Journal of the Korean Vacuum Society
Vol.11, No.1, 2002, pp.22~27

# Reactive sputtering 방법으로 증착된 W nitride 박막의 특성

이연승† · 이원준* · 나사균** · 이윤직*** · 임관용*** · 황정남****

한밭대학교 정보통신컴퓨터공학부, *세종대학교 신소재공학부, **한밭대학교 재료공학과,
*** 하이닉스반도체(주) 메모리연구소, ****연세대학교 초미세표면과학연구센터

(논문접수일 : 2001년 10월 27일)

# Characteristics of tungsten nitride films deposited by reactive sputtering method

Youn-Seoung Lee†, Won-Jun Lee*, Sa-Kyun Rha**, Yoon-Jik Lee***, Kwan-Yong Lim***, and Chung-Nam Whang****

*Division of Information Communication and Computer Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea*
**Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea*
***Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea*
**** Memory Research & Development Division, Hynix Semiconductor Inchon 467-701, Korea*
*****Department of Physics and Atomic-scale Surface Science Research Center, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

(Received October 27, 2001)

## 요 약

Reactive sputtering 방법으로 증착된 tungsten nitride ($WN_x$) 박막에 대해 $N_2$ 유량비 변화에 따르는 구조, 화학결합, 그리고 비저항 값의 변화를 조사하였다. $WN_x$ 박막 증착시 $N_2$ 유량비를 20%, 40%, 60%로 늘려감에 따라 그 구조는 각각 bcc $\beta$-W 상, 비정질상, 그리고 fcc $W_2N$ 상으로 변화하였으며, 비정질상이 형성되었을 때 박막 표면이 가장 평탄하였다. $WN_x$ 박막이 공기 중에 노출된 경우, 모든 시료 표면에서 $WO_3$ 산화물이 형성되었으며, $N_2$ 유량비가 증가할수록 $WN_x$ 박막내 N의 조성비가 증가하였고, W $4f_{7/2}$ peak가 높은 binding energy 쪽으로 이동하였다. 하지만 시료표면을 $Ar^+$ 이온으로 etching한 후에는 $WN_x$ 박막 표면이 비정질화되기 때문에 N의 조성비가 변화함에도 불구하고 W$4f_{7/2}$ peak가 거의 변화하지 않았다. 박막의 비저항 값은 $N_2$ 유량비가 증가함에 따라 증가하였다.

## Abstract

We investigated the crystal structure, resistivity, and chemical states change of the tungsten nitride ($WN_x$) films prepared by reactive sputtering method with various $N_2$ flow ratios. Crystal structures of $WN_x$ films deposited at the $N_2$ flow ratios of 20%, 40%, and 60% were bcc $\beta$-W, amorphous, and fcc $W_2N$, respectively. Surface roughness of $WN_x$ film was smallest when the $WN_x$ film is amorphous. After the air exposure of $WN_x$ films, $WO_3$ layer was formed at the surface of all samples. Both the nitrogen content of $WN_x$ film and the binding energy of W $4f_{7/2}$ peaks increased with increasing $N_2$ flow ratio. However, after $Ar^+$ ion etching, the shift of W $4f_{7/2}$ peaks was not observed with $N_2$ flow ratio due to the amorphization of the $WN_x$ film surface. The resistivity of $WN_x$ films increased with increasing $N_2$ flow ratio.

## 1. 서 론

최근, $WN_x$는 W과 Si의 silicidation 반응을 효과적으로 억제시켜주는 diffusion barrier 물질로서 알려지면서, 저저항 gate electrode 형성을 위한 W/$WN_x$/poly-Si 구조로서 각광을 받고 있고, 그로 인한 $WN_x$에 대한 구체적 연구가 한창 진행 중에 있다 [1-3]. 그러나 W은 질소와 반응하여 질화물을 형성하기

† E-mail : yslee@hanbat.ac.kr

비교적 어려운 물질이다. W에 있어 $N_2$ gas로부터 N의 solubility가 아주 낮아서, 아주 고온 또는 고압이어야만 W 질화물이 형성될 수 있기 때문이다. W에 대한 N의 solubility [4]는 다음과 같다.

