

## Ti 함량 변화에 따른 X선 노광 마스크용 W-Ti 흡수체의 물성 연구

김경석 · 이규한 · 임승택 · 이승윤 · 안진호

한양대학교 공과대학 재료공학과

### A Study on the W-Ti Absorber Properties with Various Ti Composition for X-ray Lithography Mask

Kyoungseok Kim, Kyuhan Lee, Seungtaek Lim, Seungyoon Lee and Jinho Ahn

Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(1999년 10월 1일 받음, 2000년 2월 10일 최종수정본 받음)

**초 록** W에 소량의 Ti를 첨가하여 그 함량 변화에 따른 X-선 마스크 흡수체용 W-Ti 박막의 물성을 연구하였다. W-Ti 박막은 DC magnetron sputtering system을 이용하여 증착하였다. Sputtering 증착시 증착압력의 증가에 따라 박막의 밀도는 감소하였으며 박막의 응력은 압축응력에서 인장응력으로 바뀌었다. Ti 함량이 증가함에 따라 천이 압력 근방에서의 응력곡선의 기울기가 감소하였으며 천이 압력도 점차 낮아지는 경향을 보였다. Pure-W 시편의 경우 천이 압력이 약 6.5mTorr로 비교적 높았으며, 이 때 박막의 밀도는 17.8g/cm<sup>3</sup>이었고 Ti함량 6.5%에서 가장 낮은 천이 압력(4.3mTorr)을 보였으며, 이때의 박막 밀도는 17.7g/cm<sup>3</sup>로 pure-W와 거의 차이가 없음을 알 수 있었다. SEM을 이용한 미세구조 분석결과 pure-W 박막은 원형의 주상정 조직을 보이고 있으며, Ti가 첨가된 W-Ti 박막의 경우에는 가늘고 긴 침상 모양을 가지는 주상정 조직을 형성하고 있다. 또한 이러한 침상 조직은 Ti 함량이 증가할수록 더욱 발달하고 있으며, AFM분석결과 Ti 첨가 시편 모두 18Å 이하의 우수한 평균 표면 평활도를 나타내었다.

**Abstract** W-Ti film properties for X-ray absorber applications have been investigated with Ti composition variation. W-Ti films were deposited by DC magnetron sputtering system. As the working pressure increases, film density decreases and film stress changes from compressive to tensile. The transition pressure (where the film stress is zero) and the stress gradient decrease by adding Ti into W. W-Ti(6.5 at.%) film shows the smallest stress gradient and transition pressure. It also shows high density (17.7g/cm<sup>3</sup>) similar to that of pure-W (17.8g/cm<sup>3</sup>) at the transition pressure. All the films show columnar structure, and its size decreases with increasing Ti composition. Surface roughness and thermal stability are improved by Ti-addition, resulting in a better property for X-ray absorber applications.

**Key words** : X-ray lithography, mask, W-Ti, absorber

## 1. 서 론

반도체 공정용 차세대 노광기술로서 주목되고 있는 X-선 노광기술<sup>1)</sup>의 구성 요소들 중에서 X-선 마스크의 제조 기술이 X-선 노광기술의 적용가능성을 결정하는 중요 인자이다. 마스크 제작에 있어서 핵심이 되는 물질은 흡수체를 지지하는 멤브레인<sup>2)</sup>과 흡수체이며, 이들을 이용하여 원하는 크기의 흡수체 패턴, 정확한 패턴 위치, 그리고 충분한 contrast 등을 얻을 수 있어야 한다. 이를 실현하기 위해 흡수체 재료는 높은 흡수계수를 위한 큰 원자 번호와 16g/cm<sup>3</sup> 이상의 밀도를 가져야 하며, 저응력 증착 ( $\leq 5 \times 10^8$  dyne/cm<sup>2</sup> tensile)의 용이성을 위해 증착압력 변화에 따른 응력 변화가 적어야 한다. 또한 식각후 산화 등의 화학적 반응이 적어야 하며, 미세 패턴 형성을 위해 우수한 표면 평활도를 나타내야 한다. 이러한 흡수체 물질로는 W-계, Au-계, Ta-계가 있으며 이중에서 W-계 물질은 비교적 증착이 용이할 뿐 아니라 고밀도의 물질로써 기존의 Au와 유사한 흡수 계수를 가지고 있으며 Au 흡수체<sup>2,3)</sup>에서와 같

