

N₂ 가스 Flow에 의한 LPCVD 방법으로 증착된 다결정 실리콘 박막의 산소농도 저하

안 승 준 · 정 민 호
선문대학교 자연과학대학 물리학과

Reduction of Oxygen Concentration in the LPCVD Polysilicon Films Deposited by N₂ Gas-Flow Method

Seung Joon Ahn and Min Ho Jeong

Department of Physics, Sun Moon University, Asan 336-840

(1998년 8월 31일 받음, 1999년 1월 5일 최종수정본 받음)

초 록 일반적으로 LPCVD 방법에 의한 다결정 실리콘 박막은 SiH₄ 가스를 열분해하여 증착한다. 본 실험에서는 다결정 실리콘 박막속에 포함된 산소농도를 낮추기 위하여 실리콘 웨이퍼를 반응로 안으로 장착할 때, 20slm의 N₂ 가스를 반응로의 위에서부터 아래로 flow하였으며 박막의 산소농도를 측정하기 위하여 두께가 1000 Å 인 박막을 증착한 다음 SIMS로 분석한 결과 반응로의 hatch에 있는 짧은 injector를 통하여 20slm의 N₂ 가스를 flow한 경우보다 박막의 산소농도가 ~30배 정도 낮아짐을 알 수 있었다. 긴 injector를 사용하여 증착된 박막의 두께 균일도, particle 및 R_s를 측정하여 박막증착의 재현성이 있음을 평가하였다.

Abstract Polycrystalline silicon films are generally deposited by LPCVD, utilizing the thermal decomposition of SiH₄ gas. When silicon wafers are loaded into the furnace in order to reduce oxygen concentration of the films, we flow 20slm N₂ gas from top to bottom of the furnace, and then deposit films of 1000 Å thickness to measure oxygen concentration by SIMS. As a consequence of SIMS, we obtain oxygen concentration in films lower about 30 times than that of films deposited with 20slm N₂ gas-flow through the short injector in the hatch of furnace. In our long injector system, we estimate a reproducibility by uniformity, particle, and R_s of the deposited films.

1. 서 론

LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 방식으로 증착된 비정질 실리콘 박막은 표면의 거칠기 (roughness)가 우수하며 dopant나 불순물들의 침투길이 (penetration length)가 짧아서 배선용 매질로 많이 이용되어 왔다. 그러나 비정질 실리콘 박막은 구조적으로 열적 변화에 대해 매우 불안정하며 온도변화에 따른 stress 변화가 매우 커서 고집적 소자의 전극매질로 사용할 경우 소자의 신뢰성을 확보하기가 매우 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에 이르러 배선용 매질, DRAM (Dynamic RAM) 소자의 트랜지스터와 축전기 (capacitor)의 전극매질, LCD (Liquid Crystal Display) 및 SRAM (Static RAM) 소자의 switching 소자인 TFT (Thin Film Transistor)의 활성층 매질 등에 비정질 실리콘 박막을 대신하여 다결정 실리콘 (polycrystalline silicon) 박막이 필수적인 매질로 널리 사용되고 있다.^{1~3)}

다결정 실리콘 박막의 증착은 반응가스인 SiH₄ 가스가 Si와 H₂로 열분해된 다음 가스 상태에 있는 실리콘 원자가 실리콘 웨이퍼 표면에서 dangling bond를 형성하고 있는 Si-O, Si-H 결합을 끊고 실리콘 표면에 흡착된 후 실리콘 원자가 표면으로 확산 (diffusion) 되어 안정한 자리 (site)

