

# 대면적화된 마이크로파 플라즈마를 이용하여 실리콘 웨이퍼에 증착한 다결정 실리콘의 특성 연구

류 근 결  
순천향대학교 재료공학과

## Characteristics of Polysilicon Films Deposited on Silicon Wafers with Enlarged Microwave Plasma

Kunkul Ryoo

Department of Materials Engineering Soonchunhyang University, San 53-1, Eupnae-ri, Shinchang-myun Asan-si, Chungnam

(1998년 9월 11일 받음, 1999년 5월 11일 최종수정본 받음)

**초 록** 차세대 반도체 제조를 위하여 관련 산업계는 새로운 기술들의 개발을 필요로 하고 있다. 이와 같은 필요에 부응하여 다양한 300mm 제조 기술이 개발되고 있다. 300mm 제조 기술에서 요구되는 여러 가능한 기술 중의 하나가 마이크로파 플라즈마를 이용한 화학 진공 증착법이다. 본 연구에서는 특별히 고안된 안테나를 이용하여 마이크로파의 면적을 확대하여, 국내에서는 처음으로 대면적 다결정 실리콘 박막을 증착시키는 연구를 수행하였다. 그 결과 몇가지 중요한 결과가 도출되었다. 증착된 다결정 실리콘 박막은 다양한 결정성을 보이고, 300°C의 저온에서 증착하였음에도 불구하고 기판인 실리콘 웨이퍼와 에피 성장성도 보여 주었다. 또한 결정성은 증착 속도의 영향을 받는 것으로 나타났는데, 느린 증착 속도는 높은 결정성을 보여 주었다. 마이크로파 플라즈마 기술은 1G DRAM 시대를 위한 미래 기술 중의 하나로의 높은 가능성을 보여 주었다.

**Abstract** Semiconductor industry requires the development of new technology such as 300 mm technology, suitable for manufacturing the next generation devices. A promising process for realizing 300 mm technology can be achieved by using enlarged microwave plasma chemical vapor deposition (MWCVD) technology. In this work, we used radial line slot antenna for enlarging microwave plasma area, and carried out the deposition of polysilicon films using enlarged MWCVD for the first time in Korea. The results was as follows. Deposited polysilicon films showed various degrees of crystallinity as well as epitaxy to silicon substrates even at low temperature of 300°C. Deposition rates also controlled crystallization behavior and slow deposition rates showed very high crystallinity. It could be said that enlarged MWCVD system and technology was worth to get attraction as one of future technologies for 1 G DRAM era.

### 1. 서 론

최근에 마이크로파를 이용한 플라즈마 진공증착법에 관한 연구가 일본 동북대의 Ohmi에 의해 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 마이크로파를 이용한 플라즈마 진공 증착법의 출현은 300 mm 실리콘 웨이퍼 시대를 대비하여 ICP (inductive coupled plasma) 혹은 ECR (electron cyclotron resonance) 증착법 등의 단점을 보완하기 위함이었다. ICP 혹은 ECR 등은 실리콘 웨이퍼의 직경이 커짐에 따라 증착 반응이 이루어지는 챔버(chamber)의 크기가 커져야 한다. 300 mm 실리콘 웨이퍼를 사용하여 ICP 혹은 ECR 등으로 반도체 공정을 하려고 하면, 플라즈마 이온 밀도, 이온 에너지 및 증착 되는 박막의 두께 등을 균일하게 얻기 위해서는, 증착을 위하여 생성된 플라즈마 이온들이 진공 챔버 내에서 충분히 확산(diffuse)할 수 있는 거리가 확보되어야 한다. 따라서 진공 챔버의 크기가 최소한 1m 이상이 되게 되며, 집합체(cluster) 형태로 제작될 경우 전체 장비 시스템이 차지하는 평면적(footprint)의 규모가 매우 커져야 하고, 고

진공을 얻기 위한 진공 시스템이 대규모가 되어야 한다.

