

Characteristics of reoxidation of nitrated oxide for gate dielectric of charge trapping NVSM

Sang-Eun Lee, Tae-Hyeon Han and Kwang-Yell Seo[†]

Dept. of Electronic Materials Engineering, Kwangjuon University, Seoul 139-701, Korea

(Received July 6, 2001)

Abstract The characteristics of NO/N₂O annealed reoxidized nitrated oxide being studied as super thin gate oxide and gate dielectric layers of Non-Volatile Semiconductor Memory (NVSM) were investigated by Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry (D-SIMS), Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS), and Auger Electron Spectroscopy (AES). The specimen was annealed by NO/N₂O after initial oxide process and then reoxidized for nitrogen redistribution in nitrated oxide. Out-diffusion of incorporated nitrogen during the wet oxidation in reoxidation process took place more strongly than that of the dry oxidation. It seems to indicate that hydrogen plays a role in breaking the Si ≡ N bonds. As reoxidation proceeds, incorporated nitrogen of NO/N₂O annealed nitrated oxide is observed to diffuse toward the surface and substrate at the same time. ToF-SIMS results show that SiON species are detected at the initial oxide interface, and Si₂NO species near the new Si-SiO₂ interface that formed after reoxidation. These SiON and Si₂NO species most likely to relate to the origin of the state of memory charge traps in reoxidized nitrated oxide, because nitrogen dangling bonds of SiON and silicon dangling bonds of Si₂NO are contained defects associated with memory effect.

Key words Non-volatile memories, Reoxidized nitrated oxide, Memory traps, Nitrogen distribution, N₂O anneal, NO anneal, SiLVV spectrum

전하트랩형 NVSM의 게이트 유전막을 위한 질화산화막의 재산화특성에 관한 연구

이상은, 한태현, 서광열[†]

광운대학교 전자재료공학과, 서울, 139-701

(2001년 7월 6일 접수)

요 약 초박막 게이트 유전막 및 비휘발성 기억소자의 게이트 유전막으로 연구되고 있는 NO/N₂O 열처리된 재산화 질화산화막의 특성을 D-SIMS(Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry), ToF-SIMS(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), AES(Auger Electron Spectroscopy)으로 조사하였다. 시료는 초기산화막 공정후에 NO 및 N₂O 열처리를 수행하였으며, 다시 재산화공정을 통하여 질화산화막내 질소의 계분포를 형성토록 하였다. 재산화에 있어서 습식산화시 공정에 사용된 수소에 의한 영향으로 계면 근처에 축적된 질소가 Si ≡ N 결합을 쉽게 이탈함에 따라 방출이 촉진되어 건식산화에 비하여 질소의 감소가 더욱 두드러지게 나타났다. 재산화에 따른 질화산화막내 질소의 거동은 외부로의 방출과 기판으로의 확산이 동시에 나타난다. 재산화후 질화산화막내 축적된 질소의 결합종을 분석한 결과, 초기산화막 계면근처의 질소는 SiON의 결합종이 주도로 나타나는 반면 재산화 후 새롭게 형성된 Si-SiO₂ 계면근처로 확산한 질소는 Si₂NO 결합종이 주로 검출된다. SiON에 의한 질소의 미결합종과 Si₂NO에 의한 실라콘의 미결합종은 기억특성에 기여하는 결합을 포함하기 때문에 재산화 질화산화막내 존재하는 SiON과 Si₂NO 결합종은 모두 전하트랩의 기원과 관련된 결합상태로 예상된다.

1. 서 론

플래시 메모리로 대변되는 NVSM(Non-Volatile Semi-

conductor Memory)은 산업용의 한계를 벗어나 휴대용 가전의 보급이 점진적으로 확대되면서 화상 및 음성정보 저장매체로 이용되기 시작하였다. NVSM은 크게 플래시 메모리와 같은 부유(floating) 게이트형과 MONOS(Metal-Oxide-Nitride-Oxide Semiconductor) 메모리와 같은 전하 트랩형으로 구분된다. 부유 게이트형 플래시 메모리는 양산이 용이하고 제품의 신뢰성이 우수하여 하드디스크를

