

# SiO<sub>2</sub>薄膜의 热的 窒化

(Thermal Nitridation of Thin SiO<sub>2</sub> Film)

李 龍 淚\*, 李 龍 鉉\*, 孫 炳 基\*

(Yong Soo Lee, Yong Hyun Lee and Byung Ki Sohn)

## 要 約

Si單結晶의 热酸化膜을 다시 热窒化시켰을 때 그 窒化된 실리콘 酸化膜의 性質을 AES分析과 I-V 및 C-V測定을 통하여 調査하였다.

SiO<sub>2</sub>膜을 热的 窒化시킨 SiOxNy膜을 AES分析한 結果, 窒化膜의 表面과 SiO<sub>2</sub>-Si 界面附近에서 nitrogen-rich層이 나타났다. 窒化된 SiO<sub>2</sub>膜의 屈折率은 窒化溫度가 높을수록 크게 增加했으며 또한 동일한 窒化溫度에서 初期 酸化膜의 두께가 얇을수록 屈折率과 비유전율이 커졌다. SiO<sub>2</sub>膜을 热的 窒化했을 때 I-V特性은 Fowler-Nordheim 傳導特性을 나타냈다. SiO<sub>2</sub>膜을 热的 窒化했을 때 窒化溫度와 窒化時間에 따라 膜內에서 固定電荷 形成의 變化가 일어났고 이에 의해서  $V_{FB}$ 의 變化가 일어났다.

## Abstract

Thermally grown SiO<sub>2</sub> films on silicon have been thermally nitrided in the NH<sub>3</sub> gas ambient and their properties have been investigated by analyzing the AES data and the results of the I-V and the C-V measurements. The Auger depth profile show that the nitrogen-rich layers are formed at the nitrided oxide film surface and near the SiO<sub>2</sub>-Si interface. The higher the nitridation temperature is, the larger the refractive index of nitroxide film is. And the thinner the oxide film to be nitrided for the same nitridation temperature is, the larger the refractive index of nitroxide film is. When thin SiO<sub>2</sub> film is thermally nitrided, the I-V characteristics show the Fowler-Nordheim conduction fashion. Flatband voltages of SiO<sub>2</sub> films are shifted by nitridation, due to the fixed charge formation.

## I. 序 論

良質의 게이트 絶緣膜 形成은 MOS素子의 安定的動作特性 改善을 위해서 대단히 重要하다. 드레인 및 게이트電壓을 調節하거나, doping濃度를 調節함으로써 short-channel 또는 hot-electron에 의해 야기되는 問題點을 解決하기에는 制限的인 要素들이 많다.<sup>[1,2]</sup> 특히 超薄膜의 SiO<sub>2</sub>를 게이트 絶緣膜으로 使

用하기에는 극복하여야 할 여러가지 問題點<sup>[3~10]</sup>이 있다. 그래서 誘電強度와 誘電常數가 큰 良質의 실리콘 窒化膜이 실리콘 酸化膜을 代置할 수 있는 物質로 대두되었다.<sup>[3~10]</sup> 從來의 CVD法에 의한 窒化膜은 실리콘과의 界面 및 bulk內에 트랩電荷가 많이 存在<sup>[11]</sup>하기 때문에 MOS素子의 게이트 物質로 使用하기에는 問題가 있다. 그런데 热的으로 形成시킨 超薄膜 실리콘 窒酸化膜이 CVD法에 의한 超薄膜 窒化膜보다 게이트 誘電體로서 더 유리하다.<sup>[10]</sup>

SiO<sub>2</sub>膜의 热的 窒化는 高純度 암모니아 雰囲氣內에서 행하여지며, SiOxNy의 非化學量論의인 조성을

\*正會員, 慶北大學校 電子工學科

(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)

接受日字 : 1988年 7月 15日

가지게 된다.<sup>[5,6]</sup> 이렇게 해서 얻어지는 실리콘 窒酸膜 (SiOxNy, nitroxide)은 여러 방면에 應用될 수 있다. self-align工程에서는 不純物擴散時 게이트 채널領域에 대하여 마스크 役割을 할 수 있으며, LOCOS工程에서도 bird's beak를 減少시키는데 利用될 수 있고 빠른 動作速度를 가지는 scaled-down CMOS工程에 應用될 수 있다.<sup>[7]</sup>

