

ECR플라즈마를 이용한 실리콘 산화막의 제조

전범주 · 오인환* · 임태훈* · 정일현†

단국대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 화공연구부

(1997년 5월 30일 접수, 1997년 10월 7일 채택)

Preparation of Silicon Dioxide Film by ECR Plasma

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, 39-1 Hawolkok-dong, Seongbuk-ku, Seoul 136-791, Korea

(Received 30 May 1997; accepted 7 October 1997)

요 약

ECR 산소 플라즈마를 사용하여 확산법과 화학증착법으로 실리콘 산화막을 성장시켰다. ECR에 의해 생성된 산소플라즈마내에 함유된 반응성 산소이온들은 마이크로파 출력, 산소기체의 유량, 기판자체에 걸리는 DC bias, 기판위치 등에 의해 영향을 받는다. 따라서 플라즈마내에 양으로 하전된 산소이온들은 성장된 실리콘 산화막내에 전하밀도의 증가와 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 V_{fb} 의 이동은 산화막내에 유동전하와 계면 전하밀도 때문이다. 본 연구에서 C-V곡선의 이동은 플라즈마내에 존재하는 양으로 하전된 산소이온이 산화막내에 도입되어 전하밀도가 증가하기 때문이며 V_{fb} 와 전하밀도는 1차 반비례관계가 있음을 확인하였다.

Abstract—The SiO_2 films were prepared by electron cyclotron resonance(ECR) plasma diffusion and chemical vapor deposition(CVD) method. In an oxygen plasma generated by ECR source, these reactive ions can be controlled by adjusting the microwave power, O_2 flow rate, self-DC bias, and source to sample distance, etc. The positive oxide ions in plasma is therefore related to increases positive oxide charge density in SiO_2 films. The flatband voltage in general is shifted due to mobile ionic charge and interface oxide charge. In this study, C-V curve shift is related to the positive oxide charge contained in the SiO_2 film and interface states and the flatband voltage is inversely proportional to Q_a+Q_i .

Key words: SiO_2 Film, ECR, Positive Oxide Charge, Flatband Voltage

1. 서 론

실리콘 산화박막은 실리콘 표면의 보호박막과 다양한 금속층간의 전기적 절연박막으로 MOS(metal oxide semiconductor)와 MIM(metal insulator metal) 등의 모든 반도체 소자제작에서 다양한 분야에 응용되는 물질이다. 이와 같은 절연막은 열산화법과 플라즈마를 이용한 화학증착방법과 확산방법에 의해 제조되며, 특히 플라즈마를 이용한 산화방법은 저온 공정이고 VLSI소자 제작에 적합하므로 많은 연구가 진행되어 왔다[1-3].

특히 ECR플라즈마는 플라즈마 밀도가 10^{12} cm^{-3} 이상으로 이온화율이 높고, 저압공정이며, 이온밀도를 조절하기 용이하므로 산화속도와 물리·화학적, 전기적 특성을 변화시킬 수 있다[4-6]. 양질의 실리콘 산화막은 반응성이온의 농도, 중성분자와 전하입자들의 분포, 이온의 에너지, 실리콘 표면에서 반응성이온들의 표면 화학반응 등에 의해 결정된다. ECR 산소플라즈마의 밀도와 이온들의 분포는 마이크로파 출력, 플라즈마기체와 반응기체의 유량, 반응기내 압력, 기판의 위치, 전자석의 전류 등에 의해 결정되며 이미 발표된 연구

에 따르면 기판의 위치가 플라즈마 영역에 근접하고 마이크로파 출력이 증가함에 따라 이온의 밀도는 선형적으로 증가하며 전자석에 가해지는 전류에 따라 이온의 밀도 구배가 변함이 보고되고있다[6-8]. ECR 산소플라즈마는 열에 의해 산소분자가 활성화되는 열산화법과는 달리 실험변수에 따라 산소이온종이 다양한 형태로 생성되며 이러한 이온종들 중 음으로 하전된 산소이온이 산화막 형성에 주된 역할을 한다[9]. 그러나 양(+)으로 하전된 산소이온은 실리콘 산화막 내부에 결합하여 전기적 특성을 저하시킨다.

일반적으로 실리콘 산화박막의 전기적 특성은 C-V(capacitance-voltage)측정으로부터 계산되는 박막내에 함유된 전하밀도(oxide charge density)와 계면에서의 결함밀도(interface trap density)로 평가된다. C-V측정으로부터 계산되는 flatband voltage(V_{fb})는 이상적인 경우 0이지만 실제 성장된 산화막에서 제조된 MOS capacitor는 게이트금속과 도핑된 실리콘 기판의 일 함수 차이, 실리콘산화막내의 전하밀도와 금속오염에 의한 유동전하 등의 영향으로 이동된다[10]. 열산화박막의 경우 활성화된 산소분자는 이온상태로 존재하지 않기 때문에 flatband voltage(V_{fb})가 (-)전압으로 이동되는 현상은 단지 불순

물인 금속이온과 사일렌가스에 의해 박막내에 함유된 수소원자와 수소원자의 탈착으로 인한 결함밀도의 증가때문으로 설명되고 있다 [11]. 그러나 플라즈마를 이용하여 산화막을 형성할 때 기상에 존재하는 다양한 형태의 산소 이온종은 실리콘 기판에서 산화막이 성장하는 동안 계면내의 포획전하, 계면 고정전하, 계면 포획전하, 유동전하 등의 형태로 존재하여 flatband voltage(V_{FB})의 이동과 밀접한 관계가 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 실험에서는 ECR플라즈마를 이용하여, 화학증착법과 확산방법으로 O_2/SiH_4 의 비, 마이크로파 출력, 실리콘 기판의 위치 등을 변수로 실리콘 산화막을 성장시킨 후 MOS-capacitor를 제조하여 전기적 특성을 관찰하고 스트레스 전·후의 C-V특성으로부터 플라즈마 발생 변수에 의존하는 산소이온종들이 전하밀도와 flatband voltage(V_{FB})의 이동에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 최대 마이크로파 출력이 1,000 W이고, 전자석의 최대 전류가 125, 180 A인 두 개의 평행한 코일에 의해 생성되는 875 Gauss의 자기장과 2.45 GHz의 주파수를 갖는 ECR 플라즈마를 사용하였으며 실험장치와 사용된 실리콘 기판은 이미 발표된 바 있다 [12, 13]. 확산법과 화학증착법으로 산화막을 형성하기 위하여 사용된 기체는 순도가 99.999 %인 O_2 와 100 %인 SiH_4 기체를 사용하였으며 O_2 와 SiH_4 기체는 반응기내 압력을 2.0×10^{-3} Torr로 유지한 후 주입시켰다. 또한 시료의 재현성을 위해 3개의 stub 튜너를 이용하여 반사마이크로파의 세기를 5%이내가 되도록 조절하였으며 실험에 사용된 기판은 비저항이 각각 1-3 Ω cm, 10-20 Ω cm인 Si(100), Si(111)으로 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 RCA방법 [14]으로 세척하였다. 먼저 확산법의 경우 기판을 하단전자석에 근접한 위치에 놓이도록 하고 산화시간은 30-300분 동안 진행하였다. 화학증착법으로 산화막을 형성하기 위하여 플라즈마 발생 가스와 반응 가스의 회석 비를 변화시켜 주입하였고 기판의 위치는 사일렌가스가 도입되는 분사링으로부터 2-7 cm 범위내에서 고정시켰다. 사일렌과 산소가스의 총 유량을 15 sccm으로 유지시키고 산화반응 종료 시간은 반응기내에 잔류해 있는 사일렌가스가 산소 플라즈마에 의해 모두 분해되는 시간으로 정하였다. 화학증착법에 의한 산화막 증착 실험조건과 확산법에 의한 산화막형성 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

