

Laser CVD SiN막에 대한 원료가스와 형성 후처리효과

양지운, 홍성훈*, 류지호*, 추교섭*, 김상영*, 성영권*

* 고려대학교 전기공학과

The Effect of Characteristics of Laser CVD SiN Films
on Reaction Gas and Post-treatment

J.W. Yang*, S.H. Hong*, J.H. Ryoo*, K.S. Chu*, S.Y. Kim*, Y.K. Sung*

*Dept. of Electrical Engineering, Korea University

ABSTRACT

SiN films were deposited in Si₂H₆(99.9%), NH₃(99.99%) gas mixture with carrier gas N₂ on Si substrate by ArF Excimer Laser CVD. SiN film deposition conditions that are substrate temperature and Laser average power were varied in order to investigate the dependence of SiN film on the condition. A post-deposition anneal was performed to examine variation of fixed charge density in the films. The deposition rate was increased as the substrate temperature and Laser power were increased during film deposition. The refractive index was increased with increasing substrate temperature, but it didn't have the dependence on Laser power. The fixed charge density was decreased when a post-deposition anneal was performed.

1. 서론

앞으로 다가올 VLSI시대를 맞이하여 Plasma 공정의 문제점들을 해결하고 고품질의 박막을 형성하기 위하여 저온, 저손상 박막 형성기술 개발에 큰 관심이 모아지고 있다. 이러한 기술중의 하나로 최근 각광을 받고 있는 Laser CVD는 저온 공정이므로 불필요한 열적효과를 제거할 수 있고 사용하는 광원을 달리함으로써 원료 가스 분자를 선택적으로 여기시켜 반응을 선택적으로 일으킬 수 있다.⁽¹⁾⁽²⁾ 또한 Plasma 공정에서 발생하는 이온 충격에 의한 결함 생성을 피할 수 있다. 위에서 열거한 여러가지 장점으로 인하여 Laser CVD는 SiO₂, SiN 등의 절연막과 a-Si, poly-Si 및 금속등 다양한 종류의 박막 형성에 응용되고 있다.⁽³⁾⁽⁴⁾

한편, SiN 막은 현재 VLSI용 capacitor 절연막, 바위발성 메모리 소자, passivation 막등에 많이 이용되고 있으며 그 활용이 확대일로에 있다.⁽⁵⁾ 이들 SiN 막 형성에서의 원료가스로서는 SiH₄, Si₂H₆ 등이 있으나 과거에는 주로 SiH₄를 사용하여 우리가 시도해온 Laser CVD에 의해 SiN막을 형성시켜 왔으나 이들 monosilane에 의한 SiN막은 사용가스에 따르는 미시적인 구조에 기인하는 듯한 큰 stress와 crack이 발생하기 쉬운 단점을 지니고 있어 이의 해결 및 응용범위 확대를 위해서는 막의 기본 물성들을 평가해볼 필요가 있다.

따라서 파장 193nm의 ArF Excimer Laser를 광원으로 사용하고 원료가스로서는 우리가 과거에 Laser CVD 에서 이

용해은 SiH₄ 대신 193nm의 Laser 광에 쉽게 광화학적으로 분해하는 Disilane(Si₂H₆)을 활용하여 Monosilane(SiH₄)을 이용한 경우와 대비시켰다. SiN막 형성 조건인 기판온도와 Laser입력 Power를 변화시키면서 각 형성막의 기초적인 물리적 특성을 비교하였으며 형성후 annealing에 따른 고정전하변동을 검토하였다.

2. 시료제작 및 측정방법

그림 1은 SiN막의 형성에 사용한 Laser CVD 장치도이다. Laser CVD 장치는 두개의 window가 부착된 진공 반응로,

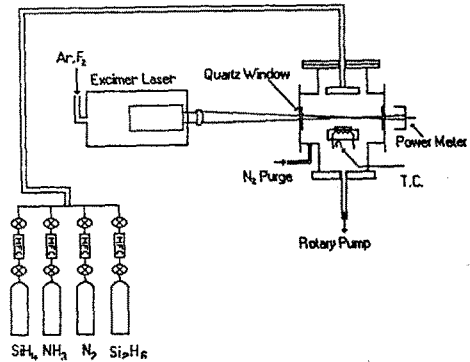


그림 1. Laser CVD 장치도

광여기 공정의 고유 요소인 광원과 광학계, 반응가스 공급계, 기판 가열 장치 및 진공 배기계로 구성되어 있다. 막형성시 ArF광을 원통 lens를 통해 기판상 0.3mm 높이에 평행으로 조사시켜 반응물들이 1mm 이하의 확산길이로 기판상에 도달할 수 있도록 하였다. 이때 laser 광의 초점거리는 50cm, laser의 average power는 3.5W 에서 5W까지 변화시켰다. 또한 window에서의 막형성은 laser beam의 투과도 저하와 관련되므로 N₂ purge 가스로 그음음을 방지하였다.

