

## PVD 방법에 의한 TiN barrier metal 형성과 공정개발

최치규\* · 강민성\* · 박형호\*\* · 염병렬\*\*\* · 서경수\*\*\* · 이종덕 · 김건호\*\*\*\* · 이정용\*\*\*\*\*

제주대학교 물리학과\*, 연세대학교 세라믹공학과\*\*, 한국전자통신연구원\*\*\*,  
경상대학교 물리학과\*\*\*\*, 한국과학기술원\*\*\*\*\*  
(1997년 7월 22일 접수)

### Process technology and the formation of the TiN barrier metal by physical vapor deposition

Chi-Kyu Choi\*, Min-Seoung Kang\*, Hyung-Ho Park\*\*, Byung-Ryul Ryum\*\*\*, Kyung-Soo Suh\*\*\*, Jong Duk Lee, Kun-Ho Kim\*\*\*\* and Jeong-Yong Lee\*\*\*\*\*

\*Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea  
\*\*Department of Ceramics Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea  
\*\*\*Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-600, Korea  
\*\*\*\*Department of Physics and the Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea  
\*\*\*\*\*Department of Electronic Materials Science, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea  
(Received July 22, 1997)

**요 약** - Ar과 N<sub>2</sub>-가스가 혼합된 분위기에서 반응성 스퍼터링 방법에 의하여 TiN 박막을 증착하였다. N<sub>2</sub> 가스의 농도는 화학양론적으로 TiN이 형성되는 조건에 맞도록 조절하였으며, 기판의 온도는 실온에서 부터 700°C의 범위내로 유지하였다. (111) texture 구조를 가지면서 화학양론적으로 Ti<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>인 박막은 기판의 온도가 600°C 이상에서 형성되었고, 기판의 온도가 600°C 이하에서는 형성된 박막은 N-과다형이었다. XRD, XPS 및 RBS 분석 결과 TiN 박막의 조성비는 기판의 온도에 다소 의존하였으나 약 5% 이내에 불과하였다. TiN 박막의 면저항은 기판온도의 증가에 따라 감소하였고, 기판온도가 600°C에서 증착된 TiN 박막의 면저항은 14.5 Ω/□ 였고, Ar-가스 분위기에서 700°C로 30초간 열처리한 후는 8.9Ω/□ 이었다. 따라서 반응성 스퍼터링방법에 의하여 형성되는 양질의 TiN 박막은 기판온도가 600°C 이상이 최적조건임을 알았다.

**Abstract** - Titanium nitride (TiN) films were prepared by reactive sputter deposition in mixed gas of Ar + N<sub>2</sub>. The volume percentage of N<sub>2</sub> in the working gas was chosen so as to grow stoichiometric TiN films and the substrate temperature during film growth was set from room temperature to 700°C. Stoichiometric Ti<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> films with (111) texture were grown at temperatures over 600°C, while films prepared at temperatures below 600°C showed N-rich TiN. The composition x and y in the Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films determined by XPS and RBS varied within 5% with the substrate temperature. The sheet resistance of the TiN films decreases as the substrate temperature increased. TiN film prepared at 600°C showed 14.5 Ω/□, and it decreased to 8.9 Ω/□ after the sample was annealed at 700°C, 30 sec in Ar-gas ambient by RTA. By far, high quality stoichiometric TiN films by reactive sputtering in the mixed gas ambient could be prepared at substrate temperature over 600°C.

### 1. 서 론

반도체소자의 집적도가 증가하고, 최소선폭이 sub-micron으로 감소하게 됨에 따라 배선의 선폭도 점차 감

소하게 되어 종래에 사용되던 배선재료들이 금속화 공정에서의 고온공정으로 인하여 금속전극과 Si 간의 확산에 의한 junction spike가 발생하는 등의 문제가 대두되었다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 금속과 Si 사

이의 상호확산 및 반응을 억제시키는 barrier 물질이 요구되고 있다[1,2]. 금속 배선공정에서 고온에서도 열적, 화학적으로 안정성이 우수한 고용점 금속-실리사이드(refractory metal-silicide)나 질화물(metal nitride)들을 이러한 용도로 이용되고 있다. 이들 물질중에서 질화티타늄(TiN)은 비교적 낮은 비저항과 우수한 부착성 때문에 DRAM급 소자에서 barrier 물질로 적용하려는 많은 연구가 있었다[3,4]. TiN은 모두 8개의 원자가 단위격자를 형성하는 NaCl(B1 type)형의 면심입방격자를 이루며, Ti의 3d 전자궤도와 N의 2p 전자궤도간의 혼성결합으로 이루어져 고경도와 고용점을 갖을 뿐만 아니라 우수한 접착성, 열적 및 화학적 안정성, 낮은 저항, 전극물질의 확산 barrier 등 우수한 특성을 갖고 있다. 그리고 소자공정 과정에서 etch back 공정이 용이하다[5~7].

