

새로운 NH₃-O₂ 산화 방법 (1) - 매카니즘 및 결정성

북 은경, 박 선우**, 김 철주*

*서울시립대학교 전자공학과, **현대전자반도체연구소

A New NH₃-O₂Oxidation Method (1) - Mechanism and Crystal Properties

Eun-kyung Bock*, Sun-Woo Park**, Chul-Ju Kim*

*Dept. of Electronics, Seoul City Univ. ** Hyundai Electro. Ind. Co.

Abstract

The new oxidation method was presented to grow the oxide layer by thermal reaction of NH₃ and O₂. The growth rate increased according as increase of partial pressure of NH₃. Optical transparent of the grown film was 12% compared with 17% of thermal oxidation when the wave number was 1,100cm⁻¹. The oxide layer with good quality was obtained.

1. 서론

최근 IC의 집적도가 높아져감에 따라 고품질의 SiO₂ 박막이 더욱 더 요구되고 있다. M-bit 단위의 IC제조에 gate 절연막으로 사용되고 있는 것은 O₂에 의한 Dry 산화이다. Dry 산화는 산화속도계수가 매우 낮은 것이 단점이라고 할 수 있으며, MOS Device 공정에 있어서 필드산화 및 passivation 산화등의 두꺼운 산화막이 요구될때는 H₂ 및 O₂를 가하여 SiO₂ 막을 성장시키는 Steam산화방식을 이용하고 있다. 미반응된 H₂ 가스의 유출에 의한 폭발성으로 위험을 수반하기 때문에 충분한 보호장치가 필요하므로 장비가격의 고가 및 취급의 주의성이 요구된다.

본 연구에서는 Dry 산화분위기에 NH₃를 약간 첨가시키는 방식에 의해 산화속도계수가 Steam산화속도와 유사한 새로운 산화막 성장법을 제안하였다. 산화막의 성장

매카니즘을 논하고 산화막의 결정성 평가는 적외선 흡수 분광법에 의한 spectrum 분석법 및 ellipsometry에 의한 굴절률 측정법을 이용하여 Dry 산화방식과 비교 검토 하였다.

2. 실험방법

Fig.1에 본 실험에서 사용된 장치의 개략도를 보였다. 열원으로 적외선 램프와 텅스텐 할로겐 램프를 사용하였다. 램프의 발광부는 투명 석영관 속에 텅스텐 필라멘트로 구성되어 있는 길이 12cm의 원통형으로서 방사장도는 파장이 1.15 μm이다. 발광부의 뒷면은 원형의 반사경이 있으며 반사경의 초점위치에 발광부가 설치되어 있다. 램프유니트는 4개로 구성하였으며 시료위치에서 사방면으로 방사되도록 설치되어 있다. 램프에서 방사된 적외선은 반사경에서 반사되어 평행으로 Si 웨이퍼에 흡수된다. 반사경은 냉각수를 순환시켜서 수냉한다. 램프의 최대

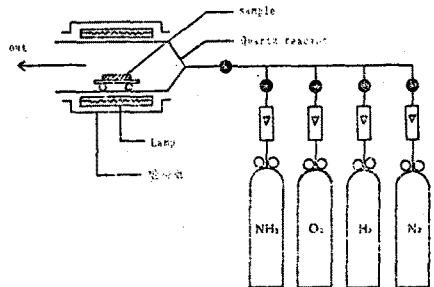


Fig.1 실험에 사용된 장치의 개략도

공급전압은 144V, 최대 공급전력은 2.4KW이며 전류량을 조정하여 온도를 조절한다. 온도 설정은 PID회로를 이용한 제어기로 하여 고온 영역은 산화, 확산의 온도 의존성 실험에서, 저온은 CVD막의 증착온도의존성에서 설정하였다.

장치를 간단히 하며 여분의 불순물의 개입을 막기 위하여 Thermocouple등의 측정용 탐침은 반응관내에 넣지 않도록 하였다. 실험에 사용한 반응가스와 캐리어 가스는 NH₃, O₂ 이며 실험 후, H₂를 450 °C에서 30분간 흘려주어 Annealing하였다. N₂ 가스는 Heating up-down 및 시료의 Loading-unloading시에 사용하였다. 시료는 막 성장의 uniformity를 좋게 하기위하여 저항률이 60Ωcm인 p형 Si 웨이퍼를 100X35mm로 잘라서 가열대로 하고 그 위에 10X20mm의 시료를 얹어서 사용하였다. O₂의 유량은 2 l/min으로 일정하게 하고 NH₃의 유량을 50cc/min, 100cc/min, 150cc/min, 200cc/min, 250cc/min, 300cc/min으로 변화시켜가면서 900 °C, 1000 °C에서 각각 성장시켰다. 성장시간은 120분으로 하였으며 성장된 SiO₂ 막의 두께는 Ellipsometer로 측정하였다. 성장된 막에 대한 평가는 적외선 흡수분광기(Hitachi 270-30)를 이용하여 분석하였다. 막막의 성장물은 Dry산화와 Steam산화에 의한 SiO₂막들과 비교하였다.

