

## BPSG 막의 Flow 특성

홍성현 · 이종무\* · 송성해\*\*

삼성전자주식회사

\*인하대학교 금속공학과

\*\*경응대학교 전자공학과

(1987년 12월 4일 접수)

---

### Flow Characteristics of the BPSG Film

Sung Hyun Hong, Chong Mu Lee\* and Seong Hae Song\*\*

Samsung Electronics Co., LTD.

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Inha University

\*\*Dept. of Electronic Engineering, Geio University

(Received December 4, 1987)

#### 요 약

APCVD(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) - BPSG(Borophosphosilicate Glass)막의 어닐링 온도, 시간 및 분위기의 변화에 따른 flow 특성의 변화를 조사하였다. 질소분위기에서는 900°C에서 30분 정도 어닐링 처리함으로써 안정된 스텝커버리지를 얻을 수 있었으며, 그 이상 열처리하는 것은 별로 효과가 없는 것으로 나타났다. 증기분위기에서는 질소분위기에서 보다 flow 특성이 더 우수하였으며, 그 원인이 분석되었다.

FTIR 스펙트럼을 이용하여 BPSG 막내의 B 농도를 비교적 정확하게 측정할 수 있었다. 어닐링 처리에 의하여 BPSG 막내의 B 농도가 저하했는데 그 정도는 질소분위기에서보다 증기 분위기에서 더 심하였다. 또한  $\text{PH}_3$ 가스가  $\text{B}_2\text{H}_6$ 의 반응을 억제하는 효과가 있음을 발견하였다.

#### ABSTRACT

Effects of annealing temperature, time, and atmosphere on the flow characteristics of Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition-borophosphosilicate glass were investigated. Stable step coverage can be obtained by annealing the BPSG film at 900°C for 30 minutes in  $\text{N}_2$  atmosphere, but further heat treatment is not effective. Flow characteristics of the BPSG film was better in steam atmosphere than in  $\text{N}_2$  atmosphere, and the factors which cause it were analyzed.

The concentration of boron in the BPSG film was measured pretty accurately by FTIR spectrum. Boron content in the BPSG film was reduced by annealing treatment. The decrement of boron was greater in steam atmosphere than in the  $\text{N}_2$  atmosphere. Also it was found from the FTIR spectroscopic analysis that  $\text{PH}_3$  inhibited the oxidation of  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

1. 서 론

집적회로의 집적도가 증가함에 따라 배선층수는 늘어나고 표면의 요철은 더욱 심화되고 있다. 이러한 표면의 요철은 상부배선층인 금속막의 단락을 가져와 소자의 신뢰도를 떨어뜨리게 된다.<sup>1,2)</sup> 따라서 집적도의 증가에 따라 소자의 평탄화가 더욱 절실히 요청되게 된다. 지금까지 가장 널리 사용되어온 표면평탄화 방법은 상부배선층과 하부배선층간의 층간절연막인 PSG(Phosphosilicate Glass) 막을 고온에서 열처리하여 "flow"시켜주는 방법이다.<sup>3-5)</sup> PSG는 실리카유리에 인(P)을 넣어주어 재질을 연화시킨 것이다. PSG는 알칼리이온에 대한 gettering 효과도 좋으며 균열에 대한 저항성도 높아 그동안 층간절연막 재료로 널리 사용되어 왔다. 층간절연용 PSG의 P 농도는 대체로 8-9 w/o로서 1,000-1,100°C에서 flow가 가능하다.

그러나 1 메가비트 이상의 고집적도의 소자에서는 이러한 고온공정이 매우 바람직스럽지 못하다. 고온에서는 소스와 드레인 영역의 dopant들이 수평방향으로 확산하여 게이트와 겹침으로서 기생축전지를 형성하는 문제가 발생한다.<sup>6)</sup> 뿐만 아니라 웨이퍼가 휘고, 결정학적 결함이 발생하며, 오염물질들의 확산이 증가하는 등의 문제도 생긴다.<sup>7)</sup>

이러한 높은 flow 공정온도를 낮추는 방법으로 PSG에서의 인의 농도를 높이는 방법을 생각할 수 있다.<sup>4)</sup> 그러나 인의 농도가 너무 높아지면 상부배선층인 Al 금속막의 부식이 촉진되기 때문에 9w/o P가 한계농도로 받아들여지고 있다. 이러한 점을 고려하여 최근에는 실리카(silica)유리에 인과 함께 붕소(B), 비소(As), 납(Pb) 등을 첨가하는 방법들이 시도되고 있다. 실리카에 붕소와 인을 함께 넣어준 BPSG(Borophosphosilicate Glass)막을 층간절연막으로 사용하면, PSG 막보다 더 낮은 온도에서 flow가 가능하다.<sup>7)</sup> 그러나 지금까지 PSG 막의 특성에 관해서는 많은 보고가 있었지만 BPSG에 관한 보고는 아직 얼마 없으며, 많은 내용들이 knowhow로 감추어진 상태이다.