또한 단위 소자의 크기가 작아짐에 따라 박막의 두께도 얇아져야 하고 박막의 손상이 최소가 되도록 하여야 한다. ICP나 ECR의 경우 10-100 eV 수준의 이온 에너지를 이용하고 있으나, 이 에너지 수준이 10 eV 이하가 되어야 할 것으로 예측되고 있다. 따라서 300 mm 실리콘 웨이퍼를 사용하여 제작되는 1G DRAM 급 이상에서 증착 되는 박막의 신뢰도는 더욱 심하게 요구될 것이다. 그러나 이 요구를 충족하기 위하여, 현존하는 기술을 확장하여 제작될 박막의 신뢰성이 확보될 것이라고 볼 수는 없다. 이와 같은 문제점을 획기적으로 개선할 수 있는 가장 가능성이 있는 기술이 마이크로파를 이용한 진공 증착 기술의 개발이다. 이미 RLSA (radial line slot antenna)를 이용하여 마이크로파를 균일하게 대면적으로 확대하는 기술이 Goto 등에 의하여 발표되었다.<sup>2~4)</sup> 이를 이용하여 마이크로파를 마이크로파 가이드(guide)를 통하여 진공 챔버 내로 유도하여 대면적으로 균일하게 분포하여 진행케 한 뒤 필요한 기체를 주입하여 플라즈마를 형성시켜서 진공 증착을 하는 기술을

Table 1. Comparison of microwave plasma properties with conventional plasma ones.

	Plasma		Ion	
	Plasma Density (cm <sup>-3</sup> )	Electron Temperature (eV)	Ion Flux (cm <sup>-2</sup> )	Ion Energy (eV)
Conventional	1E8 - 1E9	2	1E15	10 - 100
Microwave	1E11 - 1E12	0.3	1E16	2 - 5

Ohmi 등이 개발하였다.<sup>1)</sup>

본 연구에서는 국내에서는 처음으로 대면적화한 마이크로파를 이용하여 발생시킨 플라즈마를 다결정실리콘 박막의 진공 증착에 응용하였다. 이제까지의 국내외에서 마이크로파를 이용한 다결정실리콘 증착은 직경 100 mm 수준이었다. 따라서 향후 300 mm 실리콘 웨이퍼 제조시대에 마이크로파를 응용하기 위하여는 마이크로파를 대면적화하는 기술이 필요하며, 이와같은 방법으로 증착된 박막의 균일성과 신뢰도가 확보되어야 한다. 이와 같이 균일성과 신뢰도가 확보되어야만 증착된 박막을 다결정 실리콘으로 ULSI의 게이트 (gate) 재료나 LCD의 TFT 등으로 널리 이용할 수 있게 된다. 따라서 본연구에서 실리콘 웨이퍼의 단결정 위와 실리콘 산화막 위에 직경 150 mm 플라즈마를 이용하여 다결정 실리콘박막을 증착하였으며, 이에 따른 다결정 실리콘 박막의 결정성을 고찰하였다.

2. 대면적 마이크로파 플라즈마의 증착 원리

마이크로파 발생 장치를 통하여 2.45 혹은 8.3 GHz 수준의 마이크로파를 발생 시켜서 그림 1에서와 같이 가이드를 통하여 진공 증착 장치 내로 유도한다. 유도된 마이크로파는 RLSA를 통하여 균일하게 대면적으로 퍼져서 진공 증착장치 내로 들어오게 된다. 들어온 마이크로파는 원형으로 극성화되어 반응 기체와 함께 샤워 플레이트 (shower plate)를 통과하여 반응 챔버 내로 내려오게 된다. 이때 샤워 플레이트를 통과한 마이크로파는 기체를 플라즈마 상태로 변화시키어 플라즈마로부터 실리콘 웨이퍼 위에 다결정 실리콘 박막이 증착되도록 유도한다. 이때 샤워 플레이트와 실리콘 웨이퍼 사이의 거리는 수 cm 정도로 유지시키고,

