

# TDEAT single source를 사용한 TiN막의 특성평가

김재호, 이재갑, 박상준\*, 신현국\*\*, 황찬용\*\*\*

국민대학교 금속재료공학과, \*APEX, \*\*UPChem, \*\*\*한국표준과학연구원

## 요 약

TiN박막은 저온(<500℃), 저압(1Torr)에서 Tetrakis(diethylamido)titanium[TDEAT,  $Ti(NEt_2)_4$ ] single precursor를 사용하여 증착하였다. 증착된 박막은 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 surface morphology와 step coverage를 측정하였고, TEM(Transmission Electron Microscopy)분석결과 microcrystalline의 TiN을 확인하였다. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석결과에 따르면 200~500℃ 구간에서는  $\beta$ -hydrogen elimination에 의한 반응이 일어나고 600~700℃ 구간에서는 thermal decomposition에 의한 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. Carbon과 oxygen의 농도는 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하여 측정하였으며 온도가 감소할 수록 carbon의 농도가 감소하는 경향을 보여주고 있다.

## 서 론

Sub-micron이하의 1보다 큰 aspect ratio를 갖는 contact 및 via에서 PVD TiN은 step coverage와 신뢰성에서 문제점을 나타내고 있다. 따라서 보다 우수한 conformality를 갖는 CVD TiN이 PVD TiN을 대체할 것으로 보이며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 저온(<500℃), 저압(1Torr)에서 metal organic source를 사용하여 MOCVD TiN 공정개발을 위한 증착조건을 확립하고 막질을 평가하였다.

## 실험방법

Fig.1은 single wafer를 사용한 MOCVD system의 개략도이다. wafer는 (100) 방향의 4" p-type을 사용하였다. Process chamber의 압력은 oil diffusion pump를 사용하여  $2 \times 10^{-6}$ Torr 이하로 유지하였으며 증착 중의 압력은 1Torr로 하였고 baratron gauge로 측정하였다. Metal organic source로는 TDEAT[ $Ti(NEt_2)_4$ ] single precursor를, carrier gas로는  $N_2$  gas를 사용하였으며 carrier gas의 유량은 450sccm이었다. Substrate의 온도는 200~700℃ 까지 변화시켰고, bubbler의 온도는 150℃로 하였다.

## 실험결과

Fig.2는 substrate 온도에 대한 TiN막의 두께를 나타낸 것이다. 서로 다른 두가지 반응 기구를 확인 할 수 있으며 I 구간에서의 활성화에너지는 0.53eV로 surface reaction limit 지역임을 나타낸다. Fig.3의  $C_{1s}$  spectra에서 알 수 있듯이 약 10분간 sputtering을 실시한 후 200℃에서 증착된 막에서는 0.5~1eV 정도의 활성화에너지를 갖는 Surface reaction limit 구간에서의  $\beta$ -hydrogen elimination에 의한 organometallic carbon(Ti-CH<sub>2</sub>-, Ti-CH-) 형태의 C결합을 보인다. 700℃에서 증착된 막에서는 0.1eV이하의 활성화에너지를 갖는 mass transport limit구간에서의 thermal decomposition에 의한 organic carbon(C-C, C-N) 형태의 C결합을 보이고 있다.<sup>1)2)</sup> Fig.4은 Ti<sub>2p</sub> spectra를 측정한 결과로써 10분간 sputtering한 후에 TiN peak이 뚜렷하게 나타나고 nitrogen이 TiN형태로 존재함을 알 수 있다.<sup>2)</sup> XRD분석결과 TiN의 peak이 발견되지 않았으나 Fig.5의 TEM 사진과 TED(Transmission Electron Diffraction) ring pattern으로 microcrystalline의 TiN을 확인할 수 있었다. Fig.6은 온도에 따른 TiN막의 AES(Auger Electron Spectroscopy) 분석결과이다. 200℃에서 증착된 TiN막에서의 carbon농도는 약 20%정도이며 oxygen의 농도는 13%로 다소 높았으나 대기중에서 흡수되는 것으로 보인다.<sup>3)</sup> 또한 온도가 감소할 수록 박막내의 carbon농도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. TiN박막의 표면상태는 전반적으로 우수하였으며 온도가 낮을 수록 더욱 우수한 표면상태를 얻을 수 있었다. Fig.7은 온도에 따른 TiN의 surface morphology이다. Fig.8은 0.5 $\mu$ m의 지름에 2:1의 aspect ratio를 갖는 contact에서의 step coverage 사진으로 약 50%로 나타났다.

