

## SiH<sub>4</sub>를 이용한 텅스텐의 화학증착시 압력증가가 증착에 미치는 영향

박재현, 이정중, 금동화\*

서울대학교 공과대학 금속공학과, \*한국과학기술연구원 재료연구단

## The Effect of Pressure Increase on the Deposition of Tungsten by CVD using SiH<sub>4</sub>

J. H. Park, J. J. Lee, and D. W. Kum\*

Dept. Metallurgical Eng., Seoul National Univ. 151-742 Korea

\*Division of Materials, KAIST, Seoul, 136-791 Korea

### Abstract

Chemical vapor deposited tungsten films were formed in a cold wall reactor at pressures higher (10~120torr) than those conventionally employed (<1torr). SiH<sub>4</sub>, in addition to H<sub>2</sub>, was used as the reduction gas. The effects of pressure and reaction temperature on the deposition rate and morphology of the films were examined under the above conditions. No encroachment or silicon consumption was observed in the tungsten deposited specimens. A high deposition rate of tungsten and a good step coverage of the deposited films were obtained at 40~80 torr and at a temperature range of 360~380°C. The surface roughness and the resistivity of the deposited film increased with pressure. The deposition rate of tungsten increased with the total pressure in the reaction chamber when the pressure was below 40 torr, whereas it decreased when the total pressure exceeded 40 torr. The deposition rate also showed a maximum value at 360°C regardless of the gas pressure in the chamber. The results suggest that the deposition mechanism varies with pressure and temperature during the deposition process, and are interpreted as follows: (1) at low pressures or temperatures, the surface reaction determines the overall reaction rate, and (2) at higher pressures (>40 torr) or temperatures (>360°C), the rate is controlled by the transportation rate of reactive gas molecules. It was shown from XRD analysis that WSi<sub>2</sub> and metastable β-W were also formed in addition to W by reactions between WF<sub>6</sub> and SiH<sub>4</sub>.

### 1. 서 론

현재 반도체 소자의 금속화 공정에 사용되는 알루미늄의 스파터링법은, 선폭이 0.3μm 이하로 미세하여지고 종횡비(aspect ratio)도 점차로 커지는

ULSI와 같은 초고집적소자에서는 전기적 이동(electromigration)과 계단 도포성(step coverage)에서 많은 문제점을 노출시키고 있어, 최근 이를 극복하기 위해 CVD법을 이용하는 텅스텐의 증착연구가 매우 활발히 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 텅스

텐은 기존의 알루미늄에 비해 전기적이동에 대한 저항이 크고, 열팽창계수가 Si과 비슷하여 박막내부에 형성되는 응력이 크지 않으며, CVD법을 이용하기 때문에 계단도포성이 우수하다는 장점이 있다. 초기에는 주로 1 torr이하의 저압에서  $WF_6$  기체와  $H_2$ 사이의 환원반응에 의하여 W이 증착되었으나,  $WF_6$ 와 기판인 Si과의 반응이 워낙 격렬하여 여러가지 절함조직을 야기시키는 이유로 후에는  $SiH_4$  기체를 같이 섞어서 반응시키는 방법이 채택되었다.<sup>1,2)</sup> 한편, 최근에는 증착용기 내의 압력을 10 torr 또는 그 이상으로 증가시켜 증착속도를 크게하고, 계단도포성을 더욱 양호하게 하며, 박막표면을 더욱 매끄럽게 만드는 방법이 제안되어 이에 대한 연구가 여러 연구자들에 의해 진행되고 있다. Joshi등<sup>3)</sup>은  $H_2$ 를 환원기체로 하여 6.5~53.5 torr의 압력범위에서 텅스텐을 증착시킨 결과 계단도포성과 증착속도를 더욱 증가시킬 수 있었고 Clark등<sup>4)</sup>은 역시  $H_2$ 를 이용하여 60~80 torr에서 실험한 결과 증착속도, 박막의 평활도,  $WF_6$ 의 효율성이 양호하게 나타났음을 보고한 바 있다. 본 연구자들은  $WF_6-H_2$  반응계에서 증착용기의 압력을 10~200 torr, 온도를 300~400°C로 변화시킬때 증착속도, 표면평활도 및 계단도포성이 어떻게 달라지는지에 대해 좀 더 체계적인 연구를 시도한 바 있으며, 그 결과 압력과 온도가 증가하면서 증착기구가 변화하는 것을 밝혀내었다. 즉 증착용기 내의 압력이 40 torr 그리고 온도가 360°C 이하에서는 증착반응이 표면반응에 의해 제어되다가 이 압력과 온도이상에서는 점차 물질이동기구에 의해 증착이 이루어 지는 것을 알 수 있었다.

