

論文92-29A-7-9

# 열처리에 따른 TiN/Ti/Si 구조의 열적반응 및 산소원자의 거동에 관한 연구 (The Thermal Reaction and Oxygen Behavior in the Annealed TiN/Ti/Si Structures)

柳星龍,\*\*申斗湜,\*\*崔珍奭,\*\*\*\*吳源雄,\*\*\*吳在應,\*白壽鉉,\*\*\*\*

金泳南\*\*\*\*沈泰彦,\*\*\*\*李鐘吉\*\*\*\*

(Seong Ryong Ryoo, Doo Shik Shin, Jin Seog Choi, Won Ung Oh, Jae Eung Oh  
Su Hyon Paek, Yong Nam Kim, Tae Un Shim, and Jong Gil Lee)

## 要 約

고집적회로에서 Al/Si-substrate 구조에서 diffusion barrier로 널리 사용되는 TiN/Ti 다층 barrier를 600°C 까지 열처리하여 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM)으로 분석하였다. Oxygen은 TiN층과 표면과 pure-Ti 층 부근에 pile up되며, 열처리온도가 증가됨에 따라 박막 내부로 더욱 확산해 들어온다. 열처리시 TiN 층의 표면에서는 TiN이 분해되어 TiO<sub>2</sub>가 형성되며, TiN 층 내에서의 oxygen 함량은 열처리 온도의 증가에 따라 커지고 이때 형성되는 Ti-oxide는 TiO<sub>2</sub> 보다 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상태로 존재하게 된다. Pure-Ti 층은 열처리시 두개의 층으로 나누어 지는데, 그 하나는 표면에서 침투하는 oxygen과 pure-Ti이 반응하여 생긴 Ti-oxide 층이며, 다른 하나는 실리콘 기판과의 반응으로 형성된 Ti-silicide 층이다. 550°C의 열처리까지 남아있던 pure-Ti층은 600°C에서 모두 반응으로 소모되고, 이때 TiN와 Si의 열팽창계수의 차이 및 grain 크기의 증가에 의한 박막부피의 감소에 의하여 일어나는 compressive stress에 의한 blistering 현상을 관찰할 수 있었다.

## Abstract

We have investigated the thermal reaction property and the oxygen behavior of TiN/Ti/Si structure after different heat treatments using x-ray photoelectron spectroscopy and cross-sectional transmission electron microscopy measurements. During the heat treatment in N<sub>2</sub> ambient, the considerable amount of oxygen atoms incorporates into TiN/Ti/Si Structures. It is found that oxygen atoms pile up at the top surface of TiN and TiN/Ti interface, forming a compound of TiO<sub>2</sub> above 600°C. Inside the TiN film, the oxygen content increases as the annealing temperature increases, mostly TiO and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rather than thermodynamically stable TiO<sub>2</sub>. Above the annealing temperature of 550°C, the TiSi<sub>2</sub> formation has initiated. One thing to note is that a severe blistering is observed in the sample annealed at 600°C, due to (1) the difference of thermal expansion coefficient between TiN and Si; (2) the compressive stress induced by the volume reduction caused by the Ti-Silicide grain while elevating temperatures.

\*\*\*學生會員, \*\*\*\*正會員, 漢陽大學校 材料工學科  
(Dept. Materials Eng., Hanyang Univ.)

接受日字: 1992年 4月 11日

(※ 이 연구는 삼성전자 산학 협동과제로서  
수행되었음.)

\*\*學生會員, \*正會員, 漢陽大學校 電子工學科  
(Dept. Elec. Eng., Hanyang Univ.)

\*\*\*\*正會員, 三星半導體

(Samsung Semi. R & D Center)

## I. 서 론

집적도가 sub-micron 크기가 됨에 따라 Al/Si-substrate와 Al-1%Si/Si의 접촉은 후속 열처리 과정에서 각각 Al spike 및 Si-segregation에 따른 contact 저항의 증가 및 contact failure 현상을 일으켰다.<sup>1)</sup> 이와같은 현상을 개선하기 위하여 알루미늄과 실리콘의 상호 확산 및 반응을 방지하는 diffusion barrier가 필요하게 되었으며, 대표적인 물질로서 고융점 금속의 질화물들이 연구가 되어왔다. 이 중에서 TiN (titanium nitride)은 상대적으로 낮은 비저항, 열역학적 안정성, 낮은 diffusivity 등의 이점으로 인하여<sup>2)</sup> 현재 대부분의 4M DRAM급 이상에서 diffusion barrier 물질로 사용되고 있다. 또한 실제 소자적용에 있어서 TiN 박막과 실리콘 기판과의 ohmic 접촉을 개선시키기 위하여 pure-Ti 층을 다층구조로 증착한 TiN/Ti barrier가 많이 연구되고 있다. 그러나 step coverage의 불균일성에 의한 side-wall에서 Ti-rich phase 형성 및 두께의 불균일성은 contact size가 작아짐에 따라 심각해지고, 결과적으로 device failure를 일으키는 주된 요인 중 하나로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 이러한 문제점을 개선하는 하나의 방안으로 TiN/Ti 층의 sputtering 증착 후, 질소 분위기에서 열처리시키는 방법이 널리 사용되고 있다. 그러나 적절한 질소 분위기 조건에 대한 연구 결과는 아직 미비한 편이다.

실리콘 기판에 TiN/Ti이 diffusion barrier로 사용되는 경우 박막구조의 성질은 특히 oxygen 침투의 영향과 pure-Ti층의 계면 반응에 의존한다.<sup>3,4)</sup> 본 실험은 Ti/TiN 증착시킨 후 열처리 공정에 따른 박막구조 변화를 관찰하였고 그에 따라 열처리 온도의 최적화와 박막특성변화에 대한 고찰을 하였다.

