

# Nanoindenter를 이용한 W-C-N 박막의 신뢰도 측정과 열적 안정성 연구

김주영 · 오환원 · 김수인 · 최성호 · 이창우\*

국민대학교 물리학과, 서울 136-702

(2011년 2월 21일 받음, 2011년 4월 4일 수정, 2011년 4월 12일 확정)

이 논문에서는 반도체의 기판으로 사용되는 Si(silicon)기판과 금속배선 물질인 Cu(copper)의 확산을 효과적으로 방지하기 위한 W(Tungsten)-C(Carbon)-N(Nitrogen) 확산방지막을 제시하였고, 시료 증착을 위하여 rf magnetron sputter를 사용하여 동일한 증착조건에서 질소(N)의 비율을 다르게 증착한 후 시료의 열적 안정성 측정을 위하여 상온에서 800°C까지 각각 질소 분위기에서 30분간 열처리 과정을 실시하여 열적 손상을 인가하였다. 이후 Nanoindentation 기법을 이용하여 총 16 points에서 Elastic modulus와 Weibull distribution을 측정하였다. 그 결과 질화물질이 고온에서 물성변화가 적게 나타나는 것을 알 수 있었고, 온도변화에 따른 박막의 균일도와 결정성 또한 질화물질에서 더 안정적이었다.

주제어 : 나노트라이볼로지, 나노인덴터, W-C-N 박막, 탄성계수, 와이블 분포

## I. 서 론

반도체 소자의 지속적인 발전으로 인하여 금속 배선 공정에 필요한 배선선폭은 더욱 줄어들고 배선길이는 더욱 증가되고 있다. Cu와 Si기판 사이의 반응을 효과적으로 방지할 수 있는 확산방지막의 개발이 필수 요건이 되었다. 이 연구에서는 텅스텐(W)을 주 구성물질로 불순물인 탄소(C)와 질소(N)를 첨가한 W-C-N 확산방지막을 사용하였다 [1,2]. 박막은 다양하고 복잡한 공정에서 박막 본래의 물성의 변화가 적어야하고, 만약 물성변화가 발생할 경우, 그 편차는 아주 미세해야 한다. 또한 물리적, 화학적으로 신뢰도 있는 측정값을 알고 있어야 공정중에서 발생하는 현상을 예측하고 이에 대비할 수 있다.

고체표면과 표면박막에 대한 물리적, 기계적 특성은 표면의 트라이볼로지 성능에 영향을 주기 때문에 상당한 관심의 대상이 된다. 경도와 탄성계수의 측정은 결정립 경계, 확산구배, 매몰층의 존재, 그리고 표면 구성물의 변화와 같이 표면이나 표면내부의 구조적 불균질성에 대한 접근을 가능하게 하였다 [3].

본 논문은 Nanoindentation을 이용하여 박막의 탄성계수를 얻었다. 현재 나노인덴테이션 기술은 박막의 특성평가와 나노소재, MEMS, 반도체의 특성평가에도 크게 활용되고

있다. 신뢰도 있는 측정값 산출을 위하여 Weibull distribution을 도입하여 박막의 열적안정성과 Weibull modulus를 이용하여 박막의 전체적인 균일도를 검증하였다.

## II. 실험방법

본 논문에서 사용한 W-C박막, W-C-N(N<sub>2</sub> gas flow: 2sccm) 박막은 rf magnetron sputtering 시스템을 사용해 증착하였다. 타겟은 순도 99.99%인 W, 99.95%인 WC를 사용하였으며, 증착시 사용한 Ar과 N<sub>2</sub>의 양은 mass flow controller를 사용하여 정확하게 조절하였다. 증착시 압력은 3 mTorr로 하였고, 본 실험에 들어가기 전 pre-sputtering을 하여 타겟의 산화막을 제거한 후 상온에서 증착을 실시하였다. 증착된 시료 두께는 1,000 Å이었으며 증착 후 박막은 as-deposited 샘플과 Furnace에서 600°C, 800°C로 각각 N<sub>2</sub> 상태에서 30분씩 열처리한 총 6개의 시료를 사용했다. 각각의 데이터는 편의를 위해 다음 Table. 1에 의하여 정의하였다.