그러나  $H_2$ 만을 환원기체로 사용하는 경우 산화층의 하부에 나타나는 텅스텐의 침투현상(encroachment)은 방지할 수 없었으며 이러한 침투현상은 온도가 증가하면서 더욱 극심해 지는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 이러한 침투현상을 방지하기 위해  $H_2$ 이외에  $SiH_4$ 를 추가로 사용하였으며 이때 증착층의 조직, 증착속도 및 증착기구에 어떠한 변화가 일어나는가를 알아보고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 증착장치는 자체제작한 냉벽

(cold wall)타일의 반응로이며 자세한 설명은 이미 다른 문헌<sup>5)</sup>에 나타나 있다. 각 기체의 유량 및 증착온도와 압력은 다음과 같다.

$WF_6$  : 0~10 sccm,  $SiH_4$  : 0~10 sccm  
 $H_2$  and Ar : 0~200 sccm,  
 압력 : 10~120 torr  
 온도 : 300~440°C

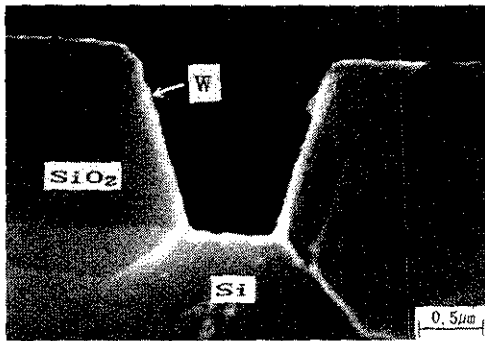
텅스텐은  $SiO_2$ 가 패턴된 Si시편과  $SiO_2$ 가 패턴되어 있지 않은 Si(blank Si)시편에 동시에 증착시켰으며, 텅스텐의 두께는 blank Si시편에 증착된 것을  $\beta$ -ray backscattering법(UPA사 MP-700)으로 측정하였다.  $SiO_2$ 가 패턴된 시편에 증착된 텅스텐 층은 SEM을 이용하여 그 단면조직을 관찰하였고, 이때 계단도포성, 표면평활도 그리고 계면침투 현상등을 조사하였다. 증착층의 조직은 XRD를 이용하여 분석하였으며, 4 point probe 법에 의해 증착층의 저항을 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

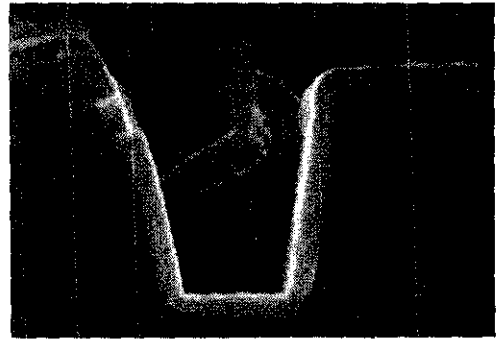
그림 1은  $SiO_2$ 가 패턴된 Si 시편에 텅스텐이 증착된 모습을 SEM으로 관찰한 사진이다. 이때 증착온도는 360°C 이었고 증착용기 내의 압력은 10~80 torr 였다. 모든 압력 하에서 텅스텐층은 좋은 계단도포성을 나타내고 있고, 이는  $H_2$ 만으로 W을 증착시킨 경우와 크게 다른 모습이다.

그림 2에는 증착용기내 압력 변화에 따른 텅스텐의 증착속도를 나타내었다. 증착속도는 40 torr에서 가장 높은 값을 보이는데, 이는  $H_2$ 만으로 증착시킨 경우와 일치하고 있다.<sup>5)</sup> 그러나 증착층의 저항은 압력이 증가할수록 같이 증가하는 것을 볼 수 있다(그림3).

