

N₂O 가스에서 열산화에 의해 형성된 oxynitride막의 특성

배성식* · 이철인 · 최현식 · 서용진 · 김태형 · 김창일 · 장의구

중앙대학교 전기공학과

Properties of the oxynitride films formed by thermal oxidation in N₂O

Sung-Sig Bae* · Cheol-In Lee · Hyun-Sik Choi · Yong-Jin Seo · Tae-Hyung Kim
Chang-Il Kim · Eui-Goo Chang

Dept. of Electrical Eng., Chung-Ang Univ.

Abstract

Properties of oxynitride films oxidized by N₂O gas after thermal oxidation and N₂O oxide films directly oxidized using N₂O gas on the bare silicon wafer have been studied. Through the AES analysis, Nitrogen pile-up at the interface of Si/oxynitride and Si/N₂O oxide has observed. Also, it could be presumed that there are differences in the mechanism of the growth of film by observing film growth. N₂O oxide and oxynitride films have the self-limited characteristics. Therefore, it will be possible to obtain ultra-thin films. Nitrogen pile-up at the interfaces Si/oxynitride and Si/N₂O oxide strengthens film structure and improves dielectric reliability. Although fixed charge densities and interface trap densities of N₂O oxide and oxynitride films has somewhat higher than those of thermal SiO₂, N₂O oxide and oxynitride films showed improved I-V characteristics and constant current stress.

1. 서론

반도체 소자 제조기술의 집적화 및 박막화 추세에 따라 종래의 열산화막을 대체하기 위한 새로운 절연막에 대한 연구가 진행되어 왔다. [1] 이에 대한 대체 절연막으로서 암모니아 가스를 이용하여 열질화한 질화막이 제안되었는데 [2], 질화막은 산화막에 비해 구조적으로 조밀하며 불순물 확산에 대한 장벽 역할과 방사(radiation)에 대한 높은 저항을 가지며 열산화막에 비해 높은 유전 상수를 가지고 있어 절연 내력이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 암모니아 가스로 열질화를 할 경우 수소 원자가 막내로 침투함으로써 전자 트랩핑이 증가하여 hot carrier stressing에 대한 저항이 약하고 또한 열산화막에 비해 고정 전하 밀도와 계면 상태 밀도가 크고 절연 파괴 전압이 불안정한 등의 문제점이 대두되었다. [3] 이에 대한 개선책으로 열산화막을 기반으로 하여 암모니아 가스로 질화시키는 방법과 질화막을 재산화 시키므로써 수소 species를 감소시키려는 연구가 이루어지고 있으나 공정 단계의 증가와 수소 species가 완전히 제거되지 않는다는 단점이 있다. [4] 위와 같은 문제점을 제거하기 위해 수소 species가 포함되지 않는 N₂O 가스로 산화하므로써 수소 species에 기인한 전자 트랩핑 문제를 피할 수 있고 또한 질화막과 같은 우수한 특성을 얻을 수 있으리라 생각된다.

본 연구에서는 N₂O 가스를 이용하여 산화온도와 시간을 변수로 하여, 실리콘 기판을 직접 열산화한 N₂O oxide와 열산화막

성장후 N₂O 가스 분위기에서 산화시킨 oxynitride막을 AES, C-V, I-V 특성, 및 constant current stress의 측정을 통하여 특성을 고찰하여 보았다.

2. 실험

본 실험에서는 비저항이 18-22 Ω -cm 이고 결정면이 (100)인 직경 5인치의 보론이 도핑된 P형 Si 웨이퍼를 사용하였다. N₂O oxide 막은 실리콘 웨이퍼를 N₂O 분위기에서 전기로를 이용하여 시간(10-60분)과 온도(900°C, 1000°C)를 변화시켜 성장시켰으며 N₂O oxynitride 막은 순수 O₂ 분위기에서 10nm 및 19nm로 열산화막을 성장 후, N₂O 분위기에서 온도와 시간을 각각 변화시키며 성장시켰다.

형성된 N₂O oxide와 oxynitride막의 특성을 조사하기 위하여 1×10^{-7} Torr에서 금속 마스크(shadow mask)를 사용하여 Al을 진공증착하여 MOS 구조를 제작하였으며, 그림 1은 본 실험의 MOS제작 공정도이다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 1000°C에서 30분 동안 실리콘 웨이퍼를 직접 열산화한 (a) N₂O oxide막과 (b) 10nm 열산화막을 N₂O 분위기에서 산화시켜 얻어진 oxynitride막의 AES depth profile이다. 막내에 걸쳐 상당히 적은 양의 질소가 분포하고 있지만 계면 부근에서 peak를 이루며 축적되어 있음을 볼 수 있다. 이와 같이 계면에 축적된 질소로 인해 SiO₂보다 조밀한 막을 형성하며 산화제가 실리콘 기판으로 확산하는 것을 억제 한다고 생각된다.

