

ECR 산소 플라즈마를 사용한 실리콘 산화막의 제조

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

Preparation of Silicon Oxide Films Using Electron Cyclotron Resonance Oxygen Plasma

Jung-Soo Heo, Bup-Ju Jeon, In-Hwan Oh*, Tae Hoon 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

반도체소자의 절연막이나 보호막을 성장시키는 방법으로 열산화(Thermal Oxidation), sputtering 등의 다양한 방법이 연구되어 왔다. 열산화는 산화온도가 높아야 하는 단점이 있고 sputtering은 기판의 표면을 손상시켜서 Si/SiO₂ 구조의 전기적 특성을 저해한다. 따라서 이를 개선하기 위해 산화온도를 낮추고, 산화속도를 증가시키며, Si/SiO₂ 구조의 전기적 특성을 개선하기 위한 많은 진보적인 방법이 연구되었다. 이러한 방법에는 열처리가 수반되는 플라즈마 산화, 플라즈마 화학증착(PECVD), 산소 주입 등이 있으며[1], 이 중 플라즈마에 의한 산화는 초정밀 집적회로의 저온공정 개발에 대한 관심때문에 SiO₂ 성장의 잠재적 가능성으로 특히 주목을 받고 있다[2].

플라즈마를 이용한 산화에는 크게 SiH₄ 가스와 O₂ 가스를 사용한 화학 증착 방법과 산소 플라즈마를 이용하는 확산에 의한 방법이 있는데, 이와 같이 플라즈마를 사용할 경우 반응온도를 더욱 낮출 수 있고 기판 표면의 손상이 비교적 적으므로 열산화와 sputtering과는 대조적으로 저온에서 gate 산화막을 형성하는 최상의 방법 중 하나이다[3]. 이 중 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마는 높은 에너지를 갖아 반응성이 큰 이온을 형성시킬 수 있으므로 보다 낮은 온도에서도 산화공정을 수행할 수 있는 장점이 있다[2]. 산소 플라즈마는 O₂, O₂⁺, O⁺, O⁻, O₂⁻ 등의 이온 상태로 존재하는데[4] 이 중 산화막의 형성에 음이온이 크게 영향을 미치므로, DC bias를 이용하여 저온공정에서도 높은 산화속도를 얻을 수 있다[5].

본 연구에서는 ECR 산소 플라즈마를 사용하여 실리콘 산화막을 제조하였으며 이때 마이크로파 출력, 반응 시간, 하단 전자석에서 실리콘 웨이퍼까지의 거리, 그리고 실리콘 기판의 orientation 등의 변수들이 SiO₂의 표면 morphology, 투과율, 두께등 제조된 산화막의 물리화학적 특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

실험

1. 실험 방법

2.45 GHz의 주파수를 갖는 마이크로파를 마이크로파 발생기로부터 직각 도파관을 향하여 상단의 플라즈마 영역으로 주입되도록 하였다. 이 플라즈마 영역에서 마이크로파와 상단 및 하단의 전자석에 의해 ECR 조건을 형성시켰다. 즉 플라즈마 영역에 설치되어 있는 전자석의 전류를 조절하여 전자기판의 주파수를 회전 운동하는 전자의 회전 진동수와 일치시킴으로써 ECR 용기내에서 전자를 공명시켰다. 전자의 회전 운동이 공명되는 위치는 ECR 용기 주위에 있는

전자석의 전류의 세기를 가지고 조절할 수 있는데 이때 마이크로파는 전자기장에 수직인 방향으로 이동하게 된다.

ECR 산소 플라즈마에 의한 산화막의 형성을 위해서는 수 mTorr의 진공도를 필요로 한다. 이러한 낮은 진공도를 얻기 위하여 510 ℓ/sec의 펌핑속도를 갖는 고진공 펌프(turbomolecular pump)와 두개의 보조 펌프(roots blower pump와 mechanical pump)를 사용하여 base pressure를 2.0×10^{-3} Torr를 유지하였다. 플라즈마 기체로는 고순도 $O_2(99.999\%)$ 를 사용하였고 그 유량의 조절은 MKS사의 MFC(mass flow controller)를 사용하였다. 압력 측정용 gauge로 조업범위가 $10^{-3} \sim 10^4$ Torr인 Pirani gauge와 조업범위가 $10^{-10} \sim 10^{-3}$ Torr인 Penning gauge를 사용하였으며 압력의 조절은 throttle valve를 이용하였다.

기판으로는 직경이 10cm이고 boron이 doping되어 저항이 각각 1~3 Ω.cm, 10~20 Ω.cm인 <111> 및 <100> 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 기판위의 유기물과 무기물인 불순물을 제거하기 위하여 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ 를 1:1:2로 제조한 용액에 10분동안 끓였으며, 자연 산화막을 제거하기 위하여 HF : H_2O 가 1:30으로 희석시킨 용액에 30초 동안 처리하고 탈이온수로 충분히 세척하였다[6].

