

N₂O 가스로 열산화된 게이트 유전체의 특성 Properties of the gate dielectrics by thermal oxidation in N₂O gas

김창일* · 장의구*
(Chang-il Kim · Eui-Goo Chang)

요 약

수소 관련된 species를 포함하지 않고, 자기제한(self-limited) 특성으로 초박막 성장을 용이하게 제어할 수 있는 N₂O 가스 분위기에서 실리콘의 산화는 질화된 산화막의 재산화공정 보다 훨씬 간단한 공정(one-step)이다. N₂O 산화로 형성된 Si-SiO₂ 계면에서 nitrogen-rich 층은 산화막 구조를 강화할 뿐만아니라 게이트 유전체의 질을 개선하고 산화율을 감소시키는 산화제의 확산 장벽으로 작용한다. 초박막 oxynitride 게이트 유전체가 종래의 열산화 방법으로 제작되었고, oxynitride막의 특성이 AES와 I-V 특성 측정의 결과를 분석하여 연구하였다.

Abstract

Oxidation of Si in N₂O is a much simpler(one-step) process, contains no hydrogen-related species, and is much more controllable for ultrathin film growth due to its unique self-limiting growth, than reoxidation of nitrated oxides. The nitrogen-rich layer at the Si-SiO₂ interface formed during N₂O oxidation not only strengthens the oxide structure and thereby improves the gate dielectric quality, it also acts as an oxidant diffusion barrier that reduces the oxidation rate significantly. Ultrathin oxynitride gate dielectrics have been fabricated by conventional thermal oxidation in N₂O ambient. The properties of those films have been investigated by analyzing the results of the AES and I-V measurements.

* : 중앙대학교 전기공학과

1. 서론

최근 반도체 소자의 제조공정기술이 ULSI로 고집적화, 초미세화 되어감에 따라 소형소자의 Hot carrier 효과를 개선하고, 커패시터의 면적 축소를 인한 정전 용량의 감소를 피하기 위하여 결함이 적고 유전율이 크며 얇고 신뢰성있는 게이트 산화막이 요구되었다. [1-2]

순수한 O₂ 산화막은 초박막(<10nm)으로 산화할 경우, 두께조절이 용이하지 않고 [1-2] 불순물 확산에 대한 mask 성능이 좋지 않으며

게이트 전극의 금속물질과 반응하는 등의 문제가 야기된다. [3-4]

이의 개선책으로 최근에 열산화막을 대신하여 질화막(nitride)이나 질화된 산화막(nitro-oxide)에 대한 연구가 활발한데, [3, 5] 질화막이나 질화된 산화막은 박막의 표면과 Si-SiO_xN_y 계면에 nitrogen-rich layer가 존재하여 막의 구조가 조밀하고, 절연내력이 우수하고 높은 유전율을 가지며, 불순물 확산에 대한

장벽역할을 하고 산화제의 실리콘 기판으로의 확산을 차단하여 막의 성장을 자기제한(self-limited) 함으로 박막화가 가능하다고 보고되었다. [6, 9]

그러나 질화막이나 질화된 산화막은 실리콘이나 열산화막을 NH₃로 질화 시키기 때문에 NH₃의 열분해시 생성되는 수소에 기인하여 전자 트래핑이 증가하고, 계면상태가 증가한다고 보고되었다. [10]

이에 반해, 수소 관련된 species가 포함되지 않는 N₂O 가스로 실리콘을 열산화하면 수소에 기인하는 전자 트래핑 문제를 피할 수 있고, Si-SiO₂ 계면에서의 질소의 pile-up에 의해 불순물 확산에 대한 장벽을 제공하며, Si-SiO₂ 계면에서의 결합을 감소시키며, 또한 N₂O 산화는 N₂O 가스내에 적은 양의 산소를 포함하여 희석된(diluted) 산소로 열산화하는 효과를 가져와 산화막의 두께 조절이 가능 하리라 생각된다.

따라서, 본 연구에서는 전기로를 이용하여 N₂O 가스 분위기에서 온도와 시간을 달리하여 N₂O 산화막을 성장시킨후 MOS 소자를 제작하여 AES depth profile 및 AES spectrum으로 박막의 물리적 특성을 분석하고 I-V특성 측정으로 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서는 비저항이 18-22Ω-cm이고 결정면이 (100)인 직경 5인치의 보론이 도핑된 P형 CZ-Si 웨이퍼와 99.998%의 고순도 N₂ 및 O₂ 가스를 사용하였다.

