제 2 장 Chemical Vapor Deposition (CVD, 화학기상증착)

1. Introduction

(1) 실리콘 소자 제조에 사용되는 박막의 종류 및 용도

분류	막의 종류	증착 기술	용도
절연막	실리콘 산화막	열산화막 (SiO ₂)	Oxidation 게이트 산화막 Isolation
		CVD-SiO ₂	APCVD, LPCVD ILD, Passivation 이온 주입 Mask
		PSG	APCVD, LPCVD, PECVD ILD, 확산 source
		BPSG	APCVD, LPCVD, PECVD ILD
		Plasma-SiO	PECVD ILD, Passivation
		SOG	도포법 ILD
	실리콘 질화막	Si ₃ N ₄	LPCVD 선택산화, MNOS
		Plasma-SiN	PECVD Passivation
반도체막	단결정 실리콘	Epitaxy Epitaxy 층	
	다결정 실리콘	LPCVD 게이트전극, 배선	
금속막	Al, Mo, W, Cu, Ti TiSi ₂ , MoSi ₂ , WSi ₂	Sputtering, CVD 전극, 배선	

(2) PVD vs CVD 비교

- PVD (physical vapor deposition)
 - 저압 chamber 내 입자의 평균자유행로(mean free path)가 chamber의 dimension보다 클 때 증착할 입자들을 열에너지 또는 Ar의 운동량 전달 등의 물리적인 힘을 가하여 박막을 증착하는 방법 (evaporation, sputtering...)
- CVD (chemical vapor deposition)
 - 기체 상태에서 이종화합반응을 통하여 미세구조를 갖는 고체상태의 박막을 증착하는 방법. PVD와 같은 고진공은 필요하지 않음.
 - 예제: $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$

(3) CVD의 장·단점

- 장점
 - 저온공정 (< vs. Oxidation, Nitridation...)
 - 불순물의 분포와 농도를 조절가능
 - 두께의 조절 가능/용이 : 수십 Å ~수십 mm
 - 열역학적 평형반응에 가까움
 - 반응 gas의 선택이 가능
 - 절연체위에도 증착 가능
 - 대량 생산이 가능
 - Step coverage가 좋음
 - 기판을 in-situ etching 가능
- 단점
 - 반응 변수가 많음
 - 위험한 가스의 사용
 - 장치가 복잡

2. CVD의 기본 원리

(1) CVD의 장점

- 고순도 film 형성
- 고생산성
- 공정 자동 제어 용이
- 재료의 선택에 의한 각종 film의 증착이 가능

(2) Grove Film Growth Model

□ CVD의 원리

□ 막의 증착 과정

- ① reactor 안으로 주입된 반응 가스가 웨이퍼 표면 위로 이동
- ② 반응 가스가 표면에 흡착
- ③ 화학반응으로 웨이퍼 표면에 막을 증착하고, 반응 부산물 생성
- ④ 반응부산물 가스가 웨이퍼 표면으로부터 탈착하여 reactor의 gas stream으로 증발된 후 밖으로 배출

□ **Film Growth Kinetics**

$$F_1 = h_g (C_g - C_s)$$

$$F_2 = k_s C_s$$

여기서, h_g : gas-phase mass transfer coefficient
 k_s : chemical surface reaction rate constant

At steady state: $F = F_1 = F_2$

$$\therefore h_g(C_g - C_s) = k_s C_s$$

$$\therefore C_s = \frac{h_g}{k_s + h_g} C_g$$

$$\therefore F = k_s C_s = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} C_g$$

$$\therefore GR = F / N_1 = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_T}{N_1} Y$$

여기서, N_1 : silicon atomic density(/cm³)
 Y : mole fraction of reactant gas
 C_T : total # of gas molecules/cm³

□ 막 증착 속도의 온도 의존성

$$\text{Growth rate} = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_T}{N_1} Y$$

① 저온 증착시: $h_g \gg k_s$, (reaction rate limited)

$$\therefore GR \approx k_s \frac{C_T}{N_1} Y \quad \text{여기서, } k_s = k_0 e^{-E_a/KT}, E_a = 1.9\text{eV}$$

∴ 온도의 영향이 크다

② 고온 증착시: $k_s \gg h_g$, (mass transport limited)

$$\therefore GR \approx h_g \frac{C_T}{N_1} Y \quad \text{여기서, } h_g \propto T^{1.5 - 2.0}$$

∴ 온도의 영향이 작다

Deposition Rate versus Temp

(3) Gas Phase Mass Transfer

□ Stagnant Film Model

- CVD chamber 내에서는 가스는 균일한 속도로 웨이퍼 표면 평행한 방향으로 이동: laminar flow
- 웨이퍼 표면에서는 가스와 웨이퍼 표면과의 마찰로 인하여 가스 flow 속도가 zero → 웨이퍼 표면에 stagnant layer (정체층, boundary layer) 형성
- 반응 가스는 gas stream으로부터 웨이퍼 표면에 도달하기 위하여 이러한 stagnant layer를 확산에 의해 통과하여 함. 또한, gas stream과 웨이퍼 표면 사이에 반응 가스 농도와 온도가 어떤 기울기를 갖게 됨

Important reaction zones in CVD

□ Boundary Layer Theory

$$F \text{ (friction)} = \mu \frac{dU}{dy} = ma$$

$$\text{이 때, } m = \rho \delta(x), \quad a = \frac{dU}{dt} = \frac{dU}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{dU}{dx} U$$

$$\therefore \mu \frac{dU}{dy} = \rho \delta(x) \frac{dU}{dx} U \quad \therefore \frac{\mu}{\rho U} dx = \delta dy$$

$$\text{양변을 적분하면, } \int \frac{\mu}{\rho U} dx = \int \delta dy$$

$$\therefore \frac{\mu x}{\rho U} = \delta^2 \quad \therefore \delta(x) = \sqrt{\frac{\mu x}{\rho U}}$$

μ : gas viscosity, ρ : gas density
 U : gas velocity at laminar flow

Figure 9-9 Boundary layer velocities along susceptor. δ_s is the thickness of the boundary layer. The boundary layer increases with distance in the direction of the gas flow from Newton's second law. (After [9.2].)

