

Laser CVD법에 의해 퇴적된 OXYNITRIDE막의 특성에 관한 고찰

김 창덕, 신 상우, 정 문남, 김 종관, 성 영권
고려대학교 대학원 전기공학과

A study on the characteristics of the OXYNITRIDE film deposited by Laser CVD

C.D.Kim, S.W.Shin, M.N.Jung, J.K.Kim, Y.K.Sung
Dep. of Electrical Engineering, Korea Univ.

Abstract

Thin Silicon oxynitride(SiON) films have been chemically deposited using 193nm ArF Excimer Laser CVD, with SiH₄, N₂O, and NH₃ as the reactive gases and N₂ as the carrier gas. Experimental results show that deposition rate and refractive index have a strong dependence on substrate temperature, chamber pressure, gas ratio, laser power and laser beam height. Electrical characterization of oxynitride films demonstrates that for NH₃/N₂O flow ratios ranging from 0.25 to 1, the leakage currents, the interface trap density and the capacitances (dielectric constant) increase and the dielectric breakdown fields decrease

1. 서론

Laser CVD방식의 가장 큰 특징은 저온에서 공정이 가능하므로 불필요한 Thermal Effect를 없앨 수 있고 또 사용하는 광원을 달리함으로써 원료가스분자를 선택적으로 여기시켜 반응을 선택적으로 일으킬수 있다는 점이며, 퇴적율도 비교적 크다는 장점을 지닌 우수한 공정이다. 특히 고 에너지 입자 충격에 의한 기판손상 등의 결함이 적으며(1 - 3], Laser 광의 고유한 특성인 monochromicity, coherency는 다른 Photo CVD법이 갖지 않는 Laser CVD만의 장점이라고 할 수있다. 한편 기존에 연구된 Oxynitride막퇴적 방법으로 주로 RTN(Rapid Thermal Nitridation)방법이 사용되어 왔으며 이 방법에 의해 형성된 막의 AES분석이나 XPS분석에 의하면 Pile-Up현상이나 조성이 불균일하게 이루어진 모습을 보게 되는데(4 - 6] 이에 비해 Laser CVD법에 의해 일정한 가스반응비로 막을 퇴적시키면 막의 조성이 균일하게 분포된다고 알려져 있으므로 막질에 있어서 더 우수한 결과를 기대 할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 Laser CVD에 의해 Oxynitride막을 퇴적시켜 여러 조건에 대한 의존성, 기본적인 막질과 전기적 특성을 고찰하였다.

2. Laser CVD 장치의 구성

Oxynitride막의 퇴적에 사용된 Laser CVD 장치의 구성도는 그림 1과 같다. Laser CVD장치는, 두 개의 window가 부착된 진공 반응로(Chamber), 광여기 공정의 기본 요소인 광원과 광학계, 반응 가스 공급계, 기판 가열 장치 및 진공 배기계로 구성된다. 반응 가스로는 SiH₄ (99.9%), N₂O (99.999%), NH₃(99.999%)를 사용하였고, buffer가스로는 N₂를 사용하였다.

3. 실험 방법

Si기판을 RCA방법으로 세정한 후, Laser CVD 법으로 표 1과 같은 퇴적 조건에 의해 Oxynitride막을 퇴적시켰다. 표에 명시되지 않은 퇴적 조건은 SiH₄ = 10sccm, N₂(buffer) = 100sccm로 고정하였다.

