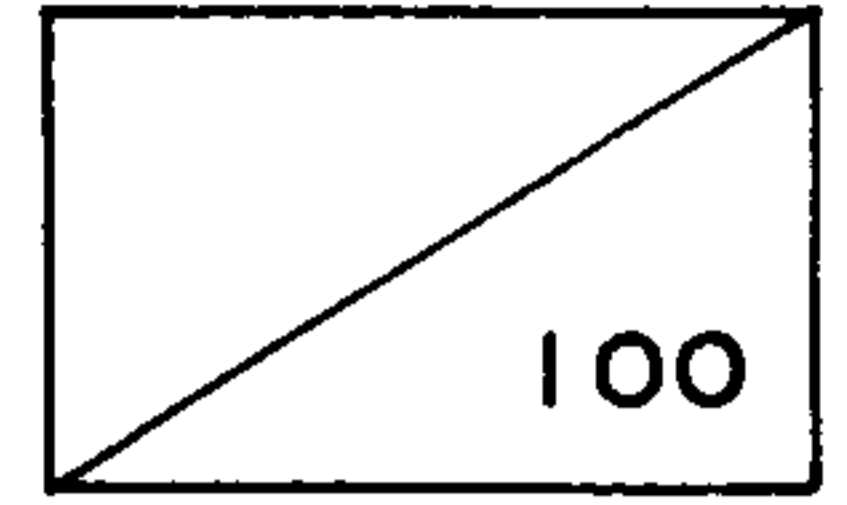


제 1 차 년 도  
연 차 보 고 서



# 소재공정기술개발

## 하전 증착 시스템 개발

Development of Ionized Cluster Beam Deposition System

연구기관  
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

1991년 9월 5일  
과학기술처

# 제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “소재 공정기술 개발”사업의 세부과제인 “하전 증착 시스템 개발”사업의 연차보고서로 제출합니다.

1991. 7. 26.

주관 연구 기관 : 한국 과학 기술 연구 원

총괄 연구책임자 : 윤 경 석(전기화학실 책임연구원)

연구 원 : 신 치 범(전기화학실 선임연구원)

주 재 백(전기화학실 선임연구원)

조 병 원(전기화학실 선임연구원)

조 원 일(전기화학실 연구원)

김 형 선(전기화학실 연구원)

\*박 성 용(전기화학실 연구원)

\*이 철 환(전기화학실 연구원)

연구 조 원 : 김 광 진(전기화학실 연구조원)

\* 위 축 연구원

위탁연구책임자 : 문 상 흡(서울대학교 화학공학과)

여 백

## 총 목 차

제 1 편 하전 증착 시스템 개발 ..... 5

제 2 편 화학 증착용 반응물질의 분해 특성에 관한 연구 ..... 85

여 백

## 제 1 편 하전 증착 시스템 개발

총괄 연구책임자 : 윤 경 석(전기화학실 책임연구원)

연구 원 : 신 치 범(전기화학실 선임연구원)

주 재, 백(전기화학실 선임연구원)

조 병 원(전기화학실 선임연구원)

조 원 일(전기화학실 연구원)

김 형 선(전기화학실 연구원)

\*박 성 용(전기화학실 연구원)

\*이 철 환(전기화학실 연구원)

연구 조 원 : 김 광 진(전기화학실 연구조원)

\* 위 축 연구원

여 백

## SUMMARY

The objective of this project is to develop an ionized cluster beam deposition (ICBD) system.

ICBD technique is characterized by the deposition of epitaxial films at low substrate temperature and the broad degree of control over the crystal structure of deposited films.

An ICBD system was designed and constructed. Clusters were formed by an adiabatic expansion and condensation process through the nozzle on boron nitride crucible heated by tantalum heater. Background pressure was kept below  $1 \times 10^{-4}$  mbar during deposition. Clusters were ionized by an ionizer, which consists of a cubic grid-type anode and a tungsten cathode for electron emission. The capacity of power source for cathode filament was 15 V, 150 A and for anode was 150 V, 1 A. The capacity of power source for accelerating voltage was 15 kV, 500 mA. The simulation technique of ICB trajectories was used in order to optimize the shape and spacing of acceleration electrodes to give the best beam uniformity.

By using the ICBD system developed, SnO<sub>2</sub> film was deposited. The uniformity of the film was studied with stylus-method. The surface and crystal structures of the deposited film were investigated with TEM and ED pattern, respectively.



여 백

# 요 약 문

## 1. 제 목

하전 증착 시스템 개발

## 2. 연구개발의 목적 및 중요성

하전 증착은 이온화된 클러스터를 이용하여 박막의 결정성 및 기타 물성들을 용이하게 조절할 수 있기 때문에 차세대 반도체 및 신소재 박막 제조 기술로서 그 연구가치가 높아지고 있다.

본 연구 개발의 목적은 하전 증착 시스템의 독자적인 설계와 그 제작 기술을 개발하고 효율적인 운전 기술을 확립하는데 있다.

## 3. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 하전 증착 시스템 개발을 위하여 클러스터의 생성 및 이온화 기술을 평가, 선정하고 이온화된 클러스터의 가속전극을 설계함으로써 하전 증착 장치를 설계·제작하였다. 이 장치를 이용하여 얻어진 박막의 특성을 비교 검토함으로써 최적의 조업조건을 찾고자 시도하였다.

## 4. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

하전 증착 장치를 설계 제작하였으며, 이 장치를 이용하여 SnO<sub>2</sub> 박막을 증착하였다. Stylus-방법을 활용하여 박막의 균일성을 조사하였고, TEM을 사용하여 박막의 표면 조직을 electron diffraction을 이용하여 결정구조를 조사하였다.

하전 증착 기술을 반도체, 신소재 등의 첨단산업에 응용할 경우 결정성이 우수하고 결함도가 낮은 박막을 생산할 수 있어 공정의 수율을 제고하고 그에 따라서 제품의 국제 경쟁력을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 이를 위해서는

다양한 재료에 대한 하전 증착 기술이 확립되어야 하며, 핵생성 이론에 대한 보다 근본적인 접근을 위해서는 이온화 과정 및 증착과정을 in-situ로 연구하는 것이 필요하다. 따라서 이에 대한 지속적인 연구가 적극 요망된다.

## CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	15
Section 1. Objective and scope of project .....	15
Section 2. Theoretical background .....	17
1. Ion assisted film formation .....	17
2. ICB deposition .....	20
3. History of cluster beam .....	26
4. Classical nucleation theory .....	35
Chapter 2. Experiment .....	48
Section 1. Experimental apparatus .....	48
1. ICB formation apparatus .....	48
2. Analysis of deposited film .....	53
Section 2. Experimental method .....	53
1. Construction of experimental apparatus .....	53
2. Prediction of ICB trajectories .....	56
3. Experiments on ICB deposition .....	57
Chapter 3. Results and Discussion .....	59
Section 1. Construction of ICB deposition system .....	59
Section 2. Uniformity of deposited film .....	59
Section 3. Structure of deposited film .....	65
Section 4. Trajectories of ICB .....	67
Chapter 4. Conclusion .....	73
References .....	74

여 백

## 목 차

제 1 장 서론 .....	15
제 1 절 연구개발의 목적과 범위 .....	15
제 2 절 이론적 배경 .....	17
1. 이온을 이용한 박막의 형성 .....	17
2. ICB-증착 .....	20
3. 클러스터 빔의 역사 .....	26
4. ICB-기술의 역사 .....	35
5. 고전 핵생성 이론 .....	40
제 2 장 실험 .....	48
제 1 절 실험장치 .....	48
1. ICB-제조 장치 .....	48
2. 증착시료의 분석 .....	53
제 2 절 실험방법 .....	53
1. 장치의 제작 .....	53
2. 이온화된 클러스터의 궤적 예측 .....	56
3. ICB-증착 실험 .....	57
제 3 장 결과 및 고찰 .....	59
제 1 절 ICB-증착 장치의 제조 .....	59
제 2 절 박막의 균일성 .....	59
제 3 절 박막의 구조 .....	65
제 4 절 이온화된 클러스터의 궤적 .....	67
제 4 장 결론 .....	73
참고문헌 .....	74

여 백

# 제 1 장 서론

## 제 1 절 연구개발의 목적과 범위

물리학과 화학의 여러 분야에서 클러스터의 개념이 흥미를 끌게 된 것은 최근의 일이 아니다. 사실 상 원자들의 작은 집단인 클러스터는 플라즈마 반응, 상변태, 박막과 표면형성, 촉매 등의 매우 적은 수의 현상에 관계된다. 그 표면에 매우 많은 양의 원자들이 위치하기 때문에 클러스터는 정상적으로 응축된 물질과는 다른 독특한 물리적·화학적 특성을 갖는다 [1]. 클러스터-과학에서 이론적 또는 실험적인 조사가 현재 강력하게 이루어지고 있다 [2]. 클러스터의 독특한 특성은 기초 과학 뿐만 아니라 응용물리나 화학분야에서도 관심을 모으고 있다. 일본의 고목교수에 의하여 클러스터 빔에 의한 막의 형성이 최초로 이루어졌다 [3]. 이 기술은 ionized cluster beam (ICB)-기술이라고 불리우며 그 중요성은 반도체-마이크로 전자회로학과 재료과학 분야의 급격한 발전에 힘입어 날이 갈수록 더해 가고 있다.

ICB-기술에 있어서 클러스터는 증착원료의 과냉에 의한 응축에 의하여 발생되는데 이것은 증기가 노즐을 통하여 고진공 영역으로 분출될 때 단열팽창에 의한 것으로 쉽게 이해될 수 있다. 이 기술의 주목할 만한 점의 하나는 비록 동일한 재료로 부터의 클러스터 형성이 정상적으로 기체상의 재료와 달리 어려움에도 불구하고 고체재료로 부터 정상적으로 형성된다는 것이다. 이와 같이 클러스터빔이 전자의 충돌에 의하여 부분적으로 이온화되고 막형성에 적합한 에너지로 가속된다.

1972년에 시작된 이 후 ICB-기술은 막형성 기술에서 일어나는 문제점들을 극



복하기 위하여 많은 종류의 재료들에 대한 증착에 이용되어 왔으며 [4], ICB-기술의 독특한 능력은 이온효과 뿐만 아니라 클러스터-상태의 특별한 성질에도 기여한다. 흡착원자에 대한 이동효과의 강화는 이러한 종류의 가장 돋보이는 효과중의 하나이며, 특히 막의 형성에 있어서 중요한 저 에너지를 갖는 고밀도의 이온빔을 실현하는 것은 이온화된 클러스터를 이용하지 않으면 매우 어렵다.

ICB-기술에 대한 원리와 응용에 대한 지식은 1972년 이후 점차적으로 축적되고 있는데, 이 기술에 대한 중요한 과제의 대부분은 이러한 관점에서 볼 때 이미 조사되었다. 그러나 더욱 조사가 요구되고 있는 몇개의 중요한 과제가 남아 있다. 우선 클러스터 형성기구는 많은 논란을 일으키는 요소인데 일부의 연구자는 단열팽창에 의한 금속 클러스터의 형성 가능성에 대하여 여전히 의문을 제기하고 있다. 클러스터의 형성은 ICB-기술에 있어서 기초적인 단계이므로 더욱 조사가 요구되고 있다.

급격하게 성장하고 있는 응용분야에서 ICB-기술은 많은 중요한 과제를 안고 있다. 반도체 기술에 있어서 IC-회로의 소형화와 고밀도화는 디바이스의 안정성과 신뢰성에 있어서 많은 문제점에 직면하고 있으며, 반도체 디바이스의 진보는 복잡한 구조의 준비를 가능하게 할 수 있는 공정기술의 발전에 크게 의존하고 있다. ICB-기술은 그 공정변수를 잘 조절하는 것이 가능하므로 이러한 문제점들을 해결하는 새로운 공정기술의 촉망되고 있는 후보기술의 하나이다.

최근에 이르기까지 ICB-기술은 금속, 반도체 및 산화물과 같은 무기재료 분야에서 주로 연구되어 왔다. 한편 유기화학에 있어서의 최근의 진보는 엘렉트로닉스와 재료과학에 있어서 많은 혁신을 가져올 수 있는 많은 중요한 화합물이 창출되어 왔다. 그러므로 유기막형성의 새로운 기술은 새로운 유기 디바이스를 실현하는데 있어서 크게 요구되고 있다. 고도로 조절된 막의 결정성과 분자구조는 특히 이 분야에 있어서 매우 중요하다. 이러한 관점에서 ICB-기술에 의한

유기막 형성은 많은 연구가 요구되고 있는 과제이다.

따라서, 본 연구에서는 ICBD system을 설계·제작하고 이 장치를 이용하여 제조한 박막들의 특성을 분석·비교함으로써 장치의 설계·제작 기술을 확보하고 최적의 조업조건을 찾는 데 그 목적이 있다.

## 제 2 절 이론적 배경

### 1 이온을 이용한 박막 형성

#### 가. 증착에 따른 막형성 과정

물질이 기판에 증착될 때 막은 다음과 같은 과정을 따라서 형성되게 된다.

- (1) 증착원자가 기판에 고정되는데 일부는 반사되고 다른 원자들은 기판에 흡착된다.
  - (2) 흡착된 원자는 기판표면의 다른 원자와 충돌하거나 적당한 핵생성 자리에 자리하여 안정한 핵을 형성할 때 까지 기판표면을 이동한다. 흡착된 원자들의 재증발이 이 과정에서 동시에 일어난다.
  - (3) 임계크기보다 큰 핵들은 열역학적으로 안정하며 이동원자의 고착과 방출의 균형에 의하여 성장한다.
  - (4) 성장하는 핵들은 이웃한 핵들과 합체하여 최종적으로 연속적인 막을 만든다.
- 위의 과정들은 기본적으로 증착원자와 기판원자 사이의 상호작용하는 힘에 의하여 결정되는 sticking coefficient, thermal accommodation coefficient, 재증발 전의 residence time 및 surface diffusion과 같은 성질들에 의하여 좌우된다. 증착원자의 탈착에 필요한 활성화 에너지와 원자상호간의 결합에너지 사이에서의 관계에 따라서 막이 성장하는 형태는 다음의 3가지로 나눌 수 있다.

(a) Volmer-Weber형 성장(3차원적인 섬모양의 성장)

(b) Frank- Van der Merwe형 성장(층상 성장에 의한 2차원적인 층)

(c) Stranski-Krastanov형 성장(처음에는 하나 혹은 두개의 단층의 층상성장과 후에는 섬모양의 성장)

기존의 증착기술에 있어서 막형성 과정은 기판온도, 증착속도, 증착시의 압력 및 기판의 표면조건과 같은 요인에 의해서 만이 조절이 가능하다. 그러므로 막성장기구는 주로 재료의 조합에 의하여 결정된다. 그러나 마이크로 일렉트로닉스에서의 최근의 진보는 결정구조와 방향의 조절, 낮은 기판온도, 초박막의 형성 및 막성질의 3차원적인 조절과 같은 막형성의 형태를 고도로 조절가능한 기술을 필요로 하고 있다.

고품질의 박막을 얻기 위해서 ion-assist에 의한 막 제조법은 1970년 초기부터 연구되어 왔으며 이온을 이용하게 되면 이온의 표면에 운동에너지를 전달할 수 있다는 장점이 있다. 이온전하의 존재는 또한 막을 형성하는 동력학에도 영향을 주게 되며 화학적인 활성이 이온에 의하여 강화된다. 이온의 이러한 효과는 오늘날 재료과학의 여러분야에서 사용되고 있으며 이온공학이라고 불리는 새로운 과학분야를 형성하고 있다.

나. 막형성에 있어서의 이온의 역할

고체표면에 대한 이온의 충돌은 그 에너지의 크기에 따라서 여러가지의 영향을 일으키는 것으로 알려져 있다. 예를 들면 1~5 keV범위의 에너지 범위에서는 주로 sputtering현상이 일어나며 5~20 keV 범위의 에너지에서는 소위 predeposition이 일어나는데 이는 이온들이 얇은 깊이에 주입되는 것이다. Predeposition된 이온들은 열확산에 대한 불순물 소스로서 이용될 수 있다. 수십에서 수백 keV의 빔에너지 상태에서는 ion implantation과정이 주로 일어나게 된다. 에너지가 낮은 쪽에서 이온들을 기판의 표면에 증착시킬 수 있다.

막형성에 대한 저에너지 이온 빔의 중요성은 고체에서의 원자간의 결합에너지

가 수 eV라는 사실에서 쉽게 이해할 수 있다. 온도 T에서의 열역학적 평형하에서 원자의 운동 에너지가  $kT$ 로 주어지는 것을 고려해 보면, k는 Boltzman 상수, 일반적인 증착기술에서 취급되는 원자의 에너지는 0.01~0.1eV정도로서 결합에너지보다 매우 작다. 그러므로 막의 성질을 효과적으로 조절할 수 있는 가능성이 거의 없다. 그러나 수 eV의 낮은 에너지의 이온충돌에 의하여 주목할 만한 효과가 기대될 수 있다 [4,5].

이온들의 운동에너지는 막형성에 있어서 다음과 같은 효과가 있다 [3,6].

(1) Sputtering effect

기판표면과 성장막의 표면이 계속하여 이온 스퍼터링에 의하여 크리닝된다. 이온 스퍼터링은 또한 스퍼터링된 기판물질의 증착 때문에 막과 기판사이의 계면에 천이층을 형성한다.

(2) 핵생성의 강화

이온충돌은 핵생성자리를 만드는 기판표면 원자의 재배열을 일으킨다.

(3) 이온주입효과

얕은 깊이의 이온주입은 경계면에 천이층을 형성하여 막과 기판과의 접착력을 향상시킨다.

(4) 국부적 가열효과

운동에너지가 격자양자에 전달될 때 기판의 표면이 국부적으로 가열된다.

(5) 이동효과

흡착원자의 이동이 운동에너지의 측면방향으로의 전달에 의하여 강화된다.

운동에너지 이외에 이온 전하의 존재는 막형성과정을 강화시킨다. 전하의 가장 큰 효과는 핵생성에 대한 에너지 장벽의 감소를 일으킨다는 것이다. 이 효과는 Wilson의 구름상자에 의한 유추에 의하여 이해될 수 있는데, 과포화된 증기의 핵생성은 우주선(cosmic ray)에 의하여 만들어진 이온전하에 의하여 강화되



게 된다. 이온화된 원자는 전기적으로 여기된 상태에 있으므로 이온들이 ground-상태에 있는 원자와는 매우 다른 막형성기구를 나타내는 것을 상상할 수 있다. 이온화된 원자의 전자궤도의 공간적인 방향성이 결정방향의 우선배열을 증진시킨다고 제안되었다 [7]. 또한 이온화된 입자를 사용하여 화학반응이 크게 강화된다.

실제적으로 저에너지의 이온빔을 다루는 것은 기술적으로 매우 어렵다. 이것은 주로 이온들이 서로 반발하여 빗나가게 하는 space charge에 기인한다. 비록 plasma assist기술이 막제조 및 표면처리에 있어서 보편적인 수단의 하나가 되었지만 이 기술에서 이온들은 방향성이 있는 빔의 형태로 고진공 영역으로 꺼낼 수 없다. ICB-기술에서 클러스터, 즉 1000개 정도의 원자에 의하여 약하게 뭉쳐진 모임은 단일 전하로 이온화되어 기판을 향하여 가속된다. 한개의 클러스터 이온이 많은 원자를 수송하게 되므로 클러스터 이온의 이용은 동일한 질량의 흐름에서 빗어지게 되는 공간전하의 문제점을 줄일 수 있다. 게다가 클러스터의 크기로 나누어진 가속에너지인 구성원자의 에너지도 이온화된 클러스터가 수 keV로 가속되더라도 수에서 수십 eV의 범위를 갖는다.

## 2. ICB-증착

### 가. ICB-증착의 원리

전형적인 ICB-소스의 개략도를 그림 1에 보였는데, 증착원료는 도가니 안에 넣고 도가니 내부에서 수 torr의 증기압을 갖도록 증발시킨다. 증기는 노즐을 통하여 고진공 영역으로 방출되며, 단열팽창 때문에 방출되는 증기는 과냉각되어 균일한 핵생성에 의하여 클러스터를 형성한다 [3,5]. 가장 중요한 조건은 증기가 연속적인 흐름으로 방출되어 초음속의 노즐빔을 형성해야 한다는 점이다. 이러한 조건을 위하여 노즐의 직경,  $D$ 는 도가니 내에서 증발원자의 평균자유행로,  $\lambda$ 보다 훨씬 커야 한다는 점이다. 이 조건은 molecular beam-증착에서 사용

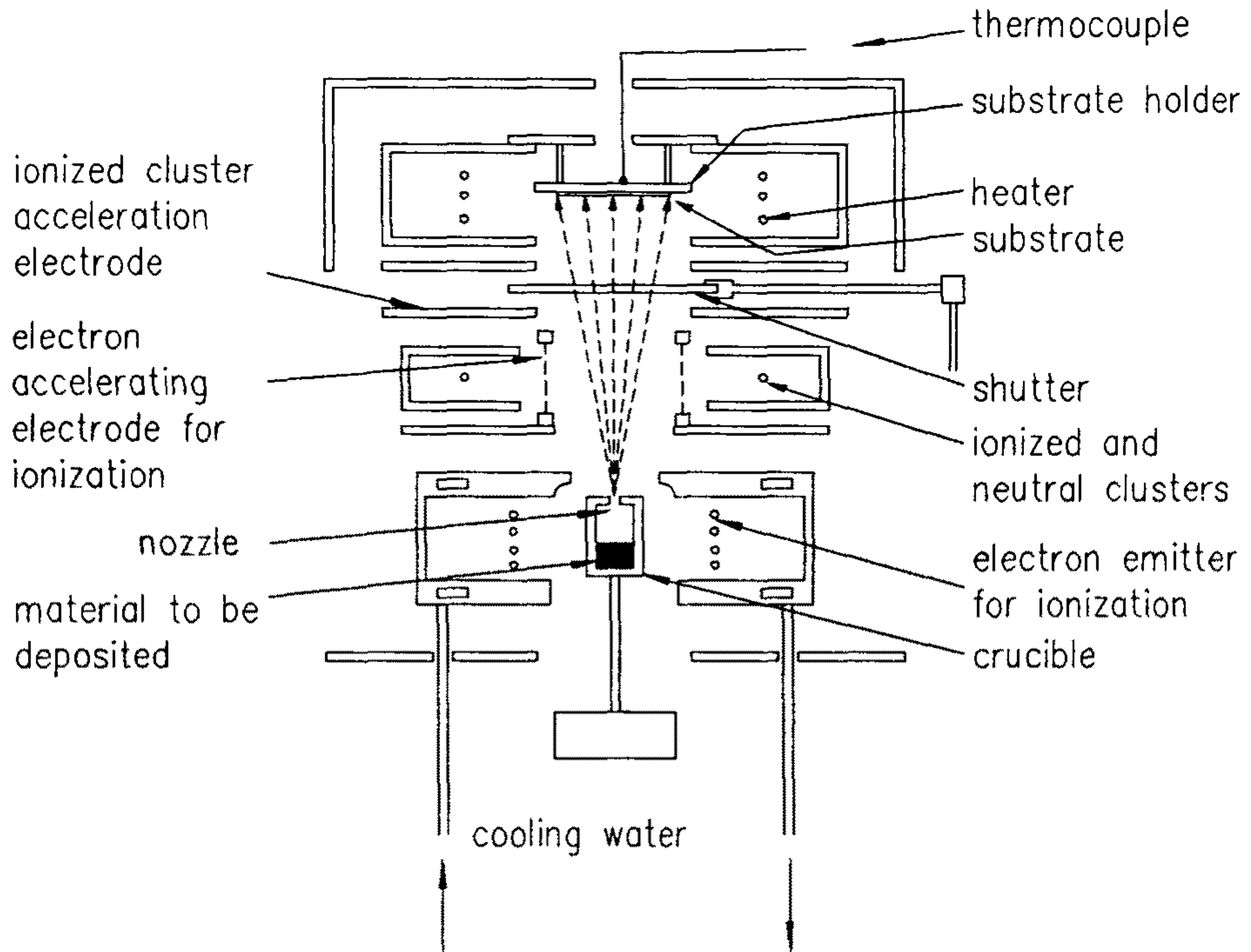


그림 1. ICB-소스의 개략도(단일 노즐 형태).

되는 Knudsen-소스의 조건과는 정반대인데, Knudsen-소스의 경우에는 노즐 직경,  $D$ 가  $\lambda$ 보다 작으며 증기는 충돌이 없는 molecular flow형태로서 orifice를 통하여 방출된다. 도가니 안의 압력,  $P_0$ 와 도가니 밖의 압력,  $P_1$ 의 비는 어떠한 교란작용이 없이 음속의 기체팽창을 위하여 충분하여야 한다. 통상의 ICB-소스는 0.5에서 2 mm의 직경을 갖는 단순한 실린더형의 똑바른 노즐을 갖는다. 노즐 길이,  $L$ 은 보통  $L/D$ 가 0.5~2가 되도록 설계한다. 긴 형태의 노즐은 바람직하지 않는데 그 이유는 노즐 벽을 따라서 경계층의 성장이 일어나서 증기의 흐름을 어렵게 하기 때문이다. 각각의 노즐이 위의 조건을 만족시키는 다중 노즐방식이 넓은 면적 기판에 균일한 증착을 가능하게 한다. 높은 증착효율을 얻기 위하여 원추형의 노즐을 사용하는 것이 유용할 수 있다 [8]. 도가니 온도  $T_0$ 는 원하는 증기압에 의하여 결정되며, 그 가열방식은 저항가열방법과 전자충돌에 의한 가열방식이 있다.

클러스터는 도가니 위에 장착된 이온화전극 시스템에서 전자의 충격에 의하여 이온화되는데, 가장 일반적인 형태의 이온화전극 시스템은 전자방출기에 둘러싸인 큐빅 그리드형 양극의 배열이며, 그 동작원리는 Bayard-Alpert ionization gauge와 유사하다. 이러한 형태의 클러스터 이온화 장치가 높은 이온화 효율을 갖는 것으로 알려져 있다[9,10]. 전체 클러스터 중에서 이온화되는 클러스터의 비는 이온화에 대한 전류( $I_e$ )를 변화시켜 조절할 수 있다. 예를 들면, 한개의 노즐에 대하여 얻어지는 이온화정도는 이온화된 클러스터가 하나로 하전된다고 가정할 경우에  $I_e = 100\text{mA}$ 에서 5~7%,  $I_e = 150\text{mA}$ 에서 7~15%,  $I_e = 300\text{mA}$ 에서 30~35%인 것으로 보고되었다 [11]. 이온화에 대한 전자의 추출전압  $V_e$ 는 보통 100에서 300V이며 클러스터의 이온화에 대한 전자의 최적에너지는 단원자 또는 분자에 대한 것보다 높은 것으로 보고되었다 [12].

이온화된 클러스터는 이온화 장치의 양극과 가속전극사이에 가해지는 가속전

압  $V_a$ 에 의하여 가속되며, 이 때 기판은 가속전극과 같은 전압에 놓여진다. 가속화된 클러스터 이온은 이온화장치에 의하여 이온화되지 않은 클러스터와 함께 기판에 충돌된다. 이온화된 클러스터는 가속전압과 일치하는 운동에너지를 가지지만 중성의 클러스터는 도가니 노즐을 통하여 방출되는 속도와 일치하는 운동에너지를 갖는다. 이온화된 클러스터 빔의 궤적은 넓은 기판에 균일한 충돌을 얻는데 중요하다. 이온의 궤적은 가속전극의 배열을 주의 깊게 설계하여 최적화 할 수 있다 [13]. 균일한 이온의 방사는 이온화장치와 가속전극 사이에 중간전극을 삽입하거나 빔축에 수직하게 교류전기장을 가하여 빔을 주사하여 더 효과적으로 얻어진다.

#### 나. ICB-증착장치

여러개의 ICB-증착장치가 미국과 일본에서 상용화되었다 [14-19]. 미쯔비시사에서 제작된 대표적인 ICB-장치는 다중 노즐시스템을 이용하여 150mm의 직경을 갖는 기판에 대하여 Cr, Cu 및 Al에 대한 증착속도가 50~300nm/min까지 얻어질 수 있다. 최근에 개발된 가장 진보된 ICB-증착장치는 지능적인 조절시스템을 갖고 있다 [20]. 이러한 시스템은 증착조건을 안정화시키고 막생성의 전체적인 과정을 조절하며 동작조건을 화면에 나타나게 한다. 표준의 ICB-소스는 오일 확산 펌프에 의하여 구동되는 고진공실에서 효과적으로 동작시킬 수 있다. 그러나 적합한 설계에 의하여 ICB-증착은 별다른 어려움이 없이 초진공실에서 이루어질 수 있다.

다중노즐을 갖춘 단일 도가니 시스템은 균일한 빔을 형성하며 그 예를 그림 2에 나타냈다 [21]. 이 시스템은 저항가열 방식과 전자충돌에 의한 가열 방식을 결합하여 도가니 온도를 정확하게 조절할 수 있다. 그림 3에 보인 것처럼 이중 클러스터 빔 시스템은 두개의 분리된 ICB-소스를 갖는 장치도 개발되었다 [22]. 이 시스템은 화합물 재료를 증착하는데 있어서 매우 유용하다. 조성과 결정구



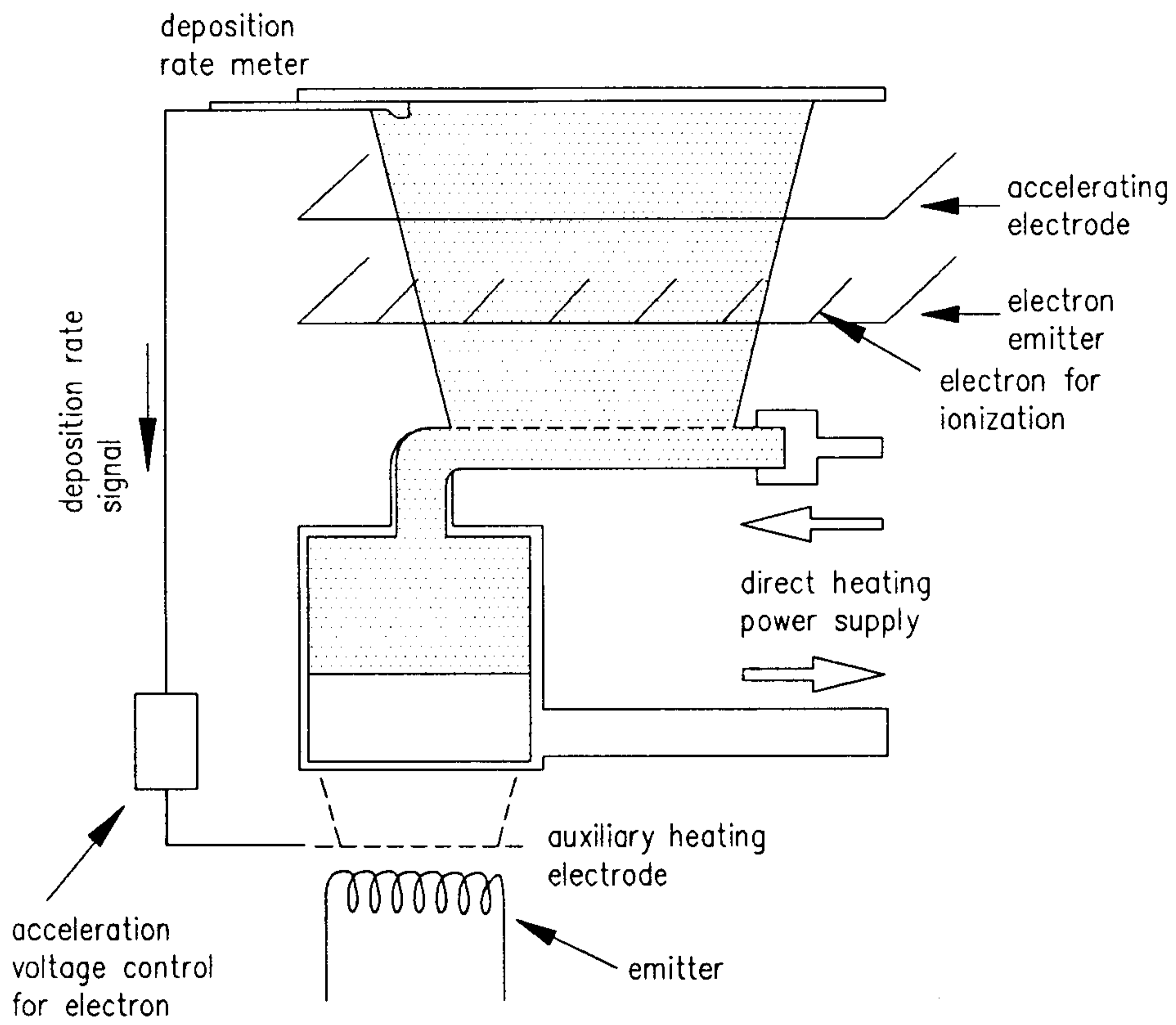


그림 2. 다중 노즐 형태를 갖는 ICB-소스의 개략도.

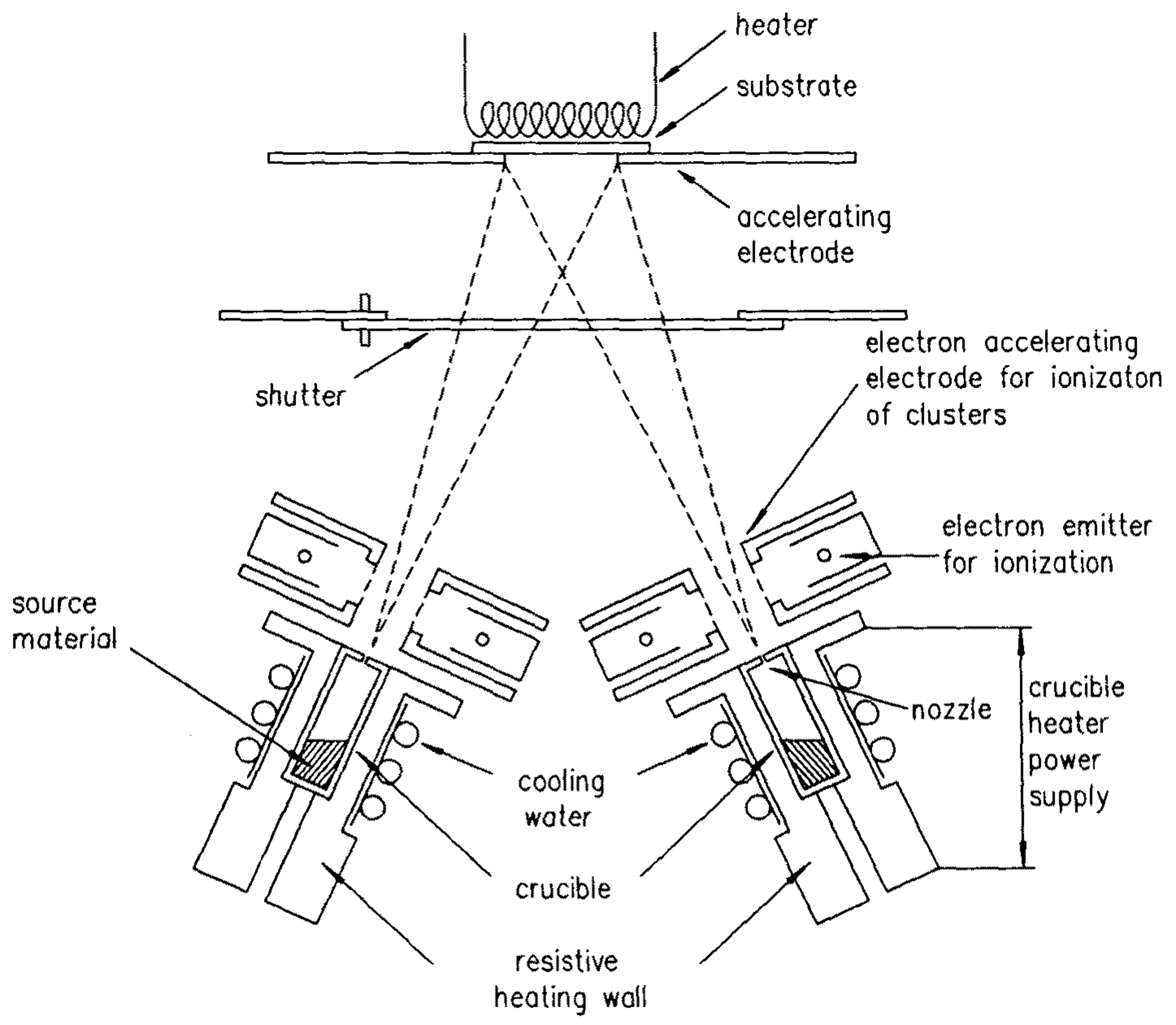


그림 3. 이중 클러스터 빔 시스템의 개략도.

조는 각 ICB-소스를 개별적으로 동작조건을 변화시켜 조절할 수 있다.

산화물, 질화물, 수소화합물 또는 탄화물과 같은 화합물재료는 RICB(reactive ICB)방법으로 증착할 수 있다. 이 방법에서 증착은 압력이  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  Torr의 범위의 낮은 압력의 반응성 기체 분위기 하에서 이루어진다 [23]. RICB 방법이 갖는 장점 중의 하나는 플라즈마가 이와 같이 낮은 압력조건 하에서는 생성되지 않는다는 것인데, 플라즈마는 비단 막과 기판에 방사손상을 줄 뿐만 아니라 에너지를 갖고 있는 입자의 충돌에 의하여 클러스터를 파괴시킨다. RICB 방법 대신에 ICB-소스와 microwave ion source를 사용하여 동시에 증착시키는 방법이 최근에 개발되었다 [24]. 이 방법에서는 반응성 기체가 microwave 이온소스에 의하여 만들어진 낮은 에너지의 단일 이온상태로 공급된다.

### 3. 클러스터빔의 역사

#### 가. 핵생성이론의 발전

클러스터의 정의는 원자와 분자의 집단으로 가장 작은 두개나 세개의 정도로 부토 크기는 미세결정이나 방울에 이르기까지 넓은 범위의 집합체를 포함한다. 클러스터는 물리나 화학의 많은 현상에서 발견되어지며 클러스터 과학에 있어서 가장 중요한 주제의 하나는 매질의 두상태에서의 상전이에 관한 것이다. 가장 간단한 상전이 모델에서는 새로운 상이 미세한 방울 또는 모상에서의 결정체의 형성에 의하여 나타난다고 가정한다. 이 모델에서 휘어진 표면에서의 열역학적인 평형을 고려하면 클러스터의 존재와 안정성을 설명할 수 있으며 또한 고전적 핵생성이론에 접근하게 된다. 핵생성이론과 클러스터 빔의 역사적인 발전에 있어서 가장 중요한 단계중의 몇몇을 그림 4에 나타냈다.

고전적 핵생성이론과 초음속 클러스터 빔의 관점에서 볼 때 클러스터의 역사는 다음과 같이 요약된다. 위에서 언급한 바와 같이 고전적 핵생성이론은 Gibbs-Thomson 식에서 기원하고 있으며 액체방울의 표면에서의 평형 증기압을 알

# History of Nucleation Theory

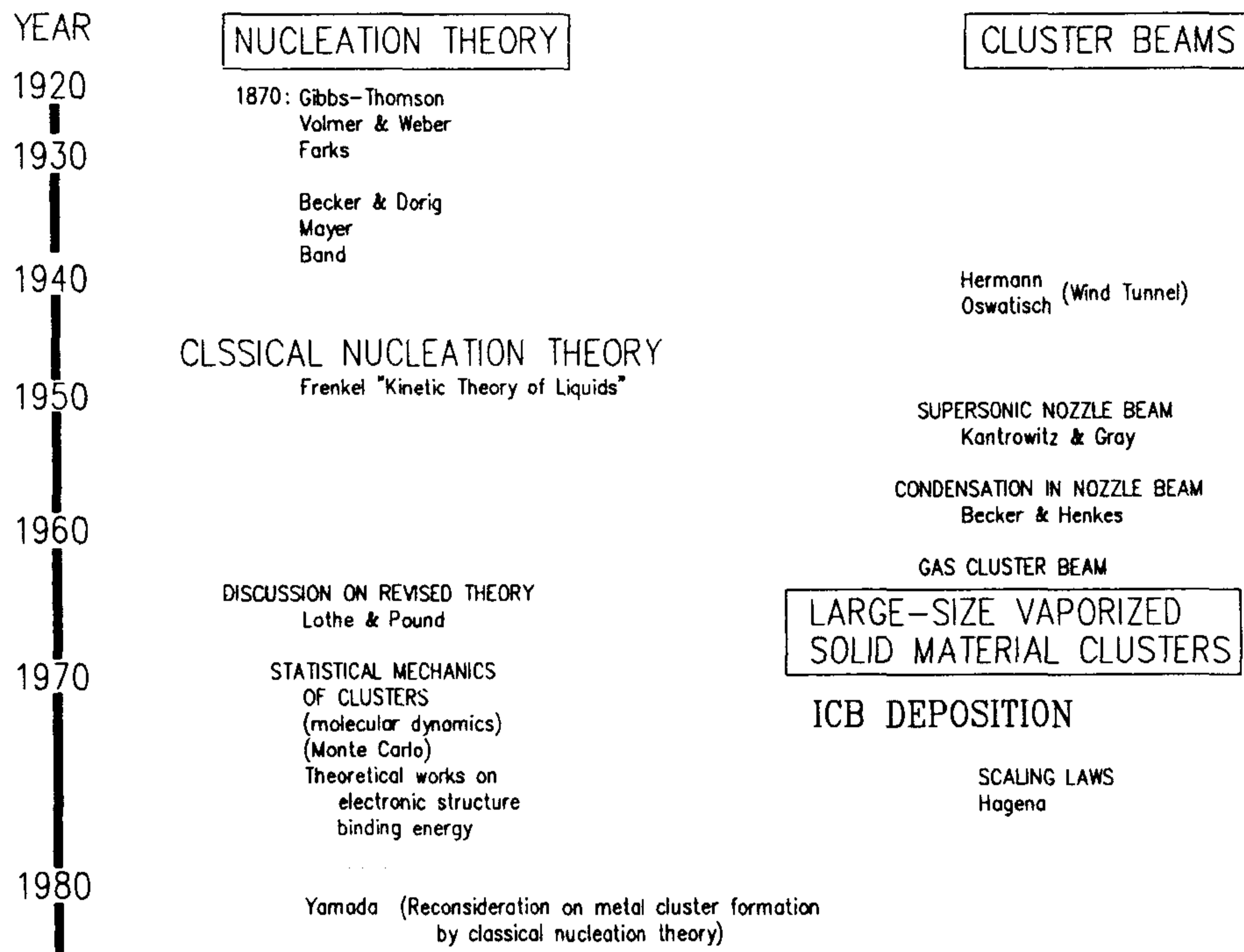


그림 4. 핵생성 이론의 역사.

게 한다 [25]. 20세기 초에 이 이론은 과포화와 과냉각 현상을 이해하는데 이용되었으며, 1927년에 Volmer와 Weber가 동력학적인 고려를 하여 Gibbs-Thomson 식을 이용하여 핵들의 생성속도를 유도하였다 [26]. 이 이론은 Farkas [27], Becker와 Dörign [28] 및 여러 연구자들에 의하여 수정·확장되었다. 기초적인 고전 핵생성이론은 Frenkel에 의하여 요약·정립되었다 [29].

고전 핵생성이론의 별명인 "liquid droplet theory"의 이름에서 알 수 있듯이 이 이론은 벌크재료의 성질로 부터 연장시켜서 클러스터의 성질에 접근한다. 클러스터에 대한 또 다른 접근은 원자와 분자의 본질을 이분자, 삼분자 사분자와 같은 더 큰 집단으로 확장하는 것이다. 이러한 작은 집단의 존재에 관한 것은 Langevin이 가스방전 플라즈마에서 극도로 작은 이온의 이동도를 설명하기 위하여 처음 제안되었다 [30]. 작은 클러스터의 핵생성현상은 Mayer [31]에 의하여 제안되고 Band에 의하여 발전된 통계역학적인 접근에 의하여 정확하게 다룰 수가 있다 [32]. 이론적으로 정확하지만 통계역학적인 방법은 클러스터의 크기가 증가할수록 수학적으로 매우 복잡하게 된다. 이것이 나중에 다뤄지게 되는 클러스터 빔 실험이 액체 방울이론에 의한 동력학적인 접근방법을 거의 독점적으로 사용하여 분석하는 이유가 된다.

Frenkel에 의하여 발표되기 전에 발전된 고전 핵생성이론에는 두가지의 주요한 문제가 있다. 그중 하나는 이 이론이 벌크재료의 표면장력과 밀도 등의 성질을 사용한다는 것이다. 우선 표면장력  $\sigma$ 는 클러스터의 핵생성속도를 평가에 결정적인 역할을 하는데 구성원자들의 많은 부분이 표면에 위치하므로 클러스터의 물리적인 성질이 벌크상태와 다르다는 것은 당연하다. 그러므로 수 nm의 작은 직경을 갖는 클러스터가 평평한 면의 표면의 표면자유에너지와 같은 값을 갖는다는 것은 옳지 않다. 그럼에도 불구하고 고전 핵생성이론은 작은 보정에 의하여 때때로 벌크표면장력을 측정하는데 사용되었다. 이러한 처리를

capillarity approximation 이라 한다. 이 문제에 대한 완전한 답은 통계역학적인 이론을 적용하여 찾을 수 있다. 다른 하나는 더 심하게 논란이 되는 문제로서 클러스터의 회전과 진동의 자유에너지이다. Lothe와 Pound는 세가지의 인자를 고려하여 수정된 이론을 제안하였다 [33]. 이들의 이론에 따르면 핵생성 속도가 고전 핵생성이론에 의하여 계산된 값보다  $10^{12} \sim 10^{18}$ 배 정도 더 크다. 이 이론이 제기된 후 많은 논란이 따랐으며 고전이론과 수정이론을 비교하기 위하여 많은 이론이 보고되었으나 결정적인 결론은 내리지 못하였다 [34].

