

텅스텐의 화학증착시 Si소모에 관한 열역학적 분석

鄭泰會 · 李正中

서울대학교 공과대학 금속공학과

A Thermodynamic Analysis on Silicon Consumption during the Chemical Vapor Deposition of Tungsten

Tae-Hwe Chung, Jung-Joong Lee
Department of Metallurgical Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742

Abstract

Thermodynamic analysis on silicon consumption during the chemical vapor deposition of tungsten was carried out by calculating equilibrium concentrations of all possible product species utilizing a computer program according to VCS. (Villars-Cruise-Smith) algorithm. The calculation could show various reaction paths which dominate the tungsten deposition under different process conditions. According to the calculation, the consumption of silicon can also be reduced at a lower total pressure in the reaction chamber with same amount of reacting gases. Furthermore, it was pointed out that SiH_4 without H_2 as the reacting gas is most effective for suppression of the excessive consumption of silicon during the deposition process.

1. 서 론

최근 대단위 집적회로의 연결선, 게이트(gate), 접속재료, 확산장벽(diffusion barrier) 등에 종래에 사용하던 다결정 Si이나 Al을 W으로 대체하려는 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 이는 W이 높은 용점과 비교적 낮은 전기저항을 가졌을뿐 아니라, 집적도가 높은 소자제조시 문제가 되는 전기적 이동(electromigration)이 적고, 열팽창계수가 Si과 가장 비슷하며 Si과의 반응온도가 높아 가장 이상적인 재료로 기대되기 때문이다. 더구나 W은 산화물과 같은 절연체 위에는 증착되지 않고 Si이나 금속 혹은 실리사이드 위에만 증착되는 소위 선택 증착성을 가지고 있기 때문에 별도의 마스크(masking)과정이 필요없이 제조공정을 단순화시킬수 있는 잇점도 가지고 있다.

한편 텅스텐을 집적회로 재료에 이용하는데는 앞으로 해결해야할 문제점이 몇가지 있는데, 그 중에서 중요한 것들만 열거하면 다음과 같다.

a) 과도한 Si기판의 침식

증착용 반응기체로 사용되는 WF_6 가 Si기판과 격렬한 반응을 하여 Si이 과도하게 소모되거나, SiO_2 층의 하부로 증착된 W이 침투해가는 encroachment 현상이 나타나기도 한다.

b) 증착층 내부의 결함

다공질(porous)의 증착층이 형성되거나, 생성기체와 반응기체에서 F가 증착층에 침투하여 저항이 증가한다.

c) 확산장벽의 파괴

문헌을 보면⁵⁾ 450°C에서 30분간 열처리 하였을때는 확산장벽으로 이용되는 W층이 변화하지 않으나,

550°C에서 30분간 열처리하면 W층이 소멸되기 시작하는 현상이 RBS등의 분석으로 관찰된다.

d) 높은 누설 전류

Junction의 깊이가 1500Å 이하로 얇아지면 이때부터 누설전류 (leakage current)가 급격히 증가하기 시작한다.⁶⁾

e) 선택증착성의 상실

증착반응이 진행되면서 SiO₂ 위에도 W이 증착되기 시작하는데, 이 선택증착성이 상실되는 이유에 대해서는 여러가지 의견이 제시되어 있다.⁷⁻⁹⁾

본 연구에서는 텅스텐의 화학증착 반응에 관한 열역학적 계산을 통하여, 사용되는 반응기계의 종류, 용기내의 압력, 온도 등이 Si기판의 과다소모 현상에 미치는 영향을 화학 평형론적으로 고찰하여 보고자 한다.

2. 평형조성의 계산

실제 화학증착은 증착용기에 유입된 반응기체가 화학반응을 통하여 증착층을 형성하고, 이때 생성되는 기체는 진공펌프등을 통해 용기 밖으로 빠져나가는, 소위 열린 계 (open system)에서 일어나지만, 열역학적 계산은 대부분 평형반응을 조건으로 하기 때문에 본 연구에서의 각 성분의 계산은 닫힌 계 (closed system)를 가정하여 이루어졌다. 물론 이러한 가정은 실제의 현상을 규명하는데는 한계가 있으나, 최적의 조업조건을 찾는다는가, 조업시 일어나는 문제점의 규명에 많은 도움을 주기 때문에 다른 분야에서도 평형조건의 가정을 통한 열역학적 고찰은 그 나름대로 큰 효용가치를 가지고 있다. 닫힌계에서는 전체 원소들의 양이 화학반응 전후에 일정하므로 다음과 같은 식을 먼저 쓸 수 있다.

