

碩士學位論文

# ICP-CVD 방법에 의한 TiN박막의 형성과 특성



濟州大學校 大學院

제주대학교 중앙도서관

JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

物理學科

吳 大 玄

1999 年 12 月

# ICP-CVD 방법에 의한 TiN박막의 형성과 특성

指導教授 崔 致 圭

吳 大 玄

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



1999 年 12 月  
제1999년교중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

吳 大 玄의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

濟州大學校 大學院

1999 年 12 月

# Characteristics and Formation of the TiN Thin Film by ICP-CVD method

Dae-Hyun Oh

(Supervised by professor Chi-Kyu Choi)



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF  
NATURAL SCIENCES

DEPARTMENT OF PHYSICS  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999 年 12 月

# 목 차

Summary .....	i
I. 서론 .....	1
II. 이론 .....	3
2-1 Matching network .....	3
2-2 확산방지막 .....	6
2-3 TiN의 결정구조 .....	10
III. 실험 방법 .....	12
3-1 ICP-CVD 장치 .....	12
3-2 시료 제작 .....	14
3-3 XRD 측정 .....	16
3-4 XPS 분석실험 .....	16
3-5 SEM에 의한 표면 morphology 관찰 .....	16
3-6 AFM에 의한 거칠기 분석 .....	16
3-7 TiN 박막의 전기적 특성 측정 .....	17
IV. 실험 결과 및 고찰 .....	18
4-1. 플라즈마 특성진단 .....	18
4-2. XRD에 의한 결정구조와 상전이 .....	22
4-3 TiN/Si(100) 구조의 XPS분석 .....	24
4-4 TiN 박막의 성분원소 결합상태 .....	27
4-5. TiN 표면 morphology .....	32
4-6. TiN 박막의 전기적 분석 .....	36
V. 결 론 .....	41
참고문헌 .....	42

## SUMMARY

Recently, ICP-CVD( Inductively coupled Plasma Chemical Vapor Deposition) method becomes one of useful things for TiN barrier metal formation. This method as a reaction vapor is superiority because radical is formed well than  $TiCl_4$  which is used in the past. TEMAT(tetrakis ethylmethamido titanium) which can be contained a lower impurity in TiN thin film is developing. It is reported that TiN thin film formed by MOCVD method using TEMAT precursor is superiority to the thin film formed by TDEAT method, and it contains much lower carbon. Therefore, We've formed TiN thin film by ICP-CVD( Inductively coupled Plasma) method out of high density plasma CVD method. TiN thin film is deposited as keeping the temperature of substrate  $300^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$  and changing the flow rate of TEMAT into  $20 \sim 100$ sccm. 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  $400^{\circ}C$ . Preferentially oriented along TiN(200) films were obtained at temperatures over  $400^{\circ}C$  with the flow rates of 5 and 100sccm for TEMAT,  $N_2$  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  $500^{\circ}C$  are  $1070 \mu\Omega cm$ ,  $6.06 \times 10^{17} cm^{-3}$  and  $10.5 \times 10^3 cm^2/Vs$ , respectively. From these analysis we judged that TiN thin film formed by ICP-CVD method can be applied to contact barrier layer of ULSI semiconductor element.

# I. 서 론

반도체 소자의 집적도가 증가하고, 최소 선폭이 submicron으로 감소하게 됨에 따라 배선의 선폭도 점차 감소하게 되었고, ULSI(Ultra Large Scale Integrated) 소자의 배선공정에서 고온공정으로 금속배선들이 contact hole의 바닥에서 실리콘 원자의 고상 에피택시(solid phase epitaxy)에 의해 silicon nodule이 발생하는 등 여러 가지 문제가 나타나고 있다(Lee 등 1998). 이와 같이 계면에서 junction spike와 silicon nodule현상을 해결하기 위한 방안으로 TiN 박막이 대표적인 재료로 제시되어 형성 방법과 precursor 등에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다(Paranipe 등 1995, Weber 등 1995) 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(Choi 등 1998).

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, 그리고 낮은 stress 등으로 치밀한 박막을 얻을 수 있기 때문이다(Chang 등 1994). 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 기관의 stress와 박막내부에  $TiNCl$ 과  $NH_4Cl$  등의 입자가 생성된다(Kim 등 1997). tetrakis diethylamido titanium(TDEAT) 또는 tetrakis dimethylamido titanium (TDMAT) precursor는 증착과정 중에서 C, O 그리고  $CH_x$  등의 불순물이 포함되어 비저항의 증가와 박막의 신뢰성이 감소되는 것이 문제가 되고 있다(Oh 등 1999). 최근 TiN 박막내에 불순물이 작게 함유될 수 있는 tetrakis

ethylmethamido titanium(TEMAT)이 개발되었다(Nah 등 1999). 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<sub>2</sub>를 주입하였으며, precursor의 높은 해리가 일어나기 위하여 수송가스는 Ar을 사용하였다. 플라즈마 특성진단은 전자의 온도와 밀도, 평균 전자밀도, 이온에너지 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 집적장벽층으로서의 적용 가능성을 평가하였다.



