

다공질 실리콘을 이용한 저온 산화막의 제조

류창우 · 심준환 · 이정희 · 이종현 · 배영호* · 허중수**

경북대학교 전자·전기공학부

*산업과학기술연구소

**경북대학교 금속공학과

Realization of Low Temperature Oxide Using Porous Silicon

Chang-Woo Ryu, Jun-Hwan Sim, Jung-Hee Lee, Jong-Hyun Lee
Young-Ho Bae* and Jeung-Soo Huh**

School of Electronic & Electrical Eng., Kyungpook National Uni., Taegu 702-701, Korea

*Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang 790-330, Korea

**Dept. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National Uni., Taegu 702-701, Korea

초 록 다공질 실리콘층(Porous Silicon Layer: PSL)을 사용하여 저온 열산화(500°C, 1시간)와 급속 열산화공정(rapid thermal oxidation: RTO)(1150°C, 1분)을 통하여 저온 산화막을 제조하였다. 제조된 산화막의 특성을 IR흡수 스펙트럼, C-V 곡선, 절연파괴전압, 누설전류, 그리고 굴절률을 조사함으로써 알아보았다. 절연파괴전압은 2.7MV/cm, 누설전류는 0~50V 범위에서 100~500 pA의 값을 보였다. 산화막의 굴절률은 1.49의 값으로서 열산화막의 굴절률에 근접한 값을 나타냈다. 이 결과로부터 다공질 실리콘층을 저온산화막으로 제조할 때, RTO공정이 산화막의 치밀화(densification)에 크게 기여함을 알 수 있었다.

Abstract Low temperature oxide film was obtained by using low temperature thermal oxidation and rapid thermal oxidation(RTO) process(500°C, 1hour wet oxidation and then 1150°C, 1min. RTO) with porous silicon layer(PSL). The characteristics of the oxide film were studied by examining the infrared absorption spectra, capacitance to voltage, breakdown field, leakage current, and refractive index. The breakdown field was 2.7 MV/cm and the leakage current was 100~500 pA in the range of 0~50 V. The refractive index(1.49) of the oxide film was almost equal to that of the thermal oxide(1.46). It was found that RTO process effectively densify the oxidized PSL formed during low temperature oxidation process.

1. 서 론

집적회로 제조기술에서 소자의 절연을 위해서는 ISOPLANAR¹⁾, LOCOS²⁾ 등을 이용한 고온열산화에 의한 두꺼운 산화층이 필요하게 되었다. 그러나 고온에서의 장시간 산화는 불순물의 재확산과 실리콘 웨이퍼에서의 stress 등으로 인하여 회로의 특성을 저하시킨다³⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Watanabe 등⁴⁾은 bulk 실리콘을 직접산화시키는 대신에 다공질 실리콘을 이용하여 두꺼운 산화막을 형성시키는 방법을 고안하였다. 다공질 실리

콘은 벌크실리콘(bulk silicon)과는 달리 표면적과 화학적 활성이 크기 때문에 저온에서도 쉽게 산화가 가능하며^{5, 6)}, 산화속도는 벌크실리콘에 비해 80~130배 정도 빠른 것으로 알려져 있다⁷⁾. 따라서 Silicon on Insulator(SOI) 구조의 실현을 위한 새로운 기술로서 다공질 실리콘 산화막의 이용에 많은 관심이 모이게 되었다.

현재 집적회로 공정에 이용되는 산화막은 전기적인 분리, 게이트의 절연체, 유전체 혹은 표면보호막 등의 용도로 사용되고 있으며, 그 용도에 따라 요구되는 특성은 조금씩 차이는

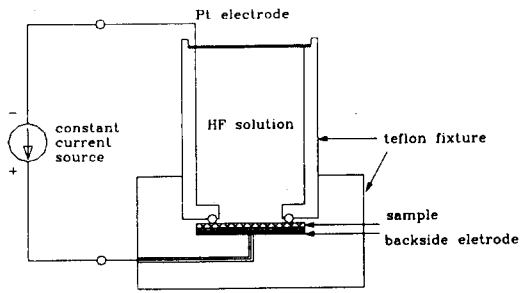


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for anodic reaction

있으나 높은 항복전압, 높은 유전상수, 좋은 계면특성, 그리고 좋은 표면 평탄특성을 가져야 한다. 이러한 목적을 위하여 열산화법에 의한 성장 산화막이 주로 사용되고 있다. 하지만 열산화법에 의해 성장된 산화막은 산화막자체의 제반특성은 우수하나 공정시 높은 온도가 요구되는 단점이 있다.

