

원거리 플라즈마 화학증착법으로 증착된 이산화규소박막의 물성

박영배* · 강진규 · 이시우

포항공과대학 화학공학과 재료공정연구소
*LG Electronics Co.

Properties of SiO₂ Deposited by Remote Plasma Chemical Vapor Deposition(RPCVD)

Young-Bae Park, *Jin-Kyu Kang, and Shi-Woo Rhee

Laboratory for Advanced Materials Processing(LAMP) Department of Chemical Engineering,
Pohang University of Science and Technology(POSTECH), San 31, Hyoja-Dong, Pohang, 790-784, Korea

초 록 원거리 플라즈마 화학증착법을 이용하여 저온에서 이산화규소박막을 제조하였다. 본 연구에서는 공정변수인 기판의 온도, 반응기체의 조성 및 분압과 플라즈마 전력에 따른 산화막의 재료적인 물성을 평가하였다. XPS결과에서 산화막은 양론비(O/Si=2)보다 약간 적어 실리콘이 많이 함유된 막으로 나타났다. 이 경우 굴절율과 ESR분석에 의해 미결합된 실리콘의 양이 증가함을 알 수 있었다. SIMS분석에 의해 미량의 질소성분이 계면에 존재하는 것과 실리콘 미결합을 관찰하였다. FT-IR로부터 막내 수소량을 정량화하였으며 결합각 분포는 200°C 이상에서 열산화막과 비슷한 값을 얻었다. 하지만 열산화막에 비해 높은 식각율을 보여 계면 스트레스에 의해 막내의 결합력이 약해진 것으로 생각된다.

Abstract Silicon oxide thin films were deposited by remote plasma chemical vapor deposition (RPCVD). The effect of the operating variables, such as plasma power, deposition temperature and partial pressure of reactant on the material properties of the silicon oxide film was investigated. By XPS, it was found out that the film was suboxide (O/Si < 2) and small amount of nitrogen due to the plasma excitation was accumulated at the Si/SiO₂ interface. The amount of dangling bonds at the Si/SiO₂ interfaces were measured by ESR and the concentration of hydrogen bond was obtained by SIMS and FT-IR. The bond angle distribution(dθ/θ) was shown to be similar to thermal oxide above 200°C but the etch rate was higher than that of the thermal oxides due to the structural difference and the stress between silicon substrate and silicon oxide film.

1. 서 론

이산화규소박막은 반도체 디바이스의 보호막이나 층간 절연막으로 활용되며 MOS(Metal Oxide Semiconductor)소자와 박막트랜지스터(Thin Film Transistor)에서는 게이트 절연막으로 사용된다. 지금까지의 산화막은 주로 열산화법을 이용하여 제조되어 왔다. 열산화법은 기판의 산화 온도가 800~1000°C 이상의 고온 공정으로 낮은 반응속도, 고온으로 인한 불순물(dopant)의 재분포와 결함의 증가등이 문제시 되고있다. 특히 최근에 연구가 활발히 진행되고 있는 액정표시소자(LCD-TFT)에서

는 저온공정이 필수적인데 이는 수소화 비정질 실리콘의(a-Si:H) 경우 300°C 이상에서는 수소가 빠져나가게 되며¹⁾, 기판을 가격이 저렴한 유리를 사용하는 경우 열에 의한 변형이 문제가 되기 때문이다.

산화막 제조시 500°C 이하의 저온 공정에서 가장 크게 문제가 되는 것은 수소, 수분등이 막내로 혼입된다는 것이다. 막내에 혼입되어 결합한 수소는 산화막의 에너지 밴드갭 내에 국부적인 에너지 준위를 형성하여 전자나 정공의 포획점으로 작용하며²⁾ 누설전류를 증가시키는 원인이 된다. 산화막은 막의 형태 및 제조 방법에 따라 성질의 차이가 있는데 이것

