

APCVD에 의한 BPSG 막질특성에 관한 연구

김 의 송, ○ 이 철 진, 류 지 호, 송 성 해

삼성반도체통신(주)

A Study on Characteristics of Borophosphosilicate Glass deposited by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition

Eui Song Kim, Chul Jin Lee, Ji Hyo Rhieu, Sung Hae Song

Samsung Semiconductor & Telecommunications Co., Ltd

ABSTRACT

The deposition and reflow properties of BPSG film deposited by APCVD was characterized by variation of each process parameter. As deposition temperature is increased higher, deposition rate is decreased. Maximum deposition rate of BPSG film is obtained in higher O₂/Hydride ratio than CVD Oxide or PSG. BPSG film shows stable dielectric properties and we obtained good planarization effect at lower reflow temperature in case of BPSG film than PSG film.

1. 서 론

Device의 집적도가 높아져 Scaling이 진행됨에 따라 Source/Drain Junction의 Shallow화가 요구된다. 이 경우 Process중의 온도를 가능한 한 낮추는 것이 필요하다. 또한 Interconnection 목적으로 사용되는 Metal Line의 단선을 막기 위해서는 중간 절연막의 평탄화가 필요하다. 종래부터 사용되어 오던 PSG막은 1000°C 이상의 고온에서 Reflow를 시킬 때 평탄화 효과를 얻을 수 있었다. (15.6.71) 그러나 집적도가 MEGA급으로 높아짐에 따라 Junction은 더욱 알아져야 하고, 따라서 중간 절연막의 Reflow 온도를 낮추어야 할 필요성이 대두되게 되었다. 이러한 요구에 부합하기 위해서 종래의 PSG에 B2O3를 첨가시킨 BPSG가 채택되게 되었다. 일반적으로 BPSG막은 850°C에서 950°C 정도의 고온에서 충분한 Reflow 특성을 얻을 수 있다는 것이 가장 큰 장점이다. (1.2.8) 그러나 PSG에 비해서 Etch Rate이 낮고 (1.8), Gettering 효과가 저하되며 (3), 열 처리시 Boron의 Out-diffusion 현상이 일어나기 쉬운 문제점이 있다. 여기서는 APCVD 방법에 의한 BPSG막의 Deposition 특성 및 Reflow 특성을 각 Parameter 변화를 통해 알아 보고자 한다.

2. 실험 방법

(1) 시료 제작

1) Reflow 특성 평가용 시료

Reflow 특성을 평가하기 위한 시료는 먼저 Resistivity가 15 - 35 Ω -cm인 직경 125mm의 Silicon Wafer를 H₂SO₄ Boil Cleaning을 실시한 후 THERMCO사의 Furnace에서 1000 \AA 의 Oxide막을 성장시킨다. 그 후 Poly-Silicon 8000 \AA 을 Deposition한 후 NIKON사의 Stepper를 이용하여 Photo 작업을 하고 LAM Plasma Etcher를 이용하여 Poly-Silicon을 Etching하므로써 Poly-Silicon Pattern을 만든다. Etching이 완료되면 Strip 전 처리를 거쳐 H₂SO₄ Strip으로 Photo/Resist를 벗겨낸다. 그 후 AEC-2260 APCVD에서 BPSG를 조건별로 형성시키고, 조건별로 Reflow를 실시한다.

2) B-V 특성 평가용 시료

B-V 특성을 평가하기 위한 시료는 Resistivity가 15 - 35 Ω -cm인 직경 125mm의 Silicon 단결정 Wafer를 H₂SO₄ Boil Cleaning을 실시한 후 BPSG를 APCVD로 1000 \AA 을 Deposition한다. 그리고 나서 Pre-Cleaning을 한 후 Al-1% Si을 SPU-TTER로 10000 \AA Deposition하고 Photo/Etch를 한 후 B-V 특성을 측정한다.

