

새로운 증착원으로 형성된 MOCVD TiN에 관한 연구

최정환 · 이재갑 · 김지용 · 이은구* · 홍해남** · 신현국***

국민대학교 금속재료공학부

*조선대학교 재료공학과

**국방과학연구소

***U.P.Chem

Formation of MOCVD TiN from a New Precursor

J.H. Choi, J.G. Lee, J.Y. Kim, E.G. Lee* · H.N. Hong** and H.K. Shin***

Dept. of Metallurgical Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702

*Dept. of Materials Science & Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759

**Agency for Defense Development, Taejon 305-600

***Ultra Pure Chemical Inc., Suwon 442-070

(1998년 7월 8일 받음, 1998년 12월 28일 최종수정본 받음)

초 특 새로운 TiN 선구체인 TEMAT (tertrakis etylmethylamino titanium) 과 암모니아를 이용하여 TiN 박막을 형성하였다. 단일 증착원으로 증착시킨 경우에는 70~1050 Å/min의 증착률을 얻을 수 있었으며 증착온도에 지배를 받았다. 275°C의 증착온도에서 0.35 μm의 접촉창에서 약 90%의 도포성을 얻을 수 있었다. TEMAT에 암모니아를 첨가하였을 때 단일증착원에서 3500~6000 μΩ-cm 정도의 값을 나타내던 비저항이 ~800 μΩ-cm 정도로 낮아졌으며 대기중 막의 안정성도 향상되었다. AES의 분석결과에서도 암모니아의 첨가로 현저한 산소와 탄소 함량의 감소를 나타내었다. 그러나 암모니아의 유량을 증가시킬수록 0.5 μm 접촉창에서 나타난 TiN 박막의 도포성은 감소하였고 이는 TEMAT과 암모니아의 기상 반응에 의한 높은 접착계수를 가진 중간 생성물의 형성에 의한 것으로 생각된다. 반응 부산물에 대한 분석은 QMS에 의해 이루어 졌으며 transamination 반응에 의한 TiN 증착 기구를 제시하였다. 추가적으로 XPS 분석으로 TEMAT과 암모니아의 반응에 의해 만들어지는 탄소는 금속기 탄소였으며 β-수소 반응이 transamination 반응과 경쟁적으로 일어남을 나타내었다.

Abstract MOCVD TiN films were prepared from a new TiN precursor, tetrakis(ethylmethylamino)titanium (TEMAT) and ammonia. Deposition of TiN films from a single precursor, TEMAT yielded the growth rates of 70 to 1050 Å/min, depending on the deposition temperature. Furthermore, the excellent bottom coverage of ~90% over 0.35 μm contacts was obtained at 275°C. The addition of ammonia to TEMAT lowered the resistivity of as-deposited TiN film to ~800 μΩ-cm from 3500~6000 μΩ-cm and improved the stability of TiN film in air. Examination of the films by Auger electron spectroscopy(AES) showed that the oxygen and carbon contents decreased with the addition of ammonia. However, increasing ammonia flow rate decreased the bottom coverage of TiN films over 0.5 μm contacts, probably due to the high sticking coefficient of intermediate species produced from the gas phase reaction of TEMAT and ammonia. Based on the byproduct gases detected by the quadrupole mass spectrometer (QMS), the transamination reaction was proposed to be responsible for TiN deposition. In addition, XPS analysis revealed that the carbon in the films made from TEMAT and ammonia was metallic carbon, suggesting that β-hydrogen activation process occurs competitively with the transamination reaction.

1. 서 론

현재 집적회로 제조에서 Al에 대한 확산억제막으로 널리 이용이 되고 있는 TiN은 일반적으로 PVD 방법을 이용하여 증착이 이루어지고 있다. 그러나 가속적으로 증가되는 반도체 집적회로의 집적도는 접촉창 (또는 via) 크기를 현저하게 감소시켜, 종래의 PVD 방법을 이용하여 적절한 두께의 TiN을 접촉창 하단에 증착시키는 데 어려움을 나타내고 있다. 이에대한 문제를 해결하기 위하여 현재 화학증착 TiN 공정에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.^{1~6)}

금속 유기 증착원을 이용한 TiN 화학증착방법은 낮은 온

도에서 증착이 가능하고 비교적 우수한 도포성을 확보할 수 있어, multilevel metallization에 적용 가능한 공정으로 인식되고 있다. 현재 가장 널리 검토되고 있는 MOCVD TiN 증착원으로는 TDMAT (Tetrakis-Dimethylamido-Titanium)와 TDEAT (Tetrakis-Diethylamido-Titanium)이며, 각각의 증착원을 이용한 완성된 공정 확보를 위하여 많은 노력이 이루어지고 있다.

