

Carrier gas(N₂, He)가 MOCVD TiN 형성에 미치는 영향에 대한 연구

김재호 · 이재갑 · 지충수 · 박상준* · 김창수** · 이은구***

국민대학교 금속재료공학과

*(주)아펙스

**한국표준과학연구원

***조선대학교 재료공학과

Effect of Carrier gas(N₂, He) on MOCVD TiN Formation

Jaeho Kim, Jaegab Lee, Choongsoo Chi, Sangjoon Park*, Changsu Kim** and Eungu Lee***

Dept., of Metallurgical Materials Eng., Kookmin Univ.

*APEX, Co., LTD.

**Korea Research Institute of Standards and Science

***Dept., of Materials Science and Eng., Chosun Univ.

초 록 Tetrakis-Diethylamido-Titanium(TDAET) 기체를 이용한 TiN 박막의 막질, 성장률, 및 도포성에 운반기체(N₂, He)가 미치는 효과에 관한 조사를 하였다. TiN 박막의 막질과 성장속도는 운반기체에 의해 상당히 많은 영향을 받고 있으며, He 운반기체를 사용하였을 때 성장속도는 낮으나 낮은 비저항($\sim 2500\mu\Omega\text{-cm}$)과 낮은 산소 함량을 갖는 박막을 얻을 수 있었다. He 운반기체를 이용하여 증착된 TiN박막은 대기 중에 노출시켰을 때 비저항이 더 이상 증가하지 않는 안정된 박막 특성을 보이고 있었다. 이와는 대조적으로, N₂ 운반기체를 사용한 경우는 대적으로 높은 비저항($\sim 3600\mu\Omega\text{-cm}$)과 높은 산소 함량을 갖는 박막을 얻을수 있었고, 더욱이 비저항은 시간이 지남에 따라 계속 증가하였다. 이로부터, 운반기체에 따라 다르게 나타나는 막질의 안정성은 막 중에 함유된 산소량에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 TDEAT 단일 증착원 공정에서의 도포성은 aspect ratio가 2.0인 접촉창에서 18~65% 인 값을 얻을수 있었고, He 운반기체의 경우항상된 도포성이 얻어졌다.

Abstract The effect of carrier gases such as nitrogen(N₂) and helium(He) on the properties, growth rate, and conformality of TiN films from tetrakis-diethylamido-titanium (TDEAT) has been investigated. TiN growth rate and properties are significantly influenced by carrier gases. He carrier gas lowers the growth rate and yields the films with low resistivities ($\sim 2500\mu\Omega\text{-cm}$) and low level of oxygen contamination. Noted that the resistivity does not increase further upon air-exposure. On the contrary, N₂ carrier gas produces TiN films with relatively high resistivities ($\leq 3600\mu\Omega\text{-cm}$) and high level oxygen contamination. Moreover, the resistivity continues to increase with time. AES analysis shows that the different air-sensitivity of TiN films deposited using two carrier gases is attributed to the presence of oxygen in the films. In addition, TDEAT single sourced process provides the step coverage of 18 65% in 2.0 aspect ratio contacts and He carrier gas tends to the step coverage slightly, compared with N₂ carrier gas.

1. 서 론

반도체 소자 제작에서 TiN 박막은 우수한 재료적인 특성때문에 알루미늄 배선과 CVD

팅스텐 배선에서 확산 억제 및 보호막으로 널리 이용되고 있다. 현재 TiN의 증착으로는 sputtering 방법이 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 sputtering 방법은 반도체 소자의 집

적화가 가속 되면서, 급격하게 작아지고 있는 접촉창 및 비어창의 하단을 확산방지에 적합한 충분한 두께의 TiN층을 증착시키는데는 한계를 드러내고 있다. 그러므로 이에 대한 문제를 해결하기 위하여 최근에 우수한 도포성을 보이고 있는 화학증착 방법을 이용한 TiN 박막 형성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

