

## Thermal MOCVD 와 DC pulsed PA-MOCVD 에 의해 증착된 TiN 박막 연구

박용균 · 이영섭 · 이태수 · 이성재 · 조동율 · 천희곤  
첨단소재공학부

### <요약>

유기화합물(TDEAT;  $Ti[N(C_2H_5)_2]_4$ )과  $NH_3$ 를 이용하여 thermal MOCVD 와 dc pulsed plasma assisted MOCVD (PA-MOCVD)인 2종류의 TiN 박막을 증착하여 비교하였다. TiN 박막의 특성분석은 XRD, AES, FE-SEM,  $\alpha$ -step과 XPS로 연구하였다. DC pulsed plasma assisted MOCVD로 증착된 TiN 박막은 ion bombardment 효과에 의해 열적으로 증착된 것보다 더 fine한 columnar 구조를 나타내므로써 막의 결정질이 향상되었다. 플라즈마에서의 아로곤 이온의 충돌로 인해 탄소(C)는 오히려 유기화합물보다 탄소 라디칼로 존재하였다. 따라서 탄소 라디칼은 기판의 강한 (-) potential에 의해 TiN 박막에 trap되기 때문에 탄소(C)는 열적으로 증착된 TiN 박막보다 더 많은 양이 존재하는 것으로 추정된다.

## A Study on the TiN thin films deposited by Thermal MOCVD and DC pulsed PA-MOCVD

Yong-Gyun Park · Young-Seop Lee · Tae-Soo Lee · Sung-Jae Lee,  
Tong-Yul Cho · Hui-Gon Chun  
School of Materials Science and Engineering

### <Abstract>

By using of (TDEAT;  $Ti[N(C_2H_5)_2]_4$ ) and ammonia gas source, we deposited two different TiN thin films with thermal MOCVD and dc pulsed plasma assisted MOCVD (PA-MOCVD). The properties of TiN thin films were studied by XRD, AES,

FE - SEM,  $\alpha$  - step and XPS analyses in this work. The TiN films deposited by dc pulsed PA - MOCVD have a little higher density and a fine columnar structure, compared with thermally deposited TiN thin films. This may be due to ion bombardment effect resulting in improved crystallinity in films. Carbon in the film may exist in the form of carbonic radical rather than organic compound because of collision with Ar ion in the plasma. Consequently, the content of carbon in the film of dc pulsed PA - MOCVD was higher than that in thermally deposited TiN films, because carbon radicals could be trapped in the film by strong negative potential of the substrate.

## 1. 서 론

Interconnection 재료로는 낮은 전기 저항값을 갖는 Al-based alloy 가 많이 사용되고 있지만, junction spiking이나 electro-migration 등의 문제점을 가지고 있다. device geometric scale 이 submicron size 로 감소함에 따라 반도체 공정 중 발생하는 heat cycle 에 의해 metal / Si contact 부분과 interconnection line 에서 심각한 열적 문제로 400 °C 이상의 고온에서 Al에 대한 Si의 고용도에 의하여 inter - diffusion 이 발생하여 junction spiking 현상이 일어나 junction의 electrical shortening 을 야기 시킨다. 그러므로 Al과 Si 기판 사이에 diffusion barrier metal 로는 nitride나 carbide와 같은 refractory metal compound 가 유력하며 그 중 TiN 이 대표적인 재료로 연구되어 왔다.

반도체 소자가 고집적화됨에 따라 high aspect ratio 에서 괴복성(conformality)이 불량하여 self - shadowing 으로 인한 re - entrant profile 에 의해 후속 contact hole filling 공정을 어렵게 하여, contact hole 의 bottom에 barrier 특성에 유효한 TiN 박막 두께를 확보하기 힘들다.<sup>1)</sup> 이러한 단점을 극복하기 위해서 여러 가지 에너지원을 이용하여 반응가스를 분해하여 모재에 증착하고, 모재 주위에 입자를 균일하게 분포시킬 수 있으므로 복잡한 형상에 대해 비교적 균일한 박막을 얻을 수 있는 CVD 방법이 도입되었다. CVD 증착은 TiCl<sub>4</sub> 와 metal - organic chemistry 를 이용한 두 가지 형태의 Ti 화합물을 이용하여 이루어지고 있다. TiCl<sub>4</sub> 와 NH<sub>3</sub> 반응기체<sup>2)</sup> 를 이용하여 증착된 TiN 박막은 step coverage 와 barrier 성질, 전기 비 저항측면에서 우수한 특성을 가지지만, 박막 내 Cl 함유로 인해 Al / Cu 배선에서 심각한 부식을 일으키므로 1 at % 이하의 Cl 을 함유하기 위해서는 600 °C 이상의 고온이 필요한 단점을 가지며, NH<sub>4</sub>Cl 과 같은 particle 을 발생하는 문제점을 갖고 있다.

