

## 저탈각 (100) Si 기판의 열산화 및 적층 결함

김준우, 최두진

연세대학교 세라믹공학과, 서울, 120-749

## Thermal oxidation and oxidation induced stacking faults of tilted angled (100) silicon substrate

Joon-Woo Kim and Doo-Jin Choi

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

요 약 (100) Si wafer를 2.5°, 5° 기울인 뒤, dry O<sub>2</sub> 분위기에서 산화시킴으로써, 시편들 간의 산화 거동 및 산화에 의한 적층 결함 특성의 차이를 알아보았다. 시편을 900~1200°C에서 산화시키고 ellipsometer로 두께를 측정된 결과 저탈각 (100) Si이 (100) Si보다 산화 속도가 빨랐으며, 5° off면이 2.5° off면보다 더 빨랐다. 결정방향에 따른 산화속도 차이는 산화 온도가 높아질수록 줄어들었다. 각 시편의 속도 상수에 대한 활성화 에너지는 포물 성장 속도 상수의 경우 (100) Si, 2.5° off (100) Si, 5° off Si이 각각 27.3, 25.9, 27.6 kcal/mol이었고, 선형 성장 속도 상수는 58.6, 56.6, 57.4 kcal/mol이었다. 또한, 두 시편에 대해 산화막을 선택 식각하고 광학 현미경으로 관찰하여, (100) Si에 비해 5° off된 면의 산화에 의한 적층 결함 밀도가 훨씬 낮음을 확인하였고, 적층 결함 간의 각도가 달라짐을 확인하였다.

Abstract 2.5° and 5° tilted (100) Si wafer were oxidized in dry oxygen, and the differences in thermal oxidation behavior and oxidation induced stacking faults (OSF) between specimens were investigated. Ellipsometer measurements of the oxide thickness produced by oxidation in dry oxygen from 900 to 1200°C showed that the oxidation rates of the tilted (100) Si were more rapid than those of the (100) Si and the differences between them decreased as the oxidation temperature increased. The activation energies based on the parabolic rate constant, B for (100) Si, 2.5° off (100) Si and 5° off (100) Si were 27.3, 25.9, 27.6 kcal/mol and those on the linear rate constant, B/A were 58.6, 56.6, 57.4 kcal/mol, respectively. Also, considerable decrease in the density of oxidation induced stacking faults for the 5° off (100) Si was observed

through optical microscopy after preferentially etching off the oxide layer, and the angle of stacking faults were changed with tilted angles.

## 1. 서 론

Silicon의 산화 공정은 반도체 직접회로 제조공정에 있어서 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며, 이러한 산화에 의해 생성된 SiO<sub>2</sub> 층은 열역학적으로 매우 안정하며 불순물의 확산 방지막, 소자 보호막, 유전 및 절연 분리막 등 여러 가지로 응용되고 있어 Silicon의 산화 기구 및 방법, 특성 등에 관해 많은 연구가 행해져 왔다[1,2].

Si의 산화법에는 양극 산화법, sputtering, CVD, 열산화법 등이 있으나 공정이 간편하고 치밀한 박막의 생성 및 계면의 전하 밀도를 낮출 수 있는 열산화법이 널리 쓰이고 있으며, Si의 산화 기구는 Deal & Grove에 의해 확립되었는데[1,2], 이에 따르면 Si의 산화는 다음의 3단계를 거쳐 이루어진다. 즉, 1) 우선 산화종이 기체상으로부터 Si 기판쪽으로 운반되어 흡착된 후, 2) 이미 형성된 산화막을 통해 Si 표면으로 확산되어, 3) Si/SiO<sub>2</sub> 계면에서 Si와 반응하여 새로운 SiO<sub>2</sub> 층을 형성한다. 이러한 산화막 형성은 시간에 대한 함수로서  $x^2 + Ax = B(t + \tau)$  식을 따르며 산화 시간에 따라 두가지 극한 형태로 나타난다. 즉, 산화 초기 단계 ( $(t + \tau) \ll A^2/4B$ )에는  $x = B/A(t + \tau)$ 로 표현되는 선형적 관계를 보이며, 오랜 시간이 지난 후 ( $t \gg \tau$ ,  $t \gg A^2/4B$ )에는  $x^2 = Bt$ 로 포물선적 관계를 보인다. 이때,  $x$ 는 산화막 두께,  $t$ 는 산화 시간,  $B$ 는 포물 성장 속도 상수,  $B/A$ 는 선형 성장 속도 상수, 는 초기에 이미 존재하는 산화막  $x_i$ 를 형성하는데 필요한 시간을 나타낸다. 산화 초기의 선형 영역은 주로