에 실리콘 원자가 채워 채워 쌓이게 되는 것이다. 만약 박막이 증착되는 반응로 안에 산소가 불순물로 존재하게 되면 실리콘이 흡착될 자리에 산소가 흡착될 가능성도 있다. 실리콘 원자가 흡착될 자리에 산소 원자가 흡착된다면 흡착된 산소 원자는 박막이 증착되는 동안 박막속에 섞이게 되며 이렇게 흡착된 산소 원자는 박막이 증착되는 도중이나 증착된 후에도 실리콘 원자와 같이 움직여 더 안정된 구조가 형성되도록 원자들의 재배열이 진행된다. 이 과정에서 Si-O 결합과 Si-Si 결합 사이의 결합력이 달라서 tensile stress가 발생하며 이러한 것들이 원인이 되어 역학적으로나 전기적으로 박막의 특성이 달라지게 된다. T.I. Kamins는 인위적으로 반응가스 (SiH₄ 가스)에 산소를 불순물로 첨가시켜서 박막의 특성을 관찰한 결과, 산소의 함량이 증가할수록 산소가 첨가되지 않았을 경우와 비교하여 결정입자의 구조가 달라졌으며 neutron activation 분석 결과와도 일치하는 것을 보고하였다.⁴⁾ 따라서 전기적으로 특성이 우수한 소자를 제작하기 위해서는 다결정 실리콘 박막의 결정성 (일반적으로 산소와 같은 불순물의 농도가 낮고 결정입자가 균일한 박막이 결정성 높다고 평가함)을 향상시키는 것이 필요한데 다결정 실리콘 박막의 결정성은 박막의 증착 방법 (초기상태의 온도와 압력), 증착온도, 증착속도, 반응가스 등 여러가지 인자들에 의해 영향을 받는 것으로 알려

져 있다.

본 연구에서는 다결정 실리콘 박막의 결정성을 향상시키는 방법으로 박막을 증착하기 위하여 실리콘 웨이퍼를 반응로 (furnace)에 장착할 때 N_2 가스를 다량으로 flow하여 N_2 가스가 반응로 외부로부터 반응로로 유입되는 외부공기(산소)를 차단하는 공기차단막 (air curtain)의 역할을 함으로써 반응로에서 증착된 다결정 실리콘 박막에 포함된 산소의 농도를 낮추어 박막의 특성을 개선하였다.

2. 실험 및 실험방법

다결정 실리콘 박막을 증착하기 위하여 반응가스로 H_2 가스나 N_2 가스에 희석된 SiH_4 가스를 사용하여 왔다.^{5,6)} 그림 1(a)는 일반적으로 사용하는 LPCVD용 반응로의 도해이다. 본 실험에서는 다결정 실리콘 박막을 증착하기 위하여, 표준공정으로 반응로의 온도를 $625^\circ C$, 압력은 0.3torr로 유지하고 반응가스는 H_2 가스나 N_2 가스가 섞이지 않은 순수한 SiH_4 가스를 사용하여 박막을 증착하였다. 반응가스의 흐름율 (flow rate)은 $30cm^3/min$ 을 유지하여 증착율이 $90 \sim 110 \text{ \AA}/min$ 이 되도록 하였으며, 이 때 반응로의 대기 (stand-by) 온도 (반응로가 박막을 증착하지 않고 대기하고 있는 상태의 온도를 뜻함. 보통 다결정 실리콘 박막을 증착하는 반응로에서는 $400^\circ C$ 를 유지하고 있다. 대기온도를 상온으로 낮출 경우 석영으로 된 반응로 내벽에 누적되어 있던 박막들이 벗겨지게 되고 또 박막의 증착온도인 $625^\circ C$ 까지 온도를 올리기 위해서 많은 시간과 에너지가 필요하게 되므로 적절한 대기온도를 정해야 한다.)는 $400^\circ C$ 로 유지하였다. $600^\circ C$ 아래에서 증착되는 박막은 상 (phase)이 비정질 상태이므로 박막이 증착된 후에도 열을 받게 될 경우 결정화되는 불안정한 상태이기 때문에 박막의 증착온도를 $600^\circ C$ 보다 높게 선정하였다. 또 증착온도가 $600 \sim 750^\circ C$ 의 온도 영역에서는 온도 의존성이 없이 결정입자가 거의 동일한 상태가 되며 단지 온도가 증가할 수록 증착율이 증가하게 되는 이점이 있으나 박막의 증착온도를 $650^\circ C$ 이상으로 할 경우 실리콘 웨이퍼의 중심부분과 가장자리부분의 증착율이 달라져 박막의 두께에 대한 균일도 (uniformity)가 나빠지게 되므로 보통 반도체 소자 제조공정에서 사용하는 $625^\circ C$ 를 박막의 증착온도로 결정하였다.^{7,8)}

