

ECR플라즈마를 이용한 화학증착법및 건식산화법에 의해 제조된 실리콘 산화막의 특성

전 법 주, 허 정수, 오 인환*, 임 태훈*, 윤 용수, 정 일현
단국대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 화공연구부

Characteristics of Silicon Oxide Films Prepared by Chemical Vapor Deposition and Dry Oxidation Method Using ECR Plasma Sources

Bup-Ju Jeon, Jung-Soo Heo, In-Hwan Oh*, TaeHoon Lim*,
Yong-Soo Youn, Il-Hyun Jung
Dept. of Chem. Eng. Dan-Kook University
*Div. of Chem. Eng. Korea Institute of Science and Technology

서론

실리콘의 산화막은 폴리충간·금속충간 평탄화박막, 소자보호용 박막, 축전용 유전박막 등에 이용되고 있는데 이러한 산화막의 특성은 박막의 물리적 성질에 의존한다. 실리콘 산화막을 제조하는데는 LPCVD(Low Pressure CVD), APCVD (Atmospheric Pressure CVD), GD(Glow Discharge), RFPECVD(Radio-Frequency PE CVD)등 다양한 방법이 사용되고 있다[1-3]. 일반적으로 열산화방법에 의해 형성된 산화막은 소자를 제작하기 위한 충분한 특성을 지니고 있으나 고온 공정이므로 많은 제한을 받고 있으며 RFPECVD에 의해 제조된 실리콘 산화막은 증착속도가 낮고 기판이 플라즈마 영역에 위치하고 있으므로 높은 에너지를 지닌 하전된 입자들 때문에 플라즈마에 의한 기판의 손상이 우려된다.

이러한 관점에서 ECR 플라즈마 생성영역과 화학증착 영역으로 구분된 ECR 플라즈마 화학증착 장치를 사용하는 경우 생성된 플라즈마는 자기장에 의해 증착 영역으로 여기되므로 박막이 플라즈마로 부터 손상되는 것을 줄일 수 있으며, 이온화율이 매우 크기 때문에 낮은 온도에서도 빠른 산화속도와 양질의 실리콘 산화막을 얻을 수 있는 장점이 있으므로 많은 연구가 진행되고 있다[4-5].

따라서 본 연구에서는 ECR플라즈마 화학증착법과 건식산화법을 이용하여 실리콘 산화막을 형성하였으며 이때 기판의 온도변화, 마이크로파의 세기, 회석비 등의 실험변수가 증착속도, 산소와 실리콘의 결합 형태, 산화막의 표면상태, 전기적 특성 등에 미치는 영향을 살펴봄으로써 제조된 산화막의 특성을 조사, 비교하였다.

실험방법

1. 실험 방법

2.45 GHz의 주파수를 갖는 마이크로파를 발생장치로부터 직각 도파관을 따라 석영창을 통해 플라즈마영역으로 입사되도록 하였다. 이때 강력한 DC 전자석에 의한 자기장은 두개의 평행한 코일로부터 기판표면에 수직으로 작용하여 ECR 플라즈마 여기를 위한 875Gauss에 해당하는 얇은 ECR조건이 형성되었다. ECR층을 통과한 전자들은 높은 에너지를 갖고 자기장과 전기장에 의해 발생하는 전자장을 따라 기판이 놓여있는 증착영역으로 도입되게 된다. 플라즈마 가스는 상단 전자석의 석영창 부분의 가스 분사령을 통해 주입시켰고 반응가스는 1 mm 노출

이 1 cm간격으로 뚫려 있는 가스 분사령으로부터 주입시켰다.

증착영역내에 있는 기관은 가열판인 스텐레스판과 붙어 있게 하였고 플라즈마 영역 상단과 하단의 전자석 코일의 최대 전류는 185A 및 125A로 하였다. 플라즈마 영역에서 기관까지의 거리는 0~18 cm로 변화시킬 수 있으며 증착하고자 하는 위치에 고정시킬 수 있도록 하였다. 반응기내 base pressure는 순차적으로 연결된 mechanical, roots, turbo molecular pump에 의해 2.0×10^{-3} Torr로 유지시켰다[6].

ECR 플라즈마 발생장치에 근접해있는 3개의 stub 튜너로 반사 마이크로파의 세기를 최소화하는데 사용하였다. 자기장과 반사 마이크로파의 세기는 시료의 재현성을 유지하기 위하여 최적화 되어야 하는데, 이 최적화 방법에는 튜너 최적화와 magnetic 최적화 2가지 방법이 있으며[7] 본 실험에서는 반사 마이크로파의 세기가 최소가 되도록 전자석의 전류를 일정하게 설정하고 3개의 stub 튜너를 조절하여 모든 플라즈마 조건에서 반사 마이크로파의 세기가 5% 이내로 유지되도록 조절하였다.

