

N₂O 분위기에서 열산화법으로 성장시킨 SiO₂ 초박막의 전기적 특성

강석봉* · 김선우 · 변정수** · 김형준

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

*한국전자통신 연구소 화합물 반도체 연구단

** (주) 금성일렉트론 중앙연구소 제8연구실

Electrical Characterization of Ultrathin SiO₂ Films Grown by Thermal Oxidation in N₂O Ambient

Sug-Bong Kang*, Sun-Oo Kim, Jeong-Soo Byun** and Hyeong Joon Kim

San 56-1 Shillim-dong Kwanak-gu, Seoul KOREA 151-742 Seoul National University

Department of Inorganic Materials Engineering

*P.O. BOX 8, DaeDuk Science Town, Daejeon, 305-606, KOREA

**50 Hyang Jeong-dong Cheong Ju-Si Chungcheongbuk-do, 360-480 KOREA.

GoldStar Electron Co., Central Research Laboratory

초 록 SiO₂ 초박막(ultrathin film)의 두께 조절 용이성, 두께 균일성, 공정 재현성 및 전기적 특성을 향상시키기 위해 실리콘을 N₂O 분위기에서 열산화시켰다. N₂O 분위기에서 박막 성장시 산화와 동시에 질화가 이루어지기 때문에 전기적 특성의 향상을 가져올 수 있었다. 질화 현상에 의해 형성된 Si-N 결합 형성은 습식 식각율과 ESCA 분석으로 확인할 수 있었다. N₂O 분위기에서 성장된 SiO₂ 박막은 Fowler-Nordheim(FN) 전도 기구를 보여주었으며, 절연 파괴 특성과 누설 전류 특성 및 산화막의 신뢰성은 건식 산화막에 비해서 우수하였다. 또한 계면 포획 밀도는 건식 산화막에 비해 감소하였고, 전하를 주입했을 때 생성되는 계면 준위의 양 또한 크게 감소하였다. 산화막 내부에서의 전하 포획의 양도 감소하였고, 전하를 주입하였을 때 생성되는 전하 포획의 양도 감소하였다. 이와 같은 전기적 특성의 향상은 산화막 내부에서 약하게 결합하고 있는 Si-O 결합들이 Si-N 결합으로의 치환과 스트레스 이완에 의하여 감소하였기 때문이다.

Abstract The ultrathin oxide films less than 100 Å were grown by thermal oxidation in N₂O ambient to improve the controllability of thickness, thickness uniformity, process reproducibility and their electrical properties. Oxidation rate was reduced significantly at very thin region due to the formation of oxynitride layer in N₂O ambient and moreover nitridation of the oxide layer was simultaneously accompanied during growth. The nitrogen incorporation in the grown oxide layer was characterized with the wet chemical etch-rate and ESCA analysis of the grown oxide layer. All the oxides thin films grown in N₂O, pure and dilute O₂ ambients show Fowler-Nordheim electrical conduction. The electrical characteristics of thin oxide films grown in N₂O such as leakage current, electrical breakdown, interface trap density generation due to the injected electron and reliability were better than those in pure or dilute ambient. These improved properties can be explained by the fact that the weak Si-O bond is reduced by stress relaxation during oxidation and replacement by strong Si-N bond, and thus the trap sites are reduced.

1. 서 론

고속도, 고집적의 MOS ULSI 소자들을 개

발하기 위해 직접 회로의 크기가 작아지면서, 우수한 신뢰성 및 전기적 특성을 가진 매우 얇은 게이트 절연 박막의 필요성이 커지고 있

고, SiO₂를 게이트 절연막으로 사용하는 경우에는 이미 100 Å 이하의 두께가 요구되고 있다¹⁾. 또한 소자의 절연막 두께가 얇아지면서 결합 밀도와 누설 전류의 양이 증가하게 되고 정전 파괴 전압이 낮아지는 등 여러가지 문제점을 일으킨다²⁾. 이러한 문제들 때문에 소자에 사용될 수 있는 SiO₂ 박막의 두께에는 한계가 있게 된다. 요구되는 전기적 특성으로 누설 전류 특성, 유전과파 강도, 전하 포획 및 높은 전계하에서의 전기적 열화(wear-out), 열 전자(hot carrier)주입에 대한 면역 특성이 우수하여야 한다. 이에 따른 새로운 공정 개발 및 특성 향상이 심도있게 연구되고 있다³⁻⁵⁾.

Si를 순수한 O₂ 분위기에서 산화시키는 건식 산화는 초기의 산화 속도가 매우 커서 100 Å 이하의 얇은 박막을 성장시키는데는 적합하지 못하다. 따라서 두께 조절이 가능한 얇은 산화막을 균일한 두께로 성장시키기 위해서는 초기 산화 속도를 줄일 필요가 있다. 이러한 목적으로 개발된 산화막 성장 방법에는 RTO(rapid thermal oxidation), 불활성 가스 회석을 이용한 산소 분압의 감압이나 전체 산화 압력의 감소, 그리고 N₂O나 NO같은 다른 산화제를 사용하는 방법들이 있다⁶⁾. 뿐만 아니라 SiO₂ 박막의 전기적 특성 향상을 위하여 Si의 산화 조건 변화와 SiO₂ 박막을 질화 및 재산화 질화를 시도하고 있다. 질화 산화막(NOX, nitrated oxide)은 실리콘 기판을 산화시킨 후, NH₃ 분위기에서의 로 열처리(furnace nitridation)⁶⁾, 급속 열처리(RTN)⁷⁻¹⁰⁾, N 이온 주입(ion implantation) 등 여러가지 방법으로 질화시킨다. 산화막 질화로서 도입된 N이 표면 및 Si/SiO₂의 계면 미결합(dangling bond)와 결합하여 도판트(D)등의 불순물 확산을 방해하고, SiO₂ 박막 내의 계면 포획 준위의 밀도 감소, 절연과파 특성 등이 향상된다. 이와 같은 현상은 미결합 모델(broken bond model)⁷⁾로 설명되고 있다. 그러나, 질화 분위기에서 깨질 수 있는 H원자로 인한 Si-H 결합이 전하 포획을 유도하는 단점이 있다.

실리콘 열산화막을 고온 암모니아 분위기등에서 질화시킨 후 재산화시킨 재산화 질화 산화막(ROXNOX, reoxidized nitrated oxide) 막은 H의 계체를 감소시켜 외부에서 가한 스트

레스에 의해 일어나는 전자 트래핑이나, 계면 준위의 생성 또는 산화막의 절연 파괴, 그밖의 결함 등에 의한 소자의 불안정성을 감소시켜준다⁷⁻¹⁰⁾ 질화 산화막 또는 재산화질화 산화막등의 공정은 다단계의 고온 공정이므로 이에 따른 공정의 최적화 문제등이 제기된다¹¹⁾.

본 실험에서는 산소 대신 N₂O가스를 산화제로 사용하여 열산화법에 의하여 70~100 Å 두께의 SiO₂ 박막을 성장시키고, 이에 따른 박막의 전기적 특성을 측정하였다. N₂O 분위기에서의 산화는 산화 분위기중의 산소 분압을 낮추어주므로 건식 산화의 경우에 비하여 초기 산화 속도를 크게 줄일 수 있고, SiO₂ 박막 내에 Si-H 결합이 없는 질화산화막(oxynitride) 층을 산화중에 *in-situ*로 형성할 수 있다. 이는 산화 후 질화(nitridation of oxide, NOX)에 의한 효과를 획득할 수 있으면서, 차세대 나노 소자(nano-scale device)의 열 예산(thermal budget)을 절감할 수 있는 장점이 있다.