표 1. 본 실험에서의 Oxynitride막 퇴적 조건

종 류	범 위
반응로 압력 (Torr)	0.5 ~ 2
기판 온도 (℃)	100 ~ 300
반응 가스비 (NH ₃ / N ₂ O)	20/80 ~ 100/80
Laser Beam Height (mm)	0.5 ~ 3.0
Laser Power (mJ/pulse)	100 ~ 120
초점 거리 (cm)	50
Repetition Rate (Hz)	50
Laser 원료 가스	ArF
시료상의 반응 영역 (가로×세로(mm ²))	10 × 5

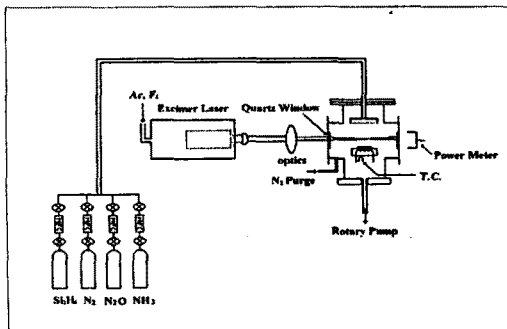


그림 1. Laser CVD장치도

Oxynitride막에 전극을 증착시키기 위해 시료를 진공증착장치에 넣은후 내부를 2x10⁻⁵Torr의 고진공상태로 하고 순도 99.999%의 Al을 증착하여 MIS(Metal-Insulator-Silicon)구조의 capacitor를 만들었다. 이때 시료의 전극은 마스크를 이용하여 1.2x10⁻³cm²의 면적을 갖도록 하였으며 두께는 250nm이다. Al 증착후 계면의 안정화를 위하여 반응로 내에서 400℃, N₂분위기로 60분간 Annealing 하였다.

한편 측정방법으로는 두께와 굴절율은 Nanoscope(ANELVA 911-9150)와 Ellipsometer(PLAS MOS SD 2000)를 사용하여 분석하였다. 퇴적한 Oxynitride막을 써서 만든 MIS capacitor에서 막을 통과 하는 전도 전류는 HP4140B pA meter를 사용하여 측정하여 I-V특성을얻었다. C-V특성과 계면밀도 측정에 사용한

장치는 Wafer analyzer (SPC Electronic corporation, TYPE 17D020)이다. 퇴적된 막의 조성과 불순물 등을 평가하기 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy) Depth Profile 분석법을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

1) 막의 퇴적조건에 따른 퇴적율과 굴절율

그림 2는 Oxynitride막의 퇴적율과 굴절율의 기판온도 의존성을 나타낸 것이다. 기판 온도가 증가함에 따라 퇴적율이 증가하는 이유는 온도가 증가됨에 따른 반응가스 활성종의 기판에의 sticking coefficient 감소 또는 막의 밀도 증가에 의한 막 퇴적율 감소보다 온도 상승에 따른 반응종들의 열분해 효과와 반응을 증가로 인한 막퇴적율 증가 효과가 막 퇴적에 크게 작용함을 의미한다. 또한 온도가 증가함에 따라 굴절율값이 증가하는 것은 온도 증가에 따른 반응종의 Surface Migration 증가와 막내의 수소 함량 감소로 인해 막의 밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 그림 3은 반응 가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)에 따른 Oxynitride막의 퇴적율과 굴절율로서 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)의 증가는 NH_3 가스 부분압의 증가를 의미하며, NH_3 가스 반응비가 증가함에 따라 퇴적율이 감소하는 것은 활성종 산소의 양이 상대적으로 감소됨에 기인하는 것으로 보인다. 그림 4는 반응로 압력을 변화시켰을 때, 이에 따른 Oxynitride막의 퇴적율과 굴절율을 나타낸 것이다. 압력이 증가함에 따라 퇴적율이 증가하는 것은 압력이 증가함에 따라 여기되는 반응가스의 밀도가 커지기 때문 생각된다. 반응로 압력이 증가함에 따른 Oxynitride막의 굴절율은 거의 포화되는 양상을 보였다. 그림 5는 Laser Power가 증가함에 따라 막 퇴적율은 급격한 선형적인 증가 양상을 보여주고 있다. 이는 Laser Power가 증가할수록 광분해가 활발하게 일어나기 때문이다. 그림 6은 Oxynitride 막의 Laser Beam 높이에 따른 퇴적율의 변화로서 Laser Beam이 높아짐에 따라 퇴적율이 감소하는 것은 Beam 높이가 높아질수록 여기된 반응종들이 기판위로 도달하는 동안 반응중간의 충돌반응이나 역반응에 의하여 그 수가 줄어들기 때문인 것으로 생각된다.

