

원거리 플라즈마 화학증착을 이용한 저온 이산화규소박막의 제조

박영배 · 강진규 · 이시우[†]

포항공과대학 화학공학과 재료공정연구실
(1995년 3월 6일 접수, 1995년 10월 31일 채택)

Remote Plasma Chemical Vapor Deposition(RPCVD) of Low Temperature Silicon Oxide

Young-Bae Park, Jin-Kyu Kang and Shi-Woo Rhee[†]

Laboratory for Advanced Materials Processing(LAMP), Department of Chemical Engineering,
Pohang University of Science and Technology(POSTECH), San 31, Hyoja-Dong, Pohang 790-784, Korea
(Received 6 March 1995; accepted 31 October 1995)

요 약

저온공정 개발을 위해 원거리 플라즈마 화학증착법(RPCVD)을 사용하여 산화막을 제조하였고 공정변수인 증착온도, 플라즈마 전력과 반응기체 분압 등의 영향을 고찰하였다. 증착속도는 증착온도보다는 플라즈마 전력에 의존하였다. 플라즈마 전력 증가에 따라 증착속도가 증가함과 동시에 막 내에 수소결합물의 혼입으로 막질의 저하를 가져왔다. 증착온도의 증가는 막의 다공성을 줄여주는 것으로 나타났다. 반응기체의 농도 증가는 입자가 형성되는 기상반응을 유발하여 증착속도가 감소되고 막의 식각율과 표면 거칠기가 증가하여 산화막 물성의 저하를 가져왔다. 낮은 N_2O/SiH_4 유량비에서는 산소원의 부족으로 Si-rich한 막이 형성된 반면 유량비 4이상에서는 기상반응에도 불구하고 충분한 산소원의 공급으로 O/Si=1.9로 포화되는 경향을 나타내었다.

Abstract—Remote plasma chemical vapor deposition(RPCVD) was used for the deposition of silicon oxide film and the effect of the operating variables, such as plasma power, deposition temperature, and the partial pressure of the reactants was investigated. The deposition rate was dependent on the plasma power rather than on the deposition temperature. With the plasma power increased, the deposition rate and the incorporation of the hydrogen related bonding were increased, which degraded the film properties. The increase of the deposition temperature reduced the film porosity. The increase of the partial pressure of reactants led to the powder formation from the gas phase reaction which lowered the film growth rate but increased film porosity and surface roughness were significantly increased. Si-rich film was deposited when N_2O/SiH_4 ratio was smaller than 4 and the stoichiometry of silicon oxide film did not vary from O/Si=1.9 with N_2O/SiH_4 ratio greater than 4.

Key words: RPCVD, Plasma Power, N_2O/SiH_4 Ratio, Powder, Deposition Rate

1. 서 론

반도체 디바이스에서 이산화규소막은 절연막이나 유전막으로 사용된다. 이산화규소막은 또한 불순물의 확산 또는 주입시 마스크로 사용되며 이러한 마스크 효과는 집적회로의 고집적화를 가능케 한다. 산화막은 p-n접합의 전기적인 특성을 안정시켜 소자의 신뢰성을 향상시키며 금속배선 사이의 절연막으로도 활용된다. 이산화규소막은 현재 metal-oxide-semiconductor field effect transistor(MOSFET)에서 게이트 절연막과 캐패시터 유전막으로 사용되며 이 경우 1000 Å 이하의 얇은 양질의 막이 요구된다. 디바이스의 크기 감소는 산화막의 박막화를 요구하게 되어 이의 신뢰성이 중요한

과제로 대두되고 있으며 종래의 800°C 이상의 고온 공정에 의해 제조되는 열산화막의 박막화에도 난제가 뒤따르고 있다[1, 2]. 특히 근래에 관심을 끌고 있는 액정표시(LCD: liquid crystal display) 소자용 박막트랜지스터(TFT: thin film transistor)의 경우, 가격이 저렴한 유리기판을 사용하기 위해서는 600°C 이하의 저온 공정이 요구된다[3].

이러한 저온 공정의 필요성이 부각됨에 따라 열화학증착법을 대체한 플라즈마 화학증착법, 광화학증착법, ECR 플라즈마 화학증착법 등에 대한 연구가 활발하다[4-6]. 플라즈마 화학증착법에 의한 산화막은 증착온도가 실온에서 400°C 사이로 낮아 집적회로 제조 공정에서 저융점 금속인 Al합금 배선층 형성후 중간 절연막으로

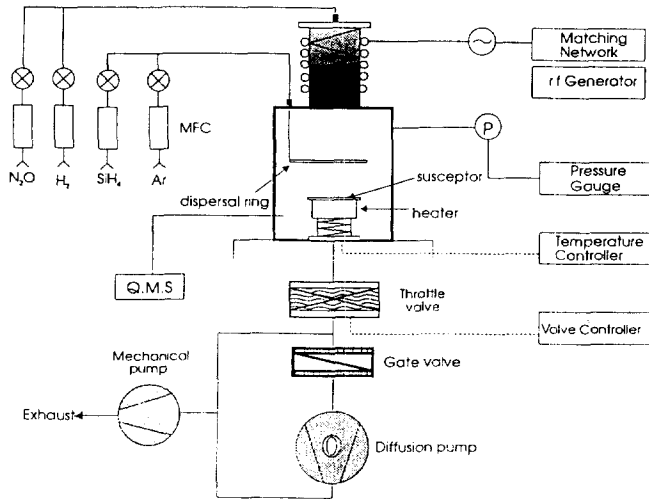
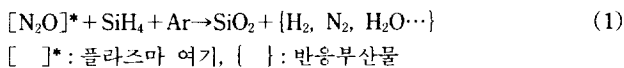


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for RPCVD.

