

## N<sub>2</sub> 플라즈마를 이용한 TFT-FRAM용 SiN<sub>x</sub> 버퍼층의 특성 개선

임동건, 양계준, 이준신\*

충주대학교, 성균관대학교\*

### Improved SiN<sub>x</sub> buffer layer by Using the N<sub>2</sub> Plasma Treatment for TFT-FRAM applications

Dong-Gun Lim, Kea-Joon Yang, and Junsin Yi\*

Chungju National University, Sungkyunkwan University\*

#### Abstract

In this paper, we investigated SiN<sub>x</sub> film as a buffer layer of TFT-FRAM. Buffer layers were prepared by two step process of a N<sub>2</sub> plasma treatment and subsequent SiN<sub>x</sub> deposition. By employing N<sub>2</sub> plasma treatment, interface traps such as mobile charges and injected charges were removed, hysteresis of current-voltage curve disappeared. After N<sub>2</sub> plasma treatment, a leakage current was decreased about 2 orders. From these results, it is possible to perform the plasma treating process to make a good quality buffer layer of MFIS-FET or capacitor as an application of non-volatile memory.

**Key Words** : SiN<sub>x</sub>, TFT-FRAM, Buffer layer, Plasma treatment

#### 1. 서 론

최근 강유전 물질이 가진 비휘발성, 고속 쓰기 등의 특성을 이용한 메모리 소자들이 많이 연구되고 있다. 하지만 MFS(metal ferroelectric semiconductor) 구조는 FRAM의 핵심부품일 뿐만이 아니라 기능성 neuron device의 응용에도 큰 기대가 모아지고 있다. 특히 FRAM의 경우 2T/2C 구조나 1T/1C 구조보다 cell size가 적으며 공정도 단순하며 저소비전력으로 구동이 가능하며, 고속의 쓰기 등의 이점으로 집적도나 공정면에서 유리한 점이 많다. 하지만 MFS 구조는 두 가지 큰 문제점을 안고 있다<sup>1)</sup>. 첫째로는 실리콘 기판 위에 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)와 같은 강유전체 박막을 성장시키면 Pb나 Ti등의 불순물들이 실리콘 기판으로 확산된다는 점이다. 이런 확산은 계면의 트랩을 증가시키며, Fermi level을 고정(pinning)시킨다. 또 다른 문제점은 실리콘 계면 위에 산화물계열의 PZT를 성장시키면 계면에 강유전상이 아닌 저유전층을 형성한다는 점이다. 이런 계면의 산화물 계열의

저유전층은 series capacitance 영향으로 외부에서 전기장을 인가했을 때 대부분의 전기장이 계면층 즉 non-ferroelectric 층에 걸리게 되므로 실제 강유전체 박막을 구동시키는데 치명적인 단점을 가지고 있다. 이러한 계면의 불안정성은 FRAM의 가장 큰 문제점인 피로와 열화현상의 주원인이 된다. 따라서 전기적으로 정상적인 트랜지스터 동작을 위해서는 강유전체/실리콘 계면의 계면 준위 밀도가 적어야 한다. 하지만 기존의 MFS 구조로는 양질의 계면특성 확보는 어려우므로 강유전체 박막과 실리콘 기판 사이에 버퍼 층을 사용하여 실리콘과 강유전체 박막간의 격차부정함을 적게 하여 접착을 좋게 하고 실리콘 기판으로의 확산을 막음으로써 계면특성 개선할 수 있다<sup>2)-5)</sup>.

FET형 FRAM 버퍼 층으로는 CeO<sub>2</sub>나 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 고유전율을 가지는 박막을 주로 사용하고 있다. 하지만 그와 같은 물질들이 높은 유전율을 가지기 위해서는 높은 온도를 필요로 한다<sup>6),7)</sup>. 따라서 TFT-FRAM에 적용하기에는 무리가 있다. 따라서 TFT-FRAM 적용을 위한 버퍼 층으로 저온

에서 우수한 특성을 가질 수 있는 SiN<sub>x</sub> 박막이 좋다. 하지만 버퍼 층으로 우수한 특성을 가지기 위해서는 박막의 특성만이 아니라 우수한 계면 특성을 확보하는 것이 필수이다. 따라서 본 논문은 계면의 특성을 우수하게 유지하면서 계면의 저유전 물질의 생성을 억제할 수 있는 N<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 통해 TFT-FRAM용 SiN<sub>x</sub> 박막의 특성을 개선하였다.

