

# 플라즈마내에 존재하는 산소 양이온이 실리콘 산화막의 계면 고정전하와 계면 포획전하 밀도에 미치는 영향

논문  
12-11-12

## Effect of positive oxide ions in plasma on interface oxide fixed charge density and interface oxide trap charge density at SiO<sub>2</sub> films

이해경\*, 황석영\*\*

(Hea-Kyung Lee\*, Seuk-Yung Hwang\*\*)

### Abstract

The SiO<sub>2</sub> films were prepared by electron cyclotron resonance(ECR) chemical vapor deposition(CVD) method. In an oxygen plasma generated by ECR source, these reactive ions can be controlled by adjusting the microwave power, O<sub>2</sub> flow rate, self-DC bias, and source to sample distance, etc. The positive oxide ions in plasma is therefore related to increases positive oxide charge density in SiO<sub>2</sub> films. The flatband voltage in general is shifted due to oxide fixed charge. In this study, C-V curve shift is related to the positive oxide charge contained in the SiO<sub>2</sub> film and interface states and the flatband voltage is inversely proportional to Q<sub>fi</sub>+Q<sub>t</sub>.

**Key Words(중요용어) :** CVD(화학증착), SiO<sub>2</sub> film(실리콘 산화막), ECR(전자회전공명), Interface oxide charge(계면 산소 전하)

### 1. 서 론

실리콘 산화막은 실리콘 집적회로뿐만 아니라 TFT(thin film transistor) LCD(liquide crystal display)의 절연막과 보호막 등의 기본물질로 자주 사용되고 있다. 일반적인 실리콘 산화공정으로 는 열산화 공정이 많이 사용되고 있으나<sup>1), 2)</sup> 소자를 제작하는 연속공정의 중간 산화공정에서 발생될 수 있는 도핑물질의 재 확산과 금속전극의 확산, 기판의 변형 등의 문제점<sup>3)</sup>으로 저온 공정이 요구되고 있다. 현재 많이 연구되고 있는 저온 산화공정으로 광과 Laser를 이용한 화학증착법, SiH<sub>4</sub> 기체와 O<sub>2</sub> 기체를 사용하는 플라즈마(plasma) 화학증착(chemical

vapor deposition)법, 플라즈마 내에 존재하는 반응성 산소이온을 실리콘기판에 확산시키는 확산(diffusion)법 등이 있다<sup>4)-8)</sup>. 화학증착법과 확산법은 소자에 적용되는 산화막의 용도에 따라 서로 다르게 사용된다. 확산법은 플라즈마 내에 존재하는 반응성 산소이온과 라디칼들 중 산소 음이온이 실리콘기판 내부로 확산하여 산화막이 생성되므로 MOS (metal-oxide-semiconductor)에 주로 사용되며, 화학증착법은 반응기체로 SiH<sub>4</sub> 기체와 플라즈마 발생기체로 O<sub>2</sub> 기체를 사용하여 실리콘 기판 표면위로 산화막이 생성되므로 MOS뿐만 아니라 확산법과 달리 금속층간 절연막으로 사용할 수 있다. 플라즈마를 이용한 산화막의 제조는 플라즈마의 발생방법에 따라 radio-frequency plasma<sup>4), 6)</sup>, remote-plasma<sup>9)</sup>, ECR(electron cyclotron resonance)<sup>5), 10)</sup> 플라즈마가 사용되며, 이중 ECR 플라즈마는 높은 에너지를 갖는 반응성이 큰 이온들의 형성과 높은 이온화율로 보다 낮은 온도에서 산화 공정을 수행할 수 있고, 이온 밀도를 조절하기 쉽기 때문에 산화 속도와 물리·화학적, 전기적 특성을 쉽게 변화시킬 수

\* : 경원전문대 전자과  
(경기도 성남시 수정구 북정동 산 65번지, Tel : 0342-750-8750, Fax : 0342-750-8759 E-mail : hklee@kyungwon-c.ac.kr)

\*\* : 단국대학교 전기공학과  
1999년 7월 9일 접수, 1999년 10월 16일 심사완료

플라즈마 내에 존재하는 산소 양이온이 실리콘 산화막의 계면 고정전하와 계면 포획전하 밀도에 미치는 영향.....이해경, 황석영

있다. 높은 정전용량과 절연과피 전압, 보다 긴 life-time과 누설 전류의 감소, 이상적인 C-V곡선에 근접하여 왜곡현상이 적은 양질의 실리콘 산화막의 성장은 기상에서 분해되는 중성 분자와 산소이온들의 분포, 실리콘 표면에서 반응성 이온들의 확산과 표면 화학반응 등 물리·화학적성질인 산화막 표면과 Si/SiO<sub>2</sub>계면의 morphology에 의해 결정된다. 산화막 표면과 Si/SiO<sub>2</sub>계면의 morphology는 산화막 형성을 위한 실험 조건과 열처리 공정 등의 영향을 받으며 표면과 계면의 morphology는 전기적 특성에 영향을 준다. 또한 기상분해반응에서 생성된 산소 양이온이 막내에 포함됨으로써 계면과 막내에 다양한 형태의 전하로 작용하여 게이트 전압, 정전용량, C-V곡선의 왜곡현상에 영향을 주는 주된 요인으로 작용할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 ECR플라즈마를 사용하여 화학증착법으로 저온에서 마이크로파 출력과 O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 비에 따라 산화막을 증착하여 표면조도와 산화속도를 조사하고, MOS-capacitor를 제조하여 전기적 특성을 관찰하고 스트레스 전·후의 C-V특성으로부터 플라즈마 내에 존재하는 산소이온들이 전하 밀도와 flat-band voltage(V<sub>FB</sub>)의 이동에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