Si/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 반응에 의해 산화 속도가 지배되며, 포물선적 영역에서는 산화막을 통한 확산에 의해 속도가 지배된다.

Si의 열산화시에는 Si-Si와 Si-O-Si의 격자간 거리의 차이에 의한 불완전 산화로 인해 과잉의 Si 원자가 Si/SiO<sub>2</sub> 계면 부근의 격자 틈새에 존재하게 되며, 이 중 일부의 과잉 Si 원자가 Si 내의 산소 침전물(oxygen precipitates)등과 결합하여 적층 결함(oxidation induced stacking faults)을 발생시킨다[3,4]. 이러한 적층 결함은 Si/SiO<sub>2</sub> 계면에서 전하를 형성하여 MOS 소자에 있어서 누설 전류의 발생, 열화 등 소자 특성을 저하시키는 요인이 되므로 산화에 의한 적층 결함의 발생을 억제하기 위한 여러 방책이 연구되어 왔으며, N<sub>2</sub>와 같은 비활성 분위기에서 고온 열처리를 하거나 chlorine 분위기에서 산화를 행하는 방법, wafer 뒷면으로의 결함 포획 등이 보고되고 있다[5-7]. 특히, Sugita 등은 (100) 면에 대해 [011] 또는 [010] 축으로 3~10° 기울어진 방향을 갖는 Si wafer의 경우 적층 결함이 나타나지 않는다고 보고하였으며[8], 본 방법은 산화후 부수적인 처리 공정을 통하지 않고도 적층 결함을 줄일 수 있어 선호될 수 있는 방법이라고 할 수 있다.

또한, 산화 속도에 영향을 미치는 요인은 산화 온도, 분위기, 산소 분압, 결정 방향, 불순물 농도 등 여러 가지가 있는데[9], 이 중 다른 모든 공정 조건을 동일하게 하고 결정 방향이 다른 시편을 동시에 산화시키면 결정 방향에 따라 Si 표면에 존재하는 산화 반응에 참여 가능한 Si dangling bond의 수 (또

는, Si의 면밀도)가 달라지므로 Si/SiO<sub>2</sub> 계면 반응의 지배를 받는 선형 영역에서의 산화 속도에 차이가 생기게 된다.

따라서, 본 연구에서는 (100) Si wafer를 [010] 축으로 2.5°, 5° 기울인 후에 각 시편의 결정면 방향에 따른 열산화 및 산화에 의한 적층 결함 차이를 알아보았다.

### 2. 실험 방법

비저항 10~40 Ω·cm의 p-type (100) Si wafer를 1.5 cm × 1.5 cm 크기로 절단하여, Fig. 1과 같이 자체 제작한 저탈각 연마장치로 [010] 방향으로 2.5°, 5° 기울인 시편을 제작하였다. 이를 1,1,2,2-Tetrachloroethylene, Acetone, Methyl Alcohol 순서로 유기 물질을 제거한 후, HF로 표면의 자연 산화막을 식각하고 D.I. water로 세척하여 시편을 준비하였다.

Fig. 2는 산화에 사용된 시스템의 모식도로, 각 시편을 동시에 quartz tube furnace

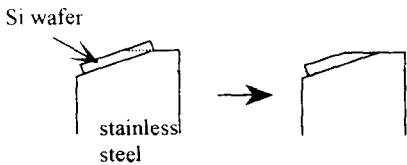
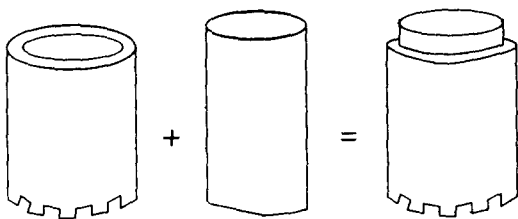


Fig. 1. A schematic diagram of the angle lapping tool.

