

Contact Barrier metal용 LPCVD W막의 전기적 특성에 대한 SiH₄/WF₆비의 효과

이종무 · 박원구 · 임영진* · 손재현** · 김형준**

인하대학교 금속공학과

*삼성전자

**서울대학교 무기재료학과

Effects of SiH₄/WF₆ Ratio on the Electrical Properties of LPCVD W Films for Contact Barrier Metal

Chong Mu Lee, Won Ku Park, Young Jin Im*, Jae Hyun Sone** and Hyeong Joon Kim**

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

*Sam Sung Electronics

**Department of Inorganic Materials, Seoul National University

초 록 Contact barrier metal용 selective W CVD 기술에서 SiH₄/WF₆(=R) 유량비가 W막의 비저항, contact resistance, 접합누설전류 등의 전기적 특성에 미치는 영향을 β -W의 생성에 초점을 맞추어 조사하였다. R의 증가에 따라 W의 비저항이 증가하는데, 그 주원인은 α -W로부터 β -W로의 상변태에 있다. SiH₄환원에 의한 CVD W에서 생성되는 β -W는 산소에 의해서가 아니라 막내에 유입된 Si에 의하여 안정화된다. Si기판상에 W를 증착할 때에는 R값이 클 경우에 β -W가 생성되지만, TiN 기판상에 W를 증착할 때에는 R값이 큰 경우에도 β -W가 생성되지 않는 것으로 나타났다. 또한 R이 증가함에 따라 접합누설전류가 증가하는데, 이것은 W-Si계면에 대한 수직방향으로의 Si의 소모뿐만 아니라 수평방향으로의 Si의 소모에도 그 원인이 있는 것으로 보인다.

ABSTRACT Effects of SiH₄/WF₆(=R) ratio on the electrical properties of W films such as resistivity, contact resistance, junction leakage current in the selective W CVD technology for contact barrier metal were investigated with the emphasis on the role of β -W. Resistivity of W increases with increasing R, which is primarily due to the phase transformation from α -W to β -W. β -W found in the SiH₄ reduced CVD W film is stabilized by Si incorporated into the W film rather than by oxygen. β -W is found in the W film deposited on the Si substrate for high R, while β -W is not found in the W film deposited on the TiN substrate even for high R. Also junction leakages increase with increasing R, which is caused not only by the vertical Si consumption but also the lateral Si consumption.

1. 서 론

오늘날 selective W CVD¹⁾는 ULSI의 aspect ratio가 큰 contact hole을 메꾸어 주는 contact barrier metal기술로 각광받고 있다. WF₆를 H₂로 환원하여 W를 얻는 수소환원법은 encroachment²⁾와 tunneling³⁾이 발생하여 양산에의 적용이 곤란하므로 SiH₄(silane)환원법⁴⁾이 양산에 적용할 W CVD기술로 유력시되고 있다. 그러나 SiH₄환원법에서도 어느 정도의 접합누설이 발생하는 문제와 contact hole과

scribe line등에서 증착된 W막이 가끔 peeling 되는 문제로 인해 반도체 업계와 학계에서 고심하고 있는 실정이다.⁵⁾ 지금까지 CVD W막의 전기적 특성을 다룬 논문은 상당수 있었으나 W의 상변태, 즉 α -W로부터 β -W로의 상변태에 초점을 맞추어 W막의 전기적 특성을 분석한 논문은 거의 없었다.

본 논문에서는 contact barrier metal용 selective W CVD 기술에서 SiH₄/WF₆ 유량비가 W막의 비저항, contact resistance, 접합누설전류등의 전기적 특성에 미치는 영향을 β -W의 생성에

