

## TiN 기판상에서의 CVD 텅스텐의 핵생성에 관한 연구

김의송\* · 이종무 · 이종길\*

인하대학교 금속공학과

\*삼성전자

### Studies on the Nucleation of CVD Tungsten on the TiN substrate

Eui Song Kim, Chong Mu Lee and Jong Gil Lee\*

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

\*Samsung Electronics

초 특 형성방법이 다른 세 종류의 TiN기판상에 CVD 텅스텐막을 도포할 때의 W의 핵생성 양상을 비교조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

반응성 스파터법에 의하여 형성한 TiN과 NH<sub>3</sub>분위기에서 RTP처리한 SiH<sub>4</sub>환원에 의하여 CVD-W막을 증착할 때, 증착속도(deposition rate)는 sputtered TiN>RTP TiN>annealed TiN의 순서로 감소하며, W 핵생성에 대한 잠복기는 sputtered TiN≤RTP TiN<annealed TiN의 순서로 증가하는 경향을 나타낸다. Annealed TiN의 경우에는 열처리과정중 질소분위기내에 불순물로 존재하던 산소가 TiN막 내로 들어가 TiN막의 조성이 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>로 바뀌기 때문에 그 위에서 W의 핵생성이 어려워지고, 증착속도도 낮아진 것이다. RTP-TiN의 미세한 결정립구조는 W의 핵생성과 성장에 유리한 효과를 미치지 만, 그것의 높은 압축응력이 W의 핵생성과 성장에 미치는 불리한 효과가 더 크기 때문에, RTP-TiN 기판상에 W를 증착할 경우가 sputtered TiN 기판상에 W를 증착할 경우보다 증착속도가 더 낮고, 잠복기도 더 긴 것으로 사료된다.

**Abstract** When CVD-W films deposited on the reactively sputter-deposited TiN(①), the NH<sub>3</sub>-RTP (rapid thermal processed) TiN(②), and the furnace-annealed TiN substrate (③) by SiH<sub>4</sub> reduction, deposition rate is in the order of ①>②>③ and incubation period of W nucleation is in the order of ①≤②<③.

The longest incubation period of nucleation and lowest deposition rate for the CVD-W on the annealed TiN is due to the incorporation of oxygen from the nitrogen ambient containing some oxygen as contaminant into the TiN film. The higher W deposition rate and the lower incubation period of W nucleation on the RTP-TiN substrate in comparison with those on the sputtered TiN substrate seem to be due to a negative effect of the high compressive stress of the RTP-TiN on the nucleation and growth of W. Also the thickness uniformity of the W film deposited on the TiN substrate by SiH<sub>4</sub> reduction turns out to be better than that by H<sub>2</sub> reduction.

## I. 서 론

ULSI(Ultra Large Scale Integrated Circuit)에서 aspect ratio가 큰 contact hole이나 via hole을 메꾸거나 비저항(resistivity)이 낮은 하부배선(interconnect)재료로 사용할 CVD (Chemical Vapor Deposition)-텅스텐(W)<sup>1)</sup>에 관한 연구가 반도체업계나 학계에서 세계적으

로 활발히 진행되고 있으나 여러가지 기술적 인 어려움으로 인해 아직 양산에 적용할 만큼 안정된 공정이 제대로 개발되지 못하고 있는 실정이다. Blanket W법에서 부착특성 고양층 (glue layer) 재료로 가장 유력시되고 있는 것이 TiN인데, TiN을 사용할 경우, TiN기판상에서의 W의 핵생성에 대한 잠복기(incubation period)가 너무 긴 것이 중요한 문제점으로

지적되고 있다.<sup>2)</sup> Blanket W막의 증착 초기 단계에서만 먼저  $\text{SiH}_4$  환원법으로는 W의 핵생성이 잘 안되므로 1분가량  $\text{SiH}_4$  환원에 의하여 W막을 핵생성 및 성장시킨 다음,  $\text{H}_2$  환원에 의하여 원하는 두께까지의 나머지 W막을 성장시켜 주는 2단계 공정을 실시하는 것이 일반적인 경향이다.

일반적으로 박막의 증착속도(deposition rate)는 고착계수(sticking coefficient), 핵생성 밀도(nucleation density), 표면에 흡착된 원자(adatom)의 표면 이동도(surface mobility) 등에 의하여 결정되는 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 그러나 이러한 因子(factor)들에 관한 연구는 재료의 표면이나 계면에서의 원자들의 거동을 추적하는 실험이 뒷받침되어야 하므로 TiN glue layer상에서의 W의 핵생성이나 잠복기를 감소시키기 위한 실제 실험은 매우 어려운 실정이다. 지금까지의 W의 핵생성에 관한 연구는 1989년 Yu<sup>4)</sup> 등이 Si, Al, PtSi 및 TiN의 표면에서의 W의 핵생성에 관하여 보고한 것 외에는 제대로 된 연구가 거의 없는 실정이다. Yu 등은 이 보고에서 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석에 의하여  $\text{SiH}_4$  환원에 의하여 형성된 CVD-W막을 Si를 함유한 W층과 Si를 거의 함유하지 않은 W층이 교대로 증착되는 것으로 보고한 바 있다.

