

원거리 플라즈마 화학증착을 이용한 규소 박막의 결정성
The crystallinity of silicon films deposited at low temperatures with
Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (RPECVD)

김 동 환, 이 일 정, 이 시 우
포항공과대학교 화학공학과 재료공정 연구실

Dong-Hwan Kim, Il-Jeong Lee, and Shi-Woo Rhee
Laboratory for Advanced Materials Processing (LAMP)
Department of Chemical Engineering,
Pohang University of Science and Technology (POSTECH),
790-784, Pohang, Korea

Polycrystalline Si films have been used in many applications such as thin film transistors(TFT), image sensors and LSI applications. In this research deposition of Si films at low temperatures with remote plasma enhanced CVD from Si_2H_6 - SiF_4 - H_2 on SiO_2 was studied and their crystallinity was investigated. It was concluded that growth of crystalline Si films was favorable with (1) low Si_2H_6 flow rates, (2) moderate plasma power, (3) moderate SiF_4 flow rates, (4) moderate substrate temperature, and (5) suitable method of surface cleaning.

1. 서론

최근 HDTV와 정보 통신용 멀티미디어 분야에서 종래의 CRT를 대체하려는 요구의 증가에 따라, 그 중 하나의 방법으로 가볍고 박형의 액정 디스플레이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 active matrix 방식을 사용한 액정 디스플레이가 (Active Matrix Liquid Crystal Display) 두드러 지는데, 다결정 실리콘은 이 액정 디스플레이의 핵심 소자인 TFT 소자의 active layer로 쓰인다. 그 외에도 영상 센서(image sensor), LSI 등에 널리 사용되고 있다. 다결정 실리콘은 기존에 널리 쓰여 왔던 비정질 실리콘에 비해서 전기적인 특성이 매우 우수하므로 특히 최근 들어 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 기존의 방법으로 다결정 실리콘을 만들기 위해서는 600°C 이상의 고온 공정이나 오랜 열처리 시간이 필요하다[1, 2]. 본 연구에서는 PECVD (Plasma Enhanced CVD) 방법을 이용해 저온 공정을 개발하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

플라즈마 파워 변화에 따른 기상 조성의 변화를 관찰하기 위해서 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer)를 사용하였다. 기상에서의 조성은 증착된 박막의 화학적 조성에 직접적으로 큰 영향을 미친다는 점에서 중요하다. 특히 이번 실험에서와 같이 플라즈마를 사용한 저온 화학증착의 경우에 있어서는 기상 성분의 변화에 주의해 볼 필요가 있다. 다른 조업 변수들은 모두 고정시킨 후 플라즈마 파워만 20W 에서 100W 로 변화시켜 본 결과 기상 조성은 플라즈마 파워 변화에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 그림 1은 파워가 20W로 비교적 약할 때로 기상 중에 질량이 29에서 32 사이인 SiH_x ($x=1-4$) 라디칼들이 많이 존재함을 보여 준다. 반면에 소스 기체로 사용한 Si_2H_6 는 QMS 검출 감도 내에서는 존재하지 않는 것으로 보아서 기상 중에서 쉽게 분해된다는 것을 짐작할 수 있다. 파워가 60W로 증가되면 SiH , SiH_3 등이 기상에서 분해되어 사라지기 시작하여 파워가 100W에 이르면(그림 2) SiH_x 라디칼들은 대부분 분해된다. 또한 질량이 66, 67, 104 인 SiF_2 , SiF_2H , SiF_4 등도 높은 파워에서는 모두 분해되는 것을 볼 수 있다. 이런 이유 때문에 높은 파워에서 기상 중에는 SiF , SiF_3 , F 등의 불소 관련 라디칼들이 상대적으로 많이 존재한다. 일반적으로 실리콘 박막의 증착은 기상 중의 SiH_x ($x=1$ 또는 2) 라디칼에 의해서 이루어 진다고 알려져 있으므로[3, 4] 높은 파워에서는 이들 라디칼들의 부족으로 증착 속도와 결정성이 모두 나빠질 것으로 예상된다.