촉점을 맞추어 조사한 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험방법

p형(100) Si웨이퍼상에 표준 LOCOS(local oxidation of Si) 공정에 의하여 active region을 define하였다. 이어서 As 이온 주입(40keV , $5 \times 10^{15}\text{atoms/cm}^2$)과 어닐링처리(900°C , 60분)에 의하여 n^+/p 접합을 형성하였다. 이때 형성된 n^+ diffusion의 junction depth는 약 $0.25\mu\text{m}$ 였다. 그 위에 900\AA 두께의 BPSG(boro-phospho-silicate glass)막을 증착한 후 contact hole들을 patterning하고 RIE(reactive ion etching)법으로 에칭하였다. W막을 증착하기 전에 웨이퍼들은 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 와 100 : 1 HF용액에 담그어 표면의 유기오염물과 자연산화막을 각각 제거하고 H_2O 에 10분간 rinse한 후 spin dry하였다. 이렇게 표면을 cleaning한 웨이퍼들에 대해 W증착을 위한 LPCVD장비내에서 먼저 SF_6 plasma 전처리를 실시한 데 이어 n^+/p diode상의 contact hole내에 W막을 선택적으로 증착하였다. 반응로는 turbomolecular펌프로 펌핑하여 증착 공정 중 base pressure가 10^{-7}Torr 수준이 유지 되도록 하였다. 이 장비는 IR램프에 의하여 웨이퍼 전면을 가열하는 방식을 취한다. W증착 공정 조건은 다음과 같다. : 기판온도 = 300°C , 압력 100mTorr , WF_6 flow = 20cc/min , H_2 flow = $1,000\text{cc/min}$, 그리고 SiH_4 flow는 SiH_4/WF_6 비가 0.3으로부터 1.3의 범위에 이르도록 변화시켰다. W막 증착후 Al-1% Si막을 6000\AA 두께로 sputter deposition한 데 이어 450°C H_2 와 N_2 의 혼합기체분위기에서 30분간 열처리하였다.

W막의 비저항은 four point probe로 측정하였으며, W/n^+ contact resistance는 Kelvin법(pattern size : $1.0 \times 1.0\mu\text{m}$)을 사용하여 측정하였다. n^+/p diode의 접합누설전류는 5V의 역바이어스하에서 측정하였다. contact window의 가장자리와 인접한 field oxide가장자리간의 거리(ΔL)가 selective CVD W막의 접합누설에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ΔL 이 각각 0.10, 0.19, 0.28 및 $0.36\mu\text{m}$ 인 4종류의 test pattern을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 SiH_4 환원법에 의하여 W막을 증착

하는 LPCVD공정에서 SiH_4 와 WF_6 의 유량비, 즉 $\text{SiH}_4/\text{WF}_6(=R)$ 비의 증가에 따른 W막의 비저항 값의 변화를 보인 것이다. 유량비가

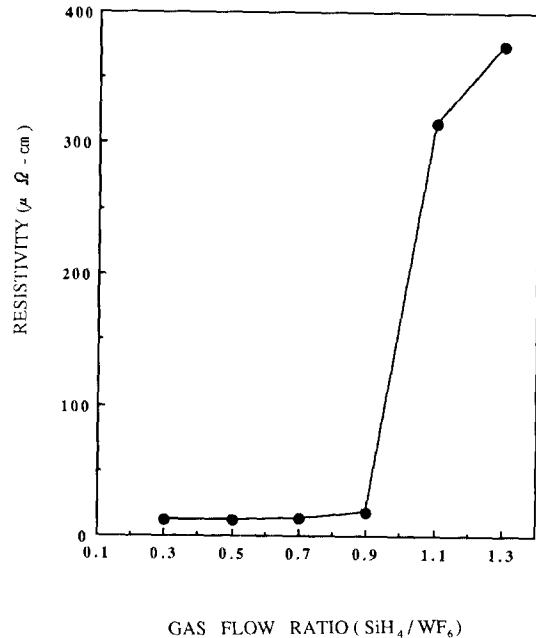


Fig. 1. Resistivity of W films as a function of WF_6 flow rates.

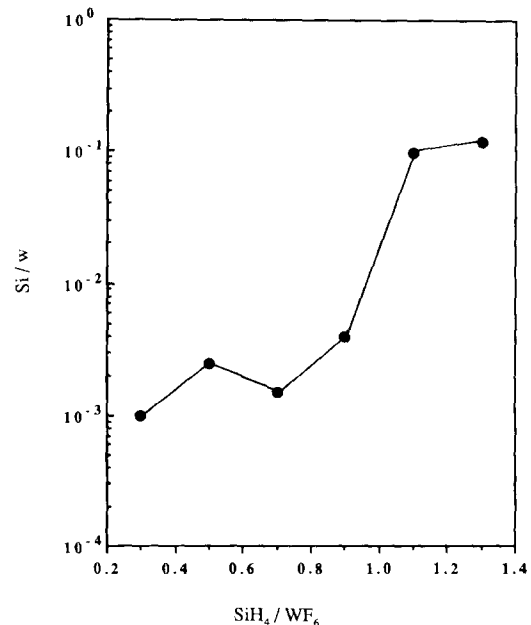
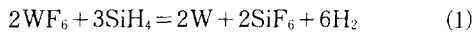


Fig. 2. Si/W ratio as a function of SiH_4/WF_6 ratio.