SiN막 형성에는 비저항 4.5 - 6Ω·cm 의 p형(100) Si 기판을 사용하였고 전처리 과정으로서 기판을 표준 RCA법⁽⁶⁾에 따라 세정하였다. 사용한 반응 가스는 SiH₄(95%), Si₂H₆(99.9%), NH₃(99.9%)이고 캐리어 가스로는 N₂를 사용하였다.

한편, SiN막을 형성하고 그 위에 지름 1mm의 Al 전극을 진공 증착하여 SiN-Si계 MIS 구조를 제작한 후 고주파 C-V

측정을 행하였다.

SiN막 형성 후 막두께와 굴절율은 Ellipsometer(PLAS MOS SD 2000)로 측정하였으며 특히 막두께 측정시 시료표면의 5점에서 측정한 값의 평균치로 설정하였다. 또한 FT-IR 분석을 통하여 막내의 결합구조 및 수소 함량을 분석하였다. 또한 고주파 C-V는 Wafer Analyzer(SPC Electronics Co. Type 17D20)로 측정하였다.

표 1은 본 실험에서의 SiN막 형성조건이다.

표 1. 본 실험의 SiN막 형성조건

시료 형성조건	SiN
SiH ₄ /Si ₂ H ₆ 유량	20 SCCM
NH ₃ 유량	80 SCCM
N ₂ 유량	100 SCCM
기판 온도	100 - 300°C
반응로 압력	2 Torr
Laser Power	3.5 - 5 Watt

3. 결과 및 고찰

반응가스 SiH₄ + NH₃계 및 Si₂H₆ + NH₃계에 의한 Laser CVD SiN막 성장율의 기판온도 의존성은 그림 2에 나타낸 바와 같다. 기판 온도가 증가함에 따라 막성장율이 증가하는 양상을 보이며 기판온도 300°C 에서 SiH₄의 경우 153Å/min, Si₂H₆의 경우 165Å/min의 값을 나타내었다. 이것은 기판 온도가 증가함에 따라 기판표면에 흡착한 반응종들의 sticking coefficient 감소와 막의 밀도 증가에 의한 막성장율의 감소 효과보다도 온도 상승에 따른 반응종들의 열분해 효과와 반응율 증가로 인한 막성장율 증가 효과가 우세함을 의미한다. 또한 Si₂H₆ + NH₃계에 의한 Laser CVD SiN막 성장율도 SiH₄ + NH₃계에 의한 SiN막 성장율과 유사하게 기판온도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 나타내었다. 이것 역시 기판온도가 증가함에 따른 기판표면에 흡착한 반응종들의 반응율 증가와 반응종들의 열분해에 기인한

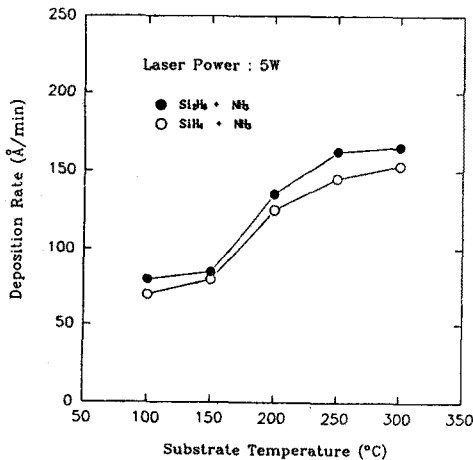


그림 2. SiN 막 성장율의 기판온도 의존성

다고 본다. 결국 Si₂H₆ + NH₃계에 의한 Laser CVD SiN막의 형성도 광분해와 열분해에 의한 Si₂H₆와 NH₃의 반응이 동시에 일어나는 것으로 생각된다.