## II. 실험방법

Boron-doped된 (100) 방향의 Si 기판위에 pure-Ti를 증착시키고 이어서 TiN을 reactive sputtering 방법으로 증착시켰다. 이때 TiN은 기판온도, N<sub>2</sub> partial pressure, power 등의 sputtering 조건을 변화시키면서 증착시켰으며, 이에 대한 자세한 내용은 문헌 [5]에서 얻을 수 있다. 본 연구에서는 TiN의 stoichiometry가 유지되는 형성조건으로 기판온도, N<sub>2</sub> partial pressure, power 등은 각각 200°C, 2.8mTorr, 1.96kW로 유지시켰고, 열처리는 600°C 까지 N<sub>2</sub> 분위기에서 30분간 furnace에서 실시하였다. 열처리공정은 진공열처리로 사용하였고, 열처리시 불순물의 영향을 줄이기 위하여 다음과 같은 방법을 이용하였다.

박막이 증착된 시편을 chamber안에 넣고 진공을 10<sup>-3</sup> Torr 이하로 낮춘 후 분위기로 사용된 N<sub>2</sub> gas를 채웠으며, 이러한 과정을 반복함으로써 초기 chamber 내에 존재하는 불순물 및 잔여기체를 제거하였다. 열처리에 따른 계면에서의 열적반응에 따른 변화는 cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM)을 이용하여 분석하였다. 다층구조의 깊이에 따른 조성비와 각 원자간의 binding energy는 Ar-ion etching에 이은 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 측정하였다. XPS 분석에서 각각의 성분들은 Si2p, N1s, Ti2p, O1s로 검출하였으며, 본 실험에서는 600°C로 열처리한 것을 표준 시편으로 선택하여 깊이에 따른 분석을 위해 270분 동안 sputter etching 하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 열처리온도에 따른 TiN/Ti/Si의 계면구조

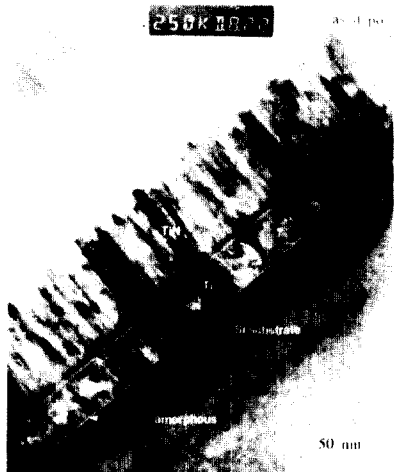
#### 1) 열처리 하기전의 TiN/Ti/Si의 구조

그림1은 열처리전 TiN/Ti/Si 다층구조의 구조를 보여주는 XTEM과 XPS 조성분석 결과이다. 그림1(a)는 열처리전 시편의 XTEM 사진으로 실리콘 기판 위에 증착된 pure-Ti층과 columnar 구조로 TiN(약 710Å)층이 증착되어 있음을 보여주고 있다. 이 TiN층의 columnar grain size은 약 100-150Å이며, grain과 grain 사이의 폭은 약 15-20Å이었다. 반면에 pure-Ti층은 그 두께가 약 230Å로 균일하고 fine-grain의 형태로 존재함을 보여준다. 또한 TiN와 Ti층, Ti와 기판사이에 두개의 얇은 amorphous 층이 발견되었다. 이 두 amorphous층들 중에서 우선 TiN/Ti층 사이에 있는 층은 12Å 정도의 두께를 가지고 있고, pure-Ti를 증착시킨 후 TiN 증착전에 잔여기체에 포함된 산소가 반응한 산화물이라 볼 수 있는 Ti/Si층 사이에 있는 두번째 amorphous층은 두 가지 가능성이 있다. 그 한가지는 wafer 표면을 세척한 후 Ti 박막형성전까지 형성된 native oxide와 또 다른 하나는 Ti와 Si가 반응한 amorphous TiSix일 가능성이<sup>5)</sup>이다. 이층의 두께는 약 25Å 이었다.

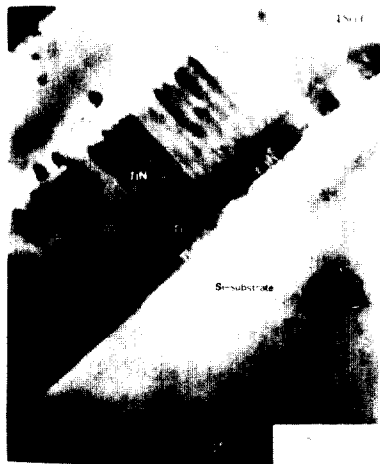
그림1(b)는 XTEM 사진의 시편에 대해서 TiN/Ti/Si 구조를 깊이에 따라 조성분석한 XPS 결과이다. 아직 열처리를 하지 않았으므로 전체 구조를 그대로 유지하고 있으며, 매우 급격한 계면을 XPS의 sensitivity 내에서 관찰할 수 있었다.