## 결 론

N<sub>2</sub>를 carrier gas로, TDEAT[Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]를 precursor로 사용한 실험의 결과는 다음과 같다. 증착온도에 따라 다른 두가지 반응기구가 관찰되며, 200~500℃ 구간에서는 반응이 surface reaction에 의하여 지배를 받고 있다. 600~700℃ 구간에서는 증착률이 급격히 감소하고, 온도에 무관하게 증착률이 변하고 있었다. 또한 XPS 분석결과에 의하면 낮은 온도구간에서는  $\beta$ -hydrogen elimination에 의하여 반응이 일어나고 높은 온도구간에서는 기체상태의 thermal decomposition에 의하여 반응이 일어나고 있는 것으로 추정된다. TED분석결과는 증착된 막이 microcrystalline TiN일 가능성을 보여주고 있다. AES분석에 따르면 온도가 감소할 수록 TiN박막내에서 carbon의 농도가 감소함을 알 수 있다. Step coverage는 약 50%로 sub-micron이하의 contact에 적용될 수 있을 것으로 보인다.

## Reference

- 1) R.M.Fix, R.G.Gordon, and D.M.Hoffmann, Chem.Mater., 2, 235(1990)
- 2) B.J.Tan, L.Hwan, S.L.Suib, and F.S.Gallasso., J.Vac.Sci.Technol., A 9(4), Jul/Aug 1994, p.2196
- 3) K.Li Hau, G.Dixit, R.H.Havemann, Semiconductor International, July 1994, p.183

