

# in-situ 타원해석법의 응용

김 상열, 이 순일, 오 수기  
아주대학교 물리학과, 442-749 경기도 수원시

In-situ, 실시간 측정을 위해 상업화 모형의 He-Ne 타원해석기 및 고속 분광 타원해석기(SE, Spectroscopic Ellipsometer)를 제작하였다. 후자의 경우 1024개의 화소를 가진 광학 다채널분석기(OMA, Optical Multichannel Analyzer)를 이용한 RP형 분광타원해석기로서 1.5~5.0eV의 측정 파장대역을 가지며, 한 스펙트럼의 측정시간은 약 100msec이다.  $\cos\Delta$ 와  $\tan\Psi$ 의 정확도는 각각 약 0.01이하로 측정되었다. 이러한 in-situ 타원해석기들을 사용하여 Au, ZnS 박막들의 성장 초기단계에서의 박막구조의 변화, 성장속도 그리고 HF식각후의 Si 자연산화층(SiO<sub>2</sub>)의 초기 성장과정을 밝히고 SiO<sub>2</sub>/c-Si 시료의 온도를 비접촉적, 비간섭적으로 측정하여 기존의 방법에 의한 결과와 비교하였다.

## I. 서론

타원해석기는 박막의 두께, 광학상수, 조성비등을 비교과, 비간섭, 비접촉적으로 측정할 수 있는 장점을 지니고 있어서<sup>(1)</sup> 타원해석기를 이용하여 초기 박막성장단계에서 void 분포나 굴절률의 변화를 측정하거나,<sup>(2,3)</sup> 박막의 두께 및 조성비등을 in situ, 실시간으로 측정하는 연구<sup>(3-5)</sup>가 많이 진행되고 있다. 사용되는 타원해석기중 단파장형 타원해석기는 He-Ne 레이저를 광원으로 하는 것이 대부분이며 다층박막 분석을 위해서는 실리콘 광다이오드 배열(Si photodiode array)을 이용하여 타원해석 스펙트럼을 구하는 OMA-SE<sup>(6)</sup> (한 스펙트럼의 측정시간이 수백 msec정도)가 많은 주목을 받고 있다. 본 연구실에서는 in-situ He-Ne타원해석기를 이용하여 Au 박막의 초기성장과정, ZnS 박막 성장시간에 따른 밀도, 박막두께의 변화와 SiO<sub>2</sub>/c-Si 시료의 비접촉적, 비간섭적 실시간 온도측정을 하고 실험실 수준의 in-situ He-Ne타원해석기를 상업화 모형으로 발전시켰다. 또한 1024개의 화소를 가진 OMA를 이용하여 OMA-SE를 제작하였다. 이 OMA-SE의 수광부의 비선형성과 영상잔류효과에 의한 오차들을 측정, 보정하는 방법을 개발하고 Si(111)표면에서 자연산화막 성장연구에 적용하여 제작된 OMA-SE의 기기 자체의 정확성 및 in-situ, 실시간 측정의 가능성을 확인하였다.

## II. In-situ He-Ne 타원해석기의 상업화 모형 개발

상업화 모형으로 개발된 in-situ 타원해석기는 He-Ne 레이저를 광원으로 사용하는 회전편광자/회전검광자형의 광량측정식이다. 이 타원해석기는 광원(He-Ne laser) - 편광소거기(depolarizer) - 회전편광자 - 시료 - 보정기(compensator) - 회전검광자 - 광검출기와 같은 구조를 가진다. 기존의 회전편광자형 타원해석기에 대해 가지는 특징은 편광자와 검광자를 각각 독립적으로 회전시켜 측정된 광량을 2차원 푸리에 변환을 하기 때문에 자동조정형으로써의 작동은 물론 광량측정식 또는 nulling 방식측정이 모두 가능하다는 점이다. 한편 편광자를 고정하고 회전검광자형으로 작동시키면 초당 수회의 비교적 고속측정이 가능하여 실시간작동을 할 수 있다. 이 in-situ He-Ne 타원해석기는 i) 광원인 He-Ne레이저와 편광소거기, 편광자 스테핑 구동장치를 장착한 편광자 모듈, ii) 검광자를 구동하는 회전 DC 모터 그리고 위상지연판 및 광검출부분으로 구성된 검광자 모듈 그리고 iii) A/D변환 보드, 전자회로, 주제가 PC등으로 구성되어 있다. (그림 1)

편광자 모듈 : 편광자의 위치를 제어하기 위해서 모터회전축따라 직경 3.75mm의 구멍이 뚫린 스테핑모터를 사용하였다. 이 모터회전축은 원통형의 편광자 지지대에 의해 엔코더의 축과 나란하게 정렬, 고정된다. 엔코더의 Tz 신호를 이용하여 영점위치를 잡고 스테핑모터의 스텝수로서 편광자의 회전각을

정한다. 기존의 실험실 수준의 in-situ 타원해석기는 200 steps/rev의 각도 분해능을 가지고 있는 자체 설계, 제작한 스테핑모터 구동장치를 사용하였다. 이 스테핑모터 구동장치는 매 스텝당 1.8도씩 각도구동을 하기 때문에 0.9도 이하의 작은 각도의 위치제어는 불가능하다. 변속기어등을 사용하면 이러한 단점은 해소되지만 전체적으로 구조가 복잡하게 되어 in-situ 형으로는 적합하지 않다. 본 연구에서는 Full/Micro 스텝을 겸용으로 구동시킬 수 있는 스테핑모터 구동장치 (Rodze RD-323)를 사용하여 이러한 문제를 해결하였다. Full스텝을 사용하여 빠른 시간내에 편광자를 원하는 위치근방에 보낼수 있고 Micro 스텝을 사용하여 80000 steps/rev까지 각도분해능을 향상시켰다. 이에 따라 편광자 각도설정에서 0.00225도의 정확도를 이룰 수 있는 동시에 빠른 시간내에 편광자를 원하는 위치로 제어할 수 있게 되었다.