## 2. 실험

### 2. 1. 실험 장치

실리콘 산화막을 증착하기 위한 장치는 2.45 GHz의 주파수를 갖는 마이크로파를 발생 장치와 각각 180 A와 140 A인 두개의 강력한 DC(direct current) 전자석에 의해 875Gauss에 해당되는 얇은 ECR을 형성하는 플라즈마를 이용하였다. ECR 층을 통과한 전자들은 높은 에너지를 갖고 자기장과 전기장에 의해 발생하는 전자장을 따라 기판 위에 놓여 있는 증착 영역으로 도입되게 된다. ECR산소 플라즈마에 의한 산화막의 형성을 위해서는 수 mTorr의 진공도를 필요로 한다. 이러한 압력을 유지하기 위하여 기본 압력을  $2.0 \times 10^{-3}$  Torr로 유지하였다. 플라즈마 발생 가스로 고순도(99.999%) 산소가스와 반응가스로 100%인 SiH<sub>4</sub>기체를 사용하여 유량조절은 MFC(mass flow controller)를 사용하였다. 산화막을 증착하는 동안 시료의 재현성을 위해 플라즈마 발생조건은 최적화 되어야 한다. 따라서 자기장과 반사 마이크로파의 세기는 최소가 되도록 전자석의 전류를 일정하게 하고 3개의 stub 튜너를 조절하여

모든 플라즈마 조건에서 반사 마이크로파의 세기가 5% 이내로 유지되도록 조절하였다.

### 2. 2. 시료 및 세척 방법

실험에 사용된 기판으로는 직경이 10 cm이고 boron이 도핑 되어 비저항이 1~3 Ωcm인 Si(111) 기판을 사용하였다. 실리콘기판 표면에 원자나 분자 상태로 존재하는 증금속과 유기물인 불순물을 제거하기 위하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O의 비가 1:1:2로 희석시킨 혼합액을 사용하여 10분 동안 끓이고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 잔류물을 제거하기 위하여 탈 이온수로 충분히 세척한 후 HF:H<sub>2</sub>O의 비를 1:30으로 희석된 HF용액으로 처리하여 자연산화막을 제거하였다. 본 실험에서 기판의 위치는 반응가스인 SiH<sub>4</sub>기체가 도입되는 분사 링으로부터 3 cm 떨어진 위치에 고정시켰으며 마이크로파출력은 200~600 W, 사일렌트 가스와 산소가스의 총 유량은 15 sccm, SiH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> 비는 1:14~5:10, 산화반응 시간은 약 5분, 반응기내 압력은 4.5 mTorr로 실험하였다.

### 2. 3. 물리·화학적 및 전기적 특성 분석

제조된 산화막의 물리·화학적 특성 분석은 다음과 같은 분석 장비를 사용하였다. 제조된 박막의 표면을 구성하고 있는 Si와 O의 조성비를 확인하기 위하여 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy, SSI, 2803-S)를 사용하였다. 막의 두께와 막의 굴절율을 측정하기 위하여 Spectroscopic Ellipsometer(Rudolph, S2000)로 분석하였으며 AFM(Atomic Force Microscopy, PSI, Autoprobe M5)을 사용하여 증착된 실리콘 산화막의 표면 morphology를 분석하였다. 산화막을 형성한 후 전기적 특성인 C-V(capacitance-voltage) 측정을 위하여 산화막 표면에 2mm 간격으로 여러 개의 평행한 알루미늄 전극을 만들었다. 알루미늄전극은 target 물질로 알루미늄을 사용하고 텅스텐 필라멘트에 고전압을 가하면 발생하는 전자빔을 열원으로 이용하는 electron beam evaporator(Leybold/LS 560)로 증착하였다. 전극의 직경을 1 mm, 두께를 2000 Å이 되도록 증착하였으며, ohmic-contact을 위하여 질소 분위기 하에서 30분 동안 450℃로 처리하였다. 산화막의 열처리 전·후 전기적 특성을 비교하기 위해 산화막을 형성한 후 600℃에서 질소 분위기로 60분 동안 열처리하여 MOS capacitor를 제조한 후 capacitance meter(HP 4140B)

를 사용하여 고-저주파(1 MHz-10 Hz) 정전 용량 (high-low frequency capacitance)을 측정하였다. 이때 DC bias는 -20~5 Volt까지 0.1 V/sec로 가하였다. 증착된 모든 산화막에 대하여 C-V를 측정된 후, MOS capacitor를 180 °C로 가열한 상태에서 (±)5 volt의 전압으로 30분 동안 스트레스를 가하여 정전용량을 측정하였다.

