

N₂O 가스에서 열산화막의 재산화에 의해 형성된 oxynitride막의 특성

Properties of the oxynitride films
prepared by reoxidation of thermal oxide in N₂O

배 성식* · 이철인 · 최현식 · 서용진 · 김태형 · 김창일 · 장의규

Sung-Sig Bae* · Cheol-In Lee · Hyun-Sik Choi · Yong-Jin Seo · Tae-Hyung Kim
Chang-Il Kim · Eui-Goo Chang

중앙대학교 전기공학과

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

Abstract

Electrical characteristics of gate dielectrics prepared by reoxidation of thermal SiO₂ in nitrous oxide gas have been investigated. 10 and 19nm-thick oxides were reoxidized at temperatures of 900-1000°C for 10-60 min in N₂O ambient. As reoxidation proceeds, it is shown that nitrogen concentration at Si-SiO₂ interface increases gradually through the AES analysis. Nitrogen pile-up at Si/SiO₂ interface acts as a oxidant diffusion barrier that reduces the oxidation rate significantly. And it not only strengthen oxynitride structure at the interface but improve the gate dielectric qualities. Reliabilities of oxynitride films are conformed by the breakdown distributions and constant current stress technique.

Therefore, the oxynitride films made by this process show a good promise for future ULSI applications.

1. 서론

최근 반도체 제조 기술은 소자가 sub-micrometer 범위로 축소되어 감에 따라 집적화 및 박막화의 관점에서 종래의

열산화막을 대체하는 새로운 초박막 절연체의 성장이 반도체 소자 집적화의 중요한 문제로 대두되고 있다.[1] 종래의 열산화막을 대신할 절연체로서 실리콘과 열산화막을 암모니아 가스로 열질화한 질화막 및 질산화막이 제안되었다.[2,3] 질화막은 막내에 질소가 함유되어 산화막에 비해 구조적으로 조밀하여 불순물 확산에 대한 우수한 장벽 역할을 할 뿐 아니라 방사에 대한 저항이 높고, 열산화막에 비해 유전상수가 크며 절연 내력이 우수하다는 장점이 있다.[2]

그러나 암모니아 가스로 질화할 경우 수소 원자가 막내로 침투함에 따라 전자 트랩핑의 증가로 hot carrier stressing에 대한 저항이 약하고, 열산화막과 비교하여 고정 전하 밀도가 크며 절연 파괴 전압이 불안정하는 등의 문제점이 대두되고 있다.[2] 이에 대한 개선책으로 질화막을 재산화하여 수소 species를 감소시켜 수소 트랩핑 문제를 개선하려는 연구가 이루어지고 있으나, 수소 species가 완전히 제거되지 않음으로서 전자 트랩핑이 잔존하는 단점이 있다.[4,5]

위와 같은 문제점을 해결하기 위해 수소 species가 포함되지 않은 N₂O가스로 O₂ 산화막을 재산화하면 수소에 기인한 전자트랩핑 문제를 피할 수 있고, Si/SiO₂ 계면에 질소 풍부층(nitrogen-rich-layer)이 형성되어 산화제가 실리콘 기판으로 확산하는 것을 억제하여 막의 성장을 자기 제한(self-limiting)하므로써 두께 조절이 용이하다고 생각된다.

