

고압 수증기 내에서 산화막 형성에 관한 연구

Oxide Layer Growth in High-Pressure Steam Oxidation

박경희, 안순의, 구경완*, 왕진석

(Kyoung-Hee Park, Sun-Eei An, Kyoung-Wan Koo, Jin-Suk Wang)

Abstract

This paper shows experimentally that oxide layer on the p-type Si-substrate can grow at low temperature(500°C~600°C) using high pressure water vapor system. As the result of experiment, oxide layer growth rate is about 0.19Å/min at 500°C, 0.43Å/min at 550°C, 1.2Å/min at 600°C respectively. So, we know oxide layer growth follows reaction-controlled mechanism in given temperature range. Consequently, granting that oxide layer growth rate increases linearly to temperature over 600°C, we can expect oxide growth rate is 5.2Å/min at 1000°C. High pressure oxidation of silicon is particularly attractive for the thick oxidation of power MOSFET, because thermal oxide layers can grow at relatively low temperature in run times comparable to typical high-temperature, 1 atm conditions. For higher-temperature, high-pressure oxidation, the oxidation time is reduced significantly.

Key Words(중요용어) : 산화막 성장 메커니즘, 산화막 성장률, 고압수증기산화

1. 서 론

반도체 제조 공정에서 산화막은 그 용도가 다양하여 차지하는 비중이 매우 크다. 그러나, 일반적으로 고온에서 장시간 수행되는 공정의 특성상 그에 수반되는 여러 가지 단점들이 있어 보다 낮은 온도에서 단시간에 산화막을 형성하고자하는 연구들이 진행되고 있다. 1)

충남대학교 전자공학과
(대전광역시 유성구 궁동 충남대학교
Fax:042-823-5436,E-mail:parkkh75@hanmail.net)
*영동대학교 정보전자공학부

현재 낮은 온도에서 산화막을 형성시킬 수 있는 방법으로는 CVD 방법이 있는데, 이 방법에 의하여 형성된 산화막은 플라즈마 손상에 의한 결함과 산화막 성장면의 오염으로 인하여 그 특성이 매우 좋지 않다.

따라서 CVD 방법 이외에도 낮은 온도에서 산화막을 성장시키는 방법을 찾고자하는 시도들이 계속되고 있다. 그러한 시도들 중의 하나로 본 논문에서는 수증기를 이용하여 산화 반응이 아주 높은 압력(18kg/cm²) 하에서 진행되게 함으로써 낮은 온도(500°C~600°C)에서도 산화막을 형성시킬 수 있다는 것을 실험적으로 증명해 보고, 낮은 온도에서의 산화막 성장 메커니즘을 규명해 보고자 한다.

Deal과 Grove가 제안한 산화 메커니즘에 의하면

산화 과정이 진행되는 분위기의 압력을 높게 해 줄 경우, parabolic rate constant B의 값이 증가하여 산화막의 성장률이 커지므로, 온도를 낮추어도 높아진 압력 조건으로 인하여 산화막이 형성될 것이라는 것을 예상할 수 있다.

따라서, 고압 수증기 산화와 같은 저온 공정은 Power MOSFET의 field plate용 두꺼운 산화막과 TFT LCD의 게이트 산화막을 형성시키는 데에 적용할 수 있다.

2. 고압 수증기 산화 장비의 제작 및 실험

2.1 장비의 제작

실험에 쓰인 고압 수증기 산화 장비는 스테인레스 스틸 Type 316SS을 이용하여 제작하였다.

시편을 올려 놓을 시료대의 크기는 가로 4cm, 세로 4cm이며, 넓은 시편이 떨어지지 않도록 높이 2cm의 보호벽을 사방으로 돌렸다. 시료대는 탈이온수와 함께 챔버 안에 넣어지는데 시료대의 윗부분을 챔버의 뚜껑에 달린 봉과 나사를 이용하여 연결함으로써, 시료대가 챔버의 중앙에 고정되도록 하였다. 여기서 탈이온수는 수증기를 발생시키는 공급원이 된다. 챔버는 내부 지름이 9.85cm이고, 높이가 19cm, 두께가 0.375cm이다.

