

레이저 CVD에 의한 SiO₂막의 형성기구 모델링에 관한 연구

류 지 호, 소 황 영, 김 영 훈, 성 영 권
고려대학교 전기공학과

A Study on the mechanism of SiO₂ film deposition by Laser CVD

Ryoo JiHo, So HwangYoung, Kim YoungHoon, Sung YungKwon

Abstract

In order to examine the deposition mechanism for SiO₂ by ArF(193nm) excimer Laser using Si₂H₆ and N₂O gas mixture, deposition rate and refractive index were measured and creative modeling on film deposition was established by suggesting new precursor and film growing mechanism.

1. 서 론

Si(100) 기판 위에 Si₂H₆와 N₂O 혼합가스를 파장 193nm의 ArF excimer laser로 광분해하여 SiO₂막을 저온 퇴적하였다. 그 동안 UV lamp에 의한 직접조사를 포함하여 여러 다른 광여기 공정에 따른 실험적인 결과는 여러차례 제안되었지만 그러한 광퇴적기구에 관한 구체적이고도 정확한 모델을 제시하는 것에는 미흡한 점이 많았다.

본 논문은 우선적으로 Si₂H₆, N₂O 계의 광분해 공정에 있어서의 절연막 특성의 가스비 의존성, 압력, 온도의 의존성 및 레이저 빔 power, 빔높이 의존성 등을 살펴본 후 이러한 광분해 퇴적기구를 잘 설명할 수 있는 새로운 모델을 설정하여 실험 결과와 비교 검토하였다.

2. 실험방법 및 분석

본 연구에서는 저온에서 절연막을 형성시키기 위해 파장 193nm의 광원을 기판표면에 수평으로 조사하여 원료가스를 광분해 하였다.

그림 1은 본 연구에서 사용한 Laser CVD반응로로서 산화막을 형성시키기 전에 기판 holder를 400℃로 1시간 정도 가열하여 수분을 비롯하여 잔류가스의 제거함과 동시에 형성막내에의 산소등의 불순물 침입을 막기 위해 1x10⁻⁵ Torr 이하까지 배기시킨다음 Excimer Laser를 원통 lens 및 인공 석영창을 통해 기판상에 절연막을 형성시키도록 하였다. 또한 window는 N₂가스로 purge시켜 막의 퇴적이나 그울음을 방지시키도록 하였다. 이 때 Excimer Laser의 average power는 repetition rate가 50Hz, pulse energy가 100[mJ]임을 고려해 볼 때 5.0 [watt] 정도였으며 실험에 따라 조금씩 조절하였으며 조사된 빔의 크기는 5mm×2mm(가로×세로)였다. 막형성에 사용된 기판은 P형 (100)의 저항율 0.002~

0.008 Ω-cm의 Si기판을 사용하였으며 반응가스로는 고순도의 Si₂H₆, N₂O 및 carrier 가스로 N₂를 사용하였으며 flow meter를 통하여 그 유량을 조정함과 동시에 반응로안의 압력은 throttle valve를 부분적으로 개폐하여 일정하게 유지시켜 주었다.

3. 이론적 고찰

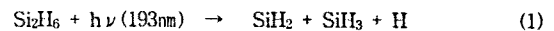
1) 원료가스 및 반응종들의 전송

본 실험에서 사용한 챔버는 반경 8cm, 높이 13.5cm의 stainless steel 원기둥형으로 상부에서 반응가스를 공급하고 기판 지지대 아래쪽으로 배기를 하는 구조이다. 혼합가스를 300sccm만큼 공급하고 같은 양만큼을 펌핑하여 2 Torr의 일정한 압력을 유지하는 경우 분자당 평균적인 챔버 내부 이동 시간은 약 $t=1.4$ s의 값을 갖는다. 따라서 별도의 에너지 공급원이 없이 원료가스간에 기상반응을 일으키기에는 상당히 짧은 시간이고 삼중결합에 의한 반응성이 극히 적은 N₂ 퍼버 가스에 의해 기상반응은 더욱 제한을 받음으로써 반응가스는 레이저 광에 도달하기까지는 단순전송만을 한다고 가정할 수 있다.

