

TDMAT와 TDMAT/NH₃로 형성한 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) Titanium Nitride 박막의 특성

백수현* · 김장수* · 박상욱** · 원석준* · 장영학** · 오재웅**
이현덕 · 이상인 · 최진석 · 이종길 · 이문용

삼성전자 주식회사 반도체 연구소

*한양대학교 재료공학과

**한양대학교 전자공학과

Film Properties of MOCVD TiN prepared by TDMAT and TDMAT/NH₃

S.H.Paek*, J.S. Kim*, S.W. Park, S.J. Won*, Y.H. Chang, and J.E. Oh

H.D. Lee, S.I. Lee, J.S. Choi, J.G. Lee, and M.Y. Lee

Semiconductor Research center, Samsung Electronics Co. Ltd.

*Department of Materials Engineering, Hanyang University

**Department of Electronics Engineering, Hanyang University

초 록 MOCVD(Metal-Organic Chemical Vapor Dposition) TiN 박막을 다양한 온도와 압력에서 tetrakis-dimethyl-amino-titanium(TDMAT (Ti[N(CH₃)₂]₄))의 자체 열분해와 NH₃와의 반응을 사용하여 형성하였다. 비저항은 박막 내의 불순물 함량에 의존하였는데 특히 XPS curve fitting결과 주요 불순물인 탄소와 산소 같은 불순물들이 박막내에서 다양한 침입형화합물을 만들어 박막의 물리적, 전기적 특성에 영향을 준다는 것을 알았다. Metal-organic source만을 사용하여 TiN을 형성할 경우 지름이 0.5 μ m이고 aspect ratio가 3:1인 구멍에서 step coverage가 매우 우수하였으나 NH₃를 플럼에 따라 step coverage가 감소하는 것이 SEM으로 확인되었는데 이는 각각의 활성화에너지와 관련된 것으로 보인다.

Abstract Thin films of titanium nitride are formed using the tetrakis-dimethyl-amino-titanium (TDMAT (Ti[N(CH₃)₂]₄)) under various conditions. The formation of TiN films has been obtained from the thermal decomposition of the Ti-precursor and the gas phase reaction between TDMAT and ammonia(NH₃). The resistivity of the MOCVD film can be attributed to their impurity. Especially the curve fitting graph of XPS data is revealed that main impurities in the films as carbon and oxygen make various interstitial compounds which has influenced physical and electrical properties of the film. In the contact hole with the aspect ratio of 3:1 and the diameter of 0.5 μ m, the SEM morphology shows that the step coverage is more decreased in the films formed by flowing ammonia additionally than the films formed by pyrolysis of TDMAT and the phenomenon is probably related with the activation energy.

1. 서 론

TiN 박막은 높은 열적 안정성¹⁾과 낮은 비저항으로 인하여 Al과 Si의 접촉시 두 물질 사이의 상호확산으로 발생하는 spiking에 대한 장벽층으로서 또한 W과 산화철연막 사이의 접착층으로서 널리 사용되고 있다. 초기에 대부분의 TiN박막은 N₂와 Ar분위기에서 티타늄을 이용한 반응성 스퍼터링법²⁾에 의해 주로 형성하였는데 이 방법은 집적도 증가에 따

른 1 μ m 이하의 지름과 높은 aspect ratio를 갖는 구멍의 step coverage가 극히 불량하였다.

따라서 집적화된 금속다층회로의 미세접촉 구멍에서 가장 중요한 요소인 conformality를 개선시키기 위하여 PVD 대신 사용할 수 있는 증착방법이 요구되었다. 가장 많이 사용되는 방법으로는 TiCl₄/NH₃를 반응 source로 사용하는 LPCVD(low pressure chemical vapor deposition)법이 있고 100%에 가까운 우수한 step coverage를 보여 주었다.³⁾ 반면 여러가지

