

O₂ 및 H₂O를 산화제로 하는 NH₃/O₂ 산화의 성장모델 제안

김영조

청운대학교 전자공학과

A Proposal to Growth Model of NH₃/O₂ Oxidation with species of O₂ and H₂O

Y. C. Kim

Dept. of Electronic Engineering, Chungwoon University

e-mail : yckim@cwunet.ac.kr

(1999년 6월 21일 받음, 1999년 8월 11일 최종수정본 받음)

초록 $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$ 의 화학반응식을 가지며 O₂ 및 H₂O를 산화제로 하는 NH₃/O₂ 산화의 성장모델을 세웠으며, 그 결과 Fick의 제 1 법칙을 기초로 하는 건식 및 습식 산화메카니즘으로 이해되는 Deal-Grove의 산화막 성장모델과 유사한 결과가 도출되었다. 이 성장모델에 의하면 산화제 O₂ 및 H₂O가 상호보완적으로 산화에 영향을 미치므로 산화온도 뿐 아니라 NH₃/O₂의 유량비도 산화율을 결정한다. rapid thermal processing (RTP)에 의한 산화막 성장실험으로 본 연구에서 제안하는 성장모델을 확인하였으며, NH₃ 분자의 분해에 의해 발생하는 N 원자의 산화막 내부확산을 secondary ion mass spectroscopy (SIMS)로 확인하였으며, Auger electron spectroscopy (AES) 측정결과 N 원자의 존재는 무시할만한 수준이었다.

Abstract The growth model of NH₃/O₂ oxidation, in which the equation of chemical reaction is $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$ and oxidizing species are O₂ and H₂O molecules, was established and led to the similar result of the model of Deal-Grove which explains the mechanism of dry and wet oxidation on the basis of Fick's 1'st law. The flow rate of NH₃/O₂ determines the oxidation rate, since the oxidizing species, O₂ and H₂O, affect complementarily the growth rate in NH₃/O₂ oxidation. The proposed growth model in this work was confirmed with the oxidation experiment by the rapid thermal processing (RTP) system and the diffusion into the inner oxide film of nitrogen generated by decomposition of NH₃ molecules was ascertained in secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and in Auger electron spectroscopy (AES) measurement it was regarded to be negligible.

1. 서 론

MOS(metal oxide silicon) 구조는 산화막 내부에 존재하는 유동전하(mobile oxide charge, Q_m), 산화막 포획전하(oxide trapped charge, Q_t), 고정전하(fixed oxide charge, Q_f), 그리고 실리콘 기판과 산화막의 계면에 존재하는 계면 포획전하(interface trapped charge, Q_i) 등이 존재하며 이를 전하는 전기적 특성을 저하시키는 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 특히 계면 포획전하는 열산화막 성장시 SiO₂/Si 계면에 필연적으로 발생하는 구조적 결함에 기인하기 때문에 근본적인 제거가 불가능하다. 또한 기판이동기술(layer transfer technology) 등을 비롯한 미세구조 소자 제작에 있어서 저온산화와 저온 어닐링의 필요성이 강조되고 있다.^{3~5)} 따라서 산화막의 내부 및 계면의 특성을 개선하고 저온산화가 가능한 많은 방법들(advanced oxidation method)이 제안되어 왔다.^{6~12)}

대표적인 개선된 산화방법(enhanced oxidation method)은 HCl 첨가산화법(HCl added dry O₂ oxidation)^{6,7)}으로 산화막 내부 및 계면의 전하를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 이 산화법은 3 단계의 과정으로 이해되고 있다. 즉, 산화막 표면으로부터 실리콘 기판으로 O₂ 분자가 확산