본 실험에서는 다결정 실리콘 박막에 포함된 산소의 농도를 낮추기 위하여 실리콘 웨이퍼를 반응로 안으로 장착하면서 그림 1(b)와 같이 긴 injector를 사용하여 다량의 N_2 가스 (process N_2 가스로 순도가 99.99%임)를 반응로의 위에서부터 아래로 flow하여 실리콘 웨이퍼가 반응로 안으로 장착되기 전에 반응로 안의 분위기를 N_2 가스로 대체한 다음, 다결정 실리콘 박막을 증착하였으며 injector를 통하여 flow한 N_2 가스의 양에 따라 다결정 실리콘 박막에 포함된 산소량을 비교하였다. 실리콘 웨이퍼를 반응로 안으로 장착할 때 긴 injector를 통하여 flow한 N_2 가스의 양은 1slm (standard liter per minute), 3slm, 5slm, 7slm, 10slm, 20slm이었으며 각각의 경우에 대하여 위에서 언급한 표준공정으로 1000 \AA 의 다결정 실리콘 박막을 증착하

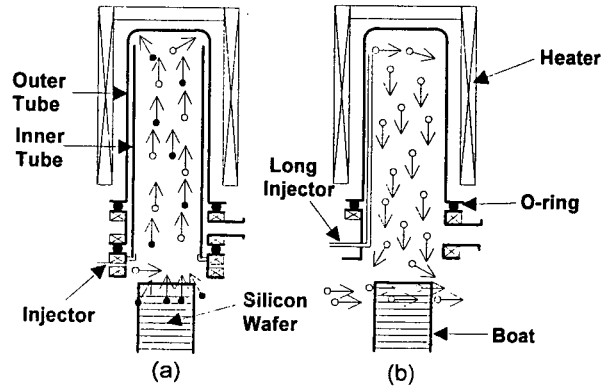


Fig. 1. A schematic diagram of the furnace. (a) A general furnace for the LPCVD. (Flowing N_2 gas through the short injector in the hatch.) (b) A furnace using the long injector system. (● : O_2 , ○ : N_2)

였다. N_2 가스의 양에 따른 다결정 실리콘 박막에 포함된 산소량을 비교하기 위하여 증착된 박막을 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer)로 분석을 하였다. 긴 injector system을 사용하여 증착한 다결정 실리콘 박막의 재현성과 전기적 특성을 알아보기 위하여 1batch (6 inch 웨이퍼 100매 기준)당 monitoring 웨이퍼 3매를 반응로의 아래로부터 5, 50, 95번 slot에 넣고 나머지 slot에는 dummy 웨이퍼를 채운 다음 20batch를 진행하여 박막의 두께 균일도와 particle를 측정하였다. 그리고 짧은 injector와 긴 injector system을 사용하여 두께가 1000 \AA 인 박막을 각각 증착한 다음, $950^\circ C$ 의 온도로 같은 batch에서 phosphorous ion을 다결정 실리콘 박막에 doping하여 R_s (sheet resistance)를 측정함으로써 박막의 전기적 특성을 간접적으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 LPCVD 방법에 의해 증착된 다결정 실리콘 박막은 $10^{17} \sim 10^{18} cm^{-3}$ 정도의 산소와 탄소 같은 불순물을 포함하며 $10^{15} \sim 10^{16} cm^{-3}$ 정도의 실리콘 dangling bond가 존재한다. SiH_4 가스와 NH_3 가스로 증착하는 Si_3N_4 박막도 같은 수준의 불순물과 dangling bond가 존재하며 이러한 불순물과 dangling bond의 존재는 deep trap 준위의 원인이 되고 있다.^{9,10)} 그림 2는 다결정 실리콘의 에너지 대 (energy band)에 대한 scheme을 도시한 것이다. Trap의 대부분은 결정입자의 내부가 아니라 결정입계에 국부적으로 존재하며 에너지 장벽을 형성하고 있다. 극단적으로 모든 trap이 결정입계에 국부적으로 존재하고 있고 결정입자의 내부에는 단결정이라고 가정하면 에너지 장벽, ΔE 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{11~13)}

