

저온 이산화규소 증착시 도입된 염소 기체의 영향  
Effect of Chlorine Addition on Low Temperature SiO<sub>2</sub> Deposition

박영배, 이시우  
포항공대 화학공학과 재료 공정 연구실  
Young-Bae Park and Shi-Woo Rhee  
Lab. for Advanced Materials Processing(LAMP)  
Department of Chemical Engineering  
Pohang University of Science and Technology(POSTECH)  
Pohang, 790-784, Korea

## ABSTRACT

산화규소 증착 시 도입된 염소 기체는 저온부에서 수소기 감소에 효과적이었고, 증착 속도의 증가가 관찰되었다. 고온부에서는 증착 속도가 감소하였고 막의 거칠기와 다공성이 증가 하였으며, 막내의 염소 잔존량이 감소함과 동시에 막은 불균일한 양론비를 나타내었다. 계면의 미결합은 모든 온도 범위에서 감소하였지만 염소 첨가량의 증가는 오히려 미결합을 증가 시키는 경향을 나타내었다.

## INTRODUCTION

반도체 디바이스의 고집적화와 저온 공정의 필요성 부각에 따라 종래의 800°C 이상의 고온에서 제조되어 온 이산화규소에 비교하여 저온 증착이 관심을 끌고 있다. 특히 최근 연구가 활발한 Display분야에서 응용되는 TFT소자의 경우 반도체로 사용되는 비정질규소막(a-Si:H)의 수소 성분이 300°C이상의 온도에서 탈착되며, 기판이 유리임을 고려할 때 저온 공정의 개발이 필요한 실정이다. 저온 공정의 문제점[1]은 수소를 포함한 불순물들의 막내 혼입과 막계면 미결합 및 다공성의 증가 등이 있는데 게이트 절연막내 존재하는 수소[2]와 계면상태[3]는 디바이스의 신뢰성을 저하시키는 가장 큰 요인이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 저온 공정시 수소 혼입 억제와 디바이스의 신뢰성 향상[4~8]을 위하여 할로겐 기체(Cl<sub>2</sub>)를 첨가하여 할로겐 성분이 막의 재료적, 전기적 물성에 끼치는 영향을 고찰하였다.

## EXPERIMENT AND CHARACTERIZATION

산화막 증착시 사용한 원거리 플라즈마 반응기는 유도 결합형으로 석영관에 코일을 감아 13.56MHz의 고주파 발진기와 매칭 네트워크를 통해 최고 300 watt의 플라즈마 파워를 얻을 수 있으며, 본 실험에서는 50 watt로 고정하였다. 증착 전의 압력은 확산 펌프를 사용하여  $2 \times 10^{-6}$  Torr를 유지하였고, 반응 시에는 Ar기체로 400 mTorr를 유지하였다. 사용된 반응 기체는 SiH<sub>4</sub> (99.99%), Cl<sub>2</sub> (99.99%)과 N<sub>2</sub>O (99.9995%)이었으며, SiH<sub>4</sub> (3sccm)과 Cl<sub>2</sub>는 Ar 운반 기체와 함께 플라즈마 비형성 지역의 확산 링을 통하여 도입되었다. 산소원인 N<sub>2</sub>O (12sccm)는 플라즈마 여기 지역으로 도입되어 분해 되었다. 사용된 기판은 p-type Si(111) (10~20 ohm.cm)이었고, 수정된 RCA법으로 세정하였다. 세정이 끝나면 질소로 건조 시킨 후 반응기에 도입하였으며, 수분 제거를 위하여 150°C에서 pre-baking하였다. 공정 변수는 증착 시 기판의 온도(~350°C), Cl<sub>2</sub>의 농도(0~12 vol.%)이며, 다른 공정 변수들은 고정하였다.

산화막 증착 후 ellipsometer(He-Ne 632.8 nm, NIIC EL-101A)로 막의 굴절률과 두께를 측정하였다. 막내 존재하는 화학적 기능기 검출과 구조분석을 위하여 FT-IR(Perkin Elmer 1800), 막내 존재하는 미결합수 측정을 위하여 ESR (9.45GHz, Bruker ER 200D-SRX), 막의 조성분석을 위하여 XPS (Perkin Elmer PHI 5400), SIMS를 각각 사용하였다. 막의 계면상태 (interface trap density) 측정을 위하여 고주파(1MHz) C-V측정 (HP4275 multi-frequency LCR meter)을 하였다.

