

고밀도 플라즈마 CVD 방법에 의한 TiN barrier metal 형성과 특성

최치규 · 강민성 · 오경숙 · 이유성 · 오대현 · 황찬용* · 손종원** · 이정용*** · 김진호****

제주대학교 물리학과

*한국표준연구원 소재특성평가 센터

**Lawrence Livermore National Laboratories

***한국과학기술원 전자재료공학과

****경상대학교 물리학과 및 기초과학연구소

Characteristics of TiN Barrier Metal Prepared by High Density Plasma CVD Method

Chi Kyu Choi, Min Sung Kang, Kyoung Suk Oh, You Seong Lee, Dae Hyun Oh,
Chan Yong Hwang*, Jong Won Shon**, Jeong Yong Lee*** and Kun Ho Kim****

Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756

*Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standard and Sciences, Daejeon, 305-600

**Lawrence Livermore National Laboratories, Livermore, CA 94551, U.S.A

***Department of Electronic Materials Science, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701

****Department of Physics and the Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Chinju 660-701

(1999년 9월 2일 받음, 1999년 9월 29일 최종수정본 받음)

초 록 TEMAT precursor를 사용하여 다양한 증착 조건으로 ICP-CVD 방법으로 Si(100) 기판 위에 TiN 박막을 형성하였다. 형성된 TiN 박막의 결정상, 미세구조, 그리고 전기적 특성은 XRD, XPS, HRTEM, 그리고 전기적 측정으로 특성을 조사하였다. B1 구조를 갖는 다결정 TiN 박막은 기판의 온도가 200°C 이상의 온도에서 형성되었다. TiN(111) 박막은 기판의 온도가 300°C에서 TEMAT, N₂, 그리고 Ar 가스의 유량이 10, 5, 그리고 5 sccm으로 반응로에 주입할 때 형성되었다. TiN/Si(100) 계면은 TiN과 SiO₂ 사이에 계면반응이 없었으며 평탄하였다. 기판의 온도가 500°C에서 형성된 TiN 박막의 비저항, carrier 농도와 이동도는 21 $\mu\Omega\text{cm}$, $9.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 와 462.6 cm^2/Vs 으로 주어졌다.

Abstract TiN films were prepared on Si(100) substrate by ICP-CVD(inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition) using TEMAT(tetrakis ethylmethamido titanium : Ti[N(CH₃)C₂H₅]₄) precursor at various deposition conditions. Phase, microstructure, and the electrical properties of TiN films were characterized by x-ray diffraction (XRD), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and electrical measurements.

Polycrystalline TiN films with B1 structure were grown at temperatures over 200°C. Preferentially oriented along TiN(111) films were obtained at temperatures over 300°C with the flow rates of 10, 5, and 5 sccm for TEMAT, N₂ and Ar gas. The TiN/Si(100) interface was flat and no chemical reaction between TiN and SiO₂ was found. The resistivity, carrier concentration and the carrier mobility for the TiN sample prepared at 500°C are 21 $\mu\Omega\text{cm}$, $9.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ and 462.6 cm^2/Vs , respectively.

1. 서 론

최근 반도체 소자의 고집적화, 고밀도화로 인하여 최소 선폭이 submicron으로 감소할 것이 요구되고, 이에 따라 배선의 선폭도 점차 감소하게 되었다. 소자의 배선공정은 고온공정으로, 금속배선들이 contact hole의 바닥에서 실리콘 원자와 고상 반응(solid state reaction)에 의해 silicon nodule이 발생하는 등 여러 가지 문제가 발생하고 있다.^{1,2)} 계면에서의 이러한 junction spike와 silicon nodule 현상을 해결하기 위한 방안의 하나로 금속박막 대신 TiN 박막이 대표적인 배선재료로 주목을 받게 되었으며, TiN 박막의 형성방법과 precursor 등에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.³⁻⁷⁾ TiN은 모두 8개의 원자가 단위 격자를

형성하는 NaCl(B1 type) 형의 면심입방격자를 이루며 Ti-3d orbital과 N-2p orbital 간의 혼성결합으로 고경도와 고용점을 가지므로 etching 특성이 우수하고, 우수한 접착성, 열적 안정성을 가진 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾ TiN 박막을 형성하는 많은 방법들이 보고되었으며, 최근에는 고밀도 플라즈마 화학 기상 증착 방법이 제시되고 있다. 이것은 플라즈마 상태에서 높은 전자밀도에 의하여 precursor가 충분히 해리되고, 식각된 패턴에서 양벽의 self-shadowing 효과, 그리고 낮은 stress 등으로 치밀한 막박을 얻을 수 있기 때문이다.^{11,12)} 고밀도 플라즈마 화학 기상 증착 방법 중에서 ICP-CVD 방법은 높은 전자밀도에 의하여 반응기체의 여기, 이온화 그리고 해리 과정을 통해 radical과 이온으로 해리가 우수하며, 활성화된 radical이나 이온들이 다

시 반응하여 반응기체를 화학적으로 잘 활성화시켜, 대면적으로 증착이 가능하기 때문이다.

화학기상 증착방법에서 반응 precursor를 $TiCl_4$ 와 NH_3 를 사용할 경우에는 고온에서 형성시 기판의 stress와 박막 내부에 $TiNCl$ 과 NH_4Cl 등의 입자가 생성된다.¹³⁾ TDEAT (tetrakis diethylamido titanium) 또는 TDMAT (tetrakis dimethylamido titanium) precursor는 증착 과정 중에서 C, O 그리고 CH_x 등의 불순물이 포함되어 비저항의 증가와 박막의 신뢰성이 감소되는 것이 문제가 되고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 최근 TiN 박막 내에 불순물이 작게 함유될 수 있는 TEMAT (tetrakis ethylmethamido titanium : $Ti[N(CH_2CH_3)C_2H_5]_4$) 이 개발되고 있다.¹⁷⁾ TEMAT precursor로 MOCVD 방법에 의하여 형성된 TiN 박막은 TDEAT로 형성된 박막보다 step coverage가 우수하고 박막 내에 C가 훨씬 적게 함유되고 있음을 보고되어 기상화학 증착법에서 우수한 precursor로 각광을 받고 있다.