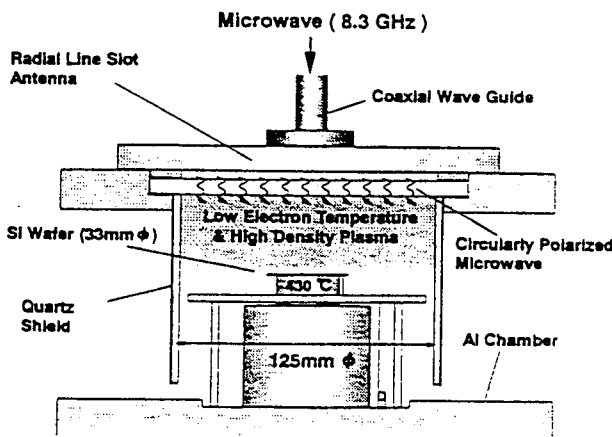


Fig. 1. Experimental apparatus for microwave plasma deposition.

이와 같은 짧은 거리는 챔버의 크기를 크게 줄일 수 있어 큰 장점으로 인식되고 있다. 실리콘 웨이퍼는 전기적으로 격리시키고 장비는 접지시켜 주었다. Ar의 압력을 120 mTorr 이상으로 유지시키는 경우는 플라즈마 내의 이온 에너지가 약 7eV 정도로 추정되었으며, 이와 같이 낮은 이온 에너지의 플라즈마 사용은 기존의 장치에서 얻을 수 없는 대면적 마이크로파 장치의 또 다른 장점으로 이해되고 있다. 플라즈마 이온에너지는 챔버 내에서 수직으로 움직일 수 있는 Langmuir 측정침 (probe)을 이용하여 측정한다.<sup>5)</sup> 다음 표 1은 마이크로파 플라즈마의 대표적인 특성을 기존의 방법들과 비교한 것이다.

표 1에서 알 수 있듯이 플라즈마 내의 이온 유량 (ion flux) 은

$$\text{이온 유량} = f(\text{플라즈마 밀도, 이온속도})$$

로 표시되므로, 마이크로파를 이용하는 경우 플라즈마 밀도가 높기 때문에 이온 유량이 커지게 되며 따라서 증착 속도가 매우 빠르게 된다. 물론 ICP 및 ECR 등으로도 마이크로파의 플라즈마 밀도를 균일하고 높게 확보할 수는 있으나, 이를 위해서는 보다 더 커다란 진공 증착 챔버가 요구된다. 또한 실리콘 웨이퍼에 증착되는 이온의 에너지 (E)는

$$E = f(\text{전자온도})$$

의 함수라고 간접적으로 표시할 수 있다. 즉, 플라즈마 내가 아닌 쉬스 (sheath)의 포텐셜은 직선적으로 전자온도의 함수이고, 따라서 전자온도가 높을수록 쉬스 포텐셜은 크게 되어 이온 에너지에 영향을 미치게 된다. 마이크로파의 전자에너지는 전자온도라 할 수 있으며, 마이크로파의 전자온도가 작으므로 이온의 에너지가 낮게 된다. 그러므로 마이크로파에 의하여 생성된 플라즈마의 전자 온도가 낮으므로 이온의 에너지가 낮게 되어, 증착되는 박막의 신뢰도를 기존의 기술에 의한 것보다 향상시킬 수 있게 되어 1G DRAM 이상에서 요구하는 수준의 박막을 증착시킬 수 있게 된다.<sup>6)</sup> 증착될 때 실리콘 웨이퍼의 온도범위가 300~400°C의 매우 낮은 온도 범위의 경우인데도 증착되는 박막의 결정성이 매우 우수하며 이 온도 범위에서는 온도에 따라 결정성에 차이가 없는데, 이는 실리콘 웨이퍼의 온도가 중요한 것이 아니라 증착되는 이온의 에너지가 중요하기 때문이다. 따라서 마이크로파를 이용한 플라즈마는 결정성을 확보하기 위한 에너지도 충분하면서 박막의 신뢰성을 줄 수 있는 이온 에너지를 갖고 있다는 것이다.