$$\log C_N = 0.5 \log P_{N_2} - 1.38 - 9520/T$$

여기서 $C_N$은 N의 조성비 (at. %), $P_{N_2}$은 $N_2$ gas의 부분압력, 그리고 T는 절대온도이다. W과 N과의 이러한 낮은 반응도에도 불구하고, 온도와 압력을 조절하여 W 질화물을 형성한다 할지라도 N rich의 질화물은 형성하기가 어렵고, 단지 $W_2N$ 또는 WN의 상만을 만들 수 있다. W 질화물 형성을 위한 enthalpy formation 값 [5]으로 볼 때, N의 조성비가 50%이상이 되면 그 값이 양으로 너무 커지기 때문에 N rich의 질화물을 만드는 것은 거의 불가능하다 할 수 있다. 뿐만 아니라 이들 $W_2N$ 또는 WN의 상조차도 비교적 불안정한 상으로 알려져 있다. 이러한 W 질화물의 형성이 비교적 어렵기 때문에 $N_2^+$ ion implantation [6,7]을 비롯한 metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) [8], plasma CVD(PCVD) [1], reactive puttering 방법 [2] 등등의 많은 W 질화물 형성 방법에 대한 연구가 있어왔다. 하지만 방법에 따라 형성된 질화물의 구조가 매우 달라 주로 구조적 관점에서 조사되어 왔기 때문에 이들의 물리적 특성과 화학결합에 따른 변화와의 관계에 대한 연구는 거의 없는 상태이다.

W-N system은 bcc $\beta$-W, fcc nitride ($W_2N$), hexagonal nitride (WN), 등의 많은 고체상을 가지고 있다 [4]. 본 연구에서는 reactive sputtering 방법으로 W에 대한 N의 조성비를 변화시켜 그 구조와 함께 비저항의 변화를 보고, XPS를 이용하여 W 질화물 형성조건에 따른 질화물의 화학결합의 변화를 조사하여 박막의 구조적 특성과 함께 비저항 값의 변화와 화학결합과의 관계를 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

*Si* 기판에 열산화 공정으로 얇은 층의 gate oxide를 형성한 후 100 *nm*의 poly-Si을 증착하고 850 ℃에서 30분간 열처리하여 기판으로 사용하였다. 이 기판을 HF로 세정한 후 $N_2$/Ar 분위기에서 reactive sputtering 방법으로 $WN_x$ 박막을 증착하였다. Chamber에 유입되는 gas의 총유량을 총 60 sccm으로 고정시키고 $N_2$ 유량을 12, 24, 36 sccm으로 변화시켜 $N_2$ 유량비(flow ratio) (= $N_2/(N_2+Ar)$)를 20, 40, 60%로 변화시켰다. 이 때 power는 1 kW로 고정하였고, $N_2$ 유량비에 따라 증착시간을 변경하여, 증착된 W-N 박막의 두께가 모두 200 *nm*가 되도록 하였다. 이렇게 형성된 $WN_x$ 박막의 결정구조와 표면 morphology를 조사하기 위해 x-ray diffraction (XRD)와 atomic force microscopy (AFM)을 이용하였고, 비저항 측정을 위해 four-point probe를 이용하였다. $WN_x$ 박막 표면의 화학 성분변화를 조사하기 위해서는 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 장비 (PHI 5700)를 사용하였는데, 이 때 X-선원으로는 단일파장의 Al k$\alpha$ (1486.6 eV)를 사용하였고, 광전자의 에너지를 분석하기 위한 반구형 에너지 분석기의 pass energy는 23.5 eV 였다.