처음 실리콘 웨이퍼를 RCA 표준 세척한후, 실리콘 웨이퍼 표면의 자연 산화막(native oxide)을 제거하기 위하여 초기 세척한 실리콘 기판을 희석된 HF용액(DI water:HF =10:1)에 담근 후 탈이온수(DI water)로 세척하고 N₂가스로 충분히 purging시킨 후 전기로를 이용 열산화하였다. oxynitride막은 산화 온도(900, 1000, 1100°C) 및 시간(30, 60, 90, 120, 150 min)을 변화하여 성장시켰고, 이때 N₂O가스의 유량은 1.0l/min, 이었다.

성장된 N₂O 산화막의 전기적 성질을 조사하기 위하여 1x10⁻⁷Torr에서 금속 마스크(shadow mask)를 사용하여 AI를 진공증착하였다. 웨이퍼 뒷면은 BHF용액(buffered HF(HF:NH₄F=1:6))을 사용하여 뒷면 산화막을 식각하고 AI로 진공증착후 450°C의 전기로에서 30분간 열처리하여 ohmic contact하여 MOS소자를 제작하였다.

제작된 시료의 AES분석에 사용된 장비는 JEOL JAMP-10 이었으며 5KeV Ar 이온 스퍼터링으로 30Å/min의 sputtering time rate에서 AES depth profile을 관찰하였다. AES depth profile 및 AES spectrum으로 박막의 물리적 특성을 분석하였고, Ellipsometer (Rudolph autoEL IV)로 막의 두께 및 굴절율을 측정하였으며 I-V 특성 측정으로 전기적 특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 결정면이 (100)인 P형 실리콘을 전기로에서 N₂O 가스 분위기로 열산화한 후 Ellipsometer로 측정된 oxynitride막의 두께를 산화온도 및 산화시간에 대하여 나타낸 것이다.

그림 1에서 900°C에서 30분 동안 산화한 시료는 65Å 정도의 두께를 보였고, 이후 산화시간에 따라 점점 느리게 증가하여 60분간 산화한 시료에서 90Å, 90분간 산화한 시료에서 108Å, 120분간 산화한 시료에서 120Å 및 150분간 산화한 시료에서는 130Å 정도를 나타내었다.

1000°C에서 산화한 경우, 30분간 산화한 시료는 130Å 정도의 두께를 보였으나 점차 느리게 증가하여 60분간 산화한 시료에서는 160Å, 90분 동안 산화시킨 시료는 180Å, 120분간 산화한 시료는 192Å, 및 150분간 산화한 시료에서는 203Å 정도의 두께를 나타내었다.

1100°C에서 산화한 경우, 30분간 산화한 시료는 260Å 정도의 두께를 나타내었고 이후 산화시간이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하여 60분간 산화한 시료에서 415Å, 90분간 산화한 시료에서 558Å, 120분간 산화한 시료에서는 635Å 및 150분간 산화한 시료에서는 719Å을 나타내었다. 이 그림에서 보면 900°C와 1000°C에서 산화한 시료에서는 막 두께의 증가가 포화 특성을 나타내고 있으나 1100°C에서 산화한 시료에서는 직선적으로 증가하고 있으며, 1100°C에서 산화한 시료가 900°C나 1000°C에서 산화한 시료보다 산화율이 높게 나타나고 있으나 모든 산화온도(즉, 900°C 1000°C 및 1100°C)에서, N₂O 분위기에서의 산화율이 동일온도의 순수한 O₂ 분위기에서의 산화율보다 훨씬 낮다. Briner 등[11]은 N₂O가스를 열분해하는 경우, 900°C에서 14.2%의 N₂O가 분해되지 않고 82.4%가 N₂와 O₂로 3.4%가 NO와 N₂로 8.9%로 분해되도, 1100°C에서는 N₂와 O₂로 86.4%가 NO와 N₂로 13.7%가 전체적으로 분해된다고 보고하였다.