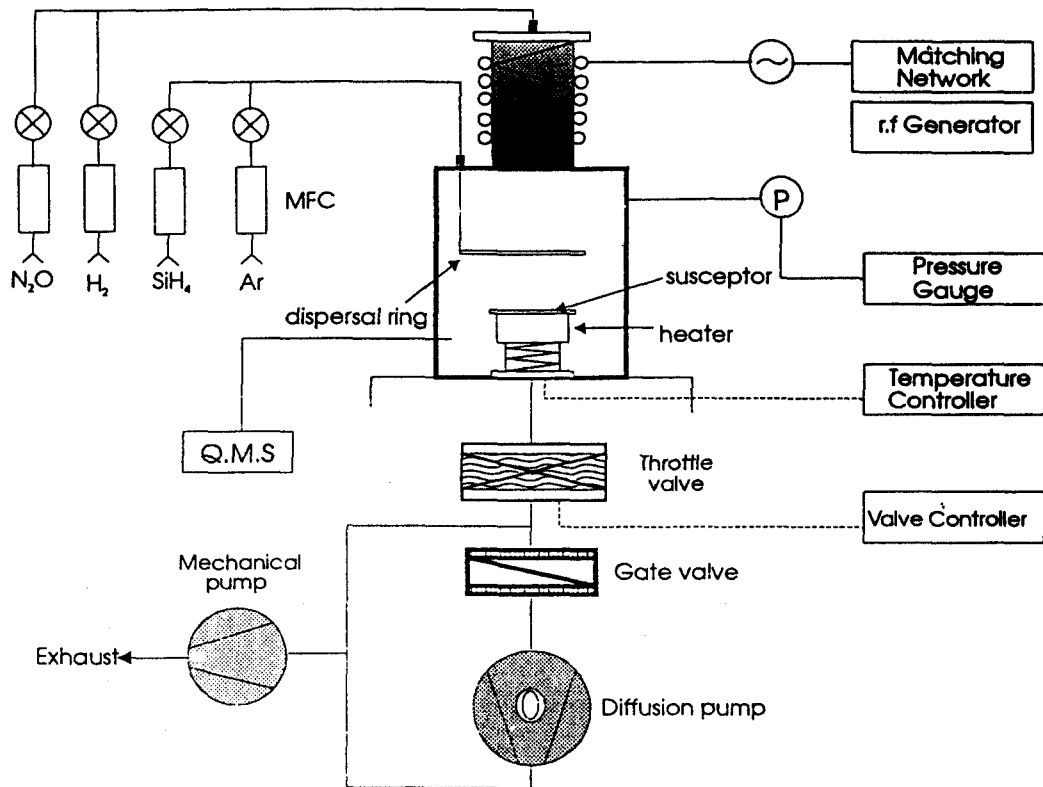


Fig. 1 Schematic diagram of remote-plasma CVD apparatus

은 결정내의 구조적 차이나 박막내의 불순물에 의한 것이다.

SiO₂는 1개의 실리콘 이온 주위에 4개의 산소 이온이 존재하는 tetrahedral 구조를 기본 골격으로 가지고 있다. SiO₂는 여러가지의 결정구조와 비정질 상태의 구조를 가지고 있는데 대표적인 결정 구조로는 cristobalite, tridymite, quartz 등이 있다. 열산화법으로 성장된 산화막은 비정질 상태의 구조를 가지는데 결정구조에 비해 열린 구조로 형성되어 막내에 많은 micropore를 형성한다. 이러한 구조는 밀도 감소를 가져와 비정질의 경우 2.2 g/cm³로 결정형인 quartz의 2.65 g/cm³보다 낮은 값을 나타낸다³⁾.

종래에 사용되어온 용량결합형 플라즈마의 경우 모든 반응기체가 두 평판 전극 사이에서 발생되는 플라즈마에 의해 여기되어 증착 반응에 참가함으로써 불순물들이 막내로 혼입되는 것을 제어하기 힘들다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 플라즈마 형성부와 비형성부로 나누어지는 원거리 플라즈마 화학

증착법으로 반응 경로를 선택함으로써 막내 불순물 혼입을 억제하였으며, 플라즈마 하전 입자에 의한 막손상을 방지하였으며⁴⁾, 산화막의 증착후 재료적인 물성을 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

반응기체는 SiH₄(99.99%), N₂O(99.9995%)을 사용하였으며 반응기체중 산소원인 N₂O만을 플라즈마 여기지역의 석영관을 통하여 반응기로 도입하였다. 부반응을 억제하기 위하여 SiH₄는 Ar(99.9995%)을 운반기체로 하여 확산링을 통하여 플라즈마 비여기지역으로 도입하였다. 플라즈마지역과 확산링과의 거리는 10cm로 유지하였고 확산링으로부터 기관까지의 거리는 10cm로 유지하였다. 반응기는 cold wall 형태이고, 기관의 가열방식은 램프식이었다. 실리콘 기관의 온도측정은 k형 열전대를 이용하였으며 PID형 온도제어기로 램프에 공급되는 전원의 전압을 제어하였다. 증착전 압력은 6인치 확산펌프로 2×10⁻⁶Torr로 유지하였고, 반응시에는 반응기와 확산펌프 사이의

throttle밸브를 이용하여 컨덕턴스를 조절함으로써 400mTorr로 일정하게 유지하였다. 반응 압력은 저진공용 피라니 압력계와 펌핑 압력계를 이용하여 측정하였다. 기판과 기체 확산링 사이에 설치된 quadrupole mass spectrometer (QMS)를 이용하여 기상화학종을 모니터링하였다. 원거리 플라즈마 장치는 유도결합형으로 절연체인 석영관에 코일을 감았고 13.56MHz의 고주파 발진기와 매칭 네트워크를 통해 플라즈마를 얻었다. 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

SiO₂박막은 p-type Si(비저항 10~20Ωcm)기판을 수정된 RCA법으로 세정한 후에 증착하였다. 수정된 RCA법은 반응전 기판의 유기물 제거를 위해 H₂SO₄:H₂O₂(3:1)용액에 10분간 담근 후 탈이온수 린스, 자연산화막의 제거를 위해 HF:H₂O(1:7)용액에 30초 담근 후 탈이온수로 린스하는 방법이다. 세정이 끝난 기판은 질소로 건조시킨 후 반응기에 넣었다. 본 연구에서 공정변수는 플라즈마 전력(15~200watt), 증착시 기판의 온도(25~350°C)와 반응기체의 유량(N₂O: 3~36sccm, SiH₄: 3sccm)이었다. 반응기체와 운반기체의 전체 유량은 100sccm으로 고정하였다.

산화막 증착후 무게측정법(micro-balance: limit 10⁻⁵g)과 632.8nm파장의 He-Ne laser ellipsometer(NIIC EL-101A)를 사용하여 막의 두께와 굴절율을 측정하였다. 막의 구조 및 기능기들의 검출을 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Perkin Elmer 1800)을 사용하였고, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Perkin Elmer PHI 5400)를 이용하여 막의 화학결합 구조와 조성을 관찰하였다. Electron spin resonance (ESR, Bruker ER200D-SRC X-band microwave spectrometer)를 이용하여 막내 존재하는 결합을, secondary ion mass spectroscopy (SIMS)를 이용하여 막내에 존재하는 원소의 양을 막의 깊이에 따라 분석하였다. HF환용액(BHF sol'n, HF:H₂O=1:100)을 이용하여 식각율을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