주로 사용되고 있다. 플라즈마 산화막은 열화학증착법에 의해 제조된 산화막과 비교하여 산화막의 형성온도가 낮아 일반적으로 막 내에 실리콘이 많으며 수소가 많이 포함된다[7-10].

본 연구에서는 일반적인 용량 결합형 플라즈마 화학증착의 단점을 개선한 원거리 플라즈마 화학증착법을 이용하였다[11]. 원거리 플라즈마 화학증착법은 기판이 플라즈마 형성지역 밖에 위치하며, 도입되는 반응기체를 선택적으로 여기시켜 부반응을 억제할 수 있고 가속된 하전입자에 의한 막손상을 방지할 수 있는 방법이다[12]. 원거리 플라즈마 화학증착법에서는 희석기체와 반응기체, 혹은 희석기체만이 플라즈마 지역을 통과하여 여기되며 플라즈마 하류 지역으로 유입된 반응기체와 혼합되어 기판쪽으로 흘러간다. 이들은 플라즈마가 없는 지역에 위치한 가열된 기판 위에서 막막 증착에 참여하게 된다. 본 실험에서는 N_2O 를 플라즈마로 여기시키고 사일린 및 아르곤은 하류로 유입시켜 아래와 같은 반응에 의해 산화막을 증착하였다.



이러한 화학반응 경로는 모든 반응기체가 플라즈마 내에서 여기되는 direct PECVD(plasma enhanced CVD)와 다르다. 이와같은 반응 경로의 선택으로 SiH_4 의 분해를 억제하여 수소를 포함한 $Si-H$, $Si-OH$, $Si-NH$ 와 같은 불순물 혼입을 제어할 수 있다. 일반적으로 막막형성 공정은 반응기체가 기판까지 도달하는 속도, 기판표면에서의 화학반응속도, 그리고 반응부산물의 탈착속도에 의해 결정된다[13]. 본 연구에서는 중요한 공정변수인 플라즈마 전력, 증착온도, 기체 분압 및 조성의 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 원거리 플라즈마 화학증착 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 산화막 증착의 반응기체는 SiH_4 (99.99%), N_2O (99.9995%)을 사용하였으며 Ar (99.9995%) 운반기체를 사용하였다. 반응기체 중 산소원인 N_2O 만을 플라즈마 여기지역인 석영관을 통하여 반응기로 도입하였다. 부반응을 억제하기 위하여 SiH_4 는 Ar 을 운반기체로 하여 확산관을 통하여 플라즈마 비여기지역으로

도입하였다. 플라즈마지역과 확산관의 거리는 10 cm를 유지하였고 확산관으로부터 기판까지의 거리는 10 cm를 유지하였다. 반응기는 cold wall반응기이며 기판의 가열방식은 램프식이었다. 실리콘 기판의 온도측정은 k형 열전대를 이용하였으며, PID형 온도제어기로 램프에 공급되는 전원의 전압을 제어하였다. 증착전 압력은 6인치 확산펌프로 2×10^{-6} Torr로 유지하였고, 반응시에는 1700 l/min 펌핑속도의 로터리 펌프와 Ar 운반기체의 유량조절로 400 mTorr로 일정하게 유지하였다. 반응기와 확산펌프 사이의 throttle밸브로 컨덕턴스를 조절하여 반응기체의 유량에 영향을 받지 않고 압력을 독립적으로 유지하였다. 반응압력은 저진공용 피라니 압력계와 펜닝 압력계를 이용하여 측정하였다. 기판과 기체 확산관 사이에 설치된 quadrupole mass spectrometer(QMS)를 이용하여 기상화합종을 측정하였다. 원거리플라즈마 장치는 유도결합형으로 절연체인 석영관에 코일을 감았고 13.56 MHz의 고주파 발전기와 매칭 네트워크를 통해 플라즈마를 얻었다.

산화막을 보론(boron)이 도핑된 p-type 실리콘(비저항 10-20 Ω -cm)기판을 수정된 RCA법으로 세정한 후에 증착하였다. 수정된 RCA법은 (1) 유기물 제거를 위해 $H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$ 용액에 10 분간 담근 후 4분간 탈이온수(18.3 $M\Omega$ -cm)로 린스, (2) 자연산화막 제거를 위해 $HF : H_2O = 1 : 7$ 담근 후 4분간 탈이온수로 린스, (3) 질소 기체로 말린 후 반응기 도입의 과정을 거친다. 기판을 반응기에 도입한 후 습식 세정으로부터 잔존하는 수분을 중화시키기 위하여 150°C로 30분간 사전 가열하였다. 본 연구에서 공정변수는 플라즈마 전력(15-200W), 증착시 기판의 온도(25-350°C)와 반응기체의 유량비($N_2O : 1-36$ sccm, $SiH_4 : 3-10$ sccm)이었다.

