

다공성 금속 샤워헤드가 적용된 상압플라즈마 화학기상증착법을 이용한 저온 다결정 실리콘 증착 공정

박형규¹, 송창훈², 오훈정³, 백승재^{1,4} 

¹ 한경대학교 IT 융합연구소

² 연세대학교 신소재공학과

³ 연세대학교 BIT 마이크로팹 연구센터

⁴ 한경대학교 전자전기공학부

Low Temperature Polycrystalline Silicon Deposition by Atmospheric Pressure Plasma Enhanced CVD Using Metal Foam Showerhead

Hyeong-Gyu Park¹, Chang-Hoon Song², Hoon-Jung Oh³, and Seung Jae Baik^{1,4}

¹ IT Convergence Institute, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

² Department of Materials Science & Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

³ Bio-IT Micro FAB Center, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

⁴ Faculty of Electronic and Electrical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea

(Received May 11, 2020; Revised June 19, 2020; Accepted July 1, 2020)

Abstract: Modern thin film deposition processes require high deposition rates, low costs, and high-quality films. Atmospheric pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition (AP-PECVD) meets these requirements. AP-PECVD causes little damage on thin film deposition surfaces compared to conventional PECVD. Moreover, a higher deposition rate is expected due to the surface heating effect of atomic hydrogens in AP-PECVD. In this study, polycrystalline silicon thin film was deposited at a low temperature of 100°C and then AP-PECVD experiments were performed with various plasma powers and hydrogen gas flow rates. A deposition rate of 15.2 nm/s was obtained at the VHF power of 400 W. In addition, a metal foam showerhead was employed for uniform gas supply, which provided a significant improvement in the thickness uniformity.

Keywords: Atmospheric pressure plasma, Polycrystalline silicon, Metal foam

1. 서론

플라즈마 화학기상증착법(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)은 저압 화학기상증착법(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)보다 높

은 생산성을 가지는 방법으로서 반도체와 디스플레이 산업의 주요 단위 공법으로 발전하고 있다. 이 기술의 진보된 형태의 공법 중 하나로 개발 중인 방식이 상압 플라즈마 화학기상증착법(atmospheric pressure plasma enhanced CVD, AP-PECVD)이다. 이 기술을 사용하면 기존 PECVD보다 더 빠른 속도의 증착 공정이 가능하고, 이온손상 특성을 억제할 수 있음이 공지된 바 있다 [1,2].

상압 조건에서의 평균자유행로(mean free path)는 68 nm가량이고, 이때 충돌주파수는 6 GHz가량이다. 실험에 사용한 플라즈마 전원 주파수인 60 MHz의 약

✉ Seung-Jae Baik; sjbaik@hknu.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

100배가량의 열 충돌이 발생하는 조건이고 플라즈마 에너지에 의한 중성입자 및 이온의 가열이 균질하게 일어나는 조건으로 해석할 수 있다. 플라즈마 에너지에 의해 가열된 중성입자의 종류는 헬륨, 원자수소, 수소 분자 및 미량의 사일렌(silane, SiH₄) 및 그 반응기들(SiH₃, SiH₂ 등)이다. 이 중 헬륨의 밀도가 가장 높지만, 헬륨의 표면 반응 기여는 단순 운동에너지 전달에 한정되기 때문에 제한적일 것으로 예상된다. 그림 1에 도시된 것과 같이 원자수소의 경우 운동에너지 기여와 더불어 흡착된 수소와의 반응을 통해 표면 반응의 활성화에 기여할 수 있음이 보고되었다 [3,4]. 높은 압력 조건에서의 플라즈마 공정은 원자수소의 표면 활성화에 의한 증착 반응 증대 효과가 있음이 발표된 바 있고 이것을 원자수소에 의한 표면 가열 효과(surface heating)로 표현할 수 있다 [1,2].

