論文99-36D-7-3

Si_3N_4 기판 위에 PECVD 법으로 형성한 Tungsten Nitride 박막의 특성

(Characteristic of PECVD-WN_x Thin Films Deposited on Si_3N_4 Substrate)

裵 盛 燦 *, 朴 炳 男 *, 孫 承 賢 *, 李 鍾 弦 *, 崔 時 永 *

(Seong Chan Bae, Byung Nam Park, Seung Hyun Son, Jong Hyun Lee, and Sie Young Choi)

요 약

PECVD 법을 이용하여 Tungsten Nitride(WN_x) 박막을 Si_3N_4 기판 위에 형성하였다. WN_x 박막은 기판온도, 가스의 유량, rf power 등의 공정변수를 변화시키면서 형성되었고, 서로 다른 질소원으로 NH_3와 N_2를 각각 사용하여 박막의 특성을 조사하였다. WN_x 막 내의 질소함량은 NH_3와 N_2의 유량에 따라 0~45 % 정도로 변화하였으며, NH_3를 사용하였을 때 최고 160 nm/min의 높은 성장률을 나타내었다. Si_3N_4 기판 위에서는 TiN이나 Si 위에서보다 높은 성장률을 나타내었다. WN_x 박막의 순도를 AES로 측정해 본 결과 NH_3를 사용했을 때 고순도의 박막을 얻을 수 있었다. XRD 분석으로 순수한 다결정의 W가 비정질의 WN_x로 변화되는 것을 알 수 있었으며, 이것은 WN_x가 식각 공정시 미세 패턴 형성이 W보다 유리할 것이라는 것을 보여준다. TiN, NiCr, Al 등의 다양한 기판 위에 형성해 본 결과 Al 위에서 최대 1.6 ㎛의 두꺼운 막이 형성되었다.

Abstract

Tungsten nitride(WN_x) films were deposited by PECVD method on silicon nitride(Si_3N_4) substrate. The characteristics of WN_x film were investigated with changing various processing parameters ; substrate temperature, gas flow rate, rf power, and different nitrogen sources. The nitrogen composition in WN_x film varied from 0 to 45 % according to the NH_3 and N_2 flow rate. The highest deposition rate of 160 nm/min was obtained for the NH_3 gas and relatively low deposition rate of WN_x films were formed by N_2 gas. WNx films deposited on Si_3N_4 substrate had higher deposition rate than that of TiN and Si substrates. The purity of WN_x film were analyzed by AES and higher purity WN_x films were deposited using NH_3 gas. The XRD analysis indicates a phase transition from polycrystalline tungsten(W) to amorphous tungsten nitride(WN_x), showing improved etching profile of WN_x films. Thick WN_x films were deposited on various substrates such as TiN, NiCr, and Al and maximum thickness of 1.6 ㎛ was obtained on the Al adhesion layer.

I. 서 론

반도체 소자의 집적화와 이에 따른 소자 선폭의 감소는 미세한 패턴을 정확히 형성할 수 있는 리소그래피(lithography) 공정기술을 요구하게 되었다[1,2]. 따라서 기존에 사용되어져 왔던 UV(ultra-violet) 보

* 正會員, 慶北大學校 電子·電氣工學部
(School of Electronic & Engineering, Kyungpook National University)

接受日字:1999年4月19日, 수정완료일:1999年6月14日

다 짧은 파장을 가지는 X ray를 이용한 X-ray 리소그래피 공정이 반도체 소자의 제조에 많이 사용되어지고 있다. X-ray 리소그래피 공정에 있어서 X-ray 마스크의 제작은 중요한 공정 중의 하나로 X-ray를 효과적으로 투과하고 흡수할 수 있는 물질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[3, 4]. 또한 3차원 미세구조물의 형성을 가능하게 하는 LIGA(lithographie galvanoformung abformung) 공정이 각광을 받게 됨에 따라 짧은 파장의 hard X-ray(λ : 수 ~ 수십 Å)를 이용해 두꺼운 감광 물질(photo-resist)층을 미세한 패턴으로 형성하기 위한 두꺼운(수 ㎛) X-ray 흡수막을 필요로 하게 되었다[5, 6]. 따라서 흡수막과 투과막(membrane)사이의 부착력, 흡수막의 열적인 안정성, 흡수막이 가지는 응력(stress)의 최소화 등이 흡수막을 응용하는데 있어서 매우 중요한 선결문제로 대두되고 있다[2, 3, 7].

현재 연구되고 있는 X-ray 흡수막의 재료로는 Mo, Ta, Au, W 등과 같은 대체로 원자번호가 큰 금속 물질들이 있다[7]. Au를 흡수체로 사용할 경우 전해도금법으로 형성하는 부가적인(additive)방법을 이용하며, 복잡한 공정과 기계적인 강도의 부족으로 효과적인 흡수막의 형성이 어렵다. 반면에 W를 흡수체로 사용하는 경우는 흡수체를 건식 식각해서 패턴을 형성하는 삭감적인(subtractive) 방법을 이용하는데, Au에 비해서 형성방법이 간단하며, 투과막과 열팽창계수가 비슷한 장점이 있어서 많이 사용되고 있는 추세이다.[1]. 그러나 절연막이나 질화막 기판 위에 형성한 W 박막의 경우 큰 인장 응력을 가지고 있어서 hard X-ray를 흡수할 수 있는 두꺼운 흡수체의 형성에 어려움이 따른다[8]. 이러한 투과막과의 부착력과 인장 응력의 문제를 적절히 해소하고 안정된 흡수막을 얻기 위해, 기존에 사용되었던 W 막에 질소를 포함시킴으로써 투과막과 흡수막 사이의 부착력을 증대하고, W 막 내에 포함된 질소의 양에 따라 W 막이 가지는 인장 응력을 완화할 수 있다는 보고가 있었다[9, 10]. 또한 W에 비해서 비정질 구조를 얻기 쉬운 WN_x가 미세한 패턴을 형성하기 위한 흡수체의 식각 공정에서 식각 패턴을 개선할 수 있다는 연구가 있었다[9~12].

