

공정 변수에 따른 PECVD 질화규소 박막 특성에 관한 연구

남철우 · 우성일 · 김용태*

한국과학기술원 화학공학과
*한국과학기술연구원 반도체재료연구실
(1990년 11월 28일 접수, 1991년 3월 15일 채택)

The Effect of Process Parameters on the Properties of PECVD Silicon Nitride Film

Chul Woo Nam, Seong Ihl Woo and Yong Tae Kim*

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology
*Laboratory of Semiconductor Material, Korea Institute of Science and Technology,
P. O. Box 131, Cheongrang, Seoul, Korea
(Received 28 November 1990; accepted 15 March 1991)

요 약

평행판형 반응기를 사용하여 p형 (100) 실리콘 웨이퍼 위에 PECVD 질화규소막을 증착하고, 기판 온도, RF power 그리고 반응 기체 조성과 같은 공정 변수가 증착속도와 박막의 특성 변화에 미치는 영향을 측정하였다. 박막에 포함된 수소의 함량은 기판 온도에 크게 영향을 받으며 기판 온도가 증가할수록 감소하였다. 수소 결합 형태는 RF power가 증가함에 따라 N-H 결합이 증가하였으며 40 W 이상에서는 N-H 결합이 Si-H 결합보다 더 많이 존재하였다. 박막에 포함된 수소의 양이 많을수록 Buffered HF(BHF) 용액에서 높은 식각 속도를 나타내었다. 박막에 포함된 수소의 양은 질소를 희석기체로 사용한 경우가 수소를 희석기체로 사용한 경우보다 많았으며 식각속도도 높게 나타났다. 계면 전하 밀도는 희석기체에 관계없이 암모니아의 유량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract—PECVD silicon nitride film was deposited on P-type (100) silicon wafer in a parallel plate type reactor. The effect of different process parameters such as substrate temperature, RF power, and feed gas composition on the properties of silicon nitride layer was studied. Hydrogen content of nitride film was strongly influenced by substrate temperature and decreased with increasing substrate temperature. RF power influenced the type of bond configuration in the film. Si-H bond was dominant at the RF power lower than 40 W, while N-H bond became dominant at the RF power higher than 40 W. Etch rate in buffered HF solution was increased with the increment of hydrogen content in the film. The films deposited in N₂ diluent showed hydrogen content and etch rate higher than those deposited in H₂ diluent. Interface charge density decreased as the flow rate of ammonia increased.

1. 서 론

Plasma에 의한 화학 증착(Plasma Enhanced Chemi-

cal Vapor Deposition: PECVD) 기술은 전기장 또는 자기장에 의하여 높은 운동에너지를 가진 전자가 반응 기체를 분해하여 반응성이 높은 라디칼과 이온 등을

생성함으로서 낮은 온도에서 다양한 종류의 박막을 제조할 수 있다는 장점때문에 반도체 재료 박막 및 소재용 재료 박막 제조에 널리 이용되고 있다. 특히 PECVD 질화 규소 박막은 1967년 Swann 등[1]에 의하여 실리콘 소자의 보호막으로서 응용이 발표된 이후, 400°C 이하의 낮은 온도에서도 증착이 가능하고 alkali ion 및 moisture의 확산을 막는 diffusion barrier로서의 뛰어난 물성때문에 반도체 공정에서 최종보호막으로 주로 이용되어 왔으며[2, 3], 금속 배선간의 절연층[4] 및 GaAs 등에 대한 encapsulation material[5] 등에 많이 응용되고 있다. 또한 최근에는 thin film transistor의 gate material과 같은 active layer로서의 응용이 연구되고 있다[6]. 하지만 PECVD 질화 규소 박막은 LPCVD 및 thermal CVD에 비하여 박막내에 존재하는 수소 농도가 높음으로 step coverage, adhesion strength가 나쁘고 화학적 내식성이 약하여 식각 속도가 높다는 단점이 있으며[7], 복잡한 반응 메카니즘과 많은 공정 변수들의 영향때문에 서로 상이한 연구 결과들도 발표되고 있다[7, 8]. 따라서 본 연구에서는 13.56 MHz의 주파수를 이용한 평행판형 PECVD 장치와 반응기체로 SiH_4 - NH_3 - H_2 및 SiH_4 - NH_3 - N_2 system을 사용하여 실리콘 질화 박막을 증착시키고 기판 온도, RF power 및 반응기체의 조성과 같은 공정 변수가 박막의 화학 결합 구조, 특히 Si-H, N-H와 같은 수소 결합에 미치는 영향을 조사하고 이에 따른 박막의 밀도, 식각 속도, 굴절율과의 상관관계를 조사하였다. 특히 회석기체로 사용된 수소와 질소의 분압을 변화시켜 증착된 박막의 특성을 비교함으로써 서로 다른 회석기체와 그 분압이 질화막 증착 공정에 미치는 역할과 암모니아 분압에 따른 계면전하 특성에 대하여 알아보고자 한다.