본 연구에서는 ICP-CVD 방법으로 TiN 박막을 증착하였다. precursor는 TEMAT를 사용하였고, 화학양론적인 TiN 박막을 형성하기 위하여 excess 가스는 N_2 를 주입하였으며, precursor의 해리를 높이기 위하여 carrier가스는 Ar을 사용하였다. 기판 온도의 변화와 후 열처리 등 형성 조건에 따른 박막의 구조적, 전기적 특성은 X-선 회절기(XRD)와 X-선 광전자분광기(XPS)로 분석하였다. 박막의 전기적 특성은 4-point probe와 Hall 효과로 측정하였고, TiN/Si의 계면 및 격자상은 고분해능 투과전자 현미경(HRTEM)으로 조사하였다.

2. 실험 및 방법

TiN 박막형성은 Ti과 N의 조성, 열처리온도와 시간 및 방법, 기판의 결정방향, 불순물의 종류, 기판의 청정도 등의 여러 가지 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 양질의 TiN 박막을 형성하는데 있어서 가능한 외적 요인을 최소화하기 위하여 기판 Si(100)의 표면에 있는 산화막과 불순물을 제거하기 위해 먼저 기판 Si(100)을 RCA 방법으로 세척한 다음 N_2 가스로 말린 후 ICP-CVD 반응로에 장착하였다. 반응로의 초기 진공도는 $\sim 10^{-6}$ Torr 였으나 플라즈마 상태에서의 전자밀도와 온도가 $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 와 약 2.6 eV로 유지될 수 있도록 rf 전력과 진공도를 500 W와 10 mTorr로 하였다. 여기서 진공도의 제어는 baratron gauge로 하였다. 안테나는 coil형으로 반응로 주위를 4회 감아 사용하였다. TiN 증착시 유기금속 precursor인 TEMAT ($Ti[N(CH_2CH_3)C_2H_5]_4$)는 Ar 가스를 10 sccm의 유량으로 bubble시켜 반응로 안으로 주입하였고, 이와 별도로 약 5 sccm의 N_2 를 excess 가스로 반응로에 주입하였다. 이때 TEMAT bubbler의 온도는 65°C , 반응로의 온도는 85°C 로 하였으며, 증착 중의 기판온도는 100°C 에서 500°C 의 온도로 하였다.

형성된 TiN 박막의 구조, 상전이 현상 및 형성조건을 조사하기 위하여 박막 측정용 XRD (Rigaku D/MAX-RC)를 사용하였다. X-선원은 Ni 필터를 통하여 얻은 CuK_α 로

그 파장은 0.1542 nm 이었고, 필라멘트 전류는 20 mA, 가속전압은 45 kV이었다. Full scale은 $5 \times 10^3 \text{ cps}$ 로 하였으며, 주사영역은 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드 상에 나타나 있는 TiN의 회절 피크를 고려하여 2θ 를 20° 에서 80° 의 범위로 하였다. TiN/Si(100) 구조의 깊이에 따른 조성비, 두께 및 초기 계면 반응 형태 등은 XPS (VG Scientific, X-ray source : MgK_α)로 분석하였다. XPS 분석에서 X-선원은 250 W의 MgK_α (1253.6 eV)이며, survey 스펙트럼과 검출 원소에 대한 narrow scan 스펙트럼은 100 eV와 20 eV의 pass 에너지를 사용하여 얻었고, 깊이에 따른 조성원소 분석은 3 keV Ar^- 이온으로 시료 표면을 식각하면서 분석을 수행하였으며, 식각율은 $20 \text{ \AA}/\text{min}$ 였다. TiN/Si(100) 구조의 계면과 격자상은 HRTEM (JEOL, JEM 2000EXII)으로 조사하였고, 사용한 TEM의 필라멘트는 LaB_6 이고, 200 keV에서 동작되며, 점 분해능은 0.21 nm 이다. 열처리 조건에 따른 면저항은 4 point probe로 측정하였으며, 비저항과 carrier 농도 및 mobility는 시료를 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 의 크기로 절단하여 van der Pauw 방식으로 전극을 부착하여 실온에서 5 kG의 자기장 하에서 Hall 효과로 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

TiN 박막의 형성 조건에 따른 결정구조와 상전이는 X-선 회절스펙트럼으로 조사하였다. 그림 1은 기판의 온도를 100°C , 200°C , 300°C , 400°C , 그리고 500°C 로 유지하면서 10 sccm의 Ar 가스로 TEMAT를 bubbling하여 반응로에 유입시키고, 그리고 excess 가스로 N_2 를 5 sccm 더 주입하면서 증착한 TiN 박막에 대한 XRD 스펙트럼이다.

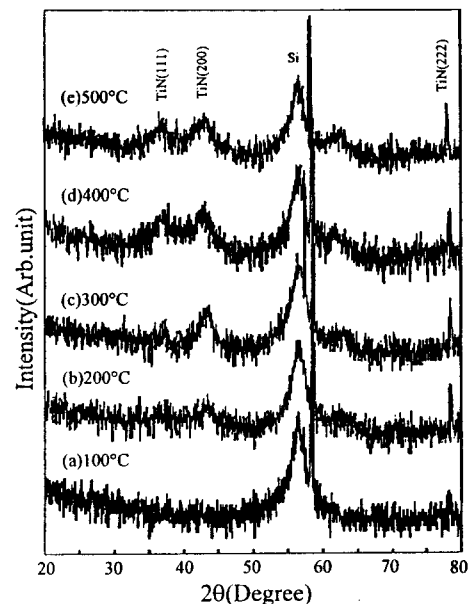


Fig. 1. XRD spectra of TiN films prepared at different substrate temperatures with the flow rate of 10 sccm TEMAT bubbled by Ar gas and 5 sccm of N_2 gas.

