

나노트라이볼로지 분석을 이용한 W-N 나노박막의 표면 물성 연구

김수인 · 이규영 · 김주영 · 이창우*

국민대학교 물리학과, 서울 136-702

(2011년 8월 5일 받음, 2011년 9월 29일 수정, 2011년 10월 6일 확정)

최근 연구 중인 소자들의 크기가 점차 나노 크기를 가짐에 따라서 나노 영역에 대한 물성 분석 연구의 필요성이 대두되고 있다. 특히 나노 크기를 가지는 소자에 대한 기계적 특성은 기존의 마이크로 이상의 소자와는 다른 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다. 그러나 이러한 나노 크기에 대한 연구에서 대부분을 차지하는 분광학적, 전기적 방법은 측정 영역 한계와 일정 깊이에 대한 평균적인 정보를 제공하게 된다. 본 연구에서는 나노트라이볼로지 분석의 대표적인 Nano-indenter 분석을 통하여 박막의 수 혹은 수십 나노 미만의 영역과 깊이에 대한 물리적 및 기계적 물성을 연구하였고, Scanning Probe Microscopy를 이용하여 시료 표면 형상을 분석하였으며, 이를 기반으로 수십 나노 이하 두께를 가지는 W-N 확산방지막에 대한 연구를 실시하였다. 연구 결과에 의하면, 박막의 표면 나노강도는 증착 중 질소 유량에 따라서 57.67 GPa에서 9.1 GPa로 급격한 감소가 나타났고, 또한 탄성계수 역시 575.53 GPa에서 178.1 GPa로 감소되는 것을 확인하였다.

주제어 : 확산방지막, W-N 박막, 나노인텐터, 주사탐침현미경

I. 서 론

반도체 소자의 집적도 증가는 필연적으로 박막의 두께 및 선폭의 감소를 요구하게 된다. 박막의 물성을 분석하기 위하여 대부분의 연구에서는 박막의 전기적 및 분광학적 방법을 이용한 분석을 실시하고 있다. 하지만 이러한 분석 기법은 상부 전극의 크기, 분광학의 초점 크기 및 투과도에 따라서 평균적인 물성을 측정하는 경우가 대부분을 차지한다. 전기적 분석과 분광학적 분석 기법은 두께가 감소된 박막의 물성을 측정하기에는 다소 어려움이 생길 수 있으며, 박막의 극 표면 물성 측정에도 한계가 발생하게 된다. 또한 소자의 크기 감소는 필연적으로 나노 영역에 대한 기계적 특성 분석 연구의 중요성이 강조된다.

본 연구에서는 금속과 기판 사이의 확산을 방지하기 위한 W-N 확산방지막을 제시하였으며 박막의 물성을 측정하기 위하여 나노트라이볼로지 기법의 대표적인 Nano-indenter를 사용하여 시료의 표면 즉, 수 혹은 수십 nm 표면의 물리적 기계적 물성을 측정하고자 하였다.

본 연구에서 분석기법으로 제시한 나노트라이볼로지는 나노 크기의 탐침(probe)를 이용하여 시료 표면을 직접적

으로 분석하는 방법으로 Nano-indenter는 시료 표면의 나노강도 및 탄성을 측정할 수 있다. 실험에서 사용된 indenter는 Hysitron사의 Triboindenter를 사용하였다. 또한 Scanning Probe Microscopy (SPM : SPM-9600, Shimadzu corp.)를 이용하여 시료 표면의 3차원 형상에 대한 안정성을 분석하였다 [1-4].

따라서 본 연구에서는 30 nm의 두께를 가지는 W-N 확산방지막을 질소 비율에 따라 제작하였고 이후 고온 열처리하여 시료 표면 및 계면에 열적 손상을 인가하여 질소 비율에 따른 시료의 특성을 나노트라이볼로지 분석을 주 분석기법으로 시료의 안정성 및 물리적 기계적 거동에 대한 연구를 실시하였다.

