論 文
41~5~5

플라즈마 실리콘 OXYNITRIDE막의 구조적 특성에 관한 고찰

A Study on the Structure Properties of Plasma Silicon Oxynitride Film

成 英 權*·李 鐵 眞**·崔 福 吉***
(Yung-Kwon Sung · Cheol-Jin Lee · Bok-Gil Choi)

Abstract - Plasma silicon oxynitride film has been applied as a final passivation layer for semiconductor devices, because it has high resistance to humidity and prevents from alkali ion's penetration, and has low film stress. Structure properties of plasma silicon oxynitride film have been studied experimentally by the use of FT-IR, AES, stress gauge and ellipsometry.

In this experiment, Si-N bonds decrease but Si-O bonds increase as $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas ratio increases. Peaks of Si-N bond, Si-H bond and N-H bond were shifted to high wavenumber according to $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas ratio increase. Absorption peaks of Si-H bond were decreased by furnace anneal at 900℃. The atomic composition of film represents that oxygen atoms increase as $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas ratio increases, to the contrary, nitrogen atoms decrease.

Key Words : Plasma Silicon Oxynitride (플라즈마 실리콘산화질화막), Hydrogen Content (수소함량), Film Structure (막의구조), Film Composition (막의조성), IR Absorption Peak (IR흡수 피크)

*正 會 員 : 高麗大 工大 電氣工學科 敎授 · 工博
**正 會 員 : 高麗大 大學院 電氣工學科 博士課程
***正 會 員 : 公州大 工大 電氣工學科 敎授 · 工博
接受日字 : 1991年 9月 30日
1次修正 : 1992年 2月 6日
2次修正 : 1992年 3月 6日

1. 서 론

최근 반도체 제조 공정에서 최종 보호막 및 층간 절연막으로서 plasma silicon oxynitride막을 사용하는 것이 점차로 확대되고 있다. 종래에 사용되어온 plasma silicon nitride막은 타 절연막에

비하여 내습성이 강하고 알칼리 이온(Na^+, K^+) 침투를 억제하는 능력이 우수하기 때문에 반도체 공정에서 최종보호막에 적용되어 왔지만 6×10^9-10×10^9[dyne/cm^2] 정도의 높은 응력(stress)을 가짐으로 인하여 반도체공정에서 crack과 같은 결함을 초래하였고[1] 또한 막중에 수소가 15~30% 포함되어 있는데 이 수소가 반도체소자의 게이트 산화막층에 침투하게 되어 소자의 특성을 저하시킨다고 알려져 있다.[2] 한편 plasma silicon oxide막은 plasma silicon nitride막에 비하여 막의 응력이 1/10 정도 낮고 막내에 포함되어 있는 수소의 양도 적지만, 내습성이 약하고 알칼리 이온 침투를 억제하는 능력이 약하다.[3] 따라서 질화막과 산화막이 갖는 장점만을 선택하여 가질 수 있는 silicon oxynitride막은 반도체 소자의 적용에 있어서 큰 기대를 모으고 있다. 이러한 silicon oxynitride 막에 대한 지금까지의 연구결과는 주로 형성시킨 막에 대한 물리적 특성과 전기적 특성에 치중하고 있었는데 본논문에서는 반응가스유량을 변화시킴으로써 각기 달리 형성시킨 silicon oxynitride막의 구조와 조성에 대한 변화 특성을 평가하여 silicon oxynitride막의 구조적 특성을 고찰함으로써, 이 막이 반도체 소자에 사용될 때 소자의 신뢰성 개선을 위한 막질 개선의 토대를 마련하고자 한다.

본 실험에서는 silicon oxynitride막을 plasma CVD방식으로 막을 형성시킨후 각각의 조건에 대한 막의 퇴적율과 굴절율과 응력을 평가하였고 또한 막내의 수소함량과 막의 구조와 조성을 분석하였다.

