

ECR 플라즈마를 이용한 실리콘질화박막 증착

송선규 · 장홍영

한국과학기술원 물리학과

Silicon Nitride Thin Film Deposition Using ECR Plasma

Sun-Kyu Song and Hong-Young Chang

Physics Department, KAIST

Abstract

Silicon nitride thin film (SiN_x) is deposited onto the 3 inch silicon wafer using ECR plasma apparatus. For the two different plasma extraction window size, the thin films which were deposited by changing the SiH_4/N_2 gas flow rate at 1.5mTorr without substrate heating are analyzed through the XPS and ellipsometer measurements.

The very uniform and good quality silicon nitride thin film were obtained with the large plasma extraction window. The characteristics of ECR Plasma were inferred from the analyzed results of the deposited films, and particularly, ion temperature perpendicular to the magnetic field was nearly same as the neutral gas temperature. The large amount of plasma loss in the transport process following magnetic field lines could be seen from the plasma emission intensity measurements.

1. 서 론

ECR 방법에 의해서 생성된 플라즈마는 입사하는 초고주파의 에너지가 전자계내에서 초고주파의 주파수와 동일하게 싸이클로트론 회전 운동하는 전자에 공명흡수됨으로써 에너지 전달이 이루어 지므로 낮은 압력($10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr)에서 높은 전리도(1~10%)를 얻을 수 있다.^{2,3)} 이러한 특성 때문에 저온 및 청정 공정에 유리하며 또한 전극이 필요 없으므로 reactant gas 방전에서의 오염을 줄일 수 있어서 여러 CVD (Chemical Vapor Deposition) 공정에 중요하게 사용되고 있으며, 특히 초미세 반도체 공정에서 각광받고 있다.^{4,5)} 그러나, 아직도 ECR 플라즈마에

대한 전반적인 이해는 이루어지지 않고 있으며, case study의 형태를 벗어나지 못하고 있다.

실리콘질화박막(SiN_x)은 PECVD (Plasma Enhanced CVD) 방법을 제일 먼저 생산 공정에 이용한 물질로서 수분이나 알칼리 이온 확산에 대해서 매우 뛰어난 보호 장벽으로 작용하기 때문에 반도체 집적 회로의 최종 보호막이나 절연막 등에 이용되고 있다. 종래의 PECVD를 이용한 실리콘질화박막 증착에 있어서는 실렌(SiH_4) 개스와 암모니아 개스를 반응 개스로하고 기판 온도를 통상 300°C 정도로 하였으나, 본 실험에서는 기판의 보조 가열없이 실렌 개스와 질소 개스를 반응개스로 하여 증착하였다. 이것은 ECR 방전에 있어서는 방전영역에서의 전리도가 증

분히 높기 때문에 암모니아에 비해 상대적으로 해리(dissociation) 에너지가 높은 질소분자(227Kcal/mole for N-N bond)를 충분히 해리시킬 수가 있다고 여겨지기 때문이다.

반응 가스의 유량비 SiH_4/N_2 에 따르는 실리콘질화박막의 증착 속도와 꺾절율을 ellipsometer를 이용하여 측정하였으며, 박막 증착과정에 미치는 ECR 플라즈마의 영향을 알아보기 위해서 방전영역과 반응영역 사이의 플라즈마 extraction window의 크기를 두 가지 경우 ($\phi 5.6\text{cm}$, $\phi 15\text{cm}$)로 나누어 실험하였다. 또한, Si-N 결합이 이루어지는 영역을 확인하기 위해 플라즈마 에미션 스펙트럼을 조사하였다.

