

## ICP-CVD 방법에 의한 TiN barrier metal 형성과 특성

오대현, 강민성, 오경숙, 이유성, 양두훈, 양창실, 최치규  
제주대학교 물리학과

### Characteristics of TiN Barrier Metal Prepared by ICP-CVD Method

Dae Hyun Oh, Min Sung Kang, Kyoung Suk Oh, You Seong Lee, doo Hoon Yang,  
Chang Sil Yang, Chi Kyu Choi  
*Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756.*

#### Abstract

TiN films were prepared on Si(100) substrate by ICP-CVD(inductively coupled plasma chemical vapor deposition) using TEMAT(tetrakis ethylmethamido titanium :  $Ti[N(CH_3)C_2H_5]_4$ ) precursor at various deposition conditions. Phase, microstructure, and the electrical properties of TiN films were characterized by x-ray diffraction (XRD), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Polycrystalline TiN films with B1 structure were grown at temperatures over 300°C. Preferentially oriented along TiN(200) films were obtained at temperatures over 400°C with the flow rates of 5 and 100 sccm for  $N_2$  and Ar gas. The TiN/Si(100) interface was flat and no chemical reaction between TiN and  $SiO_2$  was found. The resistivity, carrier concentration and the carrier mobility for the TiN sample prepared at 500°C are 2070  $\mu\Omega$ cm,  $6.06 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  and  $10.5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ , respectively.

#### 1. 서론

반도체소자의 집적도가 증가하고, 최소선폭이 submicron으로 감소하게 됨에 따라 배선의 선폭도 점차 감소하게 되었고, ULSI(Ultra Large Scale Integrated) 소자의 배선공정에서 고온공정으로 금속 배선들이 contact hole의 바닥에서 실리콘 원자의 고상 에피택시(solid phase epitaxy)에 의해 silicon nodule이 발생하는 등 여러 가지 문제가 나타나고 있다<sup>[1,2]</sup>. 이와 같이 제면에서 junction spike와 silicon nodule현상을 해결하기 위한 방안으로 TiN 박막을

대표적인 재료로 제시되어 형성방법과 precursor 등에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>[3-8]</sup>. 왜냐하면 TiN은 모두 8개의 원자가 단위격자를 형성하는 NaCl(B1 type)형의 면심입방격자를 이루며 Ti의 3d 전자궤도와 N의 2p 전자궤도간의 혼성결합으로 이루어져 높은 경도와 용점을 가지며, 우수한 접착성, 열적 안정성 그리고 etch back 공정 등이 용이하다<sup>[9-11]</sup>. 최근 TiN 박막형성 하는데 있어서 고밀도 플라즈마 화학기상 증착방법이 대두되고 있다. 이것은 플라즈마 상태에서 높은 전자밀도에 의하여 precursor가 충분히 해리되고, 식각된 패턴에서 양벽의 self-shadowing 효과

과, 그리고 낮은 stress 등으로 치밀한 박막을 얻을 수 있기 때문이다<sup>[12][14]</sup>. 고밀도 플라즈마 화학기상 증착방법 중에서 ICP-CVD (inductively coupled plasma chemical vapor deposition) 방법은 높은 전자밀도에 의하여 반응기체의 여기, 이온화 그리고 해리 과정을 통해 활성종과 이온으로 해리가 잘 일어나며, 활성화된 활성종이나 이온들이 화학당량적으로 쉽게 형성되고, 대면적 증착이 가능하기 때문이다.

반응 precursor를  $TiCl_4$ 와  $NH_3$ 를 화학기상 증착법으로 TiN박막을 형성할 경우에는 고온 형성과정에서 기판의 stress와 박막내부에  $TiNCl$ 과  $NH_4Cl$  등의 입자가 생성된다<sup>[15]</sup>. tetrakis diethylamido titanium (TDEAT) 또는 tetrakis dimethylamido titanium (TDMAT) precursor는 증착과정 중에서 C, O 그리고  $CH_4$  등의 불순물이 포함되어 비저항의 증가와 박막의 신뢰성이 감소되는 것이 문제가 되고 있다<sup>[16-18]</sup>. 최근 TiN 박막내에 불순물이 작게 함유될 수 있는 tetrakis ethylmethamido titanium(TEMAT)이 개발되었다<sup>[19]</sup>. TEMAT precursor를 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 방법에 의하여 형성된 TiN 박막은 tetrakis diethylamido titanium (TDEAT)로 형성된 박막보다 도포성이 우수하고 박막 내에 탄소가 훨씬 적게 함유되고 있음이 보고되어 우수한 precursor로 각광을 받고 있다.