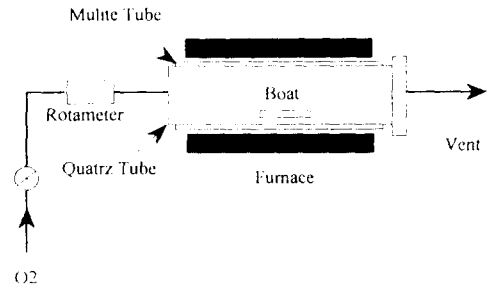


Fig. 2. A schematic diagram of the thermal oxidation system.

에 넣어 1000~1200°C 범위에서 산화 온도를 ±3°C 이내로 유지하고 dry O<sub>2</sub>를 Rotameter(Matheson, 602)로 조절하여 유속 50 sccm으로 흘려 산화시켰으며, 산화 온도 및 시간에 따른 산화막 두께는 Ellipsometer(Gaertner, L117)로 측정하였다. 각 wafer를 1200°C에서 240분 동안 산화시킨 후 산화막을 선택 식각하고, 광학 현미경을 이용하여 산화에 의한 적층 결함을 관찰하였다. 선택 식각은 산화시킨 시편을 HF에 1분간 담궈 산화막을 제거한 후, Schimmel법 [1]에 의해 0.75 M의 Chromic acid solution (CrO<sub>3</sub>)과 HF를 1 : 2의 비율로 혼합하여 제조한 선택 식각액에 넣어 2분간 저어주면서 식각하였다. Fig. 3은 전체 실험과정을 flow chart로 나타낸 것이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 산화온도 및 시간에 따른 열산화 특성

Fig. 4는 (100) Si, 2.5° off (100) Si, 5° off (100) Si에 대해, 900~1200°C 범위에서 각 온도에 있어서의 시간에 따른 산화막 두께를 비교한 것이다. 각 시편 모두 온도가

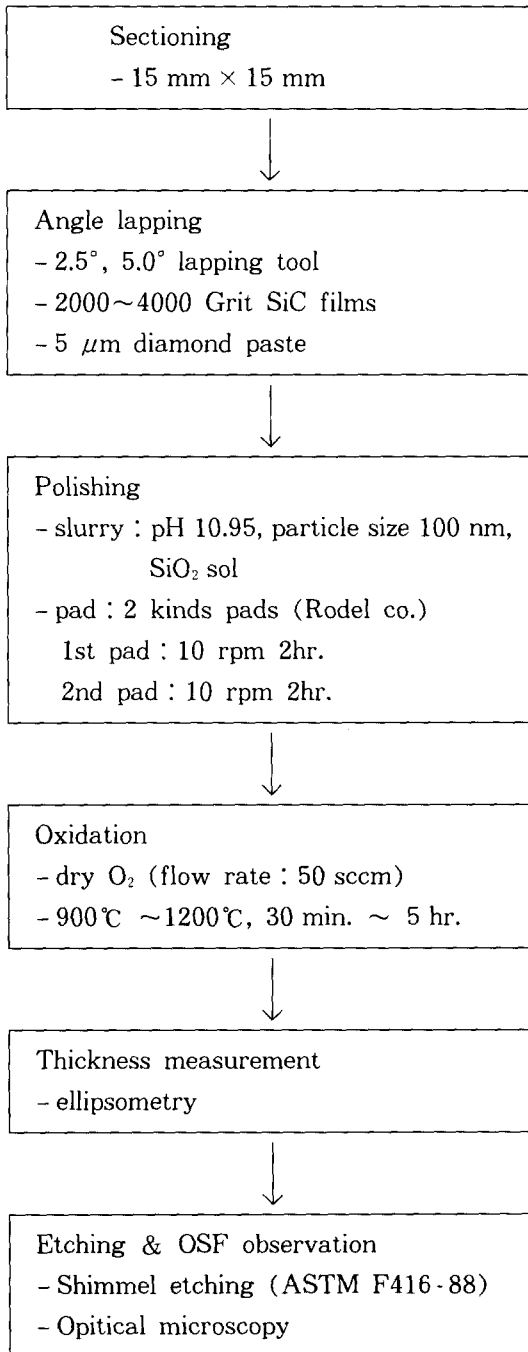


Fig. 3. Flow chart of experimental procedure.