따라서 본 논문에서는 전기로를 이용하여 900°C O₂ 분위기에서 열성장시킨 10nm 및 19nm 두께의 열산화막을 기반으로 하여 산화 온도 및 시간을 달리하여 N₂O 가스로 재산화시킨 oxynitride막의 특성을 AES(Auger Electron spectroscopy)로 분석하였다. 또한 형성된 oxynitride막의 전기적 특성을 조사하기 위해 전극으로 Al을 갖는 MOS capacitor를 제작하여 C-V, I-V 특성 및 절연 파괴특성등을 측정하였으며, 일정 전류 스트레스를 가하여 전하 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 비저항이 18-22 Ω-cm 이고 결정면이 (100)인 직경 6인치치의 보론이 도핑된 P형 Si 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼의 자연 산화막을 희석시킨 HF 용액 (DI water:HF = 10:1) 에서 제거한 후, N₂ 가스로 충분히 purging 시킨 후 전기로를 이용하여 10 및 19nm의 두께의 열산화막을 성장시켰다. 성장된 열산화막을 이용하여 N₂O 분위기에서 재산화 온도(900, 1000°C) 및 시간(10-60분)을 달리하여 oxynitride막을 형성하였으며, 이 때 산화막을 재산화시키기 위한 N₂O가스의 유량은 1.0 l/min.이었다. 또한 비교를 위해 실리콘을 N₂O가스로 직접 열산화한 N₂O oxide를 성장시켰으며, N₂O oxide는 재산화와 동일한 조건으로 성장되었다. 형성된 oxynitride막의 특성을 조사하기 위해 1×10⁻⁷ Torr에서 금속 마스크(metal mask)를 사용하여 Al전극을 진공증착하였다. 웨이퍼 뒷면은 BHF용액 [buffered HF(HF: NH₄F=1:6)]을 사용하여 뒷면 산화막을 식각하고 Al전극으로 진공증착 후 450°C의 전기로에서 30분간 열처리로 ohmic contact하여 MOS소자를 제작하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 900°C에서 30분 동안 실리콘 웨이퍼를 직접 열산화한 (a) N₂O oxide막과 (b) 10nm 열산화막 및 (c) 19nm 열산화막을 N₂O 분위기에서 재산화시켜 얻어진 oxynitride막의 AES depth profile이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 질소 농도가 표면에서 서서히 증가하여 Si/oxynitride계면 부근에서 peak를 이루고 있음을 볼 수 있다. 이와 같이 계면에 pile-up된 질소로 인해 SiO₂보다 조밀한 막을 형성하며 산화제가 실리콘 기판으로 확산하는 것을 억제한다고 생각된다. 두꺼운 산화막(19nm)의 경우 계면에 더 큰 질소 농도를 보이고 있다. 이는 산화막 벌크가 질소

species의 전달을 용이하게 하는 매개체로 작용함으로써 계면으로 더 많은 양의 질소가 pile-up된다고 생각된다. 막 전체를 통하여 본 산소의 농도 분포에 의하면 질화보다 산화가 오히려 우세하게 일어나고 있음을 볼 수 있으며 또한 질화반응은 Si/oxynitride계면에서만 일어난다고 생각된다. 그러나 AES depth profile상에는 oxynitride막의 표면에서도 질소가 검출되는 것으로 나와 있으나 이온 스퍼터링에 사용된 아르곤 가스의 불순물로 인하여 질소가 검출되는 것으로 생각된다.

그림 2 (a) 와 (b)는 900°C 30분 동안 10nm 열산화막을 N₂O 가스로 재산화한 시료의 표면 및 계면에서의 AES spectrum이다. N₂O oxide와 oxynitride 막의 표면에서 질소가 검출되지 않고 있으며 계면에 질소가 pile-up되었음을 알 수 있다.

그림 3은 900°C에서 산화 및 재산화에 의해 형성된 N₂O oxide 및 oxynitride막의 두께를 재산화 시간에 대하여 나타낸 것이다. N₂O oxide의 경우 10분 동안의 산화시간 동안 5nm의 빠른 성장을 보였으나, 이 후 30분인 경우 6.5nm, 60분인 경우 9nm의 막 성장을 보이며 막두께의 증가가 둔화됨을 보이고 있다. 그러나 10nm 열산화막을 재산화시킨 시료의 경우는 10분 동안 11.3nm, 30분인 경우 13.3nm, 60분인 경우 14.3nm의 막성장을 보였으며, 19nm 열산화막을 재산화시킨 시료의 경우는 10분 동안 20.5nm, 30분인 경우 22nm, 60분인 경우 22.8nm의 막성장을 보이며 막두께의 증가가 둔화됨을 볼 수 있다. 이는 N₂O oxide의 경우 실리콘 표면에서의 산화반응에 의해 빠른 성장을 보인 후 계면에 존재하는 질소풍부층이 결합력이 강한 Si-N 결합을 형성하므로서 막의 성장이 둔화된다고 생각된다. oxynitride막은 반응하기 쉬운 질소산화물과 O₂가 확산반응에 의해서 Si/oxynitride계면에서 반응하므로서 막의 성장이 느리게 진행된다고 생각된다. Si/oxynitride 계면에 pile-up 된 질소는 산화제가 oxynitride/Si 계면을 통해 실리콘 기판으로 확산하는 것을 억제하여 막의 성장이 자기 제한된다고 생각된다. 또한 oxynitride막의 성장율이 N₂O oxide의 두께 증가율보다 동일한 조건에서 더 낮다. 따라서 열산화막을 재산화한 시료의 막두께 제어성이 더 우수하다.

