

LPCVD로 제조된 다결정실리콘에 As를 주입한 시료의 비저항에 대한 온도의존성 연구

河炯讚 · 金正泰 · 高哲基 · 千熙坤 · 吳啓煥

현대 전자(주) 반도체 연구소

Temperature Dependence of Resistivity in As Implanted LPCVD Polycrystalline Silicon Films

Hyoung Chan Ha, Chung Tae Kim, Chul Gi Ko,
Hui Gon Chun, and Kye Hwan Oh

Semiconductor Research and Development Lab.

Hyundai Electronic Industries Co., Kyungki-Do 467-860

초 록 저압 화학 증착법으로 증착된 다결정실리콘에 As를 이온주입하여 As농도와 25~105°C 범위의 측정온도에 따른 비저항의 변화를 조사하였다. 비저항이 최대가 되는 적정 As농도가 존재하였으며 이때 비저항의 온도의존성면에서 활성화에너지 값도 최대를 보였다. Passivation공정후 감소된 비저항이 O₂플라즈마 처리와 N₂분위기에서의 열처리에 의하여 회복되는 현상에 대하여 설명한다.

Abstract The resistivity of polycrystalline silicon film deposited by low pressure chemical vapor deposition and doped by arsenic implantation has been investigated as a function of dopant concentration and testing temperature ranging from 25°C to 105°C. The resistivity vs. doping concentration curve had a peak point with highest activation energy with respect to the dependence of the resistivity on temperature. We showed that O₂ plasma anneal followed by heat-treatment in N₂ ambient was able to recover the resistivity degraded by the plasma deposited passivation layers.

1. 서 론

다결정실리콘 박막은 반도체 소자제조공정에서 gate나 기억소자 cell의 저항체 등으로 널리 사용되는 재료이다⁽¹⁾. 이 재료는 통상적으로 LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 방법으로 제조되며 저항체로 사용할 경우에는 As이나 P등을 소량 이온주입시켜 SRAM(Static Random Access Memory)의 저항체 소자로 사용한다. 그러나 이러한 방법으로 얻어진 저항체는 상온에서는 비교적 높은 10⁶~10⁷Ω-cm의 비저항을 유지하지만, 온도 상승에 따라 다결정실리콘의 비저항 감소가 큰 관계로 85°C의 고온에서 실시하는 신뢰성 실험에서 5×10⁴~1×10⁵Ω-cm의 낮은 비저항을 나타내 고온에서의 신뢰성을 저하시키고 전력소모가 증대되는 결과를 초래한다⁽²⁾. 또한 다결

정실리콘 박막을 저항체로 사용할 때의 문제점 중의 하나는 소자제조공정의 최종단계인 passivation 공정시 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법으로 증착하는 SiO₂나 Si₃N₄ 막을 통하여 침투하는 수소이온으로 인하여 passivation 공정후에는 비저항이 2order정도 감소한 10⁴~10⁵Ω-cm 나타낸다는 점이다^(3, 4). 이러한 비저항 감소를 보완하기 위하여 다결정실리콘 저항체를 LPCVD로 증착한 silicon nitride막으로 capping⁽⁵⁾하여 보호하는 방법이 제안되고 있으나 공정이 복잡해지는 단점이 있다.

본 연구에서는 다결정실리콘 저항체의 고온 특성을 향상시키기 위한 기초연구로써 LPCVD방법으로 제조된 다결정실리콘에 As dopant를 이온주입시켜 dopant의 농도에 따른 비저항의 온도의존성을 조사하였고, 상기한 passivation 공정시 침투

하는 수소이온에 의한 비저항감소를 O₂ plasma anneal과 N₂분위기하의 열처리에 의하여 비저항을 회복시킨 결과에 대하여 발표하며 회복 요인에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

