Journal of the Korean Vacuum Society
Vol.12, No.4, 2003, pp.263~268

Batch-Type 원자층 증착 방법으로 형성한 실리콘 질화막의 특성

김 혁 · 이주현* · 한창희 · 김운중** · 이연승*** · 이원준** · 나사균†

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

(2003년 9월 23일 접수)

The characteristics of silicon nitride thin films prepared by atomic layer deposition with batch type reactor

Hyuk Kim, Joo-Hyeon Lee*, Chang-Hee Han, Un-Jung Kim**,
Youn-Seoung Lee***, Won-Jun Lee**, and Sa-Kyun Rha†

Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719
**Department of Materials Sciences and Engineering, KAIST, Daejeon, 305-701*
***Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul, 143-747*
****Division of Information Communication and Computer Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719*

(Received September 23, 2003)

요 약

차세대 반도체 및 디스플레이 소자에 적용되는 실리콘 질화막은 정확한 두께 제어와 우수한 물성을 필요로 한다. 본 연구에서는 우수한 특성의 실리콘 질화막을 형성하기 위해 Si 원료물질로 $SiCl_4$, N 원료물질로 NH_3을 사용하고 500℃에서 600℃ 온도구간에서 batch-type 장비를 이용하여 원자층 증착 방법으로 박막을 형성하고 증착된 박막의 특성을 살펴보았다. Batch-type 장비를 사용한 박막의 증착은 표면반응에 의한 균일한 원자층 증착임을 확인하였으며, 증착 cycle의 횟수를 조절하여 원하는 두께의 박막을 형성할 수 있었다. 원자층 증착된 박막의 조성, 굴절률 및 습식각 속도를 기존의 저압화학증착 방법에 의해 증착된 박막과 비교한 결과, 원자층 증착 방법을 사용하여 기존의 방법보다 증착온도를 250℃ 이상 낮추면서도 유사한 물성을 가진 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다. Pyridine을 촉매로 첨가하여 원자층 증착한 박막의 경우에는 증착속도를 50% 가량 향상시킬 수 있었으나 박막의 구조가 불안정하여 쉽게 산화되므로 반도체나 디스플레이 소자 제조에 적용하기에는 부적절한 것으로 판단된다.

주제어 : 원자층 증착, 실리콘 질화막, $SiCl_4$, NH_3, C_5H_5N

Abstract

Precise thickness control and excellent properties of silicon nitride thin films are essential for the next-generation semiconductor and display devices. In this study, silicon nitride thin films were deposited by batch-type atomic layer deposition (ALD) method using $SiCl_4$ and NH_3 as the precursors at temperatures ranging from 500 to 600℃. Thin film deposition using a batch-type ALD reactor was a layer-by-layer atomic growth by self-limiting surface reactions, and the thickness of the deposited film can be controlled by the number of deposition cycles. The silicon nitride thin films deposited by ALD method exhibited composition, refractive index and wet etch rate similar with those of the thin films deposited by low-pressure chemical vapor deposition method at 760℃. The addition of pyridine mixed with precursors increased deposition rate by 50%, however, the films deposited with pyridine was readily oxidized owing to its unstable structure, which is unsuitable for the application to semiconductor or display devices.

Key Words : atomic layer deposition, silicon nitride, silicon tetrachloride, ammonia, pyridine