2θ 가 55.9° 에서 나타난 스펙트럼은 기판 Si의 (311) 면에 대한 피이크이다. 기판 온도가 100°C 인 시료에서는 2θ 가 78.4° 에서 B1 상의 TiN (222) 면에 대한 약한 피이크만 관측되었다. 기판의 온도가 200°C 인 시료에서는 TiN (222) 면 외에 2θ 가 36.6° 에서 약한 강도를 갖는 TiN (111) 면에 대한 피이크와 2θ 가 43.9° 에서 약한 강도를 갖는 TiN (200) 면이 나타났으며, 기판의 온도가 300°C 인 시료에서는 이들 피이크의 강도가 증가한 것으로 나타났다. 기판의 온도가 400°C 와 500°C 로 증가하여도 더 이상의 변화가 관측되지 않았으며 이 결과로 보아 100°C 이하에서는 TiN 박막이 비정질에 가까운 형태로 증착되지만 약 300°C 이상에서는 다결정으로 결정화된 TiN 박막이 증착되는 것으로 보여진다. 일반적으로 기판의 온도가 저온에서 화학 기상 증착법으로 형성된 TiN 박막은 대체적으로 그림 1의 (c)와 같은 형태의 피이크가 관측되는 것으로 보고되고 있고,^{17,18)} (Ti+N)/Si 계를 PVD 방법으로 형성하는 경우 300°C 이상 열처리에서는 다결정 형태의 TiN 박막이 형성되고 있다.¹⁹⁻²¹⁾ 그림 1의 결과에서 TiN 상의 (111), (200), 그리고 (222) 면에 대한 피이크는 300°C 이상 기판의 온도에 따라 변화가 없는 것으로 보아 TEMAT를 플라즈마 화학 기상 증착법에서 결정성의 TiN 박막의 증착 조건은 기판의 온도가 약 300°C 이상이 됨을 알 수 있다.

그림 2는 기판의 온도를 100°C , 200°C , 300°C , 400°C , 그리고 500°C 로 유지하면서 10 sccm Ar 가스로 bubbling 시킨 TEMAT를 반응로에 주입시키고, 또한 N_2 와 Ar을 각각 5 sccm 주입하면서 증착시킨 TiN 박막에 대한 XRD 스펙트럼이다. 그림 1과 같이 2θ 가 55.9° 에서 나타난 스펙트럼은 기판 Si의 (311) 면에 대한 피이크이다. 기판의 온도가 100°C 인 시료에서는 2θ 가 36.6° , 61.4° , 그리고 78.4° 에서 TiN 상의 (111), (200), 그리고 (222) 면에 대한 피이크와 2θ 가 70.4° 에서는 약한 강도를 갖는 $\text{TiN}_{0.3}$ 상의 (103) 면이 관측되었다. 그림 1의 결과와는 달리 기판 온도가 100°C 에서 TiN 박막이 이미 결정화된 것으로 나타났다. 기판온도가 200°C 에서 증착된 시료의 경우는 2θ 가 43.9° 에서 TiN 상의 (200) 면이 관측되었고, 이 상은 기판의 온도가 증가하여도 변하지 않았다. 기판의 온도가 300°C 인 시료에서는 $\text{TiN}_{0.3}$ 상의 (103) 면에 대한 피이크는 나타나지 않았으며, 나타난 TiN 피이크는 (111), (200), (220), 그리고 (222) 면에 의한 것이다. 이들의 상은 기판의 온도가 증가하여도 변화가 없었으나 (111) 면의 피이크 강도는 온도가 500°C 로 증가함에 따라 증가하였다. 그림 2의 결과와 그림 1의 결과를 비교해 볼 때 Ar을 5 sccm 더 주입시킨 경우가 TiN 박막의 결정화 온도도 더 낮아지고 박막의 결정성도 더 나아진 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 첨가한 Ar 가스가 고밀도 플라즈마 상태에서 충분한 Ar^+ 이온들을 생성시켜 Ti와 N의 radical에 활성화 에너지를 공급하고, 또 증착된 박막에 충돌하므로서 TiN 박막의 결정화와 치밀한 박막의 형성에 기여한 것으로 생각된다. ECR Plasma-CVD (electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition) 방법으로 TiCl_4/N_2

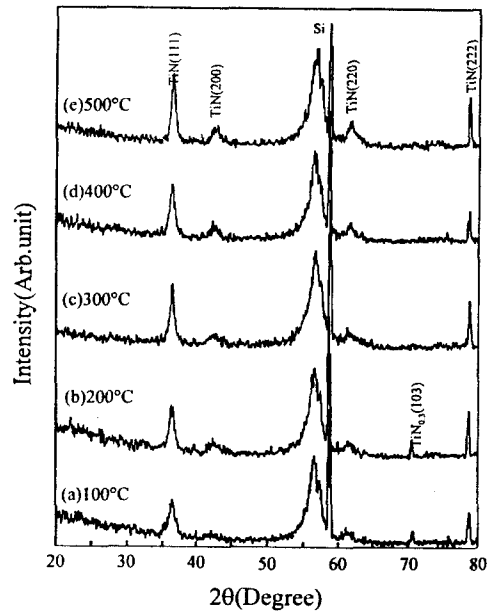


Fig. 2. XRD spectra of TiN films prepared at different substrate temperatures with the flow rate of 10 sccm TEMAT bubbled by Ar gas, 5 sccm N_2 and 5 sccm Ar gas.

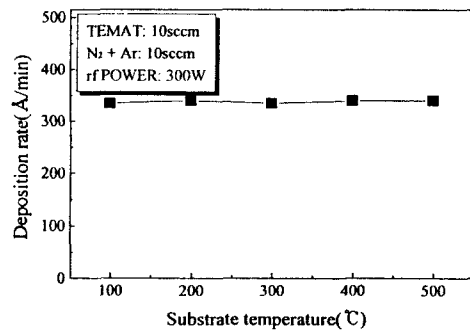


Fig. 3. Deposition rate of TiN films as a function of the substrate temperature at the flow rate of 10 sccm TEMAT bubbled by Ar gas, 5 sccm N_2 and 5 sccm Ar gas under 300 W of RF power.

