

## 암모니아 펄스 플라즈마를 이용한 원자층 증착된 질화텅스텐 확산방지막 특성

이창우

국민대학교 나노전자물리학과

### NH<sub>3</sub> Pulse Plasma Treatment for Atomic Layer Deposition of W-N Diffusion Barrier

Chang Woo Lee

Nano & Electronic Physics, Kookmin University, 136-702, Cheongnunng-dong,  
Seongbuk-gu, Seoul Korea

**초 록:** 암모니아 펄스 플라즈마를 이용하여 WF<sub>6</sub>가스와 NH<sub>3</sub> 가스를 교대로 훌려줌으로써 Si 기판위에 질화텅스텐 확산방지막을 증착하였다. WF<sub>6</sub>가스는 Si과 반응하여 표면침식이 과도히 발생하였으나 암모니아 (NH<sub>3</sub>)가스를 펄스 플라즈마를 인가하여 WF<sub>6</sub>와 같이 사용하면 Si 표면을 질화처리 함으로써 표면침식을 막아주며 질화텅스텐 박막을 쉽게 증착할수 있었다. 그 이유는 암모니아 가스의 분해를 통한 Si 기판의 흡착을 용이하게 하여 질화텅스텐 박막 증착이 가능하기 때문이다. 이러한 증착 미케니즘과 암모니아 펄스 플라즈마 효과에 대하여 조사하였다.

**Abstract:** We have deposited the W-N diffusion barrier on Si substrate with NH<sub>3</sub> pulse plasma enhanced atomic layer deposition (PPALD) method by using WF<sub>6</sub> and NH<sub>3</sub> gases. The WF<sub>6</sub> gas reacts with Si that the surface corrosion occurs severely, but the NH<sub>3</sub> gas incorporated with pulse plasma and WF<sub>6</sub> gas are easily deposited W-N thin film without Si surface corrosion. Because the NH<sub>3</sub> with pulse plasma can be active species dissociated and chemisorbed on Si. Thus the Si surface are covered and saturated with nitrogen, which are able to deposit the W-N thin film. We also examine the deposition mechanism and the effect of NH<sub>3</sub> pulse plasma treatment.

**Keywords:** NH<sub>3</sub> pulse plasma, W-N diffusion barrier, pulse plasma enhanced atomic layer deposition (PPALD)

### 1. 서 론

반도체 디바이스의 크기가 계속적으로 줄어들면서 금속배선물질의 특성이 낮은 저항값을 가지고, 전기적 이동도 (electromigration)에 강한 물질이 하나의 큰 이슈가 되고 있다. 향후 여러층의 배선물질로서 이용 가능한 금속도전물질들 중에 하

나가 알루미늄 혼합물 보다는 구리 (Cu)금속을 들 수 있다. 그러나 이러한 구리배선공정을 다층 메모리 또는 비메모리 소자에 응용하기 위해서는 아직도 해결해야 할 부분들이 많다. 즉, 구리의 높은 확산계수에 의해 물리화학적 연마때와 밴드갭내에 깊은 받개영역의 덫 (deep acceptor level trap)에 걸리는 현상들이다. 따라서 구리배선공정에서는