시료의 분석은 Hysitron사의 Triboindenter를 이용하여, 총 16 points의 압입하중 실험을 통해 Elastic modulus를 측정하였다. 압입팁은 Berkovich tip을 사용하였다. 최

\* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

대 압입력은 8 mN으로 측정하였다. 물질의 탄성계수는 I.N. Sneddon에 유도된 다음의 식으로부터 구해진다.

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

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

식 (2)에서  $\beta$ 는 압자의 모양에 따른 보정상수 값으로 Berkovich tip은 1.034의 값을 가진다. 환산탄성계수  $E_r$ 은 시료와 압자의 Poisson's Ratio로부터 얻어낼 수 있다.

$$\frac{1}{E_r} = \left( \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right) + \left( \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right) \quad (3)$$

Table 1. The symbol of W-C and W-C-N films according to annealing temperature

	as-depo.	600°C	800°C
W-C	A1	A2	A3
W-C-N (2 sccm)	B1	B2	B3

(3) 식에서  $E_s, \nu_s$ 는 시편과 압자의 탄성계수이며  $\nu_i, E_i$ 는 시편과 압자의 Poisson's Ratio이다 [4-6]. 측정된 데이터는 하중을 포함한 시험조건, 시험편 및 재료의 확률적 본성, 미시조직, 열처리 조건, 시험편의 가공방법이나 박막의 여러 공정상에서의 가공환경에 의해서 달라질 수 있다. 즉 이로 인해 박막의 고유한 성질의 이해가 달라질 수 있다. 그러므로 박막의 물리적인 성질의 통계적 특성 뿐 아니라 정량적 확률 분포 특성을 파악하여 평가하여야한다. 이는 구조물의 신뢰성, 설계의 합리화 및 품질관리, 재료의 설계, 제조 및 개발에 사용되는 데이터로 아주 중요하다. 따라서 Weibull distribution을 도입하여 신뢰도 있는 박막에 대한 데이터를 얻는데 중점을 두었다. 하나의 시료당 16 points (4×4)에 압입하중실험을 실시하였고 point 사이의 가로 세로 간격은 5  $\mu\text{m}$ 이다. 측정된 데이터는 Weibull distribution에 의한 방법을 이용하였는데, 횡축은 (6)번 식, 종축은 (5)번 식을 사용하여 계산하였다.

추정방법에서는 일반적으로 평균-순위법과 메디안-순위법이 많이 사용되며, 구간 데이터인 경우에는 메디안-순위법을 사용하여 계산한다. 시험결과로부터 얻은  $E_r$  (Elastic modulus)을 작은 값으로부터 오름차순으로 정리하여 Fig. 1에 나타내었다. Weibull modulus,  $m$ 의 추정은 Fig. 1에서와

