

## X-ray 마스크용 $WN_x$ 박막 증착에 관한 연구 (I)

장철민·최병호

금오공과대학교 재료·금속공학부

### A Study on Deposition of Tungsten Nitride Thin Film for X-ray Mask (I)

Cheol Min Jang and Byung Ho Choi

School of Materials and Metallurgical Engineering, Kum-oh National University of Technology, 730-701

(1997년 10월 17일 받음, 1997년 12월 13일 최종수정본 받음)

**초 록**  $WN_x$ 는 리소그래피 마스크의 흡수체나 구소 VLSI 기술에서 금속연결의 확산방지재로써 주목을 받고 있다. RF 마그네트론 스퍼터링법으로 여러 증착변수에서 제조한  $WN_x$  박막을 고찰하였다.  $SiN_x$  멤브레인 위에 증착된 박막의 결정구조는 질소/아르곤 가스유량비 (0~30%), 가스압력 (10~43mTorr), RF 출력 (60~150W), 타겟과 기판사이의 거리 (4~8cm) 에 따라 크게 변함을 알수 있었다. 질소/아르곤 (~10%), 가스압력 (~10mmTorr), RF 출력 (~150W) 및 기판과 타겟사이의 거리 6cm에서 증착한  $WN_x$  박막은 비정질이었으며 다른 조건에서는 표면이 거친 다결정질이었다. 비정질 박막은 rms가 3.1 Å 으로 아주 매끈하여 X-선 마스크용 흡수체로써 적합할 것으로 기대된다.

**Abstract** Tungsten nitride is very attractive as absorber for X-ray lithographic mask and as a diffusion barrier for interconnecting metallization in Si VLSI technology. Microstructure of tungsten nitride films prepared by RF magnetron sputtering has been investigated as a function of deposition parameter. The crystal structure of sputtered films on silicon nitride membrane depends strongly on the  $N_2/Ar$  gas flow ratio(0~18%), gas pressure(10~43mTorr), RF power (60~150W), target-substrate distance(4~8cm). Tungsten nitride films deposited at the  $N_2/Ar$  gas flow ratio(~10%), gas pressure(~10mmTorr), RF power(~150W) and target-substrate distance(6cm) are amorphous, but at other conditions are almost rough-surfaced polycrystalline. Amorphous films are very smooth(3.1 Å rms) and expected to be excellent absorber for X-ray mask.

### 1. 서 론

광학적 리소그래피는 여러 해 동안 저렴한 비용과 패턴 형성기술이 뛰어나서 반도체 산업에 많이 사용되었으나 차세대 반도체 소자의 발전에 따라 DRAM (dynamic random access memory) 의 집적도가 높아지면서 선 폭의 조절에도 한계가 드러나게 되었다. 그 다음 단계로 광학적 리소그래피 (최소선폭 1 $\mu$ m) 에 비해 보다 높은 분해능을 가지는 전자빔 리소그래피가 개발되었으나 전자의 후방산란으로 인한 정확한 노광에 문제가 있고 주사전자빔으로 패턴을 연속 기록하기 때문에 단위시간당 패턴링을 할 수 있는 웨이퍼수에 한계가 있으므로 실용화에는 문제가 있게 되었다.

X-선을 사용한 리소그래피는 기존 리소그래피에 비해 높은 해상도와 집적성, 노광 여유도가 크고, 0.1 $\mu$ m 이하의 면지에 대한 X-선 투과도가 크므로 마스크 오염에 대한 영향이 적기 때문에 미세패터닝에 유리하므로 많은 연구가 진행되고 있다<sup>1~5)</sup>. 그러나 흡수체와 멤브레인으로 구성되어 있는 X-선 마스크는 제작과정에서 흡수체의 경우 응력조절, 0.25 $\mu$ m 이하 패턴의 정확한 이방성 식각, 강한 X-선 조사에 대한 화학적, 기계적 안정성이 필요하고 멤브레인의 경우에는 높은 투과도, 표면 평활도, 잔류응력조절등 많은

Table 1. Deposition conditions for  $WN_x$  thin films

Target	Tungsten(99.95%)
Substrate	$SiN_x/Si$
Working gas	$Ar + N_2$
Base pressure	$8 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	10mTorr ~ 43mTorr
rf-power	60W ~ 150W
$N_2$ flow ratio	10% ~ 30%
Target-substrate distance	4cm ~ 8cm
Temperature	Room temperature

어려움이 있다<sup>2)</sup>. 또한 대형 X-선 발생장치와 가격면에서 실용화에 많은 문제들이 있다. 현재 흡수체 재료로  $W^{3)}$ ,  $Ta^{4)}$ ,  $Au^{5)}$  등과 같은 물질이 사용되고 있으나, 재료의 물성 및 구조적 성질에 관한 재료공학적 연구가 미흡한 실정이다.