(2) 실험 방법

위의 방법으로 제작한 시편에 Belt Type의 APCVD인 AMAYA사의 AEC-2260 장치를 이용하여 표1과 같이 BPSG를 6가지로 분류하여 Deposition하였다. BPSG막을 형성시킨 후 Leitz사의 Film Thickness Checker를 이용하여 Thickness를 측정하였다. Etch Rate은 29°C 7:1 BOE(Buffered Oxide Etchant)를 사용하여 측정하였다. B-V 특성은 Curve-Tracer를 이용하여 측정하였으며, FT-IR은 Digilab사의 QS-200을 사용하였다.

표 1. BPSG SPLIT 내용

Type	PH3/SiH4	B2H6/SiH4	SiH4 유량(SCCM)
A	0.06	0.10	79
B	0.10	0.10	79
C	0.14	0.10	79
D	0.12	0.07	79
E	0.12	0.12	79
F	0.12	0.17	79

3. 실험 결과 및 고찰

(1) O₂ / Hydride Ratio 변화

CVD Oxide, BSG 및 BPSG의 O₂/Hydride Ratio 변화에 따른 Deposition Rate의 변화를 그림1에 나타내었다. CVD Oxide와 PSG에서는 O₂/Hydride = 15 부근에서 Deposition Rate가 최대값을 나타내고 있다 (15.71). 그러나 BSG에서는 O₂/Hydride = 35일때 Deposition Rate가 최대값을 보이며 BPSG에서는 O₂/Hydride = 30 부근에서 Deposition Rate가 최대값으로 Saturation된다 (8). 이러한 결과를 검토해 볼 때 BPSG의 Deposition Rate는 B2O3에 의한 영향으로 CVD Oxide나 PSG보다 크게 증가한 O₂/Hydride Ratio에서 최대값을 나타내는 것을 알 수 있다.

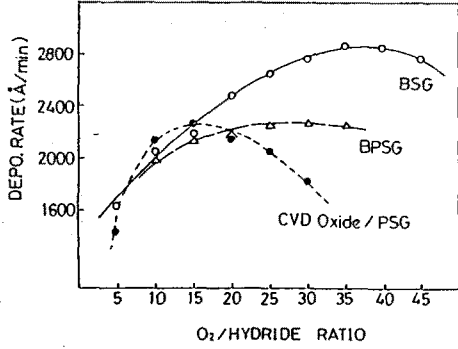


그림 1. O₂/Hydride Ratio와 CVD Oxide, PSG, BSG, BPSG의 Depo. Rate의 관계
Fig 1. O₂/Hydride Ratio vs. Depo. Rate of CVD Oxide, PSG, BSG & BPSG

(2) PH₃/SiH₄ Ratio 변화

SiH₄ Flow Rate를 일정하게 고정시키고 PH₃/SiH₄ Ratio를 증가시키기에 따라서 BPSG의 Deposition Rate, Etch Rate, Breakdown-Voltage는 모두 증가하는 경향을 보인다. (그림2) 이와같은 특성은 PSG의 경우에도 동일하게 나타난다. 즉 BPSG에서 B₂H₆/SiH₄ Ratio를 고정시키고 PH₃/SiH₄ Ratio를 증가시킬 경우 P₂O₅ 농도가 증가하게 되는데, 이 사실은 Etch Rate이 증가하고 있는 것으로도 확인할 수 있다. 따라서 PH₃ Flow Rate이 증가할 수록 BPSG막내에 P₂O₅의 농도가 높아지며, 이로 인해서 Breakdown-Voltage도 높아지게 된다.

