

## 실리콘배향에 따른 산화 속도 영향과 표면 Morphology

전 범 주 · 오 인 환\* · 임 태 훈\* · 정 일 현

단국대학교 화학공학과, \*한국과학기술연구원 화공연구부  
(1997년 1월 6일 접수, 1997년 3월 20일 채택)

### Effects on the Oxidation Rate with Silicon Orientation and Its Surface Morphology

Bup-Ju Jeon, In-Hwan Oh\*, Tae-Hoon Lim\*, and Il-Hyun Jung

Dept. of Chem. Eng., Dan-kook Univ., Seoul 140-714, Korea

\*Div. of Chem. Eng., Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received January 6, 1997, Accepted March 20, 1997)

요 약 : ECR 산소 플라즈마를 사용한 건식산화법에 의해 두 가지 실리콘 배향에 대하여 실리콘 산화막을 제조한 후 Deal-Grove(D-G)모델과 Wolters-Zegers-van Duynhoven (W-Z)모델에 적용하여 시간에 따르는 막 두께의 변화를 살펴보았으며 산화속도와 산화막의 표면 morphology의 상관관계를 조사하였다. 실리콘 산화막의 두께는 Si(100)과 Si(111) 모두 반응 시간이 짧은 영역에서 선형적으로 증가하였으나 반응시간이 경과함에 따라 화학반응 속도 보다 산화막을 통과하는 반응성 라디칼들의 확산이 율속단계로 작용하여 산화속도의 증가폭이 다소 둔화되었다. D-G모델과 W-Z모델에서 확산 및 반응속도는 Si(100)보다 Si(111)이 더 큰 값을 갖기 때문에 반응속도는 1.13배 더 크게 나타났으며 이들 모델은 실험 값과 잘 일치하였다. 표면 morphology는 산화 속도가 증가해도 식각현상이 일어나지 않는 실험 조건에서 산화막의 표면 조도가 일정하였으며, 기판의 위치가 하단 전자석에 근접하고 마이크로파 출력이 증가하여 식각현상이 일어나는 실험 조건에서 표면 조도는 산화속도와 관계없이 크게 나타났다.

**Abstract :** The SiO<sub>2</sub> films were prepared by ECR(electron cyclotron resonance) plasma diffusion method, Deal-Grove model and Wolters-Zegers-van Duynhoven model were used to estimate the oxidation rate which was correlated with surface morphology for different orientation of Si(100) and Si(111). It was seen the SiO<sub>2</sub> thickness increased linearly with initial oxidation time. But oxidation rate slightly decrease with oxidation time. It was also shown that the oxidation process was controlled by the diffusion of the reactive species through the oxide layer rather than by the reaction rate at the oxide interface. The similar time dependency has been observed for thermal and plasma oxidation of silicon. From D-G model and W-Z model, the oxidation rate of Si(111) was 1.13 times greater than Si(100) because Si(111) had higher diffusion and reaction rate, these models more closely fits the experimental data. The SiO<sub>2</sub> surface roughness was found to be uniform at experimental conditions without etching although oxidation rate was increased, and to be nonuniform due to etching at experimental condition with higher microwave power and closer substrate distance.

### 1. 서 론

실리콘 산화막은 반도체 소자의 제작에서 중요한 부분을 차지하고 있다. 이 산화막은 실리콘 표면의 보호막, 도핑 물질의 주입(implantation)과 확산의 방지, 다양

한 금속층의 절연막 등 MOS(metal oxide semiconductor)와 MIM(metal insulator metal)에 이용되고 있다. 반도체 소자에 이용되고 있는 절연막이나 보호막을 성장시키는 방법으로 열 산화(thermal oxidation)공정이 많이 사용되어 왔으나 Si/SiO<sub>2</sub> 계면의 morphology를 향상시

키고 도핑 물질의 재확산방지와 낮은 용점을 갖는 금속 전극의 사용 때문에 공정 온도를 낮추기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다[1-5]. 이러한 공정 중 플라즈마를 이용한 산화방법은 열에너지를 이용하는 열산화방법과는 달리 낮은 온도에서도 반응성 이온을 형성시킬 수 있다.

특히 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마는 플라즈마 밀도가  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  이상으로  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  이하인 rf parallel-plate discharges보다 이온화율이 좋다[6]. 또한 높은 밀도의 반응성 산소이온종들을 형성하므로 산화 속도를 증가시킬 수 있으며 공정 압력이 0.1~5 Torr 범위인 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)공정보다 낮은 압력인 0.1~10 m Torr 범위에서 산화 공정이 진행되므로 분해 효율이 증가하고 라디칼들의 평균 자유 행로가 증가하기 때문에 실리콘 산화막 내부로 확산하여 트랜치구조의 산화막 형성이 용이하다. 이 ECR 플라즈마는 이온 밀도를 조절하기 용이하므로 실리콘 산화막의 산화 속도와 물리·화학적, 전기적 특성을 쉽게 변화시킬 수 있다. 양질의 실리콘산화막은 반응성 이온들의 농도, 중성 분자와 전하 입자들의 분포, 이온의 에너지, 실리콘 표면에서 반응성 이온들의 확산과 표면 화학반응 등에 의해 결정된다. 이러한 산화 공정에서 실리콘의 산화 속도에 영향을 주는 다양한 매개변수와 화학반응 메카니즘, 속도론에 관한 연구가 진행되었다[7-9].