증가함에 따라 W의 비저항이 증가하고 특히 유량비 R가 0.9로부터 1.1로 증가할 때 비저항값이 가장 큰 폭으로 증가하는 경향을 나타낸다. 이것은 WF₆의 유량에 대해 SiH₄의 유량이 상대적으로 증가함에 따라 그림 2에 보인 바와 같이 W막내의 Si의 함량이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 그림 2는 SIMS depth profile들로부터 얻어진 것으로 저자들의 논문⁶⁾으로부터 인용하였다. 반응로내에 공급된 SiH₄ 기체 중 다음의 (1)식과 같은 WF₆와의 반응에 미처 참가하지 못한 SiH₄분자들은 (2)식과 같이 열분해되어 Si를 생성하게 되고, 이 Si는 모두 증착되는 W막내로 유입된다 :



따라서 유량비 R이 증가할수록 W막내의 Si의 함량이 더욱 증가하게 되는 것이다. 주지하듯이 Si는 W에 비해 비저항이 더 높은 재료이므로 W막내의 Si함량의 증가에 따라 W막의 비저항이 증가하는 것은 당연한 결과일지 모른다. 그러나 문제는 Si함량의 증가에 비해 전기저항의 증가 폭이 훨씬 더 크다는 데에 있다. 실제로 R가 0.9로부터 1.1로 증가함에 따라 W의 비저항은 2 μΩcm로부터 32 μΩcm로 크게 성장하였다. 만일, W의 비저항이 W막의 조성에만 의존한다면, 비저항은 다음 식과 같이 나타낼 수 있을 것이다.

$$\rho_T = \rho_W f_W + \rho_{Si} f_{Si} \quad (3)$$

여기서 ρ_T는 W막의 비저항, ρ_W와 f_W는 각각 W막내의 W성분의 비저항과 몰분율, ρ_{Si}와 f_{Si}는 각각 W막내의 Si성분의 비저항과 몰분율을 나타내며 f_W+f_{Si}=1이다. 이 식에 따르면 10⁻¹ 이하의 함량을 가진 Si성분(그림 2)이 W막 전체의 비저항에 큰 영향을 미칠 수 없다. 따라서 기체유량비의 증가에 따른 비저항의 이러한 대폭적인 증가원인은 다른 곳에 있음이 분명한데, 그림 3에 보인 X선 회절분석 결과로부터 그 주원인을 찾을 수 있을 것 같다. SiH₄/WF₆가 0.5에서 1.3으로 증가함에 따라 α-W(110)를 제외하고는 거의 모두 사라지고 β-W피크들이 높아지며, 특히 R가 0.9로부터 1.1로 증가함에 따라 α피크는 α-W(110)을 제외하고는 거의 모두 사라지고 β-

W피크들만 나타나는 경향을 볼 수 있다. R=0.5인 경우에는 α-W만 존재하는 반면, R=1.3인 경우에는 α-W에 비해 β-W가 양적으로 훨씬 더 우세하게 되는 것이다.