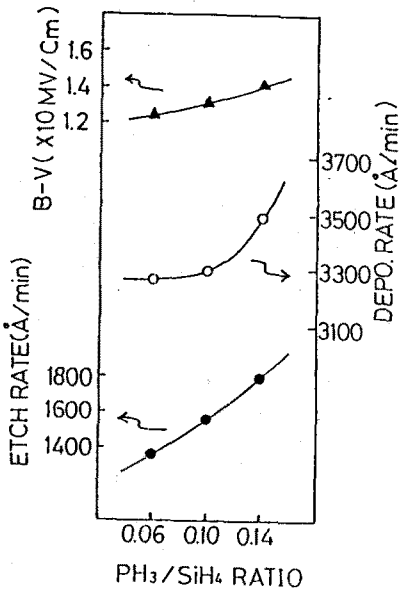


그림 2. PH₃/SiH₄ Ratio와 BPSG 특성의 관계
Fig 2. PH₃/SiH₄ Ratio vs. BPSG Characteristics

(3) B₂H₆/SiH₄ Ratio 변화

SiH₄ Flow Rate를 일정하게 고정시키고 B₂H₆/SiH₄ Ratio를 증가시키기에 따라 Deposition Rate가 증가하고, Etch Rate은 감소한다. (그림3) 여기서 B₂H₆ Gas는 PH₃ Gas보다 열 분해가 보다 쉽게 일어나기 때문에 BSG는 PSG보다 Deposition Rate가 높으며, BPSG는 BSG보다 낮고 PSG보다 높은 Deposition Rate를 가진다. 또 BPSG에서도 B₂H₆/SiH₄ Ratio가 증가할 수록 Deposition Rate가 증가하게 된다(1, 8). 또 Etch Rate의 감소는 BPSG막 중의 B₂O₃ 농도의 증가를 의미한다. 그러나 Breakdown-Voltage를 살펴보면 PH₃/SiH₄ Ratio를 증가시킬 경우와는 달리 감소하는 것을 알 수 있다. (그림3) 이것은 BPSG막 중에 B₂O₃의 농도가 증가하기 때문인 것으로 평가된다.

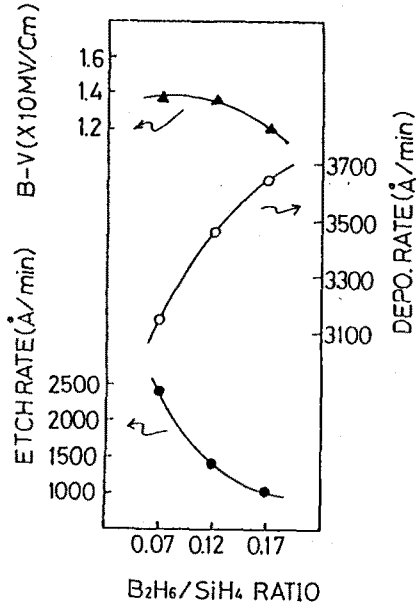


그림 3. B₂H₆/SiH₄ Ratio와 BPSG 특성의 관계
Fig 3. B₂H₆/SiH₄ Ratio vs. BPSG Characteristics

(4) Deposition Temperature 변화

BPSG의 Deposition Temperature에 따른 Deposition Rate 변화는 CVD Oxide나 PSG와는 다른 특이한 양상을 보인다. 즉 Deposition Temperature가 증가함에 따라 Deposition Rate가 증가하는 CVD Oxide나 PSG (6,7,9)와는 달리 Deposition Temperature가 증가함에 따라 Deposition Rate는 감소하고 있다(8). (그림4) 이것은 BSG의 Deposition Temperature에 따른 Deposition Rate 변화특성과 동일한 경향을 보인다. 즉 B₂H₆는 SiH₄에 비해 열분해가 쉽게 일어나므로 고온영역에서는 B₂H₆의 열분해율은 SiH₄의 열분해율을 훨씬 초과하게 된다. 이 때 B₂O₃ 반응에 관여되지 못한 잉여의 B₂H₆ 분해인자들은 Wafer 표면에서 SiH₄와 O₂의 결합물이 Wafer 위에 도막되는 것을 억제시키게 되어 Deposition Rate를 감소시키게 된다. 그러므로 BPSG의 Deposition Temperature별 Deposition Rate 특성은 BSG의 Deposition Temperature별 Deposition Rate 특성에 의해 좌우됨을 알 수 있다. 한편, BPSG의 Deposition Temperature에 따른 Etch Rate 특성을 검토해 볼 때 CVD Oxide나 PSG의 경우와 같이 Deposition Temperature가 증가할 수록 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 Deposition Temperature가 높을 수록 Deposition되는 물질들의 결합이 보다 안정된 구조로 이루어지기 때문이라고 할 수 있다. 이는 Deposition Temperature가 높아질 수록 Breakdown-Voltage는 높아지는 데서도 확인할 수 있다. (그림4)