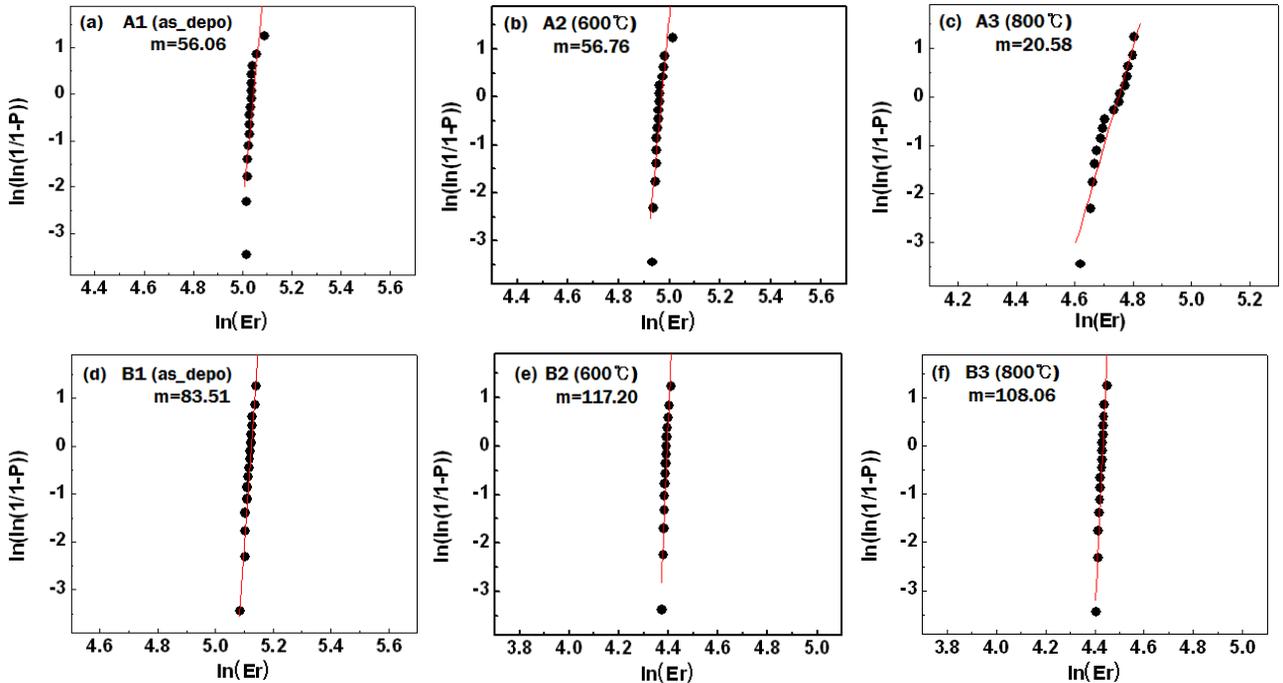


Figure 1. The Weibull elastic modulus of W-C thin films from (a) to (c), and of W-C-N thin films from (d) to (f) according to annealing temperature.

같이 16개의 데이터의 histogram에서 찾을 수 있다. 선형으로 피팅하여 기울기 값을 찾을 수 있는데 이 기울기가 바로 m값이 되는 것이다. Weibull modulus 값이 클수록 측정된 데이터의 편차가 작아지게 되고, 이를 통해 sample이 균일하게 되어 여러 지점에서 같은 측정값을 갖는다고 볼 수 있다.

Median-rank (메디안-순위)법을 이용하여 P를 결정한다.

$$P = \frac{i - 0.5}{N} \quad (4)$$

N은 전체 시험횟수, i는 시험 번호이다.

$$y = \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)\right) \quad (5)$$

$$x = \ln(Er) \quad (6)$$

Er은 실험을 통해 얻은 Elastic modulus 값이다. 이를 각각의 축으로 내림차순 정리하여 그래프를 그리면 Fig. 1의 모양을 나타낸다. 이때 피팅된 직선의 x절편 값을 계산하여 찾는다. 이 데이터가 바로 박막의 Characteristic value이다. 즉 박막의 데이터 중에서 가장 신뢰도 있는 박막의 고유 물성값으로 이해할 수 있다 [7].

### III. 실험결과 및 고찰

총 6개의 샘플을 압입 시험한 후 데이터를 각각 Weibull distribution을 사용하여 Fig. 1에 나타내었다. Weibull distribution에서 Characteristic value를 계산하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 Characteristic value를 보면 W-C 박막과 W-C-N 박막의 두 경우, 각각의 열처리가 진행될수록 탄성계수는 작아 졌다. 질소가 포함된 W-C-N 박막이 전체적으로 더 큰 탄성계수가 측정되었다. 이 결과에 의하면 박막내 질소가 포함된 박막이 전체적으로 약 14 GPa 정도 더 높은 탄성계수 측정값을 나타내는 것을 확인하였고, 또한 열처리 온도가 증가하여도 같은 비율로 감소하는 것이 확인되었다. 이는 박막내 질소가 포함된 박막이 상대적으로 더 높은 탄성계수 값을 나타내나, 열처리 온도가 증가하는 동안 두 박막 모두 같은 비율로 탄성계수가 감소하는 것으로 보아 이는 열처리 온도가 증가함에 따라서