그림 4는 10nm 및 19nm 열산화막을 900°C 및 1000°C 에서 재산화시킨 oxynitride의 고정전하 밀도의 변화를 재산화 온도와 시간에 대하여 나타낸 것이다. 900°C 에서 10nm 열산화막을 10분간 재산화한 시료의 경우 2.0×10¹¹cm⁻²의 고정전하밀도를 나타냈으며 이 후 재산화시간의 증가에 따라 60분간 재산화한 시료의 3.5×10¹¹cm⁻²를 나타냈다. 1000°C 에서 10nm 열산화막을 10분간 재산화한 시료의 경우 3.4×10¹¹cm⁻²를 나타냈으며 30분간 재산화한 시료에서 4.3×10¹¹cm⁻²를 나타낸 후 둔화되어 60분간 재산화한 시료의 경우 4.5×10¹¹cm⁻²의 값을 보였다. 900°C 에서 19nm 열산

화막을 10분간 재산화한 시료의 경우 $6.2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 의 값을 나타냈으며 이 후 재산화시간의 증가에 따라 60분간 재산화한 시료의 $7.8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 를 나타냈다. 1000°C 에서 19nm 열산화막을 10분간 재산화한 시료의 경우 $6.3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 의 값을 나타냈으며 30분간 재산화한 시료에서 $6.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 를 나타낸 후 둔화되는 경향을 보이며 60분간 재산화한 시료의 경우 $7.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 를 나타냈다. 900°C 의 경우 10 및 19nm 열산화막을 재산화한 시료에서 재산화시간이 증가함에 따라서 고정전하 밀도가 지속적으로 증가함을 볼 수 있었으며 1000°C 의 경우 10 및 19nm 열산화막을 재산화한 시료에서 30분 이상의 재산화 시간에서는 고정전하 밀도의 증가가 둔화되고 있다. 이는 막내의 재산화 시간이 증가함에 따라 고정전하 밀도의 증가는 가장 반응하기 쉬운 질소 산화물이 막내로 확산되어 strained Si-O bond 구조를 더 강한 Si-N bond로 형성되나 실리콘과 반응하지 않은 질소 산화물의 존재에 기인하여 결합으로 작용한다고 생각된다. 또한 고온에서 고정전하 밀도의 둔화 경향은 열처리 공정에 지배되기 때문으로 생각된다.

그림 5는 900°C 및 1000°C 에서 10nm 열산화막을 재산화시킨 시료의 mid-gap에서의 oxynitride 막의 계면상태 밀도를 재산화시간 및 온도에 대한 보인 것이다. oxynitride 막의 계면상태 밀도는 $6.5 \times 10^{10} [\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}]$ 의 값을 보이고 있다. 이 값은 열산화막($4.3 \times 10^{10} [\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}]$)[6] 과 비교하여 다소 높지만 질화막 또는 재산화된 질화막($\sim 9 \times 10^{11} [\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}]$)[7]보다는 낮다. 이는 Si/oxynitride 계면으로 도입된 질소 산화물이 실리콘의 현수결합(dangling bond)과 결합하여 계면상태를 개선하지만 이러한 개선에 비해서 반응하지 않고 남아 있는 질소 산화물이 또한 결합으로 작용하므로써 계면상태 밀도의 증가가 이루어진다고 생각된다.

그림 6은 900°C 및 1000°C 에서 10nm 열산화막을 재산화시킨 oxynitride 막의 절연파괴전계 분포를 보인 것이다. 900°C 에서 재산화시킨 경우 10분에서 약 16 MV/cm으로 최고값을 보이며 이후 재산화시간 증가에 따라 약간 감소하며 30분 이후에는 약 14 MV/cm으로 포화값을 보이고 있으며 1000°C 에서 10분간 재산화시킨 경우 약 15 MV/cm으로 최고값을 보인 후, 30분 이후에서는 13 MV/cm로 포화하였다. 그림 7은 oxynitride막의 절연파괴전계 분포를 보인 것으로 약 12-15MV/cm에서 절연파괴가 일어남을 볼 수 있다. 이 값은 열산화막의 절연파괴전계값인 6-9MV/cm보다 상당히 높음을 알 수 있다. [6] 이것은 oxynitride막의 구조가 열산화막의 구조보다 조밀하고 균일하여 weak spot의 수가 적음으로서 더 높은 절연파괴 특성을 갖는다고 생각된다.