## RESULTS AND DISCUSSION

염소 기체의 증착 속도에 대한 영향과 온도 의존성을 고찰하기 위하여 Arrhenius plot을 한 결과를 그림 1에 나타내었다. 활성화 에너지는 0.5~ 2 kcal/mol으로 열산화법이나 APCVD에 비교하여 온도 의존성은 매우 적은 것으로 생각된다. 증착 속도는 염소기체를 첨가하지 않은 그림 1(a)보다 빠른 경향을 나타내다가 200°C부근에서 최대값을 나타낸 후 염소를 첨가하지 않은 system보다 감소하기 시작하였다. 이러한 결과는 온도 증가에 따라 역반응이 우세하여 halide group의 탈착이 일어나기 때문으로 생각된다.

막내에 존재하는 Si-H기의 농도를 계산하기 위하여 다음 식(1)을 사용하였다.[9]

$$N[\text{cm}^{-3}] = \frac{10^8 A}{Kt} \quad (1)$$

여기서 A는 FT-IR 스펙트라의 면적이며, K는 absorption coefficient, t는 막의 두께를

나타낸다. 2260~2280  $\text{cm}^{-1}$  범위의 스펙트라 면적으로부터 얻은 Si-H의 농도는 온도에 따라 그림 2와 같은 경향을 나타내었다. 전체 범위에서 수소 농도의 감소가 나타났고 특히 저온부에서의 급격한 감소를 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로부터 산화막 증착시 염소 기체의 첨가가 막내의 수소 감소에 효과적임을 알 수 있었다.

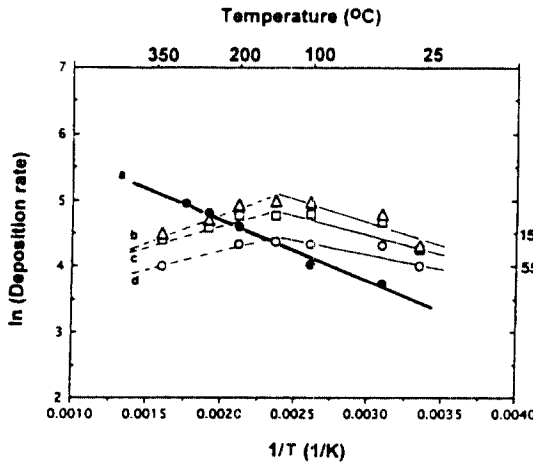


FIG.1 Arrhenius plot for temperature dependence of deposition rate. (a) 0 vol.%  $\text{Cl}_2$ , (b) 10 vol.%, (c) 6 vol.%, and (d) 2 vol.%. Power : 50 watts, Pressure : 400mTorr

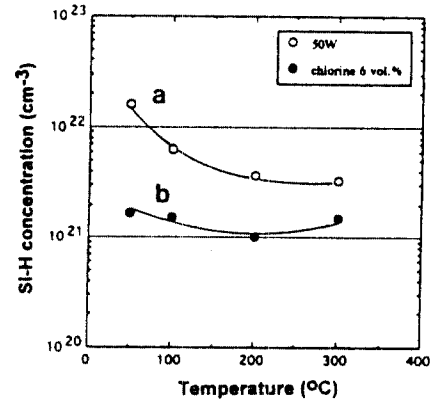


FIG.2 Si-H concentration as a function of temperature (a) 0 vol.%  $\text{Cl}_2$ , (b) 6 vol.%. Power : 50 watts, Pressure : 400mTorr

막의 조성 분포를 알아보기 위해 XPS분석을 하였다. 그림 3(a)와 (b) 같이 깊이별로 실리콘, 산소, 염소, 질소의 성분을 관찰하였다. 증착 온도의 증가에 따라 깊이별로 존재하던 산소와 염소 성분이 현저하게 감소하는 것으로부터 200°C이상의 온도에서 막의 주된 탈착 종은 HCl 또는 HO-Cl 등의 halide group임을 예상할 수 있었다. 따라서 이러한 막 성분의 탈착은 막의 양론비의 변화를 가져와 전체적인 막의 조성은 Si-rich로 나타났다.

