

TiN에 대한 W의 부착특성에 관한 연구(I)

이종무 · 권난영 · 손재현* · 김형준*

인하대학교 금속공학과

*서울대학교 무기재료공학과

Studies on the Adhesion of W to TiN(I)

Chong Mu Lee, Nan Young Kwon, Jae Hyun Sone*, and Hyeong Joon Kim*

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

*Department of Inorganic Materials, Seoul National University

초 록 전면증착법에 의한 W공정에서 부착특성고양층으로 사용되는 TiN막에 대한 CVD W막의 부착특성을 인장법(pulling method)과 스크래치법(scratch method)을 사용하여 조사하고, 주사전자현미경과 반사도측정에 의한 표면거칠기측정, 응력측정 및 SIMS depth profiling 등에 의하여 그 원인을 분석하였다. 스퍼터링법으로 형성한 TiN막상에 바로 W막을 증착한 경우와 TiN막을 열처리한 후에 W막을 증착한 경우 간에 두 막간의 부착특성은 큰 차이를 보였다. 전자의 경우가 후자의 경우보다 부착특성이 더 우수한 것으로 나타났는데, 이것은 열처리하지 않은 TiN막이 열처리한 TiN막에 비해 표면이 더 거칠고, 응력수준이 더 낮으며, 열처리한 TiN막내에는 산소성분이 존재하는 반면, 열처리하지 않은 TiN막내에는 산소성분이 거의 들어있지 않기 때문이다. 또한 TiN막 두께가 증가함에 따라 응력의 증가로 인하여 TiN막에 대한 W막의 부착강도가 저하되었다.

Abstract Adhesion of W to TiN which is used as a glue layer in the blanket tungsten process has been investigated using the pulling and scratch methods and analysed using surface roughness measurements by SEM and the reflectivity measurement, the stress measurement and the SIMS depth profiling. Significant differences between the adhesion of the CVD tungsten film to the s-TiN and that to the a-TiN were found. It appeared that the former were better than the latter, which is due to the facts that the s-TiN film has a rougher surface and a lower stress level and a higher oxygen content than the a-TiN film. Also the adhesion strength was degraded with increasing the TiN film thickness because of the increase of the TiN film stress.

1. 서 론

Subhalfmicron 소자의 컨택홀(contact hole)을 메꾸는 데에 주로 사용될 것으로 전망되는 전면(blanket)텅스텐 법에서는 TiN과 같은 부착특성고양층(glue layer)에 대한 텅스텐 막의 부착특성이 충분히 양호하지 못하여 텅스텐 막이 때때로 박리(peeloff)되는 것¹⁾과 텅스텐 막의 핵생성에 대한 잠복기(incubation period)가 긴 점²⁾등이 앞으로 양산에의 적용을 위하여 해결해야 될 문제점으로 지적되고 있다³⁾.

본 연구는 CVD-텅스텐과 TiN막간의 부착

특성을 조사하는 데에 그 목적이 있다. 텅스텐막을 포함한 여러 막막들의 부착에 관한 원리는 아직 충분히 이해되지 않고 있는데, 그 이유는 부착정도를 측정하고 부착성을 평가하는 일반적인 시험방법들이 이론적으로 분석하기에 부적합하기 때문이다. 본 연구에서는 인장(pulling)법과 스크래치(scratch)법을 사용하여 TiN을 부착특성 고양층으로 사용하는 전면 텅스텐 공정개발에서 문제로 대두되고 있는 텅스텐 막의 부착강도를 정량적으로 측정함으로써 박리현상의 근본적인 원인에 대한 이해를 증진시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

본 실험에 사용된 시편의 제작과정은 Fig.1에 도시한 바와 같다. 먼저 직경 150mm, 두께 625 μ m인 P-type(100) Si웨이퍼상에 1000 Å 두께의 CVD-SiO₂막을 형성하였다. 그 다음 300 Å 두께의 Ti막을 먼저 스퍼터 증착(sputter deposition)하고 이어서 900 Å 두께의 TiN막을 반응성 스퍼터링법(reactive sputtering)으로 증착하였다. 일부 시편에서는 이 단계에서 450°C에서 30분간의 열처리를 추가하였다. 이 열처리에서는 산소가 약간 포함된 질소분 위기를 사용하였다.

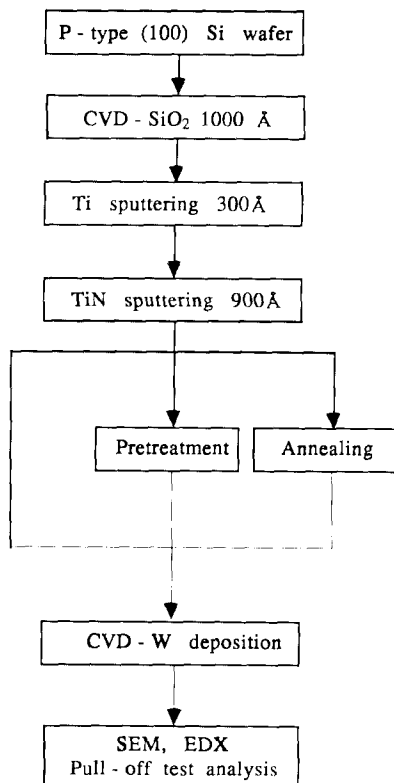


Fig. 1. Schematic representation of the process flow for CVD-W samples

텅스텐막은 Table 1의 공정조건을 표준으로 하여 증착하였으며, 필요에 따라 온도는 360-430°C, SiH₄가스 유속은 67-260sccm, WF₆가스 유속은 142-340sccm의 범위에서 변화시켰다.

