

Si₃N₄상에 PECVD법으로 형성한 텅스텐 박막의 특성

이찬용 · 배성찬 · 최시영

경북대학교 전자공학과
(1998년 3월 4일 접수)

Characteristics of PECVD-W thin films deposited on Si₃N₄

C. Y. Lee, S. C. Bae, and S. Y. Choi

*Electronic Eng., Kyungpook National Univ, Taegu 702-701, Korea
(Received March 4, 1998)*

요 약 - Si₃N₄상에 PECVD법으로 W 박막을 증착하였다. 기판온도와 소스가스의 유량비가 텅스텐 박막에 미치는 영향을 조사하였다. 150°C~250°C의 온도 범위 내에서 텅스텐 박막의 증착은 표면반응에 의하여 제한되었으며, 기판온도와 SiH₄/WF₆ 유량비 변화에 따라 150~530 Å/min의 증착률과 0.85~14.35 × 10⁹ dynes/cm²의 스트레스 값을 나타내었다. SiH₄/WF₆ 유량비 변화는 W 박막의 증착률과 스트레스에 영향을 주었고, 특히 과도한 SiH₄가스는 W 박막의 구조, 화학적 결합, 스트레스등을 급격히 변화시켰다. TiN, Ti, Mo, NiCr, Al 등 여러 가지 부착층 상에 텅스텐 박막을 증착시킨 결과, Al이 가장 좋은 부착특성을 보였다.

Abstract - The W thin films were deposited on Si₃N₄ by a PECVD technique. The effects of substrate temperature and gas flow ratio on the properties of the W films were investigated. The deposition of W films were limited by surface reaction at the temperature range of 150~250°C, W films had the deposition rate of 150~530 Å/min and stress of 0.85~14.35 × 10⁹ dynes/cm² at various substrate temperatures and SiH₄/WF₆ flow ratios. SiH₄/WF₆ flow ratio affected the deposition rate and stress of the W films, especially, excessive flow of SiH₄ abruptly changed the structure, chemical bonding, and stress of the W films. Among the deposited W films on TiN, Ti, Mo, NiCr, and Al adhesion layer, the one on the Al had the best adhesion property.

1. 서 론

최근 들어 반도체 소자의 집적도가 높아지면서 더욱 가늘어진 소자 선폭으로 인한 새로운 배선 재료와 리소그래피(lithography) 공정 기술의 개발이 요구되었다[1, 2]. 이에 기존의 UV(ultra-violet) 보다 훨씬 짧은 파장의 X-ray를 사용하는 X-ray 리소그래피 공정이 반도체소자 제조공정에 있어서 점점 많이 사용되고 있다[1-10]. X-ray 리소그래피 공정에 있어서 X-ray 마스크(mask) 제조는 가장 중요하고 어려운 부분으로서 현재 그 투과막(membrane)과 흡수막(absorber)을 효과적으로 형성하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다[6-10]. 또, 최근에 3차원 미세구조물의 제작이 가능하여 각광받고 있는 LIGA(lithographic galvanofornung abformung: lithog-

raphy electroforming molding) 공정에서도 그 특이한 공정 과정으로 인하여 두꺼운 흡수막을 가지는 X-ray 마스크가 필요함에 따라 안정된 흡수막의 효과적인 형성이 더욱 중요시되고 있다[8]. 얇은 두께를 가지는 투과막 위에 0.3~수 μm의 흡수막을 효과적으로 형성하기 위해서는 투과막의 열적 변형을 막기 위한 저온공정이 필수적이며 대부분이 금속인 흡수막을 형성시킬 때, 그 흡수막이 갖는 스트레스(stress)를 적절히 해소해야 하고 절연체인 투과막과 금속 흡수막과의 부착력을 최대한 양호하게 해주어야 한다[10, 11].

금속 X-ray 마스크의 흡수막 재료로는 금(Au), 텅스텐(W)과 같은 원자번호가 크고 전도성이 좋은 물질을 많이 사용하고 있는데, 일반적으로 Au의 경우 전기도금법으로, W의 경우에는 CVD(chemical vapor de-

position)나 스퍼터링(sputtering)방법으로 형성시킨다 [1, 3-7]. Au로 흡수막을 형성시킬 시, 그 방법이 복잡하고 까다로우며, 기계적인 강도가 약해서 효과적인 흡수막 형성이 어렵다.

반면에 W의 경우 형성방법이 Au에 비해서 쉬우며 기계적인 강도도 높아서 점점 그 사용빈도가 높아지고 있다[6]. 그러나, 절연막이나 질화막 상에 형성하는 W 박막의 경우 큰 인장 스트레스(tensile stress)를 가지고 있어[12] 막 형성에 어려움이 따르고 이 이유로 파장이 매우 짧은(수~수십 Å) hard X-ray를 흡수하는 두꺼운 흡수막 제조에 어려움이 있었다. 따라서 본 연구에서는 X-ray 마스크 제조의 기초연구로서 투과막으로 쓰이는 Si₃N₄ 상에 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)법으로 W를 증착할 때 여러 공정변수가 W 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였으며 특히 박막 스트레스가 공정변수에 따라 어떻게 바뀌는지 조사하였다. 그리고, 두꺼운 W 흡수막 형성을 위한 연구로서 Si₃N₄와 W 사이에 여러 가지 부착층(adhesion layer)을 형성하여 각각의 부착층에 대한 W 박막의 성장특성과 그 부착특성을 조사하였다.

