

TEOS/O₃ BPSG 막내의 Boron과 Phosphorus의 Stability 향상

Improvement in Stability of Boron and Phosphorus in TEOS/O₃ BPSG Films

정석철 · 김완식 · 박래학 · 박진원 · 나관구 · 김우식

금성일렉트론(주) 선행공정실

충청북도 청주시 향정동 50번지

0.5 μm 이하 급의 device에서 TEOS/O₃ BPSG 박막을 층간절연막(Interlayer Dielectric)으로 사용하여, 평탄화를 위해 etchback 공정을 적용할 때 BPSG 박막이 가지는 구조적, 화학적 불안정성으로 인해 B, P 농도의 변화나 crack 발생 현상이 일어날 수 있다. 본 실험에서는 이러한 현상을 억제하기 위해 농도를 달리한 이중막의 증착, PR strip 시에 사용하는 wet chemical의 변경 및 증착후 치밀화(densification)공정추가 등의 방법을 사용하였으며, 이에 따른 박막 특성의 변화를 조사하였다.

1. 서론

0.5 μm 급이하 device의 게이트와 bit line 사이의 층간절연막으로 기존의 SiH₄-O₂ BPSG를 사용할 경우 충분한 평탄도 확보를 위하여 높은 온도에서 절연막의 flowing 공정을 거쳐야하며, 이에 따른 thermal budget으로 인하여 device 특성이 저하되는 문제가 있다. 이러한 thermal budget을 최소화하기 위하여 대부분의 반도체제조회사가 보다 저온의 flowing 공정을 통하여 우수한 평탄도를 확보할 수 있는 TEOS/O₃ BPSG를 층간 절연막으로 사용하고 있다. [1]

그러나 우수한 local 평탄화 능력에도 불구하고 memory cell 지역과 periphery 지역과의 global 평탄도 측면에서는, TEOS/O₃ BPSG막의 증착과 flowing만으로는 만족할만한 평탄도를 얻기가 어렵다. 따라서 1 μm 이하의 global 단차를 얻기 위해서는 periphery 지역을 masking한 채로 memory cell 지역의 절연막을 etchback하거나 photoresist(PR)와 polimide를 이용한 blanket etchback과 같은 부가적인 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 추가 공정을 적용함에 있어서, TEOS/O₃ BPSG막이 가지는 구조적, 화학적 불안정성으로 인해 발생하는 water-dot, 결정 형성 및 B, P 농도의 용출(leaching-out)등과 같은 문제들을 해결하는 것이 선결과제이다.

본 논문에서는 이러한 TEOS/O₃ BPSG막에 대하여 cell etchback 공정을 적용하였을 때, 박막의 구조적, 화학적 안정성 및 대기중에서의 BPSG 막의 stability 변화를 조사하고 이의 개선 방안을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

앞서 언급한 바와같이 본 논문에서는 BPSG 막을 증착한 후 cell etchback 공정을 적용하였으며 공정 flow는 아래와 같다.

1st BPSG dep. → Mask & etch → PR strip → 2nd BPSG dep. → BPSG flowing

BPSG 막의 증착은 상압화학증착(APCVD)법으로 Canon사의 APT-4800장비를 이용하였으며, B, P의 dopant source로는 각각 TEB, TMOP의 액상 source를, Si source는 TEOS를 사용하였으며 O₃ 촉매반응을 이용하였다. 증착방법으로는 막질의 불안정성을 억제하기 위해 고농도의 BPSG 막 위에 저농도의 BPSG막을 capping layer로 형성하는 double deposition 방법을 적용하였고, PR strip시의 불순물의 농도변화를 관찰하기 위해서 O₃/H₂SO₄와 H₂O₂/H₂SO₄의 2 종류의 chemical을 사용했으며, 증착후 막의 안정화를 위해서 치밀화(densification)라는 열처리 과정을 추가시켜

그 효과를 관찰하였다.

