

# N<sub>2</sub>O 가스를 사용하여 PECVD로 성장된 Oxynitride 막의 특성

논문  
9-1-2

## Characteristics of Oxynitride Films grown by PECVD using N<sub>2</sub>O Gas

최현식\*, 이철인\*\*, 장의구\*\*

(Hyun-Sik Choi, Cheol-In Lee, Eui-Goo Chang)

### Abstract

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) allows low temperature processing and so it is widely used, but it causes instability of devices due to serious amount of impurities within the film. In this paper, electrical and chemical characteristics of the PECVD oxynitride film formed by different N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub> gas ratio is studied. It has been found that hydrogen concentration of PECVD oxynitride film was decreased from 4.25 x 10<sup>22</sup>[cm<sup>-2</sup>] to 1.18 x 10<sup>21</sup>[cm<sup>-2</sup>] according to the increase of N<sub>2</sub>O gas. It was also found that PECVD oxynitride films have low trap density in the oxide and interface in comparison with PECVD nitroxide films, and has higher refractive index and capacitance than oxide films. In particular, oxynitride film formed in gas ratio of N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>)=0.88 shows increased capacitance and decreased leakage current due to small portion of hydrogen in oxide and the accumulation of nitrogen about 4[atm.%] at the interface.

**Key Words(중요용어)** : PECVD(플라즈마화학기상증착), Oxynitride(질화산화막), Refractive index(굴절율)

### 1. 서 론

반도체의 제조 공정에서 요구되는 초미세 패턴의 제작은 박막이 얇아짐에 따라 공정의 정밀성과 저온성이 요구되므로, 저온에서의 소자 제작이 가능한 화학기상증착(LPCVD, PECVD, APCVD)에 대한 연구가 폭넓게 진행되고 있으며, 특히 플라즈마를 이용한 증착과 에칭공정들이 중요하게 이용되고 있다. 반도체공정에 많이 사용되고 있는 플라즈마 유전체 중의 하나는 질화막이다. 플라즈마 질화막은 구조적 조밀성(2.5-2.8[g/cm<sup>3</sup>])으로 인한 습기와 알칼리 이온에 대한 차폐 효과가 크며 높은 유전 상수(6-9)로 인한 큰 정전용량을 얻을 수 있다는 장점을 지니고 있을 뿐만 아니라, 낮은 온도 증착(250-400[°C])으로 인해 회로상의 금속 배선에

거의 영향을 주지 않으며, 공정변수의 변화에 따른 상호 보완적 스트레스(2×10<sup>9</sup>[dyne/cm<sup>2</sup>])를 가질 수 있고, 비교적 성장율 (200-500[Å/min])이 높은 편이다. 그러나 막내에 15-30[%]정도의 수소를 포함하고 있으며, 실리콘과 계면에서의 화학양론화되지 못한 과잉 실리콘의 영향으로 막내에 포획 중심이 생겨 안정된 박막 형성에 어려움이 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 플라즈마 질화막에 비해 플라즈마 산화막은 낮은 유전 상수(4-6)에도 불구하고, 막내의 소량의 수소 함유(2-9[%])로 인해 계면과 막내의 트랩밀도를 감소시켜 소자의 안정성이 향상됨과 동시에 높은 성장율을 지니고 있는 것으로 나타나고 있다. 그러나 질화막에 비해 상대적으로 낮은 굴절율(1.45-1.50)을 가지며, 정전용량이 감소하는 것으로 나타나고 있다. 플라즈마 산화막의 반응 가스로는 N<sub>2</sub>O, NO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>를 사용하고 있으며, 그중에서도 N<sub>2</sub>O 가스는 N-O의 상대적 낮은 해리에너지(1.7[eV])와 5[%] 이하의 질소를 함유하고 있으므로 계면에서의 트랩밀도를 낮출 수 있다는 장점을 가지고 있어 연구의 대상이 되고 있다.<sup>3,4,5)</sup>

