論文 90-27-10-15

사일린 환원반응에 의한 텅스텐 박막의 화학증착

(Chemical Vapor Deposition of Tungsten by Silane Reduction)

黃 成 輔* 崔 璟 根* 李 時 雨**

(Sung Bo Hwang, Kyeong Keun Choi, and Shi Woo Rhee)

要 約

저압화학증착 반응기에서 WF_6와 SiH_4를 사용해 단결정 실리콘 웨이퍼에 텅스텐 박막을 증착시키는 실험을 250-400°C에서 하였다. 텅스텐 박막이 증착되는 속도는 기상에서 기판표면으로 반응기체가 이동하는 과정에 의해 결정되는 것으로 나타났으며 생성된 박막에는 약 3% 정도의 실리콘이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 증착온도가 높아질수록 박막의 결정성이 뚜렷해지고 grain의 크기도 커지는 것으로 나타났다. 증착된 박막의 비저항은 7~25$\mu\Omega$-cm 정도이며 증착온도가 높아질수록 작아지는 것으로 나타났다. 테이프 테스트에 의해 접합도를 측정한 결과 증착온도가 높을수록 접합도가 좋아지는 것으로 나타났다. 반응생성물을 분석한 결과 HF가 생성되는 반응보다는 SiF_4와 수소가 발생하는 반응이 일어나는 것으로 관측되었다.

Abstract

Tungsten film was deposited on the single crystal silicon wafer in a low pressure chemical vapor deposition reactor from silane and tungsten hexafluoride in the temperature range of 250-400°C Deposition rate was found to be determined by the mass transfer rate of reactants from the gas phase to the wafter surface. It was found out that tungsten films deposited contained about 3 atomic % of silicon and that the crystallinity and the grain size increased as the deposition temperature was increased. The resistivity of the film was measured to be in the range of 7-25 $\mu\Omega$-cm and decreased with increasing deposition temperature. The adhesion of the tungsten film on a silicon surface was measured by the tape peel off test and it was improved with increasing deposition temperature. From the analysis of the gas composition, the reaction pathway to form SiF_4 and H_2 was found to be more favorable than HF formation.

*準會員, **正會員, 浦項工科大學校 化學工學科
(Dept. of Chemical Eng., Pohang Ins. of Scie. & Tech.)

接受日字 : 1990年 7月 10日
(※ 본 연구는 1989년도 전자통신연구소 초고집적 반도체기술 공동개발사업의 지원을 받아 수행되었음.)

I. 서 론

근래 실리콘 기억소자의 밀도가 점점 높아지면서 화학증착법에 의한 텅스텐을 이용하는 금속화 공정이 관심을 끌고 있다.[1] 스퍼트링과 같은 물리적인 증착방법보다는 화학반응을 이용하는 화학증착법이 층덮힘(step coverage)이 우수하여 미세하고 복잡한

구조에 평탄화를 유지하면서 금속박막을 채우는데 유리하다. 또한 텅스텐과 같은 전이금속은 알루미늄보다는 융점이 훨씬 높고 안정하다는 장점이 있다. 화학증착법의 경우 화학반응을 적절히 이용하면 기판표면의 종류에 따라 우리가 원하는 부분에 선택적인 증착을 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 화학증착법은 스퍼터링에서 발생될 수 있는 플라즈마에 의한 박막결정의 손상을 막을 수 있고 생산성이 높다는 장점도 있다. 반면에 화학증착법은 복잡한 화학반응을 이용하기 때문에 공정의 개발이 힘들고 부식성이 심한 기체를 활용하는 경우 여러 문제점이 발생될 수 있어 화학반응 메카니즘을 이해하고 이를 조절하여 활용하는 것이 중요하다.

이러한 화학증착법에 의한 텅스텐 공정은 선택적 증착(selective deposition)에 의해 혹은 선택성이 없는 전면성(blanket deposition)증착과 etch back 공정에 의해 contact hole이나 via hole을 채우는 데 활용될 수 있으며 다층배선에서 유용하게 활용될 것으로 기대된다.[2-9]

본 논문에서는 단결정의 규소웨이퍼위에 WF_6와 SiH_4를 써서 전면성 저압화학증착 실험을 수행하고 증착속도를 결정하는 메카니즘, 증착에 관여하는 화학반응 메카니즘, 증착된 박막의 물성 등을 규명하고자 한다.

Ⅱ. 화학반응 메카니즘

규소웨이퍼에 WF_6, H_2 혹은 WF_6, SiH_4 화학반응계를 이용하여 화학증착을 하는 경우 관여하는 화학반응 및 각 반응의 600°K 에서의 자유에너지 변화는 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1. 텅스텐 화학증착에 관여하는 반응의 자유에너지 변화

Table 1. Free energy change of chemical reactions involved in the chemical vapor deposition of tungsten.

화 학 반 응	Gibbs free energy change ΔG (kcal/mol of W) at 600°K
$2WF_6+3Si \rightarrow 2W+3SiF_4$	−179 (1)
$WF_6+3H_2 \rightarrow W+6HF$	− 28 (2)
$2WF_6+3SiH_4 \rightarrow 2W+3SiF_4+6H_2$	−209 (3)
$WF_6+SiH_4 \rightarrow W+SiF_4+H_2+2HF$	−148 (4)

반응(1)은 규소표면에 흡착된 WF_6와 표면 규소원자와의 반응에 의해 텅스텐이 증착되는 경우이다. 자유에너지의 변화가 음수인 경우는 열역학적으로 반응이 진행될 수 있음을 나타내며 그 절대값이 클수록 반응성이 높게 된다. 실제로 WF_6, H_2를 이용해 규소표면이 노출된 상태에서 화학증착이 되는 경우는 표면규소원자와 WF_6와의 반응이 우선적으로 일어나게 되며 표면의 규소가 식각된다. 반응(1)에 의한 화학증착은 규소표면에 어느 정도 두께의 텅스텐이 형성이 되면 WF_6가 텅스텐막을 통해 확산하여 표면규소와 만나지 못하므로 반응이 멈추게 된다. 반면에 수소기체가 공급되면 분자상태의 수소가 텅스텐 금속표면에 원자상태로 분해 흡착이 되어 반응(2)가 일어나므로 계속적으로 증착이 진행된다. WF_6, H_2 반응의 경우는 수소가 존재해도 반응(1)이 우선적으로 진행이 되므로 표면규소가 에칭이 되면서 encroachment, tunneling(worm hole), halo 현상 등이 나타나 회로가 제대로 작동을 하지 못하게 되는 수도 있다.[10] 반응(3)에 나타난 사일린 환원반응은 반응성이 높고 기체상에서 규소성분이 공급되기 때문에 기판표면 규소원자의 식각을 방지할 수 있다. 반응(3)의 경우는 실리콘 원소만이 불소를 떼어내는 환원제로 작용한 경우이며 반응(4)는 사일린에 포함된 규소와 수소원소 모두가 환원제로 작용하여 SiF_4 뿐만아니라 HF도 형성되는 경우이다. 자유에너지 변화에 의하면 반응(3)이 반응성이 높은 것으로 보여지나 실제 반응이 진행되는 도중 생성되는 기체의 성분을 분석하면 두 반응이 어느 정도 진행이 되는지 알 수 있을 것으로 기대된다. 표 1에 나와 있는 반응들은 모두 기판표면에 흡착이 되어 일어나는 반응들로 기판표면의 특성에 따라 선택적증착이 가능하다. 특히 규소표면이나 금속표면, 금속실리사이드 표면에 비해 산화규소표면에는 이러한 반응들이 잘 일어나지 않는다.[11]