검광자 모듈 : 검광자는 DC 모터를 사용하여 연속적으로 회전시킨다. 설계의 단순, 명료화 및 작동에서의 신뢰도를 향상시키기 위하여 검광자 지지대는 shaftless, brushless DC motor (Hathaway BH02300-A00, Hathaway BCM 02410-A00)의 동공 회전축을 겸하도록 가공, 끼워 맞춤하였다. 이 DC 모터와 구동장치는 Hall probe형 속도감지기능을 가지고 있어서 200-7000rpm의 영역에서 자동제어 정속회전을 한다. 회전속도의 설정은 외부 제어신호 입력에 따라 이루어지며 회전속도비 데이터 획득속도 및 회전속도 변화에 따른 오차의 크기변화등을 감안하여 적정 회전속도를 정할 예정이다. 중심축을 관통하는 구멍의 직경은 3.0mm이다. 검광자 지지대에도 편광자 지지대에서 사용한 것과 동일한 엔코더를 부착하여 검광자의 회전각을 측정한다. 광량의 측정은 증폭기가 내장된 Si detector (UDT 455)를 사용하였으며 유전영역의 측정 정확도를 향상시키기 위하여 아래와 같이 가변 위상지연판을 부착하였다. 이 검광자 모듈도 편광자 모듈과 마찬가지로 챔버에 부착할 수 있도록 취부대를 설계, 제작하였다.

위상지연판을 도입한 유전영역 측정 정확도의 향상 : PSA구조를 가진 회전검광자형 타원해석기에서 측정되는 타원해석상수  $\Delta$ 와  $\psi$ 는

$$\tan \psi = \tan P \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \quad (1)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (2)$$

와 같이 표현할 수 있다. 여기에서  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 측정되는 빛의 세기를 검광자 회전각의 삼각함수로 표현할 때 Fourier 계수들이며 P는 편광자의 각도이다. 대부분의 광량측정식 타원해석기는 회전검광자(또는 회전편광자)식이며 이 회전검광자식에서는 Fourier 계수인  $\alpha$ 와  $\beta$ 를 측정하여 식 (1), (2)에 따라  $\tan \psi$ 와  $\cos \Delta$ 를 구한다. 단지 실제 측정에는 측정오차가 다르기 마련이며  $\sin \Delta \approx 0$ 인 측정영역에서는 광량측정식 타원해석기에서 측정되는  $\alpha$ 와  $\beta$ 의 미세오차가  $\Delta$ 의 값을 결정하는데 큰 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 위상지연판인 보정기를 도입하여  $\alpha$ 와  $\beta$ 의 미세측정오차가  $\Delta$ 의 값에 미치는 영향을 줄이도록 하였다. 위상지연판을 도입한 PCSA계의 경우 전기장의 세기는

$$E = (1 \ 0) \begin{pmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(P-C) & -\sin(P-C) \\ \sin(P-C) & \cos(P-C) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} E_0 \quad (3)$$

와 같이 표현된다. 여기서 C는 위상지연판의 주축의 각도,  $\delta$ 는 위상지연각도를 나타낸다. C=0일 때 타원해석상수  $\Delta$ 는

$$\cos(\Delta - \delta) = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (4)$$

와 같이 표현된다. 대개  $\delta \approx 90$ 도이므로 실질적으로  $\sin \Delta$ 를 측정하게 되어  $\sin \Delta \approx 0$ 인 경우  $\alpha$ 와  $\beta$ 의 오차가  $\Delta$ 의 오차에 미치는 영향은 월등히 줄어들게 된다. 한편 위상지연판을 사용하여  $\sin \Delta$ 를 측정하고 난 뒤 위상지연판을 사용하지 않고  $\cos \Delta$ 를 다시 측정하면  $\Delta$ 를  $0 < \Delta < 360$ 의 전 영역내에서 결정할 수 있다. 이 때에는 역방계산을 할 때 영역결정에 있어서의 불분명함을 제거할 수 있는 장점이 따르게 된다. C=45도가 되도록하면 기존의 nulling방법으로도 작동시킬 수 있으며, 이 때에는  $\tan \psi$ ,  $\cos \Delta$ 대신  $\Delta$ 와  $\psi$ 를 측정하게 된다. 제작에서는 C=0, C=45도를 각각 이룰 수 있도록 위상지연판을 좌, 우에 각각 1개씩 2개를 사용하였다.

각 부품을 구동하는 신호를 보내고 각각의 부품으로부터의 신호들을 처리하며 측정되는 광신호를

증폭하여 A/D변환기에 입력할 때 엔코더신호와 동기화시키는 등의 역할을 하는 전자회로를 제작하였다. 검광자에서 나온 빛의 세기는 증폭기가 내장된 Si-diode로 측정한다. 이 Si-diode에서 전기신호로 바뀐 광신호의 gain 및 zero offset을 조절하여 A/D 변환기로 입력시킨다. A/D 변환기는 DR\_DAS 12 및 관련 프로그램(다림)을 사용하였다. 엔코더의 Tz 신호를 이용하여 회전검광자 초기위치를 설정하고 엔코더에서 나오는 A(또는 B)신호와 동기화시켜 전기신호로 바뀐 광신호를 A/D변환하여 주 컴퓨터에 입력시켰다. 엔코더신호 위치에서의 정확히 동기화된 A/D 변환을 위하여 A/D 변환기에 내장된 동기화 작용을 사용하였다. 이 동기화회로를 포함한 제어회로 및 신호입력회로는 감광기판에 모형을 뜨고 PCB 기판에 배선을 하는 전자회로기판 전문업체에 주문, 제작하여 기판제작에서의 개인오차를 제거하고 예상되는 대량생산에 대비하였다.

### III. OMA-SE의 제작

회전편광자형으로 제작이 된 OMA-SE는 그림 2와 같이 백색 광원, 회전 편광자, 시료, 검광자, 수광부(spectrograph + OMA)의 광학요소와 OMA 제어기, 그리고 이들을 총괄 제어하는 컴퓨터로 이루어져 있다.