$$\sum_{i=1}^N a_{ki} n_i - b_k : k = 1, 2, \dots, M \quad (1)$$

여기서 a_{ki} 는 i 종 (species)의 분자식 내에서 k 번째 원소의 subscript, n_i 는 i 의 몰수, 그리고 b_k 는 계내에 존재하는 k 번째 원소의 고정된 몰수를 의미한다. 또 N 은 종의 수, 그리고 M 은 원소의 수이다.

화학반응이 일어나 계 내에서 각 분자의 변화하는 경우

$$\sum_{i=1}^N a_{ki} \delta n_i = 0 \quad (2)$$

의 관계식이 성립된다.

위의 두식은 벡터-행렬 형태로 다음과 같이 표현된다.

$$\vec{A} \vec{n} = \vec{b} \quad (1a)$$

$$\vec{A} \delta \vec{n} = \vec{0} \quad (2a)$$

식 (1) 또는 (1a)의 일반해는 다음과 같은 $R=N-M$ 개의 선형식으로 부터 구할 수 있게 된다.

$$\vec{n} = \vec{n} + \sum_{j=1}^R \vec{v}_j \xi_j \quad (3)$$

여기서 n 는 특수해로 보통 초기의 조성이 되며 ξ_j 는 실수의 파라메터이고 이 식에서 $(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_R)$ 의 서로 선형적으로 독립된 해를 얻게 된다. 이때 \vec{V}_j 를 화학양론 벡터 (stoichiometric vector)라 부르며 다음의 성질을 갖게 된다.

$$\vec{A} \vec{v}_j = \vec{0} \quad (v_j \neq 0) : j = 1, 2, \dots, k \quad (4)$$

이 벡터들을 구하게 되면 이를 이용하여 R 개의 독립된 반응식을 얻게 된다. 한편, 평형몰수를 계산하기 위해서는 위에서 얻은 반응식의 자유에너지의 변화가

$$dG_{T,P} = 0 \quad (5)$$

의 조건을 만족해야 한다.

이것을 이용하여 평형몰수를 계산하는 방법은 크게 나누어 두가지가 있는데 본 연구에서는 식(3)을 이용하여 G 가 최소값이 되는 조건, 즉

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T,P} = 0 \quad (6)$$

을 채택하여

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (7)$$

를 얻고, 이 식으로부터

$$\sum_{i=1}^N v_{ij} \mu_i = 0, j = 1, 2, \dots, R \quad (8)$$

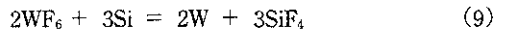
를 푸는 방식을 채택하였다.

위의 방법으로 해를 얻는 계산에는 Villars-Cruise-Smith (VCS) 알고리즘에 따른 컴퓨터 프로그램¹⁰⁾을 사용하였다.

3. 계산 결과 및 고찰

텡스텐의 증착반응시 나타날 수 있는 기체 및 고체 상의 화학종의 수는 표 1에서 보는 바와 같이 상당히 많고 또 다양하다. 물론 이들 중 대부분은 나중의 계산 결과에서 보듯이 그 조성이 미량으로 나타나 실제 반응에서는 거의 존재하지 않을 것으로 짐작되나 본 계산에는 모두 고려하였다. 텡스텐 증착반응은 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있는데, 먼저 기관인 Si가 WF₆와 반응함으로써 W증착 과정에 참여하는 경우와 그 이후 Si기관이 W층으로 덮혀 더 이상 WF₆에 노

출되지 않을때 H₂, SiH₄ 등의 환원제만 WF₆와 반응하여 W이 증착되는 경우 등이다. 서론에서 언급한 과다한 Si소모의 문제점은 이 두가지 경우 중 초기 반응 시에 일어난다. 이때도 Si이외에 다른 환원제가 존재하는 경우와 Si만 존재하는 경우로 대별할 수 있다. 먼저 그림1에는 용기 내에 반응매체로 WF₆와 Si만이 존재하는 경우를 가정하여 계산된 생성물의 평형농도를 온도에 따라 표시하였다. 이때 WF₆의 초기농도를 0.02 몰, 불활성기체의 양을 WF₆의 25배, 용기내 총압력은 0.1 torr, 그리고 Si의 양은 편의상 1몰로 정하고 계산하였다. 그림을 보면 대부분의 생성기체는 SiF₄로 반응은 주로



