

B₂O₃-P₂O₅-SiO₂계 박막유리의 화학증착 및 물성에 관한 연구

김은산 · 양두영 · 김동원 · 김우식 · 최민성

금성일렉트론(주) 반도체연구소

(1991년 4월 26일 접수)

A Study on the Chemical Vapor Deposition of BPSG and its Thin Film Properties

Eun-San Kim, Doo-Young Yang, Dong-Won Kim, Woo-Shik Kim and Min-Sung Choi

Goldstar Electron Co., Ltd. Semiconductor R & D Center

(Received April 26, 1991)

요 약

B₂H₆, PH₃, SiH₄ 가스와 O₂를 반응 기체로 사용하여 1기압, 300~460°C 온도 범위에서 BPSG(BoroPhosphoSilicate Glass) 박막을 화학증착법으로 제조하였다. B₂H₆ 가스 유량의 증가는 증착속도를 감소시킬 뿐만 아니라 PH₃로부터 인(P)이 박막에 포함되는 양을 저하시켰다. BPSG의 피복특성은 산소 대 수소화합물의 비가 낮은 경우는 높은 온도에서, 높은 경우는 낮은 온도에서 더 우수한 값을 나타내었다. 본 연구에서 찾아낸 농도 경계선 밖에 존재하는 BPSG는 화학약품 세척시 표면특성이 변질되어 점성흐름(viscous flow) 정도가 나빠지는 것을 알 수 있었으나 750°C로 30분 정도 예비 열처리를 해줌으로써 그와 같은 현상을 현저히 감소시킬 수 있었다.

ABSTRACT

The CVD process of BPSG (BoroPhosphoSilicate Glass) and its thin film properties were studied. B₂H₆, PH₃, SiH₄ and O₂ gases were reacted in a AP (Atmospheric Pressure) CVD system in the temperature range of 300°C and 460°C. The interaction of B₂H₆ and PH₃ was studied from the deposition rate and dopant incorporation change point of view. The dependency of BPSG step coverage on the temperature was changed with different O₂/(B₂H₆+PH₃+SiH₄) ratio. Finally, the boundary which distinguishes the stable BPSG's from the ones that react with DI (Deionized) water or cleaning chemicals such as H₂SO₄, HCl, H₂O₂, NH₄OH etc could be defined.

1. 서 론

화학기상증착(CVD)법으로 SiO₂ 박막유리를 제조할 때 망목형성(network former) 원소들을 포함하는 가스들을 첨가해 주면 다성분계 유리의 제조가 가능하다. 이러한 다성분계 유리는 단일 성분의 SiO₂ 유리와 마찬가지로 본래 가지고 있는 절연 특성 때문에 반도체 제조 중 아래층 도체와 윗층 도체 사이에서 절연체로서 쓰이고 있는데¹⁻³⁾, SiO₂보다 연화온도가 낮기 때문에 아래층 도체 위에 증착시키고 열처리하면 모서리가 흘러 내려 완만한 경사를 이루게 되므로 다음 도체층 증착 공정을 아주 수월하게 만들어 주는 장점을 지니고 있으므로 그 응용범위가 더 넓다고 할 수 있다.

본 연구에서는 가능한 낮은 온도에서도 잘 흘러내리는 점성흐름(viscous flow) 특성을 갖으며 반도체 제조 중 관련 세척공정에 의해 영향을 받지 않는 안정한 유리를 얻고자 하였다. Si 이외의 network former로는 붕소(B)와 인(P)을 선택하여 B₂O₃-P₂O₅-SiO₂ 삼성분계 유리(Borophosphosilicate glass; 이하 BPSG라 칭함)를 CVD 방식으로 제조하는 과정과 증착변수들 및 관련공정 변수들이 박막의 물리화학적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 화학증착 특성

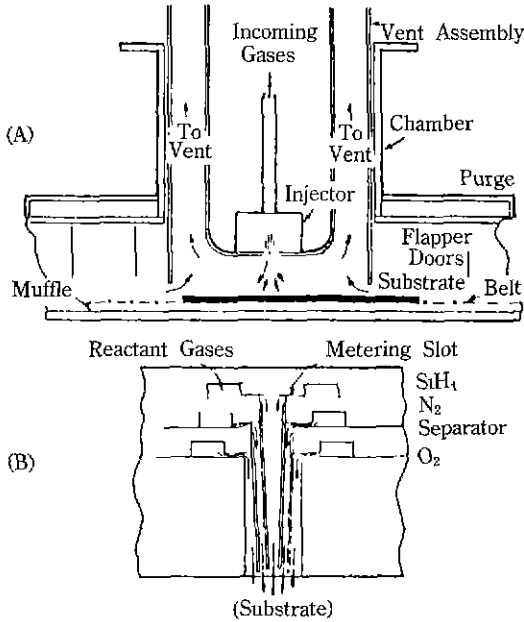


Fig. 1. (a) Schematic of the Watkins-Johnson coating chamber; (b) Schematic of the gas injector.

