

플라즈마 CVD 방법에 의한 oxynitride막의 특성에 관한 고찰

서 강원*, 백 광균*, 권 정열*, 이 철진**, 정 창경*, 이 현용*
* 명지 대학교, ** 고려 대학교

A Study on the Characteristics of Oxynitride Film Deposited by Plasma CVD

Kang won Seo*, Kwang Kyun Baik*, Jung Youl Kwon*, Cheol Jin Lee**, Chang kyung Jung*
Heon Yong Lee* * Myong Ji University, ** Korea University

ABSTRACT

In this paper, studing for the formative characterizations, bonding structures and hydrogen atom content in layer that oxynitride films deposited by Plasma CVD was investigated adaptive possibility for intemediate layer or final passivation layer of ULSI semiconductor devices.

수소함량은 SIMS로 분석하였다.

SiH ₄ [sccm]	43	63	83	103	123
N ₂ O[sccm]	35	65	95	125	155
NH ₃ [sccm]	15	30	55	70	85
온도[°C]	250	300	350	400	440
RF-power[W]	100	140	180	220	260
압력[Torr]	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5

제 1 장 서론

다층배선 공정의 중간절연막이나 최종보호막으로 사용되는 절연막은 급속배선의 신뢰성 확보를 위하여 낮은 형성온도가 요구되는 바, 플라즈마 CVD에 의한 산화막이나 질화막이 주로 적용되고 있다. 플라즈마 산화막은 막에 포함된 수소농도가 적고, 막의 스트레스(stress)가 낮은 반면 근본적으로 알칼리 이온에 대하여 충분한 마스크 역할을 하지 못하며 내습성에 약한 단점을 가지고 있음이 밝혀졌다.⁽¹⁾ 한편 플라즈마 질화막은 내습성에 강하고 기계적 강도가 크며 알칼리 이온의 침투를 억제하는 능력이 강한 장점이 있지만, 형성된 막내에는 수소원자가 20% 정도 함유되어 있기 때문에 이러한 수소 원자의 이동에 의한 MOS 구조에서의 문턱전압의 변화가 크고, 또한 막의 clack을 유발하는 높은 스트레스 때문에 중간절연막이나 최종보호막의 반도체 재료로서 완전히 만족되지 않았다.⁽²⁾ 이러한 이유로 중간절연막이나 최종보호막으로서 플라즈마 질화막과 플라즈마 산화막의 장점만을 가질 수 있는 플라즈마 oxynitride막을 반도체 소자에 적용시키기 위한 연구가 주목되고 있다.

본 연구에서는 플라즈마 CVD에 의한 oxynitride막의 형성변수들에 의한 막의 형성 특성과 막의 결합구조와 막내의 수소 원자 함량에 대한 연구를 함으로써 반도체 소자의 중간절연막이나 최종보호막으로서의 적용 가능성을 검토하고자 한다.

제 2 장 실험 방법

시료제작을 위해 비저항이 10 ~ 20[Ω·cm]인 P-type(100) 단결정 실리콘 웨이퍼에 Cold wall 타입의 플라즈마 CVD장치를 사용하여 플라즈마 oxynitride막을 퇴적하였다. 표준 플라즈마 oxynitride막을 퇴적하기 위한 표준 공정조건은 아래의 표 1에 나타나 있으며, 표준공정조건에서 각각의 공정변수를 변화시키면서 플라즈마 oxynitride막을 퇴적시켰다. 퇴적된 플라즈마 oxynitride막의 두께와 굴절율은 ellipsometer로, 식각율은 7:1 BOE에서 측정하였다. 플라즈마 oxynitride막의 스트레스는 상에서 Stress Gauge를 이용하여 측정하였다. 플라즈마 oxynitride막의 결합구조는 FT-IR을 사용하여 분석하였고, 막의

- 표준 공정조건 -

반응온도 400[°C], 반응압력 5.5[Torr], RF-power 220[W]
SiH₄ 83[sccm], N₂O 65[sccm], NH₃ 55[sccm], N₂ 4000[sccm]
표 1. 표준 공정조건 및 각 공정변수의 변화

제 3 장 실험결과 및 고찰

그림 1은 표준 공정조건에서 N₂O 가스유량 변화에 따른 플라즈마 oxynitride막의 특성이 나타나있다. N₂O 가스유량이 증가함에 따라서 퇴적율은 증가하였고 식각율은 급격한 증가를 보였으며, 굴절율은 1.82에서 1.65까지 감소하였으며 스트레스도 역시 감소하였다. N₂O 가스유량이 증가하면 산소원자 활성종들에 의한 Si-O결합이 증가하게 되어 퇴적율이 증가하게 된다. N₂O 가스유량이 증가하면 막내에 포함된 산소 함량이 증가하게 되므로 BOE에서 측정된 식각율이 급격하게 증가하고, 막의 굴절율과 스트레스는 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 N₂O 가스유량이 증가하게 되면 oxynitride막의 특성이 플라즈마 산화막의 특성에 가깝게 변화되는 것으로 설명할 수 있다.

