

Cycle-CVD 법으로 증착된 TiN 박막의 ALD 증착기구와 특성에 관한 연구

민재식 · 손영용 · 강원구* · 강상원

한국과학기술원 재료공학과
*지니텍 (주)

A Study on the Atomic-Layer Deposition Mechanism and Characteristics of TiN Films Deposited by Cycle-CVD

Jae-Sik Min, Young-Woong Son, Won-Gu Kang* and Sang-Won Kang

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1,
Kusong-Dong, Yusong-Ku, Taejeon 305-701

*GeniTech, Inc. 106-5 Eoeun-dong Yusong-gu Taejeon

(1997년 11월 29일 받음, 1998년 2월 19일 최종수정본 받음)

초 록 Ti[N(C₂H₅CH₃)₂]₄, [tetrakis(ethylmethylammino)titanium · TEMAT]와 NH₃를 반응가스로 하여 각각 펄스(pulse) 형태로 시분할 주입되는 새로운 박막 증착방법(이하 Cycle-CVD라 함)을 이용하여 TiN 박막이 SiO₂ 기판위에 증착되었다. Cycle-CVD에서 반응로 내로 주입되는 반응가스와 Ar 가스는 TEMAT 펄스, Ar 펄스, NH₃ 펄스, Ar 펄스의 순서로 시분할 주입되었고, 이렇게 차례대로 주입되는 4개의 펄스를 하나의 cycle로 규정하고, Cycle-CVD는 이러한 cycle이 연속하여 반복적으로 주입되도록 설계되었다.

기판온도가 170°C ~ 210°C에서는 atomic layer deposition (ALD) 특성을 보였고, 200°C에서 충분한 반응가스의 펄스시간 후에 cycle당 증착된 박막의 두께가 0.6nm/cycle로 포화되는 양상을 보여주었는데, 이는 cycle당 증착된 TiN 박막의 두께가 1.6 monolayer (ML)/cycle에 해당된다. 이와 같이 반응가스의 흡착을 이용하여 TiN이 제한된 표면반응만에 의하여 ALD 기구에 의해 증착이 이루어지므로 TiN 박막의 두께는 단지 cycle 횟수만으로 정확하게 제어할 수 있었고, 우수한 step coverage 특성을 얻었다. 또한 반응가스간의 기상반응을 방지함으로써 입자의 발생을 억제할 수 있었고, 상대적으로 낮은 온도임에도 불구하고 4 at% 이하의 낮은 탄소함량을 갖는 양호한 특성을 보여주었다.

Abstract Atomic layer deposition(ALD) of amorphous TiN films on SiO₂ between 170°C and 210°C has been investigated by alternate supply of reactant sources, Ti[N(C₂H₅CH₃)₂]₄, [tetrakis(ethylmethylammino)titanium : TEMAT] and NH₃. Reactant sources were injected into the reactor in the order of TEMAT vapor pulse, Ar gas pulse, NH₃ gas pulse and Ar gas pulse. Film thickness per cycle was saturated at around 1.6 monolayer(ML) per cycle with sufficient pulse times of reactant sources at 200°C. The results suggest that film thickness per cycle could be beyond 1 ML/cycle in ALD, which were explained by rechemisorption mechanisms of reactant sources. The ideal linear relationship between number of cycles and film thickness is confirmed. As a results of surface limited reactions of ALD, step coverage was excellent. Particles caused by the gas phase reactions between TEMAT and NH₃ were almost free because TEMAT was separated from NH₃ by the Ar pulse. In spite of relatively low substrate temperature, carbon impurity was incorporated below 4 at%.

1. 서 론

TiN은 화학적으로 매우 안정하고 비저항이 27μΩcm으로 비교적 낮기 때문에 현재 Al 금속화 공정에서 Al과 Si의 상호확산을 방지하는 확산방지막으로 사용되고 있다.¹⁾ 또한 Cu에 대한 확산방지특성도 뛰어난 것으로 알려져 있다.²⁾ TiN 박막을 제조하는 방법은 여러 가지 방법이 연구되었는데, 그중 가장 널리 사용되고 있는 sputtering 법으로 제조된 TiN 박막은 초고집적소자에서 근본적인 step coverage 불량특성이 극복하기 어려운 문제로 대두되었다. 이를 개선하기 위하여 collimated sputtering 등의 방법이 사용되고 있으나 근본적으로 개선하기가 어려운 실정이다.³⁾

따라서 step coverage가 상대적으로 우수한 CVD 방법으로 TiN을 증착하기 위한 연구가 활발히 전개되고 있다.