## 3. 결과 및 논의

그림 1은 $WN_x$ 박막의 XRD spectrum이다. 그림 1에서 보면, $N_2$ 유량비가 20%일 때는 bcc의 $\beta$-W 상, 40%일 때는 비정질(amorphous)상, 그리고 60%일 때는 fcc $W_2N$ 상이 형성되었다. Reactive sputtering 방법에 의해 증착된 $WN_x$ 박막의 구조는 $N_2$ 유량비 변화에 대해 서로 전혀 다른 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

이들 박막에 대한 surface morphology 변화를 보기 위해 AFM을 측정하였다(그림 2). 표면의 roughness의 변화를 보면 대체로 질화물이 형성된 경우($N_2$ 40% 또는 $N_2$ 60%, 즉 비정질 또는 $W_2N$ 상)에 bcc $\beta$-W 상을 갖는 박막($N_2$ 20%)보다 표면이 상당히 평탄해지는 것을 볼 수 있었다. 그리고 $N_2$ 유량비가 40%인 비정질 상을 갖는 박막의 경우에 가장 평평한 표면을 얻을 수 있었는데 이는 결정상인 $W_2N$에는 grain이 존재하는 반면, 비정질상의 W 질화물에는 grain이 존재하지 않기 때문인 것으로 여겨진다.

$N_2$ 유량비의 변화에 따라 다른 구조, 다른 morphology를 갖는 $WN_x$ 박막에 대해 XPS를 이용하여 그 조성비 및 화학결합상태의 변화를 관찰하였다.

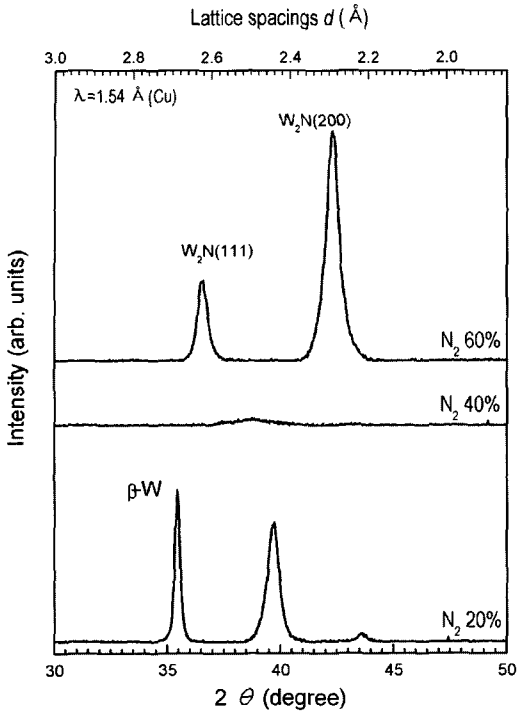


그림 1. XRD spectra of $WN_x$ films deposited in various $N_2$ flow ratios.

그림 3의 W 4*f* core-level 스펙트럼에서 보면 증착후 공기 중에 노출된 뒤(그림 3(a))와 3 kV의 $Ar^+$ 이온으로 *etching*을 한 후(그림 3(b))의 스펙트럼이 매우 다름을 볼 수 있다. 크게 두 가지가 다른데 우선은 $Ar^+$ 이온 etching 후, peak *c, d*가 사라지는 것과, 다른 하나는, 공기 중에 노출된 상태의 스펙트럼에서는 peak *a, b*가 $N_2$ 유량비가 증가함에 따라 보다 높은 binding energy쪽으로 shift하는데, $Ar^+$ 이온 etching후에는 이들 peak들의 위치가 거의 변하지 않는 것이다. 첫 번째 경우, $Ar^+$ 이온 etching을 통해 사라지는 peak들은 결국, 공기 노출에 의한 불순물들이라 할 수 있다. W이 공기중의 탄소(C) 보다는 산소(O)와 반응을 잘 하기 때문에 ($WO_3$,, $WO_2$, WC, 각각의 heat of formation($\Delta H$) 값은 -843 kJ/mole, -590 kJ/mole, 그리고 -41 kJ/mole 이다[9].), 이 불순물은 주로 산화물인 것으로 여겨진다. 산화물에는 크게 $WO_2$와 $WO_3$가 존재하는데, 만일 이들 산화물이 모두 형성된다면, $WO_3$ $4f_{7/2}$의 35.8 eV peak와 $WO_2$ $4f_{7/2}$의 32.8 eV peak이 나타나야 한다 [10]. 하지만 W 4*f* 스펙트럼으로 볼 때, 32.8 eV의 peak은 볼 수 없다.

