

## N<sub>2</sub>O 분위기에서 RTP로 제조한 실리콘 산화막의 산화 반응

박진성 · 이우성 · 심태언  
삼성전자(주) 반도체부문 기반기술센터

Oxidation Reaction of Silicon Oxide fabricated by Rapid Thermal Process in N<sub>2</sub>O ambient

Jin Seong Park, Woo Sung Lee and Tae Ern Shim

Semiconductor Business, Samsung Electronics Industries Co., LTD.,  
San # 24, Nongseo-Lee, Kihung-Eup, Yong In-Gun, Kyung Ki-Do, Korea

**초 록** 실리콘 산화막을 N<sub>2</sub>O 분위기에서 RTP로 제조하여 그 성장 기구를 고찰 했다. 산화막과 기판 실리콘 계면 사이에 질소성분이 포함된 oxynitride층이 존재한다. N<sub>2</sub>O 기체를 이용한 산화막 성장은 산화제 확산에 의해 성장이 지배되는 포물선 성장론을 따르고 산화제 확산 억제작용은 실리콘 산화막과 실리콘 기판사이 존재하는 oxynitride 막에서 일어난다. 확산이 산화막 성장을 결정하는 구간에서 포물선 성장률 상수 B의 활성화 에너지는 약 1.5 eV이고 산화막 두께 증가에 따라 증가한다.

**Abstract** Oxidation kinetics of silicon oxide films formed by rapid thermal oxidizing Si substrate in N<sub>2</sub>O ambient studied. The data on N<sub>2</sub>O oxidation shows that the interfacial nitrogen-rich layers results in oxide growth in the parabolic regime by impeding oxidant diffusion to the SiO<sub>2</sub>-Si interface even for ultrathin oxides. The activation energy of parabolic rate constant, B, is about 1.5 eV, and the energy increases with oxide thickness.

### I. 서 론

VLSI의 기억 소자, 특히 MOSFET와 같은 제품의 고집적화에 따라 극박막화된 SiO<sub>2</sub> 막이 요구되고 있다<sup>1), 2)</sup>. 게이트 절연 물질은 누설전류가 작고, 유전특성이 우수하면서 충분한 신뢰성을 가져야 하는 것이 필수적이다.

반도체 기억소자의 급속한 집적도 증가에 따라 게이트 절연물인 SiO<sub>2</sub>의 두께도 계속 감소하여 0.25 um급 반도체 소자의 산화막 두께는 10 nm이하가 될 것으로 추정되어 고전계 인가에 따른 절연파괴 가능성과 함께 장기 신뢰성 저하가 문제 되고있다. 또 DRAM 분야의 소자 크기 축소에 따른 punch through 특성 저하, 이중 게이트 적용시의 트랜지스터 문턱전압 불안정성 등을 개선키 위한 문제점이 대두되고 있다<sup>3), 4)</sup>. 이러한 점들을 해결하기 위한 신물질 및 신공정에 대한 다양한 연구가 현재 진행되고 있다. 특히 이들 연구 중

기존의 SiO<sub>2</sub> 물질과 유사하면서 수 % 질소 성분만을 더 포함하고 있는 oxynitride(SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) 물질이 산화막 신뢰성 향상과 함께 트랜지스터 특성을 개선할 수 있는 물질로 보고되고 있다<sup>4)</sup>.

현재까지 oxynitride 물질이 10% 이하의 질소성분을 포함하고 있고 이에 따른 트랜지스터의 특성이 향상되었다는 보고는 다수 있지만 기본적인 oxynitride 성장 기구와 관련된 연구는 거의 보고된 바가 없다.

본 논문에서는 RTP(rapid thermal processing) 방법으로 온도와 시간의 함수로서 N<sub>2</sub>O 분위기에서 성장시킨 산화막의 성장기구를 고찰한 것이다.

### II. 실험 방법

기판 물질로는 비저항이 10Ω.cm인 P-type (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다.