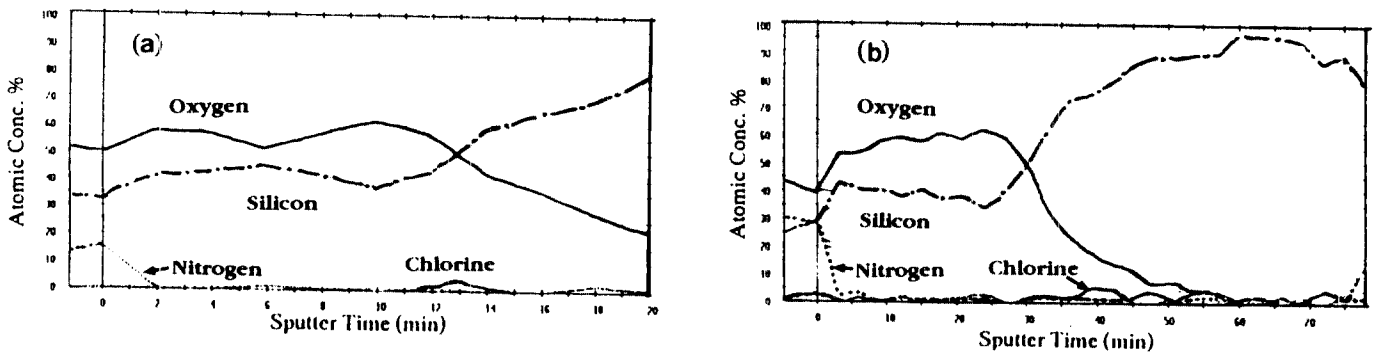


FIG.3 XPS results of depth profile and atomic concentration (a) 6 vol.%  $\text{Cl}_2$  T=200°C, and (b) 6 vol.%, T=100°C. Power : 50 watts, Pressure : 400mTorr

그림 1,2,3의 결과로부터 염소 기체 첨가에 따른 막의 물성을 고온부와 저온 부로 나누어 고찰하였다. 저온부에서는 수소와 염소가 반응하여 HCl등의 할로겐 화합물을 형성하여 막내에 수소량이 감소하는 경향이 우세하게 나타났다. 하지만 고온 부에서는 etch-back effect로 막의 구조가 porous해지고, 산화막 벌크의 실리콘 미결합이 증가하는 것으로 생각된다.

막의 미결합 측정을 위한 ESR 결과는 그림 4(a)와 같다. 막내 존재하는 미결합은 주로 Si/SiO<sub>2</sub>계면의 trivalent silicon dangling bond (P<sub>b</sub> center : <sup>0</sup>Si≡Si)로 나타났다.[10] 염소 기체 첨가는 그림 4 (b), (c)와 같이 막 계면에서 Si-Cl결합을 형성하여 막의 미결합 농도를 줄이는 것으로 나타났지만 6 vol.%이상의 염소 혼입시와, 고온부에서 오히려 역반응이 진행되어 다시 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 계면에서의 미결합 농도의변화는 MOS capacitor제작 후 고주파(1MHz) C-V측정으로 얻은 계면트랩(interface trap density)으로 정량화 할 수 있었다.

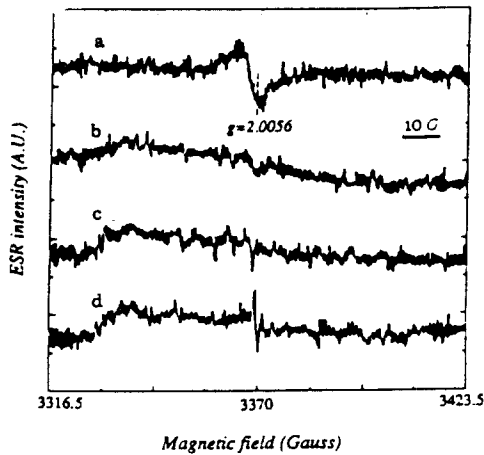


FIG.4 ESR spectra. The peak at 2.0056 was due to the P<sub>b</sub> center at the Si/SiO<sub>2</sub> interface. (a) 0 vol.% Cl<sub>2</sub>, (b) 2 vol.%, (c) 4 vol.%, and (d) 10 vol.%. Power : 50 watts, Pressure : 400mTorr