현재의 우수한 특성을 갖는 TiN 박막은 Metal-organic precursor 와 NH<sub>3</sub> 반응기체를 이용하여 저온(< 400 °C)과 높은 작업전공도(< 5 torr)에서 공정이 이루어지고 있다.<sup>2~7,10)</sup>

본 연구에서는 TDEAT MO precursor 와 NH<sub>3</sub> 를 사용하여 thermal MOCVD 와 dc pulsed plasma assisted MOCVD 의 두 가지 방법으로 증착하여 TiN 박막의 성장구조와 전기적 특성, 잔류 불순물에 미치는 plasma 효과를 비교 분석하여 TiN 박막의 특성에 대해 알아보고자 한다.

## 2. 실험 방법

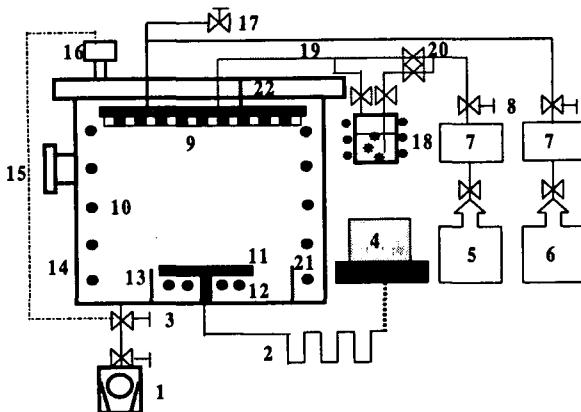
### 2-1. TiN 박막제조

본 실험에서는 두께 300nm의 열산화막이 입혀진 Si wafer를 기판 재료로 사용하였다. 먼저 시편을  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단하여 RCA 세정을 행한 후 IPA로 초음파 세척을 5분간 행하였다. 실험에 사용된 장비의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 진공조, 배기 시스템, 전원 공급 시스템, 가스 공급 시스템, 콘트롤러 등으로 이루어진다.

본 장비의 최고 진공도는  $3 \times 10^{-3}$  torr이다. 플라즈마 전원으로는 -1000V, +70V의 dc 전원과 pulse modulator, pulse controller가 하나의 시스템을 이룬다. dc power에서 나온 dc (-)/(+) 전원이 들어가는 bi-polar pulse, 일반 dc 출력이 가능하다. Pulse modulator에서 출력된 전원은 절연성 좋은 고압전선을 통해 electric feed-through에 연결된다. Electric feed-through는 O-ring으로 진공을 유지하며, 내부의 세라믹과 단단계의 절연 시스템으로 절연 파괴 없이 고전압을 효과적으로 전달한다. 진공조 내부에서는 electric feed-through와 substrate가 연결되어 전원이 공급된다. 진공조는 접지가 되며, substrate는 멀스파워를 공급받아 (-)가 되어 글로우 방전을 일으키게 된다. Fig. 2에 박막 제조공정 순서를 나타내었다. 준비된 시편을 진공조에 장입하고, 진공조의 압력을 base 압력으로 유지한 후 분위기 온도, shower head 온도, gas line 온도, bubbler 온도와 원하는 기판온도로 heater를 가열하였다. 대체적으로 heater 가열 30분 후 시편 표면은 원하는 증착 온도에 도달하며, 그 때 Ar 가스를 유입시켜 이온세척을 위한 압력으로 조정한 후 dc pulse 전원을 인가하여 glow 방전으로 Si wafer 표면의 불순물을 제거한다. 이온세정이 끝난 후 TiN 박막은 두 가지 방법으로 증착하였다. Thermal 증착은 Ar을 carrier 가스로 사용하여 MO precursor를 진공조로 유입시킴과 동시에 NH<sub>3</sub> 가스를 독립된 gas line을 통해 진공조 내부로 유입시켜 기판의 온도에 의한 MO precursor들의 열분해로 증착하였다. 두 번째 TiN 증착 방법은 plasma를 이용한 TiN 박막 증착으로 Ar을 carrier 가스로 사용하여 MO precursor를 진공조에 유입시킴과 동시에 NH<sub>3</sub> 가스를 독립된 gas line을 통해 진공조 내부로 유입시켜 공정압력인 1 torr로 유지한 후 dc pluse 전원을 인가하여 glow 방전을 발생시켜 TiN 박막을 증착하였다. 공정이 끝난 후 Ar gas를 purge 시켜 진공조의 온도가 상온 도달 시 시편을 꺼냈다.