본 연구에서는 BPSG 막의 가장 중요한 특성인 flow 특성에 미치는 BPSG 막의 조성, 열처리 분위기, 온도, 시간 등의 효과에 관하여 조사하였다. 특히 BPSG 막의 flow 특성 및 에칭특성에 큰 영향을 미침에도 불구하고 실제 측정이 어려운 붕소의 농도를 FTIR(Fourier

Transformation Infrared) 분광법을 이용하여 측정하고, 열처리조건에 따른 BPSG 막내의 붕소의 농도변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제작

직경 5인치의 P형 (100) Si 웨이퍼를 사용하여 Fig.1과 같은 순서로 BPSG 막의 flow 특성을 관찰하기 위한 시편을 제작하였다. 먼저 Si 웨이퍼를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 세척하였다. 다음, 다결정 Si 막의 에칭시 Si 기판을 보호하기 위한 산화막을 950°C의 dry O<sub>2</sub> 분위기에서 1,000 Å 두께로 성장시켰다. 그 위에 N<sub>2</sub>와 5% SiH<sub>4</sub> 가스분위기의 LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 장비로 620°C, 0.34 torr에서 6,000 Å의 다결정 Si 막을 성장시켰다. 패턴(pattern)을 형성하기 위하여 다결정 Si 막

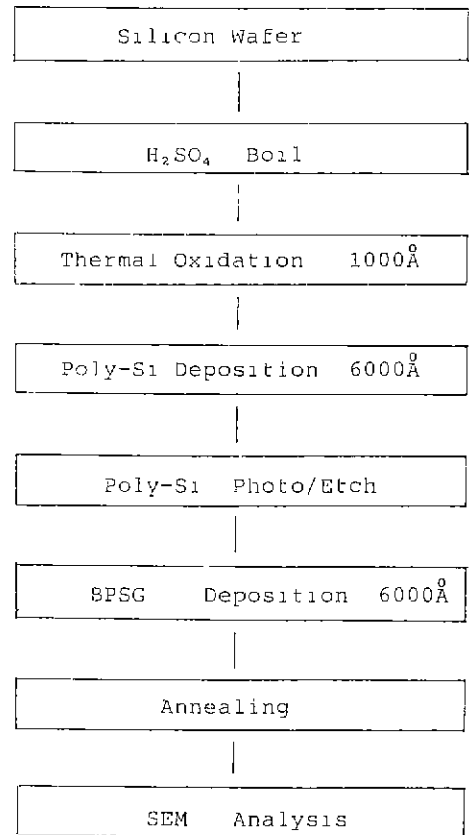


Fig.1. BPSG step coverage test wafer flow sequence.

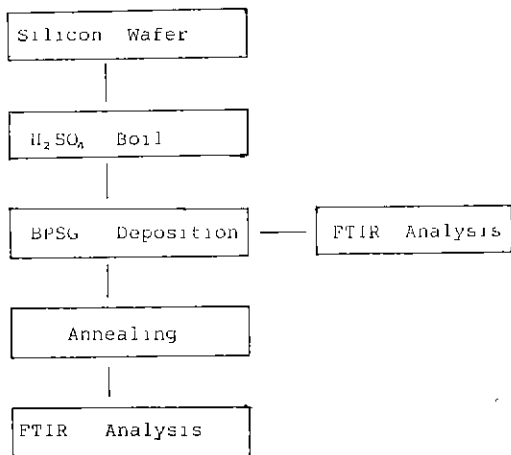


Fig.2. Boron content analysis test wafer flow sequence.

위에 10,000 Å 두께의 감광막을 입히고 축소투영노광방법을 이용하여 정렬(aligning) 시켰다. Bake 과정을 거쳐 현상용액에서 3분 20초간 현상하고 감광막의 가장자리에 남은 현상용액을 증화시켜 없애기 위하여 130°C의 1%HF 용액에서 10분간 증화처리한 후 rebake 하였다. 그 후 O<sub>2</sub>와 SF<sub>6</sub>(SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>=126/54)의 혼합가스가 든 플라즈마에 청장비로 0.4 torr에서 75초간 에칭하였다. 이어 황산용액에서 감광막을 벗겨냄으로서 패턴을 완성하였다.

한편, FTIR을 이용하여 BPSG 막내의 B 농도를 측정할 시편은 Fig.2의 순서에 따라 제작하였다.

2.2. 실험 방법

상기방법으로 제작한 시편에 Fig.3에 도시한 APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) 장비를 사용하여 380°C (tray 온도)에서 6,000 Å의 BPSG 막을 증착시켰다. 이때 사용한 가스는 100% SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> base

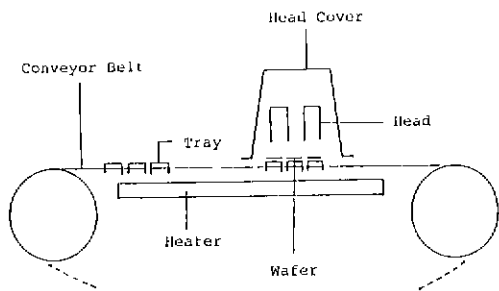


Fig.3. Schematic representation of APCVD reactor.

