

급속열산화방법으로 형성된 InP자연산화막의 특성

Properties of InP Native Oxide Films Prepared by Rapid Thermal Oxidation Method.

김선태*, 문동찬**

(Seon-Tai KIM, Dong-Chan MOON)

요 약

급속열산화방법으로 400~650°C의 온도범위에서 10~600초동안 n형 InP기판위에 InP자연산화막을 형성하고, 산화막의 성장율, 성장기구와 화학적 구성성분 및 전기적성질등을 조사하였다. InP자연산화막의 두께는 산화시간이 제곱근에 비례하였고, 산화온도에 대하여 지수함수적으로 증가하였다. InP자연산화막은 320°C의 온도에서 초기성장이 이루어지고, 산소원자들이 InP내부로 확산되는 과정으로 형성되며, 산화막 형성에 필요한 활성화에너지는 1.218eV이었다. InP 자연산화막의 화학적성분은 In_2O_3 , P_2O_5 및 $InPO_4$ 의 산화물이 혼합하여 구성된다. Au/InP 쇼트키다이오드와 InP자연산화막을 게이트절연물로 사용한 MOS 다이오드의 전기적 특성은 다이오드방정식에 따르는 전류-전압특성을 보였다.

Abstract

The native oxide film of InP was prepared on the n-type InP substrates by rapid thermal oxidation method in dry oxygen within the temperature range of 400-650°C and time from 10 sec to 600 sec. The native oxide film thickness varies as square root of oxidation time and exponentially increased with temperature. The native oxide films on InP are initially growth over than 320°C and they are formed by the diffusion limited oxidation process. The native oxide are mixed with In_2O_3 , P_2O_5 , and $InPO_4$. The current-voltage characteristics of Au/InP Shottky diode and InP MOS diode which used InP native oxide film as gate insulator follows diode equation.

* : 대전공업대학 재료공학과

** : 광운대학교 전자재료공학과

I. 서 론

InP는 전하이동도와 광전변환효율이 높아 초고주파영역에서 동작하는 고속논리 소자와 각종 광전소자들을 제작하는데 있어 매우 유용한 반도체재료이다. InP를 소재로 하는 반도체소자의 제조공정에서 InP자연산화막을

InP기판의 표면보호(surface passivation)와 소자제조공정마스크 및 게이트 절연물로 사용하기 위하여 화학적으로 안정하고, 낮은 계면상태를 갖는 InP자연산화막을 형성하고자 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁾ InP자연산화막의 형성에는 양극산화법²⁾, 플라즈마산화법³⁾ 및 열산화법⁴⁾ 등이 사용되었다. 양극산화법

로 형성한 산화막에는 수분이 잔존하여 전기적 특성을 저하시키게 되며, 프라즈마를 이용하여 형성된 산화막은 고에너지 이온의 충돌로 인한 표면손상이 심각하게 나타나는 문제점이 있다. 또한 열산화방법으로 InP 자연산화막을 형성하는 경우 InP는 산화온도에서 In과 P가 분해하며, 이들의 증기압이 서로 다른 관계로 InP 자연산화막의 화학적 구성성분과 산화막 형성기구는 Si의 열산화기구⁹⁾와는 달리 복잡하다.

이 연구에서는 화학적으로 인정하고 균질한 InP 자연산화막을 형성할 수 있는 산소분위기에서의 급속열산화방법으로 400°C~650°C의 온도범위에서 10~600초 동안 InP 자연산화막을 형성시키고, 산화막의 형성조건에 따른 산화막의 성장율, 성장기구와 화학적 구성성분 및 전기적성질등을 조사하였다.

II. 실험방법

실험에 사용한 (100)InP기판(Sumitomo Electric LTD.)은 불순물이 첨가되지 않은 n형($n=1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)이었다. InP기판을 $10 \times 10 \times 0.35 \text{mm}^3$ 의 크기로 잘라 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올 순으로 5분 동안 초음파 세척하고, (1%)Br-메탄올용액으로 에칭한 후 이소프로판올로 충분히 헹구어 건조시켰다. 세척된 시료를 석영보우트에 실어 산화용 석영반응관에 장착하고, 산화관내부를 10^{-3} torr의 진공으로 배기한 후 산소를 1SLPM으로 주입하면서 급속열산화방법으로 InP 자연산화막을 형성하였다. 급속열산화온도와 산화시간의 범위는 각각 400°C~650°C와 10~600초로 하였다. 열산화막형성에 사용된 실험장치의 개략도를 그림 1-a)에 나타내었다. 급속열산화에 사용된 전기로는 그림 1-b)에 보인 것과 같이 발열체로서 정격전압 240V, 정격용량 1500W인 텅스텐-할로겐램프 6개를 병렬로 연결하여 외경 40mm인 석영반응관에 평행하게 배열하고 스테인레스 스틸판으로 만든 반사경을 부착하였다. 또한 외부로의 열방출을 차단하기 위하여 외벽에는 냉각수가 흐르게 하였다.

