

Silicon Wafer 위에 화학증착된 Silicon Dioxide 박막에 관한 연구

김기열·최돈복·소명기

강원대학교 재료공학과

(1989년 8월 16일 접수)

A Study on Chemical Vapor Deposited SiO₂ Films on Si Wafer

Gi Youl Kim, Don Bok Choi and Myoung Gi So

Dept. of Materials Engineering, Kang Weon National University

(Received August 16, 1989)

요 약

SiH₄와 O₂를 반응 기체로 하여 화학 증착법으로 silicon dioxide 박막을 개조하였다. 실험결과 SiO₂의 증착 속도는 반응 기체의 입력비(O₂/SiH₄)에 따라 증가구역과 감소구역이 존재하였고 온도가 증가할 수록 증착 속도는 증가하였다.

본 연구에서 화학 증착된 silicon dioxide 구조는 amorphous이며, 반응 기체의 입력비가 감소함에 따라 Si-H bond와 Si-OH bond가 증가하였고 Si-O bond에는 변화가 없었다. Silicon dioxide 증착층은 계면 전하를 가지며, O₂/SiH₄ 입력비가 증가할 때 계면 전하가 감소하였다.

ABSTRACT

Silicon dioxide thin film has been grown by a chemical vapor deposition (CVD) technique using SiH₄ and O₂ gaseous mixture on a silicon substrate.

The experimental results indicate that the deposition rate as a function of the input ratio (O₂/SiH₄) shows two regions, increasing region and decreasing region. Also the deposition rate increases with increasing the deposition temperature. The microstructure of deposited silicon dioxide films is amorphous.

The experimental results of infrared absorption spectrums indicate that Si-H and Si-OH bond increase with decreasing input ratio, but Si-O bond is independent on the input ratio. The interfacial charge of deposited silicon dioxide decreases with increasing input ratio.

1. 서 론

박막의 SiO₂는 절연성을 갖는 특성으로 인하여 다층의 conducting layer와 도선증착(metallization)층 사이의 insulator로 사용되며 SiO₂를 유전체로 한 MOS device

에도 이용되고 있다. 또한 wafer 위에 직접회로를 제작할 때 불순물의 선택적 확산을 위한 diffusion mask, 습기나 불순물의 침입을 방지하는 passivation층 등에 응용되고 있다. 이와 같이 박막의 SiO₂는 다양한 응용범위를 갖기 때문에 SiO₂를 포함한 절연막은 전체 IC 부피중 약 67%

를 차지한다¹⁾. SiO₂ 박막을 제조하는 방법으로는 sputtering, thermal oxidation, CVD, PECVD 등이 있다. 이러한 방법들 중 화학증착법(CVD)으로 SiO₂ 박막을 제조하면 낮은 온도 하에서도 증착속도가 매우 빠르고 uniformity와 재현성 및 좋은 step coverage를 얻을 수 있으며 모재와 반응기체의 선택에 의하여 다양한 목적에 맞출 수 있는 융통성을 가지고 있다고 보고되고 있다.

또한 여러가지 반응기체 중 SiH₄와 O₂를 반응기체로 사용하면 낮은 온도하에서도 증착속도가 상당히 빠르고 반응기체 내에 포함된 불순물에 의한 오염이 적으며 dielectric constant도 높아 SiO₂ 증착시 우수한 성질을 가지므로 현재 널리 사용되고 있다.

Kern²⁻⁴⁾과 Rosler^{2,5,6)} 등이 화학증착법에 의한 SiO₂ 박막 제조에 관한 폭넓은 연구를 하였고, Ghandhi⁷⁾와 Nakamura⁸⁾ 등에 의하여 화학증착반응의 지배기구가 발표 되었으나 O₂와 SiH₄의 반응에 대해서 여러 반응 변수들의 영향을 고려한 열역학적 계산은 거의 되어 있지 않은 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 O₂-SiH₄ 혼합기체에 대한 열역학적 평형조성 계산을 통하여 SiO₂ 증착이 가능한 반응 조건의 범위를 규명하고 O₂/SiH₄ 입력비 및 반응온도에 따른 SiO₂의 증착속도 변화를 알아보고 증착층의 성분 및 원자결합 상태를 조사하고 C-V 특성 실험을 통하여 silicon 단결정과 증착된 SiO₂ 층 사이의 계면전하 상태를 알아보고자 하였다.

