

SiH₄환원에 의한 Selective 텅스텐막 특성에 대한 SiH₄ 유속의 효과

Effects of SiH₄ Gas Flow Rate on the Properties of Selective CVD-W by SiH₄ Reduction

임영진*, 이종무*

(Young-Jin Im, Chong-Mu Lee)

요 약

SiH₄환원에 의한 selective CVD-W 공정에서 SiH₄유속의 W막 특성에 대한 효과를 조사하였다. $0.7 < \text{SiH}_4/\text{WF}_6 (=R) < 0.9$ 에서 β -W이 나타나기 시작하여 SiH₄유속의 증가에 따라 β -W의 함량은 계속 증가한다. W막의 표면 형태도 SiH₄유속의 증가에 따라 나뭇잎 모양($R < 0.5$), 흐릿하고 불안정한 모양($0.7 < R < 0.9$)을 거쳐, 타원형의 차돌모양($R=1.1$)과 미세한 결정립($R = 1.3$)의 거친(rough)표면으로 변한다. $R \leq 0.9$ 에서는 등축, $R > 0.9$ 에서는 주상의 결정립을 나타낸다. $R \leq 0.7$ 에서는 α -W만 존재하다가 $0.7 < R < 0.9$ 에서 β -W이 나타나기 시작하여 R의 증가에 따라 β -W의 함량이 계속 증가한다. SiH₄유속의 증가에 따라 증착속도와 W막의 전기저항이 증가한다. 특히 $R \geq 0.9$ 에서 전기저항이 급증한다. SiH₄유속의 증가에 따라 선택성이 악화되며, 특히 $1.1 < R < 1.3$ 의 범위에서 선택성이 급격히 악화된다.

ABSTRACT

Effects of SiH₄ gas flow rate on the properties of W film deposited by the selective CVD method based on SiH₄ reduction have been investigated. β -W begins to appear in the range of $0.7 < \text{SiH}_4/\text{WF}_6 (=R) < 0.9$ and β -W content increases with increasing SiH₄ gas flow rate. With increasing SiH₄ flow rate the surface morphology of the W film changes from a leaf-shaped grain ($R < 0.5$), through unclear and an unstable grain ($0.7 < R < 0.9$), into oval-shaped ($R=1.1$) grain and a fine grained ($R = 1.3$) rough surface. The grain structure of the W film is equiaxed for $R < 0.9$, but it is columnar for $R > 0.9$. Only α -W exists for $R < 0.7$ but β -W begins to appear for $0.7 < R < 0.9$ and β -W/ α -W ratio keeps increasing with increasing R. Deposition rate and resistivity of W film increase with increasing SiH₄ flow rate. Particularly the resistivity increases rapidly for $R \geq 0.9$. Selectivity loss increases with increasing SiH₄ flow rate. Selectivity gets badly degraded particularly for $1.1 < R < 1.3$.

* 인하대학교 금속공학과

1. 서 론

IC feature size가 1 μ m이하로 축소되고 chip의 크기가 1.0cm²이상으로 증가됨에 따라 전류밀도가 증대되고 따라서 1.5 Ω /□의 면저항을 갖는 실리사이드도 전극재료로 부적합하게 되었다. 젓 축저항이 더 낮고 저온공정이 가능한 새로운 전극재료가 요구되고 있다. 또한 IC가 수축됨에 따라 contact hole이나 through hole의 aspect ratio가 증대되어 이러한 hole들을 잘 메꾸어 줄 수 있는 새로운 전극재료가 요구되고 있다. Design rule이 0.8 μ m가 되는 4M DRAM 수준에서는 Al/Si contact에서 발생하는 Si 석출(Si nodule)에 의하여 접촉저항이 높아지는 문제가 심각해지고, 이 문제를 해결하기 위하여 Al/Si contact에 TiN나 TiW과 같은 barrier metal층을 삽입하는 방법이 널리 적용되고 있다. 그러나 design rule이 0.5 μ m가 되는 16M DRAM 수준에 이르면 contact hole의 aspect ratio가 너무 커져 Al이나 TiN 또는 TiW과 같이 주로 피퍼터 증착하는 금속으로는 잘 메꾸어 줄 수 없다. 스퍼터 증착법은 shadowing effect에 의하여 step coverage가 나빠 topology의 들어간 부분을 막으로 잘 메꾸어 주지 못하기 때문이다. 이런 이유들 때문에 새로운 금속층 재료와 테크닉들이 많이 연구되고 있는데 현재 가장 유력한 후보가 CVD-W이다.¹⁾

CVD-W으로 contact hole을 메꾸는 데에는 selective W법²⁾과 blanket W³⁾의 두가지 방법이 있다. W는 Si과의 부착성은 비교적 좋으나 SiO₂와는 부착성이 매우 나쁘기 때문에 SiO₂ PSG 또는 BPSG막위에는 W막막을 직접 형성할 수 없다.