의 식에 의해 일어나는 것을 알 수 있다. 한편 온도가 증가하면서 SiF₃와 SiF₂의 양이 급격히 증가하는 것을 볼수 있는데 이는 Yu등¹³⁾의 실험결과와 유사한 면을 보이고 있다. 이들은 4극 질량 분석기를 사용하여 WF₆가 Si에 충돌한 후 생성되는 기체를 온도에 따라 관찰하였는데, 그 결과 400°C 이하에서는 (9)의 반응이 지배적으로 일어나지만 500°C 이상의 온도에서는



substance	ref.	substance	ref.
W (s)	11	H ₂ (g)	11
Si (s)	11	WF ₆ (g)	11
SiO ₂ (s)	11	F (g)	11
WO ₂ (s)	11	HF (g)	11
WO ₂ (s)	11	F ₂ (g)	11
WSi ₂ (s)	12	H (g)	11
W ₅ Si ₃ (s)	12	W (g)	11
WF (g)	11	SiH ₃ F (g)	11
WF ₃	11	FO (g)	11
WF ₄ (g)	11	SiOF ₂ (g)	11
WF ₅ (g)	11	O ₂ (g)	11
W ₃ F ₁₅ (g)	15	H ₂ O (g)	11
W ₄ F ₂₀ (g)	15	SiO ₂ (g)	11
SiF (g)	11	W ₂ O ₅ (g)	11
SiF ₂ (g)	11	W ₂ O ₆ (g)	11
SiF ₃ (g)	11	W ₂ O ₈ (g)	11
SiF ₄ (g)	11	FHO (g)	11
SiH ₂ F ₂ (g)	11	FO ₂ (g)	11
SiH (g)	11	FO ₂ (g)	11
SiH ₄ (g)	11	WOF ₄ (g)	11
SiHF ₃ (g)	11	WO ₃ (g)	11
Si (g)	11	WO ₂ (g)	11
WF ₂ (g)	11	SiO (g)	11

Table. 1. Chemical substances which can exist during the deposition reaction, and references from which the thermochemical data are available.

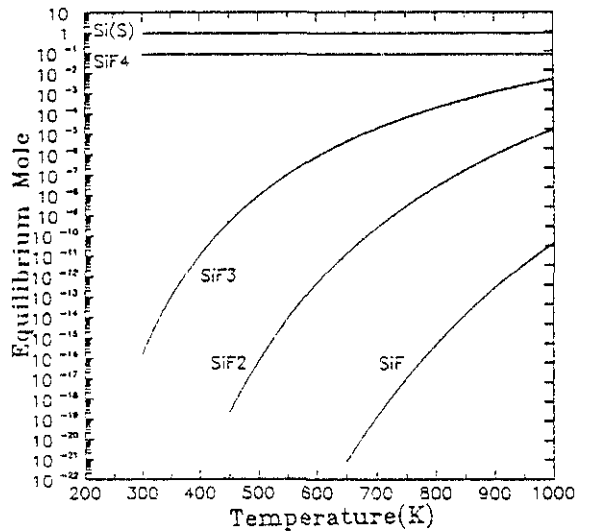


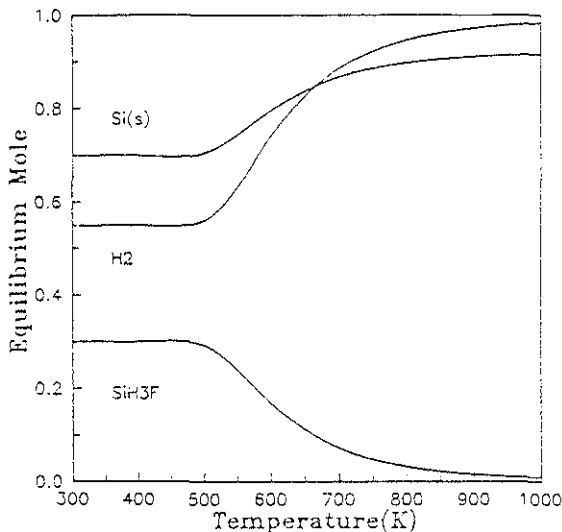
Fig. 1. Equilibrium concentrations for product species by the reaction of WF₆ with Si (WF₆ = 0.02 mole, Inert/WF₆/25, P = 0.1 Torr, Si(s) = 1 mole)