본 실험에서 사용한 화학증착 장치는 미국 Watkins-Johnson사의 상압(1기압) CVD system으로서 coating이 이루어지는 chamber의 개략도는 Fig. 1⁴⁾과 같다. 까맣게 칠한 부분이 기관(substrate)으로서 계속적으로 이동하는 belt위에 실려 있으며 기관 바로 위에서 Fig. 1(b)와 같은 gas injector로부터 반응가스가 내려와서 증착이 이루어진다. 기관은 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 반응 기체로서는 순도가 99.999% 이상의 SiH₄(100%), B₂H₆(3%) + N₂(97%), PH₃(3%) + N₂(97%)와 O₂를 사용하였다. 각 가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)로 조절하여 계통적인 혼합비에 대하여 실험하였으며 증착시 온도는 저항가열기로 조절하여 300°C에서부터 460°C 사이에서 실험하였다. 증착된 박막의 두께는 Ellipsometer를 사용하여 측정하였으며 붕소와 인의 농도는 습식화학 분석법으로 농도가 측정된 표준 시편을 기준으로 하여, FT-IR(Fourier Transform Infra Red spectroscopy)로 측정하였다⁵⁾.

2.2. 박막의 피복(step coverage) 특성

단결정 실리콘 기관위에 Fig. 2(a)와 같은 단차를 미리 제작한 후 그 위에 BPSG막을 여러 조건에서 증착하였다. BPSG로 피복된 기관을 절단하여 단면을 SEM을 이용하여 촬영한 후 Fig. 2(b)에서의 같이 a, b, c, d, e의

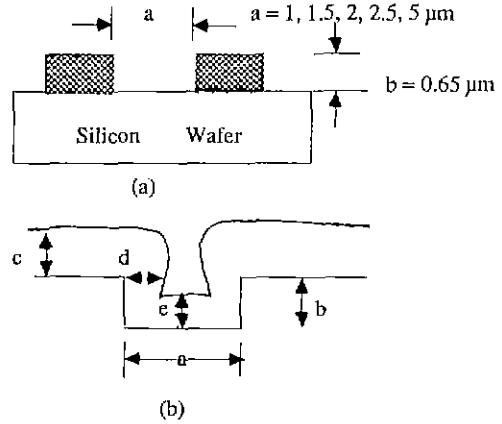


Fig. 2. The structure for step coverage and filling ratio of BPSG.

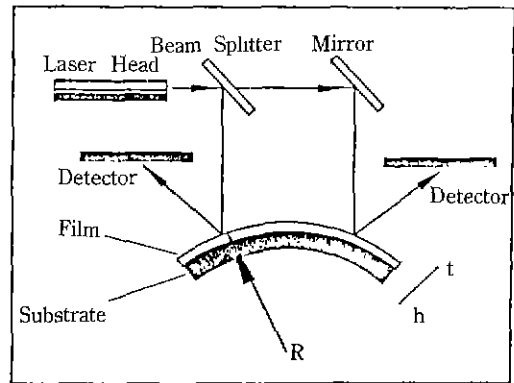


Fig. 3. Measurement of curvature of radius of substrate.

길이를 측정한 후 d/c를 step coverage, e/c를 filling ratio라고 정의한 후, 5종류의 b/a(aspect ratio)에 대하여 각 증착조건에 따른 영향을 조사하였다.

2.3. 박막의 물리화학적 특성

Fig. 3과 같이 박막이 증착됨으로써 야기되는 단결정 실리콘의 곡률반경 변화를 laser의 반사를 이용하여 측정한 후 다음과 같은 계산식⁶⁾ 통하여 박막 BPSG의 stress를 시간의 경과에 따라 측정하였다.

$$\sigma = \frac{Eh^2 \epsilon}{(1-\gamma) \cdot 6R}$$

where,

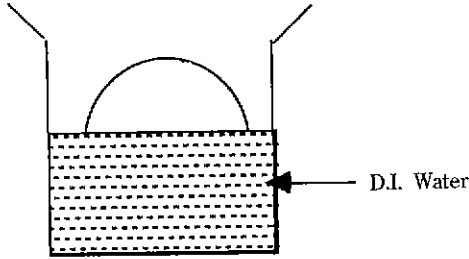


Fig. 4. BPSG sample is immersed halfway in DI water.