## II. 이 론

### 2-1. Matching network

그림 2-1 a)는 rf 신호발생기와 글로우 방전사이의 일반적인 matching network를 나타낸 것이다. 이러한 회로는 방전 내로 전력이 골고루 전달되고 또한 rf 신호발생기를 보호한다. 이러한 회로를 이해하기 위해서 그림 2-2 b)와 같이 직류로 구성되어있는 회로를 이해할 필요가 있다. 이 회로에서 가변저항  $R$ 과 내부저항  $r$ , 그리고 기전력  $E$ 로 구성되어 있다(Chapman 1980). 여기서 전류  $I$ 는

$$I = \frac{E}{r+R} \tag{1}$$

이다. 그 결과 전력  $P$ 는  $R$ 에 의해서 주어지는데

$$P = \frac{E^2 R}{(r+R)^2} \tag{2}$$

이다. 최대값을 구하기 위해  $P$ 를 저항  $R$ 에 대해 미분하면

$$\frac{dP}{dR} = \frac{E^2(r+R)^2 - 2(r+R)E^2R}{(r+R)^4} \tag{3}$$

$r=R$ 에서  $\frac{dP}{dR} = 0$ 이므로 최대값  $P = \frac{E^2}{4R}$  을 얻는다.

직류대신 교류를 인가하였을 때 방전의 임피던스가  $Z_D = R_D + jX_D$ 이고 방전내의 시간 평균한 전력  $\bar{P}$ 는

$$\bar{P} = \frac{1}{2} R_e(V_{rf} I_{rf}) \tag{4}$$

여기서

$$I_{rf} = \frac{V_T}{R_T + R_D + jX_D}, \quad V_{rf} = I_{rf}(R_D + jX_D) \tag{5}$$

이다. 그러므로



$$P = \frac{1}{2} |V_T|^2 \frac{R_D}{(R_T + R_D)^2 + X_D^2} \quad (6)$$

직류에서와 마찬가지로 최대값을 구하기 위해  $\partial P / \partial X_D = 0$ ,  $\partial P / \partial R_D = 0$  값과  $X_D = 0$ ,  $R_D = R_T$  를 넣고 계산하면 최대전력  $P_{\max}$  는

$$P_{\max} = \frac{1}{4} \frac{|V_T|^2}{R_T} \quad (7)$$

를 얻을 수 있다.

그림 2-1은 실험에서 사용된 matching network이다(Lieberman 1994). A-A'사이의 어드미턴스는

$$Y_A \equiv G_A + jB_A = \frac{1}{R_S + j(X_1 + X_S)} \quad (8)$$

이고, 여기서 컨덕턴스  $G_A$ 는

$$G_A = \frac{R_S}{R_S^2 + (X_1 + X_S)^2} \quad (9)$$

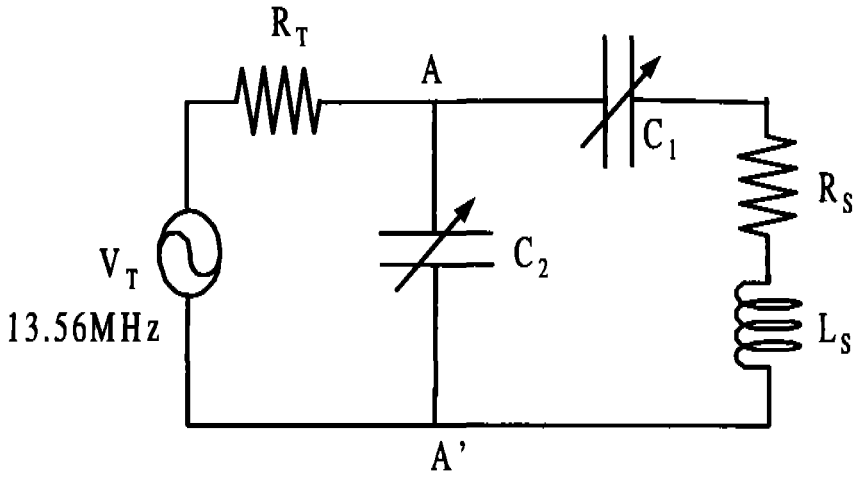
이고, 서셉턴스  $B_A$ 는

$$B_A = -\frac{X_1 + X_S}{R_S^2 + (X_1 + X_S)^2} \quad (10)$$

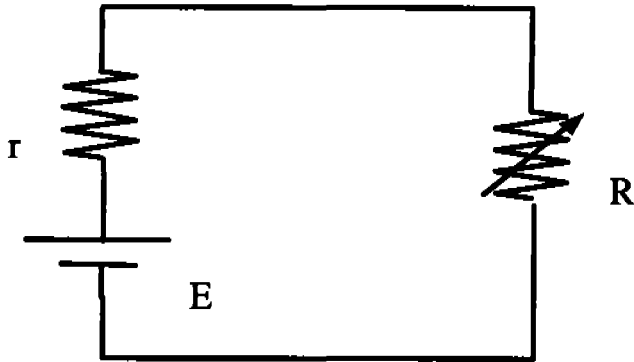
이며,  $X_1 = -(wC_1)^{-1}$ 이다. 여기서  $G_A$ 가  $1/R_T$ 와 같다고 선택하고  $R_T = 50 \Omega$ 으로 놓으면  $C_1$ 과  $C_2$ 를 구할 수 있다.

반면에  $C_1$ 과  $C_2$ 가 주어졌을 때 부하의 R, L값은 다음 식과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} R_S &= \frac{R_T C_2^2}{(C_1 + C_2)^2 + (\omega R_T C_1 C_2)^2} \\ L &= \frac{1}{\omega^2 C_2} \left[ 1 - \frac{C_1 + C_2}{(C_1 + C_2)^2 + (\omega R_T C_1 C_2)^2} \right] \end{aligned} \quad (11)$$



a)



b)

Fig. 2-1. a) rf matching network b) DC Circuit

## 2-2. 확산방지막

Cu가 차세대 배선 재료로서 많이 연구가 진행되고 있으나 표1에서와 같이 건식 식각(dry etching)이 어렵고, 대부분의 유전 물질에 대한 접착력이 나쁘며, Si와 SiO<sub>2</sub>에서의 확산 속도가 빠르다(Blewer 1992). 따라서, Cu가 배선 공정에서 사용되기 위해서는 위의 문제점들이 각기 해결되어야 하는데 특히 Cu의 Si와 SiO<sub>2</sub>에서의 빠른 확산속도로 인해 접촉면에서의 열적 안정성을 위협하여 Cu가 낮은 온도에서도 Si 내로 확산할 수 있기 때문에 이를 막아주기 위해 확산방지막이 필요하다.

