

## p-Si 기판 위에 형성된 SiO<sub>2</sub>/SiN/SiO<sub>2</sub> 박막의 특성에 관한 연구

성규석, 이세준, 김두수, 강윤목, 차정호, 김현정, 정 응, 김득영  
동국대학교 반도체과학과  
홍치유, 조훈영, 강태원  
동국대학교 물리학과  
전화 : (02) 2285-3803

### Fabrication and characterization of SiO<sub>2</sub>/SiN/SiO<sub>2</sub> films on p-Si

K.S. Seong, S.J. Lee, D.S. Kim, Y.M. Kang, J.H. Cha, H.J. Kim, W.Jung, and D.Y. Kim  
Department of Semiconductor Science Dongguk University  
C.Y Hong, H.Y Cho, and T.W Kang  
Department of Physics Dongguk University  
E-mail : ksseong@dgu.ac.kr

#### Abstract

Oxide-nitride-oxide(ONO) structures were formed by sequential radio frequency reactive magnetron sputtering method. The chemical composition and structure of these films were studied by using of secondary ion mass spectroscopy(SIMS) and Auger electron spectroscopy(AES) SIMS and AES experiments show the existence of nitridation at the SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The electrical characteristics of ONO films were evaluated by I-V and high frequency C-V measurements

When the ONO films were annealed at 900°C for 30 sec in N<sub>2</sub> ambient, the breakdown voltage increased and flat-band voltage decreased under high electric field.

#### I. 서론

Silicon Oxide-Nitride-Oxide(ONO)구조는 DRAM 등의 CMOS 기술 및 EEPROM 소자 등에 널리 사용되어지고 있는 절연체로 열산화막에 비해 높은 유전

상수와 적은 누설전류로 높은 신뢰성을 가지고 있다.<sup>[1]</sup> 또한 P 채널 소자에서의 p-type poly 실리콘층에서의 도펀트 활성화 과정에서 산화막을 경유한 boron의 확산이 문제가 됨으로 인하여 열산화막을 대체할 차세대 게이트 절연체로서 기대가 되는 구조이다<sup>[2-3]</sup>. 그러나 대부분의 ONO 공정은 열산화와 LPCVD와 PECVD 등에 의한 질화막을 생성하고 있다. PECVD의 경우 LPCVD보다 낮은 온도에서 공정함으로 적은 불순물 분포를 가지는 것으로 보고되어지고 있다. 그러나 열예산과 대면적 웨이퍼에 적합한 sputtering 법에 의한 ONO구조의 특성개선에 있어서는 아직 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 RF reactive magnetron sputtering에 의한 ONO 구조를 형성하여 ONO 절연막에 대한 박막 형성과정을 규명하고, 절연막의 전기적 특성변화를 관찰하여 DRAM 및 EEPROM 등의 절연막으로서의 응용가능성을 조사하였다

#### II. 실험방법

본 연구에서는 ONO 절연막 제작을 위한 타겟으로 SiO<sub>2</sub>(순도:99.995%)와 Si(순도:99.9999%) target을 사용했다. 사용된 기판은 비저항이 5~10Ω-cm인 p형 Si(100)웨이퍼를 사용하였고, 표준 세척공정 후 10:1 HF

용액으로 자연 산화막을 제거하였다. 산화막 생성을 위한 반응가스로는 Ar(순도:99.999%), O<sub>2</sub>(순도:99.999%)를 85:15 (O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>)비율로 하였으며, 질화막 생성을 위한 반응가스로는 N<sub>2</sub>(순도:99.999%)만을 사용했다. 반응실의 초기 진공도는 1.33×10<sup>-4</sup> Pa로 낮춘 후 Ar 과 O<sub>2</sub> 혼합비는 MFC로 비율을 조절하였다. 반응실의 잔여 불순물을 제거하기 위하여 350℃에서 1시간동안 베이킹 후 presputtering을 30분간 해주었다. 증착에 사용된 RF power 는 120W ~ 300W이고 기판의 온도는 상온에서 300℃까지 변화 시켜 주었으며 Processing 압력은 0.4~1.0 Pa 까지 변화 시켰으며, 제작된 ONO 구조의 두께는 9nm에서 23nm로 변화를 주었다. 할로젠 램프를 이용 질소 분위기에서 800℃ ~ 1000℃ 열처리를 각각 30초간 실시하였다. 전극은 Thermal evaporator를 이용하여 Al 금속을 산화막과 실리콘 위에 각각 350nm 증착하였고 전극의 크기는 지름이 300μm로 하였다. 또한 전극의 활성화를 위해 400℃에서 20초간 열처리를 실시하였다. ONO박막의 두께 측정은 엘립소메타로 측정하였으며 SEM과 C-V를 이용 재확인하였다. 제작된 박막의 전기적 특성은 HP 4155 semiconductor parameter analyzer를 이용하여 I-V 측정을 하였고, C-V 측정은 HP 4280 C-V plotter로 주파수 1MHz에서 측정하였으며, 깊이에 따른 성분분석에 있어서는 SIMS, AES를 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

