

Laser CVD SiON막의 막 형성 후 열처리 의존성

\*김 창덕, 김 인수, 고 중혁, 이 상권, 성 영권  
고려대학교 대학원 전기공학과

The Effects of Post-annealing on Laser CVD SiON Films

\*C.D. Kim, I.S. Kim, J.H. Koh, S.K. Lee, Y.K. Sung  
Dept.of Electrical Engineering, Korea Univ.

Abstract - The anneal behavior of ArF excimer Laser CVD SiON films has been studied using FT-IR absorption spectroscopy.

The anneal temperature range was 400~800°C. Abundant hydrogen effusion from these layers was observed as anneal temperature increased. The coexistence of both Si-H and N-H bonds offers the possibility for cross linking and evidence for the occurrence of cross linking was found in the IR spectrum. The electrical properties were also obtained that the films have low leakage currents and good TZDB properties.

1. 서론

Laser CVD 방식의 가장 큰 특징은 저온에서 공정이 가능하므로 불필요한 thermal effect를 없앨 수 있고 또 사용하는 광원을 달리하므로써 원료가스분자를 선택적으로 여기시켜 반응을 선택적으로 일으킬수 있다는 점이며, 퇴적율도 비교적 크다는 장점을 지닌 우수한 공정이다. 특히 PECVD에서 발생하는 고 에너지 입자 충격에 의한 기판손상과 같은 결함이 적다.<sup>[1][2][3]</sup> 또한 SiON막의 경우 막 형성시 반응 가스비를 조정함으로써 성장율, 굴절율을 등을 조절할 수 있고 막의 구조적 특성이나 전기적 성질에서 우수한 특성을 가지고 있다.<sup>[4]</sup>

한편, 일반적으로 막 형성 후 열처리 공정은 막 내부의 결합 구조를 안정화시키는 공정이다. 막 형성 후 열처리는 주로 막 내부의 수소를 제거하여 막을 치밀하게 하여 막 내부의 결합 구조를 개선시키고 이로 인해 전기적 특성을 개선시킨다.

따라서 본 연구에서는 Laser CVD에 의해 SiON막을 퇴적시켜 기본적인 막질과 전기적 특성을 고찰하고 열처리 공정을 실시하였을 때 막 결합 구조와 전기적 특성의 변화를 고찰하였다.

2. Laser CVD 장치의 구성

SiON막의 퇴적에 사용된 Laser CVD 장치의 구성도는 그림 1과 같다.

Laser CVD장치는, 두 개의 window가 부착된 진공 반응로, 광여기 공정의 기본 요소인 광원과 광학계, 반응 가스 공급계, 기판 가열 장치 및 진공 배기계로 구성된다. Laser는 파장 193nm의 ArF 엑시머 Laser를 이용하였다. 반응 가스로는 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (99.9%), N<sub>2</sub>O (99.999%), NH<sub>3</sub> (99.999%)를 사용하였고, buffer가스로는 N<sub>2</sub>를 사용하였다.

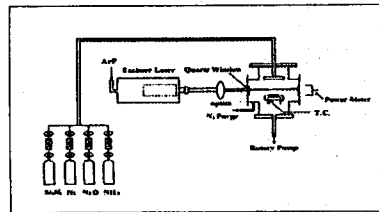


그림 1. Laser CVD장치도

3. 실험 방법

Si기판을 RCA방법으로 세정한 후, Laser CVD 법으로 표 1과 같은 형성 조건에 의해 SiON막을 형성시켰다. 표에 명시되지 않은 퇴적 조건은 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 10sccm, N<sub>2</sub>(buffer) = 100sccm로 고정하였다.

표 1. 본 실험에서의 SiON막 퇴적 조건

종 류	범 위
반응로 압력 (Torr)	0.25
기판 온도 ( °C )	200
반응 가스비 ( NH <sub>3</sub> / N <sub>2</sub> O )	0.25
Laser Beam 높이 ( mm )	0.5
Laser Power ( mJ/pulse )	120
초점 거리 ( cm )	50
Repetition Rate ( Hz )	50
시료상의 반응 영역 (가로×세로(mm <sup>2</sup> ))	10 × 5

형성시킨 SiON막의 열처리온도에 따른 결합 구조는 FT-IR(Fourier Transform - Infrared) Spectrum으로 분석하였으며 SiON막의 전기적 특성을 평가하기위해 Al을 증착하여 MIS(Metal-Insulator-Silicon)구조의 capacitor (면적: 1.2x10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>, 두께: 250nm)를 만들었다. Al 증착후 계면의 안정화를 위하여 반응로 내에서 300°C, N<sub>2</sub>분위기로 60분간 Annealing 하였다.

