

## rf 마그네트론 스퍼링에 의하여 증착된 TiN 박막의 물성에 대한 증착변수의 영향

이도영 · 정지원<sup>†</sup>

인하대학교 화학공학과  
402-751 인천시 남구 용현동 253  
(2008년 4월 10일 접수, 2008년 4월 22일 채택)

### Effect of Deposition Parameters on the Properties of TiN Thin Films Deposited by rf Magnetron Sputtering

Do Young Lee and Chee Won Chung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-Dong, Nam-ku, Incheon 402-751, Korea  
(Received 10 April 2008; accepted 22 April 2008)

#### 요 약

Radio-frequency (rf) 마그네트론 스퍼링법을 이용하여 SiO<sub>2</sub>(2000Å)/Si 기판위에 TiN 박막이 증착되었다. N<sub>2</sub>/Ar 혼합가스에서 N<sub>2</sub> 가스의 농도, rf power, 공정압력 등을 변화시켜서 TiN 박막이 증착되었고 증착된 박막의 증착속도, 전기저항도 및 표면의 거칠기 등이 조사되었다. N<sub>2</sub> 가스의 농도가 증가함에 따라서 증착속도는 감소하였고 저항도는 증가하였으며 표면의 거칠기는 감소하였다. rf power가 증가함에 따라서 증착속도는 증가하였지만 저항도는 감소하였다. 증착압력의 증가에 따라서 증착속도는 큰 변화가 없었지만 저항도가 급격히 증가하였으며, 1 mTorr의 압력에서 2.46×10<sup>-4</sup>Ωcm의 저항도를 갖는 TiN 박막이 얻어졌다. 박막의 증착속도와 저항도는 상관관계가 있는 것이 관찰되었고 특히 증착압력이 박막의 저항도에 가장 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** – TiN thin films were deposited on a SiO<sub>2</sub>(2000Å)/Si substrate by radio-frequency(rf) magnetron sputtering. TiN films were prepared under varying N<sub>2</sub> concentration in N<sub>2</sub>/Ar gas mix, rf power and gas pressure, and investigated in terms of deposition rate, resistivity and surface morphology. As N<sub>2</sub> concentration increased, the deposition rate and the surface roughness of the films decreased and the resistivity increased. With increasing rf power, the deposition rate increased but the resistivity was decreased. As gas pressure increased, little change in deposition rate was obtained but the resistivity rapidly increased. TiN film with resistivity of 2.46×10<sup>-4</sup>Ωcm at 1 mTorr was formed. It was observed that there existed a correlation between the deposition rate and resistivity. In particular, the gas pressure has a strong influence on the resistivity of thin films.

Key words: Titanium Nitride (TiN), Radio-Frequency (rf) Magnetron Sputtering, Dry Etching, Hard Mask

#### 1. 서 론

TiN은 높은 녹는점과 높은 경도, 그리고 우수한 화학적 안정성을 나타내어 공구와 기계부품들의 hard coating 재료로 많이 이용된다 [1, 2]. 또한 TiN 박막은 반도체 소자와 광전자소자에서 알루미늄 금속과 Si 박막 사이에 다층의 금속배선들을 위한 전도성 확산 방지막으로서도 많이 사용되고 있다[3-5]. 최근에는 Pt, Ir, Rh 등의 귀금속물질, NiFe, CoFe, IrMn 등의 자성물질 그리고 NiO, VOx 등의 전이금속들과 같이 식각속도가 느린물질들을 위한 식각용 하드 마스크(hard mask)로서 개발되어 사용되고 있다 [6]. TiN 박막은 식각 속도가 느린 박막들을 식각할 경우에 식각선택도가 낮은 유기

감광물질인 포토리지스트(photoresist) 마스크를 대체하여 하드 마스크(hard mask)로 이용되고 있으며 이것은 TiN이 경도가 높기 때문에 일반적인 포토리지스트보다 동일한 조건에서 식각속도가 느리기 때문에 식각선택도가 높은 장점이 있기 때문이다. 이러한 TiN 박막은 증착할 때의 증착 조건 즉, 공정변수에 따라서 증착된 TiN 박막의 저항도와 표면의 거칠기 등의 물리적 성질이 크게 변화하는 특성이 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 TiN의 이러한 식각 특성을 이용하여, 여러 가지 반도체 소자나 광전자소자를 구성하는 금속이나 금속 산화물 박막들을 식각할 때 사용되는 하드 마스크로써 전도성 TiN 박막을 적용할 목적으로 TiN 박막을 형성하는 증착공정을 개발하고자 한다. 일반적으로 TiN 박막의 증착방법으로는 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 반응성 스퍼터링(reactive sputtering), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 그리고 유기금속 화학기상 증착법

