

유기 실란화합물을 이용한 SiO₂ 박막의 열CVD

김 병 훈[†] · 안 호 근* · 이마이시 노부유키**

순천대학교 RRC 센터, *순천대학교 공과대학 화학공학과, **큐슈대학교 기능물질과학연구소
(1999년 6월 24일 접수, 1999년 9월 22일 채택)

Thermal CVD of Silica Thin Film by Organic Silane Compound

Byung-Hoon Kim[†], Ho-Geun Ahn*, and Nobuyuki Imaishi**

RRC Center, *Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

**Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, Kasuga 816, Japan

(Received June 24, 1999; accepted September 22, 1999)

요약: 유기 실란화합물을 사용하여 실리카(SiO₂)박막을 감압 유기금속 화학증착법(LPMOCVD)으로 제조하였다. 원료로는 triethyl orthosilicate(TRIES)를 사용하였다. 실험조건은 반응기의 출구압력을 1~100 torr, 반응온도는 600~900 °C로 하였다. 높은 반응온도와 원료농도에서는 SiO₂가 빠른 성장속도를 나타내었다. 마이크로 스케일 트렌치에서 충도임이 좋게 나타났는데, 이것은 응축된 다량체들이 트렌치쪽으로 유동하는 현상 때문으로 생각되었다. 원료가스가 중합반응을 하여 다량체(2량체, 3량체, 4량체 등)들이 생성되고, 그 다량체들이 확산하여 고체표면에서 응축되는 반응경로를 따를 것으로 추정된다. 반응관의 출구에서 기상중의 화학종들을 사극질량분석기로 분석한 결과, 반응온도 650~700 °C에서는 단량체, 원료가스의 2량체, 고분자들의 피크가 관측되었다. 고온(900 °C)에서는 거의 모든 원료가스와 중간체(중합된 다량체) 분자들이 산화되었거나 차가운 관벽에 응축되어 고분자들의 피크가 없어졌다.

Abstract: Silica(SiO₂) thin film was synthesized by a low pressure metal organic chemical vapor deposition(LPMOCVD) using organic silane compound. Triethyl orthosilicate was used as a source material. Operation pressure was 1~100 torr at outlet of the reactor and deposition temperature was 600~900 °C. The experimental results showed that the high reaction temperature and high source gas concentration led to higher growth rate of SiO₂. The step coverage of films on micro-scale trenches was fairly good, which resulted from the phenomena that the condensed oligomers flow into the trenches. We estimated a reaction path that the source gas polymerizes and produces oligomers (dimer, trimer, tetramer, etc.), which diffuse and condense on the solid surface. The chemical species in the gas phase at the outlet of reactor tube were analyzed by quadrupole mass spectrometer. The peaks, assigned to be monomer, dimer of source gas and heavier molecules, were observed at 650 or 700 °C. At higher temperature(900 °C), the peaks of the heavy molecules disappeared, because almost all the source gas and intermediate(polymerized oligomer) molecules were oxidized or condensed on colder tube wall.

Keywords: SiO₂ thin film, CVD, triethyl orthosilicate, trench

1. 서 론

CVD법을 이용한 성막기술은 ultra large scale integrated(ULSI) 제조뿐만 아니라 반도체산업에는 없어서는 안될 기술이다. ULSI 제조공정에 있어서 전극, 배선용 금속막, 층간절연막, 고유전체막 등의 제조가 요구되고 특히 디바이스의 미세화, 고집적화를 달성하기 위한 요소기술이 된다[1].

1980년대의 반도체의 층간절연막은 주로 silane(SiH₄)과 산소를 사용하여 합성된 실리카(SiO₂)막이 사용되어 왔다. SiH₄을 사용한 실리카막의 합성은 비교적 저온(약 400 °C)에서 막의 합성이 이루어지기 때문에 알루미늄 배선에도 손상이 거의 없다. 그러나 높은 aspect비의 hole/trench에 막을 피복시킬 경우에는 충도임이 나쁜 점이 문제점으로 남는다. 최근에는 tetraethyl orthosilicate(TEOS; Si(OC₂H₅)₄)와 오존을 원료로 한 열CVD와 플라즈마 CVD가 SiO₂ 막 합성에 이용되고 있다. TEOS를 사용하여 CVD법에 의해 합성

된 막은 높은 aspect비의 기판에 대해서도 충도임이 우수함을 나타낸다. 이것은 성막조건에 따라서는 기판표면에 액체가 hole/trench 내로 흘러 들어간 것 같은 형상으로 성막되는 "flow"라고 불리워지는 현상이 나타나며, hole/trench의 밑바닥까지 막의 피복이 가능하다. 최근에 TEOS/O₃ CVD계에 대해서는 많은 연구 결과가 보고되었으며 성막모델의 제안 및 기상내의 반응중간체인 원료의 중합체(2량체, 3량체 및 다량체)의 존재 등에 관한 많은 연구 보고가 있었다. 또한 이 CVD계의 반응기구도 서서히 밝혀지고 있다[2-8].