CVD TiN에 대한 연구는 다양한 증착원들이 이용되어 실험들이 진행되고 있으며, 각각의 증착원들은 나름대로의 장단점을 보여주면서 완성된 공정을 위한 개선이 계속적으로 시도되고 있다. 유기금속(Metalorganic) 증착원의 사용은 증착온도를 400℃ 이하로 크게 낮출 수 있어, 접촉창 뿐만 아니라 비어창에도 적용시킬 수 있는 큰 장점을 가지고 있다. 또한 단일 증착원을 이용한 경우에는 상당히 우수한 도포성을 확보할 수 있고, particle 생성 억제도 매우 용이하게 이룩할 수 있다²⁾. 그러나, 증착된 박막에 비교적 많은 탄소가 함유되어 높은 비저항을 나타나고 있으며, 더욱이 대기중에 노출시킨 경우는 시간에 따라 비저항이 계속적으로 증가하는 문제를 드러내고 있어, 막질에 대한 의문과 함께 검토가 요구되고 있다³⁾.

본 실험에서는 TDEAT(Tetrakis-diethylamido-titanium) 기체를 단일 증착원을 이용하여 CVD TiN을 형성시켰으며, 이결과는 TDMAT 단일 증착원으로 형성된 TiN의 막질 발표 결과와 비교하였다. 또한 체계적인 실험을 통하여 실험조건이 TiN 성장률과 도포성, 막질에 미치는 영향을 조사하였다. 끝으로 운반기체가 증착물에 미치는 영향을 운반기체에 따라 달라지는 thermal diffusivity 값에 근거하여 설명을 시도하였다.

2. 실험 방법

TiN 박막을 증착시키는데 이용된 화학증착장치가 Fig. 1 에 나타나 있다. Chamber 내부가 대기중에 노출되는 것을 방지하기 위하여 load-lock을 Fig. 1과 같이 설치하였으며, 증착하기 전에 2×10^{-6} torr까지 압력을 낮추어 주었다. 기체 증착원의 운반가스관은 액화를 방지하기 위하여 일정한 온도로 가열시켜 주었으며, bubbler 전단에 baratron gauge를 설

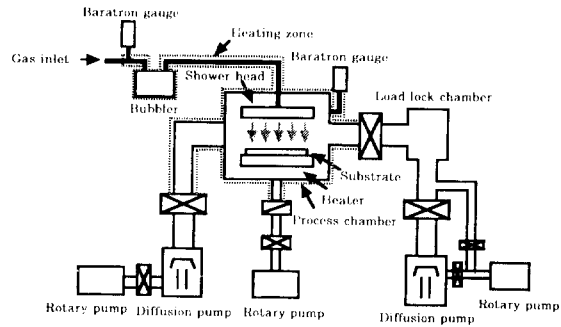


Fig. 1. schematic of TiN MOCVD system.

Table. 1 Deposition variables for TiN deposition

Variables	Range
Substrate temp(℃)	250 ~ 350
Pressure(Torr)	0.5 ~ 4.0
Carrier gas	N ₂ , He
Flow rate(sccm)	250 ~ 450

치하여 운반기체의 압력을 측정하도록 하여 chamber 안으로 흘러들어 가는 유기금속 증착원의 유량을 계산할 수 있도록 하였다. 99.995% 순도의 TDEAT는 UPChem. 회사에서 구입하여 사용하였고, 운반가스로 사용된 N₂와 He의 순도는 99.9999% 이상을 유지하였다. 본 실험에서 실시한 실험변수에 대한 범위는 Table. 1에 나타나 있다.

증착된 박막의 비저항은 four-point probe를 이용하여 측정하였고, 두께는 α -step을 주로 사용하여 확인하였다. 접촉창지역의 도포성을 조사하기 위하여는 전자 주사 현미경(SEM)이 이용되었으며, 박막내에 함유된 불순물(탄소, 산소, 타이태늄, 질소)의 함량과 분포도는 AES를 사용하여 조사되었다. 또한 Ti/N의 비율은 RBS를 이용하여 측정되었고, 이 결과는 AES의 결과와 비교되었다. XPS를 이용하여는 TiN 박막 내부에 존재해 있는 불순물들의 결합형태를 알수 있었으며, 이 결과로 반응기구를 유추할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

MOCVD TiN 성장률

Fig. 2는 bubbler의 온도 증가에 따라 변화

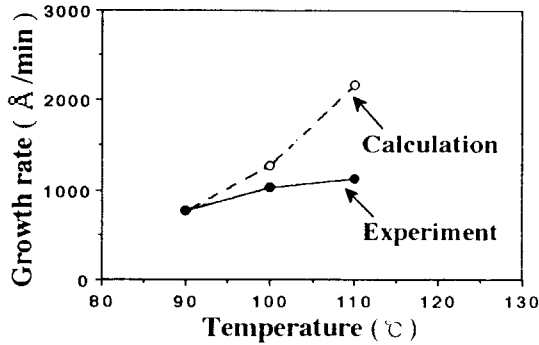


Fig. 2. Effect of bubbler temperature on TiN growth rate.