2. 열역학적 고찰

SiO₂를 증착시킬 때 증착표면에서 증착반응에 참여하는 화합물들 중에서 가장 중요하게 고려하여야 할 화합물이 어느 것인지 알아보고 SiO₂의 증착이 가능한 반응 조건의 범위를 규명하기 위하여 Erikson⁹⁾이 작성한 SOLGASM-IX program을 이용하여 평형농도를 계산하였다. O₂와 SiH₄의 입력분율 변화에 따른 Si-O-H 계의 평형조성 변화를 Fig.1에 나타내었다

이 결과를 살펴보면 O₂와 SiH₄의 입력비(O₂/SiH₄)가 10⁻²에서 10⁻¹까지 증가함에 따라 SiO₂의 평형농도는 크게 증가하다가 O₂와 SiH₄의 입력비가 1 이상으로 증가 하면서 부터는 일정한 값을 유지함을 알 수 있었다. 이때 주된 생성물로는 H₂, H₂O, SiO₂, H, OH, H₂O₂, O₂ 등이 존재한다. 이 결과로부터 SiO₂의 증착조건으로는 O₂/

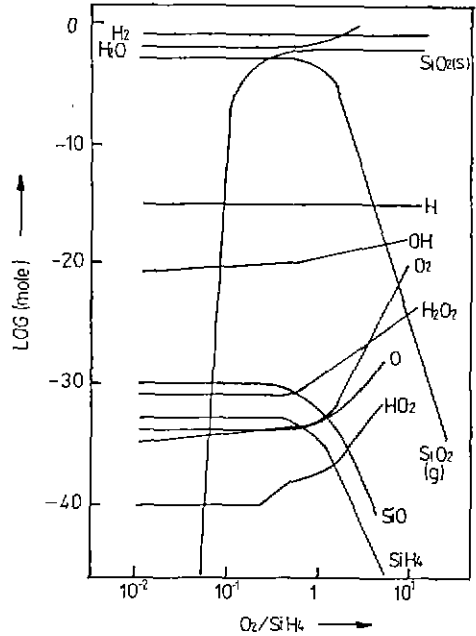


Fig.1. Equilibrium mole fractions of SiH₄ -O₂ -N₂ -Ar system at different input gases ratios(total pressure : 1 atm. temperature : 700K).

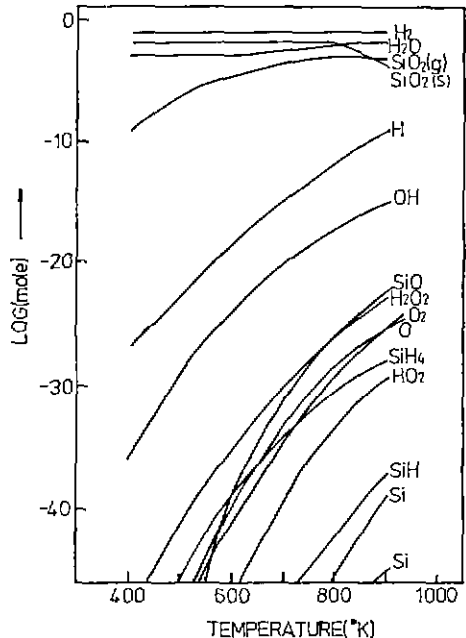


Fig.2. Equilibrium mole fractions of SiH₄ -O₂ -N₂ -Ar system at different temperature(total pressure : 1 atm, O₂/SiH₄ : 1).

