

원료물질에 따른 실리콘 질화막의 원자층 증착 특성 비교

이원준[†] · 이주현* · 이연승** · 나사균*** · 박종욱*

세종대학교 신소재공학과, *한국과학기술원 재료공학과,
한밭대학교 정보통신컴퓨터공학부, *한밭대학교 재료공학과

A Comparative Study on the Precursors for the Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Thin Films

Won-Jun Lee[†], Joo-Hyeon Lee*, Yeon-Seong Lee**, Sa-Kyun Rha*** and Chong-Ook Park*

Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, KOREA

*Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, KOREA

**Division of Information Communication and Computer Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, KOREA

***Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, KOREA

(2003년 11월 24일 받음, 2004년 2월 2일 최종수정본 받음)

Abstract Silicon nitride thin films were deposited by atomic layer deposition (ALD) technique in a batch-type reactor by alternating exposures of precursors. SiCl_4 or SiH_2Cl_2 was used as the Si precursor, NH_3 was used as the N precursor, and the deposited films were characterized comparatively. The thickness of the film linearly increased with the number of deposition cycles, so that the thickness of the film can be precisely controlled by adjusting the number of cycles. As compared with the deposition using SiCl_4 , the deposition using SiH_2Cl_2 exhibited larger deposition rate at lower precursor exposures, and the deposited films using SiH_2Cl_2 had lower wet etch rate in a diluted HF solution. Silicon nitride films with the Si:N ratio of approximately 1:1 were obtained using either Si precursors at 500°C , however, the films deposited using SiH_2Cl_2 exhibited higher concentration of H as compared with those of the SiCl_4 case. Silicon nitride thin films deposited by ALD showed similar physical properties, such as composition or integrity, with the silicon nitride films deposited by low-pressure chemical vapor deposition, lowering deposition temperature by more than 200°C .

Key words thin films, dielectrics, nitrides, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

1. 서 론

반도체 소자는 수평으로 크기를 줄임으로써 같은 면적 위에 더 많은 소자들을 집적하고, 수직으로 두께를 줄임으로써 소자의 동작속도를 향상시키고 보다 낮은 소비전력을 구현하는 방향으로 발전해 오고 있다. 따라서 반도체 소자의 초고집적화를 위한 제조공정은 초미세 패턴의 형성 기술과 함께 나노 (10^{-9} m) 수준의 두께에서 균일하고 우수한 특성을 갖는 극박막을 제조할 수 있는 새로운 증착기술을 절실히 필요로 하고 있다. 원자층 증착 (ALD, atomic layer deposition) 방법¹⁾은 반응 기체들을 개별적으로 분리하여 펄스 형태로 반응관에 공급하여 기판표면에서 self-limiting 표면반응을 통해 박막을 형성하기 때문에 두께 및 조성을 정확히 제어할 수 있으며 복잡한 형상의 기판에서도 100%에 가까운 step coverage를 얻을 수 있는 장점이 있어서 최근 여러 가지 물질들에 대해서 폭넓은 연구개발이 진행되고 있다. 실리콘

질화물 (SiN_x)은 실리콘 산화물 (SiO_2)와 더불어 반도체 소자 내에서 유전물질로서 가장 널리 사용되어 온 재료로서,²⁾ SiN_x 박막은 주로 750°C 이상의 온도에서 저온 화학기상증착 (LPCVD, low-pressure chemical vapor deposition) 방법으로 증착되고 있으나 점차 step coverage 및 공정온도 측면에서 그 한계에 다다르고 있는 실정이다. 따라서 SiN_x 박막의 증착에 ALD 방법을 적용함으로써 박막의 두께 균일도 및 물성을 향상시키고 thermal budget을 감소시킴으로써 반도체 소자의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 특히 매우 얇은 두께에서 우수한 물성 및 step coverage가 요구되는 gate의 spacer의 경우에 그 적용이 기대되고 있다.³⁾

Goto 등⁴⁾은 SiH_2Cl_2 기체와 NH_3 의 remote plasma를 원료물질로 사용하여 약 375°C 에서 0.09 nm/cycle의 증착률로 비화학양론적인 SiN_x 박막을 얻었는데, remote plasma CVD 방식으로 증착된 박막의 경우와 비교할 때 조성은 유사하나 형성된 박막의 두께와 굴절률의 균일도가 향상됨을 보고하였다. Morishita 등⁵⁾은 600°C 에서 Si_2Cl_6 와 N_2H_4 를 원료물질로 이용하여 화학양론적인 Si_3N_4