본 논문에서는 반응성 스퍼터(reactive sputtering)법에 의하여 형성한 TiN과 그것을  $\text{NH}_3$  분위기에서 RTP(Rapid Thermal Processing) 처리한 TiN, 그리고 爐에 의하여 통상의 방법으로 열처리한 TiN 등 형성방법이 다른 세 종류의 TiN기판상에 CVD텅스텐막을 도포(deposition)할 때의 W의 핵생성 양상을 비교 조사한 결과를 보고하고자 한다. 특히 본 연구에서는 증착초기단계에 관심이 많으므로 2단계 공정중 1단계에 해당하는  $\text{SiH}_4$  환원 공정에 관하여 주로 다루었다.

## II. 실험방법

본 연구에서 실험에 사용된 시편의 제작과정은 Fig.1에 도시한 바와 같다. 먼저 직경 150mm, 두께 625 $\mu\text{m}$ 인 P-형(100) Si 웨이퍼상에 1000Å 두께의 CVD- $\text{SiO}_2$  막을 형성하였다. 그 다음 300Å 두께의 Ti막을 먼저 스퍼터 방법으로 증착하고 이어서 900Å 두께의 TiN막

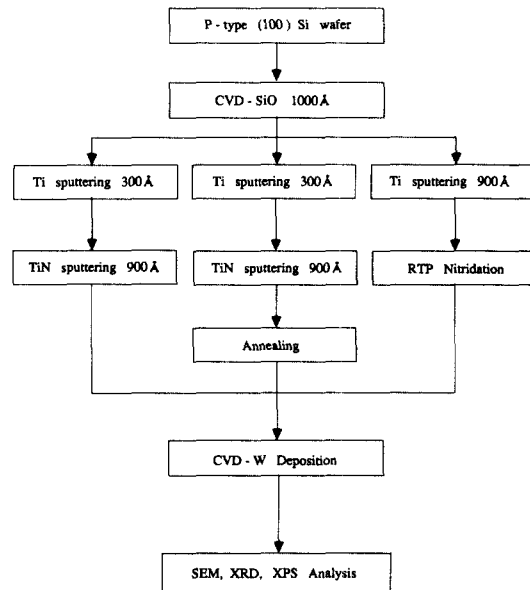


Fig. 1. Schematic representation of process flow for CVD tungsten sample

을 반응성 스퍼터(reactive sputtering)법으로 증착하였다. 여기서 TiN막을 증착하기 전에 Ti막을 증착한 것은 접촉저항(contact resistance)을 낮추기 위해서이다. TiN과 Si기판간의 계면에서의 접촉저항이 너무 크기 때문에 실제 소자에서 문제되며, 이 문제를 해결하기 위하여 Ti막을 TiN과 Si사이에 깔아주는 것이 보통인데, 본 실험에서도 실제 구조와 동일한 층구조를 사용한 것이다. 또한 TiN막은 화학적으로 안정되어 있어 자연산화막이 별로 생기지 않으므로 W증착전에 전처리(pre-cleaning)는 별도로 실시하지 않았다. 일부 시편에서는 이 단계에서 어닐링(annealing)처리를 추가하였다. 한편, 다른 한 종류의 시편에서는 CVD- $\text{SiO}_2$ 막상에 900Å 두께의 Ti막을 스퍼터 증착한 다음  $\text{NH}_3$ 분위기에서 RTP(Rapid Thermal Processing) 방법으로 가열해 줌으로써 TiN막을 형성하였다. 그 다음 CVD-W막을 증착하였다.

Fig.2는 W막을 증착하는 데에 사용한 CVD장비의 개략도를 보인 것이다. W막은 Table I의 공정조건을 표준으로하여 증착하였으며, 필요에 따라 온도는 360-430°C,  $\text{SiH}_4$  가스 유

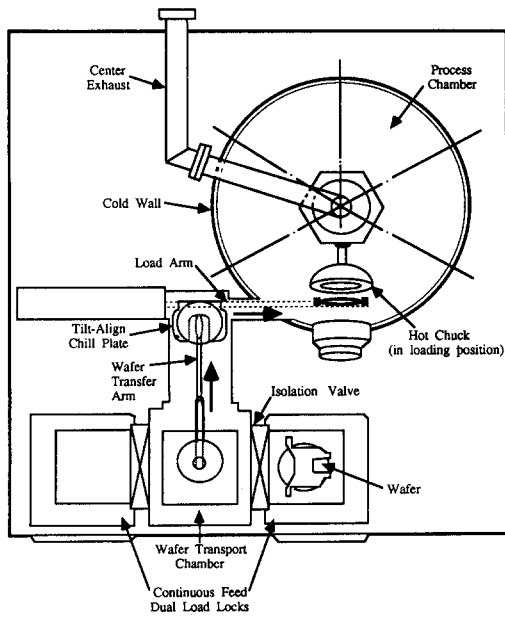


Fig. 2. Schematic representation of the Genus 8720 batch LPCVD reactor.

속(flow rate)은 67-260sccm,  $WF_6$  가스 유속은 142-340sccm의 범위에서 변화시켰다.