† E-mail : skrha@hnu.ac.kr

1. 서 론

최근 반도체 소자는 수평방향으로 크기를 줄임으로써 같은 면적 위에 더 많은 소자들을 집적하고, 수직방향으로 두께를 줄임으로써 소자의 동작속도를 향상시키고 보다 낮은 소비전력을 구현하고 있다. 따라서 반도체 소자의 초고집적화를 위한 제조공정은 초미세 패턴의 형성 기술과 함께 나노 (10^{-9} m) 수준의 두께에서 균일하고 우수한 특성을 갖는 새로운 나노박막 증착 기술이 절실히 요구되고 있다. 원자층 증착 (ALD, atomic layer deposition) 방법은 반응 기체들을 개별적으로 분리하여 펄스 형태로 반응관에 공급하여 기판표면에서 self-limiting 특성을 갖는 표면포화반응을 통해 박막을 형성하기 때문에, 두께 및 조성 제어를 정확히 할 수 있으며 복잡한 형상의 기판에서도 100%에 가까운 step coverage를 얻을 수 있는 장점이 있어 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 반도체 소자 내에서 실리콘 산화물 (SiO_2)와 함께 유전체 물질로 가장 널리 사용되어 온 실리콘 질화물 (SiN_x) 박막은 주로 750℃ 이상의 온도에서 저압화학증착 (low-pressure chemical vapor deposition) 방법으로 증착되고 있으나 점차 공정온도 및 step coverage 측면에서 그 한계에 다다르고 있는 실정이다 [1]. 또한 디스플레이 소자에 사용되는 비정질 실리콘 박막트랜지스터 (TFT, thin-film transistor)의 경우에는 현재 게이트 절연막로서 저온에서 증착이 가능한 플라즈마 CVD (PECVD, plasma-enhanced CVD) 방법을 이용하여 형성된 silicon nitride 박막을 형성하고 있으나 TFT 소자의 속도 저하 및 plasma에 의한 실리콘과 게이트 절연막 사이 계면 특성의 저하가 문제점으로 지적되고 있다 [2]. 따라서 반도체 소자의 측면에서는 원자층 증착 방법의 적용을 통하여 박막의 두께를 정확하게 제어할 수 있고 박막물성의 향상과 공정의 저온화에 의한 transistor 특성의 향상이 기대되며, TFT 소자의 측면에서는 plasma를 사용하지 않고도 저온에서 박막을 증착하는 것이 가능하게 되므로 TFT 특성의 향상이 기대된다.

Yokoyama [3,4] 등은 SiH_2Cl_2와 NH_3 remote plasma를 원료물질로 사용하여 약 375℃에서 0.09 nm/cycle의 증착속도를 갖는 비화학양론적인 SiNx 박막을 얻었으며, remote plasma CVD 방법으로 증착한 박막에 비해 조성은 거의 같았으나 두께 uniformity가 향상되었음을 보여주었다. 또한 in-situ로 FTIR (fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 하여 원자층 증착의 기구를 예상했으며, 자기장을 사용하여 낮은 NH_3 plasma power에서 증착속도를 향상시킬 수 있었다. Morishita [5] 등은 650℃에서 Si_2Cl_6와 N_2H_4를 원료물질로 이용하여 화학양론적인 Si_3N_4 박막을 0.23 nm/cycle의 증착속도로 증착하였고, 두께 23 nm인 박막으로부터 1×10^{-6} A/cm^{2}의 누설전류를 기준으로 10 MV/cm의 breakdown field strength을, 또한 high electric field에서도 5.4의 유전 상수 값을 나타내었다. Klaus [6] 등은 $SiCl_4$와 NH_3를 원료물질로 사용하여 423℃에서 0.245 nm/cycle의 증착속도로 화학양론적인 stoichiometric Si_3N_4 박막을 증착하였는데, 굴절률은 LPCVD 박막과 동일한 수준인 2.01±0.05이었다. 본 연구에서는 thermal budget을 최소화하고 substrate에 plasma damage를 주지 않으면서 우수한 물성의 실리콘 질화막을 형성하기 위해 ALD 방법의 주요 공정변수인 원료물질 공급량, cycle 횟수, 증착온도 등을 변화시키면서 박막을 증착하고 박막의 특성을 분석함으로써 공정저온화를 연구하였다. 원자층 증착 방법의 단점 중 하나인 낮은 throughtput을 개선하기 위하여 batch type 반응관을 적용하였고, 촉매 첨가에 따른 증착 특성과 증착된 박막의 특성들을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