TiN 박막은 열증발법, 반응성 스퍼터링법 등의 물리 증착법(PVD)과 저압 화학기상증착법(LPCVD), 플라즈마 화학기상증착법(PECVD) 등의 화학기상증착법(CVD)이 있다[8~10]. CVD 방법에 의하여 형성된 TiN 박막은 step coverage가 우수하나 precursor로  $TiCl_4$ 와  $NH_3$ 를 사용한 경우에는 고온형성 과정에서 기판의 stress와 박막내부에  $TiNCl$ ,  $NH_4Cl$  등의 입자가 생성된다[11]. 또한  $Ti[N(CH_3)_2]_4$  precursor를 사용하는 경우에는  $CH_4$ 가 불순물로 포함되어 비저항의 증가와 박막의 신뢰성이 감소되는 것이 문제가 되고 있다[12]. 그러나 반응성 스퍼터링법에 의하여 형성된 TiN 박막은 step coverage는 우수하지 않으나 barrier 특성이 우수하기 때문에 Al 배선공정에 많이 적용되며, 특히 Al 배선공정에서 TiN가 산소를 함유하면 우수한 확산방지막으로 적용될 수 있음이 여러 연구자에 의하여 조사되었다[13~15]. Wang 등은 반응성 스퍼터링에 의하여 증착된 N-과다형  $TiN(Ti_{45}N_{55})$ 이 Ti-과다형  $TiN(Ti_{55}N_{45})$ 보다 더 우수한 barrier 박막임을 확인하였고, Suwa 등은 TiN 박막 형성시 기판에 -100 V를 인가하면 barrier 특성이 크게 향상됨을 보고하였다[16,17]. 이와 같은 보고들은 박막의 화학양론비와 결정화에 관련이 있음을 나타낸다. 특히 박막의 결정화에는 기판의 온도조건에 많은 영향을 받는다[18,19].

본 연구에서는 TiN 박막의 화학양론비와 결정화 및 전기적특성을 향상시키기 위하여 특히 증착시 기판의 온도가 구조적, 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 화학양론적인 TiN 박막형성을 위하여  $Ar + N_2(20\%)$  분위기에서 Ti-target을 이용한 반응성 스퍼터링법으로

박막을 제조하였다. 기판 온도의 변화와 후열처리 등 형성조건에 따른 박막의 구조적, 전기적 특성은 X-선 회절(XRD), X-선 광전자분광(XPS)과 이온후방산란분광법(RBS) 및 4-point probe에 의한 면저항의 측정으로 분석하였고, TiN/Si의 계면 및 격자상은 고분해 투과전자 현미경(HRTEM)으로 조사하였다.

## 2. 실험

TiN 박막형성은 Ti와 N의 조성, 열처리온도와 시간 및 방법, 기판의 온도와 결정방향, 기판의 청정도 등의 여러 가지 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 실제 공정에서 응용성이 높은 양질의 TiN 박막을 형성하기 위하여 깨끗한 Si 기판과  $SiO_2$  기판을 사용하였다. 먼저 비저항이 5~10  $\Omega cm$ 인 p-형 5"의 Si(100) 웨이퍼를 RCA세척법으로 세척하여 초고진공 챔버에 장착한 후 텅스텐 할로젠 램프로 800°C에서 20분간 가열하여 Si(100)-2×1 구조를 갖는 깨끗한 표면을 준비하였으며, 이 구조는 RHEED 회절상으로 확인하였다.  $Ar + N_2(20\%)$  가스 분위기를 10 mTorr로 조절하고, 3 kW의 rf power에서 고순도(99.99%) Ti-target을 이용하여 반응성 스퍼터링법으로 TiN 박막을 증착하였다. 이때 기판에는 -60 V의 bias전압을 인가하였다[18]. TiN 박막 형성시 기판온도는 실온, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C로 하였고, 막의 두께를 일정하게 하기 위하여 스퍼터링 시간을 약 5분으로 고정하였다. TiN 박막의 증착률과 증착두께는 제조된 박막의 단면 TEM 및 RBS 스펙트럼으로부터 결정 하였으며, 제조된 TiN의 두께는 약 800 Å이었다.

또한 후열처리가 형성된 TiN 박막의 구조와 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Ar 분위기에서 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C와 800°C로 금속 열처리하였다. TiN과  $SiO_2$ 와의 반응성을 조사하기 위하여  $SiO_2/Si(100)$  기판 위에 TiN을 증착시켜 조사하였다.  $SiO_2$  박막은 기판 Si(100)을 RCA 세척법으로 세척시킨 후 확산로를 사용하여 900°C에서 건식 산화법으로 Si기판 위에  $SiO_2$ 를 약 110 Å 두께로 성장시켰다. TiN/ $SiO_2$ /Si(100) 구조형성시 기판온도는 TiN/Si 구조형성과 같은 방법으로 제작하였다.

형성된 TiN/Si(100)와 TiN/ $SiO_2$ /Si(100) 구조에 대한 TiN의 상과 상전이 현상 및 형성조건을 조사하기 위하여 박막 측정용 XRD(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하여