2. 4. Flatband voltage( $V_{FB}$ ), 전하밀도와 결함밀도(interface trap density,  $D_{it}$ )의 계산

MOS capacitor로부터 평균 도핑밀도( $N_A$ )는 강한 inversion이 일어나는 게이트 bias에서 최소 고주파 정전용량과 강한 축적이 일어나는 게이트 bias에서 최대 고주파 정전 용량의 값으로 계산된다. 이 최대-최소 고주파 정전 용량 방법은 축적 고주파 정전용량 값이 오직  $C_{ox}$ 로 일정하고, 최저 고주파는 계면트랩들이 정전용량에 영향을 주지 않는 위치에서 강한 inversion으로 측정되기 때문에 계면트랩의 영향을 받지 않는다. 이 방법은 균일한 도핑농도 구배를 계산하는데 있어서 가장 정확한 방법이다. 도핑 밀도는 최소 고주파 정전 용량으로부터 계산되는 최대 depletion layer( $w_{max}$ ) 폭과 최대 band bending ( $\phi_m$ ) 관계로 유도된 식을 사용하여 반복법(iteration method)으로 error의 범위를 10<sup>-6</sup>으로 하여 평균 도핑농도를 구하였다<sup>11)</sup>.

Flatband voltage를 계산하는 방법에는 저주파 정전 용량법(low frequency capacitance method)과 고주파 정전용량법(high frequency capacitance method), Q-V법등이 있다<sup>12)</sup>. 저주파 정전용량법은 저주파 C-V곡선 측정으로부터 계산되나 정확성이 떨어진다. Q-V법은 복잡한 단점이 있다. 따라서  $V_{FB}$ 는 균일한 도핑이라고 가정할 경우 고주파 정전 용량을 사용하여 계산하는 방법이 일반적으로 많이 사용되고 있다<sup>13)</sup>. 총괄 정전용량에서 flatband의 정전용량은 식(1)에서 계산된다.

$$C_{FB} = \frac{C_{FBS}C_{ox}}{C_{ox} + C_{FBS}} \quad (1)$$

여기서  $C_{FBS} = \epsilon_s / \lambda_p$ ,  $\lambda_p = (\epsilon_s kT / q^2 N_A)^{1/2}$

식(1)에서 계산된  $C_{FB}$  값으로부터 고주파 C-V곡선의 정전용량에 해당되는 전압이  $V_{FB}$ 이다.

산화막에는 계면에서의 트랩전하(interface trapped charge)와 산소전하(oxide charge)인 2가지 형태의 전하가 있다. 이 전하들 중 계면트랩 전하가 변할 경우 게이트 bias가 변하지만 산소전하는

게이트 bias에 독립적이다. 산소 전하( $Q_o$ )는 계면 고정전하(fixed oxide charge), 유동전하(mobile oxide charge)와 산화막포획전하(oxide trapped charge)등 3가지 형태로 존재한다.

고정전하( $Q_f$ )는 계면트랩전하를 열처리해도 전하가 존재하며 이 고정전하는 Si/SiO<sub>2</sub>계면 혹은 전극/SiO<sub>2</sub> 계면 양쪽에 존재한다. 그러나 트랩전하들이 이온 주입에 의해 형성될 경우 산화막내에 존재하게 된다. 이러한 트랩전하는 이온화된 복사선에 노출 혹은 발광에 의한 캐리어들의 주입, plasma로부터 hole 혹은 전자들의 주입에 의해 생성된다.

전하밀도를 측정하는 가장 일반적인 방법은 C-V곡선의 전압이동으로부터 전하밀도를 계산하는 방법이다. 실리콘 표면과 금속전극의 일함수차와  $V_{FB}$ 로부터 식(2)와 같이 전하밀도가 계산된다<sup>14)</sup>.

$$V_{FB} = - \left( \frac{Q_f + Q_{it}}{C_{ox}} \right) + W_{ms} \quad (2)$$

계면에서의 트랩밀도( $D_{it}$ )를 계산하기 위하여 고-저주파 C-V방법을 사용여 하였다. 고-저주파 C-V 측정으로부터 정전 용량의 차를 나타낸  $\Delta C = C_{LF} - C_{HF}$ 에 의해 계면트랩밀도는 식(3)과 같이 표현된다.

$$D_{it} = \frac{\Delta C}{q} \left( 1 - \frac{C_{HF} + \Delta C}{C_{ox}} \right)^{-1} \left( 1 - \frac{C_{HF}}{C_{ox}} \right)^{-1} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

ECR플라즈마 화학증착법에 의해 제조된 산화막의 굴절율은 마이크로파 출력, 사일렌과 산소 가스의 회석 비에 따라 약간씩 차이는 있었으나 1.45~1.48의 범위로 전형적인 산화막임을 ellipsometer의 분석으로부터 확인하였다. 산화막을 구성하고 있는 Si와 O의 조성비를 확인하기 위하여 XPS분석을 수행하였다.