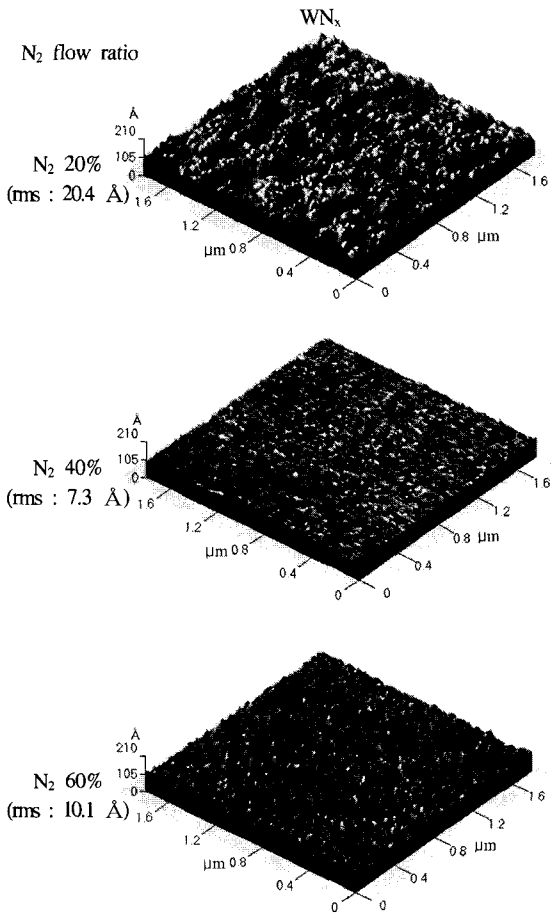


그림 2. AFM images of $WN_x$ fims deposited in various $N_2$ flow ratio.

결국 이 스펙트럼에서 35.8 eV의 peak *c* (= $4f_{7/2}$)와 ~38 eV의 peak *d* (= $4f_{5/2}$)로 볼 때, $WN_x$ 박막의 표면에 $WO_3$ 산화물이 형성되었음을 알 수 있었다.

두 번째, 공기 중에 노출된 경우(그림 3(a)), $N_2$ 유량비가 증가함에 따라 peak *a* (=W $4f_{7/2}$)와 *b* (=W $4f_{5/2}$)가 높은 binding energy 쪽으로 shift하였다. $N_2$ 유량비에 따라 변화하는 것으로 보아 산화된 층 아래에 존재하는 산화되지 않은 본래의 $WN_x$ 층으로, W $4f_{7/2}$ 에peak에 해당되는 peak *a*의 위치가 bcc $\beta$-W 구조를 가질 때($N_2$ 20%)는 거의 순수한 W의 binding energy 인 31.3 eV에 위치하고 있고, 비정질상을 가지는 $WN_x$ 박막($N_2$ 40%)의 경우에는 31.45 eV, 그리고 fcc $W_2N$ 다결정 구조를 가지는 경우($N_2$ 60%)는 32.08 eV의 chemical shift를 보여주고 있다.