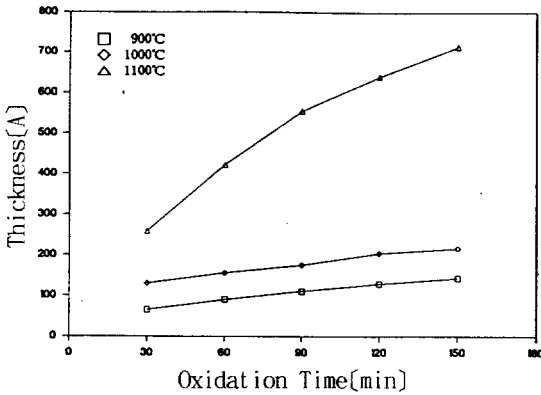


그림 1. 산화시간에 대한 oxynitride 막 두께
Fig. 1. Oxynitride film thickness as a function of oxidation time.

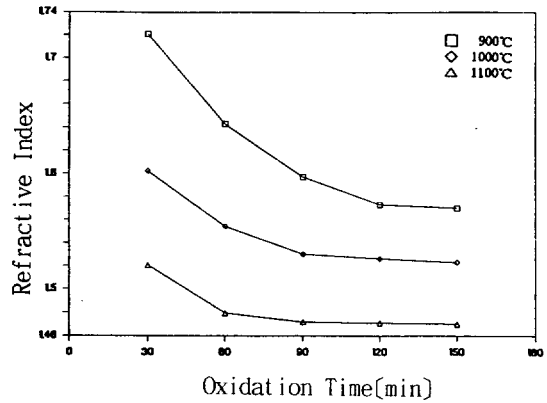


그림 2. 산화온도와 시간에 대한 oxynitride 막의 굴절율
Fig. 2. Refractive index of the oxynitride films as a function of oxidation temperature and time.

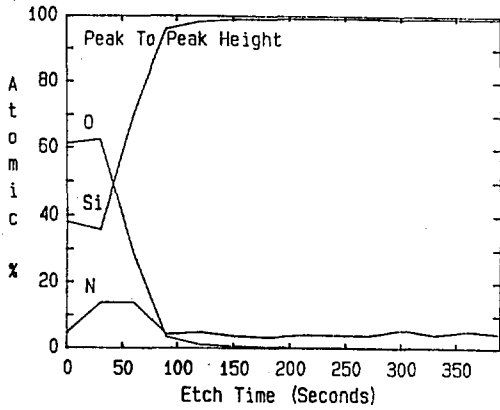
이러한 결과를 토대로 검토해 보면 900°C에서는 N₂O가 완전히 분해되지 않지만, 전체적으로 산화온도의 증가에 따라 실리콘 기판과 반응하는 O₂의 비율이 낮아지고 NO의 비율은 높아지지만 산화온도 증가에 따라 산화막 성장율의 현저한 증가는 산화온도에 의한 영향이 지배적이고 산화시간이 증가함에 따라 산화막 성장율이 포화하는 것은 실리콘과 쉽게 반응할 수 있는 NO가 결합하기 쉬운 실리콘 기판 표면의 현수결합(dangling bond)과 먼저 결합하고 산화가 진행됨에 따라 N이 산화막내로 확산하여 들어가 Si-SiO_xN_y계면에서 조밀한 구조의 nitrogen-rich층을 형성하여 산화제가 Si-SiO_xN_y계면을 통하여 실리콘 기판으로 확산되어 들어가는 것을 차단하여 산화막의 성장이 자기제한(self-limited)되기 때문이라고 생각되며, 앞서 보고한 연구에서도 동일한 결과를 얻었다. (12-13)

그림 2는 P형 실리콘 기판을 N₂O 가스로 900, 1000 및 1100°C에서 산화시켰을 때 산화시간에 따른 굴절율의 변화를 나타내었다. 900°C에서 산화시켰을 때, 산화 반응시간이 30분인 경우에는 굴절율이 1.721로 상당히 높게 나타나는데, 반응시간이 60분인 경우는 1.643로 급격히 감소함을 보이고, 반응시간이 90분 이상에서는 점점 감소하여 반응시간이 150분에서는 1.570으로 감소하였다. 1000°C에서 산화시켰을 경우 산화 반응시간이 30분에서는 굴절율이 1.602로 900°C에서 150분 산화한 경우와 비슷한 값을 보이는데, 반응시간이 증가함에 따라 점차 느리게 감소하여 반응시간이 150분에서는 1.520을 나타내었다. 1100°C에서 산화시켰을 때, 산