산화막을 형성한 후 전기적 특성인 C-V를 측정하기 위하여 산화막 표면에 2mm 간격으로 여러 개의 평행한 알루미늄 전극을 만들었다. 알루미늄 전극의 target물질로 알루미늄을 사용하여 electron beam eva-

porator(Leybold/LS560)로 증착하였다. 전극의 직경을 1 mm, 두께를 2000 Å이 되도록 증착하였으며, Ohmic contact을 위하여 질소 분위기 하에서 30분 동안 450 °C로 열처리하였다. 전기적 특성을 측정하기 위한 MOS capacitor를 제조한 후 capacitance meter(HP 4140B)를 사용하여 고저주파(1 MHz-10 Hz)정전 용량(high-low capacitance)을 측정하였다. 이때 DC bias는 (-)20-5 Volt까지 0.1 V/sec로 가하였다.

모든 산화막에 대하여 C-V측정한 후, MOS capacitor를 180 °C로 가열하고 (+)5 volt의 전압으로 30분 동안 스트레스를 가하여 C-V를 측정하고 다시 180 °C로 가열하고 (-)5 volt의 전압으로 30분 동안 스트레스를 가하여 C-V를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 확산법과 화학증착법에 의해 제조된 산화막의 물리·화학적 특성

확산법과 화학증착법으로 산화막을 형성하고 Ellipsometer(Rudolph, S2000)를 이용하여 633 nm에서 두께와 굴절률(refractive index)을 측정한 결과 확산법의 경우 기판의 위치는 하단 전자석으로부터 0 cm, 산소가스의 유량을 5 sccm, 기판의 온도가 225 °C, 마이크로파 출력이 300, 400 W인 실험조건에서 형성된 산화막은 굴절률이 1.46으로 나타났으며 다른 실험조건에서는 전형적인 산화막의 굴절률보다 낮은 값으로 낮은 굴절률을 갖는 시료의 경우 고저주파 C-V를 얻을 수 없었다. 화학증착법의 경우 반응기내 압력이 4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 2 cm, 산소가스와 사일렌기체의 유량이 15 sccm, SiH_4/O_2 비가 1/14, 기판의 온도가 300 °C인 조건에서 마이크로파 출력의 변화에 따라 성장된 산화막의 굴절률은 1.458-1.490의 범위로 나타났으며, SiH_4/O_2 비가 1/14-5/10의 실험구간에서 1.451-1.493으로 실험조건에 따라 서로 다르게 나타났다. 이와 같이 실험조건에 따라 굴절률이 서로 다른 값을 갖는 이유는 산화막 내에 함유되어 있는 양으로 하전된 산소이온, 화학증착법의 경우 막 내에 일부 함유된 수소이온과 수소이온의 탈착으로 인한 결함 형성 등의 영향으로 사료된다.

형성된 산화막의 조성비를 확인하기 위하여 Si(2p)와 O(1s)의 에너지 준위에서 결합 에너지의 피크 면적 비로 계산되는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석을 수행하였으며, 산화막의 열처리 전·후의 조성비를 확인하기 위하여 N_2 분위기하에 600 °C에서 1시간 동안 열처리하였다. 마이크로파 출력이 600 W이고 거리가 하단 전자석에서 0 cm인 위치에서 Si(111) 기판에 확산법에 의해 형성된 실리콘 산화막의 열처리 전·후 Si와 O분자의 조성비는 탄소원자를 기준으로 sensitivity factor를 2.5[O(1s)], 0.99[Si(2p)]로 하여 각각 2.120 : 1, 1.998 : 1로 나타났다. 또한 마이크로파 출력이 300 W, 사일렌가스와 산소가스의 회석비가 1 : 14이고 총 유량이 15 sccm, 기판의 온도가 400 °C, 기판이 사일렌 분사링으로부터 3 cm에 위치한 실험조건에서 증착된 열처리 전의 O(1s)와 Si(2p)의 조성비는 sensitivity factor를 2.5[O(1s)], 0.99[Si(2p)]로 하여 1.88 : 1로 나타났다. 서로 다른 증착 조건하에 형성된 산화막에서 열처리 전의 경우 Si(2p)의 면적값을 1로 하였을 때 O(1s)의 면적값은 1.880, 2.115이였으며, 열처리한 경우 1.990, 2.001로 나타났다. 이는 열처리 전보다 열처리 후에 박막 내에 존재하는 수소의 탈착과 형성된 결함의 재결합으로 인하여 O(1s)와 Si(2p)의 조성비가 전형적인 산화막의 비와 거의 근접함을 알 수 있었다.

Fig. 1(a), (b)는 AES(Auger Electron Spectroscopy/Scanning Auger Microscopy, Perkin, Ψ-670)를 사용하여 기판의 위치가 하단 전자석으로부터 거리가 0 cm, 산소가스의 유량을 5 sccm, 기판의 온도가 225 °C, 마이크로파 출력이 600 W인 조건에서 반응시간 70분 경과 후

Table 1. Typical experimental conditions of the ECR CVD and diffusion method

Experimental conditions of ECR CVD method	
Substrate temperature	300 °C
Pressure	4.0 mTorr
Total flow rate	15 sccm
Distance	2-7 cm from SiH_4 injection ring
Microwave power	200-600 W
$SiH_4 : O_2$	1 : 14-5 : 10
Experimental conditions of diffusion method	
Substrate temperature	225 °C
Pressure	2.5 mTorr
O_2 flow rate	5 sccm
Distance	0 cm from lower Magnetic
Microwave power	300, 400 W

