

SiH₄ 환원에 의한 Selective CVD-W막 특성에 대한 증착시간과 압력의 효과

이종무, 이강욱, 박선후
인하대학교 금속공학과, 삼성전자

Effect of Deposition Time and Pressure on Properties of Selective CVD-W by SiH₄ Reduction

Chong-Mu Lee, Kang-Uk Lee
Sun-Hoo Park

Department of Metallurgical Engineering, Inha University
Samsung Electronics

초 록 SiH₄ 환원에 의한 선택성 CVD-W 공정에서 증착시간과 증착압력에 따른 W막 특성의 변화를 조사하였다. 300°C, 100mtorr 이하에서 W막이 Si기판 전면에서 증착되는 데에 약 30초의 시간이 걸렸고, 증착시간에 따라 막 두께는 초기에는 직선적으로, 나중에는 포물선적으로 증가하였으며, 면저항은 초기에는 급히, 나중에는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다.

50-300mtorr의 압력범위에서 압력의 증가에 따라 결정립도(grain size)는 별로 변하지 않았으나 결정립계(grain boundary)의 윤곽이 불확실해지는 경향을 나타내었다. 또한 이 압력범위에서는 α-W만 나타날 뿐 β-W의 존재는 발견되지 않았다. 증착압력의 증가에 따라 W막의 증착속도가 증가하고, 비저항도 증가하는 경향을 보였다.

AES 분석결과에 의하면, 증착압력은 Si/W의 조성비나 W/Si계면에서의 실리사이드화에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Abstract Change of the properties of selective CVD-W by SiH₄ reduction with the variation of deposition time and pressure has been investigated. The time required for covering the whole Si substrate by tungsten at 300°C under the pressure of 100mtorr is approximately 30 seconds. The film thickness tends to increase linearly in the early stage of deposition process and parabolically later, sheet resistance of the film tends to decrease rapidly initially, and slowly later with deposition time.

Tungsten grain size does not change much, but grain boundary becomes hazy in the pressure range of 50-300mtorr. Also no β-W but only α-W was found in this pressure range. The deposition rate and electrical resistivity of tungsten tend to increase with increasing pressure.

The results of AES analysis show that pressure does not much affect Si/W ratio of the tungsten film and silicidation at the W/Si interface.

1. 서 론

본 논문은 91년 한국응용물리학회지에 발표된 "SiH₄ 환원에 의한 Selective CVD-W막 특성에 대한 공정온도의 효과"란 제목의 논문¹⁾에 대한 후속편으로 CVD-W막 특성에 대한 증착시간과 압력의 효과를 조사한 것이다. 주

지하듯이 박막의 전기저항은 막재료의 결정립도와 결정립의 형태, 조성 및 결정구조와 밀접한 관계가 있으며, 이들은 박막형성조건, 즉 막증착시의 공정매개변수에 크게 의존한다.

수소환원에 의한 CVD-W막의 현미경 구조에 관해서는 여러 연구자들²⁾에 의하여 연구 결과가 보고된 바 있으나 SiH₄ 환원에 의하여

얻어진 Si막의 현미경 구조에 관해서는 지금까지 고작 수평의 논문이^{3~4)} 발표되었을 뿐이다. Tsutsumi등³⁾은 SiH₄환원에 의한 CVD-W에 관한 연구결과로 SiH₄/WF₆비의 증가에 따라 W막의 결정립 구조는 등축(equiaxed)구조로 부터 주상(columnar)구조로 바뀌며, 相(phase)도 α-W으로부터 β-W으로 바뀌는 것으로 보고하였다. 또한 Gokce등³⁾은 SiH₄환원시 W막의 결정립도는 증착온도의 증가에 따라 증가하는 반면, 증착압력의 증가에 따라서는 감소하는 것으로 보고한 바 있다.

