

전처리가 CVD 텅스텐의 핵 생성에 미치는 영향

김의송 · 이종무 · 이종길*

인하대학교 금속공학과

*삼성전자 반도체부문 기흥연구소

Effects of various Pretreatments on the Nucleation of CVD Tungsten

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

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

*Kihung R & D Center, Samsung Electronics Co., Ltd.

초 록 반응성 스파터법에 의하여 형성된 TiN막 표면에 CVD 텅스텐막을 증착할 때 여러가지 전처리 실시에 따른 텅스텐의 핵 생성 양상의 변화를 비교 조사하였다. 먼저 Ar rf 스파터에칭 전처리는 에칭 두께가 200Å 이상일 때에는 잠복기와 증착속도를 증가시킨다. Ar 이온주입 전처리는 잠복기를 증가시켜 텅스텐의 핵 생성에는 불리한 효과를 나타내는 반면, 증착속도는 증가시킨다. 또한 SiH₄ flushing 전처리는 TiN막 표면에서의 Si의 흡착을 용이하게 함으로써 잠복기를 약간 감소시키는 효과를 나타낸다.

Abstract Effects of various pretreatments on the nucleation of CVD-W deposited on the reactively sputter-deposited TiN was investigated. Incubation period of nucleation and deposition rate decreased by the pretreatment of Ar rf-sputter etching for the depth below 200Å, but they increased for the etching depth over 200Å. The pretreatment of Ar ion implantation decreased the incubation period of nucleation, but increased deposition rate. Also SiH₄ flushing pretreatment decreased the incubation period of nucleation slightly due to the absorption of Si by TiN surface.

1. 서 론

반도체 집적회로의 최소선폭이 1μm 이하로 축소됨에 따라 contact hole의 aspect ratio (hole의 직경에 대한 높이의 비)가 증가하게 된다. 그로 인하여 종래의 스파터법으로는 금속배선의 step coverage를 확보할 수 없게 되었다. 이러한 문제점의 해결을 위하여 CVD법으로 step coverage가 우수하게 막을 형성시킬 수 있는 텅스텐이 새로운 재료로서 연구되고 있다.¹⁾ 그러나 여러가지 기술적인 어려움으로 인하여 아직까지 생산에 적용될 만큼 안정된 공정이 확립되어 있지 못한 실정이다. CVD 텅스텐의 두 가지 형성방법 중에서 선택성장법²⁾보다 전면성장법(blanket W)³⁾이 안정적인 것으로 생산에의 적용이 유력하다. 전면성장법(blanket W)에서는 절연막 위에서의

균일한 핵 생성과 부착특성 확보가 불가능하여 부착특성 고양층이 사용되는데, TiN막이 가장 유력하다. 그러나 TiN막을 사용할 경우 TiN막 위에서 텅스텐 핵 생성에 대한 잠복기(incubation period)가 긴 것이 중요한 문제점의 하나이다.⁴⁾

지금까지의 텅스텐의 핵 생성에 관한 연구는 Yu⁵⁾ 등이 Si, Al, PtSi 및 TiN의 표면에서의 텅스텐의 핵 생성에 관하여 보고한 것이 외에는 제대로 된 연구가 거의 없는 실정이다. Yu 등은 이 보고에서 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 분석에 의하여 SiH₄ 환원에 의하여 형성된 CVD 텅스텐막은 Si의 흡착과 흡착된 Si에 의한 WF₆의 환원이 교대로 일어나는 것을 보고한 바 있다. 이에 본 논문에서는 반응성 스파터법에 의하여 형성된 TiN막의 표면을 Ar rf 스파터

에칭과 Ar 이온주입에 의해 표면상의 불순물을 제거하거나 표면을 고의로 거칠게 하는 방법과 텅스텐 증착공정 초기에 다량의 SiH₄ 가스를 흘려 이들을 TiN막 표면에 흡착시킴으로써 Si이나 텅스텐의 seed의 생성을 용이하게 해주는 방법등의 전처리에 따른 텅스텐의 핵 생성 양상을 비교 조사한 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서의 실험에 사용된 시편의 제작 과정은 Fig. 1.에 도시한 바와 같다. 먼저 직경 150mm, 두께 625 μ m인 p형(100) Si 웨이퍼 상에 1000Å 두께의 Ti를 스퍼터법으로 증착한 데 이어 900Å 두께의 TiN막을 반응성 스퍼터(reactive sputter)법으로 증착하였다. 여기서 TiN막을 증착하기 전에 Ti막을 증착한 것은 접촉저항(contact resistance)을 낮추기 위해서이다. TiN과 Si 기판사이의 계면에서는 접촉저항이 너무 커서 실제 반도체 소자에서 문제가 되기 때문에 이 문제를 해결하기 위하여 Ti막을 TiN과 Si 사이에 깔아 주는 것이 보통인데, 본 실험에서도 실제 구조와 동일한 층 구조를 사용한 것이다. 또한 TiN막은 화학적으로 안정되어 있어 자연 산화막이 거의 생기지 않으므로 텅스텐 증착 전에 별도의 세정공정을 실시하지 않았다. TiN막상에 W막을 증착하기 전에 다음과 같은 세 종류의 전처리를 각각 실시하였다. 이 전처리들은 TiN막을 스퍼터 장치에서 Si 열산화 막이 100~200Å 사이의 두께로 에칭(eaching)되는 시간 동안 Ar rf 스퍼터 에칭하는 공정, 100keV의 에너지와 1.0 \times 10¹³~1.0 \times 10¹⁴의 dose로 Ar 이온을 이온주입하는 공정, 그리고 CVD 텅스텐 장치내에서 200 또는 400 sccm(Standard Cubic Centimeter per Minute)의 유속으로 SiH₄ 가스만을 흘려주는 이른바 SiH₄ flushing 공정등이다. 이어서 CVD 텅스텐막을 증착하였다.