2. 실험

Fig. 1은 본 연구에 사용된 PECVD 장치의 개략도이다. 반응기의 직경은 30 cm이고 rf 전극의 직경은 20 cm로 구성되었으며 반응기의 외벽은 전기적으로 접지되어 있다. rf 발생기의 주파수는 13.56 MHz 이고, 부하는 parallel type 용량형이며, 안정된 전력 공급을 위하여 부하와 rf 발생기 사이에 자동정합장치(automatching box)를 설치하여 사용하였다. W 박막형성을 위한 반응가스로는 WF₆와 SiH₄를 사용하였는데 취급상의 위험으로 SiH₄는 수소(H₂)가스에 희석시켜(10%) 사용하였다. 각 반응가스마다 각각의 MFC(mass flow controller)로서 유량을 제어하였고 반응기 외벽으로 주입 시켰다. 증착 압력과 반응가스량을 분리하여 조절할 수 있도록 배기

Table 1. The growth conditions of PECVD W films

Process parameters	Values
Substrate temperature(°C)	150~300
rf power (W)	30~110
Ratio of SiH ₄ /WF ₆ flow rate	0.5~2.7
Pressure(mTorr)	500

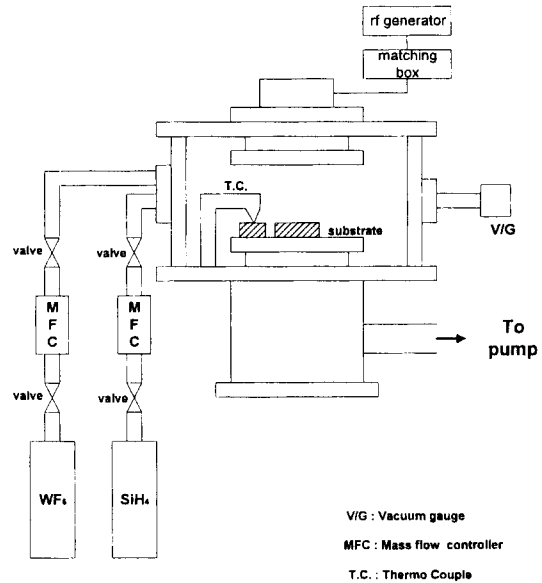


Fig. 1. The schematic diagram of PECVD system.

부에 throttle valve를 설치하였고, W 막을 형성하기 전의 초기 진공은 10~30 mTorr로 유지하였다. 본 연구에서 중요한 공정변수들은 기판온도, 반응가스들의 유량비, rf power, 압력 등이며, 이러한 공정변수들의 변화에 따른 W 막의 특성 변화를 조사하기 위하여 Table 1와 같은 공정 조건에서 W 막을 증착 시켰고, 증착된 막의 증착률과 스트레스를 측정하였다. SiH₄ 및 WF₆ 가스의 유량비는 SiH₄을 2 sccm(standard cc per minute)으로 고정한 상태에서 WF₆의 유량을 변화시켜 조절하였다. 여러 가지 부착층 상에서의 증착률과 부착특성을 조사하기 위하여 Ti, TiN, Mo, Al, NiCr 등의 금속 부착층을 약 500 Å 형성하고, 그 위에 W 박막을 증착 하였다. 성장된 W 막의 조성분석을 위하여 AES(Auger electron spectroscopy), XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였고, W 막의 두께는 α -step과 SEM(scanning electron microscope) 장치를 이용하여 측정하였으며, 스트레스는 박막 스트레스 측정시스템(FLX : model FLX 2320, Tencor, USA)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PECVD-W 박막의 성장특성

Fig. 2는 기판 온도에 따른 증착률을 나타내고 있다. rf power와 압력을 각각 50 W와 500 mTorr로 유지하고

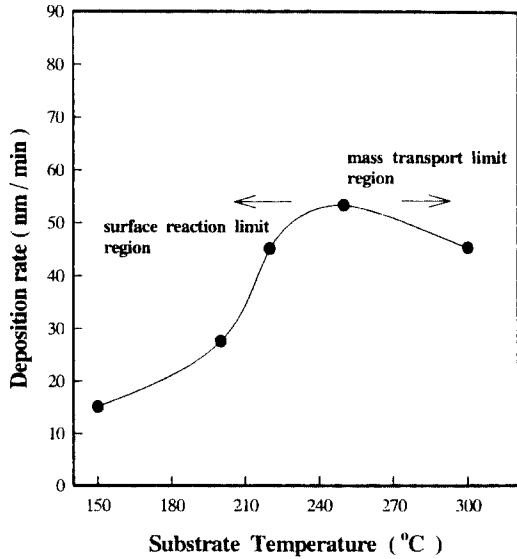


Fig. 2. Deposition rate of W films at various substrate temperatures. ($\text{SiH}_4/\text{WF}_6=1$, rf power=50 W, pressure=500 mTorr)

SiH_4 과 WF_6 gas를 각각 2 sccm(standard cc per minute)으로 하여 그 gas ratio를 1로 고정할 상태에서 기판온도를 각각 150°C, 200°C, 220°C, 250°C 및 300°C로 변화시켜가며 그 증착률을 조사하였다. CVD 박막성장상에 있어서 전형적인 특징이라 할 수 있는 표면반응 제한영역(surface reaction limit region)과 물질수송 제한영역(mass transport limit region)으로 나뉘어지는 현상을 보였다[23]. 150°C에서 약 150 Å/min의 증착속도가 점점 증가하여 250°C에서 530 Å/min의 증착속도를 나타내었고 그 이상의 온도에서 증착속도의 증가는 없었다. 이 결과는 표면반응 제한영역인 250°C까지는 증착온도에 의하여 증착속도가 결정되며, 그 이상의 온도에서는 반응기의 구조나 반응가스의 흐름 등 가스 수송에 의하여 증착속도가 결정된다는 것을 의미한다.