상압플라즈마 CVD 공정의 기술개발 난제 중 하나는 균일 공정을 위한 유속의 균일화 구현이다. 선행 연구 개발에 따르면 증착 공정이 원료 공급량에 의존하고 (mass transfer limited) 고압에서의 유체 흐름 균일도 구현이 용이하지 않기 때문이다 [5]. 선행연구의 결론에 따르면 유속 균일도를 높이기 위해서는 샤워헤드의 노즐 크기를 극소화 하고, 노즐의 개수를 극대화하는 방향으로 샤워헤드의 설계 구현이 필요하다. 이를 위해 통상의 가공에 의한 샤워헤드가 아닌, 다공성 금속을 샤워헤드 대체재로 사용하여 공정에 적용하였다 [6,7].

본 연구에서는 AP-PECVD를 이용하여 다결정 실리콘 박막 저온 증착 공정을 플라즈마 파워와 수소 혼합 비율에 따라 실험 연구하였고 가스 흐름을 균일하게 제어하기 위하여 다공성 금속 샤워헤드를 적용하였다.

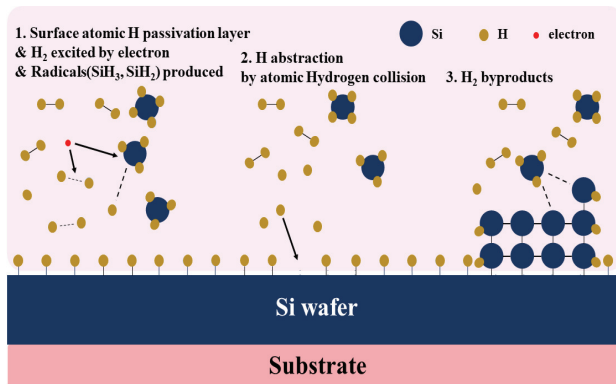


Fig. 1. Illustration showing atomic hydrogen heating effect on silicon wafer. Large dark blue dots denote Si atoms, small dark yellow dots denote hydrogen atoms, and small red dots denote electron.

2. 실험 방법

실험에 사용된 증착장치는 로드락 챔버와 반응실로 구성되어 있다. 4인치 웨이퍼 규격으로 제작된 연구용 증착장치이고, 반응실은 상시 진공으로 유지된다. 반응실로의 시료 이송 후 헬륨 가스를 이용하여 반응실 압력을 상압에 가까운 700 torr로 유지하면서 공정을 진행한다. 원자수소의 밀도 증대에 기여할 수 있는 수소 가스의 첨가 비율과 원자수소의 운동에너지 및 여기된 원자수소의 농도를 증가시킬 수 있는 플라즈마 파워를 주요 공정 변수로 선택하였다. 공정조건은 표 1에 요

Table 1. Experimental condition.

Classification	Unit	Value
Pressure	torr	700
Time	min	5
Susceptor temperature	°C	100
Gap (substrate - electrode interval)	mm	1.5
Power	W	150, 200, 300, 400
Frequency	MHz	60
He flow rate	sccm	3,000
H ₂ flow rate	sccm	0, 3, 9
SiH ₄ flow rate	sccm	3

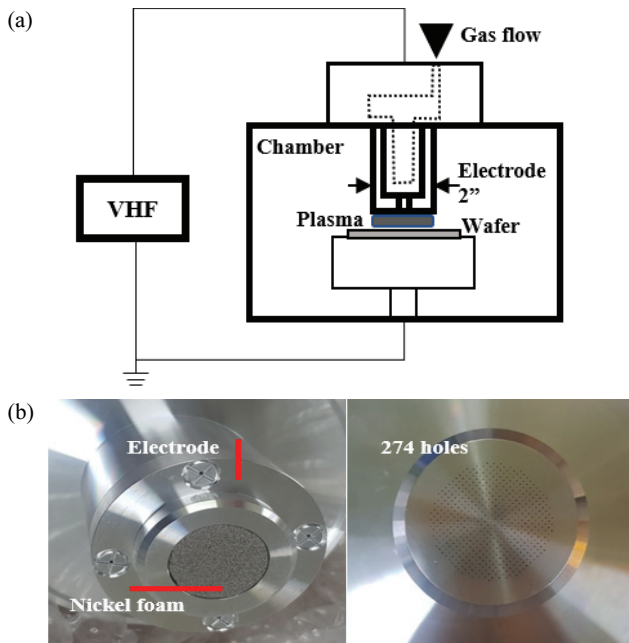


Fig. 2. (a) Cross-sectional image of the AP-PECVD chamber and (b) metal foam showerhead and 274 holes showerhead.

