

MCT 표면보호를 위한 양극산화막 성장

논문
8-3-14

Growth Mechanism of Anodic oxide for MCT Passivation

정진원*, 왕진석*

(Jin-Won Jung, Jin-Suk Wang)

Abstract

Native oxide layer on MCT (HgCdTe) has been grown uniformly in H₂O₂ electrolyte through anodic oxidation method. It has been determined that anodic oxidation of HgCdTe in H₂O₂ electrolyte proceeds immediately with the input of constant currents without any induction time required for anodic oxidation in KOH electrolyte. Oxide layer with the resistivity of $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ and the refractive index of 2.1 suggested the possibility of well matching combination layer with ZnS for MCT MIS device. XPS results indicated that the major components of oxide layer grown in H₂O₂ solution is TeO₂ with the possibility of small amounts of CdTeO₃.

Key Words(중요용어) : MCT (HgCdTe : 텔루륨화 수은카드뮴), Anodic Oxidation (양극산화), ZnS (Zinc Sulfide : 징크황화물), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy : X선 광전자 분광학)

1. 서 론

화합물 반도체인 Hg_{1-x}Cd_xTe (MCT)는 적외선 탐지소자 제작에 가장 유용한 반도체로서 조성을 변화시킴으로써 에너지띠 간격 (Band Gap Energy)를 변화시킬 수 있으며 군사용으로도 중요성을 갖는 3-5 μm 및 8-12 μm 파장의 적외선영역 탐지에 우수한 성능을 갖고 있다.

MCT는 좁은 에너지띠 간격을 갖는 반도체로서 그 표면특성에 의하여 소자성능이 결정되며¹⁾ 특히 보호막 (Passivating Layer)의 유전특성과 반도체와 보호막 사이의 계면특성이 주된 역할을 한다. MCT표면 보호막 기술로는 MCT위에 ZnS나 SiO₂ 같은 유전체 물질을 두껍게 증착시키는 방법과 MCT 위에 양극산화(Anodic oxidation) 및 양극황화(Anodic sulfidization) 법으로 200-300Å 정도의 자연산화막을 형성시켜 MCT 표면처리용으로 이용하고 이위에 두꺼운 유전층을 증착시켜 자연산

화막을 보호함과 동시에 절연체 역할을 하도록 하는 표면보호막 처리방법이 있으며²⁾ 최근에 들어 후자방법이 심도깊게 연구되고 있는 실정이다. 자연산화막은 반도체표면의 전기적 특성 통제가 용이할 뿐만 아니라 MCT와 접착이 양호하고, 낮은 계면트랩전하 밀도를 얻을 수 있으며, 자연산화막 형성시 전기화학적 식각에 의해 손상받은 MCT 표면을 제거시키는 이점을 제공한다.

양극산화법은 재현성이 있으며 특히 온도에 민감한 MCT 표면보호막 성장에 적합한 방법으로 실험장치구성 및 실험방법이 비교적 용이하다.

본 실험에서는 현재까지 외국에서 연구에 많이 사용한 KOH 용액 대신에 연구내용이 거의 없는 H₂O₂ 용액을 사용하여 상온에서 재현성이 있는 양극산화법으로 자연산화막을 성장시켰으며, 자연산화막 성장방법, 구성성분, 화학적 및 광학적 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

MCT 양극산화를 위한 실험장치는 그림 1과 같이 컴퓨터 제어장치, 전류공급기, 전류 및 전압측정기와 용기로 이루어져 있으며 전류공급기를 통하여 일정한 전류를 공급하였으며, 산화막 성장에

* : 충남대학교 전자공학과

** : 국방과학연구소

접수일자 : 1995년 2월 20일

심사완료 : 1995년 4월 6일

따른 전압측정은 MCT시편과 SCE(Saturated Calomel Electrode)간에 나타나는 수치로 이루어졌다. 음극선은 백금(Pt)선을 사용하였으며 시편홀더에 부착된 MCT시편은 산화막을 성장시키고자 하는 앞면을 제외하고는 파라핀을 녹여 절연시켰다. 사용용액은 30% H₂O₂ 용액으로서 pH=3 정도였으며, MCT 시편은 SSR(Solid State Recrystallization) 웨이퍼(미국의 Texas Instrument 사 및 Colorado Research Laboratory 사)를 사용하였다.