막의 XPS분석 결과는 그림 2와 같다. 그림 2(a)는 산화막 표면의 화학조성이며 탄소성분

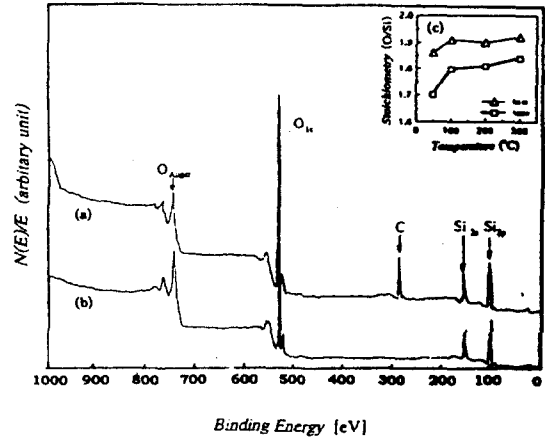


Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of SiO₂. (a) before sputtering, (b) after sputtering with Ar⁺ ion and (c) stoichiometry (O/Si) and silicon oxide film. Plasma power was 50 watt, T_s=200°C and N₂O/SiH₄/Ar=12/3/85.

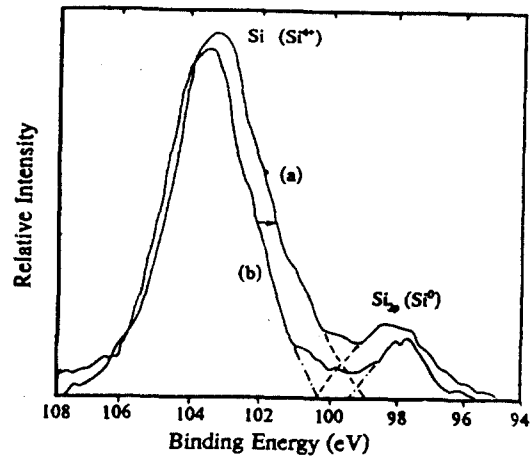


Fig. 3 XPS spectra, showing the Si²⁺ oxidation state peak (103.9eV) shifts to the Si(2p), 98eV, depends on the plasma power. (a) 100 watt and (b) 50 watt.

은 대기에 의한 오염이다. 아르곤 이온(Ar⁺) 스퍼터링으로 막을 20nm각은 후 측정된 막내의 조성은 2(b)에 나타난 것과 같이 실리콘, 산소가 주성분이며 실리콘에 대한 산소의 원자비에 의해 구한 산화막의 양론비(O/Si)는 그림 2(c)와 같이 1.8~1.9의 값을 나타내었다. 플라즈마 전력이 높은 경우와 저온부에서는 양론비가 낮아지는 것으로 나타났다. 이것은 고전력에서 플라즈마 형성지역에 비해 상대적으로 큰 비형성 지역의 분압으로 SiH₄이 플라즈마 반응지역으로 back-diffusion하는 현상이 두드러지며, 이에 의해 SiH₄분해가 증가한다.

이러한 역류현상이 고전력에서 수소 결합 증가를 가져오는 것으로 생각된다. 낮은 온도에서는 산소와 실리콘의 표면반응이 어려워 Si-O결합이 감소된 것으로 생각된다.

그림 3의 XPS스펙트라는 플라즈마 전력이 증가함에 따라 실리콘(Si_{2p})피크가 산소와 결합한 결합에너지 값인 103.5eV에서 실리콘 결합인 98eV로 이동한다. 이러한 실리콘(2P)피크의 낮은 결합에너지로의 이동은 실리콘 주위의 산소가 실리콘으로 치환되며 차츰 실리콘이 많이 결합된 막으로 바뀌어 가기 때문이다. 플라즈마 전력이 증가함에 따라 사일린 분해가 촉진되어 막내에 완전히 산화되지 못한 Si^{3+} , Si^{2+} , Si^{1+} 등의 intermediate oxidation states가 형성된 원인으로 생각되며, 양론비는 증착온도와 플라즈마 전력에 의존하였다. 낮은 온도에서는 흡착된 화학종들의 표면이동이 어려워 산소결핍(oxygen vacancy)을 가져오며 온도증가는 adatom들의 표면이동을 촉진시켜 산화막구조의 결핍결합(vacant defect)을 줄여주는 것으로 생각된다. 플라즈마 전력이 100watt 이상인 경우에는 성막 속도 증가와 함께 플라즈마 기체의 해리에 의한 질소성분의 생성과 사일린분해 촉진으로 인한 수소등이 막증착에 참여하여 양론비를 감소시키는 것으로 생각된다. N_2O 해리에 따라 막내에 혼입된 것으로 생각되는 질소 성분의 경우는 아르곤 이온 스퍼터링으로 막을 제거하며 성분분석을 하는 동안 나타나지 않았지만 Si/ SiO_2 계면에 가까와질수록 나타나기 시작하였다. 계면에 존재하는 Si-N결합은 산화막 증착시 플라즈마 기체인 N_2O 가 해리되며 발생한 질소 성분이 증착 초기에 기관표면에 존재하는 실리콘 미결합과 결합한 것으로 생각된다. Depth profile후의 원소별 성분 분석에 의하면 질소성분은 Si/ SiO_2 계면에서만 관찰되었다. 계면의 질소는 15~50watt의 경우에 2~3at.%, 100watt의 경우에 5at.%의 값을 나타내었다. 계면에 축적된 nitrogen-rich 층은 계면에서의 양론비의 감소를 가져온다. 실제로 Si_2N_2O 형태의 상은 SiO_2 와 Si_3N_4 상에 있어서 열역학적으로 가장 안정된 구조이며, 미결합 실리콘과 결합하거나 lattice mismatch로 인해 계면에서 형성된 strained Si-O와 치환된다⁵⁾. 따라서 플라즈마 기체로 N_2O 를 사

