

論文 92-29A-4-8

TiN 표면 위에 텅스텐의 화학증착

(Chemical Vapor Deposition of Tungsten on TiN Surface)

李 淸*, 李 時 雨*, 李 建 弘*

(Chung Yi, Shi Woo Rhee, and Kun Hong Lee)

要 約

저압화학증착 반응기에서 WF_6 와 사일린을 사용해 TiN 위에 텅스텐 박막을 증착시켜, TiN 표면과 반응물(WF_6 , SiH_4) 사이의 화학반응 메카니즘을 규명하였다.

WF_6 나 사일린은 TiN 표면을 활성화시키고 이는 텅스텐의 증착을 보다 쉽게 하는 것으로 나타났다. WF_6 는 TiN과 반응하여 휘발성 반응생성물 TiF_4 를 형성하며 텅스텐 핵을 형성하고, 사일린은 TiN 위에서 분해되어 실리콘이 됨을 알 수 있었다. Induction time은 사일린을 30초간 전처리한 후 증착하였을 경우 가장 짧게 나타났다. 텅스텐과 TiN 계면에 있을 수 있는 불순물(Si, TiF_x)은 RBS와 AES 분석에서 검출할 수 없는 정도였으며 텅스텐과 TiN의 접착력은 증착온도에 영향을 받고 증착온도가 275°C 이하일 때 접착력이 떨어졌다.

Abstract

Tungsten film was deposited on the TiN surface in a low pressure chemical vapor deposition reactor and chemical reaction mechanism between TiN surface and WF_6 and SiH_4 was studied. Interaction of WF_6 or SiH_4 with TiN activated the TiN surface and tungsten was deposited more easily. WF_6 reacted with TiN surface to form volatile TiF_4 and tungsten nuclei were formed. SiH_4 was dissociated on the TiN surface to form silicon nuclei. From RBS and AES analysis, we could not detect the impurities (such as Si or TiF_x) at the interface between tungsten and TiN. The adhesion at the W/TiN interface became poor when the deposition temperature was below 275°C.

I. 서 론

집적회로의 밀도가 높아짐에 따라 기존 공정의 개선 및 새로운 공정 개발이 요구되고 있다. 특히 금속화 공정에 있어서는 1마이크론 이하의 선폭에 사용될 수 있는 소재 및 공정개발이 필요하게 되었다. 소

재면에서 볼때 기존에 사용되어온 알루미늄 금속 배선은 electromigration 현상 및 실리콘과의 spiking 현상 등이 일어나 IC소자의 신뢰도를 떨어뜨리는 중요한 원인으로 작용하고 있다. 따라서 이와같은 문제의 해결 방안이 모색되고 있고 알루미늄을 대체할 대표적인 물질로 텅스텐이 주목을 받고 있다.^{1,2)}

그러나 텅스텐 증착공정시 주로 사용되는 반응 물질인 WF_6 는 실리콘과의 높은 반응성으로 인하여 실리콘 층의 소모 및 텅스텐이 실리콘 층으로 침투하는 현상이 일어나고 있고, 질연층과의 접합성이 떨어지는 문제 등이 남아 있다. 이러한 문제를 해결할 중간 물질로서 TiN이 관심을 끌고 있다. TiN은 접합성

*正會員, 浦項工科大学校 化學工學科 材料工程研究室
(Dept. of Chem. Eng., Pohang Inst. of Sci. & Tech.)
接受日字: 1992年 2月 11日

(※본 연구는 전자통신연구소의 초고집적 반도체 기술 공동개발 사업에 의해 수행되었음.)

을 높이는 adhesion layer로서 그리고 실리콘 층의 소모 및 침투를 막는 diffusion barrier로서 물성이 뛰어난 것으로 밝혀져 있다. TiN의 이와 같은 물성때문에 TiN을 contact barrier로 깔고 그 위에 텅스텐을 증착하는 공정이 많이 연구되고 있다.^{12,13)}

본 연구는 W/TiN 구조를 만들때 발생할 수 있는 계면에서의 여러 화학반응 및 현상을 연구하였고, 텅스텐을 증착할 때 핵의 형성, W/TiN 계면의 상태 및 물성을 조사하는 실험을 수행하였다.

II. 화학반응 메카니즘

증착속도 및 계면에서의 표면반응 등은 TiN의 불성뿐만 아니라 증착상태 즉, grain boundary 및 불순물 등에 의해서도 영향을 받게 된다.

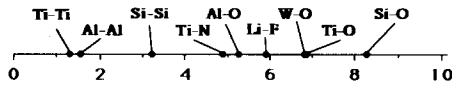


그림 1. 화합물의 결합에너지
Fig. 1. Dissociation energy in the ground state. (eV)

그림 1은 여러 화합물의 결합 에너지를 보여준다. 이 에너지가 크다는 것은 물질간의 결합이 강하게 형성되었다는 것을 의미하고 이는 다른 물질과의 반응성이 좋지 않을 수 있다는 것을 나타내게 된다. 일반적으로 Si-O 결합은 강하게 형성되어 있기 때문에 이 위에 텅스텐을 증착시켰을 경우 텅스텐이 Si-O 결합을 깨고 강하게 화학 결합을 하기가 힘들게 된다. 반면 실리콘 및 알루미늄은 결합에너지가 적어 보다 쉽게 이 위에 증착을 할 수 있을 것으로 추측할 수 있다. TiN은 실리콘과 SiO₂ 중간에 위치하고 있으므로 실리콘 표면보다는 증착이 어려울 것으로 보이고, 특히 표면에 Ti-O 결합이 형성되어 있으면 증착 및 접착이 더욱 어려워질 것으로 추측할 수 있다.

