한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 27, No. 2, Apr. 1994
<연구논문>

WSi_2 이상산화 기구에 대한 조사

이재갑, 김창렬*, 김우식*, 이정용**, 김차연***

국민대학교 금속재료공학과, *금성일렉트론(주)
**한국과학기술원 전자재료공학과, ***금성사(주)

A Study of the mechanism for abnormal oxidation of WSi_2

J. G. Lee, C. Y. Kim*, W. S. Kim*, J. Y. Lee**, and C. Y. Kim***

Kookmin University, Dept. of Metallurgical Engineering,
*Goldstar Electron Co., Ltd.
**Korea Advanced Institute of Science and Technology, Dept. of Electronic Materials Engineering,
***Goldstar Co., Ltd.

Abstract

We have investigated the mechanism for the abnormal oxide growth occuring during oxidation of the crystalline tungsten silicide. TEM and XPS analysis reveal the abnormaly grown oxide layer consisting of crystalline WO_3 and amorphous SiO_2. The presence of crystalline WO_3 provides a rapid diffusion of oxygen through the oxide layer. The abnormal oxide growth is mainly due to the poor quality of initial oxide layer grown on tungsten silicide. Two species such as tungsten and silicon from decomposition of tungsten silicide as well as silicon supplied from the underlying polysilicon are the main contributors to abnormal oxide formation. Consequently, the abnormal oxidation results in the disintegration of tungsten silicide and thinning of polysilicon as well.

1. 서 론

소자 크기 축소화 진행은 IC(Intregrated kircuit) 집적도를 높여 하나의 소자에 대한 단가를 낮추고, 소자의 전기적 속도를 향상시키는 유리한 결과를 가져온다. 그러나 이와 같은 소자 축소화는 interconnection 선폭을 계속 감소시켜, 실제적으로 저항을 크게 높이는 문제를 일으키고 있다. 이와 같은 문제는 IC 제조공정에 적합한 여러 가지 고유한 재료적 특성 때문에 gate electrode 또는 local interconnect로 널리 이용되고 있는 도우핑된 다결정 실리콘을 사용할 경우에 더욱 심각하다. 즉 높은 저항의 다결정 실리콘을 선폭이 deep submicron으로 줄어드는 device에 적용시에는 RC time delay가 크게 증가되어 소자 축소화로 얻은 전기적인 속도증가를 크게 감소시키는 역효과를 가져오고 있다. 그러므로 이와 같은 문제를 감소시키기 위하여 IC제조 공정에 적합한 재료적인 특성을 가지고 다결정 실리콘을 대체할 수 있는 저항이 낮은 재료의 개발이 시급하게 요구되고 있다.

Refractory metal silicide는 높은 농도로 도우핑된 다결정 실리콘 저항의 1/5~1/10 정도의 낮은 저항을 가지고 있다. 또한 공정에 적합한 여러

가지 좋은 성질을 보유하고 있으므로 다결정 실리콘 대체 재료로 활발히 연구되고 있으며, 일부 refractory metal silicide는 다결정 실리콘층 위에 실리사이드를 형성시켜 만드는 이중구조(polycide 구조)로 사용되고 있다. Polycide구조 형성은 산화절연막 위에 직접 refractory metal silicide를 형성시켰을 경우에 발생하는 접착력 불량, 과도한 stress등의 여러가지 문제를 다결정 실리콘이라는 완충층을 이용하여 크게 감소시키기 위함이다. Polycide구조를 사용하였을 경우에 얻을 수 있는 또다른 장점은 산화분위기에서 양질의 산화막을 실리사이드 위에 성장시켜 산화분위기에 대한 실리사이드의 안정성을 유지시켜 계속적인 산화공정을 가능하게 하는 것이다.