는 TiN 성장률을 보여주는 결과이다. Bubbler의 온도가 증가함에 따라 성장률이 증가하고 있으며, 이는 bubbler 온도 증가에 따라 증가되는 TDEAT 평형압력에 기인하는 것으로 판단된다. Bubbler 온도의 증가는 증착원에 대한 평형 압력을 증가시키고, 증가된 평형압력은 ①식에 의하여 chamber내로 흘러들어가는 TDEAT양을 증가시키게 된다.

$$Q_{TDEAT} = Q_C \times \frac{P_V}{P_C} \dots\dots\dots(1)$$

여기에서 Q_{TDEAT} 는 chamber내로 흐르는 TDEAT의 유량, Q_C 는 운반기체 유량, P_V 는 TDEAT의 평형압력, P_C 는 운반기체의 압력이다.

TiN 성장속도가 TDEAT 부분압력에 대하여 1차적으로 증가하고 있다고 가정하면, (1)식과 온도에 따른 TDEAT 증기압에 관한 자료를 이용하여 bubbler온도에 따라 변하는 성장속도를 Fig. 2의 점선과 같이 표시할 수 있다. 그러나 점선과 실제 얻어진 결과를 비교하면 bubbler의 온도가 증가할수록 차이가 많이 일어나고 있다. 이같은 결과는 기체운반가스관에서 부분적으로 가열이 제대로 되지 않은 지역에서 TDEAT가 가스관 내부에서 응축되는데 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 3는 N_2 운반기체의 유량에 따라 변하는 TiN 성장률을 보여주는 결과이다. 유량이 증가함에 따라 성장률이 약간 증가하고 있으며, (1)식에서 유량에 따라 증가되는 압력을 고려하여 계산된 점선과 비교하면 비슷한 기울기를 보임을 알 수가 있다.

Fig. 4는 substrate 온도 변화에 따라 변하

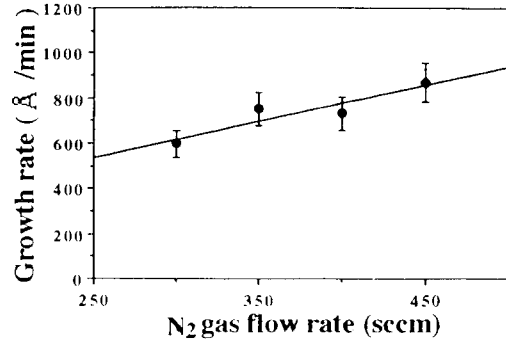


Fig. 3. Effect of N_2 flow rate on TiN growth rate.

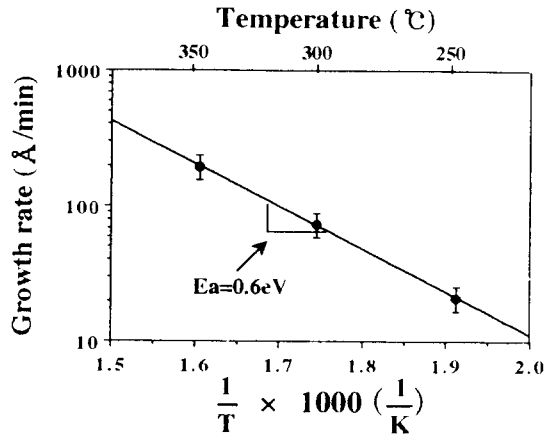


Fig. 4. Temperature effect of TiN growth rate.

는 증착률을 보여주는 결과이다. 이 결과로부터 전체반응에 대한 활성화 에너지가 0.6eV이며, 전체반응이 250°C와 350°C 범위의 실험 온도에서는 표면반응(surface reaction)에 의하여 지배를 받는다는 것을 알 수가 있다.