이상과 같은 공정단계를 거쳐 준비된 시편들에 대한 인장시험기(pull-off tester) 및 스크래치시험기(scratch tester)를 이용하여 부착특성강도를 정량적으로 측정하고, SEM, EDX, ESCA, SIMS 등의 분석법과 Flexus사의 응력 측정자(stress gauge)에 의한 응력측정에 의하여 부착강도의 차이에 대한 원인을 분석하였다.

2.2 부착특성

완성된 시편을 일정한 크기로 자르고 여기에 3M社의 2214 에폭시로 지그(zig)의 양면에 웨이퍼를 접착한 후 182°C에서 2시간동안 경화시켰다. 부착강도 측정은 Thinius Olsen社의 pull-off tester를 사용하여 1mm/sec의 속도로 실시하였고 측정된 하중을 지그의 단면적으로 나누어줌으로써 부착강도를 구하였다⁴⁾.

또한 Swisse d electronique et de Microtechnique사의 Revetest/Automic scratch tester를 이용하여 스크래치 시험도 실시하였다. 본 연구에서 사용한 스크래치범은 diamond microindenter로 표면에 범선방향으로 하중(load)을 가한 다음 수평방향으로 이동시킴으로써 스크래치를 만들고 indenter의 진동을 음향 방출신호(acoustic emission signal)로 변화시켜 그 신호를 하중의 함수로 나타낸다.⁵⁾ 여기서 하중은 스크래치 길이가 증가함에 따라 직선적으로 증가한다. 하중이 증가함에 따라 음향 방출 신호가 일정하게 유지되다가 어느 지점에서 증가하면서 아래위로 진동하게 되는데, 처음으로 증가하는 지점에서의 하중값이 부착강도(peel strength)에 해당된다.

Table 1. Standrad CVD process parameters for W films

Temperature	Pressure	SiH ₄	WF ₆	H ₂	Ar
430°C	300mtorr	67sccm	200sccm	3400sccm	400sccm

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 텅스텐(W)막의 기판에 대한 부착강도(adhesion strength 또는 peel strength)는 인장시험기(pull-off tester)와 스크래치 시험기(scratch tester)를 사용하여 측정하였다. 본 연구의 부착특성시험에 사용한 모든 시편에 대해 스카치테이프 테스트(scotch tape test)도 시도하였으나 텅스텐막들은 한결 같이 테이프에 의하여 벗겨지지 않았으며, 따라서 부착특성에 미치는 여러요소들의 효과를 스크래치테이프 테스트를 통하여 비교 분석하는 것은 불가능하였다. 한편 스크래치 테스트법은 기판상에 존재하는 막이 단층일 때, 기판에 대한 그 막의 부착강도를 측정하는 것이 가장 이상적이다. 본 실험시편에서와 같이 다층의 박막이 존재할 때에는 어느 계면에서 박리(spallation)가 시작되었는지 불확실하기 때문이다. 그러나 본 실험시편에서는 W/TiN, TiN/Ti, Ti/SiO₂ 및 SiO₂/Si의 네 계면의 부착특성이 비교적 잘 알려져 있다. 먼저 TiN과 Ti는 같은 스퍼터링(sputtering)법으로 형성하여 연속성이 있으며 스퍼터링법으로 형성한 막의 부착특성은 CVD법에 의하여 증착한 막의 그것보다 일반적으로 훨씬 더 우수하다. SiO₂ 또한 Si를 열산화하여 형성한 막으로서 일반적으로 SiO₂/Si계면의 부착특성 또한 매우 우수하여 집적회로 제조공정에서 이 계면의 부착특성이 문제된 경우는 거의 없다. 따라서 부착특성이 문제 될만한 계면은 W/TiN과 Ti/SiO₂의 두 계면으로 압축된다. 그런데 일반적으로 어떤 금속막과 SiO₂기판간의 부착특성이 우수하려면 그 금속이 SiO₂를 환원시키고 자신은 금속산화물이 되는 반응이 자발적으로 일어날 수 있어야 한다¹⁾. Ti/SiO₂계면의 경우 Ti가 SiO₂를 잘 환원시키는 금속이며²⁾, 스퍼터링법으로 형성하였으므로, CVD-W/TiN계면의 경우보다는 부착특성이 더 우수할 것이 분명하다. 일반적으로 스퍼터링법에 의하여 형성된 박막은 막형성시 입자의 충돌 에너지가 매우 크므로 evaporation법이나 CVD법에 의하여 형성된 박막에 비해 기판과의 부착특성이 더 우수하기 때문이다. 그러므로 본 실험시편을 스크래치법으로 부착 테스트할 때, W/TiN계면에서 가장 먼저 박리가 일어날

것으로 예상할 수 있다.