2. 실험 방법

박막의 성장

4" p-type (100) Si 웨이퍼를 H₂SO₄/H₂O₂ 및 10:1 HF 용액 세정 후, 3점 저항식 산화로(3 point resistance furnace)에서 산화로 내의 온도를 일정하게 안정화시킨 다음, N₂O를 3.5slm 흘려주면서 열산화시켰다. 산화 직전 및 직후는 N₂ 분위기에서 제반 작업을 약 10분 정도의 시간으로 수행하였다. 또한, N₂O에 의한 Si 산화를 건식 산화와 비교하기 위하여 건식 산화 분위기로써 100% O₂를 3.5slm씩 흘려주면서 같은 방법으로 SiO₂ 박막을 성장시켰다. 산화 공정에 사용한 가스의 순도는 O₂가 99.99%(대한특수가스사), N₂와 N₂O가 각각 99.999%(대한특수가스사)이었다.

본 연구에서 성장된 SiO₂ 박막의 두께는 굴절율을 1.46으로 고정하여 엘립소미터(ellipsometer, Gaertner L116B-HP85B, λ=6328 Å, incident angle 70°)로 측정하였다. 각 조건에서 성장된 박막의 특성을 확인을 위하여 100:1 HF 용액에서의 식각 특성을 고찰, 박막 내에서의 정성적인 변화들, 즉 두께에 따른 조성이나 구조의 변화를 추측하였다^{11,12)} 이와 동시에 깊이에 따른 ESCA(XPS) 및

AES 분석을 행하였다. 박막의 깊이에 따른 Si의 결합 상태를 알아보기 위하여 Ar등의 이온으로 스퍼터링하면서 측정하는 방법이 있으나, ESCA 분석은 이온 충돌에 의한 피크 둔화(peak broadening) 현상등을 배제하기 위하여, 100:1 HF를 이용한 습식 식각으로 시편을 준비하였다. 그러나, AES는 Ar을 이용한 *in-situ* 식각을 통한 분석을 행하였다.

전기적 특성 측정용 MOS 커패시터(capacitor)의 제작

비저항 10~20Ωcm인 p-type Si(100) 웨이퍼를 H₂SO₄/H₂O₂ 및 10:1 HF 세정후 900°C에서 필드 산화막을 6000Å 성장시켰다. 게이트 부분의 필드 산화막을 식각한 후 900°C에서 게이트 산화막을 성장시켰다. 게이트 산화막의 성장은 앞에서 언급했던 것과 같은 방법으로 행하였고, 산화 조건으로 각각 N₂O 3.5slm 분위기에서 73분간, 33% O₂/N₂의 경우 O₂ 1.17 slm/N₂ 2.33slm 분위기에서 30분간, 100% O₂의 경우에는 O₂ 3.5slm 분위기에서 13분간 행하였다. 이렇게 성장시킨 후 엘립소미터로 측정한 박막의 평균 두께는 N₂O, 33% O₂/N₂, 100% O₂ 조건에서 각각 86.5Å, 88.7Å, 88.7Å이었다. 게이트 산화막 성장 후 바로 625°C에서 다결정 Si를 4000Å 두께로 증착, 900°C에서 POCl₃ 공정으로 게이트 전극을 형성하였다. 게이트 마스크 작업과, 다결정 Si 식각 과정을 거친 후 1.5μm의 두께로 Al을 증착하고 금속 마스크 작업과 금속 식각 과정을 거친 후 450°C에서 30분간 합금(alloy) 과정을 행하여 MOS 커패시터를 제작하였다. 기판의 뒷면을 기판 접촉(substrate contact)으로 사용하기 위하여 뒷면을 연마한 후 Cr을 700Å, Ni를 6000Å을 입혔다. MOS 커패시터의 단면은 다음의 그림 1과 같고, 이때 게이트의 면적은 각각 60×110, 60×220, 60×440, 400×400, 280×304μm²의 5가지이다.

3. 결과 및 고찰

1) 산화막의 성장 기구

Si기판을 900°C에서, 100% O₂ 분위기, N₂으로 희석시킨 33% O₂ 분위기, 그리고 N₂O 분위기에서 각각 열산화시켜 성립한 산화막의 성장 속도를 그림 2에 비교하였다.

순수한 산소 분위기에서 산화시키는 경우

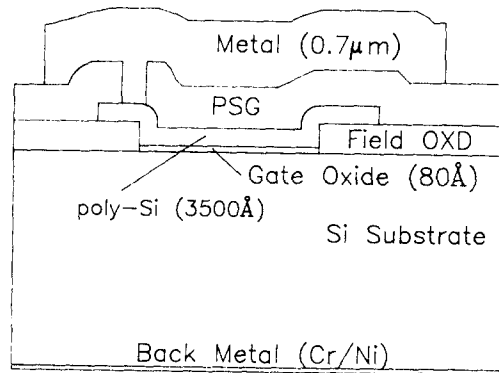


Fig. 1. The schematic diagram of MOS capacitor structure for the electrical characterization.

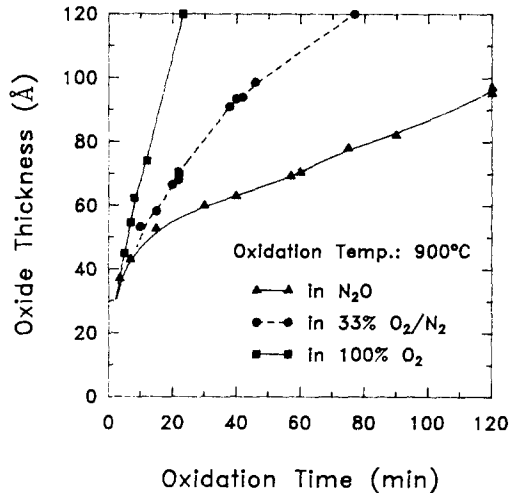


Fig. 2. The growth rates of the thin oxide layers on Si grown at 900°C in the N₂O, 33% O₂/N₂ and 100% O₂ ambients.

실험한 두께 영역에서 산화 속도는 계면 반응 속도에 의해 지배받았고, 매우 큰 산화속도를 보인다. 33% O₂/N₂의 경우에는 산소의 분압을 낮추어 줌으로 인해 산화 속도가 감소하였다. N₂O 분위기에서 성장시킨 경우에도 성장 속도는 Deal & Grove model¹³⁾에서와 같이 초기에 계면 반응 지배 영역을 거쳐서 산화 시간이 길어지면 확산 지배 영역으로 전이한다. 하지만 산소 분위기에서 산화시킨 경우에 비하여 훨씬 일찍 확산 지배 영역으로 들어가 900°C에서 산화시키는 경우 50~60Å 정도의 얇은 두께에서 이미 SiO₂의 성장 속도가 현저하게 감소하였다. N₂O로 산화시키는 경우에

이처럼 산화속도가 스스로 감소하는 self limiting growth rate¹⁴⁾을 보이는 이유는 N_2O 가스의 분해로 생긴 질소와 Si 기판이 반응해서 Si/SiO₂ 계면에 형성된 질화산화막(oxynitride) 층이 순수한 SiO₂에 비해서 물질의 확산을 방해하는 경향이 커서 산화중에 산화제가 Si/SiO₂ 계면으로 확산해가는 것을 방해하기 때문이다. 또한 N_2O 로 산화시키는 경우에는 매우 얇은 두께에서 이미 성장 속도가 현저히 감소하기 때문에 박막의 두께 조절이 용이하고, Si 기판상에서의 박막 두께의 균일성($\sigma \sim 0.7 \text{ \AA}$)과 산화막 두께의 재현성($\sigma \sim 1.7 \text{ \AA}$)이 크게 향상되었다.

