

LCVD법을 이용한 박막성장장치의 제작 및 그 장치를 이용하여 제작한 Silicon Nitride 박막의 특성 연구

유동선 · 김일곤 · 이호섭 · 정광호*

창원대학교 물리학과, *연세대학교 물리학과
(1993년 7월 30일 접수)

A Study on the Fabrication of LCVD System and Characteristics of Silicon Nitride Thin Film Deposited by the System

D. S. Yoo, I. G. Kim, H. S. Lee and K. H. Jeong*

Department of Physics, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

*Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received July 30, 1993)

요 약 - LCVD법에 의한 박막성장장치를 제작하였다. 제작한 CO₂ 레이저는 CO₂:N₂:He이 1:1:8로 혼합된 가스를 사용하였으며 최대 출력은 60 W였고 혼합가스의 유량이 20 l/min, 방전전류 40 mA일 때 50 W의 비교적 안정된 출력을 얻을 수 있었다. 반응실의 기초 진공은 1×10^{-6} torr였으며 레이저를 기판에 수직 혹은 수평으로 조사할 수 있도록 설계하였다. 제작된 장치로 SiH₄ 및 NH₃를 재료로 하여 실리콘 및 quartz 기판위에 silicon nitride 박막을 증착하였다. 박막 성장시 가스를 흘리는 방식보다 가스를 채워놓고 하는 방식이 낮은 레이저 출력하에서 균일한 박막을 얻는데 효율적이라는 것을 발견하였다. 출력 55 W의 레이저를 실리콘 기판에 5분간 조사하였을 때 최대 두께 1.5 μ m의 박막을 얻었으며 quartz 기판위에는 출력 4 W, 조사시간 6분에서 두께가 약 1 μ m인 비교적 균질의 박막을 얻을 수 있었다. FT-IR 및 XPS 분석 결과 SiH₄와 NH₃의 혼합비가 1:12일 때 비교적 nitride화가 잘 된 박막이 얻어졌음을 알았다.

Abstract - The LCVD system was fabricated. We used the mixed gas for CO₂ laser with the mixing rate of CO₂:N₂:He=1:1:8, and obtained the maximum power of 60 W. With gas flow of 20 l/min and discharge current of 40 mA, the laser showed relatively stable power of 50 W. The basic pressure of the chamber was 1×10^{-6} torr and the laser beam could be irradiated in normal or parallel direction at substrate. Silicon nitride thin film was deposited on silicon and quartz by use of SiH₄ and NH₃. It was found that the filled gas method was more effective than the flowing gas method for surface smoothness of the film. When 55 W laser was irradiated for 5 minutes on silicon substrate we obtained the maximum thickness of 1.5 μ m, and the thickness of 1.0 μ m was obtained on quartz with 4 W power and 6 minutes irradiation. It was found by FT-IR and XPS that the well nitrided film could be obtained when the ratio of SiH₄ and NH₃ was 1:12.

1. 서 론

LCVD(laser induced chemical vapor deposition)는 CVD의 일종으로서 레이저에 의해 가스의 분해에 필요한 에너지를 공급받는 방식이다. LCVD에 의한 박막의 제작은 1976년 Christensen이 CO₂ 레이저를 이

용한 CVD로 실리콘의 박막을 성장시킴으로서 처음 시작되었는데[1] 이후 LCVD에 관한 많은 연구를 통하여 재료가스 및 레이저의 적절한 선택에 의해 금속, 반도체, 부도체 등의 박막이 LCVD를 통하여 제작될 수 있다는 것이 밝혀졌다[2-6].

