

공정 Simulation에 의한 Laser CVD SiO₂막 형성 기구 규명에 관한 연구

신상우, 이상권, 김태훈, 성영권
고려대학교 전기공학과

A Study on Deposition Mechanism of Laser CVD SiO₂ by Process Simulation

Sang-woo Shin, Sang-kwon Lee, Tae-hun Kim, and Yung-kwon Sung
Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul, Korea

Abstract - This study was performed to investigate the deposition mechanism of SiO₂ by ArF excimer Laser(193nm) CVD with Si₂H₆ and N₂O gas mixture and evaluate Laser CVD quantitatively by modeling.

In this study, new model of SiO₂ deposition process by Laser CVD is introduced and deposition rates are simulated by computer with the basis on this modeling. And simulation results are compared with experimental results measured at various conditions such as reaction gas ratio, chamber pressure, substrate temperature and laser beam intensity.

1. 서 론

본 연구에서는 레이저 CVD SiO₂막의 형성 기구를 정량적으로 해석하기 위한 새로운 퇴적기구 모델을 제시하고자 하였다.

레이저 CVD법은 300℃이하의 저온에서 막 퇴적이 가능하고, 저손상 공정이다. 또한 비교적 쉬운 공정제어성을 가지고 있으며, 국소 선택적 퇴적에 의한 maskless공정이 가능하다.

본 연구에서는 반응 가스로 ArF(193nm) 레이저 빔에 의해 직접 분해가 가능한 Si₂H₆와 N₂O를 사용하여 공정의 제어를 용이하게 하였다. 광원인 레이저 빔에 있어서는 uniform source 모델⁽¹⁾을 세워 빔내 임의의 점에서 빔 강도가 모두 일정하다고 가정하여 광분해 현상을 단순화 시켰고 광분해에 의해 생성된 1차 반응종들간의 기상 충돌 반응에 의해 표면 부착종(SiH₂O)⁽²⁾이 생성되고, 그 반응종들은 수평적인 대류 현상이 거의 없다는 가정하에 수직적인 확산에 의해서만 기판에 도달한다는 diffusive transport 모델⁽¹⁾을 세워 반응종의 수송 기구를 규명하였다. 그리고, 이러한 모델링을 바탕으로 computer simulation 계산치와 실제로 여러 공정 변수를 변화시켜가며 실험 측정된 결과치를 서로 비교 분석하여 본 모델의 타당성을 확보하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

그림 1은 SiO₂막의 퇴적에 사용한 레이저 CVD 장치도이다. 광 여기 공정의 광원으로 ArF(193nm) excimer 레이저(Questek series 2000)를 사용하였다. 레이저 CVD 장치는 진공 반응로, 광 여기 공정의 고유 요소인 광원과 광학계, 반응가스 공급계, 기판 가열 장치 및 진공 배기계로 구성되어 있다. 반응로에 부착된 2개의 window는 ArF excimer 레이저의 파장 193nm 광에 대한 투과율이 90%이상인 인공 석영을 사용하였고, 막 퇴적시 ArF excimer 레이저 광을 원통 렌즈를 통해 기판위 0.5mm 높이에 평행으로 10분간 조사시켜 반응물들이 1mm이하의 확산거리로 기판상에 도달할 수 있도록 하였다. 이때 원통렌즈의 초점거리는 50cm 였다. 또 window표면에서의 막 퇴적을 방지하기위해 N₂ 가스로 window를 purge시켰다. 또한 레이저의 repetition비는 50Hz로 고정하고 pulse당 에너지는 90mJ에서 110mJ 까지 변화시켰다. 이때 20mm×10mm(가로×세로)의 빔 크기를 광학계로 5mm×2mm로 집속하였다.

막퇴적에 사용된 기판은 P형 (100)의 저항율 4.5~6Ω-cm의 Si기판을 사용하였으며, 시료 제작에 앞서 RCA 세정법에 의하여 세척을 하였다.