증착 공정 매개변수중 물론 증착온도가 W막의 특성에 가장 큰 영향을 미칠 것으로 예상되지만, 증착압력에 의해서도 막특성은 분명히 달라질 수 있으며, 따라서 증착압력의 효과에 대해서도 반드시 조사할 필요가 있을 것이다. 본 연구에서 중점적으로 조사한 W막의 특성은 앞의 연구¹⁾에서와 같이 Si/W비, β-W/α-W비, 결정립 크기와 모양 및 WSi_x 친이층의 두께이며, 주로 사용한 분석 테크닉은 SEM(scanning electron microscopy), AES(Auger electron spectrometry), XRD(X-ray diffraction)등이다.

II. 실험 방법

본 연구에서의 실험방법도 앞의 연구¹⁾에서의 그것과 본질적으로 같으며, 단지 증착공정 매개변수 중에서 압력만을 여러가지로 변화시켰다. 실험방법을 간단히 기술하면 다음과 같다.

Si웨이퍼 상에 먼저 고온산화막 1500 Å, 그 다음 BPSG 6000 Å을 도포한 후, N₂분위기에서 900°C, 30분간 reflow공정을 실시하였다. 이어서 W의 선택적 증착거동을 관찰하기 위해 Fig. 1과 같이 직사각형의 큰 contact hole들을 뚫어, 이 hole 부분에서는 Si이 노출되게 하였다. 그 다음 온도를 300°C, SiH₄유속(flow

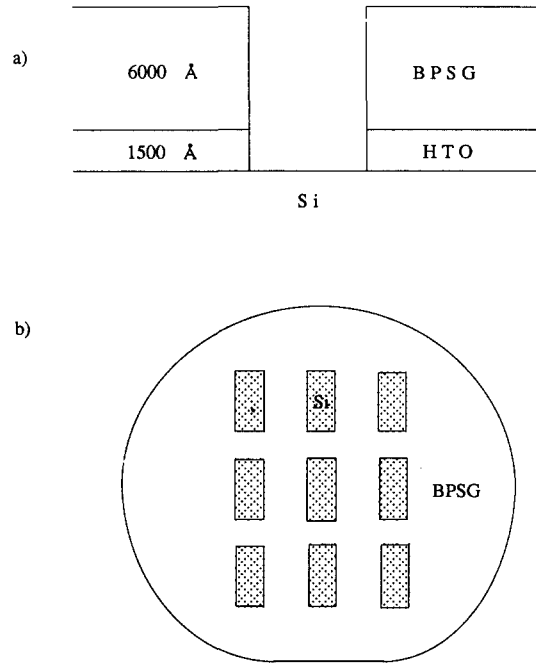


Fig. 1. Schematic representation of selective tungsten sample
a) Cross sectional view b) Top view

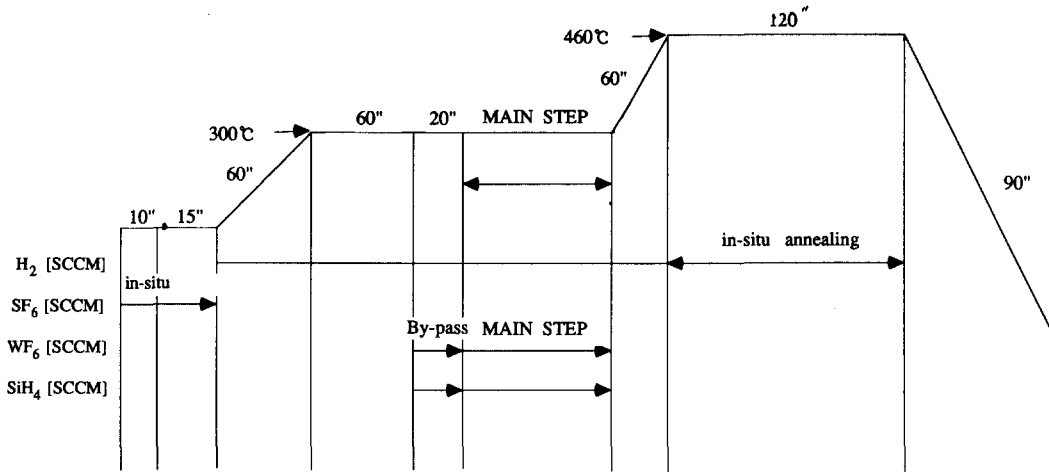


Fig. 2. Schematic representation of selective tungsten deposition process.

rate)을 10sccm, WF₆유속을 20sccm 그리고 H₂유속을 1000sccm로 하고, 증착시간은 10-180초의 범위, 증착압력은 50-300mtorr의 범위내에서 각각 변화시키면서 증착하여 여러 종류의 W막을 얻었다.