2. 실험장치

본 실험에 사용된 ECR 플라즈마 장치의 개략도를 그림 1에 보였다. 초고주파 발생을 위한 마그네트론은 400 Watt, 2.45 GHz의 초고주파를 60 Hz의 펄스로 발생시킨다. 발생된 초고주파 출력은 단면 $5 \times 10\text{cm}^2$, 길이 30cm인 단형 도파관을 통해서 내경 19.5cm, 길이 35cm인 원형 도파관으로 전달된 뒤 원형 도파관

하단부에 위치한 내경 15.5cm, 높이 27cm의 종 모양의 석영관 내부의 반응 가스를 방전시킨다. 진공 용기는 석영관으로 둘러싸인 방전 영역과 그 밑의 stainless steel 용기로 된 반응 영역으로 나뉘어지며, 방전 영역과 반응 영역사이의 원형 구멍을 플라즈마 window라 부르고, 플라즈마 window의 중심점을 원점으로 하여 반경방향 거리를 r , 자력선 방향의 거리를 z 로 정의하기로 한다. 방전영역내에 형성되는 초고주파 모드가 플라즈마 분포에 미치는 영향을 간접적으로 보기 위해 직경 15cm인 플라즈마 window에 내경 5.6cm인 디스크 판을 부착하여 플라즈마 window 크기를 5.6cm로 줄일 수 있도록 하였으며, 가스 흐름의 균일성 제고를 위해 두개의 가스 분산링을 도입하였다. 플라즈마 방전영역 하단부에 위치한 ring 1로 N_2 가스를 주입하여 방전된 N_2 플라즈마가 발산자계를 따라 반응영역으로 수송하게 하고, 이렇게 수송된 N_2 플라즈마가 ring 2로 주입된 SiH_4 가스와 반응해서 실리콘질화박막을 형성하게 된다. 가스 분산링 1은 내경 13cm, 단면 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 로 되었으며, 링 상단부에 직경 1mm의 구멍 12개가 등간적으로 나 있고, 링 2 역시 규격은 링 1과 같지만, 직경 1mm의 구멍 12개가 내면을 향해 뚫려있다. 플라즈마 윈도우 직경이 5.6cm인 경우 발산자계에 의해 수송된 플라즈마 스트림의 wafer support 상에서의 크기는 직경 12cm 정도이고, 이때 wafer는 $z=18\text{cm}$ 인 위치에 있으며 실린가스 분산링은 $z=4\text{cm}$ 인 곳에 위치하였다. 이 때 증착 과정중의 wafer 온도는 보조가열 없이 약 40°C 정도였다.

3. 결과 및 논의

실린 가스와 질소 가스의 유량비 SiH_4/N_2 값에 따르는 실리콘질화박막의 증착 두께와 꺾절율을 ellipsometer로 측정된 결과가 표 1에 나타나 있다. 이때 반응 압력은 Turbo-molecular 펌프로 2×10^{-6} Torr의 기저 진공을 만든 후 반응 가스들을 전체 유량비가 20sccm이 되도록 진공 용기내에 유입시켜 1.5m Torr의 압력을 얻었으며, 증착 시간은 15분이었다. 플라즈마 윈도우의 크기가 $\phi 5.6\text{cm}$ 인 경우 (case 1)와 $\phi 15.0\text{cm}$ 인 경우 (case 2)에 대해서 증착된 결과를 비교하였는데, 기판으로 사용된 실리콘 웨이퍼는 3인치 테스트 웨이퍼로 증착된 박막의 균일성을 알아보기 위해 웨이퍼 상에서 반경과 편각을 달리하는 20개 상이한 점에서의 측정 결과를 평균값과 합

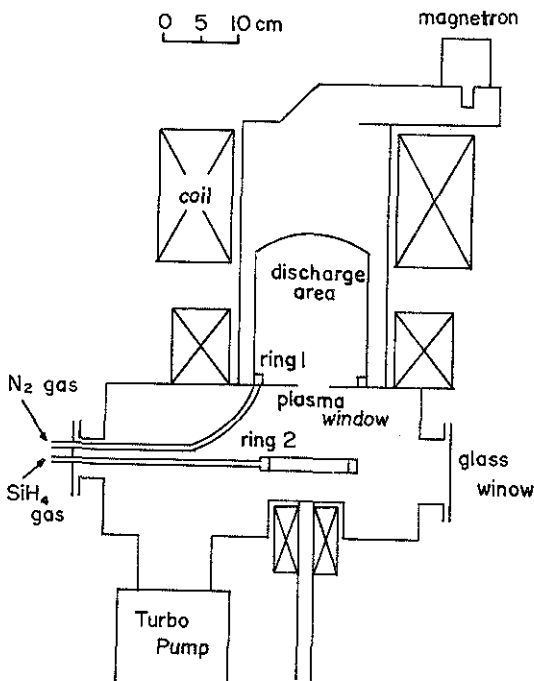


Fig. 1. 실험장치도.

