

저압화학증착공정에서의 텅스텐 박막의 충덮힘에 관한 실험 및 이론적 연구

박상규 · 윤종호 · 이시우

포항공과대학 화학공학과 재료공정연구실/산업과학기술연구소
(1993년 4월 16일 접수, 1993년 12월 1일 채택)

Experimental and Theoretical Study of Step Coverage in LPCVD of Tungsten

Sang-Kyu Park, Jong-Ho Yun and Shi-Woo Rhee

*Dept. of Chem. Eng., Pohang University of Science and Technology(POSTECH),
Laboratory for Advanced Materials Processing, Research Institute of Industrial Science
and Technology(RIST), San 31, Hyoja-Dong, Pohang 790-784, Korea
(Received 16 April 1993; accepted 1 December 1993)*

요 약

도랑의 선평이 $1\mu\text{m}$ 이하로 감소하고 3차원적인 다층배선의 연결구멍이 사용됨에 따라 충덮힘 불량으로 인한 빈 공간의 형성은 소자의 신뢰도에 치명적인 영향을 준다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 충덮힘에 관한 근본적인 분석이 필요하며 이를 위하여 본 연구에서는 저압화학증착공정의 충덮힘에 관한 이론적인 연구와 화학증착실험을 수행하였다. 이론적인 연구에서는 흡착, 재방출, 표면확산을 고려한 미세박막패턴 모델을 제시하고 string법과 Monte Carlo법을 이용하여 전산모사를 수행함으로써 각 메카니즘의 영향을 분석하였다. 충덮힘은 부착계수와 증황비가 감소할수록, 표면확산이 증가할수록 개선되었다. 또한 본 연구에서는 도랑의 구조적 형태에 따른 영향을 살펴보기 위하여 도랑 옆벽면의 기울기와 도랑 모서리의 형태를 변화시키면서 충덮힘을 분석하였다. 그리고 cosine 재방출 메카니즘 외에 다른 재방출 메카니즘을 조사한 결과 거울반사 재방출의 경우 충덮힘이 가장 좋은 것으로 나타났다. 실험은 WF_6 의 SiH_4 환원반응에 의한 텅스텐 저압화학증착을 대상으로 하였는데 실험결과와 전산모사 결과는 잘 일치하였으며, 이 때 얻어진 부착계수로 조업조건이 충덮힘에 미치는 영향을 분석하였다. 온도가 올라갈수록 충덮힘은 악화되는 것으로 밝혀졌으며 부착계수의 활성화에너지는 13.0 kcal/mol 로 나타났다. 운송기체의 종류에 따른 충덮힘은 Ar , H_2 , He 순으로 나빠졌다. 따라서 텅스텐 화학증착인 경우 Ar 을 사용한 저온공정에서 좋은 충덮힘이 이루어짐을 알 수 있었다.

Abstract—As the feature size of trench or via hole decreases below $1\mu\text{m}$, a void formation caused by nonconformal step coverage leads to serious problems in the reliability of integrated circuits. In this study, theoretical study and experiment for tungsten film deposition were conducted to find a way to improve the step coverage. In the theoretical part, a microscopic shape evolution model(MSEM) considering adsorption, re-emission, and surface diffusion was proposed and numerical simulation based on string algorithm and Monte Carlo method was performed to examine the effect of various mechanisms. The step coverage was better for lower sticking coefficient(η), smaller aspect ratio, and larger surface diffusion. In addition,

the dependence of step coverage on the trench shape and various re-emission mechanisms for various η was investigated. Experimental results from SiH_4 -reduced LPCVD of tungsten films were compared with simulation results for various substrate temperatures and types of carrier gas. The activation energy of η was 13.0 kcal/mol. η for Ar, H_2 , He at 275°C , 0.3 mbar, $\text{WF}_6/\text{SiH}_4/\text{carrier gas}=10/10/200$ sccm were 0.04, 0.10, and 0.29, respectively, implying that a low temperature process using Ar carrier gas is preferred for better step coverage.

1. 서 론

1958년 J. Kilby에 의해 최초로 집적회로의 개념이 창출된 이후에 집적회로 제조기술은 급속히 발전하여 현재에는 16 MDRAM이 양산단계에 도달해 있고 256 MDRAM/GDRAM 개발을 위해 선진각국이 치열하게 경쟁하고 있다. 그러나 1 MDRAM 이상의 초고집적 회로의 제조시 최소선폭이 1마이크론 미만이 되고 수평방향의 선폭감소에 비해 수직방향의 선폭감소는 힘들기 때문에 표면의 굴곡도가 복잡해지고 3차원적 다층막 구조를 이루게 된다. 따라서 소자의 신뢰도 및 수율향상을 위하여 기존 공정의 개선과 새로운 공정기술의 개발이 필요하다. 특히 굴곡이 심한 표면을 정확히 소자의 설계대로 가공하려면 얇으면서도 충당힘이 좋고 재료적, 전기적 성질이 뛰어난 박막증착공정 기술개발이 시급히 요구되고 있다.

금속박막은 게이트, contact, interconnect나 확산장벽 등 집적회로에서 매우 중요한 역할을 차지하고 있다. 기존에는 금속 박막으로 스퍼터링에 의한 알루미늄이 가장 많이 쓰여왔으나 집적회로의 밀도가 높아지면서 이러한 공정의 단점이 노출되기 시작하여 이를 대체할 수 있는 화학증착법에 의한 금속 박막의 제조공정이 관심을 끌게 되었다. 특히 육불화 텅스텐(WF_6 : tungsten hexafluoride)을 원료로 하여 저압에서 텅스텐을 화학증착시키는 공정이 주요 관심대상이 되어 많은 연구가 진행되어 왔다[1-6]. 텅스텐은 알루미늄에 비해 용점(3400°C)이 높고 안정하며 전기저항($5.3 \mu\text{ohm-cm}$)이 비교적 낮고 산화규소(SiO_2)와 열팽창 계수가 비슷하여 조업중 열팽창 및 수축에 의한 경계면에서의 응력(stress)이 작다는 장점이 있다. 또한 표면화학 메커니즘을 잘 이용하면 선택적으로 증착시킬 수 있어 배선공정을 간략화할 수 있다. 그러나 텅스텐 화학증착공정은 contact hole이나 via hole의 가공선폭이 1마이크론 이하로 작아짐에 따라 충당힘 문제가 중요하게 되었고 이를 향상시키기 위한 기술이 절실히 요구되는 실정이다. 특히 충당힘이 중요한 폭이 좁고 깊은 도랑의 경우 도랑내부로 깊이 내려갈수록 반응속도가 낮아지므로 도랑내에 채워진 박막 내부에 빈 공간(void)이 형성될 가능성이 있다. 금속 박막의 내부에 빈 공간이

생기면 박막의 전기 전도도가 감소하여 반도체 소자의 정밀도 및 신뢰도에 치명적인 영향을 준다. 따라서 여러 가지 장점을 지닌 텅스텐 저압화학증착공정에 대하여 충당힘을 향상시킬 수 있는 박막제조 공정에 관한 연구가 시급히 필요하다.

텅스텐 및 다른 여러 종류의 박막에 대한 증착패턴의 전산모사는 여러 학자들에 의해 시도되어 왔다. 최초의 간단한 모델은 표면과 충돌한 반응물이 모두 그 자리에서 증착된다고 보는 부착계수(sticking coefficient)가 1인 경우에 해당되는 가시각(arrival angle) 모델[7]이다. 이 모델에서는 재방출 메커니즘이 전혀 고려되지 않았으며 가시각에 의한 음영효과, 즉 기하학적인 효과만이 고려되었기 때문에 저압화학증착공정의 전산모사에는 적합하지 않다.