산화막 증착후 무게측정법(micro-balance : limit 10⁻⁵ g)과 632.8 nm파장의 He-Ne laser ellipsometer를 사용하여 막의 두께와 굴절률을 측정하였다. 막의 구조 및 기능기들의 검출을 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR, Perkin Elmer 1800)를 사용하였고, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Perkin Elmer PHI 5400)를 이용하여서 막의 화학결합 구조와 조성을, transmission electron microscopy(TEM, JEOL 200CX)로 막성장시 발생하는 입자의 크기와 형태를 관찰하였다. 증착된 산화막의 표면 거칠기는 atomic force microscopy(AFM, DAFM-6300)를 이용하여 측정하였으며 측정범위는 $4 \times 4 \mu m^2$ 로 root mean square(RMS)값을 구하여 거칠기를 비교하였다. 막의 다공성을 측정하기 위하여 HF완충용액(BHF sol'n, $HF : H_2 = 1 : 100$)을 이용하여 식각률 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 플라즈마 전력의 영향

플라즈마 전력 증가에 따른 증착속도의 의존성은 Fig. 2의 Arrhenius plot으로부터 고찰하였다. 증착속도의 온도의존성을 알 수 있는 아레니우스 도식으로부터 얻은 활성화에너지는 본 실험의 온도범위(25-350°C)에서 각 전력변화에 따라 1.2-3.2 kcal/mol범위를 나타내었다. 이것은 SiH_4 과 N_2O 를 사용하여 열에너지에 의해 산화막을 증착하였을 경우 활성화에너지가 42-45 kcal/mol로 나타나는 것에 비해 매우 낮은 값이다[14]. 플라즈마에 의해 반응기체가 활성화되는 경우 일반적으로 온도 의존성이 없거나 오히려 온도가 올라가면 표면에서 확산하던 adatom들이 표면에너지가 높은 활성점에 도달하기 전에 기상으로 탈착되어 증착속도가 역으로 감소하는 현상이 나타날 수도 있음을 의미한다[15]. 플라즈마 전력에 따른 반

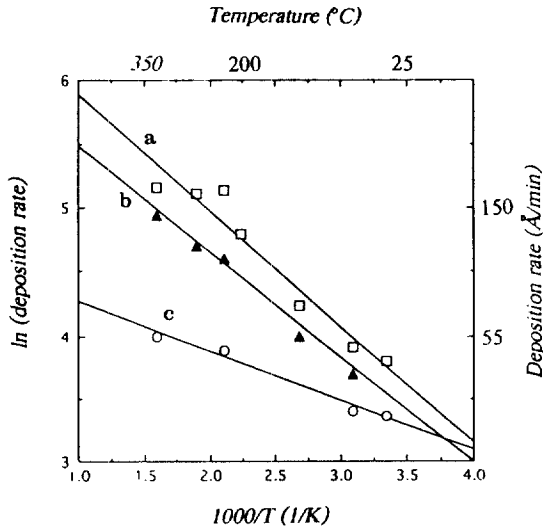


Fig. 2. Arrhenius plot of deposition rate at various plasma power. (a) 100W, (b) 50W and (c) 15W. The total pressure was fixed at 400 mTorr and $N_2O/SiH_4/Ar=12/3/85$

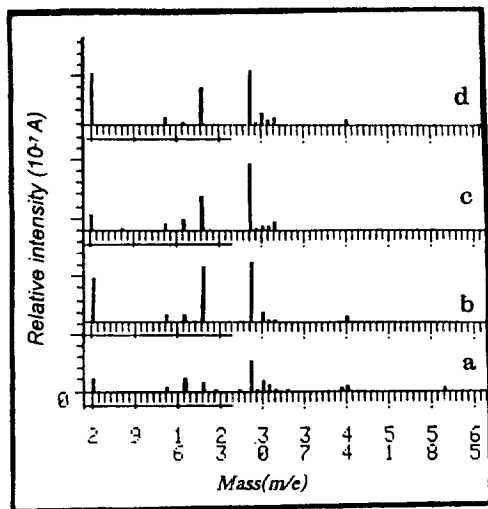


Fig. 3. Gas phase mass spectra obtained by quadrupole mass spectrometer(QMS).

The ion source was 70 eV. Plasma power at (a) 15W, (b) 50W, (c) 100W, at $T_s=200^\circ C$, $N_2O/SiH_4/Ar=10/3/87$, and (d) $T_s=300^\circ C$, 50W, $N_2O/SiH_4/Ar=10/3/87$.

응속도 결정단계의 변화는 없는 것으로 생각되며, 증착속도는 플라즈마 전력에 의존함을 알 수 있다. 일정 플라즈마 기체유량에서 플라즈마 전력 증가는 플라즈마 밀도를 증가시켜 기체의 활성화를 촉진시킨다. 전력증가에 따른 증착속도의 증가는 플라즈마에 의한 활성종(O^*)의 증가와 플라즈마 하전입자의 증가에 의한 SiH_4 의 분해로 나누어 생각할 수 있다.