광원은 Xe 방전램프를 사용했으며, 편광자와 검광자는 모두 단결정 Glan Taylor Prism을 사용했다. 수광부의 분광기(spectrograph)는 Jobin Yvon의 회절격자형인 CP200을 사용하였으며, OMA는 1024개의 화소를 가지며 각 화소당 180-1100nm의 파장대역을 가지는 실리콘 광다이오드 배열을 사용했다.<sup>[7]</sup> 측정장치는 열전소자를 사용하여 -20℃로 냉각시켰으며 냉각수를 순환시켜 방열시키고 진공펌프로 측정장치 내부의 압력을 10<sup>-3</sup> Torr 정도로 유지하여 측정장치 앞면의 보호창에서 일어날 수 있는 물분자의 응결을 막았다. 편광자와 시료, 그리고 시료와 검광자 사이에 가변조리개를 사용하여 외란광과 산란광을 제거하고 fused silica 집광렌즈로 수광부에 입력되는 광량을 증가시켰다. 편광자는 DC모터 및 풀리, 타이밍 벨트 시스템을 이용하여 회전시키며 0.15sec/회전의 속도를 유지하였다. 1회전마다 360개의 디지털 펄스를 출력하는 광학 엔코더를 사용하여 원점 및 각도검출을 하였다. 수동회전자에 장착된 검광자의 각도 설정의 정확도는 약 0.5° 정도이다. 광학계는 두개의 광학벤치에 장치시켰고 입사각은 71° 이다.

OMA-SE에서도 푸리에계수를 측정하여 타원해

석상수를 구하는 점은 통상의 광량측정식 타원해석기와 동일하다. 단지 통상의 타원해석기는 A/D변환 방식으로 광의 세기를 수치화한 다음 띄엄띄엄 푸리에변환 (discrete Fourier transformation)을 이용하여 푸리에계수를 구하는데 비하여 OMA는 광량적분 방식의 광검출기이므로 띄엄띄엄 푸리에 변환대신 Hadamard 변환을 적용하여 Fourier계수를 구하였다. 즉 회전편광자의 한 광학주기를 4개의 등구간으로 나누어 각 구간내의 빛의 총량 즉 각 광학 4분주기 동안의 빛의 세기를 적분한 광량적분상수 S<sub>jk</sub>를 식(5)와 같이 정의하면 OMA의 k번째 화소(pixel)에서 측정되는 빛의 세기는 식 (6)과 같이 표현된다.

$$S_{jk} = I_{ok} \int_{(j-1)\pi/4}^{j\pi/4} [1 + \alpha_k \cos 2P + \beta_k \sin 2P] dP$$

단 j=1, 2, 3, 4 (5)

$$I_k = I_{ok}(1 + \alpha_k \cos 2P + \beta_k \sin 2P) \quad (6)$$

이들 광량적분상수 S<sub>jk</sub>들로부터 k번째 화소에 해당 하는 푸리에 계수인 α<sub>k</sub>, β<sub>k</sub>를 구하면

$$\alpha_k = \frac{\pi}{2} \left( \frac{S_{1k} - S_{2k} - S_{3k} + S_{4k}}{S_{1k} + S_{2k} + S_{3k} + S_{4k}} \right) \quad (7)$$

$$\beta_k = \frac{\pi}{2} \left( \frac{S_{1k} + S_{2k} - S_{3k} - S_{4k}}{S_{1k} + S_{2k} + S_{3k} + S_{4k}} \right) \quad (8)$$

와 같다. 이들 α<sub>k</sub>, β<sub>k</sub>를 식 (3), (4)에 대입하여 k번째 화소에 입사되는 파장에서의 타원해석상수들을 구한다.

OMA-SE의 전자제어부는 OMA 제어기 (Princeton Instrument, ST-121)와 디지털 I/O보드 (National Instrument, Lab-PC) 그리고 편광자에 연결된 엔코더의 출력을 45분주하는 전자 회로로 구성되어 있다. 각 광학주기의 광학 4분주기동안 각 광다이오드 화소에 입사된 광의 총량을 측정하기 위하여 OMA 제어기를 외부동기모드 (external synchronization mode)로<sup>[8]</sup> 동작시키고 45분주된 편광자 엔코더 출력신호의 외부 동기신호를 입력시켰다. OMA에서 측정된 값들은 OMA 제어기의 14비트 A/D변환을 거쳐 주전산기인 IBM PC에 DMA (Direct Memory Access) 메모리로 입력된다. 이들은 측정이 끝난 후 식 (7)과 식 (8)에 따라

Hadamard 변환을 통해 정규화된 푸리에 계수를 구하는 데 사용되었다.

제작된 OMA-SE의 정확도를 향상시키기 위하여 OMA수광부의 오차를 비선형성 및 영상잔류효과의 두가지 측면에서 고려, 보정하였다. 첫째 비선형성을 조사하기 위해 각 화소에 조사되는 광량을 고정시킨 후, 노광시간을 10msec부터 400msec까지 5msec 간격으로 변화시키며 각각의 화소에서 출력값을 시간의 함수로 선형근사하여 보았다. 각각의 화소에 입사되는 광량은 다르지만 각 화소의 상대적인 비선형성은 서로 비슷하였다. 이들 중 50번째 화소에서의 비선형의 정도는 그림 3과 같이 측정값의 0.2% 이하이었고, 광량의 증가에 대한 비선형적 의존성이 뚜렷하지 않았기 때문에 타원해석 측정에 이 비선형성이 미치는 영향은 미미한 것으로 판단되었다.

두번째로 바로 전에 측정된 측정값이 그 다음 측정값에 영향을 미치는 영상잔류효과는 형광체를 바른 강화 측정장치(intensified detector)의 잔상효과와 측정장치에 축적된 전하가 유한한 시간동안에 충분히 방전되지 못하는 효과 때문에 일어난다.<sup>[9]</sup> 본 연구에서 사용한 OMA는 비강화 측정장치(unintensified detector)이므로 두번째의 이유에 의한 영상잔류 효과가 나타난다. 이러한 영상잔류 효과는 이전의 측정값이 현재의 측정값에 영향을 주는 것과 동시에, 현재의 측정값도 불완전하게 잃어내게 하므로 이 영상잔류효과의 보정은 영상잔류계수인  $C_{IP}$ 로 식 (9)와 같이 표시하였다. 우변의 첫 항은 현재의 측정값을 불완전하게 잃어내는 것을 보정하는 항이며, 두번째 항은 지난번의 측정값이 현재의 측정값이 미치는 영향을 보정하는 항이다.

$$S_{jk,c} = S_{jk,r} + C_{IP}(S_{jk,r}) - C_{IP}(S_{(j-1)k,r}) \quad (9)$$

여기서  $S_{(j-1)k,r}$ 은 보정되지 않은 k번째 화소의 j-1번째 측정값,  $S_{jk,r}$ 은 보정되지 않은 k번째 화소의 j번째 측정값, 그리고  $S_{jk,c}$ 는 보정된 k번째 화소의 j번째 측정값을 의미한다. 이 영상잔류효과는 광다이오드 배열의 앞쪽에 분광기를 두지않고 광다이오드 배열에 균일한 세기의 빛을 직접 입사시키면서 화소번호 1024번부터 1번까지 순차적으로 입사되는 빛을 가리면서 연속적으로 3번 주사(scan)한 뒤 2번째와 3번째 주사할 때 측정된 값으로  $C_{IP}$ 의 일차 평균값(0.008)을 구했다. (그림 4)

