

전자 사이클로트론 공명 플라즈마 화학 증착법에 의한 실리콘 질화막 형성 및 특성 연구

김용진, 김정형, 송선규, 장홍영

한국과학기술원 물리학과

On the silicon nitride film formation and characteristic study by chemical vapor deposition method using electron cyclotron resonance plasma

Yong-Jin Kim, Jung-Hyung Kim, Sun-Kyu Song, and Hong-Young Chang

KAIST, Department of Physics, 373-1 Kusong-dong Yusong-gu Taejon 305-701 Korea

Abstract

Silicon nitride thin film (SiN_x) was deposited onto the 3inch silicon wafer using an electron cyclotron resonance (ECR) plasma apparatus. The thin films which were deposited by changing the SiH_4/N_2 gas flow rate ratio at 1.5mTorr without substrate heating were analyzed through the x-ray photo spectroscopy (XPS) and ellipsometer measurements, etc. Silicon nitride thin films prepared by the electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition method at low substrate temperature ($<100^\circ\text{C}$) exhibited excellent physical and electrical properties. The very uniform and good quality silicon nitride thin films were obtained. The characteristics of electron cyclotron resonance plasma were inferred from the analyzed results of the deposited films.

1. 서 론

전자 사이클로트론 공명(ECR)방법에 의해서 생성된 플라즈마는 입사하는 초 고주파의 에너지가 정자계내에서 초고주파의 주파수와 동일하게 사이클로트론 회전 운동하는 전자에 공명 흡수됨으로써 에너지 전달이 이루어지므로 낮은 공정 압력에서 높은 전리도(1~10%)를 얻을 수 있다.^{1),2)} 이러한 특성 때문에 저온 및 청정공정에 유리하며 또한 방전 전극이 필요없으므로 전극으로부터의 불순물 오염을 줄일 수 있어서 여러 CVD 공정, 특히

초미세 반도체 공정에서 각광받고 있다.^{3),4),5)} 그러나 아직도 ECR 플라즈마에 대한 전반적인 이해는 이루어지지 않고 있다.

실리콘 질화 박막은 PECVD방법을 제일먼저 생산공정에 이용한 물질로서 수분이나 알칼리 이온화산에 대해서 매우 뛰어난 보호 장벽으로 작용하기 때문에 반도체 집적회로의 최종 보호막이나 절연막등에 이용되고 있다. DC나 RF플라즈마 PECVD방법을 이용한 실리콘 질화 박막 성장에 있어서는 기존의 CVD법을 이용하는 경우에 비해 기판 온도를 $\sim 300^\circ\text{C}$ 정도로까지 낮출수 있었

지만 너무 많은 양의 수소 가스(20% H)가 함유되는 단점이 있었다.⁶⁾ 또한 수소 가스에 의한 오염을 줄이기 위해 방전 가스로 질소 가스를 쓰는 경우 암모니아 가스를 방전 가스로 이용하는 경우보다 대체적으로 전기저항이나 절연파괴 전장과 같은 막막 특성이 좋지 않은 결과를 얻고 있다. 이것은 DC나 RF 플라즈마 PECVD 방법으로는 질소 가스를 충분히 활성화 시킬 수 없기 때문으로 여겨지고 있다.^{7), 8)} 그렇지만 전자 사이클로트론 공명(ECR) 플라즈마를 이용한 새로운 PECVD 방법을 이용하는 경우 기관의 보조 가열 없이도 질소가스를 방전 가스로하여 훌륭한 특성을 갖는 실리콘질화막막을 얻을 수 있다.

전자 사이클로트론 공명 플라즈마의 기본 원리는 그 이름에서 알 수 있듯이 전자의 사이클로트론 회전 주파수와 동일한 주파수의 초고주파를 방전 영역으로 입사시켜 플라즈마를 생성시키는 것으로 2.45GHz의 초고주파를 입사 에너지원으로 사용하는 경우 $\omega_m = \frac{eB}{m_e}$ 로 결정되는 전자 사이클로트론 주파수를 875G의 자장을 방전 영역에 걸어주어 초고주파의 주파수와 일치시키게 된다. 암모니아 분자에 비해 비교적 높은 해리 에너지를 갖는 질소분자(227kcal/mole)도 높은 전리도로 대변되는 효율적인 ECR 방전을 이용하여 쉽게 해리시키거나 활성화시킬수 있어 앞에서 거론한 여러문제를 극복할 수 있을것으로 여겨진다. Manabe와 Mitsuyu-등은 증래의 PECVD법에 의한 것보다 수소 함량이 더 적은 결과를 얻었다.⁹⁾