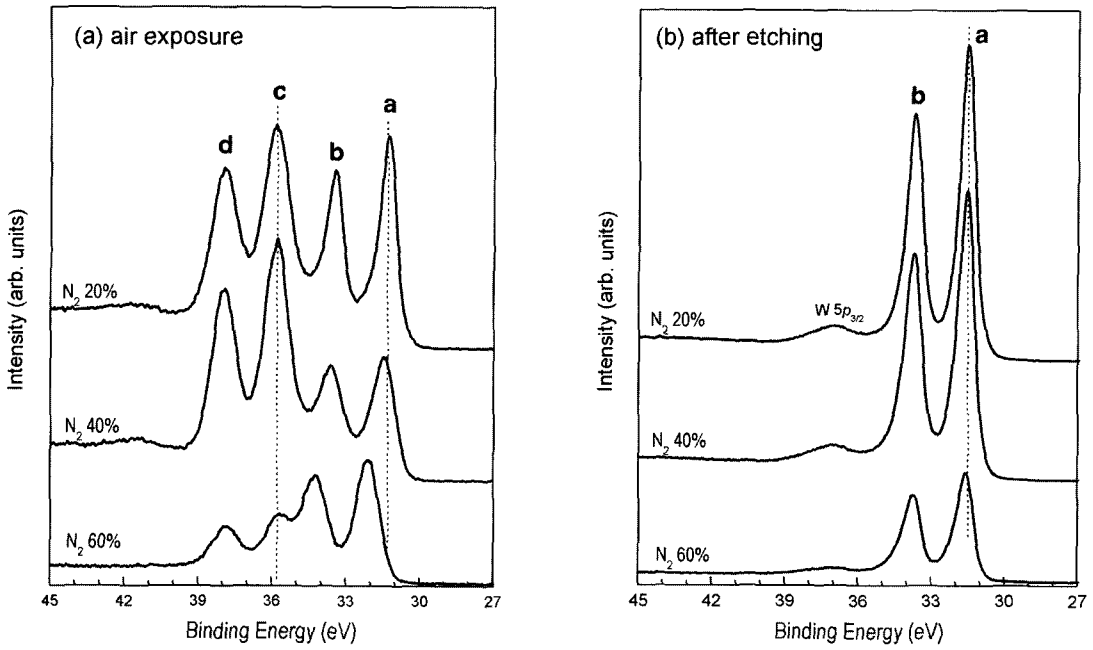


그림 3. XPS W 4f core-level spectra of $WN_x$ films in various $N_2$ flow ratios after (a) air exposure and (b) etching.

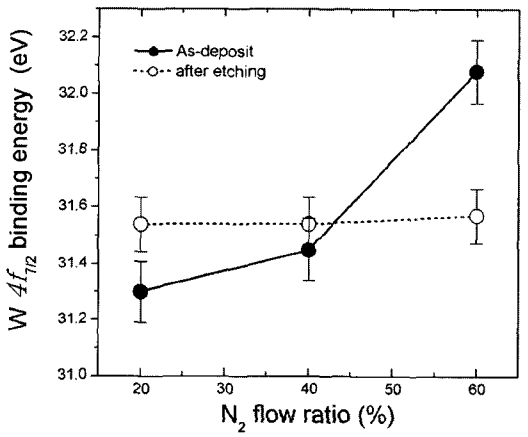


그림 4. W $4f_{7/2}$ core level shifts of the as-deposited and $Ar^+$ ion etched $WN_x$ films as a function of $N_2$ flow ratio during deposition.

하지만 $Ar^+$ 이온 etching 후(그림 3(b)), peak *a* 가 31.5 eV 정도로 모든 경우에 있어 비슷한 chemical state를 보여주고 있다. 그림 4에 $N_2$ 유량비에 대한 이들의 *chemical shift*를 나타내었다. $Ar^+$ 이온 etching 은 박막의 표면에 변화를 주게 된다. 박막표면의 이러한 chemical shift는 박막의 표면 변화에 민감하게 작용할 것이다. 그렇다면, 이들 W $4f_{7/2}$ peak의 shift 가 N의 조성비 변화 때문에 발생하는 것일까?, 아니면 구조적 변화로부터 오는 것일까?. Chemical shift와 조성비, 그리고 구조와의 관계를 이해하기 위하여 N의 조성비 변화를 조사하였다.

그림 5에서 볼 수 있듯이, $N_2$ 유량비가 증가함에 따라 N의 조성비도 증가하였다. 공기 중에 노출된 상태로 표면의 상태를 변화시키지 않은 상태의 경우가, $Ar^+$ 이온 etching 으로 표면을 변화시킨 경우보다 N의 조성비가 많은 것을 알 수 있다. 이는 $Ar^+$ 이온 etching에 의해 표면의 조성비가 바뀌어 실제의 조성비보다 N의 조성비가 감소한다는 것을 의미한다.하지만 $Ar^+$ 이온 etching 후, 거의 선형적으로 N의 조성비가 변하는 것으로 보아 $N_2$ 유량비가 증가할수록 역시 N의 조성비도 증가한다는 것을 알 수 있다. 이 결과를 그림 3(b)와 그림 4의 chemical shift에 대한 결과와 비교하여 볼 때, $Ar^+$ 이온 etching 후, N의 조성비가 변하였음에도 불구하고 chemical shift는 보이지 않고, W $4f_{7/2}$ peak 위치는 거의 비정질상이 갖는 peak 위치에 있다. 이 결과에 의하면, $Ar^+$ 이온 etching에 의해, 시료 표면의 구조가 모두