증착방법, PR strip시의 chemical의 영향, 열처리 효과등에 따르는 BPSG막의 특성변화를 분석하기 위해서 ellipsometer, 광학 현미경, X-ray Fluorescence(XRF), Fourier Transform Infrared spectroscopy(FTIR) 및 Secondary Ion Mass Spectrometer(SIMS) 등을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PR STRIP 방법에 따른 FILM QUALITY 변화

1st BPSG를 7000 Å 증착한 후 PR 도포와 etch 공정을 거친다음 wet PR strip 시에 나타나는 막특성의 변화를 관찰하기위해 wet chemical의 종류와 처리방법을 변화시켰을 때의 막특성을 비교한 결과를 Table 1에 나타내었다. Strip 방법을 O_3/H_2SO_4 으로 처리한 경우 박막밀도 변화에 따라 Refractive Index (R.I) 값이 낮아짐을 알 수 있으며 XRF 측정 결과 B와 P의 농도가 현격히 감소했음을 알 수 있다. 또한 Fig. 1과 Fig. 2에서 보면 O_3/H_2SO_4 처리를 한 BPSG 막의 경우 $1300\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 범위에서의 B-O, P-O 결합이 급격히 감소하고, $3200\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 범위의 Si-OH 결합이 증가함을 알 수 있다. 따라서 이러한 결과는 위의 분석결과로부터 B와 P가 outward diffusion 되면서 O_3/H_2SO_4 에 의해 용출되기 때문으로 생각된다. 그러나 Fig. 3에 나타난 바와 같이 H_2O_2/H_2SO_4 처리를 한 경우에는 H_2O_2 의 활성화 에너지가 O_3 에 비해 높기 때문에 B, P를 용출시키는 촉매로서의 작용을 하지 못함으로써 O_3/H_2SO_4 처리와 같이 B, P의 용출현상이 심하게 일어나지 않는다.[2] 그리고 BPSG 막을 증착한 후 700°C 에서 30분 동안 치밀화를 해준 결과 B와 P의 결합에너지가 높아져 Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 O_3/H_2SO_4 처리를 해준 후에도 용출현상이 일어나지 않고 as-dep 상태와 동일한 스펙트럼을 나타내었다.

한편 각 실험에 대한 dopant depth profile을 관찰하기 위해 SIMS를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 5 와 Fig. 6 에 나타내었다. H_2O_2/H_2SO_4 처리를 한 경우 표면에서으로부터 약 500 Å 깊이까지의 dopant가 주로 depletion 되는 반면에 O_3/H_2SO_4 처리를 한 경우 layer 전체에 걸쳐 depletion됨을 알 수 있다. 이는 위에서 XRF의 결과와 잘 일치하고 있음을 보여준다.

3-2. BPSG 치밀화에 따른 박막 특성

TEOS/ O_3 BPSG film을 여러 온도에 따라 치밀화했을 때의 막특성 변화를 관찰하기위해 각각 as-dep 상태와 700°C , 800°C 에서 30분 동안 열처리 한후의 막특성을 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 BPSG 막에 $700^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 의 충분한 열처리를 가해주면 B-O, P-O 결합에너지가 커져 B, P가 outward diffusion 되는 것을 막아줌으로써 O_3/H_2SO_4 처리를 해주어도 R. I. 나 B, P 농도의 변화가 일어나지 않으며 용출 현상도 일어나지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 7 과 Fig. 8 의 FTIR 스펙트럼에서도 마찬가지로 B-O, P-O 결합의 급격한 감소나 Si-OH 결합의 형성이 일어나지 않음을 보여주고 있다. 또한 Fig. 9 에 나타나는 바와 같이 치밀화 온도가 높아짐에 따라 Si-O, B-O, P-O absorbance peak가 단파장 쪽으로 이동하는 것으로 보아서 as-dep 상태의 BPSG 막 내의 결합은 비교적 안정하지 못하며 열처리가 진행됨에 따라 결합에너지가 높은 안정한 막이 형성됨을 알 수 있다. [3][4]

그리고 Fig. 10 (a)는 치밀화 전에 2nd BPSG 막을 증착하고 flowing을 시킨 결과 1st layer에서 crack이 발생하였음을 보여주고 있다. 그러나 (b)에서 1st BPSG를 700°C 열처리후 2nd BPSG를 증착하고 flowing 시킨 결과 PR strip 방법에 관계없이 crack이 발생하지 않음을 관찰할 수 있다.

