

## 2차 미분 AES 스펙트럼에 의한 ONO 초박막의 화학구조 분석

### Chemical Structure Analysis on the ONO Superthin Film by Second Derivative AES Spectra

이상은, 윤성필, 김선주, 서광열  
(Sang-Eun Lee, Sung-Pil Yoon, Seon-Ju Kim, Kwang-Yell Seo)

#### Abstract

Film characteristics of thin ONO dielectric layers for MONOS(metal-oxide-nitride-oxide-semiconductor) EEPROM was investigated by AES and AFM. Second derivative spectra of AES Si LVV overlapping peak provided useful information for chemical state analysis of superthin film. The ONO films with dimension of tunneling oxide 24Å, nitride 33Å, and blocking oxide 40Å were fabricated. During deposition of the LPCVD nitride films on tunneling oxide, this thin oxide was nitrized. When the blocking oxide were deposited on the nitride film, the oxygen not only oxidized the nitride surface, but diffused through the nitride. The results of ONO film analysis exhibits that it is made up of SiO<sub>2</sub>(blocking oxide)/O-rich SiON(interface)/N-rich SiON(nitride) /O-rich SiON(tunneling oxide).

**Key Words(중요 용어)** : chemical structure analysis(화학구조 분석), ONO superthin film(ONO 초박막), MONOS EEPROM, AES, AFM, second derivative spectra(2차 미분 스펙트럼), Si LVV peak

#### 1. 서론

삼중유전체 ONO구조는 MNOS 소자의 스케일링 한계를 극복하기 위해서 제안된 MONOS 비휘발성 반도체 소자에 적용되고 있을 뿐 아니라 Flash memory 및 DRAM용 유전막으로 널리 사용되고 있다. 소자의 고집적화에 따라 저전압화 및 정전 용량의 증가가 요구되면서 질화막은 100Å 이하로 초박막화 되었다. 이로 인하여 MONOS 비휘발성 기억소자에서는 프로그래밍 전압, 기억유지특성, 내구성 등 기억특성에 변화를 가져왔으며 DRAM에 적용중인 ONO 유전막의 경우는 누설전류의 증가로 인한 유전특성 저하 등의 문제를 야기시킨다. 따라서, ONO 초박막의 특성개선 및 공정최적화를 위해서는 ONO 구조의 정확한 조성 및 화학적 구조분석이 필수적이나 TEM에 의한 두께분석을 제외하고는 성분분석장비들의 경우 깊이 분해능의 한계까지 박막이 스케일링되었을 뿐만 아니라 실리콘 계열의 산화막과 질화막이 삼중으로 이루어져 있어 각각의 박막을 정확하게 분석한다는 것은 거의 불가능한 일이다. 이러한 분석적 어려움으로 인하여 기존에 널리 사용하는 방법으로는 수백Å의 박막을 동일 공정조건으로 제작한 다음 이를 분석하여 ONO 초박막의 조성 및 결합상태를 간접적으로 해석하는 방법이 있으나 이에 대한 결과를 실제 소자에 적용할 경우 광학적, 전기적 특성이 예상되는 결과와 정확하게 일치하지 않음을 쉽게 알 수 있다. 따라서 20~50Å의 두께로 이루어진 각각의 ONO 초박막을 직접 분석하는 방법이 가장 효과적이며 이를 위해서는 새로운 분석기술에 대한 연구가 요구된다. 본 연구는 열산화막 및 질화막의 두께를 달리한

ONO 구조를 제작하고 AES를 이용하여 산화막의 결합상태분석 및 질화막 두께의 초박막화에 따른 화학적 결합구조의 상태와 공간적 분포 분석을 실시하여 각 막질의 물리화학적 변화를 분석 고찰한 것이며, AFM으로 표면분석을 실시하였다.