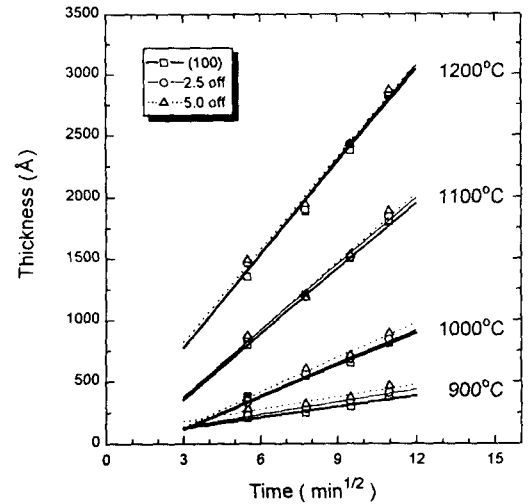


Fig. 4. Comparison of the oxide thickness for (100) Si, 2.5° off (100) Si, 5° off (100) Si in dry oxidation at various temperatures.

높아짐에 따라 산화 속도가 빨라지며, 산화 시간에 대해 포물선적 특성을 나타냄을 알 수 있다. 저탈각 (100) Si의 경우 (100) Si 보다 산화 속도가 빨랐는데, 이는 Table 1에 나타낸 것처럼 저탈각 (100) Si이 Si/SiO<sub>2</sub> 계면에 존재하는 Si dangling bond의 수가 더 많으므로 계면 반응에 의해 산화 속도가 지배되는 선형 영역에서 산화 반응이 빠르게 일어났기 때문인 것으로 생각되어 진다[9]. 이러한 사실은 온도가 높아질수록 두 시편 간의 산화 속도 차이가 줄어드는 것으로 확인할 수 있다. 즉, 온도가 높아지면 Si/SiO<sub>2</sub> 계면 반응의 지배를 받는 선형 영역이 줄어들고 산화막을 통한 산화종의 확산에 의해 속도가 지배되는 포물 영역이 추가 되므로 두 시편의 산화 속도가 비슷해진다고 사료된다[9]. 이것은 Fig. 4의  $t^{1/2}$ 에 대한 산화막 두께의 그래프에서 저온으로 갈수록 선형 영역이 상당 시간 지속되므로 직선 부분을 연장하여도 원점을 지나지 않는 것을 보아도

알 수 있다[11].

Table 2는 Deal & Grove의 실험치[1]를 근거로 하여  $\tau = (x_i^2 + Ax_i)/B$  식에 본 실험 결과를 대입, iteration법에 의해  $\tau$ , B,

Table 1  
Number of dangling bonds of Si as surface orientation

Surface orientation	Number of dangling bonds/cm <sup>2</sup>
<100>	$6.77 \times 10^{14}$
2.5° off <100>	$7.21 \times 10^{14}$
5° off <100>	$7.61 \times 10^{14}$
<110>	$9.59 \times 10^{14}$
<111>	$11.76 \times 10^{14}$

B/A를 구한 것으로 Deal & Grove에 의한 결과와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다. 포물 성장 속도 상수 B의 경우 각 시편이 그다지 차이를 보이지 않으나, 선형 성장 속도 상수 B/A의 경우에는 각 온도에 대해 전체적으로 저탈각 (100) Si이 (100) Si보다 큰 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 이는 저탈각 (100) Si이 계면에 더 많은 Si dangling bond (Table 1 참조)를 갖는다는 사실과 잘 일치한다.

