

논문 17-2-5

## NH<sub>3</sub> 분위기에서 Ti 질화에 의한 TiN 형성

### Formation of TiN by Ti Nitridation in NH<sub>3</sub> Ambient

이근우<sup>1,a</sup>, 박수진<sup>1</sup>, 유정주<sup>1</sup>, 권영호<sup>1</sup>, 김주연<sup>2</sup>, 전형탁<sup>2</sup>, 배규식<sup>1</sup>  
(Keun-Woo Lee<sup>1,a</sup>, Soo-Jin Park<sup>1</sup>, Jung-Joo You<sup>1</sup>, Young-Ho Kwon<sup>1</sup>, Ju-Youn Kim<sup>2</sup>,  
Hyeong-Tag Jeon<sup>2</sup>, and Kyoo-Sik Bae<sup>1</sup>)

#### Abstract

This study attempts to form a TiN barrier layer against Cu diffusion by the easier and more convenient method. In this new approach, Ti was sputter-deposited, and nitrided by heat-treating in the NH<sub>3</sub> ambient. Sheet resistance of as-deposited Ti was 20 Ω/□, but increased to 195 Ω/□ after the heat-treatment at 300°C, and lowered to 120 Ω/□ after the heat-treatment at 500°C, and 600°C. AES results for these thin films confirmed that the atomic ratio of Ti and N was close to 1:1 at or above 400°C heat-treatment. However, it was also found that excessive oxygen was contained in the TiN layer. To examine the barrier property against Cu diffusion, 100nm Cu was deposited on the TiN layer and then annealed at 400°C for 40 min.. Cu remained at the surface without diffusing into the Si layer.

**Key Words** : TiN, Diffusion barrier, Nitridation, NH<sub>3</sub> ambient

#### 1. 서론

ULSI회로에서 지속적으로 진행되고 있는 소자 크기의 감소는 집적도를 계속적으로 증가시킬 뿐만 아니라, 소자의 전기적인 속도도 크게 증가시키고 있다. 그러나 소자의 집적도가 증가함에 따라 현저히 나타나는 배선폭의 감소는 RC 지연시간(RC time delay)을 크게 증가시키면서, 소자의 미세화에서 얻어지는 전기적 성능의 향상을 크게 감소시키고 있다[1,2]. 또한 줄어드는 Al 금속배선 면적은 전류밀도의 증가를 야기시키면서 전자이동(electromigration, EM)과 응력이동(stressmigration, SM)등의 문제를 크게 나타내고 있다. 이와 같은 금속배선 개발의 문제를 해결하기 위하여 Al 보다

는 낮은 비저항 값을 가지면서 보다 높은 전하이동에 대한 저항성을 보이는 Cu 배선 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 Cu는 건식식각에 의한 patterning 공정의 어려운 점을 갖고 있으며, 또한 비교적 낮은 온도에서도 Si 및 SiO<sub>2</sub>으로의 확산이 매우 빠르게 진행되는 것이[3] 현 공정에서 문제점으로 나타나고 있다. 이로 인한 해결방안으로 현재 차세대 집적회로에서 사용되고 있는 급속 배선인 Cu의 patterning 공정은 CMP(chemical mechanical polishing)를 이용한 상감공정(damascene process)이 적용되어지고 있다. 그리고 Cu의 Si이나 SiO<sub>2</sub>으로의 확산을 방지하기 위하여 화학적으로 안정성을 보이는 확산방지막(diffusion barrier layer)을 증착하여 Cu의 확산을 억제시키는 연구가 이루어지고 있다[4,5]. 이에 선행되어진 확산방지막의 재료로는 Ti, Ta, W 또는 이원계 비정질 질화물인 TiN, TaN, WN 그리고 삼원계 비정질 질화물인 Ti-Si-N, Ta-Si-N, W-B-N등으로 나타나고 있으며, 질화물을 다층으로 적층[6]하여 확산방지막으로 사용한 연구도 보고된 바 있다.

