'96 대한전기학회 하계학술대회 논문집 (1996. 7. 22~24)

전기영동법을 이용한 붕규산계 유리의 Passivation막 연구

허창수 박인배 *
인하대학교 전기공학

A study on the Passivation film by Electrophoretic method using Borosilicate glasses

Chang-Su Huh In-Bae Park *
Dept. of Electrical Eng. Inha-Univ

Abstract

Passivation must prevent ionic charge movement on the surface of the junction, thereby minimizing the junction leakage and maximizing the breakdown voltage of the devices.

Borosilicate glasses are widely used as surface passivants for such silicon power devices as thyristors, transistors, and diodes. Since these glasses are electrically stable at high temperatures and in high electric fields, they can readily be applied as a thick film, and they are resistant to humidity and have low ionic mobility.

A deposition technique of glass films on the silicon surface by electrophoresis in which acetone is used as a suspension medium has been investigated.

The purpose of this paper is to describe electrophoretic deposition method for glass passivation and characteristics of glass films which were compared using DTA, SEM, XRD, as a function of firing temperature.

1. 서론

최근 전력용 반도체의 수요가 급격히 확대되고 있으며, 각종 전력전자 시스템에 응용되어 전력을 변환 및 제어하며 가전제품용 모터구동에서 각종 정보통신 기기의 전원장치 및 고속전철에 이르기까지 핵심 반도체 소자로 발전하고 있다.

반도체 표면은 반도체의 내부와는 달리 전기적으로 매우 불안정하므로, 실리콘의 표면을 덮어 가동이온의 침입을 차단함에 따라 표면층에서의 전계를 약화시켜 소자의 고내압화와 신뢰성을 보장하기 위한 핵심 공정기술로써 치밀하고 우수한 Passivation막을 만들 필요가 있다.[1]

특히 전력용 반도체의 역내전압 특성은 소자의 사용영역을 한정하므로, 종래의 보호막과는 달리 독특한 passivation 방식을 택해야 한다.[2]

현재 대부분의 소자들에 사용되는 SiO_2 열산화막은 구조가 치밀하지 못하여 빈 공간에 Na, K, Li 등의 불순물이 투입되면 이들 알칼리이온들은 강한 전계가 걸리면 큰 이동도를 일으키기 때문에 고전압, 대전력용소자의 passivation에는 응용할 수 없는 문제가 있다.

이에 반하여 어느 정도의 금속산화물을 함유한 유리분말을 이용한 표면보호(glass passivation)는 유리망목구조도 치밀하고, 구조 특성상 가동이온의 이동도를 작게 할 수 있어 반도체 표면의 전하상태를 안정하게 할 수가 있다.[3]

전기영동법은 빠른 증착속도, 큰 두께, 간단한 장비, 동시에 양쪽면 증착 그리고 균일한 유리막의 형성 등의 이점이 있으므로 본 연구에서는 zinc-based 붕규산계 유리와 lead-based 붕규산계 유리를 전기영동법을 이용하여 막을 만들고, 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 비저항 1-2 [Ω·cm], 두께 480-570㎛ 인 결정면 (111)의 P형 CZ-Si wafer를 사용하여 wafer를 1.5×2 cm^2 의 크기로 잘라내고 micro액으로 초음파 세척을 하고 시편을 증류수로 깨끗이 세척한 다음 HF와 H_2O의 비율이 1:100인 용액에 담그어 H_2성분과 Si wafer표면의 자연 산화막(native oxide)을 제거한 후 증류수로 행구어 시편의 세척 공정을 마쳤다.

실험 cell은 유리 비이커(Ø 9cm, 높이 10cm)를 사용하며 여기에 현탁매체(suspension medium)로 Acetone 250㎖를 사용한다. glass powder 4 grams를 유기용매 속에 넣고 교반기로 약 4-5분간 교반한 다음 정지시켜 둔다. 전기영동현상을 일으키기 위해서는 전해질(electrolyte) Nitric acid(HNO_3) 0.5㎖를 첨가한 다음 다시 약 10분간 교반하여 near colloidal state 의 유리입자로 만든다.[4]

준비한 실리콘 wafer(1.5×2 cm^2)를 홀더에 끼운 다음 금속전극과 함께 현탁액 속에 담근다. 금속전극으로는 백금전극(Pt, 99.99%)을 사용하였으며, 전극과 wafer의 간격은 4cm로 유지 시켰다.