#### 2. 실험

소자의 신뢰성 및 올바른 동작특성을 얻기 위해서는 실리콘 웨이퍼의 초기 상태가 매우 중요하며 이는 또한 ONO 박막의 정확한 분석을 위해서도 필수적이다. 깊이분석에 있어서 표면의 거칠기와 오염은 분석할 때 검출성분의 감도를 변화시켜 분석적 오류를 범하기 쉬울 뿐 아니라 불균일한 표면은 분석이 되면서 더욱 심화되고 깊이에 따른 검출성분의 분해능을 저하시키며 각 계면에서의 분석결과를 왜곡시킨다. 본 연구를 위하여 ONO박막을 표면 거칠기가 1Å 이내로 매우 우수하고 비저항이 13Ω-cm인 (100)방향의 n형 실리콘 웨이퍼 위에 형성하였다. 터널링 산화막은 800°C 상압에서 질소로 희석시킨 산소(O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=7.25 l/min:7.75 l/min)를 사용해서 웨이퍼를 열산화시켜 23Å 성장시켰으며, 질화막은 785°C에서 DCS와 NH<sub>3</sub>의 혼합가스(DCS:NH<sub>3</sub>=30sccm:100sccm)를 반응시켜 LPCVD방법으로 터널링 산화막 위에 퇴적시켰다. 퇴적시간을 다르게 하여 두께를 변화시켰고, 이렇게 형성된 초기 질화막 두께는 각각 57Å과 130Å이었다. 질화막 증착두께에 따른 터널링 산화막의 질화 및 질화막의 자연산화에 대하여 조사하였다. 블로킹 산화막은 900°C의 상압에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=6.75 l/min:4.5 l/min 혼합가스를

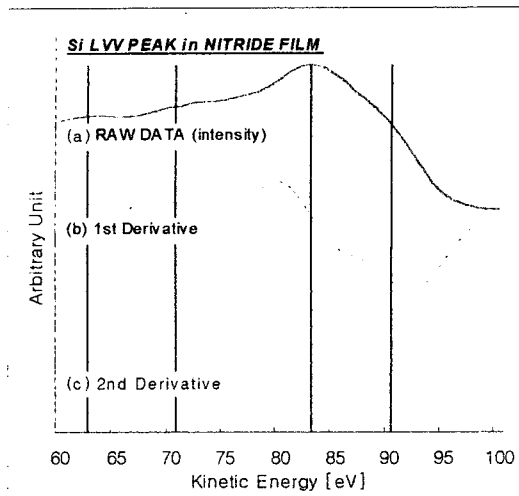


Fig. 1. Derivative spectra and original spectrum consisting of two overlapping peak.  
(a) Original spectrum, (b) First derivative spectrum (c) Second derivative spectrum

사용해서 67분 및 80분으로 달리하여 질화막을 열산화 하여 성장시켰으며 질화막의 산화에 대하여 조사하였다.

제작된 ONO 구조의 분석은 AES(PHI SAM4300)로 수행하였으며 화학적 구조의 정확한 분석을 위하여 전자빔은 2kV 200nA를 사용하였고 스퍼터링에 의한 표면 거칠기 및 결합상태의 손상을 줄이기 위하여 1.5kV의 낮은 Ar 이온빔 전압, 3.0 mm의 넓은 Raster 면적, 낮은 입사각도의 스퍼터링(20°) 및 zalar rotation 방법을 적용하였다. AFM(DI D5000)으로 ONO 박막의 거칠기 분석 및 AES 분석 후 스퍼터링 손상에 의한 표면 거칠기를 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### A. Si LVV AES 피이크를 이용한 ONO 박막의 화학구조분석

오제전자의 이탈깊이(escape depth)는 100eV 이하의 낮은 운동에너지에서 최소 4Å 정도까지 감소하는 것으로 보고되고 있으며 이는 최근 초박막분석의 신뢰성을 고려하는 경우에 상부막질과 하부막질 사이에서 발생하는 검출성분의 중첩으로 인한 깊이 분석 분해능의 한계를 의미한다. 이 점에서 매우 중요한 의미를 가진다. 오제전자를 이용한 분석에서 화학적 결합상태 변화(chemical shift)를 다양하게 얻을 수 있는 성분은 실리콘과 알루미늄 등 몇몇으로 한정되어 있다. 따라서 정보의 깊이(information depth)를 최소화하고 화학적 결합에 따른 운동에너지의 변화량이 큰 Si LVV의 피이크분석이 적절하다. 또한 분석적으로 발생하는 오제 스펙트럼의 낮은 분해능을 향상시키고 미세한 결합상태의 변화를 분석하기 위해 2차 미분법을 새롭게 적용할 필요가 있다. 그림 1에서 나타난 바와 같이, 이는 기존의 오제전자가 검출되는 운동에너지와 동일한 위치에서 음(-)의 피이크를 얻을 수 있으며 매우 작은 양의 검출전자에 대해서도 정확하게 피이크를 분석할 수 있는 효과적인 방법임을 알 수 있다. 기존의 중

