

Nitroxide막에 의한 표면 불활성화에
관한 연구

A Study on the passivation of Si by Thermal Ammonia Nitroxide

심 영 권
외 정 일*, 오 재 하

고려대학교 전기 공학과

Yung-Kwon Sung
Jong-Il Choi*, Jae-Ha Oh

Dept. of Electrical Eng.,
Korea University

Abstract

Nitroxide films were made from the NH₃ gas nitridation of as-grown SiO₂. The electrical characterization results including C-V characteristics and BT stress generally indicate that the high field stress instability and insulator-substrate interfacial characteristics are improved by nitridation of SiO₂. A C-V technique was used to determine the surface state density N_{ss} and then N_{ss} in the nitroxide-substrate interface was 8X10² (/eVcm²). This N_{ss} is related with 1/f noise was revealed experimentally and relationship was plotted and 1/f noise characteristics were also improved by nitridation of SiO₂. By the results of

the measurements on these films show that very thin thermal silicon nitroxide films can be used as gate dielectrics for future highly scaled-down VLSI device.

1. 서 론

최근 Si 반도체 소자의 고집적화, 박막화의 추세에 따라 MOS구조의 게이트 산화막은 보다 높은 신뢰성과 표면 안정화에 대한 요구가 계속 되어 오고 있다.

현재까지 주로 사용되어온 SiO₂ 막은 여러 불완전성 때문에 MOS소자의 게이트 집전역으로서 사용되는 경우 그 영역이 극히 제한되어 있는 형편이다.

이들 극복키 위해 대체 집전역으로서 우수한 특성을 지닌 nitroxide막이 최근에 대두

되었다.^{1,2)} 그러나 이러한 막에 대한 각종 전기적 특성을 비롯한 특성에 대한 기초자료가 부족하여 그 활용이 미흡한 상태이고 더욱이 이러한 막이 실제 MOS소자로 사용될 경우 MOS소자의 특성에서 가장 중요한 영향을 미치는 계면 특성과의 관계에 대해 명확히 연구된 논문은 발표된바 없다.

그러므로 본 논문에서는 nitroxide 막의 생성 조건을 달리한 시료에 대해 C-V 측정을 통하여 계면특성에 대한 최적 생성 조건을 규명하고 계면 상태를 평가, 분석하기 위한 새로운 시도로서 본 nitroxide 막으로 제작한 MIS diode 의 1/f 잡음 특성을 측정하여 계면 상태와의 관련성을 고찰하여 기존의 SiO₂ 막과 특성들을 비교 분석함으로써 이를 실제 소자에 활용하기 위한 최적 조건을 수립코자 하였다.

2. 시료의 제작 및 측정

비저항이 0.1 - 10 Ω·cm, (100)겹장 방향의 P형 실리콘 웨이퍼를 기판으로 O₂가스 유량 1.0 l/min의 반응로에서 800 - 950°C의 온도로 15 - 60 분 산화시켜 산화막 형성후 고순도의 NH₃ 가스를 유량 1.0 l/min, 온도 900 - 1200°C의 반응로에서 15 - 60 분간 각각의 조건에 따라 nitroxide막을 생성하였다. 전극은 진공증착 장치로 직경 1mm의 Al전극을 입혀 MNS구조의 diode를 시료로 삼았다.

MIS diode의 Si와 nitroxide 막 사이의 계면상태 특성을 고찰하기 위해 1 MHz에서 측정된 고주파 C - V특성실험과 저주파 C - V특성으로는 Quasi - Static C - V 방법³⁾을 병행하여 측정하였다.

또한 BT 효과를 검토키 위해 온도 250°C, 전체

$\pm 5 \times 10^6$ V/cm 에서 10분 동안 행하여 저리전후의 C - V 측정을 하였다.

3. 실험 결과 및 검토

그림-1은 100 Å의 SiO₂ 박막을 NH₃분위기에서 각각 다른 온도 (900 - 1200°C)의 범위에서 반응시킨 nitroxide 막의 고주파 C - V 특성을 보였다. 그림에서 나타난 바와 같이 집화반응 온도가 증가함에 따라 축적영역에서의 최대용량값 (C_{max})은 증가하고 플랫밴드 전압의 이동은 들어드는 양상을 나타냈다.