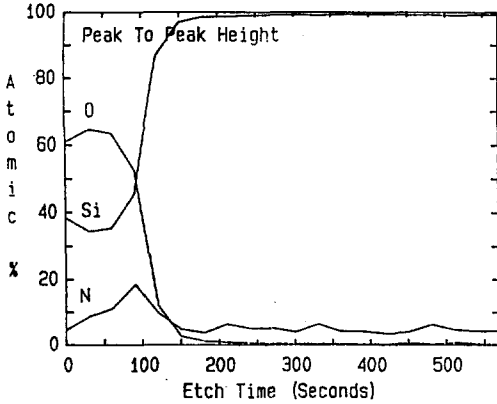
화 반응시간이 30분인 경우는 굴절율이 1.521로 1000°C에서 30분 산화한 경우와 비슷한 값을 보이거나 반응시간이 증가함에 따라 매우 느리게 감소하여 반응시간이 150분인 경우는 1.470으로 SiO₂의 굴절율에 거의 가까운 값으로 낮아졌다. 이러한 굴절율의 변화는 계면상태의 변화에 따른 Si, N 및 O의 결합상태의 변화에 기인한 것임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 SiO₂ (1.46)와 SiN₄ (2.05-2.1)의 굴절율과 비교해 보면 N₂O 가스로 열산화한 oxynitride 막의 굴절율은 SiO₂막과 질화막의 굴절율의 중간적인 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 N₂O 가스의 열분해 반응온도의 차이에 따라 NO, N₂, 및 O₂로 분해되는 비율이 다르기 때문에 산화온도에 따라서 산화막 내로 file-up 되는 질소의 농도가 다르기 때문이라고 생각되며, 따라서 굴절율의 변화는 계면상태의 변화에 따른 Si, N 및 O의 결합상태의 변화에 의한 것임을 알 수 있다.

굴절율의 변화를 관찰함으로써 형성조건에 따라서 산화막 내의 원소의 조성이 달라지는 것을 짐작할 수 있으나 형성에 따른 막 내의 함유 원소의 조성비를 분석하는게 불가능하여 AES 분석으로 실리콘을 N₂O 가스로 직접 산화하는 과정에 따라 함유 원소의 조성비가 박막 내에 어떻게 분포하는가를 관찰하여 oxynitride막의 형성과정을 살펴보고자 한다.

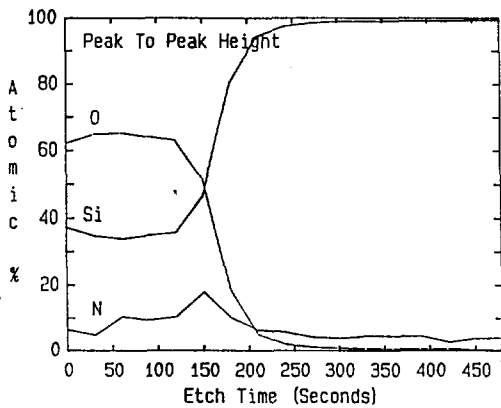
그림 3은 900°C에서 (a) 90분 및 (c) 150분간 N₂O 가스로 산화한 시료의 AES depth prof-



(a)



(b)



(c)

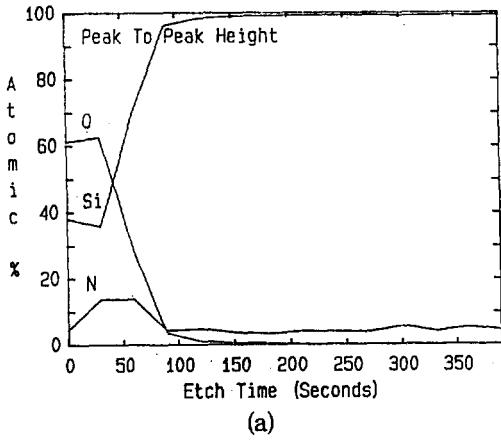
그림 3. 900°C에서 (a) 30, (b) 90 및 (c) 150 분간 산화한 시료의 AES depth profile
 Fig. 3. AES depth profile of the samples oxidized in 900°C at (a) 30, (b) 90 and (c) 150min.