$$R = \frac{R1 \cdot R2}{R1 - R2}$$

$\frac{E}{(1-\gamma)}$ = The biaxial elastic modulus of the substrate (dyne/cm²)

h = substrate thickness

t = film thickness

R1 = radius of curvature before deposition

R2 = radius of curvature after deposition

또한 반도체 제조공정중 수시로 행해지는 DI water (Deionized water; 탈이온수) 세척에 대한 박막의 안정성을 조사하기 위하여 Fig. 4와 같이 기판의 반을 탈이온수에 담고 24시간 동안 방치한 후 붕소와 인의 농도를 FT-IR로 다시 조사해 보았다. 화학약품(H₂SO₄, H₂O₂, HCl, NH₄OH 등) 세척에 대한 안정성을 조사하기 위하여서는 Fig. 2(a)와 같은 단차위에 증착된 5가지 다른 농도의 BPSG를 각종 조합의 화학약품으로 세척한 후 세척하지 않은 기준시편과 함께 석영관로에 넣고 910℃에서 30분간 N₂ 분위기로 열처리시킨 후 단면을 절단하여 BPSG의 점성흐름 정도를 비교 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학증착 속도 및 증착층 내의 B, P농도

B와 P의 농도를 점진적으로 증가시킬 때 나타나는 화학증착 속도의 변화를 관찰하기 위하여 먼저 BPSG 박막유리 망목구조의 주체가 되는 실리카 유리의 증착 특성을 실험한 결과는 Fig. 5와 같다. O₂의 유량을 1.4 slpm(standard liter per minute)로 고정하고 SiH₄의 유량을 증가시키면 SiO₂의 증착속도가 증가하다가 감소하였다. 이것은 325℃ 증착의 경우 source 가스인 SiH₄의 유량이 약 175 sccm까지 증가하여도 기판표면에 흡착된 실리콘을 포함하는 분자와 반응할 O₂의 양이 충분하였

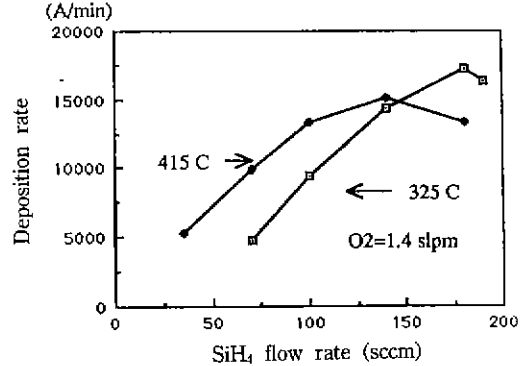


Fig. 5. Deposition rate of SiO₂ vs. SiH₄ flow rate.

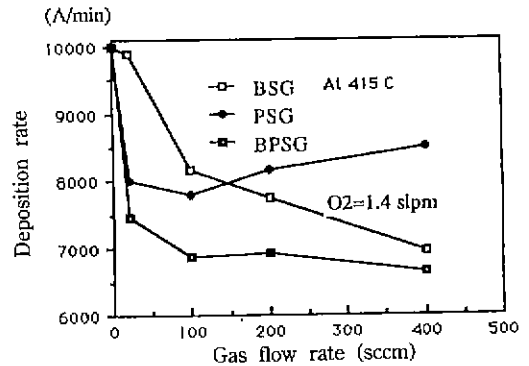


Fig. 6. Deposition rate of glass with its constituents vs. gas flow rate.

으나 그 이상으로 증가하면 과량의 SiH₄가 기판표면에 존재하게 되어 상대적으로 더 많은 양의 O₂가 요구되나 그렇지 못하기 때문에 산화지연 효과가⁷⁾ 생기고 증착속도가 줄어들며 온도가 높아지면 SiH₄의 분해가 가속화되기 때문에 위와 같은 현상이 보다 빨리 일어나는 것으로 생각된다. 이상의 결과를 기초로 하여 증착온도를 변화시킬 때는 최고의 증착속도를 지향하여 O₂/Hydride비를 설정하였다. B₂H₆PH₃ 가스의 양을 각각 증가시킬 때와 B₂H₆와 PH₃를 같은 양씩 혼합하여 반응시킬 때의 증착속도를 Fig. 6에 나타내었다. B₂H₆만 첨가한 BSG(borosilicate glass; 붕규산 유리)의 경우는 B₂H₆의 유량이 증가할수록 증착속도가 계속 감소하는 반면 PH₃만 첨가한 PSG(phosphosilicate glass; 인규산 유리)의 경우는 증착속도가 급격히 감소하다가 서서히 증가하는 경향을 보이고 있다. B₂H₆와 PH₃ 두 가스를 똑같은 양씩 혼합한 BPSG의 경우는 증착속도의 절대값은 줄어들지만 앞의 두 증착속도를 산술적으로 더한 것과 같은 경향을 보이고 있다. PSG의 경우는 PH₃가 SiH₄보다 산화되려는