최근, 관심을 모우고 있는 유전체는 산화막과 질

\* : 주성전문대학 전기과 전임강사

\*\* : 중앙대학교 대학원 전기과 박사과정

\*\*\* : 중앙대학교 공과대학 전기과 교수

접수일자 : 1994년 11월 25일

심사완료 : 1995년 3월 27일

화막의 장점을 지니고 있는 oxynitride막이다. 플라즈마 oxynitride막은 질화막 보다 소량의 수소를 함유하고 있을 뿐만 아니라, 막내에 비교적 소량의 질소를 함유함으로써 집적도 증가에 따라 발생하는 소프트에러(soft error) 방지를 위한 정전용량을 증가시킬 수 있으며, 습기와 알칼리 이온에 대한 장벽 효과가 증대됨으로써 소자의 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.<sup>6)</sup> 따라서, 본 논문에서는 플라즈마 화학기상증착에 의해 아르곤가스로 희석시킨 2[%]-SiH<sub>4</sub>,N<sub>2</sub>O와 NH<sub>3</sub>의 가스 혼합비를 변화시켜 주면서 oxynitride막을 형성하여 가스비 변화에 따른 막의 화학적 변화와 물리적 특성을 연구하였으며, MOS소자를 제작하여 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 비저항이 18-22[Ωcm]이고 결정면이 (100)인 직경 5인치인 보론이 도우핑된 P형 CZ-Si 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼는 플라즈마화학기상증착 공정시 기판온도가 낮으므로 형성되는 자연 산화막에 의한 영향을 최대한 줄이기 위해 희석시킨 HF용액(DI water:HF = 50:1)으로 자연 산화막을 제거 한 후 탈이온수(DI water)로 세척하고, N<sub>2</sub>가스로 건조시킨 후 사용하였다. 본 실험에서 사용한 PECVD Chamber는 직경(Φ) 38cm, 전극 직경(Φ) 15[cm]과 전극간의 거리 5[cm]로 만들어져 있다. 텅스텐 할로겐 램프(전력-7.5[W])를 이용하여 온도를 올리며, 그때의 온도는 Cromel-Almel(K 형) Thermalcouple을 이용하여 읽을 수 있도록 되어 있다. 또한, PECVD oxynitride막 형성시 실란,N<sub>2</sub>O 및 NH<sub>3</sub>의 혼합가스를 정확하게 조절하고자 MFC(mass flow controller)를 사용하여 시료를 제작하였다. PECVD oxynitride막 형성을 위해 RF power을 5[watt]로 하며, 압력을 0.5[torr]로 유지하고, 기판온도를 300[°C]로 하였으며, RF는 13.56[MHz]를 인가하였다. 또한 아르곤 가스에 의해 희석된 SiH<sub>4</sub>(2[%]), N<sub>2</sub>O와 NH<sub>3</sub> 가스량의 비를 변화시켜 주면서 시료를 제작하였다. 또한 제작된 시료의 두께는 30-40[nm]가 되도록 증착시간을 조절하였다.

표 1은 본 실험에서 플라즈마 oxynitride막의 형성을 위한 가스비에 따른 공정조건을 나타낸 것이며, 표 1과 같이 가스량을 변화 시켜 주면서 PECVD oxynitride 막을 형성한 후 가스량 변화(N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>))에 따른 막의 결합구조 분석을 DU-65 스펙트로 photometer,FT-IR을 통해 행하

표 1. 플라즈마 oxynitride막의 공정 조건

Table 1. Deposition condition of PECVD oxynitride

Sample	Ar	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	R1:N <sub>2</sub> O+ NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub>	R2:N <sub>2</sub> O/N O+NH <sub>3</sub>
SiON 1	50sccm	1sccm	0sccm	7sccm	7	0
SiON 2	50sccm	1sccm	3sccm	6sccm	9	0.33
SiON 3	50sccm	1sccm	8sccm	6sccm	14	0.57
SiON 4	50sccm	1sccm	12sccm	5sccm	17	0.71
SiON 5	50sccm	1sccm	15sccm	2sccm	18	0.88
SiON 6	50sccm	1sccm	20sccm	0sccm	20	1

였으며, Oxynitride막의 표면과 계면에서의 원소의 성분은 AES(Auger electron spectroscopy)로 분석하였다.

가스량 변화(N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>))에 따라 형성한 PECVD oxynitride 막의 전기적 특성을 고찰하고자 MOS 소자를 제작하여, 반도체 변수 분석기인 Keithley 82-DOS system과 HP 4145B를 이용하여 C-V 및 I-V특성으로 분석하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 가스비 변화(N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>))에 따라 형성된 PECVD 질화막(SiON1), PECVD oxynitride(SiON4), PECVD 산화막 (SiON6)의 막내에 함유된 화학결합 구조와 수소함량을 분석하고자 행한 FT-IR측정이다. 광학적 겹에너지를 구하기 위해 파장에 따른 빛의 투과도(transmittance)를 DU-65 spectro photometer를 사용하여 측정하였고, 광자의 에너지와 흡수계수는 10<sup>4</sup>cm<sup>-1</sup>보다 큰 영역에서 Tauc의 반실형식에 의해 구하였다.<sup>7)</sup>

PECVD oxynitride 막내에는 소자의 불안정 요소로 작용하는 N-H, Si-H, N-H<sub>2</sub>, O-H,Si OH 등의 수소반응기가 SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O와 NH<sub>3</sub> 가스의 충돌이온화 에너지에 의한 해리로 다량 포함되게 된다. 그러나, 그림 1(SiON1, SiON4, SiON6)에서 나타나 듯이 수소반응기 중에서 N-H<sub>2</sub> stretching mode(1560[cm<sup>-1</sup>]), O-H stretching mode (3660 [cm<sup>-1</sup>]), Si-OH stretching mode는 나타나고 있지 않다. 이는 본 실험에서 형성한 가스비 변화에 따른 PECVD oxynitride막내의 투과도 측정에서 N-H<sub>2</sub>, O-H, Si-OH 등의 수소반응기가 관찰되지

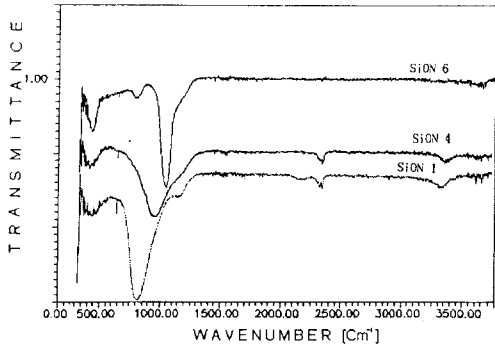


그림 1. 가스량 변화에 의해 형성된 PECVD oxynitride 막의 투과도와 주파수.