2. 실험 방법

결정면이 (100)이고 비저항이 18~20Ω·cm인 P형 실리콘 기판에 cold wall type의 plasma CVD 장치를 사용하여 silicon oxynitride막을 형성시켰다. 반응가스의 유량변화에 의한 막의 특성을 평가하기 위하여, SiH_4와 N_2 가스유량을 각각 150 SCCM과 1450SCCM으로 설정시킨후 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비를 각각 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8인 조건으로 변화시켜 가면서 막을 형성시켰다(표 1). 이때 압력은 400mTorr였고 RF-POWER는 500W이며 반응온도는 320℃이었다. 퇴적시킨 oxynitride막의 굴절율과 두께는 ellipsometer (Rudolf사의 AUTOEL-4)로 측정하였고 막의 구조는 FT-IR(Digilab사의 QS-200)로 분석하였으며, 막의 조성은 AES(Perkin-Elmer PHI 600)로 분석하였으며 막의 응력은 stress gauge(Ionics사의 IORIC 30095)로 측정하였다. 그리고 막의 etch rate는 7 : 1 BOE(Buffered Oxide Etchant)에서의 etch rate를 측정하였다.

표 1 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비에 따른 유량조건

Table 1 Reactant gas flow condition according to $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas ratio.

$N_2O/(N_2O+NH_3)$	SiH_4	NH_3	N_2O	N_2
0	150	1400	0	1450
0.2	150	1120	280	1450
0.4	150	840	560	1450
0.6	150	560	840	1450
0.8	150	280	1120	1450

3. 결과 및 고찰

그림1은 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비에 대한 oxynitride막의 퇴적율 특성을 나타낸 것이다. 여기에서 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비가 0인 조건은 plasma nitride막을 의미하며 나머지 조건은 oxynitride막을 의미한다. 그림1에서 보면 N_2O가스 유량이 증가할 수록 퇴적율은 증가하고 있는데 이미 알려진 바와 같이 NH_3 가스의 bond strength가 4.76eV이고 N_2O의 bond strength가 1.73eV이므로[4] N_2O가스가 NH_3가스에 비해 dissociation에너지가 작기 때문에 더 쉽게 분해되어 Si와 결합반응을 일으키기 때문인 것으로 생각된다. 그림2는 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비에 대한 oxynitride막의 7 : 1BOE에서의 식각율을 나타낸 것이다. 유량비가 증가함에 따라 식각율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 N_2O 유량이 증가함에 따라 형성되는 oxynitride막이 Nitride막으로부터 oxide막으로 변화되어 가고 있는 것을 보여주고 있다. 이러한 현상은 막내에서 Si-N결합이 Si-O결합으로 대체되는 것으로 설명되어 진다.

그림3은 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스유량비에 대한 oxynitride막의 굴절율 특성을 나타낸 것이다. 유량비가 증가함에 따라서 굴절율이 1.94에서 1.67까지 감소하는 것을 보여주고 있는데 이것은 N_2O

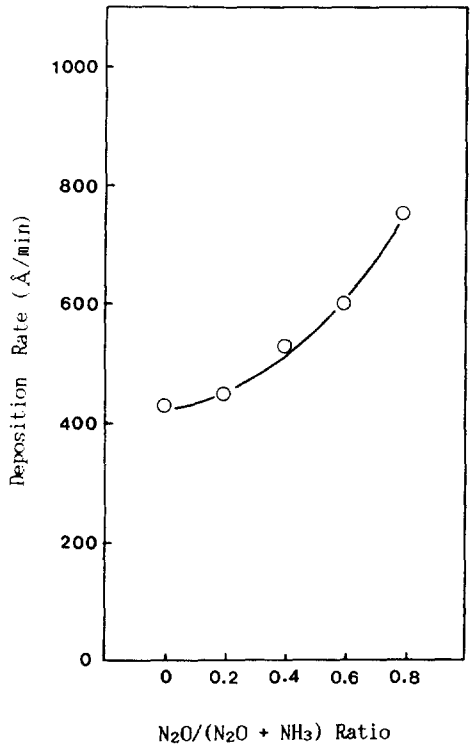

그림 1 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비에 대한 실리콘 oxynitride막의 퇴적율 특성

Fig. 1 Characteristics for deposition rate of silicon oxynitride film on $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio

유량이 증가할수록 막이 oxide화 되어가고 있음을 알 수 있다. 즉 Si-O결합으로 대체되는 것을 의미하고 있다. 일반적으로 plasma CVD방법으로 형성시킨 silicon oxid막은 silicon nitride막에 비하여 굴절율이 낮고 막의 밀도가 낮은 것으로 알려져 있다.[2,3]

그림4은 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비에 대한 oxynitride막의 응력특성을 나타내고 있는데 유량비가 증가함에 따라 응력이 선형적으로 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 N_2O유량이 증가함에 따라 막의 퇴적율이 증가하고 또한 Si-O결합이 증가하여 결국 막의 밀도가 감소하게 되므로 나타나는 것으로 생각할 수 있는데 이것은 plasma silicon oxide막이 plasma silicon nitride막에 비해 막의 밀도가 낮고 응력이 작은 것으로 알려져 있는 사실과 잘 일치한다.