Silicon nitride 박막의 증착에 사용된 ALD 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. Si 원료물질로는 액상의 $SiCl_4$를 사용하였으며, liquid delivery system을 이용하여 반응관 내로 공급되었다. $SiCl_4$가 충분한 증기압을 갖도록 용기의 온도를 80℃로 유지하였으며 응축을 방지하기 위해 gas line은 90℃에서 110℃의 온도를 유지하도록 하였다. N 원료물질로는 NH_3를 사용하였고 각 원료물질의 펄스 사이에는 pumping과 N_2를 이용한 purging을 실시하였다. 반응관은 200 ㎜ wafer를 25장까지 장입이 가능하도록 설계되었다. 시편으로는 20 ㎜×20 ㎜ 크기로 자른 p-type (100) Si wafer를 BOE (buffered oxide etch) 용액으로

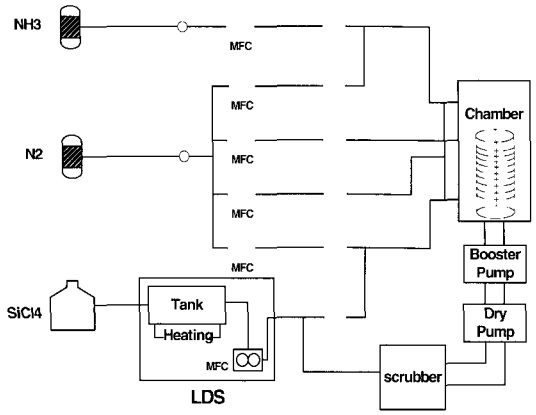

Fig. 1. Schematic diagram of batch type ALD system in this study.

자연산화막을 제거한 후 사용하였으며, 200 ㎜ wafer holder의 가운데와 holder 끝에서 5 ㎜ 떨어진 위치의 위쪽, 아래쪽, 왼쪽, 오른쪽 5개의 위치에 요철을 만들어 준비한 기판에 위치한 후에 반응관 내에 장입하였다.

본 연구에서 행한 박막증착이 표면반응에 의한 균일한 원자층 증착인지의 여부를 확인하기 위해 원료물질 공급량, cycle 횟수 등에 변화를 주어 증착실험을 수행했으며, 공정저온화를 위해 증착온도를 변화시키면서 박막증착을 수행하였다. 또한 원자층 증착 방법의 문제점 중의 하나인 낮은 증착속도를 향상시키기 위해 촉매 첨가에 따른 증착속도 및 박막특성의 변화를 살펴보았다.

증착된 박막의 두께와 굴절률을 측정하기 위해 Sentech사의 SE400 ellipsometer (λ=632.8 ㎚)를 사용하였으며, 성분분석을 위해 PHI model 5700의 XPS 분석 system을 이용하였는데, 사용된 X-ray는 monochromatic Al K_α (1486.6 eV)이었다. XPS 스펙트럼의 에너지는 공기중에 노출됨으로서 표면에 형성된 SiO_2에 의한 O1s peak의 결합에너지에 의해 보정되었다. 증착된 박막의 막질을 상대적으로 평가해보기 위해서 100 : 1로 희석된 HF 용액을 이용하여 습식각 속도를 측정하였다. 원자층 증착 방법으로 형성된 박막과 기존 증착공정으로 증착된 박막의 비교평가를 위하여 760°C에서 NH_3와 SiH_2Cl_2를 원료기체로 사용하여 저압화학증착법으로 silicon nitride 박막을 증착하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Process window를 잡기 위해 원료물질의 공급량은 4×10^{10}L [1 L (Langmuir) = 10^{-6} torr · sec]로 증착 cycle은 50회로 고정하고 반응관 온도에 따른 증착두께의 변화를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 450°C까지는 증착되는 박막의 두께가 매우 얇다가 500°C부터는 비교적 두꺼운 박막이 형성되었고, 500°C에서 0.094 nm/cycle의 증착속도를 나타내었다. 또한 500°C에서 600°C까지의 온도구간에서 증착온도의 변화에 따라 증착두께의 변화가 거의 없는 것으로부터 본 연구에서의 박막증착이 일반적인 화학증착 반응과는 다른 표면포화반응에 의한 원자층 증착임을 예상할 수 있었다.