소자제작을 위하여 (100)의 방향을 갖는 n형의 $\phi 6''$ Si 웨이퍼 위에 열산화방법으로 SiO₂를 1000 Å 증착하였다. 이 위에 다결정실리콘을 LPCVD 방법으로 증착하고 P를 80keV에서 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 의 doping 농도로 이온 주입시켜 금속과 저항체 사이에서 연결단자 역할을 하도록 하였다. 여기서 doping 농도는 이온 주입한 dose량을 다결정실리콘 두께로 나눈 값이다. 저항체로 사용되는 다결정실리콘은 증착온도를 625°C로 하고 As 농도를 $8.33 \times 10^{17} \sim 1.67 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 가 되도록 40keV로 이온 주입한 후 마스크와 식각 공정을 통하여 저항체의 폭, 길이 및 두께가 각각 0.9, 4.0, 0.06 μm가 되도록 하였다. 이후의 공정은 통상의 반도체 제조공정에 준하여 실시하였으며 알루미늄 합금 배선공정을 거친 후 passivation 공정은 PECVD 방법으로 SiH₄, NH₃, N₂, N₂O 분위기에서 SiO₂(3000 Å)와 Si₃N₄(5000 Å) 두 층을 증착하였다. Fig. 1은 제작된 소자의 단면도이다.

Passivation 공정에서 침투된 수소 이온을 외부로 확산시키기 위하여 실시한 O₂ plasma anneal은 300~400°C 온도범위, RF(radio frequency) 주파수를 13.56MHz, RF power는 400w, O₂ 유량은 800sccm, 압력은 9torr 하에서 실시하였고 후속해서 실시하는 N₂ 분위기하의 열처리는 410°C에서 30분간 행하였다.

저항체의 저항측정은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하였고 Fig. 1에서 보인 바와 같은 bar pattern에 5volt를 인가하고 이때 흐르는 전류를 읽어 저항을 구한 다음 비저항을 환산하였다. 또한 온도의존성을 조사하기 위하여 Si 웨이퍼를 25~105°C 온도범위에서 hot chuck을 사용하여 가열하였다.

3. 실험 결과

다결정실리콘의 박막의 비저항 특성을 지배하는 인자로서는 dopant의 농도나 종류, 증착 온도, 두께 및 결정립 크기 등을 들 수 있으며 이중 dopant의 농도와 종류는 비저항의 온도의존성에 크게 영향을 미치는 것으로 보고 되고 있다⁽²⁾.

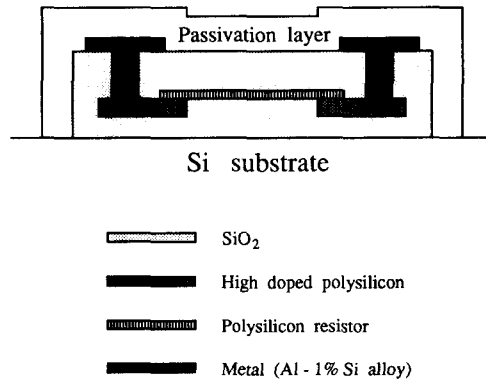


Fig. 1 Cross section of the test structure.

Fig. 2는 n-type dopant인 As 농도에 따른 비저항 변화를 측정 온도별로 나타낸 것으로 상온(25°C)에서의 특성을 살펴 보면 As 농도가 증가함에 따라 비저항이 약간 증가하다가 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이상의 농도에서는 큰 폭으로 감소하는 것을 보여주고 있다. 또한 상온에서 비교적 높은 비저항을 갖는 것이 고온(85°C)에서도 높은 비저항을 나타내 고온에서의 신뢰성을 유지하기 위해서는 상온에서 높은 비저항을 확보하는 것이 중요하다 하겠다. Fig. 3은 비저항 변화를 온도의 역수 함수로 나타낸 것으로 As 농도가 $1.67 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이상의 농도에서는 기울기가 큰 폭으로 감소하는 것을 보여 준다. Fig. 3의 각 조건에 대한 기울기로부터 결보기 활성화에너지(Ea)를 구하여 Fig. 4에

