

TiN상에서의 CVD-W의 핵생성 및 성장속도 Nucleation and Growth Rate of CVD-W on TiN

김 의송*
이 중무
이 중길

인하대학교 금속공학과
인하대학교 금속공학과
삼성전자 반도체연구소

Eui Song Kim*
Chong Mu Lee
Jong Gil Lee

Dept. of Metallurgical Eng. Inha Univ.
Dept. of Metallurgical Eng. Inha Univ.
R&D Center, Samsung Electronics Co.

Abstract

Long incubation period of W nucleation on the TiN glue layer is a serious problem in blanket W process. In this study we investigated the dependence of W nucleation and growth rate on the preparation method of the TiN film, deposition temperature, chemistry, SiH₄/WF₆ ratio and sputter etching, ion implantation, and SiH₄ flushing pre-treatments. Incubation periods of W nucleation and deposition rates of W growth on three different TiNs are in the order of TiN>RTP-TiN>annealed TiN and TiN<RTP-TiN<annealed TiN, respectively. β-W is not found on TiN substrate even for high SiH₄/WF₆ ratio. Sputter etching pre-treatment increases incubation period of W nucleation, while it decreases deposition rate. SiH₄ flushing pre-treatment decreases incubation period, but it slightly decreases deposition rate.

1. 서 론

반도체 집적회로의 최소선폭이 축소됨에 따라 CVD (Chemical Vapor Deposition)법으로 단차피복성이 우수하게 막을 형성시킬 수 있는 텅스텐이 새로운 재료로서 연구되고 있다.¹⁾ CVD 텅스텐의 전면성장법(blanket W)²⁾에서는 TiN막 위에서 텅스텐 핵 생성에 대한 잠복기

(incubation period)가 긴 것이 중요한 문제점의 하나이다.³⁾

본 논문에서는 형성방법이 다른 세 종류의 TiN막 위에 CVD 텅스텐을 성장시킬 때의 텅스텐의 핵 생성 양상을 살펴 보았다. 또한 텅스텐의 환원방법, SiH₄/WF₆ 비와 TiN막의 표면의 전처리에 따른 텅스텐의 핵 생성 특성을 고찰하고자 한다.

II. 실험 방법

실험에 사용된 시편의 제작과정은 Fig. 1에 도시한 바와 같다. TiN막을 반응성 스파터(reactive sputter)법으로 증착하였다. 일부 시편에서는 annealing처리를 추가하였다. 다른 한 종류의 시편에서는 Ti막을 스파터 증착한 다음, NH₃ 분위기에서 RTP 방법으로 가열해줌으로써 TiN막을 형성하였다. 또한 일부 시편에서는 TiN막위에 텅스텐막을 증착하기 전에 세 종류의 전처리를 각각 실시하였다. 이 전처리들은 TiN막을 Ar 고주파 스파터 에칭하는 공정, Ar 이온을 이온주입하는 공정, 그리고 SiH₄ 가스만을 흘려주는 이른바 SiH₄ flushing 공정등이다. 이어서 CVD 텅스텐막을 증착하였다.

이상과 같은 공정단계를 거쳐 준비된 시편들에 대해 SEM, ESCA 등의 분석 테크닉들을 동원하여 텅스텐막의 잠복기, 증착속도(deposition rate)등에 관하여 조사하였다.

III. 결과 및 검토

텅스텐막의 증착속도는 반응성 스파터에 의한 $TiN > RTP-TiN > annealing$ 처리된 TiN 의 순서로 기판 TiN 의 형성방법에 따라 크게 차이가 있음을 알 수 있다. 爐에서 $annealing$ 처리한 TiN 막위에 텅스텐막을 증착할 때 증착속도가 가장 낮고 잠복기가 유달리 긴 원인은 $annealing$ 처리한 TiN 막의 경우 TiN 막내에서 산소의 함량이 증가하여 TiN 막이 TiO_xN_y 조성의 막으로 바뀌어 핵 생성이 어렵기 때문이다. $RTP-TiN$ 은 그 빛깔과 X선 회절 결과로부터 판단할 때, G-film의 TiN 에 속하며, 반응성 스파터에 의한 TiN 막은 B-film의 TiN 이다.⁴⁾ $RTP-TiN$ 막위에서 텅스텐의 증착속도가 반응성 스파터에 의한 TiN 막위에서의 텅스텐의 그것보다 더 낮은 것은 G-film의 미세한 결정립구조 특성이 텅스텐막의 성장에는 별로 영향을 미치지 않는 반면, 압축 용력특성은 텅스텐막의 성장에도 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

한편 H_2 환원법에 의하여 증착한 CVD 텅스텐에 대해서도 앞에서 살펴본 SiH_4 환원법의 경우와 동일한 순서를 보이며, 이는 기판막의 종류나 특성이 텅스텐막의 핵 생성에 미치는 효과는 환원방법에 무관함을 의미하는 것이라 하겠다. Fig. 3(a)와 (b)를 비교하므로써 SiH_4 환원법에 의한 텅스텐막의 두께 균일도가 H_2 환원법에 의한 텅스텐막의 그것보다 더 좋음을 알 수 있다. 이것은 H_2 환원에 의하여 얻어진 텅스텐막 표면의 거칠기가 SiH_4 환원에 의한 텅스텐막의 그것보다 더 심하기 때문이다.