Ⅲ. 실 험

1. 실험 장치

텅스텐 박막의 화학증착을 위한 반응시스템이 그림 1에 나와 있다.

반응기는 LPCVD(low pressure chemical vapor deposition), cold wall, single wafer 형태로 class 1000의 청정실에 설치하였다. 반응기내부는 원형의 두개의 평판이 놓여져 있는 형태이고 몸체와 함께 모두 스테인레스 스틸로 제작되었다. 반응기의 높이는 25cm, 직경은 32cm이며 아래 원판은 5 inch 웨이퍼까지 처리할 수 있게 홈이 파져 있다. 윗부분의 원판은 기체가 나올 수 있게 작은 구멍이 고르게 뚫려있

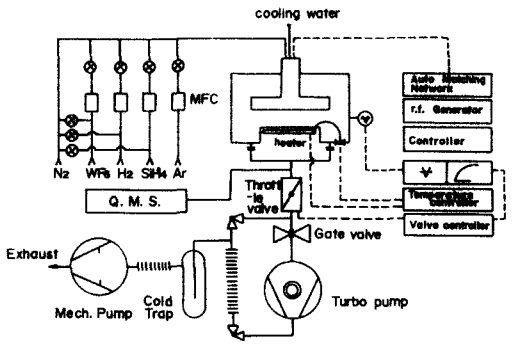


그림 1. 텅스텐 증착을 위한 저압 화학증착 반응장치
Fig. 1. Low pressure CVD system for tungsten deposition.

는 샤우워 형태이며 반응기체는 기판에 수직으로 흘러내려 기판표면에서 방향을 바꾸어 양 옆으로 빠져나가게 되어있다. 웨이퍼가 놓여있는 아랫판만 저항가열 방식으로 선택적으로 가열이 되고 반응기벽은 냉각이 되어 약 15℃로 유지된다. 이 경우 벽면에 증착이 잘 일어나지 않고 증착이 된 부분도 보통보다 다공질이어서 쉽게 제거될 수 있다. 웨이퍼표면에는 접점의 크기가 작은 K형 열전대가 눌려지며 접촉을 하고 있고 이것이 온도제어기와 연결되어 일정한 온도로 조절된다. 진공시스템은 Leybold-Heraeus 사의 turbovac 450 C turbomolecular 펌프와 Trivac-D40BCS rotary vane 펌프로 구성되어 있다. 반응기내의 입력은 저진공용 피라니 압력계와 페닝 압력계로 측정이 된다. 반응기와 진공펌프사이에는 MKS 사의 throttle 밸브가 연결되어 있어 콘덕턴스를 자동으로 조절해 반응기체의 유량과 독립적으로 반응기내의 압력을 일정하게 유지시켰다.

WF_6의 순도는 99.8%, 수소는 5-nine, 사일린은 3-nine, 아르곤은 6-nine의 기체를 사용하였다. 각 반응기체의 유량은 Datametrics사의 MFC(mass flow controller)를 사용해 조절하였다. 반응기 출구 쪽에는 반응 메카니즘의 규명을 위해 VG사의 QMS(quadrupole mass spectrometer)를 연결하였고 초기에 고진공상태를 유지하기 위해 펌프를 작동할 때에는 산소와 같은 잔류기체의 양을 측정하는 용도로도 활용된다. Rotary vane pump전에 활성 알루미나 트랩과 액체질소 트랩을 달아 펌프오일이 역류되는 것을 방지하고 유독기체를 흡착 제거하였다.

2. 실험 방법

증착직전 기판의 상태는 증착반응 뿐만 아니라 증착후 박막의 특성에도 영향을 미친다. 유기물질로 오염이 되거나 native 산화막이 제거되지 못하면 증착이 잘 안되고 박막의 접합성이 떨어진다.

본 실험에서는 럭키소재에서 만든〈111〉, n형 4인치 실리콘 기판을 사용하였으며 기판의 세척은 RCA 공정을 따랐다. 처음 단계에서는 무거운 유기물질을 제거하기 위해 $H_2SO_4:H_2O_2$ (=1:1)용액에 6분정도 담근 후 탈이온수(deionized water)로 씻어낸다. 다음 단계로는 무거운 무기물질을 없애기 위해 NH_4OH $H_2O_2:H_2O$(=1:1:5)용액에 75-85℃로 가열하면서 20분간 담근다.

다시 탈이온수로 세척 후 $HCl:H_2O_2:H_2O$(=1:1:5)용액에 같은 온도로 가열하면서 20분간 담구어 미세한 불순물을 제거한다. 또다시 탈이온수로 세척후 산화막을 없애기 위해 $HF:H_2O$(=1:7)용액에 60초간 담근다. 그 다음 탈이온수로 씻어낸 후 질소를 불어넣어 말린 기판을 곧 진공상태의 반응기에 넣어 산화막의 성장을 억제하였다.

반응을 시작하기 전에 반응기체 주입부분을 모두 잠그고 반응기 벽의 온도를 60℃로 가열하면서 진공으로 뽑아 벽에 흡착되어 있는 수분 및 잔류기체를 제거하였다. 반응기의 최고진공 상태는 2×10^{-6}mbar 정도에 도달했으며 진공으로 뽑기 시작하여 적어도 1시간 정도 뽑아내었다. 이후 아르곤으로 반응기를 채워넣고 기판을 반응기 안에 넣었으며 다시 고진공을 만든 다음 원하는 온도까지 완만한 속도로 가열하였다.