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 ECR플라즈마 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 장치는 크게 나누어 초고주파 발생원 및 전송 부분, 플라즈마 방전용기 및 공정용기, 그리고 정자계 형성을 위한 전자석 코일등의 3부분으로 이루어져 있다. 입사하는 초고주파 전력은 300W~1000W 영역의 연속출력을 가지며 3스터브 튜너등을 이용하여 방사율을 1% 이내로 조절할 수 있다. 입사전력과 반사전력은 방향성 결합기를 이용하여 측정하게 된다. 초고주파 도파관의 규격은 단형 TE₁₀ 모드와 원형 TE₁₁ 모드로 선택하기 위해 WR284(2.84" ×

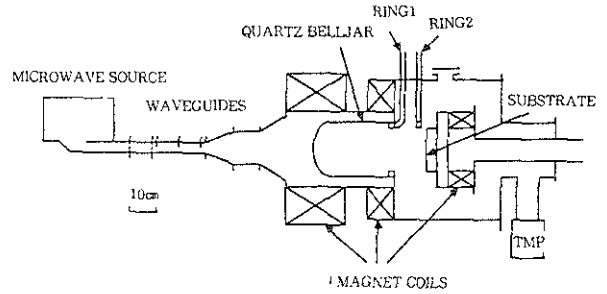


Fig. 1. Schematic diagram of ECR apparatus used in this experiment.

1.34" 단형)와 WC329(φ3.29" 원형)로 일치시켰으며, 3개의 전자석 코일들을 ECR 플라즈마 방전을 위해 방전 영역의 둘레에 설치하였는데 이러한 설치는 이미 발표된 "broad beam ECR ion source"의 구조와 유사한 것이다.¹⁰⁾ 방전 영역의 3개의 코일과 기관 홀더 밑에 위치한 보조 자석 코일의 모양과 자계분포를 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서, 자계 분포는 컴퓨터를 이용한 자기장 계산으로부터 얻어진 것이다. (a)는 보조자석 코

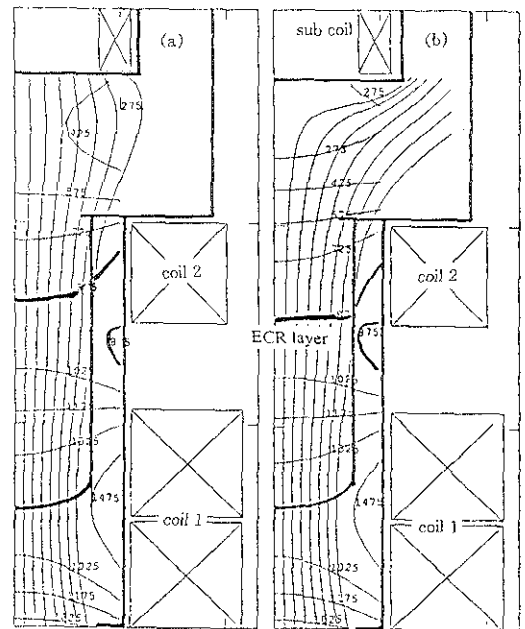


Fig. 2. Magnetic field configuration :
 (a) : mirror type sub magnet field case,
 (b) : cusp type sub magnet field case.

일에 흐르는 전류의 방향이 주자석 코일에 흐르는 전류의 방향과 같은 mirror 형에 대한 것이다.

본 실험에서는 안정된 플라즈마 방전을 위한 자체 분포를 얻기 위해 전자석 코일들의 기하학적 배치를 결정하였으며 이때의 자체 분포는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 자장의 세기는 방전영역으로부터 기판 홀더쪽으로 완만한 경사를 이루고 있다. 본 실험에서는 초고주파 입사전력을 400W로 고정하였다. 진공용기는 quartz bell jar로 둘러싸인 방전영역과 그 밑에 스텐리스 스틸 용기로 둘러싸인 반응영역의 두부분으로 이루어져 있으며 방전영역과 반응영역의 사이에 위치한 원형의 통로인 플라즈마 윈도우의 중앙을 원점으로하여 대칭축 방향의 거리를 z , 반경 방향의 거리를 r 로 정의하여 사용하기로 한다.

