

재산화 질화산화막의 기억트랩 분석과 프로그래밍 특성.

A Study on the Memory Trap Analysis and Programming Characteristics of Reoxidized Nitrided Oxide

남동우*, 안호명*, 한태현*, 서광열*, 이상은**

(Dong-woo Nam*, Ho-myung An*, Tae-hyun Han*, Kwang-yell Seo*, Lee Sang-eun**)

Abstract

Nonvolatile semiconductor memory devices with reoxidized nitrided oxide(RONO) gate dielectric were fabricated, and nitrogen distribution and bonding species which contributing memory characteristics were analyzed. Also, memory characteristics of devices according to anneal temperatures were investigated. The devices were fabricated by 0.35 μ m retrograde twin well CMOS processes. The processes could be simple by in-situ process of nitridation anneal and reoxidation. The nitrogen distribution and bonding state of gate dielectric were investigated by Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry(D-SIMS), Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry(ToF-SIMS), and X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS). Nitrogen concentrations are proportional to nitridation anneal temperatures and the more time was required to form the same reoxidized layer thickness. ToF-SIMS results show that SiON species are detected at the initial oxide interface and Si₂NO species near the new Si-SiO₂ interface that formed after reoxidation. As the anneal temperatures increased, the device showed worse retention and degradation properties. These could be said that nitrogen concentration near initial interface is limited to a certain quantity, so excess nitrogen are redistributed near the Si-SiO₂ interface and contributed to electron trap generation.

Key Words : Reoxidized nitrided oxide(RONO), CMOS, D-SIMS, ToF-SIMS, XPS.

1. 서 론

MOS의 제작에서, 실리콘 위에 성장시킨 산화막을 NH₃, N₂O 또는 NO 분위기에서 열처리하여 질화산화막을 형성하면 Si-SiO₂ 계면근처에 축적되는 질소에 의해 유전막의 신뢰성이 크게 향상된다고 알려져 있다.[1,2] 또한 재산화를 실시하면, NH₃ 열처리의 경우 수소원자의 결합밀도를 효과적으로 감소시키는 것으로 보고되고 있다.[3] 이것은 다른 특성에 영향을 주지 않으면서 벌크와 계면의 트랩을 최소화시키기 위한 방법으로 연구되어져 왔다. 그러

나 일반적인 로(furnace)에서 수행하는 재산화는 불순물이 재분포하는 단점이 있다.

재산화 질화산화막은 SONOS 비휘발성 메모리의 ONO 삼중 유전막과 유사한 구조를 갖고 있다. 그리고 질화막의 열산화에 의한 블로킹 산화막 형성 시 계면부근에 질화산화막층이 형성되고 이것이 기억특성에 크게 기여한다는 것을 알 수 있다.[4] 이로써 재산화에 의한 산화막은 터널 산화막, 초기산화막은 블로킹 산화막으로 작용하고 질소에 의한 SiON층이 기억특성에 기여할 것으로 기대할 수 있다. 기억특성에 기여하는 질소층의 분포와 농도, 결합종을 알아보기 위해 SIMS와 XPS 분석을 수행하였다. 그리고 재산화 질화산화막을 유전막으로 갖는 NVSM을 제작하여 메모리로서의 동작과 특성을 조사하였다.

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울 노원구 월계동 광운대학교,
Fax : 02-941-6008
E-mail : kyseo@daisy.gwu.ac.kr)

** : 삼성전자

2. 실험

소자를 제작하기 위한 공정 흐름은 0.35 μ m 설계규칙을 갖는 CMOS 표준공정을 그대로 사용하였다. 게이트 재산화 질화산화막 성장을 위한 공정은 다음과 같다. 실리콘 기판위에 67A의 초기 산화막을 800 $^{\circ}$ C에서 습식 산화법으로 성장시켰다. NO 분위기와 각각의 온도에서 30분간 열처리하고, 마지막으로 850 $^{\circ}$ C에서 습식산화법으로 재산화하여 20A 정도의 터널링 산화막을 성장시켰다. 1050 $^{\circ}$ C N₂O 분위기에서 열처리한 소자는 재산화 시간에 따른 질소의 분포와 결합상태를 조사하기 위해 제작하였다. NO 및 N₂O 재산화 질화산화막의 제작을 위한 분류표는 다음과 같다.

표 1. 재산화 질화산화막의 공정조건.

Table 1. Split table of reoxidized nitrided oxide fabrication condition.

