

Si-SiO₂系の 問題点과 研究動向

成 英 權
(高麗大 工大 教授)

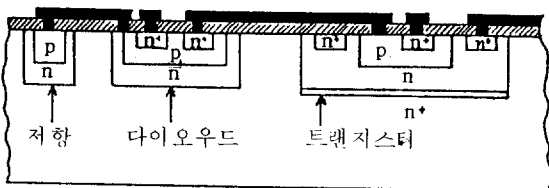
■ 차 례 ■

- 1. 서 론
- 2. SiO₂膜의 구조
- 3. SiO₂의 에너지帶構造
- 4. SiO₂膜內的 構造欠陷
- 5. Si-SiO₂界面의 遷移層
- 6. 多層絶緣膜의 登場과 問題点
- 7. 결 론
- 參考文獻

1 서 론

半導體표면을 덮은 SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃ 등의 絶緣膜의 役割은 주로 두가지가 있다. 즉 하나는 半導體表面의 不活性化(passivation)이며 또 하나는 그 絶緣膜上에 配線을 행하는 것이다. 그림 1은 半導體 IC의 一斷面을 나타낸 것을 斜線部가 絶緣膜이나 이것은 半導體표면 자체가 活性的이며 特性變化를 초래한다. 특히 半導體内部에의 電荷의 進入이나 半導體내부에서의 電荷誘起 등은 현저한 特性變化를 초래케 한다. 따라서 이와 같은 半導體表面을 不活性化시켜 安定化를 期함과 동시에 不純物浸入을 抑制하는 保護膜役割이 絶緣膜의 第一의 役割이다.

한편 그림 1에서 표면부의 검은 부분이 Al을 위시한 金屬에 의한 配線이지만 이 絶緣膜上의 配線導入으로 photo etching技術을 活用할 수 있게



(▨: 절연물, ■: 배선)

그림 1. 반도체 집적회로 일부분의 단면

되고 多數의 配線을 할 수 있게 되어 이와 같은 配線法의 革命이 오늘날의 IC, LSI의 飛躍的인 發展을 可能케 한 것이다.

이와 같이 半導體표면을 被覆시킨 絶緣膜은 IC, LSI를 비롯한 각종 半導體素子에서 대단히 重要한 役割을 지니고 있으나 이와 같은 絶緣膜自體는 非晶質 또는 無定形으로 알려져 意見이 아직 具具할 뿐만 아니라 그 絶緣膜의 構造에 대해서는 不明한 점이 許多하다. 또 半導體와 絶緣膜사이의 界面에서도 여러가지 問題가 惹起되어 가령 半導體 表面의 反轉層내의 電子, 正孔 등의 캐리어의 移動度가 半導體内部에서의 경우에 비해 작고 아울러 表面에 수직한 電界의 크기에 따라 變化하는 등 여러 現象이 隨伴된다. 특히 Si-SiO₂系는 MOSFET나 Si planar構造의 基本的인 構成要素이나 SiO₂膜 自體는 알칼리이온에 대해 擴散係數가 크기 때문에 MOS構造로 한 경우 電氣의 特性이 高溫 바이어스하에서 變化하여 不安定해지고 아울러 金屬電極과 反應이 일어나는 등의 缺陷이 있다. 따라서 SiO₂膜의 形成法, Si-SiO₂界面單位의 減少, 또는 SiO₂膜위에 異種絶緣物을 부착시킨 多層絶緣膜形成方法 등의 技術的인 檢討를 비롯하여 이들에 대한 物性論의 研究가 活潑해지고 있다.

이와 같이 이들 絶緣膜系는 裝置의 特性이나 信賴度에 밀접하게 관계함으로 絶緣膜自體 및 半導

體一絶緣膜 構造를 明確하게 하는 것은 그 電氣的 性質과 더불어 重要한 것이다. 여기서는 尙술한 問題點의 現狀 특히 SiO₂膜을 中心으로 概說코져 한다.