본 연구에서는 ICP-CVD 방법으로 TiN 박막을 증착 하였다. precursor는 TEMAT를 사용하였고, 화학 양론적인 TiN 박막을 형성하기 위하여 반응가스는  $N_2$ 를 주입하였으며, precursor의 높은 해리가 일어나기 위하여 수송가스는 Ar을 사용하였다. 플라즈마 특성진단은 전자의 온도와 밀도, 평균 전자밀도, 이온 에너지 분포, 활성종 분포, 음이온분포 등을 측정하여 최적의 TEMAT-ICPCVD 공정조건을 수립하였다. 기판 온도의 변화와 후 열처리 등 형성조건에 따른 박막의 구조적 특성은 X-선 회절기(XRD)와 X-선 광전자분광기(XPS)로 분석하였다. 박막의 전기적 특성은 홀 효과를 이용해 캐리어 농도와 이동도, 그리고 비저항을 측정하여 이들 특성으로부터 초고집적 반도체소자의 접촉장벽층으로서의 적용 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험 및 방법

TiN 박막형성은 Ti과 N의 조성, 열처리온도와 시간 및 방법, 기판의 결정방향, 불순물의 종류, 기판의 청정도 등의 여러 가지 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 양질의 TiN 박막을 형성하는데 있어서 가능한 외적 요인을 제거하기 위하여 기판 Si(100)의 표면에 형성되어 있는 자연산화막 또는 불순물의 제거는 먼저 기판 Si(100)을 RCA 세척법으로 세척하여 다음 ICP-CVD 반응로에 장착하였다. 반응로의 초기 진공도는  $\sim 10^{-6}$  Torr 였으나 플라즈마 상태에서의 전자 밀도와 온도가  $\sim 10^{12}$   $cm^{-3}$ 와 약 6 eV로 유지될 수 있도록 rf 전력과 진공도를 100 W와 50 mTorr로 하였다. 안테나는 coil형으로 반응로 주위를 4회 감아 사용하였다. TiN 증착에 따르는 metal organic source는 TEMAT인  $Ti[N(CH_3)C_2H_5]_4$  precursor로 사용하였으며, excess 가스로는  $N_2$ 를 사용하였다. 여기서 carrier-가스는 TiN 박막 형성에 있어 가장 중요한 변수이므로 Ar으로 사용하였으며, 유량은 100 sccm으로 주입하였다. TEMAT의 vapour pressure에 따라 bubbler의 온도는 75°C로 하며, 증착 중의 기판온도는 300°C에서 500°C의 온도로 하였다.

형성된 TiN/Si(100) 구조에 대한 TiN의 상전이 현상 및 형성조건을 조사하기 위하여 박막 측정용 XRD (Rigaku D/MAX-RC)를 사용하였다. X-선원은 Ni 필터를 통하여 얻은  $CuK_{\alpha}$ 로 그 파장은 0.1542 nm이었고, 필라멘트 전류는 20 mA, 가속전압은 45 kV이었다. Full scale은  $5 \times 10^3$  cps로 하였으며, 주사 영역은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드 상에 나타나 있는 TiN의 회절 피크를 고려하여  $2\theta$ 를 30°에서 80°의 범위로 하였다. TiN/Si(100) 구조의 깊이에 따른 조성비, 두께 및 초기 계면 반응 형태 등은 XPS (VG Scientific, X-ray source :  $MgK_{\alpha}$ )로 분석하였다. XPS 분석에서 X-선원은 250 W의  $MgK_{\alpha}$  (1253.6 eV)이며, survey 스펙트럼과 검출 원소에 대한 narrow scan 스펙트럼은 100 eV와 20 eV의 pass 에너지를 사용하여 얻었고, 깊이에 따른 조성 원소 분석은 3 keV  $Ar^+$  이온으로 시편의 표면을 식각하면서 분석을 수행하였으며, 식각율은 20 Å/min였다. 열처리

조건에 따른 비저항은 4 point probe로 측정하였다.

### 3. 결과 및 논의

그림 1은 rf power에 따른 N<sub>2</sub>플라즈마에 대한 활성종의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼에서 확인할 수 있는 것은 파장이 357.7nm인 N<sub>2</sub>와 391.4nm인 N<sub>2</sub><sup>+</sup>이다<sup>[20,21]</sup>. 이것은 플라즈마 내의 중성 입자나 이온이 전자와의 충돌에 의해 각 입자의 전자가 여기상태로 올라갔다가 기저상태, 또는 준안정상태로 천이할 때 나오는 빛의 강도를 나타내는 것이다. 그림 1의 스펙트럼으로부터 rf power에 따른 각 활성종의 방출강도를 나타낸 것이 그림 2이다. 이 방출강도는  $I_N = k(T_e)n_eN$ 의 식으로부터 얻어진다. 여기서 이온, 또는 중성입자로부터 나오는 빛의 세기는 전자밀도 n<sub>e</sub>, 측정하려는 입자(이온, 활성종)의 밀도 N, 그리고 전자온도 T<sub>e</sub>이다. 이 식에서 볼 수 있듯이 빛의 세기는 대상 입자의 밀도뿐만 아니라, 전자밀도와 에너지 분포에도 관계된 양이기 때문에 이 양들을 소거해야 한다. 소거 방법 중, 가장 잘 알려진 것으로는 Optical Actinometry법이 있다.