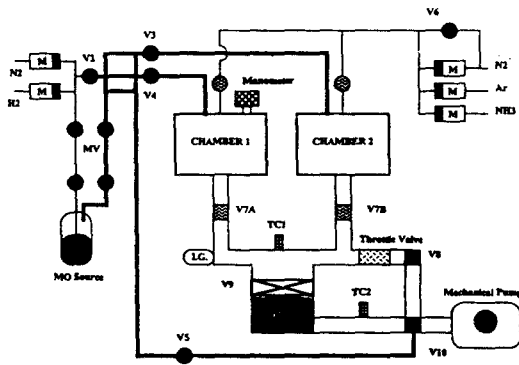


Fig. 1. Schematic drawing of MOCVD equipment

문제점도 지적되었는데 이 방법에 의한 TiN 증착시 증착온도가 높고($>500^{\circ}\text{C}$)⁴⁾, Al의 부식을 일으킬 수 있는 Cl로 인한 문제가 제기되며⁵⁾ TiCl_4 와 NH_3 의 높은 반응성에 기인한 particle의 생성으로 인한 기판의 오염⁶⁾ 그리고 박막내의 존재하는 높은 응력으로 인한 결함의 발생 가능성 등으로⁷⁾ 그 적용의 한계성을 드러냈다. 금속유기물질인 TDMAT와 NH_3 를 사용한 MOCVD법이 적용되어 400°C 이하의 낮은 증착온도⁸⁾와 Cl기에 의한 부식 문제를 해결할 수 있었으나⁹⁾ source자체에 hydrocarbon이 포함됨으로 인한 증착박막의 비저항 증가가 문제점으로 드러나 여러가지 증착조건을 최적화함으로써 비저항을 감소시키고자 하는 연구가 진행되고 있다.^{10, 11)}

본 연구에서는 TDMAT만을 사용한 경우와 반응가스로 NH_3 를 함께 사용한 경우를 여러가지 증착조건을 달리하여 비교연구함으로써 NH_3 의 역할과 비저항 증가의 원인에 대해 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

6인치 실리콘 웨이퍼를 장착할 수 있는 냉벽방식의 MOCVD 장비를 제작하였으며 그 개략도를 Fig. 1에서 보여주고 있다. 펌프장치와 반응가스는 실험이 진행되는 동안 산소등의 불순물에 의한 시편의 오염을 줄일 수 있는 것들을 선택하였다. 반응로의 초기압력은 5×10^{-5} Torr이하로 하였고 운송(carrier)용 혹은 반응용으로 사용되는 가스는 고순도(99.9999%) 질소, 수소, 아르곤을 사용하였다. Ti-precursor로 사용되는 TDMAT는 온도

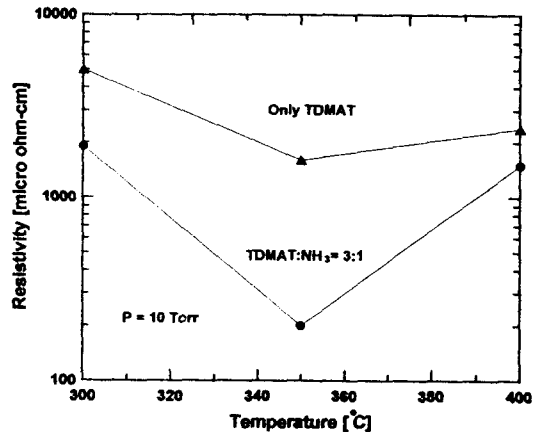


Fig. 2. MOCVD-TiN layer resistivity as a function of deposition temperature

에 따른 증기압과 열적안정성을 고려하여 64°C 로 온도를 일정하게 유지시켜 실험하였다. 또한 MO가스 라인은 열테이프 소스가 라인에 응축되는 것을 방지하도록 하였다. Susceptor는 저항가열방식을 채택하였고 냉벽을 유지하고자 반응로의 내부벽을 따라 냉각수가 순환하도록 만들어졌다. 온도 영역을 $300 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 로, 압력은 $1 \sim 10$ Torr 그리고 대기압으로 변화를 주어 실험하였다. 구조적, 전기적 특성은 scanning electron microscope(SEM), α -step, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)와 four point probe등의 분석장비를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