자연산화막이 형성된 InP 기판의 표면을 급속현미경으로 관찰하고, 산화막의 두께는 파장 632.8nm인 광원을 사용하는 엘립소메터(Rudolph, Auto EL)로 측정하였다. 이때

InP기판의 복소 굴절율은 $3.42 - 0.78i$ 로 하였고⁶⁾, 광원의 입사각도는 수직입사에 대하여 70°로 일정하게 하였다. 산화막의 화학적 구성성분을 알아보기 위하여 후리에분광분석기(Nicolet, 3600A)를 이용하여 실온에서 적외선흡수스펙트럼을 측정하였다.

또한, InP 자연산화막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 Au/InP 쇼트키 다이오드와 InP 자연산화막을 게이트절연물로 사용한 InP MOS 다이오드를 제작하였다. 산화막이 형성된 시료의 표면에 왁스를 바르고, HF:H₂O (1:10 vol%) 용액에 넣고 10~30초 동안 에칭시켜 InP 자연산화막의 일부를 제거하였다. 표면에 붙은 왁스를 벤젠으로 제거한 후 충분히 세척하고 질소분위기에서 건조시켰다. 이와 같이 준비된 시료의 배면전극으로 In을 기판의 뒷면 전체에 증착하고, 산화막위에 게이트전극으로 Au를 직경 0.3mm의 크기로 진공 증착하였다. 전극이 형성된 시료를 트랜지스터용 헤더에 In으로 부착하고, 게이트에 직경 0.025mm의 금줄을 연결하여 InP MOS 다이오드를 완성하였다. Au/InP 쇼트키 다이오드는 산화막이 형성되지 않은 시료에 배면전극과 게이트전극으로 각각 Au와 In을 진공 증착하여 제작하였다. 제작된 다이오드의 전기적 성질은 전류-전압 특성을 측정하여 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 2는 제작된 전기로의 온도 cycle로서 800°C까지 승온하는데 약 30초가 소요되며, 특정의 온도에 도달한 후 약 5초 동안 초기과도현상을 보이고, 냉각과정은 800°C로 부터 400°C까지 약 30초가 소요되었으며, 그 이후는 서서히 자연냉각되었다. 제작된 전기로의 온도구배를 알아보기 위하여 6인치 Si기판을 20mm 폭으로 절달하여 전기로의 중앙에 설치하고, 900°C와 800°C의 온도에서 30분 동안 열산화하였을 때 형성된 SiO₂ 산화막 두께의 분포를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 800°C의 온도에서 형성된 산화막의 평균 두께가 약 60Å으로 균일한 분포를 나타낸 사실로부터 제작된 전기로 내부의 온도구배는 매우 평탄함을 알 수 있다.

