

# Atomic Layer Epitaxy 법에 의한 TiN 박막의 성장과 그 특성

이종화, 김동진, 이명복, 이용현, 함성호\*, 이정희  
경북대학교 전자공학과, \*경북대학교 센서기술연구소

Tel : 82-53-950-6555, Fax : 82-53-950-5505, E-mail : whdghk@palgong.kyungpook.ac.kr

## Growth and Characteristics of TiN Thin Films by Atomic Layer Epitaxy

Jong-hwa Lee, Dong-jin Kim, Myung-bok Lee,  
Yong-hyun Lee, Sung-ho Harm\* and Jung-hee Lee  
School of Electronic and Engineering,  
\*Sensor Technology Research Center  
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**Abstract** - TiN thin films were grown on (100) Si substrate by atomic layer epitaxy at 130 - 240 °C using TEMAT and NH<sub>3</sub> as precursors. Reactants were injected into the reactor in sequence of TEMAT precursor vapor pulse, N<sub>2</sub> purging gas pulse, NH<sub>3</sub> gas pulse and N<sub>2</sub> purging gas pulse so that gas-phase reactions could be removed. The films were characterized by means of x-ray diffraction(XRD), 4-point probe, atomic force microscopy(AFM) and auger electron spectroscopy (AES).

의 방법이 사용되고 있으나 점차 미세화되어가고 있는 contact 및 via hole 구조 적용에 있어서 균일도와 step coverage 등에 있어서 심각한 문제점을 나타내고 있다. 이러한 문제점을 보완하고자 최근에는 ALE (atomic layer epitaxy) 성장기술에 의해 TiN 박막을 성장하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

ALE 성장 기술은 표면 포화 현상에 의한 self-limiting 반응 기구를 이용하는 기술로서 원자 층 단위의 두께 조절이 가능한 성장 기술이다.<sup>[7],[8]</sup> 주입된 reactant들의 gas-phase reaction에 의해 성장이 이루어지는 CVD에서와는 달리 ALE 기술은 기상 반응을 제거하여 표면 반응에 의해서만 성장이 일어나며, 특히 표면 포화 현상에 의해 1 cycle 당 1 monolayer 이하의 박막이 성장된다.<sup>[7]</sup> 이러한 ALE 박막 성장 기술은 표면 굴곡이 큰 경우에도 매우 균일한 두께의 박막을 성장할 수 있으므로 표면 요철이 큰 구조를 가지는 미세 전자소자의 절연 박막과 보호막, 유전박막, 확산 방지막 등의 균일도를 필요로 하는 박막의 성장에 유리하다.

본 연구에서는 직접 제작한 ALE 장비를 이용하여 TiN 박막을 성장하고, 그 특성을 연구하였다.

### I. 서론

TiN 박막은 높은 경도, 우수한 전도성, 높은 녹는점, 열적·화학적 안정성, 우수한 접착성으로 인하여 반도체 집적회로 공정에서 금속 배선에 대한 확산방지막과 glue layer로 널리 이용되고 있다.<sup>[1]-[3]</sup> 최근에는 반도체 회로의 집적도가 증가함에 따라 최소선폭이 작아지는 차세대 집적회로에서 새로운 금속 배선 재료로 연구되어지고 있는 Cu에 대한 확산억제능력도 우수한 것으로 알려지고 있다.<sup>[4]-[6]</sup>

이러한 TiN 박막을 성장시키기 위해 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition) 등

### II. 실험 방법

본 연구에서는 TiN 박막을 130 - 240 °C의 온도 범

위에서 성장하고 성장 온도에 따른 박막의 특성 변화를 관찰하였다. TiN 박막은 ALE 장비를 사용하여 성장하였으며 precursor로는  $Ti[N(CH_2CH_3)_2]_4$  (Tetrakis (EthylMethyl) Amino Titanium : TEMAT)와  $NH_3$ 를 사용하였다. TEMAT는 bubbler에서 68 °C를 유지하였으며, 이때 증기압은 700 mTorr이었다. carrier gas 및 purging gas로는  $N_2(9N5)$ 를 사용하였다. ALE 성장시 각 source들의 pulse time은 10s  $NH_3$  - 5s  $N_2$  - 5s TEMAT - 5s  $N_2$  로 하여, 각 reactant들의 주입이 교대로 이루어지도록 하였다. 각각의 flow rate는  $NH_3$  200 sccm, carrier gas용  $N_2$ 는 100 sccm, purging gas 용  $N_2$ 는 200 sccm을 유지하였다.

기판은 3×6 (100) Si-wafer를 이용하였으며, 전기적 특성 측정을 위해 sputtering에 의해 5400 Å의  $SiO_2$ 가 증착된 기판을 사용하였다.