약 30초를 유지하여 현탁액이 정지한후 Keithley 247(High Voltage Supply)를 사용하여 DC 정전압을 공급한다.

deposition이 끝난 후에는 전압을 제거하고 약 10초 후에 wafer와 전극을 5mm/sec 속도로 끌어 올린 후 건조시킨다. 그림 1에는 실험장치를 나타내었다.

열처리에 의한 glass 막의 결정학적인 상태를 조사하기 위하여 X-ray diffractometer (Philips, X'PERT-MPD DY-616)를

이용하였다. 또한 제작된 시편의 표면 및 단면의 미세조직을 관찰하기 위하여 Ion coater(Eiko Engineering사, IB-2)로 금 증착을 한후, Scanning Electron Microanalyzer(Hitachi사, x-650)를 사용하였으며, 유전율과 유전상수를 구하기 위해서는 LF Impedance Analyzer(Hewlett Packard, 4192A)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기영동전류의 시간과 전압 의존성

소정의 전압에 대해 전기영동시간을 각각 20초에서 180초까지 변화시켜 가면서 전기영동법에 의해 glass막을 제작하며 측정한 전류 치를 그림 2에 나타내었다.

각 시간에 대해 전기영동에 의한 전류의 감소율은 영동전압이 높을수록 크게 나타났다. 전기영동 전류가 시간이 지남에 따라 감소하는 것은 Si wafer에 glass막이 증착되어 감에 따라 웨이퍼의 표면에서의 저항치가 증가되어 가기 때문으로 추정된다.

이와 같이 전압의 증가에 따른 전류의 증가 비가 현저히 감소하는 원인은 높은 전압이 인가될수록 전기영동에 의한 glass막의 증착속도가 빠르기 때문에 증착막에 의한 저항상승률이 빨라지기 때문으로 추정된다.

3.2 유리막의 XRD 분석

그림 3은 lead-based 붕규산계 유리와 zinc-based 붕규산계 유리를 증착한 시편을 각각의 온도에서 소성하고 x-ray 회절분석을 한 결과를 나타내고 있다. lead-based 붕규산계 유리의 경우는 소성온도에 상관없이 회절의 패턴은 모두 일정하며 전형적인 비결정질을 나타낸다.

zinc-based 붕규산계 유리의 550℃, 580℃의 경우에는 피크치를 나타내지 않으므로 결정의 성장이 아직 일어나지 않았음을 알 수 있다. 그러나 620℃에서는 20-40° 사이에서 서서히 결정의 피크 치가 나타남을 보여 주고 있으며 700℃에서는 많은 결정들의 피크 치가 관찰되었다.

700℃의 회절각을 분석하면 주 결정으로는 B[alpha-$Zn_5B_4O_{11}$]와 Z[$Zn_3(BO_3)_2$]가 성장했음을 알 수 있고, 소량의 H[$Zn_2B_6O_{11}\cdot 7H_2O$]도 성장하였다.[5]

따라서 zinc-based 붕규산계 유리는 결정질임을 알 수 있고, 이는 SEM 분석에 의해서도 확인할 수 있다.

3.3 유리막의 미세구조 분석

그림 4는 유리막을 전기영동법에 의해서 증착하고 각각 소성온도를 다르게 한 시편의 표면의 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다. (1)zinc-based 붕규산계 유리의 소성온도에 따른 표면의 미세구조를 보면, (a)의 경우에 유리입자의 boundary가 곡선형으로 변해가며, (b) 620℃에서는 유리의 입자는 보이지않고 아주 적은 양의 가는 바늘모양의 결정이 보이며 막의 표면은 균일하지 않다. (c)의 경우에는 막이 어느정도 균일해 졌으나 아직 기공이 있으며 바늘 모양의 결정이 여러군데서 관찰되며, (d) 700℃ 소성의 사진에서는 표면 전체에 걸쳐서 바늘모양의 결정이 고르게 관찰되고 있으며 기공도 거의 없다. 이런 소성온도에 따른 결정 성장을 XRD 분석과 비교하여 보면 620℃ 이하에서는 결정성을 나타내지 않다가 620℃에서 부터 온도가 올라갈수록 결정이 성장함을 알 수 있다. (2)의 lead-based 유리에서는 (a) 600℃ 소성의 경우에는 유리입자가 증착된 상태 그대로를 유지하며 소성을 하지 않은 경우와 별 차이가 없다. 사진에 나타난 바와 같이 표면이 매끄럽지 못하고 막도 치밀하지 못하다. 그러나 (b) 650℃의 경우에는 유리입자의 형태는 잃어버리고 막의 표면이 어느정도 매끄러워 졌으나 아직 치밀하지는 못하여 기공이 많이 보이고 있다. (c)의 경우에는 700℃에서 소성한 것으로 막의 표면이 평탄해 졌으나 약간의 기공이 남아있고, (d)의 사진에서는 기공도 전혀 없고 평탄한 양질의 막을 보여주고 있다. 또한 유리가 비결정질임을 (a) - (d) 사진에서 확인할 수 있으며 이것은 XRD 분석과도 잘 일치한다.