[†]Corresponding author

Tel: 82-2-940-5163

Fax: 82-2-941-6008

E-mail: kyseo@daisy.gwu.ac.kr

대치할 수 있을 정도의 대표적인 비휘발성 반도체 기억소자로 알려져 있다. 그러나 프로그래밍을 위하여 12 V 정도의 높은 전압이 요구되며 향후 저전압 및 고집적화에 따른 신뢰성의 저하, 상대적으로 높은 전력소모, 읽기/쓰기에서의 지연은 휴대장치에서 많은 제한적인 요소를 포함하고 있다. MONOS 메모리는 학술적인 많은 연구에도 불구하고 시장성에 밀려 우주 항공 분야와 같이 내방사성이 요구되는 제한적인 부분에만 일부 적용되고 있다[1]. MONOS 메모리의 성장을 제한하는 요소로는 기억유지능력에 대한 신뢰성과 기록/소거 반복에 따른 물리적인 열화이다. 현재의 반도체 공정에 따르면 20 Å~50 Å 정도로 초박막 적층 ONO (Oxide-Nitride-Oxide) 유전막을 제작하는 기술은 보편적으로 적용 가능하다고 알려져 있어 유전막 개발을 통한 소자의 신뢰성만 확보된다면 차세대 NVSM을 대표할 수 있을 것으로 예상된다. 반도체 기억소자를 위한 초박막 게이트 유전막 및 터널 산화막에 대한 연구는 스케일-다운의 한계를 극복하고 스케일링에 따라 나타나는 신뢰성의 문제를 보완하는 방향으로 이루어지고 있다. 이렇게 도입된 대표적인 공정에는 NO(nitric oxide) 또는 N₂O(nitrous oxide) 열처리 공정이 있으며 공정의 최적화를 위하여 많은 연구와 실험이 진행되고 있다[2, 3].

본 연구는 전하트랩형 비휘발성 기억소자의 개발을 위하여 적층 ONO 유전막을 대치할 수 있는 새로운 재산화 질화산화막(reoxidized nitrided oxide, abbr. RONO)에 대하여 분석 고찰한 것이다. 기존의 질화산화막은 산화막의 신뢰성 향상에 제한적으로 응용되고 있으나 이와 관련된 물성적인 연구는 매우 미흡하며 특히 재산화 공정에 대한 평가도 이루어지지 못하고 있다. 재산화 질화산화막은 구조적인 측면뿐만 아니라 기능적인 측면에서도 트랩내 전하를 축적하는 ONO 적층 유전막과 흡사하다. 그러나 적층 ONO 유전막과 달리 한번의 공정(in-situ process)으로 적층 유전막의 제작이 가능하며 산화막의 두께조절이 매우 용이하다는 장점을 가진다. 이러한 재산화 질화산화막에서 질소의

분포 및 결합상태에 관한 조사는 질화산화막 및 재산화 질화산화막의 특성을 물성적으로 연구하고 게이트 유전막내 트랩의 기원을 규명하는데 응용된다.

2. 실험

소자의 제작을 위하여 사용한 웨이퍼는 비저항이 9~12 Ω-cm(100)의 p형 실리콘 반도체이다. 게이트 유전막은 초기 산화막을 800°C에서 8~9분 동안 습식산화법으로 제작하고 NO 또는 N₂O 열처리 공정을 진행하여 실리콘기판과 산화막 사이에 질소층이 존재하는 질화산화막을 형성시켰다. 재산화 질화산화막은 추가적인 재산화공정에 의하여 실리콘 기판과 질화산화막의 질소층 사이에 새롭게 산화막을 성장시켜서 ONO 박막을 제작하였다. 제작공정 조건에 따른 질소의 함량 및 분포를 조사하기 위해서 D-SIMS (IMS-6F), ToF-SIMS(ToF-SIMS IV), AES(PHI 4300) 분석을 수행하였으며, 이때 D-SIMS의 경우 질소의 분포는 Cs 이온과 결합된 CsN⁺ 형태의 이차이온으로 결정하였고 ToF-SIMS는 검출감도가 우수하고 질량간섭이 적은 음이온을 택하여 조사하였다. 다양한 공정으로 제작한 소자를 나타내면 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 습식 및 건식 재산화에 의한 NO 질화산화막내 질소의 분포

재산화 공정은 질소의 재분포를 이루게 하여 트랩 분포에 영향을 줄 것으로 예상된다. 따라서 NO 열처리 직후와 건식 및 습식산화법을 이용하여 재산화를 수행한 다음 질소의 분포를 D-SIMS 분석으로 비교하였으며 그 결과는

Table 1
Sample preparation conditions

| Sample No. | Initial oxide [nm] | Anneal | | 1st Reoxidation (Wet/Dry) | | 2nd Reoxidation (Dry) | |
|------------|--------------------|------------------|----------------|---------------------------|-----------------|-----------------------|----------|
| | | Gas | Condition | Method | Condition | Temp. | Time |
| 1 | 6.7 | NO | 900°C, 30 min. | - | - | - | - |
| 2 | | | | Wet | 850°C, 9.5 min. | - | - |
| 3 | | | | - | - | 900°C | 100min. |
| 4 | 6.0 | N ₂ O | 1050°C, 25min. | Dry | 1050°C, 7 min. | - | - |
| 5 | | | | - | - | - | - |
| 6 | | | | Dry | 900°C, 55min. | - | - |
| 7 | | | | - | - | 900°C | 50 min. |
| 8 | | | | - | - | - | 100 min. |
| 9 | | | | - | - | - | 150 min. |

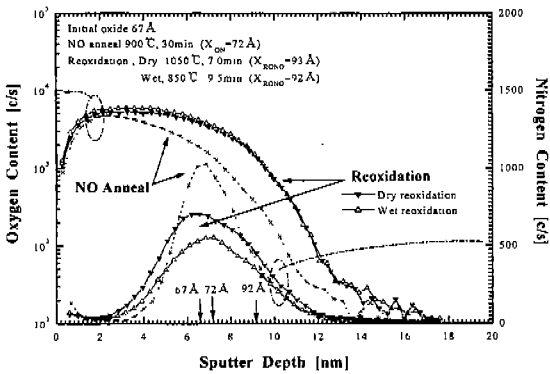


Fig. 1. Nitrogen and oxygen in-depth profiles in NO annealed RONO for two different reoxidation methods.