그림5는 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비 변화에 의한 oxynitride막의 수소 함량을 나타내고 있는데

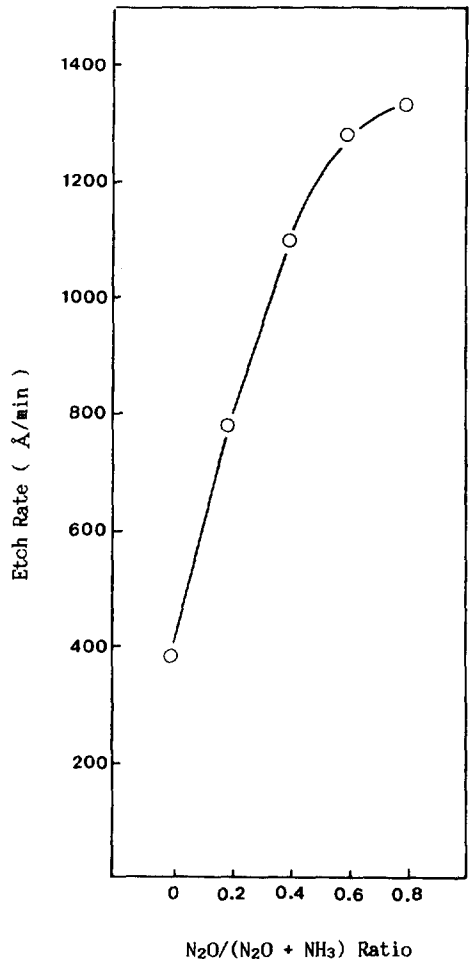

그림 2 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비에 대한 실리콘 oxynitride막의 식각율 특성

Fig. 2 Characteristics for etch rate of silicon oxynitride film on $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio

특히 N-H결합과 Si-H결합에 대한 특성을 잘 보여주고 있다. 유량비가 증가할수록 N-H 결합 갯수는 완만하게 증가하지만 Si-H결합 갯수는 급격하게 감소하는 양상을 보이고 있다. 이러한 현상은 반응에 관여하는 N_2O가스 유량이 증가함에 따라 수소 원자와 결합할 수 있는 질소 원자가 실리콘 원자에 비해 상대적으로 증가하기 때문인 것으로 생각된다.[5]

그림6은 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비가 0인 조건에서 형성시킨 막의 FT-IR측정 결과이다. N-H결합 peak가 3326cm^{-1}에서 나타나며 Si-H결합

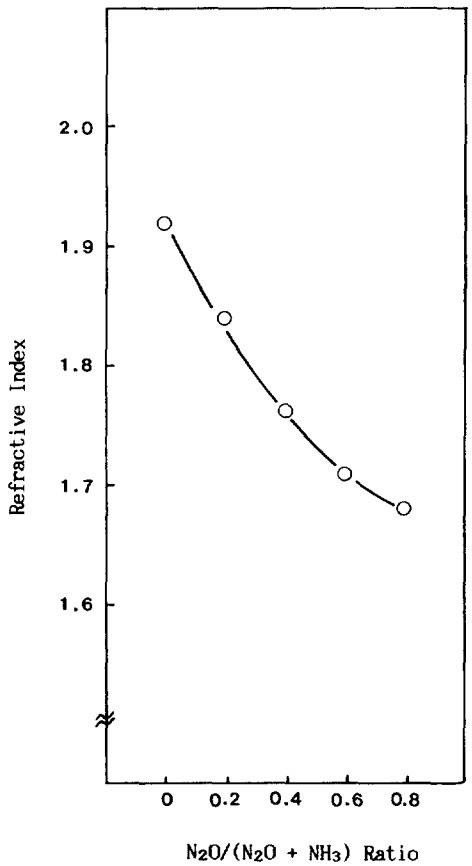

그림 3 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비에 대한 실리콘 oxynitride막의 굴절율 특성