### 2-2. 관찰 및 측정

300 nm 산화막이 성장된 p-type Si wafer 위에 증착된 TiN 박막의 두께를 측정하기 위하여  $\alpha$ -step과 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, Hitachi, S-4200) 단면사진을 이용하였다. 증착된 박막에 photo-resist (PR)을 입힌 후 100°C에서 30분간 baking을 한 후 TiN 식각용액인 28% NH<sub>4</sub>OH : 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 2 : 6의 비율로 TiN 박막을 식각하여 step을 만들었으며, SEM 측정용 시편은 액화질소에 살짝 담근 후 절단하여 단면을 준비하여 SEM 사진을 현상하여,  $\alpha$ -step 측정에 대한 오차를 보정하였다. TiN 박막의 상분석과 결정성을 알아보기 위하여 thin film X-ray diffraction (Philips, X'PERT)를 이용하였다.



1. Dry Pump 2. DC Pulse Power Supply 3. Throttle Valve 4. Personal Computer 5. Ar gas 6.  $\text{NH}_3$  gas  
 7. Mass Flow Controller 8. Air Valve 9. Shower Head 10. Wall Heater 11. Substrate Heater  
 13. Substrate Thermocouple 14. Reaction Chamber 15. View Port 16. Baratron Gauge 17. Vent Valve  
 18. Bubbler 19. Band Heater 20. Needle Valve 21. Wall Thermocouple 22. Shower Head Thermocouple

Fig. 1. Schematic diagram of DC pulsed PA-MOCVD system.

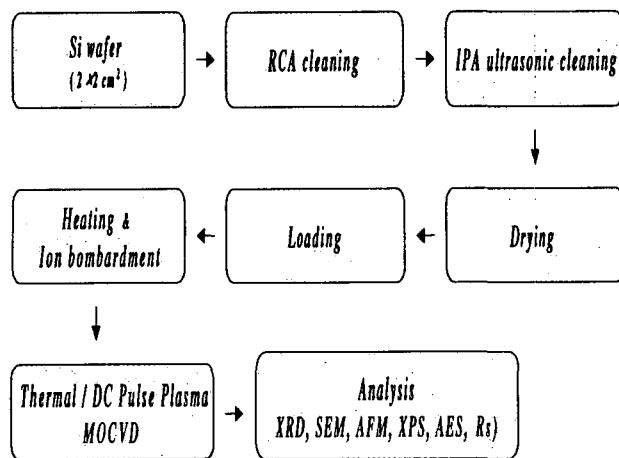


Fig. 2. Flow chart of experiment.