SiH₄의 수소 4개가 ethoxy기(-OC₂H₅)로 치환된 것이 종래에 사용되었던 TEOS이지만 triethyl orthosilicate(TRIES; SiH(OC₂H₅)₃)는 수소기 중 1개가 치환되지 않고 남아 있기 때문에 TEOS보다 반응성이 높다고 기대되는 화합물이다. 또한 증기압도 TEOS보다 높기 때문에 원료공급의 조절이 용이하다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 TEOS 보다 증기압이 높고, TEOS보다 반응성이 높아 저온에서도 성막이 기대되는 TRIES을 원료로 하여, 산소를 산화제로 이용한 열 CVD의 반응과정을 밝혀내는 것을 목적으로 하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: kimbhoon@suncheon.co.kr)

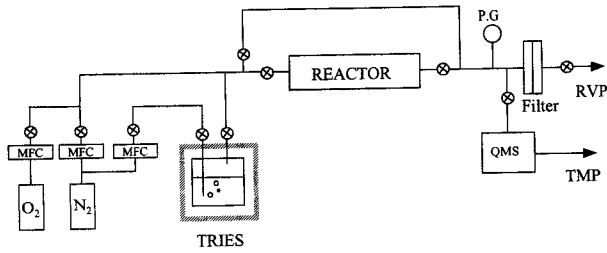


Figure 1. Schematic diagram of CVD apparatus for preparing SiO₂ thin film.

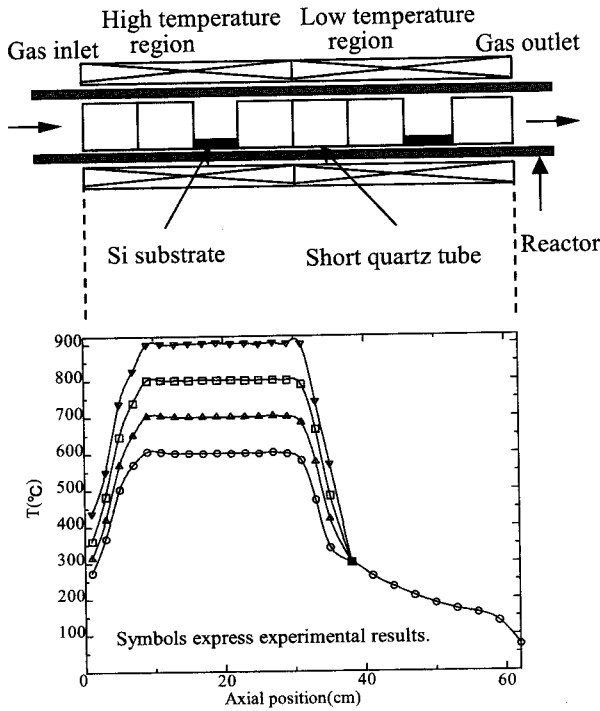


Figure 2. Details of the experimental reactor with temperature distribution.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 수평형 hotwall LPCVD 장치를 Figure 1에 도시하였다. 상온에서는 액체상태인 TRIES에 운반기체를 버블링하여 일정량의 TRIES 증기가 반응관내에 도입되도록 장치를 제작하였다. 반응관의 출구에서 반응가스를 샘플링하여 사극질량분석기(이하 Q-mass로 함)로 분석하였다. 실험조건은 반응온도 600~900 °C, 전체압력 1~100 torr, 산소농도 50 mol %로 하여 실험하였다. 항온조의 온도(TRIES의 온도)를 5~35 °C까지 일정하게 조절함으로써 원료의 증발량을 조절하였다. 실험에서는 기판을 Figure 2에 도시한 것과 같은 두 종류의 기판을 사용하였다. 성막속도분포(成膜速度分布)를 조사하기 위해 반응기의 내경과 거의 일치하는 길이 약 20 mm의 석영단관(石英短管)을 반응관 입구부터 출구까지 충전시키고, 그 내측면에 실리카막을 성막하였고, 트랜치 위의 층덮임을 관찰하기 위해서 μm 스케일의 트랜치 패턴이 식각된 실리콘칩(10~20 mm) 위에 막을 성막하였다. 또한 반응로는 Figure 2에 도시한 것처럼 저온영역과 고온영역으로 분할하여 각각의 온도