Fig. 3 Characteristics for refractive index of silicon oxynitride film on $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio

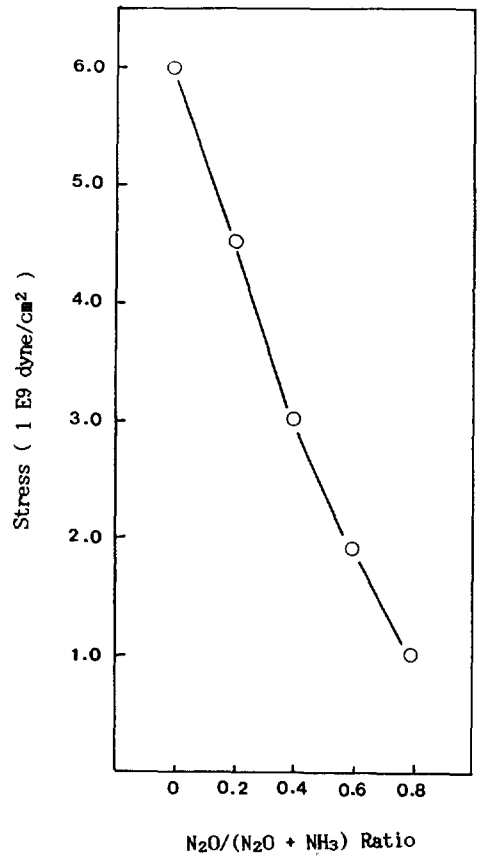

그림 4 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비에 대한 실리콘 oxynitride막의 응력 특성

Fig. 4 Characteristics for stress of silicon oxynitride film on $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio

peak는 2190cm^{-1}에서 나타나고 있는데 이것은 plasma Nitride막에서 나타나는 결합 peak의 wave number와 거의 일치하고 있다. 한편 막의 굴절율은 1.93으로서 이막이 nitride막임을 알 수 있다.

그림7은 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비가 0.2인 조건에서 형성시킨 막의 FT-IR 측정 결과이다. N-H결합 peak는 3355cm^{-1}에서 나타나며 Si-H결합 peak는 2202cm^{-1}에서 나타나고 있다. 즉 N_2O유량이 증가함에 따라 Si-O결합이 존재하게 되어 N-H결합과 Si-H결합의 peak가 이동하는 것을 알 수가 있었으며[6] 이때의 막의 굴절율은 1.84로서 이 막이 oxynitride막인 것을 알 수 있다.

그림8은 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비가 0.4인 조건에서 형성시킨 막의 FT-IR측정 결과이다. N-H결합 peak는 계속 이동하여 3357cm^{-1}에서 나타나며 Si-H결합 peak는 2214cm^{-1}에서 나타나고 있다. 막의 굴절율은 1.77로서 형성된 막이 oxynitride막인 것을 알 수 있었다.

그림9는 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비가 0.6인 조건에서 형성시킨 막의 FT-IR측정 결과를 보여주고 있다. N-H결합 peak는 3357cm^{-1}에서 나타나고 Si-H결합 peak는 2214cm^{-1}에서 나타나서 유량비가 0.4인 조건과 비교할때 peak의 이동이 없었으며 이 조건에서 형성시킨 막은 굴절율이 1.72인