#### 2) 450°C로 열처리시 계면 반응

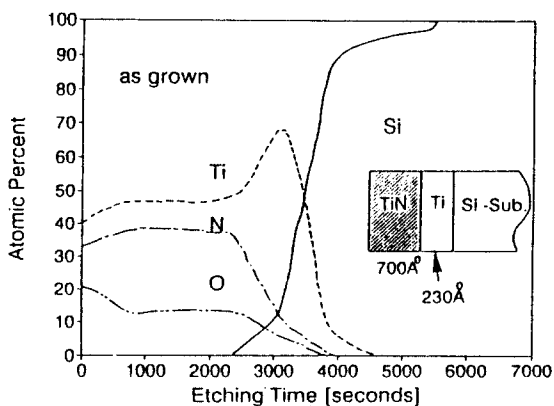
그림2(a)는 450°C로 열처리한 경우의 XTEM 사진으로 Ti와 Si가 반응하여 Ti 실리콘사이드가 형성됨을



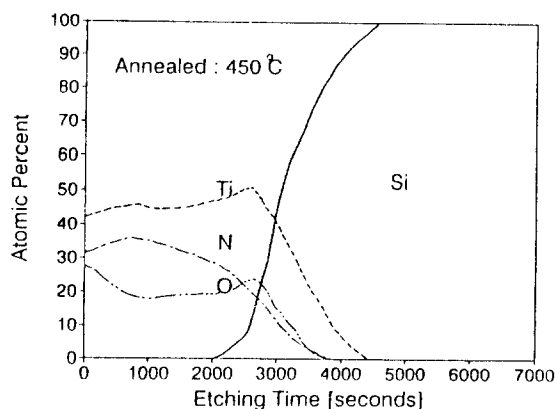
(a)



(a)



(b)



(b)

그림 1. 열처리전의 TiN/Ti(710/230Å) 시편의  
(a) XTEM 단면사진

(b) 깊이에 따른 XPS profile

Fig. 1. (a) XTEM micrograph  
(b) XPS depth profile  
of unannealed TiN/Ti(710/230Å) sample.

그림 2. 450°C 열처리시 TiN/Ti 시편의  
(a) XTEM 단면사진

(b) 깊이에 따른 XPS profile

Fig. 2. (a) XTEM micrograph (b) XPS depth  
profile of  
of TiN/Ti/Si sample following  
annealing at 450°C.

보여준다. 이 열처리 온도(450°C)에서는 Ti/Si 간에 형성된 층은 Ti:Si비가 거의 1:1인 TiSi이다. 열처리하기 전의 XTEM 사진(그림1(a))과 그림 2(a))를 비교하여 450°C로 열처리한 후에 Ti 층의 약 55Å이 반응하여 약 105Å정도의 C49 TiSi<sub>2</sub>가 형성되었다는 것을 알 수 있다.

그림2(b)의 XPS 분석에서 보여주듯이 450°C로 열처리되면서 순수한 Ti층 부근의 Ti 조성비는 열처리 전 상태보다 조금 낮아지고 있으며, 그 Ti의 분포는 기판쪽에서 더 넓어지고 있다. 온도증가에 따라 전

체적인 N의 조성비는 감소하였고, 시편의 표면과 pure-Ti층에는 상대적으로 적게 분포하고 있다. 이 N의 분포와는 반대로 열처리 온도가 올라감에 따라 O의 함량은 증가하며, N의 분포와 반대의 분포를 보이고 있다. 즉, O는 TiN의 표면과 순수한 Ti층 부근에 많이 분포하고 있고, 이와 반면에 TiN 층내에서 O의 함량은 상대적으로 적게 분포하고 있다.

3) 550°C 열처리시 계면반응

그림3(a)은 550°C 열처리를 한 TiN/Ti/Si 시편의 XTEM 사진이며, 각 층들의 lattice image를 보여주

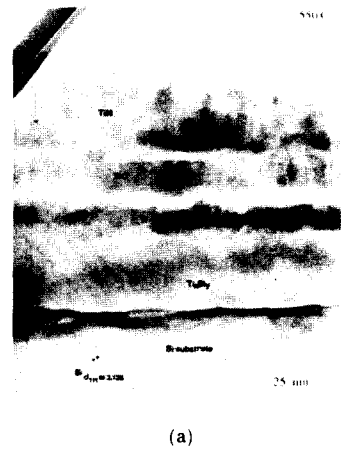
고 있는데 여기서 실리콘의 면간거리  $d_{111}=3.135\text{\AA}$ , TiN의 면간거리  $d_{200}$ 는  $2.105\text{\AA}$ 으로 측정되었다. 순수한 Ti층은 대부분 실리콘 기판과 반응하여 실리사이드를 형성하고 있으나, 그 일부만이 아직 반응하지 않고 남아 있음을 보여준다. XTEM 사진의 diffraction pattern으로 부터  $\text{TiSi}_2$ 가 형성됨을 알 수 있다. 그림3(b)  $450^\circ\text{C}$  열처리시까지 보이지 않았던 또 다른 새로운 층이 Ti층과 TiN사이에서 발견되며, 그 두께는 약  $60-70\text{\AA}$ 으로 측정되었다. 이 층에 대한 형성물질과 원인을 XPS 분석을 통하여 더욱 명확하게 밝힐 수 있다. 시편을  $550^\circ\text{C}$ 로 열처리한 경우의 XPS 분석을 그림3(c)에 나타내었다. Oxygen이 TiN층의 표면과 pure-Ti층 부근의 pile up 현상은  $450^\circ\text{C}$ 로 열처리한 경우보다 심하게 일어나고 있는 것으로 미루어 XTEM 사진에서 관찰되는 새로운 층은 oxygen이 박막 내부로 grain boundary를 통하여 확산된 후 형성한 산화물이라는 것을 알 수 있다.

