

직접 광여기 Photo-CVD에 의한 이산화실리콘
박막의 증착특성

(Photo-Induced Chemical Vapor Deposition of SiO₂
Thin Film by Direct Excitation Process)

金潤泰*, 全致勳*, 鄭基鷲*, 姜鳳求*, 金輔佑*, 馬東星*

(Youn Tae Kim, Chi Hoon Jun, Ki Ro Jung, Bong Ku Kang,
Bo Woo Kim and Dong Sung Ma)

要 約

실리콘계 절연박막 형성을 위한 저온공정을 개발하기 위하여 photo-CVD장치를 제작하여 SiO₂ 박막을 50~250°C 범위에서 증착시켰다. 이때 SiH₄/N₂O 혼합가스는 수증감반응법을 사용하지 않고 저압수은램프의 직접 광여기에 의해 분해시켰다. AES와 ESCA 분석결과 Si와 O의 화학량론적 구성이 거의 모든 공정조건에서 1:2로 나타났고, Si와 O원자의 결합상태가 SiO₂의 형태로 이루어져 있음을 보여주었다. 그리고 박막의 굴절율은 1.39~1.44의 범위로 나타나, 저온증착에 의해 밀도가 비교적 낮은 박막이 형성됨을 보였다.

Abstract

We developed a photo-CVD equipment for the deposition of silicon based insulating materials. Silicon dioxide thin films were deposited at various process conditions especially low temperature range (50-250°C). Low pressure mercury lamp was used in the direct excitation of SiH₄/N₂O mixture gas without mercury sensitization. AES and ESCA analysis showed that oxygen to silicon atomic ratio and binding state of Si-O bond was nearly 2.0 and SiO₂ type, respectively. The refractive indices were measured to be 1.39-1.44, indicating that films were in relatively low density.

*正會員, 韓國電子通信研究所, 化合物半導體研究部
(Compound Semiconductor Department, ETRI.)
接受日字: 1989年 3月 8日
(※본 논문은 1988년도 한국전기통신공사의 연구비
지원에 의해 이루어진 것임.)

I. 서 론

최근의 반도체 집적회로는 서브미크론급의 미세가
공기술을 이용하여 급속한 대용량화와 고집적화를 이
룩하고 있으며, 이와 더불어 각종 반도체 소자에 대한
고속성, 고신뢰성 등의 요구도 점차 증대되어 제조

공정 기술상의 여러가지 제약조건이 엄격해지고 있다. 여러가지 소자제조기술중 박막증착 및 식각기술은 초미세형상을 실현하기 위한 기본기술로서 가장 중요하게 여겨지고 있으며, 특히 화학증착법에 의한 박막증착 공정에서는 박막증착시의 기판온도의 저온화, 저손상화 및 스텝커버리지를 향상시키기 위한 평탄화 등이 요구된다.

실리콘 공정에서는 다층금속배선 형성을 위한 알루미늄층의 연결유지와 고온공정의 열응력에 의한 결합형성을 억제하기 위해 450°C 이하의 공정온도의 유지가 필요하다.¹¹⁾ 특히 GaAs를 비롯한 화합물반도체 공정에서는 기판 자체의 고유한 특성 때문에 표면 보호막이 없을 경우 500°C 이상의 고온공정을 견디지 못하고 분해작용을 일으키게 된다. 따라서 저온에서 양질의 박막을 형성시킬 수 있는 증착기술의 개발이 필연적으로 요구되었고, 이를 위해 플라즈마와 광자(photon) 등을 이용한 저온박막 형성 공정이 연구되고 있다.^{12~15)} 그러나, 플라즈마에 의한 박막증착 공정에서는 과잉에너지의 이온충격과 불순물 오염에 의한 증착박막과 하층기판에의 손상 등으로 인한 소자 특성의 저하가 큰 문제점으로 대두되고 있다. 이러한 플라즈마 공정의 문제점들을 해결하고 고품위의 박막을 형성하기 위해 일정한 파장의 광에너지를 이용한 광여기공정(photo excitation process)으로써 선택적 반응 및 저온공정을 실현할 수 있는 photo-CVD 장비의 개발과 이를 이용한 다양한 공정의 개발에 큰 관심이 모아지고 있다.^{16~19)}

Photo-CVD 공정의 가장 큰 특징은 50~250°C 정도의 저온에서 공정이 가능하고, 에너지량의 정확한 조절과 반응가스 혼합비율의 조정으로 증착박막의 두께, 화학량론적 조성, 미세구조, 전기적 특성 등을 제어할 수 있는 점이다. 그리고, 박막증착을 작은 범위 내 국한시킬 수 있어 국부적인 미세가공이 가능하여 하나의 웨이퍼에 다양한 성질을 갖는 박막을 증착시킬 수 있으며, 또 사용하는 광원을 달리함으로써 원료가스분자를 선택적으로 여기시켜 반응을 선택적으로 일으킬 수 있다. 그리고, 광에 의해 여기되어 생성되는 것은 중성기(radical) 뿐이어서, 같은 저온공정인 스퍼터링이나 플라즈마 CVD에서 나타나는 이온충격손상 및 결합생성 등에 의한 소자에의 영향을 무시할 수 있으므로 플라즈마에 의한 방법에서 나타나는, 소수 캐리어의 수명 변화에 의한 반도체와 절연체의 접합면에서의 표면상태밀도(N_{ss})의 증가현상을 피할 수 있다. 이외에, 광학계의 설계에 따라 큰 면적을 균일하게 처리할 수도 있고, 다른 CVD 공정에서 이를 수 없는 우수한 스텝커버리지를 갖는

박막을 증착시킬 수 있는 점 등의 장점에 의해 이 방법은 SiO_2 , Si_3N_4 등의 절연박막과^{10~14)}, a-Si^{15~18)}, Si-epi^{19~21)}, poly-Si²²⁾, 금속²³⁾ 등의 다양한 종류의 박막형성에 응용되고 있다. 그러나, photo-CVD 장치는 이제 개발이 시작되고 있는 단계이기 때문에 상업용 장비로서 제조되어 있는 것은 드물고, 연구실 수준의 장치와 이에 의한 여러종류의 공정개발이 시도되고 있다.