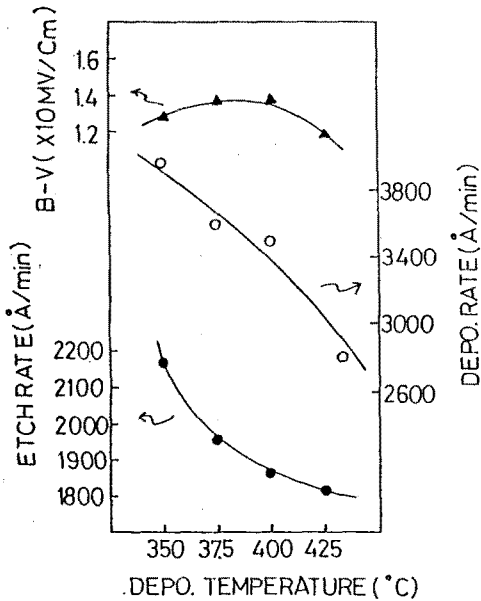


그림 4. Depo. Temperature와 BPSG 특성의 관계
Fig 4. Depo. Temperature vs. BPSG Characteristics

(5) Reflow Temperature 변화

C Type와 F Type의 두 가지 BPSG 시료를 POC13 Ambient에서 30min간 800°C, 850°C, 900°C, 950°C의 네 가지 Temperature에서 Reflow시켰다. 그 결과 C Type와 F Type 공히 800°C에서는 Reflow가 거의 일어나지 않았고, 850°C부터 Reflow가 시작되어 950°C에 이르러 거의 평탄하게 됨을 알 수 있다. 이는 BPSG 막의 Reflow에 필요한 Activation Energy는 850°C 이상이며 950°C 정도의 온도에서는 Activation Energy가 충분하다는 것을 의미한다[8]. 또한 950°C N2 Ambient로 Reflow시킨 BPSG의 FT-IR(Fourier Transform Infrared spectroscopy) 분석을 실시한 결과 그림6과 같은 Peak치를 얻을 수 있었다. 또 C Type와 F Type를 비교하여 보면 850°C와 900°C에서는 F Type의 경우에 Reflow가 더 잘 일어나는 것을 알 수 있다.(그림7) 이는 B2O3가 P2O5보다 낮은 Activation Energy에서 Reflow를 일으키므로, Activation Energy가 충분히 공급되지 못한 950°C 이하의 온도에서는 B2O3의 농도가 상대적으로 높은 F Type의 경우에 Reflow성이 더 좋아지게 되는 것이다.

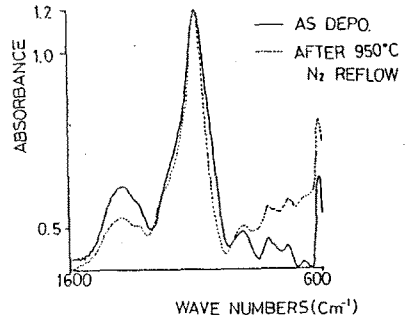


그림 6. C Type BPSG의 FT-IR Absorption Spectrum
Fig 6. FT-IR Absorption Spectrum of C Type BPSG

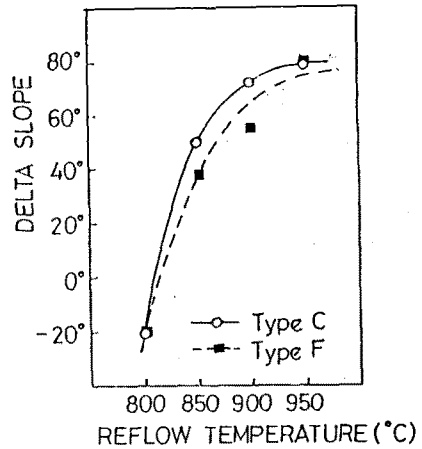
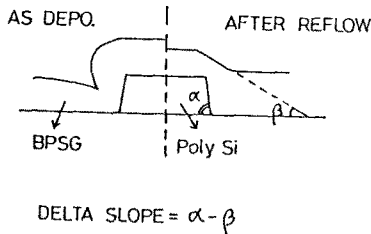


그림 7. Reflow Temperature와 Delta Slope의 관계
Fig 7. Reflow Temperature vs. Delta Slope