그림 3은 1000°C의 온도에서 형성된 N₂O oxide 및 oxynitride 막의 두께를 산화 시간에 대하여 나타낸 것이다. N₂O oxide 막에서는 10분 동안의 산화시간 동안 9.1nm의 빠른 성장을 보였으나, 이후 30분인 경우 12.8nm, 60분인 경우 21.8nm의 막 성장을 보이며 막두께의 증가가 둔화됨을 볼 수 있다. 그러나 10nm 열산화막을 산화시킨 시료의 경우는 10분 동안 14.1nm, 30분인 경우 17.9nm, 60분인 경우 21.8nm의 막성장을 보였으며, 19nm 열산화막을 산화시킨 시료의 경우는 10분 동안 22.1nm, 30분인 경우 26.6nm, 60분인 경우 30.2nm의 막성장을 보이며 막두께의 증가가 둔화됨을 볼 수 있다. 이는 N₂O oxide 막의 경우 열산화 반응과 마찬가지로 N₂O 분위기에서도 산화초기에 SiO₂ 막이 급속히 성장되지만 두께가 어느 정도 이상 두꺼워지면 Si/SiO₂ 계면에 질소가 축적되므로써 산화막의 성장이 둔화되므로써 선형 특성이 나타난다고 생각되나, 반면 oxynitride막은 산화 반응 초기에 막의 급격한 성장이 보이지 않으며 선형 특성을 보이

고 있다. 이는 초기에 질소산화물에 의한 빠른 계면의 질소 pile-up에 의해 산화제가 계면으로 확산하는 것을 억제하므로서 느린 막의 성장이 보인다고 생각된다.

그림 4는 900°C에서 산화시킨 (a) N_2O 산화막 및 (b) 10nm (c) 19nm 열산화막을 산화한 oxynitride막의 산화시간에 따른 굴절율의 변화를 나타낸 것이다. 900°C에서 산화시간이 증가함에 따라 oxynitride막의 굴절율은 점차 증가하여 1.515에서 포화되고 있음을 보인다. 이러한 굴절율의 변화는 Si, N 및 O의 결합상태 및 조성의 변화에 기인한 것으로 생각되는 데, O_2 에서 산화된 $SiO_2(1.46)$, 암모니아로 질화된 $Si_3N_4(2.1)$ 및 재산화 질 산화된 $SiO_xN_y(1.6-1.8)$ 의 굴절율과 비교해 보면 N_2O 산화막과 oxynitride막의 굴절율은 O_2 로 열산화한 SiO_2 막의 굴절율과 질화막의 굴절율의 중간적인 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서 N_2O 분위기에서의 산화는 N_2O 산화막과 oxynitride막 모두에서 막내에 질소가 도입되었음을 추측할 수 있다.

그림 5는 10nm 열산화막을 N_2O 분위기에서 산화하여 형성된 oxynitride막의 고주파 C-V 특성이며, 그림 6은 N_2O oxide의 고주파 C-V 특성곡선이다. 그림에서 나타난 바와같이 산화온도와 산화 시간이 증가함에 따라서 축적 영역에서의 최대 용량값(C_{max})은 막두께의 증가에 따라 감소를 보이고 있으며 고주파 C-V 곡선이 음의 방향으로 이동하여 플랫밴드 전압이 음으로 증가함을 알 수 있다. 이와같이 플랫밴드 전압이 변하는 것은 질소가 계면에 pile-up되므로서 고정전하 밀도에 영향을 준 것이라 생각된다.

그림 7은 900°C에서 10분간 10nm 열산화막을 N_2O 가스로 산화한 oxynitride막에 제작된 MOS capacitor의 I-V 특성을 나타낸 것이다. 그림 8은 비교를 위해 산화막으로 제작된 MOS capacitor의 I-V 특성을 나타냈다. 그림 7과 8에서 동일 전계에서 터널링 전류가 oxynitride막의 시료에서 미소하나 산화막보다 증가하는 것으로 보아 oxynitride막의 전도도가 산화막보다 증가한다고 추측할 수 있다. 이는 oxynitride막의 산화 반응시 Si/oxynitride 계면에서 질소풍부층이 생성됨과 동시에 산소 원자와 질소 원자의 부분적인 치환이 이루어져 전자와 정공에 대한 유효 터널 장벽의 높이를 낮추는 결과가 되어 동일 전계에 있어서 보다 많은 캐리어의 이동이 가능해진 결과라 생각된다.