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cwchung@inha.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

(metal-organic chemical vapor deposition) 및 유도결합 플라즈마 화학기상 증착법(inductively coupled plasma assisted chemical vapor deposition) 등이 있다[7-11]. 경도를 증가시키는 코팅을 위하여는 주로 물리 기상 증착법이나 반응성 스퍼터링법이 사용되며 반도체소자에 확산 방지막으로 사용될 경우에는 화학기상 증착법이 주로 적용된다.

본 실험에서는 radio-frequency (rf) 마그네트론 스퍼터링 방법(magnetron sputtering system)을 이용하여 N<sub>2</sub>/Ar 혼합기체를 사용하여 반응성 스퍼터링 방법으로 TiN 박막을 증착하였다. 증착변수로서 N<sub>2</sub> 가스의 농도, rf power 그리고 공정압력을 변화시켜서 TiN 박막의 특성을 조사하고 낮은 저항과 부드러운 표면을 갖는 TiN 박막의 증착 조건을 얻고자 하였다.

## 2. 실험

TiN 박막은 금속 Ti 타겟(target)과 챔버 내에 도입되는 N<sub>2</sub>/Ar의 혼합가스를 이용한 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었다. rf 마그네트론 스퍼터링 시스템은 크게 substrate susceptor 를 포함하는 주 공정 챔버와 개별적으로 진공이 형성되고 주 공정챔버와 분리되어 있는 loadlock 챔버로 구성되어 있다. 로터리 펌프(rotary pump)와 터보 분자 펌프(turbo molecular pump)를 사용하여 각각의 챔버들은 진공이 형성되며 주 공정챔버의 초기 압력은 약  $5 \times 10^{-7}$  Torr의 고진공이 형성된다. 본 실험에서 사용된 rf 마그네트론 스퍼터링 장치의 개략도가 Fig. 1에 보여진다.

증착 공정에 사용되는 Ti 타겟은 99.9999%의 고순도이고 타겟의 직경은 약 7.6 cm이며 TiN 박막이 증착될 기관으로는 실리콘 웨이퍼위에 2000 Å의 두께로 입혀진 SiO<sub>2</sub> 박막이 사용되었다. 기관의 온도는 상온으로 유지되었으며 균일한 박막의 증착을 위하여 기관을 10 rpm의 속도로 회전시켰다. 기관과 타겟 간의 거리는 7 cm 로 고정하였고, 챔버 내에 주입되는 N<sub>2</sub>/Ar 혼합가스의 전체 유량을 30 sccm 이었다. N<sub>2</sub>/Ar의 혼합가스에서 N<sub>2</sub> 가스의 농도를 3, 10, 17, 23%로 rf power 는 100, 200, 300, 400 W로 그리고 공정압력은 1, 3, 5, 7 mTorr로 변화시켜서 TiN 박막을 증착하였다. 증착의 표준조

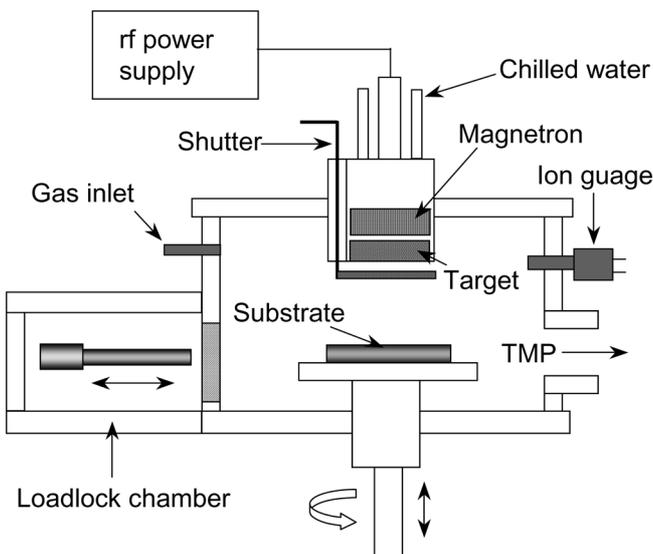


Fig. 1. Schematic of rf magnetron sputtering system.