MCT시편은 P형으로 조성비인 x는 0.22 및 0.3, 농도는 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 였으며 산화막 성장전에 알루미늄 가루로 세련한 후 TCE, 아세톤 및 메타놀에 세척하고 0.5 - 1 %의 브롬메타놀 용액(Br-Methanol)에 1분간 담구어 화학식각을 실시하였다. 상기 실험장치, 용액 및 시편을 사용하여 10 - 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류공급에 따른 자연산화막을 성장시켰다. 산화막 성장 초기단계의 전기 화학적 반응을 확인하기 위하여 순환전류-전압 관계를 측정하였으며, 산화막의 화학적 구성분석을 위하여 XPS를 측정하였다.

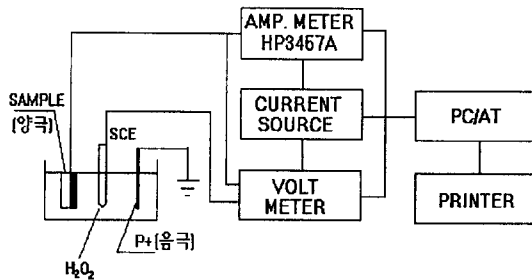


그림 1. Anodic Oxidation 실험장치도
Fig. 1. Schematic diagram of anodic oxidation.

3. 결과 및 고찰

가. 산화막 성장

본 실험에서 산화막 성장을 위해 공급된 전류는 10 - 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 였으며 전기산화가 이루어지는 동안에 일정하게 유지하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 최초 시편을 H₂O₂ 용액에 넣었을 때 양극 시편과 SCE간의 전압은 KOH 용액에서 -0.5V 정도를³⁾ 나타내는 것과는 달리 0.2 - 0.3V였으며, 이는 KOH 용액은 알칼리성인데 반해 H₂O₂ 용액은 pH=3 정도의 산성용액인 것에 기인된 것으로 생각된다. 전류를 가함과 동시에 1.5-3V를 나타냈으며 이는 전기산화막이 형성되기 시작하는 지점였다. 여기서 나타나는 전압의 차이는 주로 MCT

시편의 전기 저항차이에 의한 것으로 생각된다. 산화막이 성장함에 따라 저항이 증가하고 이에 따라 MCT 시편과 SCE간 전압이 증가함으로 전압 증가에 따른 산화막 성장 두께를 통제하였다.

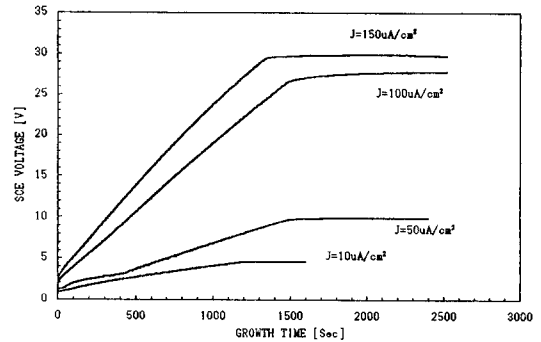


그림 2. 산화막 성장
Fig. 2. Growth pattern of oxide layer.

H₂O₂ 용액에서 산화막 성장은 KOH용액에서의 성장과는 달리 전류를 가하자 즉시 산화막이 형성되기 시작함을 알 수 있다. KOH용액에서는 최초 산화막 성장단계에서 용해-침전 개념으로 설명되는 산화막 성장에 요구되는 일정한 유도시간⁴⁾이 필요하나 H₂O₂ 용액에서는 유도시간이 필요없음을 알 수 있다.