[†]E-Mail : wjlee@sejong.ac.kr

박막을 0.23 nm/cycle의 증착률로 증착할 수 있었고, 23 nm의 두께로 증착된 박막은 누설전류밀도 1×10^{-6} A/cm²에서 10 MV/cm의 비교적 우수한 파괴전장을 나타내었다. Klaus 등⁶⁾은 SiCl₄와 NH₃를 원료물질로 사용하여 700 K에서 0.245 nm/cycle의 증착률로 화학양론적인 Si₃N₄ 박막을 증착하였는데, 증착된 박막의 굴절률은 LPCVD에 의해 증착한 박막과 비슷한 수준인 2.01 ± 0.05 을 나타냄을 보고하였다.

본 연구에서는 취급이 용이하지 않은 원료물질이나 plasma를 사용하지 않고 thermal budget을 최소화하면서도 우수한 물성의 SiN_x 박막을 형성하기 위하여 기존의 LPCVD 공정에 널리 사용되고 있는 원료기체들을 이용하여 ALD 방법으로 SiN_x 박막을 증착하였다. N 원료기체는 LPCVD 공정에서 가장 널리 사용되는 NH₃로 고정하고 Si 원료기체로 역시 LPCVD 공정에서 널리 사용되는 SiH₂Cl₂와 SiCl₄를 사용하여 ALD 방법의 주요 공정변수인 원료물질 공급량, cycle 수, 증착온도 등을 변화시키면서 박막을 증착하고 원료기체에 따른 박막의 특성을 비교 분석하였다. 또한, ALD에 의해 형성된 박막들과 LPCVD 방법에 의해 형성한 SiN_x 박막과 여러 가지 물리적 특성을 비교 분석하였다. 한편, 본 연구에 사용된 장비에는 ALD 장비의 단점인 낮은 처리량을 향상시킬 수 있는 batch-type 반응관을 적용하였다.

2. 실험 방법

증착 실험에 사용된 batch-type ALD 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 장비는 가스 주입부, 반응관, 배기부, 장비제어부로 나눌 수 있다. 가스 주입부는 기상 및 액상의 원료물질을 mass flow controller 및 liquid delivery system을 이용하여 정확한 양을 반응관에 공급할 수 있도록 되어 있고, 반응관은 8인치 웨이퍼를 최대 50장 장착할 수 있도록 설계되었으며, 원료기체의 배기 및 압력조절을 위해서 booster pump와 dry pump를 사용하였다. N 원료기체로서는 NH₃ (99.9995%)를 이용하였으며 Si 원료물질로는 상온에서 액상인 SiCl₄ (99.99%)와 기상인 SiH₂Cl₂ (99.9%)를 사용하였으며

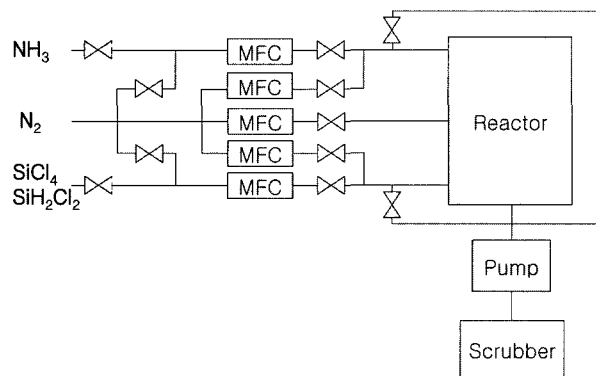


Fig. 1. Schematic diagram of ALD system.