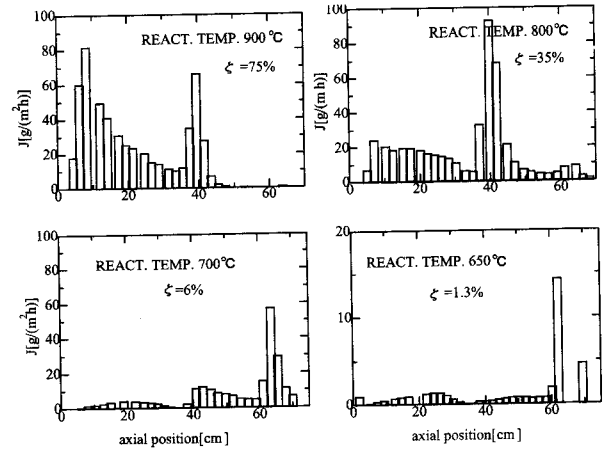


Figure 3. Growth rate distribution along the reactor at high TRIES concentration(P = 10 torr, TRIES = 7 mol %).

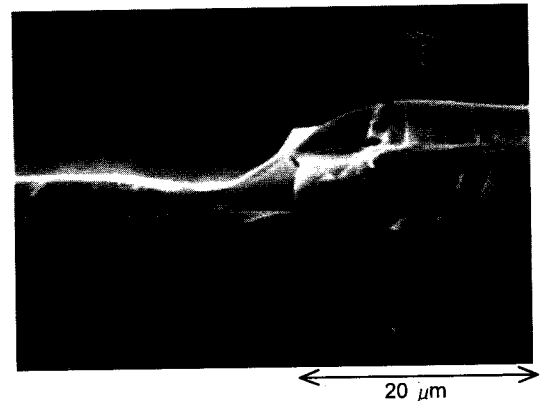


Figure 4. Film shape grown at low temperature.

를 조절할 수 있도록 제작하였다. 그 이유로는 예비실험(균일한 온도부를 가진 반응기로 실험)의 결과, 고온영역(약 600 °C 이상)을 통과한 후의 원료가스가 반응기의 출구쪽의 200 °C 부근의 관벽에 막이 석출되어 실험조건에 따라서는 출구쪽의 성막속도가 빠른 결과가 얻어졌기 때문에 이러한 경향을 해석하기 위하여 2종류의 온도영역을 가진 반응로를 제작하였다. 생성된 SiO₂막의 결합상태를 적외선 분광분석기(FT-IR)로 조사하였고, 반응관 출구에서의 기상 화학종은 Q-mass로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저온부 반응관내 생성막

3.1.1. 성막속도분포

저온부(반응관의 입구로부터 30 cm 이하)의 온도를 190 °C로 설정하고 고온부의 온도를 여러 가지로 변화시키면서 성막실험을 한 결과를 Figure 3에 표시하였다. 고온부의 설정온도가 800 °C 경우에는 저온부에서의 성막량이 아주 많은 것을 알 수 있었다. 그러나 고온부의 온도를 600 °C로 한 경우에는 저온부에서도 거의 성막이 이루어지지 않았다. 반응관 전체의 온도를 190 °C로 설정한 경우에는 전체적으로 성막이 이루어지지 않았다.

3.1.2. 막질에 대한 평가

저온부(190 °C)에서 생성된 막은 무색 투명하고 Figure 4에 나타난 바와 같이 계단의 낮은 쪽으로 막이 흘러 내려간 것 같은 유동

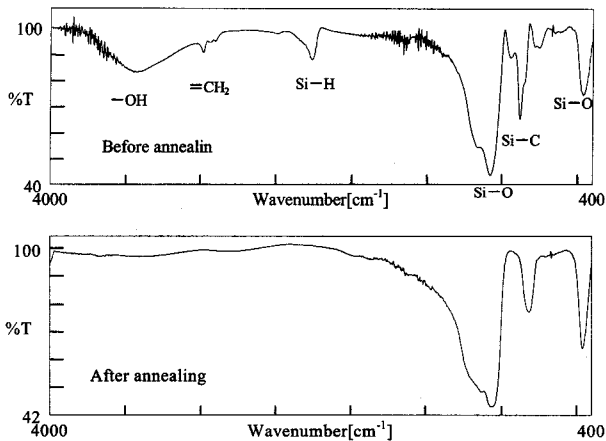


Figure 5. FT-IR spectra of SiO₂ film grown at 190 °C.