기판(n-type Si wafer)은 플라즈마 윈도우의 아래쪽 중앙에 위치하였으며 용기벽과 전기적으로 격리되도록 하였다. 시료의 온도를 thermocouple을 이용하여 측정하였는데 플라즈마 플럭스에 의한 가열로 박막 성장 과정에서 약 100°C 정도를 유지하였다. Turbo molecular pump(170l/sec)를 이용하여 10⁻⁶Torr까지 기저 진공을 유지한 뒤 박막 성장 공정의 가스흐름의 균일성을 위해 두개의 가스 분산링을 이용하여 반응가스를 연속적으로 유입시켰다.

실리콘 질화막은 링 2을 통해 유입된 실렌가스와 방전영역의 아랫부분에 위치한 링 1을 통해 유입돼 방전된 질소 플라즈마와의 반응을 통해 형성된다. 이때 가스 분산링 1은 단면 1cm×1cm에 내경 13cm로 위쪽면에 직경 1mm의 구멍이 12개 나 있으며 링 2도 같은 구조를 갖지만 가스 입사 구멍의 링의 안쪽면에 위치해 있다. 기판 홀더가 $z=18$ cm에 위치하고 실렌 가스 분산링이 $z=14$ cm에 위치해 있을때 기판 홀더상에서의 플라즈마 스트림 단면의 크기는 대략 직경 20cm 정도를 이룬다.

이러한 박막 성장 조건에서 안테나를 주입하여 초고주파를 측정할 결과 플라즈마 윈도우 아래의 반응영역에서는 초고주파가 거의 존재하지 않았기때문에 기판은 오직 플라즈마 플럭스에 의해 가열되는 것으로 생각된다. 이중 Langmuir 탐침을 이용해 기판 바로위의 반응 영역에서 플라즈마 밀도 및 전자온도를 측정하였다. 또한 Fig. 5와 같은

Optical probe를 제작하여 이를 통해 Optical Multichannel Analyzer (OMA)를 이용해 기판의 표면 근방에서 광 에미션 스펙트럼을 분석하였으며 이때 제일 아래의 선은 실렌 가스만을 주입하였을 경우이고 중간 선은 질소 가스만을 주입하였을 경우의 광 에미션 스펙트럼을 나타내고 맨 위의 선은 질소가스와 실렌가스를 동시에 주입하였을 경우의 광 에미션 스펙트럼을 나타내고 있다. 유량비를 변화시키면서 성장시킨 박막의 성장율과 굴절율을 ellipsometer를 이용하여 측정하였다. 형성된 박막의 전기적 특성을 전류-전압(I-V)특성 곡선과 정전용량-전압(C-V)특성 곡선을 이용해 측정하였다. 여기에서, C-V특성 곡선은 Capacitance meter와 C-V plotter를 이용하여 구하였고, I-V 특성 조사는 반도체 특성 분석기를 이용하였다.

3. 결과 및 논의

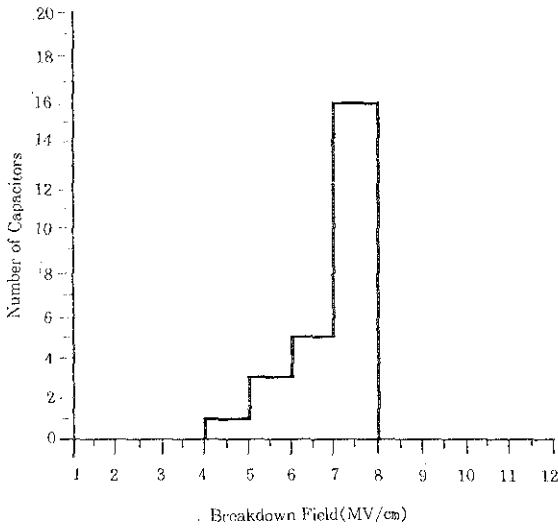
SiH₄/N₂가스 유량비 변화에 따르는 실리콘질화막의 두께 및 굴절율 분포를 Table 1에 나타내었다. 이때 반응 가스의 총 유량을 20sccm으로 고정시켰으며 반응 압력은 1.5mTorr이고 박막 성장 시간은 총 10분으로 고정하였다. Table 1로부터 박막 성장율이 SiH₄/N₂ 유량비의 증가와 함께 선형적으로 증가함을 볼 수 있으며 박막의 굴절율은 실렌가스의 분압에 따라 조금 변화하는 것을 볼

Table 1. SiN film deposition characteristics according to the SiH₄/N₂ gas flow change.