N_2O 로 산화시 온도에 따른 박막 성장 특성은 Fig. 3과 같다. N_2O 분위기에서 성장된 SiO₂ 박막의 경우의 온도에 따른 B값(parabolic rate constant)은 건식 산화의 경우에 비해서 1/100배 정도로 작은 값이고, 유효 확산 계수의 활성화 에너지는 1.86 eV로 건식 산화의 경우의 1.24 eV¹⁵⁾보다 약간 큰 값을 갖는다. 산화분위기 중에 포함되어 있는 N에 의해서 Si/SiO₂ 계면에 형성된 질화산화막(oxynitride) 층이 산화제의 확산을 방해하는 확산 차단층(diffusion blocking layer)으로 작용하기 때문에 이와 같이 유효 확산 계수의 값이 작아지고, 활성화 에너지가 커진 것으로 생각된다.

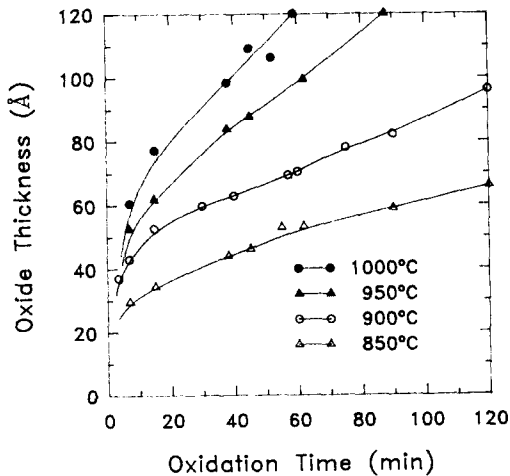


Fig. 3. The growth rate of the thin oxide layer on Si grown in the N_2O ambient as a function of the temperature.

N_2O 를 이용해서 Si를 산화시키는 경우, 산화 과정 도중에 Si/SiO₂ 계면에 형성된 질화산화막(oxynitride) 층에 의해서 산화제의 확산이 방해되는 효과를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 먼저 N_2O 를 이용하여 60 Å 정도의 두께로 산화시키고, *in situ*로 산화로(furnace) 내의 산화 분위기를 33% O₂/N₂ 분위기로 바꾸어 20분간 더 산화시켰다. 이 때의 산화 속도를 N_2O 만을 이용하거나 33% O₂/N₂만을 이용해 산화시키는 경우와 비교, 그림 4에 도시하였다. 그림 2에서 알 수 있듯이 산화막의 두께가 60 Å 정도일 때에 산화 속도는, 33% O₂/N₂로 산화시키는 경우에는 계면 반응에 의해 지배를 받는다. 하지만 N_2O 로 산화시키는 경우에는 확산 속도에 의해 지배받는다.

그림 4에서 a)는 33% O₂/N₂ 분위기에서 산화막의 두께가 60 Å이 될 때까지 산화시킨 후 같은 분위기에서 20분간 더 산화시킨 경우이고, b)는 N_2O 분위기에서 산화막의 두께가 60 Å이 될 때까지 산화시킨 후 같은 분위기에서 20분간 더 산화시킨 경우이다. c)는 N_2O 분위기에서 산화막의 두께가 60 Å이 될 때까지 산화시킨 후 33% O₂/N₂로 분위기를 바꾸어 20분간 더 산화시킨 경우이다. N_2O 분위기에서 산화시킨 후 33% O₂/N₂ 분위기에서 더 산화시킨 경우의 성장 속도인 c)는 33% O₂/N₂로 성장시킨 60 Å의 산화막위에서의 성장 속도인 a)에 비해서 산화 속도가 감소하였다. 이는 Si/SiO₂ 계면에서의 산화 반응 속도가 감소하였기 때문이거나 또는 산화제의 확산 속도가 감소했기 때문으로 생각할 수 있지만, 계면반응의 경우에는 O와 Si사이의 반응이므로 N_2O 에 의한 산화막이나 33% O₂/N₂에 의한 산화막의 경우 모두 계면 반응 속도에서는 큰 차이가 없을 것으로 사료된다. 따라서 산화속도가 감소하는 것은 N_2O 로 산화시킬 때 산화막의 내부에 확산 장벽 역할을 하는 질화산화막(oxynitride) 층이 형성되어 산화제의 확산 속도감소 또는 가스 상태의 원료 가스로부터 SiO₂막 내로의 산화제의 용해도(solubility)가 감소하여서 산화 반응에 참여하는 산화제의 양이 감소되기 때문으로 사료된다.

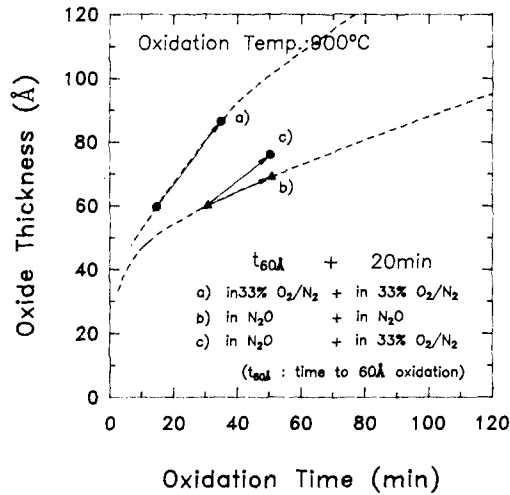


Fig. 4. The growth rate characteristics due to oxidizing ambient : a) 20 min further oxidation in 33 % O₂/N₂ ambient after 60 Å growth in 33% O₂/N₂ ambient, b) 20 min further oxidation in N₂O ambient after 60 Å growth in N₂O ambient, c) 20 min further oxidation in 33% O₂/N₂ ambient after 60 Å growth in N₂O ambient.

2) 박막의 조성분석

화학 식각률(Chemical Etch Rate)에 의한 조성 분석

N₂O 분위기, 33% O₂/N₂ 분위기에서 각각 산화시킨 SiO₂ 박막을 100:1 HF 용액으로 일정 시간 식각한 후, 엘립소미터로 산화막의 두께를 측정하고 이 과정을 반복하여 화학 식각률(chemical etch rate)을 측정하였으며, 그림 5에 나타내었다. 화학 식각률의 변화는 박막 내에서의 정성적인 변화를 나타내므로 두께에 따른 조성이나 구조의 변화를 정성적으로 알아보는데 사용된다^{11, 12, 15, 16)} 이렇게 구한 식각 시간에 따른 화학 식각률은 크게 표면부와 박막의 벌크, 그리고 계면부의 세 영역으로 나눌 수 있다.

표면부에서는 화학 식각률이 비교적 크고, 건식 실리콘 산화막의 경우와 N₂O로 산화시킨 경우에 모두 비슷한 값을 갖는다. 이것은 산화 후 시편을 꺼내는 과정이나 그밖에 산화가 끝난 후에 흡착된 수분이나 산소에 의한 것으로, 이들은 산화막에 약하게 결합되어 있어서 쉽게 식각되기 때문에 이들에 의한 효과로 이와 같이 큰 화학 식각률을 보인다¹⁶⁾.