안정된 온도에 이르게 되면 다시 아르곤을 흘려 반응기 압력을 원하는 값으로 고정하였다. 다음 반응물을 MFC를 통해 흘려보내 증착을 시작하고 초시계로 반응시간을 측정하였다. 실험을 하는 동안 QMS를 이용하여 반응기체를 분석하였다.

증착 후 반응물의 도입을 중지시키고 아르곤을 흘리면서 완만한 속도로 냉각을 하였다. 약 50℃ 까지 냉각시킨 후 gate 밸브를 닫은 다음 아르곤을 흘려 반응기안의 압력이 상압이 되게하고 기판을 반응기로 부터 꺼내었다.

실험은 우선 온도변화에 따른 박막의 특성을 관찰하기 위해 전체압력 및 각 기체의 분압을 일정하게 유지한 후 원하는 온도에서 실험을 수행하였다. 반응기내의 압력은 0.3 torr로 유지하였고 증착온도는 250-400℃ 사이에서 변화시켰으며 WF_6의 유량은 400sccm, 증착시간은 5~20분 정도로 하였다. 증착이 끝난 후 AES(auger electron spectroscope), XRD(x-ray diffraction), SEM(scanning electron microscope)등의 분석기기를 이용해 박막의 화학적 조성,

결정성, grain의 형태및 크기 등을 관찰하였다. 또한 박막의 비저항과 접합도 등을 측정하였다.

Ⅳ. 실험결과 및 고찰

1. 증착 메카니즘

본 실험은 WF_6를 SiH_4으로 환원하여 텅스텐 박막을 증착하는 실험으로 두 반응물을 아르곤으로 수송하여 반응기에 도입시켰다.

일반적으로 WF_6를 환원시키는 환원제로서 실험에 많이 사용되는 기체는 수소와 사일린이지만 사일린이 수소보다 더욱 강력한 환원제이며 이에 따라 수소를 쓰는 경우보다 낮은 온도에서 높은 증착 속도를 얻게 된다.

WF_6, SiH_4 반응의 경우 앞서 표 1에서 보는 바와 같이 반응(3)과 반응(4)의 두가지 전체 화학 반응을 생각할 수 있다.

본 실험에서는 QMS(quadrupole mass-spectrometer)로 잔류기체 분석을 하여 반응 경로를 살펴보았다.

그림 2는 반응이 시작되면서 끝날때까지 반응기내에 HF, H_2, SiF_4, SiH_4, Si_2H_6의 농도를 측정하여 반응시간에 따른 각 물질의 부분압 변화를 연속적으로 관찰한 결과이다.

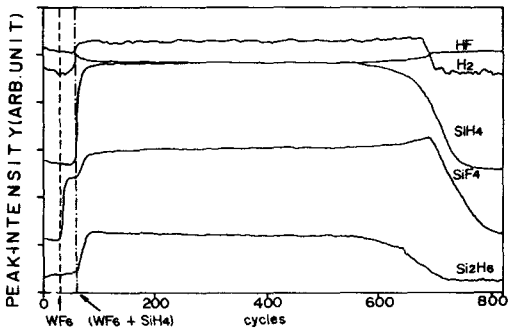


그림 2. 텅스텐의 화학증착 실험도중 각 성분의 부분압 변화

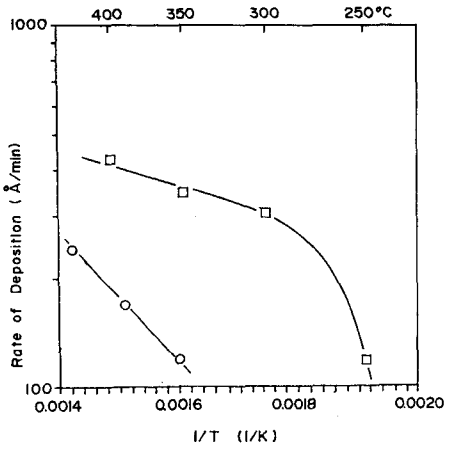
Fig. 2. Quadrupole mass-spectrometer intensity change of each chemical species during the tungsten deposition process.

시간 0에서 아르곤을 주입하기 시작했고 x축의 좌측의 첫번째 점선에서 WF_6을 주입하기 시작했으며 두번째 점선부분에서 사일린을 주입하기 시작했다. 그 다음에는 반응기체를 계속적으로 유입시키면서 정상 상태에서 증착반응을 수행했으며 700사이클 부근에서 반응기체를 정지시키고 아르곤만을 주입시키면서 증착을 마쳤다. SiF_4는 WF_6을 주입시키면서 발생되는 것을 알 수 있으며 수소와 Si_2H_6는 사일린을 주입시키면서 발생되는 것을 알 수 있다.

이 실험에서 각 성분의 절대량은 알 수 없지만 각 성분의 양이 시간에 따라 어떻게 변화하는지를 알 수 있다. HF의 양은 시간에 따라 변하지 않아 거의 생성되지 않는 것을 알 수 있으며 상당량의 H_2와 SiF_4가 생성되는 것을 알 수 있다. 이에 따라 실험을 수행한 온도범위에서는 반응경로가 주로 반응(3)을 따르는 것을 알 수 있다. 또한 사일린의 분해반응과 재결합 반응에 의해 Si_2H_6가 생성되는 것을 알 수 있다.

이것은 아마도 표면에 흡착된 사일린이 SiH_2 라디컬과 수소로 분해가 되고 이 라디컬이 다시 사일린과 반응하여 disilane을 형성해 기체상으로 탈착이 된다고 생각된다. 그림 3은 텅스텐 박막의 증착속도를 온도에 따라 Arrhenius 도표화한 것이다.

증착메카니즘을 비교하기 위해 H_2-WF_6반응의 경우와 SiH_4-WF_6 반응의 경우를 비교하였다. 사일린 환원반응에 의해 증착한 경우 300~400℃에서 박막의 증착속도는 300-400Å/min 정도였고 직선의 기울기에서 부터 구한 활성화 에너지는 2.6 kcal/mole로



□ $SiH_4/WF_6/Ar$=10/10/400 sccm
○ H_2/WF_6=2000/100 sccm

그림 3. 텅스텐 박막의 증착속도와 온도의 변화 전체압력=0.3 torr.

Fig. 3. Arrhenius plot of tungsten deposition rate vs. temperature at P=0.3 torr.