증착하는 과정에서 QMS에 의한 기상화학종의 분석결과를 Fig. 3에 나타내었으며 (a), (b)와 (c)는 플라즈마 전력의 증가에 따른 기상화학종의 변화를 보여주고 있다. $m/e=28$ 과 30 은 각각 N_2O , N_2 , SiH_4 와 N_2O , NO , SiH_4 의 혼합 피크이므로 전력에 대한 N_2O 농도의 의존성을 나타내기에는 부적합하다. 따라서 $m/e=14$, 44 의

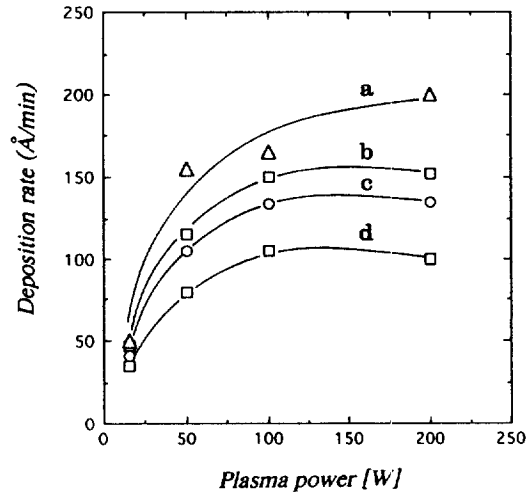


Fig. 4. Deposition rate as a function of plasma power at various deposition temperature.

(a) $350^\circ C$, (b) $200^\circ C$, (c) $100^\circ C$, and (d) $25^\circ C$.

상대강도로 N_2O 의 변화를 예측하였다. $m/e=14(N)$ 는 전력증가에 따라 미량 증가하는 경향을 나타낸 반면 $m/e=44(N_2O)$ 의 피크는 100 W 이상의 경우에는 플라즈마에 의해서 거의 O^* 와 NO 로 분해되어[16] 나타나지 않는 것으로 생각된다.

이러한 결과는 전력과 증착속도를 나타낸 Fig. 4에서 100 W 이상의 전력에서 증착속도가 포화되는 경향과 일치한다. 즉 100 W 이상의 플라즈마 전력에서는 일정유량의 N_2O 가 플라즈마에 의해 모두 해리되어 증착에 참여하므로 전력이 증가하여도 증착속도는 포화되는 경향이 나타나는 것으로 생각된다. 전력의 증가에 따라 $m/e=29-32$ 의 SiH_x^+ ($x=0-4$) 피크는 증가하고 있다. 한편, $m/e=2$ 의 수소피크는 100 W 이상에서 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 플라즈마 비여기지역으로 도입된 SiH_4 가 플라즈마 하전입자의 영향을 받아 분해되어 $SiH_4 + e \rightarrow SiH_3 + H_2$ 와 같은 반응을 거쳐 수소기체의 발생을 가져오기보다는 $SiH_3 + H$ 의 형태로 분해된 원인으로 생각된다. 이러한 화학종은 증착에 참여하여 막 내에 Si-H 결합을 가져오는 것으로 생각된다.

불순물 발생 억제를 위해 사용된 원거리 플라즈마에서 전력이 100 W 이상인 경우는 종래의 direct PECVD에서 볼 수 있었던 것과 유사한 결과를 얻었다. 따라서 플라즈마 전력은 적절한 증착속도와 우수한 산화막의 물성을 얻을 수 있는 15-50 W 내의 범위에서 조업해야 할 것으로 생각된다.

3-2. 증착온도의 영향

앞절에서 나타난 바와 같이 원거리 플라즈마 화학증착법을 사용한 본 연구에서 증착온도는 낮은 활성화 에너지로 보아 성장과정의 반응속도면에서는 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각되나 성장된 막의 물성에 영향을 줄 것으로 생각된다[17]. Fig. 3의 (b)와 (d)에서 산화막증착시 기상화학종에 대한 증착온도의 영향을 보면, 증착온도가 증가하면서 산화막 제조 공정시 반응 부산물인 H_2O ($m/e=16-18$)의 형성이 줄어드는 것으로 나타났다. 온도 증가에도 불구하고 $m/e=2$ 의 수소피크는 일정한 것으로부터 SiH_4 가 플라즈마의 영향을 받아 분해되며 이에 대한 온도의 영향은 크지 않은 것을 알 수 있다.