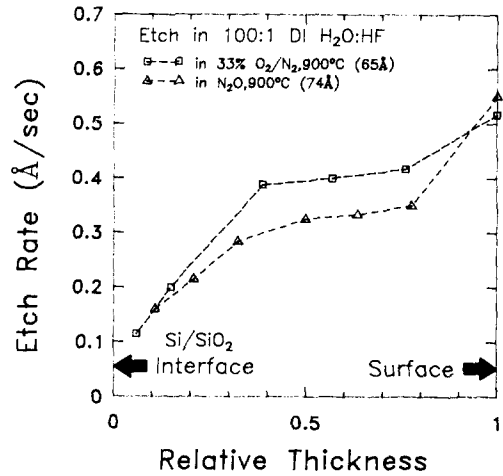


Fig. 5. The etch rate of the thin oxide layers grown in the N₂O and 33% N₂/O₂ ambients using 100:1 HF solution with respect to the film depth to the Si interface.

박막의 벌크에서는 N₂O로 성장시킨 SiO₂의 경우에 건식 실리콘 산화막보다 작은 화학 식각률을 보인다. 이것은 박막 내부에서 형성된 Si-N 결합에 의한 효과와 Si-O 결합의 스트레인 이완(relaxation) 효과에 의한 것으로 생각할 수 있다. 박막내에 Si-N 결합이 형성되는 경우에는 Si-O 결합만 존재하는 경우에 비해서 작은 화학 식각률을 보인다^{16, 17)} 따라서 암모니아(NH₃) 질화의 경우에 질소의 분포가 Si/SiO₂의 계면 부분에만 국한되어 나타나지만, N₂O로 산화시킨 SiO₂ 박막의 경우에는 이와 다르게 Si-N 결합이 박막의 벌크까지 넓은 범위에 분포하고 있다고 생각할 수 있다¹¹⁾. 또한 굽힘(bending) 또는 당김(stretch)되어 있는 Si-O 결합은 결합력이 약해 쉽게 화학 식각되는데, N₂O로 산화시키는 경우에는 건식 산화에 비해서 느린 성장 속도로 인해서 더욱 치밀한 산화막을 얻을 수 있고 따라서 스트레인된 Si-O 결합의 양도 줄일 수 있어서 Si-O 결합의 화학 식각률이 감소하였다. 따라서 N₂O로 산화시킨 경우에는 산화막의 벌크 부분까지 Si-N 결합이 존재하고, 또한 산화막 내의 스트레인된 Si-O 결합의 양도 감소한 것으로 생각된다.

계면부에서는 박막의 두께가 얇아지면서 (<20 Å) 계면부의 Si의 화학적 반응성이 커

저서 HF 용액과 F 화합물을 형성하거나, 자연산화막(native oxide)이 형성, 혹은 계면부에 미반응 Si의 양이 증가하기 때문에 화학식각률이 크게 감소하는 것으로 알려져 있다.^{12, 16, 17)} 하지만 N₂O의 경우에는 Si/SiO₂ 계면에서의 N의 양이 증가하기 때문에 건식 산화막에 비해 더 작은 화학식각률을 보인다.

ESCA, AES를 통한 화학적 조성 분석

ESCA를 이용하여 SiO₂ 박막의 Si^{2p}피크의 화학 에너지 이동(chemical shift)를 측정하여, SiO₂ 박막내에서 Si의 결합 상태를 박막의 두께에 따라 분석하였다. 또한 N피크와 O피크의 면적과 광이온화 단면적(photoionization cross section, σ)값을 통하여 이 두 원소의 정량적인 양을 시도하였다. ESCA 특성 분석시 측정된 전자의 운동 에너지로부터 전자의 결합 에너지를 보정하기 위하여 박막의 표면에 흡착되어 있는 탄소의 C^{1s} 결합 에너지를 측정하여 285 eV으로 보정하였다¹⁸⁾.

Si이 산화되어 SiO₂ 형태의 결합을 이루면 Si^{2p}의 결합 에너지 피크는 99.4 eV에서 103.9 eV로 4.5 eV 정도 증가한다¹⁸⁾. 또한 Si이 질화물의 형태로 결합하는 경우(Si₃N₄) Si^{2p} 결합 에너지는 101.9 eV¹⁹⁾로 2.5 eV만큼 증가한다. 따라서 산화막에 비해서 질화막의 경우에 Si의 결합 에너지의 이동 정도가 작으므로, SiO₂ 산화막 내에 질화산화막(oxy-nitride) 층이 형성되면 Si^{2p} 결합 에너지가 이동되는 정도는 N의 농도가 높아질수록 작아진다고 알려져 있다^{20, 21)} 하지만 SiO₂ 박막의 두께가 50 Å 이내의 영역일 때는 Si의 결합 에너지 피크의 이동이 SiO₂ 상태의 결합을 이루고 있을 때($\Delta E_b = 4.5\text{eV}$)에 비해서 더 작게 일어나는데 이는 Si로부터 O로의 전하 전이(charge transfer), 미결합(broken bond), 스트레인된 Si-O결합, 구조 변형에 따른 원자 이완(atomic relaxation) 등에 의한 향으로부터 기인한 것이다¹⁸⁾.

피크의 강도의 비로부터 박막의 화학 양론을 구하여보면 결합 상태는 여전히 SiO₂ 상태이다. 그림 6의 결과를 보면 깊이에 따른 Si^{2p} 피크의 화학 에너지 이동(chemical shift)의 경우 박막 표면 부분에서는 Si의 결합 상태가 SiO₂인 형태의 화학 에너지 이동(chemical shift) ($\Delta E_b = 4.5\text{eV}$)를 보이고 있고, 박막의 내부로 들어가면서 Si상태의 피크 쪽으로 가

가이 간다. 하지만 O₂ 분위기에서 성장시킨 건식 산화막의 경우와 비교하면 N₂O의 경우에 좀 더 SiO₂에 가까운 결합 에너지의 이동 양상을 보이고 있다. ESCA 결과의 결합 에너지 피크의 면적으로부터 질소(N)의 원자 농도(atomic concentration)를 대략 구하여 보면 N₂O 산화막의 벌크 부분에서 [N]은 평균 1.3% 정도로 거의 측정 한계 정도의 미량 존재하고 있다. 이는 N₂O로 성장시킨 산화막의 경우, 느린 성장 속도로 인하여 충분한 반응이 일어나 건식 산화막에 비해 더욱 치밀한 산화막을 얻을 수 있고, 따라서 박막내에서의 Si-N 결합에 의한 스트레인된 Si-O 결합의 양이 줄어들어 응력 이완(stress relaxation) 생성으로 사료된다.

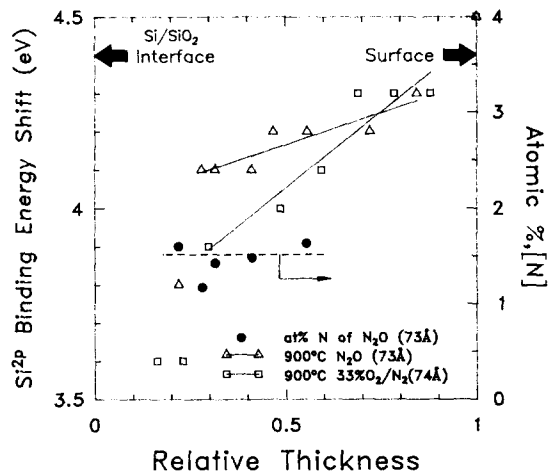


Fig. 6. The chemical shift of Si^{2p} binding energy peak in XPS spectrum of thin oxide films grown in the N₂O and 33% N₂/O₂ ambients and N incorporation in the oxide films grown in the N₂O ambient with respect to the film depth to the Si interface. (S_{Si}:0.17, S_O:0.63, S_N:0.38).

