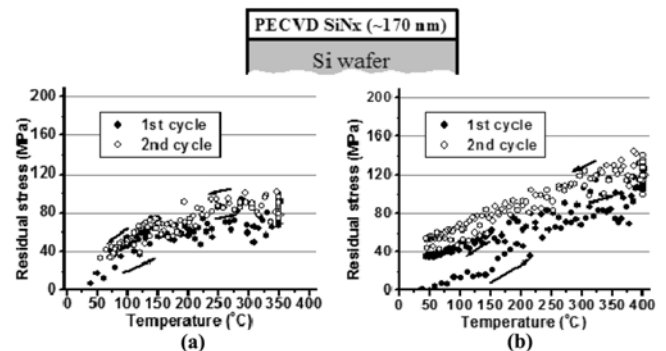


Fig. 5. Geometry of PECVD SiN_x deposited silicon wafer and the effect of peak temperature on residual stress in the geometry during the thermal cycle: (a) 350°C and (b) 400°C.

정법에 의해 실험적으로 측정된 잔류응력 값이고, σ_{total} 은 BCB와 산화질화막으로 구성된 적층된 층의 웨이퍼 곡률 측정법에 의해 실험적으로 측정된 잔류응력값이다. 또한 t_{SiN} 과 t_{BCB} 는 각각 산화질화막과 BCB의 두께 (산화질화막 두께: 170 nm, BCB 두께: 3 μ m) 이고, t_{total} 은 BCB와 PECVD 산화질화막으로 구성된 적층된 층의 두께(3.17 μ m의 전체 두께)이다. 식 4에서 처럼 σ_{SiN} , t_{SiN} 과 s_{BCB} , t_{BCB} 는 각각 산화질화막과 BCB의 응력 변화에 의한 변형 에너지 방출을 ($G_{residual}$)이고 σ_{total} , t_{total} 는 BCB와 PECVD 산화질화막으로 구성된 적층된 층에서의 $G_{residual}$ 이다. 식 5의 에너지 방정식으로부터 BCB와 산화질화막으로 구성된 적층된 층의 잔류응력값 및 $G_{residual}$ 을 BCB와 PECVD 산화질화막 각각의 잔류응력값 및 $G_{residual}$ 과 비교해 볼 때, PECVD 산화질화막의 열순환 후 상온에서의 잔류응력 증가(열순환 후 잔류응력이 영에서 멀어짐)에 따른 $G_{residual}$ 감소(식 3의 설명 참조) 및 BCB의 열순환 후 상온에서의 잔류응력 증가(열순환 후 잔류응력이 영에서 멀어짐)에 따른 $G_{residual}$ 감소가 BCB와 PECVD 산화질화막을 포함한 다층막의 열순환 후 상온에서의 잔류응력 증가(열순환 후 잔류응력이 영에서 멀어짐)에 따른 $G_{residual}$ 및 G_c 의 감소(식 3의 설명 참조)를 초래할 것으로 예상할 수 있다.

이러한 $G_{residual}$ 의 변화에 대한 G_c 의 영향이 적절한지를 실험적으로 입증하기 위해 Si/SiN_x/BCB/SiN_x/Si₂O₃으로 구성된 샘플 구조에서 4점 굽힘법을 이용하여 열순환 공정 변화에 따른 G_c 를 측정하였고 Fig. 6 및 Table 1에 그 결과를 나타내었다. 실험적인 측정 결과, 350 및 400°C의 열순환 최대 온도에서 행해진 첫번째 열 순환 공정 후에, 샘플들의 G_c 는 이론적으로 예상한대로 감소하였고 후속 열순환 공정에서 그 값의 변화는 미미했다[14].

상기 설명을 요약하면, BCB의 잔류응력 방향이 PECVD 산화질화막의 잔류 응력 방향과 일치하므로(인장 방향), 고온 열순환 공정 동안 BCB와 PECVD 산화질화막으로 구성된 적층된 층에서의 잔류응력은 증가(열순환 후 잔류응력이 영에서 멀어짐)하고 이것은 차례로 $G_{residual}$ 및 G_c 에서의 감소를 초래한다. 즉, 위의 본딩 결합력에 대한 실험적인 결과는 열순환 후 PECVD 산화질화막의 잔류 인

장 응력에서의 증가가 본딩 결합력의 감소를 가져온다는 식 5에 의한 예측과 일치함을 보여준다.