Cu target 과 Ni filter 를 사용하였으며, tube voltage 와 tube current 는 각각 30 kV, 20 mA 였다. 입사각도는  $2^\circ$  로 고정하였으며 scanning 속도  $4^\circ/\text{min}$ ,  $20 \sim 80^\circ$  의  $2\theta$  영역에 서 측정하였다. 박막에 따른 결정성 비교에서는 두께에 따른 오차를 줄이기 위하여 일정 두께의 박막에 대해 측정하고 비교하였다. 증착 후 박막 내에는 성분 함량 및 잔류 불순물 (C, O)을 분석하기 위하여 Auger Electron Spectroscopy (VG MICROLAB 310D) 를 사

용하였으며, 탄소의 결합방식을 알아보기 위해 X-ray Photo Spectroscopy (VG Scientific ESCALAB 200R)를 사용하였다. AES를 이용하여 Ti와 TiN 표준시편으로부터 AES에서의 N에 대한 Ti의 상대 민감계수를 구하였으며, O와 C 불순물 함량을 정량화하기 위하여 AES에서의 N에 대한 O 및 C의 상대 민감계수는 문헌에서 제시한 값을 사용하였다. AES 분석시 전자의 가속전압은 10 kV, 시편의 tilting 각도는 0°였으며, 분석면적은  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  이었다. XPS 분석조건은 X-ray source로는 Al-K $\alpha$ 를 사용하였으며, 전자의 가속조건은 15 kV, 20 mA, 300 W였으며, 초기 진공도는  $5 \times 10^{-10}$  torr였고, 분석기법은 XPS survey / high resolution scan 방식을 채택하였으며, analyzer는 Concentric Hemispherical Analyzer였다. TiN 박막의 전기적 성질인 비저항을 알아보기 위하여 4-point probe를 이용해 sheet resistance를 측정하고, SEM 단면사진을 이용해 두께를 측정하여 비저항을 계산하였다.

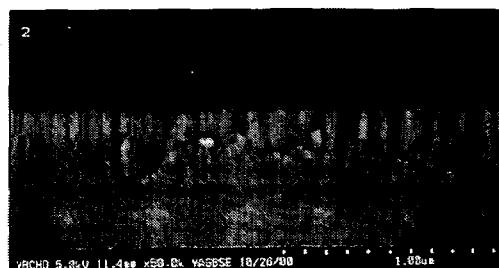
### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 증착 속도

$\text{NH}_3$ 를 첨가하여 TDEAT MO precursor로 TiN 박막을 thermal deposition, plasma deposition인 두 가지 방법으로 증착을 하였다. 박막의 특성을 비교분석하기 위해 기판온도, 공정압력,  $\text{NH}_3$  유량, 분위기 온도, 전압, 주파수, pulse width는 고정을 하였다.



(a) TiN thin films deposited by thermal CVD.



(b) TiN thin films deposited by DC pulsed PA - MOCVD.

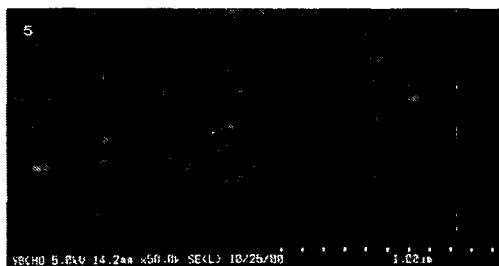
Fig. 3. Cross sectional SEM views of TiN thin films.

Thermal MOCVD와 dc pulsed PA - MOCVD에 의해 성장된 TiN 박막의 표면 morphology와 파단면 형상의 변화를 주사 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Thermal MOCVD 공정으로 50분간 증착하여 618.2 nm의 TiN 박막을 증착하였으며, 증착 속도는 12.364 nm / min이다.

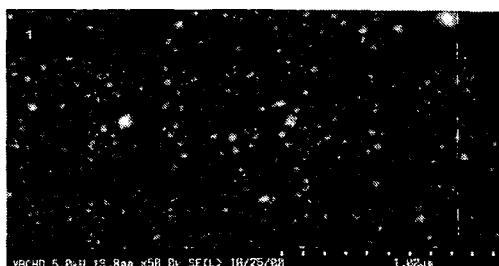
그러나, dc pulsed PA - MOCVD 공정으로 90분간 증착하여 436.3 nm의 TiN 박막을 증착하였으며, 증착 속도는 4.847 nm / min이다. 따라서, thermal MOCVD 공정이 dc pulsed PA - MOCVD 공정에 비해 약 2.55 배의 빠른 증착 속도를 나타내고 있다.