Polycide구조를 산화분위기중에서 산화시켜 SiO_2막을 표면에 형성시키는 산화기구에 대하여는 연구가 비교적 많이 진행되어 상당히 많은 부분이 밝혀지고 있다[1-4]. 즉, refractory metal silicide인 경우에는 silicon이 다결정실리콘으로부터 실리사이드를 통하여 표면으로 확산되어 분위기중의 산소와 반응하여 균일한 SiO_2막을 형성하는 것으로 알려졌다. 어느 정도 반응시간이 경과한 후에는 두 원소, 즉 산소와 실리콘의 확산유량에 의하여 산화막 형성 율속단계는 결정되며, 율속단계는 실리사이드 재료 특성에 따라 다른 단계에 의하여 지배를 받고 있다. 예를 들면, tantalum polycide인 경우에는 실리사이드를 통한 실리콘 확산이,[5] tungsten polycide인 경우는 SiO_2막을 통한 산소확산이 산화막 형성의 율속 단계로 알려지고 있다[6].

Refractory metal silicide중 tungsten silicide는 다른 실리사이드에 비하여 공정에 대한 적합성 및 높은 온도에 대한 안정성이 뛰어나고 있다. 또한, 안정적인 화학증착방법의 개발로 step coverage가 비교적 우수하고 불순물이 적은 실리사이드를 다량 처리할 수 있어, 현재 gate electrode 또는 bit line형성에 널리 사용되고 있다.

최근에 화학증착방법으로 형성된 tungsten polycide구조를 후공정 열처리를 실시하고 표면에 oxide를 제거한 후 산화를 실시하면 일반적인 정상산화(normal oxidation) 대신 이상산화(abnormal oxidation)가 발생하는 것이 보고가 되고 있다[7,8]. 이상산화란 산화공정시에 실리사이드 위에 과도한 크기의 이상산화막이 형성되는 것을 말한다. 이때 형성되는 이상산화막의 조성은 Mashiko[8] 등에 의하면 SiO_2와 WO_2, WO_3로 되어 있고, Si, W 원소들은 텅스텐 실리사이드의 분해에 의하며 공급되는 것으로 발표되고 있다. 이와 같은 이상산화 발생은 실제 공정중에 다음과 같은 심각한 문제를 야기시키고 있다.

① Interconnection형성 : 후공정열처리를 거친 tungsten polycide를 patterning을 실시하고 산화분위기 중에서 가열하면 Fig. 1과 같이 측면에 과도하게 산화막이 성장하는 문제가 발생한다. Fig. 2는 TEM(Transmission Electron Microscopy)으로 실제 공정중에 발생된 부위의 단면을 촬영한 사진이다.

② Conact hole형성 : 후공정 열처리를 거친 WSi_2위로 contact hole을 형성한 후 산화분위기

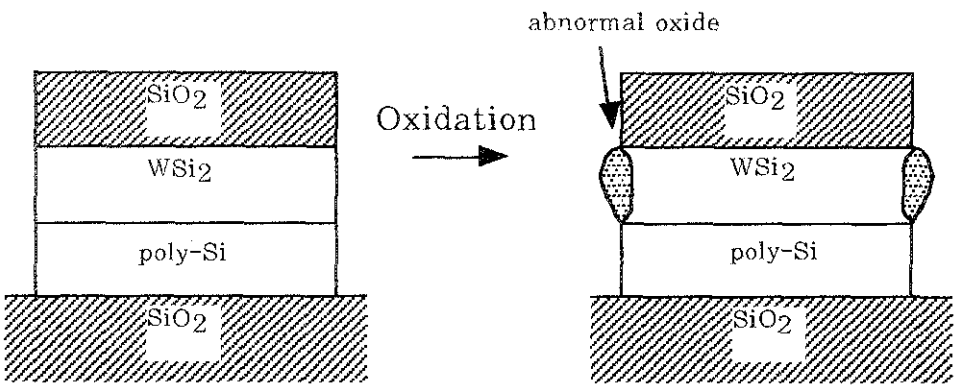

Fig. 1. Oxidation of WSi_2 post-annealed at high temperature resulting in the lateral growth of abnormal oxide.

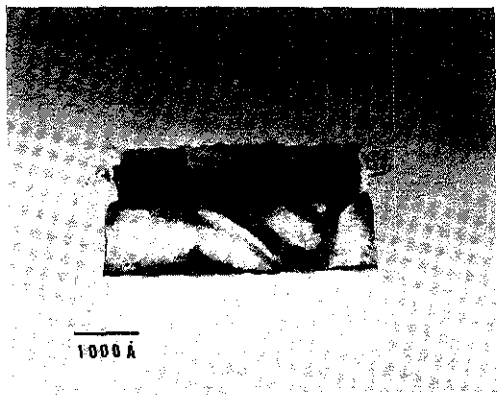

Fig. 2. Cross-sectional transmissiom electron microscopy of abnormal oxide layer laterally grown on crystallized WSi_2 layer. (Arrow indicates abnormal oxide.)