W/F No.	Initial oxide	Nitridation condition		Reoxidation condition		N Content (%)
		Temp.	Time	Time	Method	
1	67A	800 $^{\circ}$ C	NO, 30min.	2'10''	WET 850 $^{\circ}$ C	0.33
2		850 $^{\circ}$ C		4'00''		0.72
3		900 $^{\circ}$ C		9'30''		1.34
4		950 $^{\circ}$ C		19'00''		1.89
5		1000 $^{\circ}$ C		31'00''		2.10
6	60A	1050 $^{\circ}$ C	N ₂ O, 25min.	55'	DRY 900 $^{\circ}$ C	1.50
7				105'		1.23
8				155'		0.81
9				205'		0.67

3. 결과 및 고찰

초기산화막을 NO 분위기에서 질화 열처리와 재산화를 실시한 후 D-SIMS로 분석한 질소의 분포 및 농도는 계면부근에서 시간에 대해 선형적으로 증가하였다.

N₂O 질화열처리와 재산화를 실시한 시편의 깊이 분포는 그림 1과 같다. SiN 및 SiON 결합종이 넓게 분포하였으며 일반적인 가우시안 분포를 따르지 않으며 따라서 2개 이상의 피크가 중첩되어 있음을 알 수 있다. 중첩된 SiN 및 SiON 결합종의 분포를 이상적인 가우시안 분포를 이용하여 최적 일치한 결과는 그림 2와 같다. 이와 마찬가지로 NO 질화열처리를 수행한 시편의 질소의 분포를 조사하면 그림 3과 같이 초기계면부근에 축적되는 질소는 어느 정도 한정되어져 있으며 새로 형성된 재산화막 부근에서 질소의 농도가 증가함을 알 수 있다. 그림 4는 재산화 시간에 따라서 초기 계면부근의 질소는 어느 정도 일정하게 유지되기 때문에 메모리트랩으

로 사용될 수 있으며 잉여의 질소는 재산화막 쪽으로 확산한다는 것을 보여준다.

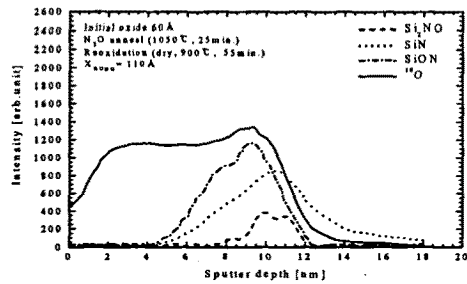


그림 1. ToF-SIMS를 이용하여 구한 N₂O 열처리 재산화 질화산화막의 산소와 질소결합종의 깊이분포.

Fig. 1. Depth profile of oxygen and nitrogen species in N₂O annealed reoxidized nitrided oxide using ToF-SIMS.

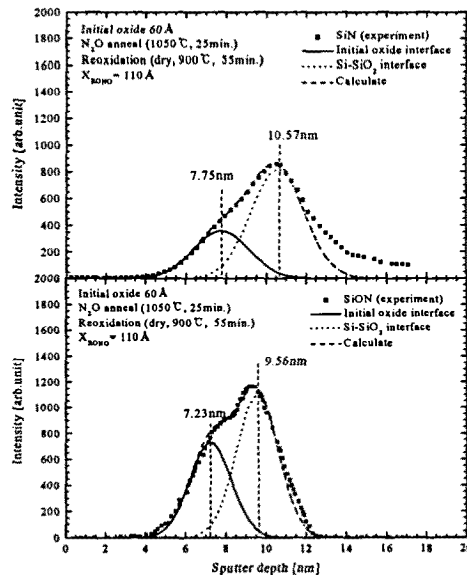


그림 2. ToF-SIMS 깊이분포에서 중첩된 SiN과 SiON 결합종의 분리.

Fig. 2. Separations of overlapped SiN and SiON species in-depth profile result by ToF-SIMS.

그림 5는 NO 열처리를 수행한 재산화 질화산화막에 대한 XPS 분석결과이다. 재산화 질화산화막 내의 질소의 결합종은 크게 SiON과 Si₂NO로 구분되어있다. 그림 6과 같이 초기 산화막과 질화산화막을 제거한 후 수행한 XPS 분석결과 SiON 결합종

이 크게 감소하였으며 Si_2NO 만 남았다. 이는 초기 계면부근에 존재하는 질소의 결합종이 SiON , 재산화 후 형성된 부분의 질소 결합종이 Si_2NO 임을 보여주는 결과이다.

