

레이저 CVD법에 의해 퇴적된 OXYNITRIDE막의 기판세정법에 따른 특성에 관한 연구

*김 창덕, 이 상권, 김 태훈, 성 영권
고려 대학교 대학원 전기공학과

A study on the electrical properties by the effect of wafer cleaning of OXYNITRIDE films deposited by Laser CVD

* C.D.Kim, S.K. Lee, T.H.Kim, Y.K.Sung
Dept. of Electrical Engineering, Korea Univ.

Abstract - The oxynitride films were photo-chemically deposited by ArF(wave length: 193nm) excimer laser CVD used to excite and dissociate gas phases Si₂H₆, N₂O, and NH₃ molecules. We obtained various electrical properties when we varied wafer cleaning procedures consisted of a conventional RCA and a two-dip step[4]. The results show the films have low leakage currents and good TZDB properties

We also analyzed the composition of the oxynitride films which have homogeneous composition throughout the film.

1. 서 론

Laser CVD방식은 저온 공정이 가능하므로 불필요한 Thermal Effect를 없앨 수 있고, 원료가스를 선택적으로 여기시킬수 있고, 쉬운 공정제어성과 고에너지 입자 충격에 의한 기판손상등의 결함이 적으며 [1], step coverage가 우수하다. 이러한 여러 가지 장점으로 인하여 SiO₂, Si₃N₄, α-Si, poly-Si 등의 다양한 종류의 박막형성에 이용되고 있다. 한편 oxynitride막의 경우 SiO₂막 보다 불순물 확산에 대한 장벽효과가 좋고 방사선 조사나 높은 전기장의 스트레스에 대한 저항력이 뛰어나며 높은 유전상수를 지니는 이점이 있다.[2] 또한 반응가스비에 따라 퇴적을, 굴절율등을 조절할 수 있고 막질이나 전기적 성질에서 우수한 성질을 가진다.[3]. 한편, 자연산화막의 경우 기판위에 불균일하며, 핀홀(pin hole)이나 여러 결함을 가지기 쉬워서 50Å 이하의 초박막유전체의 막질에 중요한 변수로 작용하므로 자연산화막을 제거하기 위한 많은 연구가 이루어져 왔다. 따라서 본 연구에서는 파장 193nm의 ArF excimer Laser를 이용하여 oxynitride막을 퇴적시키고 MIS구조의 커패시터를 제작하였다. 이때 자연산화막을 제거하기 위한 기판세정법에있어서 기존의 문헌중 양호한 결과를 나타내는 방법[5]을 도입하여 세정법에따른 전기

적 특성과 막조성을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 시료의 제작 및 측정

Oxynitride 막의 퇴적에 사용된 Laser CVD 장치의 구성도는 그림 1과 같다. Excimer Laser는 193nm (6.4eV)의 파장을 내는 ArF Laser를 사용하였으며 Laser CVD장치는, 진공 반응로, 광원과 광학계, 반응 가스 공급계, 기판 가열 장치 및 진공 배기계로 구성된다. ArF Laser 광은 렌즈를 통해 집속되어 반응로안의 기판에 평행하게 조사되었다. 반응 가스로는 Si₂H₆, N₂O, NH₃를 사용하였고, buffer가스로는 N₂를 사용하였다. 실험에 사용된 기판은 p형 단결정 기판위에 열산화막을 1000Å 퇴적시키고, LPCVD법에 의해 insitu방식으로 phosphorous 도핑된 poly-Si을 1500Å 두께로 퇴적시킨 기판을 사용하였다. 본 실험에서는 표 1과 같은 퇴적 조건으로 막을 퇴적시켰으며 표에 명시되지 않은 퇴적 조건은 Si₂H₆ = 10sccm, N₂(buffer) = 100sccm으로 고정하였다. 시료의 제작에 앞서 wafer 표면의 유기물 및 금속 이온 등에 의한 오염 물질을 제거하기 위한 전처리 과정으로서 wafer를 RCA 세정법에 따라 다음 순서로 세정하였다. 즉 Trichloroethylene 용액을 80-85℃로 가열하여 10분간 세정하고 Acetone 과 Methyl Alcohol로 세정한 후 D.I. water로 린스하였다. 다음으로 H₂SO₄:H₂O₂ = 1:1 혼합 용액을 약 150℃로 가열하여 10분간 세정하고 D.I. water로 린스하였으며, NH₄OH:H₂O₂:D.I. water = 1:1:5 혼합 용액을 75-80℃로 가열하여 10-15분간 세정하고 다시 D.I. water로 1분간 린스하였다. 마지막으로 HCl:H₂O₂:H₂O = 1:1:6 혼합 용액을 75-80℃로 가열하여 10-15분간 세정한후 D.I. water로 린스하였다. 한편, 여러 참고문헌을 통해 자연산화막을 제거하기 위한 다양한 기판세정법 중 다음과 같은 기판세정법[4]을 본 실험에 도입하여 이에따른 퇴적막의 특성을 비교하였다. 즉 기판을 위의 RCA방법에 의해 먼저 세정한 후, (1)메탄올/HF 혼합액(메탄올:HF=10:1)에 30초간 담근 후,