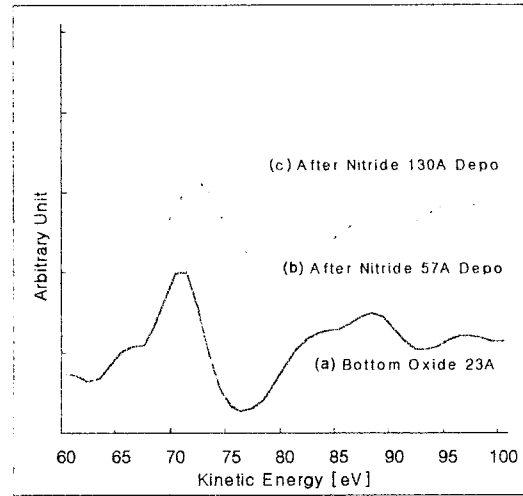


Fig. 2. Si LVV AES spectra of bottom oxide by nitride deposition  
(a) Thermally grown SiO<sub>2</sub> 23Å (b) After deposition of nitride 57Å (c) After deposition of nitride 130Å

첩된 결합상태분석을 위한 곡선일치(curve fitting) 기술에 비하여 매우 쉽고 정확하게 피이크를 분리할 수 있기 때문에 여러 분야에서 응용이 가능할 것으로 예상된다.

터널링산화막의 두께가 23Å으로 얇게 형성한 경우, 산화막의 결합상태를 분석한 결과는 그림 2(a)와 같다. 하부산화막은 안정된 SiO<sub>2</sub> 결합상(76eV)으로 형성되며 정량화로는 표현할 수 없는 Si-H 결합 또는 미결합수에 의한 실리콘 원소 피이크(92eV)가 매우 약하게 관찰된다. 이는 AES분석에 사용된 Ar 이온 및 입사 전자빔에 의한 결합상태의 손상에 의한 상태가 포함되어 있으며 또한 오제전자 이탈깊이의 한계 근처에서 검출되는 실리콘 기판 성분의 중첩(실리콘, 95eV)과는 다르게 하부산화막내 일정하게 분포하고 있는 것으로 미루어 산화막 자체의 결합특성도 일부 포함하고 있는 것으로 생각된다.

열산화 법으로 성장된 터널링 산화막 위에 질화막의 두께를 달리하여 증착 시킬 때 산화막의 질화를 조사하였으며 그 결과는 그림 2 (b), (c)와 같다. 질화막의 두께를 증가시키에 따라 산화막에서의 실리콘 피이크(76eV, Si-O)는 점차 82eV (Si-N)로 연속적으로 이동하며 Si-O 결합에 의한 피이크 강도는 상대적으로 감소함을 알 수 있다. 피이크의 이동은 Si-N결합에 의한 화학구조변화에 기인하며 SiO<sub>2</sub> 피이크 강도의 감소는 Si-O결합에서 산소의 소실을 의미하며 산화막내 산소와 NH<sub>3</sub>내 질소의 치환과정으로 해석할 수 있다. 그 결과는 다음 반응식과 같이 나타낼 수 있다.<sup>[2]</sup>



질화막 증착두께를 각각 다르게 하여 증착된 질화막 위에 불로킹 산화막 형성을 위한 습식산화시간에 따른 질화막내 산소의 확산을 조사하였으며 그 결과는 그림 3과 같다. 습식산화시간을 증가시키에 따라 질화막내 산소의 증가가 관찰되며 이때 질화

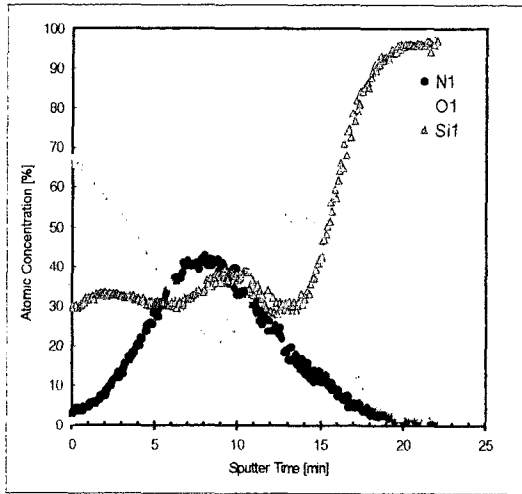


Fig. 3. AES Depth Profile of ONO Dielectric with  $X_{OB}=40\text{\AA}$ ,  $X_N=33\text{\AA}$ , and  $X_{OT}=23\text{\AA}$

