

PECVD silicon nitride 박막굴절률 및 식각속도의 화학적결합밀도 의존성 연구

이 중환, 이 상환, 서 경수, 박 형호, 조 경익, 유 룡*
한국전자통신연구소 물성분석연구실, 한국과학기술원 화학과*

통상적인 PECVD silicon nitride 증착조건 범위내에서 여러가지 증착공정 변수를 변화시키면서 박막을 형성하고, 이들 박막의 조성과 원소의 결합상태등을 분석할 수 있는 기법을 비교 검토하여, 보다 정밀한 자료를 도출하고, 이들 화학적 구조와 박막의 식각속도 및 굴절률 등의 특성 들을 비교.연구하여 증착공정 변수가 고정되지 않은 때에도 설명될 수 있는 고유의 상관관계를 찾고자 하였다.

본 실험에서 이용된 silicon nitride 박막은 GaAs 기판 및 Si(100) 기판위에 IPL 3000 PECVD를 이용하여 증착온도, 증착압력, 반응기체의 양과 비 및 rf power 등의 여러가지 공정 변수를 변화하면서 증착하였다. 증착된 박막의 굴절률 및 두께는 ellipsometer를 이용하여 측정하였는데, 박막의 두께는 100 - 350 nm 정도 이었으며, 굴절률은 1.85 - 2.20 사이의 값을 나타내었다. 증착된 박막의 일부는 6:1 buffered oxide etchant (BOE)에 일정한 시간동안 식각하여 두께를 측정하고, 초기박막의 두께로 부터 그 차이를 측정함으로써 식각속도를 계산하였다. Silicon nitride 박막의 조성을 조사하기 위하여 Rutherford backscattering (RBS)과 hydrogen forward scattering (HFS) 분석을 실시하였다. Si 및 N 원자밀도는 RBS spectrum 상의 peak 면적을 합산하고, 이 면적을 ellipsometer로 측정한 두께값으로 나누어준 뒤에, 그 값을 LPCVD silicon nitride의 밀도로 부터 계산된 각 원소밀도로 보정하여 구하였다. 수소의 원자밀도는 HFS spectrum 상의 peak 면적으로 부터 구하였는데, reference 물질로는 Kepton ($C_{22}H_{10}N_2O_4$)을 사용하였다. 전자선 또는 이온선에 의한 변형이 크게 일어날 수 있는 수소원소의 비 파괴적 분석과 Si-H 및 N-H 등 결합상태에 대한 자료를 얻기 위하여 Fourier transform 적외선 분광분석 (FTIR)을 실시하였다. Si-N ($850cm^{-1}$)과 Si-H ($2150cm^{-1}$) 및 N-H ($3350cm^{-1}$)에 의한 흡수피크가 측정되었으며, 이들 피크들의 정량은 이미 알려진 absorption cross section 을 사용하여 보정하였다.

PECVD 질화규소막의 주된 조성의 하나인 수소는 모든 원소들 중에서도 가장 가벼우며, 그 전자밀도가 낮아서 이를 검출하는 방법이 한정되어 있을 뿐만 아니라, 이온선 및 전자선 또는 열처리효과 등에 따라서 분해 이탈되기 쉬우므로, 이를 정량하는 데에는 많은 어려움이 따른다. HFS에 의한 박막내의 수소밀도 분석 방법은, RBS에 의한 Si 및 N의 분석과 유사한 원리로, 비교적 matrix 효과가 적고 검출되는 수소 이온의 에너지 분포로 부터 시편내부의 깊이방향 분포도도 알 수 있으므로, 효과적인 기법으로 기대되었다. 따라서, HFS에 의한 수소의 정량화가 시도 되었는데, 수소 밀도는 시편의 증착 조건 변화에 따라서 별 차이가 나타나지 않고 있었다. 이것은 primary ion beam에 의하여 비교적 결합력이 약한 수소원자 들이 시편 matrix에서 분해된 뒤에 박막으로 부터 확산.이탈된 결과로 보인다.

FTIR에 의한 결합구조 분석의 결과로서, asymmetric Si-N stretching ($850cm^{-1}$, $1000cm^{-1}$), N-H deformation ($1170cm^{-1}$), N(-H)₂ deformation ($1530cm^{-1}$), Si-H stretching ($2150cm^{-1}$), N-H stretching ($3350cm^{-1}$) 및 asymmetric N(-H)₂ ($3450cm^{-1}$) vibration peak 들이 관측되었다. Si(-H)₂ 및 Si(-H)₃ deformation vibration peak는 $950 cm^{-1}$ 근처에서 발견될 것으로 기대되었으나, 강한 Si-N stretching vibration peak 에 중복되어 분리되지 않았다.