산화막성장 시간 의존성을 나타내기 위하여 Deal과 Grove [10]은 실리콘 표면으로 이동하는 반응성 산소라디칼들의 확산과 물질 전달 과정을 내포하고 있는 Deal-Grove 모델을 제시하였다. 이 모델은 열산화공정을 기초로 한 이론 식으로 산화막의 표면에서 화학반응이 linear-parabolic 성장 기구를 따른다고 보았으며 Deal-Grove 모델을 수정하여 열산화 뿐만 아니라 플라즈마 산화 공정에도 사용되어 왔다[11-13]. 그러나 마이크로파가 도입된 산소 이온들은 열산화공정과 총괄 반응메카니즘이 크게 다르며 산화막 형성이 낮은 압력에서 이루어지고 온도 조건과 전기장에 의해 많은 영향을 받으므로 산소 플라즈마만을 사용할 때의 산화막 성장 과정을 해석하기 위하여 다른 모델이 제시되었다[14, 15]. 특히 플라즈마 산화 공정은 플라즈마 발생 시에 기판 자체의 bias 때문에 전기장이 영향을 받고 이러한 전기장의 영향으로 이온들은 성장되고 있는 산화막으로 빠르게 전달된다. 이러한 효과를 감안하여 산소 플라즈마만을 이용한 건식산화법에 의해 형성되는 산화막의 속도론을 새로운 모델인 power law oxidation 모델로 해석하였다

[16]. 이 모델은 전기장이 이온 전도에 미치는 영향을 고려한 식으로 열산화공정을 바탕으로 한 Deal-Grove (D-G) 모델과는 달리 ECR 플라즈마 산화 공정에 적합하다고 보고된 바 있다[17].

산화막표면과 Si/SiO<sub>2</sub> 계면의 morphology는 산화막 형성을 위한 실험 조건과 열처리공정등의 영향을 받으며 표면과 계면의 morphology는 전기적 특성에 영향을 미친다. Fraraone와 Harbeke[18]은 다결정 실리콘의 열 산화 실험으로부터 표면 조도(roughness)의 r. m. s.(root mean square) 값은 Si/SiO<sub>2</sub> 계면에서 조도에 의존하였으며 산화막의 두께가 증가함에 따라 표면과 계면의 조도는 큰 차이를 나타낸다고 보고한 바 있다. 즉 산화막의 두께와 Si/SiO<sub>2</sub> 계면의 조도는 상관관계가 있으며 불균일한 두께를 갖는 산화막의 절연 특성은 전기장의 국부적인 증가로 누설 전류를 증가시킨다고 밝혔다. 또한 열산화공정으로 제조된 산화막에서 산화막 표면의 조도는 산화 속도와 직접적인 관련이 있음을 밝힌 바 있다[19]. 산화막의 절연 특성은 표면과 계면의 조도를 줄일 때 절연 파괴 전압이 증가하고 누설 전류를 감소시키며 절연막으로써 기능이 연장되는 등 전기적 특성이 개선된다. 또한 높은 도통 전류의 이동이 요구되는 층간절연막으로 사용될 때 큰 전하 밀도의 통과를 견디어 낼 수 있다. 다결정 실리콘에 산화막을 형성할 경우 실리콘의 배향에 따라 산화 두께가 다르기 때문에 기판의 위치에 따라 전기적 특성이 변할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 ECR 산소 플라즈마를 사용한 건식산화법에 의해 여러 플라즈마 변수에 따라 실리콘 산화막을 제조하였으며 D-G 모델과 Wolters-Zegers-van Duynhoven(W-Z) 모델에 적용하여 (100), (111) 실리콘 기판의 배향(orientation)에 대해 시간에 따르는 막 두께의 변화를 살펴보았으며 산화 속도와 산화 막의 표면 morphology 사이의 상관관계를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 방법

본 실험에서 사용한 실리콘기판은 직경이 10 cm이고 boron이 doping되어 저항이 각각 1~3 Ωcm, 10~20 Ωcm 인 Si (111)과 Si (100) 기판을 사용하였다. 기판위의 유기물과 무기물인 불순물을 제거하기 위하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O를 1:1:2로 제조한 용액에 실리콘 기판을 10 분 동안 끓이고 탈이온수로 세척한 후 자연 산화막을 제거하기 위하여 HF : H<sub>2</sub>O가 1:30으로 희석된 용액에 30초 동안 처리하고 탈이온수로 충분히 세척하였다[20].