Ar 이온으로 SiO₂ 박막을 스퍼터링하면서 AES로 박막의 두께에 따른 조성분석을 하였다. Si 피크의 경우 스퍼터링되어 가면서 SiO₂에서 Si(기판)으로 결합이 바뀌고 있음을 확인하였으나, N의 경우 375 eV에서 피크가 나타나는데 박막 내에는 거의 미미한 양만이 존재하고 있었고, 정량적인 값으로는 얻지 못하였다. Ting 등^{5, 22)}에 의하면 N₂O의 경우에 AES로 측정된 결과 SiO₂ 박막의 벌크에서 2

~3% 정도의 N이 분포하고 있다고 한다. 본 실험에서의 포물선 성장을 상수인 B값의 활성화 에너지값은 1.87 eV로 Ting 등의 결과인 1.97 eV보다 작은 값을 보이는데 이는 박막에 존재하는 N의 농도 차이에 의해 확산을 방해하는 정도가 다르기 때문이라 추측된다.

3) 산화막의 전기 전도 특성

누설 전류(I-V) 특성

HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 이용하여 MOS 커패시터의 기판을 접지시키고, 게이트 전압을 증가시켜가면서 산화막을 통해 흐르는 게이트 전류를 측정하였다.

측정에 사용한 MOS-커패시터의 면적은 60 × 220 μm²이다.

그림 7(a)에 이를 도시하였다. 게이트 전압이 약 6V 이하에서는 낮은 전류의 변위 전류(displacement current)만 흐르고, 6V 이상에서 터널링에 의한 Fowler-Nordheim(FN) 전류가 흐르고 있다. 이 때 FN전도에 의한 전류는 다음의 식(1)을 만족해야 하고, log(J/E²)와 1/E는 직선적인 관계에 있다⁴⁾.

$$J = A E^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \dots \dots \dots (1)$$

이에 대한 관계를 그림 7(b)에 나타내었다. N₂O로 성장시킨 SiO₂ 박막의 경우도 건식 산화막과 같은 FN 전도임을 알 수 있다.

산화막의 절연파괴(Time Zero Dielectric Breakdown)

산화막의 전형적인 절연파괴는 A, B, C의 3가지 영역으로 나누어 진다²³⁾. 절연파괴 A 모드는 E_{bd} ≤ 1MV/cm, B 모드는 1MV/cm < E_{bd} ≤ 8MV/cm, C 모드는 E_{bd} > 8MV/cm에서 일어나는 것으로 A, B 모드는 산화막의 국부적인 결함에 의한 것이고, C 모드는 진성(intrinsic) 절연파괴에 의한 것이다^{23,24)}.

MOS 커패시터의 게이트 전압을 증가시키면서 산화막을 통해 흐르는 전류를 측정하여, 게이트 전류가 1 μA에 도달하면 절연파괴가 일어난 것으로 정의하고 그때의 전압을 측정하였다²⁵⁾. 측정 결과 건식 산화막이나 N₂O에 의한 산화막 모두 8MV/cm² 이하의 전계에서 일어나는 A, B 모드의 절연파괴가 거의 일어나지 않고 C 모드의 진성 절연파괴만 일어났다. 평균 절연파괴 전계는 100% O₂에 의한 SiO₂의 경우에는 9.45 ± 0.4MV/cm, 33% O₂/N₂에 의한 경우에는 9.65 ± 0.3MV/cm, N₂O에 의한 경우에는 9.83 ± 0.22MV/cm로, N₂O의 경우에 가장 큰 평균 절연파괴 전계를 보이고, 또한 표준편차의 값도 가장 작아 가장 안정된 절연파괴 특성을 보이고 있다. 이 결과는 앞의 화학 식각물과 ESCA 측정 결과에서 보인 바와 같이 N₂O분위기에서 성장시킨 산화막의 경우 일부 취약한 Si-O결합이 Si-N결합으로 치환, 응력 이완(stress relaxation)에 의하여 산화막 내에 존재하는 스트레인된 Si-O 결합이 줄어든 영향으로 사료된다.

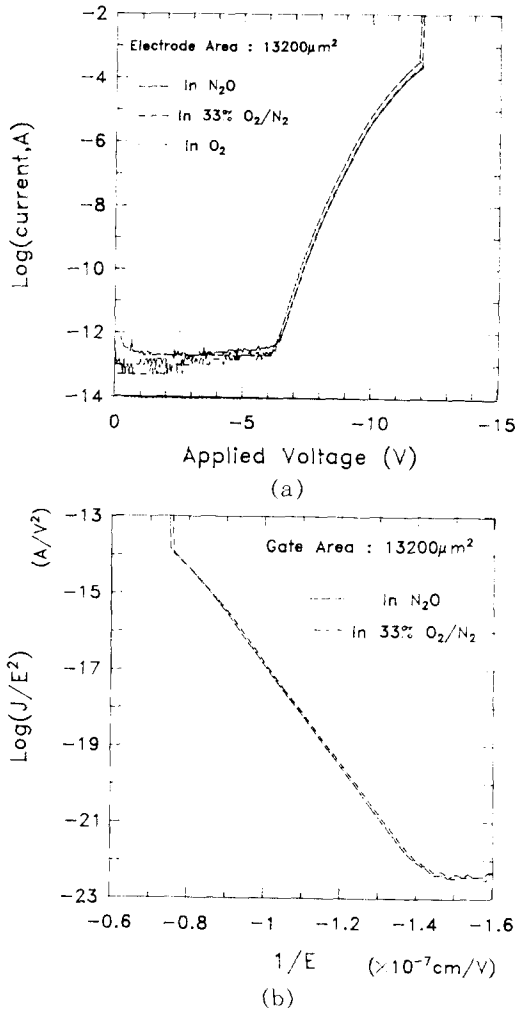


Fig. 7. the electrical characteristics of the thin oxide films grown in the N₂O, 33% O₂/N₂ and 100% O₂ ambient : a) current-voltage plot, b) Fowler-Nordheim conduction plot (thickness ~ 88 Å).

TDDB(Time Dependent Dielectric Break-down) 특성

TDDB 특성은 전압 또는 전류 스트레스를 가하는 순간에는 절연 파괴가 일어나지 않더라도 스트레스 인가 후 어느 시간이 경과하고 나서 절연 파괴되는 현상이다. 또한 이 특성으로부터 산화막의 장기 수명이나 고장률을 예측할 수 있으므로 산화막의 신뢰성에 관한 중요한 특성이다.

HP4145B를 이용하여 $-10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류 밀도로 게이트 전극에 전기적 스트레스를 가하여 절연 파괴가 일어나는 때까지 산화막을 통해 흐른 전하의 양을 측정하였고, 스트레스 시간 t 와 누적 절연파괴율 F 와의 관계를 Weibull 확률 분포($\ln(-\ln(1-F))$) vs. $\log t$ 로 표시하여 산화막의 신뢰성에 대해 고찰하였다. 이는 그림 8에 나타내었으며, N_2O 로 성장시킨 산화막의 경우에 더 오른쪽에 분포하였다. TDDB 특성에서 N_2O 로 성장시킨 산화막의 경우 건식 산화막보다 신뢰성이 더욱 우수하였다. 일정한 전압 스트레스하에서 측정된 경우와는 서로 다른 전압에서 TDDB를 측정함으로써 전계에 의한 절연 파괴의 가속 현상을 유도하여 산화막의 장기 수명을 예측할 수 있다. 또한, 이들 특성을 계속 연구중이다.