에서 열처리를 실시하면 contact hole에서 분위기에 노출된 WSi_2위로 이상산화막이 발생하여 contact의 저항을 높여주는 문제를 야기시킨다. Fig. 3는 contact hole형성과정중에 발생되는 이상산화현상을 보여주는 그림이다.

본 연구에서는 위와 같이 문제가 되는 WSi_2의 이상산화현상을 분석하기 위하여 다결정 실리콘 위에 tungsten silicide를 화학증착방법으로 증착시키고 실제공정과 같은 열처리, 산화를 차례로 실시한 후 TEM, AES(Auger Electron Spectroscopy), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용 이상산화막의 구조, 각 성분의 깊이 변화, 화합물 형태에 대하여 조사를 실시하였다. 또한 이와 같은 분석에 근거하여 이상산화 기구를 열학적 관점과 속도론적인 관점에서 설명을 시도하였다.

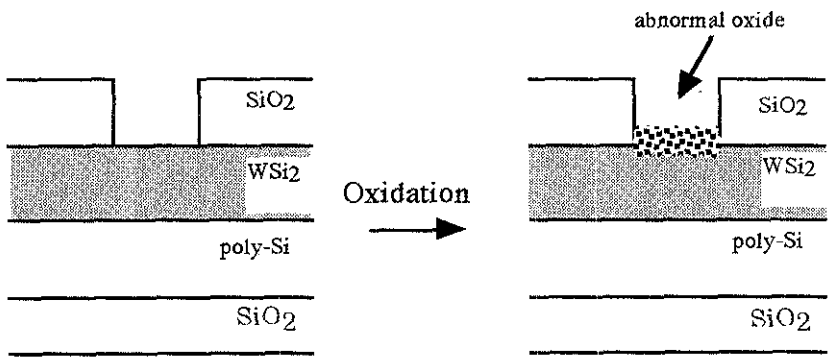

Fig. 3. A schematic diagram representing the abnormal oxidation occuring over a con tact hole to WSi_2 during oxidation.

2. 실험 방법

P-type, (100)방향성을 가진 실리콘 웨이퍼를 산화시켜 2000Å의 산화막을 기른 후, Phosphorous도우핑 된 1000Å의 다결정 실리콘을 LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 방법으로 증착시켰다. 그리고, 다결정 실리콘 위에는 tungsten silicide를 LPCVD방법으로 증착시켰으며, 이때의 온도와 압력은 각각 370℃, 200mTorr 이었다. 계속적인 열처리에 대한 보호막으로 얇은 산화막을 LPCVD방법으로 박막위에 증착을 시켰다. 얇은 산화막으로 덮인 tungsten polycide구조는 N_2분위기, 870℃ 온도에서 2시간 동안 가열하여 WSi_X를 결정화시켰으며, 결정화가 완료된 시편을 희석된 HF용액에 담구어 표면에 존재하는 산화막을 제거하고 6 : 1 N_2/O_2 분위기에서 750℃를 유지시키면서 30분 동안 산화를 시켰다. 이때 성장된 이상 산화막은 AES, XPS, TEM으로 분석을 실시하여 각 원소들(Si, W, O)의 깊이에 대한 농도 변화, 금속 산화물의 존재 및 단면 구조를 관찰하였다.

3. 실험 결과

Fig. 4는 6:1 N_2/O_2 유량비로 흘린 분위기에서 750℃, 30분간 산화시킨 시편에서 측정한 Auger depth profile결과이다. Fig. 4에 의하면 실리사이드 위에 두꺼운 산화막이 형성되어 있으며 산화막은 실리콘, 텅스텐, 산소 원소로 구성되어 있고, 산화막과 실리사이드 계면이 넓은 범위에 걸쳐 형성이 되어 있음을 알 수가 있다. 이와 같이 계면이 넓은 범위에 걸쳐 형성이 되어 있는 것은 이상산화막의 표면이 몹시 거친데 주로 기인하고 있다.

