

ALD법으로 증착한 TiN막의 특성

김재범 · 홍현석 · 오기영* · 이종무†

인하대학교 공과대학 재료공학부, *주성엔지니어링
(논문접수일 : 2002년 5월 24일)

Physical Properties of TiN films grown by ALD

Jaebum Kim, Hyunseok Hong, Ki-Young Oh*, and Chongmu Lee†

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-75, Korea

**Jusung Engineering Co. Ltd, 49 Neungpyeong-Ri, Opo-Eup, Kwangju-Si, Kyunggi-Do 464-890, Korea*

(Received May 24, 2002)

요 약

본 연구에서는 $TiCl_4$ 과 NH_3 을 이용하여 atomic layer deposition(ALD)법으로 TiN막을 증착한 후, 그 막의 특성에 관하여 조사하였다. 최적 공정조건에서 TiN막의 성장률은 cycle당 두께가 약 0.6 Å인 것으로 나타났고, 비저항은 반응온도 구간에서 200~350 $\mu\Omega\text{cm}$ 수준으로 낮게 얻어졌다. XRD 분석결과 TiN-ALD 온도구간에서 TiN막이 결정화되었음을 알 수 있었다. AES 분석결과 Cl 불순물의 함량이 거의 없는 상태(<1 at%)로 나타났고, TiN막에서의 Ti:N비가 1:1인 것으로 보아 거의 균일하게 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 SEM관찰로 Aspect ratio 10:1의 trench 내에 형성된 TiN막의 스텝·커버리지는 극히 우수함을 알 수 있었다.

Abstract

The physical properties of the TiN films deposited by ALD using $TiCl_4$ and NH_3 have been investigated. The TiN deposition rate is ~ 0.6 Å under an optimum deposition condition and the resistivity of the TiN films is 200~350 $\mu\Omega\text{cm}$. According to the XRD analysis results TiN films are crystallized in the ALD process window. AES analysis results show that the Cl impurity concentration in the TiN films is lower than 1 at% and that the atomic ratio of the TiN films is 1:1. Also it is found by SEM observation that the step coverage of the TiN films on which TiN films with trenches the aspect ratio of which is 10:1 is excellent.

1. 서 론

최근 반도체 디바이스의 고집적화에 따라 반도체·집적회로의 구조가 다층배선구조로 바뀌면서 확산방지막 재료에 대한 관심이 집중되었다. 우수한 재료적 특성을 가지고 있는 TiN 박막은 ULSI에서 낮은 비저항, 높은 용융점, 열적안정성과 좋은 접착력 때문에 Al, Cu의 배선에서 확산방지막으로 널리 사용되고 있다 [1,2].

그동안 TiN막의 증착방법으로 sputtering이 널리 사용되어 왔다 [3]. 그러나 sputtering법은 500°C 이하의 저온에서 증착이 가능하며 증착속도가 빠르지만, 복잡한 형상이나 aspect ratio가 큰 contact/via hole을 가진 초고집적회로에는 step coverage 특성이 나빠 사용하기 어렵다. 대부분의 소자제조 공정에서는 엄격한 conformality가 요구 되고있기 때문에 step coverage가 상대적으로 우수한 CVD법이 활발히 연구되어 왔다. CVD법의 종류에는 기본적으로