현재 MOCVD 방법으로 TiN 박막을 증착하는 연구가 많이 진행되었으나 각각의 증착방법에 따라 여러 문제점들을 안고 있다.⁴⁻⁶⁾ Tetrakis(alkyl) amino titanium 등의 metal-organic precursor만을 이용하여 TiN 박막을 증착한 경우는 열분해에 의해 증착이 이루어지기 때문에 비교적 step coverage가 우수하지만 25at% 이상의 탄소가 박막내 함유된다. Metal-organic precursor와 NH₃를 동시에 반응로에 주입함으로써 TiN 박막을 증착한 경우는 transamination 반응에 의하여 효과적으로 탄소가 제거됨으로써 비저항이 낮고 탄소함량이 1at% 이하인 양호한 특

성을 보여주는 TiN 박막이 증착되지만 반응이 주로 기상에서 일어나므로 취약한 step coverage 특성 및 입자가 형성되는 반응형태를 나타내게 된다. 따라서 탄소오염이 적고 비저항이 낮으며 step coverage가 우수한 특성을 갖는 새로운 TiN 증착방법이 요구되고 있다.

본 연구에서는 Cycle-CVD 법을 이용하여 metal-organic precursor인 TEMAT와 NH₃를 번갈아 가면서 반응로 속으로 주입하여 TiN이 제한된 표면반응만에 의하여 ALD 기구⁷⁻⁹로 증착이 일어나도록 제어함으로써 contact/via에서의 균일한 증착은 물론 TEMAT와 NH₃ 상호간의 기상반응을 방지하여 입자의 발생 억제 및 상대적으로 낮은 증착온도 (< 200 °C) 입에도 불구하고 탄소오염이 적은 우수한 특성을 보이는 TiN 박막을 증착하고자 한다.

2. 실험방법

Cycle-CVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. Cycle-CVD 방법으로 박막을 형성하는 장치는 크게 반응이 일어나는 반응로, 반응가스 등을 주입하는 가스공급계, 진공을 유지하는 진공계 등으로 구성된다. 반응가스와 Ar 가스는 반응로 및 bypass로 각각 공급하였는데, 이는 반응로내로의 주입을 제어하는 주 제어밸브, bypass로의 공급을 제어하는 부 제어밸브로 구성된다. TiN 박막의 증착은 기판온도가 150 °C ~ 400 °C, 증착압력은 0.5 Torr에서 수행되었다. 기판은 P-type Si(100) wafer 위에 100nm의 SiO₂층을 입혀 사용하였다. 반응가스로는 250sccm NH₃와 TEMAT를 사용하였으며 운반기체인 100sccm H₂와 함께 gas showerhead를 통해 반응관내에 공급되었다. TEMAT가 충분한 증기압을 갖도록 TEMAT 용기의 온도를 65 °C로 유지하였다. 65 °C에서 TEMAT의 증기압은 10⁻² Torr이다. TEMAT가 통과하는 밸브와 관은 TEMAT의 응축을 막기 위하여 75 °C로 유지하였고, 반응관 내부의 벽면과 gas showerhead는 80 °C로 유지하였다.

그림 2에서는 반응가스와 Ar 펄스가 시분할 주입되는 형태를 보여주고 있다. 차례로 반응로에 주입되는 4개의 펄스(TEMAT, Ar, NH₃, Ar)를 하나의 cycle로 규정하고,

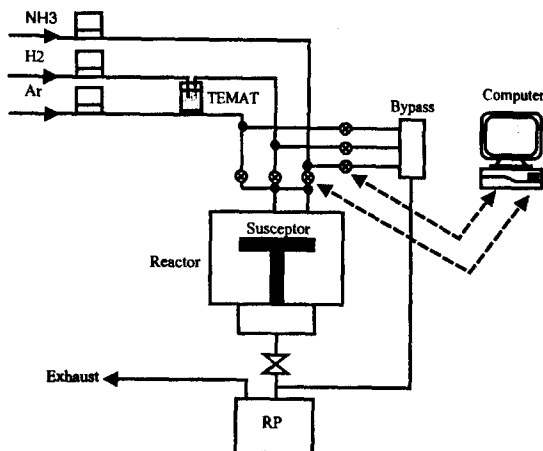


Fig. 1. A schematic diagram of the TiN deposition apparatus.

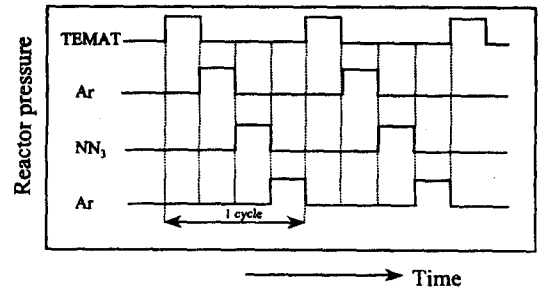


Fig. 2. Gas switching method which were sequentially injects reactant sources and Ar gas with the pulse time. TEMAT is introduced with 100 sccm H₂ carrier gas, purge with 300 sccm Ar gas, 250 sccm NH₃ is introduced and purge with 300 sccm Ar gas. Such a periodic cycle is repeated up to the desired film thickness.