② SiO₂膜의 구조

종래 高溫에서 Si表面에 熟生成한 SiO₂膜의 구조를 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 비롯하여 電子廻折法에 의한 해석이 試圖되어 그 結果 大部分의 경우 SiO₂膜은 유리狀물질과 같이 幅이 넓은 Hollow pattern을 나타내 이로부터 SiO₂膜은 不純物 등에 인한 局部的인 結晶化^{1),2)}를 제외하고는 일반적으로 無定形이라고 생각되어 왔고^{3),4)} 아울러 각각 低溫安定型(α) 및 高溫安定型(β)의 quartz, cristobalite, tridmite 및 Silica 등의 많은 同素體가 존재함이 알려졌다.^{1),5)} 그러나 어느 것이나 Si原자를 4개의 O原자가 둘러싼 正四面體가 構成要素이며¹⁾ 正四面體間의 結合角의 相異에 따라 여러가지 同素體가 나타남이 밝혀졌다. 그러나 hollow pattern을 비롯하여 大部分의 경우 SiO₂膜구조를 定量的으로 解析하지 않았기에 이때 까지의 議論은 推定域을 벗어나지 못하였다.

SiO₂膜의 構造를 定量的으로 얻기 위한 하나의 方便으로 物質의 구조와 廻折強度 사이에 Fourier變換關係가 성립함을 이용한 hollow pattern을 Fourier變換을 통해 動徑分布函數(RDF)를 구하는 방법이 있다.⁶⁾

그림 2는 高溫生成 SiO₂膜의 動徑分布函數를 나타낸 것으로⁶⁾ 橫軸은 酸化膜中の 임의의 Si原子 또는 O原자를 원점으로 한 경우의 距離를 Å單位로 나타내며 縱軸은 原子線에 대한 原子散亂因子를 고려한 近接原子數의 尺度를 나타낸 것이다. 이 動徑分布函數로부터 얻어진 原子間 距離를 종래 얻어진 α-quartz, α-cristobalite⁵⁾ 및 silica⁷⁾에 대한 값을 併記하여 나타내면 표 1과 같다. 결국 SiO₂膜의 原子間距離는 α-cristobalite 및 Silica의 값에 가깝다. 이와 같은 正四面體구조는 結晶에서는 소위 長距離秩序로 配列되고 있으나 SiO₂膜에서는 이와 같은 長距離秩序는 존재 않으며 약 3.5Å까지는 α-quartz나 α-cristobalite와 같은 短距離構造를 지니나 그 이상에서는 秩序構造를 지니지 않음이 밝혀졌다.^{4),7)} 따라서 微結晶의 集合體라고 생각되는 경우 SiO₂膜의 경우 各

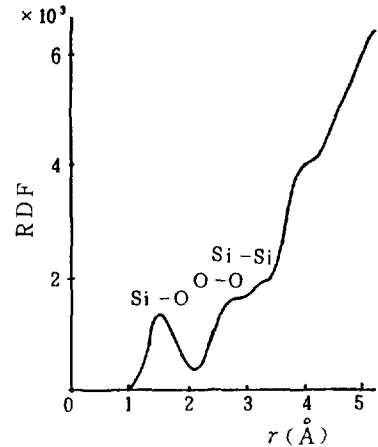


그림 2. Si 생성산화막의 동경분포 관수

표 1. SiO₂의 원자간 거리의 비교

SiO ₂ 의 變態 \ 原子對	Si-O	O-O	Si-Si
α - Quartz	1.61	2.60-2.67	3.06
α - Cristobalite	1.59	2.58-2.63	3.06
Silica	1.62	2.65	3.12
SiO ₂	1.62±0.02	2.60±0.05	3.10±0.05

原子間의 間격이 Si-O : 1.61Å, O-O : 2.60Å, Si-Si : 3.1Å, Si-O-Si의 結合角이 147±10°라 하면⁶⁾ 平均적인 結晶의 크기가 9.6Å이므로 α-cristobalite의 單位胞가 약 7Å임을 고려할 때 SiO₂膜은 無定形이라고 생각해야 할 것이다.

③ SiO₂의 에너지帶構造

우선 α-quartz, β-cristobalite등의 에너지帶構造에 관한 여러 理論計算은 보고되어 있어⁸⁾⁻¹¹⁾ 이를 바탕으로 無定形SiO₂와 結晶性SiO₂와의 狀態密度分布差를 보기 위해 Si-O-Si의 結合角을 144°보다 약간 변화시켜 130°로 하면 傳導帶는 별로 변화하지 않으나 價電子帶가 약간 低에너지 측에 移行하며 禁止帶幅이 다소 넓어짐이 보고되고 있다.¹²⁾ 이들 電子의 狀態密度에 대한 計算結果는 X線 및 UV光電子放出 spectroscopy¹³⁾, 光學的인 反射率測定¹⁴⁾ 低에너지 電子損失 spectroscopy¹⁵⁾ X線放出 및 吸收 spectroscopy^{16),17)} 등에 의한 實測結果와 比較해 보면 비교적 잘 一致하고 있다.