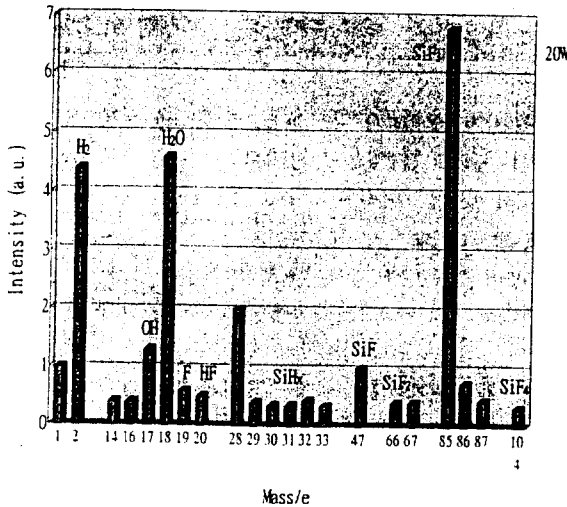


Fig. 1 QMS peaks when RF power is 20W
Temp.: 430°C, Pressure: 0.4torr,
 $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{SiF}_4/\text{H}_2=1/30/100$ sccm

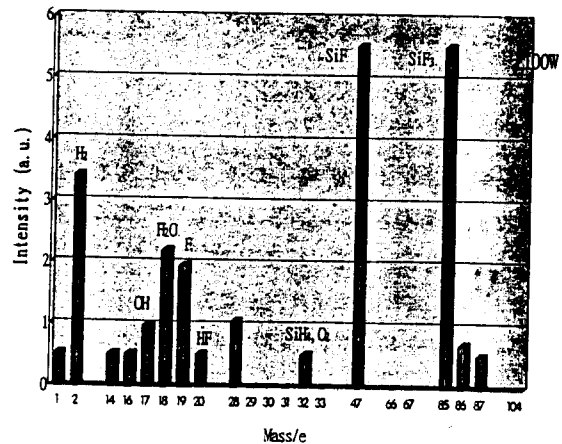


Fig. 2 QMS peaks when RF power is 100W
Temp.: 430°C, Pressure: 0.4torr,
 $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{SiF}_4/\text{H}_2=1/30/100$ sccm

증착된 박막의 조성은 조업 조건에 따라 달라진다. 앞의 기상 조성 변화에서 볼 수 있듯이 플라즈마 파워가 변하면서 이때 증착된 박막의 화학적 조성도 변화될 것으로 생각된다. 그림 3은 파워 변화에 따른 박막 조성의 변화를 알아보기 위한 IR 분석 결과이다. 파워가 증가함에 따라서 640cm^{-1} 부근의 Si-H wagging mode의 강도가 감소하는 반면에 1000cm^{-1} 부근의 Si-F 스트레칭 모드의 강도는 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 설명한 기상 조성 변화와도 일치하는 결과이다. QMS 분석 결과에 따르면 파워가 증가하면서 기상에는 불소기가 많이 존재하였는데 이들이 막내로 흡착되면서 위와 같은 결과를 나타내었다. F 성분은 막내에 존재하고 있는 산소나 수소, 기타 불순물 등을 제거하는 효과가 있다고 알려져 있다[1, 2]. 따라서 기상 중의 많은 불소 성분들은 막내에 존재하고 있던 수소들을 탈착 시키고 대신 자신들이 그 자리를 차지하면서 막내에는 상대적으로 많은 불소 성분들이 포함되게 된다. 이것은 ESR 결과로도 확인할 수 있었다. 그림 4는 파워 변화에 따른 ESR 피크 강도 변화이다. 파워가 증가하면서 기상에 많이 존재하고 있던 불소기가 막내로 흡착되면서 ESR 피크의 강도는 떨어지게 된다.

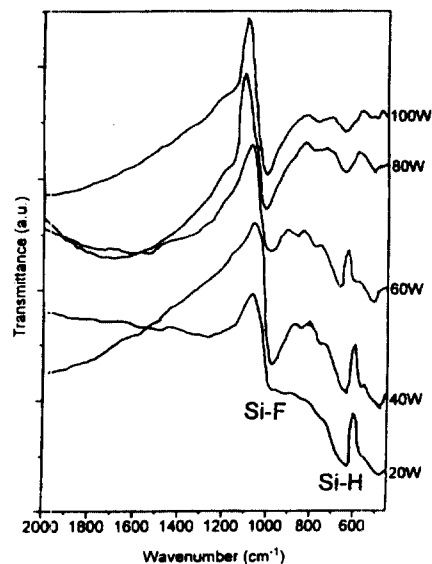


Fig. 3 IR spectra with different RF power
Temp.: 430°C , Pressure: 0.4torr,
 $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{SiF}_4/\text{H}_2=5/30/100$ sccm