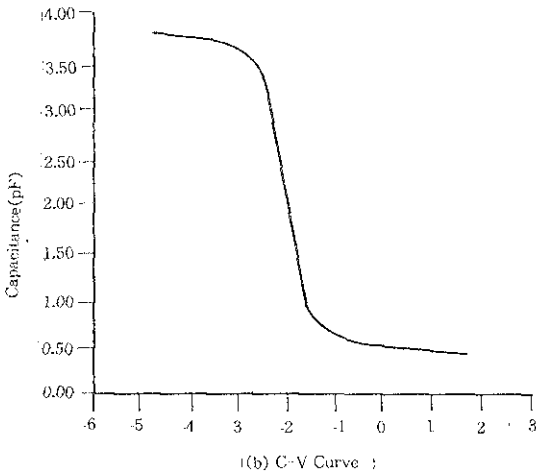
Film deposition time : 10min
Operating pressure : 1.5m Torr

SiH ₄ / N ₂	4 / 16	6 / 14	8 / 12	10 / 10
Thickness[Å] (deviation)	2924 (20.1)	3323 (10.1)	3785d (20.1)	4437 (43.1)
Refractive index (deviation)	1.880 (0.002)	1.939 (0.013)	2.120 (0.013)	2.250 (0.003)
Deposition (Å/min)	290	330	370	450
Resistivity	> 10 ¹³ ohm/cm			
Breakdown field	> 5MV/cm			

수 있다. Fig. 3에 SiH_4/N_2 유량비가 4/16인 경우의 박막 두께 및 굴절을 분포를 ellipsometer로 100개의 데이터 포인트로 측정하여 그림으로 나타내었다. Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 박막 두께의 최대 및 최소치는 각각 2985 Å 2879 Å 얻어졌다. 표준 편차 및 최대 편차 값은 각각 20 Å 79 Å 최대 오차는 약 2.6%이다. Fig. 3(b)에는 굴절을 분포를 나타냈는데 그 최대치 및 최소치는 각각 1.886, 1.875로 평균값을 1.88로 얻어졌다.



(a) Breakdown electric fields

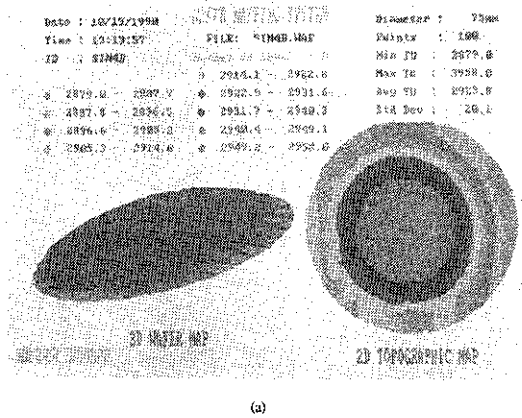


(b) C-V Curve

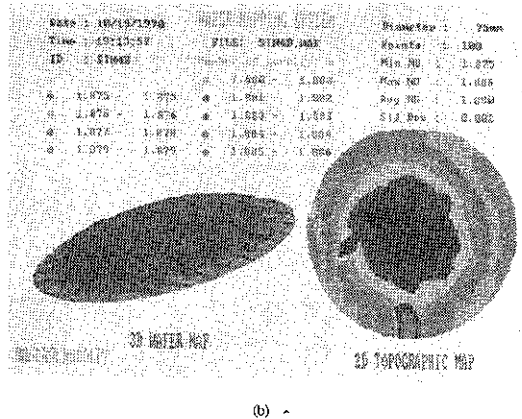
Fig. 3. Electrical properties of the film.
(a) Breakdown electric field
(b) C-V characteristics at 1MHz.

표준편차 및 최대편차는 각각 0.002, 0.011로 최대 percentage 오차는 약 0.6%이다.