1960年代의 Si의 热的 窒化에 관한 研究는 세라믹에 應用하기 위해서 Si粉末을 窒化시켜 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 만들어 내는데 관한 것이었다.<sup>[12]</sup> 1975年 Raider 등<sup>[13]</sup>이 SiO<sub>2</sub>膜을 N<sub>2</sub> 霧團氣에서 热處理하는 동안 SiO<sub>2</sub>-Si界面附近에서 窒素層이 發見되었다고 報告하였다. 또한 Kooi 등<sup>[14]</sup>은 LOCOS工程을 研究하는 중에 마스크로 使用되었던 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 의하여 SiO<sub>2</sub>-Si界面에서 실리콘 窒化膜이 形成됨을 발견하였다. 그래서 이를 근거로 하여 NH<sub>3</sub> 霧團氣에서 热的으로 SiO<sub>2</sub>膜을 窒化시키려는 試圖<sup>[15]</sup>가 있었으며, 최근 이에 대한 研究가 활발하다.<sup>[3~10]</sup>

本研究에서는 SiO<sub>2</sub>膜의 热的 窒化에 대한 效果를 調査하기 위해 乾式酸化法으로 200Å, 300Å, 400Å 그리고 470Å의 SiO<sub>2</sub>膜을 成長시킨 후 電氣爐에서 NH<sub>3</sub> 霧團氣에서 热的 窒化를 行했다. 이렇게 해서 얻어진 실리콘 窒酸膜을 AES分析과 I-V 및 C-V測定을 통하여 그 特性를 調査하였다.

## II. 實驗

結晶面이 (100)이고 비저항이 6~9Ω·cm인 P-型 Si기판을 使用하였다. 1000°C에서 乾式酸化法으로 각각 200Å, 300Å, 400Å 그리고 470Å의 SiO<sub>2</sub>膜을 成長시킨 후 热的 窒化를 行했다. 窒化에 使用된 가스는 5N의 純度를 가지는 NH<sub>3</sub> 가스였다. 热窗化溫度를 1000°C, 1100°C 그리고 1200°C로 變化시켜 窒化의 溫度에 대한 效果를 調査했다. C-V 및 I-V測定을 위해서 SiO<sub>2</sub> 窒化膜을 絶緣膜으로 하는 MIS 커페시터를 製造했다.

그림 1은 MIS素子를 製造하기 위한 工程順序圖이다. 이때 커페시터 면적은 3.3×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>이고 그 形態는 圓形이다. 窒化膜의 構造를 調査하기 위해 AES分析을 하였으며, ellipsometer를 利用하여 膜의 두께 및 屈折率을 测定하였다.

## III. 結果 및 考察

SiO<sub>2</sub>의 热的 窒化時 일어날 수 있는 化學量論의 反應은 다음과 같다.<sup>[8]</sup>

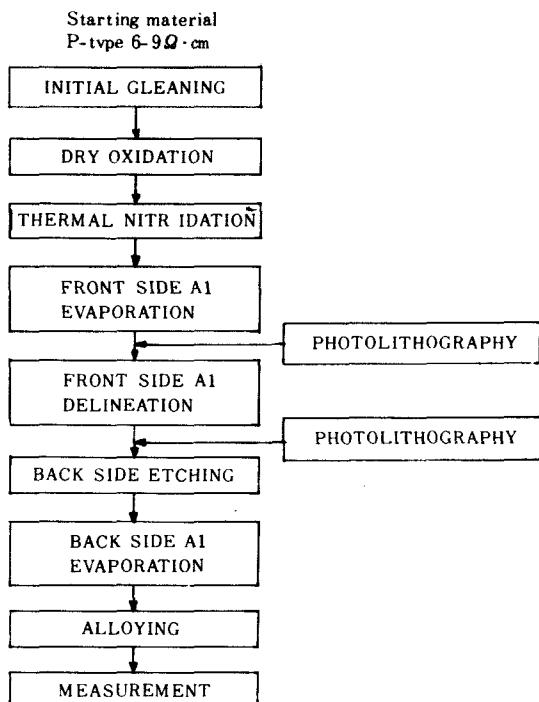
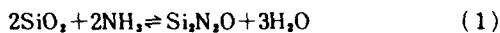
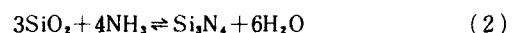


그림 1. 실리콘室酸化膜을 게이트絕緣膜으로 하는 MIS 커페시터의 製造工程圖

Fig. 1. Fabrication process of MIS capacitor with nitroxide film insulator.