본 실험에서 사용한 TiN 표면을 ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) 분석해 보면 그림 2에서 보듯 표면에 Ti-O 결합이 강하게 형성되어 있는 것으로 나타난다. 정확히 TiO₂인지 아니면 Ti₂N_xO_y 결합을 형성하는지는 아직 알려져 있지 않으나 Ti와 O가 강하게 결합되어 있음을 알 수 있다. 따라서 증착 공정면에서 볼때 이를 제거해 주는 것이 induction time 및 계면저항 등을 줄여 박막의 특성을 높일 수 있을 것으로 보인다.

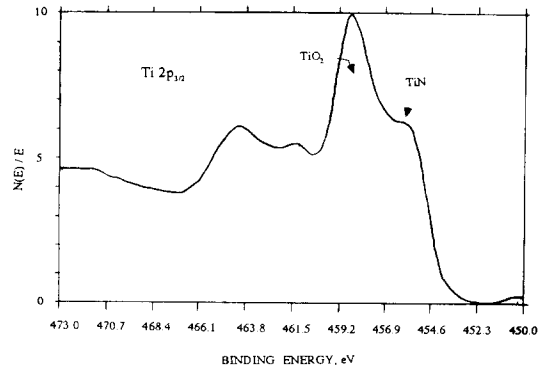


그림 2. 산화막 위에 증착된 1000Å TiN 막의 ESCA 스펙트럼
Fig. 2. The ESCA spectrum of as deposited 1000 Å TiN film on SiO₂

텅스텐을 실리콘 위에 증착할 때 2단계 증착 메카니즘을 따르는 것으로 밝혀져 있다. 특히 수소를 환원제로 사용하였을 때 증착 초기에는 기관인 실리콘과 WF₆가 주로 반응하여 기관이 소모되며 텅스텐이 증착되는 메카니즘을 따른다. 그러나 일단 텅스텐 막이 얇게 입혀지면 수소 환원에 의한 텅스텐 증착을 하게 된다.

이러한 2단계 증착 메카니즘에서는 사용한 환원제 및 기관에 따라 기관의 소모된 정도 및 증착시간이 차이가 날 수 있다. 기관으로 TiN을 사용하였을 때 반응 초기에는 TiN이 사일린의 분해를 돕는 촉매로서나 WF₆와는 서로 반응하는 반응물로서 반응에 참여할 수 있다. 텅스텐 막이 얇게 형성된 후에는 실리콘에서와 마찬가지로 사일린 환원에 의하여 텅스텐이 증착된다.

III. 실험

1. 장비

텅스텐 박막의 증착을 연구하기 위해 낮은 압력, cold-wall, single wafer 처리용 LPCVD(low pressure CVD) 장비를 class 1000의 청정실에 설치하였다. Cold-wall 시스템은 기관만 국부적으로 가열하고 반응기 나머지 부분은 약 15°C로 유지하여 벽에 증착이 더디게 일어나게 한다. 벽에 증착된 박막은 기관에 증착된 박막보다 다공질이어서 쉽게 제거되어 오염을 방지할 수 있다.

그림 3는 본 실험을 위해 설치된 장비의 개략도이다. 반응기는 높이가 25cm, 직경 32cm의 stainless steel로 만든 원통형으로 5인치 기관까지 처리할 수

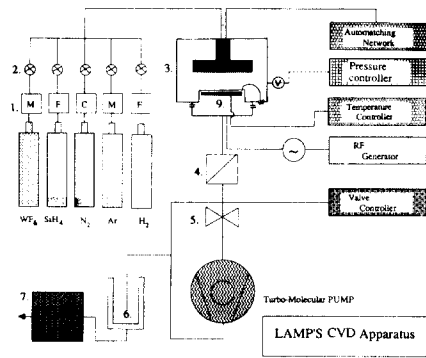


그림 3. LPCVD 반응시스템
Fig. 3. Diagram of LPCVD system.

있다. 본 실험의 반응 조건에서 반응기 내 반응 기체의 체류시간은 약 1.3초이다. 저항 가열 방식으로 기관을 가열하고 열전쌍으로 온도를 감지하며 온도 제어기로 열선으로 공급되는 전원의 전압을 제어하여 250~400°C의 온도를 얻었다.

진공 시스템은 펌핑 속도가 450 l/sec인 LEYBOLD-HERAEUS사의 TURBOVAC 450C turbomolecular pump와 161 l/sec의 펌핑속도를 갖는 TRIVAC 40 BCS, two stage rotary vane pump로 구성하였다. TURBOVAC 450C는 독성 기체에 대한 내부식성을 갖기 위해 FOMBLIN Y-06/6 오일을 사용하고 내부부속품의 보호를 위해 불활성 기체를 펌프 작동시 계속 넣어 주었다. 반응 압력은 LEYBOLD-HERAEUS사의 TR201의 저진공용 Pirani 압력계와 PR31의 고진공용 Penning 압력계를 사용하여 COMBITRON CM330을 통해 반응기 압력을 읽었다. 또한 COMBITRON에서 출력되는 10DVC 전압 신호를 이용 MKS사 Throttle 밸브의 stepping 모터를 구동시켜 conductance를 자동적으로 조정하여 반응기 내의 압력과 유량을 독립적으로 일정하게 유지시킬 수 있게 하였다. 도입 기체는 MKS사의 MFC(mass flow controller)를 통해 유량을 일정하게 조절하였다. 반응기 출구쪽에는 반응 메카니즘의 규명을 위해 VG사의 QMS (quadrupole mass spectrometer)를 연결하였고 초기에 고진공 상태를 유지하기 위해 펌프를 작동할 때에는 질소, 산소와 같은 잔류 기체의 양을 측정하는 용도로도 사용하였다. 10⁻⁷torr 정도의 압력을 얻는 Turbopump와 Rotary vane pump사이에 활성 알루미늄 trap을 달아 펌프 오일이 역류되는 것을 방지하고 유독 기체를 흡착 제거 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 TiN은 실리콘웨이퍼를 산화하여 약

1000Å SiO₂를 형성하고 이 위에 다시 1000Å 정도 TiN을 sputter 증착한 것이다. 실험에는 TiN을 annealing 하지 않는 것을 사용하였고 웨이퍼 세척은 상황에 따라 각기 달리하였다.