의 반응이 주로 일어나 SiF_2 가 생성되는 것을 발견하였다. 이들의 보고에 SiF_3 의 존재에 대한 언급은 없었으나, 이는 실험조건이 본 계산에서 채택한 조건과는 달랐고, (예를 들어 총압력의 경우 10^{-10} torr와 0.1torr), 한편으로는 실제 생성되는 물질이 열역학적 요인이외에 속도론적 요인에 영향을 받기 때문인 것으로 생각되며, 앞으로 연구할 대상으로 남겨두기로 한다.

그림2는 용기내에 WF_6 와 H_2 가 동시에 존재하는 경우 생성물의 평형농도를 나타낸 것이다. 반응조건은 그림1의 경우와 같고 H_2 의 양은 WF_6 의 25배로 정하여 계산하였다. 계산결과를 보면 500K 부근에서부터 생성기체와 Si의 양이 크게 변하고 있다. 즉 500K 이하에서 Si의 소모가 많으며 SiH_3 가 주로 생성되는



의 반응이 지배적인데 반하여 고온으로 갈수록 SiF_4 가 생성되는 (9)의 반응이 증가하는 것으로 나타나 있다. 고온 반응시 1몰의 W이 증착되기 위해서 1.5몰의 Si이 소모되는데 비해 저온반응의 경우 6몰의 Si이 소모되므로 이러한 반응은 가급적 피할 수 있도록 증착온도를 정할 필요가 있다. 그림3은 환원기체로 H_2 이외에 SiH_4 를 첨가한 경우의 농도변화를 나타내고 있다. 이때 WF_6 의 0.05몰, 불활성 기체와 H_2 의 양은 WF_6 의 10배, SiH_4 의 양은 WF_6 의 0.2배, 그리고 총압력은 0.1torr로 정하였다.



(a)

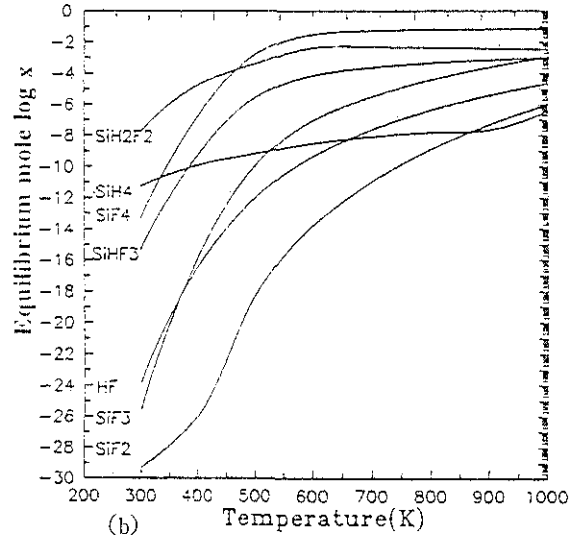
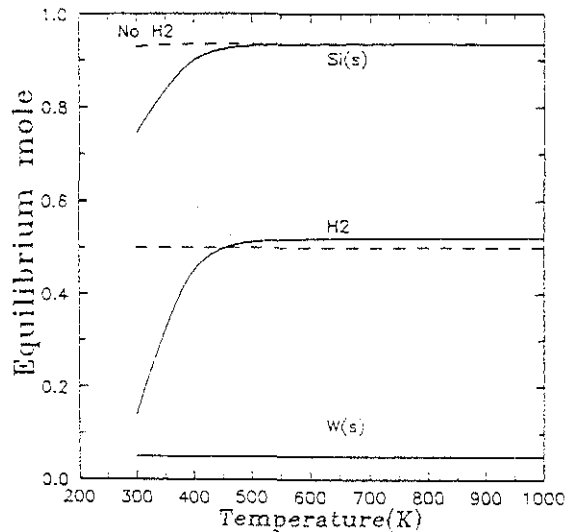