은 오염 문제가 발생되지 않는다.<sup>4~6)</sup> 그러나 스퍼터링 증착된 pure-W은 증착압력 변화에 따라 응력이 매우 급격하게 변화하기 때문에 저응력 증착이 쉽지 않는 등 여러 가지 문제점이 있다. 따라서 이를 보완하기 위해 WN<sub>x</sub><sup>7)</sup>와 W-Ti(1%)이 연구된 바 있다.<sup>8,9)</sup>

W-Ti(1%) 연구에서 박막 응력 감소와 함께 박막 밀도의 유지가 보고된 바 있으나, Ti 함량 변화에 따른 흡수체로서의 특성 변화에 관련해서는 연구된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 흡수체 재료로써 W-Ti계 물질을 DC/RF 마그네트론 스퍼터로 증착하고 Ti 함량의 증가에 따른 특성 변화를 연구하였으며 그에 따른 최적의 증착 조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 흡수체 물질로 사용될 W 및 W-Ti 박막을 DC magnetron sputtering system으로 증착 하였다. Base pressure는  $2 \times 10^{-6}$  Torr이하로 하였고 100 W에서 Ar 가스를 이용한 RF reverse sputtering을 10분간 실시

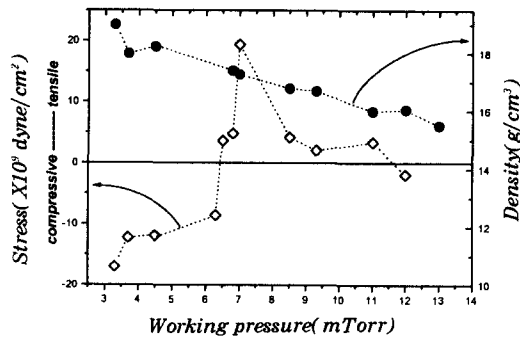


Fig. 1. Stress and density behaviors of pure W film as a function of working pressure.

하여 wafer 표면의 불순물을 제거한 뒤 타겟 표면의 불순물 제거를 위해 pre-sputtering을 10분간 실시하였고 DC power 100W에서 흡수체 박막을 증착하였다. 증착압력은 2.9~13.0mTorr로 변화시켰으며 그에 따른 박막의 응력 및 밀도를 측정하였다. 4인치 W target위에 Ti chip을 올려서 그 면적비를 0at.%, 1.0at.%, 4.0at.%, 6.0at.%, 8.0at.%, 10.0at.%로 변화시켜 증착되는 Ti 함량이 변화하도록 하였으며 그에 따른 시편번호는 각각 앞에서 나열한 순서대로 W (1), W-Ti(2), W-Ti(3), W-Ti(4), W-Ti(5), W-Ti(6)로 정하였다. 박막내의 잔류응력은 Stony 식을 이용하여 Tencor사의 FLX-2320 stress measurement 장비로 laser scanning하여 측정된 기관의 곡률변화로 부터 계산되어지는데 그 관계식은 아래와 같다.<sup>10)</sup>

$$\sigma_f = \frac{1}{6R} \frac{E_s d_s^2}{(1-\nu_s) d_f}$$

여기서  $d_f$ 와  $d_s$ 는 각각 박막의 두께와 기관의 두께를 나타내며  $E_s$ ,  $\nu_s$ 는 기관의 Young's modulus와 Poisson's ratio를 나타낸다. 그리고 R은 기관의 곡률을 나타내고 있다. 박막의 밀도는 증착전후의 질량측정 및 두께측정으로 계산하였다. Ti 첨가에 따른 W-Ti박막내의 Ti 함량과 불순물 분석을 위하여 energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)와 electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)를 사용하였으며 구조분석을 위하여 X-ray diffraction (XRD)를 사용하였고 SEM을 10만배로 하여 단면 및 표면 구조를 관찰하였다. 그리고 박막의 표면평활도 측정을 위해 atomic force microscope (AFM)를 사용하였고, W과 W-Ti 박막의 열처리거동을 살펴보기 위하여 tube furnace를 사용, 100℃~350℃까지 각각의 온도에서, 질소 분위기를 유지하며 2시간 동안 열처리하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Pure-W인 경우(W(1)) 증착 압력의 증가에 따른 박막의 응력거동이 Fig. 1에 나타나 있다. 이러한 pure W 박막의 경우 증착압력이 낮을 때는 압축응력을 나타내고 압력이 증가함에 따라 인장응력 방향으로 변화하였다가 다시 압축응력으로 변화함을 볼 수 있다. 압축응력에서 인장응력으로 변화하는 zero 응력에서의 압력을 천이압력(transi-

