

NH₃가 Si 산화의 열유기 결함에 미치는 영향

金榮旆·金鐵柱*

서울시립대학교 전자공학과

Effects of NH₃ on the Induced Defect in Si Oxidation

Young-Cho Kim and Chul-Ju Kim

Dept. of Electronic Engineering, Seoul City Univ., Seoul 130-743

초 록 본 논문에서는 Si(111)에 대한 건식산화와 어닐링에서 결함의 억제 또는 제거에 NH₃가 효과적임을 밝혔다. 산화방식은 건식산화(dry O₂ oxidation) 및 NH₃산화(NH₃ added in dry O₂ oxidation)를 택하였고 N₂ 및 NH₃/N₂ 분위기에서 어닐링 효과를 평가하였다. 건식산화에서는 발생하는 결함이 성장시간에 따라서 길이가 길어지며, NH₃산화에서는 결함이 발견되지 않았다. 또한 초기산화를 NH₃산화로 하고서 건식산화를 하였을 때 계면에서의 결함을 제거하는 효과가 있다. 건식산화 또는 NH₃산화를 한 후 이를 시료에 대하여 7.5% NH₃/N₂ 분위로 어닐링하면 OSF의 케터링(gettering)효과가 있었다. NH₃산화방식에서 7.5% NH₃/N₂ 분위로 어닐링했을 때가 건식산화방식에 비하여 OSF의 길이가 20% 정도 감소하였다. OSF의 모양은 pit형으로 (111)면에 대하여 (011)면 쪽으로 케터링이 일어났으며 <110>방향으로 식각되는 성질이 있었다.

Abstract In this paper, an NH₃ added during dry oxidation and annealing in Si(111) is clarified effective to suppress or remove defects. Annealing effects in N₂ and NH₃/N₂ ambient are estimated with dry O₂ and NH₃ oxidation(NH₃ added in dry O₂ oxidation) method. Generated defects in dry O₂ oxidation are lengthened according to oxidation time, but any defects in NH₃ oxidation are not found. Dry oxidation, after NH₃ oxidation as an initial oxidation, has the defect-removing effect at the interface of Si-SiO₂. After dry or NH₃ oxidation, the annealing in 7.5% NH₃/N₂ ambient brings out gettering effect of OSF. The annealing in 7.5% NH₃/N₂ ambient for NH₃ oxidation method decreases the length of OSF about 20% compared with dry oxidation method. The feature of OSF is pit type, the gettering is directed to (011) plane for (111) plane, and OSFs are etched following to <110> direction.

1. 서 론

최근 Si 결정의 품질 향상이 급속화되어 집적회로 소자에 매우 양질인 단결정이 사용되고 있다. 그러나 집적회로 소자의 결함 문제는 크게 대두되고 있다.

Si 소자는 열처리 공정에 의해 제작되고, 열처리하는 소자의 형성에 불가결하지만, 동시에 결정 결함을 유기시킨다. 많은 결정 결함이나 금속 불순물은 금지대 내에 깊은 에너지 준위를 만들어 소자 특성에 전기적인 영향을 주게 되어 특성을 저하시키므로 소자의 활성 영역에서 제거할 필요가 있다.

소자의 열유기 결함 문제는 결함의 영향이

직접 관찰되는 영상 소자에서 상징적으로 나타난다. 1967년에 Silicon vidicon¹⁾이 제안되어 그 화상 결함의 대다수가 적층 결함^{2,3)}(Stacking Fault, 특히 열산화시 발생하는 것을 Oxidation-Induced Stacking Faults라 하고 여기서 OSF라 칭한다.)에 기인함이 알려지면서⁴⁾ 열유기 결함 연구상 중요한 계기가 되었다. 당시 Si의 부전위화가 진행되고 있었으나, 그 결과 새로운 OSF의 원인이 되는 미소 결함이 표면화되어 결정성을 향상시킴으로써 소자의 결함 문제에 대처하는 노력이 경주되었다. 그러나 1970년에 전하 결함소자⁵⁾(Charge Coupled Device:CCD)가 발표되어 이를 응용한 CCD 영상 소자⁶⁾(Charge Coupled Imaging De-

vice:CCID)가 본격적인 고체 영상 소자로서 개발되면서 열유기 결합 문제는 새로운 국면에 접하게 된다.

