

CVD BPSG 膜的沉积及其回流机理

曾天亮 江志庚

(中国科学院上海冶金研究所)

1985年5月11日收到

在研制和生产硅栅 MOS 型 (NMOS 和 CMOS) LSI 时, 用化学汽相沉积的硼磷硅玻璃 (CVD BPSG) 膜取代常规的磷硅玻璃 (PSG) 膜作回流介质层, 可将回流温度降低到 1000℃ 以下, 达到 800—950℃ 之间, 因而可以把高温引发的那些不希望有的杂质扩散和各种缺陷减至最少。

本文着重介绍 CVD BPSG 膜的沉积和回流特性, 并初步探讨了掺杂 CVD SiO₂ 膜的回流机理。

一、引言

我们所在研制和开发各类(双极型和 MOS 型) LSI 过程中, 已普遍地把 CVD PSG 膜用作为多层金属布线层间的绝缘层、回流介质层和表面钝化保护层^[1-2]。但是, 目前我们在研制和生产集成密度更高、速度更快的那些浅结和短沟道的硅栅 MOS 型 LSI 时, CVD PSG 的高温 (1000—1050℃) 回流工艺就难于接受了。

为了把高温 (>1000℃) 引发的那些不希望有的杂质扩散和各种缺陷减至最少或避免, 我们已试用 CVD BPSG 膜取代 PSG 膜作回流介质层。实验结果证明, 含 3.5—5% B 和 3.5—4% P 的 BPSG 膜在 800—950℃ 的温度范围内就可以在引线孔和多晶硅条处的氧化膜陡台阶边缘产生圆滑、逐渐下倾的斜坡, 为继后金属导线在该处连续跨越, 不出现断裂和减薄提供了有利的表面构形。这种 BPSG 是由氮气载带的硅烷 (SiH₄)、硼烷 (B₂H₆)、磷烷 (PH₃) 与 O₂ 在低温下共氧化而形成的。用这种膜作回流介质, 效果优于 PSG。

本文着重介绍 BPSG 膜的沉积和回流特性, 并初步探讨了掺杂 CVD SiO₂ 的回流机理。

二、实验方法

氮气冲稀的 SiH₄ (3%)、PH₃ (1%) 和 B₂H₆ (2%) 在 N₂ 载带下, 与 O₂ 分路进入反应室, 在加热的衬底表面上发生共氧化反应, 形成 BPSG 膜。我们使用的沉积系统先前已作过详细介绍^[3]。

O₂ 与氢化物总和之流速比约为 18:1。BPSG 是在 400—410℃、以 300—500 Å/分的速率沉积到各类衬底上。膜在 700℃ 的氮气中致密 30 分钟后, 再分别在 800℃、850℃、

900℃ 和 950℃ 的氮流中作回流处理, 继后在其上沉积 6000 Å 厚的铝膜。

采用 8—10 Ω · cm、(100) 取向的 P 型和 N 型抛光硅片作衬底, 经预先氧化后长上一层 6000 Å 厚的多晶硅, 继之经光刻工序在其上形成各种陡台阶图形。

用椭圆偏振仪检测膜的厚度和折射率, 用湿化学分析法检测膜的成分, 用扫描电镜 (SEM) 检查回流前后的台阶剖面形状。此外, 还用 C-V 法检测了膜的钝化效果, 并与 CVD SiO₂ 和 CVD PSG 的作了比较。

三、结果与讨论

一、BPSG 膜的性质

正如文献^[3,4]和我们的实验结果所表明的那样, BPSG 膜有如下的优点:

1. 有较低的回流温度: 800—950℃; 2. 绝缘性好; 3. 内应力低, 即使较厚的膜层在继后的热处理过程中也不会出现裂纹; 4. 腐蚀速率比 PSG 的低得多, 因此在刻蚀通孔时, 图形尺寸易于控制; 5. 具有良好的吸收和阻挡碱金属离子玷污物的能力; 6. 沉积时, 成分和厚度易于控制。