본 연구는 X-선 마스크 흡수체로 사용되는 W 박막에 질소를 첨가시켜 마그네트론 스퍼터링 방법으로  $WN_x$  박막을 제조하여 증착조건에 따른 미세구조변화에 대한 실험을 행하

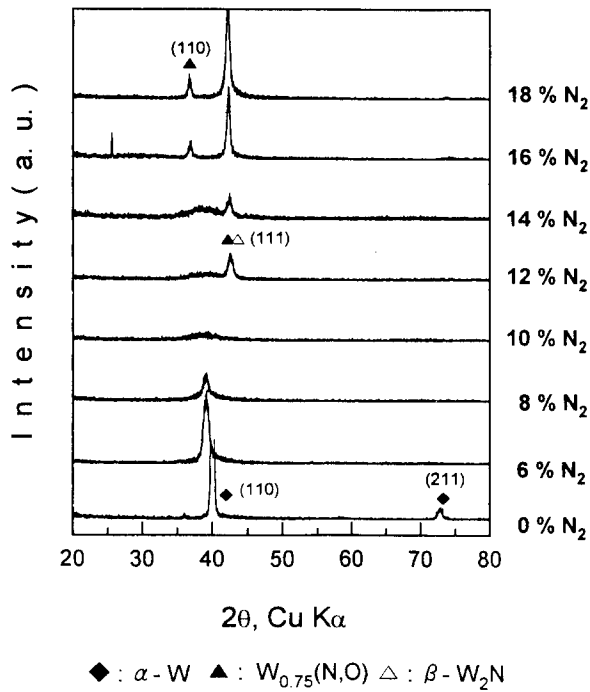


Fig. 1. X-ray diffraction patterns with various  $N_2$  flow ratio

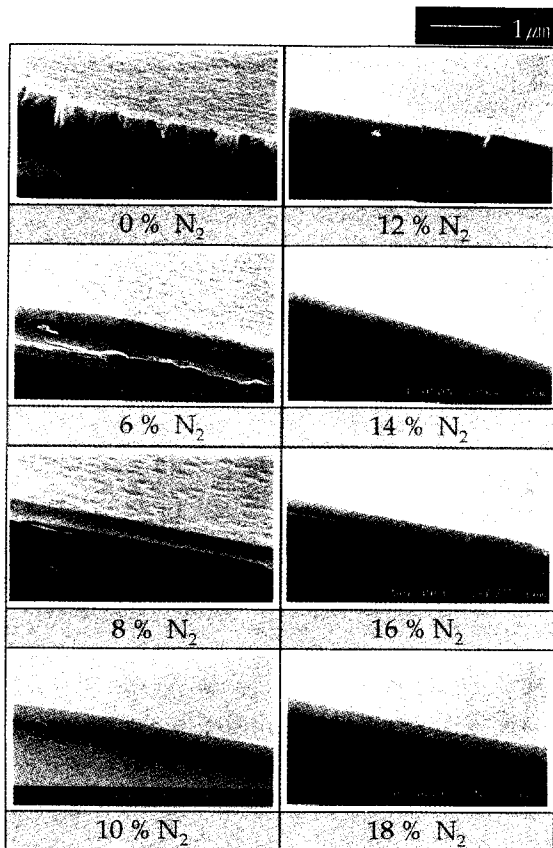


Fig. 2. SEM profiles of cross section of WN<sub>x</sub> films deposited with various  $N_2$  flow ratio.

었다. 특히 RF 출력, 주입가스의 양 및 비율, 기판과 타겟 간 거리에 따른 WN<sub>x</sub> 결정구조의 변화를 세분하여 분석

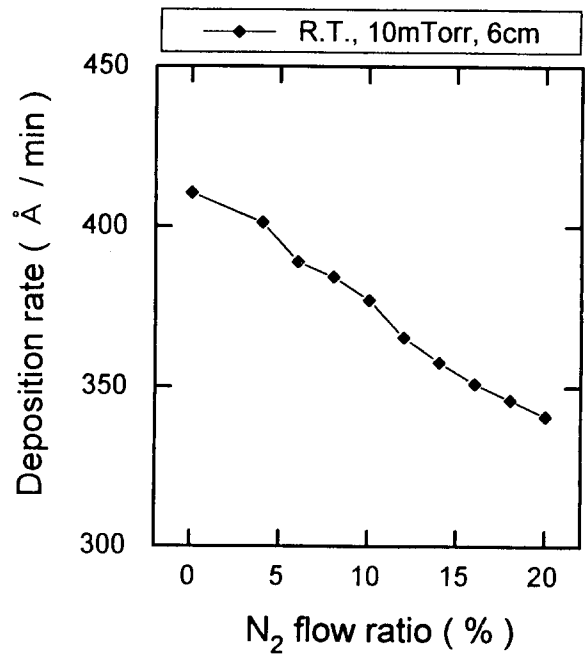


Fig. 3. Deposition rate with various  $N_2$  flow ratio.