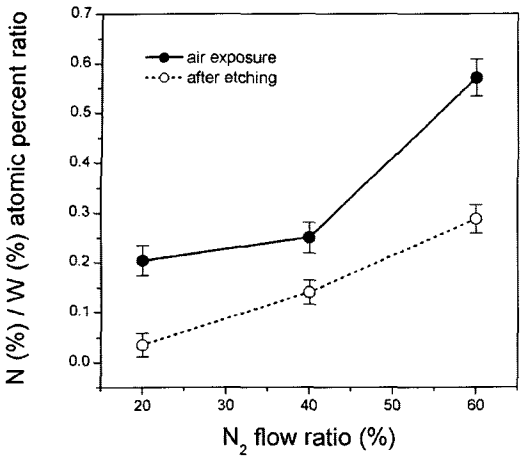


그림 5. N(at.%) / W(at.%) concentration ratio of $WN_x$ films after air exposure and etching as a function of $N_2$ flow ratio during deposition.

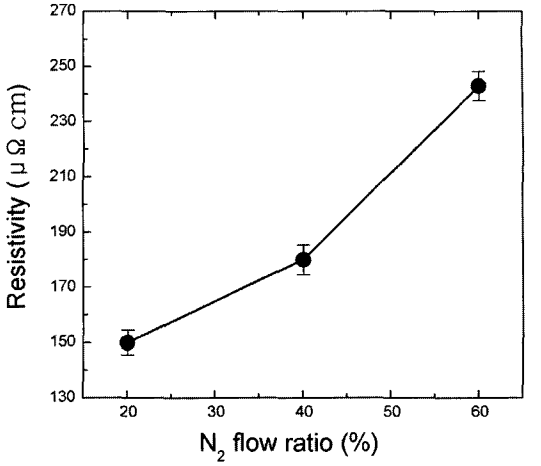


그림 6. Resistivity variation of $WN_x$ films as a function of $N_2$ flow ratio during deposition.

N의 조성비와는 무관하게 비정질 형태로 변화된 것을 의미한다. 결국, $WN_x$의 경우 chemical shift는 N의 조성비보다는 구조변화에 보다 민감하게 작용하고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 N의 조성비 변화에도 W 4*f* peak이 shift하지 않는 이유는 W에 있어 N의 solubility가 낮기 때문이고 또한 이러한 낮은 solubility로 인하여 $WN_x$가 가질 수 있는 고체상들도 비교적 불안정하여 쉽게 그 구조가 변화되는 것으로 여겨진다.

위의 결과로부터 $WN_x$ 시스템의 표면분석에 있어, $Ar^+$ 이온 etching 법은 표면의 구조를 변화시켜 실제와는 아주 다른 chemical shift를 보여준다는 것을 알 수 있었다.

$N_2$ 유량비에 따라 이렇게 서로 다른 구조를 갖는 $WN_x$ 박막에 대한 비저항을 공기 중에서 측정하였다(그림 6). 이들의 비저항값은 $N_2$ 유량비가 증가함에 따라 서서히 증가하였다. Poly- Si위의 pure W이 갖는 비저항 값(=15 $\mu\Omega$cm) [2]과 비교해보면 질화물이 형성되면서 급격하게 비저항 값이 증가하였음을 알 수 있다. 그림 5의 조성비 변화율과 비교해 볼 때, $WN_x$ 박막의 비저항 값은 N의 조성비가 증가할수록 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 그림 4의 as-deposit 상태의 W 4*f* peak의 chemical shift의 경향과 비저항 값의 변화가 비슷하게 보여지는 것을 볼 수 있다. 박막의 비저항 값은 200 *nm*의 두께를 갖는 박막으로부터 나오는 정보로 거의 구조와 관련된 즉, as-deposit 상태의 chemical shift와 관련이 있는 것으로 보여진다.