화학증착법에 의한 산화막의 형성을 위하여 플라즈마 영역의 상단과 하단의 전류를 각각 140A와 120A로 고정하였으며, 플라즈마 발생가스와 반응가스로 O_2 와 SiH_4 가스의 희석비를 변화시켜 주입하였다. 반응기내 압력은 4.5mTorr로 일정하게 유지하였으며, 도입되는 SiH_4 와 O_2 가스의 총 유량을 15sccm으로 고정시켰다. O_2 와 SiH_4 의 희석비를 변화 시키면서 마이크로파세기를 200W~600W, 기관의 온도는 without heating~400°C의 영역에서 실험하였다.

건식산화법에 의한 산화막의 형성은 마이크로파 출력을 각각 200~600W로 조정하였으며 상단과 하단의 전류를 각각 120A와 100A로 고정하고 기관의 위치는 플라즈마 발생영역의 제일 아랫부분인 하단 전자석으로부터 0~10cm 까지 2cm 간격으로 플라즈마 발생영역에서 실리콘 웨이퍼까지의 거리를 변화시키며 실험하였다. 화학증착법과 달리 산소가스의 유량을 5 sccm한 산소 플라즈마만을 이용하여 기관의 온도는 225°C, 반응기내 압력은 2.5 mTorr로 일정하게 유지하였다.

2. 시료의 세척 및 분석 방법

실험에 사용된 기관으로 비저항이 10~20 Ω -cm인 p-type (100) 실리콘웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼에 중금속과 유기물을 제거하기 위하여 H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O 의 비가 1:1:2로 희석시킨 혼합액을 사용하여 10분동안 끓이고 SO_4^{2-} 이온의 잔류물을 제거하기 위하여 탈이온수로 충분히 세척한 후 1:20으로 희석시킨 HF처리로 자연산화막을 제거하였다. 박막내 결합상태를 확인하기 위하여 FTIR을 사용하였으며 전기적특성의 측정을 위하여 모든 시료를 질소분위기하에 600°C를 유지하며 60분 동안 열처리하였다. 형성된 실리콘산화막에 두개의 평행한 Al전극을 e-beam으로 증착하였으며 산화막과 전기적특성에 영향을 미치는 전극의 접착력을 증가시키기 위하여 질소분위기하에 450°C에서 30분동안 열처리 하였다. Table 1은 분석방법을 나타낸 것이다.

결과

마이크로파의 세기가 600W, 압력이 2.5 mTorr, 산소의 유량이 5 sccm, 기관의 온도가 225°C인 실험조건에서 70분동안 건식산화에 의해 제조된 실리콘산화막의 산화속도는 11 A/min이 었다. 반면 마이크로파의 세기가 600W, 압력이 4.0 mTorr, SiH_4 : O_2 의 희석비가 1: 14, 기관의 온도가 100°C인 실험조건에서 화학증착법에 의한 산화속도는 107 A/min으로 건식산화에 의한 산화방법보다 크게 나타났다.

Fig.1은 서로 다른 방법에 의해 형성된 산화막에 대하여 FT-IR분석에 의한 투과율을 비교하여 나타낸 것이다. 반응가스로 SiH_4 가스를 사용하는 CVD방법에 의해 형성된 산화막에서는 파장이 2000 cm^{-1} 과 2090 cm^{-1} 에서 나타나는 Si-H결합의

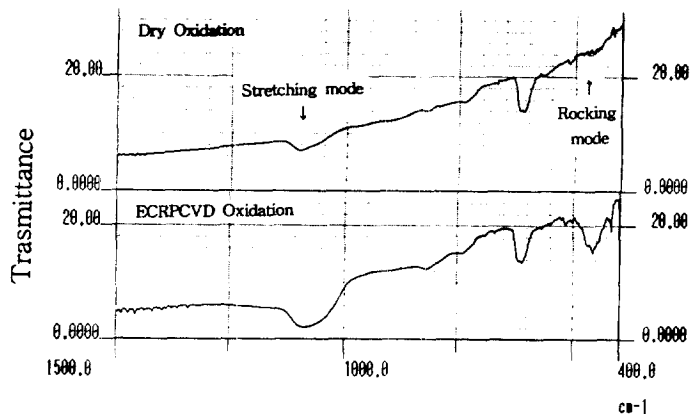
Table 1. Different analysis methods used for the characterization of the silicon dioxide films.

	Analysis
결합 구조	Single beam FTIR(SHIMADZU, 8501)
두께 측정	Field Emission SEM(HITACHI, S-4200)
	Spectroscopy Ellipsometer(Rudolph, S2000)
표면 분석	AFM(Atomic Force Microscopy, PSI, Autoprobe M5)
C-V, I-V Curve	Capacitance Meter(HP Picoammeter, 4140B)
조성 분석	XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, SSI, 2803-S)
Depth profile	Auger Electron Spectroscopy(PERKIN-ELMER, ϕ -670)

stretching모드, 890cm^{-1} 에서 나타나는 $(\text{SiH}_2)_n$ 결합의 bending모드, 640cm^{-1} 에서 나타나는 Si-H결합의 wagging모드 피크가 관찰되지 않아 순수 산화막이 형성되었음을 알 수 있었으며 또한 XPS분석 결과 Si:O의 비가 1:2임을 확인하였다.

