

# Local bonding effect on the initial oxidation of Si(111)-2×1

Chan Park and Jae Myung Seo  
Jeonbuk National University, Department of Physics

## Introduction

The oxidation induced by photo-illumination of condensed oxidizers on semiconductor surfaces at 20K had been investigated recently.<sup>(1)</sup> Such an active oxidation is not due to simple thermal annealing but electron attachment. Since the electron attachment channel required the available empty states in the condensed molecules for the substrate electrons to be attached, the oxidation efficiency of O<sub>2</sub> will be different from N<sub>2</sub>O. Recently it has been reported that the initial oxidation rate of N<sub>2</sub>O is much lower than O<sub>2</sub> under the same available O content.<sup>(2)</sup> In this paper, we tested the blocking effect of N<sub>2</sub>O by alternating condensation of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. For the same oxygen contents we have varied the combination of N<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> and also exposed in the reverse order in order to vary the relative position to the substrate. It was an astonishing result that the occupied dangling bonds of Si(111)-2×1 are not quenched by N<sub>2</sub>O molecules condensed on the surface. On the other hand the additional O<sub>2</sub> molecules instantly quenched them and the reaction was not delayed at all.

## Experimental

The photoemission experiments were conducted at the Wisconsin Synchrotron Radiation Center. After p-type Si post was cleaved under ultrahigh vacuum ( $3 \times 10^{-11}$  Torr), the post was cooled to 20K using a closed cycle-He refrigerator. Valence band and Si 2p core-level energy distribution curves (EDC) are obtained. The combination of sequential exposures of oxidizers are as follows: 2L of N<sub>2</sub>O and 2L of O<sub>2</sub>, 1L of O<sub>2</sub> and 4L of N<sub>2</sub>O, and reverse orders respectively. Finally the unmonochromatic synchrotron white light is illuminated to end the reaction.

## Results and Discussion

Valence band EDC of Si(111)-2×1 shows the distinct occupied dangling bonds of  $\pi$ -bonded chain. Four distinct molecular orbitals such as  $2\pi$ ,  $4\sigma$ ,  $1\pi$  and  $3\sigma$  appeared

from Si(111)-2×1 covered by 2L of N<sub>2</sub>O. As stated earlier, the dangling bonds (DB) below the valence band maximum does not disappear. Additional 2L of O<sub>2</sub> exposure quenched DB states. The position of 2π orbital which is the lone pair of O shifts to lower binding energy by 0.5eV and becomes broad. The position of 1π orbital of N<sub>2</sub>O shifts to lower binding energy. Both of shifts are due to O<sub>2</sub> since 1π<sub>g</sub> orbital of O<sub>2</sub> has less binding energy than 2π orbital of N<sub>2</sub>O. The spacings between 3σ, 1π and 4σ orbitals of N<sub>2</sub>O are even, while 1π<sub>u</sub> orbital is near to 3σ<sub>g</sub> orbital for O<sub>2</sub>.

When 2L of O<sub>2</sub> is exposed first, DB states are quenched instantly and 1π<sub>g</sub>, 1π<sub>u</sub>, 3σ<sub>g</sub>, and 3σ<sub>g</sub> molecular orbitals of O<sub>2</sub> appears. The additional 2L of O<sub>2</sub> exposure induced the shifts which are reverse direction compared to the previous case. Overall reaction rate and oxide-conversion efficiency are higher than the previous case. This is due to higher bonding efficiency of O<sub>2</sub> relative to N<sub>2</sub>O.

### Conclusion

The reactive site of Si(111)-2×1 occupied DB states of the surface. The exposure of 2L N<sub>2</sub>O does not totally cover the reactive sites while O<sub>2</sub> quenched the reactive sites. This is considered as the major reason of the delayed initial oxidation by N<sub>2</sub>O.

\* This work is supported by the user program of Pohang Light Source.

- (1) J.M.Seo, S.G.Anderson, T.Komeda, C.Capasso and J.H.Weaver, Phys. Rev. **B41**, 5455 (1990).
- (2) J.M.Seo, S.E.Harvey, Y.Chen, and J.H.Weaver, Phys. Rev. **B43**, 11893 (1991).

CHF<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 반응성이온 건식식각에 의해 형성되는 실리콘 표면의 잔류층 및 손상층에 관한 연구 (I)

박 형호, 권 광호, 곽 병화, 이 수민, 권 오준, 김 보우, 성 영권\*  
한국전자통신연구소 반도체연구단, \*고려대학교 전기공학과

고집적 소자(VLSI) 제조시 탄소 및 불소 등이 함유된 가스 플라즈마를 사용한 반응성이온 건식식각(RIE) 방법은 실리콘 산화막과 실리콘과의 높은 식각 선택비를 갖는 특성으로 인해 미세패턴 형성 등의 공정에 널리 이용되어 지고 있다. 이러한 높은 식각 선택비는 실리콘 산화막의 경우 실리콘은 불소와 결합하여 실리콘 불소 화합물의 형태로 산소는 탄소와 반응하여 CO, CO<sub>2</sub> 등을 형성하여 제거되어지나 금속 실리콘의 경우는 플라즈마 성분중 탄소가 표면에서 제거되지 않고 따라서 이러한 탄소 및 플라즈마 가스 성분이 실리콘 표면에 증착하여 잔류막을 형성, 식각반응의 진행을 방해하기 때문이다<sup>(1)</sup>. 그러나 식각후 잔류막은 수 nm 두께로 실리콘 표면에 그대로 남아 제거가 용이하지 않고 또한 플라즈마 가스 성분(C, F 및 H)이 실리콘 격자 수십 nm 깊이까지 침투, 격자결함을 포함하는 손상층을 형성하여 소자의 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다<sup>(2)</sup>.