이중 Langmuir 탐침을 사용하여 기판의 바로 위쪽 평면에서의 플라즈마 밀도 및 온도를 측정할 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 밀도는 $(0.6 \sim 1.2) \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 정도의 값을 갖고 전자온도는 3~4eV 정도로 나타났다. 이때 반경 r이 증가할 수록 그 값들은 감소하는데 특히 밀도는 감소도가 매우 큰 것으로 나타났다. 플라즈마 밀도 분포의



(a)



(b)

Fig. 4. Topographic map of deposited SiN film
(a) thickness and (b) refractive index

균일성보다도 얻어진 박막의, 균일성이 훨씬 뛰어난 것으로 미루어 보아 박막 형성과정에 플라즈마 이온보다는 래디칼이 더 많은 기여를 하는 것으로 생각된다. Fig. 6에 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ ECR 플라즈마를 이용하여 실리콘 질화박막을 성장시키는 동안 방출되는 광 에미션 스펙트럼의 일례를 나타내었다. Si, H, N_2 , N_2^+ 에 대응하는 에미션 peak들은 강

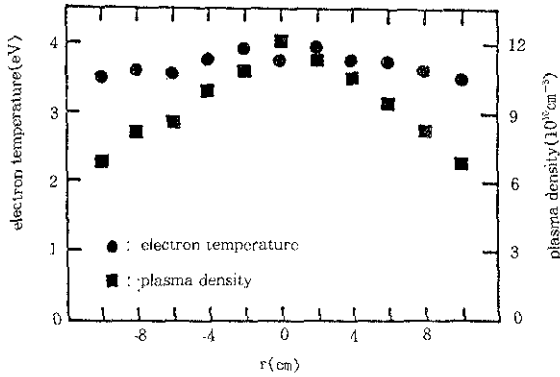


Fig. 5. Electron density and temperature profile using Langmuir probe.

하게 나타나고 있지만 SiH, NH, N₂에 대응하는 에미션 peak들은 아주 약하게 나타나고 있다.

ECR 플라즈마에 있어서는 기존의 RF 플라즈마의 경우보다 Si 및 H α 의 광에미션이 SiH 보다 매우 강하게 나타난다고 보고된 바 있으며¹¹⁾ RF 플라즈마의 경우에 있어서는 질소분자 이온이 거의 검출되지 않는다고 한다.¹²⁾ 이러한 것들로 미루어 ECR 플라즈마에 있어서는 실렌 (SiH₄) 가스 분자가 실리콘 (Si)과 수소(H) 원자로 충분히 해리되는 것을 알 수 있었다. Si-N에미션 Peak

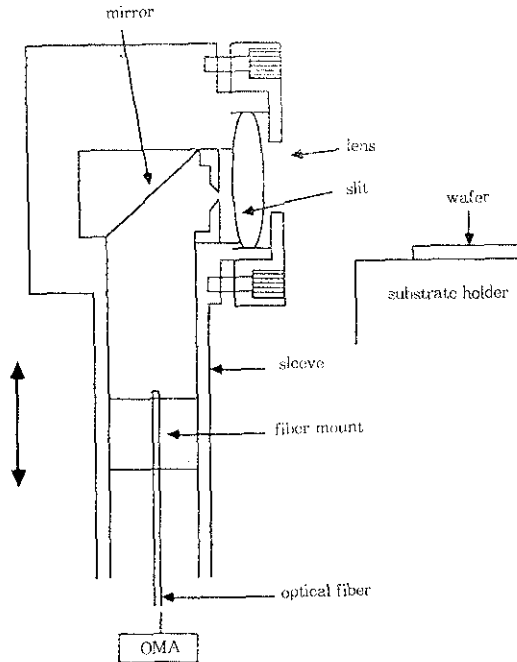


Fig. 6. Schematic diagram of the optical probe used for the emission detection.

는 기관의 바로위쪽 에서도 검출할 수 없었는데 이는 실리콘과 질화물이 주로 기관상에서 활성화된 질소와 SiH_m 래디칼과의 직접결합으로 이루어지기 때문으로 여겨진다.