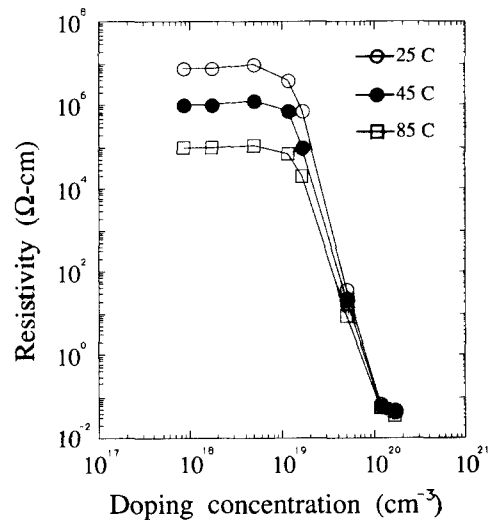


Fig. 2 The temperature dependence of resistivity as a function of As doping concentration.

나타내었다. 활성화 에너지는 낮은 농도 구역에서는 약 0.61eV정도를 나타내면서 약간 증가하다가 임계 농도 이상에서는 급격히 감소하는 것을 보여 준다. 본 결과와 Saito등⁽⁶⁾의 결과를 비교하면 활성화 에너지가 서로 차이가 있으나 As농도에

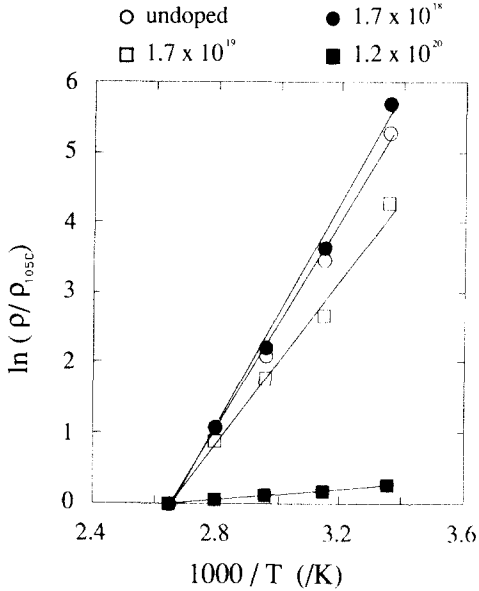


Fig. 3 Logarithm of the normalized resistivity as a function of reciprocal temperature. The data are normalized with the resistivity at 105°C in each condition.

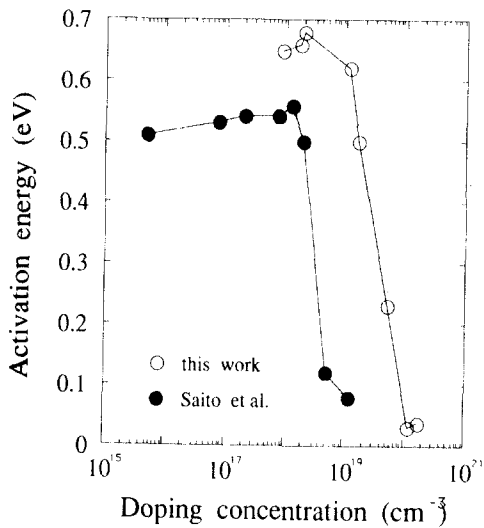


Fig. 4 Activation energy as a function of As doping concentration showing a peak point.

따라서 변화하는 경향은 동일하다는 것을 알 수 있다.

LPCVD방법으로 증착한 다결정실리콘의 비저항은 소자제조공정의 최종 단계인 passivation공정(PECVD 방법으로 SiO₂나 Si₃N₄를 증착)시 발생하는 수소이온이 저항체 역할을 하는 다결정실리콘(Fig. 1 참조)릿층에 존재하는 산화막이나 알루미늄 합금막을 통과하여 다결정실리콘의 입계에 trap되므로서 비저항을 감소시키는 것으로 알려져 있다^(3, 4). 산화막에서의 수소는 H⁺ 혹은 OH⁻ 형태로 존재하며 수소이온은 일시적으로 산소 또는 dangling bond와 결합하고 다시 분리되는 형태로 이동하는 hopping model⁽⁷⁾로 설명되어지고 있다. 수소의 이러한 이동 특성을 이용하여 passivation공정 후 O₂ plasma를 웨이퍼 위에 형성시킨 후 410°C의 질소 분위기하에서 열처리를 행하여 다결정실리콘의 비저항을 회복시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상온(25°C)에서의 비저항을 비교하면 passivation후 1.125 × 10⁵ ~ 2.250 × 10⁵ Ω · cm수준으로 감소하였다가 O₂ plasma처리 및 N₂분위기의 열처리에 의하여 본래의 비저항수준으로 회복되는 것을 보여준다. 또한 각 단계별 비저항의 온도의존성을 살펴보면 passivation처리 후 침투된 수소이온에 의하여 다결정실리콘의 전