2. 실험

2-1. PECVD 질화 규소막의 증착

질화 규소막의 증착에 사용된 PECVD 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 증착반응기의 구조는 내경 39 cm, 높이 27 cm인 원통형이며 재질은 stainless steel 304이다. 반응기 내부에는 상하 양단에 평행판 전극이 연결되어 있으며 상단 전극에 13.56 MHz 주파수의 RF power를 공급하였고 반응기체는 상단 전극으로 공급되도록 하였다. 하단 전극은 접지되어 있으며 heating coil로 가열할 수 있도록 되어 있으며 K형 열전쌍으로 온도를 감지하여 PID 제어 방법을 통하여 자동 온도 조절기로 제어한다. 상단과 하단 전극의 직경은 32 cm와 28 cm이며 상하 전극의 거리는 4 cm로 고정하였다. 반응기체의 유량은 mass flow controller를 통하여 조절하였

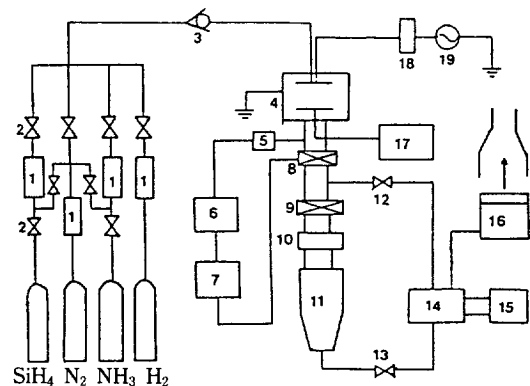


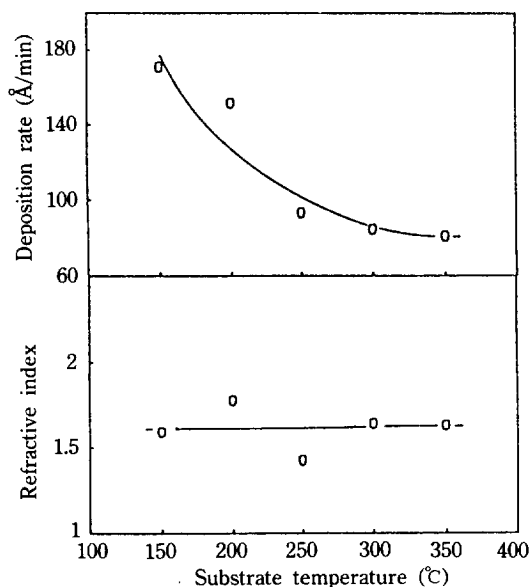
Fig. 1. Schematic diagram of PECVD system.

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| 1. Mass flow controller | 11. Diffusion pump |
| 2. Pneumatic valve | 12. Forward valve |
| 3. Check valve | 13. Roughing valve |
| 4. Reactor | 14. Rotary pump |
| 5. Capacitance manometer | 15. Oil filter |
| 6. Pressure readout | 16. Gas scrubber |
| 7. Throttle valve controller | 17. Temp. controller |
| 8. Throttle valve | 18. Matching network |
| 9. Gate valve | 19. RF generator |
| 10. LN ₂ trap | |

으며 반응기체의 수송에 이용된 모든 배관은 부식에 강한 stainless steel 316을 사용하였다. 반응기의 진공도는 회전 펌프와 확산 펌프를 이용하여 1×10^{-6} Torr까지의 고진공을 유지할 수 있으며, 반응기의 압력은 capacitance manometer와 throttle valve controller를 통하여 제어하였다. 증착 과정에서 생성된 반응 부산물과 미반응물은 가스 세척탑을 통하여 제거시킨 후 배기하였다. 질화 규소막의 증착에 사용된 시편은 boron이 약 3.5×10^{15} 개/cm³의 농도로 doping되었으며 비저항이 약 10 $\mu\text{ohm-cm}$ 인 p-type(100) silicon 단결정을 사용하였다. 사용된 반응기체는 순도 99.999%의 SiH_4 와 99.999%인 NH_3 이며 회석기체는 H_2 와 N_2 로 순도는 각각 99.999%로서 더 이상의 정제 과정없이 사용하였다. 세척 과정을 거친 실리콘 웨이퍼는 반응기의 하단 전극에 장입한 후 회전 펌프와 확산 펌프를 이용하여 반응기 압력을 1×10^{-6} Torr로 하여 기판온도를 증착 온도까지 올린다. 기판온도가 정상 상태에 도달하면 회석기체로 사용된 질소 또는 수소를 유입시켜 반응기 압력을 증착 압력까지 올린 후 상단 전극에 RF power를 공급하여 플라즈마를 발생시킨 후 SiH_4 및 NH_3 를 유입시켰다. 증착은 30분 동안 수행하였으며 증착이 끝난 후 회전 펌프를 이용하여 반응기내의 잔류물을 배기시킨 후 약 10분간 질소로 퍼지한 후 증착된 시편을

Table 1. Experimental deposition conditions for PECVD silicon nitride

Parameter	Range
RF Power	20-100 W
Pressure	0.3 Torr
Substrate temp.	150-350°C
SiH ₄ /NH ₃ ratio	3/3-3/30
Feed flow rate	30-60 sccm
Distance between electrodes	4 cm

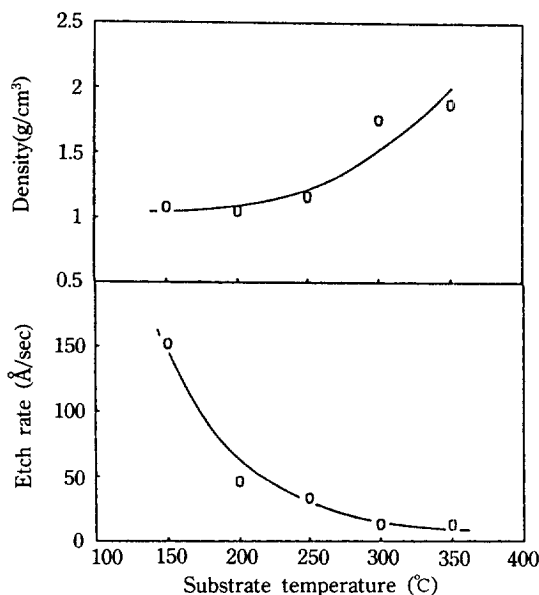
**Fig. 2. Dependence of deposition rate and refractive index on the substrate temperature.**