수광부의 오차보정을 끝낸 후, Oriol사의 기준 Hg램프의 스펙트럼을 바탕으로 OMA의 각 화소에 대응되는 파장값을 최소사승법으로 근사하여 결정하

였다. 식 (10)과 같이 화소번호에 대한 2차함수로 파장을 나타낼 때 파장설정의 오차는  $\pm 2\text{\AA}$  이내이었다. (표 1참조)

$$\lambda(\text{\AA}) = 0.0001348 * Px^2 - 6.5634 * Px + 7791 \quad (10)$$

여기서  $Px$ 는 화소번호를 의미한다

표 1. Hg 스펙트럼 특성과파장에 대응되는 화소번호와 파장 보정을 통하여 계산된 파장, 그리고 특성과 파장과 파장보정을 통해 계산된 파장과의 차이

$\lambda_{ref}(\text{\AA})$	화소번호	$\lambda_{cal}(\text{\AA})$	$\lambda_{ref} - \lambda_{cal}$
7609.56	27.75	7609.96	-0.40
5460.74	358.24	5458.03	2.71
5073.04	417.58	5074.77	-0.27
4358.33	528.87	4358.53	-0.20
4046.56	577.53	4046.41	0.15
3650.15	639.26	3651.38	-1.23
2536.52	814.46	2535.82	0.70

입사광과 반사광으로 만들어지는 입사면에 대한 편광자와 검광자의 원점은 잉여치 최소화방법(residual minimization method)을 사용하여 구하였다.<sup>(1,10-11)</sup> OMA가 광다이오드 1번부터 1024번까지 10 $\mu$ sec 간격으로 주사(scan 또는 readout)하는 동안 편광자는 연속적으로 회전하고 있으므로 편광자의 원점위치( $P_0$ )는 화소번호와 비례하게 된다. 편광자의 회전속도와 OMA의 주사속도에 따라 이 선형관계식의 기울기등이 결정되는데 실제 측정된  $P_0$ 값의 화소번호에 대한 의존성은 그림 5와 같다. 화소번호 800번 이상에서는 Xe 방전램프의 특성과 분광기의 회절격자의 특성, 그리고 광측정 소자인 실리콘 광다이오드의 수광특성등 광학계의 전반적인 특성으로 인하여 측정되는 빛의 세기가 약하므로  $R_0$  (검광자가 검광자 원점에 있을 때의 최소 잉여치),  $\Delta_0$ (검광자의 원점위치),  $P_0$  모두 잡음 성분이 심하게 섞인다. 따라서 화소번호 1번에서 600번까지의  $A_0$ ,  $P_0$ ,  $R_0$ 값을 선형근사, 혹은 평균하여 600-1024 번까지 외연(extrapolate)하여 사용하였다.

#### IV. 시료준비 및 타원해석측정

Au박막 및 ZnS박막의 성장 및 측정 : ZnS박막과 Au박막은 RF스퍼터링으로 성장시켰다. 배경 진

공도는  $2 \times 10^{-6}$  Torr, 아르곤가스(순도 99.999% 이상)를 유량조절기를 통하여 마그네트론 총(gun)에 직접 주입하여 플라즈마를 발생시켰다. 스퍼터링을 할 때 진공도는  $1 \times 10^{-3}$  Torr, RF출력은 10-150W이었다. 순도가 99.99%이며 지름이 2인치인 타겟(Au 또는 ZnS)은 시료와 70mm 떨어진 곳에 위치시켰다. 할로겐등을 사용하여 기판의 온도를 변화시켰으며 대부분 열전대계이저를 이용하여 온도를 측정하였다. 기판은 단결정실리콘 웨이퍼를 사용하였고 기판온도, RF 출력, 스퍼터링 시간 등을 변화시키면서 Au박막 또는 ZnS박막을 성장시켰다. 박막은 플라즈마가 안정상태에 이르렀을 때 서터를 열어 기판을 지정된 시간동안 노출시켜 증착시킨 후 서터를 닫고 RF 출력을 끈 다음 기판을 진공중에서 상온까지 냉각시켰다. 박막이 성장하는 동안 in-situ He-Ne 타원해석기를 사용하여 매초간격으로 타원해석상수를 측정하였다.

SiO<sub>2</sub>/c-Si 시료의 비접촉적, 비간섭적 실시간 온도측정 : 박막의 물성이 성장조건에 따라 민감하게 변하므로, 박막이 성장하는 동안 비파괴적, 비간섭적 광학적 방법인 in-situ 타원해석 측정으로 기판의 실제 온도를 결정하고자 하였다. 온도 의존성이 잘 알려져 있는 c-Si위에 여러가지 두께를 가진 열산화층을 성장시키고, 기판 취부대에 장착한 뒤 할로겐 램프로 상온에서 300°C까지 온도를 변화시키며 in-situ 타원해석기를 이용하여 타원 해석상수  $\Delta$ ,  $\Psi$ 를 측정하였다. 측정시 온도의 안정화를 위하여 온도 조절기로 상온, 50, 100, 150, 200, 250, 300°C 별로 온도를 설정하고 충분한 시간이 경과할 동안 타원해석상수  $\Delta$ ,  $\Psi$ 를 측정하고 이를 각 온도에 따른 c-Si의 광학 상수 n, k를 사용하여 전산모의 계산한  $\Delta$ ,  $\Psi$ 와 비교하여 기판의 실제 온도를 구하고자 하였다.

Si(111)표면 식각 및 OMA-SE를 사용한 자연산화층의 성장측정 : Si표면을 DHF (dilute hydrofluoric acid)만으로 처리하여도 상당 부분의 자연산화층의 성장을 억제할 수 있는 H-termination이 일어나며, 이 H-termination에 따른 산화막 성장지연 효과의 크기는 HF 식각처리후의 세척과정에 따라 큰 영향을 받는 것으로 알려지고 있다.<sup>[12,13]</sup> 본 실험에서는 다음과 같은 초기세척과정, 열산화(thermal oxidation)과정과 식각과정, 그리고 타원해석 측정과정을 거쳐 Si(111) 표면을 준비, 측정하였다.