$$\Delta E = \frac{q^2 N_t^2}{8\epsilon N}$$

여기서 q 는 전자의 전하량, N_t 는 trap의 밀도, ϵ 은 다결정 실리콘의 유전율, N 은 불순물의 농도이다. 이 에너지 장

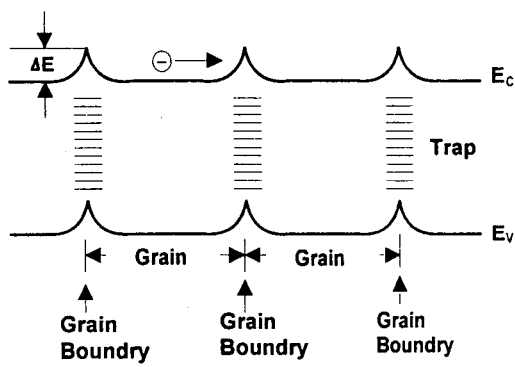


Fig. 2. Energy band of a polysilicon. (ΔE : energy barrier, E_c : conduction band, E_v : valence band)

벽, ΔE 는 운반자 (carrier)의 움직임을 방해하고 있으며 이동도를 결정하는 중요한 요인이 되고 있다. Trap의 밀도, N_t 가 적을 수록 에너지 장벽이 낮아지고 이동도는 높아지며, 에너지 장벽의 물리적 간격(결정입자의 크기) 역시 이동도를 결정하는 중요한 인자중의 하나가 된다. 이와 같이 dangling bond에 의한 비대칭 전자의 생성은 근본적으로 박막내에 존재하는 산소와 탄소 같은 불순물 원자에 의해 발생하는 것으로 생각되며 불순물이 존재하지 않는 순수한 다결정 실리콘 박막은 불순물 함유량이 많은 다결정 실리콘 박막 보다 실리콘 원자들이 뻐뻐하게 차있기 때문에 단거리 질서가 증가한다. 즉 Si-Si 결합의 길이나 각도의 흔들림이 감소하여 trap 준위의 밀도가 감소하고 전계효과 (electric field effect) 이동도를 증가시킬 수 있다. 따라서 산소와 같은 불순물의 함유량이 적은 다결정 실리콘 박막으로 DRAM 소자의 트랜지스터나 LCD 및 SRAM의 TFT를 제작할 경우 전계효과 이동도가 높아져서 트랜지스터와 TFT의 channel 폭을 좁게 할 수 있기 때문에 전기적 특성이 양호한 소자를 집적화할 수가 있다.

다결정 실리콘 박막에 포함된 산소원자의 대부분은 다결정 실리콘 박막을 증착하기 위하여 실리콘 웨이퍼를 반응로 안으로 장착할 때 실리콘 웨이퍼를 boat에 장착한 다음 boat를 $\sim 10\text{cm/min}$ 의 속도로 반응로 안으로 올려놓는데, 이 때 외부로부터 반응로 안으로 유입되는 공기가 주요한 원인이 되고 있다. 일반적으로 사용되고 있는 LPCVD용 반응로에서는 boat가 반응로 안으로 올라갈 때 반응로 외부의 공기가 함께 반응로 안으로 유입되는 것을 억제하기 위하여 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 반응로의 hatch에 있는 짧은 injector를 통하여 다량(본 실험에서는 20slm을 flow함)의 N₂ 가스를 flow하지만 반응로 안에 존재하고 있는 산소의 농도는 낮출 수가 없다. 또 박막을 증착할 때 반응로 내부의 압력을 수백 mtorr 까지 낮추지만 boat(웨이퍼)를 반응로 안으로 장착할 때 유입된 외부의 공기와 반응로 안에 이미 존재하고 있던 공기는 상대적으로 반응로 안의 산소분압을 높히는 경향이 있다. 이와 같이 반응로 내에 산소의 분압이 높게 되면 다결정 실리콘 박막속에 포함된 산소의 농도가 높게 되고 박막속에 포함된 산소는 결합