Cycle-CVD는 이러한 cycle이 연속하여 반복적으로 주입되도록 설계되었다. Cycle을 수행하기 앞서서 반응로, 반응가스관 등을 Ar 가스로 충분히 purge하였다. Purge가 끝난 후, TEMAT vapor가 반응로내로 수초간 주입되게 된다. 다음의 Ar 펄스는 반응가스 공급관을 통하여 반응로내로 공급됨으로써 잔류하는 TEMAT와 반응생성가스 등을 purge하게 된다. 또한 다음에 주입될 NH₃ 펄스와 이전의 TEMAT 펄스를 분리함으로써 TEMAT와 NH₃의 기상반응을 억제시키게 된다. NH₃ 펄스는 TEMAT 반응관과는 다른 NH₃ 반응관을 통하여 수초에서 수십초간 반응로로 공급되게 된다. 마지막으로 Ar 펄스에 의하여 반응가스 공급관과 반응로내에 잔류하는 NH₃와 반응생성가스가 purge되는 것이다. ALD에 의해 증착되는 TiN 박막의 성장기구를 조사하기 위해서 반응가스와 Ar 가스의 펄스시간은 다른 3개의 펄스시간이 고정된 상태에서 각각을 수초에서 수 십초까지 변화시켰다. 이 실험에서 표준 cycle은 TEMAT 펄스 5초, Ar 펄스 5초, NH₃ 펄스 10초, Ar 펄스 5초인데, 이는 간단하게 (5", 5", 10", 5")로 표현되었다.

TiN 박막의 두께는 photolithography 작업과 습식식각을 통하여 TiN line & space pattern을 형성한 다음 stylus profilometer를 이용하여 측정하였고, 면저항은 four point probe를 이용하여 측정하였다. Cycle당 증착된 TiN 박막의 두께는 cycle 횟수를 150회로 하여 박막을 증착한 후, 증착된 TiN 박막의 두께를 cycle 횟수로 나눈값으로 나타내었다. Step coverage는 contact hole size가 0.6 μm, aspect ratio가 1.2인 patterend wafer위에 TiN을 증착한 후 SEM을 이용하여 관찰하였다. TiN 박막의 성분분석은 RBS (Rutherford backscattering spectroscopy), ERD-TOF (elastic recoil detection-time of flight), AES (Auger electron spectroscopy) 분석법을 이용하였다. TiN 박막의 결정구조 분석은 X-선 회절분석을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

ALD 기구로 TiN 박막이 증착될 가능성이 있는 기판은

도범위는 반응로에 주입된 TEMAT가 열분해되지 않고 표면위에서 화학흡착을 형성하여야 한다. 또한 다음에 주입되는 NH₃와 표면위에서 반응을 통해서 박막이 형성되어야 한다. 그림 3은 ALD의 온도 구간을 조사하기 위한 증착방법 및 증착온도에 따른 TiN 박막의 증착결과이다. (a)의 경우는 Cycle-CVD에 의한 증착결과로써, 증착온도에 따른 cycle당 증착된 TiN 박막의 두께 변화를 나타내고 있다. 이때 cycle의 구성은 (15", 5", 10", 5")이다. (b), (c)의 경우는 증착시간 동안 반응에 필요한 반응가스들을 일정량으로 계속해서 반응로에 주입하는 기존의 MOCVD 방식에 의한 결과로써, 증착온도에 따른 TiN 박막의 증착속도 변화를 나타내고 있다. (b)는 TEMAT만을 반응가스로 사용한 경우이며, (c)는 TEMAT와 NH₃를 동시에 주입한 경우이다.

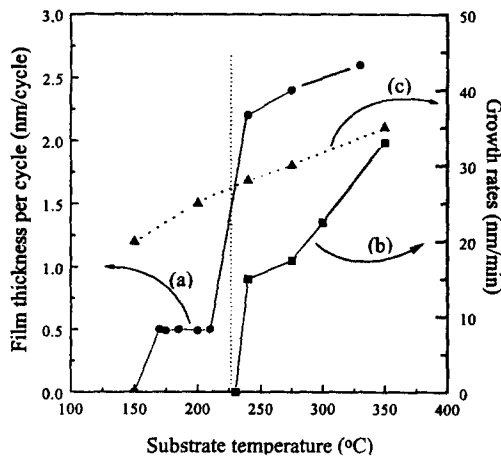


Fig. 3. The dependence of growth rates on substrate temperatures at 0.5 Torr. (a) The approach by alternate supply of TEMAT and NH₃, then one cycle consists of (15", 5", 10", 5") (b) Conventional MOCVD using TEMAT only without NH₃ (c) Conventional MOCVD using TEMAT with NH₃