0.1에서 수 torr 영역에서 조업되는 저압화학증착공정에서는 기체 입자들간의 충돌보다는 입자들과 표면과의 충돌 빈도수가 상대적으로 많아 연속 기체확산모델을 적용할 수가 없으므로 미세선폭의 도랑이나 연결구멍에서의 물질전달현상을 분석하기 위하여 Knudsen 확산 모델[8,9]이 적용되었으며 이러한 Knudsen흐름 혹은 molecular흐름 영역에서의 기체흐름을 나타내는 Boltzmann 방정식에 대한 수치해석의 어려움때문에 최근에는 Monte Carlo(MC)법을 이용한 연구가 진행되어 왔다[10-13]. MC법에서는 많은 기체입자(10^5 - 10^6)들이 도랑내의 벽면과 벽면사이를 탄도적으로(ballistically) 무작위 운동하면서 경험하는 입자와 박막표면과의 무수한 충돌과 마침내 표면에 부착되어 반응이 일어나기까지의 궤적을 추적한다. 특히 재방출 메커니즘을 고려한 MC법이 상당히 정확한 결과를 나타내므로 이에 대한 관심이 고조되고 있다. 또한 박막의 미세 원주형의 성장형태(morphology)를 연구하기 위해서 표면에서의 증착과정을 MC법을 이용하여 전산모사한 것도 있으며[14, 15] 박막의 표면과 표면을 연결하는 가시선(line of sight)모델을 이용한 부착계수 효과에 대한 연구도 있다[16].

본 연구에서는 여러 가지 조업변수들에 따른 텅스텐 증착 실험을 수행하여 충당힘 및 박막증착패턴을 살펴 보았으며, Monte Carlo(MC)법을 이용하여 미세 박막의 충당힘에 가장 큰 영향을 주는 부착계수 및 표면확산

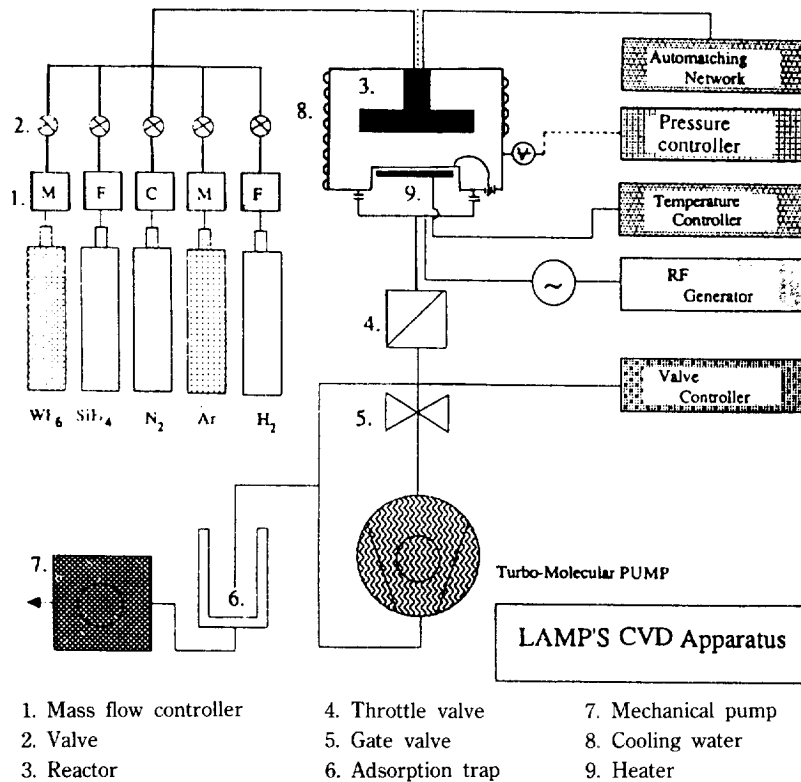


Fig. 1. Schematic diagram of tungsten LPCVD system.

효과 그리고 재방출 메커니즘을 고려할 수 있는 모델을 개발하였다. 이러한 모델의 전산모사 결과를 실험결과와 비교하여 저압화학증착반응에서의 조업변수 특히, 기판 온도와 운송기체가 부착계수 및 증덩힘에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 텅스텐 저압화학증착 실험

2-1. 실험장비

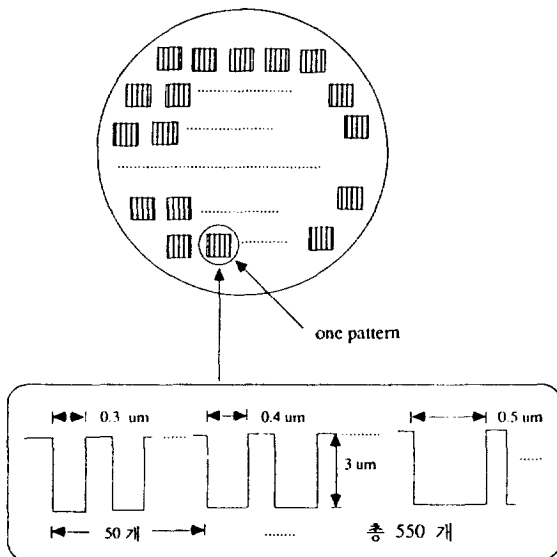
본 연구에 사용된 저압화학증착반응기의 개략도는 Fig. 1과 같으며 class 1000의 청정실에 설치하여 실험하였다. 반응기는 stainless steel로 만들어진 높이 25 cm, 직경 32 cm인 원통형 구조의 단일 웨이퍼 처리용 반응기로서 반응기체는 showerhead를 통하여 균일하게 유입되고 5인치 웨이퍼 기판까지 처리할 수 있다. 기판만 국부적으로 저항 가열 방식에 의하여 가열하고 반응기 벽은 냉각하는 cold wall 반응기 형태로서 기판은 250-400°C, 반응기 벽을 포함한 나머지 부분은 15°C로 유지하였다. 기판의 온도는 OMEGA의 K형 열전쌍으로 측정하였으며 코닉스사의 PID형 온도제어기로 열선에 공급되는 전압을 제어함으로써 조절하였다.

진공 시스템은 turbomolecular pump(LEYBOLD TURBOVAC 450C)와 rotary vane pump(LEYBOLD TRIVAC-D 40BCS)를 2 stage로 연결하여 사용하였으며 반응기 기본압력(base pressure)을 10^{-7} torr까지 낮추었다. 반응기 압력은 저진공용 Pirani 압력계(LEYBOLD TR 201)와 고진공용 Penning 압력계(LEYBOLD PR 31)를 사용하여 COMBITRON CM330을 통해 측정하고 MKS사의 throttle valve와 연결시켜 일정하게 유지하였다.

실험에 사용한 기체로는 주반응기체로 WF_6 (99.8%), 환원기체와 운송기체로는 SiH_4 (99.9%), H_2 (99.999%), Ar (99.9999%), He (99.999%)을 이용하였다. 유량은 질량유속제어기(MKS 247C)에 의해 조절되었으며, 반응기 압력과는 독립적으로 조절이 가능하도록 하였다. Turbomolecular pump와 rotary vane pump사이에는 활성 알루미늄 trap을 달아 펌프오일이 역류되는 것을 방지하고 유독기체를 흡착 제거하였다.

2-2. 실험방법

웨이퍼 cleaning은 RCA공정을 변화시켜 몇 가지만을 수행하였다. 먼저 10분간 ultra sonic cleaner에 웨이퍼를



trench width : 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9, 1.0, 1.4, 1.7, 2.4, 3.1 μm
trench height : 3.0 μm

Fig. 2. Pattern of trench used in tungsten LPCVD experiments.