일반적인 화학증착 반응에 의해 박막이 증착되는 경우 증착속도는 온도와 원료물질의 분압에 의해 결정되는 반면, 원자층 증착 반응에 의해 박막이 증착되는 경우에 증착속도는 기판에 원료물질이 충돌하여 흡착되는 양에 비례하여 증가하다가 표면의 흡착 site가 원료물질에 의해 포화되는 임계값 이상부터는 일정한 값으로 포화되는 현상이 나타나는 것이 보통이다. 기판에 원료물질이 부딪쳐 흡착되는 양은 원료물질 펄스의 압력 및 지속시간에 각각 비례하므로 원료물질 펄스의 압력과 지속시간을 곱하면 원료물질 공급량을 L (Langmuir) 단위로 나타낼 수 있다. Fig. 3에 증착온도 500°C에서 측정한 원료물질 공급량에 따른 실리콘 질화막의 증착속도를 나타내었다. 앞에서 예상한 바와 같이 원료물질의

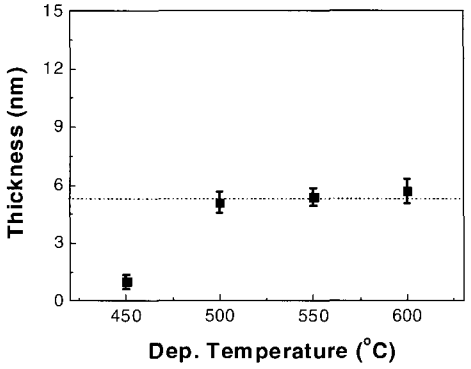

Fig. 2. Variations of film thickness as deposition temperatures.

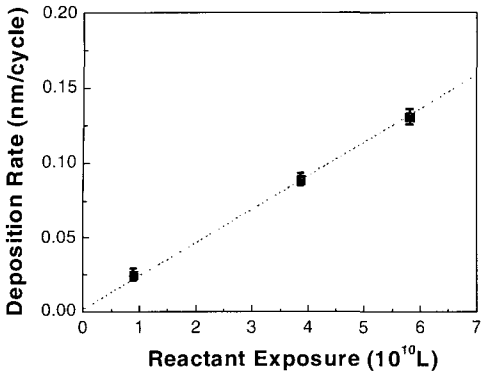

Fig. 3. Deposition rate of the deposited film as a function of reactant exposure.

공급량에 비례하여 증착속도가 증가함을 확인할 수 있었으며, 6×10^{10} L에서 0.13 nm/cycle의 증착속도를 얻을 수 있었다. 증착속도가 포화되는 현상은 확인하지 못하였는데, 이는 본 연구에 사용된 장비가 batch-type이기 때문에 single-wafer type에 비해 많은 양의 원료물질을 사용하게 되는데 원료물질 공급량을 6×10^{10}L 이상으로 하면 공정 진행 중에 생성되는 반응부산물의 양이 많아져 exhaust와 scrubber가 막히는 등 장비자체의 무리를 주어 증착실험이 불가하였기 때문이다.

본 연구에서 얻어진 박막이 원자층 증착에 의한 것인지 확인하기 위해 500°C에서 원료물질 공급량을 4×10^{10} L로 고정하고 증착 cycle의 횟수를 증가시키면서 증착두께의 변화를 살펴보았는데, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 증착 cycle 수와 증착된 박막의 두께는 서로 직선적인 비례관계를 보여주었다. 따라서 실리콘 질화막의 증착기구는 표면반응에 의한 균일한 원자층 증착임을 다시 한번 확인할 수 있었으며, cycle 수를 조절함으로써 원하는 두께의 박막을 형성할 수 있었다.