낮은 증기압의 TDEAT는 증착원 유량 확보를 위하여 bubbler의 온도를 충분히 올리거나, 또는 DLI (Direct liquid injection) 장치를 이용하여야한다. 그러나 DLI 장치는 아직 장치에 많은 문제점을 보유하고 있어 장기간 사용

에 어려움이 있다. 또한 TDEAT의 낮은 열적 안정성은 bubbler의 온도를 충분히 올려 사용하는 데 제약을 가하고 있다. TDMAT의 경우는 높은 증기압을 보유하여 bubbler를 이용하여 재현성있는 공정 확보에 유리한 점을 가지고 있다. 그러나 NH₃와의 활발한 기상반응은 particle 생성, 낮은 도포성, 접착력 불량, 거칠은 표면들의 문제점을 야기시키고 있다.⁷⁾ 본 논문에서는 이에대한 개선을 위하여 TDEAT와 TDMAT의 중간적 화학 구조를 가지고 있는 TEMAT⁸⁾를 사용하여 충분한 증기압을 확보하여 bubbler를 이용한 TEMAT/NH₃ 공정을 확보하고자 하였다.

2. 실험

TiN 박막 증착은 load-lock이 설치된 MOCVD 장치에서 실시되었으며, 장치 개략도는 다른 논문에서 소개되고 있다. 증착전에는 chamber 내부와 운반기체관들을 가열하면서 Ar을 흘려주어 효율적인 outgassing을 실시하였다. Chamber 내부가 2×10^{-6} torr가 유지된 후에는 He 운반기체를 이용하여 chamber 내부를 1 torr 정도로 유지시킨 후 chamber로 들어오는 모든 valve를 닫아주고 bypass line을 통하여 Ti 증착원을 약 3분정도 흐르게하였다. Ti 증착원의 유량이 안정된 후에는 showerhead 내로 Ti 증착원, NH₃를 차례로 유입시켜 chamber 내부에서 증착되도록 하였다. 실험에서 사용된 반응기체 NH₃와 He, Ar 기체들은 각각 99.9995%, 99.9999% 이상의 순도를 가진 것이 이용되었고, NH₃의 경우에는 NH₃ 정제기 (Getters)를 사용하여 산소에 대한 오염을 줄이고자 하였다. 또한 증착 중에 발생하는 반응 부산물들에 대한 조사에는 chamber 하단에 부착된 QMS (Quadruple Mass Spectrometer, MKS)가 이용되어 전체 반응에 대한 이해를 돕고자 하였다. TiN 증착은 (100), p-형 4" 실리콘 웨이퍼 위에서 이루어졌고, 비저항의 변화를 조사할 경우는 1000A의 산화막을 열적으로 성장시킨 웨이퍼들이 이용되었다. 또한 도포성 실험을 위하여는 patterning된 웨이퍼 (0.35-0.6 μ m 크기의 접촉창 보유) 조각을 silver paint로 4" 웨이퍼 위에 부착을 시켜 사용하였다.

증착된 박막의 비저항은 four-point probe (창민(주))를 이용하여 측정되었고 두께 측정을 위하여는 surface profilometer와 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)가 이용되었다. 도포성에 대한 조사는 SEM (Scanning Electron Microscopy)이 이용되었으며, 박막 내에 함유된 불순물의 양과 분포도는 AES (Auger Electron Spectroscopy)와 RBS가 사용되어 조사되었다. AFM (Atomic Force Microscopy)을 이용하여 표면의 거칠기 변화가 조사되었고, XPS (X-ray-Photoelectron Spectroscopy)는 각 원소들의 chemical bonding 상태를 조사하는 데 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

단일 증착원, TEMAT

단일증착원을 이용하여 TiN 박막 증착을 실시하였다.