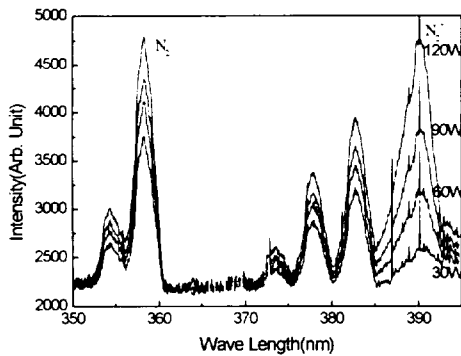


Fig. 1. Emission spectrum for N<sub>2</sub> radical power

플라즈마 내에 소량의 actinomer를 첨가하고 이 기체로부터 나오는 빛과 측정하고자하는 입자로부터 나오는 빛의 세기를 비교함으로써 상대농도를 구할 수 있다. 이온이나 중성종이 전자와 충돌하여 여기, 천이하며 나오는 빛의 파장은 각 입자마다 고유한 특

성을 갖는데, actinomer와 측정하고자 하는 입자의 파장들 중에서 전자에너지에 의한 빛 방출 특성이 비슷한 파장들을 선택, 측정하면 위 식의 k값이 서로 비례관계를 갖기 때문에 대상 입자와 actinomer로부터 나오는 빛 세기의 비는 곧 대상입자의 상대밀도가 된다. 따라서 actinomer의 밀도를 일정하게 유지해주며, 측정하고자하는 입자로부터의 빛과 actinomer로부터 나오는 빛의 세기를 비교하면 여러 조건에서의 입자 N의 밀도 변화를 알 수 있게 된다. 본 실험에서는 rf power를 30W에서 120W까지 30W간격을 두고 N<sub>2</sub>플라즈마를 이용해서 측정하였다.

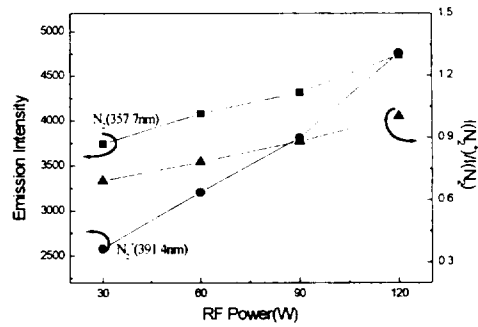


Fig. 2. N<sub>2</sub><sup>+</sup> / N<sub>2</sub> radical rate for rf power

그림에서와 같이 power가 증가함에 따라서 전체적인 Intensity가 같이 증가하는데 N<sub>2</sub><sup>+</sup>의 Intensity가 두드러지게 증가하는 현상을 보였다. 이러한 현상은 N<sub>2</sub>가 플라즈마 상태 내에서 N<sub>2</sub><sup>+</sup>로 이온화가 이루어지는 것을 나타낸다. 또한 그림 2에서 N<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub><sup>+</sup>의 방출강도의 비율을 나타내는 것으로 rf power에 따라 증가함을 보여주고 있고, N<sub>2</sub><sup>+</sup> / N<sub>2</sub>의 비율은 120W에서는 거의 1의 값을 갖는다.

TiN 박막의 형성 조건에 따른 결정구조와 상전이는 X-선 회절스펙트럼으로 조사하였다. 그림 3은 기판의 온도를 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 TEMAT인 Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub> precursor를 수송가스인 Ar 100 sccm, 반응가스 N<sub>2</sub>를 5 sccm으로 투입하면서 증착된 TiN/Si(100) 시료의 XRD 스펙트럼이다. 2θ가 55.7°에서 나타난 스펙트럼은 기판 Si의 (220)면에 대한 피이크이다. 이 피이크는 기판의

온도에 관계없이 모든 시료에서 동일하게 나타났다. 기판 온도가 300°C인 시료에서는 2θ가 42.6°에서 TiN 상의 (200) 면에 대한 약한 피크만 관측되고 다른 TiN 상의 스펙트럼은 관측되지 않았다. 기판의 온도가 증가할수록 2θ가 42.6°에서 더욱 강한 강도를 갖는 TiN 상의 (200) 면에 대한 피크가 관측되었다. 이것은 TiN 박막의 결정화에 의한 것으로 생각된다. 기판의 온도가 400°C인 시료에서는 TiN 상의 (200) 면외에 2θ가 70.9°에서는 TiN(311) 면이 나타났다. 이들 스펙트럼의 모양을 보아 기판의 온도가 400°C인 시료까지는 TiN박막의 결정립의 크기가 크지 않았음을 보여준다. 이것은 낮은 기판온도로 인하여 TiN을 형성할 수 있는 열적 구동력이 부족하기 때문이라 생각된다. 기판의 온도가 500°C에서는 (311) 면에 대한 피크는 감소하는 대신 (200) 면에 대한 피크는 증가하였다. 이상의 결과에서 TiN 상의 (200)면에 대한 피크는 400°C 이상 기판온도에 따라 변화가 없는 것과 (311)면에 대한 피크의 감소한 것으로 보아 고밀도 플라즈마 화학증착 방법에 의하여 TEMAT인  $Ti[N(CH_3)C_2H_5]_4$  precursor를 사용하여 TiN 박막의 증착조건에서 기판의 온도가 500°C임을 알 수 있다. 같은 precursor를 사용한 다른 실험자의 보고를 보면  $NH_3$ 를 첨가하지 않으면 전혀 피크가 나타나지 않은 것으로 보고되었고,  $NH_3$ 를 첨가하였을 때 (111)면과 (200)면이 나타나긴 했지만 거의 구별하지 못할 정도의 피크만 보였다<sup>[22]</sup>. cycle-CVD 방법으로 TiN박막을 형성한 경우에서도 TiN 피크가 전혀 보이지 않은 이유에 대해서는 낮은 온도(250°C)가 원인이라는 보고된 결과와 비교할 때 본 실험에 형성된 TiN박막은 다른 연구자가 형성한 박막보다 훨씬 우수하다고 생각된다<sup>[23]</sup>.