확산방지막은 반도체 제조공정에 있어서 두 개의 박막간의 상호확산을 막아주기 위해 그림 2-2와 같이 두 개의 박막사이에 삽입하는 박막으로 예를 들어 집적 회로에서 배선으로 사용되는 Al 또는 Al합금과 기판인 Si사이에 상호확산이나 반응을 막기 위해 사용되는 것을 말한다. 이는 Al의 Si에 대한 solubility 때문에 일어나는 것으로 400℃ 정도의 온도에서 Al의 Si에 대한 solubility가 약 0.5~1% 정도 되는 때 이 때 Al의 Si로의 확산 또는 Si의 Al로의 확산으로 인해 누설전류의 증가하게 되어 소자가 파괴된다. 이는 Si기판과 그 위에 증착된 Al이 열역학적으로 평형상태가 아니기 때문에 후속공정에서 온도를 높이면 Si기판과 그 위에 증착된 Al이 평형한 상태로 가기 위해 서로 상호 확산이 일어나게 되는 것이다. 이상적인 확산 방지막이란 물리적으로 두 물질사이에 확산 방지막을 끼워 넣어 이러한 두 물질간의 확산을 막는 것인데 실제적으로는 이를 위해 확산방지막에 대해 요구되는 몇 가지 조건이 있다(Nicolet 1989).

- (1) 실리콘 기판과의 반응성이 없어야 한다.
- (2) 기판과 상부금속과의 반응이 없어야 한다.
- (3) 배선과 기판으로의 확산방지막의 확산이 적어 확산방지막의 손실이 적어야 한다.
- (3) 확산방지막내에서 배선 물질과 기판물질의 확산 속도가 작아야 한다.
- (4) 배선물질과 기판에 대해 접착력이 좋아야 한다.
- (5) 배선물질과 기판에 대한 접촉 저항이 작아야 한다.
- (6) 확산방지막은 실리콘 기판과 상부 금속과의 열팽창 계수가 거의 같아야 한다.

- (7) 확산방지막은 기계적 응력에 대한 저항성이 있어야 한다.
- (8) 확산방지막은 열적 응력에 대한 저항성을 가져야 한다.
- (9) 확산방지막은 열적, 기계적으로 전도성이 매우 좋아야 한다.

물론 위의 조건들을 모두 만족하는 확산방지막을 찾아내기는 어려우나 어느 정도 위의 조건에 접근하는 성질을 가진 확산방지막을 사용하여야 한다. 그러나 실제로는 위의 조건만 만족한다고 해서 좋은 확산방지막이라고 할 수는 없다. 왜냐하면 소자를 만들 때 거치게 되는 여러 단계의 공정과 상호 호환성을 가져야 하기 때문이다. 지금까지 연구된 확산 방지막을 세분하여 나누어 보면 다결정 전이금속 방지막과 다결정 또는 비정질 전이금속 합금 방지막, 다결정 또는 비정질 전이금속-실리콘(실리사이드) 방지막, 다결정 또는 비정질 전이금속-질소(질화물), -산소(산화물), -보론(보라이드)방지막, 비정질 삼원계 방지막, 비정질 탄소 방지막으로 나눌 수 있다 (Wang 1994).

전이금속 방지막의 경우는 대개 다결정구조를 가지게 되는데 전이금속( Cr, Co, Ni, Pd, Pt)은 Cu 또는 Si와의 반응성이 커서 250~450℃ 정도의 온도영역에서 방지막의 파괴가 일어나며, Mo, Ta, W의 경우(Blewer 1992)는 Cu 또는 Si와의 반응성은 작으나 500℃ 정도의 온도에서 다결정 방지막의 결정립계를 통해 Cu가 확산하게 되어 파괴가 일어나게 된다. 따라서 전이금속 방지막의 경우는 반응성에 의한 파괴와 Cu의 확산에 의한 파괴의 두 가지 파괴기작에 의해 파괴가 일어나므로 Cu/Si사이의 안정한 확산방지막으로는 부적합하다.

전이금속 합금 방지막의 경우는 결정립계가 없는 비정질로 증착이 가능하지만 전이금속 합금으로 만든 비정질막의 경우는 재결정 온도가 비금속을 포함한 2상 또는 3상 비정질계로 형성된 방지막보다는 결정화 온도가 높지 않아서 문제가 되나 전이금속 방지막보다는 높은 500℃ 이상까지 확산 방지막 역할을 할 수 있다. 주로 파괴기구는 전이금속과 마찬가지로 금속과 Si기판간의 반응에 의해 일어나거나 온도가 올라감에 따라 결정화온도에 다다르면 결정립계의 형성으로 Cu의 확산에 의해 파괴가 일어난다. 실리사이드방지막의 경우 전이금속 방지막보다 100~200℃ 정도 높은 온도까지 견디며 Ta나 W로 형성된 실리사이드 비정질 방지막의 경우 450~700℃까지 확산방지막 역할을 할 수가 있다. 파괴기작은 전이금속합금 방지막과 같은 양상

을 보인다. TiN계열의 질화물방지막의 경우 Cu와의 낮은 반응성으로 인해 높은 안정성을 가지나 결정립계를 통한 Cu의 확산으로 인하여 방지막의 파괴가 일어난다.

