

전하 트랩 형 비휘발성 기억소자를 위한 재산화 산화질화막 게이트 유전막의 특성에 관한 연구

Characteristics of the Reoxidized Oxynitride Gate Dielectric for Charge Trap Type NVSM

이상은, 박승진, 김병철, 서광열
(Sang-Eun Lee, S-Jin Park, Byung-Cheol Kim, Kwang-Yell Seo)

광운대학교 전자재료공학과
Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

Abstract

For the first time, charge trapping nonvolatile semiconductor memories with the reoxidized oxynitride gate dielectric is proposed and demonstrated. Gate dielectric with thickness of less than 1nm have been grown by postnitridation of pregrown thermal silicon oxides in NO ambient and then reoxidation. The nitrogen distribution and chemical state due to NO anneal/reoxidation were investigated by M-SIMS, TOF-SIMS, AES depth profiles. When the NO anneal oxynitride film was reoxidized on the nitride film, the nitrogen at initial oxide interface not only moved toward initial oxide interface, but also diffused through the newly formed tunnel oxide by exchange for oxygen. The results of reoxidized oxynitride(ONO) film analysis exhibits that it is made up of SiO₂(blocking oxide)/N-rich SiON interface/Si-rich SiON(nitrogen diffused tunnel oxide)/Si substrate. In addition, the SiON and the Si₃N₂O phase is distributed mainly near the tunnel oxide, and SiN phase is distributed mainly at tunnel oxide/Si substrate interface.

Key Words(중요 용어) : reoxidized oxynitride(재산화 산화질화막), NVSM, M-SIMS, TOF-SIMS, AES, Si LVV spectrum, NO anneal

1. 서 론

MONOS 구조의 전하 트랩 형 반도체 비휘발성 기억소자를 고집적화 및 저전압화 하기 위해서는 게이트 유전막을 스케일링해야 한다. 기존의 ONO 적층 게이트 유전막이 초박막화 됨으로서 수 nm의 초박막의 정확한 두께 조절 및 막질 관리가 어렵다. 특히 질화막에 트랩된 전하가 유실되는 것을 막기 위한 블로킹 산화막을 성장시킬 때 전하-트랩용인 질화막의 과잉 산화를 조절하기가 어려워서 질화막의 스케일링에 한계를 갖게 되며, 초박막에 따른 막의 조성변화 때문에 질화막의 트랩특성, 터널 산화막의 장벽 높이, 누설전류 등이 변화하여 재현하는데 어려움이 있다. 전하 트랩 형 반도체 비휘발성 기억소자를 새롭게 제작하기 위한 Oxynitride 공정은 기존에 MOS 트랜지스터의 gate oxide 및 tunnel oxide의 신뢰성 향상을 위하여 일반적으로 사용하고 있으며 최근 NO(nitric oxide) 또는

N₂O(nitrous oxide) 열처리 공정이 새롭게 적용되면서 이와 관련된 연구가 활발히 수행되고 있다.[1] 본 논문은 산화막을 NO 분위기에서 열처리하고 재산화 하는 방법을 이용하면 in-situ공정으로 ONO 구조의 재산화-산화질화막의 게이트 유전막을 제작할 수 있으며 적층 ONO 구조의 스케일링에서 오는 문제들을 극복할 수 있다.

본 연구는 산화질화막을 재산화 한 게이트 유전막을 형성하여 전하 트랩 형 비휘발성 반도체 기억소자를 위한 다층 유전막을 제작하고 초박막 게이트 유전막을 분석 고찰한 것이다.

2. 실험

소자의 제작을 위하여 사용한 웨이퍼는 비저항이 9 ~ 12 Ω-cm(100)의 p형 실리콘 반도체이다. 게이트 유전막은 초기 습식 산화막을 NO 열처리한

후 산화질화층을 실리콘과 산화막 사이에 형성시키고, 습식 재산화로 산화막과 산화질화층 사이에 산화막을 성장시켜서 제작하였다. 제작공정 조건에 따른 질소의 함량 및 분포를 조사하기 위해서 M-SIMS와 TOF-SIMS 분석을 수행하였으며, 재산화 산화질화막에서 깊이에 따른 실리콘의 결합상태 조사는 AES 분석으로 수행하였다. 공정별 제작한 소자를 분류하면 표1과 같다.

