

비휘발성 기억소자를 위한 NO/N₂O 질화산화막과 재산화 질화산화막의 특성에 관한 연구

이상은* · 서춘원* · 서광열

광운대학교 전자재료공학과, *김포대학 전자정보계열
(논문접수일 : 2001년 3월 3일)

Characteristics of the NO/N₂O Nitrided Oxide and Reoxidized Nitrided Oxide for NVSM

S. E. Lee*, C. W. Seo*, and K. Y. Seo

Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-846, Korea

** Division of Electronic Information, Kimpo College, Kimpo 415-870, Korea*

(Received March 3, 2001)

요 약

초박막 게이트 유전막 및 비휘발성 기억소자의 게이트 유전막으로 연구되고 있는 NO/N₂O 질화산화막 및 재산화 질화산화막의 특성을 D-SIMS(dynamic secondary ion mass spectrometry), ToF-SIMS(time-of-flight secondary ion mass spectrometry), XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)으로 조사하였다. 시료는 초기산화막 공정후에 NO 및 N₂O 열처리를 수행하였으며, 다시 재산화공정을 통하여 질화산화막내 질소의 재분포를 형성토록 하였다. D-SIMS 분석결과 질소의 중심은 초기산화막 계면에 존재하며 열처리 공정에서 NO에 비해서 N₂O의 경우 질소의 분포는 넓게 나타났다. 질화산화막내 존재하는 질소의 상태를 조사하기 위하여 ToF-SIMS 및 XPS 분석을 수행한 결과 SiON, Si₂NO의 결합이 주도적이며 D-SIMS에서 조사된 질소의 중심은 SiON 결합에 기인한 것으로 예상된다. 재산화막/실리콘 계면근처에 존재하는 질소는 Si₂NO 결합형태로 나타나며 이는 ToF-SIMS로 얻은 SiN 및 Si₂NO 결합종의 분포와 일치하였다.

Abstract

The characteristics of NO/N₂O nitrided oxide and reoxidized nitrided oxide being studied as super thin gate oxide and gate dielectric layers of nonvolatile semiconductor memory(NVSM) was investigated by dynamic secondary ion mass spectrometry(D-SIMS), time-of-flight secondary ion mass spectrometry(ToF-SIMS), and x-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The specimen was annealed in NO/N₂O ambient after initial oxide process. The result of D-SIMS exhibits that the center of nitrogen exists at the initial oxide interface and the distribution of nitrogen is wider in the annealing process with N₂O than with NO annealing process. For investigating the condition of nitrogen that exists within the nitrided oxide, ToF-SIMS and XPS analysis were carried out. It was shown that the center of nitrogen investigated by D-SIMS was expected the SiON chemical bonds. The nitrogen near the newly formed reoxide/silicon substrate interface was appeared as Si₂NO chemical bonds, and it is agreed with the distribution of SiN and Si₂NO species by ToF-SIMS.

1. 서 론

최근 NO(nitric oxide) 또는 N₂O(nitrous oxide) 열처리 공정은 초박막 게이트 산화막 및 프레스미메모리에서의 터널링 산화막의 신뢰성 향상을 위하여 각광을 받고 있는 기술이다. 반도체 소자의 스케일-다운(scale-down)이 더욱 가속화됨에 따라 0.15 μm 이하의 설계규격에서 게이트 유전막의 두께는 인가 전압등을 고려하여 60 Å 이하로 제작되어야 하며 이러한 초박막 게이트 유전막의 신뢰성을 확보하기 위해서는 NO/N₂O 열처리공정에 의한 질화산화막의 적용이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. [1,2] 또한 NO/N₂O 열처리 공정후 연속공정으로 수행되는 재산화는 일반적으로 질소의 재분포를 통하여 소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있으며 [3] 다양한 재산화 공정을 통하여 산화막내 전하트랩을 조절할 수도 있다. 기존의 재산화 질화산화막을 분석한 결과에 따르면 산화막내 존재하는 질소는 초기산화막 계면에서 분포를 유지하는 것으로 보고되고 있으나 이와 관련된 결합상태는 정확히 밝혀진 바 없다. [4] 이러한 질소의 분포 및 결합상태에 관한 조사는 질화산화막 및 재산화 질화산화막의 특성을 물성적으로 연구하고 게이트 유전막내 트랩의 기원을 규명하는데 응용된다.