ile이다. 그림 3에서와 같이 oxynitride막 표면에서 질소농도의 peak는 나타나지 않으나 Si-SiO_xN_y계면에서는 질소농도의 미소한 증가를 보이고 있다. 30분 산화한 시료에서는 Si-SiO_xN_y계면에서 ~1.5 at% 정도의 질소농도의 평평한(flat) peak를 보였으나 90분이상 산화한 시료에서는 Si-SiO_xN_y계면에서 ~2.0 at% 정도의 질소농도의 peak로 미소한 증가를 보이고 있다. 모든 AES depth profile은 실리콘 기판의 벌크에서도 질소가 존재하는 것으로 나타나고 있으나 이는 이온선 스퍼터링에 사용된 아르곤 가스의 불순물로 인하여 미량의 질소가 계속 관측되고 있는 것이며, 질소는 매우 적은 양이 관찰되고 있어 질소성분만 10배로 증폭하였다.

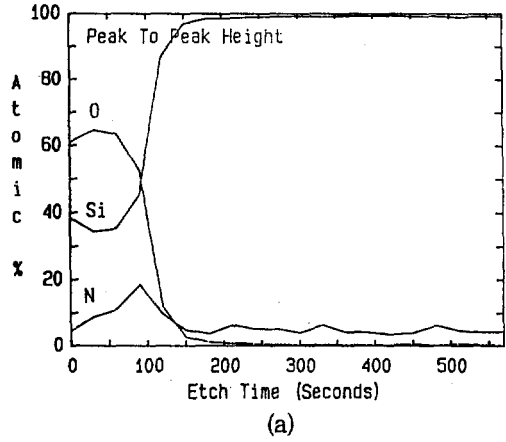
그림 4는 (a) 900°C, (b) 1000°C 및 (c) 1100°C에서 30분간 산화한 시료의 AES depth profile이다. 그림 5는 (a) 900°C 및 (b) 1000°C에서 90분간 산화한 시료의 AES depth profile이다. 그림 4에서는 산화온도가 증가함에 따라 미소하게 Si-SiO_xN_y계면에서 질소농도의 peak가 900°C에서 30분간 산화한 시료에서 약~1.4 at.%에서 1100°C에서 30분간 산화한 시료에서는 약~1.9 at.%로 증가함을 보이고 있다.

그림 5에서는 산화온도의 증가에 따라 oxynitride막 전체를 통하여 질소농도가 미소하게 증가하며 Si-SiO_xN_y계면에서의 peak도 미소하게 증가하였고 1000°C에서 90분간 산화한 시료에서는 Si-SiO_xN_y계면에서의 질소농도의 peak가 약~2.0 at.%로 증가함을 보이고 있다. 그림 4와 그림 5에서 산화온도와 시간이 증가함에 따라 극히 미소한 양의 질소원자가 oxynitride막내에 pile-up되며 Si-SiO_xN_y계면에서의 질소농도의 peak가 약간 높게 나타나 Si-SiO_xN_y계면에 질소원자가 pile-up됨을 알 수 있다.

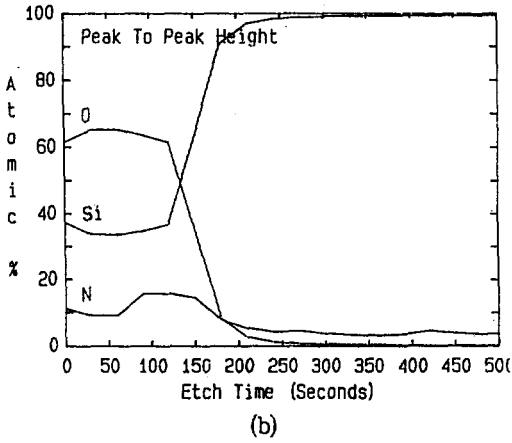
• N₂O 가스로 산화하여 형성된 oxynitride막의 Si-SiO_xN_y계면에서 질소 pile-up을 보이는 반면에 미소한 질소가 표면과 벌크에서 발견된다 또한 oxynitride막의 표면에서는 질소농도의 peak가 나타나지 않아서 이를 확인하기 위하여 1000°C에서 90분간 산화한 시료의 표면 AES spectrum의 분석 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 관찰된 AES spectrum에서 SiO₂의 조성을 이루는 실리콘 원자는 65-80eV의 범위에서 peak가 검출되었으며 산소원자는 500-540 eV의 범위에서 peak가 검출되었다. 또한 oxynitride막의 표면에 질소원자가 존재한다면 360-400eV의 범위에서 질소원자의 peak가 검출되어야 하나 검출되지 않았으며 산화 온도와 시간