Fig. 1과 같다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 NO 열처리한 질화산화막의 질소는 Si-SiO₂ 계면 근처에 축적된다. 이를 습식산화법에 의하여 재산화했을 때 질소의 농도는 약 50% 감소하였으며 피이크의 폭은 증가한 것으로 조사되었다. 건식산화를 실시한 결과 NO 열처리 후의 질소농도에 비하여 감소하기는 하였으나 습식산화대비 질소농도는 높게 나타남을 알 수 있다. 이때 건식산화는 산화막의 성장률이 낮기 때문에 공정온도를 습식산화에 비하여 높게 선정하여 공정시간을 제한하였다. 습식 및 건식산화에 따른 재산화 질화산화막내 질소의 거동을 분석한 결과 재산화막 두께는 동일하였으나 높은 공정온도를 적용한 건식산화법에 비하여 수소가 주입되는 습식산화법이 질소의 방출을 촉진함에 따라 축적된 질소의 농도가 상대적으로 적음을 알 수 있다. Fig. 2와 Fig. 3은 질화산화막에 대하여 각각 건식 및 습식법으로 재산화하고 ToF-SIMS를 이용하여 다양한 질소 결합종의 깊이분포를 조

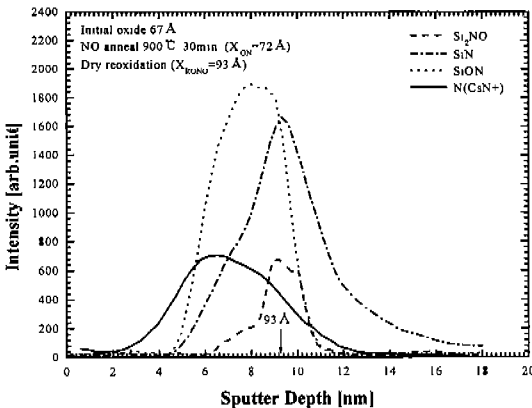


Fig. 2. Comparison of SiN, SiON and Si₂NO by ToF-SIMS (dotted line) to CsN⁺ by D-SIMS (solid line) for NO anneal and dry reoxidation.

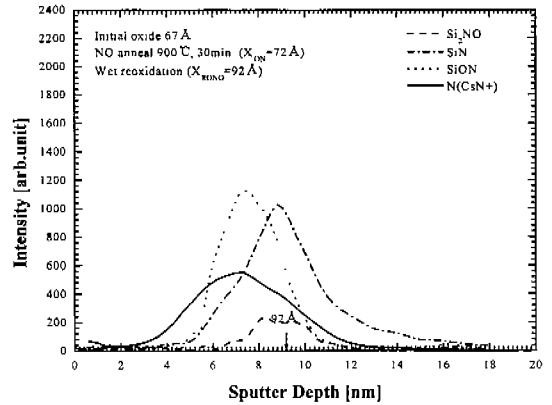


Fig. 3. Comparison of SiN, SiON and Si₂NO by ToF-SIMS (dotted line) to CsN⁺ by D-SIMS (solid line) for NO anneal and wet reoxidation.

사한 결과이다. Fig. 2와 Fig. 3을 비교할 때 건식 산화법에 의하여 제작된 재산화 질화산화막의 경우가 습식 재산화에 의한 유전막보다 전체 결합종의 검출이 증가하였으며 SiON 결합종의 분포는 NO 열처리에 의하여 새롭게 형성된 계면근처에 존재하며 SiN 결합종은 강한 계면특성으로 인하여 주로 Si-SiO₂ 계면에 나타남을 알 수 있다. Si₂NO 이온은 과잉실리콘이 존재하는 경우에 주로 나타나며 그 분포는 Si-SiO₂ 계면근처 재산화막내 존재한다. D-SIMS와 ToF-SIMS는 서로 다른 1차 이온을 사용하였으며 검출하는 2차 이온의 성질이 다르기 때문에 직접적인 비교는 어렵다. 특히 이온의 극성에 따라 서로 다른 산화막과 계면에서의 모체효과(matrix effect)로 인하여 질소의 분포와 거동을 연구하는데 많은 어려움이 따른다[4].