를 사용하여 형성된 TiN 박막의 주 결정상은 (200) 면으로 주어지는 결과와 비교할 때 본 실험에서 얻어진 결과는 다르게 나타났으며, MOCVD 방법으로 TEMAT precursor를 사용하여 증착한 TiN 박막에서 (111)과 (200) 면이 나타나는 것과 동일하였으나 피이크의 강도를 비교할 때 본 실험에서 형성된 TiN 박막이 저온에서도 더 우수한 결정성을 가지는 것을 알 수 있었다.^{12,17)}

그림 3은 그림 2에서와 같이 10 sccm의 Ar 가스로 TEMAT를 bubbling하여 반응로에 주입시키면서, N_2 와 Ar을 각각 5 sccm 더 주입하면서 증착된 TiN 박막의 증착율을 기판의 온도에 따라 나타낸 것이다. 기판의 온도가 100°C 에서의 증착율은 약 $330 \text{ \AA}/\text{min}$ 였고, 기판의 온도가 500°C 에서는 약 $340 \text{ \AA}/\text{min}$ 으로 기판의 온도에 관계없이 거의 일정하였다. CVD 방법으로 TiN 박막을 증착할 때는 기판의 온도가 높을수록 증착율이 증가하는 것으로 보고되고 있고,²²⁾ PECVD 방법인 경우는 기판의 온도가 높을수

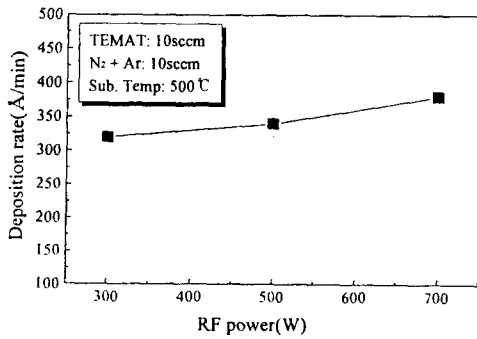


Fig. 4. Deposition rate of TiN films as a function of RF power at the flow rate of 10 sccm TEMAT bubbled by Ar gas, 5 sccm N_2 and 5 sccm Ar gas under at 500°C of the substrate temperature.

록 증착율이 감소하나 ECR-PECVD 방법인 경우는 기판의 온도에 관계없이 일정한 것으로 보고되어 증착율은 증착 방법에 따라 다르게 나타나고 있다.^{12,18)} 그러나 고밀도 플라즈마 화학 증착 방법은 precursor가 플라즈마 상태에서 일정한 율로 해리되기 때문에 기판 위에 흡착되는 Ti와 N 원자 또는 TiN 분자들의 양이 일정하여 기판의 온도에 관계없이 증착율이 일정한 것으로 보인다.

그림 4는 기판의 온도를 500°C로 유지하고 같은 방법으로 10 sccm의 Ar 가스로 bubbling한 TEMAT와 N_2 및 Ar 가스를 각각 5 sccm 주입하면서 증착한 TiN 박막의 증착율을 rf power에 따라 나타낸 것이다. rf power가 300 W 인 경우의 증착율은 약 320 Å/min였고, 500 W 인 경우에는 340 Å/min으로, 그리고 700 W 인 경우는 380 Å/min로 나타나 rf power가 증가할수록 증착율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 rf power가 높을수록 플라즈마 밀도가 증가하므로 precursor의 해리율이 높아 충분한 radical을 형성시켜 주어 Ti와 N 원자 또는 TiN 분자들이 많이 생성되므로 증착율이 증가하는 것으로 생각된다. Boumerzoug 등²³⁾은 ECR-CVD 방법으로 TiN 증착에 따른 radical 들의 방출 강도를 측정하여 TiN 박막의 증착을 관계에서 $I(N_2^+)/I(N_2)$ 의 방출강도비가 증가할수록 증착율이 증가함을 보고하였다. 따라서 그림 4의 결과는 이들의 결과와 동일함을 알 수 있다.

그림 5는 그림 2의 시료를 Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링율로 식각하면서 Ti, Si, O와 C의 깊이에 따른 조성비를 나타낸 것이다. 그림 5의 (a)는 그림 2의 (a)의 시료로서 C 원소는 약 5%의 농도로 표면에서 약 900 Å까지 TiN 박막 내부에 혼합되어 있는 것으로 보이며, O원소는 표면에서 약 5%의 농도로 있으나 박막깊이에 따라 점점 감소하다가 800 Å 이후부터는 나타나지 않았으나 TiN/Si(100) 계면에서 약간의 O 원소가 검출되었다. 표면 층에서 O의 농도가 박막 내부 보다 많이 검출된 것은 시료가 공기 중에 노출되었을 때 표면에 흡착된 것에 의한 것이고 계면에서의 O는 Si 기판을 chamber에 장착하는 과정에서 생긴 산화막에 기인한 것으로 생각된다. C 원소의 검출은 precursor에 포함된 C가 박막 형성과정에서 잔류한 것으로 보인다. TiN 박막에서 Ti와 N의 조성은 깊이 전 영역에 약

45%와 50%로 나타났으며, TiN/Si(100) 계면에서는 미반응된 Ti 층은 존재하지 않았다. 따라서 TiN 박막은 균일한 조성비를 가지면서 형성이 잘 된 것으로 보인다. 그림 5의 (b)는 그림 2의 (b) 시료에 대한 Ti, Si, O와 C의 깊이에 따른 조성비를 나타낸 스펙트럼이다. TiN 박막에서 Ti와 N의 조성은 깊이 전 영역에 약 45%와 47%로 균일한 조성비로 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 C와 O 원소는 표면에서 계면까지 약 3%에서 5%로 박막 내에 결합되어 있음을 알 수 있다. 이 시료는 TiN 박막에서 일부 TiC, TiO와 TiO_2 등이 TiN과 결합되어 있는 것으로 생각된다. 그러나 층 구조는 모두 TiN 층으로 형성된 것으로 보인다. 그림 5의 (c)는 그림 2의 (c) 시료에 대한 TiN 박막의 깊이조성비를 나타낸 것이다. Ti와 N의 조성은 약 45%와 50%이나 박막전체에서는 그 조성비가 균일하지는 않았다. TiN/Si 계면은 분명하게 나타나지 않았고, 계면층은 그림 5의 (b)와 같이 약간의 산화층이 있는 것으로 보인다. C와 O원소는 그림 5의 (a)와 비슷하나 C의 농도는 약간 감소되었다. 그리고 표면 층까지 Si 원소가 검출된 것으로 보아 기판의 온도가 높아서 증착 중 Si 원소가 확산된 것으로 생각된다. 그림 5의 (d)는 그림 2의 (d) 시료에 대한 TiN 박막의 깊이 조성비를 나타낸 것이다. TiN 박막은 약 300 Å의 두께로 Ti와 N이 45%와 47%로 균일한 농도로 계면까지 잘 형성되어 있는 것으로 보인다. 다른 시료와 같이 TiN/Si(100) 계면에서는 산화층이 있는 것으로 보이며, TiN 박막내부에는 미소량의 C와 O원소가 함유되어 있는 것으로 보인다. 그림 5의 (e)는 그림 2의 (e) 시료에 대한 TiN 박막의 깊이조성비를 나타낸 것이다. TiN 층은 그림 5의 (b)와 비슷하나 C의 농도는 약 6%로 계면 층까지 분포되어 있고, TiN/Si(100) 계면에서의 산화층은 나타나지 않았다. 이 결과로부터 Ar으로 bubbling시킨 $Ti[N(CH_3)C_2H_5]_4$ precursor와 N_2+Ar carrier 가스를 사용하여 ICP-CVD 증착방법에 의하여 형성된 TiN 박막은 저온(< 300°C)에서도 화학당량비를 갖는 TiN 박막으로 증착됨을 알 수 있었다.