웨이퍼 세척은 먼저 초음파 세척기로 표면에 있는 작은 입자를 제거한 후 NH₄F 용액에 30초간 담가 표면에 형성된 산화막을 제거하였다. 그후 탈 이온수에서 3분간 씻은 후 N₂로 물기를 말리고 바로 아르곤 분위기의 반응기에 넣어 실험하였다.

또는 NH₄F 용액으로 세척을 하지 않고 표면의 입자만을 제거한 후 실험을 수행하여 산화막에 의한 영향을 알아 보았다.

본 실험에 사용된 기체는 WF₆, SiH₄, Ar이었다. WF₆의 순도는 99.8%, 사일린은 3-nine, 아르곤은 6-nine이다. 실험전 반응기 내의 불순물 등을 에탄올을 이용하여 닦아낸 후 진공압력을 약 2×10⁻⁶mbar 정도로 뽑았다. 웨이퍼는 반응기를 아르곤 분위기로 만든 후 susceptor의 동일한 위치에 올려 놓았다. 반응기에 웨이퍼를 넣은 후 base pressure인 2×10⁻⁶mbar 정도의 진공에서 약 30분에서 1시간 가량 뽑아 기관 및 반응기 내부에 있을 수 있는 수분이 제거되도록 하였다. 그후 기관의 온도를 원하는 상태까지 올리고 온도가 일정하게 되었을 때 아르곤만을 MFC를 통해 흘러 반응 압력을 유지하도록 하였다. 온도 및 압력이 일정해 졌을 때 MFC를 통해 반응물을 흘러 보냈고, 초시계로 반응 시간을 측정하여 원하는 시간 동안 실험하였다. 증착 후 반응물의 도입을 막고 susceptor의 온도를 완전히 냉각 시켰다. 질소를 넣어 상압을 만든 후 기관을 꺼내 증착을 종료하였다.

실험은 크게 표면에 반응물 하나씩 만을 흘린 후 형성된 핵을 관찰하여 알아보는 반응물 전처리 실험과, 텅스텐을 TiN 위에 증착시킨 후 계면에서의 확산 정도 및 접착력 등을 조사하는 증착실험 두가지로 나누어 수행하였다. 모든 반응에서 유량은 WF₆/SiH₄/Ar = 15/12/300sccm으로 하였고, 압력은 0.3mbar 로 고정시켰다.

표면 분석을 위해 ESCA를 이용하였고, 심층분석에는 RBS(rutherford backscattering spectroscopy), AES (auger electron spectroscopy)등을 사용하였다. 증착된 박막의 모양이나 결정성을 알아보기 위해 XRD (X-ray diffraction), SEM(scanning electron microscopy)등을 이용하였고, 접착력을 알아보기 위해 instron을 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

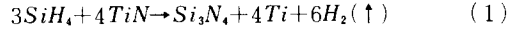
1. 계면에서의 화학반응

TiN표면위에서의 화학증착은 Ti와 N의 강한 결합으로 인하여 WF_6-SiH_4 화학증착이나 WF_6-H_2 화학증착의 경우 oxide위와 마찬가지로 오랜 induction period로 인해 증착이 더디게 일어나는 것으로 밝혀져 있다.^{12,14} 따라서 TiN 표면에서의 Ti와 N의 결합을 깨뜨리거나 또는 seed layer를 형성시켜 텅스텐의 증착을 용이하게 할 필요가 있다. 본 실험은 이러한 목적으로 TiN 표면을 활성화시키기 위해 WF_6 로 표면 처리하거나 Si seed를 만들기 위해 SiH_4 로 표면 처리하였다.

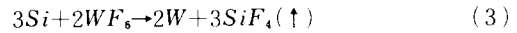
표면분석은 ESCA로 하였고 이로 부터 전처리시 TiN 표면에 미세하게 형성될 수 있는 물질 및 표면 반응 등을 조사할 수 있었다. 분석은 사일린을 위주로 표면처리 한 경우와 WF_6 를 위주로 한 경우로 나누어 실행하였다. 그림4는 사일린을 위주로 TiN 위에 표면처리한 것이다. 각각의 경우 SiH_4 는 30초간 12sccm 흘렸고, WF_6 는 1분 50초간 15sccm 흘렸다. 이때 아르곤 300sccm을 운반기체로 사용하였다.

본 분석은 반응기 내에서 직접 ESCA 분석을 한 것이 아니라 ESCA 분석기에서 분석을 실행한 것이므로 각각의 물질, 즉 Ti, Si, W 등은 산소와 결합한 형태를 보이고 있다. 이로 인해 본 분석에서 생성물들의 정확한 결합형태 (TiF_x , Si_3N_4 , WF_x 등)를 알기가 곤란했다. 그러나 형성되어 있는 물질들로 부터 반응 메카니즘을 추측할 수가 있었다. 먼저 그림 4 (a)를 보면 Si 피크가 나타나 있다. 이것은 SiH_4 로 표면 처리한 후의 표면상태인데, 이 Si는 반응식 1과

2에서 보듯이 SiH_4 로 부터 분해된 Si이거나 Si_3N_4 인 것으로 여겨진다. 이 경우 실리콘이 주성분으로 존재하고 있고 Si_3N_4 는 미량으로 있음이 밝혀져 있다.⁶



그림(c)는 SiH_4 를 표면처리한 후 WF_6 로 다시 표면 처리한 경우이다. 이때 그림으로부터 알 수 있는 것은 Si가 검출되고 있지 않다는 것이다. 이는 표면에 얇게 형성된 Si가 반응식 3을 따라 WF_6 와 반응하여 SiF_4 를 형성하여 탈착된 것으로 보인다.