1970년대에 고속처리 컴퓨터의 유용성이 molecular dynamic simulation [35-37]과 Monte Carlo simulation [38,39]같은 사실적인 모델에 의한 작은 클러스터의 시뮬레이션을 통하여 구조와 열역학적 성질을 결정할 수 있게 하였다. 이러한 계산들은 다만 100개의 원자이하로 구성된 작은 클러스터에 대하여 적용할 수 있으며 한가지 중요한점은 결정격자의 구조가 작은 클러스터에서는 불안정하다는 것이다. 클러스터의 성질은 주로 표면영역과 클러스터의 크기에 따라서 변하는 용융온도, 용융시의 잠열, 용융전 현상 등과 같은 열역학적인 성질에 의하여 영향을 받는다.

사실적인 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 이러한 조사는 고전 핵생성이론에 의한 작은 클러스터에 대한 취급이 어려운 것 처럼 보인다. 이들 계산과 핵생성이론을 결합시키려는 몇몇의 시도가 있었으며 [40,41], 이러한 계산이 고전 핵생성이론과 잘 일치하는 것으로 판명되었다. 이러한 진보된 계산은 클러스터의 열역학적인 성질에 대한 많은 시뮬레이션이 가능한 특정한 시스템에 대해서만이 수행될 수 있으므로 실제의 시스템에 있어서 핵생성현상을 평가하는 데에는 그다지 도움이 되지 않을 지 모른다. 한편 고전 핵생성이론이 실제의 핵생성현상을 더욱 근사하게 설명하는 것으로 기대된다.

나. 클러스터 빔의 발전



고전 핵생성이론은 결정성장 및 cloud chamber 등과 같은 물리나 화학의 다양한 분야에 적용할 수 있다. 우선 초음속의 클러스터의 형성은 고전 핵생성이론에 의하여 설명이 가능하며 또한 이 이론의 타당성을 확증할 수 있는 중요한 현상의 하나이다. 이러한 형태의 클러스터 형성은 Herrmann에 의해 초음속의 바람 터널에서 “condensation shock”로써 최초로 보고되었으며 [42], Oswatisch가 고전 핵생성이론으로 설명하였다 [43]. Kantrowitz와 Grey에 의한 초음속 노즐빔의 진보는 진공에서의 클러스터 빔의 형성에 대한 토대를 마련하였다 [44, 45]. 이들의 초음속 노즐빔은 단일한 소력을 갖는 고강도의 분자빔을 만들기 위한 것이었으며 기체팽창 과정에 따른 응축을 일으키려는 의도는 아니었다. 더 높은 마하수를 갖는 분자빔의 발전에서 Becker와 그 공동연구자들은 빔에서 응축현상이 일어나는 것을 발견하였다 [46]. 노즐빔에서의 응축현상은 처음에는 마하수를 제한하는 골치아픈 현상으로 간주되었으나 클러스터 빔을 연료분사기와 핵융합에 있어서 동소체의 분리에 대한 제안이 있는 다음 부터 [47-49] 더욱더 많은 연구자들이 초음속의 클러스터 빔의 형성과 클러스터 빔의 성질에 관한 연구에 흥미를 갖게 되었다. 또한 1960년대에 고전 핵생성이론의 수정에 대한 열띤 논쟁은 수소, 질소, 알곤, 이산화 탄소 등등의 기체에 의하여 형성되는 클러스터에 관한 연구의 동기를 가져왔다. 초음속 클러스터 빔의 동역학은 1970년대에 잘 이해되기 시작하였으며 Hagenaga가 클러스터 빔의 일반적인 gas dynamic property들을 설명하는 scaling-법칙을 발전시켰다 [50, 51].

## 다. 금속 클러스터의 역사

### (1) 고전 핵생성이론과 금속 클러스터

앞에서 언급한 바와 같이 초음속 노즐빔은 기체상이 재료에 대해서 대부분 개발되었으며, 물이나 유기용매와 같은 액체상의 재료에 대해서도 간혹 시도되었으나 초음속 금속 클러스터에 관해서는 거의 관심이 없었다. 이는 금속증기의

초음속 팽창을 얻기 위하여 요구되는 고온의 소스조건을 얻기가 어렵다는 기술적인 문제에 부분적으로 기인되지만 그 주된 이유는 금속 클러스터가 고전 핵생성이론에 의하여 설명이 잘못되어졌기 때문에 관심을 모으지 못한데 기인한다.

고전 핵생성이론에서는 높은 표면장력  $\sigma$ 를 갖는 재료는 작은 클러스터의 핵생성속도가 작은 것으로 설명된다. 금속은 보통의 기체나 액체보다 매우 높은  $\sigma$ 값을 가지므로 고전 핵생성이론에 의하여 간단하게 생각하면 단순한 금속증기의 초음속 팽창에 의한 커다란 금속 클러스터의 형성은 타당하지 않다 [52]. 예를 들면 초음속 금속증기의 팽창에 대한 Hill 등의 계산에 의하면 알칼리 금속은 클러스터를 형성할 수 있지만 수은은 그러하지 못하다 [53]. 수은 증기의 노즐 팽창에 대한 Merritt과 Weatherston의 연구에 의하면 수은-클러스터는 오직 불균일 핵생성에 의해서 만이 만들어질 수 있다 [54]. 다음 장에서 언급되겠지만 이러한 평가는 잘못된 것이다. 실제로 고전 핵생성이론에서의 핵생성속도는 표면장력을 온도로 나눈 값  $\sigma/T$ 의 함수이며 단순히  $\sigma$ 의 함수는 아니다 [55]. 그러므로 ICB-기술은 순금속 증기의 초음속팽창에 의하여 100~2000개의 원자로 구성되는 커다란 클러스터를 만드는 가능성을 제시했다는 점에서 매우 독특하다.

ICB-기술의 이러한 면을 명확하게 하기 위하여 그림 5에 금속 클러스터의 역사를 종합하여 나타냈다. 그림에 의하면 금속-클러스터는 그 크기에 따라서 크게 세가지로 분류되는데, 첫째는 수십개의 원자로 구성되는 매우 작은 클러스터를 표시하며 두번째는 초미세 금속입자로서 잘 적용되는 조금 더 큰 클러스터이며 세번째 그룹은 서로 느슨하게 연결된 100~2000개의 원자로 구성된 클러스터로서 ICB-기술에서 만들어지는 독특한 영역이다.

## (2) 열역학적으로 평형인 증기에서의 작은 금속-클러스터

이량체, 삼량체, 사량체 등과 같은 작은 클러스터는 원자로 부터 클러스터 형성이 되어 가는 출발점으로 생각할 수 있다. 이러한 클러스터는 화학의 접근



# History of Metal Clusters

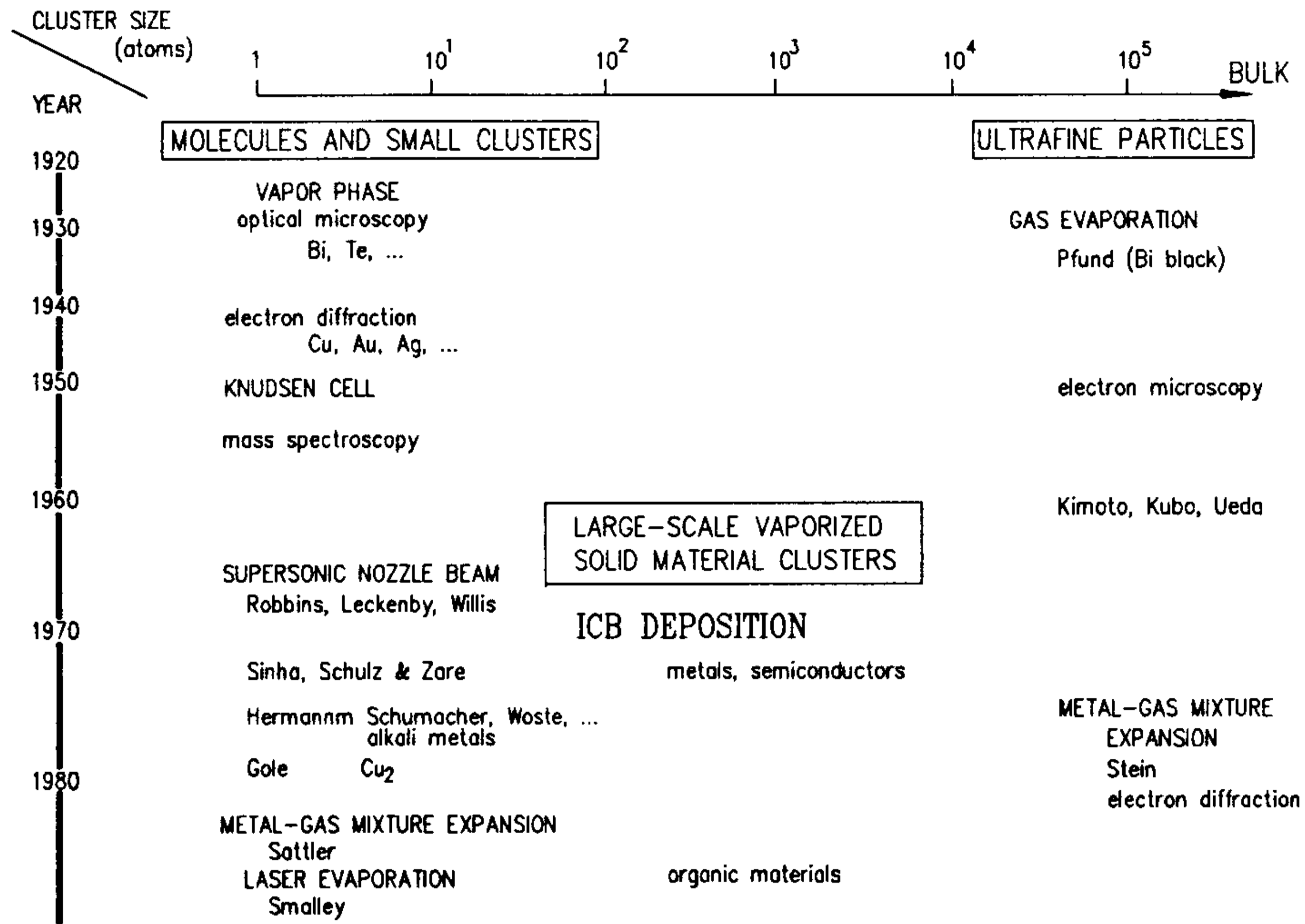


그림 5. 금속 클러스터의 역사.

에 의해서 취급되었으며 때때로 금속분자로서 언급되었다. 약간의 금속증기에서 이러한 작은 클러스터의 존재는 이미 광학현미경에 의한 연구에서 1930년대에 알려졌다 [56, 57]. 또한 전자회절에 의한 이분자금속의 원자간 거리에 대한 분석도 이루어졌다 [58, 59].

1950년대에 이러한 작은 클러스터에 대한 질량흡광분석이 매우 활발하게 되었다. Knudsen-소스로 부터 만들어진 금속증기에 대한 질량분석은 작은 클러스터의 열역학적인 성질과 안정성을 보여준다. 이 연구에 대한 종합된 문헌이 발간되었다 [60, 61]. 이들 연구에서 다루어진 작은 클러스터는 대부분 고온의 금속증기로 열역학적으로 평형상태에 있으며 금속증기의 응축에 대해서는 아무런 언급이 없다.

### (3) 초미세 금속입자

금속클러스터의 또 다른 한계는 그 크기가 10 nm에서 1  $\mu\text{m}$ 에 이르는 미세한 금속입자이다. 이들은 주로 벌크재료로 부터 출발하여 물리학에서 접근되었다. 미세금속분말을 얻는 가장 일반적인 방법은 기체증발법으로서 단순히 금속을 낮은 압력에서 증발하는 것이다. 1930년에 Pfund가 이 기술을 이용하여 "bismuth black"을 제조하였으며 [62, 63], 이 방법에 의하여 금속입자의 직경이 수 $\mu\text{m}$ 에서 수십  $\text{\AA}$ 에 이르는 것을 만들 수 있다. 전자현미경의 발달은 미세금속입자의 독특한 표면구조를 알게 하였다 [64-66]. 이러한 금속입자의 전기적 또는 자기적 특성은 벌크상태에서는 찾아볼 수 없는 특이한 크기 영향을 가지며 세라믹과 촉매와 같은 많은 분야에 실제적으로 응용이 가능하므로 초미세 금속입자는 과학기술분야에 있어서 매우 중요하게 되었다.

### (4) 작은 금속 클러스터의 초음속 노즐빔

1960년대에 기체재료의 초음속 클러스터빔의 발달은 초음속 금속 클러스터빔에 관한 관심을 야기시켰다. Robbins 등은 초음속으로 팽창된 Na-증기에서

Na-클러스터에 대한 질량 분석을 연구하였으며. 이 연구에 의하면 Na-클러스터는 8개 까지의 원자로 구성되어 있다 [67,68]. 이 연구의 목적은 광이온화 기술에 의한 금속 클러스터의 이온화 포텐셜을 구하는 것이었다. 알칼리 이량체의 초음속 빔의 기체유동에 관한 조사는 Gordon 등에 의하여 1971년에 보고되었다 [69]. 초음속 클러스터 빔에서 흥미있는 다른 주제는 작은 금속 클러스터의 내부상태에 관한 광학분석이다 [70].

Takaki 등이 증발되는 금속 클러스터 이온 소스를 개발한 것은 1972년인데 [4], 이들이 사용한 특별한 모양의 소스는 순금속 증기를 초음속 팽창시켜서 커다란 금속 클러스터를 만들게 한다. 증발되는 금속 클러스터 이온소스에서 만들어지는 클러스터는 1000개 정도의 원자로 구성되는데 이는 평형증기나 또는 초음속 알칼리 금속 빔에서는 관찰이 되지 않은 것이다.

증발된 금속 클러스터 소스의 개발에 따라서 초음속 금속 클러스터빔에 대한 관심이 증대되었는데, Wöste 등은 작은 알칼리 클러스터의 전자구조에 대한 집중적인 연구를 시작하여 이들이 순금속 증기의 초음속 팽창에 의하여 10개 정도의 원자로 구성된 알칼리-금속 클러스터를 제조하였으며, 광-이온화와 질량분석기를 이용하여 클러스터를 분석하였다 [71-76]. 이와 유사한 실험들이 많은 연구자들에 의하여 보고되었다 [77,78]. Gole 등은 순수한 증기의 초음속 팽창에 의하여 형성된 Cu와 Na의 이합체와 삼합체를 laser spectroscopy로 연구하였다 [79-82]. ICB-기술에 의하여 제조된 클러스터에 반하여 이러한 연구들은 기껏해야 10개정도의 원자로 구성된 것에 불과하며, 또한 몇몇 경우를 제외하고는 모두 알칼리-금속의 클러스터에 관한 것이다 [78, 79, 81, 82].

#### (5) Gas-assist 기술에 의한 금속 클러스터빔

초미세 금속입자의 제조에 기체증발기술을 사용하는 생각은 금속 클러스터 초음속 노즐빔을 제조하는데에도 이용할 수 있다. 이 기술에서 금속은 cell에

서 증발되고 낮은 압력의 불활성 기체와 혼합되어 기체와 더불어 고진공 영역으로 팽창된다. 여기서 기체의 역할은 열을 흡수하고 금속 증기의 응축을 도우며 또한 운반기체의 역할을 함과 동시에 초음속 팽창을 돕는다. 이 기술의 장점은 운반기체의 조건을 변화시키므로써 응축과정을 다양하게 조절할 수 있다는 점이다. Stein-그룹은 전자회절에 의한 금속 클러스터의 구조를 연구하기 위하여 이러한 형태의 금속 클러스터 소스를 고안하였다 [83]. 이들이 고안한 소스는 2,000~10,000개 정도의 원자를 갖는 금속 클러스터의 초음속 노즐빔을 만들어 냈으며, 전자회절에 의한 분석에 의하여 금속 클러스터의 구조가 클러스터의 크기가 5,000개 원자이하로 감소함에 따라서 구조의 변이가 일어나는 사실을 알아 내었다 [84]. 이들의 결과는 초미세 금속입자와 큰 금속 클러스터 사이의 경계가 수천개 정도의 원자크기에 존재하는 것을 암시한다.

한편 gas-assist 기술은 상대적으로 작은 클러스터를 연구하는데에 사용되어 왔으며, 1978년에 Knight 등은 Ar-가스로 제조한 1~100개의 원자로 구성된 K-클러스터의 Stern-Gerlach 회절(원자의 자기모멘트에 기인하는 자기회절)을 보고하였다 [85]. Sattler 등은 gas-assist 기술에 의하여 제조한 금속 클러스터를 time-of-flight 질량분석 연구를 하였는데, 소스조건을 조절하여 이합체에서 수백원자로 구성된 Bi, Sb, Pb 및 In 클러스터에 대하여 관찰하였다 [86-92]. Riley 등은 10개 원자 이하로 구성된 Ag, Al, Ni, Cu 및 Cr과 같은 내열금속의 클러스터 형성에 대하여 보고하였다[93]. 최근에 연구되는 주제의 하나는 운반기체의 펄스형의 초음속 노즐빔에서 laser-증발에 의한 초음속의 금속 클러스터 빔에 대한 것으로서 [94-101], Laser-증발 기술은 Mo 와 W같은 고온 내열금속의 클러스터도 가능하게 한다. 이 방법에 의한 클러스터 크기는 수십개의 원자 크기를 벗어나지 못한다.

#### 4. Ionized Cluster Beam(ICB)-기술의 역사

## 가. 클러스터 형성이론의 발전

ICB-기술은 순금속의 초음속 팽창에 의하여 100~2000개 정도의 원자로 구성되는 큰 클러스터를 만들수 있다는 점에서 독특하다. 1972년에 Takaki 등이 증발금속의 클러스터 이온소스를 제안하기 전에는 초음속 팽창에 의하여 형성되는 이합체 또는 삼합체에 대한 몇몇 연구를 제외하고는 금속 클러스터빔에 대한 정보는 거의 없었다. 1970년대 후반에 이르러 금속 클러스터빔에 대한 실험이 매우 활발히 진행되기 시작하였으나 클러스터의 크기가 100~1000개 원자되는 것은 실험적으로나 이론적으로 연구되지 않았다.

Takaki 등은 증발금속 클러스터에 대한 형성기구를 통계역학적인 접근이나 [6, 102, 103] 기체유동의 입장에서 설명하였다 [104]. 그러나 이미 앞에서 언급한 바와 같이 고전 핵생성이론에 따르면 큰 표면장력을 갖는 금속의 핵생성속도는 극히 낮으므로 증발금속의 클러스터 형성에는 많은 논란이 있었다. 1983년에 Yamada는 고전 핵생성이론에서는 표면장력 대신에 표면장력을 온도로 나눈 항의 함수로 핵생성속도가 나타나므로 이러한 것이 필요없음을 지적하였다 [55]. 최근의 자세한 계산에 의하면 금속 증기는 정상적인 기체재료 보다 응축이 더 쉬울 수 있는 것으로 나타났다 [105, 106].

Takaki 등은 time-of-flight 질량분석을 통하여 커다란 금속 클러스터의 존재를 처음으로 제안하였으며 1000개 정도의 원자 크기의 Pb-클러스터가 순금속의 팽창에 의하여 만들어진다고 보고하였다 [6, 102, 103]. 후에 Ag-클러스터의 크기를 정전기적 에너지 분석기로 측정하였으며 [11, 104], 또한 retarding field energy 분석으로 확인하였다 [11]. 두 경우에서 클러스터의 크기는 클러스터당 약 1000개 원자정도로 분포되어 있었으며, 도가니 온도와 노즐직경과 같은 클러스터 생성조건에 크게 의존하지 않는 것으로 나타났다.

초음속 팽창과정에서 연구되는 중요한 인자인 증발금속 클러스터의 속도는



회전원판에 클러스터를 증착시켜서 측정하였다 [104,107]. 이 결과에 의하면 클러스터의 속도는 도가니온도가 증가할수록 증가하였으며 gas dynamic-이론에서 주어지는 최고한계까지 접근하였다. 클러스터빔에서 이온화된 입자의 질량비는 빔에서 이온속도를 줄이거나 또는 줄이지 않았을 때의 증착속도를 비교하여 측정하였다 [11]. 이온의 비는 이온화에 대한 전류를 변화시켜서 5에서 30%까지 변화시킬 수 있었다. 이러한 연구를 통하여 증발금속 클러스터빔의 기초적인 성질들이 1980년대 초에 이해되었다.

최근에 Ag-클러스터에 대한 정전기적 에너지 분석과 [108,109] 증착된 클러스터에 대한 TEM에 의한 관찰이 또한 보고되었다[110,111]. 1982년에 증발금속 클러스터의 구조분석이 Northwestern 대학의 Stein 그룹과 공동으로 수행되었다 [112].

#### 나. ICB에 의한 막증착의 발전

1972년에 개발된 이래 ICB-기술은 다양한 박막의 증착에 이용되어왔으며, 증착재료로서는 금속, 금속간화합물, 원소 반도체, 화합물 반도체, 산화물, 질화물, 탄화물, 불화물 및 유기물 등 많은 종류의 물질이 사용되었다. 원소재료와 약간의 화합물이 하나의 클러스터이온 소스로 만들어진 반면에 금속간화합물과 산화물 반도체는 구성원소에 대한 다중 클러스터이온 소스를 이용해서 증착되었다. 반응성-ICB (R-ICB) 증착에서 이온의 운동에너지와 화학적 활동도는 산화물, 질화물 및 탄화물의 합성에 효과적으로 사용할 수 있다.

ICB 역사의 초기에 단순 금속의 증착은 ICB에서의 중요한 막형성기구를 나타내었다. Si-homoepitaxy는 또한 이온화된 클러스터의 운동에너지의 효과를 보여 준다. 무엇보다도 ICB-기술에 의한 shallow ion implantation 효과가 Cu와 Pb의 증착에서 나타났다 [102,103,113]. ICB-증착의 가장 특이한 면은 이동 효과, 즉 증착원자의 표면확산을 강화한다는 것이다. 이 현상은 마스크 아래에

Au 막의 형성에서 나타난다 [115]. 이온의 도움을 받는 다른 기술에서 나타나는 또다른 중요한 현상인 sputtering 효과는 이온에 대한 가속전압을 변수로 하여 막의 증착속도를 측정하므로써 명확해진다 [113]. Sputtering 효과는 기판의 표면을 깨끗이 하는데 기여한다. Si homoepitaxy 막에 대한 Rutherford backscattering spectrum은 막과 기판 사이의 계면에 불순물이 없다는 것을 보여준다 [114]. ICB-기술에 의한 결정핵 형성의 강화는 또한 Ag의 막형성의 초기 단계에서 TEM관찰에 의하여 알 수 있다 [110].

클러스터이온의 이러저러한 효과에 의하여 클러스터이온의 가속은 결정방위와 막의 형상을 좌우하는데 매우 중요하다 [6,102,103]. 또한 이온의 가속은 높은 막-기판의 접착력을 가져오고 [115], 막의 적층밀도를 증가시키며 [116], 작은 막 두께에서 연속적인 막을 만들수 있다 [117]. 실제적인 응용을 위하여 이러한 막형성의 특성은 Si에 낮은 저항과 열적으로 안정한 ohmic contact을 얻는데 효과적이며[117,118], Si epitaxy 막의 Hall 이동도를 증가시키는데 효과적이다 [118]. 이러한 막 특성을 이용하여 Si photocell의 제조에 이용되고 있다 [116,119].

금속과 원소 반도체 다음으로 화합물반도체와 금속간화합물에 대한 증착이 시도되었다. 1977년에 InSb와 GaAs의 ICB에 의한 epitaxy가 보고되었다 [118]. 자성재료인 MnBi도 분리된 ICB-소스로 부터 Mn과 Bi이온의 동시증착에 의하여 만들어졌다[120]. 준자성 반도체를 포함하는 다양한 화합물반도체가 다중 클러스터 소스를 사용하여 1982년 부터 만들어지고 있으며 또한 이들의 초격자 구조도 ICB-기술에 의하여 만들어지고 있다 [121,122].

R-ICB에 의해 처음으로 만들어진 막은 ZnO로써 이 재료는 optical wave guide와 surface acoustic wave 디바이스에 이용된다 [23,120]. 그후 R-ICB 기술은 BeO [123], PbO [110], GaN [124], SiC [125] 등등의 화합물을 증착하는데

채택되고 있다. 또한 수소화 비정질 실리콘도 역시 R-ICB에 의해 만들어졌다 [126]. 반응성을 이용하는데 있어서 이온 전하의 효과는 매우 중요하며 좋은 특성의 막이 낮은 이온가속전압에서도 제조될 수 있다. 이 기술에서의 최근의 발전은 금속 클러스터 소스와 반응성 기체를 위한 microwave 이온소스를 조합한 것으로서 이 장치는 화학반응의 강화에 있어서 이온기술이 극히 중요하다는 사실을 보여준다 [30].

다중소스의 ICB-장치와 R-ICB 기술에 힘입어서 이온화 클러스터 기술은 더 복잡한 재료와 높은 규칙성을 갖는 재료의 개발이 가능하게 되었다. 한편 ICB-기술은 최근에 단순한 금속이라 하더라도 일반적인 증착방법에 의해서는 얻지 못하였던 우수한 성질을 갖는 막을 제조할 수 있다는 것을 보여주는데 그 예로서는 Si 기판위에 대한 상온에서의 Al의 증착이다 [127]. Al-증착은 마이크로 선택트로닉스 디바이스에서 contact과 intercontact에 일반적으로 사용되어 왔다. 그러나 Al-막은 디바이스의 크기가 작아짐에 따라서 열적 안정성에서 문제점이 있으며, 이러한 문제는 Al 자체의 성질에 기인하는 것으로 생각되어 왔다. 그러므로 Al은 합금이나 다층구조를 사용하지 않고서는 실제로 이용되지 않는다. 그러나 ICB-기술에 의한 Al-epitaxy 막은 막의 특성을 놀랄만하게 증진시킬수 있는 새로운 공정이 가능하다는 것을 보여준다. 따라서 새로운 디바이스를 위한 metal/insulator/semiconductor를 모두 epitaxy-층으로 만드는 시도가 최근에 이루어지고 있다.

ICB-기술에서 새로이 개발되고 있는 분야는 유기박막의 제조이다. 무기물에 비해서 유기물 재료가 갖는 가장 큰 장점은 각 분자가 그 자체의 고유한 기능을 갖는다는 것이다. 분자구조의 다양성과 분자설계에 대한 유연성 때문에 유기물 재료는 무기물재료로서는 접근이 어려운 다양한 기능적인 특성을 부여할 수 있다. ICB-기술에 의한 최초의 유기물 증착은 1982년에 anthracene에 대한



것이다 [128]. 이후에 주로 전자 디바이스에 이용할 목적으로 여러 유기재료의 ICB-증착에 대한 연구가 이루어졌으며, 유기 클러스터의 형성과정 또한 연구되었다.

#### 다. 상용 ICB 장치의 개발

ICB 역사의 시작 부터 클러스터 소스는 Osaka Koon Denki Co.에서 제조되었으며[20], 후에 World Engineering Co.에서 또한 제조되었다 [23]. 비록 동일한 개념에 입각하여 기초적인 장비가 만들어졌음에도 불구하고 장비의 이용에 따라서 여러가지의 형태로 개조되었다. 도가니는 전자의 충돌이나 저항가열에 의하여 가열을 하며 클러스터는 전자의 충격에 의하여 이온화되었다. 30 cm의 너비를 갖는 polyamide 위에 연속적으로 Cu를 증착할 수 있는 산업용 증착장치가 건설되었다 [129].

미국에서는 Eaton Co.에서 최초로 산업용 ICB 장비가 개발되었다 [25]. 이 장비는 진공중에서 도가니를 교환할 수 있으며 기판을 load lock 할 수 있다. 또한 이 장비는 전부 컴퓨터에 의해 제어된다. 일본에서의 산업용 ICB 장비는 Mitsubishi Electric Co. [22], Nissin Electric Co. [23] 및 ULVAC Co. [24]에서 제조되고 있다. 이들 장비는 이온의 궤적을 조절할 수 있고 [130,131], 높은 증착속도를 가지며 [132], 내열재료의 증착도 가능하다 [133].

### 5. 고전 핵생성이론

#### 가. 균일 핵생성

ICB-기술에 있어서 클러스터는 초음속 노즐빔에서 증발된 재료의 응축에 의하여 형성되는데 그림 6에 그 과정을 온도와 압력에 따라서 나타냈다. 도가니내에서 증기는 거의 액상-증기 또는 고상-증기의 평형상태에 있으며 그림에서 A점에 해당된다. 증기가 노즐을 통하여 고진공영역으로 방출될 때 단열팽창 때문에 급격히 냉각되어 액상으로 되거나 혹은 그림에 나타낸 B와 같은 고상구역에

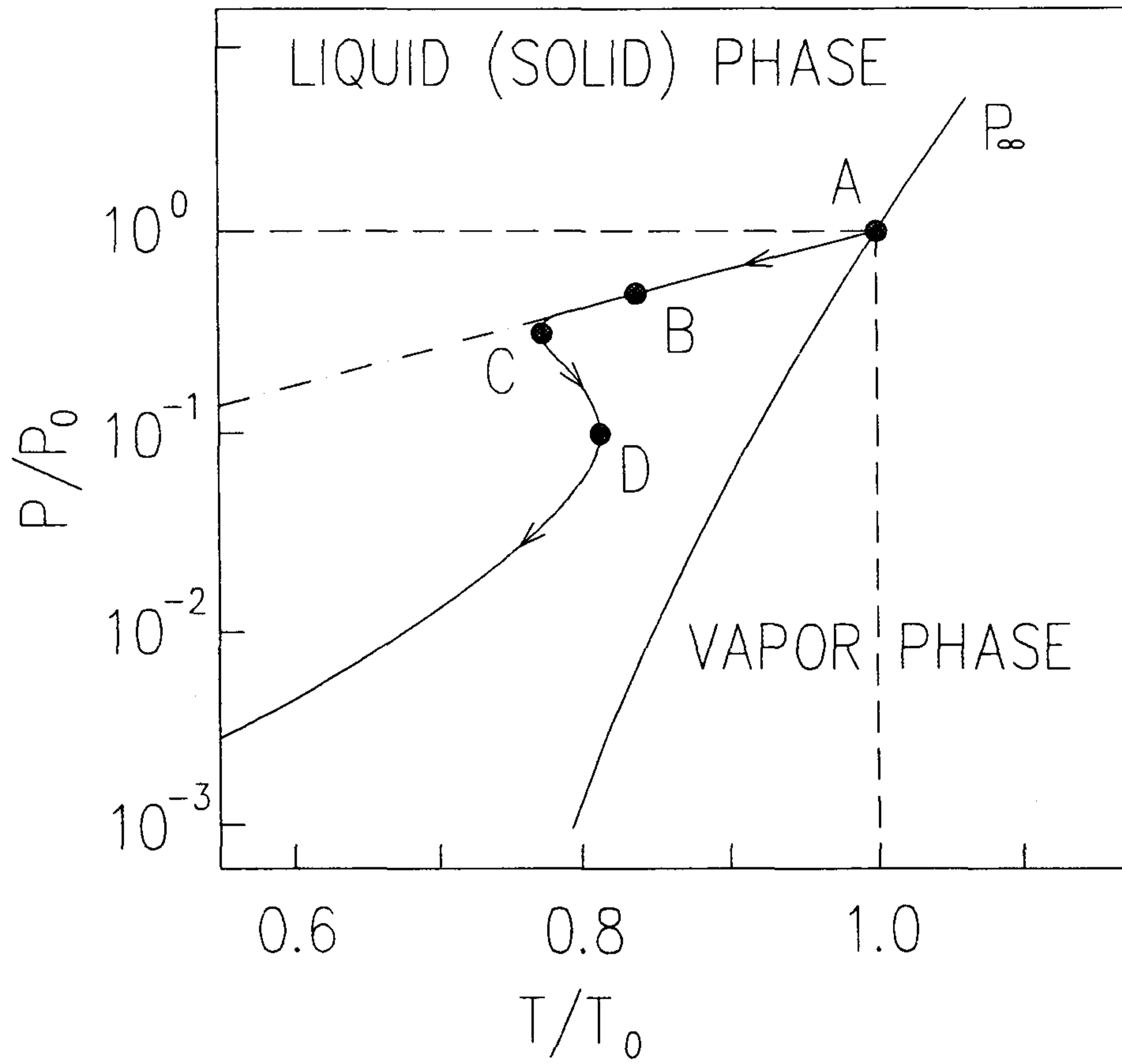


그림 6. 단열 팽창에서의 증기의 상전이도.

있게 된다. 그러나 증기는 응축에 대한 어느 정도의 에너지 장벽이 있기 때문에 곧바로 상전이를 일으킬 수가 없다. 이러한 현상은 과냉각으로 잘 알려져 있다. 증기가 충분히 과냉이 된 후에 안정한 분자 혹은 클러스터라 부르는 원자 집합체가 분자의 충돌에 의하여 연속적으로 형성된다. 이 과정은 불균일 핵생성이 없이 일어나므로 “균일 핵생성”이라 불리운다. 증기는 클러스터의 핵생성과 계속되는 성장에 의하여 응축을 일으킨다. 응축이 진행됨에 따라서 증기의 온도는 응축에 따른 잠열에 의하여 증가되며 증기의 상태는 평형 증기압력 곡선을 따라서 이동하게 된다 (C 에서 D). 팽창을 계속함에 따라서 증기의 밀도는 더욱 작아지게 되어 응축에 필요한 충분한 분자충돌을 유지할 수 없으며 증기는 자유로운 클러스터빔으로 변화된다.

#### 나. 열평형에서의 과포화 시스템

과포화된 증기에서 균일 핵생성과정은 고전 핵생성이론으로 설명할 수 있으며, 또한 liquid droplet 이론이라고 부른다 [134]. 여기서 온도 T와 압력 P에서 순증기의 계를 고려해보면, 가역, 등온 및 등압과정에서 클러스터형성에 의하여 일어나는 깁스 자유에너지 변화  $\Delta G$ 는 다음과 같이 주어진다 [135]

$$\Delta G = N_1 \mu_v + \sum N_g (\mu_{cg} + 4\pi r^2 \sigma) + kT \{ N_1 \ln(N_1/F) + \sum N_g \ln(N_g/F) \} - n \mu_v \quad (1)$$

k : Boltzmann's constant

$N_g$ : number of clusters consisting of g molecules

$N_1$ : number of single vapor molecules

n : total number of molecules in the system

F : total number of particles in the system

$\mu_v$ : chemical potentials of a single molecule in the vapor

$\mu_c$ : chemical potentials of a single molecule in cluster phase

$\sigma$  : surface tension

문제를 간단하게 하기 위하여 계가 오직 1개의 클러스터로 이루어졌다고 가정한다. 증기가 이상기체라고 가정하면 식(1)은 다음과 같이 변형된다.

$$\begin{aligned}\Delta G &= -[(\mu_v - \mu_c)/v_c] (4/3)\pi r^3 + 4\pi r^2\sigma \\ &= -(4/3)\pi r^3(kT/v_c)\ln S + 4\pi r^2\sigma\end{aligned}\quad (2)$$

$v_c$ : molecular volume in the cluster

$r$  : cluster radius

$S$  : saturation ratio,  $P/P_\infty$

$P_\infty$ : equilibrium vapor pressure

식(2)에서 첫째 항은 응축에 기인하는 깃스 자유에너지의 감소에 따른 체적 항이며, 2번째 항은 표면 자유에너지에 기인하는 깃스 자유에너지의 증가를 나타내는 표면 항이다. 그림 7에 클러스터의 지름에 따른  $\Delta G$ 의 전형적인 변화를 나타냈다. 증기가 과포화되지 않을 때, 즉  $S \leq 1$  인 경우  $\Delta G$ 는 클러스터의 크기가 증가할수록 단조로이 증가한다. 이러한 조건하에서는 안정한 클러스터가 존재하지 않는다. 한편 증기가 과포화된 상태에 있으면, 즉  $S > 1$  인 경우에는  $\Delta G$ 가 임계 클러스터 직경  $r^*$ 에서 최대 값을 갖는다.

$$r^* = 2\sigma v_c / kT \ln S \quad (3)$$

임계지름에서 클러스터는  $r = r^*$  에서  $d\Delta G/dr = 0$  이므로 증기와 불안정한 평형에 있게 된다. 최대 자유에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned}(\Delta G)_{\max} &\equiv \Delta G^* \\ &= (16\pi/3)(v_c/kT \ln S)^2\sigma^3 \\ &= (4\pi/3)(r^*)^2\sigma\end{aligned}\quad (4)$$

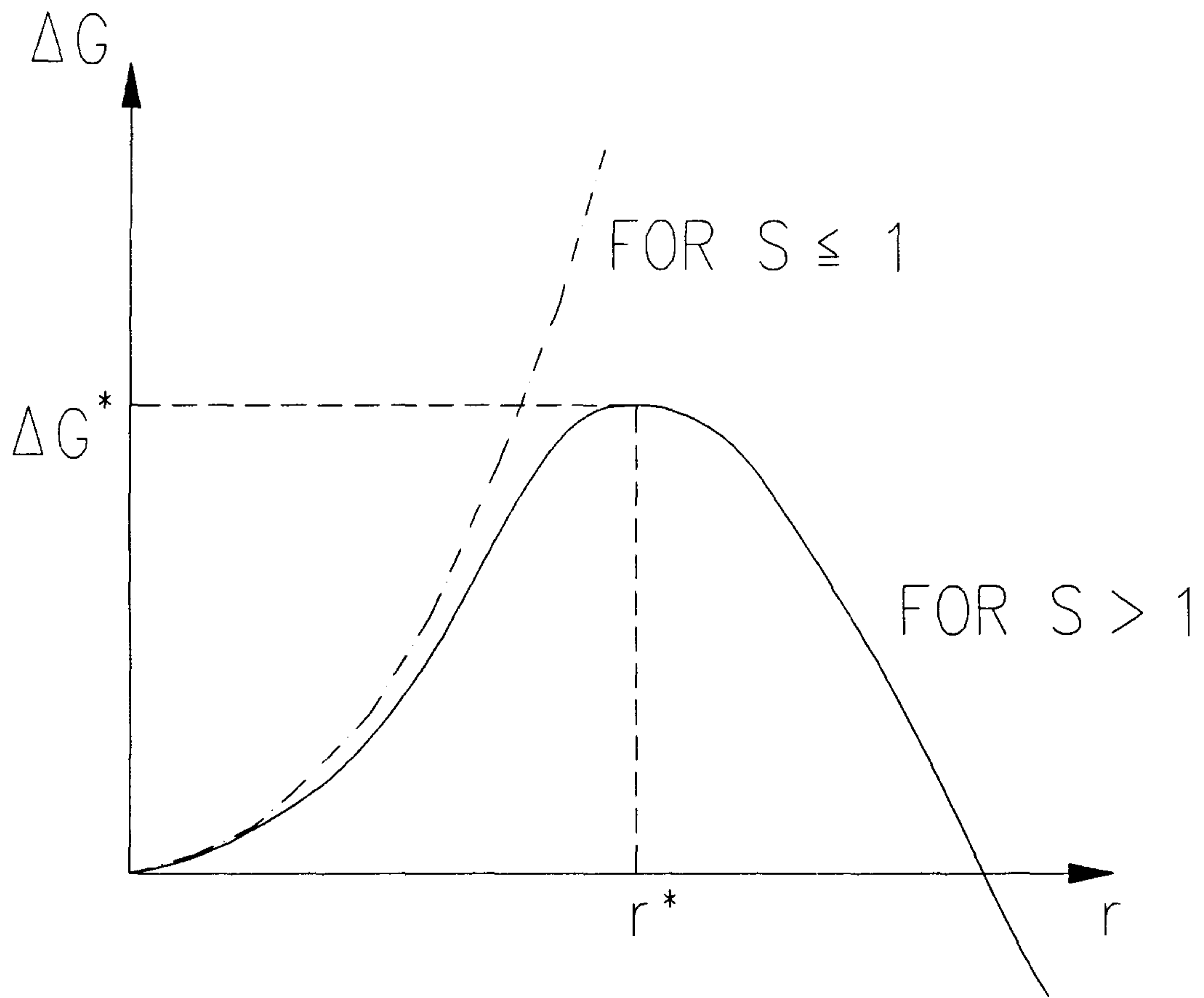


그림 7. 클러스터 지름에 따른  $\Delta G$ 의 변화.

$\Delta G^*$ 는  $S$ 가 증가할수록 감소하며 이는 클러스터 형성이 과포화도가 증가할수록 강화됨을 뜻한다.

$g_0$ 의 분자로 구성되는 핵이 과포화된 증기하에서 자발적으로 형성된 후에 핵은 분자적 충돌에 의하여 다음과 같이 성장하게 된다.



$A_i$ : generalized representation of a particle in the vapor

여기서 또한 핵의 크기  $g_0$ 가 단일 증기분자  $g_0$ 로 부터 자발적으로 발생한다고 가정할 수 있다. 즉



이 반응에 관련되는 깁스 자유에너지의 변화는 평형조건 하에서는 0이 되어야 한다. 이 조건은 식(1)을 식(5)와 식(6)에 대하여 미분한 일련의 식에 의하여 설명할 수 있다. 이 식들을 나열하여 평형 클러스터 크기의 분포를 구하면 다음과 같다.

$$n_g = n \exp(-\Delta G/kT) \tag{7}$$

$n$  : number of density of single vapor molecules prior to the cluster formation

### 2.5.3 정상상태의 핵생성속도

클러스터가 핵생성과 성장을 하는 계는 열역학적으로 안정하지 않다. 정상상태의 핵생성속도를 유도하는 것은 수학적으로 복잡하다.  $g$  분자로 이루어



진 클러스터의 형성속도  $J_g$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_g = C_g N_g - E_{g+1} N_{g+1} \quad (8)$$

$C_g$ : condensation rate on size  $g$  clusters

$E_{g+1}$ : evaporation rate from size  $g+1$  clusters

$N_g$ 에서 속도의 변화는 다음과 같이 주어진다.

$$\partial N_g / \partial t = J_{g-1} - J_g \quad (9)$$

$\partial N_g / \partial t$ 가 정상상태에서는 0이 되어야 하므로 정상상태의 핵생성속도  $J$ 는 다음 식을 풀어서 얻을 수 있다.

$$J = J_1 = J_2 = \dots = J_g = \text{const.} \quad (10)$$

응축속도는 단위시간 단위면적당 클러스터 표면에 도달하는 분자의 갯수로 부터 계산할 수 있으며 근사적으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C = \zeta [ 4\pi r^2 P / (2\pi m k T)^{1/2} ] \quad (11)$$

$\zeta$ : sticking coefficient

증착속도는 핵생성속도  $J = 0$ 인 열역학적인 평형상태를 고려하여 구해진다. 모든 초임계 클러스터가 즉각적으로 계에서 제거되고 작은 핵의 크기분포가 평형크기분포로 나타난다고 가정하면 정상상태의 핵생성속도는 다음과 같이 수학적으로 근사시켜 구해진다.

$$J = [ \zeta 4\pi (r^*)^2 P / (2\pi m k T)^{1/2} ] [ (\sigma / k T)^{1/2} \{ v_C / 2\pi (r^*)^2 \} ] \cdot [ (P / k T) \exp(-4\pi (r^*)^2 \sigma / 3k T) ] \quad (12.a)$$

$$= \zeta (P / k T)^2 v_C (2\sigma / \pi m)^{1/2} \exp\{-4\pi (r^*)^2 \sigma / 3k T\} \quad (12.b)$$

식(12.a)에서 첫번째 괄호는 단일 증기분자가 임계지름의 클러스터에 붙는 곳에서의 속도  $C^*$ 를 나타내며 마지막 괄호는 임계 클러스터의 평형농도를 나타낸다. 두번째 괄호에서의 인자는 정상상태의 농도와 클러스터의 평형농도사이의 차이를 설명하는 Zeldovich-비평형 인자이다.

#### 2.5.4 고전 핵생성이론에서의 난점

고전 핵생성이론은 클러스터를 정상상태의 액체방울로서 다루는 극히 단순화시킨 모델이기 때문에 약간의 난점이 있다. 원리적으로 이러한 문제들은 클러스터의 열역학적 성질에 대한 자세한 지식의 결여로 부터 일어난다. 클러스터의 물리적인 성질은 표면효과 때문에 벌크재료와는 매우 다르게 된다 [136].

고전 핵생성이론에 있어서 가장 큰 문제중의 하나는 capillarity 근사로 부터 일어나는데 이것은 클러스터의 형성 자유에너지가 오직 벌크재료에 대해서만이 알려진 값인 표면장력으로 설명할 수 있다고 가정한 것이다. 이 문제를 완화하기 위하여 표면장력을 방울의 직경에 따라서 수정할 수 있다 [137]. 방울의 곡률의 효과를 고려한 몇개의 수정된 핵생성이론이 제안되었다 [138,139]. 그러나 이러한 수정이 작은 클러스터에 대하여 타당하다는 어떠한 증거도 없다 [140].

두번째 문제는 고전 핵생성이론이 클러스터의 이동, 진동 및 회전움직임에 대한 고려가 없다는 점이다. Lothe와 Pound는 클러스터의 이러한 움직임에 대한 자유에너지를 고려한 핵생성속도 식을 유도하였는데 이 이론에 의하여 구한 속도는 고전이론에 의한 것보다  $10^{12} \sim 10^{18}$  정도 더 크다 [141]. 그러나 실험적인 결과는 이 이론과 일치할 필요가 없다 [142].

세번째 문제는 핵생성속도가 정상상태의 조건을 가정하여 유도되었다는 점이다. 이 조건은 잘 고안된 cloud chamber와 같은 계에서 만족될 수 있다. 그러나 만약 이것은 급격하게 팽창하는 증기에 대해서는 약간의 의문이 남아있다 [143].