기판온도를 250°C로 고정하였을 때, SiH_4/WF_6 ratio 변화에 따른 증착속도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. rf power와 압력은 50 W, 500 mTorr로 유지하고, SiH_4/WF_6 ratio를 0.5~2.0까지 0.3의 간격으로 변화시켰다. SiH_4/WF_6 ratio가 1.1일 때, 500 Å/min의 높은 증착속도를 보였고, SiH_4 의 양이 그보다 많아질수록 점점 증착속도가 줄어들었다. W 성장 과정은 기판표면에 우선적으로 WF_6 의 반응종(radical)들이 흡착되고 SiH_4 의 반응종들이 이 표면과 반응하여 SiF_4 , H_2 , SiF_2 등을 배출하고

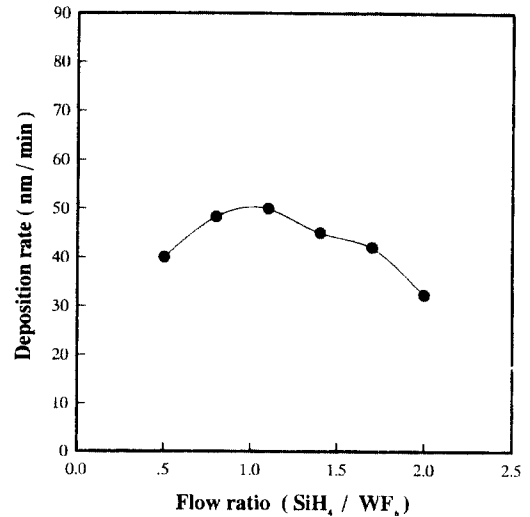


Fig. 3. Deposition rate of W film at various SiH_4/WF_6 ratios ($T=250^\circ\text{C}$, rf power=50 W, pressure=500 mTorr).

F(fluorine)의 농도가 높은 W 표면을 형성하는 과정이 되풀이하는 과정이다[15]. 따라서, 위의 결과는 SiH_4 의 양이 증가함에 따라 증착과정 중의 F의 농도가 높은 W 표면을 효과적으로 형성하지 못하게 되어 증착속도가 느리게 된다는 것을 의미한다. 기판의 온도변화가 증착막의 구조에 미치는 영향을 조사하기 위하여 기판온도를 180°C, 200°C, 260°C로 바꾸면서 10분간 증착해 보았다. 온도 변화에 따른 증착물의 차이를 확인할 수 있었으며, 세 가지 시료 모두 동일한 주상구조(columnar structure)[24]를 형성하고 있었으며, 기판 온도는 W 박막의 증착물에는 영향을 미치지 않지만 성장한 막의 구조에는 영향을 미치지 못한다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 온도를 180°C로 고정시키고 SiH_4/WF_6 flow ratio를 변화시키며 10분간 증착해 보았다. SiH_4/WF_6 flow ratio가 0.5인 경우 grain size가 크고 특정 배향없이 성장하는 것을 볼 수 있었고, SiH_4/WF_6 flow ratio가 1이 되면 grain size가 작아지며 c축 배향의 columnar 구조를 이루고 있었다. SiH_4/WF_6 flow ratio가 2인 경우에는 매우 작은 grain size와 함께 columnar 구조가 많이 없어지는 현상을 보였다. 이 결과는 기판온도와는 달리 SiH_4/WF_6 flow ratio의 변화는 증착물 뿐만 아니라 성장한 W 막의 구조에도 큰 영향을 준다는 사실을 보여주고 있다.

Fig. 4는 SiH_4/WF_6 flow ratio를 1.3으로 고정시켜 놓은 상태에서 기판온도를 180°C와 260°C로 바꾸며 W 박막을 증착한 후, W의 결합에너지를 알아보기 위하여

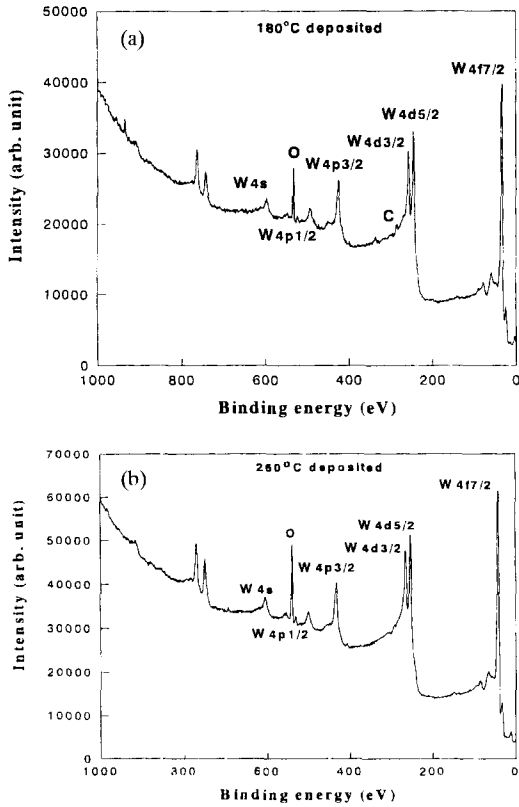


Fig. 4. XPS surface scan of W films on substrate temperature. ($\text{SiH}_4/\text{WF}_6=1.3$) (a) 180°C, (b) 260°C