본 연구는 NO/N₂O 질화산화막을 제작하고 재산화공정을 실시하여 다층 유전막으로 제작하였으며 D-SIMS, ToF-SIMS, XPS를 이용하여 질소의 분포와 결합상태를 분석 고찰한 것이다.

2. 실험

소자의 제작을 위하여 사용한 웨이퍼는 비저항이 9~12 Ω-cm(100)의 p형 실리콘 반도체이다. 게이트 유전막은 초기 산화막을 습식 산화법으로 제작하고 NO 또는 N₂O 열처리 공정을 진행하여 실리콘기판과 산화막 사이에 질소층이 존재하는 질화산화막을 형성시켰다. 재산화 질화산화막은 추가적인 재산화 공정에 의하여 실리콘 기판과 질화산화막의 질소층 사이에 새롭게 산화막을 성장시켜서 제작하였다. 제작공정 조건에 따른 질소의 함량 및 분포를 조사하기 위해서 D-SIMS(CAMECA사 IMS-6F)와 ToF-SIMS

(ION-TOF사 TOF-SIMS IV) 분석을 수행하였으며, 이때 D-SIMS의 경우 질소의 분포는 Cs 이온과 결합된 CsN⁺형태의 양극 이차이온으로 결정하였고 ToF-SIMS는 검출감도가 우수하고 질량간섭이 적은 음이온을 택하여 조사하였다. 재산화 질화산화막에서 질소의 결합상태 조사는 상부 초기산화막을 희석된 HF에서 식각한 후 XPS(VG사 ESCALAB 220i-XL) 분석으로 수행하였다.

공정별 제작한 소자를 분류하면 표 1과 같다.

Table 1 Sample preparation conditions.

W/F No.	Initial oxide [nm]	Anneal condition			Reoxidation condition for 2.0 nm
		Gas	Temp.	Time	Time
1	6.7	NO	800°C	30 min	2'10"
2			900°C		9'30"
3			1000°C		32'00"
4			1000°C	15 min	22'03"
5			1000°C	60 min	41'00"
6	6.0	N ₂ O	1050°C	25 min	9'30"

3. 결과 및 고찰

NO 열처리 직후 및 재산화 후의 질소의 분포를 조사한 결과는 그림 1과 같다. 질화산화막내 질소의 분포는 Si-SiO₂ 계면근처에 존재하며 질소의 전치반폭(FWHM)은 3.3 nm로 조사되었다. 재산화 이후 질소의 전치반폭은 5.1 nm로 약 65% 증가하였으며

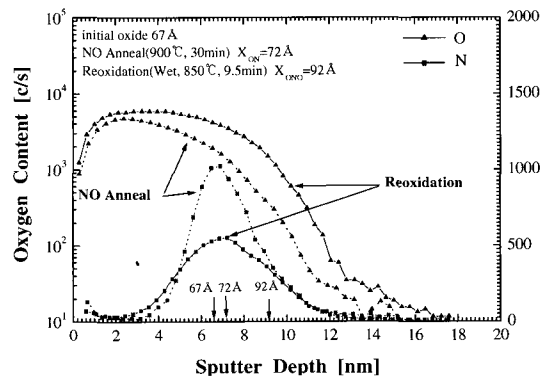


Fig. 1 Nitrogen profile after NO anneal and reoxidation.

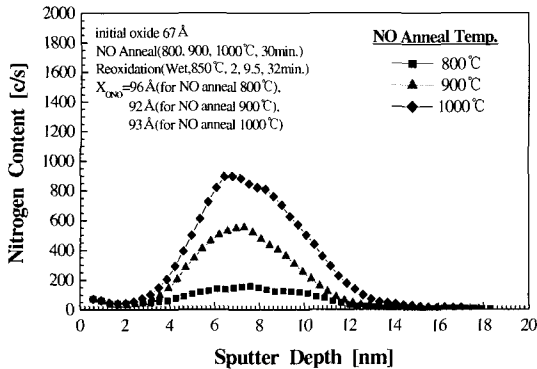


Fig. 2 Nitrogen profile of reoxidized nitrided oxide with NO anneal temperature.