시험 제조공정은 산화막 성장 전처리 세정

으로 일반적인 RCA 세정과 불산용액 처리를 하여 웨이퍼 표면의 오염물질과 자연산화막을 제거하여 자연산화막 두께를 1nm 이하로 제어하였다. 열원으로 할로겐 램프를 사용하는 PEAK 사의 RTP(rapid thermal process) 장비를 사용하여 1000, 1100, 그리고 1200°C 온도 범위에서 3000 sccm의 O<sub>2</sub> 혹은 N<sub>2</sub>O 기체를 10-120초 동안 흘려 산화막을 제조하였다.

산화막 두께는 굴절율을 1.462로 하여 엘립소미터(Ellisometer)로 측정<sup>5)</sup>하였고 또 커패시턴스 - 전압 측정을 10KHz에서 실시하여 두께를 측정 하였다. 산화막 내의 질소 함량은 AES(Auger electron spectroscopy)와 SIMS(secondary ion mass spectroscopy)를 사용하여 관찰 하였다. O<sub>2</sub>로 제조한 순수한 SiO<sub>2</sub> 막과 N<sub>2</sub>O로 제조한 oxynitride 막의 식각 속도는 산화막 식각용액을 사용하여 비교 하였다.

### III. 실험 결과 및 고찰

산화시간과 그 온도에 따른 산화막 두께를 그림 1에 도시 했다. 시간에 따른 산화막 증가속도는 약 30초 이내의 급격한 산화막 성장 이후 두께 증가율이 둔화되고, 온도의 영향이 큼을 알 수 있다.

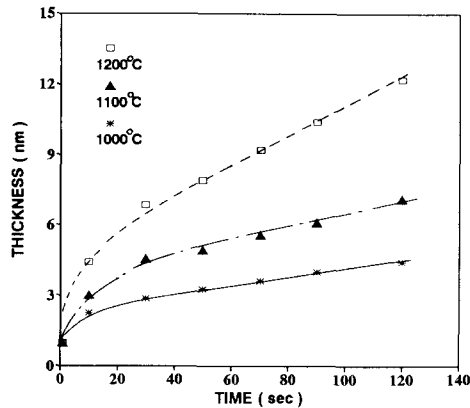


Fig. 1. Oxide thickness as a function of oxidation time for different temperature from 1000°C to 1200°C.

N<sub>2</sub>O 분위기, 1000, 1100, 그리고 1200°C 온도에서 RTP 방법으로 성장시킨 산화막 두께를 그림 1의 선형성장 구간에 대해 시간의 함수로서 상용로그를 취하여 그림 2에 도시 했다. N<sub>2</sub>O 분위기에서 성장시킨 산화막 두께

변화는 시간에 따라 선형적으로 변하고, 기울기는 1200°C에서 0.49, 1100°C에서 0.41, 1000°C에서 0.35로 온도 감소로 감소한다.

실리콘 열산화막의 성장은 기 존재하는 SiO<sub>2</sub> 산화막 층을 통해 산화제(oxidizing species)가 SiO<sub>2</sub>-Si 계면으로 이동하여 실리콘과 반응하므로써 성장하는 것으로 알려져 있다. 이러한 실리콘의 열산화막에 대한 산화막 성장 기구는 Deal-Grove가 제안한 선형 - 포물선(linear-parabolic) 모델이 일반적인 것으로 인정되고 있다<sup>6)</sup>. 선형 - 포물선 성장 모델은 산화막 표면의 산화제 농도, 산화막을 통한 산화제 확산, 그리고 확산된 산화제가 SiO<sub>2</sub>-Si 계면에서 실리콘과 반응하는 산화반응의 3가지 물질이동 조건을 고려한 것이다. 산화제 확산과 계면의 산화반응이 일정하게 일어나는, 즉 정상상태(steady-state)를 가정한 것이다.