XPS 표면분석을 행한 결과이다. 180°C와 260°C 모두 W 4f peak가 강하게 나타났으며, C 1s peak가 둘 다 286 eV부근에서 나타났다. 이 peak는 측정시 시편 holder에서 생기는 탄소 peak이다. 실제 C 1s의 결합에너지는 284.5 eV[25]인데, charging에 의한 shift이므로 보상을 해주어야한다. Fig. 5는 W 4f에 대해 XPS detail 분석을 행한 것이다. 260°C에서 증착한 경우가 높은 기판온도에 의해 W 간의 결합이 증가해 intensity가 증가하는 특성을 보였다. 180°C와 260°C 모두 W 4f 7/2 peak가 31.1 eV, 그리고 W 4f 5/2 peak가 33.1 eV근처에서 나타나는데, 실제 W 4f 7/2 peak가 31.4 eV에서 W 4f 5/2 peak는 33.58 eV에서 나타나는 것[25]과 비교하여 거의 일치함을 볼 수 있었다. 위의 XPS 분석결과로 증착시 기판온도의 변화가 W 막의 화학적 결합상태에 영향을 미치지 않는다는 사실을 확인할 수 있었다.

일정온도에서 SiH_4/WF_6 flow ratio를 달리한 시료들의

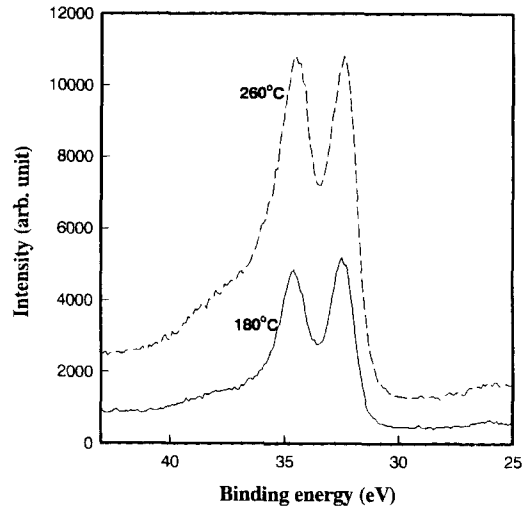


Fig. 5. XPS spectra of W_{4f} at various substrate temperatures. ($\text{SiH}_4/\text{WF}_6=1.3$)

W 4f peak detail 분석을 Fig. 6에 나타내었다. 온도를 180°C로 고정시키고 SiH_4/WF_6 flow ratio를 각각 0.8, 1.2, 1.8 및 2.7로 변화시켰을 때, 각각의 C 1s peak가 285.5, 285.2, 284.1, 및 284.8 eV 에서 나타났다. reference값인 284.5 eV로 보상을 해주면, W 4f peak는 각각 34.9; 32.7, 34.6; 32.5, 34.6; 32.4 및 33.3 eV; 31.5 eV 에서 나타난다. 실제 W 4f peak값과 차이를 보이는 것은 미량의 불순물과의 결합이나 측정상의 오차 때문에 생기는 shift라고 생각된다. SiH_4 flow가 2.7인 경우에 W 4f peak가 심하게 찌그러져 있는 것으로 보아서 W-W간 결합의 밀도가 매우 낮아졌음을 알 수 있다. 이는 과잉 SiH_4 flow로 인해 기관표면에 WF_6 가 제대로 흡착되지 못하여 W이 제대로 성장하지 못했다는 것을 의미한다. 위의 결과는 기관온도와는 달리 SiH_4/WF_6 flow ratio 변화는 증착된 W 막의 화학적 결합상태에 큰 영향을 끼친다는 사실을 보여준다.

Fig. 7는 rf power 변화에 따른 W 박막의 증착률을 나타낸다. 30 W에서 110 W까지 20 W씩 증가시키며 증착률의 변화를 살펴보았다. 전체적으로 큰 변화는 없었고 30 W에서 380 Å/min으로 최고의 증착률을 보였고 90 W에서 260 Å/min으로 가장 낮은 증착률을 보였다. 이 결과로 rf power는 W 박막의 증착률에 크게 영향을 못 미치는 것으로 보여지며 rf power가 커질수록 증착률이 증가하지 않고 오히려 약간의 감소를 보이는 현상은 W 박막의 증착률이 활성화된 반응종들(라디칼)의