이러한 점들로 보아서 실리콘 질화 박막 형성에 있어서 질소분자 이온의 존재가 매우 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 측정된 박막특성의 결과가 Table 1과 Table 2에 나타나 있다. 이들로부터 박막의 물리적 성질들이 종래의 PECVD를 이용한 경우보다 뛰어난 것으로 나타났다.^{7, 8)}

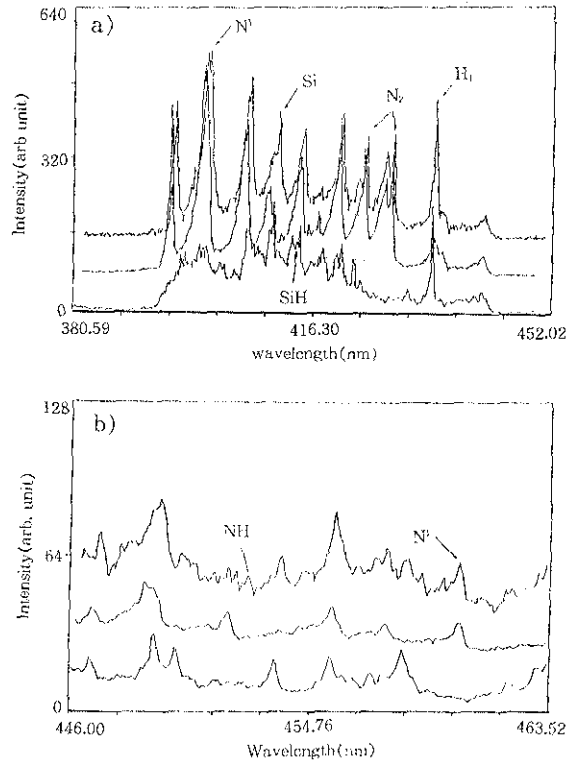


Fig.7. Optical emission lines of SiH₄ (bottom line), (middle line), (upper line), and SiH₄+N₂ mixture

Table 2. Atomic element of the deposited film by the XPS method.

Peak No.	Element Identity	Atomic Percentage	Atom Ratio
1	O 1s	4.571	0.0890
2	N 1s	47.724	0.743
3	C 1s	2.345	0.044
4	Si 2p	45.211	1.000

4. 결 론

실리콘 질화박막을 ECR방전 플라즈마를 이용하여 전체 압력 1.5mTorr, 전체 가스 유량 20sccm을 유지하면서 SiH_4/N_2 유량비를 바꿔가면서 3인치 실리콘 웨이퍼 위에 성장시켰다.

ECR 플라즈마를 이용하여 기관의 보조가열 없이 기관온도 100°C 정도에서 실리콘 질화박막을 성공적으로 성장시킬 수 있었다. 균일성과 물리적 특성에 있어서 꽤 좋은 실리콘질화박막을 얻을 수 있었다. 저온에서 우수한 성질을 갖는 실리콘질화박막을 얻을수 있는 것은 ECR 플라즈마의 경우에 매우 높은 질소분자 이온 농도를 얻을 수 있기 때문으로 여겨진다.

참 고 문 헌

1. C. Kequiang, X. Erli, W. Jinfa, Z. Hansheng, G. Zuoyao, and Z. Bangwei : *J. Vac. Sci. Technol*, 4 (1986) 828
2. O. A. Popov : *J. Vac. Sci. Technol*. A7 (1989) 894
3. Seiji Samukawa, Yauhiro Suzuki, and Masami Sasaki : *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 57
4. T. Hirao, K. Sertsune, M. Kitagawa, T. Kamada, K. Wasa, and T. Izumi : *Japan, J. Appl. Phys.* 26(1987) 2015
5. J. M. Cook, D. E. Ibbotsou, P. D. Food, and D. L. Flamm : *J. Vac. Sci. Technol*, A8 (1990) 1820
6. J. C. Barbour, and H. J. Stein : *J. Vac. Sci. Technol*. A9(1991) 480
7. A. K. Sinha and T. E. Smith : *J. Appl. Phys.* 45 (1978) 2756
8. H. Dun, P. Pan, F. R. White, and R. W. Douse : *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1555
9. Y. Manabe and T. Mitsuyu : *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 2475
10. H. Y. Chang, S. K. Song, and Y. J. Kim : *Physics Letters A* 149 (1990)
11. S. Yokoyama, M. Hirose, and Y. Osaka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981) 1117
12. Y. Manabe, and T. Mitsuyu : *J. Appl. Phys.*, 66(1989) 2478