반응기체의 유량비 변화에 따라 기상반응이 관찰되었는데 증착

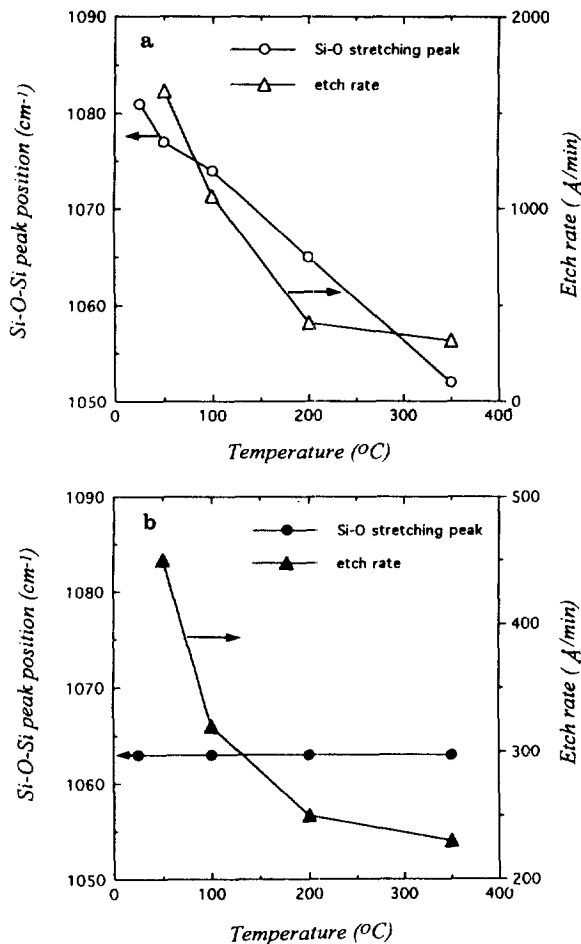


Fig. 5. Etch rate and Si-O-Si stretching peak changes as a function of deposition temperature.

(a) before annealing and (b) after annealing.

온도의 증가는 기상에 추가적인 열을 공급함으로써 기상반응을 촉진하는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 100°C의 증착온도에서는 200°C의 경우보다 최대 증착속도 후의 감소 경향이 완만하게 나타나는 것으로부터 확인할 수 있었다.

기상에 추가적으로 공급된 열은 SiH₄와 산소원의 반응을 활발하게 하며 기상 전구체 형성을 용이하게 하여 고농도 산소영역에서 SiO₂분말의 형성을 촉진하는 것으로 생각된다. 증착온도가 낮은 경우에는 (<150°C) 증착종들이 표면에서 이동하여 조밀한 구조의 막을 형성하기에 불충분한 열에너지가 공급되므로 막이 다공성을 나타내며, 막 내에 Si-H, Si-OH 결합들이 그대로 남아 있다[30]. 산화막 내에 존재하는 Si-H, Si-OH 결합은 산화막의 에너지갭(E_{gap} = 8 eV) 내에 국부적인 에너지준위를 형성하며, 소자 응용시 전자나 정공의 트랩으로 작용하여 소자의 신뢰성을 저하시키는 주된 요인이 된다[18].

Fig. 5는 FT-IR 측정 후 얻은 1075 cm⁻¹ 주위의 Si-O-Si 스트레칭 피크와 식각률의 온도별 변화를 나타내고 있다. Si-O-Si 스트레칭 피크는 증착온도가 올라감에 따라 낮은 파장으로 이동한다. 이것은 실리콘 기판(2.6×10^{-6} °C)과 성장하는 산화막(0.5×10^{-6} °C) 간의 열팽창계수 차이에 의해 산화막과 실리콘기판 사이에 스트레스가 쌓인 결과이다. 증착과정시의 이러한 결합은 기판과 산화막 경계

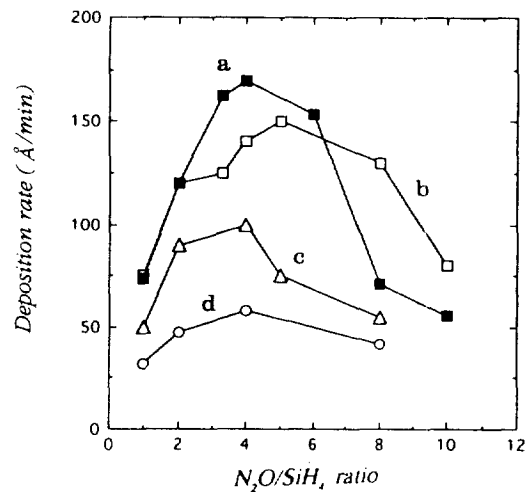


Fig. 6. Deposition rate as a function of N₂O flow rate at fixed SiH₄ flow rate (3 sccm).

(a) 100W, 200°C, (b) 50W, 200°C, (c) 50W, 100°C and (d) 50W, 50°C.

면에 양론비에서 벗어나는 SiO_x (x < 2) 층을 형성하여 산화막 내의 결합력 감소를 가져오게 된다[19]. 반면에 증착온도가 감소하면 막이 다공성을 띄게 되어 산화막의 결합각(Si-O-Si)이 완화된 산화막(relaxed SiO₂)의 144°(1075 cm⁻¹)보다 커져 차츰 열린 구조로 변해간다. Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 저온부에서 스트레칭 피크가 높은 파장으로의 이동하는 것은 산화막의 구조가 다공성을 띄게 됨을 의미한다. 하지만 스트레칭 피크의 이동은 Fig. 5(b)와 같이 500°C에서 30분간 어닐링한 경우 증착온도에 관계없이 1063 cm⁻¹의 일정한 값을 보이며, 식각률 또한 4배 정도 감소함을 알 수 있다. 하지만 식각률의 감소에도 불구하고 저온에서는 여전히 산화막의 양론비가 2보다 낮아 고온부에 비하여 식각률이 다소 높은 것으로 나타났다. 저온부에서의 증착된 산화막이 Si-rich막인 경우 완화된 산화막보다 파장이 낮게 나타나며, 본 연구에서 증착된 산화막은 XPS 성분분석 결과 양론비(O/Si)가 1.7-1.9 범위의 Si-rich막으로 나타났다[30].