따라서 본 연구에서는 X-ray 마스크 제조의 기초연구로서, 투과막으로 쓰이는 Si_3N_4 기판 위에 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 이용하여 저온에서 WN_x를 형성하고, 그때의 공정변수들이 WN_x 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 동일한 반응기에서 형성한 W 박막과 WN_x 박막이 가지는 특성을 비교 검토하였으며, 막 내에 포함되는 질소원으로 NH_3와 N_2를 각각 사용했을 때 나타나는 WN_x 막의 특성을 서로 비교하였고, NiCr, TiN 및 Al 부착층을 이용하여 두꺼운 WN_x 막을 형성해 보았다.

Ⅱ. 실 험

사용한 기판은 p-type (100) Si wafer 위에, SiO_2 3500 Å을 습식 산화법(wet oxidation)으로 형성하고, 그 기판 위에 Si_3N_4 1600 Å을 LPCVD 법으로 형성한 것이다. 본 연구에 사용된 PECVD 장치는 rf 발생기의 주파수가 13.56 MHz 이고, 부하는 parallel type 용량형이며, 안정된 전력 공급을 위하여 부하와 rf 발생기 사이에 자동정합장치(automatching box)를 설치하여 사용한 것이다. WN_x 박막 형성을 위한 반응가스로는 WF_6와 SiH_4, NH_3를 사용하였으며, 다른 질소원으로 N_2를 사용하여 NH_3와 비교해 보았다. 취급상의 위험으로 SiH_4는 수소(H_2)가스에 희석시켜 (10 %) 사용하였다. 각 반응가스마다 각각의 MFC (mass flow controller)로 유량을 제어하였고, 반응기 외벽으로 반응가스들을 주입시켰다. 증착 압력과 반응가스량을 분리하여 조절할 수 있도록 배기부에 조절밸브를 설치하였고, WN_x 막을 형성하기 전의 초기 진공은 10~30 mTorr로 유지하였다.

표 1. PECVD WN_x 막의 성장조건
Table 1. The growth conditions of PECVD WN_x films.

Parameter	unit	Value
Substrate temperature	℃	200 ~ 350
rf power	W	30 ~ 150
Flow rate of SiH_4	sccm	3.5 fixed
Flow rate of WF_6	sccm	2 fixed
Flow rate of NH_3, N_2	sccm	0 ~ 6

본 연구에서 중요한 공정변수들은 기판온도, 반응가스들의 유량, rf power 등이며, 이러한 공정변수들의 변화에 따른 WN_x 막의 특성 변화를 조사하기 위하여 표 1과 같은 공정 조건에서 WN_x 막을 성장시켰다. 그리고 형성된 막의 성장률, 조성, 결정성 등과 같은

여러 특성들을 조사하였다. SiH_4 및 WF_6 가스의 유량은 각각 3.5 sccm과 2 sccm으로 고정한 상태에서 NH_3와 N_2의 유량을 변화시켜 형성하였다. 여러 가지 부착층 상에서의 성장률을 조사하고, 그 부착 특성을 조사하기 위해 TiN, Al 및 NiCr 금속 부착층을 약 500 Å 형성하고, 그 위에 두꺼운 WN_x 막을 형성하였다. 성장된 WN_x 막의 두께와 단면의 구조는 α-step과 SEM (scanning electron microscope) 장치를 이용하여 측정하였으며, 막의 조성을 분석하기 위해서 AES(Auger electron spectroscopy)장치를 이용하였고 결정성을 조사하기 위해 XRD(X-ray diffraction)를 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. WN_x 박막의 성장 특성

그림 1은 NH_3와 N_2를 각각의 질소원으로 사용했을 때 온도에 따른 WN_x 박막의 성장률을 나타낸 그래프이다.

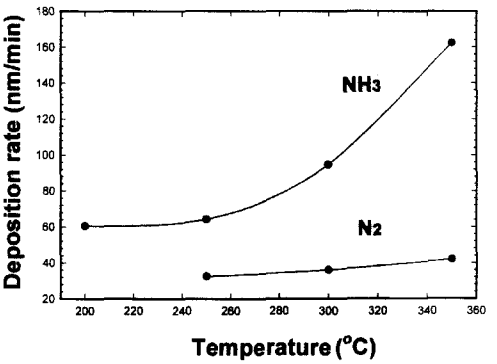


그림 1. 기판의 온도에 따른 WN_x 박막의 성장률
Fig. 1. The deposition rate of WN_x film at various substrate temperatures.