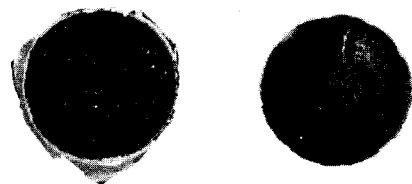
Fig. 2는 인장 시험기로 텅스텐막을 떼어낸 후의 텅스텐 막이 떨어져 나간 양상을 보이는 사진이다. TiN의 형성방법에 따라 막이 떨어져 나간 모양이 다르게 나타남을 알 수 있다. TiN을 어닐링했을 경우에는 대부분의 텅스텐막이 완전히 박리된 반면 반응성 스퍼터링한 경우에는 부분적으로 떨어져 나갔다. 이는 TiN막과 텅스텐막과의 결합력의 차이 때문인 것으로 보인다.



(a)



reactively sputtered TiN



annealed TiN

(b)

Fig. 2. Photographs of the pull-off test specimen (a) and the peeled area (b) after test.

또한 시편의 어느 계면에서 막이 떨어졌는가를 확인하기 위하여 텅스텐막이 떨어져 나간 부분과 남아있는 막을 EDX(energy dispersive X-ray analysis)를 이용하여 분석한 결과

모든 시편에 대해 W/TiN 계면에서 막이 떨어졌음을 확인하였다. Fig. 3은 EDX분석결과를 보인 것이다.

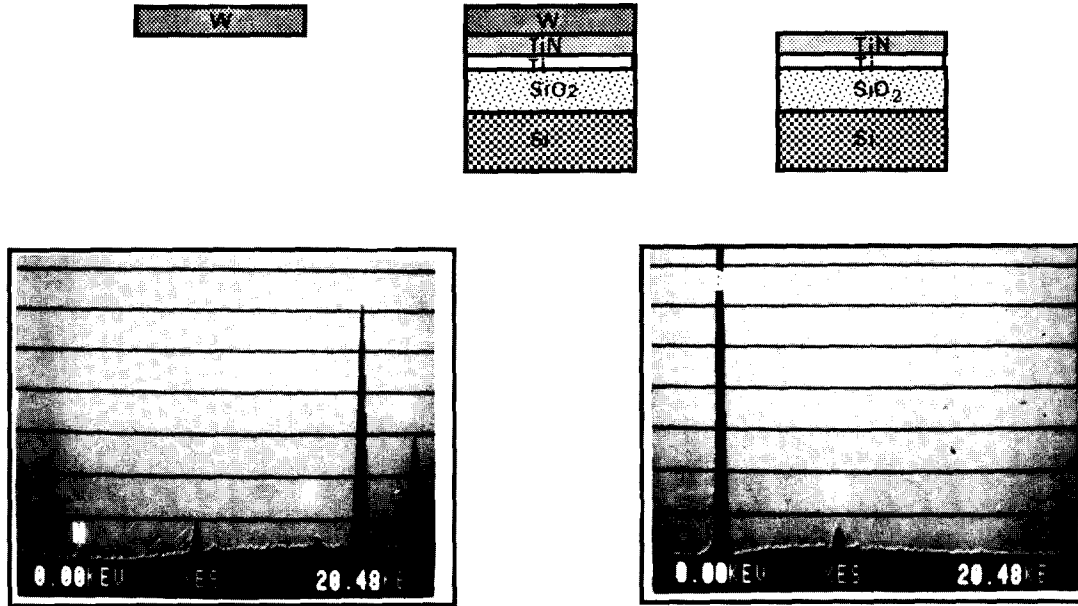


Fig. 3. EDX(energy dispersive X-ray) analysis of the peeled area

Fig. 4는 반응성 스퍼터링법으로 형성한 TiN막상에 SiH₄환원에 의하여 증착한 500Å 두께의 CVD-텅스텐막을 스크래치 테스트한 후의 형상을 보인 사진이다. 스크래치 자극중에서 밝은부분은 텅스텐막이 아직 덮혀있는 부분이며, 진한 어두운 부분은 4층의 막막이 모두 떨어져 나가 Si 기판이 노출된 부분이다. 그래프에서 유황 방출 신호가 처음으로 증가하는 위치가 스크래치에서 검은 부분이 시작되는 위치이며, 신호의 진동이 심해지기 시작하는 위치가 스크래치의 폭이 넓어지기 시작하는 위치와 일치하는 것으로 보인다.

Fig. 5는 爐에서 열처리한 TiN막상에 SiH₄ 환원에 의하여 증착한 3000Å 두께의 CVD-텅스텐막을 스크래치 테스트한 후의 스크래치 형상과 하중의 증가에 따른 유황 방출의 변화를 보인것이다. Annealed TiN(이후 a-TiN으로 표기함)의 경우에는 sputtered TiN(이후 s-TiN으로 표기함)(Fig. 4)의 경우와는 약간 다른 스크래치 양상을 보인다. Fig. 4의 s-TiN