Fig. 5는 산화막을 이루고 있는 compound형태를 조사하기 위하여 45° 방출각도(take-off angle)에서 XPS spectra를 측정한 결과이다. WO_3에 관련된 doublet이 Fig. 5(a)에서 명확히 관찰이 되고, WO_2에 관련된 W_{4f}(32.8eV)나 순수한 W에 관련된 W_{4f} peak($W_{4f\,7/2}$=31eV, $W_{4f\,5/2}$=33eV)은 보이지 않고 있다. 또한 Si_{2p} spectra를 측정한 Fig. 5(b)의 결과에 의하면 산소결합에 의하여 chemical shift가 일어난 SiO_2에 관련된 spectra (108eV)만이 관찰이 되고, 실리콘에 관련된 peak는 보이지 않고 있다. 이와 같은 분석 결과는 산화막이 SiO_2, WO_3로 구성이 되어 있고, 산화막 두께가 두껍다는 사실을 밝혀 주고 있다.

Fig. 6는 tungsten silicide위에 이상산화막이 형

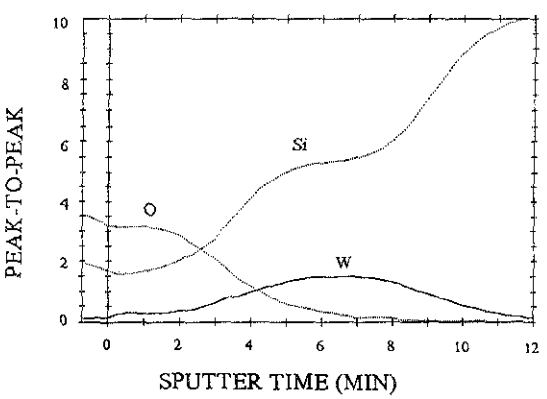

Fig. 4. Auger depth profile of tungsten polycide post-annealed at high temperature of 870℃ for 2hr, and then oxidized for 30min at 6 : 1 N_2/O_2, 750℃.

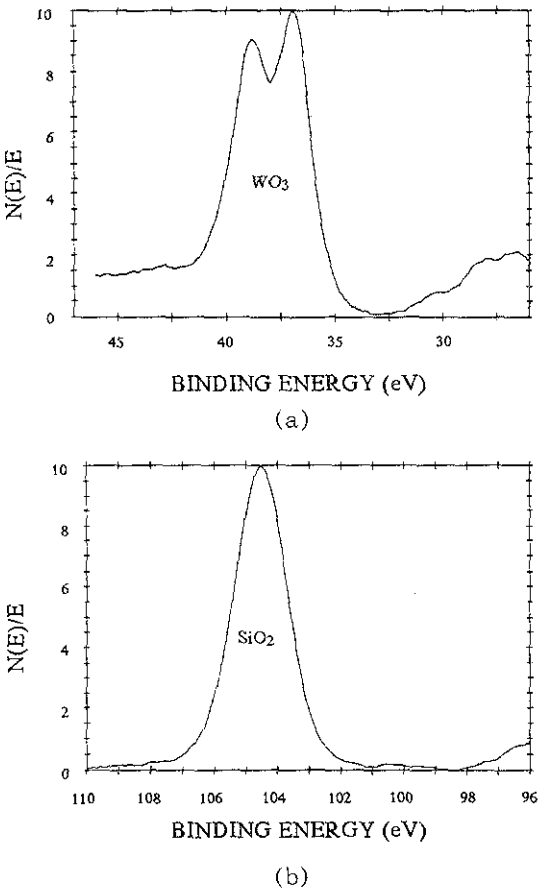

Fig. 5. XPS of tungsten polycide post-annealed at high temp and oxidized at 6 : 1 N_2/O_2 and 750℃ showing
(a) doublet associated with WO_3
(b) Si_{2p} spectra associated with SiO_2

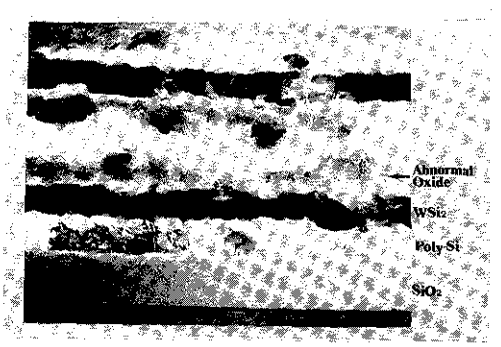

Fig. 6. Cross-sectional transmission electron micrograph of abnormal oxide layer grown on crystallized WSi_2 layer.