본 논문에서는 실리콘 기판을 사용하여 저온에서 쉽게 산화가 가능한 다공질 실리콘층을 형성하여, 이를 500°C의 저온에서 열산화한 후, 산화막의 절연특성을 개선하기 위하여 후처리 공정인 RTO⁹⁾를 통하여 저온산화막을 제조하고, 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 실리콘 기판은 p형 (100), $\rho = 17 \sim 21 \Omega \cdot \text{cm}$ 이며, 양극 반응시 전류분포를 균일하게 하고 좋은 저항성 접촉을 만들어주기 위하여, 시편 뒷면에 Boron을 100keV, $5.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 로 이온 주입하였다. 준비된 시편의 뒷면에 Al을 3000 Å 증착한 후, 본 연구실에서 제작한 양극반응 장치를 사용하여 다공질층(Porous Silicon Layer: PSL)을 형성하였다⁹⁾. 양극반응 장치는 Fig. 1.에 나타나 있다. 반응기의 몸체는 모두 테프론으로 제조되었으며 두개의 백금 전극을 통해 정전류를 공급하였다.

양극반응 조건은 전류밀도 50mA/cm²인 정전류원과 35% HF(48wt% HF: C₂H₅OH: H₂O = 4:1:1) 용액을 사용하였으며, 반응시 기포제거를 위해 에탄올을 혼합하였다. 이때 사용된 반응시간은 2분이었다. 양극반응을 통해 얻은 PSL층의 산화조건에 따른 특성을 조사하기 위하여, 첫째로 500°C, 10시간 열산화한 시편,

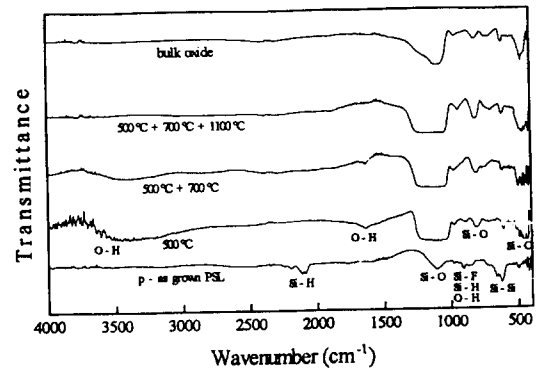


Fig. 2. Infrared absorption spectra for oxidation temperature.

이 시편을 다시 700°C, 5시간 열산화한 시편, 그리고 이 시편을 1100°C 1시간 산화한 시편을 제조하였다. 둘째로 저온 산화시 산화 시간에 따른 특성을 알아보기 위하여, 열산화 온도를 500°C로 고정시킨 후, 1시간, 2시간, 5시간, 그리고 10시간씩 4가지 조건으로 습식 산화를 수행하였다. 마지막으로 PSL층을 저온 열산화한 후, 후처리 공정인 Rapid Thermal Oxidation(RTO)를 통하여 산화막의 절연 특성 개선여부를 조사하였다. 이때 사용된 조건은 500°C, 1시간 열산화한 시편과 이 시편을 700°C, 1시간 열산화한 시편을 가지고 산소분위기에서 1150°C, 1분간의 열처리 공정이었다.

제조된 PSL의 산화후 산화정도를 알아보기 위해 IR분석을 하였다. Al전극을 형성한 후 C-V측정은 HP 4280A C-V plotter를 사용했으며, 절연과피전압은 SONY tektronix 370A programmable curve tracer를 사용하여 측정하였다. 그리고, Ellipsometer를 사용해서 제조된 Oxidized Porous Silicon Layer(OPSL)의 굴절률을 측정해 보았다.