#### 4) $600^\circ\text{C}$ 열처리시 각층의 계면반응

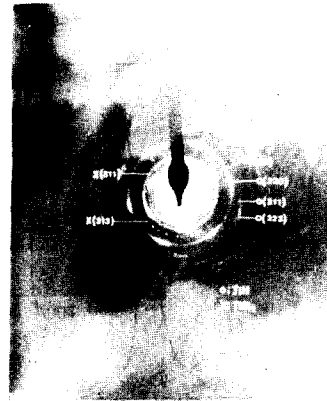
그림4(a), (b)는  $600^\circ\text{C}$  열처리한 경우의 XTEM과 XPS 결과이다. XTEM 사진은  $550^\circ\text{C}$ 에서 남아있던 Ti 층이 모두 기판과 반응하여 완전히 실리사이드화되었으며, 그 형성된 실리사이드의 grain size가 약  $300-400\text{\AA}$  정도라는 것을 보여준다. 또한 열처리 온도가  $550^\circ\text{C}$ 에서 Ti층과 TiN층 사이에 발견된 새로운 층은  $600^\circ\text{C}$ 에서는  $85\text{\AA}$  정도로 증가되었다.  $600^\circ\text{C}$ 로 열처리한 경우의 XPS 분석을 그림4(b)에 나타내었다.  $600^\circ\text{C}$ 에서는 많은양의 oxygen이 박막내부에 침투해 들어와 새로운 층의 두께가 증가됨을 알 수 있고,  $600^\circ\text{C}$ 의 열처리에도 아직까지 TiN 내부에는 상대적으로 oxygen이 적게 분포한 것을 알 수 있다. 이러한 XPS 분석은 XTEM 결과에서도 확인된 것처럼  $600^\circ\text{C}$ 에서도 TiN 구조가 유지되고 있음을 암시한다.

TiN층과 새롭게 생긴층 사이에서 blistering이  $600^\circ\text{C}$ 로 열처리하였을 경우 발생하였으며, 그림5는 이러한 TiN층의 blistering이 시편에 전체적으로 일어나고 있음을 보여주고 있다. 이것은 XTEM 사진으로 보아 두가지 경우의 원인을 생각할 수 있다. 첫째는, 전체 기판과 TiN 층과의 열팽창 계수 차이 ( $\text{Si}:2.6, \text{TiN}:9\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )로 인한 thermal stress, 다른 하나는 온도증가에 따른 Ti-silicide의 grain 크기의 증가에 의하여 일어나는 체적의 감소로 인한 compressive stress 때문에 발생한 것으로 보이며, oxygen의 침입은 기판과 TiN 층과의 접착력을 감소시켜 TiN층 밑에서 일어난 것으로 판단된다.

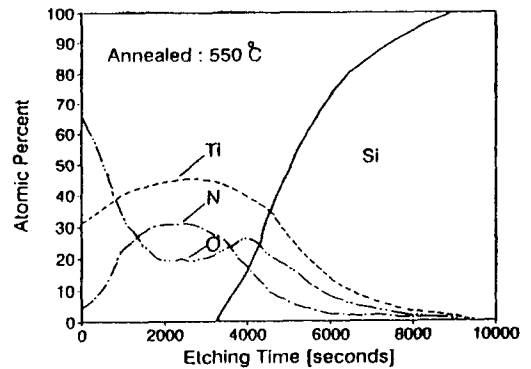
그림6에 Ti와 Si의 실리사이드 반응을 XTEM 사진에서 측정된 두께 변화로 나타내었다. 열처리하기



(a)



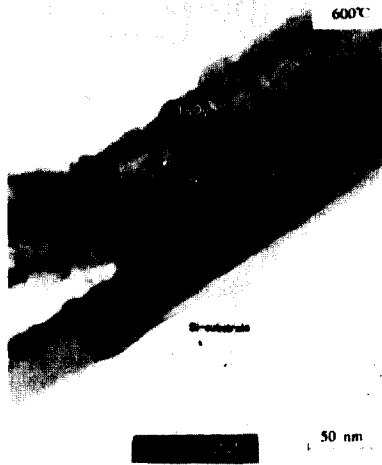
(b)



(c)

그림 3.  $550^\circ\text{C}$  열처리시 TiN/Ti 시편의  
(a) XTEM 단면사진  
(b) TEM diffraction pattern  
(c) 깊이에 따른 XPS profile

Fig. 3. (a) XTEM micrograph, (b) TEM diffraction pattern, (c) XPS depth profile of TiN/Ti/Si sample following annealing at  $550^\circ\text{C}$ .

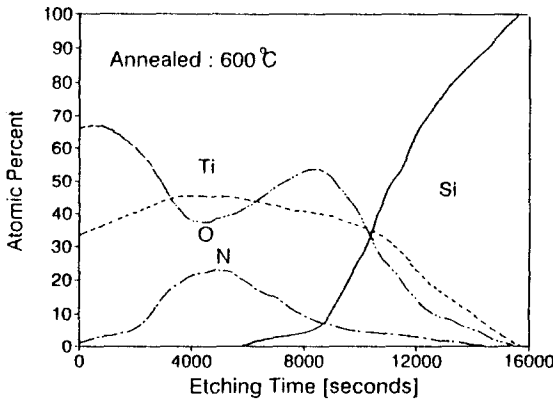


(a)



200 nm

그림 5. 600°C 열처리시 XTEM 사진은 TiN 층의 blistering 발생을 보여준다.  
Fig. 5. XTEM micrograph of a sample annealed at 600°C with TiN blistering.



(b)

그림 4. 600°C 열처리시 TiN/Ti 시편의  
(a) XTEM 단면사진  
(b) 깊이 따른 XPS profile

Fig. 4. (a) XTEM micrograph, (b) XPS depth profile of TiN/Ti/Si sample following annealing at 600°C.

