

온도, 가스량 및 도핑시간 변화에 따른 $POCl_3$ 도핑 공정의 최적화

논문
7-3-3

Optimization of the $POCl_3$ doping process according to the variation of deposition temperature, gas flow rate and doping time

정 경 화*, 강 정 진**,
(Kyung-hwa Jung, Jeong-jin Kang)

In this paper, We discuss the $POCl_3$ doping process according to the variation of deposition temperature, gas flow rate and doping time. The factors acted with $POCl_3$ doping are gas flow rate deposition temperature and time etc.

Among them the temperature is the most important factor. For the $POCl_3$ flow rate, it should not exceed the resistivity saturation point developed on poly surface by annealing treatment.

Therefore, this study suggests the optimum conditions of Poly-silicon treatments with the $POCl_3$ flow rate.

Key Words (중요용어): $POCl_3$ doping($POCl_3$ 주입), Diffusion(확산), Polysilicon(다결정 실리콘), carrier N_2 (운반질소), low pressure chemical vapor deposition(저압화학기상증착)

I. 서 론

반도체 소자가 고집적화되어 감에 따라 다결정 실리콘 막질내에서의 도핑 방법이 중요한 문제로 대두되고 있다. 이는 다결정 실리콘 막질 아래에 있는 얇은 산화막에 주입된 불순물이 산화막내로 확산되어 얇은 산화막에 손상을 주어 산화막의 특성 저하를 야기시키기 때문이다. 이러한 문제 해결 방법의 새로운 추세는 다결정 실리콘 막질을 증착시키는데 필요한 가스인 SiH_4 이나 Si_2H_6 과 불순물 주입에 사용되는 PH_3 가스를 저압 화학 기상 증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)방법을 이용하여 동시에 반응시켜서 불순물이 주입된 실리콘 막질(In-Situ doped poly-silicon film)을 형성하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 이 방법은 PH_3 가스의 반응에 의하여 증착속도가 매우 낮으며 막질내 불순물 분포 균일도의 한계로 인하여 제조공정이 어려운 형편이다. 또한 두 가스의 반응에 의한 이상반응물이 과다하게 생성되어 소

자에 큰 악영향을 미치게 된다. 그러므로 다결정 실리콘 막질내 불순물 주입시 기존 방법인 $POCl_3$ (phosphorus oxychloride)에 의한 도핑특성을 조사하여 공정조건을 최적화시키므로 현재 대두되고 있는 산화막의 특성을 보존할 뿐만 아니라 단위 공정 측면에서도 기여할 수 있다.

본 논문에서는 다결정 실리콘 막질내 $POCl_3$ 도핑시 표면저항에 가장 큰 영향을 주는 온도, 가스량 및 도핑시간 변화에 따른 현상을 조사하고 그 결과를 토대로 공정을 최적화 시키고자 한다.

II. 불순물의 확산 이론

확산 현상은 농도가 높은 영역에서 낮은 영역으로 불순물 이동이 열평형 상태가 될때까지 일어나는데, 그 불순물의 유속은 불순물의 농도차, 온도, 그 물질의 특유한 확산 계수에 의하여 규정된 Fick의 제 1법칙과 제 2법칙에 의해 식(1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (1)$$

식(1)은 확산 현상을 표시하는 일반적인 확산 방정식(diffusion equation)으로써 경계 조건과 초기조건 설정에 의하여 확산에 의한 불순물 분포를

* : (주) EBARA제작소
** : 대유공전 전자통신과
접수일자 : 1993년 6월 29일
심사완료 : 1993년 10월 30일

구하는 것이 가능하다.

농도가 다른 두 영역이 존재하는 경우 불순물이 경계면으로부터 농도가 얇은 영역으로 Gauss 분포할 때에 그 불순물의 총량을 Q라 하면, 불순물 농도 N은 다음과 같이 표시된다.

$$N = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

\sqrt{Dt} 에 여러가지 수치를 주어서 불순물농도분포를 모델식으로 제시한것이다.

오차보정함수에 의한 불순물 농도식은

$$N(x,t) = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - Nb \quad (3)$$

가된다. Nb가 확산불순물과는 반대 도전형이라면 pn접합이 되고 그 접합부에서는 N=0이 된다고 생각해도 무방하고 그림 1에 이 모델을 제시한다.