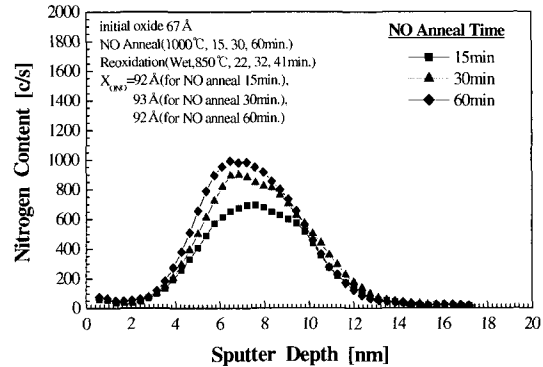


Fig. 3 Nitrogen profile of reoxidized nitrided oxide with NO anneal time.

피이크 중심은 약 0.4 nm 정도 기판 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이는 질화산화막의 재산화가 산소의 확산에 의존하기 때문에 재산화시 질소 피이크는 이동하지 않는다는 기존의 결과 [5]와 잘 일치한다. 또한 재산화 공정 이후 Si-SiO₂ 계면이 실리콘 기판 방향으로 2.0 nm 이동하였으며 실리콘 표면과 질화산화막 사이에 재산화막이 성장함을 알 수 있다. 그러나 이러한 결론은 일반적인 SIMS로 알려져 있는 Magnetic SIMS 및 Quadrupole SIMS에서 CsN⁺를 검출하는 경우에 주로 나타나는 현상으로 예상되며 대표적인 static SIMS인 ToF-SIMS를 이용하여 고찰하는 경우 산소와 질소의 교환 반응도 동시에 나타나는 것으로 본 연구에서 조사되었다.

그림 2, 3은 NO 열처리 조건별 막의 깊이에 따른 질소 분포를 조사한 결과이다. NO 열처리 공정에서 온도 및 시간의 증가는 제작된 질화산화막에 집적되는 질소의 농도를 증가시키고 이는 재산화 공정시 내산화성을 향상시킨다. 따라서 동일한 재산화막 두께를 얻기 위하여 재산화 시간을 변화시켰다.

이렇게 제작된 재산화 질화산화막의 두께는 동일한 것으로 조사되었으며 계면에 집적되는 질소의 총 함량은 주로 온도에 의존하여 변화하고 시간의 증가에 대해서는 포화하는 경향을 나타내었다.

질소의 농도에 따른 재산화 시간을 조사한 결과는 그림 4와 같으며, 이때 재산화 질화산화막내 질소의 농도는 기준시료와의 비교분석으로 결정하였다. 집적된 질소의 농도가 다른 NO 열처리 시료에 대하여 동일한 재산화막 두께를 얻기 위해서는 NO

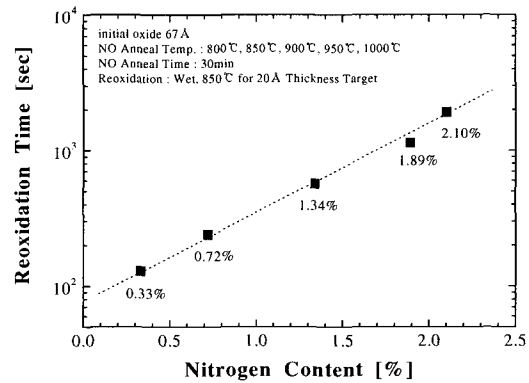


Fig. 4 Reoxidation time with the nitrogen content for the same reoxidized nitrided oxide thickness of 2.0 nm.

열처리로 인한 질소의 함량이 많을 수록 재산화 시간이 지수 함수적으로 증가하는 것으로 조사되었다.

그림 5 및 6은 NO/N₂O 분위기에서 열처리한 후 재산화한 질화산화막의 결합종의 분포를 조사한 결과이다. NO 열처리공정과 비교하여 N₂O 열처리에서는 질소의 집적과 함께 질화산화막의 두께증가가 동시에 나타나기 때문에 이를 고려하여 초기산화막의 두께를 6.0 nm로 낮게 선정하여 비교평가가 가능하도록 공정을 진행하였다. 또한 열처리 조건에 따라 집적되는 질소의 양이 차이가 나므로 질소의 양이 비슷한 NO/N₂O 열처리조건을 선정하여 재산화 질화산화막내 질소-실리콘 결합종의 분포를 ToF-SIMS (점선)를 이용하여 조사하였으며 그 결과를 D-SIMS (실선, CsN⁺) 결과와 비교하였다. 그림의 ToF-SIMS