이상과 같은 공정단계를 거쳐 준비된 시편들에 대해 SEM, XRD, SIMS, ESCA 등의 분석 테크닉들을 동원하여 W막의 핵생성에 대한 잠복기, 증착속도, 결정구조등에 관하여 조사하였다. W막의 핵생성에 대한 잠복기, 증착속

도, 결정구조등에 관하여 조사하였다. W막의 두께는 SEM사진으로부터 W막의 두께를 직접 측정하는 방법과 면저항(sheet resistance)을 측정한 다음, 면저항값을 W막의 두께로 환산하는 방법의 두가지 방법을 사용하여 결정하였다. 일반적으로 SEM사진상에서는 TiN/Ti계면과 W/TiN계면이 불확실하므로, SEM사진에서의 W막의 두께와 면저항값으로부터 환산한 W막의 두께를 같이 고려하여 W막의 두께를 결정한 것이다

Table 1. Standard CVD process parameters for W film.

Temperature	Pressure	$SiH_4$	$WF_6$	$H_2$	Ar
430°C	300m Torr	67sccm	200sccm	3400sccm	400sccm

### III. 결과 및 검토

Fig.3 (a)-(c)는 각각 반응성 스파터법에 의하여 증착한 TiN막과 그것을  $N_2$ 분위기하에 통상의  $W$ 에서 어닐링한 TiN막, 그리고 Ti막을 스파터 증착한 다음 그것을  $NH_3$ 분위기에서 RTP처리에 의하여 질화시켜 얻은 TiN막 등 세 종류의 TiN막 상에  $SiH_4$ 환원법에 의하여 증착한 CVD-W막에 대해서 증착시간의 경과에 따른 막형성 과정의 변화를 보여주는 SEM사진들이다. 또한 Fig.5는 Fig.4의 세 데이터 선(data-line)을 각각 연장하여 시간

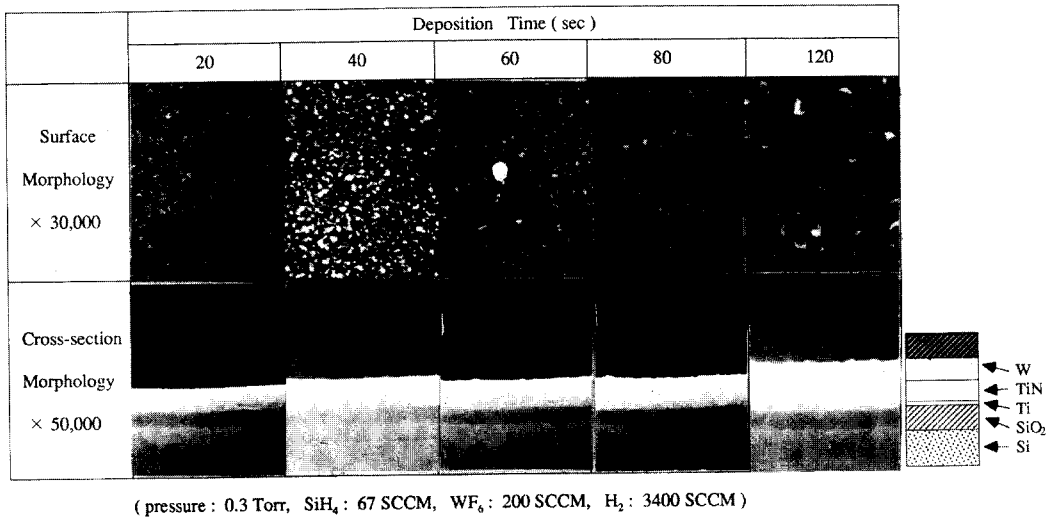


Fig. 3(a) SEM micrographs of W film deposited on reactive sputtered TiN films by  $SiH_4$  reduction at various time.

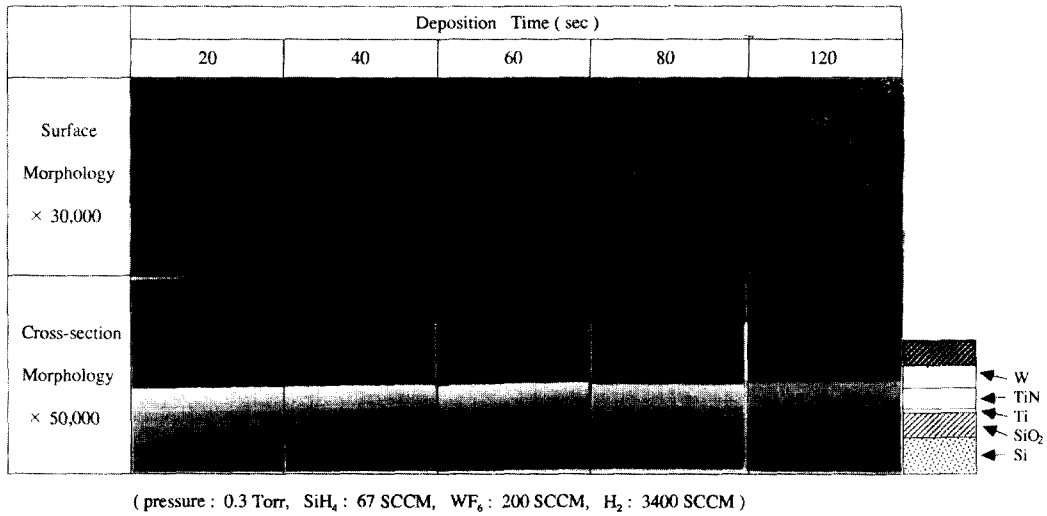


Fig. 3(b) SEM micrographs of W film deposited on annealed TiN films by SiH<sub>4</sub> reduction at various time.