DI water에 린스한 것 (2)물은 HF액($H_2O:HF=40:1$)에 15초간 담근 후, DI water에 린스한 것 (3)메탄올/HF혼합액(메탄올: $HF=10:1$)에 30초간 담근 것 (4)물은 HF액($H_2O:HF=40:1$)에 15초간 담근 후, 메탄올/HF혼합액(메탄올: $HF=10:1$)에 30초간 담근 것 등 4가지 방법으로 세정한 후, 막을 퇴적하고 전기적 특성을 비교하였다. oxynitride막을 퇴적시킨 후 진공 증착 장치(JEE-4B)를 사용하여 $1.2 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 의 면적과 250nm의 두께를 가진 전극을 형성하였으며 막의 퇴적율은 Ellipsometer(PLAS MOS SD 2000)를 사용하여 두께를 측정 후, 계산에 의해 구하였다. I-V특성은 HP4140B pA meter를 사용하여 측정하였으며, C-V측정은 Wafer analyzer(SPC Electronic corporation, TYPE 17D020)장치를 이용하였다. 또한, 막의 두께에 따른 원자 결합 조성 상태는 AES(Auger Electron Spectroscopy) Depth Profile분석법을 사용하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

상술한 각 세정방법에 따라 기판을 세정한 후 표 1의 막퇴적조건에 의해 막을 퇴적시켰다. 그림 2는 oxynitride막의 세정방법에 따른 막퇴적율을 나타낸 것으로 각 기판세정법간에는 막퇴적율의 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 일정한 전계 5MV/cm를 가했을 때 퇴적막의 두께와 누설 전류의 관계는 그림 3과 같다. oxynitride막의 두께를 65Å 이하로 낮추었을 때 각 시료 모두 누설전류가 허용 누설 전류 (10^{-7}A/cm^2) 이상으로 증가함을 알 수 있다. 따라서 65Å로 oxynitride막을 퇴적한 각 시료를 C-V측정으로 용량을 구하면 각 시료의 용량값은 약 940pF 부근이었으며 이에 따른 비유전율을 계산하면 5.74였다. 비유전율을 이용하여 유효산화막두께로 환산하면 약 43Å 정도의 값을 얻을 수 있으며, 3.25V 정도의 게이트 전압(그림4)에서 충분히 낮은 누설 전류를 나타낸다. 그림 4는 상술한 각 세정방법에 따른 oxynitride막의 전류-전압특성을 보여주고 있다. AI 전극에 +로 bias를 가하여 0.5V씩 증가시키며 전류를 측정하였다. 그 결과, 마지막 세정과정으로 DI water에 린스한 시료-1(S1)과 시료-2(S2)의 경우 그렇지 않은 시료-3(S3), 시료-4(S4)보다 더 큰 누설 전류 특성을 나타내고 있다. 그림 5는 각 세정법에 따라 기판을 세정한 후, 퇴적시킨 oxynitride막의 절연 파괴내압의 실험결과이다. 각 세정법에 따른 기판을 각각 50개씩 준비하여 200°C, 1Torr, 반응가스비 (NH_3/N_2O) 0.25의 조건에서 65Å ($T_{ox}=43\text{Å}$)의 두께로 막을 퇴적시킨 MIS capacitor에 대하여 step전압을 인가했을 때, 절연파괴전압(누설 전류가 1mA/cm^2 가 흐를 때의 전압)과 누적과피율을 측정하였다. 이때 시료-4의 방법이 가장 좋은 결과를 나타내고 있으며 전반적인 결과로 볼 때 C mode절연 파괴인 진성절연파괴가 주요하게 발생했다고 할 수 있다. 즉, 퇴적된 막의 국부적인 결합- 막내의 핀홀이나 기판