Fig. 2.는 텅스텐막을 증착하는데 사용한 CVD 장치의 개략도를 보인 것이다. 텅스텐막은 Table 1.의 공정조건을 표준으로 하여 증착하였으며 필요에 따라 시간을 20~120초까지 변화시켰다. 이상과 같은 공정단계를 거쳐 준비된 시편들에 대해 SEM, ESCA등의 분석

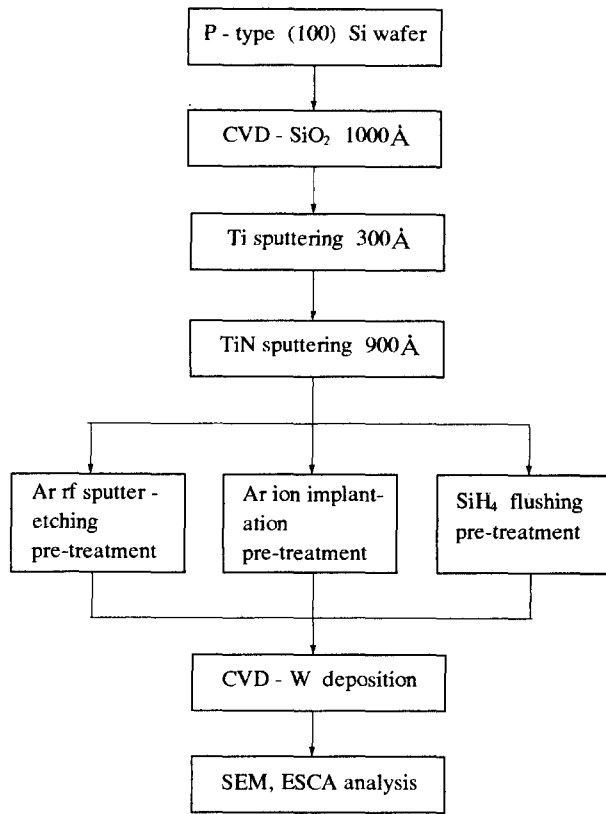


Fig. 1. Schematic representation of process flow for CVD tungsten sample.

테크닉을 동원하여 텅스텐막의 잠복기, 증착 속도(deposition rate)등에 관하여 조사하였다. 텅스텐막의 두께를 직접 측정하는 방법과 면 저항(sheet resistance)을 측정한 다음, 면 저항 값을 텅스텐막의 두께로 환산하는 방법의 두가지 방법을 사용하여 결정하였다. SEM 사진에서는 TiN/Ti 계면과 W/TiN 계면이 불확실하므로, SEM 사진에서 구한 텅스텐막의 두께와 면저항 값으로 부터 환산한 텅스텐막의 두께를 같이 고려하여 텅스텐막의 두께를 최종 결정한 것이다.

Table 1. Standard CVD process parameters for W film

온도	압력	SiH ₄ 유속	WF ₆ 유속	H ₂ 유속	Ar 유속
430°C	300mTorr	67sccm	200sccm	3400sccm	400sccm

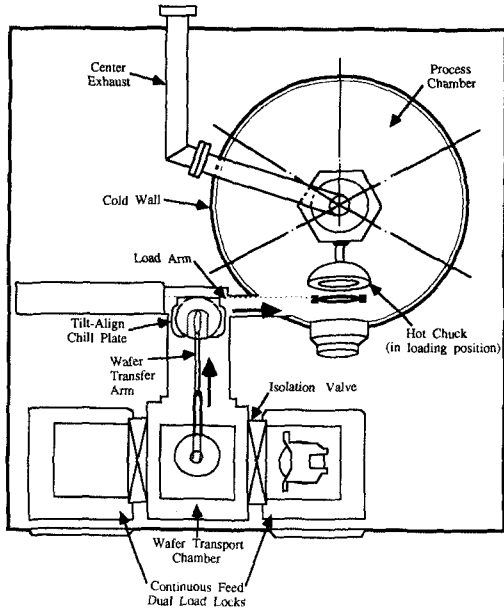


Fig. 2. Schematic representation of the LPCVD reactor for CVD W deposition.