$Ta_xSi_yNi_{1-x-y}$  또는  $Ti_xSi_yNi_{1-x-y}$ 와 같은 1개 또는 2개의 비금속으로 형성된 비정질 3상계 방지막의 경우는 결정립계가 존재하지 않을 뿐만 아니라 높은 결정화온도를 가지고 있어 좋은 확산방지막 역할을 할 수 있을 것으로 보여진다.

Table 1. Comparison of the properties of several metals(Blewer 1992).

Property		Metal				
		Ag	Cu	Al	Au	W
Resistivity ( $\mu\Omega$ -cm)		1.59	1.67	2.66	2.35	5.65
Thermal conductivity (W/cm)		4.25	3.98	2.38	3.15	1.74
Melting point ( $^{\circ}C$ )		962	1085	660	1064	3387
Specific heat capacity ( $Jkg^{-1}K^{-1}$ )		234	386	917	132	138
Corrosion in air		poor	poor	good	excellent	good
Adhesion to $SiO_2$		poor	poor	good	poor	poor
Depo.	Sputtering	○	○	○	○	○
	Evaporation	○	○	○	○	○
	CVD	?	○	○	?	○
Etching	Dry	?	?	○	?	○
	Wet	○	○	○	○	○

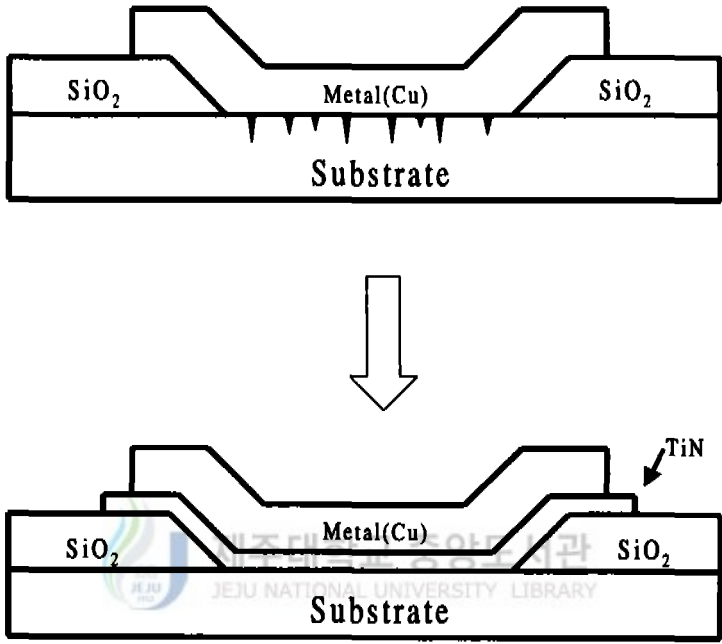
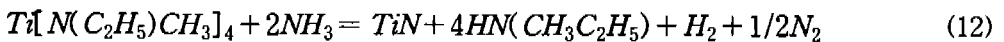


Fig. 2-2. diffusion barrier layer

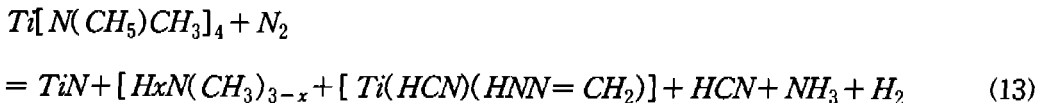
### 2-3. TiN의 결정구조

Cu와 Si에 대한 확산 방지막으로 주로 사용되고 있는 것은 물질에 따라 분류하면 원소 방지막과 화합물 방지막으로 나눌 수 있고(Nicolet 1989), 미세구조에 따라 분류하면 다결정 방지막과 비정질 방지막으로 나눌 수 있다(Wang 1994). 원소 방지막의 경우 Ta, W, Cr, Ti, Nb등이 있으나 이 중에 Ta가 가장 많이 연구되고 있으며 화합물 방지막의 경우 TiN, TaN, HfN등이 많이 연구되고 있다.

TiN은 열적 안정성이 우수하고(용점: ~3220℃), 비저항이 작아서(~20 μΩcm), 그림 2-3에서 TiN은 모두 8개의 원자가 단위격자를 형성하는 NaCl(B1 type)형의 면심입방격자(fcc)구조를 이루며 Ti의 3d 전자궤도와 N의 2p 전자궤도간의 혼성결합으로 이루어져 높은 경도와 용점을 갖는다. TiN 박막은 기존의 알루미늄에 대한 확산 방지막으로 널리 쓰이고 있는 물질이기 때문에, 이를 구리에 대해서 재 적용할 수 있다면 새로운 확산 방지막 물질을 개발하지 않아도 된다는 장점이 있다. TiN박막을 형성하는데 사용되는 방법이 다양한 만큼 precursor의 종류도 다양하다. 종래에는 TiCl<sub>4</sub>와 NH<sub>3</sub>를 이용했는데 이와같은 방법에서는 불순물(C, O, Cl)의 조성비가 상당히 많이 함유되어지고 있다고 보고되고 있다. 그래서 다른 precursor를 사용하는데, TDEAT와 TDMAT, 그리고 TEMAT인데 이러한 precursor의 공통점은 종래에 사용되던 TiCl<sub>4</sub>보다 불순물이 상당부분 감소하고 또한 활성종이 잘 형성된다는 장점이 있다(최 등 1999). TEMAT로 형성된 박막은 TDEAT와 TDMAT에 비해 도포성이 우수하고 박막내에 탄소가 훨씬 적게 함유되고 있음이 보고되고 있다. 반응 기체가 N<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>에 따라 플라즈마 상태 내에서 서로 상이한 과정을 거친다. TEMAT가 NH<sub>3</sub>와 반응하였을 때는



이고, TEMAT가 N<sub>2</sub>와 반응하였을 때는



이며, TEMAT의 화학구조는 그림 2-4와 같다(최 등 1999).