\*Corresponding author  
E-mail: cwlee@kookmin.ac.kr

구리의 확산을 방지할 수 있는 새로운 확산방지막이 필수적이다. 구리배선공정에 TaN, TaSiN, W-N 등이 TiN의 단점을 극복하기 위해 제안되어 왔다<sup>1-4)</sup>. 왜냐하면 TiN은 종란구조 (columnar structure)를 갖기 때문에 columnar grain boundaries를 통해 구리의 확산 통로가 되기 때문이다. 따라서 새로운 질화금속들 중에서 질화텅스텐 (W-N) 확산방지막을 제안하였는데, 저압증착법에 의해 질화텅스텐 박막을 증착하기가 어려웠기 때문에 커다란 관심을 갖지는 못하였다. 그러나 질화텅스텐 박막이 다른 질화금속에 비해 월등한 열적 안정성과 전기적 특성을 갖는 사실을 이미 보고하였다<sup>5-7)</sup>. 또한 구리배선공정에서는 저저항값을 갖는 것 외에도 매우 얇으면서도 열적으로 안정한 확산방지막이 필수적이다. 따라서 얇은 확산방지막은 박막을 증착하였을 때나, 또는 열처리하는 동안 결정의 계면을 통해 확산되는 것을 방지하기 위해서 비정질이나, 나노결정상을 유지하는 것이 중요한 쟁점이 되고 있다. 일반적인 원자층 증착방법으로는 WF<sub>6</sub>가스와 NH<sub>3</sub> 가스를 사용하게 되는데, 이러한 경우에 SiO<sub>2</sub> 기판위에서는 질화텅스텐 박막을 증착할 수 없는 문제가 발생하게 된다. 이를 극복하기 위해 SiCl<sub>4</sub> 가스나 다른 텅스텐 소스가스 (source gas)를 사용하는 방법이 시도되기도 하였다<sup>8)</sup>. 본 논문에서는 NH<sub>3</sub> 가스를 사용하며, 여기에 펄스 플라즈마를 활용하여 원자층 증착장치내에 암모니아 가스가 아닌, 암모니아 반응성 종들 (reactive species)을 넣음으로써 Si 표면을 개선하여 질소농도가 균일하며 고밀도의 질화텅스텐 박막을 증착할 수 있도록 하였다. 그리고 이러한 암모니아 플라즈마 처리한 원자층 증착방법이 실제로 원자층으로 박막이 증착된 구조를 하고 있는지를 조사하였다. 이를 위하여 Si 기판위에 일반적인 원자층 증착방법과 암모니아 펄스 플라즈마를 걸어준 경우에 대하여 질화텅스텐 박막을 증착하여 암모니아 펄스 플라즈마의 효과와 질화텅스텐 박막의 특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용한 기판은 보론이 첨가된 p-type의 (100) 실리콘 기판을 이용하였으며, 비저항은 5~6 Ω·cm 였다. 실리콘 기판을 세척한 후 HF (10:1)

용액에 넣은 다음 탈이온수로 세척하였고, 질소가스로 건조시킨 다음 원자층 증착을 위해 펄스 플라즈마 원자층 증착장치내에 장입하였다. 펄스 플라즈마 원자층 증착장비는 크게 소스공급장치, 펄스 플라즈마 발생장치, 증착 반응로 (chamber), 공정압력 조절시스템, 배기시스템, 자동제어 시스템으로 구성되어 있다. 이 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 텅스텐과 질소의 소스로는 일반적인 화학증착장치 (CVD)에 주로 쓰이는 WF<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub> 가스를 사용하였으며, 잔류가스를 제거하기 위한 퍼지공정에서는 질소 (N<sub>2</sub>) 가스를 사용하였다. 그리고 WF<sub>6</sub>가스와 NH<sub>3</sub> 가스라인을 서로 다른 관을 통하여 시편에 주입하도록 하여 잔류가스들이 서로 반응하여 기상반응이 일어나는 것을 방지하도록 하였다. 그리고 가스의 잔류시간을 줄이기 위하여 반응기의 부피를 최소로 하였다. 정확한 가스의 주입을 위하여 컴퓨터를 이용하여 밸브와 가스의 흐름을 제어하였다. 이러한 장치에 증착시료를 넣은 다음, 반응기 내부의 압력을 로타리 펌프 (rotary pump) 와 터보분자펌프 (turbo-molecular pump) 를 사용하여 10<sup>-7</sup> torr 이하로 유지시킨 다음 텅스텐가스와 암모니아가스를 교대로 넣어 질화텅스텐 박막을 원자층으로 증착하였다. 이때 암모니아 (NH<sub>3</sub>), 알곤 (Ar), 텅스텐가스 (WF<sub>6</sub>) 를 0.2 - 1s, purge 5s, 0.2 - 1s씩 순차적으로 흘리면서 질화텅스텐 박막을 50 - 200 Å 정도 증착하였다. 암모니아 펄스 플라즈마를 걸어준 경우에 대해서는 Si 기판에 대하여 암모니아 가스를 펄스 플라즈마를

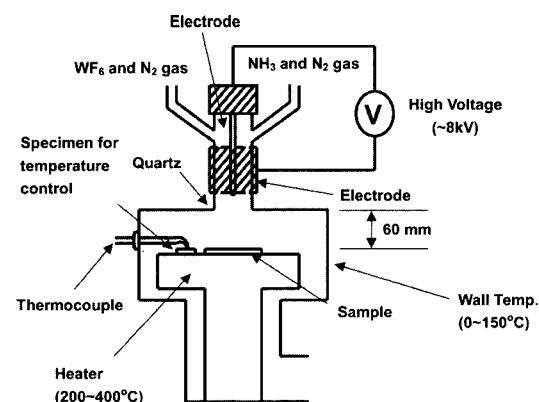


Fig. 1. Schematic diagram of PP ALD (pulse plasma atomic layer deposition) system.

