

적외선 CVD 방법을 이용한 산화막 성장에 NH<sub>3</sub>가 미치는 영향(Effects of NH<sub>3</sub> on the Growth of Oxide Film by Infrared-CVD Method)

李 哲 承\*, 丁 寬 秀\*, 金 鐵 柱\*\*

(Chul Seung Lee, Kwan Soo Chung and Chul Ju Kim)

## 要 約

NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>의 열반응에 의해 산화막을 성장시키는 새로운 방법을 소개하고, 기존의 건식산화방법을 이용한 SiO<sub>2</sub>박막의 특성을 비교 설명하였다. NH<sub>3</sub>의 유량에 따라서 박막의 성장비가 증가하고, 성장된 막의 구성성분이 건식산화때와 같음을 확인하였다. C-V특성곡선에서도 Q<sub>ox</sub>와 Q<sub>ss</sub>가 거의 같았고 히스테리시스현상도 없었다. 또한 n-MOS트랜지스터를 제작하고 측정한 결과 I<sub>D</sub>-V<sub>DS</sub>특성곡선이 건식산화와 비교하여 우수함을 확인했다.

## Abstract

A new method was developed for growing oxidation film by thermal reaction of NH<sub>3</sub> and O<sub>2</sub>. The growth rate increased with the increase of partial pressure of NH<sub>3</sub>. Optical transparency of the growth film was 12% at the wave number 1100 cm<sup>-1</sup> compared with 17% by thermal dry oxidation method, and the quality was much better.

In C-V characteristic curve, Q<sub>ox</sub> was almost equal to Q<sub>ss</sub> and no hysteresis phenomena was observed. n-MOS transistors fabricated with this new method showed I<sub>D</sub>-V<sub>DS</sub> characteristics better than thermal dry oxidation method.

## I. 서 론

최근 IC의 집적도가 높아져감에 따라 고품질의 SiO<sub>2</sub>박막이 더욱 요구되어지고 있다.<sup>[1]</sup> M-bit 단위의 IC제조에 있어 게이트 절연막으로 사용되고 있는 것은 O<sub>2</sub>에 의한 건식산화이다. 건식산화는 산화속도계수가 매우 낮은 것이 단점이라고 할 수 있으며 MOS

소자 공정에 있어서의 필드산화막과 passivation산화막등과 같이 두꺼운 산화막을 성장시킬때에는 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>를 가하여 SiO<sub>2</sub>박막을 성장시키는 습식산화가 주로 사용되고 있다. 그러나 이런 산화방식은 미반응된 H<sub>2</sub>가스의 유출로 인한 폭발 위험성이 있기 때문에 충분한 보호장치가 필요한데, 그 장치의 가격이 고가이고 취급시 주의성이 요구된다.<sup>[2,3]</sup> 따라서 본 연구에서는 건식산화 분위기에 NH<sub>3</sub>를 미량 첨가시켜서 산화속도계수가 습식산화와 유사한 새로운 산화막 성장법을 소개하고 이 산화방법을 이용하여 MOS 소자를 제작하여 특성을 평가해보고 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>산화가 우수함을 확인한다.

\*正會員, 慶熙大學校 電子工學科

(Dept. of Elec. Eng., Kyunghee Univ.)

\*\*正會員, 서울 市立大學校 電子工學科

(Dept. of Elec. Eng., Seoul City Univ.)

接受日字: 1988年 7月 26日

### II. 실험 및 측정

#### 1) 실험 장치

장치의 열원으로서 적외선 램프를 사용하였다. 램프의 발광부는 투명석영관속에 텅스텐 필라멘트로 구성되어 있는 길이 12cm의 원통형으로 최대과장이 1.15 $\mu$ m이고 적외선 영역이 대부분을 차지하고있다.<sup>(4)</sup> 램프의 최대정격은 144V, 1.2kw이다. 반사경에는 순금을 도금하여 반사율이 좋고 그 뒷면에 냉각수로 순환시켰다. 온도제어는 K형 열전대를 온도제어기에 연결하여 트라이악의 전류로 공급전류를 제어하도록 설계하였다. 이러한 실험장치의 개략도가 그림 1과 그림 2에 나타내었다.<sup>(4)</sup>