(deposition condition: RF power, 40 W; pressure, 0.3 Torr; feed gas composition, SiH₄/NH₃/N₂=3/3/30)

꺼낸다. 질화막 증착의 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 질화규소 박막의 특성 측정 실험

증착된 박막의 두께와 굴절율은 Nanospec(AFT-210) 및 ellipsometer(Gartherner, L117)를 사용하여 측정하였으며, 박막의 식각 속도 측정에 사용된 용액은 NH₄F와 HF 그리고 H₂O가 무게 분율로 각각 34.6, 6.8, 58.6 %로 혼합된 standard buffered oxide etchant를 사용하였다. 반응조건에 따른 박막의 화학 결합 구조는 FTIR (Bomem MB-102)을 사용하여 측정하였다. Silicon과 절연층의 계면 전하를 구하기 위해 증착된 질화막 위에 thermal evaporation 방법에 의하여 직경 1 mm의 알루미늄을 약 2000 Å 정도 증착시켜 MIS 구조를 제조

**Fig. 3. Dependence of density and etch rate on the substrate temperature.**

(deposition condition: RF power, 40 W; pressure, 0.3 Torr; feed gas composition, SiH₄/NH₃/N₂=3/3/30)

하였다. Gate 전압에 따른 capacitance는 capacitance meter(HP 4280A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 기판 온도가 박막 특성에 미치는 영향

RF power를 40 W, 반응 압력을 0.3 Torr로 고정하고 기판 온도를 150°C에서 350°C까지 변화시켰을 때의 증착 속도와 박막의 굴절율을 Fig. 2에, 박막의 밀도와 buffered HF 용액에서의 식각 속도는 Fig. 3에 나타내었다. 증착 속도는 기판 온도가 150°C에서 350°C로 증가함에 따라 174 Å/min에서 82 Å/min으로 감소하였으나, 박막의 밀도는 증가하는 경향을 나타내었다. 박막의 식각 속도는 기판 온도가 150°C에서 152 Å/sec로 가장 빠른 값을 나타내었으나 기판 온도가 증가함에 따라 현저히 감소함을 보여주었다. 증착 속도가 기판 온도 증가에 따라 감소하는 현상은 일반적인 열 CVD 공정에서 관측되는 현상과는 반대의 경향을 나타내는데 그 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 반응기로 주입되는 원료가스는 상대적으로 반응성이 낮으나 플라즈마내에서 높은 에너지를 가진 전자와 충돌하여 분해되어 반응성이 매우 큰 라디칼 또는 이온들이 생성된다. 이러한 라디칼은 기판 표면에 흡착되나 기판의 온도가 낮으므로

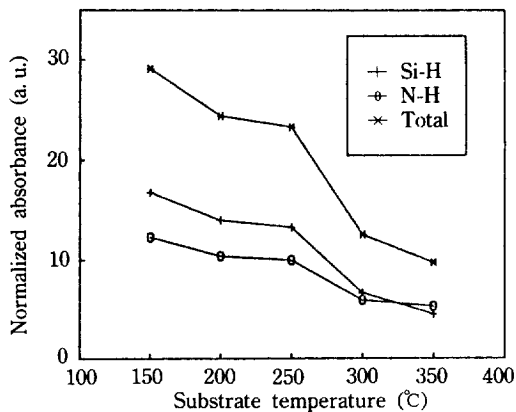


Fig. 4. Dependence of normalized absorbance of infrared band of Si-H and N-H bonds on substrate temperature.

흡착된 라디칼의 surface mobility가 작아서 표면 확산 (surface migration)이 지연되므로 연속적인 박막을 생성하지 못하고 void를 포함하는 다공성 구조를 가지게 된다[11]. 따라서 낮은 온도에서 증착된 박막일수록 밀도도 낮은 값을 갖는다. 기판 온도가 증가하면 흡착 속도는 감소하지만 표면확산이 활발하여 지므로 증착 속도는 감소하지만 밀도는 증가하게 된다. 따라서 PECVD 질화막의 증착 공정은, 표면 반응이나 반응 생성물의 탈착이 반응의 율속단계인 일반적인 열 CVD 공정과는 달리 라디칼의 흡착 속도에 의해 증착 속도가 결정되며, 반응성이 매우 큰 라디칼이 상대적으로 온도가 낮은 기판 표면에 흡착되어 박막을 형성하는 일종의 quenching process라고 할 수 있다[9]. 일반적인 PECVD 질화 규소막의 증착은 기판 온도가 약 300°C까지는 온도 증가에 따라 증착 속도가 감소하는 경향을 나타낸다[2, 9, 24]. 또한 기판 온도가 낮으면 증착 과정에서 포함된 수소의 탈착에 필요한 충분한 에너지가 부족하게 되고 따라서 기판 온도가 낮을수록 박막에 포함되는 수소의 양이 증가하게 되며, Fig. 3에 나타난 바와 같이 식각 속도는 높은 값을 갖는다. 플라즈마 화학 증착에 의해 성장된 박막은 기판 온도에 따라 원자수를 기준으로 약 30%까지의 수소를 포함하는 것으로 알려져 있다[10].

