

TiN에 대한 W의 부착특성에 관한 연구(II)

이종무 · 권난영 · 이종길*

인하대학교 금속공학과, *삼성전자

Studies on the Adhesion of W to TiN(II)

Chong Mu Lee, Nan Young Kwon, Jong Gil Lee*

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

*Samsung Electronics

초 록 Subhalfmicron ULSI의 콘택홀을 메꾸는 기술로 각광받고있는 전면도포(blanket W)법에서 부착특성고양층(glue layer)인 TiN막에대한 CVD-W의 부착특성을 조사하였다. 부착강도는 텅스텐막의 두께가 증가함에 따라 TiN막내의 응력의 감소로 인해 부착특성이 향상되었다. TiN막표면을 스퍼터 에칭하는 전처리를 실시할 경우 막표면의 불순물 제거, 표면 거칠기 증가등의 효과로 부착특성이 개선되었다. 또한 TiN막표면에 Ar이온 주입에의한 손상을 줄 경우에도 TiN막 표면이 활성화되어 부착특성이 향상되었다.

ABSTRACT Adhesion of CVD W to the TiN glue layer in the blanket W process which is a promising candidate for filling contact holes in subhalfmicron ULSIs has been investigated. The adhesion was enhanced with increasing the W film thickness due to the decrease of the TiN film stress. The adhesion strength was increased by the sputter etching of the TiN surface prior to the W deposition owing to the removal of contaminants and the increase of the surface roughness. The adhesion of the W film to the TiN glue layer property was also improved by Ar ion implantation of the TiN surface owing to the activation of the TiN surface.

1. 서 론

집적회로의 집적도가 계속 증가하여 설계측 (design rule)이 $0.5\mu\text{m}$ 이하가 되는 수준에 이르면 콘택홀(contact hole)이나 비어홀(via hole)의 높이/직경의 비, 이른바 aspect ratio가 커져 스퍼터법에 의하여 주로 형성되는 Al으로는 홀(hole)을 잘 메꿀 수 없다.¹⁾

스퍼터법에 의한 막은 그늘효과(shadowing effect)로 인해 형성되는 막의 스텝커버리지(step coverage)가 나쁘기 때문이다. 전면증착법에 의한 텅스텐(blanket tungsten)은 고집적회로의 콘택홀을 메꾸기 위한 대단히 유력한 기술로 각광받고 있다.²⁾ 전면증착법에서 필수적으로 사용되는 부착고양층(glue layer) 재료로는 TiN이 가장 널리 사용되는데, TiN에 대한 텅스텐의 부착특성은 일반적으로 좋은 것으로 알려져 있으나 완벽하다고는 볼 수 없

다.^{3,4)} 본 논문의 전편⁵⁾에서는 스퍼터법에 의하여 형성된 TiN막과 형성후 열처리한 TiN막 각각에 대한 CVD(chemical vapor deposited) 텅스텐막의 부착특성을 비교분석하고, TiN막 두께가 텅스텐막과 TiN막간의 부착특성에 미치는 효과에 관하여 조사하였다. 본 후편에서는 텅스텐막의 형성방법, 텅스텐막의 두께, TiN막 표면에 대한 전처리등의 텅스텐막과 TiN막간의 부착특성에 미치는 효과에 관하여 인장(pulling)법, 스크래치(scratch)법 등의 부착강도 측정방법에 의하여 조사하고, 그 원인을 막의 응력(stress)측정, 표면거칠기측정(surface roughness), ESCA등에 의하여 분석한 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