그림 2는 표준 공정조건에서 SiH₄ 가스유량을 43[sccm]에서 123[sccm]까지 변화시킬 때 oxynitride막의 특성을 나타낸 것이다. SiH₄ 가스유량이 증가할수록 퇴적율은 급격히 증가하고 식각율은 감소하며 굴절율은 증가하며, 스트레스는 compressive에서 tensile로 변화한다. SiH₄ 가스유량이 증가하면 반응온내의 Si활성종들이 증가됨으로써 반응이 급격히 증가되어 퇴적율이 증가하게 된다. 또한 SiH₄ 가스유량이 증가함에 따라 식각율은 감소하고 굴절율은 증가하며 막의 스트레스는 증가하는 것은 형성된 막이 Si-rich한 상태를 나타내는 것으로 알려져 있다.⁽³⁾

그림 3은 표준 공정조건에서 NH₃ 가스유량 변화에 따른 oxynitride막의 특성을 나타낸 것이다. NH₃ 가스유량이 증가하게 되면 반응에 기여하는 질소 원자들의 생성이 증가함에 기인하여 Si-N 결합이 증가하므로 퇴적율이 증가하게 되고, 막의 굴절율의 증가는 Si-N 결합이 증가함으로써 형성된 막이 질화막의 특성에 가까워지기 때문이다. 그러나 NH₃ 가스유량이 증가하여

Si-N 결합이 증가함에 따라 식각율이 증가하고 스트레스가 감소하는 것은 나중에 언급되는 FT-IR 분석 결과에서 보여지듯이 막내에 수소함량의 증가에 의한 것으로 생각된다.

그림 4는 표준 공정조건에서 반응온도를 250[°C]에서 440[°C]까지 변화시켰을 때의 막 특성을 나타낸 것이다. 반응온도가 증가되면 반응에 필요한 활성화 에너지가 충분히 공급됨으로써 반응가스의 분해가 촉진되어 결과적으로 원자들의 결합이 증가하게 되어 퇴적율은 서서히 증가하게 된다. 그러나 반응온도가 일정온도 이상으로 증가하게 되면 기판의 온도가 증가함에 따라 식각의 흡착율을 감소시키는 sticking effect가 크게 나타나고 아울러 막의 밀도가 증가하는 현상에 기인하여 결국 막의 퇴적율은 약간 감소하게 된다.⁽⁴⁾ 온도가 증가함에 따라 형성된 막의 밀도가 증가하는 사실은 식각율이 감소하고 굴절율이 증가하는 현상에서도 잘 설명된다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 스트레스는 증가하고, 320[°C]이상에서 스트레스가 Tensile에서 compressive로 변화되는 것을 보여주고 있다.

그림 5은 표준 공정조건에서 반응압력을 3.5에서 7.5[Torr]까지 변화시킨 oxynitride막의 특성을 나타낸 것이다. 반응압력이 증가함에 따라 퇴적율은 점차 감소하였는데, 반응압력이 증가하게 되면 반응로에서 활성종이 크게 증가하여 활성종들의 평균 자유경로(mean free path)가 짧아지게 되므로 기판표면에 활성종들이 잘 도달하지 못하게 된다. 따라서 기판에서의 표면반응이 억제됨으로써 퇴적율이 감소하게 된다. 한편 반응압력이 증가하면 막의 굴절율은 감소하고, 스트레스도 반응압력이 증가함에 따라 감소하게 되는데, 이것은 반응압력이 증가하게 되면 반응로내에서 이온들에 의한 bombardment 효과가 증대되어 퇴적된 막의 스트레스가 완화되는 것에 기인한다.⁽⁵⁾ 그러나 반응압력이 증가되면 식각율은 증가하는 현상이 나타났다.