† E-mail : cmlee@inha.ac.kr

PECVD, LPCVD, APCVD 등이 있는데 [4-6]. 이러한 일반적인 CVD법들을 ULSI제조에 적용하는데에는 몇 가지 문제점들이 있다 [7,8]. 예를 들어, LPCVD 법은 $TiCl_4$ 와 NH_3 간의 반응에 의하여 TiN막이 증착되는데, $600^\circ C$ 이상의 높은 증착온도가 요구되므로 다층금속배선공정에서는 적용하기 어려운 문제가 있다. 반대로, 증착온도 $600^\circ C$ 이하인 경우는 박막내에 Cl과 같은 불순물의 함유 등으로 인해 심각한 신뢰성 문제가 발생된다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 유기금속소스(TDMAT, TDEAT, TEMAT)를 이용하여 TiN막을 증착하는 MOCVD법이 널리 이용되고 있는데, MOCVD법의 경우 증착온도가 $450^\circ C$ 이하로 낮고, 손쉽게 박막을 형성할 수 있는 장점이 있다 [9-11]. 학계에 보고된 바에 의하면 TiN-MOCVD의 경우 수율 개선 효과가 훨씬 더 높았다고 한다. 그러나 비저항값($>500 \mu\Omega cm$)이 높고 TiN 박막 내에서 C, O 등의 불순물 농도가 높은 단점이 있다 [11]. 이러한 불순물은 확산방지막으로서의 성능을 저하시키므로 최근에는 불순물의 오염이 적고, 비저항이 낮으며 aspect ratio가 매우 높은 trench에서의 step coverage가 우수한 특성을 갖는 새로운 TiN막 증착 방법인 ALD(atomic layer deposition)법이 활발히 연구되고 있다.

최근보고에 의하면 ALD-TiN 프로세스를 다른 증착법들과 비교할 때, ALD의 경우 trench 구조의 깊이가 $7.25 \mu m$ 일 때 막의 조성이 균일하고 기판의 step coverage가 완전하여 사실상 100% conformality를 입증하고 있다 [12]. 또한, 데이터 저장용량이 기가급 고집적 반도체와 $0.1 \mu m$ 이하의 미세회로공정 기술 등장으로 인해 ALD법이 더욱 확산될 전망이다. 반도체 집적도가 높아지고 회로선폭이 좁아질수록 trench나 via hole의 모양이 깊고 좁아져 기존의 CVD장치로는 step coverage를 높이는 데 한계가 있기 때문이다.

ALD법은 기존의 CVD법과는 달리 소스와 반응물을 시분할로 주입함으로써 서로간의 기상반응을 억제하여 표면에서 제한된 반응을 유도한다. 따라서 기상반응으로 인한 particle의 발생이 억제되고 소스의 양과는 무관하게 원자층 단위로 막이 증착된다. 그러므로 ALD법은 기존의 증착방법들에 비해 자기제한적(self-limiting) 반응특성을 가지고 있어

매우 얇은 막을 형성할 수 있으며, 대면적화, 저온공정, 우수한 step coverage 특성과 우수한 두께 uniformity 특성을 갖고, 불순물이나 particle 등의 유입을 방지할 수 있는 것으로 알려져 있다 [12-14]. 뿐만아니라, ALD법은 박막의 화학적 조성을 정확히 제어할 수 있으므로 순도가 높은 박막을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 ALD를 이용하여 원자층 고품위 저온막(atomic layer conformal low-temperature films)을 얻는 것이 가능한지를 평가하고 $TiCl_4-NH_3$ 계 공정의 증착온도를 낮추어, 낮은 비저항성과 확산방지막으로서 박막의 물성을 약화시키는 Cl이 감소된 우수한 특성을 보이는 TiN 박막을 증착하고자 한다.

2. 실험방법

P형(100)Si 8 inch 웨이퍼 표면에 LPCVD법으로 다결정 Si막을 두껍게 증착하고 aspect ratio가 10:1인 trench를 패터화한 다음 TiN막을 증착하였다. 반응기체로는 $TiCl_4$ 과 NH_3 을 각각 사용하여 TiN막을 증착하였다. $TiCl_4$ 기체는 상온에서 액체 상태이며, 5 mm Hg, $15^\circ C$ 에서 증발하는 특성을 가지고 있어 carrier gas를 필요로 하지 않는다. Purging Gas로는 고순도의 Ar 가스를 사용하였다. 기판 아래에는 히터를 설치하여 기판을 가열할 수 있게 하였다.