박막의 비저항 특성 및 불순물의 거동

TiN은 확산 방지막의 역할뿐만 아니라 도선재료로서의 역할도 수행해야 하기 때문에 되도록 낮은 비저항을 가져야 한다. 박막의 비저항변화의 주요원인이 박막내의 탄소, 산소와 같은 불순물의 유입에 기인한 것임은 이미 알려진 사실이며^{12, 13, 14)} 탄소의 경우 source 자체에 다량 결합되어 있어서 비저항 상승의 주요 원인¹⁵⁾이 된다. Fig. 2는 증착온도에 따른 저항치의 변화를 동일한 압력조건하에 NH_3 를 첨가하였을 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교하여 나타낸 것이다. 형성된 TiN박막은 NH_3 를 흘림으로서 비저항의 감소를

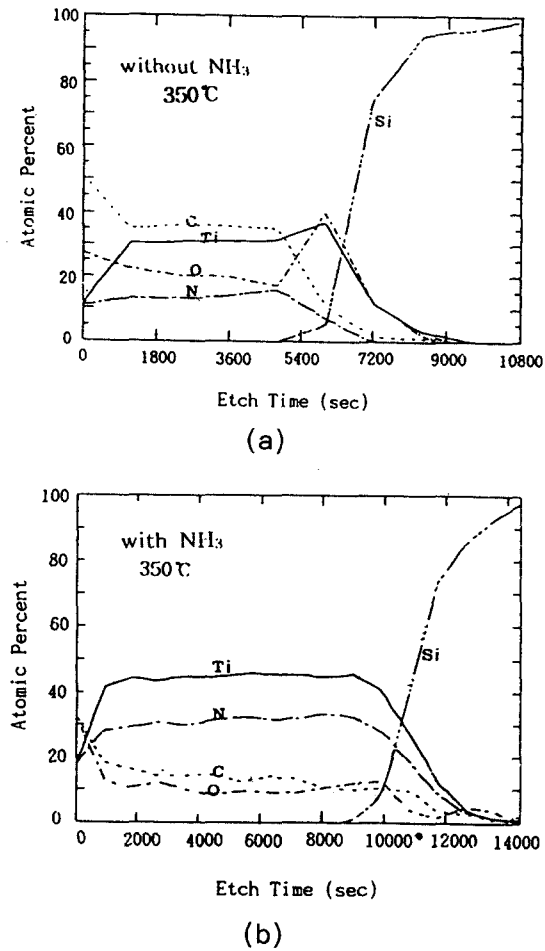


Fig. 3. XPS depth profile of an MOCVD-TiN deposited by two methods

보이고 있으며 특히 350°C에서 두 경우 모두 최소의 비저항값을 나타내고 있다. Fig. 3(a)와 (b)는 각각 위의 두가지 방법, 즉 NH₃와의 반응유무에 따른 XPS depth profile로써 불순물의 양이 비저항의 주요원인임을 확인시켜주고 있는데, XPS의 특성상 정확한 정량분석은 어려우나 상대적인 비교로 암모니아를 반응가스로 흘렸을때 탄소, 산소 등의 불순물이 감소함을 보여주고 있으며 이것으로서 암모니아가 탄소 등의 불순물을 reduction시켜주며 질소 원자가 산소와의 서로 Titanium과 결합하려는 경쟁적 반응을 하고 있음을 예측해 볼 수 있다. Fig. 2의 자료를 다시 살펴보면 암모니아를 흘림에 관계없이 350°C 근처에서 최소값의 비저항을 갖는 독특한 그래프를 보여주고 있다. 이러한 변화원인 역시 불순물과 관계