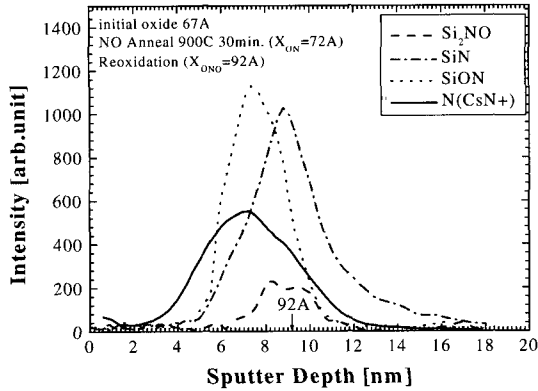


Fig. 5 D-SIMS(solid line)/ToF-SIMS(dotted line) analysis after NO anneal and reoxidation.

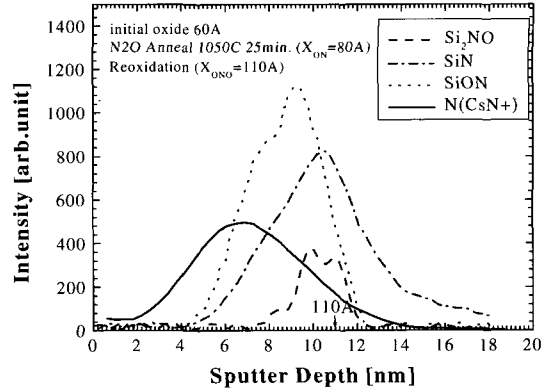


Fig. 6 D-SIMS(solid line)/ToF-SIMS(dotted line) analysis after N₂O anneal and reoxidation.

분석으로 알 수 있는 바와 같이 박막내 질소는 일반적으로 질화막에서 관찰되는 SiN 결합종 및 질화산화막에서 주로 관찰되는 SiON 결합종 그리고 과잉 실리콘에 의한 Si₂NO 결합종으로 존재함을 알 수 있다. 그러나 ToF-SIMS 분석에서 검출되는 SiN, SiON, Si₂NO 결합종은 정확한 결합상태 정보를 제공하지 못하기 때문에 XPS 분석으로 이를 확인하여야 한다.

D-SIMS(실선, CsN⁺)를 이용하여 NO/N₂O 열처리에 의하여 집적되는 질소의 분포를 비교한 결과는 다음과 같다. NO 열처리 및 재산화에 의하여 제작된 재산화 질화산화막은 초기 산화막 6.7 nm로부터 기판방향으로 0.5 nm 이동한 7.2 nm에서 질소의 피이크를 가지는데 이는 재산화에 의한 질소 중심의 이동이 미약하다는 그림 1의 결과를 고려한다면 NO 열처리 공정에서 나타난 계면임을 알 수 있다. 따라서 집적된 질소는 0.5 nm 정도로 매우 얇게 형성되는 질화산화막/실리콘기판 계면 근처에 주로 분포한다. 반면 N₂O 열처리에 의하여 집적되는 질소는 6.9 nm의 깊이에 피이크가 존재하며 이는 초기 산화막 6.0 nm와 N₂O 열처리후의 두께 8.0 nm의 중앙에 해당하므로 열처리 공정에 의하여 2.0 nm 정도로 두껍게 성장하는 질화산화막내 질소가 존재하는 것으로 조사되었다. 이는 열처리조건에 의한 질화산화막의 성장기구가 NO/N₂O가 서로 다름에 기인한다. 재산화에 의한 성장기구에 있어서도 동일한 2.0 nm 재산화 조건에 대하여 N₂O 열처리 조건의 시료가 NO 조건에 비하여 두께가 약 1.0 nm 정도 두껍게 3.0 nm로 조사되었다. 이는 NO 열처리 조건의 시료는 실리콘