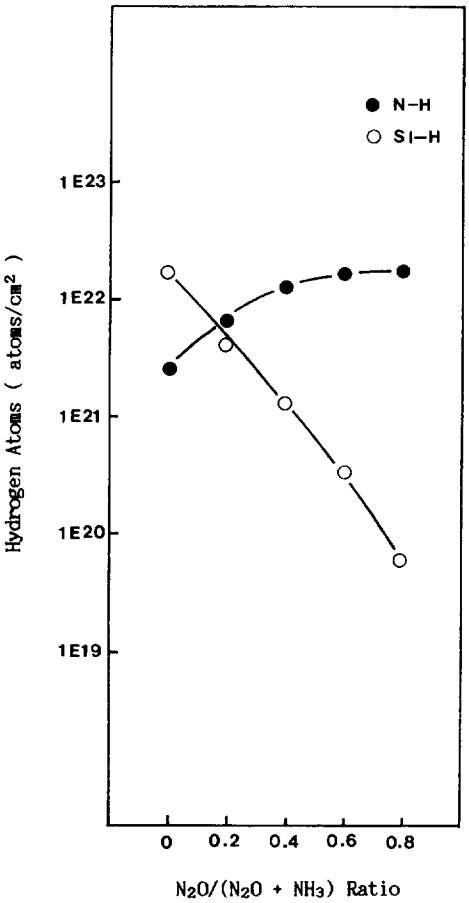

그림 5 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비에 대한 실리콘 oxynitride막의 수소함량

Fig. 5 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio vs. hydrogen atomic concentration of silicon oxynitride film

oxynitride막인 것을 알 수 있었다.

그림10은 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스유량비가 0.8인 조건에서 형성시킨 막의 FT-IR측정결과이다. N-H결합 peak는 3370cm^{-1}에서 나타났고 Si-H결합 peak는 2219cm^{-1}에서 나타났다. 이때 막의 굴절율은 1.67로서 N_2O유량이 증가하게 되면 Si-O결합이 증가하게 되어 oxide에 가까운 oxynitride막이 형성되는 것을 알 수 있었다.

이상의 FT-IR에 의한 oxynitride막의 구조에 대한 평가에 의하면 N_2O 가스유량이 증가함에 따라 Si-N결합과 Si-H결합과 N-H결합 peak가 high wave number로 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 N_2O가스유량이 증가함에 따라서 반응에

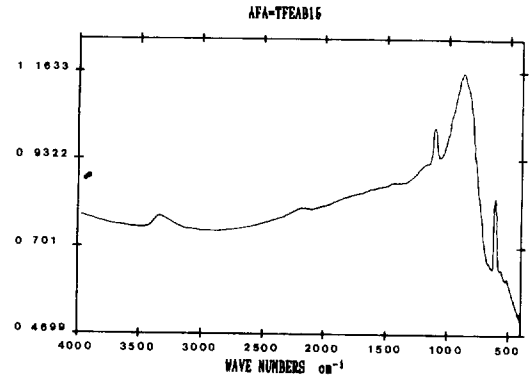

그림 6 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비가 0인 실리콘 nitride막의 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 6 IR absorption spectrum for silicon nitride film which $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio is zero

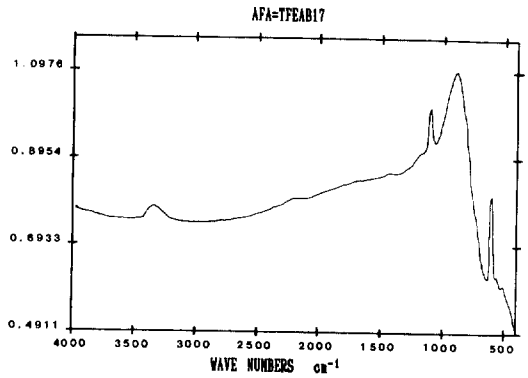

그림 7 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비가 0.2인 실리콘 oxynitride막의 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 7 IR absorption spectrum for silicon oxynitride film which $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio is 0.2

기여할 수 있는 산소원자들의 생성이 증가하게 되는데, 이 산소원자들은 질소원자보다 전기음성도가 크기 때문에 Si-N결합을 대체하여 Si-O결합을 형성하게 된다. 이로 인하여 Si-N결합과 Si-H결합과 N-H결합에 영향을 주게 되어 흡수 파수의 이동이 일어나게 된다.[7, 8] W.A.P. Cleansen은 아래에 나타난 model을 사용하여 이러한 현상을 잘 설명하고 있는데, Si-H결합에 산소원자가 반응

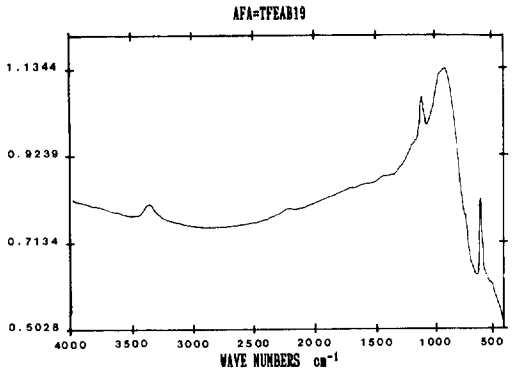

그림 8 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비가 0.4인 실리콘 oxynitride막의 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 8 IR absorption spectrum for silicon oxynitride film which $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio is 0.4