그림 6은 표준 공정조건에서 RF-power의 변화에 따른 막 특성을 나타냈다. RF-power가 증가하면 퇴적율과 식각율은 급격히 증가하였고, 굴절율은 약간 감소하였으며, 스트레스는 거의 변화가 없었다. RF-power를 증가시키면 반응로에서 단위면적당 RF-Power의 밀도가 커지게 되어 활성종의 생성이 증가됨으로써, 반응이 활발하게 진행되어 막의 퇴적율은 증가한다. 한편 급격한 퇴적율의 증가에 의해 막의 밀도가 감소하게 되므로 식각율은 증가하게 된다.

한편 표준 공정조건에서 형성시킨 두께가 500[Å]이며 굴절율이 1.773인 막에 대한 FT-IR 분석결과에 의하면, Si-Si결합의 흡수 피크(absorption peak)는 618[cm⁻¹], Si-N결합의 흡수 피크는 916[cm⁻¹], Si-O결합의 흡수 피크는 1116[cm⁻¹], Si-H결합의 흡수 피크는 2214[cm⁻¹], N-H결합의 흡수 피크는 3357[cm⁻¹]에서 나타나므로 결국 형성된 막이 플라즈마 oxynitride막임을 알 수 있다.

표준 공정조건에서 형성시킨 두께가 5215Å이고 굴절율이 1.773인 막의 SIMS 분석 결과에 의하면 형성된 막내의 수소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 그리고 실리콘 원자의 함량은 각각 14[wt%], 16[wt%], 34[wt%], 36[wt%]이었다. 따라서 SIMS 분석 결과에 의하면 상기 조건에 의해 형성된 막이 플라즈마 oxynitride막임을 알 수 있으며, 아울러 이 플라즈마 oxynitride막내에는 14[wt%]의 수소 원자가 함유되어 있으며, 이때 막내에 함유된 수소 원자의 실제적인 농도는 1.16E22[atoms/cm³]로써, 수소 원자 함량이 약 20[wt%] 정도인 기존의 플라즈마 질화막보다는 약간 낮은 것을 알 수 있다.

제 4 장 결 론

플라즈마 CVD방법에 의해 퇴적시킨 플라즈마 oxynitride막의

형성 특성과 형성된 막의 구조적 특성을 평가한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. N₂O 가스유량을 증가시키면 막의 퇴적율과 식각율은 증가하지만 반면에 굴절율과 스트레스는 감소하였다.
2. SiH₄ 가스유량을 증가시키면 막의 퇴적율과 굴절율은 증가하고 막의 식각율과 스트레스는 감소하였다.
3. NH₃ 가스유량을 증가시키면 막의 퇴적율과 식각율과 굴절율은 증가하고 스트레스는 감소하였다.
4. 반응온도를 증가시키면 막의 퇴적율은 완만하게 증가하다 350[°C] 이상에서는 포화되고, 식각율은 크게 감소하며, 굴절율은 증가하고, 스트레스도 증가하였다.
5. 반응압력을 증가시키면 막의 퇴적율은 완만하게 감소하고, 굴절율과 스트레스는 감소하고 식각율은 증가하였다.
6. RF-power를 증가시키면 막의 퇴적율과 식각율은 급격하게 증가하고 막의 굴절율은 약간 감소하고 스트레스는 거의 변화하지 않았다.
7. FT-IR 분석 결과에 의하면 굴절율이 1.773인 플라즈마 oxynitride막은 Si-Si 결합(618cm⁻¹), Si-N 결합(916cm⁻¹), Si-O 결합(1116cm⁻¹), Si-H 결합(2214cm⁻¹), N-H 결합(3357cm⁻¹)을 갖는 것을 알 수 있다.
8. 굴절율이 1.773인 플라즈마 oxynitride막의 SIMS 분석 결과, 막내에 14[wt%]의 수소 원자가 함유된 것을 나타내고 있으며 또한 수소 원자의 농도는 1.16E22[atoms/cm³]인 것을 알 수 있다.

Reference

1. P. Pan, L.A. Nesbit, R.W. Douse, and R.T. Gleason, "The composition and properties of PECVD silicon oxide films" Electrochem Soc., PP 2012 - 2019
2. F.H.P.M. Habraken, A.E.T. Kuiper, A.V. Oostrom, and Y. Tamminga, J. Appl. phys., 53, January 1982, pp. 404 - 415
3. C. Cavallari and F. Gualandris, " Plasma processing for silicon oxynitride films", J. Electrochem. Soc., May 1987, pp 1265 - 1270
4. J.L. Vossen and W. Kern " Thin film processes", Academic Press, New York, 1978
5. Rointan F. Bunshah, etc "Deposition Technologies for Film and Coating", Noyes Publication Press, 1982