3. 결과 및 검토

Fig. 3.은 Ar 이온에 의한 rf 스파터 에칭의 효과를 알기 위하여 TiN막 표면에 여러가지 정도가 다른 스파터 에칭을 실시하고, 그 각각에 대해 텅스텐막의 두께를 증착시간의 함수로 그린 것이다. 또한 Fig. 4.는 Fig.3.의 각 데이터의 직선의 기울기로 부터 구한 증착속도와 각 데이터의 연장선이 시간축과 만나는 점으로부터 구한 잠복기를 다시 에칭 두께의 함수로 그린 것이다. 에칭 두께가 증착속도와 잠복기에 미치는 효과는 특정한 경향을 나타내고 있지는 않다. 텅스텐 증착속도는 100Å 두께의 TiN막 표면을 rf 스파터 에칭했을 경우가 최저이며, 에칭 두께가 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 추세를 보인다. 한편, 잠복기는 에칭 두께 200Å 까지는 미소하게 감소하다가 400Å 으로 에칭 두께를 증가시킴에 따라 다시 증가하는 추세를 보인다. 일반적으로 잠복기를 감소시키는 요인 또는 인자들이 대부분 증착속도를 증가시키는 데에 반해⁶⁾, rf스파터 에칭처리는 독특하게 텅스텐막의 핵 생성 단계와 성장단계에 서로 상반되는 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다.

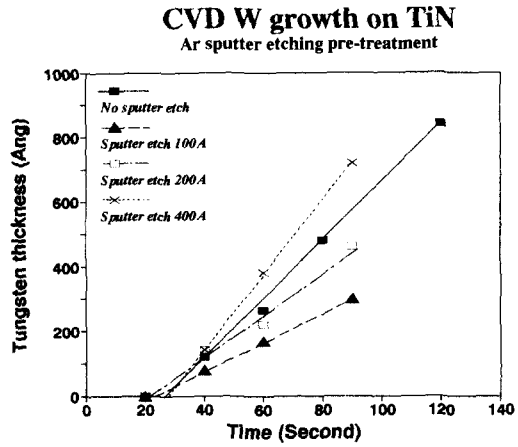


Fig. 3. Tungsten film thickness as a function of time for various Ar sputter etching pre-treatment thickness

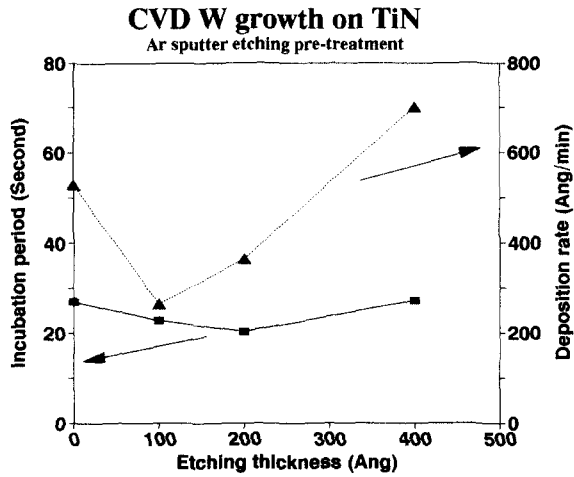
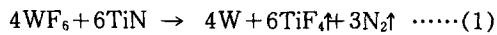


Fig. 4. Incubation period for W nucleation and deposition rate of W film for various Ar sputter etching pre-treatment thickness

Fig. 5. (a)와 (b)는 각각 Fig. 4.에 보인 것과 같이 여러 에칭 두께로 TiN 표면부를 스파터 에칭처리했을 때, TiN막의 표면과 벌크(bulk)에서의 Ti의 결합상태를 나타내는 ESCA 분석결과이며, Fig. 6. (a)와 (b)는 각각 스파터 에칭 두께에 따른 표면과 벌크(bulk)에서의 N의 결합상태의 변화를 나타내는 ESCA 분석결과이다. 여기서 ESCA 분석

에 사용된 시편은 스파터 에칭 전처리한 테이퍼 텅스텐막을 증착한 다음, 다시 텅스텐막만을 습식에칭하여 선택적으로 제거(strip)한 것이다. 먼저 스파터 에칭 전처리를 실시하면 에칭 두께에는 관계없이 표면에서의 Ti의 결합상태는 벌크에서의 그것과 다를 것을 보여 주고 있다. 벌크에서는 Ti가 질소와 결합하여 TiN의 상태로 존재함을 주 피크(peak)의 결합에너지값으로부터 알 수 있다. 그러나 표면에서는 Ti가 TiN보다는 TiF_4 , TiF_3 등의 불소화합물 상태로 더 많이 존재하는 것으로 보인다. 한편, 표면에서의 N의 결합상태는 벌크에서의 그것과 거의 같은 것으로 미루어 보아 표면에서도 TiN 상태로 존재하는 것으로 보인다. TiF_4 는 일반적으로 (1)식에서와 같이 WF_6 가 TiN에 의하여 환원될 때 반응 생성물로 얻어지는 것인데, 대부분 기화되어 날아가지만, 일부는 표면에 남아 있는 것으로 생각된다.