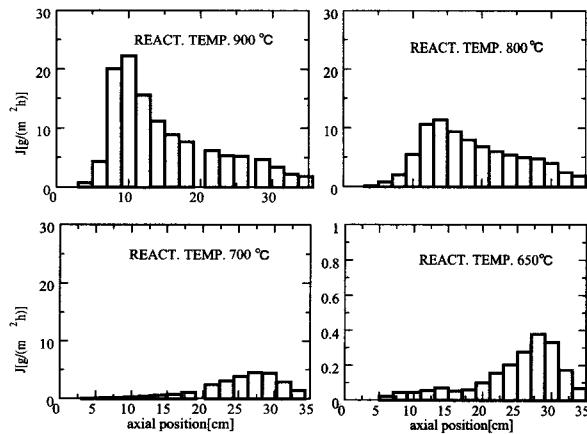


Figure 6. Growth rate distribution along the reactor at low TRIES concentration(P = 10 torr, TRIES = 0.2 mol %).

성이 있는 막형상을 보여주고 있다. 이러한 현상으로 인하여 층덮임이 좋아지는 것으로 생각된다. 그러나 생성된 막을 FT-IR로 조사하여 나타낸 Figure 5를 보면 SiO₂의 Si-O 결합 이외에 Si-OH와 Si-H 등의 결합들이 존재하는 것으로 나타났다. 이것은 막 내에는 원료를 포함해서 탄소 및 수소기가 유기물 상태로 상당량 잔존하고 있는 것을 의미한다. 또한 막을 공기중에서 어닐링 처리하면 흑색으로 변색되면서 갈라지고, 이것을 FT-IR로 조사하면 막중에서 유기분자의 결합이 사라지며 순수한 SiO₂와 동일한 적외선 피크를 나타냈다.

3.1.3. 반응 메커니즘

다음과 같은 반응 메커니즘을 가정하면 이상에서 얻은 실험결과를 설명할 수 있다. 고온부(600 °C 이상)에서 생성된 반응중간체(원료의 중합체)는 증기압이 낮기 때문에 저온부의 관벽에서 응축이 일어나고 서서히 중합이 진행되어 최종적으로는 무정형의 고체막이 석출된다. 응축후 막이 고체화되기 전까지 반응중간체가 트랜치 내부로 흘러 들어가는 현상을 나타내고 있다. 또한 반응중간체의 축중합 산화반응이 완전히 진행되지 않는 경우에는 고체화된 막중에 다수의 유기기가 함유되어 있다. TEOS로부터 SiO₂ 박막을 제조할 경우 원료의 중합체가 반응중간체로서의 역할을 한다는 것은 규명된 바 있으며[7], TRIES로부터의 성막의 경우도 원료의 중합체가 반응중간체로 작용한다는 것을 가정할 수 있다고 생각된다.