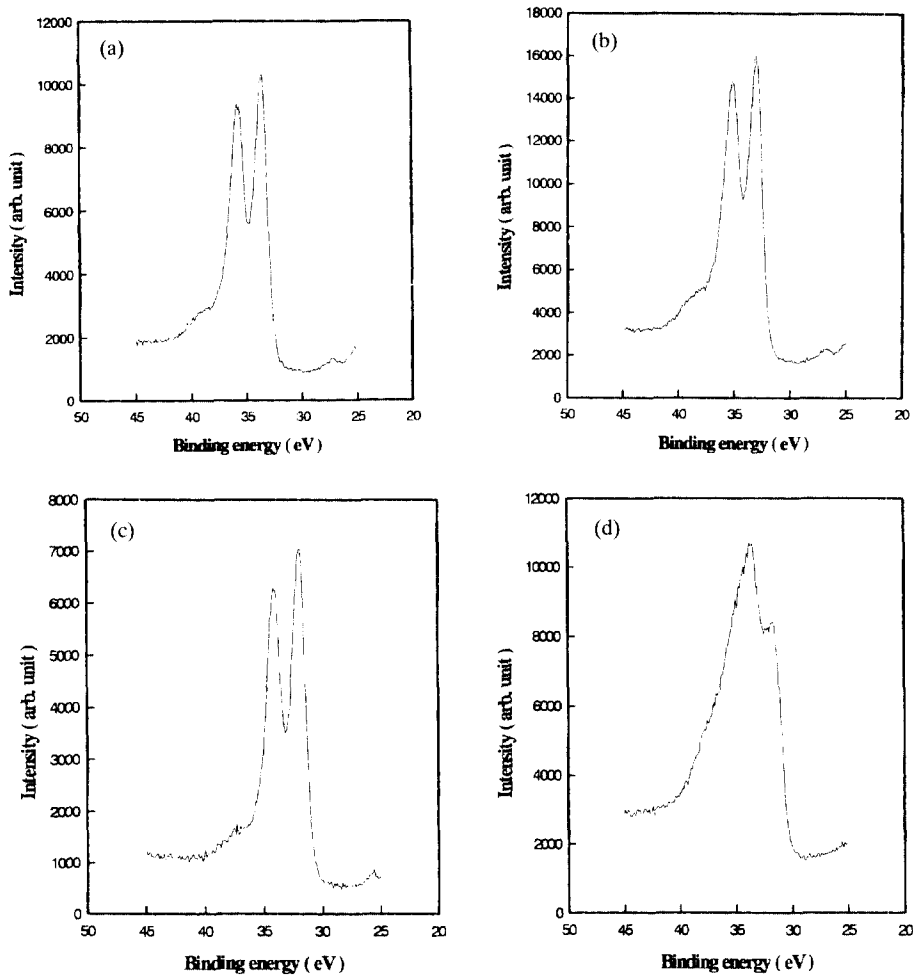


Fig. 6. XPS spectra of W_{4f} at various SiH₄/WF₆ flow ratios. (T=180°C) (a) SiH₄/WF₆=0.8, (b) SiH₄/WF₆=1.2, (c) SiH₄/WF₆=1.8, (d) SiH₄/WF₆=2.7

밀도에 영향을 받는 것 보다 반응종들의 기관으로의 이동 등 물질 수송의 용이함에 영향을 많이 받는다는 것을 의미한다.

3.2 PECVD-W 박막의 스트레스 특성

기관의 온도변화에 따른 PECVD-W 박막의 스트레스 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. 동일한 두께에 대한 스트레스값을 측정하기 위해 모든 시료의 W 박막 두께를 약 2000 Å으로 고정시키고 SiH₄/WF₆ flow ratio는 1로 고정하였다. 150°C에서 증착한 경우, 0.850×10^9 dynes/cm²의 스트레스 값을 보였으며 온도가 올라가면서 점점 그 값이 증가해 250°C에서 9.58×10^9 dynes/cm²로

가장 큰 값을 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 다시 떨어져 300°C에서 5.86×10^9 dynes/cm²의 값을 보였다. 250°C까지 온도가 증가함에 따라서 스트레스가 증가하는 것으로 보아 열팽창계수의 차이로 생겨나는 열적 스트레스가 이 영역에서는 지배적이고, 그 이상의 온도에서 온도증가에 따라 스트레스가 증가 하지 않고 감소하는 것은 외부의 열에 의한 열적 스트레스 보다 막 내부의 불순물이나 결합구조 등에 의한 진성 스트레스가 지배적이라는 사실을 의미한다.

진성 스트레스가 지배적인 기관온도 260°C에서 SiH₄/WF₆ flow ratio를 변화시켜가며 W 막을 형성시켰을 때, 그 W 막이 가지는 스트레스 변화를 Fig. 9에 나

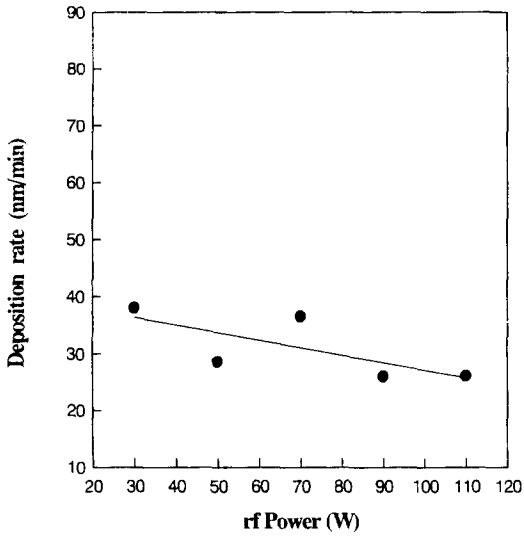


Fig. 7. Deposition rate of W films at various rf powers. (T=200°C, SiH₄/WF₆=1, pressure=500 mTorr)

타내었다. SiH₄/WF₆ flow ratio가 1.1을 넘어서면서 스트레스 값이 급격히 증가하기 시작하여 SiH₄/WF₆ flow ratio가 2일 때, 14.35×10⁹ dynes/cm²의 높은 값을 갖는다. 이 결과도 역시 XPS나 SEM 분석 결과와 마찬가지로 성장과정에서 과잉 SiH₄ flow로 인하여 기판표면에 WF₆가 제대로 흡착되지 못하여 W이 제대로 성장하지 못함으로써 생기는 낮은 W-W결합밀도나 미량의 Si 불순물 등에 의한 Si₃N₄와 W사이의 결합 때문이라고 생