또한 에칭 두께, 즉 스파터 에칭정도가 증가함에 따라 Ti 피크와 N 피크共に 결합에

너지가 증가하는 방향으로 이동되는데, 이동되는 정도는 벌크보다 표면부에서 더 큰 영향을 보여 준다. 두께가 100\AA 으로부터 400\AA 으로 증가됨에 따라 TiN 표면에 대한 Ti 피크는 결합에너지가 약 458eV 로부터 약 462eV 로 이동했는데, 462eV 는 바로 Ti가 TiF_4 상태로 있을 때의 결합에너지 값이다. 이것은 에칭 두께의 증가에 따라 TiN 표면에서 더 많은 양의 TiF_4 가 생성되는 것을 의미한다. 스파터 에칭시에는 큰 운동에너지를 가진 Ar 이온이 기판표면을 치므로 스파터 에칭후의 TiN 표면은 더욱 거칠어지게 된다. WF_6 가 TiN에 의하여 환원될 때 반응생성물로 얻어지는 TiF_4 기체분자들은 스파터 에칭으로 거칠어진 TiN 표면으로부터 쉽게 탈착되지 못하여 상당량의 TiF_4 분자들이 TiN 표면에 흡착된 상태로 잔류하게 된다. 일반적으로 기판 표면에 존재하는 불순물들은 박막의 핵 생성을 조장하는 것도 있고, 방해하는 것도 있는데 TiN상의 TiF_4 의 존재는 TiN상에서의 텅스텐의 핵 생성을 방해하는 효과를 나타내는 것으로 보인다.

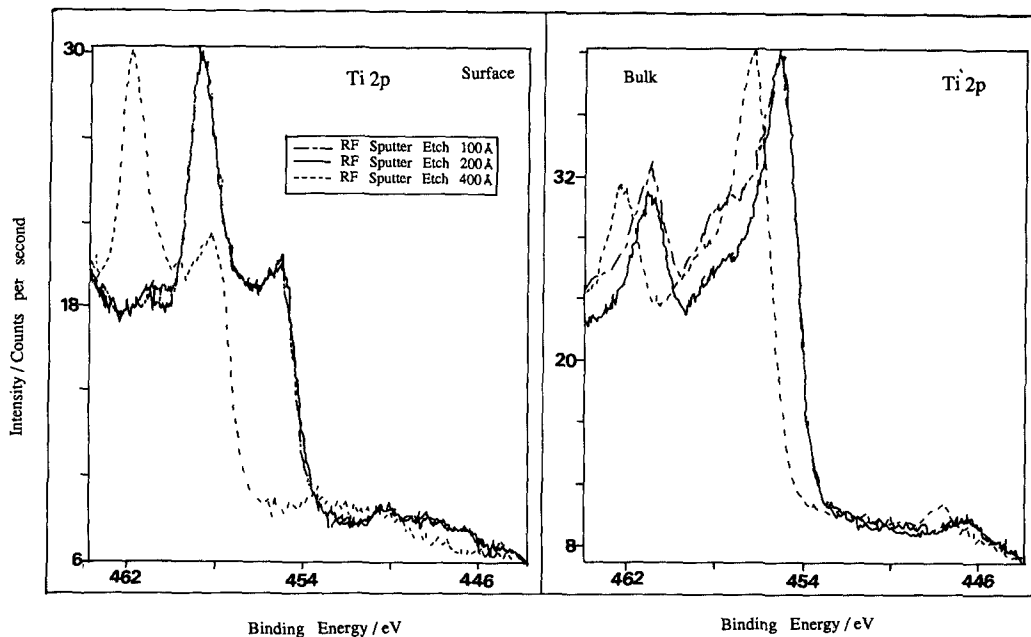


Fig. 5. Ti 2p ESCA spectrum for the surface and bulk of the reactive sputtered TiN film with various Ar^+ rf-sputter etching pretreatment thickness.

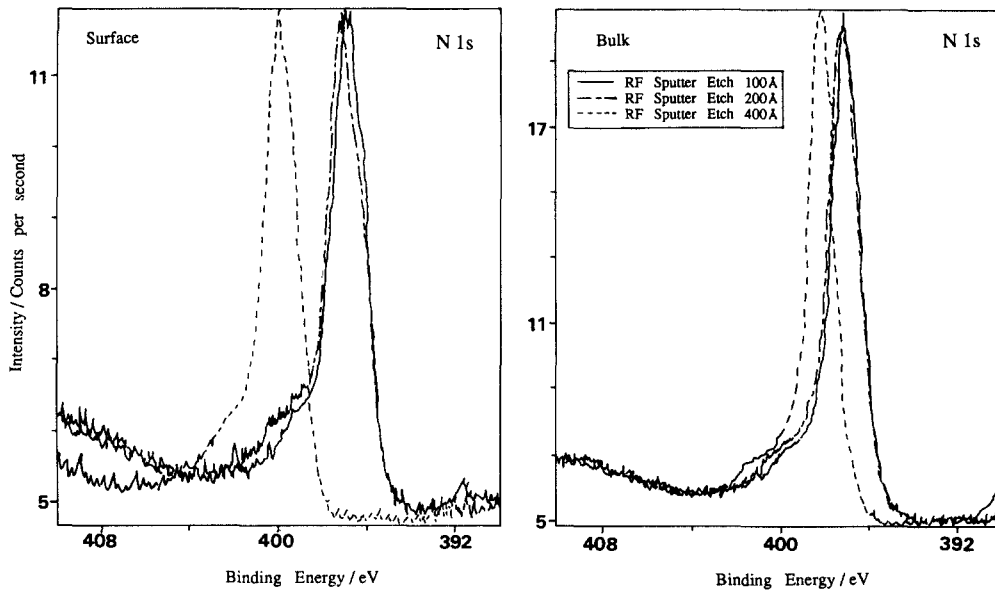


Fig. 6. Nitrogen 1s ESCA spectrum for the surface and bulk of the reactive sputtered TiN film with various Ar⁺ rf-sputter etching pretreatment thickness.