### 3-2. 구조 및 결정성

Fig. 3(a)와 Fig. 4(a)의 사진에서 알 수 있듯이 thermal MOCVD 공정에 의해 성장된 TiN 박막은 columnar와 유사한 structure를 가지지만, column과 column 사이에는 표면 반응에서 형성된 by - product의 배기 통로로 추정되는 빈 공간이 존재하여 막질이 치밀하지 못하고 porous 한 박막을 나타내고 있으며, column들의 직경은 불균일하며, 매우 거친 표면의 형상을 나타내고 있다.



(a) TiN thin films deposited by thermal CVD.



(b) TiN thin films deposited by DC pulsed PA - MOCVD.

Fig. 4. SEM views of TiN thin film surface.

그러나, Fig. 3(b)와 Fig. 4(b)의 dc pulsed PA - MOCVD 공정의 TiN 박막은 thermal MOCVD에 의해 성장된 박막에 비해 뚜렷한 columnar structure를 나타내고 있으며, column들의 평균 직경이 50 nm인 치밀한 박막이 성장되었으며, Fig. 4(b)에서 보는 바와

같이 표면은 미세한 grain들이 dome형상을 나타내고 있다. Fig. 5 에서는 기판, thermal CVD 50min, dc pulsed PA - MOCVD 90min에 대한 X - ray diffraction pattern 을 나타내었다. 일반적으로 박막의 우선 성장 방위는 성장 면이 가지는 surface 에너지와 strain 에너지에 의해 결정된다.<sup>9)</sup> TiN 박막의 경우 surface 에너지를 (200)면과 (111)면에 대해 broken bond model에 의해 계산해 보면 각각  $2.47 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ ,  $4.26 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$  이다. 그리고 각 면의 strain 에너지는 박막의 두께와 각 면의 Young's modulus에 의해 결정되며, 박막이 100 nm 이하로 얇을 경우는 surface 에너지에 비해 작으므로 박막의 성장에 기여하지 않는다. 일반적으로 박막 내 stress가 커진다든지, 박막의 두께가 두꺼워지면 strain energy 가 가장 작은 면으로 박막의 성장이 이루어지며, TiN의 경우 (111)면의 strain energy 가 제일 작으므로 주 성장 면이 (111)면으로 될 것이다.<sup>10)</sup>

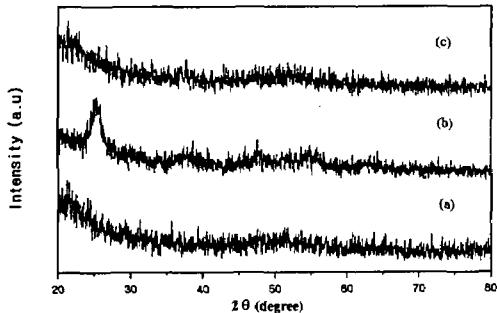


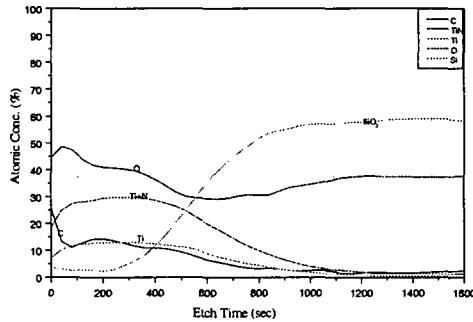
Fig. 5. X - ray diffraction patterns of (a) Substrate (b) Thermal MOCVD TiN  
(c) DC pulsed PA - MOCVD TiN.

Thermal CVD 법에 의해 증착된 TiN 박막은 기판의 낮은 온도( $< 400^\circ\text{C}$ )로 인해 결정성이 거의 나타나지 않고 있으며, plasma 처리로 인해 TiN 박막의 결정성이 증가하는 것으로 보고되고 있다. PECVD 방법에 의해 증착된 TiN 박막은  $2\theta$  값이  $42.6^\circ$ 에서 (200) 우선 성장 방향을 나타내며, 박막내의 stress, non - stoichiometry 와 불순물로 인해  $2\theta$  값이 shift 될 수 있다.  $\text{SiO}_2$  위에 증착된 TiN 박막은 random orientation 을 나타낸다.<sup>11)</sup> Thermal CVD TiN 박막의 XRD pattern 인 (b)에서 보듯이  $26^\circ$ 에서  $\text{TiO}_2$  상의 강한 peak 가 나타났다. 하지만, dc pulsed PA - MOCVD TiN 박막의 XRD pattern 인 (c)에서 보듯이  $37^\circ$ 에서 (111)방향의 peak 가 형성되었다. 이러한 원인으로는 thermal CVD인 경우 기판의 온도에 의해 MO precursor가 열분해 되어 증착되면서 반응성이 강한 Ti 이 주위의 산소와 반응하여  $\text{TiO}_2$  를 우선적으로 형성하는 것을 알 수가 있다.