막 내로 확산한 산소는 미결합손(91eV)을 보호하거나 미량 존재하는 Si-H 결합에서 수소를 치환하는 것으로 예상되며 이렇게 결합된 Si-O의 상태가 증가함에 따라 91eV 근처의 Si 피크는 소멸된다. 또한 72eV 근처의 피크도 강도가 작아지면서 낮은 에너지 방향으로 이동하는 것으로 조사되었으며 이는 Si-O결합에 기인한다. 따라서 위에서 조사된 바와 같이 터널링 산화막 위에 질화막을 형성하는 과정에서 발생하는  $NH_3$ 에 의한 산화막의 질화는 산소와 질소의 치환반응으로 조사되었으며 질화막의 습식산화에 의한 산화는 상대적으로 결합력이 강한 Si-N결합을 치환하기보다는 미결합손이나 미량의 Si-H 결합을 산소로 치환하는 것으로 설명된다.

**B. ONO구조의 AES 깊이분포분석**

터널링산화막 23Å, 질화막 33Å, 블로킹산화막 40Å으로 한 ONO 박막에 대한 AES 깊이분포는 그림 4와 같다. 질화막 벌크 내 산소의 농도는 질화막 두께가 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 소자의 집적화, 저전압화 및 정전용량 향상을 위한 산화막 두께의 감소는 더 이상 훌륭한 산소 장벽 특성을 가지지 못함을 의미한다.<sup>[3]</sup> 질화막 내 산소 농도의 증가는 질화막 내 미결합손에 의한 기억트랩 중 얇은 트랩을 보호하여 트랩 준위를 깊게 하므로 기억유지 특성의 감퇴율을 줄일 수 있으며 내구성도 향상시킬 수 있게 한다.<sup>[4]</sup> 터널링 산화막은 질화막 증착에 사용된  $NH_3$  기체에 의하여  $SiO_2$  상에서  $SiO_xN_y$  상으로 변화하며 질소의 확산은 터널링 산화막의 장벽 높이를 감소시키며 프로그래밍 전압 강하와 기억유지 특성 저하 및 절연과피로 인한 누설전류를 증가시킬 것으로 예상된다. 질화막 위에 성장된 블로킹 산화막의 경우  $SiO_2$ 뿐만 아니라  $SiO_xN_y$  상의 전이층이 존재하며 이곳에 분포하는 다량의 기억트랩은 질화막 벌크트랩의 감소에도 불구하고 낮은 프로그래밍 전압에 대해 큰 기억 차를 갖게 한다<sup>[1]</sup>. AES 스펙트럼에서 정보깊이가 가장 작은 Si1(LVV) 피크를 이용하여 ONO 박막에 대한 선형최소자승합치(linear least squares fit)를 수행한 결과는 그림 5와 같다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 ONO 박막은  $SiO_2/O$ -rich  $SiON/N$ -rich  $SiON/O$ -rich  $SiON$ 의 구조를 갖는 것으로 조사되어 터널링산화막의 질화로 인한 Si-O결합상태에서 일부 Si-N으로의 변화를

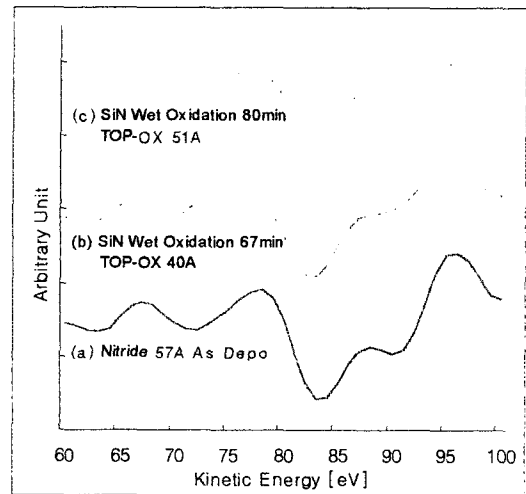


Fig. 4. Si LVV AES spectra of nitride by wet oxidation. (a) Nitride 57Å (b) After wet oxidation 67min( $X_{OB}=40\text{\AA}$ ) (c) After wet oxidation 80min( $X_{OB}=51\text{\AA}$ )