걸어준 상태에서 300°C에서 20분간 표면을 처리한 다음 위에서 나타낸 방법과 동일하게 질화텅스텐 박막을 증착하였다. 그리고 증착된 질화텅스텐 박막의 결정성을 조사하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 측정과 TEM (transmission electron microscopy) 측정을 실시하였다. 그리고 박막내의 불순물 농도를 측정하기 위하여 AES (Auger Electron Spectroscopy) 측정을 하였다. 또한 증착된 박막의 표면 거칠기를 조사하기 위하여 AFM (atomic force microscopy) 사진을 통해 관측하였으며, 질화텅스텐 박막내의 결합에너지자를 조사하기 위하여 XPS (X-ray photoemission spectroscopy) 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 논의

Fig. 2는 Si 기판위에 원자층 증착 방법에 의해

질화텅스텐 (W-N) 박막을 증착한 후 AES 분석에 의해 깊이에 따른 불순물의 농도를 측정하였다. 기판의 온도가 300°C에서는 표면에만 약간 질화텅스텐 박막이 증착됨을 알 수 있고, 이때 질소의 농도는 표면에 상당량이 있으며 깊이로 들어갈수록 거의 줄어들며, 균일하지 못한 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)에서는 기판의 온도가 350°C인 경우로서, 질화텅스텐 박막의 두께는 상당히 두꺼워 진 것을 알 수 있다. 그러나 이 경우에는 질소의 농도가 Si 기판쪽으로 가면서 상당히 줄어드는 것을 알 수 있고, 질소의 농도도 평균 10% 내외로 들어가 있음을 알 수 있다. Fig. 2(c)에서는 기판의 온도가 400°C인 경우인데, 이 경우에도 질소의 농도는 불규칙적이며, 평균적으로 약 20% 정도 질소가 들어가 있음을 알 수 있다. 기존의 원자층 증착방법에서는 기판의 온도에 따라 박막내 질소의 농도가 크게 달라지는 것을 알 수 있다.

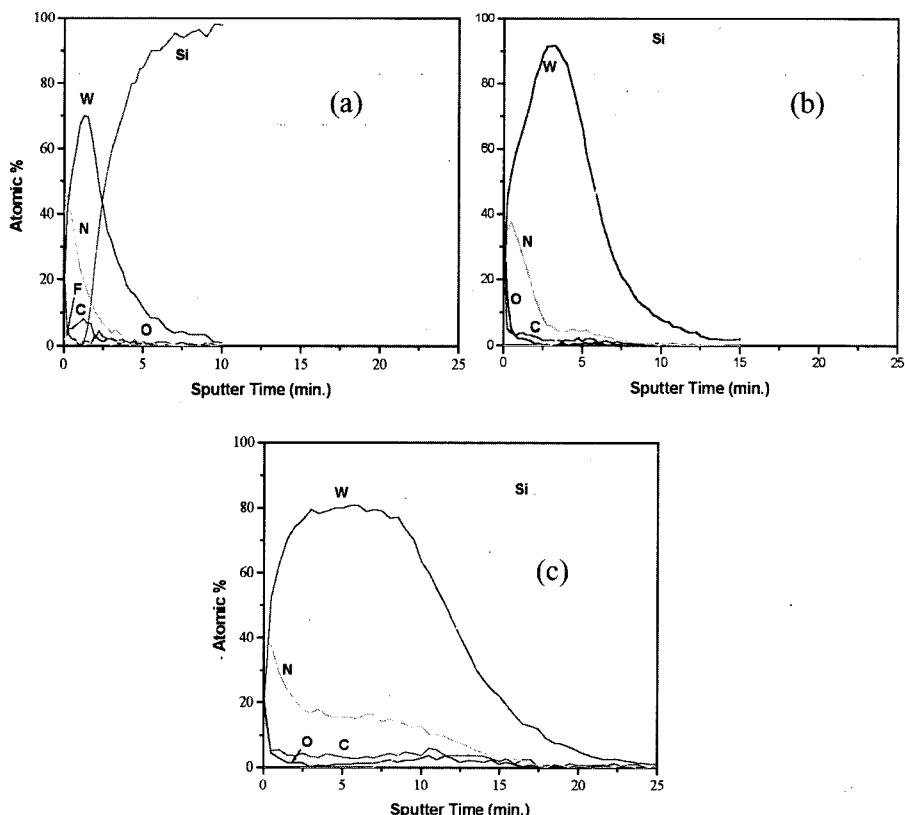
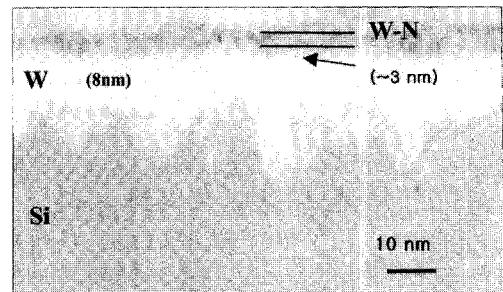