얇은 산화막 형성 경우, 일반적으로 기상(gas phase)에서의 물질이동 계수는 매우 크고, 또 산화막 두께가 얇아 이동거리가 짧아서 산화제가 매우 쉽게 산화막을 통과하여 SiO<sub>2</sub>-Si 계면에 고농도로 존재하게 되어 위의 3가지 반응 중 SiO<sub>2</sub>-Si 계면에서 산화제가 실리콘과 반응하는 계면(혹은 표면)반응이 율속 단계(rate-control)로 작용하고, 시간에 따른 산화막 성장식은 관계식 (1)로 표현되어 시간에 비례해서 산화막 두께가 증가한다.

$$X_o = B/A * (t + \tau) \dots \dots \dots (1)$$

여기서 X<sub>o</sub> : oxide thickness  
 B/A : linear rate constant  
 t : oxidation time  
 τ : time coordinate shift for initial oxide layer이다.

두꺼운 산화막을 형성하는 경우 산화 반응은 표면반응보다는 산화제가 산화막을 통과하여 SiO<sub>2</sub>-Si 계면에 도달하는 속도에 의해 결정되어 확산에 의해 전체반응이 지배되고, 시간에 따른 산화막 성장식은 관계식 (2)로 표현되어 산화막 두께는 산화시간의 평방근에 비례해서 증가한다.

$$X_o^2 = B * t \dots \dots \dots (2)$$

여기서 B : parabolic rate constant이다.

즉 Deal-Grove 모델에 의한 실리콘 산화막 성장은 산화막 두께가 얇은 초기에는 산화반응에 의해 지배되지만 일정 두께 이상 성장 후는 물질이동에 의해 전체 반응이 지배되는 것을 의미한다.

반응 초기의 30초 이내는 비교적 빠른 산화막 증가가 나타나지만 관계식 (1)에 따른 선형관계보다는 성장율이 낮다. 관계식 (1)과 (2)에 대해 로그 변환한 기울기와 그림 2의 산화시간에 따른 두께 증가를 비교하면 기울기가 온도 증가로 0.5에 접근하지만 다소 작다. 따라서 N<sub>2</sub>O에 의한 산화막 성장은 초기의 급속한 산화막 성장 경우에도 성장이 억제되는 요인이 존재한다는 것을 추정할 수 있고, 이후의 반응이 Si-SiO<sub>2</sub> 경계면의 계면반응보다는 산화막을 통한 산화제 확산으로 산화막 성장이 이루어지나 Deal-Grove 모델이 정확히 적용되지는 않는다.

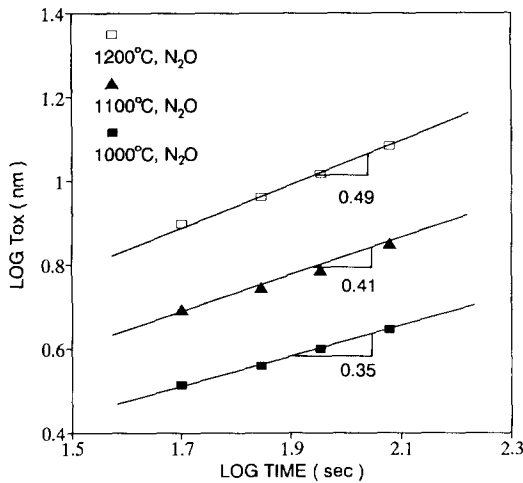


Fig. 2. Oxide thickness as a function of oxidation time for different temperature.