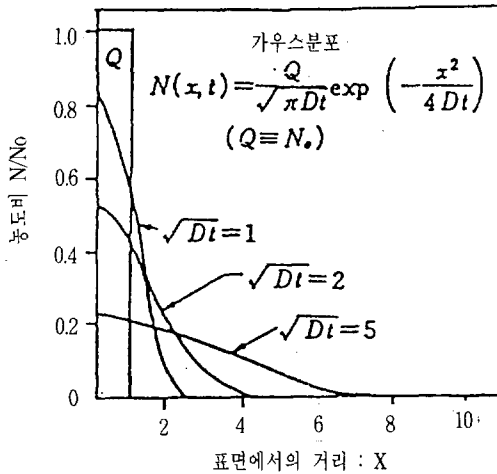


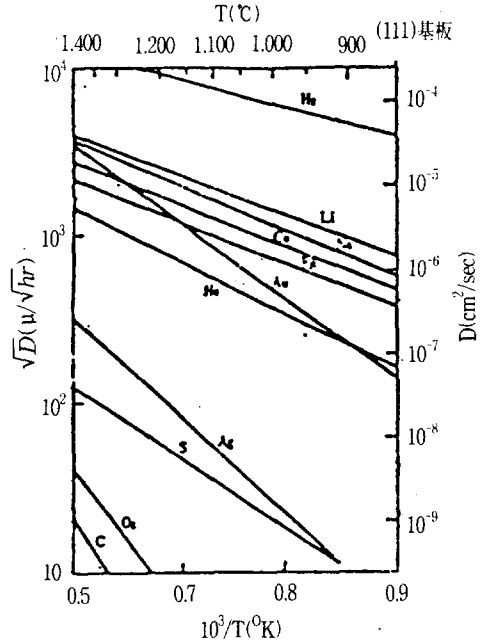
그림 1 일정량의 불순물원에서의 확산
Fig. 1 Diffusion in constant impurity source.

II.1 확산의 물리적 매개변수

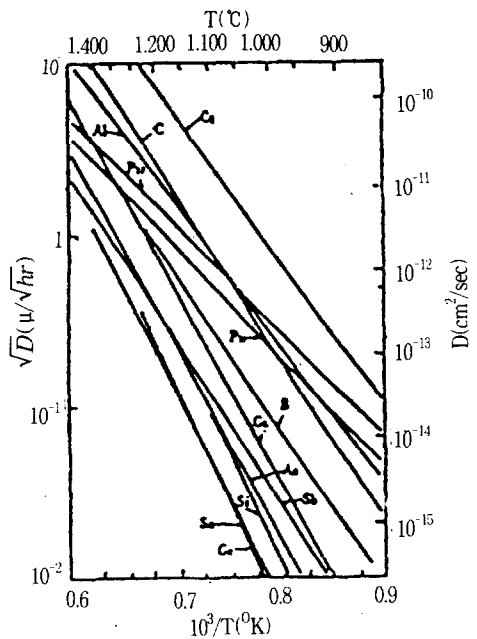
확산계수는 불순물원자가 기관속으로 확산할 경우의 표준이되는 중요한 물리적 요인이다. 이 확산계수는 온도, 불순물농도, 면방위등에 좌우된다. 확산계수는 온도에 대하여

$$D = D_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (4)$$

와 같이 표시되고 각 원소에 특유한 활성화 에너지 값(ΔE)를 가지고 있다. 실리콘 소자에 쓰이는 주된 불순물에 관한 데이터를 표 1에 제시한다. 그림 2는 D가 큰 군과 작은 군으로 나누어 도시한 것이다.



(a) 빠른 확산 (a) Fast diffusion



(b) 느린 확산 (b) Slow diffusion

그림 2 확산계수 데이터

Fig. 2 Diffusion coefficient data

II.2 확산의 화학적 매개변수

화학적 매개변수라고 생각되는 것에는 불순물

표 1 silicon속에서의 확산데이터
Table 1 Diffusion data in Silicon.

