

## TDEAT 단일증착원과 TDEAT/NH<sub>3</sub> 혼합증착원으로 증착한 TiN 박막의 특성비교

김지용 · 김재호 · 이재갑

국민대학교 금속재료공학과 반도체 공정연구실

반도체 소자의 집적화가 가속되면서, 급격하게 작아지고있는 접촉창(contact) 및 비어창(via)의 하단을 확산방지막에 충분한 두께의 TiN층을 증착시키는데는 한계를 드러내고 있다. 그러므로 이에 대한 문제를 해결하기 위하여 최근에 우수한 도포성을 보이고 있는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법을 이용한 TiN 박막형성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. CVD TiN에 대한 연구는 다양한 증착원들이 이용되어 실험이 진행되고 있으며 각각의 증착원들은 나름대로의 장단점을 보여주면서 완성된 공정을 위한 개선이 계속적으로 시도되고 있다. 유기금속(metalorganic)증착원의 사용시 단일 증착원의 경우에는 상당히 우수한 도포성을 확보할 수 있고 particle생성 억제도 매우 용이하게 이룩할 수 있다. 그러나 증착된 박막에 비교적 많은 탄소가 함유되어 높은 비저항을 나타내고 있으며, 더우기 대기중에 노출시킨 경우는 시간에 따라 비저항이 계속적으로 증가하는 문제를 드러내고 있어, 막질에 대한 의문과 함께 검토가 요구되고 있다. TDEAT/NH<sub>3</sub> 혼합 증착원을 사용할 경우 높은 공정압력에서 우수한 막질을 얻을 수 있다. 그러나 이와 같은 공정은 기상반응을 유도하여 TiN막을 형성하므로 particle을 형성하는 단점이었다. 따라서 본 실험에서는 기상반응을 최소화하기 위하여 낮은 공정압력( $\leq 1$ Torr)하에서 TDEAT/NH<sub>3</sub> 혼합증착원을 사용하여 TiN 박막의 도포성 및 막질에 관하여 조사하였으며 NH<sub>3</sub>/TDEAT 비에 따른 도포성과 막질 변화들 아울러 관찰하였다.

### 1. 실험방법

TiN 박막의 증착은 process chamber 내부가 대기중에 노출되는것을 방지하기 위하여 load-lock chamber가 설치된 MOCVD Reactor에서 행해졌으며 공정압력의 범위는 0.5~4 Torr, 초기 진공도는  $2 \times 10^{-6}$  torr이하로 압력을 낮추어 주었다. 증착원 운반가스관은 증착원의 용결을 방지하기 위하여 가열하여주었으며, NH<sub>3</sub> 가스관도 가열하여 주었다. Bubbler 전단에 baratron gauge를 설치하여 운반가스의 압력과 process chamber 안으로 흘러들어가는 유기금속 증착원의 유량을 계산할 수 있도록 하였다. TDEAT 증착원의 순도는 99.9995% 이상의 것을 사용하였고, 운반 기체로 사용된 N<sub>2</sub> 와 He의 순도는 99.9999%이상의 초고순도 기체를 사용하였다. 또한 도포성의 변화를 관찰하기 위하여 0.5 $\mu$ m직경의 aspect ratio가 2.0인 접촉창을 사용하였다. 증착된 박막의 비저항은 four-point probe를 이용하여 측정하였고 두께는 surface profilometer를 주로 사용하였다. 접촉창에서의 도포성을 조사하기 위해서는 SEM(Scanning electron microscope)이 이용되었으며 박막내의 함유된 불순물(탄소,산소)의 함량과 분포도는 AES(Auger electron spectroscopy)를 사용하여 조사되었다.

### 2. 결과 및 고찰

TDEAT 단일증착원을 사용하여 형성한 TiN 박막의 활성화에너지값은 0.6 eV, TDEAT/NH<sub>3</sub> 혼합증착원을 사용하여 형성한 TiN 박막의 활성화에너지값은  $\sim 0.3$ eV로 단일 증착원을 사용한 경우보다 낮은 값을 나타내었다. 이로써 TDEAT와 NH<sub>3</sub>의 기상반응으로 인한 도포성의 저하가 예상된다. Fig.1.은 TDEAT 단일증착원에 있어 온도에 따른 도포성이 30~65% 범위에 있음을 나타내고 있다. Fig.2.는 NH<sub>3</sub> 유량에 따른 TiN막의 증착속도 변화와 도포성을 나타낸 것이다. N<sub>2</sub>, He 기체를 사용한 경우 모두 NH<sub>3</sub> 유량이 40sccm일 때까지 증착속도가 다소 증가하는 경향을 보이나 NH<sub>3</sub> 유량을 증가시키면 증착속도가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 TDEAT와 NH<sub>3</sub> 기상반응이 활발히 일어나 TDEAT의 감소를 초래한 것으로 생각되며, 아울러 다량의 NH<sub>3</sub>가 기관에 흡착되어 TiN 박막의 성장을 저해하는 것으로 생각된다. 그러나 실험조건의 특수성을 고려할때 NH<sub>3</sub> 유량이 60sccm 일때 도포성이 75%로 TDEAT 단일증착원의 경우와 비교해볼때 오히려 우수한 결과를 나타내었으며 이것은 TDEAT와 NH<sub>3</sub>의 예비혼합물의 결과로 설명될 수 있을 것으로 생각된다. 높은 압력( $\sim 20$ Torr)하에서