Fig. 2는 이 실험에서 행한 W 증착공정의 개략도를 나타낸 것으로 Si기판의 조건을 항상 동일하게 유지하기 위하여 SF₆가스를 사용하여 15sec동안 in situ플라즈마 처리를 실시하였으며, W증착후 W막막의 내부 stress로 인한 박리현상을 억제하기 위하여 450°C, H₂분위기에서 120sec동안 annealing을 실시하였다.

이렇게 만들어진 W막막에 대해 SEM, X선 회절, 4point probe, AES 등의 분석 테크닉에 의하여 W막의 형태, 선택성, 결정구조, 전기 저항, W/Si 조성비, WSi_x 층이층의 두께등을 조사하였다.

III. 실험 결과 및 검토

Fig. 3.은 각각 10, 20, 30, 60, 120 및 180 초 동안 증착하여 얻은 CVD-W막의 SEM 현

미경조직을 보인 것이다. 10초까지는 국부적으로 핵생성된 W입자들이 성장하고 있는 모습을 볼 수 있다. 30초후에는 W이 전면에 증착되어 결정립계가 형성되고 있는 모습을 보여준다. 이때 결정립도는 약 0.3 μ m이다. 60초 후에는 아직도 약간 흐릿한 부분이 있으나 결정립들의 윤곽이 확실하다. 결정립 모양은 매우 복잡하며 제각각이다. 결정립도는 작은 것은 0.1 μ m, 큰 것은 0.4내지 0.5 μ m정도로 혼립이다. 120초, 180초 지남에 따라 결정립의 모양은 근본적으로 바뀌지 않고 결정립도가 약간 증가하였으며 결정립계 또한 더욱 선명해졌음을 쉽게 알 수 있다. W막의 증착온도인 300°C에서의 반응 메카니즘은 표면활성화반응(surface activated process)이다. 따라서, 기판 표면에 도달한 W원자들이 각각 계의 에너지가 최소화되는 방향으로 제자리를 찾아 이동하게 되고 vacancy들은 결정립계가 될 지역으로 이동한다. 증착시간이 경과됨에 따라 vacancy들이 결정립계로 많이 모여 결정립계가 더욱 선명한 다결정 구조가 되는 것으로 생각된다.