반응기의 압력은 500 mTorr, SiH_4와 WF_6의 유량을 각각 3.5 sccm과 2 sccm, rf power 50 W, NH_3와 N_2의 유량은 각각 3.5 sccm으로 고정한 상태에서 5분간 형성하였다. NH_3를 질소원으로 사용한 경우에서는 기판의 온도가 150 ℃일 때는 박막이 거의 형성되지 못하였고, 온도가 350 ℃로 증가되면서 165 nm/min의 높은 성장률을 보였다. 그러나 N_2를 사용한 경우는 250 ℃ 이하에서는 박막이 형성되지 못하며 그 이상의 온도에서 성장률의 미소한 증가를 나타냈다. 그리고 NH_3를 사용한 경우에는 N_2를 사용한 경우보다 성장률이 상당히 높은 것으로 나타났다. 이것은 암모니아에 의해서 생성된 반응성이 큰 라디칼들이 막이 성장되는 표면에서 F 원자들에 대한 환원반응을 더욱 촉진한 것으로 생각되어진다. N_2를 질소원으로 사용한 경우는 표면에서 반응을 촉진할 수 있는 라디칼의 부재로 전체적으로 낮은 성장률을 보였고, 기판 온도 200 ℃에서도 막이 형성되지 않는 것으로 나타나 막이 형성되는데 있어서 더 높은 에너지를 필요로 하는 것으로 나타났다. 또한 NH_3의 경우와 비교해서 N_2가 미세한 양이지만 온도가 증가함에 따라 표면반응의 활성화에 따른 성장률의 증가를 보이고 있다.

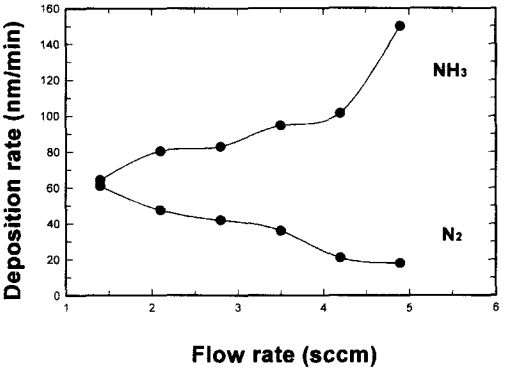


그림 2. NH_3와 N_2의 유량에 따른 WN_x 박막의 성장률
Fig. 2. The deposition rate of WN_x films at various NH_3 and N_2 flow rates.

그림 2는 동일한 증착 압력인 500 mTorr에서 NH_3와 N_2의 유량을 변화시키면서 형성한 WN_x 박막의 성장률을 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 NH_3를 사용한 경우에 유량이 증가함에 따라 박막의 성장률이 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있는 반면, N_2를 사용한 경우는 그 성장률이 서서히 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 NH_3를 첨가한 경우 NH_x와 Hx와 같은 라디칼이 형성되고 표면이나 플라즈마 상태에서 이종반응과 동종반응이 활성화하여 부가적인 환원반응이 촉진되므로 박막 형성이 가속화된 것이라고 설명할 수 있다. 즉 NH_3에 의해 발생한 라디칼이 표면에서 W-F 결합의 F 원자와 결합하여 부산물을 형성하는 이종반응을 촉진하는 것이다[13]. 그리고 N_2와 NH_3의 해리 에너지(dissociation energy)를 비교해 볼 때, N_2 결합의 경우 941.69 KJ/mol이고, NH 결합의 경우 347.34 KJ/mol인 것[14]에서 알 수 있듯

이 NH_3가 플라즈마 상태에서 반응성이 큰 라디칼을 더 잘 형성한다는 것을 알 수 있다. NH_3의 유량을 5 sccm 정도로 했을 때 최고 150 nm/min의 높은 성장률을 가지는 양호한 막이 형성된 것을 알 수 있었고, 이것은 SiH_4와 WF_6만으로 형성한 W 박막의 성장률이 50 nm/min인 것[15]과 비교해 보면 3배 정도의 상당히 높은 수치를 나타내었고, N_2 가스를 사용한 경우와 비교해도 상당한 성장률을 나타낸 것이다. 한편 N_2 가스가 사용된 경우는 표면에서 질소 라디칼만의 농도가 증가하여 박막성장을 촉진할 수 있는 F와의 환원반응이 원활하게 일어나지 못하므로 N_2 가스의 유량증가에 따라 성장률이 감소하는 것으로 생각된다.

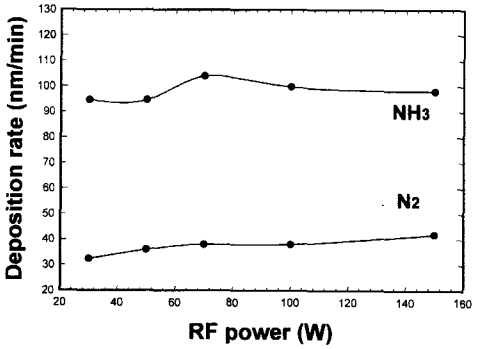


그림 3. rf power 따른 WN_x 박막의 성장률
Fig. 3. The deposition rate of WN_x films at various rf powers.

그림 3은 다른 증착 변수들을 고정시킨 상태에서 rf power를 변화시키면서 WN_x 박막의 성장률을 조사한 그래프이다. 30~150 W까지 NH_3와 N_2 가스에 대해서 각각의 성장률에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며, 역시 NH_3를 사용한 막의 성장률이 높게 나타났다. 이와 같이 성장률에 큰 변화가 없는 것은 성장률이 활성화된 반응종들의 밀도에 의존하기보다는 반응종들이 기판 표면으로 이동하여 반응하는 물질수송(mass transport)이나 표면반응속도(surface reaction velocity) 및 탈착기구 등에 의존한다는 것을 의미한다.

그림 4는 NH_3와 N_2 가스를 각각 사용해서 형성한 WN_x 박막의 SEM 표면사진들이다. (a)의 경우는 NH_3를 사용해서 350 ℃에서 15초간 형성한 박막의 사진이고, (b)의 경우는 N_2를 사용해서 350 ℃에서 30초간 형성한 박막의 사진인데, 이것은 N_2를 사용한 경우 15초의 성장시간에서 결정립이 형성되지 못하였으므로 30초의 성장시간에서 표면사진을 나타내었다. NH_3를 사용한 경우는 박막이 이미 형성되어 박막의 표면에서 형태를 거의 알아볼 수 없는 조밀한 결정립이 형성되어 있는 것을 볼 수 있고, N_2의 경우 350 ℃에서 박막형성 초기의 핵 형성 단계에 해당하는 다소 큰 결정립이 형성되기 시작한 것을 볼 수 있다. N_2의 경우도 박막이 형성된 후의 표면사진이 NH_3 표면사진과 유사한 것으로 나타나는 것을 볼 때 박막의 형성 초기 단계에서는 다소 큰 결정립이 형성되는 것을 알 수 있다.