그림 5는 같은 시편의 단면의 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 4의 (a)에서와 마찬가지로 (a)에서는 유리입자가 아직 softening temperature를 지나지 않았으므로 유리의 입자가 그대로 존재하고 있으나, 온도가 올라갈수록 막이 치밀해지며 기공이 없어지고 막의 표면도 균일하게 된다. 따라서 (d)의 사진에서는 일정한 두께의 양질의 막이 얻어짐을 볼 수 있으며 막의 두께도 일정해 짐을 알 수 있다.

3.4 유전특성 분석

두종류의 유리를 각각 전기로에서 Firing program에 따라 660℃와 710℃에서 소결로 얻은 시편의 비유전율(Relative Dielectric Constant)를 계산하였으며, 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보면 zinc 유리의 경우에는 100kHz - 13MHz의 주파수에서 소성 온도에 상관없이 8.2-8.3 범위의 거의 일정한 비유전율을 보인다. 하지만 PbO 유리의 경우에는 660℃에서 소성한 경우에는 비유전율 값이 7정도이지만, 소성온도가 올라가면 비유전율이 감소하여 6.5의 값을 가진다. 이는 소성온도의 증가에 의한 PbO의 휘발에 의한 것으로 사료된다. 그러나 유리의 종류와 소성온도에는 상관없이 주파수에 의해서는 일정한 비유전율 값을 나타내었다.

유전손실($\tan\delta$)의 값은 종류와 소성온도에 상관없이 주파수가 증가할 수록 감소하여 안정한 값을 보였으며 품질계수 Q [$1/\tan\delta$]의 값도 500이상의 값을 나타내었다.

4. 결론

전기영동법에 의한 passivation 막의 제작시 영동전류는 시간이 지남에 따라 감소하였으며 인가된 전압의 크기에 비례하였다. 또한 glass 막의 두께는 인가전압과 시간에 의존하며 균일한 두께의 막을 만들수 있다.

두 유리의 결정성을 보기 위하여 XRD 분석을 한 결과 lead-based 붕규산계 유리는 비결정질임을 알 수 있고, zinc-based 붕규산계 유리는 결정질임을 나타냈고, SEM으로 표면과 단면의 미세구조를 관찰한 결과, lead-based 붕규산계 유리는 750℃에서 소성하였을때 기공이 없고 균일한 양질의 막을 얻을 수 있으며, zinc-based 붕규산계 유리는 700℃에서 기공이 없으며 결정이 완전히 성장한 막을 얻을 수 있다.

Lead-based 붕규산계 유리는 소성온도가 높은경우 비유전율

의 값이 감소했으나 zinc-based 붕규산계 유리의 경우에는 소성온도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타냈다. 그러나 유리의 종류와 소성온도에 상관없이 주파수에 대해서는 의존하지 않는 비유전율의 성질을 나타냈다.

참고논문

[1] A.Blicher, Field-Effect and Bipolar Power Transistor Physics, Academic Press, New york, 1981

[2] S.Miura, T.Takusagawa, "Surface passivation of Semiconductor Devices by Glass Film", 富士時報, 50[3], p.165-171, 1977

[3] Y.Misawa, H.Hachino, S.Hara, M.Hanazono, "Surface Charges in a $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ Glass/silicon system", J. Electrochem. Soc., Vol.131, No.2, p.359-361, 1984

[4] Kiyoshi Miwa, Mitsuko Kanno, "Glass-Passivation of Silicon Devices by Electrophoresis", DENKI KAGAKU, 40, No.7, p.478-484, 1972