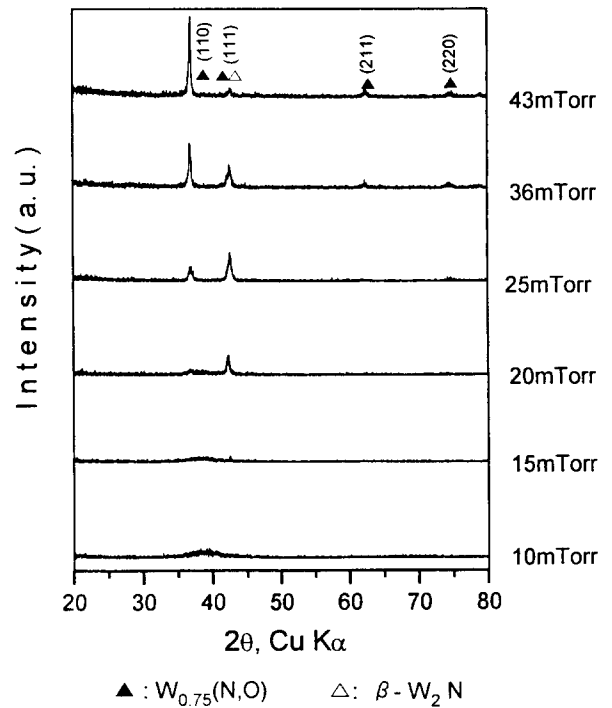


Fig. 4. X-ray diffraction patterns with various working pressure

하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서 X-선 흡수체 증착에 사용한 장비는 RF 마그네트론 스퍼터링 장치이다. 이 시스템은 로터리 펌프, 터보 펌프, RF 발생기, 타겟, 기판 홀더, 가스 주입장치, 가열장치등으로 구성되어 있고 반응장치내에는 3개의 스퍼터링 건이 120° 간격으로 위치해 있다. 스퍼터링 가스로는

99.9999% (6N) 순도의 아르곤 가스를 사용하였고 반응성 가스로는 6N 순도의 질소가스를 사용하였다. 각각의 가스 유량과 게이트 밸브의 조절로써 전체 반응기 안의 압력을 일정하게 유지하였다. 타겟과 기판을 반응기내에 장착한 후 로터리 펌프와 터보펌프를 사용하여 반응기내의 진공도를  $8 \times 10^{-6}$  Torr로 유지하였다. 초기 진공도를 유지하면서 아르곤 가스와 질소 가스를 일정비율로 주입한 상태에서 게이트 밸브로 반응기의 압력을 변화시켜가며 플라즈마를 형성시켰다. 일단 플라즈마가 형성이 되면 다시 게이트 밸브로 반응기내의 전체 압력을 조절한 후 먼저 15분간 전스퍼터링을 하여 타겟 표면에 산화물과 불순물들을 제거하고 플라즈마를 안정화 시킨 후 셔터를 열어 WN, 박막을 증착하였다. 증착이 끝나면 진공상태를 유지하면서 기판의 온도를 서서히 냉각하였다. 증착조건은 표 1에 나타내었다.

박막의 두께는 Tencor社의  $\alpha$ -step을 사용하여 측정하였

고, 막의 결정성 분석은 Rigaku社의 X-선 회절기를 사용하였다. 이때 사용한 X-선은 파장이  $1.5405 \text{ \AA}$  인 Cu-K $\alpha$  로 가속전압 35kV, 전류 20mA 에서  $\theta$ - $2\theta$ 측정을 하여 XRD 패턴을 얻었다. 박막의 미세구조를 관찰하기 위해서는 막의 표면과 단면을 주사전자현미경 (SEM, HITACHI社, S-2400) 을 사용하였고 최적조건에서의 표면 거칠기는 AFM (미국 PSI社) 을 사용하여  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  영역을 측정하였다. WN, 박막의 깊이에 따른 조성분포를 알아보기 위해 AES (Perkin Elmer社의 AEM  $\phi$ -650) 를 사용하여 표면에서 스퍼터링하면서 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 질소가스 유량비 변화에 따른 미세구조

표 1에서와 같은 증착조건에서 막의 비정질 구조를 얻기 위해서 본 실험을 수행하였다.