- ① P-type Si(111)을 준비하고 이를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:1) 용액에서 150°C로 10분간 가열한다.

- ② HF:H<sub>2</sub>O=1:50인 DHF 용액에 30초 동안 담구어 자연 산화층을 제거한다.
- ③ 로에서 1000°C로 1시간 40분 동안 산화층을 키운다. (산화층의 두께는 대략 1000Å)
- ④ HF:H<sub>2</sub>O=1:1인 DHF 용액으로 60초 동안 식각한다.
- ⑤ 시료를 장착하고 광학계를 정렬한 뒤 표준 Hg광원을 사용하여 파장보정을 한다.
- ⑥ 배경 DC 수준을 측정하고 잉여치 보정방법으로 R, P<sub>0</sub> 그리고 A<sub>0</sub>를 구한다.
- ⑦ 검광자를 측정위치 A(A=A<sub>0</sub>+30°)로 회전시킨다.
- ⑧ HF:H<sub>2</sub>O=1:1인 DHF 용액에 60초간 담구 후 (위 Si표면 식각과정의 ④번째 과정) 건조 질소가스로 말리고 10초마다 1회씩 500회 그리고 계속하여 1분마다 1회씩 500회 관찰한다.

## V. 결 과 : 초기 박막 성장의 in-situ 연구

Au박막의 초기성장과정 : Au박막을 성장시키면서 in-situ He-Ne 타원해석기로 측정된 타원해석상수의 modeling은 다음과 같이 하였다. 박막의 전체 성장과정(total growth process)을 몇 단계로 나누어 각각의 성장단계를 설명할 수 있는 성장모형(growth model)을 세운다음, 박막이 여러 혼합물들로 이루어졌을 경우의 총체적, 거시적인 광학적 반응을 다루는 유효매질이론(EMA, effective medium approximation)을 각각의 단계에 적용하여, 실제 측정된 타원해석상수값들과 비교하였다. 그림 6은 산화층의 두께가 118Å, 654Å, 1032Å인 c-Si 기판위에 Au 박막을 성장시켰을 때의 타원해석 성장곡선을 나타낸다. 그림 7-8은 대표적인 유효매질이론인 Maxwell-Garnett 이론과 Bruggeman 이론(BEMA)을 각각 사용하여 핵자(nuclei)간의 거리를 변화시키면서 그림 9에 나타나 있는 핵자형성모델(nucleation model)에 따른 전산모의 계산과 실험데이터를 비교한 것이다. 이로부터 본 실험에서 성장시킨 Au박막은 층모양(layer by layer, 핵자간 거리=0Å)으로는 성장하지 않음을 알 수 있었다. 그림 10은 연합모델(coalescence model)을 사용하여 표면미시거칠기(surface roughness layer)를 가정하여 계산한 것으로 실험치와 잘 일치하고 있는 것을 알 수가 있다. 이같은 일치는 표면층이 Au박막이 Maxwell-Garnett 이론에 의한 형태로 자랄 때 측정된 스펙트럼과 가장 가까운 결과를 얻었으며 BEMA를 사용하였을 경우에는 측정에서 관찰된 핵심적인 요인인

돌아가는 모양(lobe-shape)을 구할 수 없었다.

ZnS 박막 성장시간에 따른 밀도, 박막두께의 변화 :  $\text{SiO}_2(500\text{\AA})/\text{c-Si}$ 의 기판위에 50W RF 스퍼터링으로 ZnS 박막을 키우며 그 초기성장 단계에서 측정된 in-situ 타원해석성장곡선을 분석한 결과에서도 유사한 경향을 볼 수 있다. 박막의 두께가 대략 50Å일 때 성장곡선에서의 기울기 변화를 볼 수 있으며 이는 박막이 균일한 층모양으로 성장하는 것이 아니라 초기 핵자주위로 덩어리(또는 섬)모양으로 성장하다가 어느 크기에 도달하면 서로 연결되어 자라는 것을 나타낸다. 80초간 성장시킨 시료의 타원해석상수를 역방계산(inversion)하여 박막의 평균 두께와 평균굴절율을 구한 그림 11에서 박막의 평균밀도는 초기에 급격히 증가하다가 박막의 두께증가에 따라 완만히 증가함을 확인할 수 있다.

$\text{SiO}_2/\text{c-Si}$  시료의 비접촉적, 비간섭적 실시간 온도 측정 : 상온에서 300℃까지의 온도변화영역에서 타원해석 상수에 가장 큰 변화를 미치는 것은 c-Si의 복소굴절율의 온도에 따른 변화이다. 온도변화에 따른 타원해석상수  $\Delta$ ,  $\Psi$ 의 변화를 전산모의 계산하여 그림 12에 나타내었다. 여기에서  $\Delta$ 는 온도가 변화함에 따라 선형으로 변하며  $\Psi$ 의 온도 의존성은 극히 작음을 뚜렷하게 볼 수 있다. 그림 13은 실제 실험 결과를 나타낸 것으로 이로부터 타원해석상수  $\Delta$ 의 온도 의존성과  $\Delta$ 의 측정치가 일정한 값을 보이는 즉 기판의 온도가 안정화된 상태에 도달하는데 필요한 시간이 짧음을 알 수 있다. 또한 전산모의 계산결과와 비교하여, 실제 기판의 온도가 온도 조절기의 온도측정 센서가 감지하는 온도 또는 온도조절기로 설정한 온도와 다른 것을 볼 수 있다. 이와 같은 차이는 온도측정센서가 위치하는 부분이 실제 측정하고자 하는 c-Si 시료의 중심부가 아니기 때문인 것으로 이해되며 이에대한 연구가 계속되고 있다. 기판의 자체의 온도를 정확히 측정, 제어해야 하는 당위성에 비추어 볼 때 본 연구결과를 이용하여 물질을 스퍼터링등의 방법으로 성장시킬 때 중요한 실험변수인 기판온도를 정확하게 in-situ, 실시간 측정, 제어할 수 있는 새로운 방법을 확립할 수 있을 것으로 생각된다.