[5] S.Muracami, "Characterization of zinc-borosilicate Glass/silicon Interface", J. Electrochem. Soc., Vol.134, No.9, p.2293-2297, 1987

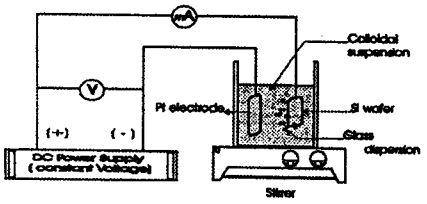
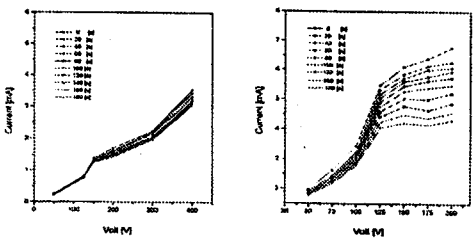


그림 1. 전기영동법의 실험장치 개요도



Lead-based glass　　Zinc-based glass

그림 2. 영동시간에 따른 인가전압과 전류의 관계

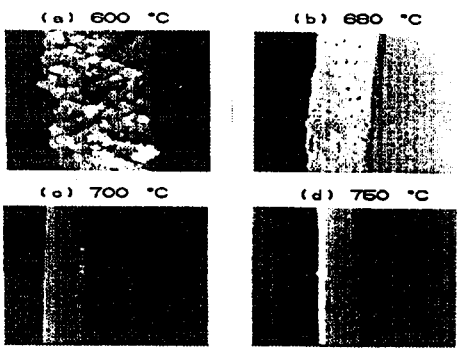


그림 5. 소성온도에 따른 Lead-based glass막의 단면

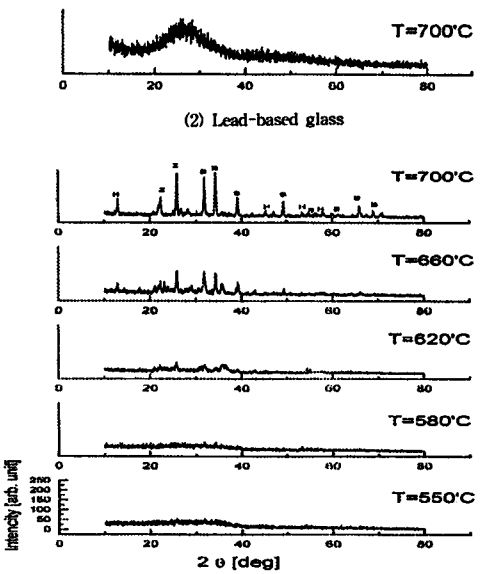
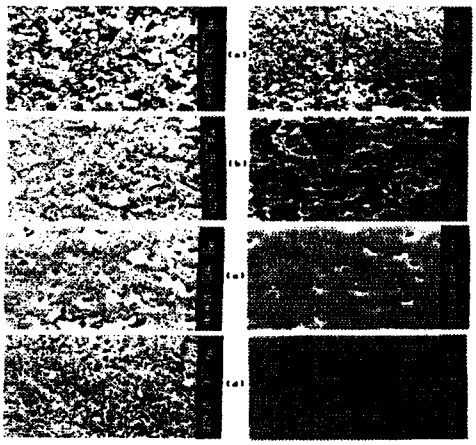


그림 3. 소성온도에 따른 XRD 패턴



(1) Zinc-based glass　　(2) Lead-based glass

그림 4. 소성온도에 따른 표면의 미세구조. (1) Zinc-based glass, (a)580℃ (b)620℃ (c)660℃ (d)700℃, (2)Lead-based glass, (a)600℃ (b)650℃ (c)700℃ (d)750℃

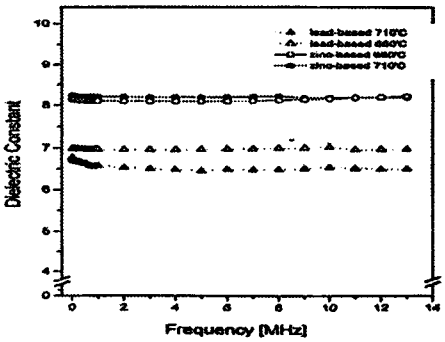


그림 6. Glass막의 비유전율의 주파수 특성