다. X-선원은 Ni필터를 통하여 얻은  $\text{CuK}\alpha$ 로 그 파장은 0.1542 nm이었고, 필라멘트 전류는 20 mA, 가속전압은 45 kV 이었다. Full scale 은  $5 \times 10^3$  cps로 하였으며, 주사영역은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 카드 상에 나타나 있는 TiN과 Ti-실리사이드의 회절 피이크의 분포를 고려하여  $2\theta$ 를  $20^\circ$ 에서  $80^\circ$ 의 범위로 하였다. TiN/Si(100) 구조의 깊이에 따른 조성비, 두께 및 초기 계면 반응형태 등을 RBS(General Ionex, MODEL 4175)와 XPS(VG Scientific, X-ray source:  $\text{MgK}\alpha$ )로 분석하였다. RBS 분석에 있어서 입사  $^4\text{He}^+$  이온의 에너지는 2 MeV이고, 시료에 입사되는 선량은 150  $\mu\text{C}$ 이다. Offset 에너지가 56.65 keV로써 channel에너지 상수는  $E=(2.82 \times \text{channel} + 56.65)\text{keV}$ 이고, 보정인자는 1.0이다. 가속된  $^4\text{He}^+$  이온 비입의 전류가 30 nA로 시료의 1 mm<sup>2</sup> 면적에 수직으로 입사시켜 기울기가 법선에 대하여  $10^\circ$ (후방산란 각;  $170^\circ$ )의 각으로 후방 산란된 이온을 검출토록 하였다. 검출기의 에너지 분해능은 15.0 keV이다. 조성과 두께는 random 스펙트럼을 RUMP 프로그램으로 분석하였다. XPS 분석에서 X-선원은 250 W의  $\text{MgK}\alpha$  (1253.6 eV)이며, survey 스펙트럼과 검출원소에 대한 narrow scan 스펙트럼은 100 eV와 20 eV의 pass에너지를 사용하여 얻었고, 깊이에 따른 조성 원소분석은 3 keV  $\text{Ar}^+$ 이온으로 시편의 표면을 식각하면서 분석을 수행하였으며, 스퍼터링율을 20  $\text{\AA}/\text{min}$ 였다. 계면과 격자상은 HRTEM (JEOL, JEM 2000EXII)으로 조사하였고, 열처리조건에 따른 TiN 박막의 면저항은 4 point probe로 측정하였다. 사용한 TEM의 필라멘트는  $\text{LaB}_6$ 이고, 200 keV에서 동작되며, 점 분해능은 0.21 nm이다. 축방향과 격자상은 9개의 비임을 포함하는 대물 조리개를 사용해서 비임방향에 [110]와 [112] 축방향에 정확히 정렬시켜 Scherrer의 탈촉점 근처에서 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

TiN 박막의 형성조건에 따른 결정구조와 상전이는 X-선 회절스펙트럼으로 조사하였다. Fig. 1은 Si(100) 기판의 온도를 실온,  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 900  $\text{\AA}$ 의 두께로 증착한 TiN 박막의 XRD 스펙트럼이다. 모든 시료에서 B1구조의 단일 상의 TiN이 형성되었음을 확인할 수 있었다.  $2\theta$ 가  $36.6^\circ$ 에서 나타난 피이크는 TiN의 (111)면에 의한 회절 피이크로서 실온에서 증착된 시료와 기판을 가열

하면서 증착한 모든 시료에서도 동일하게 나타났다. 기판의 온도가 증가할 수록 피이크의 강도는 증가하였으나, 기판의 온도가  $600^\circ\text{C}$ 와  $700^\circ\text{C}$ 에서 피이크의 강도는 비슷하였다.  $2\theta$ 가  $42.4^\circ$ 와  $61.4^\circ$ 에서 나타난 스펙트럼은 TiN의(200) 면과 (220) 면의 피이크이다. 이들 피이크는 실온에서  $200^\circ\text{C}$ 까지는 강도가 아주 약하였으나, 온도가 증가함에 따라 점차 강도가 증가하였다. 특히 기판의 온도가  $600^\circ\text{C}$ 에서 (220) 면의 피이크 강도는  $500^\circ\text{C}$ 보다 현저하게 증가하였다. 기판의 온도가  $600^\circ\text{C}$  이상에서는 강도의 변화는 없었다. 실온에서 증착된 시료에서 (111), (200)와 (220) 면의 피이크가 나타난 것으로 보아 반응성 스퍼터링 방법에 의하여 형성된 TiN 박막은 실온에서도 다결정질로 형성됨을 알 수 있었다. 이것은 TiN 박막은 Ti matrix내에서 N 원자와 반응으로 형성되고, 조성비와 결정면 방향은 반응가스인 N의 체적비에 의존된다[18]. 그리고 TiN 상의 (111)면 피이크가 기판의 온도가 증가할 수록 높은 강도를 갖는 것은 안정한 구조로 형성되는 것을 의미한다[19]. 따라서 Fig. 1의 결과에서 기판의 온도가  $600^\circ\text{C}$  이상에서는 강도의 변화가 없는 것으로 보아 반응성 스퍼터링에 의한 TiN 박막형성에 있어서 기판의 온도가  $600^\circ\text{C}$  이상에서 안정한 박막을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

반응성 스퍼터링 방법으로 TiN 박막을 제조할 때 기판을 고온으로 유지하는 경우와 실온에서 증착한 후 후열처리하는 경우의 차이를 규명하기 위하여 실온에서 준비한 TiN/Si(100)의 시료를  $\sim 10^{-6}$  torr 진공에서  $100^\circ\text{C}$ 에서  $800^\circ\text{C}$ 로 in-situ 열처리하면서 X-선 회절을 조사하였

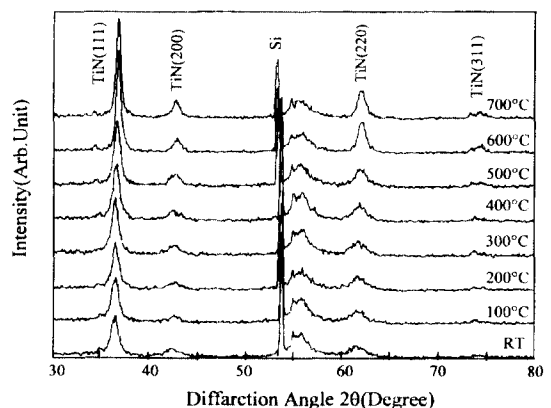


Fig. 1. X-ray diffraction spectra obtained for the sample prepared by deposition of TiN on Si(100) substrate as a function of the substrate temperature from RT to  $700^\circ\text{C}$ .