Fig. 1은 마이크로파 출력이 300 W, 사일렌가스와 산소 가스의 회석 비가 1 : 14, 총 유량이 15 sccm, 기판의 온도가 400 °C, 기판의 위치가 사일렌 분사링으로부터 3 cm 위치에서 증착된 열처리 전의 산화막에 대한 XPS분석 결과를 나타내었다. 탄소 원자를 기준으로 하였을 때 sensitivity factor를 고려하여 C(1s), O(1s)와 Si(2p)피크의 면적 비로부터 얻은 O(1s)와 Si(2p)의 조성비는 1.88 : 1로 나타났다. 산화막의 열처리 전과 열처리 후의 조성비를 확인하기 위하여 N<sub>2</sub> 분위기 하에 600 °C에서 1시간 동안 열처리하였다. 서로 다른 증착조건하에 형성된 산화막에서 열처리 전의 경우 Si(2p)의 면적 값

플라즈마내에 존재하는 산소 양이온이 실리콘 산화막의 계면 고정전하와 계면 포획전하 밀도에 미치는 영향.....이해경, 황석영

을 1로 하였을 때 O(1s)의 면적 값은 1.880, 2.115였으며, 열처리한 경우 1.990, 2.001로 열처리 전보다 열처리 후에 O(1s)와 Si(2p)의 조성비가 전형적인 산화막의 비와 거의 일치함을 알 수 있었다.

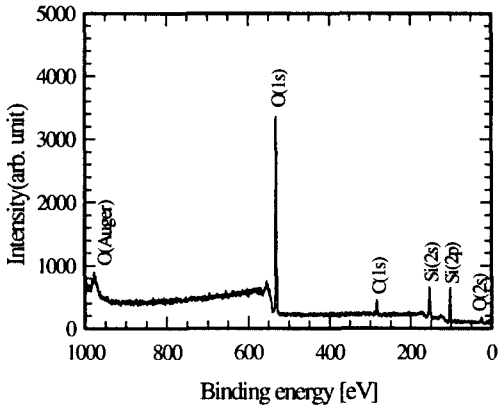


그림 1. ECR플라즈마 화학증착법에 의해 제조된 산화막의 XPS 스펙트럼.

Fig. 1. X-ray Photoelectron Spectrum of the SiO<sub>2</sub> film prepared by ECRPCVD method.

막의 표면 morphology를 측정하기 위하여 AFM 분석을 수행하였으며 1 μm × 1 μm의 면적에 대하여 256 × 256 grid로 4/3 min 동안 scanning 하고, noise에 대한 영향을 줄이기 위해 filtering하여 5% 이내로 유지하였다. Fig. 2 (a), (b), (c)는 Si(111) 기판에 형성된 산화막 표면 morphology를 나타내었다. Fig. 2 (a)는 반응기내 압력이 4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 3 cm, 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sccm, SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>비가 1/14, 기판의 온도가 300 °C, 마이크로파 출력이 600 W인 조건에서 반응시간 5분 경과 후 Si(111) 기판에 형성된 산화막의 표면 morphology이다.

Fig. 2 (b)는 Fig. 2 (a)와 같은 실험조건에서 마이크로파 출력이 200 W일 때 얻어진 산화막의 표면 morphology를 나타내었다. 마이크로파 출력이 200 W인 실험조건에서 얻어진 산화막의 표면 조도는 16 Å으로 600 W 실험조건에서 얻어진 산화막의 표면 조도 8 Å보다 2배 거칠게 나타났으며, 이와 같은 원인은 마이크로파 출력이 낮은 조건에서 사일렌

그림 2. ECR플라즈마에 의해 제조된 산화막의 AFM 사진 (a) 마이크로파 출력 600 W, (b) 마이크로파 출력 200 W, (c) 사일렌/산소 기체의 비 5/10.

Fig. 2. AFM images of silicon oxide films prepared by ECR plasma CVD method. Microwave power was (a) 600 W, (b) 200 W and (c) SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> was 5/10.

가스의 이온화율이 낮으므로  $\text{SiH}_4\text{O}_2$  상태로 존재하는 분자와 산소와 반응성이 큰 사일렌 가스의 기상분해반응, 표면반응, 수소의 탈착등이 기판표면에 영향을 주기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 마이크로파 출력이 300 W인 조건에서는 표면 조도가 더 균일하였으며 마이크로파 출력이 증가할수록 미소하게 증가하는 경향을 보였다. Fig. 2 (c)는 Fig. 2 (a)와 동일한 조건에서  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$ 비가 5/10인 조건에서 형성된 산화막의 표면 morphology로 표면 조도가 r. m. s. 11 Å이었으며 회석비에 따른 표면 조도의 변화는 비교적 작게 나타났다.

각 실험 변수가 증착속도와 표면 조도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 bare 실리콘기판의 표면 조도 (r. m. s.)가 10 Å인 Si(111)면에 산화막을 증착한 후 얻은 결과를 Fig. 3, 4에 나타내었다. Fig. 3은 마이크로파 출력에 따른 증착속도의 변화와 표면 조도를 나타내었다. 반응기내에 압력을 4 mTorr, 기판 온도는 300 °C로 유지하고 산소와 사일렌가스의 총 유량을 15 sccm으로 하였으며 이때 산소와 사일렌의 비는 14 : 1로 고정하였다. 마이크로파 출력이 200 W에서 500 W까지 증가할수록 증착속도는 증가하는 경향을 보이고 있으나 500 W 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이러한 원인은 마이크로파 출력이 증가할수록 높은 에너지를 갖는 산소 플라즈마가 사일렌가스와 기상 충돌 반응으로 인하여 반응성이 큰 이온들을 많이 형