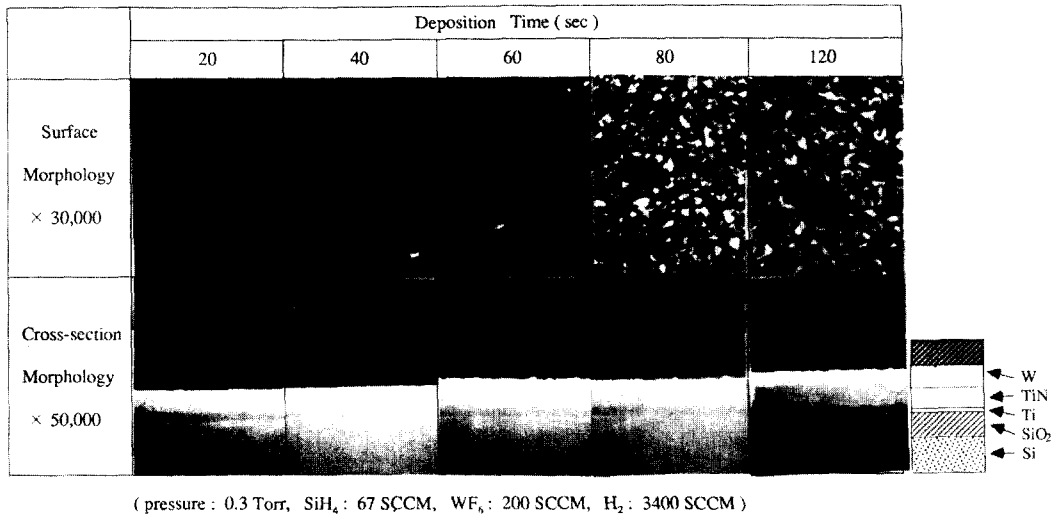


Fig. 3(c) SEM micrographs of W film deposited on RTP 850°C TiN films by SiH<sub>4</sub> reduction at various time.

측과 만나는 점으로부터 구한 W 핵생성에 대한 incubation period(잠복기)와 각 데이터 선의 기울기로부터 구한 W막 증착속도를 보인 것이다.

Fig.5를 보면 W막의 증착속도는 반응성 스팩터에 의하여 증착된 TiN > RTP-TiN > 어닐링 처리된 TiN의 순서로 기판 TiN막의 형성 방법, 즉 기판의 종류에 따라 크게 차이가 있음을 알 수 있다. 또한 반응성 스팩터에 의한 TiN과 RTP-TiN막 상에 W막을 증착한 경우

에는 W 핵생성에 대한 잠복기가 26-27초인 정도인 반면 爐에 의하여 어닐링 처리한 TiN막 상에 W막을 증착할 경우에는 잠복기가 50초 이상되는 것으로 보인다. 爐에서 어닐링 처리한 TiN막 상에 W막을 증착할 때 증착속도가 가장 낮고 잠복기가 유달리 긴 원인은 Fig.6(a)-(b)의 ESCA 결과로부터 알 수 있다. 반면, Fig.6(b)의 반응성 스팩터에 의한 TiN, 즉 어닐링 처리하지 않은 TiN막의 경우에는 산소 1s 피크의 카운트수가 600으로

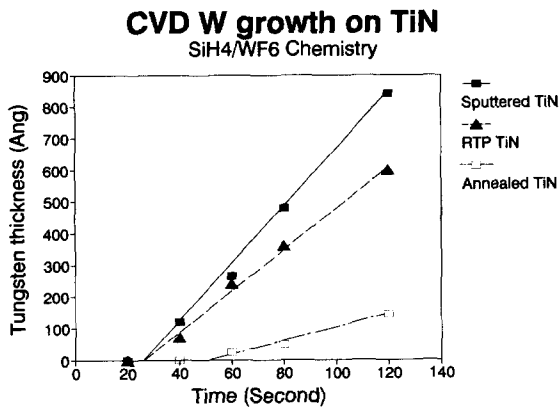


Fig. 4. Tungsten film thickness as a function of time for various kinds of TiN substrates.

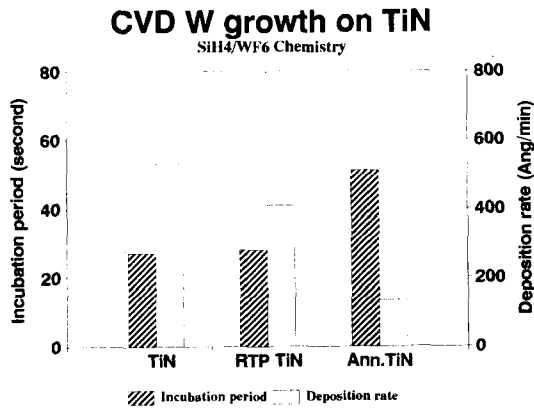


Fig. 5. Incubation period for W nucleation and deposition rate of W film for various kinds of TiN substrates.