## 2. 실험

TFT-FRAM 버퍼 층의 응용을 위한 SiN<sub>x</sub> 박막은 평면형태의 TCP 코일을 이용하여 고밀도 플라즈마를 유기시켜 증착하는 TCP-CVD 시스템으로 증착하였다. 증착소스는 He에 20% 희석된 SiH<sub>4</sub>와 질소, 그리고 수소가 사용되었다. TCP-CVD 시스템은 기존의 100 mtorr이상의 영역에서 증착되는 PECVD와는 달리 1~30 mtorr 영역에서 동작하게 된다. 가변조건은 200~400°C의 기판온도, 1~100의 질소와 SiH<sub>4</sub>의 가스 flow rate, 그리고 질소 플라즈마 처리 유무 등이다. 초기진공은 turbo-molecular pump를 이용하여 5×10<sup>-7</sup> torr까지 진공을 유지하였다. SiN<sub>x</sub> 박막은 633 nm 파장의 ellipsometry를 이용하여 굴절율과 두께를 측정하였으며, Fourier Transform Infra Red (FTIR)과 Current-Voltage (I-V) 및 Capacitance-Voltage (C-V)를 통하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

적외선 영역에서의 광흡수 측정은 SiN<sub>x</sub> 박막 내에 함유되어 있는 수소량을 구하거나 실리콘 원자와 질소원자 사이의 결합 유형을 결정하는데 사용된다. 적외선 영역에서 흡수는 박막의 morphology, 미세구조의 성질 (원자단위의 void들의 존재 등), polymer (SiN)<sub>n</sub>의 존재 등에 의해 영향 등에 의해서도 영향을 받는다. 본 논문에서는 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 혼합비와 증착온도를 가변하여 최적의 조건을 도출하였다. 그림 1은 기판온도 200°C, r. f. power는 200 W, 증착압력은 20 mtorr로 고정한 후 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 가스비율을 5에서 50까지 변화시키면서 증착시킨 SiN<sub>x</sub> 박막의 FTIR 스펙트럼을 보여주고 있다. Si-N stretching mode에 할당된 흡수 피크는 전체 가스 비율이 10보다 큰 경우 880~875cm<sup>-1</sup>로 이동

되었으며, 가스비율이 5일 때는 840cm<sup>-1</sup>로 shift 하였다. 이는 SiN<sub>x</sub> 박막의 조성이 stoichiometry에서 벗어난 결과로 생각되어진다.

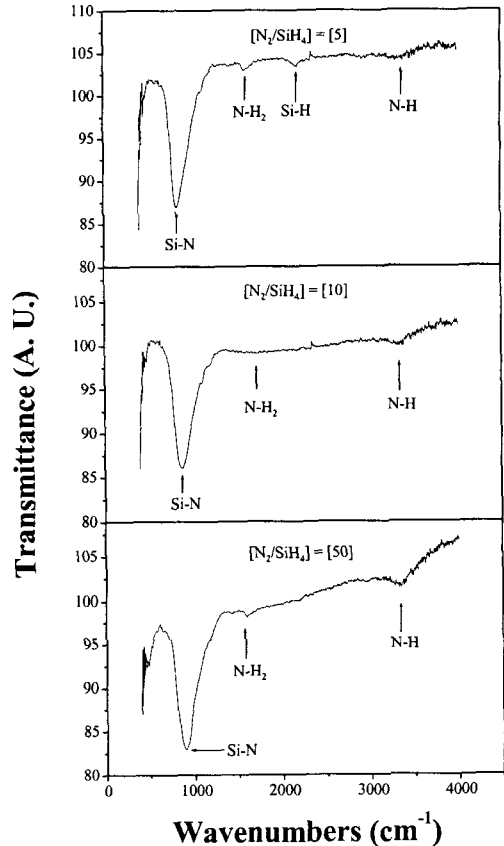


그림 1. 기판온도 200°C에서 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 가스 비율에 따른 SiN<sub>x</sub> 박막의 FTIR 전이 스펙트럼.

Si-H와 N-H 결합 농도는 약 2160cm<sup>-1</sup>과 3330cm<sup>-1</sup>인 진동의 Si-H와 N-H의 흡수 강도로부터 얻어지며, 그 값의 계산은 흡수 피크 위치에서의 흡수도와 Si-H의 분자 흡수 계수 5.7×10<sup>20</sup> cm<sup>2</sup>와 N-H의 분자 흡수 계수 3.3×10<sup>20</sup> cm<sup>2</sup>를 이용하여 구할 수 있다. SiN<sub>x</sub> 박막 안에서 검출할 수 있는 모든 수소는 N과 결합되어 N-H 그룹으로서 검출되며, 그 값은 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 가스비가 50일 때 2.73×10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>, 10과 5일 때 각각 2.21×10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>과 1.31×10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>이 검출된다. 높은 수소량의 함유는 결합이 많은 기판을 패시베이션하는 효과는 좋다. 하지만 N-H 본드와 Si-H 본드 등은 절연막에서

계면 준위밀도를 증가시켜, 에너지 밴드갭 내에 국부적인 에너지 준위를 형성하게되어 절연막의 전기적 성질을 악화시키는 원인이 된다.  $N_2/SiH_4$ 의 가스비율을 10으로 하였을 때 Si-N 본드 피크는 증가하고 N-H 본드의 피크는 감소함을 알 수 있다. 특히 N-H<sub>2</sub> 본드와 Si-H 본드는 거의 관찰되지 않았다. 이는  $SiN_x$  박막내에 존재하는 불완전한 본드가 감소하고 안정한 N-H 본드로 새로이 결합하여 우수한 절연박막이 얻어짐을 알 수 있다.