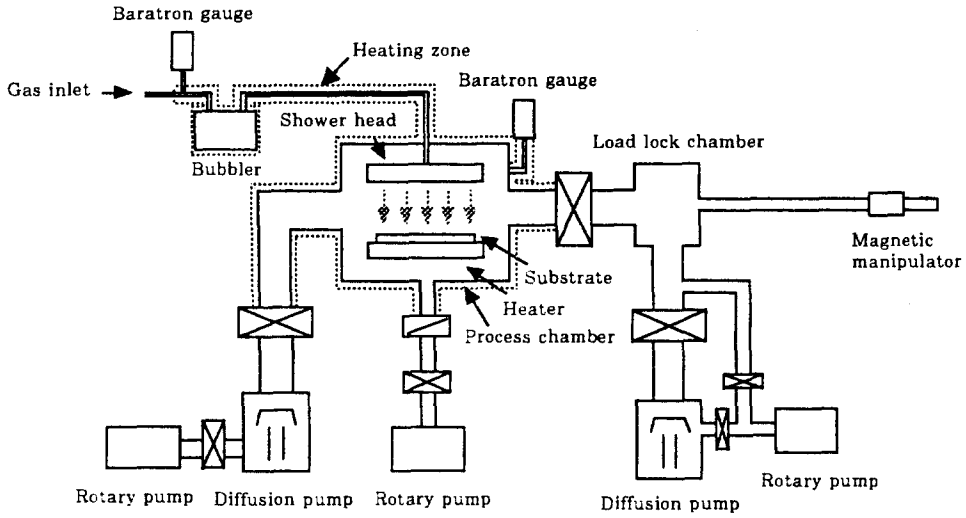


Fig.1 A schematic diagram of TiN MOCVD system

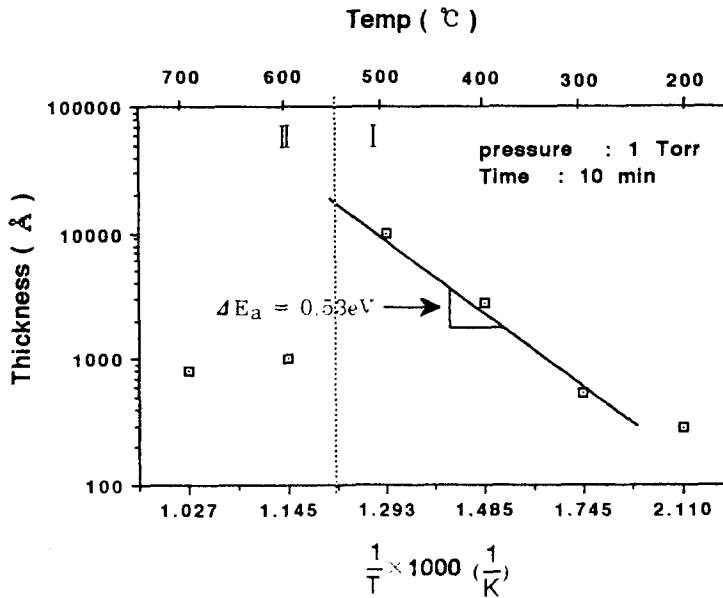
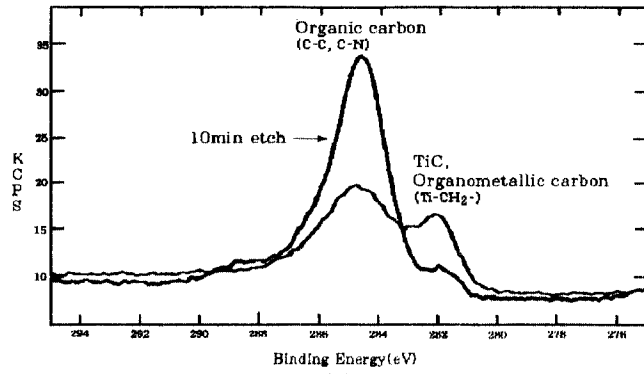
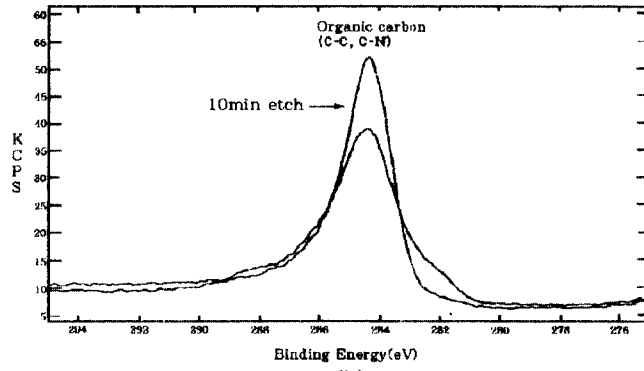


Fig.2 Arrhenius plot of TiN thickness

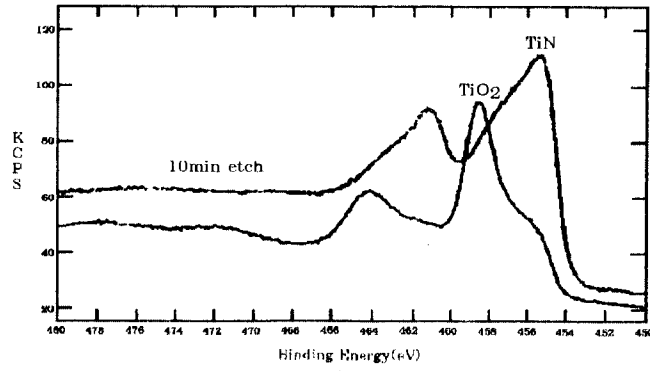


(a)

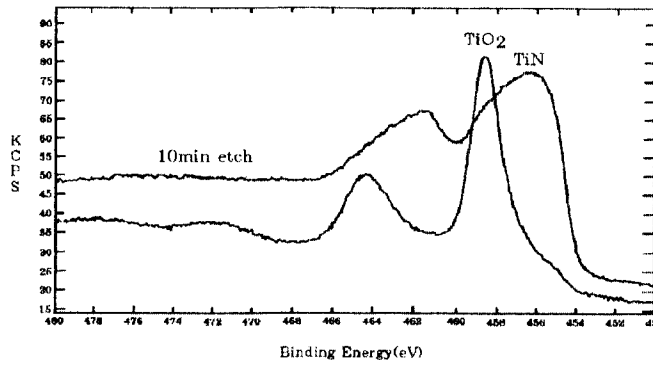


(b)

Fig.3 XPS C<sub>1p</sub> spectra obtained for the TiN deposited on Si-wafer at the temp of (a) 200°C ; (b) 700°C



(a)



(b)

Fig.4 XPS Ti<sub>2p</sub> spectra obtained for the TiN deposited on Si-wafer at the temp of (a) 200°C ; (b) 700°C