건이 초기실험을 통하여 설정되었으며 표준 증착조건은 10% N<sub>2</sub> 가스농도, 400 W의 rf power, 그리고 1 mTorr의 가스압력이 설정되었다. 증착 변수를 변화시킬 때는 다른 증착변수들은 반드시 고정하여 변수에 의한 영향만이 조사되었다. 모든 증착 시에는 타겟의 오염 가능성을 배제하기 위하여 타겟 앞에 설치되어 있는 셔터(shutter)를 닫고 pre-sputtering을 약 15분 동안 진행한 후에 셔터를 열고 박막의 증착이 시작되었다. 모든 실험조건에서 증착된 박막은 1000 Å으로 두께를 고정시켜서 증착하여 비교하였다.

증착된 TiN 박막의 증착 속도는 alpha-step surface profilometer (Tencor P-10)를 이용하여 증착 전 후의 박막의 두께를 측정함으로써 계산되었고, N<sub>2</sub> 농도의 변화에 따른 TiN 박막의 표면 거칠기(surface roughness)는 atomic force microscopy (AFM)를 사용하여 관찰되었다. 그리고 박막의 저항도는 four-point probe (LORESTA-GP)를 이용하여 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

TiN 박막의 증착을 위한 주요 증착변수들은 N<sub>2</sub>/Ar 혼합가스에서 N<sub>2</sub> 가스의 농도, 챔버 안에 있는 타겟에 인가되는 rf power 그리고 챔버 내의 가스압력이다. Fig. 2(a)는 N<sub>2</sub> 가스의 농도를 변화시켜서 증착한 TiN 박막의 증착속도의 변화를 보여준다. 챔버 내의 N<sub>2</sub> 가스농도가 증가할수록 박막의 증착속도는 점차적으로 감소

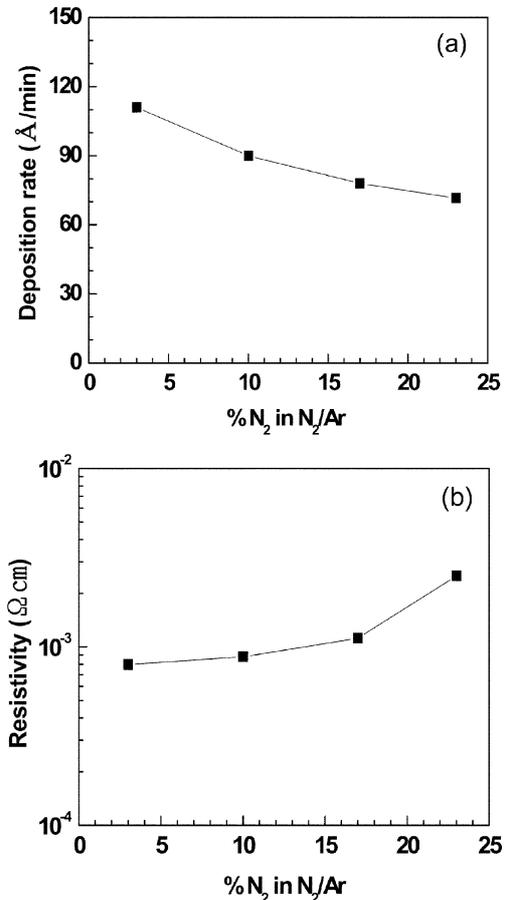


Fig. 2. (a) Deposition rate of TiN thin films as a function of N<sub>2</sub> concentration, (b) Resistivity of TiN thin films as a function of N<sub>2</sub> concentration.