现将 BPSG 膜的性质测量结果列于表 1。表中 CVD SiO₂ 和 CVD PSG 的一并列出, 以资比较。

表 1 玻璃膜的性质

性 质	*CVD BPSG (4.3% B, 4% P)	*CVD PSG (4% P)	*CVD SiO ₂
介电常数	4.0	3.9	3.9
介电强度(伏/厘米)	8.3×10^6	8×10^6	4.5×10^6
直流电阻率(欧姆·厘米), 25℃	8.6×10^{14}	8×10^{14}	3.5×10^{14}
红外吸收峰(微米)	7.3—7.6	7.6	9.2—9.3
针孔密度(个/厘米 ²)	≤5	≤5	≥20
折射率	1.45—1.48	1.45	1.44
固定电荷数(厘米 ⁻²)	5×10^{11}	6×10^{11}	9×10^{11}
可动电荷数(厘米 ⁻²)	3×10^{10}	5×10^{10}	3×10^{11}
热致开裂(≤550℃)	没开裂	没开裂	严重开裂
**腐蚀速率 40℃ (Å/秒)	30—33	233	120

* 各类玻璃膜均经 700℃ 致密化处理, 膜厚为 7000 Å;

** BHF:HF:NH₄F:H₂O = 3:6:10

二、BPSG 的沉积工艺

1. 硼和磷的浓度控制

业已表明, 膜中硼、磷的浓度不宜过高或过低, 它们的含量随用途不同而异。

在作钝化膜用途时, 一般将 B、P 浓度值均控制在 3 % 为宜, 因为此浓度下, 极化效

应和吸水性均很小，而吸收和阻挡碱金属离子等玷污物的能力则优于相同磷浓度的 PSG 膜。

在作回流介质膜用途时，硼、磷浓度可根据器件工艺本身的要求而定，通常硼、磷浓度分别波动在 3.5—5% 和 3.5—4%。在这种浓度范围的膜，其回流温度处于 800—950℃ 之间，如表 2 所列。

在我们沉积 BPSG 过程中，亦已发现膜中的硼含量基本上不受 PH₃ 流量的影响，而且膜中硼、磷浓度百分数之比也大致与气流中 B₂H₆/PH₃ 之流量比成线性关系。为了能根据器件工艺本身的要求，准确地控制所需的最佳成分，通常都是在固定 SiH₄ 流量的情况下，采用严格控制 B₂H₆/PH₃ 的流量比、沉积速率和沉积温度等工艺参数来达到的。

2. BPSG 的回流特性及其与 CVD 工艺参数的关系

正如上述，在生长 PSG 时掺入适量的 B₂H₆ 就能形成硼磷硅玻璃。采用这种膜作回流介质可以轻而易举地把现行的 PSG 回流温度降到 1000℃ 以下，而且回流温度明显地随硼含量的增加而降低，其对降温的影响也比磷更为明显，然而随膜中硼浓度的增加，玻璃膜的吸水性也随之增强，这是我们极不希望的。正如上节所述，要根据实际需要，严格控制膜中的硼、磷浓度。经研究证明，含 3.5—5% B 和 3.5—4% P 的 BPSG 膜，其吸水性较弱，而且具有优良的吸收和阻挡碱金属离子玷污物的能力，其回流温度仅在 800—950℃ 之间（如表 2 所示）是一种较为优良的回流介质和钝化保护层，如图版 I 中的照片所示。

值得注意的是，由低温 CVD 沉积的掺杂 SiO₂ 玻璃膜是非均相物质，是由密集的小颗粒所组成的。从化学动力学观点看来，这种非均相物质通过相互作用达到平衡，需要一定的温度和时间。实验结果显示，玻璃膜成分分布越均匀，颗粒越细，则达到均相回流的温度越低，或在一定的回流温度下，所需的回流时间越短。通常在反应气体流量不变的情况下，颗粒粗细与温度有密切关系，随温度升高而变粗。沉积温度较低，颗粒虽然较细，但沉积速率也随之降低，因此颗粒度与生长速率之间要有一个折衷。

但是要使掺杂玻璃膜的成分很均匀，颗粒很细，则要控制下列诸因素：①进入反应室的各种反应气体在加热的衬底上进行反应形成 BPSG 膜之前，一定要混合得很均匀；②沉积温度应控制在 400—410℃ 左右；③沉积速率应控制在 500 Å/分左右。

