

질화와 재산화를 이용한 얇은 게이트 산화막의 질적 향상

이정석, 장창덕, 이용재

Improvement of Thin-Gate Oxide using Nitridation and Reoxidation

Jung-Suk Lee, Chang Dug Jang, Yong-Jae Lee

Abstract

In this paper, we have studied a variation of I-V characteristics, and time-dependent dielectric breakdown(TDDB) of thin layer NO and ONO film depending on nitridation and reoxidation time, respectively, and measured a variation of leakage current and charge-to-breakdown(Q_{bd}) of optimized NO and ONO film depending on ambient temperature, and then compared with the properties of conventional SiO_2 . From the results, we find that these NO and ONO thin films are strongly influenced by process time and the optimized ONO film shows superior dielectric characteristics, and Q_{bd} performance over the NO film and SiO_2 , while maintaining a similar electric field dependence compared with NO layer.

1. 서 론

모스(MOS) 소자의 크기가 deep submicron영역으로 계속 감소함에 따라, 소자에 고전계가 유지되는 등, 게이트 산화막의 특성을 유지하기가 힘들게 되었다. 즉, 게이트 절연체인 실리콘 산화막의 두께가 10nm이하로 얇게 되면 항복 전압이 낮아지고 누설전류가 증가하게 되어 DRAM등의 기억소자에서는 신뢰성과 재현성에 많은 문제가 야기된다.^[1] 기존의 열산화막(SiO_2)은 높은 에너지를 수반하는 집적회로 공정과정에서 복사에 의한 결손을 많이 입게되며 게이트로부터 불순물 침투를 완벽히 막아내는 역할을 하지 못하고 유전상수가 작다는 단점들이 있다. 또한, 전기적 스트레스 후에 전계는 계면상태 밀도를 증가시키고 누설전류를 흐르게 한다. 이 효과는 산화막 두께가 감소함에 따라 점점 더 심각해진다. 따라서, 더 안정적이고 질적으로 우수한 절연막이 요구된다.

질화산화막(NO)은 유전상수가 크고 불순물의 확산을 막는 마스크 기능이 좋으며 방사 손실에 대하여 저항성이 크며, 큰 전계에서 손상이 적은 장점이 있는 반면 고정전하의 양이 많아서 문턱전압이 불안정하며, 전자의 트랩이 많아 소자의 특성이 불안정하다는 단점이 있다. 이 점을 해결하기 위하여 질화산화막을 재산화하여 재산화 질화산화막(ONO)을 형성시킴으로써 전자트랩 및 고정전하의 양을 줄일 수 있다.^[2] 이러한 질화와 재산화는 질화와 재산화 조건에 상당히 의존하는 경향이 있다.^[3]

본 연구에서는 산화막(SiO_2)과 질화와 재산화 시간을 달리한 각각의 질화산화막(NO), 재산화 질화산화막(ONO)을 게이트 유전체로 사용한 MIS(Metal Insulator Semiconductor)구조의 커패시터를 제작하였고, 제작된 박막의 전도현상을 F-N (Fowler-Nordheim) 터널링 특성에 의하여

분석하였다. 특히, 전기적 특성의 변화를 보기 위해 전류-전압특성과 누설전류를 측정하였고, 정전류 스트레스트하에서 시간중속 절연항복(TDDB)특성을 측정하여 그로부터 항복에 이르는 전하량(Q_{bd})을 추출하여 소자의 신뢰성을 분석, 비교하였다.

II. 소자 제작

이 논문에서 사용된 MOS 커패시터는 비저항이 $3-5\Omega \cdot \text{cm}$ 이고 결정방향이 (100)인 p형 실리콘 웨이퍼를 이용하여 제작되었다. 먼저 두꺼운 필드산화막 층을 약 4000Å 정도 성장시키고, 게이트 전극을 형성하게 위한 창을 사진식각 작업으로 열어 70Å 두께의 게이트 산화막을 건식 산소 분위기에서 900°C, 13분 동안 성장 시켰다. 그리고 질화와 재산화는 표 1의 조건에 따라 공정처리 하였다.