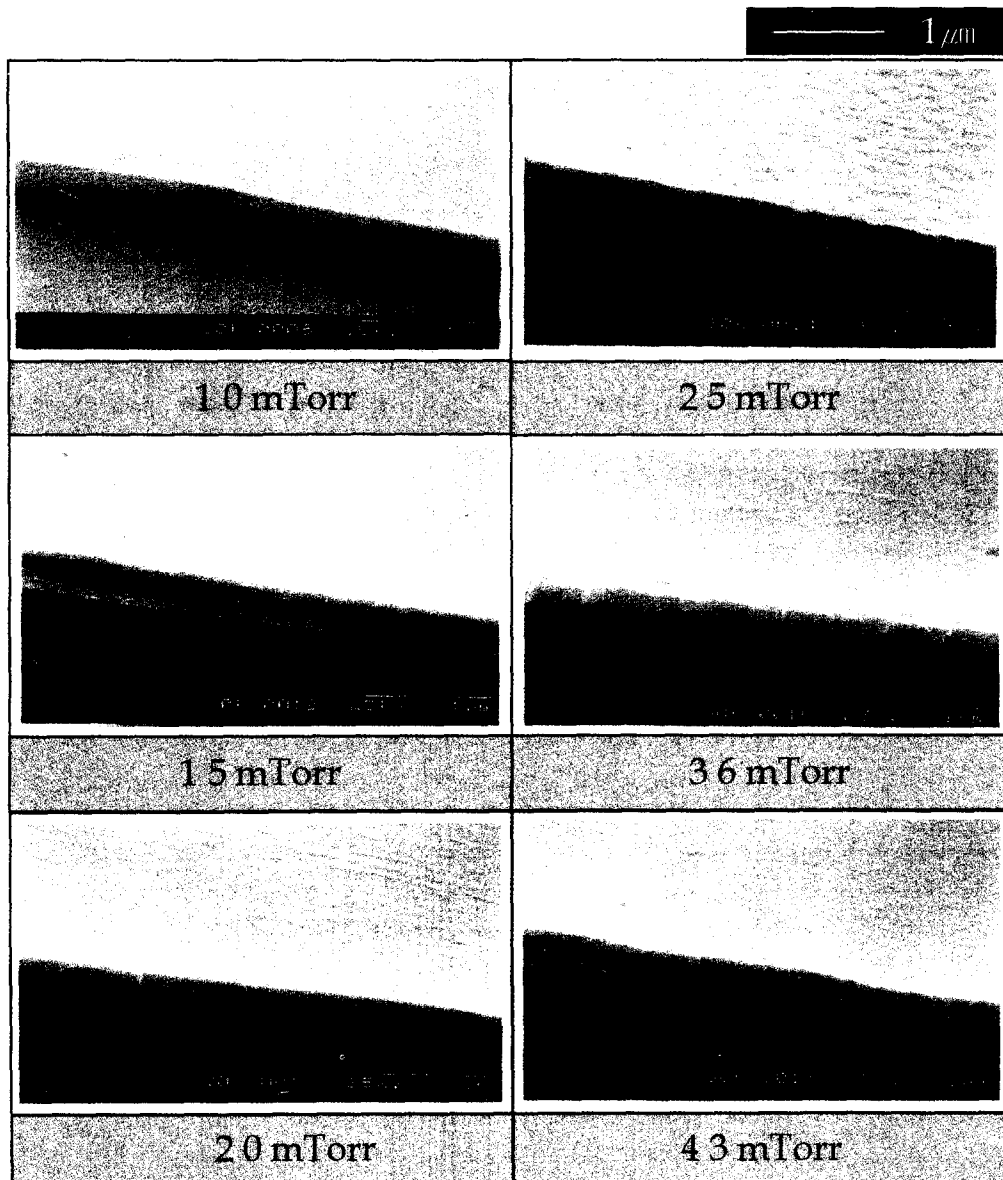


Fig. 5. SEM profiles of cross section of WN films deposited with various working pressure

그림 1은 RF 출력이 150W, 증착압력 10mTorr, 증착온도는 상온일 때 질소가스 유량비에 따른 WN, 막의 XRD 패턴변화를 나타내었다. 초기 질소가스 유량비가 0%인 경우 순수한  $\alpha$ -W이 성장하였고, 6%, 8%로 증가하는 경우에는  $\alpha$ -W의 결정화가 점차 감소하였으며 10%일 때는 비정질구조를 보이고 있다. 12%, 14%에서는 비정질과 WN, 화합물이 같이 존재하고 있음을 알 수 있었고 16%이상의 질소 유량비에서는 (110), (111)의 결정화된 WN, 화합물 피크가 생기는 것이 관찰되었다. 30% 이상의 질소유량에서는 막에 벗겨짐 현상이 일어났다. 이것은 막 내에 질소함량이 증가함에 따라 압축응력이 작용했을 것을 생각되어진다<sup>6)</sup>.

그림 2는 그림 1의 각 조건에 대한 SEM 단면사진이다. 초기 질소유량비가 0%인 순수한 텅스텐의 경우 주상정형태로 성장한 단면을 관찰할 수 있었다. 70° 경사로 관찰해보면 표면은 매우 거칠게 관찰되었다. 질소유량비가 조금씩 증가함에 따라 막의 단면과 표면의 형상이 부드러워 지는 것을 관찰할 수 있었고 10%인 경우에는 비정질막으로 증착되었는데 단면과 표면의 형상이 매우 부드럽게 관찰되었다. 질소 유량비가 18%인 경우에는 10%일때보다 단면과 표면의 거칠기가 증가하는 것이 관찰되었다. 이것은 비정질상태에서 막 내에 질소 함량이 증가함에 따라 WN, 화합물로 결정화가 일어나면서 다시 주상정형태로 성장한 것으로 생각된다. 그림 3은 질소가스 유량비에 따른 증착속도에 대한 결과이다. 질소가스 유량비가 증가함에 따라 증착속도가 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 두가지로 나누어 생각해볼 수 있다. 첫째는 일반적으로 불활성 이온(Ar+)보다 반응성 가스이온(N+)이 스퍼터링효율이 낮으므로 전체 가스중에 반응성가스 이온이 차지하는 비가 많을수록 증착속도가 감소하게 된 것으로 생각된다<sup>7)</sup>. 두번째는 반응성 가스 이온이 플라즈마내에 많게 되면 텅스텐 타겟 표면과 서로 반응하여 표면에 WN, 화합물을 형성하게 되므로 역시 증착속도를 떨어뜨리게 된 것으로 생각된다<sup>8)</sup>.