원자층 증착 방법의 문제점 중의 하나인 낮은 증착속도를 향상시키기 위해 촉매물질을 원료물질과 혼합하여 반응관 내에 공급함으로써 박막을 증착하고 촉매첨가 전후의 증착속도 변화를 살펴보았다. 촉매물질로는 Lewis-base인 pyridine (C_5H_5N)을 사용하였고 $SiCl_4$ 및 NH_3와 각각 4:1, 8:1의 비율로 혼합하여 반응관 내에 공급하였다. 증착온도는 500°C, 원료물질 공급량은 4×10^{10}L, 증착 cycle은 50회로 고정하였을 때 pyridine 첨가 유무에 따른 증착두께의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Pyridine의 첨가에 의해 증착속도가 0.094 nm/cycle에서 0.143 nm/cycle로 약 1.5배 증가함을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 batch-type 원자층 증착 방법에 의해 증착된 박막의 특성을 기존 저압화학증착 방법에 의해 증착된 박막의 특성과 비교하기 위해서 박막의 화학결합상태, 굴절률, wet etch rate 등을 분석하였다. 분석된 박막들은 원료기체 공급량을 4×10^{10}L로, 증착 cycle을 50회로 고정하고 각각 500°C (시편 #1), 550°C (시편 #2), 600°C (시편 #3)에서 원자층 증착한 박막, 500°C에서 pyridine을 첨가하면서 원자층 증착한 박막 (시편 4), 그리고 760°C에서 SiH_2Cl_2와 NH_3를 원료기체로 하여 저압화학증착된 박막 (시편 5) 등이었다.

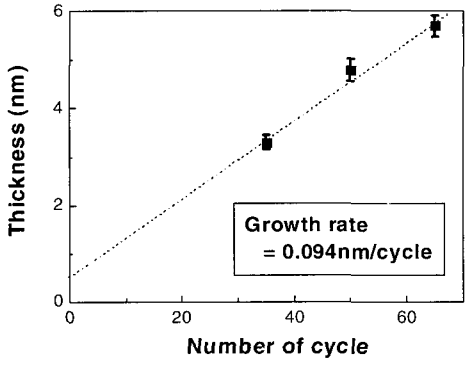

Fig. 4. Thickness variations of the deposited film as a function of number of cycle at 500°C.

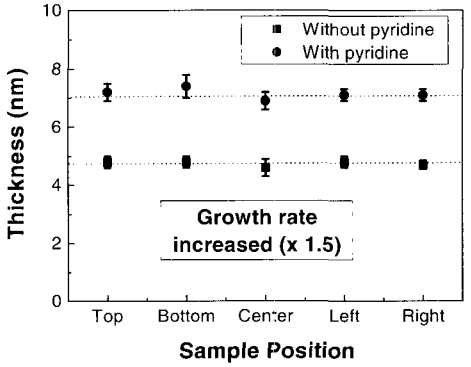

Fig. 5. Thickness & refractive index variations of deposited film with catalyst injection.

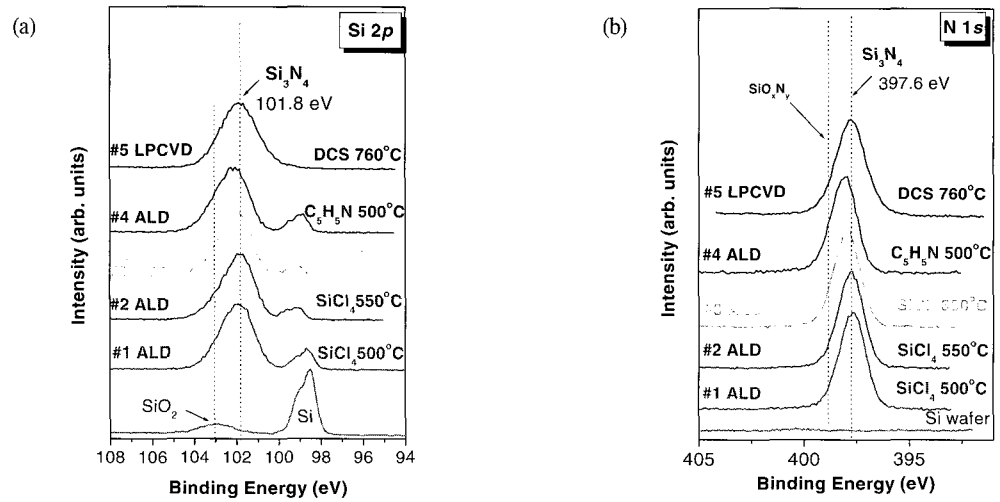

Fig. 6. XPS spectra of deposited film as deposition methods & source gases; (a) Si 2p peak, (b) N 1s peak.