증착된 박막의 화학 결합 형태를 조사하기 위하여 FTIR spectrometer를 사용하였다. 플라즈마 화학 증착된 질화규소막은 일반적으로 wavenumber 860 cm^{-1} 근처에서 Si-N 격자 진동(lattice vibration)에 의한 넓은 band가 나타나고, 2170 cm^{-1} 과 3350 cm^{-1} 근처에서 각각 Si-H와 N-H 결합의 stretching mode에 의한 peak가 관측되는 것으로 알려져 있다[12]. 본 실험에서는 수소

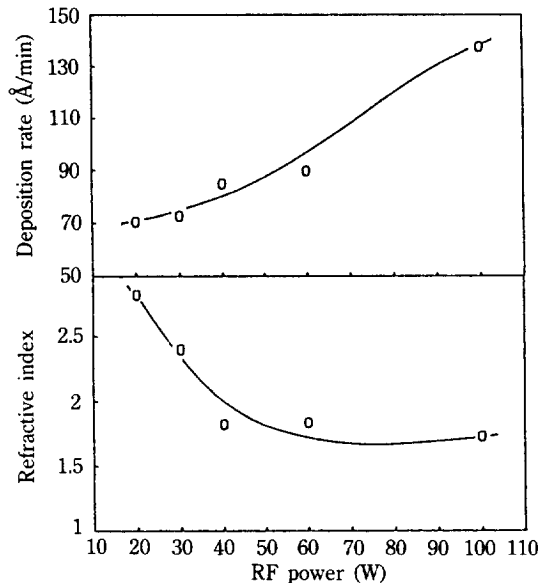


Fig. 5. Effect of RF power on the deposition rate and refractive index.

(deposition condition: pressure, 0.3 Torr; substrate temperature, 300°C; feed gas composition, $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{N}_2 = 3/3/30$)

결합 농도와 박막 특성의 관계를 알아보기 위하여 공정 변수에 따른 Si-H와 N-H 결합의 변화를 조사하였다. Fig. 4는 2170 cm^{-1} 에서 나타나는 Si-H stretching band와 3350 cm^{-1} 에서 나타나는 N-H stretching band의 peak 면적을 박막의 두께로 나눈 normalized absorbance의 변화를 기판 온도에 따라 나타낸 것이다. 저온에서 증착된 박막일수록 수소 결합의 양이 상대적으로 증가함을 알 수 있으며 박막에 포함된 수소의 양이 많을수록 밀도는 감소하고 식각 속도는 증가함을 알 수 있었다. 한편 기판 온도 300°C 이상에서는 Si-H 결합의 흡수치가 N-H 결합에 비하여 급격히 감소함을 볼 수 있는데 이는 Si-H의 결합 에너지가 70.4 kcal/mol이고 N-H의 결합 에너지는 93.4 kcal/mol로서[14], Si-H 결합으로부터의 수소의 탈착이 더 용이하기 때문으로 생각된다.

3-2. RF power에 따른 박막의 특성 변화

기판 온도를 300°C, 반응 압력 0.3 Torr, SiH_4 , NH_3 그리고 N_2 의 유량을 3/3/30 sccm으로 고정시키고 RF power를 20 W에서 100 W까지 변화시키면서 RF power의 영향을 조사하였다. Fig. 5에 RF power에 따른 증착 속도 및 박막의 굴절율을 나타내었다. 증착속도는 RF power가 20 W에서 100 W로 증가함에 따라 70 Å/

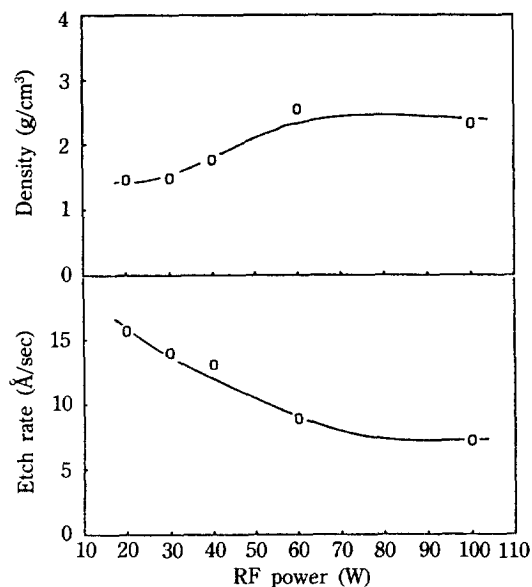


Fig. 6. Effect of RF power on the density and etch rate. (deposition condition: pressure, 0.3 Torr; substrate temperature, 300°C; feed gas composition, $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{N}_2 = 3/3/30$)

min에서 132 Å/min으로 증가하였으며 박막의 굴절율은 20 W에서 증착시킨 박막의 경우 2.8로 높게 나타났으나 power의 증가에 따라 감소하였다. Fig. 6은 RF power에 따른 박막의 밀도 및 BHF 용액에서의 식각 속도를 나타낸 것이다. 밀도는 power의 증가에 따라 증가하였으나, BHF에서의 박막의 식각 속도는 power의 증가에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 결과들은 다음과 같이 설명될 수 있다. Bell[17]에 의하면 플라즈마에서의 평균 전자에너지는 전기장의 세기에 비례하고 반응기 압력에 반비례한다. 또한 전자와 주입기체와의 충돌에 의하여 주입기체가 분해될 때의 분해속도 상수는 전자에너지 분포 함수와 전자에너지 그리고 dissociation cross section의 복합적인 함수 형태를 가진다. 따라서 RF power가 증가할수록 전기장의 세기가 증가하고 이는 평균 전자 에너지를 증가시키고 주입기체의 분해 속도가 증가하며 증착에 주된 역할을 하는 NH , SiH_2 등과 같은 라디칼의 농도가 증가하므로 증착 속도는 빨라지게 된다. 한편 SiH_4 와 NH_3 는 각각 2.2 eV와 3.9 eV의 해리 에너지로 SiH_2 와 H_2 , 그리고 NH 와 H_2 로 분해되며[11], 질소의 분해에 필요한 에너지는 9.8 eV이다[14]. 그러므로 플라즈마에서의 평균 전자에너지가 증가하면 해리 에너지가 큰 분자들의 분해 속도 증가율이 더 커지게 되며, SiH_4 에 비하여 N_2 와 NH_3