그림 4는 30초 부터 10분 까지 산화시간을 변화시키며 400, 450 및 500°C의 온도에서

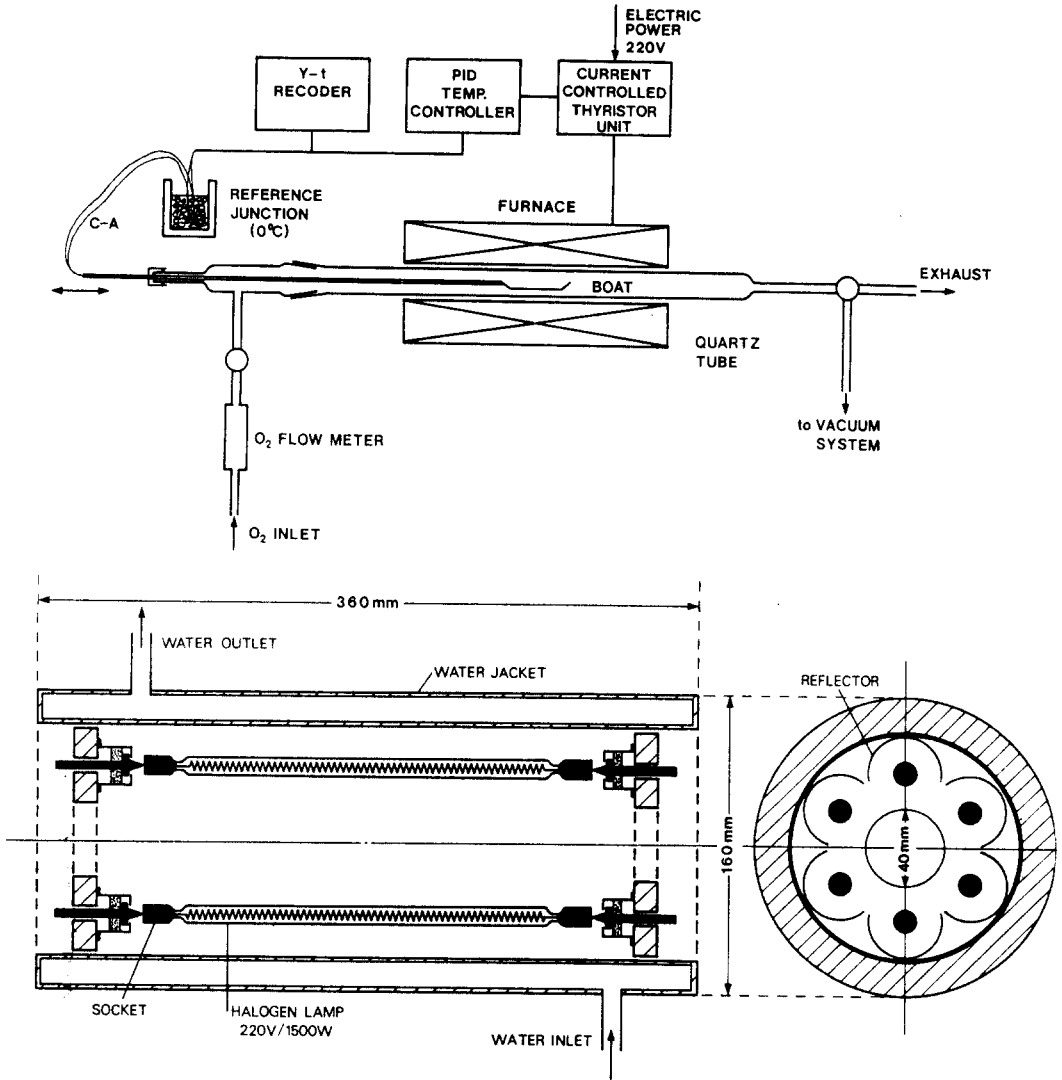


Fig. 1. Schematic diagram of the rapid the oxidation system a) experimental set-up of apparatus and b) cross sectional view of furnace.

급속열산화방법으로 형성한 InP자연산화막의 두께를 산화시간의 제곱근에 대하여 나타낸 것으로서 산화막의 두께는 산화시간의 제곱근에 비례하였다. Yamaguchi와 Ando는⁴⁾ 450~620°C의 온도범위에서 15분~16시간 동안 열산화방법으로 형성된 InP열산화막의 두께는 Si의 산화곡선으로 잘 알려져 있는 포물함수($x_{ox}^2=kt$)에 잘 일치하고 있음을 보고한 바 있다. 이 실험에서 InP 자연산화막의 두께가

산화시간의 제곱근에 비례하는 것은 InP자연산화막의 성장이 Si의 열산화과정⁵⁾과 유사하게 산소원자들이 InP기판위에 이미 형성된 InP자연산화막을 통하여 InP기판쪽으로 확산하는 과정으로 이루어짐을 의미한다.

그림 5는 산화온도에 따른 산화막의 두께를 서로 다른 산화시간에 대하여 나타낸 것으로서 InP 자연산화막의 형성은 320°C의 온도부근에서 산화막의 초기성장이 이루어 짐을 알 수

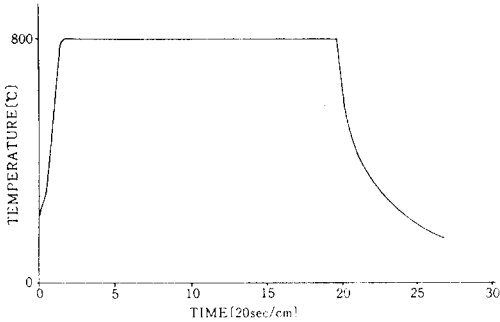


Fig. 2. Measured temperature-time cycle of fabricated rapid thermal oxidation furnace.