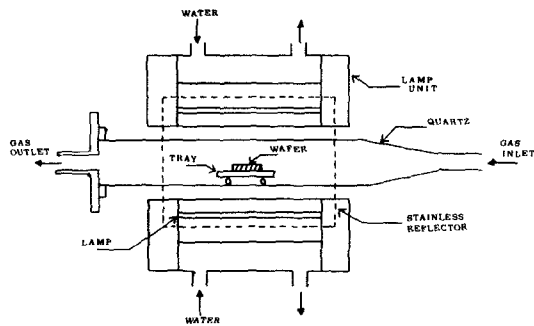


그림 1. CVD source로 사용된 적외선 램프와 반응관의 구조

Fig. 1. Configuration of infrared lamp using heat-source and reactor.

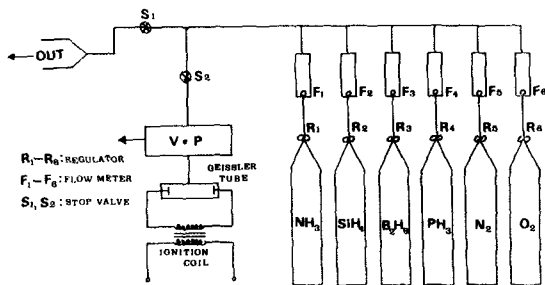


그림 2. CVD 가스 계통도

Fig. 2. Schematic diagram of Gas line.

#### 2. 산화막 성장

실험에 사용한 반응가스와 캐리어 가스는 NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>이며 실험후, NH<sub>3</sub>만을 450 $^{\circ}$ C에서 30분간 흘려주어 열처리하였다. N<sub>2</sub>가스는 반응전과 반응후에 사용하

였다. 시료는 막성장의 균일성을 좋게하기 위하여 저항률이 60 $\Omega$ ·cm인 P형 Si웨이퍼를 100 $\times$ 35mm로 잘라서 가열대로하고 그 위에 10 $\times$ 20mm의 시료를 얹어서 실험하였다. O<sub>2</sub>의 유량은 각각 1 l/min 과 2 l/min으로 일정하게 하고 NH<sub>3</sub>의 유량을 50cc/min, 100cc/min, 150cc/min, 200cc/min, 250cc/min, 300 cc/min으로 변화시켜 가면서 900 $^{\circ}$ C, 1000 $^{\circ}$ C, 1050 $^{\circ}$ C에서 각각 성장시켰다. 성장시간은 100분과 120분으로 하였으며 성장된 SiO<sub>2</sub>박막의 두께는 ellipsometer로 측정하였다. 성장된 박막에 대한 평가는 적외선 흡수 분광기(hitachi 270-30)을 이용하여 분석하였다. 박막의 성장율은 전식산화와 습식산화에 의한 SiO<sub>2</sub> 박막들과 비교하였다.

#### 3. 소자 제작

NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>를 이용하여 MOS트랜지스터를 제작하여 그 특성을 고찰하는 실험으로서 기판은 P형, (100), 0.7~1.3 $\Omega$ ·cm이다. 전식산화와 비교하기 위해 막의 두께를 1000 $\text{Å}$ 으로 균일하도록 성장시키고 같은 과정에서 MOS다이오우드 및 n-MOS트랜지스터를 제작하였다. 제작 공정도는 그림 3과 같다.