이와 같은 중요한 몇 가지 장점을 마이크로파를 이용한 플라즈마가 갖고 있음에도 불구하고 기술적으로 문제시되는 것은 챔버 내부벽 뿐만 아니라 샤워 플레이트 밀면 등에도 동시에 많은 증착이 일어난다는 것이다. 일반적으로 챔버 내부벽의 온도가 낮으면 증착이 심하게 일어나며, 또한 내부벽의 온도가 높은 경우에도 사용 기체가 분해되는 현상이 일어나 증착 속도가 커지게 되므로, 챔버 내부벽 및 샤워 플레이트 표면에 증착이 최소화 되도록 하기 위해서는 이들의 온도가 적절히 유지되어야 한다. 또한 증착은 실리콘 웨이퍼 위와 샤워 플레이트 밀면에서 뿐만 아니라, 그림 1에서와 같이 RLSA 쪽의 반응 가스가 들어오는 샤워 플레이트 윗면인 간격(gap)에서도 일어난다. 그리고 반응 챔버 내의 압력을 수 Torr 수준으로 유지하기 위해서는, 샤워 플레이트에 많은 핀홀(pin hole)을 만들어 두 공간의 압력 차이를 유지하여야 하므로 핀홀의 가공이 매우 섬세하게 이루어져야 한다. 이와 같은 문제들의 극복을 위하여 샤워 플레이트의 재료의 선택, 간격 내의 압력을 높이고 간격의 거리를 좁히거나, 마이크로파의 주파수를 2.45 GHz에서 8.3 GHz으로 증가시키는 등의 연구가 진행되고 있다.<sup>7)</sup>

현재 세계적으로 마이크로파를 이용한 증착 기술은 작은 면적에 다이아몬드 박막을 성장시키는 것이 대부분이고,<sup>8)</sup> 마이크로파를 이용한 건식 세정 등이 연구되고 있으나,<sup>9)</sup> 대면적 반도체 박막을 제조하는데 응용되는 경우는 거의 전무한 상태이다.<sup>7)</sup> 마이크로파 플라즈마 증착 기술을 이용하여 다결정 실리콘, 실리콘 산화막, 및 실리콘 질화막 등의 다양한 박막 등을 증착할 수 있다. 따라서 응용 분야는 대면적의 ULSI 분야 뿐만 아니라 LCD의 TFT 등으로 확대될 것으로 전망되고 있다.

### 3. 실험 방법

웨이퍼 면적의 반은 8,000 Å 두께의 열산화막(thermal oxide)이 있고 반은 없는 직경 33 mm 이고 (100) P-type 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 상온에서 황산 : 과산화수소 = 1:1 인 용액에 5 분간 담근 뒤 DI수로 세척한 뒤  $H_2O:H_2O_2:HF = 400:100:10$  인 용액에 1분간 담근 뒤 세척하였다. 이를 2번 더 반복하여 반도체급 질소를 붙여서 건조시켰다. 건조된 웨이퍼는 소수성의 특성을 보이고 있어 표면이 수소 처리(hydrogen termination)되어 있음을 알 수 있었으며, 자연산화막이 생성되기 전에 즉시 마이크로 진공 증착 장비의 장진실(load lock)에 넣었다. 터보 펌프(turbo molecular pump)로 진공도가  $1E-7$  Torr 가 되도록 한 뒤 한 시편씩 증착실에 넣어 증착을 하였다. 증착이 완료된 시편들은 XRD(X-ray diffractometry)로 각각 박막들의 결정성 및 에피택시(epitaxy) 등을 관찰하였다.