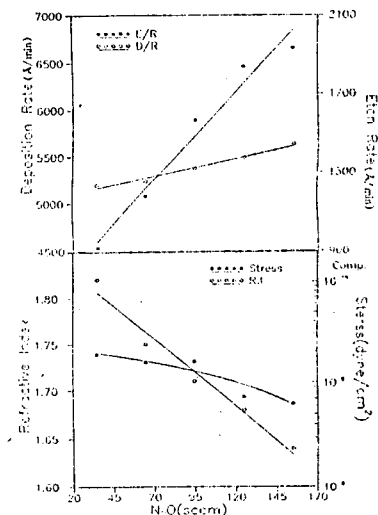


그림 1. N₂O 가스유량 변화에 따른 oxynitride막의 특성

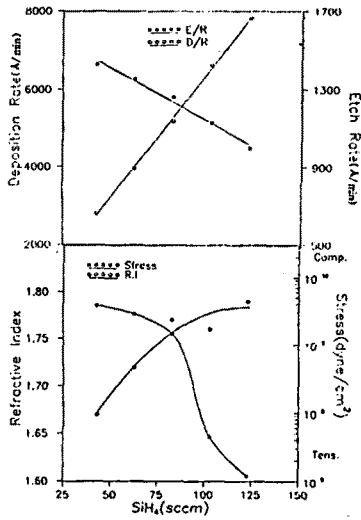


그림 2. SiH₄ 가스유량 변화에 따른 oxynitride막의 특성

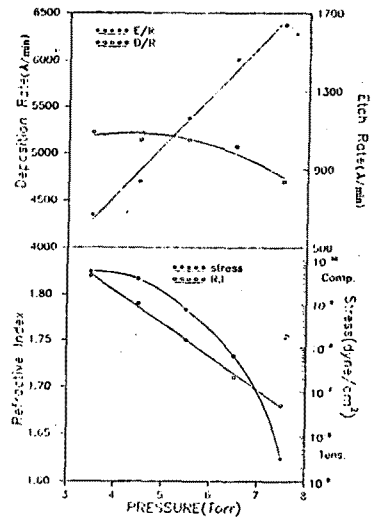


그림 5. 반응압력 변화에 따른 oxynitride막의 특성

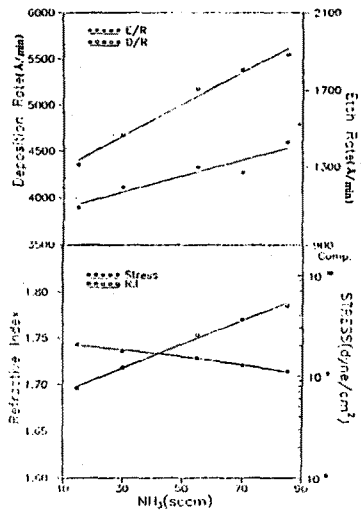


그림 3. NH₃ 가스유량 변화에 따른 oxynitride막의 특성

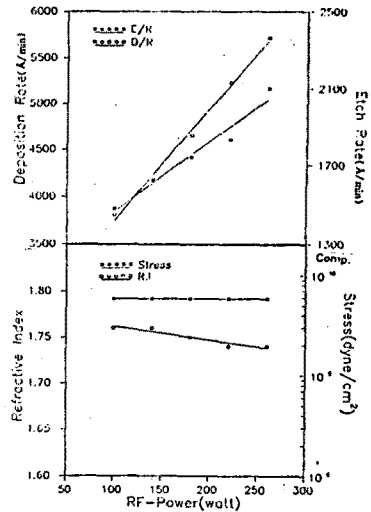


그림 6. RF-power 변화에 따른 oxynitride막의 특성

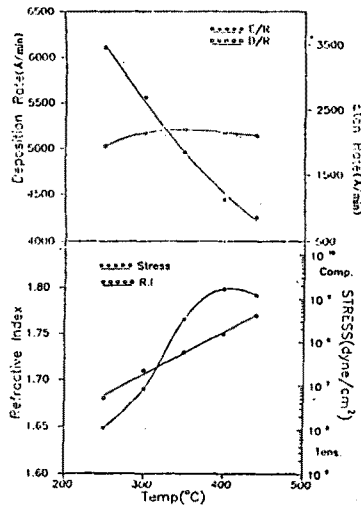


그림 4. 반응온도 변화에 따른 oxynitride막의 특성