HF 식각후 Si 자연산화층의 성장곡선 측정 : Si 자연산화층의 성장은 OMA-SE를 사용하여 in-situ, 실시간으로 관찰하였다. 시료준비는 앞장에서 언급한 바와 같이 Si(111)에 열산화막(~1000Å)을 성장시킨 다음  $\text{HF:H}_2\text{O}$  (1:1)용액으로 열산화막을 제거하고 표면의 수용액을 질소가스로 말린 후 바로 대기중에 노출된 상태에서 측정을 시작하였다. 그림 14에서 볼 수 있듯이  $\Delta$ 의 스펙트럼은 시간이 경과

함에 따라 전체적으로 단조감소하고 있지만  $\psi$ 의 스펙트럼은 뚜렷한 변화를 관찰할 수 없었다. 이는 반사광의 진폭( $\psi$ )은 표면의 극히 얇은 박막의 존재에 별로 영향을 받지 않는 반면 위상( $\Delta$ )은 이에 예민하게 반응하기 때문이며  $\Delta$ 가 감소하는 것은 박막의 두께가 증가하고 있기 때문이다.  $\Delta$ 의 감소율은 파장에 따라 다르나 감소 형태는 파장에 관계없이 동일하게 나타났다. 화소번호 365번(4.0eV)에서 시간에 따른  $\Delta$ 의 변화를 그래프로 그려보면 그림 15와 같다.  $\Delta$ 의 변화는 박막의 두께 변화와 비례하기 때문에 이를 Si 자연산화막인  $\text{SiO}_2$ 박막의 두께로 환산하여 우측의 세로축에 표시하였다. HF식각후  $\text{SiO}_2$ 는 초기 70여분간 거의 선형으로 약 12Å까지 자라다가 성장속도가 약간 느려지며  $\text{SiO}_2$ 막의 두께가 약 15Å이 되면 (약 100분 경과후) 성장속도가 한결 느려져서 시간당 대략 0.6Å의 속도로 증가한다. 약 9시간이 경과한 후 박막의 두께는 20Å정도에서 포화되는 경향을 보인다. 이와 같은 Si 자연산화막의 성장곡선은 실험환경의 변화에 따라 예민하게 달라질 것으로 예상된다. 즉 HF 식각후 건조 질소환경하에 두면 이와 같은 자연산화막의 성장지연이 예상되며 HF식각후  $\text{H}_2\text{O:HCl:H}_2\text{O}_2 = 6:1:1$  용액을 사용하여 화학산화시킨 후  $\text{NH}_4\text{F:HF} = 7:1$ 인 용액의 pH를 9.0으로 맞춘 부동화 용액처리를 하여 H-terminated Si(111)표면층을 형성시키면 Si산화막의 성장지연이 더욱 강하게 일어날 것으로 보고되고 있다.

## VII. 맺는말

In-situ 응용을 위한 상업화모형의 He-Ne타원해석기 및 OMA-SE를 제작하고 이들 in-situ 타원해석기를 사용하여 Au, ZnS박막들의 초기성장과정을 연구하였다. 또한 산화층이 있는 c-Si기판의 in-situ, 실시간 온도측정, HF용액으로 식각한 후 Si 표면에서 성장하는 자연산화층의 in-situ 분광타원해석관찰등을 하였다. 앞으로 진공챔버내에서 박막의 성장연구, 전기화학적 반응연구 등 in-situ, 실시간 측정 및 분석에 이 in-situ 타원해석기들의 응용이 기대된다.

In-situ 타원해석기를 제작하는 계기를 마련해 주신 전자통신연구소의 이 재진 박사님께 감사드립니다. 본 연구는 과학재단의 협력연구 연구비 지원을 받아 이루어 졌습니다.

## 참 고 문 헌

1. 김 상열, 한국광학회지, 제 1권 제 1호, 73 (1990); D.E. Aspnes, SPIE vol.946, 84 (1988).

2. B. Drevillon, C. Godet and S. Kumar, Appl. Phys. Lett., Vol. 50, No. 23, 1651 (1987); C. Godet and B. Drevillon, J. Vac. Sci. Technol., Vol. A6, No. 4, 2482 (1988).
3. 용 정수, 구 교근, 이 순일, 김 상열, 오 수기, 새 물리, 제34권 제6호, 690 (1994); 신 용환, 김 상열, 새 물리, 제 35권 제 4호, (인쇄중, 1995); 구 교근, 김 상열, 새 물리, 제 35권 제 4호, (인쇄중, 1995).
4. A. Canillas, E. Bertran, J.L. Anduja and B. Drevillon, J. Appl. Phys., Vol. 68, No. 6, 2752 (1990).
5. M. Li, Y.Z. Hu, J. Wall, K. Conrad and E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol., Vol. A11, No. 4, 1686 (1993).
6. Y.-T. Kim, R.W. Collins and K. Vedam, Surface Science, Vol. 233, 341 (1990); Ilsin An, H.V. Nguyen, N.V. Nguyen and R.W. Collins, Phys. Rev. Lett., Vol. 65, No. 18, 2274 (1990); H.V. Nguyen, Ilsin An and R.W. Collins, Phys. Rev. Lett., Vol. 68, No. 7, 994 (1992).
7. ST-121 Users Manual, Princeton Instruments, Inc., 3660, Quakerbridge Rd., Trenton, NJ 08619 USA.
8. ST-115, 116, 120 and 121 Detector and Controller Operation Manual, Princeton Instruments, Inc., 3660, Quakerbridge Rd., Trenton, NJ 08619 USA.
9. Ilsin An and R.W. Collins, Rev. Sci. Instrum., Vol. 62, No. 8, 1904 (1991).
10. D.E. Aspnes, J. Opt. Soc. Am., Vol. 64, No. 6, 812 (1974).
11. J.M.M. de Nijs, A.H.M. Holtslag, A. Hoeksta and A. van Silfhout, J. Opt. Soc. Am. A, Vol. 5, No. 9, 1466 (1988).
12. N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa, and T. Ajioka, Proc. of 6th ICSMST, 313, *Semiconductor silicon 1990*, (Electrochem. Soc. Inc., NJ, 1990)
13. M. Niwano, J. Kageyama, K. Kurita, K. Kinashi, I. Takahashi and N. Miyamoto, J. Appl. Phys., Vol. 76, No. 4, 2157 (1994).