$\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 로 표현되는 PECVD 질화규소막의 원소간 결합종류와 그 밀도들 간의 상관관계는, 박막내의 결합이 모두 공유결합이며 N-N 과 H-H 결합이 무시될 수 있다고 가정할 때, 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$[\text{H}] = [\text{Si-H}] + [\text{N-H}] \dots\dots\dots (1)$$

$$3[\text{N}] = [\text{Si-N}] + [\text{N-H}] \dots\dots\dots (2)$$

$$4[\text{Si}] = 2[\text{Si-Si}] + [\text{Si-N}] + [\text{Si-H}] \dots\dots\dots (3)$$

따라서, RBS로 부터 측정된 [Si], [N] 및 FTIR 피크면적을 보정하여 구한 [Si-H], [N-H] 와 위 식을 이용하여 [H], [Si-N] 및 [Si-Si] 등을 계산 할 수 있었다.

HF에 의한 수소화된 질화실리콘 박막의 식각현상은, 실리콘 원소에 대한 불소 음이온의 공격에 의하여 crosslink 된 polymer chain이 끊어짐으로서 이루어지게 된다. 이때, polymer chain이 높은 밀도로 형성되어 있으면, 이들 이온들의 공격이 제한을 받게되어 식각속도가 현저히 느려지게 된다. 물론, 박막내의 수소량 증가는 polymer chain의 절단을 의미하므로 간접적인 식각속도 증가원인으로 작용하게 된다. 그러나 경우에 따라서는, 수소량의 증가에도 불구하고 박막내의 polymer chain 을 형성하고 있는 Si-Si 및 Si-N 결합의 농도가 증가하기도 하므로, 이러한 때에는 식각속도가 수소량과 무관하게 감소되고 있는 것으로 관측 되었다. 따라서, 박막내 수소밀도와 BOE 식각속도와의 상관관계는 일반화되지 못하게 된다. PECVD 질화규소 박막내의 polymer chain이 crosslink 될 때에는, 4개의 skeletal bond 를 가지는 Si (-Si-), 3개의 skeletal bond와 1개의 Si-H 결합을 가지는 Si (-Si-H), 3개의 skeletal bond를 가지는 N (-N-)등, 각 skeletal atom 들이 상호 연결된 구조로 생각 할 수 있다. 이들 중에서 BOE에 의한 식각이 가장 어려운 성분은 4개의 skeletal bond 를 가지는 Si 로서, Si-H_2 , Si-H_3 등의 존재를 무시한다면, 단순히 Si 원소 밀도로 부터 Si-H 결합의 량을 빼어줌으로서, 그 밀도 ($[-\text{Si-}]$)를 추정할 수 있다. 이러한 방법으로 계산된 $[-\text{Si-}]$ 와 식각속도와의 관계는 비교적 높은 상관지수(0.788)를 나타내었다.

굴절률은 빛의 진공속에서의 속도를 대상이 되는 매질속에서의 속도로 나눈 것으로서, 매질의 전자구조와 긴밀한 관계를 갖고 있다. 이미 오래전부터 많은 학자들이 굴절률의 측정으로부터 물질의 조성을 유추하고자 하는 연구를 진행하여 왔으며, 비교적 신뢰성이 높은 방법으로 평가되고 있다. 시료의 조성이 비교적 간단하고 원소 상호간의 결합에 의한 전자구조가 크게 변화하지 않는 합금(alloy)의 경우에는, 빛의 진행속도를 지연시키는 힘, 즉 굴절력 (refraction force)은 시료의 원소 구성에 비례하게 되며, 각 원소당의 가중치 (refraction coefficient)를 곱하여 더한 값으로 부터 그 굴절력을 계산할 수 있다 (atomic refraction). 그러나 원소 상호간의 결합에 의하여 전자구조가 크게 바뀌는 경우인 대부분 물질에서는, atomic refraction의 개념은 적용되기 어렵고, 이를 각 결합종류당의 농도와 그 가중치로 부터 구한 굴절력 (bond refraction) 이 유용하다. 본 연구의 대상이 되는 PECVD 질화규소막은, 서로 다른 성격의 결합들이 존재하며 이들의 농도변화가 크므로, Si/N 원소비로 부터 굴절률과의 상호관계를 찾는 것 보다는, bond refraction의 적용이 보다 합리적이다. 본 실험에 의하면, Si-Si, Si-N 및 Si-H 결합의 refraction coefficient를 각각 10.26, 3.83 및 4.06으로 하였을 때 그 상관지수(R^2)가 0.925로 매우 높게 관측되었다. 이 결과는, PECVD 질화규소막의 밀도가 stoichiometric Si_3N_4 의 값보다 매우 낮음에도 불구하고 비교적 높은 값의 굴절률을 가지는 이유로서, 굴절력에 대한 기여도가 큰 Si-Si 결합의 존재를 예측할 수 있게 한다. 따라서 낮은 Si-Si 결합 농도를 유지하기 위해서는 굴절률의 값을 1.8 내외로 가지는 질화규소막을 형성하여야 하는 것으로 판단된다. 또한, 굴절률에 대한 기여도가 큰 결합 들의 량과 직접적인 관계를 가지는 Si 원소 밀도와 굴절률과의 관계에서도, 비교적 높은 상관 지수($R^2 = 0.869$)가 발견되었다.