

# Laser CVD에 의한 SiON막의 형성과 그 특성

°권 봉재\*, 박 종욱\*, 천 영일\*, 이 철진\*, 박 지순\*, 성 영권\*

\* 고려대학교

## The Formation and Characteristics of Laser CVD SiON Films

°Bong Jae KWON\*, Jong Wook PARK\*, Young Il CHEON\*, Cheol Jin LEE\*, Ji Soon PARK\*, Yung Kwon SUNG\*

\*Korea University

### Abstract

In this paper, we introduced Silicon Oxynitride films deposited by Laser CVD, and evaluated the electrical breakdown of these films by TZDB( Time Zero Dielectric Breakdown ) and TDDB( Time Dependent Dielectric Breakdown ) test. In addition, high frequency C-V test was done in order to calculate hysteresis and flatband voltage ( before and after electric field stress ).

Failure times against electric field are examined and electric field acceleration factor  $\beta$  are obtained, and long term reliability was also described by extrapolating into life time in the operating voltage(5V).

In this experiments, the deposited films with increased temperature represented small flatband voltage, hysteresis and favorable breakdown characteristics. this is why the hydrogen in the film was decreased and the film was densified. long term reliability was good in the laser CVD SiON films.

### 1. 서론

오늘날 반도체 기술이 고집적화됨에 따라 공정상의 저온화가 중요한 문제로 대두되어 새로운 저온 박막화 기술들이 시도되고 있으며<sup>1)2)</sup> 현재 플라즈마 CVD법에 의한 SiO<sub>2</sub> 막, SiN막 등이 널리 사용되고 있다. 특히, SiN막은 VLSI용 capacitor, 비휘발성 memory소자, passivation용 절연막 그리고 GaAs등의 diffusion mask등에 많이 이용되고 있다. 하지만, SiN막은 Stress가 강하고 Crack이 발생하기 쉽다는

단점이 있다. 이러한 문제점의 해결방안으로 활발히 연구되고 있는 것이 Silicon Oxynitride(SiON)막이다. SiON막은 SiN막에 비해 Stress가 적고, thermal stability도 개선되며 capacitor나 비휘발성 memory소자에서 요구되는 유전체로서의 특성도 우수한 것으로 보고되고 있다.<sup>3)4)</sup> 그러나, 플라즈마에 의한 박막증착 공정에서는 과잉에너지의 이온충격과 radiation damage에 의한 절연막과 하층기판의 손상이 큰 문제점으로 알려지고 있다.<sup>5)6)7)</sup>

이에 비해 Laser CVD법은 위와 같은 플라즈마 공정상의 문제점들을 해결할 수 있을 뿐만아니라 선택적 deposition 및 저온공정이 가능하며 또한 process의 제어가 용이하다. 따라서 고품질의 박막을 형성하기 위한 공정으로서 Laser CVD법이 다양하게 연구되어지고 있다.<sup>8)9)10)</sup>

이러한 추세에 따라서 본 연구실에서는 Laser CVD 장치를 이용하여 그동안 SiO<sub>2</sub> 및 SiN막을 deposition하여 전기적 특성, 계면특성, step coverage등에서 좋은 성과를 얻어 보고 해왔으나 본 연구에서는 SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> 혼합가스를 이용하여 ArF Excimer Laser CVD에 의한 Oxynitride 막을 형성시켜 이들 막의 고주파 C-V와 TZDB특성의 평가와 아울러 Laser CVD SiON막의 장기 신뢰성을 평가하기 위해 TDDB특성을 통해 예측수명시간을 동작상태조건에서 검토하여 그 결과를 보고하고자 한다.

### 2. 시료의 제작 및 측정

시료의 제작에 있어 기판은 표면의 결함요인을 줄이기 위해 p형 (100) 웨이퍼를 사용하였고 이때의 비저항값은 4.5-6 Ω-cm이었다. 시료제작에 앞서 기판표면의 유기물 및 금속 이온등에 의한 오염물질과 자연 산화막을 제거하기 위해 전처리 과정으로 RCA세척방법을 이용하였다.