3. 결과 및 고찰

양극반응으로 형성된 다공질 실리콘은 큰 표면적을 가지며, Si-H결합에 의한 화학적 활성이 크기 때문에 저온에서도 산화가 급격하게 일어나는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 이때 PSL을 산화시킬 때 나타나는 스트레스를 최소화하기 위한 최적 기공도(porosity)는 56%로 알려져 있다⁴⁾. 실험에 의해 제조된 PSL의 기공도는 약 60%를 나타내어 최적 기공도에

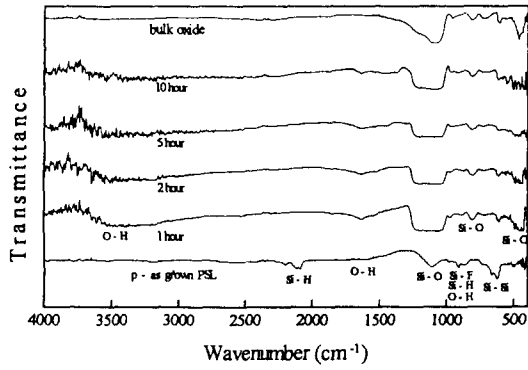


Fig. 3. Infrared absorption spectra for oxidation time.

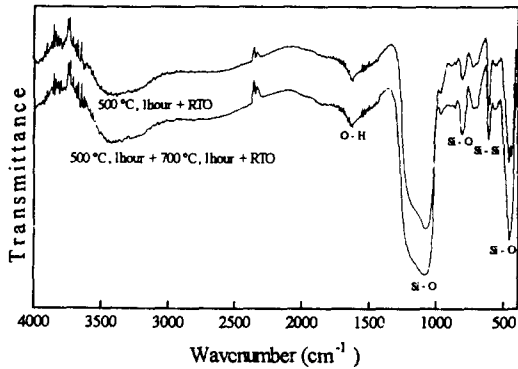


Fig. 4. Infrared absorption spectra of the samples after low temperature oxidation and RTO.

근접한 값을 보였다. 이때 기공도는 반응에 의해서 용해된 실리콘의 무게와 다공질 실리콘 영역의 반응전 무게의 비로 정의할 수 있으며¹⁰⁾, 시편의 무게는 Electric Microbalance로 측정하였다.

Fig. 2는 PSL층의 산화온도 조건에 따른 특성을 조사하기 위하여 세가지 온도에 대한 OPSL의 Infrared(IR) 흡수 스펙트럼과 OPSL과 비교를 하기 위한 as-grown PSL과 벌크 산화막(bulk oxide)의 흡수 스펙트럼을 나타낸 그림이다. PSL을 먼저 500°C, 10시간 습식산화하고, 이 시편을 다시 700°C, 5시간 습식산화 한 후, 그리고 마지막으로 이 시편을 1100°C, 1시간 습식산화하였다. 이때 비교를 위한 벌크 산화막은 마지막 공정에서 나온 시편이다.

그림에서 파수가 3500cm⁻¹, 1600cm⁻¹인 흡수 peak는 O-H 결합, 1900cm⁻¹은 Si-H의 결합, 1100cm⁻¹, 850cm⁻¹, 480cm⁻¹은 Si-O 결합, 600cm⁻¹은 Si-Si결합을 나타낸다. As-grown

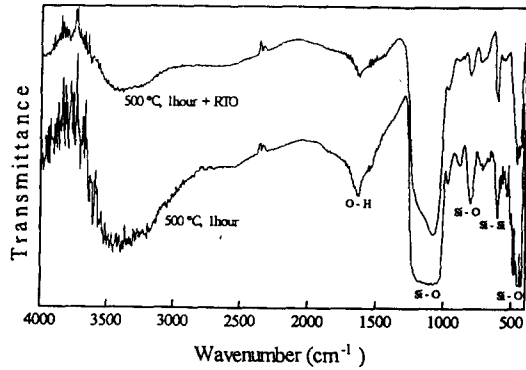


Fig. 5. Infrared comparison of low temperature oxidation samples before and after RTO.