□ Average Boundary Layer thickness

$$\begin{aligned} \langle \delta \rangle &= \frac{1}{L} \int_0^L \delta(x) dx = \frac{1}{L} \int_0^L \left(\frac{\mu x}{\rho U} \right)^{1/2} dx = \frac{1}{L} \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{\rho U} \right)^{1/2} L^{3/2} \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{\rho U} \right)^{1/2} L^{1/2} = \frac{2}{3} L \left(\frac{\mu}{\rho UL} \right)^{1/2} = \frac{2}{3} \frac{L}{\sqrt{\frac{\rho UL}{\mu}}} = \frac{2}{3} \frac{L}{\sqrt{Re}} \end{aligned}$$

여기서, $Re = \frac{\rho UL}{\mu}$: Reynold number of the reactor

* When Re is small (< 2000), gas flow is viscous. When Re is large (>2000), gas flow is turbulent which is undesirable.

□ Growth Rate vs Flow Velocity

If growth rate is mass transport limited,

$$GR \approx h_g \frac{C_T}{N_1} Y$$

$$\text{여기서, } h_g = D/\delta = \frac{D}{\frac{2}{3} \left(\frac{\mu L}{\rho U} \right)^{1/2}} = \frac{3}{2} D \left(\frac{\rho U}{\mu L} \right)^{1/2} \propto U^{1/2}$$

$$\therefore GR \propto U^{1/2}$$

□ CVD chamber 내부의 boundary layer 분포와 온도, 반응가스, 가스 유속의 분포

Fig. 9 Calculated temperature profiles in a horizontal reactor⁴. Reprinted with permission of the publisher, the Electrochemical Society.

[4] 핵 형성 및 박막 형성

Atomistic model of Epitaxial Growth

Fig. 10 Epitaxial growth model showing step-wise growth with adatoms (A), atoms on steps (B), and atoms at stable kink positions (C).

- 막의 성장은 실질적으로 수직 방향이 아니라 수평 방향으로 이루어짐. 웨이퍼 표면에 흡수된 반응 가스 분자는 급속히 확산에 의해 수평으로 이동함

Homogeneous Nucleation

- 반응 가스가 gas phase에서 개별적인 핵을 형성하여 웨이퍼 기판 위와 chamber 벽 등에 에피 층을 증착
- 에피 층 증착의 경우 막의 quality가 나쁨: dirty epi

Heterogeneous Nucleation

- 핵이 단지 웨이퍼 위에서만 형성
- 웨이퍼의 온도를 가장 높게 유지: cold-walled system

(5) CVD reaction Chemistry

- 공정 조건
 - ① 반응 기체와 반응 생성물의 free energy 차이가 커서 자발적인 반응이 가능해야 함
 - ② Film은 고체, 나머지 반응 생성물의 volatile해야 함
 - ③ Activation energy가 존재해야 함

• Reaction type

Type	Reaction	Example
Pyrolysis	$AB \Rightarrow A + B$	$SiH_4(g) \Rightarrow Si(s) + 2H_2(g)$
Reduction	$AX + H_2 \Leftrightarrow A + HX$	$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \Leftrightarrow Si(s) + 4HCl(g)$
Oxidation	$AX + O_2 \Leftrightarrow AO + XO$	$SiH_4(g) + 2O_2(g) \Leftrightarrow SiO_2(s) + 2H_2O(g)$
Hydrolysis	$AX + H_2O \Rightarrow AO + HX$	$Al_2Cl_6(g) + 3CO_2(g) + 3H_2O(g) \Rightarrow Al_2O_3(s) + 6HCl(g) + 3CO_2(g)$
Nitridation	$AX + NH_3 \Rightarrow AN + HX$	$3SiClH_2 + 10NH_3 \Rightarrow Si_3N_4 + 6NH_4Cl + 6H_2$

(6) Step Coverage

용어 정리: step coverage 란?

Aspect Ratio = H / W
 Bottom step coverage = T_b / T_t
 Side step coverage = T_s / T_t
 Conformality = T_s / T_c

Step coverage definitions

• Poor step coverage results from **different deposition rates** in parts of a microstructure.

• The profile of the thin film deposited by any of the CVD or PVD techniques depends upon :

- Equipment configuration
- Deposition method (SACVD, LPCVD, PECVD, PVD)
- Reactant chemistry
- Reactant transport mechanism

	PETEOS	vs	O3 TEOS
Side step coverage	= a / b	= 50%	= 95%
Bottom step coverage	= d / b	= 65%	= 95%
Conformality	= a / c	= 85%	= 99%

▶ Sticking Coefficient

압력 (Torr)	밀도 (분자/cm³)	Mean free path (μm)	flux to surface (분자/cm²sec)
0.1	3.2E16	600	3.8E19
10	3.2E17	60	3.8E21
760	2.6E19	0.07	2.9E23

$$S_c = \frac{\Gamma_{\text{incident}} - \Gamma_{\text{re-emission}}}{\Gamma_{\text{incident}}} = \frac{\Gamma_{\text{reaction}}}{\Gamma_{\text{incident}}}$$

Sticking Coefficient : Sc

Reactive sticking coefficient is **the probability of an incident deposition precursor**...related to surface mobility.

