

N₂O 가스에서 형성된 oxynitride막의 전기적 특성

Electrical properties of oxynitride films prepared by furnace oxidation in N₂O

배 성식* · 서 용진 · 김 태형 · 김 창일 · 장 의구

중앙대학교 전기공학과

Sung-Sig Bae* · Yong-Jin Seo · Tae-Hyung Kim

Chang-Il Kim · Eui-Goo Chang

Dept. of Electrical Eng., Chung-Ang Univ.

Abstract

In this paper, MOS characteristics of gate dielectrics prepared by furnace oxidation of Si in an N₂O ambient have been studied. Compared with the oxides grown in O₂, N₂O oxides show significantly improved breakdown field and low flat band voltage.

Also, N₂O oxide is more controllable for ultrathin film growth than O₂ oxide. This improvement is caused by nitrogen incorporation into the N₂O oxide. Therefore, the nitrogen-rich-layer at the Si/SiO₂ interface formed during N₂O oxidation not only strengthen N₂O oxide structure at the interface and improves the gate dielectric quality, it also acts as an oxidant diffusion barrier that reduces the oxidation rate significantly.

1. 서론

최근 반도체소자의 제조공정기술은 device dimension이 submicrometer로 scale-down 됨에 따라 소자의 Hot-carrier효과를 개선하고, 커패시터의 면적축소로 인한 정전용량의 감소를 보상하기 위하여 결합이 없고 유전율이 크며 신뢰성이 높은 ultrathin gate dielectrics에 대한 연구가 이루어 지고 있다. [1-4]

순수한 O₂ 산화막은 초박막(<10nm)으로 산화할 경우, 막의 두께조절이 용이하지 않으며, 불순물 확산에 대한 mask 로의 성능이 좋지 않은 문제점이 대두되었다. [5-6] 이의 개선책으로 열산화막을 대신하여 질화막과 질산화막에 대한 연구가 진행되고 있는 데, 질화막과 질산화막은 표면과 Si/SiO₂ 계면에 nitrogen-rich-layer가 존재하여 막의 구조가 조밀하고, 절연 내력이 우수하며, 불순물 확산에 대한 장벽 역할을 하고, 산화제의 실리콘 기판으로의 확산을 차단하여 막의 성장을 자기 제한(self-limited)함으로써 박막화가 가능하다고 보고되었다. [1-4]

그러나, NH₃에 의해 형성된 질화막이나 질산화막의 경우, NH₃의 열분해시 생성되는 수소에 기인한 전자 트래핑 현상이 증가하고 계면 상태가 증가한다고 보고되고 있다. [7]

따라서 수소 관련된 species가 포함되지않은 N₂O 가스로 실리콘을 열산화 하면 수소에 기인하는 전자 트래핑 문제를 피할 수 있고 Si/SiO₂계면에서의 질소 pile-up 은 불순물 확산에 대한 장벽을 제공하며, 계면에서의 결함을 감소시키며 또한 N₂O 산화는 N₂O 가스내에 적은 양의 산소를 포함하고 있어 희석된 산소로 열산화하는 효과를 가져와 산화막의 두께 조절이 용이하리라 생각된다.

따라서, 본 연구에서는 전기로를 이용하여 N₂O 분위기에서 온도와 시간을 달리하여 막을 성장한 후 MOS 소자를

제작하여 AES분석, C-V 및 절연 파괴 전압 등을 측정하여 N₂O oxide막의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 비저항이 18-22 Ω-cm 이고 결정면이 (100)인 직경 5인치의 보론이 도핑된 P형 CZ-Si 웨이퍼와 99.998%의 고순도 N₂O와 99.8%의 N₂ 및 O₂를 사용하였다.

실리콘 웨이퍼(wafer)를 RCA 표준 세척한 후, 실리콘 웨이퍼 표면의 자연 산화막(native oxide)을 제거하기 위하여 초기 세척한 실리콘 기판을 희석시킨 HF용액(DI water:HF = 10:1)에 담근 후 탈이온수(DI water)로 헹구어 N₂ 가스로 충분히 purging 시킨 후 전기로에서 열산화하였다.