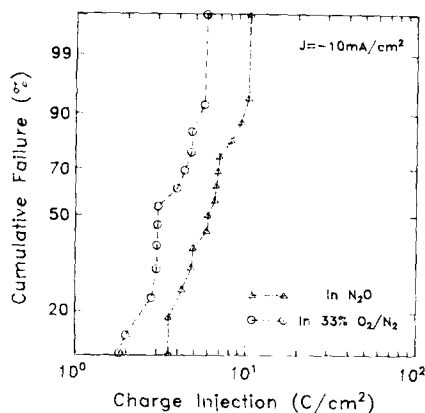


Fig. 8. The electrical characteristics of the thin oxide films grown in the N_2O and 33% O_2/N_2 ambients.

4) C-V(capacitance-voltage) 특성

C-V 측정은 MOS 구조의 산화막의 특성, 기판과 산화막 사이의 계면이나 Si 기판 내에

서의 여러가지 특성을 알아보는데 매우 유용한 수단이다. 측정하는 방법에 따라 고주파, 저주파, quasi-static C-V 등으로 나눌 수 있는데, 소수 캐리어의 생성과 재결합 속도가 인가되는 주파수의 신호에 반응 여부에 따라서 다른 C-V 특성을 보인다.

고주파 C-V(High Frequency C-V) 특성

HO 4280A 1MHz C meter/C-V plotter를 사용하여 바이어스를 축적 모드(accumulation)에서 공핍 모드(inversion)쪽으로 $-3\sim 3\text{V}$ 의 범위에서 고주파 C-V 특성을 측정하였다. 측정에 사용된 MOS 커패시터의 게이트 면적은 $60 \times 440 \mu\text{m}^2$ 이다. 이 때, C-V 특성은 동적 정전 용량(dynamic capacitance)으로 가해주는 바이어스의 증가량 δV_g 대한 전하의 증가량 δQ_M 의 비로 정의된다.

$$C = \frac{\delta Q_M}{\delta V_g} = - \frac{\delta Q_{SC}}{\delta V_g} \quad (2)$$

게이트 전압을 축적에서 공핍으로 증가시키면서 C-V 측정을 하고, 다시 공핍에서 축적으로 감소시키면서 C-V 측정을 하였을 때 이력 곡선(hysteresis)를 보이지 않았고, 축적에서의 산화막의 C_{ox} (capacitance)값에 변화가 생기지 않았다. 고주파 C-V 측정에서 공핍에 도달하면 C_{ox} 값은 최소값을 갖게 되는데 N_2O 의 경우에는 공핍 영역에 들어서면서 정전 용량이 갑자기 증가하여 C-V 곡선에 턱이 생겼다. 이는 반전층이 게이트 지역 밖으로 확장되어 커패시터의 전체 면적이 증가한 경우, 표면의 수분 흡착, 혹은 산화 도중에 Si 기판 내의 결함의 생성등에 의한 것으로 생각되지만 그 정확한 이유는 알 수 없었다^{26,27}.

전하 주입에 대한 산화막내의 전하 포획 특성에 따른 C-V 특성은 그림 9에 나타내었다. HP 4145B를 이용하여 커패시터 전극에 $-10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류밀도로 전자를 주입시켜서 산화막에 전하를 포획시키면서 C-V 측정을 하였다. N_2O 분위기에서 산화시키는 경우 전자 주입에 따른 C-V 곡선의 이동 정도가 가장 작고, 곡선의 모양의 변형도 가장 작았다. 곡선의 변형은 산화막내의 계면 상태에 의해 일어나고 곡선의 이동은 산화막내 또는 산화막/실리콘 계면에 존재하는 전하에 의해 일어난다. 따라서 전하를 트래핑 시켜가면

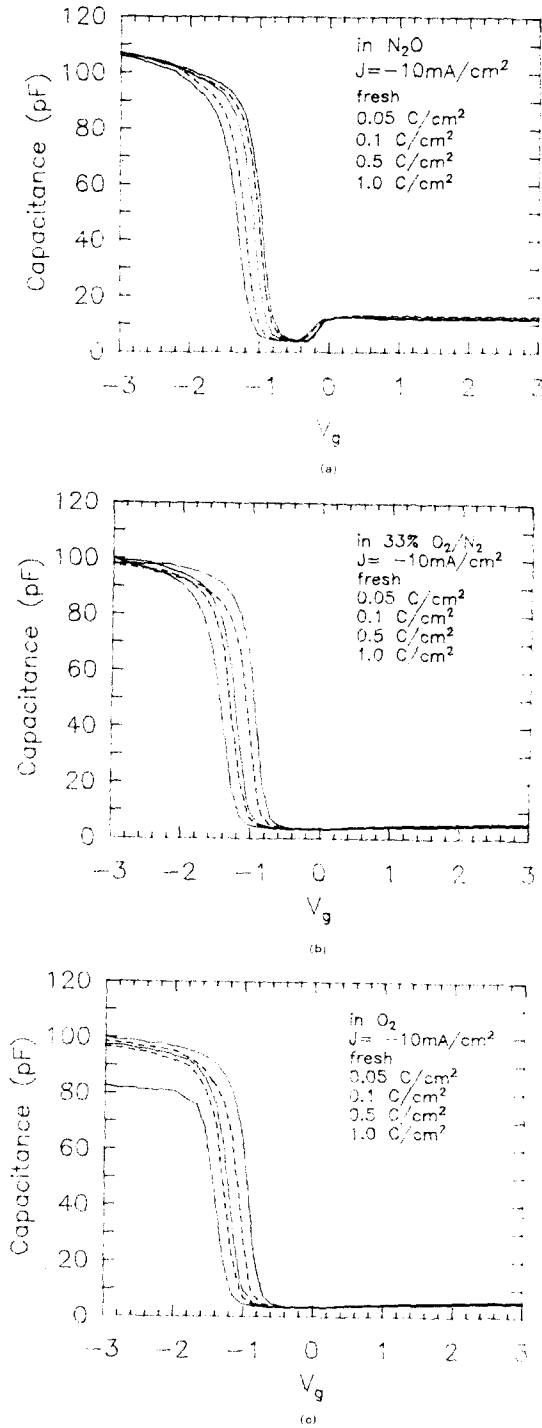


Fig. 9. The high-frequency C-V characteristics of the oxide film grown in (a) N₂O, (b) 33% O₂/N₂ and (c) 100% O₂ ambients due to the charge injection.

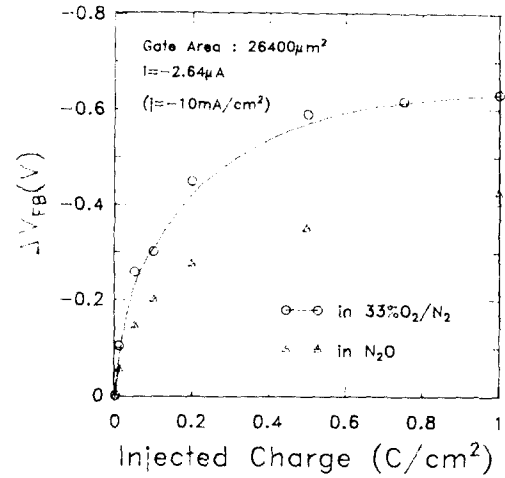


Fig. 10. The flat-band shift characteristics of the high-frequency C-V due to the charge injection.