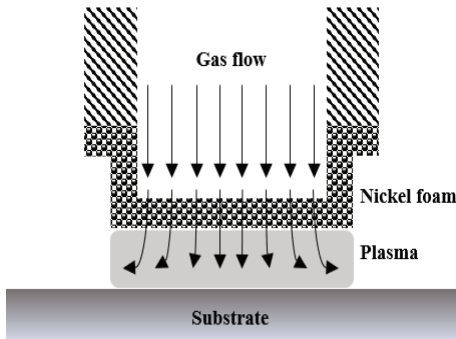


Fig. 3. Cross-sectional image of the metal foam showerhead.

약되어 있다.

그림 2(a)에는 실험에 사용된 반응실의 단면도가 나타나 있고, 그림 2(b)에 다공성 금속이 적용된 샤워헤드의 모습이 기존 통상의 가공에 의한 샤워헤드의 모양과 비교되어 있다. 실험에 사용된 다공성 금속의 재질은 니켈(nickel, Ni)이며, 선행연구에서 사용된 취성 재료인 크롬(chromium, Cr)에 비교해 내구성이 우수하다. 그리고 공정 진행 시 가스 흐름을 나타낸 개념도가 그림 3에 나타나 있다. 박막 분석을 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM), X 선 회절분석, 원자탐침현미경(atomic force microscopy, AFM) 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

통상의 샤워헤드(274 holes)를 사용한 박막 증착의 균일도 프로파일은 중앙에서 바깥쪽으로 갈수록 박막 두께가 두꺼워지는 경향을 나타낸다. 플라즈마 전극 위치에 형성된 샤워헤드로부터 공급된 가스의 흐름은 전극과 기판간의 좁은 간격을 통해 웨이퍼 중앙에서 방사형으로 분포한다 [5]. 따라서 중앙에서 멀어질수록 가스 유속이 증가함에 따라 증착 두께도 동일한 경향을 나타낸다.

그림 4에 나타난 것과 같이 통상의 샤워헤드를 사용한 경우 방사형 증착 프로파일을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 유속의 방사형 분포에 의한 두께 분포 결과는 다공성 금속 샤워헤드에서도 동일하게 예측되지만, 그림 4의 결과에 따르면 중앙에서 멀어질수록 증착 두께가 감소하는 반대의 경향을 나타내는 것을

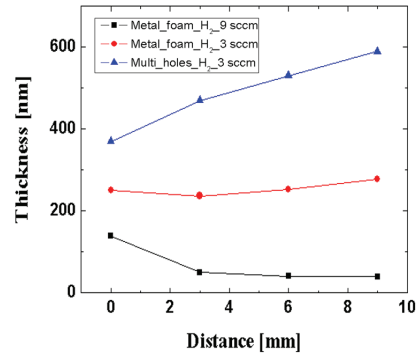


Fig. 4. Radial distribution of the Si thin film thickness from the center of the wafer with H₂ flow rate variation.