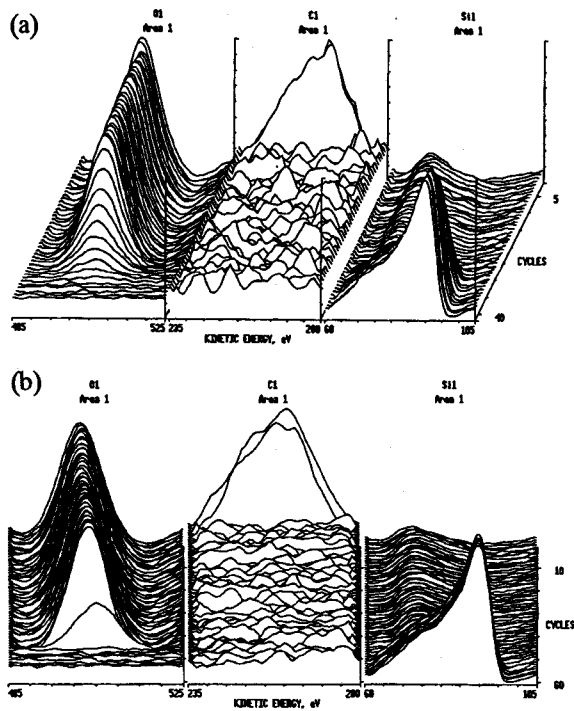


Fig. 1. Auger profiles of silicon oxide films prepared by ECR plasma (a) diffusion and (b) CVD method.

확산법에 의해 Si(111)기판에 형성된 산화막과 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 2 cm, 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sccm, SiH_4/O_2 비가 1/14, 기판의 온도가 300 °C, 마이크로파 출력이 600 W인 조건에서 반응시간 5분 경과 후 화학증착법에 의해 형성된 산화막의 Si와 O의 depth profile을 나타내었다. Auger profile은 3 kV의 Ar ion beam에 의해 120 Å/min의 스퍼터 속도로 얻어졌으며, 서로 다른 방법에 의해 형성된 산화막은 그림에 나타난 바와 같다.

서로 다른 Si(111), Si(100) 기판에 각 플라즈마 변수에 따라 형성된 산화막의 표면 morphology는 이미 비교된 바 있으며[12, 13], Fig. 2(a), (b), (c)는 확산법에 의해 Si(111) 기판에 형성된 산화막 표면 morphology의 AFM(Atomic Force Microscopy, PSI, Autoprobe M5) 분석 결과를 나타내었다. 표면 morphology는 $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ 의 면적에 대하여 256×256 grid로 4/3 min 동안 scanning하였으며, noise에 대한 영향을 줄이기 위하여 filtering하여 5% 이내로 유지하였다. Fig. 2(a)는 마이크로파 출력이 600 W이고 거리가 하단 전자석에서 0 cm인 위치에서 Si(111) 기판에 형성된 실리콘 산화막의 표면 morphology이다. 마이크로파 출력이 크기 때문에 기판의 식각현상으로 bare silicon의 r.m.s. 조도인 13 Å보다 4.5배 큰 59 Å으로 표면 조도는 좋지 않았으며 Fig. 2(b)는 마이크로파 출력이 600 W이고 거리가 6 cm 위치에서 형성된 산화막의 morphology를 나타낸 것으로 하단 전자석으로부터 증가된 거리에 의한 식각현상 감소로 Fig. 2(a)의 0 cm일 때보다 표면 morphology가 균일하게 나타났다. Fig. 2(c)는 하단 전자석으로부터의 거리가 0 cm인 위치에서 마이크로파 출력이 300 W인 조건에서 형성된 산화막의 morphology를 나타낸 것으로 마이크로파 출력이 감소함으로써 높은 에너지를 갖는 이온과 라디칼의 밀도가 작아지므로 산화속도는 감소하지만 식각현상이 줄어들어 표면 조도가 매우 균일해졌음을 알 수 있다. 따라서 산화막의 표면 morphology는 기판위치보다 마이크로파 출력의 영향이 더 큼을 알 수 있다.

Fig. 3(a), (b), (c)는 화학증착법에 의해 Si(111) 기판에 형성된 산화막 표면 morphology를 나타내었다. Fig. 3(a)는 반응기내 압력이

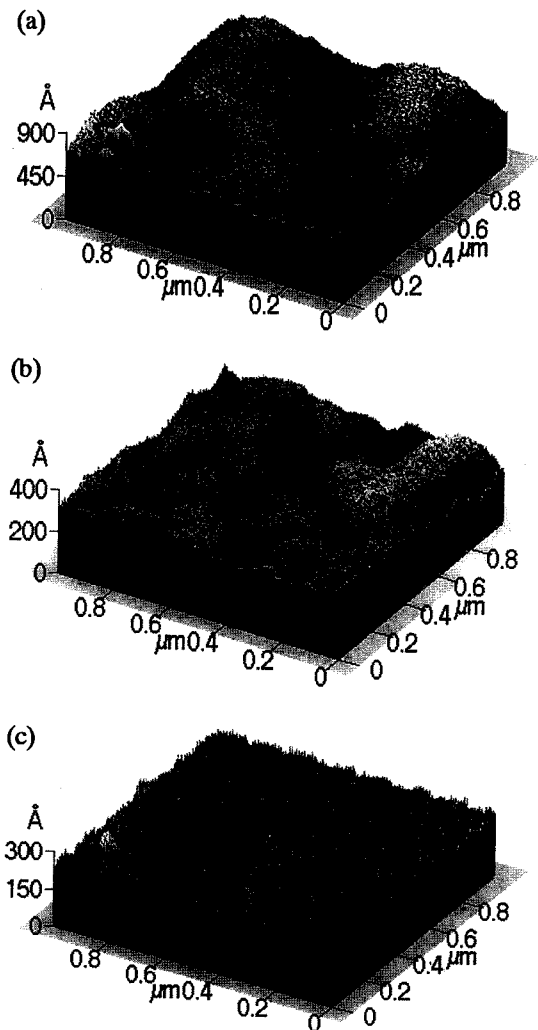


Fig. 2. AFM images of silicon oxide films prepared by ECR plasma diffusion method for Si(111) when (a) microwave power was 600 W and distance was 0 cm, (b) distance was 6 cm, and (c) microwave power was 300 W and distance was 0 cm.