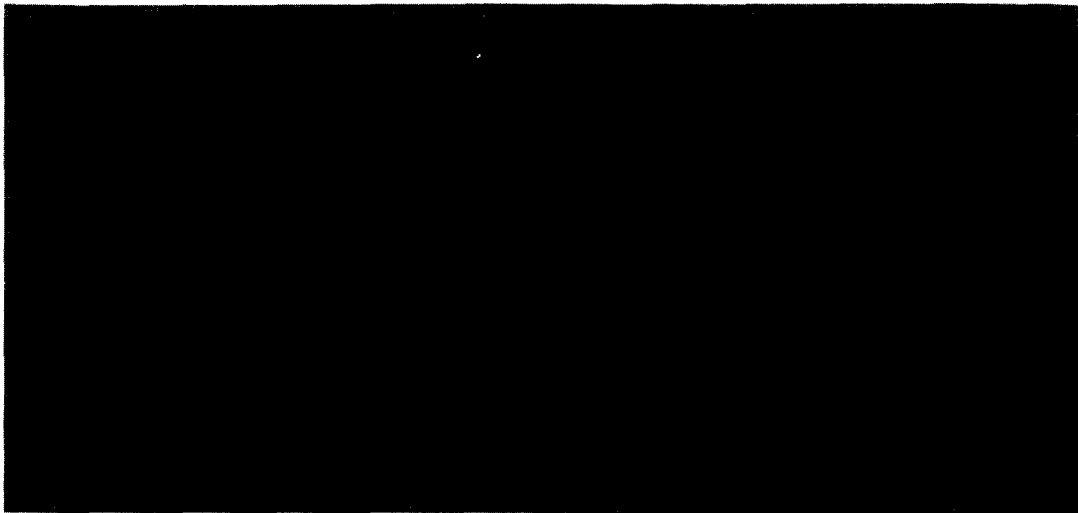


Fig. 3. SEM micrographs of W films deposited at various deposition times.

(Pressure : 100mtorr, Temperature : 300°C, SiH₄ : 10SCCM, WF₆ : 20SCCM, H₂ : 1000SCCM)

Fig. 4는 증착시간에 따른 W막의 두께의 변화를 나타낸 것으로 시간이 경과됨에 따라 W막 두께는 대체로 직선적으로 증가됨을 보여주고 있다. 한편, W막 두께가 증가함에 따라 W막의 면저항은 Fig. 5에 보인 바와 같이 처음에는 급격히 감소하다가 나중에는 서서히 감소하는 경향을 보인다. 면저항은 비저항

(resistivity)을 두께로 나누어 준 것에 해당하므로 막두께의 증가에 따라 면저항이 감소되는 것은 당연하다. 그러나 초기에 급격히 감소하는 것은 앞에서 기술한 W막의 현미경 조직과 관계있는 것으로 생각된다. Fig. 5에서 면저항이 가장 급격히 감소되는 1000-2000Å 두께 구간은 Fig. 4에서 알 수 있듯이 약 35-

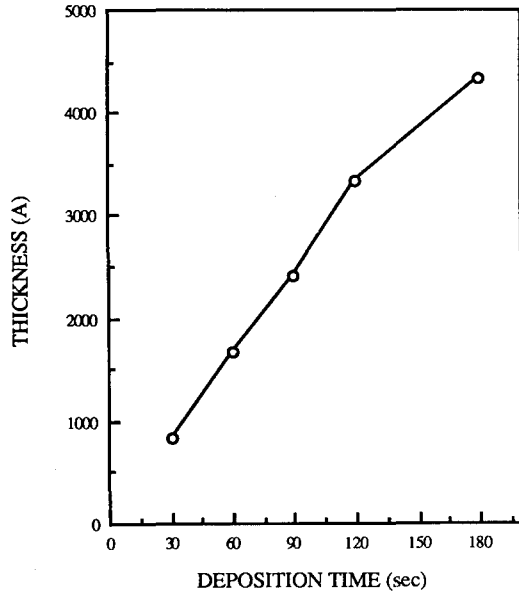


Fig. 4. Tungsten film thickness as a function of deposition time.

75초의 증착시간에 해당하며, 이 시간대에서 W막의 결정립구조는 Fig. 3에서 보듯이 결정립도가 매우 미세한 구조(30초)에서 결정립도가 매우 큰 구조(60초)로 결정립도가 가장 크게 증가한다. W막 두께의 증가에 따른 면저항의 감소(Fig. 5)는 부분적으로는 W막두께의 증가에 따른 이러한 결정립도의 증가에 기인하며 또 다른 한편으로는 증착층의 균질화에 기인하는 것으로 생각된다. 바꾸어 말하

