

GaAs 기판위에 형성된 광여기 산화막의 물리적 특성

(Physical Properties of Silicon Dioxide Film Deposited on GaAs by Photo Excitation)

片 廣 毅*, 朴 亨 戊*, 金 鳳 烈**

(Kwang Eui Pyun, Hyung Moo Park, and Bong Ryul Kim)

要 約

본 논문에서는 공정온도에 민감한 GaAs 공정에 응용하기 위한 광여기 산화막 형성공정에 관한 실험을 수행하였으며 photo CVD 방법으로 200°C, 2torr-8torr에서 SiH₄와 N₂O가스를 사용하여 SiO₂ 막을 반절연 GaAs 기판위에 증착하고, 공정압력 변화에 따른 증착막의 물리적 특성을 ellipsometry, ESCA, AES를 사용하여 조사하였다.

2torr에서 8torr 까지의 공정압력 변화에 따른 굴절율은 1.37에서 1.42 사이에서 변화하였고 조성비는 1.97에서 2.09사이에서 변화하였으며 조성비의 변화율은 5% 이하였다.

그러나 압력에 따른 증착속도 변화에서는 증착특성이 다른 세 영역이 관찰되었다. 영역 I (2-4torr)에서는 산소의 표면반응에 의한 막의 두께증가현상이 영역 II (4-6torr)에서는 산소의 표면지연반응에 의한 막의 두께감소현상이 영역 III (6-8torr)에서는, 산소의 표면지연반응과 물질전달반응에 의해 막의 두께가 약간 감소하거나, 완만히 증가하는 현상이 관찰되었다.

Abstract

In this study, physical properties of silicon dioxide film deposited on GaAs by photo excitation are evaluated using ellipsometry, ESCA and AES. Under the pressure of 2-8 torr, silicon dioxide film is deposited on GaAs by photo excitation at 200°C using gas mixtures of SiH₄ and N₂O.

The measured results show refractive index varies from 1.37 to 1.42 and stoichiometry from 1.97 to 2.09 with process pressure. The observed characteristics of deposition rate are divided into three different regions with process pressure and possible deposition mechanism are also discussed, qualitatively.

*正會員, 韓國電子通信研究所
(Electronics and Telecommunications Research Institute)

**正會員, 延世大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Yonsei Univ.)

接受日字: 1989年 2月 24日

(※ 본 연구는 88년 한국전기통신공사에서 지원한 연구개발사업인 "화합물 반도체 집적회로 연구"의 결과이다.)

I. 서 론

반도체기술이 계속 진보하여 소자가 submicron 규모로 scale down됨에 따라 공정온도가 소자에 미치는 영향이 더욱 커지고 있으며, 특히 온도에 민감한 GaAs 반도체 공정의 경우에는 더욱 중요하게 된다. 공정온도가 높을 경우 금속배선간의 절연저하, 접합 확산, 또는 기판에 결함이 발생하는 등의 문제가 생겨 소자의 성능을 저하시키게 된다.

현재 GaAs 반도체 공정에서 SiO₂ 및 Si₃N₄ 유전체 박막은 through implantation, 활성화(activation) 시의 밀봉층(capping layer), chip 보호(passivation), 다층배선(multi-level interconnection) 간의 절연에 사용되고 있으며 공정 빈도수가 높고 소자의 성능에 큰 영향을 미치는 중요한 공정이다.

이러한 유전체 박막을 증착하는 방법으로는 LPCVD, PECVD, sputter 방법들이 사용되고 있으나, 최저 증착온도가 350°C 정도이고, 고에너지 입자의 방사(radiation)에 의한 기관손상 문제가 제기되고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결할 수 있는 저온절연막 형성공정이 필요하게 되어 광여기에 의한 박막증착(photo CVD)이 연구되게 되었다.

Photo CVD에 의한 유전체 박막증착은 1980년 부터 본격적으로 연구가 시작되었으며 J. W. Peter¹⁾ 등은 UV 광원을 이용하여 200°C, 4torr에서 SiH₄와 NH₃ 가스의 수은증감반응(mercury sensitizing reaction)으로 굴절율이 2.0이고 밀도가 1.8g/cm³~2.4g/cm³인 Si₃N₄ 박막을 증착한 결과를 발표하였다.