II. 실험

W-N 확산방지막을 증착하기에 앞서 Si기판을 HF (hydrofluoric acid)에 담그어 기판의 native oxide를 제거하였으며 증착법으로는 rf magnetron sputtering 시스템을 사용하였다. 타겟은 순도 99.99%인 W를 사용하였으

* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

며 타겟의 세기는 고정하여 가하였다. 본 실험에 들어가기 전 pre-sputtering을 하여 타겟의 native oxide layer를 제거한 후 상온에서 본 실험에 임하였다. Ar과 N₂의 양은 mass flow controller를 사용하여 정확하게 조절하였고, 증착시의(N₂+Ar) 압력은 3 mTorr를 유지하였고 N₂의 비율을 0 sccm에서 1 sccm까지 조절하여 각각의 실험에 임하였다. W 타겟의 sputtering condition은 일정하게 두었으며, 30 nm의 확산방지막을 증착하였다. 증착 후 800°C에서 N₂ 분위기에서 30분간 열처리하여 시료 표면과 계면에 열적 손상을 인가하였으며, 열처리 후의 확산방지막을 X-ray Diffractometer (XRD), Nano-indenter 및 SPM을 사용하여 결정구조, 시료 표면의 나노강도, 탄성 및 시료 표면의 나노 영역에 대한 물성 분포 및 표면 형상을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

열적 손상이 인가된 시료의 결정 구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, Fig. 1은 증착 중 질소유량을 0, 0.5, 1 sccm으로 조절하여 증착된 W 및 W-N 확산방지막을 질소 분위기에서 30분간 800°C 열처리한 후의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다. Fig. 1의 (a)는 박막내 질소가 포함되지 않은 W 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 W (100)을 주 픽으로 하여 (200), (211)의 픽이 관찰되는 것을 확인하였다. 그러나 Si₂W (100) 픽이 관찰되는 것으로 보아 W 박막은 800°C에서 열적 손상으로 인하여 박막과 기

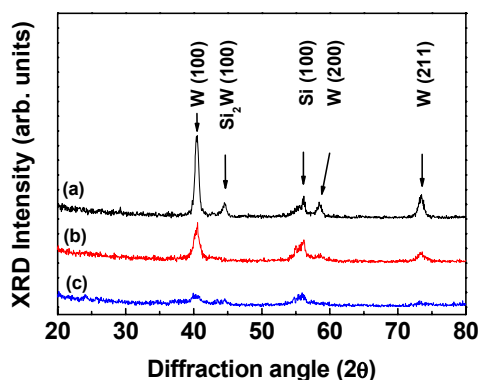


Figure 1. XRD patterns of W-C-N thin films as a function of N₂ gas flow of (a) 0, (b) 0.5, and (c) 1 sccm annealing at 800°C.

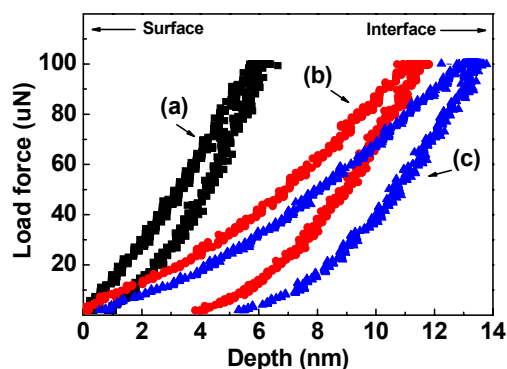


Figure 2. Nano-indenter load (P) - depth (h) graph according to nitrogen gas flow of (a) 0, (b) 0.5, and (c) 1 sccm.

판 사이 계면에서 반응이 발생한 것으로 판단될 수 있다. 하지만 Fig. 1의 (b), (c)는 박막내 질소가 포함된 W-N 박막으로 W 픽만 확인되었다. 또한 박막내 질소가 많아질수록 고온에서 결정화를 방해하는 것으로 판단된다. 더불어 질소와 관련된 픽이 없는 것으로 보아 박막내 첨가된 질소는 결정성에는 영향이 없으며 다만 박막내 첨가된 것으로 판단된다 [5-8].

박막내 첨가된 질소의 영향을 확인하기 위하여 본 논문에서는 Nano-indenter를 이용하여 박막의 질소 유량에 따른 물리적 기계적 특성을 분석하였다. 실험에 사용된 nano-indenter는 Hysitron사의 Triboindenter를 이용하여 시료의 나노강도와 탄성계수를 측정하였다. 이때 나노강도 H는 다음과 같이 주어진다 [9-11].

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (1)$$

여기서 P_{max}는 인가된 힘의 최대값을 의미하며, A(h_c)는 인가된 힘이 제거된 후 박막 표면에 생성된 팁의 압흔의 면적을 의미한다. 본 연구에 사용된 장치는 AFM 기능을 이용하여 박막의 표면영상을 확인할 수 있으며 동시에 in-situ로 팁의 압흔 영상을 확인할 수 있도록 제작되었다. 본 실험에서 표면강도 계산을 위하여 사용된 표면면적 A(h_c)는 팁의 Z-축에 대한 위치 정보를 이용하여 다음과 같이 계산되어진다.