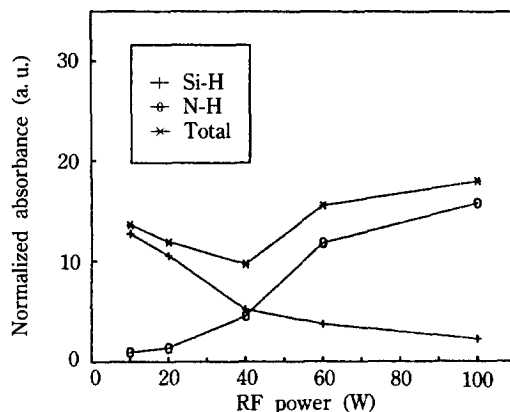


Fig. 7. Dependence of normalized absorbance of infrared band of Si-H and N-H bonds on the RF power.

의 분해 속도가 더 빨리 증가한다. 결국 RF power의 증가로 인하여 질소 원자를 포함한 reactive species의 농도가 증가하며 증착된 박막 성분 중에서 질소 분율이 증가함을 예측할 수 있다. 일반적으로 질화 규소 박막의 굴절율은 박막내에 함유된 Si와 N의 구성비에 영향을 받으며 규소의 함량이 증가할수록 굴절율도 증가하는 것으로 알려져 있으므로[8, 16], RF power가 증가하면 Fig. 5와 같이 굴절율이 감소하게 된다.

Zarowin[15]의 연구에 의하면 RF power의 증가는 sheath electric field를 증가시키고 이는 다시 이온의 기판에 대한 충돌에너지를 증가시킨다. 이러한 이온 충돌의 영향은 흡착된 분자들의 surface mobility를 증가시키거나, 약하게 결합되어 있는 분자들을 resputtering시키므로 보다 치밀한 박막을 얻을 수 있는 효과가 있다[25]. 이와 같이 RF power의 증가에 따른 densification 효과는 Fig. 6과 같이 RF power의 증가에 따라서 박막의 밀도가 증가하는 결과에서 확인할 수 있다. 즉 40 W까지는 일반적인 PECVD 질화막의 밀도에 비하여 낮은 값을 나타내지만 60 W 이상에서는 2.5 g/cm^3 이상으로 증가하였다. 결국 기판 온도와 RF power가 증가할수록 박막의 밀도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3의 기판 온도에 따른 밀도 변화를 살펴 보면 전체적으로 낮은 값을 나타내는데 이는 RF power가 40 W로 작아서 이온 충돌에 의한 densification 효과가 적은 경우로 생각된다.

Fig. 7은 RF power에 따른 증착층의 N-H 결합과 Si-H 결합의 normalized absorbance의 변화를 측정된 것이다. RF power가 작을 때에는 N-H 결합에 비하여 Si-H결합의 흡수치가 상대적으로 컸으나 RF power가 증가함에 따라 이 경향이 반전되었다. 따라서 RF power가

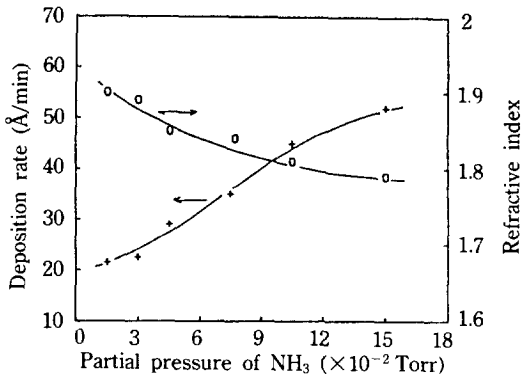


Fig. 8. Dependence of deposition rate and refractive index on feed gas composition in H_2 diluent.

(deposition condition: RF power, 40 W; pressure, 0.3 Torr; SiH_4 , 3 sccm; substrate temperature, 300 $^{\circ}C$)

증가할수록 전체적으로 주입기체의 분해가 활발히 일어나지만 SiH_4 에 비하여 해리에너지가 큰 NH_3 또는 N_2 의 분해에 의한 reactive species의 생성이 더 많이 일어남을 간접적으로 확인할 수 있다. 또한 RF power의 증가에 따라서 Si-H 결합의 흡수치는 감소하는데 그 이유는 N-H 결합에 비하여 결합 에너지가 작은 Si-H 결합으로부터의 수소 탈착이 이온 충돌에 의한 resputtering 효과로 촉진되기 때문으로 생각된다.

3-3. 반응 기체 조성에 따른 박막의 특성 변화

3-3-1. 증착 속도 및 굴절율에 미치는 영향

반응 기체의 조성비에 따른 증착층의 특성을 조사하기 위하여 SiH_4 를 3 sccm으로 고정시키고 NH_3 를 3 sccm에서 30 sccm으로 변화시켰다. 회석기체로는 H_2 와 N_2 를 사용하여 총 유량이 60 sccm이 되도록 하였다. 이때 RF power는 40 W, 기판 온도는 300 $^{\circ}C$ 로 고정시켰다.