이러한 난점에도 불구하고 고전 핵생성이론은 많은 실험결과를 잘 설명하며 여러 장치에서 클러스터 형성에 대한 정성적인 평가에 이용되었다.

## 제 2 장 실험

### 제 1 절 실험 장치

#### 1. ICB- 제조 장치

##### 가. 진공 시스템

본 실험에 사용된 진공 시스템은 기계식 회전 펌프 (국산) 와 유 확산 펌프 (국산)로 구성되었으며, 그 최고 진공도는  $1 \times 10^{-5}$  mbar 이다. 진공실은 직경 30 cm, 높이 40 cm 의 Glass Bell Jar이며, port는 모두 7개로 구성되어 있다. 그림 8에서 보듯이 중앙부의 port는 진공 펌프에 연결되는 부분이고, 상부에 위치한 두개의 port는 증발 소스의 가열원에 전원을 공급하는 electric feedthrough가 연결되며 (220V, 200A), 우측의 port에는 cathode filament에 전원을 공급하는 electric feedthrough가 연결되는데 그 용량은 15 V, 15A 이다. 좌측의 port는 클러스터 소스와 이온화 장치를 감싸고 있는 stainless steel-통을 냉각시키기 위한 냉각수를 흘리는 liquid feedthrough가 설치되는 곳이며, 하부의 두개의 port에는 기판 가열용 전원, 기판 온도를 측정하는 thermocouple, 기판에 바이아스 전압을 걸어주는 리드선, 및 그리드 전압을 걸어주는 리드선 등이 연결되도록 한 electric feedthrough가 연결된다. 한편 진공의 정도는 discharge tube 및 COMBITRON CM 330 (Leybold Co.) 에 연결된 Pirani 게이지를 사용하여 읽었다.

##### 나. Crucible Heater (도가니 가열 장치)

Crucible heater는 일반적으로 금속선이나 호일을 이용하여 원하는 형태로 만들어 사용하는 것이 보통이지만 본 실험에서는 클러스터를 제조하기 위해 특별히

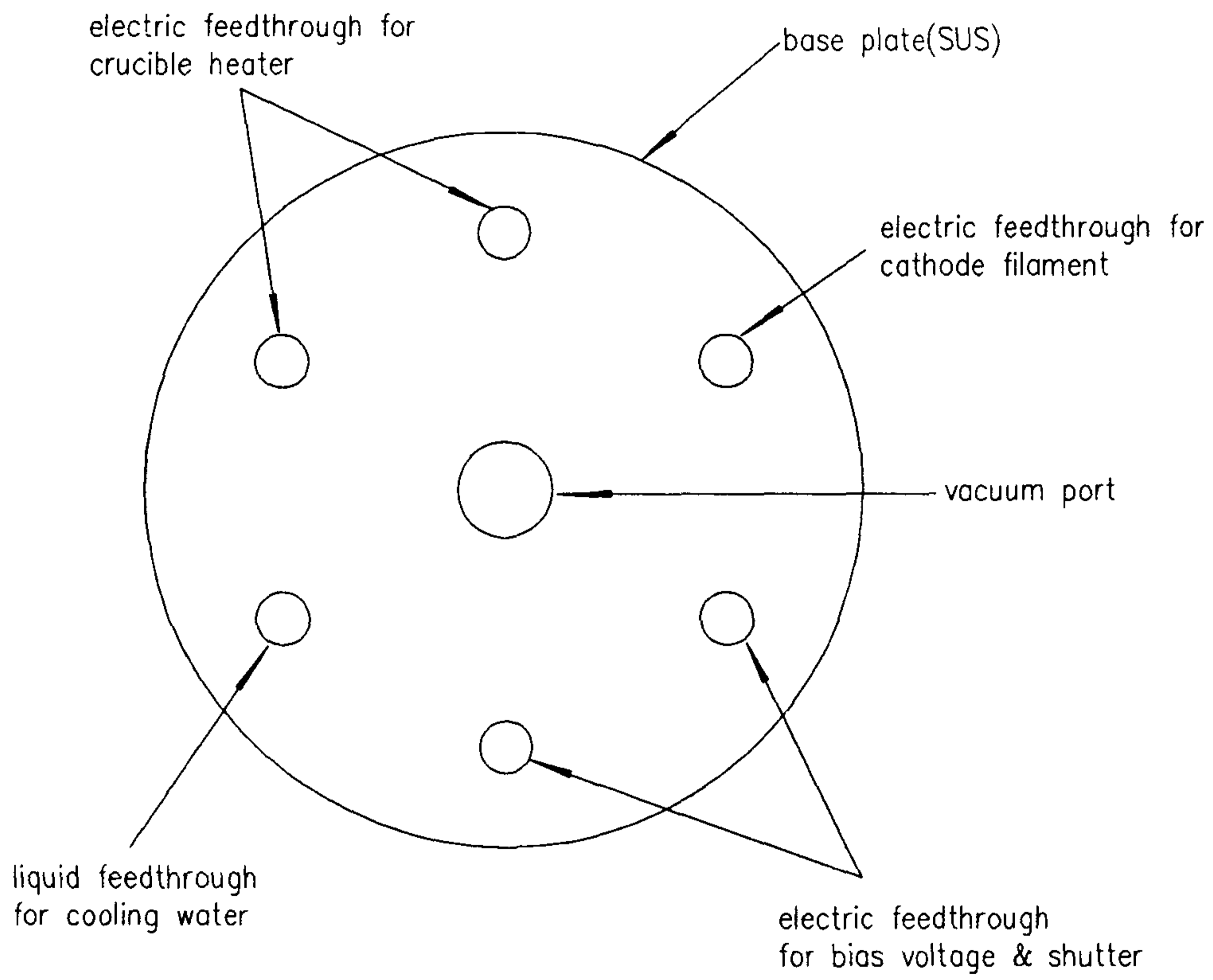


그림 8. 진공실에 설치된 진공 port의 개략도.

고안된 형태의 crucible을 장착시킬 수 있어야 하기 때문에, 탄탈륨 판을 가공하여 제작한 susceptor 형태의 CH-8, heat shielded crucible heater (R.D. Mathis Co.)를 사용하였으며, 그 외양은 그림 9에 나타낸 바와 같다.

#### 다. Crucible (도가니)

많은 붕화물, 탄화물, 규소화합물 및 질화물은 우수한 열적 안정성을 가지며 이 중에서 boron nitride는 진공증착용 도가니로 이용되는데 흑연과 유사한 구조를 갖는 백색의 절연체이다. 가공성이 좋아 일반적인 절삭공구로서 여러 형태로 가공할 수 있고 열전도도는 알루미나와 비슷하며 내열충격성이 우수하다. 기계적 강도는 알루미나의 절반정도이고 수분을 흡수하는 경향이 있어서 금속증착을 하기 전에 예열하여 탈기할 필요가 있다. 최대사용온도는 질소의 분해압력에 의하여 결정되는데 1600°C에서  $10^{-2}$  Torr이며 1800°C에서  $10^{-1}$  Torr를 초과한다.

Boron nitride의 밀도와 가열시 방출되는 가스의 양은 제조공정에 따라서 다른데 boron halide와 암모니아로 부터 증착되어진 pyrolytic boron nitride가 가장 높은 순도와 밀도를 나타내고 기체를 잘 흡수하지 않으며 유기바인더를 사용하여 소결하는 제조방법은 증발원료를 오염시키는 경향이 있다. 50%BN + 50%TiB<sub>2</sub>의 조성이 도가니 재료로 잘 알려져 있으며 TiB<sub>2</sub>는 BN과 비슷한 열전도도를 가지나 더 단단하고 2940°C에서 녹는다. 이 혼합물은 순수한 질화물 처럼 가공성이 좋은 회색의 재료로서 전기전도도는 1100-1200°C에서 수 mΩ/cm이다.

본 실험에서는 이와 같은 자료를 근거로 하여, 그림 10에 보인 바와 같은 crucible 형태를 BN 붕을 가공하여 제조하였다. 이론적 배경에서 살펴보았듯이 클러스터의 생성요건 중에서 노즐의 높이와 직경은 매우 중요한데, 본 실험에서는  $L = 1 \text{ mm}$ ,  $D = 1 \text{ mm}$  로 하여  $D/L = 1$  의 기하학적 구성을 갖도록 하였다.

#### 라. Ionizer (이온화 장치)

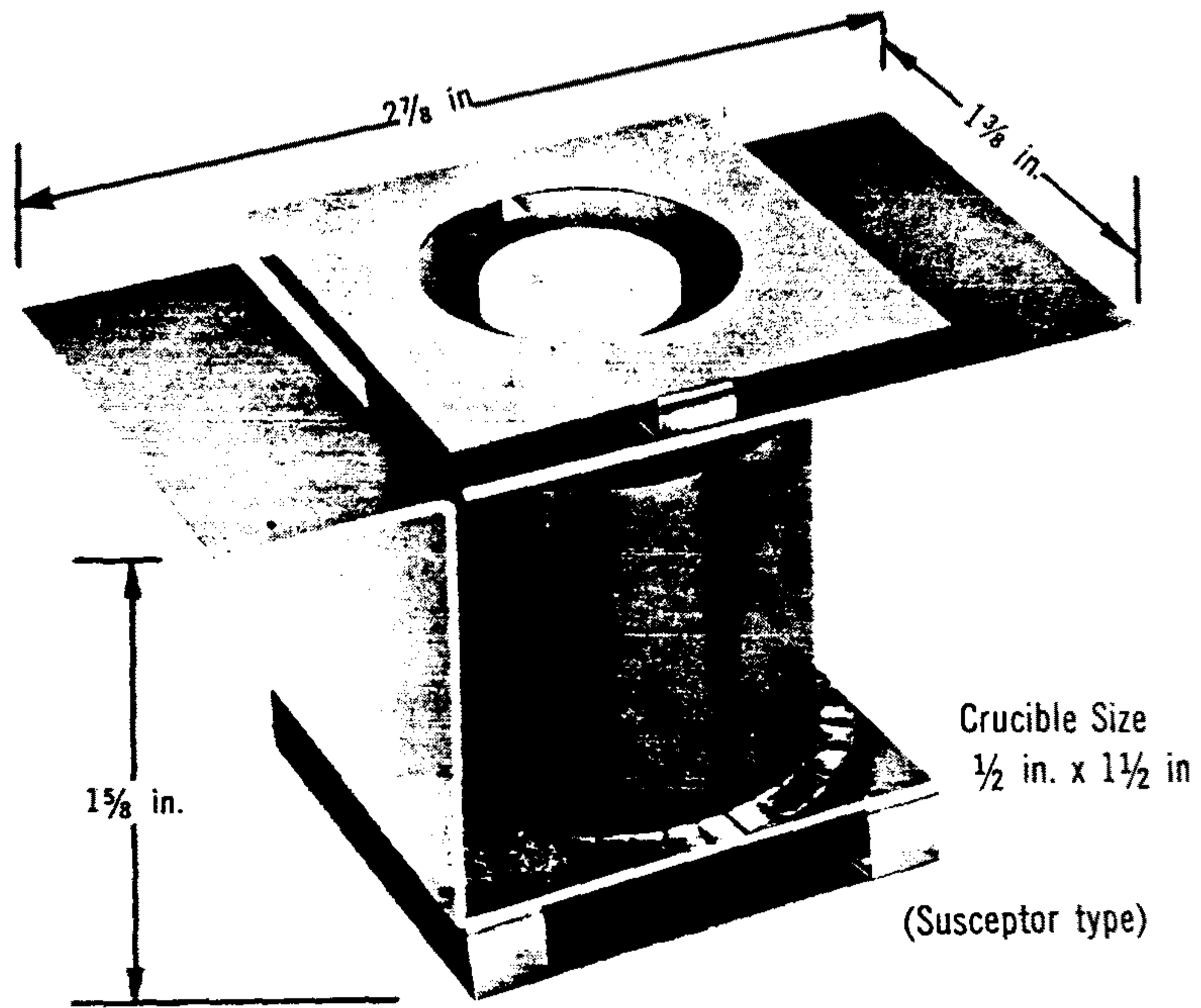


그림 9. 도가니 가열 장치의 외양



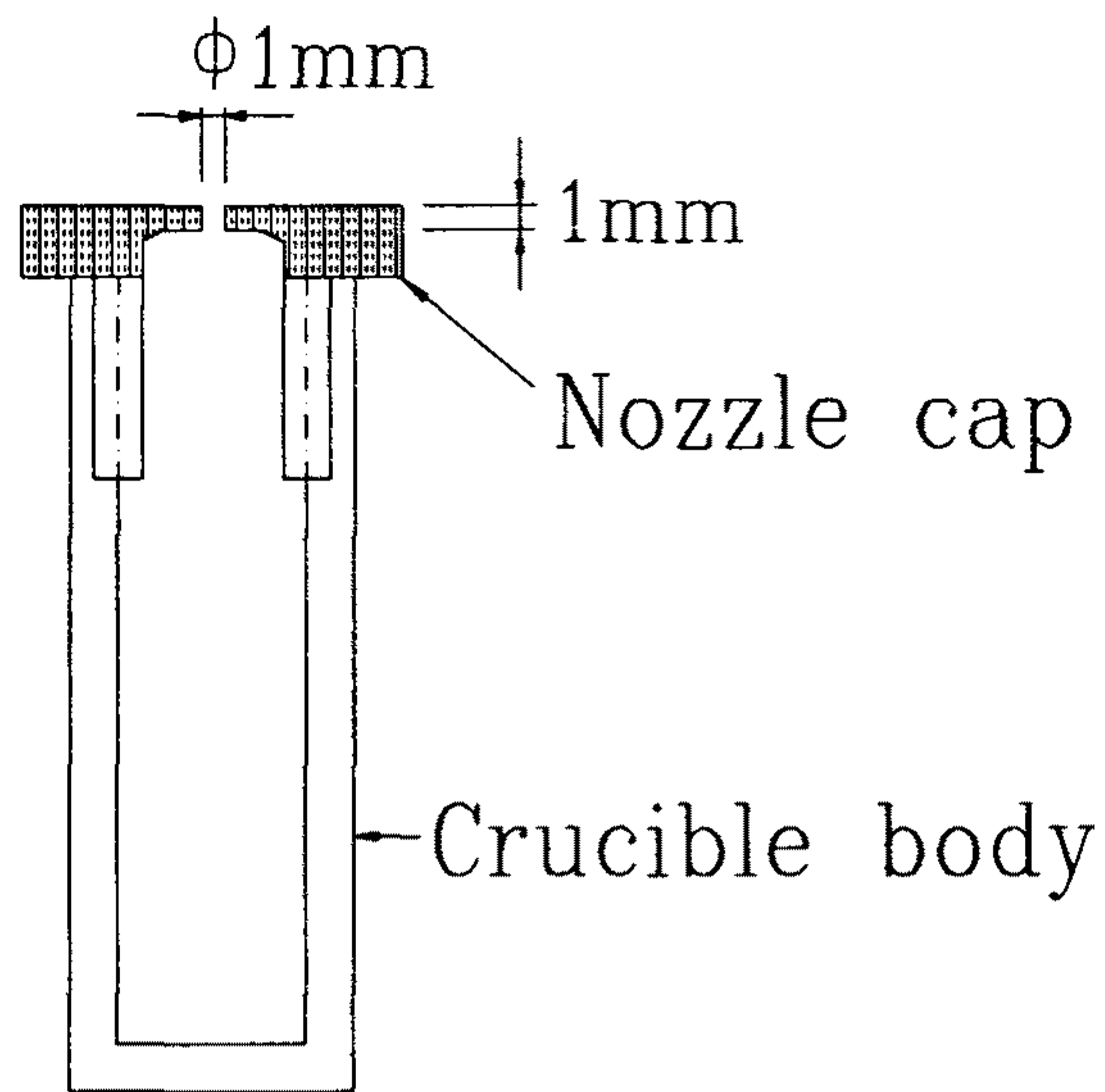


그림 10. 도가니와 노즐이 설치된 덮개의 개략도.

이온화 장치는 ICB-증착기술에서 가장 핵심이 되는 부분으로서 그림 11에 나타난 바와 같이 cathode filament, anode grid 및 이들을 지지하고 발생열로부터 외벽 및 리드 선들을 보호하기 위한 열 차폐용 stainless steel-통으로 구성된다. Cathode filament는 직경 0.5 mm의 텅스텐 선을 구부려서 만든 것으로서 음극전압이 가해지게 되면 가열되어 열전자가 방출되게 되며, 이 방출전자를 양극 그리드에  $\oplus$  전압을 가하여 가속시키면 전자가 전기장에 의하여 가속되어 일부는 양극 그리드에 잡히고 일부는 통과하여, 증발소스에서 생성되어 나오는 클러스터에 충돌하여, 클러스터를 이온화 시키게 된다. 양극 그리드는 그림 12에 나타난 바와 같이 새장형으로 직경 0.5 mm의 텅스텐 선을 가로방향으로 □형 stainless steel판에 나열·고정시켰다. 음극의 가열전원으로는 dc power supply (Trilectron Ind.)를 사용하였으며, 양극 바이아스는 역시 dc power supply (태진전기)를 사용하여 걸어 주었다. 기판에 대한 바이아스 전원으로는 dc high voltage controller (지상기전)를 사용하였다.

## 2. 증착 시료의 분석

ICB-증착 기술을 이용하여 제작된 시료의 분석은 시료의 구조특성을 위주로 하였으며, Rigaku 사의 XRD와 JEM C-100 TEM (Jeol Co.)을 사용하여 관찰하였다. 또한 시료의 균일성은 Tally Surf (Tylor Hobson Co.) 를 이용한 stylus 방법을 사용하였다.

# 제 2 절 실험 방법

## 1. 장치의 제작

기본 진공시스템은 시판되고 있는 열 증착장비 (대릉진공)의 진공시스템을 이용하였으며, 진공실에 실험 장치에서 언급한 바와 같은 증발소스 및 가열장치,

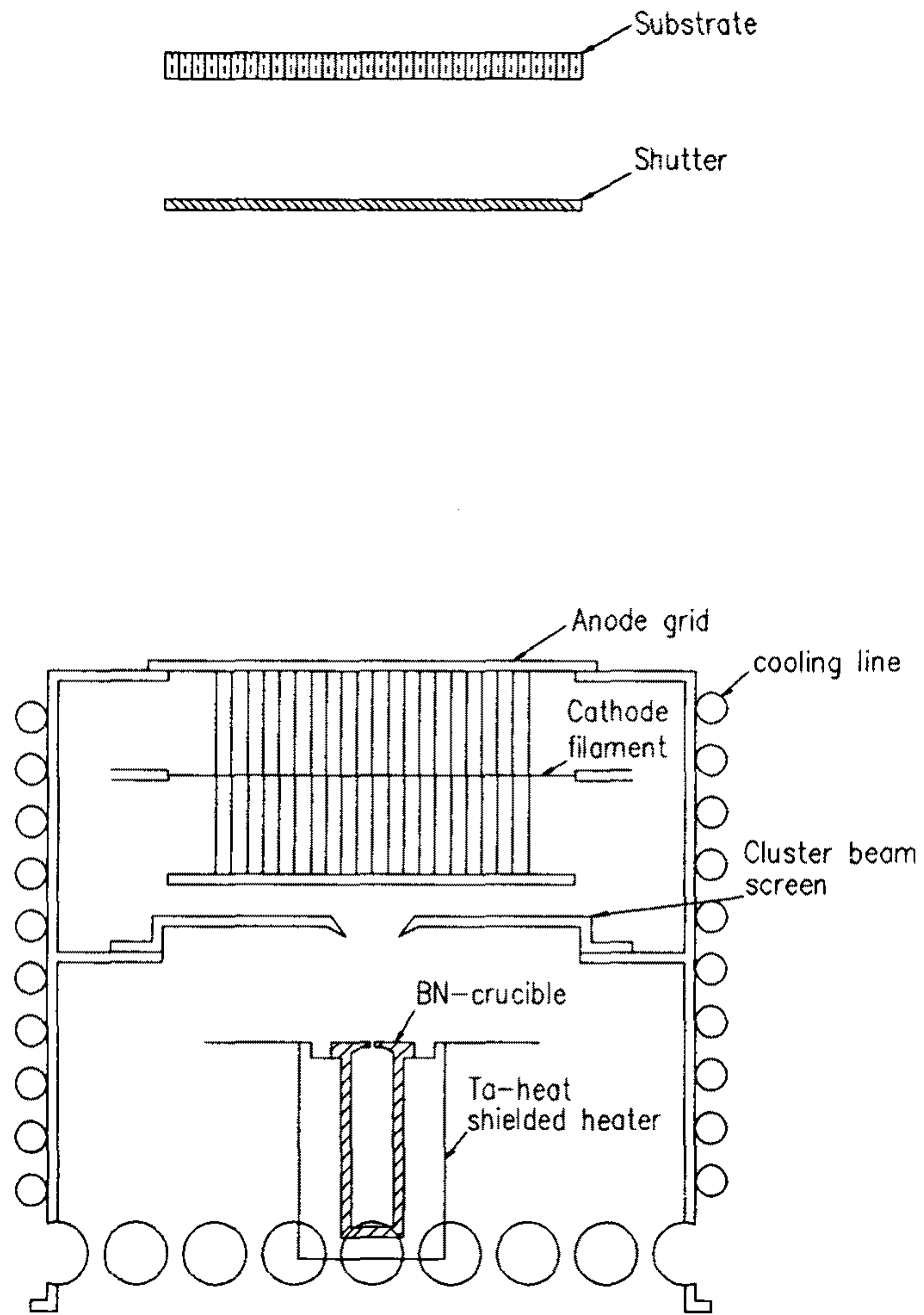


그림 11. ICB 생성장치의 개략도.

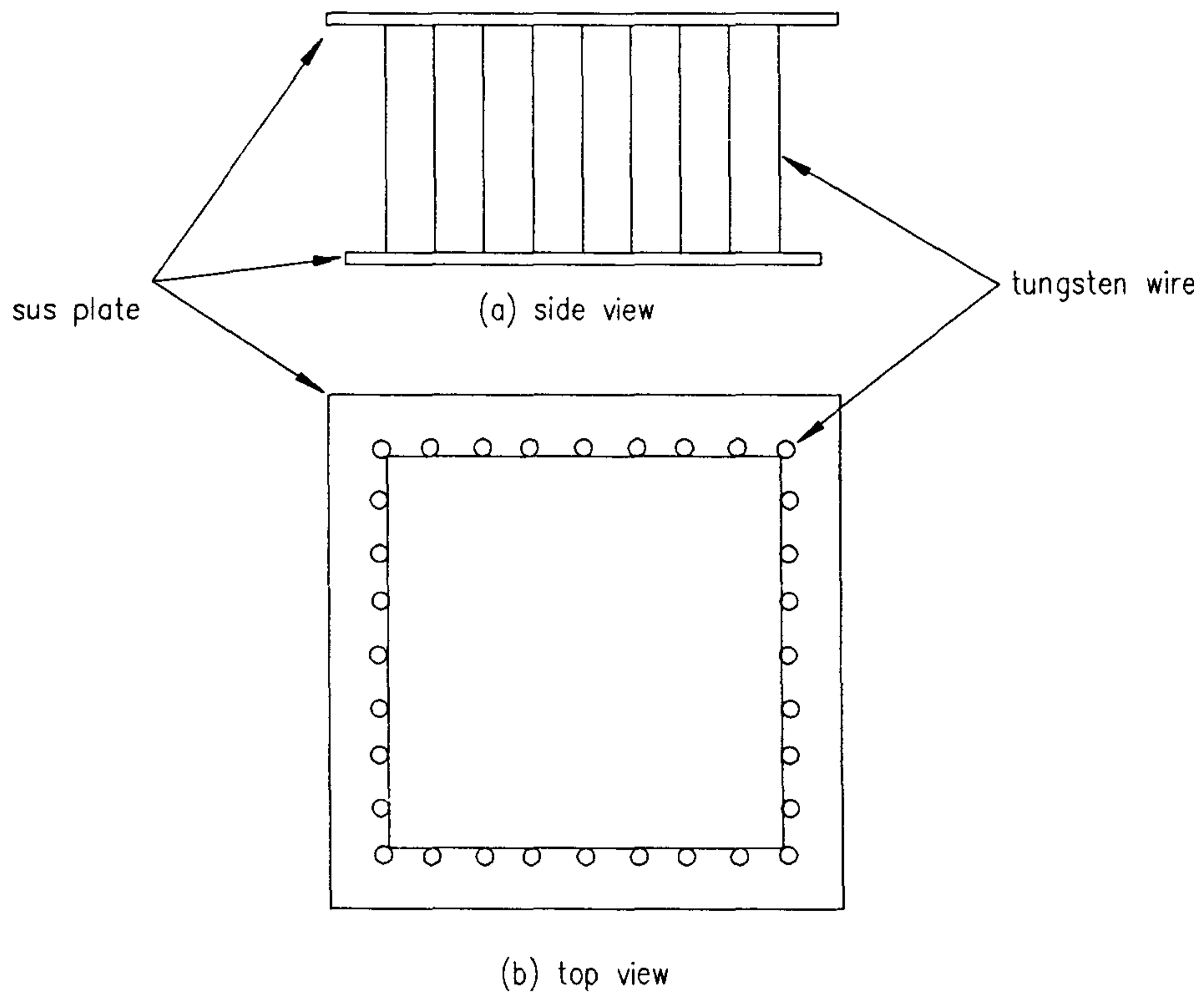


그림 12. 클러스터 이온화 양극 장치의 개략도.

(a) 측면도, (b) 입면도

음극 필라멘트, 양극 그리드 및 열 차폐통을 제작하여 설치하였다. 여기서 특히 유의할 사항은 power source가 많아지므로 각각의 전원에 대한 절연문제와 feedthrough에서의 sealing 문제이다. 음극 필라멘트와 양극 그리드가 열차폐통에 의하여 지지되므로, 이 지지부에는 모두 세라믹 애자와 운모를 사용하여 처리하였다. 또한 음극 필라멘트에는 10 A 이상의 고전류가 흐르게 되어 가열되므로 이 부분도 역시 세라믹 애자로서 절연처리를 하였다. Electrical feedthrough 는 고전류 부에는 두개의 리드선이, 그 외에는 6개의 리드선이 연결될 수 있도록 하여 에폭시 몰딩하여 처리하였다. liquid feedthrough는 냉각수가 흐르게끔 고안된 구리관을 수나사 형태로 가공된 황동 볼트에 용접하였으며, 외부에서 조여지는 너트에 의하여 이 황동볼트에 끼워진 Viton O-링이 진공실의 바닥과 접촉하게 하여 진공이 유지되도록 하였다.

## 2. 이온화된 클러스터의 궤적 예측

앞에서 살펴본 바와 같이 대부분의 경우 이온화된 클러스터는 박막형성에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 균질한 물성의 박막을 얻기 위해서는 이온화된 클러스터가 고른 분포를 가지고 기판에 도달되도록 하는 것이 필수적이다. 이온화된 클러스터가 가속되어 기판에 도달할 때까지의 궤적과 그에 따른 분포는 가속전압의 크기 및 가속전극들의 모양과 배치에 따라서 결정된다.

본 연구에서는 SIMION-Simulator (Graphics Software System Inc.) 를 이용하여 이온화된 클러스터의 궤적을 이론적으로 예측함으로써 이온의 가속방법에 대한 최적화를 시도하였다. SIMION은 이온 소스로 부터 이온을 추출하여 가속시키는 lens의 설계를 위하여 개발된 program으로서 이온 가속전극 사이의 전위 분포는 self-adjusting over-relaxation에 근거한 finite difference method를 이용하여 구하였으며, 이온의 궤적은 Runge-Kutta method를 이용한 적분을 행함으로써 구하였다.

### 3. ICB-증착 실험

ICB-증착 실험은 우선 증착물질의 증기화 과정, 클러스터화 과정, 이온화 과정 및 기판증착의 4 단계로 나누어진다.

#### 가. 증기화 과정

먼저 그림 10의 BN-도가니에 electron-beam 증착용인 괴상의 SnO<sub>2</sub> 분말을 장입한 다음 D/L = 1 의 기하학적 배열을 갖는 노즐이 형성되어 있는 노즐 캡을 씌워서 CH-8, Ta-heat shielded heater에 위치하였다. 그림 11에 나타낸 열 차폐용 stainless steel-통을 놓아 각 전원의 리드선과 연결한 다음에 단락여부를 확인하였다. Bell jar를 위치하고, 기계식 회전 펌프를 가동시키고, fore-line valve를 열어 discharge tube로 진공의 정도를 확인한 다음 유확산 펌프에 연결된 냉각수를 흘렸다. 유확산 펌프를 작동하여 약 30 분 가량 기다린 다음에 roughing valve를 열어서 진공실의 진공정도를 discharge tube 및 Pirani-게이지로 확인하면서 roughing valve를 닫은 다음 high vacuum isolation valve를 열어 진공실내의 진공이  $\sim 2 \times 10^{-5}$  mbar가 되도록 하였다. CH-8, heat shielded heater에 연결된 전원을 작동시켜 220V, 50A 정도에서 유지하여 BN-crucible이 충분히 예열하여 흡착수분이 제거되도록 한 다음 220V, 130 A로 전원을 서서히 상승시켜 SnO<sub>2</sub> 가 증발되게 하였다.

#### 나. 클러스터화 과정

CH-8 heater에 의하여 가열되는 SnO<sub>2</sub>로 부터 발생된 증기는 노즐을 통하여 고진공 영역으로 방출되며, 단열팽창 때문에 방출되는 증기는 과냉각되어 균일한 핵생성에 의하여 클러스터를 형성한다 [3,5]. 가장 중요한 조건은 증기가 연소적인 흐름으로 방출되어 초음속의 노즐빔을 형성해야 한다는 점이다. 이러한 조건을 위하여 노즐의 직경, D는 도가니 내에서 증발원자의 평균자유행로,  $\lambda$ 보다 훨씬 커야 한다는 점이다. 이 조건은 molecular beam-증착에서 사용되는



Knudsen-소스의 조건과는 정반대인데, Knudsen-소스의 경우에는 노즐 직경,  $D$ 가  $\lambda$ 보다 작으며 증기는 충돌이 없는 molecular flow형태로서 orifice를 통하여 방출된다. 도가니 안의 압력,  $P_0$ 와 도가니 밖의 압력,  $P_1$ 의 비는 어떠한 교란 작용이 없이 음속의 기체팽창을 위하여 충분하여야 한다. 통상의 ICB-소스는 0.5에서 2mm의 직경을 갖는 단순한 실린더형의 똑바른 노즐을 갖는다. 노즐 길이,  $L$ 은 보통  $L/D$ 가 0.5~2가 되도록 설계한다. 긴 형태의 노즐은 바람직하지 않는데 그 이유는 노즐 벽을 따라서 경계층의 성장이 일어나서 증기의 흐름을 어렵게 하기 때문이다. 각각의 노즐이 위의 조건을 만족시키는 다중 노즐방식이 넓은 면적 기판에 균일한 증착을 가능하게 한다. 높은 증착효율을 얻기 위하여 원추형의 노즐을 사용하는 것이 유용할 수 있다 [8].

#### 다. 이온화 과정

생성된 클러스터의 이온화는 음극 필라멘트로 부터 발생되어 양극그리드를 지나 오는 전자에 의한 충돌에 의하여 부분적으로 이온화되는데, 본 실험에서의 조건은 음극 필라멘트에 10 V, 11 A 의 전원을 공급하였으며, 양극 그리드에 130 V, 200 mA 정도의 전원을 가하여 전자의 발생 및 가속이 일어나도록 하였다.

#### 라. 기판증착

상기의 조건에서 증기화, 클러스터화 및 이온화 과정을 거친 증착물질을 기판 밑에 설치된 dc motor에 연결된 외부 스위치를 작동시켜서 motor 축에 연결된 shutter를 열어서 기판에 증착되게 하였다.

## 제 3 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 ICB-증착 장치의 제조

진공펌프 시스템은 기계식 회전 펌프 및 10 cm 크기의 유확산 펌프를 사용하였고, 진공계측은 discharge tube 및 Pirani-게이지를 사용하였으며, 진공실은 유리 bell jar를 사용하였다. 클러스터는 CH-8 heat shielded heater를 사용한 BN-crucible에 노즐이 기하학적 요소가  $L/D = 1$  인 것으로 형성되며, power source는 220 V, 200 A, 15 kV, 500 mA, 150 V, 1A 및 15 V, 100 A 의 4 종류로 각각 히터용, 바이아스용, 양극 그리드용 및 음극 필라멘트용으로 하였으며, 전체 장비의 외관을 사진 1에 나타냈으며, 증착과정을 사진 2에 나타냈다.

### 제 2 절 박막의 균일성

그림 13에 나타낸 바와 같은 substrate holder에 유리기판 및 TEM 관찰용 구리 그리드를 위치하여, 가속전압이 0 V인 경우에 대하여, 중심부의 유리기판과 1 cm 가량 떨어진 유리기판에 대하여 박막의 균일성을 stylus-방법으로 측정하였는데 그 결과를 그림 14에 보였다. 이 결과에 의하면 중심부에 위치한 유리기판의 증착두께는 최대  $9 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 로 나타났으며, 중심부에서 떨어진 유리 기판의 경우에는 1500 Å 내외로 기판 중심으로 부터의 거리에 따른 편차가 매우 크게 나타났다. 이는 노즐에서 나오는 클러스터 중심에서의 거리가 멀어질수록 증착량이 작아진다는 것을 의미하는 데, 기판에 대한 바이아스 전압이 0 V 인 경

우에는 균일한 막을 얻기가 어려운 것으로 사료된다



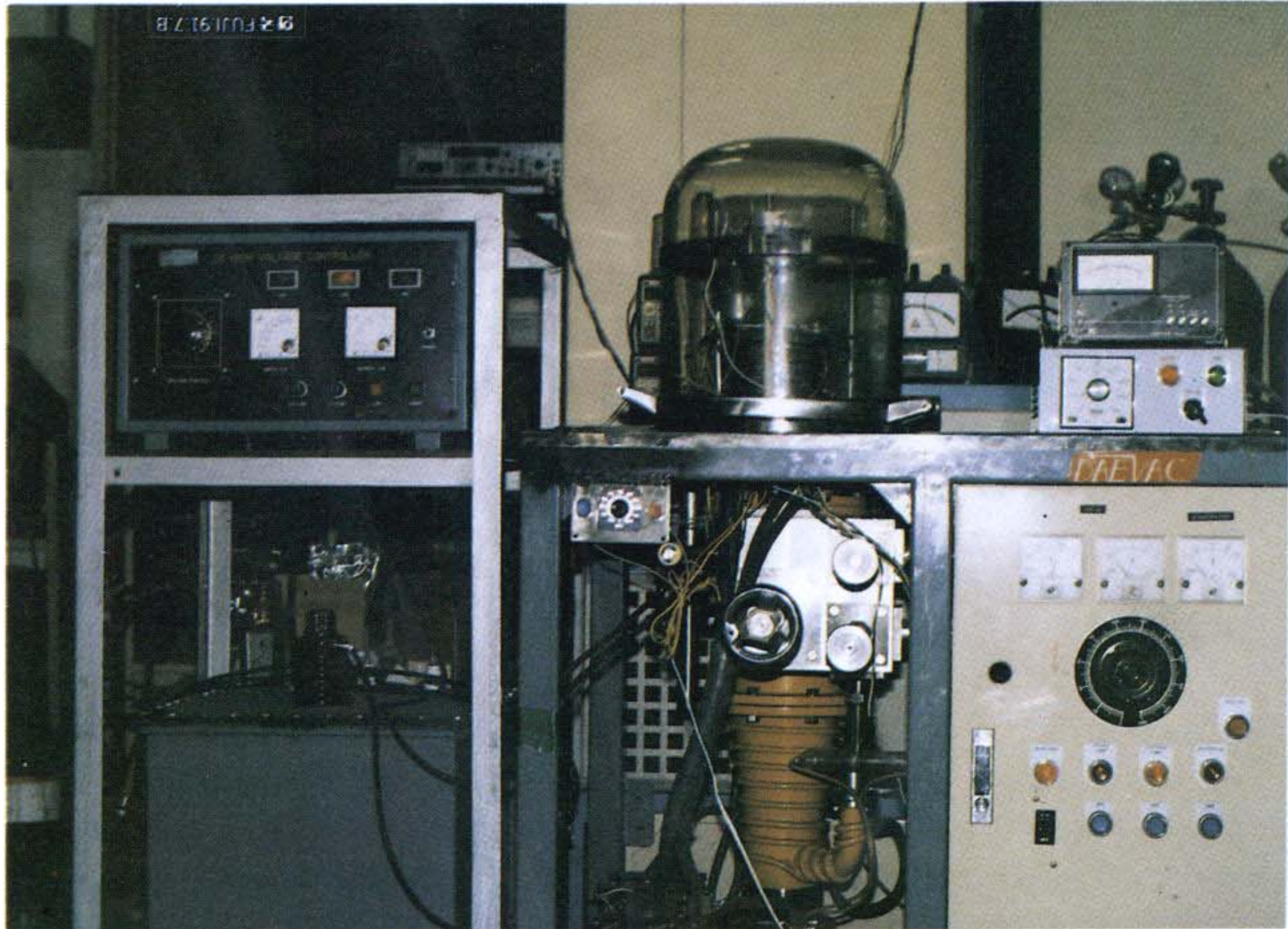


사진 1. ICB-중착 장치의 외관.



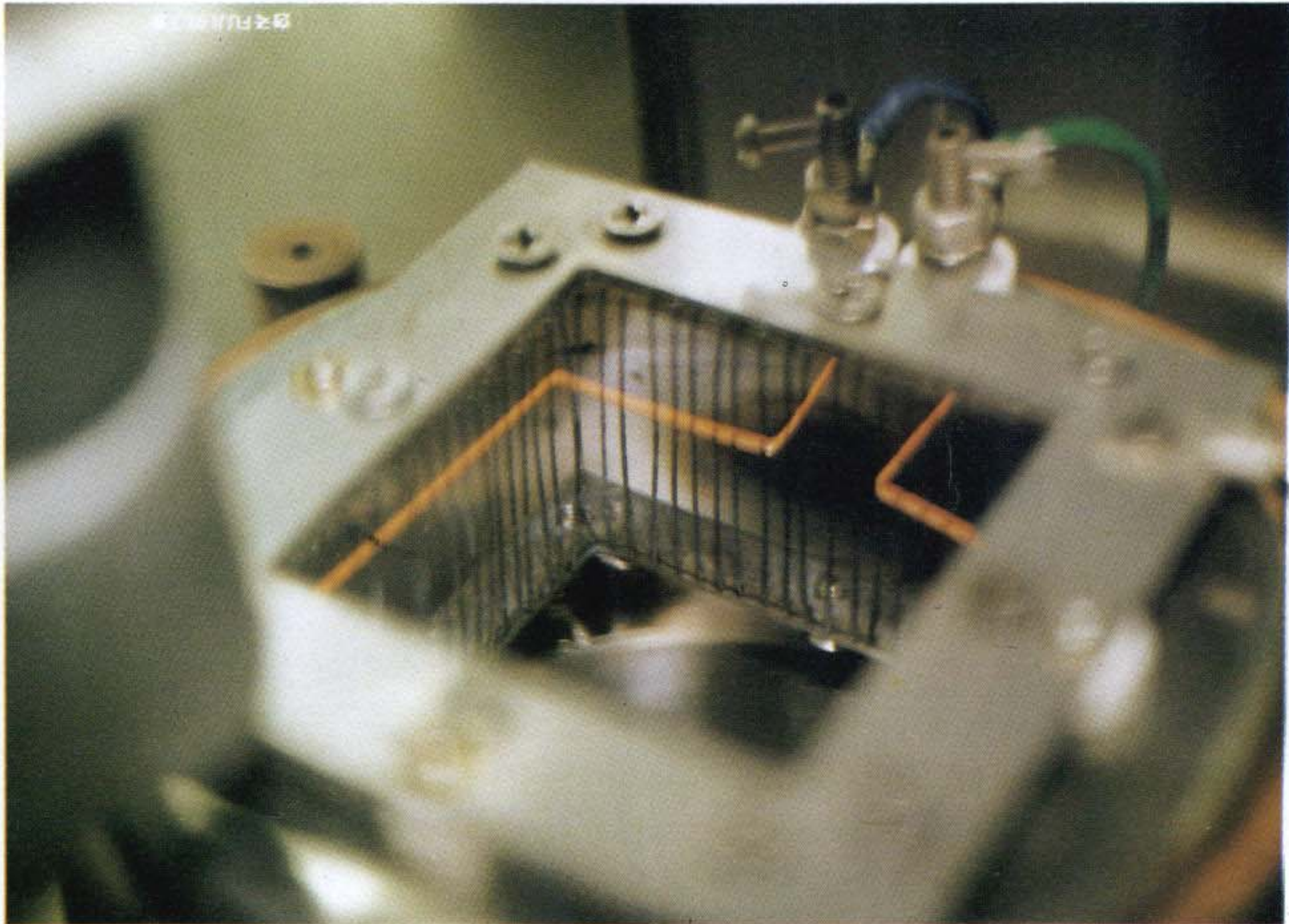


사진 2. 클러스터 이온화 장치의 실제 작동 광경.