Fig. 2. Equilibrium concentrations for product species by the reaction of WF_6 with Si and H_2 ($\text{WF}_6 = 0.02$ mole, Inert/ $\text{WF}_6 = 25$, $P = 0.1$ Torr, $\text{Si}(s) = 1$ mole, $\text{H}_2/\text{WF}_6 = 25$)

H_2 와 Si의 농도가 저온에서 낮은 이유는 역시 식(11)의 반응 결과이다. 즉 SiH_4 와 H_2 를 환원제로 함께 사용하면 저온에서 Si의 과대 소모현상을 억제하지 못하는 것을 알 수 있다. 그러나 SiF_4 를 생성시키는 반응 (식 9)은 SiH_4 가 없는 경우에 비해 보다 낮은 온도인 380K에서



(a)

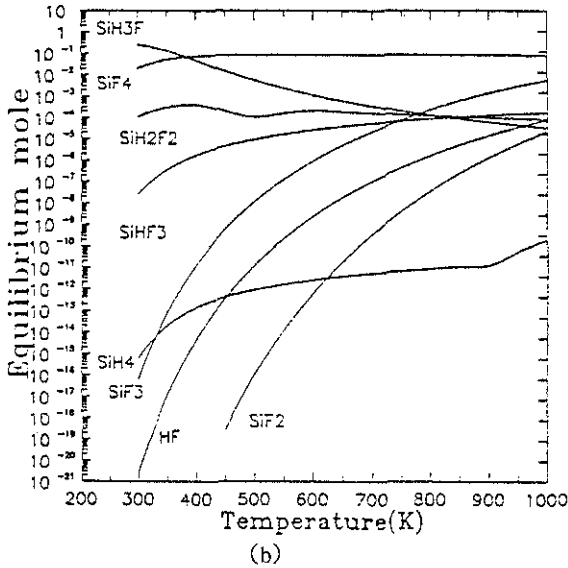
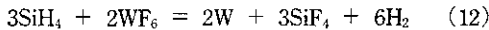
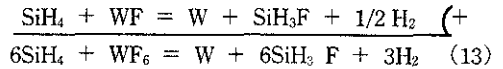
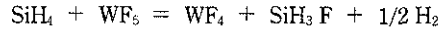
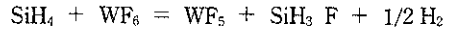


Fig. 3. Equilibrium concentrations for product species by the reaction of WF_6 with Si and H_2 , and SiH_4 . Upper dotted line shows equilibrium concentration of Si(s) by the reaction between WF_6 and SiH_4 . Lower dotted line shows initial concentration of H_2 ($WF_6 = 0.05$ mole, Inert/ $WF_6 = 10$, $P = 0.1$ Torr, $SiH_4 = 0.01$ mole, $Si(s) = 1$ mole, $H_2/WF_6 = 10$)

부터 많아지는 것을 볼 수 있다. 그림3(a)를 보면 고온에서 H_2 의 평형농도가 초기농도인 0.5몰 보다 많은데, 이것은 SiH_4 와의 반응에서 생성되는 H_2 때문이다. Yu 등¹⁴⁾은 SiH_4 가 환원제로 사용될 경우 W의 증착은



와 같은 반응으로 이루어 진다고 발표한 바 있는데, 이때 생성되는 H_2 가 그림3(a)의 결과를 설명해줄 수 있을 것이다. 그림4는 환원제로 SiH_4 만 존재할 경우 온도에 따른 각 생성물의 농도 변화를 보여주고 있다. 또 그림3(a)의 상부에 나타난 점선은 이때 Si의 농도를 나타낸다. 이 그림을 보면 저온에서 실리콘의 소모량이 H_2 를 사용했을 때보다 현저히 낮은 것을 알 수 있다. 또 그림3(b)와 비교하여 그림4에서는 SiF_4 보다 SiH_3F 가 훨씬 많이 생성되고 반응후 H_2 도 상당량 존재하는 것을 볼 수 있다. 이것은 SiH_4 에 의한 환원반응이 식(12)에 의해 일어나기도 하지만 주된 반응은 다음과 같은