표. 1 질화와 재산화 조건

	질화조건		NO ₃ 에 대한 재산화조건
NO1	2min, 900°C, NH ₃	ONO1	5min, 900°C, dryO ₂
NO2	5min, 900°C, NH ₃	ONO2	10min, 900°C, dryO ₂
NO3	10min, 900°C, NH ₃	ONO3	20min, 900°C, dryO ₂
NO4	12min, 900°C, NH ₃	ONO4	40min, 900°C, dryO ₂

0.4 μm 두께의 다결정실리콘 게이트 전극은 LPCVD방법으로 실란(silane)을 625°C에서 열분해하여 증착한 다음 POCl₃를 925°C에서 25분 동안 도핑하여 형성하였다. $6.4 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ 의 면적을 갖는 n⁺폴리실리콘 게이트가 리소그라피 및 건식 식각 기술을 이용하여 패턴을 형성하였다. 0.5 μm 두께의 SiO₂막을 화학기상증착 공정으로 웨이퍼 위에 증착되었고 1000°C에서 30분간 질소분위기(N₂)에서 열처리되었다. 알루미늄 전극을 형성하기 위한 접착 창을 사진 식각 작업으로 열어 순수한 알루미늄을 증착한 다음 H₂분위기에서 450°C 30분간 열처리하였다.

III. 실험 및 결과 고찰

전류 전도에 대한 질화와 재산화 시간의 영향을 알아보기 위하여 그림 1과 같이 전류-전압 특성곡선을 추출하였다.

그림 1은 p형 기판이 축적 모드가 되도록 하기 위해 게이트 전극에 (-)전압을 인가하면서 측정한 것으로, (a)에서는 질화에 대한 영향을 그리고 (b)에서는 재산화에 대한 영향을 각각 산화막과 비교하여 나타내었다.

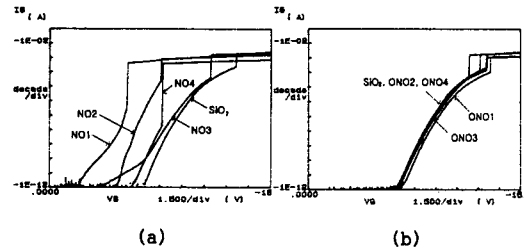


그림 1 I_g-V_g 특성곡선.

(a) SiO₂와 NO막. (b) SiO₂와 ONO막

Fig.1 I_g-V_g Characteristics. (a) SiO₂ and NO films
(b) SiO₂ and ONO films

그림 1 (a)에서 나타나듯이 NO1에서 F-N 전류가 갑자기 증가하다가 질화가 심해짐에 따라 감소하는데, 그 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다.

질화 과정에서 NH₃가 열분해할 때 생성된 H, OH, NH 등의 수소를 포함 반응기들이 산화층내로 많이 침투하면서 전자의 트랩을 증가시키기 때문에 NO1에서 F-N전류가 증가한 것으로 보이며, 질화 시간이 증가함에 따라 F-N 전류가 감소하는 것은 그림 2에 나타난 것과 같이 SiO₂/Si 계면에 결소가 많아짐에 따라 Si-H결합(3.17eV)과 strained Si-O결합을 더 강한 Si-N결합(4.5eV)으로 대체함으로써 강화시켜 주기 때문인 것으로 해석할 수 있다.^[4]

질화에 의한 열화는 재산화를 함으로서 그림 1 (b)와 같이 회복될 수 있다. 이것은 NO막을 재산화 시키면 H원자가 밖으로 외확산(outdiffusion)되어 실제 ONO막에는 수소원자가 NO막보다 작게 된 것으로 생각할 수 있다. 위의 결과들은 그림 3의 Fowler-Nordheim 전류곡선으로 확인할 수 있다. 또한, 이 세류 곡선으로부터 가로축과 세로축

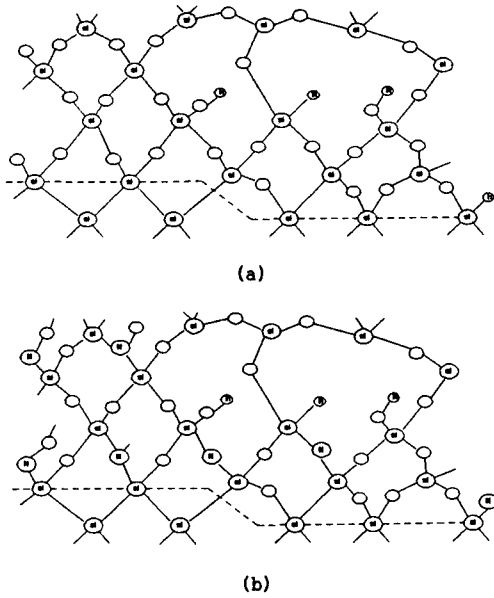


그림 2 (a) SiO₂와 (b) NO막의 SiO₂/Si 계면에서의 결합 구조 (개방된 원은 산소 원자를 나타냄)

Fig.2 Bonding structure near the SiO₂/Si interface in (a) SiO₂ and (b) NO film

이 하나의 직선 상에 있기 때문에 NO와 ONO막에 흐르는 전류 성분은 SiO₂와 같이 F-N 터널링에 의한 전류임을 확인할 수 있다.