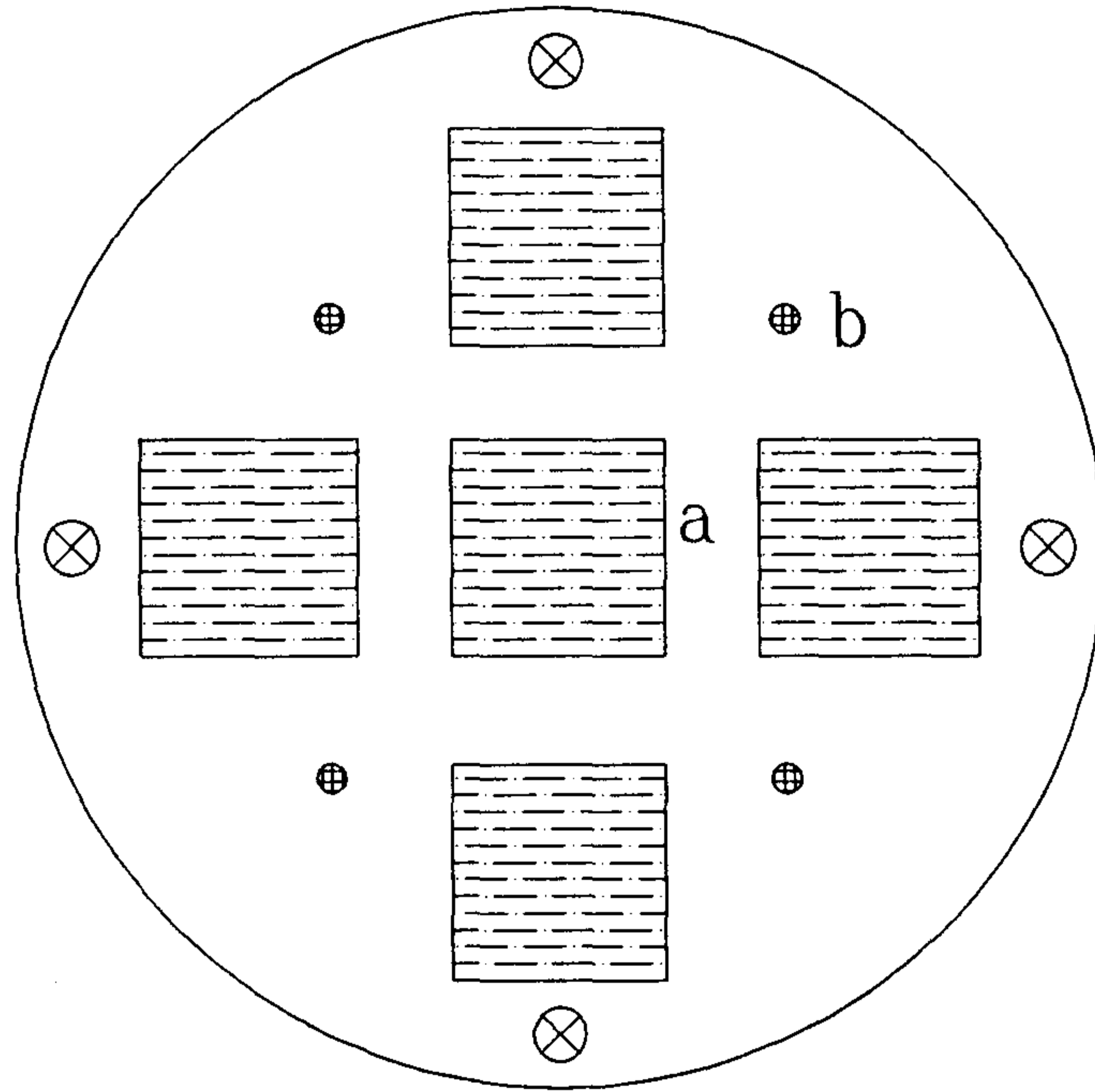
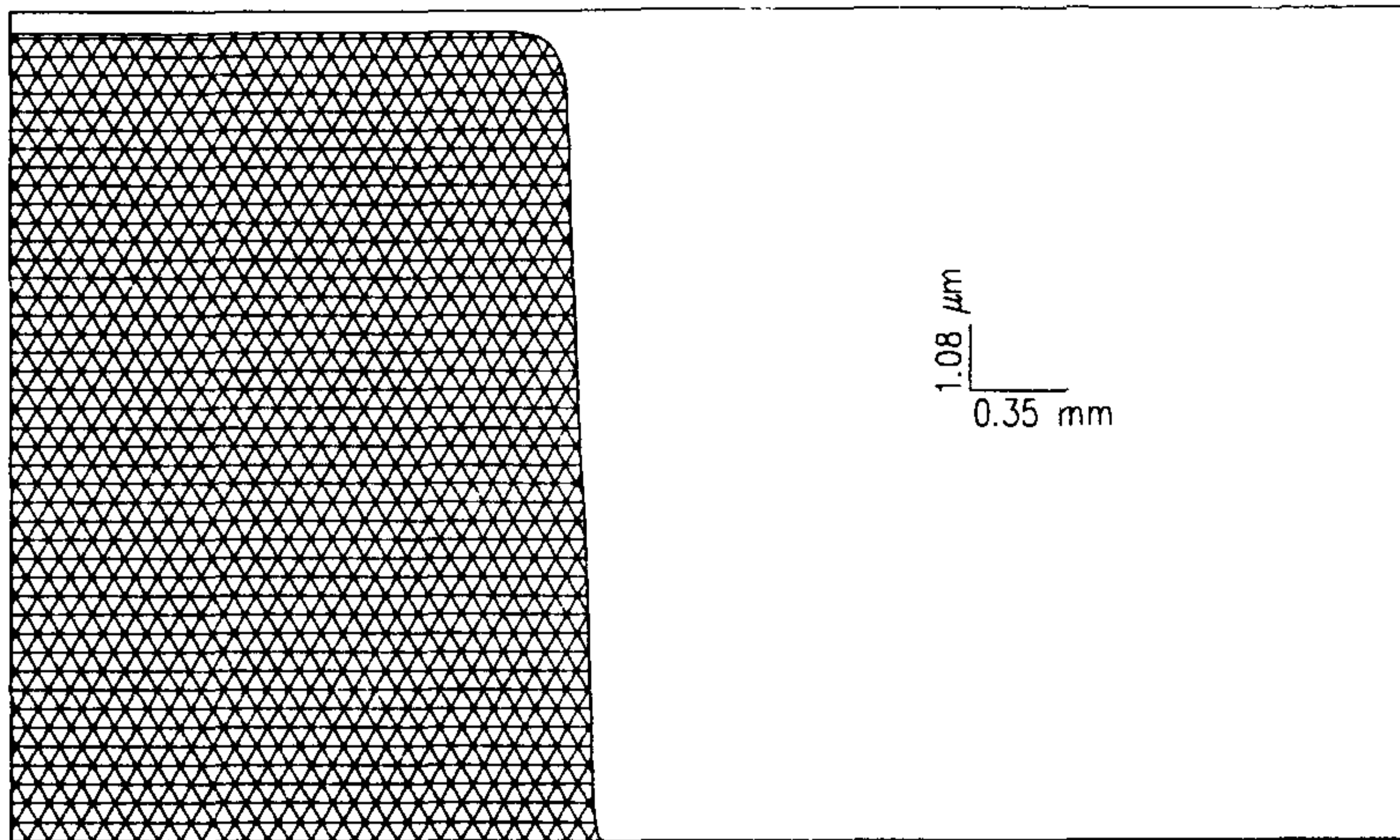
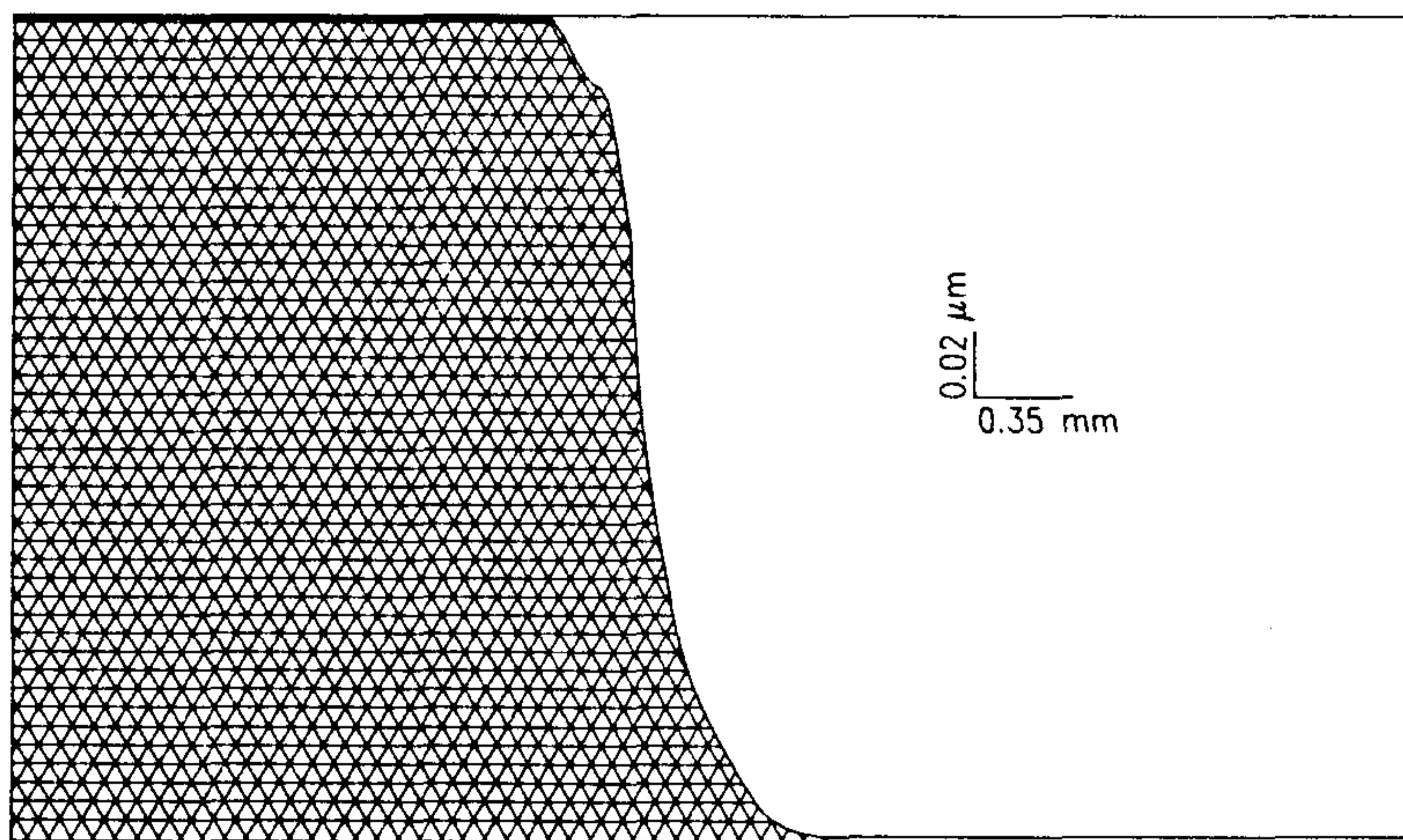


그림 13. 기판 부착장치의 개략도. (a) XRD-용 시편 부착, (b) TEM-용 시편 부착





(a) Thickness profile of SnO<sub>2</sub> film on the glass substrate positioned at the centre of the substrate holder.



(b) Thickness profile of SnO<sub>2</sub> film on the glass substrate positioned outside of the centre of the substrate holder.

그림 14. Stylus-방법으로 측정한 박막의 두께 분포.

(a) 기판 부착 장치의 중앙에 위치한 시편

(b) 기판 부착 장치의 바깥 쪽에 위치한 시편

### 제 3 절 박막의 구조

ICB-증착에 의하여 형성된 SnO<sub>2</sub> 박막의 구조를 살펴보기 위하여 TEM으로 표면조직을 관찰하였으며, 결정구조는 electron diffraction 방법으로 조사하였다. 또한 electron-beam 증착에 의하여 5 Å/sec 의 증착속도로 만들어진 SnO<sub>2</sub> 박막에 대하여 비교하였다. 이 때 사용한 구리 그리드는 ICB-증착에서는 카본이, electron-beam 증착에서는 SiO가 입혀진 것을 사용하였는데, 이에 따른 영향이 다소 있을 것으로 생각된다.

사진 3에 그결과를 보였는데, ICB-증착이나 electron-beam 증착이나 모두 as deposit 상태에서는 비정질 결정구조를 보이고 있었으며, 표면조직은 ICB-증착에 의해 형성된 박막이 균일하지 않고 곳에 따라서 조대한 입자가 많은 것으로 나타났다. Stylus 방법에 의한 박막의 두께측정에서도 나타났지만 기판에 대한 바이아스 전압이 0 V인 이유에 기인하는 것으로 여겨진다.

대기중에서 350°C에서 2 시간 열처리를 한 다음 박막의 구조를 관찰하였는데 표면형상은 그다지 달라지지 않았지만 결정구조는 SnO에 해당하는 회절 링이 추가된 것으로 보아서 비정질에서 결정화되어감을 알 수 있었다. 한편, electron-beam 증착에 의한 박막은 동일한 열처리 실험에서 회절링이 훨씬 더 많이 생겼으며, 이는 결정화가 ICB-증착에서 보다 더 쉽게 일어나는 것을 의미하는데, 앞으로 동일한 구리 그리드를 사용하고 바이아스 전압을 가하면서 증착하는 실험에 의하여 좀더 자세한 연구를 해야할 것으로 사료된다.



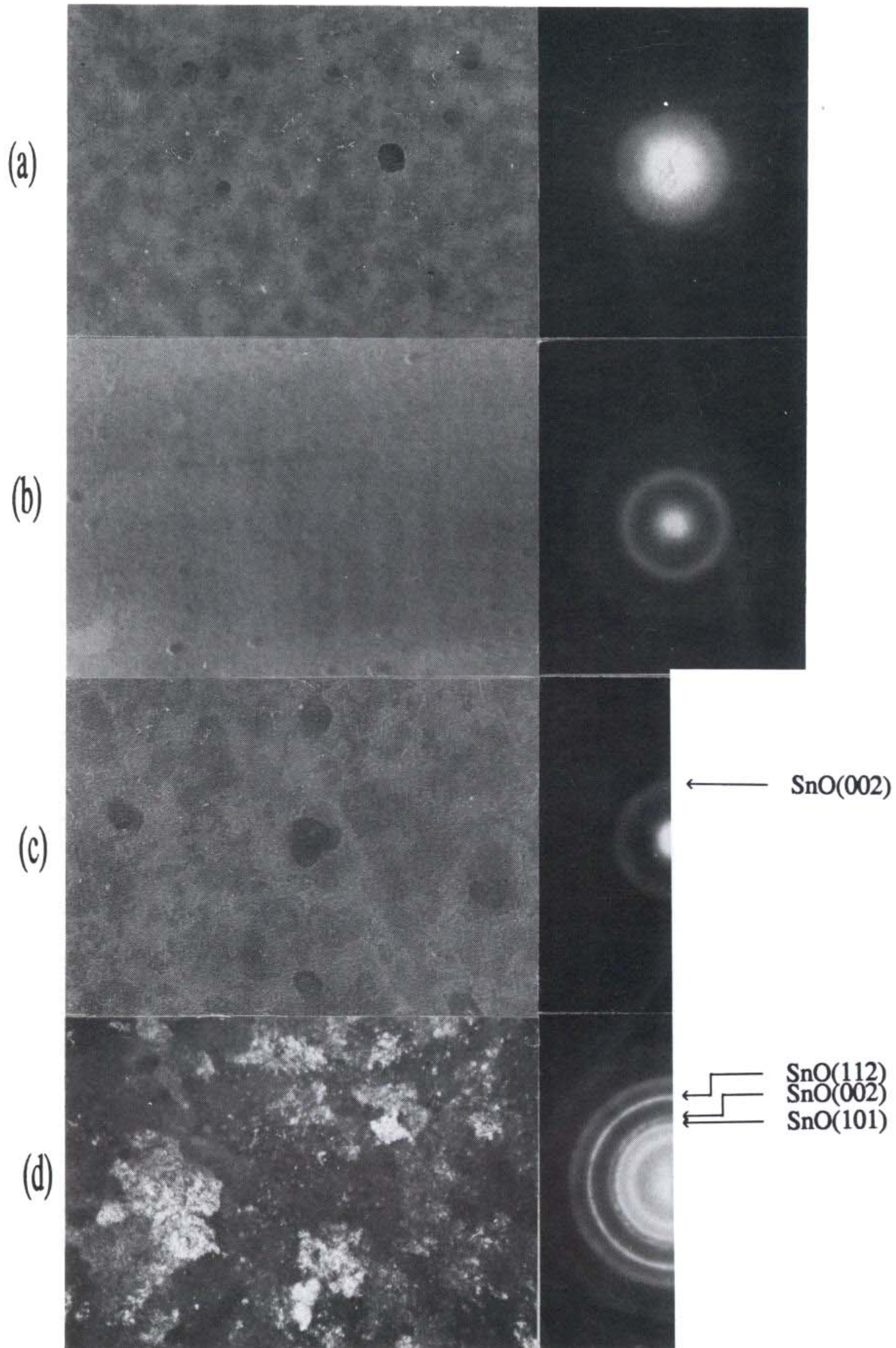


사진 3. ICB와 electron-beam에 의해 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막의 TEM-표면조직과 ED-분석 결과. (a) E-beam 증착시료, (b) ICB-증착 시료, (c), (d) 대기 중에서 350°C, 2 시간 annealing 처리에 따른 (a)와 (b) 시료의 변화



## 제 4 절 이온화된 클러스터의 궤적

먼저 가장 간단한 경우인 ionizer와 기판 사이에 다른 가속전극을 배치시키지 않고 가속 전압을 걸어주는 방법에 대하여 구하였으며, 가속전압을 0 V, 1500 V 및 3000 V로 변화시켰다. 또한 ionizer와 기판사이에 중간 가속전극을 배치한 경우에 대해서도 클러스터의 궤적을 구하였는데, 중간전극을 2개 위치하여 ionizer와 첫번째 전극사이에는 500 V, 두번째 전극사이에는 1300 V 및 기판사이에는 1500 V의 가속전압을 걸어주었다. 이 때 모든 경우에 대해서, 증착물질은 SnO<sub>2</sub> 이고, 단위 클러스터 당 분자수는 500, 클러스터의 초기속도는 600 m/sec로 가정하였다.

그림 15에 가속전압이 0 V, 다시 말해서 이온화된 클러스터 입자가 아무런 영향을 받지 않고, ionizer를 떠날 때의 속도 그대로 기판에 도달하는 경우에 갖는 궤적을 나타내었다. 그림 16은 가속전압이 1500 V인 경우이고, 그림 17은 가속전압을 3000 V로 증가시킨 경우이다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 가속전압이 증가할수록 이온화된 클러스터들이 기판의 중심부로 몰리게 된다.

Ionizer와 기판 사이에 중간전극들을 배치하고 ionizer와 첫번째 전극사이에는 500 V, 두번째 전극사이에는 1300 V 및 기판사이에는 1500 V의 가속전압을 걸어 주는 경우에 대한 예측 결과는 그림 18에 나타냈다. 이 경우 기판에 도달하는 이온화된 클러스터의 운동에너지는 그림 16의 결과와 비슷하지만 기판에서의 분포는 훨씬 더 균일한 것으로 나타났다. 그러므로 전극들의 모양, 위치 및 전위 등을 변화시킴으로써 이온화된 클러스터의 분포를 임의대로 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 증착물질이 달라지거나 조업조건이 변하여 단위 클러스터 당 분자수, 클러스터의 초기속도가 바뀌는 경우에도 simulator에 다른 자료를 입력시킴으로써 용이하게 이온화 클러스터들의 궤적을 예측하는 것이 가능하다.

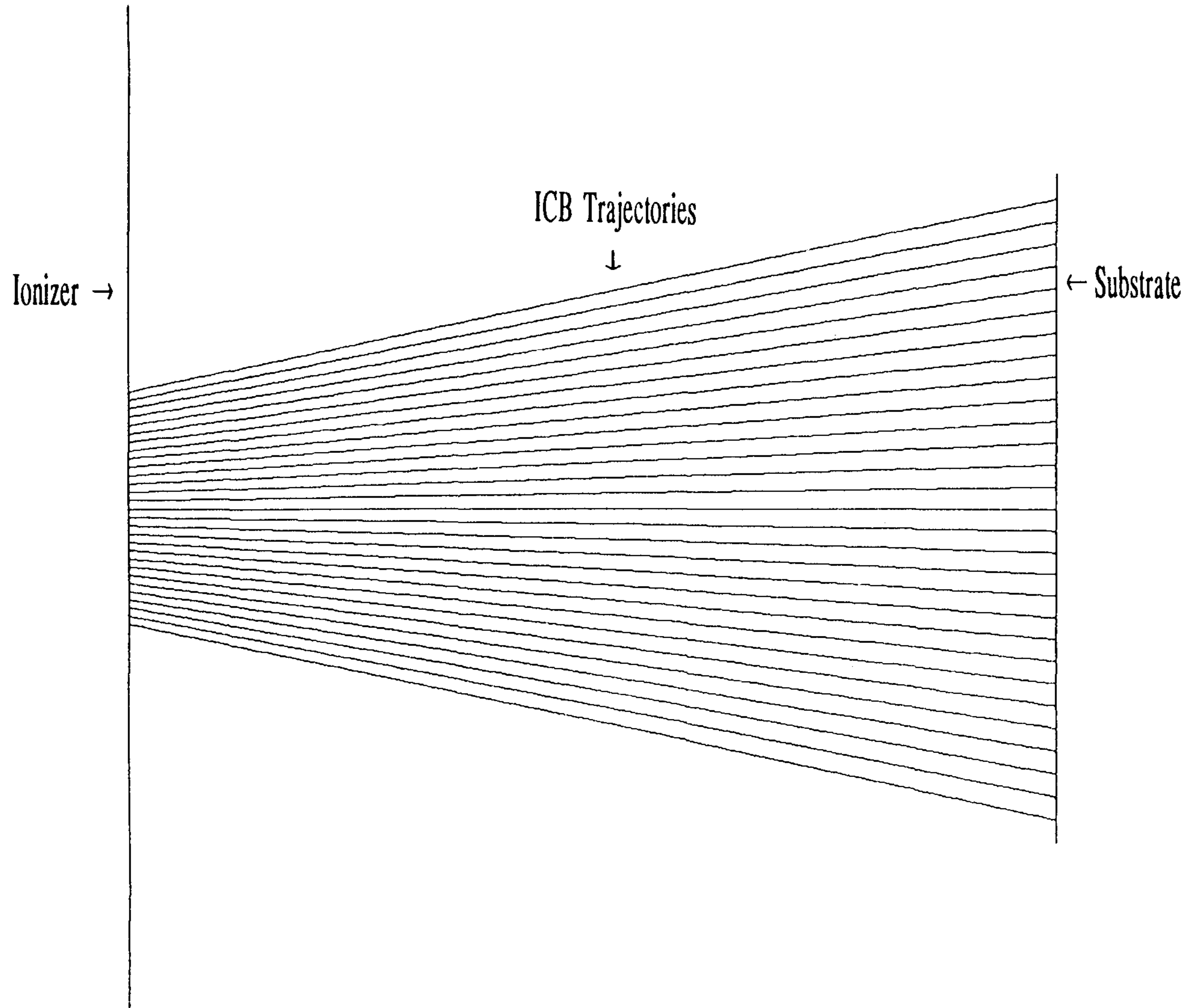


그림 15. 기판과 ionizer사이의 가속전압이 0 V 일 때, ICB의 궤적.

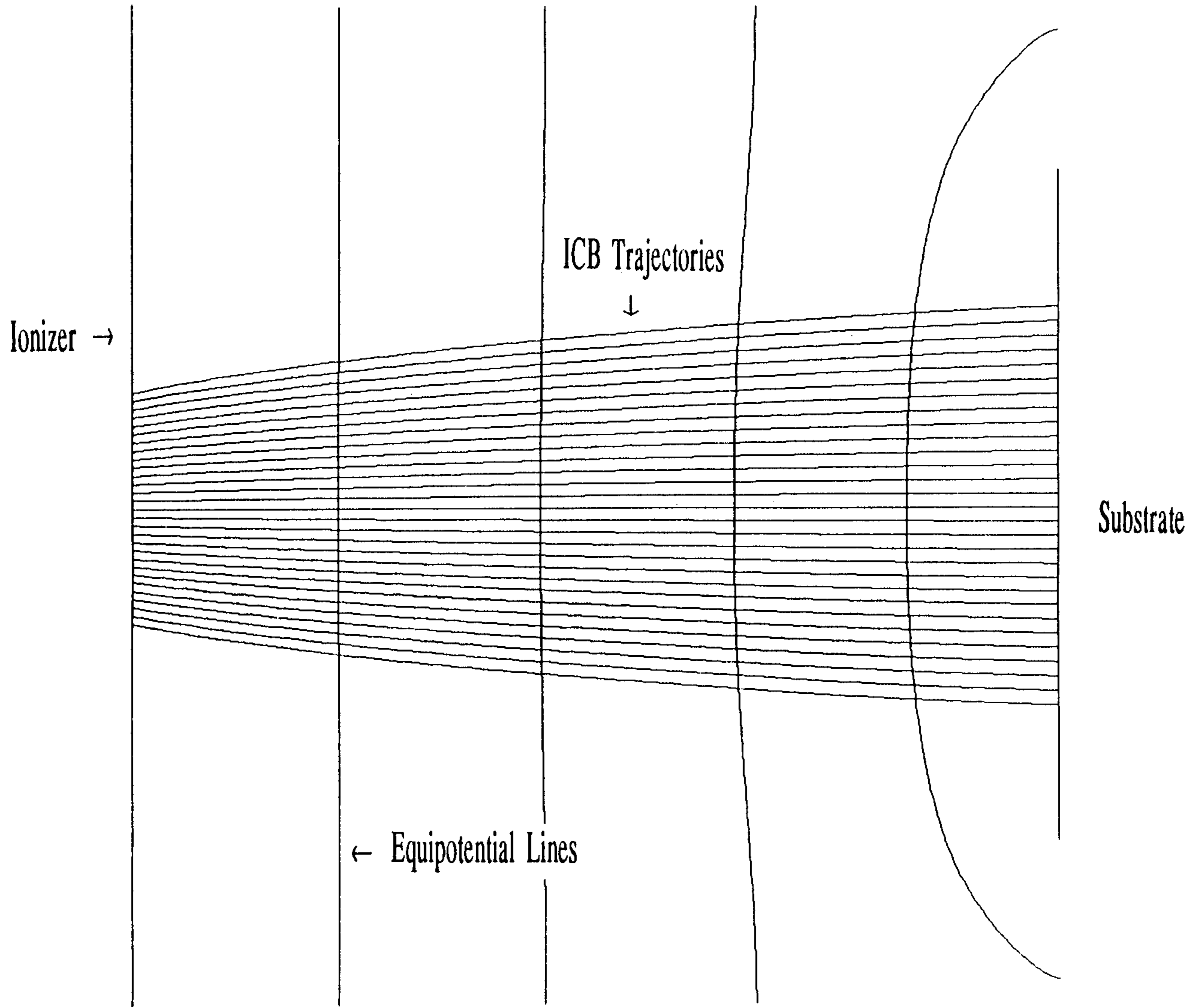


그림 16. 기판과 ionizer사이의 가속전압이 1500 V 일 때, ICB의 궤적.



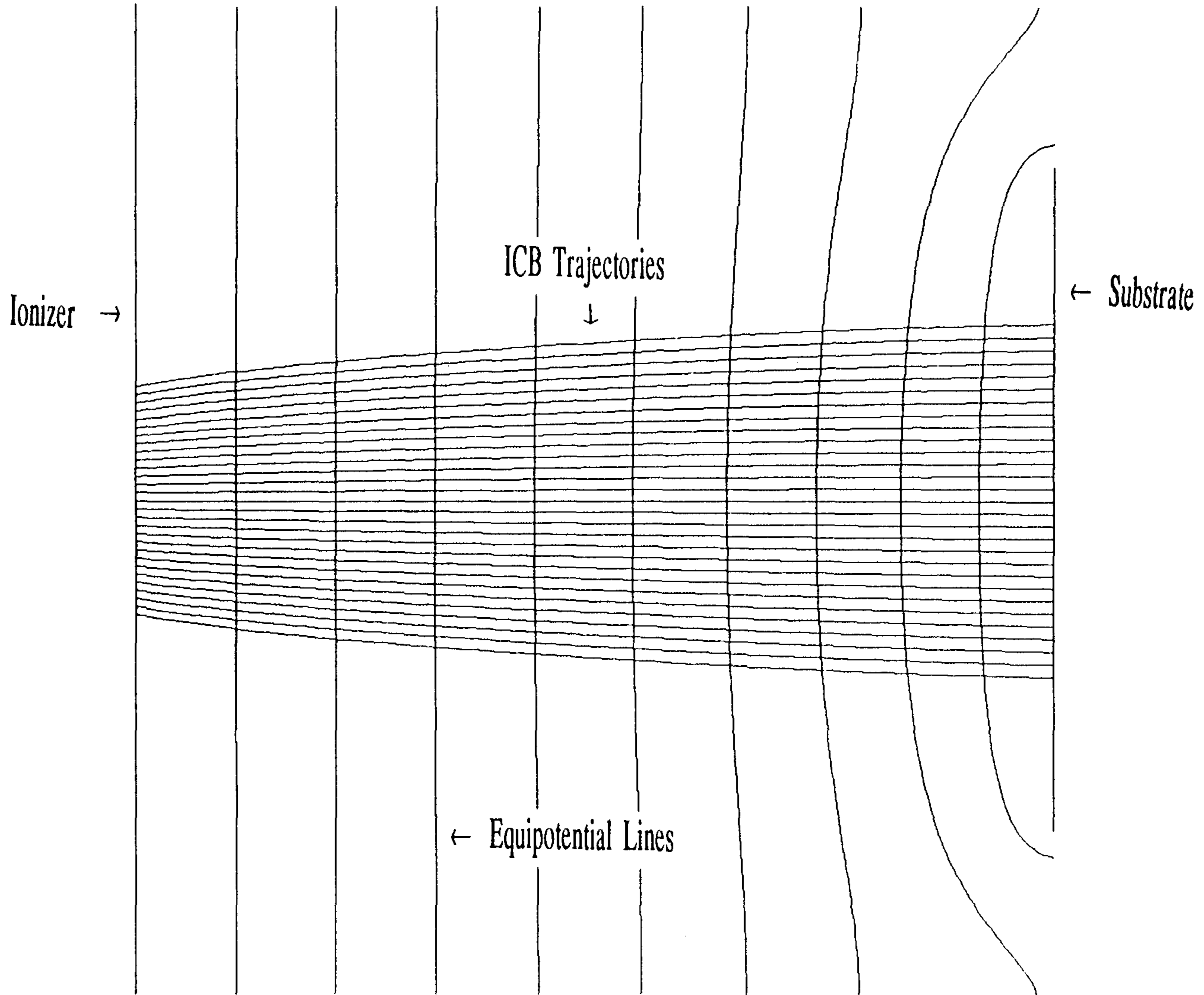


그림 17. 기판과 ionizer사이의 가속전압이 3000 V 일 때, ICB의 궤적.

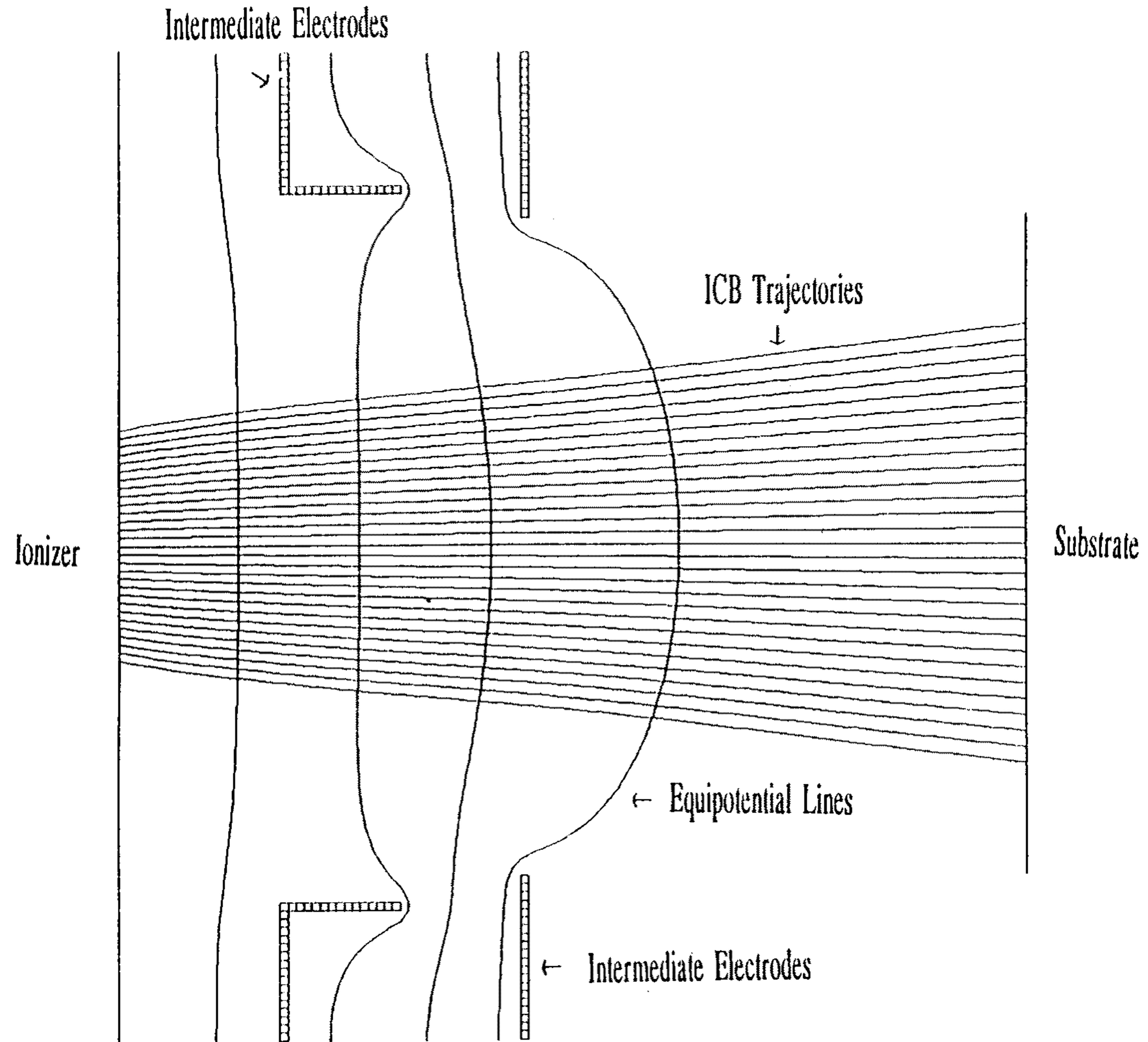


그림 18. 기판과 ionizer 사이의 가속전압이 1500 V 이고, 중간 전극들이 배치된 경우의 ICB 궤적.

이와 같이 simulator의 장점은 실험의 시행착오에 의하지 않고 미리 이온화된 클러스터의 궤적을 예측함으로써 보다 빠른 시간 안에 다양한 조업 조건에서 이온화된 클러스터 가속방법의 최적화를 이룩할 수 있다는 것이며, 차기년도에는 중간전극의 설계·제작에 의한 설치, 다양한 가속전압의 변화 및 다양한 증착재료의 사용 등과 같은 변수에 따른 연구를 계속할 계획이다.

## 제 4 장 결론

1. ICB-증착 장치를 설계 및 제작하였으며, 그 구성은 기존의 열 증착 장치에 BN 을 이용한 클러스터 제조 셀, 이온화 장치 및 가속장치로 되어 있다.
2. SnO<sub>2</sub> 를 사용하여 0 V 가속전압에서 형성된 박막은 그 균일성이 좋지 않았다.
3. SnO<sub>2</sub> 를 사용하여 0 V 가속전압에서 형성된 박막은 electron-beam 증착에 의해 제조된 박막에 비해서 입자의 크기가 크고 불균일하였으며 비정질 구조를 가졌다.
4. SnO<sub>2</sub> 를 사용하여 0 V 가속전압에서 형성된 박막은 대기중에서 350 °C, 2 시간 결정화 열처리를 한 결과 SnO 의 결정구조로 변화하였으며, electron-beam 증착에 의한 박막에 비하여 결정화가 느리게 일어났다.
5. 이온화된 클러스터 궤적의 예측 결과, 중간가속 전극이 없는 경우에는 가속전압이 증가할수록 이온화된 클러스터들이 기판의 중심부로 물리게 된다.
6. 이온화된 클러스터 궤적의 예측 결과, 중간가속 전극을 위치하고 ionizer와 첫번째 전극사이에는 500 V, 두번째 전극사이에는 1300 V 및 기판사이에는 1500 V의 가속전압을 걸어 주는 경우 운동에너지는 5)의 결과와 비슷하지만 기판에서의 분포는 훨씬 더 균일한 것으로 나타났다.
7. 전극들의 모양, 위치 및 전위 등을 변화시킴으로써 이온화된 클러스터의 분포를 임의대로 조절할 수 있음을 알 수 있었으며, 증착물질이 달라지거나 조업조건이 변하여 단위 클러스터당 분자수, 클러스터의 초기속도가 바뀌는 경우에도 simulator에 다른 자료를 입력시킴으로써 용이하게 이온화 클러스터들의 궤적을 예측하는 것이 가능하였다.

## 참고 문헌

1. J.P. Borel and J. Buttet, *Small Particles and Inorganic Clusters*, (1981).
2. P.P. Kulik, G.E. Norman and L.S. Polak, *Khimiya Vysokikh Energii*, 10, 203(1976).
3. T. Takagi, I. Yamada, M. Kunori and S. Kobiyama, *Proc. 2nd Int. Conf. Ion Sources Vienna*, 790(1972).
4. T. Takagi, *Thin Solid Films*, 92, 1(1982).
5. T. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol. A2*, 382(1984).
6. T. Takagi, I. Yamada and S. Sasaki, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1128 (1975).
7. K. Matsubara, Y. Fukumoto and T. Takagi, *Thin Solid Films*, 92, 65(1982).
8. H. Tsukazaki, K. Yamanishi and S. Yasunaga, *Proc. 11th Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technol.*, Tokyo, 305(1987).
9. K. Yano, S.H. Be, H. Enjoji and K. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 14, 526 (1975).
10. W. Henkes, V. Hoffman and F. Mikosch, *Rev. Sci. Instrum.*, 4 675(1977).
11. T. Takagi, I. Yamada and A. Sasaki, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 38, 229 (1978).
12. F. Bottiglioni, J. Coutant and M. Fois, *Phys. Rev.*, A6, 1830(1972).
13. I. Yamada, H. Inokawa and T. Takagi, *Proc. Int. Workshop on Ionized Cluster Beam Tech.*, 29(1988).
14. Osaka Koon Denki Co, 1-9-12 Ebie, Fukushima, Osaka 553, Japan.



15. World Engeering Co., 192 Yorozumura, Inagi, Tokyo 206, Japan.
16. Mitsubishi Electric Co., Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki, Hyogo 661, Japan.
17. Nissin Electric Co., 47 Umezu, Takasecho, Ukyo, Kyoto 615, Japan.
18. ULVAC Co., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanakawa 253, Japan.
19. Eaton Co., 16 Tozer Road, Beverly, MA, USA.
20. A. Ina, E. Mori, T. Tanaka, S. Fukuda, N. Tanaka and K. Yamanishi, Tech. J. Mitsubishi Elect., 60, 347(1986).
21. Technical Data, Sumitomo Bakelite Co., Totsuka, Yokohama, Japan.
22. T. Takagi, K. Matsubara, N. Kondo, K. Fujii and H. Takaoka, Jpn. J. Appl., 19, Suppl. 19-1, 507(1980).
23. T. Takagi, I. Yamada, K. Matsubara and H. Takaoka, J. Crys. Growth, 45, 318 (1978).
24. K. Fujime, T. Ueda, H. Takaoka, J. Ishikawa and T. Takaki, Proc. Int. Workshop Ionized Cluster Beam Technol., Tokuo and Kyoto, 195(1986).
25. W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburg, 7, 63(1870).
26. M. Volmer and A.Z. Weber, Phus. Chem., A125, 236(1927).
27. L.Z. Farkas, Phys. Chem., Phys.Chem. (Leibzig), A125, 236(1927).
28. R. Becker and V. Dörigh, Ann. Physik, 24, 719(1935).
29. J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Clarendon, Oxford (1946).
30. P. Langevin, Ann. Chim. Phys., 28, 289(1903)
31. J.E. Mayer, J. Chem. Phys., 28, 289(1937).
32. W. Band, J. Chem. Phys., 6, 654(1938).
33. J. Lothe and G.M. Pound, J. Chem. Phys., 36, 2080(1962).

34. S. Springer, *Adv. Heat Transfer*, 14, 281(1978).
35. D.J. McGinty, *J. Chem. Phys.*, 58, 4733(1973).
36. C.L. Briant and J.J. Burton, *Nature Phys. Sci.*, 243, 100(1973).
37. W.D. Kristensen, E.J. Jensen and R.M. Cotterill, *J. Chem. Phys.*, 60, 4161(1974).
38. J.K. Lee, J.A. Barker and F.F. Abraham, *J. Chem. Phys.*, 58, 3166(1973)
39. R.D. Eppers and J. Kaelberer, *Phys. Rev.*, A11, 1068(1975).
40. J.K. Lee and F.F. Abraham, *Surf. Sci.*, 34, 745(1973).
41. M.R. Hoare and P. Pal, *Adv. Phys.*, 24, 645(1975).
42. R. Herrmann, *Luftfahrt. Forsch.*, 19, Part 6, 201(1942).
43. K.Z. Oswatisch, *Angew. Math. Mech.*, 22, 1(1942).
44. A. Kantrowitz and J. Grey, *Rev. Sci. Instrum.*, 22, 328(1951).
45. G.B. Kistiakowsky and W.P. Slichter, *Rev. Sci. Instrum.*, 22, 333(1951)
46. E.W. Becker, K. Bier and W. Henkes, *Z. Phys*, 146, 333(1956).
47. E.W. Becker, R. Klingelhöfer and P. Lohse, *Z. Naturforschg.*, 15a, 645 (1960).
48. E.W. Becker, R. Klingelhöfer and P. Lohse, *Z. Naturforschg.*, 17a, 432 (1960).
49. W. Henkes, *Phys. Lett.*, 12, 322(1964).
50. O.F. Hagen, *Molecular Beam and Low Density Gas Dynamics*, Marcel Dekker, New York, 119(1974).
51. O.F. Hagen, *Phys. Fluids*, 17, 894(1974).
52. G.D. Stein, *Proc. Int. Ion Eng. Cong.*, Kyoto, 1165(1983).
53. P.G. Hill, H. Witting and E.P. Demetri, *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*,

- C85, 303(1963).
54. G.E. Merritt and R.C. Weatherson, *AIAA J.*, 5, 721(1967).
  55. I. Yamada, *Proc. Int. Ion Eng Cong.*, Kyoto, 1177(1983).
  56. W. Grotrian, *Z. Phys.*, 18, 169(1923).
  57. R.K. Rao, *Proc. Roy. Soc.*, A107, 760(1925).
  58. L.R. Maxwell and V.M. Mosley, *Phys. Rev.*, 51, 684(1937).
  59. L.R. Maxwell and V.M. Mosley, *Phys. Rev.*, 57, 21(1940).
  60. M.G. Inghram and J. Drowart, *Proc. of an Int. Symposium on High Temperature Technology*, McGraw-Hill, NY, (1959).
  61. J. Drowart, *Condensation and Evaporation of Solids*, Gordon and Breach Science Publishers, NY, 255(1964).
  62. A.H. Pfund, *Phys. Rev.*, 35, 1434(1930).
  63. A.H. Pfund, *Rev. Sci. Instrum.*, 1, 397(1930).
  64. L. Harris, D. Jeffries and B.M. Siegel, *J. Appl. Phys.*, 19, 791(1948).
  65. K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2, 702 (1963).
  66. K. Kimoto and I. Nishida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 6, 1047(1967).
  67. E.J. Robbins, R.E. Leckenby and P. Willis, *Adv. Phys.*, 16, 739(1967).
  68. P.J. Foster, R.E. Leckenby and E.J. Robbins, *J. Phys.*, B2, 478(1969).
  69. R.J. Gordon, Y.T. Lee and D.R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, 54, 2393 (1971).
  70. M.P. Shiha, A. Schultz and R.N. Zare, *J. Chem Phys.*, 58, 549(1973).
  71. A. Herrmann, E. Leutwyler, E. Schumacher and L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.*, 52, 418(1977).

72. A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher and L. Wöste, *J. Chem Phys.*, 68, 2327(1978).
73. A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher and L. Wöste, *Chim Acta*, 61, 453(1978).
74. A. Herrmann, N. Hofmann, S. Leutwyler, E. Schumacher and L. Wöste, *Chem Phys. Lett.*, 62, 216(1979).
75. G. Delacretaz, J.D. Ganiere, R. Monot and L. Wöste, *Appl. Phys.*, B29, 55 (1982).
76. M. Broyer, J. Chevaleyer, G. Delacretaz, S. Martin and L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.*, 99, 206(1983).
77. D.L. Feeldmann, R.L. Lengel and R.N. Zare, *Phys. Lett.*, 52, 413(1977).
78. Y. Saito, K. Yamauchi, K. Mihama and T. Noda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, L396(1982).
79. D.R. Pruess, S.A. Pace and J.L. Gole, *J. Chem. Phys.*, 71, 3533(1979).
80. J.L. Gole, G.J. Green, S.A. Pace and D.R. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 76, 2247(1982).
81. J.L. Gole, J.H. English and V.E. Bondybey, *J. Phys.*, 86, 2560(1982).
82. W.H. Crumley, J.S. Hayden and J.L. Gole, *J. Chem. Phys.*, 84, 5250 (1986).
83. P.R. Jeuck 3rd, G. Saxon and G.D. Stein, *Rarefied Gas Dynamics*, DFVLR Press, Port-Wahn, Germany, (1974).
84. A. Yokozeki and G.D. Stein, *J. Appl. Phys.*, 49, 2224(1978).
85. W.D. Knight, R. Monot, E.R. Dietz and A.R. George, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 1324(1978).

86. K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel and R. Flotte, J. Phys., E13, 673 (1980).
87. K. Sattler, J. Mühlbach and E. Recknagel, Phys. Rev. Lett., 45, 821 (1980).
88. K. Sattler, J. Mühlbach, O. Echt, P. Pfau and E. Recknagel, Phys. Rev. Lett., 47, 160(1981).
89. K. Sattler, J. Mühlbach and P. Pfau and E. Recknagel, Phys. Lett., 87A, 418(1982).
90. J. Mühlbach, P. Pfau, K. Sattler and E. Recknagel, Z. Phys., B47, 233 (1982).
91. P. Pfau, K. Sattler, J. Mühlbach, R. Pflaum and E. Recknagel, J. Phys., F12, 2131(1982).
92. J. Mühlbach, K. Sattler, P. Pfau and E. Recknagel, Phys. Lett., 87A, 415 (1982).
93. S.R. Riley, E.K. Parks, C.-R. Mao and S. Wexler, J. Phys. Chem., 86, 3911 (1982).
94. T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers and R.E. Smalley, J. Chem. Phys., 74, 6511(1981).
95. D.E. Powers, S.G. Hansen, M.E. Geusic, A.C. Pulu, J.B. Hopkins, T.G. Dietz, M.A. Duncan, P.R.R. Langridge-Smith, J. Phys. Chem., 86, 2556 (1982).
96. D.L. Michalopoulos, M.E. Geusic, S.G. Hansen, D.E. Powers and R.E. Smalley, J. Phys. Chem., 86, 3914(1982).
97. J.B. Hopkins, P.R.R. Langridge-Smith, M.D. Morse and R.E. Smalley, J.



- Chem. Phys., 78, 1627(1983).
98. D.E. Powers, S.G. Hansen, M.E. Geusic, D.L. Michalopoulos and R.E. Smalley, J. Chem. Phys., 78, 2866(1983).
  99. M.D. Morse and R.E. Smalley, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 22(1984)
  100. V.E. Bondybey and J.H. English, J. Chem. Phys., 74, 6978(1981).
  101. V.E. Bondybey and J.H. English, J. Chem. Phys., 76, 2165(1983).
  102. T. Takagi, I. Yamada, M Kunori abd S. Kobiyama, Proc. 2nd Symp. Ion Sources and Formation of Ion Beams, Berkley, (1974).
  103. T. Takagi, I. Yamada, K. Yangawa, M Kunori abd S. Kobiyama, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., 2, Pt.1, 427(1974).
  104. T. Takagi, I. Yamada, A. Sasaki, S. Itoh, M. Ozawa, M. Kodama, K. Tominaga and M. Hattori, Proc. 7th Int. Vac. Cong. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna, 1603(1977).
  105. I. Yamada, H. Usui and T. Takagi, Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters, 3, 137(1986).
  106. I. Yamada, H. Usui and T. Takagi, J. Phys. Chem., 91, 2463(1987).
  107. H. Takaoka, Doctoral Dissertation, Kyoto Univ., Kyoto, (1981).
  108. I. Yamada and T. Takagi, Thin. Solid Films, 80, 105(1981).
  109. H. Takaoka, I. Yamada, H. Usui, S. Katayama and T. Takagi, Proc. 4th Symp. Ion Sources and Ion Application Technol., Tokyo, 65(1980).
  110. I. Yamada, H. Takaoka, H. Inokawa, H. Usui, S.C. Cheng and T. Takagi, Thin Solid Films, 92, 137(1982).
  111. H. Usui, H. Takaoka, I. Yamada and T. Takagi, Proc. 4th Symp. Ion Sources and Ion Application Technol., Tokyo, 175(1980).