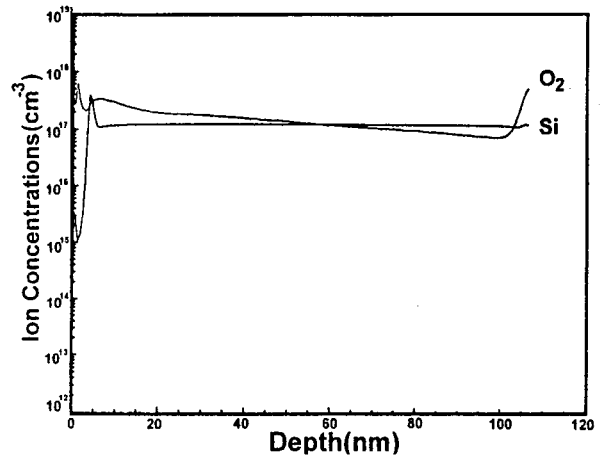


Fig. 3. An oxygen concentration of the polysilicon film using the SIMS profile. (Using the short injector and 20slm N₂ gas.)

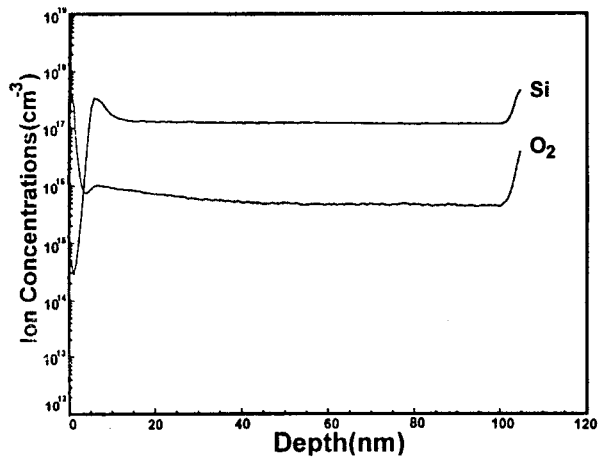


Fig. 4. An oxygen concentration of the polysilicon film using the SIMS profile. (Using the long injector and 20slm N₂ gas.)

(defects)으로 자리잡게 된다. 이것은 실리콘 원자와 크기나 결합력이 달라서 실리콘으로만 이루어진 박막과는 물리적으로나 전기적으로 다른 성질을 갖게 될 수 있다.

본 연구에서는 다결정 실리콘 박막의 산소농도를 저하시키기 위하여 그림 1(b)에서 보는 바와 같이 박막을 증착하기 전에 웨이퍼를 반응로에 장착할 때 긴 injector를 통하여 N₂ 가스를 반응로 위에서부터 아래로 다량 flow하여 N₂ 가스가 반응로 외부로부터 반응로로 유입되는 외부공기(산소)를 차단하는 공기차단막의 역할을 하게 하였다. 반응로 내부에 잔존해 있는 산소의 양과 증착된 다결정 실리콘 박막에 포함된 산소농도와 의의존성을 알아보기 위하여 실리콘 웨이퍼가 반응로 안으로 장착될 때 1slm, 3slm, 5slm, 7slm, 10slm, 20slm의 N₂ 가스를 flow하여 각각의 경우에 대하여 두께가 1000 Å 인 다결정 실리콘 박막을 증착한 다음 SIMS profile로 박막에 포함된 산소의 농도를 측정하였다. 그림 3은 반응로 hatch에 있는 짧은 injector로 20slm의 N₂ 가스를 flow하여 증착한 박막(그림 1(a)의 도해대로 증착함)의 SIMS profile로서 긴 injector로 N₂ 가스를 1slm, 3slm, 5slm flow하여 증착한 박막과 비교하였