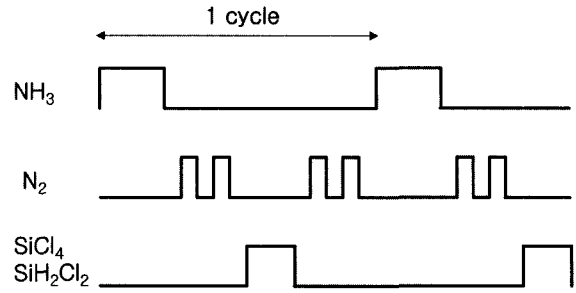


Fig. 2. Sequence of events in the ALD process in the present study.

purge에는 N₂ (99.999%)를 사용하였다. 특히 SiCl₄의 경우 상온에서 액상이고 증기압이 충분하지 않기 때문에 정밀한 유량 조절을 위해 liquid delivery system을 사용하였다. 증착을 위한 기판으로는 Si (100) 웨이퍼를 사용하였고, Baker사의 6:1 BOE (Buffered Oxide Etch)로 표면의 자연 산화막을 제거한 후에 반응관 내에 장입하였다. Fig. 2에 증착공정의 흐름을 도식적으로 나타내었다. 기판표면에 흡착하지 않은 기체들을 효과적으로 제거하기 위하여 각 원료기체들의 펄스 주입 후 pumping과 N₂ purge를 2회 반복한 다음 후속의 원료기체 펄스를 주입하였다.

증착된 박막의 두께와 굴절률을 측정하기 위해 ellipsometer (Sentech사, 모델 E400)를 사용하였고 성분분석을 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) system (PHI사, 모델 5700)을 이용하였는데 사용된 X선은 단색 Al K_α (1486.6 eV)이었다. 박막의 막질을 상대적으로 평가해보기 위해서 100:1로 희석된 HF 용액에서의 습식 각도를 측정하였다. ALD 방식으로 형성된 박막과 기존 LPCVD 방법으로 형성된 박막의 특성비교를 위하여 상용 LPCVD 장비 (TEL사)를 이용하여 SiH₂Cl₂와 NH₃를 원료기체로 760°C에서 SiN_x 박막을 증착하여 ALD 박막과의 비교 분석에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

CVD 기구에 의해 박막이 성장하는 경우에는 반응관의 온도와 원료기체의 분압이 증가함에 따라서 증착속도가 증가하는 반면 ALD 기구에 의해 박막이 성장하는 경우에는 흡착을 통한 표면반응에 의해서만 박막이 성장하므로 기판에 흡착되는 원료기체의 양에 따라 증착속도가 증가하다가 임계값 이상에서는 포화된다. 따라서 ALD에 의해 증착된 박막의 두께는 기판에 흡착되는 원료기체의 양과 증착 cycle의 수에 의해 결정된다. 본 연구에서는 우선 기판으로 공급되는 원료기체의 양에 따른 cycle당 증착률을 조사하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 500°C에서 SiCl₄ 및 NH₃를 원료물질로 사용하여 SiN_x 박막을 증착할 때 원료기체의 공급량에 따라 증착속도가 증가하였다. SiCl₄ 및 NH₃의 공급량을 각각 5.8×10^{10} L

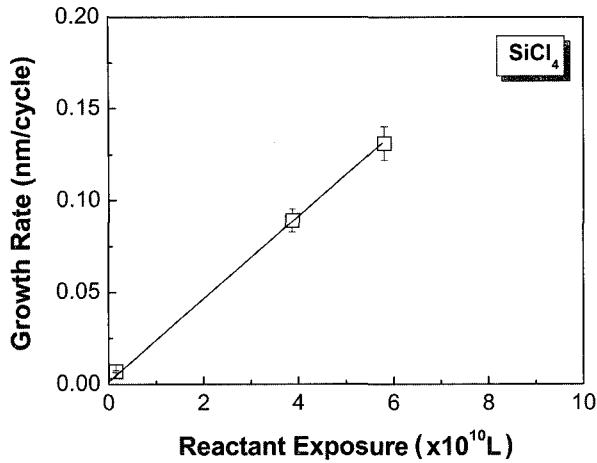


Fig. 3. Deposition rate as a function of the exposure of SiCl_4 .

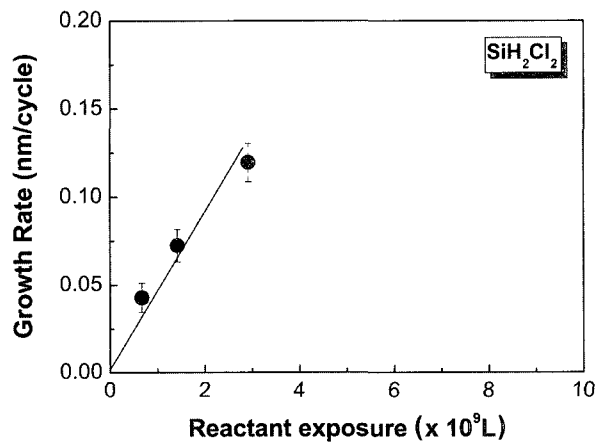


Fig. 4. Deposition rate as a function of the exposure of SiH_2Cl_2 .