그림1은 working pressure가 0.8Pa인 ONO막의 SIMS에 의한 깊이 분석결과를 나타내었다. 초기 산화막 형성이후 전체적인 Si-rich 현상과 특히 bottom 산화막과 질화막의 계면에 Si-rich 현상이 두드러지게 발생하였다. 또한 열처리 후 bottom 산화막과 질화막 계면에서의 Si와 N 농도분포가 증가하였다. N농도의 변화를 살펴보면 top 산화막 계면에서 증가했다가 안으로 들어갈수록 N 농도가 감소하다 다시 bottom 산화막 계면에서 증가함을 보였다. 계면에서 N 원자가 많이 존재하는 것은 bottom 산화막과 질화막의 계면에서의 비정상적인 Si-O 결합과 Si-O(strained Si-O bond) 등이 많이 존재하여 이러한 결합 때문에 계면에 N 원자가 많이 쌓이고, top 산화막의 계면에서는 질소 원자의 공급이 계속되기 때문인 것으로 보인다. O 원자의 포화는 O원자가 N 원자보다 이온화 에너지가 낮기 때문에 다량으로 검출되어진 것으로 보여진다.

이러한 ONO 막을 N<sub>2</sub> 분위기에서 1000℃ 30초 동안 열처리 한 후의 SIMS 결과에서는 bottom 산화막과 질화막 계면에서의 Si와 N농도의 증가와 top 산화막과 질화막의 계면에서는 Si와 N의 감소를 볼 수 있었다.

또한 Si 분포의 최대 값을 보이는 위치가 열처리 후 다소 기판 방향으로 침투되었음을 볼 수 있었다. 따라서 비정상적으로 결합하고 있었던 Si와 N이 열처리에 의해 결합하여 SiN이 형성되었으며 top 산화막과 질화막에서의 O와 N이 확산되었다.

동일조건에서 working pressure를 0.4Pa에서 증착한 결과의 AES depth profile을 그림 2에 나타내었다. 본 분석에서는 각 구조의 화학적 결합에너지의 차이를 고려하여 SiO<sub>2</sub> 결합과 Si, SiN 결합을 분리하여 분석하였다. bottom 산화막 4nm, 질화막 12nm, top 산화막 4nm인 ONO구조에 있어서의 화학적 결합상태는 0.8Pa의 경우보다 치밀한 결합구조를 나타내고 있다. 각각의 스펙트럼을 고려할 때 질화막내에 약 20%의 산소가 포함되어 있음이 조사되었다. 이는 bottom 산화막과 top 산화막 사이에서의 산소의 확산 및 측정상의 중첩이라 생각된다. 또한 0.8Pa에서 발생된 산화막에서의 Si-rich 현상은 현저하게 감소하였다. 한편 열처리 이후 bottom 산화막과 실리콘 기판과의 계면에 질소성분이 존재함을 알수 있는데, 이는 위에서 언급한 바와 같이 비정상적인 결합에 의한 결합에 기인한다. 따라서 열처리 전에 N이 bottom 산화막을 확산하여 들어가 계면에 존재하는 비정상적인 Si-O결합 등의 결합과 결합하여 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>를 형성한다고 볼 수 있다. 1000℃에서 열처리를 실행함에 따라서 top 산화막과 bottom 산화막으로 보다 많은 N이 확산되어 지고 있음을 볼 수 있는데 이는 얇은 산화막층과 질화막 계면