서 V_{FB} 의 변화 양상을 살펴봄으로써 산화막의 벌크 포획(bulk trapping)을 살펴볼 수 있는데, 이는 그림 10에 도시하였다. N₂O의 경우에는 전기적인 스트레스에 대해 산화막의 벌크에서의 트래핑이 건식 산화막에 비해서 적게 일어나는 것을 알 수 있다.

Quasi-static C-V 특성

HP 4140B pA meter/DC voltage source를 이용하여 quasi-static C-V 특성을 측정하였다. Quasi-static C-V의 측정은 AC 소신호의 중첩없이 바이어스의 변화에 따라 산화막을 통해 흐르는 전류를 측정함으로써 식 3)으로부터 capacitance 값을 구한다.

$$C = \frac{dQ}{dV_g} = \frac{dQ/dt}{dV/dt} = \frac{i}{dV/dt} \quad (3)$$

HP4145B를 이용해 일정한 전류 밀도로 전자를 주입시켜가면서 quasi-static C-V를 측정하여 산화막내의 트래핑과 계면 준위의 생성을 살펴보았다. 그림 11에 나타난 바와 같이 전하 주입에 따라 산화막에 전하 포획이 일어나면서 C-V 곡선이 전압축에 대해 이동하였고, 계면 준위가 증가하면서 C-V 곡선이 변형되고 공핍(depletion) 영역에서의 값이 증가하였다. Quasi-static C-V 곡선으로부터도 N₂O의 경우 건식 산화막에 비해서 전하 스트레스에 대한 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

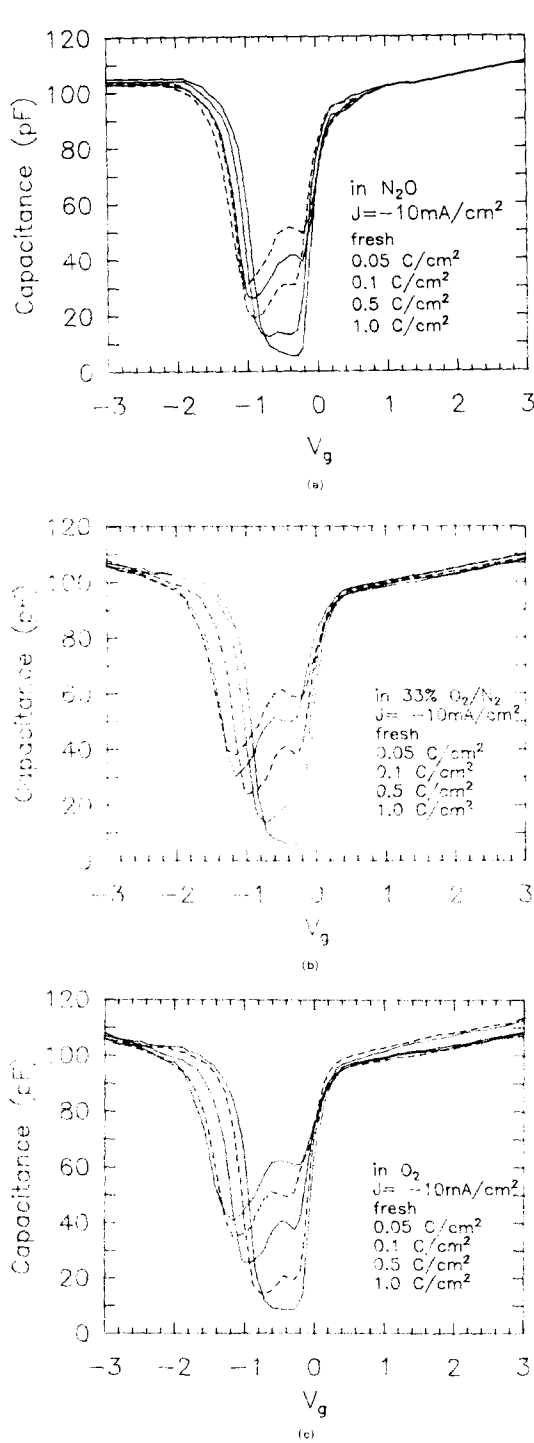


Fig. 11 The quasi-static $C-V$ characteristics of the oxide films grown in (a) N₂O, (b) 33% O₂/N₂ and (c) 100% O₂ ambients due to the charge injection.

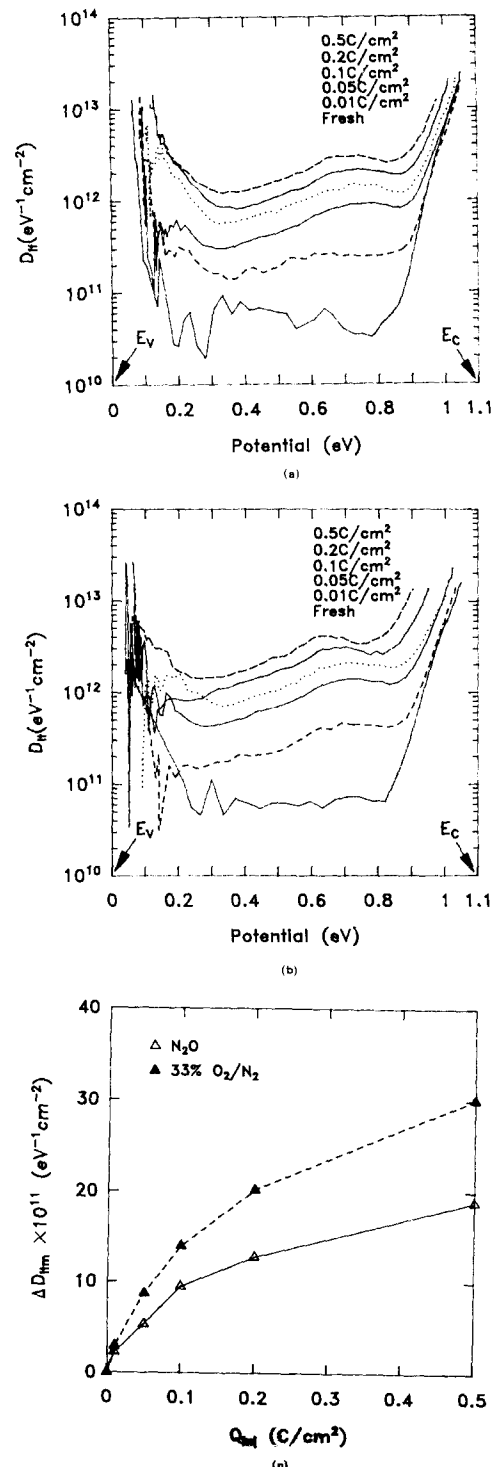


Fig. 12 The characteristics of the interface trap density of the oxide films grown in a) N₂O and b) 33% O₂/N₂ ambients, and c) the midgap interface trap density behavior due to the charge injection.