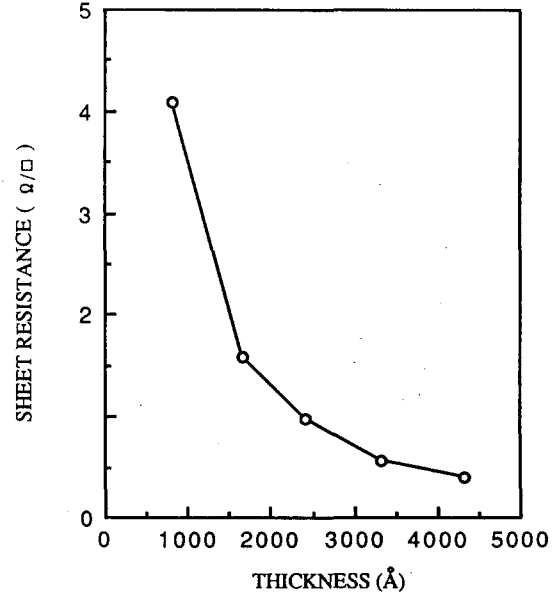


Fig. 5. Sheet resistance as a function of tungsten film thickness.

면, 막 두께가 얇을 때에는 증착층의 표면요철이 심하거나 국부적으로 응집되어 있는 등으로 불균일하던 것이 증착시간의 증가로 인해 막 두께가 두꺼워짐에 따라 균일하게 변화하기 때문이다. 그러나 그 이후의 시간대에서는 증착층에 더 이상 큰 변화가 일어나지 않으며, Fig. 3에서 보는 바와 같이 결정립도 또한 미소하게 증가할 뿐이다.

Fig. 6은 50, 100, 200 및 300mtorr의 압력

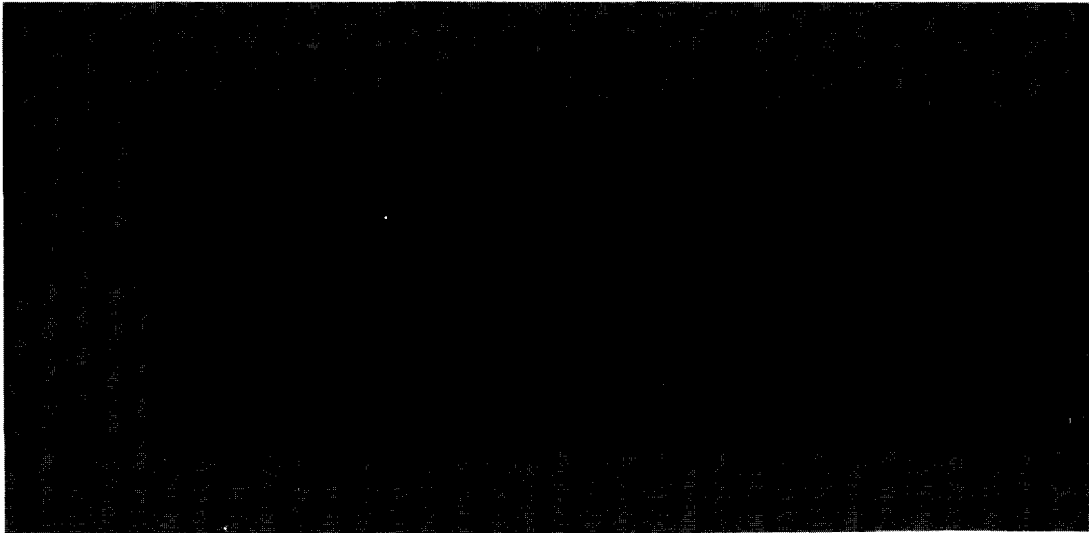


Fig. 6. SEM micrographs of W films deposited under various pressures. (temperature : 300°C, SiH₄ : 10SCCM, WF₆ : 20SCCM, H₂ : 1000SCCM.)

하에서 증착된 W막의 SEM현미경조직이다. 50과 100mtorr에서는 결정립계가 선명한 직경 0.5 μ m 정도의 떡갈나무잎 모양의 결정립들이 대부분이다. 그러나 압력이 200과 300mtorr로 증가됨에 따라 떡갈나무잎 형태의 결정립은 차츰 사라지고 결정립계가 흐릿한 0.3 μ m 정도의 원형의 결정립들이 나타나 전체를 지배한다. 그러나 압력의 증가에 따라 W막의 결정립도는 별로 변하지 않는 것으로 보인다.