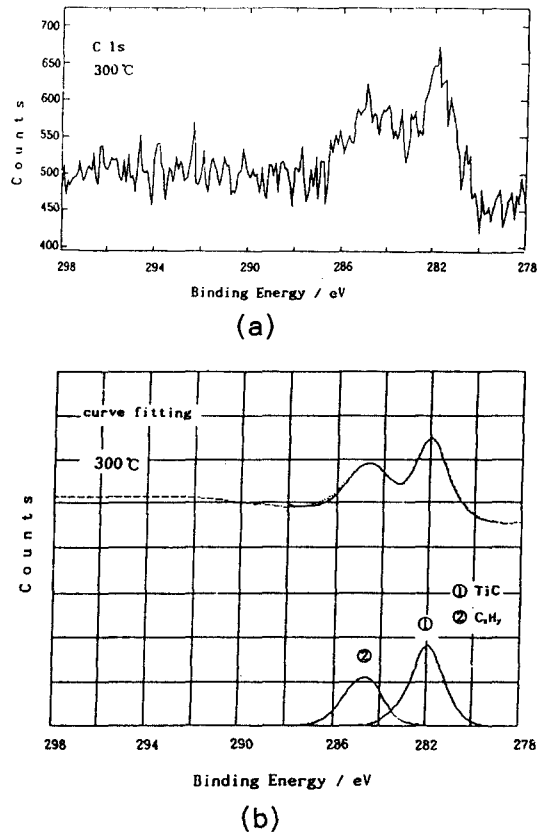
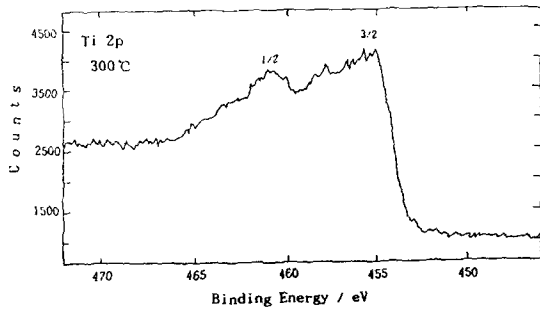
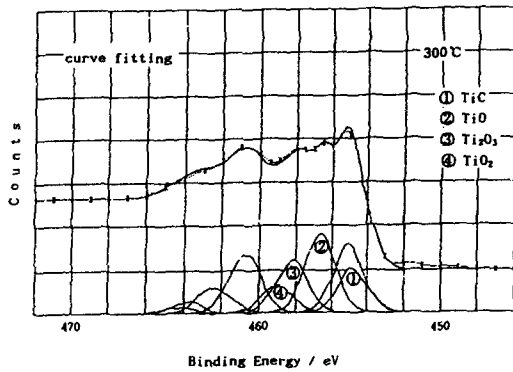


Fig. 4. C_{1s} XPS spectra of the TiN films formed with NH₃ flow (300°C) (a) XPS spectra of the C_{1s} XPS region (b) Gaussian curve fitting

있는지를 알아보고자 Fig. 4, 5, 6, 7에서 두 온도 300°C와 350°C에서의 탄소와 산소에 대한 XPS 스펙트라를 제시하였다. Fig. 4는 300°C에서 암모니아 가스를 흘리면서 증착한 TiN박막의 깊이에 따른 C_{1s} XPS 스펙트라의 중간깊이에서 1개 peak만을 분리한것을 computer fitting한 결과와 함께 나타낸 것이다. Fig. 4(a)에서 뚜렷한 두 개의 결합에너지의 분리가 일어났는데 이것으로 박막내에서 탄소가 두 가지 화학결합상을 이루고 있음을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 보다 정확한 분석을 위해서 curve fitting한 것으로 각각의 결합에너지가 282eV와 285eV에서 최대 peak강도를 갖는 두개의 Gaussian함수의 합성으로 fitting이 가능하였다. 측정치와 fitting 함수가 약간 차이가 나는 것은 peak가 여러개 겹침에 의한 gaussian 함수 fitting의 resolution의 한계때문이다. XPS에 관한 문헌과 표준자료에서 두



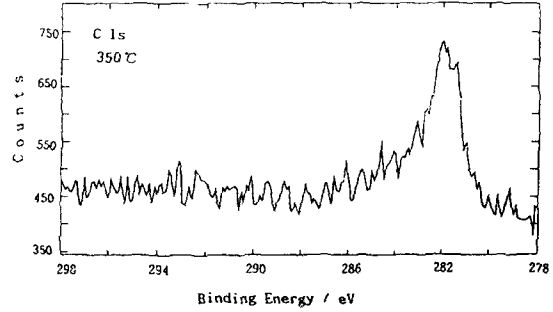
(a)