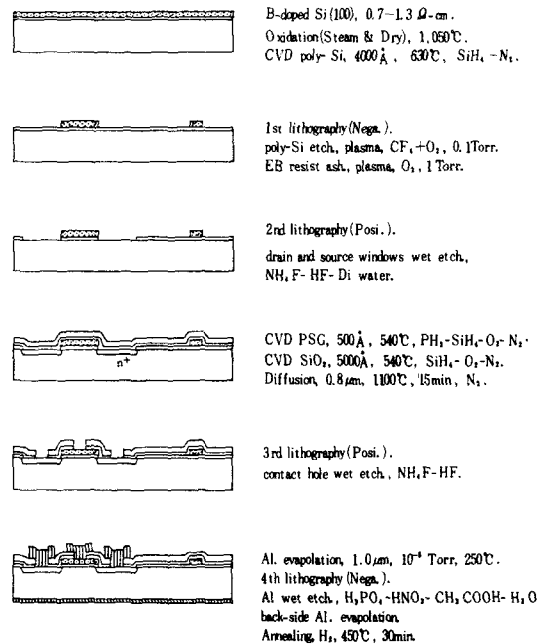


그림 3. 소자제작 순서도

Fig. 3. Schematic diagram of processing steps for fabrication of device.

III. 결과 및 평가

NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>의 산화에 의하여 성장된 SiO<sub>2</sub> 박막과 기존의 건식산화에 의하여 성장된 SiO<sub>2</sub>와의 굴절율과 산화속도계수(B)를 비교한 결과가 표 1과 같다. 여기서 포물성장율계수가 산화속도계수로 되어지는 것은 실리콘 산화에 대한 일반식,

$$X_0^2 + AX_0 = B(t + \tau)$$

에서

$$t \gg A^2/4B$$

이고

$$t \gg \tau$$

일때

$$X_0^2 = Bt$$

가 되며 이때 산화속도계수 B가 포물 성장율계수가 된다. 이러한 결과에 대한 실험은 성장온도가 1050°C이며 성장기간은 100분이다.

NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> 산화가 건식산화에 비하여 막두께는 두꺼워짐을 알 수 있고 굴절율은 어느쪽이나 비슷한 값을 보이고 있다. NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> 산화에서 성장된 SiO<sub>2</sub>는 건식산화에 비하여 손색이 없음을 보이고 있으며 막의 성장속도도 빠름을 알 수 있다. O<sub>2</sub>를 건식산화에 사용되는 양으로 설정하고 NH<sub>3</sub>를 미량으로 흘려주는 것만으로 막의 두께가 두꺼워지는 것은 NH<sub>3</sub>가 막성장에 기여하고 있음을 보인다.<sup>(7)</sup>

NH<sub>3</sub> 유량의 변화에 따른 SiO<sub>2</sub> 막의 두께 변화를 그림 4에 나타내었다. 성장온도는 900°C와 1000°C 일때로 구분하여 나타내었다. O<sub>2</sub>는 2 l/min으로 고정하

표 1. NH<sub>3</sub> 산화와 건식산화의 막두께에 따른 굴절율과 산화속도 계수 B와의 비교

Table 1. Comparison of refractive rate and oxidation rate constrate B on film thickness of NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> and Dry oxidation.

NH <sub>3</sub> Oxidation			
Flow rate (NH <sub>3</sub> = CC/min) (O <sub>2</sub> = l/min)	Oxide thickness T (Å)	Refractive Index n	Parabolic rate constant B (× 10 <sup>4</sup> Å <sup>2</sup> /min)
NH <sub>3</sub> = 50, O <sub>2</sub> = 1.0	1, 110	1.450	3.88
NH <sub>3</sub> = 100, O <sub>2</sub> = 1.0	1, 147	1.453	4.83
NH <sub>3</sub> = 100, O <sub>2</sub> = 2.0	1, 130	1.458	4.27
Dry Oxidation			
O <sub>2</sub> = 2.0	1, 100	1.462	4.30

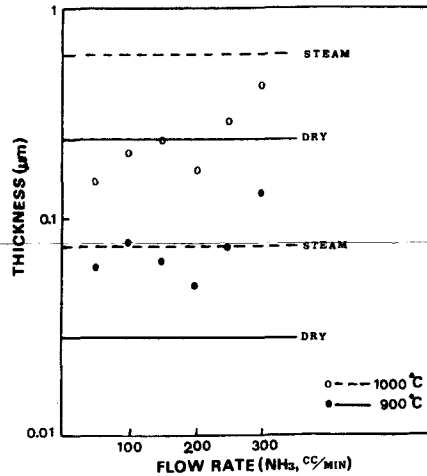
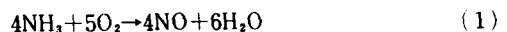


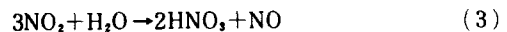
그림 4. NH<sub>3</sub> 유량의 변화에 따른 SiO<sub>2</sub> 막두께의 변화  
Fig. 4. The variations of oxide film thickness on the NH<sub>3</sub> flow rate.