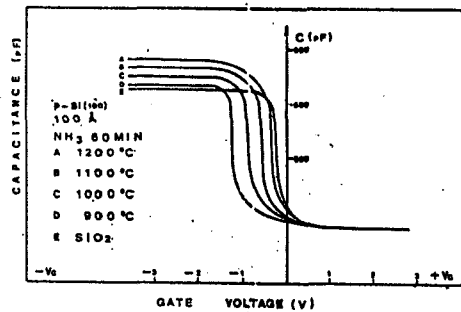


그림-1. Nitroxide막의 1 MHz C-V 곡선

이때 1200°C로 성장한 nitroxide 막의 경우 비유전율은 $C_{max} = \epsilon_s \epsilon_0 / d$ 의 관계식으로 부터 계산한 결과 $\epsilon_s = 5.1$ 로 나타나 기존의 SiO₂막의 비유전율 $\epsilon_s = 3.9$ 보다 약 30% 증가를 보였다.

반편 표면전하 Q_{ss}는 고주파 C - V 측정에서 플랫밴드 전압의 변화로부터 관찰할수 있는데 생성 조건을 달리한 각 시료별로 고주파 C - V 측정을 행한 결과 플랫밴드 전압의 이동 양상은 그림 2와 같이 나타났다. 그림에서 집화 온도와 시간에 따르는 플랫 밴드 전압의 변화를 보면 900°C에서는 Q_{ss}의 생성이 NH₃반응시간에 따라 현저하게 증가하고 보다 높은 온도에서는

15분을 최대점으로 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 Q_{ss} 의 생성이 Si - SiO_2 계면 가까이에서 존재하는 과잉 Si이나 계면에서의 복잡한 조성을 이루는 SiO_xNy 층의 결합의 존재에 의한 것으로 볼때 박막의 생성온도가 낮을수록 계면으로 확산되어온 NH_3 분자 중 음 이온 농도가 많이 생성되기 때문으로 생각되나 현 단계에서는 명확히 해석하기 어렵다.

그림-3은 $\pm BT$ 처리 전후에 측정된 고주파 C-V 곡선들 나타낸 것으로 -BT 처리 후 측정에서 보면 nitroxide 막의 경우 보다 SiO_2 막에서 왼쪽으로 더 전이 되었다. 이런 현상은 B.E. Deal⁴⁾에 의하면 SiO_2 막의 경우 산화막과 실리콘 사이의 전이영역에 과잉 실리콘이 존재하여 Si^+ 와 같은 이온화된 실리콘에 의해 positive charge 인 표면 전하가 생기게 된다고 하나⁵⁾ 이에 따르면 높은 온도 (100 - 400°C)에서 부의 고전계압 인가한 경우는 산화막의 전이 영역에서는 원래의 실리콘과 산소는 비교적 약하게 결합되어 있으므로 이미 strain을 받고 있는 Si^+ 의 또 다른 결합이 끊어지고 이에 따라 Si^{++} 가 생성되어 산화막의 전이 영역에서 부가적인 positive charge가 만들어지기 때문으로 생각된다. 그러나 nitroxide 막의 경우 계면에 Si - N의 강한 결합이 존재하므로 high field stress에 의해 새로이 생성된 positive charge가 적은 결과 그 영향이 적은 것으로 추정된다.

한편 저주파 C-V 특성과 고주파 C-V 특성을 이용하여 surface potential ϕ_s 에 대한 계면상태 밀도 N_{ss} 를 구할 수 있는데 그림-4의 측정곡선으로부터 N_{ss} 를 계산한 결과를 그림-5에 나타내었는데 그림에서 보듯 SiO_2 막에 비해 nitroxide 막의 N_{ss} 가 더 작게 나타나는 양호성을 볼 수 있다.