표면의 결합-이 적다고 할 수 있다. 한편 이런 결합은 자연산화막이 있을 경우 더욱 발생하기 쉬우므로, 이런 결합에 의한 절연파괴(A, B mode)가 적다는 것은 자연산화막처리가 양호하게 이루어졌음을 의미하며, 결국 시료-4의 방법이 자연산화막제거에 가장 효과적임을 알 수 있다. 여기서 평균(50%) 절연 파괴 전압(전계)은 각각, 시료-1(S1) 7.2V(11.07MV/cm), 시료-2(S2) 7.6V(11.69MV/cm), 시료-3(S3) 7.6V(11.69 MV/cm), 시료-4(S4) 7.8V(12MV/cm)였다. 그림 6은 시료-4(S4)와 같은 방식의 기판 세정 후 200°C, 1Torr, $NH_3/N_2O=0.25$ 의 조건에서 퇴적시킨 oxynitride막의 AES Depth Profile에 의한 조성 분석 결과이다. 막전체에 걸쳐 Oxide와 Silicon, Nitrogen이 균일한 분포를 이루고 있으며, Nitrogen이나 Oxide의 Pile-up현상이 없다. 즉 이는 Si, O, N이 효과적으로 막 내에서 결합하여 안정된 막이 퇴적되었다고 할 수 있다. 특히 기판과 막의 계면에서 자연산화막의 존재가 거의 제거 처리되었음도 알 수 있다.

3. 결 론

Laser CVD 법으로 형성한 oxynitride막에 있어서 자연산화막제거를 위한 기판세정법에 따른 막의 구조적, 전기적 특성을 고찰해본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. RCA세정법에 의해 기본적인 기판 세정을 한 후 기판을 묽은 HF액($H_2O:HF=40:1$)에 15초간 세정하고, 메탄올/HF혼합액(메탄올: $HF=10:1$)에 30초간 세정한 후 막을 퇴적한 것이 누설 전류나, TZDB특성을 비교할 때 가장 양호하였다. 한편, 유효산화막 두께 감소와 관련하여 본 연구에서는 3.25V (5MV/cm)의 게이트 전압에서 허용 누설 전류인 10^{-7}A/cm^2 이하로 막을 퇴적시킬 수 있었으며 이때 막의 유효산화막두께는 약 43Å 정도였다. 또한 TZDB특성을 통해 주로 진성 절연 파괴가 발생하는 양호한 절연내압을 가지고 있음을 알 수 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] Sollanki, C.A. Moofe, and G.J. Collins, "Laser induced chemical vapor deposition" Solid State Technology, pp.220, 1985.
- [2] I. Ito, H. Arakawa, T. Nozaki, and H. Ishikawa, J. Electrochem. soc., vol.127, pp.2248, 1980
- [3] Dan Xu and Vik J. Kapoor, "Effect of oxygen content and oxide layer thickness on interface state densities for metal-oxynitride-oxide-silicon devices", J. Appl. Phys., vol.70, No.3, pp.1570, 1991
- [4] Kafai Lai, Ming-yin Hao, Wei-ming Chen, and Jack C. Lee, "Effects of Surface Preparation on the Electrical and Reliability Properties of Ultrathin Thermal Oxide", IEEE Electron Device Lett., vol.15, No. 11, 1994