Fig. 2. AES depth profile of W-N thin films by 100 cycles deposited on Si wafer for various substrate temperatures (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, respectively.

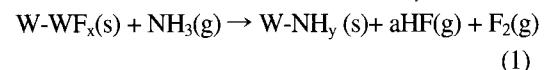
Fig. 3은 Fig. 2에서와 같이 기판의 온도가 300°C, 350°C, 400°C에 대하여 원자층 증착된 질화텅스텐 박막에 대하여 표면의 형태를 AFM 사진으로 확인하였다. 기판의 온도가 300°C에서 증착된 Fig. 3(a)는 평균 표면거칠기 (rms surface roughness)는 26.90Å이며, 350°C (Fig. 3(b))에서는 24.45Å으로 오히려 약간 줄어들며, 400°C (Fig. 3(c))에서는 30.62Å으로 상당히 거칠어 지는 것을 알 수 있다. 따라서 증착조건은 표면거칠기가 가장 작은 350°C로 결정하였다.

Fig. 4는 펄스 플라즈마 과정없이 기존의 원자층 증착방법으로 350°C의 기판온도에서 질화텅스텐 박막을 증착한 후 500°C에서 열처리된 박막의 투과전자현미경 사진 (TEM)이다. Si 기판위에 먼저 암모니아 가스를 흘렸지만 아무런 반응이 일어나지 않고, 텅스텐 가스에 의하여 Si 식각이 일어나면서 W 박막이 형성되어지고, W 박막을 통하여 Si이 확산하여 계속 W 박막이 성장한 것을 알 수 있다. W 박막의 두께가 어느 일정한 두께 이상이 되면 더 이상의 Si이 확산되지 못하게 된다. Pauleau et al.<sup>9)</sup>에 의하면 600°C 이하의 온도에서는 약 10 nm보다 두꺼운 W 박막에서는 Si 원자가 쉽게 확산되지 못한다고 보고하였다. 일반적으로 WF<sub>6</sub> 가스는 기판의 온도가 500°C 이하에서 잘 흡착하는 것으로 보고되어 있는데<sup>10)</sup>, 이는 Fig. 4의 결과와 잘 부합하고 있다. 즉, WF<sub>6</sub> 가스는 더 이상 Si과 반응하지 못하고 W 표면위에 WF<sub>x(x=1~5)</sub>로 화학흡착하게 되고, N<sub>2</sub> purge 공정에 의하여 여분의 WF<sub>6</sub> 가스 및 물리흡착된 WF<sub>6</sub> 가스는 쉽게 탈

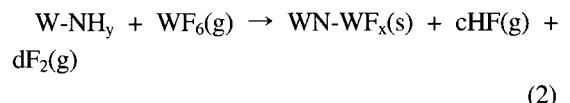


**Fig. 4.** Transmission electron microscopy of W-N/Si structure annealed at 500°C for 30 min. The W-N thin film was deposited on Si substrate at 350°C by 100 cycles of the ALD process.