4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 2 cm, 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sccm, SiH_4/O_2 비가 1/14, 기판의 온도가 300 °C, 마이크로파 출력이 600 W인 조건에서 반응시간 5분 경과 후 Si(111) 기판에 형성된 실리콘 산화막의 표면 morphology이다. 마이크로파 출력이 크기 때문에 Fig. 2(a)의 확산법과 달리 마이크로파 출력이 증가할수록 기상에 도입된 사일렌 기체가 충분히 이온화되므로 기판의 식각현상은 확산법보다 작게 나타났다. 그러나 산소이온이 실리콘 기판 내부로 확산되어 산화막이 형성되는 확산법의 경우 표면 morphology는 전체적으로 넓게 식각되는 경향을 볼 수 있으나 화학증착법의 경우 실리콘기판 표면으로부터 증착에 의해 산화막이 형성되는 다른 표면반응 메커니즘과 분자량이 산소보다 큰 Si 원자들이 기판 표면에 영향을 주어 표면 morphology는 확산법과 서로 다른 형태를 나타내고 있다. 이러한 현상은 화학증착법으로 산화막을 형성할 때 모두 비슷한 경향을 보였다. Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)와 같은 실험조건에서 마이크로파 출력이 200 W일 때 얻어진 산화막의 표면 morphology를 나타내었다. 마이크로파 출력이 200 W인 실험조건에서 얻어진 산화막의 표면 조도는 r.m.s. 16 Å으로 600 W 실험조건에서 얻어진 산화막의 표면 조도 8 Å보다 2배 거칠게 나타났다. 이와 같은 원인은 마이크로파 출력이 낮은 조건에서 사일렌가

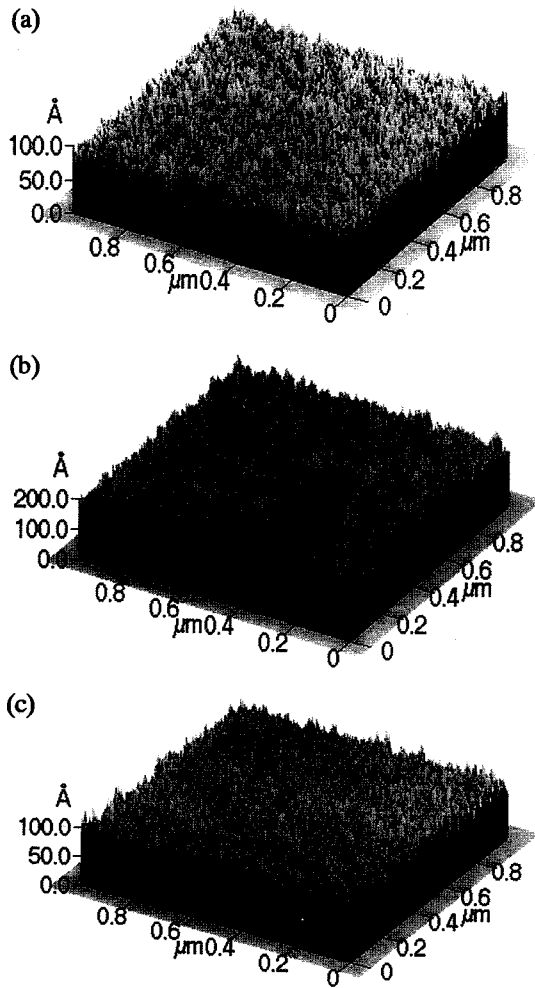


Fig. 3. AFM images of silicon oxide films prepared by ECR plasma CVD method. Microwave power was (a) 600 W, (b) 200 W and, (c) SiH_4/O_2 was 5/10.

스의 이온화율이 낮으므로 SiH_4O 상태로 존재하는 분자와 산소와 반응성이 큰 사일렌 가스의 기상분해반응, 표면반응, 수소의 탈착 등이 기판표면에 영향을 주기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 마이크로파 출력이 300 W인 조건에서는 표면 조도가 더 균일하였으며 마이크로파 출력이 증가할수록 미소하게 증가하는 경향을 보였다. Fig. 3(c)는 거리가 6 cm 위치에서 형성된 산화막의 morphology를 나타낸 것으로 하단 전자석으로부터 증가된 거리에 의해 시각현상 감소로 Fig. 3(a)의 0 cm일 때보다 표면 morphology가 균일하게 나타났다. Fig. 3(c)는 Fig. 3(a)와 동일한 조건에서 SiH_4/O_2 비가 5/10인 조건에서 형성된 산화막의 표면 morphology로 표면 조도가 r.m.s. 10 Å이었으며 회석비에 따른 표면 조도의 변화는 비교적 작게 나타났다.

3-2. 확산법과 화학증착법에 의해 제조된 산화막의 전기적 특성

확산법을 이용하여 산화막을 형성할 때 플라즈마 기체로 도입된 산소분자들은 이온화되어 O^+ , O^{+2} , O^- , O , O_2 , O^* 등 이온과 라디칼 형태로 존재하며 O^- 이온은 반응기 벽이나 기판에 비해 상대적으로 높은 플라즈마의 positive potential 때문에 플라즈마내에 trapping된다[15]. Lee[15]가 제시한 산소플라즈마 반응속도 모델에 따르면 O^+ 이온이 O^- 이온보다 지배적인 것으로 나타났다. 따라서 산화막 성장에 영향을 주지 않는 양으로 하전된 산소이온과 라디칼들은 기판 자체의 -bias의 영향으로 산화막내에 함유되어 산화막의 전기적 특

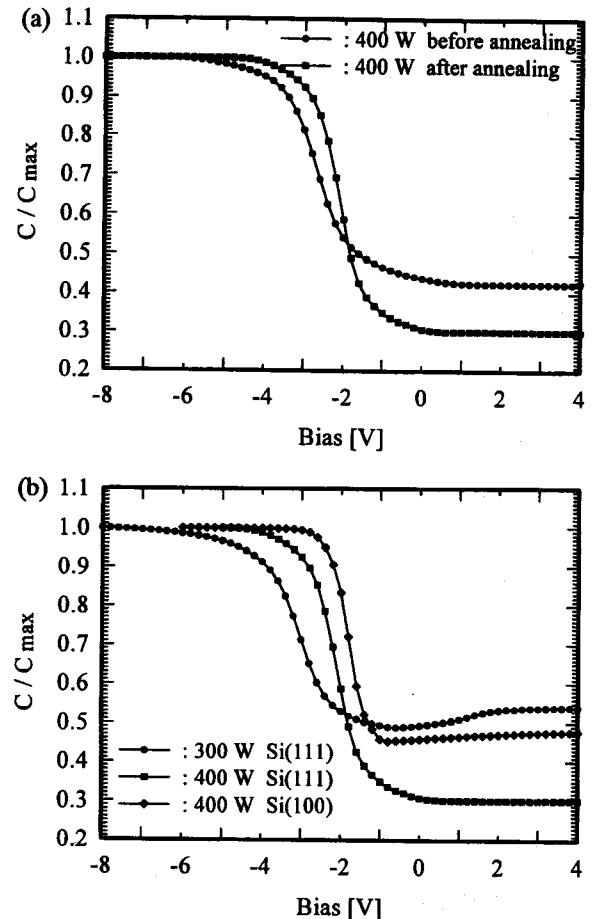


Fig. 4. (a) C-V characteristics of sequent annealing for Si(111) and (b) C-V characteristics of SiO_2 films prepared by diffusion method for Si(100), Si(111).