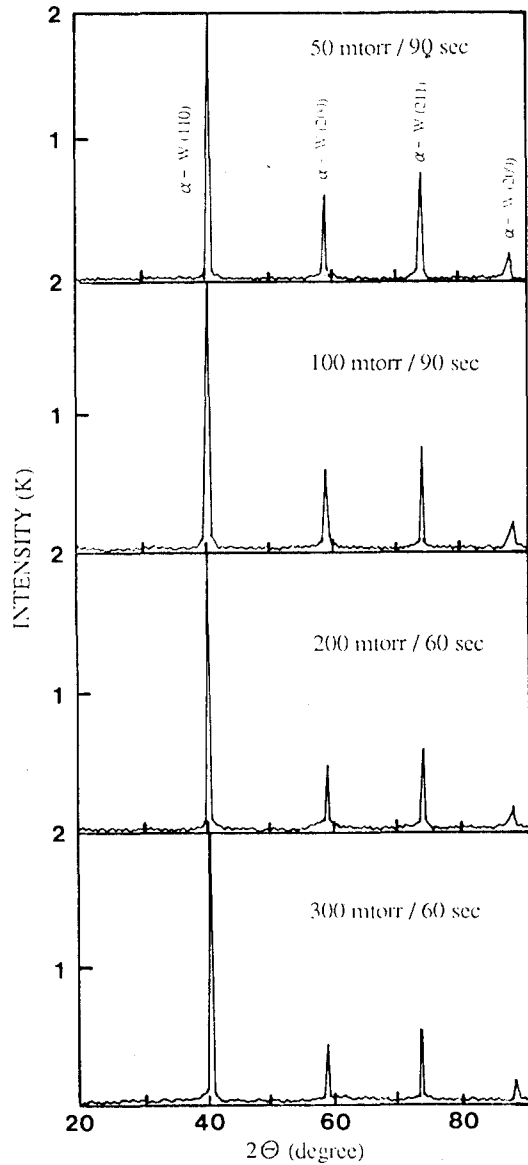


Fig. 7. X-ray diffraction spectra of CVD-W films deposited on Si under various pressures.

50-300mtorr의 구간에서는 Gokce등⁴⁾이 보고한 바와 같이 증착압력의 증가에 따른 결정립도의 감소경향은 찾아볼 수 없다. 오히려 압력의 변화는 온도의 변화만큼 재료의 현미경 조직에 큰 영향을 미치지 않는 일반적인 경향과 일치하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 50, 100, 200 및 300mtorr의 압력 하에서 형성된 W막의 X선회절 결과를 보인 것이다. 50-300mtorr의 압력 범위에서는 α -W만 존재할 뿐 β -W은 나타나지 않으며, 압력의 변화가 W막의 현미경 조직뿐만 아니라 조성이나 결정구조에도 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 8과 9는 각각 증착압력의 증가에 따른 W막의 증착속도와 비저항을 나타낸다. 증착압력이 증가함에 따라 W막의 증착속도는 거의 직선적으로 증가하며, 전기저항 또한 증가하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 W막의 전기저항은 앞에서 본 바와 같이 증착시간의 증가에 따라, 또한 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내는데¹⁾, 압력은 이와 반대되는 효과를 보인다. 압력의 증가에 따른 전기저항의 증가 경향은 Fig. 6에서 보았던 압력의 증가에 따라 W막의 결정립계가 흐릿해지는 변화와 관계있는 것으로 생각된다.