용함으로써 막계면에서 형성된 스트레인 결합의 이완작용을 하며, 계면의 미결합을 줄일 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 보고된 바에 의하면 0.5~수%의 질소 결합은²²⁾ Si_3N_4 의 장점으로⁶⁾ 알려진 수분이나 도판트등의 불순물 확산 장벽의 역할을 할 것으로 생각된다. 하지만 이러한 질소결합이 수소결합과 같이 전자나 정공의 포획점으로 작용할 수도 있어 박막의 전기적인 평가가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

막내에 존재하는 원소 성분들의 깊이별 양과 위치 분석을 위해 실행한 SIMS분석결과는 그림 4와 같다. $^{28}Si^+$, $^1H^+$, $^{35}SiN^+$ 성분

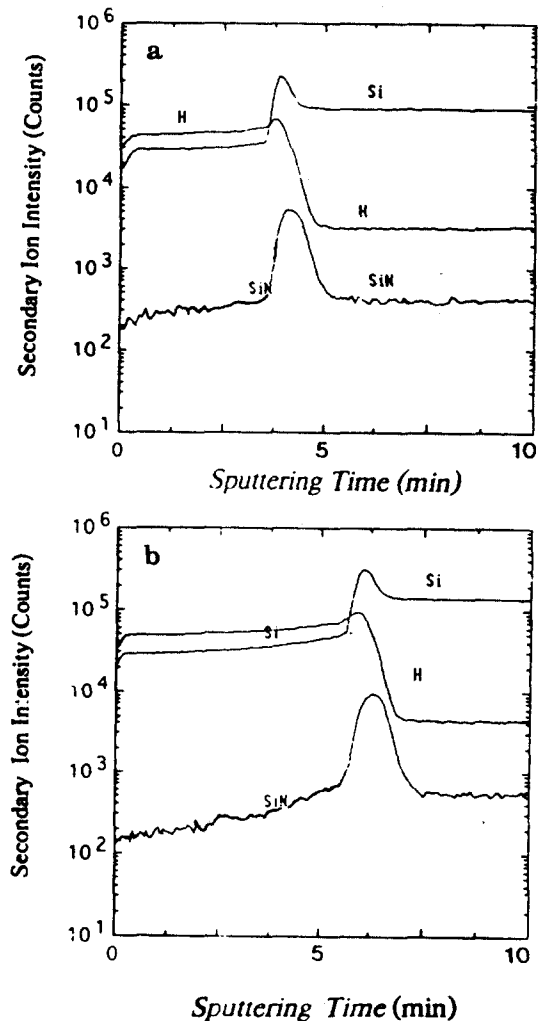


Fig. 4 Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) analysis with depth profile of $^{28}Si^+$, $^1H^+$, and $^{35}SiN^+$. $T_s=200^\circ C$, $N_2O/SiH_4/Ar=12/3/85$, (a) 50 watt and (b) 100 watt.

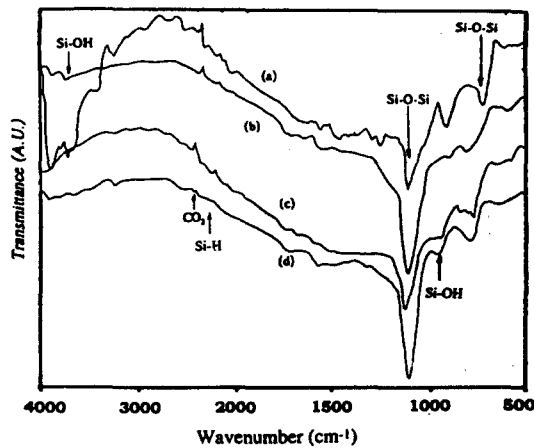


Fig. 5 FT-IR spectra as a function of deposition temperature. $N_2O/SiH_4/Ar=12/3/85$.

(a) $T_s=50^\circ C$, 50watt, (b) $T_s=100^\circ C$, 50watt, (c) $T_s=100^\circ C$, 100watt and (d) $T_s=200^\circ C$, 50watt.

SIMS분석결과는 위의 XPS분석에서 언급한 바와 같이 질소성분이 Si-N결합형태로 Si/SiO₂계면에 존재하는 것으로 나타났다. 막내에 존재하는 Si-N결합과 Si-NH결합은 각각 디바이스의 신뢰성에 큰 영향을 주는 결합이다. Si-N결합의 경우는 산화막과 실리콘 계면에서 산화막의 계면 트랩을 감소시켜 산화막의 신뢰성을 향상시키는 것으로 알려진 반면 Si-NH결합의 경우는 오히려 계면트랩을 증가시키는 것으로 알려져 있다²³⁾. SIMS결과에서 얻은 Si-H형태의 수소량은 FT-IR측정을 통하여 정량화하였다.

그림 5에서 FT-IR 스펙트라로부터 얻어지는 Si-O-Si스트레칭 결합(relaxed SiO₂: $\nu=1075cm^{-1}$)의 위치에 의해 막의 결합성질, 양론비, 막의 다공성 정도등의 유용한 정보를 얻을 수 있으며⁷⁾, 각 파장에서 나타나는 막내의 불순물의 정성, 정량화가 가능하다.