본 연구에서 사용한 상단 전자석의 최대 전류는 120 A였으며 하단 전자석은 100 A였다. 기판의 위치는 플라즈마 발생영역의 제일 아랫부분인 하단 전자석으로부터 0~10cm 까지 2cm 간격으로 플라즈마 발생영역에서 실리콘 웨이퍼까지의 거리를 변화시키고 마이크로파 출력을 각각 200~600W로 조정하였으며, 반응시간에 따라 실리콘 산화막을 제조하였다. 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Typical experimental conditions.

Substrate Temperature	225 °C
Pressure	2.5 mTorr
O_2 flow rate	5 sccm
Distance	0~10 cm
Microwave Power	200~600 W
Time	30~300 min

2. 분석 방법

AES/SAM(Auger Electron Spectroscopy/Scanning Auger Microscopy, PERKIN, ϕ -670)를 사용하여 Si와 O의 depth profile을 얻었다[6,7]. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, SSI, 2803-S) 분석으로부터 실리콘 웨이퍼 표면을 구성하고 있는 Si와 O의 조성비를 확인하였다[6]. 두께와 박막의 굴절률을 측정하기 위하여 Spectroscopic Ellipsometer(Rudolph, S2000)를 사용하였으며[8], AFM(atomic force microscopy, PSI, Autoprobe M5) 으로 표면의 Mophology를 알 수 있었다. ECR 산소 플라즈마를 이용하여 거리, 마이크로파 출력과 반응시간을 변수로 산화막을 성장시킨후 형성된 산화막의 결합 구조는 FT-IR(SHIMADZU, 8501)에 의해 투과율의 변화를 확인함으로써 관찰하였다.

결과 및 고찰

AFM을 사용하여 표면의 r. m. s.(root-mean-square)를 측정한 결과 하단 전자석에서 기판까지의 거리가 0cm일 때보다 6cm일 때의 roughness r. m. s. 값이 더 작게 나타났으며 그 이유는 기판이 플라즈마 발생 영역에서 근접해있는 경우 플라즈마에 함유되어 있는 높은 에너지를 갖는 입자-이온, 전자, 양자등에 의해 etching이 일어날 수 있기 때문이다[4]. 마이크로파 출력이 600W일 때보다 300W

일 때 표면의 r. m. s. 값이 더 작게 나타났으며 그것은 마이크로파 출력이 증가할수록 플라즈마내의 높은 에너지를 갖는 입자가 기판 표면에 손상을 주기 때문이다[4]. Si와 O의 조성비는 XPS 분석으로 부터 거의 1:2가 됨을 확인하였다. 따라서 실리콘 웨이퍼의 표면을 구성하고있는 막이 실리콘 산화막(SiO₂)임을 알 수 있었다.

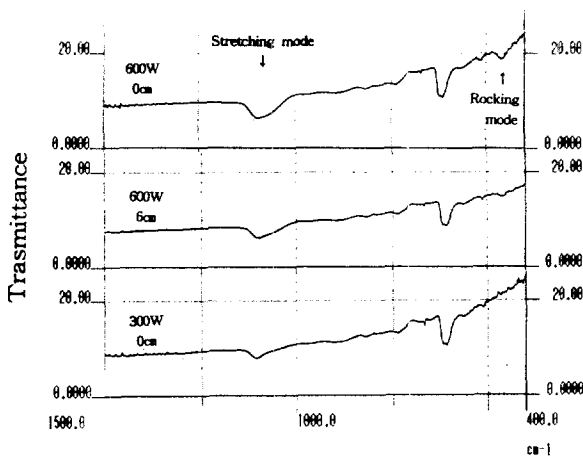


Fig. 1. FT-IR of silicon oxide films prepared by ECR oxygen plasma.

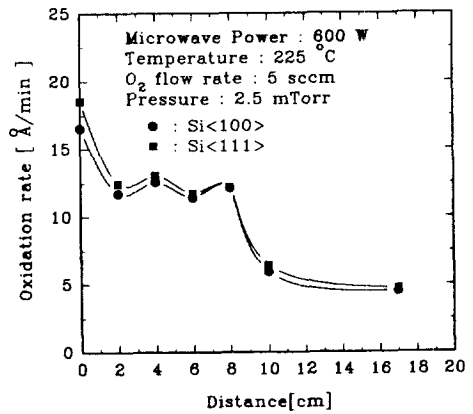


Fig. 2. Effect of the distance on the oxidation rate for the different Si orientations

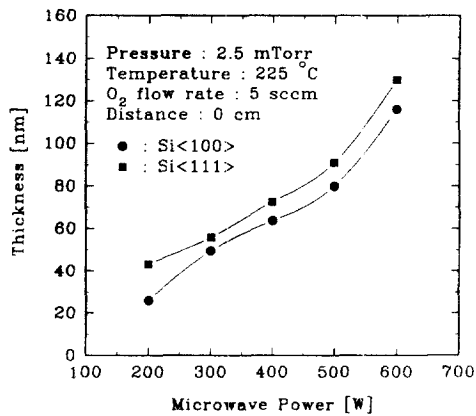


Fig. 3. Effect of the microwave power on the oxide thickness for the different Si orientations.