2) 퇴적된 막의 조성 분석 및 전기적 성질고찰

그림 8은 AES Depth Profile에 의한 200°C , 1Torr, $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}=0.5$ 의 퇴적 조건에서 제작한 Oxynitride막의 조성 분석 결과이다. 여기서, Laser CVD법에 의해 Oxynitride막이 퇴적되었음을 확인 할 수 있었고 막진체에 걸쳐 Oxide와 Silicon, Nitrogen이 균일한 분포를 이루고 있으며, Nitrogen이나 Oxide의 Pile-up현상이 없다. 즉 이는 Si, O, N 이 효과적으로 막 내에서 결합하여 안정된 막이 퇴적되었다고 할 수 있다.

그림 9는 80Å 두께를 가진 Oxynitride막의 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)에 따른 I-V 특성 곡선이다. 먼저 I-V측정에 있어서 A전극을 -로 bias를 가하여 Si기판에 축적층이 형성 되도록 하고 0.5V 증가마다 전류를 측정하였다. 그림에서와 같이 약 5V정도까지는 반응비에 상관 없이 거의 같은 기울기를 가지지만 이후 반응가스비가 증가함에 따라 더 많은 전류가 흐름을 알 수 있다.

그림 10은 Oxynitride막의 고주파(1MHz) C-V 측정곡선으로서, 이 특성 곡선으로부터 Oxynitride막의 정전 용량(Coxynitride)은 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)가 0.25일 때 704pF, 0.5일 때 783pF, 1일 때 836pF의 값을 얻었으며, 이때 기판의 도핑농도(Na)는 $2.6 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 이었다. 이로부터 비유전율을 구하면 각각 5.3, 5.9, 6.3이다.

그림 11은 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)에 따른 최소 계면 상태밀도를 나타내고 있으며 최소 계면 상태밀도는 반응가스비가 증가함에 따라 5×10^{10} 에서 $2 \times 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 의 값을 얻을 수 있었다. 이는 반응가스비가 증가함에 따라 상대적으로 Oxygen이 Oxynitride막에서 감소함으로써 계면에서 trap이 증가 하기 때문이라고 분석된다. 즉 NH_3 가스의 band strength가 4.76eV 이고 N_2O 의 band strength가 1.73eV이므로 N_2O 가 더 쉽게 분해 되어 Si의 dangling bond와 더 많이 결합 할 수 있기 때문이다. 또한

계면 상태 밀도의 경우 자연산화막의 영향을 무시할 수 없는 데 여기서 측정된 계면상태밀도는 자연산화막과 Oxynitride막, Si와 자연산화막 각각의 계면상태밀도를 모두 포함한다고 할수있다.

그림 12는 위 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$) 0.25, 0.5, 1로 각각 60개씩 퇴적한 Oxynitride막 MIS capacitor에 대해서 ramp rate 1V/sec의 전압을 올리면서 인가했을 때, Oxynitride막의 절연 파괴전압(누설 전류가 $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ 가 흐를때의 전압)을 측정된 후 이를 막의 두께로 나누어서 절연 파괴 전계를 구한후 평균 절연 파괴 전계를 구하였다. 반응가스비에 따라 각각 12.4MV/cm, 11.5MV/cm, 10.8MV/cm로 반응가스비가 증가 할수록 절연 파괴 전계는 감소함을 알 수 있었다. 이는 NH_3 유량비가 증가 할수록 수소함유량의 증가를 무시할 수 없게되며 이는 절연파괴전계 감소의 원인중 하나일 것으로 생각된다.