Si-O결합은 각각 $1040\sim 1080cm^{-1}$ (stretching), $805cm^{-1}$ (bending)과 $460cm^{-1}$ (rocking)에서 나타나며, 불순물인 Si-H결합은 $2200\sim 2280cm^{-1}$ (stretching), Si-OH결합은 $3600cm^{-1}$, $920cm^{-1}$ 영역에서 나타난다⁸⁾. 이밖에 Si-N결합은 $885cm^{-1}$, Si-NH결합은 $3400cm^{-1}$ 영역에서 나타나는데 본 실험에서는 거의 관찰되지 않았다. $100^\circ C$ 이상의 온도에서는 기판에 가해진 열에너지에 의해 수분이 증발 또는 탈착되어

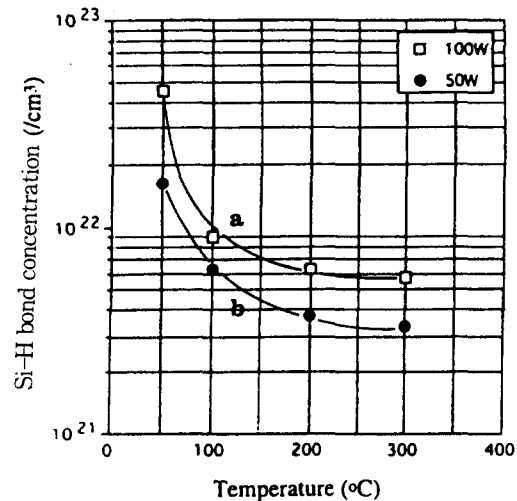


Fig. 6 Si-H bond concentration obtained from FT-IR. (a) 100watt and (b) 50watt.

Si-OH피크가 나타나지 않았다. 하지만 플라즈마 전력이 100watt이상으로 증가함에 따라 Si-H결합이 나타난다. 이것은 플라즈마 전력 밀도 증가에 의해 하전입자들이 SiH₄분해에 영향을 주게 되어 막내에 Si-H결합이 혼입된 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 6의 증착온도에 따른 Si-H결합의 농도변화 관계로부터 알 수 있다. 막내 존재하는 수소량은 BCC법에 의해 $2260\sim 2280cm^{-1}$ 에서 나타나는 Si-H스트레칭 피크의 면적과 흡광계수로부터 얻었다⁹⁾.

플라즈마 전력이 100watt이상인 경우에는 빠른 증착속도로 인하여 수소 혼입 증가와 동시에 양론비에 부합하는 조성이 미처 형성되지 못하고 oxygen vacancy와 같은 격자 결함을 가져와 Si-O결합 형성이 감소함으로 $1070cm^{-1}$ 부근의 Si-O-Si피크 면적이 감소된 것으로 생각된다.

온도가 증가함에 따라 기판과 산화막간의 열팽창계수 차이에서 발생하는 스트레스는 산화막의 결합력을 감소시키며 계면에서 Si-O-Si결합각의 감소를 가져온다²¹⁾. 이것은 central force model¹⁰⁾에 의하여 식(1)으로 나타낼 수 있다.

$$\nu = \nu_0 \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

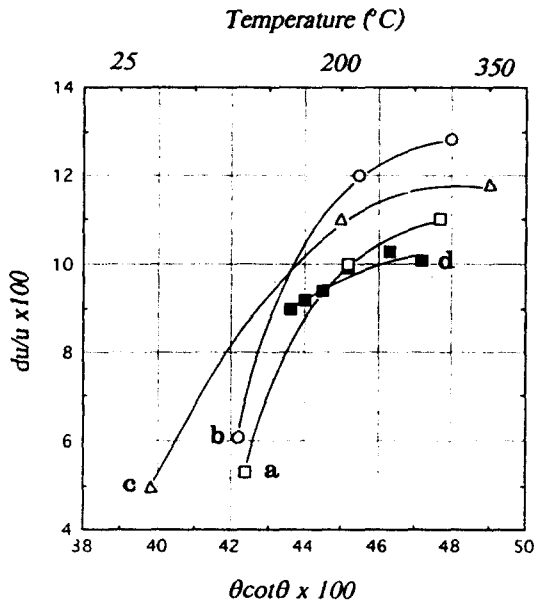


Fig. 7 Si-O-Si bond angle distribution ($d\theta/\theta$) by FT-IR. $N_2O/SiH_4/Ar=10/3/87$.
(a) 200watt, (b) 100watt, (c) 50watt and (d) 15watt.

여기에서 ν 는 Si-O-Si 스트레칭 결합 파장수이며, ν_0 는 1134cm^{-1} , θ 는 Si-O-Si 결합각을 나타낸다. 결합력 감소에 따른 결합각의 감소는 식 (2)에 의해 Si-Si간의 거리($d_{\text{Si-Si}}$, $r_0=0.16\text{nm}$)의 감소를 가져온다.

$$d_{\text{Si-Si}} = 2r_0 \sin \frac{\theta}{2} \quad (2)$$

식(1)을 미분하여 조합하면 다음의 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$\frac{d\nu}{\nu} = \frac{d\theta}{\theta} \cdot \theta \cot \theta \quad (3)$$

얻어진 식 (3)으로부터 얻은 $d\nu/\nu$ 와 $\theta \cot \theta$ 의 도시로부터 기울기 $d\theta/\theta$ 를 구할 수 있다.