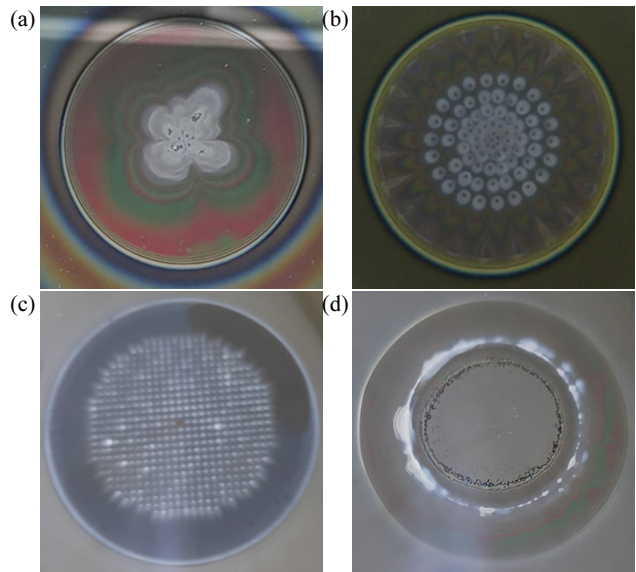


Fig. 5. Snapshots of wafer surface after Si thin film deposition with showerhead with (a) 5 holes, (b) 76 holes, (c) 274 holes, and (d) metal foam showerhead.

볼 수 있다. 이것은 유속 분포에 의한 영향 이외에 가스 흐름에 의한 방사형 열손실의 효과가 동시에 나타나고 있는 것으로 해석 가능하고, 다공성 금속 샤워헤드를 적용한 실험에서는 방사형 열손실의 영향이 방사형 유속 분포보다 더 크게 나타난 것으로 볼 수 있다 [3,4].

통상의 샤워헤드에서 분사된 가스는 유속의 큰 변화 없이 기판에 입사되기 때문에 기판 표면에 유속 분포가 전사되는 특성을 나타낸다. 그림 5에서 샤워헤드 노즐 개수의 변화에 따라 이러한 경향이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 다공성 금속이 적용된 샤워헤드의 경우 유효 노즐 개수의 급증에 의해 가스 분사 속도의 급감 효과로 전사 현상이 관찰되지 않았다. 상압플라스

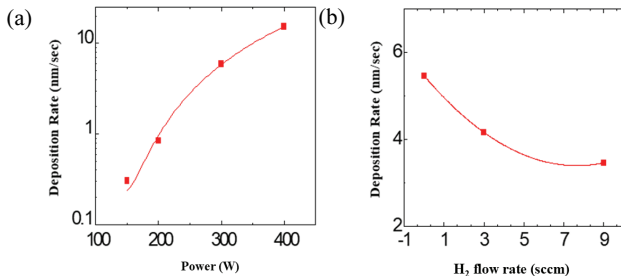


Fig. 6. Deposition rate with (a) power and (b) H₂ flow rate variation.

마 CVD에서 다공성 금속은 노즐 전자 방지 및 공정변수 제어에 의한 균일 공정 최적화에 필수적 요소이다.

플라즈마 파워 증가에 따라 증착 속도가 증가하는 경향이 그림 6(a)에 나타나 있다. 증착속도의 플라즈마 파워 의존성이 초선형적(supralinear)으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그리고 수소 분율 증가에 따라 증착속도는 점진적으로 감소하는 것이 그림 6(b)에 나타나 있다. 선행 연구 결과 [5]에서는 증착 속도의 플라즈마 파워 의존성이 아선형적(sublinear)이고, 수소 분율 증가에 따라 증착 속도가 지수적으로 증가했던 것과 비교하면 다른 증착 거동을 나타내는 것으로 해석할 수 있다. 본 연구에서 처음 적용한 다공성 금속 샤워헤드의 영향으로 증착 거동의 변화가 발생한 것으로 예측된다. 통상의 샤워헤드를 적용한 공정의 경우 실리콘 박막 증착 공정을 거친 후 평평한 샤워헤드의 표면에 실리콘 박막 증착이 동시에 발생하고, 박막 증착 조건에 따라 원자 수소의 영향으로 샤워헤드 증착 박막의 식각이 관찰된다. 또한 샤워헤드 증착 박막의 식각에 의해 플라즈마 내부의 실리콘 반응기의 증가가 관찰되고 이것이 웨이퍼 위 증착에 영향을 미친다.