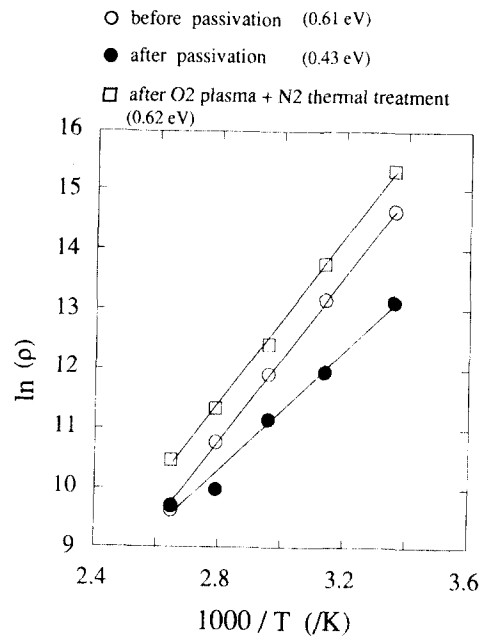


Fig. 5 The temperature dependence of resistivity as a function of process step.

도도가 증가되어 활성화 에너지의 감소를 가져오게 하며 후처리인 O₂ plasma 처리와 N₂ 분위기하의 열처리에 의하여 본래의 활성화 에너지값으로 회복되는 것을 보여주는데, 이는 trap된 수소이온의 out-diffusion이 이루어진 것을 간접적으로 시사해 준다고 하겠다.

4. 고찰

다결정실리콘의 전기적 특성을 해석하기 위하여 제안된 model은 여러가지⁽⁸⁻¹⁰⁾가 있으나 본 연구에서 조사된 doping농도 범위에서는 소위 'grain boundary trapping model'의 적용이 타당한 것으로 생각된다⁽²⁾. Seto⁽¹⁰⁾에 의해 제안된 이 model은 임계가 운반자(carrier)의 trapping state로 작용하는 것을 가정하여 doping농도가 trapping state density보다 낮은 경우에는 대부분의 'free carrier'가 임계에 trap되게 되어 비저항이 유지되지만, 임계 doping 농도(trap state의 전위 장벽이 최대가 되는 doping 농도)이상에서는 대부분의 trap state가 채워지게 되므로 'free carrier'수가 증가하게 되어 비저항이 급격히 감소하는 것으로 해석하고 있다. 이 이론을 근거로 하여 다결정실리콘에서 비저항(ρ)의 온도의존성은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\rho = \frac{kT}{q^2 n u_c d} \exp\left(-\frac{qV_B}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서, q: 전하량, n: 자유 운반자 밀도, u_c : 충돌 속도, V_B : 바이어스가 걸리지 않은 상태의 전위 장벽, d: 결정립 크기, k: Boltzmann 상수, T: 절대 온도

임계 doping농도 이하 영역에서는 doping농도가 trapping state density보다 작고 결정립에는 운반자가 공핍된(depleted)상태로 가정할 수 있으므로 이때 가질 수 있는 최대 운반자 농도는 다음의 식으로 표현된다.

$$n = n_i \exp\left(\frac{qV_B + E_F}{kT}\right) = N_c \exp\left(\frac{qV_B + E_F - E_G/2}{kT}\right) \quad (2)$$

여기서, n_i : 진성 운반자 농도, E_F : 임계에서 진성 Fermi 준위(E_i)로부터 측정된 Fermi 준위, E_G : band gap에너지, N_c : 전도대에서의 유효상태 밀도