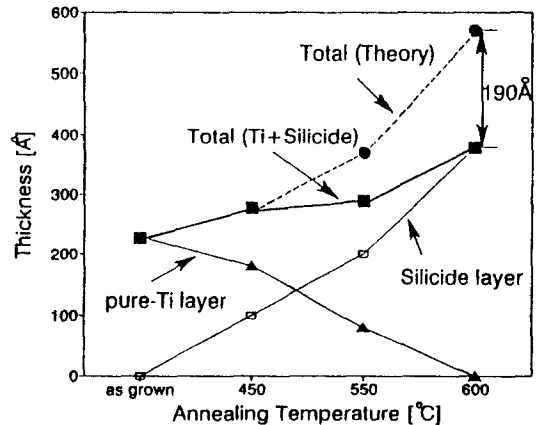


그림 6. 열처리 온도에 따라 변화하는 Ti층의 두께  
Fig. 6. Thickness of the reaction zone at the Ti-Si interface vs annealing temperature.

전 Ti의 두께가 230Å이었으므로 600°C에서 모두 TiSi<sub>2</sub>가 된다면 그 두께는 Ti층의 2.5배인 570Å이 되어야 할 것이다.<sup>6)</sup> 이러한 이론적인 경우를 그림에서 점선 [total(theory)]으로 표시하였다. 여기서 실선은 본 실험의 결과를 나타내는 것으로 이중 굵은 선은 열처리온도에 따른 Ti층과 실리사이드층 두께의 합을 나타낸다. 열처리 온도가 450°C일 때까지는 이론적인 실리사이드의 두께와 본 실험에서 측정된 두께가 일치하고 있다. 그러나 550°C 이상에서는 형

성되어야 할 실리사이드 두께가 부족하기 시작하여 600°C에서는 약 190Å 정도의 실리사이드가 형성되지 않았음을 알 수 있다. 이렇게 초기 Ti층이 모두 실리사이드화 되지 못한 이유는 Ti층과 Si 기판의 반응 뿐만 아니라 상부층의 Ti의 경우 다른 물질과 반응하였다는 것을 암시한다. 따라서 550°C에서 Ti층 부근에서 보여지는 새로운 층은 Ti가 oxygen을 흡수하는 역할을 하여, TiN층의 표면에서 확산해 들어온

oxygen이 Ti가 반응한 Ti-oxide 층이라는 것을 알 수 있다. 이와 같은 XPS 분석과 XTEM 결과로 부터 표면에서 들어온 산소원자는 순수한 Ti층과 반응하여 새로운 층이 형성되며, 이 층의 물질은 Ti-oxide를 형성한다고 볼 수 있다. 열처리에 따른 TiN/Ti/Si 계면에서의 Ti-oxide층의 형성은 TiN/Ti 계면에서 O의 급격한 증가, 실리사이드의 형성때 부족한 Ti층의 두께, blistering, Ti:O의 조성비 등에 의해서 증명될 수 있다.

## 2. TiN/Ti/Si의 열처리에 따른 Oxygen 거동

### 1) TiN의 표면에서 XPS 분석

Titanium nitride의 표면에는 부분적으로  $TiO_2$  그리고 가능한 다른 titanium oxide가 존재할 수 있다. 그림7은 각 시편의 top surface에서 측정된 Ti(2p) doublet 변화 모습을 보여주고 있다. Sputtering 증착되어 열처리 하기 전의 시편의 경우, Ti의 2p<sub>3/2</sub>과 2p<sub>1/2</sub> maximum peak는 각각 455.2eV, 461.1eV 값에 해당하며 보고에 의한 TiN peak와 일치하고 있다.<sup>7)</sup> 이러한 값으로 550°C 열처리시까지는 Ti2p<sub>3/2</sub>의 spectra를 보아 TiN이 남아있으며, Ti-oxide에 관련된 oxygen의 shoulder peak와 satellite peak가 나타나는 것을 보아서 TiN과 Ti-oxide가 혼합한 형태로서 표면이 조성되어 있다는 것을 알 수 있다. 여러 문헌에 의하면 표면에 형성되는 titanium oxides는  $TiO$ ,

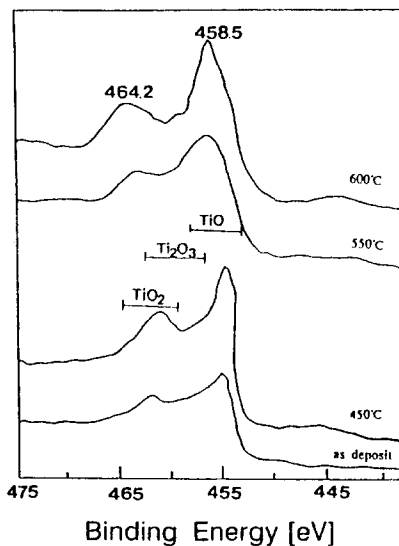


그림 7. 열처리 온도에 따른 TiN top surface에서 Ti 2p doublet의 변화

Fig. 7. Spectra of Ti2p corresponding to the annealing temperature of the TiN surface.

$Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$  등의 결합물질로 존재한다고 보고된다.<sup>8)</sup> 본 논문에서 600°C에서 열처리시킨 시편의 경우 458.5eV, 464.2eV의 main peak를 가지며 이 값은  $TiO_2$ 에 해당하는 peak에 해당한다.<sup>8,9)</sup> 그림에서 각각 oxides peak의 해당 범위를 표시하였으며, Ti 2p<sub>3/2</sub>와 Ti 2p<sub>1/2</sub> peak 사이의 돌출된 형태로 보아  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$  phase의 형태로 혼재되어 존재하고 있을 것으로 보인다. 그러나 600°C에서  $TiO_2$  main peak의 full width at half maximum(FWHM) 값이 작아지고 Ti 2p<sub>3/2</sub>와 Ti 2p<sub>1/2</sub> peak 사이의 굴곡이 내려가는 것으로 보아 안정한  $TiO_2$  형태가 지배적으로 존재함을 예측할 수 있다.