이 성질을 이용하여 SiO₂ 또는 BPSG의 막에 contact window를 열고 이 contact hole들에만 W를 선택적으로 증착하는 것이 selective CVD-W기술이다. 한편, blanket W기술은 BPSG나 Si이 노출되는 contact hole에 관계없이 wafer 전면에 TiN과 같은 부착특성을 향상시키기 위한 막층을 얇게 입히고 이어서 W막을 증착한 다음, BPSG상의 W막을 etch-back하여 배선을 만들거나 혹은 contact hole이나 via hole을 CVD-W로 메꾸는 방법이다.

CVD-W막은 W의 소스기체인 WF₆를 다른 기체에 의하여 환원하는 반응에 의하여 증착하는데, 이 환원 반응은 기판의 표면상태에 크게 의존한다. Selective W의 경우 처음에는 환원기체로서 수소가 사용되었으나 이 수소환원⁴⁾ 공정에서는 W이 Si기판을 파고 들어가는 "encroachment"⁵⁾ 형상이나 "wormhole"⁶⁾이라 부르는 터널링이 발생하는 문제가 있다. 이로 인해 전류누설이 증가하고 접합이 파괴되는 경우가 자주 발생하기 때문에 수소환원에 의한 CVD법으로는 실제로 양산에 적용할 만한 신뢰성있는 W막을 얻을 수가 없었다. 그러나 수년전부터 시도된 SiH₄환원⁷⁾에 의한 selective-W법에서는 수소환원법에서 발생하는 encroachment나 wormhole 문제가 없을뿐 아니라 막 증착 속도 또한 수소환원법에 비해 훨씬 높아 through hole을 메꾸는 데에는 유력한 방법으로 평가받고 있다. 그러나 contact hole의 경우에는 SiH₄환원에 의한 selective W법 역시 W막과 기판 Si간의 부착성이 불량하여 W막이 치켜 올라오는 박리현상이 발생하는 등의 문제가 있어 이것에 대한 대책이 요청되고 있다.

본 연구에서는 SiH₄환원에 의한 selective W

법으로 형성된 CVD-W막의 Si/W비, β -W/ α -W비, 결정립 크기와 모양, 선택성, 부착특성 등에 미치는 증착시의 SiH₄유속의 효과를 SEM, XRD등의 분석 테크닉을 동원하여 조사하였다.

2. 실험 방법

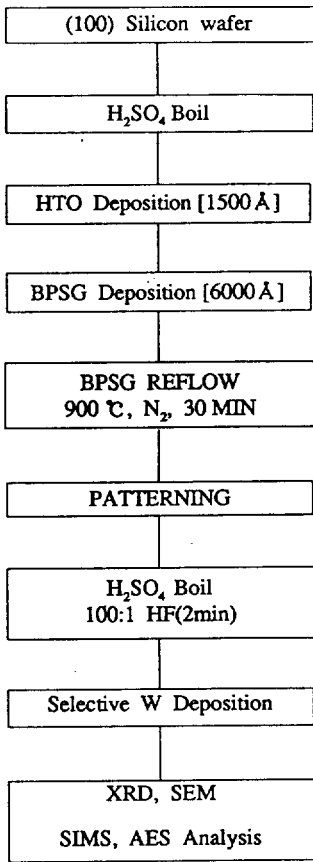


그림 1. 시편 제작 과정

Fig. 1. Schematic representation of sample preparing and analysis.

본 실험에 사용된 시편의 제작과정은 Fig.1에 나타낸 바와 같다. 직경 150mm, 두께 0.675mm인 P형 (100) Si 웨이퍼위에 먼저 고온산화막 1500

Å, 그 다음 BPSG 6000Å를 증착한 후, N₂분위기에서 900°C, 30°C공정을 실시하였다. 이어서 W의 선택적 증착거동을 관찰하기 위해 Fig.2에 도시한 바와 같이 직사각형 모양의 큰 contact hole들을 패터닝하여 Si기판이 드러나도록 하였다. Si이 노출되는 면적은 전 웨이퍼 면적의 약10%이다. 이렇게 제작된 시편은 W막을 증착하기 직전에 오염물질을 제거하기 위하여 120°C의 H₂SO₄와 H₂O₂혼합용액으로 세척하고 자연 산화막을 제거하기 위하여 100 : 1 HF용액에 2분간 담구었다.