$$h_c = h_{max} - 0.75 \cdot \frac{P_{max}}{S} \quad (2)$$

또한 하중을 가하는 동안에 시편이 탄성-소성변형을 하더라도, 초기의 하중계거는 탄성적으로 이루어진다. 그 결과로 시편의 탄성계수는 강성도 하중계거 곡선의 초기 기울기(dP/dh)에 의하여 추정된다. 따라서 박막표면의 탄성계수는 다음과 같이 계산되어진다.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (3)$$

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (4)$$

식 (4)에서 β 는 압자의 모양에 따른 보정상수 값으로 Berkovich tip은 1.034의 값을 가진다. 환산탄성계수 E_r 은 시료와 압자의 Poisson's Ratio로부터 얻어낼 수 있다.

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right) + \left(\frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right) \quad (5)$$

(5) 식에서 E_s , E_i 는 시편과 압자의 탄성계수이며 ν_s , ν_i 는 시편과 압자의 Poisson's Ratio이다.

Fig. 2는 질소 유량에 따른 P-h 특성곡선을 나타낸 그림이다. 모든 그림에서 탄소성 특성을 나타내고 있으며, Fig. 2(b)와 2(c)는 2(a)와 비교하여 상대적으로 곡선이 우측으로 이동된 그림을 나타내고 있다. 즉, 박막내 질소가 포함된 경우 박막의 물성이 상대적으로 변화된 것을 확인할 수 있고, 질소가 포함된 2(b)와 2(c)는 상대적으로 물성 변화가 적게 나타나는 것을 확인하였다. 각각의 물성의 변화를 정량적으로 확인하기 위하여 Fig. 2를 기반으로 표면 나노강도와 탄성계수를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. 즉

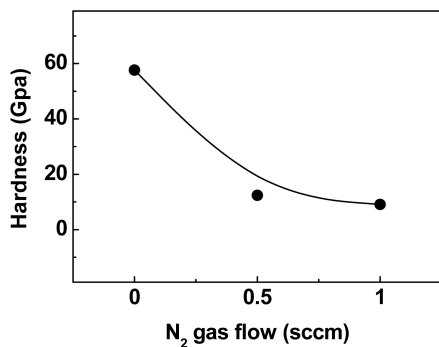


Figure 3. Hardness of W/Si and W-N/Si thin films according to nitrogen gas flow.

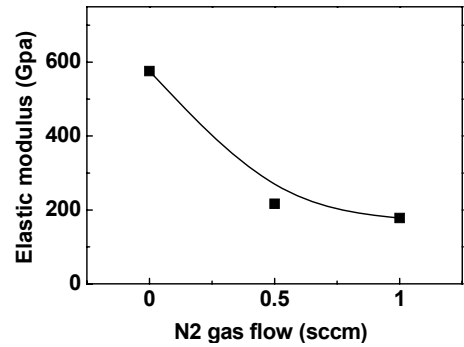


Figure 4. Elastic modulus of W/Si and W-N/Si thin films according to nitrogen gas flow.

정 결과 시료의 표면나노강도는 Fig. 3(a)에서 57.67 GPa으로 측정되었고 질소가 첨가됨에 따라서 12.36, 9.1 GPa으로 감소되는 것으로 확인되었다. 또한 탄성계수 역시 575.53 GPa에서 감소하여 216.58, 178.1 GPa으로 측정되었다. 이는 박막내 질소가 포함된 경우 상대적으로 비정질화 되어 있으며, 이로 인하여 시료 표면의 나노강도와 탄성계수의 감소로 나타나는 것으로 사료된다. 즉, 박막내 결정성과 비결정성 중 결정성이 많은 경우 외부 인가력에 대하여 상대적으로 더 저항이 가능하며, 따라서 시료의 강도와 탄성이 더 높게 나타날 수 있게 된다. Fig. 5는 질소 유량에 따른 시료의 3차원 표면 image를 나타낸 그림이다. 먼저 질소 유량이 1 sccm인 박막의 표면이 가장 안정된 상태를 나타내는 것을 확인하였고, 이때의 표면 거칠기(RMS roughness)는 17.40 nm를 나타내었다. 또한 질소 유량이

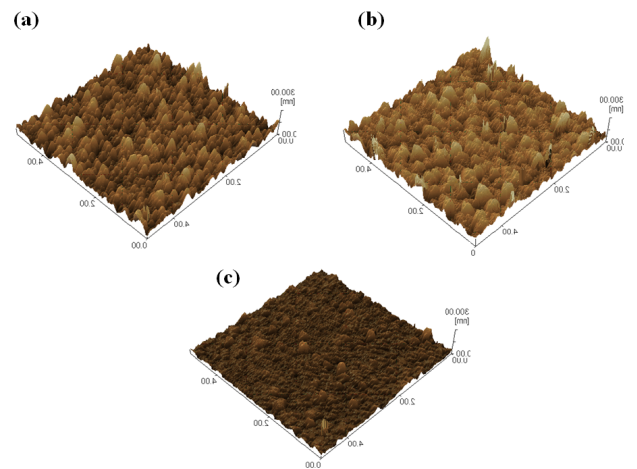


Figure 5. 3-dimension surface image according to nitrogen gas flow of (a) 0, (b) 0.5, and (c) 1 sccm.