($1 \text{ L} = 10^6 \text{ Torr}\cdot\text{sec}$)으로 하였을 때 최대 0.13 nm/cycle 의 증착률을 얻을 수 있었다. 그러나, 증착속도가 포화되는 것은 확인하지 못하였는데, 이는 본 장비가 batch-type 장비이므로 반응관의 부피가 매우 커서 원료기체 공급량을 그 이상으로 증가시키는데 하드웨어적인 한계가 있었기 때문이다. 또 다른 Si 원료물질인 SiH_2Cl_2 와 NH_3 를 원료물질로 사용하여 증착한 경우에는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 SiCl_4 보다 적은 공급량으로도 박막 증착이 가능하였다. 즉, 원료기체 펄스에 있어서 낮은 압력과 적은 펄스 시간으로도 박막 증착이 가능하여, SiH_2Cl_2 및 NH_3 의 공급량이 $1.7 \times 10^9 \text{ L}$ 일 때 0.12 nm/cycle 의 증착률을 나타내었다. 따라서, 본 실험에서 사용한 두 가지 Si 원료물질에 대해 모두 원료기체 공급량에 따라 증착률이 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었으나, SiCl_4 를 사용하는 경우에 비해 SiH_2Cl_2 를 사용할 때 더 적은 원료기체 공급량으로도 박막을 증착할 수 있어서 증착률 측면에서는 SiH_2Cl_2 가 보다 유리할 것으로 판단된다.

증착 cycle 수에 따른 박막 두께의 변화를 살펴보기 위

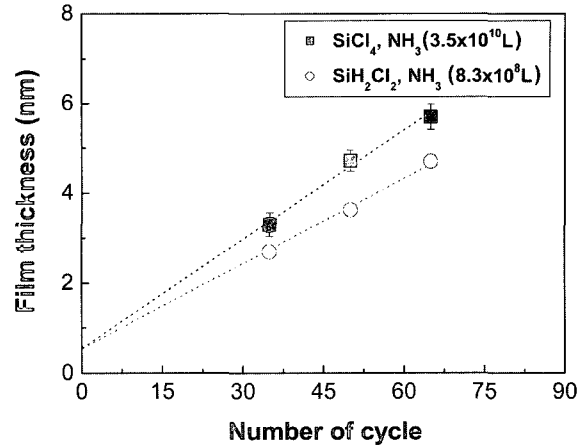


Fig. 5. Film thickness as a function of the number of deposition cycle.

하여 두 가지 Si 원료물질 각각에 대해서 35, 50, 65 cycle 증착한 박막의 두께를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 원료물질의 공급량은 SiCl_4 를 사용한 경우에는 $3.5 \times 10^{10} \text{ L}$ 로, SiH_2Cl_2 를 사용한 경우에는 $8.3 \times 10^8 \text{ L}$ 로 고정하였다. 두 경우 모두 증착 cycle 수에 따라 박막의 두께가 선형적으로 증가하였으므로 증착 cycle 수를 변화시킴으로써 박막의 두께를 정확하게 제어할 수 있었다. Fig. 5에서 직선의 기울기는 증착률을 나타내는데 SiCl_4 의 경우 0.094 nm/cycle , SiH_2Cl_2 의 경우 0.073 nm/cycle 이었고, 직선의 세로축 절편은 약 0.5 nm 으로서 기판 장입시에 성장한 자연 산화막의 영향으로 판단된다.