計算結果에 의하면¹⁸⁾ 傳導電子의 有效質量이 0.

5 m₀에 대해 무거운 正孔의 有效質量은 10 m₀, 가벼운 正孔의 有效質量은 3 m₀이다.

한편 Si-SiO₂系에 대해서는 대부분의 경우 그림 3에 나타낸 바와 같이 Si과 SiO₂의 階段接合

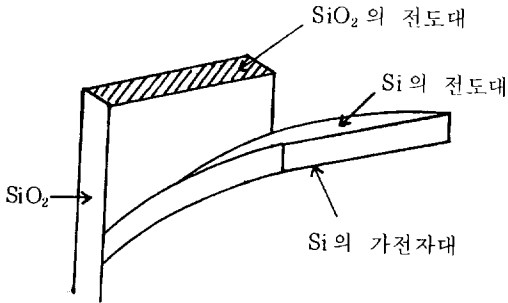
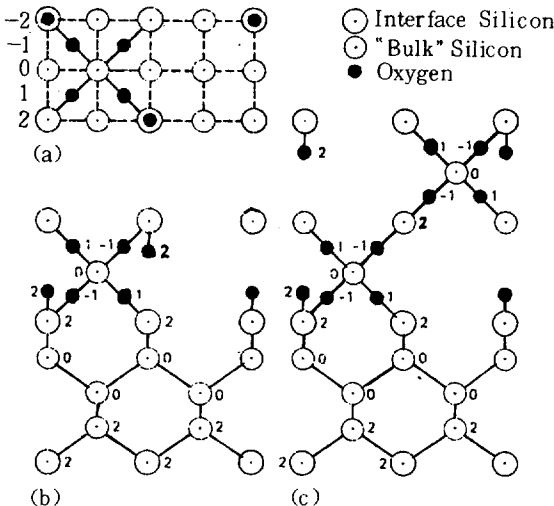


그림 3. Si-SiO₂계의 계단 접합 모델

모델로서 理論的인 檢討가 가해져 이것에 界面의 空間的과 이에 隨伴하는 포텐셜의 凹凸, 界面電荷 또는 界面의 捕獲準位 등의 영향을 攝動으로서 고찰하고 있다. 물론 이와 같은 階段接合모델은 가끔 그다지 近似하지 않다는 異論도 나오고 있으나 최근에는 AES(Auger electron spectroscopy), RBS(Rutherford Back scattering spectroscopy) 등의 薄膜分析技術의 進歩에 의해 遷移層의 상태가 비교적 明確해지고 있다. 아울러 界面狀態에서의 諸量을 검토하기 위하여 여러 모델이 提示되고 있다.

그림 4는²⁰⁾ 이를 위해 Si-O-Si結合角을 180°로 理想的인 다이아몬드 구조를 가지는 것으로 가정하여 Si-SiO₂系の 超格子構造와 界面의 한 모



17 Atoms / Unit Cell 23 Atoms / Unit Cell
그림 4. Si-SiO₂의 초격자 구조와 계면 모델

델을 제시한 것으로 그림에서 (b)는 단위격자당 17개의 原子, (c)는 23개의 原子를 포함하는 구조이다. 그림에 표시된 숫자는 原子가 차지하는 위치를 나타내는데 그 각각의 위치는 위에서 본 構造를 나타낸 (a)와 같다.

이러한 超格子構造모델로 부터 dangling bond가 포화되지 않으면 局在界面 상태가 Si겉 내에 존재하고 H原子 2개나 O原子 또는 OH그룹에 의해 dangling bond를 제거시킬 수 있다는 것이다.