성하므로 증착속도는 증가하였다. 그러나 500 W 이상에서는 높은 에너지를 갖는 반응성 이온들이 기판으로 가속화되어 막 표면에서 식각현상이 일어나 증착속도가 감소한 것으로 생각되어진다. 산화막의 표면 조도는 마이크로파 출력이 200 W일 때, bare 실리콘 기판의 표면 조도 보다 약간 크게 나타났으며 300 W이상인 경우 높은 에너지에 의해 이온화된 이온들이 기판표면으로 가속화되어 표면 조도가 미소하게 증가하고 있으나 아주 균일한 양질의 막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 마이크로파 출력이 600 W, 압력이 4 mTorr, 총유량이 15 sccm, 기판의 온도가 300 °C, 사일렌과 산소 가스의 비가 1 : 14~5 : 10인 실험 조건에서 얻은 증착속도와 표면 조도를 나타내었다. 사일렌 가스의 양이 증가함에 따라 반응성 이온의 양이 증가하므로 증착속도는 증가하였으며 표면 조도는 회석 비와 관계없이 bare 실리콘 기판의 표면 조도보다 작은 값을 갖는 균일한 산화막이 형성되었다. 그러나 제한된 산소 가스에 대하여 사일렌 가스의 비가 증가해도 산소 플라즈마에 의한 기상 분해 반응은 한정되기 때문에 형성될 수 있는 반응성 Si-O이온들의 생성량은 제한되어 증착속도가 증가해도 불순물의 함량이 높고, 막의 밀도가 낮을 것으로 예측되었다.

Fig. 5 (a), (b)는 Si(111) 기판에 반응기내 압력이 4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌기체의 분사구로부터 3 cm, 산소기체와 사일렌기체의 유량이 15 sc

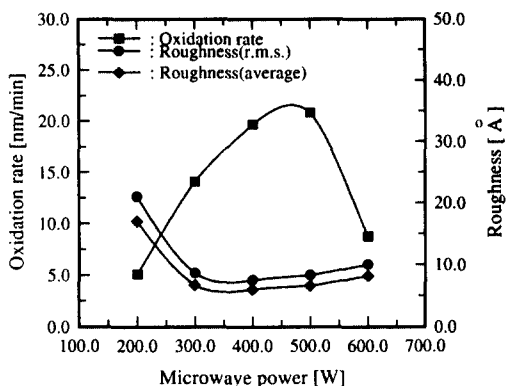


그림 3. ECR플라즈마 화학증착법으로 제조된 산화막의 산화속도와 조도에 마이크로파 출력이 미치는 영향.

Fig. 3. Effect of the microwave power on the oxidation rate and roughnesses of the  $\text{SiO}_2$  films prepared by ECR-PCVD method.

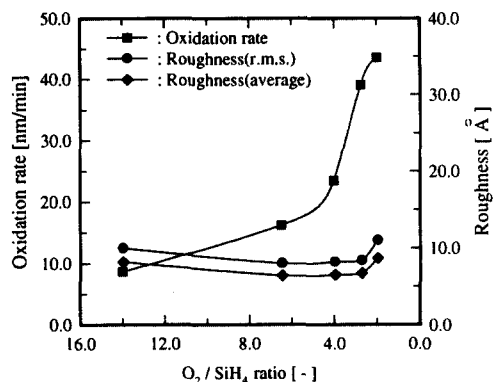


그림 4. ECR플라즈마 화학증착법으로 제조된 산화막의 산화속도와 조도에 산소/사일렌 기체의 회석비가 미치는 영향.

Fig. 4. Effect of the  $\text{O}_2/\text{SiH}_4$  ratio on the oxidation rate and roughnesses of the  $\text{SiO}_2$  films prepared by ECR-PCVD method.

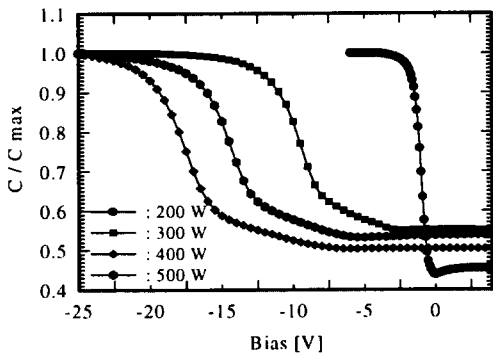
플라즈마내에 존재하는 산소 양이온이 실리콘 산화막의 계면 고정전하와 계면 포획전하 밀도에 미치는 영향.....이해경, 황석영

cm.  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$ 비가 1/14, 기판의 온도가 300 °C인 조건에서 화학증착법으로 마이크로파 출력의 변화에 따라 형성된 산화막의 C-V곡선과  $V_{\text{FB}}$ 의 변화를 나타내었다. Fig. 5 (a)에 나타난 전기적 특성은 마이크로파 출력이 증가할수록 C-V곡선이 (-)전압으로 이동되는 경향을 나타내고 있으며 Fig. 5 (b)의  $V_{\text{FB}}$ 는 마이크로파 출력이 400 W까지 증가할수록 급격히 감소하다가 400 W이상의 조건에서 일정하게 수렴하는 현상을 확인할 수 있다.