나타났다. 이러한 경우는 기상에서 기판표면으로 반응기체가 이동하는 과정이 증착속도를 결정하는 경우이다. 박막의 두께는 단면을 SEM으로 관찰함으로써 측정하였다. 사일린 환원반응의 경우는 온도가 비교적 낮을때와 높을때의 기울기가 달라 온도에 따라 서로 다른 메카니즘이 증착속도를 결정하게 되는 것을 알 수 있다.

수소 환원반응의 경우는 활성화 에너지가 15-17 kcal/mole로 나타나 기판표면에서의 화학반응이 증착속도를 결정짓는 것으로 생각된다.[2] 증착속도를 결정하는 메카니즘에 따라 활성화 에너지가 달라지게 되며 화학반응에 의해 증착속도가 결정되는 경우가 반응물의 확산에 의해 증착속도가 결정되는 경우보다 활성화 에너지가 크게 나타난다.

수소 환원증착의 경우는 표면화학반응 속도가 느리기 때문에 이 과정이 텅스텐 박막의 증착속도를 결정하게 된다. 반면에 사일린 환원반응의 경우는 표면화학반응의 속도가 비교적 높은 것으로 생각된다.

사일린 환원반응의 경우도 300℃ 이하의 낮은 온도에서는 표면화학반응의 속도가 느리기 때문에 이 과정이 증착속도를 결정하게 되고 따라서 기울기가 크게 나타났다. 이러한 메카니즘에 대한 규명은 온도에 대한 증착속도의 변화를 예측할 수 있고 각 조업변수가 증착속도의 변화에 미치는 영향을 예측할 수 있다.

WF_6와 SiH_4의 반응에 의해 텅스텐이 증착되는 표면화학반응은 이미 흡착되어 표면에 있는 규소성분에(SiH_x라디칼)기상의 WF_6가 접근하여 화학반응이 일어나거나 혹은 이미 흡착된 텅스텐 성분(WF_x라디칼)에 기상의 사일린이 접근하여 반응이 일어나는 것으로 설명되고 있다.[12]

반면에 WF_6와 H_2가 반응하는 시스템은 이미 흡착된 텅스텐 성분과 수소 성분사이에서 일어나는 표면화학반응에 의해 증착이 진행되는 것으로 믿어진다.

2. 박막의 화학적 조성

그림 4와 5는 반응기 압력이 0.3 torr이고 증착온도가 300℃ 일 때 반응물의 비(WF_6=10sccm, SiH_4=10sccm, Ar=400sccm)를 1로 하여 증착한 텅스텐 박막을 AES(auger electron spectroscopy)로 분석한 결과이다. 그림 4는 스프터링하기 전 박막표면의 분석을 한 결과이다.

271ev, 511ev에서 각각 탄소와 산소가 흡착되었음을 보여주고 있으며 나머지는 모두 텅스텐과 관련된 피크이다. 탄소와 산소는 증착 후 분석할 때까지 공기중에 노출되어 흡착된 것으로 보여진다.

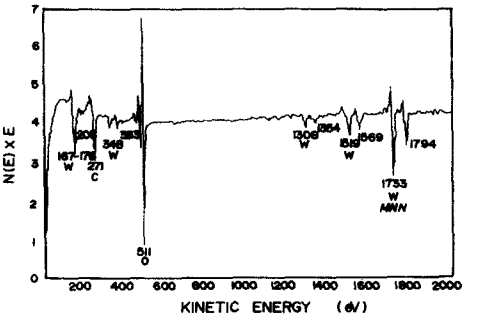


그림 4: 텅스텐 박막 표면의 Auger 분석
Fig. 4. Auger spectrograph of tungsten film surface.

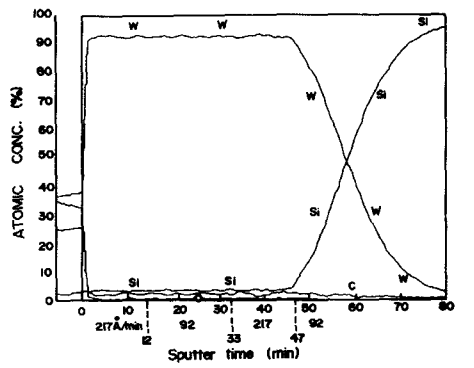


그림 5. 텅스텐 박막의 위치에 따른 화학적 조성
Fig. 5. Auger depth profile of tungsten film.

그림 5는 박막을 스퍼터링하면서 분석하여 성분을 원자농도로 나타낸 depth profile을 보여주고 있다.

텅스텐 박막의 순도는 95% 이상으로 나타났고 불소는 AES로 검출할 수 없는 수준이었으며 실리콘이 약 3% 정도 포함되어 있는 것으로 나타났다. 그리고 반응기 내의 잔류기체의 영향으로 산소, 탄소도 약간 있으나 AES로 거의 검출할 수 없는 수준이었다. 실리콘의 함량은 증착온도에 따라 크게 변하지 않고 3% 내외로 나타났다.

반응기내의 잔류기체가 효율적으로 제거되지 못한 경우는 박막에 질소, 산소, 탄소의 함량이 늘어나게 된다. 특히 산소가 잔류기체에 존재하는 경우는 박막의 규소함량도 늘어나는 것을 알 수 있었는데 산

소 성분이 사일린을 산화시키면서 함께 박막에 포함되는 것으로 생각된다. 이 현상을 개선하기 위해 웨이퍼를 반응기에 넣은 후 충분한 시간동안 반응기의 압력을 최대한으로 낮추었다. 잔류기체중의 질소, 산소, 이산화탄소 등을 QMS로 분석하면서 이들의 절대적 량이 거의 나타나지 않을 때 실험을 시작하여 박막의 순도를 높일 수 있었다.

AES 분석결과 사일린으로 WF_6을 환원시키는 경우에는 박막에 실리콘이 포함되어 박막의 전기 저항값이 약간 커질것이 예상된다.