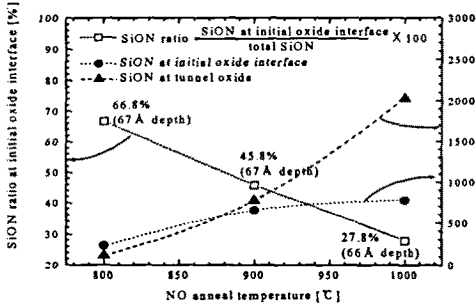


그림 3. NO 열처리 온도(질소의 농도)에 따른 SiON 의 분포.

Fig. 3. SiON ratio and species intensity with NO anneal temperature(i.e. N concentration).

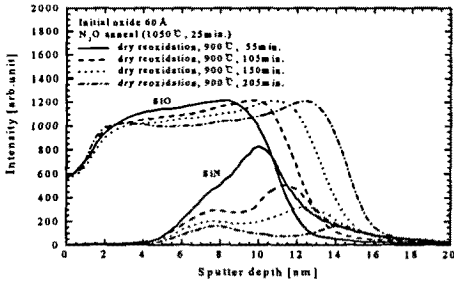


그림 4. 재산화 시간이 다른 경우에 ToF-SIMS로 구한 SiN 과 SiO 결합종의 깊이분포.

Fig. 4. SiN and SiO species in-depth profiles by ToF-SIMS for different reoxidation times.

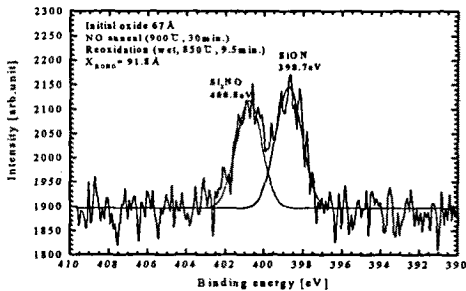


그림 5. NO와 N_2O 열처리 재산화 질화산화막에서 XPS에 의한 질소의 결합상태.

Fig. 5. Chemical bonding states of nitrogen by XPS in NO and N_2O annealed RONO.

67Å의 초기산화막을 800°C에서 질화 열처리를

하고 850°C에서 30분간 재산화를 실시한 소자의 프로그래밍 특성은 그림 7과 같다. 12V, 100ms의 기억 조건과 -13V, 100ms의 소거조건에서 약 2V의 기억 창이 생기는 것을 볼 수 있다.

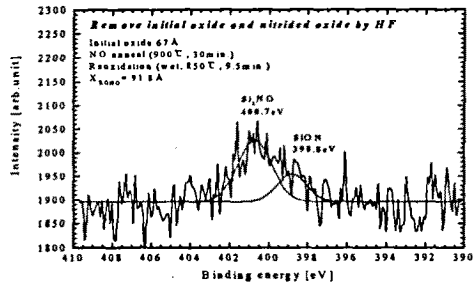


그림 6. NO 열처리 RONO의 초기산화막과 질화산화막을 희석된 HF에 의해 습식 식각한 후 Si-SiO_2 계면근처 질소의 결합상태.

Fig. 6. Chemical bonding states of nitrogen near Si-SiO_2 interface after remove initial oxide and nitrated oxide of NO annealed RONO by diluted HF.

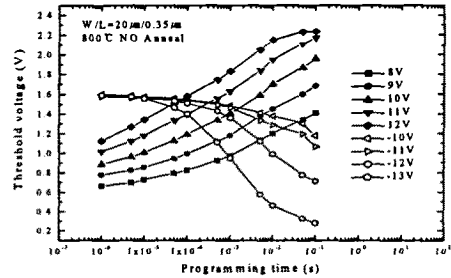


그림 7. 800°C에서 NO 질화 열처리를 수행한 재산화 질화산화막 소자의 프로그래밍 특성.

Fig. 7. Programming characteristics of RONO annealed at 800°C NO ambient.

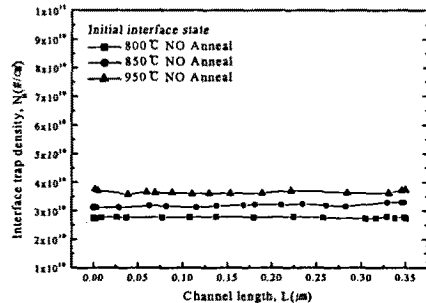


그림 8. NO 열처리 온도에 따른 소자의 초기 계면트랩밀도.

Fig. 8. Initial interface trap density according to NO anneal temperatures.