Fig. 5는 운반기체가 성장속도에 미치는 효과를 조사한 실험 결과이다. 헬륨(He)을 사용한 경우에 성장률이 현저히 감소된 것을 알 수 있다. 그러나 주목할 만한 것은 전체반응에 대한 활성화 에너지는 운반기체의 종류와 무관하게 0.6eV의 값이 얻어지고 있다. 이와 같은 사실로부터 알 수 있는 것은 운반기체의 변화는 반응 속도 결정단계에는 영향을 미치지 않고, 단지 substrate 표면에 유입되는 TDEAT의 양을 변화시켜 성장속도에 영향을 주고 있다는 것을 알 수가 있다.

운반기체가 성장률에 미치는 영향은 다음과 같이 여러가지 관점에서 이해되어질 수 있다.

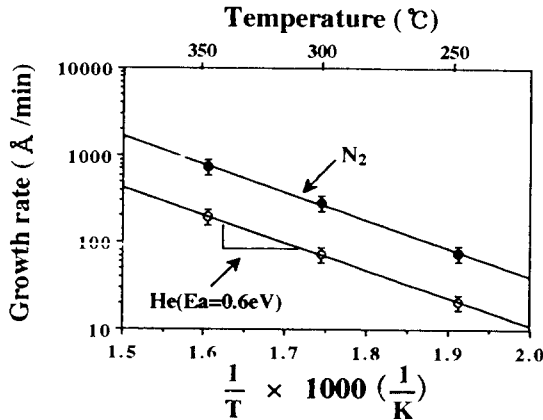


Fig. 5. Dependence of TiN growth rate on deposition temperature and carrier gas.

1) Gas phase reaction에 미치는 영향
 chamber 내부에서 형성되는 thermal boundary를 고려하여 운반기체가 기상반응에 미치는 영향을 고려하자. Thermal boundary는 다음과 같이 thermal diffusivity 값의 1/2승에 비례하여 표시될 수 있다⁴⁾.

$$\delta_T \propto \sqrt{D^T} \quad (2)$$

여기에서 δ_T 는 thermal boundary layer thickness, D^T 는 thermal diffusivity이다. He과 N₂의 thermal diffusivity 값은 계산식에 의하여 각각 4400cm²/sec, 550cm²/sec로 얻어지므로, 이 열 확산계수의 값과 (2)식으로 부터 He의 thermal boundary layer 두께가 N₂에 비하여 약 2.8배로 커짐을 알 수가 있다⁴⁾. 이 같은 사실로 부터 He의 경우에 기체반응이 N₂경우보다 넓은 범위에 걸쳐 일어나, 보다 많은 particle생성과 함께 TiN 성장속도가 저하될 것을 예상할 수 있다. 그러나 본 실험에서는 particle 생성때 일반적으로 나타나는 표면 거칠기의 증가와 큰 입자들이 박막 내에 함유되는 현상들이 특별히 관찰되고 있지 않아, 기체 반응에 의한 증착률 감소는 아닌것으로 판단된다.

2) Thermal diffusion에 의한 증착률 감소

일반적으로 cold-wall reactor를 이용한 화학증착에서 증착률은 thermal diffusion에 의하여 크게 영향을 받고 있다. 특히, 가벼운 운반 기체에서 소량의 MOCVD 증착원을 이용하여 박막을 증착시킬 경우에 그 효과는 현저

하게 일어나고 있다. 소량의 무거운 증착원을 가벼운 운반기체를 이용하여 증착시킬적에 thermal diffusion 효과가 증착률 감소에 미치는 영향에 대하여는 Holsten에 의하여 다음과 같이 간단한 식으로 유도되었다⁶⁾.