3-2 전체압력의 변화에 따른 미세구조

그림 4는 질소가스 유량비 10%에서 RF 출력이 150W, 증착온도는 상온일 때 증착압력의 변화에 따른 WN, 막의 XRD 패턴변화를 비교하였다. 증착압력의 변화는 펌프와 챔버사이에 있는 밸브를 조절하므로써 변화시켰다. 압력을 10mTorr에서 25mTorr까지 변화를 시켰을때는 WN, 화합물의 결정화가 (111) 면으로 우선배향을 하였고 그 이상의 압력에서는 (110) 면으로 우선배향성이 바뀌었다. 그림 5에서는 그림 4의 각 조건에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 질소가스 유량비 10%일 때 증착압력이 25mTorr까지 증가하면서 막의 표면과 단면의 거칠기가 증가됨을 관찰할 수 있었고 그 이상에서는 거칠기가 다소 감소하다가 다시 증가하는데 이것은 앞에서의 XRD 패턴에서 보았듯이 막의 우선배향성이 (111)에서 (110)으로 바뀌면서 생겨난 것으로 생각된다.

증착압력 변화에 따른 증착속도 변화는 질소함량이 증가됨에 따라 막에 응력이 증가하여 20mTorr 이상의 막에서는

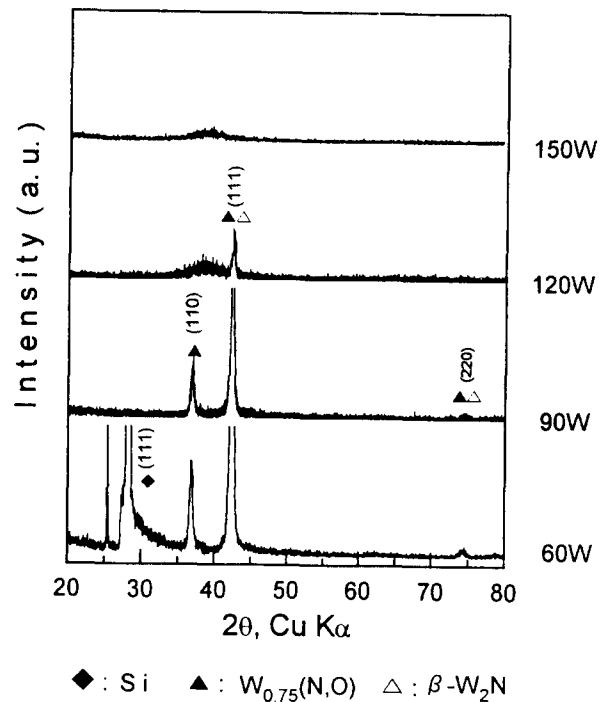


Fig. 6. X-ray diffraction patterns with various rf-power

벗겨짐 현상이 일어났다. 앞에서와 마찬가지로 반응기에 질소가스양이 많아지면 서 텅스텐 타겟 표면에 WN, 화합물을 형성하게 되어 역시 증착속도를 떨어뜨리게 되므로 증착속도도 선형적으로 감소하였다.

3-3 RF-출력변화에 따른 미세구조

질소유량비 10%, 증착압력 10mTorr에서 증착온도는 상온일 때 RF-출력변화에 따른 WN, 막의 XRD 패턴변화를 비교한 것이 그림 6이다. 그림 6을 보면 RF-출력이 60W에서 150W로 증가함에 따라 WN, 막의 결정성이 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 RF-출력이 증가할 경우 증착속도가 증가하므로 타겟 표면의 원자가 충분히 질화되지 못한 상태에서 스퍼터링이 된다. 그래서 낮은 RF-출력에서보다 WN, 화합물의 결정성이 적게 나타나게 된 것으로 생각된다. RF-출력이 60W인 경우, Si 피크가 새로이 나타났는데 이는 낮은 증착속도로 막이 얇게 증착되어 그결과 X-선이 투과하여 Si가 검출된 것으로 생각된다. 그림 7은 그림 6의 각 조건에 대한 SEM 사진이다. RF-출력이 증가되므로 막의 표면과 단면의 거칠기가 감소됨을 관찰할 수 있다. 그 이유는 RF-출력을 증가시키므로 WN,의 결정화가 감소함에 따라 주상정 구조가 없어지는 것으로 생각된다.

3-4 기판-타겟사이 거리변화에 따른 미세구조

질소유량비 10%, 증착압력 10mTorr, RF-출력 150W 상태에서 이번에는 기판과 타겟사이의 거리를 변화시켰을 때 미세구조 변화를 살펴보았다. 그림 8은 T-S거리변화에 따른 WN, 막의 XRD 패턴변화를 비교하였다. T-S거리가 6~8cm에서는 비정질화된 XRD 패턴을 얻을수 있었다. 그러나 4cm에서는  $\alpha$ -W peak이 얻어졌는데 이것은 타겟과 기판간의 거리가 너무 짧아서 스퍼터된 원자들이 매우