2) 광학적 분해와 반응종의 전송 메카니즘

그동안 Monosilane과 Disilane의 광분해 반응은 Perkins를 포함하여 E.Boch, H.Niki, D.Mihelcic에 의해서 일반적인 현상에서부터 정량적인 해석까지 많은 부분이 연구되었다. 또한 B.Fowler와 Carmen J. Giunta는 193nm의 ArF 레이저에 있어서 Monosilane이나 Disilane의 광흡수계수, 광분해에 따른 반응식과 여러가지 반응종들을 구체적으로 제시하였다.⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾

이 때, Disilane의 광흡수 분해에 관한 일반적인 반응은 다음과 같다.⁽³⁾



실제의 반응에서는 위의 반응식을 포함하여 몇몇 다른 반응도 일어나나 위의 반응이 표면반응종을 발생시키는데 가장 주된 반응이고 이때의 광흡수 단면적(σ)은 3.4×10^{-18} cm²이다.⁽¹⁾

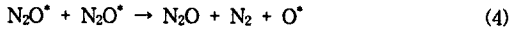
이 때 발생된 중간 반응종 수의 정량적인 값은 다음과 같

이 구할 수 있다.^[2]

$$\text{발생 반응종의 수} = \text{photon flux} \times \sigma \times n \quad (2)$$

(n : Si₂H₆ density, σ : 광흡수 단면적)

하지만 막의 퇴적은 SiH₂, SiH₃에 의해 직접적으로 일어나는 것이 아니라 그림 2와 같이 반응종 전송중에 여러 충돌에 의해 발생된 표면반응종의 수소화된 막표면의 수소와 치환반응을 일으킴으로써 일어난다. 또한 그림 4에서 보는 바와 같이 N₂O도 Laser 빛에 의해 분해됨으로써 여기 산소를 발생시키고 이러한 여기 산소는 기판에 이미 흡착된 표면반응종간에 bridge oxygen으로 작용하게 된다. 이러한 일반적인 충돌 반응과 N₂O의 광흡수 분해를 통한 여기 산소의 발생과정은 다음과 같다.^{[1][2]}



또한 반응종의 표면으로의 확산과정을 그림 2에 나타내었으며 본 실험은 가스의 주입과 배기가 동시에 이루어지는 방식이므로 체임버내의 기체의 흐름이 생겨 convection의 요소에 의한 반응종의 감소를 그림 3에 나타내었다.

3) 표면 부착 메카니즘

일반적인 표면 부착은 수소화된 표면의 Si-H의 결합을 끊고 SiH₂O나 SiH₃OH와 같이 산소를 포함한 표면반응종과의 치환이 일어난 후에 radical 상태의 산소에 의해 표면 산화되는 과정을 따른다고 볼 수 있다. 이러한 반응은 기판온도에 따라 산소의 침투 깊이 뿐만 아니라 반응성도 달라지므로 막내의 산소 및 수소 함유량을 해석하는데 중요하다. 이러한 표면부착종(precursor)의 부착 및 산화 개략도는 그림 4에 나타내었다.

또한 막 성장율의 기판온도 의존성은 Arrhenius 법칙에 따른다. 이 때 표면 activation 에너지는 실험적으로 구한 후에 그 값을 Modeling에 적용하였으며 최종적인 막성장율을 구하기 위하여 impingent flux와 기판온도의 영향을 고려한 막성장율을 산출하였다.^[2] 따라서 부착계수(β)를 포함한 막 성장율은 Arrhenius equation (exp(-E_a/kT))과 막 밀도(ρ)를 고려하여 다음과 같은 막 성장율을 얻을 수 있다.

$$\text{growth rate} = \frac{\nu \langle n \rangle \beta}{4\rho} \exp(-E_a/kT) \quad (5)$$

4. 결과 및 고찰

그림 5는 SiO₂막 성장율의 반응가스비(N₂O/Si₂H₆) 의존성을 나타낸 것이다. 실험적으로 반응가스비(N₂O/Si₂H₆ = 100) 부근에서 peak치를 보였으며 simulation결과와 잘 일치하고 있었다.