3-3. 반응기체 분압의 영향

반응기체의 분압과 유량은 반응기 내의 농도분포와 열경계층 형성에 영향을 준다[20]. 반응압력이 높은 경우에는 반응기체들의 평균자유행로의 감소로 충돌빈도가 증가하여 기상반응이 발생할 수 있다. 에너지원으로 플라즈마를 사용한 본 연구에서는 플라즈마 기체의 유량 및 분압 역시 전자온도나 전자밀도의 변화를 가져오게 되어 플라즈마 반응에 영향을 주는 중요한 인자로 생각된다.

산화막 형성시 많이 사용되는 산소 기체는 저온에서 SiH₄와 쉽게 반응하여 기상에서 분말이 형성될 가능성이 커지고 이 경우 막의 핀홀 밀도가 증가하는 등 막성질이 나빠진다. 본 실험에서는 해리 에너지가 작아 쉽게 산소라디칼로 해리 또는 이온화될 수 있는 N₂O를 사용하였다[21].

N₂O기체는 플라즈마 내에서 가속된 전자와 충돌하여 산소라디칼을 생성시키며 반응기구는 다음과 같다[29].



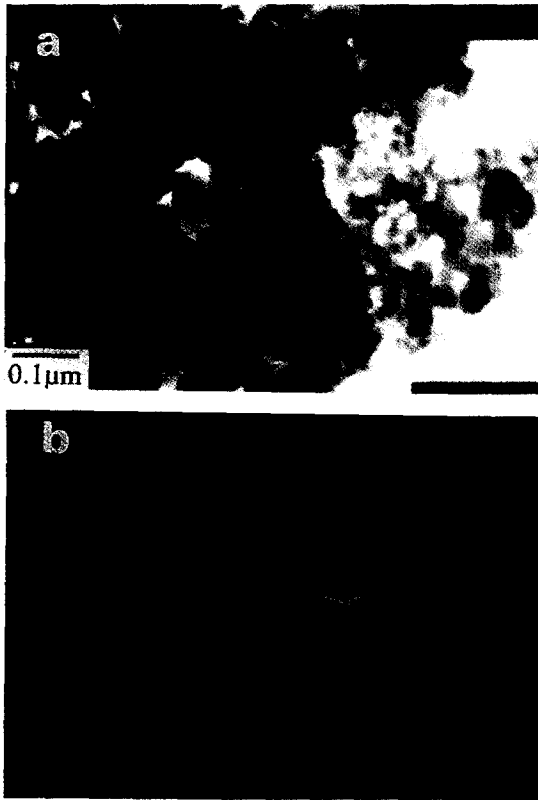


Fig. 7. Transmission electron spectroscopy(TEM) of (a) powder formed from gas phase reaction and (b) diffraction pattern.

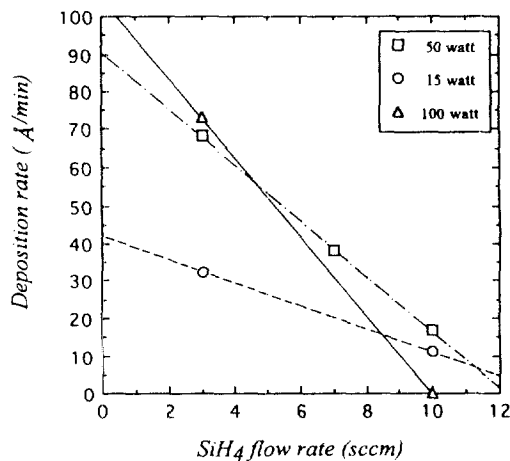


Fig. 8. Deposition rate as a function of SiH_4 flow rate at fixed N_2O flow rate(3 sccm).

반응시 운반기체로 사용된 아르곤은 이 때 희석기체의 역할을 하여 활성화된 산소원자의 재결합(recombination)이나 활성저하를(deactivation)을 막아주는 역할을 한다. 산소원으로서 N_2O 기체를 사용한 본 실험에서 일정한 SiH_4 유량에서 플라즈마 여기 기체인 N_2O 의 유량 변화에 따른 증착속도의 변화는 Fig. 6과 같이 증가-최대-감소의 경향을 나타내었다. 증착속도가 N_2O 유량에 따라 감소하는 경향은 일반적으로 기상의 분압과 기판표면에 흡착된 양과의 관계로부터 Langmuir-Hinshelwood모델을 사용하여 설명한 예가 있다[22, 23]. 즉 과도한 산소기체의 표면 흡착은 실리콘 원리기체의