넣어 웨이퍼 표면 및 도랑내부에 들어갈 수 있는 작은 입자들을 제거하였다. 다음 90°C 정도의 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2(3:1)$ 용액에 10분간 넣어 표면에 물을 수 있는 유기물질들을 제거하였고 4분간 탈이온수로 세척하였다. 웨이퍼 표면에 형성된 산화막을 제거하기 위하여 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}(1:7)$ 용액에 30초간 담근 후 탈이온수로 4분간 씻었다. 그 후 질소로 표면의 수분을 불어 말린 후 반응기에 넣은 후 원료 기체로 WF_6 를 사용하고 SiH_4 을 환원제로 사용하며 운반기체로 다량의 Ar이나 H_2 , He를 사용하여 온도 $275\text{--}350^\circ\text{C}$, 전체압력 0.3 mbar, 유량 $\text{WF}_6/\text{SiH}_4/\text{Ar}$ (H_2 또는 He) = 10/10/200-400 sccm에서 텅스텐 증착 실험을 수행하였다.

2-3. 실험시편

충돌 실험을 수행하기 위한 시편은 Fig. 2와 같다. 한장의 웨이퍼에는 같은 형태의 도랑이 만들어진 시료가 여러 개 있고 실험은 이 중 하나만을 절취하여 susceptor 중앙에 놓고 하였다. 하나의 시료에는 여러 크기의 도랑이 있는데 도랑의 깊이는 $3\mu\text{m}$ 으로 고정되어 있고 도랑입구의 폭은 $0.3\text{--}3.1\mu\text{m}$ 까지 11종류의 크기가 있다 (Fig. 2 참조). 따라서 종횡비는 0.97에서 10까지 변화하며 각 종횡비마다 50개의 동일한 도랑이 반복되어 총 550개의 도랑이 만들어져 있다.

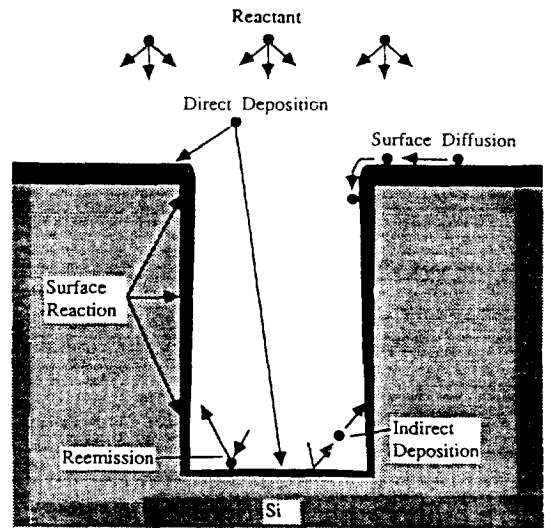


Fig. 3. Trench used to illustrate different deposition mechanisms.

3. 저압화학증착공정의 전산모사

저압화학증착반응기는 보통 0.1-수 torr의 압력범위 내에서 조업되는데 이 때의 평균자유행로(mean free path)는 수-수십 마이크로미터가 되어 1 마이크로미터 이하의 패턴의 크기에 비해 상당히 크다. 그러므로 미세패턴 내에서 반응기체입자와 벽면의 충돌빈도수는 입자들간의 충돌 빈도수보다 많으므로 보통 기체상에서의 반응물간의 충돌에 의한 공간 확산(bulk diffusion)과는 근본적으로 다른 반응물이 도랑의 벽면과 충돌 및 반사하면서 이동하는 Knudsen 확산이나 분자 확산(molecular diffusion)에 의하여 이루어진다.

화학증착공정에서 기체반응물의 표면과의 상호작용을 살펴보면 다음과 같다. 반응기체 입자들은 열역학적 평형상태에서 무작위운동을 하다가 표면과 충돌하여 표면에 구속이 되면 흡착되었다고 하며, 이 때 흡착된 기체 입자들을 adatom이라 한다. 이 adatom들은 표면의 어떤 위치에 머무르는 것만이 아니고 이동할 수가 있는데 이를 표면확산(surface diffusion) 혹은 표면이동(surface migration)이라 한다. 또한 이 adatom들은 표면에서 탈출할 수도 있는데 이를 탈착(desorption) 혹은 재방출(re-emission)이라 한다. 탈착되는 adatom들을 제외한 나머지 adatom들은 이미 성장된 단결정과 반응하여 벽돌이 쌓여지듯이 자라나게 된다. Fig. 3은 도랑에서의 반응물의 여러 증착반응 경로를 나타내고 있다. Fig. 3에서 주목해야 할 점은 미세 패턴내에서는

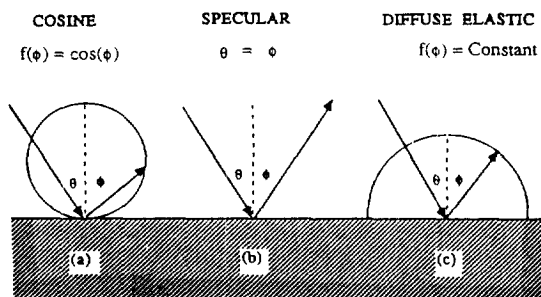


Fig. 4. Re-emission patterns of incident molecules impinging on a solid surface.

(a) cosine re-emission, (b) specular reflection, and (c) diffuse elastic re-emission.

재방출되어 나온 입자들이 다른 표면과 충돌하여 증착, 즉 간접증착(indirect deposition)될 수 있으며, 이러한 현상이 박막의 증착 패턴에 커다란 영향을 줄 수가 있다는 것이다.

3-1. 재방출(Re-emission) 메카니즘

고체 표면에서의 기체 입자들의 재방출 메카니즘에 대한 모델은 Fig. 4에서 예시되는 바와 같이 여러 가지 형태가 있다[13]. 일반적으로 재방출 메카니즘은 표면의 구조나 표면의 오염의 정도에 많은 영향을 입는 것으로 알려져 있다[17, 18]. Fig. 4의 3가지 재방출 형태중에서 코사인 재방출 법칙이 주로 많이 이용되고 있다. 코사인 재방출 법칙이란 고체 표면에 입자들이 부딪칠 때 매우 강한 상호작용에 의해 입사되어 들어온 기체 입자들이 지나온 경로를 표면에 흡착됨과 동시에 모두 잃어버리게 된다는 것이다. 그리고 표면과 수직인 방향을 기준으로하여 재방출되는 각도를 θ 라고 할 때 θ 각 만큼의 방향으로 재방출 즉, 탈착될 확률이 $\cos\theta$ 에 비례한다는 것이다. 그 외에 입사각과 같은 각으로 반사가 된다는 거울 반사(specular reflection), 표면에서 재방출될 확률이 모든 방향에 대하여 동일하다는 확산 탄성 재방출(diffuse elastic re-emission) 모델 등이 있다. 재방출 메카니즘에서 표면에서 흡착되는 입자와 탈착되는 입자의 양은 부착계수(sticking coefficient)를 이용하여 표시할 수가 있다. 여기서 부착계수는 표면에 흡착되어 반응한 입자수와 총 입사되어 들어온 입자수의 비로 정의할 수가 있다. 본 연구에서는 널리 쓰이고 있는 cosine 재방출 법칙과 부착계수를 이용하여 흡착 및 재방출 메카니즘을 고려한 전산모사를 수행하였다.