$Ti[N(CH_3)C_2H_5]_4$  precursor와 (Ar +  $N_2$ )-가스를 ICP-CVD 방법으로 TiN박막을 형성할 때 precursor가 충분히 해리 되어 Ti와 N의 많은 활성종이 형성되어 플라즈마 화학반응이 일어난다. 미반응된 Ti가 기판 Si 위에 증착한 경우에는 TiN/Ti/Si(100) 구조가 생성되고, TiN 박막표면에 도달한 질화종이 TiN박막을 확산 시켜서 TiN/Ti 계면에 도달한 후 계면에서 질화종이 Ti와 반응하여 최종적으로 TiN 박막이 형성되는 것이다. 이러한 반응과정을 볼 때 형성된 TiN 박막의

층구조와 조성비는 여러 가지로 나타날 수 있다.

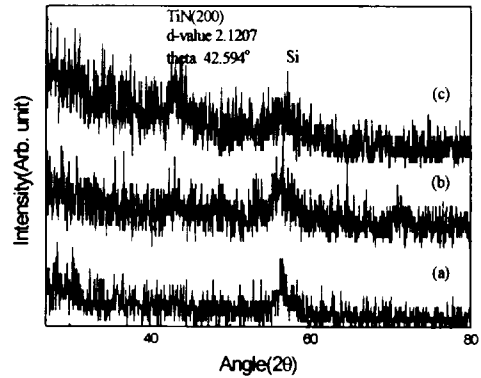


Fig. 3. XRD spectra of TiN films prepared at different substrate temperatures

그림 4는 그림 3시료에 대한 표면층, 20min sputtering 한 후에 나타난 XPS survey scan 스펙트럼이다. 깊이 에 따라 N 1s와  $Ti2p_{3/2}$  계도전자의 강도가 증가하고 O 1s와 C 1s 계도전자의 강도는 감소함을 알 수 있었다. 이 결과에서  $Ar^+$  이온으로 스퍼터링하지 않은 시료의 경우 TiN박막표면에 C와 O의 원소가 물리흡착된 것으로 보이며, 20분간 스퍼터링한 시료에서 C와 O가 나타난 것은  $Ar^+$  이온 스퍼터링에 의하여 표면에 있는 C와 O가  $Ar^+$  이온 에너지에 의하여 박막내부로 확산된 것으로 생각된다. XPS 결과로부터 TiN 박막형성은 기판의 온도가 500°C에서 최적조건임을 알 수 있었다.

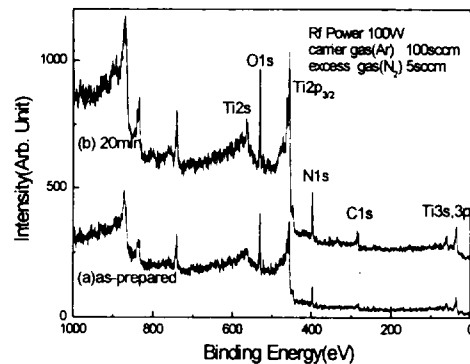


Fig. 4. XPS survey scan spectra of TiN films prepared at different depths.

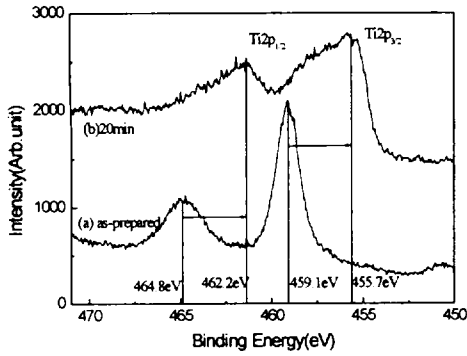


Fig. 5. Ti-2p core level spectra at different depth of the same samples as in Fig. 4: (a) surface, (b) TiN film