열산화는 1.0 l/min.의 N₂O 가스 유량으로 900, 1000

및 1100°C의 온도와 30, 60, 90, 120 및 150분의 시간에서 수행하였다. 성장된 N₂O 산화막의 특성을 조사하기 위하여 1×10⁻⁷ Torr에서 금속 마스크(shadow mask)를 사용하여 Al을 진공증착하였다. 웨이퍼 뒷면의 산화막은 BHF용액 [buffered HF(HF: NH₄F=1:6)]을 사용하여 식각하고 Al 진공증착한 후 450°C에서 30분간 열처리로 ohmic contact하여 MOS소자를 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ellipsometer로 측정된 산화막의 두께를 산화 온도 및 시간에 대하여 나타낸 것이다. 900°C에서 30분 동안 산화한 시료는 약 65Å 정도의 두께를 보였으며 150분간 산화한 시료는 약 120Å 정도의 두께로 증가하였다. 1000°C의 경우 30분간 산화된 시료의 막두께는 130Å 정도를 보이나 150분간 증가산화한 시료에서는 200Å 정도의 두께를 나타내고 있다. 그러나, 1100°C에서 산화한 경우, 30분간 산화한 시료는 약 260Å 정도의 두께를 나타내었고 산화시간이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하여 150분간 산화한 시료에서는 약 700Å의 두께를 보이고 있다.

이와 같이 900°C와 1000°C에서 산화 시간에 따라 N₂O 산화막의 성장이 느린 것은 N₂O 가스의 열분해시, N₂, O₂, NO로 분해되는 비율이 온도에 따라 다르고, 또한 실리콘 기판과 쉽게 반응할 수 있는 NO가 실리콘의 dangling bond와 결합하고 질소 원자가 계면으로 확산하여 Si/SiO₂ 계면에 pile-up하여 nitrogen-rich-layer를 형성하여 산화제가 기판으로 확산하는 것을 방해함으로써 산화율을 감소시켜 막의 성장을 제한하는 자기 제한 (self-limiting) 특성을 보이는 것으로 생각된다. 1100°C에서 산화한 시료에

서는 900°C나 1000°C에서 산화한 시료보다 산화율이 현저하게 높게 나타나고 있으며 이는 N₂O 가스가 대부분 N₂와 O₂로 분해되고 실리콘 기판과 반응이 쉬운 NO의 비율이 적어서 희석된 N₂가스에 의해 열산화하는 효과를 가져와 막이 빠르게 성장되는 것으로 생각된다. [8]

그림 2 (a)와 (b)는 900°C에서 30분 및 150분간 N₂O 가스로 산화한 시료의 AES depth profile이다. 그림 (a)에서, 30분 산화의 경우 N₂O 산화막 표면에서 질소의 농도가 표면에서 서서히 증가함을 볼 수 있고 막의 안쪽으로 들어가면서 균일한 분포를 보이나 Si/SiO₂ 계면 부근에서 peak는 관찰되지 않았다. 그림 (b)의 경우, 질소가 감소하다가 계면 근처에서 peak를 나타내 Si/SiO₂ 계면에 질소의 pile-up이 관찰되고 있다.

이와 같이 계면에서 pile-up된 질소로 인해 SiO₂보다 조밀한 막을 형성하며 산화제가 이 계면을 통하여 실리콘 기판과 반응하는 것을 억제 한다고 생각된다.

또한 막 전체를 통하여 본 산소의 농도 분포에 의하면 질화보다 산화가 오히려 우세하게 일어나고 있음을 알 수 있다.

그림 3은 산화온도와 시간에 대한 플랫폼 전압의 변화를 고찰한 것이다. 900°C와 1000°C에서 산화의 경우 산화 시간이 90분까지는 플랫폼 전압이 감소 하나 산화시간이 더욱 증가함에 따라 다시 증가함을 볼 수 있고 1100°C에서는 산화시간에 따라 지속적으로 증가한다.

그림 4는 산화 시간 및 온도에 대한 고정 전하 밀도를 보인 것이다. 900°C에서 30분간 산화한 경우 약 9.8×10¹⁰ Cm⁻²을 보이고 90분간 산화한 경우 약 7×10¹⁰ Cm⁻²으로 최소값을 보이나 150분간 산화한 시료는 약 9.5×10¹⁰ Cm⁻²으로 증가한다. 1000°C에서 산화한 경우는 30분간 산화시 약 1.2×10¹¹ Cm⁻²을 보이나 점차 감소하여 90분간 산화시 약 7.5×10¹⁰ Cm⁻²으로 최소값으로 감소하고 이후 산화시간이 증가함에 따라 점점 증가하여 150분간 산화한 시료의 경우는 약 1.3×10¹¹ Cm⁻²을 나타낸다. 1100°C에서 30분간 산화한 경우는 약 1.3×10¹² Cm⁻²에서 산화시간이 증가함에 따라 지속적으로 증가한다.