Transport of reactants to the surface at low pressure :

In most applications surface diffusion has been found to be negligible.

• Sticking Coefficient

- Step coverage can also be improved by changing the slope of the walls.
- But this may result in an area penalty.
- Different lines show time evolution of the profile as simulated by the deposition and etch simulator SPEEDIE.

Material	Source	Temperature °C	Sc
PSG	SiH ₄ / O ₂ / PH ₃	400	0.35
SiO ₂	SiH ₄ / O ₂	400	0.26
SiO ₂	TEOS / O ₂	700	0.04
Poly-Si	SiH ₄	620 - 900	< 0.01
W	WF ₆ / H ₂	350 - 500	< 0.01

□ Effects of arrival angle on step coverage

□ Step coverage를 결정하는 요소

① Surface migration

- 온도의 함수. 500°C 이상이면 conformal film 형성
- PECVD는 APCVD 보다 surface migration이 더 활발

② 반응 가스의 mean free path [λ]: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{kT}{P \pi \alpha^2}$

- LPCVD, PECVD: $\lambda = 10-100 \mu\text{m}$.
Gas arrival은 unisotropic: shadow effect
- APCVD: $\lambda = 0.01-0.1 \mu\text{m}$.
Gas arrival은 isotropic: 막의 두께는 arrival angle에 비례

(7) Film Stress

$\alpha(\text{SiO}_2) = 0.5^*$
 $\alpha(\text{Si}) = 2.5$
 $\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4) = 2.8$

$\alpha(\text{W}) = 4.5$
 $\alpha(\text{Al}) = 22$
 * all units are in $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

- Stress Measurement

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \frac{h^2}{6t} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

σ : stress (Pa)
 E : Young's Modulus of the substrate (Pa)
 ν : Poisson's Ratio of the substrate
 h : substrate thickness (μm)
 t : film thickness (μm)
 R_1 : radius of curvature before deposition (μm)
 R_2 : radius of curvature after deposition (μm)

3. CVD System

(1) CVD 시스템의 분류

reactor 내의 압력

분류		조건
APCVD	atmospheric pressure	상압 (1기압, 760 Torr)
LPCVD PECVD	low pressure	수십 Torr - 수 m Torr

반응의 에너지 소스

분류		조건
Thermal CVD	저항 coil type	저항을 이용하여 susceptor를 가열
	lamp type	lamp을 이용하여 susceptor를 가열
Plasma CVD	plasma enhanced	RF 플라즈마에서 가스를 활성화함
	high density	RF로 가스를 활성화, bias로 physical etching

증착되는 막의 종류에 따라서

분류		역할
Oxide CVD	SiO ₂	gap fill, 절연막
	SiON	ARL, etch stopping layer
Nitride CVD	SiN	protection layer
Metal CVD	W, Ti, TiN, Cu	좋은 step coverage의 metal

웨이퍼의 heating 방식

- Hot wall (radiant heating)
- Cold wall (rf induction heating)

(2) 실리콘 소자 제조에 사용되는 CVD 시스템

□ APCVD (atmospheric pressure CVD)

- 일반적인 동작 특성
 - 압력: 760 torr
 - 동작온도: 400 - 500 °C
 - 증착속도: mass transport limited => 웨이퍼를 수평으로 눕어 loading => 저생산성, 많은 particle 오염

- 장점
 - reactor 구조 단순 (진공펌프, rf 발생기 불필요)
 - 증착 속도가 큼
 - 저온 증착

- 단점
 - poor step coverage
 - large particle contamination
 - large gas consumption
 - need frequent cleaning

- 주 응용 분야

박막의 종류	Reaction Gas	온도 (°C)	증착속도 (nm/min)	생산성 (wafer/hr)	용도
Epitaxial Si	SiCl ₄ , H ₂	1125-1120	500-1500	-	에피층
	SiHCl ₃ , H ₂	1100-1150	500-1500	-	에피층
	SiH ₂ Cl ₂ , H ₂	1050-1100	500-1000	-	에피층
	SiH ₄ , H ₂	1000-1075	100-300	-	에피층
Si ₃ N ₄	SiH ₄ , NH ₃	900-1000	20	40	내산화막 (LOCOS)
UDO	SiH ₄ , O ₂	450-500	100	160	ILD
	TEOS, O ₂	400	-	-	sidewall spacing
PSG	SiH ₄ , O ₂ , PH ₃	370-400	-	-	passivation
BPSG	SiH ₄ , O ₂ , PH ₃ , B ₂ H ₆	400-450	-	-	ILD

* TEOS: Si(OC₂H₅)₄

• Reactors

① **Horizontal tube reactor**: 두께 균일성 나쁨, 생산성 낮음

② **Gas injector type continuous processing reactor**

- Cooled nitrogen shrouded nozzle 로부터 가스 주입
- 반응가스가 수 mm 위에서 혼합 => gas phase reaction 감소
- 두께 균일성 양호, 생산성 양호, 파티클 오염 감소

③ **Plenum-type continuous processing reactor**

- 대기압보다 약간 높은 압력의 plenum 안에서 반응 가스 혼합
- 두께 균일성 양호, 생산성 양호, 파티클 오염 감소

□ LPCVD (low pressure CVD)

• 일반적인 동작 특성

- 압력: 0.1 - 10 torr
- 동작 온도: 400 - 900 °C
- 증착 속도: **reaction rate limited**
∴ 증착 속도는 온도에 아주 민감

• Why reaction rate limited?