TiN 박막의 결정 상에 따라 Ti  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ 과 Ni 1s의 궤도전자 결합 상태가 다르다. Ti  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ 과 Ni 1s 궤도 전자의 결합 에너지로부터 결합 상태의 미시적 구조를 알 수 있다. 그림 5는 그림 4의 시료를 깊이에 따른 Ti  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ 의 궤도 전자 결합 상태를 조사한 narrow scan 스펙트럼이다. 그림 5(a)는 TiN 박막의 표면층, 그림 5(b)는 Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링을 약 20분간 스퍼터링 한 후 스펙트럼이다. 표면층 그리고 TiN 층에 대한 Ti  $2p_{3/2}$ 의 궤도전자 결합 에너지는 각각 약 459.1 eV와 455.7 eV로 주어졌으며, 표면층 그리고 TiN 층에 대한 Ti  $2p_{1/2}$ 의 궤도전자 결합 에너지는 각각 464.8 eV와 462.2 eV로 주어졌다<sup>[24]</sup>. 일반적으로 TiN의 결합에 의한 Ti  $2p_{3/2}$  궤도전자 결합 에너지는 455.8 eV 이고,  $TiO_2$  결합에 의한 Ti  $2p_{3/2}$  궤도전자 결합에너지는 458.1 eV으로 볼 때 그림에서 나타난 표면층의 Ti  $2p_{3/2}$  궤도전자 결합에너지가 459.1 eV이므로  $TiO_2$  결합으로 볼 수 있다. Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링을 약 20분간 스퍼터링 한 후의 TiN 층에서의 결합에너지가 455.7eV로 나타났는데, 이것은 TiN에 의한 결합에너지로 확인할 수 있었다. 그림 5(a)의 narrow scan 스펙트럼에서 시료의 표면 층에서는 Ti-O 결합에 의한 Ti  $2p_{3/2}$  피크가 나타났다. 그러나 Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링을 약 20분간 스퍼터링 한 후 그림 5(b)에서 Ti-N 결합에 의한 Ti  $2p_{3/2}$  피크가 증가함으로 이 층에서는 TiN박막형성이

잘 되었다. 이 결과에서 표면층을 제외한 박막의 내부에서는 O원소가 Ti-N 결합에 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

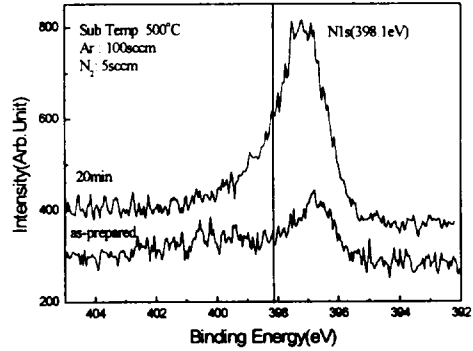


Fig. 6. N-1s core level spectra at different depth of the same samples as in Fig. 4: (a) surface, (b) TiN film

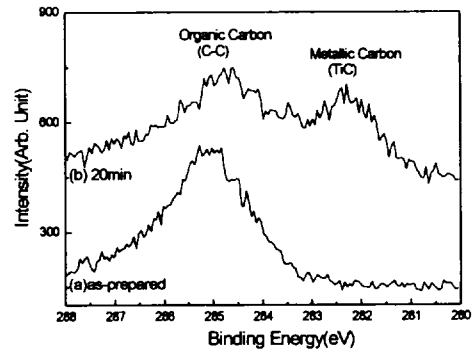
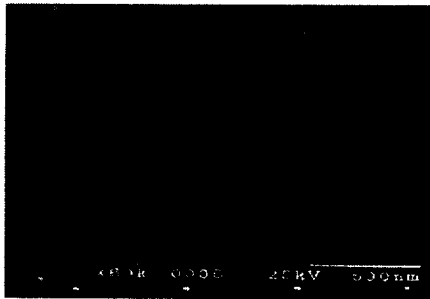


Fig. 7. C-1s core level spectra at different depth of the same samples as in Fig. 4: (a) surface, (b) TiN film

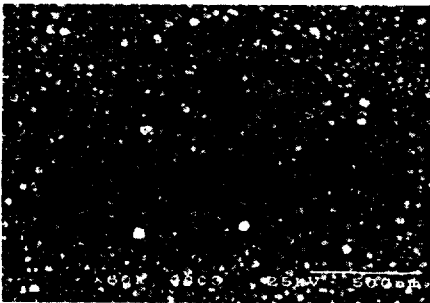
그림 6은 그림 4의 시료에 대한 N 1s 궤도전자의 결합상태를 조사하기 위한 narrow scan 스펙트럼이다. 이 그림의 (a)는 TiN 박막의 표면층, (b)는 Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링을 약 20분간 스퍼터링 한 후의 TiN 층이다. 표면층, TiN 층에 대한 N 1s 궤도전자 결합에너지는 각각 약 396.8 eV, 397.1 eV로 주어졌다. 순수한 N 원소의 결합에너지 398.1eV와 비교하여 볼 때 약 1.3 eV와 1eV 정도로 화학편이가 일어났다. 이것은 표면과 TiN 층에서는

Ti-N의 원소와 결합에 의한 것으로 생각된다. 왜냐하면 N 1s 궤도전자가 Ti-N 결합에 참여할 때 궤도전자의 결합에너지는 약 396.9 eV를 갖는다. 따라서 Ti-N 결합에 의한 에너지와 비교할 때 약 0.1 eV에서 0.2 eV의 chemical shift가 일어났으므로 Ti-N 결합에 의한 것으로 볼 수 있다. 그림 7는 그림 4의 시료에 대한 C 1s 궤도전자의 결합에너지 스펙트럼이