3-2. 표면확산 메카니즘

표면에 흡착된 기체 반응물 입자(adatom)들은 한

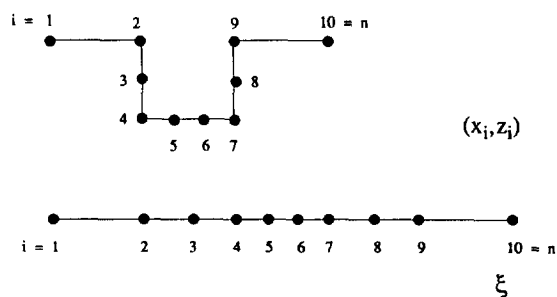


Fig. 5. Mapping of 2-D profile into 1-D string.

위치에 머무르는 것만이 아니고 다른 위치로 이동할 수 있으며 이러한 표면확산은 흡착된 입자들을 고루 분포시켜 증착률을 향상시킬 수가 있다. 표면확산길이(surface diffusion length)가 증가할수록 증착률은 향상되며 표면확산길이 패턴의 크기보다 커지면 증착률은 현저히 향상된다. 본 연구에서는 표면확산이 증착률에 미치는 영향을 구체적으로 분석하기 위하여 표면에 흡착된 분자들에 대하여 표면확산계수(surface diffusion coefficient)를 이용하여 다음과 같은 표면확산 모델을 고려하였다.

본 연구에서는 한쪽 방향의 길이가 매우 긴 3차원 도량구조를 대상으로 하였다. 이러한 경우에는 2차원 구조로 가정할 수 있으며 따라서 시간에 따른 박막증착 패턴의 이동전선상의 각 점의 위치는 (x_i, z_i) , $i=1, \dots, n$ 으로 표시할 수가 있다. 그러나 이 이동전선 위를 움직이는 변수를 ξ 로 정의할 때 2차원 profile을 1차원으로 mapping할 수가 있다(Fig. 5 참조). 이 때 주의할 점은 각 점들간의 거리가 1차원 좌표계에 고려되어야 한다는 점이다. 즉, 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$|\xi_i - \xi_{i-1}| = \sqrt{(x_i - x_{i-1})^2 + (z_i - z_{i-1})^2} \quad i=1, 2, \dots, n \quad (1)$$

이러한 1차원 string상에서 흡착, 재방출 및 표면확산을 고려한 adatom에 관한 식은

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 n_s}{\partial \xi^2} + R_{ads} \quad (2)$$

와 같이 쓸 수 있다. 식 (2)에서 n_s 는 adatom의 number density이고, D_s 는 표면확산계수이며 R_{ads} 는 총 흡착속도이다. 식 (2)로부터 표면에 반응입자들이 흡착되어 표면확산계수만큼 이동한 후의 adatom의 농도를 알 수 있으며 이로부터 박막의 성장률이 결정되게 된다. 식 (2)에 화학반응까지 고려하면 표면화학반응 메카니즘에 관한 연구도 가능하며 이에 대한 연구는 현재 진행중이다.

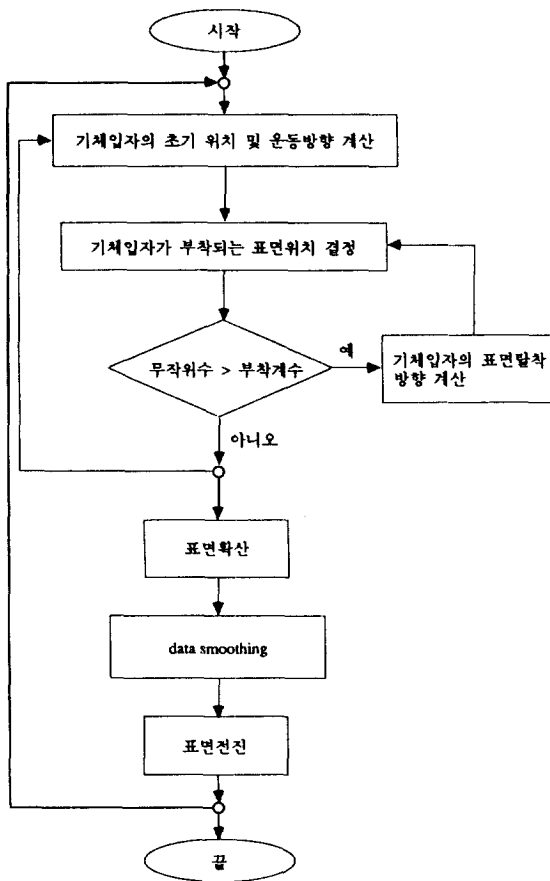


Fig. 6. Flow chart of step coverage simulation using Monte Carlo method.

3-3. Monte Carlo법을 이용한 증착률 전산모사

앞서 기술한 3가지 화학증착반응 메카니즘 즉, 직접 증착(direct deposition), 재방출, 표면확산 메카니즘을 포함하는 모델에 대하여 Monte Carlo법을 이용하여 증착률에 관한 전산모사를 수행하였다.

Monte Carlo법의 계산과정을 설명하면 다음과 같다. 초기 도량 형태를 설정한 후 무작위수를 생성하여 윗 경계(upper boundary)에서의 출발점을 결정하고 Maxwell 분포에 의한 등방성 기체입자운동을 가정하여 입자운동 각도를 계산한다. 이렇게 구한 초기위치와 운동각도에 의하여 가시선 방향으로의 접점(intersection point)을 계산한다. 이 접점이 증착되는 표면에 속할 경우는 다시 생성된 무작위수와 주어진 부착계수를 이용하여 재방출 여부를 결정하며 만약 재방출할 경우에는 또 다른 무작위수를 생성시켜 재방출 각도를 결정하게 된다. 그러나 입자가 전산영역의 오른쪽 또는 왼쪽 경계(right or left boundary)에 도달할 경우 시스템의 대

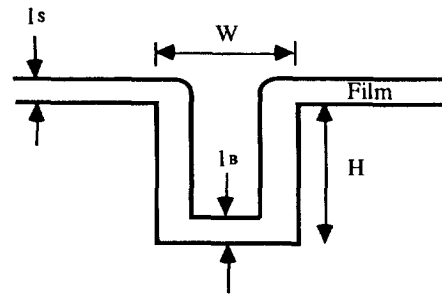


Fig. 7. Illustration of deposited film pattern with notation to define aspect ratio and step coverage.

칭성을 고려하여 거울반사에 의한 재방출 각도를 구한다. 이러한 과정을 10만개의 입자들에 대하여 반복하여 수행하고 각 입자들의 부착된 표면위치가 결정되면 주어진 표면확산계수를 이용하여 표면확산 방정식을 풀어 표면확산후의 입자들의 재분포된 위치를 결정한다. 최종적으로 2차 polynomial을 이용하여 각각의 표면위에 부착된 기체입자수를 smoothing하고 이를 도량입구부분의 평탄한 표면에 부착된 입자수와 비교함으로써 증착속도로 환산한다. 그리고 각 점에서의 증착속도와 이동표면의 궤적을 추적하는 string법을 이용하여 표면전진이 이루어지고 새로운 표면 profile을 구한다. 이러한 과정을 각 시간 간격마다 반복하여 최종적으로 증착된 박막패턴을 구한다.

String법에서 주의해서 고려해야 할 점은 각 선분의 길이와 이동시간의 크기이다. 특정선분의 길이가 너무 길어지면 실제와 오차가 커지므로 이 경우에는 이 선분을 이등분하여 string점들을 추가하여 각 선분의 길이를 비슷한 크기로 유지하였다. 마찬가지로 수축(contraction)이 일어나는 부분에는 선분의 길이가 작아지는데 이 경우에는 string점들을 제거하였다. 또한 두 분절이 교차하는 경우에는 loop budding 현상이 생기는데 이 loop의 각 점의 진행방향이 반대가 되어 loop이 확대(expansion)되므로 이러한 경우 해당되는 string점들을 제거하였다. 앞서 기술한 저압화학증착 공정의 증착률 모델에 대한 전산모사 과정의 흐름도(flow chart)는 Fig. 6과 같다.