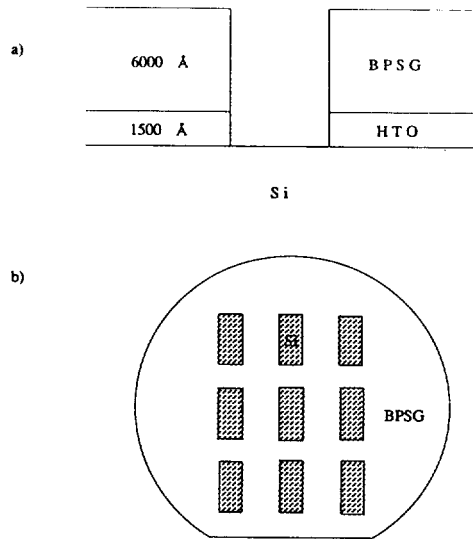


그림 2. 텅스텐 막 증착을 위한 시편의 구조

a) 단면구조 b)평면구조

Fig. 2. Schematic representation of selective tungsten sample

a) Vertical structure b)Top view.

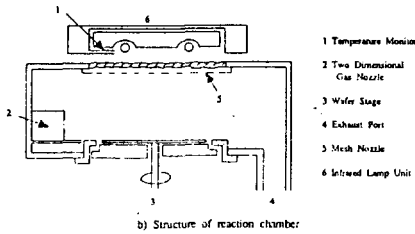
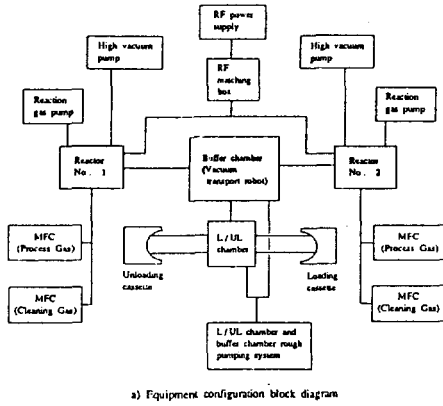


그림 3. 저압화학 증착장비 개략도
Fig. 3. Schematic representation of ULVAC CVD wqipment.

본 실험에서 텅스텐을 선택적으로 증착하는데 사용된 장비는 ERA-1010(Japan, ULVAC사)으로, Fig.3에 이 장비의 개략도와 반응도 내부 구조를 도식적으로 나타내었다. W막의 증착공정은 Table I의 공정조건을 표준으로 SiH₄가스의 유속을 6sccm에서 26sccm으로 변화시키면서 증착하여 여러종류의 W막을 얻었다.

표 1. 텅스텐막 증착의 표준조건

Table 1. Standard CVD process parameter for W film.

온도	압력	SiH ₄ 유량	WF ₆ 유량	H ₂ 유량
300°C	100mtorr	10sccm	20sccm	1000sccm

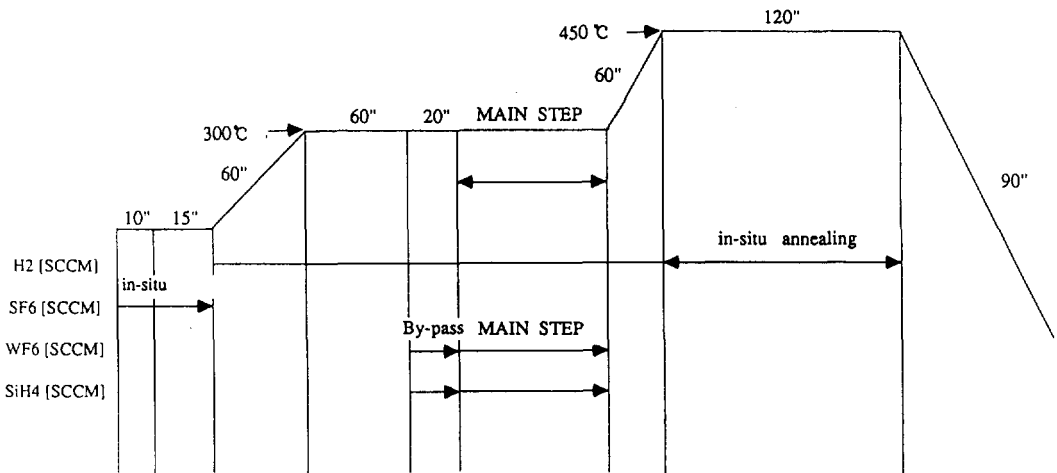


그림 4. 선택적 텅스텐막의 증착과정 개략도
Fig. 4. Schematic representation of selective tungsten deposition process.