고 NH<sub>3</sub>의 유량을 300cc/min까지 변화시켰다. 그림에서 보듯이 건식산화로 성장시킨 SiO<sub>2</sub> 막보다 NH<sub>3</sub>로 성장시킨 SiO<sub>2</sub> 막의 성장비가 더 빠르다 또한 SiO<sub>2</sub> 막의 두께는 NH<sub>3</sub>의 유량에 의존하고 있음을 알 수 있다. 그러나 NH<sub>3</sub>의 유량을 증가시켜도 SiO<sub>2</sub> 막의 두께가 단순히 증가하지 않고 NH<sub>3</sub> 유량이 200cc/min 인 부근에서 감소현상이 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상을 이론적으로 분석하려면 NH<sub>3</sub>와 O<sub>2</sub>의 결합에 의한 반응생성물의 해석이 필요하다.

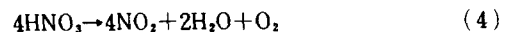
NH<sub>3</sub>에 O<sub>2</sub>를 첨가시켜서 산화시킬때의 반응과정을 나타내면 먼저 NH<sub>3</sub>를 고온에서 산화하면 일산화질소를 발생한다.



일산화질소는 또한 산소와 반응하여 이산화질소가 되어 물에 흡수되어 질산을 생성한다.



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



감소현상은 식(3)과 (4)에서와 같이 NH<sub>3</sub>가 열분해되어 HNO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O가 생성되는데 H<sub>2</sub>O만이 산화속도를 가속함에 기여할 뿐만 아니라 HNO<sub>3</sub> 또한 산화공정을 촉진시킴으로서 일어나는 것으로 추정된다. 이로

부터 감소현상이 있는곳의 앞영역에서는 HNO<sub>3</sub>가, 뒤의 영역에서는 H<sub>2</sub>O가 다량 존재함으로서 각각 다른 생성공정으로 SiO<sub>2</sub>막이 형성되는 것을 알 수 있다. 그러므로 감소현상이 있는곳의 뒤영역에서 SiO<sub>2</sub>막이 성장되도록 NH<sub>3</sub>의 유량을 조절함으로써 막의 성장률을 훨씬 더 좋게 하는것이 가능하다. 또 앞의 반응식에서 보았듯이 반응되지 않은 H<sub>2</sub>가 추출될 위험성이 없으므로 별도의 안전대책을 마련할 필요가 없으므로 H<sub>2</sub>를 이용한 습식산화보다 경제적인을 알 수 있다.

그림 5에 Si-bare 웨이퍼(a), 전식-SiO<sub>2</sub>/Si(b), 및 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/Si(c)구조에서 측정된 적외선 흡수 분광법에 의한 파수와 투광도의 관계를 보였다. a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>에서 파수가 1100cm<sup>-1</sup>부근에서 Si-O<sub>2</sub>의 진동흡수의 peak 값을 나타내었다. Si-bare 웨이퍼에서의 a<sub>1</sub>에서 투광도의 저하를 보이고 있음은 자연발생 산화막(nature-oxide layer)이 존재함을 보인다. a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>는 파수가 약 620cm<sup>-1</sup> 부근으로써 Si-Si의 진동흡수의 값을 나타내고 있다. 따라서 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> 산화로 성장시킨 SiO<sub>2</sub>막은 전식-SiO<sub>2</sub>막과 성분이 다름이 없음을 알 수 있다. 그림 4에서 감소현상이 나타나는 점을 기점으로 성장속도가 변화하는 것은 앞으로 실험을 통하여 해결해야할 과제이다.