Fig.2에는 마이크로파의 세기가 600W, 압력이 2.5 mTorr, 산소의 유량이 5 sccm, 기판의 온도가 225°C 인 실험조건에서 70분동안 건식산화법에 의해 제조된 산화막과 마이크로파의 세기가 600W, 압력이 4mTorr, O_2 와 SiH_4 가스의 회석비가 15sccm, 기판의 온도가 400°C 인 실험조건에서 화학증착 산화법에 의해 제조된 실리콘 산화막을 $120\text{Å}/\text{min}$ 의 sputtering rate로 측정된 Auger Electron Spectroscopy의 Depth profile을 나타내었다. Depth profile에서 SiO_2/Si 의 계면 경계를 나타내는 기울기는 화학증착 산화법에 의한 계면상태가 건식산화법보다 큰 값을 갖게 됨으로써 화학증착 산화법에 의한 SiO_2/Si 의 계면이 뚜렷함을 확인할 수 있었다.

계면상태와 막표면의 morphology는 전기적특성에 큰 영향을 미치게 된다. Table 2는 서로 다른 두가지 방법에 의해 각 실험 조건에서 제조된 산화막의 morphology를 비교하기 위하여 AFM의 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 범위에서 막의 roughness를 나타낸것이다. 건식산화에 의한 산화막형성 방법은 기판의 위치가 하단 전자석에 근접하고 마이크로파 출력이 증가할수록 산화속도를 증가시키나 막의 roughness는 크게 증가하였으며 화학증착법에 의한 산화막의 morphology는 O_2 와 SiH_4 가스의 회석비와 기판 온도의 변화에 대해서는 큰변화가 없었으며 반응기내 압력의 영향이 지배적임을 알 수 있었다.

Fig. 1. FT-IR spectrum of SiO_2 film prepared by ECRPCVD and dry oxidation method.

화학증착법과 건식산화법에 의한 SiO₂ 박막의 제조로부터 전기적 특성에 영향을 미치는 SiO₂/Si의 계면상태와 표면의 roughness를 관찰하였다. 건식산화법의 경우 기판의 위치가 플라즈마 영역에 근접할수록 표면 roughness는 크게 증가하였고, 화학증착 산화법의 경우 압력의 영향이 지배적이었다. SiO₂/Si의 계면상태는 건식산화법보다 화학증착법에 의한 산화막의 계면이 좋게 나타났다.

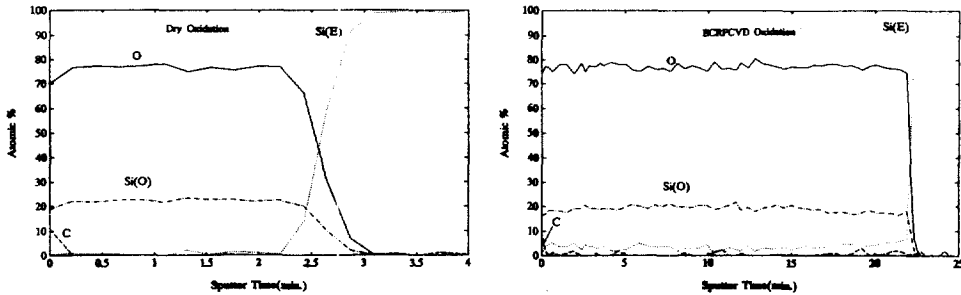


Fig. 2 Depth profiles of SiO₂ film vs. sputter time prepared by ECRPCVD and dry oxidation.

Table 2.. Comparison of AFM measurements for SiO₂ films Prepared by ECRPCVD and dry oxidation

	Experimental Conditions.	Roughness r. m. s.	Roughness Average
Bare Silicon Wafer <100>			
Dry Oxidation	600W, 0cm	59	48
	300W, 0cm	30	24
	600W, 6cm	18	9.9
ECRPCVD	SiH ₄ :O ₂ =1:14	10	8.2
	SiH ₄ :O ₂ =5:10	11	8.7
	4mTorr	10	8.2
	10mTorr	33	27
	Without Heating	11	8.5
	400 °C	17	10
	200W	21	17
	600W	10	8.2

참고문헌

1. Pliskin W. A.:*J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(5), 1064(1977).
2. Batey J. and Tierney E.:*J. Appl. Phys.*, **60**(9), 3136(1986).
3. Pai C. S. and Chang C. P.:*J. Appl. Phys.*, **68**(2), 793(1990).
4. Carl D.A. and Hess D.W.:*J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(3), 2924(1990).
5. Salbert G.T., Reinhard D.K. and Asmussen J.:*J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(3), 2919(1990).
6. Tae-Hoon Lim, Yun-Jun Huh and Tae-Jin Park:*HWAHAK KONGHAK*, **32**(3), 322(1994)
7. Knox R.D., Dalal V., Moradi B. and Chumanov G.:*J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(4), 1896(1993).