3-3. BPSG Double Deposition

TEOS/O₃ BPSG 증착후 flowing 전 시간경과에 따른 water dot나 결정등과 같은 표면이물질 발생을 억제하고 surface sensitivity를 감소시키기 위해 dopant 농도가 높은 막위에 농도가 낮은 막을 cap layer로 증착하였다. 이때 flowing 전후 B, P 농도의 depth profile을 비교하기 위해 top layer로써 약 300Å 정도의 BSG막을 증착한 경우의 as-dep, flowing후에 대한 SIMS 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 flowing 전후의 profile에 거의 변화가 없는 것으로 보아 flowing 후에도 막이 안정함을 알 수 있다.

4. 결론

TEOS/O₃ BPSG film은 치밀화를 해주지 않은 상태에서 O₃/H₂SO₄ 을 이용하여 wet PR strip 을 진행할 경우 BPSG film 내에 존재하는 B, P의 심한 용출현상을 일으키며 이때 깨진 -B, -P bond는 -OH로 치환되어 flowing 공정시 열반응에 의하여 H₂O가 발생하며 막의 심한 수축현상이 일어나 crack을 형성시킨다. 따라서 BPSG film을 증착한 후 700℃에서 30분 동안 열처리를 가할 경우 B₂O₃, P₂O₅의 결합에너지를 높여주기 때문에 as-dep 상태에서 wet chemical 처리를 하여도 B, P dopant의 용출현상을 방지할 수 있으며 crack 형성도 막을 수 있다. 또한 BPSG막 flowing 전에 대기중에서의 stability를 증가시키기 위하여 BPSG 막을 double deposition하여도 densification 공정을 거치면 균일한 dopant 농도 profile을 가지는 막을 얻을 수 있다.

<Reference>

1. Kazuo Maeda, Solid State Technology, June p83~86 (1993).
2. Werner Kern, RCA Review, June p187~206 (1970).
3. G. Lucovsky and M. J. Manitini, J. Vac. Sci. Technol B5(2), Mar/Apr p530~537 (1987).
4. Werner Kern, RCA Review, September p429~446 (1971).

Table. 1 TEOS/O₃ BPSG Film Quality according to the Various PR Strip Method

No.	PR Strip Method	Film Quality		
		R. I.	Thickness (Å)	B/P Concentration
1	As Dep	1.465	6909	2.24/5.97
2	As Dep + O ₃ /H ₂ SO ₄	1.415	7045	0.00/0.82
3	As Dep + H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄	1.452	6881	5.47/5.73
4	As Dep + Anneal (870℃, 30min)	1.461	6615	3.04/6.04
5	As Dep + Anneal + O ₃ /H ₂ SO ₄	1.453	6646	7.92/5.81

Table 2. TEOS/O₃ BPSG Film Quality according to the Densification Temperatures

No.	Temp.	As Dep			After Densification			O ₃ /H ₂ SO ₄ 後		
		R. I.	THK.	B/P	R. I.	THK.	B/P	R. I.	THK.	B/P
1	As Dep	1.465	6635	12.24/5.97				1.415	7088	0.00/0.82
2	700℃	1.455	6507	12.56/5.56	1.456	6297	13.45/5.77	1.450	6342	13.15/5.74
3	800℃	1.451	6736	13.71/6.26	1.468	6426	14.45/6.46	1.451	6548	12.70/6.34

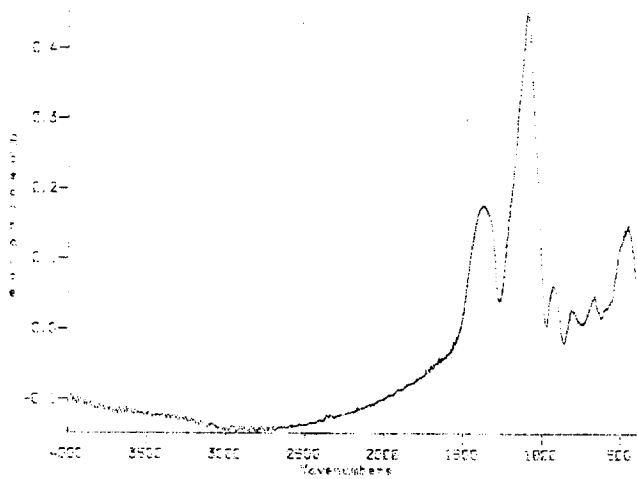


Fig. 1. FTIR spectrum of the as-deposited BPSG film.