PSL의 경우 O-H 결합, Si-H 결합, 그리고 Si-Si 결합이 나타났으며, Si-H 결합과 Si-O 결합은 양극반응시 실리콘과 HF 용액사이에서 생성되는 것으로 판단된다³⁾. 산화온도가 상승함에 따라 산화량의 증가로 Si-O 결합의 흡수 peak는 크게 되고 Si-H와 O-H결합의 흡수 peak는 감소하며 1100°C로 고온산화시킬 경우 Si-Si 결합은 다소 존재하나 Si-H 결합의 흡수 peak는 완전히 소멸하여 벌크산화막에 근접함을 알 수 있다. 그러나 벌크산화막의 Si-O 결합의 peak에 비해 저온열산화한 시편의 경우는 SiO₂결합이 산재함으로서 Si-O 결합의 peak부분이 넓게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 3은 저온 산화시 산화시간에 따른 OPSL의 특성을 분석하기 위하여 열산화 온도를 500°C로 고정시킨 후, 각각 1시간, 2시간, 5시간, 그리고 10시간 습식산화를 한 시편의 IR흡수 스펙트럼이다. 산화시간의 증가에 따른 OPSL의 특성 변화는 크게 나타나지 않았으며, 다만 O-H 결합과 Si-Si결합 peak가 약간씩 줄어들었다. 따라서 저온 산화공정에서는 산화시간이 산화막특성에 크게 기여하지 않음을 알 수 있었다.

OPSL의 산화막특성을 개선하기 위하여 P-PSL을 저온열산화한 후, 후처리 공정인 RTO를 수행하였다. Fig. 4는 500°C, 1시간 습식열산화한 후 이를 산소분위기에서 1150°C, 1분 동안 RTO를 한 시편과 500°C와 700°C에서 각각 1시간씩 열산화한 후, 위와 같은 조건으로 RTO를 한 시편의 IR 흡수 스펙트럼을 비교한 것이다.

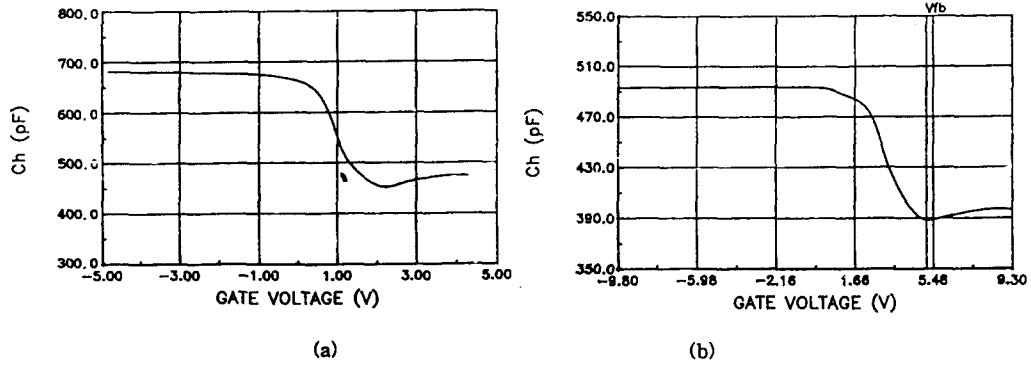


Fig. 6. C-V characteristics of OPSL. (a) 500°C, 1hour and 700°C, 1hour (b) 500°C, 1hour and RTO(1150°C, 1min, O₂)