OSF는 웨이퍼 표면에 잔유하고 있는 기계적 손상⁷⁾이나 표면 부근에 존재하는 swirl 결합⁸⁾을 제거(gettering)하는 방법은 Geotzberger와 Shokley⁹⁾의 제안 이래 많은 연구가 되어져 왔다. OSF 발생 방지에 관해서는 인화산법¹⁰⁾이나 HCl 산화법¹¹⁾등 많은 방법이 제안되어 있다.

본 연구에서는 건식산화(dry O₂ Oxidation) 또는 NH₃산화(O₂/NH₃ Oxidation)에서 NH₃가 OSF에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. NH₃산화는 건식산화에 NH₃를 미량 첨가시켜서 열산화하는 방법으로서 새로운 산화방법이다.^{12~14)} 이들 Si 산화에서 성장법을 다르게 했을 때 발생하는 결함 길이(defect length)의 변화를 관찰하고 전공정 및 후공정에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 건식산화시 NH₃를 첨가하는 방법과 NH₃어닐링을 행함으로써 산화시에 발생하는 OSF의 거동을 관찰하고 NH₃가 이들에 미치는 효과를 평가한다.

2. 실험 방법

산화 실험에 사용된 시료는 n형 Si(111)이며 저항률은 1-2Ωcm이다. 산화막 성장은 1100℃에서 하였고 기존 열산화 방식인 건식산화와 건식산화에 NH₃를 2.5-80%로 첨가한 NH₃산화방식을 택하였다. 산화시간은 각 산화법에 대하여 1시간부터 20시간까지 변화시켰다. 재산화(reoxidation)방식으로 건식산화 또는 NH₃산화로 초기산화한 후 BHF용액을 이용하여 산화막을 제거하고 다시 NH₃산화 또는 건식산화를 하였다. 다른 방법으로는 건식산화를 일정시간한 후, 연이어 in situ로 NH₃를 첨가하는 산화와 일정시간 NH₃산화를 하다가 건식산화로 전환하여 산화하였다. 이와같은 공정이 끝난 시료에 BHF용액으로 산화막을 제거하고 sirtl용액(HF:CrO₃:H₂O=100ml:75gm:200ml)에서 3분간 식각한 후 나타나는 결함의 크기를 관찰하였다. 각 산화방식에 따른 산화시간의 변화에 대하여 각 조건에서의 결함크기로 NH₃가 Si산화에 미치는 영향을 평가하였다.

Si 표면에 의도적으로 산화유기 결함을 발

생시키기 위하여 웨이퍼 표면에 기계적 손상을(111)면과 (100)면 방위에 따라서 십자형으로 가하였다. 이들 시료를 건식산화방식과 NH₃산화방식, HCl산화방식 등으로 산화막을 성장시키고 그 막을 BHF로 제거하고서 계면에서의 결함을 관찰하였다. 여러 방식에 의해 산화막이 성장된 시료에 대하여 N₂, NH₃/N₂ 분위기에서 열처리(annealing)하고서 산화막을 제거한 후 계면에서의 결함을 관찰하여 NH₃가 어닐링에 미치는 영향을 검토하였다. 결함에 대한 평가는 광학현미경과 SEM을 사용하였다. OSF의 식각에 대한 거동을 알아보기 위하여 (111)면에 대하여 (110)방향으로 벽개면을 만들어서 SEM으로 평가하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1. NH₃가 OSF에 미치는 영향

OSF의 형성 메커니즘은 완전하게 이해되어 있지 않은 상태로 다음과 같이 정의된다. 즉, 웨이퍼의 산화는 원래 불완전하게 이루어지는 것으로서, 열산화시 산화온도에 의한 열평형치 이상의 과잉 격자간 Si이 SiO₂-Si계면에 형성된다. 이 과잉 Si은 어떠한 석출 핵(site)이 존재하면 그곳에 석출 또는 의축되어 OSF로 성장한다. OSF가 heterogeneous 핵에 형성되는 것은 인정되고 있다. 그러나 열산화가 과잉 Si을 공급하고, 그 결과 OSF가 성장한다는 것은^{15,16)} 열산화가 공격자를 소비한다는 입장에서 OSF의 성장을 논한 초기의 standers¹⁷⁾ 등의 이론과는 다르며, 현재는 전자의 이론이 널리 알려져 있다. 이러한 OSF는 산화막이 성장함에 따라서 적층적으로 그 길이가 길어진다.

