

## ECR플라즈마를 이용한 화학증착법에 의해 제조된 실리콘 산화막의 특성

전범주 · 오인환\* · 임태훈\* · 정일현†

단국대학교 화학공학과

\*한국과학기술연구원 화공연구부

(1996년 9월 20일 접수, 1997년 2월 15일 채택)

## Characteristics of Silicon Oxide Films Prepared by Chemical Vapor Deposition Using ECR Plasma Source

Bup-Ju Jeon, In-Hwan Oh\*, Tae-Hoon Lim\* and Il-Hyun Jung†

Dept. of Chem. Eng., Dan-kook Univ., San 8, Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

\*Div. of Chem. Eng., Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang P.O. Box 131, Seoul, Korea

(Received 20 September 1996; accepted 15 February 1997)

### 요 약

저온 공정이 가능한 ECR산소플라즈마를 이용하여 화학증착법으로 기판의 온도, 마이크로파 출력, 반응기내 압력, 사일렌과 산소의 희석비 등을 실험 변수로 각 실험조건에 따라 산화막을 제조하였다. 이 산화막의 물리·화학적 특성을 분석하고 표면과 Si/SiO<sub>2</sub>계면 morphology의 상관관계를 조사하고 이 산화막 표면의 조도(roughness)가 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 실리콘 산화막의 증착속도는 반응기내 압력과 마이크로파 출력이 증가하고 기판의 온도가 낮을수록 증가하였다. 그러나 산소와 사일렌 가스의 비가 2:1 이상이고 반응기내 압력이 6 mTorr보다 높은 실험조건에서 증착속도를 크게 증가시킬 수 있었으나 산화막의 C-V(Capacitance-Voltage) 특성은 나타나지 않았다. 산화막의 표면 조도가 작은 양질의 산화막은 증착속도가 낮은 실험조건에서 얻을 수 있었다. Si/SiO<sub>2</sub>계면에서의 조도는 산화막표면의 조도와 실험조건에 의존하였으며, Si/SiO<sub>2</sub>계면에서 조도는 전기적 특성에 영향을 주었다.

**Abstract**—The SiO<sub>2</sub> films were prepared by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition(ECRPCVD) at low temperature as a function of substrate temperature, microwave power, pressure, and the ratio of SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. We examined the physical and chemical properties of the oxide films grown at the plasma parameters and deposition conditions and compared the morphologies of the SiO<sub>2</sub> surface and Si/SiO<sub>2</sub> interface of the films. Also we discuss the effect of the SiO<sub>2</sub> surface morphologies on electrical characteristics. The oxidation rate was found to increase with pressure and microwave power but decrease with substrate temperature. However, under experimental conditions with high deposition rate, such as pressure over 6 mTorr and O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> flow rate ratio over 2:1, it is showed that the oxide films have not MOS capacitance-voltage characteristics. High quality SiO<sub>2</sub> films with low surface roughness were obtained from growth condition with low deposition rate. Roughness of the Si/SiO<sub>2</sub> interface depends on SiO<sub>2</sub> film surface and growth conditions, influenced electrical properties.

**Key words:** Electron Cyclotron Resonance, Chemical Vapor Deposition, Microwave Power

### 1. 서 론

실리콘 산화막은 폴리응간·금속응간 평탄화 박막, 소자 보호용 박막, 축전용 유전 박막 등에 이용되고 있다. 최근에 산화막은 반도체 소자의 고집적화로 인하여 단위 소자의 크기가 작아짐에 따라 정밀성이 요구되기 때문에 Si/SiO<sub>2</sub>계면에서 막의 morphology를 향상시키고 낮은 온도에서 소자를 제작하기 위한 관심이 점차 증가되고 있다. 이와 같은 실리콘 산화막을 성장시키고 interface trap density(D<sub>it</sub>)를 줄이기 위하여 LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition), Thermal CVD, GD(Glow Discharge), RFPE(Radio Frequency

Plasma-Enhanced) CVD, RPE(Remote Plasma-Enhanced) CVD 등 다양한 방법이 연구되고 있다[1-6]. 일반적으로 열 산화 방법에 의해 형성된 산화막은 소자를 제작하기 위한 충분한 특성을 지니고 있으나 게이트 유전박막의 면적과 두께가 감소하고 반도체 소자의 형태가 평면구조에서 입체구조로 변함에 따라 게이트 유전박막을 제조하는데 결함의 형성, 불순물의 재분포, 도핑 물질의 재확산, 기판내 물질간의 반응, 열에 의한 응력 등의 문제로 많은 제한을 받고 있다[7-9]. 또한 스퍼터 방법은 기판의 표면을 손상시켜 MOS(Metal Oxide Semiconductor)의 전기적 특성을 저하시킨다. 따라서 산화 온도를 낮추고, MOS의 전기적 특성을 개선하기 위한 많은 진보적인 방

법이 연구되고 있다. 이러한 방법에는 열처리가 수반되는 플라즈마 산화, 플라즈마화학증착, 산소 주입 등이 있으며[3], 이중 플라즈마에 의한 산화는 초정밀 집적회로의 저온 공정 개발에 대한 관심 때문에 산화막 성장의 잠재적 가능성으로 특히 주목받고 있다.