그림 1은 Silicon Oxynitride막을 퇴적시키기 위한 시스템의 구성도로서 반응로는 레이저 조사를 위해 두개의 창을 가진 스테인레스 스틸로 만들었다. 레이저장은 렌즈에 의해 집중되었고 기판에 직접적으로 반응종을 확산시키기 위해 기판위에 1mm이하로 통과하도록 하였다.<sup>8)</sup> 이때 Excimer laser의 average power는 6.4 Watt였고 펄스에너지는 80 mJ, repetition rate는 80Hz였다. 또한, 가스 flow rate  $SiH_4/N_2O/NH_3 = 1/3/6$  이었고 압력은 2 Torr였다. 기판온도는 150°C에서 300°C까지 변화시켰다.

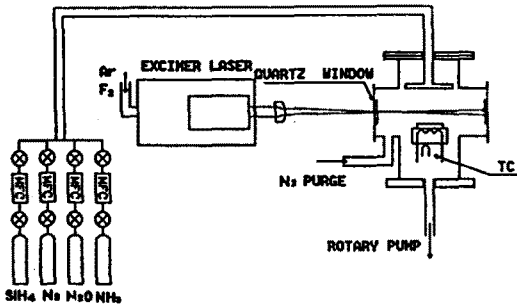


그림 1 Laser CVD 장치의 개략도.

Laser CVD Silicon Oxynitride 박막의 두께와 굴절율은 Ellipsometer( Rudolph Research Auto EL )를 사용하여 측정하였다. 또한, 이들의 전기적 특성을 평가하기 위하여 퇴적된 Silicon Oxynitride막 위에 지름이 1mm 되게 Al전극을 증착시켰으며, 하부는 Si 기판에 Al전극을 진공 증착하여 MIS구조의 다이오드를 만들었다.

고주파 C-V 특성은 wafer analyzer( SPC Electronics Corps, Type 17D20 )를 사용하여 측정하였으며 절연파괴측정은 ramp rate 1V/sec 전압을 인가하여 breakdown순간을 peak detector로 holding하여 측정하였다. 한편, TDDB측정은 상온(22°C)에서 정전압 stress를 각각 4, 5 및 6MV/cm로 달리하여 절연파괴가 일어날 때까지의 시간을 측정하되 이들 MIS capacitor의 파괴종계는 그 구성 절연막의 전기적 파괴에 의한 누적 파괴특성을 표시하는 weibull분포<sup>11)</sup>로써 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 기판온도에 따른 플랫폼전압과 전계 Stress 인가후의 플랫폼전압 shift를 나타낸 것으로 막내에 positive charge의 축적에 의한 것이라는 것을 알 수 있으며 기판온도가 증가함에 따라 플랫폼전압과 플랫폼전압 shift가 감소함을 알 수 있었다.

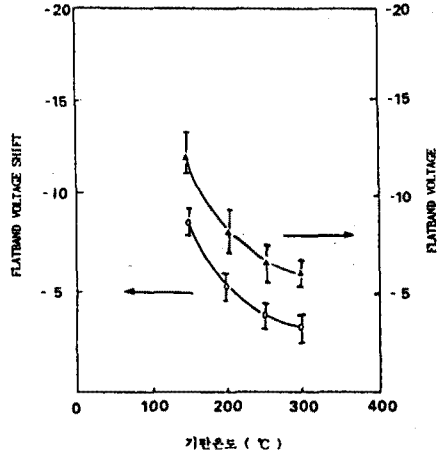


그림 2. 플랫폼전압의 기판온도 의존성

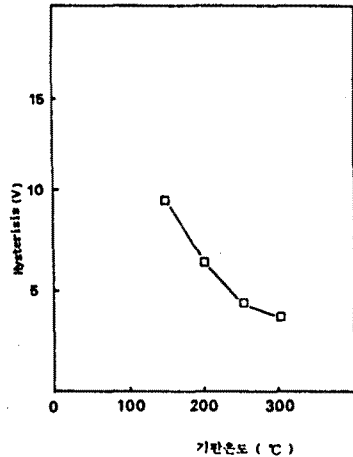


그림 3. Hysteresis의 기판온도 의존성

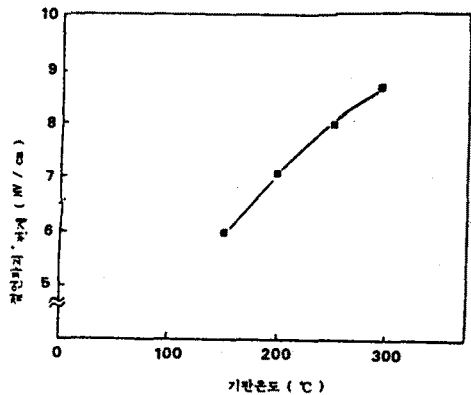


그림 4. 절연파괴전계의 기판온도 의존성

그림 3은 sweep rate를 10V/sec로 하고 전압을 -40V에서 +40V까지 변화시켰을때의 hysteresis를 기판온도별로 나타낸 것으로 기판온도가 증가함에 따라 감소하였다.