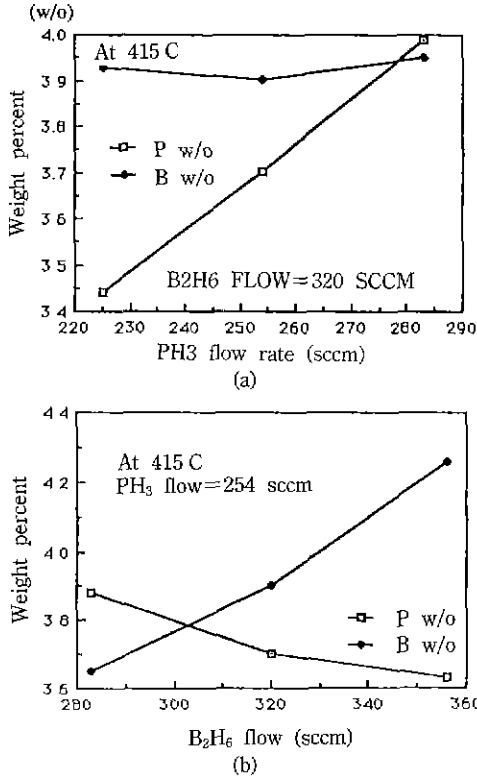


Fig. 7. Incorporation of P, B into BPSG with PH₃, B₂H₆ flow rate.

반응전화율이 크기 때문에 SiH₄의 산화반응이 지연되며⁴¹ BSG의 경우는 B₂H₆의 느리고 복잡한 해리과정⁴² 전체 반응을 지배하기 때문에 증착속도가 감소된다고 생각되어진다. B₂H₆ 유량을 고정하고 PH₃ 유량을 변화시켜 증착한 BPSG내에서 인의 농도를 측정 한 결과는 Fig. 7 (a)와 같다. PH₃ 유량에 따라 인의 농도가 선형적으로 늘어나고 B₂H₆로부터 박막에 포함되는 붕소의 양에는 거의 영향을 주지 않는다. 그러나 PH₃ 유량을 고정하고 B₂H₆ 유량을 변화시키면 Fig. 7(b)와 같이 B₂H₆ 유량에 따른 붕소의 농도 증가가 좀더 직선관계에서 벗어나면서 PH₃로부터 박막에 포함되는 인의 양도 감소시키는 것을 볼 수 있는데 이것으로부터 B₂H₆는 어떤 농도 이상에서는 PH₃와 O₂의 반응을 저해시킴을 알 수 있다.

3.2. 박막의 피복(step coverage) 특성

두 개의 다른 O₂/Hydride⁴³ 즉, O₂/(B₂H₆ + PH₃ + SiH₄)가 65 : 1, 140 : 1인 두 조건에서 증착한 BPSG의 step coverage와 filling ratio를 aspect ratio에 따라 온도를 parameter로 하여 plot하면 Fig. 8 및 9와 같다. Aspect

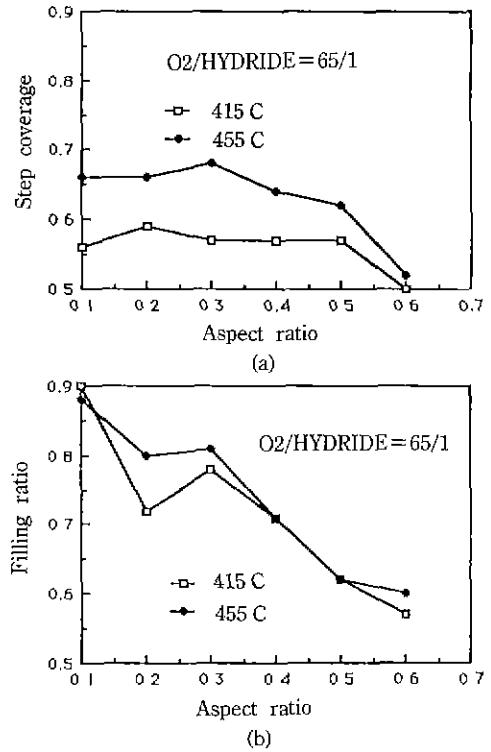


Fig. 8. Step coverage (a) and Filling ratio (b) of BPSG with aspect ratio at O₂/Hydride = 65/1.