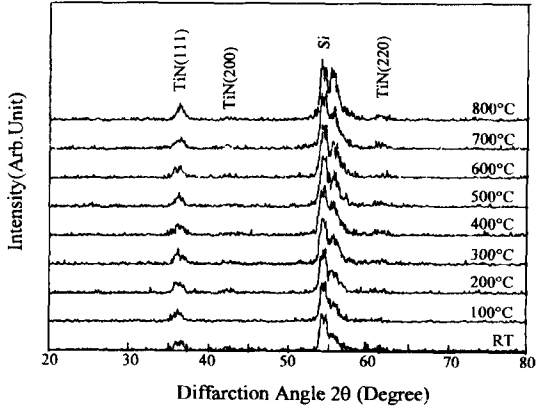


Fig. 2. In-situ annealed X-ray diffraction spectra obtained for the formed TiN/Si(100) films in the RT followed at from 100°C to 800°C.

으며, Fig. 2는 측정된 XRD 스펙트럼이다. 나타난 피이크의 강도가 Fig. 1보다 약하게 나타난 것은 기판 온도에 의한 Debye-Waller효과와 고온용 XRD에서 collimator를 사용하지 않기 때문이다. 실온에서 증착된 시료나 기판을 가열하면서 측정된 모든 시료의 스펙트럼은  $2\theta$ 가  $36.6^\circ$ 와  $53.5^\circ$ 에서 TiN 상의 (111)면과 기판 Si에 대한 피이크만 동일하게 나타났으며, 열처리 온도의 증가에 따라 피이크의 강도가 약간 증가하는 것으로 나타났다.  $700^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 로 가열된 시료에서는  $2\theta$ 가  $42.4^\circ$ 와  $61.4^\circ$ 에서 TiN 상의 (200)과 (220)면이 약하게 보였다. 이것은 Fig. 1의 결과와 비슷하였고, 열처리 온도에 따른 상전이 현상 및 실리사이드의 형성은 관측되지 않았다.

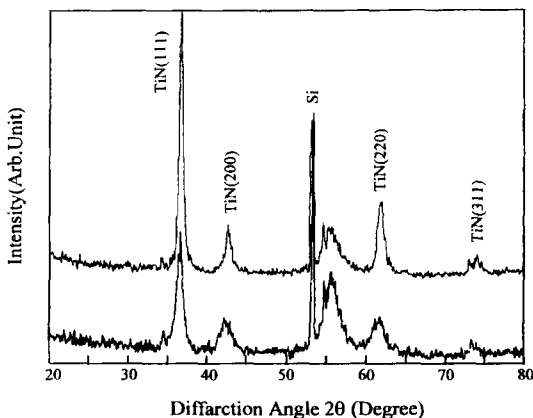


Fig. 3. X-ray diffraction spectra obtained for the sample prepared by deposition of TiN on  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  substrate at RT and  $600^\circ\text{C}$ .

Fig. 3은  $\text{SiO}_2(110 \text{ \AA})/\text{Si}(100)$ 구조의 기판을 실온과  $600^\circ\text{C}$ 로 가열하면서 TiN을  $900 \text{ \AA}$  두께로 형성시켜  $\text{TiN}(900 \text{ \AA})/\text{SiO}_2(110 \text{ \AA})/\text{Si}(100)$ 구조에 대한 XRD스펙트럼이다. 나타난 피이크는 Fig. 1과 동일하였으며,  $600^\circ\text{C}$ 로 가열한 기판의 시료에서는 TiN의 (111)면과 (220)면의 피이크 강도가 강하게 나타났다. 중간층  $\text{SiO}_2$ 막에 대한 XRD스펙트럼은 관측되지 않았다. 이것은  $\text{SiO}_2$ 막의 두께가 얇은 상태이기 때문에 검출되지 않은 것으로 보여지고, TiO 또는  $\text{TiO}_2$  상에 대한 피이크는 관측이 되지 않았다.

Ti 또는  $\text{TiN}_x$  박막으로부터 형성된 TiN 박막의 (111)면의 선택적 texture는 Ti상의 (002)면에 대한 원자배열과 원자간 거리가 TiN상의 (111)면과 거의 비슷하기 때문에 일어나고[20,21], 고온 열처리에서 안정된 상으로 형성된다. Yokoyama 등[22]은 LPCVD(low pressure chemical deposition) 방법에 의하여 형성된 TiN 박막을  $650^\circ\text{C}$  이하로 열처리할 경우에 결정립들이 (100) 방향으로 형성되고,  $700^\circ\text{C}$  이상 열처리 온도에서는 (111) 방향으로 형성됨을 보여 TiN 박막이 열처리 온도에 따라 상전이 됨을 조사하였다. 그러나 Pelleg 등[23]은 반응성 스퍼터링에 증착된 TiN 박막의 두께가 두꺼울 경우에는 결정립들이 (111) 방향으로 형성되고, 두께가 얇을 경우에는 (100) 방향으로 성장됨을 보고하였다. 따라서 본 연구의 XRD 결과들을 이들의 결과와 비교하여 볼 때 TiN 박막의 주 결정상은 (111)면 방향으로 성장되었음을 알 수 있고, 중간층  $\text{SiO}_2$ 막 위에 형성된 TiN 상의 결정면 방향도 Fig. 1의 결과와 동일한 것으로 보아 기판 표면과의 반응에 관계없이 기판 온도에 의존함을 알 수 있다.