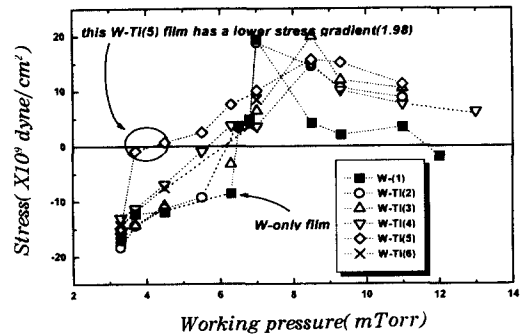


Fig. 2. Stress vs. working pressure for pure W and W-Ti films.

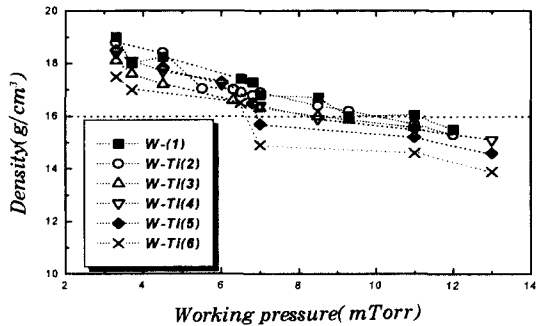


Fig. 3. Density of pure W and W-Ti films as a function of working pressure.

tion pressure)이라 정의하였고, 이러한 천이압력 근방에서의 응력변화 기울기는 매우 큰 것으로 나타났다. Fig. 1의 응력거동은 일반적 스퍼터링 박막의 응력거동과 일치하는 것으로 저압에서의 압축응력은 Ar 입자의 충돌(bombardment)로 인해 W 격자가 팽창되는 atomic peening effect<sup>11)</sup>로 설명된다. 진공 증착시 박막내로 침입한 Ar 원자가 주위의 원자들에게 강한 척력을 나타내며 이러한 Ar 원자의 침입은 증착압력의 감소에 따른 격자상수의 증가로 설명된다. 중간 정도의 증착압력에서 인장응력을 나타내는 원인은 columnar grain boundary 사이에서 작용하는 interatomic force<sup>12)</sup>에 의해 나타난다고 알려져 있다. 그리고 높은 증착 압력에서 압축 응력을 나타내는 원인은 open grain boundary<sup>13)</sup> 때문이며 이러한 압력(11.5mTorr)에서는 저응력 증착은 가능하나 밀도가 상대적으로 낮고 시간에 따른 응력의 변화가 커서 X-선 흡수체로써 적당하지 않다.

Fig. 2는 Ti를 첨가함에 따른 W-Ti 박막의 응력거동을 나타낸 그림으로 모든 시편에 있어서 pure W 박막과 같이 저압에서는 압축응력을 보이다가 증착압력 증가에 따라 인장응력으로 변화하는 일정한 거동을 보인다. 그러나 Ti 함량증가에 따라 곡선의 기울기가 완만해짐을 볼 수 있으며 W-Ti(5)의 경우에 가장 낮은 곡선 기울기를 보이고 있다. 실제로 증착압력 대 응력( $\times 10^9$ )의 비로 천이압력 근처의 기울기를 계산한 결과, pure-W의 경우에는 60.9로 나타났으나 W-Ti(5)의 경우에는 1.98의 낮은 기울기를 보이고 있다. 이러한 Ti 함량 증가에 따른 천이압력 근방의 응