각 속도 상수와 온도와의 관계를 Fig. 5에 나타내었으며, 이로부터 각 속도 상수에 대한 활성화 에너지를 구하였다.  $B = B_0 \exp(-E/RT)$  식에 의해 구한 활성화 에너지는 (100) Si, 2.5° off (100) Si, 5° off Si가 각각 27.3, 25.9, 27.6 kcal/mol로서 Deal & Grove의 실험치 (28.5 kcal/mol) 및 비정질

Table 2  
Rate constants and activation energies for oxidation of silicon in dry oxygen  
 $x_o^2 + Ax_o = B(t + \tau)$

	Oxidation temperature	A ( $\mu\text{m}$ )	B ( $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ )	B/A ( $\mu\text{m}/\text{hr}$ )	$\tau$ (hr)	$E_B$ (kcal/mol)	$E_{BA}$ (kcal/mol)
Ref. (Deal & grove)	1000°C	0.165	0.0117	0.071	0.37		
	1100°C	0.090	0.027	0.30	0.076	28.5	46.0
	1200°C	0.040	0.045	1.12	0.027		
(100) Si	1000°C	0.2685	0.01045	0.0389	0.642		
	1100°C	0.1142	0.0248	0.2173	0.127	27.33	58.63
	1200°C	0.0492	0.04508	0.9168	0.037		
2.5 off (100) Si	1000°C	0.2394	0.01135	0.0474	0.604		
	1100°C	0.1341	0.02703	0.2013	0.133	25.94	56.62
	1200°C	0.0435	0.04518	1.0396	0.034		
5.0° off (100) Si	1000°C	0.2066	0.01004	0.0486	0.526		
	1100°C	0.0948	0.02411	0.2544	0.112	27.6	57.44
	1200°C	0.0407	0.04399	1.0803	0.031		

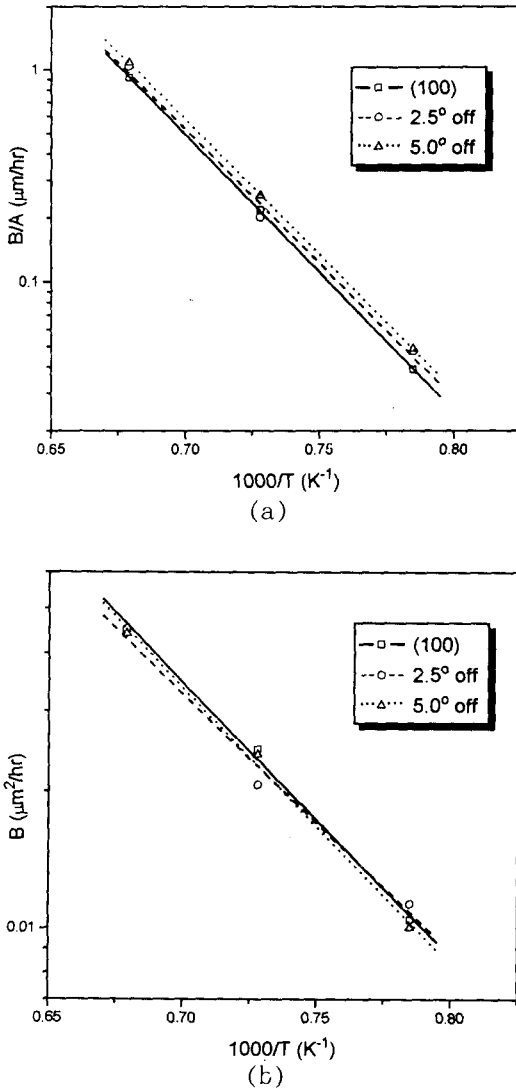


Fig. 5. Rate constants as a function of temperature ; (a) the linear rate constant,  $B/A$  and (b) the parabolic rate constant,  $B$ .

$\text{SiO}_2$ 막을 통한 산소의 확산에 대한 활성화 에너지 (27 kcal/mol)[12]에 가까운 값을 나타내었는데, 이로써  $B$ 는 산화막을 통한 산화종의 확산에 의해 지배를 받는다는 것을 알 수 있었다. 또,  $B/A$ 에 대한 활성화 에너지는 각각 58.6, 56.6, 57.4 kcal/mol로서

Deal & Grove의 46 kcal/mol과 Si-Si 결합을 끊는데 필요한 에너지 42.2 kcal/mol과는 약간의 차이를 보였는데 이는 산화 시스템의 차이에 의한 것으로 생각된다.