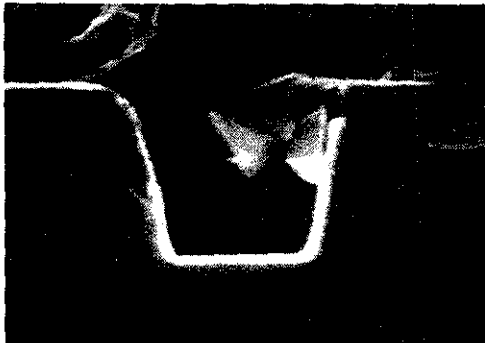
그림 4는 증착용기 내의 압력을 40 torr로 고정시키고 증착온도를 300°C에서 440°C까지 변화시키면서 텅스텐을 증착시킨 모습이다. 가장 우수한 표면평활도는 360°C에서 나타나다가 온도가 증가하면서 표면이 점차 거칠어지는 모습을 볼 수 있다. 증착속도의 온도에 따른 변화양상은 그림 5의 Arrhenius 플롯에 나타내었다. 이 그림에서 보면 증착속도는 두 개의 영역으로 나뉘어 지는데, 저온 영역에서는 증착반응이 양의 활성화 에너지를 가지는 반면, 고온 영역에서는 음의 활성화 에



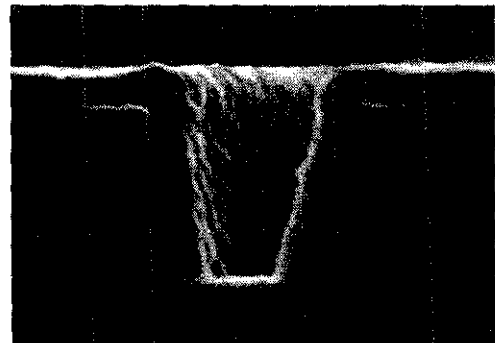
(a)



(d)



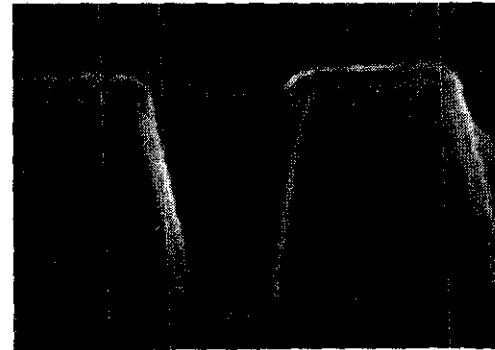
(b)



(e)



(c)



(f)

Fig. 1. SEM micrographs of the tungsten films on the SiO<sub>2</sub>-patterned silicon (deposition temperature : 360 °C, deposition pressures : (a) 10 torr (b) 20 torr (c) 30 torr (d) 40 torr (e) 60 torr (f) 80 torr)

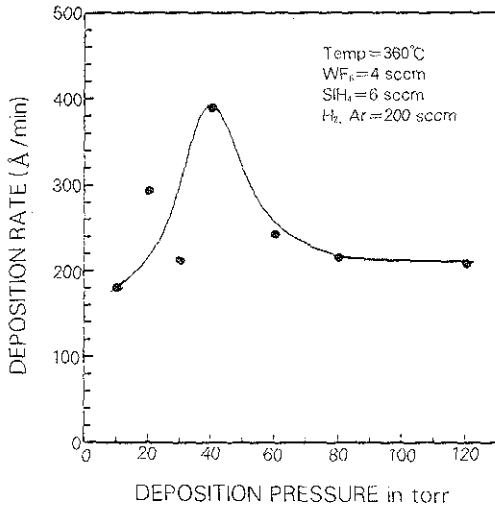


Fig. 2. Dependence of the deposition rate of tungsten on the deposition pressure

너지값을 가지고 일어나고 있다. 이렇게 증착속도가 360°C까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 모습은  $H_2$ 만의 환원반응으로 텅스텐을 증착시키는 경우에도 볼 수 있었으며<sup>5)</sup>, 고온 영역에서 음의 활성화 에너지를 나타내는 현상은 증착용기 내의 압력이 0.3 및 1.5 torr인 저압 공정에서도 이미 발견된 바 있다.<sup>6)</sup>

이렇게 고온에서 음의 활성화에너지를 나타내는 것은 이 영역에서는 증착이 열활성화반응으로 제어되는 것이 아님을 명백히 나타내는 것으로, 이때는 물질전달기구에 의해 증착이 일어나는 것을 시사하고 있다.