Fig. 7은 TiN 표면을 Ar 이온으로 이온주입 전처리를 했을 때 이온주입에 의한 손상 (damage) 정도가 텅스텐막의 증착 속도에 미치는 효과를 보인 것이다. 이온주입 전처리를 하지 않은 경우에는 잠복기가 약 26초인 반면, dose(Ar 이온의 농도)를 1.0×10^{13} , 5.0×10^{13} 및 1.0×10^{14} 로 하여 이온주입 전처리를 했을 경우에는 잠복기가 35~40초로 오히려 더 증가했다. 증착시간 40, 60 및 90초에 대해서만 막 두께를 측정하였으므로 확실한 경향을 말하기에는 데이터가 불충분한 점이 없지 않다. 그러나 증착시간 90초에서는 이온주입 dose가 증가할수록 막 두께가 더 두껍고, 더구나 dose가 가장 높은 1.0×10^{14} 의 경우에는 이온주입 전처리를 하지 않은 경우보다 막 두께가 더 두꺼운 것으로 미루어 보아, 증착 초기에는 이온주입에 의한 손상이 증착속도 측면에서 負의 방향으로 효과를 미치다가, 증착시간이 증가함에 따라 正의 방향으로 효과가 전환되는 것으로 생각된다. 바꾸어 말하면, TiN막표면을 Ar 이온주입으로 손상을 주는 것은 텅스텐의 핵 생성에는 불리하지만, 성장에는 유리하게 작용한다는 것이다. 일반적으로 막 증착전에 기판 표면을 이온주입 처리하

면 기판표면을 구성하고 있는 원자들의 결합이 끊어져 흡착되는 기체분자와 더 잘 반응하므로 핵 생성은 더 용이해지는 반면, 막 성장에는 이미 핵 생성된 새로운 막상에서 일어나므로 기판원자들의 결합상태에 의한 영향을 덜 받는것으로 생각된다. 그러나 본 실험의 결과는 이러한 일반적인 논리로는 설명이 안되는 것 같다.

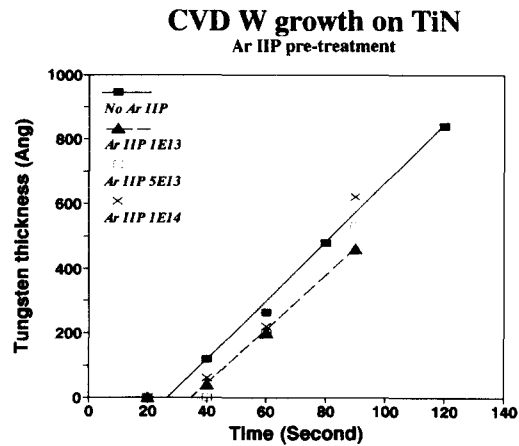


Fig. 7. Tungsten film thickness as a function of time for various Ar ion implantation pre-treatment dosages.

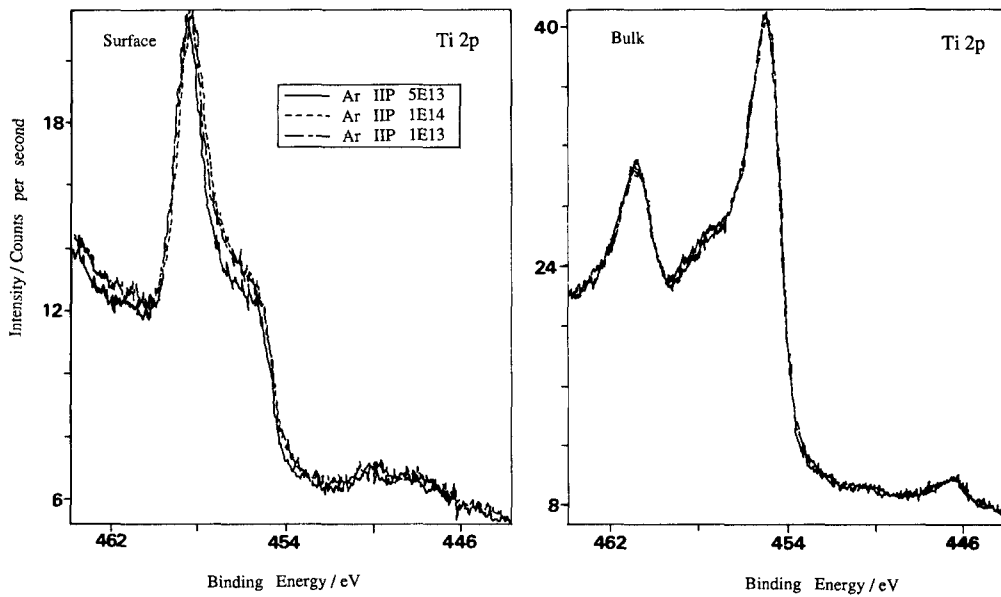


Fig. 8. Ti 2p ESCA spectrum for the surface and bulk of the reactive sputtered TiN film with various Ar ion implantation pretreatment dosages.