에서는 하중의 증가에 따라 유황 방출이 처음 얼마동안 일정하게 유지되다가 킥(kink)를 나타내고, 본격적으로 박리가 일어나는 부분에서 유황 방출 곡선의 진동이 작은 진폭으로 빈번히 일어나는 반면, Fig. 5의 a-TiN에서는 유황 방출 신호가 얼마간 일정하게 유지되다가 킥없이 바로 증가하고, 박리가 본격적으로 일어나는 부분에서 큰 진동만 한 두번 나타날 뿐이다. 이것은 TiN막의 재질 차이에 기인한 것으로 추정되는데, a-TiN막내에는 爐내에서 열처리중에 막내에 유입된 산소 성분으로 인해 재질이 더 단단하고 취약(brittle)하여 박리현상이 순간적으로 일어나는 반면, s-TiN막내에는 산소성분이 거의 없으므로 a-TiN막에 비해 재질이 비교적 연하여 순간적으로 일어나지 않고 어떤 하중범위에 걸쳐서 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 반응성 스퍼터링법으로 형성한 TiN막과 또 이것을 爐에서 열처리한 TiN막상에 WF₆를 SiH₄로 환원시켜 CVD-텅스텐막을

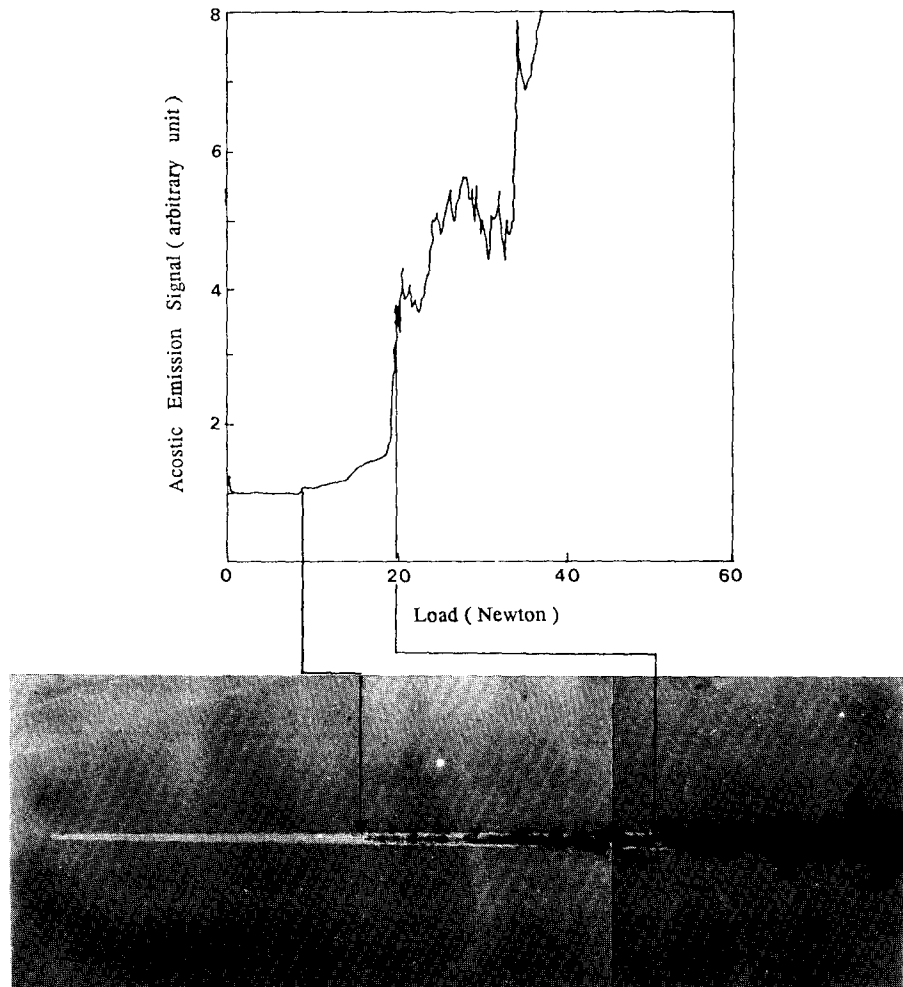


Fig. 4. Scratch morphology of the SiH_4 reduced CVD-W film with the thickness of 500\AA on the reactive sputtered TiN

형성할 때 텅스텐 막과 TiN막간의 부착강도를 TiN막 두께의 함수로 나타낸 것이다. Fig. 6의 데이터들은 인장시험법에 의하여 얻어졌으며, 스크래치 시험법에 의하여 얻어진 실험결과와도 대체로 이와 유사한 경향을 나타내었다. 두 종류의 TiN막 모두에 대해 W/TiN부착강도는 TiN막 두께의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. TiN막내의 응력은 TiN막 두께가 증가함에 따라 Fig. 7에 보인 바와 같이 대체로 직선적으로 증가하는 경향을 보이는데, 일반적으로 접촉하고 있는 두

막막의 응력은 막막바리 현상의 구동력이며, 계면에서의 응력상태가 높을수록 그 두 막막간의 기계적 맞물림효과(interlocking)가 저하되어 부착특성이 불량해진다.

또한 Fig. 6에서 s-TiN에 대한 텅스텐막의 부착강도가 a-TiN에 대한 그것보다 전반적으로 더 높은 경향을 나타내는데, 그 원인은 다음의 세가지 정도로 생각된다.