ratio가 증가할수록 즉, 공간이 좁아질수록 피복특성이 대체로 나빠지고 있음을 보여준다. 또한 140 : 1의 경우가 65 : 1의 경우보다 aspect ratio 0.1에서의 step coverage값이 특히 415°C에서 현저히 큰 것을 볼 수 있으며 O₂/Hydride 비율에 따라서 피복특성의 온도의존성이 달라지는 것을 볼 수 있다. 즉 65 : 1의 O₂/Hydride에서는 높은 증착온도에서 피복특성이 좋고 140 : 1의 O₂/Hydride의 비에서는 오히려 낮은 증착온도에서 피복특성이 좋음을 볼 수 있다. 이것을 설명하기 위하여 Fig. 10에는 Fig. 8과 9에서와 동일한 조건으로 증착할 때의 증착속도와 증착된 BPSG의 100 : 1 불산용액에서의 식각속도(Etching rate)를 동시에 나타내었다. 140 : 1의 경우가 65 : 1의 경우보다 증착속도가 현저히 작아서 (특히 415°C에서) 피복특성이 전체적으로 양호하게 나타난 것으로 생각된다. 또한 65 : 1의 경우에서 온도가 증가하면 Hydride의 분해가 가속화되고 표면이동도도 증가하지만 필요로 되는 O₂량이 적기 때문에 증착속도가 약 2200 Å/min 정도 감소하고 step coverage가 커지는데 반하여 140 : 1의 경우에는 증착속도가 약 500 Å/min

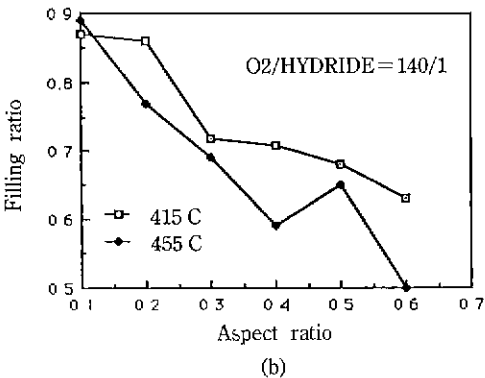
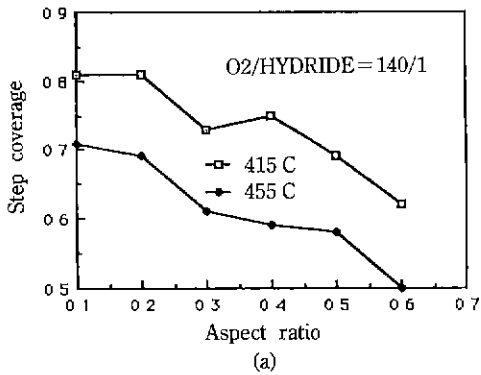


Fig. 9. Step coverage (a) and Filling ratio (b) of BPSG with aspect ratio at O₂/Hydride=140/1.

정도 더 작은 455℃의 경우가 415℃ 경우보다 오히려 step coverage가 더 작은 결과를 보여주는에 이것은 O₂의 경우보다 오히려 step coverage가 더 작은 결과를 보여주는에 이것은 O₂의 분압이 65 : 1과 비교해서 2배 이상 커져서 oxidation inhibiting⁹⁾ 작용 외에도 온도가 높아지면 homogeneous 반응 가능성이 더 커져서 가스들의 평균 자유행로가 짧아져서 피복특성이 나빠진다고 생각된다. 이것은 Fig. 10(b)의 식각(Etching)속도 결과에서도 알 수 있다. 즉, 65 : 1에서 140 : 1로 되면 porous BPSG 막이 형성되어 식각속도가 빨라지는데 455℃에서는 homogeneous 반응성분이 가세하여 O₂/Hydride비에 따른 식각속도의 기울기가 좀 더 커진 것으로 생각된다.

3.3. 박막의 물리화학적 특성

4w/o B, 4w/o P의 BPSG 박막을 증착한 직후부터 공기중에 방치하면서 시간의 경과에 따라 BPSG 박막의 stress를 측정된 결과는 Fig. 11과 같다. 증착 직후의 BPSG 박막은 1.05E9 dyne/cm²의 tensile stress를 지니고 있지만 시간의 증가에 따라 tensile stress가 감소하다가 compressive stress로 바뀌게 된다. BPSG 박막의