LCVD에 의한 박막의 제작시 레이저는 크게 두 가

지로 이용된다. 첫째 레이저를 기관에 수평으로 조사하여 재료가스가 레이저 광자를 직접 흡수함으로써 광분해에 이용되는 경우[7-8], 둘째 레이저를 기관에 수직으로 조사함으로써 광분해 효과 외에 기관의 가열에도 이용되는 경우 등이다[9]. 첫번째 방법에 있어 가장 중요한 것은 레이저의 파장과 그 파장에 대한 재료가스들의 흡수관계이며, 이때 레이저의 출력, 가스의 압력, 기관의 온도 등도 중요한 변수가 된다. 두번째 방법은 첫번째 방법에 비하여 레이저빔에 의한 기관의 직접 가열[10]이라는 요소가 첨가되기 때문에 그 과정이 복잡한 반면 레이저빔이 조사되는 부분에만 증착을 시킬 수 있다는 장점이 있으며 이러한 국소 선택적 증착의 잇점 때문에 수직으로 조사하는 방법도 반도체 집적회로 등의 미세구조에 응용하기 위하여 많이 연구되고 있다. 그러나 국내에서는 아직 많이 연구되고 있지는 않은 기술이다.

본 논문에서는 LCVD의 활발한 연구를 위하여 본 연구진이 직접 제작한 LCVD 장치의 특성과 그 장치를 이용하여 제작한 silicon nitride 박막의 두께 및 nitride화에 관하여 조사하였다.

2. 실험장치의 제작

2.1. CO₂ 레이저

제작한 LCVD 장치의 주요 부분은 에너지원인 레이저, 가스의 분해와 증착이 일어나는 반응실, 가스의 공급 및 배기장치 등이다. LCVD에 사용하는 레이저는 재료가스의 흡수 스펙트럼 및 bonding energy 등을 고려하여 레이저의 파장과 출력을 선택하는데 현재 LCVD에 사용되는 레이저는 CO₂ 레이저, Ar⁺ 레이저, Nd YAG 레이저, eximer 레이저 등 다양하다[11]. 본 연구에서는 CO₂ 레이저를 제작하였다. CO₂ 레이저를 제작한 이유는 CO₂ 레이저의 주파장(10.6 μm)이 현재 널리 쓰이는 실리콘 반도체의 재료가스인 SiH₄의 광 흡수 분해에 용이하며 적외선 영역의 열선이므로 기관의 가열에도 유용한 때문이었다. CO₂ 레이저의 출력은 공진기의 길이 CO₂, N₂, He 등의 혼합 비율, 방전 전압, 방전관내의 압력 등에 의하여 영향을 받는데[12] 본 연구에서 제작한 CO₂ 레이저는 공진기의 길이를 120 cm로 하였으며 수냉을 위하여 내경 18 mm, 외경 38 mm의 이중 pyrex관으로 만들었다. 공진기의 양끝

에는 ZrCu에 금을 코팅한 전방사경과 ZnSe에 다중 박막을 입힌 평면경을 부착하였다. 전극은 전도성이 좋은 Al을 사용하였으며 전극간의 거리는 80 cm로서 출력단이 음극인 DC 방전방식을 택하였다. 가스는 CO₂, N₂, He이 1:1:8로 미리 혼합된 가스를 흘려주는 방식을 택하였으며 출력은 가스의 유량 및 방전전류를 통하여 제어할 수 있도록 제작하였다.

2.2. 반응실

반응실은 배기속도 360 l/min의 회전식 펌프, 직경 4 inch의 유확산 펌프, 액체질소 cold trap 등을 이용하여 가스를 채우지 않았을 경우의 기초 압력이 1×10⁻⁶ torr를 유지하도록 제작하였다. 반응실은 내경이 135 mm 높이가 200 mm인 스테인레스 재질의 원통형이며 반응실의 벽에는 열전대, 가스의 주입 및 배기구, 레이저빔의 유입창 등을 설치하였으며 반응실의 내에는 회전 가능한 기관지지대를 설치하였고 가스는 기관위에 뿌려줄 수 있도록 하였다. 그리고 반응실이 일정한 가스압력을 유지할 수 있도록 반응실 차폐용 밸브를 설치하였다. 직경 6 mm의 pinhole을 통과한 레이저빔은 촛집거리 280 mm의 렌즈 및 KCl 창을 지나 반응실로 유입되도록 하였다. 기관온도는 Chromel-Alumel 열전대를 이용하여 측정하였으며 위치는 기관 뒷면에 놓이도록 하였다. 가스의 제어는 각 가스에 연결되어 있는 유량계를 이용하였고 가스를 일정한 압력으로 채우고 실험하는 경우에는 반응실을 차폐하고 반응실에 연결된 Pirani 게이지를 이용하여 압력을 측정하였다. 그림 1은 제작된 LCVD 장치의 전체 개략도이다.