이들 박막 내 원자들의 화학결합 상태를 알아보기 위하여 XPS를 측정하였다. As-deposited 상태의 박막 내 원자들의 화학결합 상태를 XPS로 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. XPS 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, 공기 중에 노출됨으로서 시료 표면에 약간의 산화물들이 검출되었지만, 시료들의 Si 질화물의 형성상태를 상대적으로 비교해 볼 수 있었다. 저압화학증착법에 의해 형성된 시편 #5는 전형적인 Si_3N_4 phase가 형성되었음을 보여주고 있다 [7,8]. 원자층 증착한 시편 #1, #2, #3의 경우, 모두 저압화학증착법으로 형성된 시편 #5와 동일한 peak 위치, 즉, 101.6 eV의 Si 2p[Fig. 6(a)]와 397.6 eV의 N 1s [Fig. 6(b)]에 위치하고 있다. 이 결과로부터 저압화학증착법에 의해서 형성된 박막과 유사한 실리콘 질화막이 형성되었음을 알 수 있다. 하지만 pyridine을 첨가하여 증착한 시편 #4의 경우, Si 2p peak와 N 1s peak 모두 binding 에너지가 높은 에너지 쪽으로 shift하였다. 이는 표면에 보다 많은 산화물 (SiO_xN_y)이 형성되었음을 의미한다. 결과적으로 시편 #4의 경우는 첨가된 pyridine이 일부 분해되어 불안정한 Si-NH_x를 형성함으로서 공기중에 노출되었을 때, 보다 많은 산화물을 형성한 것으로 생각되어진다. 결과적으로, $SiCl_4$와 NH_3를 이용하여 원자층 증착한 박막의 경우, 증착온도 500 ℃에서 600 ℃ 사이에서는 온도변화와 무관하게 모두 유사한 화학결합상태를 가지는 것으로 판단된다.

Table 1에는 여러 가지 실리콘 질화막들에 대한 습식각 속도 및 굴절률을 나타내었다. 굴절률의 경우는 모든 시편들이 동일하게 화학양론적인 실리콘 질화막의 값인 2.0과 거의 같은 값을 나타내었다. 증착된 박막의 안정성을 확인하기 위해 모든 시편들을 7일간 상온의 대기 중에 방치한 뒤, 시편들에 대해 다시 굴절률을 측정한 결과 시편 #1, #2, #3, #5의 경우에는 전혀 변화가 관찰되지 않았으나 촉매를 첨가하여 증착한 시편 #4의 경우에는 2.0에서 1.9로 변화함을 관찰할 수 있었다. 이는 앞에서 기

Table 1. Wet etch rate and refractive index of silicon nitride thin films.

Sample no.	Deposition method	Deposition temperature (℃)	Precursors	Wet etch rate (nm/min)	Refractive index
1	ALD	500	$SiCl_4/NH_3$	0.14±0.02	2.0±0.1
2	ALD	550	$SiCl_4/NH_3$	0.14±0.02	2.0±0.1
3	ALD	600	$SiCl_4/NH_3$	0.14±0.02	2.0±0.1
4	ALD	500	$SiCl_4/NH_3+C_5H_5N$	N/A	2.0±0.1
5	LPCVD	760	DCS/NH_3	0.12±0.05	2.0±0.05