또한 H₂O₂ 용액에서는 전류공급 없이 자연적으로 MCT 산화막이 형성됨을 알 수 있었으며 하루에 100Å 정도 성장되었다. 그러므로 H₂O₂ 용액에서의 양극산화법은 전류를 공급함으로써 산화막 성장을 촉진케 하는데 기여하는 것으로 생각된다. H₂O₂ 용액을 사용한 산화막 성장은 재현성이 있고 균일하게 이루어졌으며 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류를 가하였을 때 성장된 산화막의 두께에 따른 색깔은 300Å 까지는 황색, 300-600Å 까지는 보라색, 600-900Å 까지는 하늘색, 900Å 이상은 초록색이었으며 이때 양극과 SCE간 측정된 전압은 7V, 14V, 20V 및 25V 정도였다. 그림 3은 통제전압과 성장두께와의 관계를 나타내며 MCT 웨이퍼 특성에 따른 작은 차이를 제외하고는 선형을 이루어 산화막 성장이 잘 이루어짐을 알 수 있었다.

성장두께와 소요되는 시간과의 관계를 살펴보면 그림 4에서 보는 바와 같이 두께의 증가에 따라 소요시간도 증가됨을 알 수 있다. 산화막 성장은 산화막-MCT계면에서 금속이온은 용액속에 녹아 나오는 반면 산소는 MCT로 들어가는 (Oxygen hopping)현상으로 설명되며 산소가 주된 확산분자

로 생각된다. 일반적으로 확산깊이, X는 t의 제곱근에 비례하므로 관계그래프인 그림 4도 이식의 패턴을 유사하게 따르는 것으로 볼 수 있다.

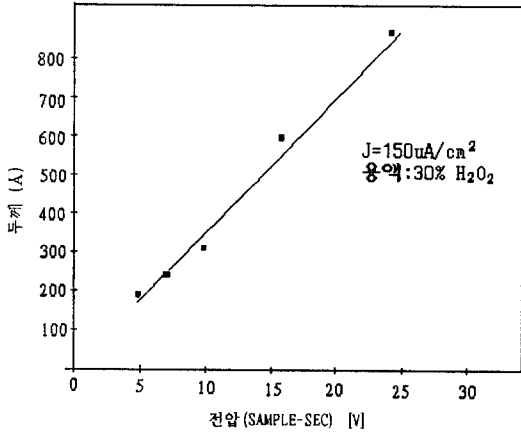


그림 3. 성장두께와 전압 관계
Fig. 3. Thickness vs. potential.

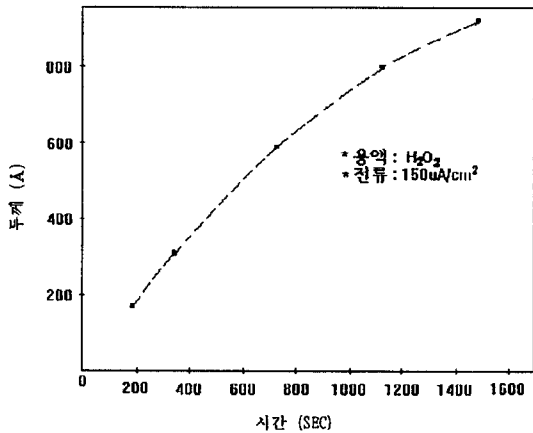


그림 4. 두께와 소요시간
Fig. 4. Thickness vs. growth time.

나. 순환 전류-전압관계 (Cyclic Voltammetry)

H₂O₂ 용액에서 MCT 시편의 최초 산화단계의 전기화학적 반응을 확인하기 위하여 Cyclic Voltammetry 측정을 실시한 결과 그림 5와 같이 어떤 특정 전압에서의 산화반응을 나타내는 peak가 없었으나 동일시편으로 0.1M의 KOH용액에서는 그림 6에서와 같이 외국 문헌⁵⁾의 내용과 비슷한 2개의 peak가 발견되었다.