그림 3과 4에서 이 원인은 900°C와 1000°C의 경우, 90분 정도의 산화 시간까지는 질소가 pile-up됨으로서 strained Si-O bond의 밀도를 줄이고 Si-N bond를 형성하여 계면 strain을 완화하는 것으로 생각되며, 90분 이후에서 다시 증가하는 것은 계면 근처에 존재하는 과잉의 실리콘 또는 반응하지 않고 남아 있는 질소산화물이 결합으로 작용하여 flatband 전압을 증가시키는 것으로 생각되

며, 1100°C의 경우에는 산화 시간이 증가함에 따라 flatband 전압이 지속적으로 증가하는 것은 희석된 N₂ 가스에 의한 열산화하는 과정이 지배적이어서 계면가까이에 존재하는 결합이 증대되어 strained Si-O bond를 감소시키지 못하는 것으로 생각된다.

그림 5는 900°C, 1000°C, 그리고 1100°C에서 산화 시간에 대한 절연 파괴 특성을 나타낸 것이다.

900°C의 온도에서 30분간 산화된 막의 절연 파괴 전계는 약 16.5 MV/cm, 1000°C, 30분간 산화된 막은 약 14 MV/cm, 1100°C, 30분간 산화된 막은 약 9.8 MV/cm의 값을 보이고 있다. 900°C와 1000°C의 경우 산화 시간에 따라 열산화막의 절연 파괴 전계(6-9 MV/cm)보다 높은 값을 보이고 있는데 이는 Si/SiO₂계면에서의 질소 pile-up에 의해 막구조를 강화시키기 때문이라 생각된다.

그림 6은 제작된 소자의 breakdown histogram이다.

앞에서 고찰한 바와같이 열산화막 보다 높은 12-15 MV/cm에서 약 90% 이상의 절연 파괴가 이루어지고 있음을 볼 수 있다. 따라서 N₂O 가스에 의해 산화된 막이 열산화막보다 구조의 조밀성이 우수함을 알 수 있다.

4. 결론

ellipsometer로 측정된 막두께로부터 산화 시간과 산화 온도에 대해 N₂O분위기에서 성장된 산화막이 얇게 제어됨을 보았다. AES depth profile을 통해 Si/SiO₂ 계면에 nitrogen-rich-layer가 형성되었음을 확인하므로써 계면에 존재하는 nitrogen-rich-layer가 산화제 확산을 방해하여 산화율을 감소시킴으로서 막의 성장을 제한하는 자기 제한(self-limited)특성을 갖는다. 고정 전하 밀도와 플랫폼 전압은 계면에 pile-up된 질소가 실리콘의 dangling bond와 결합하여 결합을 감소시켜 열산화막과 유사한 값을 보여주고 있으며, 또한 절연 파괴 전계는 계면에 pile-up된 질소가 계면에서의 막구조를 조밀하게함으로서 상당히 높은 전계 범위에서도 안정된 특성을 나타 냈다.

따라서, N₂O가스로 열산화된 막은 열산화와 같은 간단한 공정(one-step)으로 고품질의 게이트 절연막을 얻을 수 있어 앞으로의 고집적 회로에 사용될 수 있는 유망한 절연체라 생각된다.

1. G. Q. Lo et al., Sym. on VLSI Tech., pp. 43, (1991)
2. W. Ting et al., IRPS, pp.323, (1991)
3. M. Yasuda et al., SSDM, pp.237, (1991)
4. J. Ahn et al., IEEE Electron Device Lett., Vol.13, No 2, pp.117, (1992)
5. H. Z. Massond et al., J. Electrochem. Soc., Vol.132, pp.2685, (1985)
6. A. C. Adams et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 127, pp.1787, (1980)
7. P. Pan., J Appl. Phys., 61(1), pp. 284, (1987)
8. E. Briner et al., J. Chim. Phys., Vol. 23, pp.609, (1926)

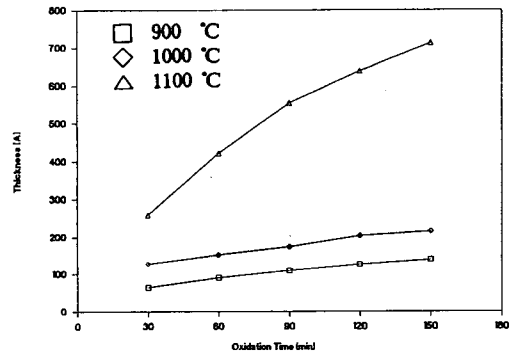
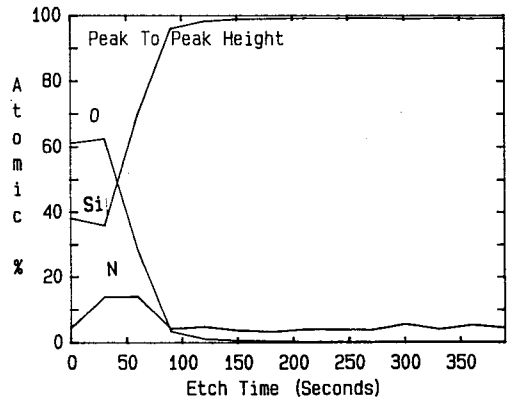


그림 1. 산화 시간에 대한 N₂O oxide 막 두께.