그림 2는 기판온도는 375°C, r. f. power는 200 W, 증착압력은 20 mTorr로 고정시킨 후,  $N_2/SiH_4$ 의 가스 비율을 3에서 24까지 변화시키면서 증착시킨  $SiN_x$  박막의 FTIR 스펙트럼이다. 기판온도를 375°C로 올린 경우 N-H<sub>2</sub> 본드와 Si-H 본드는 거의 관찰되지 않았다. 또한 N-H 본드에서 관찰된 수소의 함유량도  $N_2/SiH_4$ 의 가스 비율을 10보다 크게 해서 증착시킨  $SiN_x$  박막의 경우 수소 함유량은 약  $1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  정도이다. 모든 수소는 N-H 결합으로 나타나며, 가스 비율이 3일 때 수소 함유량은  $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 에서 최소 값을 가진다. 이것으로부터  $N_2/SiH_4$ 의 가스 비율을 적당히 선택함으로써 375°C 같은 저온에서도 수소함량이 낮은  $SiN_x$  박막을 얻어낼 수 있음을 알 수 있다. 박막으로부터 방출된 수소는 실리콘과 질소와의 부차적인 재결합을 이루어 Si-N 본드가 증가한다<sup>8)</sup>. 이로 인해서 절연막의 특성을 더욱 개선할 것으로 기대된다.

$SiN_x$  박막의 전기적 특성을 규명하기 위하여 기판온도 375°C에서  $N_2/SiH_4$ 의 비율을 16으로 고정하여 시료를 제작하였다.  $SiN_x$  박막을 증착하기 전에  $N_2$  플라즈마를 이용하여 표면처리를 행하였다. 그림 3은  $N_2$  플라즈마 표면처리 유·무에 따른 C-V 곡선을 보여주고 있다. 그래프에서 알 수 있듯이 C-V 곡선이 음의 방향으로 이동되어 나타났다. 이는 insulator fixed charge가 양전하임을 알 수 있는 것으로,  $SiN_x/Si$  계면에 존재하는 defect들로부터 생긴 불균형적인 전하와  $SiN_x$  박막이나  $SiN_x/Si$  계면에 존재하는 양전하들이 C-V 곡선을 음전압 방향으로 이동시킨 원인이 된 것으로 생각되어진다. 특히  $N_2$  플라즈마 표면처리를 하였을 경우 음의 방향으로의 이동이 더욱 크게 나타났다. 이는  $N_2$  플라즈마를 통한 실리콘 표면의 질화시 양전화 밀도가 높아졌기 때문이다.

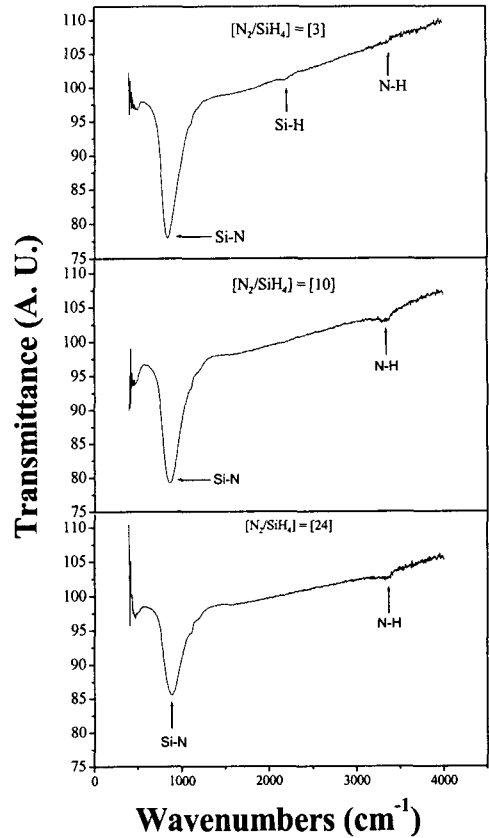


그림 2. 기판온도 375°C에서  $N_2/SiH_4$ 의 가스 비율에 따른  $SiN_x$  박막의 FTIR 전이 스펙트럼.