열 산화의 경우 반응성물질로 활성화시키기 위하여 열에너지를 이용하고 있으나, 플라즈마를 이용함으로써 저온에서도 반응을 활성화시킬 수 있으므로 기존의 열산화보다 반응성이온의 밀도를 증가시켜 저온에서 산화막 형성이 용이하다. 플라즈마에 의한 산화는 크게 산소 또는 산소와 질소를 플라즈마 가스로 사용하고 사일렌을 반응 가스로 이용하는 화학증착법과 산소 플라즈마만을 이용하는 확산에 의한 방법이 있으며 이 두 가지 산화방법은 플라즈마에 의한 기상 분해 반응과 표면에서의 화학반응 메커니즘이 크게 다르다. 화학증착법은 반응 가스가 기상에서 산소 플라즈마에 의해 분해되어 반응성이 큰 음 또는 양으로 하전된  $\text{Si-O}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^+$  형태의 분자 또는 이온들이 실리콘웨이퍼 표면에 존재하는 분자와 결합하여 산화막이 형성되므로 MOS와 MIM(Metal Insulator Metal)의 절연막에 응용될 수 있다. 산소 플라즈마만을 이용하여 확산에 의해 형성되는 산화막은 플라즈마 발생 가스인 산소 분자들에 의해 반응성이 큰 음으로 하전된 산소 이온들이 높은 에너지를 갖고 실리콘 기판으로 전달되므로써 Si-Si결합을 끊고 실리콘 내부로 확산하여 산화막을 형성하기 때문에 MOS의 산화막에 이용된다. 이와 같이 플라즈마를 사용하여 산화막을 형성할 경우 반응 온도를 더욱 낮출 수 있고, 기판 표면의 손상이 적으므로 저온에서 게이트 산화막 등을 형성할 수 있는 최상의 방법 중 하나이다[10]. 이 중 ECR(Electron Cyclotron Resonance)플라즈마는 높은 에너지를 갖는 반응성이 큰 이온들을 형성시킬 수 있으므로 보다 낮은 온도에서 산화 공정을 수행할 수 있고, 저압 공정이며, 열에 의한 변형을 줄일 수 있다. 또한 ECR플라즈마의 사용은 PECVD방법으로 산화막을 형성할 경우 전구 때문에 플라즈마에 의해 이온스퍼터로 발생될 수 있는 금속 오염을 방지할 수 있으므로 불순물 함량이 적은 치밀한 박막을 형성할 수 있는 장점이 있다[11, 12].

따라서 본 실험에서는 MOS와 MIM에 이용되는 산화막을 동시에 수행할 수 있고 저온 공정이 가능한 ECR 산소 플라즈마를 이용하여 기판의 온도, 마이크로파 출력, 반응기내 압력, 사일렌과 산소의 희석비 등을 변수로 각 실험조건에 따라 화학증착법에 의해 실리콘 산화막을 제조한 후 물리·화학적 특성을 비교하고 이 산화막의 표면과  $\text{Si/SiO}_2$ 계면 morphology의 상관관계와 산화막 표면 조도가 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

2.45 GHz의 주파수를 갖는 마이크로파를 발생 장치로부터 직각 도파관을 따라 석영창을 통해 플라즈마 영역으로 입사되도록 하였다. 이때 강력한 DC(direct current) 전자석에 의한 자기장은 두 개의 평행한 코일로부터 기판표면에 수직으로 작용하여 ECR플라즈마 여기를 위한 875 Gauss에 해당되는 얇은 ECR 조건이 형성되었다. ECR 층을 통과한 전자들은 높은 에너지를 갖고 자기장과 전기장에 의해 발생하는 전자장을 따라 기판위에 놓여 있는 증착영역으로 도입되게 된다. 플라즈마발생을 위한 산소 가스는 상단 전자석의 석영창 부분의 가스분사구를 통해 주입시켰고 사일렌 반응 가스는 1 mm 노즐이 1 cm 간격으로 뚫려 있는 가스분사구로부터 주입시켰다. 증착영역내에 있는 기판은 가열판인 스테인레스판과 붙여 있게 하였고 플라즈마 영역 상단과 하단의 전자석 코일의 최대 전류는 185 A와 125 A이다. 플라즈마 영역에서 기판까지의 거리는 0-18 cm로

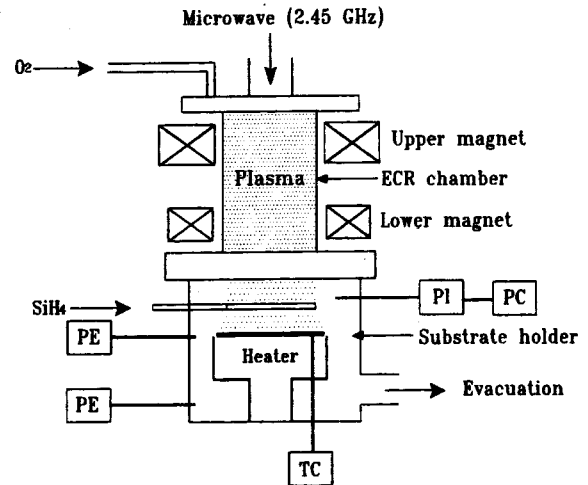


Fig. 1. Schematic diagram of the ECR plasma system.

변화시킬 수 있으며 증착하고자 하는 위치에 고정시킬 수 있도록 하였다. ECR 산소 플라즈마에 의한 산화막의 형성을 위해서는 수 mTorr의 진공도를 필요로 한다. 이러한 압력을 유지하기 위하여 순차적으로 연결된 tubomolecular 펌프와 두 개의 보조 펌프인 mechanical, roots blower 펌프를 사용하였으며 기본 압력을  $2.0 \times 10^{-3}$  Torr로 유지하였다. 플라즈마 발생 가스와 반응 가스로 고순도(99.9%) 산소와 사일렌가스를 이용하였으며, 가스의 유량의 조절은 MFC(mass flow controller)를 사용하였다. 압력 측정 게이지로 조업 범위가  $10^{-3}$  -  $10^4$  Torr인 pirani게이지와 조업 범위가  $10^{-10}$  -  $10^{-3}$  Torr인 penning 게이지를 사용하였으며 압력의 조절은 throttle 밸브를 이용하였다[13]. 본 실험에 사용한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다.