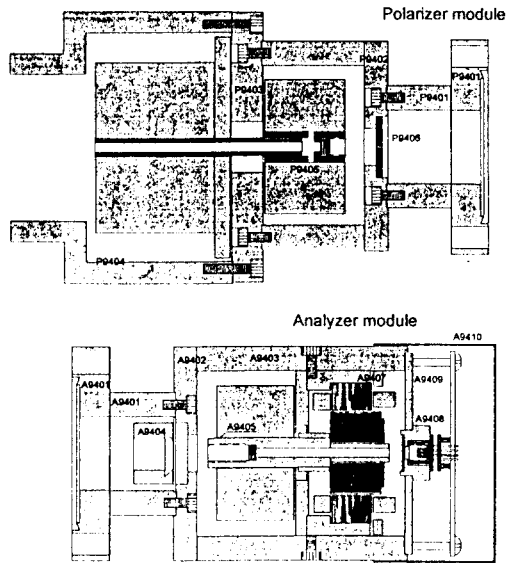


그림 1. in-situ 타원분석기의 module개략도

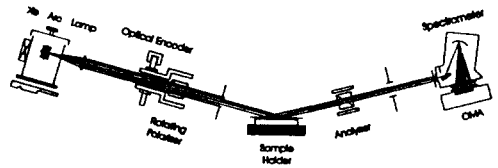


그림 2. 회전편광자형 OMA-SE의 개략도

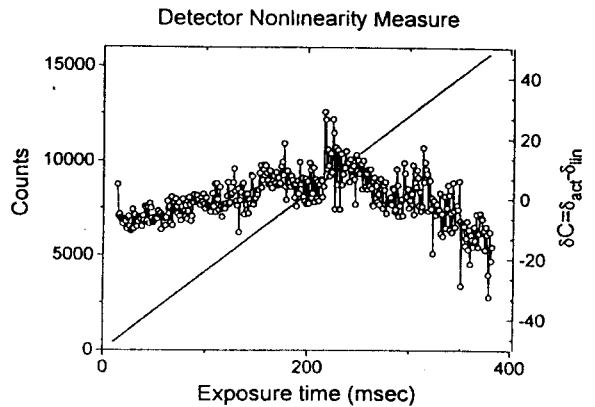


그림 3. 노광시간을 10 msec부터 400 msec까지 5 msec 씩 변화시킬 때 50번째 화소에서의 출력값의 변화와 실제 출력값과 선형근사한 값과의 차이

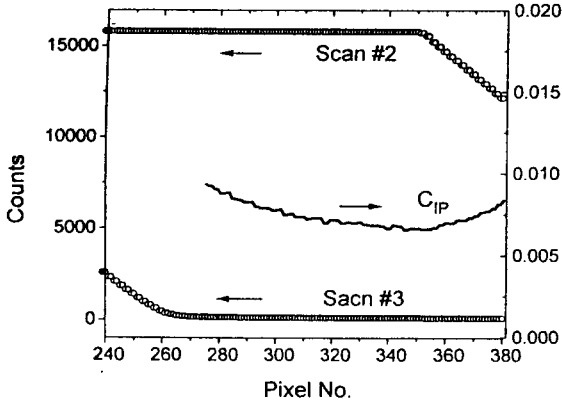


그림 4. 2번째와 3번째 주사할 때 측정된 결과와 이를 사용해 계산된 영상잔류계수  $C_{IP}$

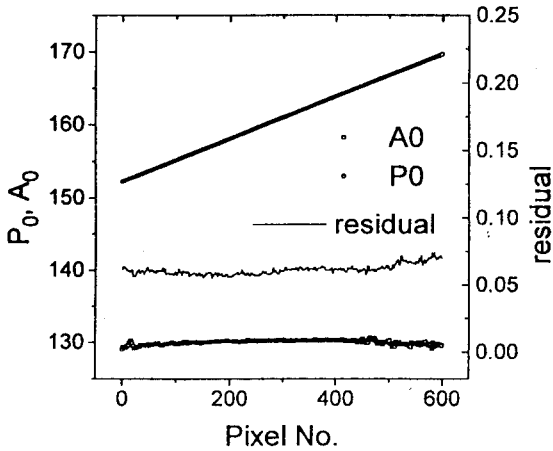


그림 5.  $SiO_2/c-Si$  시료를 사용하여 각 화소별로 보정상수들을 구한 결과

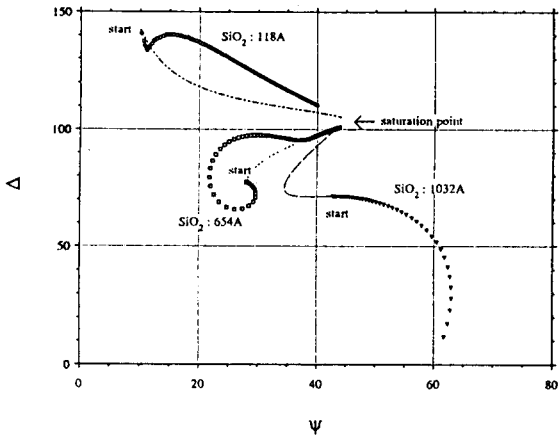


그림 6. 다른 산화층두께를 가진 c-Si 기판위에 자라는 Au박막의 타원해석 성장곡선

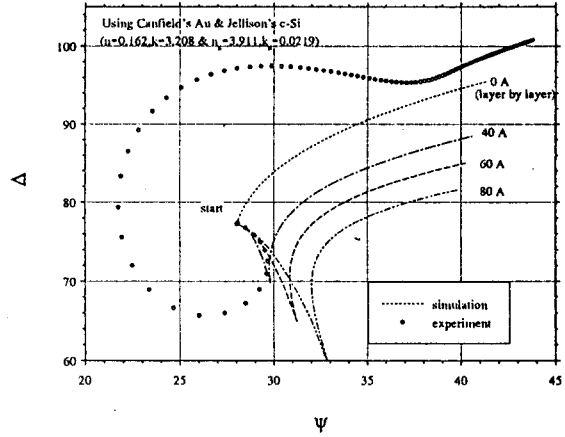


그림 7. 핵자간 거리를 변화시키면서 Maxwell-Garnett 이론으로 계산한 Au박막의 타원해석 성장곡선 비교.