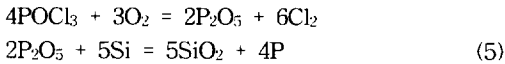
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$$

불순물원소	$D_0(\text{cm}^2/\text{sec})$	$\Delta E(\text{eV})$
P	2.5×10^{-3}	2.6
As	68.6	4.23
Sb	12.9	3.98
B	25	3.51
Ga	1.8×10^2	4.12
Al	4.8	3.36
Si	1.81×10^4	4.86
Au	1.1×10^{-2}	1.12
Cu	4×10^{-2}	1.0

원자의 이온반경, Si-SiO₂간에서의 불순물의 분배 계수, 불순물을 함유하는 유리(SiO₂를 베이스로 한 것)등을 들 수 있다. 이온 반경은 확산으로 발생하는 전이와 관계가 있으며 격자왜곡발생의 원인이 된다. 이온반경은 B < P < Si < As < Ge < Sb < Sn 순으로 되어있고 Si-SiO₂간의 분배계수는 재산화율의 산화막 바로 아래의 불순물표면농도에 관련되어 디바이스 특성상 매우 중요하다.

III. 실험 및 결과 고찰

본 논문에서는 불순물 확산방법중 액체소우스인 POCl₃을 이용하여 다결정 실리콘 막질내에 인(P)을 주입 확산시키는데 있다. POCl₃ 용액의 운반가스로는 질소가 사용되었으며 소량의 산소를 주입하여 실리콘표면에 산화막을 형성시키고 이 산화막내 분포하는 불순물을 열처리공정을 실시하여 실리콘내로 확산시키는 방법이다. 상기 공정의 반응식은 다음과 같다.



또 이때 사용되는 다결정 실리콘 막질은 600℃에서 100% SiH₄가스를 사용하여 저압 화학 기상 증착(LPCVD)방법에 의하여 증착시켰다. 불순물 확산인 POCl₃ 도핑은 TEL-SAGAMI제의 확산로를 이용하여 분석하였으며, 액체 소우스인 POCl₃ 용액은 M-DOT에 의하여 조절되도록 하였다.

III.1 POCl₃도핑에 있어서 실리콘 면저항에 영향을 주는 요소

III.1.1 온도 변화에 따른 효과

전기로내의 온도를 단순히 증가하여 실리콘 박

막의 표면저항에 미치는 현상에 대해 고찰한 결과 동일 공정상태에서 온도의 증가에 따라 표면저항은 감소하며 실리콘상에서 표면저항은 2(Ω/□)에서 포화상태가 된다. 즉 온도변화는 실리콘 표면저항에 가장 큰 영향 요소로 작용됨을 알 수 있다.

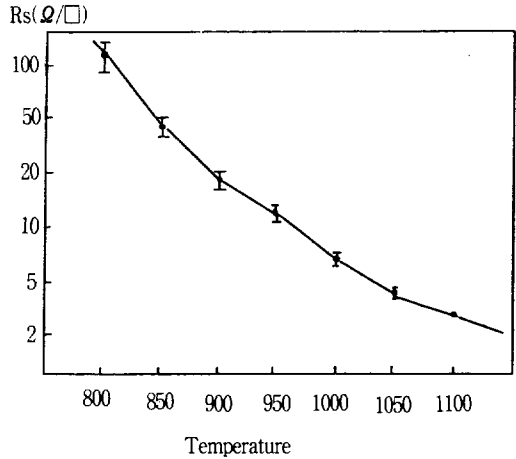


그림 3 표면저항과 온도의 의존성
Fig. 3 Dependence of Surface Resistance and Temperature.

III. 1. 2 가스량 변화에 따른 효과

1) 운반 질소(carrier N₂)에 의한 영향

전기로내의 온도가 950℃에서 운반 질소 흐름에 따른 균일도 개선과 현상에 대하여 운반 질소를 변화시켜 고찰한 결과, 운반 질소가 확산 체적에 비하여 상대적으로 부족할 경우 보트앞 쪽에 있는

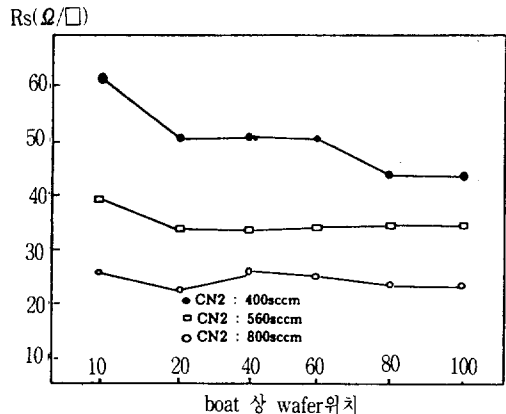


그림 4 표면저항 대 wafer위치의 의존성
Fig. 4 Dependence of Surface Resistance and Wafer Position.