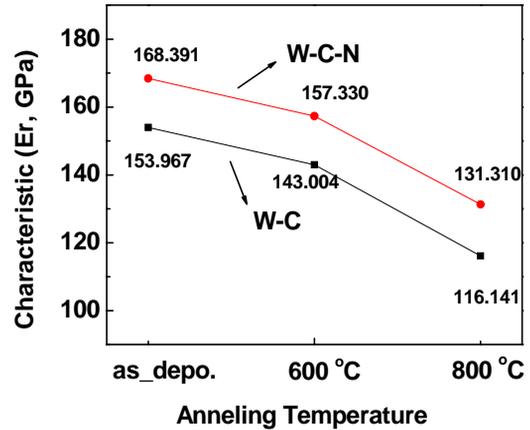


Figure 2. The characteristic value of Elastic modulus for W-C and W-C-N thin films.

박막내 물질의 밀도가 감소하여 나타나는 현상으로 사료된다. 그러나 이 탄성계수가 신뢰도 있는 값인지는 불명확하다. 따라서 기존 연구에서 열처리 후 박막표면의 손상이 발생된다는 것을 정량적 확률분포로 그 특성을 명확히 파악하고 확실하고 검증할 수 있는 측정값을 도출해 낼 필요가 있다 [8].

이를 위해 박막의 Weibull modulus를 분석해 봐야 한다. 통상적으로 박막의 데이터는 적은 량의 시험편이나 소수의 측정 데이터를 가지고 이를 평균하여 사용된다. 그러나 이들은 확정된 값이 아니고 변동을 나타내는 하나의 확률변수이기 때문에 물질의 고유성질을 나타낼 수 있는 신뢰도 있는 데이터가 필요하다. 그래서 샘플의 탄성계수가 신뢰도 있는 값인지를 확인하기 위해 Fig. 1에 Weibull modulus를 확인하였다. A1과 A2는 m값이 약 56으로 변화가 거의 없다. 이는 박막 표면의 측정데이터의 편차가 거의 변화가 없는 상태를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 그러나 A3에서의 m값은 20으로 크게 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 박막의 표면자체에 물리적인 변화가 발생하여 균일도 자체에 심각한 문제가 있음을 나타내었다. 반면 B1과 B2를 비교해보면 m값이 크게 상승되는 것을 확인하였다. 이는 질소의 함유가 열처리시 박막의 균일도에 큰 영향을 미치고 있음을 나타낸다. 박막이 더 균일해짐으로서 탄성계수 값의 신뢰도는 더 높아지는 것이다. 이를 통해 B3의 m값에 주목할 만한 이유가 있다. 그 이유는 고온에서도 m값이 크게 유지되었기 때문이다. B3에서는 고온의 열처리에도 m값의 변화가 B2와 차이가 아주 작았다. 이는 sample 하나의 16개 측정값의 편차가 거의 없음을 나타낸다. 따라서 박막은 균일한 상

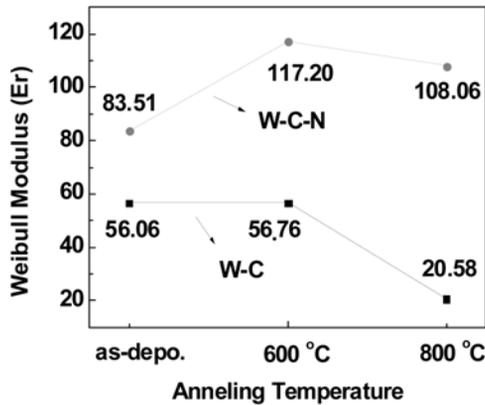


Figure 3. The Elastic modulus data for the Weibull modulus of W-C film and W-C-N(2sccm) film.

태를 나타내며 시료 내에서 측정된 물성의 균일도가 높은 상태를 나타낸다. 또한 탄성계수값 역시 신뢰도 있는 값으로 볼 수 있다. A3에서 m값이 아주 크게 감소한 것을 생각해 본다면 질소의 함유가 박막의 균일도에 미치는 영향을 중요하게 생각해 볼 수 있겠다.