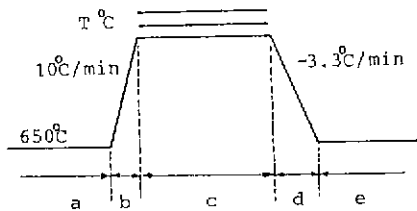
5% PH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> base 1% B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스로서, 이들의 유량(flow rate)을 달리하여 여러 조성의 BPSG 막을 준비하였다(Table 1 참조). 이렇게 bare 실리콘 웨이퍼상에 증

Table 1. BPSG Deposition Conditions.

Type	Gas Flow Rate				
	SiH <sub>4</sub> (SCCM)	PH <sub>3</sub> (SCCM)	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (SLM)	O <sub>2</sub> (SLM)	N <sub>2</sub> (SLM)
A	79	153	0.79	1.74	16
B	"	184	"	1.71	"
C	"	230	"	1.81	"
D	"	184	1.36	1.87	"

\*Tray temperature 380°C

Table 2. BPSG Annealing Conditions.



No.	Annealing			Ambient Gas
	Ambient	Temp* (°C)	Time* (min)	
1	N <sub>2</sub>	850	30	N <sub>2</sub> : 5 LPM (a, d, e), 15 LPM (b, c)
2	"	900	10	"
3	"	"	30	"
4	"	"	60	"
5	"	"	90	"
6	"	950	30	"
7	O <sub>2</sub>	850	"	N <sub>2</sub> : 5 LPM (a, d, e), O <sub>2</sub> : 15 LPM (b, c)
8	"	900	"	"
9	"	950	"	"
10	Steam	850	"	N <sub>2</sub> : 5 LPM (a, d, e), O <sub>2</sub> : 5 LPM (b, c), H <sub>2</sub> : 7.5 LPM (c)
11	"	900	"	"
12	"	950	"	"

\*Annealing temperature & time c region

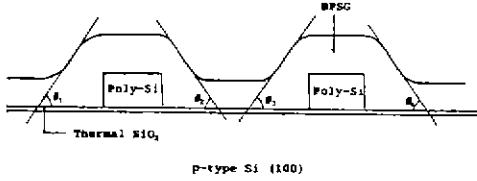


Fig. 4. BPSG step coverage test structure.

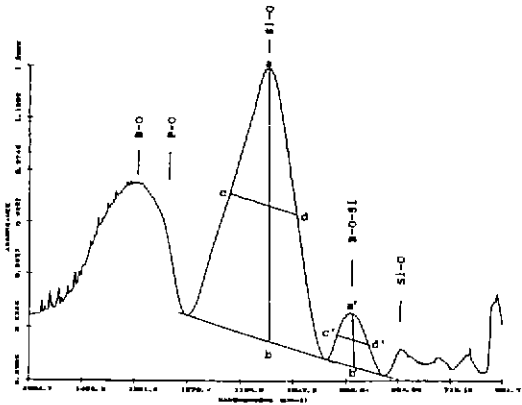


Fig 5. Infrared absorption spectrum of Borophosphosilicate glass film. (type D in Table 1.)

착된 BPSG 막내의 B 농도는 FTIR 로 측정하였다.

그 다음 어닐링(annealing)조건에 따른 BPSG 막의 flow 특성을 관찰하기 위하여 Table 2에 보인 바와 같이 어닐링 온도, 시간 및 분위기를 변화시켰다. Flow 특성은 BPSG 막의 스탭커버리지(step coverage)를 SEM 으로 관찰함으로써 조사하였다. 웨이퍼의 단면을 BHF (Buffered HF, NH<sub>4</sub>F : HF=50 : 1(체적비))용액으로 1 분간 에칭한 후 Fig.4에 보인 바와 같이 4 군데에서 측정 한 각의 값을 평균함으로써 flow 특성을 결정하였다.

또한 어닐링에 의하여 변화되는 B 농도는 어닐링 전과 후의 FTIR 스펙트럼을 비교함으로써 결정하였다. 즉, Fig.5에서의 Si-O Band의 면적( $\overline{ab} \times \overline{cd}$ 에 해당)과 B-O-Si Band의 면적( $\overline{a'b'} \times \overline{c'd'}$ )의 비 R

$$R = \frac{\overline{a'b'} \times \overline{c'd'}}{\overline{ab} \times \overline{cd}} \dots\dots\dots (1)$$