성을 저하시킬 수 있다.

Fig. 4(a), (b)는 Si(100), Si(111) 기판에 확산법에 의해 기판의 위치가 하단 전자석으로부터 거리가 0 cm, 산소기체의 유량을 5 sccm, 기판의 온도가 225 °C, 마이크로파 출력이 300, 400 W인 조건에서 반응시간 40분 경과 후 형성된 산화막을 이용하여 열처리 전·후의 산화막에 MOS capacitor를 만든 후 1 MHz의 주파수로 C-V를 측정한 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)는 마이크로파 출력이 400 W인 조건에서 산화막을 형성한 후 열처리한 시료와 열처리 전 시료의 C-V 곡선을 나타내었다. 열처리된 산화막의 flatband voltage(V_{fb})는 -2.21 volt로 열처리 전 시료의 V_{fb} 인 -3.82 volt 보다 1 volt 이상 우측으로 이동했음을 확인할 수 있다. 여기에서 열처리 전·후 depletion 영역의 C/C_{max} 값 차이는 사용된 Si(100), Si(111) 기판의 비저항이 각각 1-3 Ωcm , 10-20 Ωcm 의 영역을 갖기 때문에 doping된 boron의 농도를 계산해 본 결과 균일하지 않고 doping density(N_A)가 각각 6.39×10^{15} , $7.73 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 으로 다르기 때문이다. 고주파 C-V곡선으로부터 계산된 산화막내 계면 고정전하(fixed oxide charge)와 계면 포획전하(oxide trapped charge)인 $(Q_f + Q_{it})/q$ 는 열처리 전·후에 각각 7.76×10^{11} , $6.88 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 으로 나타났다. 이와같이 열처리 후 $(Q_f + Q_{it})/q$ 가 감소하는 원인은 열처리과정 중 산화막내에 함유되어 있는 O^+ , O^{+2} 이온들과 라디칼이 감소하기 때문이다. Fig. 4(b)는 마이크로파 출력이 300, 400 W인 조건과 격자구조가 서로 다른 Si(100), Si(111) 기판에 형성된 산화막의 열처리 후 C-V곡선을 나타내었다. 마이크로파 출력이 300 W인 조건에서 Si(111) 기판에 형성된 산화막

의 V_{FB} 는 -4.68 volt이고 $(Q_f+Q_{ss})/q$ 는 $9.14 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 으로 400 W 인 조건에서 Si(111) 기판에 형성된 산화막의 V_{FB} 보다 $(-)$ bias 전압으로 이동했으며 $(Q_f+Q_{ss})/q$ 값도 크게 나타났다. 그러나 동일한 실험조건에 Si(100) 기판을 사용할 경우 V_{FB} 는 -2.19 volt로 격자구조를 보면 Si(111) 기판표면보다 Si원자가 1개 적기 때문에 양으로 하전된 산소원자가 결합될 확률이 작으므로 Si(111) 기판에 형성된 산화막의 V_{FB} 보다 $(+)$ 전압 방향으로 이동하였으며 산화막내에 전하밀도는 $1.68 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 으로 작게 나타났다.

Fig. 5(a), (b)는 Si(111) 기판에 반응기내 압력이 4.0 mTorr , 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 2 cm , 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sccm , SiH_4/O_2 비가 $1/14$, 기판의 온도가 300°C 인 조건에서 화학증착법으로 마이크로파 출력의 변화에 따라 형성된 산화막의 C-V곡선과 V_{FB} 의 변화를 나타내었다. 이미 발표된 바 있는 [5] 마이크로파 출력의 변화에 따른 증착속도는 시각 현상이 일어나는 600 W 를 제외하고는 마이크로파 출력이 증가할수록 이온화율이 증가하여 반응성이온의 생성량이 증가하므로 산화속도는 증가하였다. 그러나 Fig. 5(a)에 나타난 전기적 특성은 마이크로파 출력이 증가할수록 C-V곡선이 $(-)$ 전압으로 이동되는 경향을 나타내고 있으며 Fig. 5(b)의 V_{FB} 는 마이크로파 출력이 400 W 까지 증가할수록 급격히 감소하다가 400 W 이상의 조건에서 일정하게 수렴하는 현상을 확인할 수 있다. 이와 같이 C-V곡선의 이동은 열산화막의 경우 불순물인 금속이온이 함유로 인한 원인과 박막내에 SiH_3O 로 증착되어 박막내 수소의 탈착으로 해석되고 있으나 본 실험에서, 마이크로파 출력이 증가할수록 기판 자체에 걸리는 자체 $(-)$ bias 전압의 증가로 기상

에서 이온화된 활성종들 중 양으로 하전된 산소원자 또는 분자들이 기판으로 유도되고 막내에 일부 존재하는 수소이온의 탈착때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6(a), (b)는 Si(111) 기판에 화학증착법으로 반응기내 압력이 4.0 mTorr , 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 2 cm , 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sccm , 기판의 온도가 300°C , 마이크로파 출력이 600 W 이고 O_2/SiH_4 비가 $14/1$ - $10/5$ 로 변화시켰을 때 형성된 산화막의 C-V곡선과 V_{FB} 의 변화를 나타내었다. O_2/SiH_4 비가 감소할수록 C-V곡선은 $(-)$ 전압으로 이동하는 경향을 나타내고 있다. 마이크로파 출력이 600 W 로 높기 때문에 기판 자체에 걸리는 $(-)$ bias가 아주 높은 조건에서 산소기체의 유량이 많은 경우 기상에서 사일렌 기체와 충돌하여 사일렌기체를 충분히 활성화시키고 여분의 산소이온과 라디칼들 중 양으로 하전된 이온들이 기판 자체에 걸리는 $(-)$ bias로 인해 산화막내에 양이온이 함유되므로 C-V곡선이 $(-)$ 전압으로 이동된 것으로 생각된다. 그러나 O_2/SiH_4 비가 $11/4$ 로 사일렌 기체의 유량이 증가할수록 기상에서 사일렌기체를 분해시켜 활성화된 Si-O형태의 이온들이 증가하여 산화속도를 증가시키고 O^+ , O^{+2} 형태의 이온들과 라디칼이 감소하여 C-V곡선의 왜곡현상이 줄어들음을 확인할 수 있다. Fig. 6(b)는 O_2/SiH_4 비와 V_{FB} 의 관계를 나타낸 그림으로 O_2/SiH_4 비가 $11/4$ 인 경우 V_{FB} 는 -7 volt로 나타났으며 $14/1$ 인 경우 -18 volt로 $(-)$ 전압으로 크게 이동했음을 확인할 수 있다.