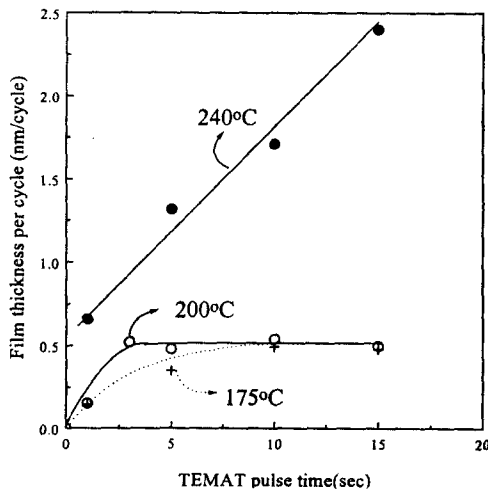


Fig. 4. Film thickness per cycle as a function of TEMAT pulse time for film grown on SiO₂ at substrate temperature 175°C, 200°C and 240°C and pressure of 0.5 Torr. then one cycle consists of (1" ~ 15", 5", 10", 5").

실험결과를 살펴보면, (a)의 결과에서 증착양상이 기판 온도에 따라 뚜렷이 구분되는 두가지 영역으로 나누어지는 것을 알 수 있다. 하나는 170~210°C의 경우로써 cycle당 증착두께가 대략 0.5nm/cycle이고, 또 다른 하나는 230°C 이상으로써 기판온도가 증가함에 따라 cycle당 증착두께가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 전이가 일어나는 기판온도인 230°C는 (b)의 결과로부터 230°C 이하에서는 TiN 박막이 증착되지 않은 것으로 보아 TEMAT 자체의 열분해온도 임을 알 수 있다. TEMAT와 NH₃를 동시에 주입한 (c)의 경우는 150~400°C 사이에서 TiN 박막의 증착이 이루어졌는데, 이는 주로 반응가스간의 기상반응에 의해 일어나는 것으로 보고되었다.⁶⁾ 따라서 위의 결과에서 볼 때, ALD 기구로 TiN 박막이 성장할 가능성을 제시하는 온도 범위는 170~210°C인 것으로 생각된다.

위에서 제시한 ALD가 가능한 온도범위에서 TiN ALD가 가능한지를 확인하고, TEMAT의 흡착양상을 조사하기 위하여 그림 4에서 증착온도 175, 200, 240°C에 대하여 TEMAT 펄스시간에 따른 TiN 박막의 cycle당 증착두께 변화를 조사한 결과를 보여주고 있다. 이때, cycle의 구성은 (1~15", 5", 10", 5")이다.

기판온도가 240°C의 경우는 TEMAT의 열분해에 의해 증착이 이루어지는 기존의 MOCVD 방식과 같은 증착결과를 보여주고 있다. 즉, TEMAT 펄스시간이 길어짐에 따라 cycle당 TEMAT의 반응시간이 증가하게 되어 cycle당 증착두께가 증가하게 되는 것이다. 그러나 TEMAT의 열분해온도(230°C) 이하인 경우에 해당되는 175°C, 200°C의 경우는 240°C의 경우와 상이한 증착특성을 보여주고 있다. 즉, 이 경우는 TEMAT 펄스시간에 따라 초기에는 cycle당 증착두께가 증가하다가, 175°C의 경우 10초, 200°C의 경우 3초 이상이 되면 TEMAT 펄스시간의 증가에 무관하게 cycle당 증착두께가 약 0.5nm/cycle로 포화되는 양상을 보여준다. 이것은 반응가스의 기판 표면위에서 흡착을 통한 표면반응에 의하여 증착이 이루어지는 ALD 기구에 따라 박막이 형성되기 때문으로 생각된다. 또한 그림 3에서 제시되었던 ALD 온도범위는 타당한 것으로 생각된다.

Cycle당 증착두께가 포화되는 시간은 175°C의 경우 10초, 200°C의 경우 3초이다. 이것은 TEMAT가 기판표면에 흡착되는 속도가 온도에 따라서 달라지기 때문으로 생각된다. Adsorbate가 adsorbent에 흡착되는 속도는 식(1)로 나타내어진다¹⁰⁾.

$$\frac{dS}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (1)$$

S : coverage, E_A : energy barrier for chemisorption, A : constant

k : Boltzmann constant, T : substrate temperature (K)

기판온도가 175, 200°C의 경우 포화되는 cycle당 증착두께가 0.5nm/cycle로써 같으므로 흡착 site가 온도에 대

하여 무관하다고 가정할 수 있다. 식 (1)에서 볼 때, 기판 온도가 증가함에 따라 흡착속도가 온도에 따라 증가함을 알 수 있다. 따라서 기판온도 200°C의 경우가 175°C에 비하여 cycle당 증착두께의 포화가 더 빨리 일어나는 것과 일치한다.