하여 기판의 실리콘과 반응하여 SiO₂를 형성하는 과정, 실리콘기판의 실리콘 원자를 고온에서 식각하는 과정, 식각된 실리콘 원자가 산화막 표면으로 확산하면서 확산해 들어오는 O₂ 분자와 결합하여 산화막 내부 및 표면에서 산화를 진행하는 과정이다. 산화막의 특성 개선은 나트륨 이온의 감소와 더불어 산화막의 항복전압 증가 및 계면 포획전하의 감소를 전제로 할 때, HCl 첨가산화법은 염소(Cl)가 첨가됨으로써 게터링 효과를 발생한다고 알려져 있으며 실제 OSF(oxidation-induced stacking faults)의 감소가 보고되었다.⁷⁾ 그러나, 이 산화법의 중요한 단점은 실리콘 기판을 식각하기 위해 최근의 VLSI(very large scale integrated circuits) 제조공정에서 기피하고 있는 고온공정을 전제로 한다는 점이다. 또 다른 개선된 산화법은 HF 첨가산화법⁸⁾으로, 이 산화법은 O₂+HF 혼합기체에 의해 산화막을 형성할 때 HF에 의해 작은 기포(micropore)가 발생되기 때문에 HCl 첨가산화법과 달리 저온공정임에도 불구하고 산화막의 전하를 감소시키는 문제를 효과적으로 해결하지 못하고 있다. 또한 절연파괴 특성과 누설전류 특성이 건식산화에 비해 우수한 N₂O에 의한 산화,^{9~11)} 강한 Si-O 결합에 의해 전기적 스트레스에 강하고 절연파괴 특성이 우수한 H⁺/H₂O 산화법(hydrogen-radical-balanced steam

oxidation)¹²⁾ 등이 보고된 바 있다.

한편 산화막의 내부 및 계면에 존재하는 전하를 감소시키는 NH₃/O₂ 산화법에 대한 연구가 진행되어 왔다.^{13, 14)} O₂ 기체에 NH₃ 기체를 첨가하여 열산화막을 형성하는 NH₃/O₂ 산화법은 다음 반응식에서 보이는 바와 같이 두 종류의 산화제 즉, O₂ 및 H₂O를 사용하기 때문에 전식 및 습식산화의 상호보완적 관계로 규명된다.^{14~16)}



i) 반응식에서 보는 바와 같이 NH₃ 기체의 첨가에 의해 발생하는 H₂O도 산화제로 작용함을 알 수 있다. 그림 1은 NH₃/O₂ 산화메카니즘을 설명하기 위한 개략도이다. O₂ 및 NH₃의 혼합기체는 미리 설정한 온도로 가열된 웨이퍼 표면에 도달하여 두 종류의 산화제인 O₂ 및 H₂O를 발생하여 시료에 공급된다. 이 두 종류의 산화제는 SiO₂ 박막을 가로질러 확산하여 전식 및 습식산화의 메카니즘으로 SiO₂ 내부 및 SiO₂/Si 계면에서 산화가 진행된다. 즉, 산화제 O₂에 의해 Si + O₂ → SiO₂로 설명되는 전식산화와 산화제 H₂O에 의해 Si + 2H₂O → SiO₂ + 2H₂로 설명되는 습식산화가 동시에 이루어진다. 따라서 산화속도도 이 두 화학식의 상호보완적 기여에 의해 결정되며 이는 두 산화제의 물비에 의해 좌우된다. 즉, 산화속도는 산화온도 뿐만 아니라 O₂에 첨가되는 NH₃의 부분압 혹은 NH₃의 유량에 의해 결정된다.¹⁷⁾

본 연구에서는 NH₃/O₂ 산화법에서 사용하는 산화제인 O₂ 및 H₂O가 각각 전식 및 습식산화제로 산화막 형성에 작용하며 Fick의 제 1법칙을 기초로 한 Deal-Grove의 모델¹⁸⁾을 따르는 것을 보이고 이 산화법으로 성장한 산화막의 특성을 분석하였다.