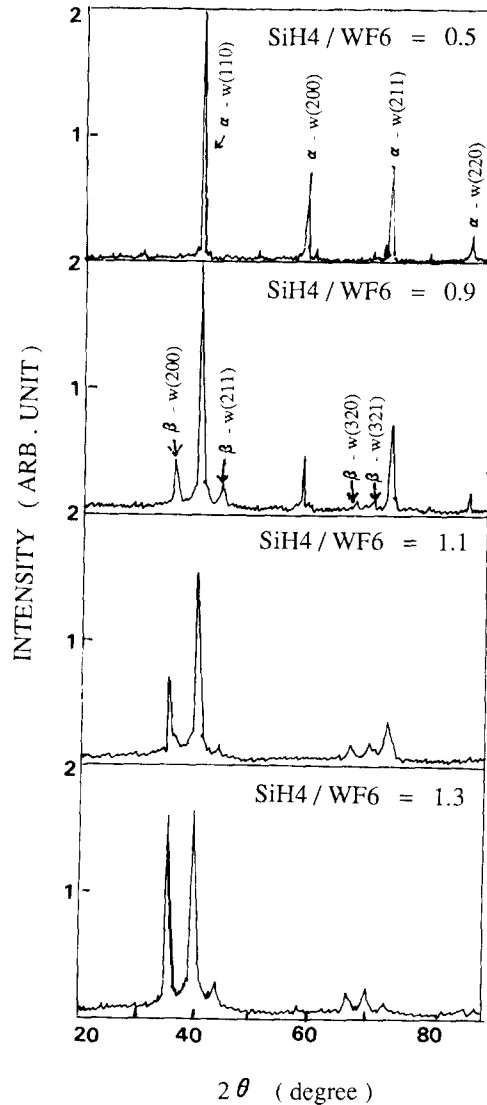


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CVD-W films deposited on Si with various SiH₄/WF₆ ratios.

β-W는 A15 cubic구조를 가진 준안정상으로 bcc구조의 α-W에 비해 결정입도가 더 미세하고 비저항이 더 높은 상으로서 산소등의 불순물의 존재에 의하여 안정화되는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ LPCVD법에 의하여 증착된 W막에서 처음으로 β-W를 관찰한 것으로 알려진 Busta등의 보고⁸⁾에 의하면, WF₆를 H₂로

환원하여 W막을 증착할 때 W-Si계면에 존재하는 자연산화막으로부터 유입된 산소성분에 의하여 β -W가 생성된다고 한다. 또한 최근 Paine 등⁹⁾도 H₂환원에 의하여 Si상에 W막을 증착할 때에는 α -W만이 나타났지만 SiO₂위에 W막을 증착할 때에는 β -W가 나타남을 근거로 β -W가 산소의 존재에 의하여 안정화되는 것으로 보고한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 W막을 증착하기 직전에 CVD 장비내에서 in-situ SF₆ plasma처리를 실시한 후 대기중에 노출시키지 않고 연속적으로 W막을 증착했기 때문에 자연산화막에 의한 산소의 유입가능성은 거의 완벽하게 배제되었다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 SiH₄환원에 의하여 증착된 W막에서 나타나는 β -W는 H₂ 환원시와는 달리 산소가 아니라 Si의 존재에 의하여 안정화되는 것으로 판단된다. 본 연구자는 앞서 발표한 논문⁶⁾에서 SIMS분석과 X선회절분석에 근거하여 유량비 R가 증가함에 따라 W막과 Si기판 사이의 WSi_x 천이층의 두께가 감소하며, 천이층의 이러한 감소는 R가 작을 때 W-Si계면에 몰려 천이층을 형성하는 데에 소모되던 Si가 R가 증가함에 따라 W막내로 이동하여 β -W를 형성하는 데에 소모됨을 지적한 바 있는데, 이것도 β -W가 Si의 존재에 의하여 안정화되는 증거라 하겠다.

그림 4는 TiN 기판상에 SiH₄환원법으로 증착한 CVD-W막에 대한 X선회절분석 결과이다. Si기판상에 바로 W막을 증착한 경우(그림 3)와는 달리 R=1.3 정도로 기체유량비가 높은 경우에도 β -W상은 나타나지 않고 α -W만 나타난다. 이것은 단순히 W막내의 Si함량만을 증가시킨다고 해서 α -W로부터 β -W로의 상변태가 이루어지는 것이 아니며, β -W의 핵생성이 이루어지기 위해서는 Si기판과 같은 seed layer가 필요함을 암시하는 것이라 하겠다. 일반적으로 contact barrier metal용 W의 경우 selectivity loss가 크기 때문에 β -W상의 존재는 더욱 바람직하지 않다. 따라서 W막 증착속도면에서는 유량비 R를 높이는 것이 유리하겠지만, Si기판에 SiH₄환원법에 의하여 selective W를 증착할 경우에는 막특성면에서 볼 때 R를 높이는 것이 바람직하지 못하다 하겠다. 그러나 TiN막상에 SiH₄환원법에 의하여 blanket W막을 증착할 경우에는 R

가 높더라도 β -W가 생성될 염려가 없으므로 R를 높이는 것이 바람직할 것이다.