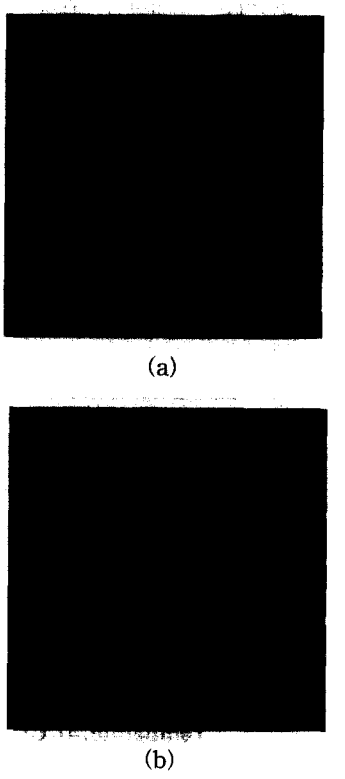


그림 4. NH_3와 N_2에 대한 각각의 WN_x 박막의 SEM 표면사진 (a) 350 ℃에서 15초 동안 형성한 표면 (NH_3) (b) 350 ℃에서 30초 동안 형성한 표면 (N_2)
Fig. 4. SEM photographs of WN_x surface at different nitrogen sources. (a) Surface photograph of WN_x films deposited at 350 ℃ for 15 second (NH_3) (b) Surface photograph of WN_x films deposited at 350 ℃ for 30 second (N_2).

그림 5는 NH_3의 유량변화에 따른 단면의 변화를 나타낸 것으로 NH_3의 유량이 증가함에 따라 순수한 W 박막에서 보이는 주상구조가 사라지면서 보다 세밀

한 동축 구조나 비정질에 가까운 박막이 성장된 것을 볼 수 있다.

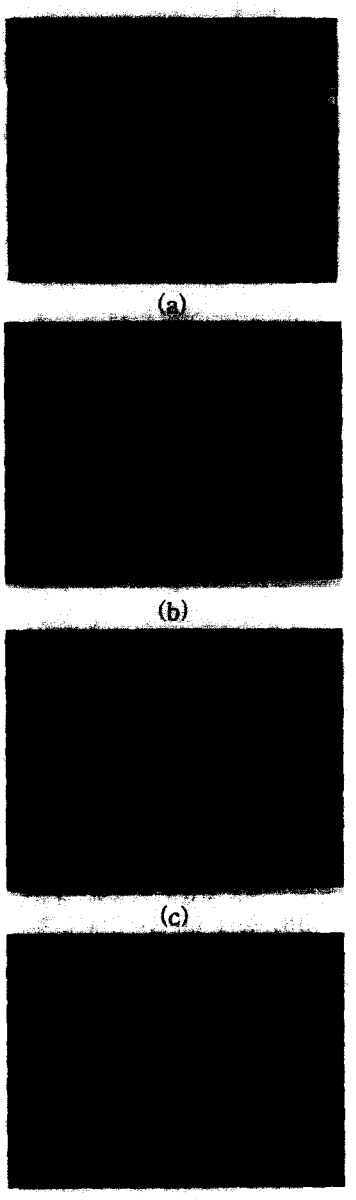


그림 5. NH_3의 유량에 따른 WN_x 박막의 단면 변화 (a) NH_3 = 0 sccm (b) NH_3 = 0.35 sccm (c) NH_3 = 1 sccm (d) NH_3 = 3.5 sccm

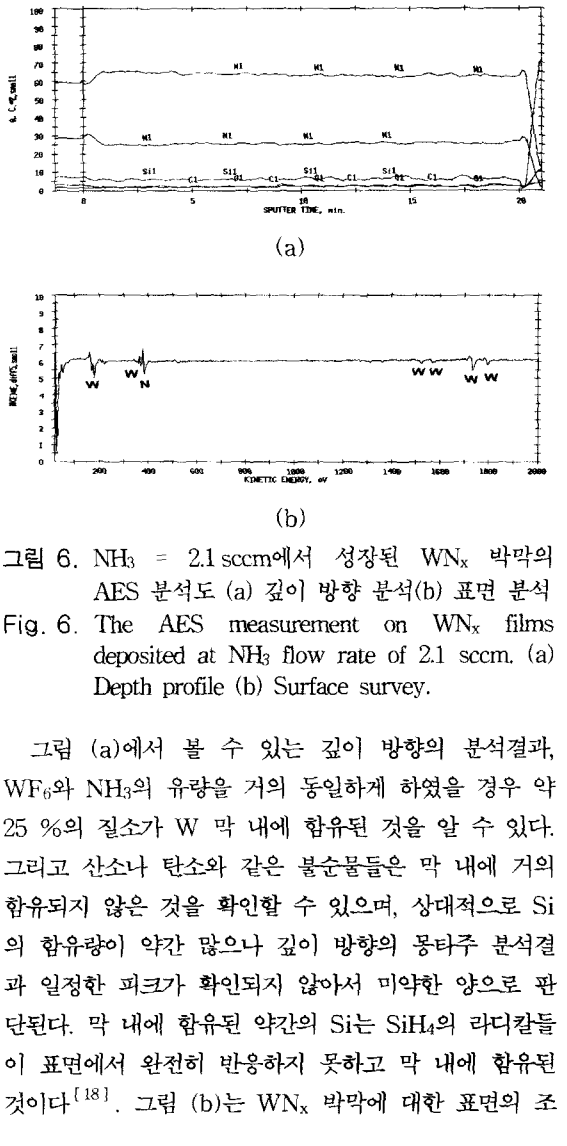
Fig. 5. The change of cross-sectional view of WN_x films at various NH_3 flow rates. (a) NH_3 = 0 sccm (b) NH_3 = 0.35 sccm (c) NH_3 = 1 sccm (d) NH_3 = 3.5 sccm.