다결정 실리콘을 증착시키기 위하여 Ar에 수소 및  $SiH_4$ 를 적절히 혼합하여 반응이 일어나도록 하였다. 시편들을 1, 2, 및 3의 그룹으로 분류하여 Ar/ $SiH_4$  비율이 각각 150/5, 150/10, 및 150/20 sccm으로 혼합하여 7.5, 2.5,

및 1.5분 동안 증착하였다. 이와 같은 조건은 예비 실험을 통하여, 같은 두께의 박막이 증착되는 것을 확인하여 설정한 것이다.  $SiH_4$ 의 비율이 증가하면 증착 속도가 빠르게 되므로, 증착 속도에 따라 증착되는 다결정 실리콘 박막의 결정성, 다결정의 크기 및 에피택시의 가능성 등을 관찰하기 위함이었다. 이는 전극 재료의 전기적 저항 및 TFT(thin film transistor)에서 요구되는 전자의 이동도(mobility) 등이 결정성 및 결정의 대형화에 따라 향상되기 때문이다. 증착 시 실리콘 웨이퍼의 온도는 300 °C 이었고 마이크로파의 전력은 600 W 이었으며 반응 압력은 700 mTorr 이었다.

### 4. 결과 및 고찰

다결정 실리콘을 실리콘 웨이퍼 표면과 실리콘 산화막 표면에 증착하였으며 증착된 두께는 0.4  $\mu m$ 이었다. 그림 2는 증착된 다결정 실리콘의 결정성을 관찰하기 위하여 XRD로 분석한 결과이다. 이 결과는 증착시  $SiH_4$ 를 제일 많이 사용한 시편3으로 부터 얻은 결과이다. 그림 a)에서와 같이 실리콘 단결정 위에 증착된 박막에서는 {111}, {200}, {220}, {311}, --- 등의 면에 의해 회절이 나타나므로, 증착된 실리콘은 다결정을 유지하고 있음을 알 수 있었다. 한편 그림 b)의 실리콘 산화막 위에 증착된 박막으로 부터는 미약한 결정성을 보이고 있었다. 이는 두 그림에서 배경 잡음(background) 높이에 대한 상대적인 회절 피크(peak)의 차이로 알 수 있었다. 이와같은 미약한 결정성은 증착된 실리콘의 상당한 부분이 비정질화 되어 있음을 나타내고 있는 것이다.

특히 그림 b)에 비교하여 a)의 실리콘 단결정 위에 증착된 경우, 상대적으로 매우 강한 회절이 {200} 면에서 일어나므로 기판인 실리콘 단결정과 적어도 편향성(preferred

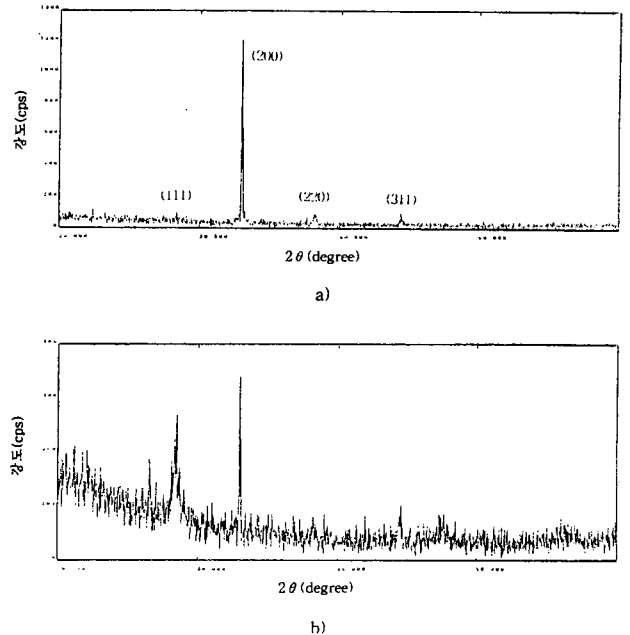


Fig. 2. XRD analysis of polysilicon films deposited on silicon and silicon oxide surfaces.