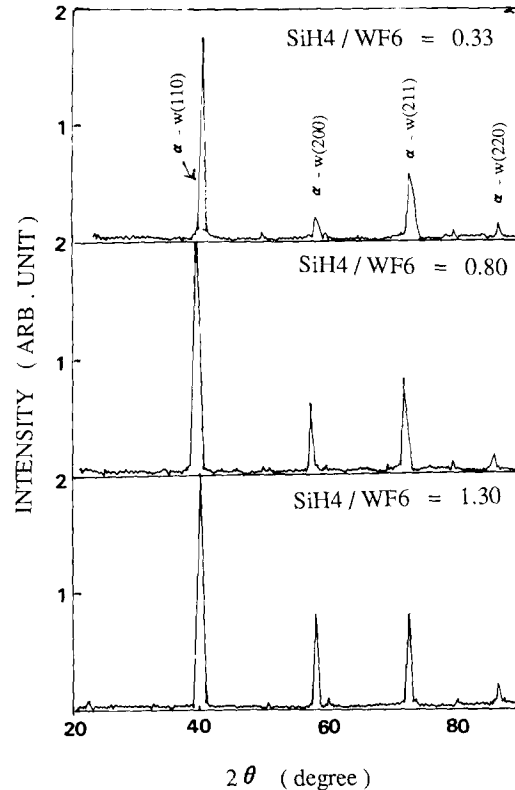


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CVD-W films deposited on TiN with various SiH₄/WF₆ ratios.

그림 5는 W/n⁺ contact의 contact resistance를 R의 함수로 나타낸 것으로 R의 증가에 따라 contact resistance도 비저항과 유사하게 증가하는 경향을 볼 수 있다. contact resistance는 비저항을 contact면적으로 나누어준 것이므로 비저항이 증가하면, contact resistance도 당연히 증가할 것이다. 그러나 R값이 증가함에 따라 R=0.4-0.8구간에서의 contact resistance의 증가폭이 같은 구간에서의 비저항의 증가폭보다 약간 더 큰 경향을 나타내는데, 이것은 R가 증가함에 따라 W-Si계면에 수직인 방향으로의 Si의 소모가 더욱 심해지고 그 결과 W-Si계면에 형성되는 Silicide(WSi_x)천이층의 두께가 더 두꺼워지기 때문인 것으로 생각된다.

그림 6(a)-(d)는 R가 각각 0.4, 0.5, 0.6 및 0.7일때의 W/n⁺/p contact에서의 접합누

설전류를 나타낸다. 이 그래프들에서 ΔL 은 contact hole 가장자리로부터 인접한 field oxide까지의 거리를 나타낸다. (a)~(d)의 그래프를 비교할 때 전체적으로 R가 증가함에 따라 누설전류가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 일반적으로 접합누설전류는 W-Si계면에서 그 계면에 수직한 방향으로 일어나는 Si소모에 주로 기인하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 그런데 그림 6(a)~(d)에서 R=0.4일 때에는 경향이 불확실하지만, R가 0.5, 0.6 및 0.7로 계속 증가함에 따라 ΔL 의 감소에 따른 누설전류의 증가추세로 더 확실해짐을 알 수 있다. 이것은 W-Si계면에 수직한 방향으로의 Si의 소모, 즉 W가 Si-SiO₂계면을 따라 Si를 침식해 들어가는 encroachment도 접합누설전류의 부분적인 원인이 됨을 암시하는 것이다. 이러한 encroachment현상은 H₂환원에 의한 selective W법에서 주로 발생하는 것으로 알려져 있으며, 그 원인은 아직 확실하게 규명되지 않고 있으나 대체로 WF₆가 H₂에 의하여 환원될 때 발생하는 HF등의 F species에 기인