Fig. 1은 증착온도에 따라 변하는 TiN 증착률과 도포성을 보여주는 결과이다. 온도의 증가에 따라 증착률이 1.0 eV의 활성화 에너지를 보이며 증가되고, 전반적으로 우수한 도포성을 나타내고 있다. 이와같은 높은 활성화에너지는 전체 증착반응이 표면반응에 의하여 지배를 받고 있다는 것을 설명하고, 2.9 단차비를 가진 0.35 μ m의 contact 크기에서 얻어진 우수한 도포성과 일치되는 결과이다. 또한 350C 증착온도에서 형성된 TEMAT TiN의 비저항은 3500-6000 $\mu\Omega$ -cm의 범위를 유지하고 있으며, 공기 중 노출에 의하여 비저항이 계속적으로 증가하여 약 20일만에 600% 증가가 이루어졌다. 이같이 공기 중에서 계속적으로 비저항이 증가하는 것은 공기 중의 산소가 porous한 TiN 내부로 점진적으로 흡수되는 데 기인되는 것으로 생각된다.

TEMAT와 암모니아를 이용한 TiN 형성

- 증착률 및 막질 개선

350 $^{\circ}$ C의 온도에서 TEMAT에 암모니아를 첨가하여 변하는 증착률과 막질을 조사하였다. Fig. 2는 NH₃ 유량 증가에 따라 변하는 TiN 증착률을 조사한 결과이다. NH₃ 유량 증가에 따라 TiN 증착률이 감소되는 것을 알 수 있다. 이와같은 증착률 감소는 TEMAT와 NH₃ 사이에서 일어나는 기상반응에 기인되고 있다. Showerhead 내에서 활발하게 일어나는 TEMAT, NH₃ 기상반응은 중간 생성물을 생성시키고, 그 중에서 비교적 무거운 생성물들은 cold wall chamber에서 쉽게 일어나는 thermal diffusion 효과에 의하여 chamber 내부에서 뜨거운 기관으로 접근하지 못하고 pumping out 됨으로써 Ti 증착원의 소모를 일으키는 것으로 사료된다. 결과적으로 이와같은 Ti 증착원의 소모는 실리콘 기관 위에서 TiN 증착률 감소의 원인이 되는 것으로 판단된다. Fig. 3은 NH₃ 유량증가에 따라 달라지는 비저항의 변화를 보여주는 결과이다. NH₃/TEMAT 유량비 증가에 따라 비저항이 급격하게 감소되고 있으며 유량비 1.5에서 최소치 800 $\mu\Omega$ -cm를 나타내고 있다. 그러나 계속적으로 NH₃ 유량을 증가시키는 경우에는 비저항이 다시 증가하는 경향이 있어, 낮은 저항의 막 증착에 대하여는 적정 조건이 존재함을 알 수 있다. 이와같은 비저항에 대한 검토와 함께 TiN 막의 안정성에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 4와 같은 결과를 얻었다. Fig. 4에 의하면 NH₃ 첨가에 따라 공기 중에서 막질의 안정성이 현저하게 향상되고 있다. 또한 막질의 안정 정도는 비저항 값이 낮아 질수록 향상되고 있음을 알 수 있다. 공기 중에서의 막의 불안정성은 공기 중으로부터 박막내로 유입되는 산소에 기인하고, 이와같은 산소 유입 발생은 porous한 막 특성에 원인을 두고 있다는 사실로부터 NH₃ 첨가는 보다 치밀한 미세구조를 형성시킴, 치밀해진 TiN 박막은 낮은 비저항을 보이는 것으로 판단된다. Fig. 5는 NH₃ 첨가가 불순물 농도 감소에 미치는 영향을 조사한 AES 분석 결과이다. Fig. 5에 의하면 NH₃를 사용한 경우에 TiN에 포함된 N의 양이 20%에서 35% 정도로 크게 증가된 것을 알 수 있고, 이와같은 결과는 TEMAT와 NH₃ 사이에서 일어나는 transamination 반응이 활발하게 진행되고 있음을 시사하여주고 있다. 또한 탄