웨이퍼에 $POCl_3$ 량의 부족 현상으로 표면저항이 높아진다. 그리고 운반 질소가 과량으로 흐를 경우 P_2O_5 가 보트앞쪽 부분에 찬공기와 반응하여 액화상태로 되며 이 액화된 P_2O_5 는 웨이퍼가 석영관에 load 및 unload 될 경우에 웨이퍼를 오염시킨다. 즉 운반 질소가 400sccm인 경우 $POCl_3$ 공핍 현상이 나타나고 560sccm 이상 흘릴 경우 phosphorus depletion이 제거되며 $POCl_3$ drop 현상도 제거됨을 알 수 있다.

2) 산소에 의한 영향

산소량은 도핑 균일도를 결정하는데 결정적인 영향을 준다. 산소량을 10sccm, 50sccm, 100sccm, 150sccm, 200sccm, 250sccm, 300sccm에서 각각 관찰하였다. 이때 온도는 900℃이고, 질소는 8000 sccm, $POCl_3$ 량은 50mg/분이다. 산소량이 50sccm 일 때 가장 좋게 분포함을 볼 수 있으며, 산소량 증가에 비례하여 표면 저항의 균일도는 점차 불균일해짐을 알 수 있다. 그리고 매우 적은량의 산소를 흘릴 때에는 표면저항은 증가하지만 제어가 힘든 편이다. 즉 해당 공정 중 주입되는 $POCl_3$ 량은 완전 반응될 수 있는 산소량을 선정하여 공급시 표면저항과 균일도는 개선 될 수 있다.

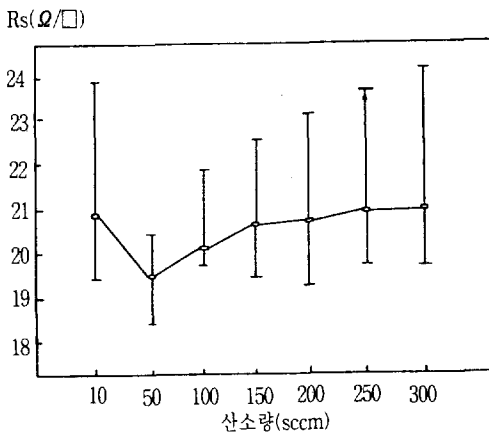


그림 5 산소의 의존성
Fig. 5 Dependence of Oxygen

III. 1. 3. 도핑시간에 따른 영향

$POCl_3$ 에 의한 불순물 확산의 경우 $POCl_3$ 액이 확산로 내로 주입되어 웨이퍼와 반응시키는 1단계 도핑시간과 주입된 불순물을 웨이퍼 내로 확산시키는 2단계 열처리시간으로 이루어진다. 도핑 시간과 열처리 시간은 불순물 주입 정도인 표면저항에

상대적인 것으로 일정량의 $POCl_3$ 을 단시간내에 도핑한 후 충분한 열처리공정의 결과나 장시간 도핑 후 단시간 열처리 공정의 결과가 동일한 표면저항을 나타낸다.

그러나 후자의 경우 소자에 계속적인 열처리 효과에 따라 계속적인 확산이 진행되어 최종적으로는 목표치보다 과도한 확산이 이루어지게 된다. 따라서 안정된 소자의 특성을 유지시키기 위하여 짧은 시간내에 $POCl_3$ 을 주입후 충분한 열처리 후에 표면저항이 포화점에 도달하는 상태의 공정 조건을 유지시켜야 한다.

III. 1. 4 다결정 실리콘 막질 두께차에 따른 효과

다결정 실리콘 막질 두께별로 불순물 확산 포화점을 분석한 것으로 900℃의 확산온도에서 가스량을 $N_2=10000$ sccm, $O_2=80$ sccm, $POCl_3=90$ mg/분을 주입하여 도핑시간 증가에 따른 표면저항의 감소를 관찰하고 최종적으로 다결정 실리콘 막질 두께에 대하여 각각 표면저항 포화점을 나타낸 것으로서 다결정 실리콘 막질의 두께가 1,500Å의 경우 표면저항은 69(Ω/□)에서, 2,500Å의 경우 30(Ω/□)에서, 4,500Å의 경우 18.6(Ω/□)에서 그림 6과 같이 포화점에 도달되며 이 지점 이후 추가 도핑시간에도 표면저항은 감소되지 않는다.