본 논문 I 편에서와 같이 Si웨이퍼상에 CVD SiO₂막을 형성하고 그 위에 Ti막과 TiN

막을 스퍼터법에 의하여 차례로 형성한 다음, 450°C에서 30분간의 어닐링(annealing)처리를 하거나 시편에 따라서는 어닐링처리를 하지 않고, 그 위에 CVD-텅스텐막을 증착하였다. 전처리 시편들은 텅스텐막을 증착하기 전에 어닐링처리하지 않은 상태의 TiN막 표면에 대해 100~400 Å 깊이로 스퍼터에칭(rf-sputter etch)처리 또는 1.0E13-1.0E14의 dose로 Ar 이온주입처리를 하여 준비하였다. 이렇게 하여 준비된 시편들에 대해 인장시험기와 microindenter를 이용한 스크래치 시험법을 사용하여 텅스텐막과 TiN막간의 부착강도를 측정하고 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)에 의하여 TiN막 표면상태를 관찰하였으며, Flexus사의 응력측정자(stress gauge)를 사용하여 막의 응력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 반응성 스퍼터링(reactive sputtering)법으로 형성한 TiN막과 그것을 다시 爐에서 열처리한 TiN막상에 WF_6 를 SiH_4 으로 환원시켜 CVD-텅스텐막을 형성할 때, 텅스텐막과 TiN막간의 부착강도를 텅스텐막 두께의 함수로 나타낸 것이다. 두 종류의 TiN막 모두에 대해 텅스텐막의 두께가 증가함에 따라 텅스텐과 TiN간의 부착강도는 증가하는 경향을 나타낸다. 텅스텐 막내의 응력은 텅스텐 막의 두께가 증가함에 따라 그림 2에 보인 바와 같이 대체로 직선적으로 감소하는 경향을 나타내는데⁶⁾, 이러한 경향은 전편⁵⁾의 그림 7에

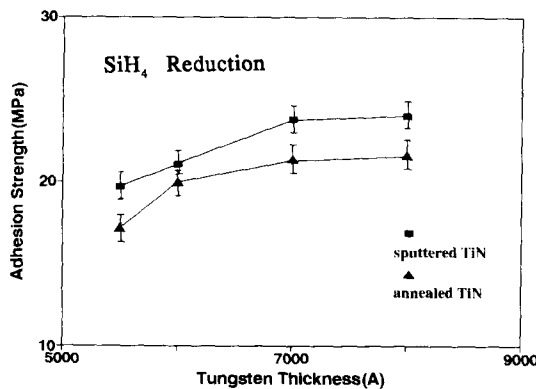


Fig. 1. Adhesion strength for CVD-W deposited on TiN by SiH_4 reduction as a function of W film thickness.

보인 TiN의 응력곡선과는 상반되는 경향이다. 막두께의 증가에 따른 TiN막과 텅스텐막의 응력변화 양상이 왜 반대되는 경향을 나타내는지 확실히 알 수는 없지만, 그것이 막재료의 원자적 또는 구조적인 특성보다는 막 형성 방법의 차이에 주로 기인하는 것으로 사료된다. TiN막은 반응성 스퍼터링법으로 형성되었으므로 Ar이온의 충돌에 의하여 Ti 스퍼터링타깃으로부터 튀어나온 Ti입자들이 웨이퍼표면에 강하게 충돌하여 웨이퍼표면에서 질소원자와 결합하는 방법으로 TiN막이 형성된다. 이와 같이 TiN막내의 응력은 주로 Ti입자가 기판표면과 충돌할 때 발생하므로 막두께가 증가함에 따라 응력의 크기도 증가한다. 한편, 텅스텐막은 CVD법에 의하여 형성되었으므로 기판표면에 흡착된 WF_6 이 SiH_4 에 의하여 환원되는 방법으로 텅스텐이 생성된다. 따라서 CVD법에서는 스퍼터링법과는 달리 W입자들이 웨이퍼표면에 강하게 부딪히지 않으며, 기판표면에 일단 흡착된 분자들은 표면이주(surface migration)를 잘하므로 막두께에 비례하여 막내의 응력이 증가하지 않는 것으로 보인다. 분자들의 표면이주는 막내의 응력을 오히려 감소시키는 효과를 나타내는 것으로 사료된다. 일반적으로 박막의 부착특성은 그 막내의 응력이 낮을수록 더 향상되기 때문에 그림 1에서의 텅스텐막 두께의 증가에 따른 부착강도의 증가는 주로 이 텅스텐 막내의 응력감소에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 3은 sputtered TiN(s-TiN)과 annealed TiN(a-TiN)상에 각각 WF_6 를 SiH_4 으로 환원

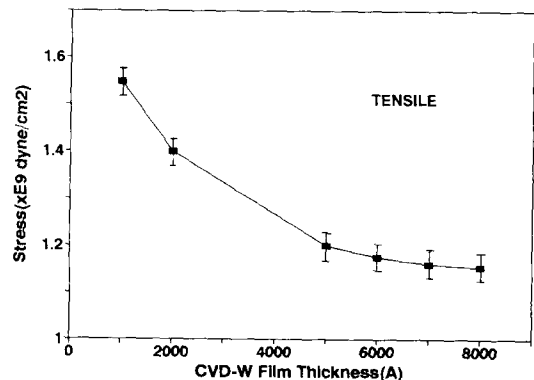


Fig. 2. Film stress as a function of film thickness for CVD-W films deposited on 1000 Å Ti.