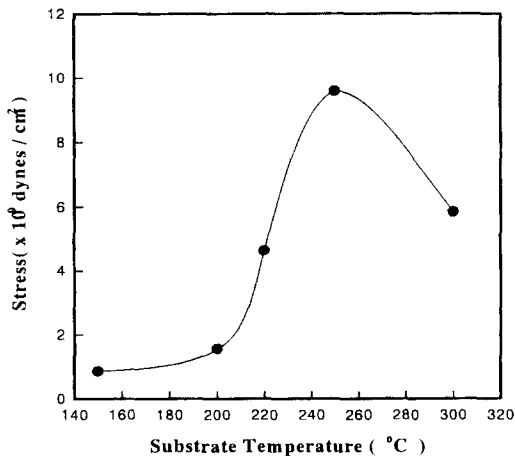


Fig. 8. The stress of W film at various substrate temperatures.

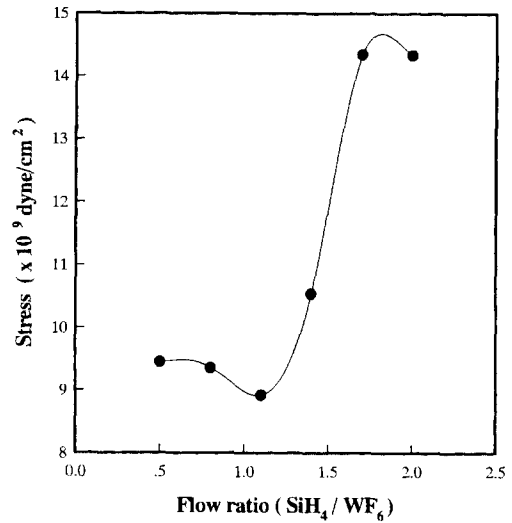


Fig. 9. The stress of W film at various SiH₄/WF₆ flow ratios.

각된다.

3.3 W 박막의 벗겨짐(peel off) 현상

Si₃N₄ 상에 증착 시킨 W 막은 스트레스, Si₃N₄기판 표면의 오염, 낮은 W 핵생성 밀도 등으로 인한 낮은 부착력 때문에 벗겨짐 (peel off) 현상을 일으킨다[26]. 본 연구에서는 PECVD법의 공정조건을 변화시키며 각 공정 조건에서 peel off 현상이 일어나지 않는 한계두께를 조사하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 증착시간은 5분씩 차이를 두어 5, 10, 15, 20 및 25분을 증착 하였으며 peel off 현상이 일어나면, 그 시간에서 2분씩 줄여 3, 8, 13, 18분 및 23분 동안 증착 하는 방법으로 한계두께를 조사하였다. 두께측정값은 오차를 생각하여 백 Å 이하의 값을 생략하였다. 각각의 온도에서 SiH₄의 유량이 증가할수록 얇은 한계두께를 보이는데, 이는 SiH₄ 유량의 증가에 의한 W 박막의 진성 스트레스의 증가가 부착력에 영향을 미쳤다는 것을 의미한다. 본 연구의 실험 조건에서는 약 3000~5500 Å의 한계 두께를 나타내었는데 이는 일반적인 반도체 소자 제조용 X-ray 마스크에는 적용이 가능하지만 짧은 파장의 X-ray 광원을 사용하는 LIGA공정 등에는 적용할 수 없는 얇은 두께이다 [8]. 따라서 좀 더 두꺼운 W 막을 얻기 위해서는 Si₃N₄와 W 간의 높은 부착력이 필요하고 이를 위해서는 Si₃N₄와 W 사이에 부착층(adhesion layer) 증착이 필수적으로 선

행되어야 함을 알 수 있었다.

3.4 여러 가지 부착층을 이용한 W 박막 형성

박막의 기판에 대한 부착력은 안정된 박막 형성에 있어서 가장 중요한 요소이다. 박막의 기판에 대한 부착력

Table 2. The Maximum thickness of W film without "peel off" phenomenon.

Substrate temperature (°C)	SiH ₄ /WF ₆ flow ratio	Peel off time (min)	Maximum thickness (Å)
150	0.5	25	3200
	1	20	2800
	1.5	20	2600
	2	20	2600
200	0.5	18	3500
	1	13	3300
	1.5	13	3100
	2	13	3100
250	0.5	13	4800
	1	13	5600
	1.5	13	5100
	2	13	3600
300	0.5	13	4300
	1	13	5200
	1.5	13	4500
	2	13	4200

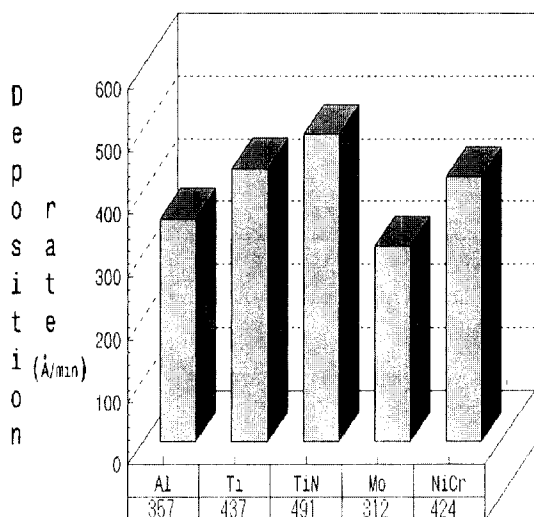
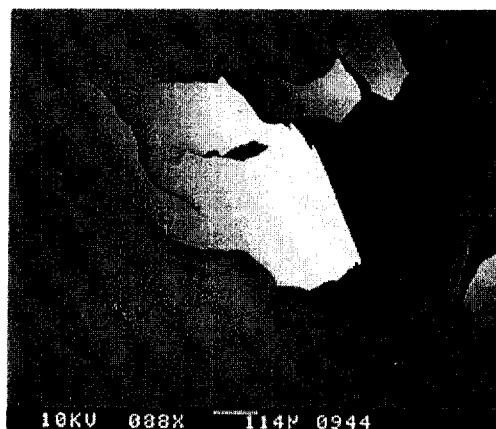