계 표준 편차를 괄호속에 나타내었다. 이 때, 증착된 박막을 XPS (x-ray Photoelectron Spectroscopy)로 조사해 본 결과를 표 2에 나타냈는데, 실리콘이 풍부하고 산소가 Si-O 결합을 이루며 15% 가량 포함되어 있는 것을 볼 수 있어서, 반응 과정에서 방전 영역의 싸개(envelope)를 형성하는 중형 석영관으로 부터 sputter된 산소가 박막 증착에 참여하여 실제로는 실리콘옥시나이트라이드(SiO_xN_y) 박막이 증착된 것으로 나타났다. 또한 탄소가 불순물로 섞여있는 것은 중형 석영관 싸개와 진공 용기 사이를 sealing하는 O-ring 으로부터 sputter된 것이거나 증착이 끝난 후 시료를 잘못 취급하여 묻은 것으로 생각된다. 표 1로부터 플라즈마 윈도우 크기가 달라짐에 따라 매우 상이한 박막 증착 결과가 얻어지는 것을 볼 수 있는

데, 증착 속도는 플라즈마 윈도우 크기가 작은 경우 (case 1)에 더 크게 나타나고, SiH₄/N₂ 유량비에 따르는 변화도 급격하게 나타나며 증착 두께나 굴절율의 균일성에 있어서는 플라즈마 윈도우의 크기가 큰 경우 (case 2)에 매우 균질한 결과를 얻었다. SiH₄/N₂ 유량비에 따라서 증착 속도가 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 그림 2로부터 명확히 볼 수 있으며, 플라즈마 윈도우 크기가 큰 경우 (case 2)에 그 기울기가 매우 완만해지는 것을 볼 수 있다. 이러한 사실은 플라즈마 윈도우로부터 방출되는 질소 플라즈마가 웨이퍼상에서 실리콘질화박막 형성에 참여하는 비율이 달라서 그런 것으로 여겨지는데, case 1의 경우 플라즈마 윈도우로부터 방출되는 플라즈마 스트림의 실리콘 웨이퍼상에서의

표 1. 플라즈마 extraction 윈도우 크기가 다른 두경우에 대해 SiH₄/N₂ 개스 유량비 변화에 따르는 SiN₂ 박막 증착 두께 및 굴절율 :

case 1 : 직경 5.6cm의 플라즈마 extraction 윈도우,
 case 2 : 직경 15cm의 플라즈마 extraction 윈도우,
 박막증착 시간 : 15분, 반응압력 : 1.5mTorr.

SiH ₄ /N ₂	case 1		case 2	
	두께 [Å] (편 차)	굴절율 (편 차)	두께 [Å] (편 차)	굴절율 (편 차)
4/16	2582 (172.4)	1.614 (0.131)	2924 (0.131)	1.880 (0.002)
6/14	3974 (179.0)	2.235 (0.325)	3323 (0.325)	1.939 (0.013)
8/12	5561* (288.6)	1.881 (0.391)		
10/10	6954* (265.4)	1.814 (0.237)	4437 (0.237)	1.850 (0.003)

* : 5분간 증착한 결과를 환산한 것임.

표 2. XPS로 분석한 증착된 박막의 성분원소

Peak No.	Element Identity	Atomic Percentage	Atom Ratio
1	O 1s	15.203	0.336
2	N 1s	33.573	0.743
3	C 1s	6.013	0.133
4	Si 2p	45.211	1.000

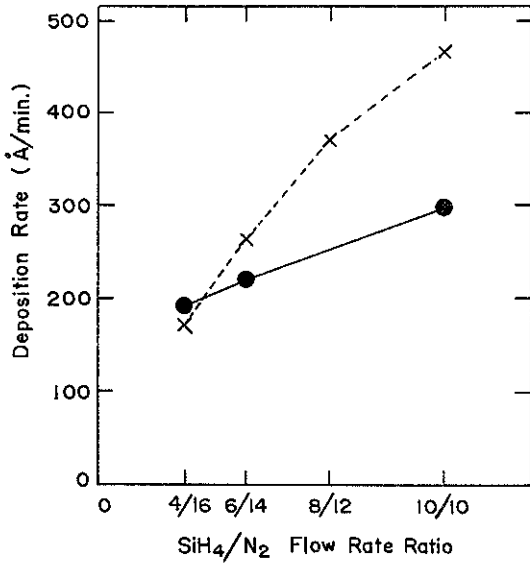


Fig. 2. SiH₄/N₂ 개스 유량비에 따르는 증착속도 : X = case 1, ● = case 2.