에 의하여 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 논의

#### 3.1. BPSG 막의 Flow 특성

Fig. 6(a) - (d)는 Table 1에서의 B type BPSG 막을 각

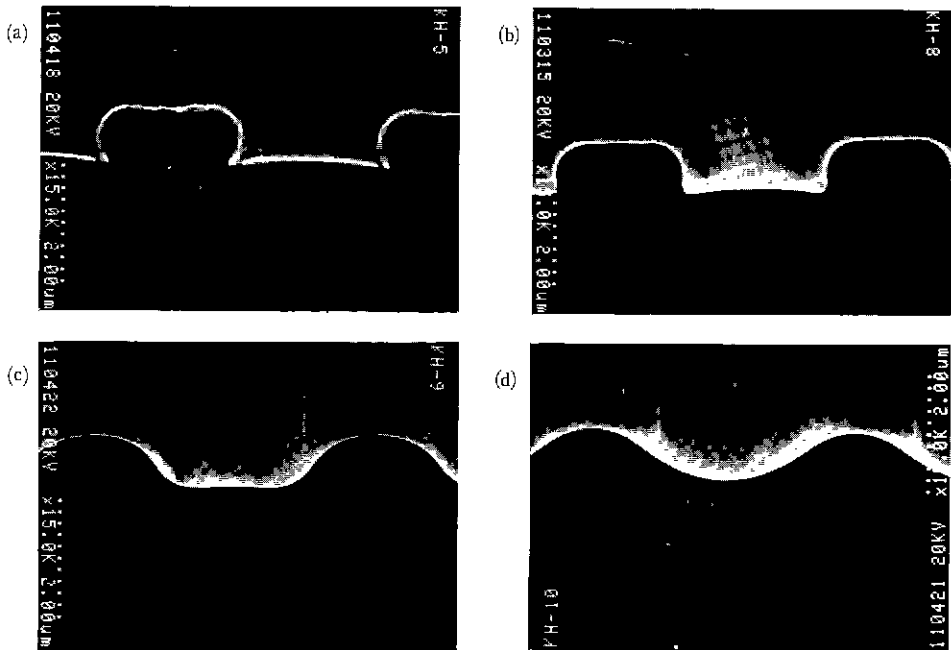


Fig.6. SEM cross-sectional views of BPSG(type B) film annealed in N<sub>2</sub> ambient at various temperatures. (a) as-deposited (b) 850°C (c) 900°C (d) 950°C

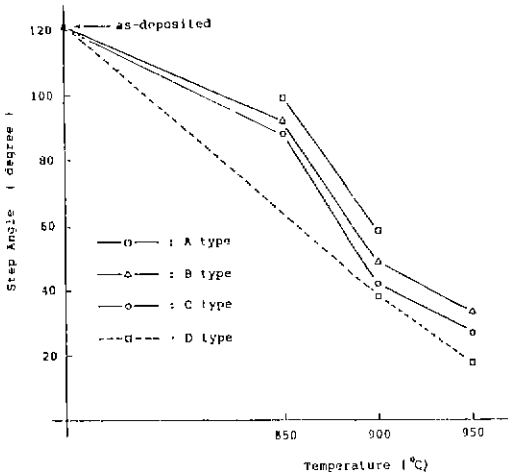


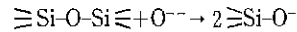
Fig. 7. Step coverage of BPSG film as function of B, P contents and temperature.

각 열처리하지 않은 (as-deposited) 상태와 850, 900 및 950°C로 열처리한 상태의 SEM 사진들이다. As-deposited 상태에서는 step angle 이 120° 정도로 컸으나 열처리 온도의 증가에 따라 step angle 이 뚜렷이 낮아져 flow 공정의 효과가 잘 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 as-deposited 상태에서의 스텝커버리지 특성은 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 본 실험에 사용된 가스유량범위 (Table 1 참조) 내에서는 가스의 유량에 의해서 별로 영향을 받지 않는

것 같다.

스텝커버리지가 나쁜 as-deposited 상태의 BPSG 막을 flow 시킬 경우 막의 viscous flow 정도는 곡률반경을 일정하게 하고 표면적을 최소화하려는 표면장력(구동력)과 이에 대항하는 막의 점성(viscosity)에 의하여 결정되며 막과 기판이 이루는 각도도 막의 flow 정도에 영향을 미친다.<sup>8)</sup>

온도가 증가되면서 비정질인 BPSG 막의 점성이 감소하는 것은 B 나 P의 존재 때문이 아니라 실리카 유리의 일반적인 특성에 기인한 것으로 생각된다. 즉, 온도의 증가에 따라 열적진동에 의하여 Si-O-Si 결합의 twisting 및 flexing 정도가 증가하고 SiO<sub>4</sub> 사면체들간의 결합이 끊어져서 일어나는 현상으로 생각된다. APCVD 법에 의해 형성된 BPSG 막내의 P는 거의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 산화물 상태로 존재하는데 Fig. 8(a)의 실리카의 기본구조와 같이 사면체의 중심에 P 원자가 있는 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 구조를 가진다. 한편 B는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화물 상태로 존재하며 Fig 8(b)에서와 같이 평면 삼각형 형태를 갖는다.<sup>9)</sup> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 산화물이 실리카 유리에 첨가되면 주양이온인 Si 과 주위의 O<sup>2-</sup>이온이 상호반응하여 망상(network) 구조를 이루고 있는 Si-O-Si 결합이 다음과 같이 Si-O<sup>-</sup> 결합으로 바뀌게 된다.