하였다. 이 결과에 대한 원인은  $N_2$  가스의 유량이 증가할수록 챔버 내에 들어가는 Ar 가스양이 상대적으로 감소하기 때문에 Ar 양이온에 의한 Ti 타겟에 대한 스퍼터링 효과의 감소로 증착속도가 감소되었으며 동시에  $N_2$  가스의 증가에 따라서 Ti 타겟의 표면이 질소화(nitridation)되어, 즉, 얇은 질소층이 형성이 되어서 스퍼터링의 감소 효과를 초래하여 TiN 박막의 증착속도가 감소되었으리라 추론된다. 이러한 결과는  $O_2/Ar$ 의 혼합가스를 사용하여 스퍼터링에 의하여 박막을 증착할 경우에,  $O_2$  가스의 농도를 증가시키기에 따라서 박막의 증착속도가 점진적으로 감소되는 현상과 비슷한 결과이며 동일한 원인일 것으로 생각된다[12].

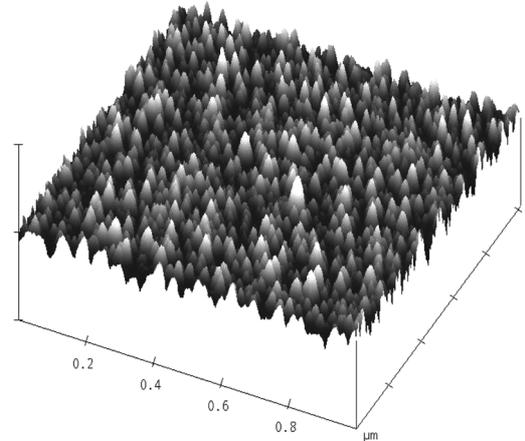
Fig. 2(b)는  $N_2$  가스의 농도증가에 대한 저항도의 변화를 보여준다.  $N_2$  가스의 농도가 3%일 경우에 박막의 저항도는 약  $7 \times 10^{-4} \Omega cm$  이었으며 챔버내의  $N_2$  가스의 농도가 증가하여 17%의 농도까지는 박막의 저항도가 매우 미세하게 증가하였으나 23%의  $N_2$  가스농도에서는 저항도가 갑자기 증가하여 약  $3 \times 10^{-3} \Omega cm$ 의 값을 나타내었다. 이는  $N_2$  가스의 농도가 증가함에 따라서 TiN의 양론이 맞는 박막이 증착되나 과량의 질소분위기에서는 질소가 풍부한 TiN 박막이 생성되어 전기저항도가 증가하게 되었기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은  $N_2$  가스의 농도 변화에 대한 TiN 박막의 표면 형상(surface morphology)의 변화를 AFM을 이용하여 관찰한 결과이다.  $N_2$  가스의 농도가 3%, 10% 그리고 17%이었을 때의 TiN 박막의 표면 거칠기는 root mean square(RMS) 값으로 나타낼 수 있는 데 각각 1.882, 1.512, 그리고 1.004 nm 이었다. 즉,  $N_2$  가스의 농도가 증가함에 따라서 박막의 표면이 점차적으로 부드러워졌다. 이러한 결과는  $N_2$  가스의 농도가 증가함에 따라서 Ar 가스의 양이 감소되어서 Ar의 양이온에 의한 타겟에의 스퍼터링 효과가 감소하여 박막의 증착속도가 감소하게 되는 데, 이 때 감소된 증착속도에 의하여 형성되는 박막의 내부구조가 조밀하게 되어서 결과적으로 박막의 표면이 매끄러워지는 현상으로 해석된다. 그러나 Fig. 2와 Fig. 3의 결과를 종합하여 볼 때,  $N_2$  가스의 농도변화에 대하여 박막의 증착속도와 박막의 저항도는 밀접한 관계가 있는 반면에 박막의 저항도와 박막의 표면 거칠기와는 직접적인 상관관계가 없는 것으로 사료된다.