한편 측정방법으로 두께와 굴절율은 Ellipso meter (PLAS MOS SD 2000)를 사용하여 측정하였다. MIS capacitor에서 막을 통과 하는 전도 전류는 HP4140B pA meter를 사용하여 측정하여 I-V특성을 얻었다.

4. 결과 및 고찰

먼저 막 형성 조건에 따라 2000Å의 두께로 SiON막을 형성시킨 후, N<sub>2</sub>가스 분위기로 30분간 400 ~ 800°C에서

열처리 공정을 각각 실시하였다. 그리고 열처리 온도에 따른 SiON막 내부의 원자 결합 구조 변화를 FT-IR 분석을 통해 고찰하고 이러한 결합 구조의 변화가 전기적 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 누설 전류 및 절연 파괴 특성을 고찰하였다.

형성시킨 SiON막 내부의 원자간 결합 구조에 있어서, 수소는 Si-H와 N-H 결합으로 분포하고 있다. 기존의 연구 결과<sup>[20]</sup>에 의하면 PECVD법으로 형성시킨 질화막의 경우, N-H결합이 Si-H결합보다 더 낮은 온도에서 분해된다고 알려져 있으며 850°C 이상에서 열처리할 경우 N-H결합은 더 이상 발견되지 않고 Si-H결합은 질화막 내부에 계속 분포하고 있다.

본 연구에서의 Laser CVD SiON막의 경우, 그림 2의 FT-IR 분석 결과에서와 같이 550°C 이하의 열처리 온도에서는 열처리 온도가 증가할수록 막 내부의 N-H, Si-H 결합 농도가 서서히 감소하였다. 하지만 550°C 이상의 열처리 온도에서는 N-H결합의 농도가 급격히 감소하다가 650°C 이상에서는 더 이상 발견되지 않았다. 반면에 Si-H결합의 농도는 650°C 이후의 열처리 온도에서는 완만한 감소 양상을 나타내며 결합 구조가 완전히 없어지지 않았다.

그림 3은 열처리 온도에 따른 FT-IR 피크(peak)변화를 나타낸 것이다. 상술한 바와 같이 열처리 온도 증가에 따라 N-H결합(3300 cm<sup>-1</sup>)과 Si-H결합(2150 ~ 2200 cm<sup>-1</sup>) 피크의 감소를 보여준다. 이러한 결합 피크의 감소는 열처리로 인해 질소 및 실리콘과 결합하고 있던 수소의 탈수소화를 의미하는 것이다. 여기서 한가지 더 발견할 수 있는 사실은 위 결합 농도들의 감소와 아울러 Si-N결합(950 cm<sup>-1</sup>)이 증가한다는 것으로, 이는 다음과 같은 메커니즘으로 설명할 수 있다.

즉, N-H결합과 Si-결합이 동시에 존재할 경우 열처리로 인해 Si-H + N-H → Si-N + H<sub>2</sub>와 같은 반응이 일어난다는 것이다. 이러한 cross linking 반응으로 인한 Si-N결합의 증가는 650°C까지 증가하다가 이후 더 이상 증가하지 않는데 이는 650°C 이상에서 N-H결합이 더 이상 발견되지 않은 결과와도 일치한다.

열처리 온도에 따른 SiON막 내부 결합 구조의 변화에서 탈수소화로 인해 실제로 막이 치밀화하였는지 굴절율의 변화로 확인하였다. 그림 4는 열처리 온도에 따른 막의 굴절율 변화로서 400 ~ 650°C 사이의 열처리 온도에서는 온도가 증가함에 따라 막의 굴절율이 증가하나, 650°C 이후 막의 굴절율이 거의 증가하지 않았다. 따라서 FT-IR분석과 굴절율 측정을 통해 Laser CVD SiON막의 형성 후 열처리 공정이 막의 결합 구조를 변화시키며 탈수소화로 막을 치밀화시킬 수 있다고 고찰된다.