1. C-V 특성곡선

그림 6에 전식산화 및 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> 산화방법으로 성장된 SiO<sub>2</sub>로 MOS 다이오우드를 제작한 후, C-V 특성을

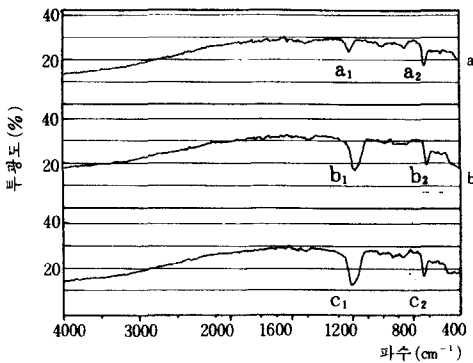


그림 5. 적외선 흡수 분광법에 의한 파수와 투광도도의 관계  
(a) Si Bare 웨이퍼  
(b) Dry에 의한 SiO<sub>2</sub>/Si  
(c) NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>에 의한 SiO<sub>2</sub>/Si

Fig. 5. Relationship of wave number and transmission coefficient by infrared absorption spectrum method.

실험치와 이론치로 비교하여 나타내었다. 그림 6의 (a)는 전식산화방법에 의하여 구하여진 C-V특성곡선이며 (b)는 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> 산화방법으로 구하여진것이다. 실험조건은 SiO<sub>2</sub>막의 두께를 1000 Å, Al 금속전극의 크기를 직경 0.6mm로 하였다. 그림에서 V<sub>FB</sub>(FLAT-BAND voltage)의 절대값이 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>산화방법쪽의 전식산화방법보다 큰것은 산화속도가 매우크므로 나타나는 현상이다.<sup>15)</sup> 그러나 NH<sub>3</sub>분위기에서 450°C, 30분간 열처리한 후 C-V 특성곡선은 거의 이상적이 되어있음을 그림 7에서 알 수 있다.<sup>14,6)</sup>

2. 정특성 및 부하특성

그림 8에 n-MOS 트랜지스터의 정특성을 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>산화와 전식산화로 구분하여 보였다. 측정장치는 반도체 파라미터 분석기(HP-4145B)를 사용하였으며 게이트의 채널폭(W)과 채널길이(L)를 다음과 같이 하였다. (W/L=210µm/18µm)

그림에서 알 수 있듯이 V<sub>DS</sub>에 대한 I<sub>0</sub>의 값이 NH<sub>3</sub>-

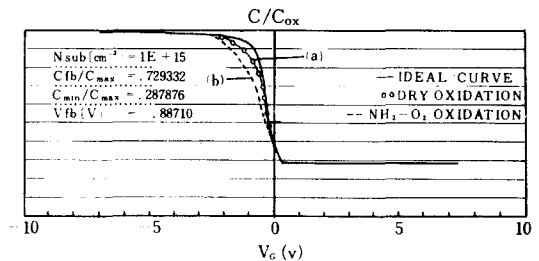


그림 6. C-V 특성곡선 (I)  
(a) Dry O<sub>2</sub>에 의한 산화  
(b) NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>에 의한 산화  
Fig. 6. C-V characteristics curve (I).  
(a) oxidation by Dry-O<sub>2</sub>.  
(b) oxidation by NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>.

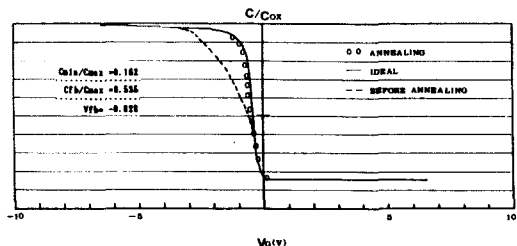


그림 7. C-V 특성곡선 (II)  
Fig. 7. C-V characteristics curve (II). The curve after the annealing.