공정조건으로 TiN-ALD의 공정이 가능한 온도범위(temperature window)를 알기 위해 기 보고된 온도 구간인 $400^\circ C \sim 500^\circ C$ 에서 주로 실험하였다 [15]. 공정압력은 500~2000 mTorr로 유지시켰다. 각 공정매개변수 등 실험조건을 표 1에 나타내었다.

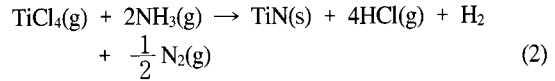
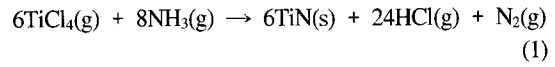
ALD법에 의해 증착된 TiN 박막의 특성을 알아보기 위해 다음과 같은 분석을 실시하였다. 증착된 막의 두께는 ellipsometer를 사용하여 wafer 한 장에 9 point를 측정하여 계산하였고, 막내의 Cl 오염의 정도를 알기 위한 성분분석으로는 AES분석법을 이용하였다. XRD분석을 사용하여 박막의 결정성을 확인하였고, AFM분석에 의하여 CVD법과 ALD법으로 제작된 각각의 TiN막의 표면형태를 비교하였다. TiN막의 비저항은 4 point probe를 이용하여 측정하였다. Aspect ratio가 10:1인 contact hole들이 형성되어 있는 웨이퍼 위에 TiN막을 증착한 후 SEM을 이용하여 TiN막의 스텝 커버리지를 관찰하였다.

Table 1. Experimental condition

Parameter	Condition
Ti source	TiCl ₄
N source	NH ₃
Purging Gas	Ar
Pumping pressure	500~2000 mtorr
Substrate	P-type (100)Si wafer
Process temperature	400-500°C

3. 결과 및 고찰

ALD공정에서는 각 반응물을 주기적 공급하는 단계와 purging 단계가 반복됨으로써 박막의 형성이 이루어진다. 반응가스로 TiCl₄과 NH₃를 사용하였을 때 화학적 상호교환에 의하여 TiN막이 형성된다는 것은 이미 잘 알려져 있다 [16]. TiCl₄를 주입하여 기판에 흡착하여 물리적인 결합을 형성한다. 반응로에 남은 TiCl₄를 Ar으로 purge 시키고, NH₃ 가스를 주입하면 이 NH₃가 표면에 있던 TiCl₄와 화학반응을 일으켜 흡착됨으로써 TiN막이 형성된 다음 다시 Ar purge를 통하여 남아있던 잔류물들이 제거되게 된다. 이 네 단계를 한 cycle로 하여 반복 실시하였다. 그림 1에서는 반응가스와 Ar 펄스가 시분할로 주입되는 형태를 보여주고 있다. ALD 법에 의한 TiN의 생성반응은 다음 식 (1)과 (2)로 표현될 수 있다 [17].



ALD의 가장 중요한 변수중의 하나인 증착온도는 TiCl₄이 기판에서 흡착이 가능하고, 주입된 NH₃와 제한된 표면 반응을 일으켜 ALD mechanism을 활성화시킬 수 있을 정도로 높아야 한다. 그림 2는 TiN-ALD법의 반응온도 구간을 조사하기 위해 증착온도가 막의 두께에 미치는 영향을 알아보았다. 일반적으로, ALD 반응이 가능한 온도구간(temperature window)은 400°C ~ 500°C이다. 이 온도구간에서는 온도에 무관하게 증착속도가 일정하게 유지된다. 그림 3은 온도에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것으로 400°C 이하의 온도구간에서 증착된 막 보다 400°C ~ 500°C 온도구간에서 증착된 막의 비저항 (200~350 μΩcm)이 더욱 우수하게 나타났다. 이것은 400°C ~ 500°C 온도구간일 때 전기적 특성이 향상됨을 의미한다. 일반적으로 TiN막은 형성조건에 따라 비저항값이 다르게 나타나는데, 이것은 박막 내의 불순물, 막두께, 미세구조, 조성비등의 영향을 받는다. Hedge 등은 TiN막이 기판의 온도가 고온(>600°C)에서 형성할 때보다 저온(>400°C)에서 형성할 때 평균결정립의 크기가 약 50%로 증가하고 비저항이 감소됨을 보고하였다 [20]. 따라서 ALD법에 의하여 형성되는 TiN막은 400°C ~ 500°C의 온도