### 2) TiN 내부에서의 XPS 분석

$Ar^+$  sputter etching을 30분 이상 실시한 후 TiN 막막내에 해당하는 부분의 XPS 분석을 실시하였다. Oxygen은 TiN film의 grain boundary를 따라 원자의 상태로 확산하여 들어가며, boundary 내부에서 titanium oxides 또는 titanium oxinitrides 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있다.<sup>10)</sup> 열처리 온도가 증가함에 따라 TiN 내부의 산소 함량이 증가한다는 사실은 oxygen의 TiN grain boundary에서의 pile-up 뿐만 아니라 TiN grain 내부로의 bulk diffusion 현상도 일어나게 됨을 예측할 수 있을 것이다.

그림8은 열처리조건을 열처리전, 450, 550, 600°C으로 변화시킴에 따른 Ti2p spectra의 변화를 보여주고 있다. 온도 증가에 따라서 Ti:O의 비율은 각 조건하에서 3.7, 2.3, 2.0, 1.2로 감소된다. Background level은 열처리 온도 증가에 따라 466eV 보다 큰 bi-

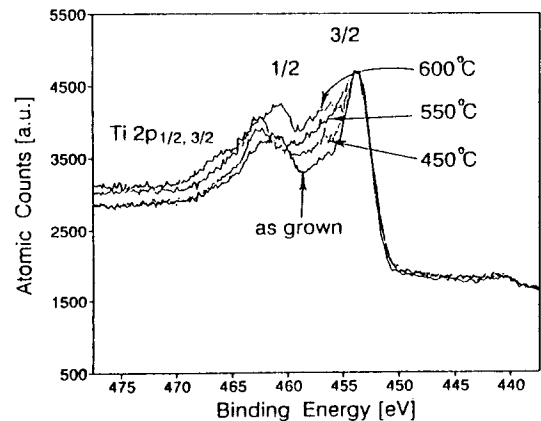


그림 8. 열처리 온도에 따른 TiN 내부에서 Ti 2p doublet의 변화

Fig. 8. The Ti2p line shape as a function of the annealing temperature.

nding energy 범위에서 증가함을 알 수 있는데, 이러한 결과는 산소함량의 증가에 의한 photoelectron의 inelastic scattering 증가에 의한 net 현상을 보여주고 있다. 또한 oxygen의 함량이 커질수록 Ti2p3/2과 Ti2p1/2 spectra 사이에 굴곡이 더욱 더 채워짐을 알 수 있다. 따라서 이러한 굴곡의 증가가 oxygen의 함량의 증가의 주된 원인임을 알 수 있다. 더욱 자세한 분석을 위하여 각 조성에 대하여 452-468eV 범위에서 Gaussian-Lorentzian 분포를 가정하여 4개의 구성물에 대한 curve fitting을 하였다. Curve fitting 하기 전에 Shirley background subtraction을 하여, fitting 결과의 신뢰성을 증가시켰다.

그림9는 600°C로 열처리한 시편에 대한 XPS spectra에 대한 curve fitting의 결과를 보여준다. 여기서 굵은 선은 각 조성들의 Ti2p3/2과 Ti2p1/2 spectra를 나타낸 것이며, 기존의 문헌[10]을 이용하여 가지 결합형태를 1, 2, 3, 4로 표시하였다. 결과적으로 각 조성의 함량을 면적비로 계산할 수 있으며, 그 값들을 표1에 Ti2p3/2값과 함께 나타내었다. 현재까지 알려져 있는 자료로는 1, 4번 spectra가 각각 TiN, TiO<sub>2</sub>의 Ti2p라는 것은 잘 알려져 있으며, 나머지는 두 2, 3번 spectra가 각각 TiN, TiO<sub>2</sub>의 Ti2p라는 것은 잘 알려져 있으며, 나머지는 두 2, 3번 spectra는 모두 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(예: TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이고 특히 2번은 TiO 성분의 Ti2p라고 보고되고 있다.<sup>[7,10,11]</sup> Oxygen와 Ti가 결합하여 만들 수 있는 oxide는 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>이고 TiO<sub>2</sub>가 가장 열역학적으로 안정된 물질이지만, 열역학적 평형상태는 oxygen의 공급과 열적 에너지에 따

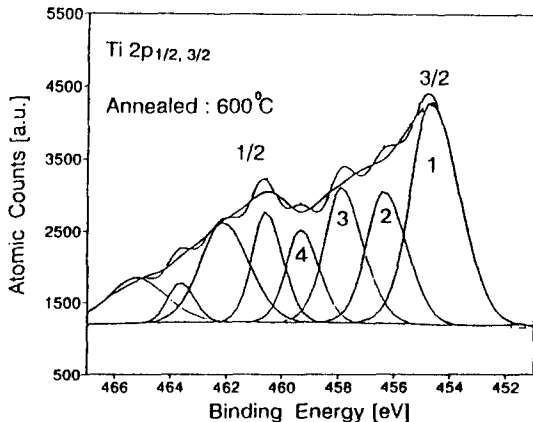


그림 9. 600°C 열처리시 Ti 2p doublet의 curve fitting  
 Fig. 9. Curve fitting of the Ti2p transition of a sample annealed at 600°C.