1. 수원대학교 전자재료공학과  
(경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2)  
2. 한양대학교 재료공학부  
a. Corresponding Author : lkw0219@hanmail.net  
접수일자 : 2003. 7. 24  
1차 심사 : 2003. 8. 12  
심사완료 : 2003. 10. 24

특히, 확산방지막으로 널리 쓰이는 TiN과 TaN 같은 질화막은 화학적으로 매우 안정하여 PVD, CVD, ALD 등의 방법으로 증착하는 공정이 널리 연구·활용되고 있다[7]. PVD의 하나로 알려진 스퍼터(sputter)법은 가장 편리한 증착 방법이지만 하지만 고진공을 사용하여야 하고 단차도포성(step coverage)이 좋지 않다. 또한 CVD는 우수한 단차도포성을 나타내지만 반응소스들의 의해 박막 내 불순물이 많아지고 화학조성의 조절이 쉽지 않다. 기존의 방식으로 증착하는 TiN막 형성 방법과는 달리 본 연구는 PVD와 CVD의 장점만을 선택하여 확산방지막을 형성시켰다. Ti을 스퍼터링으로 쉽고 간단하게 기판 위에 증착한 후 열처리 시 NH<sub>3</sub> 가스를 흘려 보내어 Ti 질화를 시킨다. 이러한 간단한 방법으로 특성이 우수한 Cu 확산방지막인 TiN이 형성되어진다. 이와 같은 방법은 Cu-Ti 합금에 TiN 표면 보호층을 만들거나[8], 차세대 반도체 소자의 게이트 유전막으로 oxynitride를 형성할 때[9] 이미 활용되고 있으나, Cu 확산방지막으로의 적용은 아직 시도된 바 없다.

본 연구는 Ti을 증착한 후 NH<sub>3</sub> 분위기에서 TiN을 형성시킬 때 최적의 열처리 조건과 그에 따른 문제점, 그리고 Cu 확산방지막으로의 적용 가능성에 대한 기초 자료를 얻기 위한 목적으로 수행되었다.

## 2. 실험

기판으로는 비저항이 5~10Ω·cm인 4-inch n-type(100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘기판을 10% HF 수용액에 침지시켜 10분 동안 자연산화막을 제거하고 증류수로 세정한 후, d.c. 스퍼터를 이용하여 Ti를 20nm 및 40nm 두께로 증착시켰다. 증착 시 Ti는 99.99% 순도의 타겟을 사용하였으며, 초기진공도 8.0x10<sup>-7</sup> torr에서 시작하였고, 유입된 Ar의 조건은 5 mTorr, 100 sccm에서 증착이 이루어졌다. d.c. 스퍼터를 이용하여 증착시킨 Ti 시편을 일정한 크기로 0.5x0.5cm으로 절단하였다. 이러한 시편들을 초음파세척기를 이용하여 각각 아세톤 5분, IPA 5분, 증류수 5분 동안 세척하였으며 관상로(furnace)에 장입한 후 300~600℃에서 NH<sub>3</sub> 가스를 30분(NH<sub>3</sub>, 100 ml/min.)동안 유입시키면서 열처리를 하였다. 이때 불순물의 유입을 방지하기 위해 열처리 전후 약 10분 간 N<sub>2</sub> purging을 실시하였다. NH<sub>3</sub> 분위기에서 형성된 TiN막의 특성

을 비교 분석하기 위하여 d.c. 스퍼터로 TiN을 20nm 증착 한 시편 또한 준비하였다. Cu 확산방지 특성을 분석하기 위하여, NH<sub>3</sub> 분위기에서 열처리를 한 후 형성된 TiN막의 시편을 d.c. 스퍼터를 이용하여 같은 조건 하에서 Cu를 100nm 증착하였다. 그리고 관상로에서 N<sub>2</sub>가스를 흘려 보내면서 400℃에서 40분간 열처리를 하였으며, 이러한 열처리 온도의 선택은 대부분의 DRAM 후속열처리 공정이 400℃ 이하에서 이루어지기 때문이었다.