그림 9는 정전류 스트레스를 가한 후의 고주파 C-V 특성 곡선으로부터 얻어진 플랫밴드 전압의 변위를 보인다. 모든 시료에서 음의 플랫밴드 전압의 변위는 실리콘 기판에서 전자 주입동안 계면에서 양전하의 생성을 의미하며 장시간 정전류 스트레스 후의 플랫밴드 전압 변위의 둔화 경향은 정공 트랩이 채워짐을 의미한다. 열산화막에 비해 정전류 스트레스 후, N_2O oxide와 oxynitride막은 적은 플랫밴드 전압의 변위를 보이고 있다. 이는 N_2O oxide와 oxynitride막 계면에서의 Si-N 결합의 형성이 정전류 스트레스 동안 발생하는 실리콘 결함을 줄임으로서 상당히 적은 플랫밴드 전압의 변위를 보인다고 생각된다.

그림 10은 정전류 스트레스 후의 게이트 전압의 변위를 보인 것이다. 전자의 기판 주입시, 산화막의 경우 초기에 정공의 트랩핑에 의한 음의 큰 변위를 보인 후, 다시 전자 트랩핑에 의해서 게이트 전압의 변위가 증가하였다. 그러나 N_2O oxide막과 oxynitride 막은 초기의 정공 트랩핑에 의한 게이트 전압의 변위가 적으며 이후 전자 트랩핑에 의한 게이트 전압의 변위가 적음을 볼 수 있다. 이는 계면에 존재하는 질소풍부층이 음극에서의 전자 트랩핑의 원인인 양극전계의 증가를 효과적으로 경감하기 때문이라고 생각된다.

4. 결론

N_2O 분위기에서 형성된 N_2O oxide와 oxynitride 막은 AES depth profile을 통해서 ~5 at% 정도의 질소가 계면에 pile-up되었으며, 굴절율 분석을 통해서 N_2O oxide막과

oxynitride막은 질화막과 산화막의 중간적인 굴절율을 나타냄으로서 계면에서의 질소 풍부층의 존재를 확인할 수 있었다. Si/ N_2O oxide와 Si/oxynitride 계면에서의 질소풍부층의 존재는 산화제가 실리콘 기판으로 확산하는 것을 억제하므로서 막의 성장을 자기 제한하는 특성을 갖는다. 고주파 C-V 특성 곡선을 통해 분석한 결과 질소의 영향에 의해 고정전하 밀도와 계면트랩 밀도는 열산화막과 비교하여 다소 높은 값을 보였다. 그러나 정전류 스트레스 후 Si/ N_2O oxide와 Si/oxynitride 계면에 축적된 질소는 계면 스트레인을 완화하므로서 개선된 플랫밴드 전압의 변위를 보였으며, 음극에서의 전자 트랩핑의 원인인 양극전계의 증가를 효과적으로 경감시키므로서 게이트 전압의 변위가 적음을 알 수 있다.

* 참고 문헌 *

1. Zhi Hong Liu et al., IEEE Electron Devices., 38(2), pp 344 (1991)
2. S. P. Muraka et al., J. Electrochem. Soc., 126(6), pp 996 (1979)
3. P. Pan., J Appl. Phys., 61(1), pp. 284, (1987)
4. T. Hori et al., IEEE Electron Device Lett., 36(2), pp340 (1989)

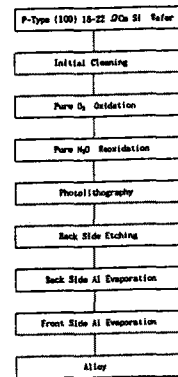
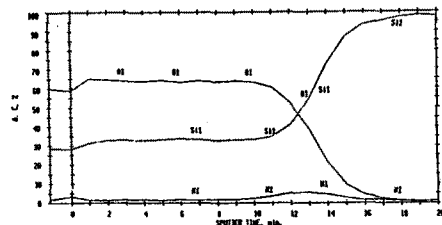
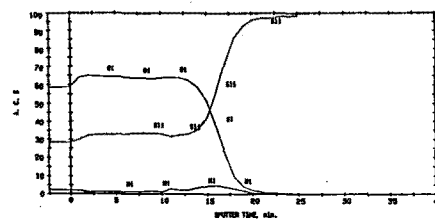


Fig. 1. Fabrication process of MOS device.



(a) N_2O oxide (1000°C, 30min.)



(b) oxynitride (1000°C, 30min.(10nm))

Fig. 2. Auger depth profile of the samples.