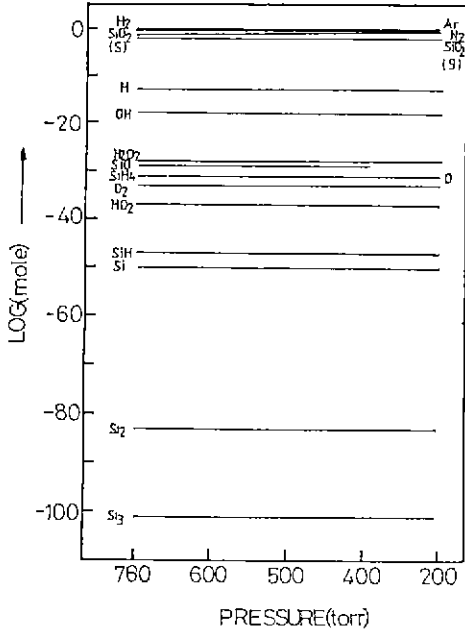


Fig. 3. Equilibrium mole fractions of SiH₄ -O₂ -N₂ -Ar system at different total pressure (temperature : 700K, O₂/SiH₄ : 1).

SiH₄ 입력비를 1 이상으로 유지하는 것이 적당함을 알 수 있었다.

반응온도 및 system 압력에 따른 평형조성 변화는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 이들 결과를 보던 반응 온도와 system 압력에 따라 SiO₂ 평형농도는 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다.

3. 실험방법

본 실험에서 사용한 silicon dioxide 화학증착 장치의 개략도를 Fig. 4에 나타내었다. 반응기체는 순도 99.999%인 O₂와 SiH₄ (3%) + Ar (97%) 혼합 가스를 사용했으며, 고순도 N₂는 purifier를 통과한 후 purging 용과 반응기체의 dilute 용으로 사용하였다. 반응관으로 유입되는 각 기체의 유량은 flowmeter로 측정하였다. 반응관은 내경이 35mm, 길이가 355mm인 투명한 quartz tube로 만들어진 open flow type의 수평형이며 susceptor로써 SiC를 coating한 graphite를 사용하였다. 화학증착은 먼저 cleaning단계를 거친 single crystal silicon (10×10×0.6 mm³)을 susceptor위에 올려 놓고 반응관 내로 장입하

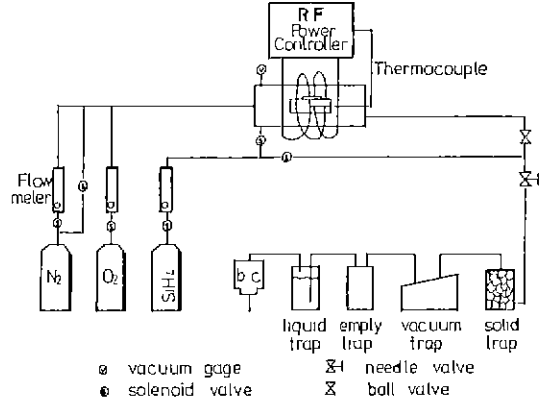


Fig. 4. A schematic diagram of silicon dioxide CVD apparatus.

여 고순도 질소로 충분히 purging 시킨 후 불활성 분위기로 만든 다음 일정량의 질소를 공급하면서 유도로에 전원을 공급하여 시편을 100°C/min의 속도로 가열하였다.

시편을 증착온도 까지 가열한 후 3분 동안 pre-baking을 하고 반응 기체인 산소와 silane(SiH₄)을 유입하여 silicon dioxide의 화학증착을 시작하였다. 증착 조건으로는 증착압력을 760torr로 유지하였고, 증착온도를 300-500°C까지 50°C 간격으로 변화시켰으며 O₂/SiH₄의 입력비는 SiH₄를 1cc/min으로 고정하고 O₂량을 변화시켜 0.78-80으로 하였다. 소정의 증착반응 시간이 경과 되었을 때 산소와 silane의 유입을 중단시킴으로 증착반응을 끝냈다. 이때 반응관에 질소 기체만 유입시켜 반응하지 못한 기체와 생성기체를 배기 시키면서 controller의 전압을 조절하여 시편의 온도를 20°C/min의 속도로 상온까지 냉각시켰다.