$d\theta/\theta$ 의 값은 산화막 내의 결합각 분포를 의미하는 것으로 산화막의 구조가 균일성에서 벗어난 정도를 보여준다⁽¹¹⁾. 그림 7에서 보면 플라즈마 전력이 증가하면서 기울기가 커짐을 알 수 있다. 이것은 플라즈마 전력의 증가로 인해 반응기체가 매우 활성화되어 $d\theta/\theta$ 값이 큰 불균일한 막이 형성됨을 보여준다. 또한 200°C 근방에서 기울기가 낮아지는데 이는 200°C 이하의 낮은 온도에서는 상대적으로

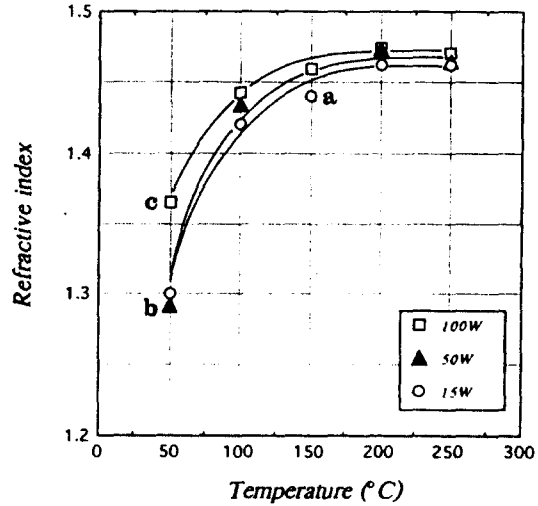


Fig. 8 Refractive index as a function of temperature. $N_2O/SiH_4/Ar=12/3/85$.
(a) 15watt, (b) 50watt and (c) 100watt.

플라즈마의 영향이 커지면서 막의 구조가 균일화될 수 있는 열에너지의 부족으로 불균일한 산화막의 증착되는 것으로 생각된다. 그러나 200°C 이상의 온도에서는 많은 열에너지를 얻으면서 저온 공정에 비하여 매우 균일해지는 것으로 보아 200°C부분에서 산화막의 구조가 변화함을 알 수 있다. 본 실험의 결과는 저온에서는 기울기가 0.5~1.55로 크게 나타나 열산화막(0.236)구조와 다른 구조임을 알 수 있었다⁽¹²⁾. 그러나 200°C이상의 온도에서는 0.2~0.517로 열산화막에 가까운 값을 나타내었다.

막의 광학적인 성질인 굴절율은 엘립소미터로부터 얻었다. 본 실험에서 얻은 굴절율은 열산화막의 경우 1.46을 나타내는 것에 비교해 볼 때 그림 8에서와 같이 50watt이하의 플라즈마 전력에서는 열산화막에 유사한 결과를 얻었지만 100watt이상에서는 1.47으로 약간 높은 값을 나타내었다. 이것은 막이 치밀해져 밀도가 증가된 것이 아니라 Si-O결합이 줄어들어 막내에 결합되지 못한 실리콘이 포함된 이유로 생각되며⁽¹³⁾, 빠른 증착속도로 인하여 혼입된 막내의 수소성분이 증가된 원인으로 생각된다.

엘립소미터에 의해 측정된 굴절율로부터 막의 밀도를 예상할 수 있다. Lorentz-Lorenz식⁽¹⁴⁾으로부터 구한 막의 밀도도 100watt이상에서

는 굴절을 결과와 같이 $2.21 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ 으로 높게 나타났다. 하지만 식각을 측정 결과로 검토하여 볼 때 이러한 굴절율의 증가는 막의 밀도가 높아진 것이 아니라 실리콘과 수소 성분이 많이 결합된 결과로 생각된다. 즉, 굴절율의 증가는 막내 Si-Si결합 또는 Si-H결합의 증가에 따른 것으로 이러한 결과는 XPS결과와 같이 100watt이상의 플라즈마 전력에서 실리콘 성분이 증가하여 막의 양론비 감소를 가져오는 것과 일치한다.

이러한 결과는 그림 5의 FT-IR결과에서도 확인할 수 있다. 즉 1075cm^{-1} 부근의 Si-O-Si 피크 면적감소는 막내 Si-O결합이 감소된 원인으로 생각된다. 일반적으로 Si-rich막은 층간절연막으로 수소원자나 수분의 확산을 억제함으로 유리한 반면 산화막의 조성에 민감한 게이트나 캐패시터 절연막으로 부적합하다¹⁵⁾. 앞에서 언급된 산화막계면에서의 실리콘 미결합과 계면에 존재하는 스트레스, Si-H, Si-NH 결합등은 계면상태(interface state)를 증가시켜 절연막의 성질을 저하시키게 된다.

이러한 결합이나 미결합(dangling bond)상태를 알아보기 위해 ESR측정을 하였다. 산화막 내에 존재하는 미결합은 E', NBOHC (nonbridging oxygen hole center) D(Si), peroxy, P_b center로 알려져 있다¹⁶⁾. 본 실험에서 측정된 미결합은 P_b center로 보고된 trivalent silicon defect ($^{\circ}\text{Si} \equiv \text{Si}$)로 나타났다. P_b center는 주로 Si/SiO₂계면에 미결합이 존재할 때 분리계수 $g=2.0056$ 에서 쪼개진(splitting) 형태로 나타나며 전자나 정공의 포획점으로 작용한다. 3000~5000G의 magnetic field에서 측정된 Si/SiO₂계면의 미결합의 상대적인 양은 그림 9와 같이 플라즈마 전력이 증가할수록 큰 값을 보인다. 이것은 전력 증가에 따른 성막속도의 증가가 반응초기 실리콘 기판에 미처 결합하지 못한 미결합 실리콘을 형성하는 것으로 생각된다. 이러한 형태의 결합은 주로 실리콘 기판과 산화막의 계면에 존재하는 것으로 보고되었으며, 실리콘 (111)면의 경우 전체 결합의 반정도를 차지하는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 계면 상태는 산화막의 특성에 매우 중요한 영향을 미친다. Si/SiO₂계면의 미결합 존재는 계면 트랩 밀도(interface trap density)를 증가시켜 누설전류를 증가시키며