성된 시편의 전자현미경 단면사진이다. 이상산화막의 표면이 매우 거칠고, 두께도 균일하지 않음을 알 수가 있다.(산화막 두께는 1400~2100 Å 범위를 보이고 있음) WSi_2두께도 비교적 균일하지 않으며 부분적으로 실리사이드가 다결정실리콘쪽으로 심하게 침입하여 들어간 것을 볼 수 있다. 이와 같은 침입은 이상산화막 형성에 다결정 실리콘으로부터 공급되는 실리콘이 하나의 반응 source로 참가한다는 것을 의미하고 있다.

이상산화막 구조를 자세히 조사하기 위하여 HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 격자영상(lattice image)를 관찰하였다. HRTEM을 이용하여 관찰한 단면사진은 Fig. 7에 보여지고 있다. 이상산화막은 비정질구조와 격자 배열의 규칙성을 가지고 있는 결정질구조로 이루어졌음을 알 수가 있다. (일부 결정질 구조를 화살표로 표시함)

Fig. 8은 이상산화막을 포함한 단면의 TED (Transmission Electron Diffraction) pattern이다. Diffraction pattern분석은 Si, WSi_2, WO_3결정구조가 존재하고 있음을 보여주고 있으며, 분석결과로 이상산화막에서 관찰된 결정질 구조가 WO_3라는 것을 유추할 수 있다.(WO_3존재에 대하여는 Fig. 5에서 보여준 XPS결과에 의하여 이미 확인되었다.)

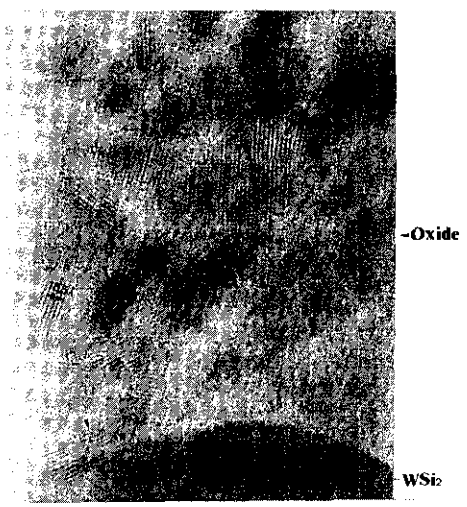

Fig. 7. High resolution transmission electron microscopy of oxide layer abnormally grown on WSi_2.

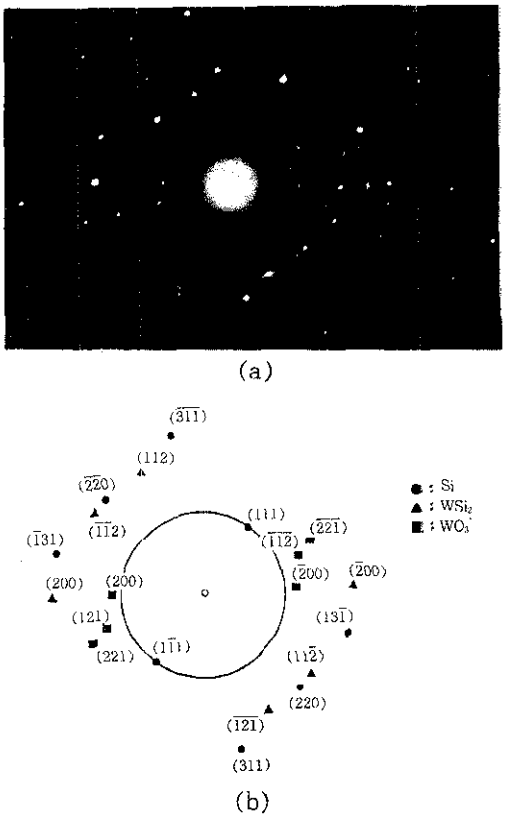

Fig. 8. Cross-sectional transmission electron diffraction pattern showing WO_3, WSi_2, sillicon spots (a) and (b) its schematic diagram.