TiN 박막의 결정상에 따라 Ti-2p와 Ni-1s orbital의 결합상태가 다르기 때문에 Ti-2p_{1/2}, Ti-2p_{3/2}과 N-1s orbital의 결합에너지로부터 결합상태에 대한 전자적 구조를 알 수 있다. 그림 6은 그림 5의 (e) 시료를 depth profile에 따른 Ti-2p orbital의 결합상태를 조사하기 위한 TiN 박막의 표면층, TiN 층과 TiN/Si(100) 계면층에 대한 Ti-2p 캐도전자의 take-off angle에 따른 피이크이다. 표면 층, TiN 층 그리고 계면 층에 대한 Ti-2p_{3/2}와 Ti-2p_{1/2}의 캐도전자 결합에너지는 각각 약 455.7 eV와 455.7 eV, 455.8 eV와 461.5 eV, 461.5 eV와 461.6 eV으로 주어졌다. 일반적으로 TiN의 결합에 의한 Ti-2p_{3/2} 캐도전자 결합에너지는 455.8 eV 이고, TiO 또는 TiO_2 결합에 의한 Ti-2p_{3/2} 캐도전자 결합에너지는 455.1 eV과 458.1 eV로 볼 때 그림에서 나타난 Ti-2p_{3/2} 캐도전자 결합에너지가 455.7 eV에서 455.8 eV이므로 이 피이크는 Ti-N의 결합에 의한 것으로 볼 수 있다. 그림 5의 (e)에서 시료의 표면에서는 O

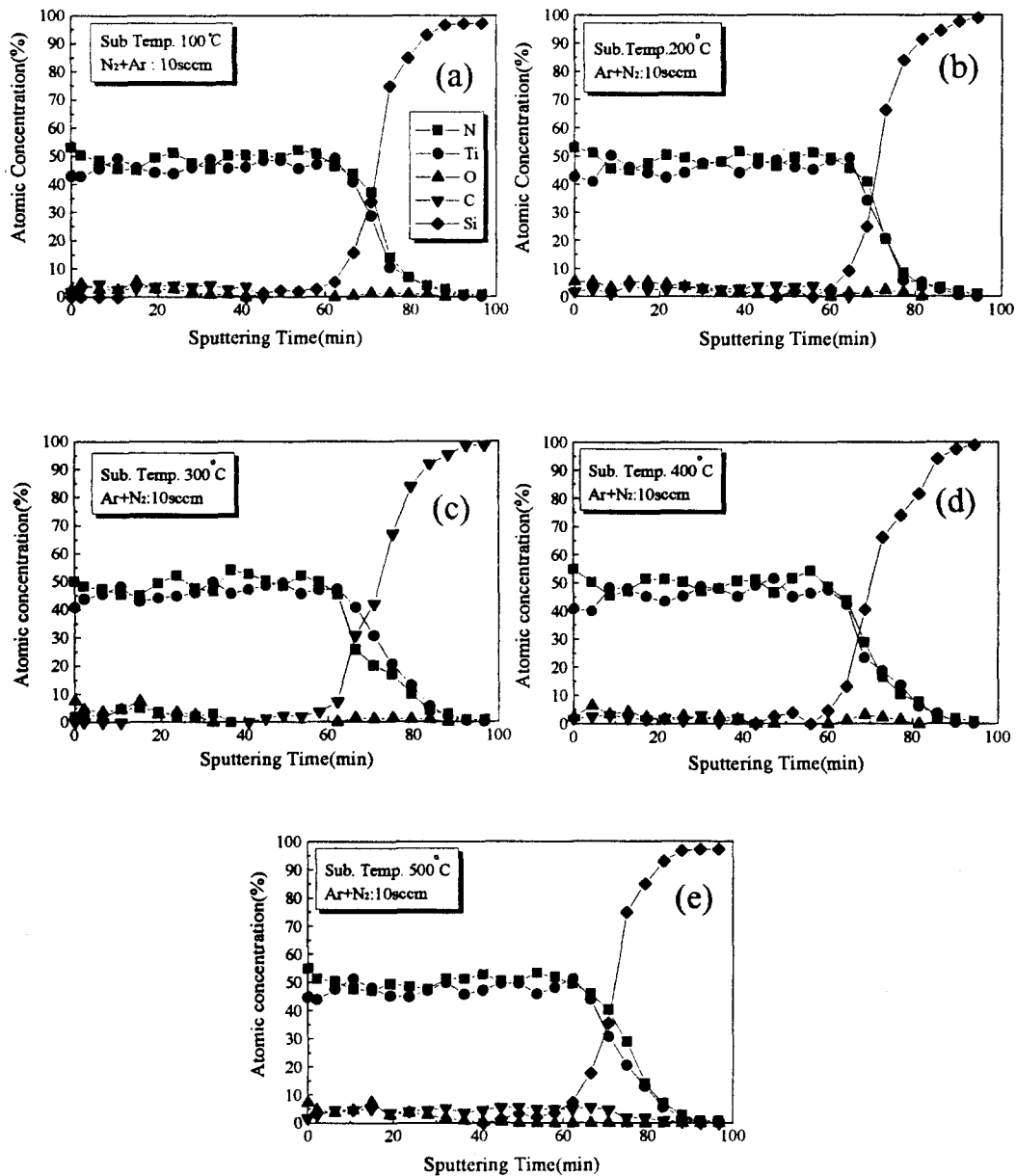


Fig. 5. XPS depth profile of the TiN films deposited Si substrate with the flow rate of 10 sccm TEMAT bubbled by Ar gas, 5 sccm N₂ and 5 sccm Ar gas under 300 W of RF power at different substrate temperatures : (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, and (e) 500°C.