그림 5는 Ar purge에 의하여 반응가스간의 기상반응 억제와 화학흡착된 TEMAT의 탈착 여부를 조사하기 위한 결과로써 증착온도 200°C에서 Ar 펄스시간에 따른 TiN 박막의 cycle당 증착두께 변화를 나타내고 있다. 이때, cycle의 구성은 (5", 1~20", 10", 5")이다. Ar 펄스시간이 3초 이내의 경우, cycle당 증착두께가 다소 증가한 것은 충분한 Purge가 이루어지지 않아 반응가스간의 기상반응이 일어남으로써 cycle당 증착두께가 다소 증가한 것으로 생각된다. 따라서 Ar 펄스시간을 5초로 고정함으로써 반응가스간의 기상반응을 억제할 수 있었고, 이에 따라 입자의 발생을 감소 시킬 수 있었다. 또한 Ar 펄스시간이 5초

이상으로 증가함에 따라 cycle당 증착두께의 변화가 없이 일정한 것을 보여주고 있는데, 이것은 기판 및 형성된 TiN과 화학흡착을 하고 있는 반응가스가 Ar purge에 의하여 탈착되지 않는 것을 보여준다. 따라서 반응가스의 탈착에 의한 cycle당 증착두께의 변화 효과는 배제해도 될 것으로 사료된다.

그림 6은 Ar purge에 의하여 반응가스간의 기상반응 억제와 화학흡착된 NH₃의 탈착 여부를 조사하기 위한 결과로써 증착온도 200°C에서 Ar 펄스시간에 따른 TiN 박막의 cycle당 증착두께 변화를 나타내고 있다. 이때, cycle의 구성은 (5", 5", 10", 1~20")이다. 그림 5의 결과와 마찬가지로 Ar 펄스시간이 5초 이상이 되면 반응가스간의 기상반응이 억제되었고, NH₃의 탈착에 의한 두께변화효과가 관찰되지 않았다.

그림 7에서는 NH₃의 흡착양상을 조사하기 위하여 증착 온도 200°C에서 NH₃ 펄스시간에 따른 TiN 박막의 cycle당 증착두께 변화를 나타내고 있다. 이때, cycle은 (5",

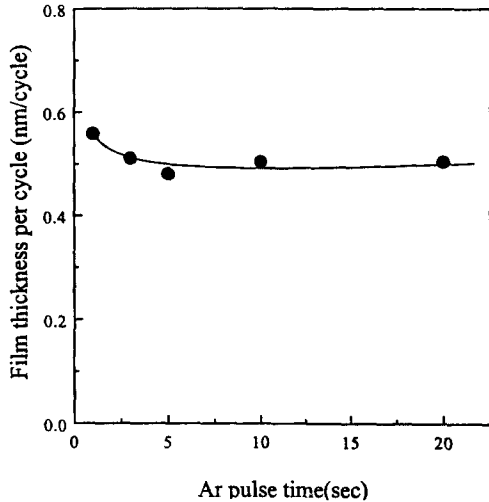


Fig. 5. Film thickness per cycle as a function of Ar pulse time for film grown on SiO₂ at 200°C, 0.5 Torr. then one cycle consists of (5", 1"~20", 10", 5").

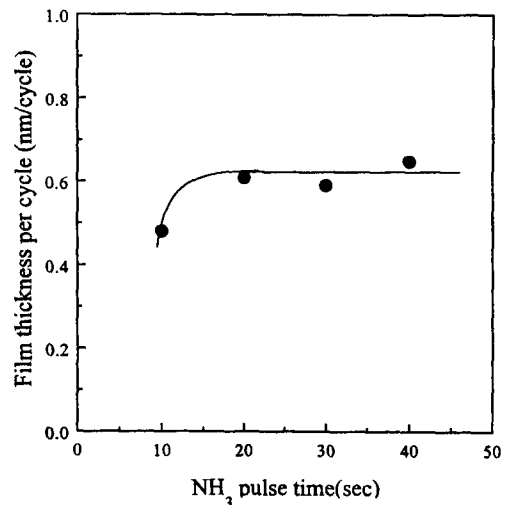


Fig. 7. Film thickness per cycle as a function of NH₃ pulse time for film grown on SiO₂ at 200°C, 0.5 Torr. then one cycle consists of (5", 5", 10"~40", 5").

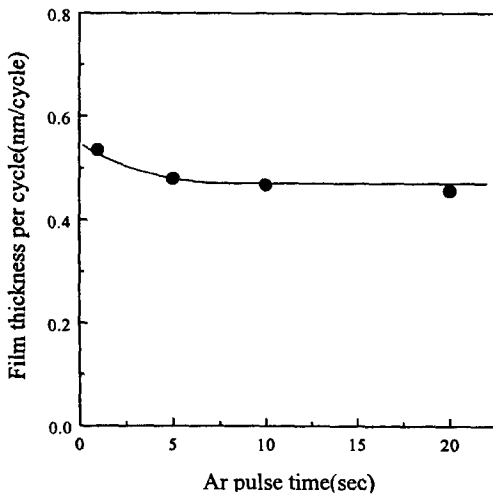


Fig. 6. Film thickness per cycle as a function of Ar pulse time for film grown on SiO₂ at 200°C, 0.5 Torr. then one cycle consists of (5", 5", 10", 1~20").