112. I. Yamada, G.D. Stein, H. Usui and T. Takagi, Proc. 6th Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technol., Tokyo, 47(1982).
113. T. Takagi, I. Yamada and A. Sasaki, Inst. Phys. Conf. Ser., No.38, 142 (1978).
114. I. Yamada, F.W. Saris, T. Takagi, K. Matsubara, H. Takaoka and S. Ishiyama, Jpn. J. Appl. Phys., 19, L181(1980).
115. T. Takagi, I. Yamada and A. Sasaki, Thin Solid Films, 39, 207(1976).
116. T. Takagi, I. Yamada, A. Sasaki, S. Itoh, H. Mori and H. Morimoto, J. Appl. Phys., 16, Suppl., 16-1, 427(1977).
117. T. Takagi, I. Yamada and A. Sasaki, Tech. Digest 1976 Int. Electron Devices Meeting, Washington, D.C., 605(1976).
118. T. Takagi, I. Yamada and A. Sasaki, Thin Solid Films, 45, 569(1977).
119. I. Yamada, K. Matsubara, M. Kodama, M. Ozawa and T. Takagi, J. Crys. Growth, 45, 326(1978).
120. T. Takagi, I. Yamada and K. Matsubara, Thin Solid Films, 58, 9(1976).
121. H. Takaoka, Y. Kuriyama, T. Koterazawa, K. Matsubara and T. Takagi, Proc. 8th Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technol., Tokyo, 281 (1984).
122. H. Takaoka, Y. Kuriyama, T. Koterazawa, K. Matsubara and T. Takagi, Extd. Abs. 16th. Conf. Solid State Devices and Materials, Kobe, 423 (1984).
123. K. Matsubara, I. Yamada, H. Takaoka and T. Takagi, Jpn. J. Appl. Phys., 21, Supp. 21-1, 403(1981).
124. K. Matsubara and T. Takagi, J. Appl. Phys., 22, 511(1983).

125. K. Mamemo, K. Matsubara and T. Takagi, Proc. 6th Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technol., Tokyo, 341(1982).
126. I. Yamada, I. Nagai and T. Takagi, J. Appl. Phys., 54, 1583(1984).
127. I. Yamada, H. Inokawa and T. Takagi, J. Appl. Phys., 56, 2746(1984).
128. H. Usui, M. Naemura, I. Yamada and T. Takagi, Proc. 6th Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technol., Tokyo, 331(1982).
129. Sumitomo Bakelite Co., Totsuka, Yokohama, Japan.
130. H. Itoh, K. Yamanishi, S. Yamaji and T. Ina, Proc. Int. Workshop on Ionized Cluster Beam Technique, Tokyo and Kyoto, 17(1986).
131. T. Negishi, M. Itoh and F. Kimijima, Proc. Int. Workshop on Ionized Cluster Beam Technique, Tokyo and Kyoto, 21(1986).
132. K. Hagimoto, T. Saito and K. Matsuda, Proc. Int. Workshop on Ionized Cluster Beam Technique, Tokyo and Kyoto, 25(1986).
133. T. Amemiya, K. Hagimoto and K. Matsuda, Proc. 11th Symp. Ion Sources and Ion Assisted Technol., Tokyo, 383(1987).
134. F.F. Abraham, Homogeneous Nucleation Theory, Academic Press, NY, (1974).
135. G.S. Springer, Adv. Heat Transfer, 14, 281(1978).
136. J.-P. Gorel, Surf. Sci., 106, 1(1981).
137. R.C. Tolman, J. Chem. Phys., 17, 333(1949).
138. W. Vogelsberger, Phys. Lett., 85, 365(1982).
139. D.W. Herrmann, J. Stat. Phys., 29, 631(1982).
140. V.K. LaMer and G.M. Pound, J. Chem. Phys., 17, 1337(1949).
141. J. Lothe and G.M. Pound, J. Chem. Phys., 36, 2080(1962).

142. M.A. Sharaf and R.A. Dobbins, J. Chem. Phys., 77, 1517(1962)

143. W.G. Courtney, J. Chem. Phys., 36, 2009(1982).

여 백



## 제 2 편 화학 증착용 반응물질의 분해특성에 관한 연구

연구 기관 : 서울대학교 화학공학과

위탁 연구책임자 : 문 상 흡(서울대학교 화학공학과)

연구 원 : 이 주 형(서울대학교 대학원생)

이 근 욱(서울대학교 대학원생)

한 재 현(서울대학교 대학원생)

여 백

# 목 차

1. 서 론 .....	89
2. Si-H-F 계의 열역학적 평형에 관한 전산모사 .....	90
2-1. 연구배경 .....	90
2-2. Computation .....	91
2-3. 결과 및 검토 .....	96
3. 광화학증착 실험장치의 설계 및 제작 .....	107
3-1. 실험장치의 개요 .....	107
3-2. 기체유입부 .....	107
3-3. Hg Saturator .....	110
3-4. 반응기 및 가열장치 .....	110
3-5. 진공 장치 .....	112
3-6. 배기기체 처리장치(Scrubber) .....	115
4. 규소화합물의 물리적 특성 검사 .....	117
4-1. 연구배경 .....	117
4-2. Monosilane( $\text{SiH}_4$ ) .....	117
4-1-1. 온도에 따른 증기압 변화 .....	118
4-1-2. 화학반응 특성 .....	120
4-1-3. 열분해 특성 .....	120
4-1-4. 부식성 및 독성 .....	121
4-2. Disilane( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) .....	121
4-2-1. 온도에 따른 증기압 변화 .....	122
4-2-2. 화학반응 특성 .....	122
4-2-3. 열분해 및 광분해 특성 .....	124
4-2-4. 부식성 및 독성 .....	124
4-3. Silicon Tetrafluoride( $\text{SiF}_4$ ) .....	124
4-3-1. 온도에 따른 증기압 변화 .....	125
4-3-2. 화학반응 특성 .....	127
4-3-3. 부식성 및 독성 .....	127

5. 광화학증착 공정의 전산모사 연구 .....	128
5-1. 광화학증착공정 .....	128
5-2. 광화학증착공정의 모델식 유도 .....	130
5-2-1. 전달현상식 .....	130
5-2-2. 반응속도식 .....	133
5-2-3. 경계조건과 증착속도 .....	134
5-3. 전산모사 방법 .....	140
5-4. 결과 및 검토 .....	141
6. 결 론 .....	153
7. 참고문헌 .....	154
부 록 : 물성치 계산 .....	157

## 1. 서 론

반도체 산업의 박막제조를 위하여는 층 덮힘 특성이 우수한 화학증착법이 많이 사용되는데, 이것은 반응물이 화학적인 분해공정을 이용하는 것이기 때문에 반응온도, 반응물조성에 따른 분해반응의 특성 변화를 규명하는 일은 가장 핵심적인 기술요건이 된다. 박막의 특성에 따라서 각종 텅스텐 및 규소 화합물들이 반응물로 사용되지만, 이 연구에서는 그동안에 가장 연구가 많이 이루어졌고 또한 공업적으로 가장 중요한 규소 화합물에 대하여 연구하였다.

즉, 규소화합물 중에서도 불소(F)가 포함된 화합물을 원료로 사용하였을 때에 화학증착이 일어나는 조건을 열역학적인 자료를 토대로 하여 도출하였다. 또한 화학증착을 위한 장치를 설계 및 제작하였으며, 각종 규소화합물의 물리화학적 특성을 조사하였다. 비교적 저온에서 Deep UV와 같은 추가에너지가 존재할 때의 화학증착특성을 전산모사에 의하여 예측하였다.

이 연구에서 얻어진 결과들은 앞으로 각종 박막의 증착연구를 수행하는데에 필요한 기초자료를 제공할 것으로 기대된다.



## 2. Si-H-F 계의 열역학적 평형에 관한 전산모사

### 2-1. 연구배경

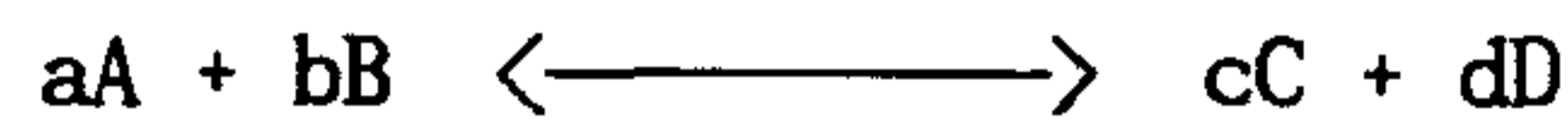
할로겐화된 실리콘 화합물은 실리콘 박막을 생성하기 위한 화학증착(CVD)의 반응물로서 최근의 집적회로 제조 공정에서 널리 사용되고 있다. 화학증착에서의 열역학적 평형은, 물리적 성질을 예측하거나 바라는 결과를 얻기 위한 최적의 실험계수(Experimental Parameters)의 범위를 결정하기 위해 실험을 시작하기 전에 계산되어진다.

열역학 평형에 대한 전산모사는 실험시 발생할 수 있는 시행착오를 줄여 줄 수 있으며 전산모사와 실험결과의 비교로 실험에 대한 방향성을 제시하여 준다. 실리콘 단결정에 적합한 가장 일반적인 화합물은 염화 실리콘 화합물이므로 Si-H-Cl 계에 대하여 Lever[1]를 시작으로 Hunt, Sirtl, Sawyer[2,3]등이  $\text{SiCl}_4$ 를 기초로 한  $\text{SiHCl}_3$ 의 형성 엔탈피를 예측하므로써 좀더 정확하게 열역학적 평형을 계산하기 위해 많은 연구가 되어왔다. 자외선(Ultra Violet)의 도움에 의한 화학증착 공정(CVD Process)에서  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2$ 의 혼합물이 실리콘 단결정 박막을 가능하게 한다는 최근의 연구[4,5]들에 의해 Si-H-F 계에서의 열역학적 평형에 대한 고찰이 필요하게 되었다.

이번 전산모사에서는 열역학적 분석을 기초로 하여 온도, 압력, 반응 혼합물의 조성비등에 따른 식각 또는 증착조건을 알아내기 위해 노력하였다. Si-H-F System은 아직 연구가 되어있지 않아 JANAF Table[6,7,8,9]을 비롯한 여러 열역학적 Data들을 이용하여 우리가 원하는 평형에서의 조성들을 계산하였다.

## 2-2. Computation

열역학적 평형에서의 혼합물의 구성을 알기위하여는 가능한 모든 중간 생성물에 대한 Gibbs 자유에너지의 합이 최소가 되는 반응을 찾아야 한다. 그러나 본 전산모사에서는 가장 가능한 가스성분들을 선택하여 아래의 반응식을 가정해 보았다. 방정식을 세우는 열역학적 배경[10]은 다음과 같다.



$$K_p(T) = \frac{(P_c)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

$$P_A + P_B + P_c + P_D = P$$

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(T) &= \Delta G_A^0(T) + \Delta G_B^0(T) - \Delta G_C^0(T) - \Delta G_D^0(T) \\ &= -RT \ln K(T) \end{aligned}$$

$$K_p(T) = \exp(-\Delta G_f^0(T) / RT)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(T) &= \Delta H_f^0(298K) + \int_{298}^T C_p(T) dT - TS^0(298K) \\ &\quad - T \int_{298}^T [C_p(T)/T] dT \end{aligned}$$

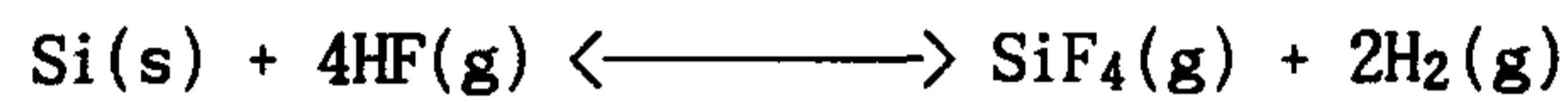
$\Delta H_f^0(298K)$  = 표준 형성 엔탈피(Standard Enthalpy of Formation)

$C_p(T)$  = 열 용량(Heat Capacity)

$S^0(298K)$  = 표준 엔트로피(Standard Entropy)

앞에서 보는 바와 같이 온도의 함수인 Gibbs Free Energy를 정확히 예측할 수 있으면 정해진 온도와 압력에서  $K_p$ 를 구하고 평형상태에서의 Partial Pressure를 구할 수 있다. 많은 종류의 가스들이 반응물로 존재할 때 어떤 가스를 선택하느냐 하는 것이 이런 접근 방법의 정확성을 정해준다. 여기서는  $H_2$ ,  $HF$ ,  $SiH_4$ ,  $SiH_3F$ ,  $SiH_2F_2$ ,  $SiHF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $SiF_2$ ,  $Si_2H_6$ 의 9개 기체를 고려하였다. Gibbs Free Energy는 많은 Data들을 온도의 함수로 바꾸어 필요한 온도에서 쉽게 계산할 수 있도록 하였다.

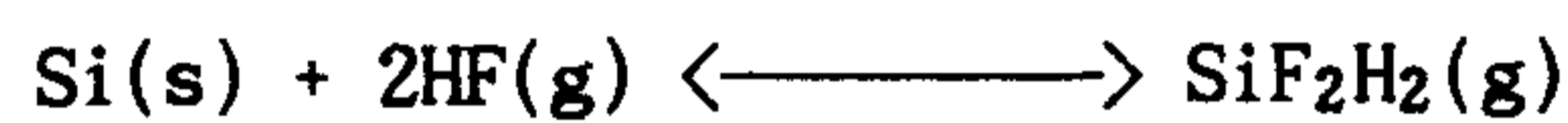
이번 전산모사에서는 아래의 7개 반응을 선택하였다.



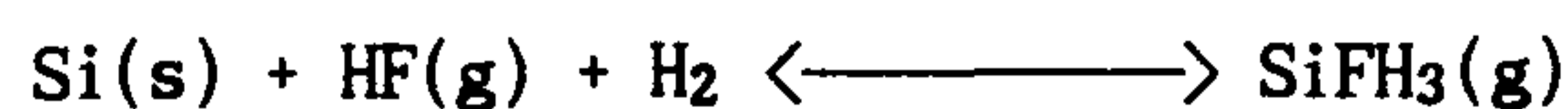
$$K_p(1) = \frac{P_{SiF_4} P_{H_2}^2}{P_{HF}^4}$$



$$K_p(2) = \frac{P_{SiF_3H} P_{H_2}}{P_{HF}^3}$$



$$K_p(3) = \frac{P_{SiF_2H_2}}{P_{HF}^2}$$



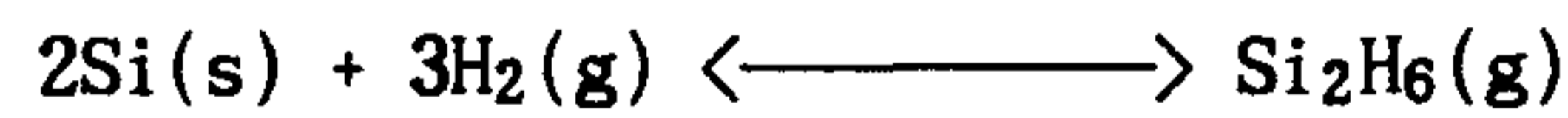
$$K_p(4) = \frac{P_{\text{SiFH}_3}}{P_{\text{HF}} P_{\text{H}_2}}$$



$$K_p(5) = \frac{P_{\text{SiF}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{HF}}^2}$$



$$K_p(6) = \frac{P_{\text{SiH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}$$



$$K_p(7) = \frac{P_{\text{Si}_2\text{H}_6}}{P_{\text{H}_2}^3}$$

부분압의 합은 항상 총압과 일치해야 하므로

$$P_{\text{SiF}_4} + P_{\text{SiF}_3\text{H}} + P_{\text{SiF}_2\text{H}_2} + P_{\text{SiFH}_3} + P_{\text{SiF}_2} + P_{\text{SiH}_4} + P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{Si}_2\text{H}_6} = P$$

반응이 진행된 후 Si 증착 또는 식각이 되더라도 초기의 F/H 비가 항상 일정해야 한다.

$$F / H = \frac{4P_{SiF_4} + 3P_{SiF_3H} + 2P_{SiF_2H_2} + 2P_{SiF_2} + P_{SiFH_3} + P_{HF}}{2P_{H_2} + P_{SiF_3H} + 2P_{SiF_2H_2} + 3P_{SiFH_3} + P_{HF} + 4P_{SiH_4} + 6P_{Si_2H_6}}$$

위의 9개 식을 가우스의 비선형 소거 방법에 의하여 반응온도에서 총압력 P 와 F/H 비를 주었을 때 평형상태에서의 조성을 구하였다. Table 2-1[6,7,8,9], Table 2-2[39]은 여러 문헌과 논문으로 부터 얻은 열역학적자료이다. 이것을 기초로 하여 Gibbs 자유에너지를 온도의 함수로 나타낼 수 있었으며, 그 외의 성분들에 대하여서는 JANAF Table[6,7,8] 등에 나타난 실험자료를 온도와 Gibbs 자유에너지에 대하여 역으로 계산하여 온도의 함수인 Gibbs 자유에너지를 구하였다.

Table 2-1. Chemical Thermodynamic Properties

	$\Delta H_f^0(298)$	$\Delta G_f^0(298)$	$S^0(298)$	$C_p^0(298)$
	Kcal/mol		cal/mol <sup>0</sup> c	
HF	-65.140	-65.642	41.508	6.964
SiF <sub>4</sub>	-385.98	-375.891	67.554	17.596
SiF <sub>3</sub> H	-287	-279.09	66.242	15.173
SiF <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-189	-182.581	62.624	12.97
SiF <sub>2</sub>	-140.5	-142.991	61.298	10.638
SiFH <sub>3</sub>	-90	-84.46	56.952	11.280
SiH <sub>4</sub>	8.2	13.575	48.887	10.236
H <sub>2</sub>	0	0	31.207	6.892
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19.2	30.4	65.14	19.31



Table 2-2. Polynomial coefficients for thermochemical data.

$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (R = 1.987E-3)$					
	A	B	C	D	E
SiH <sub>4</sub>	0.14516E+1	0.13987E-1	-0.42345E-5	-0.23606E-8	0.13712E-11
	0.79359E+0	0.17671E-1	-0.11398E-4	0.35992E-8	-0.45241E-12
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.67347E+0	0.40931E-1	-0.44841E-4	0.29952E-7	-0.89010E-11
	0.34074E+1	0.27206E-1	-0.17713E-4	0.56391E-8	-0.71378E-12
H <sub>2</sub>	0.29432E+1	0.34815E-2	-0.77713E-5	0.74997E-8	-0.25203E-11
	0.30558E+1	0.59740E-3	-0.16747E-8	-0.21247E-10	0.25195E-14

\* The first row coefficients used for temperatures below 1000 K and the second row of coefficients is used above 1000 K.

### 2-3. 결과 및 검토

특정한 반응온도, 압력에서의 평형농도 구배와 주어진 F/H 비와 총압력에서의 온도에 따른 최종 Si/F 비는 Fig.2-1과 Fig.2-2에 나타내었다. 반응온도와 무관하게 기상에서의 주요성분은  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 임을 보여준다.

Fig.2-3과 Fig.2-4는 반응온도에서 F/H 비의 변화에 따른 Si/F 비의 변화를 나타내었다. 이러한 자료들의 분석으로 다양한 실험조건하에서 증착 또는 식각영역을 얻을 수 있다. 실리콘 박막의 식각 또는 증착은 반응물과 평형상태에서 기상의 Si/F 비의 비교로 결정되어 진다. 반응전의 Si/F 비 보다 반응후의 Si/F 비가 클 경우 기판위의 Si 이 기상으로 변한 것이므로 식각이 되었다고 볼수있고 작은 경우는 증착이 되었다고 볼수있다. Fig.2-5, Fig.2-6은  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2$  의 조성비와 온도에 따른 식각과 증착영역을 나타낸것이다.

고집적회로 제조공정에서 고온공정 중의 하나인 단결정 성장은 Bipolar 와 CMOS 제작의 중요한 기술로 사용되고 있다. 지금까지의 단결정 성장공정은 열화학증착(Cheical Vapor Deposition) 방법을 많이 이용하여 왔는데, 이것은 반응기체를 분해, 증착시키기 위하여 열 만을 이용하기 때문에 공정중의 기판 온도가 1050-1150 °C 정도로 매우 높다. 이와같이 공정의 온도가 1000 °C 이상인 경우에는 기판속에 있는 불순물(Dopant)의 확장 거리가 커지고, 또 기화되기도 하므로 증착된 박막속으로 불순물의 이동이 생기게 된다. 이렇게 되면 소자가 소형화되어 박막이 매우 얇아질 경우에는 박막의 성격에 크게 영향을 미치므로 여러가지 문제가 발생할 수 있다.

요즈음은 이러한 문제점을 개선하기 위하여 여러가지 방법들이 시도되고 있는데 광화학증착(Photo-CVD)이 그 중 한 방법이다. 광화학증착은 1960년대에 Nishizawa[11]와 Frieser[12]에 의해 그 개념이 제안되었는데, 기존의 열에너지에 빛을 이용하여 추가의 에너지를 공급하므로써 공정의 온도를 크게 줄이는 방법이다.

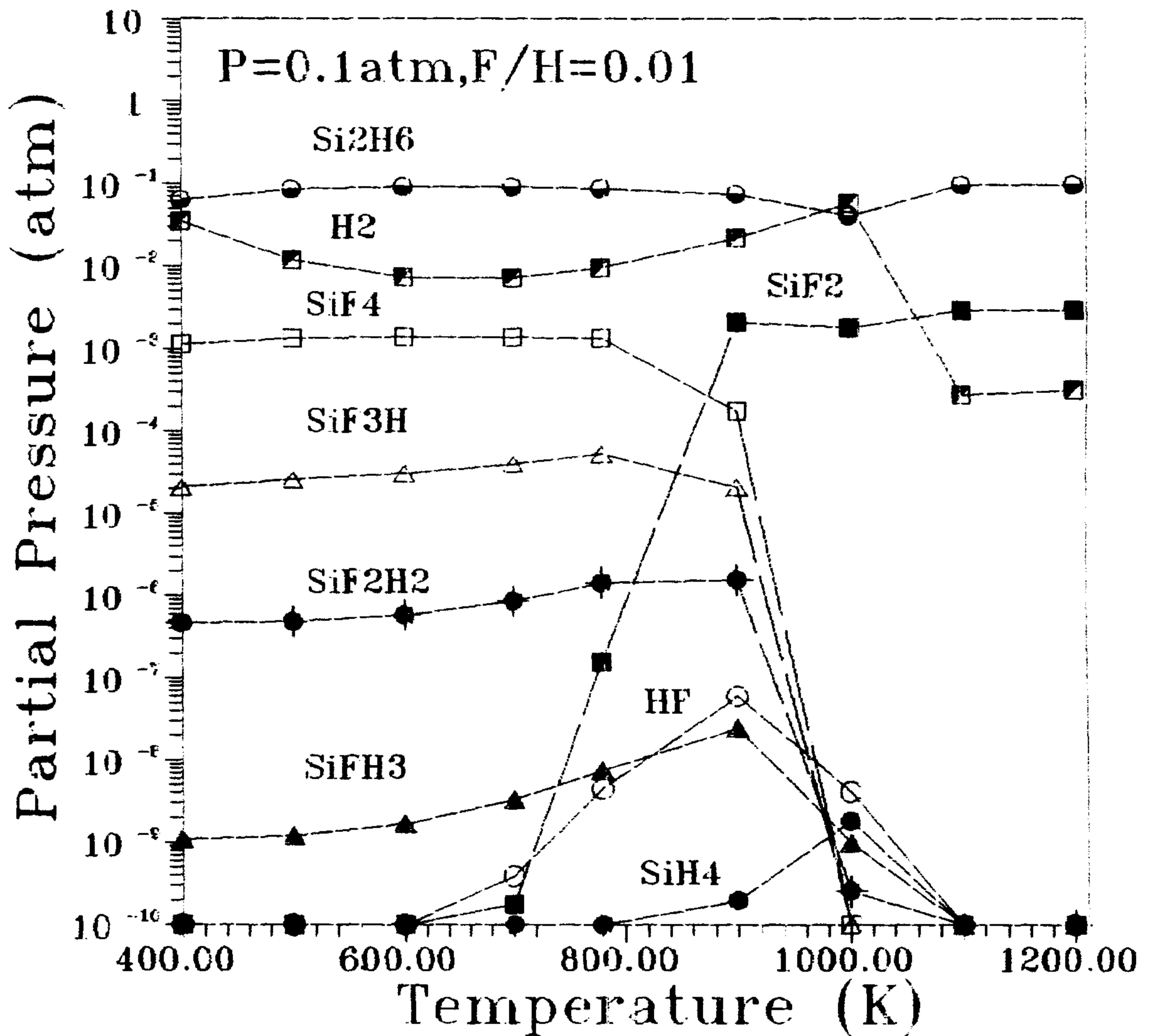


Fig.2-1 Equilibrium partial pressure of silicon compounds at various temperature (total pressure = 0.1 atm, F/H = 0.01).

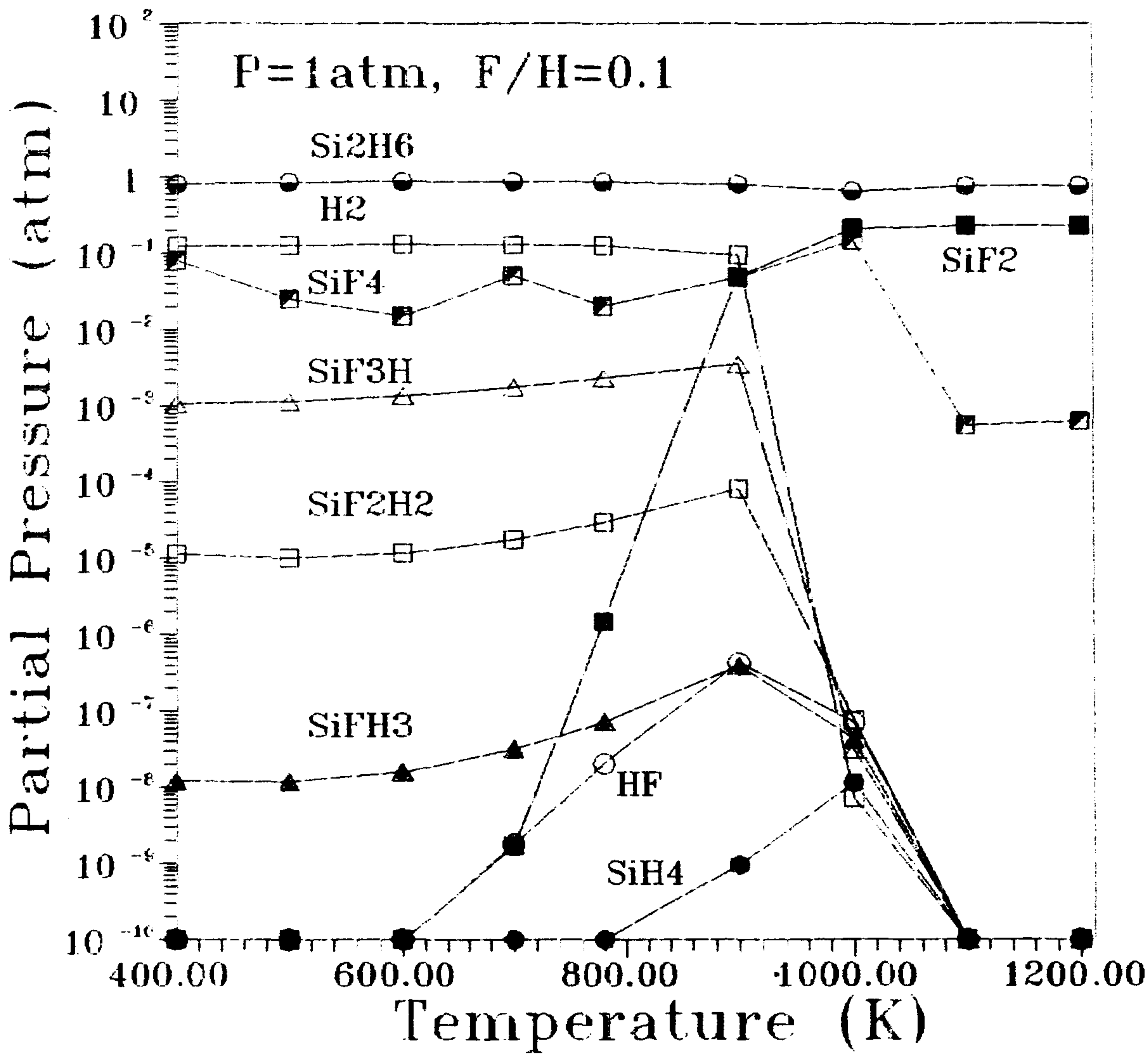


Fig.2-2 Equilibrium partial pressure of silicon compounds at various temperature (total pressure = 1 atm, F/H = 0.1).

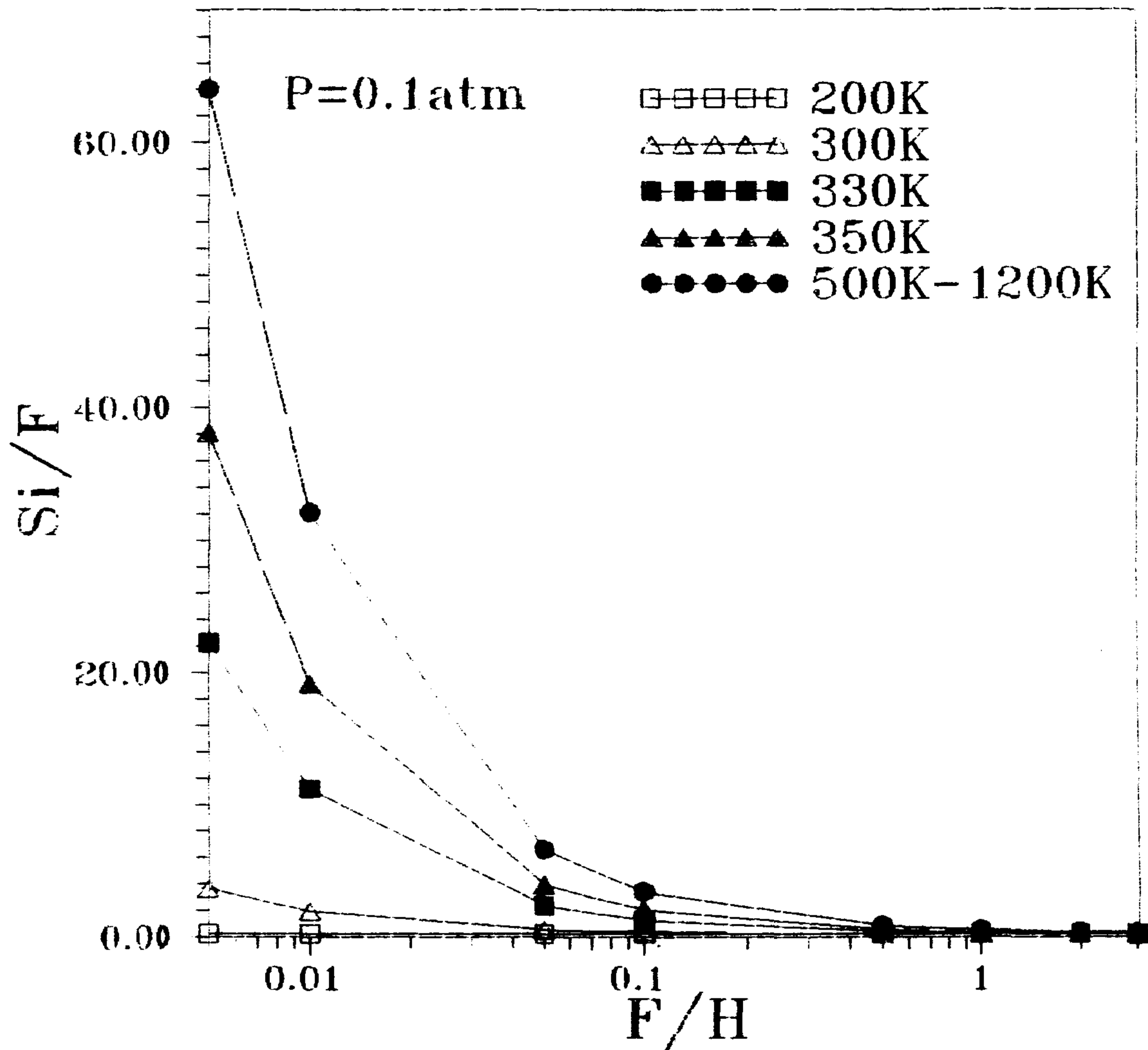


Fig.2-3 Changes in the Si/F ratio in the gas phase with temperature and F/H ratio in the feed(total pressure = 0.1 atm).



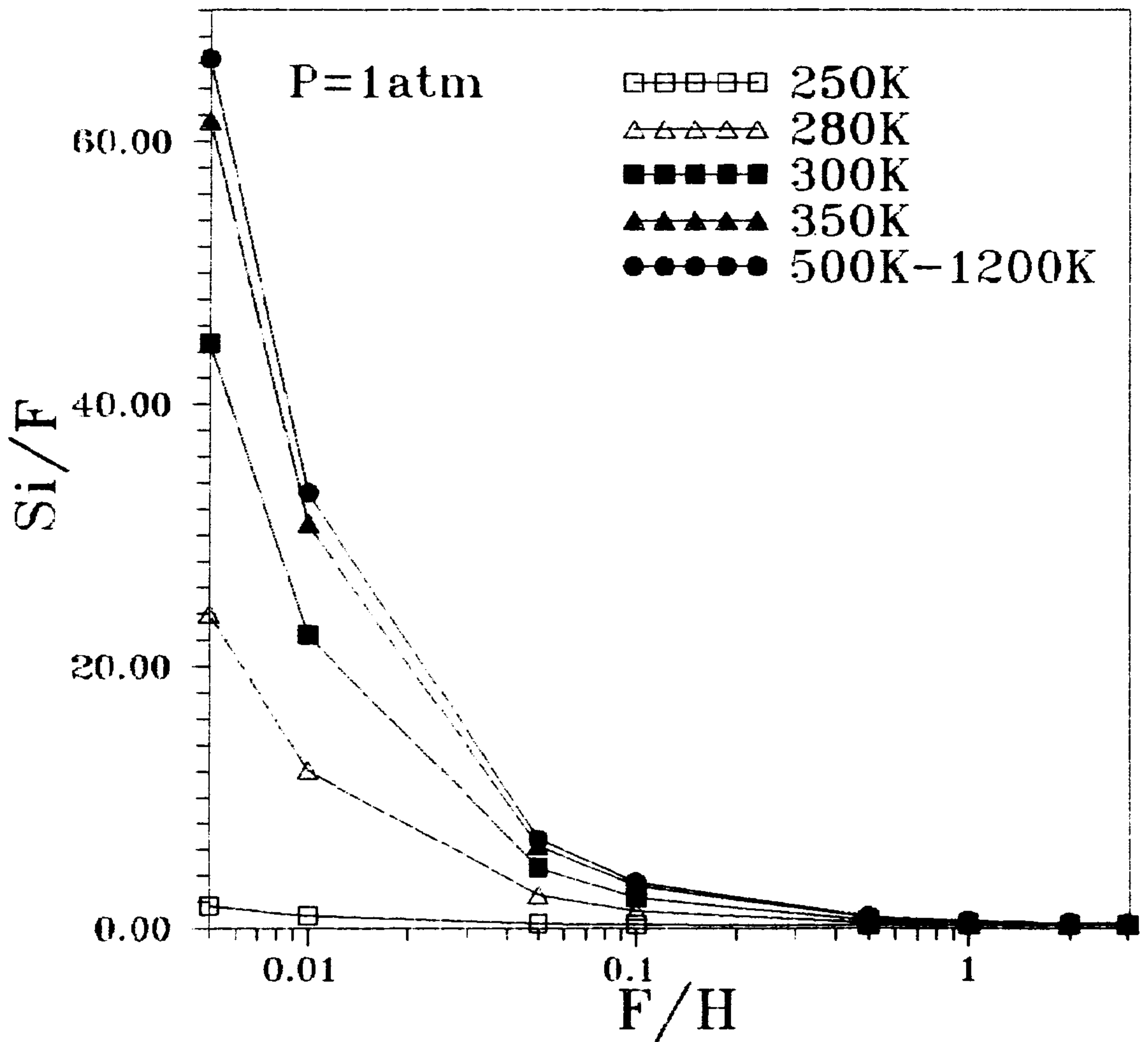


Fig.2-4 Changes in the Si/F ratio in the gas phase with temperature and F/H ratio in the feed (total pressure = 1 atm).

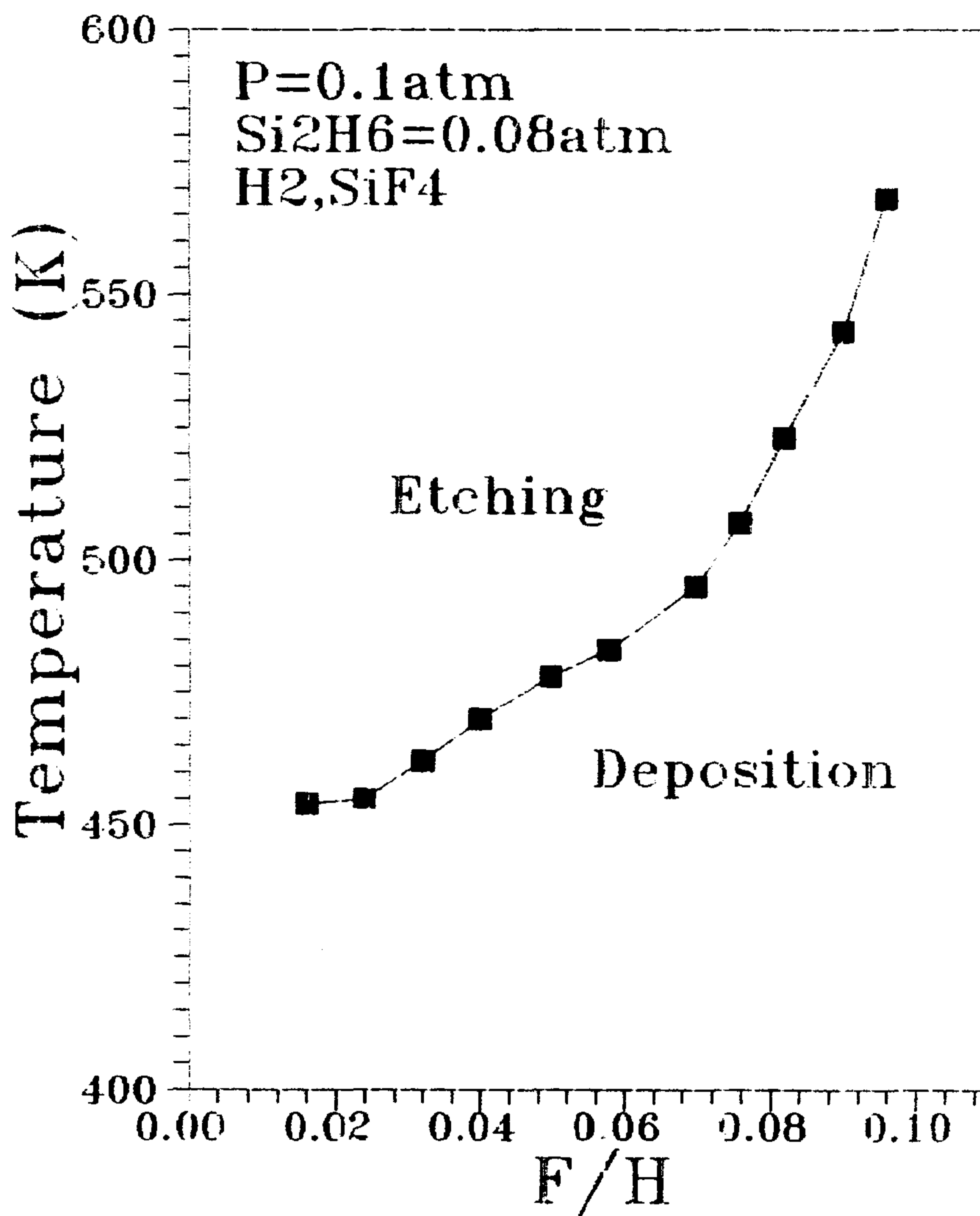


Fig.2-5 Criterion curves for etching or deposition of silicon film in the Si-H-F system (total pressure = 0.1 atm).

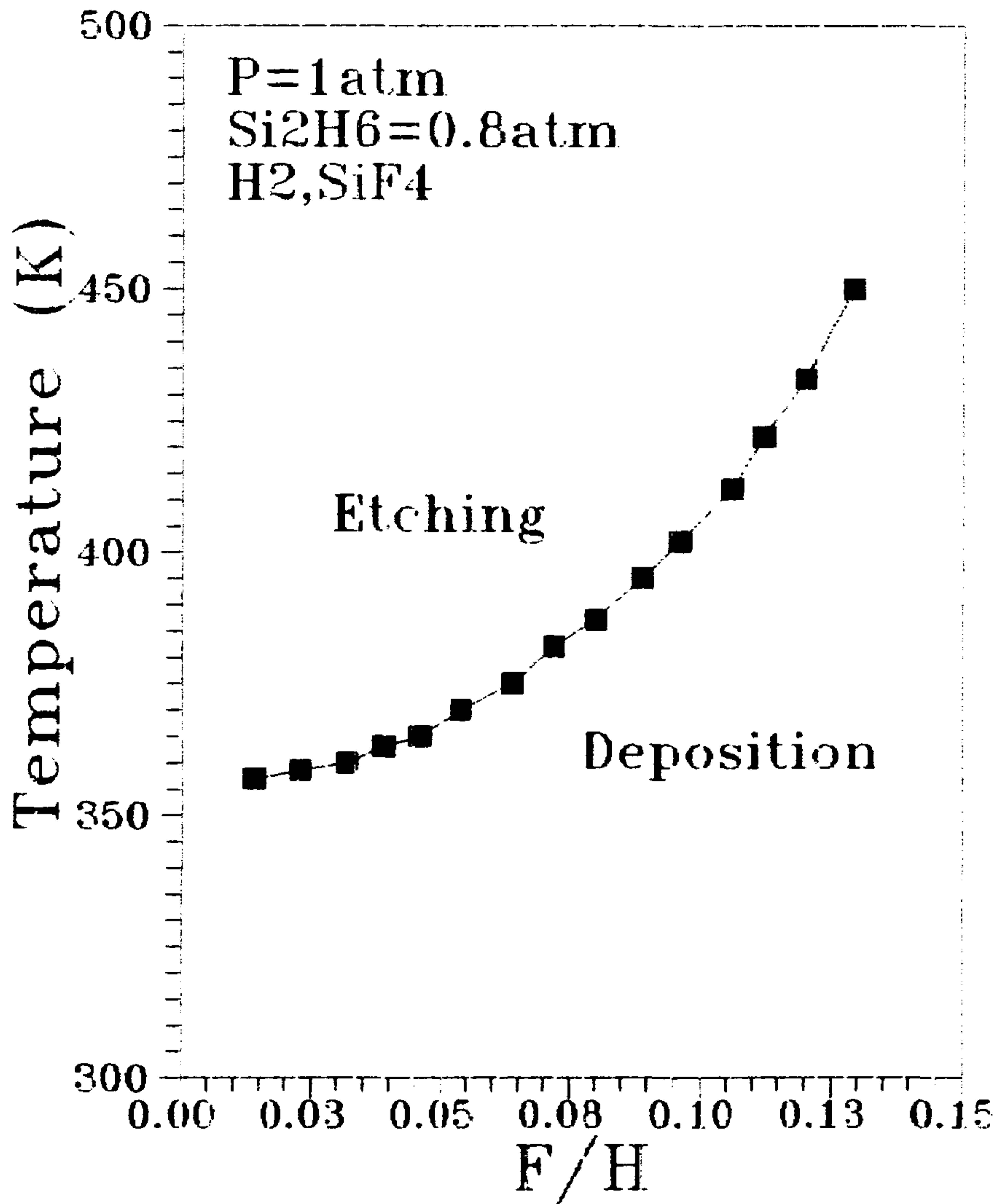


Fig.2-6 Criterion curves for etching or deposition of silicon film in the Si-H-F system (total pressure = 1 atm).

박막의 성장속도는 자외선의 방사량에 의해 조절되는데, 이 때의 자외선 에너지는 특정한 물질에만 흡수되기 때문에 선택적으로 분해반응을 일으킬 수 있다는 장점이 있다. 또는, 사용되는 자외선의 에너지는 반응기체를 전이, 분해시키기에는 충분하나 이를 이온화시키지는 않기 때문에 이온에 의한 손상이 적은 박막을 얻을 수 있다.

실험 조건에서보면 많은 양의 수소가 사용되고 있다. 이때문에 자외선에 의해 생성된 수소 활성물질의 양도 매우 많은데, 이러한 다량의 활성물질들은 박막표면의 실리콘 원자와 결합하여 반응성을 떨어뜨리기도 하지만 증착에 필요한 전위물질이 표면이동을 쉽게 하도록 하는 역할도 하게 된다 [4].

그리고 불소 와 불소 활성물질은 과다한 수소결합과 산화막을 제거하여 표면이동이 훨씬 용이해짐으로써 낮은 온도에서도 단결정성장이 가능하다. Fig.2-7, Fig.2-8, Fig.2-9는 우리가 연구하려는 공정조건과 반응물을 가지고 전산모사한 그림이다.