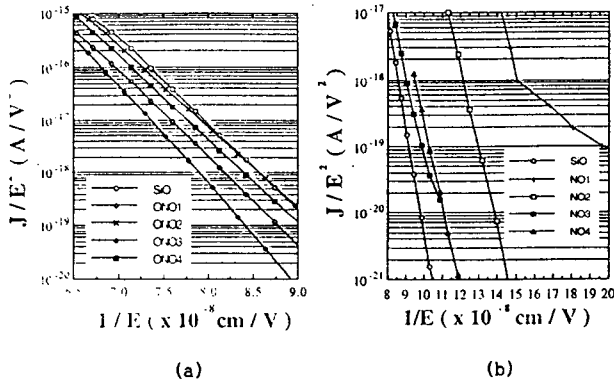


그림 3 Fowler-Nordheim 전류 곡선. (a) SiO₂와 NO막 (b) SiO₂와 ONO막

Fig.3 Fowler-Nordheim current characteristics. (a) SiO₂ and NO films (b) SiO₂ and ONO films

그림 3 (a)로부터 NO₃이 질화 조건에서 최적임을 알 수 있고, NO₃를 각기 다른 시간으로 재산화한 그림 1의 (b)로부터 ONO막 모두 열산화막보다 F-N전류 특성에 있어서 우수함을 알 수 있다.

그림 4는 SiO₂와 NO₃, ONO2막에 10MV/cm의 일정한 전계를 인가하였을 때 소자에 흐르는 전류값을 누설전류로 정의하여 나타낸 것이다. 그림으로부터 NO₃막의 실온에서의 누설전류가 SiO₂ 및 ONO막에 비하여 큰 것을 알 수 있는데, 이것은 유전 박막내 수소 원자에 의한 전자 포획 증가와 Si-SiO₂계면의 결정결합의 증가로 여겨진다. ONO2막은 재산화 과정에서 Si-SiO₂계면 상태가 개선되어 누설전류 특성이 NO막보다 우수하게 나타났다. 이 누설전류의 온도 스트레스 영향을 알아보기 위하여 온도변화(25-125℃)에 따른 누설전류의 변화도 같이 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 누설전류도 증가한다는 것을 알 수 있는데, 누설전류의 증가 원인으로 온도가 증가할수록 트랩생성율이 증가하기 때문인 것으로 추정되고 있다.

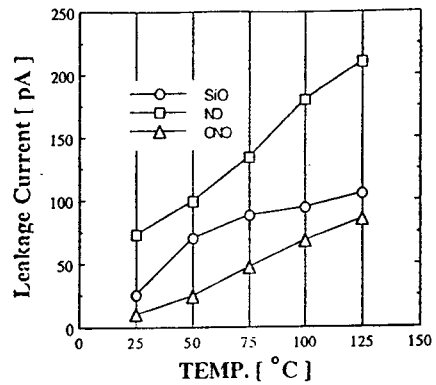


그림 4 누설전류에 대한 온도의 영향
Fig.4 Stress temperature dependence of Leakage current

박막의 신뢰성을 분석하기 위한 시간 종속 항복 특성(TDDB)의 측정은 면적 $6.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2$ 에 512nA의 정전류, 즉 8mA/cm^2 의 스트레스를 인가한 상태에서 절연파괴에 이르는 시간을 측정하는 것이다.

TDDB측정 결과에서 절연파괴가 일어나는 지점의 시간을 측정함으로써 박막이 항복에 도달하는 단위 면적당 전하량 Q_{bd} 를 구할 수 있다. 각 절연막의 항복에 이르는 시간(t_{bd})과 Q_{bd} 의 값을 표 2에 나타내었다. 표 2로부터 ONO2막의 Q_{bd} 가 가장 큰

것으로 나타나 ONO2막의 항복특성과 신뢰도가 가장 좋음을 알 수 있다.