그림 8은 900°C 에서 10, 30, 60분간 10nm 열산화막을 N_2O 가스로 재산화한 oxynitride막에 제작된 MOS capacitor의

I-V 특성을 나타내었다. 그림 9는 비교를 위해 산화막으로 제작된 MOS capacitor의 I-V 특성을 나타냈다. 그림 8과 9에서 동일 전계에서 터널링 전류가 oxynitride막의 시료에서 미소하나 산화막보다 증가하는 것으로 보아 oxynitride막의 전도도가 산화막보다 증가한다고 추측할 수 있다. 이는 oxynitride막의 산화 반응시 Si/oxynitride 계면에서 질소풍부층이 생성됨과 동시에 산소 원자와 질소 원자의 부분적인 치환이 이루어져 전자와 정공에 대한 유효 터널 장벽의 높이를 낮추는 결과가 되어 동일 전계하에서 보다 많은 캐리어의 이동이 가능해진 결과라 생각된다.

그림 10은 정전류 스트레스($10\text{mA}/\text{cm}^2$)후의 mid-gap interface state의 영향을 고찰한 것이다. 두께의 영향을 배제하기 위해 N_2O oxide, 및 oxynitride막은 13nm로 막두께를 일치시켰다. N_2O oxide막은 900°C 에서 90분 산화하였고 oxynitride막은 10nm 열산화막을 30분간 900°C 에서 재산화시킨 시료이다. 비교를 위해 순수 O_2 분위기에서 900°C , 10분간 열산화한 시료의 mid-gap interface state를 보여주고 있다. 그림 10에서 보는 바와 같이 N_2O oxide, 및 oxynitride막은 상당히 개선된 ΔD_{it} 을 보여주고 있다. N_2O oxide 및 oxynitride막이 stress하에서 열산화막보다 개선된 ΔD_{it} 을 보이는 것은 Si/SiO₂ 계면으로 질소의 pile-up으로 계면 strain을 완화함으로써 계면 hardness를 개선시키며, hot electron에 의해 계면 근처에서 strained Si-O bond가 파괴되어 발생하는 계면상태를 더 적게 하며, 또한 Si/SiO₂ 계면의 compressive stress 보상해줌으로써 strained Si-O bond를 줄이기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

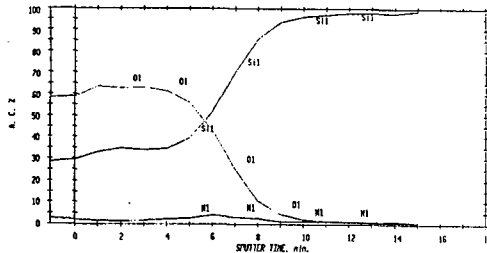
N_2O 분위기에서 열산화막을 재산화하여 형성된 oxynitride막은 AES분석으로 -5 at.% 정도의 질소가 Si/oxynitride 계면에 pile-up 됨이 확인되었다.

Si/oxynitride 계면에 존재하는 질소풍부층은 산화제 확산을 방해하여 산화율을 감소시키며, 막의 성장을 제한하는 자기 제한 특성을 갖는다. 고정전하 밀도 및 계면상태 밀도는 열산화막과 비교하여 약간 높았지만 열질화막보다 다소 낮은 값을 나타냈다. 절연파괴 전계는 12-15MV/cm로 높은 전계범위에서도 안정된 특성을 나타냈다. 정전류 스트레스 후 oxynitride 막은 Si/oxynitride 계면에 pile-up 된 질소가 계면 strain을 완화시키므로써 개선된 ΔD_{it} 을 나타냈다. 이는 수소의 도입없이 계면에 질소풍부층을 형성하여 열질화막보다 더 우수한 계면 특성을 보였다.

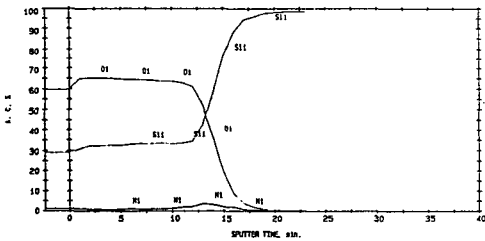
따라서, N_2O 가스로 재산화된 oxynitride막은 고온에서도 막두께의 제어성이 우수하며 신뢰성있는 고품질의 게이트 유전막을 얻을 수 있어 초고집적 소자에 적용가능한 유전체라 생각된다.