- 압력이 약 1,000배 감소 (즉 1 기압 → 1 Torr)
- 가스 유속(flow velocity)가 진공 펌프로 인하여 100배 증가

- $h_g = \frac{D}{\delta}$ 에서

$D \propto \frac{1}{P}$ 임으로 D는 1,000배 증가

$\langle \delta \rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu L}{\rho U} \right)^{1/2}$ 이고,

$\rho [\propto P]$ 는 1,000배 감소, U는 100배 증가임으로

$\langle \delta \rangle$ 는 약 3배 증가 ($\because \sqrt{\frac{1,000}{100}} \approx 3$)

∴ h_g 는 약 300배 증가 ($\because \frac{1,000}{3} \approx 3$)

∴ **LPCVD는 reaction rate limited !!**

* 참고로 Growth rate = $\frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_T}{N_1} Y$

• 장점

- excellent purity/ uniformity
- conformal step coverage (고온/ atomic gas flow)
- low pin-hole density
- large wafer capacity (vertical wafer loading)
- Less dependence on gas flow dynamics
- 낮은 파티클 오염 (due to low gas phase reaction)

• 단점

- 낮은 증착 속도 (APCVD의 1/5 - 1/3 정도)
- 고온 증착
- 진공 펌프 오일 오염

• 주 응용 분야

Films		Reaction	Temp.(°C)
Si	Undoped Si	$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$	580~650
	Doped Si	$\text{SiH}_4 + \text{PH}_3 \rightarrow \text{P-doped Si} + \text{H}_2$	500~550
SiO ₂	HTO	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{N}_2 + \text{HCl}$	820~940
	HTO, MTO	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	720~780
	MTO	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	680~720
	LTO	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	400~450
Si ₃ N ₄		$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$	700~900
		$3\text{SiCl}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2$	650~700

• Reactors

① **End feed horizontal tube reactor: hot wall**
 - Depletion effect를 줄이기 위해 tube 안쪽으로 가면서 점차 온도를 높게 함 (by 25-40°C).

- Tube 내의 온도 차로 인하여 위치에 따라 박막의 특성에 차이가 날 수 있음. 특별히 polysilicon과 doped oxide의 저온 증착(~400°C)에서 문제가 됨. 따라서 이러한 시스템은 silicon nitride나 oxynitride의 고온 증착(800-850°C) 또는 undoped polysilicon의 증착(~600°C)에 사용된다.

Fig 3-1 LPCVD system

■ Mass depletion effect

- **Solutions for mass depletion problem**

- (i) **Temperature ramping along reactor length**

- For reaction rate limited regime

$$R(x) = A \exp[-E_a/kT] \times C(x) \text{ where } C(x) = \text{SiH}_4 \text{ Conc.}$$

- => Creating a temperature gradient of 20 – 40° C along the tube will give better uniformity.

- (ii) **Distributed Feed Reactors**

② **Distributed feed horizontal reactor(횡형): hot wall**

- 가스 분할 공급 시스템: depletion effect 제거
- Tube를 따라 온도가 일정하다.
- 주로, SiO₂, PSG, BPSG의 저온증착(<600°C)에 사용됨

- ③ **Vertical flow isothermal reactor(종형): cold wall**
- 가스 분할 공급 시스템: depletion effect 완전 제거
 - 낮은 파티클 오염

□ **PECVD (plasma-enhanced CVD)**

● 일반적인 동작 특성

- 압력: 0.1 - 5.0 torr
- 동작 온도: 200 - 500 °C
- rf frequency: 13.56 MHz
- 증착 속도: reaction rate limited

● 장점

① low temperature

- 저압상태에서 (< 수 Torr) Gas 주입, 반응 에너지로 플라즈마를 이용 - 플라즈마 에너지를 이용하기 때문에 낮은 온도에서도 증착 가능

film	precursors	Thermal deposition	Plasma-enhanced
Silicon nitride	SiH ₄ or SiH ₂ Cl ₂ and NH ₃	750 C	200-500 C
Silicon dioxide	SiH ₄ and O ₂ [or often N ₂ O]	350-550 C	200-400 C
	TEOS and O ₂	700-900 C	300-500 C
Amorphous silicon	SiH ₄	550-650 C	200-400 C

② 다양한 공정 변수가 있어 두께, stress, moisture

resistance, density control 가능

- Energetic ion bombardment (이온의 운동에너지: 수 eV ~ 수백 eV)가 증착되는 막의 특성에 심각한 영향을 줌. Ion bombardment가 증가하면 막의 밀도가 증가하고 막의 스트레스가 더 compressive 로 바뀜. 물론 지나친 compressive stress는 심각한 막의 신뢰성 문제를 야기할 수 있음. 공정조건, chamber geometry, or excitation의 변화를 통한 스트레스를 조절하고, 이를 통하여 막의 특성을 조절할 수 있음.

- ③ High throughput
- ④ Good Mechanical strength
- ⑤ Moisture blocking

⑥ Reactor의 청소가 용이

- 예를 들면 CF_4 가스를 사용하여 plasma를 발생시키면 전극과 chamber 벽에 붙어있는 silicon, silicon nitride, or silicon dioxide를 쉽게 제거할 수 있음

• 단점

- ① Poor gap fill capability
- ② Plasma damage
- ③ Chemical (H_2 , N_2 , O_2) and particle contamination
- ④ Complex equipment

• 기본 개념

- 플라즈마 인가를 통한 반응에 필요한 activation energy를 감소시켜 낮은 온도에서도 성막 형성이 가능하게 함

ΔE^* : activation energy for plasma-enhanced reaction
 ΔE : activation energy for thermally-driven reaction,

TiC 열역학적 형성 반응: $\Delta G = 72 - 0.059T$

- Thermal CVD 방식으로는 $T \geq 1218K$ 요구됨.
- Plasma 도입시 700K에서도 TiC 형성 가능함.

➡ Plasma로 인한 열역학적인 한계 극복.