그림에서와 같이 작은 돌기가 형성되는 이유는 정확히 분석하지 못하였으나 MCT 시편을 Br 메

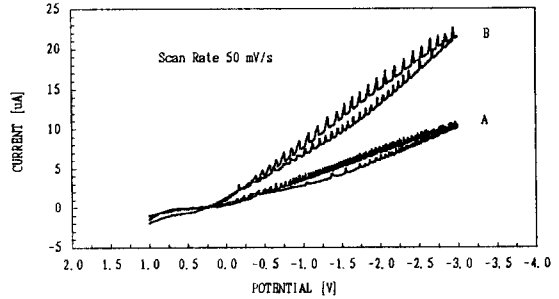


그림 5. H₂O₂ 용액에서의 순환 전류-전압 관계
Fig. 5. Cyclic Voltammetry in H₂O₂.

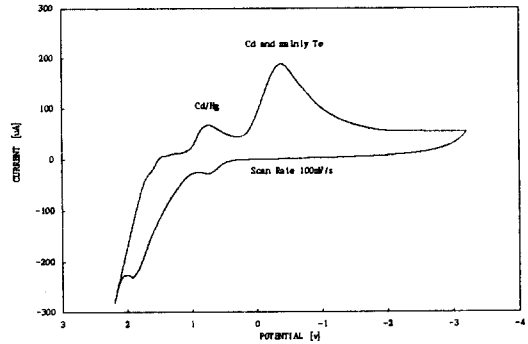


그림 6. KOH 용액에서의 순환 전류-전압 관계
Fig. 6. Cyclic Voltammetry in KOH.

타놀에 에칭하지 않고 수차례 사용할수록 보다 큰 돌기가 형성되었으며, "A"는 Br메타놀에 화학에칭 후 H₂O₂ 용액에 담근후 처음 얻은 결과이며 "B"는 계속하여 12회 사용한 시편에서 얻은 결과이다.

일반적으로 H₂O₂ 용액에서 MCT 시편의 최초 단계 산화 반응은 KOH용액과는 달리 어떤 특정 전압에서 일어나지 않고 전과정에서 산화반응이 일어나는 것으로 생각되며, 또한 시편을 H₂O₂ 용액에 2-4일간 넣어둔 결과 산화막이 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있었다.

다. 비저항 및 굴절율

자연산화막의 비저항은 대체로 산화막 성장시의 전압 및 두께 관계비율에 따르는 것으로 생각할 수 있으며 그 관계식은 다음과 같이

$$\rho = \frac{\text{성장종료전압} - \text{성장시작전압}}{\text{공급전류밀도} \times \text{성장두께}}$$

로 표시할 수 있고, 계산된 평균값은 $\rho = 2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로서 외국문헌에⁶⁾ 기술된 비저항값 ($10^{10} - 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$) 수준이었다. 상

기 자연산화막의 비저항값은 ZnS의 비저항 값인 $10^8 - 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 과 같은 수준으로 ZnS층과 혼합 이중구조 절연 역할을 하는 MIS (Metal Insulator Semiconductor) 디바이스 제작에 적절한 저항값으로 사료된다.

Auto Ellipsometer(Rudolph사 Model No 4D, SS1)를 사용하여 6328Å 파장에서의 자연산화막층의 측정된 굴절률 평균값은 2.1정도로써 ZnS의 굴절률 값인 $n = 2.1 - 2.2$ 와 대응하여 광학적 측면에서 HgCdTe 표면보호막 구조적 배합에 적합한 것으로 판단된다.

라. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 측정

자연산화막의 특성을 분석하기 위하여 XPS 측정을 실시하였고 X-ray는 마그네슘(Mg) $K\alpha$ 방사선을 이용하였다. 산화막 깊이에 따른 구성물질의 변화를 확인하기 위한 스퍼터링 시에는 5KV 압곤이온 총으로 5-6 mm² 면적을 스텝당 120초 간격으로 식각을 실시하였다. 사용된 시편은 P형 Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te로 1000Å의 산화막을 성장시켰다. 그림 7은 산화막의 깊이에 따른 Te, Hg, Cd 및 O의 성분양을 나타내고 있으며, 그림에서 보는바와 같이 산화막 지역, 계면지역 및 HgCdTe 벌크지역으로 구분되어 있음을 알 수 있다.