표 1은 건식산화에 NH₃의 첨가량을 변화시켰을 때 발생하는 결함의 길이(defect length)를 관찰한 결과이다. 시료 1-5까지는 NH₃의 농도를 2.5%로 고정시키고 산화시간이 각각 1, 3, 6시간일 때 발생된 결함을 관찰한 결과이나 결함은 존재하지 않았다. 시료 4, 5는 NH₃ 농도를 2.5%, 7.5%, 15%로 변화시키고 산화시간이 12시간과 20시간일 때 발생된 결함을 관찰한 것으로 역시 결함은 발견되지 않았다. 시료 6-9는 NH₃를 첨가하지 않고 건식산화를 각각 3, 6, 12, 20시간 하였을 때이며 결함 길이가 각각 약 ~35, ~70, ~90, ~

100 μ m이었다. 이와같이 NH₃산화에서는 산화막 성장시 NH₃에 의해 결함의 발생을 억제하는 일종의 제거 효과가 있음을 알 수 있다. 시료 10은 시료 6과 동일한 조건으로 3시간 동안 건식산화막을 성장시킨 후 산화막을 제거하고 세척(etch off)하고서 다시 2.5% NH₃를 첨가하여 건식산화했을 때 결함을 관찰한 것이며 결함은 관측되지 않았다. 이는 NH₃산화는 초기 건식산화의 영향에 관계없이 시료 3과 같이 결함 유기가 없는 산화막이 성장함을 보인다. 시료 11은 시료 3과 같은 조건인 2.5% NH₃건식산화를 하고 연이어 건식산화

법으로 산화막을 성장시킨 결과로써 결함은 발생되지 않았다. 이는 초기 산화를 NH₃산화법으로 행하고 후속공정으로 건식산화 했을 때(reoxidation)는 초기 산화에 의한 제거 효과에 의해 결함 유기의 억제가 일어남을 보인다. 시료 12는 시료 3과 같은 조건인 2.5% 건식산화를 하고서 그 산화막을 제거한 후 건식산화법으로 6시간 동안 재산화한 경우인데 시료 7과 같이 약 ~70 μ m 정도의 결함이 관측되었다. 이는 NH₃산화막이 성장시 결함의 제거 효과가 있으며 기관에 미치는 영향이 없음을 알 수 있다.

Table 1. Changes of defect length with various NH₃ concentration and dry O₂ oxidation.

Wafer No.		Oxidation time(hr)	NH ₃ Concentration(in volume %)	Defect Length(μ m)
Oxidation Temperature: 1100 $^{\circ}$ C (111), N type, 1-2 Ω cm				
1		1	2.5	0
2		3	2.5	0
3		6	2.5	0
4		12	2.5, 7.5, 15	0
5		20	2.5, 7.5, 15	0
6		3	0	~35
7		6	0	~70
8		12	0	~90
9		20	0	~100
10	1st	3	0	~35
	2nd	6	2.5	0
11	1st	3	2.5	0
	2nd	6	0	0
12	1st	3	2.5	0
	2nd	6	0	~70

이상의 결과에서 건조 산화에 NH₃를 미량으로 첨가하면 산화시에 결함 유기를 억제하는 성질이 있음을 알 수 있다. NH₃의 열분해에 의한 수소가 성장 산화막 표면 또는 계면에 발생하는 공결함(dangling bond)을 완화하는 것으로 추정된다. 실제로 일련의 실험결과에서 N성분이 검출되고 있으나 어닐링에 의해 감소되었고, H-bond가 발생되고 있음을 확인하였으며, 산화 또는 어닐링시에 절화막은 형성되지 않았다. 또한 OSF의 성장속도는 산화속도에 의존하는 것으로 알려져 있으나, 건조산화에 비하여 NH₃산화시의 산화속도가 빠르지만¹²⁻¹³⁾ 표 1의 시료 11에서 알 수 있듯이 NH₃산화후 이어서 6시간의 건조산화를

하여도 결함의 발생은 일어나지 않았으며, 건조산화후 성장막을 제거하고서 NH₃산화를 하여도 결함은 발생되지 않으므로 OSF의 발생이 산화방법과 산화속도와는 무관함을 보여준다. NH₃의 첨가량은 2.5~30%까지 유용하며 80% 이상일 때는 수소 과다 현상이 일어남을 확인하였다.