기판 근처에서 질소가 실리콘과 강하게 결합되어 재산화막 성장율이 상대적으로 작은 반면 N₂O 열처리 조건의 경우는 질화산화막내 질소가 분포함에 따라 성장률이 큰 것으로 예상된다. 또한 D-SIMS에서 분석된 결과와 ToF-SIMS에서 조사된 것과는 깊이 따른 분포에서 차이를 나타내고 있다. 이는 모체효과(matrix effect) 및 이온화 효율등에 의한 현상으로 예상되어진다. 음이온 검출이 효과적인 ToF-SIMS에서 SiN 결합종은 산화막벌크와 비교하여 Si-SiO₂ 계면근처에서 검출강도가 매우 우수하기 때문에 재산화 질화산화막내 질소의 중심이 Si-SiO₂ 계면근처에 있다는 오류를 범할 수 있으며 또한 양이온을 검출한 D-SIMS의 경우는 반대로 CsN⁺의 검출효율이 계면에 비하여 산화막내에서 우수하기 때문에 산화막내에서 상대적으로 강하게 나타나는 것으로 판단된다.

위와 같이 조사된 결과를 바탕으로 재산화 질화산화막의 기하적 구조 및 성장 기구를 그림 7과 같이 예측할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 기존의 SIMS 분석에서 보고되었던 초기산화막 계면에 집중적으로 집적되었던 질소의 분포는 [4,6] 분석기를 다양화함에 따라 재산화막내 연속된 분포를 이루는 것을 확인할 수 있다. 그림 7의 계면근처에 표시한 검정색의 띠는 질소의 분포를 의미하며 농도가 높으면 진하게 표시하였다. 그림 7(a)에서와 같이 NO 열처리에 의하여 질소가 계면에 집적되며 Si-SiO₂ 계면위에 약 4~5 Å의 산화막이 추가로 성장하는 반면 (b)의 N₂O 열처리후 질화산화막은 약 2.0 nm의 산화막 성장을 동반하게 되며 질소의 분포도 Si-SiO₂

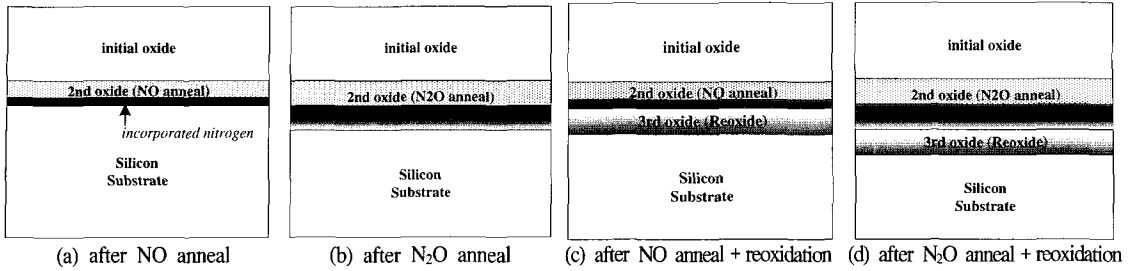


Fig. 7 Schematic cross section of reoxidized nitrated oxide with NO/N₂O anneal and reoxidation

계면이 아닌 새롭게 성장한 산화막의 중간에 위치하게 된다. 그림 7(c)에서와 같이 재산화 공정을 진행하는 경우에 NO 열처리 질화산화막은 질소가 다량 집적된 계면에서부터 재산화막이 성장하며 질소는 새롭게 형성된 산화막을 통하여 Si-SiO₂ 계면까지 확산한다. (d)와 같이 N₂O 열처리 질화산화막도 이와 유사한 성장기구를 가지고 재산화가 진행되지만 열처리 직후 질소의 분포 및 결합상태가 NO 열처리 경우와 같지 않기 때문에 미시적으로 다른 분포를 나타낸다. 즉, NO 열처리에 의하여 집적된 질소는 Si-SiO₂ 계면에서 강한 Si=N 결합을 가지기 때문에 내산화성이 강한 반면, N₂O 열처리 질화산화막은 계면근처가 아닌 새롭게 성장된 질화산화막내 분포하기 때문에 재산화공정에 의한 산화막의 성장도 NO 질화산화막 대비 우세하게 나타난다.