순수한 O<sub>2</sub> 기체를 사용한 실리콘 열산화막은 초기에 산화막 두께가 약 5-10nm가 될 때까지는 관계식 (1)보다 성장 속도가 매우 큰 것으로 알려져 있다<sup>7), 8)</sup>. 그러나 N<sub>2</sub>O 기체 경우는 초기 10초 이내의 4nm 이하에서도 성장 속도가 관계식 (1)보다 느리다. 이것은 산화제가 N<sub>2</sub>O 기체 분해로부터 생성되므로 산화제의 농도, 이동성 혹은 반응성이 O<sub>2</sub> 기체에

의한 산화제의 그것들보다 적거나 느리기 때문으로 추정 된다. Ng<sup>9)</sup> 등은 O<sub>2</sub> 건조산화 경우 산소분압 감소로 성장속도가 저하 됨을 보고한 바 있다.

산화 시간 50초 이후의 산화막 성장에 대한 선형 성장율 상수와 포물선 성장을 상수를 온도의 역수로 그림 3과 그림 4에 각각 도시했다. 전체적으로 성장율 상수는 온도 증가로 증가한다. 포물선 성장율 상수는 성장 시간에 따른 변화가 미소하지만 선형 성장율 상수는 산화 시간 증가로 전 온도 구간에서 감소하는

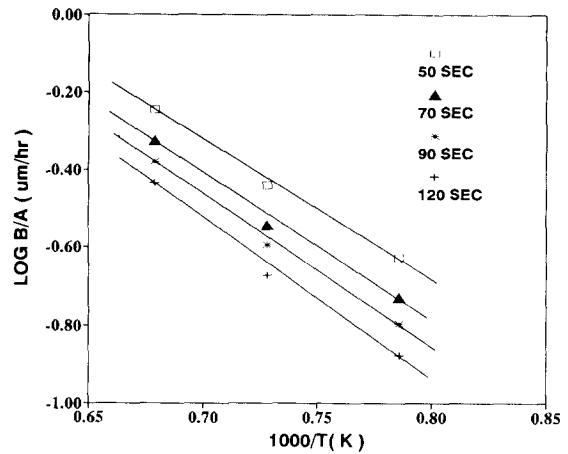


Fig. 3. Arrhenius relation between linear rate constant and temperature for different oxidation time.

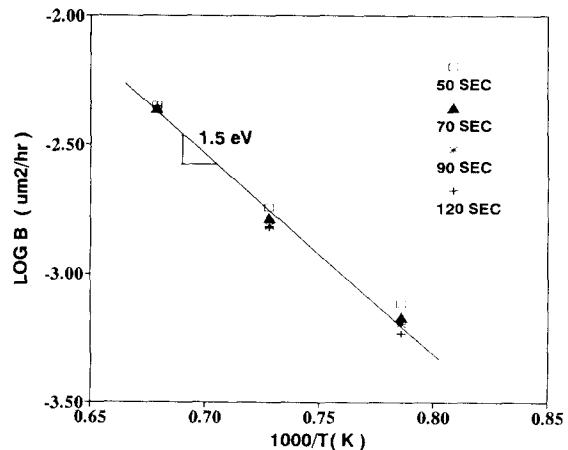


Fig. 4. Arrhenius relation between parabolic rate constant and temperature for different oxidation time.

것이 뚜렷이 구분된다. 산화막 증가에 따른 포물선 성장을 상수의 변화는 거의 없는데 반해서 선형 성장을 상수의 현저한 감소는 초기의 선형 성장 성분이 있더라도 산화막 두께 증가로 감소해서 포물선 성장 반응이 지배적이 됨을 의미한다.

포물선 성장에 대한 활성화 에너지를 그림 5에 도시했다. 초기의 급격한 활성화 에너지 증가 후 완만한 증가가 나타나고 50초 이후의 포물선 성장에 대한 활성화 에너지는 약 1.5eV 정도이다. 활성화 에너지의 지속적인 증가는 SiO<sub>2</sub> 막에서 Si 기판쪽으로 질소 성분이 축적되어 형성된 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 막이 표면 쪽 SiO<sub>2</sub>막보다 치밀해져 물질이동을 억제하기 때문으로 추정된다. Ting<sup>10)</sup> 등이 950°-1200°C 온도 범위에서 N<sub>2</sub>O로 150초 이상 진행해도 산화막 증가가 거의 없음을 발표한 것처럼 계면의 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 층을 통한 산화제 이동이 반응의 율속 단계이다.