일련의 H와 F의 교환 반응을 통해 나타나는 식(13)의 전체반응(overall reaction)으로 이루어지는 것이 아닌가 추측된다. 그 외에 나타나는 SiH_2F_2 , $SiHF_3$, SiF_2 등은 SiH_3F 의 일부가 다시 F를 함유하는 W 화합물(WF_x)과 반응하여 생성될 것으로 생각된다. 식(12)와 (13)을 비교하여 보면 H_2 가 없이 반응이 진행되는 식(13)의 경우가 W를 증착시키는데 더 많은 양의 SiH_4 가

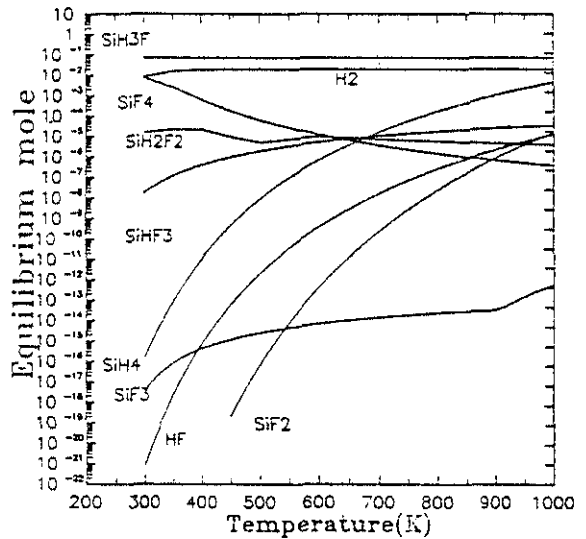


Fig. 4. Equilibrium concentrations for product species by the reaction of WF_6 with Si and SiH_4 ($WF_6 = 0.05$ mole, Inert/ $WF_6 = 10$, $P = 0.1$ Torr, $Si(s) = 1$ mole $SiH_4/WF_6 = 0.2$)

반응에 참가하게 되므로 기관의 Si를 소모하는 반응이 억제되어 낮은 온도에서도 Si의 소모가 훨씬 적어지는 것으로 생각된다.

그림5는 1몰의 W를 증착시키기 위해 소모되는 양을 각각의 서로 다른 반응조건에 대해 표시한 것이다. 그림을 보면 같은 양의 반응기체를 사용하더라도 용기내 총 압력이 높아지면 Si의 소모가 급격히 증가하고

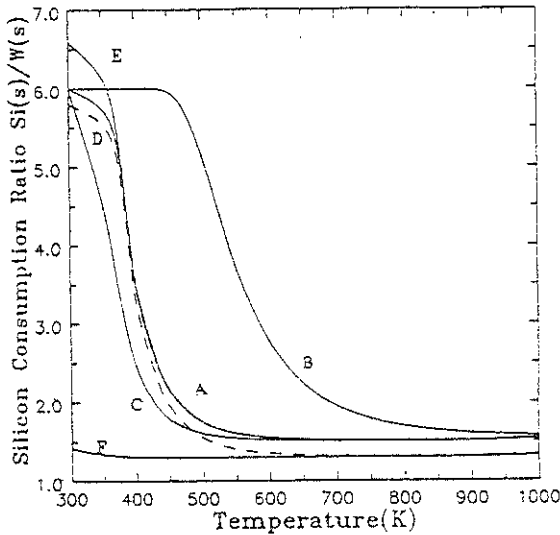


Fig. 5. Comparison of silicon consumption ratios reaction conditions.

- A. $P = 0.1$ Torr, $H_2/WF_6 = 30$, $Inert/WF_6 = 10$
- B. $P = 10$ Torr, $H_2/WF_6 = 30$, $Inert/WF_6 = 10$
- C. $P = 0.1$ Torr, $H_2/WF_6 = 30$, $Inert/WF_6 = 100$
- D. $P = 0.1$ Torr, $H_2/WF_6 = 30$, $Inert/WF_6 = 10$, $SiH_4/WF_6 = 0.2$
- E. $P = 0.1$ Torr, $H_2/WF_6 = 30$, $Inert/WF_6 = 10$, $SiH_4/WF_6 = 0.2$
- F. $P = 0.1$ Torr, $H_2/WF_6 = 0$, $Inert/WF_6 = 10$, $SiH_4/WF_6 = 0.2$

(A와 B), 불활성 기체의 양을 증가시키면 저온에서 Si 소모가 감소한다(A와 C). SiH_4 대신 SiF_4 를 환원제로 사용하면 H_2 를 사용하는 경우와 비슷한 Si 소모현상을 보이고 있어 큰 효과를 기대할 수는 없을 것으로 나타나 있다(A와 E). SiH_4 를 사용할 때도 H_2 를 같이 첨가하면 저온에서 Si 소모억제 효과를 얻을 수 없음을 볼 수 있다(D와 F).