반면에 표면저항은 포화점 이상으로 불순물 확산시 다결정 실리콘 막질내 과도하게 존재하던 인

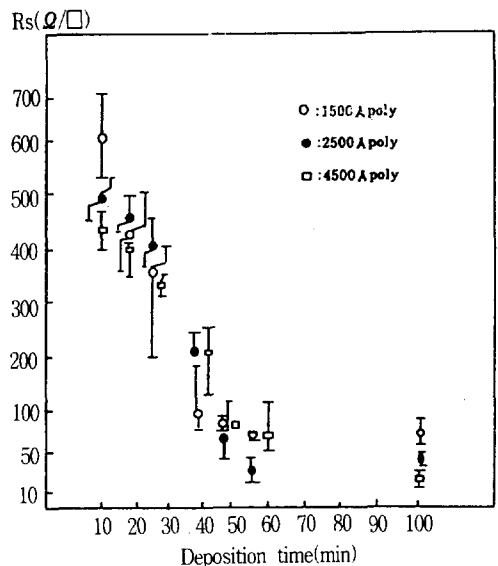
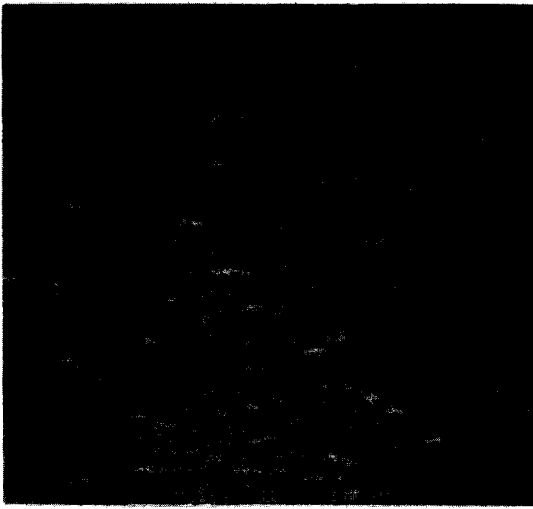
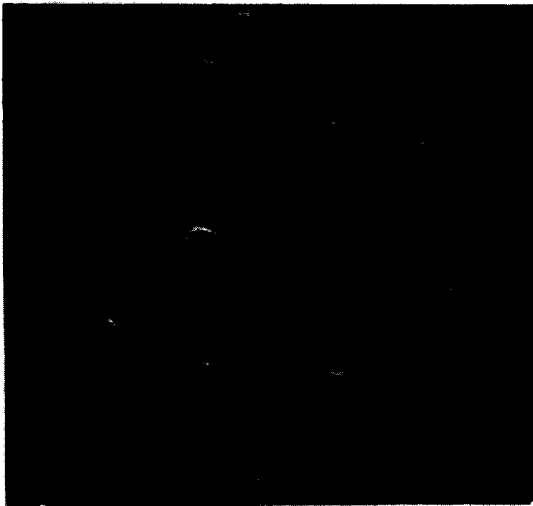


그림 6 두께차에 의한 증착시간의 의존성
Fig. 6 Dependence of Deposition time by thickness difference.



(a) 정상적인 poly-silicon film



(b) 과도하게 doping된 poly-silicon film

사진 1 정상적인 것과 과도하게 doping된 poly-silicon film.

<1500Å SEM 표면 사진 × 3만배>

(P)은 산화막으로 확산되어 bump를 형성시켜 막질표면이 사진 1과 같이 거칠게 되며 산화막내로 확산된 불순물로 인해 막질특성이 저하된다. 그러므로 불순물 확산시 표면저항은 각 막질두께에 대하여 포화점 이내에서 조절되어야 한다.