본 연구에서는 이와 같이 최근 차세대 공정으로서 각광을 받고 있는 광여기공정을 이용하는 photo-CVD 장치를 제작하여, $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 혼합가스를 저압수은램프에 의해 직접여기시켜 다양한 공정조건에서 SiO_2 절연박막을 형성시키고, 이들의 증착 특성과 물리적 특성을 분석 고찰하였다.

II. 실험

Photo-CVD 장치는 광도입창이 부착된 진공반응로, 광여기공정의 고유요소인 광원과 광학계, 공정가스 공급계, 기판 가열장치 및 진공 배기계로 구성된다. 그림 1은 본 연구에서 제작한 photo-CVD 시스템의 구조를 나타내고 있다. 반응로는 양극산화된 알루미늄으로 제작하였고, 시스템의 과열방지를 위해 냉각수의 강제순환과 압축공기의 분출에 의한 냉각을 겸하게 하였다. 웨이퍼는 로봇 팔의 직선운동과 피데스탈의 상하운동에 의해 이동되어 석영판으로 제작된 기판받침대 위에 놓여진다.

광여기공정의 효율을 증대시키기 위해서는 단파장의 높은 에너지의 스펙트럼을 방출하는 광원을 사용하여 반응가스를 직접여기에 의해 분해시켜야 하는데, 이를 위해서는 광원의 고출력화에 의해 웨이퍼

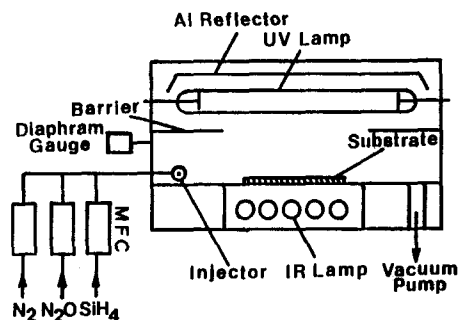


그림 1. Photo-CVD 장치의 구조도.
Fig. 1. A schematic diagram of the photo-CVD system.

표면에 도달하는 광자의 수를 증가시켜야 한다. 그러나, 광여기공정에 필요한 에너지를 만족시킬 수 있는 강한 자외선을 장시간, 안정적으로 방출할 수 있는 광원은 극히 한정되어 있는데, 본 연구에서는 비간섭성 광원인 저압수은자외선램프를 사용하였다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 저압수은램프의 발광 특성을 나타내고 있는데, 이 램프는 수은의 공명선인 253.7nm와 184.9nm의 두개의 주된 피크(main peak)를 갖는 자외광을 장시간 안정하게 방출할 수 있다. 또한 광도입창에 석영을 사용하지 않고 광자가 직접 웨이퍼 표면에 도달하게 하였고, 완전 불소화 폴리에테르의 저증합체로 화학적으로 안정하여 고온, 약품 및 산화에 강한 것으로 알려진 fomblin oil (low pressure fluorinated oil)을 램프에 발라서 박막이 자외선 램프에 부착되지 않게 하였다. 그리고 박막의 접착성을 증대시키기 위해 적외선 램프로 기판을 가열하였다. 시스템의 제어기는 램프전력, 기판의 온도, 가스도입 순서, 진공계의 작동 및 반응로의 압력, 진공누설 검사, 웨이퍼 운송 등의 제어기능을 수행하게 하였다.

본 연구에서 사용한 기판은 p형, 결정방향 <100> 및 전기저항이 1~30ohm-cm인 4인치 실리콘 웨이퍼였고, 이 웨이퍼를 H₂SO₄와 H₂O₂의 4:1 혼합용액에서 110°C, 10분간 세척하고 탈이온수로 세정한 후, 10:1 HF용액에서 10초간 담그어 표면의 불순물과

자연산화막을 제거하였다. 그 다음 광여기공정으로 SiH₄/N₂O 혼합가스의 광분해에 의해 SiO₂ 박막을 기판상에 증착시켰다. 이때, 박막의 증착조건은 표 1과 같다.

표 1. Photo-CVD에 의한 SiO₂ 박막증착의 공정변수

Table 1. Process parameters of the photo CVD system for SiO₂ thin film deposition.

| | |
|---------------------|------------|
| 기판온도 | 50~250°C |
| SiH ₄ 유량 | 2~20sccm |
| N ₂ O 유량 | 50~200sccm |
| N ₂ 유량 | 0~250sccm |
| 반응로의 압력 | 0.1~8Torr |
| 증착시간 | 20minutes |

증착된 박막의 굴절율과 두께는 Rudolph auto EL-IV ellipsometer로 측정하였고, 박막의 원자조성비는 ESCA와 AES로 측정 분석하였다.

III. 결과 및 논의

광여기에 의한 박막증착은 광에너지를 이용하여 원료가스의 기체분자를 여기 및 분해하고 원자를 유리시켜 기판에 박막을 형성하는 공정이다. 절연박막의 형성을 위한 photo-CVD의 공정변수로는 자외광원의 조사강도, 공정가스의 종류와 혼합비율, 기판의 온도, 반응로의 압력, 증착시간 등을 들 수 있다. SiO₂ 박막의 형성은 SiH₄/N₂O, Si₂H₆/O₂, SiH₄/O₂/Ar, Si₃H₈/O₂, SiH₄/O₂/N₂ 등의 혼합가스에 여러가지 종류의 광원에 의한 여기^[24~29] 즉, 저압 수은램프에 의한 직접 또는 간접여기^[24~25, 28~29], ArF 레이저의 수평조사^[30], Kr램프에 의한 여기^[27], D₂와 Xe램프의 이중 광여기^[12~13, 25~26] 등의 방법으로 시도되고 있다. 표 2는 반도체 박막의 증착에 필요한 공정가스의 흡수파장 영역을 나타내고 있는데^[8], SiH₄와 N₂O는 각각 160nm 이하와 240nm 이하 파장영역의 광을 주로 흡수하여 직접 분해를 일으키는데, 이에 적합한 단파장 광원은 드물다. 따라서 광증감반응이 주로 사용되어지고 있으며, 그 대표적인 예가 수은증감반응(mercury photosensitization)이다^[31] 이는 공정가스에 1mtorr 정도의 수은을 첨가하고 저압수은램프를 조사하여 광자가 반응로내의 수은분자를 여기시키게 하고, 이 여