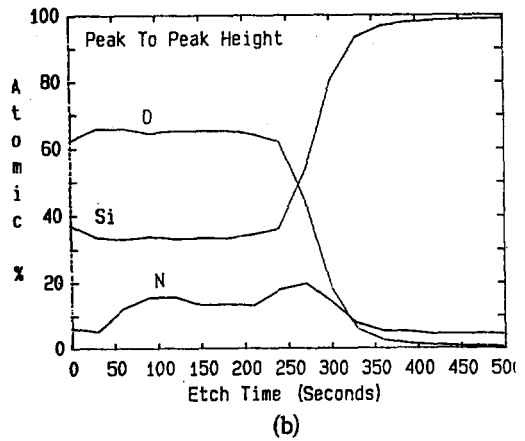
(a)



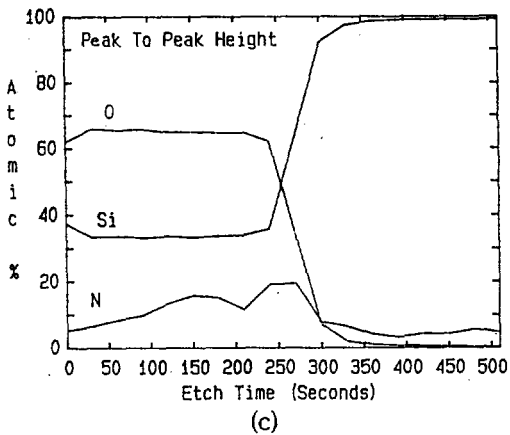
(a)



(b)



(b)



(c)

그림 4. (a) 900, (b) 1000 및 (c) 1100°C에서 30분간 산화한 시료의 AES depth profile.

Fig. 4. AES depth profile of the samples oxidized at 30min, in (a) 900, (b) 1000 and (c) 1100°C.

그림 5. (a) 900 및 (b) 1000°C에서 90분간 산화한 시료의 AES depth profile
Fig. 5. AES depth profile of the sample

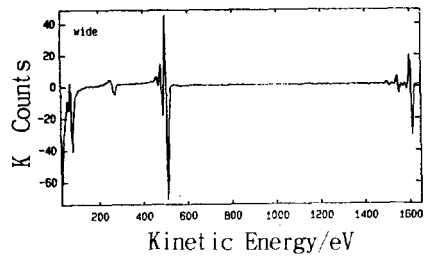


그림 6. 100°C에서 90분간 산화한 시료의 AES spectrum

Fig. 6. AES spectrum of a sample oxidized in 1000°C at 90min.

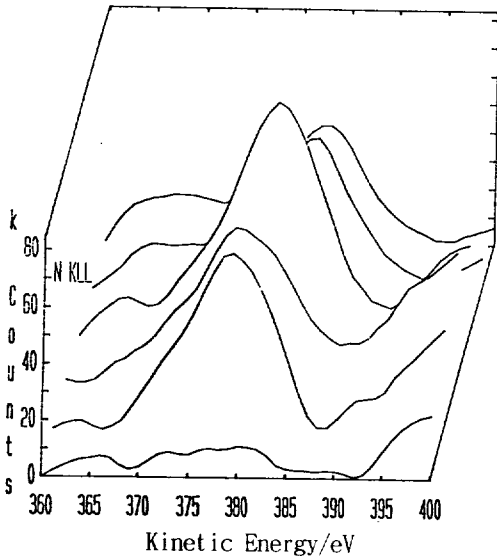


그림 7. 1000°C에서 90분간 산화한 시료의 depth 방향으로의 montage.
 Fig. 7. Montage of the depth direction of a sample oxidized in 1000°C at 90min.

을 달리하여 산화한 모든 시료에서 동일한 결과를 나타내었다. 이는 oxynitride막의 표면에 질소원자가 거의 존재하지 않거나 존재한다고 하여도 극히 소량으로 검출 한계 이하라고 생각된다. 따라서 oxynitride막 전체를 통하여 본 산소농도의 분포에 의하면 질소에 의한 반응보다는 산소에 의한 반응이 우세하게 일어나고 있다.