반응가스로는 고순도의 Si₂H₆, N₂O 및 carrier 가스로 N₂를 사용하였으며, flow meter를 통하여 그 유량을 조절함과 동시에 반응로 안의 압력은 throttle valve를 부분적으로 개폐하여 조절하였다.

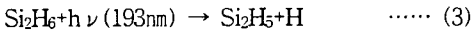
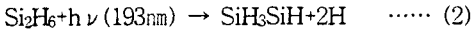
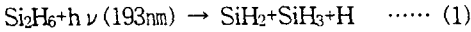
2.2 정성적 해석

그림 2는 레이저 CVD를 이용한 개략적인 산화막 퇴적 과정을 나타내고 있다. 이 과정을 간단히 살펴보면, 반응로 상부에서 주입된 혼합가스(Si₂H₆+N₂O+N₂(buffer))는 레이저 빔을 지나면서 광분해가 일어난다. 이렇게 분해된 활성종(radical)은 불안정한 상태가 되어 다른 분자와 충돌 반응을 하면서 확산해 나가게 된다. 이 충돌 반응에 의해 결

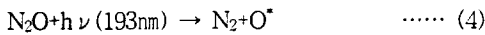
국 표면 부착종(precursor)인 SiH₂O가 형성되고, 이러한 부착종은 수소화된 표면과 치환반응을 하여 산화막을 퇴적시킨다.

2.2.1 ArF excimer 레이저에 의한 광분해 반응

Si₂H₆(disilane)의 광흡수 분해에 관한 일반적인 반응은 다음과 같다.



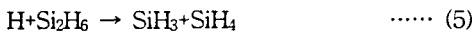
또, N₂O가스는 193nm의 레이저 빔에 의해 N₂가스와 O*(산소 radical)로 분해가 일어난다.



2.2.2 표면 부착종의 생성과 확산

산화막의 퇴적은 Si₂H₆ 반응 가스의 광분해 생성물인 SiH₂와 SiH₃에 의해 직접적으로 일어나는 것이 아니라, 이 활성종들이 전송중에 기상 충돌을 거쳐 산소를 포함한 표면 부착종을 생성하고 이 표면 부착종들의 표면 반응에 의해서 이루어진다.

이러한 일반적인 기상 충돌 반응과 표면 부착종(SiH₂O)의 발생 과정은 다음과 같고 그림 3에 나타내었다.



2.2.3 반응종의 퇴적 반응

막의 퇴적은 산소를 포함한 표면 부착종(SiH₂O)이 수소화된 표면의 Si-H의 결합을 끊는 치환 반응에 의해 표면 부착이 일어난 후에 radical 상태의 산소에 의해 표면 산화되는 과정을 따른다고 볼 수 있다. 이러한 표면 부착종(precursor)의 부착 및 산화 개략도는 그림 4에 나타내었다.

2.3 정량적 해석

2.3.1 Uniform source and flux 모델

광 CVD의 광원인 레이저는 빔 단면적 내에서 강도가 반경 방향에 대해 그림 5와 같이 Gaussian 분포를 이루고 있다.

이러한 Gaussian 레이저 빔을 강도 $I = I_0/e$ 의 실린더 빔으로 uniform화하면, 그 반경이 $\sqrt{2}\omega_0$ 인 실린더로 모델화가 가능하다.⁽³⁾ 그림 6은 Gaussian 레이저 빔을 uniform화 시켰을 때의 모델도이다.

본 연구에 사용한 레이저(Questek series 2000)의 경우 그 빔 모양이 직사각형의 형태를 가지므로, 그 빔을 uniform화 하면 가로, 세로가 각각 $\sqrt{2}a$, $\sqrt{2}b$ 의 길이를 갖는 직사각형의 빔으로 모델화가 가능하다.