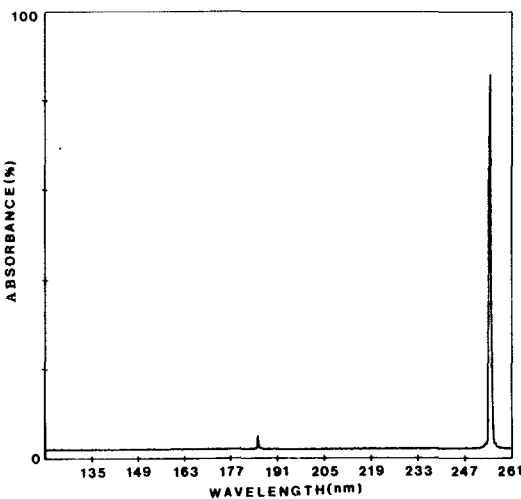


그림 2. 저압수은램프의 발광 특성
Fig. 2. Optical emission spectrum of a low pressure mercury lamp.

표 2. 공정가스의 흡수파장 영역

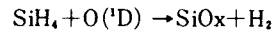
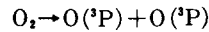
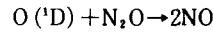
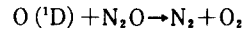
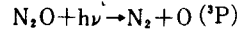
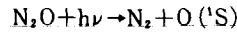
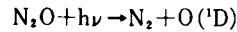
Table 2. Absorption spectra of the various process gases.

| 가 스 | 흡수파장 (nm) | 가 스 | 흡수파장 (nm) |
|--------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| SiH ₄ | < 160 | HCl | < 280 |
| Si ₂ H ₆ | < 200 | Cl ₂ | < 330 |
| O ₂ | < 242 | CFCl ₃ | < 265 |
| CO ₂ | < 228 | CF ₂ Cl ₂ | < 240 |
| NO ₂ | < 398 | CCl ₄ | < 235 |
| N ₂ O | < 240 | Al(CH ₃) ₃ | < 260 |
| NH ₃ | < 200 | W(CO) ₆ | < 300 |
| PH ₃ | < 200 | Mo(CO) ₆ | < 300 |
| B ₂ H ₆ | < 200 | | |

기된 수은이 공정가스와 충돌하여 일으키는 광-가스 반응(photon-gas reaction)으로 박막을 형성하는 방법이다. 즉 광에너지를 가스중의 수은분자로 이동시키고, 원료가스와의 충돌반응에 의해 가스분해에 필요한 에너지를 간접적으로 주는 방식이다. 그러나, 증감반응에 의한 간접여기의 경우 증감제를 첨가하는 장치와 공정 후 이를 수거하는 부수적인 장치가 필요하게 되고, 증착 후 박막에 잔류하게 되는 수은 분자^[32]에 의한 박막 특성의 변화와 인체에 대한 위험성 등에 따라 최근에는 직접여기 방식이 많이 쓰이고 있다. 그런데, 직접 여기를 위해서는 최소한 200 nm 이하의 주된 피크파장이 필수적으로 요구되고, 광여기 효율도 간접여기에 의한 것보다 매우 낮기 때문에 높은 조사강도를 가진 광원이 필요하게 된다.

본 연구에서는 이러한 간접여기에서의 문제점을 해결하고 광여기 효율을 증대시키기 위해 저압수은 램프에 의한 직접여기 방식을 사용하여 SiH₄/N₂O 혼합가스를 여기시켜 SiO₂ 박막을 증착하였다. 그러나, 저압수은램프의 발광파장 즉 184.9nm 및 253.7nm의 자외선은 SiH₄의 직접여기에 필요한 분해에너지보다 낮기 때문에 SiH₄의 직접분해에 의한 증착은 불가능하다. 따라서 SiH₄의 분해에너지보다 낮은 에너지에서 직접 분해가 가능한 N₂O에 광에너지를 공급하여 활성화산소 즉, O(¹D)와 O(¹S)를 생성시키고, 이들 활성화산소들이 SiH₄와 반응하여 SiO₂ 박막을 형성시키는 방법을 사용하였는데, 이때 증착과 관련된 공정가스의 주된 광화학반응식은 다음과 같다.^[33] 즉 184.9nm와 254.7nm의 광은 N₂O와 급속히 반응하여 N₂와 더불어 활성화산소인 O(¹D), O(¹S)를 생성시키게 되고, 이들 활성화산소가 다시 SiH₄와 반응하여 SiO₂ 박막을 형성시키게 된다. 이때 활성화

산소 중 일부는 다시 N₂O와 반응하여 N₂, O₂, NO 등의 부산물과 또 다른 활성화 산소인 O(³P)를 생성시키게 된다. 그런데 O(¹D)는 대단히 활성이어서 다른 산소원자 중성기인 O(¹S) 및 O(³P) 보다는 수 차수 정도 반응상수가 크다고 알려져 있으므로^[34] SiO₂ 증착반응은 이에 의해 주도되어진다고 여겨진다.



*Electronic Energy O(¹D) : 1.967eV

O(¹S) : 4.189eV

*Life Time O(¹D) : 150sec

O(¹S) : 0.71sec

그림 3은 N₂O와 SiH₄ 가스의 혼합비의 변화에 따른 박막의 두께와 굴절율의 변화를 나타내고 있다.