2. NH₃가 어닐링에 미치는 영향

OSF의 성질중 수축(retro-growth)¹⁸⁾이 있다. 이것은 고온에서 장시간 산화를 하거나, 비산화성 분위기에서 어닐링했을 경우에 관찰되는 OSF의 수축 현상으로, OSF의 형성이 성장과 수축의 경합 관계에서 이루어짐을 뜻

한다. OSF의 수축 메카니즘은 성장과는 역으로 격자간 Si의 방출에 의해 설명된다. 성장과 수축의 임계 온도는 산화방식, 면방위에 의존한다. 본절에서는 성장된 산화막의 어닐링에 NH_3 가 미치는 영향에 대하여 논한다.

그림 1은 표 1의 시료 6에서 발생하는 결함에 대한 NH_3 어닐링 효과를 보인 것이다. 2.5% NH_3/O_2 에 의한 어닐링 효과를 0.35 HCl/ O_2 에 의한 어닐링 효과와 비교하기 위해 동일한 결함의 크기를 갖는 시료를 사용하였다. 그림에서 알 수 있듯이 0.3% HCl/ O_2 에 의한 어닐링은 300분 이상에서 OSF가 거의 사라진다. 한편 2.5% NH_3/O_2 어닐링은 약 180분 정도에서 OSF가 사라진다. 따라서 NH_3/O_2 분위기에 의한 산화는 현재 게이트 산화막으로 사용되는 건조 산화막에 대해서도 계면 상태를 향상시키는 효과가 있으며 HCl/ O_2 분위기보다 우수함을 알 수 있다. 이와같은 현상은 NH_3/O_2 에 의해 추가적으로 산화가 일어나면서 건식산화가 가지는 계면 특성을 NH_3 산화의 계면 상태로 개선하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 N_2 및 2.5% NH_3/N_2 분위기에서 30분 동안 어닐링하였을 때, OSF의 크기가 각각 $8\mu\text{m}$ 및 $6\mu\text{m}$ 정도로 후자의 경우가 근소하게 결함제거의 효과가 우수함을 알 수 있다.

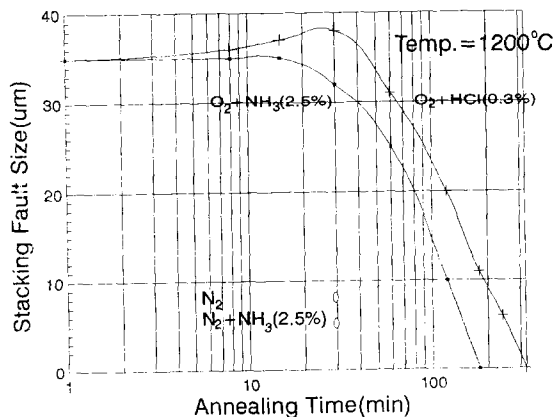


Fig. 1. Stacking fault size plotted against annealing time for various annealing conditions.

즉 NH_3 는 O_2 뿐만 아니라 N_2 에 희석될 때도 계면에 존재하는 결함을 제거하거나 감소시키는 효과가 있다.

그림 2는 Si 웨이퍼에 인위적 손상(scratch)을 주어서 건식산화법 및 NH_3 산화법에 의해 성장된 산화막에 대하여 N_2 및 NH_3/N_2 어닐링 효과를 알아보기 위한 OSF 현미경사진이다. 일반적으로 기계적 손상에 기인한 OSF발생의 특징은 그 크기가 균일하다고 알려져 있다. 그림에서 각 조건의 범위내에서 OSF의 크기가 같음을 알 수 있다.