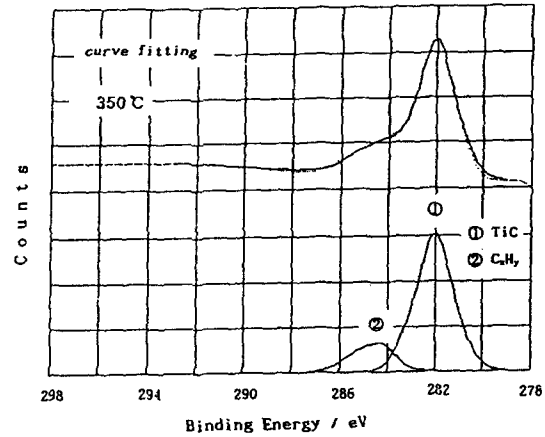
(b)

Fig. 5. Ti_{2p} XPS spectra of the TiN films formed with NH_3 flow (300°C) (a) XPS spectra of the Ti_{2p} region (b) Gaussian curve fitting

peak는 각각 titanium carbide(TiC)와 hydrocarbon(C_xH_y)임을 확인하였다¹⁶⁾. Fig. 5는 같은 조건에서 만들어진 시편의 Ti-peak를 나타냈는데 curve fitting한 결과, 다양한 Ti산화물을 형성하고 있음을 보여주었다. Ti화합물에서의 Ti결합에너지는 여러 문헌과 XPS표준자료로부터 TiN결합에서의 Ti_{2p} 는 대략 460.8eV, 455.0eV였고 459eV, 458eV, 456eV는 각각 TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO 의 Ti산화물의 결합에너지와 일치하였다¹⁶⁾. Fig. 6와 7은 350°C에서의 C_{1s} 와 Ti_{2p} XPS 스펙트럼으로 각각을 curve fitting해본 결과 앞서와 마찬가지로 다양한 침입형화합물의 형성한다는 것이 밝혀졌다. 두 온도에서 실험한 결과를 비교할때 탄소의 경우 300°C에서 TiC에 비해 밀도가 낮은 불순물상인 C_xH_y 가 350°C에 비해 높았고 Ti peak에서 다양한 산화물을 형성하는 산소의 경우 온도증가시 함유량이 감소함을 보여 주는 사실에서 온도에 따른 비저항의 증가 또한 불순물의 거동과 관계됨을 알았다. 그러나 일반적인 CVD의 자



(a)



(b)

Fig. 6. The C_{1s} XPS spectra of the TiN formed with NH_3 flow (350°C) (a) XPS spectra of the C_{1s} region (b) Gaussian curve fitting

료와는 달리 350°C 이상의 온도영역에서 기판온도가 증가함에 따라 저항치가 다시 증가하는 현상을 보였는데 이는 chamber 벽에서의 outgassing이 온도증가에 따라 급격히 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

TDMAT와 TDMAT/ NH_3 의 증착 kinetics와 step coverage 특성과의 관계

실험에 있어서 주요 변수인 기판온도에 따른 TiN 박막의 증착속도에 대하여 알아보려고 하였다. 박막의 두께는 SEM이나 stylus profilometry(α -step)를 사용하였고 증착속도를 구하기 위하여 측정된 박막의 두께를 최종 증착시간으로 나누었다. 여기서는 흔히 10~20초 정도되는 초기 TiN증착동안에 박막의 핵생성에 필요한 시간인 incubation time은 무시되었다. 온도간격은 300~500°C의 영역에서 50°C간격으로 측정하였다. Fig. 8은 온도의 역