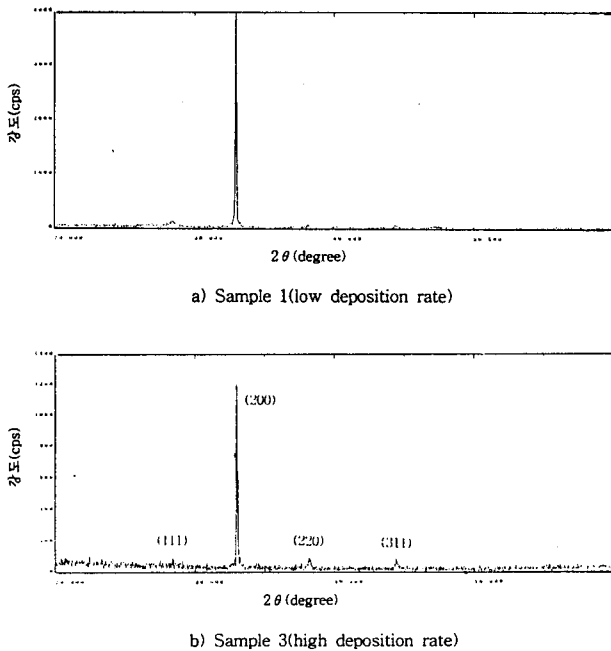


Fig. 3. XRD analysis of polysilicon films deposited on silicon surfaces varying deposition rates.

orientation) 관계를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이 경우의 증착은 가장 빠르게 진행되어 다결정의 크기가 작으리라 예상되므로 회절 피크의 높이가 커야하고, 임의방향 (random orientation)으로 증착이 되었다면 {111} 등의 면으로부터의 회절도 같은 수준의 높이로 일어나야만 한다. 그러나 현상은 그 반대로 일어났으므로 실리콘 단결정과 적어도 편향성을 유지하거나 부분 에피택시의 상태를 유지하리라 예상된다.

그림 3은 실리콘 단결정 위에 속도가 다르게 증착된 다결정 박막의 XRD 분석 결과이다. 그림 a)는 증착 속도가 가장 느린 시편 1의 경우이고 그림 b)는 가장 빠른 시편 3의 경우이다. 앞서서도 예상한 바와 같이 단일 임의 방향으로 증착되었다면, 증착 속도가 느린 그림 a)의 경우가 결정입의 크기가 커서 {200} 피크의 높이가 낮아야 하고 증착 속도가 빠른 그림 b)의 경우가 결정입의 크기가 작아서 {200} 피크의 높이가 커져야 하나, 실제 현상은 그 반대로 분석되었다. 증착 시의 시편의 온도가 같으므로 증착된 결정이 증착되는 도중에 in situ로 성장을 한다 하여도 시편 1이 결정입이 커서 같은 회절 결과가 도출되어야 한다. 이론적으로 다이아몬드 결정구조의 실리콘 결정에서 {111}, {220}, --- 등의 면에서 회절이 일어나며 그들의 피크 강도는 10, 4, --- 등으로 예상되고 있으나, 예상을 벗어나 {111}, {200}, {220}, --- 회절이 일어나며 그 강도의 비가 10, 1000, 4, --- 등으로 됨을 알 수 있었다. 실리콘 결정에서 {200}은 이론적으로 회절이 일어날 수 없으나, 다른 아닌 {111} 면으로부터 회절된 빔들이 다음과 같이 합성되어진 결과이다. {111} 면들이 특정 방향으로 발달하면 이와 같은 현상의 가능성도 매우 커지게 된다.