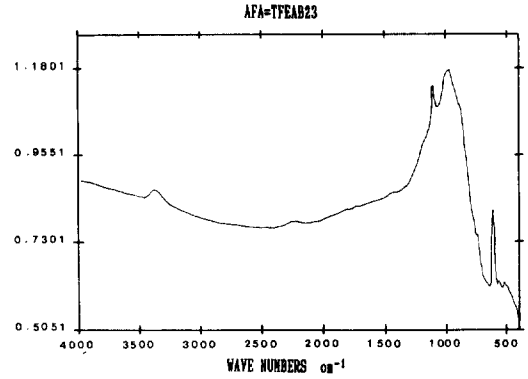

그림 10 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비가 0.8인 실리콘 oxynitride막의 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 10 IR absorption spectrum for silicon oxynitride film which $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio is 0.8

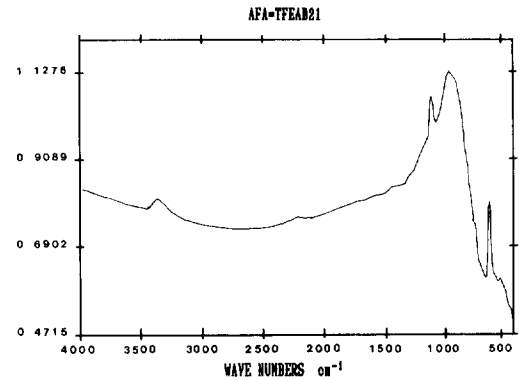

그림 9 $N_2O/(N_2O+NH_3)$가스 유량비가 0.6인 실리콘 oxynitride막의 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 9 IR absorption spectrum for silicon oxynitride film which $N_2O/(N_2O+NH_3)$ gas flow ratio is 0.6

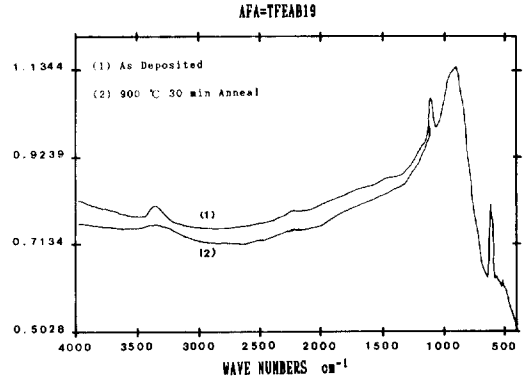

그림 11 굴절율이 1.77인 실리콘 oxynitride막의 900℃ 30분 N_2분위기에서의 열처리 효과에 대한 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 11 IR absorption spectrum for annealing effect of silicon oxynitride film which refractive index is 1.77 after furance anneal at 900°C in N_2 ambient for 30 min

하여 Si-O결합을 형성하게 되면 N-H결합의 IR흡수 peak가 high wave number로 이동하게 되는 것을 알 수 있다.

그림11은 plasma CVD에 의해 형성시킨 R.I.가 1.77인 oxynitride막을 900℃ 30분 N_2분위기에서 열처리 시킨후 FT-IR로 열처리 효과를 분석한 결과이다. 여기에서 보면 열처리를 실시함에 따라 N-H결합($3357cm^{-1}$)과 Si-H결합($2214cm^{-1}$)의 흡광도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것으로 부터 막내에 존재하는 수소이온이 막의 외부로 out-diffusino되는 것을 알 수 있다. [9] oxynitride막내에 함유된 수소는 막의 intrinsic stress를 증가시키고 또한 MOS소자에서 Vt shift현상을 유도한다고 알려져왔다. [10] 따라서 oxynitride막을 형성시킨후 열처리를 실시하면 막 내부의 수소함량 감