NH<sub>3</sub> 분위기에서 열처리 한 시편의 분석은 four point probe를 이용하여 면저항의 변화를 측정하였고, 시편의 상분석과 표면 및 단면 미세구조는 glancing angle XRD(X-ray diffraction)와 FESEM(field effect scanning electron microscopy)으로 관찰하였다. 또한, AES(auger electron microscopy)에 의해 시편의 깊이에 따른 화학 조성의 성분변화를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 d.c. 스퍼터로 20nm의 Ti을 증착하고 NH<sub>3</sub> 분위기에서 300~600℃에서 30분 간 열처리 한 시편의 면저항값 변화를 나타낸 것이다. 비교하기 위하여 20nm의 TiN를 증착한 시편의 면저항값을 함께 나타내었다. 열처리하기 전 증착된 Ti의 면저항은 20 Ω/□이었으나, NH<sub>3</sub> 분위기에서 열처리 시 급격히 증가하여 300℃에서 가장 높은 면저항값(195 Ω/□)을 나타내었고, 그 후 점점 낮아져 500 및 600℃에서는 약 120 Ω/□을 유지하였다. 한편, TiN을 증착한 시편의 면저항 값은 170 Ω/□을 나타내었다. NH<sub>3</sub> 분위기 열처리에 의해 면저항의 증가와 d.c. 스퍼터로 증착한 TiN의 면저항값과 유사한 값을 나타낸다. 그리고 NH<sub>3</sub> 분위기에서의 열처리 시 AES(그림 3) 분석에서 보듯이 Ti은 TiN로 변화하게 되며 이를 FESEM을 이용하여 500℃에서 30분 동안 열처리 전후의 시편단면을 관찰하였다. 이때 Ti만 증착된 박막의 두께는 19nm(그림 2(a))였으며, 열처리 후의 형성된 TiN두께는 24nm(그림 2(b))로 대략 5nm 정도 증가하였다. 그리고 열처리 전보다는 후의 결정립이 단면 관찰 결과 더욱 커짐을 확인할 수 있다. 또한 500℃에서 열처리한 후 두께를 24nm로 고려하였을 때 비저항은 대략 280 μΩ·cm으로 환산된다. 이는 산소가 함유된 TiN(O)의 비저항이 150~350 μΩ·cm으로 나타난 Alberti 등의 연구결과[10]와 유사하다.

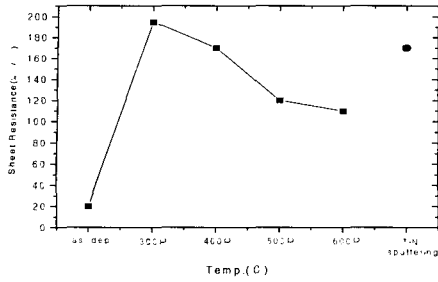


그림 1. 열처리 온도에 따른 면저항 값의 변화.  
 Fig. 1. Variation of sheet resistance as a function of the heat-treatment temperature.