이처럼 non-bridging 산소결합이 늘어남에 따라 유리질 구조가 보다 느슨하고 약하게 되면서 막의 점성이 더욱 감

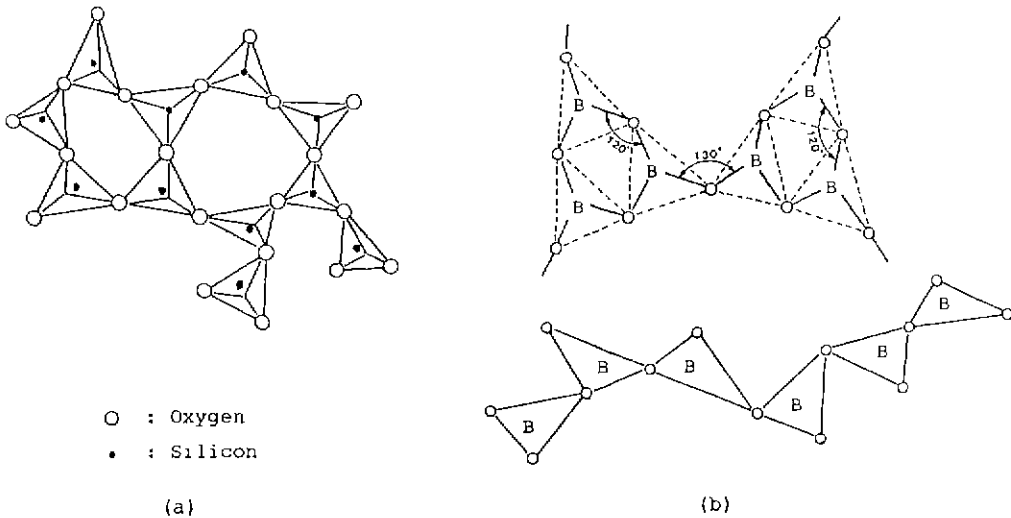
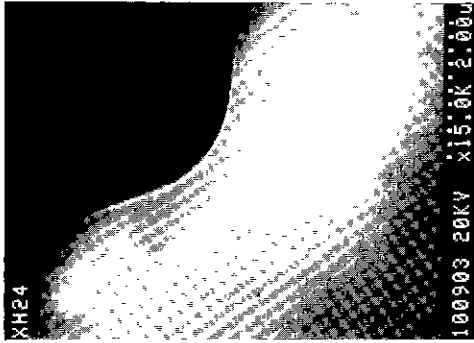


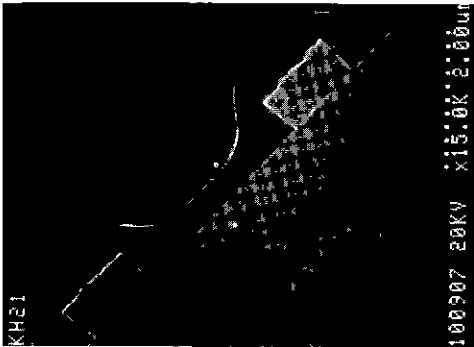
Fig. 8. Structures of (a) vitreous silica and (b) vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

소하게 된다. 이렇게 하여 Fig.8 과 Fig.9에서 볼 수 있듯이 B와 P의 농도증가에 따라 막의 flow가 더욱 활발해진다.

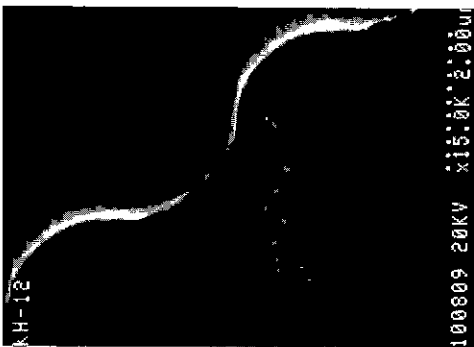
상부배선층인 Al막의 단락이 일어나는 것을 충분히 잘



(a)



(b)



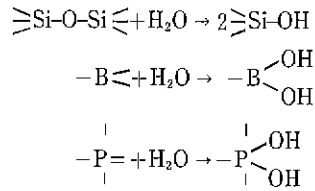
(c)

Fig.9. SEM cross-sectional views of BPSG(type C) film annealed at 900°C for 30 minutes in various ambients.