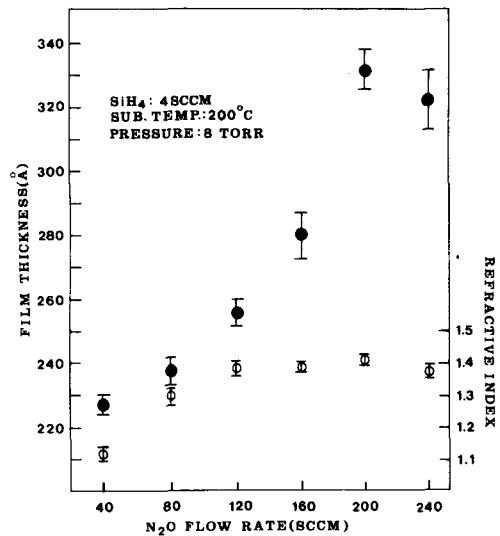


그림 3. N₂O가스의 유량변화에 따른 SiO₂ 박막의 두께와 굴절율 변화

Fig. 3. Variation of film thickness and refractive indices of SiO₂ as a function of N₂O flow rate.

N_2O 가스의 유량을 증가시키에 따라 증착율은 점차 증가하여 200sccm 주입시 ($N_2O : SiH_4 = 50 : 1$) $17\text{\AA}/\text{min}$ 로 최대값을 나타냈고, 그 이상의 주입에서는 감소하였다. 이는 Langmuir-Hinshelwood mechanism^[35]에 의거한 표면반응(surface reaction)이 기상반응(gas phase reaction)보다 주도적으로 일어나 증착율이 N_2O 의 분압에 따라 200sccm까지 증가하게 되고, 그 이상의 N_2O 주입에서는 활성화산소의 분압 증가에 의한 실리콘 기판의 표면에 흡착을 일으킬 수 있는 자리(site)의 포화에 의해^[35] 표면반응에 의한 증착 효과는 급격히 감소하고, 184.9nm와 253.7nm의 자외광에 의해 주도되는 기체상에서의 광여기 반응에 의한 증착 효과가 점차 증대되어 증착율이 감소하는 것으로 추측된다. 이러한 결과로 보아 SiH_4/N_2O 혼합가스의 직접여기에 의한 광화학 증착반응에서 증착특성을 결정하는 주된 요인중의 하나는 자외선램프에 의한 N_2O 가스의 분해시 생성되는 활성화산소의 절대량을 알 수 있는데, 이것은 SiH_4/O_2 시스템에서의 O_2 분압에 의한 증착율 변화의 결과^[36]와 거의 유사하다. 또, SiH_4 분압의 상대적 감소에 따라 증착율이 감소하지 않고 오히려 증가하는 것으로 보아 160nm 이하에서 광분해가 일어나는 SiH_4 가스의 분압이 전체 SiO_2 증착기구에 미치는 영향은 활성화산소의 절대량의 변화에 의한 영향에 비해 거의 무시할 수 있을 정도로 미미함을 알 수 있다. 이때, 굴절율의 변화는 N_2O 유량의 변화에 따라 점차 증가하였으나, 120sccm 이상에서는 거의 1.4 부근의 값으로 일정하였다. 이러한 결과로 보아 N_2O 가스를 120sccm ($N_2O : SiH_4 = 30 : 1$) 이상 주입한 경우, 증착에 참여하는 SiH_4 와 활성화산소의 혼합비율은 증착된 박막의 화학량론적 구성을 SiO_2 와 근사하게 하는 가스조성비율을 만족시키기 시작한다. 그리고, 그 이상의 N_2O 공급에 의한 반응으로 내부의 공정가스 조성비율의 변화는 증착된 박막의 화학량론적 조성의 변화없이 증착반응에 참여 가능한 SiH_4 와 활성화산소의 절대량을 증대시켜 박막의 증착율만 증가시키게 되고, 증착된 박막의 물리적 특성 변화로 인한 굴절율 변화에는 영향을 미치지 않는 것으로 분석되었다.

그림 4는 본 연구에서 캐리어가스로 사용한 N_2 가스의 유량변화에 따른 SiO_2 박막의 두께와 굴절율의 변화를 나타내고 있다. N_2 의 첨가에 의해 증착율은 오히려 점차 감소하였고, 굴절율은 약간의 증감을 보였으나 전체적으로 1.4 부근의 값을 나타냈다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 N_2O 와 SiH_4 의 가스조성비 공정조건이 증착되는 박막의 화학량론적 구성을 SiO_2 로 유지시키는 조건을 만족시키고 있으나, 물질전달

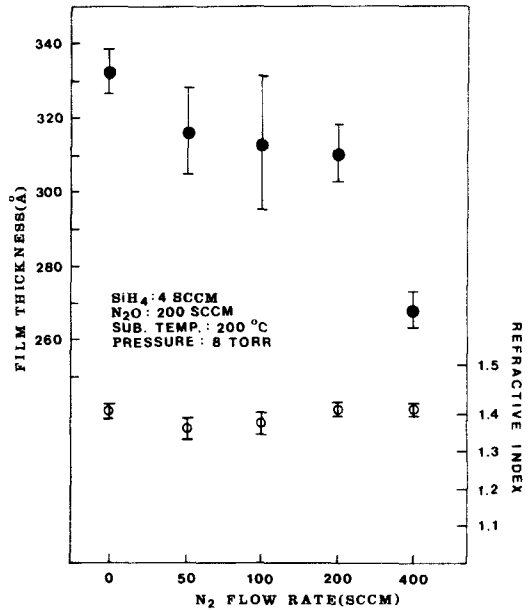


그림 4. N_2 가스의 유량변화에 따른 SiO_2 박막의 두께와 굴절율 변화

Fig. 4. Variation of film thickness and refractive indices of SiO_2 as a function of N_2 flow rate.

(mass transfer)에 의한 증착율의 증가효과보다 오히려 N_2 가스의 유입에 의한 반응로 내부의 공정가스의 희석으로 박막의 증착에 기여할 수 있는 중성기의 절대량이 상대적으로 감소하여, 박막 증착율은 점진적으로 감소되고, 굴절율은 일정한 값으로 유지되는 것으로 분석되었다.