2.3.2 Diffusive transport 모델

광분해에 의해 생성된 활성종들이 기판까지 전송되는 메카니즘은 수평적인 대류(lateral convection) 현상은 무시한 확산 현상에 의한다고 가정

하고, 다음 그림 7의 기하도를 이용해 확산 방정식을 유도하였다.

$$\frac{\partial N_{ir}}{\partial t} + \nabla \cdot (N_{ir} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{ir} + S_{pir} \quad \dots\dots (9)$$

$\left\{ \begin{array}{l} N_{ir} : r \text{ 영역에서의 } i \text{ 생성종의 단위 부피당 수 (농도)} \\ \mathbf{J}_{ir} : \text{질량 속 (mass flux)} \\ S_{pir} : r \text{ 영역(1 또는 2)에서의 단위부피당 } i \text{ 종의 생성물} \end{array} \right.$
 이 질량 보존 방정식에서 1. 대류 현상이 없고, 2. 정상 상태라는 조건을 이용하면, 아래와 같은 확산 방정식을 얻을 수 있다.

$$D \nabla^2 n_p(\mathbf{r}) = S(\mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$\left\{ \begin{array}{l} S(\mathbf{r}) : \text{단위 시간당 단위 부피내 생성하는 총 수} \\ \mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} (-\infty < x < \infty, -\infty < y < \infty, 0 \leq z < \infty) \\ \sigma : \text{광흡수 단면적} \end{array} \right.$

2.3.3 막 퇴적물의 정량적인 해석

막 퇴적물은 표면 충돌 유속(impingent flux)에 선형적으로 비례한다. 다음 식은 표면 충돌 유속을 나타내는데 이는 앞의 확산 방정식을 이용해 계산되어진다.

$$j_{surf} = D \frac{\partial n_p}{\partial z} = \frac{1}{4} \gamma_s n_p \bar{v} \quad \text{at } z=0 \quad \dots\dots (11)$$

$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_s : \text{표면 부착 계수} \\ \bar{v} : \text{생성종의 평균 속도} \end{array} \right.$

여기서, 표면 부착 계수의 기판 온도 의존성과 산화막 밀도(ρ)를 고려하면 다음과 같은 막 퇴적율을 얻을 수 있다.

$$\frac{dh}{dt} = \gamma_s \frac{j_{surf}}{\rho} \exp(-E_a/kT) \quad \dots\dots\dots (12)$$

$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_s : \text{표면 부착 계수 (sticking coefficient)} \\ \rho : \text{산화막 밀도} \\ E_a : \text{활성화 에너지} \end{array} \right.$

3. 결 론

그림 8(a)는 SiO₂막 퇴적물의 반응가스비(N₂O/Si₂H₆) 의존성을 나타낸 것이다. 반응가스비(N₂O/Si₂H₆ = 100)부근에서 peak치를 보였으며, 이때 simulation 결과는 실험치와 정량적으로 근접함을 알 수 있었다.

그림 8(b)는 막 퇴적물의 반응가스 압력 의존성을 나타낸 것으로 두 결과치 모두 반응가스 압력이 증가함에 따라 막 퇴적율도 거의 직선적인 증가를 보인다.

그림 8(c)는 막 퇴적물의 온도의 의존성을 나타낸 것으로 활성화 에너지에 대한 정보를 알아보기 위하여 Arrhenius Plot 형태를 취하였다. 이 때 E_a(activation Energy)는 기판온도가 200℃ 이하에서 0.22eV, 200℃ 이상에서는 0.61eV의 값을 얻을 수 있었다.

그림 8(d)는 막 퇴적물의 레이저 power 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 레이저 power가 증가함에 따라 막 퇴적율은 급격한 변화를 보이

이것 역시 선형적인 증가 양상을 보여주고 있으며 실험적인 결과와 잘 일치하고 있다.