### 3.2. 산화에 의한 적층 결합

1200°C에서 240분간 산화시킨 각 시편을 선택 식각하여 광학 현미경으로 관찰한 결과, Fig. 6에서 보는 바와 같이 (100) Si는 적층 결합 밀도가 약  $1.78 \times 10^4/\text{cm}^2 (\pm 10\%)$ 로 높으나 5° off (100) Si의 경우 적층 결합 밀도가 약  $3.56 \times 10^2/\text{cm}^2 (\pm 8\%)$ 로 밀도가 매우 낮았다. 2.5° off (100) Si의 적층 결합 밀도는 약  $1.16 \times 10^3/\text{cm}^2 (\pm 8\%)$ 로 어느 정도의 적층 결합 감소효과를 얻을 수 있었다. 일반적으로 적층 결합은 산화공정 중 불완전한 산화에 의해 Si/SiO<sub>2</sub> 계면 부근에 과잉의 Si 원자들이 존재하게 되고 이 중 일부는 Si 격자 내부로 들어가 격자를 과포화시키며 Si wafer 표면의 scratch나 다른 형태의 기계적 손상, 화학적 오염, 산소 침전물, 각종 결함 등과 결합하여 적층 결합의 생성 및 성장을 유발한다고 하는데[8], 본 실험에서는 저탈각된 시편이 실험실 자체 polishing 과정에서 더 많은 기계적인 손상과 화학적인 오염을 가지고 있기 때문에 더 많은 적층 결합이 생성되어야 함에도 불구하고 훨씬 적은 적층 결합 밀도를 나타낸 것으로 보아, 산화중에 생긴 적층 결합을 일으키는 interstitial Si이 저탈각된 시편 표면에 존재하는 step에서의 kink에 포획되어 표면 재생 과정이 이루어지게 되어 kink 밀도가 높은 저탈각 (100) Si의 interstitial Si의 농도가 낮아져 적층 결합 밀도가 줄어들게 되었다고 할 수 있다[4].

산화에 의해 유도되는 적층결합은 Si/SiO<sub>2</sub>

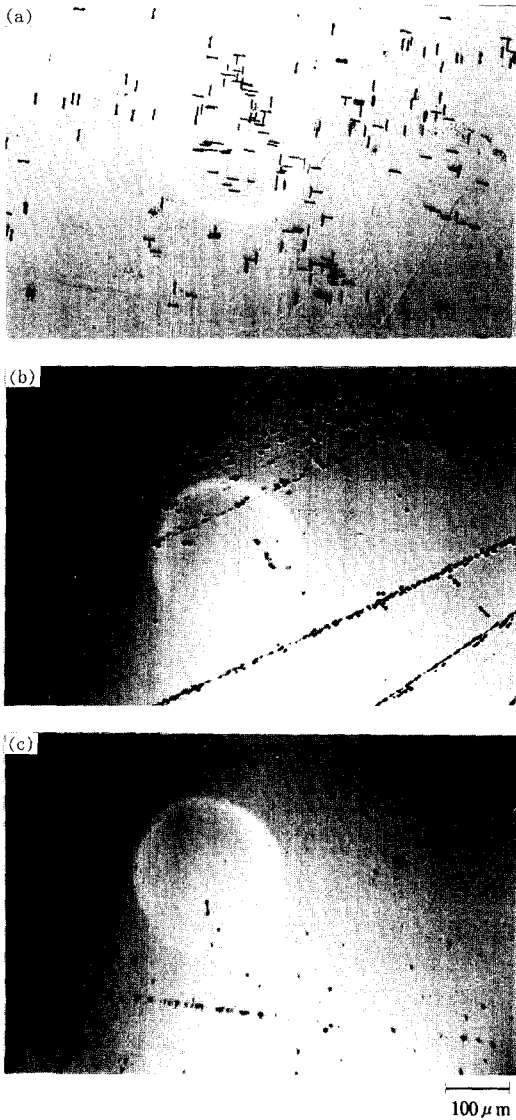


Fig. 6. Comparison of OSF density formed on the surface of (a) (100) Si, (b) 2.5° off (100) Si and (c) 5° off (100) Si.