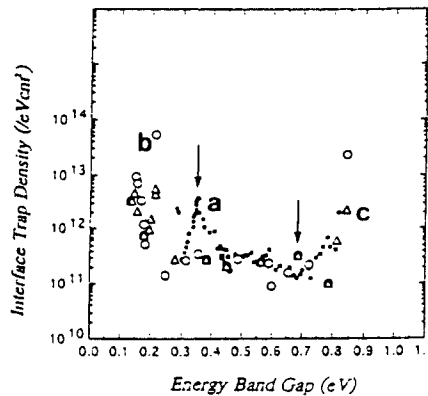


FIG.5 Interface trap density distribution in the silicon energy band (a) 0 vol.% Cl<sub>2</sub>, (b) 2 vol.%, (c) 8 vol.%. Power : 50 watts, Pressure : 400mTorr

염소 기체 도입에 따라 그림 5(b)와 같이 P<sub>b</sub> center로 알려진 E<sub>v</sub> (valence band edge) + 0.3~0.4 eV의 피크[11]가 감소하기 시작하며, C-V측정으로부터 계산된 전체 트랩 농도도 1.73 x 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> (0 vol.%)에서 각각 4.95 x 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> (2 vol.%)와 4.06 x 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> (8 vol.%)으로 감소하였다. 그러나 전체 트랩 농도의 감소에도 불구하고 염소 농도 8 vol.%이상에서 E<sub>v</sub> + 0.7~0.8 eV의 피크는 증가하는 것으로 나타나 고온부와 고농도 염소 조건에서의 역반응에 의한 막 성분 탈착과 그로 인한 미결합의 증가가 관찰되었다.

## CONCLUSION

산화규소 증착시 도입된 염소 기체는 수소기 감소에 효과적이었고, 반응 초기의 표면 세정 효과로 증착 속도의 증가가 관찰되었으며 막내에 염소 성분이 검출되었다. 한편, 고온부에서의 증착 속도의 감소는 막의 거칠기를 증가시켰으며, 막내의 염소 잔존량이 감소함과 동시에 막은 불균일한 양론비를 나타내었다. 계면의 미결합은 모든 온도 범위에서 감소하였지만, 특히 고온부에서의 염소 첨가량 증가는 산화막 벌크의 양론비의 저하를 가져오며 오히려 미결합을 증가시키는 경향을 나타내었다.

## REFERENCES

- [1] S.S. Kim, D.J. Stephens, and G. Lucovsky, *J.Vac.Sci.Technol.*, A8(3), 2039 (1990)
- [2] P.D. Richard, R.J. Markunas, G. Lucovsky, G.G Fountain, A.N. Mansour, and D.V. Tsu, *J.Vac.Sci.Technol.*, A3(3), 867 (1985)
- [3] Yi Ma, T. Yasuda, S.Habermehl, and G. Lucovsky, *J.Vac.Sci.Technol.*, A10(4) 781 (1992)
- [4] R.J. Kiegler, Y.C. Cheng, and D.R. Colton, *J.Electrochem.Soc.*, 119(3), 388 (1972)
- [5] C.M. Osburn, *J.Electrochem.Soc.*, 121(6), 809 (1974)
- [6] D.R. Young, and C.M. Osburn, *J.Electrochem.Soc.*, 120(11), 1578 (1973)
- [7] A. Ortiz, C. Falcony, M. Farias, L. Cota-Araiza, and G. Soto, *Thin Solid Films*, 206, 6 (1991)
- [8] Young-Bae Park, and Shi-Woo Rhee, *Appl.Phys.Lett.*, submitted (1994)
- [9] W.A. Lanford, and M.J. Rand, *J.Appl.Phys.*, 49, 2473 (1978)
- [10] E.H. Poindexter, G.J. Geradi, M.E. Rueckel, and P.J. Caplan, *J.Appl.Phys.*, 56(10), 2844 (1984)
- [11] P.J. Caplan, E.H. Poindexter, B.E. Deal, R.R. Razouk, *J.Appl.Phys.*, 50, 5847 (1979)