• Plasma Sequence

- ① RF power on the electrodes → E-field
- ② Free e- accelerated by the field
- ③ High E e- → atoms and molecules → ionization + more e-
- ④ chamber fills with e- and ions → Plasma stabilization

• 플라즈마내 주요 반응

- 전자 충돌에 의한 chemical reactivity 높은 ion/radical의 형성으로 저온 반응 가능

- 전자 충돌에 의한 원자/분자로부터의 전자 탈착으로 이온 생성
- 플라즈마 상태를 지속적으로 유지하기 위한 필수적인 반응

- 전자충돌에 의해 기저 상태의 원자/분자들이 여기 상태로 전이
- 다시 여기상태에서 기저상태로 전이 → 다양한 파장의 빛 방출
- 기저 상태로 전이되지 않는 준안정 상태의 원자/분자들이 CVD 반응에 참여

- 전자 충돌에 의해 분자들이 원자 형태로 해리됨
- 열역학적으로 분해가 어려운 분자들도 쉽게 해리되어 전반적인 CVD 반응이 용이해짐

• 주 응용 분야

박막의 종류	Reaction Gas (Carrier)	온도 (°C)	용도
SiN	SiH ₄ , NH ₃	250-300	passivation
	SiH ₂ Cl ₂ , NH ₃	250-300	passivation
SiO	TEOS, O ₂ /O ₃	380-400	ILD
	SiH ₄ , N ₂ O	380-400	ILD
PSG	SiH ₄ , N ₂ O, PH ₃	380-400	passivation
BPSG	SiH ₄ , O ₂ , PH ₃ , B ₂ H ₆	380-400	ILD

• Reactors

① **Parallel plate reactor: cold wall**

- 플라스마 밀도와 가스 주입량의 조절에 의해 depletion 효과 감소
- reactor 벽과 전극으로부터의 particle 오염 가능
- low throughput

② **Horizontal tube reactor: hot wall**

- 온도 ramping과 pulsed plasma 형성에 의해 depletion 효과 최소화
- low particle 오염
- large throughput

□ **CVD 시스템 특성의 상호 비교**

Process	Merits	Demerits	Application
LPCVD	<ul style="list-style-type: none"> - Excellent uniformity - High film quality (purity) - Conformal step coverage - Large wafer capacity - Low contamination 	<ul style="list-style-type: none"> - High temperature - Low depo. rate 	<ul style="list-style-type: none"> - Mask, spacer (HTO, SiN) - Gate, B/L, Capacitor 전극 (Poly-Si, W, WSi) - Capacitor dielectric (TaO)
APCVD	<ul style="list-style-type: none"> - Simple reactor - Easy process & low cost - Fast deposition - Low temperature 	<ul style="list-style-type: none"> - Poor step coverage - Particle generation - lots of carrier gas 	<ul style="list-style-type: none"> - ILD (BPSG, PSG)
PECVD	<ul style="list-style-type: none"> - Low temperature - Fast deposition - Good step coverage 	<ul style="list-style-type: none"> - Chemical & particle contamination - Crack & lifting - Plasma damage 	<ul style="list-style-type: none"> - PMD - Passivation SiN

□ 박막 증착 System들 간의 특성 비교

	APCVD	LPCVD	PECVD	PVD	ALD	SOD
증착 온도 (°C)	370 - 500	400 - 900	200 - 500	상온 - 300	100 - 600	400 - 450
압력 (Torr)	760	0.1-10	0.2-5.0	0.1-1.0	0.5-1.5	760
Fine THK Control	good	good	bad	bad	excellent	good
Step Coverage	bad	very good	bad	bad	excellent	excellent
Throughput	low	low	high	high	very low	high
Pin Hole Density	not bad	not bad	not bad	high	low	high
Film	Si SiO ₂ SiN PSG BPSG	Si SiO ₂ SiN PSG BPSG W WSi _x	SiO ₂ SiN SiC SiOC α-C	Ti TiN Al Cu TaN W	SiN TiN Al ₂ O ₃ TaO HfO	SiO ₂ SiOC α-C:H

4. 다결정실리콘 막의 증착 및 특성

(1) Polysilicon 박막의 특성

□ 물리적, 기계적 특성

• As-deposited films:

증착 온도 < 560 ° C : amorphous

증착 온도 > 580 ° C : polycrystalline

• 불순물 확산계수가 grain boundary에서 100-1000배 증가

- 불순물의 grain boundary로의 segregation:

As, P; 大, B: 小

□ 전기적인 특성

• 농도가 낮을 때는 단결정 실리콘보다 저항이 월등히 높으나, 농도가 높아짐에 따라 점차 저항이 단결정 실리콘의 저항에 접근

(2) CVD of Polysilicon: commonly use LPCVD

- Reaction
 $\text{SiH}_4 (\text{g}) = \text{Si}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$

- Polysilicon 박막 생성 속도의 온도 의존성

Fig. 12 The effect of silane concentration on the polysilicon deposition rate

- 증착 속도와 불순물 농도

Fig. 13 The effect of dopants on the polysilicon deposition rate at 610°C

- Polysilicon 박막의 grain 크기

Fig. 15 Average crystallite size S for phosphorus-doped LPCVD silicon layers as-grown ($\circ$ = interface, Δ = surface), and annealed at 1000°C (ϕ = interface, ∇ = surface) as a function of deposition temperature, T_d . Undoped layers (dashed lines) are shown for comparison.