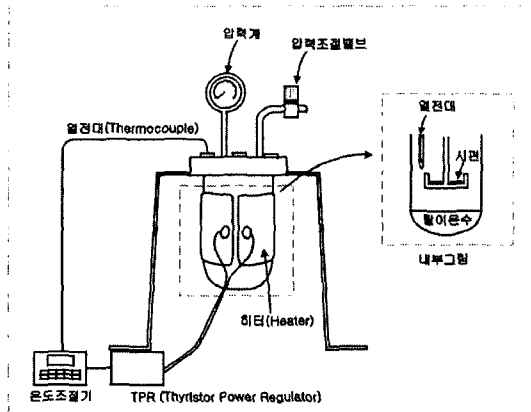


Fig.1 Schematic view of the high pressure oxidation system

그림1 고압 수증기 산화 장비의 구조

챔버의 뚜껑과 챔버 사이에는 테프론 재질의 가스켓을 넣고 조여서 챔버 내부에서 발생된 수증기가

외부로 빠져나가지 못하게 하였다. 단, 챔버의 내부 온도가 올라가는 동안, 챔버 내부의 포화 수증기의 압력과 실험 조건의 설정 온도에서의 수증기의 압력 차이에 해당되는 수증기 양만큼을 인위적으로 밖으로 빼내주어야 하므로 압력 조절 밸브를 달아주었다.

또, 챔버 내부의 수증기의 온도를 측정하기 위한 열전대(thermocouple)를 넣기 위하여 챔버의 윗뚜껑에 속이 빈 기둥을 달아주었다. 이렇게 만들어진 고압 수증기 산화 장비는 21kg/cm^2 까지의 내부 압력을 견딜 수 있으며, 내부 압력은 윗뚜껑에 압력계를 달아서 측정하였다.

2.2 산화막의 형성

본 실험에서는 붕소(boron)가 도핑된 지름 4인치, 비저항 $1\sim 4\Omega\text{cm}$, 두께 $500\sim 550\mu\text{m}$ 인 p-type(111) 웨이퍼를 사용하였다. 웨이퍼를 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 로 자른 후, 질소(N_2) 가스로 한 번 blow 한 후, TCE(Trichloroethylene), 아세톤, I.P.A.(Iso-Prophy Alcohol)의 유기 용매에 순서대로 각각 10분씩 담가 두었다. 그 다음 탈이온수를 흘려주어 유기 용매를 제거한 후, 질소 가스를 이용하여 시편 표면의 물기를 없앴다. 다음, 시편의 표면에 생성된 자연 산화막을 제거하기 위하여 HF 용액에 시편을 30초간 담근 후, 탈이온수로 씻어내고, 질소 가스로 마무리하였다.

세척에 사용된 탈이온수는 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 의 저항값을 갖는다.

이렇게 준비한 시편과 탈이온수 250cc를 챔버 안에 넣고 밀폐시켰다. 다음, 챔버의 내부 수증기의 온도가 500°C , 압력이 18kg/cm^2 이 되도록 온도와 압력을 조절하여 본 실험에서 결정한 산화막의 생성 환경 조건을 만족하도록 하였다.

내부 온도가 올라가면서 탈이온수가 증발되어 생성된 수증기로 인하여 챔버 안은 고압 수증기 분위기를 유지하게 되고, 항온·항압 상태가 유지되는 동안 시편 위에 산화막이 생성된다. 201.1°C 에서의 물의 포화수증기압이 18kg/cm^2 이므로, 주어진 실험 조건을 만족시키기 위해서는 인위적으로 압력 조절 밸브를 열어서 챔버 안의 수증기를 밖으로 빼내주어야 한다. 실험 도중에 온도가 500°C 로 안정된 후, 챔버 안의 수증기압은 대략 $\pm 0.1\text{kg/cm}^2$ 의 변화율을, 온도는 대략 $\pm 5^\circ\text{C}$ 의 변화율을 보였다.

산화막을 형성시키고자 한 시간이 지나면, 챔버가 저절로 식으면서 내부 압력이 낮아지도록 하였고, 4kg/cm^2 이하의 압력이 되면 압력 조절 밸브를 살짝

열어서 수증기가 빠져나가게 함으로써 챔버 내부가 대기압 상태가 되도록 하였으며, 챔버가 완전히 식으면 시편을 꺼냈다.