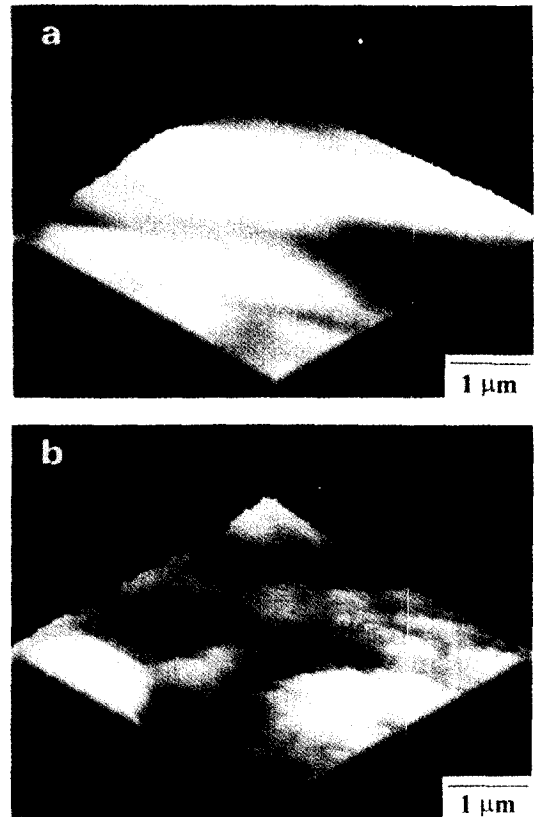


Fig. 9. AFM 3D-image as a function of $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ ratio(R).

(a) $R=4$, and (b) $R=10$. $T_s=200^\circ\text{C}$, plasma power 50W.

흡착을 억제하여 증착속도가 감소한다는 설명이다[24]. 이에 반해, Taft 등은 고농도 산소 영역에서 기상반응에 의한 분말 형성으로 증착속도가 감소된다고 보고하였다[25-27]. 이 경우 여기된 산소 라디칼과 SiH_4 의 활발한 기상반응으로 기상전구체들이 막성장보다는 분말형성에 기여하여 상대적으로 막성장이 줄어들기 때문이다.

본 실험에서는 SiH_4 에 대한 N_2O 의 비가 4 이상의 경우(N_2O 유량 12 sccm이상) 직경 0.05-0.1 μm 의 비정질(백색)분말이 형성된 것을 확인하였다. N_2O 분압 증가에 따른 증착속도의 감소는 기상반응이 원인이며, Fig. 7은 기상반응으로 생성된 분말의 모양과 ring모양의 비정질 회절 패턴을 보여주고 있다.

XPS 분석결과에 의하면 $R<4$ 에서는 산화막의 양론비가 2에서 많이 벗어나는 것을 알 수 있었다. 반면 유량비가 증가하면서 양론비는 함께 증가하다가 포화되는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 분압증가가 비록 기상반응을 가져오지만 충분한 산소원의 공급이 이루어짐을 알 수 있다. 불충분한 산소원의 공급으로 낮은 유량비에서 산소 결핍에 의한 결함(oxygen vacancy defect)이 예상된다. 이러한 산소 결핍 결함은 게이트 산화막의 특성을 저하시키며, 실리콘과 산화막 계면에 미결합된 실리콘을 형성하게 된다. 또한 화학증착 공정에서 기상반응에 의한 분말 형성은 반도체 공정의 수율을 떨어뜨리는 부정적인 영향을 준다[28].

산소원을 고정한 후 SiH_4 의 유량을 변화시켰을 때의 증착속도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 플라즈마 전력증가에 따라 증착속도는 증가하는 경향을 보이지만 SiH_4 의 유량 증가에 따라서 증착속도는 선형적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 감소의 경향은 N_2O 유량 증가시와 유사하게 플라즈마 전력이 증가함에 따라 더욱 급격히 나타난다. 특히, 플라즈마 전력이 100 W이고 SiH_4 의 유량이

10 sccm이상의 경우에는 급격한 기상반응으로 인하여 막이 거의 증착되지 않는 것으로 나타났다. SiH_4 의 경우 산소원과 쉽게 반응함으로 Ar으로 희석하여 도입하여 급격한 반응을 억제하며 낮은 분압을 유지하여 기상반응에 의한 분말의 형성을 억제하여야 할 것이다. Batey 등은 direct PECVD에서 SiH_4 를 He 희석기체와 1:10,000의 비율로 도입하여 기상반응 억제와 함께 수소의 막 내 혼입을 줄일 수 있다고 보고하였다[10]. 하지만, 원거리 플라즈마 화학증착을 사용한 본 연구에서는 다량의 희석기체 첨가없이 선택적인 여기를 통하여 수소 혼입을 억제하였으며 공정변수 변화에 따른 최적조건을 구하였다. 본 실험에서는 기상반응 억제를 위하여 SiH_4 의 유량을 3 sccm으로 고정하는 것이 바람직하게 나타났다.

각 단위공정에서 증착된 막들의 표면 거칠기 역시 디바이스의 성능에 영향을 주는 주요 인자이다. 표면 거칠기의 증가는 디바이스 제작시 배선물질인 금속이나 반도체 등 다른 종류의 막막을 연속적으로 증착함에 있어서 초기 표면의 불균일 성장점으로 작용할 수 있다. $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ 유량비 증가에 따른 산화막의 거칠기 변화는 Fig. 9의 AFM측정으로부터 얻었다. $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 범위에서 측정된 root mean square(RMS)값은 전체적으로 열산화막(약 2 Å)에 비교하여 큰 값을 나타내었다. 유량비가 10인 Fig. 9(b)의 3D-AFM image로부터 얻은 RMS값은 32 Å을 나타내어 기상반응이 관찰되지 않은 유량비 4인 경우의 11.6 Å보다 2배이상 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 기상반응이 막의 벌크뿐만 아니라 막의 표면상태에도 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 종래의 플라즈마 화학증착법을 수정한 원거리 플라즈마 화학증착법을 이용하여 저온 산화막 증착시 산화막 물성의 공정변수 의존성을 고찰하였다.