□ 증착 조건에 따른 Polysilicon 막의 결정 구조

- As-deposited amorphous silicon 박막의 열처리 후의 dark-field TEM micrograph
- As-deposited polysilicon 박막의 열처리 후의 dark-field TEM micrograph

(3) Doping of Polysilicon

□ **확산 (Ex: POCl_3 doping)**

- 낮은 저항
- 고온: 800 - 900 °C
- 표면거칠기 증가

□ **이온 주입 & anneal**

- 정밀한 농도 제어 가능
- 상대적으로 높은 저항 (확산보다 약 10배)

□ **in-situ doping**

- 도핑 공정을 단순화시킬 수 있음
- 증착속도 및 doping uniformity 제어가 어려움

(4) Polysilicon Oxidation

Fig.1 Measurement patterns.

Fig.3 The relationship between the phosphorus concentration in 1st poly Si and leakage electric field E_1 on two measurement patterns.

Fig.4 The relationship between the phosphorus concentration in 1st poly Si and leakage electric field E_1 at various oxidation temperatures.

5. CVD SiO_2 의 증착과 특성

(1) CVD Oxide 증착 (undoped)

장치	사용 개스	증착온도 [°C]	Step Coverage
APCVD	SiH ₄ + O ₂	400-450	poor
LPCVD	SiH ₄ + O ₂	400-450	good
	TEOS (Si(OC ₂ H ₅) ₄)	650-750	conformal
	SiH ₄ + 2N ₂ O	750-850	conformal
	SiCl ₂ H ₂ + 2N ₂ O	850-900	conformal
PECVD	SiH ₄ + O ₂	200-350	good
	SiH ₄ + N ₂ O	200-350	good

(2) Typical CVD Oxide의 특성

TABLE 3
Properties of silicon dioxide

Deposition	Plasma	SiH ₄ + O ₂	TEOS	SiCl ₂ H ₂ + N ₂ O	Thermal
Temperature (°C)	200	450	700	900	1000
Composition	SiO _{1.9} (H)	SiO ₂ (H)	SiO ₂	SiO ₂ (Cl)	SiO ₂
Step coverage	nonconformal	nonconformal	conformal	conformal	conformal
Thermal stability	loses H	densifies	stable	loses Cl	stable
Density (g/cm ³)	2.3	2.1	2.2	2.2	2.2
Refractive index	1.47	1.44	1.46	1.46	1.46
Stress (10 ⁹ dyne/cm ²)	3C-3T	3 T	1 C	3 C	3 C
Dielectric strength (10 ⁶ V/cm)	3-6	8	10	10	11
Etch rate, nm/min (100:1 H ₂ O:HF)	40	6	3	3	2.5
Dielectric constant	4.9	4.3	4.0	-	3.9

* T: tensile, C: compressive

(3) Step Coverage of As-Deposited CVD Oxide Films

Aspect Ratio = H / W
 Bottom step coverage = T_b / T_t
 Side step coverage = T_s / T_t
 Conformality = T_b / T_c

Step coverage definitions

- Poor step coverage results from **different deposition rates** in parts of a microstructure.
- The profile of the thin film deposited by any of the CVD or PVD techniques depends upon :
 - Equipment configuration
 - Deposition method (SACVD, LPCVD, PECVD, PVD)
 - Reactant chemistry
 - Reactant transport mechanism

Side step coverage	= a / b	= 50%	= 95%
Bottom step coverage	= d / b	= 65%	= 95%
Conformality	= a / c	= 85%	= 99%

Sticking Coefficient

압력 (Torr)	밀도 (분자/cm³)	Mean free path (μm)	flux to surface (분자/cm²sec)
0.1	3.2E16	500	3.8E19
10	3.2E17	50	3.8E21
760	2.6E19	0.07	2.9E23

$$S_c = \frac{\Gamma_{incident} - \Gamma_{re-emission}}{\Gamma_{incident}} = \frac{\Gamma_{reaction}}{\Gamma_{incident}}$$

Transport of reactants to the surface at low pressure :

In most applications surface diffusion has been found to be negligible.

Sticking Coefficient : Sc

Reactive sticking coefficient is **the probability of an incident deposition precursor...related to surface mobility.**

Sticking Coefficient

- Step coverage can also be improved by changing

the slope of the walls.

- But this may result in an area penalty.
- Different lines show time evolution of the profile as simulated by the deposition and etch simulator SPEEDIE.

Sticking Coefficient

Material	Source	Temperature °C	Sc
PSG	SiH ₄ / O ₂ / PH ₃	400	0.35
SiO ₂	SiH ₄ / O ₂	400	0.26
SiO ₂	TEOS / O ₂	700	0.04
Poly-Si	SiH ₄	620 - 900	< 0.01
W	WF ₆ / H ₂	350 - 500	< 0.01

(i) TEOS Oxide, LPCVD, 650–850°C,
rapid surface migration

(ii) SiH_4 Oxide, PECVD, 350–400°C,
low pressure, no surface migration

(iii) SiH_4 Oxide, APCVD, 400–450°C
high pressure, no surface migration

(4) Doped Oxide (Reflow glass)

□ Reflow glass (PSG, BPSG)의 응용

• Reflow glass가 사용되기 전에는 metal과 poly/diffusion의 isolation을 위하여 thermal oxide 또는 CVD oxide/nitride가 사용되었으나, sharp step과 re-entrant angle로 인하여 metal shorting 발생

• Reflow glass는 P, B등의 불순물이 도핑된 실리콘 산화막으로, 녹는 온도가 도핑이 안 된 순수한 실리콘 산화막의 녹는 온도 (1700°C)보다 월등히 낮아 (1000°C 이하 가능), 증착한 후 reflow 시키면 smooth step을 얻을 수 있음

Fig. 19 SEM cross-sections (10,000X) of samples annealed in steam at 1100°C for 20 min for the following weight of phosphorus: (a) 0.0 wt.% P; (b) 2.2 wt.% P; (c) 4.6 wt.% P; 7.2 wt.% P.³³