Fig. 8. (a)와 (b)는 각각 Fig. 7.에 보인 것과 같이 TiN막 표면에 여러가지 다른 dose를 사용하여 Ar 이온을 이온주입 전처리를 하였을 때, 표면과 벌크에서의 Ti의 결합상태를 나타내는 ESCA 분석결과이며 Fig. 9. (a)와 (b)는 이온주입 dose의 변화에 따른 표면과 벌크에서의 N의 결합상태의 변화를 나타내는 ESCA 분석결과이다. 여기서 분석에 사용된 시편 역시 이온주입 전처리한 데 이어 텅스텐막을 증착한 다음, 다시 텅스텐막만을 에칭하여 제거한 것이다. 먼저 Fig. 8. (b)로 부터 벌크에서 Ti는 TiN 상태로 존재하는 것을 알 수 있으며, Fig. 8. (a)로 부터 TiN막 표면에서는 Ti가 TiF_4 상태로 존재함을 알 수 있다. 또한 이온주입 dose를 증가시키에도 불구하고, TiN 표면에서의 Ti 원자의 결합상태는 거의 변화가 없는 것으로 나타나 있다. 그러나 Fig. 9. (a)에서 보듯이 TiN막 표면에서의 N의 피크는 이온주입 dose를 1.0×10^{13} 에서 5.0×10^{13} 으로 증가시켰을 때에는 위치에 별로 변화가 없으나, dose를 1.0×10^{14} 으로 증가시켰을 때에는 결합에너지가 증가하는 방향으로 크게 이동하였음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 8.의 결과와 연관시켜 볼 때, 이온주입시 F와 같은

불순물의 유입이나 이온주입 손상에 의하여 N 원자의 결합상태에 변화가 왔기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 이온 농도가 1.0×10^{14} 일 때의 N의 결합에너지에 해당하는 알려진 결합을 쉽게 찾을 수 없는 것으로 보아 단순한 TiN이 아닌 F등을 포함한 보다 복잡한 질소화합물 대한 N의 결합에너지가 아닐까 추정한다.

Fig. 10.은 증착공정 직전에 WF_6 , H_2 등 다른 가스들을 공급하지 않는 상태에서 SiH_4 가스만을 CVD 반응실내에 다량으로 공급하는 이른바 SiH_4 flushing 효과를 보인 것으로서, 여러가지 SiH_4 가스 유속에 대해 텅스텐막의 두께를 증착시간의 함수로 그린 것이다. 또한 Fig. 11.은 Fig. 10.의 테이타로 부터 구한 잠복기와 증착속도를 SiH_4 가스 유속의 함수로 다시 그린 것이다. SiH_4 flushing은 큰 효과는 없으나 일관성 있는 경향을 보여 주고 있다. 즉, SiH_4 가스 유속의 증가에 따라 잠복기와 증착속도가 모두 감소하는 경향을 나타내는 것이다. 이것은 결국 SiH_4 flushing 이 텅스텐의 핵 생성 단계에서는 유리한 방향으로, 그러나 성장단계에서는 불리한 방향으로 효과를 미치는 것을 의미한다. 아래의 (2)와 (3)식에

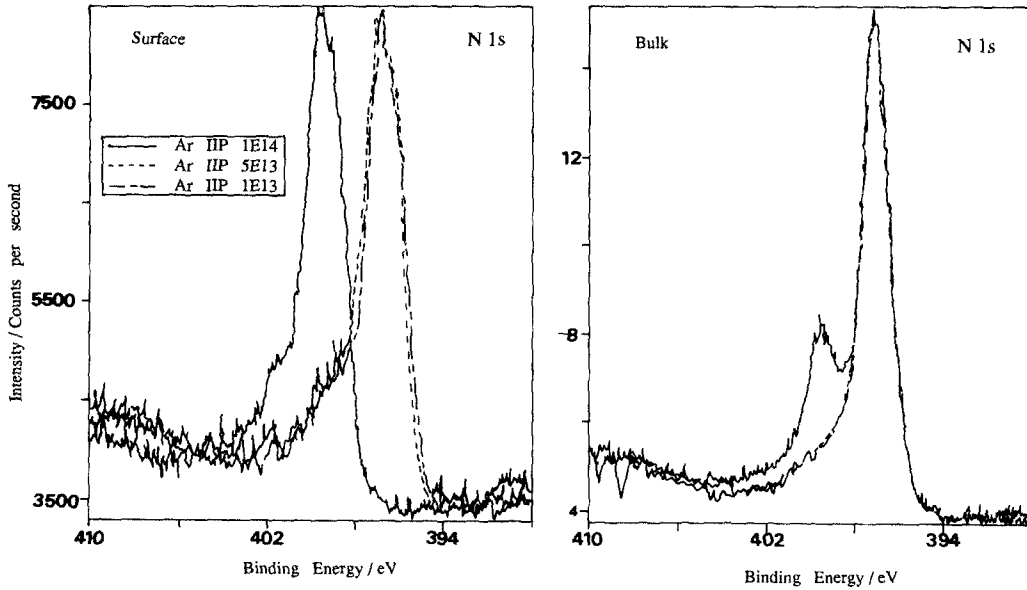


Fig. 9. Nitrogen 1s ESCA spectrum for the surface and bulk of the reactive sputtered TiN film with various Ar ion implantation pretreatment dosages.