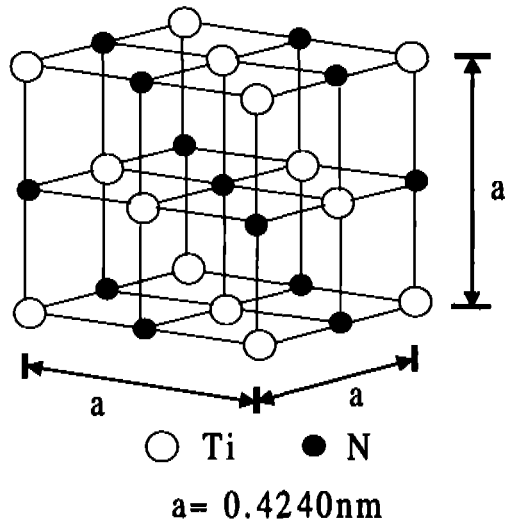


Fig. 2-3. TiN crystal structure

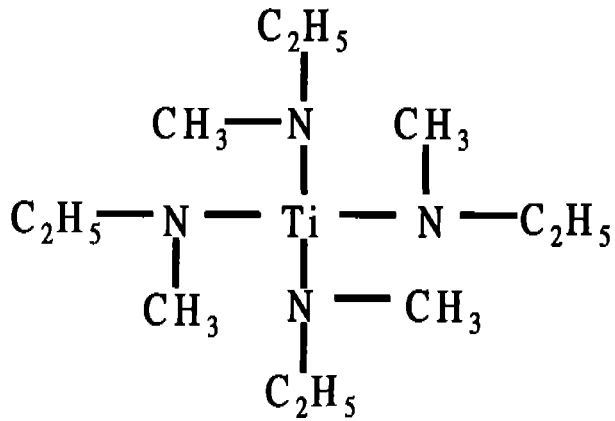


Fig. 2-4. Chemical Structure of TEMAT



### III. 실험 방법

#### 3-1. ICP-CVD 장치

그림 3-1은 ICP-CVD 장치도이다. 이 장치는 반응로, 안테나, 플라즈마 방전튜브, rf전원으로 구성된 반응부와 로타리 펌프와 확산 펌프로 구성된 진공배기부 그리고 반응가스를 주입시켜주는 가스 주입부로 나누어져 있다. 여기서 유량은 MFC(mass flow controller)로 제어되도록 하였고, 유량에 따른 진공도 제어는 maturing valve로 하였다. 방전튜브로는 직경 84 mm, 길이 150 mm의 파이렉스튜브를 사용하였으며, 반응챔버는 직경 12 cm, 길이 20 cm이다 rf 발전기의 주파수는 13.56MHz 주파수에서 최대 500W의 출력을 연속적으로 낼 수 있도록 하였다. 진공배기 장치에서는 로타리 펌프와 확산 펌프를 이용하여 초기 진공도를  $\sim 10^{-6}$  Torr가 되도록 하였고, 진공도는 이온게이지로 측정하였으며, 증착중의 진공도 제어는 maturing valve로 하였다. 사용된 안테나는 단면의 크기가 1/4 인치인 구리 튜브로 4 turn으로 하였다. 초기 플라즈마 특성조사는 방전가스를 아르곤과 질소로 하였으며, 가스는 안테나의 위치로부터 약 20 cm 떨어진 부분에서 분사되도록 하였다. rf 출력은 30W에서 120 W 까지 30 W간격으로 변화시키면서 실험을 하였다. rf의 반사파는 각 출력에서 가변콘덴서들을 변화시키면서 조절하였는데, 각 출력에 대해 반사파가 5%이내에 들도록 임피던스를 맞추어 가면서 실험을 하였다. 매칭 네트워크의 위치는 차폐 장치 위에 위치하도록 하였다.

플라즈마의 밀도와 전자온도 그리고 플라즈마 전위의 분포를 측정하기 위하여 Langmuir 탐침을 안테나의 위치에서 약 8cm 떨어진 부분에서 플라즈마 내로 삽입하였다. 사용되는 가스를 플라즈마 방전으로 모두 이온화시켜 발생된 활성종들의 방출강도는 반응로 상단에 설치된 OES(optical emission spectroscopy)의 optical fiber로 측정하였다.