3. 실험장치의 특성

제작된 CO₂ 레이저의 출력은 유량 20 l/min, 방전 전류 50 mA의 범위내에서는 방전전류 및 혼합가스의 유량에 선형적인 증가형태를 보였으며 방전전류 40 mA 유량 20 l/min에서 빔의 직경이 12 mm이고 Gaussian 형태인 50 W의 가장 안정된 출력을 얻을 수 있었다. 그러나 가장 안정된 경우에도 약 10% 정도의 떨림이 있었다. 그 이유는 혼합가스의 불안정한 흐름과 mirror를 O ring을 이용하여 공진기에 연결함으로써 열팽창에 의해 시간이 지나면 mirror의 정렬이 흐트

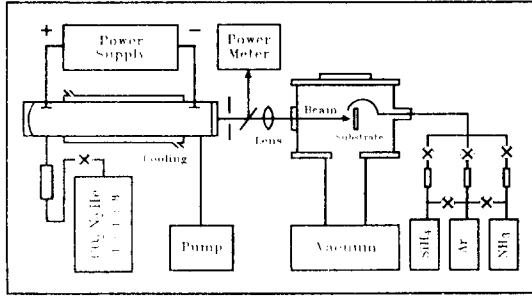


그림 1. LCVD 장치의 개략도.

러진 때문에 밝혀졌으며 차후 개선할 예정이다.

레이저를 기판에 조사시키면 기판의 온도는 상승하게 되며 기판의 온도는 매우 중요한 변수이다. 기판의 온도는 열확산 방정식

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D\Delta^2 T = \frac{Q}{C_p}$$

Q : source of the heat, C_p : thermal conductivity, D : diffusivity, T : temperature

에 의하여 이론적으로 계산될 수 있다[13]. 그러나 실제에 있어서 증착이 일어나는 부분의 정확한 온도 측정은 어려운 문제이다. 그림 2는 본 실험에서 이용한 방법에 의한 레이저 출력 및 조사시간에 따른 실리콘 기판의 온도 증가이다. 그러나 레이저 출력의 불안정 및 열전대를 이용한 온도 측정시 위치 및 접촉의 오차 등으로 인하여 기판의 온도를 실험장치의 제어수단으로 사용하기는 어려웠다. 레이저 출력의 안정 및 정확한 온도의 측정은 본 장치의 가장 중요한 개선점이라 여겨진다.

4. Silicon Nitride 박막의 제작

본 연구진이 제작한 LCVD 장치를 이용하여 SiH_4 와 NH_3 혼합가스를 사용하여 quartz 기판 및 N-type 실리콘(P-doping, 비저항 $4.0 \sim 6.0 \Omega\text{cm}$, 두께 $24.001 \sim 25.19 \text{ mm}$) 기판위에 질화실리콘(silicon nitride) 박막을 증착하였고 박막의 형성 유무, 레이저 조사시간에 따른 두께, FT-IR, XPS 등을 통한 가스 혼합비율에 따른 박막의 질화에 관하여 조사하였다.

4.1. 가스 공급방식에 따른 박막 형성

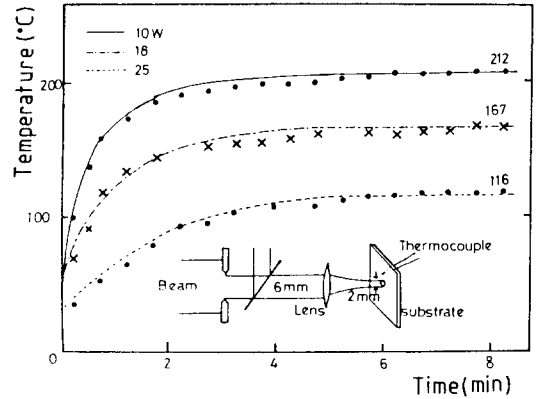


그림 2. 레이저의 조사시간에 따른 실리콘 기판의 뒷면 온도.