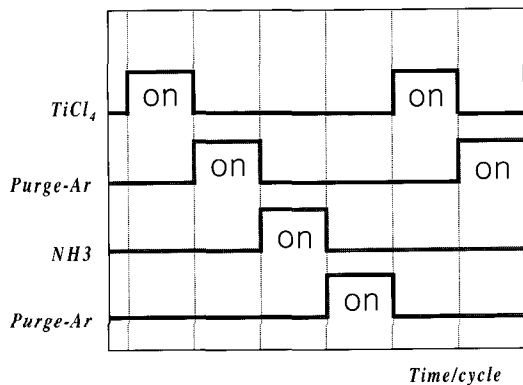


Fig. 1. Reaction purging sequence corresponding to each growth cycle. Source gases are TiCl₄, and NH₃, Ar purging gas.

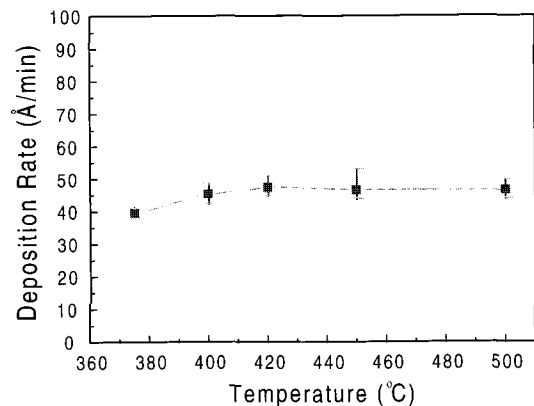


Fig. 2. The deposition rate of the TiN film as a function of the substrate temperature.

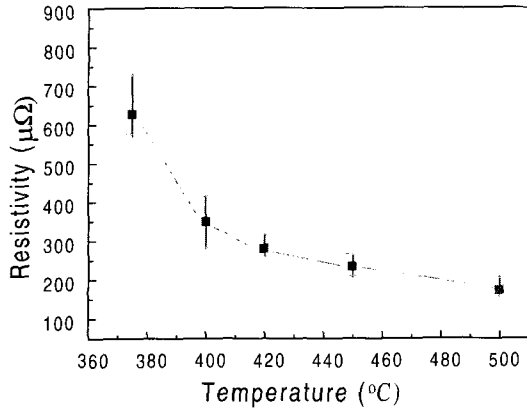


Fig. 3. The resistivity of the TiN film as a function of the substrate temperature.

구간이 될 때 전기적 특성이 우수한 양질의 박막이 형성됨을 알 수 있다.

그림 4는 cycle 수의 증가에 따른 막두께의 변화를 나타낸 것이다. 이때 공정조건은 증착온도 400°C였다. 막의 성장율은 250 cycle에 150 nm의 두께가 얻어졌으므로, cycle당 약 ~0.6 Å인 것으로 나타났다. 또한, 이 그림으로부터 박막두께와 막 성장 cycle 회수는 서로 직선적인 비례 관계를 가짐을 알 수 있다. 막 두께의 직선적 증가 경향은 ALD법의 특징인 균일한 증착을 의미한다 [21,22].