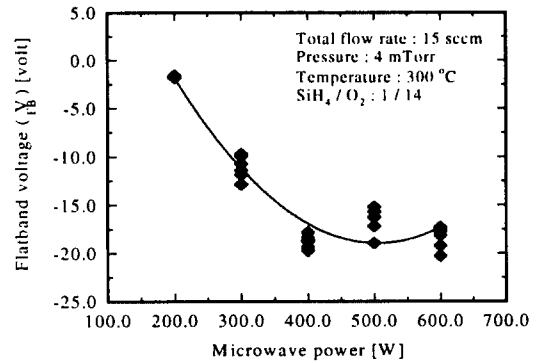
이와 같이 C-V곡선의 이동은 열 산화막의 경우 불순물인 금속이온이 함유로 인한 원인과  $\text{SiH}_x\text{O}_y$ 로 증착된 수소의 탈착으로 해석되고 있으나, 본 실험에서는 마이크로파 출력이 증가할수록 기판자체에 걸리는

자체 (-)bias 전압의 증가로 기상에서 이온화된 활성 종들 중 양으로 하전된 산소원자 또는 분자들이 기판으로 유도되고 막내에 일부 존재하는 수소이온의 탈착 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6 (a), (b)는 Si(111) 기판에 화학증착법으로 반응기내 압력이 4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌 기체의 분사구로부터 3 cm, 산소기체와 사일렌 기체의 유량이 15 sccm, 기판의 온도가 300 °C, 마이크로파 출력이 600 W이고  $\text{O}_2/\text{SiH}_4$ 비가 14/1~10/5로 변화시켰을 때 형성된 산화막의 C-V곡선과  $V_{\text{FB}}$ 의 변화를 나타내었다.  $\text{O}_2/\text{SiH}_4$ 비가 감소할수록 C-V곡선은 (-) 전압으로 이동하는 경향을 나타내고 있다. 마이크로파 출력이 600 W로 높기 때문에 기



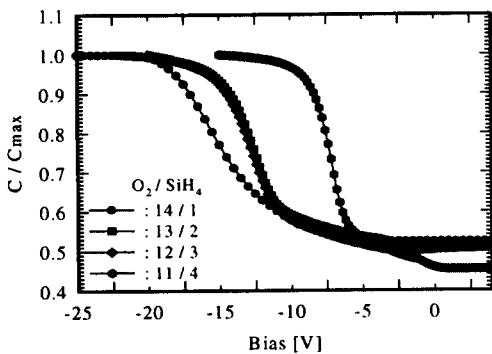
(a)



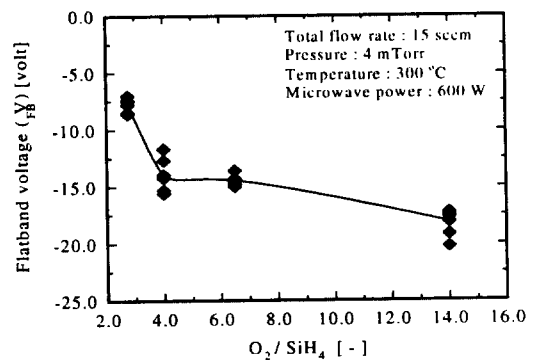
(b)

그림 5. 마이크로파 출력의 변화에 따른 (a) C-V특성곡선과 (b)  $V_{\text{FB}}$ .

Fig. 5. (a) C-V characteristics and (b)  $V_{\text{FB}}$  as a function of microwave power for Si(111).



(a)



(b)

그림 6. 산소/사일렌 기체의 희석비 변화에 따른 (a) C-V특성곡선과 (b)  $V_{\text{FB}}$ .

Fig. 6. (a) C-V characteristics and (b)  $V_{\text{FB}}$  as a function of  $\text{O}_2/\text{SiH}_4$  ratio for Si(111).

판차체에 걸리는 (-)bias가 아주 높은 조건에서 산소 기체의 유량이 많은 경우 기상에서 사일렌 기체와 충돌하여 사일렌 기체를 충분히 활성화시키고 여분의 산소이온과 라디칼들 중 양으로 하전된 이온들이 기판차체에 걸리는 (-)bias로 인해 산화막내에 양이온이 함유되므로 C-V곡선이 (-)전압으로 이동된 것으로 사료된다. 그러나 O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>비가 11/4로 사일렌 기체의 유량이 증가할수록 기상에서 사일렌기체를 분해시켜 활성화된 Si-O형태의 이온들이 증가하여 산화속도를 증가시키고 O<sup>+</sup>, O<sup>2+</sup>형태의 이온들과 라디칼이 감소하여 C-V곡선의 왜곡현상이 줄어들음을 확인할 수 있다. Fig. 6 (b)는 O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>비와 V<sub>FB</sub>의 관계를 나타낸 그림으로 O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>비가 11/4인 경우 V<sub>FB</sub>는 -7 volt로 나타났으며 14/1인 경우 -18 volt로 (-)전압으로 크게 이동했음을 확인할 수 있다.