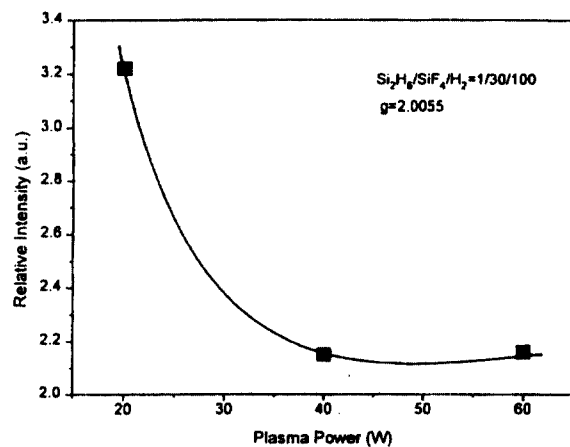


Fig. 4 Relative intensity of ESR spectra
at different plasma power
Temp.: 430°C , Pressure: 0.4torr,
 $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{SiF}_4/\text{H}_2=1/30/100$ sccm

또한 SiF_4 기체는 기상에서의 반응을 억제하여 기상에서 Si 분말이 생성되는 것을 억제하여 주는 역할도 하는 것으로 나타났다. 기상에서의 반응이 억제되면 모든 반응은 박막 표면에서만 일어나므로 좀더 좋은 성질의 박막을 얻

을 수 있다. 생성된 Si 분말을 분석해 본 결과 작은 유량의 Si_2H_6 (이번 실험의 경우에는 1sccm 이하), 높지 않은 파워(60W 이하)의 조업 조건을 유지했을 때 결정성이 좋은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 생성된 박막의 결정성과도 일치하며 이것은 추후의 UV-Reflectance, XRD 결과 등으로 확인할 수 있었다. 그림 5는 SiF_4 유량 변화에 따른 실리콘 분말의 갯수를 나타낸 것이다. SiF_4 의 유량이 0에서 10sccm 으로 조금만 증가해도 기상에서 발생하는 실리콘 분말의 양이 10의 2승 오더까지 감소하는 것을 볼 수 있다. 이상의 실험 결과로 볼 때 SiF_4 기체는 박막 내 불순물의 함입을 억제하는 작용뿐만 아니라 기상에서 불필요하게 Si 분말이 생성되는 것을 억제하는 작용을 함으로써 비교적 저온에서도 박막이 좋은 결정성을 가지면서 성장하도록 도와준다.

그림 6은 Si_2H_6 와 SiF_4 의 유량 변화에 따른 증착 속도의 변화이다.

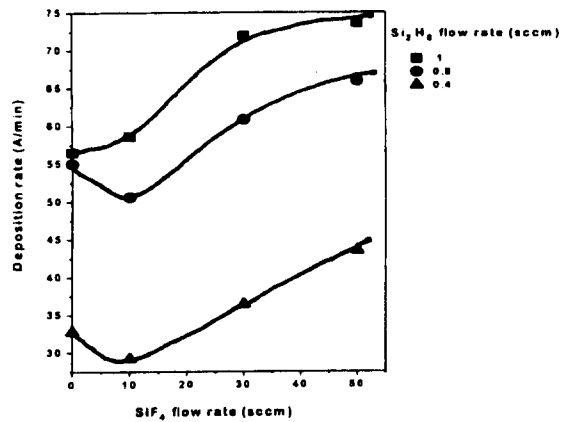
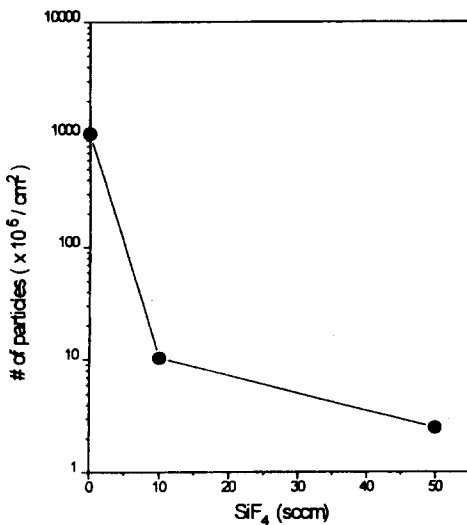