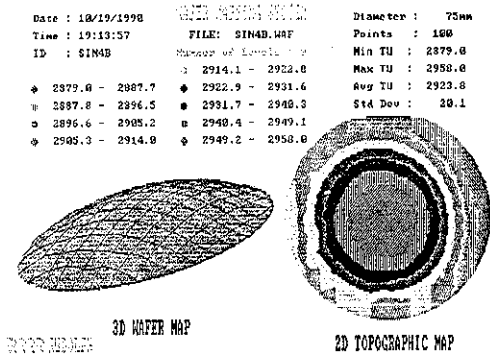


Fig. 3. 증착된 박막 두께의 3차원 그림 : P=1.5 mTorr, 실렌개스유량=4sccm, 질소개스 유량 =16sccm, 증착시간=15분.

크기는 직경 12cm 정도로 방출된 질소 플라즈마의 대부분이 Si-N 결합에 영향을 미치게 되어 실리콘 나이트라이드 생성 속도가 반응 용기내의 실렌개스 분압비에 크게 의존하게 되지만, case 2의 경우에는 플라즈마 윈도우 크기(φ15cm)가 반응영역의 석영관 싸개(envelope)의 직경(φ15.5cm)과 거의 같아서 방

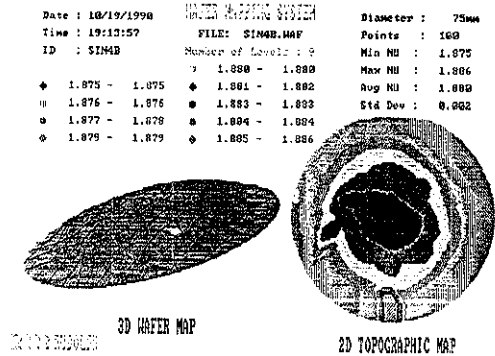


Fig. 4. 증착된 박막의 굴절을 : p=1.5mTorr, 실렌 개스유량=4sccm, 질소개스유량=16sccm, 증착시간=15분.

전 영역으로의 구분이 불명확하게 되어 실리콘 나이트라이드 생성 반응이 전체 압력에 더욱 의존하게 되기 때문으로 여겨진다.

플라즈마 윈도우 크기가 실리콘질화박막 성장에 미치는 중요성은 증착된 박막의 균일성에서 두드러지게 나타난다. case 1의 경우에는 증착 두께가 매우 불균일하고 특히 굴절율은 그 평균값에서도 매우 경우마다 그 값이 크게 변했으며, 각 경우의 편차 역시 매우 커서 1.6~2.4 정도의 광범위한 값을 갖는 것으로 나타났지만, case 2의 경우에는 증착 두께와 굴절을 모두 균일하게 나타냈으며, 굴절율이 SiH₄/N₂ 개스 유량비에 따라서도 크게 바뀌지 않는 것으로 나타났다. case 2의 SiH₄/N₂ 유량비가 4/16인 경우의 증착 두께와 굴절을 그림 3과 그림 4에 나타내었다. 이렇듯 플라즈마 윈도우 크기에 따라서 실리콘질화박막 성장 특성이 크게 달라지는 이유는 방전 영역내로 유입되는 초고주파의 전자기적 모드가 플라즈마 윈도우의 크기에 의존하여 결정되기 때문으로 생각된다. 극단적으로 case 1의 경우에는 플라즈마 윈도우가 단락판으로 작용하여 방전 영역이 공진 용기(resonant cavity) 역할을 하게 되므로 입사되는 초고주파의 전자기장이 공진용기모드(resonant cavity mode)로 형성되고, case 2의 경우에는 입사하는 초고주파 전자기장이 단지 방전영역과 반응영역을 통과해 나가는 도파관 모드(travelling waveguide mode)로 존재한다고 볼 수 있다. 만일 플라즈마에 의한 에너지 흡수를 무시한다면 도파관 모드인 경우