자연산화막의 표면에서는 Cd가 H₂O₂ 산성용액에 용해되는 관계로^{6,7)} Cd가 공핍되었음을 알 수 있고 Te가 많음을 알 수 있다. 그림 8, 9, 10은 Hg, Cd, Te의 결합에너지에 따른 화학적 상태를 보여주고 있는 것으로, Hg는 HgCdTe 벌크에서와 같이 화학적 상태의 변화가 없으므로 산소와의 결합가능성이 없는 것으로 생각된다. Cd는 산화막

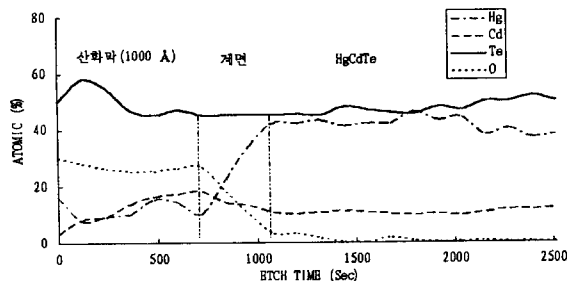


그림 7. 깊이에 따른 측면도
Fig. 7. Depth profile.

중양에서의 결합에너지와 HgCdTe 벌크내에서의

결합에너지가 약간 차이를 보여줌으로서 산화 및 다른 물질과의 결합 가능성을 보여준다.

Te는 2개의 확실히 다른 화학적 상태인 양이온 상태 (Te^{+4}) 즉 산화상태와 음이온상태(Te^{-2}) 즉 HgCdTe 벌크내의 상태를 보여주고 있다. 즉, HgCdTe 벌크내의 음이온 상태인 Te^{-2} 의 결합에너지와 산화막내의 양이온 상태인 Te^{+4} 의 결합에너지 차이는 약 3.5eV를 나타내고 있으며, 이는 산화막내에서 Te가 산소와 결합하여 TeO_2 로 되어 있음을 보여준다⁸⁾.

상기 내용을 종합하면, H₂O₂ 산성용액에서 전기 화학적으로 성장시킨 산화막의 주성분은 TeO_2 이며 화학적으로 안정성을 갖으며 H₂O₂ 용액에서도 가능한 화학반응인 $2\text{Cd}^{+2} + 3\text{TeO}_2 \rightarrow 2\text{CdTeO}_3 + \text{Te}^{+4} + 75\text{Kcal}^{9)}$ 에 의해 생성된 약간의 CdTeO_3 가 포함된 것으로 사료된다.

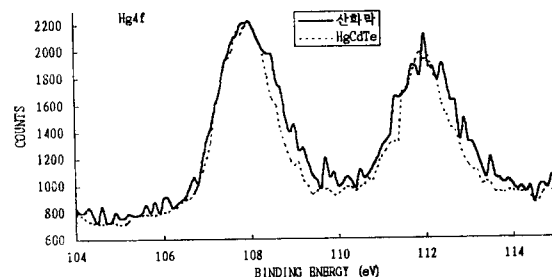


그림 8. 수은의 화학적 상태
Fig. 8. Chemical state of Hg.

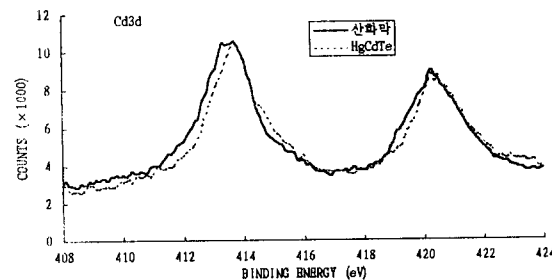


그림 9. 카드뮴의 화학적 상태
Fig. 9. Chemical state of Cd.