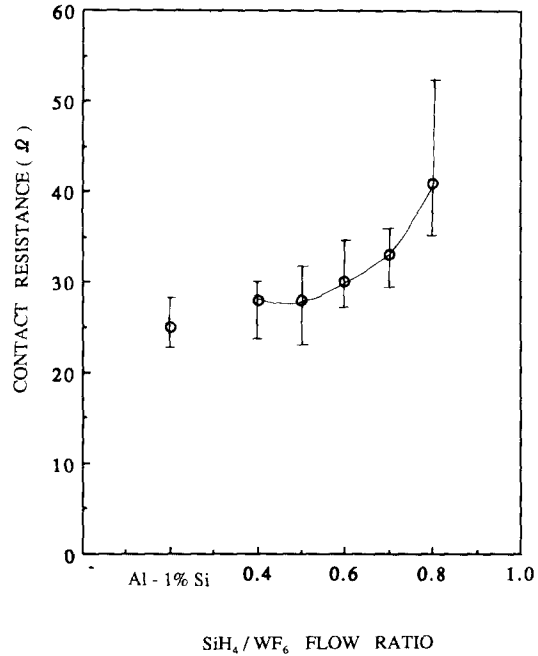


Fig. 5. Contact resistance of the W/n⁺-Si contact as a function of SiH₄/WF₆ flow ratio. The Al/n⁺-Si contact used as a standard.

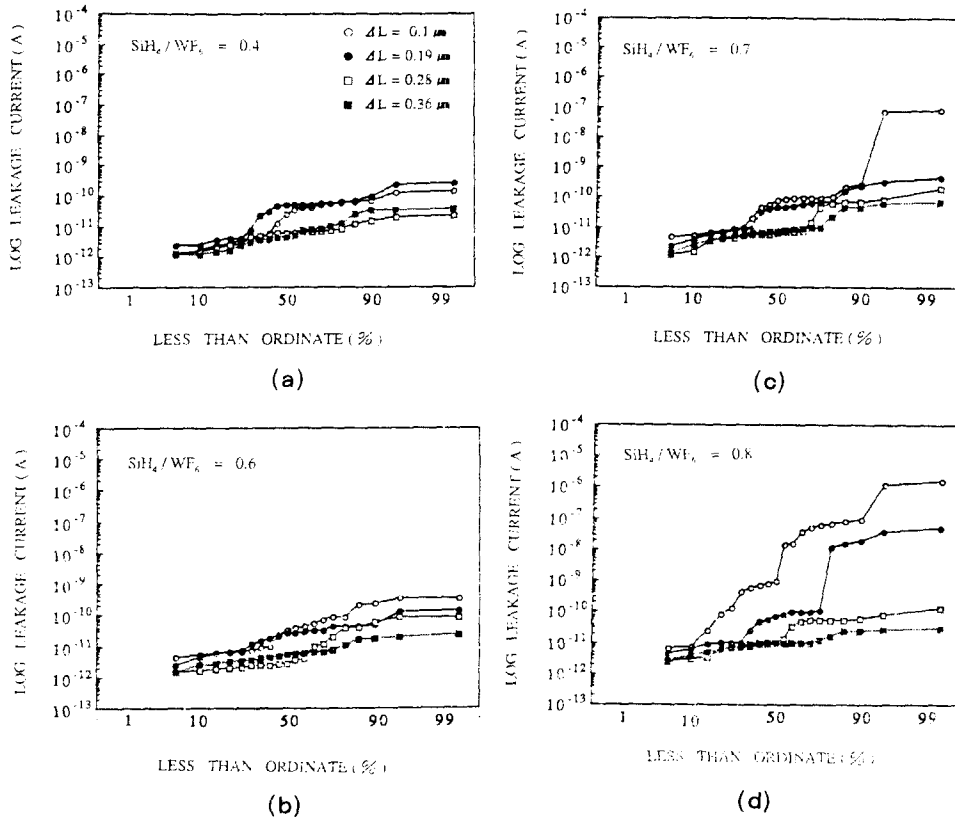


Fig. 6. Leakage current as a function of SiH₄/WF₆ flow ratio.

하는 것으로 추정되고 있다. 또한 SiH_4 환원법에서는 encroachment가 별로 발생하지 않는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 그림 7(a)와 (d)는 각각 $R=0.3$ 과 1.3일때 얻어진 W contact plug의 단면 SEM사진이다. 이 그림에서 밝게 보이는 부분이 W에 의하여 Si가 소모된 곳이다. contact hole바닥의 Si기판에서의 밝은 부분의 두께와 밝은 수평선의 굵기로부터 R값이 큰 경우가 R가 작은 경우에 비해 W-Si계면에 대한 수직방향으로의 Si의 소모와 수평방향으로의 Si의 소모가 각각 더 심한 것을 알 수 있다. 따라서 유량비의 증가에 따른 접합누설전류의 증가는 수직방향으로의 Si의 소모뿐만 아니라 H_2 환원법에서만 주로 문제되

는 것으로 알려진 수평방향으로의 Si의 소모에도 일부 원인이 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

Contact barrier metal용 LPCVD W의 contact resistance 및 접합누설전류 특성에 관하여 조사한 결과 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1) SiH_4/WF_6 유량비의 증가에 따른 W막의 비저항의 증가의 주원인은 W막내의 Si함량의 증가보다는 α -W에 대한 β -W의 상대적인 비율의 증가, 즉 α -W로부터 β -W로의 상변태에 있다.