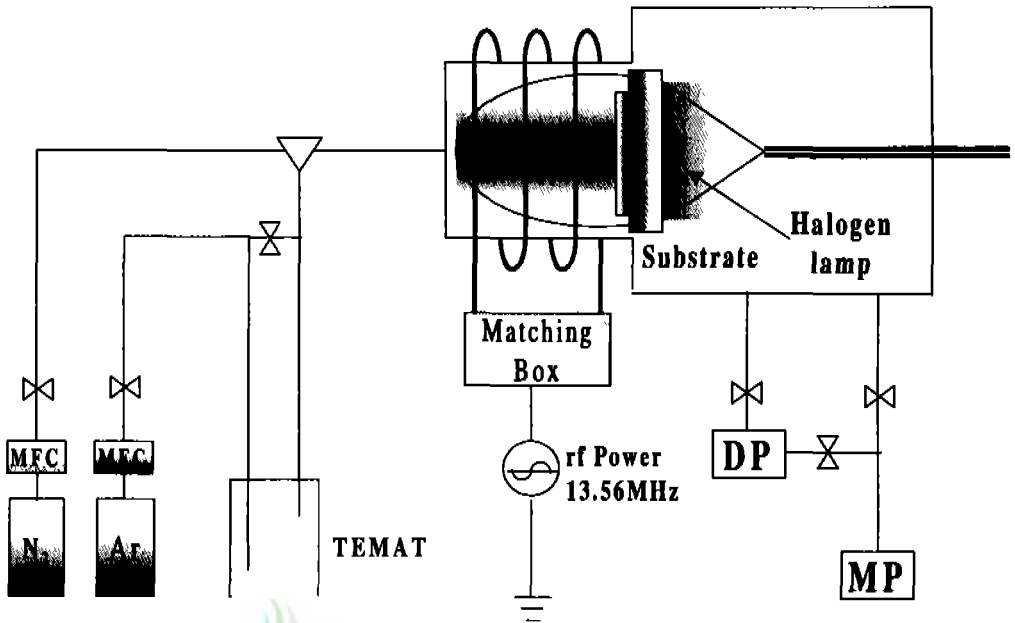


Fig. 3-1. Schematic diagram of ICP-CVD

### 3-2. 시료 제작

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 외적요인을 제거하기 위하여 기판 Si(100)의 표면에 형성되어 있는 자연산화막 또는 불순물의 제거는 먼저 기판 Si(100)을 RCA세척법으로 세척하여 다음 ICP-CVD 반응 챔버에 장착하였다. 양질의 TiN 막을 얻기 위하여 먼저 반응 챔버의 진공도를  $\sim 10^{-6}$  Torr로 고진공으로 한 후 Ar 스퍼터링에 의하여 청정한 기판을 사용하였다. 증착중의 압력과 rf power는  $\sim 150$  mTorr와 30 W에서 150 W로 하고, 진공도는 matring valve로 수동제어 하였다. 안테나 형태는 코일형으로 하였다. TiN 증착에 따르는 metal organic source는 TEMAT인  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$  precursor로 사용하였으며, 수송가스는 Ar으로 유량은 50 sccm에서 150 sccm으로 bubbling하고, 반응가스로는  $\text{N}_2$ 를 사용하였다. TEMAT의 증기압에 따라 bubbler의 온도는  $70^\circ\text{C}$ , 반응챔버의 온도는 상온으로 하였으며, 증착중의 기판온도는  $300^\circ\text{C}$ 에서  $500^\circ\text{C}$ 의 온도로 하였고, ICP-CVD 방법에 의한 TiN 박막 형성의 공정순서는 그림 3-2와 같다.

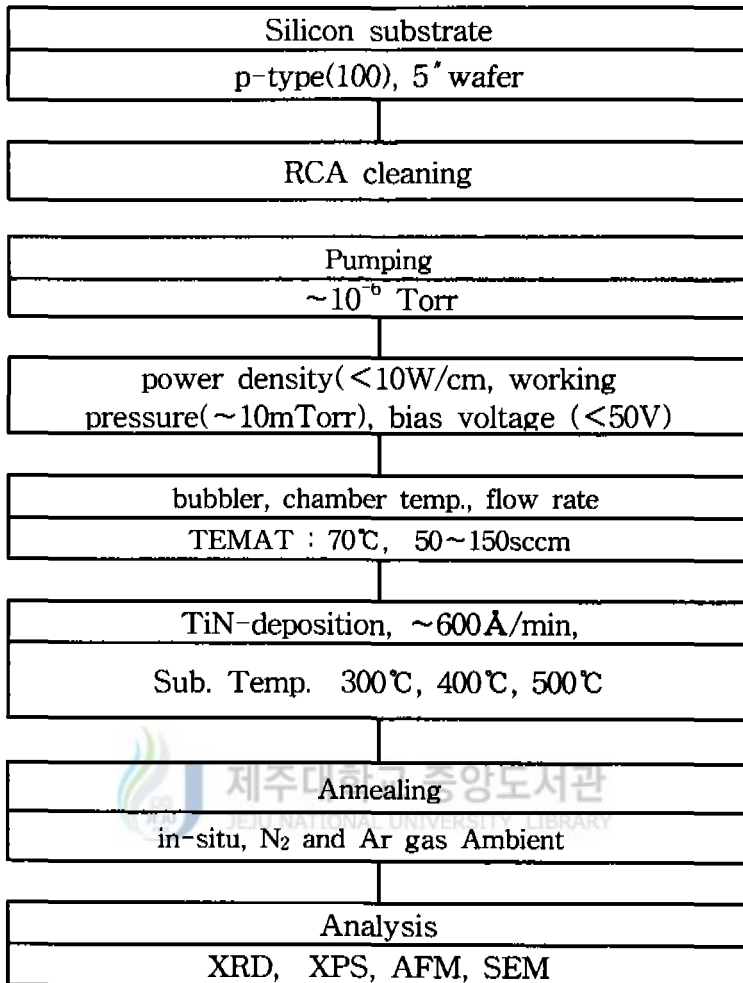


Fig. 3-2. Formation of TiN thin film

### 3-3. XRD 측정

기판의 온도와 rf power에 따라 형성된 TiN의 상전이 현상 과 형성 조건을 조사 하기 위하여 박막 측정용 XRD(Rigaku D/MAX2200H)를 사용하였다. X-선원은 Ni 필터를 통하여 얻은  $CuK_{\alpha 1}$ 으로 그 파장은 0.154 nm이었고, 필라멘트 전류는 30 mA, 가속전압은 40 kV 이었다. Full scale 은 40 count로 하였으며, 주사영역은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 카드 상에 나타나 있는 TiN의 스펙트럼 분포를 고려하여  $2\theta$ 를  $30^\circ$  에서  $80^\circ$  의 범위로 하였다.