즉 SiH_4 표면처리 시 Si가 TiN 표면 위에 형성됨으로써 WF_6 와 반응하여 텅스텐이 증착할 수 있는 seed로 작용하고 있음을 알 수 있다. (b)는 WF_6 로 먼저 표면처리한 후 SiH_4 로 다시 표면처리했을 때의 피크이다. WF_6 로 표면처리했을 경우는 위에서 다시 언급하도록 하겠지만 TiN과 반응하여 TiN표면을 활성화시키는 것으로 밝혀져 있다. 즉 사일린으로 전처리 할 경우에 TiN 표면이 미리 WF_6 등에 의해 활성화되어 있을 경우 반응물의 분해가 보다 잘 된다는 문헌 보고가 있다.¹² 이 문헌에 의하면 SiH_4 는 WF_6 로 전처리한 후 흘렸을 경우에만 분해가 된다고 밝히고 있는데 본 실험에서는 Ming⁶ 등이 밝힌 바와 같이 사일린만을 흘렸을 경우도 실리콘 피크가 검출되어 두 경우 모두 TiN 위에서 SiH_4 분해가 일어남을 확인할 수 있었다. (d)는 어떤 전처리도 하지 않은 TiN 표면의 ESCA 피크이다.

그림5는 WF_6 를 위주로 하여 TiN을 표면처리했을

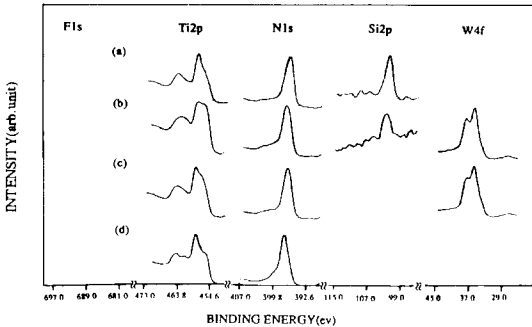


그림 4. 반응기체로 전처리된 TiN 표면의 XPS 스펙트럼

Fig. 4. XPS spectra of reactant contaminated TiN surface.pretreatment of a) SiH_4 , b) $WF_6 \rightarrow SiH_4$, c) $SiH_4 \rightarrow WF_6$, d) bare TiN, condition: $T=360^\circ C$, $P_{tot}=0.3mbar$, $Ar/SiH_4=300/12sccm$, $Ar/WF_6=300/15sccm$

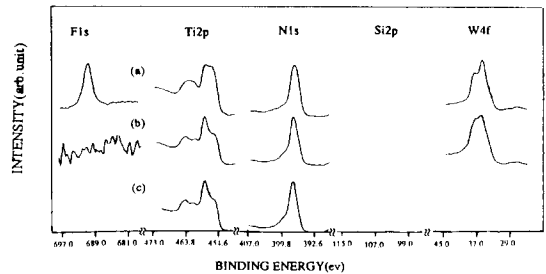
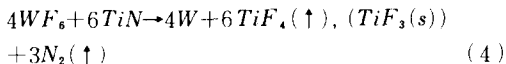


그림 5. 반응기체로 전처리된 TiN 표면의 XPS 스펙트럼

Fig. 5. XPS spectra of reactant contaminated TiN surface.pretreatment of (a) WF_6 , (b) WF_6 (room temp), (c) bare TiN, condition: $T=360^\circ C$, $P_{tot}=0.3mbar$, $Ar/WF_6=300/15sccm$.

경우의 ESCA 분석 자료이다.

먼저 (a)는 WF₆로 표면처리한 것이다. 이때 텅스텐 피크와 불소 피크를 볼 수 있다. 이는 반응식 4에서와 같이 TiN과 WF₆가 반응하여 TiF₄ 및 TiF₃가 형성되어 TiF₃가 텅스텐과 같이 TiN 표면 위에 남아있는 것으로 보인다.



불소기로 인하여 TiN 표면에서 Ti와 N의 강한 결합이 깨지고 표면이 활성화 되고 아울러 텅스텐이 seed로서 존재하게 된다. 이는 WF₆로 표면처리 했을 경우 텅스텐의 증착이 용이하게 됨을 의미한다. 그림(b)는 상온에서 WF₆만을 표면 처리한 경우이다. 이때 텅스텐은 보이지만 불소기가 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 상온에서 WF₆는 TiN과 반응하기 보다는 단지 TiN 표면에 흡착되어 있기 때문이다. TiN에 흡착된 WF_x는 공기중에서 수분과 결합하여 HF가 형성되어 탈착되고 텅스텐만이 TiN 표면에 남아 검출된 것으로 여겨진다. 결국 TiN 표면에 흡착된 WF₆는 온도가 증가함으로써 TiN과 반응하여 텅스텐 및 TiF₄, TiF₃를 형성하게 됨을 알 수 있다.

2. Induction time

ESCA 결과에서 WF₆ 및 SiH₄로 표면처리했을 때 각각 어떤 화학반응을 하고 어떤 물질이 형성되는가를 알아 보았다. 또한 이렇게 표면처리를 한 후 텅스텐을 증착시켰을 때 표면처리에 의한 induction time이 어떻게 변하는가를 알아볼 필요가 있다.

실리콘 표면에서는 WF₆와 실리콘이 빠른 속도로 반응하여 짧은 induction time을 지나 텅스텐 연속막이 형성되어 박막으로 자라게 된다. 그러나 TiN 위에서 텅스텐 증착은 TiN 표면과 반응물이 반응하여 텅스텐 증착을 돕는 seed를 형성하거나, 표면 결합을 만들어 이곳에서 부터 핵이 형성되어 성장하는 것으로 밝혀져 있다. 이러한 결합 등이 만들어지고 텅스텐 핵이 형성되어 연속막이 되기까지는 시간이 걸리게 되는데 이때 걸리는 시간을 induction time으로 정의하였다.