여기서 (1)式의 反應이 (2)式의 反應보다 热力學的으로 쉽게 일어날 수 있다. 그리고 (1)式 및 (2)式에 共히 H<sub>2</sub>O가 生成되는데 이것은 窒化工程 중에 SiOxNy膜內에 H<sub>2</sub>O分압을 形成하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 生成을 抑制하고 安定된 狀態인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O를 生成시킨다. SiO<sub>2</sub>膜을 热的 窒化시킬 때 窒化膜內에서 窒素가 차지할 수 있는 濃度의 限界는 40a/o이며 이는 SiO<sub>2</sub>가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O로 완전히 變化된 것을 나타낸다.<sup>[9]</sup>

그림 2는 470Å의 SiO<sub>2</sub>膜을 電氣爐에서 1200°C로 2時間동안 热的 窒化시킨 후 얻은 AES depth profile이다. SiOxNy膜內에서 窒素의 分布는 窒化膜의 表面과 SiO<sub>2</sub>-Si界面附近에서 높게 나타나고 있다. 따라서 膜의 表面과 SiO<sub>2</sub>-Si界面附近에서 窒化가 더 쉽게 일어남을 알 수 있다. 窒素原子는 窒化膜內에서 酸素와置換하여 SiOxNy膜을 形成한다. 또한 窒化反應中 生成되는 H<sub>2</sub>O가 窒化膜表面 및 SiO<sub>2</sub>-Si界面으로 移動하여 表面과 反應하여 格子不整合이 생기고 이것으로 인하여 야기되는 界面

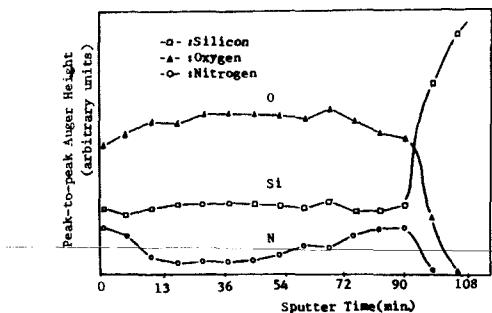


그림 2. 1200°C에서 2시간동안 热的室化한  $\text{SiO}_2$ 막의 AES分析의 depth profile

Fig. 2. Auger in-depth profile of a 470 Å  $\text{SiO}_2$  film nitrided for 2hrs at 1200°C.

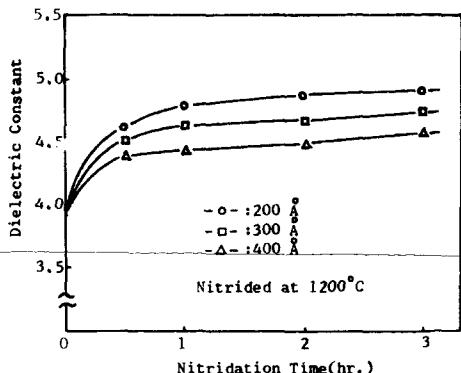


그림 4. 실리콘窒化膜의 비유전율 변화

Fig. 4. Dielectric constant vs. nitridation time.

變形(interface strain) 때문에  $\text{SiO}_2$ -Si界面에서 nitrogen-rich層이 形成된다.<sup>[9,14]</sup> 그림 3은 200 Å의  $\text{SiO}_2$ 膜을 電氣爐에서 1000°C, 1100°C 및 1200°C로 30分, 1時間, 2時間, 그리고 3時間동안 热窒化시킨 후 얻은  $\text{SiOxNy}$ 膜과 400 Å의  $\text{SiO}_2$ 膜을 1000°C에서 热窒化시킨  $\text{SiOxNy}$ 膜의 屈折率變化에 대한 그림이다. 窒化溫度가 높을 수록 屈折率이 增加하고 있으며 窒化時間이 길어짐에 따라 굴절율이 增加하는 정도가 감소함을 보이고 있다.