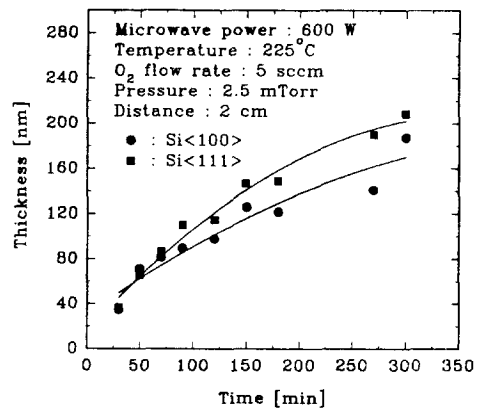


Fig.4. Effect of oxidation time on the oxide thickness for the different Si orientations.

실리콘 산화막은 1040~1080 cm^{-1} 에서 Si-O의 stretching mode와 445~450 cm^{-1} 에서 Si-O의 rocking mode가 나타난다[9]. Fig.1은 하단 전자석에서 기판까지의 거리와 마이크로파 출력의 변화에 따른 FT-IR에 의한 분석한 투과율을 나타내었다. 기판이 플라즈마 영역으로부터 가까워질수록, 마이크로파 출력이 증가할수록 투과율이 감소하는 것으로 보아 실리콘 산화막의 두께가 증가함을 알 수 있었다.

Fig.2는 플라즈마 발생영역인 하단 전자석에서부터 기판까지의 거리에 따른 실리콘 산화 속도를 나타낸 것이다. 산화 속도는 전자장구배의 영향으로 2~8cm 영역에서 거의 일정하였으나 기판의 위치가 8cm 이상 떨어질 경우 Si<111>과 Si<100> 모두 산화 속도는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. Si<111>에서의 산화막 두께는 Si<100> 경우보다 크게 나타남을 알 수 있었다.

Fig.3에는 마이크로파 출력에 대한 실리콘 산화막 두께의 변화를 나타내었다. Si <111>과 Si<100> 모두 마이크로파 출력이 증가함에 따라 반응성이 큰 이온들이 많이 형성되므로 산화막의 두께가 200~500W의 범위에서 선형적으로 증가하였으나 500~600W의 범위에서는 급격히 증가함을 알 수 있었다. 그러나 AFM 분석결과로 알 수 있듯이 마이크로파 출력이 너무 크면 플라즈마내의 높은 에너지를 갖는 입자들이 표면에 손상을 주게 되므로 너무 큰 마이크로파 출력을 사용하는 것은 실리콘 산화막의 전기적 특성을 저해하게 된다.

Fig.4에는 반응시간에 따른 실리콘 산화막의 두께를 나타내었다. Si<111>과 Si<100> 모두 반응 시간이 짧은 경우(30~150분) 선형적으로 증가하였으나 150분 이상 반응시키게 되면 산화막이 두꺼워진 상태에서 실리콘 기판내로 산소 이온의 확산이 방해받게 되므로 산화막의 증가폭이 다소 둔화되는 경향을 나타내었다.

이와 같은 실험 결과로부터 ECR 산소 플라즈마를 사용하여 225°C의 낮은 온도에서도 실리콘 산화막을 형성시킬 수 있음을 알 수 있었으며 이때 여러가지 실험 변수가 제조된 실리콘 산화막의 물성에 미치는 영향을 파악하였다. 즉 주어진 실험 조건하에서 실험하였을 때, Si<111> 기판을 사용한 경우가 Si<100>의 경우보다 산화막의 두께가 1.3배 정도 크게 나타났으며 기판이 플라즈마 영역으로부터 가까워질수록(2~8cm 사이에서는 거의 일정), microwave power가 증가할수록, 그리고 반응시간이 증가할수록 산화막의 두께가 증가하였다.

참고문헌

1. Vinckier C., Coeckelberghs P., Stevens G., Heyns M. and De Jaegere S.: *J. Appl. Phys.*, **62**(4), 1450(1987).
2. Salbert G. T., Reinhard D. K. and Asmussen J.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(3), 2919(1990).
3. Kamins T. I. and Mackenna E. L.: *Metallurgical Transactions*, **2**, 2292(1971).
4. Lee C. and Graves D. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(6), 1546(1994).
5. Yasuda Y., Zaima S., Kaida T. and Koide Y.: *J. Appl. Phys.*, **67**(5), 2603(1990).
6. Ting W., Hwang H., Lee J. and Kwong D. L.: *Appl. Phys. Lett.*, **57**(26), 2808(1990).
7. McLarty P. K., Hill W. L., Xu X. L., Misra V. and Wortman J. J.: *Appl. Phys. Lett.*, **63**(26), 3619(1993).
8. Shou-Chen Kao and Robert H. Doremus: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1832(1994).
9. 이시우, 이 전: CVD핸드북, 반도체출판사, 1993.