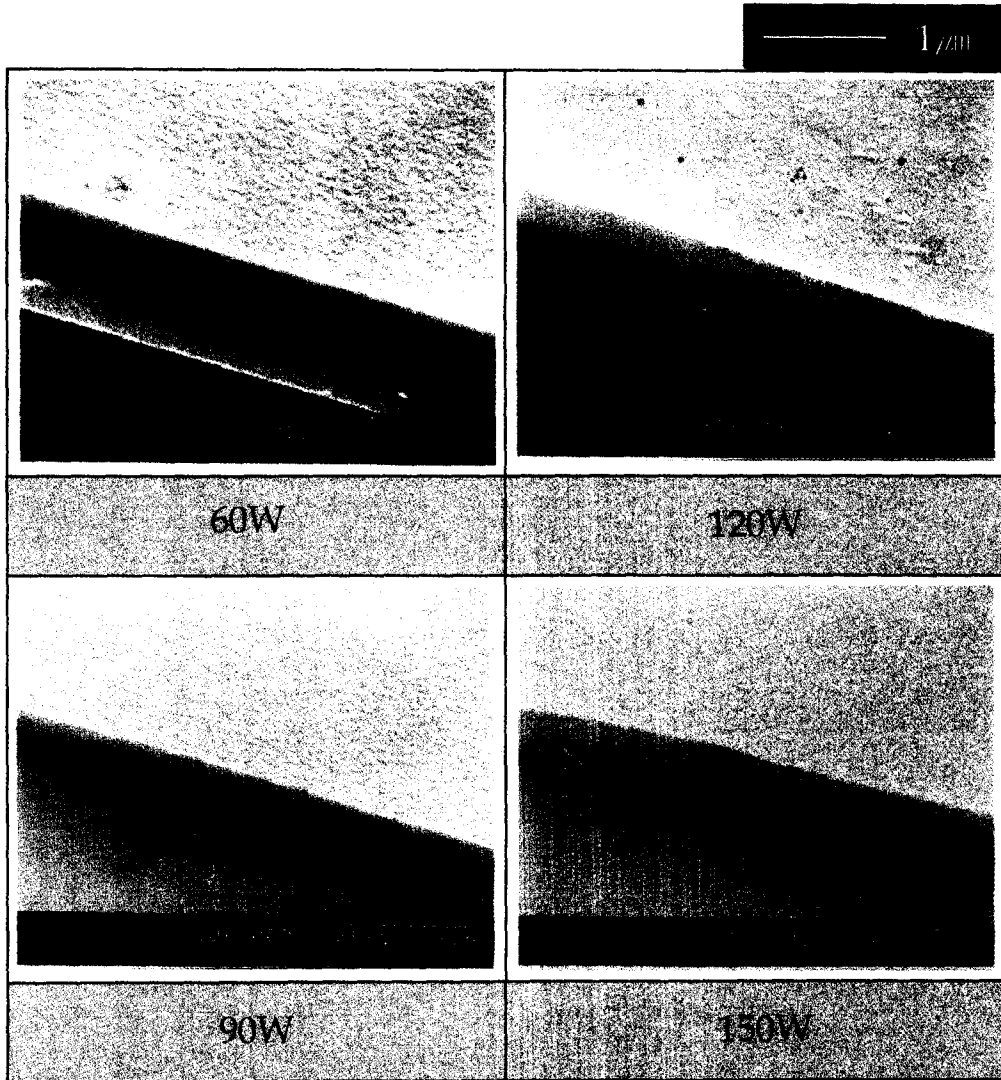


Fig. 7. SEM profiles of cross section of WN, films deposited with various rf-power

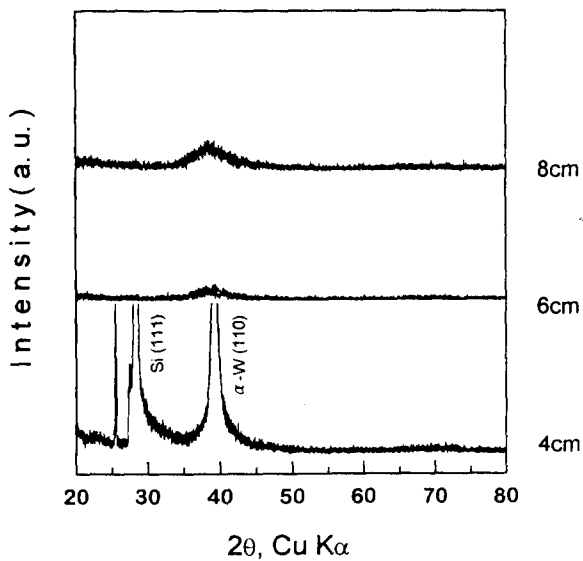


Fig. 8. X-ray diffraction patterns with various distances

큰 운동에너지로 기판에 도달하면서 질소가스와 반응할 여유 없이 막에 증착이 된 것으로 생각된다<sup>9)</sup>. 그림 6에서와 같이 거리 4cm에서 Si 피크가 나타났는데 이것은 기판과 타겟사이에서 거리가 너무 짧아서 운동에너지가 매우 큰 스퍼터 종들이 막에 손상을 주면서 불균일한 막을 형성시켰기 때문으로 생각된다. 이것은 그림 9의 SEM 사진으로부터 확인이 되었다. 거리가 4cm일때는 손상을 입은 막이 관찰되었고, 6cm에서는 균일하고 부드러운 막이 관찰되었다. 8cm의 거리에서는 약간의 거친 표면과 단면이 관찰되었다.