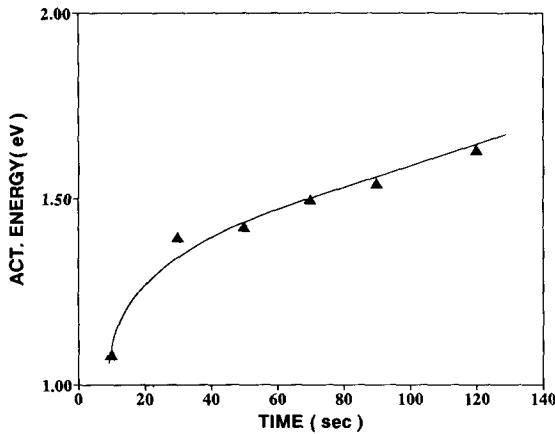


Fig. 5. Activation energy variation with oxidation time for parabolic rate constant.

그림 6은 RCA 세정과 HF 용액 처리한 웨이퍼를 먼저 O<sub>2</sub> 기체로 5nm의 SiO<sub>2</sub> 산화막을 성장시킨 후 연속으로 N<sub>2</sub>O 기체를 흘려 8nm의 산화막을 성장시킨 시편과 N<sub>2</sub>O 만을 흘려 8nm의 산화막을 제조한 시편에 대한 질소 성분의 SIMS분석 결과이다. 먼저 생성시킨 SiO<sub>2</sub> 산화막 존재 유무와 무관하게 질소 성분은 산화막 표면보다는 SiO<sub>2</sub>-Si 계면 쪽에 축적됨을 알 수 있다.

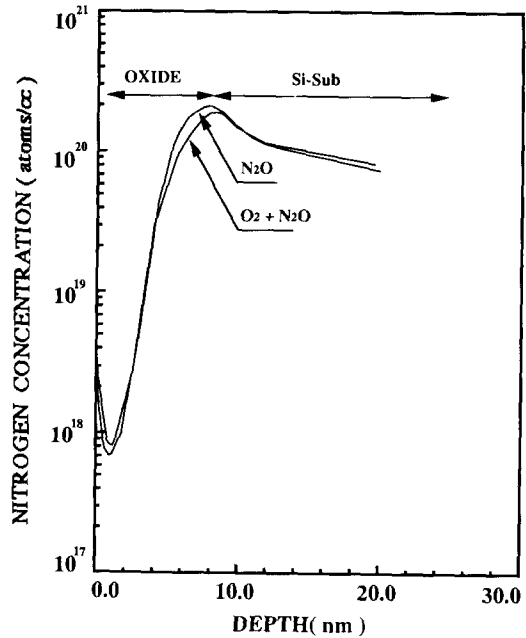


Fig. 6. SIMS depth profile of nitrogen for oxynitride.

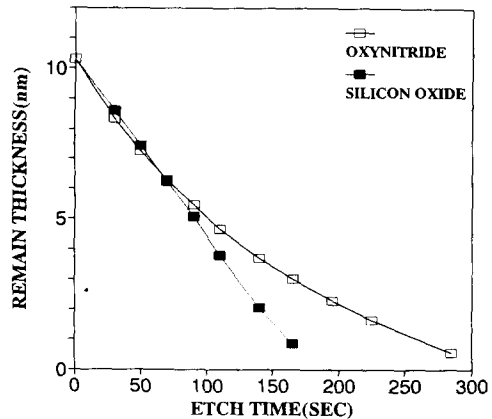


Fig. 7. Comparison of remain oxide thickness with etching time for silicon oxide and oxynitride.