Fig. 5 Number of powders formed in the gas phase at different SiF_4 flow rates. Temp.: 430°C, Pressure: 0.4torr, RF power: 60W, $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{H}_2=5/100$ sccm

Fig. 6 Deposition rates at different SiF_4 and Si_2H_6 rates. Temp.: 430°C, RF power: 60W, Pressure: 0.4torr, $\text{H}_2=100$ sccm

Si_2H_6 양이 증가하면 증착 속도도 증가함을 볼 수 있다. SiF_4 양이 증가하여도 증착 속도는 증가하지만 유량이 10sccm 일 때는 SiF_4 를 전혀 쓰지 않았을 경우보다 오히려 증착 속도가 떨어지는 경향을 보였다. 이런 경향은 Si_2H_6 의 유량이 1sccm 보다 작아서 증착 속도가 높지 않을 때 나타났는데, 이유는 기판 표면에서의 식각이나 수소 탈착 때문인 것으로 생각된다. 즉, Si 기판 위에서 수소 탈착은 약 500°C 이상에서 일어나므로 [3] 우리의 실험 조건인 430°C 에서 막의 표면은 수소로 덮혀 있을 것이다. 이런 상태에서 F 기가 침

가되면 막 표면의 수소가 F 기와 반응하여 HF 등으로 날아가고 그 이후에는 F가 표면에 드러나 있는 실리콘과 반응하여 Si_xF_y 등으로 날아가면서 반응 초기에는 증착 속도가 떨어지게 된다. 한편 AFM (Atomic Force Microscopy) 으로 측정한 표면 거칠기는 증착 속도가 증가하면서 함께 증가하는 경향을 보였으나 그 차이는 크지 않았다.

UV-Reflectance로 평가한 막의 특성은 다른 조업 조건들이 고정되었을 경우 Si_2H_6 의 유량이 0.1sccm 이하에서 부터 결정성을 나타내는 것으로 나타났다. 즉, 수소의 유량을 100sccm 으로 고정 시켰을 경우 SiF_4 양에 대한 Si_2H_6 양의 비가 0.5% 이하에서 막은 결정성을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 기상에서 생성된 분말이 결정성을 가지는 비율인 3-5% 보다는 작은 값이다. 이상의 결과들을 종합해 보면 Si_2H_6 의 양이 SiF_4 에 의해 희석됨에 따라 반응 환경은 비정질 \rightarrow 기상 분말의 결정화 \rightarrow 박막의 결정화 순으로 일어난다고 볼 수 있다.

플라즈마 파워 변화와 SiF_4 의 양이 막의 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 XRD 분석을 하였다. 그림 7은 파워 변화에 따른 결정성의 변화를 보여 준다.

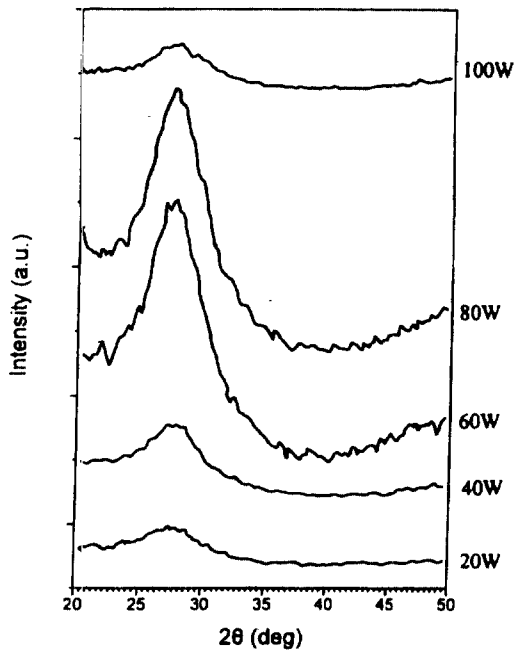


Fig. 7 XRD peak dependence on RF power
Temp.: 430°C, Pressure: 0.4torr,
 $Si_2H_6/SiF_4/H_2=5/30/100$ sccm