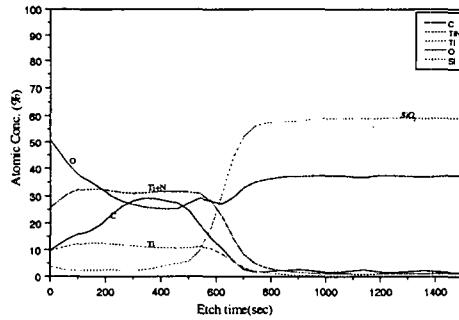
### 3-3. 성분 분석

XRD 분석결과로서는 증착된 TiN 박막이 결정성을 나타내지 않기 때문에 Auger Electron Scanning depth profile을 통한 박막의 성분 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6 (a)는 thermal MOCVD에 의해 증착된 TiN 박막의 성분분석 결과로서, 에칭시간 0 ~ 90 sec동안

은 표면에 흡착된 유기물이 전자빔에 의해 제거가 되어 C의 함량이 감소하다 증가하는 약 90 sec에서부터 실제 TiN 박막의 성분분석이 이루어지며, 약 600 sec가 되었을 때 SiO<sub>2</sub> 성분이 급격히 증가하므로 TiN과 SiO<sub>2</sub>의 계면으로 판단된다. 성분분석결과를 살펴보면, TiN 함량은 약 28 ~ 31 at. %를 가지며, C의 함량은 10 ~ 15 at. %로 비교적 높은 함량을 가진다. Depth profile의 O 함량곡선으로부터 알 수 있는 것은 90 sec에서 150 sec까지 매우 높은 값을 가지면서 급격히 떨어지고, 150 sec부터는 완만한 경사를 나타내는 것은 O가 표면에서 계면으로 확산되는 것을 보여주고 있고, Ti + N 함량 또한 90 ~ 150 sec 사이에서 증가하는 것이 그 이유이기도 하다. Fig. 6 (b)는 dc pulsed PA - MOCVD에 의해 증착된 TiN 박막의 성분분석결과로서, thermal MOCVD 법에 의해 증착된 TiN 박막과는 달리 C, O 함량은 매우 다른 결과를 나타내고 있으며, 약 600 sec가 되었을 때 SiO<sub>2</sub> 성분이 급격히 증가하므로 TiN과 SiO<sub>2</sub>의 계면으로 판단이 된다. 성분분석결과를 살펴보면, TiN 함량은 26 ~ 33 at. %로 thermal MOCVD 와 달리 표면 부근을 제외한 나머지 두께에 대해 일정한 함량을 나타내고 있고, C 함량은 10 ~ 29 at. %를 나타내며, O 함량은 25 ~ 50 at. %를 나타내고 있다. Depth profile의 O 함량곡선에서 알 수 있듯이, 표면에서 300 sec 까지 급격한 경사를 나타내면서 감소하는 것을 알 수 있으며, dense한 주상정 구조를 갖기 때문에 표면으로부터 주상정 grain boundary를 통해 O의 확산이 이루어지지만 깊게 이루어지지 않은 것으로 나타나며, 에칭시간이 지날수록 C의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있다.



(a) TiN thin films deposited by thermal MOCVD.



(b) TiN thin films deposited by DC pulsed PA-MOCVD.

Fig. 6. AES depth profiles of (a) thermal MOCVD TiN (b) DC pulsed PA-MOCVD TiN.