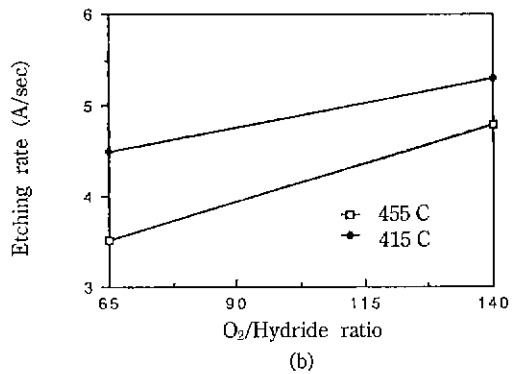
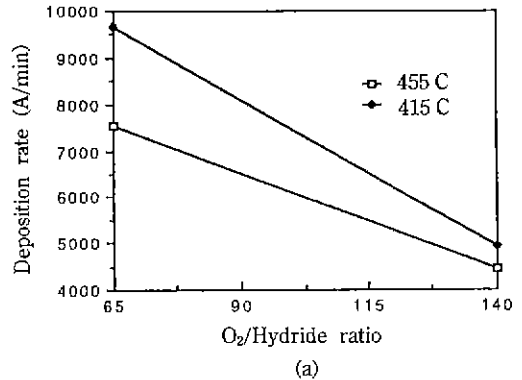


Fig. 10. Deposition rate (a) and Etching rate (b) with O₂/Hydride ratio.

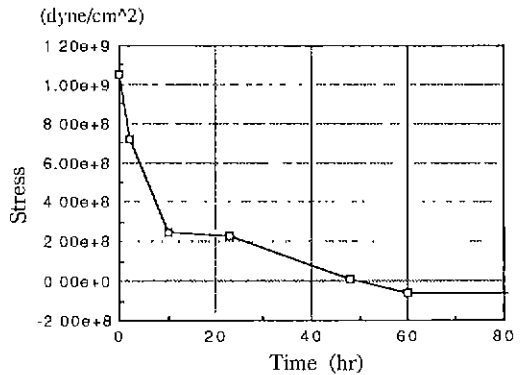


Fig. 11. BPSG stress change with time after deposition.

공기 중에서의 stress 변화는 수분의 흡착에 의한 swelling¹⁰과 관계가 있다고 보고되어 있다. BPSG 박막을 탈이온수와 직접 접촉시키면 수분과의 반응성이 더 큰 것을 알 수 있었다. 즉, Fig. 12와 같이 sample A부터 H까지 B₂H₆, PH₃ 가스의 농도가 다른 BPSG 시편을 만만 탈이온수에 담근 채 24시간 방치한 후 다시 B, P의 농도를 측정해 본 결과 A, B 두 sample은 농도가 줄어

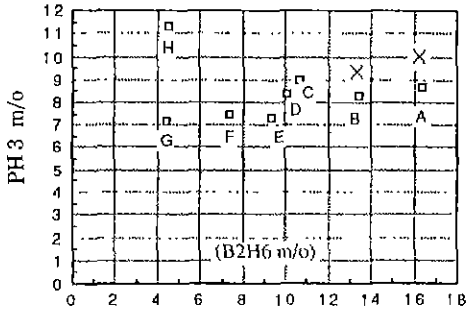


Fig. 12. Two BPSG's ("X" marked) show reactivity with water.

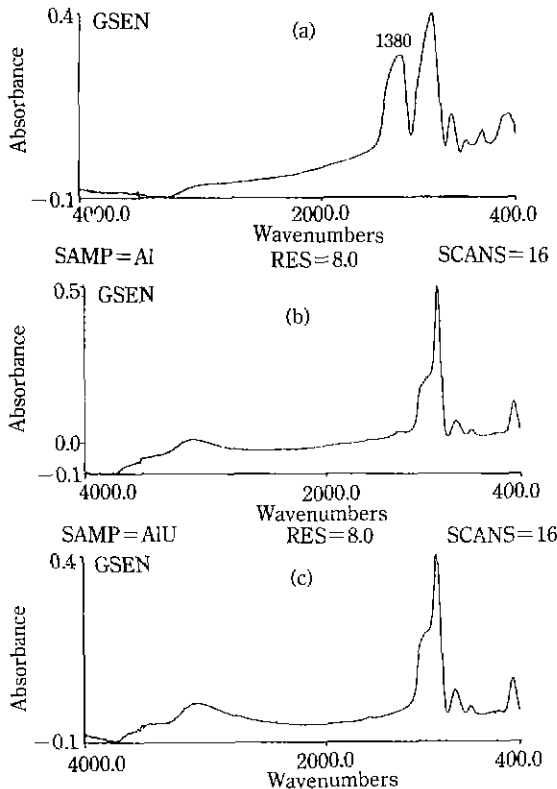


Fig. 13. FT-IR spectra of (a) as-deposited BPSG, (b) water-immersed portion of BPSG, and (c) not-immersed portion of BPSG.