성장온도와 pulse time을 변화시키면서 성장된 박막 특성을 조사하였다. 성장된 박막의 비저항은 4-point probe를 이용하여 측정하였고, 결정성과 두께는 XRD를 주로 이용하였다. 박막내의 함유된 불순물(탄소, 산소)의 함량과 분포도는 AES를 사용하였고, AFM을 이용하여 성장된 면의 거칠기를 조사하였다.

### III. 결과 및 고찰

그림 1은 sequence pulse time을 5s TEMAT - 5s  $N_2$  - 10s  $NH_3$  - 5s  $N_2$  으로 하였을 때, 성장온도에 따른 TiN 박막의 cycle 당 성장 두께 변화를 나타내고 있다. TEMAT의 열분해 온도(230 °C) 이하의 온도범

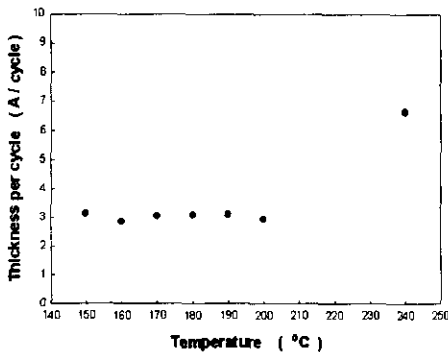


그림 1. 성장온도에 따른 cycle 당 성장물의 변화

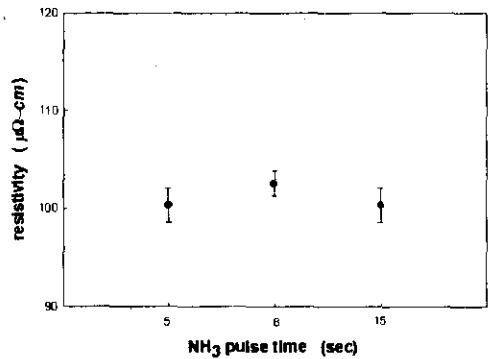


그림 2.  $NH_3$  pulse time에 따른 resistivity의 변화

위에서는 성장 온도와는 무관하게 1 cycle 당 성장 두께가 ~ 3 Å/cycle로 거의 일정함을 보이고 있다. 이는 반응 물질 및 생성물질들이 기판 표면에서 흡착 및 탈착을 통한 표면반응에 의하여 성장이 이루어지는 ALE 반응 기구에 따라 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 열분해 온도 이상의 성장온도에서는 cycle 당 두께가 약 7 Å/cycle 정도로써 이와는 상이한 결과를 보이고 있다. 이는 TEMAT의 열분해에 의해서 CVD 반응이 일어난 것으로 생각되어 진다.

그림 2는  $NH_3$  pulse time 변화에 따른 비저항의 변화를 나타내고 있다. 다른 pulse time은 일정하게 유지하고  $NH_3$  pulse time을 5, 8, 15s로 변화시키면서 160 °C에서 성장하였다. 그 결과 그림에서 보는 바와 같이

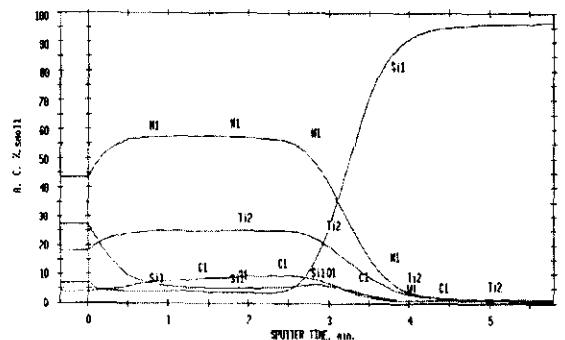


그림 3. 성장된 TiN 박막의 AES depth profile

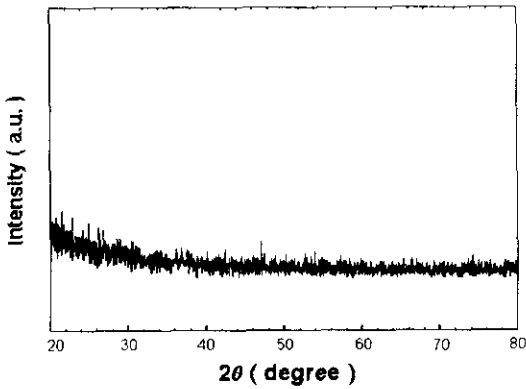


그림 4. TiN 박막의 XRD 결정성

NH<sub>3</sub> pulse time과 무관하게 비저항이 97 ~ 103  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  으로 거의 일정하였다. 이는 같은 precursor를 이용하여 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)법에 의해 성장된 TiN과 비교할 때 비저항이 아주 낮다.<sup>19)</sup> 이러한 비저항 이외에도 NH<sub>3</sub> pulse time에 대해 두께, 불순물 함유량 등의 측정에서도 별다른 차이가 없었다.