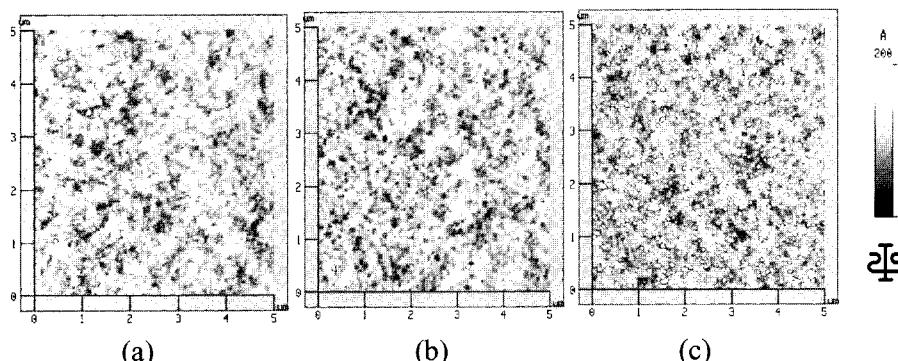
착되어 배기되어 진다. 그런 후, NH<sub>3</sub> 가스가 화학흡착된 WF<sub>x</sub>에 다음과 같은 반응식에 의하여 W-N 박막을 형성하게 된다<sup>11)</sup>.



이 반응식에 의하여 NH<sub>3</sub>가 화학 흡착되어진다. 그뒤, WF<sub>6</sub> 가스가 다시 주입되면



가 된다. 즉, Si 위에 WF<sub>6</sub> 가스가 주입되었을 경우는 어느 정도의 두께까지는 W 박막이 성장하게



**Fig. 3.** AFM surface morphologies of ALD W-N thin films deposited on Si wafer for various deposition temperatures (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C by 100 cycles, respectively.

되고,  $\text{WF}_6$ 와 Si 이 상호확산을 못하게 되면  $\text{WF}_6$ 과  $\text{NH}_3$  가스를 순차적으로 주입하고 있는 상황이므로 W-N 박막이 W 박막 표면위에 형성되어진다. Fig. 4의 TEM 결과를 살펴보면 Si 기판위에 W 박막이 8~16 nm 정도 형성되어지고, 그 위에 약 3 nm의 W-N 박막이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이렇게 원자층 증착방법으로 질화텅스텐 박막을 만드는 경우에는 많은 문제점이 발생하게 되므로 실제 금속 배선공정에서 확산 방지막으로 사용하기가 매우 곤란하게 된다. 따라서 본 실험에서 암모니아 가스를 주입할 때 펄스 플라즈마를 동시에 걸어주어 일반적인 원자층 증착방법의 문제들을 완전히 해결하였다.

Fig. 5는 암모니아 펄스 플라즈마를 20분동안 전처리한 후  $\text{WF}_6$ 와  $\text{NH}_3$  가스를 교대로 주입하여 만든 질화텅스텐 박막에 대한 AES 분석결과이다. 아주 균일한 질화텅스텐 박막이 증착되었으며 N의 농도가 약 32 at.% 정도로 거의 균일하게 분포하고 있어 양질의  $\text{W}_2\text{N}$  박막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 처음에 암모니아 펄스 플라즈마 처리를 한 경우에는 표면에 Si-N을 형성하게 되므로,  $\text{WF}_6$  가스가 주입될 때 화학흡착할 수 있는 반응자리(reactive sites)가 많이 생기게 된다. 일반적인 원자층 증착방법에서는 암모니아 가스를 흘릴 때 Si기판과는 아무런 반응이 일어나지 않고, 그 다음 텅스텐 가스에 의하여 Si 식각이 일어나면서 W 박막이 형성되어지고, W 박막을 통하여 Si이 확산하는

여 다공성(porous)의 W 박막이 성장하지만, 암모니아 가스를 넣을 때 펄스 플라즈마를 동시에 걸어주게 되면, Si 기판이 질소에 의해 포화상태가 된 후에 텅스텐 가스를 넣을 때, N과 W이 결합하게 된다.

그 다음 다시 펄스 플라즈마에 의한 암모니아 가스를 넣으면 F와 H가 반응을 해서 빠져나가게 되므로, W-N박막이 만들어지게 되고, 박막내에는 F이 거의 없어지는 것을 알 수 있다. 그리고 비저항 결과를 살펴보면  $4000 \mu\Omega\text{-cm}$  정도 나오게 됨을 알 수 있었다.