그림 5는²¹⁾ Si-SiO₂간의 mismatch를 억제하는 방식의 하나로 Si-SiO₂系の 生成時에 理想的의 附着상태를 얻기 위한 모델을 제시한 것으로 Si-SiO₂界面에 대한 가장 간단하고 가능한 모델이다. 결국 Si-SiO₂系간의 가장 適切한 matching은 Si(100)표면의 dangling 原子들과 약 45°회전된 β-cristobalite SiO₂의 (100)표면을 matching

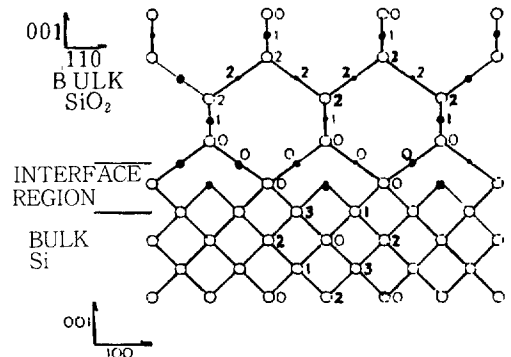


그림 5. Si-SiO₂ 계면에서의 원자의 배치 모델

시키므로써 얻을 수 있다. 이와 같은 모델은 실제적인 界面構造와의 비교를 통해 실제의 界面構造를 이해하는 데 도움이 될 듯하다.

④ SiO₂膜内の 構造缺陷

SiO₂내의 構造缺陷으로서의 水素添加에 수반하는 SiOH-SiH, SiOH-SiOH 등 외에 酸素의 vacancy로서의 E₁'中心이 상세하게 檢討되고 있다.¹⁸⁾ E₁'中心은 6.2 eV의 光吸收에 대응하며 여러가지 aging效果에 관련된 가장 基本的인 缺陷으로 正孔의 捕獲中心으로 생각되고 있다. 그 외에 Si과 SiO₂의 熱膨脹率의 差異에 殘留應力이 膜內에 3×10⁹ dyn/cm² 정도 있어 Si基板내에서는 10⁷ dyn/cm² 정도 있어 이것이 SiO₂膜의 生成條件이나 熱處理條件에 따라 殘留應力이 크게 變化한

다. 이것은 熱膨脹率差 이외의 原因으로 眞性應力이 發生하기 때문이라고 생각되나 확실치 않다. 일반적으로 酸化膜內의 應力은 引長應力으로 膜두께가 증가할 수록 또는 堆積速度가 빠를 수록 膜內의 應力은 增加함이 알려지고 있다.²²⁾

㉓ Si-SiO₂界面의 遷移層

이 方面에서는 여러 薄膜分析技術 卽 AES, RBS,¹⁹⁾ ISS (low energy ion scattering spectroscopy),²³⁾ XPS (X線光電子 放出 分光分析)²⁴⁾ 등에 의한 研究가 있다.

XPS測定結果에 따르면²⁴⁾ Si-SiO₂面에는 化學量論的인 遷移層 SiO_x (x < 2)가 약 5 Å 정도 존재한다는 것이나 이것은 α-cristobalite의 單位胞의 크기가 7 Å임을 생각할 때 SiO₂膜은 界面近傍에 이르기까지 비교적 均일한 組成을 이루고 있다는 것을 알 수 있다. 또 Si과 O와의 化學的結合狀態의 變化는 Si의 rp電子와 XPS를 측정할 결과 界面에서 60 Å의 酸化膜내로 부터 結合에너지의 變化가 觀測되어 SiO₂膜 내부에서는 Si-O-Si의 結合角이 144° (α-quartz), 180° (β-cristobalite), 120°의 構造가 共存하고 아울러 無定形의 SiO₂膜은 4, 6, 8개의 SiO₄單位胞로 環을 形成하게 되나 界面에 가까워 짐에 따라 環의 크기는 작아져 3, 5, 7로 된다.