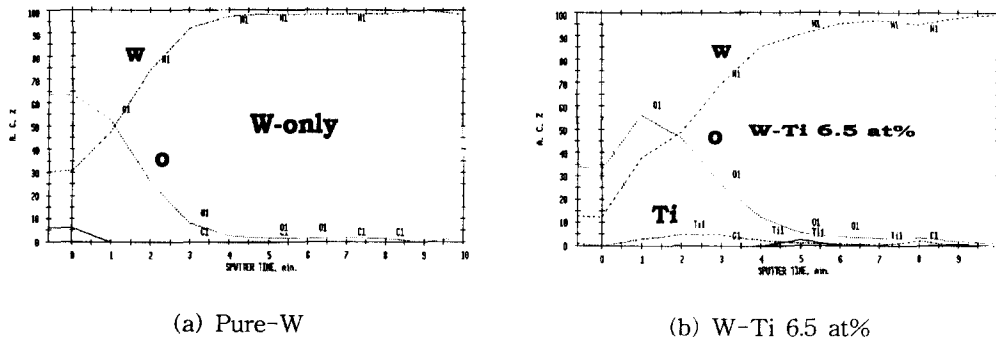


Fig. 4. ESCA depth profiles of W and W-Ti films deposited at 7.0 mTorr (a) Pure-W (b) W-Ti 6.5at.%.

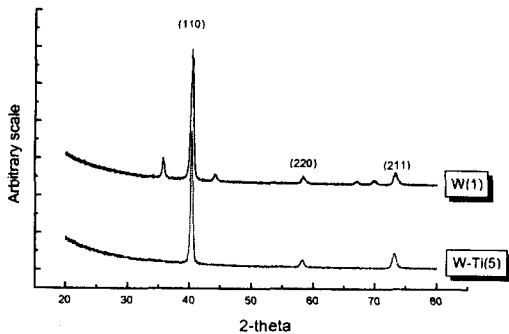


Fig. 5. XRD pattern of W and W-Ti films deposited at 7.0 mTorr.

Table 1. Stress gradients and transition pressure of W-based films with various Ti composition.

Sample	Transition Pressure (mTorr)	Gradient at transition pressure (10 <sup>9</sup> dyne/cm <sup>2</sup> /mTorr)
W(1)	6.5	60.9
W-Ti (2)	6.2	12.65
W-Ti (3)	6.3	13.79
W-Ti (4)	5.6	5.85
W-Ti (5)	4.3	1.98
W-Ti (6)	6.0	4.92

력 기울기 감소는 증착시 넓은 증착 압력구간에서 저응력의 박막을 얻어낼 수 있음으로서 그 응력조절이 더 쉬워지게 된다. Table 1은 각 시편의 천이압력 근방에서의 곡선 기울기를 계산한 결과이다. 또한 Ti 첨가에 의해 천이압력 근방의 응력곡선 기울기의 감소뿐만 아니라 천이압력 자체의 감소도 관찰되고 있다. Pure-W인 W(1) 시편의 경우 천이압력은 약 6.5mTorr 이지만 W-Ti(5) 시편의 경우 4.3mTorr로 상당히 낮다. 이러한 천이압력의 감소는 증착 압력 증가에 따른 밀도감소를 보상하여 더 낮은 압력에서 저응력, 고밀도 증착을 가능하게 하는 것으로 그만큼 일정 X-선 흡수를 위한 흡수체막 두께의 감소를 가능하게 하며 이는 후공정인 식각공정을 용이하게 한다. Fig. 3을 보면 이러한 천이압력에서의 박막밀도를 비교할 수 있다. Ti 함량이 증가함에 따라 모든 시편의 밀도가 감소함을 볼 수 있

Table 2. Composition analysis of W and W-Ti films deposited at 7.0mTorr using ESCA and EDS.