지금까지 형성된 WN_x 박막의 SEM 단면사진과 성장률을 볼 때 동일한 반응기에서 형성된 W 박막에서 볼 수 있었던 주상구조의 특징이 질소가 막 내에 도입됨에 따라 주상 구조가 없어지면서 보다 조밀한 동축 구조의 막이 형성되는 것을 확인할 수 있었다[17]. NH_3를 사용한 WN_x 막의 성장은 상대적으로 높은 성장률을 보였으며 보다 두껍고 안정된 막을 형성할 수 있었다.

2. 성장된 WN_x 박막의 AES와 XRD 분석

성장된 WN_x 박막의 조성분석과 결정성 등을 알아보기 위해서 AES와 XRD 분석을 행하였다.

그림 6은 NH_3를 2.1 sccm으로 하고 300 ℃에서 형성한 WN_x 박막의 깊이 방향 분석과 표면에 대한 Auger 스펙트럼 분석결과를 나타낸 그림이다.



(a)

(b)

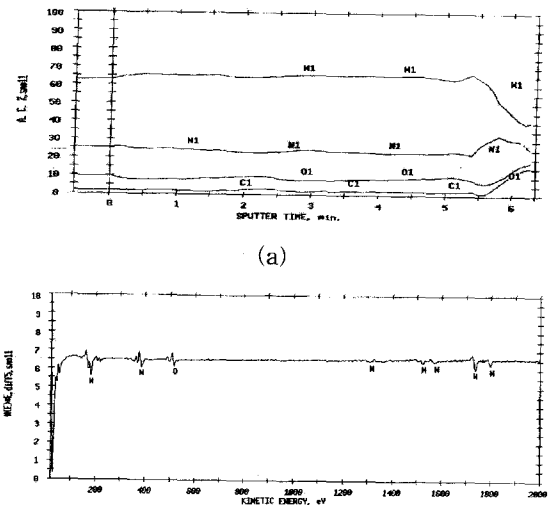
그림 6. NH_3 = 2.1 sccm에서 성장된 WN_x 박막의 AES 분석도 (a) 깊이 방향 분석(b) 표면 분석

Fig. 6. The AES measurement on WN_x films deposited at NH_3 flow rate of 2.1 sccm. (a) Depth profile (b) Surface survey.

그림 (a)에서 볼 수 있는 깊이 방향의 분석결과, WF_6와 NH_3의 유량을 거의 동일하게 하였을 경우 약 25 %의 질소가 W 막 내에 함유된 것을 알 수 있다. 그리고 산소나 탄소와 같은 불순물들은 막 내에 거의 함유되지 않은 것을 확인할 수 있으며, 상대적으로 Si의 함유량이 약간 많으나 깊이 방향의 몽타주 분석결과 일정한 피크가 확인되지 않아서 미약한 양으로 판단된다. 막 내에 함유된 약간의 Si는 SiH_4의 라디칼들이 표면에서 완전히 반응하지 못하고 막 내에 함유된 것이다[18]. 그림 (b)는 WN_x 박막에 대한 표면의 조

성분석 그림이다.

시료를 반응기에서 회수하는 과정에서 발생한 표면의 산화층을 Ar 이온으로 스퍼터링하여 제거한 후에 표면을 촬영한 결과이다. 전자의 운동에너지가 179, 350, 1523, 1571, 1736, 1796 eV에서 각각 W의 피크를 확인할 수 있으며, 379 eV에서 N의 피크를 관찰할 수 있고, 503 eV에서 관찰되는 약간의 O 피크는 Ar 스퍼터링 후 표면을 조사했을 경우 현저하게 감소한 값으로 아주 미세한 양을 나타낸다. NH_3의 유량을 증가시키면서 형성된 WN_x 박막의 AES 분석결과 NH_3의 유량에 따라 WN_x 막 내에 포함되는 N의 양이 0 ~ 45 % 정도까지 선형적인 증가를 보였다. WN_x 박막의 응력을 최소화할 수 있다고 알려진 질소의 함유량이 5 % 정도인 것을 감안할 때[10] 박막 내 질소의 함유량을 제어하므로 응력을 최소화 할 수 있을 것으로 판단된다.