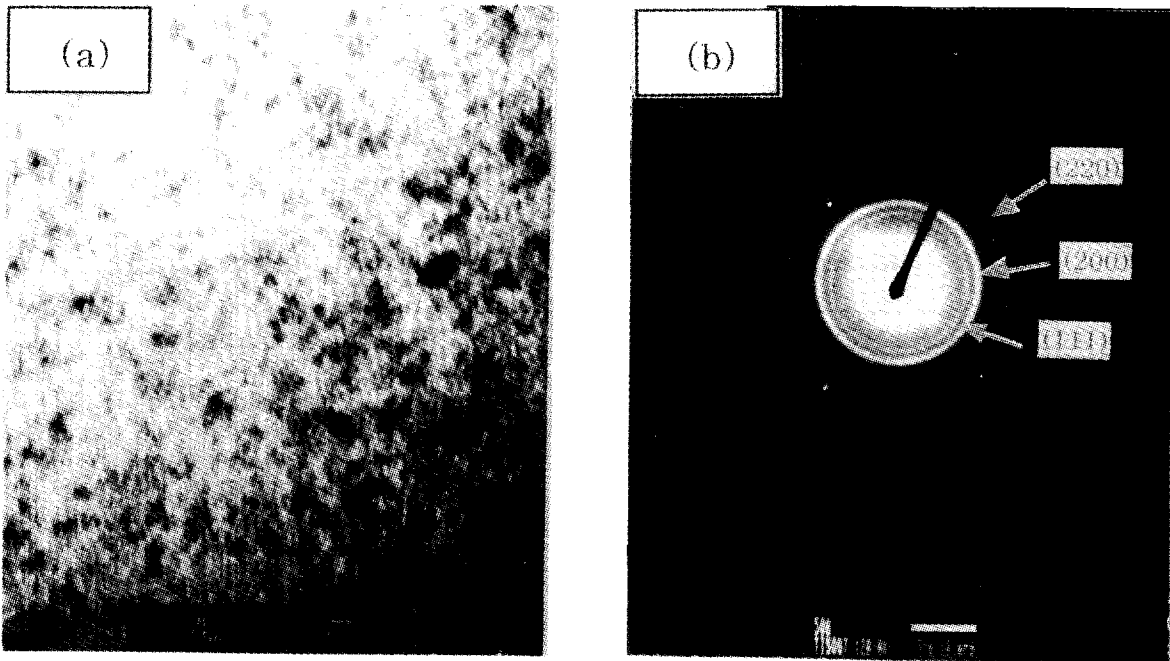


Fig.5 Plan view (a) bright field image and (b) TED of TiN film deposited at 300°C