또, 그림 5는 반응로의 공정압력의 변화에 따른 SiO_2 박막의 두께와 굴절율의 변화를 나타내고 있다. 이때 전체 공정가스의 유량과 SiH_4, N_2O, N_2 가스의 혼합비율은 모두 일정하게 하였다. 공정압력의 증가에 따라 증착율은 압력에 비례하여 직선적으로 증가하여 8 torr에서의 증착율은 2 torr인 경우보다 약 2배 정도 증가된 $15\text{\AA}/\text{min}$ 으로 나타났다. 또한, 굴절율은 4 torr 이상에서 일정한 값으로 유지되고 있다. 이는 공정압력이 증가함에 따라 공정가스의 반응로내 체류시간이 증가하여 증착반응에 기여할 수 있는 공정가스의 절대량이 상대적으로 증가하고, 이에 따른 SiH_4 와 활성화산소의 분압이 증대되어 박막의 증착율이 증가하는 것으로 보인다.

또, 그림 6은 실리콘 기판온도의 변화에 따른 SiO_2 박막의 두께와 굴절율의 변화를 나타내고 있다. 기판

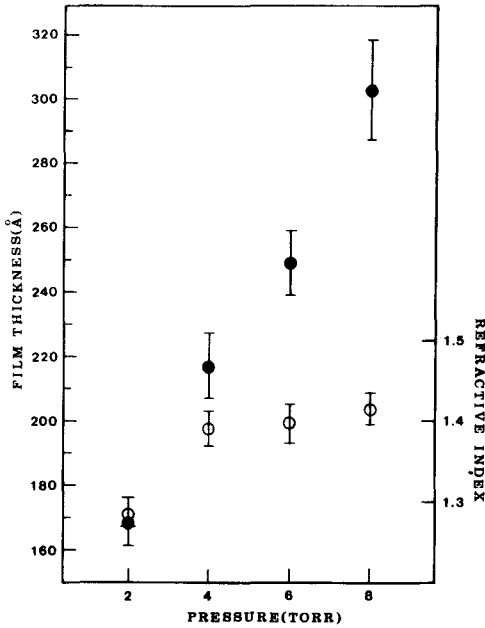


그림 5. 반응로의 공정압력 변화에 따른 SiO₂ 박막의 두께와 굴절율 변화

Fig. 5. Variation of film thickness and refractive indices of SiO₂ as a function of chamber pressure.

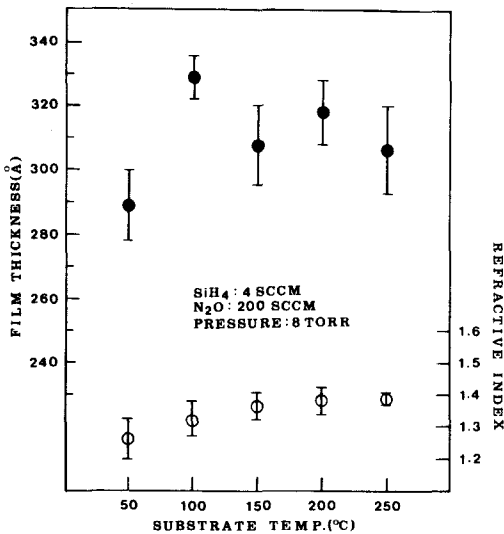


그림 6. 기판온도의 변화에 따른 SiO₂ 박막의 두께와 굴절율 변화

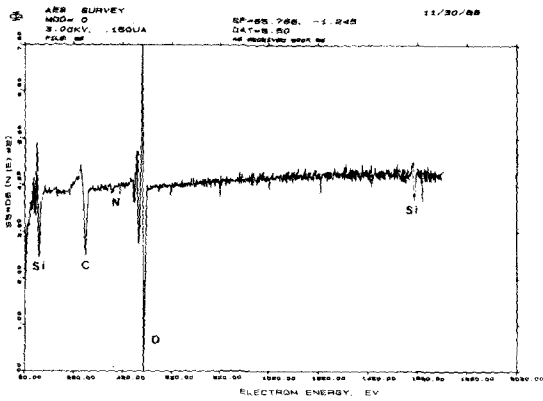
Fig. 6. Variation of film thickness and refractive indices of SiO₂ as a function of substrate temperature.

온도가 100°C까지는 증착율이 급격히 증가하였고, 그 이상의 온도에서는 점진적으로 감소함을 보이고 있다. 즉, 100°C 이하의 저온에서는 온도와 증착율이 비례관계에 있어 증착율이 급격히 증가하는 반면, 100°C 이상의 온도에서는 증착분자의 표면이주(surface migration) 현상이 기판온도가 상승함에 따라 활발해져³⁶⁾ 증착율이 저하되는 것으로 추측된다. 그러나, 기판온도의 변화에 따른 박막 증착율의 증감 변화가 100°C 이상에서는 현저히 감소하여 그 영향이 극히 미미하고, 굴절율의 변화는 온도에 따라 점진적으로 증가함을 보여주고 있다. 이러한 결과로 보아 광화학반응에 의한 박막의 증착에 있어서 기판온도의 증가는 증착율의 향상에는 직접적으로 큰 영향을 미치지 못하고, 오로지 광분해된 반응가스의 중성기가 실리콘 기판에 증착될 때의 원자충전율(atomic packing density)에만 영향을 주어 박막의 밀도를 변화시키게 되는 것으로 보인다.