한편 SiH_4/WF_6 비의 증가에 따라 잠복기는 감소하고 증착속도는 증가한다. 또 Si 기판상에 증착시킬 경우와는 달리 SiH_4/WF_6 비가 1.3 정도로 높은 조건에서도 $\beta-W$ 이 나타나지 않는다.

Ar 고주파 스파터 에칭 전처리는 텅스텐막의 핵 생성 단계와 성장단계에 서로 상반되는 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다. 스파터 에칭 전처리를 실시하면 에칭 두께에는 관계없이 표면에서는 Ti가 TiN 보다는 TiF_4 , TiF_3 등의 불소화합물 상태로 더 많이 존재하는 것으로 보여진다. 에칭 두께의 증가에 따라 TiN 표면에서 더 많은 양의 TiF_4 가 생성되며, TiF_4 는 에칭에 의하여 표면이 거칠어지는 효과와 더불어 증착속도의 증가를 가져오는 원인이 되는 것으로 보인다.

이온 주입 전처리를 하면 잠복기가 오히려 더 증가했다. 즉, TiN 막표면을 Ar 이온 주입으로 손상을 주는 것은 텅스텐의 핵 생성에는 불리하지만, 성장에는 유리하게 작용한다는 것이다.

Fig. 6. 은 증착공정 직전에 SiH_4 가스만을 CVD 반응실 내에 다량으로 공급하는 이른바 SiH_4 flushing 효과를 보인 것이다. SiH_4 flushing은 SiH_4 가스 유속의 증가에 따라 잠복기와 증착속도가 모두 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 결국 SiH_4 flushing 이 텅스텐의 핵 생성 단계

에서는 유리한 방향으로, 그러나 성장단계에서는 불리한 방향으로 효과를 미치는 것을 의미한다. Flushing된 SiH_4 이 TiN 에 흡착되어 Ti 를 생성하고, Ti 가 SiH_4 의 분해를 돕는 촉매작용을 함으로써 WF_6 를 환원시킬 수 있는 Si seed가 TiN 막 표면에 생성되는데⁵⁾, 이러한 Si seed의 생성이 텅스텐의 핵 생성에는 오히려 불리하게, 그러나 성장에는 유리하게 작용하는 것으로 해석할 수 있다.

V. 결 론

TiN 막위에 SiH_4 환원에 의하여 CVD 텅스텐막을 증착할 때, 증착속도는 스파터에 의한 $TiN > RTP-TiN > annealing$ 된 TiN 의 순서로 감소하며, 텅스텐 핵 생성에 대한 잠복기는 스파터법에 의한 $TiN < RTP-TiN < annealing$ 된 TiN 의 순서로 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 TiN 막위에서 텅스텐막을 증착할 때, SiH_4 환원에 의하여 증착된 막이 H_2 환원에 의하여 증착된 막보다 두께가 더 균일하다. 또한 Ar 고주파 스파터 에칭 전처리는 잠복기를 증가시키는 반면, 증착속도를 증가시킨다. 그리고 SiH_4 flushing 전처리는 잠복기를 감소시키는 면에서는 유리하지만, 증착속도를 약간 감소시키는 효과도 아울러 나타낸다.

참 고 문 헌

- 1) E. K. Broadbent and W. T. Stacy, *Solid State Technology*, Vol. 2, p.51(1985).
- 2) R. V. Joshi, E. Mehter, M. Ishaq, S. Kang, P. Geraghty and J. McInerney, "Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI/ULSI Applications V", Vol.5, p.157(1989)
- 3) V. V. S. Rana, J. A. Taylor, L. H. Holschwander and N. S. Tsai, "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application", Vol. 2, p.187(1986)
- 4) S. Kanamori, *Thin Solid Films* 136, pp. 195-214(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.157(1989)