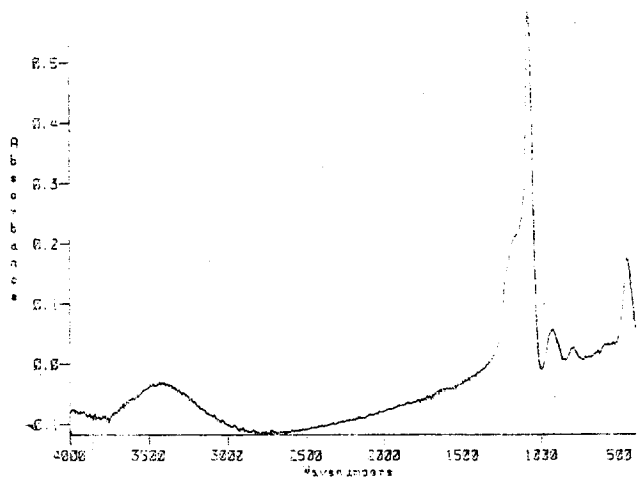


Fig. 2. FTIR spectrum of the BPSG film after O_3/H_2SO_4 treatment.

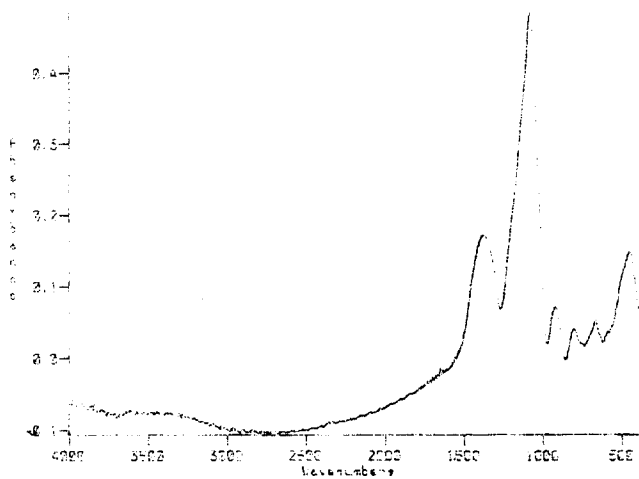


Fig. 3. FTIR spectrum of the as-deposited BPSG film after H_2O_2/H_2SO_4 treatment.

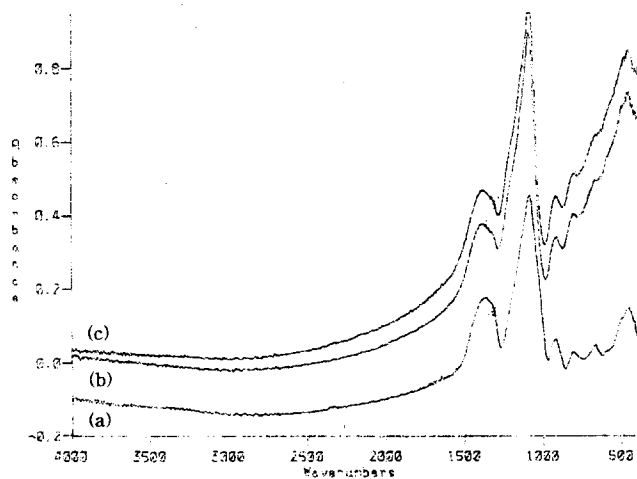


Fig. 4. FTIR spectra of the BPSG films : (a) as-deposited, (b) after heat treatment for 30 minutes at $870^\circ C$ and (c) after O_3/H_2SO_4 treatment followed by heat treatment at $870^\circ C$ for 30 min .

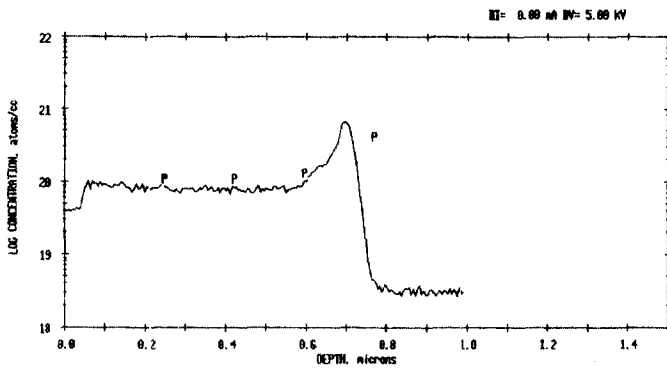


Fig. 5. SIMS profile of the BPSG film after H_2O_2/H_2SO_4 treatment.