본 연구에서는 QUAD 484 Dryteck 시스템을 사용하여 RF power 500w, 압력 700mTorr 및 CHF<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>=80/20sccm의 조건에서 실리콘 표면을 80초간 식각하여 잔류층 및 손상층을 형성시켰다. 잔류막 조성 및 화학적 결합상태 분석은 300w의 Mgkα(1253.6eV) radiation을 사용하는 VG Scientific 사의 ESCALAB 200R X-선 광전자 분광기를 사용, 수행하였으며 손상층을 형성하는 미량원소의 깊이에 따른 분포는 CAMECA IMS-4F 이차이온 질량분석기를 사용하였다.

실리콘 표면의 잔류층은 실리콘, 탄소, 산소, 불소 및 수소 등으로 이루어져 있으며 이중 실리콘, 탄소, 산소 및 불소의 narrow scan analysis 및 fitting 결과 등을 통해 실리콘은 Si-Si, Si-C 및 Si-O의 3가지 결합형

태를 탄소의 경우는 C-Si, C-C/H, C-CF<sub>x</sub>(x<3), C-F<sub>1</sub>, C-F<sub>2</sub> 및 C-F<sub>3</sub> 등의 6가지의 화학결합 상태를 나타냄을 알 수 있었다. 산소의 경우는 O-Si 및 O-F의 결합에 의한 peak이 나타나며 불소에서는 F-Si, F-C 및 F-O 결합의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 위 원소에 대해 비파괴적으로 결합상태의 깊이분포를 분석할 수 있는 angle-resolved XPS 분석기술을 적용, 각 원소내 결합상태의 상대적 깊이분포의 비교로 부터 잔류층의 최상부에는 O-F 결합이 존재하며 잔류층은 대부분 C-F 결합의 폴리머 형태로 이루어져 있고 또한 이 폴리머와 기판사이에 Si-O, Si-F 및 Si-C 결합등이 존재함을 알았다. SIMS 분석을 통해 손상층은 기판 실리콘 표면에서 60nm 정도의 깊이까지 주로 탄소와 불소를 함유하며 형성되어져 있음을 또한 알 수 있었다.

- 1) S.J.Fonash, J.Electrochem.Soc., 137(12),p3885(1990)
- 2) G.S.Oehrlein, R.M.Tromp, J.C.Tsang, Y.H.Lee & E.J.Petrillo, J.Electrochem.Soc., 132(6),p1441(1985)

CHF<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 반응성이온 건식식각에 의한 실리콘 표면변형의 회복에 관한 연구 (II)

박 형호, 권 광호, 곽 병화, 이 수민, 권 오준, 김 보우, 성 영권\*  
한국전자통신연구소 반도체연구단, \*고려대학교 전기공학과

미세패턴 형성 등의 공정을 수반하는 고집적 소자(VLSI) 제조시 탄소 및 불소 등을 함유하는 가스 플라즈마를 사용한 반응성이온 건식식각(RIE)은 실리콘 표면에 탄소와 불소를 함유하는 폴리머 잔류층과 실리콘 기판 내부 수십 nm의 두께로 격자결함 등을 포함하는 손상층을 형성하여 소자특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 이의 제거에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다<sup>(1-3)</sup>. 잔류층의 경우 O<sub>2</sub> 플라즈마 분위기에서 처리<sup>(1)</sup> 혹은 O<sub>2</sub> 분위기하에서의 저온 산화<sup>(2)</sup> 후 wet-etching으로 제거하는 방법이 연구되어졌으며 실리콘 손상층의 회복과 관련, 잔류층 제거 후 1,100°C에서의 금속열처리 공정을 도입하여 실리콘 표면층을 재결정화하는 방법<sup>(3)</sup>이 연구되어졌다.

본 연구에서는 반응성이온 건식식각후 표준세척공정(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=4/1 → 탈이온수 → HF/H<sub>2</sub>O=1/20 → 탈이온수)을 도입하여 잔류층과 손상층의 거동을 X-선 광전자 분광기와 이차이온 질량분석기를 사용, 연구하였으며 또한 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 따른 실리콘 산화막의 생성 및 잔류층의 변화를 관찰하였다. O<sub>2</sub> 플라즈마 처리후 표준세척공정을 도입 실리콘 표면 잔류층 및 손상층의 거동을 살펴보고 500°C에서 900°C 구간, 질소분위기 하에서 1분간의 금속 열처리 과정을 도입하여 손상층 내의 불순원소의 외부확산에 따른 실리콘 표면층의 회복을 살펴보았다. 잔류층은 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 의해 대부분 제거되어질 수 있었으며 이후 세척 및 금속 열처리 과정을 통해 손상층을 형성하는 불순원소의 외부 확산을 유도, 실리콘 표면층의 회복을 관찰할 수 있었다.

- 1) G.S.Oehrlein, G.J.Scilla & S.J.Jeng, Appl.Phys.Lett., 52(11), p907(1988)
- 2) G.S.Oehlein, J.G.Clabes & P.Spirito, J.Electrochem.Soc., 133 (5),p1002(1986)
- 3) S.J.Fonash, R.Singh, A.Rohatgi, P.Rai-Choudhury, P.J.Caplan & E.H.Poindexter, J.Appl.Phys., 58(2),p862(1985)