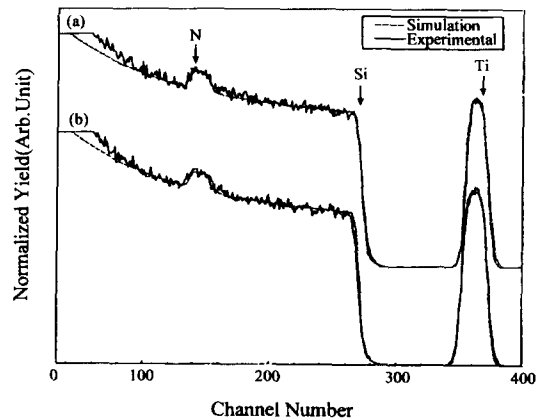


Fig. 4. 2 MeV  $4\text{He}^+$  ion backscattering spectra for the formed TiN/Si(100) films at (a) RT and (b)  $600^\circ\text{C}$ .

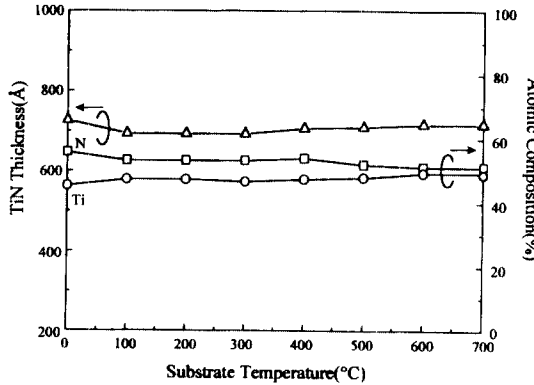


Fig. 5. Atomic composition and thickness of the formed TiN film as a function of the substrate temperature from RT to 700°C.

Fig. 4는 Si(100) 기판을 실온과 600°C로 하여 TiN을 성장시킨 시료에 대한 RBS random 스펙트럼이다. RUMP 프로그램으로 simulation한 결과 실온과 600°C에서 증착한 시료의 조성은 N:Ti=54:46과 51:49로 나타났다. 박막인 경우에는 simulation 과정에서 각종 변수값이 bulk의 값과 정확히 일치하지 않기 때문에 다소의 오차는 있을 것으로 생각된다.

Fig. 5는 박막 형성시 기판 온도에 따른 N와 Ti의 원소조성비와 두께변화를 RBS 스펙트럼으로부터 얻은 결과를 나타낸 것이다. 실온에서 형성된 Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 박막의 N/Ti는 1.17이었으나 기판의 온도가 증가함에 따라 N의 농도가 감소하였다. 100°C에서 500°C인 경우 N/Ti는 1.1(±0.05)에서 거의 균일한 조성비로 N-과다형 TiN 박막을 형성한 것으로 나타났으며, 기판의 온도가 600°C와 700°C에서는 N/Ti의 조성비가 거의 1로 나타났다.

이 결과는 N<sub>2</sub>-Ar 혼합가스로 반응성 스퍼터링을 할 때 N<sub>2</sub>의 체적비가 증착하는 동안 일정하게 유지되면 조성도 일정함을 나타낸다고 볼 수 있다. Hegde 등[4]은 LPCVD방법에 의하여 형성된 TiN 박막의 경우에서 기판 온도에 관계없이 증착 압력이 약 155 mTorr일 때 기판의 온도를 400°C에서 650°C로 변화시켜 주어도 N/Ti의 성분비가 1.15±0.05로 균일한 화학적 조성비를 갖는 것으로 보고하였다. Yokoyama 등[22]은 기판의 온도가 500°C이하에서 N/Ti의 조성비가 1.02로 N-과다형 TiN 박막이 형성되고, 500°C와 650°C에서는 N/Ti의 조성비가 거의 1로 됨을 보고하였다. 본 연구의 결과는 이들의 연구결과와 거의 같음을 알 수 있다. 즉, 반응성 스퍼터링에 의하여 형성된 TiN 박막의 조성은 N<sub>2</sub>-가스의 체적비가 약 20% 일 때 N:Ti=50:50으로 형성되나 낮은 열처리 온도에서는 N 과다인 것은 미반응의 N원자가 막 내에 다소간 확산되어 있을 가능성이 있기 때문이다. 실온에서 형성된 TiN 박막의 두께는 약 760 Å였으며, 이를 Ar 분위기에서 후열처리 함에 따라 400°C까지는 두께의 변화가 거의 없었으나 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 두께가 증가하여 600°C이상에서는 약 850 Å으로 측정되었다. 이것은 기판온도의 영향에 의하여 이미 형성된 TiN 박막의 표면에 도달한 질화종(nitriding species)이 TiN 박막내부로 확산하여 미반응된 Ti와 반응하여 TiN 박막 두께가 증가한 것으로 생각된다[24].