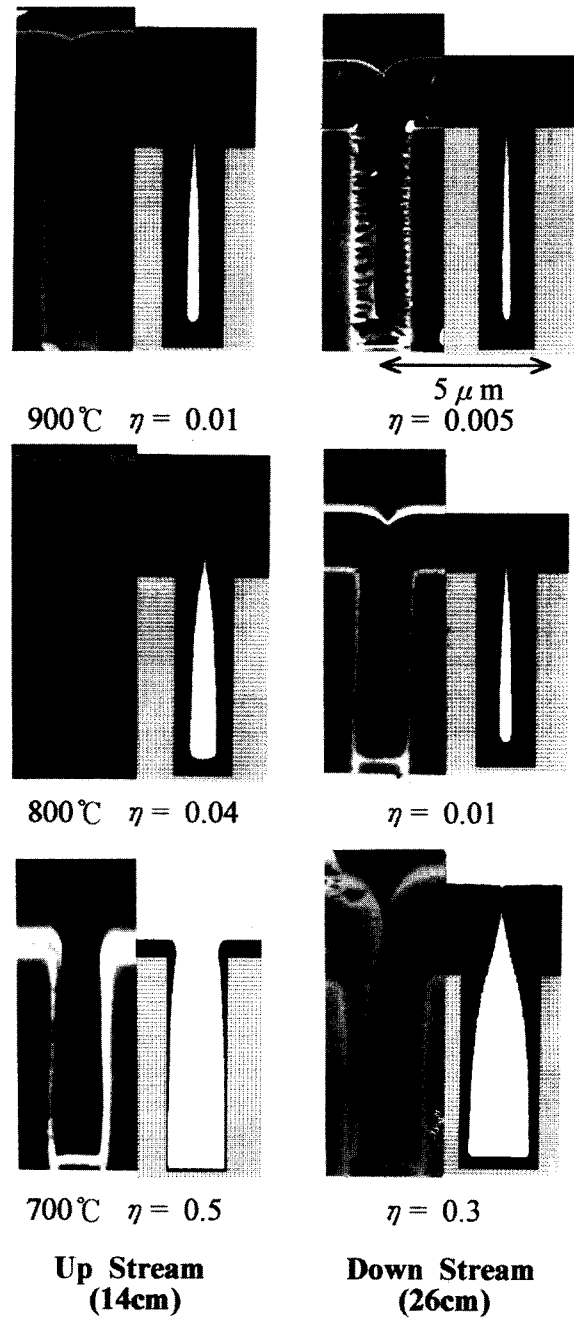


Figure 7. Step coverage of film grown at low TRIES concentration(P = 10 torr, TRIES = 0.2 mol %).

다. 한편 저온부에서 석출되는 막은 다량의 유기물을 함유하며, 이 막을 어닐링 처리하면 쉽게 갈라지는 현상이 나타나는데 이는 실용적인 절연막으로서의 가치가 없는 것으로 생각된다.

3.2. 고온부 반응관내 생성막

3.2.1. 성막속도분포 및 층덮임

Figure 6에는 원료농도를 0.2 mol %로 하여 여러 반응온도에서 조사한 성막속도분포를 나타내었다. Figure 3과 비교하여 보면, 원료농도의 변화에 관계없이 고온에서는 성막속도가 빠르고 반응관의 입구쪽에서 최대치를 보이며, 이후 급격히 성막속도가 감소하는 분포를 보였다. 또한 저온에서는 성막속도가 느리지며 전체적으로

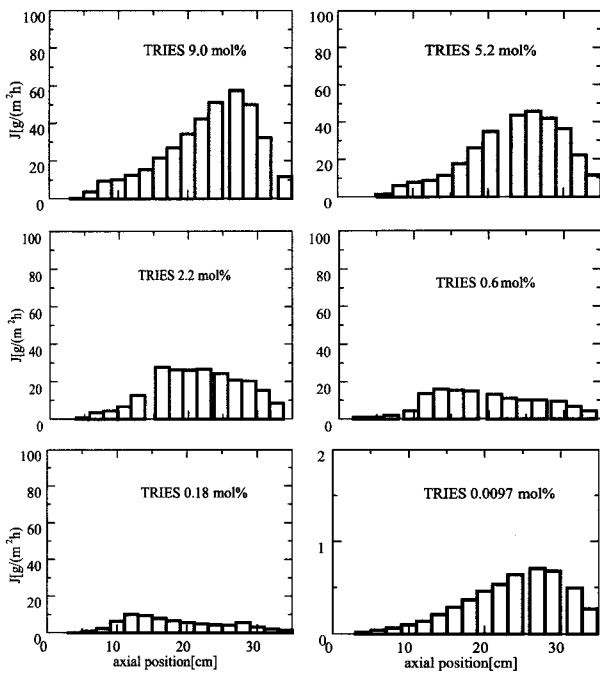


Figure 8. Growth rate distribution along the reactor at various TRIES concentrations (T = 800 °C, P = 10 torr, O₂ = 50 mol %).

완만한 분포를 보였고, 성막조건에 따라서는 반응관의 출구쪽에 성막속도의 최대치가 나타나는 분포를 나타내었다. Figure 7에는 저농도에서 반응관 입구 및 출구쪽에서 성막된 막의 증덮임 형상과 시물레이션 결과를 나타내었는데, 가장 증덮임 형상이 좋은 것은 온도가 높은 반응관의 출구쪽에서 막이 석출된 경우이었다.