(2)식을 (1)식에 대입하면

$$\rho = \frac{kT}{q^2 N_c u_c d} \exp\left(-\frac{E_G/2 - E_F}{kT}\right) \quad (3)$$

(3)식으로 나타낼 수 있고, 다결정실리콘은 intrinsic p-type 특성을 가지고 있어 임계 doping농도 이하 영역에서의 Fermi준위는 $E_F \approx E_i \approx 0$ 이라 가정할 수 있으므로 본 연구의 측정온도 범위에서 비저항의 온도의존성을 결정하는 식은 다음과 같이 나타내진다.

$$\rho \propto \exp\left(\frac{E_G}{2kT}\right) \quad (4)$$

즉 임계 doping농도 이하 영역에서의 활성화 에너지(E_a)는 band gap(E_G)의 1/2임을 알 수 있다. Fig. 4에서 임계 doping농도 이하 영역에서의 E_a 가 0.61eV임을 보여주는데 이는 상온(25°C)에서 실리콘의 band gap에너지가 1.11eV임을 볼 때 실험과 이론치가 잘 일치한다고 하겠다.

한편, 임계 doping농도 이상의 영역에서는 운반자 농도(n)는 doping(N)와 같다고 가정할 수 있고 이때 전위 장벽 V_B 는

$$V_B = \frac{qN_T^2}{8\epsilon N} \quad (5)$$

여기서, N_T : 단위 면적당 trap 수, ϵ : 실리콘의 permittivity

(5)식과 같이 나타낼 수 있고, (5)식을 (1)식에 대입하면

$$\rho = \frac{kT}{q^2 N u_c d} \exp\left(\frac{q^2 N_T^2}{8\epsilon k T N}\right) \quad (6)$$

(6)식과 같이 정리되며 이때의 활성화 에너지 E_a 는 (7)식과 같다.

$$E_a = \frac{q^2 N_T^2}{8\epsilon N} \quad (7)$$

즉 임계 doping농도 이상의 영역에서는 활성화 에너지는 doping농도, N에 반비례하여 Fig. 4와 같이 급격히 감소하는 것을 보여준다. 이상의 결과로부터 상온에서 높은 비저항을 갖는 다결정실리콘은 활성화 에너지 또한 크므로 온도에 따른 비저항 변화도 크다는 것을 알 수 있다. 즉 상온에서 높은 비저항을 얻으면서 온도의존성이 낮은 다결정실리콘을 얻는 것은 어렵다는 것을 보여준다고 하겠다.

현재까지는 수소가 다결정실리콘으로 확산하여 입계의 dangling bond에 trap되어 입계의 potential barrier를 낮추어 전도도를 증가시킨다고 알려져 왔다⁽¹¹⁾. 그러나 이러한 것은 수소가 다결정실리콘으로 직접 확산되는 것에만 국한된다. 즉, 산화막 또는 산화막과의 경계면을 통한 수소의 확산인 경우는 전기화학적인 반응도 함께 고려되어야 한다.

수소는 산화막(SiO₂)일 경우 H⁺ 또는 OH⁻상태로 존재하며 산화막내에서의 수소의 이동은 일시적으로 산소 또는 dangling bond에 trapping과 detrapping이 연속적으로 이루어지는 형태로 확산하여 이루어진다. 이 경우 산화막과 접하고 있는 다결정실리콘에 수소가 침입하게 되면 수소는 H⁺의 이온 상태에서 단원자 상태인 H로 된다. 이는 다결정실리콘내에 전자가 침입되는 수소의 양보다 많이 존재한다는 가정하에서 성립될 수 있다.

한편 전자의 intrinsic ionization으로부터



이 성립된다. 즉 전기적 결합의 형성은 점 결합과 연관되고 전기적 결합은 전자의 intrinsic ionization을 통하여 형성된다⁽¹²⁾. 다결정실리콘내에서의 수소의 trap site는 입계의 dangling bond나 침입형 자리(interstitial site)등이 될 수 있다. 이러한 결합에 수소가 위치하는 경우에 대한 반응을 생각할 때 수소의 deionization에 대한 반응 [식(9)]과 전기적 결합의 소멸에 대한 반응 [식(10)]을 동시에 고려해야 한다.