Fig. 6은 기판 온도가 600°C로 하여 제조한 TiN 박막의 XPS depth profile을 나타낸 것이다. 여기서 깊이에 따른 원소의 조성분석은 Ar<sup>+</sup> 이온으로 5 Å/min의 스퍼터링율로 시료의 표면을 스퍼터링하면서 분석을 수행하였다. Fig. 6의 (a)는 TiN/Si(100) 구조에 대한 시료로서

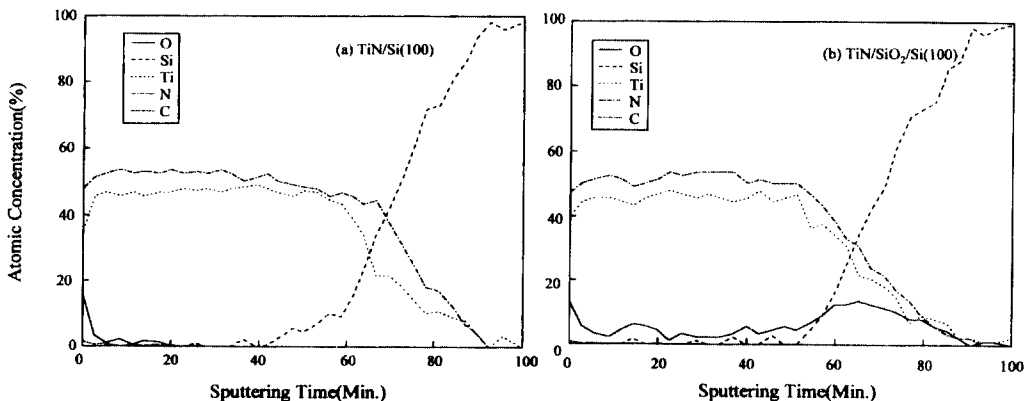


Fig. 6. XPS depth profile for the (a) TiN/Si(100) and (b) TiN/SiO<sub>2</sub>/Si(100) samples formed at 600°C.

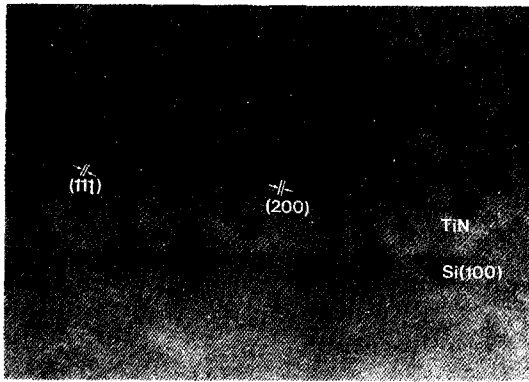


Fig. 7. The HRTEM lattice image of the TiN/Si(100) sample formed at 600°C.

표면에 보이는 O와 C는 시료가 공기 중에 노출되었을 때 시료의 표면에 흡착된 오염으로 생각된다. XPS 정량 분석에서 matrix 효과를 고려하더라도 TiN 막내의 조성은 N:Ti=1.1:1로 거의 균일하게 형성되어 있음을 알 수 있으며, RBS로 얻은 결과와 동일하였다. 이 시료의 narrow scan에서는 TiN 층과 계면층에 대한 Ti-2p<sub>3/2</sub>와 Ti-2p<sub>1/2</sub>의 궤도전자 결합에너지가 약 0.3 eV와 0.4 eV 정도의 chemical shift를 관측할 수 있었는데 이것은 Ti-N 결합에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 7은 Si(100) 기판을 600°C로 유지하면서 형성된 TiN/Si(100) 구조의 HRTEM 사진으로 입사 전자의 비임의 방향은 기판 Si [0 $\bar{1}$ 1] 방향이다. TiN/Si 계면은 명확하며, 기판 Si의 수평한 격자면 상은 (002) 면이며, (002) 면과 54°의 각을 이루는 면은 TiN(111) 면으로 지수화되었다. 이 시료에 대한 SAD 패턴은 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 나타난 밝은 흰 회절점은 기판 Si (100)의 회절점이고, 환원형태(diffraction ring)의 회절 무늬는 TiN 상에

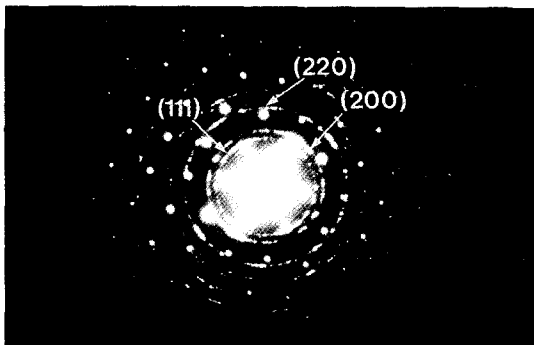


Fig. 8. SAD pattern of the sample in Fig. 7.