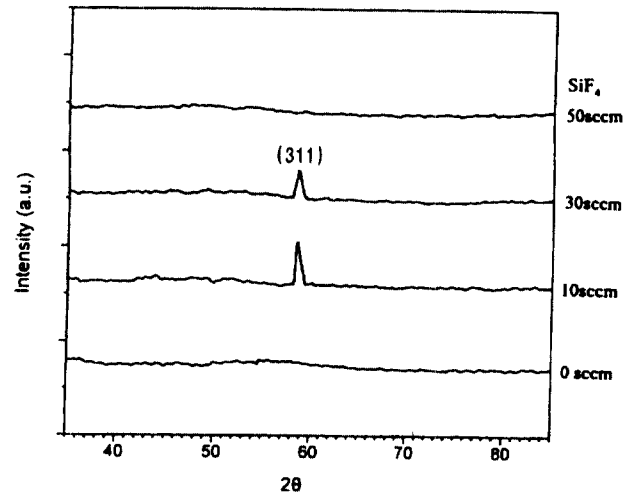


Fig. 8 XRD patterns of Si films at different SiF_4 flow rates
Temp.: 430°C, Pressure: 0.4torr, $Si_2H_6/H_2=1/100$ sccm

파워가 증가하면서 Si (111) 피크의 강도도 증가하여서 파워가 60-80W에 이르렀을 때 최대 강도를 보인 후 그 이상에서는 오히려 감소하는 것을 볼 수

있다. 이런 현상은 증착 속도에서도 나타났는데, 증착 속도는 파워가 증가함에 따라서 함께 증가하다가 80W 이상에서는 역시 감소하거나 증가세가 둔화되었다. 이것은 기상 성분 변화로 설명될 수 있다. 앞의 QMS 결과에 의하면 높은 파워에서는, 기상에는 증착종 보다는 식각종인 불소 성분이 많이 존재하므로 증착 속도도 떨어지고 이와 함께 막의 결정성도 떨어지게 된다. 그림 8은 SiF_4 의 양이 막의 결정성에 미치는 영향을 보여 준다. XRD 결과와 Raman 결과[5]에 의하면 SiF_4 의 유량이 증가하면서 막의 결정성도 좋아졌으나 과량의 SiF_4 가 들어갔을 때에는 오히려 결정성이 떨어졌다.

일반적으로 플라즈마 CVD 법으로 증착시킨 다결정 실리콘의 경우는 특히 막의 성장 초기에는 비정질로 자라다가 막이 성장하면서 점차 결정성을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 이번 실험의 경우에는 비교적 막 성장 초기 단계에서부터 결정성을 가지면서 자라는 것을 TEM 사진을 통해서 볼 수 있었다 [5]. 이것은 수소 플라즈마 클리닝의 결과라고 생각된다. 즉, 수소 라디칼들이 SiO_2 기판 표면의 약한 Si-Si 결합들을 끊어주고 초기 핵 생성을 용이하게 해 주었기 때문에 수소 플라즈마 클리닝을 하지 않은 다른 그룹의 결과보다 상당히 빠른 영역에서 부터 결정화가 시작되었다. 앞으로의 실험은 기판 클리닝 방법의 개선 등을 통하여 초기 비정질 막의 두께를 줄여서 전체적으로 크고 균일한 결정질의 막을 만드는 방향으로 나가는 것이 중요하다.

이상의 결과들을 종합해 보면 박막이 좋은 결정성을 가지기 위해서는, (1) 작은 양의 Si_2H_6 (0.1sccm 이하), (2) 적당한 강도의 플라즈마 파워 (60W), (3) 적당한 SiF_4 유량(20-30sccm), (4) 적절한 표면 처리 방법 등이 필요하다.

참 고 문 헌

1. M. Mohri, H. Kakinuma, M. Sakamoto and H. Sawin, *Jpn. J. Appl. Phys.*, L779, 1991
2. H. Kakinuma, M. Mohri, M. Sakamoto and T. Tsuruoka, *J. Appl. Phys.*, 70(12), 7374, 1991
3. S. K. Kulkarni, S. M. Gates, C. M. Greenlief and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8(3), 2956, 1990
4. N. M. Johnson, J. Walker, C. M. Doland and K. Winer, *Appl. Phys. Lett.*, 54(19), 1872, 1989
5. 김 동 환, 석사학위 논문, 포항공과대학교, 1995