

Stress-Strain curve를 이용한 W-C-N 확산방지막 물성 특성 연구

이규영^a · 김수인^a · 박상재^b · 이동관^b · 정용록^b · 정 준^b · 이종림^b · 이창우^{a,*}

^a국민대학교 물리학과, 서울 136-702

^bKAIST 부설 한국과학영재학교, 부산 614-822

(2011년 2월 21일 받음, 2011년 3월 25일 수정, 2011년 4월 27일 확정)

본 연구에서는 W (Tungsten)를 주 구성 물질로 불순물 C (Carbon)과 N (Nitrogen)을 첨가한 W-C-N 확산방지막 시편을 제조하였고, N₂가스의 유량을 변화시키면서 확산방지막을 제조하여 각각의 시료에 대하여 600°C 열처리를 하였다. 실험 결과 질소유량의 변화에 따라 시편의 탄소성 구간중의 물성 변화율이 시편의 탄소구간보다 큰 것을 알아냈다. 이는 질소 가스의 유량 변화가 시편의 탄소성 구간에 더욱 직접적으로 연관이 되었다는 것을 알 수 있었다. 각 시료는 16회 연속 압입 실험을 실시하여 Stress-strain curve를 통하여 질소 가스의 유량이 2 sccm인 박막의 분산이 적음을 알아냈고, 연속압입을 통하여 얻어진 상향복점의 표준 편차 역시 질소 가스의 유량이 2 sccm인 박막이 가장 적다는 것을 알 수 있었다. Stress-strain curve 분산과 상향복점의 Stress 값의 표준 편차의 크기로 부터 박막의 안정도를 예상할 수 있었으며, 이 결과로부터 W-C-N 박막은 질소 유량에 따라 박막의 안정도가 변화하는 것을 알았다.

주제어 : 확산방지막, W-C-N 박막, 나노인덴터, 응력-변형 곡선

I. 서 론

기존 반도체 집적회로의 금속배선으로 사용되었던 Al은 RC시간지연 문제로 Cu로 대체하려는 연구가 진행중에 있다. Cu는 Al보다 비저항이 낮고 녹는점이 높다는 장점이 있으나 저온에서 기관인 Si와 쉽게 반응하고 접착력이 약하다는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 금속배선과 기관 사이에 확산방지막을 삽입하는 방법이 제시되었다 [1-4].

본 연구에서는 W에 불순물로 C와 N를 첨가하여 W-C-N 확산방지막을 제작하였고 이 때 박막 내에 W와 C의 농도를 고정시킨 후 질소의 포함 농도를 달리하여 rf magnetron sputter를 이용하여 시료를 증착하였다. 증착된 시료는 질소 분위기에서 30분간 600°C의 온도에서 열적 손상을 인가하였다. 열처리된 시료는 기존 분광학적으로 분석된 선행 연구 결과를 바탕으로 나노트라이볼로직 관점으로 W-C-N 확산방지막의 물성을 분석하였다. 분석에 사용된 장비는 Hysitron사의 Triboindenter를 이용하여 열적 손상 이후의 박막 표면을 indenting하여 tip에 인가된 힘과 시료 표면으로부터 압입된 깊이와의 관계로부터

Load-depth 데이터를 얻었다. 이렇게 획득된 Load-depth로부터 시료의 Stress-Strain 상태를 확인하였다. Indentation 실험에 사용된 tip은 Berkovich tip을 사용하였으며 측정 시의 최대 압입력은 3,000 μN으로 하였다 [5,6].

II. 실험

W-C-N 확산방지막을 증착하기에 앞서 Si기판을 HF (hydrofluoric acid)에 넣어 산화막을 제거하였으며, 증착 방법으로는 rf magnetron sputtering 시스템을 사용하였다. 타겟은 순도 99.99%인 W, 99.95%인 WC를 사용하였으며, co-sputtering condition은 다음과 같다. W 타겟의 power density는 2 W/cm², WC 타겟은 0.2 W/cm²이고 Ar과 N₂의 양은 mass flow controller를 사용하여 정확하게 조절 하였으며, 증착시의 (N₂ + Ar) 총 유량은 일정 양으로 고정하였다. 증착시 압력은 3 mTorr로 고정하였으며, 본 실험에 들어가기 전 pre-sputtering을 하여 타겟의 산화막을 제거한 후 상온에서 증착을 실시하였다.

* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

Table 1. The standard deviation and the slop of elastic and elastoplastic section of as-deposited and annealed samples were shown after annealing at 600°C for various N₂ gas flow.