*** 참고 문헌 ***

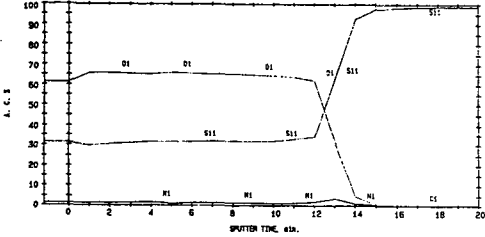
1. G. Q. Lo et al., *Sym. on VLSI Tech.*, pp. 43 (1991)
2. P. Pan., *J Appl. Phys.*, 61(1), pp. 284, (1987)
3. S. P. Muraka et al., *J. Electrochem. Soc.*, 126(6), pp. 996 (1979)
4. T. Hori et al., *IEEE Electron Device Lett.*, 36(2), pp. 340 (1989)
5. M. M. Moslehi et al., *J. Electrochem. Soc.*, 132 (9), pp. 2189 (1985)
6. W. Ting et al., *IRPS.*, pp. 323 (1991)
7. T. Hori et al., *IEEE Electron Device Lett.*, 34 (11), pp. 2238 (1989)



(a) N₂O oxide 시료



(b) 10nm 열산화막을 재산화한 시료



(c) 19nm 열산화막을 재산화한 시료

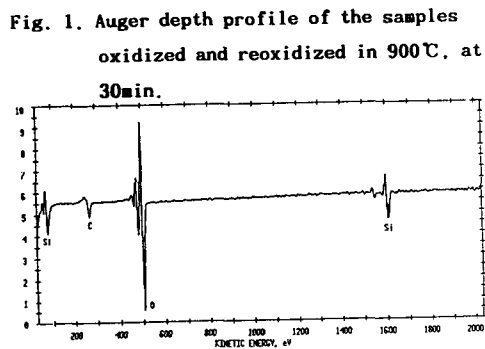
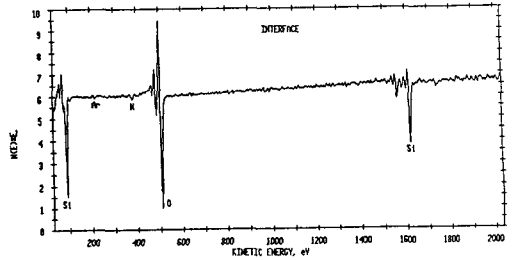


Fig. 1. Auger depth profile of the samples oxidized and reoxidized in 900°C, at 30min.

(a) oxynitride 막 표면(10nm SiO₂)



(b) Si/oxynitride 계면(10nm SiO₂)

Fig. 2. Sample of the AES spectrum reoxidized in 900°C, at 30min.

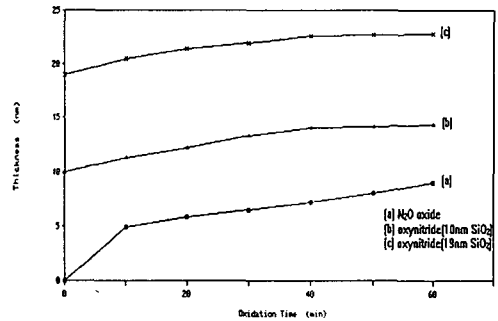


Fig. 3. Oxynitride film thickness as a function of reoxidation times at 900°C.

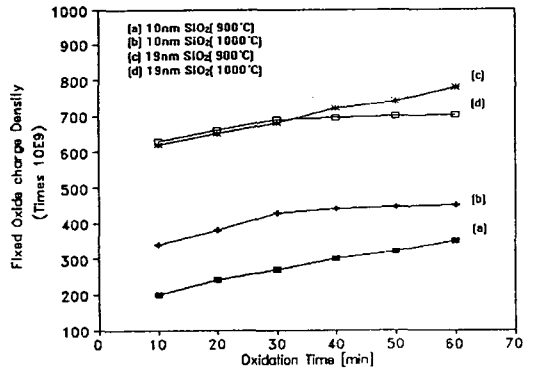


Fig. 4. Fixed oxide charge density as a function of reoxidation temperatures and times.

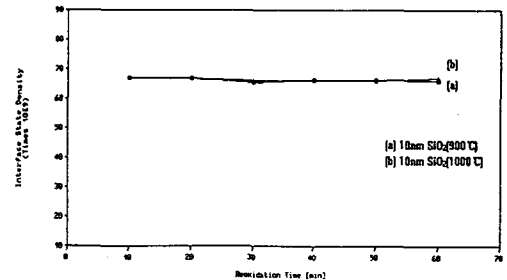


Fig. 5. Mid-gap interface trap density of the oxynitride films with reoxidation condition.