즉, 공급한 가스 형태의 사일렌 이외에 샤워헤드 표면에서 공급된 실리콘 반응기의 양이 플라즈마 파워 및 수소 공급량에 의해 제어되며, 증착 거동에 영향을 미친다. 다공성 금속 샤워헤드를 적용한 경우 이러한 샤워헤드 증착 박막으로부터의 반응기 생성 기구가 억제되는 것으로 추론할 수 있다. 이러한 추론의 근거를 위한 추가 연구가 필요하지만, 관찰된 증착 거동에 의하면 그림 6의 결과를 다음과 같이 설명할 수 있다.

상압플라즈마 공정 중 증착 반응은 웨이퍼 위뿐만 아니라 샤워헤드 표면에서도 활발히 일어날 수 있다. 하부 기판의 열이 1 mm 미만의 간격의 대기압 기체를 통해 전달될 수 있어 샤워헤드 표면의 온도 상승이 예상된다. 그리고 원자 수소 가열 효과는 동일 표면적을

가지는 통상의 샤워헤드 표면에서 웨이퍼 표면과 동등 수준으로 발생할 것이다. 실험적으로도 통상의 샤워헤드 표면에는 웨이퍼 표면과 동등 수준의 박막 증착이 관찰되고, 샤워헤드 표면 실리콘 코팅 유무에 따라 웨이퍼 표면 증착되는 박막의 두께가 증가/감소함이 실험적으로 관찰되었다. 또한, 광방출 분광법(optical emission spectroscopy, OES)을 통해 분석한 결과 샤워헤드 코팅 박막이 존재할 때 실리콘 반응기의 증가가 관찰되고, 이것은 수소반응기의 농도에 의존함을 확인하였다 [8]. 이러한 실험적 사실들로부터 수소 반응기에 의한 샤워헤드 표면 실리콘 박막의 식각에 의해 하부 실리콘 박막 증착 속도가 증가할 수 있다는 결론이 가능하다. 다공성 샤워헤드의 경우 표면적이 웨이퍼 표면에 비해 10배 이상 큰 것으로 판단되고, 이것은 샤워헤드 표면에 인가되는 원자수소의 플럭스가 반비례하여 감소된다는 것을 의미한다. 실험적으로도 샤워헤드 표면의 박막 증착 여부를 육안 상 구분되지 않았다. 따라서 그림 6에 나타난 증착 특성은 샤워헤드의 영향이 배제된 조건에서 웨이퍼 표면 만에 나타나는 증착 거동을 나타내는 결과로 판단된다. 수소 분압의 증가는 증착 거동에서 원자수소 가열에 의한 증착 반응 활성화와 원자수소와 표면 실리콘과의 반응에 의한 식각반응 활성화의 요소를 모두 가지고 있다. 선행연구에서도 수소분압이 낮은 영역과 높은 영역의 증착속도 거동이 나뉘는 결과를 발표한 바 있다 [5]. 그림 6(b)의 특성은 본 실험의 조건에서 수소 함량 증가에 의해 증착반응 활성화보다 식각반응 활성화가 더 크게 나타나고 있다는 점을 나타낸다. 증착속도를 기준으로 기존 플라즈마 화학기상증착법을 적용한 결정질 실리콘 증착 연구 결과와 비교했을 때, 약 0.2 nm/s의 근소한 차이가 있지만 기판 온도, 공정 압력 그리고 사일렌 분압을 고려하면 경제적으로 운용 가능함을 보인다 [9].

그림 7에는 몇 증착 조건에서 확인한 주상 결정질 구조의 단면 형상이 나타나 있다.