Fig. 10. The deposition rate of PECVD W film on the various adhesion layers. (T=180°C, SiH₄/WF₆=1, Pressure=500 mTorr, rf Power=50 W)

에 영향을 미치는 요소는 박막 스트레스, 핵 생성 밀도, 박막과 기판간의 화학적 결합상태, 표면 청결 정도 등이 있다[11]. 즉, 박막 스트레스를 줄이고, 박막 형성 초기에 핵 생성 밀도를 높이며 박막과 기판간의 결합의 세기를 크게 하고, 기판을 깨끗이 유지하는 것이 박막과 기판간의 양호한 부착력을 얻을 수 있게 한다. W 막과 Si₃N₄기판의 경우는 W 막의 절연물 기판에 대한 과도한 인장 스트레스와 낮은 핵 생성 밀도 등으로 그 부착력이 양호하지 못하다고 알려져 있다[8, 11]. 따라서 적정 두께이상의 안정된 W 박막을 형성하기 위해서는 부착층이 절대적으로 필요하다. 이에 본 연구에서는 Si₃N₄와



(a)



(b)

Fig. 11. The "peel off" phenomena of 20 minutes deposited W film on the TiN and Ti adhesion layer. (T=180°C, SiH₄/WF₆=1, Pressure=500 mTorr, rf Power=50 W) (a) TiN, (b) Ti

금속사이에 부착층으로서 많이 사용되고 있는 Ti, TiN 등의 Ti계열 금속과 Ni-Cr, Al, Mo 등을 부착층으로 사용하여 W 박막을 증착해서 각각의 부착층에 대한 증착율과 그 부착특성을 조사하였다.

Fig. 10는 여러 가지 부착층 상에서의 PECVD W 박막의 증착률을 나타내고 있다. TiN을 사용했을 때가 $491(\text{\AA}/\text{min})$ 으로 성장률이 가장 높았으며 Mo가 $312(\text{\AA}/\text{min})$ 으로 가장 낮았다. 위의 증착률에 따라 각각의 부착층에 약 $1\ \mu\text{m}$ 의 두께의 W 박막을 형성하여 그 부착특성을 조사하고자 TiN, Ti, NiCr 상에는 20분, Al, Mo 상에는 30분간 W를 증착 하여 W 박막의 peel off 정도를 관찰하였다.

20분간 증착한 TiN, Ti 및 NiCr 부착층에서는 모두 peel off 현상이 일어났는데, 특히 NiCr과 TiN 상에서는 $1.5\ \text{cm} \times 1.5\ \text{cm}$ 시료 전면에 걸쳐서 peel off 현상이 일어났다. Ti 경우에는 시료 전체에서 peel off 현상이 일어나지는 않았지만 부분적으로 박막이 벗겨지는 현상을 보였다.

Fig. 11은 20분 증착한 TiN과 Ti 상에서의 W 박막의 peel off 현상을 보여주고 있다. 30분간 증착한 Al과 Mo의 경우는 Mo 상에서 심한 peel off 현상을 보였으며, Al 상에서는 peel off 현상을 전혀 나타내지 않고 매우 양호한 W 박막이 형성되었다. 본 실험에서는, Al과 Ti가 비교적 좋은 부착특성을 나타내었으며, 특히 Al이

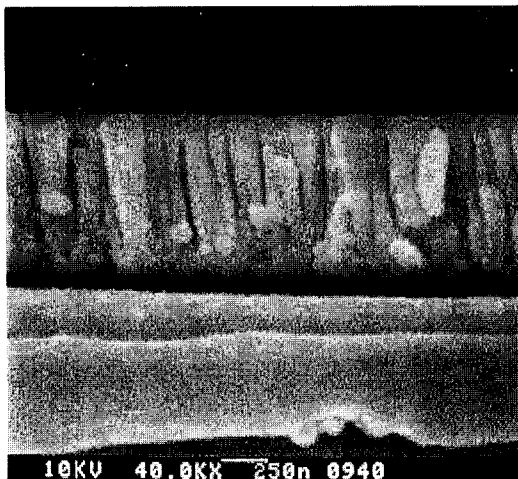


Fig. 12. SEM photographs for the cross-sectional view of 30 minutes deposited W film on the Al adhesion layer. ($T=180^{\circ}\text{C}$, $\text{SiH}_4/\text{WF}_6=1$, Pressure=500 mTorr, rf Power=50 W)

Si_3N_4 상에 두꺼운 W 박막을 형성하는데 가장 좋은 부착층이라는 사실을 알 수 있었다. Fig. 12은 Al 상에 30분간 증착한 시료의 단면 SEM 사진이다. 약 $1\ \mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 안정된 W film이 형성되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

PECVD법으로 Si_3N_4 상에 W를 형성할 때 PECVD의 여러 공정변수가 W 박막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 기판온도의 변화에 따른 증착률은 150°C 에서 약 $150\ \text{\AA}/\text{min}$ 였으며, 온도 증가에 따라 점점 증가해 250°C 에서 $530\ \text{\AA}/\text{min}$ 의 높은 값을 나타내었고 그 이상의 온도에서는 더 이상 증가하지 않았다. 온도증가에 대한 스트레스 변화는 250°C 까지는 온도가 증가함에 따라 그 값이 증가하다가 그 이상의 온도에서는 온도 증가에 따라 감소하는 특성을 보였다.