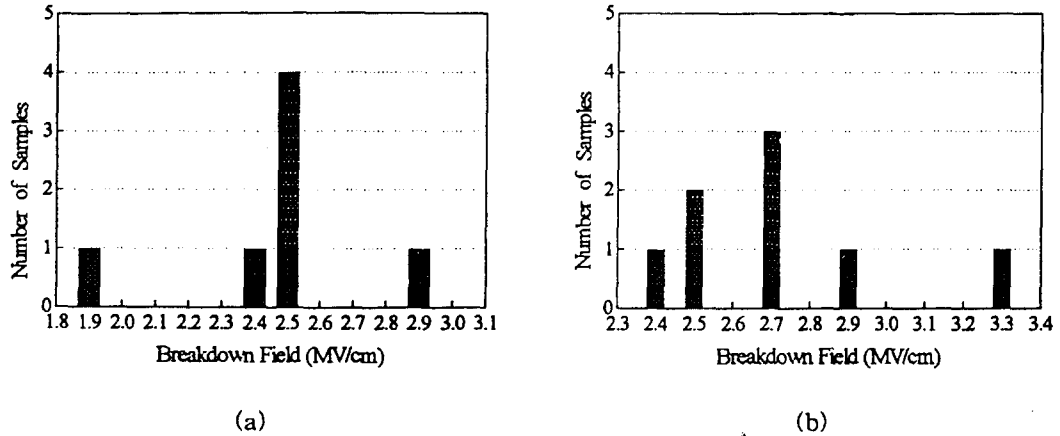


Fig. 7. Breakdown field of OPSL. (a) 500°C, 10hour (b) 500°C, 1hour and RTO(1150°C, 1min, O₂)

그림에서 700°C에서 1시간 산화를 더해준 시편과 500°C에서만 산화한 시편을 비교해 보았을 때, O-H 결합, Si-H결합, Si-O결합에서 큰 차이점이 나타나지 않았다. 따라서 저온 산화시 500°C에서의 산화만으로도 충분한 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Fig. 4에서 얻은 결과를 토대로 하여, 산화온도를 500°C로 고정하여 1시간 열산화한 시편과 이를 RTO한 시편의 IR분석이다. 저온 산화시 RTO공정을 추가해 줌으로써 O-H peak가 상당히 줄었으며, Si-O peak의 폭이 bulk 산화막의 폭에 더욱 가까워진 것을 알 수 있다. 따라서, 저온공정시 RTO공정을 통하여 산화막 특성을 크게 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 500°C, 700°C에서 각각 1시간동안 열산화만으로 제조된 시편과 500°C, 1시간 열산화한 후, 이를 RTO한 시편의 C-V곡선을 비교한 것이다. 그림 (a)의 최대 커패시턴스

(capacitance)는 약 680pF이고, 그림 (b)의 최대 커패시턴스는 약 490pF를 나타내었다. 저온산화시 RTO공정을 함으로써 최대 커패시턴스 값이 약 190pF정도 줄어 들었다. 이는 RTO공정에 의해 PSL층의 산화 깊이가 더욱 증가함을 나타내는 것이다. 따라서 저온 산화공정 후의 RTO공정은 PSL의 산화를 더욱 깊고 치밀하게 하며, 또한 산화막질도 크게 개선할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 7은 제조된 산화막의 절연파괴전압을 측정된 것이다. 그림(a)는 500°C, 10시간 습식산화한 시편으로서 절연파괴전압은 2.5MV/cm의 값에서 최대 분포를 보였다. 그러나 그림 (b)의 500°C, 1시간 열산화한 후, 1150°C에서 1분간의 RTO처리를 한 시편의 절연파괴전압의 최대 분포는 약 0.2MV/cm정도 증가한 2.7MV/cm의 값을 나타냈다. 이것으로부터 RTO를 통한 후속 공정으로 절연특성이 상당히 개선되었음을 알 수 있었다.