표 1. 시료의 제작시 실험조건

| Laser | |
|------------------------------|-----------|
| Input voltage | 13 kV |
| Mixed gas flow | 20 l/min |
| Discharge current | 40 mA |
| Power | 50 W |
| Beam dia.(surf) | 2 mm |
| Chamber | |
| 기판에열온도 | room temp |
| Gas pressure | 20 torr |
| $\text{SiH}_4 : \text{NH}_3$ | 1 : 6 |
| Irradiation time | 5 min |
| Substrate | N type Si |

먼저 가스의 공급방식과 박막형성 사이의 관계를 알아보기 위하여 시료의 표면에 가스를 흘리는 방식과 반응실을 일정한 혼합가스의 압력으로 유지하여 증착하는 방식을 택하여 보았다. 표 1은 박막성장시 사용한 대표적인 실험조건이다. 측정을 위한 시료들의 제작 조건은 표 1의 조건에서 레이저의 출력과 가스공급 방식만을 다르게 하였다. 실리콘 기판을 사용하는 경우는 pin-hole을 제거하였는데 그 이유는 레이저 출력의 한계 때문이었으며 quartz 기판의 경우에는 pin-hole을 사용하였다.

가스를 흘려주는 방식을 취한 경우 50 W 이하의 레이저 출력하에서는 가스 유량에 관계없이 증착이 일어나지 않았으나 가스를 채우고 한 경우는 반응실의 압력이 5 torr 이상일 때 비교적 낮은 레이저 출력(30 W)하에서도 증착이 일어남을 관찰할 수 있었다. 표

표 2. 가스 주입방식과 박막 형성 사이의 관계(SiH₄ : NH₃ = 1 : 6, 증착시간:5분)

| 가스를 흘리는 경우 (cc/min) | | | | 레이저 출력 | 가스를 채우는 경우 (torr) | | | |
|------------------------|----|----|----|-----------|----------------------|---|----|----|
| 3 | 10 | 15 | 20 | | 3 | 5 | 10 | 20 |
| × | × | × | × | 30 W | × | ○ | × | × |
| × | × | × | × | 40 W | × | ○ | ○ | ○ |
| × | × | × | × | 50 W | × | ○ | ○ | ○ |
| ○ | ○ | ○ | ○ | 55 W | × | ○ | ○ | ○ |

○: 박막이 형성됨, ×: 박막이 형성되지 않음

2는 가스 공급방식에 따른 예열하지 않은 silicon 기판에서의 박막형성 유무이다.

가스를 채우는 경우 20 torr 이상은 압력측정이 어려워(Pirani 게이지) 조사하지 못하였으며 가스를 흘려주는 경우에도 20l/min 이상과 55 W 이상에 관하여는 유량계 및 레이저 출력의 한계로 측정하지 못하였다. 기판을 예열하게 되면 가스를 흘려주는 방식을 택할 경우에도 증착이 일어남을 관찰할 수 있었다. 이 모든 과정은 레이저의 출력 밀도, 가스의 분압, 표면의 온도 상승 등을 종합하여 정량적으로 분석하여야 하나 현재의 여건상 할 수 없었으며 추후 장치의 개선을 통하여 모델을 수립할 예정이다.

4.2. 두께 변화

실리콘과 quartz 위에 silicon nitride 박막을 성장시켜 두께를 측정하였다. Quartz를 기판으로 사용한 이유는 추후 microlens 등에 응용하기 위한 것이다. 실리콘 기판의 경우 가스를 흘려주는 방식으로서 예열한 기판과 예열하지 않은 기판을 조사하였으며, quartz 기판의 경우는 예열하지 않고 가스를 채우고 성장하였다.