그림 3은 160 °C에서 성장된 박막의 깊이에 따른 불순물 함유량을 나타내고 있다. 탄소는 5 at% 정도로서 거의 발견되지 않고 있으며, 산소의 경우 10 at% 이하로서 불순물이 적다. TiN와 Si-substrate 경계로부터 TiN 박막 표면으로 갈수록 처음에는 O<sub>2</sub> 함량이 일정하다가 표면 근처부근에서 산소가 증가하는 것으로 보아 표면부근에서 급격히 증가하는 산소는 TiN 박막 성장중에 생성된 것이 아니라 박막 성장후 공기 노출에 의해 산소가 침투한 것으로 보여진다. 이는 후속 공정시 in-situ에 의해 다른 막을 성장하여 passivation 시킨다면 해결된 것으로 보인다.

그림 4는 160 °C에서 성장된 박막의 XRD 결정성 분석을 보여준다. 성장된 TiN 박막은 완전한 비정질(amorphous)임을 알 수 있다. 이는 낮은 증착온도로 인하여 결정성을 갖는 TiN을 형성할 수 있는 열적 구동력이 부족하기 때문으로 생각되어 지고, 이러한 비정질의 TiN 박막은 금속 배선 공정에서 있어서의 확산방지막으로서 역할이 기대된다.

그림 5는 AFM을 이용하여 160 °C에서 성장된 600 Å의 두께를 가지는 TiN 박막의 0.2 × 0.2  $\mu\text{m}$  크기에

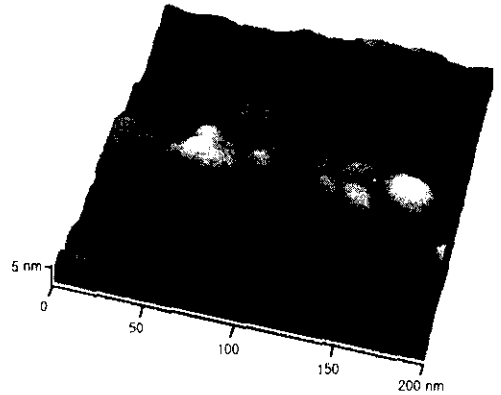


그림 5. 성장된 TiN 박막 표면의 AFM image

서의 표면형상의 거칠기를 조사한 것이다. 성장된 TiN 박막의 최고단차는 56 Å, r.m.s 값이 9.3 Å을 나타내었다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 TEMAT, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>를 이용하여 ALE 성장법에 의해 TiN 박막을 성장하였다. 성장된 박막은 열분해 온도이하에서는 성장온도, NH<sub>3</sub> pulse time 등과는 무관하게 ~3 Å/cycle 로 일정한 성장률을 보였다. 이러한 결과로부터 gas-phase reaction이 제거되고 surface reaction에 의해서만 성장이 일어나는 ALE 반응 기구에 의해서 성장이 일어남을 알 수 있었다. 성장된 TiN 박막은 완전한 비정질 구조로 비저항이 97 ~ 103  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  정도 낮은 값을 가진다. 또한 표면이 9.3 Å 정도의 r.m.s 값을 가지고 있었다. 이는 앞으로 미세한 선폭을 가지는 배선 공정에서의 응용에 유용할 것으로 기대된다.

#### V. 참고 문헌

- [1] Mikko Ritala et al., "Atomic Layer Epitaxy Growth of TiN Thin Films", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 8, pp. 2731-2737, August 1995
- [2] 최정환 et al., "A Study of the Growth Rate of TiN Film Produced by Using TDEAT",

- Journal of the Koran Vacuum Society*, Vol. 7, No. 3, August 1998, pp. 214-220
- [3] Mikko Ritalc et al., "Atomic Layer Epitaxy Growth of TiN Thin Films", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 8, 1995, pp. 2731-2737
- [4] Shi-Qing Wang et al., "Reactively sputtered TiN as diffusion barrier between Cu and Si", *J. Appl. Phys.*, 68(10), pp. 5176-5187
- [5] J. O. Olowolafe et al., "Interactions of Cu with CoSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub> with and without TiN<sub>x</sub> barrier layers", *J. Appl. Phys.*, 68(12), pp. 6207-6212
- [6] Do-Heyoung Kim et al., "Diffusion barrier performance of chemically vapor deposited TiN films prepared using tetrakis-dimethyl-amino titanium in the Cu/TiN/Si structure", *Appl. Phys. Lett.*, 69(27), 1996, pp. 4182-4184
- [7] T. Suntola, "Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, part B: Growth Mechanics and Dynamics, edited by D. T. Hurler, Chap. 14", Elsevier Science, B. V., Amsterdam, 1994
- [8] Tuomo Suntola, "Atomic layer epitaxy", *Thin Solid Films*, 216(1992), pp. 84-89
- [9] H. K. Shin et al., "MOCVD of Titanium Nitride from new precursor, Ti[N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub>", *American Chemical Society, Chem. Mater*, 1997, pp. 76-80