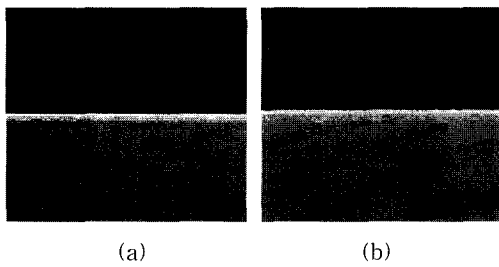
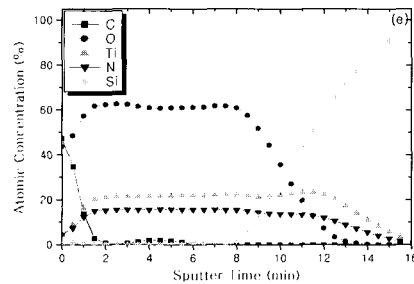
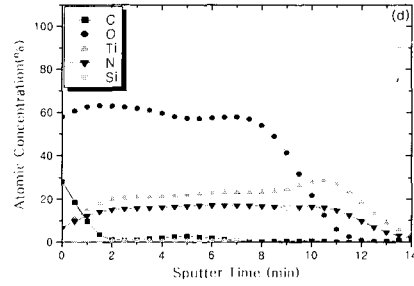
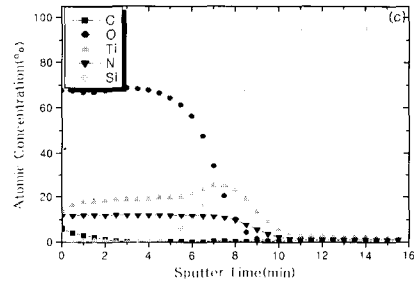
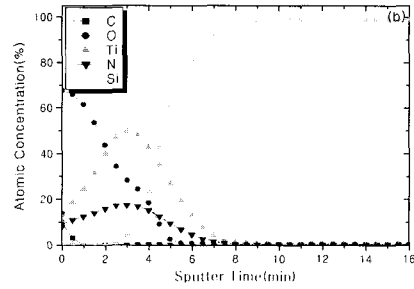
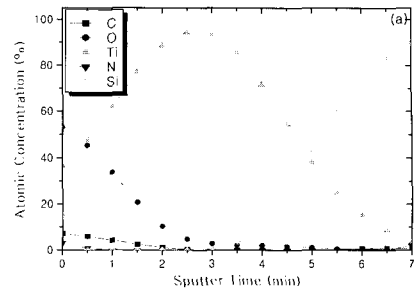


그림 2. Ti/Si의 (a) as-dep. 시편과 (b) NH<sub>3</sub> 분위기에서 500°C, 30분간 열처리한 시편의 FESEM 단면사진.

Fig. 2. FESEM cross-section micrographs of Ti/Si (a) as-dep. and (b) annealed at 500°C 30 min. in NH<sub>3</sub> ambient.

열처리 온도에 따른 AES 깊이로 따른 성분 분석한 결과를 그림 3에 나타내었다. 열처리 전의 as-dep. 상태(그림 3(a))에서도 상당량의 산소가 표면층에 포획되어 있으며, 그 결과 Ti는 깊이에 따라 균일하게 분포되지 않고 정상분포와 유사한 분포를 나타내고 있다. 300°C로 열처리한 경우(그림 3(b)) N의 in-diffusion과 더불어 산소 유입량도 증가하였다. 그러나, Ti의 깊이에 따른 분포는 아직도 불균일하며 N과의 조성비도 깊이에 따라 많은 차이를 보이고 있다. 그런데, 400°C에서 열처리하면(그림 3(c)) Ti와 N의 조성비가 균일해지고, 그 이상의 온도(그림 3(c)~(e))에서는 균일할 뿐 아니라 조성비가 1:1에 더욱 근접해졌다. 또한 400°C에서 최고값에 이르던 산소함유량은 500°C 이상에서는 약간 줄어드는 경향을 나타내었으나, 여전히 60%나 되었다. Ti 박막의 O/Ti 비율이 1.6이 되며 박막의 두께가 작을수록 Ti의 산소 고용도는 높은 것으로 보고된 바 있다[11].



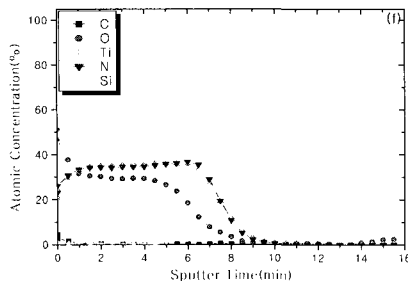


그림 3. Ti/Si의 (a) as-deposited 시편과 각각의 (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, (e) 600℃, 30분간 NH<sub>3</sub> 분위기에서 열처리 한 Ti/Si 시편 그리고 (f) d.c. sputter로 증착한 TiN 시편의 깊이에 따른 성분 분석.