그림 3은 SiH₄의 유량을 10 cc/min로 하고 SiH₄와 NH₃의 혼합비를 1:6으로 하였을 때 예열하지 않은 기판에 55 W를 조사한 경우와 100°C로 예열하고 50 W를 조사한 경우의 시간에 따른 두께이다(그외는 표 1과 같음). 레이저의 출력이 다른 것을 비교한 이유는 50 W의 경우 예열하지 않으면 5~10분 영역에서 증착이 일어나지 않았으며 55 W의 경우 예열을 하면 기판이 손상되었기 때문이다. 예열한 시료는 증착부위의 두께가 레이저 조사시간에 따라 점진적으로 증

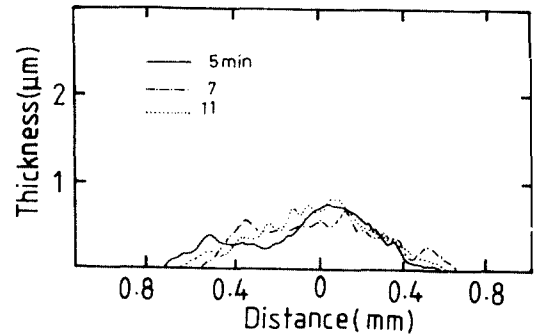
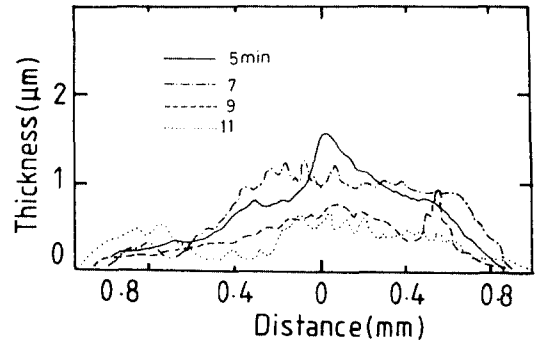


그림 3. 레이저 조사시간에 따른 박막의 두께. (a) 실리콘 기판 레이저 출력 55 W, (b) 실리콘 기판 레이저 출력 50 W (100°C 예열).

가하는 추세를 보이며 예열하지 않은 시료는 증착 두께가 오히려 감소하는 추세를 보였는데 이는 예열하지 않은 시료의 경우 레이저의 출력 밀도가 너무 큼으로 인하여 오히려 desorption이 일어난 것이라고 판단된다. 그리고 증착 단면이 일정치 않은 점과 Talystep의 측정오차를 감안하더라도 증착부위의 분포가 레이저 빔의 영역 안에 국한된 것은 관찰할 수 있었다.

Quartz를 기판으로 사용했을 때 출력이 5 W 이상이 되면 기판에 심한 손상이 초래되었으며 가스를 흘리고 실험한 경우는 유량에 관계없이 증착이 일어나지 않았으나, 가스를 채우고 했을 때 반응실의 압력이 10 torr 이상이면 레이저의 출력 4 W에서 박막이 생성되었다. 그리고 생성된 박막의 표면은 silicon의 경우보다 표면이 균일함은 쉽게 알 수 있었는데 이는 가스를 채워 놓음으로서 가스 분포가 균일해진 때문이라 생각된다(그림 4).