하여 각각 500, 1000, 2000 및 3000 Å 두께의 텅스텐막을 증착한 다음, 이어서 WF_6 를 수소로 환원하여 그 위에 계속 텅스텐막을 5000 Å 두께로 각각 증착할 때 텅스텐막 전체두께의 변화에 따른 텅스텐과 TiN막의 부착강도의 변화를 보인 것이다. s-TiN과 a-TiN 모두 SiH_4 환원에 의한 텅스텐 막만을 증착했을 경우(그림 1)와 유사하게, 텅스텐 막 두께의 증가에 따라 부착강도가 증가하는 경향을 나타낸다. 그림 1과 비교할 때 수소환원에 의한 5000 Å 두께의 텅스텐 막의 추가에 의해서 이단계 환원의 경우가 부착특성이 전체적으로 일관성있게 향상되었고, 특히 s-TiN의 경우 수소환원에 의한 텅스텐막 추가효과가 약간 크게 나타남을 알 수 있다. 그림 1과 그림 3의 실험결과를 종합해 볼 때 SiH_4 환원과 수소환원의 환원법에 무관하게 텅스텐 막의 증가에 따라 부착특성은 향상된다고 할 수 있다. 또한 같은 텅스텐막 두께에 대해서 s-TiN상에 증착한 텅스텐막의 부착특성이 a-TiN상에 증착한 텅스텐막의 부착특성보다 더 우수하다고 할 수 있다.

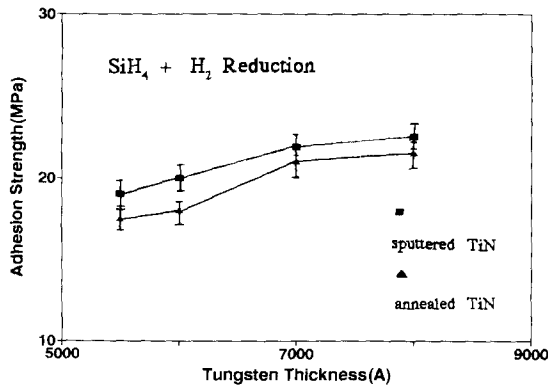


Fig. 3. Adhesion strength for CVD-W deposited on TiN by $SiH_4 + H_2$ reduction as a function of W film thickness.

그림 4는 Ar이온에 의한 rf-스퍼터에칭 전처리 효과를 알기 위하여 텅스텐 막을 증착하기 전에 TiN막 표면에 여러가지 정도가 다른 스퍼터 에칭을 실시하고 그 각각에 대해 텅스텐막과 TiN막 사이의 부착강도를 스퍼터 에칭의 깊이, 즉 에칭정도의 함수로 나타낸 것이다. 본 실험에 사용한 텅스텐 막은 먼저

SiH_4 환원에 의하여 500 Å 두께의 텅스텐막을 증착한 다음 수소환원에 의하여 5000 Å 두께의 텅스텐막을 증착하여 도합 5500 Å 두께로 형성한 것이다. s-TiN의 경우에는 스퍼터 에칭 깊이의 증가에 따라 텅스텐/TiN 부착강도가 일관성있게 증가함으로써 스퍼터 에칭이 부착특성을 향상시키는 데에 효과가 있음을 알 수 있다. 그림 4에서와 같이 에칭 깊이의

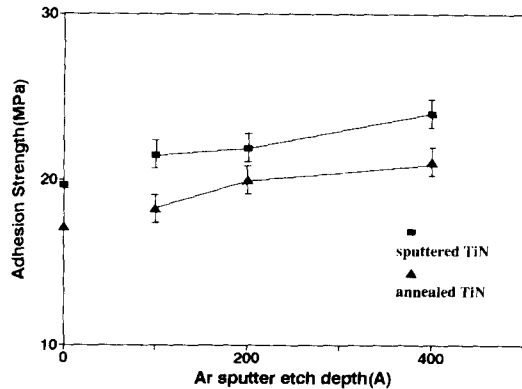


Fig. 4. Adhesion strength for CVD-W deposited on TiN by $SiH_4 + H_2$ reduction as a function of sputter etching depth.