박막 증착 시 플라즈마 전력 변화에 따라 X선 회절 분석 결과가 그림 8에 나타나 있다. (111), (220), (311) 3가지 종류의 결정면 신호가 나타나며, 플라즈마 파워가 증가할수록 신호의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 파워 증가 조건이 결정질 성장에 더 유리한 조건임을 의미한다. 그림 9에 각 결정면별 변화가 도시되어 있는데, 이것은 300 W에서 주 결정 배향인 (111)의 성장이 가장 활성화된다는 것을 의미한다. 플라즈마 파워의 증가는 원자 수소의 농도 및 에너지 증가에 연결되어 표면 증착 반응을 활성화할 것

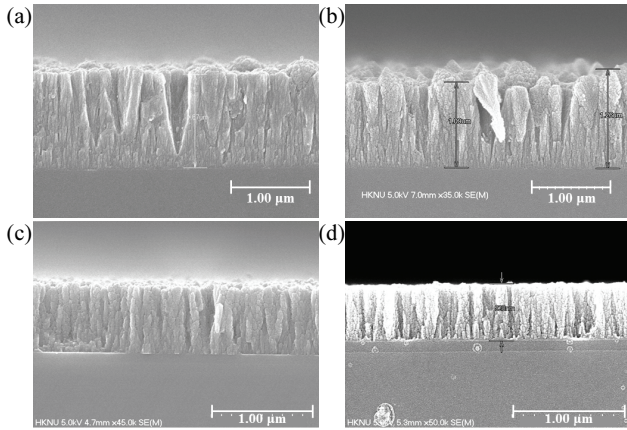


Fig. 7. Cross-sectional SEM image, (c), (d) is processed on Si-SiO₂ wafer (SiO₂ layer thickness: 1,000 Å). (a) Power: 300 W, (b) power: 400 W, (c) H₂ flow rate: 0 sccm, and (d) H₂ flow rate: 3 sccm.

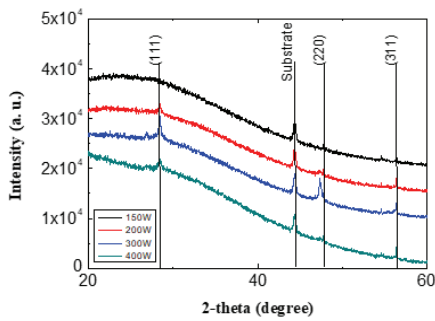


Fig. 8. X-ray diffraction with plasma power variation.

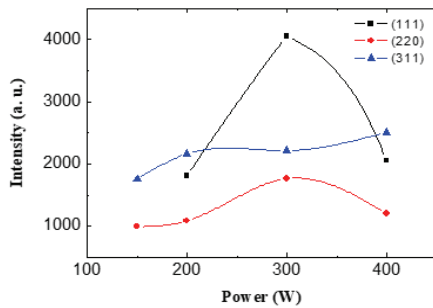


Fig. 9. XRD intensity at three crystalline orientation vs. plasma power variation.

으로 예상되는데 300 W 이상의 조건에서는 식각반응 활성화 현상이 나타나는 것으로 생각된다. 그림 10에 Scherrer 방정식에 의해 산출한 결정립 크기의 경향을 보면 (111)과 (311) 결정립은 플라즈마 파워 증가에

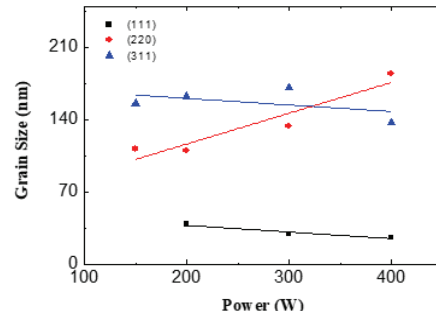


Fig. 10. Grain size extracted from XRD vs. plasma power variation.

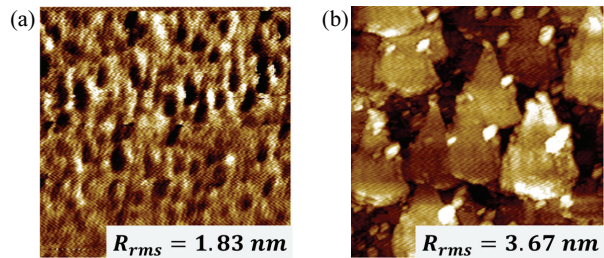


Fig. 11. AFM images taken at 1 μm × 1 μm scale with H₂ flow rate of (a) 0 sccm and (b) 9 sccm.