2. 실험

NH₃/O₂ 산화법은 2종류의 산화제를 사용하기 위한 NH₃ 기체의 유입을 필요로 하기 때문에 기존의 전식산화 장치에 추가의 장치가 필요하다. 본 연구에서는 산화속도를 온도 및 NH₃의 유량으로 정밀하게 제어하기 위해 급속열처리 (rapid thermal processing, RTP) 시스템을 사용하였으며 그림 2에 시스템의 개략도를 보였다. RTP 시스템은 냉각수를 갖춘 다수의 적외선 램프를 열원으로 사용하였으며 배관 내에 진류하는 반응기체인 O₂ 및 NH₃를 제거하기 위해 N₂ 실린더를 마지막 단계에 설치하였다. 모든 시료는 N₂ 분위기에서 가열되며 (F₁ 및 F₂는 닫히고 F₃, S₁ 및 S₂는 열림) RTP 시스템은 1200°C 이하에서 ±10°C의 오차로 제어되며 산화온도는 열전쌍 (thermocouple)을 이용하여 측정하였다. N₂ 분위기에서 산화온도에 도달한 후 스위치 및 유량제의 조작으로 N₂ 기체가 NH₃/O₂ 혼합기체로 치환되어 (F₃ 및 S₂는 닫히고 S₁, F₁ 및 F₂는 열림) 산화가 시작된다. 산화종료후 NH₃/N₂ 혼합가스를 반응관에 같은 방법으로 유입시켜 450°C에서 in situ 어닐링하였으며 어닐링이 끝난 후 시료는 N₂ 분위기로 치환한 후 시료를 냉각하였다. 반응식 1에서 예측할 수 있는 바와 같이 산화제로 작용

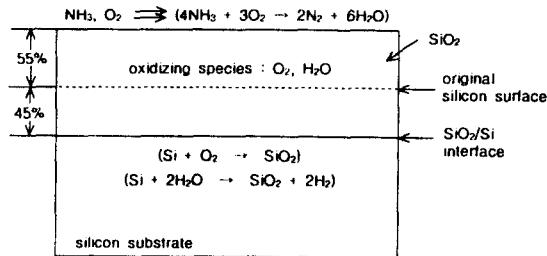


Fig. 1. Schematic diagram showing the mechanism of NH₃/O₂ oxidation.

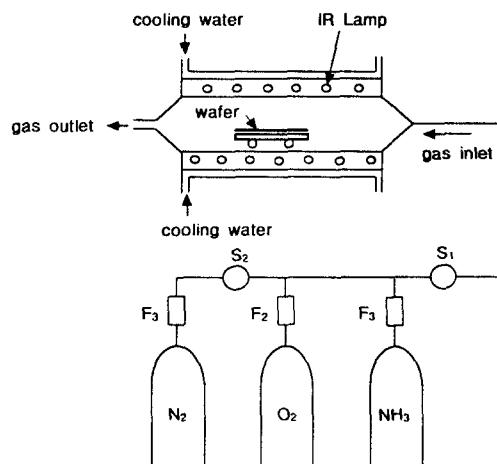


Fig. 2. Experimental apparatus of NH₃/O₂ oxidation.

하지 않는 여분의 H₂O 분자는 차가운 반응관 및 출구 배관에 의해 물방울이 생기며 그 양은 NH₃의 유량에 비례하며, 실제 실험에서는 출구 배관부에 물방울을 저장하는 별도의 용기를 설치하였다.

본 연구에서는 n-type (resistivity ~1 Ωcm 또는 2Ω cm), Czochralsky (100) silicon wafer를 사용하였다. NH₃ 기체는 혼합기체 전체의 30% 이내에서 훌려주었으며 두께측정은 He-Ne laser를 이용하는 ellipsometer로 하였다. NH₃의 유량 변화에 따른 산화막 성장은 1000°C 산화온도에서, 온도변화에 따른 산화막 성장은 NH₃(7.5%) / O₂ (92.5%) 분위기에서 수행하였다. 막특성 평가를 위한 산화막의 두께는 220 Å의 산화막으로 하였으며 secondary ion mass spectroscopy (SIMS) 및 Auger electron spectroscopy (AES)로 특성을 조사하였다.