계면 준위 밀도

위에서 언급된 N₂O를 이용한 산화막과 건식 산화막을 전하 주입에 따른 Si기판과 SiO₂의 계면에서의 Si의 표면 포텐셜에 대한 계면 준위는 1MHz의 고주파 C-V 곡선과 quasi-static C-V 곡선으로부터 구하였다. Si의 에너지 금지대(bandgap)내에서 계면 준위 밀도의 분포는 에너지 밴드의 양 끝 부근에서 계면에 의한 약무질서(mild disorder)에 의한 영향으로 전형적으로 U자 형태의 모양을 가진다. 또한 밴드의 중앙부에 존재하는 계면 준위는 Si의 미결합(broken bond), 불순물(chemical impurity), 손상(damage)들에 의한 영향이며, 각각 요인에 따라 에너지 금지대(band gap)내에 위치하는 에너지 준위가 다르다고 알려져 있다²⁾.

N₂O의 경우 계면 준위 밀도는 33% O₂/N₂ 분위기에서 성장시킨 건식 산화막에 비해서 약간 작은값을 보이고 있고, 중간 에너지 금지대(midgap)에서의 계면 준위 밀도는 대략 4×10^{10} eV⁻¹cm⁻² 정도이다. 이는 그림 12에 도시하였다. N₂O의 경우에 전하 주입에 대해서 계면 준위의 생성이 억제되고 있음을 알 수 있다. 이는 Si기판을 산화시킨 후 암모니아 분위기에서 질화시키는 경우에 질화시키는 정도에 따라 계면 준위가 다른 양상을 보이는 것과 비슷한 이유에 의한 것이라고 추측된다³⁾. 즉 계면에 형성되는 질화산화막(oxynitride)의 양이 많은 경우에는 강한 Si-N 결합에 의해 Si의 에너지 밴드 내에 새로운 포획 준위를 형성하게 되므로 초기 상태에서의 계면 준위의 값은 증가하지만 약한 Si-O 결합들이 강한 Si-N 결합으로 치환되므로 전하를 주입하였을 때 계면 준위의 생성은 크게 억제된다. 하지만 질화가 이루어진 정도가 작은 경우에는 계면에 존재하는 Si-N 결합이 적어져서 초기 상태에서의 계면 준위의 값은 감소하지만 전하 주입에 대해 계면 준위를 억제하는 효과는 감소할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 차세대 소자에서 요구되는 우수한 특성의 초박막을 용이하게 성장시킬 수 있는 새로운 산화제인 N₂O 가스를 이용하여 초박막 실리콘 산화막 성장 공정을 시도하였

으며, 이에 따른 특성 분석을 고찰하였다. N₂O로 Si를 산화시키는 경우, 산화 분위기에 포함된 질소에 의해 산화 초기에 계면에 확산 방해층인 질화산화막(oxynitride) 층이 형성되어서, 매우 얇은 두께에서 확산 속도 지배 영역으로 들어가, 산화 속도가 크게 감소하였다. 또한 두께의 균일성과 재현성이 우수하다. N₂O로 성장시킨 SiO₂ 박막은 Si/SiO₂ 계면으로부터 박막 두께의 1/2정도 되는 곳까지 1~2% 정도의 N이 분포하고 있고, 또한 산화 중 응력 이완(stress relaxation)과 약한 Si-O 결합의 Si-N 결합로의 치환에 의하여 박막내에 스트레인된 Si-O 결합의 양이 감소하였다. SiO₂ 박막을 통한 전기전도 기구는 Fowler-Nordheim 터널링(tunneling)이고, 건식 산화막에 비해 높은 절연 파괴 전압을 갖는다. 산화막 내에 존재하는 전자와 정공의 포획 밀도 및 계면 준위의 밀도는 건식 산화막에 비해서 감소하였다. 또한 전기적인 스트레스를 가했을 때 생성되는 전자 포획의 양과 계면 포획 준위의 양도 감소하였다. 이는 박막내의 약한 Si-O 결합들이 감소하여 전하 트래핑 특성이 향상된 것으로 보인다.

N₂O 분위기에서 Si 기판을 열산화시켜 얻은 SiO₂ 박막의 물성 특성은 일반적인 방법으로 성장시킨 SiO₂ 박막보다 우수하였으며, 아주 얇은 차세대 소자에의 케이트 산화막으로의 응용이 유망하였다.

참 고 문 헌

1. D.A. Antoniadis, J.E. Chung, *IEDM Tech. Dig.*, IEDM-91, 21 (1991)
2. Pieter Balk (Eds), *The Si-SiO₂ system*, Elsevier, New York (1988)
3. H. Fukuda, M. Yasuda, T. Iwabuchi, S. Ohno, *IEEE Electron Device Lett.*, 12, 587 (1991)
4. G. Barbottin, A. Vapaille (Eds), *Instabilities in Silicon devices*, Elsevier, New York (1986)
5. W. Ting, H. Hwang, J. Lee, D.L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 2808 (1990)
6. R. Jayaraman, W. Yang, C.G. Sodini, *IEDM Tech. Dig.*, IEDM-86, 668 (1986)
7. H. Fukuda, T. Arakawa, S. Ohno, *Ext. Abs.*

- of the 22nd Con. on Solid State Dev. and Mat. (SSDM), 159 (1990)
8. S.K. Lai, J. Lee, V.K. Dham, *IEDM Tech. Dig.*, IEDM-83, 190 (1983)
 9. T. Ito, T. Nozaki, H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2053 (1980)
 10. D.J. DiMaria, J. H. Stathis, *J. Appl. Phys.*, 70, 1550 (1991)
 11. T.Y. Chu, W. Ting, J.H. Ahn, S. Lin, D.L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 1412 (1991)
 12. M.M. Moselehi, C.J. Han, K.C. Saraswat, C. R. Helms, S. Shatas, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2189 (1985)
 13. A.S. Grove, *Physics and technology of semiconductor devieces*, Wiley, New York, (1967)
 14. W. Ting, H. Hwang, J. Lee, D.L. Kwong, *J. Appl. Phys.*, 70, 1072 (1991)
 15. S.M. Sze, *VLSI technology*, McGraw-Hill, New York, (1988)
 16. A.C. Adams, T.E. Smith, C.C. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1787 (1980)
 17. S.S. Wong, C.G. Sodini, T.W. Ekstedt, H. R. Grinolds, K.H. Jackson, S.H. Kwan, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1139 (1983)
 18. J. Finster, D. Schulze, F. Bechstedt, A. Meisel, *Surface Science*, 152/153, 1063 (1985)
 19. D. Briggs, M.P. Seah (Eds), *Practical Surface Analysis*, John Wiley and Sons, New York, (1983)
 20. R.P. Vasquez, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, M.L. Naiman, *Appl. Phys. Lett.*, 44, 969 (1984)
 21. S. Ang, S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1254 (1987)
 22. J. Ahn, W. Ting, T. Chu, S.N. Lin, D.L. Kwong, *J. Electrochem. Soc.*, 138, L39 (1991)
 23. K. Yamabe, K. Taniguchi Y. Matsushita, *Proc. 1983 Int. Reliability Phys. Symp. (IRPS)*, 184 (1983)
 24. H. Abe, F. Kiyosumi, K.Yoshioka, M Ino, *IEDM Tech. Dig.*, IEDM-85, 372, (1985)
 25. J.W. McPherson, D.A. Baglee, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1903 (1985)
 26. from *Process monitoring with capacitance-voltage (CV) and current-voltage(I-V)*, Solid State Measurement Co. 1993.
 27. E.H. Nicollian, J.R. Brews, *MOS(metal oxide semiconductor) physics and technology*, John Wiley and Sons, New York, (1982)