그림6은 각각의 경우에 대한 induction time을 보여주고 있다. 이 실험에 사용된 TiN 박막은 1000Å 두께의 열처리를 하지 않은 sputtered TiN이고 grain size는 약 200Å 정도이다.

실제로 그림6의 (a)~(d) 모두 증착 시간적인 면에서 볼 때 induction time이 18초에서 96초로 그리 큰

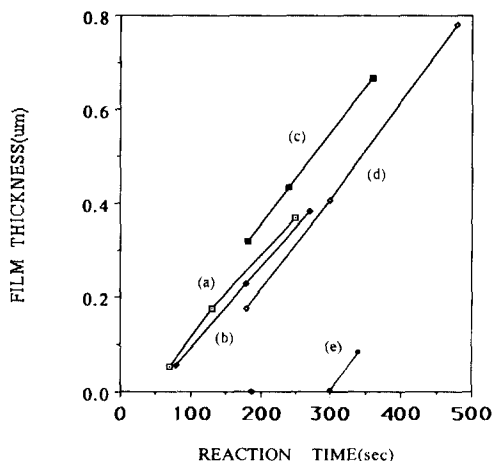


그림 6. 반응시간에 대한 텅스텐 박막의 두께
Fig. 6. Thickness of W films on TiN VS. deposition time.

(a) only WF₆ pretreatment, (b) WF₆ → SiH₄ pretreatment, (c) only SiH₄ pretreatment, (d) no pretreatment, (e) no cleaning & no pretreatment; (a) ~ (d) with NH₄F cleaning.

차이를 보이고 있지 않다. 그러나 SiH₄로 표면처리한 경우가 그 중 가장 짧은 induction time을 보이고 있고 표면처리를 하지 않았을 때가 가장 긴 induction time을 보이고 있다. 이는 앞서 언급했듯이 표면처리 시 실리콘 seed의 형성은 bare TiN 상태 보다 증착을 용이하게 하기 때문이다. 특이한 것은 큰 시간의 차이는 없지만 WF₆로 표면처리했을 경우가 사일런으로 표면처리 했을 경우보다 induction time이 더 길다는 것이다. 이에 대한 연구는 아직 밝혀져 있지 않은 상태이나 WF₆ 전처리시 표면에 TiF_x 등의 형성으로 인하여 증착 초기 텅스텐 증착반응이 다소 지연되지 않았나 생각할 수 있다. 그림(e)는 웨이퍼 세척을 하지 않았을 때의 induction time을 나타낸다. 텅스텐 핵의 숫자가 계속 증가하다가 약 5분 정도가 지났을 때 연속막이 성장됨으로써 가장 긴 induction time을 보였다. 이는 표면에 형성된 TiO₂ 때문에 웨이퍼 세척을 한 bare TiN 보다도 증착이 더디게 일어난 것으로 판단할 수 있다.

3. AES 분석

TiN 위에 텅스텐을 증착한 후 TiN과 텅스텐 계면에서의 화학조성 및 박막의 조성을 분석하기 위해서 AES분석을 하였다. AES는 PERKIN-ELMER 사의 PHI610 모델이고 분석에 사용된 전자빔의 가속 전

압은 5kV이었다. 그림7은 TiN과 텅스텐 박막 사이에 불소기가 얼마나 형성되었는가를 알아보기 위한 AES 심층분석 자료이다.

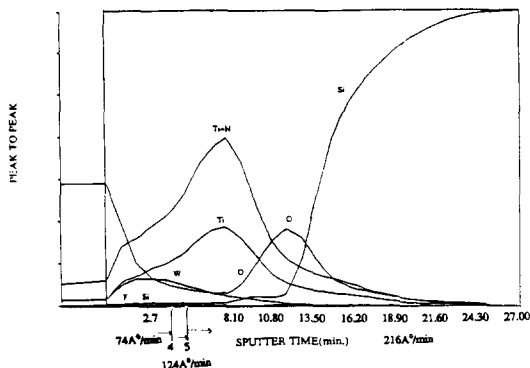


그림 7. W/TiN/SiO₂/Si 구조의 AES 분석
Fig. 7. The auger depth profile of W/TiN/SiO₂/Si. pretreatment WF₆: 110sec, t (rxn) : 70sec, P_{tot} = 0.3mbar, T = 360° C, WF₆/SiH₄/Ar = 15/12/300sccm.

본 시편은 360°C, 0.3mbar, 아르곤 300sccm에서 WF₆를 1분 50초간 표면처리한 후 텅스텐을 약 500Å 입힌 것이다. 계면에서 형성될 수 있는 불소기를 검출하기 위하여 계면에서는 분당 74Å씩 스퍼터링 하였다. 그림7에서 알 수 있듯이 불소의 성분은 AES 분석에서 검출되고 있지 않다. 이는 계면에 형성된 불소의 양이 약 70Å 미만으로 형성되어 있거나 또는 본 AES장비 검출 한계인 불소 원자 함유량이 0.1%를 넘지 않고 있음을 나타낸다. 즉 ESCA에서 검출된 불소 원자는 아주 미세량이 TiN 표면 위에 형성된 것임을 알 수 있고 TiN 층으로 불소의 확산이 적은 것을 알 수 있다.

그림8은 SiH₄로 표면 처리한 후 텅스텐을 약 600Å 입힌 시편을 분석한 것이다.