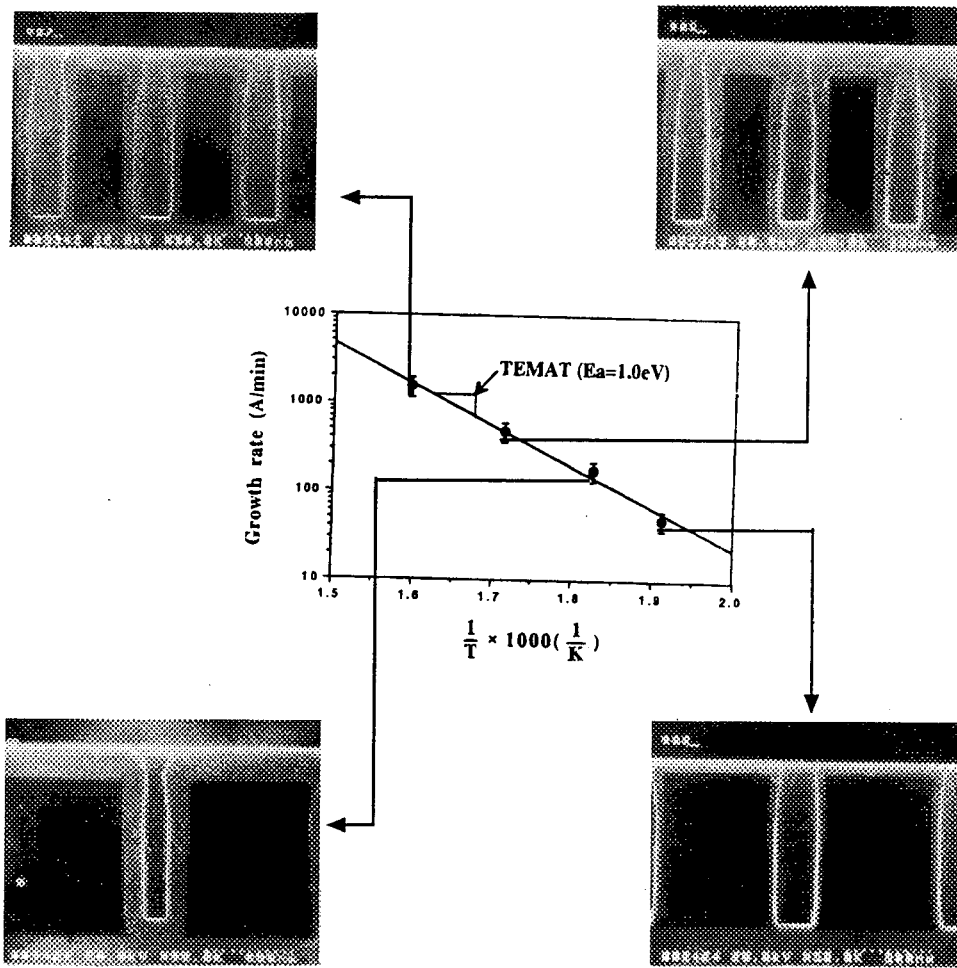


Fig. 1. Deposition temperature effect on TiN growth rate and conformality.

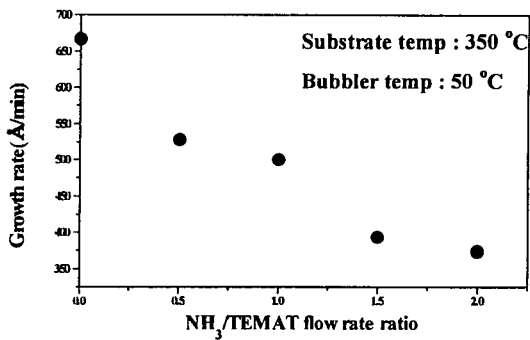


Fig. 2. Dependence of the growth rate on NH₃/TEMAT flow rate.

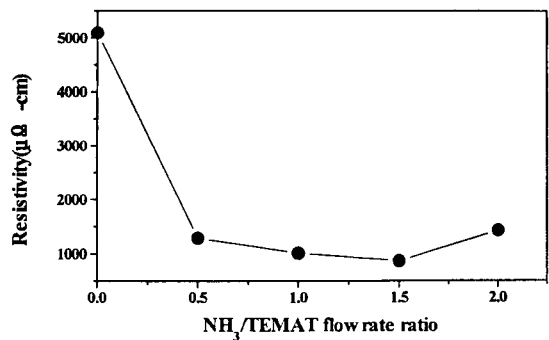


Fig. 3. TiN resistivity of TiN film as a function of NH₃ flow rate.