따라서 수소가 trap되는 경우는 (9)+(10)가 되므로



(11)의 반응으로 설명될 수 있다. 즉, 수소의 deionization과 전기적 결합의 소멸의 결과로 하나의 수소가 trap되면 하나의 hole이 생성된다는 것을 알 수 있다.

따라서 passivation공정시 다결정실리콘 저항체의 비저항 감소(Fig. 5)는 수소의 inter-diffusion에 의하여 hole의 생성을 가져올 뿐만 아니라 다결정실리콘 입계에 trap되어 potential barrier를 낮추어 전도도를 향상시키는데 기인한다고 하겠

다.

한편 O₂ plasma anneal과 N₂분위기하에서의 열처리에 의하여 비저항이 원상으로 회복되는 현상(Fig. 5)은 O₂ plasma형성시 생성된 이온에 의한 전기장에 의하여 수소의 out-diffusion이 일어나고 후속되는 N₂분위기하의 열처리에 의하여 확산이 촉진된 결과라고 생각할 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 수소의 inter-diffusion과정과 역순의 과정을 거쳐 hole의 소멸을 가져오고 입계의 potential barrier를 높혀 비저항을 증가시키는 것이라고 할 수 있다. Fig. 5에서 passivation 전후 활성화 에너지가 0.61eV에서 0.43eV로 감소하고 O₂ plasma처리 후 다시 원상태로 회복되는 결과가 이를 간접적으로 시사한다고 하겠다.

5. 결 론

LPCVD방법으로 제조된 다결정실리콘 박막에 As를 $8.33 \times 10^{17} \sim 1.67 \times 10^{20} \text{cm}^{-2}$ 농도 범위로 이온 주입하였을 때 비저항을 최대를 하는 적정 농도가 존재하였으며 농도에 따른 비저항의 변화는 Seto⁽¹⁰⁾가 제안한 'grain boundary trapping model'로 잘 설명됨을 알 수 있었다. 비저항의 온도의존성 결과는 비저항이 가장 높은 경우가 활성화 에너지 또한 가장 크기 때문에 높은 비저항과 낮은 온도의존성을 동시에 확보하는 것은 어렵다는 것을 시사해 준다. Passivation공정에서 수소의 침투에 의한 비저항 감소는 O₂ plasma anneal과 N₂분위기하에서의 열처리에 의하여 회복됨을 알 수 있었다.

6. 참고 문헌

1. N. C. C. Lu, L. Gerzberg and J. D. Meindl, IEEE Trans. Solid-State Circuits, SC-17, 312 (1982).
2. R. S. Huang, C. H. Cheng, J. C. Lin, M. K. Lee, and C. T. Chen, Solid-State Electronics, 26, 657(1983).
3. T. I. Kamins and Marcoux, IEEE Trans. Electron Device Letters, EDL-1, 159(1980).
4. E. Puppini, J. Vac. Sci. Technol. B, 5, 606 (1987).
5. T. Komatsu, H. Tanicuchi, N. Okazaki, T. Nishihara, S. Kayama, N. Hoshi, J. I. Aoyama, and T. Shimada, IEEE Trans. Solid-State Circuits, SC-22, 721(1987).

6. Y. Saito, I. Mizushima, and H. Kuwano, *J. Appl. Phys.*, **57**, 2010(1985).
7. A. G. Revesz, *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1), 122(1979).
8. M. E. Cowher and T. O. Sedgwick, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1565(1972).
9. A. L. Fripp, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1240(1975).
10. J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247(1975).
11. S. D. S. Malhi, H. Schijo, S. K. Banerjee, R. Sundaresan, M. Elahy, G. P. Pollok, W. F. Richardson, A. H. Shah, L. R. Hite, R. H. Womack. P. K. Chatterjee and L. W. Lam, *IEEE Trans., Electron Devices*, ED-32, 258 (1985).
12. P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxide*, pp. 19, Wiley, New York, (1972).