세척된 실리콘 기판의 수분을 제거한 후 ECR 플라즈마 장치(Fig. 1)내의 기판위에 놓고 설정 온도를 유지하면서 고진공 펌프(turbomolecular pump)와 두 개의 보조 펌프(roots blower pump와 mechanical pump)로 반응기 내 압력을  $2.0 \times 10^{-3}$  Torr로 유지하였다. ECR 산소 플라즈마에 의한 산화막의 형성을 위해서 플라즈마 기체로는 고순도  $O_2$ (99.999%)를 사용하였으며 플라즈마가스의 유량과 압력은 MFC(mass flow controller)와 측정 범위가 서로 다른 Pirani 게이지 및 Penning 게이지를 사용하여 throttle valve로 조절하였다. 2.45 GHz의 주파수를 갖는 마이크로파를 발생기로부터 직각 도파관을 통하여 상단의 플라즈마 영역으로 주입되도록 하고 마이크로파와 상단 및 하단 전자석의 전류를 조절하여 전자기파의 주파수를 회전 운동하는 전자의 회전 진동수와 일치시킴으로써 ECR 용기 내에서 전자를 공명시켜 ECR 조건을 형성시켰다. 마이크로파 발생기의 최대출력은 1000 W이며 플라즈마 발생 영역에 위치하고 있는 상단과 하단 전자석의 최대 전류는 각각 180, 140 A이었다.

반응기내 압력이  $2.0 \times 10^{-3}$  Torr로 일정하게 유지된 후, 산소를 주입하여 플라즈마를 발생시켰다. 이때 이온 밀도가 증가하여 반응기내 압력이 순간적으로  $3 \times 10^{-3}$  Torr까지 증가하였으나  $2.5 \times 10^{-3}$  Torr로 설정한 압력에 수렴하였다. 이온 밀도의 분포는 상단과 하단 전자석에 가해지는 전류에 따라 변하므로 실험의 재현성을 유지하기 위하여 본 실험에서는 상단과 하단 전자석의 전류를 각각 120 A, 100 A로 하고 플라즈마 반사파의 세기는 마이크로파 출력의 5% 이내로 유지하였다. 기판의 위치는 플라즈마 발생 영역의 제일 아랫부분인 하단 전자석으로부터 0~10 cm까지 2 cm 간격으로 플라즈마 발생 영역에서 실리콘 기판까지의 거리를 변화시키고 마이크로파 출력을 각각 200~600 W로 조절하였다. 온도의 효과를 줄이기 위하여 기판의 온도를 225 °C로 유지하였으며, 산화 속도와 산화 두께가 산화막 morphology에 미치는 영향을 확인하기 위하여 반응시간을 변화시켜 실리콘 산화막을 제조하였다. 자세한 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분석 방법

ECR 산소 플라즈마를 이용하여 기판의 위치, 마이크로파 출력과 반응시간을 변수로 산화막을 성장시킨 후 산화막의 물리·화학적 특성은 다음과 같은 분석 장비를 사용하여 분석하였다. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, SSI, 2803-S) 분석으로부터 실리콘 기판 표면을 구성하고 있는 Si와 O의 조성비를 확인하였다.

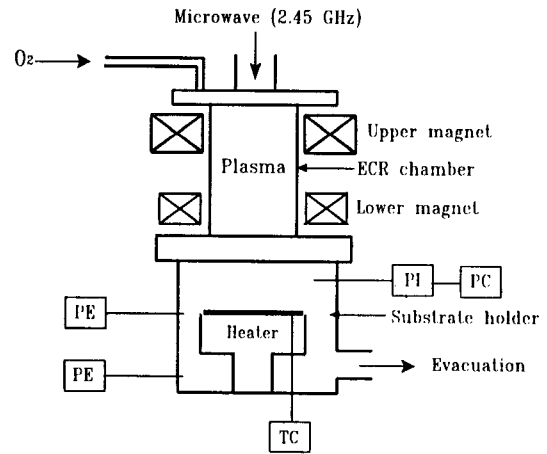


Fig. 1. Schematic diagram of the ECR plasma system.

Table 1. Typical Experimental Conditions of the Silicon Oxidation Using ECR Oxygen Plasma

Variables	Ranges
Substrate temperature	225 °C
Pressure	2.5 mTorr
O <sub>2</sub> flow rate	5 sccm
Susceptor distance	0~10 cm from lower magnetic
Microwave power	200~600 W
Oxidation time	30~300 min

두께와 박막의 굴절률을 측정하기 위하여 Spectroscopic Ellipsometer(Rudolph, S2000)를 사용하였으며, AFM (atomic force microscopy, PSI, Autoprobe M5)으로 표면의 morphology를 알 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학적 조성

XPS 분석으로부터 실리콘 산화막을 구성하고 있는 Si와 O분자의 조성비는 Si(2p)와 O(1s)의 에너지 준위에서 결합 에너지의 피크 면적 비로 계산된다. 전형적인 실리콘 산화막의 경우 Si(2p)의 결합 에너지는 103.2~103.9 eV의 값을 가지며 또한 O(1s)의 결합 에너지는 532.4~534.3 eV의 범위로 나타난다. Fig. 2는 마이크로파 출력이 400 W, 기판의 온도가 225 °C, 산소의 유량이 5 sccm, 압력이 2.5 mTorr, 하단 전자석으로부터 기판의 거리가 0 cm인 조건에서 Si(100)과 Si(111) bare 실리콘

기판에 형성된 산화막의 XPS분석 결과이다. Si (2p)의 결합 에너지는 모두 103.2 eV이고 O (1s)의 결합 에너지는 532.6 eV의 값을 갖는 것으로 나타났으며 결합 에너지 피크의 면적 비로부터 Si와 O의 비가 거의 1:2가 됨을 확인할 수 있었다. 또한 Ellipsometer의 분석 결과가 산화막의 굴절률(refractive index)은 1.47이 됨을 확인하였다. 따라서 본 실험에서 얻은 실리콘 기판의 표면을 구성하고 있는 막이 전형적인 실리콘 산화막임을 알 수 있었다.