그림 5는 TiN 박막의 형성조건에 따른 결정구조는 XRD 측정으로 조사하였다. 그림 5는 기판의 온도를 375°C, 400°C, 500°C으로 변화하면서 측정한 XRD 스펙트럼이다. 2θ 가 36.6°에서의 피크는 (111)TiN

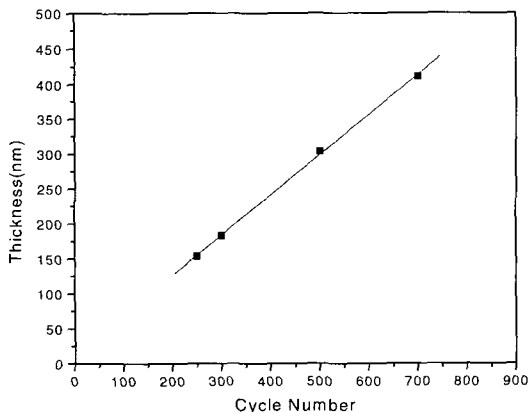


Fig. 4. The TiN film thickness as a function of the cycle number at 400°C

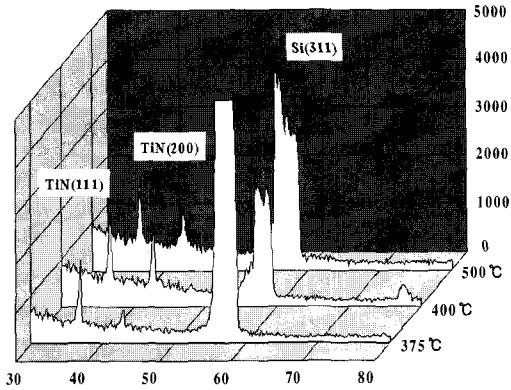


Fig. 5. The XRD patterns of the TiN film deposited at substrate temperatures of 375°C, 400°C, 500°C.

면에 대한 회절 피크로서 모든 온도에서 동일하게 나타났다. 2θ 가 41.4°인 피크는 (200)TiN면에 대한 회절 피크로서 375°C에서는 약한 피크가 관측되었으나, 기판 온도가 증가할수록 더욱 강한 강도를 갖는 피크가 관찰되었다. 또한 375°C에서 Si의 피크가 큰 반면 (200)TiN면의 피크는 400°C~500°C의 (200)TiN 피크보다 상대적으로 작은 이유는 낮은 기판온도로 인하여 TiN을 형성할 수 있는 열적 구동력이 부족하기 때문이라 생각된다 [18]. 기판의 온도가 400°C~500°C에서의 (200)TiN 피크는 큰 변화 없이 일정하게 유지된 것으로 보아 ALD법에 의하여 형성되는 TiN박막의 증착온도조건에 적합하다고 생각된다. 모든 TiN막에서 (111), (200)면의 피크가 나타난 것으로 보아 ALD 온도구간에서 TiN막이 다결정화로 형성되었음을 알 수 있다 [19].

한편, 확산방지막을 미세구조에 따라 나누면 다결정 방지막 그리고 비정질 방지막으로 나눌 수 있는데, 비정질 방지막의 경우 확산경로로 이용되는 결정립계가 없으므로 확산방지로서 유용할 수 있다. 그러나 공정과정에서 온도가 높아짐에 따라 결정화되어 다결정 박막이 되면 결정립계가 확산경로로 작용하게 되고, 또한 비정질의 경우 반응성이 크고, 열적응력, 전도성등의 조건을 만족하지 못하므로 최적의 확산방지막이라 할 수 없다. 반면 결정질 확산방지막인 TiN의 경우 결정성이 커 매우 치밀한 조직을 얻으므로 공정중의 높은 온도에서도 열적 안정성이 우수하고, 비저항이 낮으며, 접착력이 좋아 확산방지막으로 널리 사용되고 있다 [1,2].