NO/N₂O 열처리 분위기에 따른 재산화 질화산화막에서의 질소의 결합상태를 XPS를 이용하여 조사한 결과는 그림 8, 9, 10과 같다. 시료의 분석은 200:1로 희석시킨 HF 용액에서 상부 산화막을 일부 식각하고 실시하였으며 재산화막내 Si-SiO₂ 계면근처 질소의 결합상태를 정확하게 분리, 분석하기 위하여 추가적인 식각도 수행하였다. 그림 8과 9에서 알 수 있는 바와 같이 재산화막내 질소는 400.9 eV 및 398.8 eV 근처의 결합에너지를 가지며 이는 각각 Si₂=N-O 및 Si-O-N의 결합임을 알 수 있다. [4,6]

따라서 NO 열처리공정에 의해 주입된 질소는 N₂O 공정에 비해서 Si₂=N-O 결합이 우세하며 N₂O 공정에서는 Si-O-N 결합이 주도적이다. Si₂=N-O 결합상태가 NO 열처리 공정에 의한 재산화 질화산화막에서 강하게 나타나는 것은 열처리 직후 Si-SiO₂ 계면에서 Si=N 으로 강하게 결합되어 있었으며 재

산화 후에도 N₂O 열처리 공정에 의한 재산화 질화산화막 공정에 비하여 실리콘과의 결합이 우세함을 나타낸다. 또한 N₂O 열처리 공정에 의한 재산화 질화산화막에서 Si-O-N 결합이 주도적으로 나타나는 것은 열처리 직후 집적된 질소가 Si-SiO₂ 계면보다

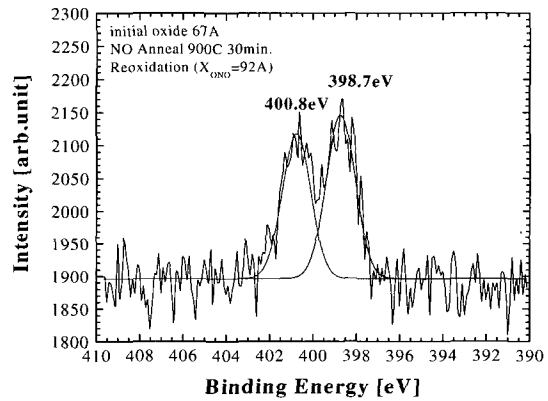


Fig. 8 XPS analysis of nitrogen in film after NO anneal and reoxidation.

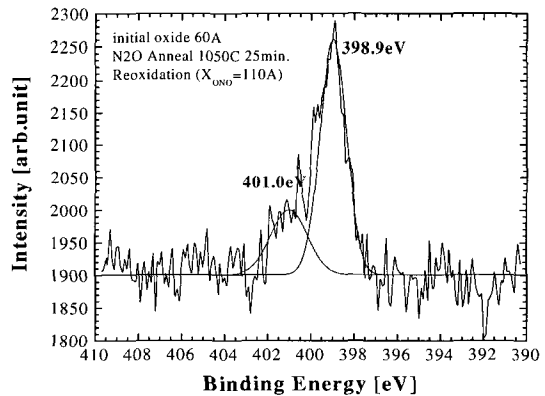


Fig. 9 XPS analysis of nitrogen in film after N₂O anneal and reoxidation.

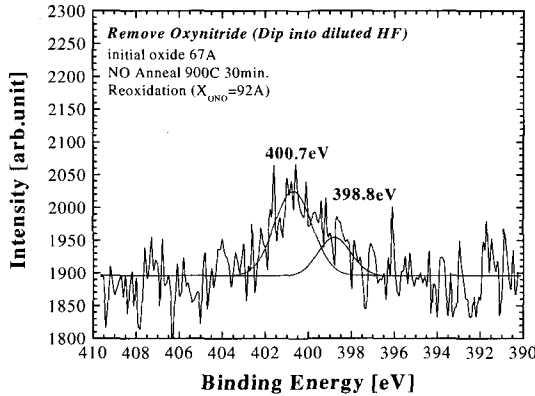


Fig. 10 XPS analysis of nitrogen near Si-SiO₂ interface in reoxidized NO anneal nitrated oxide after remove upper oxide in 200:1 HF

는 질화산화막내 분포하기 때문에 산화막의 특성을 더욱 강하게 나타내는 것이라고 생각된다.

이를 깊이에 따라 조사하기 위하여 추가적인 습식식각을 수행하였으며 식각시간에 따른 질소의 분포를 구하여 식각율을 얻은 다음 Si-SiO₂ 계면 근처의 질소만에 대하여 분석한 결과는 그림 10과 같다. 추가적인 식각에 의하여 상부 초기산화막 및 재산화막의 일부를 제거한 결과 Si-O-N 결합이 감소하였음을 알 수 있다. 따라서 재산화 질화산화막내 질소의 공간적인 결합상태가 질화산화막과 재산화막의 성장에 기인하여 Si-O-N/Si₂=N-O의 적층구조로 이루어져 있음을 확인하였다. 이는 ToF-SIMS에서 얻었던 SiON 결합종과 Si₂NO 결합종의 분포결과와 잘 일치한다.