3.2. 산화막 성장 기구

3.2.1. Deal-Grove 모델

D-G모델은 성장 속도 메커니즘이 산화막의 두께가 얇은 영역에서 두께가 시간에 따라 비례하여 증가하고 산화막이 두꺼운 영역에서는 두께 증가 속도가 다소 감소하는 두 영역으로 분리된다. 이 모델의 두께와 산화 시간과의 관계는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{x}{A/2} = \left(1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}\right)^{1/2} - 1 \tag{1}$$

여기서 x는 oxide thickness, t는 oxidation time, B는 parabolic rate constant, B/A는 linear rate constant이고,  $\tau$ 는 empirical constant이다. Parabolic rate constant인 B값은 산화막을 통과하는 산소의 확산과 관련되고, linear rate constant인 B/A 값은 Si/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 반응속도 상수를 나타내며 온도 의존성을 갖는다.  $\tau$ 는 시간을 나타내는 항으로써 산화막이 형성되기 시작하는 시점에서의 초기 산화막 두께를 나타낸다. Tiller [11]은 D-G모델을 수정하여 B/A 값이 음의 값을 가질 수 있음을 나타내었으며, 산소 음이온들의 이동으로 산화막이 형성됨을 제시하였다. 본 실험에서는 동일한 실험 조건에서 Si (100)과 Si (111) 기판에 형성되는 산화막의 산화 속도를 D-G모델에 적용하여 실험 값과 비교하였다. Si (100)과 Si (111) 기판에 형성된 산화막을 D-G 모델에 적용하여 구한 parabolic 속도 상수와 linear 속도상수값을 Table 2에 나타내었다. Si (100) 기판의 경우 B값은  $5.0 \times 10^{-3}$ 으로 Si (111)에서 얻은 B값  $1.1 \times 10^{-2}$ 보다 0.45배 작게 나타났다. B/A의 값도 Si (111)에서 얻은 B/A 값보다 작게 나타남으로써 산화 속도에 영향을 주는 반응속도와 확산 속도는 Si (111) 기판의 경우가 Si (100)보다 더 크기 때문에 산화 속도는 Si(111) 기판이 더 크게 나타났다.

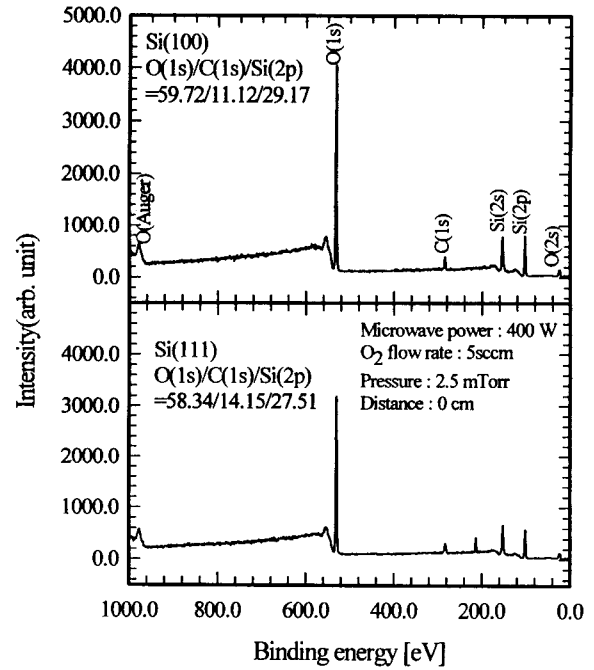


Fig. 2. X-ray photoelectron spectra of the SiO<sub>2</sub> film prepared by ECR plasma dry oxidation for different orientations of Si(100) and Si(111).

3.2.2. W-Z 모델

W-Z모델은 ECR 산화 공정 동안 실리콘 기판이 플라즈마에 직접 노출될 경우 기판자체 bias때문에 성장된 산화막으로 이온들이 급속히 전달되는 전자장을 고려한 식으로 (2)식과 같이 1차 미분방정식으로 표현된다.

$$\frac{dx_{ox}}{dt} = c x_{ox}^{-\beta} \tag{2}$$

식 (2)의 해는 식 (3)과 같이 표현된다.

$$x_{ox} = c^* t^\alpha \tag{3}$$

여기서 c는 유효 속도 상수(effective rate coefficient),  $\beta$ 는 field barrier height,  $\alpha$ 는  $(\beta+1)^{-1}$ ,  $c^*$ 는  $(c/\alpha)^\alpha$ 이며 effective rate coefficient는 이온전도도의 driving force를 나타낸다.