ECR플라즈마의 마이크로파 발생 장치에 근접해 있는 3개의 stub 튜너는 반사 마이크로파의 세기를 최소화하는데 사용하였다. 자기장과 반사 마이크로파의 세기는 시료의 재현성을 위해 최적화되어야 하며, 이 최적화 방법에는 튜너 최적화와 자기(magnetic) 최적화 두 가지 방법이 있다[14]. 본 실험에서는 반사 마이크로파의 세기가 최소가 되도록 전자석의 전류를 일정하게 하고 3개의 stub 튜너를 조절하여 모든 플라즈마 조건에서 반사 마이크로파의 세기가 5% 이내로 유지되도록 조절하였다.

### 2-2. 실험방법

#### 2-2-1. 시료 및 세척 방법

실험에 사용된 기판으로는 직경이 10 cm이고 boron이 도핑되어 비저항이 각각 1-3  $\Omega\text{cm}$  및 10-20  $\Omega\text{cm}$ 인 Si(111), Si(100) 실리콘 단결정 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼 표면에 원자나 분자 상태로 존재하는 중금속과 유기물인 불순물을 제거하기 위하여  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$ 의 비가 1:1:2로 희석시킨 혼합액을 사용하여 10분 동안 끓이고  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 잔류물을 제거하기 위하여 탈이온수로 충분히 세척한 후  $\text{HF}$ :  $\text{H}_2\text{O}$ 의 비를 1:30으로 희석시킨  $\text{HF}$ 용액 처리로 자연산화막을 제거하였다[15].

#### 2-2-2. 화학증착법에 의한 산화 실험방법

화학증착법을 이용한 산화막의 형성을 위하여 세척된 실리콘 웨이퍼의 표면을 질소 가스로 blowing하여 수분을 완전히 제거한 후 기판이 실험 위치에 놓이도록 조정하였다. 기판의 온도를 설정하고 보조 펌프인 mechanical, roots blower 펌프를 사용하여 반응기내 압력이 0.1 Torr가 되었을 때 tubomolecular 펌프를 가동시켜 진공을 유지시킨 후 플라즈마 영역의 상단과 하단의 전자석에 전류를 각각 140 A와 120 A로 고정하였다. 산소 가스를 주입하여 플라즈마를 발

**Table 1. Typical experimental conditions of ECRPCVD method**

Variables	Ranges
Substrate temperature	without heating-400 °C
Pressure	4.5-10 mTorr
Total flow rate	15 sccm
Susceptor distance	2-7 cm from SiH <sub>4</sub> injection ring
Microwave power	200-600 W
SiH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub>	1:14-5:10

생시킨 후 stub튜너를 조절하여 산소 플라즈마가 안정되었을 때 설정해 놓은 사일렌가스를 주입시켰다. 반응가스 때문에 불안정해진 플라즈마를 안정화하기 위하여 다시 stub튜너를 조절하여 반사 마이크로파의 세기가 마이크로파 출력에 5% 이내의 범위가 되도록 조절하였으며 이때부터 반응시간을 측정하였다. 본 실험에서는 플라즈마 발생 gas와 반응 가스의 희석비를 변화시켜 주입하였고 기판의 위치는 사일렌가스가 도입되는 분사링으로부터 2-7 cm 범위내에서 고정시켰으며 사일렌과 산소 가스의 총 유량을 15 sccm으로 유지시켰다. 산화반응 종료 시간은 반응기내에 잔류해 있는 사일렌가스가 산소 플라즈마에 의해 모두 분해되는 시간으로 정하였으며 산화 반응시간을 약 5분 정도로 유지하였다. 산화막증착을 위한 자세한 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 분석방법

#### 2.3-1. 물리·화학적 분석

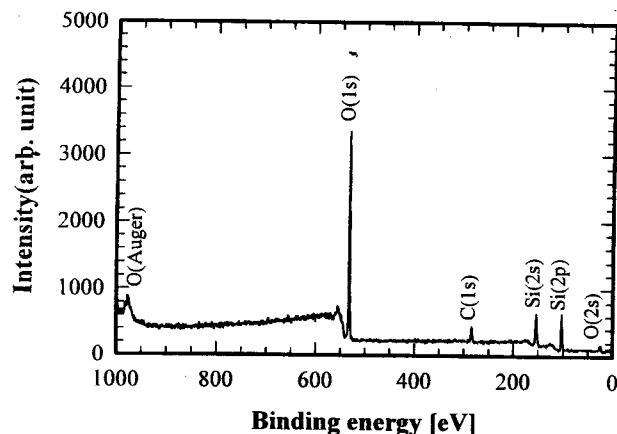
ECR플라즈마를 이용한 화학증착법으로 각 실험 변수에 대하여 실리콘 산화막을 성장시킨 후 형성된 산화막의 결합 구조는 single beam FT-IR(Shimadzu, 8501)에 의해 15회 scanning한 후 투과율의 변화로 확인하였다. 제조된 박막표면의 성분 분석은 AES/SAM(Auger Electron Spectroscopy/Scanning Auger Microscopy, Perkin,  $\psi$ -670)을 사용하여 3 kV의 Ar ion beam에 의해 120 Å/min의 속도로 스캔하여 Si와 O의 depth profile로부터 얻었다. 실리콘 웨이퍼 표면을 구성하고 있는 Si와 O의 조성비를 확인하기 위하여 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, SSI, 2803-S)를 사용하였으며 두께와 박막의 굴절률을 측정하기 위하여 Spectroscopic Ellipsometer(Rudolph, S2000)으로 분석하였다. AFM(Atomic Force Microscopy, PSI, Autoprobe M5)을 사용하여 bare 실리콘 웨이퍼와 형성된 실리콘 산화막의 표면 morphology를 분석하였다.