Fig. 1. Transmittance(T) and Wavenumber of PECVD oxynitride formed by changing the gas ratio of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>

않을 정도로 소량 (< 1%) 포함되어 있음을 의미한다.[32] 반면에 Si-H stretching mode와 N-H stretching mode는 2100-2300[cm<sup>-1</sup>]과 3300- 3400 [cm<sup>-1</sup>]의 주파수 영역에서 나타나고 있으므로 PECVD oxynitride막내의 수소반응기는 주로 Si-H 결합과 N-H 결합 형태로 존재함을 알 수 있다. 특히 PECVD 질화막(SiON1)의 경우는 Si-N stretching mode(830-890[cm<sup>-1</sup>])의 피크치가 현저히 나타나고 있으며, 가스량(N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>))이 증가할 수록 PECVD 산화막의 주된 반응기인 Si-O stretching mode (1050-1080[cm<sup>-1</sup>])의 피크치로 이동하고 있음을 알 수 있다.

PECVD oxynitride막의 Si-H stretching mode와 N-H stretching mode에 대한 광학적 흡수계수  $\alpha$ 는 그림 1에서 측정된 투과도(Transmittance)를 식 (1)에 적용하여 구하였다.

$$\alpha = -\frac{1}{D} \ln \left[ \frac{-2T_0^2 + \sqrt{4T_0^4 + T^2(1-T_0^2)^2}}{T(1-T_0)^2} \right] \quad (1)$$

(여기에서 T<sub>0</sub>는  $\alpha = 0$  일때의 T의 값으로 T<sub>0</sub> = 0.54이며, D는 막의 두께[cm]이다.)

그림 2는 각 시료의 주파수 대역 중에서 N-H stretching mode의 주파수(3300-3400cm<sup>-1</sup>)에 대한 흡수계수를 예로써 나타낸 것이다. 이와같이 구한 각각의 주파수 대역에 대한 흡수계수를 W.A. Lanford와 M.J.Rand의 연구에 의한 막내의 전체 수소결합밀도에 대한 이론적 계산식 (2)에 적용하여 구하였다.<sup>8)</sup>

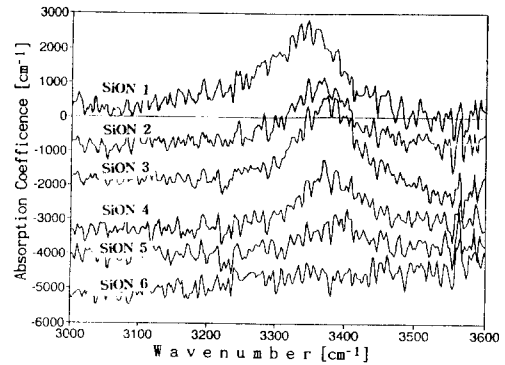


그림 2. 가스량 변화에 의해 형성된 PECVD oxynitride 막의 흡수계수와 주파수.

Fig. 2. Absorption coefficient and Frequency of PECVD oxynitride formed by changing the gas ratio of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>

$$\begin{aligned} \text{전체 H/cm}^2 &= 1.36 \times 10^{17} \times \text{total band area units} \\ &= 1.36 \times 10^{17} \times (1.4 \text{areaN-H} + \text{areaSi-H}) \end{aligned} \quad (2)$$

가스비변화에 따른 PECVD oxynitride 막내의 전체 수소결합밀도를 그림 3에 나타내었다

그림 3에서 알 수 있듯이 PECVD oxynitride 형성에서 N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>)가스비가 높아짐에 따라

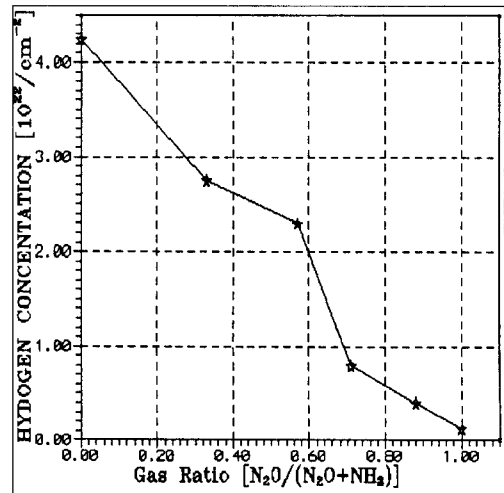


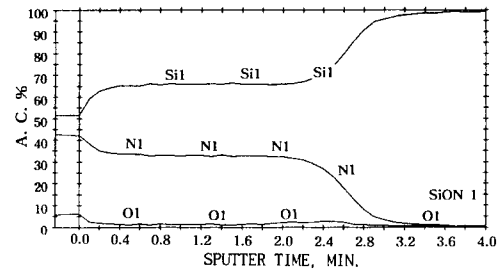
그림 3. 가스량 변화에 의해 형성된 PECVD oxynitride 막의 전체 수소밀도.