이러한 막 내부 결합 구조의 변화를 통해 유추할 수 있는 것은 막 내부의 불완전한 결합으로 인한 결합이 이와 같은 원자 구조의 재배열 과정에서 제거될 수 있을 것으로 고찰되며 이로 인해 누설 전류, TZDB 등과 같은 전기적 특성의 개선이 이루어질 것으로 사료된다.

따라서 막 형성 조건에 따라 65(±5)Å의 두께로 SiON막을 형성시킨 후, N<sub>2</sub> 가스 분위기로 30분간 400 ~ 800°C에서 열처리 공정을 각각 실시하고 열처리 전과 열처리 온도에 따른 전기적 특성을 고찰하였다. 그림 5는 열처리 온도에 따른 SiON막의 전류-전압 특성을 나타내는 것으로 Al전극에 +로 바이어스를 가하여 0.5V씩 2초 간격으로 증가시키며 전류를 측정하였다. 결과에서 알 수 있듯이 열처리를 하지 않은 SiON막보다 열처리를 실시한 막의 누설 전류 특성이 개선된 결과를 나타낸다. 한편, 열

처리 온도가 증가할수록 누설 전류 특성은 더욱 개선되거나 650°C 이상의 열처리 온도에서는 더 이상 누설 전류가 개선되지 않았다.

그림 6은 열처리 온도에 따른 SiON막의 절연 파괴 전압과 누설 파괴율을 나타낸다. 열처리 온도가 증가함에 따라 평균 절연 파괴 전압이 조금씩 증가하는 양상을 나타내어 650°C의 열처리 온도에서는 평균 절연 파괴 전압이 8.2V(12.2MV/cm)였으며 650°C 이상의 열처리 온도에서는 더 이상 절연 파괴 전압이 증가하지 않았다. 아울러 초기 절연 파괴 특성도 열처리로 인해 감소하였다.

이와 같은 열처리 온도에 따른 막 내부의 결합 구조 변화와 전기적 특성 개선을 연관시켜 고찰하면 다음과 같다. 즉, Si-H와 N-H결합 구조가 동시에 존재하는 400 ~ 650°C의 열처리 온도에서는 열처리 온도의 증가에 따라 cross linking으로 인한 결합 구조에 변화가 생기며 이 과정을 통해 막이 치밀화하면서 동시에 막 내부의 결합이 감소되어 전기적 특성이 개선되는 것으로 고찰된다. 650°C 이상의 열처리 온도에서는 N-H결합 구조가 더 이상 발견되지 않고 Si-H결합만이 수소결합을 하고 있으며 두 가지 수소결합 구조가 공존할 때보다 탈수소화가 감소되며 상대적으로 열처리로 인한 전기적 특성 개선 효과가 감소한다고 사료된다.

## 5. 결론

Laser CVD에 의해 SiON막을 형성시킨 후 열처리에 따른 막의 구조적, 전기적 특성 변화를 고찰하였다. 막 형성 후 열처리에 따라 막 내부의 탈수소화로 인하여 막이 치밀해졌으며 막 결합 구조간의 cross linking 현상이 일어났다. 또한 전기적 특성의 경우 열처리 후 누설 전류가 감소 하였으며 아울러 절연 파괴 특성을 개선시켰다.

### [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] Klaus K. Schuegraf, *Handbook of Thin -Film Deposition Processes and Techniques*, Noyes Pub., pp.270, 1988
- [3] 성 영권, *미세화 소자 전자 절연과 물성*, 고려대학교 출판부, pp.279, 1997
- [4] Dan Xu and Vik J. Kapoor, "Effects of oxygen content and oxide layer thickness on interface state densities for metal-oxide-silicon devices", J. Appl. Phys., Vol.70, No.3, pp.1570, 1991