□ Reflow glass의 장점

- Smooth surface topology 형성

- Gettering and diffusion barrier to Na⁺ ions, moisture
- Diffusion barrier to moisture

① PSG (PhosphoSilicate Glass)

물질

- SiO₂와 P₂O₅ 분자로 구성된 binary glass

증착

장치	화학반응	온도(°C)
APCVD, PECVD	$\text{SiH}_4 + 6\text{O}_2 + 4\text{PH}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2$	300-500

P 농도

- 6 ~ 8 wt% P
- 6 wt% 보다 낮을 때는 reflow가 잘 안됨
- 8 wt% 보다 높을 때는 PSG의 습윤성이 증가 => 습기를 흡수하여 H₂PO₄(인산)을 형성 => metal 부식이 발생

reflow 조건

- 1000 ~ 1100 °C, 10 ~ 30 분, H₂O, N₂, O₂ 분위기
- Step angle: 25 - 55 °

② BPSG (BoroPhosphoSilicate Glass)

□ 물질: SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 분자들로 구성된 ternary glass

□ 특성

- Chemistry : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{O}_3/\text{O}_2 + \text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{SiO}_2 (\text{B,P}) + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow$
- Void-free gap filling with 고온 reflow (>800 °C)

- 단점

- High Wet Etch Rate (100:1 HF : 200 Å/min)
- Liner SiN consume
- Low Temp. (<800 °C) anneal 시 void 발생

- Applications

- ILD, mold oxide

□ 증착

장치	화학반응	온도(°C)
APCVD PECVD	$\text{SiH}_4 + 9\text{O}_2 + 4\text{PH}_3 + 2\text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 14\text{H}_2$	300-500

□ B, P 농도

- B: 5 wt%, P: 5wt%
- 농도가 지나치게 높으면 습윤성이 높아 H_2PO_4 (인산) 및 BPSG crystal 형성 가능

□ reflow 조건

- 800 - 900 °C, 30 - 60 min., H_2O , N_2 분위기

Fig. 1 The measured flow angle versus impurity concentration in the line structure. The simulated flow angle is a function of the viscosity of BPSG.

Fig. 2 Viscosity of BPSG versus impurity concentration. Viscosity is a function of the temperature and impurity concentration.

6. CVD Si₃N₄의 증착과 특성

(1) CVD Nitride 박막의 증착

장치	화학반응	증착온도(°C)	응용
LPCVD	SiCl ₂ H ₂ + NH ₃	650-750	LOCOS, MNOS
	SiH ₄ + NH ₃	700-900	
PECVD	SiH ₄ + NH ₃	200-350	Passivation
	SiH ₄ + N ₂	200-350	

(2) CVD Nitride 박막의 특성

- 내산화성이 강함
- Good barrier to diffusion of Na, H₂O
- 경도가 높다: scratch 방지
- 높은 유전율 ($\epsilon_r = 6 - 9$, 반면에 4.2 for CVD Oxide).
그러므로, ILD로 사용은 부적당
- high stress of film: 2000 Å 이상이면 crack 가능
LPCVD nitride: $1.2 - 1.8 \times 10^{10}$ dyne/cm² (tensile)
PECVD nitride: $1 - 8 \times 10^9$ dyne/cm² (compressive)
- 수소 함유량이 높다
LPCVD nitride: 8 wt%
PECVD nitride: 18 - 22 wt% with use of NH₃
* 고농도의 수소 함유는 MOS의 문턱 전압의 변동,
nitride 막의 에칭 특성의 변화를 가져오며, 또한
nitride 막을 사용한 H₂ passivation 가능
- LPCVD nitride is stoichiometric and a good barrier against oxidation and sodium diffusion.
- PECVD nitride contains a large amount of hydrogen and can be etched with HF.

7. CVD Oxynitride and SIPOS

(1) Oxynitride

- Source gas: $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3$
- Good barrier to moisture and Na
- Good for Passivation

(2) SIPOS (Semi-insulating polycrystalline silicon)

- silicon-rich oxide film (SiO_x : $0.48 < x < 2$)
- good passivation layer for high field transistor

8. HDP CVD (High Density Plasma CVD)

- PE-CVD 보다 저압에서 ICP type high density plasma source 사용
- Plasma density 증가 → Ion density 증가 > 1% (std PE-CVD < 0.01%)
- Mean free path 증가
- Back bias 에 따른 depo & sputtering ratio 변경가능
- 장점
 - Better Mechanical strength than PE-CVD
 - High Quality SiO₂
 - Dopant control 용이 (ex. PSG, FSG)
- 단점
 - Plasma damage
- 용도
 - STI, ILD, IMD filling

Inductive Coupled Plasma

Capacitively Coupled Plasma

Plasma Enhanced CVD

- $P < 10 \text{ Torr}$
- Ion density $< 0.01\%$
- Low cost

Inductively Coupled Plasma

High Density Plasma CVD

- $P \sim \text{mTorr}$ (turbo pump)
- Ion density $> 1\%$

Inductive Coupling:

□ HDP CVD – continued

• Chemistry :

• Stress: $-1.5\text{E}9$ dyne/cm²(STI, ILD), $-1.0\text{E}9$ dyne/cm² (IMD)

• Wet Etch Rate : 50 Å /min @ 100:1 HF

• Bias Power 증가 시 : Sputter rate ↑,
wafer temp ↑, Plasma damage ↑

• 공정 관리 point ; DS ratio (D/R, Sputter rate)

▶ D/S ratio에 따른 profile 변화

*
$$D/S \text{ ratio} = \frac{\text{증착속도} + \text{에칭속도}}{\text{에칭속도}}$$

• Depo/etch/depo gap-fill 특성

depo → etch → depo

depo → etch → depo → etch → depo → ...