결론적으로 이상산화막은 결정구조 WO_3와 비정질 SiO_2로 구성되어 있고 이와 같은 구조적 특징으로 이상산화막은 산소확산을 억제하지 못하는 것으로 이해된다. 즉, 이상산화시 형성되는 WO_3와 SiO_2는 서로 다른 체적 팽창으로 인하여 stress를 발생시키고, 이러한 stress에 의하여 이상산화막에 많은 결함이 생성될 것으로 여겨지고 있다. 그러므로 결함이 많은 산화막을 통하여 산소확산이 용이하게 이루어질 것으로 판단된다.

4. 실험 고찰

4. 1 이상 산화기구

4. 1. 1 열역학적 고찰

Tungsten polycide구조의 산화는 균일한 SiO_2막을 형성시키는 정상산화, WO_3와 SiO_2로 구성된 산화막을 성장시키는 이상산화로 구분할 수 있다. 위와 같은 두가지 다른 산화 특성은 산화 초기에 양질의 균일한 SiO_2막을 형성시킬 수 있는지에 주로 결정되며, 초기 양질의 산화막 형성은 실리사이드 내에 excess silicon이 존재해 있을 경우는 용이하게 이룩될 수 있다. 이와 같은 설명은 열역학적으로 쉽게 뒷바침이 될 수 있다. 열역학적 고찰에 의한 각 원소들의 반응구동력을 살펴보면 다음과 같다[9].

$$Si+O_2=SiO_2,$$
$$\triangle G=205Kcal/1mol\ of\ oxygen \quad \cdots\cdots (1)$$
$$WSi_2+7/2O_2=WO_3+2SiO_2,$$
$$\triangle G=163Kcal/1mol\ of\ oxygen \quad \cdots\cdots (2)$$

위 반응들의 자유에너지 변화를 살펴보면 실리사이드 산화시 실리사이드내에 free silicon이 존재해 있는 경우에는 WSi_2의 산화보다는 free silicon의 산화가 우선적으로 일어남을 알 수가 있다. 반면에 free silicon이 결핍된 경우에는 WSi_2의 산화 반응도 열역학적으로 가능해 WO_3와 SiO_2가 형성되는 이상산화 현상이 발생된다는 것을 알 수 있다. 또한, 산소 압력의 증가가 산화에 미치는 영향을 살펴보면 산소 압력의 증가가 실리콘 산화보다 WSi_2의 산화에 훨씬 큰 영향을 미치고 있어,[10] 산화막과 실리사이드 계면에 높은 산소 압력이 유지될 경우에는 WSi_2의 산화가 쉽게 일어날 것을 예상할 수 있다.

4. 1. 2 속도론적 고찰

반응속도는 산화막을 통한 산소와 실리사이드를 통한 실리콘 공급량에 의하여 결정된다. 산화막을 통한 산소와 실리사이드를 통한 실리콘의 계면으로의 이동은 Fig. 9에서 보는 바와 같이 확산에 의하여 이루어지고 있다. 이와 같은 확산에 미치는 주요한 인자는 산화온도 그리고 산소의 이동에 대하여는 산화막 질이 중요한 역할을 하고 있다.