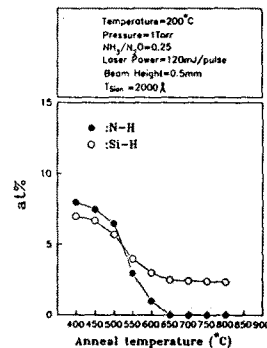
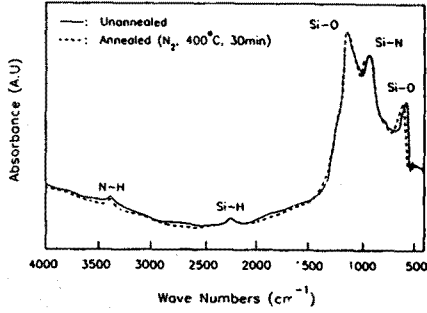
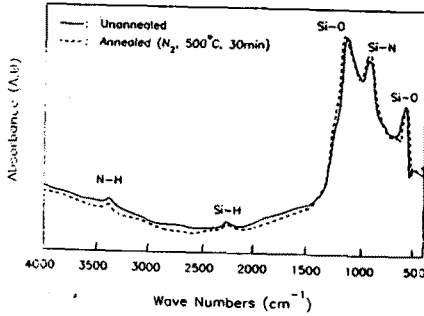


그림 2 열처리 온도에 따른 N-H, Si-H 결합 농도



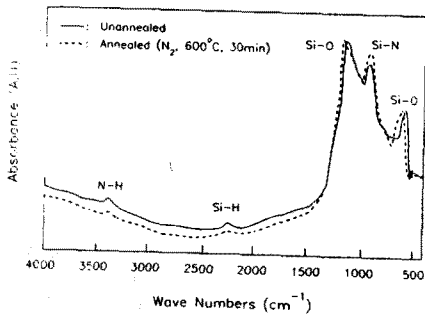
(a) 400°C

그림 3 열처리 온도에 따른 FT-IR 흡수 스펙트럼



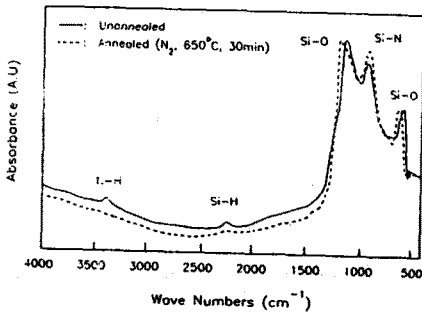
(b) 500°C

그림 3 열처리 온도에 따른 FT-IR 흡수 스펙트럼



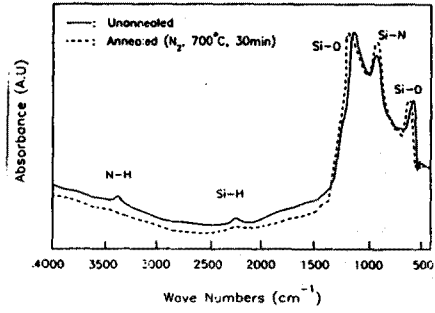
(c) 600°C

그림 3 열처리 온도에 따른 FT-IR 흡수 스펙트럼



(d) 650°C

그림 3 열처리 온도에 따른 FT-IR 흡수 스펙트럼



(e) 700°C

그림 3 열처리 온도에 따른 FT-IR 흡수 스펙트럼

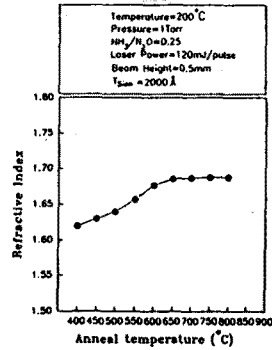


그림 4 열처리 온도에 따른 막의 굴절률

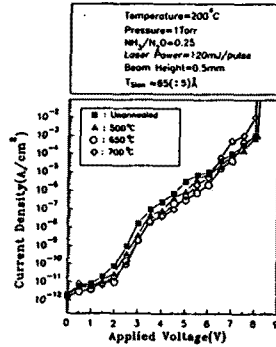


그림 5 열처리 온도에 따른 전류 - 전압 특성

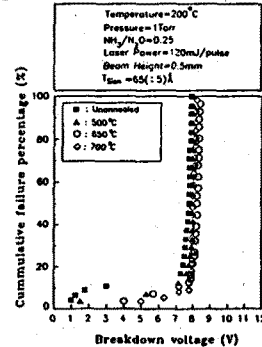


그림 6 열처리 온도에 따른 절연 파괴 특성