본 실험은 SiH₄에 의해 계면에서 형성된 Si를 검출하기 위한 것이었다. 그러나 Si 역시 불소와 마찬가지로 계면에서 AES 검출 한계 이상으로 형성되지 않았음을 알 수 있었다. 이는 식(3)에서와 같이 표면에 형성된 Si가 텅스텐 증착시 WF₆와 반응하여 SiF₄로 없어진 것으로 보인다. TiN 표면을 활성화시키기 위해 수행된 WF₆ 표면처리 및 SiH₄ 표면 처리는 TiN의 표면을 활성화시키지만, 접촉 저항을 증가시키는 불소 및 Si의 형성은 TiN과 텅스텐 계면

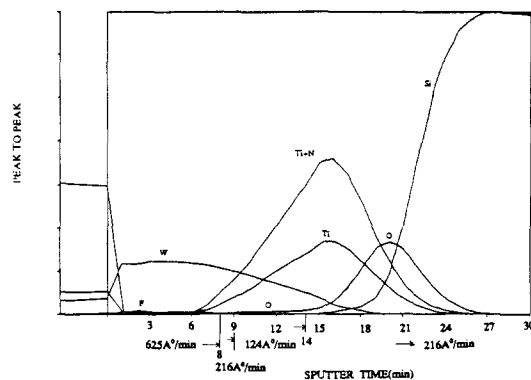


그림 8. W/TiN/SiO₂/Si 구조의 Auger 분석
Fig. 8. The auger depth profile of W/TiN/SiO₂/Si. pretreatment SiH₄: 30sec, t (rxn): 3min, P_{tot} = 0.3mbar, T = 360° C, WF₆/SiH₄/Ar = 15/12/300sccm.

에서 AES 분석한계 이상으로 형성되지 않았음을 알 수 있었다.

4. RBS 분석

텅스텐과 TiN의 계면에서의 상태 등을 보다 자세히 알아보기 위하여 RBS 분석을 하였다. 분석에 사용된 RBS는 동력자원 연구소에 설치되어 있는 것이다. 사용된 beam은 2.43MeV의 에너지를 갖는 He²⁺ 이온이고 시료에 입사되는 각(tilting angle)은 20°이었다.

본 분석은 WF₆ 전처리를 위주로 하였고 이때 텅스텐 등이 TiN층에 어떻게 형성되어 있는가를 관찰 하였다. 그림9는 380°C에서 WF₆만을 4분동안 흘렸을 때의 RBS 분석자료이다.

이때 SiO₂ 및 TiN의 구조는 그대로 유지되고 있으면서 텅스텐만이 TiN 표면 및 TiN 층으로 침투되어 있는 것으로 관찰되었다. WF₆와 TiN의 낮은 반응성으로 인하여 TiN층에 WF₆만을 흘렸을 경우 많은 양의 텅스텐이 형성되지 않았다. TiN 표면에 약 1 × 10¹⁵atoms/cm² 정도의 텅스텐이 존재하고 TiN 층에 약 500 × 10¹⁵atoms/cm²의 두께(약 500 Å)에 걸쳐 텅스텐이 약 1%정도 침투되어 있다. 이는 TiN 표면에 형성된 텅스텐의 양보다는 많은 양(5~10배)이다. Annealing하지 않은 TiN은 grain 크기가 약 200 Å 정도로 작고, 따라서 grain boundary 면적이 크게 된다. 박막에서 물질전달이 아주 잘 일어나는 곳은 grain boundary등이고 이 boundary 면적이 클수록 확산되는 양이 많을 것이다. TiN과 표면반응에 의하여 형성된 텅스텐 및 WF_x등은 이러한 grain boundary를

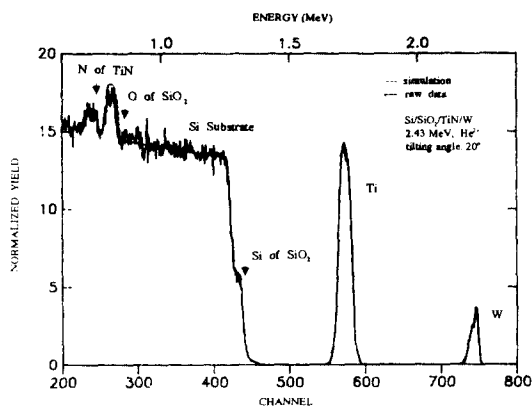


그림 9. W/TiN/SiO₂/Si 구조의 RBS 분석
Fig. 9. RBS Spectra.

Pretreatment WF₆: 4min, P_{tot}=0.3mbar,
T=380°C, WF₆/Ar=15/300scm.

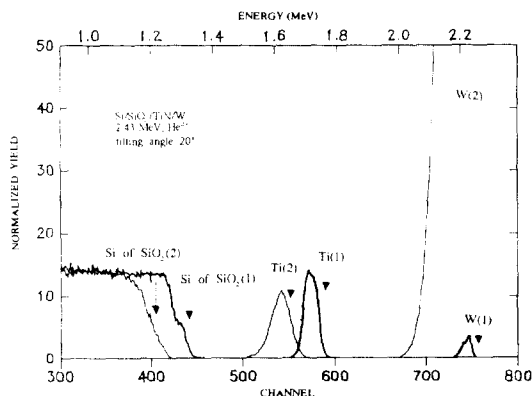


그림 10. W/TiN/SiO₂/Si 구조의 RBS 분석

1. WF₆ 전처리
2. WF₆로 1분 50초 처리후 증착

Fig. 10. RBS Spectra comparison.

1. Only WF₆ pretreatment (4min).
2. WF₆ pretreatment (110sec) → deposition (80sec)

통하여 TiN층으로 확산되어 들어갔을 것으로 보인다. 그림10은 WF₆로 pretreatment한 후 텅스텐을 증착한 결과를 그림9의 결과와 함께 도시한 것이다.