계면에 존재하는 과잉의 Si이 계면 부근 Si 쪽에 0.5~0.9 μm 정도의 깊이로, {111} 결정면에 cluster화하여 발생된다[9]. 이로 인해, 광학 현미경으로 관찰된 적층 결합간의

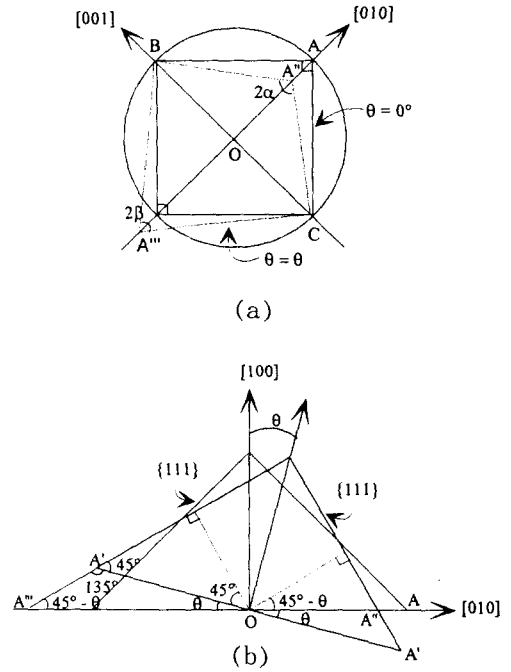


Fig. 7. (a) Top view from the [100] axis for (100) plane and (b) Side view from the [001] axis.

각도는 저탈각 정도에 따라 다르게 관찰되었다. (100) Si 결정면일 경우에는 적층 결합끼리 이루는 각도도 {111}면이 이루는 각도와 같은 90°, 180°로 나타난다. 그러나, 결정면을 기울였을 때에는 기울인 각도에 따라 {111}면이 이루는 각도가 달라지게 되므로 결합사이의 각도에서도 차이가 생긴다. Fig. 7과 같이 (100)면을 [010] 축으로  $\theta$  만큼 기울였을 때 결정면이 이루는 각도  $2\alpha$ ,  $2\beta$ 는 다음 식에 의해 계산할 수 있다[13].

$$\tan \alpha = \sqrt{2} \cos(45^\circ - \theta)$$

$$\tan \beta = \sqrt{2} \sin(45^\circ - \theta)$$

$\theta = 2.5^\circ$  일 경우에는  $2\alpha$ ,  $2\beta$ 가 각각 92.39°, 87.39°가 되고,  $\theta = 2.5^\circ$  일 경우에는