ALD법으로 증착한 TiN막의 특성

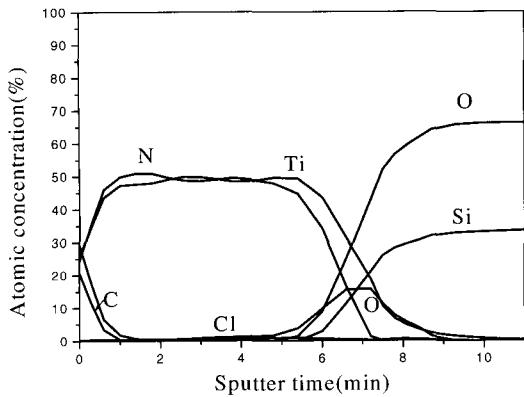


Fig. 6. The AES depth profiles of the TiN film deposited by ALD

화학조성과 불순물의 함량을 알기 위해 AES 분석을 실시하였다. 그림 6은 400°C에서 증착된 ALD-TiN막의 AES depth profile이다. 최적의 공정조건에서 TiN막의 Ti:N 비가 1:1인 것으로 보아 거의 균일하게 형성되었음을 알 수 있다. Ti와 N은 화학양론 비적인 결합을 이루어 열적, 화학적으로 매우 안정적인 상(phase)을 유지할 것으로 생각된다. Cl의 함량은 1 at% 이내로 일반 CVD(2~6 at%) 보다 더 낮은 수치를 보여준다. 이러한 결과는 ALD법의 특징인 Ar purge에 기인하는 것으로 보인다. Ar을 purge하지 않는 CVD법보다 박막형성에 더 좋은 영향을 주고 있음을 알 수 있다. Cl의 불순물 함량을 더욱 자세히 알아보기 위해 XPS depth profile 분석을 통하여 CVD법과 ALD법으로 증착된 TiN막의 Cl의

불순물 함량을 서로 비교하였다(그림 7 참조). CVD법과 ALD법을 사용하여 증착한 막내에서의 Cl의 불순물 함량은 각각 1.23 at%와 0.38 at%를 나타냈다. 즉, CVD법을 사용할 때 보다 ALD법을 사용할 때 불순물 Cl의 함량이 더욱 낮은 것이다. 이것은 ALD법의 특징인 가스분리공급, 표면제한반응과 purge공정을 삽입함으로써 기상반응에 의한 입자생성이 억제된 상황에서 박막이 증착되었기 때문에 더욱 향상되고 안정된 막이 나온 것으로 사료된다.

그림 7은 TiN막에 대한 CVD법과 ALD법에 의해 각각 제조된 박막의 AFM 3차원 이미징이다. ALD의 경우 박막의 표면상태는 CVD에 비해 더욱 조밀하게 되어 있다. 또한, ALD의 경우는 표면 거칠기(RMS)가 3.14 Å이고 CVD의 경우는 보다 높은 7.43 Å이 나왔다. 표면형태와 거칠기 값을 통해 ALD로부터 얻은 TiN막질이 CVD로부터 얻은 것 보다 더욱 좋음을 알 수 있다.

그림 8은 TiN막의 step coverage 특성을 보여주는 SEM 사진이다. Aspect ratio가 10:1인 contact hole들이 형성되어 있는 웨이퍼 표면에 성장시킨 TiN막을 SEM으로 관찰한 것인데, 거의 100%에 가까운 우수한 step coverage가 얻어 졌음을 알 수 있다. 이것은 $TiCl_4-NH_3$ 의 ALD mechanism에 의한 완벽한 표면제한 반응의 결과로 볼 수 있다. 따라서 contact hole의 크기 감소와 aspect ratio의 증가가 심화되는 초고집적회로의 금속배선 공정에서 ALD를 이용하여 증착한 경우가 다른 증착기구에 비해 매우 우수함을 알 수 있다.