Fig. 3. Total hydrogen concentration of PECVD oxynitride formed by changing the gas ratio of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>

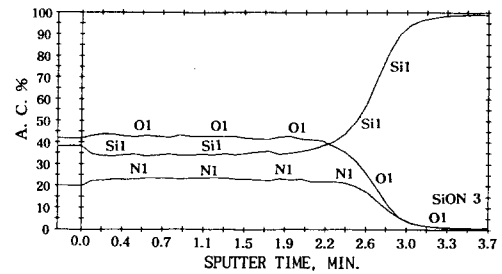
수소결합 밀도는  $4.25 \times 10^{22} [\text{cm}^{-2}]$ 에서  $1.18 \times 10^{21} [\text{cm}^{-2}]$ 로 현저하게 감소하고 있음을 알 수 있었다. 그림 3의 결과를 Si-H, N-H결합으로 분석하여 보면, PECVD oxynitride 막내의 전체 수소결합밀도는  $\text{N}_2\text{O}$  가스량 증가에 따라 감소함을 보이고 있는데, 이는 Si-H (93.93 [Kcal/mole]), N-H (79 [Kcal/mole])결합보다 낮은 결합에너지를 지닌  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$  (59.75[Kcal/mole])의 산소원자가 빨리 활성화 되어 Si-H 결합, N-H 결합과 반응함으로써  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{N}_2$ 을 생성하기 때문이라 생각된다. 또한, 전체 수소결합밀도의 감소에서  $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)=0.71$  이하의 가스비에서 형성한 PECVD oxynitride 막은 Si-H 결합 밀도가 급격한 감소를 보임에 따라 전체 수소 결합 밀도감소에 지배적인 영향을 미치고 있으며, 그 이상의 가스비에서는 N-H 결합밀도가 Si-H 결합밀도보다 더 많은 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 특히  $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)=0.71$  이상의 가스혼합비로 PECVD oxynitride막을 형성시킬 경우 전체 수소밀도가 급격한 감소를 보이고 있다.

그림 4은 가스비 변화( $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)$ )에 따라 형성된 PECVD 질화막( $\text{SiON1}$ ), PECVD oxynitride( $\text{SiON3}$ ,  $\text{SiON5}$ ), PECVD 산화막 ( $\text{SiON6}$ )의 막내에 함유된 실리콘, 질소와 산소의 원자분포를 나타낸 것이다. 그림 4에서 알 수 있듯이 FT-IR의 측정 결과로 부터 구한  $\text{N}_2\text{O}$ 가스량 증가에 따른 Si-H, N-H등의 수소결합 밀도감소는 과잉 실리콘 원자 분포와 질소 원자 분포감소로도 간접적으로 입증되고 있다. 또한  $\text{N}_2\text{O}$ 가스량 증가에 따라 활성화된 산소원자가 실리콘 원자와 반응함으로써  $\text{SiO}_2$ 막을 형성함과 동시에 과잉실리콘의 원자분포도 감소시킨 것이라 생각된다. 그러므로 PECVD oxynitride막 형성에서  $\text{N}_2\text{O}$  가스량이 증가 할 수록 막내의 수소밀도는 감소하며, 과잉실리콘의 감소를 이끌고 단결정 산화막에 근접하게 됨을 알 수 있다. 또한 일반적으로 소자제작에 적용하고 있는 PECVD 질화막( $\text{SiON1}$ )은 과잉실리콘원자와 다량의 수소를 포함하고 있어, 이것이 소자의 불안정요소로 작용하리라 예상된다.

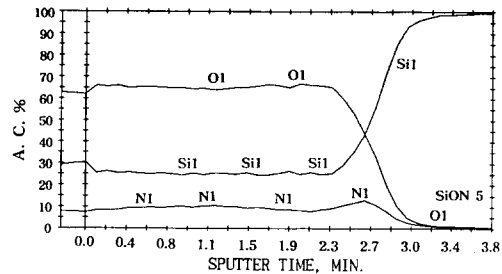
그리고 PECVD 산화막( $\text{SiON6}$ )은 실리콘의 원자분포가 26[atm.%]로 낮은 분포를 보이고 있는데 비해 산소의 원자 분포가 72[atm.%]로 나타나고 있으므로 과잉 산소원자분포가 나타나고 있으며, 그림1(c)에서 O-H stretching mode( $3650[\text{cm}^{-1}]$ )의 피크치가 나타나고 있으므로 기공(porous)을 포함한 상태로 형성되어 있음을 알 수 있었다. 또한  $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3) = 0.88(\text{SiON5})$  이상의 가스비에서 산소풍부층이 형성되고 있으나,  $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+$



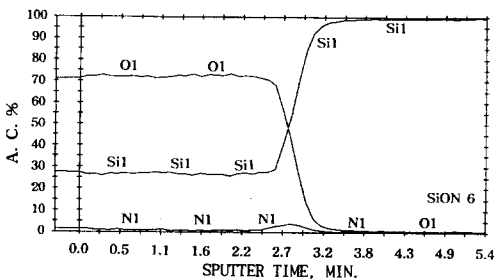
( a ) SiON 1



( b ) SiON 3



( c ) SiON 5



( d ) SiON 6

그림 4. 가스량 변화에 의해 형성된 PECVD oxynitride 막의 AES depth 프로파일.

Fig. 4. AES depth profile of PECVD oxynitride formed by changing the gas ratio of  $\text{N}_2\text{O}$  to  $\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3$ .

( a ) SiON 1 ( b ) SiON 3  
( c ) SiON 5 ( d ) SiON 6

$\text{NH}_3) = 0.88$ 의 PECVD oxynitride막( $\text{SiON5}$ )은 계

면에서의 질소 축적(pile up)이 형성되어 불순물 확산에 대한 우수한 확산장벽 역할을 할 것이며, 정전용량도 증가하리라 생각된다.