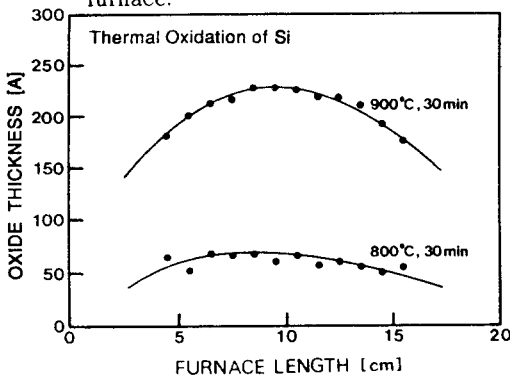


Fig. 3. Si native oxide thickness distribution along rapid thermal oxidation furnace length.

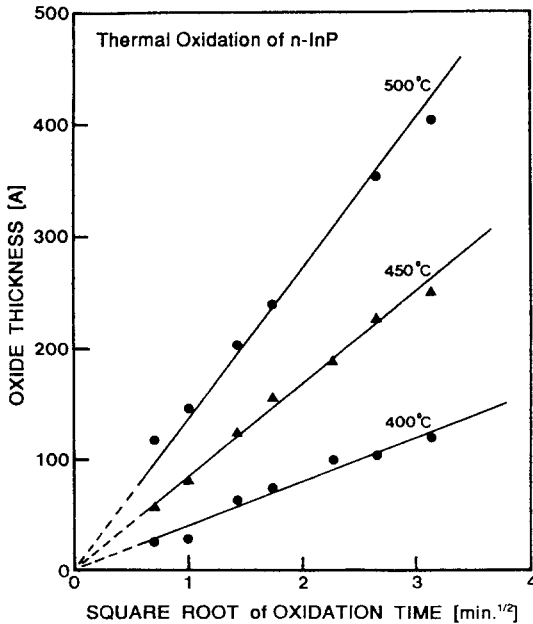


Fig. 4. InP native oxide thickness as a func-

tion of square root of oxidation time formed at temperature of 400°C and 500°C, respectively.

있다. InP가 분해하여 동시에 증발하는 온도는 320°C로 보고되어 있다.⁷⁾ 따라서 InP 자연산화막의 초기성장은 InP의 열분해가 일어나는 온도부근에서 InP의 열분해와 동시에 진행됨을 알 수 있다.

그림 6은 서로 다른 산화막형성온도에서 30초 동안 InP 자연산화막을 형성하였을 때 산화막형성온도에 따른 산화막의 성장율(포물함수: $k = x_{ox}^2/t$ (cm²/sec))을 아레니우스 plot한 것으로서 산화막의 성장율은 산화온도에 대하여 지수함수적으로 증가하였다. 그림의 기울기로 부터 InP 자연산화막의 형성에 필요한 활성화에너지를 구할 수 있으며, 그 값은 1.218eV로 구하여졌다. 이 활성화에너지는 InP 자연산화막성장시 산소원자들이 InP기판쪽으로 확산하는데 필요한 활성화에너지로 사료된다.

그림 7은 400°C, 450°C, 500°C의 온도에서 형성된 InP 자연산화막의 굴절지수를 측정하여 산화막의 두께에 대하여 나타낸 것이다.

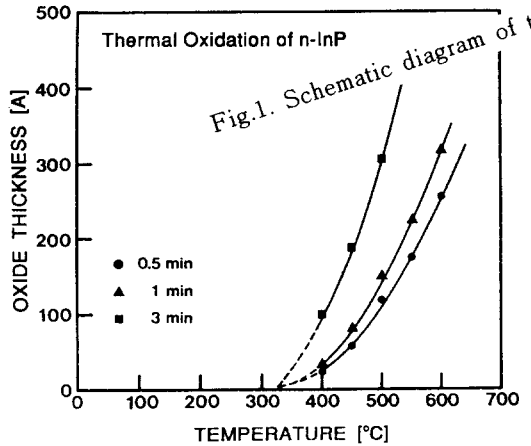


Fig. 5. InP native oxide thickness as a function of oxidation temperature formed for oxidation time of 0.5, 1 and 3 minutes, respectively.