3. 산화모델 제안

순수 O₂ 기체에 NH₃ 기체를 첨가하여 열산화막을 형성하는 NH₃/O₂ 산화법은 화학반응식 $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 이루어진다고 보고된 바 있으며 산화제는 O₂ 및 H₂O로써 전식 및 습식 산화가 동시에 일어난다고 이해된다. 미리 설정한 온도로 가열한 웨이퍼 표면에 주입된 NH₃/O₂ 혼합기체가 위의 화학반응식에 의해 산화제인 O₂ 및 H₂O를 발생하도록 한다. 이 두 산화제는 SiO₂ 박막을 가로질러 확산하여 전식 및 습식산화의 메카니즘으로 SiO₂ 내부 및 SiO₂/Si 계면에서 산화를 일으키는 점을 고려하여

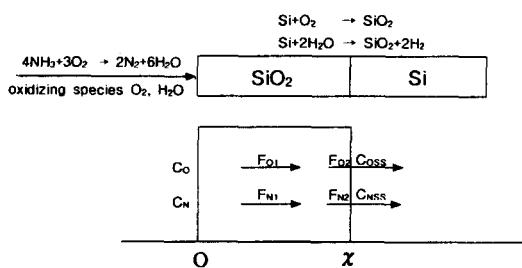


Fig. 3. NH_3/O_2 oxidation model diagram of growing oxide film showing the fluxes and concentration of O_2 and H_2O .

본 연구에서는 Fick의 제 1 법칙과 Deal-Grove에 의해 세워진 건식 및 습식산화 모델을 기초로 하였다.

그림 3은 이 모델을 위한 산화제, 성장박막, 계수들을 보인 것이다. χ 는 성장하는 박막의 두께이며, 첨자 'o'는 산화제 O_2 기체와 관련된 것이며 첨자 'n'은 NH_3 기체의 첨가로 발생한 산화제 H_2O 와 관련한 것이다. C_o 및 C_n 은 웨이퍼 표면에서 O_2 및 H_2O 의 농도이며, C_{OSS} 및 C_{NSS} 는 SiO_2/Si 계면에서 O_2 및 H_2O 의 농도이다. 산화막을 통과하는 산화제의 flux는 Deal-Grove 모델¹⁸⁾에서와 같이 Fick의 제 1 법칙으로부터 시작된다. 산화막 내부에서 O_2 및 H_2O 의 flux, F_{O1} 및 F_{N1} 은

$$F_{O1} = D_o \frac{C_o - C_{OSS}}{\chi} \quad (2)$$

$$F_{N1} = D_n \frac{C_n - C_{NSS}}{\chi} \quad (3)$$

이다. 여기에서 D_o 및 D_n 은 각각 O_2 및 H_2O 의 확산계수이다. SiO_2/Si 계면에서 O_2 및 H_2O 의 flux F_{O2} 및 F_{N2} 는 각각

$$F_{O2} = k_o C_{OSS} \quad (4)$$

$$F_{N2} = k_n C_{NSS} \quad (5)$$

이다. 여기에서 k_o 및 k_n 은 각각 O_2 및 H_2O 의 표면 반응상수 (surface reaction rate constant)이다. Deal-Grove의 산화막 성장모델과 마찬가지 방법으로 SiO_2/Si 계면에서 반응하는 산화제의 flux $F = N d\chi/dt$ 는 산화제 O_2 및 H_2O 를 동시에 고려하면

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{k_o}{N_o} C_{OSS} + \frac{k_n}{N_n} C_{NSS} \quad (6)$$

이다. 여기에서 N_o 및 N_n 은 각각 산화막으로 유입하는 O_2 및 H_2O 의 농도이다. 정상상태에서 $F_{O1} = F_{O2}$ 및 $F_{N1} = F_{N2}$ 이므로

$$D_o \frac{C_o - C_{OSS}}{\chi} = k_o C_{OSS} \quad (7)$$

$$D_n \frac{C_n - C_{NSS}}{\chi} = k_n C_{NSS} \quad (8)$$

이다. 식 7 및 8로부터 SiO_2/Si 계면에서 산화제의 농도는

$$C_{OSS} = \frac{C_o D_o}{k_o \chi + D_o} \quad (9)$$

$$C_{NSS} = \frac{C_n D_n}{k_n \chi + D_n} \quad (10)$$

이고, 식 9 및 10을 식 6에 대입하면

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{k_o}{N_o} \cdot \frac{C_o D_o}{k_o \chi + D_o} + \frac{k_n}{N_n} \cdot \frac{C_n D_n}{k_n \chi + D_n} \quad (11)$$

이다. 동일한 산화제와 관련한 계수를 정리하면

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{B_o}{2\chi + A_o} + \frac{B_n}{2\chi + A_n}, \quad (12)$$