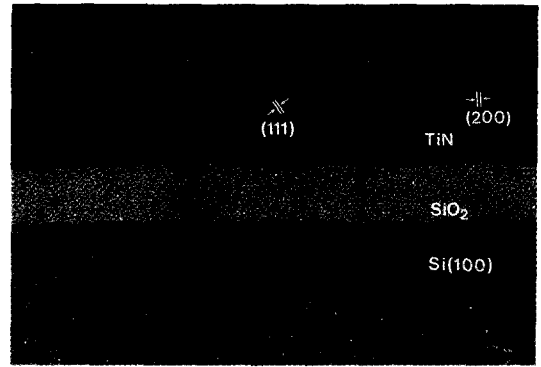


Fig. 9. The HRTEM lattice image of the TiN/SiO<sub>2</sub>/Si(100) sample formed at 600°C.

대한 회절 상이다. Si의 회절상에서 입사 전자 비임이 투과한 중앙에서 가까운 것으로부터 (002), (111)와 (220)면으로 지수화 되었으며, 환형으로 나타난 TiN의 첫 번째 환원은 TiN의 (111)면에 대한 회절 무늬이고, 그 다음의 환원들은 (200), (220)와 (311)면에 대한 회절 무늬로서 지수화 되었다. 이들 환원에 대한 지수화는 환원의 간격으로부터 구하였다. 이 SAD 패턴으로부터 증착된 TiN 박막은 다결정 형태로 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 SiO<sub>2</sub>(110 Å)/Si(100) 위에 TiN 박막을 형성시킨 시료에 대한 HRTEM 사진이다. 기판 위에 형성된 SiO<sub>2</sub> 박막의 두께는 약 100 Å으로 나타났으며, TiN/SiO<sub>2</sub> 계면에서 반응은 없는 것으로 나타났다. TiN 박막에서 나타난 격자면 상은 (111)면과 (220)면으로 그 면간 거리는 JCPDS 데이터의 d<sub>111</sub>=2.44 Å, d<sub>220</sub>=1.496 Å 일치하였다. 이들 격자면 상들이 여러 방향으로 혼합된 상태로 형성된 것은 TiN 박막이 다결정 형태로 증착되어 있음을 나타낸다.

Fig. 10은 Si(100)-2×1 기판을 실온, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 그리고 700°C의 온도를 유지하면서 제조한 TiN/Si(100) 구조의 시료와 이들은 Ar-가스 분위기에서 700°C, 30초 동안 RTA로 열처리한 후에 측정된 평균 면저항(Rs)을 나타낸 것이다. 면저항은 TiN 제조시 기판 온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 이 결과와 XRD의 결과를 비교하면 TiN의 면저항은 결정성에 의존하는 것으로 나타낸다. 실온에서 증착된 시료의 면저항은 38.6 Ω/□ 이었으나 열처리 후에는 28.5 Ω/□으로 감소하였다. 또한 기판 온도가 600°C와 700°C에서 제조한 시료의 면저항은 12.5 Ω/□와 11.7 Ω/□이었으나 열처리 후에는 모두 8.9 Ω/□로 감소하였

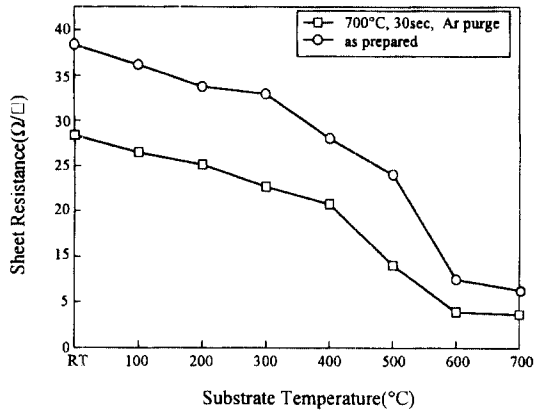


Fig. 10. Dependence of sheet resistance for the sample prepared by deposition of TiN on Si(100) substrate as a function of the substrate temperature from RT to 700°C and annealed by RTA in an Ar ambient at 700°C for 30 sec.

다. 기판 온도가 600°C로 하여 제조한 TiN/Si(100) 구조의 시료를 Ar-가스 분위기에서 700°C에서 열처리 시간을 달리 하면서 급속열처리(RTA)한 결과 10초 동안 열처리 했을 때는 13.7 Ω/□, 30초로 열처리 했을 때는 8.9 Ω/□로 가장 낮았으며, 40초에서 60초 동안 열처리한 시료에서는 13.2 Ω/□에서 15.3 Ω/□로 약간 증가하였다. 열처리 시간이 40초 이상이 되면 TiN 박막과 기판사이의 열팽창 때문에 표면 morphology가 달라지기 때문으로 추정된다. 또한 RBS 분석 결과와 비교해 볼 때 실온에서 형성된 박막은  $Ti_{0.46}N_{0.54}$ 였고, 600°C에서 형성된 박막은  $Ti_{0.5}N_{0.5}$ 의 조성비를 갖는 것으로 보아 기판온도 증가에 따라 면저항값이 감소하는 것은 N과 Ti의 조성비에 의존하는 것으로 생각된다. 일반적으로 TiN 박막은 형성조건에 따라 면저항의 값이 다르게 나타나는데 이것은 박막의 두께, 미세구조, 조성비, 그리고 불순물의 영향을 받는다. Panjan 등[8]의 실험에서는 N 또는 Ti-과다 TiN 박막에서의 면저항은 약 20 Ω/□였고,  $Ti_{0.5}N_{0.5}$ 의 박막인 경우에는 면저항이 약 5.3 Ω/□ 였으나 이들을 600°C 이상으로 열처리하게 되면 16.8 Ω/□와 4.5 Ω/□으로 감소함을 보였고, Hegde 등[4]은 TiN 박막이 기판의 온도가 고온(>600°C)에서 형성할 때는 저온(<400°C)에서 형성할 때 보다 평균결정립의 크기가 약 50%로 증가하고 면저항값이 감소됨을 보고하였다. 따라서 반응성 스퍼터링에 의하여 형성되는 TiN 박막은 기판 온도가 600°C 이상일 때 구조적으로나 전기적으로 양질의 박막이 형성됨을 알 수 있다.