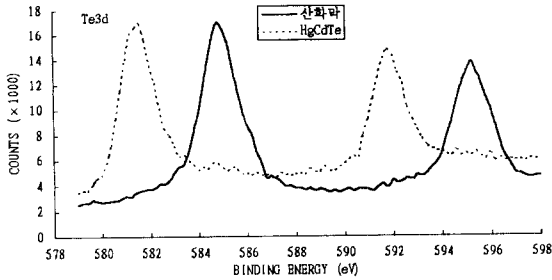


그림 10. 텔루륨의 화학적 상태
Fig. 10. Chemical state of Te.

3. 결 론

H₂O₂용액에서 MCT 표면 보호막을 위한 보다 양호한 계면형성이 가능한 자연산화막 성장을 비교적 쉽게, 재현성있게 구현할 수 있었고, 그 특성 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

가. 적절한 전류공급으로 양질의 산화막 성장이 가능하였고 전압 증가에 따른 산화막 두께 통제가 용이하였다.

나. H₂O₂용액에서의 산화막성장은 KOH 용액에서와는 달리 유도시간 없이 전류를 공급하는 즉시 성장되기 시작하였고 oxygen hopping 현상에 의해 성장되는것으로 판단된다.

다. 산화막의 전기적 및 광학적 특성은 ZnS와 함께 MCT 표면보호막을 위한 구조적 배합에 적합한 것으로 판단되었다.

라. XPS 측정결과 H₂O₂용액에서 성장된 산화막은 주로 TeO₂이며 약간의 CdTeO₃가 포함된 것으로 판단되었다.

4. 참 고 문 헌

- 1) M. B. Reine, A. K. Sood, and T. J. Tredwell, Semiconductors and Semimetals. Vol. 18, Academic Press, pp.201-305, 1981.
- 2) Y. Nemirovsky and G. Bahr, "Passivation of mercury cadmium telluride surfaces", J. Vac. Sci. Technol., A7(2), pp.450-459, 1989.
- 3) J. S. Ahearn, G. D. Davis, and N. E. Boyer, "Mechnism of anodic oxidation of Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te", J. Vac. Sci. Technol., 20(3), pp.756-759, 1982.
- 4) Bruce k. Janousek and Richard C. Carscallen, "Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te anodic oxidation" J. Vac. Sci. Technol., 21(2), pp. 442-445, 1982.
- 5) Brucek K. Janousek and Richard C. Carscallen, "The mechanism of (Hg, Cd)Te anodic oxidation", J. Appl. Phys., Vol. 53, No.3, pp.1720-1726, 1982.
- 6) V. C. Lopes and T. R. Hart, "Surface oxide chemistry of Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te", J. Vac. Sci. Technol., A5(2), pp.174-178, 1987.
- 7) R. L. Strong, "Growth mechanisms of anodic oxide and sulfide films on HgCdTe", J. Vac. Sci. Technol., A5(4), pp.2003-2006, 1987.
- 8) T.S. Sun, S.P. Bucker, and N.E. Byer, "Oxide and interface properties of anodic films on Hg_{1-x}Cd_xTe", J. Vac. Sci. Technol., 17(5), pp.1067-1073, 1980.
- 9) R. L. Strong, J. M. Anthony, B. E. Gnade, J. A. Keeman, E. Norback, L. W. Li, and C. R. Helms, "Composition and growth mechanism of anodic oxide on Hg_{1-x}Cd_xTe", J. Vac. Sci. Technol., A4(4), pp.1992-1996, 1986.

저자소개

정진원



1944년 1월 20일생. 1967년 2월 육사 졸업. 1982년 6월 미 해군대학원 물리학과 석사. 1986년 7월 콜로라도 주립대학원 전자공학과 박사과정 수료. 1988-현재 충남대학교 전자공학과 박사과정 수료. 1995년 현재 국방과학연구소 선임연구

원.

왕진석



1945년 6월 23일생. 1972년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업. 1974년 2월 연세대학교 전자공학과 졸업(석사). 1981년 2월 연세대학교 전자공학과, 박사.(공학). 1982년-1983년 7월 미국 Penn. State University Post-doctor 과정수료. 1975

년-1995년 현재 충남대학교 전자공학과 교수.