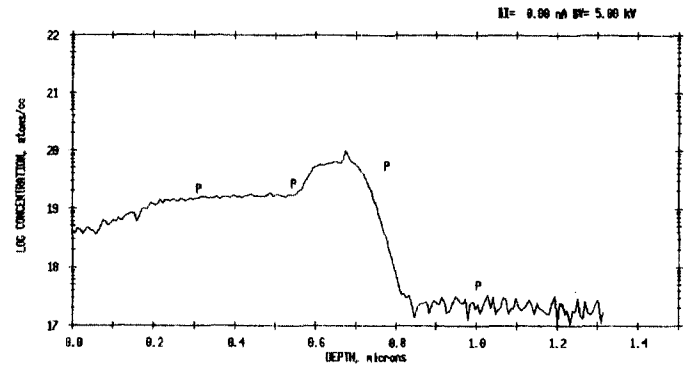


Fig. 6. SIMS profile of the BPSG film after O_3/H_2SO_4 treatment.

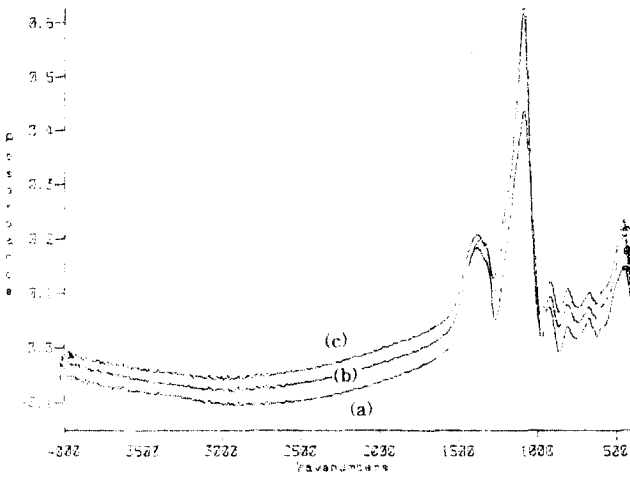


Fig. 7. FTIR spectrums of the BPSG films :
 (a) as-deposited, (b) after heat treatment for 30 minutes at $700^\circ C$ and (c) after O_3/H_2SO_4 treatment followed by heat treatment at $700^\circ C$ for 30 min.

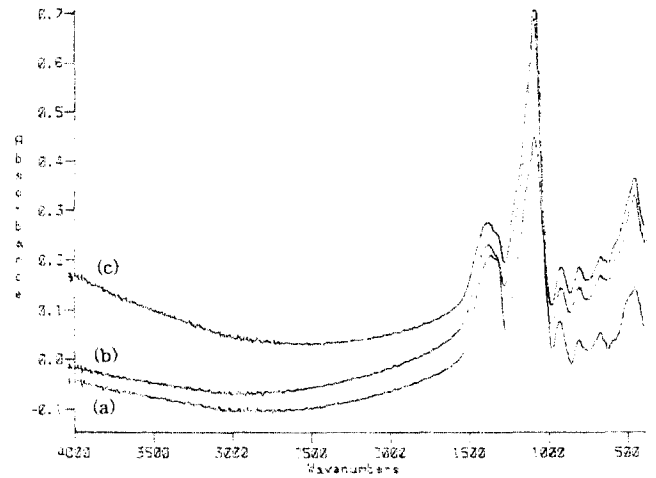


Fig. 8. FTIR spectrums of the BPSG films :
 (a) as-deposited, (b) after heat treatment for 30 minutes at $800^\circ C$ and (c) after O_3/H_2SO_4 treatment followed by heat treatment at $800^\circ C$ for 30 min .