• 온도 영향

Tungsten polycide구조에서 정상산화가 일어날 경우 산화막 형성에 참여하는 실리콘과 실리사이드를 통하여 공급될 수 있는 실리콘의 양이 온도에 따라 어떻게 변하는 가를 Locker와 Sarawat[3,11]의 Data를 근거로 Fig. 10과 같이 간접적으로 비교하였다. 이와 같은 비교로부터 우리는 각 온도에서 정상산화 반응이 어느 단계에 의하여 결정되고, 이상산화 발생시에는 tungsten silicide밑에 있는 다결정 실리콘으로부터 이상산화막 형성에 얼마만한 실리콘이 공급될 수 있나를 유추할 수 있다. Fig. 10에서 비교된 결과에 의하면 실리사이드막을 통하여 공급되는 실리콘 양이 온도 변화에 대하여 급격하게 변하고 있으며, 700℃ 이상에서는 산화막 형성에 필요로 하는 실리콘 양은 실리사이드를 통하여 충분히 공급된다는 것을 알 수 있다. 또한, 초기의 실리사이드 두께가 실리콘 공급량에 미치는 효과를 검토한 결과에 의하면 2000Å 두께의 실리사이드도 750℃에서 산화막을 형성하기에 충분한 양의 실리콘을 공급하고 있다. 이상산화가 발생한 경우는 초기에 excess silicon의 부족으로 실리사이드의 분해가 촉진되어 이상산화막이 형성되고 형성된 이상산화막은 산소 확산을 억제하지 못하므로 충분한 양의 산소가 이상산화막을 통하여 계면으로 공급이 되어 충분히 높은 산소 압력이 계면에 유지된다. 계면에서의 높은 산소압력은 실리사이드의 분해를 계속 촉진시키며, 시간이 흐름에 따라 Fig. 10에서

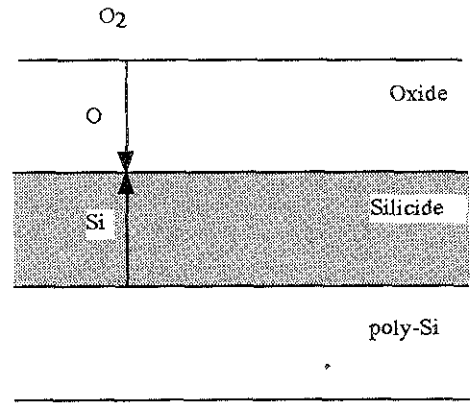

Fig. 9. A Schematic diagram representing the *flux of each species (Si, O) during oxidation.*

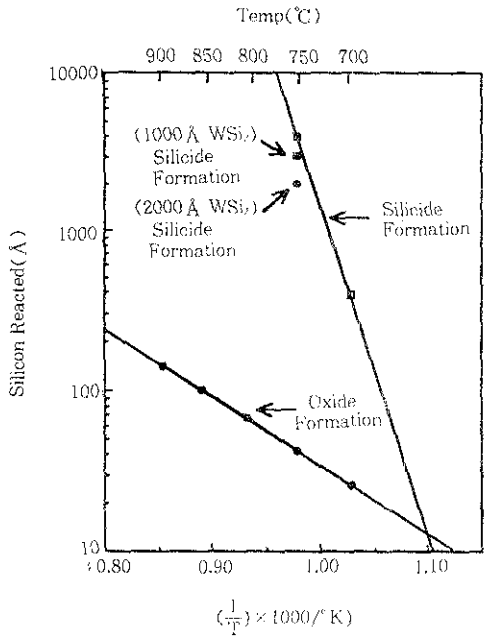

Fig. 10. The amount of silicon reacted for oxide growth over tungsten polycide during 30min oxidation is compared with that for tungsten silicide formation

볼 수 있는 것과 같이 750℃의 산화온도에서는 다결정실리콘으로 부터 상당한 양의 실리콘이 실리사이드를 통하여 공급이 되어 산화막 형성에 참여할 것으로 예상된다. 이와 같은 산화기구는 Fig. 6의 TEM 단면사진에서 나타난 것과 같이 이상산화가 발생한 경우에 실리사이드의 표면이 크게 손상된 것과 함께 실리사이드가 다결정실리콘쪽으로 침입하였다는 사실에 의하여 뒷받침될 수 있다. 이와 같은 근거로 이상산화 반응식은 다음 (3)의 식으로 진행될 것으로 예측할 수 있다.

$$WSi_2 + XSi + 7/2O_2 \rightarrow WO_3 + (2+X)SiO_2 \cdots (3)$$

- 산화막질 영향

산소확산은 온도 이외에도 산화막질에 크게 영향을 받고 있다. 이상산화시 형성되는 산화막은 SiO_2와 함께 WO_3로 구성되어 있어 산소확산에 대하여 장애물 역할을 못하고 있다. WO_3는 휘발성이 강한 화합물로써 부분적으로 휘발하면서 다공성구조를 산화막 내부에 형성시키고, 나머지는 이상산화막의 빠른 성장속도에 의해 포획되어 산화막 내부에 stress를 유발시키면서 결정결함을 증가시킬 것으로 여겨진다. 이와 같이 산화막 내부에 형성되는 다공성 구조와 결정결함의 증가는 이상산화막을 더 이상 산소확산에 대한 장애물 역할을 못하게 하는 것으로 판단된다. 이와 같은 산화기구에 의하면 후공정열처리에 의하여 결정화가 이루어진 tungsten silicide를 산화시킬 적에 발생되는 이상현상은 다음의 기구에 의하여 이루어질 것으로 여겨진다.