Fig. 3. AES depth profile of Ti/Si specimens (a) as-deposited and after heat-treating for 30 min. at (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, and (e) 600℃ in NH<sub>3</sub> ambient and (f) TiN deposited by d.c. sputter, respectively.

따라서, 증착된 Ti이 NH<sub>3</sub>분위기에서 TiN로 변화하는 과정에서 상당량의 산소를 고용하는 것으로 판단된다. 이 과도한 산소로 인해 TiN 외에 TiO<sub>2</sub>같은 Ti 산화물도 표면층에 형성되었을 것으로 추정된다[11]. 또한 TiSi와 TiSi<sub>2</sub>의 형성온도가 각각 500℃ 및 600℃이므로 Si과의 계면에서 실리사이드의 형성도 가능하다. 이를 확인하기 위하여 glancing-angle XRD로 분석하였으나(그림 4), 500℃에서 열처리하거나(그림 4(a)), TiN를 증착한 경우에도(그림 4(b)) 기판(Si peak)외의 어떤 피크도 나타나지 않았다. 특히, TiN 피크도 나타나지 않았는데, 이는 TiN상이 형성되지 않았다고 보다는 Len[12] 등의 PVD TiN 연구에서와 같이 형성된 얇은 TiN막에 대한 XRD 분해능의 한계 때문으로 생각된다. 따라서, 계면에서 형성된 실리사이드도 그림 1의 면저항에 영향을 미칠 만큼 많은 양이 형성되지는 않은 것으로 생각된다. 한편, TiN을 증착한 시편(그림 3(f))의 Ti와 N의 조성비는 정확히 1:1을 나타내었으며 산소 함유량은 30%이었다. TiN에 유입된 산소는 TiN의 확산방지 특성을 향상시키기 때문[10]에 약 10% 정도의 산소 유입은 필요하지만 60%나 되는 유입량은 과도하며, 따라서 진공로에서 NH<sub>3</sub>를 주입하는 등의 개선된 방법을 통해 산소 유입량을 조절하는 방안이 강구되어야 할 것으로 판단된다.

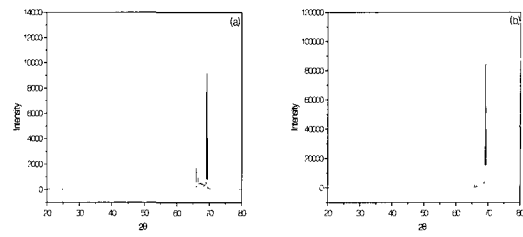


그림 4. (a) 500℃, 30분간 NH<sub>3</sub> 분위기에서 열처리 한 Ti/Si 시편과 (b) d.c. sputter로 증착한 TiN 시편의 XRD분석.

Fig. 4. Glancing angle XRD spectra of (a) Ti/Si specimens after heat-treating at 500℃ for 30min. in NH<sub>3</sub> ambient and (b) TiN deposited by d.c. sputter.