서 보듯이 SiH₄이 TiN에 흡착되어 Ti를 생성하는, Ti가 SiH₄의 분해를 돕는 촉매작용을 함으로써 WF₆를 환원시킬 수 있는 Si Seed가 TiN막 표면에 생성되는데, 이러한 Si seed의 생성이 텅스텐의 핵 생성에는 오히려 불리하게, 그러나 성장에는 유리하게 작용하는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 이것은 Si Seed가 텅스텐막의 성장보다는 텅스텐 핵 생성에 더

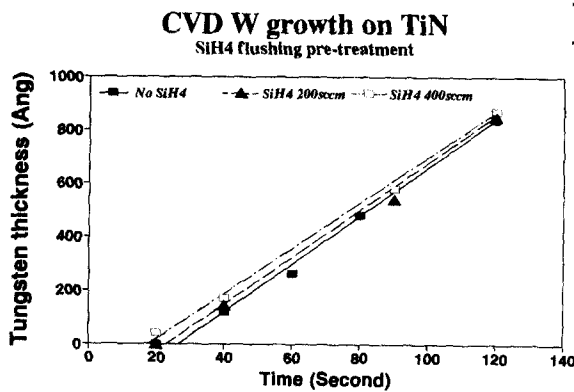


Fig. 10. Tungsten film thickness as a function of time for various SiH₄ flushing pre-treatment flow rates.

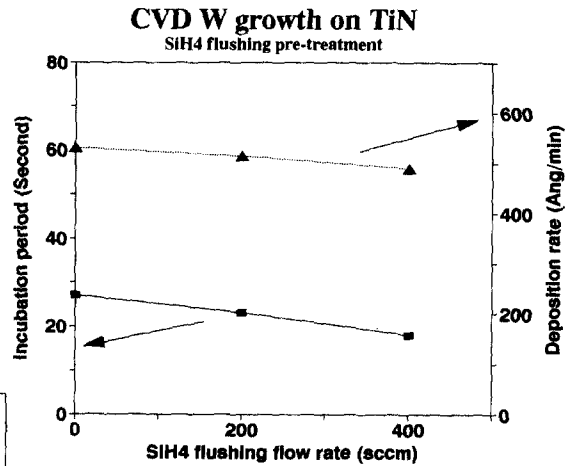


Fig. 11. Incubation period for W nucleation and deposition rate of W film for various SiH₄ flushing pre-treatment flow rates.

도움이 될 것이라는 일반적인 예측과는 상반되는 결과로서 현재로서는 설명이 잘 안되는 부분이다.

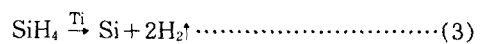
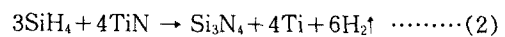


Fig. 12. (a)와 (b)는 각각 Fig. 11.에 보인 바와 같이 SiH_4 flushing 처리한 TiN막 표면과 벌크에서의 Ti의 결합상태를 나타내는 ESCA 스펙트럼이다. SiH_4 가스 유속의 증가에 따라 표면에 대한 Ti의 피크가 결합에너지가 증가하는 방향으로 이동했는데, 이것은 TiN막 표면에 Si 원자들이 흡착되어 Ti 원자들의 결합상태에 변화가 왔기 때문에 생각된다. Fig. 13. (a)와 (b)는 SiH_4 flushing 처리한 TiN막에

대한 Si 2p ESCA 스펙트럼인데, TiN막 표면에는 흡착된 Si가 존재하는 반면, 벌크 TiN에는 Si가 존재하지 않음을 알 수 있다. Fig. 12. (b)로 부터 벌크 TiN에서도 SiH_4 flushing 유속증가에 따라 Ti의 결합상태가 변하는 데, 결합에너지의 변화폭이 작고 곡선의 모양이 전체적으로 같은 것으로 보아 새로운 결합으로 바뀌는 것은 아니고 단순히 Ti와 N사이의 결합강도가 미소하게 변한 것으로 보인다.