$$\frac{J}{J_0} = \left(\frac{T_\infty}{T_s}\right)^\alpha \quad (3)$$

이 식에서 J₀는 thermal diffusion 효과가 없는 경우의 성장면에 수직하게 확산되고 있는 precursor의 유량이고, J는 thermal diffusion효과에 의하여 감소된 유량을 나타내고 있다. T_s는 성장 표면의 온도이고, T_∞는 thermal boundary 경계면에서의 온도를 나타내고 있으며, α는 thermal diffusion factor이다. 이 식을 이용하여 본 실험에서 thermal diffusion에 대한 운반기체의 효과를 대략적인 으로 계산한 결과는 He에 대하여 증착률이 51%로, N₂의 경우는 75%로 감소됨을 알 수 있었다. (이 경우 T_s=573°K, T_∞=433°K, α_{N₂}=1.04, α_{He}=2.4로 하였다.) 그러므로 thermal diffusion 효과가 없는 경우에 증착률이 비슷하다고 가정하면, N₂를 사용한 경우에 약 50%의 증가가 이루어진것을 알 수 있으며, 이 같은 값은 운반기체에 따라 달라지는 thermal diffusion효과가 N₂를 사용한 경우에 증가되는 증착률에 대한 하나의 원인으로 제공될 수 있음을 말하여 주고 있다.

3) 운반기체에 따라 운반되는 증착원의 양의 변화에 대하여 아직까지 고찰된 바가 없는 것으로 알고 있다. 그러나 상온의 운반가스를 사용하는 경우에 운반기체의 bubbler내로 유입에 의하여 bubbler내의 액체 증착원의 온도가 감소하는 것을 고려한다면 thermal diffusivity가 10배 정도 차이를 나타내는 운반기체의 경우에는 bubbler내의 액체 온도의 감소에 다른 효과를 보일 가능성이 있으며, 결과적으로 평형 압력을 감소시켜 동일한 운반 기체의 유량에 대하여 다른 증착원의 양이 chamber내로 유입되어 다른 증착속도를 보일 것이다.

4) 실험에서 사용한 N₂ gas는 99.9999%의 순도로 유지하고 있는 것을 사용하였으나, N₂중에 산소가 함유될 가능성은 있다고 볼 수 있다. 만약에 N₂중에 산소가 함유되어 있다면 gas phase 중에서 산소에 의한 탄소의 제거는 비교적 용이하게 일어날 것으로 기대되며, 결