Sample	N ₂ flow (sccm)	Standard deviation	Slope of	
			elastic	elasto plastic
(a)	0	0.213	396.96	128.24
(b)	0.5	0.508	465.27	212.52
(c)	1.5	0.419	384.17	107.53
(d)	2.0	0.208	453.23	179.71

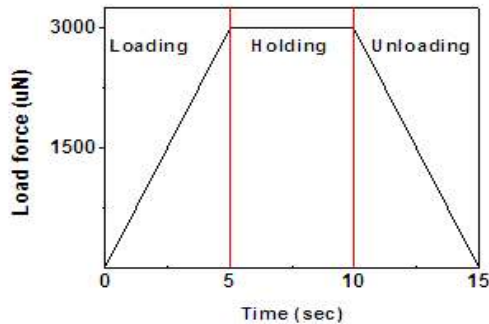


Figure 1. Quasi-static load function according to load, hold, unload step and time.

증착된 시료 두께는 1,000 Å 이었으며 시료에 고온 열적 손상을 인가하기 위하여 질소 분위기에서 Furnace를 사용하여 30분간 600°C 열처리를 실시하였다(Table 1).

본 실험에서 박막의 측정은 Hysitron사의 Triboindenter를 이용하여 Load-depth 그래프를 획득하고 여기에서 Loading 구간의 정보만을 분류하여 stress-strain 그래프 추출하여 비교 분석하였다. Stress와 strain은 다음과 같다 [5,6].

$$Stress (\sigma) = \frac{P_{Load}}{A_c} \tag{1}$$

$$Strain = \frac{a}{R} \tag{2}$$

여기서 a는 Tip과 시료의 접촉 반경을, R은 팁의 반경을 나타낸다. A_c와 P_{Load}는 연속 압입 실험을 통하여 획득하게 된다.

Fig. 1은 실험에서 사용된 indentation 조건을 나타낸

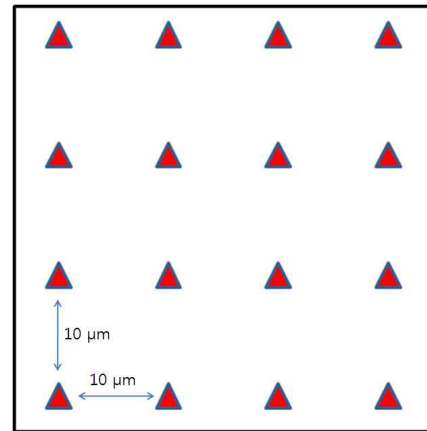


Figure 2. Schematic diagram of the consecutively press testing points.

그림으로 각각의 시료에 대하여 0 µN에서 인가압력을 일정하게 증가하여 5초 후 최대 인가압력 3,000 µN으로 Loading 구간을 주었다. 그 후 5초간 최대 인가 압력을 유지해주는 Holding 구간, 마지막으로 3,000 µN에서 0 µN으로 인가 압력을 줄여주는 Unloading 구간 등, 총 3개 구간으로 indentation을 실시하였으며, 중간에 hold 구간을 삽입하여 tip이 시료 표면에 인가되면서 시료 내부 응력에 의한 측정값의 오차를 최소화하도록 하였다.

시료의 측정은 한 시료당 가로 세로 각각 4 point by 4 point로 총 16회 실시하였으며 각 indent point는 10 µm로 일정하게 이격시켜 측정하였다(Fig. 2).

III. 결과 및 고찰

Fig. 3은 증착시 질소 가스의 유량을 0에서 2 sccm으로 변화시켜 가면서 증착된 시료를 600°C 열처리 한 후 stress-strain 특성을 나타낸 그림이다. 모든 물질은 탄성 구간, 탄소성 구간, 완전 소성 구간이 존재하는데 이 구간은 stress-strain 그래프에서 기울기가 급격하게 변하는 구간임이 알려져 있다 [6]. Fig. 3의 경우 모든 시료에서 stress-strain 기울기의 변곡점이(그림의 원으로 표시된 부분) 나타나고, 12 GPa 부근에서 임계 강도가 나타나는 것을 확인하였다. 그러나 Fig. 2(a)에서 2(c)의 경우에는 stress-strain의 기울기 변곡점이 불분명하게 나타나는 것이 확인 되었다.