을 때 박막속에 포함된 산소의 농도($\sim 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)는 차이가 없었으나, 그림 4에서 보는 바와 같이, 긴 injector를 통하여 N_2 가스를 10slm과 20slm을 flow한 경우에는 박막속에 포함된 산소의 농도가 $\sim 7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 정도로서 짧은 injector로 N_2 가스를 flow한 경우보다 산소의 농도가 ~ 30 배 정도 감소하였음을 알 수 있었다. 긴 injector system을 사용하여 증착한 다결정 실리콘 박막의 재현성을 보기 위하여 monitoring 웨이퍼 3매를 반응로의 아래로부터 5, 50, 95번 slot에 넣고 나머지 slot(1번부터 100번 slot까지)에는 dummy 웨이퍼를 채운 다음 1000Å의 다결정 실리콘 박막을 증착하여(20batch 증착) 두께 균일도를 측정하고 결과 웨이퍼 내의 균일도(within wafer uniformity)는 1~2% 정도로 양호하였으며 짧은 injector system을 사용하는 경우(1~2%)와 차이가 없었다. 반응로의 top, center, bottom간(95, 50, 5번 slot간)의 웨이퍼간 균일도(wafer to wafer uniformity) 또한 0.3~1.3%로 우수하였으며(그림 5참조) particle도 0.2 μm 이상 크기가 모든 웨이퍼에서 20개 이하로 측정되었다. 또 전기적 특성을 알아보기 위하여 짧은 injector와 긴 injector system을 사용하여 두께가 1000Å인 박막을 각각 증착한 다음 950°C의 온도로 같은 batch에서 phosphorous ion을 다결정 실리콘 박막에 doping하여 4-point probe system으로 R_s 를 측정하고 결과 짧은 injector system을 사용하여 증착한 박막의 경우 78~97 Ω/\square , 긴 injector system을 사용하여 증착한 박막의 경우에는 72~81 Ω/\square 로서 저항값과 저항값의 균일도가 향상되었음을 알 수 있었다.(그림 6참조)

이러한 결과로 미루어 볼 때, 반응로의 체적에 따라 차이가 있을 수 있겠지만, 실리콘 웨이퍼를 반응로 안으로 장착할 때 본 논문에서 제시한 긴 injector를 사용하여, 반응로의 위에서 부터 아래로, 10slm 이상의 N_2 가스를 flow해 줄 경우 반응로 안의 산소농도를 수 ppm정도로 낮출 수 있게 되어 N_2 가스를 일반적인 방법으로 flow하면서 실리콘 웨이퍼를 반응로 안에 장착하여 증착된 다결정 실리콘 박막보다 산소농도가 훨씬 낮은 양질의 다결정 실리콘 박막을

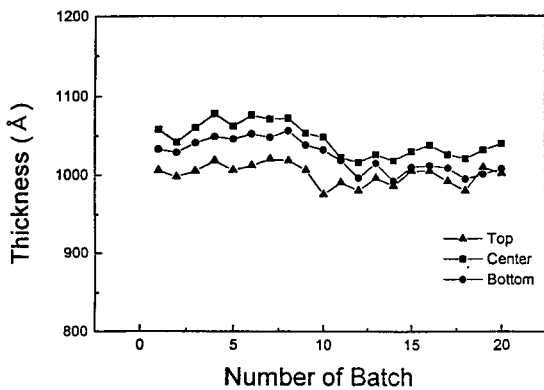


Fig. 5. In the three regions of the furnace, wafer to wafer uniformity of the polysilicon films deposited by long injector system.

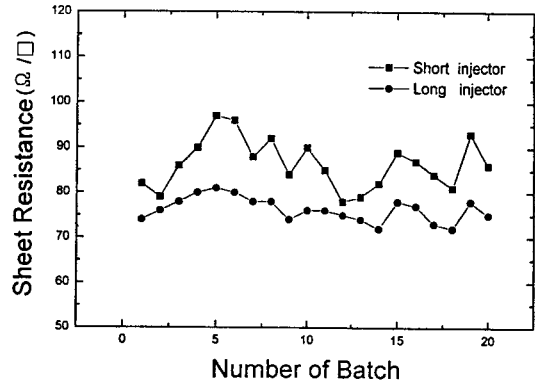


Fig. 6. Sheet resistance of the polysilicon films deposited by short and long injector systems.

얻을 수 있으며 이것은 전기적으로 특성이 우수한 소자개발의 근간이 될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