반응기내 압력이 4.0 mTorr , 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sccm , O_2/SiH_4 비가 $14/1$, 기판의 온도가 400°C , 마이크로파 출력이 300 W 이고 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 $2-7 \text{ cm}$ 까지

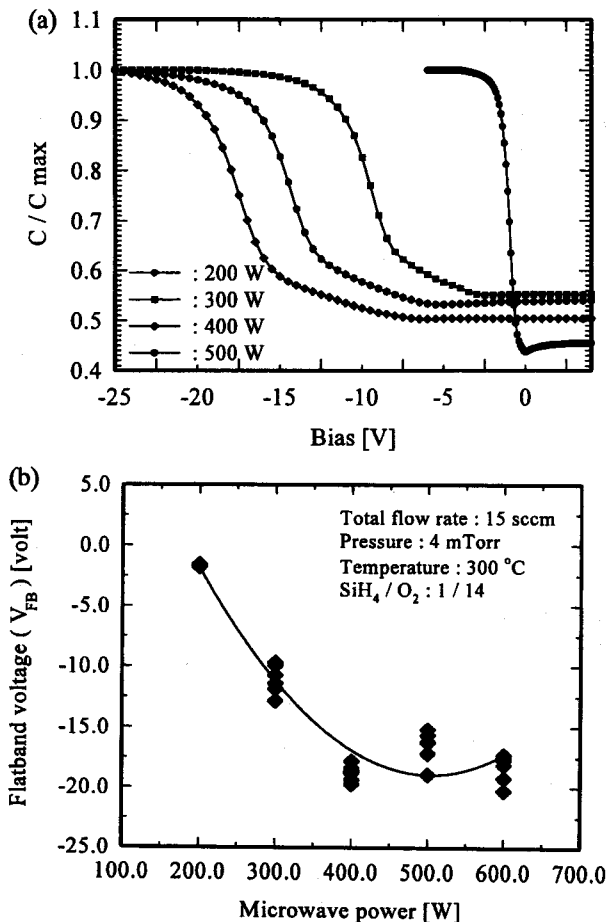


Fig. 5. (a) C-V characteristics and (b) V_{FB} as a function of microwave power for Si(111).

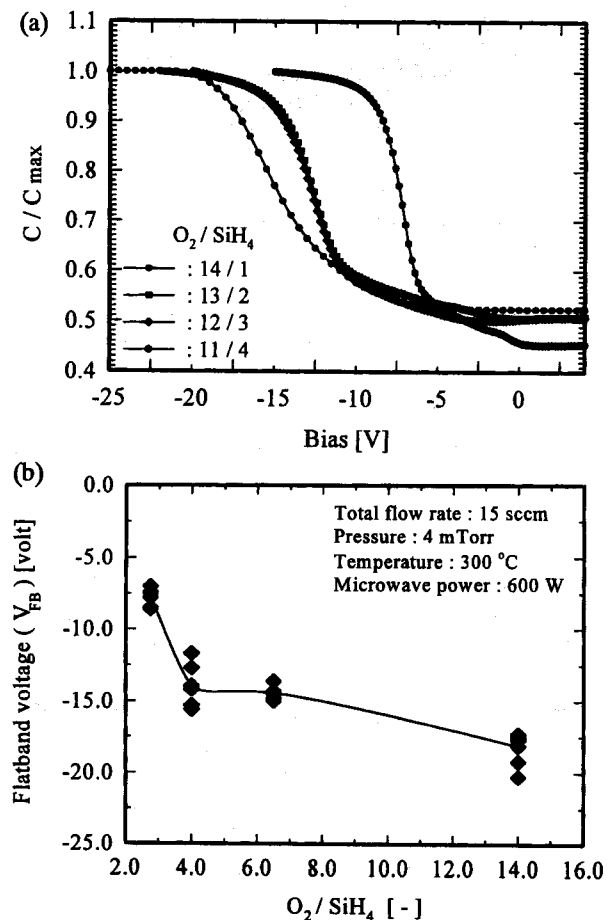


Fig. 6. (a) C-V characteristics and (b) V_{FB} as a function of O_2/SiH_4 ratio for Si(111).

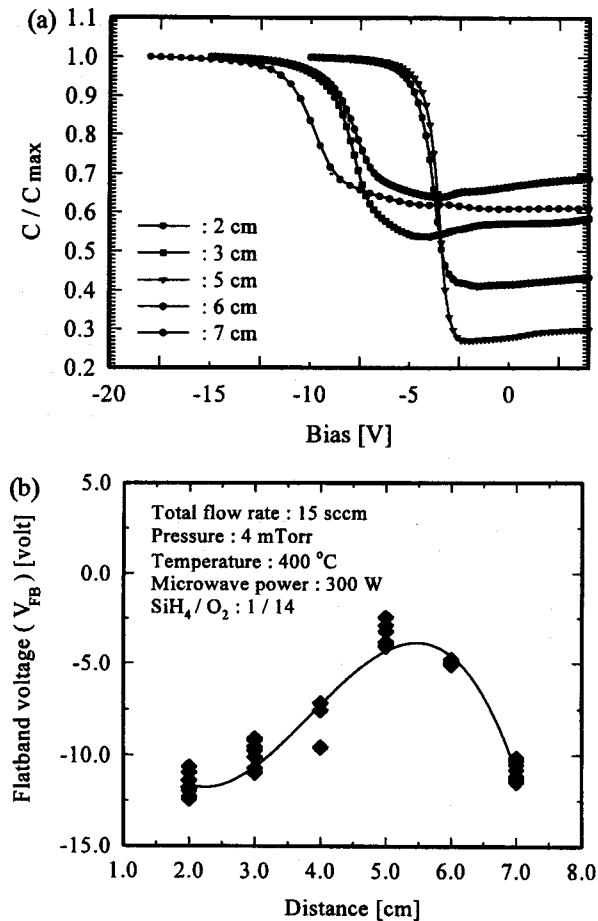


Fig. 7. (a) C-V characteristics and (b) V_{FB} as a function of substrate distance for Si(111).