Fig. 6은  $\text{NH}_3$ 가스에 의한 펄스 플라즈마 처리를  $350^\circ\text{C}$ 에서 20분간 처리한 다음 펄스 플라즈마에 의한  $\text{NH}_3$ 반응종을 주입하게 되었을 경우에도 원자층 증착방법에서와 같이 self limiting process가 일어나는지를 조사하였다.  $\text{WF}_6$  가스의 노출시간은 0.3초로 고정시킨 다음  $\text{NH}_3$  펄스 플라즈마 노출시간을 변화시켰다. 약 1.5초 이후에는 완전히 포화되어 약 25 nm의 거의 일정한 두께값이 되는 것을 알 수 있어서,  $\text{NH}_3$  펄스 플라즈마 방법에 의한 증착에서도 원자층 증착 공정을 만족시킬 수 있음이 확인되었다.  $\text{NH}_3$  반응종이 주로  $\text{NH}_2$ 나 활성화된  $\text{NH}_3^*$ 이기 때문에 이러한 반응이 일어났을 것으로 생각된다.

Fig. 7은 암모니아 펄스 플라즈마 처리를 20분간 한 후 원자층 증착방법으로 질화텅스텐 박막을 증착한 다음 AFM으로 측정한 표면사진이다. 그럼 7(a)는 기판의 온도가  $300^\circ\text{C}$ 인 경우인데, 표면거칠기는  $4.48\text{\AA}$ 으로 나타났으며, Fig. 7(b)에서와 같이

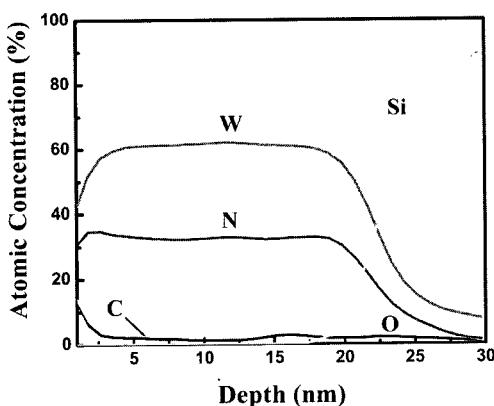


Fig. 5. AES depth profile of W-N thin films deposited at  $350^\circ\text{C}$  for 100 cycles of ALD on Si surface after  $\text{NH}_3$  plasma treatment for 20 min.

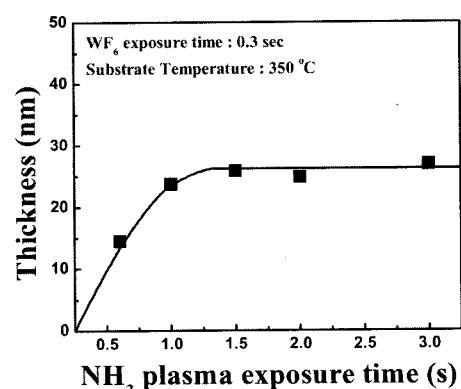


Fig. 6.  $\text{NH}_3$  pulse plasma exposure time vs W-N thin films thickness for substrate temperature of  $350^\circ\text{C}$ .

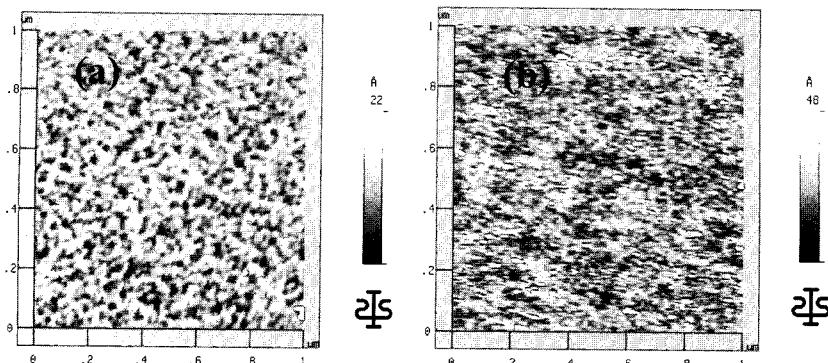
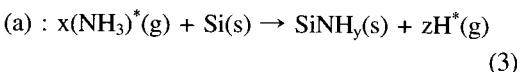


Fig. 7. AFM surface morphology of W-N films after 100 cycles deposited at (a) 300°C, and (b) 350°C after NH<sub>3</sub> pulse plasma treatment.