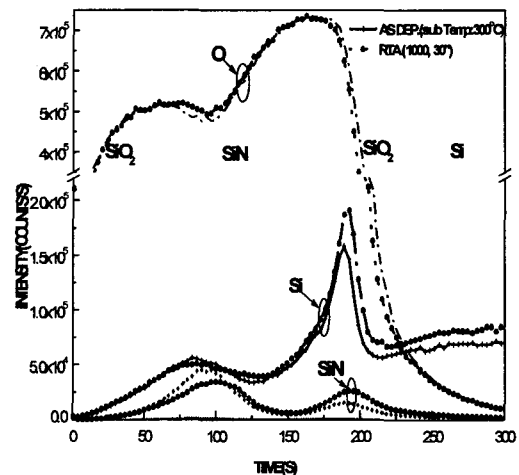
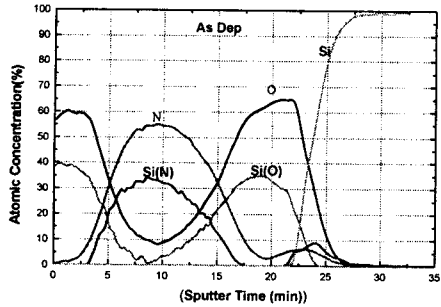
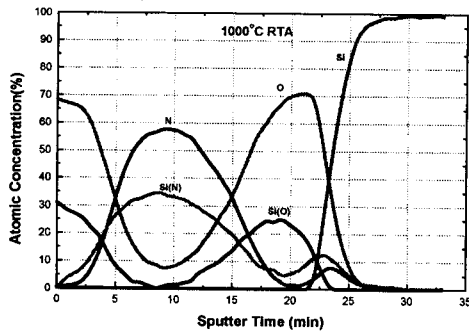


그림 1. SiO<sub>2</sub>(3nm)/SiN(15nm)/SiO<sub>2</sub>(5nm)구조의 깊이에 따른 SIMS 분석 결과



(a)



(b)

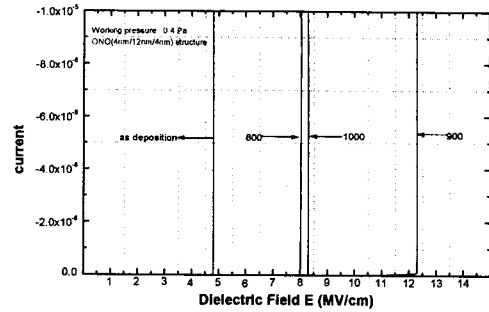
그림 2. SiO<sub>2</sub>(4nm)/SiN(12nm)/SiO<sub>2</sub>(4nm) 구조의 깊이  
에 따른 AES 분석 결과

(a) as dep. (b) RTA : 1000°C, 30sec

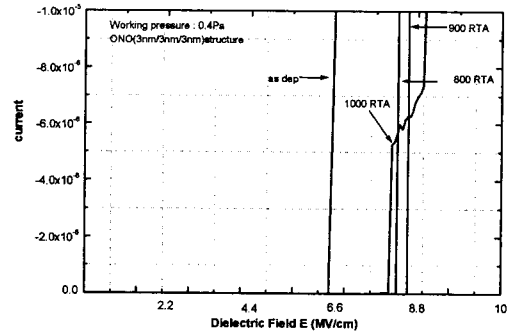
사이에서의 화학조성의 불일치에 의한 결함 증가에 따른 것으로 생각된다. 또한 bottom 산화막과 기판사이의 계면에 질화가 형성되었으며 이것은 실리콘과 산화막 사이에서의 결합밀도가 큼으로 인하여 얇은 bottom 산화막층을 통한 확산이라 생각된다. 또한 열처리에 따른 확산으로 인한 막의 두께의 증가를 보였다.

결과적으로 working pressure가 0.8Pa에서 0.4Pa로 감소함에 따라서 ONO구조에서 각층의 화학적 결합상태가 보다 더 안정되게 형성됨을 알 수 있다.