그림 6은 막 퇴적율의 반응가스 압력 의존성을 나타낸 것이다. 실험에 따르면 반응가스 압력이 증가함에 따라 막 성

장율도 거의 직선적인 증가를 보임으로써 simulation을 통해 얻은 막 성장율과 거의 일치하는 특성을 갖고 있었다.

그림 7은 막 성장율의 온도의 의존성을 나타낸 것으로 기판온도가 200℃ 이하에서는 0.22eV, 200℃ 이상에서는 0.61eV의 활성화에너지를 갖고 있었다.

그림 8은 막 성장율의 Laser power 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Laser power가 증가함에 따라 막 성장율은 급격한 변화를 보이나 이것 역시 선형적인 증가양상을 보여주고 있으며 실험적인 결과와 잘 일치하고 있다. 이러한 결과를 토대로 원료가스의 각각의 광 흡수계수와 photon flux, 원료가스 밀도에 비례한 반응종이 발생을 설명하는 (2)식이 실험과 좋은 일치를 나타냄을 알 수 있었다.

그림 9는 막 성장율의 빔 높이 의존성을 나타낸다. 빔의 높이가 낮은 경우에는 simulation을 통한 막 성장율이 실험치와 비슷하나 빔의 높이가 높아질 수록 simulation 결과와 현저한 차이를 보인다. 이러한 차이는 빔의 높이가 높아질 수록 반응종 확산 이동 영역에서 반응종간의 충돌 반응이나 역반응에 의한 반응종 수의 감소에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 이러한 경우에는 역반응이나 안정한 분자상태로 돌아가는 수명시간(life time)을 고려한 새로운 모델이 필요할 것으로 생각된다.

5. 결론

Si₂H₆와 N₂O 계를 반응가스를 ArF(193nm)를 광원으로 광분해하여 Si기판위에 SiO₂막을 여러 공정조건을 변화시켜가면서 퇴적시키는 한편, 이러한 공정 simulation을 수행하기 위한 새로운 모델링을 제시, 검증한 결과 이러한 모델은 광분해 막퇴적 메카니즘의 해석과 새로운 이해 접근을 가능케 하였을 뿐 아니라 막성장율에 대한 정량적인 process simulation을 가능케 하였다.

요컨대, 이러한 결과에 대한 발전 가능성 및 앞으로의 해결해야 할 문제점은 다음과 같이 나누어 생각할 수 있다.

i) 본 연구에서는 Si₂H₆ + N₂O 계의 광분해 막퇴적의 막 성장율을 여러 공정변수에 따라 성공적으로 해석함으로써 막퇴적의 정성적인 이해를 돕고 부분적인 정량적 process simulation을 가능하게 하였다.

ii) 표면반응종의 표면부착 메카니즘과 radical oxygen에 의한 표면산화의 구체적인 모델을 설정하였으므로 막의 퇴적율뿐만 아니라 차후 연구에 따라 굴절율, 산소 및 수소함유량과 같은 막질의 예상도 가능한 Modeling을 제시하였다.

iii) Laser CVD를 통한 박막을 형성시킴으로써 기존 PECVD가 갖고 있던 높은 이온충격을 줄이고 저온 공정을 가능하게 하였으며 비교적 높은 막성장율을 가지고 있었다.

Reference

[1] B. Fowler, S. Lian, S. Krishnan, L. Jung, C. Li and S. Banerjee, "Modelling of Photo-Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Silicon Using an ArF Excimer Laser", SPIE, Vol. 1598, pp108~117, 1991

[2] Carmen J. Giunta, Jonathan D. Chapple-Sokol and Roy G. Gordon, "Kinetic Modeling of the Chemical Vapor Deposition of Silicoon Dioxide from Silicon or Disilane and Nitrous Oxide", J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 10, pp 3237~3253, October 1990

[3] E. BOCH, C.FUCHS, E.FOGARASSY and P.SIFFERT, "Influence of Diluted in Nitrogen on the Photodissociation Processes of Silane and Disilane at 193nm", J. Appl. Surf. Sci. 43, pp17~22, 1989