산화막내에 함유되어 있는 양으로 하전된 산소이온이 C-V특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 기판을 180 °C로 가열하고 +5 volt의 전압을 30분 가한 후 C-V를 측정하였다. 다시 180 °C로 가열한 후 -5 volt의 전압을 30분가해 C-V를 측정하여 두 C-V곡선의 V<sub>FB</sub>차이를 ΔV로 정의하여 각 실험조건에 따라 나타내었다. Fig. 7 (a)는 반응기내 압력이 4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌 기체의 분사구로부터 3 cm, 산소기체와 사일렌 기체의 유량이 15 sccm, SiH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>비가 1/14, 기판의 온도가 300 °C인 실험조건에서 마이크로파 출력의 변화에 따라 형성된 산화막의 C-V곡선으로부터 스트레스 전·후의 V<sub>FB</sub>의 변화를 나타내었다. 스트레스 전·후에 V<sub>FB</sub>의 차이는 마이크로파 출력이 증가할수록 선형적으로 증가하였

다. 이는 마이크로파 출력이 증가할수록 양으로 하전된 산소원자들이 산화막내에 많이 함유되어있음을 재 확인 할 수 있다. 반응기내 압력이 4.0 mTorr, 기판의 위치가 사일렌 기체의 분사구로부터 3 cm, 산소기체와 사일렌 기체의 유량이 15 sccm, 기판의 온도가 300 °C, 마이크로파 출력이 600 W이고 O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>비가 14/1~10/5로 변화시켰을 때 형성된 산화막의 C-V곡선으로부터 계산된 V<sub>FB</sub>의 차를 Fig. 7 (b)에 나타내었다. O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>비가 4까지는 ΔV가 급격히 증가하다가 미소하게 선형적으로 증가하면서 수렴해 가는 경향을 확인할 수 있다. 즉 산소의 유량이 적을수록 산화막내에 함유되어 있는 양으로 하전된 산소이온의 양이 적게 함유되어 있음을 재확인 할 수 있었다.

Fig. 8은 화학증착법으로 제조된 산화막과 산소기체플라즈마 만을 이용한 확산방법에 의해 제조된 산화막의 계면 고정전하밀도와 계면 포획전하밀도를 V<sub>FB</sub>와의 관계로 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 전하밀도와 V<sub>FB</sub>의 관계는 1차 반비례관계가 있음을 확인할 수 있고, 산화막내에 전하밀도가 증가함에 따라 C-V곡선은 (-)전압으로 많이 이동됨을 알 수 있다. 그러나 계면결함밀도(D<sub>it</sub>)는 모든 실험조건에서 1. × 10<sup>10</sup>~6. × 10<sup>11</sup>~eV<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>의 범위로 나타났으며 V<sub>FB</sub>는 계면결함밀도에 의존하지 않음을 확인할 수 있었다. 즉 V<sub>FB</sub>가 (-)bias로 이동하는 원인은 계면 트랩밀도의 영향이 아니라 산화막을 형성하는데 필요한 플라즈마 변수의 영향으로 기상의 플라즈마 내에 존재하는 양으로 하전된 산소이온이 증가와 일부 소이온의 탈착 때문이다.

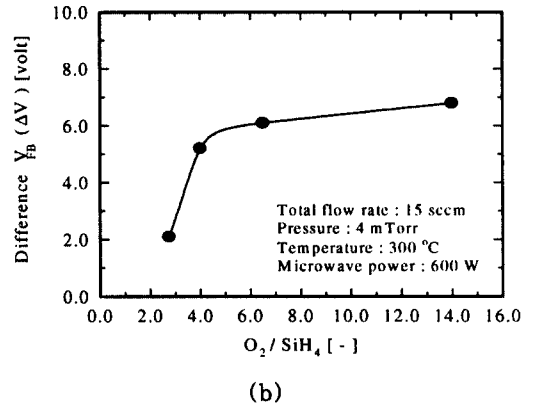
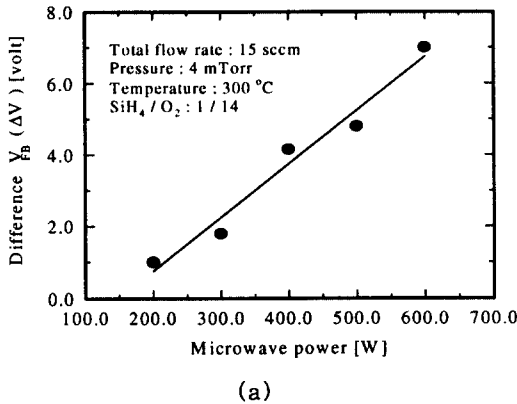


그림 7. (a) 마이크로파 출력과 (b) 산소/사일렌 기체의 희석비 변화에 따른 스트레스 전·후의 ΔV<sub>FB</sub>.  
 Fig. 7. Difference of flatband voltage of beforeafter stress as function of (a) microwave power and (b) O<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> ratio for Si(111).

플라즈마내에 존재하는 산소 양이온이 실리콘 산화막의 계면 고정전하와 계면 포획전하 밀도에 미치는 영향.....이해경, 황석영

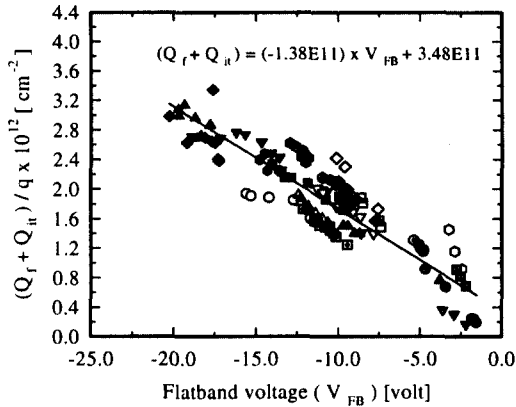


그림 8. 계면 고정전하밀도, 계면 포획전하밀도와  $V_{FB}$ 의 관계

Fig. 8. Relationship between  $V_{FB}$  and interface oxide fixed charge density and interface oxide trap charge density calculated from the C-V curve for Si(100), Si(111)