반응온도를 800 °C로 일정하게 유지하고 원료농도를 변화시켰을 때의 성막속도분포와 출구쪽에서의 증덮임을 각각 Figure 8과 9에 나타내었다. 원료농도가 높아지면 전체적으로 성막속도가 빨라지지만 출구쪽에 최대 성막속도가 나타난다. 한편 농도가 낮은 경우에는 성막속도가 느려지지만 반응관의 입구 근처에 최대성막속도 피크가 나타났다. 증덮임의 형태를 보면 원료농도가 높은 쪽이 좋고 반응관의 입구쪽보다는 출구쪽이 좋은 것을 알 수 있었다.

3.2.2. 막질에 대한 평가

고온부(600 °C 이상)에서 석출된 막은 무색, 투명하며 적외선 분광분석기를 이용한 분석결과 막 중에 유기물의 존재는 확인되지 않았다. 또한 어닐링 처리 후에도 갈라지는 현상이 일어나지 않는 것으로 볼 때 순수한 SiO₂막이 합성되었음을 알 수 있었다.

3.2.3. 반응모델

성막온도, 성막위치, 원료농도 및 체류시간을 변화시키면서 성막 실험을 한 결과를 정리하면 다음과 같다. 기상내에서 반응이 잘 진행되는 경우 즉, 원료농도와 성막온도가 높고, 반응관내에서 체류시간이 길 때에는 반응관의 출구쪽이 증덮임이 좋은 막이 만들어졌다. 만약 이 CVD반응을 1차 표면반응이라고 가정한 경우, 트랜치 위의 증덮임이 좋다는 것은 반응성 부착확률(표면반응속도상수)이 작다는 것을 의미한다[11,12]. 그러나 고온에서 성막속도가 빠르게 나타나는 실험결과는 고온에서 성막속도가 증가한다는 것을 시사하고 이는 증덮임이 좋아지는 결과와는 모순이 된다. 이것은 3.1.의 저온부에서의 성막의 결과로부터 추론할 수 있듯이 기상내에서 분자량이 큰 반응중간체(원료의 중합체)가 생성되었기 때문이라고

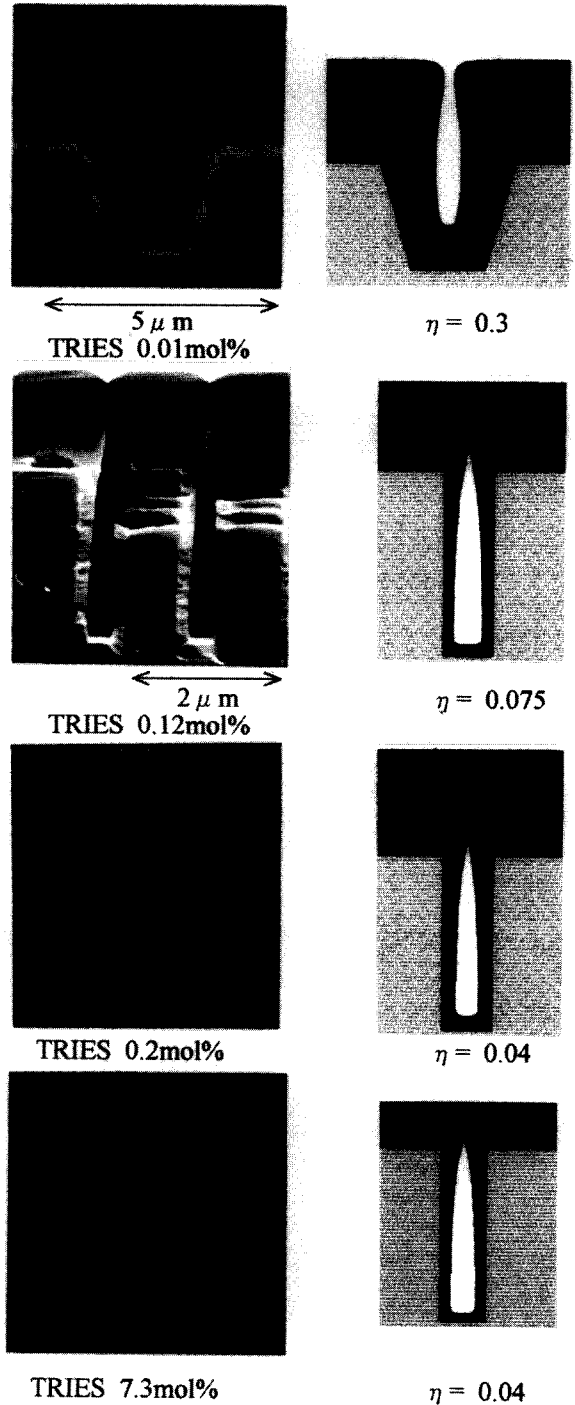


Figure 9. Step coverage of film grown in various TRIES concentration (T = 800 °C, P = 10 torr).