Fig.4는 이 실험에서 행한 W 증착공정의 개략도를 나타낸 것으로 Si기판의 조건을 항상 동일하게 유지하기 위하여 SF₆가스를 사용하여

15sec동안 in-situ 플라즈마 처리를 실시하였으며, W박막의 내부 응력으로 인한 박리현상을 억제하기 위하여 450°C, H₂분위기에서 120sec 동안 어닐링을 실시하였다.

이렇게 만들어진 W박막에 대해 SEM, X선 회절, 4 point probe, SIMS등의 분석 테크닉에

의하여 W막의 형태, 선택성, 결정구조, 전기저항, W/Si조성비, WSi_x침이층의 두께등을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 검토

	SiH ₄ flow rate (SCCM)					
	6 (R=0.3)	10 (R=0.5)	14 (R=0.7)	18 (R=0.9)	22 (R=1.1)	24 (R=1.3)
Surface Morphology						
Cross-section						
Remark	← α - W Only →			α - W dominant, some β - W	α - W, β - W comparable	some α - W, β - W dominant

그림 5. SiH₄ 유속변화에 따른 텅스텐막의 SEM분석결과

Fig. 5. SEM micrographs of W films deposited at various SiH₄ flow rates.

Fig.5는 SiH₄가스유속이 6, 10, 14, 18, 22 및 26sccm일때의 W막의 표면과 단면에 대한 SEM현미경 조사를 보인 것이다. SiH₄의 유속이 6sccm일 때에는 W막은 직경 5μm 정도의 떡갈 나뭇잎 또는 무화과 나뭇잎 모양의 비교적 선명한 결정립 결정입계를 가진 결정립들로 구성되어 있다. 군데군데 결정립 결정입계가 흐릿

하여 결정립 입도와 형태를 잘 분간할 수 없는 부분도 있다. SiH₄유속이 10sccm으로 증가됨에 따라 결정립 형상은 더 단순해지고 직경 0.2~0.3 μm 정도의 작은 결정립들이 많이 나타났다. SiH₄ 유속이 14sccm으로 증가되었을 때에는 이러한 변화가 더욱 뚜렷하여 결정립 모양은 대부분 대체로 구형에 가깝고 W막 표면에 수직인 방향으로 결정립 크기가 비슷한 직경, 0.3μm 정도의 등축의 결정립(equiaxed grain)으로 보인다. SiH₄유속이 18sccm이하의 범위에서는 모두 등축의 결정립으로 보아 무방할 것 같다. 그러나 이러한 경향은 SiH₄유속을 증가시켜 WF₆와의

유속비가 1.1로 증가되었을 때에는 현미경 조 직은 전혀 다른 모습을 보여준다. 길이 0.3 μ m, 폭 0.10~0.15 μ m 정도의 타원형의 차들을 얇은 입자들이 용기하여 W막 표면의 전면을 가득 채우고 있다. 이때의 단면 사진은 표면에 수직한 방향으로 길쭉한 주상구조(columnar structure)임을 보여준다. 이러한 W막 표면의 형태 변화는 Fig.6의 X선 회절 분석에서 그 원인을 찾을 수 있다.