그림 4는 200 Å, 300 Å, 그리고 400 Å의  $\text{SiO}_2$ 膜을 1200°C에서 窒化時間을 각각 變化시켜 热的窒化를 행한 후 C-V測定에서 얻은 비유전율의 變化를 나타낸 것이다. 이때  $\text{SiOxNy}$ 膜의 두께는 初期酸化膜의 값이다. 200 Å, 300 Å, 그리고 400 Å의  $\text{SiO}_2$ 膜을 3時間동안 热的窒化시켰을 때  $\text{SiO}_2$ 膜의 비유전율에 비해 각각 25%, 21%, 16% 씩 變化한 값을 나타냈다. 이때 그 값은 4.90, 4.73, 4.55 정도였다.  $\text{SiO}_2$ 膜을 热的窒化시켰을 때 初期酸化膜의 두께가 두꺼울수록 비유전율의 增加는 運화되었으며 窒化時間이 계속 增加하여도 비유전율이 크게 增大되지는 않고 있다.

그림 5는 400 Å의  $\text{SiO}_2$ 膜을 1100°C에서 3時間동안 热的窒化시킨 후 이를 絶緣膜으로 하여 製造한 MIS素子의 I-V特性이다.

실리콘酸化膜의 漏泄電流는 Fowler-Nordheim傳導機構에 의하여 說明되어진다. 이것은 強電界下에서 電流가 電界에 의존하는 特性이다. 酸化膜을 热的窒化시키면 亂射전류가 增大하게 된다. 이때의 傳導特性은 Fowler-Nordheim tunneling特性을 나타낸다. 그림 5에서 酸化膜인 경우보다  $\text{SiOxNy}$ 인 경우의 漏泄電流가 增大하고 있음을 보이고 있다. 이것은 膜의 表面에서 窒素의 濃度가 높아져서 Al電極에서 電子가  $\text{SiOxNy}$ 膜으로 진입할 때 전위장벽이 낮아졌기 때문이다. 그리고 bulk 및  $\text{SiOxNy}$ -Si界面에서의 窒素가 部分의으로 電位障壁을 낮추는데 기여한다.<sup>[15]</sup>

$\text{SiO}_2$ 膜을 热的窒化시킬 때 MIS構造에 미치는 나쁜 영향 중의 하나는  $\text{SiOxNy}$ 膜내에 固定電荷가生成되는 것이다.<sup>[16]</sup>  $\text{SiO}_2$ 膜의 窒化로 야기되는 flatband電壓( $V_{FB}$ )의 變位는 이온注入으로  $V_{FB}$ 를 調節할 수 있지만, 이와 같은 變位를 調節하기 위해서는 높은 密度로 이온을注入하여야 하기 때문에 바람직하지 못하다. 따라서 固定電荷가 발생하는 理由를 理解하고 이를 피할 수 있는 方法을 찾는 것은

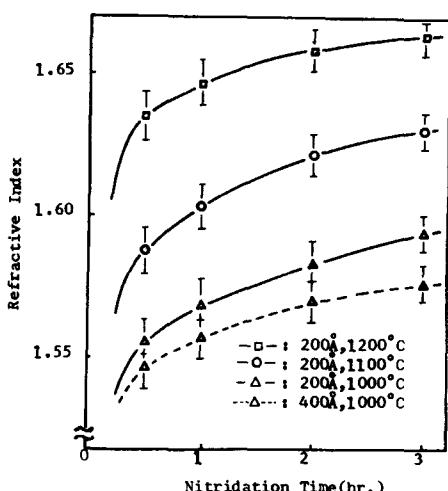


그림 3.  $\text{SiO}_2$ 窒化膜의 굴절율 변화

Fig. 3. Nitridation-time dependence of the refractive index of nitroxide films.

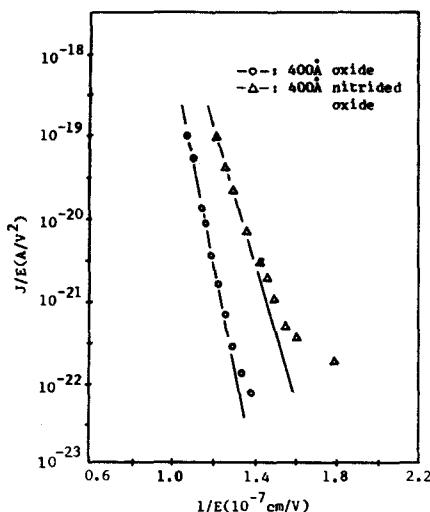


그림 5. 400Å의 실리콘酸化膜과 이를 窒化한 실리콘  
窒化膜의 Fowler-Nordheim 전도특성

Fig. 5. Fowler-Nordheim plots for a MIS device  
having 400Å nitrided oxide film.