표.2 각 절연막의 항복이 일어난 시간과 Qbd

절연막	시간(s)	Qbd (C/cm ²)	절연막	시간(s)	Qbd (C/cm ²)
SiO ₂	876	7.01	ONO1	960	7.68
NO1	117	0.94	ONO2	1302	10.42
NO2	450	3.6	ONO3	247	1.98
NO3	540	4.32	ONO4	117	0.94
NO4	1135	9.08			

그림 5는 정전류 스트레스(8mA/cm²)하에서 SiO₂와 NO₃, ONO2막에 대해 스트레스 온도가 25-125°C 일 때 Qbd의 값을 나타낸 것이다.

그림의 전체적인 추세는 온도가 증가할수록 Qbd의 값이 감소함을 나타내고 있는데, 그 원인은 다음 2가지로 분석될 수 있다. 첫째로, 온도가 올라감에 따라, 절연막 내의 원자간 결합이 소프트해지기 때문에 끊어지기가 더 쉬워진다. 끊어진 결합이 많아짐에 따라 트랩 생성율이 증가하게 되고 Qbd는 감소하게 된다. 두 번째는, 온도가 올라감에 따라 격자 진동은 가속화되고, 그에 따라 주입된 전자와 격자사이의 상호작용이 증가해 산화막에 피해를 주는 확률이 커지게 된다. Qbd의 온도 의존성에 있어서도 ONO막이 우수한 것으로 나타나 ONO막의 신뢰성이 가장 좋음을 알 수 있다.

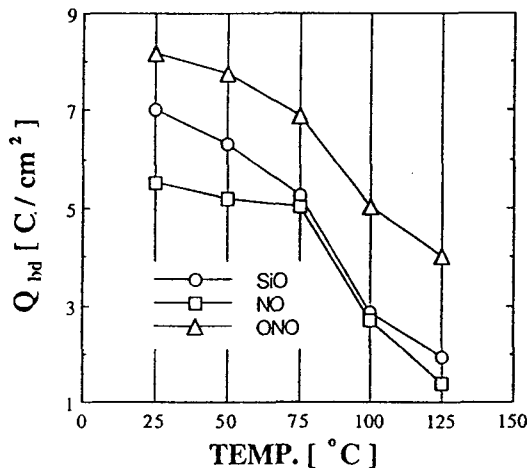


그림 5 Qbd의 온도 의존성

Fig.5 Stress temperature dependence of charge-to-breakdown(Qbd)

IV. 결론

본 논문의 실험 결과는 다음과 같다. F-N 전류곡선으로부터 NO막과 ONO막의 전도 메카니즘은 SiO₂막과 같이 F-N 터널링에 의한 전류성분으로 분석할 수 있었으며, 절연막의 전류-전압특성과 항복특성이 질화와 재산화 조건에 상당히 의존적임에 알 수 있었다. 따라서, 최적의 조건을 찾는 것이 요구된다. 본 논문에서는 질화 시간을 10분으로 한 NO3가 최적의 질화 시간이었으며, 이 질화 산화막을 다시 재산화했을 때 최적의 시간은 10분이었다. 최적화된 질화 재산화막인 ONO2막은 전류-전압 특성에서 열산화막보다 우수하였으며, 특히, TDDB특성에서는 열산화막에 비하여 항복 전하량이 1.5배 증가하여 신뢰성이 가장 좋음을 알 수 있었다. 또한, 누설전류에 대한 온도의 영향으로부터 온도가 증가할수록 누설전류도 증가한다는 것을, 그리고 Qbd의 온도의존성으로부터 온도가 증가할수록 Qbd가 감소한다는 것을 알 수 있었다.

V 참고 문헌

- [1] Y. Roh, et al, "Analysis of Charge of Components Induced by Fowler-Nordheim Tunnel Injection in Silicon Oxides Prepared by Rapid Thermal Oxidation," J. Electrochem. Soc., 142, pp.1015-1020, 1995.
- [2] B.Joshi, et al, "Effect of Rapid Thermal Reoxidation on the Electrical Properties of Rapid Thermally Nitrided Thin Gate Oxides," IEEE Trans. Electron Devices, vol.39, pp.883-892, 1992
- [3] T.Hori, "Electrical and Physical Properties of Ultrathin Reoxidized Nitrided Oxides Prepared by Rapid Thermal Processing," IEEE Trans Electron Devices, vol. ED-36, NO.2, pp.340-350, 1989
- [4] J. Ahn, et al, "Electrical properties of ultrahtin MOS gate dielectrics fabricated by furnace oxidation of Si in N2O ambient," presented at 33rd Electronic Materials Conference, Clorado, 1991