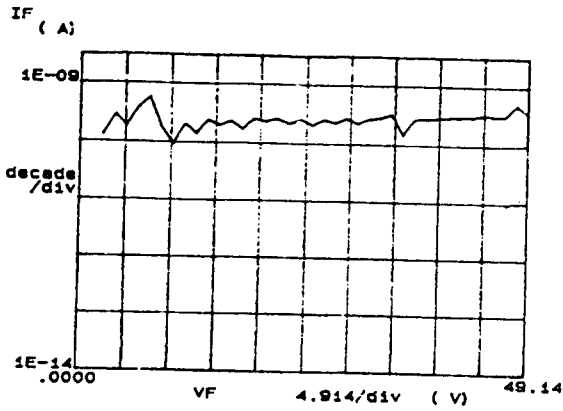


Fig. 8. Leakage current of p-type OPSL by RTO.

Fig. 8은 500°C, 1시간 습식열산화한 후 RTO한 시편을 HP4145 semiconductor parameter analyzer로 측정한 누설전류이다. 0~50V의 인가전압에서 100~500pA의 값을 보였다.

마지막으로, Ellipsometer를 사용해 OPSL의 굴절률을 측정함으로써 다공질 실리콘의 산화된 정도를 알아보았다. 양극반응 후의 PSL층은 2.64의 굴절률을 보였고, 500°C에서 1시간 산화한 시편의 굴절률은 2.4의 값을 보였다. 그러나 이 시편을 RTO처리 한 후의 굴절률은 1.49로 bulk 산화막인 굴절률인 1.46에 근접한 값을 보였다. 실제로 열산화된 다공질 실리콘 층은 Si, SiO₂, SiO, pore등의 복잡한 조성으로 이루어져 있는데, RTO를 해준 시편의 굴절률이 bulk 산화막의 값에 근접함에 따라 산화 및 치밀화(densification)가 증가된 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

다공질 실리콘을 이용한 저온산화막을 제조하기 위하여 산화의 온도 및 시간에 따른 IR spectrum, C-V특성, 절연과피전압, 누설전류, 그리고 굴절률 측정을 통하여 다공질 실리콘의 산화특성을 분석비교하였다. 이를 통하여 얻은 저온산화막의 공정조건은 500°C, 1시간의 열산화와 1150°C, 1분간의 RTO공정이었다.

절연과피전압은 500°C 저온 산화막이 2.5MV/cm의 값을 보였다. 500°C, 1시간 습식열산화한 후 RTO한 시편의 누설전류는 0~50V의 인가전압에서 100~500pA의 값을 보였고, ellipsometer를 이용한 산화막의 굴절률 또한 1.49의 값으로서 SiO₂산화막의 굴절률에 근접한 값을 나타냈다. 이 결과로부터 다공질 실리콘의 저온산화막을 제조할 때, RTO공정이 OPSL의 산화 및 치밀화(densification)의 증가에 크게 기여함을 알 수 있다. 따라서 이의 방법으로 제조된 다공질 실리콘 저온산화막은 저온 공정을 요구하는 곳에서 소자의 절연막이나 전기적인 분리층으로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. D. Peltzer and B. Herndon, *Electronics*, pp. 52 (1971)
2. J.A. Appels, E. Kooi, M.M. Paffen, J.J.H. Schatorje' and W.H.C.G. Verkuylen, *Philips Res. Rep.*, **25(3)**, 118 (1970)
3. T. Unagami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19(2)**, 231 (1980)
4. Y. Watanabe, Y. Artia, T. Yoksyama and Y. Igarashi, *J. Electrochem. Soc.*, **122(10)**, 1351 (1975)
5. K.H. Beckmann, *Surf. Sci.*, **3**, 314 (1965).
6. T. Unagami and M. Seki, *J. Electrochem. Soc.*, **125(8)**, 1339 (1978)
7. H. Takai and T. Itoh, *J. Appl. Phys.*, **60(1)**, 1 (1986)
8. J. Nulman, J.P. Krusius, and A. Gat, *IEEE Electron Devices Letters*, EDL-6, 205 (1985)
9. 최광돈, 이종현, 손병기, 신종욱, 대한전자공학회 논문지, **25(11)**, 31 (1988)
10. H. Unno, K. Imai and S. Muramoto, *J. Electrochem. Soc.*, **134(3)**, 645 (1987)