질소의 함유로 인해 박막은 고온에서 인가되는 stress로 인해 물리적인 변화를 적게 나타냈고 오히려 고온 환경에서 비정질 상태의 결정화가 이뤄짐으로 인해 m값이 크게 상승하였다. 하지만 질소가 함유되지 않은 A3은 고온에서 박막이 크게 불균일해졌다. 이를 한눈에 볼 수 있도록 Fig. 3에 나타내었다. 샘플들의 m값의 변화를 잘 확인 할 수 있다.

Fig. 2에서 열처리를 진행하며 탄성계수의 변화도가 W-C와 W-C-N 박막이 동일했던 반면에 Fig. 3에서의 m값의 변화는 경향성이 확실히 다르다. 이로 보아 m값이 크게 떨어지는 A3 박막의 탄성계수값은 높은 신뢰도를 나타내는 것은 아니라고 말할 수 있겠다.

또한 고온에서의 m값이 확연한 차이를 보이면서 박막의 균일도를 확실히 비교할 수 있었고, A3는 고온 열처리로 인하여 극심한 stress가 인가되어 박막이라고 볼 수 없을 정도로 심각한 손상을 입은 것으로 확인된다.

#### IV. 결 론

Nano-Indenter 분석결과로부터 탄성계수는 as-de-

posited state에서 가장 크게 나타났으며, 질소가 2sccm 포함된 W-C-N박막이 열처리 과정에서 적은 표면 변화를 나타내었다. Weibull distribution 분석 결과 W-C 박막과 W-C-N박막 모두 600°C까지는 Weibull modulus 값이 증가했다. 이는 박막이 균일하며 안정해졌다고 볼 수 있겠다. 하지만 800°C의 W-C 박막에서 탄성계수의 Weibull modulus 값이 0에 가깝게 감소하였다. 전체적인 박막의 균일도가 심각하게 떨어진 것이다. 이로 보아 박막이 열에 의한 stress를 견디지 못하고 손상된 것으로 판단할 수 있다. W-C-N 박막에서는 질화물질이 내화물질에 비해 고온에서 물성변화가 적게 나타나는 것을 알 수 있었고, 균일도 또한 질화물질이 고온에서 더 안정적이었다. 결과적으로 고온에서 Elastic modulus의 characteristic value가 작게 나오며, 이로부터 W-C 박막이 고온에서 stress를 받게 되어 박막이 표면이 고르지 않고 불균일하다는 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 Phys. Soc. **55**(3), 995 (2009).
- [3] B. Bhushan, *Handbook of micro nanotribology* pp.321~409 (1996).
- [4] I. N. Sneddon, J. Eng. Sci. **3**, 47 (1965).
- [5] M. F. Doerner and W. D. Nix, J. Mater. Res. **1**, 601 (1986).
- [6] W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
- [7] D. Olteanu and L. Freeman, Quality Engineering **22**, 256 (2010).
- [8] S. I. Kim and C. W. Lee, J. Korean Vacuum Soc. **16**, 348 (2007).

## **Reliability Measurements and Thermal Stabilities of W-C-N Thin Films Using Nanoindenter**

Joo young Kim, Hwan Won Oh, Soo In Kim, Sung Ho Choi, and Chang Woo Lee\*

*Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702*

(Received February 21, 2011, Revised April 4, 2011, Accepted April 12, 2011)

In this paper, we deposited the tungsten carbon nitride (W-C-N; nitrogen gas flow of 2 sccm) and tungsten carbon (W-C) thin film on silicon substrate using rf magnetron sputter. Then the thin films annealed at 800°C during 30 minute (N<sub>2</sub> gas ambient) for thermal damage. Nano-indenter was executed 16 points on thin film surface to measure the thermal stability, and we also propose the elastic modulus and the Weibull distribution, respectively. This nanotribology method provides statistically reliable information. From these results, the W-C-N thin film included nitrogen gas flow is more stable for film uniformities, physical properties and crystallinities than that of not included nitrogen gas flow.

**Keywords** : Nanotribology, Nanoindenter, W-C-N thin film, Elastic modulus, Weibull distribution

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