증착된 silicon dioxide 박막의 두께는 ellipsometer (NANOSPECT/AFT, model 200)를 이용하여 측정하였다. 또한 증착층의 성분조사는 ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis)를 사용하였으며, X-ray diffractometer (model, TW-1710) 및 infrared absorption spectroscopy를 이용하여 증착층의 구조 및 원자결합 상태를 조사하였다. 그리고 화학증착법으로 제조된 silicon dioxide 박막의 계면전하 상태를 알아보기 위하여 MOS device를 제조하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 증착속도에 미치는 반응변수들의 영향

4.1.1. N₂ 유량의 영향

N₂ 유량에 따른 증착속도의 변화를 Fig.5에 나타내었다. 이 결과를 보면, N₂의 유량이 60cc/min 이하에서는 N₂ 유량의 증가에 따라 증착속도가 증가하는데 이는 O₂와 SiH₄의 격렬한 반응에 의한 powder 형성과 관계가 있다. 즉 inert gas로써 사용한 N₂의 양이 적을 경우 높은 농도의 O₂와 SiH₄는 기상에서의 homogeneous reaction에 의하여 흰색의 powder를 형성하여 모재 표면 위에서 화학 반응에 필요한 reactants를 고갈시키는 원인이 된다. 그러므로 이와 같은 현상을 방지하기 위하여 N₂를 inert gas로써 충분히 첨가해 주어야 한다고 생각된다. 이와 반면에 N₂ 유량 60cc/min 이상에서는 N₂의 증가가 오히려 증착속도 감소의 원인이 된다. 이는 N₂ 량의 증가가 상대적으로 반응기체의 농도를 낮추는 원인이 되며 또한 reactor

내에서의 유속을 증가시켜서 반응물이 반응에 필요한 만큼 머물 수 있는 시간을 빼앗기 때문이다.

4.1.2. 반응기체의 입력비(O₂/SiH₄)의 영향

반응기체의 입력비(O₂/SiH₄)가 증착속도에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig.6에 나타내었다. Fig.6의 결과를 보면, 모든 온도조건에서 O₂/SiH₄ 입력비가 증가함에 따라 증착속도가 증가하다가 최대가 된 후 증착속도는 점점 감소함을 알 수 있었다. 먼저 증가구역을 살펴보면, O₂/SiH₄ 입력비가 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 이유는 O₂와 SiH₄가 도재 위에 서로 경쟁적인 흡착을 하는데 기인 된다고 생각된다. 그러나 O₂와 SiH₄의 경쟁적인 흡착에서 SiH₄가 O₂보다 우선적으로 모재 위에 흡착 되어진다고 보고 되고 있다^{2,3,6,10)} 따라서 모재 표면에서는 과량의 SiH₄가 존재하게 되고 이같은 과량의 SiH₄는 상대적으로 반응에 필요한 O₂를 감소시켜 SiO₂ 증착이 이루어지지 않게 한다. 그러므로 모재 표면에서 O₂의 고갈을 방지하고 SiH₄와 충분히 화학 반응을 일으킬 수 있도록 O₂/SiH₄ 입력비를 증가시켜 줌으로써 SiO₂ 증착 속도는 증가한다고 생각된다.

이와 반면에 감소구역에서는 오히려 과잉의 O₂가 증착속도를 낮추는 원인이 되는데 이를 Ghandhi⁷⁾는 retardation theory를 통하여 다음의 식으로 설명하였다.

$$\text{reaction rate} = K \cdot C(B)/C(A) \dots\dots\dots(1)$$

여기서 K는 reaction rate constant, C(A)와 C(B)는 gas A와 B의 concentration이다. 식 (1)을 살펴보면 C(A)가 증가 할수록 증착속도가 감소함을 알 수 있다. 여기서 gas (A)를 Ghandhi는 retardant라고 하였는데 O₂와 SiH₄의 경우 O₂가 retardant로서 작용한다고 하였다. 본 실험 결과에 의하면, 입력비가 증가 할수록 과잉의 O₂가 SiH₄의 site까지 차지하여 상대적으로 SiH₄의 고갈을 유도하는 retardant로 작용하므로 전체적인 증착속도는 감소된다고 생각된다.