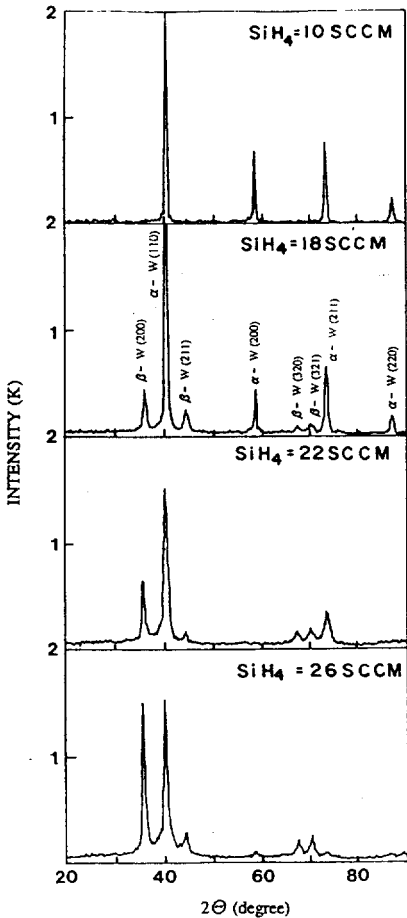


그림 6. SiH₄ 유속변화에 따른 텅스텐막의 X-선 회절 분석 결과

Fig. 6. X-ray diffraction spectra of CVD-W films deposited on at various SiH₄ flow rates.

Fig.6은 각각 SiH₄가스유속이 10, 18, 22 및 26sccm일때의 W막에 대한 X선회절 결과로서 SiH₄유속의 증가에 따라 Bragg angle $2\theta=36^\circ$, 부근에서의 β -W의 (200) 피크의 높이가 증가하고 있다. $2\theta=40^\circ, 58^\circ, 73^\circ$ 및 87° 부근의 α -W의 (100), (200), (211) 및 (220) peak의 높이가 감소함을 보여준다. SiH₄유속이 22sccm일 때에는 α -W의 피크는 큰 것이 두개인데 반해 β -W의 피크는 큰 것이 한 개, 작은 것이 세개로서 W막은 α -W과 β -W이 거의 비슷하거나 β -W이 우세한 비율로 혼합되어 있는 것으로 보인다.

또한 이러한 상태에서 Fig.5의 SiH₄유속이 22 sccm인 경우와 같은 W막의 형태가 나타나는 것으로 생각된다.

SiH₄의 유속을 더욱 증가시켜 26sccm이 되었을 때에는 직경 0.05 μ m이하의 대단히 미세하고 표면에 수직한 방향으로 주상인, SiH₄ 유속이 22sccm일 때와는 또 다른, 전혀 새로운 형태가 나타난다. 이때의 W막은 Fig.6의 X선회절 결과에서 보듯이 SiH₄유속이 10sccm일때 나타나던 α -W의 (200), (211), (220) 피크들이 사라지고 (110) α -W 피크만 남아있는 반면, β -W이 α -W보다 양적으로도 훨씬 더 우세함을 의미하는 것이다.

미쯔비시사 LSI연구소의 Itoh등⁸⁾은 SiH₄환원에 의한 selective W막을 Si상에 증착할때 SiH₄/WF₆ (=R)가 1 또는 그 이하일 때에는 등축의 결정립, R=2일때는 주상의 결정립, 그리고 R>3일때에는 비정질 구조가 나타나는 것으로 보고한 바 있는데, 이들은 WF₆유속을 150sccm, SiH₄유속을 50~500sccm, 증착온도는 450 $^\circ$ C의 범위에서 공정을 실시하였다. 따라서 직접적인 비교는 어렵겠으나 R가 증가함에 따라 등축으로부터 주

상으로 결정립 구조가 바뀌는 경향은 본 실험에서 얻은 결과와 같다고 할 수 있다. 같은 회사의 Tsutsumi등⁸⁾도 $\text{SiH}_4/\text{SF}_6=0.4$ 와 0.9에서 WSi_2 상에 증착한 SiH_4 환원 selective W막의 형태를 비교하여 $R=0.4$ 일때에는 막 표면과 나란한 방향으로 결정립 크기가 큰 반면, $R=0.9$ 일때는 막 표면과 수직한 방향으로 결정립이 성장하는 것으로 보고한 바 있는데 이것은 본 실험에서의 SEM분석 결과와 일치하는 결과이다. 또한 Tsutsumi등⁸⁾은 $R \geq 0.6$ 의 범위에서 β -W이 나타나는 것으로 보고하였다.