에는 도파관 단면을 통과하는 전자기적 에너지 흐름은 시간적으로 평균해 보았을때 도파관의 진행축 방향의 어느 지점에서든 일정하게 같은 반면에 공진용기 모드인 경우에는 전자기장이 정상파를 형성하기 때문에 에너지 밀도가 각 지점에 따라서 달라지게 된다. 한편, 이러한 초고주파의 전자기장에 의해서 플라즈마가 가열·생성된다는 것은 고려하면 도파관 모드의 경우에는 진행축 방향을 따라서, 도파관 단면을 지나는 에너지 흐름이 단조감소하면서 정상 상태의 플라즈마를 생성시킬 수 있지만, 공진용기 모드인 경우에는 위치에 따라 다른 플라즈마 가열 때문에 생성된 플라즈마는 여러가지 불안정성(instability)을 갖게 될 것으로 여겨진다. 결국 방전 영역내에 존재하는 초고주파의 전자기적 에너지 밀도가 위치에 따라서 균일하거나 완만하게 변하는 것이 바람직하다는 것이며, 이를 위해서 공진용기 모드보다는 도파관 모드가 더 안정될 것이고, 나아가 단일 모드를 선택하는 것보다는 복합모드(multi-mode)를 선택하는 것이 안정된 플라즈마를 얻는데 유리할 것으로 생각된다.

플라즈마 원도우 크기가 작은 case 1의 경우에 실리콘질화막 성장이 어느정도 진행된 후에는 갑자기 crack이 생기고 얼마 지나지 않아서 박편으로 떨어져 나가는 것(delamination)을 볼 수 있었다. crack이 생기는 원인은 증착된 박막에 생기는 stress 때문이며, 이러한 stress는 박막의 기계적 성질중 가장 중요한 것으로 증착 과정상의 방전조건-반응 가스 종류와 압력, 장치의 기하학적인 모양과 방전 주파수 및 전력 등 -에 매우 민감한 것으로 알려져 있다. 종래의 RF 방전PECVD의 경우, 그 기전(mechanism)은 제대로 밝혀지지 않았지만 증착된 질화박막은 RF 주파수가 낮은 경우에는 압축 stress를 받는 경향이 있으며, 높은 RF 주파수(13.56MHz)의 경우에는 방전 전력과 가스압력에 따라서 압축 또는 인장 스트레스를 받게 되는데, 압력이 낮고 방전 전력이 클수록 압축 스트레스를 받게 된다고 알려졌다²⁾ 박막에 작용하는 스트레스는 열적(thermal) 스트레스와 내적(intrinsic) 스트레스로 나눌 수 있는데, 본

실험에서는 증착시 기판온도가 40℃ 정도로 실리콘 나이트라이드의 용점보다 매우 낮기 때문에 열적 스트레스는 무시할 수 있다. 내적 스트레스가 심하면 증착 두께가 증가하면서 그 영향력이 증가하여 결국에는 박막이 cracking 되어 박편으로 벗겨지게 되며, 안정된 박막 증착을 위해서는 약간의 압축 스트레스가 최상의 조건으로 알려져 있다. 본 실험에서 관찰된 cracking 발생을 SiH₄/N₂ 가스 유량비에 따라서 정리한 것이 표 3이다. 이때 증착하기 시작하여 crack이 생기기 시작하는 시점을 t_c라고 정의하였고, 가스 압력은 1.5m Torr이고 전체 가스 유량은 20 sccm이다. 이 표로부터 SiH₄/N₂ 유량비가 커짐에 따라 t_c는 작아지지만 증착 두께는 상대적으로 그 변화가 적은 것을 볼 수 있는데, 이것은 전술한 바와 같이 cracking이 내적 스트레스에 의해 일어난다는 것을 보여준다. 한편, 박막 증착을 단속적으로 실시했을 경우에는 실험시간내에서 crack이 생기지 않는 것을 볼 수 있는데, 단적인 예로 SiH₄/N₂ 유량비가 10sccm/10sccm이고 전체 가스 압력이 1.5mTorr일 때 3분간 플라즈마를 방전시킨뒤 30초간 중지하는 것을 20회 반복하여 플라즈마 방전하에서의 순증착 시간을 60분 동안하여 박막 증착 두께가 3μm를 넘는 경우에도 crack이 생기지 않는 것을 볼 수 있었다. 이것은 SiH_x 박막이 절연체이므로 증착이 진행되면서 박막 표면에 이온 전하가 쌓이게 되면서 sheath potential이 감소하게 되어 균형을 이루던 ion bombardment에 의한 압축 스트레스가 감소하게 되고 결국 박막 volume에 인장 스트레스가 누적되게 되어 cracking되는 것으로 추론된다. 만일, sheath potential이 임계값 이하로 떨어지기 전에 플라즈마 방전을 멈추고 증착면에 이온전하가 쌓이는 것을 막는다면 crack이 생기는 것을 막을 수 있을 것이며, 이로써 단속적인 증착의 경우에 crack이 생기지 않는 실험 결과를 정성적으로 설명할 수 있다.