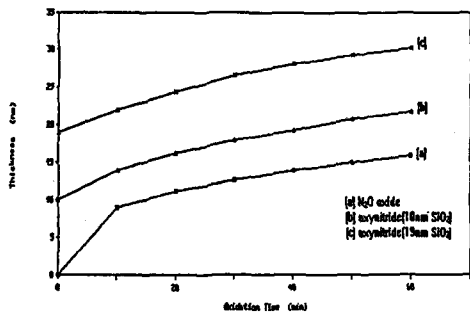


Fig. 3. N₂O oxide and Oxynitride film thickness as a function of oxidation times. (1000°C)

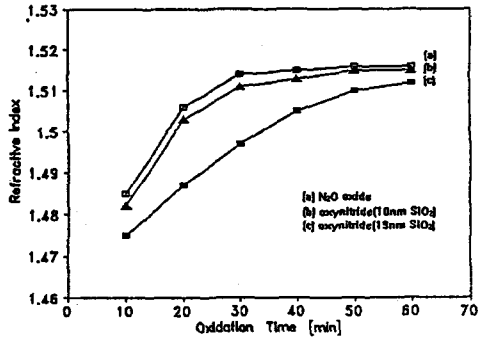


Fig. 4. Refractive index of the N₂O oxide and oxynitride films.

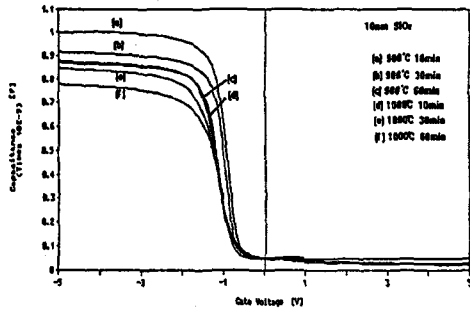


Fig. 5. High-frequency C-V curves of the samples oxidized in 10nm SiO₂.

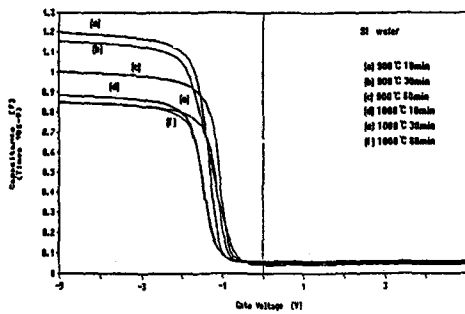


Fig. 6. High-frequency C-V curves of the samples oxidized in silicon.

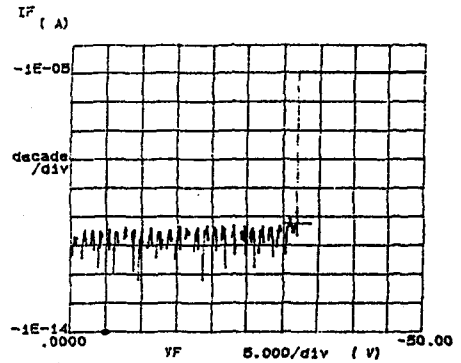


Fig. 7. I-V characteristics of the oxynitride films oxidized at 900°C. (10 min.)

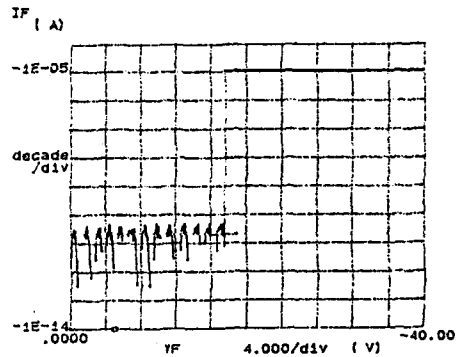


Fig. 8. I-V characteristics of the oxide film.

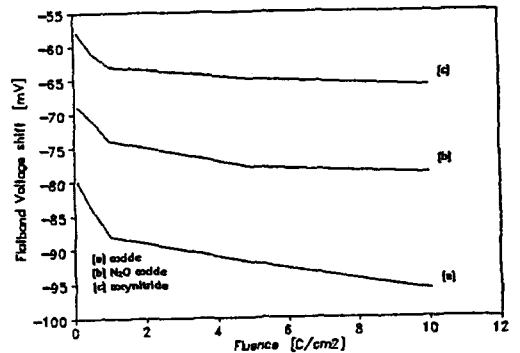


Fig. 9. Flatband voltage shift after constant current stress.

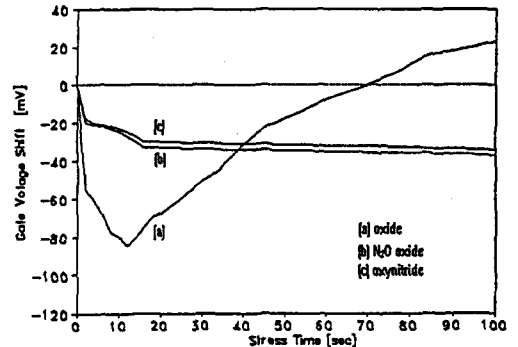


Fig. 10. Gate voltage shift under constant current stress.