III. 2 기관 효과(substrate effect)에 대한 POC₃ 도핑의 차이

III. 2. 1 온도 변화에 따른 차이 분석

POC₃에 의한 불순물 확산인 경우 다결정 실리

콘 막질과 단결정 실리콘에 확산되는 정도의 차이를 알아보면 동일 조건의 가스가 공급되는 상태에서, 즉 M-DOT 조절기의 온도를 20℃로 유지시킨 상태에서 운반질소를 800sccm, 산소를 450 sccm, 질소를 13sccm으로 흐르는 확산로에서 온도를 850℃, 900℃와 950℃에서 다결정 실리콘 막질내 표면저항이 일정하도록 도핑시간을 조절하였다. 위와같은 각각의 상황에서 실리콘내로 확산되는 불순물 정도는 온도가 증가 될수록 다결정 실리콘 막질에 비하여 상대적으로 많이 확산됨을 알 수 있다. 세개의 온도상 다결정 실리콘 막질상의 표면저항이 약 80(Ω/□)임에 반하여 실리콘 기관상에서의 표면저항은 850℃ 경우 27(Ω/□), 900℃인 경우 20(Ω/□), 그리고 950℃인 경우 14(Ω/□)로 됨을 알 수 있고 그림 7과 같이 온도가 높을수록 표면저항은 낮아진다.

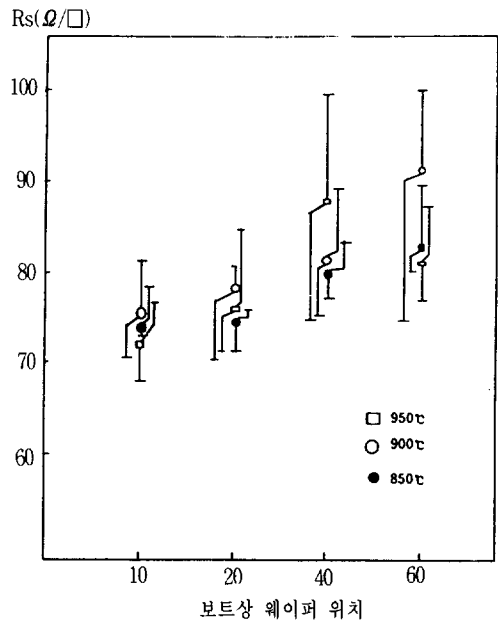


그림 7 1500Å 다결정 실리콘 막질상에서의 온도 의존성

Fig. 7 Temperature Dependence in 1500Å poly-silicon film.

III. 2. 2 POC₃ 량 변화에 따른 차이 분석

확산로 온도를 900℃로 유지한 상태에서 질소를 10000sccm, 산소를 500sccm 흐르게하고 20℃로 조절된 M-DOT내로 POC₃량을 변화시켜 주입하면서 실리콘 기관상의 표면저항이 동일하도록 도핑 시간을 조절하였다. 위와 같은 상태에서 운반 질소량이 증가될수록 다결정 실리콘 막질내로 확

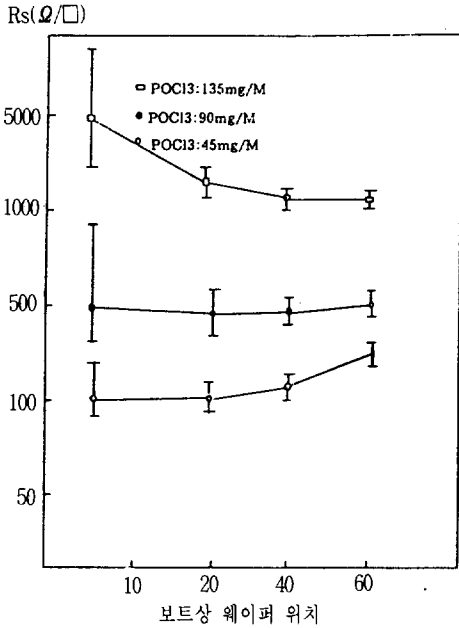


그림 8 1500 Å 다결정 실리콘 막질상에서의 POCl₃ 량 의존성

Fig. 8 Temperature Dependence in 1500 Å poly-silicon film.

산되는 불순물 정도는 증가한다. 그림 8과 같이 POCl₃ 량이 135mg/분, 90mg/분과 45mg/분 상태에서 다결정 실리콘 막질내에서는 표면저항이 각각 3,064(Ω/□), 522(Ω/□), 141(Ω/□)로 낮아짐을 알 수 있다.