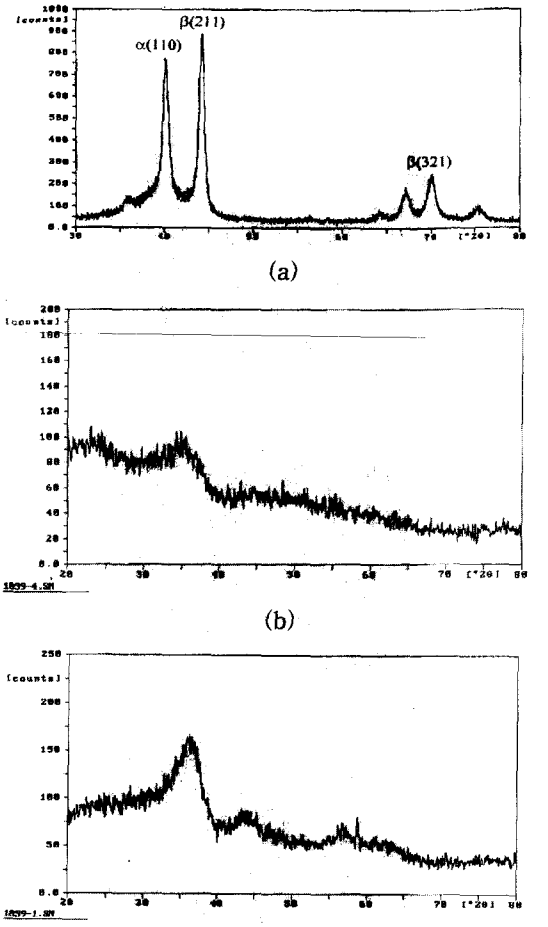
(a)

(b)

그림 7. N_2 = 2.1 sccm에서 형성된 WN_x 박막의 AES 분석도 (a) 깊이 방향 분석 (b) 표면 분석

Fig. 7. The AES measurement of WN_x film at N_2 flow rate 2.1 sccm. (a) Depth profile (b) Surface survey.

그림 7은 N_2 가스를 사용해서 형성한 WN_x 박막의 AES 분석도이다. NH_3와 비교해서 막 내에 O가 많이 포함되고 있으며, 표면 스퍼터링 후에도 여전히 막 내에 O가 포함되어 있는 것으로 볼 때 NH_3를 사용해야만 양질의 WN_x 막을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.



(a)

(b)

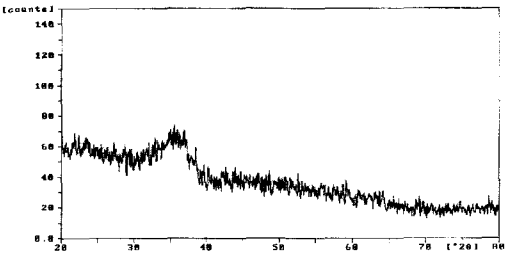
(c)

그림 8. 순수한 W와 NH_3를 이용해 형성한 WN_x 박막의 XRD 분석 (a) 250℃에서 형성된 W 박막 (b) 200℃에서 형성된 WN_x 박막 (c) 350℃에서 형성된 WN_x 박막

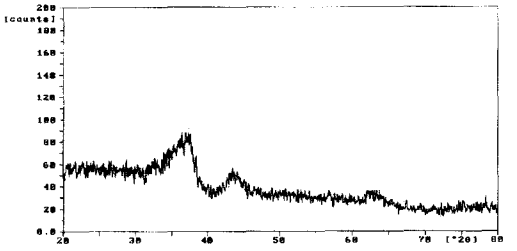
Fig. 8. The XRD analysis of pure W and WN_x films deposited by NH_3 gas. (a) W film deposited at 250℃ (b) WN_x film deposited at 200℃ (c) WN_x film deposited at 350℃.

그림 8은 SiH_4를 3.5 sccm, WF_6를 2 sccm, rf power를 50 W로 하고 형성한 W와 WN_x 박막의 결정성을 알아보기 위한 XRD 분석결과이다. (a)는 기판온도 250 ℃에서 형성한 W 박막의 XRD 분석결과이고, (b)와 (c)는 NH_3 가스를 이용해서 기판온도 200 ℃와 350 ℃에서 각각 형성한 WN_x 박막의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림 (b)와 (c)는 2θ의 범위를 20 ~ 80°로 해서 측정한 결과를 나타낸 것인데, 200 ℃와 350 ℃에서 각각 뚜렷한 결정성을 나타내지 못하고 있으며, 350 ℃에서는 W_2N (111), W_2N

(200), α-W (200)의 결정성이 서서히 나타나기 시작하는 것을 알 수 있다. 그림 (a)에서와 같이 동일한 반응기에서 NH_3를 첨가하지 않고 SiH_4와 WF_6 만으로 250 ℃에서 형성한 W 박막의 경우 뚜렷한 결정성을 보이며 다결정질로 성장하는 것과 비교해 보면, WN_x 박막은 250 ℃ 이상의 온도에서도 뚜렷한 결정성을 보이지 않는 비정질 구조에 가까운 막이 형성되는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 9. N_2를 이용해서 형성한 WN_x 박막의 XRD 분석도 (a) 250 ℃에서 형성한 WN_x 박막 (b) 350 ℃에서 형성한 WN_x 박막

Fig. 9. The XRD analysis of WN_x films deposited by N_2 gas. (a) WN_x film deposited at 250 ℃ (b) WN_x film deposited at 350 ℃.

그림 9는 NH_3의 경우와 동일한 공정조건 하에서 N_2 가스를 사용해서 기판온도를 250 ℃와 350 ℃로 해서 형성한 WN_x 박막의 XRD 분석도이다. NH_3의 경우와 마찬가지로 뚜렷한 결정성이 없는 비정질에 가까운 막이 형성된 것을 알 수 있다. SEM 단면사진으로 W와 WN_x를 비교해 보았을 때, 주상구조를 가지는 W 박막이 보다 세밀한 형태의 단면구조를 가지는 WN_x 박막으로 변화한 것이 이러한 비정질 구조로의 변화를 의미하는 것이라고 할 수 있다. 이것은 저온공정을 통한 박막형성에서 W에 N이 포함됨에 따라 박막 전체의 결정화를 지연시킨 현상이 되겠다. 이러한 결과는 비정질 구조를 요구하는 X-ray 흡수체로서 WN_x가 차후의 식각공정 시 이방적인 식각 패턴을 형성할 수 있다는 것을 보여주고 있다[18].