결정화 처리에 의하여 excess silicon이 결핍된 텅스텐 실리사이드를 산화성 분위기에서 산화시키면 초기에 텅스텐 실리사이드의 분해와 산화가 급격히 진행되면서 결정질의 WO_3와 비정질 SiO_2로 구성된 이상산화막을 형성시킨다. 이같은 구성을 가진 이상산화막은 산소확산에 대한 장애물 역할을 하지 못하여 산화막과 실리사이드 계면에 높은 산소압력을 유지시키며, 이와 같은 높은 산소압력은 텅스텐 실리사이드의 산화를 용이하게 계속 진행시킨다. 텅스텐 실리사이드의 산화와 함께 반응이 계속 진행됨에 따라 텅스텐 실리사이드 밑에 있는 다결정 실리콘으로 부터 실리콘의 확산이 이루어지면서 SiO_2의 형성이 증대되어, 산화막층의 표면이 계면쪽보다 WO_3의 농도가 높은 분포를 나타내게 되며 다결정 실리콘의 두께가 감소하는 결과를 가져오게 한다.

5. 결 론

1) 화학증착 방법으로 형성시킨 tungsten polycide구조를 후공정 열처리에 의하여 실리사이드 결정화를 실시하고, 표면에 존재하는 산화막을 제거시킨 후 산화를 실시하면 매우 불균일한 이상산화 막이 실리사이드 위에 파도하게 성장되었다.

2) 이와 같은 이상산화 발생현상에 대하여 열역학적 관점과 속도론적 관점에서 설명을 시도하였다.

3) 이상산화 발생은 초기에 형성되는 이상산화막이 산소 확산에 대한 장애역할을 제대로 하지 못하는데 기인하며 계속적인 산화반응에는 텅스

텐 실리사이드의 산화와 함께 다결정실리콘으로부터 공급되는 실리콘의 반응도 포함되는 것으로 여겨진다.

4) 이상산화막은 결정질 WO_3와 비정질 SiO_2로 형성되어 있으며 이러한 구조적 특성이 산소확산에 대한 장애물 역활을 제대로 못하게 하는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. S. Zirinsky, W. Hammer, F. d' Heurle, and J. Bagin : Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 76
2. J. Rouse, F. Mohammadi, C. R. Helms, and K. C. Sarswat : Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 305
3. F. Mohammadi, K. C. Saraswat, and J. D. Meindl : Appl. Phys. Lett., 35 (1979) 529
4. N. Hsieh and L. Nesbit : J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology, (1984) 201
5. S. P. Muraka, D. B. Fraser, W. S. Lidenberger, and A. K. Shinha : J. Appl. Phys., 51 (1980) 3241
6. K. C. Saraswat, D. L. Brors, J. A. Fair, K. A. Monnig, and R. Beyers : IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. ED-30, NO. 11, (1983) 142
7. R. Williams, D. Zaterka, 益子洋治, 岡本龍郎, 大崎明彦, 小山浩 : 第34回 應用物理學會 講演予稿集, 第二分册, 30a-A-9, (1987. 3)
8. Y. Mashiko, R. Williams, D. Zaterka, T. Okamoto, A. Ohsaki, H. Koyama, and S. Kawaza : Extended Abstract of 172nd Meeting of The Electrochemical Society, Vol 87-2 (1987) 972
9. JANAF Thermochemical Tables, 3nd edition, 1985, published by the American Chemical Society and the American Institute of phiysics for the National Bureau of Standards
10. R. Beyers : J. Appl. Phys., 56 (1984) 147
11. L. D. Locker and C. D. Capio : J. Appl. Phys., 44 (1973) 4366