수소에 의한 환원반응과 달리 사일린 환원반응의 경우는 텅스텐과 실리콘의 계면에서 산소나 불소가 포함되어 있지 않음을 보여 주고 있다. 이에 따라 금속과 실리콘의 접촉이 양호할 것으로 기대된다. 수소에 의한 환원반응에서는 계면에 불소가 모여 tunneling 현상이 관측되기도 한다.[10]

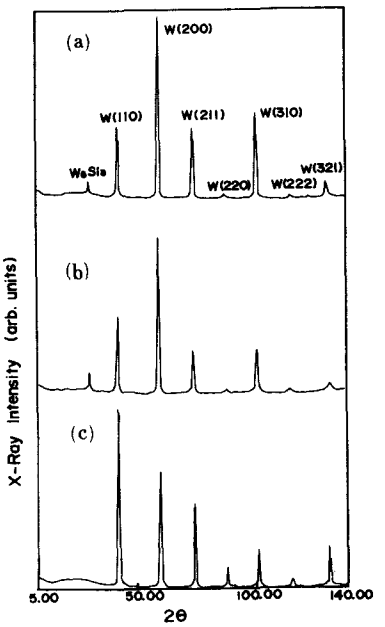
3. 박막의 결정성

박막의 결정성을 알아보기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 그림 6은 기판의 위치에 따라 텅스텐 박막의 X-ray 회절형태를 보여주고 있다. (a)는 기판의 가운데 부분이고 (b)는 중간위치, (c)는 가장자리에 대하여 분석한 결과이다.

텅스텐 박막의 주 피크는 W(110)과 W(200)등으로 나타났으며 모든 산란 피크가 첨예하여 α-텅스텐이 증착되었고 β상은 거의 나타나지 않은 것을 알 수 있다. 다결정 형태의 박막이 형성된 것을 알 수 있으며 결정면의 배열이 위치에 따라 조금씩 다를 수 있음을 보여주고 있다. 또한 (a)와 (b)의 경우는 2θ가 28.6인 피크가 존재하였으며, 이는 W_5Si_3로 예상된다.

그림 7은 증착온도에 대한 텅스텐 박막의 결정성을 보여주고 있다. 증착온도가 높아질수록 W(110), W(200)의 세기가 커지면서 결정성이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결정성은 박막의 물성에 큰 영향을 줄 것으로 생각된다.

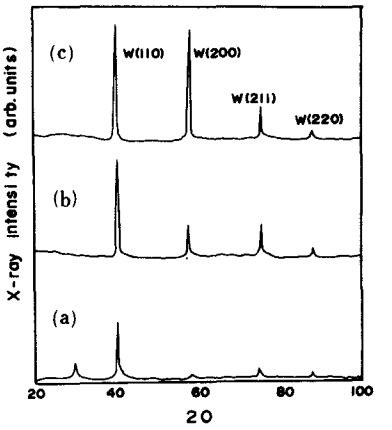
특히 증착온도의 증가에 따라 W(200)피크의 세기가 커지는 영향을 두드러지게 보여주고 있어 W(200) 피크가 텅스텐 박막의 결정도를 나타낸다고 보여진다.



$WF_6/SiH_4/Ar=20/20/300$ sccm
at P=0.3 torr, T=350℃

그림 6. 웨이퍼상의 위치에 따라 얻어지는 텅스텐 박막의 XRD peak

Fig. 6. XRD peak of tungsten film
(a) center, (b) middle,
(c) near the edge.



P=0.3 torr
$SiH_4/WF_6/Ar=10/10/400$ sccm

그림 7. 증착온도에 대한 텅스텐 박막의 XRD peak

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of tungsten films at various deposition temperature.
(a) 250℃ (b) 300℃ (c) 350℃

4. 박막의 morphology

그림 8에는 X-선 회절실험에서 얻어진 결과로 부터 α-W(200) peak의 폭을 측정해 Scherrer 식으로부터[13] 계산한 grain의 크기가 나타나 있다.

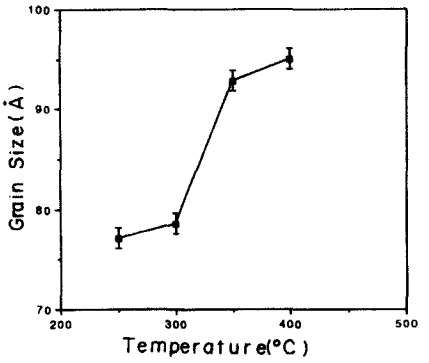


그림 8. 증착온도에 따른 텅스텐 박막의 grain 크기
Fig. 8. Grain size of tungsten films as a function of deposition temperature.

이 계산에 의하면 grain의 크기는 70-100Å 정도로 나타났으며 증착온도가 커질수록 커지는 것으로 밝혀졌다. 다른 연구자들에 의하면 grain의 크기는 증착된 박막의 두께가 커질수록 그리고 증착온도가 높아질수록 커지는 것으로 밝혀졌으며 200~2000Å 정도의 크기로 나타나 있다.[14] 또한 박막의 grain 크기는 박막의 규소의 함량에 따라 변하며 규소의 함량이 2 atomic %가 넘는 경우는 grain의 크기가 작은 기둥구조가 관찰되고 있다.[15]

이러한 사실로 미루어 볼 때 본 실험에서 사일린의 환원반응에 의해 얻어진 텅스텐 박막은 규소를 함유하고 있으며 이에 따라 다른 연구자들이 얻은 결과보다는 작은 grain들이 형성된 것을 알 수 있다. 본 실험에서 얻어진 텅스텐 박막의 두께는 0.6~0.8 마이크론 정도이다.

화학증착에 의해 얻어진 박막은 SEM(scanning electron microscopy)을 이용해 그 morphology를 관찰하였으며 그림 9는 증착된 텅스텐 박막의 표면을 관찰한 것이다. (a),(b),(c)는 각각 증착온도가 250, 350 그리고 400℃에서 증착된 것이며 배율은 3만배이다. 증착온도가 증가하면서 표면에서 관찰되는 결정면의 크기가 커지고 면 사이의 윤곽도 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 XRD 분석에서 증착온도가 증가할수록 결정성이 뚜렷해지고 grain 크기가 커지는 경향과 일치하는 것을 알 수 있다. SEM에 의해 관찰되는 결정면은 grain의 크기보다 훨씬 큰 것을 알 수 있으며 grain들이 모여 이루어진 domain에 의해 형성된 것으로 보인다.