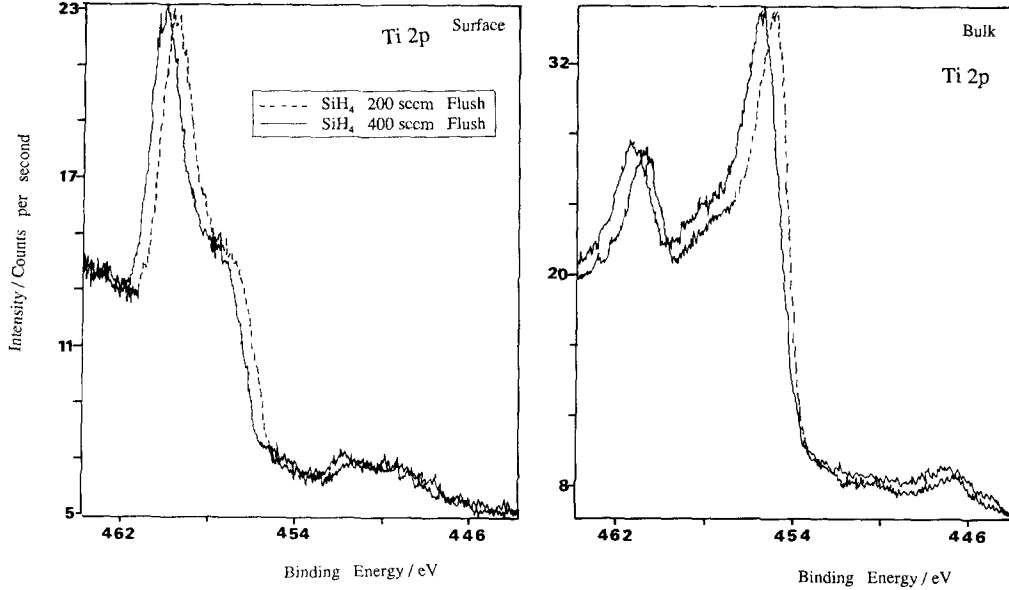


Fig. 12. Ti 2p ESCA spectra for the surface and bulk of the reactive sputtered TiN film with various SiH_4 flushing pretreatment flow rates.

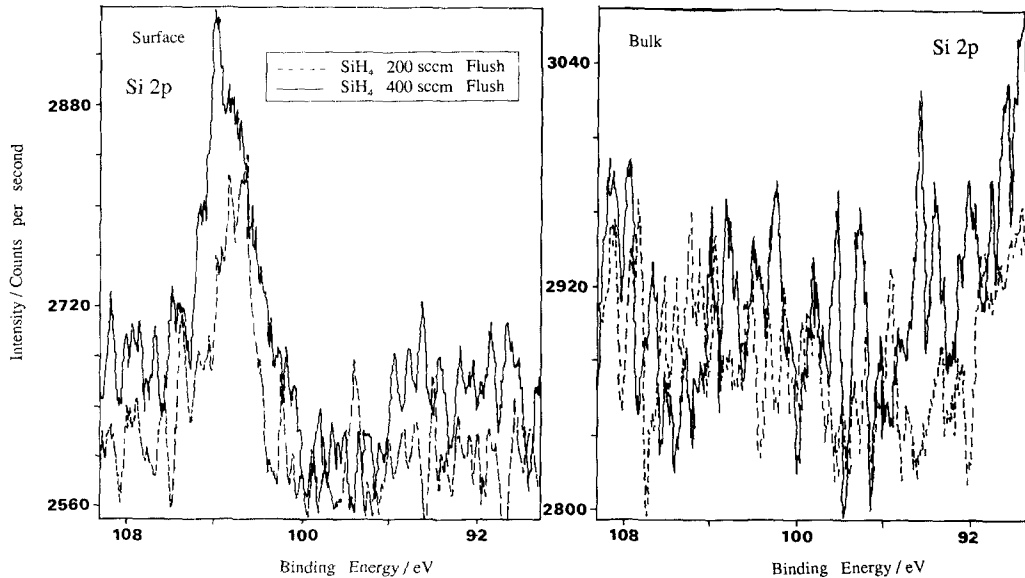


Fig. 13. Si 2p ESCA spectra for the surface and bulk of the reactive sputtered TiN film with various SiH_4 flushing pretreatment flow rates.

4. 결 론

반응성 스파터법에 의한 TiN막 위에서 SiH₄ 환원에 의하여 CVD 텅스텐막을 증착할 때, Ar rf 스파터 에칭 전처리는 에칭 두께가 200 Å 이하일 때에는 잠복기와 증착속도를 감소시키는 반면, 200 Å 이상에서는 모두 증가시킨다. 또 Ar 이온주입 전처리는 잠복기를 증가시켜 텅스텐의 핵 생성 단계에는 불리한 효과를 나타내는 반면, 증착속도를 증가시킴으로써 성장단계에는 대체로 유리한 효과를 나타낸다. 그리고 SiH₄ flushing 전처리는 잠복기를 감소시키는 면에서는 유리하지만, 증착속도를 약간 감소시키는 효과도 아울러 나타낸다.

후 기

이 논문은 1991년도 교육부 학술연구조성비(신소재연구비)에 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. H. Kotani, T. Tsutsumi, J. Komori and S. nagao, *IEDM*, p.217(1987)
3. R. V. Joshi, E. Mehter, M. Ishaq, S. Kang, P. Geraghty and J. McInerney, "*Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI/ULSI applicaaations V*", **Vol.5** p.157(1989)
4. V. V. S. Rana, J. A. Taylor, L. H. Holschwander and N. S. Tsai, "*Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application*", **Vol. 2**, p187(1986)
5. M. L. Yu, K. Y. Ahn and R. V. Joshi, "*Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI/ULSI Applications V*", **Vol.5**, p.15 (1989)
6. 김의송, 이종무, 이종길, "TiN 기판 상에서의 CVD 텅스텐의 핵생성에 관한 연구", *한국재료학회지*, **Vol. 2**, No. 2 p.110(1992)