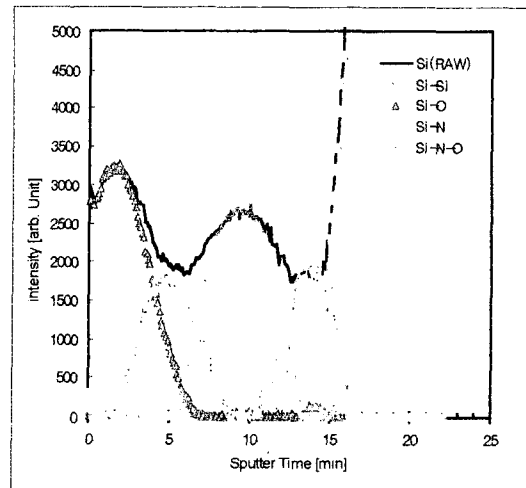


Fig. 5. Chemical Structure Analysis of ONO Dielectric Film by Linear Least Squares Fit using AES Si LVV 2nd Derivative peak

확인할 수 있으며 이는 블로킹산화막의 안정된 Si-O구조와는 다른 성질을 가진다. 또한 질화막의 산화에 의하여 형성된 블로킹산화막 40Å중 산화막 상부 약 30Å에서는 안정된  $SiO_2$ 상으로 구성되는 반면, 산화막 하부 즉, 질화막 계면근처 약 20Å에서 터널링산화막과 유사한 화학적 구조를 가지는 Oxynitride층이 존재하는 것으로 조사되어 질화막을 산화하는 과정에서 존재하게 되는 변환층(conversion layer)의 구조적 존재를 확인할 수 있으며, 이는 스케일다운 된 비휘발성 MONOS 기억소자에서의 기억특성에 기여한다고 보고되고 있다.

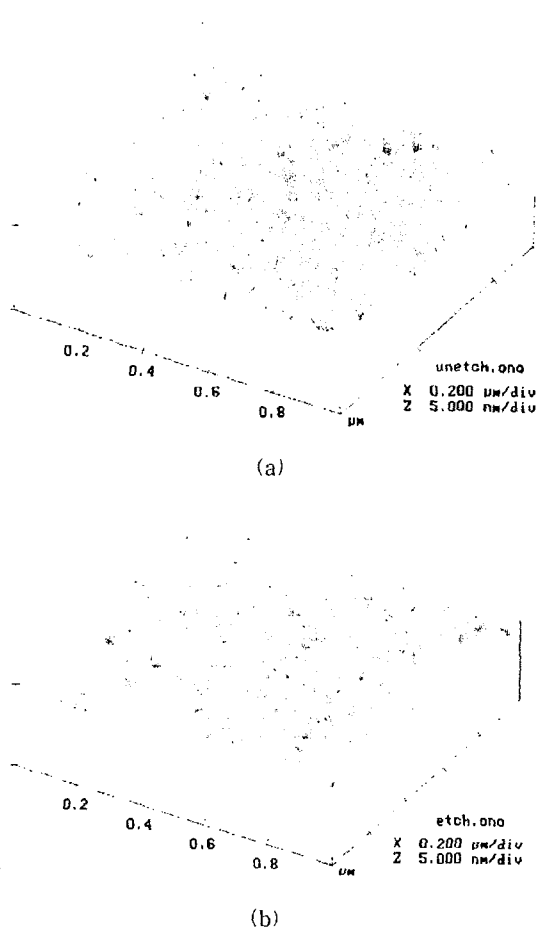


Fig. 6. AFM Surface Roughness 3-Dimension image of Scaled ONO Dielectric Film for 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  Area Scan. (a) Surface of ONO Dielectric film with  $X_{ob}=40\text{\AA}$ ,  $X_s=33\text{\AA}$ , and  $X_{or}=23\text{\AA}$ . (b) Sputtering Damage analysis after AES Depth profile of ONO Dielectric film

Table 1. AFM Surface Roughness of Scaled ONO Dielectric Film

Samples	Roughness image. Rms (Rq)	Roughness image. Ra	Roughness image. Rmax
Surface of ONO film	2.2Å	1.8Å	20.3Å
After AES Depth Profile	1.5Å	1.2Å	2.2Å