3-3. PECVD 무기막들의 화학 반응 모델

상기 실험결과들로부터 PECVD에 의해 형성된 무기막과 BCB로 구성된 적층된 계면들 ((1) BCB와 PECVD 산화규소막 및 (2)BCB와 PECVD 산화질화막)에서 잔류응력 및 본딩 결합력에 대한 고온 열순환 효과를 설명하기 위한 새로운 화학반응 모델이 제시된다. 여기서 제안된 모델의 주된 관점은 두 PECVD 무기막들의 열순환 동안의 화학 반응이 잔류 응력에 의한 변형 에너지 및 본딩 결합력의 변화에 어떤 영향을 미쳤는지 이해하는 것이다.

산화규소막을 포함한 계면의 경우, PECVD 증착 후에 원하는 목적 생성물인 실록산(Si-O-Si) 본드 및 불완전 반응된 실라놀(Si-OH) 본드가 동시에 생성된다. 실라놀 본드에서 -OH기에 의해 차지하는 부피는 실록산 기에 있는 -O- 원자에 의해 차지하는 부피보다 더 크며 이로 인해 압축 응력이 발생된다[8, 17]. 열순환 공정 동안, 불완전하게 반응된 두 실라놀 기들 간의 축합반응은 H₂O 성분의 탈착(Desorption)을 이끌며 추가적인 실록산 본드의 생성, 산화규소막의 밀집화 및 막 부피감소를 초래한다. 이러한 막 부피 감소는 압착응력 감소(혹은 인장 응력 증가)를 일으킨다. 고온 열 순환 공정 동안 이러한 PECVD 산화규소막의 화학 구조에서의 변화는 FTIR에 의해 분석되었고 Kwon 등[17]에 의해 그 결과가 이미 발표되었다.

BCB와 PECVD 산화질화막으로 구성된 적층된 계면에서 G_c 는 고온 열순환 공정 후에 감소한다. 이것은 이미 앞서 설명했듯이 PECVD 산화질화막의 열순환 공정 동안 인장 응력의 증가에 의해 $G_{residual}$ 이 감소했기 때문이다(식 5 및 Fig. 5참조). 이는 열순환 공정 진행 동안 발생하는 산화질화막의 화학반응에 기인한다. PECVD 산화질화막의 증착 동안, 반응기체들인 실란(SiH₄)와 질소(N₂)는 플라즈마에 의해 라디칼 및 이온들을 생성시킨다. 첫째로, SiH₄ 분자들은 SiH₂ 및 SiH₃과 같은 SiH_n(n<4) 라디칼로 해리되고 해리된 SiH₃ 라디칼의 일부는 Si₂H₆ 성분을 형성하기 위해 다시 결합한다. SiH₃ 라디칼의 긴 생존수명(Lifetime) 때문에 증착공정 동안 제일 많이 생성된다[11]. 둘째로, N₂ 분자들의 경우, 비록 해리 에너지(9.8 eV)가 SiH₄ 분자의 해리 에너지(2.2 eV) 보다 높지만, 일부는 N 라디칼로 해리된다[10]. 이렇게 산화질화막 증착 공정 동안 생성된 SiH₃ 및 N 라디칼 및 Si₂H₆분자들은 고온 열순환 공정을 통해 주로 Si-N 및 Si-H기로 구성되는 산화질화막에서 제거된다.

이러한 산화질화막의 화학 구조에서의 변화들은 FTIR에 의해 분석된다. Fig. 7(a)는 막 증착된 상태 (As-deposited) 및 350 및 400°C의 열순환 온도에서의 열순환 공정 후 PECVD 산화질화막의 FTIR 분석 결과를 보여준다. 증착 공정이 진행된 후에, Si-H 및 Si-N 스트레칭 피크(Stretching peak)들은 각각 2,140 cm⁻¹ 및 840 cm⁻¹에서 검출되었다[19]. Fig. 7(b)는 Si-H 스트레칭 피크가 열순환 공정을 거치면서 감소하는 경향을 보여주는 FTIR 결과이다. 이러한 결