InP 자연산화막의 굴절지수는 산화막의 두께가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 그 평균값은 약 2.0이었다. InP 자연산화막의 두께가 얇고, 주된 화학적 구성성분이 In₂O₃

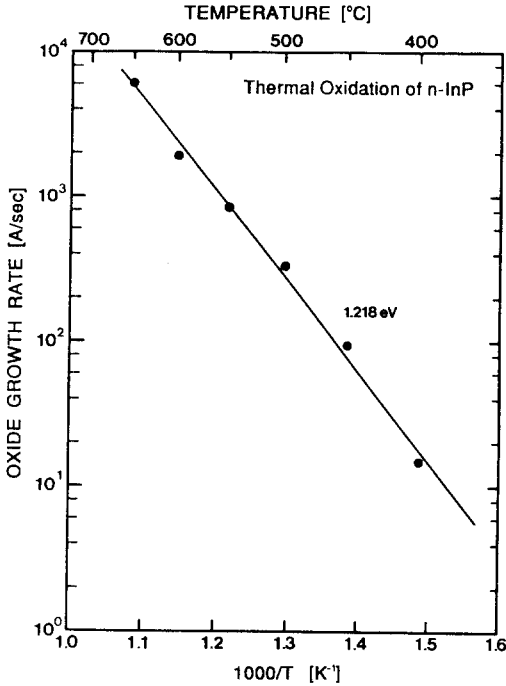


Fig.6. Arrhenius plot of InP native oxide film growth rate for 0.5 minute oxidation.

일 때 굴절지수는 Wager와 Wilmsen에 의하여 1.9로 보고되었고⁸⁾, 주된 산화막의 구성 성분이 InP_xO_y 일 때 굴절지수는 1.55-1.60으로 보고되었다.⁹⁾ 따라서 실험에서 InP자연산화막의 두께가 증가함에 따라 굴절지수가 감소하는것은 산화막의 구성성분이 산화온도에 따라 변화됨을 의미하며, 굴절지수가 선행 연구자들^{8,9)}의 결과에 비하여 비교적 높은 값을 나타낸 것은 열산화막의 형성이 짧은 시간 내에 이루어지므로서 InP의 열분해가 감소되었기 때문으로 사료된다.

그림 8-a)와 그림 8-b)는 각각 450°C와 550°C 온도에서 10분 동안 형성된 InP자연산화막에 대하여 실온에서 측정된 적외선흡수스펙트럼을 나타낸것이다. InP자연산화막에서 관찰된 적외선흡수의 근원을 알아보기 위하여 선행연구자들의 결과^{10,11,12)}와 비교하였다. 450°C의 온도에서 형성된 InP자연산화막은 흡수강도가 큰 400~500 cm^{-1} 파수영역과 600~700 cm^{-1} 파수영역에서 일어나는 InP고유의 적외선흡수피크¹⁰⁾ 이외에 531.5 cm^{-1} 파수

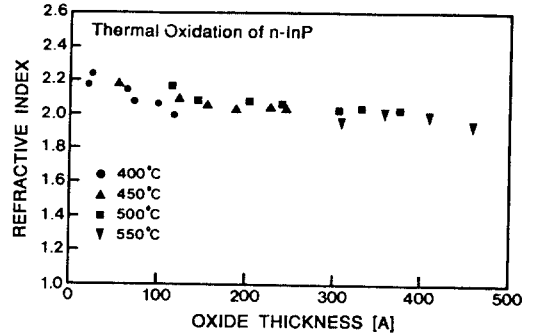


Fig.7. Measured refractive index of InP native oxide film formed at temperature of 400, 450, 500 and 550°C, respectively, revealed as a function of oxide thickness.