**D. AFM표면 거칠기 분석**

ONO 박막의 미세 거칠기는 소자의 유전특성과 신뢰성에 많은 영향을 미친다. 본 소자의 ONO 박막 형성 후 거칠기 분석은 AFM을 이용하여 분

석한 결과는 그림 6 및 표 1과 같다. 그림 및 조사된 표로부터 알 수 있는 바와 같이 거칠기는 2.2Å (rms)으로 분석되어 매우 우수하다고 판단되어 진다. 또한 AES 깊이 분포 분석에서의 Ar 스퍼터링에 의한 손상으로 인하여 초박막에서의 성분분석이나 계면분석에서 많은 오차를 포함하는 것으로 보고되는데, 본 분석에서 사용된 분석조건이 분석결과에 세공한 오차범위를 조사하기 위하여 AES 깊이 분석 직후 표면 거칠기 분석을 수행하였으며 그 결과 분석전의 표면상태보다도 더욱 양호하게 조사되어 본 분석에서 표면 거칠기에 의한 분석오차는 2Å 이내인 것을 알 수 있다.

**4. 결론**

NVSM용 초박막 ONO 적층게이트 유전막을 AES 및 AFM으로 분석 고찰하였다. ONO 적층막의 형성에 의한 터널링산화막과 절화막의 결합상은 Si LVV AES피크의 2차 미분법을 사용하였으며 작은 양의 검출전자에 대해서도 정확하게 피크를 분석할 수 있어서 미세한 결합상태의 변화를 고찰할 수 있었다. 분석결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

산화막 위에 절화막을 화학증기증착 시킬 때 산화막의 질화는 산화막내에  $\text{SiO}_2$  내의 산소와  $\text{NH}_3$  내의 질소의 반응으로  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 상을 이룬다. 이러한 질소의 확산은 터널링산화막의 장벽높이를 감소시켜서 프로그래밍 전압강하와 기억유지특성저하 및 실연과피로 인한 누설전류의 증가 등을 초래할 수 있다.

두께가 57Å 되는 절화막 위에 플로킹산화막을 습식산화로 성장시킬 때 성장시간을 증가시키에 따라 산소의 확산이 절화막 대부분에서 관찰되었다. 절화막으로 확산한 산소는 Si-N-O결합을 이뤘으며 절화막의 띠틈간격 내에 얇은 트랩을 보호하게 되어 트랩위치를 깊게 하며 기억유지특성과 내구성을 향상시킬 것으로 고찰되었다. 절화막과 플로킹산화막 계면에는  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  상의 변환층의 존재가 관찰되었고 이곳에 존재하는 다량의 계면트랩 때문에 얇은 절화막에도 불구하고 낮은 프로그램 전압에 대해 큰 기억량을 갖게 된다.

터널링산화막두께 23Å, 절화막두께 33Å, 플로킹산화막두께 40Å 인 ONO 박막의 화학적 구조는  $\text{SiO}_2$  (플로킹산화막)/ O-rich  $\text{SiO}$ (계면)/ N-rich  $\text{SiO}$ (절화막)/O-rich  $\text{SiO}$ (터널링 산화막)으로 조사되었으며 절화막 벌크 내 산소의 농도는 절화막 두께가 감소함에 따라 증가하였다. ONO 박막 형성 후 표면의 거칠기는 rms 2.2Å으로 매우 우수하다고 사료되며 AES 깊이분포분석직후의 Ar 스퍼터링에 의한 손상도 양호한 것으로 조사되어 분석의 신뢰성도 확보할 수 있다.

**참고문헌**

[1] E. Suzuki, et al., IEEE Trans. Electron Dev., Vol.30, No.2, p.122, 1983.  
 [2] I. J. R. Baumvol, J. Electrochem. Soc.,Vol.143, No.9, p.2938, 1996.  
 [3] T. S. Chao, J. Appl. Phys., Vol.73, No.4, p.1732, 1993.  
 [4] V. J. Kapoor, et al., J. Electrochem. Soc.,Vol.139, No.3, p.915, 1992.  
 [5] H. Tanaka, et al., IEEE Trans. Electron Dev., Vol.40, No.12, p.2231, 1993.