#### 2.3-2. 전기적 특성 분석

산화막을 형성한 후 전기적 특성인 C-V(capacitance-voltage)를 측정하기 위하여 산화막 표면에 2 mm 간격으로 여러 개의 평행한 알루미늄 전극을 만들었다. 알루미늄 전극은 target 물질로 알루미늄을 사용하고 텅스텐 필라멘트에 고전압을 가하면 발생하는 전자빔을 열원으로 이용하는 electron beam evaporator(Leybold/LS560)로 증착하였다. 이 전극의 직경을 1 mm, 두께는 2000 Å으로 증착하고, 제조된 산화막 표면과 알루미늄 전극의 접착력을 증가시키기 위하여 질소분위기하에서 30분 동안 450 °C로 열처리하였다. 이와 같은 절차로 MOS capacitor를 제조한 후 capacitance meter(HP 4140B)를 사용하여 고-저주파와 정전용량(high-low capacitance)을 측정하였다. 이때 DC bias는 -20.5 V까지 0.1 V/sec로 가하였다.

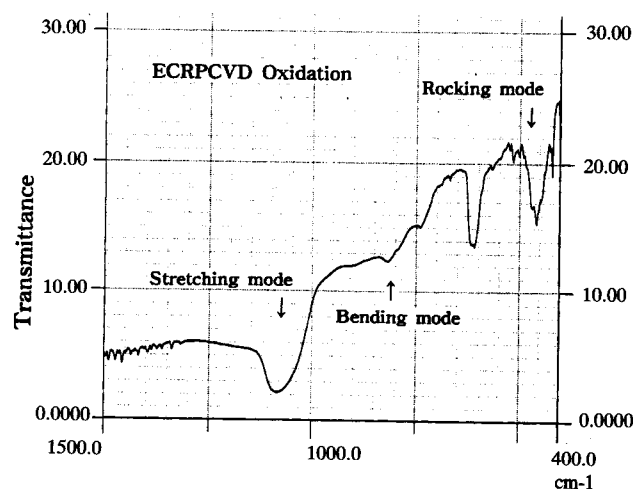
## 3. 결과 및 고찰

화학증착법에 의해 제조된 산화막의 굴절률은 기판 온도와 위치, 반응기내 압력, 사일렌과 산소 가스의 희석비에 따라 약간씩 차이는 있었으나 1.45-1.48의 범위로 전형적인 산화막임을 ellipsometer의

**Fig. 2. X-ray photoelectron spectrum of the SiO<sub>2</sub> film prepared by ECRPCVD method.**

분석으로부터 확인하였다. 제조된 막의 Si와 O의 조성비를 확인하기 위하여 XPS분석을 수행하였다. Fig. 2는 마이크로파 출력이 300 W, 사일렌가스와 산소 가스의 희석비가 1:14, 총 유량이 15 sccm, 기판의 온도가 400 °C, 기판의 위치가 사일렌 분사링으로부터 3 cm 위치에서 증착된 열처리 전의 산화막에 대한 XPS분석 결과를 나타내었다. 탄소 원자를 기준으로 하였을 때 sensitivity factor를 고려하여 C(1s), O(1s)와 Si(2p) 피크의 면적비로부터 얻은 O(1s)와 Si(2p)의 조성비는 1.88:1로 나타났다. 산화막의 열처리 전과 열처리 후의 조성비를 확인하기 위하여 N<sub>2</sub> 분위기 하에 600 °C에서 1시간 동안 열처리하였다. 서로 다른 증착조건하에 형성된 산화막에서 열처리 전의 경우 Si(2p)의 면적값을 1로 하였을 때 O(1s)의 면적값은 1.880, 2.115였으며, 열처리한 경우 1.990, 2.001로 열처리 전보다 열처리 후에 O(1s)와 Si(2p)의 조성비가 전형적인 산화막의 비와 거의 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 화학증착법으로 제조된 산화막의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 반응 가스로 사일렌을 사용하여 화학증착법에 의해 제조된 산화막에서는 파장이 2000 cm<sup>-1</sup>, 2090 cm<sup>-1</sup>에서 SiH, SiH<sub>2</sub> 결합인 stretching mode와 890 cm<sup>-1</sup>에서 (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 결합인 bending mode, 640 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H의 wagging mode 피크가 관찰되지 않았다. 즉 산화막에서는 사일렌가스에 포함되어 있는 수소 원자에 의한 표면 반응은 없었으며, 1048-1080 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O의 stretching mode와 445-

**Fig. 3. FT-IR spectrum of the SiO<sub>2</sub> film prepared by ECRPCVD method.**

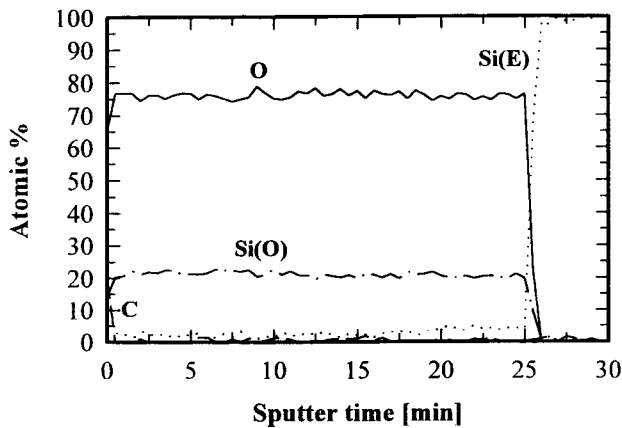


Fig. 4. Depth profile of the  $\text{SiO}_2$  film vs. sputter time prepared by ECRPCVD method.