그림 3은 기판온도가 증가함에 따른 굴절율 의존성을 보여준다. 기판온도가 증가함에 따라 굴절율은 증가하다가 SiH₄의 경우 1.96부근에서 Si₂H₆의 경우 2.05에서 증가율이 완만해지는 양상을 보인다. 이는 고온에서 막 형성시 기판표면에 흡착한 반응종들이 큰 에너지를 얻어 표면이동거리의 증가로 더욱 더 안정한 site로 빠르게 확산되므로 온도가 높을수록 고밀도의 치밀한 막이 형성되기 때문이다. 또한 SiN막내에서 Si-H 혹은 N-H형태로 존재하는 수소가 고온에서는 막형성시에 탈수소화됨으로 막의 치밀화에 기여한다고 생각된다.

그림 4는 Laser입력 Power에 따른 막성장율의 의존성을 보여준다. 여기서 원료가스를 Si₂H₆로 했을 경우 SiN 막 성장율은 Laser 입력 Power에 선형적 의존성을 나타내고 있다. 이것으로 부터 광분해에 의한 반응종의 생성율이 성장

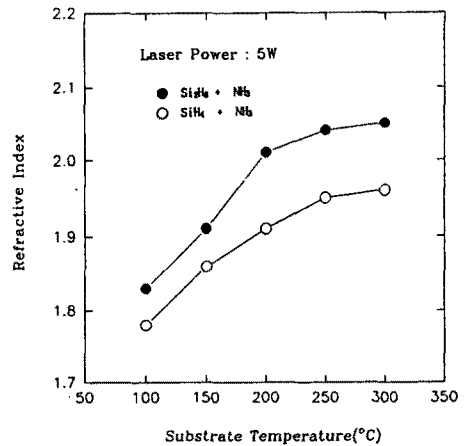


그림 3. SiN 막 굴절율의 기판온도 의존성

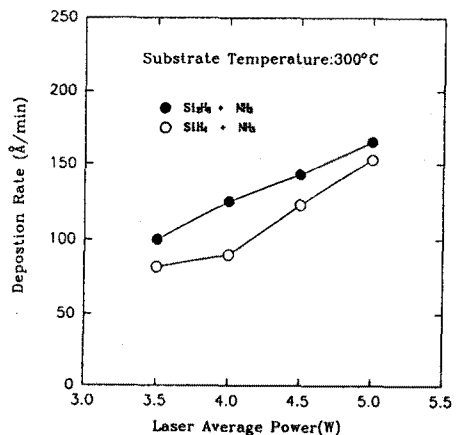


그림 4. SiN 막 성장율의 Laser Power 의존성

율을 좌우하는 인자라는 사실을 알 수 있었다. SiH₄를 원료가스로 했을 경우 선형적 의존성에서 조금 벗어나는 것은 ArF Excimer Laser의 193nm 파장의 광으로 SiH₄가 직접 분

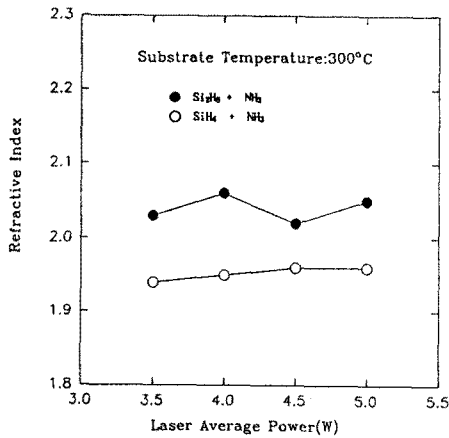


그림 5. SiN 막 굴절율의 Laser Power 의존성

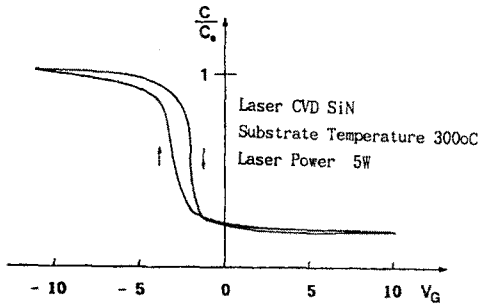


그림 6. SiN 막의 고주파 C-V 특성 곡선

표 2 어닐링 처리에 따른 고정전하밀도 변동

기판온도	As-deposited		Annealing	
	$V_{FB}(V)$	$Q_{ss}(cm^{-2})$	$V_{FB}(V)$	$Q_{ss}(cm^{-2})$
100°C	- 3.1 V	9.3×10^{11}	- 2.8 V	8.1×10^{11}
150°C	- 2.8 V	8.1×10^{11}	- 2.2 V	5.6×10^{11}
200°C	- 2.6 V	7.2×10^{11}	- 1.9 V	4.3×10^{11}
250°C	- 2.6 V	7.2×10^{11}	- 1.7 V	3.5×10^{11}
300°C	- 2.5 V	6.8×10^{11}	- 1.9 V	4.3×10^{11}

해되지 않기 때문으로 생각된다.