중요한 일이다.

그림 6은 200Å의 SiO<sub>2</sub>膜을 NH<sub>3</sub>가스로 1000°C 및 1100°C 그리고 1200°C로 热的 窒化를 행한 후 C-V 测定을 통하여 나타난 V<sub>FB</sub>變化에 대한 결과이다. 이 때 flatband capacitance (C<sub>FB</sub>)를 얻기 위해 사용한 式은 다음과 같다.<sup>[17]</sup>

$$\frac{C_{\max} - C_{FB}}{C_{\max} - C_{\min}} = \frac{C_{\max}}{C_{\max} + C_{\min}(2\sqrt{\ln(N_a/n_i)} - 1)}$$
(3)

이때 C<sub>max</sub>는 絶緣膜의 용량 값이고, C<sub>min</sub>은 Si기판에 반전층이 형성되었을 때의 용량 값이다. n<sub>i</sub>는 真性캐리어의 濃度이고 N<sub>a</sub>는 不純物의 濃度이다. 이들은 실온에서 구한 값을 使用하였다. 그림6에서 負方向으로 V<sub>FB</sub>變化가 일어나고 있음을 나타내고 있다. 1000°C에서 SiO<sub>2</sub>膜을 热的 窒化시켰을 때 最大 |V<sub>FB</sub>|變化가 일어나는 時間(t<sub>max</sub>)은 약 2時間이었으며 最大 |V<sub>FB</sub>| 값은 약 2.2V 정도였다. 1100°C에서 窒化시켰을 때에는 t<sub>max</sub>가 약 30分 이었으며 이때 |V<sub>FB</sub>| 값은 2V 정도였다. t<sub>max</sub>가 발생하는 시간은 窒化溫度가 높을 수록 빨리 나타났다. 즉 窒化溫度가 높을 수록 SiO<sub>2</sub>膜의 热的 窒化는 빨리 진행되어 |V<sub>FB</sub>|의變化가 빨리 일어난다. Si-dangling結合은 陽電荷의 근원이다.<sup>[17]</sup> SiO<sub>2</sub>膜의 热的 窒化時에 窒化剤가 SiO<sub>2</sub>膜 속으로擴散되어 들어가며, 이때 발생 가능한 radical들은 H, O-H 혹은 N-H 일 수도 있

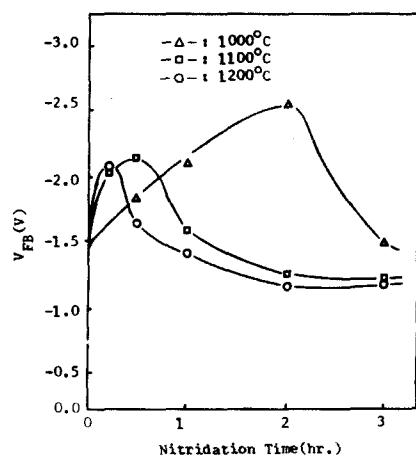


그림 6. 200Å SiO<sub>2</sub> 热的 窒化膜의 flatband 전압 特性

Fig. 6. Flatband voltage vs. nitridation time for the 200Å oxide.

다.<sup>[6,14]</sup> 그리고 窒化反應이 일어나는 동안 Si-N結合이 Si-dangling結合을 줄게 하든지 또는 分포현상을 바꾸어 놓을 수 있다.<sup>[14]</sup> 이러한結果로 V<sub>FB</sub>의變化를 일으키게 된다. SiO<sub>2</sub>膜의 热的 窒化는 그膜의 表面과 SiO<sub>2</sub>-Si界面附近에서부터 일어나므로 窒化初期에 SiO<sub>2</sub>-Si界面附近에서 radical의增加가 있게 된다. 이러한 radical들의增加는 負方向으로 V<sub>FB</sub>를變化시키게 된다.<sup>[14]</sup> 더욱 窒化時間이增加함에 따라 Si-N結合은 安定되고 窒化膜에存在하던 陽電荷가 SiO<sub>x</sub>Ny-Si界面에서 줄게 된다. 따라서 負方向으로變化했던 V<sub>FB</sub>는 初期의 SiO<sub>2</sub>膜에 나타났던 값으로 되돌아 가는 경향을 나타낸다.