[참고 문헌]

- [1] Chen, C. J. "Kinetic Theory of Laser Photochemical Deposition", J. Vac. Sci. Technol. A5, pp. 3386, 1987
- [2] Carmen J. Giunta, Jonathan D. Chapple-Sokol and Roy G. Gordon, "Kinetic Modeling of the Chemical Vapor Deposition of Silicon Dioxide from Silicon or Disilane and Nitrous Oxide", J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 10, pp. 3237~3253, October 1990
- [3] Steen, W. M., "Laser Material Processing", Springer-verlag, London, pp. 52~61, 1991

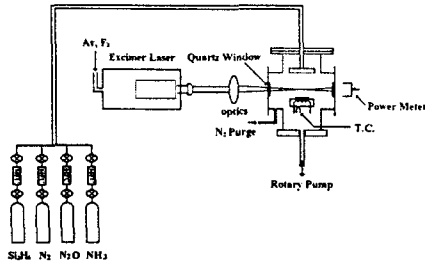


Fig. 1 Laser CVD apparatus

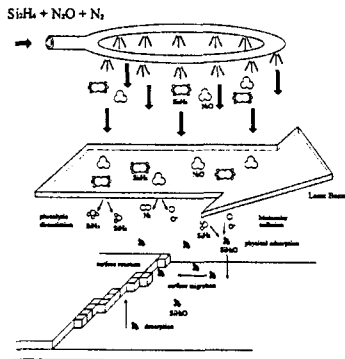


Fig. 2 Overall film deposition mechanism

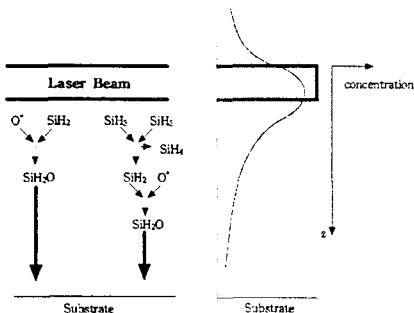


Fig. 3 Diffusion of reactants

Fig. 4 Surface reaction process

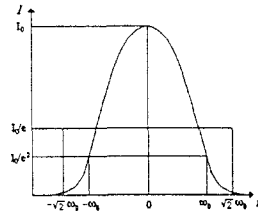
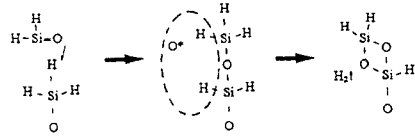


Fig. 5. Intensity distribution of Gaussian Laser beam

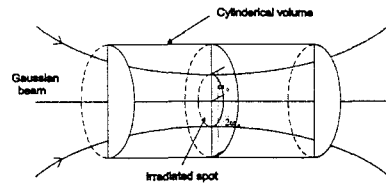


Fig. 6 Uniform source Model

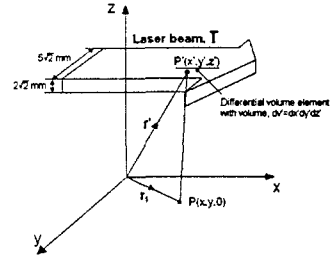


Fig. 7 Geometry of diffusive deposition model

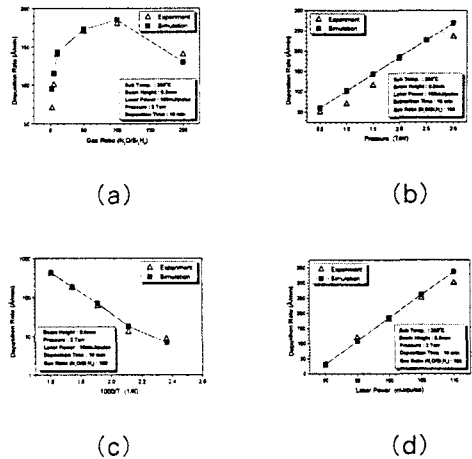


Fig. 8 Deposition rate vs. (a) Gas ratio, (b) Pressure, (c) Temperature and (d) Power