4.3. 혼합비에 따른 박막의 조성

증착된 시료의 화학적 조성을 알아보기 위하여 FT-

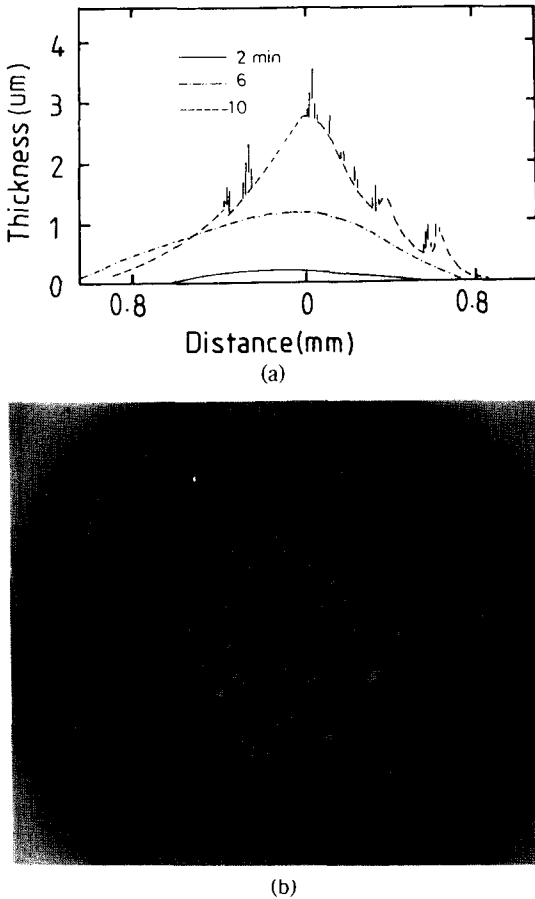


그림 4. 레이저 조사시간에 따른 박막의 두께. (a) Quartz 기판 레이저 출력 4 W, (b) 8 W의 레이저빔을 8 분간 조사하였을 때 손상된 quartz 기판(50배).

IR 및 XPS 를 조사해 보았다. SiH₄와 NH₃를 이용한 silicon nitride의 LCVD에서 박막의 화학적 조성은 가스의 혼합비에 가장 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 레이저를 기판에 평행하게 조사하는 경우의 혼합비는 대략 1 : 120으로부터 1 : 2,000 이상으로까지 분포되어 있으며[14] 레이저를 기판에 수직으로 조사하는 경우에는 1 : 6에서 1 : 22 정도의 혼합비에서 양질의 박막을 얻었다는 보고가 있다[15]. 이상적인 Si₃N₄ 박막의 경우에 가스의 혼합비가 이처럼 커야 하는 이유는 CO₂ 레이저 광자에 대한 흡수 분해가 SiH₄의 쪽이 NH₃에 비하여 현저히 큼으로 인하여 실리콘이 많은 (silicon rich) 박막이 형성됨을 피하기 위함이다. 레이저를 기판에 수직으로 조사하는 경우 혼합비가 줄어드는 이유는 기판의 열효과가 가스의 분해에 큰

표 3. Si₃N₄의 FT-IR 흡수단의 위치[16]

| 위치(cm ⁻¹) | bond 형태 |
|-----------------------|---------------------------|
| 850 | Si-H bending vibration |
| 870 | Si-N stretching vibration |
| 1,200 | N-H bending vibration |
| 2,170 | Si-H stretching vibration |
| 3,300 | N-H stretching vibration |

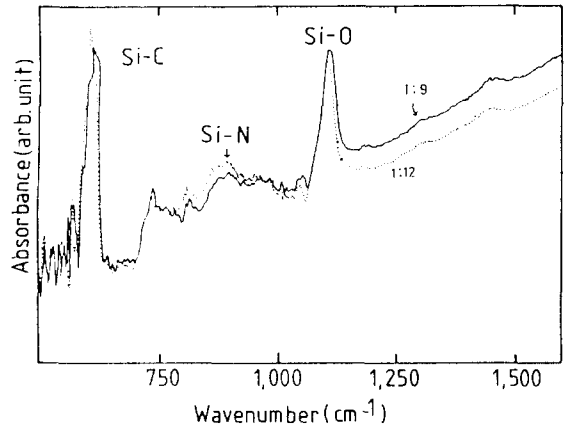


그림 5. 박막의 FT-IR 스펙트럼(레이저 출력 40 W, 레이저 조사시간 8분).

영향을 미쳤기 때문이다.

본 실험에서는 SiH₄와 NH₃의 혼합비율을 1 : 3에서 1 : 20까지 변화시키면서 박막을 제작하여 혼합비율에 따른 박막의 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 기판에 열 없이 레이저의 출력은 40 W, 가스압력은 20 torr 증착 시간은 8분으로 하였다. 그러나 FT-IR 측정결과 870 cm⁻¹ 근처에서 Si-N bond로 여겨지는 peak를 발견 하였으나 그것만으로는 비율의 변화에 따른 거동을 조사하기엔 미흡하였다(그림 5).