(a) N<sub>2</sub> (b) O<sub>2</sub> (c) steam

막기 위해서는 스텝의 각도가 약 75° 이하여야 한다.<sup>6)</sup> N<sub>2</sub> 분위기에서 850°C로 30분간 어닐링한 후의 각도는 Fig.7에서 보듯이 80°이상으로 불충분하다. 그러나 900°C에서는 60° 이하로 매우 안정한 스텝카버리지를 보여준다.

Fig.9와 10은 어닐링분위기에 따른 BPSG막의 flow 특성을 나타낸 것이다. 이 그림들로 부터 질소나 산소분위기보다 증기분위기에서 flow 특성이 가장 우수함을 알 수 있다. 이는 BPSG막의 표면층에서 BPSG와 수분이 반응하여 결합력이 약한 hydroxyle 그룹이 다음과 같이 많이 형성되기 때문으로 생각된다.



이처럼 BPSG막을 증기분위기에서 flow 시킬 때에는 850°C 정도의 온도에서도 스텝의 각도가 60° 정도의 안정된 스텝카버리지를 얻을 수 있는 것으로 보인다.

Fig.11과 12는 flow 시간에 따른 BPSG막의 스텝카버리지 변화를 보인 것이다. Table 1의 C형 BPSG막을 질소분위기하에서 900°C로 각각 10분, 60분 및 90분간 어닐링 처리한 것이다. As-deposited 상태에서는 약 120°였던 스텝의 각도가 10분, 30분간 어닐링 처리한 후에는 각각 66°, 42.5°로 크게 감소하였다. 그러나 60분, 90분간

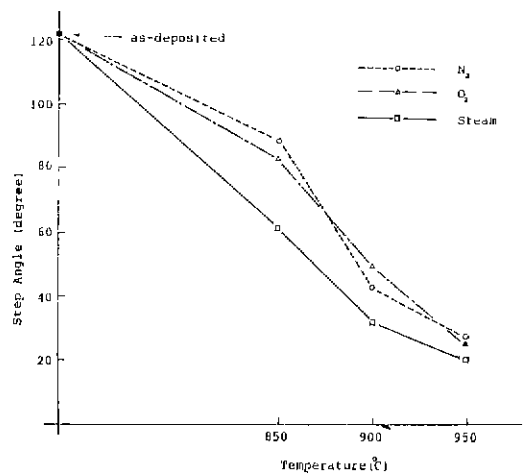
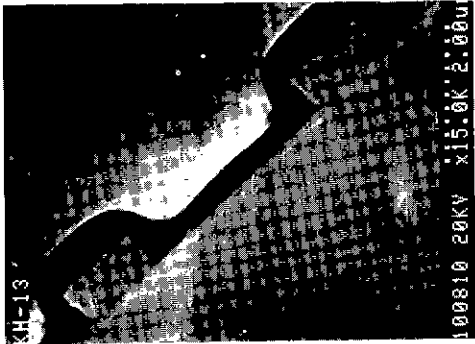


Fig.10. Step coverage of BPSG(type C) film as function of ambient and temperature.



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. SEM cross-sectional view of BPSG (type C) film annealed in N<sub>2</sub> ambient at 900°C  
(a) 10 min (b) 60 min (c) 90 min

어닐링후에는 각도의 변화가 5° 이내에 불과하였다. 그러므로 BPSG 막의 flow 특성을 좋게 하는데는 900°C로 30 분간 어닐링하는 것이 적당하며, 보다 고온이나 더 장시간동안 어닐링하는 것은 그다지 효과가 없으므로 바람직하지 못하다 하겠다