이상의 실험을 통하여, $WN_x$ 박막의 비저항 값은 박막을 이루는 N의 조성비에 의존하고, W과 N과의 화학결합의 변화는 조성비 보다는 결정구조에 따라 변화한다는 것을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

Reactive sputtering 방법으로 증착된 $WN_x$ 박막에 대해 $N_2$ 유량비 변화에 따르는 구조와 비저항 값의 변화 그리고 W 질화물의 화학결합의 변화를 XRD, AFM, 그리고 XPS 등을 이용하여 조사 · 관측 하였다. 증착시 $N_2$ 유량비를 20%, 40%, 60%로 늘려감에 따라 그 구조는 각각 bcc $\beta$-W 상, 비정질상, 그리고 fcc $W_2N$ 상이 형성되었으며, 비정질상이 형성되었을 때 박막 표면이 가장 평탄하였다. XPS 결과, $N_2$ 유량비가 증가함에 따라 $WN_x$ 박막에 있어 N의 조성비도 증가하였다. 공기 중에 노출된 경우, $WO_3$ 산화물이 모든 시료 표면에 형성되었으며, $WN_x$ 층은 $N_2$ 유량비가 증가할수록 W $4f_{7/2}$ peak가 높은 binding energy 쪽으로의 이동이 있었다. 하지만 $Ar^+$ 이온 etching 후, 산화층은 모두 사라졌지만, $WN_x$ 박막의 W $4f_{7/2}$ peak의 위치는 거의 변화하지

않았다. 하지만 이때의 $WN_x$ 박막 표면의 N의 조성비는 $N_2$ 유량비가 증가함에 따라 역시 증가하였다. 이러한 결과는 $Ar^+$ 이온 etching 후 N의 조성비 변화에도 불구하고, $WN_x$ 박막의 chemical state가 거의 비슷한 상태로 있음을 의미한다. 이들의 W $4f_{7/2}$ peak의 위치로 볼 때, 모두 표면이 $Ar^+$ 이온에 의해 비정질 상태로 변화되었음을 알 수 있었다. $WN_x$ 박막의 비저항 값은 $N_2$ 유량비가 증가함에 따라 증가하였다.

이상의 결과로부터, $WN_x$ 박막의 비저항 값은 N의 조성비 변화에 의존하지만, 이들 박막에 대한 W $4f$ core-level의 peak 위치는 박막 표면의 N의 조성비 변화와는 무관하게 주로 결정구조의 변화와 밀접한 관계를 가지고 변화한다는 것을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 2001년도 한밭대학교 교내 학술연구비 지원을 받았음.

## 참 고 문 헌

[1] M. T. Wang, P. C. Wang, M. C. Chuang, L. J. Chen, and M. C. Chen, J. Vac. Sci. Technol. **B16**, 2026 (1998).

[2] B. H. Lee, K. S. Lee, D. K. Sohn, J. S. Byun, C. H. Han, J. S. Park, S. B. Han, and J. W. Park, Appl. Phys. Lett. **76**, 2538 (2000).

[3] J. Lin, A. Tsukune, T. Suzuki, and M. Yamada, J. Vac. Sci. Technol. **A17**, 936 (1999).

[4] T. B. Massalski, "*Binary Alloy Phase Diagram*", Vol. 2 (ASM International, USA, 1993)

[5] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedma, and A. K. Niessen, "*Cohesion in Metals*" (Elsevier Sciences, Amsterdam, 1988)

[6] Y. T. Kim, C. S. Kwon, D. J. Kim, J. W. Park, and C. W. Lee, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 477 (1998).

[7] H. L. Zhang, D. Z. Wang, and N. K. Huang, Appl. Surf. Sci. **150**, 34 (1999).

[8] J. E. Kelsey, C. Goldberg, G. Nuesca, G. Peterson, A. E. Kaloyeros, and B. Arkles, J. Vac. Sci. Technol. **B17**, 1101 (1999).

[9] G. H. Aylward and T. J. V. Findlay, "*SI chemical data*", 2nd ed., (John Wiley & Sons Australia PTY. LTD, Sydney, 1971)p .

[10] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. sobol, and K. D. Bomben, "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*", (Physical Electronics, Inc. USA, 1995).