그림 5은 가스량을 N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>)=0-1로 변화시켜 성장시킨 PECVD 유전체의 굴절율을 나타내었다. 굴절율은 N<sub>2</sub>O 가스량 증가에 따라 점차 감소함을 보여 주고 있다. PECVD 질화막(SiON1)은 1.82 정도로 LPCVD 질화막(2.05), 암모니아로 질화된 질화막(2.1) 보다 낮게 나타나고 있으며, 또한 N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>) = 0.33-0.81의 PECVD oxynitride 막(SiON2-SiON5)은 1.67-1.48로 O<sub>2</sub>로 산화시킨 열적 산화막(1.46) 보다 높게 나타나고 있으나, Y.Cros 등이 보고한 1.7-1.52보다는 다소 낮은 값이다.<sup>9)</sup> PECVD 비정질산화막(SiON6)은 굴절율이 1.42로 가장 감소된 값을 보이고 있다. 이러한 굴절율의 변화는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O의 조건 변화에 따른 막질 변화에 기인한 것으로 생각된다. E.Bartran 등은 PECVD 질화막에서 Si/N 비 증가와 함께 굴절율도 증가 한다고 보고하였다.<sup>9)</sup> 그러나 PECVD oxynitride의 경우는 Si/N의 비율 보다는 O/(O+N) 비율의 영향이 더 클을 알 수 있다. SiON1에서 SiON6으로 N<sub>2</sub>O 가스량을 증가 시킴에 따라 O/(O+N)의 비율이 0.06에서 0.97로 증가하여 굴절율을 낮춘 것이라 생각된다. PECVD 질화막(SiON1)의 경우 E.Bartran등이 보고한 굴절율(1.8-2.1) 보다 다소 낮은 값을 보이는 것은 질소

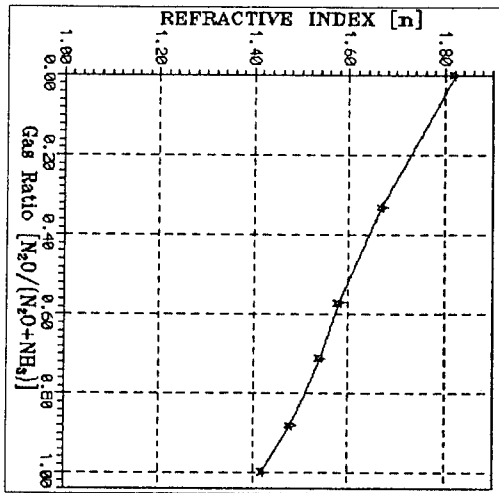
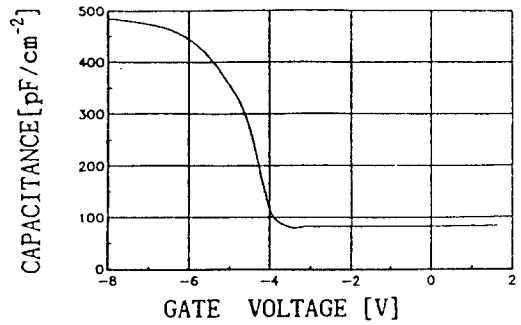


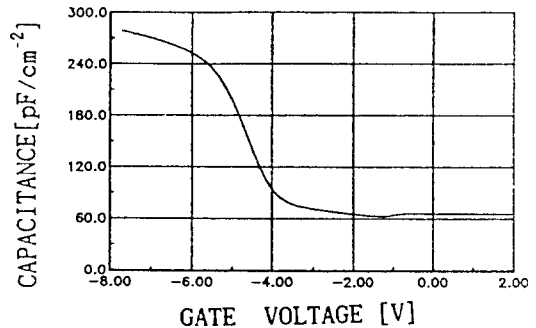
그림 5. 가스량 변화에 의해 형성된 PECVD oxynitride 막의 굴절율.  
Fig. 5. Refractive index of PECVD oxynitride formed by changing the gas ratio of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>.

의 함유량이 33 [atm.%]로 다소 적은양이 포함되어 있으며, PECVD 산화막(SiON2-SiON5)의 경우는 막내에 과잉 산소원자가 72 [atm.%] 정도 분포하기 때문이라 생각된다.

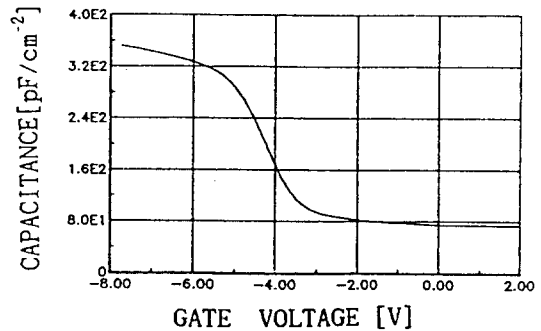
그림 6은 가스량변화 (N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>))에 따른



( a ) SiON 1



( b ) SiON 3



( c ) SiON 5

그림 6. 가스량 변화에 의해 형성된 PECVD oxynitride 막의 고주파 C-V 곡선.

Fig. 6. High-frequency C-V curve of PECVD oxynitride formed by changing the gas ratio of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>.

( a ) SiON 1 ( b ) SiON 3  
( c ) SiON 5

PECVD oxynitride막 (SiON1, SiON3, SiON5)의 고주파 C-V곡선을 보였다. 그림 6에서 나타난 바와 같이 N<sub>2</sub>O 가스량 증가에 따라 정전용량은 485 [pF/cm<sup>2</sup>]에서 222[pF/cm<sup>2</sup>]으로 감소함을 알 수 있다. 그러나 SiON5에서 정전용량이 340 [pF/cm<sup>2</sup>]로 증가하는 것은 계면에서의 질소 분포가 막내보다 4[atm.%] 정도 많은 분포를 보임으로 인한 유전율 증가에 기인한 때문이라 생각된다.