$450\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O의 rocking mode가 나타나는 전형적인 산화막의 IR spectrum이 나타났다. Fig. 3의 경우  $640\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 Si-H wagging mode의 영향이 아니라 Si-Si결합으로 형성된 피크를 나타낸다.

Fig. 4에는 마이크로파의 출력이 600 W, 압력이 4 mTorr, 사일렌과 산소 가스의 희석비가 1:14, 총 유량이 15 sccm, 기판의 온도가  $400^\circ\text{C}$ 인 실험조건에서 Si(111)에 증착된 실리콘 산화막을  $120\text{ \AA}/\text{min}$ 의 스퍼터속도로 식각하면서 측정된 AES의 depth profile을 나타내었다. 이 depth profile로부터 계면 경계인 천이 영역의 구간은 작고  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 의 계면이 뚜렷함을 확인할 수 있었다.

$\text{SiO}_2/\text{Si}$ 의 계면과 실리콘 산화막의 표면 morphology는 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 특히  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 계면의  $30\text{ \AA}$  영역에서 형성된 산소전하(oxide charge)와 트랩(trap)들은 산화막의 전기적 특성을 지배하게 되므로 그 계면에서의 조도는 아주 중요하다. 실리콘 산화막이 형성되기 시작하는 반응 초기의 실리콘 표면은 마이크로파 출력, 플라즈마가스와 반응 가스의 희석비, 반응기내 압력과 같은 실험 변수에 의해 영향을 받는다. 실험 변수에 따라 높은 에너지를 갖는 이온이 표면과 반응 또는 식각, 불완전한 기상 분해 반응으로 인한 불순물, 음·양으로 하전된 산소 원자 및 이들 분자들이 실리콘 기판과 표면반응으로 얇게 형성된 산화막의 조도가 결정된다.

Table 2에는 사일렌과 산소 가스의 희석비가 1:14, 총 유량이 15 sccm, 기판의 온도가  $300^\circ\text{C}$ , 반응기내 압력이 4 mTorr, 마이크로파 출력이 600 W인 실험조건에서 압력, 온도, 마이크로파 출력의 변화에 의해 제조된 산화막의 AFM 분석 결과를 나타내었다. 각 실험조건으로부터 Si(111)기판에 형성된 산화막의 두께는  $1000\text{ \AA}$  이하이므로  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ 의 비가 1:30인 용액에 3분 동안 식각시켰을 때 산화막이 완전히 제거되었다. 이때 산화막이 제거된 표면의 morphology

Table 2. Comparison of the roughness in the  $\text{SiO}_2$  film surface and Si surface after removal of oxide in dilute HF measured by AFM

Experimental conditions	SiO <sub>2</sub> film morphology		After removal of oxide in dilute HF	
	Roughness (r.m.s.)[Å]	Roughness (average)[Å]	Roughness (r.m.s.)[Å]	Roughness (average)[Å]
Bare Si(111)	10	8.3	-	-
10 mTorr	27	21	18	14
$400^\circ\text{C}$	15	12	9.8	7.8
200 W	22	18	11	8.6

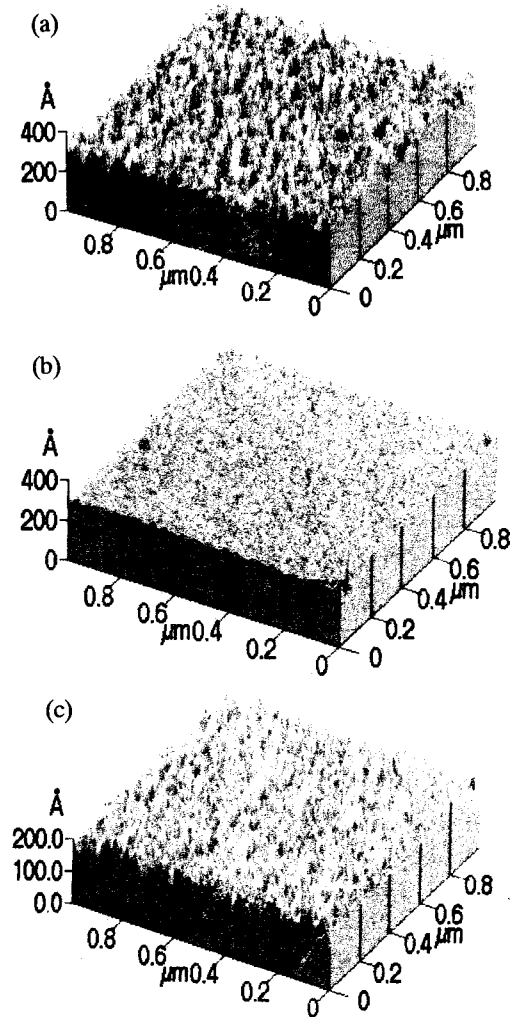


Fig. 5. AFM images of the  $\text{SiO}_2$  films prepared by ECRCVD.

The  $\text{SiO}_2$  films were grown with 15 sccm at 1/14 ratio of  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$ , (a) 10 mTorr, (b)  $400^\circ\text{C}$  and (c) 200 W.

를 측정하였다.

Table 2로부터 산화막의 표면 조도가 클수록  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ 계면의 조도 또한 크게 나타남을 알 수 있었다. 즉 산화막의 표면 조도로부터 계면의 조도를 예측할 수 있었다.