기판온도가 350°C인 경우에는 9.62Å으로 약간 거칠어 진 것을 알 수 있다. 그러나 암모니아에 의한 펄스 플라즈마 처리를 하지 않은 Fig. 3과 비교해 보면 (26.90Å : 300°C, 24.45Å : 350°C, 30.62Å: 400°C) 암모니아 펄스 플라즈마 처리를 하지 않은 경우가 약 300°C에서는 6배, 350°C에서는 3배만큼이나 표면이 거칠어 진 것을 알 수 있다. 이로부터 암모니아 펄스 플라즈마 처리한 경우가 박막표면의 상태가 아주 양호한 것을 알 수 있다.

앞의 결과들로부터 새로운 방법인 암모니아 펄스 플라즈마를 이용하여 나타난 결과들을 바탕으로 증착 모델링을 Fig. 8에 도시하였다. 먼저, 깨끗한 Si 표면을 가정하고 펄스 플라즈마에 의해 NH<sub>3</sub> 가스가 NH<sub>3</sub> 반응종이 되어 표면처리를 함으로서 Si-N을 형성시킨다. 그 반응식은 다음과 같다. NH<sub>3</sub> 반응종들은 NH<sub>3</sub><sup>\*</sup>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>, H<sub>2</sub><sup>\*</sup> 등이 형성될 수 있기 때문이다.



이렇게 Si 표면을 Si-NH<sub>y</sub>로 변환시킨 후에 WF<sub>6</sub> 가스를 주입하여 NH<sub>y</sub> 와 WF<sub>6</sub> 사이에 리간드 교환 반응을 이용하여 N-WF<sub>z</sub> 형태로 화학 증착하도록 한다.

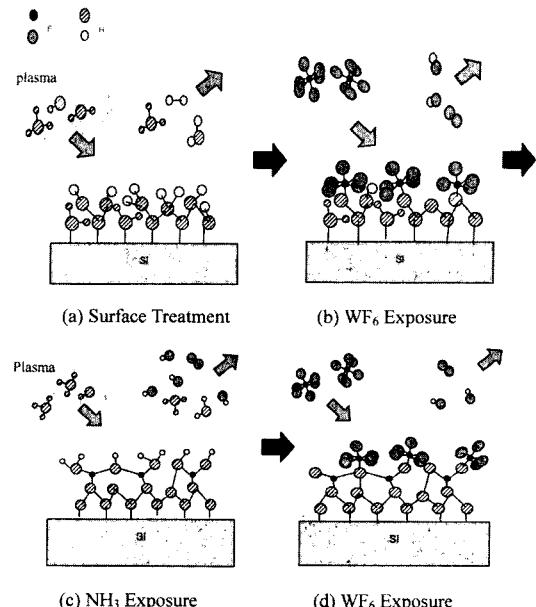
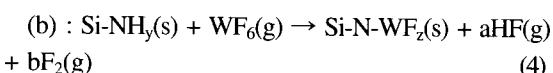
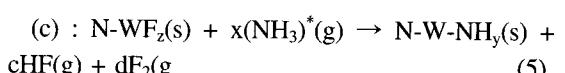
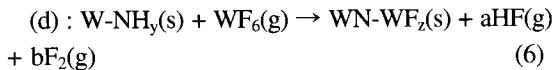


Fig. 8. Modeling for pulse plasma ALD using WF<sub>6</sub> and NH<sub>3</sub> gases : (a) NH<sub>3</sub> radicals modify the surfaces, (b) WF<sub>6</sub> exposure process, (c) NH<sub>3</sub> exposure with pulse plasma, and (d) WF<sub>6</sub> exposure process.

흡착된 N-WF<sub>z</sub>에 NH<sub>3</sub> 반응ガ스를 노출시켜 아래와 같은 반응이 일어나도록 한다.



다시 WF<sub>6</sub> 반응ガ스를 주입하여,



의 반응을 유도한다. 다시  $NH_3$  가스를 주입하여 리간드 교환반응을 통해 W-N 원자층을 증착시키고 계속 반복함으로써 원하는 두께의 W-N 박막을 형성하게 된다.