박막 내 불순물의 함유여부를 먼저 Auger electron spectroscopy (AES)를 이용하여 확인하였는데, Si 및 N의 peak들 이외에는 불순물 peak이 전혀 관찰되지 않았다. 특히 Cl의 경우에는 Si 원료물질들의 구성원소 중 하나이기 때문에 박막 내에 불순물로 포함될 것을 우려하였으나 AES로 검출되지 않았다. 다음으로는 두 가지 Si 원료물질을 이용하여 ALD 방법으로 증착된 박막의 조성을 분석하고 LPCVD 방법으로 증착된 박막의 조성과의 비교하였다. 박막 내 원자들의 화학결합 상태를 XPS로 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 우선, Si 2p peak의 면적과 N 1s peak의 면적의 비로부터 구한 ALD 박막들의 Si:N 비는 LPCVD 박막과 거의 같은 약 1:1이었다. Si 2p peak의 경우, Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 원료물질 및 증착방법과 관계없이 ALD 박막들과 LPCVD 박막 모두 동일하게 Si_3N_4 peak의 위치인 101.8 eV 에서 Si 2p peak이 형성됨을 볼 수 있다. ALD의 경우에는 분석된 박막의 두께가 얇았기 때문에 Si 기판 peak이 함께 나타나고 있다. 그러나, N 1s peak을 분석한 Fig. 6(b)의 결과에 따르면 SiH_2Cl_2 를 원료물질로 이용한 ALD 박막에서 SiCl_4 를 이용한 ALD 박막에 비해 상대적으로 Si-NH_x peak의 세기가 크게 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 SiH_2Cl_2 의 경우에 구성원소로서 H가 포함되어 있기 때문으로 판단된다. SiCl_4 를 이용한 ALD의 경우에

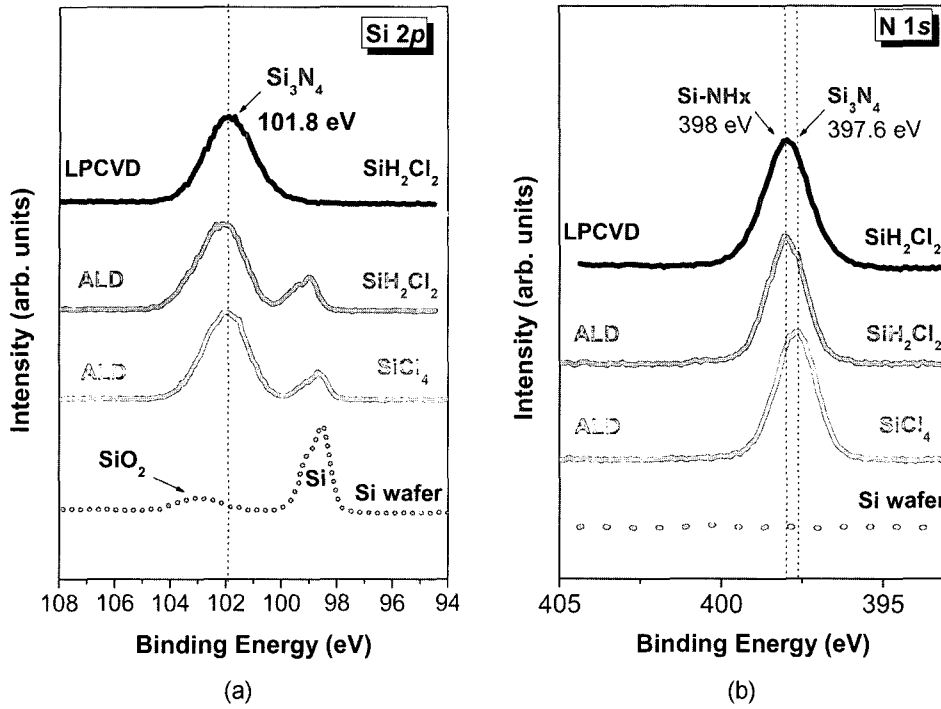
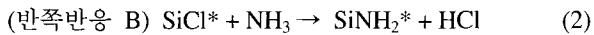
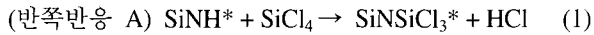
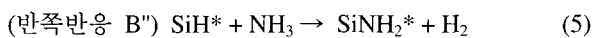
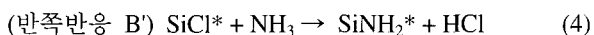


Fig. 6. XPS spectra of various silicon nitride thin films: (a) Si 2p peaks and (b) N 1s peaks.