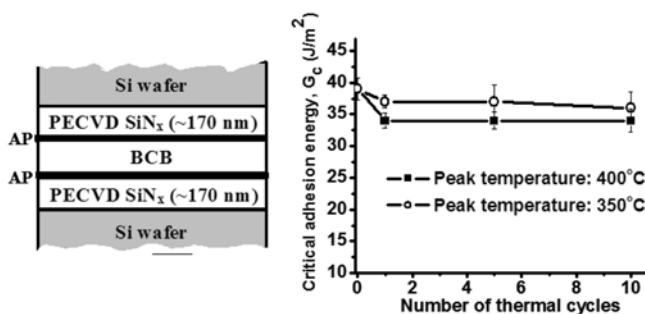


Fig. 6. Diagram of multiple layer structure including PECVD SiN_x and BCB and its G_c value for one, five, and ten thermal cycles at temperature of 350 and 400°C.

Table 1. The effects of number of cycles and peak temperatures for multiple layer including SiN_x and BCB on bond strength

Before cycling			350 °C			400 °C					
n	G_c (J/m ²)	S.D. (J/m ²)	Cycles	n	G_c (J/m ²)	S.D. (J/m ²)	Cycles	n	G_c (J/m ²)	S.D. (J/m ²)	Cycles
6	39	1.8	1	5	37	1.0	1	5	34	1.2	
			5	5	37	2.6	5	5	34	1.3	
			10	5	36	2.5	10	5	34	1.8	

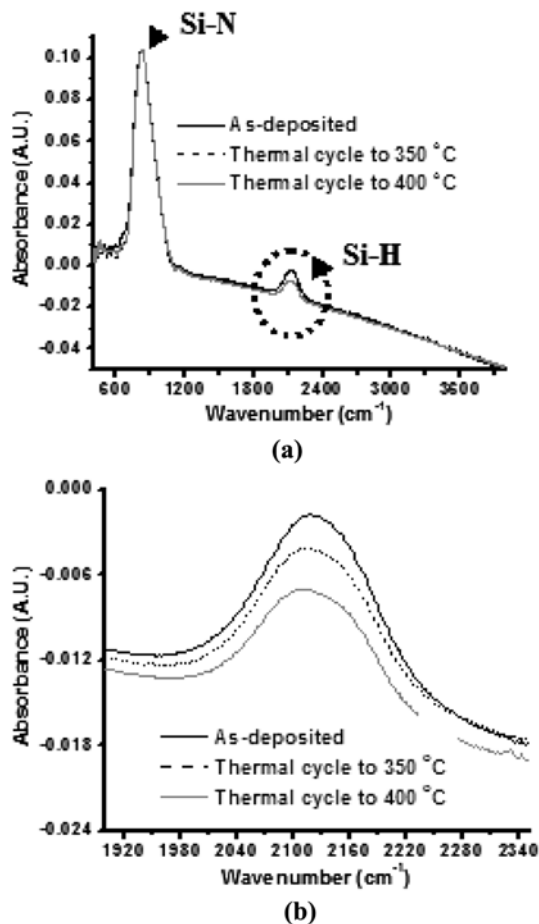


Fig. 7. FTIR spectra for PECVD SiN_x layer after deposition, after the second cycle at 350°C , and after the second cycle at 400°C : (a) FTIR traces over the entire wavelength range and (b) FTIR traces showing changes in peaks of Si-H bond.

과에 의하면, Si-H 본드 피크는 최대 열순환 온도가 높을수록 열순환 공정 후에 감소하는데 이는 Si-H 본드가 탈착에 의해 감소하여 박막이 더욱 밀집됨을 의미한다. 반면에 Si-N 피크 높이는 열순환 공정 후에도 변하지 않았고 이는 이 본드들의 밀집도가 열순환 공정 후에도 일정함을 나타낸다. 이렇게 열순환 공정동안 Si-H 기들의 밀도가 감소(혹은 FTIR 피크 높이 감소) 하여 박막이 점차 밀집되는 이유를 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫째, 두개의 약한 결합력을 가진 Si-H 본드들이 고온 열순환 공정동안 $2\text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2$ 의 화학반응을 겪고 이 반응에 의해 생성된 수소 가스는 탈착되고 증착층은 Si-Si 구조로 밀집 된다[9]. 둘째, SiH_3 라디칼들이 고온에서 수소 가스와 반응하여 휘발성 강한 실란(SiH_4)을 형성하고($\text{SiH}_3 + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$) 이렇게 생성된 고 휘발 특성의 SiH_4 이 탈착된다[20]. 세번째는, Si_2H_6 분자들이 고온에서 SiH_4 및 H_2 가스로 해리되면서 휘발성이 강한 SiH_4 및 H_2 가 탈착될 수 있다[21]. 이러한 3가지의 가능한 이유들에 의해, Si-H 본드의 일부는 H_2 나 SiH_4 성분이 되며 탈착 된다. 그로 인해 Si-H 본드의 밀도는 감소하게 되고 FTIR에서 고온 열순환 공정 후에 피크의 크기가 감소하게 된다. 이것은 차례로 더욱 밀집된 산화질화막 층을 만들게 되고 그 층의 부피를 감소시키는 역할을 하고 이러한 부피 감소는 인장응력을 생성/강화 시키고 G_{residual} 및 G_c 에서의 감소를 가져온다.