4. 결과 및 고찰

본 연구는 저압화학증착 공정에서의 증착률에 관한 분석을 위하여 직접증착, 재방출 및 표면확산 메카니즘을 고려한 모델에 대하여 Monte Carlo법을 이용하여 이론적인 연구를 수행하였으며 텅스텐의 화학증착실험을 수행하여 전산모사 결과와 비교하였다. 이론적인 연

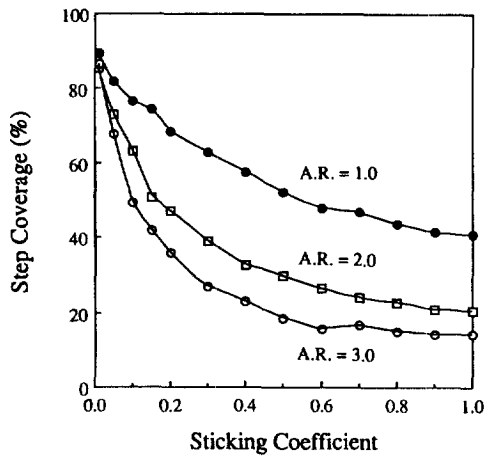


Fig. 8. Effect of sticking coefficient on step coverage for various aspect ratios at $D_s = 0.0 \mu\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$ and $\theta = 90.0^\circ$.

구에서는 cosine 재방출 메카니즘에 의한 부착계수를 주로 고려하였으며, 특히 표면확산계수에 관하여 언급하지 않은 경우는 표면확산계수가 $0.0 \mu\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$ 임을 의미하며 특별히 명시하지 않는 한 증착시간은 1분 15초로 동일하다.

증착함에 관한 이론 및 실험 연구결과를 분석하기 위하여 다음과 같은 두가지 인자를 정의하였다(Fig. 7 참조).

$$\text{종횡비(Aspect Ratio)} = \frac{H}{W} \quad (3)$$

$$\text{증착함(Step Coverage)} = \frac{l_B}{l_s} \quad (4)$$

여기서 종횡비란 증착반응에 사용되는 초기도랑의 깊이와 도랑 폭의 비를 나타내며 증착함은 증착반응이 끝난후에 도랑밑부분의 중심점에서의 평탄한 표면에서의 증착된 박막두께의 비를 나타낸다.

4-1. 전산모사 결과

Fig. 8은 도랑내에서 직접증착 및 재방출 메카니즘을 고려하여 저압화학증착에 대하여 전산모사를 수행한 결과로서 여러 종횡비에 대하여 부착계수를 변화시키면서 증착함과의 관계를 살펴본 것이다.

Fig. 8에서 보듯이 부착계수가 증가할수록 증착함이 나빠지는 것을 알 수 있다. 부착계수가 1인 경우 표면에 충돌하는 입자는 모두 부착되어 박막의 성장에 기여하므로 각 표면에 도달하는 입자의 직접적인 flux가 매우 중요한 역할을 한다. 즉, 율속단계(rate determining

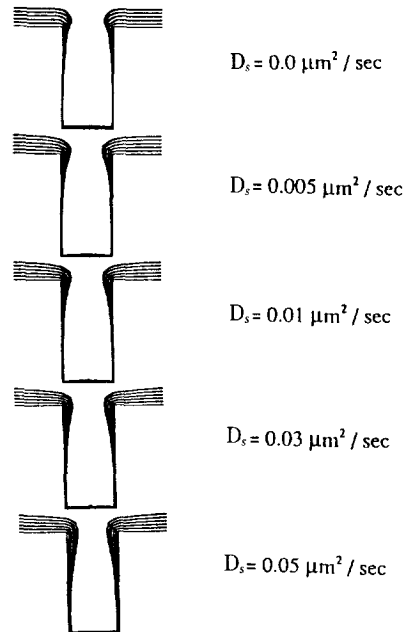


Fig. 9. Effect of surface diffusion coefficient on step coverage for $A.R. = 2.0$, $\eta = 1.0$.

step)가 물질전달(mass transfer limited regime)인 경우인데 도랑바닥으로 내려갈수록 반응입자의 수가 더욱 감소하여 증착함이 나빠지게 된다. 이러한 경향은 거시적 모델인 반응기 모델에서 웨이퍼 표면의 반응속도가 빨라수록 증착이 불균일해지는 경우와 일치한다. 부착계수가 작아지면 부착되지 않은 입자들의 도랑내부로의 확산이 많아지므로 반응물의 표면농도가 균일해지게 된다. 즉, 부착계수가 작아질수록 표면반응이 율속단계가 되어 반응물들이 도랑내부표면에서 균일하게 분포되므로 증착함이 향상된다. 또한 Fig. 8에서 보듯이 종횡비가 클수록 증착함이 나빠짐을 알 수 있다. 이는 입구에 유입되는 반응입자의 수가 고정되었다고 볼 때 도랑의 폭은 고정시키고 종횡비가 커질수록 그만큼 반응면적이 넓어지므로 반응입자들이 쉽게 고갈되어 도랑바닥에 도달하는 입자수가 더욱 작아지기 때문이다. 또한 도랑의 깊이를 고정시키고 도랑입구의 폭을 감소시키면서 종횡비가 커지는 경우에는 도랑내에 들어오는 입자수와 도랑바닥에서의 가시각이 감소하기 때문이다. 그리고 부착계수의 감소에 따른 증착함의 향상 정도는 부착계수가 큰 영역에서보다 작은 영역에서 그리고 종횡비가 큰 경우에 더욱 두드러지는 결과를 얻었다.

그리고 일정한 종횡비의 도랑에 대하여 증착이 진행됨에 따라 증착함이 점차로 악화되었는데 이는 입구쪽에서의 박막의 형성이 더욱 빨라 도랑입구의 폭이 감

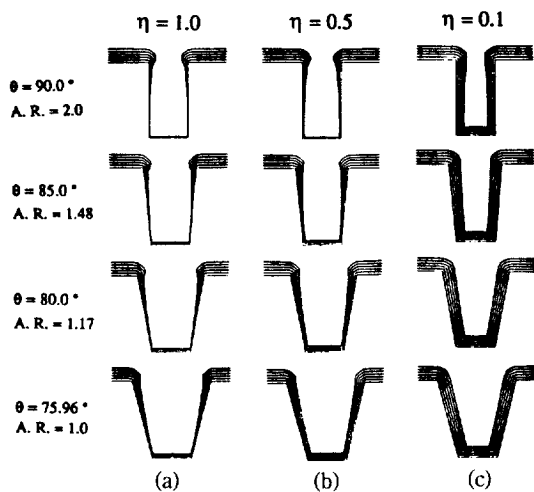


Fig. 10. Simulated deposition profiles for different lateral wall slope angles by changing the trench opening width for (a) $\eta=1.0$, (b) $\eta=0.5$, and (c) $\eta=0.1$ at $D_s=0.0 \mu\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$.

소하고 따라서 도랑내부로 흘러 들어오는 입자의 flux가 감소하기 때문이다. 이러한 현상은 시간이 흐름에 따라 더욱 악화되어 결국에는 증착된 박막의 내부에 빈 공간(void)이 형성된다. 또한 빈 공간은 부착계수와 종횡비가 클수록 더욱 쉽게 형성되었다.