#### 3-5 비정질 WN, 박막의 표면 평활도

비정질 WN, 박막의 표면 평활도와 순수한 W막의 평활도를 3차원의 형상으로 나타낸 것이 그림 10이다. 그림 10을 보면 (a)는 RF-출력 150W, 질소유량비 10%, 증착압력 10mTorr, 타겟과 기판간의 거리 6cm, 상온에서 증착된 막의 표면을 나타낸것이고 (b)는 RF-출력 150W, 질소유량비 0%, 증착압력 10mTorr, 타겟과 기판과의 거리 6cm, 상온에서 증착된 α-W 막의 표면을 나타낸 것이다. (a)의

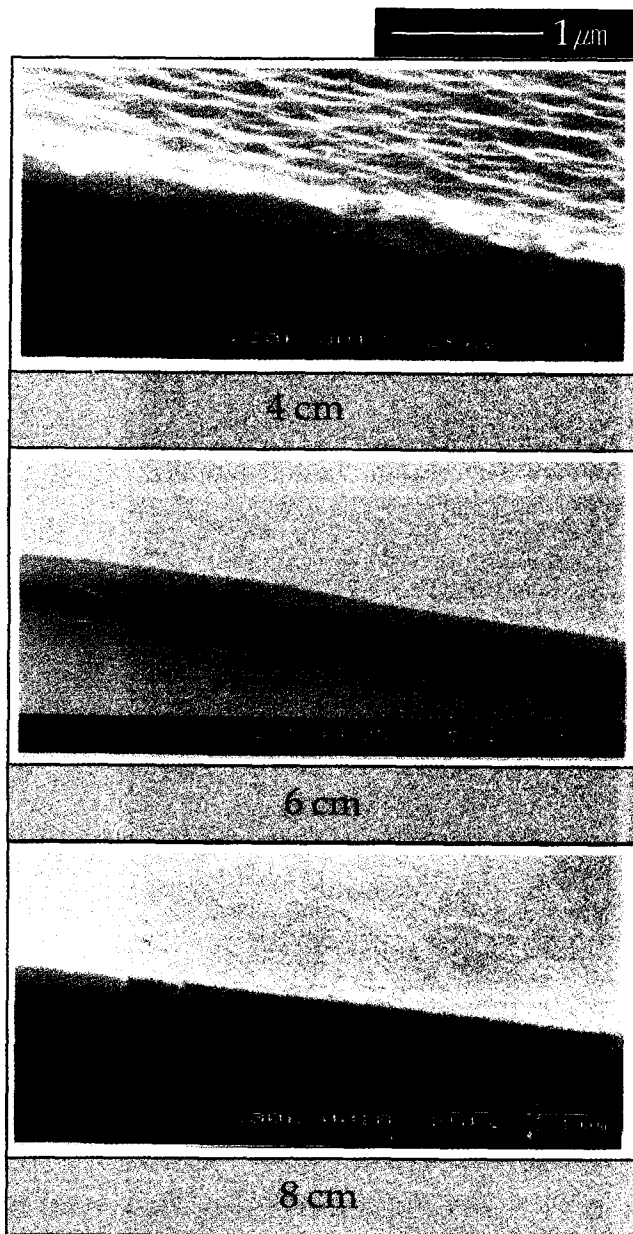


Fig. 9. SEM profiles of cross section of WN, films deposited with various target-substrate distance

경우 rms (root mean square) 거칠기가 3.1 Å로 매우 부드러운 막임을 확인할 수 있다. 반면에 (b)의 경우 rms 거칠기는 36 Å으로 매우 거친 막임을 알 수 있다. 따라서 X-선 흡수체 증착시에 질소유량비에 따라 표면의 형상이 매우 크게 변함을 알 수 있었다.

3-6 WN, 박막조성의 깊이에 따른 분포

그림 11은 비정질 WN,막의 깊이에 따라 분포되어 있는 성분에 대한 AES로 분석한 자료로 WN,막내에 텅스텐과 질소의 함량이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있고, 따라서 스퍼터링시 형성되는 박막의 정량화학적 존재하는 것으로 분석되었다.