텅스텐 박막표면에서의 반사도는(reflectance)증착온도가 높아질수록 증가하는 것으로 밝혀져 있으며

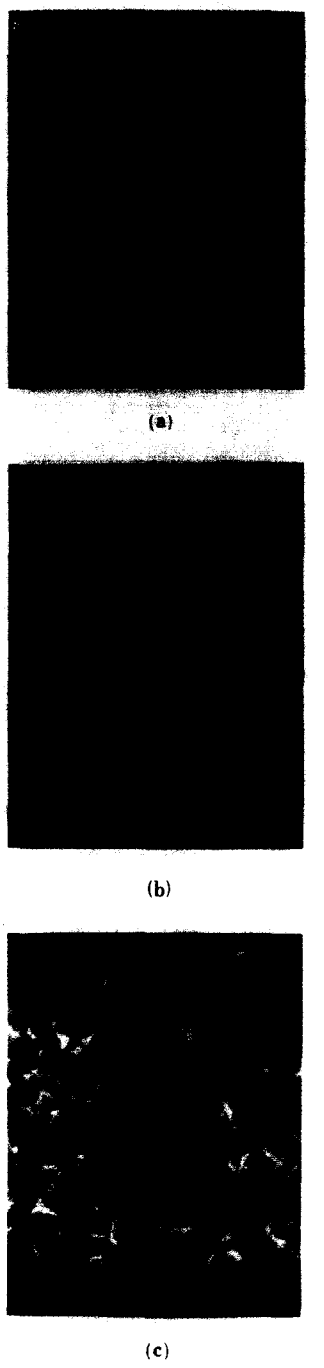


그림 9. 텅스텐 박막표면의 SEM 사진
증착조건 : 전체압력 0.3 torr
$SiH_4/WF_6/Ar$=10/10/400sccm
증착온도 : (a) 250℃ (b) 350℃ (c) 400℃
Fig. 9. SEM micrograhps of the tungsten film deposited at (a) 250℃ (b) 350℃ (c) 400℃ total pressure 0.3 torr
$SiH_4/WF_6/Ar$=10/10/400sccm.

사일린 환원반응에 의한 박막이 수소환원에 의한 박막보다 큰 것으로 알려져 있다.[16] 본 실험의 결과로 미루어 볼 때 표면 결정면의 크기가 온도가 높을수록 증가하여 이에 따라 반사도도 함께 커지는 것으로 생각된다. 그림10은 온도 400℃에서 실리콘 기판 위에 증착된 텅스텐 박막의 단면을 2만배로 확대하여 관찰한 것이다.

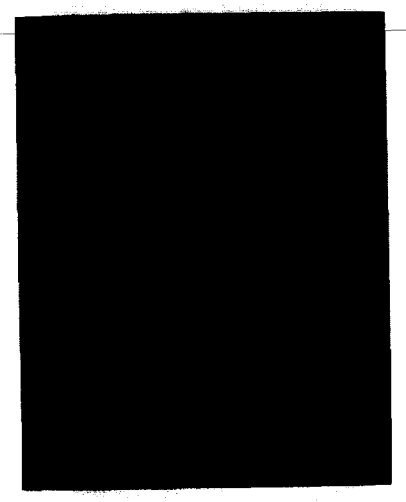


그림10. SEM 사진에 의한 텅스텐 박막의 측면단면도
증착온도 400℃, $SiH_4/WF_6/Ar=10/10/400$sccm.

Fig. 10. SEM micrograph of cross sectional view of the tungsten film deposited at 400℃ $SiH_4/WF_6/Ar=10/10/400$sccm.

이 사진에서 알 수 있는 것은 표면의 SEM 사진에서 관찰된 결정면은 실리콘 웨이퍼 표면에서 결정이 자라기 시작하여 기둥구조를 이루면서 형성된 것을 알 수 있다. 이러한 기둥구조나 표면의 결정면은 grain들이 모여서 형성되어 grain의 크기보다 큰 것을 알 수 있다.

Kamins에 의하면 텅스텐 박막의 구조는 원주구조(columnar structure)와 equiaxed 구조로 나누어 볼 수 있다.[17]그림11에 보는 바와 같이 columnar 구조는 각 기둥의 밑면의 크기에 비해 높이의 크기가 훨씬 큰 구조이며 반면에 equi-axed 구조는 높이가 폭의 약 2배 정도인 구조이다. Columnar 구조는 약 500℃ 이상의 높은 온도에서 증착하는 경우 얻어지며 박막의 두께가 두꺼운 경우이다. 반면 equi-axed 구조는

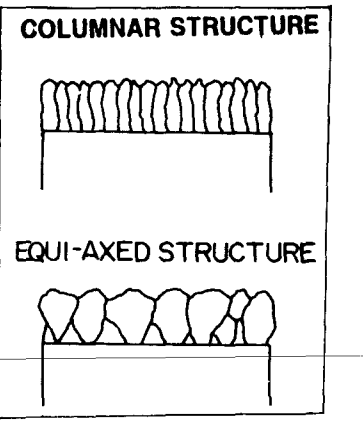


그림11. Columnar 구조와 equiaxed 구조의 측면단면도

Fig. 11. Schematic cross-sectional view of (a) columnar and, (b) equiaxed structures.

이보다 낮은 온도에서 박막의 두께가 얇은 경우 형성된다. 그림10에서 관찰된 구조는 equi-axed 구조에 가까운 것을 알 수 있다.

Columnar 구조의 텅스텐 박막은 비저항이 일정하지 않다. 이 구조는 poly-Si 구조와 같이 grain boundary를 따라 불순물이 빠르게 확산되어 전기적, 화학적 성질이 바람직하지 못한 것으로 지적되고 있다.[18] 이상과 같은 관찰에서 볼 때 텅스텐 박막의 형성 과정은 아래와 같이 생각해 볼 수 있다. 실리콘 웨이퍼 표면에서 처음반응이 시작될 때 표면위에 수많은 nucleation site가 형성이 되어 island가 나타나고 이들을 시발점으로 하여 결정이 자라나 다결정구조가 되는 것으로 생각된다. 이 때 각 grain은 온도가 높을수록 커지고 결정성도 커지게 된다. 앞서 XRD 분석에서도 본 바와 같이 각 grain에서 결정의 방향은 주로 W(110), W(200)이며 웨이퍼상의 위치에는 상관없이 이러한 결정방향이 주로 나타난다. 경우에 따라서는 웨이퍼상의 위치에 따라 각 피크의 세기가 달라지기도 하며 박막에 함유된 규소가 W_5Si_3와 같은 결정을 형성하기도 한다. 이러한 grain의 크기, grain boundary의 면적등은 박막의 전기적 성질에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

5. 박막의 비저항(resistivity)

비저항은 물질의 고유한 물성이며 본 실험에서는 collinear four point probe를 사용하여 증착된 박막의 비저항을 측정하였다. Probe 간의 간격보다 박막의

두께가 훨씬 얇으므로 기하학적 형태의 보정 요소를 고려한 식을 사용하였다.