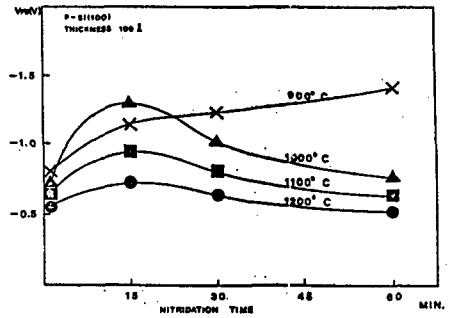


그림-2. 플랫밴드 전압, 질화시간 및 온도의 상관성

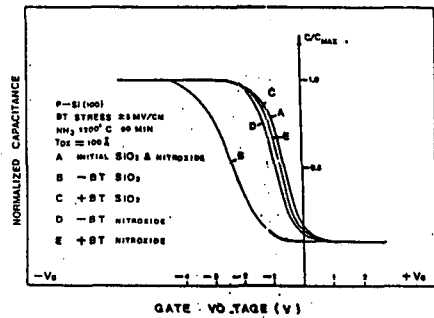


그림-3. BT 처리 후의 1 MHz 고주파 C-V 곡선

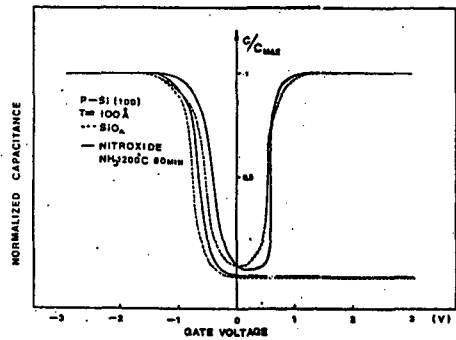


그림-4. Nitroxide막의 고주파, 저주파 C-V 곡선

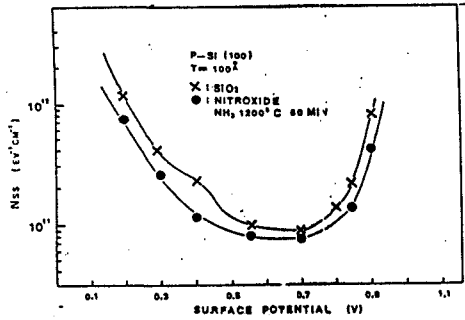


그림-5. 계면상태 밀도 N_{ss} 와 표면전위와의 관계

또한 계면상태 밀도의 annealing에 의한 영향을 고찰키 위해 nitroxide 막을 N_2 분위기로 $1000^{\circ}C$ 에서 시간을 달리하여 annealing 한후 C - V 측정을 하여 N_{ss} 를 계산한 결과 그림-6과 같은 결과를 얻었다. 그림에서 보듯이 어느 시간까지는 N_{ss} 가 감소하나 60분 이상 장시간 annealing 한 경우 증가 양상을 보인다. 이는 장시간 annealing 시킨 경우 annealing 분위기의 집소 인자가 계면으로 침투 변용하여 fast state를 발생시켜 계면에 불완전한 결합의 SiO_xNy 막을 형성시키는 결과로 해석된다.

이상의 결과 SiO_2 막을 $1200^{\circ}C$ NH_3 분위기로 60 분간 집화시킨후 $1000^{\circ}C$ 집소 분위기로 30 분간

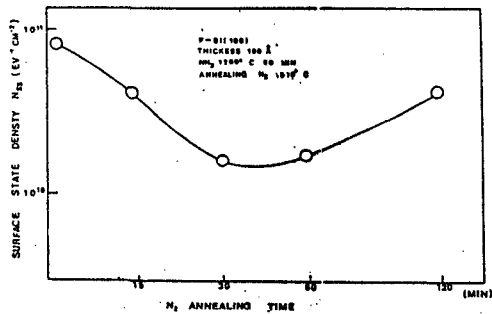


그림-6. 계면상태 밀도의 annealing시간과의 관계

annealing 한 시료가 가장 양호한 계면특성을 가지는 것으로 나타났다.

보다 상세한 고찰 역시 1/f 잡음 특성과 본 nitroxide 막의 계면특성과의 관련성등은 당일에 보고 하겠다.

4. 참고 문헌

- 1) S.K. Lai, D.W.Dong and A. Hartstein : J. Electrochem. Soc., 129,2042 (1982)
- 2) I.Franz and W.Langheinrich : Solid State Electronics , 14, 499 (1971)
- 3) M.Kuhn : Solid State Electronics , 13, 873 (1970)
- 4) B.E. Deal : J. Electrochem. Soc., 114, 266(1976)
- 5) S.I. Raider , B. Berman : J. Electrochem. Soc., 125(4), 629 (1978)
- 6) W.E. Beadle, J.C.C. Tsai : Quick Reference Manual, John Willy & Sons Inc.(1985), 14 - 73