는 다음과 같은 두 개의 반쪽반응 A와 B가 ABAB... 형태로 반복되면서 박막이 성장된다.⁶⁾



여기서 박막 표면의 화학종은 *표로 나타내었다. 즉, 반쪽반응 A에서는 표면의 N-H 결합과 SiCl_4 분자가 반응하여 표면에 화학흡착되어 있던 H 원자가 HCl 형태로 제거되고 표면에 N-SiCl₃ group이 형성된다. 반쪽반응 B에서는 표면의 Si-Cl 결합과 NH_3 분자가 반응하여 표면에 화학흡착되어 있던 Cl 원자가 HCl 형태로 제거되고 표면에 Si-NH₂ group이 형성된다. 이와는 달리 SiH_2Cl_2 를 이용한 ALD의 경우에는 다음과 같은 반쪽반응들이 예상된다.



반쪽반응 A'에서는 SiCl_4 의 반쪽반응 A와 같은 방식으로 표면의 N-H 결합으로부터 H 원자가 제거된다. 반쪽반응 A'이 종료되면 표면에 Si-Cl 결합 이외에도 Si-H 결합이 생성되므로 SiCl_4 의 경우와는 달리 두 번째 반

쪽반응은 식 (4)와 (5)에 나타난 것과 같이 두 가지 반응식으로 나타낼 수 있다. 반쪽반응 B'은 식 (2)의 반쪽반응 B와 동일하나, 반쪽반응 B''에서는 식 (2)와는 달리 표면의 Si-H 결합을 NH_3 분자로 제거해야 한다. 따라서, Fig. 6(b)의 결과에서 SiH_2Cl_2 를 원료물질로 사용하였을 때 박막내 H의 함량이 높은 것은 식 (3)의 반쪽반응 A 혹은 식 (5)의 반쪽반응 B''이 효과적으로 이루어지지 못함을 의미한다. 그런데, Fig. 3부터 Fig. 5까지에서 볼 수 있는 바와 같이 SiH_2Cl_2 를 사용한 경우 SiCl_4 를 사용한 경우에 비해서 높은 증착속도를 얻을 수 있었으므로 식 (3)의 반쪽반응 A'은 식 (1)의 반쪽반응 A에 비해서 빠른 속도로 진행되는 것으로 판단된다. 그 이유 중 하나로는 입체 장애 (steric hindrance) 현상을 생각할 수 있는데, H 원자와 Cl 원자의 크기 차이 때문에 SiH_2Cl_2 의 경우가 SiCl_4 의 경우에 비해 입체 장애 현상이 덜 심할 것이므로 SiH_2Cl_2 가 표면의 N-H 결합을 보다 효과적으로 제거할 수 있을 것이다. 따라서 식 (5)의 반쪽반응 B''이 효과적으로 일어나지 않아 박막내에 H가 포함되는 것으로 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 화학결합의 평균적인 결합에너지 데이터⁷⁾를 이용하여 반쪽반응 B'의 좌변과 우변의 총 결합에너지를 계산하면 각각 356.2 kcal/mol과 336 kcal/mol로서 반쪽반응 B'가 자발적으로 일어나지 않음을 예상할 수 있다. 물론 이는 상온에서의 데이터로 계산된 것으로서 증착온도인 500°C의 경우에는 차이가 있지만 반쪽반응 B'가 식 (4)의 반쪽반응 B'만큼 활발하게 일어나지는 않을 것으로 판단된다. SiH_2Cl_2 를 원료물질로 이용한 ALD SiN_x 박막의 경우와 마찬가지로 LPCVD SiN_x 박막에서

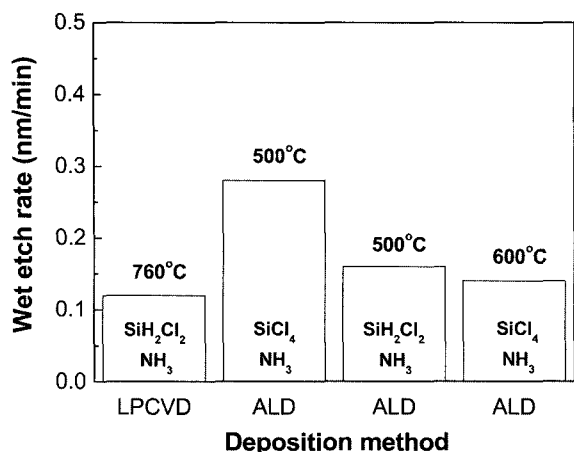


Fig. 7. Wet etch rate of various silicon nitride thin films in a dilute HF solution.