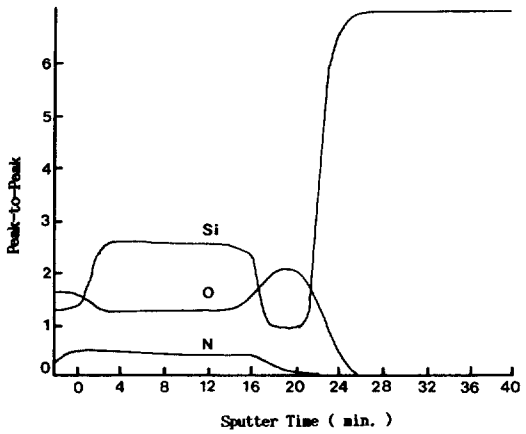

그림 12 굴절율이 1.67인 실리콘 oxynitride막의 AES depth profile

Fig. 12 AES depth profile of silicon oxynitride film which refractive index is 1.67

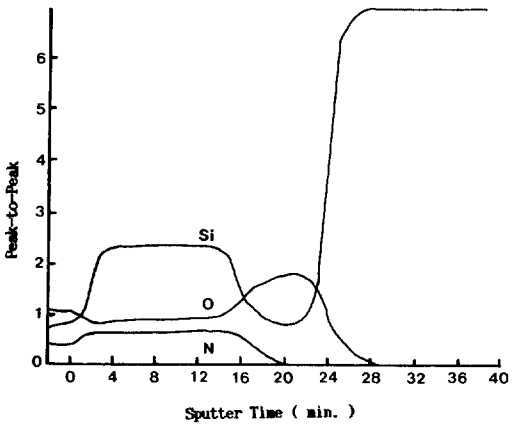

그림 13 굴절율이 1.77인 실리콘 oxynitride막의 AES depth profile

Fig. 13 AES depth profile of silicon oxynitride film which refractive index is 1.77

소와 막의 stress를 감소 시킬수 있어서 형성된막을 안정화 시킬수 있다. $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비에 의한 oxynitride막의 조성 상태를 평가하기 위하여 실리콘 기판 위에 400Å의 산화막을 성장 시킨후 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비를 변화시켜 굴절률이 각각 1.67, 1.77, 1.84인 oxynitride막을 plasma CVD방법으로 1000Å퇴적시킨후 AES분석을 실시하였다.

그림12는 굴절률이 1.67인 silicon oxynitride막을 AES로 분석한 것이다. 표면에는 얇은 산화막이 존재하지만 막의 내부는 두께에 따라 Si, O, N

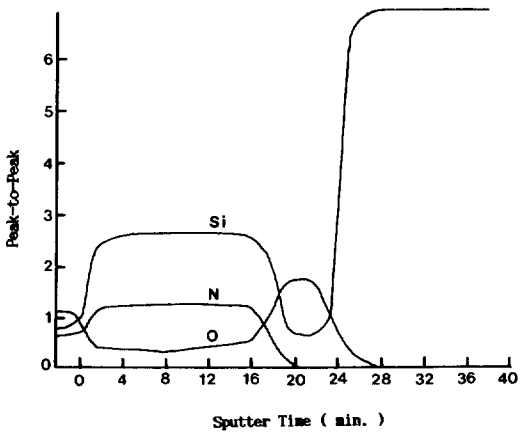

그림 14 굴절율이 1.84인 실리콘 oxynitride막의 AES depth profile

Fig. 14 AES depth profile of silicon oxynitride film which refractive index is 1.84

조성 상태가 균일한 oxynitride막이 형성된 것을 알 수 있으며, 질소 원자에 비해 산소 원자의 조성이 훨씬 큰것을 알 수 있다. 이때 oxynitride막의 조성 상태는 실리콘 원자와 질소 원자와 산소 원자의 조성비가 각각 39.5와 25.7과 34.8이었다.

그림13은 굴절률이 1.77인 silicon oxynitride막을 AES분석한 결과이다. 역시 표면에는 얇은 산화막이 존재하는 것을 알 수 있으며 막의 내부는 두께에 따라 균일한 조성비를 갖는 oxynitride막이 형성된 것을 보여주고 있다. 한편 막 내부의 산소와 질소의 조성비는 굴절률이 1.67인 조건에 비하여 질소의 조성이 크게 증가하고 있음을 알 수 있는데 이 oxynitride막의 조성상태는 실리콘 원자와 질소 원자와 산소 원자의 조성비가 각각 31.4와 50.2와 18.4이었다.