SiH_4/WF_6 flow ratio를 0.5에서 2.0까지 0.3씩 증가하면서 그 변화에 대한 W 박막의 증착률과 스트레스 특성을 조사해 본 결과, SiH_4/WF_6 flow ratio가 1.1일 때 $500\ \text{\AA}$ 의 가장 큰 증착률을 보였으며 SiH_4 의 양이 많아질수록 점점 감소하는 특성을 보였다. 이와는 반대로 스트레스는 SiH_4/WF_6 flow ratio가 1.1일 때 $8.92 \times 10^9\ \text{dynes}/\text{cm}^2$ 로 가장 작은 값을 보였으며 SiH_4/WF_6 flow ratio가 1.1이 넘어서면서부터 급격히 증가해 1.7 일 때, $14.35 \times 10^9\ \text{dynes}/\text{cm}^2$ 의 가장 큰 값을 보였다. 온도와 SiH_4/WF_6 flow ratio를 변화시켜가며 증착한 시료들의 SEM 및 XPS 분석결과 W박막의 구조나 W간의 결합밀도에 기판온도는 그 영향을 미치지 못하고, 그에 반해 SiH_4/WF_6 flow ratio는 큰 영향을 미친다는 사실을 알 수 있었다. rf power의 변화에 대한 W 박막의 증착률은 최고치와 최저치의 차이가 $120\ \text{\AA}$ 로 크게 변화하지 않았으며 rf power 증가에 대해 약간의 증착률 감소가 있었다.

별도의 부착층을 사용하지 않고 Si_3N_4 상에 W를 증착했을 때 W 박막의 두께는 스트레스와 기판과의 약한 부착력으로 인한 peel off 현상으로 최대 $5600\ \text{\AA}$ 의 낮은 값을 나타내었다.

Si_3N_4 상에 보다 두꺼운 W 박막을 형성하기 위하여 여러 가지 부착층에 대한 W 박막의 증착률과 그 부착특성을 조사한 결과, TiN상에서의 증착률이 $491(\text{\AA}/\text{min})$ 으로 가장 높았으며 그 부착특성은 Al이 가장 우수한 것으로 나타났다.

이상의 연구 결과는 질화막 상에서의 안정된 W 박막을 효과적으로 형성하는데 적용이 가능하리라 생각된다.

참고문헌

1. 최상수 외, "차세대 반도체를 위한 X-선 마스크 제작 및 특성 평가", 응용물리 **9**(1), (1996).
2. A. Heuberger, "X-Ray Lithography", *Microelectronics Engineering* **5**, pp. 3-38, 1986.
3. M. Chaker, S. Boily, Y. Diawara, and A. M. Haghiri-Gosnet, "X-ray mask development based on SiC membrane and W absorber", *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**(6), 3191-3195, (1992).
4. G. K. Celler, C. Biddick, and D. M. Tennant, "Masks for x-ray lithography with a point source stepper", *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**(6), 3186, (1992).
5. 정창영 외, "Anisotropic Etching of Tungsten with ICP system", 제 4회 한국 반도체 학술대회 논문지, pp. 275-276, February 1997.
6. K. D. Cummings, and D. J. Resnick, "Study of electron beam patterning of resist on tungsten x-ray masks", *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**(6), 2872, (1993).
7. 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.*, **9**(6), 3301 (1991).
8. Walter Bacher, Wolfgang Menz, and Jurgen Mohr, "The LIGA Technique and Its Potential for Microsystems", *IEEE Transactions on industrial electronics*, **42**(5), pp. 431-441, October 1995.
9. F. Cerrina, "Recent Advanced in X-Ray Lithography", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(12B), 4178 (1992).
10. J. G. Black, S. P. Doran, M. Rothschild, and D. J. Ehrlich, "Low-temperature laser deposition of tungsten by silane- and disilane- assisted reactions", *Appl. Phys. Lett.*, **56**(11), 1072 (1990).
11. David W. Woodruff, Ronald H. Wilson, and Rony A. Sanchez-Martinez, "Adhesion of non-selective CVD tungsten to silicon dioxide", *Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application IV.*, *Material Research Soc., Pittsburg*, pp. 173-183, 1985.
12. R. C. Sun, T. C. Tisone, and P. D. Cruzan, "Internal stresses and resistivity of low-voltage sputtered tungsten films", *J. Appl. Phys.*, **44**(3), 1009, (1973).
13. S. Sivaram, "Chemical Vapor Deposition", International Thomson Publishing Inc., 91-93, 1995.
14. 홍종성, 김용태, 민석기, 홍치유, "플라즈마 Silane 환원 반응에 의한 텅스텐 박막의 증착", 전자공학회 논문지, 제28권 A편, 제2호, pp. 44-51, February 1991.
15. T. I. Kamins, D. R. Bradbury, T. R. Cass, S. S. Laderman, and G. A. Reid, "Structure of LPCVD Tungsten Films for IC Applications", *J. Electrochem. Soc.*, **133**(12), 2555 (1986).
16. John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, 40, 172-173, 1992.