9. 도포법에 의한 절연막 증착

- 회전 도포와 bake process를 통하여 절연막을 형성하는 기술로서 평탄화 능력이 아주 우수. 대표적인 재료로는 SOG와 polyimide 수지막이 있다.

(1) SOG (Spin-On-Glass)

(a) SOG 수용액

- Siloxane or Silicate
- Alcohol-based solvent (에스테르, 케톤 등)
- 유기 binder {methyl(CH₃) or phenyl(C₆H₅): crack 방지
- 인화합물 (P₂O₅): gettering, crack 방지

(b) 장점

- ILD without no void
- 결함 밀도가 낮다
- 공정 비용이 낮다
- 공정이 단순
- 생산성이 높다
- no 유독성 가스

(c) 단점

- Out-gassing 문제 발생 가능: VIA의 contact 저항 증가 (SOG 내에 잔존하고 있는 수분에 의해 발생)
- high tensile stress: crack 가능
- metal, resist layer와의 접착력이 나쁨

(d) SOG 증착 공정

① Dispense & Spin

- 수용액의 점도, 회전수에 의해 박막두께/두께 균일도가 결정됨

② Cure

- 저온 bake (150-250°C, 1-15 min) + 고온 bake (400-425°C, 30-60 min)
- Solvent, moisture가 증발하면서 silanol (SiOH) group 이 polymerization되면서 SiO₂ 막을 형성 => 심각한 mass loss로 인해 막이 shrink => 높은 tensile stress 발생

(e) SOG Process Integration

- 일반적으로 SOG는 sandwich-type: ILD₁/SOG/ILD₂
- SOG 만을 사용하는 경우 지나치게 두꺼워 crack이 발생 가능
- SOG 위에 ILD₂가 없는 경우 metal/resist 사이 접착력 문제 발생

(i) SOG Etchback 공정

장점: no poisoned VIA

단점: complex process, thick ILD_1 film

Figure 1. Three steps in SOG processing: a) SOG spin-on, b) etchback step, c) top layer of PECVD SiO2.

(ii) SOG Non-etchback process

- Process flow

- ① Metal 1 deposition/ pattern/ etching/ PR strip
- ② ILD_1 deposition: 2000 Å oxynitride
- ③ Spin 1: 2200 Å SOG
- ④ Spin 2: 2200 Å SOG
- ⑤ SOG Cure 1: 425°C, 60 min
- ⑥ ILD_2 deposition: 4000 Å LTO, 425°C
- ⑦ VIA pattern/ etching/ PR strip
- ⑧ SOG Cure 2: 425°C, 60 min, O_2
- ⑨ Metal 2 deposition/ pattern/ etching/ PR strip

- 장점: 공정 단순

단점: poisoned VIA 발생 가능

Fig. 4-33 (a) Drawing of a cross-section of structure formed using the non-etchback SOG process. (b) SEM micrograph of a structure formed with the non-etchback SOG process. Courtesy of Allied-Signal, Inc. (c) SEM micrograph of a cross section of a "poisoned via."⁹² (© 1987 IEEE).

10. Atomic Layer Deposition (ALD)

- CVD 대비 Step Coverage 및 두께 조절 능력 우수 (특히 수 Å 단위의 Thin Layer)
- CVD 대비 Chamber Volume이 작음
- ALD는 Hardware 구성 방법에 따라, **Traveling Wave** 및 **Shower Head Type**으로 구분함
- ALD는 사용하는 Source 분해 원에 따라 **Thermal ALD** 및 **PE ALD (Plasma Enhanced ALD)**으로 구분함
- Throughput 개선을 위하여, **Pseudo-ALD** 공정이 나옴

□ ALD 공정이 가능한 물질

Dielectrics	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , HfOx, Ta ₂ O ₅ , MgO, CeO ₂
Transparent Conductors	In ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ :Sn, In ₂ O ₃ :F, In ₂ O ₃ :Zr, SnO ₂ , SnO ₂ :Sb, ZnO, ZnO:Al
II-VI Compounds	ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnSSe, CaS, SrS, BaS, CdS, CdTe, HgTe, HgCdTe
Nitrides	SiN, AlN, GaN, InN, TiN, TaN, TiAlN, TiSiN, WN, WCN
Fluorides	CaF ₂ , SrF ₂ , ZnF ₂
Pure Metal	Cu, Al, Mo, Ti, W, Co, Ni

[Film Properties of Various Deposition Method]

	PVD	CVD	PECVD	ALD
Atomically Fine Thickness Control	Difficult	Difficult	Difficult	Easy
Method of Thickness Control	Time	Time	Time	Cycle
Large Area Growth	Moderate	Moderate	Difficult	Easy
Growth Temperature	Low	High	Moderate	Moderate
Step Coverage	Bad	Good	Moderate	Excellent
Throughput	High	Moderate	Moderate	Low

• Why ALD Needed?

Thermal Budget and Boron Diffusion Length

- ALD process suppresses dopant diffusion.

• Why ALD Needed?

Step Coverage & Pattern Loading

ALD SiN_x : 595°C
 ALD SiO_2 : 105°C

- Step Coverage : > 98%
- Pattern Loading : > 98%

- ALD SiO_2
 - “Si” 과 “O” source 교차 주입에 의한 film 형성
 - 장점: 저온 공정, step coverage 우수, 두께 조절 용이
 - 단점: High wet etch rate, low dep. Rate
 - 용도: Oxide spacer, sacrificial oxide

Properties	ALD SiO_2	O3-TEOS USG
Chemistry	Chloro-silane Amino-silane	TEOS, O3/O2
Temp. (°C)	RT ~ 600C	550
Pressure (Torr)	0.5 ~1.5	600
Step coverage	>95%	95%