Si (100)과 Si (111) 기판에 형성된 산화막을 W-Z모델에 적용하여 박막 두께와 시간, 산화 속도와 박막 두께의 관계로부터 c,  $c^*$ ,  $\alpha$ , 그리고  $\beta$ 를 구하여 Table 2에 나타내었다. Si (111) 기판의 유효 속도 상수(c) 값은 0.700으로 Si (100)의 유효 속도 상수값 0.604보다 1.16배 크게 나타났으므로 D-Z 모델에 적용한 결과와 같이 Si (111)기판에서 산화 속도는 Si (100)보다 큼을 재확인할

Table 2. Comparison of Deal-Grove and Wolters-Zegers-van Duynhoven Model Rate Constants for ECR Plasma Oxidations

Model	Orientation	B[ $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ ]	A[ $\mu\text{m}$ ]	B/A[ $\mu\text{m}/\text{hr}$ ]	$\tau$ [hr]
D-G model	Si(100)	$5.40 \times 10^{-3}$	$2.50 \times 10^{-3}$	$-2.16 \times 10^0$	-0.028
	Si(111)	$1.10 \times 10^{-2}$	$7.72 \times 10^{-2}$	$-1.51 \times 10^{-1}$	0.001
Model	Orientation	$\alpha$	$\beta$	C* [ $\mu\text{m}/\text{hr}$ ]	C [ $\mu\text{m}/\text{hr}$ ]
W-Z model	Si(100)	0.604	0.554	1.168	0.070
	Si(111)	0.700	0.617	2.285	0.077

수 있었다.

3.2.3. 실험치와 비교

동일한 실험 조건에서 기판의 결정 구조에 따라 반응 속도, 반응성 산소이온의 표면에서 확산과 유효 속도 상수 값은 Table 2에서 확인한 바와 같이 서로 다르게 나타났다. Fig. 3은 Table 2에서 얻은 상수를 이용하여 W-Z 모델과 D-G 모델로부터 얻은 반응시간에 따르는 산화막 두께의 변화를 Si(100)과 Si(111) 기판에 대하여 실험치와 비교하여 나타내었다. 이때 하단 전자석으로부터 기판까지의 거리는 반응성이 큰 이온, 입자 등의 영향을 배제하기 위해 2cm를 일정하게 유지하고, 마이크로파 출력은 600 W, 기판의 온도는 225 °C, 유입되는 산소의 유량은 5 sccm, 반응기내의 압력은 2.5 mTorr로 실험변수를 일정하게 유지한 조건에서 반응시간을 30분~300분까지 변화시켜 산화막을 형성하였다. 실리콘 산화막의 두께가 작은 영역에서는 두 모델이 잘 일치함을 보이고 있으나 실리콘 산화막의 두께가 증가할 수록 두 모델의 값은 약간 다르게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. Si(100)과 Si(111) 기판에 형성된 산화막의 두께는 시간이 경과함에 따라 35.37 nm에서 각각 108.7 및 208.4 nm까지 증가하였다. 반응 시간이 짧은 30~150분 영역에서 실리콘 산화막의 두께는 선형적으로 증가하였다. 그러나 반응시간이 150분 이상 경과하면서 두꺼워진 산화막 내부로 산소 이온의 확산이 방해되기 때문에 Si/SiO<sub>2</sub> 계면에서 화학반응 속도보다 산화막을 통과하는 반응성 라디칼들의 확산이 율속단계로 작용하여 산화 속도 증가율은 감소하는 경향을 나타내었다. Si(111) 기

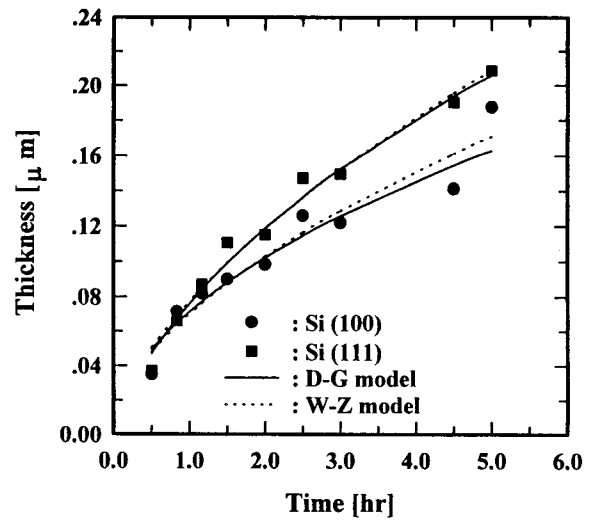


Fig. 3. Effect of oxidation time on the oxide thickness for Si(100) and Si(111).

판의 경우 반응시간이 경과함에 따라 두 모델의 값을 기준으로 하였을 때 실험치와 상대오차 범위는 1.4~11.5%였으며 두 모델이 서로 잘 일치하였다. 그러나 Si(100) 기판의 경우 반응시간이 경과함에 따라 W-Z 모델의 값을 기준으로 하였을 때 실험치와의 상대오차 범위는 1.0~12.3%이고 D-G 모델의 경우 1.0~15.1%로 W-Z 모델이 더 잘 일치함을 확인하였다. 그리고 Si(111) 기판의 산화두께가 Si(100) 기판보다 다소 증가하는 것은 실리콘의 격자구조에서 Si(100) 기판보다 Si(111) 기판 표면에 Si 원자가 1개 더 존재하므로 산화반응이 균일하게 일어나고 Si(111) 기판 표면에서의 확산이 Si(100) 기판보다 크기 때문이며 W-Z 모델과 D-G 모델로부터 얻은 반응속도, 확산과 유효 속도 상수 값을 비교하여 해석한 결과와 일치하였다.