반도체 소자가 점점 고 집적화됨에 따라 전극매질이나 배선용 매질로 사용되는 다결정 실리콘 박막의 전기적 특성을 개선하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다.^{8,14,15)} 본 연구에서는 다결정 실리콘 박막을 증착하기 위하여 실리콘 웨이퍼를 반응로 안으로 장착할 때 다량의 N_2 가스를 반응로의 위에서 부터 아래로 flow하여 반응로 내부의 가스 분위기를 N_2 로 전환시킨 후 박막을 증착함으로써 박막속에 포함된 산소의 농도를 낮추었다. 반응로 안에 존재하고 있는 산소가 증착된 다결정 실리콘 박막에 포함된 산소농도와 의 의존성을 알아보기 위하여 표준공정(증착시 반응로의 온도를 625°C, 압력은 0.3torr, 반응 가스는 순수한 SiH_4 가스, 반응가스의 흐름율은 30 cm^3/min , 증착율이 90~110Å/min)으로 두께가 1000Å인 다결정 실리콘 박막을 증착하여 N_2 가스 흐름에 따른 박막속에 포함된 산소의 농도를 SIMS profile을 이용하여 측정하였다. 실리콘 웨이퍼를 반응로 안으로 장착할 때 flow되는 N_2 가스의 양에 따라 증착된 다결정 실리콘 박막속에 포함된 산소의 농도는 다르지만 N_2 가스의 flow 양이 10slm 이상의 경우에 박막속에 포함된 산소의 농도는 $\sim 7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 정도로서 반응로 hatch에 있는 짧은 injector를 통하여 20slm의 N_2 가스를 flow하여 증착한 다결정 실리콘 박막과 비교하여 볼 때 약 30배 정도 낮아짐을 SIMS 분석결과 알 수 있었다. 긴 injector system을 사용하여 증착한 박막의 균일도 및 particle를 측정하여 박막증착의 재현성이 있음을 알 수 있었으며 950°C에서 phosphorous ion을 박막에 doping하여 R_s 를 측정하고 결과 72~81 Ω/\square 로서 박막의 전기적 특성이 기존의 system에 의하여 증착된 박막보다 개선되었음을 간접적으로 평가할 수 있었다.

따라서 본 논문에서 제시한 방법과 같이 긴 injector를 사용하여 반응로의 위에서 부터 아래로, 10slm 이상의 N_2 가스를 flow해 줄 경우 반응로 안의 산소농도를 수 ppm정도로 낮출 수 있게 되어 N_2 가스를 일반적인 방법으로

flow하면서 실리콘 웨이퍼를 반응로 안에 장착하여 증착된 다결정 실리콘 박막보다 산소농도가 훨씬 낮은 양질의 다결정 실리콘 박막을 증착할 수 있으며 이러한 방법으로 증착한 다결정 실리콘 박막으로 반도체 소자를 제작할 경우 결정성이 향상되고 결정입계에 형성되는 전계 에너지 장벽이 낮아져 자유전자의 이동도가 빨라지게 되므로 전기적 특성이 개선된 소자를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Y.H. Song, J.D. Kim, K.I. Cho, and H.J. Yoo, 제3회 한국반도체 학술대회 논문집, 191 (1996)
2. A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya, and M. Hara, *IEEE Trans. Electron Devices*, **42**, 251 (1995)
3. K. Nakazawa, *J. of Appl. Phys.* **69**, 1703 (1991)
4. T.I. Kamins, *J. of Electrochem. Soc.* **121**, 681 (1974)
5. P. Rai-Choudhury and P.L. Hower, *J. of Electrochem. Soc.* **120**, 1761 (1973)
6. F. Hottier and R. Cadoret, *J. of Crystal Growth*, **56**, 304 (1982)
7. D.W. Foster, A.J. Learn, and T.I. Kamins, *J. of Vac. Sci. Technology B*, **4**, 1182 (1986)
8. G. Harbeke, L. Krausbauer, E.F. Steigmeier, A.E. Widmer, H.F. Kappert, and G. Neugebauer, *J. of Electrochem. Soc.* **131**, 675 (1984)
9. S. Yokoyama, M. Hirose, and Y. Osaka, *Jpn. J. of Appl. Phys.* **20**, 35 (1981)
10. 日經BP사, *Flat Panel Display'91*, 日經BP사 (1991)
11. J.Y.W. Seto, *J. of Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975)
12. T.I. Kamins, *J. of Appl. Phys.* **42**, 4357 (1971)
13. G. Baccarani, B. Ricco', and G. Spadini, *J. of Appl. Phys.* **49**, 5565 (1978)
14. R. Bisaro, J. Magarino, N. Proust, and K. Zellama, *J. of Appl. Phys.* **59**, 1167 (1986)
15. T.I. Kamins, *J. of Electrochem. Soc.* **127**, 686 (1980)