이 실험에서는 한 시료에 대하여 가로 세로 각각 4 point

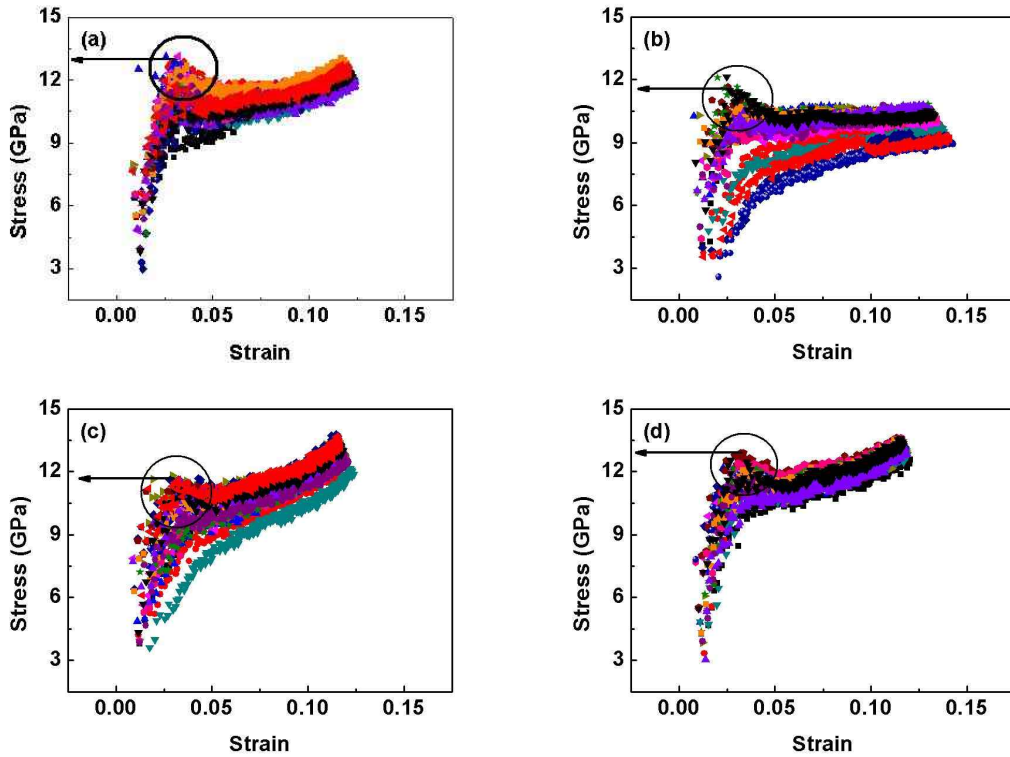


Figure 3. The result of stress-strain graph and the flow rate of N₂ gas is (a) 0 sccm, (b) 0.5 sccm, (c) 1.5 sccm, and (d) 2 sccm where the heating condition is 600°C.

by 4 point를 10 μm씩 이동하여 총 900 μm² 면적에 대하여 실험을 실시한 후 stress-strain 특성 곡선을 나타낸 것으로 같은 시료에 대하여 stress-strain의 기울기 변곡점이나 곡선 자체에 대한 분산이 나타나는 것은 시료가 열적 손상 이후 불균일한 정도로 가정할 수 있다. 따라서 Fig. 3(d)가 상대적으로 가장 적은 분산을 보이는 것으로 보아 질소 유량이 2 sccm으로 증착된 시료가 상대적으로 열적 손상에 대하여 안정적인 것을 알 수 있다. 또한 16회 연속 측정된 데이터를 통하여 각 point의 상향복점의 stress를 얻었으며, 이 값들을 통하여 그 표준 편차를 구하였다. (Table 1.) 상향복점의 표준편차 역시 질소 유량이 2 sccm인 sample (d)가 다른 sample들에 비하여 가장 적은 표준 편차를 가지고 있다. 실험 결과를 통하여 질소 유량이 2 sccm인 상태에서 만든 W-C-N 박막은 질소유량이 0, 0.5, 1.5 sccm인 박막에 비하여 물성적인 특성이 보다 더 안정적임을 알 수 있었다. 이는 W-C-N 확산방지막에 대한 XRD와 XPS 분석을 통하여 얻어진 선행 연구 결과와 비교하였을 때와 유사한 결과를 확인하였으며, 이는 박막내 포함된 질소가 고온 열처리 중 빠져 나감으로 인하여 고온

에서 더 안정적인 것에 대하여 보고된 바가 있다 [4,7]. 상향복점을 비교하면 질소유량이 0.5, 1.5 sccm으로 증착한 시료는 질소가 포함 되지 않은 시료에 비하여 상향복점이 낮아지는 추세를 볼 수 있다. 각 시료의 상향복점의 최대 값을 구해보면 (a) 시료의 경우 13.12 GPa, (b) 시료는 11.65 GPa, (c) 11.65 GPa 그리고 (d) 시료는 12.9 GPa의 결과 값을 얻었다.