4.1.3. 증착온도의 영향

Fig.7에 증착온도에 따른 증착속도의 변화에 대한 결과를 나타내었다. 이를 보면 증착온도가 350°C인 조건에서 O₂/SiH₄ 입력비가 3일 때 최대의 증착속도를 보이고, 증착온도가 450°C일 때에는 O₂/SiH₄ 입력비가 20일 때 최대의 증착속도를 보임을 알 수 있다.

이같은 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 모재표면에 흡착된 SiH₄는 반응에 참여하여 직접 SiO₂로 될 수 없

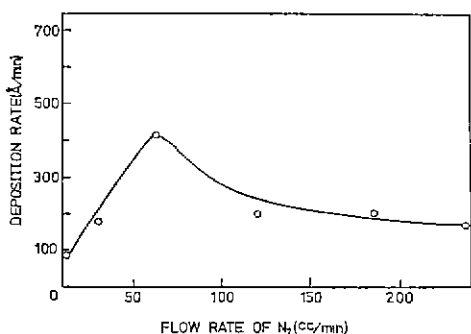


Fig. 5. Effects of N₂ flow rate on the deposition rate (deposition temperature : 400°C, total pressure 1 atm, f_{SiH₄} : 1cc/min, f_{O₂} : 10cc/min).

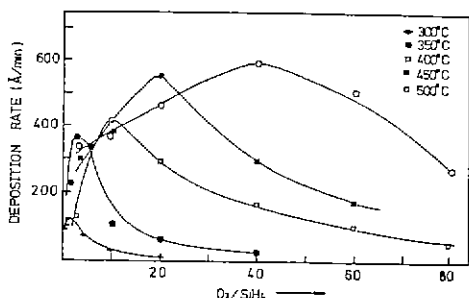


Fig. 6. Effects of O₂/SiH₄ ratio and temperature on the deposition rate (total pressure : 1 atm, f_{SiH₄} : 1cc/min, f_{N₂} : 60cc/min).

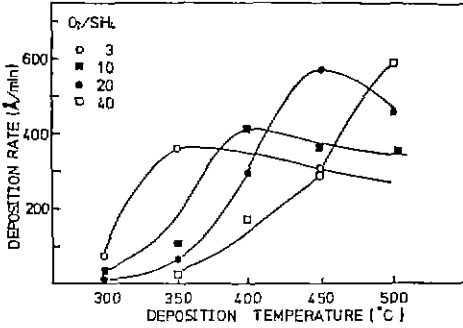


Fig. 7. Effects of temperature and O₂/SiH₄ rate on the deposition rate (total pressure : 1 atm, f_{SiH₄} : 1 cc/min, f_{N₂} : 60cc/min).

고 oxygen atom 과 만나 화학반응을 하여 SiO₂로 증착된다. 그런데 앞에서 언급했듯이 SiH₄과 O₂가 모재 위에 흡착할 때 SiH₄가 우선적으로 흡착되는데, 먼저 흡착된 SiH₄는 온도가 증가하면서 모재 표면에서 반응을 하는데 필요한 mobility가 증가하므로 SiH₄가 O₂와 만나 화학반응을 일으킬 확률은 높아질 것이다. 그러므로 표면에서의 화학반응에 참여하는 SiH₄의 확률적 증가분 만큼 O₂의 양이 더 필요할 것이며, 이로 인하여 온도증가에 따른 증착속도의 최대구역은 O₂의 유입량이 많은 쪽으로 이동되어진다고 생각된다. 이같은 결과는 Winkle¹¹⁾이 증착온도 350°C에서 O₂/hydride (SiH₄+PH₃) 입력비가 9일 때 최대의 증착속도를 보이다가 증착온도가 450°C로 증가한 후에는 O₂/hydride 입력비가 40일 때 최대의 증착속도를 보인다고 보고한 내용과 거의 비슷한 경향을 나타낸다.