Fig. 8은 수소를 회석기체로 사용하였을 때의 증착 속도와 굴절율을 나타낸 것이다. 수소를 회석기체로 사용한 경우 증착 속도는 암모니아의 유량이 3 sccm 일 때 증착 속도는 20.1 Å/min이었으며 암모니아의 유량이 30 sccm으로 증가함에 따라 증착 속도는 50 Å/min으로 증가하였으나, 박막의 굴절율은 2.01에서 1.79로 감소하였다. 이는 수소를 회석기체로 사용한 경우 암모니아의 분압이 증가함에 따라 암모니아로부터 분해되는 NH 라디칼의 농도가 증가하고 결국 증착된 박막의 구성 성분중 질소의 비율이 상대적으로 증가하기 때문에 박막의 굴절율은 감소하게 된다. 그러나 질소를 회석기체로 사용한 경우 증착속도 및 굴절율은 수소를 회석기체로 사용하였을 경우와 비교하면 Fig. 9와 같이 반

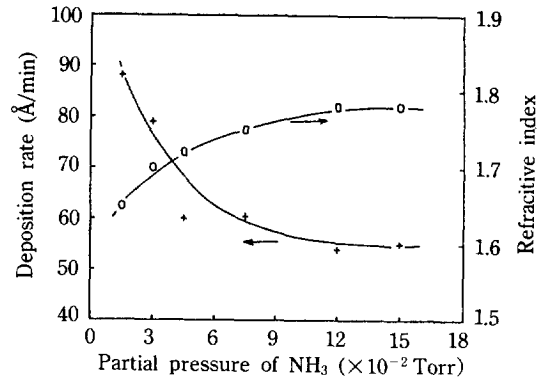
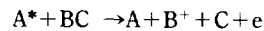
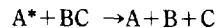


Fig. 9. Dependence of deposition rate and refractive index on feed gas composition in N_2 diluent.

(deposition condition: RF power, 40 W; pressure, 0.3 Torr; SiH_4 , 3 sccm; substrate temperature, 300 $^{\circ}C$)

대의 경향을 나타내었다. 즉 암모니아 유량이 3 sccm, 질소의 유량이 54 sccm일 때 증착 속도 및 굴절율은 각각 85 Å/min과 1.67이었고 암모니아 유량이 증가할 수록(회석기체로 사용된 질소의 유량이 감소할 수록) 증착 속도는 감소하고 굴절율은 증가하였다. 이러한 경향이 나타나는 이유는 다음의 두 가지로 설명될 수 있다. Nguyen[18]은 플라즈마 화학 증착에서 일반적으로 운반 기체 또는 회석기체로 사용되는 He, Ar, N_2 등이 전자와의 충돌에 의하여 준안정 상태로 된 후 반응 기체와의 충돌에 의하여 다음과 같은 반응에 의하여 reactive species를 생성시킬 수 있다고 보고하였다(penning effect).



이러한 penning 효과에 의하여 실제로 반응에 참여하는 reactive species의 농도가 회석기체가 없이 증착 기체에서만 생성되는 reactive species의 농도 증가 보다 클 경우에는 증착 속도가 빨라지게 된다고 할 수 있다. 두번째로 생각할 수 있는 것은 높은 에너지를 가진 전자와 질소와의 충돌에 의하여 회석기체로 사용된 질소가 직접 질소 원자로 분해되어 증착 반응에 참가하거나[9], 전기적으로 활성화된 질소 분자 또는 질소 이온이 기판 표면으로 확산되어 표면 반응을 통하여 Si-N 결합을 형성함으로써 증착에 참여하는 경우이다[19]. 그러나 플라즈마 증착 공정은 반응기내에서 생성되는 많은 라디칼들과 그들 상호간의 반응 및 전자와의 상호 반응 등에 의한 복잡한 반응 메커니즘으로 인하여 optical emission 및 laser induced fluorescence(LIF) 등을 사

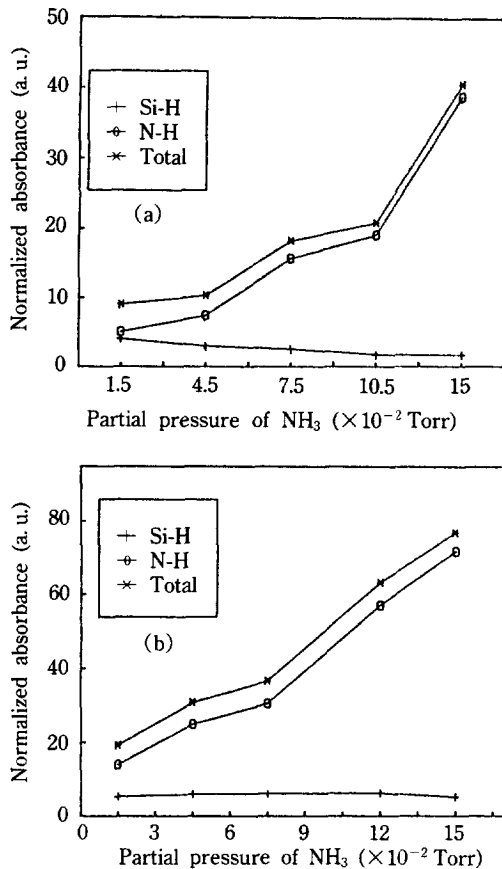


Fig. 10. Dependence of normalized IR absorbance of Si-H and N-H bonds on feed gas composition. [(a): H_2 diluent, (b): N_2 diluent]

용한 검증 연구가 이루어져야 한다.