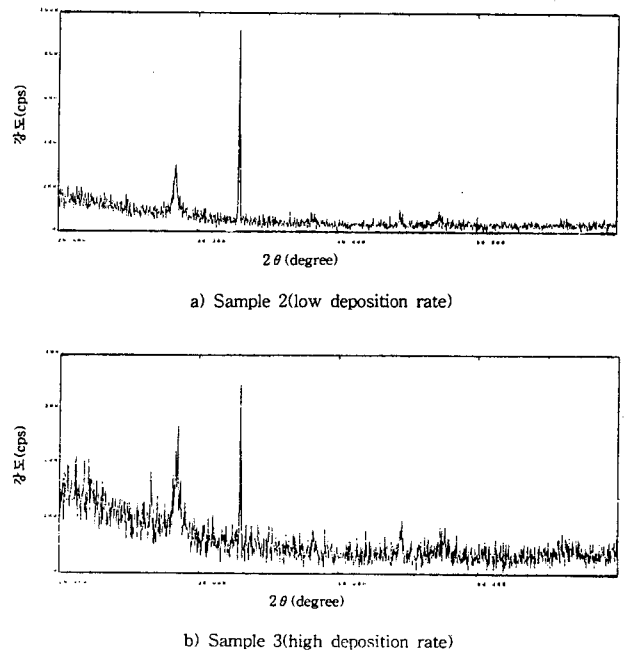


Fig. 4. XRD analysis of polysilicon films deposited on silicon oxide surfaces varying deposition rates.

$$g(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + g(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = g(200)$$

XRD 분석은 입사되는 X-선에 대해 상대적으로 시편을 수평으로 회전시키며 회절을 얻게 되므로, 회절 조건이 만족되는 순간에 특정한 방향으로 발달한 결정으로부터 매우 강한 회절 현상이 일어나게 된다. 따라서 느리게 증착된 시편 2로 부터 강한 회절이 일어난 것으로 보아, 앞에서 언급한 바와 같이 적어도 박막의 성장이 적어도 편향성이나 부분 에피택시의 형태로 생성되었다는 해석을 보충하여 주고 있었다. 특기할 사항은 증착시 실리콘 웨이퍼 기판의 온도가 300℃이었음에도 불구하고 편향성이나 부분 에피택시 현상이 일어나는 것은 매우 괄목할만 하다.

그림 4는 증착 속도에 따라 실리콘 산화막 위에 증착된 다결정의 결정성을 보이고 있다. 그림 a)는 시편 2의 경우로 시편 3보다 훨씬 결정성이 우수함을 보이고 있다. 따라서 마이크로파를 이용한 실리콘의 증착은 비정질로부터 에피택시의 결정성까지 다양한 결과를 얻을 수 있었다.

투과전자현미경을 이용하여 다결정 실리콘 박막 내부의 미세 조직을 관찰하였으며, 그림 5는 박막의 투과전자현미경 단면도를 보여주고 있다. 박막의 형태가 기존의 CVD 등의 방법에 의한 박막의 형태와 매우 다름을 알 수 있었다.<sup>10)</sup> 특히 횡적 변형 (lateral strain)이 매우 적음을 알 수 있었고, 이층형태의 결정성을 보이고 있었다. 일반적으로 다결정 실리콘 박막의 성장은 다결정의 많은 핵생성이 이루어져 개별적으로 자라다가 인접한 결정과 닿게 된다. 그 후 계속 박막을 성장시키면 서로 맞닿은 결정들은 서로 압축적 (compressive) 횡적 변형을 심하게 갖게 되며 이를 해소하기 위하여 쌍정 (twin)을 형성하는 것이 일반적인 다결정 실리콘 박막의 성장 기구이다. 그러나 본 연구에서는 이와