그림 7은 400Å의 SiO<sub>2</sub>膜을 200Å의 SiO<sub>2</sub>膜을 窒化시킬 때와 같은 方法으로 热的 窒化를 행한 후 얻은 V<sub>FB</sub>變化에 대한 特性이다. t<sub>max</sub>는 200Å의 SiO<sub>2</sub>膜을 热的 窒化시켰을 때와 비슷한 경향이다. 1000°C에서 窒化한 SiO<sub>2</sub>膜의 最大 |V<sub>FB</sub>| 값은 2.6V 정도였다. 그리고 1200°C에서 热的 窒化를 행했을 때 t<sub>max</sub>에서 最大 |V<sub>FB</sub>|는 약 2.1V였다.

그림 6과 그림 7의 結果로 볼 때 1200°C에서 窒化한 SiO<sub>2</sub>膜의 |V<sub>FB</sub>|는 酸化膜의 |V<sub>FB</sub>|보다 작은 값을 나타냄을 알 수 있다.

#### IV. 結論

SiO<sub>2</sub>膜을 热的으로 窒化했을 때의 AES分析結果는 窒化된 SiO<sub>2</sub>膜의 窒素의 分布가 膜의 表面과 SiO<sub>2</sub>-Si界面附近에서 높게 나타났다. 즉 SiO<sub>2</sub>膜의

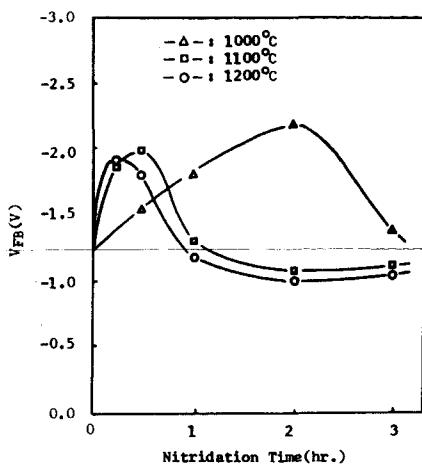


그림 7. 400Å SiO<sub>2</sub> 热的窒化膜의 flatband 電壓特性  
Fig. 7. Flatband voltage vs. nitridation time for the 400Å oxide.

熱的窒化膜의 表面과 실리콘과의 表面에서 먼저 활발히 일어나서 酸化膜의 bulk 내로 窒化가 진행된다. SiO<sub>2</sub> 膜을 热的窒化시켰을 때 窒化溫度가 높을 수록 窒素가 높은 비율로 存在하여 屈折率도 增大하였다. 그리고 屈折率은 初期酸化膜의 두께가 두꺼울수록 減少하였다. 비유전율은 동일한 溫度에서 酸化膜을 热的窒化시켰을 때 酸化膜이 얇을수록 크게 增加했다. SiO<sub>2</sub> 膜의 热的窒化時 SiOxNy 膜內에 固定電荷가 형성되었으며 이로 인해 V<sub>FB</sub>變化가 일어났다고 그리고 窒化가 계속 진행됨에 따라 |V<sub>FB</sub>|의 크기가 점점 커져서 最大값을 보이다가 다시 서서히 減少하는 경향을 보였다. 그리고 窒化溫度가 높을수록 |V<sub>FB</sub>|가 最大로 變化하는 時間이 빨리 일어났다.