Sample	Ti (ESCA)	O (ESCA)	Ar (EDS)
W(1)	0 at %	1.5	0.6
W-Ti (2)	3.2	1.1	0.7
W-Ti (3)	5.4	0.9	0.8
W-Ti (4)	6.0	0.8	0.6
W-Ti (5)	6.5	0.8	0.7
W-Ti (6)	7.6	0.8	0.7

는데 이러한 밀도의 감소는 W에 비해 상대적으로 밀도가 낮은 Ti(4.5g/cm<sup>3</sup>)의 첨가에 의한 것이다. 또한 증착압력 증가에 따른 박막밀도의 감소는 고압에서 스퍼터링시 플라즈마 내 이온의 scattering에 의한 것으로 self-shadowing effect에 의해 박막이 porous한 미세구조를 가지기 때문이다.<sup>14)</sup> 앞에서 살펴본 W-Ti(5) 시편의 경우, 천이압력이 4.3mTorr로 이 압력에서 17.7g/cm<sup>3</sup>의 고밀도 특성을 보이고 있다.

Ti 함량을 변화시킨 6종류의 시편 가운데 동일한 압력에서 증착된 시편의 함량분석을 위해 ESCA 분석 (Fig. 4)과 EDS 분석을 실시하였다. EDS 분석과 ESCA 분석으로부터 얻은 박막내의 원소 함량을 Table 2에 자세히 나타내었다. Ti 함량은 각각 0at.%, 3.2at.%, 5.4at.%, 6.0at.%, 6.5at.%, 7.6at.%로 나타났으며, 응력곡선의 기울기가 가장 작은 W-Ti (5)시편은 Ti 함량 6.5at.%로 밝혀졌다. Ti 첨가에 의한 W 박막의 상변화를 관찰하기 위하여 증착 압력 7.0mTorr인 시편들을 XRD로 분석하였다 (Fig. 5). W과 Ti가 서로 합금화 (alloying) 되어 안정한 W (BCC)를 나타내고 있으며 Ti 첨가에 따라 격자상수의 소량증가(d 값 증가: 2.234 (W(1))/2.245 (W-Ti(5)))가 관찰되었다.

Fig. 6의 SEM 사진을 살펴보면 W-Ti 박막과 pure-W의 조직에는 큰 차이가 있음을 알 수 있다. Pure-W의 경우, 일반적 스퍼터링 박막에서 관찰되는 원형기둥 (columnar structure)의 성장형태를 보이고 있으나 W-Ti 박막의 경우에는 침상형태 (needle structure)의 가늘고 긴 성장 형태를 보이고 있다. 이러한 치밀하고 가는 침상조직은 W과 Ti간의 합금화 (alloying)에 의한 성장 특성으로 생각된다. 또한 Ti 함량의 증가에 따라 침상 조직의 aspect

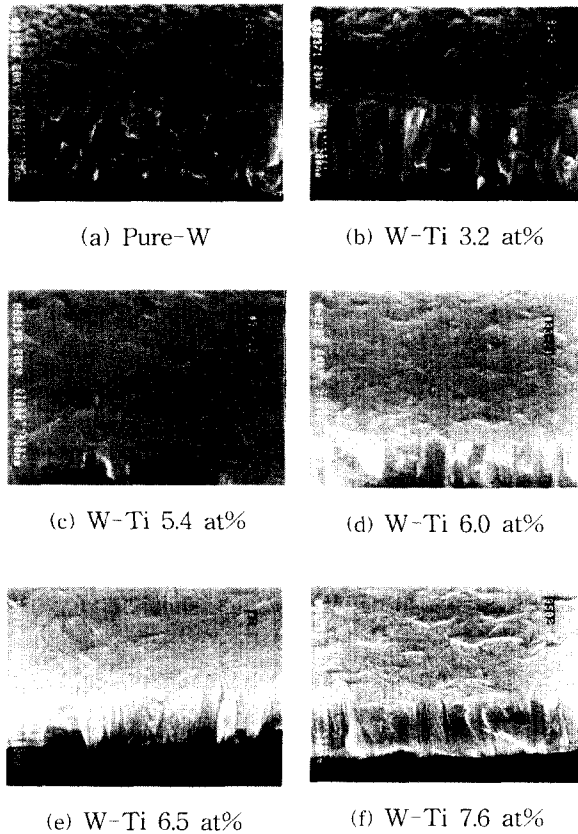


Fig. 6. Cross-sectional SEM images of W and W-Ti films (a) Pure-W (b) W-Ti 3.2at.% (c) W-Ti 5.4at.% (d) W-Ti 6.0at.% (e) W-Ti 6.5at.% (f) W-Ti 7.6at.%