의 농도가 약 5% 정도 함유되어 있는 것을 볼 때 표면 층에서는 Ti-O와 Ti-O₂ 결합에 의한 Ti-2p_{3/2} 피이크의 chemical shift가 있을 것으로 예상되었으나 이러한 chemical shift가 없는 것으로 보아 TiN 박막에 O 원소가 Ti-N 결합에 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다. 그러나 TiN/Si(100) 표면에서는 Ti-2p_{3/2}의 궤도전자 결합에너지는 약 0.1 eV 정도의 chemical shift가 일어났다. 이것은 Ti-O, Si-N 또는 Ti-Si 결합에 의한 것인지는 분명하지 않다. 왜냐하면 TiN/Si(100) 표면에서는 그림 5의 (e)에서 나타난 것처럼 Ti, Si 그리고 N이 동시에 존재하므로 결합상태를 구분하기 어렵다. 그러나 Ti/Si(100) 계면에서의 Ti-2p_{3/2}의 궤도전자 결합에너지는 chemical shift가 일어나지 않았다. 이것은 계면에서의 결합상태는 Ti-N인 것으로

생각된다.

그림 7은 그림 5의 (e) 시료를 depth profile에 따른 N-1s 궤도전자 결합상태를 조사하기 위한 TiN 박막의 표면층, TiN 층과 TiN/Si(100) 계면층에 대한 N-1s 궤도전자의 take-off angle에 따른 피이크이다. 표면층, TiN 층 그리고 계면 층에 대한 N-1s 궤도전자 결합에너지는 각각 약 396.4 eV, 396.5 eV와 396.7 eV으로 주어졌다. 순수한 N 원소의 결합에너지 398.1eV와 비교하여 볼 때 약 1.7 eV, 1.6 eV와 1.4 eV 정도로 chemical shift가 일어난 것은 표면과 TiN 층에서는 Ti-N, 계면층에서는 Si-N의 원소와 결합에 의하여 chemical shift가 된 것으로 생각된다. 왜냐하면 N-1s 궤도전자가 Ti-N 결합에 참여할 때 궤도전자의 결합에너지는 약 396.9 eV를 갖는다. 따라서

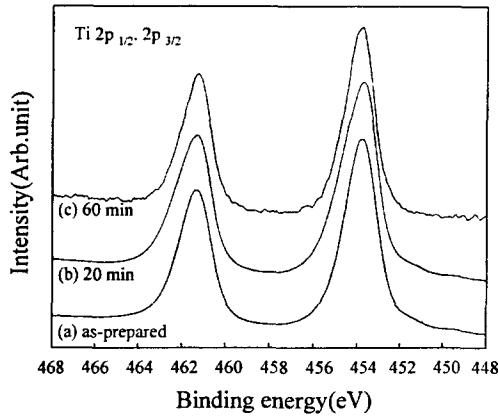


Fig. 6. Ti-2p core level spectra at different depth of the same samples as in Fig. 5(e) : (a) surface, (b) TiN film, and (c) TiN/Si interface.

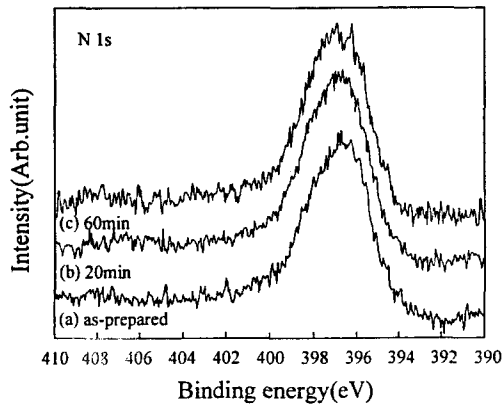


Fig. 7. N-1s core level spectra at different depth of the same samples as in Fig. 5(e) : (a) surface, (b) TiN film, and (c) TiN/Si interface.

Ti-N 결합에 의한 에너지와 비교할 때 약 0.2 eV에서 0.5 eV의 chemical shift가 일어났으므로 Ti-N 또는 Si-N 결합에 의한 것으로 볼 수 있다.

그림 8은 XRD와 XPS의 결과에 따라 양질의 TiN 박막을 형성할 수 있는 기판의 온도를 500°C로 유지하면서 약 3분간 증착한 박막의 TEM의 단면 사진이다. TiN/Si(100)의 계면은 평활함을 보여 준다. 형성된 TiN 박막의 두께는 약 1500 Å으로 XPS의 분석에서 측정된 것과 비슷하였고, TiN/Si(100) 계면에서는 약 30 Å의 두께를 갖는 interlayer가 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이 interlayer 층은 XPS 분석결과에 따라 Ti 또는 Si의 산화층으로 생각된다. 이 시료에 대한 SAD 패턴은 그림 9와 같다. 그림에서 나타난 밝은 흰 회절점은 기판 Si의 회절점이고, 환원형태(diffraction ring)의 회절 무늬는 TiN 상에 대한 회절상이다. Si의 회절상에서 입사 전자 비임이 투과한 중앙에서 가까운 것로부터 (002), (111)와 (220) 면으로 지수화 되었으며, 환형으로 나타난 TiN의 첫 번째 환원은 TiN의 (111) 면에 대한 회절 무늬이고, 그 다음의 환원들은 (200), (220)와 (311) 면에 대한 회절 무늬로서 지수화

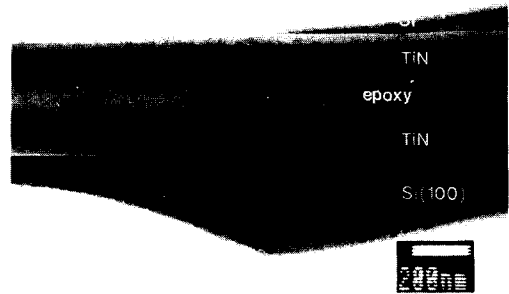


Fig. 8. Cross-sectional TEM picture of the TiN film deposited on the Si(100) substrate with the flow rate of 10 sccm TEMAT precursor bubbled by Ar gas, 5 sccm N₂ and 5 sccm Ar gas at 500°C of the substrate temperature and 300 W of RF power.