술한 XPS 분석결과에서 시편 #4에 있어서 보다 많은 산화물이 형성된 결과와도 잘 일치한다. 즉, pyridine을 촉매로 첨가하여 증착한 시편 #4의 경우에는 박막 자체의 구조가 불안정하여 장시간 공기중에 방치할 경우 박막의 일부가 산화된 것으로 설명될 수 있으며, 실리콘 질화물에 비해 실리콘 산화물의 굴절률이 낮으므로 (약 1.45) 이와 같은 현상에 의해 촉매첨가에 의해 증착된 박막의 굴절률도 변화되었을 것으로 판단된다. 습식각 속도의 경우 촉매를 사용하지 않고 원자층 증착한 시편 #1, #2, #3 경우 모두 0.14 nm/min로 측정되어 저압화학증착 방법 형성한 시편 #5의 0.12 nm/min과 비슷한 값을 나타내었다. 따라서 원자층 증착 방법을 사용함으로서 기존의 저압화학증착 방법에 비해 증착온도를 250°C 이상 낮추면서도 유사한 막질을 얻을 수 있음을 확인하였다. 한편 pyridine을 촉매로 첨가하여 증착한 시편 #4의 경우에는 1분 정도에서 7nm 두께로 증착된 막 모두가 etching되어 100:1로 희석된 HF 용액으로 etch rate 측정이 불가하였다. 이는 pyridine을 촉매로 첨가하면 기술한 바와 같이 박막이 불안정하기 때문에 증착된 박막을 HF 용액에 담그면 물 분자와 반응하여 산화물을 형성하고, 형성된 산화물이 HF에 의해 빠르게 식각되었기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

Si 원료물질로 $SiCl_4$, N 원료물질로 NH_3을 사용하여 500°C에서 600°C 온도구간에서 batch-type 장비를 이용하여 실리콘 질화막을 형성하고 그 특성을 살펴보았다. 동 온도구간에서 증착온도의 변화에 따라 증착두께의 변화가 없었으며, 증착 cycle 수와 증착된 박막의 두께는 서로 직선적인 비례관계를 보여주었다. 따라서 batch-type 장비를 사용한 박막의 증착은 표면반응에 의한 균일한 원자층 증착임을 확인하였으며, 증착 cycle의 횟수를 조절하여 원하는 두께의 박막을 형성할 수 있었다. 증착온도는 500°C, 원료물질 공급량은 4×10^{10}L에서 증착속도를 향상시키기 위해 pyridine을 촉매로 첨가하여 원자층 증착한 박막의 경우에는 증착속도가 0.094 nm/cycle에서 0.143 nm/cycle로 약 1.5배 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 $SiCl_4$에 의해 Si이 증착되는 과정에서 pyridine의 배위전자들이 박막표면의 Si-NH기의 H가 떨어져나가기 쉽게 해주어 결국 $SiCl_4$가 쉽게 표면과 반응하여 Si-N-$SiCl_x$의 형태로 증착되도록 해주기 때문인 것으로 판단된다. 원자층 증착된 박막의 조성, 굴절률 및 습식각 속도를 기존의 저압화학증착 방법에 의해 증착된 박막과 비교한 결과, pyridine을 촉매로 첨가하여 원자층 증착한 박막을 제외하고는 원자층 증착 방법을 사용하여 기존의 방법보다 증착온도를 250°C 이상 낮추면서도 유사한 물성을 가진 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다. Pyridine을 촉매로 첨가하여 원자층 증착한 박막의 경우에는 증착속도는 향상시킬 수 있었으나 XPS를 사용한 조성분석이나 굴절률 및 습식각 속도 측정에서 확인한 바와 같이 박막의 구조가 불안정하여 쉽게 산화되므로 반도체나 디스플레이 소자 제조에 적용하기에는 부적절한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2002-000-01049-0) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] M. Cao, P. V. Voorde, M. Cox, and W. Greene, IEEE Electron Device Lett. **19**, 291 (1998).

[2] 김상수, 김용배, 김현재, 이신두, *디스플레이공학*(1) 제6장, 청범출판사 (2000).

[3] S. Yokoyama, H. Goto, T. Miyamoto, N. Ikeda, and K. Shibahara, Appl. Surf. Sci. **112**, 75 (1997).

[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] L. Kubler, J. L. Bischoff, and D. Bolmont, Phys. Rev. B **38**, 13113 (1988).

[8] K. Yamamoto and M. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 285 (1994).