### 3-4. XPS 분석실험

TiN 박막의 원소 화학적 상태, 결합에너지, 각 상에 따른 결합에너지 천이정도, 초기 형성과정 및 반응기구를 규명하기 위하여 XPS로 조사하였다. X-선은  $MgK_{\alpha}$  (1253.6 MeV)를 이용하고 survey scan 스펙트럼과 원소별 narrow scan 스펙트럼은 각각 pass energy 100 eV, 20 eV인 조건에서 수행하였다. 깊이에 따른 성분 분석은  $Ar^+$  ion sputtering(20 Å/min)법으로 시편 표면을 제거해 나가면서 분석을 수행하였다. 또한 원소분석의 경우는 survey 스펙트럼을 이용하여 전 에너지 영역을 저분해능으로 scan하여 얻었다.

### 3-5. SEM에 의한 표면 morphology 관찰

형성된 TiN 박막의 표면 morphology를 조사하기 위하여 SEM(scanning electron microscope ; Hitach S2460N)을 이용하였다. 이때 SEM 상은 입사 전자비입의 가속 전압을 25 kV, 배율은 60,000 배로 하였다.

### 3-6. AFM에 의한 거칠기 분석

TiN 박막의 3차원 구조를 보기 위하여 AFM(Parkscience CP100)으로 표면의 거

칠기에 대해 조사하였으며, scan size는  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 로 하였다. 이 결과는 3차원 그래픽으로 입체적인 박막의 morphology를 얻을 수 있으며 표면의 거칠기는 RMS 거칠기(roughness)로 나타낼 수 있다.

### 3-7. TiN 박막의 전기적 특성 측정

TiN 구조박막의 비저항, 캐리어농도 그리고 이동도 측정은 4-point probe 방법과 홀 효과장치를 이용하였다. 측정시 시료는  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 의 크기로 절단하여 van der Pauw 방법으로 전극을 부착하였으며, 이 때 전극은 메사방식으로 측정하였고, 전류 변화는 150~220 mA까지 하였으며, 시료에 걸어준 자기장은 5 kG로 일정한 선속을 형성토록 하였다.



## V. 실험 결과 및 고찰

### 4-1. 플라즈마 특성진단

TiN 박막의 형성 조건에 따른 플라즈마 특성진단을 위해 Langmuir 탐침과 OES를 이용하여 측정하였다. 그림 4-1은 rf power을 30W에서 120W까지 가변 시켰을 때의 전자밀도와 전자온도의 변화이다. rf Power가 증가함에 따라 전자밀도는 선형적으로 증가하고 전자온도는 감소하는 것을 보여준다. 그림 4-2는 rf power에 따른  $N_2$  플라즈마에 대한 활성종의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 스펙트럼에서 확인할 수 있는 것은 파장이 357.7nm인  $N_2$ 와 391.4nm인  $N_2^+$ 이다(Boumerzoug 등 1997, Kim 등 1997). 이것은 플라즈마 내의 중성입자나 이온이 전자와의 충돌에 의해 각 입자의 전자가 여기상태로 올라갔다가 기저상태, 또는 준안정상태로 천이할 때 나오는 빛의 강도를 나타내는 것이다. 그림 4-2의 스펙트럼으로부터 rf power에 따른 각 활성종의 방출강도를 나타낸 것이 그림 4-3이다. 이 방출강도는  $I_N = k(T_e)n_eN$ 의 식으로부터 얻어진다. 여기서 이온, 또는 중성입자로부터 나오는 빛의 세기는 전자밀도  $n_e$ , 측정하려는 입자(이온, 활성종)의 밀도  $N$ , 그리고 전자온도  $T_e$ 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. 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 특성을 갖는데, actinomer와 측정하고자 하는 입자의 파장들 중에서 전자에너지에 의한 빛 방출 특성이 비슷한 파장들을 선택, 측정하면 위 식의  $k$ 값이 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  $N$ 의 밀도 변화를 알 수 있게 된다

(Bruno 등 1991). 본 실험에서는 rf power를 30W에서 120W까지 30W간격을 두고  $N_2$  플라즈마를 이용해서 측정하였다. 그림에서와 같이 power가 증가함에 따라서 전체적인 Intensity가 같이 증가하는데  $N_2^+$ 의 Intensity가 두드러지게 증가하는 현상을 보였다. 이러한 현상은  $N_2$ 가 플라즈마 상태 내에서  $N_2^+$ 로 이온화가 이루어지는 것을 나타낸다. 또한 그림 4-3에서  $N_2$ 와  $N_2^+$ 의 방출강도의 비율을 나타내는 것으로 rf power에 따라 증가함을 보여주고 있고,  $N_2^+/N_2$ 의 비율은 120W에서는 거의 1의 값을 갖는다.