이와 같은 결과를 요약하면 다음과 같다. 도랑내부의 Knudsen 확산은 bulk gas 확산에 비해 훨씬 느리므로 물질전달이 율속단계가 되어 도랑내의 농도구배가 심해지며 증착 반응속도가 도랑 입구쪽의 평탄한 표면에 비해 낮아 증착률이 나쁘다. 그러나 종횡비와 부착계수가 작아질수록 도랑내부 벽면과 바닥에 도착하는 입자들의 수가 증가하여 이 부분의 증착 속도가 증가하며 도랑내부의 표면농도구배가 감소하기 때문에 증착률이 향상된다.

Fig. 9는 주어진 표면확산계수를 이용하여 표면에서의 확산방정식(diffusion equation)을 풀어서 구한 박막증착 패턴을 나타내고 있다. 표면확산계수는 0.0에서 $0.05 \mu\text{m}^2/\text{sec}$ 까지 변화시켰으며 표면확산계수가 증가할 경우 도랑입구의 박막 두께가 작아지며 도랑옆벽면의 박막두께는 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 도랑입구의 반응물이 상대적으로 표면농도가 작은 도랑내부로 확산되어 흡착물의 재분배(redistribution)가 일어나기 때문에 표면반응물의 농도구배가 감소함으로써 나타난다. 따라서 표면확산계수가 증가할수록 도랑외부와 내부와의 표면농도가 균일해져 증착률이 향상됨을 알 수 있다.

증착률은 도랑의 초기형태에 따라 크게 변화하므로

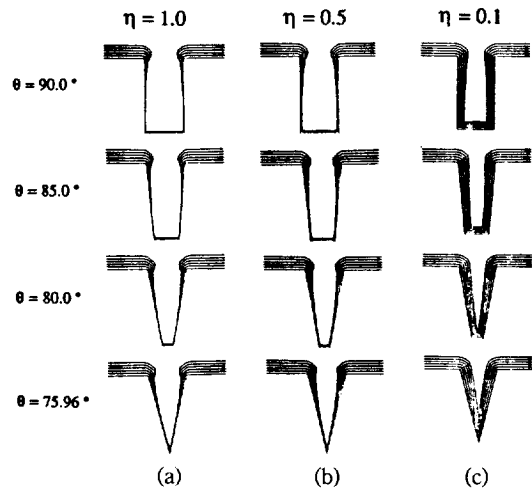


Fig. 11. Simulated deposition profiles for different lateral wall slope angles by changing the trench width at the bottom for (a) $\eta=1.0$, (b) $\eta=0.5$, and (c) $\eta=0.1$ at $D_s=0.0 \mu\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$ and A.R.=2.0.

도랑의 형태에 따른 증착률의 변화를 살펴보았다. 도랑입구의 폭을 조절해서 옆벽면의 기울기를 변화시킨 경우의 부착계수 1.0, 0.5, 0.1에 대한 증착패턴의 변화는 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10을 살펴보면 부착계수에 관계없이 도랑옆벽면의 기울기가 감소할수록 거의 직선적으로 증착률이 개선되는 것을 알 수 있다. 즉, 도랑 옆벽면의 기울기가 감소할수록 도랑내부에서의 가시각이 커짐으로 인하여 직접증착(direct deposition)에 의한 반응물(direct flux)이 증가하기 때문에 증착된 박막의 두께가 표면에 증착된 박막의 두께에 점차로 근접함을 알 수 있다. 그리고 동시에 옆벽면의 각 점에서의 가시각도 증가하므로 옆벽면에 증착된 박막도 두꺼워지며 또한 보다 균일해짐을 알 수 있다. 그러나 재방출 효과가 큰 경우(부착계수=0.1)에는 부착계수가 1.0과 0.5인 경우에 비해 증착률이 개선되는 정도가 보다 완만함을 알 수 있으며 도랑의 초기형태(initial profile)에 크게 영향을 받지 않기 때문에 균일하게 박막이 성장한다. 그리고 도랑옆벽면의 기울기에 관계없이 부착계수가 작아질수록 증착률이 좋아짐을 알 수 있다.

Fig. 11은 부착계수 1.0, 0.5, 0.1에 대하여 도랑옆벽면의 기울기는 감소하나 그 도랑의 종횡비는 일정한 즉, 도랑 밑면의 길이가 점차로 감소하는 경우에 대하여 그 도랑옆벽면의 기울기가 박막증착 패턴에 미치는 영향을 살펴본 것이다. 먼저 부착계수가 1.0인 경우는 도랑옆벽면의 기울기가 감소할수록 증착률이 악화되는데 이는 도랑의 윗모서리 부분에 증착된 박막이 도랑입구를 더 빨리 막기 때문이며 증착시간에 따른 도랑입구 폭의 변

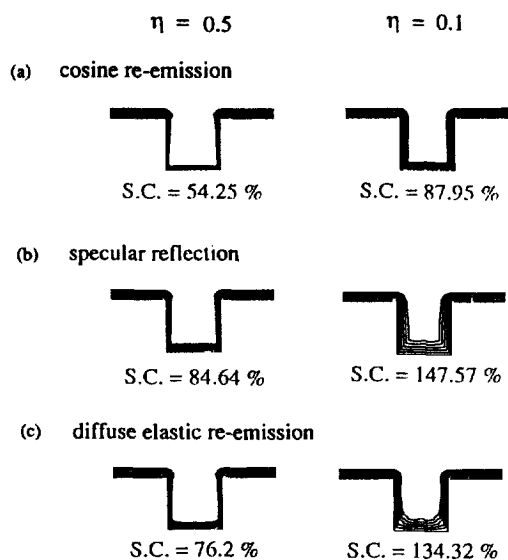


Fig. 12. Effect of re-emission types on step coverage for aspect ratio 1.0 and $D_s = 0.0 \mu\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$.

(a) cosine re-emission, (b) specular reflection, and (c) diffuse elastic re-emission.

화를 관찰한 결과 확인할 수 있었다. 그리고 부착계수가 0.5, 0.1인 경우는 도랑옆벽면의 기울기가 감소할수록 도랑옆벽면에 수직인 방향과 도랑밑면과의 사이각이 작아져서 cosine 재방출에 의한 도랑밑면에 도달하는 flux

의 감소때문에 증착률은 나빠지나 도랑옆벽면에서의 재방출이 주로 상대편 벽면으로 이루어져 도랑옆벽면의 박막은 더욱 두꺼워지고 균일해진다.

그리고 초기의 도랑의 입구 또는 내부의 모서리 부분을 둥글게 할 경우의 각각의 부착계수에 따른 증착률의 변화를 살펴보았는데 부착계수가 1.0, 0.5, 0.1 세 가지 경우 모두 증착된 박막 또한 둥근 형태를 나타내며 모서리가 각진 경우에 비해 비교적 균일한 박막형태를 나타내고 있기때문에 빈 공간(void)의 형성 가능성을 줄여주었다.

Fig. 12는 앞서 이론적인 재방출 메카니즘에서 밝힌 세 가지 서로 다른 재방출 메카니즘을 종횡비가 1인 도랑에 대하여 적용하였을 경우의 박막증착 패턴을 나타내고 있다. Fig. 12에서 보듯이 거울반사 재방출인 경우에 증착률이 가장 좋은 것으로 나타났다. 또한 세 가지의 재방출 메카니즘 모두 부착계수가 0.5에서 0.1로 감소하였을 때 증착률이 현저히 개선되었는데 특히 거울반사와 확산 탄성 재방출 메카니즘의 경우 코사인 재방출 메카니즘에 비해 증착률이 약 1.7배정도 현저하게 향상되었다. 따라서 거울반사와 확산 탄성 재방출 메카니즘이 코사인 재방출 메카니즘에 비해 부착계수에 더욱 민감함을 알 수 있다. 그리고 부착계수 0.1인 확산 탄성 재방출 메카니즘인 경우에 도랑의 옆벽면에 비해 바닥에 더 증착이 많이 되며 굴곡도가 심해지는데 이러한 현상은 앞으로 더 연구할 필요가 있는 부분이라 생각된다.