생각하면 설명이 가능해진다. 즉 기상내에서 원료가 중합반응을 하여 분자량이 다른 반응중간체(2량체, 3량체, 4량체 및 다량체)가 생성되어 표면으로 이동해 응축되어 고체막으로 되는 반응메카니즘을 가정해 볼 수 있다. 분자량이 큰 중간체일수록 증기압이 낮기 때문에 응축이 쉽게 일어나고 표면에서 고체화되기까지 액체상태로 존재하기 때문에 트랜치 내부로 흘러 들어가 겔보기 증덮임이 좋은 형상으로 남게 된다. 즉 표면확산 및 표면에서 원료 중합체의 유동성을 무시한 Monte Carlo 모사로 증덮임 형상만을 해석하여

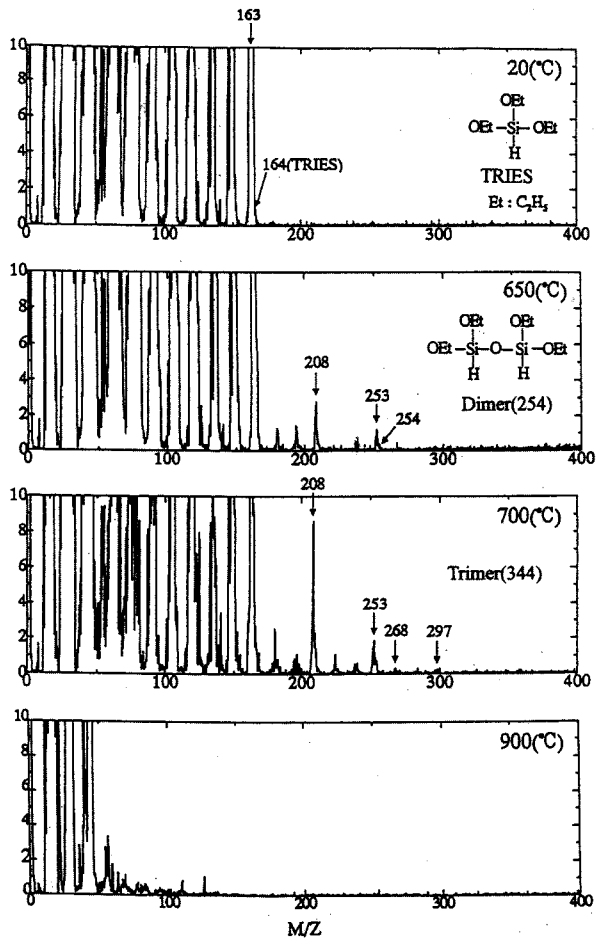


Figure 10. Mass spectra at the outlet of the reactor (P = 10 torr, TRIES = 7 mol %).

결정한 표면반응속도상수는 $5.11 \times 10^{-10} \exp(186000/RT)$ 이었고, 이는 일반적인 화학반응과는 달리 음의 활성화 에너지를 나타내었다. 이와 같은 결과는 Monte Carlo 모사가 본 연구의 SiO₂ CVD계에서 일어나는 현상을 반영하지 않는 것을 의미한다. 따라서 이 CVD계에서는 표면확산 및 기상에서의 중합반응 등을 고려한 반응 해석이 필요할 것으로 생각된다.