가열되고 있는 가스관 내에서 TDEAT와NH<sub>3</sub>의 기상반응이 활발히 진행된 이후 가스관에 비해 상당히 낮은 압력(1Torr)의 chamber내로 radical이 유입되어 chamber내에서는 표면반응이 우세하게 일어나는 것으로 생각된다. 그러므로 다량의 NH<sub>3</sub> 첨가에도 도포성이 저하되지 않고 기상반응에 의해 형성된 particle도 가스관과 shower head내에 흡착되어 집적층에서 관찰되지 않는 것으로 생각된다. TDEAT 단일증착원의 경우 비저항값은 300~350℃ 범위에서 약 3000μΩ-cm의 값을 나타내었으며, TDEAT/NH<sub>3</sub> 혼합증착원의 경우 NH<sub>3</sub> 유량이 40sccm일때 ~800μΩ-cm의 비교적 낮은 비저항을 나타내었으나 다른 TDEAT/NH<sub>3</sub> 결과와 비교하면 다소 높은 값을 갖고 있다. 이와 같은 비저항값은 박막내에 존재하는 불순물의 농도와 관련있는 것으로 예상되며 AES 분석결과에 의하면 TDEAT 단일증착원의 경우 산소는 약 15at%, 탄소는 약 25at%의 농도를 나타내었으며 TDEAT/NH<sub>3</sub> 혼합증착원의 경우 산소는 AES 검출한계 이하의 함량을 나타내었으며, 탄소는 ~10at%로 TDEAT 단일증착원보다 낮은 농도를 나타내고 있지만 이와같이 다소 높은 탄소농도가 비저항값을 높이는 원인으로 생각된다.

### 3. 결론

- 1) NH<sub>3</sub> 첨가로 인해 TiN의 도포성은 저하되지 않았다.
- 2) TDEAT/NH<sub>3</sub> 유량비가 2/40sccm인 경우 ~800μΩ-cm의 낮은 비저항을 얻을 수 있으며, 이때의 탄소함량은 ~10at%로 나타났다.

### 4. 참고문헌

1. A.Kohlhase, M.ändl, and W.Palmer, J.Appl.Phys., 65(6), 2464(1989)
2. M.A.Nicolect, Thin solid film 52,412(1978)
3. M.Wittmer, Appl.Phys.Lett.36, 456(1980)
4. C.Y.Ting and M.Wittmer, Thin solid film 96,327(1982)
5. I.Suni, M.Blomberg and J.Saarilahti, J.Vac.Sci.Technol.A, Vol13, No.3,2233(1985)

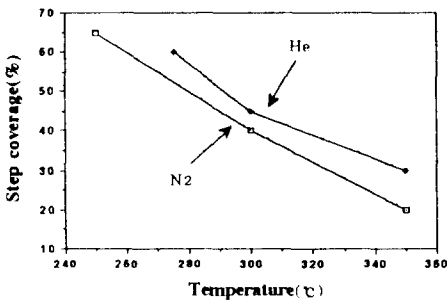


Fig. 1 conformity of TiN Deposited at different temperature.

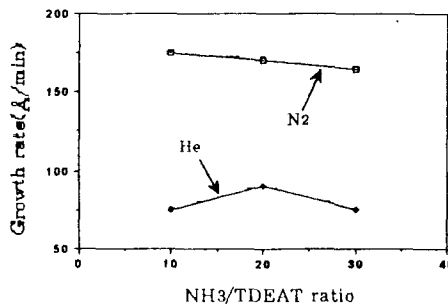
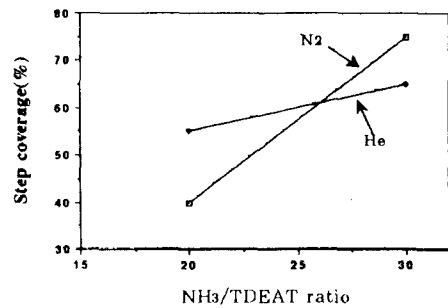


Fig. 2. NH3/TDEAT ratio effects on TiN growth rate and conformity.