표 1. 공정조건에 따른 재산화 산화질화막 시편 분류.

Table 1. Classification of samples with process conditions for reoxidized oxynitride film.

W/F No.	Initial oxide	NO anneal condition		Reoxidation condition	
		Temp.	Time	Time	Method
1	67Å	800°C	30min	2'10''	Wet 850°C
2		900°C		9'30''	
3		1000°C		32'00''	
4		1000°C	15min	22'03''	
5			30min	32'00''	
6			60min	41'00''	

3. 결과 및 고찰

그림 1은 재산화 전·후에 질소 분포의 피이크 위치 및 분포의 변화와 전체 막의 두께를 조사한 것이다. NO 열처리 직후 Si-SiO₂ 계면 근처에서 질

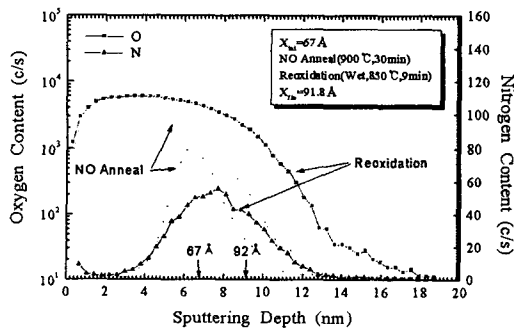


그림 1. NO 열처리와 재산화 공정 후 질소의 농도 변화.

Fig. 1. Nitrogen profile after NO anneal and reoxidation.

소 피이크가 나타나며 이는 후속 재산화 공정을 통하여 변화함을 알 수 있다. 재산화 이후 질소의 피이크의 폭은 약 75% 증가하였으며 피이크의 중심도 약 14Å 깊어지는 것으로 조사되었다. 이는 기존의 재산화 공정이 일방적인 산소의 확산에 의존한다는 결과와는 차이가 있으며 따라서 산소와 질소의 교환 반응이 동시에 나타남을 알 수 있다. NO 열처리한 막을 습식 재산화 하면 실리콘 표면과 산화질화층 사이에 전하 터널 산화막으로 성장한다. 그림 2, 3은 NO 열처리 조건에 따라 막의 깊이에 따른 질소 분포를 조사한 결과이다. 막의 두께는 균일한 것으로 조사되었으며 질소 함량은 열처리 온

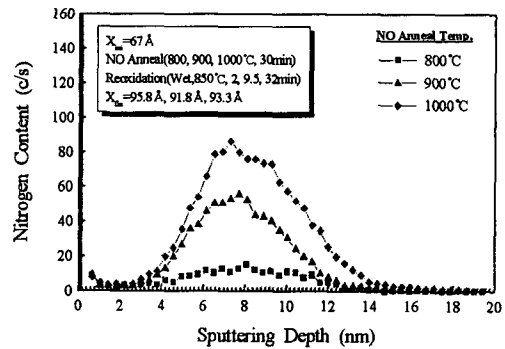


그림 2. NO 열처리 온도에 따른 질소의 농도 변화.

Fig. 2. Nitrogen profile of reoxidized oxynitride with NO anneal temperature.

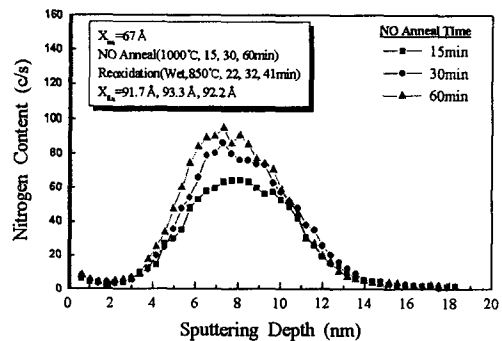


그림 3. NO 열처리 시간에 따른 질소의 농도 변화.

Fig. 3. Nitrogen profile of reoxidized oxynitride with NO anneal time.