산화법을 달리할 때 나타나는 결합종의 분포와 검출강도를 비교 분석한 결과는 Fig. 4와 같다. SiON 결합종은 산화막내 질소의 분포를 나타내는 주 결합종이라 판단되며

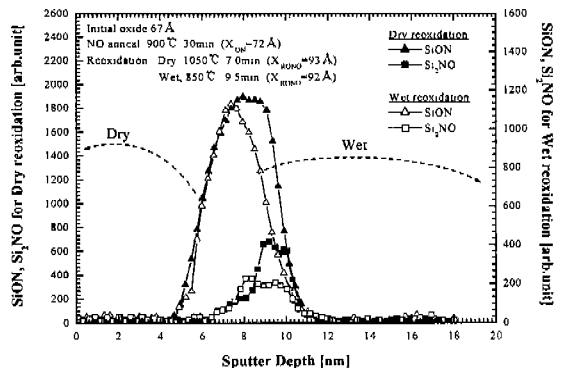


Fig. 4. SiON and Si₂NO species in-depth profiles measured by ToF-SIMS for different reoxidation methods.

재산화 질화막에서 질소의 분포를 가장 정확히 표현한다.

건식산화법에 의하여 제작된 재산화 질화산화막에서 SiON 피이크는 NO 열처리 공정에 의하여 생성되었던 산화막내 매몰된 계면에서부터 재산화에 의하여 새롭게 형성되는 Si-SiO₂ 계면근처까지 분포하는 것으로 조사되었다. 반면 습식 산화시 SiON 피이크는 주로 NO 열처리 직후의 계면 근처에 존재하며 재산화막내의 질소는 적게 존재하는 것으로 조사되었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 습식 재산화시 수소에 의한 효과로 인하여 다량의 질소를 표면으로 방출 시킨 결과로 생각된다.

Si₂NO 결합종은 건식산화법에 의하여 제작된 유전막에서 상대적으로 높은 검출강도를 나타내는데 이는 건식산화시 다량의 질소가 재산화막내 분포하기 때문으로 생각되며 재산화막은 질소와 결합된 과잉의 실리콘이 상대적으로 많이 존재하는 것으로 예상된다.

3.2. 재산화 시간에 따른 NO/N₂O 질화산화막내 질소의 분포

Fig. 5는 N₂O 열처리 후 재산화에 따른 질화산화막내 축적된 질소의 깊이분포 변화를 D-SIMS로 조사한 결과이다. 재산화 시간이 증가함에 따라 유전막내 질소 피이크는 감소하였으며 피이크 폭은 증가하였다. 또한 2차 재산화에서 질소의 분포가 표면으로 이동하는 것이 관찰되었다. Fig. 6은 ToF-SIMS를 이용하여 SiN 결합종의 깊이분포를 조사한 결과이다. SiON 및 Si₂NO과 같은 결합종은 질량 간섭으로 인하여 분석에 많은 어려움이 있기 때문에 모든 시료에서 조사하지 못하였다. 재산화를 50분, 100분, 150분으로 증가시킴에 따라 질소의 기판방향으로의 확산이 확인되었으며 이는 재산화시 질소의 분포가 초기산화막 계면

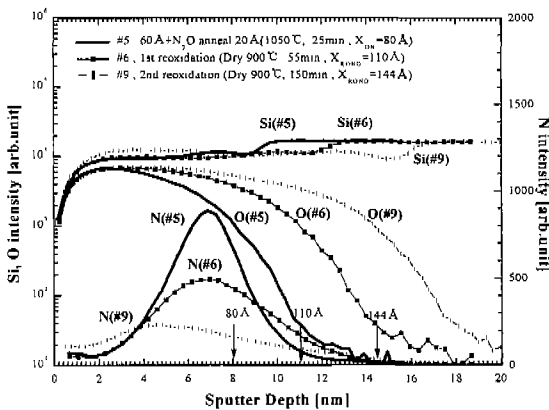


Fig. 5. Nitrogen (CsN⁺), silicon (CsSi⁺) and oxygen (CsO⁺) in-depth profiles measured by D-SIMS in N₂O annealed RONO for different reoxidation times.

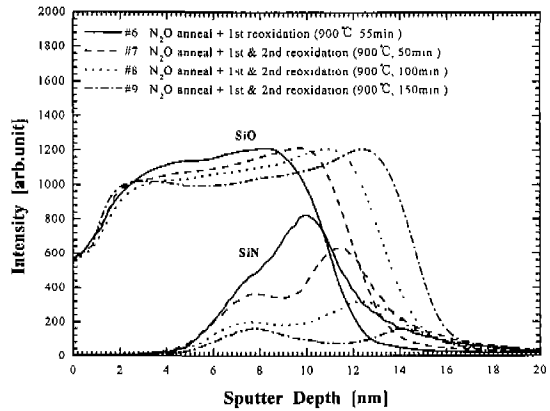


Fig. 6. SiN and SiO species in-depth profiles by ToF-SIMS for different reoxidation times.