N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>) 가스량 변화에 따른 PECVD oxynitride 막의 고주파 C-V곡선의 측정 결과 플랫폼전압은 그림 7과 같이 나타났다.

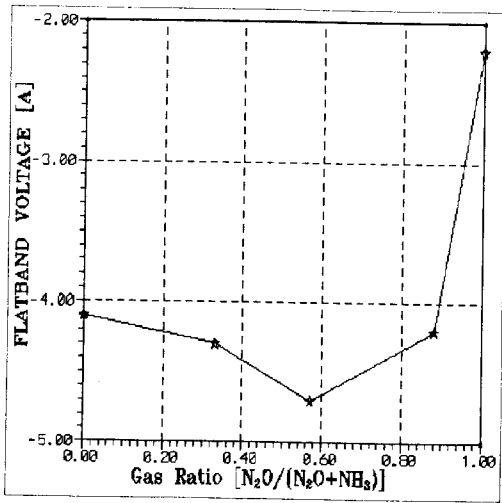


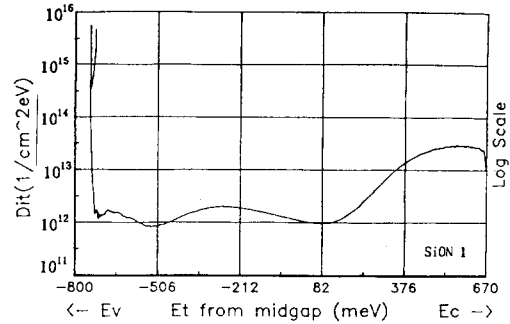
그림 7. 가스량 변화에 의해 형성된 PECVD oxynitride 막의 플랫폼전압.

Fig. 7. Flatband voltage of PECVD oxynitride formed by changing the gas ratio of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>.

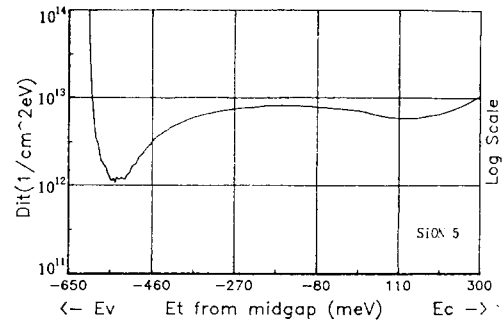
PECVD 질화막은 -4.1[V]를 나타내었으며 N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>)=0.57까지 -4.7[V]로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 막과 계면에서의 화학양론화(stoichiometry) 되지 못한 과잉실리콘의 분포로 인한 Si-Si결합이 에너지대역사이에 국부적인 트랩상태를 형성하기 때문으로 생각된다. 또한 산소와 질소반응기의 화학반응에서 중성산소 vacancy로부터 활성화된 전자가 질소로 인해 형성된 N-H(+)<sup>o</sup>로 대전된 N<sub>4</sub><sup>+</sup>에서 트랩되어 positive E와 중성 N<sub>4</sub><sup>o</sup>을 형성함에 따라 트랩밀도를 증가시킨 것이라 보여진다. 그리고 막내의 화학양론화(stoichiometry) 되지 못한 질소의 분포는 계면과 막내에 트랩 밀도를 증가시키는 작용을 할 것이며 플랫폼 전압을 높이는 동시에 문턱전압을 불안정하게 할 것이다.<sup>10)</sup> 반면에 SiON 5와 SiON 6의

시료에서는 실리콘원자의 감소로 인해 국부적인 트랩상태가 현저히 줄었을 뿐만 아니라, Si-H, N-H의 결합밀도 감소에 따라 막내부와 계면에 트랩밀도 감소가 이루어져 플랫폼전압이 낮아진 때문이라 생각된다.

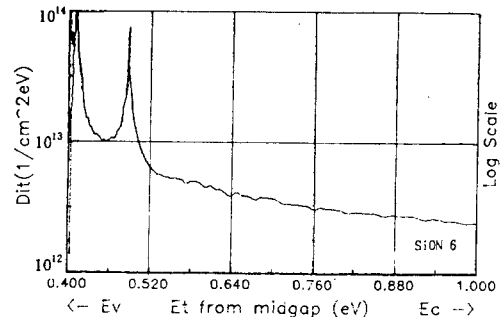
가스량 변화(N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>))에 따라 형성시킨



( a ) SiON 1



( b ) SiON 5



( c ) SiON 6

그림 8. 가스량변화에 따른 PECVD oxynitride와 실리콘 사이의 계면상태밀도.

Fig. 8. Interface trapped density of PECVD oxynitride formed by changing the gas ratio of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>.

( a ) SiON 1 ( b ) SiON 5

( c ) SiON 6

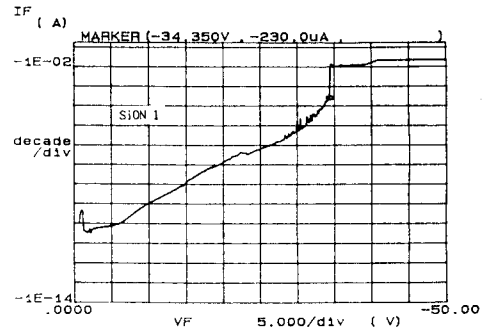
PECVD oxynitride막의 계면상태 밀도를 구한 결과를 그림 8(SiON1,SiON5,SiON6)에 나타내었다.