Fig. 1. N₂O oxide film thickness as a function of oxidation time.



(a)

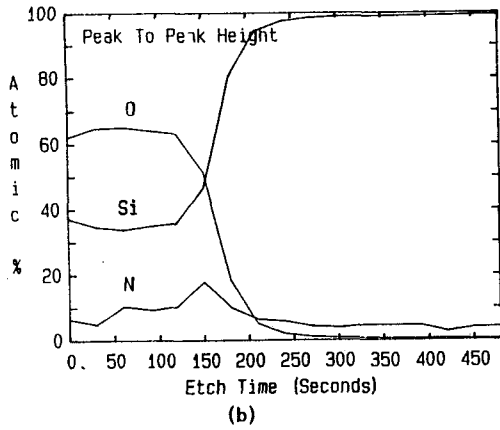


그림 2. 시료의 AES depth profile.

- (a) 900°C, 30분.
- (b) 900°C, 150분.

Fig. 2. AES depth profil of the samples

- (a) 900°C, 30min.
- (b) 900°C, 150min.

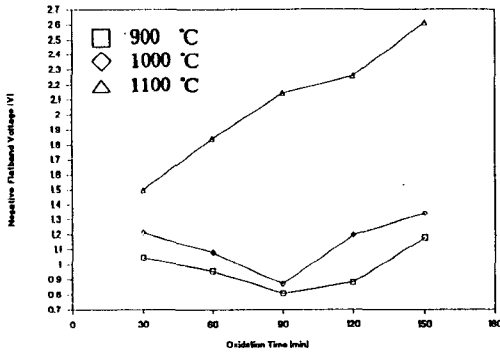


그림 3. 산화 온도 및 시간에 대한 플랫 밴드전압.

Fig. 3. Flatband voltage as a function of oxidation temperature and time.

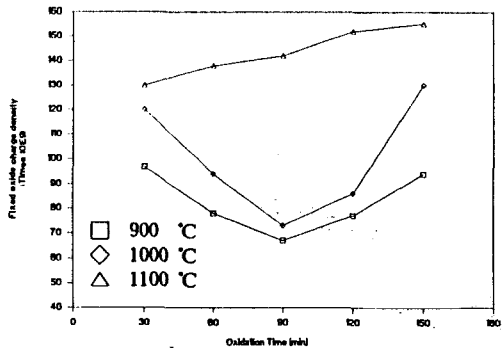


그림 4. 산화 온도와 시간에 대한 고정 전하 밀도.

Fig. 4. Fixed oxide charge density as a function of oxidation temperature and time.

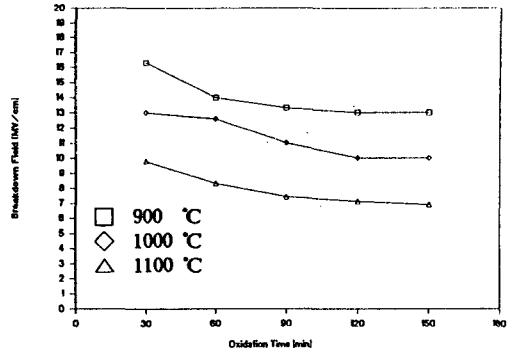


그림 5. 산화 시간에 대한 N₂O oxide의 절연 파괴 전계.

Fig. 5. Breakdown field of N₂O oxide as a function of nitridation time.

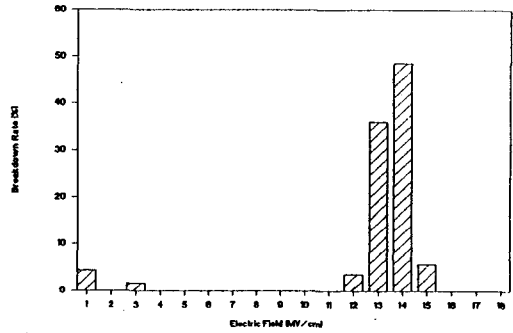


그림 6. N₂O oxide의 절연 파괴 전계 분포.

Fig. 6. Histogram of breakdown field of the N₂O oxide.