표 1. XPS와 Curve fitting을 이용한 온도에 따른 TiN film 내에서 측정된 산소의 량  
 Table 1. Measured oxygen contents in TiN films as a function of annealing temperatures, using XPS and the necessary curve fitting procedures.

Curve Number	Binding Energy[eV]	Relative Intensity in Ti2p3/2		
		As-deposited	550°C	600°C
1 (TiN)	454.5	55	50	39
2 (TiO)	456.2	21	20	28
3 (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	457.5	10	13	18
4 (TiO <sub>2</sub> )	459.0	14	15	15
total of TiN 2p		55	50	39
Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub>		45	50	61

라 영향을 받을 수 있다.<sup>[1]</sup> 다시말해서 oxygen의 공급이 충분한 TiN 표면은 TiO<sub>2</sub>로 존재할 가능성은 높지만 TiN 내부의 grain boundary에서는 TiO나 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재할 수도 있다. 본 연구에서 얻은 결론은 표1에서 보는바와 같이 4번 조성은 온도증가에 따라 거의 일정한 것으로 나타나며, 이것은 초기에 형성된 oxygen이 TiO<sub>2</sub>로 존재하여 TiN 층내에서는 더이상 증가하지 않음을 보여주는 것이다. 따라서 온도의 증가에 따라 oxygen는 TiO<sub>2</sub>보다 TiO나 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 물질로 존재한다는 것을 알 수 있다. 또한 온도 증가에 따라 oxide 총량과 TiN의 전체량을 계산할 수 있으므로, 1번 spectra를 가진 TiN과 2, 3, 4번 spectra를 가진 Ti-oxide의 총합량을 같은 표에 나타내었다. 여기서 열처리 온도가 증가할수록 상대적인 Ti-oxide 함량은 증가하고 있으며, 특히 600°C 열처리시 급격히 증가하고 있다.

3) TiN/Ti 계면에서의 Oxygen 거동

앞절에서 TiN/Ti 계면에서 550°C 이상에서는 Ti 층이 실리사이드 형성반응 이외의 어떤 다른 반응물질을 형성한다는 것을 언급했다. 그림10(a), (b)는 각각 550, 600°C로 열처리한 경우 XPS 분석으로 검출된 O1s spectra를 나타내주고 있다. 그림에서처럼 TiN 표면과 TiN층내 보다는 순수한 Ti층 쪽에 oxygen이 많이 분포하고 있으며, 특히 600°C에서는 이런 경향이 더욱 증가하였다. 그림11은 열처리 온도가 600°C일때 TiN/Ti 계면까지 sputter etching 시키며 측정된 Ti2p doublet spectra이다. 온도에 따른 TiN 층내에서의 Ti2p와 TiN/Ti 층사이에서의 Ti2p를 비교하기 위해 함께 그림에 나타내었다. TiN 층내에서 보다 TiN/Ti 층사이에서의 Ti2p의 가운데 부분의 binding energy가 Ti-oxide의 binding energy 이므

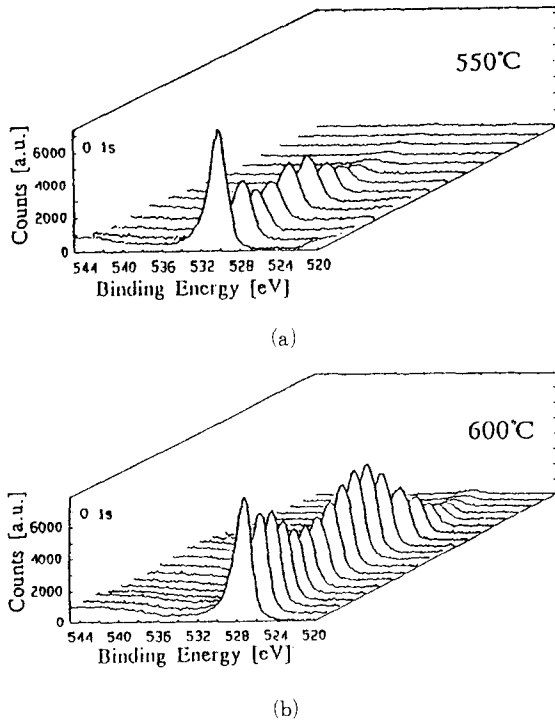


그림 10. (a) 550°C (b) 600°C 열처리에 있어서의 깊이에 따른 O 1s의 변화

Fig. 10. Depth profile of O 1s spectra a sample annealed at (a) 550°C, (b) 600°C.

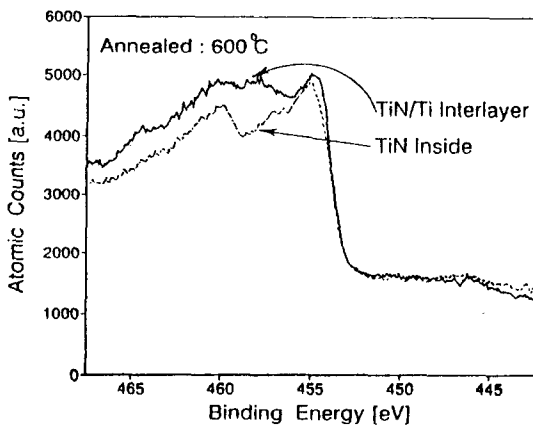


그림 11. 600°C 열처리시 TiN/Ti 계면과 TiN층 내부에서의 Ti2p 변화

Fig. 11. The Ti2p line shape of TiN/Ti interface and TiN layer of a sample annealed at 600°C.