증가에 따라 텅스텐/TiN 부착특성이 향상되는 것은 에칭에 따른 TiN막 표면의 불순물 제거 효과와 표면 거칠기의 증가효과가 그 주원인으로 생각된다. 또한 그림 5의 ESCA분석결과⁷⁾에 의하면 에칭 깊이가 증가함에 따라 TiN 표면에는 Ti가 TiN보다 TiF_4 , TiF_3 등의 불소화합물 상태로 더 많이 존재한다. 스퍼터 에칭시 생성되는 TiF_4 는 에칭에 의하여 표면이 거칠어지는 효과와 더불어 텅스텐/TiN 부착특성을 향상시키는 데에 기여하는 것으로 보인다. TiF_4 는 WF_6 가 TiN에 의하여 환원될 때 반응 생성물로 얻어지는 것인데, 대부분 기화되어 날라가지만, 일부는 표면부에 남아 있는 것으로 생각된다. WF_6 는 부착특성을 저해하는 반면, TiF_4 는 부착특성을 향상시키는 서로 상반되는 효과를 나타내는 데에 주의해야 할 것이다.

그림 6은 TiN 표면에 여러가지 다른 주입량(dose)의 Ar이온을 이온주입했을 때 Ar이온의 양, 즉 이온주입 손상(damage)의 정도가 텅스텐/TiN 부착정도에 미치는 효과를 보인다

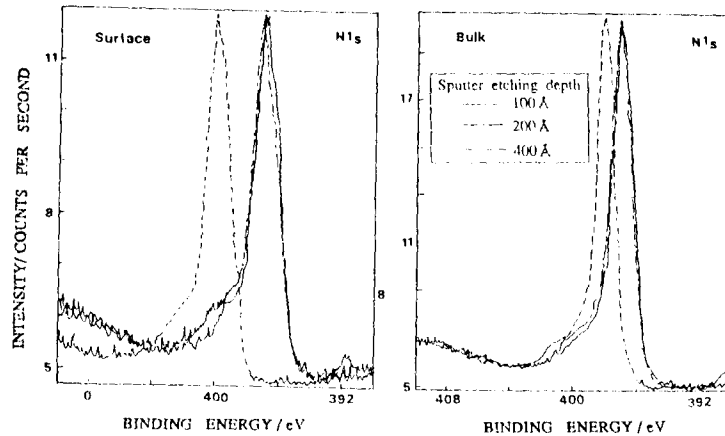


Fig. 5. Nitrogen 1s ESCA spectra for the surface and bulk of the reactive sputtered TiN film with various Ar⁺rf-sputtered etching pretreatment thicknesses.

것이다. s-TiN과 a-TiN 모두에 대해서 주입 정도가 심할수록 텅스텐/TiN 부착강도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 이온주입에 의하여 TiN막 표면부의 Ti-N, Ti-Ti, N-N 결합들이 많이 깨어져 표면이 비정질화되기 때문에 텅스텐/TiN계면부에서 텅스텐 원자와 Ti 또는 질소 원자간의 혼합(mixing)이 원활히 일어나며 따라서 이른 바 천이층(transition layer)이 더 잘 형성되기 때문으로 생각된다. 또한 그림 7의 ESCA 결과로부터 알 수 있듯이 이온주입시 불소성분의 오염등에 의하여 생성된 TiF₄의 존재 또한 부착특성 향상에 기여한 것이 아닌가 생각된다.