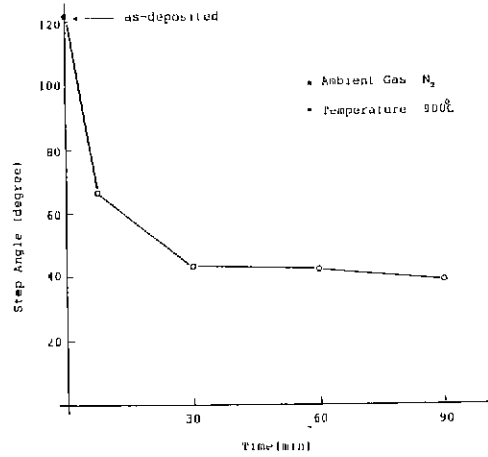


Fig. 12. Step coverage of BPSG film (type C) as a function of time

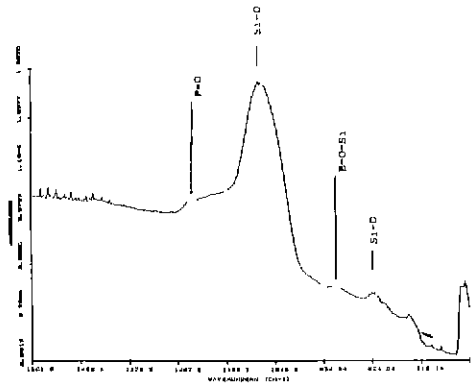


Fig. 13. Infrared absorption spectrum of CVD SiO<sub>2</sub> film on Si

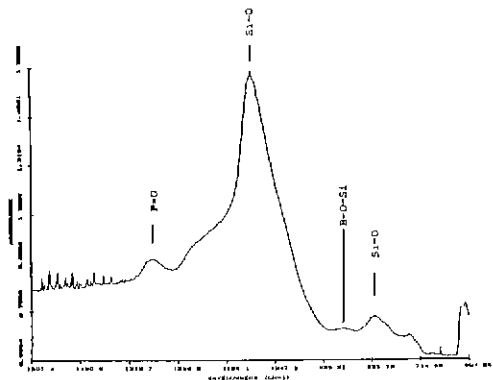


Fig. 14. Infrared absorption spectrum of phosphosilicate glass film (8 w/oP) on Si.

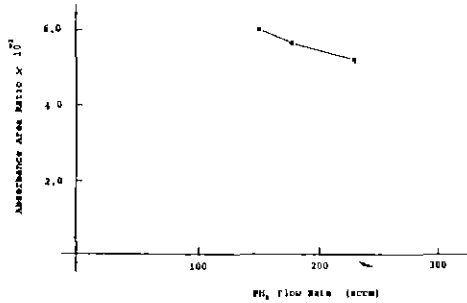


Fig. 15. Infrared absorbance area ratio (B-O-Si at  $\sim 913 \text{ cm}^{-1}$ /Si-O at  $\sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ ) as a function of  $\text{PH}_3$  flow rate with  $\text{B}_2\text{H}_6$  flow rate constant.

3.2. FTIR 에 의한 B 농도 분석

Fig. 13 과 14 는 각각 전형적인 undoped  $\text{SiO}_2$ 와 PSG 막의 FTIR 스펙트럼을 보인 것이다. APCVD 법에 의하여 형성되는 PSG 막과 BPSG 막내의 P 는 90% 이상이  $\text{P}_2\text{O}_5$  로 존재하기 때문에 Fig. 15 에서와 같이 P=O band 가 1,330  $\text{cm}^{-1}$ 에서 세로이 나타나는 것으로 보인다. Fig. 5 는 Table 1 의 D 형 as-deposited BPSG 막의 FTIR 스펙트럼을 나타내고 있는데, 약 1,400  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 B-O band 와 1,330  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 P=O band 가 서로 겹쳐있어 B 와 P 농도의 측정이 어렵다. 그러나 약 913  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 B-O-Si band 는 다른 band 에 의하여 영향받지 않으므로 약 1,100  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 Si-O band 와 약 913  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 B-O-Si band 의 면적비로부터 BPSG 막내의 B 농도를 측정할 수 있다.

Fig. 5 는 Table 1 의 조건으로 형성된 A, B 및 C 형의 as-deposited BPSG 막에서의 상대적인 B 양을 FTIR 스펙트럼으로부터 측정 한 것이다. 이 그림으로부터  $\text{PH}_3$  양이 증가할수록 R(Si-O band 와 B-O-Si band 의 면적비)값이 감소함을 알 수 있다. 이것은  $\text{PH}_3$ 가스가  $\text{B}_2\text{H}_6$ 의 산화민을 억제함을 뜻하는 것이라 하겠다.

Fig. 16 과 17 은 C 형 BPSG 막을 각각 질소와 증기분위기에서 950°C로 30분간 어닐링시킨 후의 FTIR 스펙트럼을 나타내고 있는데 어닐링 온도가 높을수록 강한 흡광성을 나타내는 1,400  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 B-O band 가 약해져서 1,330  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 P=O 피크와 어느 정도 분리됨을 알 수 있다. 이러한 분리현상은 B의 out-diffusion에 의한  $\text{B}_2\text{O}_3$ 농도의 감소 및  $\text{B}_2\text{O}_3$ 와  $\text{P}_2\text{O}_5$ 결합의 안정화에 기인하는 것으로 생각된다. Fig. 18 은 어닐링 분위기에 따른 B 농도

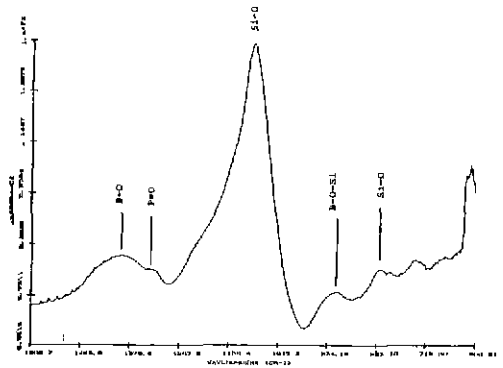


Fig. 16. Infrared absorption spectrum of BPSG (type C) film after flow in  $\text{N}_2$  at 950°C for 30 min.