여기에서

$$A_o = \frac{2D_o}{k_o}, \quad A_n = \frac{2D_n}{k_n} \quad (13-a)$$

$$B_o = \frac{2D_o C_o}{N_o}, \quad B_n = \frac{2D_n C_n}{N_n} \quad (13-b)$$

식 12를 적분하면

$$(B_o + B_n) t = \chi^2 + \frac{A_o B_o + A_n B_n}{B_o + B_n} \chi - \frac{B_o B_n (A_o - A_n)^2}{2(B_o + B_n)^2} \ln \frac{2(B_o + B_n) \chi + B_o A_n + B_n A_o}{B_o A_n + B_n A_o} \quad (14)$$

한편 식 14는 Deal-Grove의 성장모델의 결과인 $X_o^2 + AX_o = B(t + \tau)$ ¹⁸⁾의 형태와 유사함을 알 수 있다. 즉,

$$B^*(t + \tau) = \chi^2 + A^* \chi, \quad (15)$$

여기에서

$$B^* = B_o + B_n \quad (16-a)$$

$$A^* = \frac{A_o B_o + A_n B_n}{B_o + B_n} \quad (16-b)$$

$$\tau = \frac{B_o B_n (A_o - A_n)^2}{2(B_o + B_n)^3} \ln \frac{2(B_o + B_n) \chi + B_o A_n + B_n A_o}{B_o A_n + B_n A_o} \quad (16-c)$$

이다.

이상의 모델에서 논의한 바와 같이 NH_3/O_2 산화는 O_2 및 H_2O 를 산화제로 하기 때문에 기본적으로 Deal-Grove의 식과 유사하게 되며, 산화막 성장률을 결정하는 산화계수는 O_2 및 H_2O 의 농도에 따라 상호보완적으로 결정됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 이미 발표된 바 있는 electrical furnace를 이용한 산화막률로 확인할 수 있다.^{13,14)} 본 연구

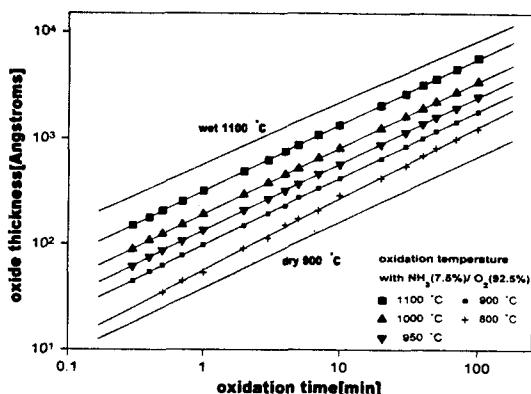


Fig. 4. Oxidation thickness as a function of oxidation time and temperatures with NH₃(7.5%)/O₂ ambient.

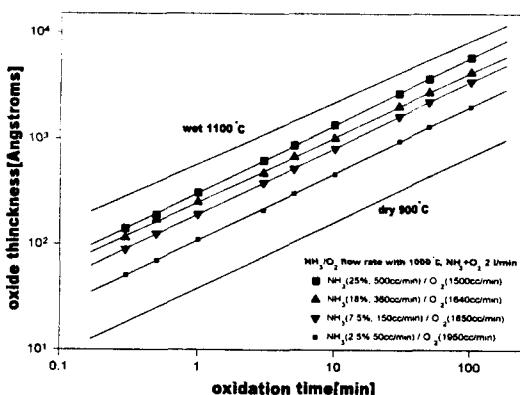


Fig. 5. Oxidation thickness as a function of oxidation time and NH₃ flow rate with oxidation temperature, 1000 °C.