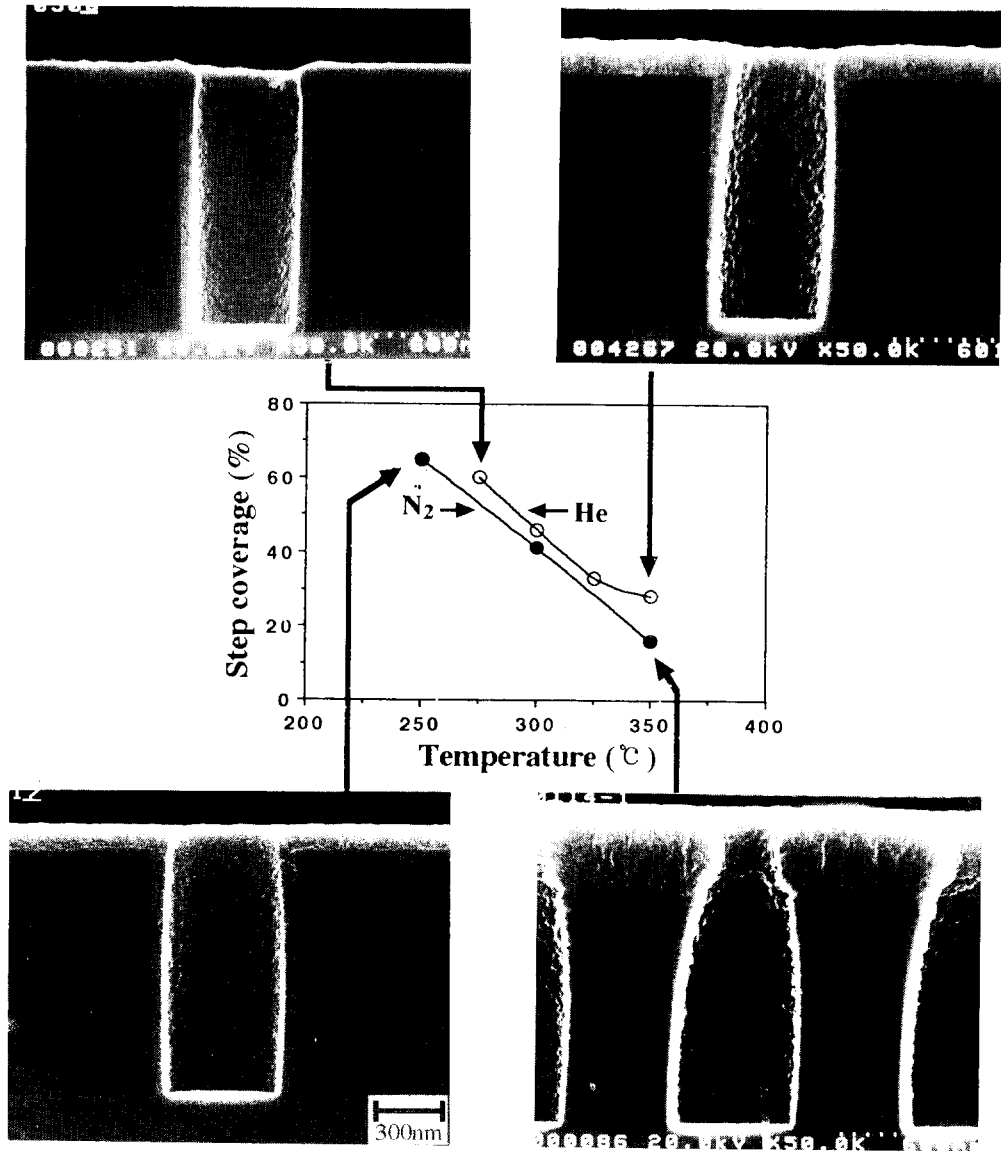


Fig. 6. Conformality of TiN deposited at different temperature with N₂ He carrier gas.

과적으로 보다 많은 radical을 substrate에 공급하게 되어, 현저히 높은 성장속도를 이룩하게 될 것이다. 이상과 같은 검토를 종합하면 N₂ 사용시에 증가되는 증착물은 He에 비하여 낮은 thermal diffusivity에 주로 기인하는 것으로 판단되고 있으며, N₂ gas의 순도에 관하여는 추후 purifier를 설치하여 비교검토될 예정이다.

Fig. 6은 온도와 운반기체가 도포성에 미치는 영향을 보여주는 결과이다. 온도증가에 따라 도포성이 저하되고 있으며, N₂ 운반기체를

사용한 경우에 있어서는 350°C에서 현저하게 저하된 도포성을 볼 수 있고, 특히 접촉장 모서리 부근에서 날카롭게 파인 듯한 모양을 볼 수 있다. 이와같은 모양은 sputtering 방법으로 증착시킨 경우에 흔하게 발견되는 사실로써 350°C에서 증착원의 sticking coefficient가 매우 클것을 쉽게 예상할 수 있다. N₂에 비하여 He을 운반기체로 사용한 경우에 도포성이 비교적 우수한 것으로 나타나고 있으며, 350°C에서도 비교적 높은 도포성을 보이고 있다. 그러나 전체적으로 TDMAT와 비교하여 떨어

지는 도포성을 보이고 있다.

비저항

Fig. 7은 온도와 운반기체에 따라 변하는 비저항을 나타내는 결과이다. 온도가 증가함에 따라 비저항이 급격히 감소하고 있으며, 특히 He의 경우에는 350℃에서 2500 $\mu\Omega$ -cm의 낮은 비저항이 얻어지고 있다. Fig. 8 (a)은 증착후에 박막을 공기중에 노출시킬 때 시간에 따라 비저항의 변화를 보여주는 결과이다. He를 사용하여 350℃에서 증착시킨 박막의 경우 시간에 따라 비저항이 거의 증가하지 않고 있으나, N₂ 운반기체의 경우는 시간에 따라 급격한 증가가 이루어지고 있다. 이와같이 시간에 따라 비저항이 증가하는 현상은 TDMAT 소스 TiN 박막에서도 관찰되는 현상이다. 그러므로 He 사용시 비저항값이 변하지 않는 결과는 특기할 만한 사실이다. Fig. 8 (b)에서는 온도에 따라 비저항의 aging특성이 어떻게 변하나를 보여주는 결과이다. 325℃까지는 시간에 따라 비저항이 거의 변하지 않고 있으나, 300℃에서 증착된 박막에서는 시간에 따라 비저항이 증가하는 것을 알 수 있다. 증착온도에 따라 aging효과가 다르게 나타나는 것은 막질이 변하는데 기인하는 것으로 여겨지며, 온도가 증가함에 따라 막이 보다 치밀해지는 것으로 판단된다.