결론적으로, 본 논문에서 제안된 화학 반응 모델에서 PECVD 법에 의해 생성된 두 무기막들은 모두 해리되기 쉬운 불완전 구조인 수소 본드기(산화규소막은 Si-OH기, 산화질화막은 Si-H기)를 포함하고 있고 이러한 본드기들이 고온 열순환 공정 동안 반응 생성물들의 탈착을 야기하였다. 이러한 수소 본드기들의 탈착은 잔류 인장응력을 생성(강화) 시키는 역할을 하고 잔류압축응력의 이완을 초래하여, BCB와 PECVD 산화규소막으로 구성된 계면에서는 G_{residual} 과 G_c 에서의 증가를, BCB와 PECVD 산화질화막으로 구성된 계면에서는 G_{residual} 과 G_c 에서의 감소를 초래한다.

4. 결 론

본 연구에서는 무기소재인 PECVD 산화막들(PECVD 산화 질화막 및 산화규소막)과 유기소재인 BCB를 포함한 박막 적층 구조에서 본딩 결합력 및 잔류응력에 대한 고온 열순환공정의 효과를 정량적으로 평가하였다. 이를 위해, BCB와 PECVD 산화질화막이 증착된 실리콘 웨이퍼들이 본딩된 구조에서 본딩 결합력 및 잔류응력을 측정하고 그 결과를 BCB와 PECVD 산화규소막이 적층된 구조에서의 결과와 비교하였다. 비교결과, 열순환 공정후에, BCB와 PECVD 산화질화막에서의 잔류 인장 응력은 증가한 반면에 PECVD 산화규소막의 잔류 압축 응력은 감소하였다. 이미 보고된 BCB와 PECVD 산화규소막이 적층된 본딩 구조에서의 본딩 결합력 G_c 및 잔류 응력에 의한 변형에너지 방출을 G_{residual} 의 상관관계를 표현하는 에너지 방정식으로부터 BCB와 PECVD 산화질화막이 적층된 본딩 구조에서의 G_{residual} 및 G_c 의 감소를 예측하였고 실제 본딩 결합력 측정결과 그러한 상관관계가 잘 일치함을 관찰할 수 있었다.

PECVD 산화규소막 및 산화질화막은 모두 수소 본드된 화학 구조를 가지는데 이 구조는 고온 열 순환 공정 동안 수증기가 탈착된다. 이러한 수증기의 탈착은 두 PECVD 막에서 인장응력을 생성/강화 시킨다. BCB와 PECVD 산화규소막이 적층된 구조에서 축합반응에 의한 잔류 인장 응력의 증가 (잔류 압축응력의 감소)는 잔류 응력을 감소시키고 이는 차례로 G_{residual} 과 G_c 에서의 증가를 초래하였다. 반면, BCB와 PECVD 산화질화막이 적층된 구조에서의 축합반응에 의한 잔류 인장 응력의 증가는 잔류 응력을 증가시키고 이는 차례로 G_{residual} 과 G_c 에서의 감소를 야기하였다.