1 cm 간격으로 변화시키며 형성된 산화막의 C-V곡선과 V_{FB} 의 변화를 Fig. 7(a), (b)에 나타내었다. 기판이 사일렌기체의 분사구로부터 2 cm 떨어진 위치에서는 플라즈마 영역에서 활성화된 후 증착반응 영역으로 도입되는 산소이온이 사일렌기체를 분해시키고 나머지 양으로 하전된 산소이온들이 기판에 도달하여 C-V곡선은 (-)전압으로 이동하여 나타났으나 기판의 위치가 사일렌가스의 분사구로부터 멀어질수록 양으로 하전된 이온들이 기판에 도달하기 전에 기상에서 재충돌 반응으로 인하여 양으로 하전된 이온의 양이 감소하므로 5-6 cm 떨어진 위치에서 최적의 C-V곡선을 나타내었다. 기판의 위치가 7 cm 이상인 조건에서는 기상에서 활성화된 Si-O이온이 기판에 도달하기 전에 재분해되어 산화속도가 감소하고 상대적으로 느린 산화속도에 의해 형성된 산화막에 양으로 하전된 산소이온의 양은 증가하므로 C-V곡선은 다시 (-)bias로 이동한 것으로 보인다. Fig. 7(b)에 나타난 기판의 위치와 V_{FB} 의 관계로부터 기판의 위치가 5 cm일 때 V_{FB} 는 -3 volt로 양질의 산화막이 얻어짐을 알 수 있었다.

산화막내에 함유되어 있는 양으로 하전된 산소이온이 C-V특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 기판을 180 °C로 가열하고 +5 volt의 전압을 30분 가한 후 C-V를 측정하고, 다시 180 °C로 가열한 후 -5 volt의 전압을 30분 가해 C-V를 측정하여 두 C-V곡선의 V_{FB} 차이를 ΔV 로 정의하고 각 실험조건에 따라 나타내었다. Fig. 8(a)는 반응기 내 압력이 4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 2 cm, 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sccm, SiH_4/O_2 비가 1/14, 기판의 온도가 300 °C인 실험조건에서 마이크로파 출력의 변화에 따라 형성된 산화막의 C-V곡선으로부터 스트레스 전·후의 V_{FB} 의 변

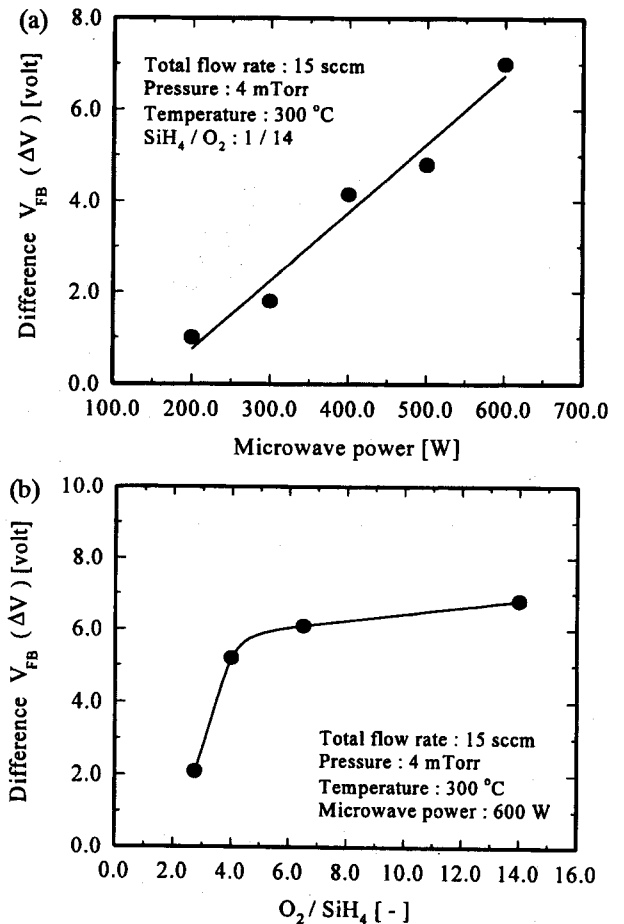


Fig. 8. Difference of flatband voltage as function of (a) microwave power and (b) O_2/SiH_4 ratio for Si(111).

화를 나타내었다. 스트레스 전·후에 V_{FB} 의 차이는 마이크로파 출력이 증가할수록 선형적으로 증가하였다. 이는 마이크로파 출력이 증가할수록 양으로 하전된 산소원자들이 산화막내에 많이 함유되어 있음을 재확인할 수 있다. 반응기내 압력이 4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 2 cm, 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sccm, 기판의 온도가 300 °C, 마이크로파 출력이 600 W이고 O_2/SiH_4 비가 14/1-10/5로 변화시켰을 때 형성된 산화막의 C-V곡선으로부터 계산된 V_{FB} 의 차를 Fig. 8(b)에 나타내었다. O_2/SiH_4 비가 4까지는 ΔV 가 급격히 증가하다가 미소하게 선형적으로 증가하면서 수렴해 가는 경향을 확인할 수 있다. 즉 산소의 유량이 적을수록 산화막내에 함유되어 있는 양으로 하전된 산소이온의 양이 적게 함유되어 있음을 재확인할 수 있었다.

Fig. 9, 10은 본 실험조건에서 화학증착법과 확산방법에 의해 제조된 산화막의 전하밀도와 계면결함밀도를 V_{FB} 와의 관계로 나타내었다. 여기에서 계면결함밀도는 고-저주파 C-V측정으로부터 도핑농도를 계산하고 고-저주파의 정전용량차를 이용하여 midgap에서 구하였다. 그림에 나타난 바와 같이 전하밀도와 V_{FB} 의 관계는 1차 반비례관계가 있음을 확인할 수 있고, 산화막내에 전하밀도가 증가함에 따라 C-V곡선은 (-)전압으로 많이 이동됨을 알 수 있다. 그러나 Fig. 10에 나타난 계면결함밀도와 V_{FB} 의 관계로부터 V_{FB} 는 계면결함밀도에 의존하지 않음을 확인할 수 있었다. 즉 V_{FB} 가 (-)bias로 이동하는 원인은 계면트랩밀도의 영향이 아니라 산화막을 형성하는데 필요한 플라즈마 변수의 영향으로 기상의 플라즈마내에 존재하는 양으로 하전된 산소이온의 증가와 일부 수소이온의 탈착 때문이다.

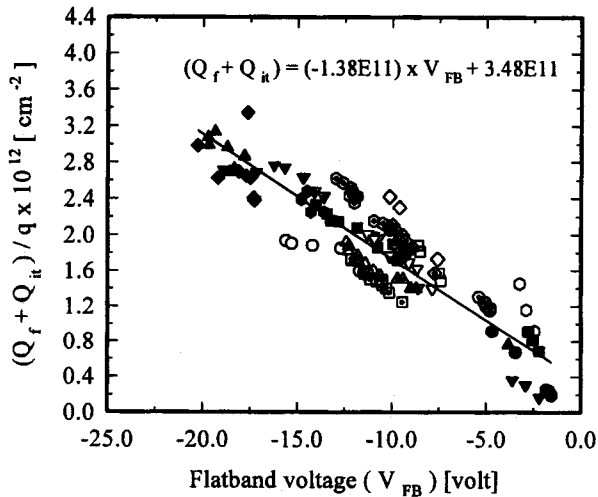


Fig. 9. Relationship between V_{FB} and interface oxide charge density calculated from the C-V curve for Si(100), Si(111).