에서 이동하지 않는다는 기존의 결과[5]와는 일치하지 않는다. SiN 결합종의 검출강도가 Si-SiO₂ 계면에서 10배 이상 높다는 점을 고려하더라도 재산화시 질소의 내부확산은 충분히 확인할 수 있다. 그림의 70~80 Å 깊이에 N₂O 열처리후에 생성되었던 계면에는 질소가 축적된 형태로 계속 존재하는 것으로 조사되었으며 재산화에 의하여 새롭게 형성되는 Si-SiO₂ 계면은 점차 기판방향으로 이동하였다. 위의 시료 중에서 가장 장시간 재산화가 이루어진 시료에 대하여 정밀분석을 수행한 결과는 Fig. 7과 같다. SiN 결합종의 피이크 강도가 N₂O 열처리 직후의 계면과 새롭게 형성된 Si-SiO₂ 계면에서 비슷하게 나타나지만 이는 계면에서의 분석적인 특성을 고려한다면 Si-SiO₂ 계면에서 검출되는 양은 매우 적어진다. Fig. 7에서 SiON과 NO 결합종의 검출은 유사한 분포형태를 나타내며 주 피이크는 N₂O 열처리 직후의 계면근처로 조사되었다. 또한 Si₂NO

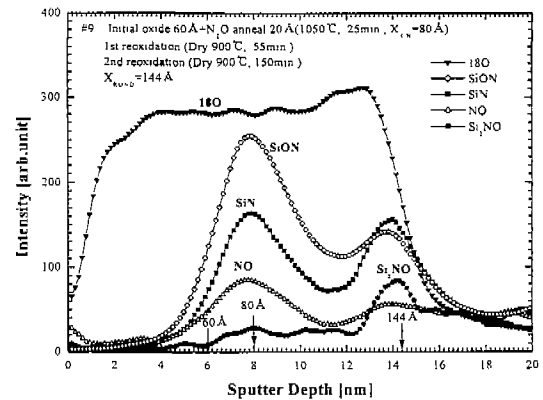


Fig. 7. Depth profiles by ToF-SIMS in N₂O annealed RONO showing the variation of 18O, SiON, SiN, NO and Si₂NO.

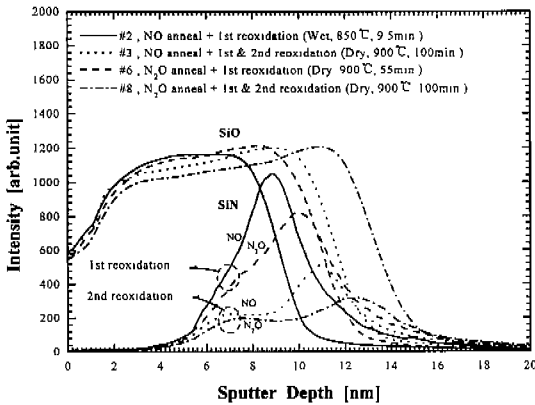


Fig. 8. SiN and SiO species in-depth profiles by ToF-SIMS in NO/N₂O annealed RONO for different reoxidation times.

결합층은 Si-SiO₂ 계면을 따라서 이동하며 막내에도 미량 나타난다. 따라서 질화산화막의 재산화에 의하여 N₂O 열처리에 의하여 형성된 초기 계면에 축적된 질소의 거동이 확인되었으며, 질소가 양적으로 감소하기는 하였으나 일정한 깊이에 존재하는 것을 알 수 있다.

NO/N₂O 열처리 조건에 따라 동일하게 100분을 재산화하여 비교 분석한 결과는 Fig. 8과 같다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 NO/N₂O 열처리에 의하여 형성되었던 계면에는 재산화 이후에도 질소의 분포가 유지되고 있다. NO의 경우 70 Å 근처에서 피크가 존재하며 N₂O의 경우 76 Å 근처에 존재한다. NO/N₂O 열처리 조건에 따라 재산화 진행 초기에는 계면에 축적된 질소의 분포 차이로 인하여 재산화막 성장이 다르게 나타나는 반면 장시간 산화시에는 유사한 변화가 관찰되었다.

3.3. 분석결과로부터 제안된 재산화 질화산화막의 성장기구와 기억트랩의 기원

위에서 얻어진 결과를 종합하면 Fig. 9와 같은 반응모형을 예상할 수 있다. Fig. 9(a)는 N₂O 열처리 공정에서 Si-SiO₂ 계면 근처에 질소가 어떠한 반응으로 축적되는지를 나타낸 것이다. N₂O 형태로 반응로에 주입된 가스는 실리콘 웨이퍼 표면 근처에서 NO + O₂ 형태로 분해되어 초기 산화막내에서 확산을 시작한다. 이는 실리콘 기판의 실리콘과 반응하여 산화막과 질화산화막을 형성하게 된다. 시간이 경과하면 질소가 축적된 질화산화막은 연속적으로 확산하여 유입되는 NO와 반응하여 SiO_xN_y + NO => SiO₂ + N₂로 되어 N₂ 기체는 막에서 제거되기 때문에 산화막 벌크에는 질소의 농도가 감소하며 Si-SiO₂ 계면에 주로 분포하게된다 [4]. Fig. 9(b)는 질화산화막의 재산화 공정에서 재산화막의 생성과 질소의 거동을 분석결과에 따라서 설명한 것이다.