또 結合角이 144°인 경우 Si⁺, Si²⁺, Si³⁺의 結合에너지는 각각 99.3 eV, 100.4 eV, 101.5 eV로 계산되고 있으므로 界面近傍에서 관측되는 99.5 eV, 100.7 eV, 101 eV의 피이크値는 Si⁺, Si²⁺, Si³⁺에 대응하리라고 생각된다. 따라서 이와 같은 測定結果에 따르면 그림 6에 나타낸 SiO_x (x < 2)가 소위 不完全 酸化膜層의 두께는 약 50 Å 정도 존재하게 된다. 두께 50 Å 정도의 歪層이 존재한다고 할지라도 化學量論的인 遷移層의 두께가 대단히 얇다는 것은 Si-SiO₂界面의 continuous

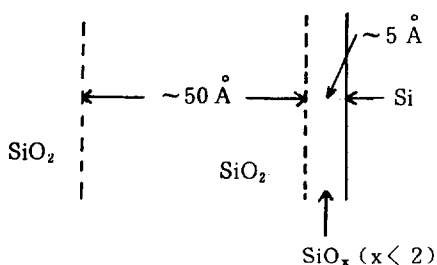


그림 6. Si-SiO₂界面 歪층

random network model로서²⁵⁾ SiO₂의 歪層이 존재한다면 dangling bond없이 界面을 구성하게 된다는 結果와 비교 검토한다면 興味있는 課題가 된다.

한편 Si-SiO₂界面形狀은 界面에 수직인 方向의 TEM에 의한 觀察에 의하면 10 Å/min이상의 속도로 未酸化의 Si粒子가 남는 것이 확인되어 결국 이경우의 界面形成은 그림 7과 같다.²⁶⁾ 아울러 未酸化Si粒子의 有無에 관계없이 TEM寫眞에는 界面凹凸에 起因하는 吸收constraint가 나타나므로

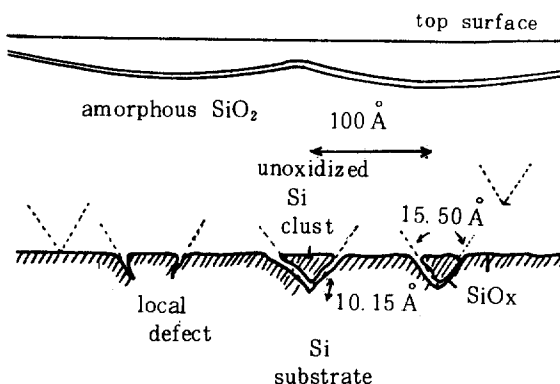


그림 7. Si-SiO₂계면의 형상

凹凸의 尖頭値間은 약 10~15 Å임이 判明되고 있다.²⁶⁾

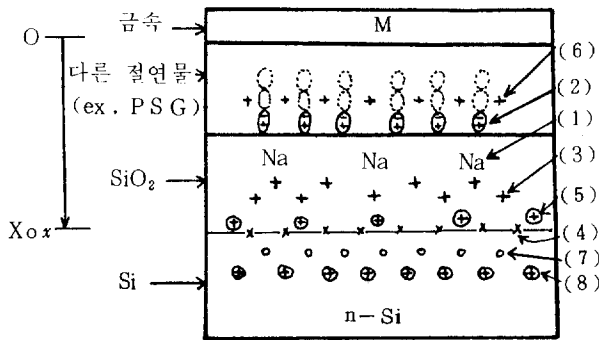
이와 같이 Si-SiO₂系의 界面形狀은 어느정도 밝혀 졌으나 VLSI가 發展함에 따라 더욱 問題點으로 浮刻되는 것이 얇은(30 Å 내외) SiO₂膜의 物性이다.³¹⁾ 각종 電子素子の 微小化와 微細化 추세에 따라 얇은 酸化膜 物性에 관한 研究는 최근에 시작하여 關聯情報가 皆無인 상태라 앞으로의 귀추가 주목된다.

㉔ 多層絶緣膜의 登場과 問題點

지금까지 검토해온 바와 같이 SiO₂膜은 物性論的으로 여러가지 問題點이 內包되고 있지만 實用的으로도 問題點이 많다.

한 例로서 passivation膜으로 사용하는 알칼리이온의 移動度가 既述한 바와 같이 크고, 알칼리이온이 들어가면 正電荷로 된다. 따라서, 이 알칼리이온등의 浸入防止 또는 SiO₂내의 過剩電荷의 감소 등을 위해 SiO₂膜上에 다른 絶緣物을 중첩시키는 방식이 취해지고 있다. 이것이 소위 多層絶緣膜이며 LSI의 出現에 의한 多層配線用의 多