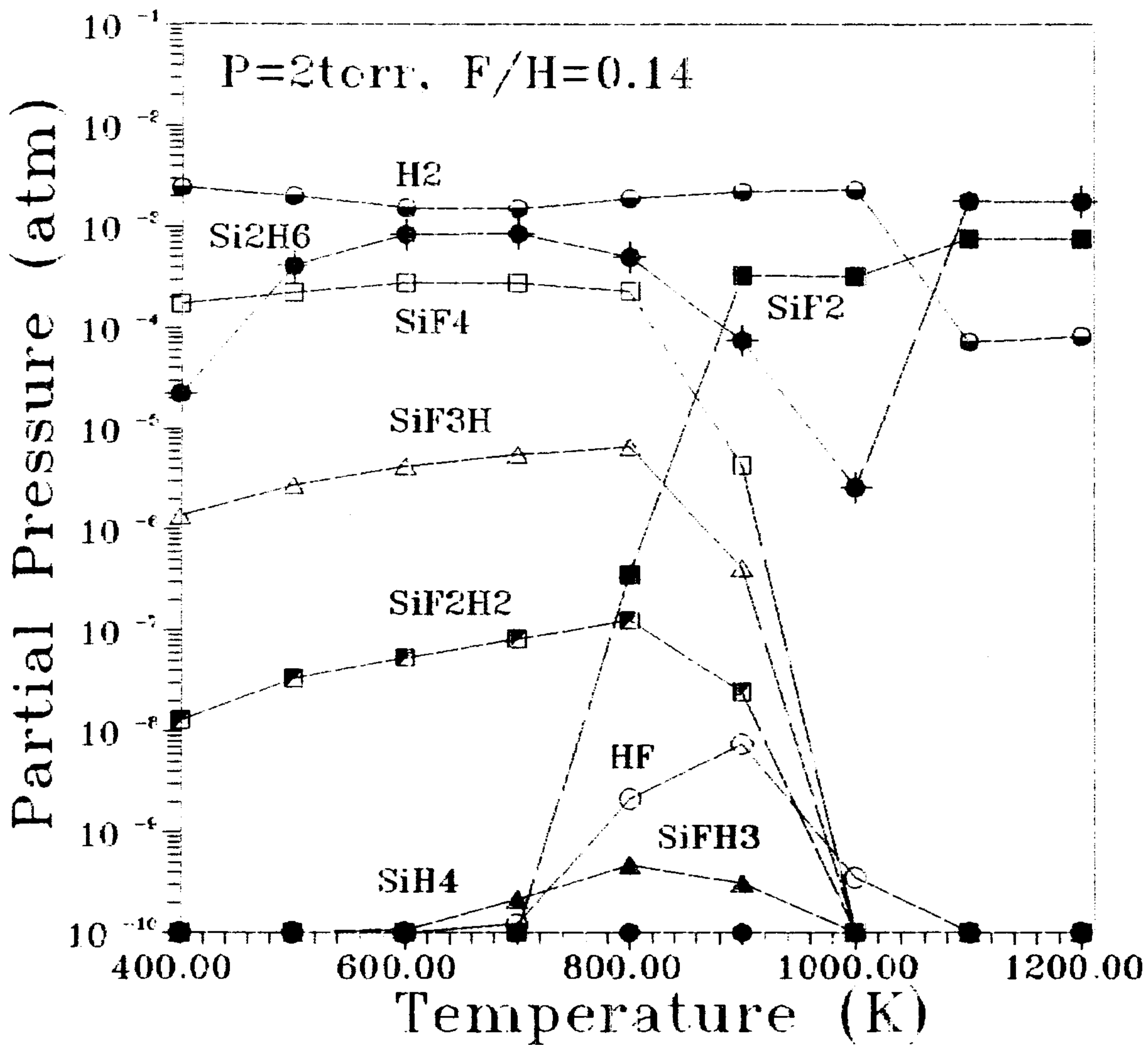


Fig.2-7 Equilibrium partial pressure of silicon compounds at various temperature(total pressure = 2 torr, F/H = 0.14).



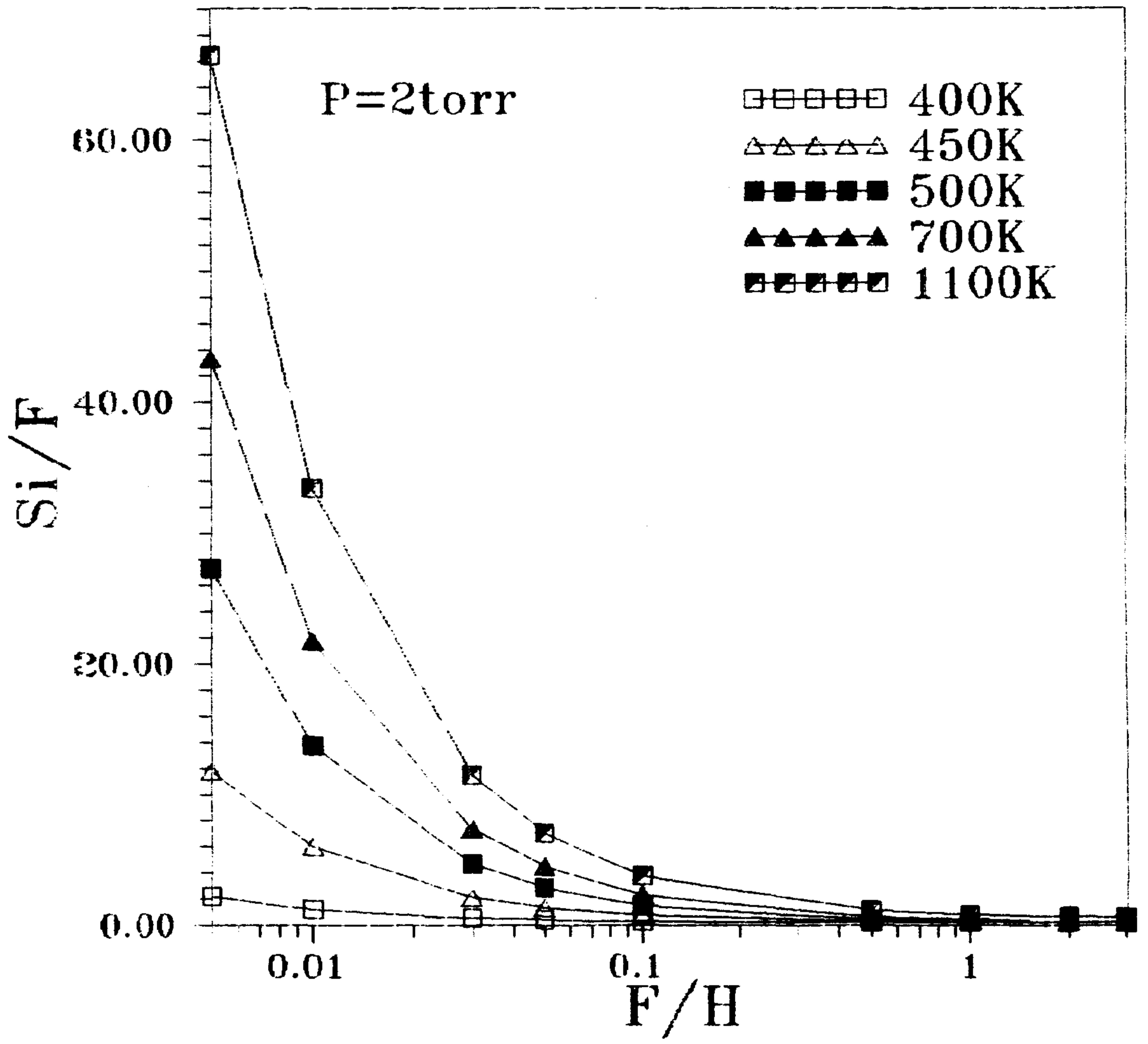


Fig.2-8 Changes in the Si/F ratio in the gas phase with temperature and F/H ratio in the feed(total pressure = 2 torr).

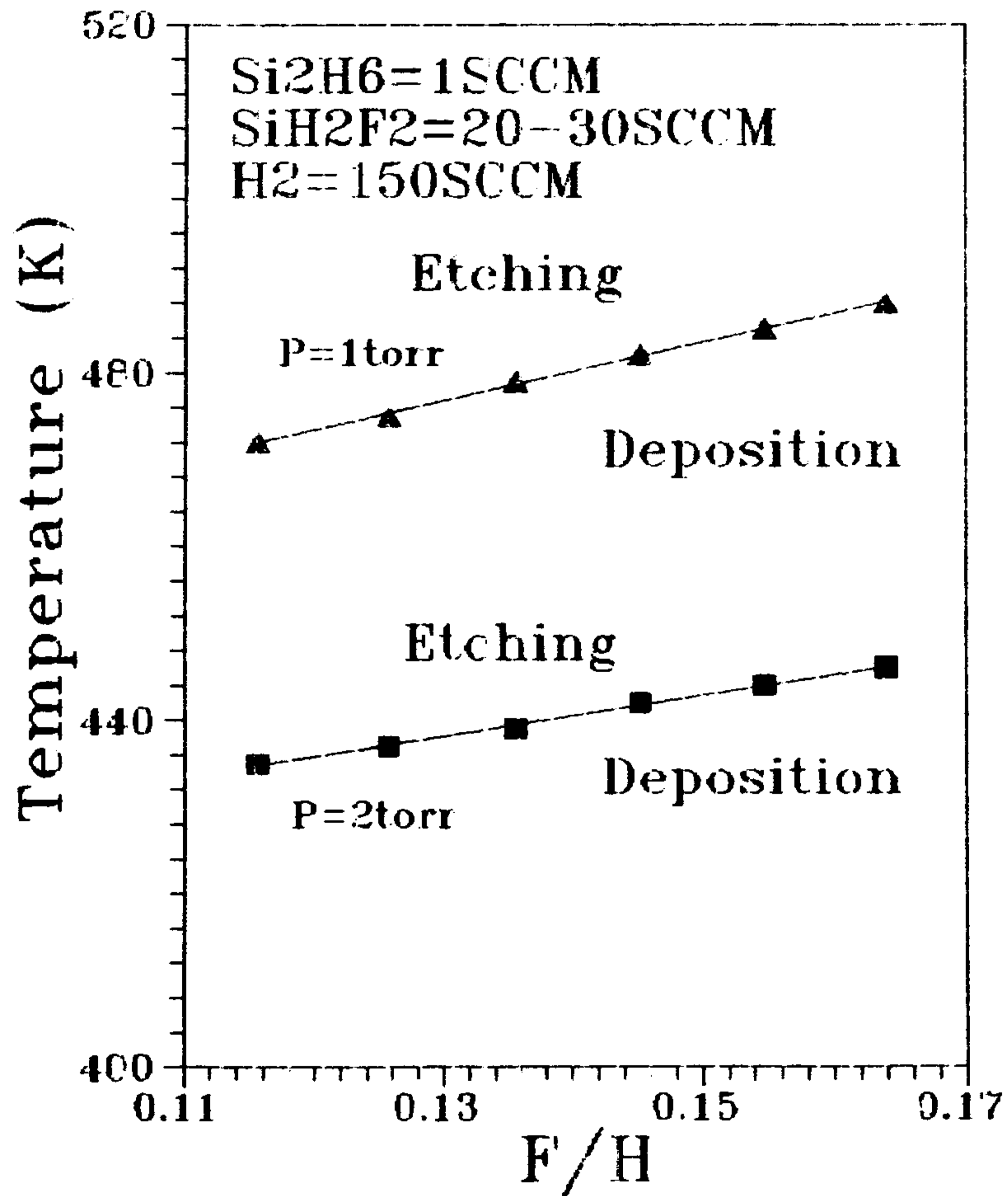


Fig.2-9 Criterion curves for etching or deposition of silicon film in the Si-H-F system (total pressure = 2 torr).

### 3. 광화학증착 실험장치의 설계 및 제작

#### 3-1. 실험장치의 개요

본 연구에서 제작한 실험장치는 Fig.3-1에서 나타낸 바와 같이 여섯 가지의 주요 부분으로 구성되어 있다. 즉, 실린더와 유량조절기(Mass Flow Controller)로 구성된 기체유입부, 수은을 반응기로 흘려주기 위한 Hg Saturator, 화학증착이 진행되는 반응기와 가열장치, 원하는 압력을 유지시켜 주기 위한 압력조절장치, 진공펌프장치, 그리고 반응기에서 나오는 유독가스를 처리하는 배기기체 처리장치등으로 구성되어 있다.

#### 3-2. 기체유입부

Fig.3-2의 기체유입부분은 기체원료를 담은 실린더, 반응기체를 반응기 내에 일정유량으로 주입시켜 주는 유량조절기(Mass Flow Controller), 그리고 이들을 연결하는 각 Line 및 Valve들로 구성되어 있다. 수소와 질소는 실험실에 이미 설치되어 있는 중앙정화장치를 통해 정화된 것을 사용하였다. Purge 용으로만 사용하는 질소의 경우는 동관을 사용하여 각 Line들 사이에 쉽게 연결할 수 있도록 하였으며, 질소를 제외한 모든 Line들은 내부가 연마된 1/4" 스텐관을 사용하였다.

Fig.3-2에서 유량조절기 앞에 설치된 Valve는 NUPRO사의 수동식 Diaphragm Valve를 사용하였는데, 이들의 역할은 유량조절기로 주입되는 기체의 Overshoot를 방지하기 위한 것이다. 또, 수소와 질소를 제외한 모든 Line에 VCR Fitting을 사용하였다.

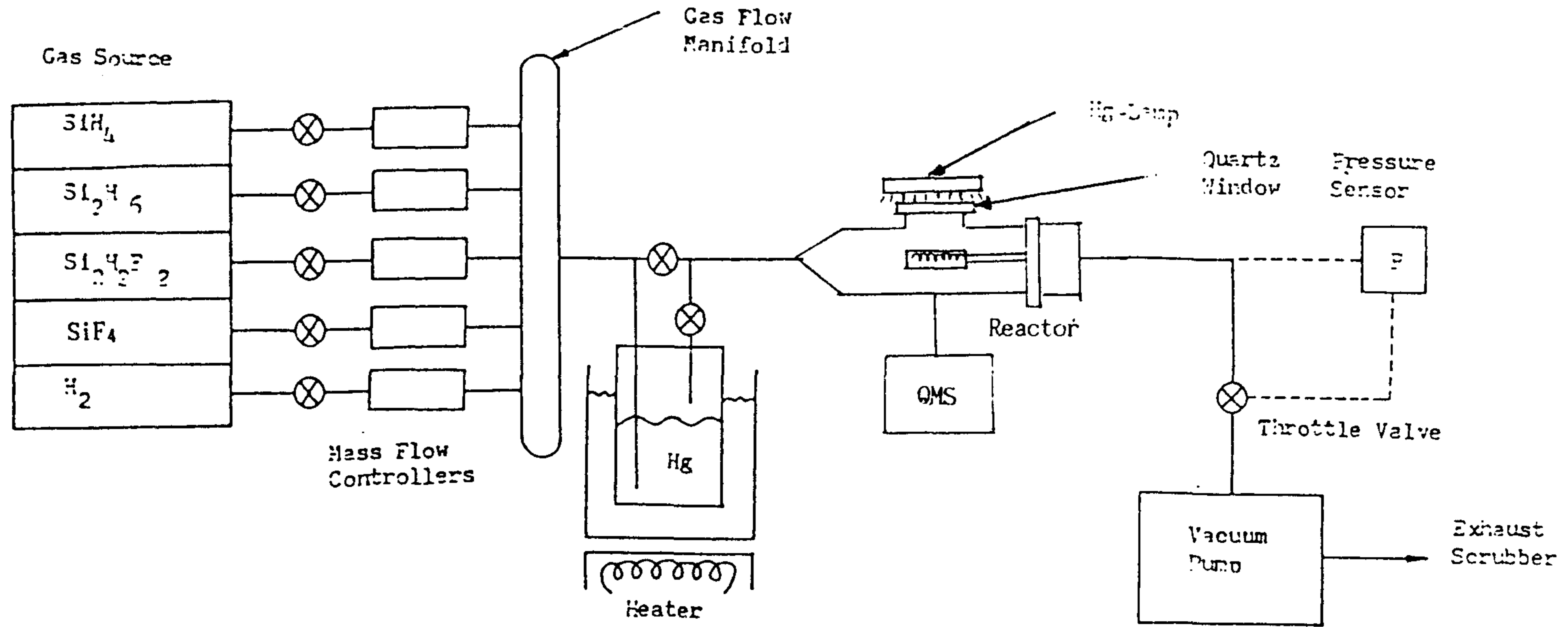


Fig.3-1 Schematic Diagram of Hg sensitized Photo-CVD apparatus

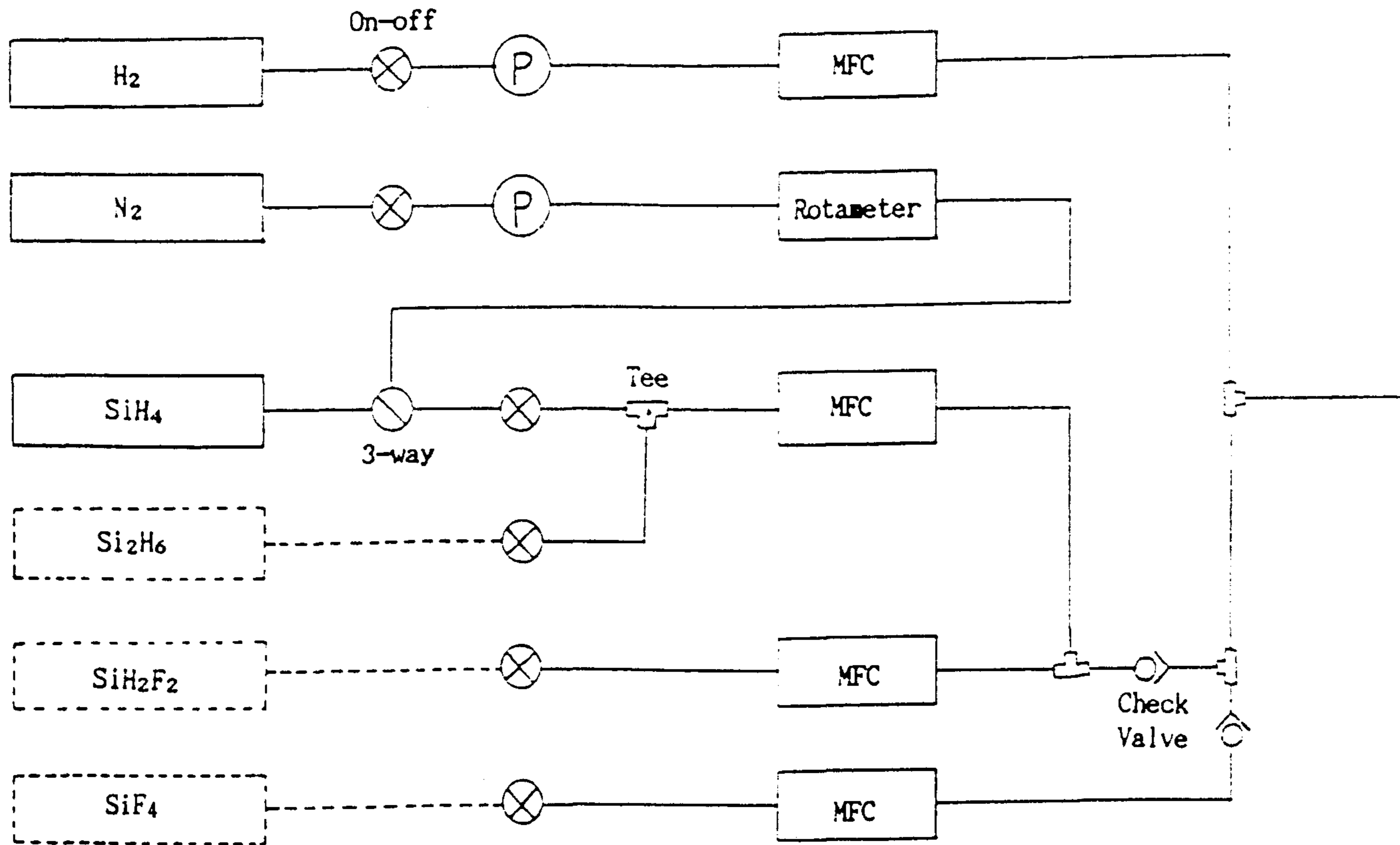


Fig.3-2 Gas Supply System



### 3-3. Hg Saturator

UV Lamp를 이용하여 화학증착을 수행하는 Photo-CVD를 수행할 때, 기체 원료의 분해를 돕기 위하여 반응기로 유입된 기체 원료에 수은기체를 섞는 장치이다. 저온에서 단결정막을 성장시키기 위하여 UV(Ultra-violet) 광원을 이용해서 Photo-CVD를 수행하는 경우에 UV Photon이 직접 반응기체의 분해를 돕기에는 그 에너지의 흡수되는 정도가 적다. 그러나, 수은을 섞는 경우에는 수은이 200 nm 근처의 파장을 흡수하는 정도가 크기 때문에 이로 인해서 수은이 여기되고 이후에 실리콘 화합물의 Si-Si Bond나 Si-H Bond를 분해시켜 반응의 Precursor인  $\text{SiH}_x$  ( $x=0-3$ )를 형성시켜 주는 역할을 하게 된다.

수은의 증기압은 Saturator의 온도에 따라 결정되므로 온도의 조절이 필요한데, 이것은 Heating Coil이 장착된 Magnetic Heater/Stirrer를 사용하여 Silicon Oil로 Saturator를 증탕하는 방법으로 조절하도록 하였다. Saturator는 Stainless Steel로 제작하였으며, Line과 VCR Coupling으로 연결시켜 놓았다.

### 3-4. 반응기 및 가열장치

본 연구에서는 Fig. 3-3과 같은 Tube형의 반응기를 Pyrex로 제작하였다. 이와 같은 반응기는 열에 강한 Quartz로 제작하는 것이 보통이지만 이번 연구에서는 공정온도가 다른 CVD 방법에 비해 낮기 때문에 Pyrex로 제작하였다.

원래의 CVD 장치는 큰 기판을 사용하게 되지만, 본 연구에서는 작은 기판 조각을 가지고 실험을 수행할 예정이다. 기판지지대(Susceptor) 내부에는 Heating Coil을 감아 놓았는데, 이 부분만을 가열하기 위하여 내화벽돌을 사용하였다. Photo-CVD를 수행하기 위해서 반응기 윗부분에 창(Window)

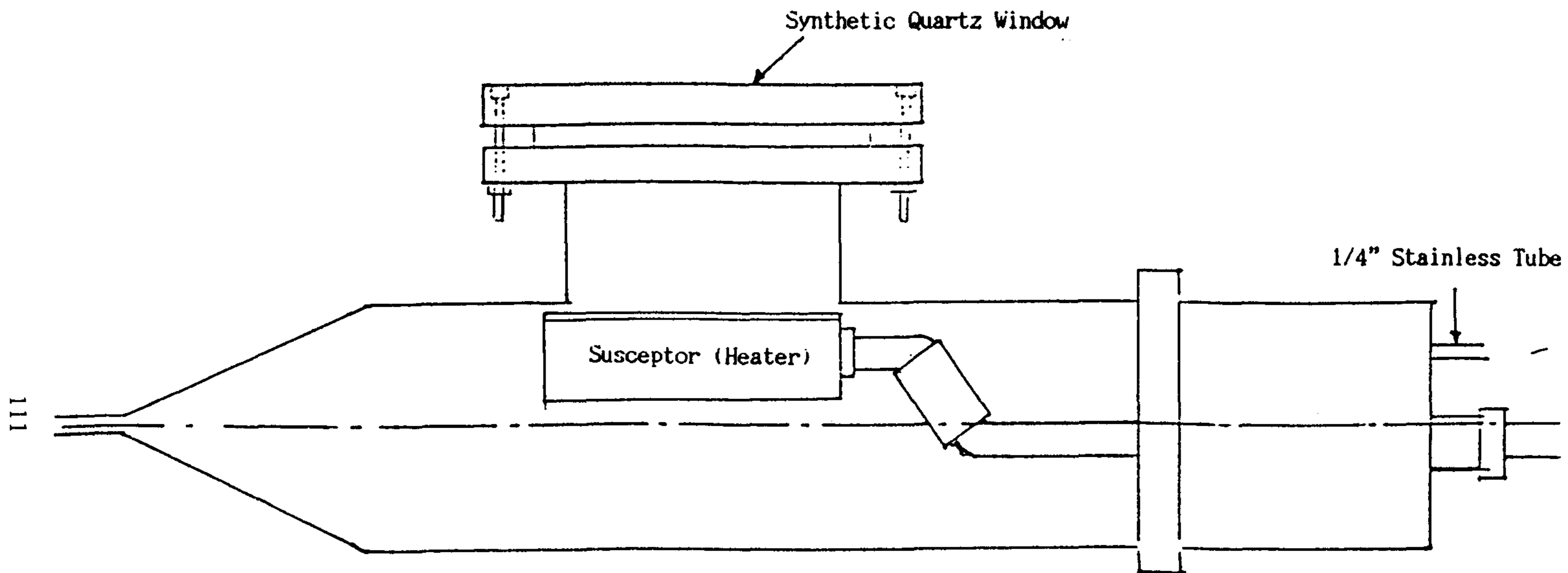


Fig.3-3 Structure of Reactor

을 만들었는데, Pyrex나 Quartz의 경우 UV를 통과시키지 못하고 대부분을 흡수하기 때문에 UV를 비교적 잘 통과시킨다고 알려진 Synthetic Quartz를 이곳에 고정시켜 놓았다(Fig.3-4).

Hg Saturator를 통해 반응기로 들어온 수은을 활성화 시키기 위해서는 200 nm 부근의 파장을 비춰 주어야 하는데, 본 연구에서는 여기에 필요한 광원으로서 184 nm에서 약 5 mW/cm<sup>2</sup>, 254 nm에서 약 15 mW/cm<sup>2</sup>의 세기를 갖는 Low Pressure Hg-lamp를 사용하였다. UV Lamp를 켜면, 공기중의 산소를 파괴시켜 오존을 형성하게 되며 이로 인해 자극적인 냄새를 내게 되므로 Lamp 주위를 항상 환기시켜 주어야 한다. 또한, Lamp로부터 조사되는 UV 광원은 시력에 치명적인 장애를 가져올 수도 있으므로 실험자는 이 점에 특히 유의하여야 한다.

### 3-5. 진공 장치

Photo-CVD 장치에 사용할 진공 펌프 및 기타 부품들의 배치도를 Fig.3-5에 나타내었다. 실제로 이번 연구에서 고진공(UHV)이 필요한 경우는 증착 공정이 시작되기 이전에 반응기내를 Cleaning시키는 단계뿐이고, 일단 CVD 공정이 시작되면 0.1-10 Torr 정도의 진공 상태에서 공정이 진행되므로 공정중에는 Rotary Pump만으로도 압력조절이 가능하다. 따라서, 우선은 Rotary Pump만을 Throttle Valve 다음에 설치하여 Cleaning 과정이 빠진 예비 실험을 할 예정이며, 후에 Turbomolecular Pump가 구입되면 Cleaning 과정을 수행하려고 한다.

이 밖에 두 개의 Pump를 연결하는 Line에 두 가지 Trap을 설치할 예정인데, 그 중의 하나는 Activated Alumina를 담아서 수분이나 탄화수소 화합물을 흡수시키기 위한 것이고, 다른 하나는 Dust Filter용의 Trap이다.

본 연구에서 사용하는 기체는 대부분 강한 부식성을 가진 것이므로, 내부 부식성의 Fomblin Oil(PTPF)을 사용하거나 또는 Oil을 보호하기 위한 순환

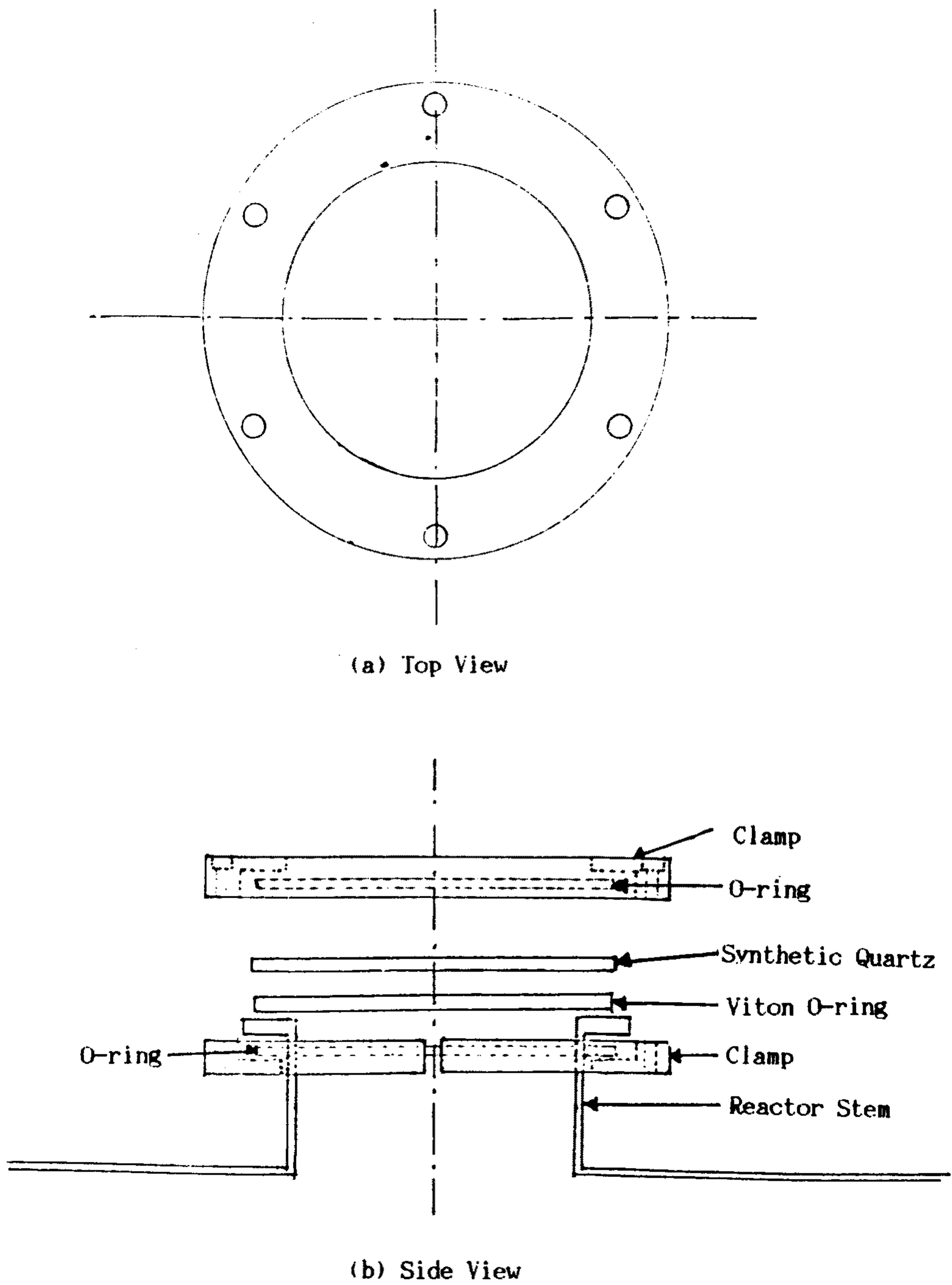


Fig.3-4 Structure of Window Holder.

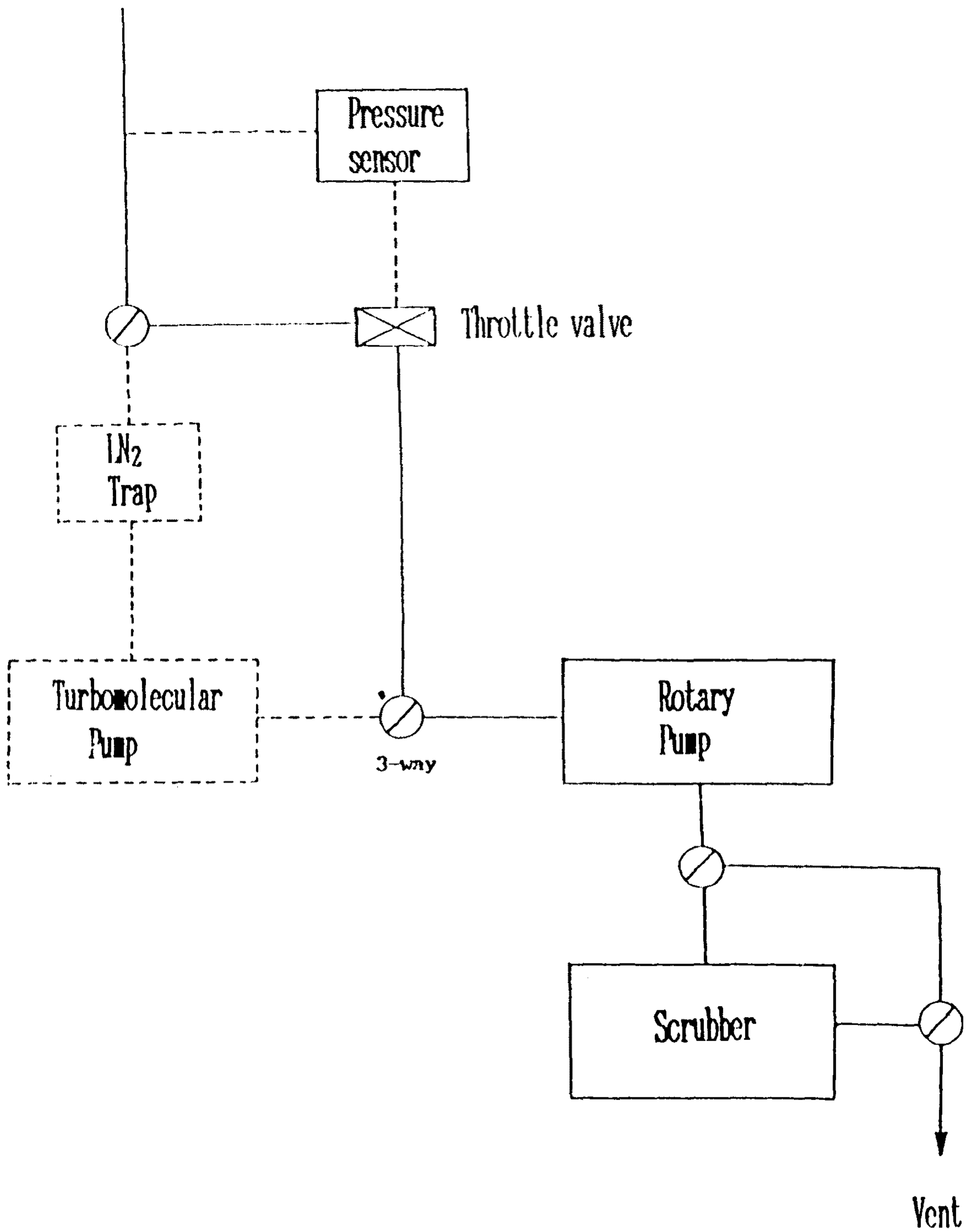


Fig.3-5 Vacuum system.



장치를 부착하는 것이 바람직하겠지만, 본 실험의 경우는 기체의 사용량이 적기 때문에 경제성이 없다고 판단되어 이러한 점은 고려하지 않았다.

### 3-6. 배기기체 처리장치(Scrubber)

실리콘을 증착시킨 이후에 나오는 기체는 대부분의 기체들이 유독성이거나 폭발위험이 있으므로 대기중에 방출하기 전에 반드시 정화시켜 주어야 한다. 일반적으로 Silane만을 사용할 때는 연소로를 만들어 Silane을 태워 버리면 되지만 본 실험에서는 Silane 이외에 불소화합물도 사용하기 때문에 KS-흡착 Column을 통과시켜 정화하도록 하였다. KS-흡착제를 사용하면  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ 는 물론이고  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ 나  $\text{B}_2\text{H}_6$ 등도 제거되는 것으로 알려져 있다. 또한 흡착전에는 보라색을 나타내고 있다가 흡착이 진행됨에 따라 다갈색이나 유백색으로 변색되어 교환시기를 쉽게 알 수 있다는 장점이 있다.

이 처리장치는 PVC로 제작하였는데, 한쪽의 Scrubber가 비활성화(Deactivation)되어서 충전물질의 교환이 필요한 경우에도 연속적으로 실험을 수행할 수 있도록 예비용을 만들어서 두개를 평행하게 병렬로 연결하였다. 자세한 모양과 구조는 Fig.3-6과 같다.

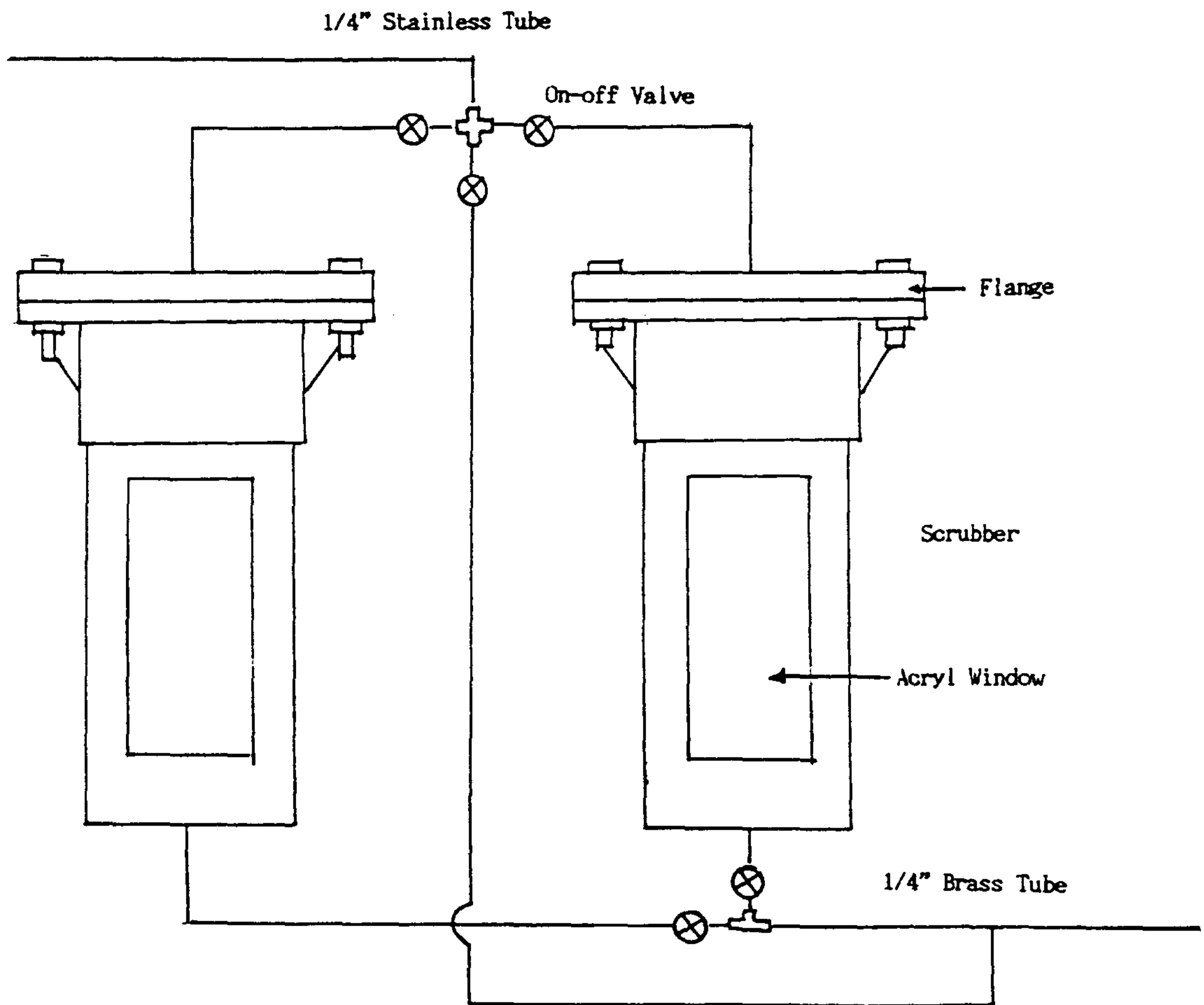


Fig.3-6 Structure of scrubber.

## 4. 규소화합물의 물리적 특성 검사

### 4-1. 연구배경

규소화합물이 공업적으로 주목받기 시작한 것은 반도체가 발명된 이후의 일로서, 이 물질들의 물리화학적 기본성질에 관한 연구는 비교적 오랜 연구를 거친 유기화합물에 비해 매우 미흡한 상태이다. 그러나 반도체소자가 점차 소형화, 집적화하여 엄밀한 공정조절이 요구됨에 따라 화학증착공정을 포함한 공정전반에 걸쳐 이러한 기본적인 자료가 절대 필요하게 되었다.

이번 연구에서는 규소화합물 중에서도 특히 많이 사용되는  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiF}_4$ 의 화합물에 대해서 온도에 따른 증기압 변화, 분해온도, 분해생성물, 독성 및 반응성등의 물리화학적인 특성을 조사하였다.

### 4-2. Monosilane( $\text{SiH}_4$ )

$\text{SiH}_4$ 은 상온에서 무색 투명한 기체로서 낮은 농도하에서는 무취이나 고농도에서는 역겨운 냄새를 풍긴다.  $\text{SiH}_4$ 의 몇가지 중요한 특성을 Table 4-1에 나타내었다[13-18].

Table 4-1. Typical Physical Properties of SiH<sub>4</sub>

Melting point	-185 °C
Heat of fusion	159.5 cal/mol
Boling point	-111.9 °C
Heat of vaporization	2982 cal/mol
Critical temperature	-3.5 °C
Density(liquid at -185 °C)	0.68 g/cm <sup>3</sup>
Density(gas at 0 °C, 1 atm)	1.44 g/l
Heat capacity(liquid at -185 °C)	13.38 cal/mol·K
Heat capacity(gas at 25 °C, 1 atm)	10.24 cal/mol·K
Entropy(gas at 25 °C, 1 atm)	48.7 cal/mol·K
Heat of formation(gas at 25 °C)	7.8 kcal/mol

#### 4-1-1. 온도에 따른 증기압 변화

문헌[18-20]에 발표된 SiH<sub>4</sub>의 온도에 따른 증기압 변화를 Table 4-2와 Fig.4-1에 각각 나타내었다.

Table 4-2. Temperature vs. Vapor Pressure of SiH<sub>4</sub>

Temperature(°C)	Vapor Pressure
-179.3	1
-168.6	5
-163.0	10
-156.9	20
-150.3	40
-146.3	60
-140.5	100
-122.0	400
-118	530
-114	590
-111.5	760

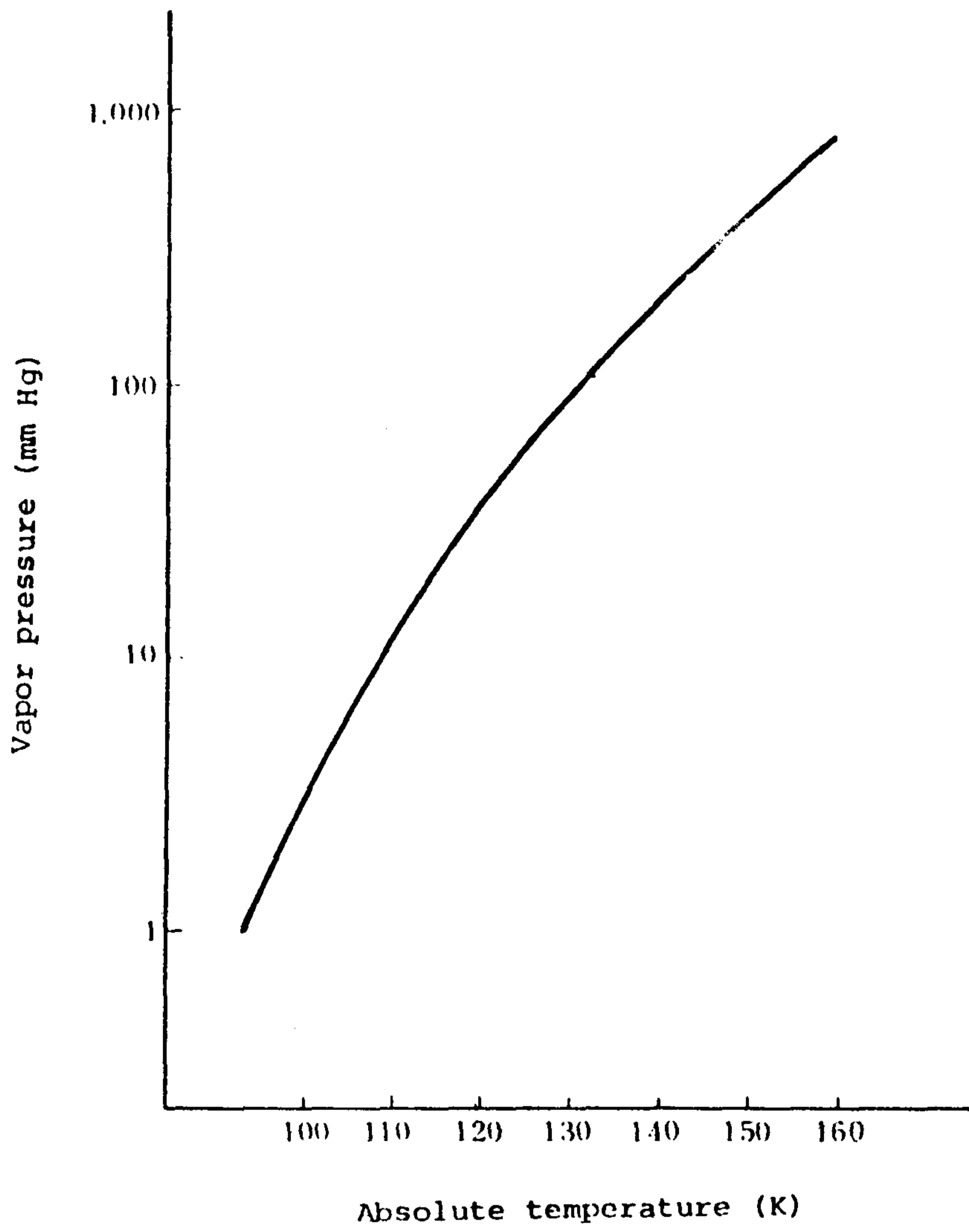


Fig.4-1 Vapor pressure curve of SiH<sub>4</sub>.