결론적으로 과도한 Si의 소모를 억제하기 위해서는 SiH_4 가 가장 효과적이며, 같은 반응기체의 양을 사용할 경우에는 용기내 총압력을 낮게 유지하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다. 낮은 압력하에서 증착시키면 이렇게 Si의 소모현상을 억제할 수 있는 이외에 증착층의 step coverage가 좋고, 공정의 효율을 증대시킬 수 있는 이유 등으로 거의 모든 텅스텐 증착은 저압에서 이루어지고 있다.

4. 요약 및 결론

텅스텐의 화학증착 시 문제되는 Si의 과다 소모현상에 대해 VCS 알고리즘에 의한 컴퓨터프로그램을 사용하여 각 생성물의 평형농도를 계산함으로써 열역학적인 분석을 시도하였다. 계산 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 반응용기에 유입되는 반응기체의 양이 일정하여도 용기 내의 총압력이 증가할수록 Si의 소모가 증가하였다.

2) WF_6 이외에 다른 환원기체가 존재하지 않고 Si기판만이 환원매체가 될 경우, 주로 $2WF_6 + 3Si = 3W + 3SiF_4$ 의 반응이 일어나며, 고온(900K 부근)에서는 SiF_3 와 SiF_2 가 약간씩 생성되기도 한다.

3) H_2 가 환원기체로 존재하면 고온에서는 SiF_4 가 생성되는 반응이 주로 일어나지만 저온(500K 이하)에서는 $WF_6 + 9H_2 + 6Si = 6SiH_3F$ 의 반응이 지배적이다.

4) SiH_4 를 환원기체로 사용하면 Si소모를 크게 억제할 수 있으며, 이때 H_2 를 동시에 사용하지 않아야 저온에서는 더욱 효과적이다. SiH_4 만 사용하는 경우의 전체반응은 주로 $6SiH_4 + WF_6 = W + 6SiH_3F + 3H_2$ 이며, H_2 를 동시에 사용하면 $3SiH_4 + 2WF_6 = 2W + 3SiF_4 + 6H_2$ 의 반응이 지배적인 것으로 보인다.

결론적으로 W의 화학증착시 과도한 Si소모와 또 그로 인한 encroachment나 tunneling현상을 억제하는 데는 저압에서 SiH_4 를 환원기체로 사용하는 것이 가장 효과적이며 이는 최근 실험적으로도 증명된 바 있다.³⁾

후 기

본 연구는 1988년도 반도체공동연구소 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사에 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications* R. S. Blewer (Ed.), Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania (1986)

2. *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications II*, E. K. Broadbend (Ed.), MRS, Pittsburgh, Pennsylvania (1987)
3. *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications III*, V. A. Wells, (Ed.), MRS, Pittsburgh, Pennsylvania (1988)
4. *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications IV*, R. S. Blewer and C.M. McConica (Eds.), MRS, Pittsburgh, Pennsylvania (1989)
5. R.A. Levy, M.L. Green, P.K. Gallagher, and Y.S.Ali, J. Electrochem. Soc., 133 (1986)
6. G.E. Georgiou, J.M.Brown, R.Liu, D.S.Williams, and R.S.Blewer, in ref. 2, p.227
7. C. McConica : in ref.1, p.433
8. J.R. Creighton : in ref.2, p.43
9. L.F. Tz.Kwakman, W.J.C. Vermeulen, E.H.A.Gran-neman, and M.L.Hitchman : in ref.2, p.377
10. W.R. Smith and R.W. Missen ; *Chemical Reaction Equilibrium Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1982)
11. JANAF Thermochemical Tables, US Dept. of Commerce, NBS (1971), Supplement (1978)
12. I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski ; *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Berlin (1973), Supplement (1977)
13. M.L. Yu, B.N. Eldridge, and R.V. Joshi : in ref.3, p.75
14. M.L. Yu, B.N. Eldridge, and R.V. Joshi : in ref.4, p.221
15. G. Dittmer and U. Niemann : Philips. J. Res.36 (1981) 89