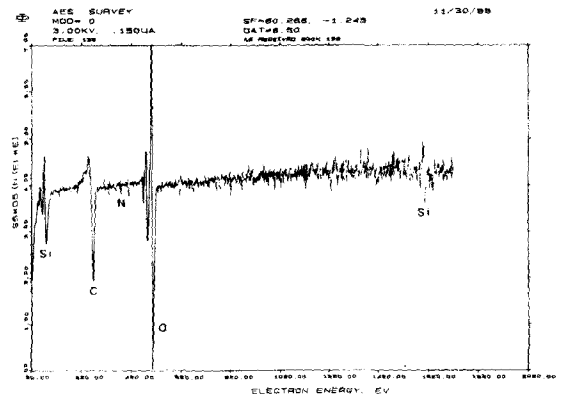
앞의 결과에서 광화학증착에 의한 SiO₂ 박막의 굴절율은 1.39~1.44 정도로 전체적으로 고온 열화학증착에 의한 값(1.46~1.47)보다는 낮게 나타나고 있는데, 이러한 결과로 보아 광여기에 의해 증착된 박막은 밀도가 비교적 낮은 상태로 형성됨을 보이고 있다. 이는 광여기에 의한 박막증착의 경우 기판온도가 저온으로 유지되고 있어, 고온 열화학증착 과정에서 일어나는 기판의 가열에 의한 조밀한 구조의 박막형성을 일으키지 못함을 알 수 있다.

그림 7 과 그림 8 은 광여기에 의해 증착시킨 두께가 각각 170Å (RI : 1.444) 과 255Å (RI : 1.414) 인 SiO₂ 박막의 AES (auger electron spectroscopy) 분석 결과로 각각 표면(a) 및 depth profile(b)을 나타내고 있다. 표면분석에서 SiO₂의 구성원소인 실리콘 피크가 76eV와 1606eV에서, 산소 피크는 503eV에서 뚜렷이 나타나고 있다. 또한, 탄소와 질소 피크가 각각 270eV와 379eV에서 불순물로서 검출되고 있다. 또, depth profile에서 박막의 표면과 전체 두께에 걸쳐 Si와 O의 원자조성비율이 대체로 1:2 정도로 나타나 증착된 박막이 SiO₂의 형태임을 보여주고 있고, SiO₂와 Si 계면에서의 Si와 O농도의 급격한 변화로 보아 계면상태도 대체로 양호함을 알 수 있다.

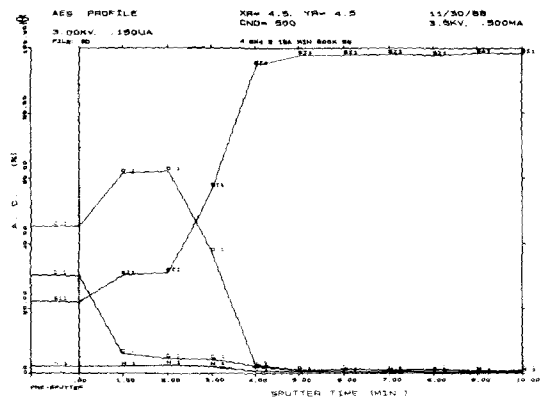
그림 9는 AES 분석 박막의 ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) 분석결과를 나타내고 있다. O(1S)전자의 결합에너지는 532.55eV로 측정되었고, Si(2P)전자의 결합에너지는 화학결합상태의 변화에 의해 99eV에서 4.15eV chemical shift되어 103.15eV로 나타났다. 이러한 결과는 Si와 O 원자의 결합상태가 SiO₂의 형태로 이루어져 있음을 보여주



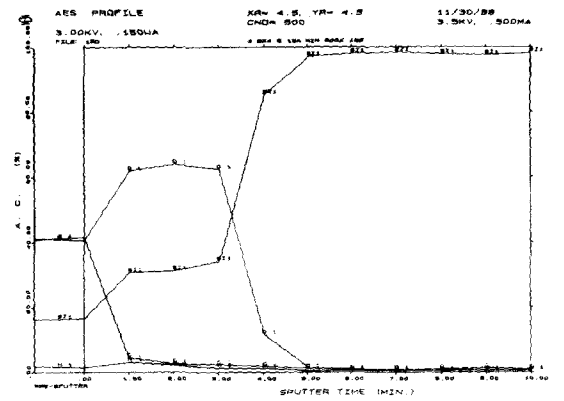
(a)



(a)



(b)



(b)

그림 7. SiO₂ 박막의 AES 분석결과
 Fig. 7. Measured AES profiles of SiO₂ thin films.
 (a) surface. (b) depth profiles.

그림 8. SiO₂ 박막의 AES 분석결과
 Fig. 8. Measured AES profiles of SiO₂ thin films.
 (a) surface. (b) depth profiles.

고 있는데, 이는 위에서 설명한 AES 측정결과와도 잘 일치하고 있다.

그리고, 그림 10은 N₂O 가스의 주입량을 변화시키면서 증착시킨 박막의 ESCA 측정결과 중 Si(2P)와 O(1S)의 atomic percentage의 환산에 의한 원소구성비의 변화를 나타내고 있다. 여기에서 거의 모든 증착조건에서의 O(1S)/Si(2P)의 값이 2부근의 값을 나타내어 SiO₂ 형태의 박막이 형성됨을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 최근 차세대공정으로 각광받고 있는 광여기공정을 이용하는 photo-CVD 장치를 제작하여, 저압수은램프에 의한 직접여기로 SiH₄와 N₂O

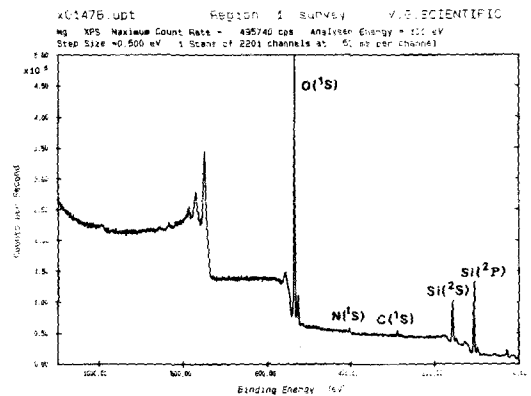


그림 9. SiO₂ 박막의 ESCA 분석결과
 Fig. 9. Measured ESCA profiles of SiO₂ thin films.