그림12는 측정된 박막의 비저항을 박막의 증착온도에 대해 도시한 것이다. 순수한 텅스텐의 비저항은 5.3$\mu\Omega$-cm로 나타나 있다. 그림에서 보는 바와같이 박막의 비저항은 증착온도가 높아질수록 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 XRD 분석에서 증착온도가 높아질수록 결정성이 증가하고 grain의 크기가 증가하는 것과 같은 경향을 보여주고 있다. 박막의 grain 크기가 커질수록 경계면이 상대적으로 줄어들므로 전기저항이 작아진다고 생각할 수 있다. Grain boundary의 존재는 전자의 산란효율을 상당히 높여 박막의 저항을 높게 한다고 보고되어 있다.[13] 순수한 텅스텐에 비해 저항이 높은 것은 텅스텐 박막에 포함된 불순물과 박막의 구조자체가 순수한 텅스텐보다 치밀하지 못한 때문으로 생각된다. 사일런 환원반응에 의한 텅스텐 박막에는 실리콘이 3% 내외로 포함이 되어 이것이 전기저항을 높게 하는 원인이 되나 증착온도가 높은 경우 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.

또한 AES분석으로는 명확하게 알 수 없으나 텅스텐 박막에는 탄소, 산소 또는 불소와 같은 불순물이 포함되어 있을 것으로 기대되며 이러한 불순물도 전기저항을 높게하는 원인이 된다. 웨이퍼상의 위치에 따라 비저항을 측정한 결과 위치에 따라 큰 변화가 없고 상당히 균일한 결과를 얻었다. 앞서 XRD 분석결과를 보면 위치에 따라 W_5Si_3결정이 나타나는 것으로 되어 있으나 이러한 결과는 전기저항에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있으며 결정의 배열방향도 전기저항에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 박막의 비저항은 증착온도에 따라 7~25 $\mu\Omega$-cm 정도여서 텅스텐의 결정구조는 α상으로 생각되며 비저항이 큰 β상은 생성되지 않았음을 알 수 있다.

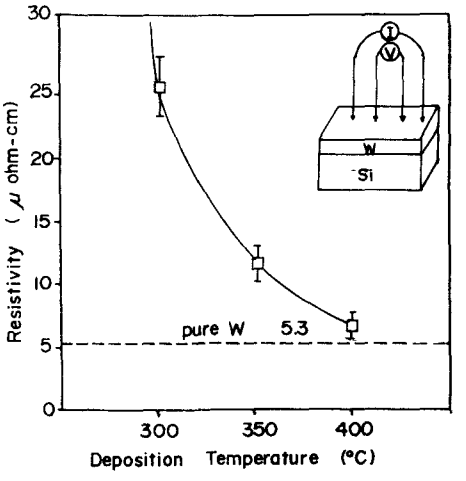


그림12. 증착온도에 따른 텅스텐 박막의 비저항
Fig. 12. Resistivity of tungsten film vs. deposition temperature.
P=0.3 torr
$SiH_4/WF_6/Ar$=10/10/400 sccm.

6. 박막의 접합도

증착된 박막과 기판과의 접합도는 여러 방법으로 측정할 수 있으나 가장 간단하게 적용할 수 있는 방법이 테이프를 이용한 peel-off test이다. 이 방법에 대한 개념도가 그림13에 나타나 있다. 먼저 텅스텐 박막이 증착이 된 웨이퍼를 중앙과 가장자리 그리고 그 중간지점 세 위치에서 1.5cm×0.9cm 크기의 사각형으로 절단한다. 다음에 시편위에 다이아몬드칼로 금을 그어 3mm×3mm 크기의 정사각형 모양이 15개 형성되게 한다. 그 위에 테이프를 붙인 후 떼어내어 떨어져 나오는 시편의 갯수를 측정하며 이러한 실험을 여러번 반복하여 평균값을 취한다. 이때 사용한 테이프는 3M사의 모델 810이었다. 그림14에는 테이프 실험 후 시편중에 떨어져 나오지 않는 수를 세어 백분율로 환산한 후 증착온도에 대해 도시한 결과가 나타나 있다. 이 결과에서 알 수 있는 것은 300℃ 내외의 비교적 낮은 온도에서 증착된 박막은 접합도가 좋지 않고 400℃ 정도의 온도에서 증착된 박막은 접합도가 양호한 것을 알 수 있다. 한편 웨이퍼 내의 위치에 따라서는 접합도가 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

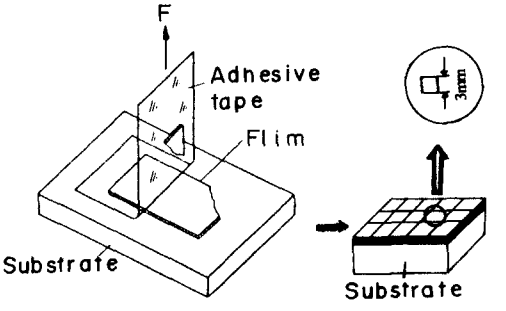


그림13. 스카치테이프 테스트의 개념도
Fig. 13. Schematic representation of the scotch-tape test.

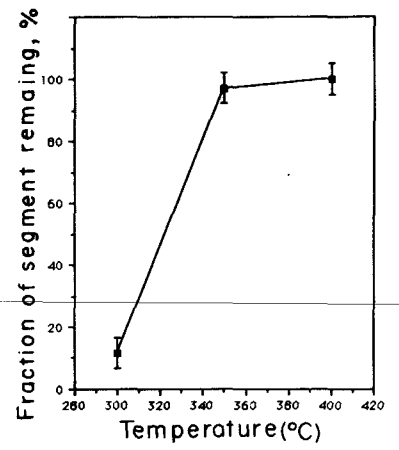


그림14. Peel off test 이후 남아있는 조각의 백분율 전체 증착압력 0.3 torr
$SiH_4/WF_6/SiH_4 = 10/10/400$sccm.

Fig. 14. Fraction of segments remaining after peel off test of the film deposited at total pressure of 0.3 torr,
$SiH_4/WF_6/Ar = 10/10/400$sccm.

V. 결 론

본 실험에서는 직접 제작한 cold-wall, single wafer 저압 화학증착반응기를 사용해서 WF_6를 SiH_4로 환원시켜 텅스텐 박막을 증착시키는 실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착속도와 온도변화에 대한 관계를 Arrhenius 도표화한 결과 기울기로 부터 활성화 에너지가 2.6 kcal/mol 정도로 나타났다. 활성화 에너지가 낮은 것으로 보아 반응물의 확산이 증착속도를 결정함을 알았다.