도 Si-NH_x peak의 세기가 크게 나타나고 있으므로 원료물질로 SiH₂Cl₂를 이용한 박막들은 상당량의 H를 함유함을 확인할 수 있었다. 따라서, 박막의 조성 측면에서 H가 덜 함유된 박막을 증착하기 위해서는 SiH₂Cl₂보다 SiCl₄가 유리한 것으로 판단된다.

박막의 치밀성을 정성적으로 평가하기 위하여 100:1로 희석된 HF 용액을 이용하여 습식각 전후의 두께 차이로부터 습식각률을 측정하였는데, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. LPCVD 박막의 경우 0.12 nm/min로 측정되었으며, SiCl₄를 사용하여 ALD 방식으로 증착한 박막의 경우 0.28 nm/min, SiH₂Cl₂를 이용한 ALD 박막의 경우에는 0.16 nm/min로 측정되었다. 동일한 증착온도에서 ALD 방식으로 증착한 시편일지라도 사용한 원료물질에 따라 증착된 박막의 치밀도에 차이가 있었으며, SiH₂Cl₂를 사용한 경우가 SiCl₄를 사용한 경우에 비해 우수하였다. 한편, 증착온도를 증가시켜 600 °C에서 SiCl₄를 사용하여 증착한 ALD 박막의 경우에는 습식각률이 0.14 nm/min로 크게 향상되어 760°C에서 증착한 LPCVD 박막과 유사한 수준을 나타내므로, 증착온도를 높임으로 ALD 박막의 치밀도를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

Si 원료기체로 SiCl₄ 또는 SiH₂Cl₂를, N 원료기체로

NH₃를 사용하여 batch-type 장비에서 실리콘 질화막을 ALD 방법으로 제조하고 그 특성을 비교 분석하였다. 증착된 박막의 두께는 원료물질의 공급량 및 증착 cycle 횟수에 대해 선형적으로 증가하였고, 증착 cycle의 횟수를 조절하여 원하는 두께의 박막을 형성할 수 있었다. 증착 온도 500°C에서 SiH₂Cl₂를 사용한 경우가 SiCl₄의 경우에 비해 적은 원료기체 공급량으로도 더 높은 증착속도를 나타내었고 습식각 속도로 간접 측정된 박막의 치밀성 측면에서도 보다 우수한 결과를 나타내었다. 두 가지 Si 원료물질 모두 Si:N 비율이 약 1:1인 실리콘 질화막을 형성할 수 있었으나, SiH₂Cl₂를 사용한 경우가 SiCl₄의 경우에 비해 박막 내에 보다 많은 H를 함유하고 있었다. 기존의 증착 방법인 LPCVD에 의해 760°C에서 증착된 SiN_x 박막과 비교했을 때, SiH₂Cl₂를 Si 원료기체로 사용하여 500°C에서 ALD 방법으로 형성한 실리콘 질화막은 조성 및 박막 치밀성 등에서 LPCVD 박막과 동일한 수준의 물리적 특성을 나타냄을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 COSAR의 시스템집적반도체기반기술사업 4, 5차년도 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. Pessa, R. Makela and T. Suntola, Appl. Phys. Lett., **38**, 131 (1981).
2. J. D. Plummer, M. D. Deal and P.B. Griffin, Silicon VLSI Technology, ch. 2, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA (2000).
3. J. E. Park, J. H. Ku, J. W. Lee, J. H. Yang, K. S. Chu, S. H. Lee, M. H. Park, N. I. Lee, H. K. Kang and K. P. Suh, in Proceedings of the 10th Korean Conference on Semiconductors (Seoul, Korea, February 2003) p. 137.
4. H. Goto, K. Shibahara and S. Yokoyama, Appl. Phys. Lett., **68**, 3257 (1996).
5. S. Morishita, S. Sugahara and M. Matsumura, Appl. Surf. Sci., **112**, 198 (1997).
6. J. W. Klaus, A. W. Ott, A. C. Dillon and S. M. George, Surf. Sci., **418**, L14 (1998).
7. V. I. Belyi, L. L. Vasilyeva, A. S. Ginovker, V. A. Gritsenko, S. M. Repinsky, S. P. Sinita, T. P. Smirnova and F. L. Edelman, Silicon Nitride in Electronics, p. 99, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Netherlands, (1988).