첫째, 표면 거칠기의 차이이다. 막막은 일반적으로 열처리를 거침에 따라 원자들의 표면이동에 의하여 서칠기가 감소되며, 이로인해

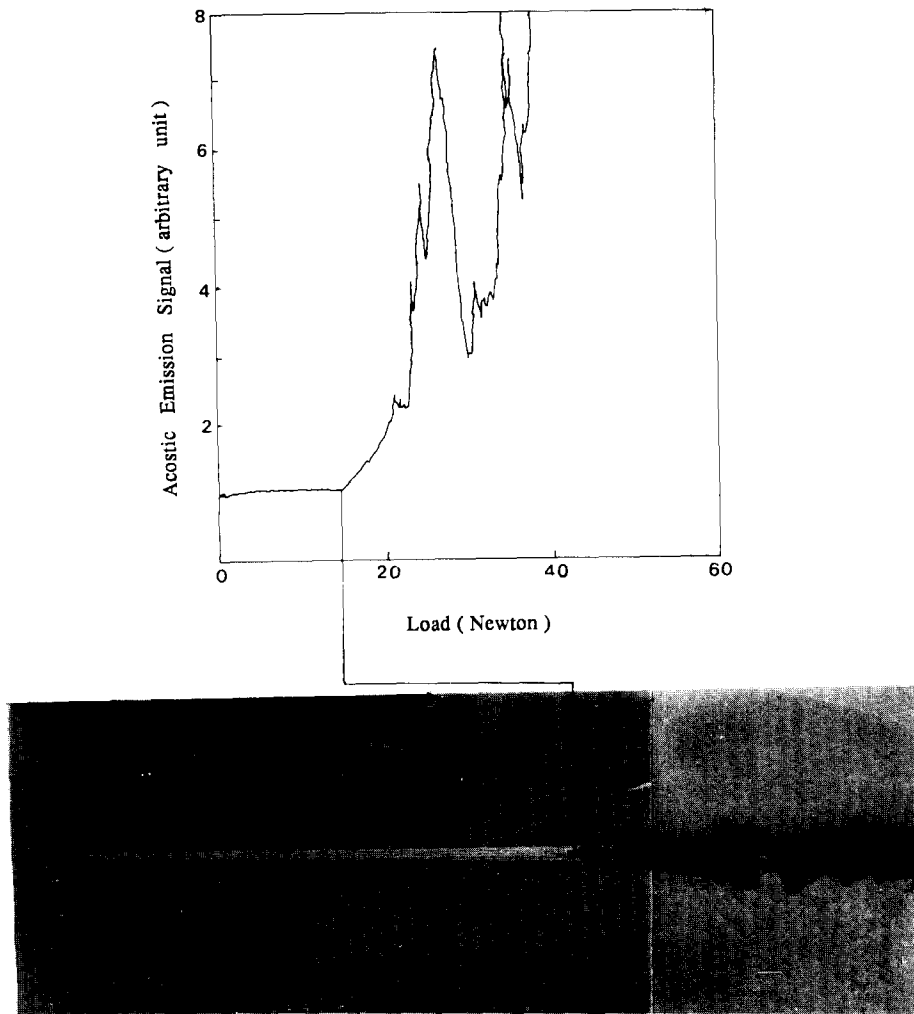


Fig. 5. Scratch morphology of the SiH_4 reduced CVD-W film with the thickness of 3000 \AA on the annealed TiN

두 박막계면에서의 기계적 맞물림효과가 저하되므로 a-TiN상에서의 텅스텐의 부착강도가 s-TiN의 경우보다 낮은 값을 나타내는 것이다. Fig. 8은 s-TiN과 a-TiN 각각의 표면에 대한 평면도((a) 및 (b))와 단면도 ((c) 및 (d))이다. Fig. 8로부터 (b)가 (a)보다 덜 거친 것으로 보아 a-TiN이 s-TiN보다 표면이 덜 거친 것을 알 수 있다. 이 경향은 단면을 유심히 관찰하면, 잘 확인할 수 있는데, (d)는 (c)보다 표면의 불니같은 미세한 요철이 적고 매끈한 편이다. 일반적으로 재료표면이

매끈할 수록 반사도가 더 낮은 데, a-TiN의 반사도가 35%로 s-TiN의 반사도 51%보다도 더 낮게 측정되어 a-TiN의 표면이 s-TiN의 표면보다 더 매끈함을 확인할 수 있었다.

물재, TiN막내의 산소성분의 유부이다. a-TiN의 경우에는 어닐링중 질소 분이기내에 불순물로 존재하던 산소가 TiN막내로 들어가 TiN막의 조성이 TiO_xN 로 바뀌어 있다. 텅스텐 막은 일반적으로 SiO_2 나 TiO_2 와 같은 산화막과의 부착특성이 매우 불량하므로 산소성분이 함유되어 있는 a-TiN에 대한 텅스텐의