Fig. 10의 (a)와 (b)는 각각 회석기체로 수소와 질소를 사용한 경우의 반응 가스의 조성에 따른 normalized absorbance 변화를 나타낸 것으로 회석기체의 종류에 관계없이 암모니아의 유량이 증가함에 따라 N-H 결합에 의한 흡수치가 증가함을 보여준다. 그러나 동일한 NH_3 분압에서는 질소를 회석기체로 사용하였을 때 Si-H와 N-H 결합의 흡수치가 수소를 회석기체로 사용하였을 때보다 큼을 알 수 있는데 이는 N_2 가 reactive species로서의 작용 뿐 아니라 penning효과에 의하여 SiH_4 와 NH_3 의 분해를 촉진시킨다는 사실을 간접적으로 증명하고 있다.

Fig. 11은 반응기체 조성에 따른 BHF에 의한 식각 속도를 나타낸 것으로 전체적으로 회석기체의 종류에 관계없이 암모니아의 분압이 증가할수록 식각 속도가 증가하였다. 그러나 질소를 회석기체로 사용한 경우가

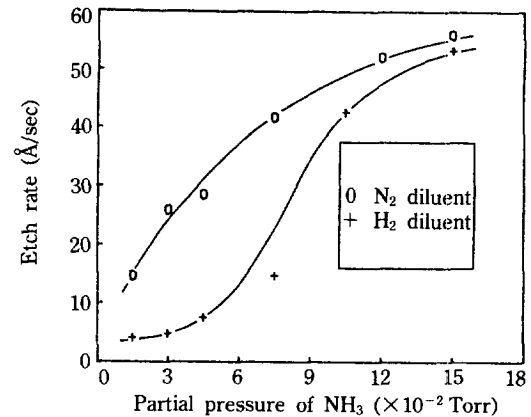


Fig. 11. Dependence of etch rate on the feed gas composition.

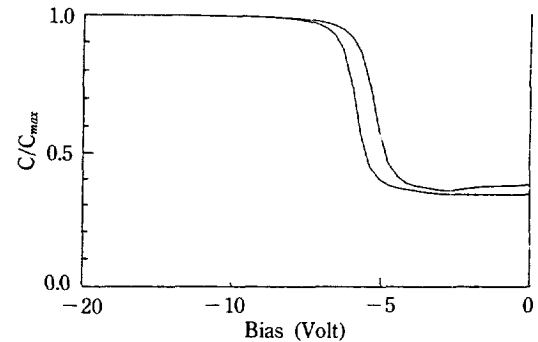


Fig. 12. Typical C-V curve of Al-SiNx:H-Si structure. ($C_{\text{max}} = 257.4$ pF, deposition condition: RF power, 40 W; pressure, 0.3 Torr; substrate temperature, 300°C ; $\text{SiH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2 = 3/30/27$)

수소를 회석기체로 사용하였을 때보다 더 높은 식각 속도를 나타내며, Fig. 10과 비교하면 박막에 포함된 수소의 양이 많을수록 식각 속도는 증가함을 알 수 있다.

3-3-2. 계면 전하에 미치는 영향

Fig. 12는 PECVD 질화막의 전형적인 C-V (Capacitance-Voltage) 곡선으로 이상적인 MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 구조의 C-V 곡선에 비하면 flat band voltage가 음의 값으로 이동되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 flat band voltage가 음의 값을 가지는 이유는 첫째로 금속 전극으로 사용된 알루미늄과 반도체의 fermi level이 같지 않기 때문이고, 둘째는 절연층으로 사용된 질화 규소막 내부에 존재하는 고정 전하 등의 영향으로 전기장이 생기기 때문이라고 설명되고 있다[20]. C-V 곡선에서 구한 절연층의 capacitance와 flat band voltage의 이동 정도를 통하여 절연층과 반

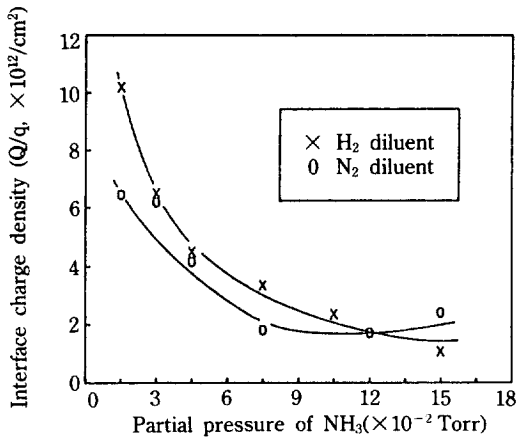


Fig. 13. Dependence of interface charge density on the feed gas composition.