4. 결 론

반도체 소자의 스케일-다운 및 저전압화에 따른 초박막 게이트 유전막과 비휘발성 반도체 기억소자의 기억트랩형 유전막으로 연구중인 질화산화막 및 재산화 질화산화막의 특성에 관하여 D-SIMS, ToF-SIMS, XPS를 이용하여 조사하였다. NO/N₂O 열처리 직후 질소는 Si-SiO₂계면 근처에 존재하며 열처리 온도가 높을수록 질소 피크 농도는 증가하는 반면, 이는 열처리 시간에 따라서는 포화하는 경향을 나타내었다. 재산화 후 질소는 일부 실리콘 기판쪽으로 이동하였으며 재산화 과정에서 새롭게 형성된 Si-SiO₂ 계

면 근처에도 질소 분포가 나타나는 것으로 조사되었다. 이는 재산화 공정에서 산소의 확산에 의한 산화뿐 아니라 계면에 집적되었던 질소와 확산에 의해 유입된 산소의 교환반응도 동시에 존재함을 알 수 있다. 재산화 질화산화막내 결합이온의 분포상태를 ToF-SIMS를 이용하여 분석한 결과 SiON은 주로 NO/N₂O 열처리때 성장된 질화산화막 및 재산화막내 분포하며, Si₂NO는 Si-SiO₂ 계면 근처에 존재한다. 또한 SiN의 분포는 재산화막/실리콘 기판 계면 근처에서 최대 값을 가지는데 이는 SiN-결합종의 검출감도가 산화막내에 비하여 Si-SiO₂ 계면근처에서 매우 우세하다는 점을 고려한다면 질소 분포의 중심 위치를 결정하는 기준으로 SiN-결합종을 이용하는 방법은 많은 오류를 포함한다. 그리고 SiN 결합종은 XPS 분석에서 Si₃N₄의 결합이 존재하지 않는 것으로 조사되었기 때문에 Si₂NO 결합에 기인하여 Si-N 형태로 검출되는 것으로 예상된다. 따라서 NO/N₂O 열처리 공정 및 재산화 공정에 의하여 질화산화막내에 존재하는 질소는 SiON 결합상이 주도적인 것으로 조사되었으며 재산화 공정에 의하여 새롭게 생성된 초박막 재산화막도 순수한 SiO₂로 존재하지 못하고 SiON 및 Si₂NO 계열의 결합종을 다량 포함하고 있는 질화산화막으로 존재함을 알 수 있다.

재산화 질화산화막의 결합상태를 XPS를 이용하여 조사한 결과, 초기산화막 근처 질화산화막내 집적된 질소는 Si-O-N 결합으로 조사되었으며 Si-SiO₂ 계면근처 재산화막내 질소는 Si₂=N-O 결합이 주도적임을 알 수 있다. 또한 열처리 공정에서 NO를 사용하는 경우 Si₂=N-O 결합이 우세하게, N₂O에서는 Si-O-N 결합이 강하게 나타남에 따라 유전막의 특성도 이와 관련이 있을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- [1] T. K. Nguyen, L. M. Landsberger, S. belkouch, C. Jean, J. Electrochem. Soc. **144**(9), 3299 (1997).
- [2] T. Arakawa, B. Matsutomo, T. Hayashi, Jpn. J. App. Phys. **36**, 1351 (1997).
- [3] R. I. Hegde, B. Maiti, P. J. Tobin, J. Electrochem. Soc. **144**(3), 1081 (1997).

- [4] 이상은, 양전우, 윤성필, 이상배, 서광열, 반도체
학술대회 논문집, (1999).
[5] Y. Okada, P. J. Tobin, V. Lakhota, S. A. Ajuria,
R. I. Hedge, J. Electrochem. Soc. **140**(6) L87 (1993).
[6] R. J. Hussey, T. L. Hoffman, Y. Tao, M. J. Graham,
J. Electrochem. Soc. **43**(1), 221 (1996).