3.3. 산화 속도와 표면 morphology

각 실험 조건으로부터 얻은 산화막의 두께와 산화 속도가 표면 morphology에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 4 및 5는 산화막을 형성하기 전의 실리콘 기판과 산화막을 형성한 후 산화막의 표면 morphology를 확인하기 위하여 막 표면의 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 를 확대하여 나타낸 그림으로서 Y축은 실리콘 기판의 임의 지점에서 산화막 표면까지의 높이를 나타낸다. 산화막을 형성하기 전의 본 실험에 사용한 Si(100) 및 Si(111)기판 표면의 AFM 분석 결과를 Fig. 4 (a), (b)에 나타내었다. Fig. 4 (a), (b)에 나타난 Si(100) 기판의 표면 r. m. s.조도와 평균 조도 값은 각각 13, 10Å이고 Si(111) 기판의 경우 10, 8.3Å으로 Si(111) 기판이 더 균일하였다. 산화막을 형성

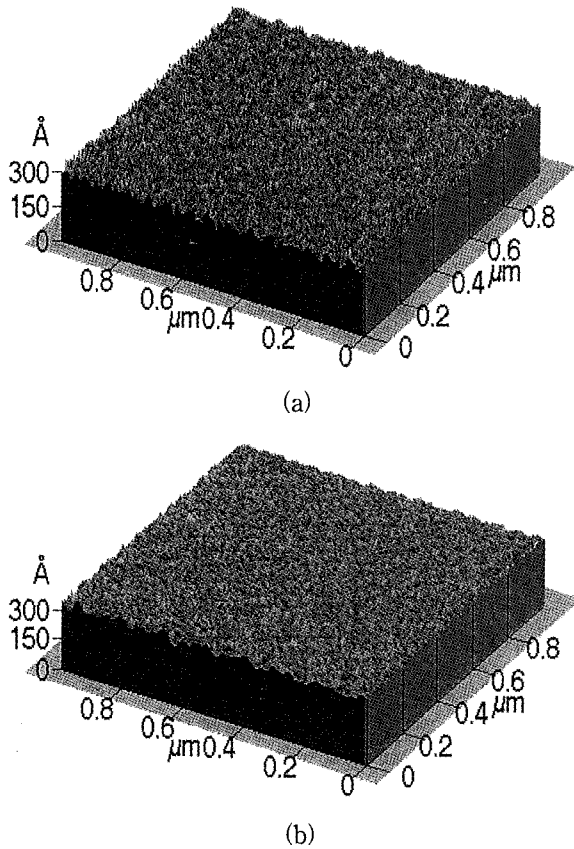


Fig. 4. AFM images of bare silicon for different orientations (a) Si(100) and (b) Si(111).

하기 전의 기판 표면 조도는 산화막의 두께가 얇을 경우 산화막 표면의 morphology에 영향을 준다. 그러나 식각이 일어나지 않는 실험 조건에서 Si(100)과 Si(111) 기판의 표면에 형성된 산화막의 표면 morphology는 시간의 영향을 받지 않고 일정한 값을 가짐으로써 비교적 균일한 실리콘 산화막이 형성되었다. 기판의 위치가 하단 전자석에서 거리가 0 cm이고 마이크로파 출력이 600 W인 조건에서 반응시간 70분 경과 후에 Si(100)과 Si(111) 기판에 형성된 산화막의 표면 morphology를 Fig. 5 (a), (b)에 나타내었다. Si(100)과 Si(111) 기판의 표면 r. m. s. 조도는 각각 59, 48 Å으로 산화막을 형성하기 전의 실리콘 표면 r. m. s. 조도보다 4.5배 이상 거칠게 나타났다. 이러한 이유는 마이크로파 출력이 크기 때문에 반응성이 큰 입자와 이온 밀도가 높아져서 산화막 두께는 각각 26, 43.3 nm로 크게 증가하였으나 기판이 플라즈마 발생 영역에 근접해 있으므로 플라즈마에 함유되어 있는 높은 에너지를 갖는 입자-이온, 전자, 양자 등에 의해 식각이 일어났기 때문이다. 그리고 동일한 실험 조건에서 Si(100)의 경우 표면조도는 Si(111)보다 더 큰