#### 4. 결 론

$WF_6$  가스와  $NH_3$  가스를 이용하여 Si 기판위에 질화텅스텐 확산방지막을 증착하였다. Si기판에서는 원자층 증착방법에 의하여 질화텅스텐 박막이 증착되었지만, 그 특성을 살펴보면 질화텅스텐 박막내에 질소의 함량이 균일하지 못하고, 표면거칠기가 상당히 거칠어지며, TEM 사진을 통하여 볼 때, Si과의 계면에서 silicide가 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나  $WF_6$  가스는  $SiO_2$  표면에서는 흡착이 일어나지 않기 때문에 기존의 원자층 증착 방법으로는 텅스텐 ( $WF_6$ ) 가스와 암모니아 ( $NH_3$ ) 가스를 사용하여 질화텅스텐 박막을 증착할 수 없다는 것을 또 한번 확인하였다. 본 연구에서는 새로운 시도로써,  $SiO_2$  표면위에 암모니아 가스를 흘릴 때 펄스 플라즈마를 동시에 걸어줘 활성화된 암모니아 종들 (species)에 의해  $SiO_2$  기판을 처리한 후에 텅스텐 가스를 흘려줌으로써 텅스텐 가스가 흡착될 수 있게 하였고, 이로부터  $SiO_2$  기판위에 질화텅스텐 박막 증착이 가능하게 되었으며, 이러한 경우, 표면의 거칠기가 상당히 ( $300^{\circ}C$ 는 6배,  $350^{\circ}C$ 는 3배) 양호하게 됨을 확인하였다. 또한 이 경우에 질화텅스텐 박막내에 질소의 농도가 일정하게 들어가 있음도 확인하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 국민대학교의 재정적인 도움을 받았음을 밝힙니다.

#### 참고문헌

1. C.S. Kwon, D.J. Kim, C.W. Lee, Y.T. Kim, and I.-H. Choi, "Comparison of amorphous and polycrystalline tungsten nitride diffusion barrier for MOCVD-Cu metallization", Mat. Res. Soc. Symp., 355, 441 (1995).
2. C.C. Baker, S.I. Shah, "Atomic layer deposition of tungsten nitride films using sequential surface reactions", J. Vac. Sci. Technol., A20(5), 1699 (2002).
3. Y.G. Shen, Y.W. Mai, D.R. McKenzie, Q.C. Zhang, W.D. McFall, and W.E. Mabride, "Composition, residual stress, and structural properties of thin tungsten nitride films deposited by reactive magnetron sputtering", J. App. Phys. 88(3), 1380 (2000).
4. D.J. Kim, Y.T. Kim, and J.W. Park, "Nanostructured Ta-Si-N diffusion barriers for Cu metallization", J. Appl. Phys., 82(10), 4847 (1997).
5. C.W. Lee, Y.T. Kim, and S.-K. Min, "Characteristics of plasma enhanced chemical vapor deposited tungsten nitride thin films", Appl. Phys. Lett., 62(25), 3312 (1993).
6. C.W. Lee, Y.T. Kim, and J.Y. Lee, "New method to improve thermal stability in the interface of silicon and tungsten by the interposition of plasma deposited tungsten nitride thin film", Appl. Phys. Lett. 64, 619 (1994).
7. C.W. Lee, and Y.T. Kim, "Stress relaxation in plasma deposited tungsten nitride/tungsten bilayer", Appl. Phys. Lett., 65(8), 965 (1994).
8. J.S. Becker, and R.G. Gordon, "Diffusion barrier properties of tungsten nitride films grown by atomic layer deposition from bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido)tungsten and ammonia", Appl. Phys. Lett., 82, 2239 (2003).
9. Y. Pauleau, Ph. Lami, A. Tissier, R. Pantel and J.C. Oberlin, "Tungsten films produced by selective deposition onto silicon wafers", Thin Solid Films, 143, 259 (1986).
10. W. Chen, J.T. Robert, "Adsorption and reaction of  $WF_6$  on W(100)", Surface Science, 324, 169 (1995).
11. J.W. Klaus, S.J. Ferro, S.M. George, "Atomic layer deposition of tungsten nitride films using sequential surface reactions", J. Electrochem. Soc. 147(3), 1175 (2000).