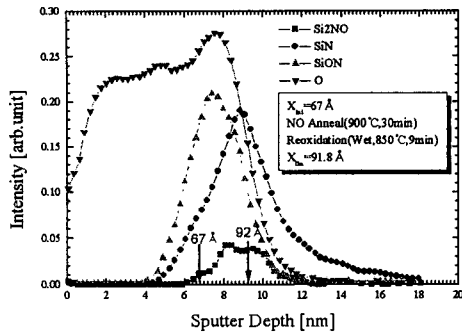


그림 4. NO 열처리와 재산화 공정 후 재산화 산화 질화막의 화학구조 분석.

Fig. 4. Chemical structure analysis after NO anneal and reoxidation.

도나 시간에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 계면에 축적되는 질소의 총 함량은 주로 온도에 의존하여 변화하게 되며 시간의 증가에 대해서는 포화하는 경향을 나타낸다. 또한 질소의 농도가 각각 다른 NO 열처리 시료에 대하여 동일한 재산화막 두께를 얻기 위해서는 NO 열처리로 인한 질소의 함량이 많을 수록 재산화 시간이 지수 함수적으로 증가함을 알 수 있다.

그림 4는 재산화 산화질화막 내 구성 성분의 결합상태를 TOF-SIMS를 이용하여 조사한 것이다.

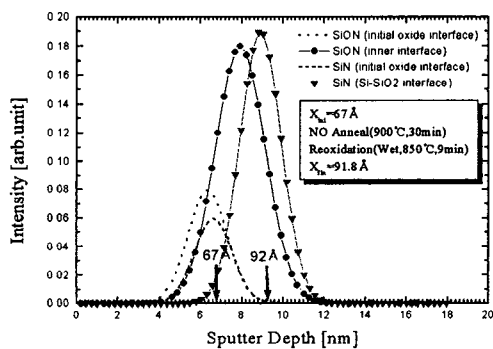


그림 5. 재산화 산화질화막 내 SiN과 SiON 곡선 일치 결과.

Fig. 5. Curve fitting result of SiN and SiON in reoxidized oxynitride film.

막막 내 질소는 각각 Si_3N_4 의 결합에 근접한 SiN 이온 결합상 및 산화막에서 주로 관찰되는 SiON 결합상 그리고 과잉 실리콘에 의한 Si_2NO 결합상으로 존재함을 알 수 있으며, 특히 SiON과 Si_2NO 는 산화막 내 트랩과 밀접한 관계가 있는 것으로 보고된 바 있다.[2] 또한, 그림 1의 재산화 후 질소의 비대칭적 분포와 비교하여 볼 때 TOF-SIMS의 결과는 다음과 같다. 초기 산화막/재산화막 계면에 존재하는 질소는 SiON 결합이 주도적이며 새롭게 형성된 재산화막/실리콘 기판 계면에 존재하는 질소는 산소와 질소의 교환 반응에 의하여 SiN 결합이 우세하다. 또한 Si_2NO 의 피크 위치로 보아 새롭게 형성된 재산화막 내에는 과잉 실리콘이 존재함을 알 수 있다. TOF-SIMS에 의한 SiN 및 SiON의 분포곡선은 전형적인 가우시안 분포를 따르지 않으며 이는 인접한 피크의 중첩에 의하여 나타난다. 이의 정확한 분석을 위하여 fitting을 수행하였으며 그 결과는 그림 5와 같다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 초기 산화막/재산화막 계면에 독립된 SiON 및 SiN 피크가 존재하며 재산화막/실리콘 기판 계면에는 SiN 결합에 의한 피크가 강하게 나타난다. 또한 재산화막 내에는 SiON 결합에 의한 질소의 분포가 주도적임을 알 수 있다.