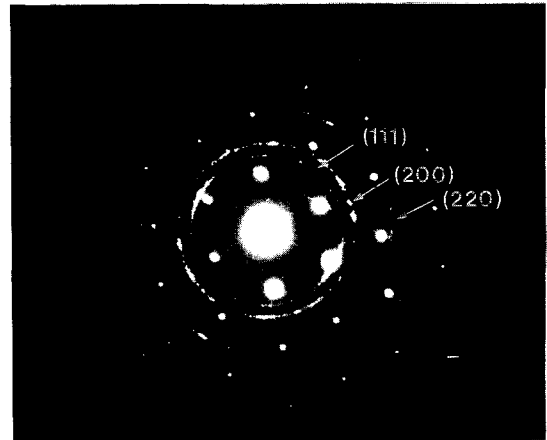


Fig. 9. Selective area diffraction pattern for the same sample as in Fig. 8.

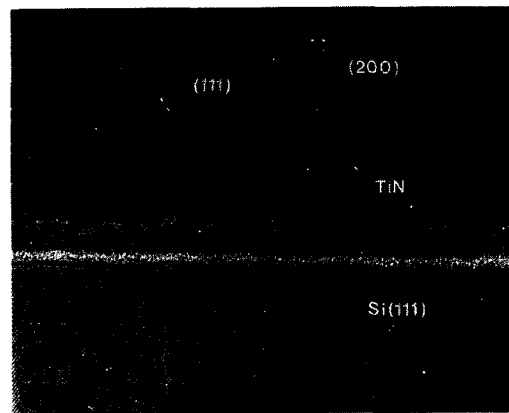


Fig. 10. High resolution TEM picture of the sample showing polycrystalline microstructure for the same sample as in Fig. 8.

되었다. 이 SAD 패턴으로부터 증착된 TiN 박막은 다결정 형태로 형성되어 있음을 알 수 있다. 이 결과는 PVD방법에 의하여 형성된 결과와 동일하였다.²¹⁾ 그림 10은 그림 8의 시료에 대한 HRTEM 사진이다. 입사 전자의 비임의 방

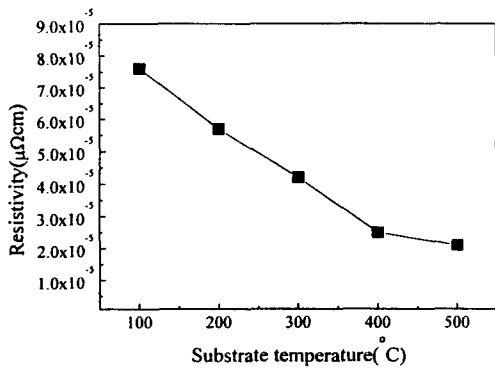


Fig. 11. Substrate temperature dependance of the resistivity of the same samples as in Fig. 2.

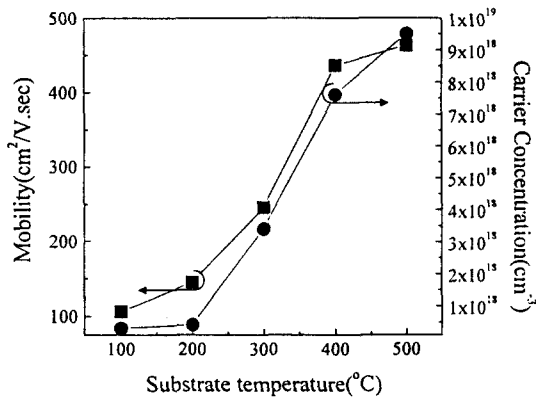


Fig. 12. Substrate temperature dependance of the carrier concentration and the carrier mobility of the same samples as in Fig. 2.

향은 기판 Si의 [011] 방향으로 관찰하였다. 계면상태는 agglomeration 현상이 없는 아주 깨끗하였으며, 기판 Si의 수평한 격자면 상은 (002) 면이며, (002) 면과 54°의 각을 이루는 면은 (111) 면으로 지수화되었다. 그러나 기판 Si (100) 면 위에 형성된 층의 상단부에서는 TiN 상으로 나타난 격자면 상은 (111) 면과 (220) 면으로 그 면간 거리는 JCPDS 데이터의 $d_{111} = 2.44 \text{ \AA}$, $d_{220} = 1.496 \text{ \AA}$ 과 일치하였다. 이들 격자면 상들이 여러 방향으로 혼합된 상태로 형성된 것을 보아 TiN 박막이 다결정 형태로 증착되어 있는 것을 알 수 있으며 이 결과는 XRD 분석과 일치함을 알 수 있다. TiN/Si(100) 계면에 형성된 TiO, TiO₂ 또는 SiO₂ 층은 비정질형태로 형성되어 있음을 볼 수 있고, TiN과 계면반응이 일어나지 않았음을 보여준다.

그림 11은 그림 2의 시료에 대한 평균 비저항을 나타낸 것이다. 100°C에서 증착된 시료의 비저항은 82 μΩcm이었으나 기판의 온도가 200°C와 300°C에서 형성된 TiN 박막의 비저항 값은 76 μΩcm와 57 μΩcm로 약간 감소하였으나 기판의 온도를 400°C와 500°C로 증착한 시료에서는 비저항 값이 25 μΩcm와 21 μΩcm로 현저히 감소하였다. 이와 같이 기판의 온도가 증가할수록 비저항 값이 감소하는 것은 TiN 박막의 결정화 따른 것으로 볼 수 있다. TEMAT precursor를 MOCVD로 증착한 시료의 경우에

서는 기판의 온도가 250°C에서 형성된 TiN 박막의 비저항 값은 2500 μΩcm였으나 기판의 온도가 350°C에서 형성된 박막의 경우에는 15000 μΩcm로 된 결과와 DMAT precursor를 ECR plasma CVD 방법으로 증착한 시료의 경우에는 기판의 온도가 100°C에서는 비저항 값이 약 100 μΩcm였고, 기판의 온도가 약 600°C에서 형성된 시료에서는 약 60 μΩcm인 다른 연구자의 결과와 비교할 때 본 연구에서 수행한 ICP-CVD 방법에 의하여 형성된 TiN 박막의 전기적 특성이 더 우수함을 할 수 있다.^{11, 12, 17)} 이것은 고밀도 플라즈마 상태에서 radical들의 전자온도가 낮기 때문에 플라즈마 화학반응에서 TiN 결합에 잘 이루어지고, Ar 이온들에 의한 활성화 에너지가 높아 치밀한 TiN 박막이 형성되는 것으로 생각된다.