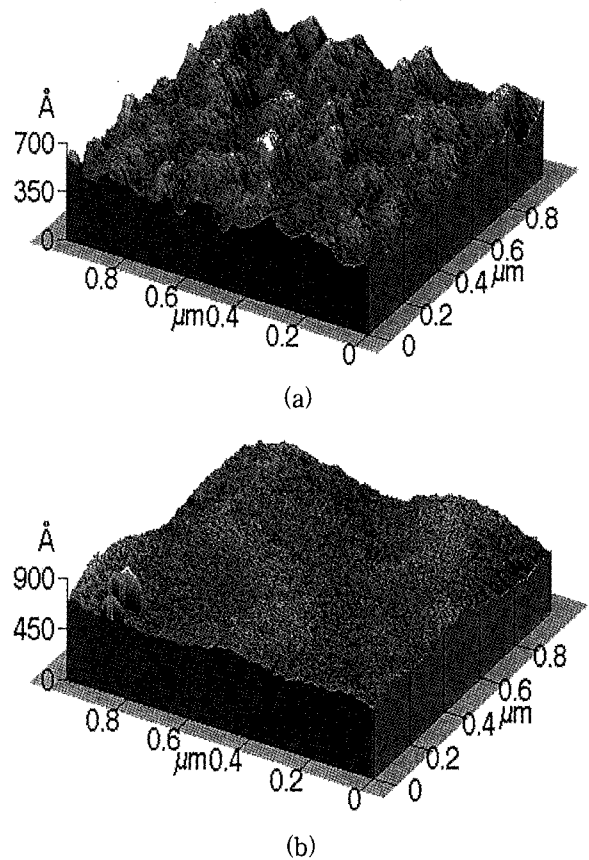


Fig. 5. AFM images of silicon oxide films prepared by ECR plasma oxidation for (a) Si(100) and (b) Si(111) when microwave power was 600 W and distance was 0 cm.

값을 나타내고 있으며 이러한 이유는 Si(100)과 Si(111) 기판에 형성된 산화막의 표면 morphology는 실리콘 원자의 격자구조에 따라 식각되는 방향이 다르고 Fig. 3에서 언급한 바와 같이 실리콘 격자구조로부터 Si(111)의 기판 표면에 Si 원자가 더 많이 존재하므로 산화반응이 균일하게 진행되기 때문에 상대적으로 식각현상에 의한 표면조도가 작게 나타난 것으로 사료된다.

본 실험의 모든 실험 조건으로부터 얻은 산화막의 두께가 표면 조도에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 마이크로파 출력이 500 W 이하이고 기판의 위치가 플라즈마 영역에서 떨어진 식각현상이 일어나지 않는 실험 조건에서는 산화막의 두께가 증가할지라도 표면 조도는 일정하였으며 기판의 위치가 하단 전자석에 근접하고 마이크로파 출력이 600 W로 증가하여 식각현상이 진행되는 실험조건에서 표면 조도는 크게 나타났다.

증착속도는 막의 조도에 영향을 준다고 일부 보고된 바 있으나 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타낸 Si(100)과 Si(111)

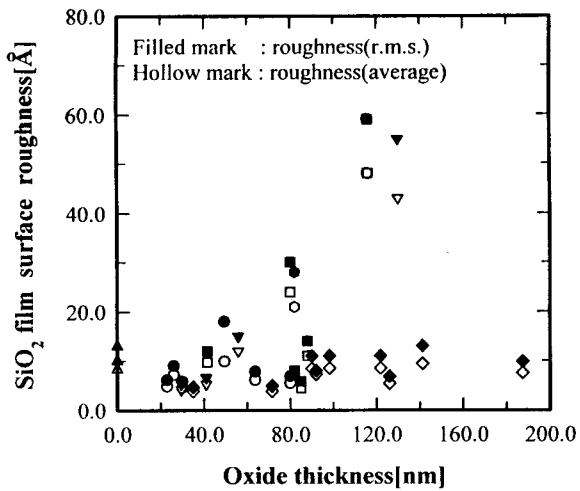


Fig. 6. Relationship between surface roughness and oxide thickness for Si (100) and Si (111).

- (▲ : bare Si (100), Si (111))
- (● : Si (100), 200~600 W, 0 cm, 70 min)
- (■ : Si (100), 600 W, 0~10 cm, 70 min)
- (◆ : Si (100), 600 W, 2 cm, 30~300 min)
- (▼ : Si (111), 200~600 W, 0 cm, 70 min)

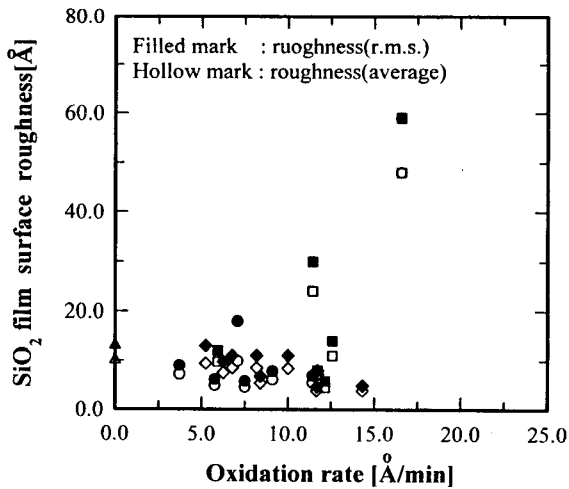


Fig. 7. Relationship between surface roughness and oxidation rate for Si (100).