实验也已证明，采用成分和厚度很均匀、颗粒很细的玻璃膜作多层金属层间的绝缘层、回流介质层和钝化保护层时，还具有下列优点：

(1) 晶片上各处的腐蚀速率均匀一致，为准确控制刻蚀图形的尺寸提供了优良的条件；

表 2 BPSG 膜中硼、磷含量与回流温度的关系

B %	P%	T℃	气 氛
3.5	3.5	950	N ₂
3.8	4	900	N ₂
4.3	4	850	N ₂
5	4	800	N ₂

(2) 正如上述，可降低回流温度或缩短回流所需的时间；

(3) 晶片上各处的钝化保护特性均匀一致。

我们所使用的具有双层喷头的沉积装置正是根据上述要求设计制造出来的。由于这种系统沉积的各种玻璃膜均具有上述的优点,因而满足了我们研制和生产的各类 LSI 的需要。

三、回流机理

CVD SiO_2 膜是一种无定形的玻璃膜,其结构是硅原子与桥键氧离子构成不规则排列的硅氧四面体。这种四面体结构较为稳定,一般需加热到约 1700°C 才会出现软化现象,其二维环状网络结构示于图 2^[3]。但由于膜的生长条件和回流气氛不同,则结构中的氧离子也略有差异,除桥键形式外,还可能以非桥键的形式存在。我们认为,倘若结构中的氧离子多以桥键氧离子的形式存在,则玻璃结构是稳定的;反之,若多以非桥键氧离子的形式存在,则玻璃结构是不稳定的。

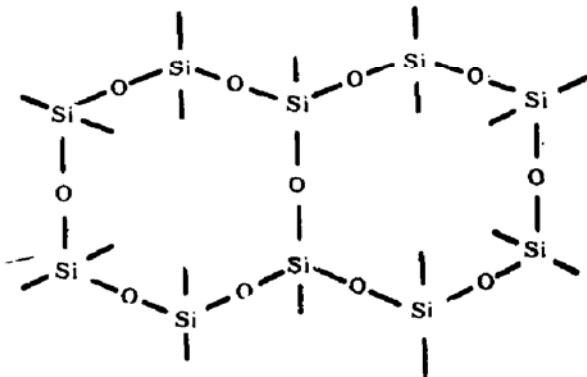


图 2 CVD SiO_2 的二维结构图

据此,可以设想,在沉积 SiO_2 时,在反应气流中掺入适量的 PH_3 或同时掺入适量的 B_2H_6 以形成 PSG 或 BPSG 膜,而膜中的磷、硼原子将以代位形式进入网络,取代部分的硅原子。这时,当磷原子取代硅原子后,磷原子外层的五个电子中,有四个与原先周围的四个氧离子结合,形成磷氧四面体,余下的一个电子键将悬空;同样,当硼原子取代硅原子进入网络后,原来周围的四个桥键氧离子中的三个与硼原子外层的三个电子结合,形成硼氧四面体,余下一个氧离子键将悬空。可见掺入的磷、硼浓度越高,即取代硅原子的磷、硼原子数越多,则悬空的电子键和非桥键的氧离子数也越多,这将导致 CVD 掺杂玻璃膜的结构越不稳定。我们认为,这可能就是玻璃膜的回流温度随磷、硼浓度的增加而不断降低的主要原因。

另一方面,从磷硅玻璃具有吸收和阻挡钠离子等玷污物的特性,而硼硅玻璃 (BSG) 则无这一点,可以得出如下推论:凡是能产生悬空电子键的那些掺杂氧化物玻璃膜可以用作表面钝化层;凡是能产生非桥键氧离子的那些掺杂氧化物玻璃膜均对降低玻璃的软化温度有显著的贡献。至于那些既有悬空电子键,又有非桥键氧离子的掺杂氧化物玻璃膜,如 BPSG 膜则兼有上述两种效能。

四、磷、硼原子在回流温度下的扩散特性

CVD BPSG 也与 CVD PSG 一样可作固态扩散源,因此膜中的磷、硼原子在回流温度下的扩散行为必须弄清,并需设法加以控制,否则势必影响器件的特性。为此,我们在 N 型和 P 型抛光硅片上,分别沉积 7000 Å 厚的一层 BPSG 和 PSG 膜,继后分别置于 700°C、800°C、850°C、900°C 和 950°C 等温度下的 N_2 中热处理 30 分钟。室温下测得的各样品的方块电阻值示于图 3。