그림 12는 그림 2의 시료에 대한 carrier 농도와 이동도를 나타낸 것이다. 기판의 온도가 100°C와 200°C에서 형성된 시료의 carrier 농도는 약 $3.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 과 $4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 으로 증가하였으나 기판의 온도가 300°C 이상에서는 $3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $9.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 으로 나타났다. 그리고 기판의 온도가 실온, 100°C와 200°C에서 형성된 시료에서의 이동도는 87.2 cm²/Vs, 106.3 cm²/Vs와 144.9 cm²/Vs였으나 300°C에서 500°C로 기판의 온도를 증가시킬 때 이동도는 245.3 cm²/Vs에서 462.6 cm²/Vs로 증가함을 보여준다. 이상의 결과로 보아 본 연구에서 형성된 TiN 박막은 기판의 온도가 약 300°C 이상에서 양질의 박막이 형성됨을 알 수 있다. 이것은 기판의 온도에 의해 증착 당시 이미 TiN 박막은 모두 결정화가 이루어진 상태이기 때문이다. 이러한 현상은 XRD의 결과에서 기판의 온도가 300°C 이상에서는 TiN 상전이가 일어나지 않는 것과 일치한다.

4. 결 론

본 연구에서는 기판의 온도를 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 Ar 가스로 bubbling 시킨 TEMAT(Ti[N(CH₃)C₂H₅]₄) precursor를 10 sccm, 그리고 Ar과 N₂ 가스를 각각 5 sccm 주입하면서 ICP-CVD 방법에 의하여 TiN/Si(100) 구조를 형성하고 XRD, XPS, HRTEM 및 Hall 효과 측정 등으로 기판의 온도에 따른 형성기구와 두께의 균일성 및 전기적 특성 등을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) TiN 박막은 기판의 온도가 300°C 이상에서 다결정질의 우수한 TiN 박막이 형성되었다. 또한 300°C 이상의 기판온도에서도 상전이 현상은 없었다. 따라서 저온에서도 양질의 TiN 박막이 형성됨을 보였다.
- 2) 기판의 온도가 저온영역에서는 N-과다형 TiN 박막이 형성되었고, 고온영역에서는 Ti-과다형 TiN 박막이 형성되었다. 기판의 온도가 300°C에서 형성된 박막은 Ti₄₉N₅₁로 균일한 조성 층이 얻어졌다.
- 3) TEM 분석에서 TiN/Si(100) 계면은 평활하였으며, TiN/SiO₂/계면에서의 Ti와 O와의 계면반응은 일어나지 않았다.

4) 기판의 온도가 500°C에서 형성된 TiN 박막의 비저항, carrier 농도, 이동도는 각각 $21 \mu\Omega\text{cm}$, $9.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 과 $462.6 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야) 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. Takeo Maeda, Takeo Nakayama, Shohei Shima, and Junich Matsunaga, IEEE Trans. Electron Device ED-34, 599(1987).
2. I. Suni, M. Biomberg and J. Sarrilahti, J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 2233(1985).
3. A. Paranipe and M. IslamRaja, J. Vac. Technol. **B13**, 2105(1995).
4. T. Kishida, M. Tokunaga, H. Kubota, M. Yokoshi, and T. Hara, Physica **B 239**, 50(1997).
5. A. Weber, C. P. Klages, M. E. Gross, R. M. Charatan, and W. L. Brown, J. Electrochem. Soc., Vol. **142**, L79(1995).
6. R. W. Fiordalic, R. I. Hegde, and H. Kawasaki, J. Electrochem. Soc., Vol. **143**, 2059(1996).
7. R. I. Hegde, R. W. Fiordalic, E. O. Travis, and P. J. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. **B11**, 1287(1993).
8. K. T. Rie and A. Gebauer, Mater. Sci. Eng. **A129**, 61(1991).
9. C. Taschner, K. Bartsch and A. Leonhardt, Surf. Coat. Technol. **59**, 207(1993).
10. T. S. Chang, W. C. Wang, L. P. Wang, J. C. Hwang, and F. S. Huang, J. Appl. Phys. **75**, 7847(1994).
11. A. Weber, R. Nikulski, C. P. Klages, M. E. Gross, W. L. Brown, E. Dons, and R. M. Charatan, J. Electrochem. Soc. Vol. **141**, 849(1994).
12. J. S. Kim, E. J. Lee, J. T. Baek, W. J. Lee, Thin Solid Films, **305**, 103(1997).
13. A. Sherman, J. Electrochem. Soc. **137**, 1892(1990).
14. A. J. Silvestre, O. Conde, R. Vilar, and M. Jeandin, J. Mater. Sci. **29**, 404(1994).
15. J. T. Hillman, M. J. Rice, D. W. Studiner, and R. F. Foster, Proc. 9th Int. IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conf., Santa Clara, 1992, IEEE, Tampa, FL., 246(1992).
16. K. Ohto, K. Ueno, K. Tsunenari, K. Numajiri, M. Okamura, and H. Jinba, Conf. Proc. ULSI-IX, 1994, Materials Research Society, Pittsburg, PA, 151(1994).
17. H. K. Shin, H. J. Shin, J. G. Lee, S. W. Kang, and B. T. Ahn, Chem. Mater., **9**, 76(1997).
18. 전병력, 김종석, 이원종, 한국재료학회지, Vol. **5**, 552(1995).
19. C. J. Lee and Y. K. Sung, J. Electronic Materials, Vol. **22**, 717(1993).
20. A. Kamgar, F. A. Baiocchi, A. B. Emerson, T. T. Sheng, and M. J. Vasile, J. Appl. Phys. **66**, 2395(1989).
21. 최치규, 강민성, 박형호, 염병렬, 서경수, 이종덕, 김진호, 이정용, 한국진공학회지, Vol. **6**, 255(1997).
22. J. S. Min, Y. W. Son, W. G. Kang, S. S. Chun, and S. W. Kang, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **37**, 4999(1998).
23. M. Boumerzoug, M. Boudreau, and P. Mascher, Plasma Chemistry and Processing, Vol. **17**, 181(1997).