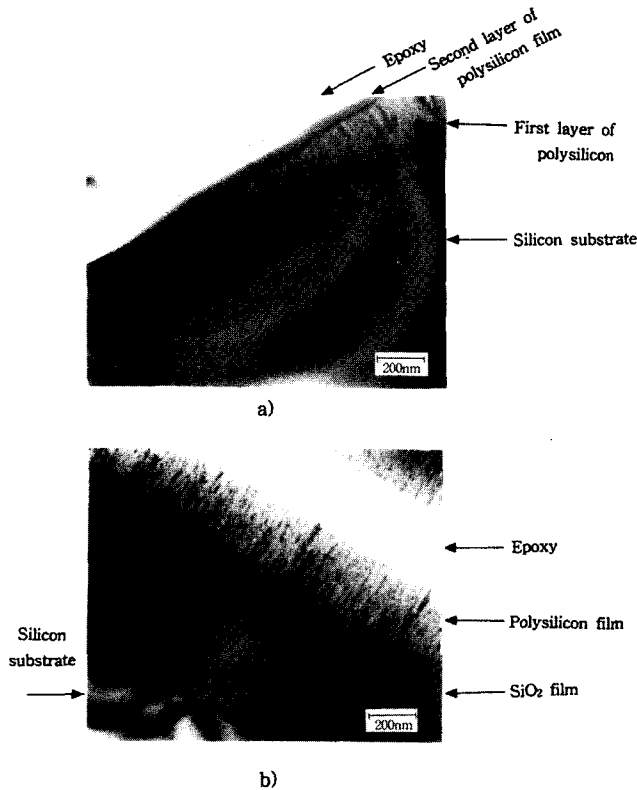


Fig. 5. Cross-sectional TEM micrographs of polysilicon films deposited on silicon and silicon oxide surfaces.

같은 횡적 변형이 현격히 줄어들었으며 대신에 이층 구조의 박막으로 성장하고 있는 것을 알 수 있었다. 이층 구조의 경우, 실리콘 웨이퍼 기판 위에서 처음 성장하는 박막은 결정 크기가 일반 증착법에 비하여 상대적으로 크며, 등방성과 에피택시 성장의 가능성을 보이고 있었다. 이와 같은 구조가 이론적으로 가능치 않은 {200} 회절을 가능케 한 것으로 추측되고 있으며 향후 이에 대한 연구가 진행되어야 한다.

## 5. 결 론

1) 마이크로파를 이용하여 실리콘 박막을 증착시켜서 다결정 실리콘 박막이 증착됨을 국내에서는 처음으로 확인하였고, 증착 조건에 따라 비정질에서 다결정의 실리콘 박막이 얻어짐을 알 수 있었다.

2) 증착되는 다결정 실리콘은 300°C의 저온에서 증착되었음에도 불구하고, 적어도 편향성 혹은 부분 에피택시 등의 실리콘 단결정과 결정학적 연관 관계를 유지함을 확인하였다.

3) 증착 속도가 빠르면 실리콘 단결정 위에 증착되는 다결정 실리콘 박막은 에피택시 정도가 적어지고, 실리콘 산화막 위에 증착되는 다결정 실리콘 박막은 결정성이 약해진다.

## 감사의 글

본 논문이 완결되기까지 교정 및 그림 등을 준비하여준 윤효섭씨에게 감사를 드립니다.

## 참고 문헌

1. T. Ohmi, New era of semiconductor manufacturing (I), Ultra clean technology, Vol. 10, Supplement 1 (1998).
2. N. Goto and M. Yamamoto, IECE Japan, Tech. Rep., AP80-57 (1980).
3. M. Ando et al, IEEE Trans. on Antennas and Propagation, Vol. AP-33, No. 12, 1347 (1985).
4. D. Hirokawa et al, IEEE Proceedings, Vol. 137, Pt. H, No. 5, 249 (1990).
5. I. Langmuir, Phys. Rev. 26, 585 (1925).
6. M. Hirayama, T. Ohmi, T. Yamamoto, M. Audo, and N. Goto, Extended abstract of the 43th national symposium on America Vacuum Society, Philadelphia (1996).
7. T. Ohmi, New era of semiconductor manufacturing (III), Ultra clean technology, Vol. 10, Supplement 3 (1998).
8. A. Hiraki et al, Surface and coating technology, 43144, 10 (1990).
9. W. Kern, Handbook of semiconductor wafer cleaning technology, pp. 352, Noyes Publication, New Jersey (1993).
10. W. T. Stacy, M. C. Arst, K. N. Ritz, J. G. de Droot, and N. H. Norcott, Proc. symp. defects in silicon, The Electrochem. Soc., Vol. 83-9, 423 (1983).