TiN막내에 산소가 극히 미량 존재하는 반면, Fig.6(b)의 어닐링처리한 TiN막의 경우에는 산소 피크의 카운트수가 8000 정도로 TiN막내에서 산소의 함량이 증가하여 TiN막이 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 조성의 막으로 바뀌었음을 알 수 있다. 이것은 TiN막을 어닐링처리할 때 사용한 질소 분위기 속으로 대기중의 산소가 미량 유입되었기 때문인데, TiN막내에 존재하는 산소는 확산장벽(barrier)특성을 향상시키는 이로운 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. W막은 주지하듯이 SiO<sub>2</sub>나 TiO<sub>2</sub>와 같은 산화막 상에서는 핵생성이 어려우며 부착특성 또한 매우 불량하다.(Ti, TiN, TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 및 TiO<sub>2</sub>막상에서 W의 핵생성의 용이도는 Ti상에서 가장 용이

하고, 나열한 순서대로 용이도가 떨어져 TiO<sub>2</sub>막상에서 가장 어렵다.) 일반적으로 어떤 금속과 산화막간의 부착특성이 좋으려면, 그 계면에서의 화학반응이 발열반응이어야 하는데, W와 SiO<sub>2</sub>또는 TiO<sub>2</sub>간의 반응은 흡열반응이어서 좋지 못한 것이다. 따라서 爐에서 어닐링한 TiN은 막내에 유입된 산소의 존재로 인하여 확산장벽(barrier)특성은 우수하지만, W막의 증착속도가 낮고 잠복기가 긴 점등 W막의 하부층막의 특성으로서는 불리한 점이 있다.

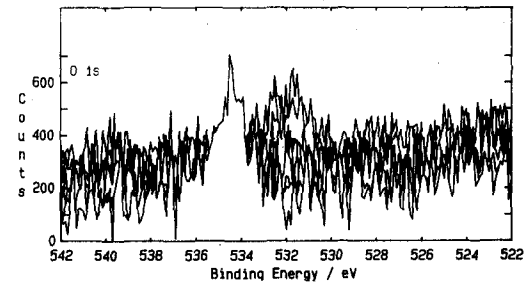


Fig. 6 (a). Oxygen 1s ESCA spectrum for the surface of the reactive sputter-deposited TiN film.

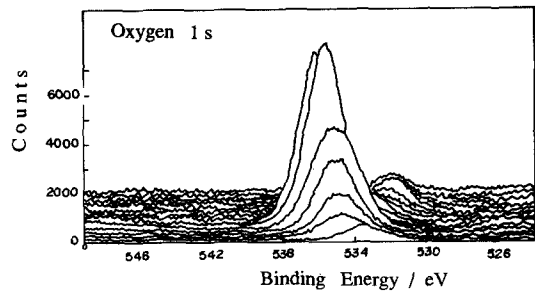


Fig. 6 (b). Oxygen 1s ESCA spectrum for the surface of the annealed TiN film.

한편, 반응성 스파터법에 의한 TiN과 RTP-TiN을 비교할 때, 잠복기면에서는 서로 별 차이가 없으나 증착속도면에서는 스파터에 의한 TiN쪽이 앞선다. S. Kanamori등<sup>5)</sup>의 보고에 의하면, 기판에 바이어스(bias)를 가해준 상태에서 반응성 스파터법으로 얻은 TiN막은 밝은 금빛의 막(G film)으로 미세한 결정립구조를 갖는 반면, 바이어스가 가해지지 않은 상태에서 반응성 스파터법으로 얻은 TiN막은 짙은 갈색(dark brown)의 막(B film)으로 주

상조적(columnar structure)을 갖는다고 한다. 그런데 RTP-TiN은 그 빛깔과 Fig.7의 X선 회절 결과로부터 판단할 때, G film의 TiN에 속하며, 본 실험에서 사용한 반응성 스파터에 의한 TiN막은 바이어스가 가해지지 않은 상태에서 스파터공정을 실시하였으므로 B film의 TiN이다. Fig.7에서 스파터에 의한 TiN의 (111)피크는  $2\theta \approx 36^\circ$ 에 위치하며, RTP-TiN의 (111)피크는  $2\theta$  값이 그것보다  $0.5^\circ$  정도 더 낮은 곳에 위치한다. 바이어스가 걸리지 않은 상태에서 스파터법으로 증착된 TiN이 B film의 TiN이며, G-film의 (111)피크가  $2\theta$ 축 상에서 B-film의 그것보다 약  $0.5-0.6^\circ$  더 작은 위치에 나타나므로, Kanamori등<sup>4)</sup>이 얻은 X선 분석결과와 비교할 때 RTP-TiN은 G film의 TiN으로 판단된다. 이러한 차이는 Figs.8(a)-(c)에 보인 ESCA 결과로부터도 확인할 수 있다. Ti의 주(主)피크가 반응성 스파터에 의한 TiN((a))와 어닐링에 의한 TiN((b))에서는 결합에너지 값이 약 454.5eV인 위치에 나타나는 반면, RTP-TiN에서는 그보다 약 1eV 더 큰 455.5eV의 위치에 나타남으로써 RTP-TiN이 B film과는 다른 G film의 TiN임을 암시해 준다 하겠다. 일반적으로 G film의 TiN은 N/Ti조성비가 높고 비저항(resistivity)이 낮으며, 높은 압축응력상태를 나타내는 반면, B film의 TiN은 N/Ti비가 낮은 것이 특징이라 한다<sup>5)</sup>. G film은 결정립도가 미세하다는 점에서는 W의 핵생성에 유리하지만, 높은 압축응력을 나타낸다는 점에서는 W의 핵생성에 불리하다. 일반적으로 결정립계는 핵생성이 우선적으로 일어나는 지역이며, 결정립도가 작을수록 결정립계 영역이 상대적으로 많아지므로 G film의 TiN이 W의 핵생성에 유리하다. 한편, CVD-W막은 보통 인장응력 상태하에 있으므로 TiN 기판이 높은 압축응력하에 있을 경우, W막과 TiN 막의 응력상태가 서로 반대가 된다. 이렇게 서로 상반되는 응력성향을 가진 W막과 G film의 TiN막 간에는 부착특성이 불량하며, G film의 TiN막상에서 W의 핵생성과 성장 또한 어려울 것이다<sup>6)</sup>. 일반적으로 미세한 결정립의 특성은 핵생성에 주로 영향을 많이 미치는 반면, 응력특성은 핵생성 뿐만아니라 성장에도 큰 영향을 미친다.