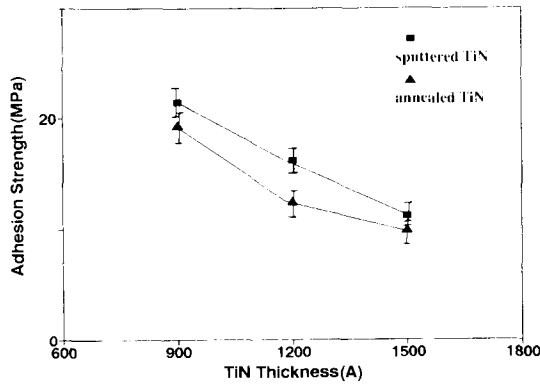


Fig. 6. Adhesion strength for the CVD-W deposited on TiN by SiH₄ reduction as a function of TiN film thickness

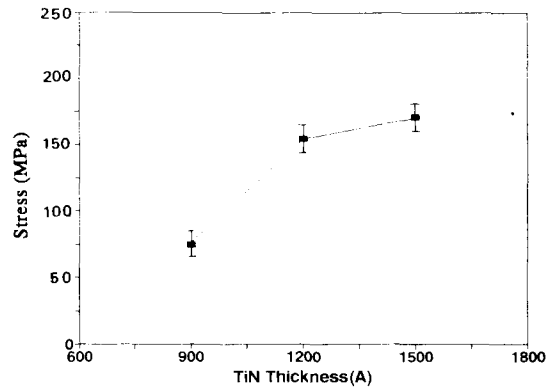


Fig. 7. Film stress as a function of TiN film thickness

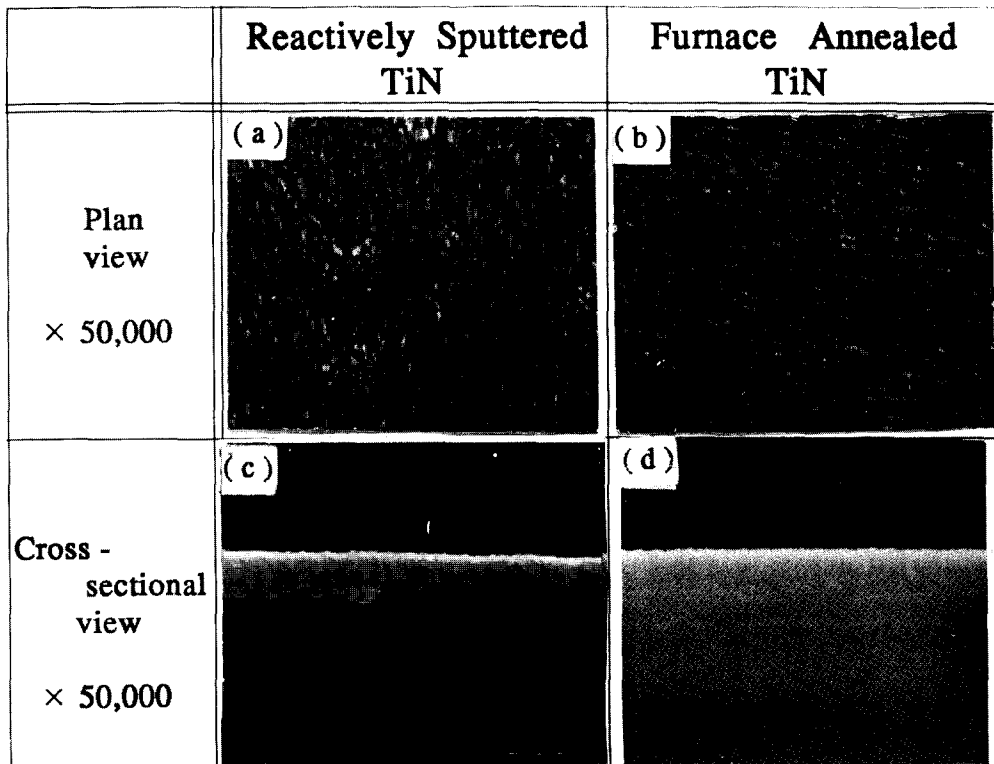


Fig. 8. SEM micrographs of TiN surfaces

부착강도가 산소성분이 거의 없는 s-TiN에 대한 그것보다 더 낫다. 일반적으로 Al/Si간의 상호확산을 억제하기 위한 barrier metal로 TiN을 사용할 경우에는 미세한 산화물임자들의 석출을 유도하기 위하여 산소를 약간 포함

한 분위기에서 TiN을 열처리하는 것이 유리하지만⁹⁾, blanket W공정에서 glue layer로 TiN을 사용할 경우에는 이러한 열처리공정은 W의 핵생성 가능한 위치를 감소시키는 효과¹⁰⁾와 W과 TiN간의 부착특성을 악화시키는 나

쁜 효과를 초래하므로 바람직하지 못한 것으로 보인다.