일반적으로 TiN 박막의 비저항 값은 박막의 두께, 결정 배향성, 입계 크기, stoichiometry 그리고 박막 내 불순물 등에 영향을 받으며 동일한 두께의 박막인 경우 박막 내 불순물 함량에 의해 주도적인 영향을 받는다.<sup>12)</sup> Thermal CVD에 의해 성장된 TiN 박막은 porous 한 박막의 구조에 의해서 면저항은 측정이 불가능하였다. 하지만, dc pulsed PA - MOCVD에 의해 성장된 TiN 박막은 약 436.3nm의 두께에서 면저항은  $1.496 \times 10^5 \Omega / \text{cm}^2$ 의 값을 나타내어 비저항은  $34.28 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 값을 가진다. 이러한 두 박막의 차이는 plasma 인가로 인해 발생하는 radical 들에 의한 박막 내 산소의 유입이 적고, ion bombardment 효과에 의해 박막이 더욱 치밀해지며, 박막 내 잔류하는 C 가 Ti와 금속결합을 하기 때문에 전기적 특성이 향상되는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 thermal MOCVD 방법과 dc pulsed PA - MOCVD 방법에 의해 증착된 TiN 박막의 특성에 대해 알아 보고자 하였다. Plasma 효과에 의해 증착된 TiN 박막의 특성을 조사해 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Cathode인 기판에 전압이 인가됨으로써, carrier 가스인 Ar이 이온화되어 포텐셜 차이로 기판쪽으로 강하게 이끌리면서, 주위에 존재하는 MO source를 활발히 분해 및 이온화를 유발시킨다. 기판에 도달한 Ar 이온들에 의한 bombardment 효과에 의해 박막의 밀도는 증가하게 되어 치밀화가 촉진되며, columnar 구조를 가진다.
2. Ar 이온들의 bombardment 효과에 의해 thermal MOCVD 방법에 비해 증착 속도는 감소함을 알 수 있었다.
3. Plasma가 인가됨에 따라 MO source 내에 존재하는 C가 by - product 형태의 화합물로 배기되는 것이 아니라, C radical로 존재함으로써, 박막내에 침투하여 thermal MOCVD 방법에 의해 증착된 TiN 박막보다 dc pulsed PA - MOCVD 방법에 의해 증착된 TiN 박막내에 존재하는 탄소의 함량이 높은 것을 알수가 있었으며, 유기화합물의 형태가 아닌 Ti와 금속결합을 함으로써, 박막의 전기전도도를 향상시키는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 울산대학교 대학연구비 지원으로 수행된 것입니다.

### 참고문헌

1. G. A. Dixit, R. H. Havemann, L. Halliday, J Strupp, B. Roberts, R. L. Jackson and E. J. Micnerney, *IEEE VMIC Conf.*, 104, 95, 175 (1995)
2. J. T. Hillman, M. J. Rice Jr., D. W. Studiner and R. F. Foster, *IEEE VMIC Conf.*, 101, 92, 246 (1992)
3. M. Eizenberg, K. Littau, S. Ghanayem, M. Liao, R. Mosely and A. K. Shnha, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 13, 3, 590 (1995)
4. 백수현, 김장수, 박상욱, 원석준, 장영학, 오재웅, *Korean J. Mater. Research*, 5, 7, 775 (1995)
5. J. Y. Yun, M. Y. Park and S. H. Rhee, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 5, 1804 (1999)
6. D. H. Kim, J. J. Kim, J. W. Park and J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 9, 188 (1996)
7. J. Y. Yun, M. Y. Park and S. W. Rhee, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 7, 2453 (1996)
8. J. Raaijmakers, N. Vrtis, S. Sandhu, J. Yang, K. Broadbent, A. Roberts and A. Lagendijk, *IEEE VMIC Conf.*, 101, 92, 260 (1992)
9. J. E. Greene et al., *Appl. Phys. Lett.*, 67 (20) 13, 2928 (1995)
10. A. J. Perry et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, A4 (6), 2801 (1986)
11. J. Hu, M. Ameen, G. Leustink, D. Webb and J. T. Hillman, *Thin Solid Films*, 308-309, p589 (1997)
12. Rama I. Hedge et al., *Appl. Phys. Lett.*, 62, 19, 2326 (1993)