ratio가 커져서 더욱 가는 조직으로 성장하고 있는데 이는 Ti 첨가에 따른 W 원자의 표면이동도(surface mobility) 감소에 의한 것으로 생각된다. 그리고 이러한 가늘고 치밀한 침상형태의 조직들은 일정방향으로 나열되어 있는 것으로 관찰되었다. 표면 평활도 관찰을 위한 AFM 분석결과(Fig. 7), Ti가 첨가된 박막의 경우가 pure-W 박막보다 우수한 18 Å 이하의 평균 표면 평활도를 보이고 있다.

흡수체물질은 증착후 e-beam 공정을 위한 hard baking과 soft baking 등의 고온 공정을 거치게 되며 이 과정 중에 미세구조의 변화 및 응력의 변화가 발생될 수 있다.<sup>15)</sup> 이

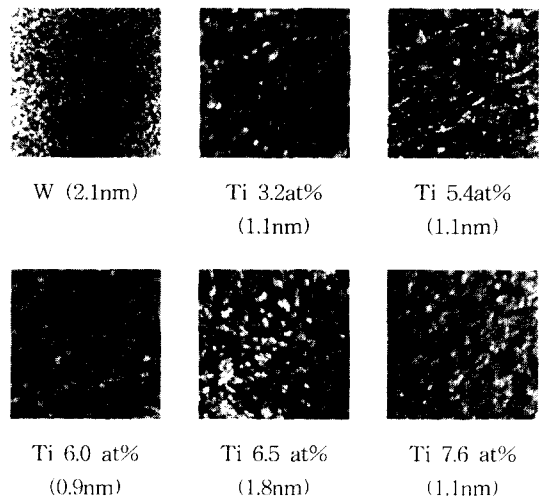
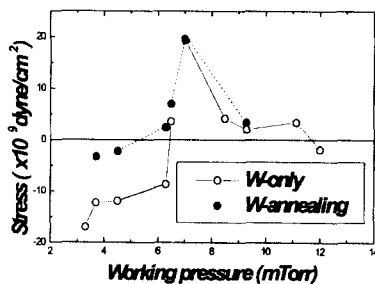


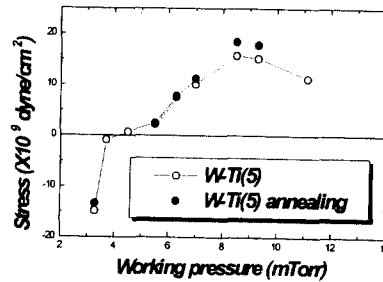
Fig. 7. Surface profile of W and W-Ti films measured by AFM.

러한 응력 및 구조의 변화를 관찰하기 위해 pure W인 W(1)과 Ti 6.5at.% 첨가된 W-Ti(5) 시편들을 대상으로 열처리를 실시하였다. 약 350°C 이상에서는 표면이 노란색으로 변하는 박막의 산화가 진행되어 그 이상의 열처리는 불가능하였다. 300°C에서 2시간동안 질소분위기에서 열처리를 실시한 결과, Fig. 8에서 볼 수 있듯이 시편의 응력이 모두 인장응력 방향으로 이동하고 있으며<sup>16)</sup>, W(1) 시편의 경우가 W-Ti(5) 시편에 비해 응력변화가 크다. 즉 W(1) 시편에 비해 W-Ti(5) 시편의 응력 변화폭이 작은 것으로 보아 W-Ti(5) 시편이 열에너지에 대한 응력변화의 저항성이 큰 것으로 보인다. 그러나 Fig. 9의 SEM 사진관찰로는 열처리에 의한 W(1)과 W-Ti(5) 시편의 구조는 거의 변화가 없어 보인다.

박막의 구조 변화를 위한 XRD 분석 결과, Ti 함량 첨가에도 불구하고 여전히 안정한 α-W(BCC)이 나타났으며 소량의 격자상수의 증가로 보아 W과 Ti가 상호 고용된 것으로 보인다. 이러한 W-Ti 박막은 pure W 박막에 뒤지지 않는 박막 밀도를 가지면서도 훌륭한 응력 조절성을 가지므로 실제 흡수체 제작의 적용에 매우 유리할 것으로 생각된다.