从图中方块电阻值的变化看来,在N型硅中,随着温度的升高,磷原子的逐渐掺入,方块电阻值逐渐降低,超过850℃之后,由于掺入的磷量急剧增加,故方块电阻值急剧降低(曲线1和2);在P型硅中,随着温度的升高,磷原子的掺入,初时方块电阻值急剧增加,可是超过850℃之后,由于掺入的磷量急剧增加,P型硅表面可能出现一薄的N型反型层,继之掺入的磷量进一步增加,方块电阻值急剧下降(曲线3和4)。可见,不论是在N型还是P型硅片表面上生长一层BPSG或PSG膜作固态扩散源时,在700—950℃的温度范围内,掺入硅中的主要是磷而不是硼。实际上,如采用 $\text{SiO}_2\text{-BPSG-SiO}_2$ 夹层结构的玻璃膜作回流介质层时,在950℃以下的温度下进行回流处理,硼、磷原子基本上不会从开出的窗口扩散进入衬底硅中,影响MOS或CMOSIC的特性。

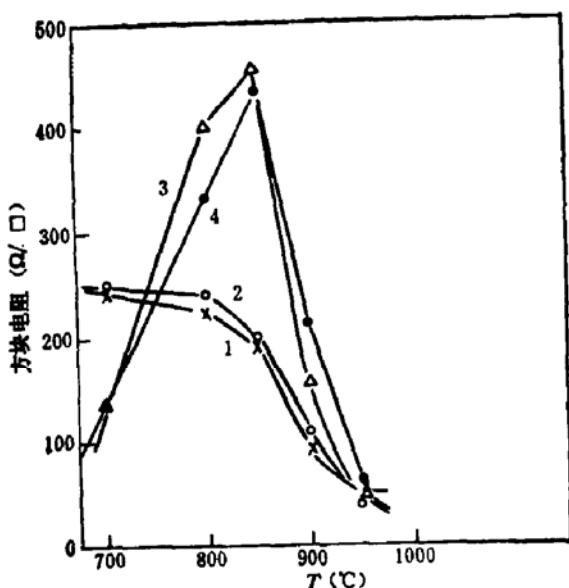


图3 方块电阻与回流温度的关系

曲线1,N型Si,BPS G 曲线2,N型Si,PSG
曲线3,P型Si,BPSG 曲线4,P型Si,PSG

四、小 结

为了使扩散后形成的结深和源、漏区间的沟道长度在继后的工序中保持不变,我们已试用CVD BPSG取代PSG作回流介质层。实验结果证明,含3.5—5% B和3.5—4% P的CVD BPSG膜在800—950℃的温度范围内就可以获得良好的回流效果。

本文中的实验工作曾得到李敏、章洪琛、汪宪法、张一平、顾惠芬、陈思琴、鲍常珍、姜韵秋、张国雄、符惠珠、何德湛和王为林等同志的帮助,在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 曾天亮,江志庚,乐金媛,徐桂英,中国科学院上海冶金研究所《科技通讯》,1980年第二期。
- [2] 徐元森,许康,中国科学院上海冶金研究所《科技通讯》(大规模集成电路器件与工艺专集),1983年。
- [3] C. Ramiller and L. Yan, "Borophosphosilicate Glass for Low Temperature Reblow," Paper presented at SEMCON/West 1982, San Mateo, CA.
- [4] W. Kern and G. L. Schnable, *RCA Rev.*, 43, 423 (1982).
- [5] 《玻璃工艺学》,基泰戈罗茨基主编,杨锡寅等译,中国工业出版社,1965年6月。

Deposition of CVD BPSG Films and Its Reflow Mechanism

Zeng Tianliang and Jiang Zhigeng
(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

Chemically vapor-deposited borophosphosilicate glass (CVD BPSG) has been used to fabricate silicon-gate MOS LSI devices (NMOS and CMOS) as fusible dielectrics. It is shown that the BPSG layers contained 3.5—5% B and 3.5—4% P can reflow at 800—950°C to form round and smooth tapered steps over steep steps of oxide via and polysilicon lines, so that the subsequent deposited metal conductor lines can pass in-situ continuously and do not have a reduced cross sectional area. The BPSG films are deposited by co-oxidation of SiH₄, PH₃ and B₂H₆ with O₂ in N₂ at atmospheric pressure and approximately 410°C.

This paper lays emphasis on the characteristics of the deposition and reflow of CVDBPSG films, and the reflow mechanism of the doped CVD SiO₂ films.