(1) 플라즈마를 이용한 본 실험에서 증착속도는 증착온도보다는 플라즈마 전력에 의존하는 것을 알 수 있었다. 플라즈마 전력의 증가는 성막속도의 증가와 함께 불순물 혼입과 막의 균일도의 저하를 가져왔다. 따라서 막의 조성 제어를 위해서는 플라즈마 전력을 50 W 이하로 하여 증착속도를 낮추어야 할 것으로 생각된다.

(2) 증착시 기판의 온도는 반응속도면보다는 막성질에 기여하는 것으로 생각된다. 온도의 증가는 막의 다공성을 방지하지만 기판과 산화막간의 열팽창 계수 차이에 의한 스트레스가 발생한다. 이러한 스트레스와 막의 다공성을 줄이기 위해서는 200°C 정도의 온도범위에서 조업되어야 할 것으로 생각된다.

(3) 기체조성을 변화시켰을 때는 $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ 유량비가 증가함에 따라 증착속도는 증가-최대-감소의 경향을 보였다. 감소영역은 산소분압 증가에 따라 기상반응이 일어나 반응기체가 산화막 형성보다는 분말형성에 기여한 결과로 생각되며, 기상반응에 따른 산화막 표면의 거칠기 증가를 관찰할 수 있었다. $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ 유량비 4에서 가장 우수한 성질의 산화막을 얻을 수 있었다. 분말형성 방지를 위해서는 불활성 기체를 사용하여 반응기체의 농도를 희석시키거나, 전체분압을 조정하여 분말형성에 필요한 충돌빈도를 낮추어야 할 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 LG전자와 재료계면공학 연구센터의 연구비 지원으로

수행되었으며, 또한 학술진흥재단(신진연구인력 연구비지원, 과제번호: E94305)의 지원에 대하여 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Chung, J. E., Jeng, M. C., Moon, J. E., Ko, P. K. and Hu, C.: *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-37**(7), 165(1990).
2. Chen, K. L., Saller, S. A., Groves, I. A. and Scott, D. B.: *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-32**(2), 386(1985).
3. 이시우, 이진: *CVD handbook*, 반도체판사(1993).
4. Adams, A. C., Alexander, F. B., Capio, C. D. and Smith, T. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1545(1981).
5. Tauri, Y., Hidaka, J. and Aota, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L827(1981).
6. Hu, Y. Z., Joseph, J. and Irene, E. A.: *Appl. Phys. Lett.*, **59**(11), 1353(1991).
7. Adams, A. C.: *Solid State Technology*, **26**, 135(1983).
8. Tsu, D. V. and Lucovsky, G.: *Mat. Res. Soc. Symp.*, **77**, 595(1987).
9. Lucovsky, G. and Tsu, D. V.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(4), 221(1987).
10. Batey, J. and Tierney, E.: *J. Appl. Phys.*, **60**, 3136(1986).
11. Ing, S. W. and Davern, W.: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 285(1965).
12. Meiners, L. C.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 655(1982).
13. Kern, W. and Ban, V. S.: *Thin Film Processes*, Academic Press, N.Y., p. 258(1978).
14. Chapple-Sokol, J. D., Giunta, C. J., Gordon, R. G.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(10), 2993(1989).
15. Lucovsky, G., Kim, S. S. and Fitch, J. T.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B8**(4), 822(1990).
16. Cleland, T. A. and Hess, D. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(10), 3103(1989).
17. Buss, R. J., Ho, P., Breiland, W. G. and Coltrin, M. Z.: *J. Appl. Phys.*, **63**, 2808(1988).
18. Lucovsky, G., Richard, P. D., Tsu, D. V., Lin, S. Y. and Markunas, R. J.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(3), 681(1986).
19. Lucovsky, G., Fitch, J. T., Tsu, D. V. and Kim, S. S.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(3), 1136(1989).
20. Okayama, K., Huang, D., Seinfeld, J. H., Tani, N. and Kousaka, Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**(7), 1545(1991).
21. Reinberg, A. R.: *J. Electronic Materials*, **8**, 345(1979).
22. Cobianu, C. and Pavelescu, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1888(1983).
23. Baliga, B. J. and Ghandhi, S. K.: *J. Appl. Phys.*, **44**, 990(1973).
24. Middlelock, J. and Klinkhamer, A. J.: 5th International Conference of CVD, p. 19(1975).
25. Taft, E. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1728(1979).
26. Smith, D. L. and Alimonda, A. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(5), 1496(1993).
27. Park, Y. and Rhee, S.: *Thin Solid Films*, in press(1996).
28. 이시우: *화학공업과 기술*, **11**(5), 315(1993).
29. Longeway, P. A., Estes, R. D. and Weakliem, H. A.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 73(1984).
30. Kang, J., Park, Y. and Rhee, S.: *J. of Lor. Vac. Soc.*, **3**(4), 426(1994).