그림 13은 기판온도 200°C , 반응로 압력 1Torr, 반응가스비 ($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)를 0.5로 한 경우 Time Dependent Dielectric Breakdown(TDDDB)특성을 고찰한 것으로써 막 두께 80Å인 Oxynitride막에 10.5 MV/cm, 9.5 MV/cm, 8.5 MV/cm의 Stress전계를 가했을 때 누적파괴율을 나타낸것이며 그림 19는 이를 토대로하여 각각의 Stress전계에 의해 50% 누적파괴율에 이르렀을 때의 시간을 직선상에 나타내어 평균 수명시간을 예측하였다.

5. 결론

파장 193nm의 ArF Excimer Laser를 사용하여 Oxynitride막을 퇴적한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. (1) 막 퇴적시 기판온도, 반응로압력, Laser Power 증가에 따라 퇴적율은 증가하였고 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$), Laser Beam Height증가에 따라 퇴적율은 감소하였다. (2) 막퇴적시 기판온도, 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)증가에 따라 굴절율은 증가하여 막이 더 치밀하여졌다. 반응로 압력은 굴절율에 거의 무관하였다. (3) AES Depth Profile에 의해 막진체에 걸쳐 Si, O, N이 균일한 분포를 이루고 있으며 안정된 막이 퇴적 되었다. (4) I-V특성 곡선을 통해 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)가 증가함에 따라 누설 전류가 증가함을 알 수 있다. (5) C-V 특성곡선으로부터 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)가 0.25, 0.5, 1일 때 정전 용량은 각각 704pF, 783pF, 836pF의 값을 얻었으며 이를 통해 비유전율을 구하면 각각 5.3, 5.9, 6.3이었다. (6) 계면 상태 밀도 측정으로 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)증가함에 따라 최소 계면 상태 밀도가 5×10^{10} 에서 $2 \times 10^{11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 로 증가 하였다. (7) 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$)가 증가함에 따라 절연파괴 전계는 감소함을 알 수 있었는데 이는 NH_3 유량비가 증가 할수록 수소함유량의 증가하기때문일 것으로 고찰된다. (8) 기판온도 200°C , 반응로 압력 1Torr, 반응가스비($\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$) 0.5로퇴적한 막두께 80Å의 Oxynitride막의 TDDDB특성을 고찰해 본결과 메모리 소자로 적용시켰을 때 수명시간이 양호함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1.R.Sollanki, C.A.Moole, and G.J.Collins, Solid State Technology, pp.220(1985).
- 2.John L.Vossen and Warren Kern Academic Press Inc., 1991 Part 3-316. S.M.Sze.
3. Sugimura, Y.,Inkuda and M.Hanabusa, J.A.P. 62(8) 16 pp. 3222, Oct. 1987.
- 4.Takashi Hori, Hiroshi Iwasaki, and Kazuhiko Tsuji, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 36, No.2,(1989).
- 5.H.Hwang, W.Ting, B.Maiti, D.Kwong, and J.Lee, Appl.Phys.Lett., vol.57, No.10, pp.1010(1990).
- 6.A.E.T.Kuiper,H.g.Pomp, andP.M.Asveld,Appl.Phys.Lett.vol.61, No.9,pp.1031(1992).
- 7.K.Katoh et al 電気通信學會技術研究報告(日本), vol.CPM-85-51,pp.35-41(1985).