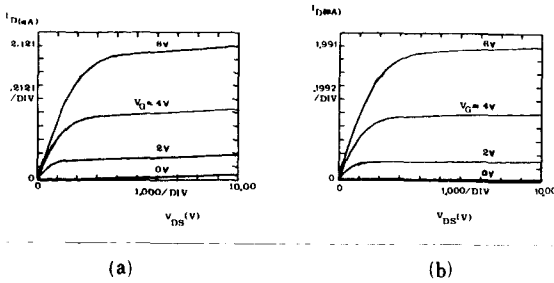


그림 8.  $V_{DS}$  대  $I_D$ 의 정특성 곡선  
(a)  $NH_3-O_2$ 에 의한 산화  
(b) Dry- $O_2$ 에 의한 산화

Fig. 8. Static characteristics curve of  $V_{DS}$  vs  $I_D$ .  
(a) oxidation by  $NH_3-O_2$ .  
(b) oxidation by Dry- $O_2$ .

$O_2$  산화일때가 더 우수함을 알 수 있다. 또한  $V_G$ 의 변화에 따른 동작점의  $I_D$  값도 높게 나타나 있다. 따라서 근래 VLSI에 사용되고 있는 건식산화방법을  $NH_3-O_2$  산화방법으로 대체하여도 관계없을 정도로 우수한 산화막의 특성을 보이고 있다.

그림 9에는  $NH_3-O_2$  산화와 건식산화로 구분하여 부하특성을 보였다. 그림에서 (a)는  $NH_3-O_2$  산화의 경우로서 +로 표시된 양단의 기울기로  $V_{DS}$  값을 구하면 1.32V가 도출된다. 이값은 (b)에 보인 건식산화때의 값 1.59V에 비하면 0.27V 정도로 작은값이다. 따라서 부하특성은 미세전류값에서  $NH_3-O_2$  산화가 건식산화에 비하여 우수함이 입증된다. .

3) 채널실효 이동도

그림 10은  $NH_3-O_2$  산화와 건식산화 일때의 채널실효 이동도를 보인 것이다.

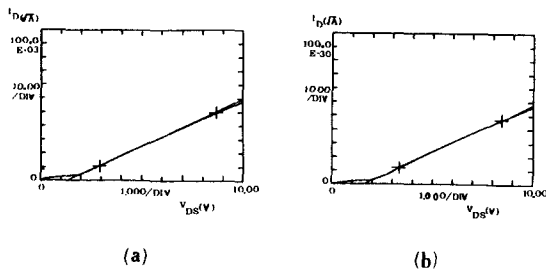
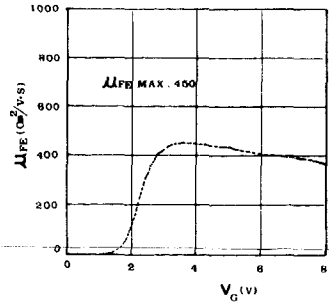
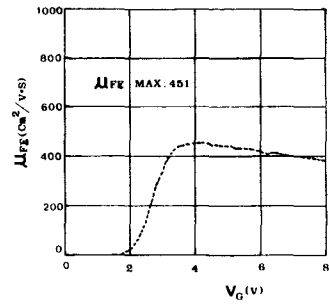


그림 9.  $V_{DS}$  대  $I_D$ 의 부하 특성곡선  
(a)  $NH_3-O_2$ 에 의한 산화  
(b) Dry- $O_2$ 에 의한 산화

Fig. 9. Load characteristics curve of  $V_{DS}$  vs  $I_D$ .  
(a) oxidation by  $NH_3-O_2$ .  
(b) oxidation by Dry- $O_2$ .



(a)



(b)

그림 10.  $V_G$ 와 이동도의 관계

- (a)  $NH_3-O_2$ 에 의한 산화
- (b) Dry- $O_2$ 에 의한 산화

Fig. 10. Relationship between  $V_G$  and mobility.  
(a) oxidation by  $NH_3-O_2$ .  
(b) oxidation by Dry- $O_2$ .