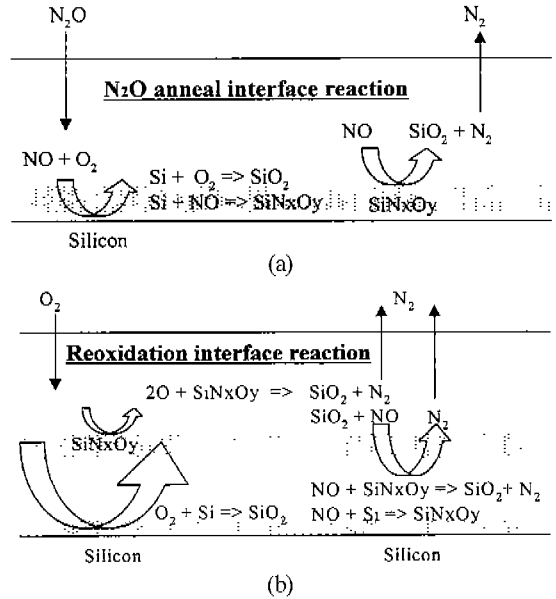


Fig. 9. Schematic diagram shown the reaction steps during the (a) N₂O anneal and (b) reoxidation process.

유입된 산소는 대부분 Si-SiO₂ 계면으로 확산하여 재산화막을 형성한다. 그러나 일부의 산소는 초기 질화산화막 계면의 SiO_xN_y와 반응하여 다시 NO + SiO₂가 생성된다. 이때 부산물로 얻어진 NO는 다시 기판으로 확산하고 실리콘 기판의 실리콘과 반응하여 질화산화막을 형성한다고 해석해야 한다. 이는 기존의 연구 보고서에서 재산화시 산소의 확산만을 고려하였던 성장기구와는 차이를 가진다[5]. 재산화 질화산화막은 ONO 적층 유전막을 대체할 수 있는 새로운 개념의 전하 트랩형 NVSM의 게이트 유전막이다. 대부분의 기억전하 트랩은 재산화에 의하여 산화막내 매몰된 질소층에 있을 것으로 예상되며 재산화막은 터널 산화막으로, 초기산화막은 블로킹 산화막의 역할을 한다. Fig. 10은 질소층을 매몰시킨 질화산화막을 게이트 유전막으로 사용한 전하트랩형 비휘발성 기억소자의 구조에 프로그래밍 전압을 인가할 때 밴드 맨딩되는 모양을 표현 한 것이다. 산화막내 매몰된 질소층이 기억트랩의 기능을 갖기 위해서는 실리콘이나 질소의 미결합손을 포함하여야 한다[6, 7]. 산소는 6족 원소로서 최외각에 6개의 전자(2s²·2p⁴)를 가지며 2개의 전자가 모자란 상태로 존재한다. 따라서 산소는 전자를 받아서 안정화하려는 경향이 있으므로 실리콘 산화막에서 4족의 실리콘(3s²·3p³)과 결합하여 안정된 결합을 취한다. 이때 산화막내 존재하는 5족의 질소는 산소보다 하나의 전자가 부족한 상태(2s²·2p³)로 존재한다. 재산화 질화산화막과 같이 주결합이 SiO₂인 상태에 존재하는 미량의 질소는 Si₃N₄와 같은 안정된 결합을 형성하지 못하며 단지 산소를 치환

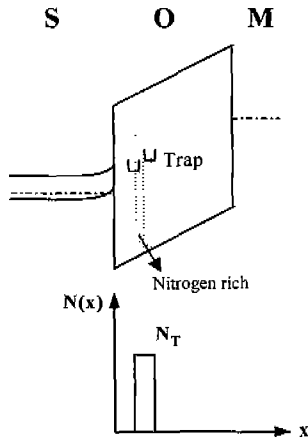


Fig. 10. Energy band diagram of memory device with RONO gate dielectric under negative gate bias for programming and memory trap distribution in RONO.

하여 존재하기 때문에 질소는 하나의 잉여 결합손을 가지게 된다. 따라서 이와 같이 산화막내 매몰된 질소의 결합형태는 안정된 SiO₂ 주결합에 일부의 산소가 질소로 치환된 SiON 결합을 나타낸다. 그러므로 산화막내 첨가된 질소는 여분의 결합손을 가지게 되며 기억전하를 트래핑 할 수 있게 된다. 산화막 벌크내 매몰된 질소이외에 질소의 분포 분석에서 조사되었던 Si-SiO₂ 계면근처에 존재하는 질소에 대하여 고찰하면 다음과 같다. 재산화시 Si-SiO₂ 계면까지 확산한 질소는 계면의 불안정한 실리콘 미결합손을 찾아 채워진다[8]. 연속적인 반응에 의하여 산소가 다시 들어오면 질소는 산소와 다시 교환반응을 하는데 이때는 위에서와 같은 산화막내 매몰된 질소의 경우와는 반대로 실리콘과 결합하고 있던 질소가 결합손이 하나 부족한 산소로 치환되면서 잉여의 실리콘을 가진 Si₃N₂O와 같은 결합상태를 나타내게 된다. 이러한 잉여의 실리콘에 의한 미결합손도 기억전하의 트랩으로 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