3. 실험결과 및 평가.

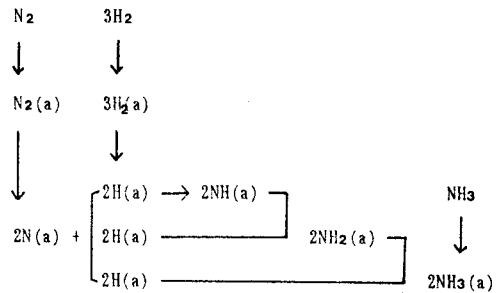
NH₃-O₂의 산화에 의하여 성장된 SiO₂와 기존의 dry SiO₂에 대한 굴절률과 산화 속도 계수B(1)를 비교한 결과 표1에 보였다. 성장온도는 1050 °C이며 성장 시간은 10분이다.

Table 1 NH₃산화와 Dry산화의 막두께에 따른 굴절률과 산화속도계수B와의 비교

NH ₃ Oxidation			
Flow rate (NH ₃ =cc/min) (O ₂ =l/min)	Oxide thickness 7(Å)	Reflective Index n	Parabolic rate constant B(x10 ⁴ Å ² /min)
NH ₃ =50, O ₂ =1.0	1,110	1.450	3.88
NH ₃ =100, O ₂ =1.0	1,147	1.453	4.83
NH ₃ =100, O ₂ =2.0	1,130	1.458	4.27
Dry Oxidation			
O ₂ =2.0	1,100	1.462	4.30

NH₃산화가 dry산화에 비하여 막두께는 두꺼워짐을 알 수 있고 굴절률은 어느 쪽이나 비슷한 값을 보이고있다. NH₃산화에서 성장된 SiO₂는 dry산화에 비하여 손색이 없음을 보이고 있으며 막의 성장속도도 빠름을 알 수 있다. O₂를 dry 산화에 사용되는 양으로 설정하고 NH₃를 미량으로 흘려 주는 것만으로 막의 두께가 두꺼워 지는것은 NH₃가 막성장에 기여하고 있음을 보인다.

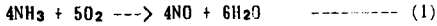
NH₃유량의 변화에 따른 SiO₂ 막의 두께 변화를 그림2에 보였다. 성장온도는 900 °C 와 1000 °C 일때로 구분하여 보였다. O₂는 2 l/min으로 고정하고 NH₃의 유량을 300cc/min까지 변화 시켰다. 비교를 위하여 dry와 Steam 산화에서의 각 온도에 대한 성장 속도를 그림에 삽입하였다. 그림에서 알 수 있듯이 dry산화로 성장시킨 SiO₂ 막보다 NH₃로 성장시킨 SiO₂ 막의 growth rate가 빠르다. 또한, SiO₂ 막의 두께는 NH₃의 유량에 의존하고 있음을 알 수 있다. 그러나 NH₃의 유량을 증가시켜도 SiO₂ 막의 두께가 단순하게 증가하지 않고, NH₃ 유량이 200cc/min인 부근에 감소현상이 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상을 이론적으로 분석하려면 NH₃의 반응 결합물 토대로 O₂와의 결합에 의한 생성물의 해석이 필요하다. 복합반응에 의하여 이루어 지는 질 촉매에서의 NH₃ 합성 반응은 다음과같은 경로를 갖는다.



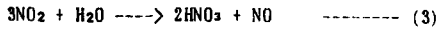
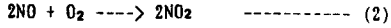
(여기서 (a)는 흡착을 의미한다.)

즉, 질소 또는 수소가 촉매에 흡착되어 이들이 분리되는 단계와 N과 H가 결합하여 NH로, NH가 H와 결합하여 NH₂로 되어 이것이 H와 결합하는 개별원소 반응에 의하여 이루어진다. 이러한 반응에 의하여 생성된 NH₃는 열분해시 합성반응에 갖는 경로의 역순으로 거슬러 올라가게 된다. 이러한 메커니즘을 고려하여 NH₃에 O₂를 첨가시켜서 산화

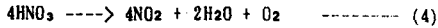
시킬때의 반응과정을 나타내면, 먼저 NH₃를 고온에서 산화하면 일산화질소를 발생한다.



일산화질소는 또한 산소와 반응하여 이산화질소가 되어 물에 흡수되어 질산을 생성한다.