Fig. 4-1에서와 같은 변화를 수식으로 나타내기 위해 다음과 같은 관계식이 사용되고 있다.

$$\log P = 740/T + 1.75 \log T - 0.0079701T + 4.87448$$

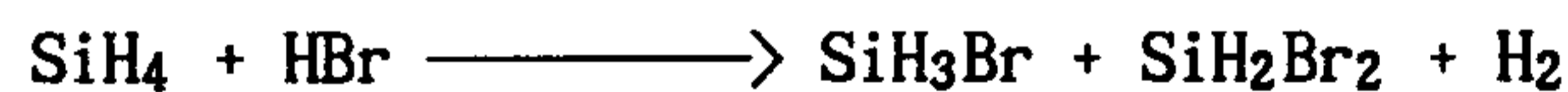
여기서 T는 절대온도이며 P는 mmHg로 표시된다.

#### 4-1-2. 화학반응 특성

SiH<sub>4</sub>는 반응성이 좋아 물과 알콜, 알칼리 금속들과도 반응할 수 있으며 할로겐 화합물과도 격렬히 반응하는데 -80 °C 정도의 저온에서 반응시킬 경우 다음과 같은 반응식을 통해 할로겐화된 Silane 화합물을 얻을 수 있다.



한편 할로겐화된 Silane 화합물을 얻기 위해 Hydrogen Halide를 사용할 경우에는 다음과 같이 상온이나 80 °C 정도의 온도에서 반응이 일어난다.



#### 4-1-3. 열분해 특성

순수한 SiH<sub>4</sub>은 상온에서 비교적 안정한 화합물로 대략 300 °C에서 처음으로 분해되기 시작하여 촉매없이 약 420 °C 정도에서 활발히 분해되며 600 °C의 고온에서는 열분해가 가속화되어 거의 모든 SiH<sub>4</sub>가 Si와 H<sub>2</sub>로 분해된다. SiH<sub>4</sub>의 분해반응식과 활성화 에너지에 대해서는 Coltrin[21]등이 20여 가지의 단위반응을 가정하여 제시하였다.



#### 4-1-4. 부식성 및 독성

SiH<sub>4</sub>는 고무, 그리스, 윤활유등과 반응하여 이들의 성질을 변질시키지 만 폴리에스터, 테플론, 석영, 유리와 대부분의 금속들은 부식시키지 못한다. SiH<sub>4</sub> 기체는 인체에 두통과 구토를 유발시키며 강한 독성을 지녀 여러가지 부작용을 일으킨다.

#### 4-2. Disilane(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

Disilane은 현재로서는 Monosilane만큼 반도체 공정에 널리 쓰이지는 않지만 광화학증착법 등에서 Monosilane보다 우수한 특성이 많아 이 물질에 대한 관심이 높아지고 있다. Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>는 SiH<sub>4</sub>과 마찬가지로 상온에서 무색 투명하고 농도에 따라 역겨운 냄새를 풍기기도 한다. Disilane에 대한 몇가지 물리적인 특성이 Table 4-3에 나타나 있다[13,14,19].

Table 4-3. Typical Physical Properties of Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Melting point	-132.6 °C
Heat of fusion	19.9 cal/mol
Boling point	-14.5 °C
Heat of vaporization	5.069 cal/mol
Critical temperature	-150.85 °C
Critical pressure	51.5 bar
Density(liquid at -14.5 °C, 1 atm)	0.901 g/cm <sup>3</sup>
Density(gas at 14.5 °C, 1 atm)	0.00297 g/cm <sup>3</sup>
Heat of formation(at 25 °C)	17.1 kcal/mol

#### 4-2-1. 온도에 따른 증기압 변화

문헌[13]에 보고된 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 온도에 따른 증기압 변화를 Table 4-4와 Fig. 4-2에 각각 나타냈다.

Table 4-4. Temperature vs. Vapor Pressure of Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Temperature(°C)	Vapor Pressure
-114.8	1
- 99.3	5
- 91.4	10
- 82.7	20
- 72.8	40
- 66.4	60
- 57.5	100
- 44.6	200
- 29.0	400
- 14.5	760

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>에 대한 온도와 증기압의 수식관계는 다음과 같이 표시된다[20].

$$\log P = -1380/T + 1.75 \log T - 0.0069309T + 5.78216$$

여기서 T는 절대온도이며 P는 mmHg로 표시된다.

#### 4-2-2. 화학반응 특성

일반적으로 Disilane은 Monosilane과 비슷한 반응성을 보이지만 Monosilane보다는 강한 반응성을 보인다. 또한 SiH<sub>4</sub>과 마찬가지로 수소할로겐 화합물과 상온정도의 저온에서 반응하여 할로겐이 치환된 화합물을 얻을 수 있다.



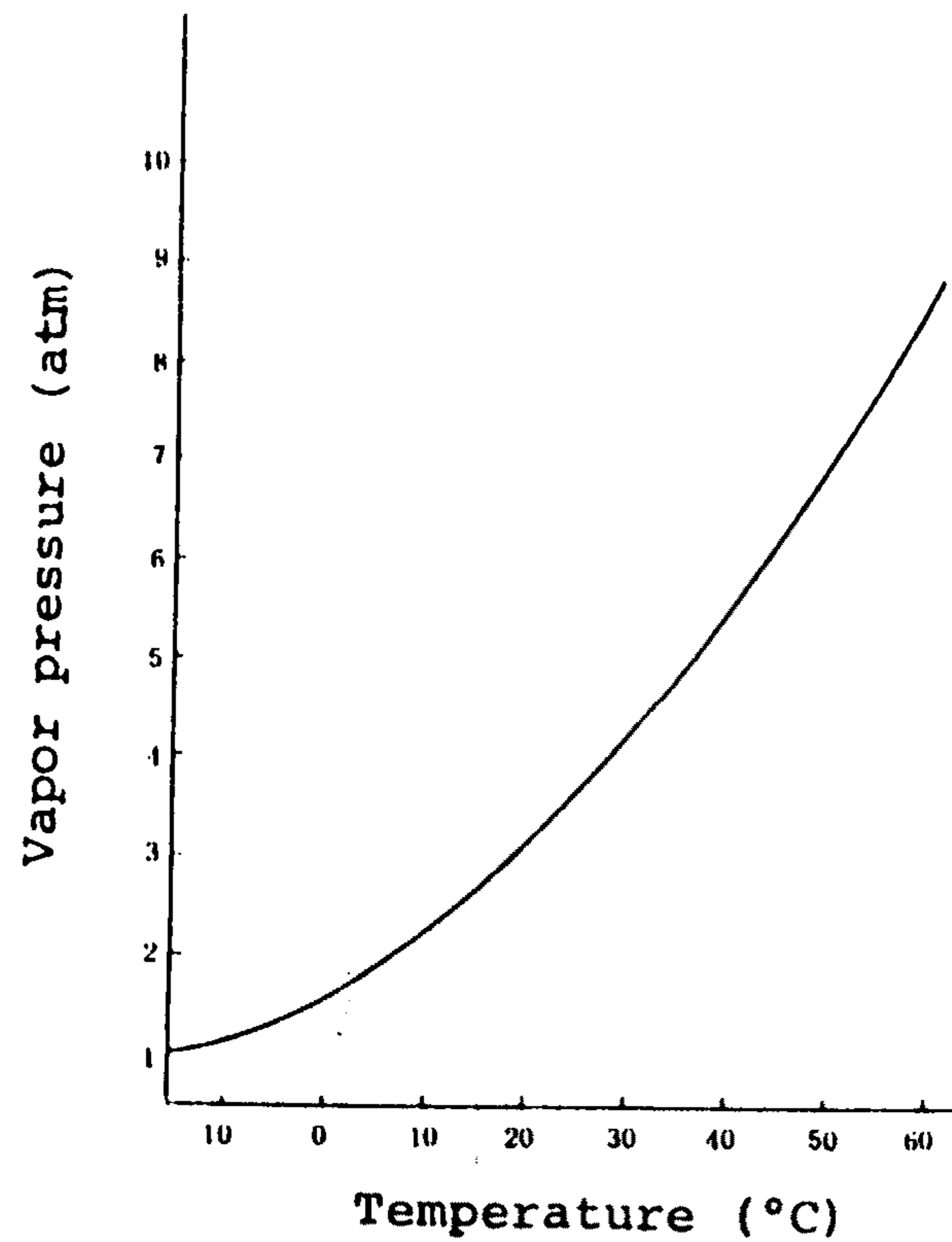
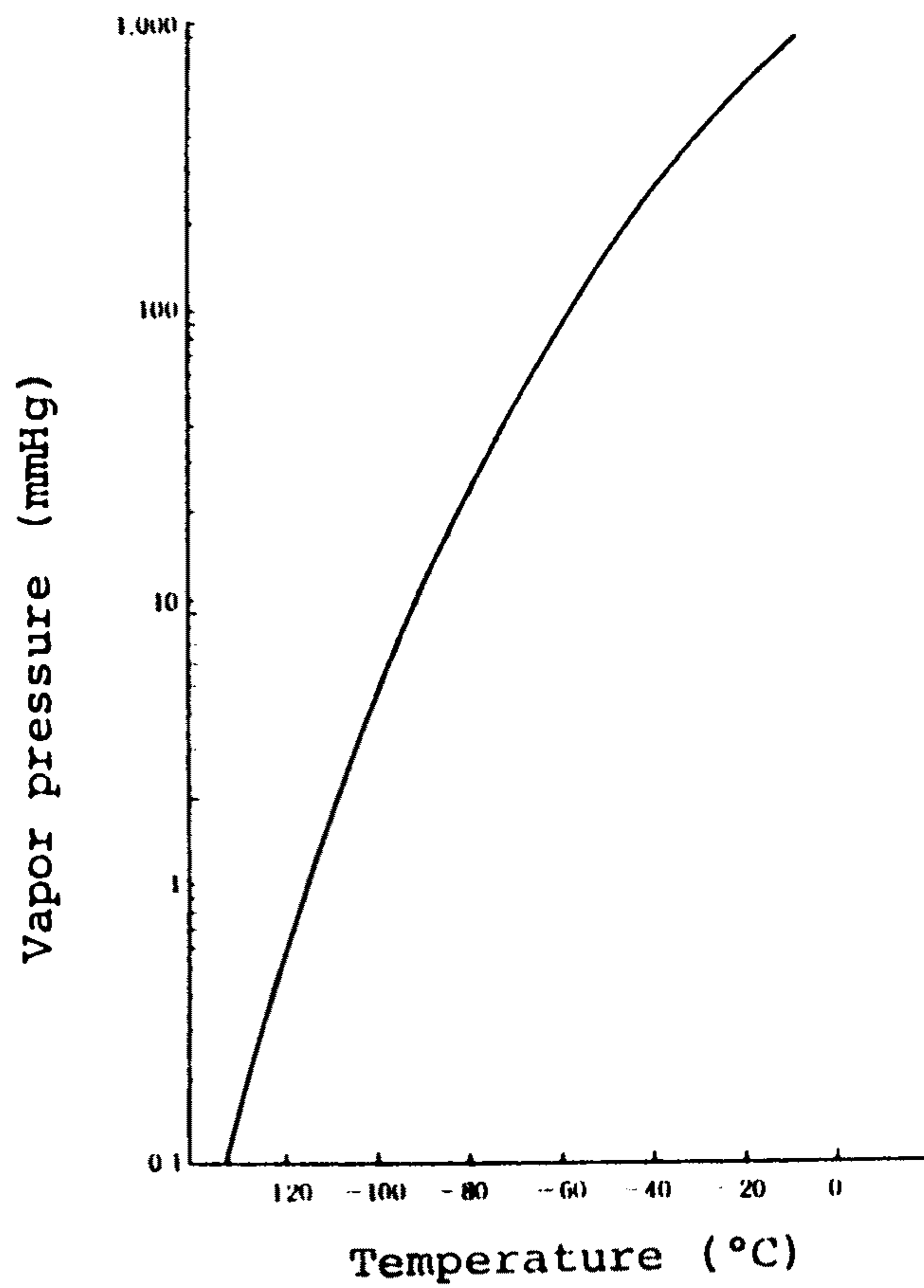


Fig. 4-2 Vapor pressure curve of  $\text{Si}_2\text{H}_6$ .

#### 4-2-3. 열분해 및 광분해 특성

Disilane은 Monosilane에 비해 비교적 불안정하여 300 - 500 °C에서 SiH<sub>4</sub>, Silicon Hydride와 수소로 분해된다. 또한 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>은 2000 Å 이하의 UV (Ultra-Violet) 영역에서 광분해하는 특성을 가지고 있는데 Sensitizer로 작용하는 수은이 첨가될 경우에는 훨씬 빨리 분해된다.

#### 4-2-4. 부식성 및 독성

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>은 SiH<sub>4</sub>과 마찬가지로 강한 부식성은 없고 스텐레스나 구리등의 금속, 석영, Teflon등이 비교적 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 부식에 잘 견디는 물질이다. Disilane의 독성에 관해 아직 구체적으로 알려진 바는 없으나 SiH<sub>4</sub>과 유사한 독성을 가진 것으로 알려지고 있다.

#### 4-3. Silicon Tetrafluoride(SiF<sub>4</sub>)

이 물질은 1771년 C. W. Scheele에 의해 처음 발견되어 거의 사용되지 않았으나 최근에 반도체 산업의 발달과 함께 주목받기 시작하였고 특히 무정형 실리콘(Amorphous Silicon)막 제조에 있어 이 물질의 응용이 연구되고 있다. 이 물질에 관한 몇가지 물리적 특성이 Table 4-5에 나타나 있다[22-25].

Table 4-5. Typical Physical Properties of SiF<sub>4</sub>

Sublimation temperature(760 Torr)	-95.5 °C
Triple point(1,320 Torr)	-90.3 °C
Heat of evaporation(-95.5 °C)	6.16 kcal/mol
Heat of vaporation(Triple point)	4.46 kcal/mol
Heat of fusion(Triple point)	1.69 kcal/mol
Critical temperature	-14.15 °C
Critical pressure	36.66 atm
Density(liquid at -95 °C)	1.66 g/cm <sup>3</sup>
Density(gas at 0 °C, 1 atm)	4.69 g/l
Heat capacity(gas at 25 °C, 1 atm)	17.452 cal/mol·K
Enthalpy of formation(gas at 25 °C)	-385.98 kcal/mol
Free energy of formation(at 25 °C)	-406.085 kcal/mol

#### 4-3-1. 온도에 따른 증기압 변화

SiF<sub>4</sub>의 온도에 따른 증기압 변화를 Table 4-6과 Fig.4-3에 각각 나타내었다.

Table 4-6. Temperature vs. Vapor Pressure of SiF<sub>4</sub>

Temperature(°C)	Vapor Pressure
-125.1	22
-112.7	122
-105.5	280
- 97.7	638
- 91.5	1221
- 87.7	1600
- 82.5	2198
- 77.7	2889

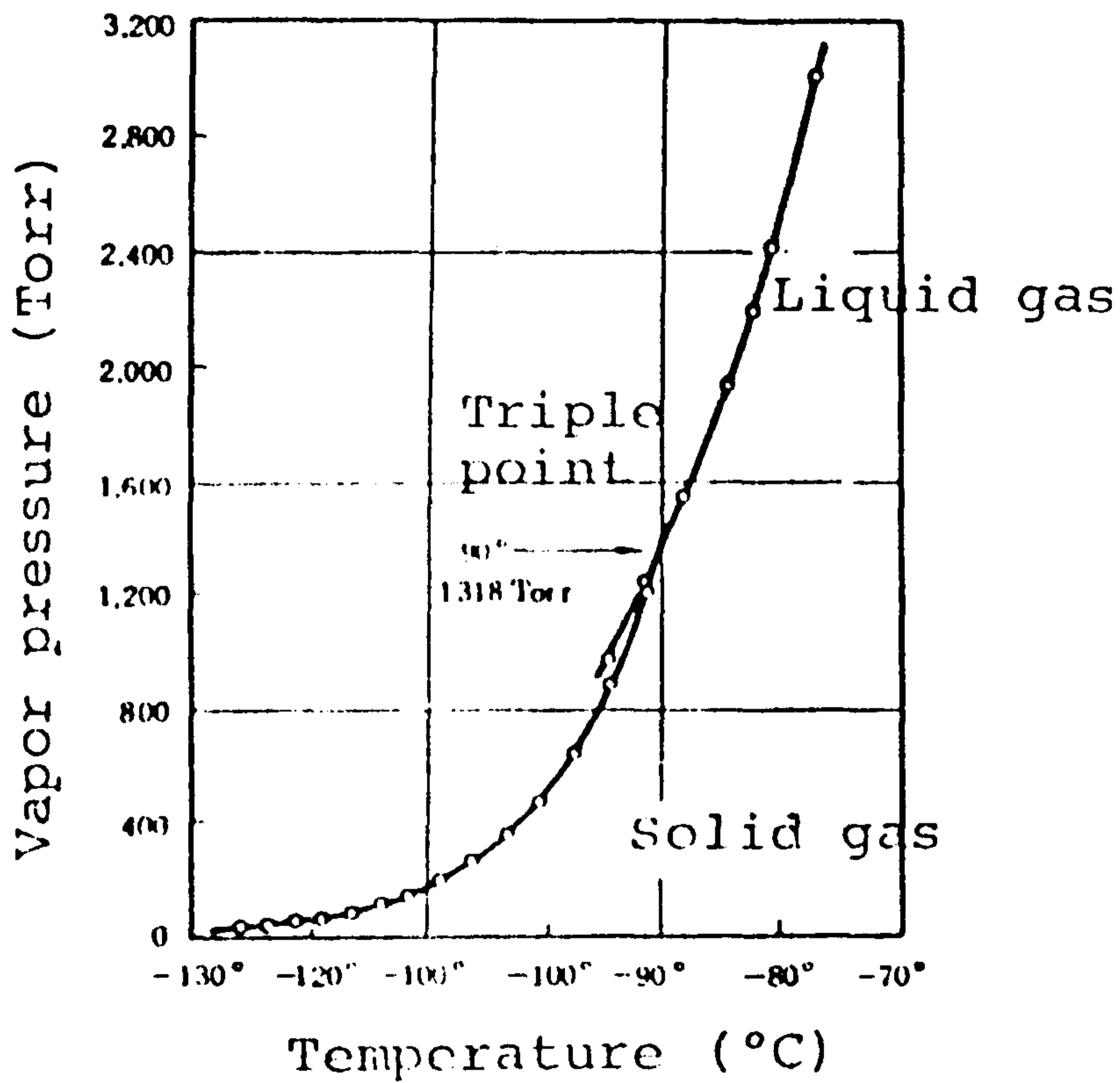


Fig.4-3 Vapor pressure curve of SiF<sub>4</sub>.



한편, 이와같은 관계는 다음과 같이 간단한 근사식으로도 표시될 수 있다.

$$\log P = 8.453 - 975.0/T$$

여기서 T는 절대온도이며 P는 Torr로 표시된다.

#### 4-3-2. 화학반응 특성

SiF<sub>4</sub>는 금속, 물, 그리고 유기물질등과 반응하여 여러가지 물질을 생성한다고 알려져 있다[26-28].

#### 4-3-3. 부식성 및 독성

SiF<sub>4</sub> 그 자체로서는 금속과 유리등을 부식하는 효과는 없으나 물과 반응하여 Fluoric Acid를 생성시킬 경우에는 강한 부식성을 나타낸다. SiF<sub>4</sub>의 독성에 관해 구체적으로 알려진 자료는 없으나, 이 물질이 공기중에 유출되어 수증기와 반응하면 Fluoric Acid를 생성시키므로 SiH<sub>4</sub>나 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>보다 공기유출시 훨씬 위험하다.

## 5. 광화학증착 공정의 전산모사 연구

### 5-1. 광화학증착공정

지금까지 단결정막 성장에 가장 널리 사용되었던 방법은 1050-1150 °C에서  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$  등을 사용하는 열화학증착법이었다. 그러나 이처럼 800 °C 이상의 고온에서 공정이 이루어질 경우 Outdiffusion, Autodoping, Solid State Diffusion 등의 문제로 인해 기존에 성장된 막의 불순물 농도분포가 변화되고 이 때문에 소자의 특성이 바뀌는 심각한 문제를 야기시킨다. 뿐만아니라 높은 온도에서는 웨이퍼자체가 쉽게 변형되므로 선폭이 1 $\mu\text{m}$  이하의 소자제조 공정에서는 이와 같은 고온공정의 적용에 한계가 따른다.

이와 같은 문제점 때문에 기존의 열화학증착법을 대체하기 위해 여러가지 방법이 개발되어 사용되고 있는데, 이중 가장 대표적인 것은 PECVD로서 비교적 저온(600-800 °C)에서 공정이 이루어지고 막성장속도 또한 빠르다는 잇점이 있으나 이온에 의해 웨이퍼 표면이 손상되는 단점을 안고 있다. 최근에 개발된 광화학증착법은 막성장속도가 수십 A/min에 불과하여 현재로서는 많이 사용되고 있지 않지만, 매우 낮은 온도에서 공정이 이루어지고 이온에 의한 표면손상문제가 없기 때문에 앞으로 소자가 고집적화함에 따라 그 응용범위가 커질 전망이다.

이 방법은 분자를 이루고 있는 원자사이의 결합이 특정한 파장영역의 빛만을 흡수하여 분해되는 성질을 이용한 것으로 비춰주는 빛의 파장을 조절할 경우 고도의 선택성과 증착공정의 엄밀한 조절이 가능하다는 큰 장점을 가지고 있다. 광원으로 가장 많이 사용되는 것은 저압수은등인데 이외에도 Xenon Lamp나 Kr Lamp등이 사용되고 있다. 이들 광원으로부터 얻을 수 있는 파장영역의 빛에 대해 분해되지 않는 물질에 대해서는 Sensitizer를 사용하는데 가장 널리 사용되는 Sentiizer는 Mercury이다.

화학증착공정에서 막 증착속도는 온도, 압력, 유속, 반응물의 농도 등 여러 변수에 의해 영향을 받는데 이처럼 광원을 추가로 사용하고 Sensitizer를 첨가하는 광화학증착공정에서는 막증착이 매우 복잡한 과정을 거쳐 결정된다.

이번 연구에서는 광화학증착공정에서 여러가지 변수들이 막증착속도와 균일도에 미치는 영향에 대해 모델식을 세워 전산모사 방법을 통해 알아보았다. 모델에 사용된 공정은 SiH<sub>4</sub>로부터 Mercury Sensitized Photo-CVD 방법을 사용하여 미세결정구조의 실리콘(Micro-Crystalline Silicon) 막을 얻는 공정이다.

## 5-2. 광화학증착공정의 모델식 유도

Fig. 5-1에는 비정질 실리콘(Amorphous Silicon)막과 미세결정구조 실리콘(Micro-Crystalline Silicon)막의 성장에 사용되는 Mercury Sensitized Photo-CVD 반응기의 한 예를 개략적으로 나타내었다. 반응기 내부의 압력은 보통 1 Torr 정도의 저압이며 기판온도 역시 400 °C이하의 낮은 온도이다. 유량조절기에 의해 일정한 비로 섞인 SiH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub> 기체는 일정한 온도로 유지되는 포화기(Saturator)에서 수은을 포함하여 반응기 내부로 유입된다. 유입된 기체는 저압수은등에서 발생하는 UV 영역의 빛(185-250 nm)에 의해 여러가지 기상반응을 거쳐 활성물질을 생산한다. 이러한 활성물질은 기체의 흐름과 물질확산에 의해 고온의 기판으로 전달되어 웨이퍼상에서 증착, 분해하여 실리콘은 고상으로 남고 수소는 탈착되어 미반응된 반응물과 함께 출구를 통해 나간다. 이때 막 성장속도는 활성물질과 반응물질의 농도, 반응기내에서의 속도 및 온도분포 등 여러가지 조건들에 의해 결정되는데 이러한 각각의 변수들은 다른 변수들에 의해 민감하게 영향을 받는다. 그러므로 반응기내에서 일어나는 이처럼 복잡한 일을 정량적으로 예측하기 위해서는 에너지와 운동량, 그리고 반응물과 생성물의 물질전달 현상외에도 기상과 웨이퍼 표면에서의 반응을 모두 고려해야 한다.

### 5-2-1. 전달현상식

대부분의 화학증착공정 조건에서 유체의 흐름형태를 나타내는 Reynolds 수는 충분히 작아 층류가 형성되는 것이 보통이며 자연대류와 강제대류의 상대적인 크기를 나타내는 Rayleigh 수는 압력이 감소함에 따라 급격히 작아져서 저압상태에서는 자연대류 현상도 무시할 수 있다. 또한 실리콘 웨이퍼 위로의 막 증착속도는 기상의 흐름에 비해 매우 느리게 진행하므로 Bulk 상이 Pseudo-Steady State라 가정할 수 있고, 열확산 현상을 무시하고 반응기내의 흐름이 연속방정식을 만족시킨다고 하면 Fig. 5-1에서와 같은 2차원의 화학증착 반응기에 대해 다음과 같은 연속방정식과 보존방정식들을

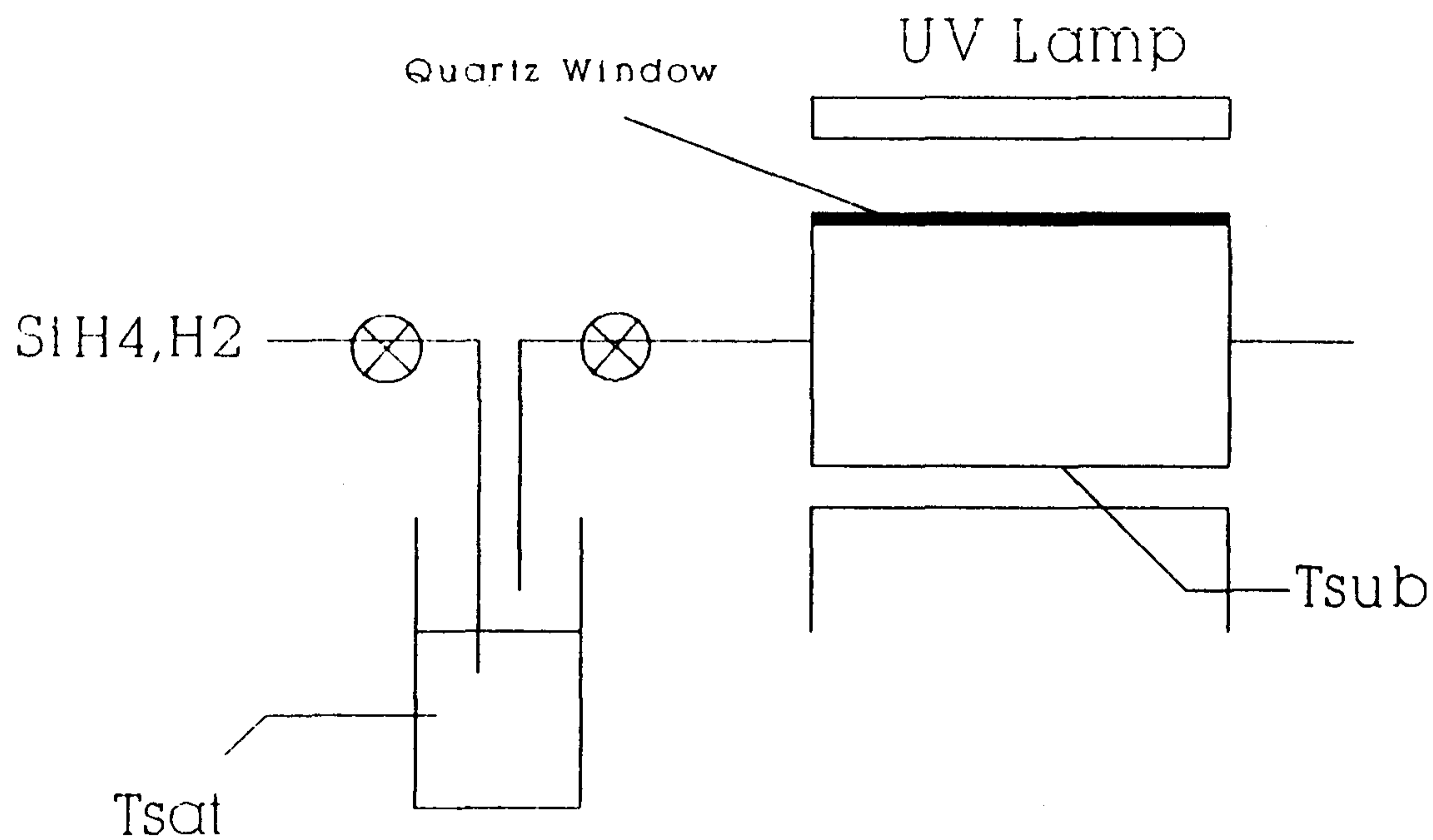


Fig.5-1 Schematic diagram of photo-CVD reactor used in modeling.

세울 수 있다[29].

### 연속 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y) = 0$$

### 운동량 보존 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x^2) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_x v_y) = - \frac{\partial P}{\partial x} +$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu \frac{\partial v_x}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \right] + \rho g_x$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x v_y) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y^2) = - \frac{\partial P}{\partial y} +$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu \frac{\partial v_y}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \mu \frac{\partial v_y}{\partial y} \right] + \rho g_y$$



### 에너지 보존 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho C_p v_x T) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho C_p v_y T) =$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ k \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ k \frac{\partial T}{\partial y} \right]$$

### 물질 보존 방정식

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x w_i) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y w_i) =$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ D_i \frac{\partial w_i}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ D_i \frac{\partial w_i}{\partial y} \right] + r_i$$

이때  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $C_p$ ,  $k$ 는 기상의 모든물질을 고려한 밀도, 점도, 열용량, 열전도도이며,  $w_i$ ,  $D_i$ ,  $r_i$ 는 각각  $i$ 성분의 무게분율(Mass Fraction), 물질전도도, 화학반응에 의한 생성속도이다.

### 5-2-2. 반응속도식

광화학증착공정은 대개 저온, 저압에서 증착이 이루어지므로 공정해석을 위해서는 기상에서의 반응에 관한 자료가 필수적인데, 반응기구(Reaction Mechanism)가 매우 복잡하여 대부분의 연구가 정성적인 데 그치거나 유기화합물 분해에 치중하였으므로 실리콘 화합물의 광분해에 대한 속도론적 연구결과는 매우 드물다. 또한  $\text{SiH}_4$ 기체는 180nm 이하의 낮은 파장영역에서만 광분해한다고 알려져 있기 때문에 저압수은등의 파장영역인 180-250 nm

에서 광분해하기 위해서는 수은 기체를 sensitizer로 함께 사용하는데 이런 경우 반응기구 규명은 더욱 어렵게 된다.

Tachibana[30,31] 등은 기존에 발표된 결과를 종합하여 SiH<sub>4</sub> 광분해 반응기구를 20 여개의 단위반응들로 표시하였다(Table 5-1). 그러나 20여개의 반응에 포함된 물질중 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 등의 차수가 높은 실리콘 화합물은 SiH<sub>4</sub>를 반응물로 사용할 경우 SiH<sub>4</sub>의 양에 비해 매우 적고 이로부터 생성되는 Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>등 높은 차수의 활성물질의 양 또한 SiH<sub>2</sub>와 SiH<sub>3</sub>에 비해 적으므로 Table 5-1의 반응식들중 중요한 6개의 반응식을 선택하였다(Table 5-2). Table 5-2의 마지막에 포함된 반응식은 문헌[32]에 보고된 Silane Saturation 현상을 고려하기 위해 포함되었다.

Table 5-2에 나타났듯이 UV에 의해 여기된 수은 원자가 SiH<sub>4</sub>나 H<sub>2</sub> 분자와 반응하여 활성물질을 생성하고 이렇게 생성된 활성물질은 다시 소멸, 생성되는 복잡한 과정을 거친다. Table 5-2에서 활성화 에너지 값이 '0'인 반응은 자발적인 반응(Instantaneous Reaction)으로서 열적인 활성화 에너지 없이도 반응이 일어남을 나타낸다. 실제의 경우 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>는 UV에 의해 직접 분해되어 활성물질을 생성하기도 하지만 SiH<sub>4</sub>에 비해 그양이 적다고 보아 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 광분해반응은 포함시키지 않았다.

### 5-2-3. 경계조건과 증착속도

위에서 얻은 모사식에 대한 경계조건은 아래와 같다.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{At } x=0 \quad : T = T_{inlet}, C = C_{inlet}, v_x = v_{inlet}, v_y = 0 \\ \text{At } x=x_L \quad : \partial\phi/\partial y = 0 (\phi=T, C, v_x), v_y = 0 \\ \text{At } y=0 \quad : T = T_{sub}, v_x = v_y = 0 \\ \text{At } y=h \quad : T = T_{wall}, v_x = v_y = 0 \end{array} \right.$$

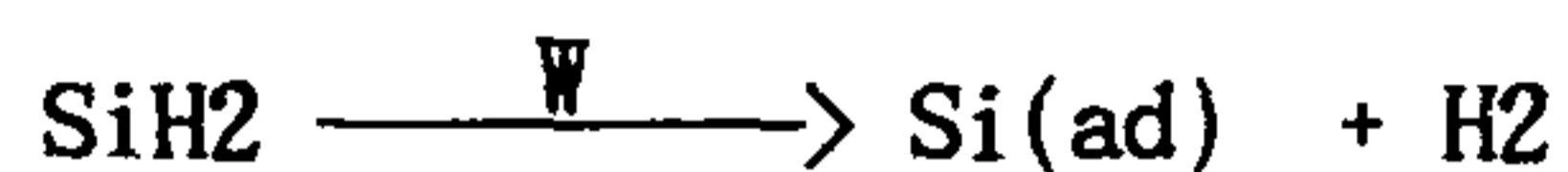
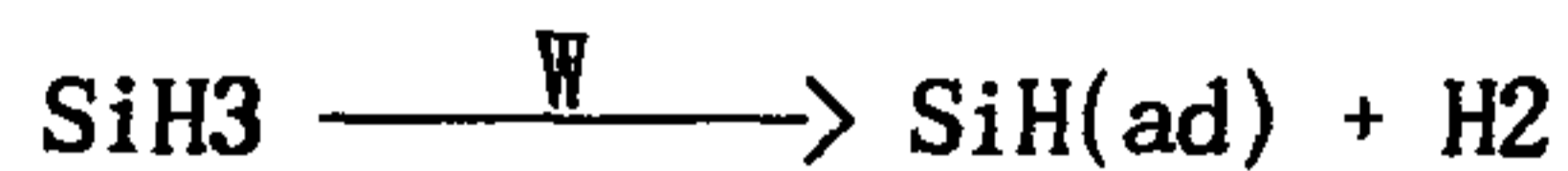
Table 5-1. Homogeneous Reaction Kinetics for Mercury Sensitized Photo-CVD, proposed by Tachibana *et al.*[22]

No.		=		A	E/R
(r-1)	Hg + hν	=	Hg <sup>•</sup>		
(r-2a)	H <sub>2</sub> + Hg <sup>•</sup>	=	H + HgH	7.7 × 10 <sup>13</sup>	0
(r-2b)	H <sub>2</sub> + Hg <sup>•</sup>	=	H + H + Hg	3.3 × 10 <sup>13</sup>	0
(r-3)	SiH <sub>4</sub> + Hg <sup>•</sup>	=	SiH <sub>3</sub> + H + Hg	5.1 × 10 <sup>13</sup>	0
(r-4)	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + Hg <sup>•</sup>	=	Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H + Hg	1.2 × 10 <sup>13</sup>	0
(r-5)	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + Hg <sup>•</sup>	=	Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + SiH <sub>3</sub> + Hg	1.8 × 10 <sup>13</sup>	0
(r-6)	Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + Hg <sup>•</sup>	=	Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + Hg	2.4 × 10 <sup>13</sup>	0
(r-7)	SiH <sub>4</sub> + H	=	SiH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	1.7 × 10 <sup>13</sup>	1250
(r-8a)	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H	=	SiH <sub>4</sub> + SiH <sub>3</sub>	1.0 × 10 <sup>13</sup>	1500
(r-8b)	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H	=	Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	2.0 × 10 <sup>13</sup>	1500
(r-9)	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + H	=	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + SiH <sub>3</sub>	1.0 × 10 <sup>13</sup>	1500
(r-10)	Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H	=	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.0 × 10 <sup>13</sup>	1250
(r-11a)	SiH <sub>4</sub> + SiH <sub>2</sub>	=	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.1 × 10 <sup>13</sup>	1000
(r-11b)	SiH <sub>4</sub> + SiH <sub>2</sub>	=	Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	7.3 × 10 <sup>13</sup>	3000
(r-12)	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + SiH <sub>2</sub>	=	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.7 × 10 <sup>13</sup>	2000
(r-13)	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + SiH <sub>2</sub>	=	Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.4 × 10 <sup>13</sup>	2000
(r-14)	SiH <sub>4</sub> + Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.7 × 10 <sup>13</sup>	2000
(r-15)	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.0 × 10 <sup>13</sup>	2000
(r-16a)	SiH <sub>3</sub> + SiH <sub>3</sub>	=	SiH <sub>4</sub> + SiH <sub>2</sub>	1.8 × 10 <sup>13</sup>	0
(r-16b)	SiH <sub>3</sub> + SiH <sub>3</sub>	=	Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	1.2 × 10 <sup>13</sup>	0
(r-17)	Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	=	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.0 × 10 <sup>13</sup>	0

Table 5-2 Selected Homogeneous Reaction Kinetics for Photo-CVD

No.		=	
(r-1)	$\text{Hg} + h\nu$	=	$\text{Hg}^\bullet$
(r-2a)	$\text{H}_2 + \text{Hg}^\bullet$	=	$\text{H} + \text{HgH}$
(r-2b)	$\text{H}_2 + \text{Hg}^\bullet$	=	$\text{H} + \text{H} + \text{Hg}$
(r-3)	$\text{SiH}_4 + \text{Hg}^\bullet$	=	$\text{SiH}_3 + \text{H} + \text{Hg}$
(r-7)	$\text{SiH}_4 + \text{H}$	=	$\text{SiH}_3 + \text{H}_2$
(r-16a)	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3$	=	$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$
(r-18)	$\text{HgH} + \text{SiH}_3$	=	$\text{Hg} + \text{SiH}_4$

처음의 두 조건은 입구와 출구에서의 경계조건을 설정한 것이다. 기판을 제외한 벽면의 온도는  $T_{wall}$ 로, 기판은  $T_{sub}$ 로 가열된다. 한편, 벽면에서의 경계조건을 설정하기 위하여 다음과 같이 활성물질의 표면반응을 고려하였다.



여기서 화살표 위의 'W'는 표면반응임을 나타내며 표면에 흡착된 성분은 (ad)를 써서 표시하였다. 위의 표면반응에 대한 속도식에 대해서는 알려진 바가 없으므로 Herz-Knudsen[33] 식으로부터 i성분에 대한 흡착 속도상수와 속도식을 다음과 같이 추정하였다.

$$k_{ad} = (RT/2\pi M_i)^{1/2}$$

$$r_{ad} = k_{ad} \cdot \beta(i) \cdot C_i$$

이 때  $M_i$ 와  $C_i$ 는 i성분의 분자량을 나타내며  $\beta(i)$ 는 i성분의 접착계수(Sticking Coefficient)로서, 웨이퍼 표면의 접착정도는 활성성분마다 차이가 있다고 알려져[34] 있기 때문에 사용한 보정계수이다. Photo-CVD 공정에 포함되는 여러 물질에 대한 접착계수를 Table 5-3에 나타내었다. 위에서 얻은 표면반응식들로부터 웨이퍼 표면에서의 각성분의 경계조건은 다음과 같이 구할 수 있다. 즉, 정상상태에서는 웨이퍼에 증착되는 양과 기상에서 웨이퍼 표면으로 물질전달되는 양(Diffusive Flux)이 같으므로 웨이퍼 표면에서의 i 활성성분의 농도를 아래와 같은 관계식에 의해 구할 수 있다.

$$k_{ad} \cdot \beta(i) \cdot C_i = D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial y}$$

Table 5-3. Sticking Coefficients for the Species in Photo-CVD

species	$\beta(i)$
H <sub>2</sub>	0.0
H	1.0
SiH <sub>4</sub>	0.0
SiH <sub>3</sub>	0.1
SiH <sub>2</sub>	1.0
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0
Hg	0.0
Hg <sup>*</sup>	1.0
HgH	1.0



활성성분 이외의 물질에 대한 경계조건은 표면에서의 접촉계수가 '0'이라고 놓아 표면으로의 전달량은 없다고 설정하였다. 증착속도는 SiH<sub>2</sub>와 SiH<sub>3</sub>이 웨이퍼 표면으로 전달되는 양을 각각 구해 두 전달량의 합으로부터 계산하였다.

$$G = 6.00 \cdot 10^5 \cdot \frac{M}{\gamma} \cdot \left( D_{\text{SiH}_2} \cdot \frac{\partial C_{\text{SiH}_2}}{\partial y} + D_{\text{SiH}_3} \cdot \frac{\partial C_{\text{SiH}_3}}{\partial y} \right)$$

이때 증착속도 G는  $\mu\text{m}/\text{min}$  으로 표시되며 M,  $\gamma$ 는 각각 SiH<sub>4</sub>의 분자량(28.09 g/mol), 실리콘막의 밀도(2.23 g/cm<sup>3</sup>)를 나타낸다.

### 5-3. 전산모사 방법

앞에서 유도한 지배방정식과 경계조건을 이용하여 화학증착 반응기를 수치모사하기 위하여 영국 Imperial College에서 개발한 2차원 경계층 문제에 대한 범용 프로그램[35]을 수정하여 사용했다. 이 프로그램은 주프로그램과 13개의 부프로그램으로 구성되어 있는데 기본적인 준비작업을 위한 부분과 수치계산에 관계하는 부분, 경계조건과 물성치를 다루는 부분으로 크게 나눌 수 있다.

사용된 수치해석 방법은 유한 미분법(Finite Difference Method)이며 안정성과 정확성을 기하기 위해 SIMPLE 알고리즘[35]과 upwind scheme[35] 방법을 사용하였다.

Fig.5-1에 주어진 2차원의 반응기에 대해 X축과 Y축에 21x17의 계산점을 설정한 후 X가 일정한 단면에 대해 second order parabolic 편미분 방정식을 산술방정식으로 바꾼 후 TDMA(Tri-Diagonal Matrix Algorithm)을 적용하여 각 계산점에서의 값을 계산하였다. 주어진 단면에 대해 계산이 완료되면 다음 단면에 대해 같은 과정을 계속하고 반응기의 출구까지 이 과정이 진행된다면 수렴여부를 확인한 후, 수렴값에 도달할 때까지 이 작업을 반복하게 된다. 전산모사에 사용된 물성치의 계산방법은 부록에 따로 실었다. 386-SX PC를 사용했을 때 한 번 수행에 소요된 시간은 약 12시간 가량이었다.

#### 5-4. 결과 및 검토

화학증착 공정에서 중요한 변수로는 온도, 압력, 유속 등이다. 이러한 변수들의 박막의 성장속도와 균일도에 대한 영향을 알아보기 위해 각각의 변수들을 적절한 영역에서 4-5회 바꾸면서 프로그램을 수행시켰다. 전산모사 수행에 사용된 공정변수의 전형적인 예를 Table 5-4에 나타내었다. 이 중 Production Rate 이란 변수는 기상에서 수은 원자가 UV에 의해 여기되는 속도를 나타내는데, 이 값은 기저상태의 수은 원자( $1S_0$ )와 여기상태의 수은 원자( $3P_1$ )의 농도비가 문헌[34]에 발표된 것과 비슷한 값을 갖도록 수차례 반복 수행 후 결정하였다. 이러한 변수들로부터 계산된 주요 무차원 군의 값들이 Table 5-5에 나타나 있다.

Table 5-4. Typical Operating Conditions in Photo-CVD

Temperature	Inlet	: 298 K
	Saturator	: 353 K
	Susceptor	: 473 K
Pressure		1 Torr
Total Flow Rate		20 sccm
Inlet SiH <sub>4</sub> Fraction		: 0.2
Production Rate		: $10^{-8}$ g/cm <sup>3</sup> ·s
Reactor Dimension Height		: 3x14 cm <sup>2</sup>

Table 5-5. Important Dimensionless Variables

Re	Reynolds No.	$Dv\rho/\mu$	0.4 - 0.7
P <sub>et</sub>	Thermal Peclet No.	$Dv/\alpha$	0.3 - 0.8
P <sub>em</sub>	Mass Peclet No.	$Dv/D_i$	0.3 - 0.5
Kn	Knudsen No.	$\lambda/L$	0.03 - 0.05
Ra	Rayleigh No.	$\beta g C_p \rho^2 h^3 \Delta T / k \mu$	0.02 - 0.06
Gr	Grashof No.	$\beta g \rho^2 h^3 \Delta T / \mu^2$	0.08 - 0.29
Ri	Richardson No.	$\beta g h \Delta T / v^2$	0.25 - 0.30

Fig. 5-2에는 Table 5-4의 값을 공정변수로 사용했을 때 얻어진 속도분포를 도식화 한 것이다. 아랫부분에 화살표의 간격이 조밀한 것은 오차를 줄이기 위해 기판 근처에 계산점을 많이 잡았기 때문이다. 그림에서 보듯이 속도분포는 전형적인 층류형태를 보이고 있다. Schlichting[37]에 의하면 높이가  $h$ 인 두 평판 사이에서 유체가 흐를 때 Entrance Length,  $L_h$ 는  $L_h = 0.04 \times h \times Re$ 로 구해지고 전산모사에 사용된 반응기의  $L_h$ 는  $0.04 \times 3 \times 0.4 = 0.048$  이므로 입구를 통한 유체는 바로 Fully Develop 된다.

Fig. 5-3에는 반응기 내의 온도분포가 나타나 있는데 혼합기체는 서서히 가열되어 반응기 뒷부분에서는 일정한 온도로 유지됨을 알 수 있다.