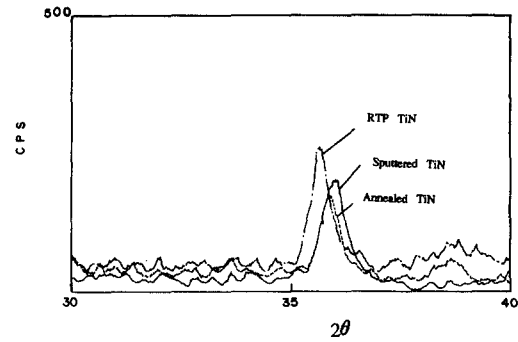


Fig. 7. X-Ray diffraction (111) peaks for various kinds of TiN films.

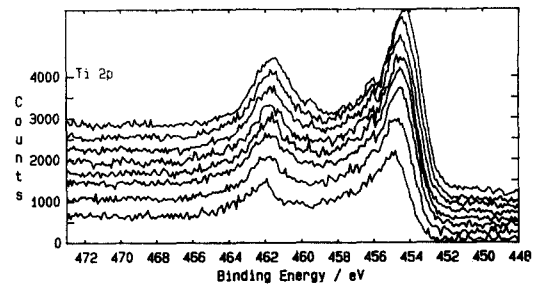


Fig. 8(a). Ti 2p ESCA spectrum for the surface of the reactive sputter-deposited TiN film.

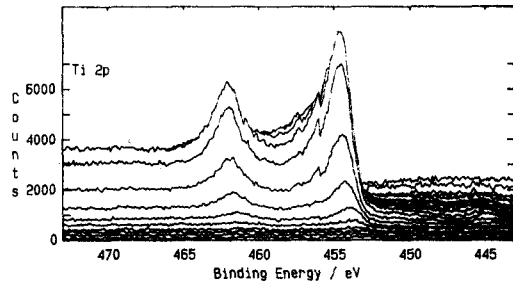


Fig. 8(b). Ti 2p ESCA spectrum for the surface of the annealed TiN film.

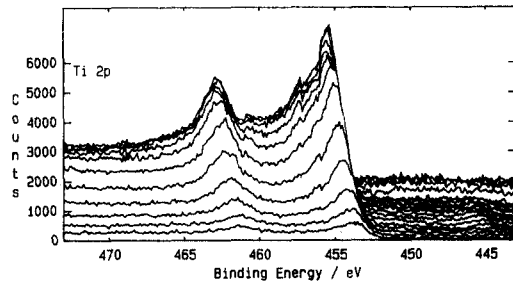


Fig. 8(c). Ti 2p ESCA spectrum for the surface of the RTP TiN film.

RTP-TiN막 상에서의 W의 핵생성에 대한 잠복기가 반응성 스파터에 의한 TiN막 상에서의 W의 그것과 비슷한 것은 G film의 RTP-TiN 막이 갖는 미세한 결정립특성은 W핵생성에 좋은 효과를 미치는 반면, 압축응력의 특성은 핵생성에 나쁜 효과를 미치고, 또 이 좋은 효과와 나쁜 효과가 서로 상쇄되기 때문인 것으로 판단된다. 한편, RTP-TiN막상에서 W의 증착속도가 반응성 스파터에 의한

TiN막상에서의 W의 그것보다 더 낮은 것은 G film의 미세한 결정립구조의 특성이 W막의 성장에는 별로 영향을 미치지 않는 반면, 압축응력특성은 W막 성장에도 큰 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

Fig.9(a)-(c)는 각각 반응성 스파터에 의한 TiN막과 그것을 N<sub>2</sub>분위기의 램에서 어닐링 처리한 TiN막, 그리고 Ti를 스파터 증착한 다음, 그것을 NH<sub>3</sub>분위기에서 RTP처리하여