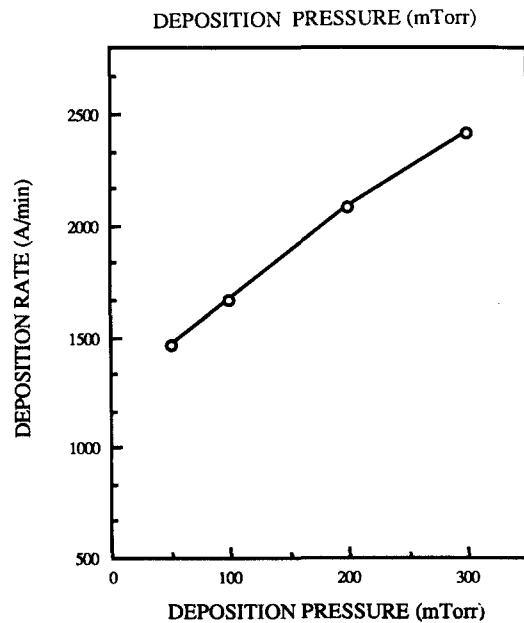


Fig. 8. Deposition rate as a function of pressure.

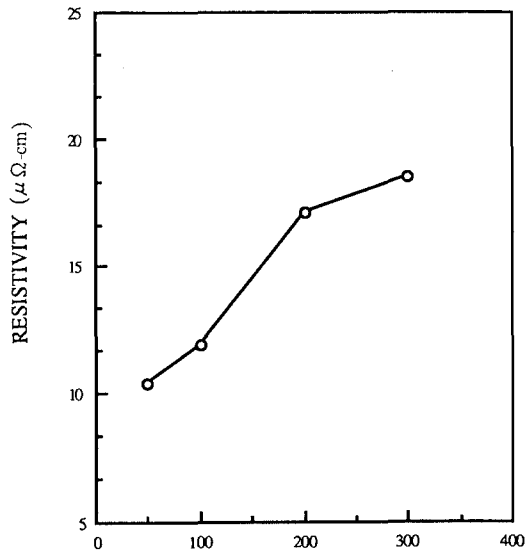


Fig. 9. Resistivity as a function of pressure.

Fig. 10은 a) 50mtorr압력하에서 90초, b) 200mtorr에서 60초, 그리고 c)300mtorr에서 60초간 증착하여 얻은 W막의 AES depth profile이다. 압력의 증가에 따라 W막의 두께는 증가하나, W막의 Si/W조성비와 WSi_x 천이층의 두께는 거의 변하지 않음을 알 수 있다. WSi_x 천이층의 두께는 Fig. 10의 AES depth profile에서 W curve와 Si curve가 각각 기울기를 갖고 교차하는 부분에 해당하며 sputter time에 WSi_x 의 sputter에칭속도를 곱하여 줌으로서 실제 천이층의 두께를 구할 수 있다. 바꾸어 말하면, 막의 두께는 sputter time에 비례한다. W/Si계면의 온도가 $600^{\circ}C$ 이상이 되면, 그 계면에서 실리사이드화(WSi_x 에 가까운 조성을 가진 실리사이드층이 형성되는 현상)가 이루어지는 것으로 알려져 있다⁵⁾. W/Si계면에서의 실리사이드화는 전기저항을 증가시키고, junction leakage를 유발할 수 있어 바람직하지 못한 현상이다. 본 실험에서의 W막은 온도 $300^{\circ}C$ 에서 증착되었으므로, W과 Si의 상호확산은 일어났어도, 본격적인 실리사이드화는 일어나지 않은 것으로 생각된다. 또한, W/Si계면에서의 실리사이드화는 원자들의 확산(diffusion)에 의하여 발생하므로 W막 증착시의 온도에 의하여 가장 크게 영향받을 뿐, 압력등의 다른 공정 매개변수에 의한 영향은 그다지 크지 않은 것으로 보인다.