또한 시편을 꺼낸 후에는 시편의 뒷면에 생긴 산화막을 제거하기 위하여 HF 용액을 묻힌 면봉으로 시편의 뒷면을 닦아내고 탈이온수로 씻어냈다. 경우에 따라서 뒷면을 SiC로 긁어낸 후 탈이온수로 마무리하는 과정을 추가하기도 하였다.

시간과 온도에 따른 산화막의 성장률을 비교해보기 위하여 산화막을 성장시키는 온도와 시간을 변화시켜가면서 반복 실험하였다. 이 때, 챔버의 온도는 220V용 2400W 세라믹 밴드 히터와 TPR(Thyristor Power Regulator), 온도 조절기를 이용하여 P.I.D. 제어 방식을 이용하여 조절하였다. 또한 챔버를 세라쿨로 단열 처리하여 열 효율을 좋게 하였다.

3. 산화막의 두께 측정 및 분석

산화막을 형성시킨 후 산화막의 두께는 시편의 여러 곳의 산화막의 두께를 측정하여 그 평균값을 기록하였다.

본 실험에서 산화막의 두께 측정에 사용된 장비는 RUDOLPH RESEARCH/AutoEL사의 분광타원분석기(ellipsometer)이다.

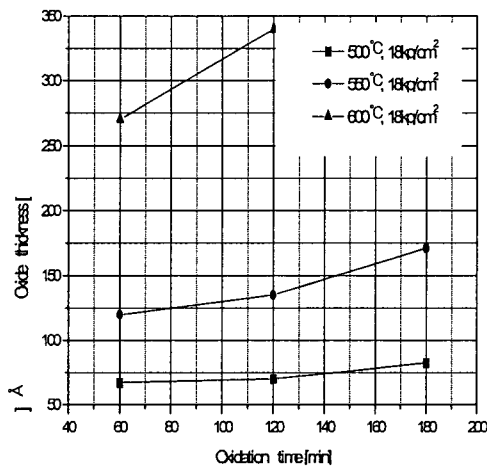


Fig. 2 Relationship between oxide thickness and time in high-pressure steam
그림 2 시간에 따른 산화막의 두께

이상적인 산화막의 굴절율(refractive index)이 1.462임에도 불구하고, 시편의 많은 곳에서 굴절율이 1~3 사이인 이물질이 두껍게(200Å~2000Å) 생성된 것이 측정되었다. 따라서 굴절율이 1.462 근처의 값으로 측정된 부분의 두께 자료로만 평균을 내어 전체 산화막의 두께값으로 하였다.

Fig. 2에서 볼 수 있는 것과 같이 고압 수증기 분위기에서 산화막을 형성시킬 경우, 산화시키는 시간이 길어짐에 따라서 생성된 산화막의 두께가 선형적으로 증가한다. 따라서, 이 영역에서의 산화막의 성장률은 실리콘의 경계면에서의 반응에 의해서 제한되는 reaction-limited 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

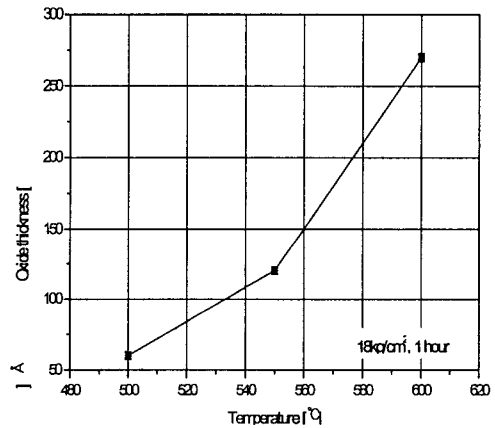


Fig. 3 Relationship between oxide thickness and temperature in high-pressure steam
그림 3 온도에 따른 산화막의 두께

또한 산화막이 형성되는 온도를 높게 할수록 산화막의 두께가 두꺼워지고, 더불어 산화막의 성장률도 증가한다.

실험으로부터 얻은 산화막의 두께에 대한 자료로부터 산화막의 성장률을 구하고, 이 자료를 토대로 하여, 600°C 이하의 온도에서의 산화막의 성장률과 600°C 이상의 온도에서의 산화막의 성장률 사이에 선형 관계가 성립할 것이라는 가정 하에서 1000°C까지 외삽(extropolation)을 하여 성장률에 대한 그림을 그려보았다.