Fig. 9은 운반기체를 달리한 경우에 얻어지는 박막에서의 각각의 불순물들의 함유량을 보여주는 AES 결과이다. 주목할 만한 것은 산소량의 거동이다. He를 운반기체로 사용한 경우에는 산소의 양의 AES 검출 한계로 박막내에 존재하고 있으나, N₂를 사용한 경우는 상당량의 산소가 존재해 있음을 알 수가 있다. 이같이 다른 산소의 양은 Fig. 8에서 보여지고 있는 운반기체에 따라 다르게 나타나는 aging거동을 설명하여 주고 있으며, 박막중의 산소는 대기중에서 유입되고, 시간에 따라 증가되는 비저항은 박막내 산소양의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 X-ray를 이용하여 운반기체를 달리하여 증착시킨 박막의 결정 구조를 조사한 결과이다. TiN에 관련된 peak이 비교적 강하게 뜨지를 않아, 비정질에 가까운 구조를 가지고 있음을 알 수가 있다. 그런중에도 He를 이용한 경우가 보다 결정화가 많이 진행됐음

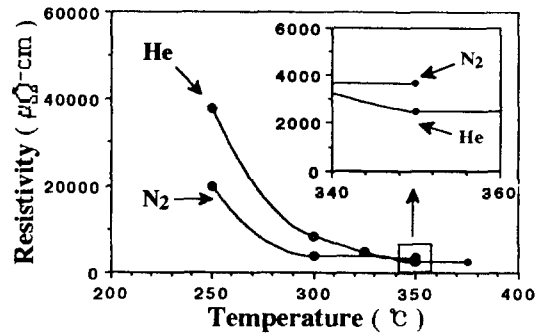


Fig. 7. Temperature effect on resistivity of TiN films deposited using different carrier gas.

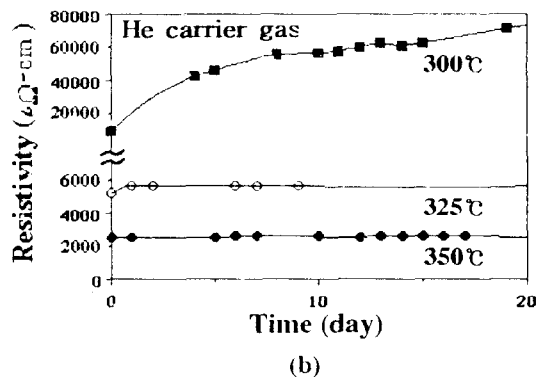
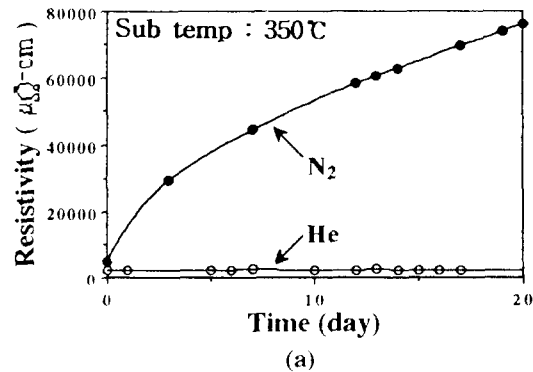


Fig. 8. Dependence of the variation in resistivity of TiN films with time on (a) carrier gas; (b) deposition temperature.

을 알 수가 있으며 이같은 결정화의 차이가 서로 다른 aging 거동을 일으키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) TDEAT 단일 소스를 이용하여 증착변수(bubbler 및 공정온도, 유량, 압력, 운반기