그러나 수은의 위험성과 증착막의 오염문제 때문에 수은을 사용하지 않는 직접 광반응(direct photolysis)에 관한 연구가 1983년에 Y. Numasawa^{2,3)} 등에 의해 수행되었다. 이들은 250°C, 5.5torr에서 SiH₄와 NH₃ 가스의 직접 광반응에 의해 굴절율이 1.87인 Si₃N₄ 박막을 증착하였으며, 전기적특성 평가에서 PE CVD Si₃N₄ 박막보다 누설전류가 작으며 항복전계가 9MV/cm²인 결과를 얻었다.

1984년에 M. Okuyama⁴⁾ 등은 84~200°C, 6torr에서 deuterium 광원을 이용하여 SiH₄와 O₂ 가스의 직접 광반응에 의해 SiO₂ 박막을 증착하였으며, K. Hamano⁵⁾ 등은 150~300°C, 1torr에서 SiH₄와 NH₃ 가스의 수은증감반응으로 Si₃N₄ 박막을 증착한 후 증착막의 물리적, 전기적특성을 평가하였고, Y. Tarui⁶⁾ 등은 300°C, 3torr에서 SiH₄와 O₂ 가스의 직접 광반응에 의해 SiO₂ 박막을 증착하여 굴절율이 1.44~1.45인 결과를 얻었다. 1985년에 J. Takahashi⁷⁾ 등은 100~180°C에서 SiH₄와 O₂ 가스를 이용한 직접 광반응에서, 1849Å UV 광이 SiO₂ 막증착에 미치는 효과를 관찰하였으며, 이후 계속 저온공정에 의한 유전체증착에 관한 연구가 수행되고 있다.^{8,9)}

그러나 지금까지 발표된 photo CVD 유전체 박막 증착에 관한 연구는 실리콘 기판위에 증착된 Si₃N₄나 SiO₂ 박막의 물리적, 전기적 특성에 관한 것이며, GaAs 반도체 공정에 응용할 수 있는 GaAs 기판위에 증착된 photo CVD SiO₂나 Si₃N₄ 박막의 특성에 관한 연구는 전혀 없는 실정이다.

따라서 본 논문에서는 GaAs 소자제조에 활용할 수 있는 저온절연막 형성공정을 개발하기 위하여 반절연 GaAs 기판 위에 SiH₄와 N₂O 가스를 사용하여, 직접 광반응에 의한 photo CVD SiO₂ 박막을 증착한 후에 공정조건에 따른 증착막의 물리적 특성변화를 ellisometry, ESCA, AES를 사용하여 조사하였으며, 관찰된 공정압력에 따른 증착반응 특성에 대해 토의하였다.

II. 실험

그림 1에 본 실험에서 SiO₂ 박막증착에 사용한 photo CVD장치를 나타내었다. 광원으로는 저압수은등(low pressure mercury lamp)을 사용하고 있으며, 자외선 흡수를 방지키 위하여 광원부분은 1torr로 배기된다. 반응로의 압력은 manometer를 통해 throttle valve가 조절되어 가변되며, 기본압력은 5mtorr 이고, 공정시에는 1torr에서 10torr로 유지하게 된다. 냉각가스는 N₂ 이고 기관온도는 50°C 에서 250°C 온도범위에서 조절되며, 가스의 유량은 MFC로 조절하였다.

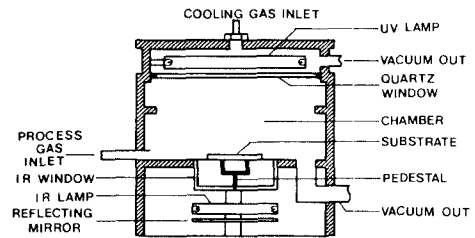


그림 1. 광화학 증착장치

Fig. 1. Schematic diagram of photo CVD system.

그림 2에 저압수은등의 파장에 따른 방사강도를 나타내었으며 254nm에서 12mW/cm², 185nm에서 0.8mW/cm²이다. 실험에 사용된 기관은 저항율이 10⁶Ω·cm인 Cr doped반절연 GaAs 기판이며, 가스는 4N순도인 SiH₄와 N₂O 가스를 사용하였다. 주로 사용되는 O₂ 가스대신 N₂O 가스를 사용한 이유는 185nm 파장에서 N₂O 가스의 흡수계수가 O₂ 가스의 흡수계수보다 10배이상 크며, N₂O 가스에서 발생하는 O₂ 가스의 qu-

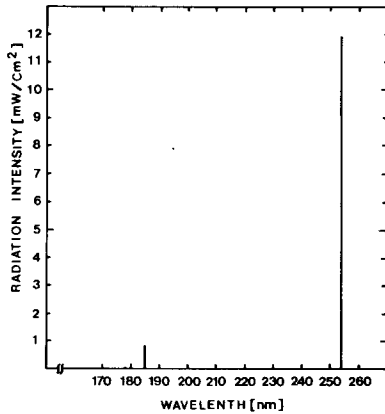


그림 2. 저압수은등의 파장에 따른 방사강도
Fig. 2. The radiation intensity versus wavelength of low pressure mercury lamp.