소와 산소의 변화를 살펴보면 NH₃ 첨가에 따라 탄소 불순물의 함량이 21%에서 13%로 감소되고, 산소 함량도 25%에서 10% 이내로 크게 떨어지고 있다. 산소 농도의 감소는 보다 치밀해진 TiN 미세구조에 기인하는 것으로 이해된다. Fig. 6는 NH₃ 첨가에 따라 변화하는 원소들의 결합 형태를 XPS를 이용하여 조사한 결과이다. NH₃를 첨가하지 않은 경우에 증착된 TiN 박막에서는 상당량의 TiO_xCy 또는 TiO_xNy들이 존재하나, NH₃를 소량 첨가함에 따라

TiO_xNy(또는 TiO_xCy)들의 결합형태가 현저하게 감소됨을 알 수 있다. 이와같은 사실로부터 NH₃ 첨가는 보다 안정된 Ti-N 결합형태를 갖는 박막을 형성시킴을 알 수 있다. Fig. 6(b)는 두가지 샘플들에서 조사된 C 1s spectra들의 결과이다. 단일 증착원을 이용하여 증착된 박막에서는 다량의 탄소가 metallic carbon(Ti-C), organic carbon(C-N, C-C) 형태로 존재해 있다. 그러나, 약간의 NH₃가 첨가됨에 따라 organic carbon이 현저하게 감소되면서 소

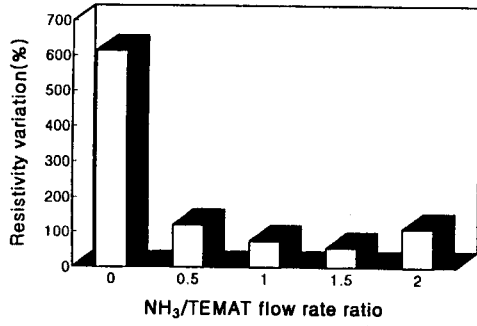
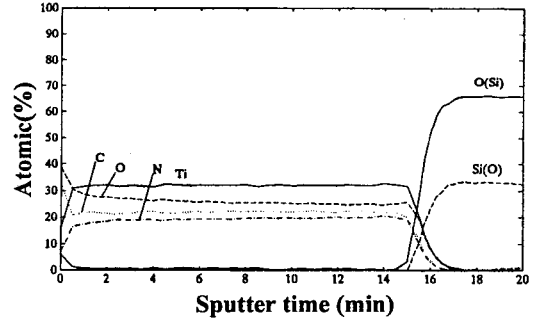


Fig. 4. The variation in resistivity of TiN films as a function of NH₃ flow rate. (Resistivity variation (%) = $(R_1 - R_2) / R_2 \times 100$, where, R₁ is the resistivity of as-deposited TiN, R₂ is TiN resistivity in 20 days after exposing to air.)

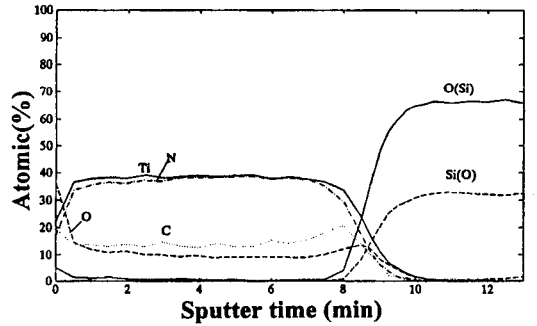
량의 carbon이 metallic carbon 형태로 존재함을 알 수 있다. 이와 유사한 결과가 TDMAT/NH₃를 이용한 TiN 박막에서도 보고되고 있다. Fig. 7은 NH₃의 첨가에 따라 변화하는 결정성의 변화를 조사한 XRD 분석결과이다. 이 결과에 의하면 NH₃를 첨가함에 따라 결정립 크기가 증가되면서 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 결과적으로 TEMAT에 NH₃를 첨가함에 따라 TiN 박막은 보다 치밀해지면서 결정성이 향상됨을 알 수 있으며, 또한 불순물(C,O)들의 농도는 감소되면서 N 농도가 증가되는 막질개선을 볼 수 있다.