또한 data의 stress-strain curve 내의 탄성 구간 및 탄소성 구간의 기울기 값을 구하였다(Table 1). stress-strain curve 내의 기울기는 그 구간의 영률을 의미하는데, 질소 유량에 따른 탄성 구간의 기울기는 sample (c)에서 최소 384.17값을 가지며, sample (d)에서 최대 465.27 값을 가지는 것을 알 수 있고, 탄소성 구간의 기울기는 sample (a)에서 최소 107.71값을, 그리고 sample (b)에서 최대 212.52로 변화한다. W-C-N 박막의 물성변화는 질소 포함 농도 등에 관여되어 있는데 [4], 본 연구에서 박막의 탄성 영역보다 탄소성 영역의 물성 값의 변화 폭이 큰 것은 박막의 열처리 과정에서 탄성 구간이 포함된 sample 표면의 질소는 결합이 끊어져 표면에서 질소가 드물게 존

재하지만 탄소성 구간인 박막 내부에서는 질소가 비교적 안정적으로 존재하여 탄소성 영역에서의 영률에 영향을 미친 것으로 예상된다. 특히 질소 가스 유량이 0.5 sccm인 시료의 탄소성 구간 영역의 기울기는 다른 시료에 비하여 상당히 큰 편인데 이는 질소 가스 유량이 0.5 sccm 이상인 경우 이때는 박막의 격자 간격이 불안정하여 박막자체에서 수축응력 및 인장응력 등이 발생하여 다른 시료들에 비하여 탄소성 구간 영역의 영률이 확연히 다른 것으로 예상된다 [4]. 반면 질소 가스의 유량이 0 sccm인 시편의 경우에도 600°C 온도에서 W와 C가 서로 불안정해지는 것을 알 수 있었다. W-C 박막은 700°C 이상의 온도에서는 박막이 심하게 벗겨지는 현상이 있다고 알려져 있다 [1,7]. 본 실험을 통하여 질화 물질이 고온에서 비교적 더 안정적이며 특히 질소 가스의 유량이 2 sccm인 W-C-N 박막은 다른 시료들 보다 600°C 열처리 후에도 더욱 안정적으로 유지된다는 것을 알 수 있었다.

IV. 결 론

질소 가스의 유량을 달리 한 W-C-N 박막을 연속압입 방법으로 분석한 결과 질소 가스의 유량에 따라 박막의 안정성이 바뀌는 것을 알 수 있었으며 실험결과 질소 가스의 유량이 2 sccm인 박막이 600°C 열처리 온도에서 다른 sample들보다 상대적으로 안정하다는 것을 알았다. 또한

박막의 안정성에 영향을 미치는 조건 중 하나로 박막 증착 시의 질소 가스의 유량의 변화로 예상할 수 있었다. 질소 가스 유량의 변화는 박막의 강도 및 탄성계수 등에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 특히 질소 유량의 증가에 의하여 박막의 경도의 값이 낮아지는 것을 볼 수 있었다.

참고문헌

- [1] S. I. Kim, Y. J. Hwang, D. S. Ham, J. K. Nho, J. Y. Lee, J. Park, C. G. Ahn, C. S. Kim, C. W. Oh, K. H. Yoo, and C. W. Lee, *J. Korean Vacuum Soc.* **18**, 203 (2009).
- [2] S. I. Kim and C. W. Lee, *J. Korean Vacuum Soc.* **16**, 348 (2007).
- [3] S. I. Kim and C. W. Lee, *J. Korean Vacuum Soc.* **17**, 518 (2008).
- [4] S. I. Kim and C. W. Lee, *J. Korean Vacuum Soc.* **17**, 109 (2008).
- [5] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [6] E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, and J. Esteven, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **77**, 419 (2003).
- [7] S. I. Kim and C. W. Lee, *J Electroceram* **23**, 488 (2009).

Physical Property of W–C–N Diffusion Barrier through Stress–Strain curve

Kyu Young Lee^a, Soo In Kim^a, Sang Jae Park^b, Dong Kwan Lee^b, Yong Rok Jeong^b, Jun Jung^b,
Jong Rim Lee^b, and Chang Woo Lee^{a*}

^a*Department of Nano & Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702*

^b*Korea Science Academy, Busan 614-822*

(Received February 21, 2011, Revised March 25, 2011, Accepted April 27, 2011)

This paper suggest tungsten (W)-carbon (C)-nitrogen (N) thin films for diffusion barrier that W is main material and C and N are additives. W-C-N thin films are deposited with fixed rates of W and C but with a variation of N₂ gas flow and W-C-N thin films are heated at 600°C. From the experimental results, the variation of elastoplastic region for W-C-N thin film measured by tribological property is larger than that of elastic region with a variation of N₂ gas flow. These results show that the N₂ gas flow is more directly related with the elastoplastic region of W-C-N thin film. Nanoindenting test executed 16 times consecutively and we got the stress-strain curve graphs and hardness datas at each sample. Through the stress-strain curve graphs, the standard deviation of stress-strain curve for N₂ gas flow rate of 2.0 sccm is smaller than that of 0, 0.5, 1.5 sccm. Consequently, the physical stability of W-C-N thin film depends on the flow rate of N₂ gas.

Keywords : Diffusion barrier, W-C-N thin film, Nano-indenter, Stress-strain curve

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