증착기구가 이렇게 표면반응에서 물질전달로 이전되는 온도는 증착용기 내의 압력이 0.3 및 1.5 torr의 저압인 경우 500~600°C 사이였던데 비해 40 torr의 비교적 고압에서는 360°C로 훨씬 낮은 온도였는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 압력이 증가할수록 물질전달기구에 의해 증착이 진행된다는 설명과 일치하는 현상이다. 냉벽식 증착장치인 경우 기판과 기체사이의 온도차이는 증착온도가 증가할수록 커지게 되고 이 결과 반응기체가 기관으로 이동하기가 어려워진다. 이러한 열대류현상의 효과는 용기내의 압력이 높을수록 커지므로, 반응기구가 물질전달로 변화하는 온도는 40

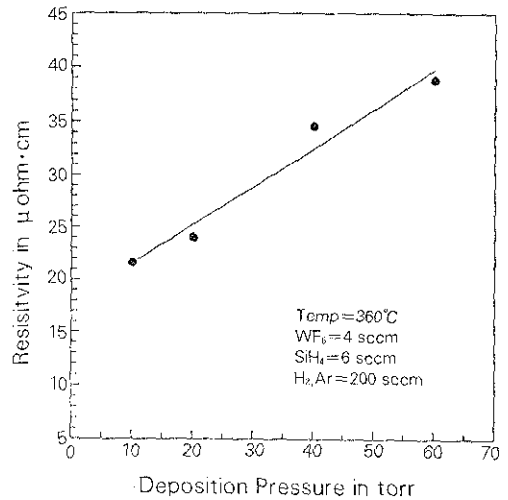
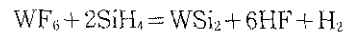


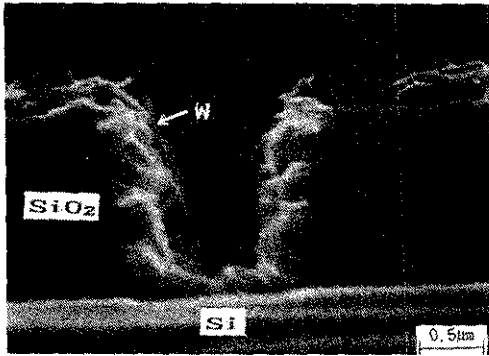
Fig. 3. Dependence of the resistivity of tungsten films on the deposition pressure

torr의 압력일때가 1.5 및 0.3 torr 때보다 훨씬 낮아지는 것으로 판단된다.

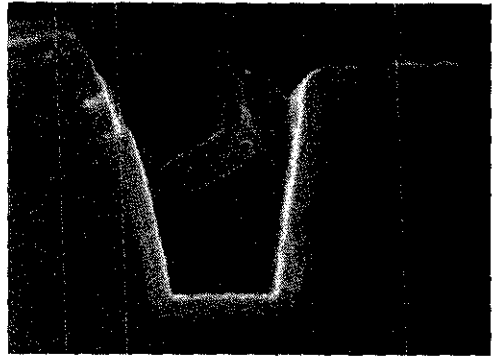
그림 6은  $SiH_4/WF_6$  비가 1.5와 2.5 그리고 10 torr 및 40 torr의 압력하에서 증착된 텅스텐박막의 XRD 분석결과이다. 이때 사용된 시편은  $SiO_2$ 가 형성되어 있지 않은 blank Si이었다. W의 피크 이외에도  $WSi_2$ 의 피크가 모든 시편에서 관찰되고 있다. 이것은 알려진 W의 증착반응 이외에도 다음의 반응