2. QMS로 잔류기체 분석을 하여 반응 부산물로서 HF는 거의 발생되지 않는 것을 알았으며 또한 Si_2H_6가 생성됨을 알았다. 텅스텐이 증착되는 화학반응은 다음과 같은 경로로 일어나는 것으로 생각된다.

$$2WF_6 + 3SiH_4 \rightarrow 2W + 3SiF_4 \uparrow + 6H_2 \uparrow$$

3. AES 분석을 통해 텅스텐 박막의 순도가 95% 이상이고 실리콘의 함량이 3% 정도이며 텅스텐과 실리콘 계면에 불소 또는 산소와 같은 불순물은 검출되지 않음을 알았다. 또한 반응기내의 잔류기체가 제대로 제거되지 못하면 질소, 산소와 같은 불순물의 영향으로 박막의 순도 및 전기적 특성이 저하됨을 알았다.

4. XRD 분석결과 증착된 박막은 α상의 다결정이고 증착온도의 증가에 따라 박막의 결정도가 커지는 것을 알았으며 또한 grain의 크기도 커지는 것을 알았다.

5. 텅스텐 박막의 resistivity는 증착 온도가 높아짐에 따라 낮아지는 것을 알았으며 실리콘 기판과의 접합도도 증가하는 것을 알았다. 이에 따라 grain의 크기 및 박막의 결정성이 박막의 물성 및 접합도에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

參 考 文 獻

[1] 이시우, 김원규, 화학증착법에 의한 텅스텐 박막(CVD-W), 전자공학회지, vol. 15, no. 4, pp. 455-465, 1988.

[2] C.M. McConica and K.Krishnamani, "The kinetics of LPCVD tungsten deposition in a single wafer reactor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 12, pp. 2542-2548, 1986.

[3] R.S. Rosler, J. Mendonca, and M.J. Rice, Jr., "Tungsten chemical vapor deposition characteristics using SiH_4 in a single wafer system," *J. Vac. Sci. Technol.* vol. B6, no. 6, pp. 1721-1727, 1988.

[4] R.A. Levy and M.L. Green, "Low pressure chemical vapor deposition of tungsten and aluminum for VLSI applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, no. 2, pp. 37C-49C, 1987.

[5] M.L. Green and R.A. Levy, "Structure of selective low pressure chemically vapor-deposited films of tungsten," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 5, pp. 1234-1250, 1985.

[6] K. Suguro, Y. Nakasaki, S. Shima, T. Yoshii, T. Moriya, and H. Tang "High aspect ratio hole filling by tungsten chemical vapor deposition combined with a silicon side wall and barrier metal for multilevel interconnection," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 4, pp. 1265-1273, 1987.

[7] R.A. Levy, M.L. Green, P.K. Gallagher, and Y.S. Ali, "Selective LPCVD tungsten for contact barrier applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 9, pp. 1905-1912, 1986.

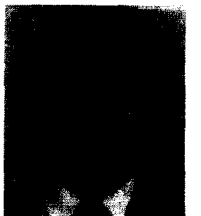
[8] Ph. Lami and Y. Pauleau, "Evaluation of the selective tungsten deposition process for VLSI circuit applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 980-984, 1988.
[9] J.O. Carlsson and M. Boman, "Selective deposition of tungsten, prediction of selectivity," *J. Vac. Sci. Technol* vol. A3, no. 6, pp. 2298-2302, 1985.
[10] W.T. Stacy, E.K. Broadbent and M.H. Norcott, "Interfacial structure of tungsten layers formed by selective low pressure chemical vapor deposition," *J. Electrochem. Soc., vol.* 132, no. 2, pp. 444-448, 1985.
[11] J.O. Carlsson and A. Harsta, "Thermodynamic investigation of selective tungsten chemical vapor deposition: influence of growth conditions and gas additives on the selectivity in the fluoride process," *Thin solid Films,* 158, pp. 107-122, 1988.
[12] M.L. Hitchman, A.D. Jobson, and L.F.T. Kwakman, "Some considerations of the thermodynamics and kinetics of the chemical vapor deposition of tungsten," *Applied Surface Science,* 38, 312, 1989.
[13] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley Publishin Co., p. 102, 1978.
[14] A.J. Learn and D.W. Foster, "Resisitivity, grain size, and impurity effects in chemically vapor deposited tungsten film," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 5, pp. 2001-2007, 1985.
[15] M. Suzuki, N. Kobayashi, and K. Mukai, "Characterization of silane reduced CVD tungsten films with respect to silicon content," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. VLSI V,* pp. 259-265, 1990.
[16] T. Ohba, T. Suzuki, T. Hara, Y. Furuma, and K. Wada, "Deposition and properties of blanket-W using silane reduction," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. VLSI V,* pp. 273-279, 1990.
[17] T.I. Kamins, D.R. Bradbury, T.R. Cass, S.S. Laderman, and G.A. Reid, "Structure of LPCVD tungsten films for IC Application," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 12, 2555,-2559, 1986
[18] T.I. Kamins, J. Manoliu, and R.N. Tucker, *J. Appl. Phys.*, 43, 83, 1972

著 者 紹 介

黃 成 輔(準會員)
1965年 9月 7日生. 1988年 2月 연세대학교 화학공학과 학사학위 취득. 1990年 2月 포항공과대학 화학공학과 석사학위 취득. 현재 현대전자반도체 연구소 단위공정개발실 연구원. 주관심분야는 화학증착법에 의한 금속화 공정.

●

崔 璟 根(準會員)
1965年 11月 19日生. 1989年 2月 서강대학교 화학공학과 학사학위 취득. 1989年 3月～현재 포항공과대학 화학공학과 석사과정 재학중. 주관심분야는 화학증착법에 의한 금속화 공정.



李 時 雨(正會員)
1952年 2月 25日生. 1974年 2月 서울대학교 화학공학과 학사학위 취득. 1976年 2月 한국과학원 화학공학과 석사학위 취득. 1976年 3月～1979年 8月 KIST 연구원. 1984年 MIT 화학공학과 박사 학위취득. 1984年 6月～1986年 8月 MIT 재료공학과 연구원. 1986年 9月～현재 포항공과대학 화학공학과 조교수, 부교수. 주관심분야는 화학증착법, 에칭, 플라즈마 공정 등임.