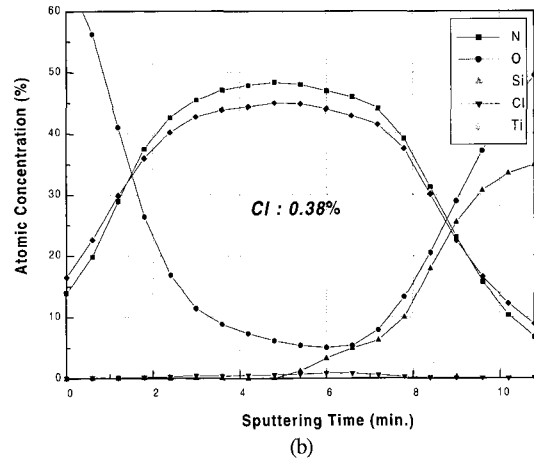
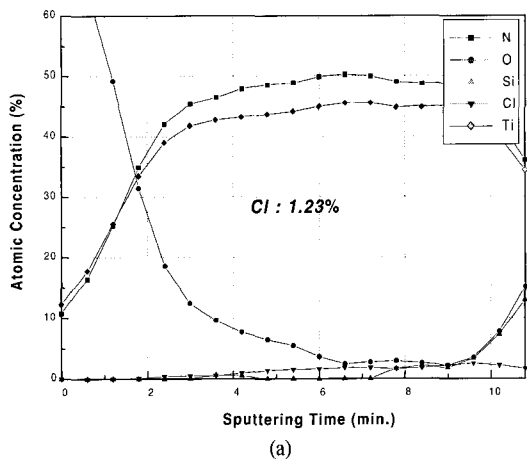


Fig. 7. XPS depth profile for the TiN film deposited by ALD: (a) TiN-CVD and (b) TiN-ALD.

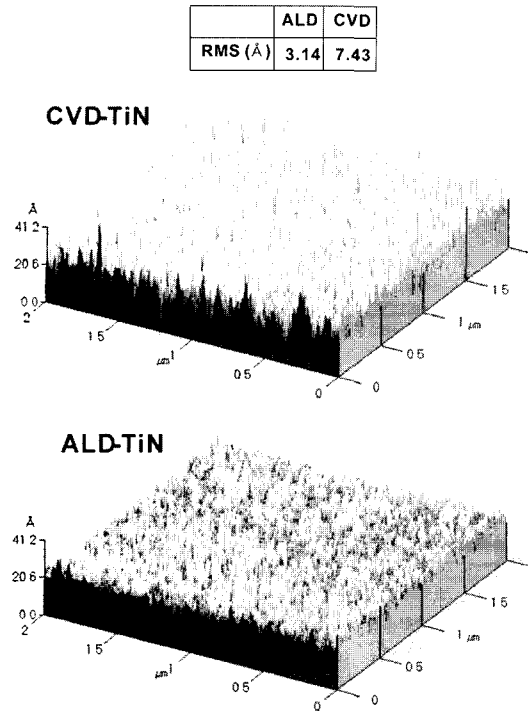


Fig. 8. Three-dimensional AFM images and RMS roughness of the TiN film.

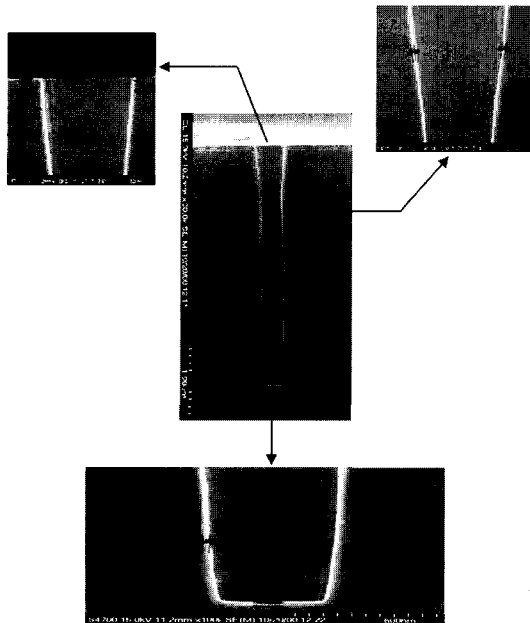


Fig. 9. Conformality of the TiN film deposited on the Si wafer with trenches the aspect ratio of which is 10:1 at a temperature of 400°C.