- (▲ : bare Si (100))
- (● : 200~600 W, 0 cm, 70 min)
- (■ : 600 W, 0~10 cm, 70 min)
- (◆ : 600 W, 2 cm, 30~300 min)

기판의 산화 속도와 표면 조도와 관계로부터 높은 산화 속도에서 표면이 거칠어지는 이유는 마이크로파 출력이 증가하여 반응성이온이 많이 생성되고, 기판이 플

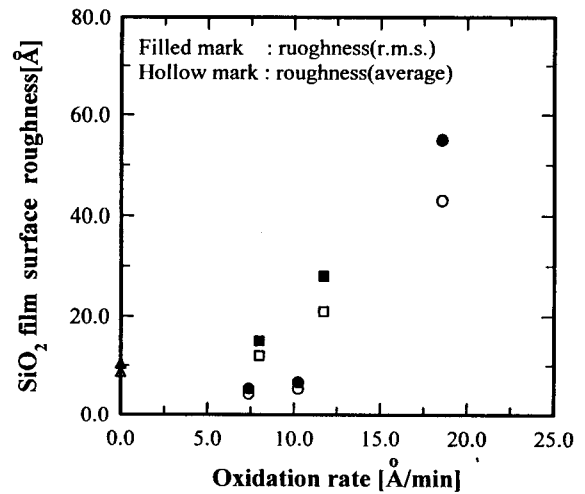


Fig. 8. Relationship between surface roughness and oxidation rate for Si (111).

- (▲ : bare Si (111))
- (● : 200~600 W, 0 cm, 70 min)
- (■ : 600 W, 0~10 cm, 70 min)

라즈마 영역에 근접하여 기상에서 재결합반응에 의해 중성화된 불순물의 생성량이 작아지므로 산화속도는 증가하지만 동시에 기판표면에서 식각현상이 일어나기 때문이다. 이러한 경향은 Si (100) 및 Si (111) 기판에 형성된 산화막 모두 동일하게 나타났다.

#### 4. 결 론

ECR oxygen plasma를 이용한 건식산화법에 의해 실리콘 산화막을 제조할 수 있었다. 실리콘 산화막의 두께는 Si (100)과 Si (111) 모두 반응 시간이 짧은 30~150분 영역에서 선형적으로 증가하였으나 150분 이상 반응시간이 경과하면서 Si/SiO<sub>2</sub> 계면에서 화학반응 속도보다 산화막을 통과하는 반응성 라디칼들의 확산이 율속단계로 작용하여 산화막의 증가폭이 다소 둔화되었다.

D-G 모델과 W-Z 모델에 적용하였을 때 실리콘 산화막의 두께가 작은 영역에서는 두 모델이 잘 일치하였다. D-G 모델의 경우 Si (100)의 경우 확산 속도를 나타내는 B값은 Si (111)보다 0.45배 작게 나타났으며 반응속도인 B/A의 값도 작게 나타났다. 또한 W-Z 모델의 경우도 effective rate coefficient(c)가 Si (111)에서 1.1배로 큰 값을 가짐으로써 산화 속도는 Si (111)의 경우가 Si (100)보다 평균값이 1.13배 크게 나타났다.

산화 속도에 미치는 영향과 산화 속도와 산화막의 표면 morphology의 상관관계는 식각현상이 일어나지 않는

실험조건에서 산화 속도가 증가할지라도 표면 조도는 일정하였으며 기판의 위치가 하단 전자석에 근접하고 마이크로파 출력이 증가하여 식각현상이 진행되는 실험 조건에서 표면 조도는 크게 나타났다.

### 참 고 문 헌

1. K. Miyake, S. Kimura, T. Warabisako, H. Sunami and T. Tokuyama, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**, 496 (1984).
2. J. Batey and E. Tierney, *J. Appl. Phys.*, **60**, 3136(1986).
3. G. G. Fountain, R. A. Rudder, S. V. Hattangady, R. J. Markunas, and P. S. Lindorme, *J. Appl. Phys.*, **63**, 4744(1988).
4. G. T. Salbert, D. K. Reinhard, and J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2919(1990).
5. K. Eljably and A. Reisman, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1071(1991).
6. T. Ono, M. Oda, C. Takakashi, and S. Matsuo, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**, 696(1986).
7. H. Z. Massoud, J. D. Plummer, and E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2685(1985).
8. C. Vinckier, P. Coeckelberghs, G. Stevens, M. Heyns, and S. Dejaegere, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1450 (1987).
9. C. Lee and D. B. Graves, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1546(1994).
10. B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770(1965).
11. W. A. Tiller, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 625(1984).
12. S. Kimura, E. Murakami, K. Miyake, T. Warabiska, H. Sunami, and T. Tokuyama, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1460(1985).
13. J. Kraitchma, *J. Appl. Phys.* **38**, 4323(1967).
14. F. P. Fehlner, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1645 (1984).
15. H. Horiuhi, Y. Kamigaki, and T. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 766(1978).
16. D. R. Wolters and A. T. Zeger-van Duynhoven, *J. Appl. Phys.* **65**, 5126(1989).
17. D. A. Carl, D. W. Hess, and M. A. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 2924(1990).
18. L. Faraone and G. Harbeke, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1410(1986).
19. P. D. Hahn and M. Henzler, *J. Appl. Phys.* **52**, 4122(1981).
20. W. Ting, H. Hwang, J. Lee, and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2808(1990).