PECVD oxynitride 막의 계면상태 밀도는 PECVD 질화막(SiON1)에서  $2 \times 10^{22}$  [cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup>]로 나타났는데 비해 N<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>=0.33,0.57, 0.71, 0.88인 PECVD oxynitride막(SiON2-SiON5)은  $6 \sim 7.5 \times 10^{22}$  [cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup>]의 계면상태 밀도로 약간의 증가를 보이며, PECVD 산화막(SiON6)은  $5 \times 10^{22}$  [cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup>]의 계면상태 밀도로 다소 감소하고 있다. 대체로 PECVD oxynitride막의 계면상태 밀도는 열적질화막이나 재산화막의 계면상태 밀도인  $9 \times 10^{11}$ [cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup>]보다 높은 값을 보이고 있는데, 이는 FT-IR 측정에서 보이고 있는 수소반응기의 함유량과 시료 제작 후 PECVD까지의 자연산화막에 의한 영향이라 생각된다. 이러한 수소반응기는 Si-H 결합 형성으로 계면트랩을 패시베이션(passivation)하는 장점을 지니고 있으나, hot carrier, 이온화방사 등이 주입될때 Si-H결합의 해리로 계면트랩밀도를 발생시키는 원인이 될 수 있다. 유전체 내의 깨어진 Si-H 결합의 해리에 의해 발생한 이동성 호일은 막내에서 (+)로 대전된 trivalent Si을 생성하며 중성 interstitial수소 원자는 계면으로 확산하여 약하게 결합된 Si-Si와 Si-O을 해리시킬 가능성이 있다. 또한 막의 계면에서 Si-H, Si-OH결합과 실리콘의 현수결합을 이끄는 등 소자의 트랩밀도를 증가시키는 요소로 작용한다.

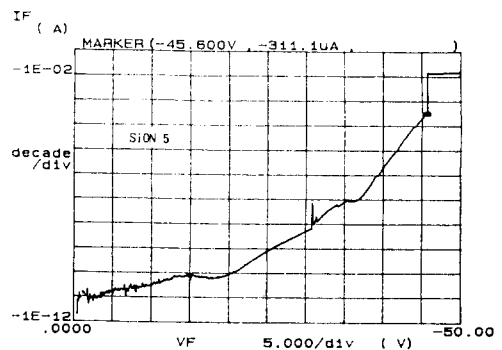
최근에 PECVD oxynitride막의 계면상태 밀도는 400[°C]의 질소어닐링에 의해 대략  $5 \times 10^{10}$ [cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup>]정도로 낮출 수 있다는 연구 결과가 나오고 있으므로, 어닐링 처리에 의해 계면상태 밀도는 개선시킬 수 있을 것으로 기대 된다.<sup>11,12)</sup>

그림 9 (SiON1,SiON5,SiON6)는 가스량 변화 N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>)에 따라 형성시킨 PECVD oxynitride막을 게이트 유전체로 사용한 MOS소자의 I-V 특성을 나타내었다.

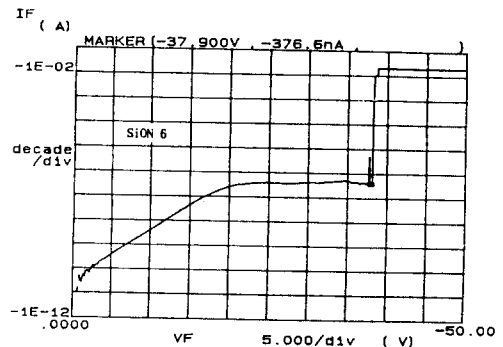
그림 9를 비교해 보면 N<sub>2</sub>O가스량 증가에 따라 누설전류가 감소하는 것으로 나타나고 있다. 이는 PECVD 질화막(SiON1)에서 계면과 막내의 실리콘 풍부층과 다량의 수소밀도 분포로 인해 트랩밀도가 증가하여 다소 높은 누설전류를 이끄는 것으로 추측되며 또한 PECVD 산화막(SiON6)의 경우는 계면에서 화학양론화 되지 못한 다량의 실리콘으로 인한 영향이라 생각된다. 이중에서도 N<sub>2</sub>O/(N<sub>2</sub>O+ NH<sub>3</sub>) = 0.88은 다른 시료에 비해 계면에서의 질소밀도가 높으므로 인해 PECVD산화막보다 전전계 영역에서 낮은 누설전류를 나타내고 있는



( a ) SiON 1



( b ) SiON 5



( c ) SiON 6

그림 9. 가스량 변화에 의해 형성된 PECVD oxynitride 막의 I-V 특성.

Fig. 9. I-V characteristics of PECVD oxynitride fomed by changing the gas ratio of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>.

( a ) SiON 1 ( b ) SiON 5

( c ) SiON 6

것이라 생각된다.

#### 4. 결 론

가스비(N<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>O+NH<sub>3</sub>)변화에 의해 형성 PECVD

oxynitride막을 실험을 통하여 물리적, 전기적 특성을 조사 분석하여 그 주요 내용을 요약하면 다음과 같다.