(6) Reflow Ambient 변화

Reflow Ambient를 N2, O2, POC13의 세 가지로 Split하여 C Type와 F Type의 두 가지 조건의 BPSG 시료를 Reflow시켰다. 이 때 Reflow Temperature는 900°C였으며 Reflow Time은 30min 이었다. 그 결과 POC13 Ambient에서 가장 양호한 결과를 찾을 수 있었다. 이는 POC13 Ambient에서는 BPSG막의 포먼이 고 농도의 P2O5로 Doping 되기 때문이다.(그림8)



$\Delta \text{SLOPE} = \alpha - \beta$

그림 5. Reflow 특성 평가 방법
Fig 5. The method of evaluation reflow characteristics

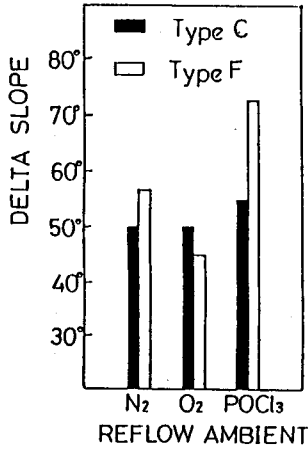


그림 8. Reflow Ambient와 Delta Slope의 관계
Fig 8. Reflow Ambient vs. Delta Slope

4. 결 론

BPSG는 B2O3의 영향으로 CVD Oxide나 PSG보다 크게 증가한 O₂/Hydride Ratio에서 최대의 Deposition Rate를 나타내며, Deposition Temperature가 증가할 수록 Deposition Rate는 감소하는 특이한 특성을 나타낸다. 그리고 Etch Rate은 B2O3 농도에 의하여 좌우되며 Breakdown-Voltage가 10 MV/cm 이상으로 안정된 절연특성을 가진다. 한편 Reflow 특성에 있어서는 950°C, 30min 에서 필요한 Activation Energy를 충분히 만족시켜 Reflow정도는 Saturation 된다. 그리고 Reflow Ambient에 있어서는 BPSG표면에 고농도의 P2O5층을 형성시키는 POCL₃ Ambient에서 가장 우수한 Reflow 특성이 얻어진다.

참 고 문 헌

1. Werner Kern and George L. Schnable, "Chemically Vapor Deposited Borophosphosilicate Glasses for Silicon Device Applications", RCA Review, Vol.43, 1982, September

2. C. Remiller and L. Yau, "Borophosphosilicate Glass for Low Temperature Reflow", SEMICON/WEST'82 Technical Program Proceedings, 1982, May
3. J. M. Eldridge and D. R. Kerr, "Sodium Ion Drift Through Phosphosilicate Glass SiO₂ Films", J.Electrochem.Soc., Vol.118, No.6, 1971, June
4. G. L. Schnable, W. Kern and R. B. Comizzoli, "Passivation Coatings on Silicon Devices", J.Electrochem. Soc., Vol.122, No.8, 1975, August
5. Werner Kern, G. L. Schnable and A. W. Fisher, "CVD Glass Films for Passivation of Silicon Devices: Preparation, Composition, and Stress Properties", RCA Review, Vol.37, 1976, March
6. B. Jayant Belige and Sorab K. Ghandhi, "Growth of Silica and Phosphosilicate films", J.Appl.Phys., Vol 44, No.3, 1973, March
7. N. Goldsmith and W. Kern, "The Deposition of Vitreous Silicon Dioxide Films from Silane", RCA Review, 1967, March
8. Werner Kern and W. A. Kurylo, "Optimized Chemical Vapor Deposition of Borophosphosilicate Glass Films", RCA Review, Vol.46, No.2, 1985, June
9. M. L. Hammond and G. M. Bowers, "Preparation and Properties of SiO₂ Films Deposited from SiH₄ and O₂", Transactions of the metallurgical society of aime, Vol 242, 1968, March
10. Werner Kern and Richard C. Heim, "Chemical Vapor Deposition of Silicate Glasses for Use with Silicon Devices I. Deposition Techniques, J.Electrochem.Soc., Vol 117, No.4, 1978, April