Fig. 5는 Si(111)기판의 표면 조도(root mean square)값이  $10\text{ \AA}$ 인 bare 실리콘 기판을 사용하여 Table 2와 동일한 실험조건에서 증착된 실리콘 산화막의 표면을  $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  크기로 확대하여 나타낸 표면 morphology이다. Fig. 5(a)는 증착압력이 10 mTorr에서 증착된 산화막으로 표면 조도(r.m.s.)는  $27\text{ \AA}$ 으로 증착압력이 4 mTorr인 경우보다 2.7배 거칠게 나타났다. 이러한 원인은 이온화된 반응성 이온의 평균 자유 행정 거리가 짧기 때문에 기상에서 재결합반응으로 생성된 불순물의 영향으로 사료된다. Fig. 5(b)는 기판의 온도가  $400^\circ\text{C}$ 인 조건에서 증착된 표면 morphology로 막내에 존재하는 미결합수들이 높은 온도에 표면 반응이 일어나 표면이 거칠게 나타났다. Fig. 5(c)에 나타낸 마이크로파 출력이 200 W인 조건에서 증착된 표면 morphology는 사일렌가스가 이온과 라디칼로 완전히 분해되지 않고 기판 표면에 도달하여 손상을 준 것으로 예측된다.

각 실험 변수가 증착속도와 표면 조도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 bare 실리콘기판의 표면 조도(r.m.s.)가  $13\text{ \AA}$ 인 Si(100)면에 산화막을 증착한 후 얻은 결과를 Fig. 6-9에 나타내었다. Fig. 6은 마

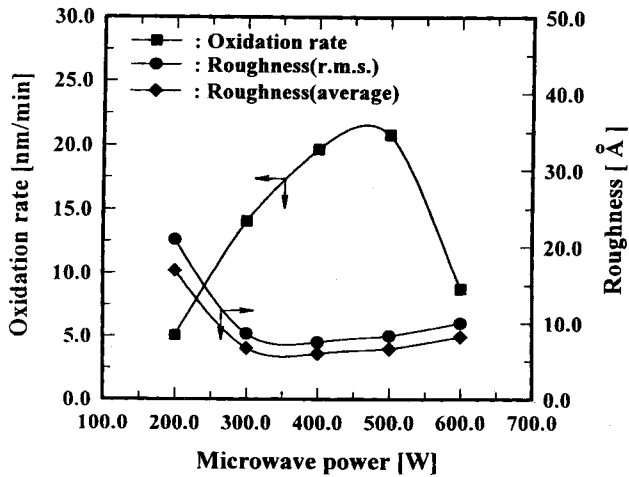


Fig. 6. Effect of the microwave power on the oxidation rate and roughnesses of the  $\text{SiO}_2$  films prepared by ECRPCVD method.

이크로파 출력에 따른 증착속도의 변화와 표면 조도를 나타내었다. 반응기내에 압력을 4 mTorr, 기판 온도는 300 °C로 유지하고 산소와 사일렌가스의 총 유량을 15 sccm으로 하였으며 이때 산소와 사일렌의 비는 14:1로 고정하였다. 마이크로파 출력이 200 W에서 500 W 까지 증가할수록 증착속도는 증가하는 경향을 보이고 있으나 500 W 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 원인은 마이크로파 출력이 증가할수록 높은 에너지를 갖는 산소 플라즈마가 사일렌가스와 기상 충돌 반응으로 인하여 반응성이 큰 이온들을 많이 형성하므로 증착속도는 증가하였다. 그러나 500 W 이상에서는 높은 에너지를 갖는 반응성 이온들이 기판으로 가속화되어 막 표면의 식각현상이 일어나 증착속도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 산화막의 표면 조도는 마이크로파 출력이 200 W일 때, bare 실리콘 기판의 표면 조도보다 약간 크게 나타났으며 300 W 이상인 경우 표면 조도가 미소하게 증가하고 있으나 아주 균일한 양질의 막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 마이크로파의 출력이 600 W, 기판온도가 300 °C, 사일렌과 산소 가스의 희석비가 1:14, 총 유량이 15 sccm인 조건하에 반응기내 압력을 4.0-10 mTorr로 변화시켜 얻은 증착속도와 표면 조도를 나타낸 그림이다. 산화막의 증착속도는 반응기내 압력이 낮을수록 이온화된 반응성 이온의 평균 자유 행정 거리가 증가하기 때문에 기판까지 도달하는 과정에서 반응성 이온과 재결합에 의한 중간 생성물이 작고 활성 이온의 양이 많기 때문에 크게 나타났다. 압력이 4-6 mTorr 범위에서 압력이 증가함에 따라 증착속도는 감소하는 경향을 보이고 있으나 압력이 6 mTorr 이상에서는 증착속도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이는 기상에서 재결합반응으로 인하여 생성된 불순물의 영향으로 높은 압력에서 증착된 막의 밀도가 압력이 낮은 조건에서 증착된 막의 밀도보다 낮을 것으로 예측된다. 반응기내 압력이 6 mTorr 이하인 조건에서 얻어진 산화막 표면의 조도는 bare 실리콘의 표면의 조도보다 작은 값으로 아주 균일한 산화막이 형성되었으며, 반응기내 압력이 높을 경우 사일렌가스가 산소 플라즈마와 기상 분해반응에 의해 형성된 불순물들이 실리콘 기판과 충돌로 인한 표면의 손상으로 산화막의 표면 조도(r.m.s.)는 4 mTorr일 때보다 최고 3.3배 크게 나타났다. 따라서 전기적 특성이 좋은 양질의 산화막은 반응기내 압력이 6 mTorr 이하인 조건에서 형성됨을 확인할 수 있었다.