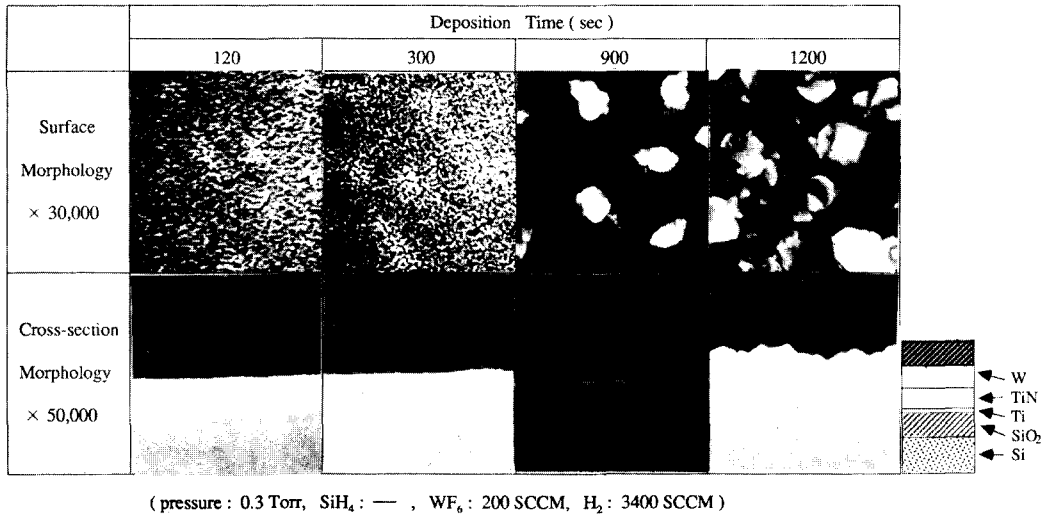


Fig. 9(a) SEM micrographs of W film deposited on reactive sputtered TiN films by H<sub>2</sub> reduction at various time.

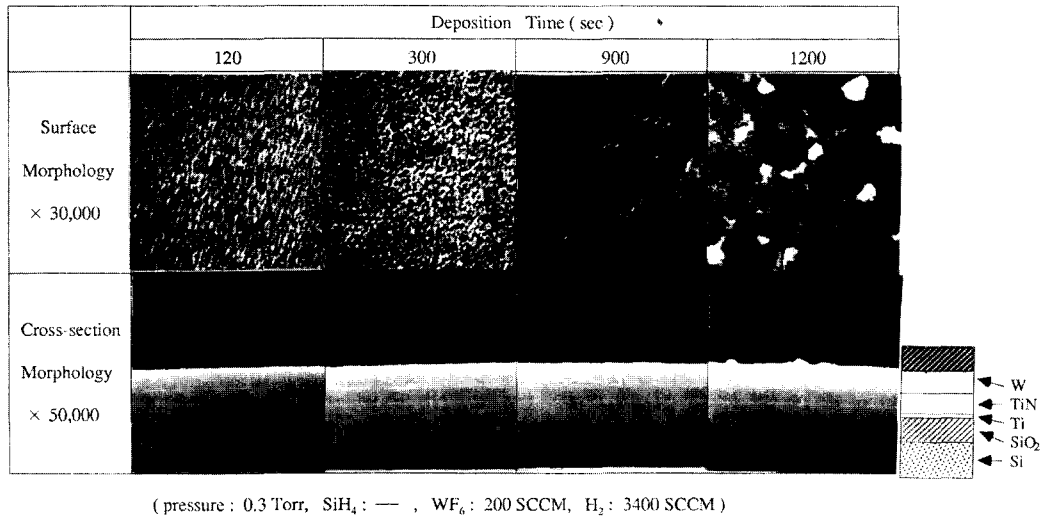


Fig. 9(b) SEM micrographs of W film deposited on annealed TiN films by H<sub>2</sub> reduction at various time.

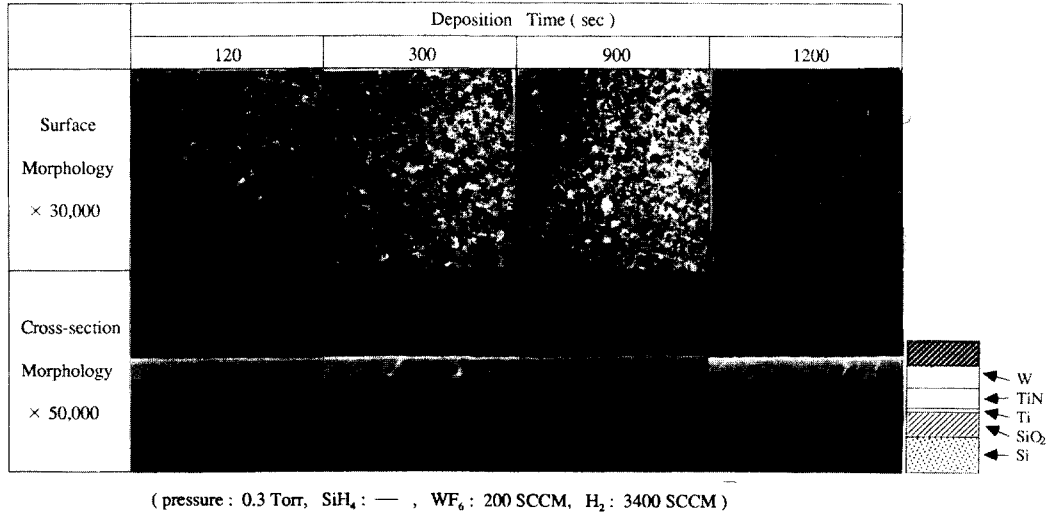


Fig. 9(c) SEM micrographs of W film deposited on RTP 850°C TiN films by H<sub>2</sub> reduction at various time.