3.3. 질량분석기에 의한 기상내의 반응중간체 분석

반응관의 출구쪽에 4중극자 Q-mass를 장착하여 기상 중에 반응중간체의 존재를 확인하기 위하여 기상중의 분자를 분석하였다. 전체유량을 50 sccm, TRIES 농도를 7 mol %로 일정하게 유지하고 반응기의 온도를 상온에서 900 °C까지 변화하면서 Q-mass로 분석한 결과를 Figure 10에 나타내었다. 상온에서의 분석결과를 보면 TRIES 자신의 토막이온 피크가 나타나지만 TRIES의 분자량 164보다 큰 피크도 나타났다. 반응온도를 650 °C로 한 경우에는 164 이상의 피크가 관측되며 TRIES 보다 분자량이 큰 반응중간체의 존재를 확인할 수 있었다. 분자량 208은 TEOS의 분자량으로 추측된다. 또한 분자량 253 피크는 TRIES의 2량체 분자량(254)보다 1이 적다. TRIES의 분석결과에서도 TRIES 분자량보다 1이 작은 163의 피크가 관측된 사실로부터 2량체의 토막이온 피크일 가능성이 높다. 즉 650 °C에서 반응관 출구의 기상내에 2량체가 존재한다고 생각된다. 반응온도 700 °C에서는 254 보다도 큰 분자의 존재가 확인되었고 3량체 344보다 작은 297 피크도 관측되었다. 3량체나

이보다 큰 중합체의 토막이온일 가능성이 높다. 또한 Q-mass의 감도가 분자량이 증가함에 따라 급격히 감소하는 것으로부터 이 정도의 분자량이 관측 가능한 최대치라고 생각된다. 반응관의 온도를 900 °C로 한 경우에는 120 근처의 피크가 최대 분자량으로 관측되었다. 이 온도에서는 원료 및 반응중간체의 대부분이 완전히 산화되어 SiO₂로 전환되고 남아 있는 반응중간체도 기상반응이 진행됨에 따라 분자량이 커지게 되어 그 대부분이 Q-mass에 도입되기 전에 관벽에 응축되었다고 생각할 수 있다. 이상과 같은 결과는 반응관 출구에서 샘플링 한 가스의 분석이기 때문에 실제로 성막이 이루어지는 장소의 기상 중의 가스를 정량적으로 분석하였다고 단언하기는 어렵지만 2량체 및 그 이상 분자량의 토막이온 피크가 관측된 사실로부터 이 CVD계에서는 기상 중에 중합반응을 경유하는 반응경로가 존재하는 사실을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

여러 가지 실험조건에서 성막 실험을 실시하여 TRIES/O₂ 열CVD에 의한 SiO₂ 박막 제조실험에서, 성막조건 즉, 반응온도, 원료농도, 체류시간 및 전압력의 조건 변화에 따른 층딴임 및 성막속도 분포 등을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) TRIES/O₂ 열CVD계는 단순한 1차 반응계가 아니라 TRIES가 기상중에서 축중합반응을 하여 이 고중합 전구체가 표면으로 확산하여 SiO₂막이 석출되는 축중합의 반응경로를 따를 것으로 추정된다. 따라서 1차 반응 모델(원료 → 반응중간체 → 고체막)의 가정으로는 마이크로 트렌치 내의 층딴임 형상 및 원관 형 반응기 내의 성막속도분포를 정량적으로 해석이 어렵다는 것을 알았다. 추후 표면에서의 확산 및 기상중의 중합반응 등을 고려한 반응해석이 필요할 것으로 생각된다.
- 2) 반응관 출구에서의 반응가스는 원료(TRIES)가 축중합을 하여 2량체, 3량체 등 분자량이 큰 중간체가 존재함을 알았다.

참 고 문 헌

1. 化學工學編, CVD 핸드북, 朝倉書店 (1991).
2. R. M. Levin and K. Evans-Lutterodt, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 54 (1983).
3. S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1615 (1989).
4. S. R. Kalidindi and S. B. Desu, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 624 (1990).
5. L. L. Tedder and J. E. Crowell, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 1002 (1991).
6. T. Sorita, S. Shiga, K. Ikuta, Y. Egashira, and H. Komiyama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 624 (1993).
7. T. Satake, T. Sorita, H. Fujioka, H. Adachi, and H. Hakajima, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **33**, 3339 (1994).
8. E. J. Kim and W. N. Gill, *J. Cryst. Growth*, **140**, 315 (1994).
9. D. M. Dobkin, S. Mokhtari, M. Schmidt, A. Pant, L. Robinson, and A. Sherman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2332 (1995).
10. 秋山泰伸, 中野克之, 佐藤恒之, 今石宣之, 化學工學論文集, **18**, 840 (1992).
11. Y. Akiyama, T. Sato and N. Imaishi, *J. Cryst. Growth*, **147**, 130 (1995).
12. Y. Akiyama and N. Imaishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 6171 (1995).