4. 결 론

본 실험에서는 $TiCl_4$ 와 NH_3 를 사용하여 TiN박막을 제조하였다. 적정반응온도 구간은 $400^\circ C \sim 500^\circ C$ 이고, 최적공정온도인 $400^\circ C$ 에서 증착시킨 TiN막의 성장률은 cycle당 두께가 약 $\sim 0.6 \text{ \AA}$ 인 것으로 나타났다. 비저항 측정결과 반응온도 구간에서 $200 \sim 350 \mu\Omega \text{ cm}$ 으로 전기적 특성이 향상되었음을 확인하였다. 한편, ULSI에서 필요로 하는 step coverage와 불순물이 없는 고품위 박막을 얻기 위해 노력하였다. 그 결과 다른 논문에서 볼 수 없었던 aspect ratio 10:1인 contact hole에 100%에 가까운 step coverage를 얻었으며, CVD와 비교하여 RMS값이 3.14 \AA 인 박막을 얻을 수 있었다. 또한 AES 측정결과 불순물(Cl)의 함량을 최소로 줄여 보다 좋은 양질의 박막임을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] G. I. Grigorov, K. G. Grigorov, M. Stoyanova, J. L. Vignes, J. P. Langeron and P. Denjean, Appl. Phys. A **57**, 195 (1993).
- [2] Rama I. Hedge, Appl. Phys. Lett. **62**, 2326 (1993).
- [3] F. Cerio, J. Drewery, E. Huang, and G. Reynolds, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1863 (1998).
- [4] H. R. Stock and P. Mayr : Proc. 10th Int. Conf. on CVD, Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1979)
- [5] K. Kitahama, K. Hirata, H. Nakamatsu, S. Kawai, N. Fujimori, T. Imai, H. Yoshino, and A. Doi, Appl. Phys. Lett. **49**, 634 (1986).
- [6] K. Ishihara, K. Yamazaki, H. Hamada, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2103 (1990).
- [7] J. C. Hu, T. C. Chang, L. J. Chen, Y. L. yang, and C. Y. Chang, Thin Solid Films **332**, 423 (1998).
- [8] C. Faltermeier *et al.*, J. Electrochem. Soc. **144**, 1002 (1997).
- [9] D. H. Kim, J. J. Kim, J. W. Park, and J. J. Kim, J. Electrochem. Soc. **143**, L188 (1996)
- [10] J. T. Hillman, M. J. Rice, Jr., D. W. Studiner, R. F. Foster, and R. W. Fiordalice, VMIC Conference 1992, p.246 (unpublished).

- [11] S. H. Kim, D. S. Chung, K. C. park, K. B. Kim, and S. H. Min, J. Electrochem. Soc. **146**, 1455 (1999).
- [12] Alexander E. Braun, Semiconductor International (October, 2001)
- [13] T. Suntola, Thin Solid Films **216**, 84 (1992).
- [14] T. Suntola, J. Antson, A. Pakkala, S. Lindfors, SID 80 Dig. **11**, 109 (1980).
- [15] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan, S.O. Saied, Appl. Surf. Sci. **84**, 357 (1995).
- [16] M. Ritala, *et al.*, J. Electrochem. Soc. **142**, (8) 2731 (1995).
- [17] M. Ritala, *et al.*, Appl. Sur. Sci. **120**, 199 (1997).
- [18] 민재식, 손영웅, 강원구, 강상원, 한국재료학회지 **8**(5), 377-395 (1998).
- [19] Chi-Kyu Choi *et al.*, J. of Korean Vac. Soc. **6**(3), 255 (1997).
- [20] R. I. Hegde, R. W. Fioralice, E. O. Travis and P. J. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. B **11** (4), 1287 (1993).
- [21] T. Suntola and M. J. Antson, U.S Patent No. 4, 058, 430 (1997).
- [22] G. Eres, Appl. Phys. Lett. **67**, 1727 (1995).