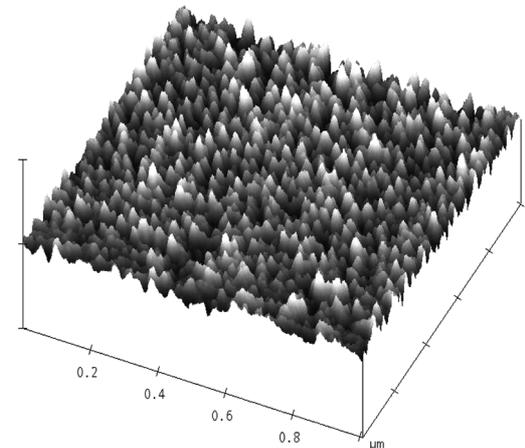
Fig. 4는 챔버 내의 타겟에 인가되는 rf power의 변화에 대한 TiN 박막의 증착속도와 저항도의 변화를 보여준다. rf power가 100 W에서 400 W까지 증가함에 따라서 TiN 박막의 증착속도는 약 12 Å/min에서 95 Å/min 까지 증가하였다. 이는 rf power가 증가함에 따라서 챔버내의 플라즈마의 밀도가 증가하여 플라즈마내의 Ar 양이온이 증가하게 된다. 이렇게 증가된 Ar 양이온은 타겟으로의 스퍼터링, 즉 충돌이 증가하여 결국은 박막의 증착속도가 증가하게 되는 것이다. Fig. 4(b)는 rf power의 증가에 따른 저항도의 변화를 나타낸다. rf power의 증가에 따라서 박막의 저항도가 감소하는 경향을 보인다. 이것은 rf power가 증가함에 따라서 박막의 증착속도가 증가하게 되는 데 이 때 많은 양의 Ti가 타겟으로부터 스퍼터링되어서 박막의 형성에 참여하게 되는 데, 동시에 챔버 내에 첨가되는  $N_2$ 의 가스와 양론적으로 잘 반응하여 낮은 저항의 TiN 박막이 형성되는 것으로 생각된다. 즉, 양론적인 반응성 스퍼터링에 의하여 TiN 박막이 형성되고 있다는 것을 의미하는 것이다.

본 실험에서 마지막 변수인 챔버 안의 가스압력을 변화시켜서 TiN 박막이 증착되어 박막의 증착속도와 저항도가 조사되었다. Fig. 5(a)에 보여진 바와 같이 가스압력이 1 mTorr에서 3 및 5 mTorr

(a) RMS: 1.882 nm



(b) RMS: 1.512 nm



(c) RMS: 1.004 nm

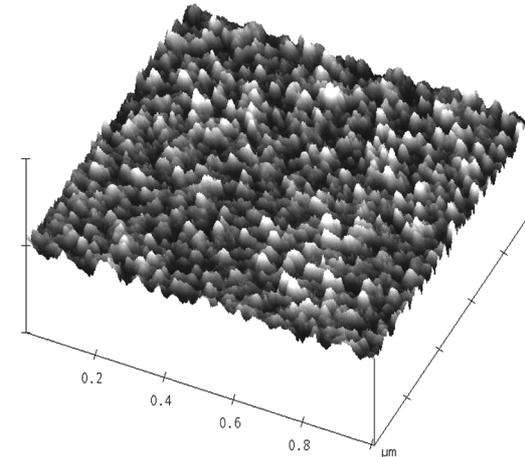


Fig. 3. AFM image of TiN thin films deposited at (a) 3%  $N_2$ , (b) 10%  $N_2$ , and (c) 17%  $N_2$  in  $N_2/Ar$ ; rf power of 400 W, gas pressure of 3 mTorr.

까지 가스압력이 증가함에 따라서 TiN 박막의 증착속도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 가스 압력이 증가함에 따라서 챔버 내의 플라즈마 밀도가 증가하여 Ar 양이온의 밀도가 증가하여 타겟에 스퍼터링하는 양이 증가되어 결국은 증착에 기여하는 스퍼터된 Ti 금속의 양이 증가하여 증착속도를 상승시키는 결과