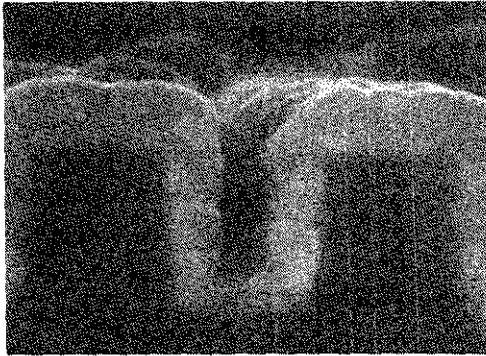
을 통하여  $WSi_2$ 도 동시에 증착되는 것을 보여주는 결과이다. 또한 증착압력과  $H_2/WF_6$ 의 비가 증가하면서 준안정상인  $\beta$ -W도 나타나는 것을 알 수 있는데,  $WSi_2$ 와  $\beta$ -W의 출현은 증착층의 저항을 증가시키는 것으로 널리 알려져 있다. 이는 그림 3에서 나타낸 바와 같이 압력에 따라 저항이 증가하는 이유가 증착층의 구조이외에도  $WSi_2$ 와  $\beta$ -W의 출현에 그 원인이 있음을 시사하고 있다.



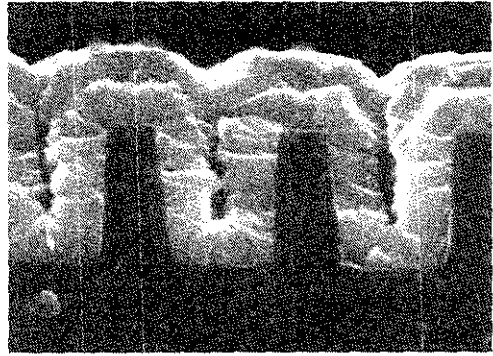
(a)



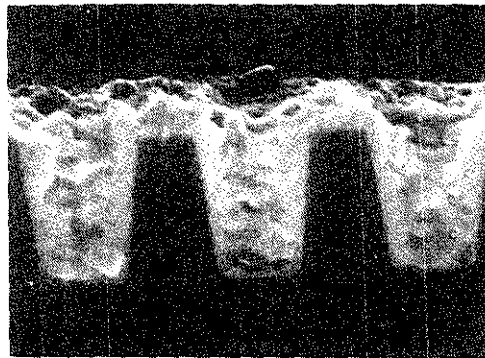
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 4. SEM micrographs of the tungsten films on the SiO<sub>2</sub>-patterned silicon (deposition pressure : 40 torr, deposition temperatures : (a) 300°C (b) 360°C (c) 380°C (d) 400°C (e) 440°C)

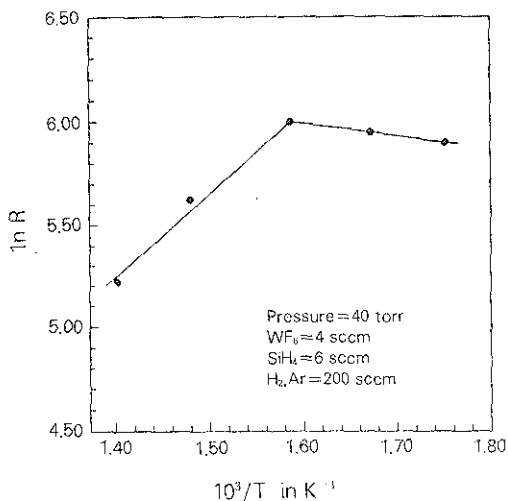


Fig. 5. Dependence of the deposition rate of tungsten on the deposition temperature