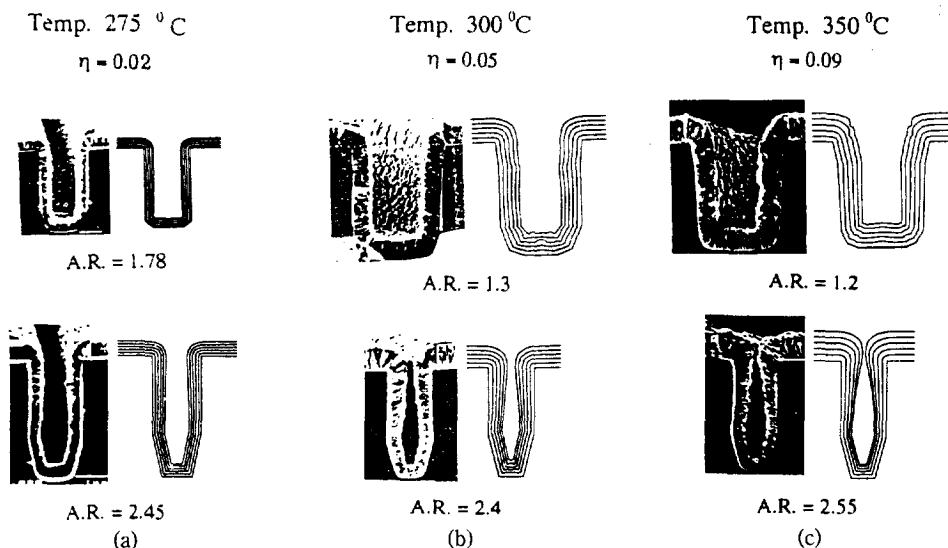


Fig. 13. Comparison of SEM photographs from tungsten LPCVD experiments with simulated profiles for various substrate temperatures at pressure 0.3 mbar, $\text{WF}_6/\text{SiH}_4/\text{Ar} = 10/10/400 \text{ sccm}$.

(a) 275°C, (b) 300°C, and (c) 350°C at $D_s = 0.0 \mu\text{m}^2 \text{sec}^{-1}$.

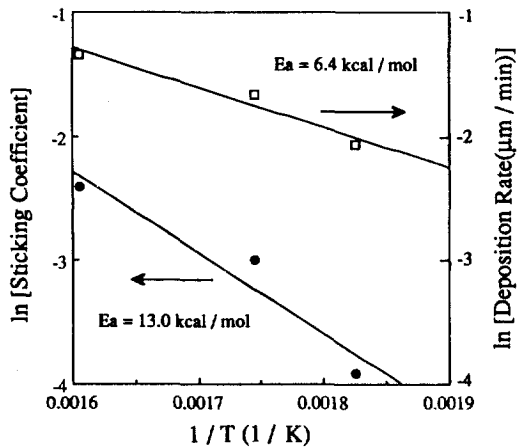


Fig. 14. Arrhenius plot of surface deposition rates and sticking coefficients.

4-2. 실험결과와의 비교

실험은 WF_6 의 SiH_4 환원반응에 의한 텅스텐 저압화학증착을 대상으로 하였으며 실험결과 얻어진 SEM사진으로부터 증착률을 계산하였다. 부착계수를 단일 fitting parameter로 사용하여 SEM사진으로부터 계산된 증착률과 여러 종횡비에 대하여 가장 잘 일치하는 부착계수를 결정하였다. 이러한 과정을 여러 조업조건에 대하여 실시함으로써 각 조업조건에 따른 부착계수의 영향을 조사하였다.

Fig. 13은 압력 0.3 mbar, 유량 $WF_6/SiH_4/Ar=10/10/400$ sccm에서 온도가 275°C, 300°C, 350°C 인 경우의 SEM사진과 전산모사 결과를 비교한 것으로 전산모사에 의한 증착패턴이 실제 실험에서 얻어진 패턴과 상당히 유사함을 알 수 있다. 그리고 본 연구에서 수행한 온도범위에서는 증착률이 대체로 양호하게 나타났으나 350°C, 종횡비 2.55인 도랑의 경우에는 증착된 텅스텐 박막에 빈 공간이 형성됨을 볼 수 있다. Fig. 14는 부착계수와 표면증착속도를 온도에 따라 Arrhenius plot한 것으로서 각각의 활성화에너지는 13.0과 6.4 kcal/mol로 나타났다. 이 두 값이 차이가 나는 이유는 온도와 부착계수의 관계에서 얻은 활성화에너지가 도랑내에서의 반응물의 Knudsen 확산과정까지 포함하기 때문으로 생각된다. Fig. 13, 14에서 보듯이 온도가 증가할수록 부착계수와 표면증착속도가 커짐을 알 수 있다. 이러한 사실에서 온도가 올라갈수록 표면반응이 탈착에 비해 우세한 화학증착 메카니즘임을 추정할 수 있다. 따라서 온도가 올라갈수록 표면반응보다는 물질전달이 유효단계가 되기 때문에 증착률이 악화된다고 볼 수 있다.

운송기체가 증착함에 미치는 영향을 살펴보기 위하여

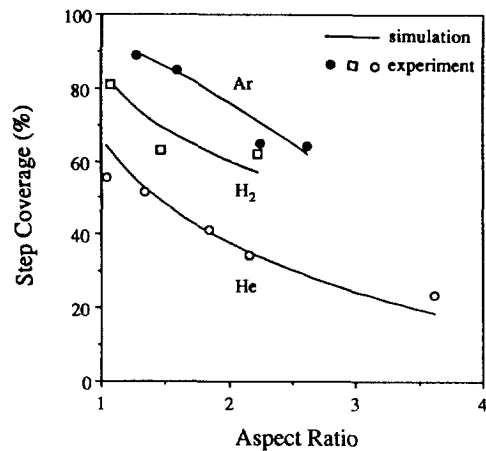


Fig. 15. Step coverage versus aspect ratio for various carrier gases.

Ar, H_2 , He를 각각 사용하여 275°C, 0.3 mbar WF_6/SiH_4 /carrier gas=10/10/200 sccm에서 텅스텐 증착실험을 수행하였으며 전산모사와의 비교를 통하여 구한 부착계수는 0.04, 0.10, 0.29로 나타났다(Fig. 15 참조). Ar의 경우가 가장 부착계수가 작으며 He를 사용했을 경우가 가장 부착계수가 크다. 즉, 운송기체로서 Ar를 사용했을 경우가 가장 증착률이 좋으며 He의 경우가 가장 증착률이 불량하다. 이와 같은 사실은 Ar에 비해 H_2 와 He이 열확산계수가 커서 기상반응이 일어나기 쉽기 때문으로 추정할 수 있다. 즉, H_2 와 He를 사용할 경우 기상반응이 활성화되고 이에 따라 생성된 텅스텐 nuclei(혹은 cluster)들이 표면에 잘 흡착됨으로 인하여 부착계수가 커진다고 생각할 수 있다. 수소를 운송기체로 사용했을 경우에 부착계수가 He를 사용했을 경우에 비해 작은 이유는 수소가 표면에 부착됨으로 인하여 텅스텐 입자가 부착될 수 있는 vacant site가 감소하기 때문으로 생각된다.