4.2. 증착층 조사

O₂/SiH₄ 입력비에 따른 증착층의 성분 변화를 알아보기 위하여 증착압력 1atm, 증착온도가 400°C인 조건에서 O₂/SiH₄ 입력비가 3일 때와 80일 때 ESCA를 통한 성분 측정결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

O₂/SiH₄ 입력비가 3인 경우 O의 atomic concentration이 66.88%, Si의 atomic concentration은 26.30%이던 것이 O₂/SiH₄ 입력비가 80으로 증가한 Fig. 9에서는 O의 atomic concentration이 70.11%, Si의 atomic concentration은 29.76%로 증대하여 반응기체의 입력비가 변하여도 증착층의 성분에는 별 차이가 없음을 정성적으로 알 수 있었다. 이같은 현상은 heterogeneous reaction에 의한 화학증착 반응의 연속적인 과정을 통하여 설명될 수 있다. 즉, 흡착과정에서 두 반응기체의 경

Element	Atomic concentration (%)
O	66.88
C	6.82
Si	26.30

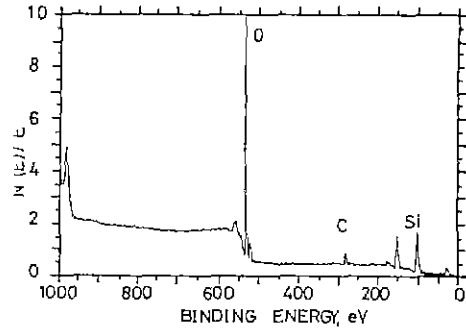


Fig. 8 ESCA survey spectrum and quantitation of silicon dioxide layer (deposition condition : temperature : 400°C, total pressure : 1atm, O₂/SiH₄ ratio : 3).

Element	Atomic concentration (%)
O	70.11
C	0.13
Si	29.76

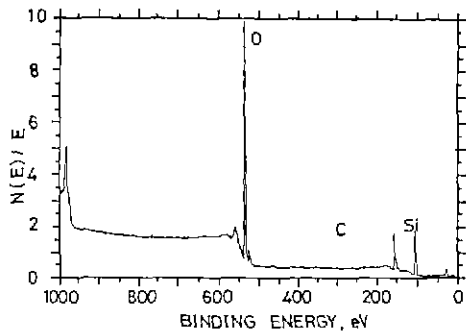


Fig. 9. ESCA survey spectrum and quantitation of silicon dioxide layer (deposition condition : temperature : 400°C, total pressure : 1atm, O₂/SiH₄ ratio : 80).

쟁적 흡착은 앞서 고찰했듯이 과잉으로 존재하는 retardant 에 의하여 증착속도에 영향을 미치나 반응에 참여하지 못하고 남은 기체는 그대로 탈착되어 손실되기 때문이라고 사료된다. 따라서 O_2/SiH_4 입력비는 증착속도에민 주로 작용하며 증착층의 Si와 O 성분에는 그다지 커다란 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. Silicon dioxide 증착층의 구조를 확인해 보기 위하여 시편을 X-ray diffractometer 를 이용하여 분석 하였는데, 이 결과는 Fig.10(a)에서 보듯이 특징 peak 가 나타나지 않은 비정 질임을 확인할 수 있었다. 또한 동일한 증착조건의 시편을 $1000^\circ C$ 의 온도에서 2시간 30분 동안 annealing 하였는데, 이때 산소에 의한 오염을 막기 위하여 N_2 분위기 하

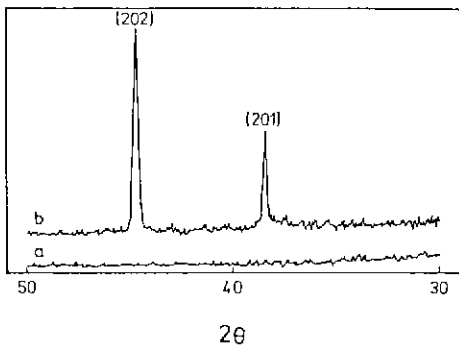


Fig.10. X-ray diffraction pattern of silicon dioxide (total pressure : 760torr, O_2/SiH_4 ratio : 20). (a) as deposited, (b) heat treated to $1000^\circ C$