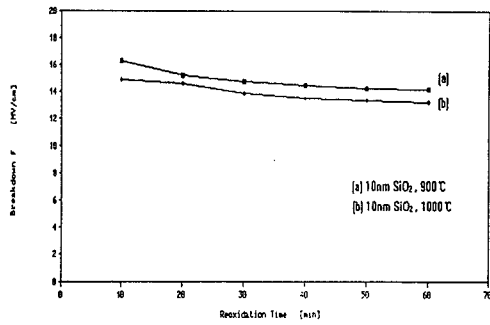


Fig. 6. Breakdown field of the oxynitride films as a function of reoxidation condition.

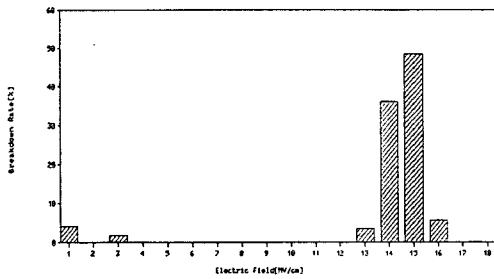
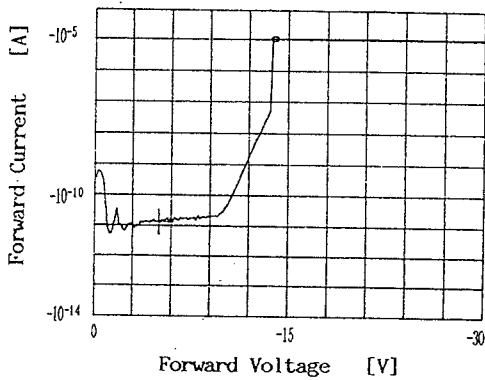
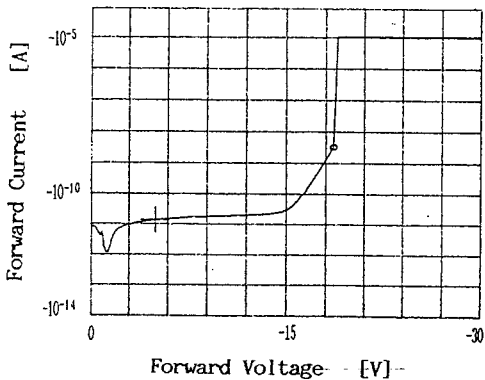


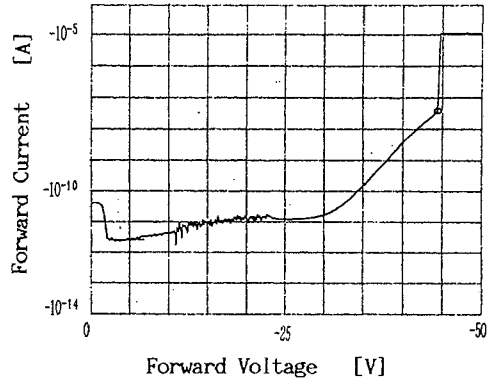
Fig. 7. Histogram of breakdown field of oxynitride films.



(a) 10분인 경우



(b) 30분인 경우



(c) 60분인 경우

Fig. 8. I-V characteristics of the oxynitride films reoxidized at 900°C as a function of reoxidation times.

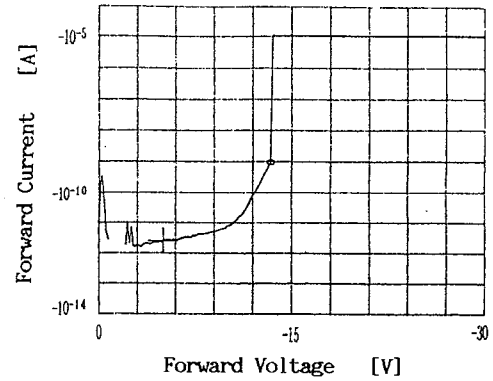


Fig. 9. I-V characteristics of the oxide film.

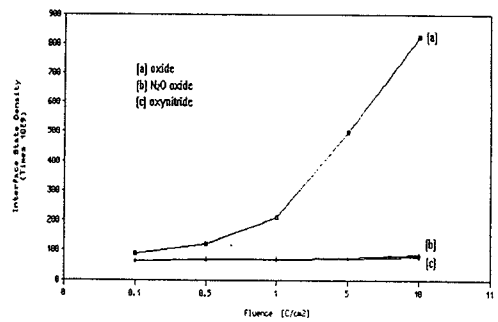


Fig. 10. Mid-gap interface state density(D_{it}) after constant current stress(10mA/cm²).