이를 실험적으로 규명하기는 매우 어려우며 본 연구를 위하여 초기산화막 계면 근처에서 AES 분석을 수행하였다. SiLVV 정보는 결합에 관련된 정보를 제공할 뿐만 아니라 낮은 운동에너지에 따른 정보 검출 깊이도 대략 10 Å 정도로 알려져 있어 초반막에서의 결합정보를 얻는데 매우 유용하다. 본 분석을 위하여 각각 순수한 SiO₂, SiO_{0.95}N_{0.76}, Si의 기준시료에서 표준 스펙트럼을 얻었으며 이를 이용하여 본 재산화 질화산화막에서 얻은 스펙트럼과 최적일치 (best fitting)를 수행하였다. Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 재산화 질화산화막 약 60 Å 깊이에서 얻어진 SiLVV 스펙트럼은 SiO₂, SiON, Si의 정보를 모두 포함하고 있다. SiO₂에 의한 실리콘의 결합이 주도적이며 SiON 그리고 Si의 순으로 조사되었다. 여기서 Si의 검출감도미

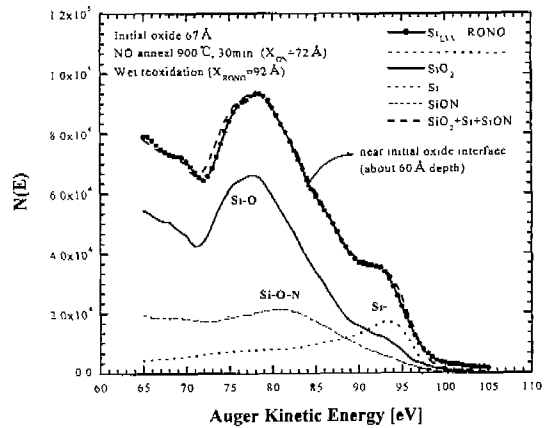


Fig. 11. Factor analysis of SiLVV spectrum measured by AES near initial oxide interface.

(sensitivity factor)가 기타 결합상태에 비하여 상대적으로 우수하기 때문에 정량적으로 Si의 비율은 매우 적음을 알 수 있다. 이때 분석된 SiLVV 스펙트럼은 정보 검출 깊이를 고려할 때 질소층을 모두 포함하고 일부의 재산화막을 포함하는 것이며, 이와 같은 스펙트럼의 결과는 ToF-SIMS

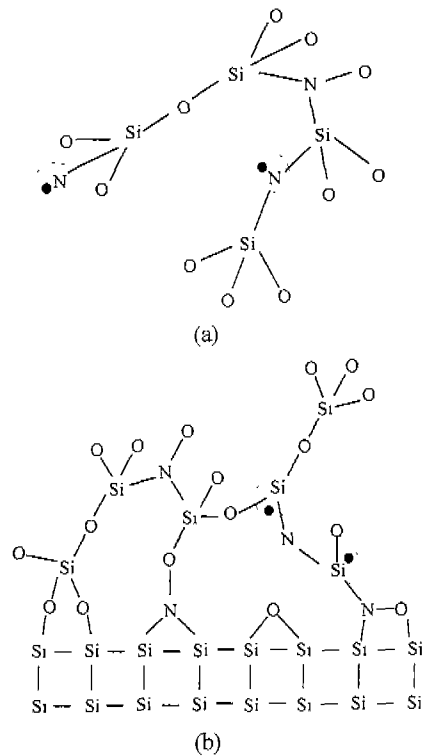


Fig. 12. Binding configurations at (a) the initial oxide interface and (b) the Si(100)-SiO₂ interface.

에서 SiON, SiN, Si₂NO의 정보와 비교하여 볼 때 실리콘과 질소에 의한 트랩의 존재를 규명한 것이다. Fig. 12는 유전막내 질소가 층을 이루고 축적되는 경우에 깊이에서 다른 결합형태를 나타낸 것이다. Fig. 12(a)는 기억트랩이 존재하는 초기산화막 계면 근처에 축적된 질소의 결합형태를 나타낸 것이다. 대부분의 SiO₂ 결합구조내에서 미량의 질소는 산소의 자리를 치환하여 존재하는 것으로 예상되며 치환된 질소의 나머지 결합수와 질소에 실리콘이 결합하는 경우 실리콘의 결합수에 의해 트랩특성이 결정된다. Fig. 12(b)는 Si-SiO₂ 계면근처에 축적된 질소의 결합형태이며 이는 반도체 계면특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. ToF-SIMS 결과에서 얻어진 각 결합종의 검출 깊이를 고려할 때 위와 같은 결론은 잘 일치한다.