800°C, 850°C, 950°C에서 질화 열처리를 실시한 소자의 소거상태에서의 기억유지특성은 각각 12, 18.5, 30.8mV/decade로 열처리 온도와 비례하여 기억유지특성이 저하됨을 알 수 있었다. 또한 각 소자의 초기계면트랩밀도는 그림 8과 같이 열처리 온도에 따라 증가하였다. 각 소자의 내구성 특성은 그림 9와 같다. 열처리 온도가 증가하므로써 내구성이 저하되었다. 그리고 그림 10과 같이 기록/소거 반복후의 계면트랩밀도 증가도 열처리 온도에 비례하여 증가하였다. 위의 결과들은, 질화 열처리시 축적되었던 질소가 재산화 공정시 새로 성장하는 재산화막쪽으로 확산하여 기억트랩에 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다.

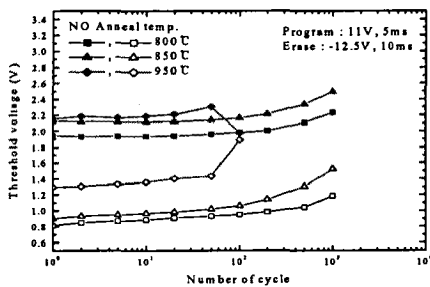


그림 9. NO 열처리 소자의 기록/소거 반복에 의한 내구성.

Fig. 9. Cycling endurance of NO anneal devices.

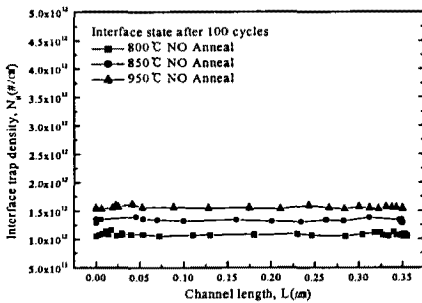


그림 10. 100회 기록/소거 반복 후의 계면트랩밀도.
Fig. 10. Interface trap density after 100 write/erase cycles.

4. 결론

산화막을 N_2O 또는 NO 로 열처리 할 때 질화 열처리 후 재산화한 질화산화막을 전하트랩형 비휘발성 기억소자의 게이트 유전막으로 사용할 수 있음을 확인하였다.

게이트 유전막을 제작할 때 산화막의 질화 열처리 온도가 높을수록 막내에 축적되는 질소의 농도

는 증가하였다. 유전막 내부의 질소는 초기계면 부근에서는 $SiON$, 재산화후의 계면부근에는 Si_2NO 결합이 주를 이룬다는 것을 알 수 있었다.

0.35 μm 설계규격으로 제작한 기억소자의 기억유지 특성은 열처리 온도가 높아질수록 소거상태에서 상대적으로 저하되었으며 기억/소거 반복 가능 횟수가 줄어들었다. 소자의 계면특성을 조사한 결과, 질화 열처리 온도가 높을수록 초기계면상태밀도는 증가하였고, 100회 사이클링(cycling)후 온도에 비례하여 증가하였다. 기억특성에서 질소의 농도증가에 따라서 특성이 저하되는 이유는 산화막내에 매몰되는 메모리에 기여하는 질소층에 존재하는 질소의 양은 한정되어 있으나 터널링 산화막 부분과 계면에 많은 질소들이 분포하기 때문이라고 해석된다. 이것은 산화막 벌크(bulk)에 존재하는 질소원자들이 잉여 질소가 되어 질화산화막 내의 기계적인 스트레스를 변화시키고 결과적으로 전하트랩을 형성하게 되게 때문이다. 따라서 재산화막에 질소가 재분포되지 않는 재산화 공정 조건을 찾을 필요가 있다.

참고 문헌

- [1] Masayuki Suzuki and Yoji Saito, "Structural stability of ultrathin silicon oxynitride film improved by incorporated nitrogen", Applid Surface Science, Vol.173, p.171, 2001.
- [2] Mitra Navi and Scott T. Dunham, "Investigation of boron penetration through thin gate dielectrics including role of nitrogen and fluorine", J. Electrochem. Soc., Vol.145, No.7, p.2545, 1998.
- [3] B. Balland and A. Glachant, "Instabilities in silicon devices, Vol.3", North-Holand, Ch.1, p.82, 1999.
- [4] 이상배, 김선주, 이성배, 서광열, "저전압 비휘발성 반도체 기억소자를 위한 Scaled MONOS 구조의 트랩 연구", 응용물리, Vol.9, No.2, p.191, 1996.