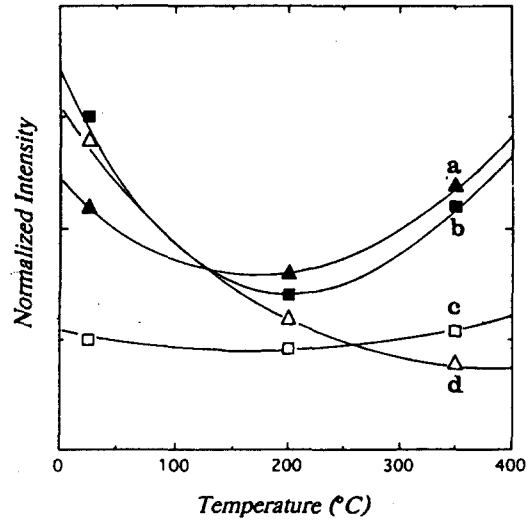


Fig. 9 Relative electron spin resonance (ESR) intensity. $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4/\text{Ar}=12/3/85$.

(a) 100 watt, (b) 50 watt, (c) after H₂ plasma annealing for (a), and (d) after H₂ plasma annealing for (b).

결국에는 절연막의 파괴를 가져온다.

미결합의 온도별 영향은 그림 9와 같이 200°C부근에서 최소값을 나타낸다. 이러한 결과는 FT-IR의 각분포($d\theta/\theta$)값이 200°C에서 변화하는 것과 일치하는 결과이다. 즉 200°C부근에서 성장시킨 산화막은 계면에서 미결합이 최소치를 나타내며 열산화막의 구조에 가까운 것으로 생각된다. 이러한 온도는 Lucovsky 등이 얻은 계면 트랩계산 결과와 일치한다¹⁸⁾. 즉 200°C이하에서는 불충분한 열에너지의 공급으로 막의 구조가 균일하지 않으며, 200°C이상에서는 실리콘 기판이 반응에 참가하기 시작하여 열산화막에서와 유사한 피하층 산화(subcutaneous oxidation)를 가져와 산화막과 기판사이에 SiO_x전이층 형성을 증가시키기 때문이다. SiO_x전이층은 약 1~3nm으로 보고되고 있으며, 산화막의 박막화(10nm 이하)에 따라 전체 막두께의 10~30%을 차지하게 될 전이층 형성의 억제가 디바이스 성능과 신뢰성에 중요한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 이러한 막내에 존재하는 미결합을 줄이기 위하여 수소 플라즈마 어닐링을 수행하였다. 500°C, 15watt에서 30분간 수행한 수소 플라즈마 어닐링 후 산화막내의 미결합량은 그림 9(c)와 (d)에 나타낸 것과 같이 모든

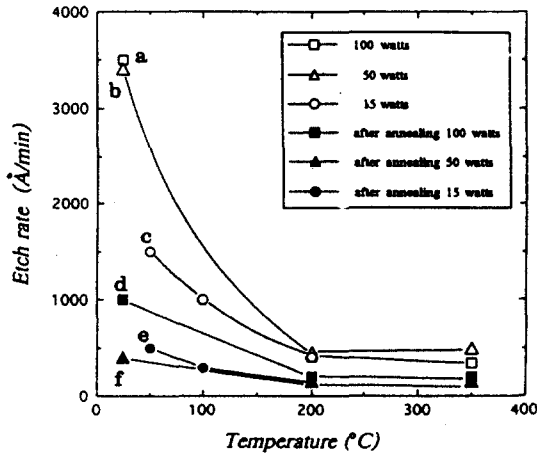


Fig. 10 Etch rate in BHF solution as a function of deposition temperature before H₂ plasma annealing (a) 100watt, (b) 50watt, (c) 15watt and after H₂ plasma annealing (d) 100watt, (e) 50watt and (f) 15watt.

경우에 있어서 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 플라즈마에 의해 여기된 원자상 수소가 계면의 SiO_x 전이층에 존재하는 실리콘 미결합과 결합하여 Si-H결합을 형성하는 것으로 생각된다.

막의 다공성, 산화막 조성과 구조변화를 알 수 있는 BHF용액에 대한 식각율은 그림 10(a)에 나타난 것과 같다. 150°C 이상의 온도에서는 보고된¹⁹⁾ 플라즈마 산화막의 식각율 값과 유사한 40nm/min의 결과를 얻었지만 열산화막의 2.5nm/min와는 차이를 나타낸다. 이것은 FT-IR결과와 같이 증착된 산화막이 다소 열린 구조이며 기관과 산화막간의 스트레스로 결합력이 약해진 이유로 생각된다. 150°C 이하의 저온에서 식각율이 급격히 증가하는 것은 막의 다공성과 불순물 때문이다. 수소 플라즈마 어닐링후 산화막의 식각율은 그림 10(d)~(e)와 같이 감소하여 산화막의 구조를 조밀하게 만드는 것으로 나타났다. 하지만, 이러한 Si-H형성에 따른 미결합 감소와 열처리에 따른 막구조의 개선에 따른 산화막의 전기적인 물성의 향상은 디바이스 제작후 검토되어야 할 것으로 생각된다.

그림 11에는 박막 증착시 반응기체의 몰비 (N₂O/SiH₄)와 형성된 산화막의 식각율을 나타내었다. N₂O/SiH₄비가 4보다 클때는 기상반응이 일어나 발생된 입자 및 불순물의 혼입으

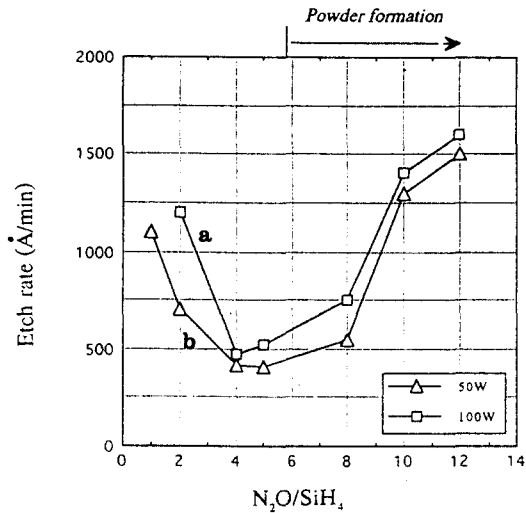


Fig. 11 Etch rate in BHF solution as a function of N₂O/SiH₄ ratio at T=200°C.