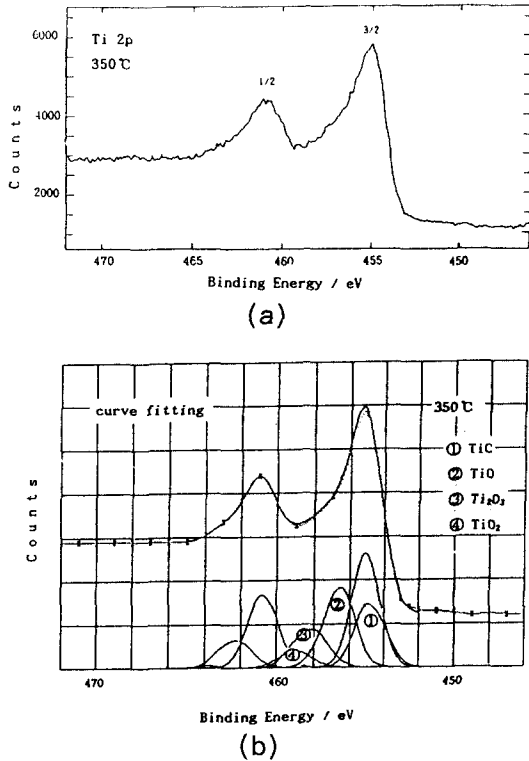


Fig. 7. Ti_{2p} XPS spectra of the TiN films formed with NH_3 flow (350°C) (a) XPS spectra of the Ti_{2p} region (b) Gaussian curve fitting

수에 따른 증착속도를 NH_3 를 첨가하였을 경우와 그렇지 않은 경우를 서로 비교하여 나타낸 것이다. Arrhenius 형태의 온도의존성을 보이며 열역학적인 관계식에서 기울기는 활성화 에너지를 나타낸다. MO-precursor 만으로 증착했을 때 보다 NH_3 를 첨가하였을 때 더 작은 활성화 에너지를 갖고 있음을 볼 수 있다. 이는 아래의 Fig. 9의 결과에서 보듯이 NH_3 를 첨가함에 따라 step coverage가 크게 감소한 것으로 보아 sticking coefficient가 좀 더 큰 중간반응물이 생성되는 것으로 생각되며 이는 다른 조건이 동일함을 감안할 때 활성화 에너지 값과 관련있는 것으로 보인다. Fig. 9(a)는 Si(100)기판 위에 열적으로 $1\mu m$ 이상의 산화막을 성장시킨후 $0.5\mu m$ 폭과 3:1 aspect ratio를 갖는 접촉구멍을 만들어 10Torr에서 TDMAT만을 사용하여 증착한 TiN의 SEM단면사진이다. 약 60~70%의 아주 양호한 step coverage 특성을 보여주고 있으며 박막의 형상이 매우 균일하다. 반면 그림 9(b)는 TDMAT/ NH_3 를 사용하여 증착한 구조의 SEM 단면 사진으로

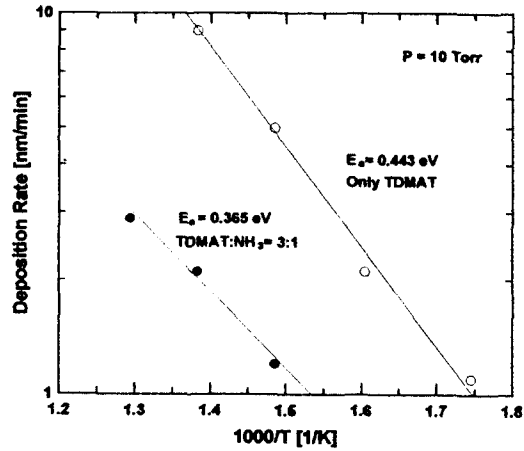


Fig. 8. Deposition rate as a function of reciprocal temperature

가장 두꺼운 부분은 80nm이며 구멍 벽면의 가장 얇은 부분은 30nm, bottom의 두께는 25nm로 30~40% 정도의 다소 낮은 step coverage를 나타냈고 혼합된 가스상태에서의 높은 반응성에 기인한 부산물의 생성으로 기판이 오염된 것을 보여주고 있다. 비록 step coverage는 NH_3 를 흘림에 따라 감소하였으나 PVD방법에 비해 상당히 개선되었으며 특히 PVD법과는 달리 바닥 구석부근에서 매우 conformal한 모습을 보여주었다.

4. 결 론

TDMAT만을 열분해시킨 경우 C, H, O 등의 불순물에 의해 높은 비저항값을 나타냈다. 박막형성 kinetics를 살펴보면 0.443eV의 활성화 에너지를 보였고 $0.5\mu m$ 의 폭과 3:1 aspect ratio를 갖는 구멍에서 증착한 경우 60~70%의 우수한 step coverage를 얻을 수 있었다.