얻은 TiN막 등 세종류의 TiN막상에 H<sub>2</sub>환원법에 의하여 증착한 CVD-W막에 대해서 증착시간의 경과에 따른 막 형성과정의 변화를 보여주는 SEM사진들이다. Fig.9(c)에서는 1200초 경과한 시점에서도 W막의 두께가 거의 영(zero)인데 반해, Fig.9(b)에서는 1200초에서 군데군데 W핵이 생성되어 마치 섬모양의 덩어리(island)를 형성하고 있음을 볼 수 있으며, Fig.9(a)에서는 W 클러스터(cluster)들의 응집(agglomeration)으로 인해 큰 덩어리(island)들이 표면을 거의 반쯤 채우고 있음을 볼 수 있다.

반응성 스파터에 의한 TiN막상에서 W핵생성의 잠복기가 가장 짧고, 그다음이 RTP-TiN, 그리고 어닐링된 TiN의 순으로 잠복기가 같다. 이러한 경향은 앞에서 살펴본 SiH<sub>4</sub> 환원법의 경우와 동일한 것으로 기판막의 종류나 특성이 W막의 핵생성에 미치는 효과는 환원방법, 즉 W생성반응의 chemistry에 무관함을 의미하는 것이라 하겠다.

Figs.10(a)와 (b)는 각각 반응성 스파터법으로 얻은 TiN막상에 H<sub>2</sub>환원법과 SiH<sub>4</sub>환원법에 의하여 증착한 CVD-W막의 면저항의 분포를 웨이퍼전면에 걸쳐 나타낸 것이다. 면저항(sheet resistance)의 균일도(uniformity)는 W막 두께 균일도와 일치하므로, Figs.10(a)와 (b)를 비교함으로써 SiH<sub>4</sub>환원법에 의한 W막

의 두께 uniformity가 H<sub>2</sub>환원법에 의한 W막의 그것보다 더 좋음을 알 수 있다. 이것은 H<sub>2</sub>환원에 의하여 얻어진 W막 표면의 거칠기(roughness)가 SiH<sub>4</sub>환원에 의한 W막의 그것보다 더 심하기 때문인데, 그것은 전자의 반응이 후자의 반응보다 더 고온과 고압하에서 이루어지기 때문이 아닌가 생각된다.

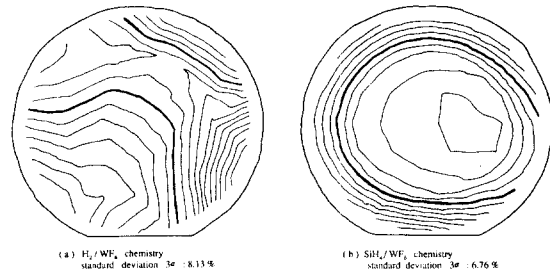


Fig. 10. Sheet resistance contour map and standard deviation of tungsten film for various chemistries.

#### IV. 결 론

반응성 스파터에 의한 TiN와 그것을 NH<sub>3</sub>분위기에서 RTP처리한 TiN, 그리고 爐에서 어닐링한 TiN등 세종류의 TiN 기판상에 SiH<sub>4</sub> 환원에 의하여 CVD-W막을 증착할 때, 증착



속도는 스파터에 의한  $TiN > RTP TiN >$  어닐링된  $TiN$ 의 순서로 감소하며,  $W$  핵생성에 대한 잠복기는 스파터법에 의한  $TiN \leq RTP TiN <$  어닐링된  $TiN$ 의 순서로 증가하는 경향을 나타낸다. 어닐링된  $TiN$ 의 경우에는 annealing중 질소분위기내에 불순물로 존재하던 산소가  $TiN$ 막내로 들어가  $TiN$ 막의 조성이  $TiO_x N_y$ 로 바뀌기 때문에 그 위에서  $W$ 의 핵생성이 어려워지고, 증착속도도 낮아진 것이다.  $RTP-TiN$ 의 미세한 결정립구조는  $W$ 의 핵생성과 성장에 유리한 효과를 미치지만, 그것의 높은 압축응력이  $W$ 의 핵생성과 성장에 미치는 불리한 효과가 더 크기 때문에,  $RTP-TiN$  기판상에  $W$ 를 증착할 경우가 스파터법에 의한  $TiN$  기판상에  $W$ 를 증착할 경우보다 증착속도가 더 낮고, 잠복기도 더 긴 것으로 사료된다.

또한  $TiN$  기판상에서  $W$ 막을 증착할 때,  $SiH_4$ 환원에 의하여 증착된 막이  $H_2$ 환원에 의하여 증착된 막보다 두께가 더 균일하다.

#### 후 기

이 논문은 1991년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 출판되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) E. K. Broadbent and W. T. Stacy, Solid State Technology, vol. 2, p.51(1985).
- 2) V. V. S. Rana, J. A. Taylor, L. H. Holschwander, and N.S. Tsai, "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application", vol. 2, 187(1986).
- 3) "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques", Ed. : K. K. Schuegraf, Noyes Publications, p. 351 (1988).
- 4) M. L. Yu, K. Y. Ahn, and R. V. Joshi, "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications", vol. 5, p. 15 (1989).
- 5) S. Kanamori, Thin Solid Films 136, 195-214(1986).
- 6) See, for example, "5. 11. The Influence of Strain on Nucleation in the Solid State" in "The Kinetics of Phase Transformations in Metals"(ed. : J. Burke, Pergamon Press, 1965).