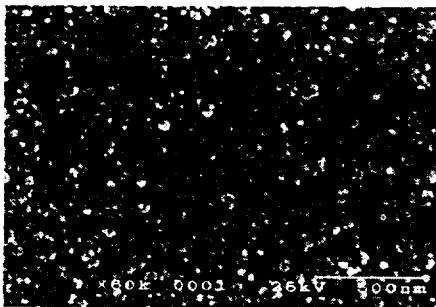
다. 표면층에서 소량의 탄소가 organic carbon의 형태로 결합되어 있으며, Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링을로 약 20분간 스퍼터링 한 후의 TiN 층에서는 organic carbon의 피크가 상당히 감소하면서 metallic carbon의 형태로 결합되어있는 것을 확인할 수 있었다<sup>[25]</sup>. 그림 8은 온도가 300°C, 400°C, 500°C에 대한 SEM의 morphology이다. 기판의 온도가 300°C인 경우에는(그림 8의 (a)참조) TiN 박막이 결정화되지



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM image of TiN films prepared at different substrate temperatures: (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C

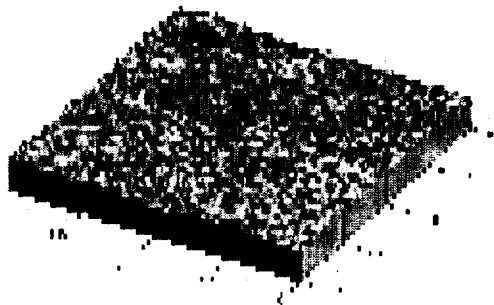
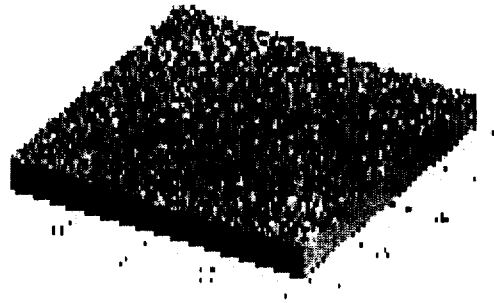
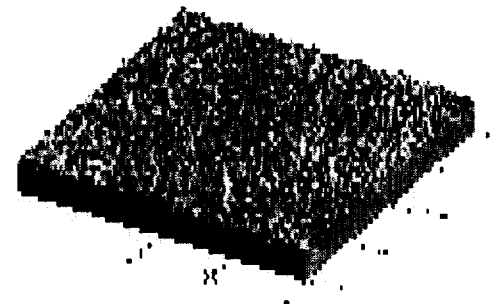


Fig. 9. AFM image of TiN films prepared at different substrate temperatures : (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C

않는 상태로 보이며, 표면은 대단히 매끄럽게 나타났다. 그러나 그림 8의 (b)에서 나타난 것과 같이 기판의 온도가 400°C인 시료에서는 결정화된 결정립들이 보였다. 그림 8의 (c)에서 기판의 온도가 500°C인 시료에서는 잘 발달된 결정립들이 모여 더 큰 결정립을 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 LPCVD (low-pressure chemical vapor deposition) 방법으로 실험한 결과와도 일치한다고 할 수 있다<sup>[26]</sup>. 즉 온도가 증가함에 따라 결정립이 커진다고 할 수 있다.

그림 9는 그림 8시료에 대한 AFM의 3차원 image이다. scan 영역은 2μm×2μm으로 나타난 표면상태이다. 기판의 온도가 300°C인 경우에는(그림 9의 (a) 참조) TiN 박막의 표면상태가 SEM의 결과처럼 명확한 결정립을 표면상태에서 볼 수 없으며, 길이와 표면전체에 대한 평균 거칠기가 0.9 nm으로 주어졌다. 그림 9의 (b)에서 보는 것처럼 기판의 온도가 400°C인 시료에서 TiN 박막의 결정상태는 더욱 조밀한 결정립으로 되어 있다. 이것은 SEM의 결과와 동일한 것으로 기판의 온도가 400°C에서 TiN 박막이 결정화가 잘 일어남을 볼 수 있다. 이 시료에서 길이와 표면전체에 대한 평균 거칠기가 1.6 nm으로 주어졌다. 그림 9의 (c)는 기판의 온도가 500°C인 경우로서 기판의 온도가 400°C인 경우보다 TiN 박막의 결정화된 상태가 더욱 조밀하게 나타났다. 이 시료에서는 길이와 표면전체에 대한 평균 거칠기가 6.2 nm으로 주어졌으며 거칠기가 커진 것은 grain의 크기가 커진 것으로 생각된다.

그림 10은 기판의 온도를 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 TEMAT인 Ti[N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub> precursor를 수송가스인 Ar을 100 sccm, 반응가스 N<sub>2</sub>를 5 sccm으로 주입하면서 기판온도에 따른 TiN/Si(100) 시료의 평균 비저항을 나타낸 것이다. 기판의 온도가 300°C와 400°C에서 형성된 TiN 박막의 비저항 값은 2100 μΩcm와 2080 μΩcm이었고, 기판의 온도를 500°C로 증착한 시료에서는 비저항 값이 2070 μΩcm으로 감소하였다. 이와 같이 기판의 온도가 증가할수록 비저항 값이 감소하는 것은 TiN 박막의 결정화 따른 것으로 XRD의 결과와 동일하다. TEMAT precursor를 MOCVD로 증착한 시료의 경우에는 기판의 온도가 250°C에서 형성된 TiN 박막의

비저항 값은 2500 μΩcm이었으나 기판의 온도가 350°C에서 형성된 박막의 경우에는 15000 μΩcm으로 된 결과인 다른 연구자의 결과와 비교 할 때 본 연구에서 수행한 ICP-CVD 방법에 의하여 형성된 TiN 박막의 전기적 특성이 더 우수함을 할 수 있다<sup>[25]</sup>. 이것은 고밀도 플라즈마 상태에서 TiN 박막 형성은 precursor가 충분히 해리 되고 활성종들의 전자 온도가 낮기 때문에 플라즈마 화학반응에서 TiN 결합에 잘 이루어지고, Ar 이온들에 의한 활성화 에너지가 높아 dense한 TiN 박막이 형성되는 것으로 생각된다.