그림 4는 ramp rate 1(V/sec)의 전압을 인가했을때 150°C, 200°C, 250°C, 300°C에서 최적한 Laser CVD SiON막의 절연 파괴전계를 누적파괴율 99%인  $E_{max}$ 값으로 나타내었으며 그 결과 기판온도가 증가할수록 절연파괴전계가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 기판온도가 증가할수록 막이 구조적으로 안정화되었기 때문이라고 생각된다.

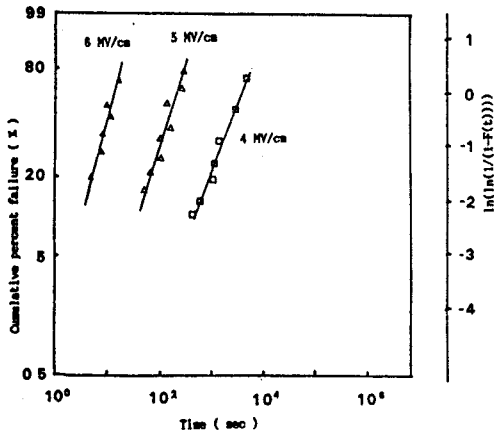


그림 5. 200°C에서 최적한 Laser CVD SiON막의 TDBB특성

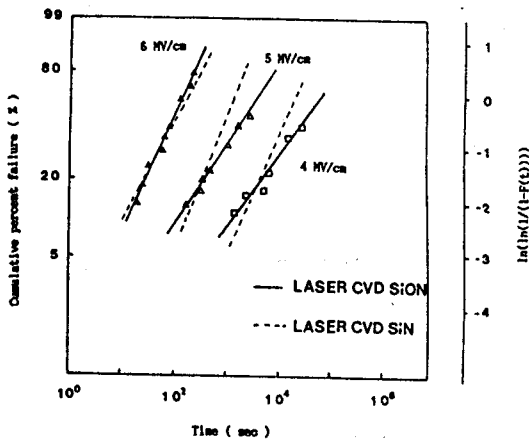


그림 6. 300°C에서 최적한 Laser CVD SiON막의 TDBB특성

그림 5와 그림 6은 200°C, 300°C에서 최적된 막의 TDBB특성을 나타낸 것이다. 이것을 비교하면 300°C에서 최적한 막이 누적파괴율이 더 낮음을 알 수 있었다. 그리고 그림 6에 Laser CVD SiN막의 TDBB data를 함께 나타내었다. 그 양상을 비교해보면 Laser CVD SiON막의 TDBB특성이 조금더 양호함을 알 수 있었다. 가속되는 정도를 나타내는 SiON막의 전계 가속계수  $\beta$ 는 그림 7에서 구할 수 있다. 즉, 그림 5와 6에서 stress전계에 대한 50% 누적파괴에 이르는 시간을 선택하여 그린 것인데 여기에서 직선의 기울기를 이용하여<sup>12)</sup> 전계가속계수 값을 구하면 200°C에서 최적한 막의 경우 1.42