그림 2의 (a)와 (b)는 건식산화막을 1100°C 에서 1시간 성장시키고, 450°C 에서 (a)는 N_2 분위기로 30분간 (b)는 7.5% NH_3/N_2 분위기로 20분간 어닐링 하고서 관찰한 사진이다. 그림 2의 (c)와 (d)는 건식산화시 7.5% NH_3 를 첨가한 NH_3 산화막을 1100°C 에서 1시간 성장시키고, 450°C 에서 (c)는 N_2 분위기로 30분간 (d)는 7.5% NH_3/N_2 분위기로 20분간 어닐링하고서 관찰한 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 건식산화법에 의해 성장된 산화막보다는 NH_3 산화법에 의해 성장된 산화막의 OSF분포가, N_2 분위기보다는 NH_3/N_2 분위기에 어닐링한 것이 손상부위 근처로 집중되고 있음을 알 수 있다. 이 결과에서 NH_3 가 O_2 또는 N_2 에 희석되었을 때 계면의 OSF를 최소화할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한 건조산화인 (a) 및 (b)와 NH_3 산화인 (c) 및 (d)를 비교하면 NH_3 산화는 건조산화에서 볼 수 없는 게터링 효과가 관찰되었다. 열처리에 의해 결함이 밀도가 높은 곳으로 모이는 성질에 의한 게터링 효과가 일어나고 있음을 알 수 있다. 특히 NH_3 산화막에 NH_3/N_2 어닐링을 행하면, 소자의 활성영역에서의 OSF발생을 극소화할 수 있음을 보였다. OSF의 이동은 (111)면에 대하여 (011)면 쪽으로 일어났었다. 또한 (001)면에 대해서는 OSF의 발생이 (111)면에 비해 적음을 알 수 있었다.

그림 3에 인위적 손상 부위에서 $140\mu\text{m}$ 범위내에 존재하는 OSF의 갯수를 그림 2에서 보인 각 조건의 시료에서 관측한 결과를 보였다. 손상부위에서의 OSF는 약 10^7cm^{-2} 정도로 관측되었다. NH_3 산화막에 대한 N_2 어닐링과 7.5% NH_3/N_2 어닐링시에 손상부위에서 각각 $100\mu\text{m}$, $60\mu\text{m}$ 이내, 건식산화막에 대한 N_2 와 7.5% NH_3/N_2 어닐링시에는 각각 $160\mu\text{m}$, $140\mu\text{m}$ 이내의 범위로 게터링이 일어남을 알 수 있다.