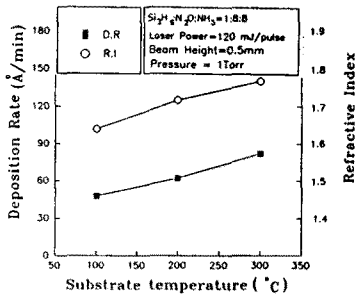


그림2
기판온도의존성

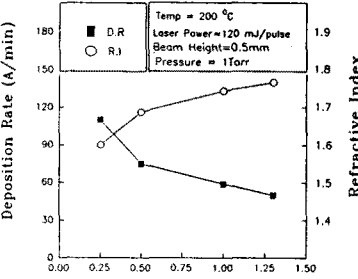


그림3
반응가스비의존성

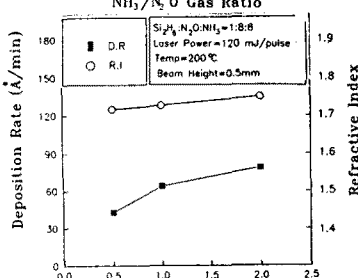


그림4
반응로압력의존성

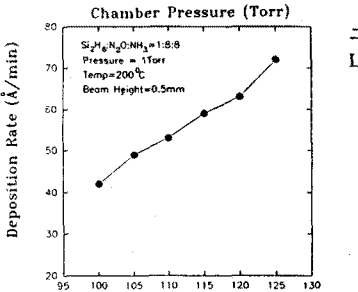


그림5
Laser Power의존성

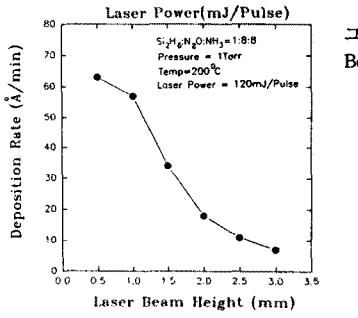


그림6
Beam Height 의존성

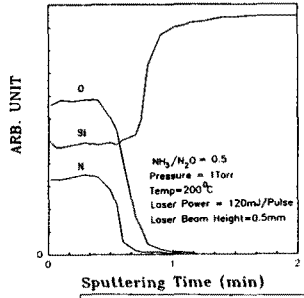


그림7
Auger Depth Profile
(Ar ion sputtering rate=100Å/min
incident electron energy : 5KeV)

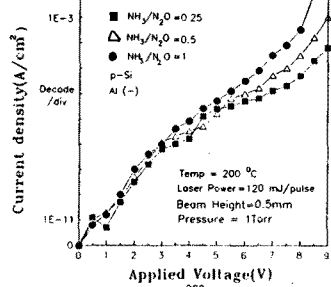


그림8
I-V 특성곡선

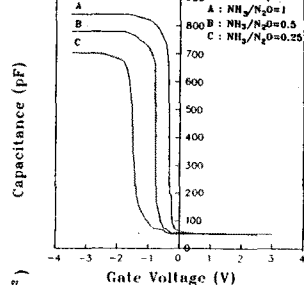


그림9
고주파 C-V 특성곡선

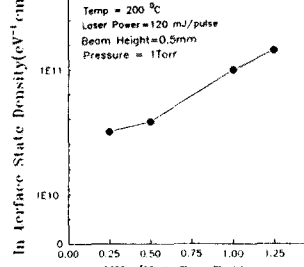


그림10
반응가스비에따른
최소계면상태밀도

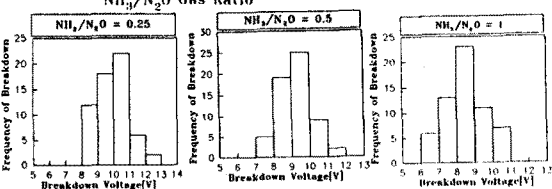


그림11
반응가스비에따른
절연파괴전압

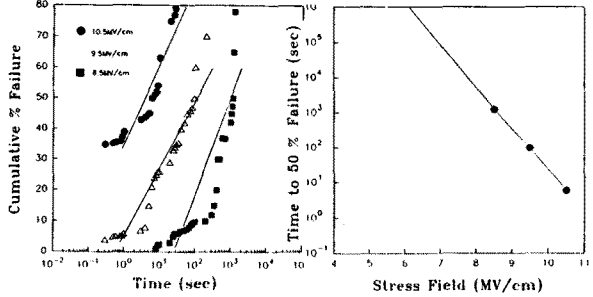


그림12
TDDB 특성
그림13
50%누적파괴율과
수명시간예측