의해 그 크기가 감소하고, (220) 결정립은 그 크기가 증가하는 것으로 나타난다. 수소 유량 증가에 의해 그림 6(b)에 나타난 것과 같이 식각반응 활성화가 크게 나타날 것으로 예상된다. 그림 11에 나타난 것과 같이 수소 분압이 높아진 경우 표면 거칠기가 증가한 것을 확인할 수 있다. 표면 식각 활성화에 의해 결정성이 약한 영역과 (111), (311) 배향면의 선택적 식각에 의해 거칠기가 증가한 것으로 판단된다.

4. 결론

상압플라즈마 CVD 공정의 균일도 확보에 필수 요소인 매우 작은 가스 분출구의 매우 높은 밀도 구현인 다공성 금속 샤워헤드를 적용하여 상압플라즈마 CVD 공정의 균일 증착 제어 가능성을 확인하였다.

또한 다공성 금속 샤워헤드의 재질을 니켈을 사용함으로써 선행연구에서 적용한 취성 재질인 크롬과 비교해 견고하기 때문에 내구성 문제를 해결할 수 있다. 그리고 100°C의 공정 온도에서 10 nm/s 이상의 다결정 실리콘 증착 공정이 가능함을 보이고, 일반 플라즈마 화학기상증착법을 적용했을 때의 증착속도와 0.2 nm/s의 근소한 차이를 보이지만 본 연구의 특징인

100°C에서의 공정으로 거시적으로 경제적인 장비 운용이 가능함을 보인다.

증착 거동이 플라즈마 파워와 수소 분압을 통해 효과적으로 제어될 수 있음을 확인하였다. 미시적 거동은 선행연구에서 제시되었던 원자수소의 증착 활성화와 식각 활성화 효과의 상호 균형 모델로 이해할 수 있음을 고찰하였다.

다공성 금속 샤워헤드의 넓은 표면적 효과에 의해 샤워헤드와 독립적인 증착 거동의 관찰이 가능함을 증착 속도 거동과 선행연구 자료들을 종합하여 고찰하였다. 이것은 후속 연구를 통해 상압플라즈마 CVD 공정을 개발하는 데 있어 중요한 지침을 제공할 수 있을 것이다.

ORCID

Seung Jae Baik

<https://orcid.org/0000-0002-4310-311X>

감사의 글

본 연구는 산업자원통상부 산업핵심기술개발사업(10048367)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] S. E. Alexandrov and M. L. Hitchman, *Chem. Vap. Deposition*, **11**, 457 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/cvde.200500026>]
- [2] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, *Plasma Processes Polym.*, **9**, 1041 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ppap.201200029>]
- [3] K. Yasutake, H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Inagaki, Y. Oshikane, and M. Nakano, *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 394205 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/39/394205>]
- [4] H. Ohmi, H. Kakiuchi, K. Yasutake, Y. Nakahama, Y. Ebata, K. Yoshii, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 3581 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.3581>]
- [5] G. Kim, S. Park, H. Shin, S. Song, H. J. Oh, D. H. Ko, J. I. Choi, and S. J. Baik, *AIP Adv.*, **7**, 125310 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4996797>]
- [6] H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A32**, 030801 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.4828369>]
- [7] H. Kakiuchi, H. Ohmi, T. Yamada, A. Hirano, T. Tsushima, and K. Yasutake, *Journal of Physics: Conference Series*, **417**, 012052 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/417/1/012052>]
- [8] H. Ohmi, H. Kakiuchi, Y. Hamaoka, and K. Yasutake, *J. Appl. Phys.*, **102**, 023302 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2753675>]
- [9] G. Ambrosone, U. Coscia, S. Lettieri, P. Maddalena, M. Ambrico, G. Perna, and C. Minarini, *Thin Solid Films*, **511**, 280 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.110>]