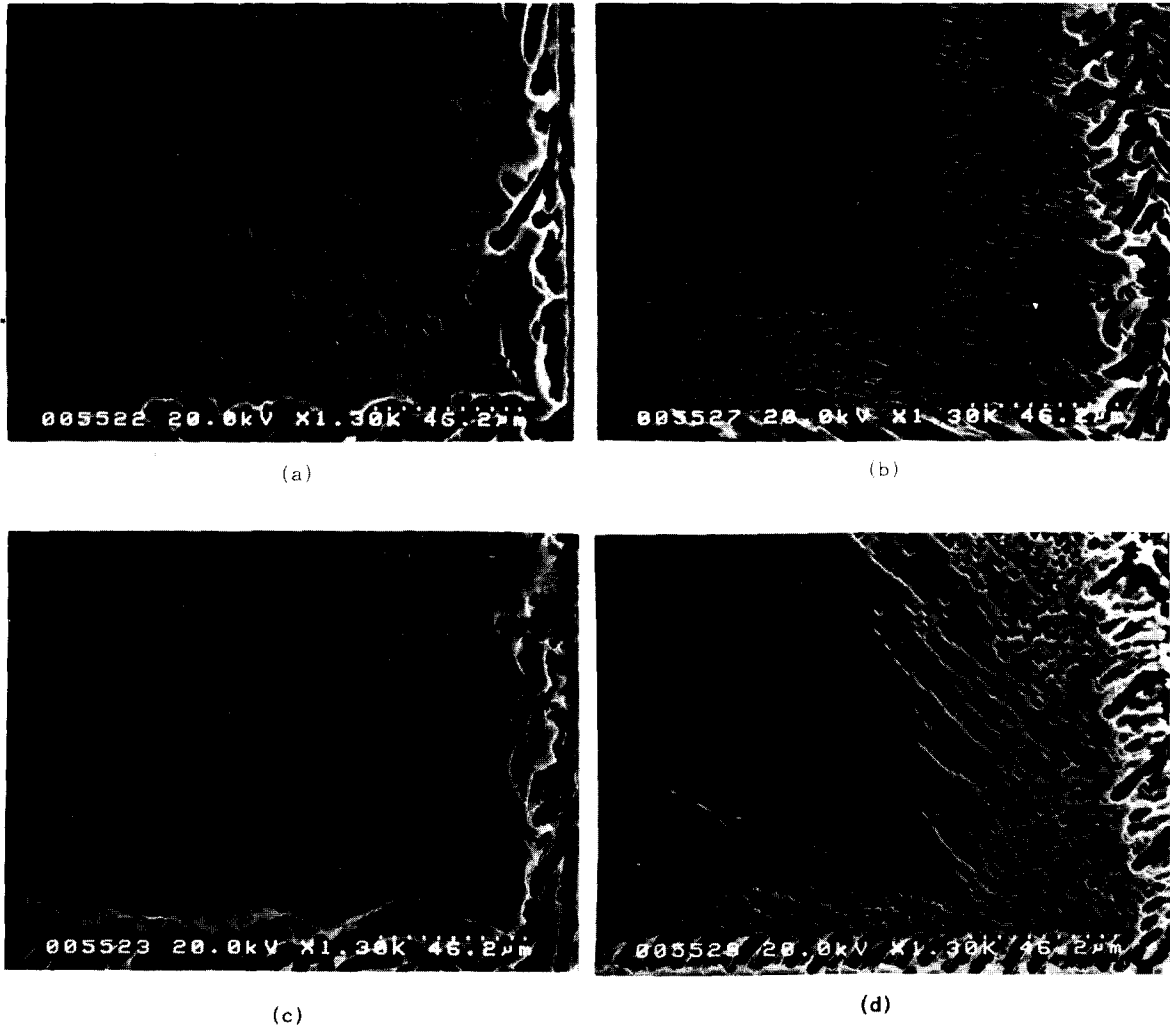


Fig. 2. Photographs showing OSF of intentionally damaged and oxidized samples having (111) plane.

- (a) After dry oxidation for 1100°C (1hr), N₂ annealing for 450°C (30min).
- (b) After dry oxidation for 1100°C (1hr), 7.5% NH₃/N₂ annealing for 450°C (20min).
- (c) After NH₃ oxidation for 1100°C (1hr), N₂ annealing for 450°C (30min).
- (d) After NH₃ oxidation for 1100°C (1hr), 7.5% NH₃/N₂ annealing for 450°C (20min).

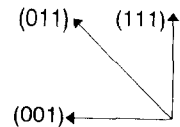


그림 4는 그림 2의 각 시료에서 OSF 한 개에 대한 4만배 사진이다. OSF의 크기와 그 깊이를 명암으로 관찰할 때 건조 산화보다는 NH₃ 산화가 크기가 작고 낮은 깊이인 것을 알 수 있다. 특히 NH₃ 산화와 NH₃/N₂ 어닐링을 행한 (d)의 경우는 그림 2에서 관찰한 게터링 효과와 함께 OSF의 크기 및 깊이가 극소화 됨을 알 수 있다. OSF의 크기는 건조산화시의 어닐링효과가 있을때가 5 μ m였고 NH₃ 산

화때는 4 μ m였으며 길이가 약 20% 감소하였다. 또한 깊이는 건조산화때와 NH₃ 산화때 각각 2 μ m, 1.6 μ m였다. 그림 5에 sirtl 식각을 한 (111)면의 벽개면(cleavage face)을 45°각도로 기울기를 주어서 관찰한 SEM사진을 보였다. 그림에서 (111)면의 끝 부분 즉 (111)면과 (100)벽개면과의 접선 위치에 <110>방향으로 한 개의 OSF가 존재한다. OSF는 깊은 pit 모양으로 되어 있음을 알 수 있다. 그림에서는