0, 0.5 sccm인 박막에서는 각각 39.44, 35.51 nm로 측정되었다. 이는 박막내 질소가 포함된 W-N 박막이 열적 손상 이후에서 상대적으로 더 안정적인 것을 의미한다.

IV. 결 론

본 연구는 Tungsten (W)을 기반으로 불순물로 Nitrogen을 첨가한 W-N 확산방지막을 Si 기판 위에 증착한 후 고온 열처리하여 시료 표면과 계면에 열적 손상을 인가하여 그 특성을 XRD, Nano-indenter, SPM을 이용하여 분석하였다. XRD 분석결과 질소가 포함된 박막은 상대적으로 비정질화 상태를 나타내었으며 질소가 포함되지 않은 W 박막은 기판과 반응한 것을 확인하였다. 또한 nano-indenter 분석 결과 박막내 질소가 포함된 W-N 박막의 경우 시료 표면 나노강도와 탄성계수가 급격한 감소를 나타내는 것을 확인하였고, 이는 질소가 포함된 박막이 상대적으로 비정질화 되어있으며 이로 인하여 이러한 특성이 나타나는 것으로 사료된다. SPM 측정 결과에서는 박막내 질소가 포함된 박막이 상대적으로 더 안정적인 것을 확인하였다.

참고문헌

[1] S. I. Kim and C. W. Lee, J. Korean Vacuum Soc.

17, 518 (2008).
 [2] S. I. Kim and C. W. Lee, J. Korean Vacuum Soc. 16, 348 (2007).
 [3] J. Y. Kim, H. W. Oh, S. I. Kim, S. H. Choi, and C. W. Lee, J. Korean Vacuum Soc. 20, 200 (2011).
 [4] S. I. Kim and C. W. Lee, J. Korean Vacuum Soc. 17, 109 (2008).
 [5] S. I. Kim, S. Y. Kim, D. H. Lee, G. B. Kang, and C. W. Lee, J. Korean Phys. Soc. 50, 650 (2007).
 [6] S. I. Kim and C. W. Lee, J. Electroceram. 23, 488 (2009).
 [7] S. I. Kim and C. W. Lee, J. Electroceram, 23, 484 (2009).
 [8] O. J. Bchir, K. C. Kim, T. J. Anderson, V. Craciun, B. C. Brooks, and L. M. -White, J. Electrochem. Soc. 151, 697 (2004).
 [9] I. N. Sneddon, J. Eng. Sci. 3, 47 (1965).
 [10] M. F. Doerner and W. D. Nix, J. Mater. Res. 1, 601 (1986).
 [11] W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7, 1564 (1968).

Surface Physical Properties of W-N Nano Thin Films by Nanotribological Analysis

Soo In Kim, Kyu Young Lee, Joo Young Kim, and Chang Woo Lee*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

(Received August 5, 2011, Revised September 29, 2011, Accepted October 6, 2011)

Recently, the size of currently-researched components and devices reduces nano-scale. Thus, it is important and emphasizes the analyses of physical properties in nano scale. Especially, the mechanical properties are not over micro-scale components but nano-scale components with different characteristics that has been reported. However, most analytical methods for currently studying in nano-scale are related to spectroscopy and electronics, affected the limitation of viewing size that these methods give only average information. In this research, the representative nanotribology analyses, nano-indenter study the physical and mechanical properties of W-N thin film for nano region and nano depth within nano-scale that the thickness of W-N diffusion barrier has less than tens of nanometers. The Scanning probe microscopy (SPM) study the surface image. From these results, the hardness of W-N thin film underneath the nano-surface decreased from 57.67 GPa to 9.1 GPa according to the increase of nitrogen gas flow. The elastic modulus of W-N thin film underneath the nano-surface also decreased from 575.53 GPa to 178.1 GPa.

Keywords : Diffusion barrier, W-N thin film, Nano-indenter, Scanning probe microscopy

* [E-mail] cwlee@kookmin.ac.kr