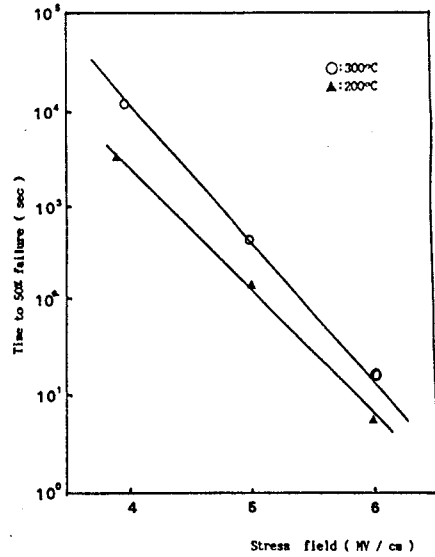


그림 7. Stress전계와 50%의 수명시간과의 관계

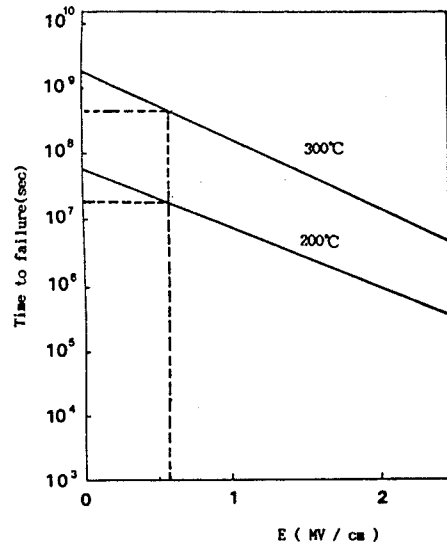


그림 8. 동작전계에서의 수명시간

cm/MV, 300°C의 경우 1.73cm/MV를 각각 얻을 수 있었다. 즉 300°C에서 최적한 SiON막의 전계가속계수가 더 크게 나타남을 알 수 있다. 이 전계가속계수 값이 큰 값을 갖기 때문에 장기신뢰성이 우수하리라고 예상된다.<sup>12)</sup> 이러한 결과를 바탕으로 장기 예측 수명시간을 구체적으로 얻기 위해 가속전계와 50% 누적파괴시간의 plot을 동작전계 부분으로 외삽하여 그림 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 소자의 상온 동작하에서 동작전압이 5V이면 누적파괴율 50%까지 200°C막의 경우  $3.2 \times 10^7$  sec이고 300°C막의 경우  $5.2 \times 10^8$  sec 이상의 수명을 유지할 수 있어 300°C에서 최적한 막이 더 신뢰성이 있음을 알 수 있다.

4. 결론

Laser CVD SiON막을 고주파 C-V 측정, TZDB 및 TDDB 실험을 통해 막질 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판온도가 증가함에 따라 플랫밴드 전압과 히스테리시스 가 줄어들었으며, 절연 파괴 전계는 더 높아졌다.
2. 위의 TDDB data를 이용하여 50% 누적 파괴까지의 시간을 외삽하여 실제 사용온도와 전압에서의 신뢰성을 평가한 결과, 본 실험실에서 제작한 막이 상온(22°C), 0.59 MV/cm에서 200°C에서 제작한 경우는  $3.2 \times 10^7$  sec, 300°C의 경우는  $5.2 \times 10^8$  sec를 얻음으로써 300°C에서 퇴적한 Laser CVD SiON막은 신뢰성 있는 막으로 동작할 수 있음을 알 수 있다.

이들 결과에 대한 상세한 검토는 각 시료에 대한 I-V 및 RBS Analysis, IR 특성 등의 실측을 통하여 종합적인 검토를 통하여 당일 발표하겠다.

Reference

1. S. Matsuo and K. Kikuchi : Jpn. J. Appl. Phys., 22, L210 (1980)
2. S. Su, Solid State Technology, 24, 72 (1981)
3. W.A.P. Claassen et al. : J. Electrochem. Soc., vol 133, No.7, 1458(1986)
4. W.R. Knolle et al. : J. Electrochem. Soc., vol 135, No. 5, 1211(1988)
5. T. W. Hickmott : Appl. Phys. Lett. 15, 232 (1969)
6. J. L. Vossen, J. J. O'Niell, Jr., G. W. Hughes, F. A. Taft and R. Snedeker : J. Vac. Sci. & Technol., 17, 400 (1980)
7. Y. Yamane, Y. Ishii and T. Mizutani : Jpn. J. Appl. Phys., 22, L350 (1983)
8. P. K. Boyer, G. A. Roche, W. H. Ritchie, and G. J. Collins : Appl. Phys. Lett. 40(8), 15 (1982)
9. John Yuan-tai Chen and Richard C. Henderson : J. Electrochem. Soc., Vol 131, P2146 (1984)

10. Kohji Inoue, Masanori Okuyama : Jpn. J. Appl. Phys., 27, L2152 (1988)
11. J. T. Duane : IEEE Trans. Aerosp., 2, 563 (1964)
12. Kikuo Yamabe and Kenji Taniguchi : IEEE Trans. on Electron Devices, ED 32, 423 (1985)