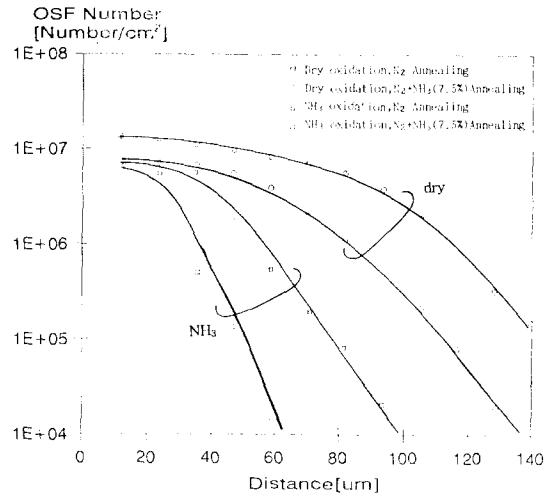
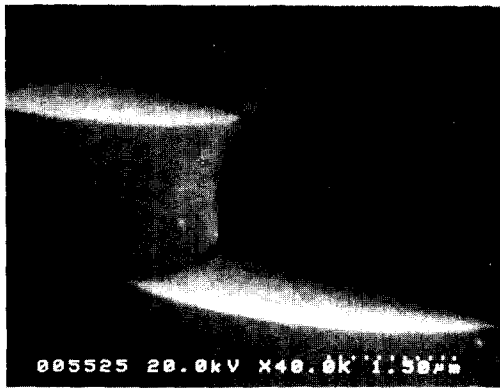


Fig. 3. OSF distribution from the intentionally damaged point to the field direction.

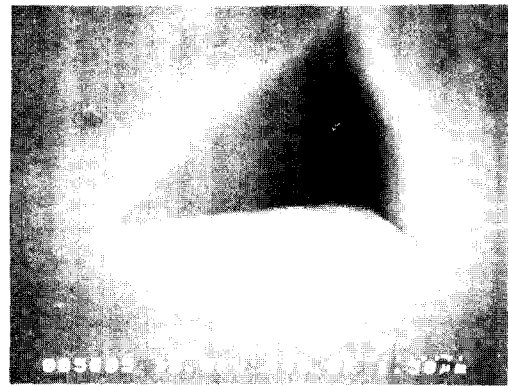
관찰하기 힘들지만 pit의 형태를 상세히 관찰한 결과 적층결함의 영역보다는 부분전위의 부위가 보다 깊게 식각 되었음을 확인 하였다. 이상의 결과에서 산화막에 대하여 기존 어닐링 방법에 NH_3 를 첨가함으로써 결함의 발생을 억제하고 제거 할 수 있음을 보였다.

4. 결 론

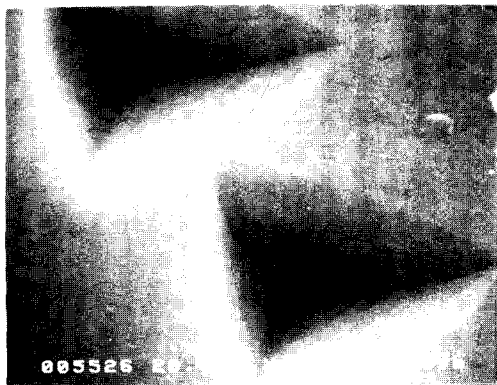
Si(111)에 건식산화시 in-situ로 미량의 NH_3 를 희석하였을 때 NH_3 가 열유기에 의해 발생하는 결함에 미치는 영향을 관찰하였다. 건식산화에서는 산화조건이 변화함에 따라서 결함 길이가 상대적으로 길어지며, NH_3 희석시에는 결함이 발생되지 않았다. NH_3 산화를 하고서 연이어 건식산화를 했을 경우에도 결함이 발생되지 않았으며, 역으로 산화를 했을 때는 발생되었다. 따라서 NH_3 는 건식산화에서 결



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. SEM photographs showing OSF with 40,000 times observed on samples in Fig. 2.