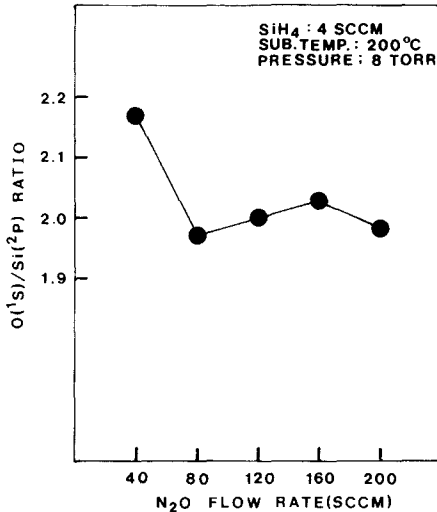


그림 10. N₂O 가스의 유량변화에 따른 Si(2P)/O(1S) ratio의 변화

Fig. 10. Variation of Si(2P)/O(1S) ratio as a function of N₂O flow rate.

혼합가스의 광분해에 의한 SiO₂ 절연박막의 형성을 시도하였고, 증착된 박막의 특성을 고찰하였다.

SiH₄/N₂O 혼합가스의 직접여기에 의한 광화학 증착반응의 특성을 결정하는 주된 요인은 자외선램프의 184.9nm 및 253.7nm 광에 의한 N₂O 가스의 분해시 생성되는 활성화산소의 절대량을 알 수 있었고, SiH₄ 가스의 분압이 전체 SiO₂ 증착기구에 미치는 영향은 비교적 미미한 것으로 분석되었다. 이 때 N₂O의 유입량 증가에 따라 초기에는 표면반응에 의해 증착율이 급격히 증가하였고, 점차 기상반응에 의한 증착효과가 증대되어 증착율이 감소하였다.

N₂ 캐리어가스의 유입에 의해서는 물질전달효과보다 중성기의 절대량 감소에 의해 증착율은 점진적으로 감소되거나 굴절율은 일정한 값으로 유지되었고, 공정압력을 증가시키면 SiH₄와 활성화산소의 분압이 증대되어 박막의 증착율은 압력에 비례하여 직선적으로 증가하였다. 기판온도의 증가는 반응가스의 분해에 의한 증착율의 향상에는 직접적으로 큰 영향을 미치지 못하였고, 광분해된 중성기의 원자충전율에만 영향을 주어 박막의 밀도를 변화시켰다. 그리고, 박막의 굴절율은 전체적으로 열화학증착에 의한 값보다는 낮게 나타나고 있어, 비교적 낮은 밀도의 박막이 형성됨을 보였다. 또, AES 분석결과 Si와 O의 원자조성비율이 대체로 1:2 정도로 나타났고, ESCA

분석에서는 Si와 O 원자의 결합상태가 SiO₂의 형태로 이루어져 있음을 보여주었다.

따라서, 광여기에 의한 절연박막 증착장치의 공정 조건의 확립으로 박막의 증착특성과 물리적, 전기적 특성을 개선시키면 화합물반도체공정 등 저온박막형성이 요구되고 있는 차세대 반도체공정에 크게 활용 가능할 것으로 예측되며, 이를 위해서는 자외선램프의 고출력화 및 광분해 효율이 높은 반응가스의 채택에 의한 증착율의 향상, 그리고 증착박막의 균일도 향상을 위한 반응로설계 등에 의한 photo-CVD 장치의 성능보완과 이에 의한 최적공정조건의 확립에 관한 연구가 계속 수행되어야 할 것이다.

參 考 文 獻

- [1] D. Pramanik, "CVD dielectric films for VLSI," *Semiconductor Int'l.*, pp. 94-99, June 1988.
- [2] S. Zaima, "Growth and properties of dielectric thin films by microwave-excited plasma," *Extended Abstract of the 18th Conference on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, pp. 249-252, 1983.
- [3] A.K. Sinha, "Reactive plasma deposition Si-N films for MOS-LSI passivation," *J. Electrochem. Soc.*, 125(4), pp. 601-608, April 1978.
- [4] Y. Manabe, "Silicon nitride thin films prepared by ECR plasma CVD," *Extended Abstract of the 18th Conference on Solid State Devices and Materials*, Tokyo, pp. 249-252, 1983.
- [5] K. Nagamine, "Epitaxial growth of silicon by plasma chemical vapor deposition at a Very Low Temperature of 250°C," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(12), pp. L951-1953, June 1987.
- [6] Y. Numasawa, "Photo CVD system for silicon nitride," *J. Electronic Materials*, 15(2), pp. 27-30, Jan. 1986.
- [7] J.W. Peters, "Low temperature Photo-CVD silicon nitride: properties and applications," *Solid State Technol.*, pp. 121-126, Sep. 1980.
- [8] H. Sano, "Deposition of a-Si films by laser CVD," *Shimadzu Review*, 43(4), pp. 281-287, Dec. 1986.
- [9] K. Schuegraf, "Low-Temperature photo-chemical vapor deposition of SiO₂ and Si₃N₄," *Tylan Corp.*, March 1983.