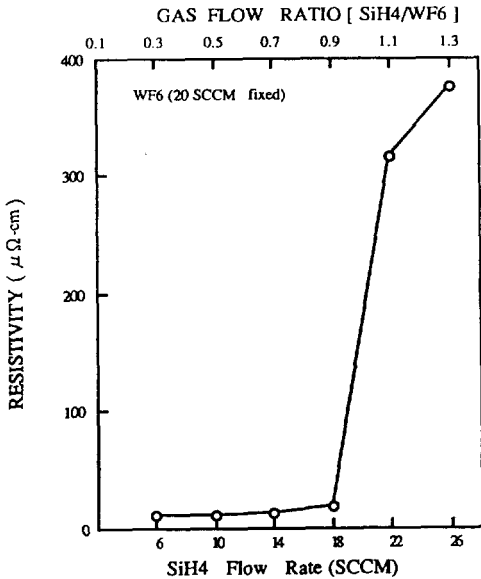


그림 7. SiH_4 유속변화에 따른 텅스텐막의 비저항 변화

Fig. 7. Resistivity as a function of SiH_4 flow rate.

Fig.7은 SiH_4 유속의 증가에 따른 W막의 전기 비저항의 변화를 나타낸 것이다. SiH_4 유속이 6에서 18까지 증가하는 동안에 W막의 비저항은 대단히 미소하게 증가한 반면, SiH_4 유속이 18

에서 22로 증가함에 따라 W막은 미저항은 급격히 증가한 것이 특징이다. 이것은 SiH_4 유속이 18에서 22로 증가함에 따라 Si/W 조성비가 증가하고, 이와 더불어 α -W에 대한 β -W의 비율이 급격히 증가하였으며, 또한 이에 따라 W막의 형태가 크게 변화한 데에 기인하는 것으로 보인다. SiH_4 유속의 증가, 즉 WF_6 에 대한 SiH_4 비율의 증가에 따라 W막의 결정립 크기는 Fig.5에서 보듯이 감소하는 경향을 보이며, 이러한 결정립 크기의 감소가 W막의 비저항 증가의 주된 원인이 된 것으로 분석된다.

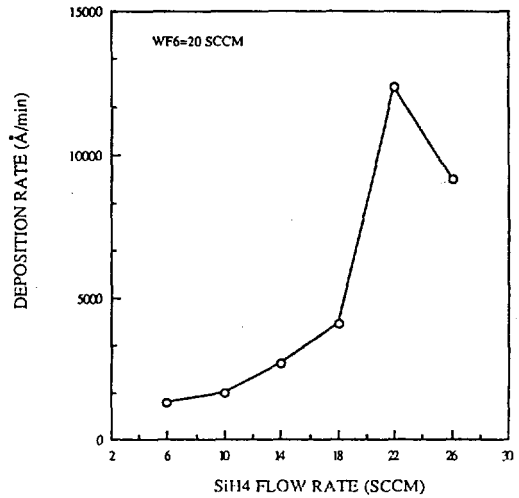

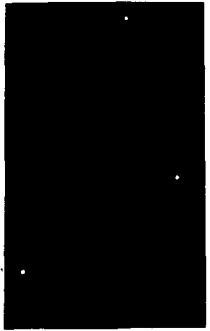
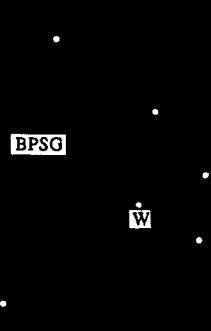
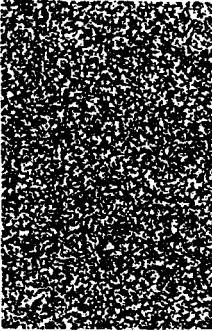


그림 8. SiH_4 유속변화에 따른 텅스텐막의 증착 속도

Fig. 8. Deposition rate as a function of SiH_4 flow rate.

W막의 증착 속도는 Fig.8에 보인 바와 같이 SiH_4 유속이 6sccm에서 22sccm으로 증가할 때까지는 증가하는 경향을 보이나, SiH_4 유속이 22sccm으로부터 26sccm으로 증가할 때에는 오히려 증착속도가 감소하는 경향을 보였다.

	SiH ₄ Flow Rate (SCCM)			
	14 (R=0.7)	18 (R=0.9)	22 (R=1.1)	26 (R=1.3)
SEM				
Remark	α - W Only	α - W dominant, some β - W	α - W, β - W comparable	some α - W, β - W dominant

(temperature : 300°C , WF₆ : 20 SCCM, H₂ : 1000 SCCM)

그림 9. SiH₄ 유속변화에 따른 선택성 상실

Fig. 9. Selectivity variations for various SiH₄ flow rates.