그림 7은 1000°C에서 90분간 산화한 시료의 depth 방향으로의 montage를 나타내었다. 그림에서 oxynitride막의 표면에서는 질소농도의 peak가 미소하게 나타나는 반면에 점차 Si-SiO_xN_y 계면에 가까워질수록 질소농도의 peak가 360-400eV의 범위에서 높게 나타남을 알 수 있었다. 따라서 oxynitride막의 표면에는 질소원자가 존재하지 않지만 Si-SiO_xN_y 계면에는 pile-up되어 있음을 확인하였고, 모든 시료에서 질소원자가 Si-SiO_xN_y 계면에 pile-up되어 있음을 확인할 수 있었다. 이들 농도의 변화 양상으로부터 질화반응이 oxynitride막의 표면에서보다 계면에서 우세함을 알 수 있다.

이상과 같은 AES 분석의 결과에서 N₂O 가스로 열산화한 oxynitride막의 표면에는 질소원자가 미소하게 존재하고, oxynitride막내에서와 Si-SiO_xN_y 계면에서는 산화온도와 시간이

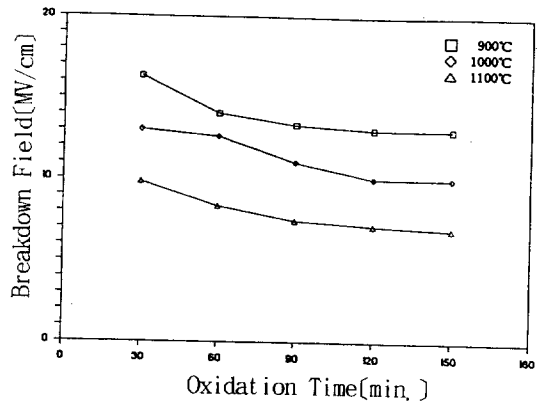


그림 8. 산화시간에 대한 oxynitride막의 항복 전계

Fig. 8. Breakdown field of oxynitride films as a function of oxidation time.

증가함에 따라 질소농도가 미소하게 증가함을 알았다. 이는 N₂O 가스가 N₂, O₂, NO로 분해하여 실리콘과 결합에너지가 작은 NO(질소산화물)가 쉽게 실리콘과 반응할 수 있기 때문에 실리콘 기판 표면에 NO가 먼저 반응하여 결합하고 산화가 진행됨에 따라 N은 더 결합이 쉬운 Si-SiO_xN_y 계면으로 확산하여 Si dangling bond와 결합하여 계면에 축적되어 SiO₂ 막보다 조밀한 막을 형성하여 산화제(oxidants)가 이 막을 통해 확산하는 것을 차단하여 실리콘 기판과의 반응을 억제하는 장벽 역할을 하여 산화를 자기제한 한다고 볼 수 있다. 또한 실리콘의 농도는 박막내에서 표면과 계면에 걸쳐서 일정한 농도로 변화가 없다가 박막과 실리콘의 계면에서부터 농도가 급격히 증가하는 것으로 나타나, 박막과 실리콘 경계부분에서 Si, N, O의 조성이 다소 복잡하게 이루어진 것으로 추측된다.

그림 8은 산화시간에 따라 형성된 oxynitride막의 항복 전계를 나타내었다. I-V특성으로 고찰한 oxynitride 막은 SiO₂막의 경우보다 1 order정도의 전류가 더 흐르는 것으로 나타났으나, 이는 실제 소자로서 동작시 문제될 정도는 아니다.

그림 9는 형성된 oxynitride막의 항복 전계의 분포를 보인다. SiO₂막의 경우는 7~9MV/Cm의 전계에서 대부분 절연파괴를 일으키나 N₂O 산화막의 경우는 13~14MV/Cm에서 대부분의 시료가 절연파괴를 일으키어 oxynitride막이 산화막보다 상당히 개선된 절연파괴 특성을 나타내었다.