### 参考文献

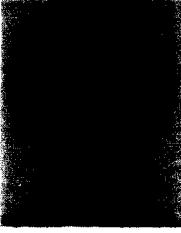
- [1] Jenny M. Ford and Donald K. Stemple, "The effects of arsenic drain profile on submicrometer salicide MOSFET's," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 35, no. 2, pp. 302-308, Mar. 1988.
- [2] Martin A. Schmidt, Jack I. Raffel, Fred L. Terry, and Stephen D. Senturia, "A Metal-gate self-aligned MOSFET using nitride oxide," *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-32, no. 3, Mar. 1985.
- [3] Y. Hayafuji and K. Kajiwara, "Nitridation of silicon and oxidized-silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 9, pp. 2102-2108, Sept. 1982.
- [4] E. Kooi, J.G. Van Lierop, and J.A. Appels, "Formation of silicon nitride at Si-SiO<sub>2</sub> interface during local oxidation of silicon and during heat-treatment of oxidized silicon in NH<sub>3</sub> gas," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 7, pp. 1117-1120, Jul. 1976.
- [5] T. Ito, T. Nakamura, and H. Ishikawa, "Effect of thermally nitrided SiO<sub>2</sub> (nitroxide) on MOS characteristics," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 1, pp. 184-188, Jan. 1982.
- [6] F.H.P.N. Habaraken, A.E.T. Kuiper, and Y. Taminga, "Thermal nitridation of silicon dioxide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, pp. 6996-7002, Oct. 1982.
- [7] S.K. Lai, D.W. Dong, and A. Hatstein, "Effect of ammonia anneal on electron trappings in silicon dioxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 9, pp. 2042-2044, Sept. 1982.
- [8] F.H.P.H. Habaraken, E.J. Evers, and A.E.T. Kuiper, "Hydrogen content of thermally nitrided thin silicon dioxide films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 1, pp. 62-64, Jan. 1984.
- [9] R.P. Vasquez and A. Madhukar, "Study of the kinetics and mechanism of thermal nitridation of SiO<sub>2</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 4, pp. 361-363, Feb. 1985.
- [10] M.M. Mosle and S.S. Saraswat, "Thermal nitridation of Si and SiO<sub>2</sub>," *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-32, no. 2, pp. 106-123, Feb. 1985.
- [11] L.D. Yau, "Argument for electron conduction in silicon nitride," *IEEE Trans. Electron Devices*, EDL-5, no. 8, pp. 318-321, Aug. 1984.
- [12] 伊藤隆司, "熱窒化技術" 超LSI技術, 半導體研究振興會, 工業調査會發行, pp. 195-217, 1982.
- [13] S.I. Raider, R.A. Gdula, and J.R. Petrak, "Nitrogen reaction at a silicon-silicon dioxide interface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 27, no. 3, pp. 150-152, Aug. 1975.
- [14] Paihung Pan, "Characteristics of thermal SiO<sub>2</sub> films during nitridation," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 284-293, Jan. 1987.
- [15] A. Yankova, L. Do Thanh, and P. Balk, "Effects of thermal nitridation on the

- trapping characteristics of SiO<sub>2</sub> films," *Solid-State Electronics*, vol. 30, no. 9, pp. 939-946, 1987.
- [16] Paihung Pan and Charles Paquette, "Positive charge generation in thin SiO<sub>2</sub> films during nitridation process," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 5, 1, pp. 473-475, Sept. 1985.
- [17] K. Lebovec, "Rapid evaluation of C-V plots for MOS structures," *Solid-State Electronics*, vol. 11, pp. 135-137, 1968. \*

---

### 著者紹介

---



#### 李 龍 洊(正會員)

1962年 8月 15日生. 1985年 2月  
경북대학교 전자공학과 졸업 공학  
사 취득. 1988年 2月 경북대학교  
대학원 전자공학과 졸업. 공학석사  
학위 취득. 1988年 3月 경북대학  
교 대학원 박사과정 입학. 1988年

8月~현재 군복무중. 주관심분야는 CVD, RTP 및  
반도체 공정 등임.



#### 孫炳基(正會員) 第25卷 第11號 參照

현재 경북대학교 전자공학과  
교수



#### 李 龍 鉉(正會員)

1946年 3月 17일생. 1975年 2月  
경북대학교 전자공학과 졸업 공학  
사 취득. 1977年 2月 경북대학교  
대학원 전자공학과 졸업 공학석사  
학위 취득. 1988年 2月 충남대학  
교 대학원 전자공학과 박사과정  
수료. 1983年 8月~1984年 8月 미국 University of  
Arizona 전기공학과 객원 교수. 1979年 3月~ 현재  
경북대학교 전자공학과 부교수. 주관심분야는 CVD,  
RTP, Plasma 응용기술, 반도체 집적회로 제조공정  
및 전자재료 등임.