그림 6, 7은 재산화 산화질화막의 결합상태를 AES를 이용하여 조사한 결과이다. 초기 산화막 67 Å은 매우 안정된 SiO_2 결합을 이루고 있는 반면

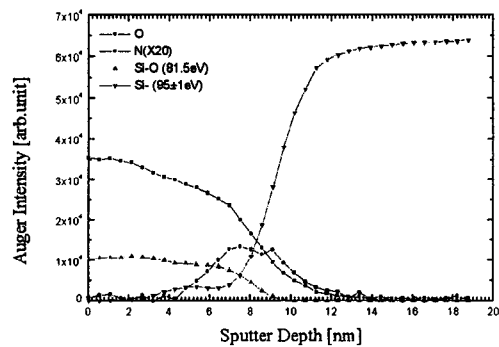


그림 6. NO 열처리와 재산화 공정 후 재산화 산화 질화막의 깊이별 성분 및 결합상태 분석.

Fig. 6. Elemental Depth profile and chemical state analysis of reoxidized oxynitride film after NO anneal and reoxidation.

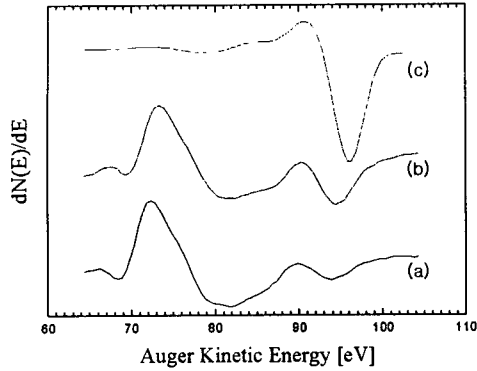


그림 7. Auger LVV Spectra를 이용한 재산화 산화 질화막 내 실리콘의 결합상태 분석.
 (a) 초기 산화막(블로킹 산화막).
 (b) 재산화막(터널 산화막).
 (c) 실리콘 기판.

Fig. 7. Chemical state analysis of silicon in reoxidized Oxynitride film using Si LVV AES spectra.
 (a) initial oxide(blocking oxide).
 (b) reoxidized oxide(tunnel oxide).
 (c) silicon substrate.

NO 열처리 및 재산화에 의한 터널 산화막은 과잉 실리콘에 의한 Si- 결합과 Si-N 결합이 존재하는 것을 알 수 있다.

4. 결론

전하 트랩 형 NVSM용 초박막 ONO 적층 게이

트 유전막을 SIMS 및 AES으로 분석 고찰하였다. NO anneal 직후 질소는 Si-SiO₂계면 근처에 존재하며 열처리 온도가 높을수록 질소 피이크 농도는 증가하는 반면, 이는 열처리 시간에 따라서는 포화하는 경향을 나타내었다. 재산화 후 질소 피이크 중심이 약간 아래쪽으로 이동하고 있으며 재산화 과정에서 새롭게 형성된 Si-SiO₂ 계면 근처에도 다량의 질소 분포가 나타나는 것으로 조사되었다. 이는 재산화 공정에서 산소의 확산에 의한 산화뿐 아니라 계면에 침적된 질소와 확산에 의해 유입된 산소의 교환도 존재함을 알 수 있다. 재산화 산화질화막 내 결합상태를 TOF-SIMS를 이용하여 분석한 결과 SiON의 결합상은 주로 NO 열처리 산화질화막 근처에서 나타나며, SiN의 분포는 재산화막/실리콘 기판 계면 근처에서 최대 값을 가진다. 따라서 재산화 공정에 의하여 초기 Si/SiO₂ 계면의 질소는 SiON 결합상으로 전환되며 재산화 공정에 의하여 새롭게 생성된 초박막 터널 산화막도 순수한 SiO₂로 존재하지 못하고 SiON 계열의 산화질화막으로 존재함을 알 수 있다. 재산화 산화질화막의 결합상태를 AES를 이용하여 조사한 결과, 초기 산화막 67Å은 수 차례의 열처리 과정을 통하여 매우 안정된 SiO₂ 결합을 이루고 있는 반면 NO 열처리 및 재산화에 의해 새롭게 형성된 터널 산화막에는 과잉 실리콘에 의한 Si-결합과 Si-N 결합도 존재하는 것을 알 수 있다.

참고문헌

[1] Ram I. Hegde, Bikas Maiti, and Philip J. Tobin, J. Electrochem. Soc., 144(3),1081(1997)
 [2] 이상은, 김선주, 서광열, 한국결정성장학회지, 8(3), 424(1998)