2) β -W는 W막내에 유입된 산소뿐만 아니라 Si에 의해서도 안정화될 수 있다.

3) Si기판상에 W를 증착할 때에는 SiH_4/WF_6 유량비가 높은 경우 β -W가 생성되지만, TiN 기판상에 W를 증착할 때에는 유량비가 높은 경우일지라도 β -W이 생성되지 않는다. 따라서 TiN막상에 W막을 증착할 경우에는 Si기판상에 W막을 증착할 경우보다 유량비를 더 높이는 것이 바람직하다.

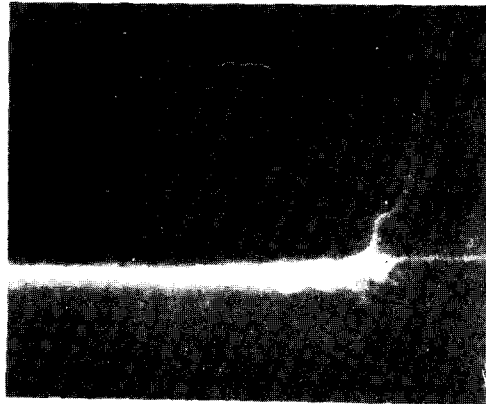
4) SiH_4 환원에 의한 selective W법에서 유량비가 증가함에 따라 W/ n^+ /p junction의 접합누설전류가 증가한다. 이것은 수직방향으로의 Si의 소모뿐만 아니라 H_2 환원법에 의한 selective W법에서 주로 발생하는 것으로 알려져 있는 수평방향으로의 Si소모에도 일부 원인이 있다.

후 기

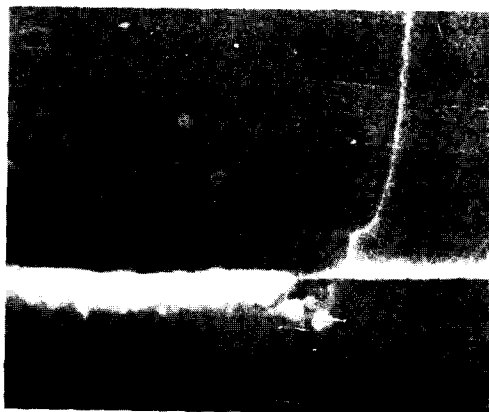
본 연구는 89년도 교육부의 반도체분야 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Y. Taso and H. H. Busta, J. Electrochem Soc. **131**, 2702 (1984)
2. W. T. Stacy, E. K. Broadbent and M. H. Norcott, J. Electrochem. Soc., **132**, 444 (1985)
3. E. K. Broadbent, A. E. Morgan, J. M. Deblasi, P. van der Pulte, B. Coulman, B. J. Burrow and D. K. Sadana, J. Electchem. Soc., **133**, 1716 (1986)



(a)



(b)

Fig. 7. Cross-sectional SEM micrigraps showing vertical and lateral encroachments of W for the selective CVD W contact plugs (a) for $\text{SiH}_4/\text{WF}_6=0.3$ and (b) for $\text{SiH}_4/\text{WF}_6=1.3$

4. T. Ohba, S. Inoue and M. Maeda, Proc. IEEE IEDM Tech. Dig., 213 (1987)
5. 이종길, 이종무, 전자공학회지, **17**, 369 (1991)
6. 이종무, 임영진, 김의송, 대한금속학회지, **29**, 877 (1991)
7. P. Pearolt, T. T. Sheng and F. B. Alexander, J. Appl. Phys., **44**, 2545 (1973)
8. H. H. Busta, C. H. Tang, J. Electrochem. Soc., **133**, 1195 (1986)
9. D. C. Paine, J. C. Bravman and C. Y. Yang, "W and other refractory metals for ULSI Application(III)", V. A. Wells ed., MRS, 95 (1988)
10. H. Kotant and Nagao, IEDM, 217 (1987).