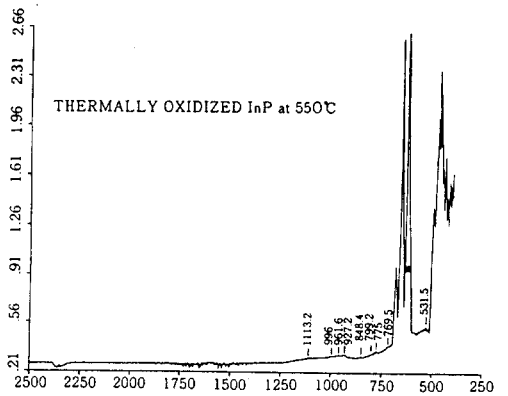
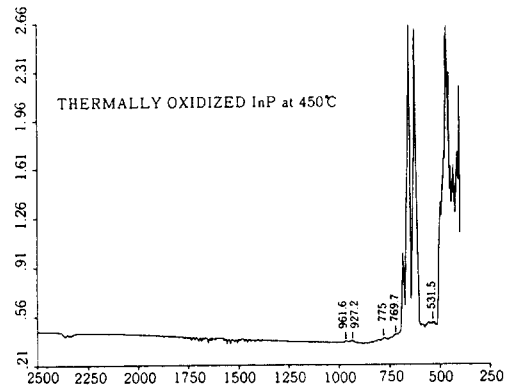


Fig.8. FTIR absorption spectrum of rapid thermalely oxidized InP at a) 450°C and b) 550°C for 10 minutes, respectively.

와 961.6 cm^{-1} 파수에서의 In_2O_3 에 의한 적외선흡수와 P_2O_5 에 의한 적외선흡수(775 cm^{-1})

및 InPO₄에 의한 적외선흡수(927.2cm⁻¹)가 각각 일어났다.^{11,12)} 또한 550℃의 온도에서 형성된 InP자연산화막은 450℃에서 형성된 산화막의 적외선흡수외에 799.2cm⁻¹파수에서 InPO₄에 의한 적외선흡수와 848.4cm⁻¹과 1113cm⁻¹ 파수에서 P₂O₅에 의한 적외선흡수가 추가로 나타났다. 이로 부터 InP자연산화막의 화학적성분은 정성적으로 In₂O₃, P₂O₅ 및 InPO₄의 산화물이 혼합되어 구성됨을 알 수 있으며, 이들 각 성분들의 정량적인 값을 얻기에는 자료의 부족으로 곤란하였다.

그림 9는 Au/InP쇼트키 다이오드와 450℃와 500℃의 온도에서 자연산화막이 형성된 InP MOS 다이오드에 대하여 오실로스코프에 나타낸 전류-전압특성곡선을 근접촬영한 것으로서 다이오드방정식에 만족하는 성질을 나타내었다. 순방향 전류-전압특성은 InP자연산화막이 형성되므로써 임계전압이 점차 증가하였으나, 산화물 층내에 존재하는 이동 또는 고정된 전하들이 금속쪽의 전하들과 재결합하게 되므로써 전류가 비지수함수적으로 증가하는 현상이 나타났다. 또한 산화막의 두께가 증가함에 따라 역방향 누설전류성분이 현저해짐을 알 수 있는데, 이는 산화막의 성장과정중에 유입된 불순물들이 형성한 계면상태와 산화막조성의 불균질성 및 산화막 두께의 불균일성등에 의하여 일어난 국부적인 누설전류에 의한것으로 여겨진다.^{13,14)}

그림 10은 Au/InP쇼트키 다이오드와 450℃와 500℃의 온도에서 자연산화막이 형성된 InP MOS 다이오드의 순방향 전류-전압특성을 나타낸 것이다. 전기전도가 열전자방출에 의하여 일어난다는 가정하에서 3k_BT/q 이상의 순방향바이어스영역에서 금속-반도체사이의 장벽높이 Φ_B를 전류-전압관계로 부터 구할 수 있다. Bethe에 의하여 제안된 열전자방출 이론에 의한 전류밀도는 다음과 같이 나타내어진다.¹⁵⁾

$$J = [A^* T^2 \exp(-q\Phi_B/k_B T)] [\exp(qV/nk_B T) - 1] = J_s [\exp(qV/k_B T) - 1]$$

여기서 A*는 Richardson상수(120Acm⁻²K⁻²), T는 절대온도, q는 전하량, Φ_B는 장벽높이, k_B는 볼츠만 상수, V는 인가전압, n은 다이오드상수이다. J_s는 포화전류밀도로서 V=0인 평형상태에서의 전류이고, Au-InP와 450℃에서 자연산화막이 형성된 InP MOS다이오드에 대하여 J_s는 그림10으로 부터 각각