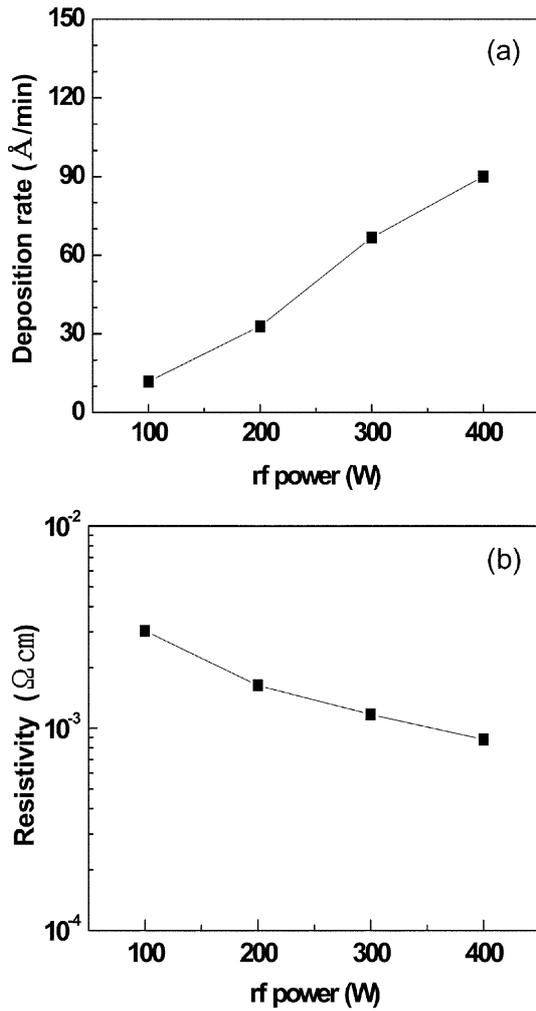


Fig. 4. (a) Deposition rate of TiN thin films as a function of rf power. (b) Resistivity of TiN thin films as a function of rf power.

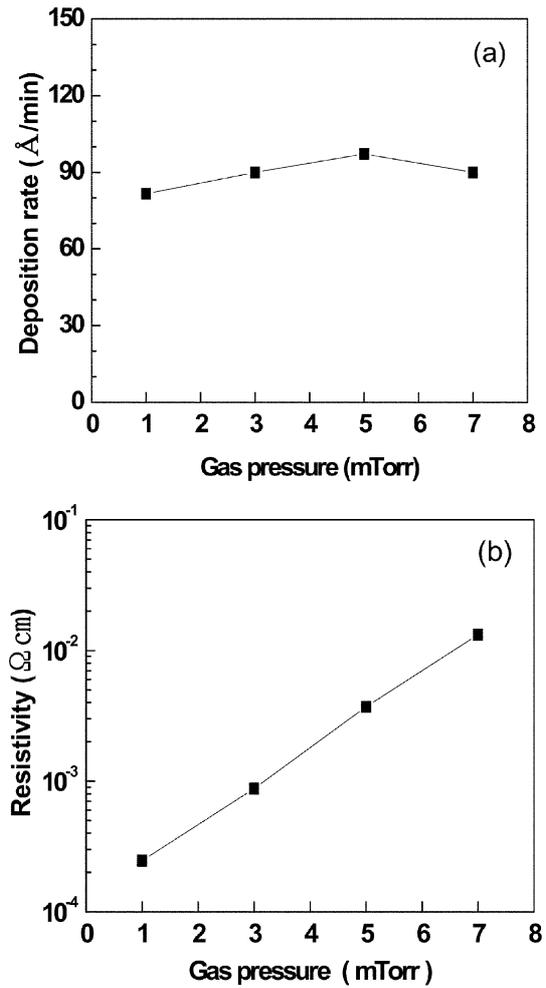


Fig. 5. (a) Deposition rate of TiN thin films as a function of gas pressure. (b) Resistivity of TiN thin films as a function of gas pressure.

를 초래하게 되는 것이다. 그러나 7 mTorr의 압력에서는 박막의 증착속도가 다소 감소하는 결과가 얻어졌다. 이는 1, 3, 5 mTorr의 압력에서보다 7 mTorr의 압력에서 플라즈마 밀도의 증가로 인하여 스퍼터링이 증가할 수 있지만 다른 한편으로 7 mTorr의 압력에서는 스퍼터되는 입자들이 기관으로 도달하는 과정에서 주위입자들과의 충돌 현상이 증가하여, 즉, 입자의 평균자유행로(mean free path)가 감소하여 스퍼터되는 모든 입자들이 박막의 형성에 기여하지 못하기 때문에 오히려 박막의 증착속도가 감소하는 결과를 초래된 것으로 추론할 수 있다.