그림14는 굴절률이 1.84인 silicon oxynitride막에 대한 AES분석 결과이다. 표면에서는 산소 함량이 많은 oxynitride막이 형성 되고 있으며 막의 내부에서는 질소 원자가 산소 원자보다 많이 존재하는 oxynitride막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이때의 실리콘 원자와 질소 원자와 산소 원자의 조성비는 36.9와 54.5와 8.6이었다.

이상의 AES결과로 부터 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 유량비가 증가할수록 막의 굴절률은 감소하게 되며 한편 형성된 oxynitride막의 조성 상태는 산소 원자의 조성은 증가하지만 질소원자의 조성은 감소하는 특성을 나타냈다.

4. 결 론

plasma CVD 방법으로 형성시킨 silicon oxynitride막의 물리적 특성과 막의 구조와 조성상태를 평가한 결과를 토대로 하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비를 증가시키면 막의 퇴적율은 증가하고, 7 : 1 BOE에서의 막의 식각율은 증가하지만 막의 굴절율과 응력은 감소하였다. 이것은 oxynitride막에서 Si-N결합이 감소하고 Si-O결합이 증가함으로 인하여 일어나는 현상이다.
2. $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비를 증가시켜서 Si-O결합이 증가하게 되면 oxynitride막내의 N-H결합은 증가하지만 Si-H결합은 급격히 감소하는 경향을 나타낸다.
3. $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 유량비 증가에 의해 Si-O결합이 증가하게 되면 굴절율은 감소하게 되며 또한 Si-N결합 peak와 Si-H결합 peak와 N-H결합 peak가 높은 파수(high wave number)로 이동하게 된다.
4. 굴절율이 1.77인 oxynitride막을 900℃ 30분 N_2분위기에서 열처리를 시키면 N-H결합과 Si-H결합의 흡광도가 감소함을 알 수 있다.
5. oxynitride막에서 $N_2O/(N_2O+NH_3)$ 가스 유량비가 증가할수록 막의 굴절율은 감소하며 아울러 막의 조성상태는 산소원자는 증가하지만 상대적으로 질소원자는 감소하는 특성을 나타냈다.

이상의 결과로부터, silicon oxynitride막은 반응가스유량비를 변화시킴으로써 막의 물리적 특성과 아울러 막의 구조와 조성을 변화시키는 것이 가능하므로 반도체 소자의 제조공정에 적용할때, 원하는 특성의 막을 형성시킬 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

[1] John K. Chu, Suresh Sahdev, and Palo A. Gargini, "Plasma CVD oxynitride as a dielectric and passivation film," Intel Corp., Asm Technical Papers

[2] C. Blaauw, "Preparation and characterization of plasma deposited silicon nitride," J. Electrochem. Soc., Vol. 131, No. 5, p. 114. May, 1984

[3] P. Pan, L.A. Nesbit, R.W. Douse, and R.T. Gleason, "The comparison and properties of PECVD silicon oxide films," J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 8, p. 2012, August, 1985

[4] Normal G. Einspruch, "VLSI Electronics microstructure science," Vol. 8, p. 72~88

[5] Q.A. Shames, and W.D. Brown, "Physical and electrical properties of memory quality PECVD silicon oxynitride," J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 4, p. 1244, 1990

[6] John L. Vossen, "Thin film processes," p. 335~360

[7] R.C. Budhani et. al., "Structure order in Si-N and Si-N-O films prepared by plasma assisted chemical vapor deposition process," J. Vac. Sci., 1987, p. 1644~1648

[8] W.A.P. Calssen and A.E.T. Kuiper, "Characterization of plasma-enhanced deposited silicon oxynitride layers : UV and IR transition," Semiconductor Silicon 1986, p. 274~283

[9] A.E.T. Kuiper, S.W. Koo, and Y. Tamminga, "Deposition and composition of silicon oxynitride films," J. Vac. Sci. Technol. B1(1), p. 62, 1983

[10] H. Koyama, Y. Mashiko and T. Nishioka, "Suppresion of Stress induced Aluminum Void Formation," IEEE Reliability Physics, 1986