

LPCVD 조건하에서  $\text{SiH}_4$ 에 의한  $\text{WF}_6$  환원반응으로부터의 텅스텐 박막 증착 메커니즘에 관한 연구  
김성훈, 윤완수, 양성익, 김성근

서울대학교 자연과학대학 화학과

## 서 론

텅스텐(W)은 전기 전도성과 열적 안정성이 우수함으로 순수한 원소 또는 실리사이드 계열의 화합물 형태로서 차세대 반도체의 금속 공정에서 알루미늄을 대체하는 물질로 주목을 받고 있다. 이와같은 텅스텐을 반도체 공정에 사용하기 위해서는 박막 형태로 기판에 증착 시키는 것이 필요하며 그 증착 방법으로 여러 가지가 많이 이용되고 있지만 step coverage, stress, 경제성 등의 면에서 저압 화학 기상 증착(LPCVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition)법이 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 텅스텐의 화학 기상 증착에서 주로 사용되는 반응 기체로는  $\text{WF}_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{WCl}_6$  등이 있으나 그 유용성과 선택성 면에서 우수한  $\text{WF}_6$ 가 가장 많이 사용되고 있다. 환원기체로는  $\text{H}_2$ 와  $\text{SiH}_4$ 를 주로 사용하나 실리콘 기판과의 적합성 면에서  $\text{SiH}_4$ 가 더 우수한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 반응기체로  $\text{WF}_6$ 를, 환원기체로는  $\text{SiH}_4$ 를 사용하여 저압 화학 기상 증착법으로 P-(100) 실리콘 기판위에 blanket 텅스텐 박막을 증착 하였고 이때의 증착 단계를 조사 하였다. 또한 실험적으로 구한 박막 성장의 반응 속도식을 표면 촉매 입장에서 본 반응 속도식에 적용시켜 박막 증착의 표면 촉매론적 반응구조를 제시 하였으며 박막의 깊이에 따른 불순물 함량을 측정 하여 박막 증착의 반응 구조를 밝혔다.

## 실 험

저압 화학 기상 증착 장치의 반응기는 stainless steel로 만들었으며 외벽은 냉각수를 사용하여 반응이 진행되는 동안 cold-wall 조건을 유지시켰다. 히터는 사방 10cm의 석영으로 제작하였으며 기판 위에 접촉시킨 K형 thermocouple과 온도 조절기를 사용하여 일정한 반응 온도를 유지시켰다.  $\text{WF}_6$ 와  $\text{SiH}_4$ 는 각각 99.999%의 순도를 가지는 것으로서 추가 정제 과정 없이 바로 사용하였다. 반응기체의 유량은 MFC(mass flow controller)를 이용하여 조절하였으며 반응기 내의 전체압력은 adjustable outlet valve를 사용하여 일정하게 유지시켰다. 실리콘 기판은 P-(100)형을 사용하였으며 기판 위에 잔존하는  $\text{SiO}_2$ 를 제거하기 위하여 10% HF 완충용액으로 1분 동안 씻은 다음 증류수로 씻어내고 dry  $\text{N}_2$  기체로 기판을 말렸다. 저압 화학 증착 반응시 실리콘 기판 위에 텅스텐의 증착 여부는 He-Ne laser와 photo diode를 사용하여 in-situ 상태로 알아 보았다. 분석 방법으로는 박막 표면과 단면 형상은 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 알아 보았으며 SIMS를 사용하여 박막의 구성 성분을 조사하고 XRD pattern을 분석하여 박막의 결정 구조를 알아 보았다. 박막 두께와 거칠기 측정을 위하여는 침필 형태의 측정기인 Dektak을 사용하였으며 박막의 비저항은 four point probe를 사용하여 측정하였다.