- 도포성

Fig. 8는 NH₃ 첨가가 TiN 도포성에 미치는 영향을 2.0



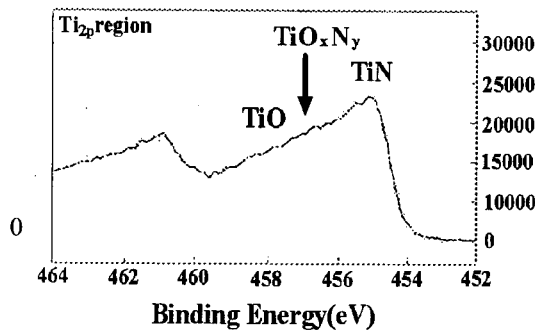
(a)



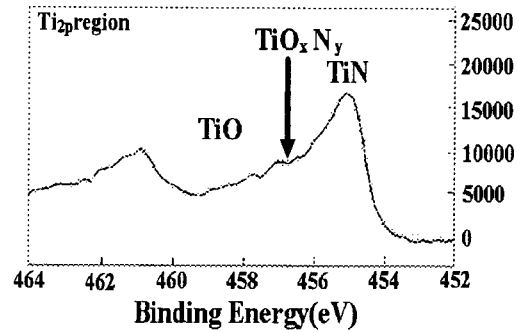
(b)

Fig. 5. AES depth profiles of TiN films deposited at 350°C from (a) TEMAT and (b) TEMAT/NH₃, respectively.

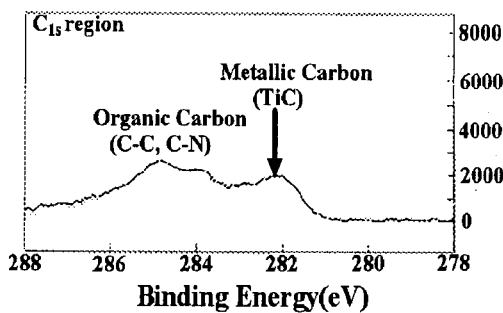
단차비를 가진 0.5μm contact에서 조사한 결과이다. TEMAT 단일 증착원을 사용한 경우에는 80%의 도포성을



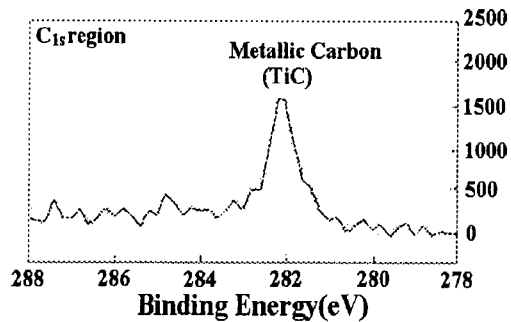
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. Ti_{2p} region of the X-ray photoelectron spectrum for films deposited at 350°C from (a) TEMAT and (b) TEMAT/NH₃, respectively; C_{1s} region of the X-ray photoelectron spectrum for films deposited at 350°C from (c) TEMAT and (d) TEMAT/NH₃, respectively.

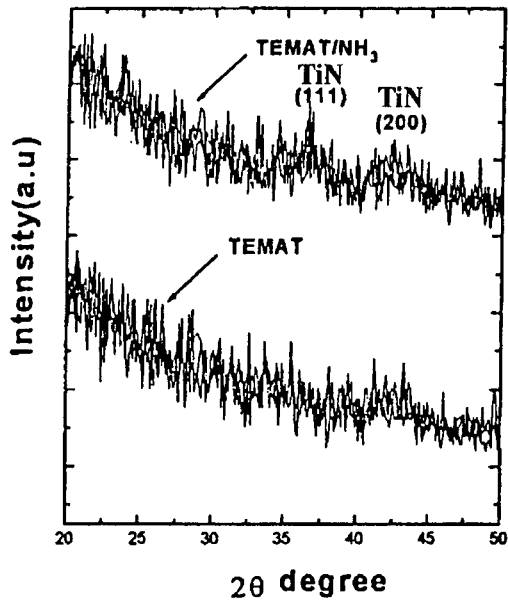


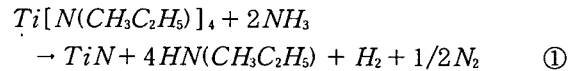
Fig. 7. X-ray diffraction patterns of TiN deposited from TEMAT and TEMAT/NH₃, respectively.