- |   |  |
|---|--|
| ● : 20W, O/SiH=4/1, 300C                      | ■ : 30W, O/SiH=4/1, 300C                     |
| ▲ : 40W, O/SiH=4/1, 300C                      | ▼ : 50W, O/SiH=4/1, 300C                     |
| ◆ : 60W, O/SiH=4/1, 300C                      | ◇ : 60W, O/SiH=13/2, 300C                    |
| ○ : 60W, O/SiH=23, 300C                       | □ : 60W, O/SiH=14, 300C                      |
| △ : 30W, O/SiH=4/1, 400C, 2m                  | ▽ : 30W, O/SiH=4/1, 400C, 3m                 |
| ◇ : 30W, O/SiH=4/1, 400C, 4m                  | ○ : 30W, O/SiH=4/1, 400C, 5m                 |
| ○ : 30W, O/SiH=4/1, 400C, 6m                  | ○ : 30W, O/SiH=4/1, 400C, 7m                 |
| ▲ : 60W, O/SiH=4/1, 400C, 3m                  | ● : 60W, O/SiH=4/1, 400C, 4m                 |
| ● : 60W, O/SiH=4/1, 400C, 5m                  | ● : 60W, O/SiH=4/1, 400C, 6m                 |
| ● : Diffusion, 40W, Si(111), after annealing  | ● : Diffusion, 40W, Si(111), after annealing |
| ▲ : Diffusion, 40W, Si(111), before annealing | ▼ : Diffusion, 40W, Si(100), after annealing |
| — : calculation                               |  |

#### 4. 결 론

ECR oxygen plasma를 이용하여 화학증착법에 의해 400 °C 이하의 저온으로 증착된 실리콘 산화막은 마이크로파 출력이 증가하고  $O_2/SiH_4$ 의 비가 증가할수록 기관자체에 걸리는 - bias의 증가로 기상에 존재하는 양으로 하전된 많은 산소이온이 막내로 유입되고, 일부 막내에 존재하는 수소이온의 탈착으로 막내에 전하밀도가 증가하여  $V_{FB}$ 는 (-)bias로 이동되었다. 일반적으로 산화막의 C-V곡선 왜곡현상은 칼륨 또는 나트륨 이온의 오염뿐만 아니라 고정전하와 포획전하의 증가 때문이나 플라즈마를 사용할 경우 플라즈마 내에 존재하는 양으로 하전된 산소이온의 영향이 매우 큼을 확인하였다. 플라즈마내 산소 양이온의 영향으로  $V_{FB}$ 는 계면 고정전하밀도, 계면 포획전하밀도와 1차 반비례하는 함수관계가 있었으며 계면에 존재하는 결함밀도에 의존하지 않았다.

#### 참 고 문 헌

1. W. A. Pliskin, "Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14, pp. 1064~1081, 1977.
2. C. Y. Lu and N. S. Tsai, "Thermal Oxidation of Undoped LPCVD Polycrystalline-Silicon Films", Metallurgical Transactions, Vol. 2, pp. 2292~2294, 1971.
3. Y. Miura, and K. Hirose, "Suppression of thermally induced reactions at  $SiO_2$ /single-crystalline Al interfaces", J. Appl. Phys., Vol. 79, pp. 559~561, 1996.
4. J. Batey, and E. Tierney, "Low-temperature deposition of high-quality silicon dioxide by plasma-enhanced chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., Vol. 60, pp. 3136~3145, 1986.
5. D. A. Carl, D. W. Hess and M. A. Lieberman, "Oxidation of silicon in an electron cyclotron resonance oxygen plasma : Kinetics, physicochemical, and electrical properties", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 8, pp. 2924~2930, 1990.
6. D. Landheer, D. X. Xu, Y. Tao and G. I. Sproule, "Effect of power on interface and electrical properties of  $SiO_2$  films produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition", J. Appl. Phys., Vol. 77, pp. 1600~1606, 1995.
7. E. G. Parada, P. Gonzalez, J. Pou, J. Serra, D. Fernandez, B. Leon and M. Perez-Amor, "Aging of photochemical vapor deposition silicon oxide thin films", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, pp. 436~440, 1996.
8. A. Maruyama, K. Nakata, K. Yukimura, S. Yoshikado and T. Maruyama, "Electrical characterization of silicon dioxide thin film prepared by ArF excimer laser chemical vapor deposition from silicon tetraacetate", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 150~153, 1997.
9. T. Yasuda, Y. Ma, S. Habermehi, and G. Lucovsky, "Low-temperature preparation of  $SiO_2/Si(100)$  interfaces using a two-step

- remote plasma-assisted oxidation process", Appl. Phys. Lett., Vol. 60, pp. 434~436, 1972.
10. G. T. Salbert, D. K. Reinhard and J. Asmussen, "Oxide growth on silicon using a microwave electron cyclotron resonance oxygen plasma", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 8, pp. 2919~2923, 1990.
11. E. H. Nicollian, "MOS(Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology", JOHN WILEY & SONS, pp. 319~332, 1982.