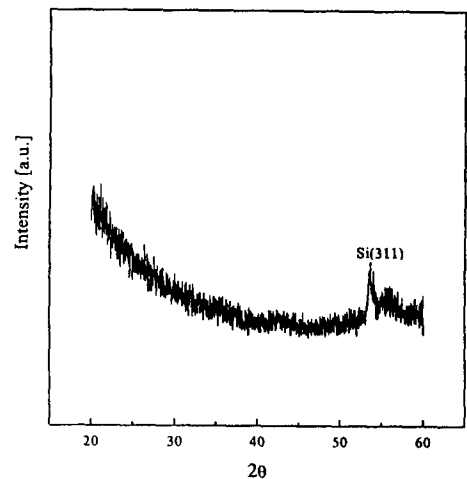


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for film grown on SiO₂ at 200°C, 0.5 torr. then one cycle consists of (5", 5", 10", 5").

5", 10~40", 5")로 구성된다. 실험결과를 살펴보면, NH₃ 펄스시간이 10초의 경우 cycle당 증착두께가 0.5nm/cycle을 갖다가 NH₃ 펄스시간이 서서히 증가하다가 20초 이상이 되면 NH₃ 펄스시간의 증가에 무관하게 0.6nm/cycle로 포화되는 양상을 보여주고 있다. 그림 4의 경우, 포화되는 TiN 박막의 cycle 당 증착두께가 0.5nm/cycle인데 반해 이 경우는 0.6nm/cycle의 값을 갖고 있다. 이는 NH₃ 펄스시간이 10초일 때는 cycle당 증착두께가 NH₃ 펄스에 대해서 완전한 포화상태가 아니기 때문으로 생각된다.

그림 8은 200℃에서 증착된 TiN 박막의 결정구조를 분석한 결과이다. 이때, cycle의 구성은 (5", 5", 10", 5")이다. XRD pattern을 보면 TiN 박막은 비정질 상태로 보인다. 이는 낮은 증착온도로 인하여 결정성을 갖는 TiN을 형성할 수 있는 열적 구동력이 부족하기 때문으로 생각된다.

200℃에서 증착된 TiN 박막내 성분의 조성, 함유된 불순물의 함량을 정량적으로 측정하고자 ERD-TOF 분석을 실시한 결과를 그림 9에서 보여주고 있다. 증착된 TiN 박막내의 Ti원자의 표면밀도는 TiN 박막이 두께방향으로 homogeneous하다는 가정하에 1.47×10^{17} atoms/cm²이었고, 박막내 함유된 탄소의 함량은 4at%, 수소의 함량 6at%이었다. N/Ti의 조성비는 0.55였다. 상대적으로 낮은 기판온도인 200℃인데도 불구하고 박막내 계재된 탄소의 함량이 4at% 이하이다. 이것은 MOCVD를 이용하여 TEMAT만을 반응로에 주입한 경우에 박막내 계재되는 탄소의 함량(25at%)에 비하여 매우 낮고, TEMAT와 NH₃를 동시에 주입한 경우(5at%)와는 거의 같은 값을 갖는 결과이다. 따라서 TiN ALD의 성장과정 중 표면위에서 TEMAT와 NH₃의 transamination 반응이 효과적으로 일어나는 것으로 생각된다.

TiN ALD의 증착특성을 살펴보면, ALD가 가능한 증착 온도 범위인 200℃에서 주입되는 반응가스의 펄스시간을 충분히 하면 cycle당 증착되는 TiN 박막의 두께는 self-limiting되어 일정한 값을 갖게 되는데, 그림 7에서 약 0.6nm/cycle이다. 이 결과가 1 ML/cycle인지를 보기 위하여 Ti 원자간의 평균거리를 아래와 같은 방법으로 계산하고자 하였다. 즉, 증착된 TiN의 1 ML 두께는 증착된 TiN 박막이 비정질 상태이기 때문에 공간적으로 x, y, z 축으로의 원자간 평균거리가 일정하다고 가정할 수 있고, 단위부피를 cubic으로 가정하면 아래와 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$d_{Ti} = \left(\frac{t}{\rho_{s, Ti}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$\rho_{s, Ti}$: surface density of Ti atoms (1.47×10^{17} atoms/cm²), t : film thickness (72nm). 위의 (2)식에서 측정된 결과로부터 얻어진 값들을 대입하면 TiN의 1ML의 두께는 0.36nm이다. 따라서 본실험에서 cycle당 증착되는 박막의 두께는 1.6 ML/cycle임을 알 수 있다. 이러한 실험결과는 기존의 보고된 많은 ALD 결과에서^{11~13)} cycle당 증착되는 박막두께가 증착되는 물질의 1 ML/cycle보다 얇은 것으로