- : 200 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- ▲ : 400 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- ◆ : 600 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- : 600 W, $O_2/SiH_4=12/3$, 300 °C
- △ : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 2 cm
- ◇ : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 4 cm
- ⊙ : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 6 cm
- ▲ : 600 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 3 cm
- ◇ : 600 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 5 cm
- : Diffusion, 300 W, Si(111), after annealing
- ▲ : Diffusion, 400 W, Si(111), before annealing
- : calculation
- : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- ▼ : 500 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- : 600 W, $O_2/SiH_4=13/2$, 300 °C
- : 600 W, $O_2/SiH_4=11/4$, 300 °C
- ▽ : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 3 cm
- : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 5 cm
- : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 7 cm
- ▼ : 600 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 4 cm
- ⊙ : 600 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 6 cm
- : Diffusion, 400 W, Si(111), after annealing
- ▼ : Diffusion, 400 W, Si(100), before annealing

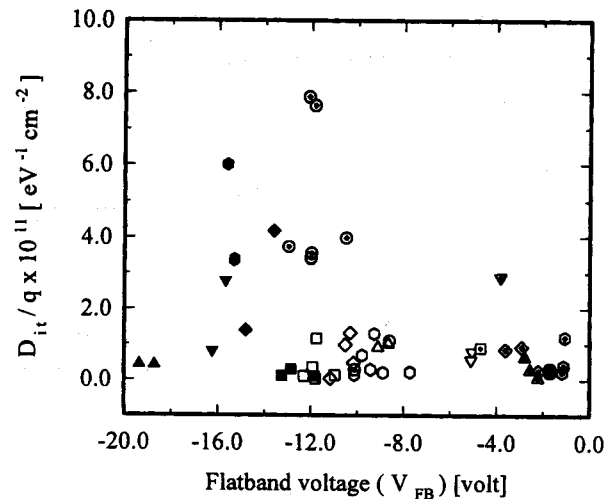


Fig. 10. Relationship between V_{FB} and interface trap density calculated from the C-V curve for Si(100), Si(111).

- : 200 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- ▲ : 400 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- ◆ : 600 W, $O_2/SiH_4=13/2$, 300 °C
- : 600 W, $O_2/SiH_4=11/4$, 300 °C
- △ : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 3 cm
- ◇ : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 7 cm
- ⊙ : 600 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 6 cm
- ▲ : Diffusion, 400 W, Si(111), after annealing
- ◇ : Diffusion, 400 W, Si(100), after annealing
- : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- ▼ : 500 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 300 °C
- : 600 W, $O_2/SiH_4=12/3$, 300 °C
- : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 2 cm
- ▽ : 300 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 6 cm
- : 600 W, $O_2/SiH_4=14/1$, 400 °C, 5 cm
- : Diffusion, 300 W, Si(111), after annealing
- ▼ : Diffusion, 400 W, Si(111), before annealing
- ⊙ : A. A. Bright et al.

oxygen plasma를 이용하여 제조된 산화막에서 V_{FB} 는 전하 밀도와 1차 반비례하는 함수관계가 있었으며 계면에 존재하는 결함밀도에 의존하지 않았다.

감 사

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었음에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Batey, J. and Tierney, E.: *J. Appl. Phys.*, **60**(9), 3136(1986).
2. Fountain, G. G., Rudder, R. A., Hattangady, S. V., Markunas, R. J. and Lindorme P. S.: *J. Appl. Phys.*, **63**, 4744(1988).
3. Landheer, D., Xu, D. X., Tao, Y. and Sproule, G. I.: *J. Appl. Phys.*, **77**(4), 1600(1995).
4. Suzuki, K., Ninomiya, K., Nishimatsu, S. and Okudaira, S.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**, 1025(1985).
5. Herak, T. V., Chau, T. T., Thomson, D. J. and Mejia, S. R.: *J. Appl. Phys.*, **65**, 2457(1989).
6. Carl, D. A., Hess, D. W. and Lieberman, M. A.: *J. Vac. Sci. Tech-*

4. 결 론

ECR oxygen plasma를 이용한 화학증착법과 확산법에 의해 제조된 실리콘 산화막에서 C-V곡선의 왜곡 현상은 화학증착법의 경우 플라즈마 생성조건인 실험변수에 의존하였으며 확산법으로 제조된 산화막은 300 W보다는 400 W일 때, Si(111)보다 Si(100)의 기판에 형성된 산화막의 왜곡 현상이 적게 나타났다. 화학증착법으로 제조된 산화막에서 마이크로파 출력이 증가하고 O_2/SiH_4 의 비가 증가할수록 기판 자체에 걸리는 (-)bias의 증가로 기상에 존재하는 양으로 하전된 많은 산소이온의 영향과 일부 막내에 존재하는 수소이온의 탈착으로 막내에 전하밀도가 증가하여 V_{FB} 는 (-)bias로 이동되었다. 일반적으로 산화막의 C-V곡선 왜곡현상은 칼륨 또는 나트륨 이온의 오염과 막내에 반응가스로 사용한 사일렌가스로부터 함유된 수소, 수소원자의 탈착으로 발생하는 결함의 증가, 불순물 등 영향으로 일어날 수 있으나 플라즈마를 사용한 경우 플라즈마내에 존재하는 양으로 하전된 산소이온의 영향이 매우 큼을 확인하였다. ECR

- nol.*, **A8**(3), 2924(1990).
7. Shufflebotham, P. K., Thomson, D. J. and Card, H. C.: *J. Appl. Phys.*, **64**, 4398(1988).
 8. Chau, T. T. and Kao, K. C.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**(1), 527 (1996).
 9. Tiller, W. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 625(1984).
 10. Nicollan, E. H. and Brews, J. R.: "MOS(Metal Oxides Semiconductor) Physics and Technology", 1982.
 11. 이종덕: "실리콘 직접회로 공정기술", 대영사, 1996.
 12. 전범주, 오인환, 임태훈, 정일현: *공업화학*, **8**(3), 395(1997).
 13. 전범주, 오인환, 임태훈, 정일현: *화학공학*, **35**(3), 374(1997).
 14. Ting, W., Hwang, H., Lee, J. and Kwong, D. L.: *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2808(1990).
 15. Lee, C. and Graves, D. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(6), 1546 (1994).