## 결과 및 논의

수소를 이용하여  $\text{WF}_6$ 를 환원시켜 텅스텐 박막을 증착시키는 메커니즘은 먼저 실리콘 기판에 의한  $\text{WF}_6$ 의 환원반응이 일어나고 이어서 수소에 의한  $\text{WF}_6$ 의 환원반응이 일어나는 두 단계 증착 메커니즘을 이룬다는 사실이 보고되고 있다. 열역학적으로도  $\text{WF}_6$ - $\text{H}_2$  반응의 Gibbs free energy 변화량인  $\Delta G$  값(-28 kcal/mol at 600K)은  $\text{WF}_6$ -Si 반응의  $\Delta G$  값(-179 kcal/mol at 600K) 보다 훨씬 높다고 보고되고 있으며 따라서  $\text{WF}_6$ - $\text{H}_2$  반응이 두 단계 증착의 메커니즘을 이룰 것이라는 사실을 제시한다.  $\text{WF}_6$ - $\text{SiH}_4$  경우는 텅스텐이 실리콘 기판을 침식시키는 encroachment가 매우 약한 것으로 보고되고 있고  $\Delta G$  값(-209 kcal/mol at 600k)도  $\text{WF}_6$ -Si 반응의 경우와 크게 차이가 나지 않는다고

알려져 있다. 따라서 본 실험에서는  $WF_6$ - $SiH_4$  증착 메커니즘에서도 실리콘 기판에 의한 환원반응이 선행하는 지를 조사하기 위하여 반응 중의 기판 표면이 변화되는 시점(incubation period)을 in-situ 상태에서 측정하였다. Incubation period는  $WF_6$ 만을 사용하여 텅스텐 박막을 증착시킨 경우와(이 경우는 실리콘 기판에 의한  $WF_6$  환원반응이 일어남)  $WF_6$ 와  $SiH_4$  혼합기체를 사용한 경우가 동일하였으며  $SiH_4$  유량 증가에 따른 incubation period의 변화는 나타나지 않았으나  $WF_6$ 의 유량이 증가함에 따라 incubation period는 감소하였다. 또한  $WF_6$ 와  $SiH_4$ 의 유량이 각각 36 sccm과 18 sccm으로 일정할 때 incubation period는 기판의 온도가 증가하거나 반응기 내의 전체압력이 증가함에 따라 감소하였다. 위와 같은 결과들은 incubation period는  $WF_6$ 의 유량과 기판 표면의 활성화 상태 그리고 기판과  $WF_6$  기체 간의 충돌수에 의해서 지배된다는 것을 나타내며 따라서 증착 반응 초기에는  $WF_6$ 와 실리콘 기판의 상호작용 즉 실리콘 기판에 의한  $WF_6$ 의 환원반응이 일어난다는 것을 보여준다. 주사전자 현미경으로부터 관찰한 기판과 박막 계면사이의 불균일 형상과 박막을 뜯어낸 기판 표면 부분의 형상도 역시 기판과 반응기체간의 상호반응을 있었음을 입증하여 준다.

$WF_6$  유량을 일정하게 놓고  $SiH_4$  유량을 증가시킬 때의 박막 성장 속도(그림 1)와  $SiH_4$  유량을 일정하게 놓고  $WF_6$  유량을 증가시킬 때(그림 2)의 본 실험에서 얻어진 박막 성장 속도( $v$ )는  $[SiH_4]$ 에는 1차,  $[WF_6]$ 에는 0차로 비례하는 것으로 얻어졌으며 ( $v = k_2[SiH_4]^1[WF_6]^0$ ) 이와 같은 결과로부터 W 박막의 증착은 표면 촉매 입장에서 볼때 Rideal mechanism을 따르는 것으로 생각되며 이때의  $WF_6$  분압은 limiting rate를 이루는 범위임을 알 수 있었다.