## 4. 결 론

Ar+N<sub>2</sub>(20%) 혼합가스 분위기에서 Ti-tagert를 사용하여 반응성 스퍼터링 방법으로 TiN박막을 Si(100) 및 SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판에 제조하였다. 제작 조건과 후열처리에 따른 TiN 박막의 구조와 전기적 특성에 미치는 효과를 XRD, XPS, SEM, RBS, HRTEM 그리고 4 point probe 등으로 조사한 결론은 다음과 같다.

1) 제조된 TiN 박막은 기판 온도에 관계없이 다결정상이었으며, 주 결정면은 (111)면이었고 기판 온도가 높을수록 (111)면이 더욱 강화되어 기판 온도가 600°C 이상에서는 안정한 다결정질의 우수한 TiN 박막이 형성되었다.

2) 형성된 TiN 박막을 Ar 분위기에서 후열처리하여도 TiN/Si(100)나 TiN/SiO<sub>2</sub> 계면에서 Ti-silicide의 형성이 없었다.

3) RBS와 XPS 분석으로부터 형성된 TiN 박막은 균일한 조성을 가짐을 확인하였고, 기판의 온도가 600°C 이하에서는 N-과다형이, 그리고 600°C 이상의 고온영역에서는 Ti:N=1:1인 박막이 형성되었다.

4) 실온과 600°C에서 증착한 TiN 박막의 면저항은 각각 38.6 Ω/□와 12.5 Ω/□였으며, 이 시료를 Ar-가스 분위기에서 700°C로 30초 동안 후열처리했을 때에는 각각 28.5 Ω/□와 8.9 Ω/□로 측정되어 전기적 특성이 향상됨을 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)와 1996년도 교육부 기초과학연구소(BSRI-96-2406)의 일부 지원에 의하여 수행되었기에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. T. Maeda, T. Nakayama, S. Shima and J. Matsunaga, IEEE Trans. Electron Device **ED-34**, 599 (1987).
2. I. Suni, M. Biornberg and J. Sarrilahti, J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 2233 (1985).
3. H. Sinriki, T. Komiya, N. Takeyasu and T. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 992 (1995).
4. R. I. Hegde, R. W. Fioralice, E. O. Travis and P. J. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. B **11(4)**, 1287 (1993).
5. K. T. Rie and A. Gebauer, Mater. Sci. Eng. **A139**, 61 (1991).

6. Ch. Taschner, K. Bartsch and A. Leonhardt, *Surf. Coat. Technol.* **59**, 207 (1993).
7. T. S. Chang, W. C. Wang, L. P. Wang, J. C. Hwang and F. S. Huang, *J. Appl. Phys.* **75(12)**, 7847 (1994).
8. P. Panjan, B. Navinsek, A. Zabkar, M. Godec, Z. Krivokapic, A. Zalar and B. Pracek, *J. Vacuum*, **40**, 169 (1990).
9. Y. Igasaki and H. Mitsuhashi, *J. Appl. Phys.* **54(2)**, 836 (1983).
10. S. M. Rossnagal, D. Mikalsen, H. Kinoshita and J. J. Cuomo, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 261 (1991).
11. A. Sherman, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1892 (1990).
12. A. J. Silvestre, O. Conde, R. Vilar and M. Jeandin, *J. Mater. Sci.* **29**, 404 (1994).
13. W. Sinke, G. P. A. Frijlink and F. W. Saris, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 471 (1985).
14. S. E. Hornstrom, A. Charai, O. Thomas, L. Krusin-Elbaum, P. M. Fryer, J. M. E. Harper, S. Gong and A. Robertsson, *Surf. Interface Anal.* **14**, 7 (1989).
15. 박기철, 김기범, *한국재료학회지*, **5**, 87 (1995).
16. S. Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar and K. B. Kim, *Appl. Phys.* **68**, 5167 (1990).
17. M. Suwa, K. Kudoo and S. Fukada, *Jpn. Soc. Appl. Phys. 39th Spring Meeting, Ext. Abstracts*, 707 (1992).
18. J. S. Byun, C. R. Kim, K. G. Rha, J. J. Kim and W. S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 982 (1995).
19. C. J. Lee and Y. K. Sung, *J. Electronic Mat.* **22**, 717 (1993).
20. JCPDS card No. 5-682.
21. JCPDS card No. 38-1420.
22. N. Yokoyama, K. Hinode, and Y. Homma, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 190 (1991).
23. J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitoru, *Thin Solid Films* **197**, 117 (1991).
24. M. F. C. Willemsen, A. E. T. Kuiper, and A. H. Reader, *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 53 (1988).