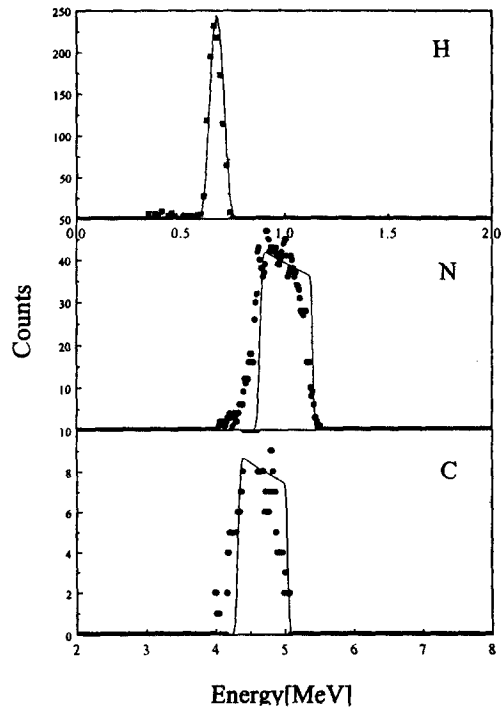


Fig. 9. ERD-TOF spectra of detected elements for film grown on SiO₂ at 200℃, 0.5 Torr. then one cycle consists of (5", 5", 10", 5"). (N/Ti=0.55, C=4at%, H=6at%).

알려진 것에 비하면 상당히 두꺼운 결과를 보여준다. 이러한 현상은 TiN ALD에서 cycle당 증착되는 두께가 TEMAT 펄스시간에만 의존하는 것이 아니라 NH₃ 펄스시간에도 의존성을 갖는다는 사실로부터 아래와 같은 설명이 가능하다. 즉, NH₃ 펄스시간 동안 반응로 내로 공급된 NH₃는 먼저 표면위에 화학흡착되어 있는 TEMAT와 반응하여 TiN을 형성하고 여분의 NH₃는 새롭게 형성된 TiN 표면위에 다시 화학흡착하게 됨으로써 cycle당 1 ML 이상의 TiN 형성이 가능하게 된다. 이와같이 ALD에 있어서 박막 증착에 사용된 여러종류의 반응가스가 모두 화학흡착 (coverage < 1인 경우라도) 이 가능하다고 하면 cycle당 증착될 수 있는 두께는 1 ML/cycle 이상이 될 수 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 ALD 기구는 Yoshiki Sakuma et. al 등이 GaAs 성장기구에서 보고한 것과 유사한 양상을 보여준다.¹⁴⁾

그림 10은 증착온도 200℃에서 증착된 TiN 박막의 cycle 횟수에 따른 증착두께 변화를 나타내고 있다. 이때, cycle의 구성은 (5", 5", 10", 5")이다. TiN ALD는 cycle당 증착되는 박막의 두께가 한정되므로 박막의 두께는 cycle 횟수에 따라 선형적으로 증가하는 양상을 나타내고 있다. 이러한 결과에서 알 수 있듯이, ALD TiN 박막의 두께조절은 기판온도, 압력, flow rate 등에 크게 영향을 받지 않고, 단지 cycle 수에 의해서 정확한 두께조절이 가능한 것을 알 수 있다.

그림 11은 증착온도 200℃에서 TiN 증착방법에 따라 step coverage 특성을 조사한 결과이다. (a)의 경우는 TEMAT와 NH₃를 동시에 주입하는 기존의 MOCVD 방식

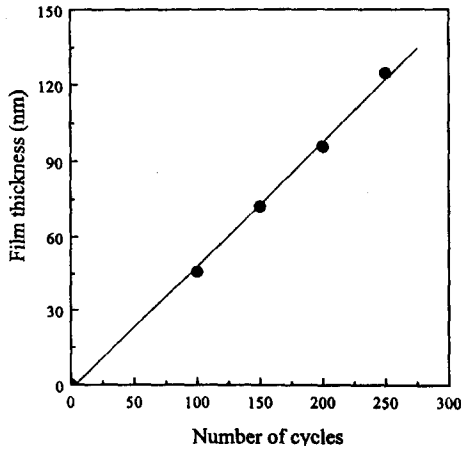


Fig. 10. Film thickness vs. number of cycles for film grown on SiO₂ at 200°C, 0.5 torr. then one cycle consists of (5", 5", 10", 5").