플라즈마 원도우를 굽기가 0.5mm이고 간격이 0.5mm인 스텐레스 철망으로 막고 증착해 본 결과 박막 증착이 철망 무늬를 따라 차이가 나서 증착된 박막위에 철망 무늬가 음화로 나타나는 것을 볼 수 있었다.

표 3. SiH₄/N₂ 가스 유량비에 따르는 crack발생시점 t_c의 변화, 반응압력 : 1.5mTorr, 총 가스유량 20 sccm

SiH ₄ /N ₂	10/10	8/12	6/14	4/16
t _c (분)	7	13	20	40
두께(Å)	3245	4810	5300	6880

이것은 이온이 자장에 평행한 방향으로 플라즈마 원도우로부터 웨이퍼까지의 거리 18cm를 수송되는 동안에 자장에 수직인 방향으로는 1mm 정도 확산되었다는 것을 의미한다. 자장에 수직인 방향과 수평한 방향으로 확산 계수는 대략 다음과 같이 표현할 수 있다.⁸⁾

$$D_{\parallel} \approx \frac{\lambda_m^2}{\tau}, \quad D_{\perp} \approx \frac{\gamma_L^2}{\tau} \quad (1)$$

이때 λ_m : 평균 자유행로

γ_L : Larmor 반경

τ : 평균 충돌시간

이로부터 이온 Larmor 반경 γ_L 은

$$\gamma_L \approx \left[\frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}} \right]^{1/2} \lambda_m \quad (2)$$

과 같이 표현 할 수 있다. 실험결과 $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1180$ 이고 이온들의 평균 자유행로 λ_m 은 상온에서 1.5 mTorr의 질소개스에 대해 약 5cm 정도의 값을 가지므로 $\gamma_L = 0.4\text{cm}$ 를 얻을 수 있다. 한편, 자장에 수직인 방향의 이온 온도 T_{\perp} 은 자장 B와 r 로 표현 할 수 있다.

$$T_{\perp} = \left[\frac{\gamma_L B}{102} \right]^2 \mu^{-1} [\text{eV}] \quad (3)$$

여기서 B : 자장의 세기 [gauss]

μ : ion mass/proton mass

반응 영역에서의 자장세기는 200~600 gauss의 값을 갖고 ($\bar{B} = 400\text{gauss}$) 질소이온들(N^+ 와 N_2^+)의 μ 값은 50 정도로 잡을 수 있으므로 이 값들을 식 3에 대입하여 $T_{\perp} = 0.05 \text{ eV} \approx 560\text{K}$ 를 얻을 수 있다. 즉, 자장에 수직인 방향으로의 이온 온도는 거의 중성 개스의 온도와 같음을 알 수 있다.