Fig. 5(b)는 가스압력의 증가에 대한 박막의 저항도 값의 변화를 보여준다. 가스압력이 1, 3, 5, 7 mTorr로 증가함에 따라서 박막의 저항도는 직선적으로 증가하는 결과가 얻어졌다. 본 실험에서 변화된 압력가운데서 가장 낮은 압력인 1 mTorr에서  $2.46 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 가장 낮은 저항값이 얻어졌다. 1 mTorr의 가스압력에서 형성되는 Ti의 입자는 3, 5, 7 mTorr의 압력에서 생성된 입자보다 긴 평균자유행로를 가지기 때문에 주위 입자들과 충돌되는 양이 현저히 감소하여 양질의 박막이 형성되어 낮은 저항도가 얻어진 것으로 해석할 수 있다. 압력변화에 따른 박막의 저항도는 박막의 증착속도와 무관한 것으로 결론지어 진다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 N<sub>2</sub>/Ar 혼합가스에서 N<sub>2</sub>의 농도, rf power 그리고 가스압력 등을 증착의 주요변수로 선택하여 증착의 표준조건을 설정하여 각각의 변수들을 변화하여 박막의 물성을 조사하였다. N<sub>2</sub> 가스의 농도가 증가할수록 TiN 박막의 증착속도는 점진적으로 감소하였고 반면에 박막의 저항도는 다소 증가하는 결과가 나왔다. N<sub>2</sub> 가스의 증가에 의한 스퍼터링의 감소가 증착속도의 감소에 직접적인 원인이며 다시 증착속도의 감소는 박막의 저항도의 증가로 나타나는 것으로 해석된다. 또한 N<sub>2</sub> 가스의 농도가 증가하면 생성되는 박막의 표면 거칠기는 점점 더 부드러워지는 것이 관찰되며 이는 박막의 증착속도와 관계가 있으나 저항도와는 상관관계가 없는 것으로 해석된다.

rf power가 증가됨에 따라서 박막의 증착속도는 선형적으로 증가하며 박막의 저항도는 점차적으로 감소하는 경향이 관찰되었다. 이는 rf power의 증가에 따른 박막의 증착속도의 증가와 저항도의 감소가 밀접한 관계가 있음을 시사하는 것이다.

챔버 내의 공정압력의 증가에 따라서 박막의 증착속도는 증가하다가 7 mTorr에서는 다소 감소하는 결과가 얻어졌으며 저항도는 선형적으로 증가하는 결과가 얻어졌다. 이는 압력의 변화에 따른 입

자들의 평균자유행로의 증감에 따른 스캐터링 현상에 의하여 박막의 물성이 영향을 받는다는 것을 의미한다. 1 mTorr에서  $2.46 \times 10^{-4}$  Ωcm로 가장 낮은 저항도 값이 얻어졌으며 위에서 언급된 공정들을 최적화하여 적절한 증착속도, 부드러운 표면 거칠기, 가장 낮은 저항도를 보이는 TiN 박막을 제조할 수 있음을 시사한다.

### 참고문헌

- Huang, C. T. and Duh, J. G., *Surf. Coat. Technol.*, **81**, 164-171 (1996).
- Carson, R. T., Givens, J. H., Savage, H. S., Lee, Y. W., Rigsbee, J. M. and Croisant, W. J., *Thin Solid Films*, **204**, 285-296(1991).
- Ernsberger, C., Nickerson, J., Miller, A. E. and Moulder, J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 2415-2418(1985).
- Fracassi, F., D'Agostino, R., Lamendola, R. and Mangieri, I., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**, 335-342(1995).
- Abraham, S. C., Gabriel, C. T. and Zheng, J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 702-706(1997).
- Chiu, H. K., Lin, T. L., Hu, Y., Leou, K. C., Lin, H. C., Twai, M. S. and Huang, T. Y., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A19**, 455-459(2001).
- Auger, M. A., Gago, R., Fernández, M., Sánchez, O. and Albella, J. M., *Surface and Coatings Technology*, **157**, 26-33(2002).
- Hirose, H., Suzuki, S., Gotoh, M. and Sasaki, T., *Materials Science Forum*, **490-491**, 601-606(2005).
- Kim, H. and Rossnagel, S. M., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A20**, 802-808(2002).
- Yi, L., Zhang, W., Wu, J. and Mao, D., *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, 250-253(2006).
- Lee, D.-K., Lee, J.J. and Joo, J. H., *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 1234-1237(2003).
- Li, Y. L., Lee, D. Y., Min, S. R., Cho, H. N. Kim, J.-S. and Chung, C. W., *Jpn. J. App. Phys.*, **47**, 6896-6899(2008).