그림3은 ONO구조의 열처리에 따른 I-V 특성곡선을 나타내고 있다. ONO구조에서의 열처리 전 상태에서의 절연파괴강도는 질화막의 두께에 비례하였고 열처리의 온도가 증가함에 따라서 N의 재분포에 따른 annealing 효과에 의해 절연파괴 강도가 증가함을 보였다.



(a)



(b)

그림3. 20nm 두께의 ONO구조에서의 작업압력 0.4Pa와  
열처리 온도변화에 따른 breakdown voltage의 특성 변화

그림 4는 800°C, 900°C, 1000°C에서 30초간 질소분위기에서 열처리한 시료의 고주파 C-V 특성곡선을 나타낸 것이다. 그림 4에서 나타난 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라서 축적영역에서 최대용량 값은 감소하다 다시 증가하였고 플랫폼 전압은 양의 방향으로 이동함을 보였다. 또한 trap 밀도는 800°C에서 가장 큰 수치를 나타내었고 1000°C로 올라감에 따라 다시 감소하였다. 이는 800~900°C 정도의 특정온도에서 strained Si-O-N 결합구조가 내부에 존재하고 있는 이동전하의 영향을 받아서 Si-N과 Si-O결합을 파괴시키고 이로 인한 Si의 결함과 결합되지 않은 N과 O에 의한 고정전하의 증가 때문인 것으로 추측된다. 그림 4의 열처리 온도 변화에 따른 히스테리시스 C-V 곡선을 살펴보면 열처리 전에는 상태에서는 플랫폼값이 -13V 정도 이동하였으나 800°C의 경우 결함이 증가하였고 다시 900°C에서는 플랫폼 값이 11V 양으로 이동하였고, 1000°C에서는 0.5V 정도 양의 방향으로 이동하였다.

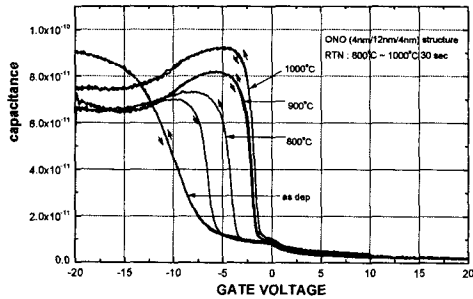


그림 4. ONO (4nm/12nm/4nm) 구조에서의 C-V hysteresis plot

고정전하량이 많이 감소함을 볼 수 있다. 또한 열처리 온도에 따른 상호간의 확산에 따른 두께의 변화에 기인한 정전용량 값도 줄어들었다.

#### IV. 결론

RF reactive magnetron sputtering으로 증착한 ONO 구조의 화학적 성분변화 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째로 RF reactive magnetron sputtering법에 의한 연속적인 ONO막을 성장시킬 때 질화반응은 질화막과의 경계인 bottom layer에서 보다 bottom layer와 Si 기판 사이에서 많이 일어났으며 다음이 top layer와 bottom layer 순이었다.

둘째로 Working pressure의 감소에 따라서 조성이 균일하게 되는 ONO 박막을 얻을 수 있었고 또한 고정전하량도 현저히 감소되었다.

셋째로 RTA의 온도변화에 있어서 절연파괴강도는 900°C에서 최고 12 [MV/cm]를 나타내고 1000°C에서는 오히려 감소함을 나타내었다.

#### V. 참고문헌

- [1] S.A. Awan, R.D. Gould, S. Gravano, "Electrical conduction process in silicon nitride thin films prepared by r.f. magnetron sputtering using nitrogen gas" thin solid film. 1999.,
- [2] S.Santucci, El.lozzi "Properties of stacked dielectric film composed of SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> non-crystalline solids
- [3] T.D.M. Salgado 'Effects of the Final oxidation step on N and O distributions in silicon oxide/nitride/oxide Ultra films" journal of the electrochemical society 146. 1999
- [4] R.P. Vasques and A. Madhuker " A kinetic model for the thermal nitridation of SiO<sub>2</sub>/Si" J. Appl. phys, vol. 60 , no 1, pp234-242, Jun.1986
- [5] G. Eftekhri, "Electrical conduction in Rapidly Annealed sputter-Deposited SiO<sub>2</sub> Films on Si ", phys. stat. sol (a) 151 1995

본 연구는 동국대학교 양자기능반도체연구센터 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.