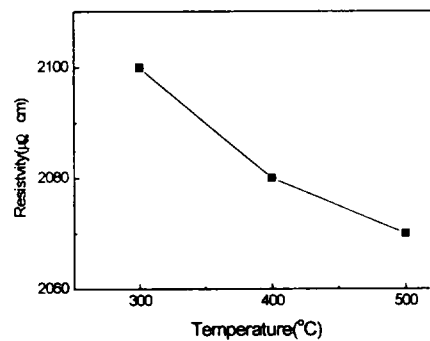


Fig. 10. Resistivity of TiN films prepared at different substrate temperatures

그림 11은 기판의 온도를 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 TEMAT인 Ti[N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub> precursor를 수송가스인 Ar을 100 sccm, 반응가스 N<sub>2</sub>를 5 sccm으로 주입하면서 기판온도에 따른 TiN/Si(100) 시료의 캐리어 농도를 나타낸 것이다. 기판의 온도를 300°C에서 형성된 시료의 carrier 농도는 4.237 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>이었고, 기판의 온도가 400°C와 500°C의 온도에서는 5.007 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>과 6.06 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>으로 증가함을 보였다.

그림 12는 기판의 온도를 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 TEMAT인 Ti[N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub> precursor를 수송가스인 Ar을 100 sccm, 반응가스 N<sub>2</sub>를 5 sccm으로 주입하면서 기판온도에 따른 TiN/Si(100) 시료의 이동도를 나타낸 것이다. 기판의 온도를 300°C에서 형성한 시료에서의 이동도는 4.68 × 10<sup>3</sup> cm<sup>2</sup>/V·sec 이었으나 400°C와 500°C으로 기판의

온도를 증가시킬 때 이동도는  $6.53 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 에서  $10.5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 으로 증가함을 보여준다. 따라서 그림 10, 11과 12에서 나타난 TiN 박막의 전기적 특성분석으로부터 ICP-CVD 방법에 의하여 TiN 박막은 기판의 온도가 약 500°C 이상에서 양질의 박막이 형성됨을 알 수 있다. 이것은 기판의 온도에 의해 증착 당시 이미 TiN 박막은 모두 결정화가 이루어진 상태이기 때문이다.

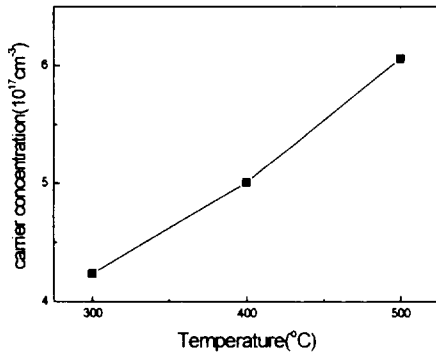


Fig. 11. Carrier concentration of TiN films prepared at different substrate temperatures.

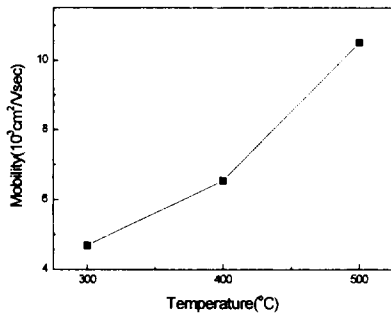


Fig. 12. Mobility of TiN films prepared at different substrate temperatures.

#### 4. 결론

확산방지막인 TiN 박막은 ICP-CVD 방법을 이용해서 TEMAT인  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$  precursor를 수송가

스인 Ar을 100 sccm, 반응가스  $\text{N}_2$ 를 5 sccm으로 유지하고 기판의 온도를 변화시키면서 증착하였다. 이렇게 증착된 TiN 박막의 결정성, 결합에너지, 표면상태 그리고 전기적특성에 대해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) OES와 Lanmuir probe를 이용한 플라즈마 특성측정으로 100W 이상에서 반응기체의 여기, 이온화, 해리 과정을 통한 이온과 활성종로 분해가 우수한 것으로 나타났다.
- 2) XRD 분석을 통해 저온영역 즉, 300°C 이하에서는 비정질의 박막이 생겼고, 500°C에서는 결정성이 양호한 박막이 형성된 것을 알 수 있었다.
- 3) XPS 분석결과에서 기판의 온도가 500°C인 시료 표면에서는  $\text{TiO}$  결합이 있었으나, TiN 박막 내부에서는 C와 O의 영향이 없는 TiN 결합으로 됨을 보였다.
- 4) SEM과 AFM을 이용한 표면 morphology 관찰에서 온도가 증가할수록 XRD와 XPS에서 나온 경향과 동일한 결과가 나온 것을 알 수 있었다. 즉, 기판의 온도가 증가할수록 TiN 결정립이 증가함을 알 수 있었다.
- 5) 기판의 온도가 500°C에서 형성된 TiN 박막의 비저항, carrier 농도, 이동도는  $2070 \mu \Omega \text{ cm}$ ,  $6.06 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 과  $10.5 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  이었다.