(a) pure-W



(b) W-Ti 6.5 at.%

Fig. 8. Stress change of pure-W and W-Ti 6.5at.% films by 2 hrs N<sub>2</sub>-annealing at 300°C (a) pure-W (b) W-Ti 6.5at.%

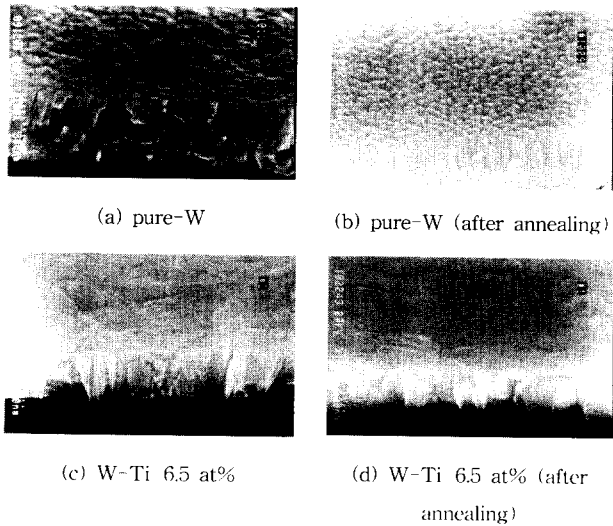


Fig. 9. SEM images with pure-W and W-Ti 6.5at.% before and after annealing (a) pure-W before annealing (b) pure-W after annealing (c) W-Ti 6.5at.% before annealing (d) W-Ti 6.5at.% after annealing

#### 4. 결 론

Ti 함량 변화에 따른 W-Ti 박막의 물성 연구의 결론은 다음과 같다. W에 첨가되는 Ti 함량이 증가할수록 천이압력 근방의 응력곡선 기울기가 감소하였으며 천이압력도 낮아졌다. Pure-W의 경우, 6.5mTorr의 비교적 높은 천이압력을 가지나 Ti 6.5at.% 첨가된 경우에는 4.3mTorr의 낮은 천이압력을 보였으며 이때의 박막밀도는  $17.7\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 pure W과 유사하였다. W-Ti 박막의 경우, 원형의 주상정을 가지는 pure W과 달리 침상모양의 가늘고 긴 형태로 성장하였으며, AFM 분석 결과 W-Ti 시편 모두 18 Å 이하의 우수한 표면 평활도를 나타내었다. 또한 300°C의 질소 분위기에서 2시간동안 어닐링한 결과, 박막의 응력이 인장응력 방향으로 이동하였으며 W-Ti의 경우가 W에 비해 응력의 변화 정도가 작음을 알 수 있었다. W-Ti 6.5at.%박막의 경우 pure W에 비해 응력의 조절이 용이했으며 천이압력의 감소로 인한 밀도보상 효과에 의해 고밀도 증착이 가능함을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 '97년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비

(ISRC 97-E-4037)이 의하여 연구되었기에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. D. L. Spears and H. I. Smith, *Electronic Letters*, **8**, 102, (1972).
2. B. Kabebi et. al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**(1), 154, (1991).
3. W. J. Dauksher et. al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**(6), 3990, (1994).
4. Y. C. Ku, *Micro electronic Engineering*, **11**, 303, (1990).
5. C. C. Fang et. al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**(6), 2947, (1993).
6. T. Fujino et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 4086, (1992).
7. T. Inoue et. al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**, 2943, (1993).
8. H. Yabe et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 4210, (1992).
9. J. Marumoto et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 5918, (1993).
10. Milton. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., (1991).
11. M. Itoh, M. Hori, and S. Nodahora, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**(1), 149, (1991).
12. K. H. Muller, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1796, (1987).
13. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 666, (1974).
14. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6), 3059, (1986).
15. Y. Diawara et. al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**, 296, (1993).
16. T. Lee et. al., *Metals and Materials*, **3**(4), 272, (1997).