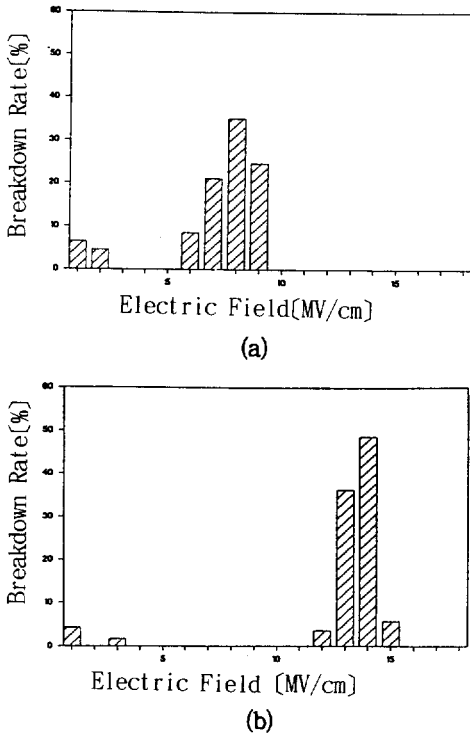


그림 9. 항복전계 분포 (a) 산화막 (b) oxynitride막
 Fig. 9. Histogram of breakdown field of (a) the oxide films and (b) the oxynitride films.

4. 결론

실리콘 기판을 N₂O 가스로 전기로에서 직접 열산화하여 형성된 oxynitride막은 두께를 수 Å 정도로 얇게 제어할 수 있었고, oxynitride 막을 AES depth profile 및 AES spectrum으로 분석한 결과 Si-SiO_xN_y 계면에 nitrogen-rich layer가 존재하여 산화막의 구조보다 조밀한 막을 형성하여 산화제가 계면을 통하여 확산하는 것을 차단하여 산화막 성장율을 감소시키는 자기제한(self-limited) 특성을 나타내었다.

Oxynitride 막의 절연과괴특성은 900°C에서 30분간 성장한 경우가 16MV/cm정도로 가장 높은 절연과괴전계를 보였고 대부분의 oxynitride막에서 13~14MV/cm를 보였다.

이상과 같은 결과로 볼때 N₂O 가스로 열산화하여 형성된 oxynitride막은 수소관련된 species를 포함하지 않고 고온에서도 고도로 제어

할 수 있는 고품질 초박막 게이트 유전체로서 초고집적 반도체소자의 게이트 유전체에 적용이 가능하리라 예상된다.

참고문헌

1. M. M. Moslehi and K. C. Saraswat, "Thermal Nitridation of Si and SiO₂ for VLSI," IEEE Electron Devices, Vol. 32, No. 2, pp. 106-123, 1985.
2. H. Grinds, S. Wong, T. Ekstedt and C. Sodini, "Nitrided-Oxides for Thin Gate Dielectrics in MOS Devices," IEDM, pp. 42-45, 1982.
3. Y. Hayafuji and K. Kajiwara, "Nitridation of Silicon and Oxidized-Silicon," J. Electrochem. Soc., Vol. 129, No. 9, pp. 2102-2108, 1982.
4. D. M. James, "Some Effects of Trichloroethylene Oxidation on the Characteristics of MOS Devices," J. Electrochem. Soc., Vol. 122 No. 3, pp. 436-439, 1975.
5. S. S. Wong, C. G. Sodini, T. W. Ekstedt, H. R. Grinolds, K. H. Jackson, S. H. Kwan and W. G. Oldham, "Low-Pressure Nitrided-Oxide as a Thin Gate Dielectric for MOSFET's," J. Electrochem. Soc., Vol. 130, No. 5, pp. 1139-1144, 1983.
6. S. P. Muraka, C. C. Chang and A. C. Adams, "Thermal Nitridation of Silicon in Ammonia Gas: Composition and Oxidation Resistance of Resulting Films," J. Electrochem. Soc., Vol. 126, No. 6, pp. 996-1003, 1979.
7. T. Ito, T. Nozaki and H. Ishikawa, "Direct Thermal Nitridation of Silicon Dioxide Films in Anhydrous Ammonia Gas," J. Electrochem. Soc., Vol. 127, No. 9, pp. 2053-2057, 1980.
8. T. Ito, S. Hijiya, T. Nozake, H. Arakawa, M. Shinoda and Y. Fukuawa, "Very Thin Silicon Films Grown by Direct Thermal Reaction with Nitrogen," J. Electrochem. Soc. Vol. 125, No. 3, pp. 448-452, 1978.
9. T. Ito, T. Nakamura and H. Ishikawa, "Advantage of Thermal Nitride and Nitroxide Gate Films in VLSI Process," IEEE Trans. on Electron Devices, Vol. ED-29, No. 4, pp. 128-132, 1982.