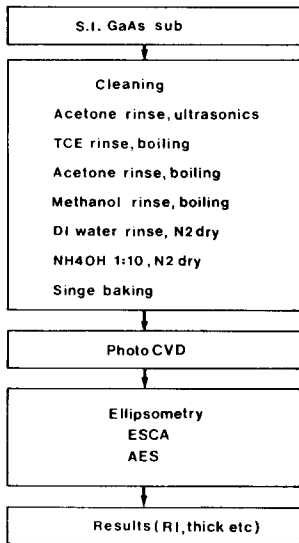


그림 3. 실험순서도
Fig. 3. Procedure of the experiment.

antum yield(0.4정도)도 알려져 있기 때문이다.¹⁰⁾
증착시의 기판온도는 200°C, 시간은 20분이었으며 SiH₄와 N₂O가스의 유량비는 1:30(5 sccm:150 sccm)과 1:60(3sccm:180 sccm)의 두조건으로 하여 공정압력을 2 torr에서 8torr까지 변화시키면서 실험하

였다. 그림 3에 본 실험의 순서도를 나타내었다.

Ⅲ. 토 의

증착된 막의 두께와 굴절율은 ellipsometer로 측정하였으며 공정압력을 2 torr에서 8 torr로 변화시키면서 증착을 수행하였을때 압력변화에 따른 막의 굴절율변화를 그림 4에 나타내었다.

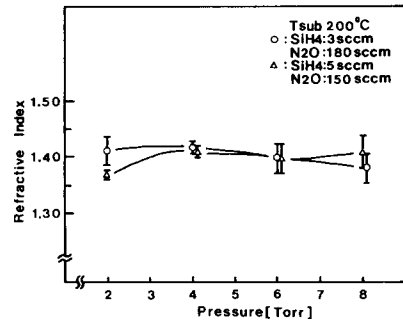


그림 4. 공정압력변화에 따른 막의 굴절율변화
Fig. 4. Refractive index versus process pressure.

그림 4에 나타난바와 같이 공정압력에 따른 굴절율변화는 전 영역에서 1.37에서 1.42까지 변화하고 있다. 이러한 사실은 굴절율이 막의 밀도와 조성비에 관계있음을 고려해 볼때, 공정압력 변화에 따른 증착막의 조성비나 밀도변화는 거의 없음을 예측할 수 있다.

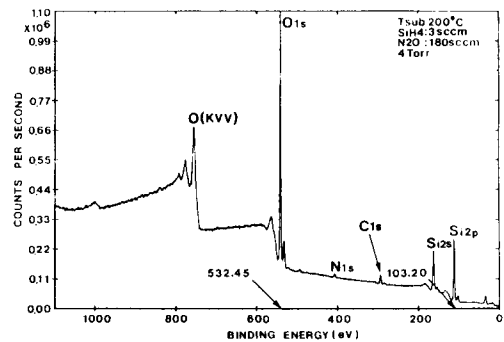


그림 5. ESCA 분석결과
Fig. 5. ESCA spectrum.

이러한 사실을 확인하기 위하여, ESCA와 AES를 사용하여 공정압력에 따른 증착막의 조성비를 분석하였다. 그림 5는 가스유량비 1 : 60, 4torr 시편에서 얻어진 ESCA 스펙트럼을 나타낸다. SiO₂를 ESCA 분석시 Si_{2p} 피크는 103.4 eV에서, O_{1s} 피크는 532.5 eV에서 나타나는 사실이 확인되어 있음을 고려해 볼 때, 이러한 스펙트럼에서 Si_{2p} 피크가 103.20 eV에서, O_{1s} 피크가 532.45 eV에서 나타난 것으로 보아 SiO₂ 박막이 형성되었음을 알 수 있다.