3. 부착층을 이용한 두꺼운 WN_x 막의 성장

X-ray 마스크 제작을 위해 흡수체 물질을 식각하는 공정에서는 투과체 위에 적절한 부착층을 형성함으로써 흡수체와의 부착력을 증가시키고, 흡수체와 투과체 사이의 선택적인 식각을 용이하게 하는 식각 정지층으로 사용되어질 수 있다[12].

본 실험에서는 hard X-ray를 흡수할 수 있는 두꺼운 흡수체를 형성하기 위해 적절한 부착층을 이용해 보았다. 먼저 부착층을 기판에 형성하지 않은 상태에서 Si_3N_4 기판 위에 형성해 보았다. NH_3와 N_2 가스의 두 가지 경우에 대해서 형성해 본 결과, NH_3를 이용했을 때는 10분의 성장시간에서 막의 벗겨짐 현상(peel off phenomenon)을 볼 수 있었으며 벗겨짐 현상이 일어나지 않는 최대의 두께는 9000 Å 정도로 나타났다. NiCr을 진공 중에서 저항 가열법으로 약 500Å 정도 형성한 후에 WN_x 막을 성장시켰을 경우 1 ㎛ 정도의 두꺼운 막을 형성할 수 있었다. 그리고 W 막의 경우 가장 우수한 부착층으로 알려진 Al[15]을 NiCr과 동일한 방법으로 Si_3N_4 위에 형성한 후 성장시켰을 경우 약 25분 정도의 성장시간에서 그림 10에서와 같이 1.6 ㎛ 정도의 막이 안정되게 형성되었다.

그림 10. Al 부착층 위에 NH_3를 이용한 두꺼운 WN_x 막의 형성

Fig. 10. The cross-sectional view of thick WN_x film deposited by NH_3 on the Al layer.

그리고 Al 열처리 효과를 알아보기 위해 Ar 가스 분위기에서 450 ℃/30분의 열처리를 행한 후 그 위에 WN_x 막을 성장했을 경우도 열처리를 하지 않은 경우

와 동일한 결과를 얻었다. 스퍼터링으로 형성된 TiN 부착층의 경우는 1.2 ㎛ 정도에서 벗겨짐 현상이 일어나 TiN 부착층까지 제거되는 현상을 보였다. 그러나 두꺼운 WN_x 막을 형성하는 과정에서 동일한 반응기에서 형성된 W 막의 경우보다 두꺼운 막 형성이 가능했다. 따라서 W 보다 Si_3N_4 기판 위에서의 부착성과 고유 응력 완화에 대한 우수한 특성을 보였다.

Ⅳ. 결 론

본 연구에서는 PECVD 법을 이용하여 Si_3N_4 기판 위에 WN_x를 형성할 때 각각의 공정변수들이 막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 서로 다른 질소원으로 NH_3와 N_2를 사용해서 동일한 조건하에서 막을 형성함으로써 그 특성을 비교하였다. 기판의 온도가 증가함에 따라 WN_x 박막의 성장률이 증가하는 경향을 나타냈으며, NH_3를 질소원으로 사용했을 때 기판온도 300 ℃에서 95 nm/min 정도의 높은 성장률을 보였지만, N_2를 사용한 경우는 30 nm/min 정도의 낮은 성장률을 보였다.

SiH_4와 WF_6의 유량을 각각 3.5 sccm과 2 sccm으로 고정시키고, NH_3와 N_2의 유량을 0 ~ 5 sccm까지 변화시키면서 성장률을 조사해 본 결과, NH_3의 유량이 증가함에 따라 성장률이 증가하는 것으로 나타났으나, N_2의 유량이 증가함에 따라 성장률이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 NH_3를 질소원으로 사용했을 때는 표면 활성반응이 질소에 비해서 우세하며, 표면에서 부가적인 환원반응이 일어난다는 것을 알 수 있다. rf power를 30 ~ 150 W까지 변화시키면서 성장률을 조사해 본 결과 큰 변화가 없는 것으로 나타나 성장률이 활성화된 반응종들의 밀도에 의존하기 보다는 반응종들이 기판 표면으로 이동하여 반응하는 등과 같은 물질 수송이나 표면반응속도와 탈착기구 등에 의존한다는 것을 나타낸다. 그리고 NH_3의 유량에 따라 막의 단면을 확인해 본 결과 유량이 증가함에 따라 보다 세밀한 구조의 비정질에 가까운 박막이 형성되는 것으로 나타났다.

AES 분석결과 막 내에 함유된 질소의 양이 0 ~ 45 % 정도로 NH_3의 유량에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈으며, 적절한 응력 조절이 가능한 질소의 함유량을 보였고, NH_3를 사용했을 경우 불순물이 포함되지 않는 양질의 막을 형성할 수 있었다. XRD 분석을 해 본 결과, NH_3와 N_2 모두의 경우에 대해서 200 ~ 350 ℃의 저온에서 비정질에 가까운 WN_x 박막을 얻을 수 있었다. 이 결과로 미루어 볼 때 차후의 흡수체 건식 식각공정에서 개선된 식각 패턴을 얻을 수 있을 것이다.

적절한 부착층 없이 Si_3N_4 기판 위에 WN_x 막을 형성해 본 결과 8000 ~ 9000 Å 정도의 막이 안정되게 형성되어 동일한 반응기에서 형성한 W 막의 경우보다 상당히 두꺼운 막이 형성되는 것을 알 수 있었고, 이로써 부착특성이나 고유 응력이 완화된 것을 알 수 있다. 또한 NiCr, TiN 및 Al 부착층 위에 형성해 본 결과 각각 1 ㎛, 1.2 ㎛, 1.6 ㎛ 정도의 두꺼운 막을 형성할 수 있었다.