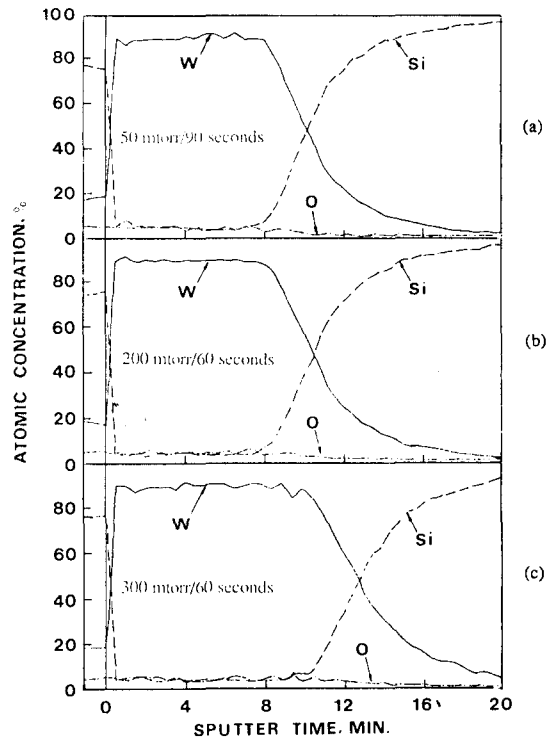


Fig. 10. AES depth profiles of the W films deposited on Si (a) under 50 mtorr 50mtorr for 90 seconds (b) under 200mtorr for 60 seconds (c) under 300mtorr for 60 seconds.

IV. 결 론

본 연구에서 얻은 실험결과들을 분석하여 얻은 결론들을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 온도 $300^{\circ}C$, 압력 100mtorr하에서 W막을 증착할 때, W막이 Si기판전면에 증착되는 데에는 약 30초의 시간이 걸리며, 시간 60초 경과할 때까지는 혼립이나, 증착시간이 2분, 3분으로 증가됨에 따라 결정립의 크기는 더 크고, 분포가 균일해지며, 결정립계가 더욱 선명해졌다.
- (2) 증착시간에 따라 W막의 두께는 초기에는 직선적으로, 나중에는 포물선적으로 증가하는 반면, 면저항은 초기에는 급히, 나중에는 서서히 감소하는 경향을 나타낸다.
- (3) 50-100mtorr 압력범위에서 증착된 W막의 결정립계는 선명하나, 압력이 200과

300mtorr로 증가됨에 따라 결정립계가 오히려 불분명해지는 경향을 보인다. 그러나, 압력의 증가에 따라 결정립도는 거의 변하지 않는 것으로 보인다.

- (4) 50-300mtorr의 압력범위에서는 α -W만 나타날 뿐, 준안정상인 β -W의 존재는 발견되지 않았다.
- (5) 증착압력의 증가에 따라 W막의 증착속도가 증가하고, 전기저항 또한 증가하는 경향을 보인다.
- (6) AES 분석결과에 의하면, 증착 압력은 Si/W의 조성비나 W/Si계면에서 실리사이드화에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

이상의 실험결과들로부터 볼 때 W막의 증착을 위한 CVD공정시 기체의 압력이 100mtorr 정도에서 가장 안정된 W막 특성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 증착시간 60초 이상일 때 비교적 안정된 W막을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

V. 참고 문헌

- 1. 임영진, 이종무, 이종길, 한국응용물리학회지, 4(2), 225(1991).
- 2. For example, R. Blumenthal, G.C.Smith H. Y. Liu and H.L. Tsai, "Structure of H₂ Re-

duced CVD Tungsten films and it's Relationship to film Properties," Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications(IV), ed. Robert S.Blewer, MRS, P.65 (1989).

- 3. T.Tsutsmi, H, Kotani, T. Katayama, H. Miyatake, T. Okamoto and S. Nagao, "Effect of Substrate Materials on Selective Tungsten Deposition Using Silane Reduction," Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI/ULSI Application(V) ed. S. Simon. Wong, MRS, P.31(1990).
- 4. H.Gokee, T.Sahin and J.T. Scars, "Kinetics of the CVD of Tungsten by WF₆-SiH₄ reaction," *ibid.*, P.103 (1990).
- 5. R.S. Blewer and M.E. Tracy, "Suppression of the silicidation reaction between LPCVD Tungsten films and silicon up to 1100°C," Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications, ed. R.S. Brewer, MRS, P.53 (1986).

감사의 말씀

본 논문 출판은 RETCAM을 통한 과학재단의 지원을 받으므로 이에 감사를 드립니다.