끝으로 발산자계를 따라서 수송되는 질소 플라즈마가 실렌 개스와 어떻게 반응해 나가는지를 보기 위해 플라즈마 원도우로부터 내침축(z축)을 따라서 세 가지 다른 위치에서 플라즈마 OES(Optical Emission Spectrum)을 나타낸 예가 그림 5이다. 그러나, 3원자 이상의 화합물 분자들에 대한 spectrum line을 분

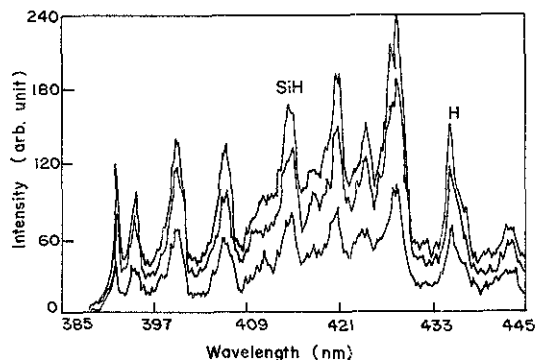


Fig. 5. 자력선을 따라 서로 다른 세 위치에서의 반응 개스의 플라즈마 광에미션 스펙트럼 : Z=8cm (제일 위), Z=12cm (중간), Z=16cm (제일 아래).

류해 내는데 많은 어려움이 따르기 때문에 우리가 주시한 3000Å~6000Å 영역에서 z-위치에 따라서 특별히 변화하는 확인 가능한 Peak를 결정 할 수 없었으며 다만 전과장 영역에서 에미션 강도가 급격히 줄어드는 것으로 미루어 수송과정에서 상당한 양의 플라즈마 손실이 있다고 생각된다. 또한, Si-N결합이 형성되는 것을 확인하기 위해 질소 플라즈마의 OES와 실렌 플라즈마의 OES를 따로 받아본 뒤 그 혼합물의 OES와 비교하여 SiN Peak(4126Å)을 찾아 보았으나, 측정한도내에서 관찰 할 수가 없었다. 이것은 Si-N 결합이 주로 웨이퍼 표면에서 이루어지기 때문인 것으로 여겨진다.

4. 결 론

상온에서 SiH_4/N_2 반응 개스를 유량비를 달리하면서 전체 유량 20sccm으로 진공 용기내에 유입시켜 반응압력 1.5 mTorr를 얻은 뒤 ECR 방법으로 방전된 플라즈마를 이용하여 3인치 실리콘웨이퍼위에 실리콘질화박막을 증착시켰다. 안정된 플라즈마를 발생시켜 양질의 박막 증착을 얻으려면 입사되는 초고주파의 방전영역내에서의 전자기적 모드를 공진용기 모드보다는 도파관 모드로하는 것이 유리하며, 이 경우에 매우 균일한 양질의 실리콘질화박막을 얻을 수 있다. 또한 증착 결과로부터 유추한 확산계수비로부터 자장에 수직인 방향의 이온온도 T_{\perp} 은 중성개스의 온도와 거의 같음을 볼 수 있었다. 즉, 플라즈마 스

트럼은 자력선에 강하게 묶여서 수송되며, 플라즈마 광에미션 강도를 분석한 결과로부터 수송과정에서 상당한 양의 플라즈마 손실이 있다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- (1) 송선규, 장홍영, 최덕인, 장충석, 응용물리 3(2), 171(1990)
- (2) C. Keqiang, Z. Erli, W. Jinfu, Z. Hansheng, G. Zuoyao, and Z. Bangwei, J. Vac. Sci. Technol. 4 (3), 828 (1986).
- (3) O. A. Popov, J. Vac. Sci. Technol. A7(3), 894 (1989).
- (4) Seiji Samukawa, Yuhiro Suzuki, and Masami Sasaki, Appl. Phys. Lett. 57(4), 403 (1990).
- (5) T. Hirao, K. Sertsune, M. Kitagawa, T. Kamada, K. Wasa, and T. Izumi, J. Appl. Phys. 26 (12), 2015 (1987).
- (6) J. M. Cook, D. E. Ibbotsou, P. D. Food, and D. L. Flamm, J. Vac. Sci. Technol. A8(3), 1820 (1990).
- (7) H. Dun, P. Pan, F. R. White, and R. W. Douse, J. Electrochem. Soc. 128, 1556 (1981).
- (8) Francis F. Chen, "Plasma Physics and Controlled Fusion". 2nd ed. Chap. 5.