層絶緣膜으로서도 脚光을 받기 시작한 중요한 研究課題이다. 참고로 Si를 SiO₂와 다른 絶緣膜으로 보호한 系內에 존재할 수 있는 電荷의 概念圖를 圖示하면 그림 8과 같다. SiO₂膜은 既述한 바와 같이 Na등의 알칼리이온, Si과의 界面 및 界面近傍에 생기는 界面準位 및 電荷트랩, 나아가서는 SiO₂膜內의 固定電荷등이 존재할 수 있다. 알칼리이온은 SiO₂제작시와 그 後處理에서의 알칼리이온의 混入을 막음으로서 10¹⁰cm⁻²이하로 減少



- (1) SiO₂ 내의 알칼리 이온
- (2) 절연물의 분극
- (3) SiO₂ 내의 고정전하
- (4) 반도체-SiO₂ 계면의 계면준위
- (5) 반도체와의 계면근방의 SiO₂ 내의 trap
- (6) 異種절연물간의 계면 부근의 trap
- (7) 방전층의 정공
- (8) 공급층의 이온화된 donor

그림 8. Si를 SiO₂와 또 다른 절연막으로 보호한 系內에 존재할 수 있는 전하의 개념도
시킬 수 있으며 界面準位 및 트랩은 熱處理에서의 雰圍氣와 熱處理溫度등에 의해서도 變化한다.²⁷⁾ 이들의 電荷의 種類를 구별하기 위해서는 바이어스와 온도를 가하는 BT處理에 의해 어느 정도 구별된다. 더욱 積極적으로 알칼리이온을 gettering하거나 트랩을 감소시키기 위해서는 PSG (phospho-silicate glass)膜²⁷⁾와 BSG (Boro-silicate glass)膜²⁸⁾ 등이 있다.

PSG膜은 P₂O₅, POCl₃등을 原料로 이들 분위기에서 加熱시키면서 SiO₂膜上에 磷을 擴散시켜 얻는 것으로 주로 알칼리이온의 汚染을 방지하기 위해서 사용되나 이 경우 磷의 濃도가 낮으면 알칼리이온의 汚染防止役割을 다하지 못하게 된다. 또 濃도가 높으면 印加電壓에 의한 分極作用에 의해 電氣的 特性이 不安定해진다. 따라서 PSG膜의 두께와 磷濃도는 충분히 制御시켜야 한다.

BSG膜은 주로 SiH₄-O₂-B₂H₆系에 의한 化學反應을 이용한 氣相成長法으로 生成되어 대단히 優秀한 絶緣性을 지니고 있기 때문에 多層配線用

絶緣膜으로서 사용되고 있다.

한편 SiO₂膜의 알칼리이온에 의한 不安全性을 해소하기 위한 研究成果로 출현된 것이 Si₃N₄膜과 Al₂O₃膜으로 前者는 SiH₄-NH₃系와 SiH₄+N₂系,³⁰⁾ 後者は AlCl₃-CO₂H₂系³¹⁾에 의한 化學反應을 利用한 氣相成長法으로 生成된다. 두 膜 다같이 알칼리이온에 대한 擴散係數가 대단히 작으므로 이로서 알칼리이온에 의한 不安全性은 完全히 解決되었다. 그러나 이들 두 膜을 이용하여 MIS구조로 I-V特性和 C-V特성을 검토한 바 MOS구조에서 관측되지 않은 새로운 現象이 관측되어 문제가 되었다. 즉 I-V特性에서는 Poole-Frenkel電流³²⁾로 보아지는 樣相이 나타나고 C-V特性에서는 hysteresis loop가 관측되어 Si表面에 誘起되는 電荷와 트랩에 의한 表面空間電荷層 反轉層 및 蓄積層 등의 舉動이 主役임이 밝혀졌다. 따라서 MNOS(Metal-Si₃N₄-SiO₂-Si) 구조나 MAOS(Metal-Al₂O₃-SiO₂-Si) 구조로 IC에 취입시키므로써 긴 記憶유지시간을 지닌 ROM(read only memory)에 活用되었으나 아직도 그 基本的인 機構나 物性論的인 解明은 뚜렷하지 않은 상태로 앞으로의 努力이 기대된다.