표 1. 본 실험에서의 oxynitride막 퇴적 조건

종 류	범 위
반응로 압력 (Torr)	1
기판 온도 (°C)	200
반응가스비 (NH ₃ / N ₂ O)	0.25(20/80)
Laser Beam Height (mm)	0.5
Laser Power (mJ/pulse)	120
초점 거리 (cm)	50
Repetition Rate (Hz)	50
Laser 원료 가스	ArF
시료상의 반응 영역 (가로×세로(mm ²))	10 × 5

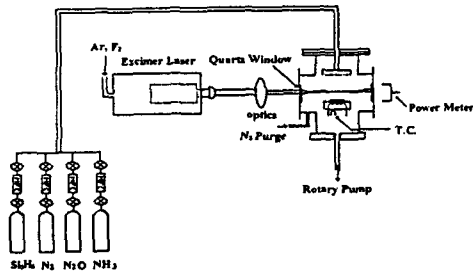


그림 1 Laser CVD 장치의 구성도

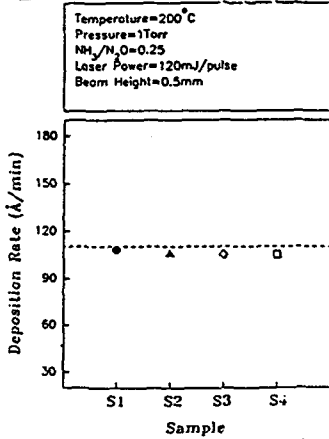


그림 2 기판세정법에 따른 막퇴적율

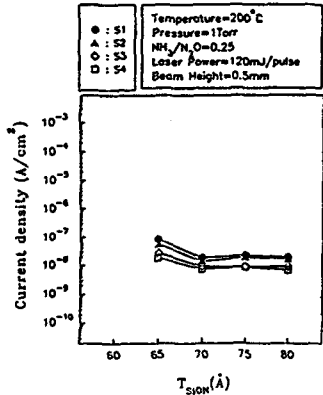


그림 3 막두께에 따른 누설전류 밀도

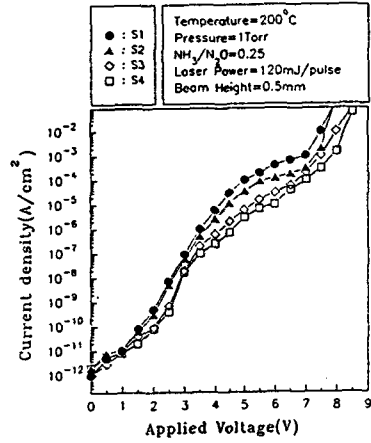


그림 4 기판세정법에 따른 I-V특성

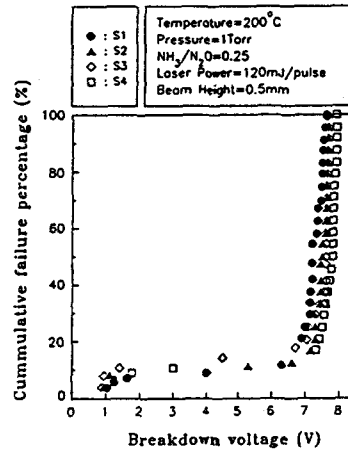


그림 5 기판세정법에 따른 TZDB특성

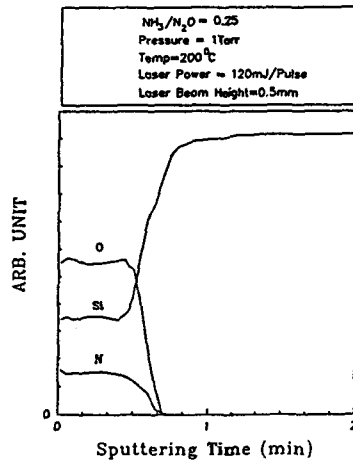


그림 6 Auger Depth Profile