4. 결 론

반도체 소자의 스케일다운 및 저전압화에 따른 초박막 게이트 유전막과 비휘발성 반도체 기억소자의 전하트랩형 유전막으로 연구중인 질화산화막 및 재산화 질화산화막의 특성에 관하여 D-SIMS, ToF-SIMS, AES를 이용하여 조사하였다. NO 열처리 직후 질소는 Si-SiO₂ 계면 근처에 존재하며 재산화 공정에 의하여 질소층은 산화막내에 매몰된다. 이때 재산화 방법에 따라서 질소의 분포는 변화하게 되며 건식산화에 비하여 습식산화시 유입된 수소에 의한 영향으로 질소의 방출이 촉진되어 질소의 감소가 더욱 두드러지게 나타났다. ToF-SIMS에 의한 결합종 분석에서 재산화법에 따라 새롭게 생성된 재산화막의 특성이 변화하게 되며 건식재산화시 질소의 기판으로의 확산이 관찰된다. 이는 재산화막의 성장기구가 산화법에 따라 차이가 나타남을 의미하며 질소의 거동도 이에 영향을 받는다. 재산화 성장기구를 규명하기 위하여 장시간 재산화를 실시하여 질소의 거동을 조사하였다. 질화산화막내 축적된 질소는 재산화가 진행됨에 따라 점진적으로 감소하며 외부로의 방출과 기판으로의 확산이 동시에 나타난다. 이때 NO/N₂O 열처리에 의하여 형성된 계면은 유지되며 질소의 분포도 양적으로는 감소하나 피이크의 중심 깊이는 거의 이동하지 않는다. ToF-SIMS를 이용하는 경우 Si-SiO₂ 계면에서 SiN의 검출 감도가 산화막내와 비교하여 매우 높기 때문에 재산화 질화산화막내 질소의 양적인 분포를 정확히 판단하기는 어려우나 질소의 분포가 초기산화막 계면에서 이동하지 않는다는 기존의 결과는 분석적으로 많은 모순을 포함함을 알 수 있으며 보다 정확한 물성적 분석을 위해서는 더욱 진보된 분석기술이 요구된다. 초기산화막과 재산화막의 두께를 유사하게 조절한 다음 ToF-SIMS를 이용하여 다양한 결합종에 대한 분석을 실시한 결과 N₂O 열처리 후 생성된 질화산화

막 계면근처의 질소는 SiON의 결합종이 주도적으로 나타나며 재산화후 새롭게 형성된 Si-SiO₂ 계면근처에는 Si₂NO 결합종이 주로 검출된다. 따라서 재산화 질화산화막에서 ToF-SIMS로 검출되는 SiN 결합종은 Si₂N₄ 결합에 기인하지 않으며 이는 SiON과 Si₂NO의 결합과 관련이 있는 것으로 예상된다. SiON과 Si₂NO 결합은 모두 트랩의 기원과 관련된 결합상태이며 SiON은 질소의 비결합수에 의한 전하트랩으로, Si₂NO 결합은 실리콘의 미결합수에 의한 전하트랩으로 작용한다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 광운대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] G. Groeseneken, H.E. Haes, J. Van. Houdt and J.S. Witters, *Nonvolatile Semiconductor Memory Technology*, Chapter 1 (IEEE PRESS, New York, 1998) 49.
- [2] E.C. Carr, K.A. Ellis and R.A. Buhrman, *N Depth Profiles in Thin SiO₂ Grown or Processed in N₂O: The Role of Atomic Oxygen*, *Appl. Phys. Lett.* 66(12) (1995) 1492.
- [3] Y. Okada, P.J. Tobin, V. Lakhota, W.A. Feil, S.A. Ajuria and R.I. Hegde, *Relationship Between Growth Conditions, Nitrogen Profile, and Charge to Breakdown of Gate Oxynitrides Grown from Pure N₂O*, *Appl. Phys. Lett.* 63(2) (1993) 194.
- [4] E.P. Gusev, H.C. Lu, E.L. Garfunkel, T. Gustafsson and M.L. Green, *Growth and Characterization of Ultrathin Nitrided Silicon Oxide Films*, *IBM J. Res. Develop.* 43(3) (1999) 265.
- [5] R.I. Hegde, B. Maiti and P.J. Tobin, *Growth and Film Characterization of N₂O and NO Oxynitride Gate and Tunnel Dielectrics*, *J. Electrochem. Soc.* 144(3) (1997) 1081.
- [6] V.J. Kapoor, D. Xu, R.S. Bailey and R.A. Turi, *The Combined Effect of Hydrogen and Oxygen Impurities in the Silicon Nitride Film of MNOS Device*, *J. Electrochem. Soc.* 139(3) (1992) 915.
- [7] P. Gentil, *Instabilities in Silicon Devices III*, Chapter 5 (Elsevier Science, Netherlands, 1999) 372.
- [8] D.G.J. Sutherland, H. Akatsu, M. Copel, F. J. Himpsel, T.A. Callcott, J.A. Carlisle, D.L. Ederer, J.J. Jia, I. Jimenez, R. Perera, D.K. Shuh, L.J. Terminello and W.M. Tong, *Stoichiometry Reversal in the Growth of Thin Oxynitride Films on Si(100) Surfaces*, *J. Appl. Phys.* 78(11) (1995) 6761.