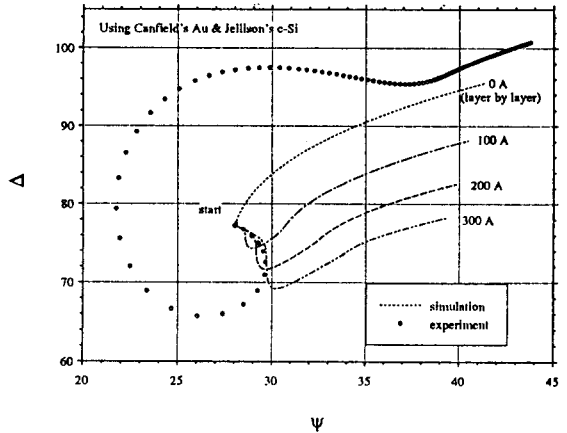
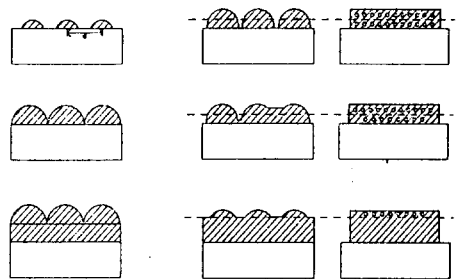


그림 8. 핵자간 거리를 변화시키면서 BEMA 이론으로 계산한 Au박막의 타원해석 성장곡선 비교.

Nucleation and Coalescence Models



(a) nucleation model

(b) coalescence model

그림 9. 박막성장모형



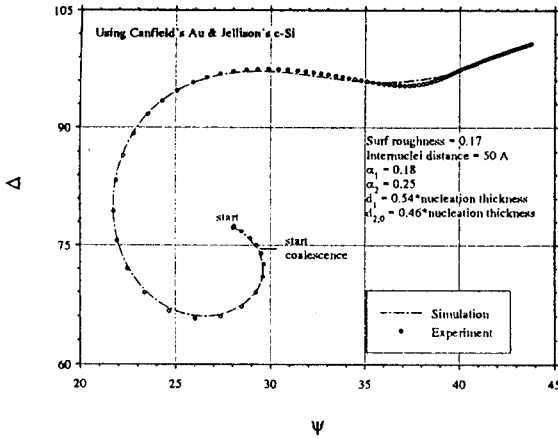


그림 10. 연합모형에 의한 Au 박막 타원해석 성장 곡선

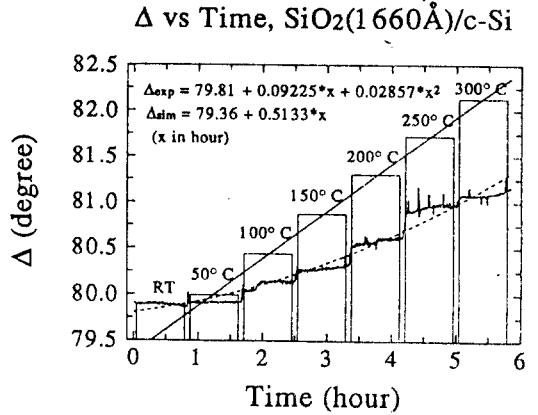


그림 13. SiO<sub>2</sub>/c-Si 기판의 온도를 변화시키며 측정 한 타원해석상수(실선). 전산모의 계산에 의한 값(막대)과 비교하였음.

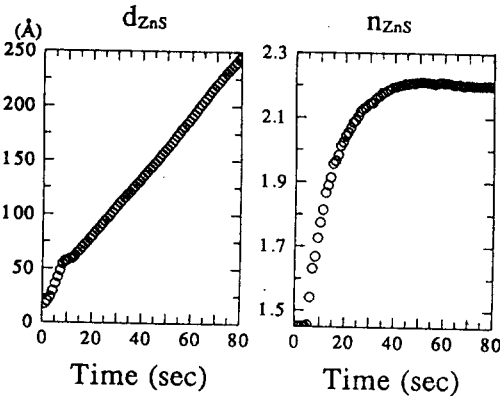


그림 11. 50W RF 스퍼터링 방법으로 ZnS박막을 80 초간 성장시켰을 때 박막의 유효두께와 평균굴절률

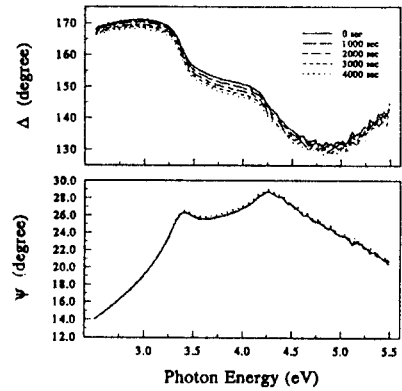


그림 14. SiO<sub>2</sub>/c-Si 시료를 HF로 식각한 후 Δ와 ψ의 스펙트럼의 시간에 대한 변화

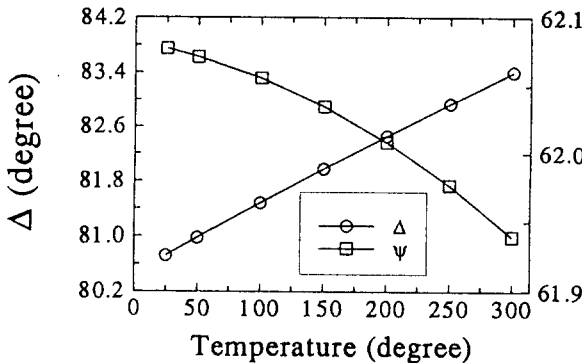


그림 12. SiO<sub>2</sub>/c-Si시료의 온도변화에 따른 타원해석상수 Δ, ψ의 변화

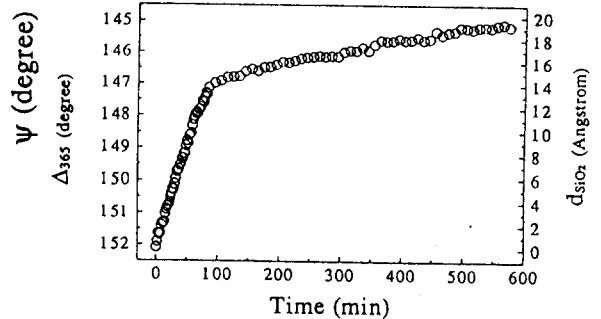


그림 15. 파장번호 365 (4.0eV)에서 SiO<sub>2</sub>두께 및 Δ의 시간에 따른 변화