들었다. 대표적으로 A sample의 증착 직후의 FT-IR spectrum 및 24시간 동안 탈이온수에 잠긴 부분과 잠기지 않은 부분의 FT-IR spectrum을 Fig. 13에 나타내었다. 두 부분 모두 -1330 cm^{-1} 의 P=O bond, -1380 cm^{-1} 의 B-O bond에 의한 흡수 peak이 사라진 것을 볼 수 있다. 특히 탈이온수에 잠기지 않은 부분에서는 Fig. 14와 같은



Fig. 14. Crystalline defects formed on the surface of BPSG exposed to water vapor.

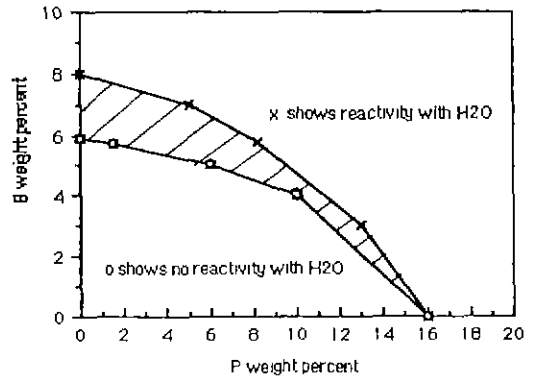


Fig. 15. Stable region of BPSG in terms of B, P concentration.

결정질 물질들이 다량 검출되었는데 X-ray 회절분석 및 EDX에 의한 원소분석 결과 그것들은 P_4O_{10} 의 결정 상임을 확인할 수 있었다. 그 생성 원인으로는 P_2O_5 가 수증기와 반응하여 인산(H_3PO_4)을 형성한 후 다시 분해되면서 주로 6각형의 P_4O_{10} 결정을 석출한 것으로 생각된다. 탈이온수에 담긴 부분에서는 그와 같은 결정 석출을 볼 수 없었는데 그 까닭은 생성물이 탈이온수에 용해되었기 때문으로 추정된다. 본 실험을 통해서 수분과 반응하여 P_4O_{10} 등의 이물질을 생성시키는 B, P의 농도 영역과 그렇지 않은 영역의 경계지역을 찾아 낼 수 있

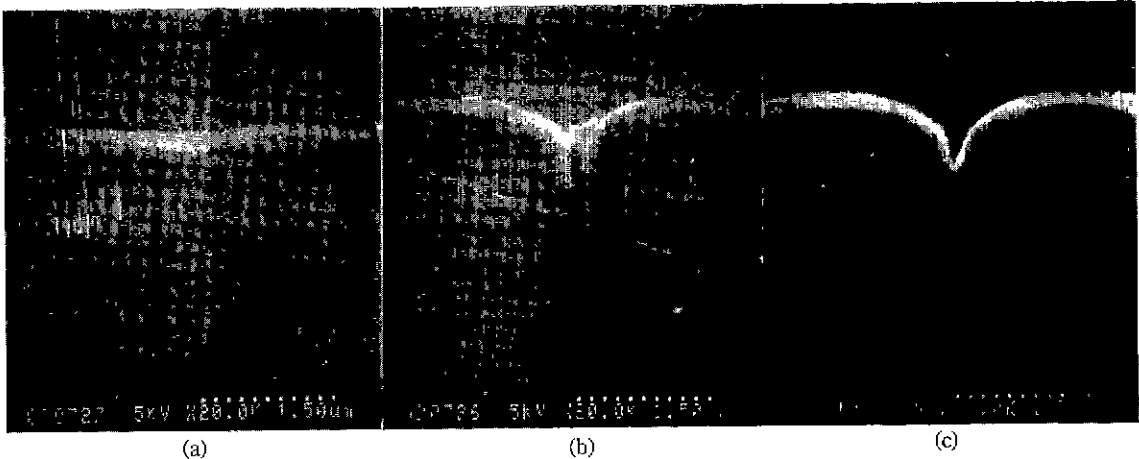


Fig. 16. SEM photos of cleaved BPSG after 910°C, 30 min. without pre-cleaning (a), HCl+H₂O₂+NH₄OH cleaning (b), and H₂SO₄+H₂O₂ cleaning (c).

Table 1. Reactivity Between BPSG and Chemical Cleaning.