이 그림으로 부터 알 수 있는 것은 텅스텐이 TiN층으로 확산이 많이 되었다는 점이다. 즉 TiN/W 계면이 서로 침투하게 만나는 것이 아니라 두 물질이 계면에서의 확산으로 인하여 계면이 뚜렷하지 않음

을 보인다. 이는 WF₆ 전처리 시 텅스텐 및 WF_x 등이 TiN의 grain boundary로 침투해 들어가 있는 상태에서, 텅스텐 증착으로 인하여 더 많은 양의 텅스텐이 이러한 grain boundary를 통하여 들어가게 되고 농도 구배로 인한 grain으로의 확산도 다소 일어났기 때문으로 추측할 수 있다. Ti나 Al 등의 물질은 SiO₂와 같이 있을 때 metal oxide를 형성하는 것이 열역학적으로 더욱 안정한데 TiN도 이와 유사한 이유로 Ti와 산소가 강하게 결합하기 때문에 SiO₂와 강한 접착력을 보인다고 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 또한 텅스텐과의 강한 결합은 Ti와 텅스텐이 직접 금속결합을 하기 때문으로 보는데,¹⁴⁾ RBS 자료에서 보듯이 TiN과 텅스텐 층이 계면에서의 확산으로 인하여 서로 섞임으로 더욱더 이러한 결합력이 증대할 것으로 보인다.

RBS 분석에서도 W/TiN 계면에서 TiF_x 및 Si 등을 검출할 수는 없었다. 따라서 AES, RBS 결과로부터 계면에서의 불순물은 두 분석장비 검출한계 이하로 형성되어 그 효과가 크지 않을 것으로 추측할 수가 있었다.

5. 접착력

TiN 위에 텅스텐을 증착시킨 후 instron pull test를 하여 계면에서의 접착력을 알아 보았다. 실험은 두가지로 나누어서 실행하였다. 360°C, 0.3mbar로 반응 조건을 고정시키고 전처리를 달리하여 증착한 경우와 온도를 달리하며 WF₆로 전처리를 한 후 증착시킨 경우이다.

전처리를 달리했을 경우 증착된 박막은 표I(a)에서 보듯이 접착력이 사용한 스퀀치 tape의 접착력(916J/m²) 보다 모두 강하게 나타났다. 즉 반응온도가 360°C일 때 전처리의 종류에 따른 adhesion의 변화는 거의 없다고 보여지는데 이는 전처리시 계면에서 형성될 수 있는 불순물(WF_x, TiF_x, Si 등)의 양이 아주 적어 이들이 접착력에 거의 영향을 미치지 않음을 의미한다. 반면 표I(b)에서 모든 WF₆로 전처리했을 경우 증착온도가 275°C일때 낮은 접착력을 보이고 있다. 이는 온도가 낮을 때 계면에 반응 부산물인 TiF₄(승화점 285°C)의 형성이 증대되어 접착력이 떨어지거나 또는 온도가 낮아짐으로써 계면에서의 반응성이 떨어져 접착력이 떨어지기 때문으로 보인다.

6. SEM 분석

그림11에는 TiN 표면에 형성된 텅스텐 핵의 형태와 증착된 텅스텐 박막의 단면이 전자주사현미경 관찰에 의해 나타나 있다. (a)에서 알 수 있는 것은 텅

- 표 1. (a) 여러 전처리 조건에서 텅스텐 박막의 접합도
 (b) 여러 증착온도에서 텅스텐 박막의 접합도

Table 1. (a) Adhesion of W film at various pretreatment conditions. Temp. = 360°C, P_{tot} = 0.3mbar, WF₆/SiH₄/Ar = 15/12/300sccm.
 (b) Adhesion of W film at various deposition temperatures. WF₆ (1.50') pretreatment, P_{tot} = 0.3mbar, WF₆/SiH₄/Ar = 15/12/300sccm.

Pretreatment (min. sec')	Instron Pull Test (J/m ²)
WF ₆ (1.50')	>916.7
SiH ₄ (30')	.916.7
WF ₆ (1.50') → SiH ₄ (30')	>916.7

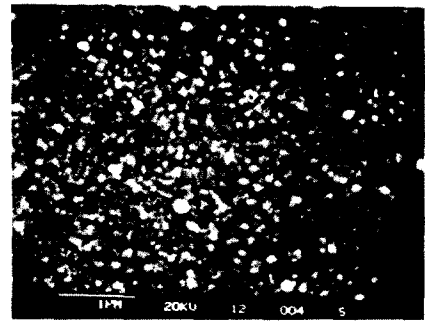
(a)

Temperature (°C)	Instron Pull Test (J/m ²)
380~300	.916.7
275	65~417

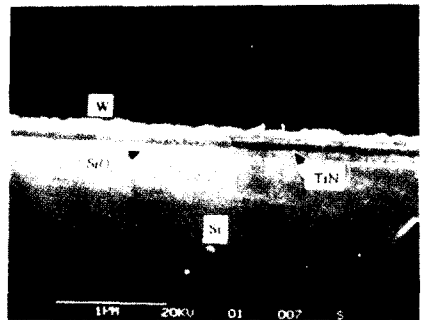
(b)

스텐이 TiN 표면에 핵으로 형성이 되어 자람으로써 표면이 덮히는 것을 알 수 있다.