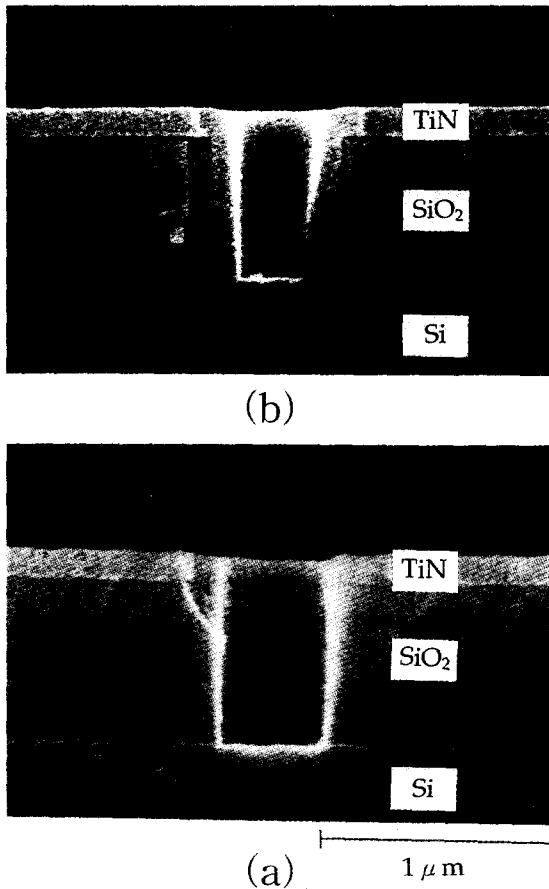


Fig. 11. Cross-sectional SEM micrographs for film grown on SiO₂ at 200°C, 0.5 Torr into 0.6μm wide and 0.7μm deep contact holes. (a) Conventional MOCVD using TEMAT with NH₃. (b) ALD, then one cycle consists of (5", 5", 10", 5")

에 의한 증착결과를 나타내고 있다. 이 경우는 5% 이하의 취약한 step coverage 특성을 나타내고 있다. 이는 TEMAT와 NH₃ 상호간의 기상반응의 결과로 나타나는 현상이다. (b)의 경우는 ALD에 의한 증착결과로써 90% 이상의 우수한 step coverage 특성을 보여주고 있다. 또한 입자가 거의 관찰되지 않는다. 따라서 contact hole의 크기

감소와 aspect ratio의 증가가 심화되는 초고집적회로의 금속배선 공정에서 증착기구가 주로 표면에서의 흡착에 의한 표면반응에 의해 지배되는 ALD TiN 박막의 경우가 기존의 CVD공정에 의한 것에 비해 유리할 것으로 생각된다.

4. 결 론

TEMAT와 NH₃을 이용하여 TiN 박막이 ALD기구로 성장되었고, 실험결과 ULSI에서 필요로 하는 step coverage 등의 특성이 우수한 결과를 획득하였다. 아울러 ALD에서 cycle당 증착될 수 있는 박막의 두께가 1 ML/cycle도 가능함을 해석적으로 설명하였다. 이러한 ALD 기술은 타 기술분야에서 주로 초박막 단결정을 증착하는데 주로 응용되어 왔으나 앞으로는 반도체공정에서 필요로 하는 초박막의 우수한 conformality, 입자발생억제, 두께의 정밀한 제어 및 균일도와 재현성의 향상, 공정온도의 저온화 등을 위하여 적극적인 응용이 기대되는 새로운 박막 증착 방법이 될 수 있을 것이다.

감사의 글

반도체 공정에 ALD가 응용가능하도록 Cycle-CVD 장비를 개발해주신 지니텍(주)에 감사드립니다.

참고 문헌

- G. I. Grigorov, K. G. Grigorov, M. Stoyanova, J. L. Vignes, J. P. Langeron and P. Denjean, *Appl. Phys. A*, **57**, p. 195 (1993)
- S. Q. Wang, S. Suthar, C. Hoeflich and B. J. Burrow, *J. Appl. Phys.*, **73**, 5, p. 2301 (1993)
- D. S. Taylor, M. K. Jain, T. S. Cale, M. G. Fissel and I. J. Raaijmakers, *MRS Conference*, p. 353 (1992)
- J. B. Price, J. O. Borland and S. Selbrede, *Thin Solid Films*, **236**, p.311 (1993)
- A. Intemann and H. Koerner, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 11, p.3215 (1993)
- I. J. Raaijmakers and J. Yang, *Applied Surface Science*, **73**, p. 31 (1993)
- T. Suntola, *Thin Solid Films*, **216**, p.84 (1992)
- C. H. L. Goodman and M. V. Pessa, *J. Appl. Phys.*, **60**, 3, p. R65 (1986)
- M. Simpson, P. Smith, *Chem. Brit.*, January 37 (1987)
- Richard I. Masel, Principles of adsorption and reaction on solid surfaces (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996) 3th ed., Chap. 7, p. 502
- S. M. Gates, *Chem. Rev.*, **96**, p. 1519 (1996)
- L. Niinisto, M. Ritala, M. Leskela, *Materials Science and Engineering B*, **41** p. 23 (1996)
- M. Ritala, M. Leskela, E. Rauhala and P. Haussalo, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 8, p. 2731 (1995)
- Y. Sakuma, S. Muto, K. Nakajima and N. Yokoyama, *Appl. Sur. Sci.*, **82/83**, p. 239 (1994)