이것은 산화막 표면보다는 SiO<sub>2</sub>-Si 계면 쪽에 미결합 상태가 많아서 질소성분이 용이하게 반응에 참여한 결과로 추정되고, 실리콘 산화막은 질소성분의 계면 쪽 이동에 대한 억제 작용이 거의 없음을 의미한다.

O<sub>2</sub> 기체만을 사용해 제조한 산화막과 N<sub>2</sub>O

기체를 흘려 제조한 시편에 대해 산화막 식각에 따른 두께 변화를 그림 7에 도시 했다. O<sub>2</sub>만으로 제조한 실리콘 산화막의 식각속도는 거의 일정하나 N<sub>2</sub>O 기체로 제조한 oxynitride 시편은 식각속도가 시간에 따라 감소하는 것을 확인 할 수 있어서 산화막 표면과 아래쪽 조성이 다르다는 것을 알 수 있고 식각 속도와 밀도 혹은 결합력은 반비례 하므로 이부분에 밀도가 높거나 결합력이 큰 상이 존재한다고 할 수 있다.

#### IV. 결 론

RTP(rapid thermal process) 장비를 사용하여 각각 1000, 1100, 그리고 1200°C 온도에서 3000 sccm의 O<sub>2</sub> 혹은 N<sub>2</sub>O 기체를 10-120초 동안 흘려 제조한 산화막의 반응요인 및 특성은 다음과 같다.

N<sub>2</sub>O 분위기의 산화막 성장은 계면반응보다는 물질이동에 의해 결정되는 포물선 성장론에 따르나 그 성장 속도는 더 느리고, 기울기는 1200°C에서 0.49, 1100°C에서 0.41, 1000°C에서 0.35로 온도 감소로 감소한다.

포물선 성장에 대한 활성화 에너지 약 1.5eV 정도이고, 두께 증가에 따른 에너지의 지속적인 증가는 SiO<sub>2</sub> 산화막 에서 Si 기판쪽으로 질소 성분이 축적되어 형성된 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 막이 물질이동을 억제하기 때문으로 추정된다.

질소 성분이 산화막 표면보다는 SiO<sub>2</sub>-Si 계면 쪽에 축적되는 것은 산화막 표면보다는

SiO<sub>2</sub>-Si 계면 쪽에 미결합 상태가 많아서 질소성분이 용이하게 반응에 참여한 결과로 추정되고, 실리콘 기판쪽 산화막의 결합강도 혹은 밀도를 향상시켜 O<sub>2</sub>로 제조한 산화막의 식각속도는 거의 일정하나 N<sub>2</sub>O 기체로 제조한 시편은 식각속도가 시간에 따라 감소한다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Naruke, S.Taguchi, and M. Wada, IEDM Tech. Dig., pp. 424 (1988)
2. S. Aritome et. al., IEDM Tech. Dig., pp 114 (1990)
3. G. J. Hu and R.H.Bruce, IEEE Trans, Elec. Dev., 32(3), pp.584 (1985).
4. A. Uchiyama, H.Fukuda, T.Hyanshi, T. Iwabachi, and S.Ohno, IEDM, pp.426 (1990)
5. M.M.Moslehi, S.C.Shatas, and K.C. Saraswat, Appl. Phys. Lett., 47, pp.1353 (1985)
6. B.E.Deal and A.S.Grove, J.Appl. Phys., 36, pp.3770 (1965).
7. H.Z.Massoud, J.D.Plummer, and E.A.Irens, J. Electrochem. Soc., 132, pp.2685 (1985)
8. H.Z.Massoud, J.D.Plummer, and E.A.Irens, J. Electrochem. Soc., 132, pp.2693 (1985)
9. K.K.Ng, W.J.Polito, and J.R.Lingenza, J. Appl. Phys., 44, pp.626 (1984)
10. W.Ting, H.H.Hwang, J.Lee, and D.L. Kwang, J.Appl. Phys., 70, pp.1072 (1991).