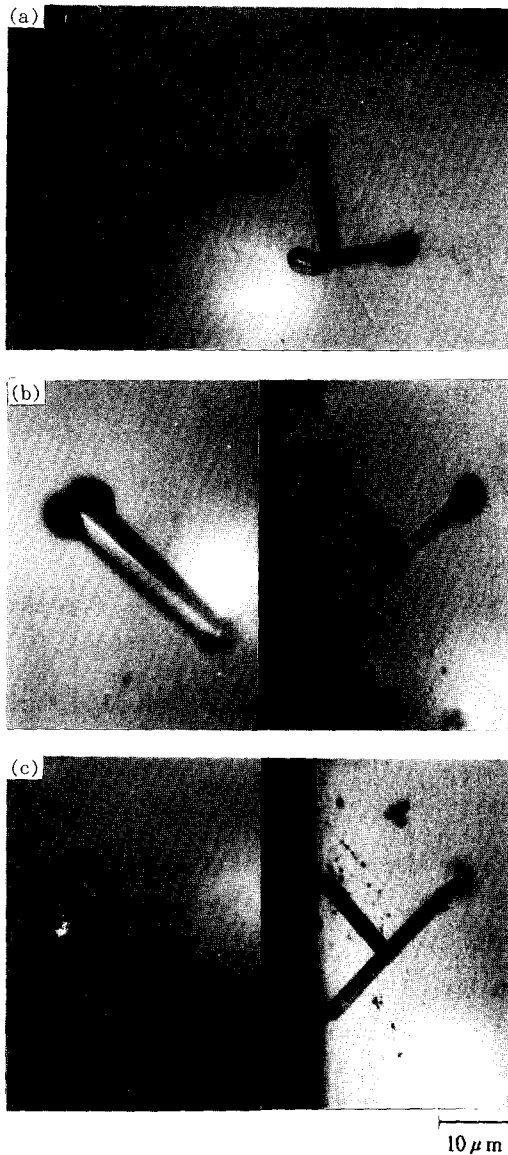


Fig. 8. Comparison of OSF angles formed on the surface of (a) (100) Si, (b) 2.5° off (100) Si and (c) 5° off (100) Si.

94.58°, 84.54°가 된다. 또한 Fig. 7 (a)의 CA"와 BA"가 만나 이루는 2.5°, 5°까지 포함하여 각각 세가지의 각도를 계산할 수 있으며 이는 실제 실험을 통해 확인할 수 있었

다. Fig. 8은 각 시편 표면에서 광학 현미경으로 관찰한 적층 결함간의 각도로서 이론적 계산값과 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

비저항값이 10~40 Ω cm로 동일한 (100), 2.5° off (100), 5° off (100) Si의 세 가지 시편을 900~1200°C에서 건식 산화시킨 결과, 결정축을 [010] 방향으로 수° 기울인 시편의 산화 속도가 더 빨랐으며 온도가 높아질수록 각 시편 간의 산화 속도 차이가 줄어들었다. 이는 낮은 온도에서는 Si/SiO<sub>2</sub> 계면 반응의 지배를 받는 선형 영역이 상당 시간 유지되므로 계면의 Si dangling bond수가 많은 저탈각 시편의 산화 속도가 빠르지만, 고온으로 갈수록 선형 영역은 짧아지고, 산화막을 통한 산화종의 확산에 의한 포물 영역이 지배적이므로 시편들의 산화 속도가 비슷해지는 것으로 여겨지며, 이러한 결과는 각 속도 상수 B, B/A를 구하여 확인할 수 있었다. 또, 각 속도 상수에 대한 활성화 에너지는 포물 성장 속도 상수의 경우 (100) Si, 2.5° off (100) Si, 5° off Si가 각각 27.3, 25.9, 27.6 kcal/mol이었고, 선형 속도 상수의 경우 각각 58.6, 56.6, 57.4 kcal/mol였다. 적층 결함 밀도의 차이는 1200°C에서 240분간 산화시킨 시편의 산화막을 선택 식각하여 광학 현미경으로 관찰한 결과 5° off (100) Si이 가장 낮은 밀도를 나타내었고, 2.5° off (100) Si, (100) Si 순으로 밀도가 높아짐을 확인할 수 있었으며, 탈각정도에 따라 적층 결함간의 사이각도 변화되는 것으로 보아, 시편의 탈각과는 관계없이 {111}면이 적층 결함 생성면인 것을 입증할 수 있었다.



## 참 고 문 헌

- [ 1 ] B.E. Deal and A.S. Grove, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3770.
- [ 2 ] B.E. Deal, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 527.
- [ 3 ] S.K. Ghandhi, VLSI Technology, 2nd Ed., (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988) p. 98.
- [ 4 ] S.M. Hu, J. Appl. Phys. 45 (1974) 1567.
- [ 5 ] T. Hattori and T. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 347.
- [ 6 ] T. Hattori, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 945.
- [ 7 ] S.Y. Shieh and J.W. Evans, J. Electrochem. Soc. 140(4) (1993) 1094.
- [ 8 ] Y. Sugita, T. Gato and M. Tamura, J. Appl. Phys. 42 (1971) 5847.
- [ 9 ] S.M. Sze, VLSI Technology, 2nd Ed., Ed. by S.W. Director (McGraw-Hill Book Company, New York, 1988) p. 98.
- [10] D.G. Schimmel, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 479.
- [11] E.L. Williams, J. Am. Cer. Soc. 48 (1965) 190.
- [12] F.J. Norton, Nature 191 (1961) 701.
- [13] D.Y. Yang, W.S. Yang, S.B. Han, K.H. Lee and W.S. Kim, The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers (1994) 43.