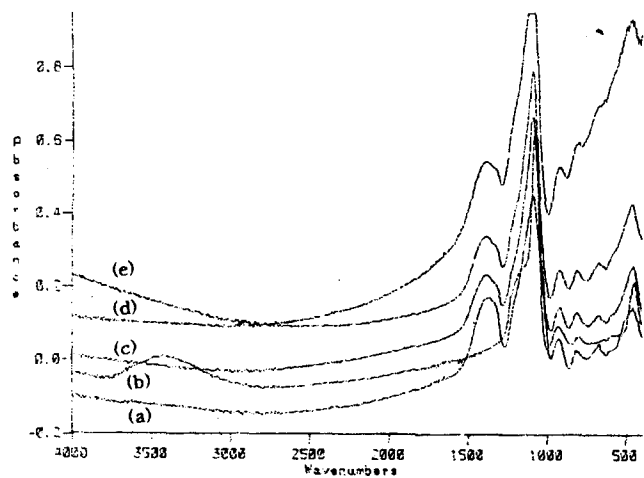


Fig. 9. FTIR spectrums of the BPSG films :
 (a) as-deposited, (b) after O_3/H_2SO_4 treatment,
 (c) after O_3/H_2SO_4 treatment when heat-treated for 30 minutes at $700^\circ C$, (d) after O_3/H_2SO_4 treatment followed by heat treatment at $800^\circ C$ for 30 min, and (e) after O_3/H_2SO_4 treatment when heat-treated for 30 minutes at $870^\circ C$.

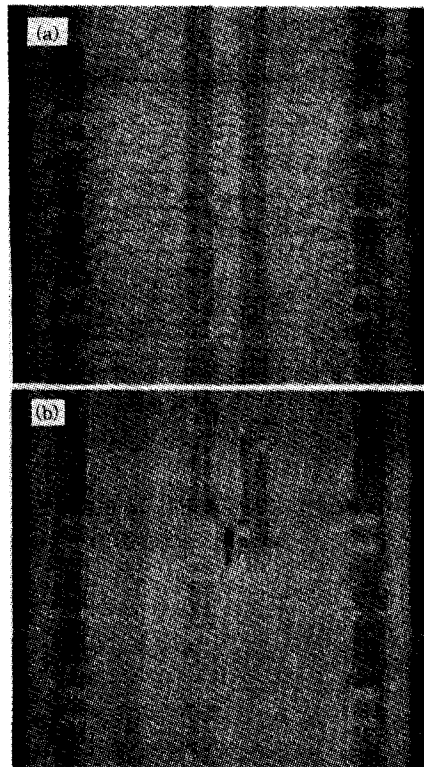
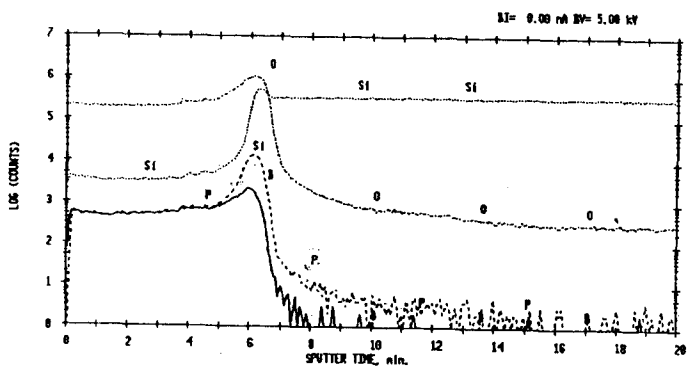
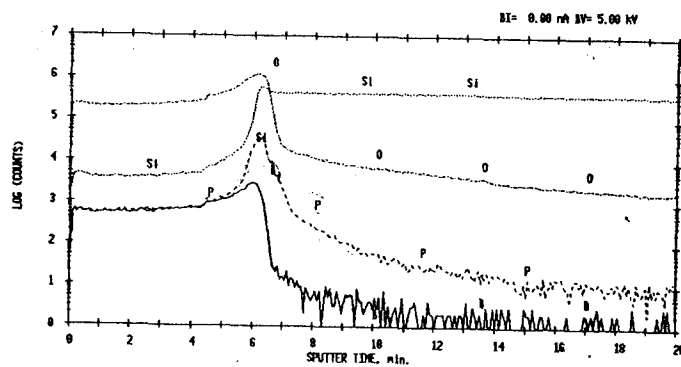


Fig. 10. Scanning Electron Microscopy of the BPSG films :
 (a) without heat treatment and (b) with heat treatment at $700^\circ C$.



(a)



(b)

Fig. 11. SIMS profile of the BPSG films : (a) without flowing process. (b) after flowing process at $870^\circ C$.