공정압력에 따른 Si_{2p}와 O_{1s} 피크의 결합에너지를 표 1에 나타내었다.

표 1의 결합에너지로 부터, 전 공정압력 범위에서 SiO₂막이 형성되었음을 알 수 있었으며 이러한 결과

표 1. 압력에 따른 Si_{2p}와 O_{1s} 피크의 결합 에너지

Table 1. Relationships of process pressure and Si_{2p}, O_{1s} binding energies.

pressure	flow rate ratio	silicon binding energy(eV)	oxygen binding energy(eV)	Ref. [11]
2 torr	1 : 30	103.20	532.35	oxygen: 103.4eV silicon : 532.5eV
	1 : 60	103.30	532.50	
4 torr	1 : 30	103.35	532.65	
	1 : 60	103.20	532.45	
6 torr	1 : 30	103.20	532.35	
	1 : 60	104.05	532.50	
8 torr	1 : 30	103.15	532.45	
	1 : 60	103.25	532.55	

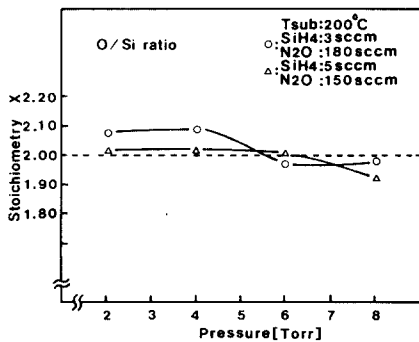


그림 6. 공정압력변화에 따른 막의 조성비변화
Fig. 6. Stoichiometry versus process pressure.

에서 얻어진 공정압력에 따른 조성비의 변화를 그림 6에 나타내었다. 조성비는 1.97에서 2.09 사이에서 변화하고 있으며 변화율은 5%이하 인것을 알 수 있다.

또한 깊이에 따른 증착막의 조성비변화를 알아보기 위하여, 조성비가 2.01인 1 : 30, 6torr에서 증착된 시편을 택하여 AES 분석을 행한 결과를 그림 7에 나타내었다. 이 결과 증착막의 조성비가 거의 2임을 알 수 있었다.

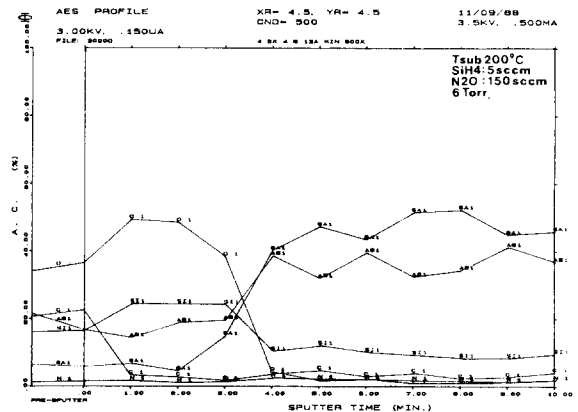


그림 7. AES 분석결과
Fig. 7. AES analysis.

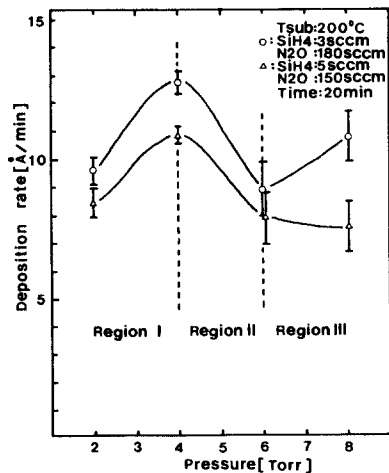
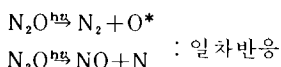


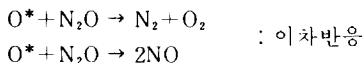
그림 8. 공정압력 변화에 따른 SiO₂막의 증착율변화
Fig. 8. Deposition rate versus process pressure.

공정압력 변화에 따른 굴절률과 조성비의 변화는 거의 없었으나, 그림 8에 나타남과 같이 SiO₂막의 증착율은 압력에 따라 서로 다른 특성을 보이고 있다. 시편의 크기는 10mm×12mm이며, 두께에 따른 uniformity는 공정압력에 따라 차이는 있으나 평균 ±5% 정도이다. 이러한 uniformity는 susceptor 지름이 3 inch일때, 중앙에서 5번 측정된 값과 edge에서 0.75 inch 떨어진 곳을 5번 측정된 값을 비교하여 얻어진 것이다.