즉, 실리콘 기판상의 확산에는 온도가 결정적인 요인임에 반해 다결정 실리콘 막질상에서의 확산은 POCl₃ 량이 주된 요인이 된다. 그러므로 현재 반도체 소자 제조과정에서 확산 정도를 실리콘 기판상에서 표면저항으로 조절할 경우 제품상의 다결정 실리콘 막질상에서는 온도와 가스량이 무시된 결과이므로 불순물 분포가 불균일하게 되거나 과도한 확산으로 인하여 얇은 산화막의 특성을 저하시키고 과도한 인(P)로 인하여 사진 1과 같이 bump의 발생을 야기시킬 수 있는 경우가 생길 수 있다. 따라서 소자 제조 공정시 POCl₃ 도핑의 정도는 온도와 가스량이 고려된 상태에서 다결정 실리콘 막질 두께에 따라 각각 불순물 주입 포화점에서 불순물 확산이 결정되어져야 한다.

IV. 결 론

본 논문에서는 반도체 소자에서 다결정 실리콘 막질의 POCl₃ 도핑 공정에 대하여 도핑주입 장치

에 관한 영향 요소 즉 온도, 가스량 및 도핑과 열처리에 따른 특성 변화를 고찰하였으며, 이러한 영향요소는 다결정 실리콘 막질과 실리콘 기판간에 도핑정도에 대한 현상이 일치하지 않음을 나타내었다. 즉 POCl₃ 량은 해당 다결정 실리콘 막질이 충분히 열처리된 후 표면저항이 포화 상태점을 넘지 않아야 한다. 포화 상태점을 지나는 과도한 POCl₃ 량은 얇은 산화막으로 확산되어 산화막의 특성을 저하시킬 뿐만 아니라 bump를 형성시키게 된다.

또한 다결정 실리콘 막질과 실리콘 기판에 주입되는 POCl₃은 공정 온도와 POCl₃ 량에 따라 그 정도가 다르게 조절되므로 소자 적용의 경우 그림 3~그림 8과 같은 실험 결과를 근거로하여 최적 조건의 공정을 찾아야 한다. 따라서 다결정 실리콘 막질에 주입된 POCl₃은 균일하게 막질에 분포하게 되며 얇은 산화막으로의 확산을 막아 산화막의 특성을 보존할 뿐만 아니라 인(P)의 이상반응 결과인 bump 형성을 방지할 수 있게 되어 고집적 반도체 소자에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. E.H. Nicollian J.R. Brews : MOS Physics and Technology. A wiley-interscience publication. "Oxidation of silicon-oxidation kinetics", pp. 465-707(1982)
2. Ben G. Streetman : Solid State Electron Device. Prentice-Hall Series in Solid State Physical Electronics. "Crystal properties and growth of semiconductors" pp.1-27(1980)
3. 右高正俊 : LSI 프로세스의工學. 오-ム社."LSI 프로세스의基礎" pp.151-200(1988)
4. 難波 進 : 마이크로프로세스 핸드북. 工業調査會. "도-그-기술" pp.532-596(1990)
5. 中村哲郎, 石田誠, 白井支朗 : 集積回路技術의實際. 産業圖書."不純物擴散" pp.199~213.(1987)
6. 이종덕 : 실리콘 집적회로 공정기술. 대영사."확산공정" pp.67-144(1991)
7. 日本半導體製造裝備協會 : 半導體製造裝備用語辭典. 日刊工業新聞社.p120. 第 10章.(1990)
8. 姜廷震 : 半導體工學. 집문당. "반도체 재료와 소자제조기술" pp.283-326(1992)
9. S.M. Sze : VLSI Technology. McGraw-Hill Book Company. "Dielectric and poly-silicon film deposition" pp.93-128(1983)
10. Product Application Note 6. J.C. Schumacher Co.

11. 羅司均, 鄭皓榮 外 3名 : 64M DRAM용 capacitor를 위한 Hemispherical Storage Nobe

poly-si증착에 관한 연구. 전자공학회지. p45. (1991)

저자소개



정경화

1958년 3월 21일생. 1986년 건국대 공대 전자공학과 졸업. 1993년 건국대 산업대학원 전자공학과 졸업(석사). 1986년-1991년 오양시스템(주) 근무. 1991년-현재 (주)EBARA 제작소 정밀기기 사업부 부장.



강정진

1959년 12월 21일생. 1982년 2월 건국대학교 전자공학과 졸업. 1986년 2월 동대학원 전자공학과 졸업(석사). 1991년 2월 동 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 1994년 현재 대우공전 전자통신과 전임강사.