보이고 있으나, 약간의 NH₃를 첨가함에 (NH₃/TEMAT 유량비 = 0.5) 따라 도포성의 급격한 저하가 일어나고 있다. 도포성 감소는 증착반응에 참여하는 중간상들이 비교적 높은 sticking coefficient를 보유하고 있는데 주로 기인하는 것으로 이해된다. NH₃/TEMAT 유량비를 1.0, 1.5로 증가시키기에 따라 도포성이 점진적으로 감소되는 경향을 나타내고 있다. 그러나 유량비, 2.0으로 증가시킨 경우는 도

포성이 오히려 증가되는 경향을 보이고 있는데, 이는 표면에 증착된 TiN 두께차에 기인하고 있다. 즉, 1680 Å의 얇은 두께 TiN 박막에 대하여 도포성이 조사된 데 기인하는 것으로 판단되며, 약 3500 Å의 두께에 대하여 실험이 이루어졌으면 도포성의 지속적인 감소가 관찰되었을 것이다.

- 반응 기구

Chamber에 부착된 QMS를 이용하여 반응 중에 생성되는 부산물기체를 조사하여 TEMAT와 NH₃의 반응식을 조사하고자 하였다. Fig. 9은 TEMAT/NH₃ 반응시 조사된 질량 스펙트럼이다. Fig. 9에서 각각의 스펙트럼들은 HN (C₂H₅)CH₃, H₂, N₂들에 대응되고, 이러한 결과와 AES 분석에 의하여 NH₃ 첨가함에 따라 증가되는 N 농도에 근거하여 전체반응을 다음과 같은 transamination 반응식에 의하여 NH₃에 의하여 치환 진행되는 것으로 제시할 수 있다.



그러나 XPS 분석에 의하면 실제 이 transamination 반응은 완전하게 진행되지 않으면서 TiN 박막 내부에 탄소가 metallic carbon의 형태로 존재해 있음을 확인할 수 있었다. 이와같이 NH₃ 첨가에 의하여 organic carbon은 제거되지만 metallic carbon이 쉽게 제거되지 않는 이유는 NH₃에 의한 transamination 반응 중에 ②식과 같은 β-hydrogen elimination이 동시에 일어나면서 Ti-C₂H₂ 형태의 결합을 형성시키는 데 기인하는 것으로 이해할 수 있다. 즉, transamination 반응에서 NH₃가 중심에 있는 Ti 원소