도체의 계면에 존재하는 계면전하를 구할 수 있으며 [20], Fig. 13에 반응기체의 조성에 따른 계면 전하값을 나타내었다. 계면 전하값은 희석기체의 종류에 관계없이 NH₃의 유량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 계면 전하값은 항상 양의 전하를 가지고 있음을 알 수 있는데, 이와 같이 양의 전하를 가지는 이유는 절연층과 반도체 계면에 존재하는 실리콘의 dangling bond에 기인될 수 있다[21, 22]. Sah[21]의 연구에 의하면 실리콘기판 위에 실리콘 옥사이드를 화학 증착시킬 때 계면은 물리적, 화학적 이질성으로 인하여 산소와 결합을 하지 못한 excess silicon이 존재하여 dangling bond를 이루며 이러한 dangling bond의 에너지 상태는 donor state로 작용한다고 하였다. Nguyen 등 [23]에 의하면 실렌과 암모니아를 이용한 PECVD 질화 박막의 증착에서 SiH₄의 낮은 해리 에너지로 인하여 정상 상태에 도달하기 전의 증착 초기에 다량의 SiH₄가 분해되므로써 실리콘과 질화박막의 계면은 silicon-rich한 상태가 된다고 하였고, Hezel 등[22]은 이온 충돌 등의 영향으로 실리콘과 질화박막의 계면은 불포화된 결합(unsaturated bond) 즉, 실리콘의 dangling bond가 많이 존재한다고 하였다. 이상의 보고를 종합하여 보면 질화막 증착시 silicon과 질화규소막의 계면에는 bulk에 비하여 다량의 excess 실리콘이 존재하여 dangling bond가 많아짐으로 계면 전하값은 높게 나타나지만 NH₃의 유량이 증가할수록 Fig. 10과 같이 박막에 포함되는 전체 수소의 양이 증가하고 계면의 dangling bond를 passivation시킴으로 계면 전하는 감소하는 것으로 생각된다. 또한 암모니아가 증가하면 Si-N 결합이 증가하여서 silicon dangling bond를 감소시킬 수도 있다.

4. 결 론

본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

(1) 박막에 포함된 수소의 양은 기판온도에 매우 민감하였으며 낮은 기판 온도에서 증착된 박막일수록 수소 결합의 양이 많았으며, 수소의 양이 많을수록 박막의 밀도는 작고 식각 속도는 증가하였다.

(2) 박막의 Si-H 및 N-H 결합의 상대적인 비는 RF power의 영향에 따라 RF power가 40 W 이하에서는 Si-H 결합이 많았고 40 W 이상에서는 N-H 결합이 상대적으로 많이 존재하였다.

(3) 수소를 희석기체로 사용한 경우 NH₃의 분압이 증가함에 따라 증착 속도는 증가하였지만 굴절율은 감소하였다. 그러나 질소를 희석기체로 사용하면 준안정 상태의 질소에 의한 penning 효과와 질소 기체가 분해되어 반응에 참가하므로 NH₃의 분압이 증가하여도 질소 분압이 감소하면 증착속도는 감소하였고 굴절율은 증가하였다.

(4) 희석기체의 종류에 관계없이 NH₃의 분압이 증가함에 따라 박막에 포함되는 수소의 양은 증가하였으나, 계면 전하는 감소하였다. 그러나 같은 NH₃ 분압에서는 질소를 희석기체로 사용하여 증착된 박막의 수소량이 더 많았으며 식각 속도도 높았다.

REFERENCES

- Swann, R. C. G., Metha, R. R. and Cauge, T. P.: *J. Electrochem. Soc.*, **114**(7), 713(1967).
- Sinha, A. K., Levinstein, H. J., Smith, T. E., Quintana, J. and Haszko, S. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**(4), 601(1978).
- Gorowitz, B., Gorczyca, T. B and Saia, R. J.: *Solid State Technol.*, June, 197(1985).
- Maeda, M. and Nakamura, H.: *Thin Solid Film*, **112**, 279(1984).
- Ishii, Y., Aoki, T. and Miyazawa, T.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B**(2), 49(1984).
- Woodward, J., Cameron, D. C., Irving, L. D. and Jones, G. R.: *Thin Solid Film*, **85**, 61(1981).
- Chow, R., Lanford, W., Keming, W. and Losler, R. S.: *J. Appl. Phys.*, **53**, 5630(1982).
- Classen, W. A. P., Valkenburg, W. G. J. N., Habraken, G. and Tamminga, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**(12), 2419(1983).
- Dun, H., Pan, P., White, F. R. and Douse, R. W.: *J.*

- Electrochem. Soc.*, **128**(7), 1555(1981).
10. Nguyen, V. S.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(5), 1159 (1986).
 11. Beyer, W. and Wagner, H.: *J. Non-cryst. Solids*, 59-60, 161(1983).
 12. Adams, A. C.: *Solid State Technol.*, **26**, 135(1983).
 13. Hirose, M.: in "Plasma Deposited Thin Films", ed. by Mort, J. and Jansen, F., CRC Press(1986).
 14. Pauling, L.: "The Nature of Chemical Bonds", 3rd ed., Cornell Univ. Press(1959).
 15. Zarowin, C. B.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**, 1537(1984).
 16. Knolle, W. R.: *Thin Solid Films*, **168**, 123(1989).
 17. Bell, A. T.: in "Techniques and Application of Plasma Chemistry", ed. by Hollahan, J. R. and Bell, A. T., John Wiley & Sons(1974).
 18. Nguyen, V. S.: Proc. 9th Int'l Conf. on CVD, Vol. 84-6, 213(1984).
 19. Hirao, T., Setsne, K., Kitagawa, M., Kamada, T., Wasa, K. and Izumi, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(12), 2015(1987).
 20. Sze, S. M.: "Physics of Semiconductor Device", 2nd ed., Wiley Interscience(1987).
 21. Sah, C. T.: *IEEE Trans. Nuclear Sci.*, NS-23(6), 1563(1976).
 22. Hezel, R., Blumenstock, K. and Schorner, R.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**(7), 1679(1984).
 23. Nguyen, V. S., Lanford, W. A. and Rieger, A. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(5), 970(1986).
 24. Blaauw, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**(5), 1114(1984).
 25. Messier, M., Yehoda, J. E. and Pilione, L. J.: in "Handbook of Plasma Processing Technology", ed. by Rossmagel, S. M., Cuomo, J. J. and Westwood, W. D., Noyes Pub.(1990).