참고문헌

1. Fan, A., Rahman, R., and Reif, R., "Copper Wafer Bonding", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**(10), 534-536(2001).
2. Davis, J. A., Venkatesan, R., Kaloyeros, A., Beylansky, M., Souri, 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), 305-324(2001).
3. Kwon, Y., Jindal, A., McMahon, J. J., Lu, J.-Q., Gutmann, R. J., and Cale, T. S., "Dielectric Glue Wafer Bonding for 3D ICs", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **766**, 27-32(2003).
4. Lu, J.-Q., Kwon, Y., Rajagopalan, G., Gupta, M., McMahon, J., Lee, K.-W., Kraft, R. P., Jindal, A., McDonald, J. F., Cale, T. S., Gutmann, R. J., Xu, B., Eisenbraun, E., Castracane, J., and Kaloyeros, A., "A Wafer-Scale 3D IC Technology Platform using Dielectric Bonding Glues and Copper Damascene Patterned Inter-Wafer Interconnects", *2002 IEEE Int'l Interconnect*

- Technol. Conf.*, 78-80(2002).
5. Kwon, Y., Seok, J., Lu, J.-Q., Cale, T. S., and Gutmann, R. J., "A Study on Wafer-Level 3D Integration Including Wafer Bonding using Low-k Polymeric Adhesive," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(5), 446-472(2007).
 6. Kwon, Y., and Seok, J., "An Evaluation Process of Polymeric Adhesive Wafer Bonding for Vertical System Integration," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, **44**(6A), 3893-3902 (2005).
 7. Zhang, X., Chen, K.-S., Ghossi, R., Ayon, A. A., and Spearing, S. M., "Residual Stress and Fracture in Thick TEOS and Silane-Based PECVD Oxide Films," *Sens. Actuators A*, **91**, 379-386 (2001).
 8. Thurn, J., and Cook, R. F., "Stress Hysteresis during Thermal Cycling of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Oxide Films," *J. Appl. Phys.*, **91**(4), 1988-1992(2002).
 9. Hughey, M.P., and Cook, R.F., "Massive Stress Changes in PECVD Silicon Nitride Films on Thermal Cycling," *Thin Solid Films*, **460**, 7-16(2004).
 10. Smith, D. L., Alimonda, A. S., Chen, C. C., Ready, S. E., and Wacker, B., "Mechanism of SiN_xH_y Deposition from NH_3 - SiH_4 Plasma," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(2), 614-623(1990).
 11. Karabacak, T., Zhao, Y.-P., Wang, G.-C., and Lu, T.-M., "Growth Front Roughening in Silicon Nitride Films by PECVD," *Phys. Rev. B*, **66**, 075329-1-075329-10(2002).
 12. Stoney, G. G., "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **82**, 172-175(1909).
 13. Charalambides, P.G., Lund, J., Evans, A.G., and McMeeking, R.M., "A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces," *J. Appl. Mech.*, **56**(1), 77-82(1989).
 14. Kwon, Y., "Wafer Bonding for 3D Integration," *Ph.D. Thesis*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY (2003).
 15. Sha, Y., Hui, C. Y., Kramer, E. J., Hahn, S. F., and Berglund, C.A., "Fracture Toughness and Failure Mechanism of Epoxy/Rubber-Modified Polystyrene (HISP) Interfaces by Grafted Chains," *Macromolecules*, **29**(13), 4728-4736(1996).
 16. Litteken, C. S., Stroband, S., and Dauskardt, R. H., "Residual Stress Effects on Plastic Deformation and Interfacial Fracture in Thin-Film Structures," *Acta Materialia*, **53**(7), 1955-1961(2005).
 17. Kwon, Y., and Seok, J., Lu, J.-Q., Cale, T.S., and Gutmann, R.J., "A Study on the Effects of High Temperature Thermal Cycling on Bond Strength at the Interface between BCB and PECVD SiO_2 Layers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(2), 389-396(2008).
 18. Freund, L. B., and Suresh, S., *Thin Film Materials – Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
 19. Perrin, J., and Broekhuizen, T., "Surface Reaction and Recombination of the SiH_3 Radical on Hydrogenated Amorphous Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **50**(8), 433-435(1987).
 20. Smith, D. L., *Thin-Film Deposition: Principles and Practice* (McGraw-Hill, New York, 1995).
 21. Buss, R. J., Ho, P., Breiland, W.G., and Coltrin, M.E., "Reactive Sticking Coefficient for Silane and Disilane on Polycrystalline Silicon," *J. Appl. Phys.*, **63**(8), 2808-2819(1988).