그리고 오히려 모든시료에서 610 cm⁻¹ 근처의 Si-C bond에 의한 강한 흡수가 나타났는데 C의 존재는 의문으로서 진공 문제라 여겨지나 정확한 분석을 통하여 제거해야 할 것이다. 그러나 XPS 측정에서는 좀 더 나은 결과를 볼 수 있었는데 그림 6은 출력 55 W의 레이저를 9분간 기판에 수직으로 조사한 시료의 XPS 결과이다. 이때 가스의 혼합 비율은 1 : 6과 1 : 12였다. 그림에 나타난 바와 같이 두 개의 peak는 XPS standard spectrum table의 순수 Si 2p 궤도전자의 binding energy peak 및 N 1s 궤도전자의 binding energy peak와 거의 일치하였으며 약간의 shift는 이들이 화

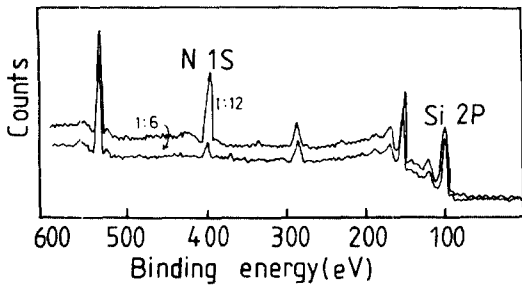


그림 6. 박막의 XPS 그림(레이저 출력 55 W, 레이저 조사시간 9분).

합물에서 나온 때문으로 볼 수 있다. 그리고 1:6인 시료의 것보다 1:12인 시료의 N 1s peak가 상대적으로 더 커졌음을 볼 수 있고, 이 점에서 비율이 증가할 수록 nitride화가 더욱 잘된 것이라 해석할 수 있다.

5. 결 론

LCVD 장치를 제작하고 그 장치를 이용하여 SiH_4 및 NH_3 를 재료로 silicon nitride 박막을 제작한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 제작된 LCVD 장치는 박막성장장치로서 잘 제작되었으나 레이저 출력의 안정 및 온도 측정의 정확성이 요구된다.

(2) 시료의 제작시 가스를 흘려주는 방식보다는 반응실을 일정한 가스의 압력으로 채우고 박막을 성장시키는 것이 낮은 레이저의 출력하에서 균일한 박막을 얻는데 효율적이다.

(3) Silicon nitride 박막을 제작하는 경우 SiH_4 및 NH_3 의 비는 커야하며 1:12의 경우 비교적 질화가 잘된 박막을 얻을 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단

의 대학부설연구소 지원 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C. P. Christensen and K. M. Lakin, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 254 (1978).
2. G. Leyendecker, D. Bauerle, P. Geittner and H. Lyd-tin, *Appl. Phys. Lett.* **43**(3), 273 (1983).
3. R. W. Andreatta, C. C. Abele, J. F. Osmudsen, J. G. Eden, D. Lubben and J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.* **40**(2), 183 (1982).
4. S. D. Allen, *J. Appl. Phys.* **52**(11), 6501 (1981).
5. T. F. Deutsch, D. J. Ehrlich, R. M. Osgood and Z. Liao, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 847 (1980).
6. R. Solanki, P. K. Boyer, J. E. Manhan and G. J. Col-lins, *Appl. Phys. Lett.* **38**(7), 572 (1981).
7. D. Bauerle, G. Leyendecker, D. Wagner, E. Bauser and E. Y. C. Lu, *Appl. Phys.* **A30**, 147 (1983).
8. M. Meunier, J. H. Flint, J. S. Haggerty and D. Adler, *J. Appl. Phys.* **62**(7), 2812 (1987).
9. J. F. Gibbons and T. W. Sigmon, *Laser annealing of semiconductors* (Academic Press, New York, 1982) Chap. 10, pp. 339-350.
10. B. Jensen, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Orlando, 1985), pp. 169-176.
11. M. Hanabusa, A. Namiki and K. Yoshihara, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 626(1979).
12. 김인곤, 김일곤, 박승한, 박영서, 윤영주, 원우론집 **11**, 223 (1984).
13. M. Spark, *J. Appl. Phys.* **47**(3), 837 (1976).
14. E. T. S. Pan, J. H. Flint, D. Adler and J. S. Haggerty, *J. Appl. Phys.* **61**(9), 4535(1987).
15. A. Sugimura, Y. Fukuda and M. Hanabusa, *J. Appl. Phys.* **62**(6), 3222 (1987).
16. E. A. Taft, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1341 (1971).