셋째, 응력의 차이이다. Fig. 9는 900 Å TiN (上)/300 Å Ti/1000 Å SiO₂/Si(下) 구조의 시편을 상온으로부터 850°C까지 인속 가열한 다음, 상온으로 인속 냉각하면서 응력의 변화를 Flexus社의 응력 측정장치로 조사하여 얻은 이력곡선이다. 열 주기(thermal cycle)를 거치기 전의 TiN막의 고유응력(intrinsic stress)은 1.64×10^{10} dyne/cm²에 불과했으나 열 주기를 거친 후에는 열응력이 크게 쌓여 막내의 전체 응력수준이 1.2×10^{10} dyne/cm²에 이른다. 이 전체 응력과 고유응력의 차이가 모두 열응력에 해당한다. 한편, Fig. 10은 반응성 스퍼터링 법으로 형성한 TiN막의 응력이 어닐링 온도의 함수로 나타낸 것이다. 이 경

우에는 인속가열 및 인속냉각이 아니라 400, 450, 500°C의 각각 다른 온도에서 30분씩 따로 따로 등온 열처리한 것이다. 상기 두가지 다른방법의 열처리의 경우 모두 TiN막은 열처리 공정을 거침에 따라 열응력을 받음으로써 열처리하기 전보다 더 높은 응력상태에 놓이게 됨을 알 수 있다. 일반적으로 막내의 응력이 증가함에 따라 막의 부착특성이 악화되므로 응력수준이 높은 a-TiN에 대한 텅스텐의 부착강도가 응력수준이 낮은 s-TiN에 대한 그것보다 더 낮다.

한편, 상기한 세 요인과는 반대성향을 가진 요인도 실제로 존재하는데, 그 기어도가 상기 요인들보다 더 작은 것으로 보인다. 그것은 다음에 기술하는 TiN막내에 존재하는 WF₆, WF₅, WF₂ 등의 불소화합물들이다. Fig. 11은 W/TiN/Ti/SiO₂/Si으로 구성된 시편을 SIMS 분석장비를 사용하여 깊이에 따른 성분분석을 한 것으로 (a)는 s-TiN상에 SiH₄환원에 의하여 CVD-텅스텐막을 증착한 경우에 대한 것이다. 이 그림들에서 TiN막내의 불순물로서의 불소의 함량을 티타늄(Ti) 피크(peak)높이에 대한 불소 피크(peak)높이의 비로서 구하면, (a)에서는 1.3×10^{-2} , (b)에서는 1.8×10^{-1} 으로서 (a)가 (b)의 약 100배가 된다. 이것은 s-TiN내에 함유된 불소성분이 a-TiN내의 그것보다 훨씬 더 많음을 뜻한다. 물론 여기서 불소 성분은 단일원소인 불소상태로도 존재할 수 있지만, 대부분 WF₆가 불완전 환원되어 남아있는 WF₅, WF₄, WF₂ 등으로 생각된다. 1984년 Boman과 Carlsson은 여러가지 다른 재료의 substrate 상에 증착한 CVD-텅스텐에 대한 열역학을 컴퓨터로 분석함으로써 그 부착기능을 반응생성물의 종류에 따라 분류한 바 있다¹³⁾. 이들의 보고에 의하면 WF₆의 환원중 비휘발성의 불화물(fluoride)들이 생성되는 기판상에서는 텅스텐의 부착특성이 불량한데, 이 불화물에는 WF₄가 가장 많으며 WF₅, WF₂ 등도 있을 수 있다고 한다. WF₆의 용융점(melting point)은 502°C이고 비등점(boiling pint)는 627°C이므로 온도가 증가함에 따라 더 잘 휘발하는데, 본 연구에서의 텅스텐막의 증착온도인 430°C에서는 휘발하지 않을 것으로 보인다. 또한 WF₆, WF₅, FWF₂ 등은 SiH₄ 또는 H₂와 같은 환원기체의 농도가 감소됨에

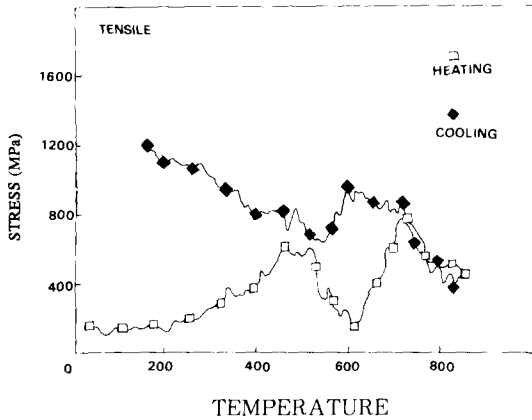


Fig. 9. Temperature dependence of stress during the annealing cycle for the reactively sputtered TiN