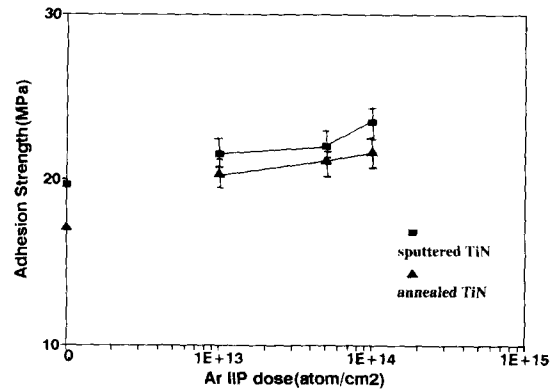


Fig. 6. Adhesion strength for CVD-W deposited on TiN by SiH₄ + H₂ reduction as a function of implantation dose.

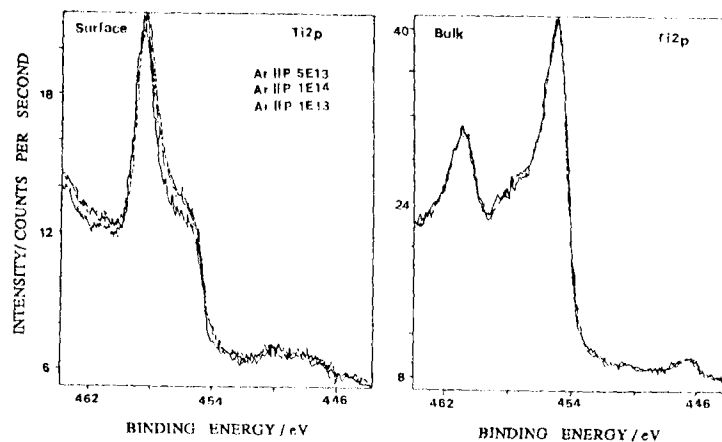


Fig. 7. Ti 2p ESCA spectra for the surface and bulk of the reactive sputtered TiN film with various Ar ion implantation pretreatment dosages.

4. 결 론

Glue layer인 TiN과 CVD-W막과의 부착특성에 관한 연구 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) TiN상에 SiH₄환원에 의하여 CVD-W막을 증착할 때 W막두께의 증가에 따라 텅스텐/TiN부착강도가 증가하는데, 이것은 텅스텐막 두께의 증가에 따라 W막내의 응력이 감소하기 때문이다.

2) TiN상에 SiH₄환원에 의하여 CVD-텅스텐막을 증착하고, 그 위에 수소환원에 의하여 같은 두께의 CVD-텅스텐막을 추가로 증착할 때 텅스텐막 두께의 증가에 따라 텅스텐/TiN부착강도가 증가하는데, 이것 역시 텅스텐막 두께의 증가에 따라 텅스텐 막내의 응력이 감소하기 때문이다.

3) TiN막 표면을 스퍼터 에칭처리한 다음, CVD-텅스텐막을 증착하면, 에칭 깊이의 증가에 따라 텅스텐/TiN부착강도가 증대되는데, 이것은 스퍼터 에칭에 의한 TiN표면의 불순물 제거와 표면이 더 거칠어지는 효과 때문이다. ESCA분석결과에 의하면, 에칭한 TiN표면에 TiF₄가 불순물로 존재하는데, TiF₄의 존재는 부착특성을 향상시키는 것으로 생각된다.

4) TiN막 표면을 Ar이온주입에 의하여 손상을 준 다음 텅스텐막을 증착하면, 이온주입

량의 증가에 따라 텅스텐/TiN부착강도가 증대되는데, 이것은 이온주입에 의하여 TiN막 표면의 원자들간의 결합이 깨어져 계면부위에서 텅스텐과 TiN간에 혼합이 잘 일어나기 때문이다.

참 고 문 헌

1. E. K. Broadbent, W. T. Stacy, Solid State Technol., 2, **51** (1985)
2. B. Jucha and C. Davis, IEEE VMIC 165 (1988).
3. G. C. Smith R. J. Gale and C. Huffman, ibid 212.
4. Pei-Ing Lee, J. Cronin and C. Kaanta, J. Electrochem. Soc., 136, **2108** (1989).
5. to be published
6. D. B. Fraser, in "Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Applications II", ed., E. K. Broadbent, MRS, 5 (1987).
7. 김의송, 이종무, 이종길, 한국재료학회지, 2, **443** (1992).

후 기

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