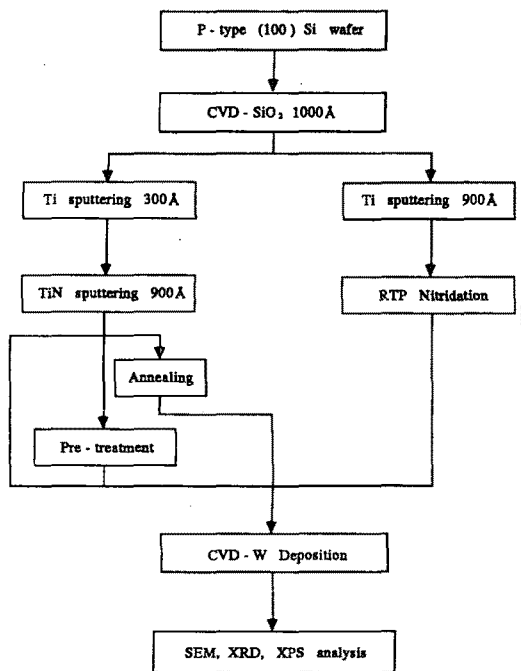


Fig. 1 Schematic representation of process flow for CVD tungsten sample

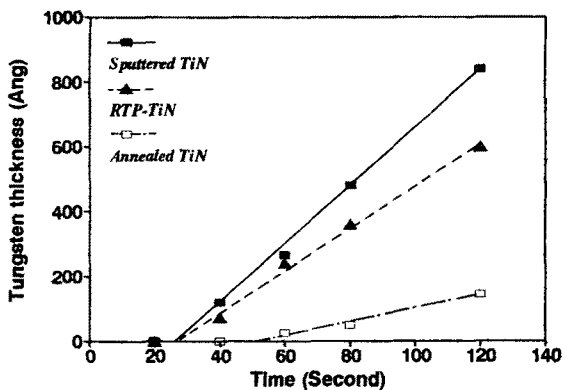
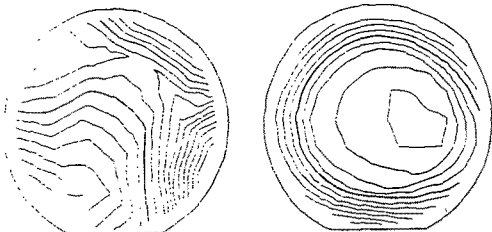


Fig. 2 W film thickness as a function of time for various kinds of TiN substrates.



(a) H_2/WF_6 chemistry standard deviation $3\sigma=8.13\%$
 (b) SiH_4/WF_6 chemistry standard deviation $3\sigma=6.76\%$

Fig. 3 Sheet resistance contour map of W film for various chemistry

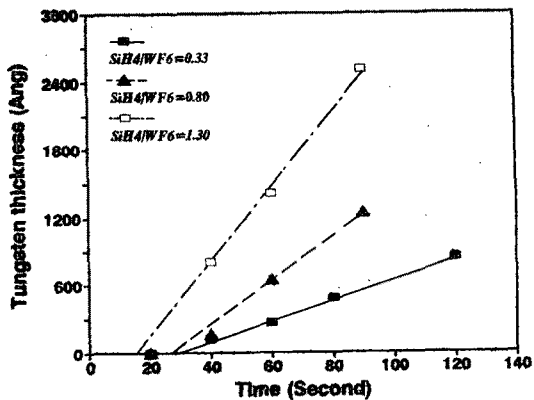


Fig. 4 W film thickness as a function of time for various SiH_4/WF_6 gas ratios.

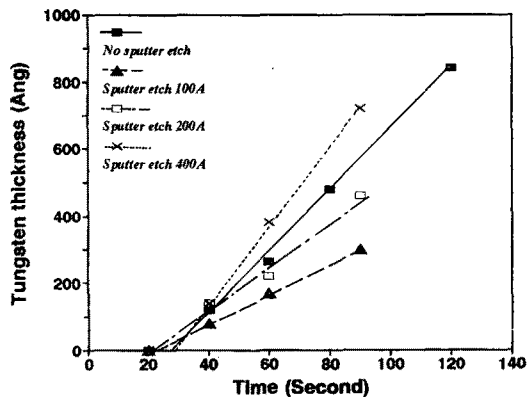


Fig. 5 W film thickness as a function of time for various Ar rf sputter etching pretreatment thicknesses.

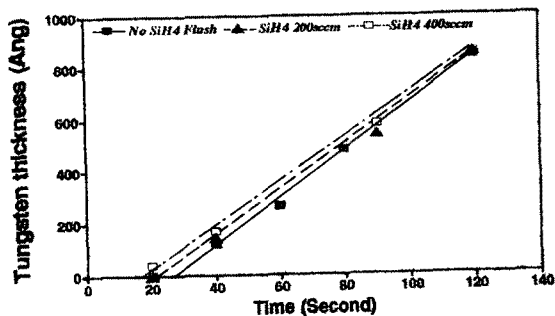


Fig. 6 W film thickness as a function of time for various SiH_4 flushing pretreatment flow rates.