채널실효 이동도는  $\mu_{FE} = g_m / C_{ox} \cdot W / L \cdot V_{DS}$  여기서  $g_m |_{V_{DS} = \text{const}} = I_D / V_{GS}$ 로 정의되며  $V_{DS} = -40mV$ 로 고정하고  $V_{GS}$ 의 변화에 따른 이동도를 구하였다. 그림에서 보듯이 채널실효 이동도의 최대값은  $450 \text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{s}$ 로 어느 방식에서나 같은 값을 나타내고 있다.

IV. 결 론

$NH_3$ 와  $O_2$ 를 열반응시켜  $SiO_2$ 막을 형성 성장된 막의 두께를 측정하여 건식산화와  $NH_3-O_2$  산화로 얻어진  $SiO_2$ 막과 비교하였다.  $NH_3$ 의 유량을 적절히 조절함으로써 건식산화보다 성장속도를 증가시킬 수 있었다. 적외선 흡수 분광법에 의한 측정결과는 건식산화 및  $NH_3-O_2$  산화의 각 스펙트럼의 파수 위치가 일정하므로 막의 결정성이 다름이 없음을 증명한다.

또  $NH_3-O_2$  산화방식으로 성장시킨 산화막에 대한 전기적인 특성평가를 하기 위하여 n-MOS 트랜지스터를 제작하여 건식산화방식과 비교하였다. C-V 특성에서  $NH_3-O_2$  산화방법이 건식산화방법에 비하여 산화

속도에 의하여 Q<sub>ss</sub> 값이 증가하지만 NH<sub>3</sub>로 열처리함으로써 용이하게 회복될 수 있다. 정특성과 부하특성에서는 큰 전류값을 얻었으며 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> 산화 방식에 의한 소자쪽의 문턱전압이 0.27V정도 개선 되었다. 따라서 NH<sub>3</sub>-O<sub>2</sub> 산화방식은 기존의 건식산화방식에 비하여 우수함을 입증하였다.

參 考 文 獻

[1] Chul Ju. Kim, "Studies on multilayer epitaxial growth of BP-Si and on Si substrate and its application to device," The thesis for a Ph.D. Sophia.

[2] G. Bacarani, et als, "Generalized scaling theory and its application to a ¼ micrometer MOSFET design," *IEEE, Tran. Elec. Dev.*

vol. ED-31, no. 4, p. 451, 1984.

[3] B.R. Wilson, et als, "Rapid annealing technology for futher VLSI," *Solid State Technology*, 6, p. 185, 1985.

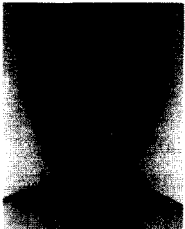
[4] J. Nulman, et als, "Rapid thermal processing of thin gate dielectric oxidation of silicon," *IEEE Elec. Dev. Lett.*, vol. ep 16, no. 5, p. 205, 1985.

[5] M. Kuhn, "A quasi-static technique for MOS C-V and surface state measurement," *Solid State Electro.* vol. 13, p. 873, 1970.

[6] C.N. Berglund, "Surface states at steam-grow silicon-silicon dioxide interface," *IEEE ED*, vol. 13, p. 701, 1964.

[7] 이철승, 홍순관, 김철주, 정관수, "방사 가열 원을 이용한 OSF의 관찰," 전자공학회, 1988. \*

著 者 紹 介



李 哲 承 (正會員)  
 1962年 1月 25日生. 1984年 2月  
 충남대학교 전자공학과 졸업. 1988  
 年 8月 경희대학교 대학원 전자  
 공학과 졸업. 주관심분야는 반도체  
 소자임.



丁 寬 秀 (正會員)  
 1944年 3月 11日生. 1967年 2月  
 연세대학교 전기공학과(약전) 졸업  
 1978年 8月 연세대학교 대학원  
 전자공학과 졸업. 1988年~현재 연  
 세대학교 대학원 박사과정 수료.  
 현재 경희대학교 전자공학과 부교  
 수. 주관심분야는 반도체 소자(특히 광소자)등임.

金 鐵 柱 (正會員) 第25卷 第9號 參照  
 현재 서울시립대학교  
 전자공학과 조교수.