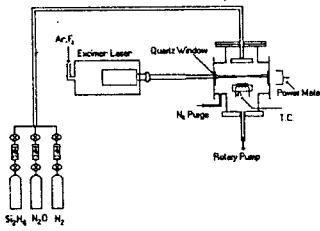


그림 1. System 구성도

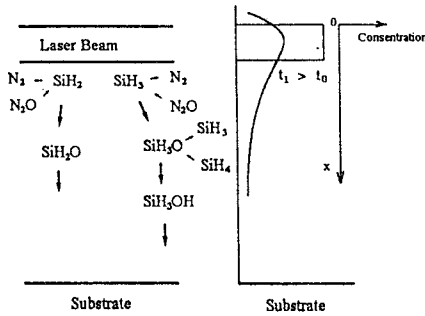


그림 2. 반응종의 확산 현상

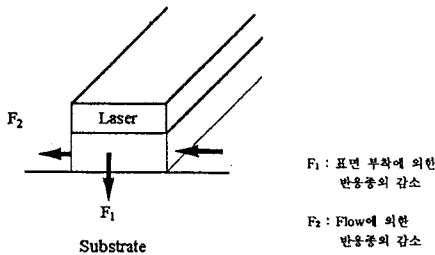


그림 3. 표면 부착과 convection flux에 의한 반응종 감소

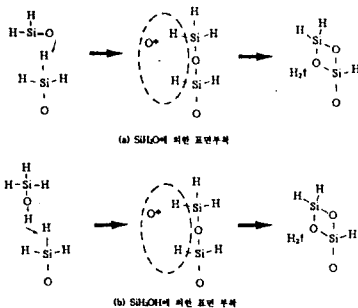


그림 4. Precursor에 의한 표면 부착

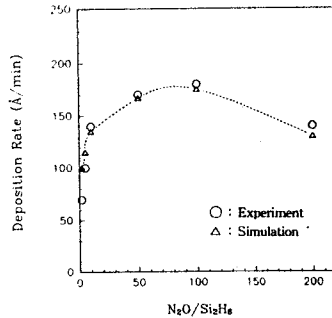


그림 5. 막성장율의 반응가스비 의존성

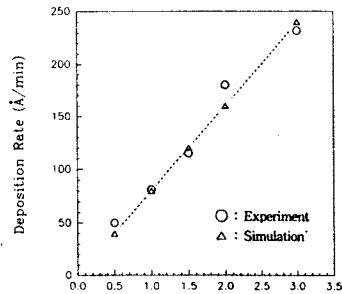


그림 6. 막성장율의 압력 의존성

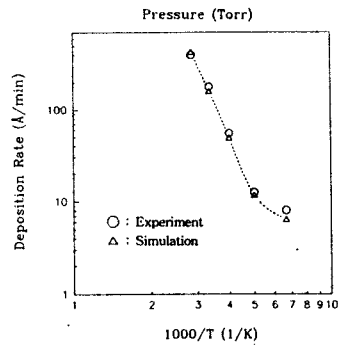


그림 7. 막성장율의 온도 의존성

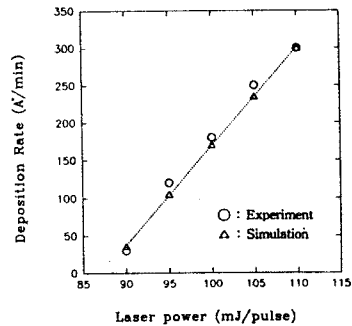


그림 8. 막성장율의 Laser power 의존성

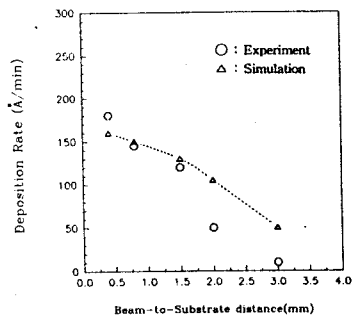


그림 9. 막성장율의 빔높이 의존성