#### 4. 결론

텅스텐의 화학증착시 증착조 내의 총 압력을 10 torr 이상으로 높이고 반응기체로  $H_2$  이외에  $SiH_4$ 를 사용하여 증착속도, 증착층의 구조 및 특성분석결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1)  $SiH_4$ 를 사용한 결과 저압화학증착(LPCVD)시와 마찬가지로 압력이 10 torr 이상의 경우에도 계면침투(encroachment)현상을 완전히 억제할 수 있었다.
- 2) 텅스텐의 증착반응은  $H_2$ 만을 사용하였던 때와 같이  $360^\circ C$ 와 40 torr를 기준으로 이보다 높은 온도와 압력에서는 물질전달 기구에 의해 반응속도가 제어되고 이보다 낮은 온도와 압력에서는 표면반응기구가 주된 속도제어단계를 알 수 있었다.
- 3)  $SiH_4$ 를 사용하는 경우 W 이외에  $WSi_2$ 도 같이 증착되며, 증착조내의 압력과  $H_2/WF_6$ 의 비가 높을 경우 준안정상인  $\beta$ -W가 안정상인  $\alpha$ -W과 함께 증착되는 것을 알 수 있었다.

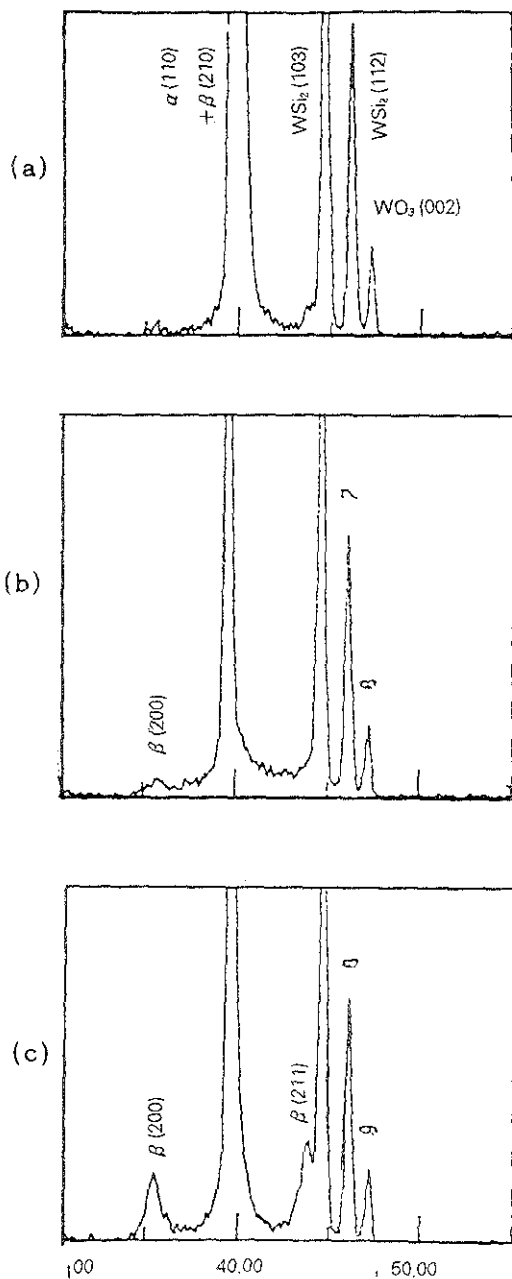


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the tungsten films deposited at  $440^\circ C$   
 (a)  $p$ : 10 torr,  $SiH_4/WF_6 = 1.5$   
 (b)  $p$ : 40 torr,  $SiH_4/WF_6 = 1.5$   
 (c)  $p$ : 40 torr,  $SiH_4/WF_6 = 2.5$

## 후 기

이 연구는 1990년도 교육부 학술연구조성비 및 RETCAM에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI/ULSI Applications V, S.S. Wong and S. Furukawa ed., Pittsburgh, PA, Materials Research Society (1990)
2. Tungsten and Other Advanced Metals for ULSI Applications in 1990, G.C. Smith and R. Blumenthal ed., Pittsburgh, PA, Materials Research Society (1990)
3. R.V. Joshi, E. Mehter, M. Chow, M. Ishaq, S. Kang, P. Geraghty and J. McInerney: in ref [1] 157
4. T.E. Clark, A.P.Constant, M. Chang and C. Leung:in ref[1] 167
5. 윤호철, 이정중, 금동화 : 대한금속학회지 30 (1992) 955
6. R. Blumenthal and G.C. Smith : Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications III, V.A. Wells. ed. Pittsburgh, PA, Materials Research Society (1988) 47