열처리에 따른 TiN의 형성을 간접적으로 확인하기 위하여 FESEM으로 시편의 표면을 관찰하였다. 그림 5에서 보는 것과 같이 300℃의 열처리(그림 5(a)) 시 주입되는 NH<sub>3</sub> 에서 nitrogen의 기판으로의 확산은 낮은 온도로 인하여 활발히 이루어지지 않아 TiN 형성이 미미하여 표면은 증착상태의 Ti층을 유지하고 있는 반면, 400℃(그림 5(b))에서는 TiN 결정립이 형성되면서 표면이 거칠어지고 500℃(그림 5(c))에서는 결정립이 더 커졌음을 알 수 있다. 한편, 스퍼터링으로 증착한 TiN의 경우(그림 5(d)) 매우 미세한 결정립이 형성되는 것으로 나타났는데, Len[12] 등의 연구에서는 결정립의 크기가 8nm이었다. NH<sub>3</sub> 분위기에서 형성한 TiN막의 Cu 확산방지 특성을 조사하기 위하여, 40nm의 Ti을 증착한 시편을 NH<sub>3</sub> 분위기에서 500℃, 30분간 열처리하여 TiN을 형성하고 그 위에 d.c. 스퍼터로 100nm 두께의 Cu를 증착하였다. 이 시편을 N<sub>2</sub> 분위기의 관상로에서 400℃에서 40분 열처리한 시편의 AES 분석 결과를 그림 6에 나타내었다. 약간의 Cu가 TiN층으로 확산되기는 하였으나, 대부분의 Cu는 표면층에 남아있어 TiN막이 효과적으로 확산방지 역할을 하였음을 확인할 수 있다. 한편, NH<sub>3</sub> 분위기에서 형성된 TiN층에 함유된 산소가 상당량 감소한 것으로 나타났는데, 이는 관상로에서 장시간의 열처리를 통해 산소가 out-diffusion한 것으로 생각된다. 따라서, 한 시간 이상의 장시간 열처리가 TiN층의 산소량을 줄이는 방안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

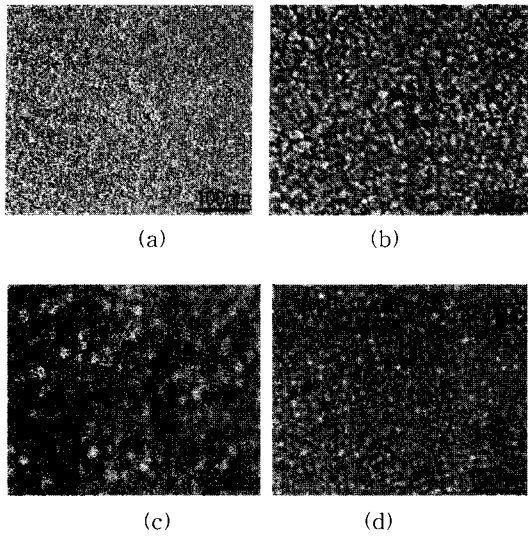


그림 5. 각각의 (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, 30분간 NH<sub>3</sub> 분위기에서 열처리 한 Ti/Si 시편과 (d) d.c. sputter로 증착한 TiN 시편의 FESEM 표면 사진.

Fig. 5. FESEM micrographs of Ti/Si specimens after heat-treating for 30min. at (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C in NH<sub>3</sub> ambient and (d) TiN deposited by d.c. sputter, respectively.

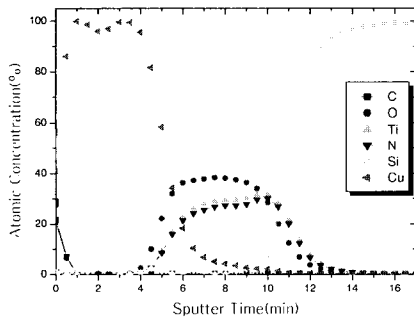


그림 6. 400°C에서 40분간 열처리 후 Cu/TiN/Si 시료의 깊이에 따른 성분 분석.

Fig. 6. AES depth profile of Cu/TiN/Si specimen after annealing at 400°C, for 40min.

#### 4. 결 론

Ti를 스퍼터링으로 증착하고 NH<sub>3</sub> 분위기에서 열처리하여 TiN의 형성을 시도하였다. 열처리하기 전 면저항은 20 Ω/□이었으나, 열처리 후 급격히 증가하여 300°C에서 가장 높은 면저항 값인 195 Ω/□, 그리고 500°C 및 600°C에서는 약간 감소하여 약 120 Ω/□을 나타내었다. 열처리 후 형성된 박막에 대한 AES분석을 한 결과, 400°C 이상의 온도에서 Ti와 N의 조성비가 1:1에 근접한 값으로 균일해져, TiN가 형성되었음을 나타내었다. 그러나, TiN층에 함유된 산소량이 과다하여 진공로에서 NH<sub>3</sub>를 주입한 후 열처리하거나, TiN을 형성한 후 장시간 열처리하여 산소를 out-diffusion 시키는 방안이 병행되어야 할 것으로 나타났다.