에서는 RTP 시스템을 이용하여 산화막의 성장특성으로 성장모델을 확인하였다. (Fig. 4 및 5)

4. 결과 및 고찰

그림 4는 RTP system을 이용하여 NH₃(7.5%)/O₂ 분위기에서 성장한 산화막의 성장을 보인 것이다. NH₃/O₂ 산화법의 산화막 성장률은 전식 및 습식의 중간에 위치하며 전식 및 습식 산화의 상호보완적 메카니즘에 의해 산화가 진행되며 산화제인 O₂ 및 H₂O가 동시에 산화막 내부와 SiO₂/Si 계면에 작용하고 또한 확산계수(diffusivity)는 앞의 식에서 언급한 O₂ 및 H₂O의 농도, 실험에서는 O₂ 및 NH₃의 유량에 의해 결정된다. 이 그림에서 800°C의 성장곡선이 불규칙하고 slope이 다르게 측정되었는데 이는 저온에서 NH₃ 분자의 분해가 원활하지 않음에 기인하는 것으로 판단되며, NH₃ 유량이 30% 이상인 경우의 산화막과 마찬가지로 불규칙한 frequency index를 보였다. 그림 5은 산화온도 1000°C에서 NH₃ 기체의 유량에 대한 산화막 성장률을 보인 그림이다. 그림 4에서 보인 온도뿐 아니라 H₂O의 농도를 결정하는 NH₃의 유량도 산화속도를 제어할 수 있음을 보여주고 있다. 이 두 그림에서 보인 바와 같이 산화막 성장률은 식 15의 결과에 따름을 확인할 수 있다. NH₃의 유량이 30% 이상인 경우를 알아보기 위한 별도의 실험에 의하면 성장률 데이터가 불규칙적이었으며, He-Ne

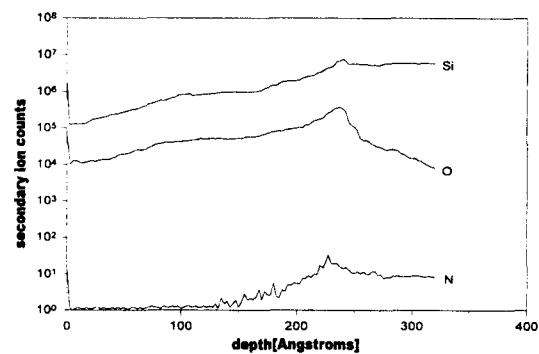


Fig. 6. SIMS depth profile of NH₃(7.5%)/O₂ oxide film annealed with ambient of NH₃(7.5%)/N₂ and 450 °C.

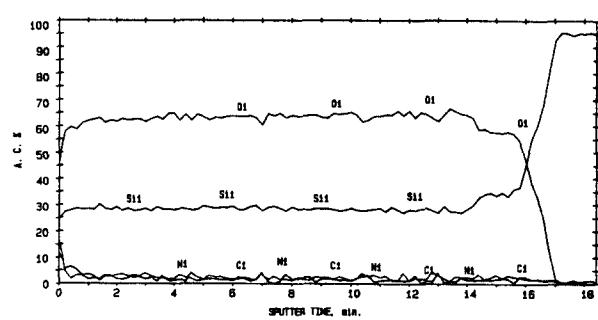


Fig. 7. AES normalized atomic concentration.

laser를 사용하는 ellipsometer 측정결과도 불규칙한 index frequency를 보였다.

그림 6은 SIMS 측정결과를 보인 것으로 2차 이온 검출을 위해 cesium ion gun을 사용하였으며 sputter time은 780초이다. 수평축은 sputter time을 산화막의 두께(depth)로 변환한 것이며 수직축은 SIMS 장치의 2차이온 배율기에 검출된 2차 이온의 갯수이다. SiO₂/Si의 계면에서 알 수 있는 바와 같이 두께는 약 220 Å이며 이는 ellipsometer의 측정결과와 일치하였다. 그림에서 보는 바와 같이 NH₃/O₂ 산화막을 형성하는 대부분의 원자는 산소와 실리콘이며, N 원자의 상대적인 양은 그림 7의 AES 측정결과로 확인되지만 존재를 확인할 수 있었다. N 원자는 산화막 내부 및 SiO₂/Si 계면에 존재할 경우 MOS 캐패시터의 플랫밴드 이동이나 항복전압을 저하시킬 수 있기 때문에 in situ로 수행되는 NH₃/N₂ 저온 어널링¹⁹⁾에 의해 제거하였다.