로 Ti-oxide가 TiN/Ti층 사이에서 더욱 많다는 것을 증명하고 있다.

#### IV. 결 론

열처리 온도변화에 따라서 TiN/Ti/Si 구조의 열적 반응과 oxygen 거동을 XTEM, XPS으로 조사하였다. Oxygen은 TiN top surface에서 상온에서도 Ti-oxide로 존재하고 600°C 열처리시 완전히 TiN이 분해되어 TiO<sub>2</sub>가 되며, Ti와 TiN layer 계면에서의 oxygen은 열처리온도가 증가함에 따라 pile up된다. Ti층은 TiN 표면에서 들어온 oxygen과의 반응으로 Ti-oxide를 형성하며, 또한 Si 기판과 반응하여 Ti-silicide층을 형성한다. 600°C에서는 완전히 Ti층이 소모되는 Ti-silicide와 Ti-oxide를 형성하며, 열팽창계수의 차이와 온도가 증가함에 따라 grain 크기가 증가하고 결과적으로 박막부피의 감소에 따른 Ti-silicide와 Ti-oxide 계면에서의 blistering 현상을 관찰할 수 있었다. TiN 내부에서는 oxygen의 함량이 열처리에 의하여 증가하며, 이렇게 형성된 Ti-oxide는 TiO<sub>2</sub>의 결합형태의 증가보다는 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형태의 증가를 보인다는 것을 알 수 있었다.

#### 參 考 文 獻

- [1] I. Suni and M. Blomberg; "Performance of TiN in Al-Ti metallization schemes for integrated circuits," *J. Vac. Sci. Technol.* **A3(6)**, 2333(1985).
- [2] M. Wittmer, "Barrier layers: principles and applications in microelectronics," *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 273(1984).
- [3] D.S. Williams and S.P. Murarka, "N.O. and Ar incorporation during reactive sputter deposition of TiN," *J. Vac. Sci. Technol.* **B5(6)**, 1723(1978).
- [4] M. Mandl and H. Hoffmann, "Diffusion barrier properties of Ti/Tin investigated by TEN," *J. Appl. Phys.* **68(5)**, 2127(1990).
- [5] 유성룡, 안용철, 최진석, 오원용, 오재웅, 백수현, "Reactive-sputtered TiN diffusion barrier의 광학적 특성에 관한 연구," 전자공학회 추계종합학술대회 논문집, 317(1990).
- [6] K. Holloway and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **61**, 1359(1987)
- [7] T. Brat, and J. Poole, "Characterization of titanium ntride films sputter deposited from a high-purity titanium nitrided target," *J. Vac. Sci. Technol.* **B5(6)**, 1741(1987)



[8] D.E. Mencer, D.L. Cocke and D.G. Naugle, "Surface reactivity of titanium aluminum alloys: Ti<sub>3</sub>Al, TiAl, and TiAl<sub>3</sub>," J. Vac. Sci. Technol. A9(3), 1610(1991).

[9] D. Gonbean, and R. Dormoy, "XPS study of Thin films of titanium oxysulfides," Surf. Sic, 254, 81(1991).

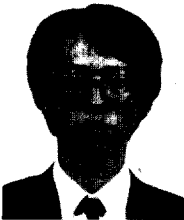
[10] H. Hochst, R.O. Bringans, P. Steiner and T. Wolf, "The characterization of titanium nitride by x-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering," Phys. Rev. B25(12), 7183(1982).

[11] C. Ernsberger, A.E. Miller and J. Moulder, "Angular resolved x-ray photoelectron spectroscopy study of reactively sputtered TiN," J. Vac. Sci, Technol. A3(6), 2415(1985).

著 者 紹 介



**柳 星 龍** (學生會員)  
 1966年 4月 27日生. 1990年 2月  
 한양대학교 재료공학과 졸업.  
 1992年 2月 동대학원 졸업. 현재  
 우진 계측 기술연구소 연구원



**申 斗 湜** (學生會員)  
 1969年 3月 1日生. 1992年 2月  
 한양대학교 전자공학과 졸업.  
 1992年 3月~현재 한양대학교  
 대학원 전자공학과 석사과정 재  
 학중. 주관심분야는 초고속소자  
 제작 및 VLSI 공정기술 개발 등  
 임.

**崔 珍 奭** (正會員) 第28卷 A編 第10號 參照  
 현재 한양대학교 재료공학과  
 박사과정

**吳 源 雄** (正會員) 한국전자기술연구소 연구원  
 주관심분야는 화합물 반도체  
 등임.

**吳 在 應** (正會員)  
 1959年 9月 19日生. 1981年 2月 한양대학교 전자공학  
 과 졸업. 1984年 University of nebraska 전기공학 석  
 사 및 박사학위 취득. 1987年 부터 1989년까지 Uni-  
 versity of Michigan의 Center for High Frequency  
 Microelectronics에서 Assistant Research Professor  
 로서 초고속 및 광소자 제작을 위한 Molecular beam  
 epitaxy 연구. 현재 한양대학교 전자공학과 조교수  
 재임. 주관심분야는 초고속 화합물소자 결정성장 및  
 공정기술 개발. VLSI 공정기술 개발. 초고속집적회로  
 설계 및 제작기술 개발 등임.

**白 壽 鉉** (正會員) 第28卷 A編 第10號 參照  
 현재 한양대학교 재료공학과  
 교수 재임

**金 泳 南** (正會員) 현재 삼성반도체 연구소 연  
 구원

**李 鐘 吉** (正會員) 현재 삼성반도체 연구소 상  
 무이사

**沈 泰 彦** (正會員) 현재 삼성반도체 연구소 수  
 석 연구원