그리고, 형성한 TiN막 위에 d.c 스퍼터를 이용하여 100nm 두께의 Cu를 증착한 후 400°C, 40분 동안 열처리하였으며, 이때 대부분의 Cu는 표면층에 남아있어 TiN막이 효과적으로 Cu 확산을 방지하는 것으로 나타났다. 이상에서, NH<sub>3</sub> 분위기에서 간단한 방법으로도 TiN을 형성할 수 있으며, 또한 이러한 박막이 Cu에 대한 확산방지막으로 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지역대학 우수과학자 지원연구 (과제번호: R05-2000-000-00245-0(2002)) 비와 2002년도 서울대학교 반도체공동연구소의 공동시설이용지원 프로그램의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] A. S. Grove, "Physics and technology of semiconductor devices", Wiley, New York, p. 40, 1967.
- [2] 장성근, "구리 확산에 대한 Pt/Ti 및 Ni/Ti 확산방지막 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 16권, 2호, p. 97, 2003.
- [3] J. D. McBrayer, "Diffusion of metals in silicon dioxide", DARPA, MDA 901-82-k-0412, 1983.
- [4] H. Hirabayashi, H. Kaneko, N. hayasaka, M. Higuchi, Y. Mase, and J. Ooshima,

- “Extended Abstracts of 42nd Spring Meeting”, Tokai University, p. 811, 1995.
- [5] 이은주, 황응림, 오재응, 김정식, “MOCVD 방법으로 증착된 TaN 와 무전해도금된 Cu 박막 계면의 열적 안정성 연구”, 전기전자재료학회논문지, 11권 12호, p. 1091, 1998.
- [6] 김창조, 조병철, 김좌연, 윤의중, 이재갑, “Cu 와 Si 사이에서 확산방지막으로 사용하기 위한 TiN/Zr(N)/TiN 다층박막의 연구”, 전기전자재료학회논문지, 12권, 8호, p. 663, 1999.
- [7] D. J. Kim, Y. B. Jung, M.B. Lee, Y.H. Lee, and J.H. Lee, “Applicability of ALE TiN films as Cu/Si diffusion barriers”, Thin Solid Films, Vol. 372, No. 1-2, p. 276, 2000.
- [8] S. W. Russell, M. J. Rack, D. Adams, T. L. Alford, T. E. Levine, and M. Nastasi, “Titanium nitridation on copper surfaces”, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 7, p. 2349, 1996.
- [9] T. M. Pan, T. F. Lei, W. L. Yang, C. M. Cheng, and T. S. Chao, “High quality interpoly-oxynitride grown by NH<sub>3</sub> nitradation and N<sub>2</sub>O RTA treatment”, IEEE Trans. Electron Device Letters, Vol. EDL-22, No. 2, p. 68, 2002.
- [10] A. Alberti, S. Molonaro, F. La Via, C. Bongiorno, G. Ceriola, and S. Ravesi, “Correlation between microstructure control, density and diffusion barrier properties of TiN(O) films”, Microelectronic Engineering, Vol. 60, p. 81, 2002.
- [11] 홍성진, 이재갑, “Cu/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조에서 Ti 층 두께가 Ti 반응에 미치는 효과”, 한국재료학회지, 12권, 11호, p. 889, 2002.
- [12] Vee S. C. Len, R. E. Hurley, N. McCusker, D. W. McNeill, B. M. Armstrong, and H. S. Gamble, “An investigation into the performance of diffusion barrier materials against copper diffusion using metal-oxide-semiconductor(MOS) capacitor structures”, Solid State Electronics, Vol. 43, p. 1045, 1999.