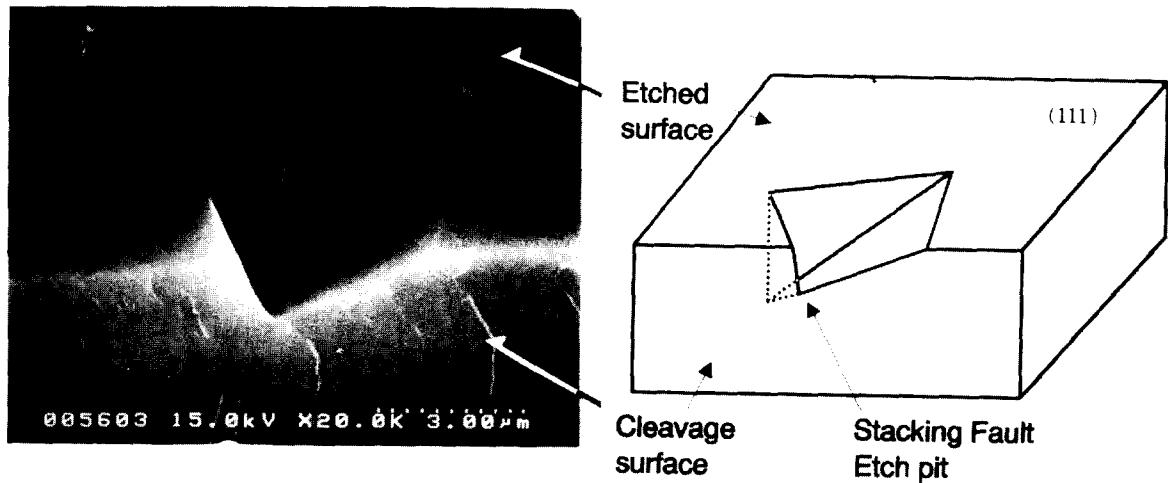


Fig. 5. SEM photographs of OSF's cleavage face observed on sample in Fig. 4 with 45° angles.

함을 제거 하는 성질이 있음을 밝혔다. 또한 Si 웨이퍼에 인위적 손상을 주면서 산화하여 얻어진 산화막에 대하여 기존의 어닐링 방법에 NH₃를 희석하였을 때 NH₃가 열유기에 의해 발생하는 OSF에 미치는 영향을 관찰하였다. 7.5% NH₃/N₂ 어닐링이 가장 효과적이었으며, 이때 결함은 (111)에 대하여 <110> 방향으로 이동하여 제거되었다. 이 결함들은 sirtl 식각에서 (111)면에 대하여 <110> 방향으로 pit 형태로 식각되어졌으며 적층결함의 영역보다는 부분전위 부위가 보다 깊게 식각되는 성질이 있음을 밝혔다. NH₃는 건조산화와 어닐링에서 결함의 억제 또는 제거의 효과가 있음을 산화시에 발생하는 열유기 결함의 거동에서 입증하였다.

참고 문헌

1. M.H. Crowell et al, Bell Syst.Tech.Tech. J., **46**, 491(1967).
2. D.J.D.Thomas, Phys. Status Solid., **3**, 2261 (1963).
3. G.R. Booker and W.J. Tunstall, Philos. Mag., **13**, 71(1966).
4. H. Shiraki et al, Jpn.J.Appl.phys., **10**, 213 (1971).
5. W. Boyle and G. Smith, Bell Syst.Tech.J., **49**, 587(1970).
6. M.F. Tompsett et al, IEEE Trans. Electron Devices, ED-**18**, 992(1971).
7. A.W. Fisher and J.A. Amick, J. Electrochem. Soc., **113**, 360(1966).
8. K.V.Ravi and C.J. Varker, J. Appl.Phys., **45**, 263(1974).
9. A. Goetzberger and W. Shockley, J.App. Phys., **31**, 1821(1960).
10. G.A.Rozgonyi, P.M. Petroff and M.H. Read, J.Electrochem.Soc., **122**, 1725 (1975).
11. H. Shiraki, Jpn.J.Appl.Phys., **14**, 747 (1975).
12. Y.C. Tseng and K. Shono, Jpn.J.Appl. Phys., **28**, L329-L331(1989).
13. Y.C. Tseng and K. Shono, Jpn.J.Appl. Phys., **30**, L222-L223(1991).
14. Young-Cho Kim and Chul-Ju Kim, JSAP, **53**, 636(1992).
15. S.M.Hu, J.Appl.Phys., **45**, 1567(1974).
16. S.P. Murarka, Phys.Rev.B, **16**, 2849 (1977).
17. I.R. Sanders and P.S. Dosbon, Philos.Mag., **20**, 881(1969).
18. S.M. Hu, Appl.Phys.Lett., **27**, 165(1975).