SAMPLE ID	E	I	D	C	J
B ₂ H ₆ m/o	9.3	9.8	10.1	10.6	11.9
PH ₃ m/o	7.3	8.4	8.4	9.0	9.8
H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ (SPM)	○	○	○	×	×
HCl+H ₂ O ₂ + NH ₄ OH (RCA)	○	○	×	×	×
750 C ANNEAL+ SPM or RCA	○	○	○	○	○

었는데 그 지역을 Fig. 15에 빗금친 부분으로 나타내었다. Fig. 16은 같은 농도의 BPSG를 세척을 하지 않고 열처리한 경우(a)와 HCl+H₂O₂+NH₄OH(b), H₂SO₄+H₂O₂(c) 혼합용액으로 세척한 후 열처리한 경우의 BPSG 점성흐름 특성을 비교한 사진이다. 화학약품 세척을 한 경우가 점성흐름 특성이 나쁜 것을 볼 수 있는데 이것은 화학약품에 의해서 표면의 붕소 및 인의 농도가 낮아져서 생긴 것으로 판단된다. 5종류의 BPSG를 여러 가지 다른 산전처리를 한후 열처리하여 기준시편(사전처리없이 열처리한 시편)과 비교하여 점성흐름 특성이 나빠진 것들을 ×표, 기준시편과 차이가 없는 것을 ○표로 표시하여 정리한 것을 Table 1에 나타내었다. 반도체 산업에서 보통 RCA 세척이라 불리는 HCl+H₂O₂+NH₄OH 혼합용액에 의한 영향이 SPM 세척 즉, H₂SO₄+H₂O₂ 혼합용액보다 BPSG와의 반응성이 약간 큰 것으로 나타났으나 750°C, 30분 정도 1차 열처리를 하여 조직을 치밀화¹¹⁾시키면 SPM이나 RCA 등의 세척을 하여도 화학약품에 의한 점성흐름 특성의 열화를 피할 수 있음을 알 수 있다.

품에 의한 점성흐름 특성의 열화를 피할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

B₂H₆, PH₃, SiH₄ 가스와 O₂ 가스를 원료로 하여 1기압에서 BPSG 박막을 CVD 방식으로 제조하는 과정과 생성된 박막의 물리화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) B₂H₆와 PH₃를 SiH₄+O₂계에 첨가하면 증착속도의 절대값은 감소하는데 두 가스의 유량에 따른 증착속도는 각각을 독립적으로 첨가한 경우의 합과 같은 경향을 갖는다.
- 2) B₂H₆ 유량의 증가는 PH₃와 교호작용을 일으켜 인이 박막에 포함되는 양을 감소시킨다.
- 3) O₂/Hydride 비가 65:1인 경우는 높은 온도에서, 140:1인 경우는 낮은 온도에서 피복특성이 우수해진다.
- 4) BPSG는 증착 직후 ~1.05E9 dyne/cm²의 tensile stress를 갖으나 공기중에 방치하면 수분의 영향으로 stress가 완화된다.
- 5) BPSG 내에서 B와 P의 농도가 본 연구에서 구한 경계선 밖에 존재하면 수분과 반응하여 P₄O₁₀ 등의 결정을 생성시킬 수 있다.
- 6) 고농도의 BPSG 박막을 SPM 또는 RCA 방식으로 세척할 때는 750°C, 30분 정도의 사전 열처리를 해주어야만 화학약품에 의한 점성흐름의 열화를 방지할 수 있다.

REFERENCES

1. Werner Kern and Richard C. Heim, "Chemical Vapor Deposition of Silicate Glasses for Use with Silicon Devices," *J Electrochem. Soc.*, **117**(4), 562 (1970).
2. Werner Kern, G.L. Schnable and A.W. Fisher, "CVD Glass Films for Passivation of Silicon Devices ; Preparation, Composition and Stress Properties," *RCA Review* **37**(3), (1976).
3. Werner Kern and Richard S. Rosler, "Advances in Deposition Processes for Passivation Films," *J. Vac. Sci Tech.*, **14**(5), 1082 (1977).
4. L.W. Winkle and C.W. Nelson, "Improved Atmospheric-Pressure Chemical-Vapo-Deposition System for Depositing Silicon and Phosphosilicate Glass Thin Films," *Solid State Technology*, Oct., 123 (1981).
5. Kurt, H. Hurley. "Process Conditions Affecting Boron and Phosphorus in Borophosphosilicate Glass Films as Measured by FTIR Spectroscopy," *Solid State Technology*, Mar., (1987).
6. R.J. Jaccodine and W.A. Schlegel, *J. Appl. Phys.*, **37**, 2429 (1966).
7. B. Jayant Baliga and Sorab K. Gandhi, *J. Appl. Phys.*, **44**(3), 990 (1973).
8. Werner Kern and V.S. Ban, in *Thin Film Process*, ed. by J.L. Vossen and W. Kern (Academic Press, New York, 1978) pp. 257-331.
9. Werner Kern, W.A. Kurylo and C.F. Tino, *RCA Rev.*, **46**, 117 (1985).
10. M. Shimobo and T. matsuo, "Thermal Stress in CVD PSG and SiO₂ Films on Silicon Substrates." *J. Electrochem. Soc.*, **130**(1), 1983.
11. Werner Kern and George L. Schnable, *RCA Review* Vol. 43, 1982.