Fig. 4로부터 추측해 볼 때, 고압 수증기 산화 방법을 이용하여 산화막을 성장시킬 경우, 산화 과정이 진행되는 분위기의 온도를 600°C보다 높게 하여 1000°C로 할 경우에는 약 5.2Å/min의 산화막 성장

률을 얻을 수 있다.

산화 과정이 진행되는 분위기의 압력 조건도 산화막의 두께에 선형적인 영향을 줄 것이므로, 압력 조건을 18kg/cm^2 보다 높게 해 준다면 산화막의 성장률은 더 커질 것이다.

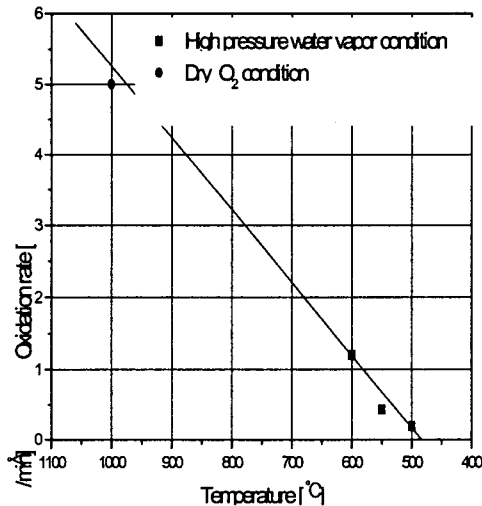


Fig. 4 Extrapolation of oxidation rate in high-pressure steam

그림 4 산화막 성장률의 외삽

따라서, 산화막의 성장률이 압력 크기에 비례하여 커진다고 가정할 때, 온도를 1000°C 보다 낮게 하여도 산소를 이용하여 furnace에서 1000°C 에서 산화시켰을 때보다 더 빠르게 산화막을 성장시킬 수 있을 것으로 예상되므로, 고온에서의 산화 공정 시간을 단축시킬 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

실험적으로 구해진 그래프에서 알 수 있듯이 산화막이 형성되는 분위기의 압력을 대기압보다 높게 만들어주면 낮은 온도에서도 산화막을 형성시킬 수 있다. 장비의 한계를 보장하여 더 높은 압력 하에서 더 오랜 시간 동안 산화막을 형성시켜본다면 산화막의 성장률이 더 증가하리라고 기대된다.

따라서 고압 수증기 산화 방법이 Power MOSFET의 field plate용 두꺼운 산화막을 형성하는 공정이나, TFT LCD용 게이트 산화막을 형성하는

공정에 적용된다면, 공정 온도와 시간을 단축시킬 수 있을 것이다.

또한 낮은 온도 영역에서 산화막의 형성은 실리콘-경계면의 반응에 의해서 제한되는 reaction-controlled 특성을 갖는다.

참고 문헌

- [1]. U.Mitra, J.Chen, B.Khan, and Edward Stupp, "Low-Temperature Polysilicon TFT with Gate Oxide Grown by High-Pressure Oxidation", IEEE electron devices, Vol.12, No.7, pp.390-392, July, 1991
- [2]. MAKOTO HIRAYAMA, HIROKAZU MIYOSHI, NATSURO TSUBOUCHI, AND HARUHIKO ABE, "High-Pressure Oxidation for Thin Gate Insulator Process", IEEE transactions of electron devices, Vol.ED-29, No.4, April, 1982
- [3]. L.E.Katz and B.F.Howells,Jr., "Low Temperature, High Pressure Steam Oxidation of Silicon", J.Electrochem Soc.,Vol.126, No.10, pp.1822-1824, October, 1979
- [4]. Natsuro TSUBOUCHI, Hirokazu MIYOSHI,Akira NISHIMOTO and Haruhiko ABE, "Oxidation of Silicon in High-Pressure Steam", Japan.J.Appl.Phys., Vol.16, No.5, pp.855-866, 1977
- [5]. B.E.Deal and A.S.Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon", J.Appl.Phys., Vol.36, No.12, pp.3770-3778, 1965