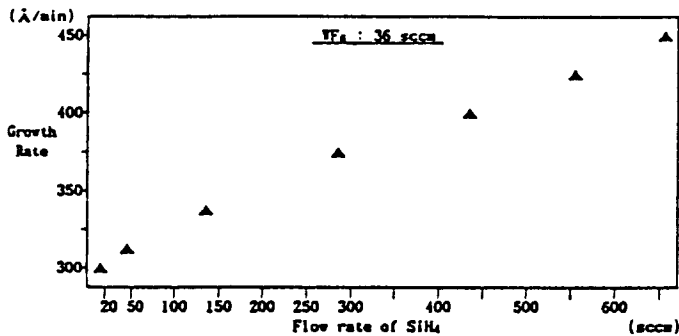


그림 1  $SiH_4$ 의 flow rate 변화에 따른 Growth rate의 변화

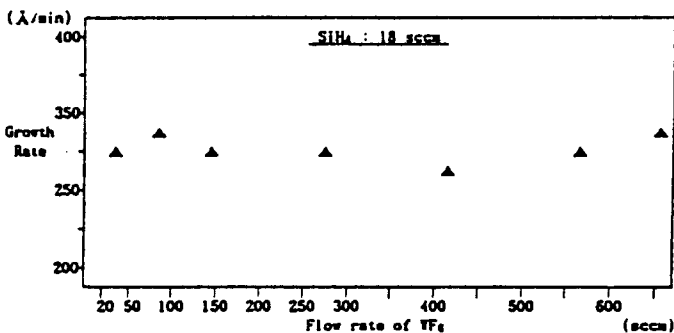


그림 2  $WF_6$ 의 flow rate 변화에 따른 Growth rate의 변화

증착된 텅스텐 박막에 들어갈 수 있는 가능한 원소들로는  $WF_6$ 와  $SiH_4$ 에 의해 생성될 수 있는 W, Si, H, F 그리고 hydrocarbon oil에 의해 생성될 수 있는 C와 공기 중의 흡착에 의하여 나타나는 O를 들 수 있다. W 혹은  $WSi_x$  박막에서 그 계면의 적합성(compatibility)의 침해, 선택성(selectivity)의 손실, 그리고 electrical resistivity의 증가 등 박막의 특성을 저해하는 원소는 F라고 많이 보고 되었다. 본 실험에서는 AES)분석으로 부터 박막의 성분을 알아 본 결과 F의 존재는 AES의 측정 한계 이하라고 판단되어 SIMS를 이용하여 F의 존재 여부와 박막 깊이에 따른 상대적 농도를 알아 보았다.(그림 3) F 원소는 Sivaram 등이 보고한 값에 비해 거의 1/100 정도의 적은 양으로 검출되었으며 이들의 결과에서와는 달리 Si 기판과 박막간 계면에서의 F 함량은 그리 높지 않음을 알 수 있었다. 한편 박막 깊이에 따른 Fluorine양의 변화는 Hydrogen양의 변화와 비슷한 양상을 나타내며 그 stoichiometry가 1:1로 변하는 것으로 보아 F는 대부분 HF 형태로 존재할 것이라고 생각된다.

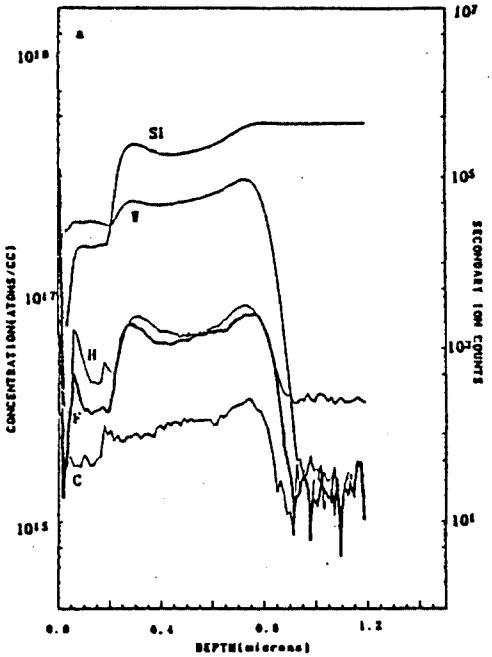
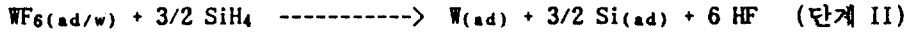


그림 3 The SIMS depth profile of the thin film

위와 같은 결과들로 부터 텅스텐 박막 증착에 관한 메커니즘은 실리콘 기판의 환원반응에 의한 텅스텐 증착이 선행되고(단계 I) 이어서  $SiH_4$  환원반응에 의한 텅스텐 증착(단계 II)이 이루어지는데 이때는 먼저 흡착된  $WF_6$ 가  $SiH_4$ 기체와 반응하여 W 박막이 생성된다는 것을 알 수 있으며 반응식은 SIMS의 결과에서 보여 주듯이 F가 H와 결합하여 HF 형태로 생성되는 반응식을 따를 것으로 생각된다.



이때 생성된 HF는 기체 상태로 매우 쉽게 탈착(desorption)될 수 있으므로 SIMS 결과에서 보듯이 박막 내에 그 함량이 비교적 적으며 따라서 우수한 전기적, 물리적 특성을 갖는 박막을 증착 시키게 된다.