또 다른 특징으로는  $N_2$  플라즈마 표면처리를 하지 않았을 경우에는 hysteresis가 크게 나타났으나,  $N_2$  플라즈마 표면처리 후에는 hysteresis 특성이 크게 줄었다. 이는 박막 내에 전하를 띠는 트랩의 감소를 의미하며, 특히 유동전하가 크게 감소함을 알 수 있다.  $N_2$  플라즈마 표면처리 후 C-V 곡선의 방향이 바뀌는 이유는 nitrogen-rich한 layer의 많은 stoichiometry하지 않는 영역의 발생으로 인해 실리콘 기판으로부터 nitrogen 영역으로 전자가 터널링되어 주입된 결과로 해석되어진다<sup>9)</sup>.

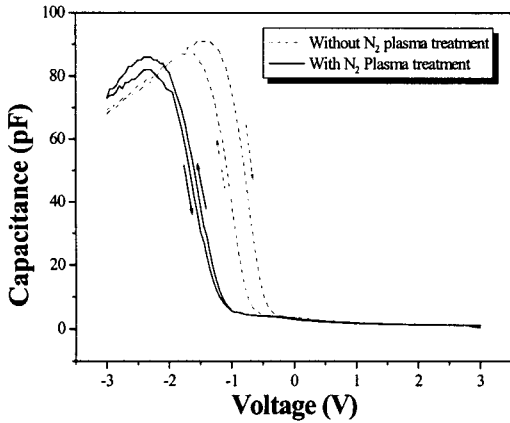


그림 3. N<sub>2</sub> 플라즈마 처리 유·무에 따른 SiN<sub>x</sub> 박막의 C-V 결과.

그림 4는 N<sub>2</sub> 플라즈마 표면처리 유·무에 따른 I-V 곡선이다. C-V 그래프에서 알 수 있듯이 N<sub>2</sub> 플라즈마 표면처리에 따른 트랩의 감소로 인해 누설전류가 감소된 것으로 생각되어진다.

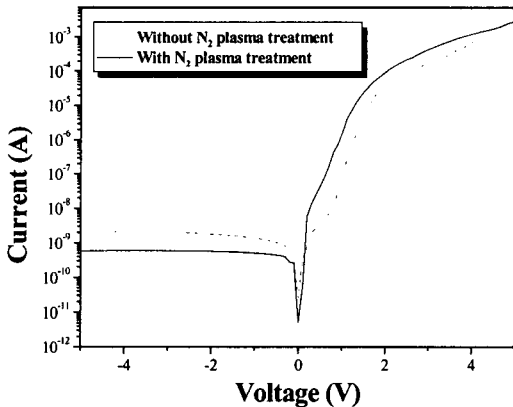


그림 4. 35. N<sub>2</sub> 플라즈마 처리 유·무에 따른 SiN<sub>x</sub> 박막의 I-V 곡선.

#### 4. 결론

본 논문의 목적은 저온에서도 우수한 특성을 가지는 SiN<sub>x</sub> 박막을 성장시키는 것이다. 이를 실현하기 위해 고밀도 플라즈마 형성이 가능한 TCP-CVD 시스템을 사용하였으며, N<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 통하여 계면특성과 유전특성을 개선하고자 하였다. SiN<sub>x</sub> 박막은 20 mTorr 증착압력과 10 sccm 총 가

스량, N/SiH<sub>4</sub>=3, 200W r. f. power, 그리고 375°C의 기판온도에서 가장 우수한 특성을 보였으며 이때 수소함유량은  $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 으로 계산되어졌다. 또한 N<sub>2</sub> 플라즈마를 처리하여 2 order 정도의 누설과 계면에 존재하는 유동전하를 줄여 계면특성을 크게 개선할 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Imada, S. Shouriki, E. Tokumitsu, and H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, pp. 6497, 1998.
- [2]. S. B. Xiong and S. Sakai, Appl. Phys. Lett. **75**, pp. 1613, 1999.
- [3] E. Tokumitsu, G. Fuji and Ishiwara, Appl. Phys. Lett. **75**, pp. 1613, 1999.
- [4] T. Kijima and H. Matsunaga, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, pp. 5171, 1998
- [5] Y.Fujimori, N. Izumi, T. Nakamura and A. Kamisawa, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, pp. 5207, 1998.
- [6] D. G. Lim, D. J. Kwak, and J. Yi, Thin Solid Films, **422**, pp. 152, 2002
- [7] D. G. Lim, J. H. Lee, and J. Yi, J. Korean Phys. Soc., **40**, pp. 169, 2002
- [8] Z. Lu, S. S. He, Y. Ma and G. Lucovsky, Journal of Non-Crystalline Solids, **187**, 344, 1995.
- [9] A. J. Bauer and E. P. Burte, Journal of Non-Crystalline Solids, **187**, 363, 1995.