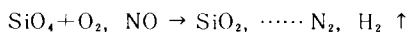
이러한 증착속도 특성을 살펴보면, 가스유량비가 1:60인 조건의 증착율이 전 압력범위에서 20% 정도 높음을 알 수 있고, 두 경우 모두 압력이 2torr에서 4torr로 증가함에 따라 증착율이 23% 정도 증가하고 있으며, 4torr에서 6torr사이에서는 압력이 증가함에 따라 30% 정도 증착율이 감소하는 현상을 보이다가 8torr로 더욱 압력이 증가했을때, 가스유량비가 1:60인 경우에는 증착율이 18% 정도 다시 증가하고 있으며 1:30인 경우에는 증착율이 거의 변화하지 않는 현상을 보이고 있다. 따라서 공정압력에 따라 다른 증착속도 특성을 보이는 2torr에서 4torr를 영역 I, 4torr에서 6torr를 영역 II, 6torr에서 8torr를 영역 III으로 구분하여 살펴보기로 한다. 먼저 N₂O 가스의 광분해 과정을 살펴보면, N₂O 가스의 흡수율은 185nm 파장에서 최대가 되며 250nm 이하의 파장에서 photon을 흡수하여 일어날 수 있는 가능한 일차반응은 다음과 같이 알려져있다.¹¹⁾



그러나 상기 두번째 반응이 일어날 가능성은 2% 미만으로 알려져 있으므로, 첫번째 반응이 일차반응의 주 반응이 된다. 상기 반응에 의하여 발생되는 산소원자는 준안정(metastable) 원자이며, 다시 다음과 같은 이차반응이 진행된다.



따라서 N₂O 가스의 직접광분해에 의한 SiO₂ 증착반응은



로 생각된다.

가스유량비가 1:60인 조건의 증착율이 전 공정압력 범위에서 1:30인 조건보다 20% 정도 높게 나타나는 원인은 1:60인 조건이 1:30인 조건보다 상대적으로 N₂O 가스량이 많아 증착반응에 참여할

수 있는 산소가 보다 많이 생성되기 때문으로 생각된다. 영역 I에서 증착율이 증가하는 것은 2torr에서 4torr로 압력이 증가함에 따라 상대적으로 N₂O 가스량이 증가되고, 이에 따라 광분해된 발생산소의 량도 증가되어 증착율이 증가하는 것으로 생각된다. 영역 II에서 증착율이 감소하는 것은, 4torr에서 6torr로 압력이 증가함에 따라 상대적으로 N₂O 가스량은 증가되고, 이에 따라 광분해된 발생산소의 량도 증가되나 SiH₄ 가스보다는 N₂O 가스에서 광분해되어 발생된 산소의 농도가 더욱 크고 기판위의 흡착율이 커서, 산소가 먼저 기판표면에 흡착되어 막의 증착반응을 지연시키게 되어 결과적으로 증착율이 감소하는 것으로 생각된다.

영역 III에서는 가스유량비에 따라 증착율이 증가 또는 거의 변화하지 않는 현상을 보이고 있다. 가스유량비가 1:60인 경우 증착율이 다시 증가하고 있는 원인은, 압력의 증가에 따라 SiH₄와 발생산소의 량이 더욱 증가하면, 표면에서의 반응이 주가 되지 않고 convective layer에서 boundary layer로 반응가스가 확산되는 물질전달반응(mass transfer reaction)에 의해 증착 반응이 지배되기 때문이라고 생각된다. 그러나 가스유량비가 1:30인 경우에는 압력이 증가하였어도 증착율이 거의 변화하지 않았으며, 이러한 원인은 1:60인 조건보다 SiH₄와 발생산소의 상대적 인 량이 작아 표면에서 산소에 의한 증착지연반응이 계속 진행되기 때문이라고 예측되며, 압력을 더욱 증가시키면 증착율이 완만하게 증가할 것으로 생각되나 8torr 이상의 공정압력은 본 photo CVD 장비의 상승압력한계 이상이므로 확인은 못하였다.

IV. 결 론

200°C, 2torr~8torr에서 GaAs기판위에 SiH₄와 N₂O가스를 사용한 직접 광분해에 의해 SiO₂막을 증착한후, ellipsometry, ESCA, AES를 사용하여 증착막의 특성을 조사한 결과 얻어진 결론은 아래와 같다.