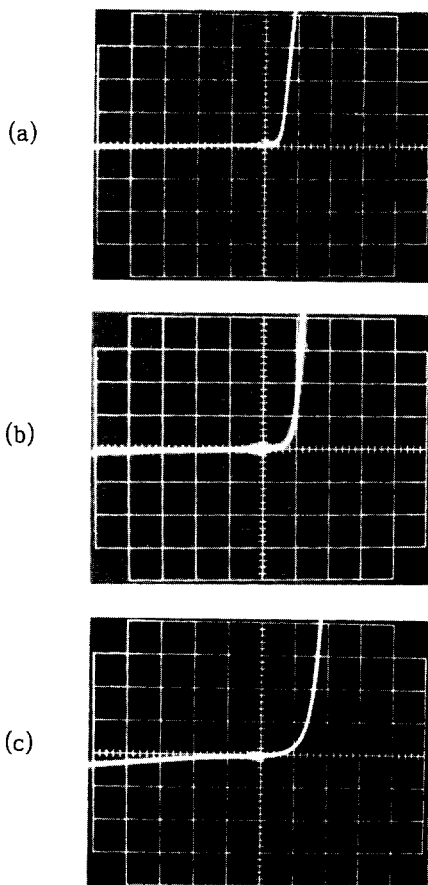


Fig.9. Current-voltage characteristic curves of (a) Au/InP shottky contact diode and InP MOS diodes which has InP native oxide as a gate insulator formed at (b) 450℃ and (c) 550℃, respectively.

1.5×10⁻⁵Acm⁻²와 4×10⁻⁷Acm⁻²이었다. 또한 Richardson 상수 A*는 InP의 전자와 정공에 대한 유효질량을 보정하므로써, 전자(m/m₀=0.078)에 대하여 9.36Acm⁻²K⁻²이고 정공(m/m₀=0.64)에 대해서는 76.8Acm⁻²K⁻²이다.¹⁶⁾ 이로부터 구하여진 장벽높이는 Au/InP쇼트키다이오드와 450℃에서 자연산화막이 형성된 InP MOS다이오드에 대하여 각각 0.627eV와 0.737eV이었다. 한편 다이오드 상수 n은 낮은 바이어스영역에서 1에 가까운 값을 나타냈고, 중간 바이어스영역에서는 2로서 산화물층에 존재하는 전하들이 금속쪽의 전자와 재결합하는 과정으로 전류가 흐름을

알 수 있다. 한편 산화막이 형성됨으로써 Au-InP 쇼트키다이오드에 비하여 누설전류성분이 현저하게 나타남을 알 수 있는데, 이는 산화막의 성장과정중에 유입된 불순물이 산화막 내에 높은계면상태를 형성하였기 때문으로 여겨지며, 또한 산화막조성의 불균질성과 두께의 불균일성이 산화막을 통한 국부적인 누전을 유발하였기 때문으로 추정한다.^{13,14)}

4. 결 론

급속열산화방법으로 InP기판위에 InP자연산화막을 형성하고 산화조건에 따른 산화막의 성장율, 성장기구와 화학적성분 및 전기적특성등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

InP자연산화막의 두께는 산화시간의 제곱근에 비례하고 산화막의 성장율은 산화온도에 대하여 지수함수적으로 증가하였으며, InP자연산화막의 성장은 산소원자들이 InP기판내부로 확산하는 과정으로 이루어진다.

InP자연산화막의 형성은 320°C의 온도에서 초기성장이 일어나며, 산화막의 형성에 필요한 활성화에너지는 1.218eV로 구하여졌다. 산화막의 굴절지수는 산화막의 두께가 증가함에 따라 화학적 조성의 변화에 의하여 감소하였으며, 그 평균값은 실험범위내에서 2.0이었다. InP 자연산화막의 화학적 구성성분은 산화온도에 의하여 영향을 받으며, In₂O₃, P₂O₅ 및 InPO₄등의 산화물로 이루어진다.

Au/InP쇼트키다이오드와 InP자연산화막을 게이트절연물로 사용한 InP MOS 다이오드의 전기적특성은 다이오드방정식에 만족하는 순방향전류-전압특성을 보였으며, 전류-전압특성으로부터 구한 장벽높이는 각각 0.627eV와 0.737eV이었다.

이 실험을 통하여 급속열산화방법으로 형성한 InP자연산화막을 표면보호재와 게이트 절연물로 이용가능함을 알 수 있었으며, 실제적인 전자소자에 응용하기 위해서는 계면상태밀도등을 측정하여 규명하여야 할 것으로 사료된다.