7] 결 론

이상으로서 Si-SiO₂系 및 多重膜系의 概況과 問題點을 들어 概說하였으나 대부분의 경우 종래 생각하고 있던 모델들이 차츰 實證되어가는 段階에 있다. 그러나 이들 系는 原子的인 尺度에서는 完全한 連續體라고 볼 수 없고 여러 缺陷이 介在되어 있으므로 今後에도 微視的인 見地에서 이들의 缺陷構造와 各界面構造를 明確히 해 나갈 努力이 傾注되어야 할 것으로 본다.

參考文獻

- 1) F.R. Boyd & J.L. England; J. Geophys. Res, **65**, 749 (1960).
- 2) T. Sugano, et al; Japan. J. Appl. Phys., **7**, 715 (1968).
- 3) M.M. Atalla, et al; Bell Syst. Tech., **38**, 749 (1959).
- 4) M.V. Coleman & D.J.D. Thomas; Phys. Status Solidi, **22**, 593 (1967). S.C.H. Lim & M. Joohi; Phys. Status Solidi (a), **2**, 137. (1970).
- 5) R.V.G. Wyckoff; "Crystal structure VI" Inters-

- cience, New York, 312 (1963).
- 6) N. Nagashima; Japan. J. Appl. Phys., **9**, 879 (1970).
 - 7) R.L. Mozzi & B.E. Warren; J. Appl. Cryst., **2**, 164 (1969).
 - 8) K.L.Yip & W.B.Fowler; Phys. Rev. **B10**, 1391 (1974).
 - 9) P.M.Schnider & W.B. Fowler; Phys. Rev. Lett. **36**, 425 (1976).
 - 10) S.T. Pantelides & W.A. Harrison; Phys. Rev. **B13**, 2667 (1976).
 - 11) M.Schutter & J.R.Chelikowsky; Solid State Communications, **10**, 1123 (1977).
 - 12) R.N. Nuchr & A.Madhuckar; The Physics of SiO₂ and Its interface, Pergamon Press, 60 (1978).
 - 13) B. Fischer, R.A.Pollak, T.H.Distefani & W.P.Grobman; Phys. Rev. **B15**, 3193 (1977).
 - 14) H.R.Phillipp; Solid State Communications **4** 73 (1966).
 - 15) A. Koma & R.Ludeke; Phys. Rev. Lett. **35**, 107 (1975).
 - 16) O.A.Ershov, P.A. Goganov & A.P.Lukirskii; Soviet Phys. Solid-State **7** p.1903 (1966).
 - 17) O.A. Ershov & A.P.Lukirskii; Soviet Phys. Solid State **8** p.1699 (1967).
 - 18) K.L.Yip & W.B.Fowler; Phys. Rev. **B11** 2327 (1975)
 - 19) T.W.Sigmon, W.K.Chu, E.Lug jjo & J.W. Meyex; Appl. Phys. Lett. **24** 105 (1974).
 - 20) C.R. Herms; J. Vac. Sci. Tech. **16**, 608 (1979).
 - 21) F. Herman, I.P. Batra, and R.V. Kasowski, in Proc. Intl. Conf. on the Physics of SiO₂ and Its interface (Pergamon, New York, 1978), p.333.
 - 22) R. Lathlaen & D.A.Dielhl; J.El ectrochem. Soc., **116**, 620 (1969).
 - 23) W.L. Harrington, R.E. Honig, A.M. Goodman & R. Williams; Appl. Phys, Lett. **27** 644 (1975).
 - 24) J.S. Johannessen, W.E. Spicer & Y.E. Strausser; J. Appl. Phys. **47** 3028 (1976).
 - 25) S.T. Pantelides; J.Vac. Sci. Tech. **14** 965 (1977).
 - 26) J.J. Chen & T. Sugano; The Physics of SiO₂ and Its Interface, Pergamon Press p.351 (1978).
 - 27) B.E. Deal, et al.; J. Electrochem. Soc. **114**, 226 (1969).
 - 28) W.Kern & R.C. Heim; J. Electrochem. Soc. **117** 562 (1970).
 - 29) W.Kerm & R.C.Heim; J. Electrochem. Soc. **117** 568 (1970).
 - 30) S.M. Hu, et al; Appl. Phys. Letters, **10**, 97 (1967).
 - 31) R.C. Hughes; Solid State Electronics, **21**, 251 (1978).
 - 32) S. Nakamura et al; I E. J. SC-5, 203 (1970).
 - 33) J.G. Simmons; Phys. Rev, **155**, 657 (1967).