Si 및 O원자의 구성비를 정확히 측정하기 위해 AES 측정을 하였으며 peak-to-peak 이득의 원자농도를 표준화하여(normalization) 그림 7에 보였다. sputter time은 18.40min이며 항복전압은 3kV, 항복전류는 0.1077 μA, sputter 속도는 1.4nm/min, source는 Ar이며, 산화막의 두께는 224 Å으로 ellipsometer의 특정치 220 Å과 유사하였다. 각 원소의 구성비를 나타내는 AES 측정결과에서 알 수 있는 바와 같이 산화막 내부에서 Si:O의 구성비가 1:2임을 고려할 때 NH₃/O₂ 산화법으로 성장한 산화막은 정확한 SiO₂의 화학량론을 가지며, 불완전한 결합인 NO_x 분자

에 의해 발생하는 것으로 판단되는 N의 peak는 오염물질 (contamination)인 탄소(C)의 양과 비슷한 양이며 이는 실리콘 기판의 것과도 비교할만한 무시할 수 있는 수준임을 확인하였다.

5. 결 론

SiO_2/Si 계면 특성을 개선하는 산화법인 NH_3/O_2 산화법은 산화온도뿐 아니라 NH_3 유량도 성장속도를 결정하는데 이는 본 연구에서 세운 성장모델로 설명된다. 전식 및 습식 산화 메카니즘을 설명하는 Deal-Grove의 성장모델과 유사하게 성장모델이 도출되었으며 결과식의 산화계수는 O_2 및 H_2O 의 농도에 따라 상호보완적으로 결정되어 NH_3/O_2 의 유량비가 산화속도를 제어한다. RTP에 의해 성장한 산화막 성장을 그래프에서 보는 바와같이 NH_3/O_2 산화는 전식 및 습식 산화의 중간에 위치하며 O_2 및 H_2O 의 농도를 결정하는 NH_3/O_2 유량비에 의해 성장속도가 제어됨을 확인하였다. 본 산화법에서 산화도중 발생할 수 있는 N_2 또는 NO 분자에 의한 N 원자의 산화막으로의 내부확산을 SIMS 및 AES로 확인하였으며, AES 측정결과 그 양은 무시할 수 있는 수준임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1998학년도 청운대학교 학술연구조성비에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. B. E. Deal, E. L. Mackenna, and P. L. Castro, J. Electrochem. Soc. **116**, 997(1969).
2. M. Y. Naito, H. Homma, and N. Momma, Solid-State Electronics, **29**, 885 (1986).
3. G. Krauter, A. Schumacher, and U. Gosele, Sensors and Actuators, **A70**, 271 (1998).
4. H. Takagi, R. Maeda, T. Ryong, and T. Suga, Sensors and Actuators, **A70**, 164 (1998).
5. K. Tanaka, E. Takata, K. Ohwada, Sensors and Actuators, **A69**, 199 (1998).
6. H. Shiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **14**, 747 (1975).
7. H. Shiraki, Jpn. J. Appl. phys. **15**, 1 (1976).
8. L. Wei, X. Yuan-sen, and Z. Yang-shu, 173rd Meet. Electrochem. Soc. on May **1998** 103 (1998).
9. J. G. Huang and R. J. Jaccodine, J. Electrochem. Soc. **140** (1993) L15.
10. P. Lange, H. Bernet, E. Hartmannsgruber, and F. Naumann, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 259.
11. T. S. Chao, W. H. Chen, and S. C. Sun, J. Electrochem. Soc. **140** (1993) 2905.
12. K. Ohmi, T. Iwamoto, T. Yabune, T. Miyake, and T. Ohmi, Int. Conf. Solid State Devices and Materials **1995**, Osaka, 258 (1995).
13. Y. C. Tseng and K. Shono, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L329.
14. Y. C. Tseng and K. Shono, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L222.
15. Y. C. Kim and C. K. Kim, JTC-CSCC **92**, 214 (1992).
16. Y. C. Kim and C. K. Kim, ICEC **92**, 1199 (1992).
17. 김영조, 한국진공학회지, 7(2), 82 (1989).
18. B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys. **36** (1965) 3770.
19. 김영조, 김철주, 한국재료학회지, **3**(4), 403 (1993).