이 연구는 1990년도 산학협동재단의 연구비지원에 의하여 이루어진 연구의 일부를 밝히며, 아울러 이에 감사드립니다.

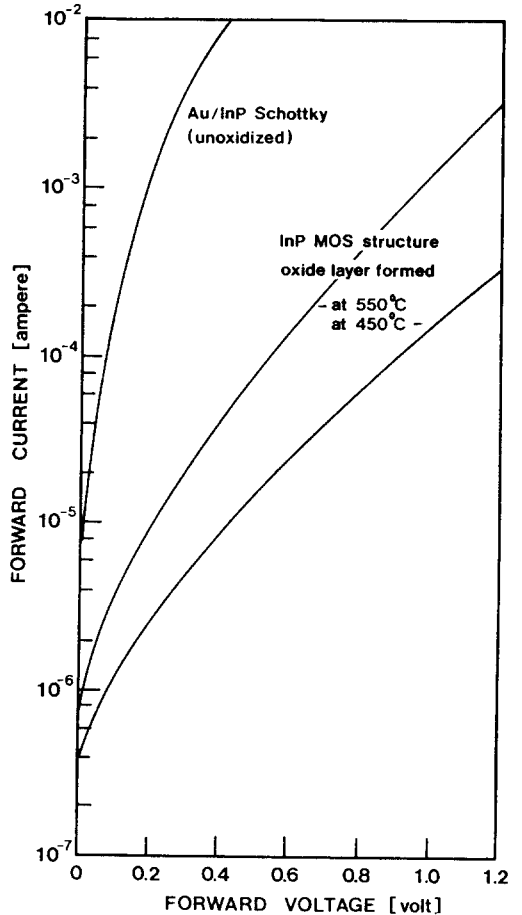


Fig.10. Forward current-voltage characteristic of Au/InP Schottky contact diode and InP MOS diodes which has InP native oxide as a gate insulator.

참 고 문 헌

1. H. Beneking, J. Electrochem, Soc, 136, 2680(1989)
2. J. van de Ven, J. J. Binsma, and N. M. A. de Wild, J. Appl. Phys, 67, 7568 (1990)
3. S. N. Al-Refaie, Jpn. J. Appl. Phys, 27,273(1988)
4. M. Yamaguchi and K. Ando, J. Appl. Phys, 51, 5007(1980)
5. B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys, 36, 3770(1965)

6. B. O. Seraphin and H. E. Bennett, Semiconductor and Semimetals. vol.3, (edited by R. K. Willardson and A. C. Beer), (Academic Press, New York 1967)chap.12
7. R. F. C. Farrow, J. Phys:D, 7, 2436 (1974)
8. J. F. Wager and C. W. Wilmsen, J. Appl. Phys, 51, 812(1980)
9. H. L. Chang, L. G. Meiners, and C. J. Sa, Appl. Phys, Lett, 48, 375(1986)
10. W. G. Spitzer, Semiconductor and Semimetals. vol. 3,(edited by R. K. Willardson and A. C. Beer), (Academic Press, New York 1967) chap.2
11. A. J. Hinchcliffe and J. S. Ogden, J. Phys, Chem, 77, 2537(1973)
12. L. W. Daasch and D. C. Smith, Analytical Chemistry, 23, 853(1951)
13. B. L. Sharma, Metal semiconductor Schottky barrier junctions and their application,(Plenum Press, New York 1984)
14. C. Eberspacher, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, J. Appl. Phys, 58, 1876 (1985)
15. H. A. Bethe, MZT Radiat. Lab. Rep, 43, 12(1942)
16. H. F. Wolf, Semiconductors, (John Wiley, New York 1971)
(1992년 2월 29일 접수)



김선태

1956년 9월11일생. 1981년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1984년 동 대학원 졸업(석사). 1988년 동 대학원 졸업(공학박사). 1992년 현재 대전공업대학 재료공학과 조교수.



문동찬

1935년 2월25일생. 1957년 연세대 이공대 물리학과 졸업. 1965년 연세대 대학원 물리학과 졸업(석사). 1981년 연세대 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1982년 미국 라이드-패더슨 공군연구소 초빙 과학자. 1992년 현재 광운대 공과대학 전자재료공학과 교수.