- [10] Y. Numasawa, "Photo-Chemical vapor deposition of silicon nitride film by direct photolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(12), pp. L792-L794, Dec. 1983.
- [11] K. Hamano, "Structural and electrical properties of photo-CVD silicon nitride Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23(9), pp. 1209-1215, Sep. 1984.
- [12] M.G. Collet, "Depositing silicon nitride layers at low temperature using a photochemical reaction," *J. Electrochem. Soc.*, 116(1), pp. 110-111, Jan. 1969.
- [13] M. Okuyama, "SiO₂ thin film prepared from Si₃H₈ and O₂ by photo-CVD using double excitation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(6), pp. L908-L910, June 1987.
- [14] Y. Numasawa, "Photo-chemical vapor deposition of silicon nitride film by direct photolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22(12), pp. L792-L794, Dec. 1983.
- [15] K. Kumata, "Photochemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon films from disilane and trisilane using a low pressure mercury lamp," *Appl. Phys. Lett.*, 48(20), pp. 1380-1382, May 1986.
- [16] N. Mutsukura, "Photochemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon films from hydrogen diluted monosilane," *J. Appl. Phys.*, 60(9), pp. 3364-3366, Nov. 1986.
- [17] R. Bilenchi, "Hydrogenated amorphous silicon growth by CO₂ laser photodissociation of silane," *J. Appl. Phys.*, 53(9), pp. 6479-6481, Sep. 1982.
- [18] R. Bilenchi, "Deposition of high-quality a-Si:H by direct photodecomposition of Si₂H₆ using vacuum ultraviolet light," *J. Appl. Phys.*, 64(5), pp. 2380-2383, Sep. 1988.
- [19] R.G. Frieser, "Low-Temperature silicon epitaxy," *J. Electrochem. Soc.*, 115(4), pp. 401-405, April 1968.
- [20] S. Nishida, "Epitaxial growth of silicon by photochemical deposition at a very low temperature of 200°C," *Appl. Phys. Lett.*, 49(2), pp. 79-81, July 1986.
- [21] A. Yamada, "Photochemical vapor deposition of single-crystal silicon at a very low temperature of 200°C," Extended Abstract of the 18th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, pp. 217-220, 1986.
- [22] R.W. Andreatta, "Low temperature growth of polycrystalline Si and Ge films by ultraviolet laser photodissociation of silane and germane," *Appl. Phys. Lett.*, 40(2-), pp. 183-185, Jan. 1982.
- [23] A. Calloway, "Vacuum ultraviolet driven chemical vapor deposition of localized aluminum thin films," *J. Vac. Sci. Technol.* A 1(2), pp. 534-536, April/June 1983.
- [24] Y. Tarui, "Low-Temperature growth of silicon dioxide film by photo-chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23(11), pp. L827-L829, Nov. 1984.
- [25] M. Okuyama, "Photo-Induced chemical vapor deposition of SiO₂ Film using direct excitation process by deuterium lamp," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23(2), pp. L97-L99, Feb. 1984.
- [26] Y. Toyoda, "Preparation of SiO₂ film by photo-induced chemical vapor deposition using a deuterium lamp and its annealing effect," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(6), pp. 835-840, June 1987.
- [27] K. Inouea, "Growth of SiO₂ thin film by selective excitation photo-CVD using 123.6 nm VUV light," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(11), pp. L2152-L2154, Nov. 1988.
- [28] J. Takahashi, "UV irradiation effects on chemical vapor deposition of SiO₂," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24(3), pp. 274-278, March 1985.
- [29] Y. Mishima, "Direct photochemical deposition of SiO₂ from the Si₂H₆ + O₂ system," *J. Appl. Phys.*, 55(4), pp. 1234-1236, Feb. 1984.
- [30] P.K. Boyer, "Laser-induced chemical vapor deposition of SiO₂," *Appl. Phys. Lett.* 40(8), pp. 716-719, April 1982.
- [31] K. Kamisako, "Gas phase reaction kinetics in mercury-photosensitized decomposition of SiH₄," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(6), pp. 1092-1095, June. 1988.
- [32] K. Usami, "X-ray fluorescence analysis of Hg in SiO₂ films deposited by Hg-sensitized photo-CVD," *J. Appl. Phys.*, 25(9), pp. 1449-1450, Sep. 1986.
- [33] H. Okabe: Photochemistry of Small Molecules (A Wiley-Interscience Publication, New York, 1978), Cha. 4 (pp. 149-156), Cha. 6 (pp. 219-227).

[34] S.T. Amimoto, "Collisional deactivation of $O(2^1D_2)$ by the atmospheric gases," *J. Chem. Phys.*, 71, p. 3640, 1979.

[35] F. Wilkinson: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms* (Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., New York, 1980), Cha. 8 (pp. 219-248), Cha. 9 (pp. 249-291).

[36] J. Korec, "Modeling of chemical vapor deposition I. General Considerations," *J. Cryst. Growth.*, 60, p. 286, 1982. *

감사의 글

본 연구의 수행에 사용된 Photo-CVD 시스템의 제작에 많은 도움을 주신 한국전자통신연구소 공정장비연구실 실원들과 제작기술개발실의 이영수씨께 진심으로 감사를 드립니다.

著 者 紹 介

金 潤 泰 (正會員) 第25卷 第11號 參照
 현재 한국전자통신연구소
 화합물반도체연구부 공정
 장비연구실 재직



全 致 勳 (正會員) 第25卷 第9號 參照
 현재 한국전자통신연구소
 화합물반도체연구부 공정
 장비연구실 재직



鄭 基 鸞 (正會員) 第25卷 第9號 參照
 현재 한국전자통신연구소
 자동화기술개발부 제어기기
 개발실 재직



金 輔 佑 (正會員) 第25卷 第11號 參照
 현재 한국전자통신연구소
 화합물반도체연구부 공정
 장비연구실 실장



姜 鳳 求 (正會員)
 1976年 2月 경북대학교 전자공학과 졸업 학사학위취득. 1984年 12月 미국 캘리포니아 Berkeley대학교 전자공학과 석사학위 취득. 1986年 5月 미국 캘리포니아 Berkeley 대학교 전자공학과 박사학위 취득. 1976年 3月~1981年 2月 국방과학연구소 연구원. 1981年 3月~1981年 6月 경북대학교 전자공학과 강사. 1981年 7月~1986年 7月 U.C. Berkeley, ERL(PGR). 1986年 8月~1988年 12月 한국전자통신연구소 선임연구원. 1989年 1月~현재 포항공과대학 전자전기공학과 조교수. 주관심분야는 반도체 제조 공정용 플라즈마 장비 및 공정개발, 방전 가공 기법 및 표면처리 기법, 방사광 가속기용 특수 전자석 개발 및 자기장 측정기법, 반도체 프로세스 시뮬레이터 연구.



馬 東 星 (正會員) 第25卷 第11號 參照
 현재 한국전자통신연구소
 화합물반도체연구부 화합물
 반도체연구부 연구위원