Fig.9는 여러 SiH₄/WF₆ 유속비(R) 변화에 따른 BPSG 위에서의 W의 핵생성을 보인 SEM 사진이다. 이 사진에서 검은색은 BPSG막을, 흰점은 W핵을 나타낸다. W핵의 수가 많을수록 선택성(SiO₂막 위에서는 W이 증착되지 않고 Si상에는 W이 증착되는 정도)가 나뉘을 의미한다. R(= SiH₄/WF₆ 유속비)가 0.7일 때에는 선택성 상실 전혀 없으나 R=0.8에서 선택성 상실이 생기기 시작한다. 그러나 R=1.3에 이르러서는 선택성의 상실이 급격히 증가하여 W이 BPSG전면을 거의 다 채우고 있다. 이것은 앞의 X선회절 분석결과(Fig.6)에서 보았던 R의 증가에 따른 β -W의 증가경향과 일치한다. W막의 선택성은 α -W의 비율이 증가함에 따라 악화되는 것이다.

4. 결 론

본 연구의 실험결과들을 분석하여 얻은 중요한 결론들을 요약하면 다음과 같다.

- 1) CVD-W막 표면의 형태는 SiH₄가스의 유속 변화에 따라 민감한 변화를 보인데 반하여 단면의 형태는 두께만 민감하게 변할 뿐, 구조 자체에는 큰 변화를 보이지 않는다. SiH₄ 유속이 작은 즉, SiH₄/WF₆ (=R)비가 작은 범위에서는 대체로 등축(equiaxed)의, 큰 범위에서는 주상(columnar)의 결정립 구조를 나타낸다. R<0.5에서는 나뭇잎 모양이나 R가 증가함에 따라 결정립계가 흐릿해져 R=0.9에서는 결정립계가 매우 불분명한 불안정한 모습을 나타낸다. R=1.1에서는 길쭉한 차돌 모양의 결정립들이 나타나 막 표면이 울퉁불퉁하며, R=1.3에서는 막 표면이 모래알처럼 미세한 결정립으로 가득차 거친 모습을 보여준다.

- 2) XRD분석 결과에 의하면 $R \leq 0.7$ 에서는 α -W만 존재하고 $0.7 < R < 0.9$ 에서 β -W가 나타나기 시작하여 $R = 1.1$ 에서는 α -W과 β -W이 양이 비슷하며, $R = 1.3$ 에서 β -W이 α -W에 비해 양적으로 우세하다.
- 3) SiH_4 유량이 증가함에 따라 W막 증착속도가 급격히 증가한다.
- 4) W막의 전기저항은 $\text{SiH}_4/\text{WF}_6 (=R) < 0.9$ 의 범위에서는 SiH_4 유속의 변화에 따라 거의 변화가 없으나, $R > 0.9$ 의 범위에서는 SiH_4 유속의 증가에 따라 전기저항이 급격 증가한다. W막 표면이 크게 거칠어지는 R의 범위와 일치한다.
- 5) $R \leq 0.7$ 에서는 선택성(selectivity)이 양호하다. 그러나 $R = 0.9$ 에서 선택성상실(selectivity loss)이 발생하기 시작하여, $R = 1.1$ 로 증가함에 따라 선택성 상실 정도가 약간 더 증가하는데 그치나, $R = 1.3$ 로 증가될 때에는 선택적 증착 거동을 거의 상실하여, 오히려 blanket W에 가까워 진다.

참 고 문 헌

- 1) E.K. Broadbent, W.T. Stacy : *Solid State Technology*, 2, 51 (1985)
- 2) H. Itoh, T. Moriya and M. Kashiwagi : *Solid State Technology*, 11, 83 (1986)
- 3) S.S. Chen and R.F. Shukla : *J.Vac.Sci.Techmol*, B 5, 1730 (1987)
- 4) R. Blewer and V.A. Wells : *Tech.Dig.IEDM.*, 852 (1984)
- 5) H.H. Busta, C.H. TAng : *J.Electrochem.Soc.*, 133, 1195 (1986)
- 6) W.T. Stacy, E.K. Broadben, M.H. Norcott : *J. Electrochem.Soc.*, 132(2), 444(1985)
- 7) T. Ohba, S.I. Inoue and M.Maeda : *Tech.Dig. IEDM*, 213 (1987)
- 8) T. Tsutsumi et al., *Ibid.*, P.31 (1991년 2월 13일 접수)

이 논문 출판은 RETCAM을 통한 과학재단의 지원을 받았으므로 이에 감사를 드립니다.