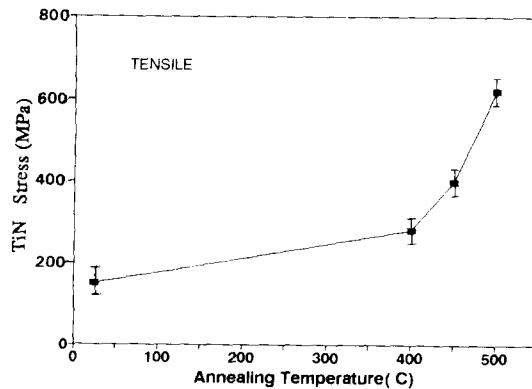


Fig. 10. TiN film stress as a function of annealing temperature

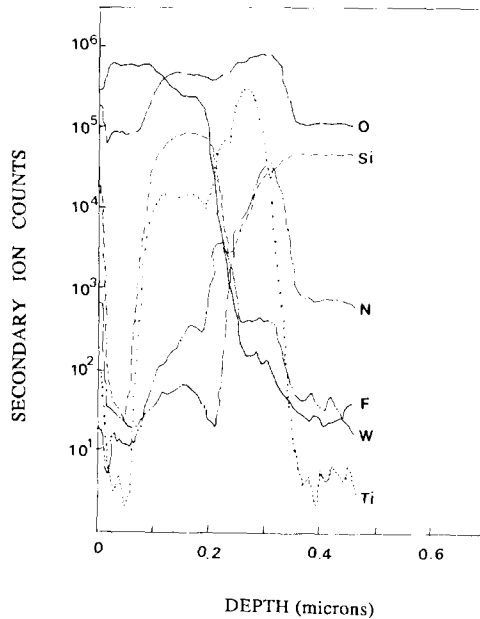


Fig. 11. a) SIMS depth profiles of the CVD-W deposited by SiH_4 reduction on the reactively sputter deposited TiN

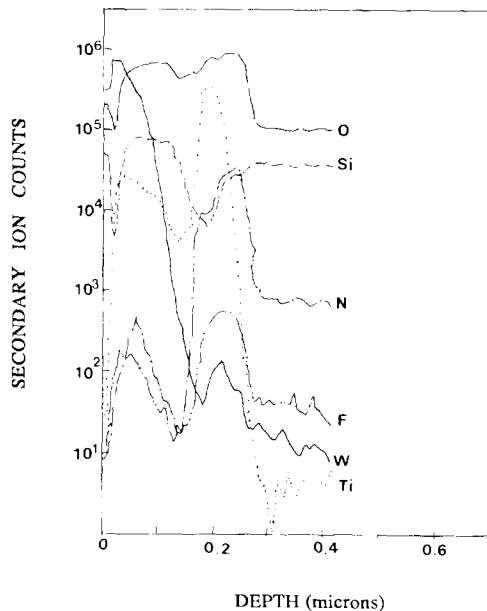


Fig. 11. b) SIMS depth profiles of the CVD-W deposited by SiH_4 reduction on the furnace-annealed TiN

따라 더욱 많이 생성될 것이므로 SiH_4 또는 H_2 의 가스 유속비의 감소에 따라 텅스텐막의 부착특성이 더욱 악화될 것으로 생각된다. 그

리나 이러한 반대 성향의 효과보다는 응력의 효과가 부착특성에 더 크게 기여하는 것으로 보인다.

4. 결 론

전면증착법에 의한 W 공정(blanket W process)에서 부착특성고양층(glue layer)으로 사용되는 TiN막과 CVD-텅스텐간의 부착특성은 TiN막을 열처리한 경우와 안한 경우간에 큰 차이를 보인다. s-TiN과 a-TiN 상에 같은 조건으로 CVD-텅스텐 막을 증착할 때 s-TiN 상에서의 텅스텐의 부착특성이 a-TiN 상에서의 텅스텐의 부착특성보다 더 우수하다. 이것은 s-TiN이 a-TiN에 비해 표면이 더 거칠고, 응력수준이 더 낮으며, a-TiN 막내에는 산소 성분이 존재하는 반면, s-TiN 막내에는 산소 성분이 들어있지 않기 때문이다. Contact barrier metal용으로 TiN을 사용할 경우에는 banler 특성을 향상시키기 위하여 산소가 약간 포함되어 있는 분위기에서 어닐링처리해주는 것이 유리하지만, TiN이 glue layer로 사용될 경우에는 이러한 TiN의 어닐링처리는 W와 TiN막간의 부착특성을 악화시키므로 바람직하지 못하다. 또한 TiN 막두께의 증가에 따라 텅스텐/TiN 부착강도가 미소하게 감소하는 경향을 나타내는데, 이것은 TiN 막두께의 증가에 따라 TiN 막내의 응력이 증가하기 때문이다.

후 기

본논문은 1992년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야) 지원에 의하여 출판되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Jucha and C. Davis, IEEE VMIC **165** (1988)
2. G.C.Smith R.J.Gale and C. Huffman, *ibid* 212
3. Pei-ling Lee, J. Cronin and C. Kaanta, J. Electrochem. Soc., **136**, **2108** (1989)
4. H.H.Busta, C.H.Tang, J. Electrochem Soc., **133**, **1195** (1986)
5. J. Sekler, P.A. Steinmann and H.E. Hintermann, Surface and Coatings Tech-

- nology, 36, **519** (1988)
6. K.L.Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc Graw-Hill, (1969).
 7. R. Singh, "VLSI Electronics Microstructure Science", vol. 15, ed., N. Einspruch, S. Cohen, and G. Gildenblat, Academic Press, Inc. (1987).
 8. S. Wolf and R. Tauber, "Silicon processing for the VLSI Era", vol. 1, Lattice press, **402** (1986)
 9. S. Kanamori, Thin Soild Films, 136, **195** (1986)
 10. E.S.Kim, C.M.Lee, J.G.Lee and H.B.Im, Materials Science and Engineering B 17, **137** (1993)
 11. Boman. Carsson, in "Chemical Vapor Deposition", ed., McD. Robinson, G.W.Cullen, C.H.J. van den Brekel, and J.M.Blocher, Jr., Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, **150** (1984)