4. 결 론

1) Reactive 가스인 질소의 유량비가 증가함에 따라 텅

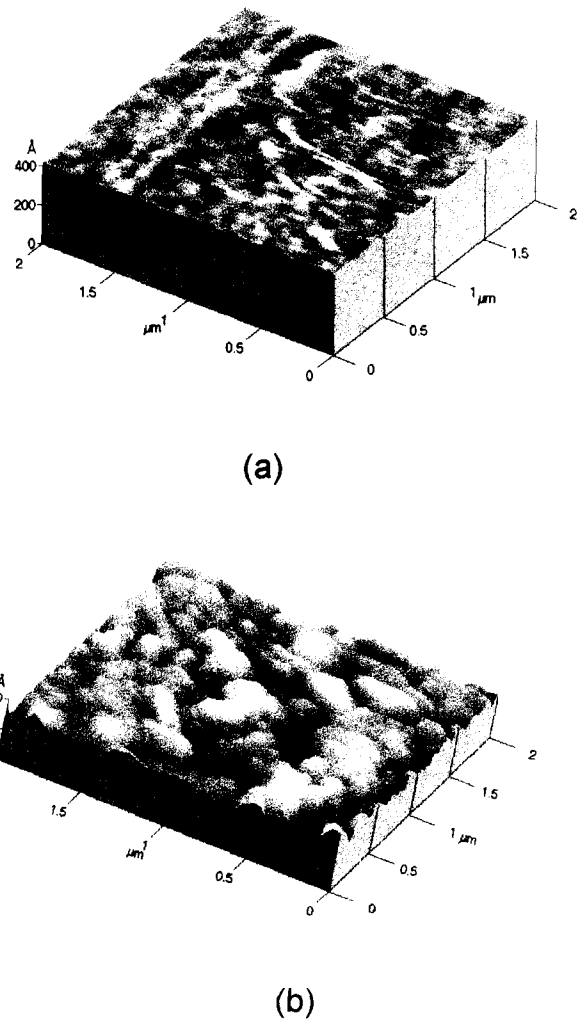


Fig. 10. AFM 3-dimensional images of WN, thin films (a) 150W, 9/1, 10mTorr, 6cm, R.T. rms=3.1 Å (b) 150W, 10/0, 10mTorr, 5cm, R.T. rms=36 Å

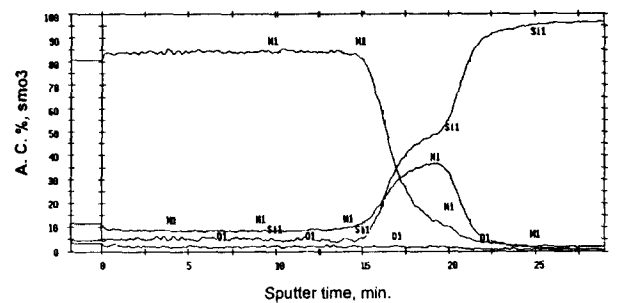


Fig. 11. AES depth profile of deposited WN, film. 150W, 9/1, 10mTorr, 6cm, R.T.

스텐의 결정성이 감소하였고 10%에서는 비정질 구조를 얻었으며 그 이상의 유량비에서는 WN, 화합물 결정이 형성되었다.

2) 증착압력이 10mTorr일때는 비정질막이 형성되었지만 그 이상으로 증가할수록 WN, 화합물이 결정화가 되었는데 이것은 반응기안에 아르곤과 질소의 혼합가스가 머무르고 있는 양이 많아지게 되므로 더 많은 질소이온이 막내에

존재하게 되면서 WN, 화합물이 형성된 것으로 생각된다.

3) RF-출력이 낮은 경우에는 텅스텐 타겟에 원자가 스퍼터링되기 전에 플라즈마내에서 여기된 질소이온과 반응하여 질화가 일어나므로써 WN, 화합물자체가 스퍼터링되었기 때문에 결정성이 있는 막으로 성장한 것으로 생각되어지고 RF-출력이 증가하게되면 타겟표면에 질화가 일어나기전에 타겟원자가 먼저 스퍼터링이 되어서 결국 막에서는 WN, 화합물의 결정성을 떨어지고 질소이온은 W박막에 고용되므로 150W에서는 비정질이 된 것으로 생각된다.

4) 기관거리가 8cm일때는 약간 결정화된 막을 관찰할 수 있었고, 6cm에서는 비정질막을 얻을 수 있었다. 4cm일 때는 타겟과 기관과의 거리가 너무 가까워서 플라즈마내에 있는 모든 종들이 운동에너지가 높게되므로 타겟에서 스퍼터된 텅스텐 원자는 질소이온들과 결합할 여유없이 바로 막에 증착이 된 것으로 생각된다. 또한 플라즈마 밀도가 매우 높으므로 운동에너지가 높은 많은 종들끼리 산란이 발생하면서 막에 많은 손상을 준 것으로 생각된다.

이와 같은 결과로부터 질소유량비 10%, 증착압력 10mTorr, RF-출력 150W, 기관과 타겟사이의 거리 6cm에서 증착된 막이 미세패턴에 유리한 비정질 WN, 막을 얻을 수 있었다. 그 막의 조성은 깊이에 따라 균일하게 분포되어 있음을 AES를 통해 확인하였고 rms=3.1Å의 매우 우수한 막을 얻게 되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 교육부 반도체분야 학술연구 조성비(과제번호: ISRC 96-E-5006)에

의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Martin C. Peckerar and Juan R. Maldonado, PROCEEDING of The IEEE, **81** (9), SEPTEMBER 1248 (1993)
2. Juanr. Maldonado, Journal of Electronic Materials, **19** (7), 699 (1990)
3. Masamitsu Itho and Masarn Hori, J. Vac. Sci. Technol. B9(1) Jan/Feb 165 (1991)
4. Masatoshi ODA, Akira OZAWA, Shigehisa OHKI and Hideo YOSHIHARA Jpn. J. Appl. Phy. **29** (11), Nov. 2616 (1990)
5. B. Kebabi and C. Khan Malek, J. Vac. Sci. Technol. B9(1) Jan/Feb 154 (1991)
6. E. Kalawa, F.C.T. So, X-A., Zhao and M-A. Nicolet, Mats. Research Soc. Proc., 311 (1987)
7. Brian Chapman, 'Glow discharge processes', A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION 243 (1980)
8. R. Behrisch and K. Wittmaack, 'Sputtering by particle Bombardment (III)', Springer-Verlag, 358 (1991)
9. Stephen M. Rossnagel, Jerpome J. Cuome, William D. Westwood, 'Handbook of plasma processing Technology', NOYES PUBLICATIONS, 341 (1990)