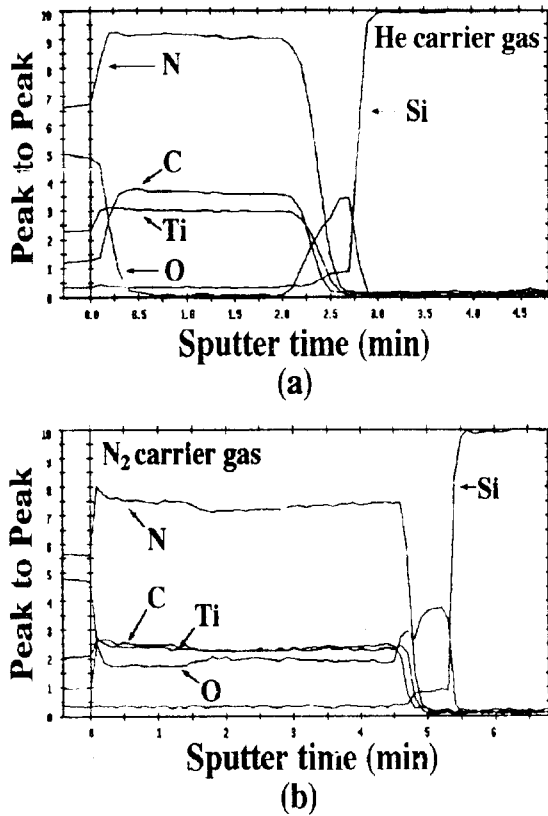


Fig. 9. AES depth profiles of TiN films deposited at 350°C using (a) N₂ carrier gas; (b) He carrier gas.

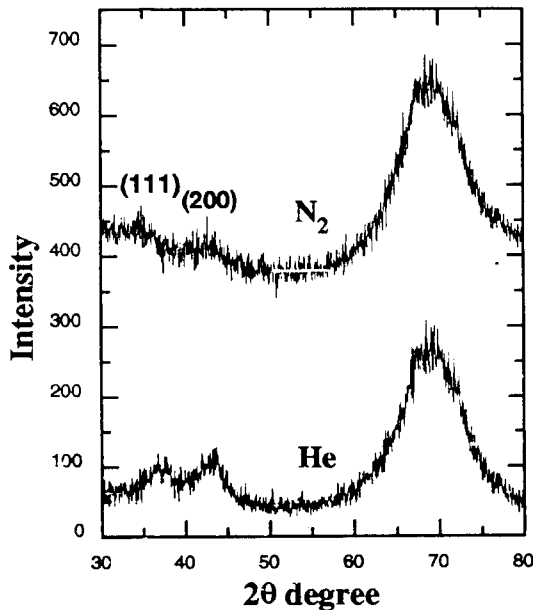


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of TiN films deposited using the carrier gas of N₂ or He.

체)가 TiN 성장속도, 도포성, 막질에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다.

2) 반응 활성화에너지는 0.6 eV을 나타내고 있어, 전체반응이 표면반응에 의하여 제약을 받음을 알 수가 있었다.

3) 도포성은 aspect-ratio가 2.0인 0.5μm 접촉장에서 18~65%의 값을 얻었으며, 온도와 운반기체의 종류에 따라 변하고 있다.

4) 운반기체는 성장속도와 막질에 큰 영향을 미치고 있었으며, He을 사용한 경우에 산소가 포함되지 않은 안정된 막질을 얻을 수 있었고, N₂를 운반기체로 사용한 경우에는 TiN 성장속도가 현저히 증가하였으나, 산소가 상당량 함유되었고 시간이 지남에 따라 비저항이 심하게 변하는 것이 관찰되었다.

5) 증착된 박막을 대기중에 노출시켰을 때에 시간에 따라 비저항이 변하는 것은 TiN 박막에 대기중에서 산소가 유입되는 데 기인하고 있다.

감사의 글

본 연구는 94년도 교육부 학술연구조성비 (ISRC-94-E-5076)의 연구지원에 의해서 수행되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. K.Littau, G.Dixit, R.H.Havemann, Semiconductor International, p.183-184, July 1994.
2. M.Eisenberg, K.Littau, S.Ghanayem, A. Mak, M.Chang, and A.K.Shinha, Appl. Phys. Lett. 65(19), p.2416, 1994.
3. J.T. Hillman, M.J. Rice Jr., D.W. Studiner, R.F. Foster, and R.W. Fiordalice, IEEE/VLSI Multilevel Interconnection Conference, p.246, 1992.
4. M.L.Hitchman, Journal of Crystal Growth, 48, p.394-402, 1980.
5. D.R.Gaskell, "An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering", Macmillan Publishing Company, New York (1990).
6. W.L.Holstein, J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology, July 1988, p.1788