1. PECVD oxynitride막은 가스량 변화에 따라 수소밀도의 주된 요인인 Si-H, N-H 결합을 각각  $1.225 \times 10^{22}$ - $0.1 \times 10^{10}$ [ $\text{cm}^{-2}$ ],  $1.395 \times 10^{22}$ - $3.29 \times 10^{21}$  [ $\text{cm}^{-2}$ ] 정도 포함하고 있다. 이는  $\text{N}_2\text{O}$ 가스량 증가에 따라 산소가 수소반응기와 결합하는 양이 늘어나기 때문이다.
2. AES 분석으로 PECVD 질화막과 PECVD 산화막은 과잉의 실리콘과 산소 분포를 나타내고 있다. 이 중에서도  $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3) = 0.88$ 에서 막내의 질소 분포는 현저한 감소를 보이고 있으나, 계면에서 질소원자의 분포가 4 [atm.%] 정도 높게 분포하고 있다.
3. 굴절율은 Si/N비보다 O/(O+N)비에 의해 변화하는 것으로 나타났으며, 정전용량은  $\text{N}_2\text{O}$  가스 증가와 함께 감소하는 것으로 나타나고 있다. 이러한 감소는 PECVD oxynitride 막내의 실리콘, 질소와 산소 함량에 따른 유전상수의 변화에 기인한 것이다. 그러나  $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)=0.88$ 의 가스비에서는 막내보다 계면에서의 질소분포가 4[atm.%]정도 높으므로 인해 유전상수는 커지며 이에따라 정전용량은 증가 하였다.
4. PECVD oxynitride막과 실리콘 계면에서의 트랩밀도는  $6-7 \times 10^{12}$ [ $\text{cm}^{-2}$  eV] 정도의 비교적 높은 값을 나타내고 있다.
5. 전도전류는 PECVD oxynitride막( $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3)=0.88$ )이 인가된 전계에 따라 질화막과 산화막에 비해 다소 감소하는 것으로 나타났다. 이는 PECVD 질화막 보다 소량의 수소 밀도를 가지고 있으며 PECVD산화막보다는 계면에서 질소의 분포로 인해 불순물에 대한 장벽 효과가 나타났기 때문이다.

### 참 고 문 헌

1. Stephen M , Rossnagel, Jerome, J.cuomo and William D .Westwood, "PECVD OF DIELECTRIC FILMS". Handbook of plasma processing technology, pp.271-273, 1990.
2. E.Broszeit,W.D.Munz,"Preparation of PECVD silicon nitride and PECVD-oxide layers for Semiconductor Production in an ASM

- Horizontal-Tube-System," Plasma Surface Engineering , Vol. 2, pp.435-441, 1989.
- 3 B.K.Ip,K.C.Kao and D.J.Thomson," Charge and defects in  $\text{SiO}_2$  films deposited by Plasma-Enhanced chemical vapor deposition at low temperatures", Solid-State Electronics, Vol.34, No.2, pp.123-129, 1990.
- 4 A.C.Adams,"Characteristics of Plasma-Deposited Silicon Dioxide,"J.Electrochem. Soc.,: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 128, pp.1545-1551, 1991.
- 5 D.A.Buchanan, et al.," Trapped positive charge in plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon dioxide films," J.Appl.Phys.Lett., Vol. 56, No. 11, 1990.
6. Y.Cros,et al.,"Study of PECVD silicon oxynitride Thin layers as ISFET sensitive Insulator surface for pH Detection," J.Electrochem. Soc., Vol.139, No.2, pp.507-511, 1992.
7. J.Tauc, R.Grigorovici, and A.Vancu, Phys. Status Solidi, Vol.15, p.627, 1966.
8. W.A.Landford and M.J.Rand," The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride", J.Appl.Phys., Vol. 49(4), 1978.
9. E.Bertran ,et al." Optical and electrical properties of a- $\text{Si}_x\text{N}_y$ :H films prepared by plasma using  $\text{N}_2$ + $\text{SiH}_4$  gas mixtures", Non-Crystalline Solids, Vol.137, pp.895-898, 1991.
10. J.H.Stathis,et al.,"E' centers and nitrogen-related defects in  $\text{SiO}_2$  films", J. Appl. Phys.Lett., Vol.56, pp.2111-2113, 1990.
11. Hideo Izawa, et al.,"Low Temperature Deposition of High Quality Silicon Oxide Films", Extened Abstractof the 21st Conference on Solid State Device and Materials, pp.183-186, 1990.
12. 장의구,최현식,서용진,김태형,김창일, "PECVD 산화막의 온도의존성과 RTP 어닐링 효과", 전기전자재료학회 추계학술대회 논문집,pp.34-38, 1992.



**저자소개**



**최현식**

1964년 3월 24일생. 1987년 중앙대학교 전기공학과 졸업. 1989년 중앙대학교 전기공학과 대학원(석사). 1994년 중앙대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 청주 주성전문대학 전기공학과 전임 강사



**장의구**

1943년 3월 9일생. 1972년 중앙대학교 전기공학과 졸업. 1975년 2월 중앙대학교 전기공학과 석사. 1983년 2월 동 대학교 전기공학과 공학박사. 1987년 1월 88년 1월 Arizona 주립대 연구교수. 1995년 현재 중앙대학교 전기공학과 교수.



**이철인**

1962년 6월 20일생. 1986년 중앙대학교 전기공학과 졸업 1988년 중앙대학교 전기공학과 대학원(석사). 현재 중앙대학교 대학원 전기공학과 박사과정.