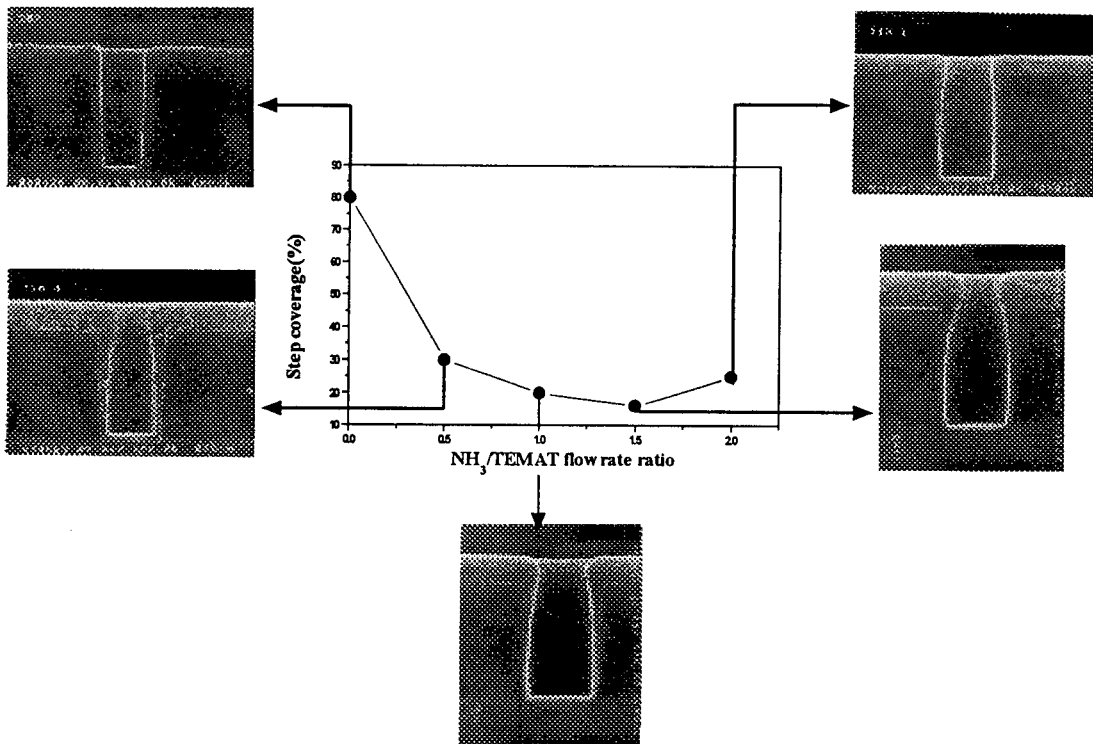


Fig. 8. Effects of NH₃/TEMAT flow rate ratio on conformality.

사하고, XRD 분석에 의하면 박막의 결정성이 증가됨을 알 수 있었다. XPS 분석에 의하면 NH_3 첨가로 감소되는 탄소는 주로 organic carbon이고 metallic carbon은 계속적으로 존재하고 있었다. 이와같은 현상은 NH_3 가 TEMAT에 부착되어 효율적으로 N-ligand를 제거하지 못하면서 β -hydrogen activation에 의한 organometallic carbon이 형성되는 데 기인하는 것으로 판단된다. 결과적으로 NH_3 를 TEMAT 증착원에 첨가함으로써 박막의 치밀화, 결정성 향상, 불순물 감소등이 이루어지면서 비저항이 감소되는 $\text{TiN}_{x(x-1.0)}$ 의 조성을 가진 박막을 생성시켰다. 그러나 NH_3 첨가는 TEMAT와 NH_3 반응에 의하여 높은 sticking coefficient의 중간상을 생성시켜 도포성을 감소시키고 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구비 (96-0300-1601-3) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Eizenberg, K. Littau, S. Ghanayem, A. Mak, Y. Maeda, M. Chang, and A. K. Shinha, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 7 (1994).
2. R. Hegde, R. Fiordalice, E. Travis, and P. Tobin, *J. Vac. Technol.*, **B11**, 1287 (1993).
3. C. G. Faltermeier, C. Goldberg, M. Jones, A. Upham, A. Knorr, A. Ivanova, G. Peterson, and A. E. Kaloyeros, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (2), 676-683 (1998).
4. J. G. Lee, J. H. Kim, H. K. Shin, S. J. Park, S. J. Yun, G. H. Kim, 1996 *MRS. Symp. Proc.* **427**, Spring Meeting, San Francisco, CA, 371, 1996.
5. 김지용, 이재갑, 박상준, 신현국, 한국재료학회지, **7** (7), 576 (1997).
6. I. J. Raaijmaaker and R. C. Ellwanger in *Advanced Metallization for ULSI Applications*, edited by T. S. Cale and F. B. Pintchovski (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, 1993), 325 (1993).
7. J. T. Hillman, M. J. Rice Jr., D. W. Studiner, R. F. Foster, and R. W. Fiordalice, in the *Proceedings of the Ninth International VLSI Multilevel Interconnection Conference.*, 246-252 (1992).
8. H. K. Shin, H. J. Shin, J. G. Lee, S. W. Kang, and B. T. Ahn, *Chem. Mater.*, **9**, 76 (1997).
9. B. H. Weiller, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4975-4983 (1996).
10. B. H. Weiller, in the *Proceedings of the thirteenth international conference on Chemical Vapor Deposition*, edited by T. M. Besmann, M. D. Allendorf, McD. Robinson, and R. K. Ulrich, published by THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC, 10 South Main St., Pennington, NJ 08534-2896, 231-237 (1996).
11. Ivo J. Raaijamakers and J. Yang, *Applied Surface Science.*, **73**, 31-41 (1993).