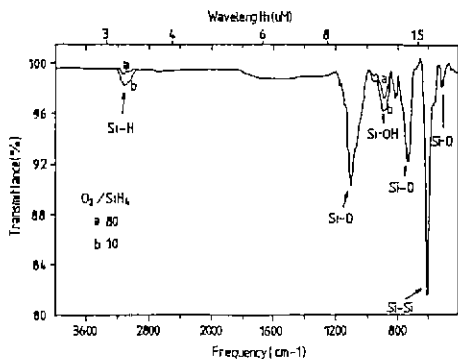


Fig.11. Infrared spectrums of silicon dioxide films deposited at different input ratios of reactants. (deposition condition ; temperature . $400^\circ C$, total pressure : 1atm, f_{SiH_4} : 1cc/min, f_{N_2} : 60cc/min).

에서 실험을 수행하였다. 이 결과 Fig.10(b)에 나타난 바와 같이 α -cristobalite 로 결정화 되었음을 알 수 있었다.

또한 화학 증착된 SiO_2 박막의 원자결합 상태를 알아 보기 위하여 IR-spectrum 을 조사하였는데, 이 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과를 살펴보면, O_2/SiH_4 입력비가 10인 경우가 80인 경우보다 Si-H 및 Si-OH bonding 에 관계된 $3200cm^{-1}$ 와 $930cm^{-1}$ 부분의 IR-spectrum 의 강도가 다소 커짐을 알 수 있었다. 이와 반면에 Si-O bonding 과 Si-Si bonding 에 관련된 IR-spectrum peak 의 강도는 변화가 없음을 보여주고 있다.

4.3. O_2/SiH_4 입력비에 따른 계면 전하의 변화

Silicon 과 silicon dioxide 막 사이의 계면전하 상태를 알아 보기 위하여 MOS 구조를 제조하여 C-V(capacitance-voltage) 특성 조사를 하였다. 이 결과를 Fig.12에 나타내었는데, 결과에 의하면 빠른 표면 준위 전하가 존재하지 않고 고정 표면 준위 전하가 존재함을 알 수 있었다¹²⁾. 그런데 O_2/SiH_4 가 60인 경우보다 6인 경우에 V_{FB} (flat band voltage)가 이론치보다 더욱 많이 음의 bias voltage 쪽으로 이동하였는데, 이유를 보면 다음과 같다.

Deal¹³⁾에 의하면 silicon 단결정 위에 thermal oxidation 법으로 oxide 층을 형성시킬 때 silicon 표면과 oxide 층 사이에 silicon dioxide 층의 중간 단계인 transition region 이 약 200\AA 의 두께로 존재한다고 보고하고 있다. 그러면 이 transition region 에는 silicon 단결정 표면에서 산화막 속으로 이동한 과잉의 이온성 silicon 으로 인하여 고정 표면 준위 전하가 존재하게 된다¹⁴⁾. 이와 같은 경우와 본 실험에서 행한 화학증착과는 다르지만,

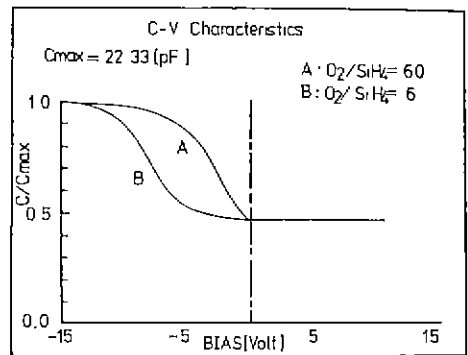


Fig.12. 1 MHz C-V curves for silicon dioxide (deposition condition ; temperature $400^\circ C$, total pressure 1atm).

O_2/SiH_4 입력비가 작을 때 과잉의 Si 은 부분적 이온화의 결과를 나타내며 이것이 oxide-silicon 계면에서의 고정 표면 준위 전하의 증가 원인이 된다고 생각된다. 이에 반하여 입력비가 60인 경우에는 O_2 의 유입량이 많으므로 계면전하의 감소를 유도한다고 생각된다. 따라서 O_2/SiH_4 입력비를 증가시켜 과잉의 silicon ion 수를 감소 시킴으로써 이상적인 C-V 곡선에 접근 될 수 있다고 사료된다.