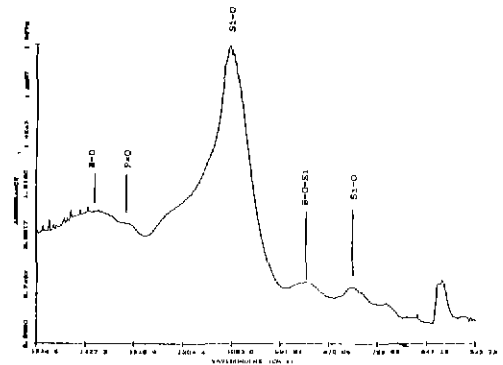


Fig. 17. Infrared absorption spectrum of BPSG (type C) film after flow in steam at 950°C for 30 min.

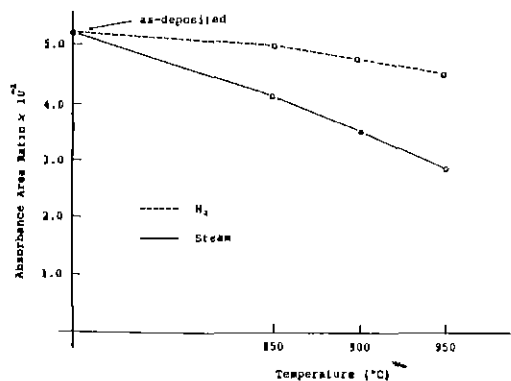


Fig. 18. Infrared absorbance area ratio (B-O-Si at  $\sim 913 \text{ cm}^{-1}$ /Si-O at  $\sim 1,100 \text{ cm}^{-1}$ ) as function of annealing temperature and ambient for BPSG (type C) film.



의 변화를 나타내고 있는데, 질소분위기에서보다 증기분위기에서 어닐링하였을 때 BPSG 막내에서의 B 농도의 감소가 더 많음을 알 수 있다. 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 증기분위기에서의 어닐링시 BPSG 막의 표면층과 수분이 반응하여 BPSG 막의 random network 구조가 붕괴되어 더욱 영성한 구조(open structure)로 된다. 이러한 구조적 변화에 따라 연화온도(softening point)와 점성이 낮아지고 BPSG 막의 flow 특성이 향상될 뿐만 아니라 BPSG 막내의 B가 외부로 확산해 나가기 때문에 B 농도가 감소된다.

#### 4. 결 론

APCVD-BPSG 막의 flow 특성에 미치는 여러 인자들의 효과에 관하여 조사한 결과 다음과 같은 사실들을 알 수 있었다.

1) BPSG 막의 900°C의 질소분위기에서 30분 정도 어닐링함으로써 적합한 flow를 얻을 수 있다. 더 오랜시간 어닐링하는 것은 별로 효과가 없다.

2) 증기분위기에서는 850°C에서도 충분한 스텝커버리지를 얻을 수 있다. 일반적으로 질소분위기에서 보다 증기분위기에서의 flow 특성이 훨씬 더 우수하다.

3) FTIR 스펙트럼에서의 B-O-Si band와 Si-O band의 면적비로부터 PH<sub>3</sub>가스에 의한 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가스의 산화억제 효과를 알 수 있었다.

4) Flow 공정에 의하여 감소되는 B의 양이 질소분위기에서보다 증기분위기에서 더 현저함을 FTIR 스펙트럼으로부터 알 수 있었다.

특히 BPSG의 실제이용에 있어 문제가 되어오던 B 농도를 FTIR에 의하여 비교적 정확하게 측정할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. W.Kern et al., "Deposited Dielectrics for VLSI", *Semiconductor International*, 8(7), 121-129 (1985).
2. R.M. Levin et al., "The Step Coverage of Undoped and Phosphorus-doped SiO<sub>2</sub> Glass Films", *J. Vac. Sci. Technol.*, B1(1), 54-61 (1983).
3. W.E. Armstrong et al., "A Scanning Electron Microscope Investigation of Glass Flow in MOS Integrated Circuit Fabrication", *J. Electrochem. Soc.*, 121(1), 307-310 (1974).
4. A.C. Adams et al., "Planarization of Phosphorus-doped Silicium Dioxide", *J. Electrochem. Soc.*, 128(2), 423-429 (1981).
5. W.Kern et al., "CVD Glass Films for Passivation of Silicon Devices; Preparation, Composition and Stress Properties", *RCA Review*, 37 3-54 (1976).
6. T. Hara et al., "Reflow of PSG Layers by Halogen Lamp Short Duration Heating Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23(7), L452-S454 (1984).
7. R.A. Bowling et al., "Deposition and Reflow of Phosphosilicate Glass", *J. Electrochem. Soc.*, 132(1), 141-145 (1985).
8. R.A. Levi et al., "Reflow Mechanisms of Contact Vias in VLSI Processing", *J. Electrochem. Soc.*, 133(7), 1417-1424 (1986).
9. M.B. Bever et al., "Encyclopedia of Materials Science and Engineering", Vol.3, 2020-2025 (1986).