위의 연구 결과는 Si_3N_4 기판 위에 W 보다 안정되고 두꺼운 WN_x 막을 형성함으로써 기존의 W 흡수체를 대체할 수 있는 WN_x 흡수체에 관한 연구에 적용이 가능하리라 본다.

참 고 문헌

[1] 최상수 외, "차세대 반도체를 위한 X-선 마스크 제작 및 특성 평가", *응용물리* vol. 9, no. 1, pp. 92-97, January 1996

[2] A. Heuberger, "*X-Ray Lithography*", Microelectronics Engineering 5, pp. 3-38, 1986.

[3] R. R. Kola, G. K. Celler, J. Frackoviak, C. W. Jurgensen, and L. E. Trimble, "Stable low-stress tungsten absorber technology for sub-half-micron x-ray lithography.", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. B 9, no 6, pp. 3301-3305, 1991.

[4] K. D. Cummings and D. J. Resnick, "Study of electron beam patterning of resist on tungsten x-ray masks.", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. B 11, no 6, pp. 2872-2875, 1993.

[5] Walter Bacher, Wolfgang Menz, and Jurgen Mohr, "The LIGA Technique and Its Potential for Microsystems.", *IEEE Transactions on industrial electronics*, vol. 42, no. 5, pp. 431-441, October 1995.

[6] 통산산업부 과학기술처, "*LIGA 기술 개발에 관한 연구*", 8. 1996

[7] Gorge K. Celler, Juan R. Maldonado, "Material aspects of X-ray lithography." *Material Research Society symposium proceedings* Volume 306, April 12-14, 1993.

[8] R. C. Sun, T. C. Tisone, and P. D. Cruzan, "Internal stresses and resistivity of low-voltage sputtered tungsten films.", *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 3, pp. 1009-1016, March 1973.

[9] Don-Hee Lee, Chil-Keun Park, Ki-Chang Song, Young-Sam Jeon, Tae Ho Lee, Chang Young Jeong and Jinho Ahn, "Internal Stress and Microstructure of WN_x Bilayer Films for X-ray Masks." *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 7570-7574, 1997.

[10] Chang Woo Lee and Yong Tae Kim, "Stress relaxation in plasma deposited tungsten nitride/tungsten bilayer.", *Appl. Phys. Lett.* vol. 65 (8), 22 August 1994.

[11] Y. T. Kim, C. H. Lee, and S. K. Min, "New method to improve the adhesion strength of tungsten thin film on silicon by W_2N glue layer." *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 5, pp. 537-539, August 1992.

[12] C. W. Jurgensen, R. R. Kola, A. E. Novembre, W. W. Tai, J. Frackoviak, L. E. Trimble, and G. K. Celler, "Tungsten patterning for 1:1 x-ray masks.", *J. Vac. Sci. Technol.* vol. B 9, pp.3280, 1991.

[13] Tsuyoshi Nakajima, Kazufumi Watanabe, and Nobuatsu Watanabe, "Preparation of Tungsten Nitride Film by CVD Method Using WF_6.", *J. Electrochem. Soc.* vol. 137, no. 10, pp. 3213-3218, 1990.

[14] Vladimir Dembovsky, "*Plasma metallurgy*", p. 31, 1985.

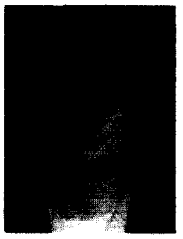
[15] C. Y. Lee, S. C. Bae and S. Y. Choi, "Characteristic of PECVD-W thin films depositred on Si_3N_4.", *Journal of the Korea Vacuum Society*, vol. 7, No. 2, pp. 141-149, May 1998.

[16] Chang Woo Lee, Yong Tae Kim, Suk-Ki Min, "Characteristics of plasma enhanced chemical vapor deposited tungsten nitride thin films", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 62 (25), pp 3312-3314, June 1993.

[17] Chang Woo Lee, Yong Tae Kim, Suk-Ki Min, Choochon Lee, Jeong Yong Lee, and Young Wook Park, "TEM studies of plasma deposited tungsten and tungsten nitride barrier for thermal stable metallization.", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 318. pp. 335-340, 1994.

[18] 정창영, 송기창, 전영삼, 박칠근, 이돈희, 김태형, 안진호, "A study on the Anisotropic Etching of Tungsten-nitride using SF_6 Plasma.", *제5회 한국반도체 학술대회*, PB-01, pp. 561-562, 1998년 2월

저 자 소 개



裵 盛 燦(正會員)

1974년 11월 15일생. 1997년 경북대학교 전자공학과 학사. 1999년 경북대학교 전자공학과 반도체 석사. 1999년 경북대학교 전자공학과 반도체 박사입학. 주관심분야는 ULSI interconnection, CVD, Electro-migration

朴 炳 男(正會員)

1973년 8월 2일생. 1997년 경북대학교 전자공학과 학사. 1999년 경북대학교 전자공학과 반도체 석사. 1999년 경북대학교 전자공학과 반도체 박사입학. 주관심분야는 ULSI interconnection, Electroplating

孫 承 賢(正會員)

1974년 8월 15일생. 1996년 경북대학교 전자공학과 학사. 1998년 경북대학교 전자공학과 반도체 석사. 1998년 경북대학교 전자공학과 반도체 박사입학. 주관심분야는 반도체형 센서, MEMS

李 鍾 弦(正會員) 第 36卷 D編 參照

崔 時 永(正會員) 第 33卷 A編 第 12號 參照