이상의 결과로부터 ICP-CVD 방법을 이용해서 TEMAT인  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$  precursor를 수송가스인 Ar을 100 sccm, 반응가스  $\text{N}_2$ 를 5 sccm으로 유지하고 기판의 온도를 변화한 TiN 박막은 500°C에서 양질의 확산방지막으로 형성됨을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Takeo Maeda, Takeo Nakayama, Shohei Shima, and Junich Matsunaga, IEEE Trans. Electron Device ED-34, 599(1987).
2. I. Suni, M. Biomberg and J. Sarrilahti, J. Vac.



- Sci. Technol. A3, 2233(1985).
3. A. Paranipe and M. IslamRaja, J. Vac. Technol. B13, 2105(1995).
  4. T. Kishida, M. Tokunaga, H. Kubota, M. Yokoshi, and T. Hara, Physica B239, 50(1997).
  5. A. Weber, C. P. Klages, M. E. Gross, R. M. Charatan, and W. L. Brown, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, L79(1995).
  6. R. W. Fiordalic, R. I. Hegde, and H. Kawasaki, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 2059(1996).
  7. R. I. Hegde, R. W. Fiordalic, E. O. Travis, and P. J. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. B11, 1287(1993).
  8. 최치규, 강민성, 김덕수, 이광만, 황찬용, 서경수, 이정용, 김건호, 한국재료학회지, Vol. 8, 1182 (1998).
  9. K. T. Rie and A. Gebauer, Mater. Sci. Eng. A129, 61(1991).
  10. C. Taschner, K. Bartsch and A. Leonhardt, Surf. Coat. Technol. 59, 207(1993).
  11. T. S. Chang, W. C. Wang, L. P. Wang, J. C. Hwang, and F. S. Huang, J. Appl. Phys. 75, 7847(1994).
  12. A. Weber, R. Nikulski, C. P. Klages, M. E. Gross, W. L. Brown, E. Dons, and R. M. Charatan, J. Electrochem. Soc. Vol. 141, 849 (1994).
  13. J. S. Kim, E. J. Lee, J. T. Baek, W. J. Lee, Thin Solid Films, 305, 103(1997).
  14. K. S. Oh, M. S. Kang, K. M. Lee, D. S. Kim, C. K. Choi, S. M. Yun, H. C. Chang, and K. H. Kim, Thin Solid Films, 345, 45(1999).
  15. A. Sherman, J. Electrochem. Soc. 137, 1892 (1990).
  16. A. J. Silvestre, O. Conde, R. Vilar, and M. Jeandin, J. Mater. Sci. 29, 404(1994).
  17. J. T. Hillman, M. J. Rice, D. W. Studiner, and R. F. Foster, Proc. 9th Int. Ieee VLSI Multilevel Interconnection Conf., Santa Clara, 1992, IEEE, Tampa, FL., 246(1992).
  18. K. Ohto, K. Ueno, K. Tsunenari, K. Numajiri, M. Okamura, and H. Jinba, Conf. Proc. ULSI-IX, 1994, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 151(1994).
  19. H. K. Shin, H. J. Shin, J. G. Lee, S. W. Kang, and B. T. Ahn, Chem. Mater., 9, 76(1997).
  20. Boumerzoug, Mohamed, Marcel Boudreau, and Peter Mascher, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 17(2), 181-192.(1997).
  21. J. S. Kim, E. J. Lee, J. T. Baek, W. J. Lee, Thin Solid Films, 305, 103-109(1997).
  22. 최정환, 이재갑, 신현국, 한국재료학회지, 9(3), 244-250(1997).
  23. 민재식, 손영용, 강원구, 강상원, 한국재료학회지, 8(5), 377-381(1998).
  24. 최치규, 강민성, 오경숙, 이유성, 오대현, 황찬용, 손정원, 김건호, 한국재료학회지, 9( 11)(1999).
  25. J. G. Lee, J. H. Choi, C. M. Lee, J. H. Hong, E. G. Lee, H. K. Shin, H. N. Hong, Jpn. J. Appl. Phys. 1(12), 6942-6945(1998).
  26. S. S. Yoon, J. S. Min, J. S. Chun, J. Matt. Sci30, 2029-2034(1995).
  27. Brain Chapman, Grow Discharge Processes, John Wiley & Sons, 153.
  28. E. S. Choi, S. K. Park, H. K. Shin, and Hong H. Lee, Appl. Phys. Lett. 68(7), 1017-1019 (1995).
  29. C. Y. Hong, Y. C. Peng, and L. J. Chen, W. Y. Hsieh and Y. F. Hsieh, J. Vac. Sci. Technol. A 17(4), 1911-1915(1999).