이때 생성된 질산은 고온에 의해 분해되어 발생기의 산소 및 수소를 발생시킴으로서 강한 산화작용을 한다.



감소현상은 식(3)과 (4)에서와 같이 NH₃가 열분해되어 HNO₃와 H₂O가 생성되는데 H₂O만이 산화속도를 가속함에 기여할 뿐만 아니라 HNO₃ 또한 산화process를 촉진시킴으로서 일어나는 것으로 예상된다. 이로부터 감소현상이 있는 곳의 앞 영역에는 HNO₃가, 뒤의 영역에는 H₂O가 다량 존재함으로써 각각 다른 생성process로 SiO₂막이 형성되는 것을 알 수 있다. 그러므로 감소현상이 있는 곳의 뒤의 영역에서 SiO₂막이 성장되도록 NH₃의 유량을 조절함으로써 막의 성장률을 훨씬 더 좋게 하는 것이 가능하다. 앞의 반응식에 보였듯이 반응되지 않은 H₂가 추출될 위험이 없으므로 별도의 안전대책을 마련할 필요가 없으므로 H₂를 이용한 Steam 산화보다 경제적임을 알 수 있다.

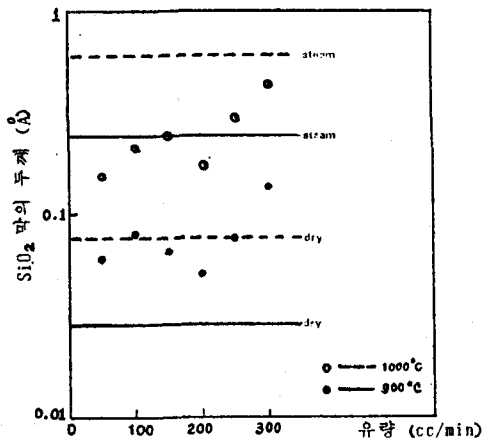


Fig. 2 NH₃유량의 변화에 따른 SiO₂막두께의 변화

그림3에 Si Bare 웨이퍼(a), dry-SiO₂/Si(b), 및 NH₃-O₂-SiO₂/Si(c) 구조에서 측정된 적외선 흡수 분광법에 의한 파수와 투광도의 관계를 보였다. a1, b1, c1에서 파수가

약 1,100cm⁻¹ 부근에서 Si-O₂의 진동흡수의 peak값을 나타내었다. Si Bare 웨이퍼에서의 a1에서 투광도의 저하를 보이고 있음은 자연발생 산화막(natural oxide layer)이 존재함을 보인다. a2, b2, c2는 파수가 약 620cm⁻¹ 부근으로서 Si-Si의 진동흡수의 값을 나타내고 있다. 따라서 NH₃-O₂ 산화로 성장시킨 SiO₂ 막은 Dry-SiO₂ 막과 다름이 없음을 알 수 있다. 그림(2)에서 감소현상이 나타나는 점을 기점으로 성장속도가 변화하는 것에 대한 매카니즘을 실험을 통하여 입증하는 것이 남은 과제이다.

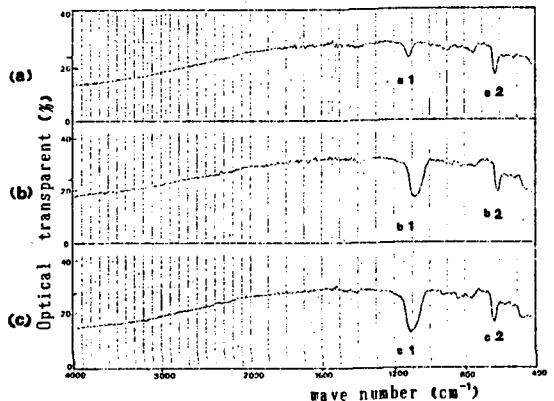


Fig. 3 적외선 흡수 분광법에 의한 파수와 투광도의 관계

- (a) Si Bare 웨이퍼
- (b) Dry에 의한 SiO₂/Si
- (c) NH₃-O₂에 의한 SiO₂/Si

4. 결론

NH₃와 O₂를 열반응시켜 SiO₂막을 형성, 성장된 막의 두께를 측정하여 Dry산화와 NH₃-O₂산화로 얻어진 SiO₂막과 비교하였다. NH₃의 유량을 적절히 조절함으로써 Dry 산화보다 성장속도를 증가시킬 수 있었다. 적외선 흡수 분광법에 의한 측정결과는 Dry 산화 및 NH₃-O₂산화의 각 spectrum의 파수 위치가 일정하므로 막의 결정성이 다름이 없음을 증명한다.

참고문헌

(1) B.E.Deal and A.S.Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon". J.Appl.phys., 36, 3770 (1965)