앞서 그림1에 나타난 화학물의 결합에너지에서도 알 수 있는 바와 같이 규소 표면의 경우는 그 결합에너지가 작아 WF₆가 표면 규소와 급격히 반응하여 빠른 속도로 텅스텐 핵이 자라게 된다. 이에 따라 핵의 크기도 작을뿐만 아니라 빠른속도로 텅스텐이 덮히게 되어 induction time이 아주 짧게 된다. 반면에 결합에너지가 큰 산화막의 경우는 induction time도 길고 비교적 느린 속도로 커다란 크기의 텅스텐 핵이 자라게 된다.¹⁵⁾ 이러한 경우는 증착된 텅스텐막의 표면도 아주 거칠게 된다. 반면에 TiN 표면에서는 규소 표면보다는 느리나 산화막위에서 보다는 훨씬 빠르게 작은 핵이 형성되어 박막형태로 자라가는 것을 알 수 있다. (b)에는 W/TiN/SiO₂/Si 구조의 단면사진이 나타나 있다. WF₆와 표면과의 반응에 의해 TiN이 에칭이 된 흔적은 별로 보이지 않으며 산화막 위에 증착된 텅스텐 박막보다는 그 정도가 덜하나 TiN 위에 증착된 텅스텐 박막도 상당히 그 표면이 거칠음을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 11. (a) TiN 표면에 형성된 텅스텐막의 전자현미경 사진

(b) TiN/SiO₂/Si 구조 표면에 증착된 텅스텐의 전자현미경 단면도

Fig. 11. (a) SEM micrograph of tungsten nuclei formed on the TiN surface, deposition at 360°C for 3min.

(b) Cross-sectional SEM of W films on TiN/SiO₂/Si, deposition at 360°C for 7min.

V. 결 론

TiN 표면에 텅스텐을 화학증착하는 경우 계면에서의 화학반응 및 induction time, 계면에서의 확산, 집착력 등을 알아보았다.

TiN위에서 텅스텐의 핵 형성은 nuclei 갯수의 증가로 부터 연속막이 형성되어 자라는 증착 메카니즘을 따르고 있고, WF₆로 전처리를 하거나 SiH₄로 전처리를 한 경우 모두 TiN 표면을 활성화시켜 반응성을 높임을 알 수 있었다. 특히 SiH₄로 30초간 표면처리를 했을 경우 계면에 형성된 Si가 WF₆와의 반응성을 증대시켜 가장 짧은 induction time을 나타냈다. 또한 이렇게 형성된 Si는 증착시 SiF₄등으로 되어

탈착되고 WF₆로 전처리시 발생할 수 있는 TiF_x 등도 반응온도가 360°C 일때 AES와 RBS 분석한계 이하로 형성되어 계면 물성에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

AES와 RBS 분석으로 부터 TiN/W 계면에서 물질전달이 일어나 두 물질이 서로 섞임으로 접착력이 증대될 것임을 추측할 수 있었다. 이를 instron pull test에서 확인해 볼 수 있었는데 특히 W/TiN 계면에서의 접착력은 전처리 방법 보다도 온도에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

- [1] 이시우, 김원규, "화학증착법에 의한 텅스텐 박막(CVD-W)", 전자공학회지, vol. 15, no. 4, pp. 455-465, 1988.
- [2] 황성보, 최경근, 이시우, "사일린 환원반응에 의한 텅스텐 박막의 화학증착", 전자공학회 논문지, vol. 27, no. 10, pp. 113-123, 1990.
- [3] K. Suguro and Y. Nakasaki, "High aspect ratio hole filling by tungsten chemical vapor deposition combined with a silicon sidewall and barrier metal for multilevel interconnection", *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 4, pp. 1265-1273, 1987.
- [4] R.V. Joshi, D. Moy and S. Brodsky, "Novel self-aligned W/TiN/TiSi₂ contact structure for very shallow junctions and interconnections", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 17, pp. 1672-1674, 1989.
- [5] S.W. Sun and J.J. Lee, "Al/W/TiN_x/TiSi_y/Si barrier technology for 1.0- μ m contacts", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 71-73, 1988.
- [6] M.L. Yu and K.Y. Ahn, "Surface reactions in the chemical vapor deposition of tungsten using WF₆ and SiH₄ on Al, PtSi, and TiN", *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 2, pp. 1055-1061, 1990.
- [7] P. Lee and J. Cronin, "Chemical vapor deposition of tungsten(CVD W) as submicron interconnection and via stud," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 7, pp. 2108-2112, 1989.
- [8] T. Eriksson and J.O. Carlsson, Proc. 9th Inter. Conf. Chemical Vapor Deposition 1987, ed., G.W. Cullen, The Electrochemical Society, p. 736, 1987.
- [9] S. Sivaram and S. Chen, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application III, ed., V.A. Wells, MRS, Pittsburgh, p. 407, 1988.
- [10] G.C. Smith, Tungsten and Other advanced Metals for ULSI Applications in 1990, ed., G. C. Smith, MRS, Pittsburgh, p. 267, 1991.
- [11] R.Rastogi and T.K. Ramchandar, Tungsten and Other Advanced Metals for ULSI Applications in 1990. ed., G.C. Smith, MRS, Pittsburgh, p. 285, 1991.
- [12] M. Iwasaki and H. Ittoh, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application V, ed., S.S. Wong, MRS, Pittsburgh, p. 187, 1990.
- [13] K. Suguro and T. Katata, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application V, ed., S.S. Wong, MRS, Pittsburgh, p. 195, 1990.
- [14] V.V.S. Rana and J.A. Taylor, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application II, ed., E.K. Broadbent, MRS, Pittsburgh, p. 187, 1987.
- [15] 최경근, 이청, 이시우, 이진홍, "산화규소 표면에 WF₆-SiH₄ 화학증착에 의한 텅스텐 핵의 형성", 인쇄중, 한국재료학회지, vol. 2, no. 1, 1992.

著 者 紹 介

李 淸 (正會員)

1966年 12月 22日生. 1990年 2月 서강대학교 화학공학과 학사학위 취득. 1992年 2月 포항공과대학교 화학공학과 석사학위 취득. 현재 삼성전자 반도체 연구소 연구원. 주관심분야는 화학증착법에 의한 금속화 공정 등임.

李 時 雨 (正會員) 第27卷 第10號 參照

현재 포항공과대학교 화학공학과 교수