그림 5는 Laser 입력 Power에 따른 굴절율의 의존성을 보여주고 있는데 Laser 입력 Power에 따라 굴절율은 별다른 의존성을 나타내지 않고 있다.

그림 6은 Si₂H₆ + NH₃를 원료가스로 막을 형성하고 Al 전극을 진공 증착한 다음 그 어닐링 처리가 고정전하밀도 변동에 미치는 영향을 관찰하기 위한 고주파 C-V 측정을 보여주고 있다. Annealing은 N₂ 분위기에서 400°C, 20분 동안 실시 하였다. 막내의 고정전하밀도 Q_{ss} 는 고주파 C-V 곡선상의 플랫폼 전압 V_{FB} 로 부터 추정하였다. 본 실험의 Al과 P형 실리콘(도핑농도= 3×10^{14})의 경우에 일함수차 ϕ_{s} 는 -0.858V 이었으며 이를 고정전하밀도 계산에 사용하였다.

표 2는 각기 다른 기판온도에서 형성된 막의 어닐링 전후 고정전하밀도 값을 나타내고 있다. 이 결과로부터 고정전하밀도는 기판온도가 증가함에 따라 감소하고 어닐링 처리가 고정전하밀도를 감소 시킴을 알 수 있었다.

4. 결론

Laser CVD SiN막을 SiH₄ + NH₃계 및 Si₂H₆ + NH₃계에 의해 형성하되 그 형성조건에 따른 막의 물리적 특성과 고주파 C-V 특성을 통해 annealing 전후의 고정전하밀도 변동을 평가해 본 결과 다음과 같은 사실들을 알 수 있었다.

1. SiN막 형성시 기판 온도의 증가에 따라 막성장율은 증가하였으며, Si₂H₆을 원료가스로 했을 경우 SiH₄를 원료가스로 했을 경우보다 약간 큰 값을 보였다. 기판온도 300°C, Laser 입력 Power 5W 에서 SiH₄의 경우 막성장율은 153 Å/min, Si₂H₆의 경우 165 Å/min의 값을 나타내었다.
2. SiN막의 굴절율은 기판온도가 증가함에 따라 증가하였으며 Si₂H₆을 원료가스로 했을 경우 SiH₄를 원료가스로 했을 경우보다 더욱 큰 값을 나타내었다. 기판온도 300°C, Laser 입력 Power 5W 에서 굴절율은 SiH₄의 경우 1.98, Si₂H₆의 경우 2.05의 값을 나타내어 Si₂H₆는 silicon rich 한 특성을 보여주었다.
3. Laser 입력 power의 증가에 따라 막성장율은 선형적 증가율을 보였으며 역시 Si₂H₆을 원료가스로 사용했을때 더 큰값을 나타내었다.
4. SiN 막의 굴절률은 Laser 입력 power와 별다른 상관관계를 나타내지 않았다.
5. 고주파 C-V 특성곡선은 비교적 적은 히스테리시스를 나타내었으며 플랫폼 전압은 300°C, Laser 입력 Power 5W 에서 어닐링 처리하지않은 경우 -2.5V 정도, 어닐링 처리한 경우 -1.9V정도의 값을 나타내어 막형성후 어닐링 처리가 고정전하밀도 감소에 기여함을 보였다.

이상의 결과로부터 Laser CVD SiN 막은 원료가스를 Si₂H₆로 했을때 더욱 빠른 성장율과 좋은 막특성을 나타내며 막형성후 어닐링 처리가 고정전하밀도를 감소시킴을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] J.L.vossen and W.Kern, "Thin Film Process II", Academic Press Inc., San Diegi, p.238, 1991
- [2] A.Sugimura, Y.Fukuda and M.Hanabusa, J. Appl. Phys., Vol.6, No.8, pp.3222, 1987
- [3] P.K Boyer et al, Appl.Phys.Lett., Vol.40, No.8, pp.716, 1982
- [4] S.Nishno, H.Honda and H.Natsunami, Jap. J. of Appl. Phys., Vol.25, No.1, pp.L87, 1986
- [5] H.C.Chan, V.Mathews and P.C.Fazan, IEEE EDL Vol.12, No.9, pp.468, 1991
- [6] D.G.Ong, "Modern MOS Technology", McGraw-Hill Book Company, New York, p.182, 1982