- (1) 2torr에서 8torr사이의 압력변화에 따른 굴절율은 1.37에서 1.42사이에서 변화하였고, 조성비는 1.79에서 2.09사이에서 변화하였으며 조성비의 변화율은 5% 이하였다. 따라서 증착된 photo CVD SiO₂ 막은 GaAs 반도체 공정에 충분히 응용가능 하리라 생각된다.
- (2) 공정압력 변화에 따라 서로 다른 증착속도 특성을 보이는 세 영역이 관찰되었으며, 2-4torr를 영역 I, 4-6torr를 영역 II, 6-8torr를 영역 III으로 구분할 때, 영역 I에서는 표면반응에 의해 증

착율이 증가하는 것으로 생각되며, 영역Ⅱ에서도 표면반응 특성을 보이나, 증착율이 감소하는것은 산소에 의한 표면지연반응으로 보이며, 영역Ⅲ에서 가스유량비가 1 : 30인 조건에서는 산소에 의한 표면지연반응이 계속 진행되는 것으로 생각되며, 1 : 60인 조건은 물질전달반응이 추가 되어 증착율이 완만하게 증가하고 있는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 실험을 수행시 장비사용과 시편제작에 헌신적으로 도움을 주신 공정장비 연구실의 강봉구박사, 김윤태씨, 전치훈씨, 정기로씨에게 진심으로 감사드립니다.

參 考 文 獻

[1] J.W. Peters, F.L. Gebhart and T.C. Hall, "Low temperature photo CVD silicon nitride: properties and applications," Solid State Technology, pp. 121-126, Sep. 1980.
 [2] Y. Numasawa, K. Yamazaki and K. Hamano, "Photo chemical deposition of silicon nitride film by direct photolysis," J. Appl. Phys., vol. 22, no. 12, pp. L792-L794, Dec. 1983.
 [3] Tylan Co. "Low temperature photochemical vapor deposition of SiO₂ and Si₃N₄," Mar. 1983.

[4] M. Okuyama, Y. Toyada and Y. Hamakawa, "Photo induced chemical vapor deposition of SiO₂ film using direct excitation process by deuterium lamp," Japn. J. Appl. Phys., vol. 23, no. 2, pp. L97-L99, Feb. 1984.
 [5] K. Hamano, Y. Numasawa and K. Yamazaki, "Structural and electrical properties of photo-CVD silicon nitride film," Japan. J. Appl. Phys., vol. 23, no. 9, pp. 1209-1215, Sep. 1984.
 [6] Y. Tarui, J. Hidaka and K. Aota, "Low temperature growth of silicon dioxide film by photo-chemical vapor deposition," Japan. J. Appl. Phys., vol. 23, no. 11, pp. L827-L829, Nov. 1984.
 [7] J. Takahashi and M. Take, "UV irradiation effects on chemical deposition of SiO₂," Japan. Appl. Phys., vol. 24, no. 3, pp. 274-278, Mar. 1985.
 [8] Y. Numasawa, K. Yamazaki and K. Hamano, "Photo CVD system for silicon nitride film," J. Electro. Mater., vol. 15, no. 1, pp. 27-30, Jan. 1986.
 [9] B.R. Bennett, J.P. Lorenzo and K. Vaccaro, "Low-temperature chemical deposition of SiO₂ at 2-10 torr," Appl. Phys. Lett., vol. 50, no. 4, pp. 197-199, 26 Jan. 1987.
 [10] H. Okabe, "Photochemistry of small molecules," pp. 219-226, John Wiley., 1978.
 [11] Perkin Elmer Co., "Hand book of X-ray photoelectrospectroscopy," Dec. 1978. *

著 者 紹 介



片 廣 毅 (正會員)
 1954年 10月 5日生. 1977年 2月
 송전대학교 전자공학과. 1980年 2
 月 연세대학교 대학원 전자공학과.
 1981年 3月~1984年 4月 해군사
 관학교 전자공학과. 1984年 5月
 ~현재 한국전자통신연구소 화합
 물 반도체 연구부 선임연구원.

朴 亨 戊 (正會員) 第26卷 第1號 參照
 현재 한국전자통신연구소 화
 합물직접회로 연구실장.

金 鳳 烈 (正會員) 第25卷 第11號 參照
 현재 연세대학교 전자공학과
 교수.