NH_3 와 TDMAT를 함께 흘릴 때는 앞의 경우에 비해 비저항값이 낮아졌는데 이는 C와 O같은 불순물의 농도의 실제적인 감소와 연관됨을 확인할 수 있었다. 활성화 에너지는 0.365eV로 감소하였고 Step coverage 또한 TDMAT만을 사용할 때 보다 작은 값인 30~40% 정도를 나타냈으며 부산물의 생성에 기인한 기판오염이 문제시되었다.

주요 불순물인 탄소와 산소는 박막내에서 원자의 상태만이 아닌 온도변화에 따라 다양한 침입형화합물을 형성하는 것을 XPS 결과

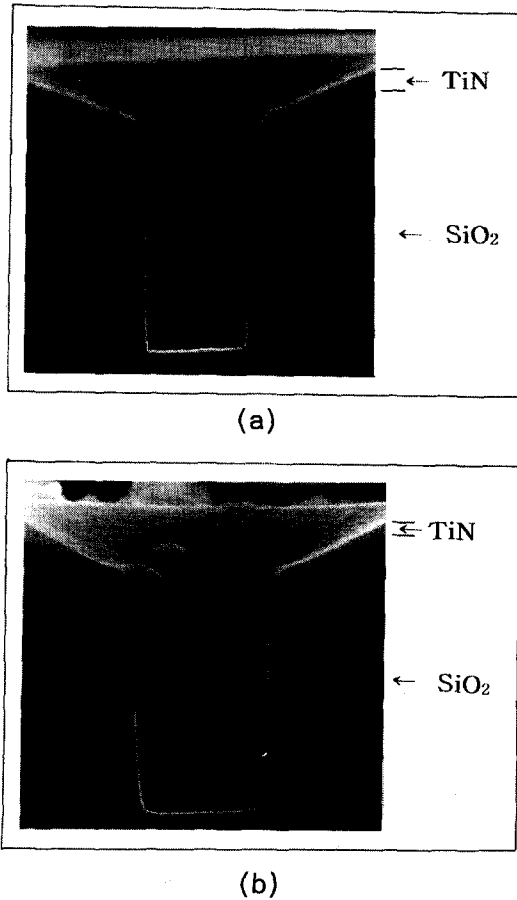


Fig. 9. SEM photographs of the step coverage with MOCVD-TiN (At the contact hole of $0.5\mu\text{m}$ diameter and 3 : 1 aspect ratio) (a) only TDMAT (b) TDMAT : $\text{NH}_3=3 : 1$

의 curve fitting으로 확인하였다.

참 고 문 헌

1. T. Okamoto, M. Shimizu, A. Ohsaki, Y. Mashiko, K. Tsukamoto, T. Matsukawa and S. Nagao J. Appl. phys. 62 (1987) 4465
2. C.Y. Ting, J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 14
3. N. Yokoyama, K. Hinode, and Y. Homma J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 190 Vol. 139, 3603 (1992)
4. J.J. Hillman, M.J. Rice Jr., D.W. Studinor, and R.F. Forster VMIC conference (1992) 246
5. R. Kuitz and R.G. Gordon Thin Solid Films 140, (1980) 277
6. Arthur Sherman Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3353
7. M.J. Buiting, A.F. Otterloo, and A.H. Montree J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 500
8. Ivo J. Raaijmakers, Raymond N. Vrtis, Gurtej S, et al. June 9-10, 1992 VMIC conference
9. A. Katz, A. Feingold, S.J. Pearton, et al., J. Appl. Phys., 170 (1991) 3666
10. Gurtej S. Sandhu, Scott G. Meikle, and Trury T. Doan Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 240
11. J.A. Prybyla, C.-M. Chiang, and L.H. Dubois J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2695
12. T. Akahori, R. Murakami, and Y. Morioak, 1993 VMIC Conference, 405 (1993)
13. Kazuya Ishihara, Katsumi Yamazaki, Hidenao Hamada, Koichi Kamisako and Yasuo Tarui Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2103
14. A. Intemann and H. Koernor J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3215
15. A. Katz, J. Electronic Mat. 20 (1991) 1069
16. Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy, by C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, G. Muilberg, (Perkin-Elmer)