기판의 온도가 증착속도와 표면 조도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 마이크로파 출력이 600 W, 압력이 4 mTorr, 사일렌과 산소 가스의 비를 1:14, 기판의 온도는 without heating에서 400 °C까지

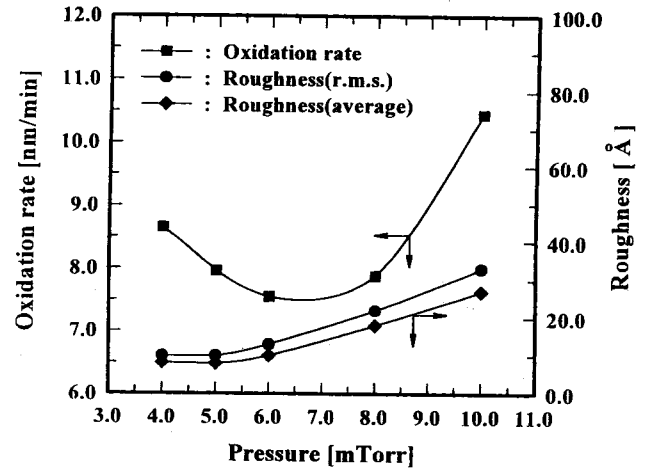


Fig. 7. Effect of the pressure on the oxidation rate and roughnesses of the  $\text{SiO}_2$  films prepared by ECRPCVD method.

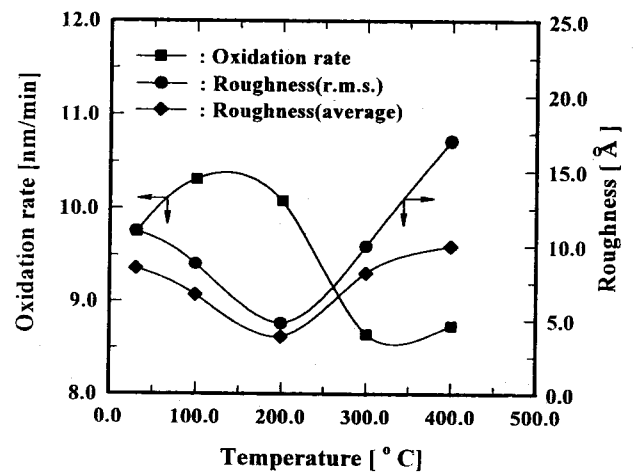


Fig. 8. Effect of the temperature on the oxidation rate and roughnesses of the  $\text{SiO}_2$  films prepared by ECRPCVD method.

100 °C 간격으로 증착한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 기판의 온도는 일반적으로 산화막의 밀도와 굴절률에 큰 영향을 준다. 기판온도가 낮은 200 °C 이하에서 증착속도는 미소한 차이를 보이고 있으나 200-300 °C 영역에서 증착속도는 급격히 감소하였다. 반응 온도가 300 °C 이상인 경우 결합내에 존재하는 Si-H 등 불순물들이 실리콘산화막 외부로의 확산과 미결합수들의 재결합으로 인하여 고밀도의 박막을 얻을 수 있다. 산화막 표면의 조도는 200 °C까지 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 200 °C 이상의 온도에서 증착된 산화막의 조도는 a-Si:H 박막의 제조에서 수소탈착으로 bubble과 hole이 형성되는 현상과 같이[16] 산화막내에 일부 존재하는 수소 원자의 탈착과 미결합수들의 재결합으로 증가하였다. 즉 기판의 온도가 200 °C 이상일 경우 C-V 측정으로부터 얻어지는 계면 트랩 밀도에는 영향을 줄 수 있으나 균일한 막이 형성되지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 9는 마이크로파 출력이 600 W, 압력이 4 mTorr, 총 유량이 15 sccm, 기판의 온도가 300 °C, 사일렌과 산소 가스의 비가 1:14:1:2인 실험조건에서 얻은 증착속도와 표면 조도를 나타내었다. 사일렌가스의 양이 증가함에 따라 반응성 이온의 양이 증가하므로 증착속도는 증가하였으며 표면 조도는 희석비와 관계없이 bare 실리콘 기판의 표면 조도보다 작은 값을 갖는 균일한 산화막이 형성되었다. 그러나 제한된 산소 가스에 대하여 사일렌가스의 비가 증가해도 산

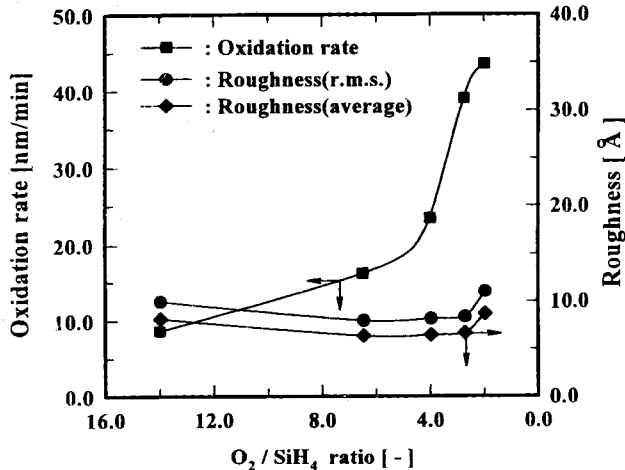


Fig. 9. Effect of the  $O_2/SiH_4$  ratio on the oxidation rate and roughnesses of the  $SiO_2$  films prepared by ECRPCVD method.