Fig. 5-4에는  $SiH_4$ 의 농도분포가 등농도선(Isoconcentration Curve)으로 나타나 있는데 광화학증착 공정에서  $SiH_4$ 의 전환율은 매우 낮으므로(10%이하) 등농도선은 유체의 흐름방향과 거의 수직을 이루고 있다.  $SiH_2$ 의 등농도선(Fig. 5-5)도  $SiH_4$ 의 것과 비슷한 분포를 보이는데  $SiH_2$ 의 생성반응은 온도와는 관계없는 자발적인 반응(Instantaneous Reaction)이므로 반응기의  $y$ 축 위치에 따라 큰 변화가 없음을 볼 수 있다(Table 5-1 참조). 그러나  $SiH_3$ 는 자발적인 반응뿐만 아니라 열적인 활성화 반응(Thermally Activated Reaction)에 의해서도 생성되므로 반응기의 뒷부분에서는 온도분포와 유사한 분포를 보인다(Fig. 5-6). 또한 증착에 관여하는  $SiH_2$ 와  $SiH_3$ 의 등농도선이 웨이퍼와 거의 수직으로 만나고 있으므로 이들의 웨이퍼 위로의 전달 속도, 즉 증착속도는 매우 느림을 알 수 있다.

Fig. 5-7에는 반응기 위치에 대한 증착속도 분포를 유속을 변화시키면서 나타냈는데 주목할 만한 사항은 유속이 증가할수록 증착속도가 감소한다는 점과 유속변화에 대해 균일도는 거의 일정하다는 사실이다. 열화학증착공정의 경우 증착속도는 물질전달 속도에 의해 오히려 증가하므로 일반적으로 유속이 증가함에 따라 막증착속도는 증가하는데, 광화학증착 공정에서 증착속도에 대한 유속의 영향이 이처럼 열화학증착 공정에서의 경향과 다르게 나온 이유는 광화학증착 공정의 반응온도가 낮은 탓도 있겠지만 그보다는 광분해 기상반응의 속도가 매우 느리기 때문이다. 즉, 유속이 빨라질 경우 활성물

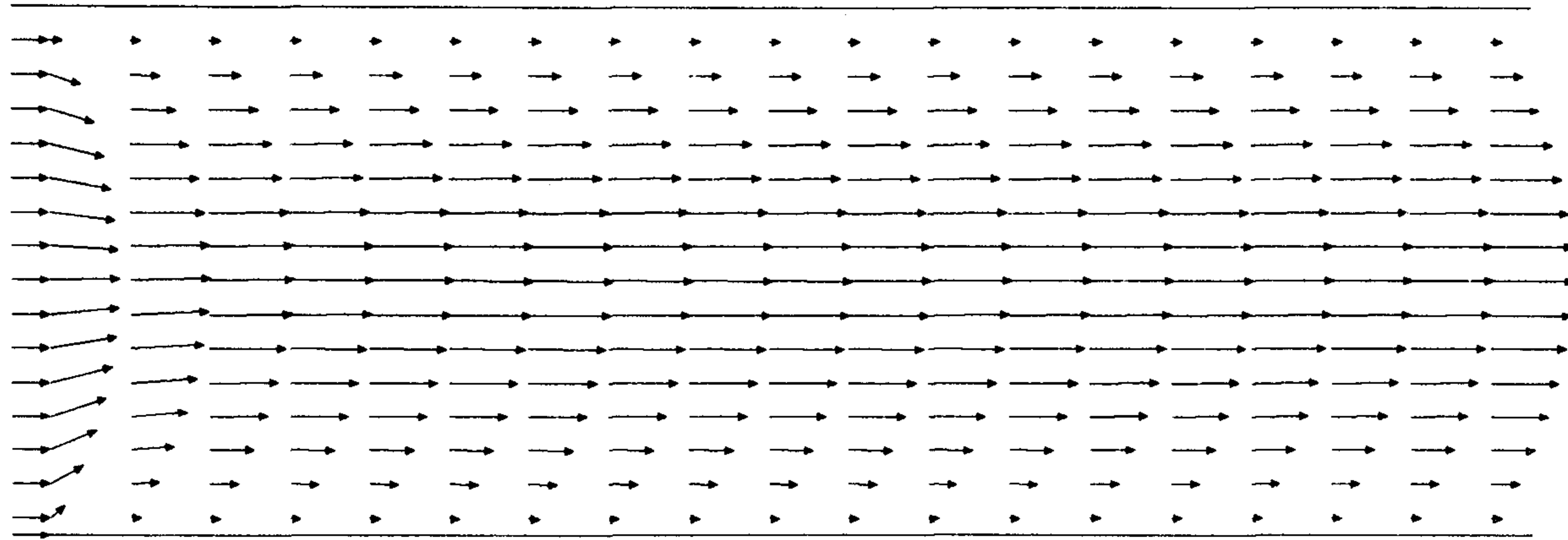


Fig.5-2 Typical shape of velocity field.

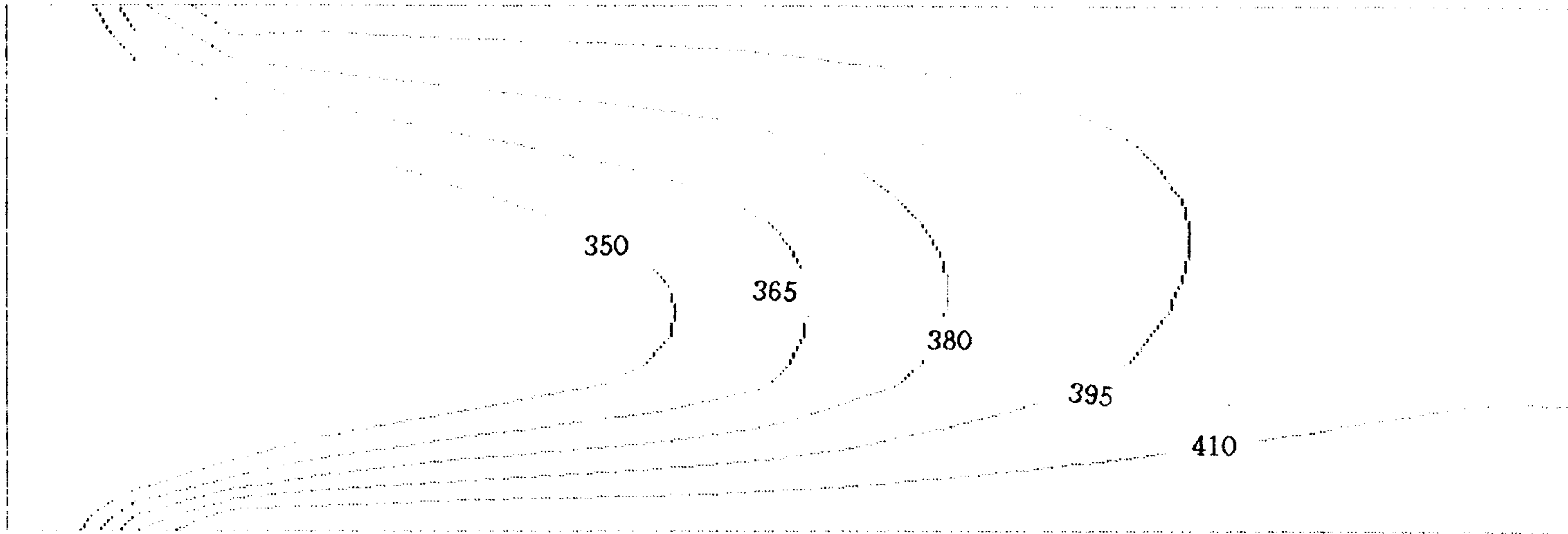


Fig.5-3 Typical shape of temperature distribution.



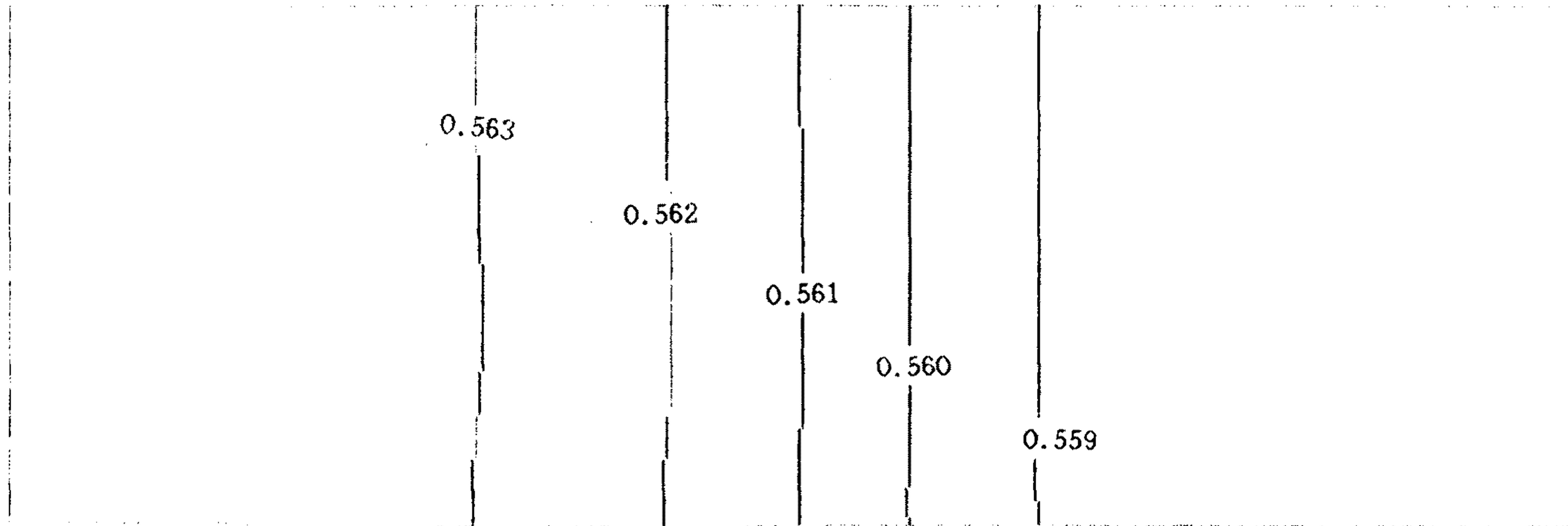


Fig.5-4 Typical shape of SiH<sub>4</sub> concentration profile.

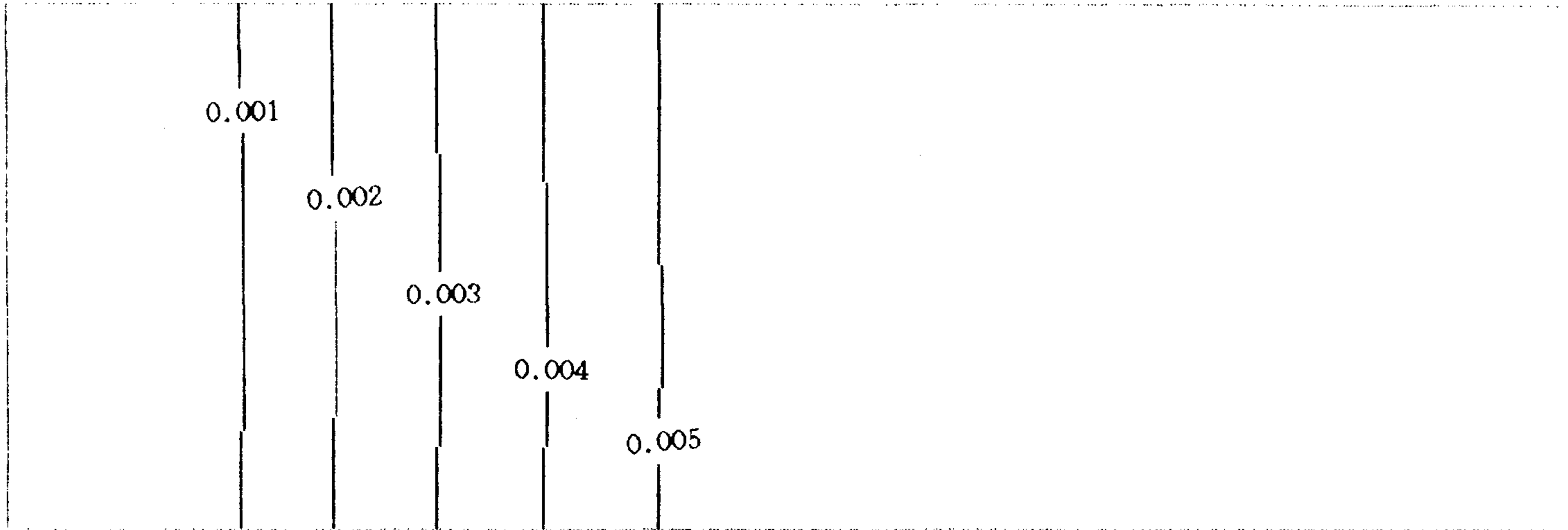


Fig.5-5 Typical shape of SiH<sub>2</sub> concentration profile.

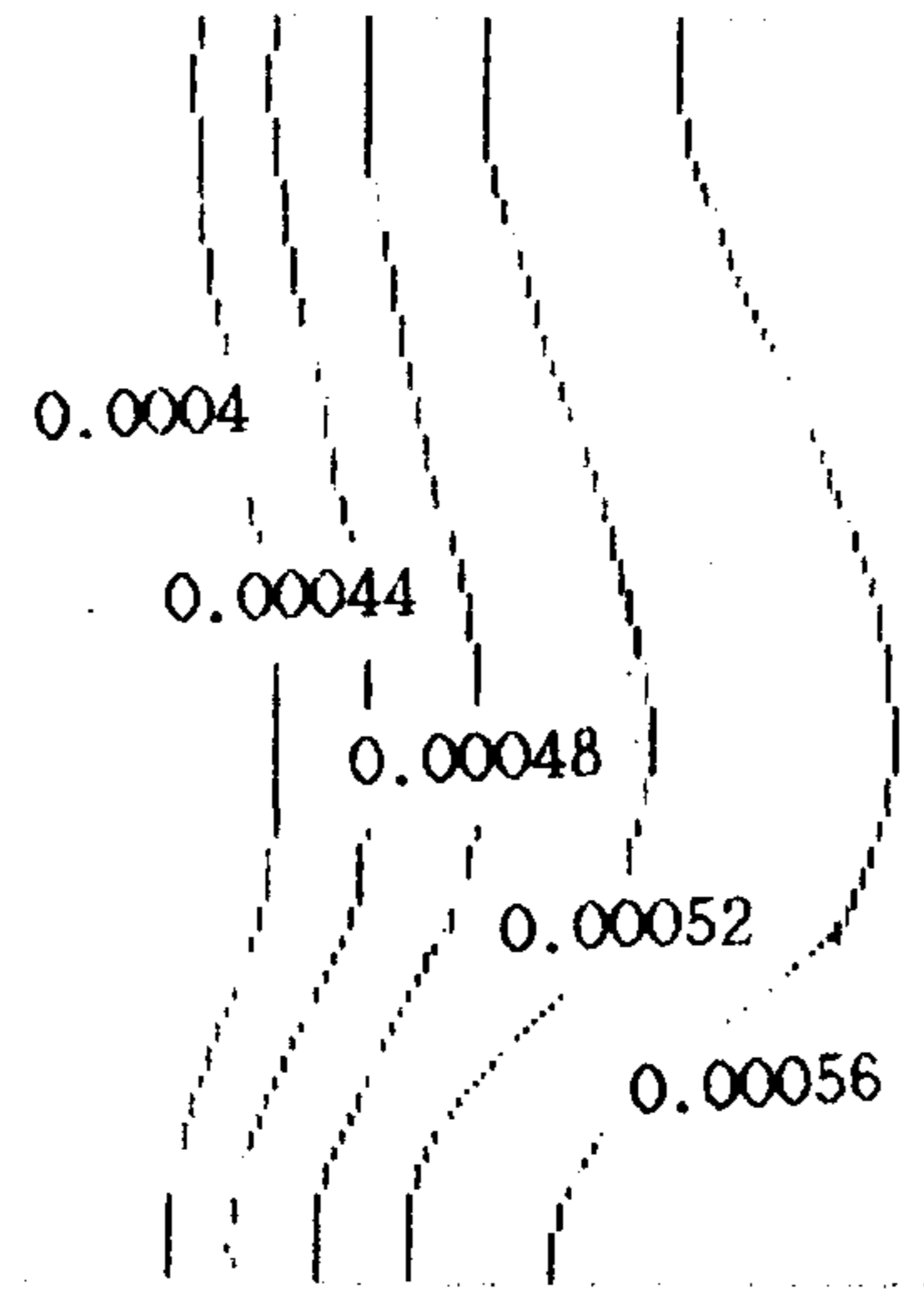


Fig.5-6 Typical shape of SiH<sub>3</sub> concentration profile.

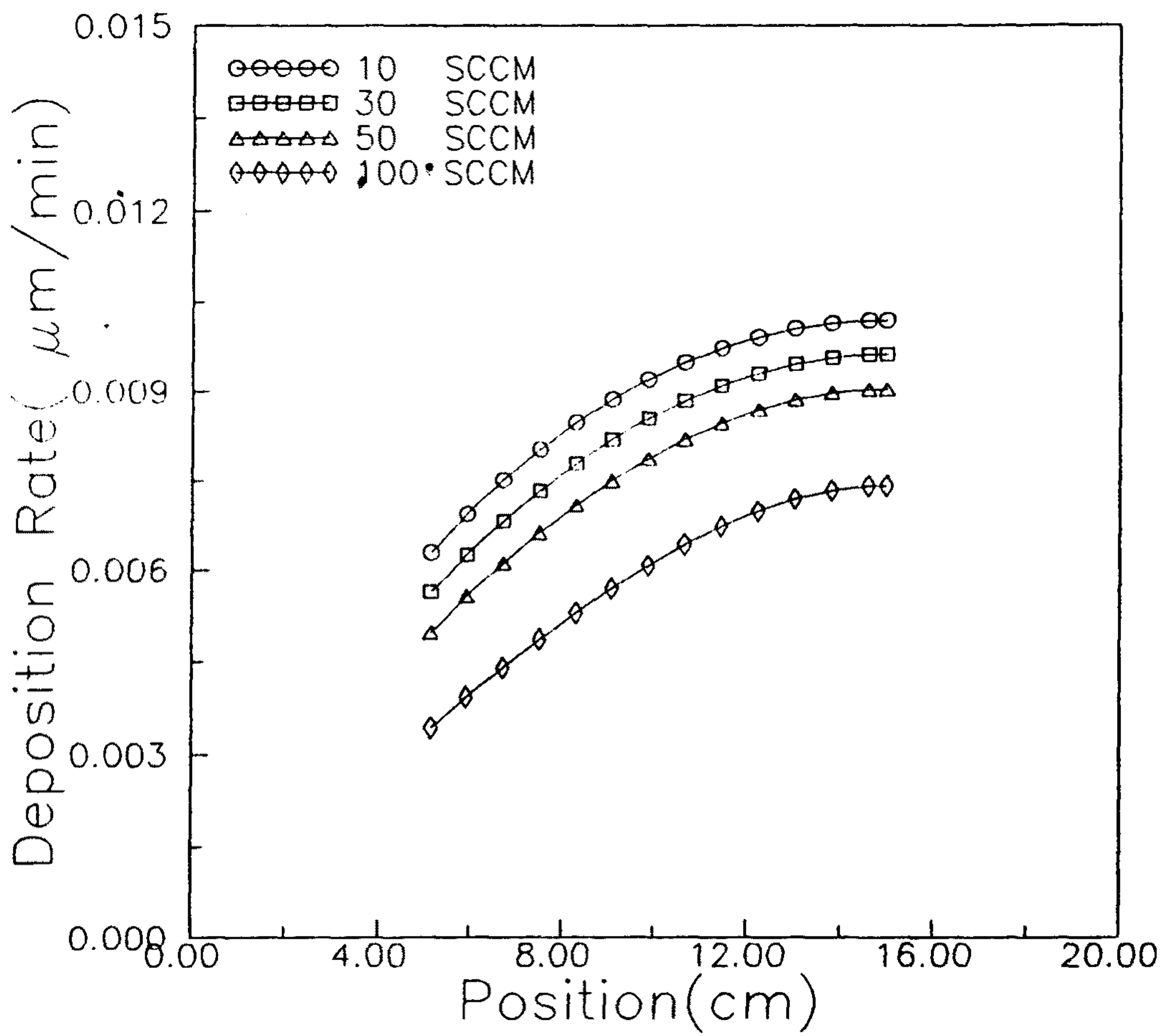


Fig.5-7 Deposition rate variation with position for various flow rate in photo-CVD.

질이 기판으로 빨리 전달되는 정효과보다는 줄어든 체류시간으로 인한 활성 물질 생성량 감소의 부효과가 훨씬 커서 전체적으로 증착속도는 감소하기 때문이다. 이같은 사실은 균일도가 유속에 무관하다는 사실로부터도 알 수 있다.

Fig.5-8에는 입구에서의 조성이 변화할 때에 얻어진 증착속도를 반응기 내의 위치에 따라서 나타냈다. 막 성장속도는 입구에서의  $\text{SiH}_4$  농도 증가에 따라 증가할 뿐아니라 위치에 따른 변화도 심했는데, 이는 입구의  $\text{SiH}_4$  농도가 높을 경우 시간에 따른(즉, 반응기 위치에 따른)  $\text{SiH}_4$  분해효과가 크게 나타나기 때문이다. 이와 같은 설명은 같은 농도차에 대해 반응기 입구에서보다 반응기 출구쪽에서 증착속도의 차가 심하게 나타나는 결과로부터도 유도할 수 있다. 위와 같은 현상때문에 균일도는 입구에서의  $\text{SiH}_4$  농도가 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있다.

Fig.5-9에는 위치에 따른 증착속도 변화를 몇가지 반응압력에 대해 나타냈는데 저압에서는 그만큼 농도가 낮아지므로 증착속도도 감소하였다. 한편, 균일도는 압력을 낮춤에 따라 약간 증가하였는데 열화학증착법에서와 같이 큰 증가는 아니었다. 이것은 광화학증착법의 경우 증착속도는 물질전달 속도에 의해 큰 영향을 받지 않으므로 압력을 낮추더라도 균일도에는 큰 영향을 미치지 못하기 때문이다.

Fig.5-10에는 여러가지 변수가 증착속도에 미치는 영향을 X축을 절대화하여 나타냈다. 각 변수의 변화 폭이 모두 다르므로 엄밀한 비교를 할 수는 없지만 광화학증착법에서 막 증착속도는 다른 변수들보다는 빛의 강도에 의해 크게 좌우됨을 알 수 있다.

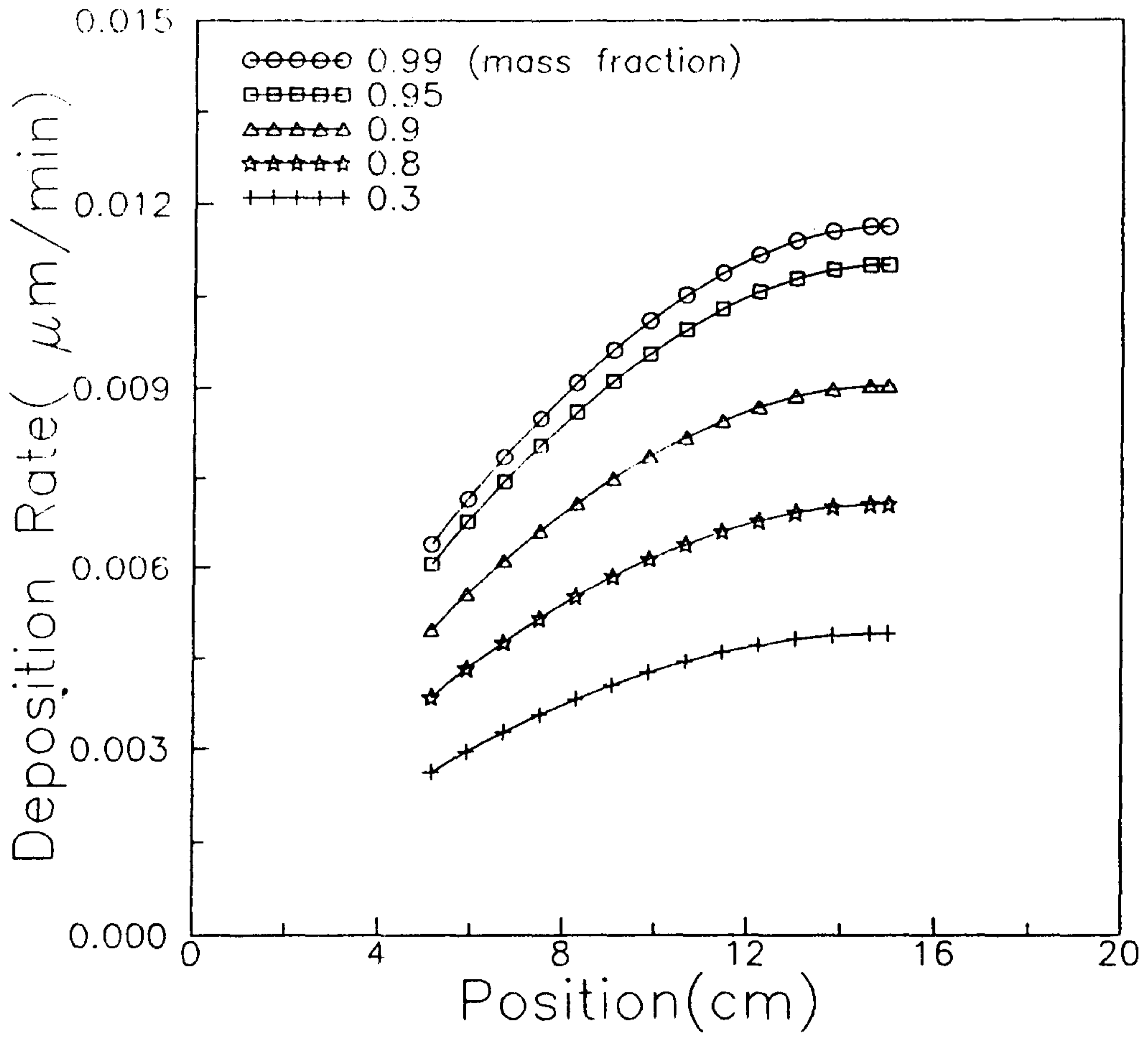


Fig.5-8 Deposition rate with position  
for various inlet concentration of  $\text{SiH}_4$  in photo-CVD.



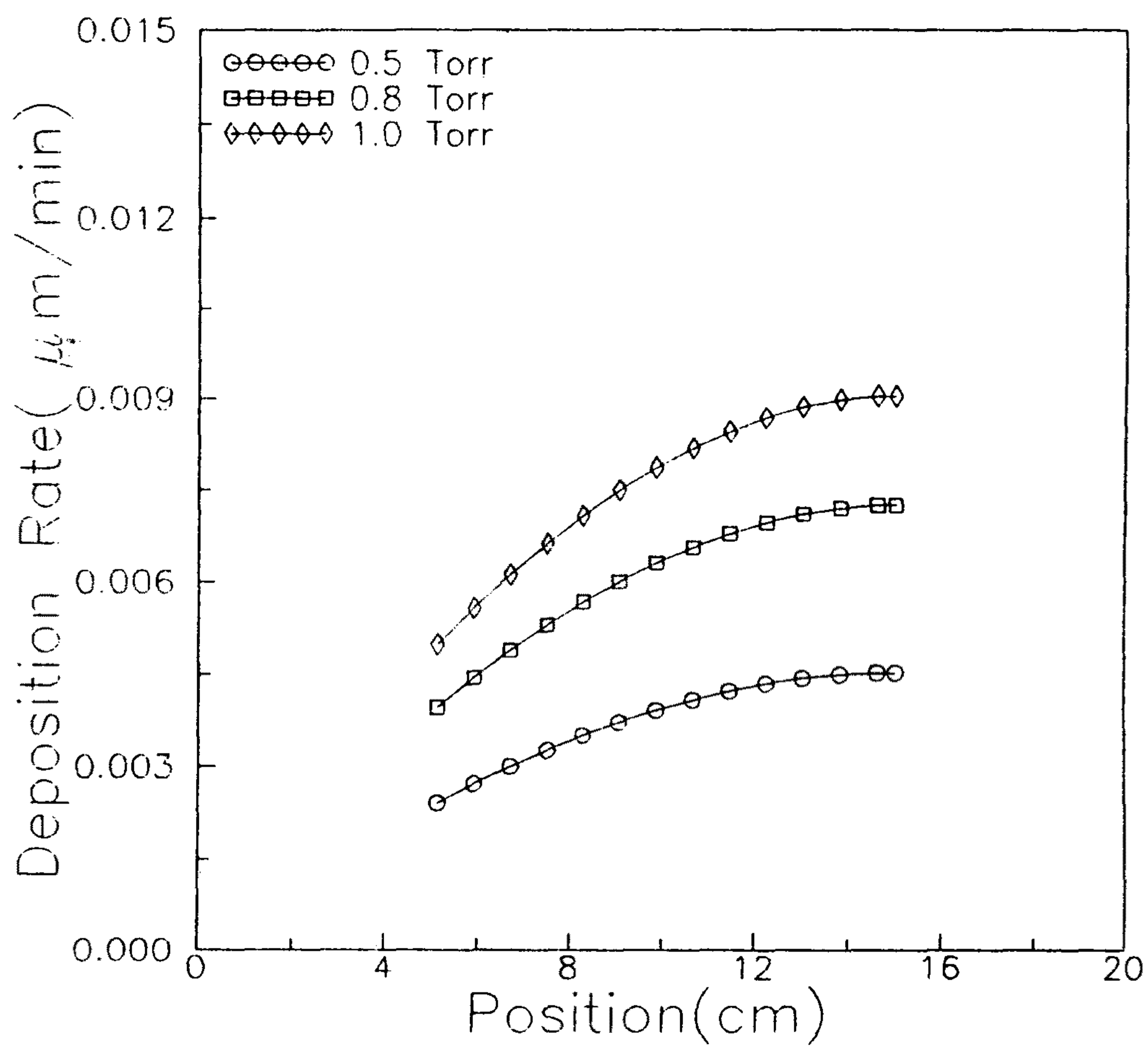


Fig.5-9 Deposition rate with position  
for various total pressure in photo-CVD.

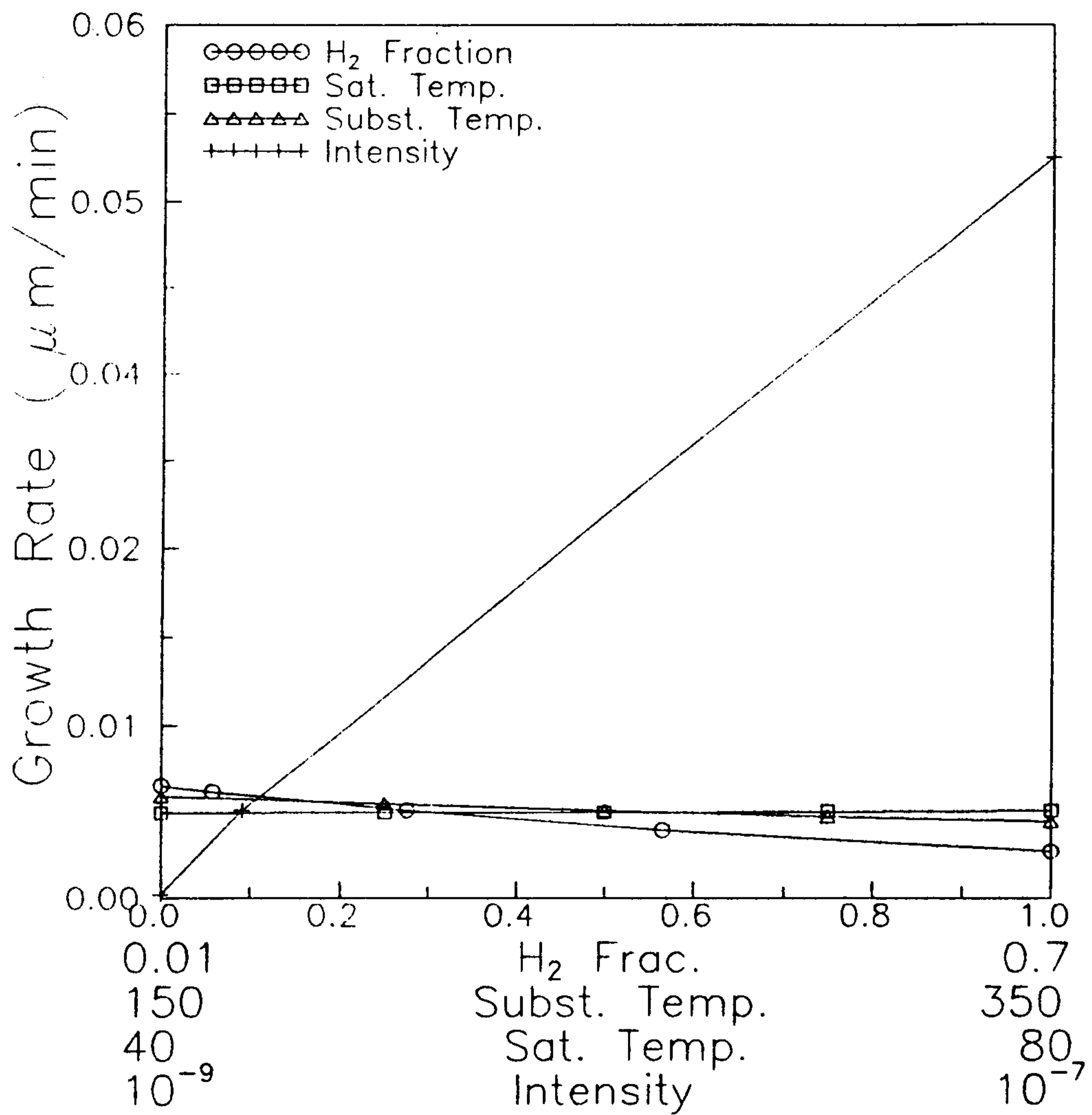


Fig. 5-10 Deposition rate with position  
for other variables in photo-CVD.

## 6. 결 론

이 연구에서는 실리콘화합물의 화학증착과 관련한 몇가지의 기초연구를 수행하였는 바, 그 내용 및 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 화학증착 또는 식각 반응이 일어나는 공정조건의 한계를 열역학적인 자료를 토대로 해서 Si-H-F 계에 대하여 도출하였다. 즉,  $\text{Si}_2\text{H}_6, \text{H}_2, \text{SiF}_4$  를 반응물질로 사용하는 경우에 증착과 식각 현상의 경계온도는 반응계의 F/H 비에 따라 350-550K 의 범위에서 변하였으며, 공정압력이 높아질수록 경계온도가 낮아지는 경향을 보였다.
- 2) 광화학증착 실험장치를 설계 및 제작하였으며, 화학증착용 규소 화합물에 대하여 증기압, 분해온도, 분해생성물, 독성 및 반응성 등의 물리화학적 특성을 조사하였다.
- 3) 2차원 모델반응기내에서 실리콘 화합물이 광화학 반응에 의하여 분해되면서 기판위에 규소 박막을 증착하는 공정에 대하여 전산모사하였다. 연구 결과에 의하면 증착공정의 여러변수 중에서도 특히 광원의 세기가 증착속도에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 밝혀져서 앞으로 실험을 수행할 때에 강도가 높은 광원을 사용하는 것이 매우 중요함을 나타내었다.

## 7. 참고문헌

- [1] R.F.Lever, IBM J.Res. Develop., 8, 460 (1966).
- [2] L.P.Hunt and E.Sirtl, This Journal, 119, 1741 (1972).
- [3] E.Sirtl, L.P.Hurt, D.H.Sawyer, ibid., 121, 919.
- [4] Makoto Konagai, " Low Temperature Silicon Epitaxy by Photo-and Plasma-CVD ", Scientific Research grant-in aid No.62850053, Tokyo, 1988.
- [5] S.Nishida, H.Tasaki, M.Konagai and K.Takahashi, J.Appl.Phys., 58 (4), 1427(1985).
- [6] J.Phys.Chem.Ref.Data, Vol.7, No.3, 1978.
- [7] J.Phys.Chem.Ref.Data, Vol.11, No.3, 1982.
- [8] JANAF Thermochemical Tables, 1978 Supplement.
- [9] Lange's Handbook of chemistry, 12<sup>nd</sup>ed, 1985.
- [10] Pliskin, W.A.and Conrad, E.E., Nondestructive determination of thickness and refractive index of transparent films. IBM J.Res.Dev.8:43(1964).
- [11] M. Kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki and J. Nishizawa, Jap. J. Appl. Phys., 7, 1332(1968).
- [12] R.G.Frieser, J.Electrochem.Soc., 115, 401(1968).
- [13] "Comprehensive Inorganic Chemistry" vol.1, p.1362-1380, Pergamon Press(1973)
- [14] "Preparative Inorganic Reactions,"

- [15] "Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry," vol.3 & vol.11
- [16] "SILANE" MATHESON Gas Products p.4, & "MATHESON GAS DATA BOOK" p. 505
- [17] LINDE PRODUCT INFORMATION "SILANE"
- [18] Bonnie J. McBride, et al., "Thermodynamic Properties to 6000 K for 210 Substances Involving the First 18 Elements," Lewis Research Center, Cleveland, Ohio(1963)
- [19] Komatsu SiH<sub>4</sub> Silicon Material Data Sheet No.105 "monosilane SiH<sub>4</sub> GAS" Komatsu SiH<sub>4</sub> Silicon Material Data Sheet No.109 "Komatsu Silicon DATA of SILICON"
- [20] J. W. Meller, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," vol.6, Longmans, p.214(1964)
- [21] M. E. Coltrin, R. J. Kee, and J. A. Miller, J. Electrochem. Soc., 131, 425(1984)
- [22] F. D. Rossini, Circ. Bur. Stand., Nr. 500, 631(1952)
- [23] F. D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, New York, 253(1936)
- [24] Booth, H. S. and Swinehart, G. F., J. Am. Chem. Soc., 57, p.1337(1935)
- [25] W. H. Keesom, Comm. Leiden Suppl., Nr. 87b, 1-14, 10(1938)
- [26] H. Sainte-Claire Deville, Ann. Chim. Phys., [3], 49, p.62-78(1857)
- [27] V. S. Yatlov et al., Zurnal Prikladnoj Chim[Russ], 7, 39-46(1934)
- [28] R. Caillat, Ann. Chem., [11], 20, p.367-420(1945)

- [29] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Light, "Transport Phenomena," John Wiley and Sons Inc., New York(1960)
- [30] Y. Matsui, A. Yuuki, N. Morita, and K. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys., 26, 1575(1987)
- [31] Y. Tarui, J. Hidaka, and K. Aota, Jpn. J. Appl. Phys., 23, 827(1984)
- [32] K. Tachibana, H. Harima, Y. Matsui, A. Yuki, N. Morita, and Y. Urano, Jpn. J. Appl. Phys., 20, 28(1987)
- [33] F. C. Tompkins, "Chemisorption of Gases on Metals," Academic Press, London(1978)
- [34] J. Perrin, and T. Broekhuizen, Appl. Phys. Lett., 50, 433(1987)
- [35] W. M. Pun, and D. B. Spalding, "A General Computer Program for Two-Dimensional Elliptic Flows," Imperial College of Science and Technology, London(1977)
- [36] S. V. Ptankar, "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow," Hemisphere Pub. Corporation, Washington(1980)
- [37] H. Schlichting, "Boundary Layer Theory," 6th ed., McGraw-Hill Inc., New York(1968)
- [38] R. C. Reed, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, "Properties of Gases and Liquids," McGraw-Hill Inc., New York(1987)
- [39] M. E. Coltrin, R. J. Kee, and J. A. Miller, J. Electrochem. Soc., 133, 1207(1986)



## 부 록 : 물성치 계산

### A-1. 밀도

전산모사에 사용된 압력범위는 760-1 Torr 정도로 비교적 저압이다. 이러한 압력 범위에서는 기상의 혼합기체를 이상기체라 가정할 수 있으므로 밀도는 다음과 같은 이상기체의 상태방정식으로부터 구했다.

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

이때 M은 혼합기체의 평균분자량으로 다음과 같이 정의된다.

$$M = \sum_i m_i \cdot M_i$$

여기서  $m_i$ 와  $M_i$ 는 각각  $i$ 물질의 몰분율과 분자량이다.

### A-2. 점도

순수한 물질의 점도는 Neufeld[38]등에 의해 제안된 실험식으로부터 다음과 같이 계산하였다.

$$\Omega_v = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)}$$

$$T^* = \kappa \frac{T}{\epsilon}$$

$$\eta_i = 26.69 \times 10^{-6} \frac{(M_i \cdot T)^{1/2}}{\sigma^2 \cdot \Omega_v} \quad [\text{dyne} \cdot \text{s}/\text{cm}^2]$$

여기서  $\sigma$ ,  $\epsilon/\kappa$ 는 Lennard-Jones 12-6 Potential Parameter들로서 각 물질에 대한 이들의 값을 Table A-1에 나타냈다. A, B, C, D, E, F는 점도의 Collision Integral,  $\Omega_V$ 를 계산하는데 쓰이는 상수 값이다(Table A-2).

이렇게 얻어진 순수한 물질의 점도값으로부터 혼합기체의 점도를 계산하기 위해 다음과 같은 Chapman-Enskog 관계식을 사용하였다.

$$\eta = \sum_i \frac{m_i \cdot \eta_i}{\sum_j m_j \cdot \phi_{ij}}$$

$\phi_{ij}$ 는 Wilke의 방법에 의해 다음과 같이 구했다.

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} \cdot (M_j/M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_j/M_i)]^{1/2}}$$

### A-3. 확산계수

기상에서는  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{H}_2$  등 다양한 물질이 존재하므로 이들의 상호작용을 모두 고려하여 확산계수를 구하는 데는 어려움이 따른다. 또한 대부분의 공정에서 수소는 과량으로 존재하므로 혼합기체를 각 물질과 수소의 이성분계라 가정하고 다음과 같이 Lennard-Jones 12-6 Potential 방법을 사용하여 각 물질과 수소의 확산계수를 구하였다.

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}$$

$$T^* = \kappa \cdot \frac{T}{\epsilon_{i-H_2}}$$

$$D_{i-H_2} = 1.858 \times 10^{-3} \times T^{3/2} \frac{[(M_i + M_{H_2})/M_i M_{H_2}]^{1/2}}{P \cdot \sigma_{i-H_2}^2 \cdot \Omega_D} \quad [cm^2/s]$$

Table A-1. Lennard-Jones Parameters for species in CVD

species	$\sigma$	$\epsilon/\kappa$
H <sub>2</sub>	2.92	38
H	2.05	145.0
SiH <sub>4</sub>	4.08	207.6
SiH <sub>3</sub>	3.94	170.3
SiH <sub>2</sub>	3.80	133.1
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.83	301.3
Hg	2.90	851.0
Hg <sup>•</sup>	2.90	851.0
HgH	4.60	560.0

Table A-2. Constant Values of Parameters for  $\Omega_v$  &  $\Omega_D$

Constant	For $\Omega_v$	For $\Omega_D$
A	1.16145	1.06036
B	0.14874	0.15610
C	0.52487	0.19300
D	0.77320	0.47635
E	2.16178	1.03587
F	2.43787	1.52996
G		1.76474
H		3.89411

단위는 cal/mol·K이며 온도는 절대온도로 표시된다. 몇가지 물질에 대해 온도에 관계없이 일정한 열용량 계수를 사용한 것은 온도에 따른 변화가 매우 작았기 때문이다.

혼합기체의 열용량 계수는 물분을 평균값을 사용하였다.

#### A-5. 열전도도

단원자 기체의 열전도도는 다음과 같은 방정식에 의해 구하였다[38].

$$\lambda_i = 1.989 \times 10^{-4} \frac{(T/M_i)^{1/2}}{\sigma^2 \cdot \Omega_v} \quad [\text{cal/cm s K}]$$

다원자 기체의 열전도도는 Modified Eucken' method[38]를 사용하여 점도와 열용량 계수로부터 다음과 같이 구해진다.

$$\frac{\lambda_i \cdot M_i}{\eta_i} = 1.32 C_{v,i} + 3.52$$

$$C_{v,i} = C_{p,i} - R$$

이렇게 구해진 순수한 물질의 열전도도로부터 혼합기체의 열전도도는 다음과 같은 Wassiljewa 식[38]에 의해 구하였다.

$$\lambda = \sum_i \frac{m_i \cdot \lambda_i}{\sum_j m_j \cdot A_{ij}}$$

여기서  $\sigma_{AB}$ 와  $\epsilon_{AB}$ 는 점도의 계산에서와는 달리 각 물질과 수소의  $\sigma$ ,  $\epsilon$ 로부터 다음과 같이 구해진다.

$\sigma_{i-H_2}$  and  $\epsilon_{i-H_2}$  are defined as follows.

$$\sigma_{i-H_2} = \frac{\sigma_i + \sigma_{H_2}}{2} \quad \epsilon_{i-H_2} = (\epsilon_i \cdot \epsilon_{H_2})^{1/2}$$

A, B, C, D, E, F, G는 확산계수의 collisional integral,  $\Omega_D$ 를 계산하는데 쓰이는 상수값이다(Table A-2).

#### A-4. 열용량 계수

전산모사에 포함된 물질들의 열용량 계수는 온도에 대해 다음과 같은 함수관계가 알려져 있다[9, 39].

$$C_{p, SiH_4} = (11.2 + 0.1 \times T - 5.6 \times 10^{-5} + 6.8 \times 10^{-9} \times T^2) / 4.2$$

$$C_{p, SiH_3} = C_{p, SiH_2} = C_{p, SiH_4}$$

$$C_{p, H_2} = (27.1 + 9.3 \times 10^{-3} \times T - 1.4 \times 10^{-3} \times T^2 + 7.6 \times 10^{-9} [3a \times T^3]) / 4.2$$

$$C_{p, H} = 4.968$$

$$C_{p, Hg} = 4.968$$

$$C_{p, Hg^*} = C_{p, Hg}$$

$$C_{p, HgH} = 7.16$$



여기서  $A_{ij}$ 는 다음의 Mason & Saxena 식[38]으로부터 구하였다

$$A_{ij} = \frac{[1 + (\lambda_i/\lambda_j)^{1/2} \cdot (M_j/M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}}$$