5. 결 론

도랑의 선폭이 1μm 이하로 감소하고 3차원적 다층배선 구조를 갖는 초고집적 회로의 제조시 증착률은 소자의 성능 및 신뢰도에 매우 중요한 영향을 준다. 증착률 특성에 관한 근본적인 분석을 위하여 저압화학 증착 공정에서의 증착률에 대한 이론 및 실험적인 연구를 수행하였다.

이론적인 연구에서는 흡착, 재방출, 및 표면확산 메카니즘을 고려한 미세 박막패턴 모델(Microscopic Shape Evolution Model)을 제시하고 이러한 모델에 대하여

Monte Carlo법과 string법을 이용하여 전산모사를 수행하였다. 2차원 도랑구조에 대하여 각 표면에서의 부착계수(η)와 표면확산계수, 중형비, 도랑의 초기 형상을 변화시키면서 전산모사를 수행함으로써 각 메카니즘과 중요한 시스템 변수의 영향을 조사하였다. 전산모사 결과 재방출 즉, 부착계수가 증착률에 가장 큰 영향을 주는 인자로 밝혀졌으며 증착률은 부착계수와 중형비가 작을수록 그리고 표면확산이 증가할수록 개선되었다. 또한 도랑의 구조적 형태가 미치는 영향을 분석하기 위하여 도랑옆벽면의 기울기와 도랑 모서리 형태를 변화시켰다. 도랑입구의 폭이 변화하면서 도랑옆벽면의 기울기가 감소할 경우와 도랑 모서리 부분을 둥글게 할 경우에 증착률은 개선되었으나 도랑 밑면길이를 감소시키면서 도랑옆벽면의 기울기가 감소할 경우에는 증착률은 오히려 악화되었다. 특히 부착계수가 작을 경우 ($\eta < 0.1$)에는 증착률이 초기의 도랑형태에 대한 의존도가 낮은 것으로 나타났다. 그리고 여러 다른 재방출 메카니즘을 조사한 결과 거울반사 재방출인 경우에 증착률이 가장 좋은 것으로 나타났다.

실험은 WF_6 의 SiH_4 환원반응에 의한 텅스텐 저압화학증착을 대상으로 하였으며 실험결과로 얻어진 SEM 사진의 증착 패턴과 전산모사 결과와 잘 일치함을 보여주었다. 각 조업조건에서 여러 중형비에 대하여 증착률이 가장 잘 일치하는 부착계수를 결정하였으며 이러한 과정을 여러 조업조건에서 수행함으로써 조업조건이 부착계수에 주는 영향을 분석하였다. 온도가 올라갈수록 부착계수가 증가하여 증착률은 악화되었으며 표면에서의 증착속도는 증가하였다. 이는 온도가 증가됨에 따라 탈착되는 율보다 증착반응이 더욱 우세하게 작용하기 때문이라 생각된다. 부착계수와 증착속도의 활성화에너지는 각각 13.0, 6.4 kcal/mol로 밝혀졌다. 활성화에너지 값이 다른 이유는 부착계수가 도랑내부에서의 반응물의 Knudsen 확산과정까지 고려된 변수이기 때문이다. 운송기체를 변화하면서 저압화학증착 실험을 수행한 결과 Ar, H_2 , He순으로 증착률이 나빠졌으며 부착계수는 0.04, 0.1, 0.29로서 Ar을 운송기체로 사용할 경우 가장 양호한 증착률을 얻을 수 있었다. 이와 같은 실험 및 이론적인 연구를 통하여 기판온도가 낮으며 Ar을 운송기체로 사용할 경우에 최상의 증착률을 얻을 수 있었으며 증착률이 반응물의 도랑내부에서의 재방출 여부와 그 정도에 따라 크게 좌우됨을 알 수 있었다.

본 연구에서는 단일성분 기체에 대하여 흡착, 표면 확산, 재방출 등을 고려한 모델을 개발하였으나 앞으로 다성분 기체 및 표면 화학반응을 고려하고 나아가서 증착 반응기내에서의 전달현상 모델과 결합한 종합적인 모델을 개발할 예정이다. 이러한 종합적인 모델은 실

험을 통해 기상과 표면에서의 반응속도 상수들에 관한 데이터가 얻어지면 화학증착공정에서의 생산성 즉, 증착률, 균일도, 증착율 등을 정량적으로 예측할 수 있으며 따라서 이러한 생산성 요소들을 향상시키는 데 사용될 수 있다. 따라서 본 연구의 궁극적인 목적은 이러한 종합적인 모델을 개발하여 화학증착공정기술의 개선 및 최적화에 기여하는 것이라 할 수 있다.

감 사

본 연구를 지원하여 주신 한국과학재단(과제번호: 923-1000-008-1) 및 산업과학기술연구소(과제번호: 2544F)에 감사드립니다.

사용기호

- A. R. : aspect ratio
 D_s : surface diffusion coefficient [$\mu m^2 sec^{-1}$]
 H : trench height [μm]
 l_b : deposited film thickness on trench bottom [μm]
 l_s : deposited film thickness on surface near trench [μm]
 n_s : surface number density [μm^{-2}]
 R_{ads} : adsorption flux [$\mu m^{-2} sec^{-1}$]
 $S. C.$: step coverage [%]
 t : time [sec]
 $Temp.$: temperature [$^{\circ}C$]
 W : trench width [μm]

그리스 문자

- θ : lateral wall slope angle [degree]
 η : sticking coefficient
 ξ : transformed variable for 1-D line at point i

참고문헌

- McConica, C. and Krishnamani, K.: "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications", Blewer, R. S., Ed., Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 433(1986).
- van der Putte, P.: "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications II", Broadbent, E. K., Ed., Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 77 (1987).
- Lifshitz, N.: "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications III", Wells, V. A., Ed., Materials Research Soc., Pennsylvania, 83(1988).

4. Inamdar, A. S. and McConica, C. M.: "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications IV", Blewer, R. S. and McConica, C. M., Ed., Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 197(1989).
5. Schmitz, J. E. J., van der Sluys, W. L. N. and Montree, A. H.: "Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI/ULSI Applications V", Wong, S. S. and Furukawa, S., Ed., Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 117(1990).
6. Bradbury, D. R., Kruger, J. B., Young, K. K., Chiu, K. Y. and Gleason, R.: "Tungsten and Other Advanced Metals for ULSI Applications in 1990", Smith, G. C. and Blumenthal, R., Ed., Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 125(1991).
7. Neureuther, A. R., Ting, C. H. and Liu, C. Y.: *IEEE Trans. Electron. Devices*, **ED-27**, 1449(1980).
8. McConica, C. M. and Churchill, S.: "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications III", Wells, V. A., Ed., Materials Research Soc., Pennsylvania, 257(1988).
9. Hasper, A., Holleman, J., Middelhoek, J., Kleijn, C. R. and Hoogendoorn, C. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1728(1991).
10. Yuuki, A., Matsui, Y. and Tachibana, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 212(1989).
11. Ikegawa, M. and Kobayashi, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2982(1989).
12. Rey, J. C., Cheng, L. Y., McVittie, J. P. and Saraswat, K. C.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 1083(1991).
13. Wulu, H. C., Saraswat, K. C. and McVittie, J. P.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1831(1991).
14. Tait, R. N., Smy, T. and Brett, M. J.: *Thin Solid Films*, **187**, 375(1990).
15. Smy, T., Westra, K. L. and Brett, M. J.: *IEEE Trans. Electron. Devices*, **37**, 591(1990).
16. Cale, T. S., Gandy, T. H. and Raupp, G. B.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 524(1991).
17. West, L. A. and Somorjai, G. A.: *J. Chem. Phys.*, **57**, 5143(1972).
18. Bernasek, S. L. and Somorjai, G. A.: *J. Chem. Phys.*, **60**, 4552(1974).