(a) 100watt and (b) 50watt

로 막이 다공성을 나타내어 BHF용액에 대한 식각율이 증가된 것으로 생각되며²⁰⁾, SiH₄에 대한 N₂O의 비가 2이하에서의 식각율 증가는 기상 조성이 양론비(SiH₄/N₂O=0.5)보다 적어 양론비에 부합되는 산화막 형성에 필요한 산소의 양이 부족해 Si-rich막이 되기 때문으로 생각된다. XPS분석결과 SiH₄에 대한 N₂O의 비가 2이하에서의 산화막의 양론비는 1.7를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 원거리 플라즈마 화학증착법을 이용한 저온 이산화규소박막의 제조에서 각 공정변수 변화에 따른 산화막의 재료적인 물성을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 산화막의 양론비는(O/Si)1.8~1.9를 나타내었고 플라즈마 전력의 증가에 따라 감소하였다. 이 경우 굴절율이 증가하였으며 높은 플라즈마 전력에서 증착된 산화막이 Si-rich막임을 알 수 있었다.

(2) SIMS와 FT-IR분석으로 막내 혼입된 수소량은 플라즈마 전력이 커지며 증가하는 것을 알 수 있었다. 기관과 산화막간의 스트레스는 Si-O-Si결합의 결합력을 감소시키는 결과를 얻었다. dθ/θ로 나타내는 결합각 분포로

부터 플라즈마 전력 증가가 $d\theta/\theta$ 값이 큰 불균일한 막을 형성하는 것을 알 수 있었다. 200°C 이상의 온도에서 $d\theta/\theta$ 값은 0.2~0.517로 열산화막의 값에 근접하였다. 따라서 증착온도가 증가함에 따라 열산화막과 비슷한 균일한 산화막이 증착되는 것으로 생각된다.

(3) ESR분석으로 산화막 계면의 실리콘 미결합을 측정하였으며 플라즈마 전력 증가에 따라 미결합 농도가 증가하였다. 증착온도가 증가하면서 스트레스가 증가하여 Si-O-Si의 결합력이 감소한다. 산화막의 결합력이 약화되면서 높은 식각율을 나타낸다.

감 사

본 연구는 LG전자와 재료계면센터의 연구비 지원으로 이루어 졌기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- J.C. Knights, and G. Lucovsky, CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 9,211 (1980).
- G. Lucovsky, P.D. Richard, D.V. Tsu, S.Y. Lin, and R.J. Markunas, J.Vac. Sci. Technol., A4(3), 681 (1986)
- P. Balk, The Si-SiO₂ system, Elsevier, p77 (1988)
- G. Lucovsky and D.V. Tsu, J.Vac. Sci. Technol., A5(4), 2231(1987)
- W. Ting, H. Hwang, J. Lee, and D.L. Kwong, J. Appl. Phys., 70, 1072 (1991)
- S.M. Hu, J. Electrochem. Soc., 113(7), 693 (1966)
- W.A. Pliskin and H.S. Lehman, J. Electrochem. Soc., 112(10), 1013(1965)
- P.G. Pai, S.S. Chao, and Y. Takagi, G. Lucovsky, J.Vac. Sci. Technol., A4(3), 689 (1986)
- C.S. Pai, C.P. Chang and F.A. Baiocchi, J. Swiderski, J.Appl. Phys., 68(5), 2442 (1990)
- R.L. Mozzi and B.E. Warren, J. Appl. Crystallogr., 2, 164 (1969)
- J.T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kobeda, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol., B7(2), 153 (1989)
- J.T. Fitch, S.S. Kim and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol., A8(3), 1871(1990)
- N. Lifshitz, G. Smolinsky and J.M. Adrews, J. Electrochem. Soc., 136(5), 1440(1989)
- R.A.B. Devine, J. Electronic Materials, 19 (11), 1299(1990)
- Z.A. Weinberg, D.R. Young, D.J. Maria and G.W. Rubloff, J. Appl. Phys., 50(9), 5757 (1979)
- E.H. Poindexter and P.J. Caplan, J. Vac. Sci. Technol., A6(3), 1352 (1988)
- Yi Ma, T. Yasuda, S. Habermehl, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol., A10(4), 781 (1992)
- G. Lucovsky, S.S. Kim and J.T. Fitch, J. Vac. Sci. Technol., B8(4), 822(1990)
- S. Sze, VLSI Technology, McGraw-Hill, 2nd edition, p259 (1988)
- 강진규, 박영배, 이시우, 진공학회지, 3(4), 426(1994)
- G. Lucovsky, J.T. Fitch, D.V. Tsu and S.S. Kim, J. Vac. Sci. Technol., A7(3), 1136 (1989)
- M. Bhat, G.W. Yoon, J. Kim, L.K. Han, J. Yan, D. Wristers and D.L. Kwong, Proceedings of the 3rd Symposium on Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films, The Electrochemical Society, p317 (1994)
- G. Lucovsky, Z. Lu and D.R. Lee, Proceedings of the Topical Conference on the Synthesis and Processing of Electronic Materials, AIChE Annual Meeting, San Francisco, p3 (1994)