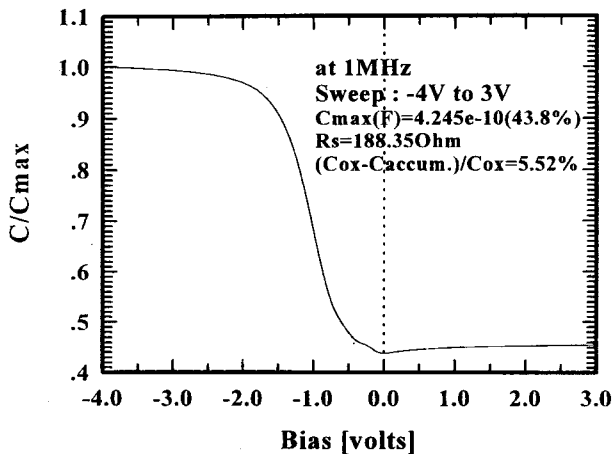


Fig. 10. High frequency capacitance-voltage characteristic for MOS capacitor fabricated on 1-3  $\Omega$ cm silicon substrate using ECR-CVD method.

소 플라즈마에 의한 기상 분해 반응은 한정되기 때문에 형성될 수 있는 반응성 Si-O 이온들의 생성량은 제한되어 증착속도가 증가해도 불순물의 함량이 높고, 막의 밀도가 낮을 것으로 예측되었다.

Fig. 10은 마이크로파 출력이 200 W, 압력이 4 mTorr, 사일렌과 산소 가스의 희석비가 1:14, 총 유량이 15 sccm, 기판의 온도가 300  $^{\circ}$ C인 실험조건에서 제조된 두께가 256 Å인 산화막의 C-V특성을 나타내었다. MOS의 전극 면적은  $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 이고 이때 산화막의 유전상수값은 다음 관계식으로부터 구하였으며 그 값은 1.5로 나타났다.

$$\epsilon = \frac{C \cdot t}{\epsilon_0 \cdot A}$$

A: Capacitance area [ $\text{cm}^2$ ], C: Capacitance [F], t: Thickness of the oxide film [cm],  $\epsilon_0$ :  $8.85 \times 10^{-14}$  [F/cm]

이 유전상수값은 열산화에 의해 제조된 유전상수값 3.9보다 작은 값을 갖고, 유전상수값이 작은 산화막은 금속 층간 산화막에 응용될 수 있다. Boron의 도핑 농도( $N_D$ )가  $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 인 이 산화막의 정전용량은 425 pF이고 flatband에서 전압은 -1.7 V였다. 이 실험조건에서 얻어진 산화막의 계면 고정 전하 밀도( $Q_f$ )와 산화막 트랩 전하 밀도( $Q_t$ )는  $2.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , 계면 트랩 밀도( $D_t$ )는  $2.3 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1}$

$\text{cm}^{-2}$ 이었다.

#### 4. 결 론

ECR플라즈마를 이용하여 화학증착법에 의해 400  $^{\circ}$ C 이하의 저온에서 형성된 실리콘 산화막은 마이크로파의 출력이 500 W일 때 최대의 증착속도를 얻었으며 압력이 증가하고 기판의 온도가 낮을수록 산화 속도는 증가하였다. 산화막 표면의 조도는 마이크로파 출력이 300 W 이상, 압력은 낮고 기판의 온도가 200  $^{\circ}$ C인 조건에서 균일한 산화막을 얻을 수 있었다. 산소와 사일렌가스의 비가 1:2인 조건과 반응기내 압력이 6 mTorr 이상인 실험조건에서 증착속도는 크게 증가시킬 수 있었으나 표면 조도가 증가하고 불순물과 미결합수 등의 영향으로 형성된 산화막의 C-V특성은 나타나지 않았으며 빠른 증착속도는 전기적 특성이 좋은 양질의 산화막을 얻을 수 없음을 예측할 수 있었다. 전기적 특성에 큰 영향을 주는  $SiO_2/Si$ 계면에서의 조도는 표면 조도와 비례하여 나타났다. 즉  $Si/SiO_2$ 계면에서 조도는 실험조건에 의존하였으며 전기적 특성으로부터 계산되는 계면 트랩 밀도( $D_t$ )와 산소 전하 밀도( $Q_f+Q_t$ )는 표면 morphology에 의존함을 예측할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Pliskin, W. A.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(5), 1064(1977).
- Batey, J. and Tierney, E.: *J. Appl. Phys.*, **60**(9), 3136(1986).
- Vinckier, C., Coeckelberghs, P., Stevens, G., Heyns, M. and De Jaegre, S.: *J. Appl. Phys.*, **62**(4), 1450(1987).
- Pai, C. S. and Chang, C. P.: *J. Appl. Phys.*, **68**(2), 793(1990).
- Yasuda, T., Ma, Y., Habermehl, S. and Lucovsky, G.: *Appl. Phys. Lett.*, **60**(4), 434(1992).
- Kim, U. S., Kook, T. and Jaccodine, R. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 270(1988).
- Deal, B. E., Grove, A. S., Snow, E. H. and Sah, C. T.: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 308(1965).
- Murarka, S. P.: *J. Appl. Phys. Phys.*, **48**, 5020(1977).
- Bassous, E., Yu, H. N. and Manisealco, V.: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1729(1975).
- Kamins, T. I. and Mackenna, E. L.: *Metallurgical Transactions*, **2**, 2292(1971).
- Salbert, G. T., Reinhard, D. K. and Asmussen, J.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(3), 2919(1990).
- Rosnagel, S. M., Cuomo, J. J. and Westwood, W. D.: "Handbook of Plasma Processing Technology", Noyes Publications, New Jersey, 1990.
- Lim, T. H., Huh, Y. J. and Park, T. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**(3), 322 (1994).
- Knox, R. D., Dalal, V., Moradi, B. and Chumanov, G.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(4), 1896(1993).
- Kao, S. C. and Robert, H. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1832 (1994).
- Mishima, Y. and Yagishita, T.: *J. Appl. Phys.*, **64**(8), 3972(1988).