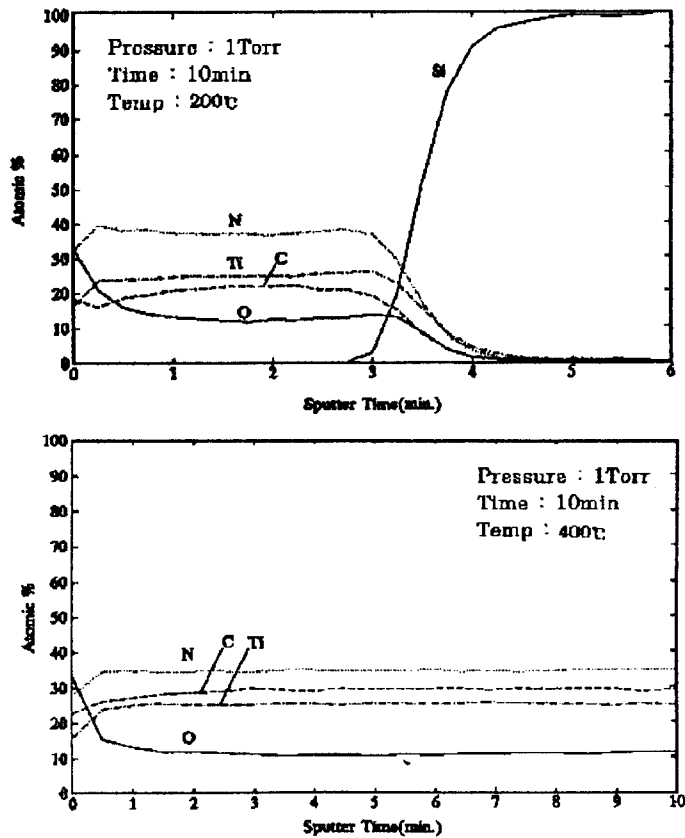


Fig.6 AES depth profiles of TiN deposited on Si-wafer at different temperature

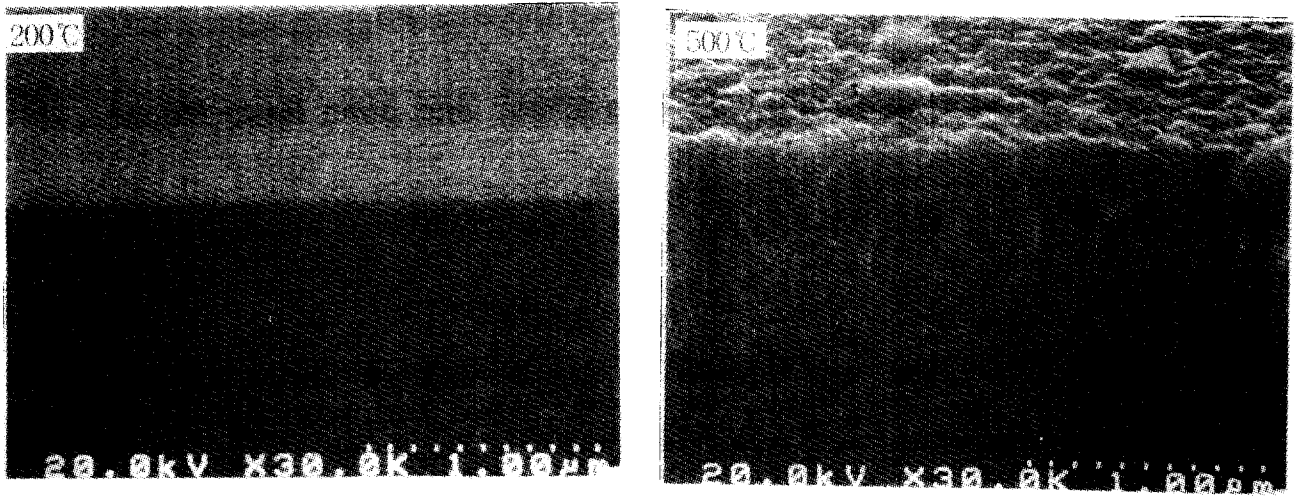


Fig.7 SEM of TiN films deposited on Si-wafer at different temperature.

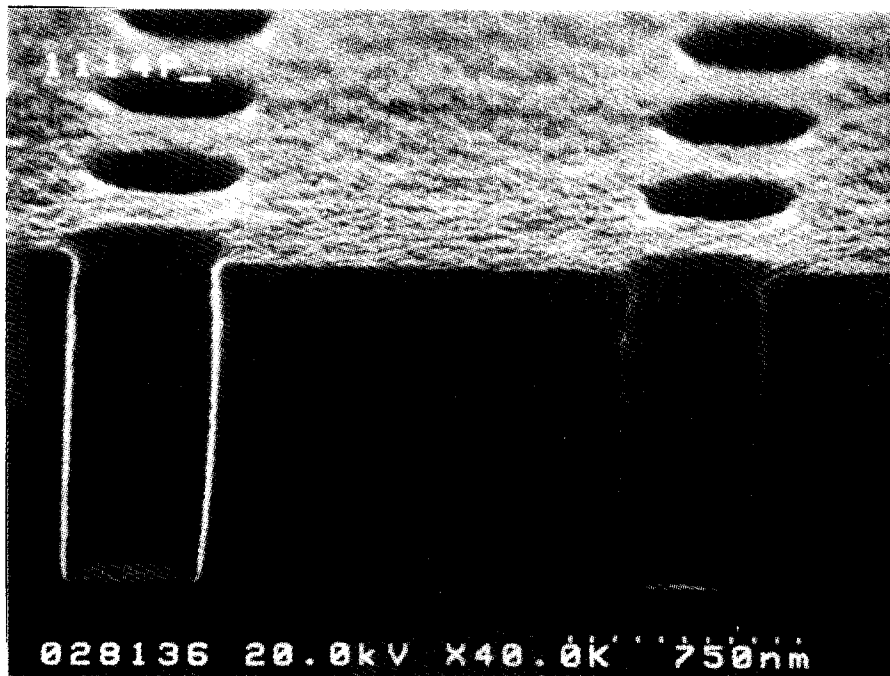


Fig.8 Conformality of TiN film deposited at 300°C, 1Torr in a 0.5µm