5. 결 론

1) 열역학적 평형 조성 결과 SiO_2 의 증착은 O_2 와 SiH_4 의 입력비가 1 이상에서 잘 일어나며 본 실험에서 고려한 온도 구역($300-500^\circ C$)과 반응압력 (1atm)에서 SiO_2 증착이 가능함을 알 수 있었다.

2) O_2/SiH_4 입력비에 따라서 증착속도가 증가하는 구역과 감소하는 구역을 갖는데, 이는 O_2 와 SiH_4 의 competitive reaction 에 의한 것으로 생각된다.

3) 증착온도가 증가할 수록 증착속도는 증가하는데, 이때 최대의 증착속도를 나타내는 입력비는 온도 증가와 함께 증가한다.

4) 본 연구에서 화학증착된 silicon dioxide 박막은 amorphous 이며 O_2/SiH_4 입력비가 감소함에 따라 Si-H bond 와 Si-OH bond 는 증가하였고 Si-O bond 에는 변화가 없었다.

5) 화학증착된 silicon dioxide 증착층을 이용하여 MOS 구조를 제조하였을 때 silicon dioxide 증착층은 계면전하를 가지며, O_2/SiH_4 입력비가 증가할 때 계면 전하가 감소 하였다.

REFERENCES

1. D.J. Mcgreivy, The Role of Insulators in VLSI Technologies, VLSI Technologies Through the 80's and Beyond, by Dennis J. Mcgreivy and Kenneth A. Pickar, Silver Springs, MD, IEEE Computer Soc. Press, 211, (1980).
2. Werner Kern and Richard S. Rosler, "Advances in Deposition Processes for Passivation Films", *J. Vac. Soi. Technol.*, **14** (5) 1082, (1977).
3. Werner Kern and Richard C. Heim, "Chemical Vapor Deposition of Silicate Glasses for Use with Silicon Devices", *J. Electrochem. Soc.*, **117** (4), 562, (1970).
4. Werner Kern, G.L. Schnable and A.W. Fisher, "CVD Glass Films for Passivation of Silicon Devices, Preparation, Composition and Stress Properties", *RCA Review*, **37** (3), (1976).
5. Werner Kern and A.W. Fisher, "Deposition and Properties of Silicon Dioxide and Silicate Films Prepared by Low-Temperature Oxidation of Hydrides", *RCA Review*, 715, (1970).
6. Richard S. Rosler, "Low Pressure CVD Production Processes for Poly, Nitride and Oxide", *Solid State Technology*, 63, (1977).
7. B. Jayant Baliga and Sorab K. Ghandhi, "Growth of Silica and Phosphosilicate Films", *J Appl. Phys.* **44** (3), 990, (1973).
8. Masahiko Maeda and Hiroaki Nakamura, "Deposition Kinetics of SiO_2 Film", *J. Appl. Phys.*, **52** (11), 6651, (1981).
9. G. Erikson, "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria", *Acta Chem*, **25**, 2651, (1971).
10. N. Goldsmith and W. Kern, "The Deposition of Vitreous Silicon Dioxide Films from Silane", *RCA Review*, 153, (1967).
11. L.W. Winkle and C.W. Nelson, "Improved Atmospheric-Pressure Chemical-Vapor-Deposition System for Depositing Silica and Phosphosilicate Glass Thin Films", *Solid State Technology*, **123**, (1981).
12. J. Oroshnik and J. Kraitichman, "Pyrolytic Deposition of Silicon Dioxide in and Evacuated System". *J. Electrochem Soc.*, **649**, Jun, (1968).
13. Bruce E. Deal, "The Current Understanding of Charges in the Thermally Oxidized Silicon Structure", *J. Electrochem. Soc.*, **121** (6), 198c, (1974).
14. S.T. Hsu, "Observations of Electron and Hole Transport Through Thin SiO_2 Films", *RCA Review*, **42**, 434, (1981)