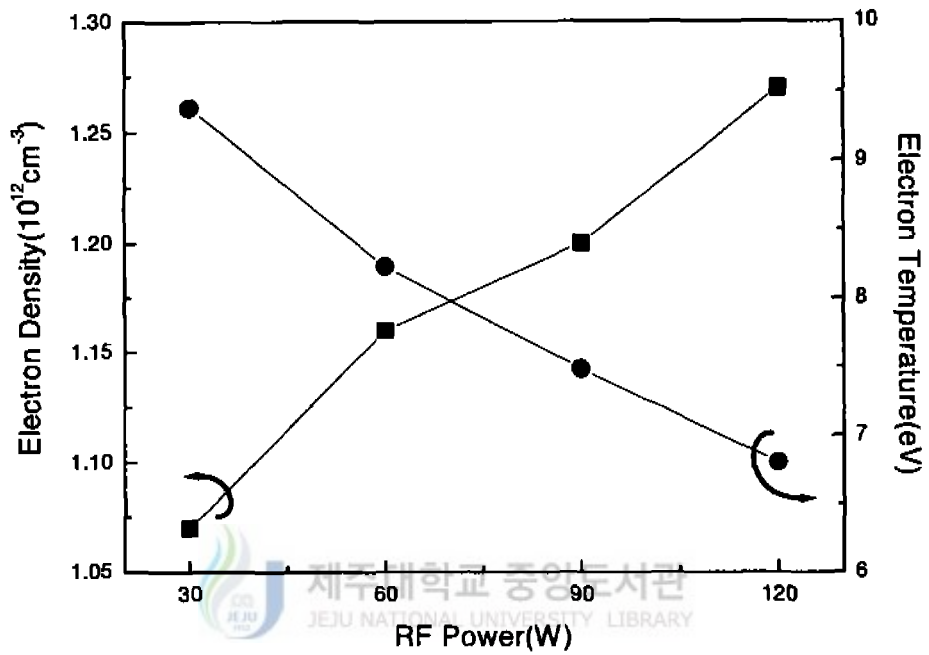


Fig. 4-1. Electron temperature and electron density for rf power

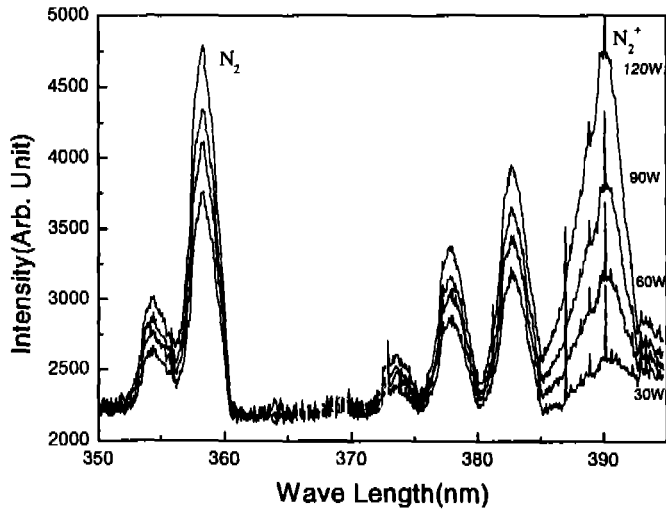


Fig. 4-2. Emission spectrum for  $N_2$  radical power

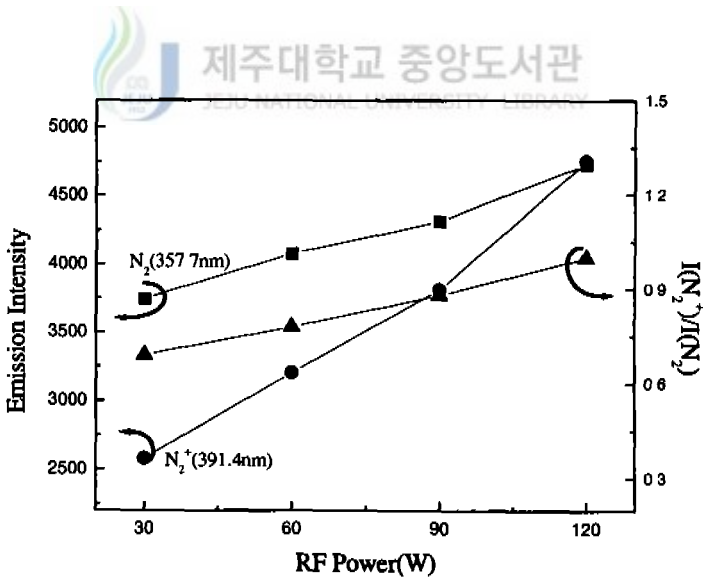


Fig. 4-3.  $N_2^+ / N_2$  radical rate for rf power

## 4-2. XRD에 의한 결정구조와 상전이

TiN 박막의 형성 조건에 따른 결정구조와 상전이는 X-선 회절스펙트럼으로 조사하였다. 그림 4-4는 기판의 온도를 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 TEMAT인  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$  precursor를 수송가스인 Ar 100 sccm, 반응가스  $\text{N}_2$ 를 5 sccm으로 주입하면서 증착된 TiN/Si(100) 시료의 XRD 스펙트럼이다.  $2\theta$ 가 55.7° 에서 나타난 스펙트럼은 기판 Si의 (220)면에 대한 피크이다. 이 피크는 기판의 온도에 관계없이 모든 시료에서 동일하게 나타났다. 기판 온도가 300°C인 시료에서는  $2\theta$ 가 42.6° 에서 TiN 상의 (200) 면에 대한 약한 피크만 관측되고 다른 TiN 상의 스펙트럼은 관측되지 않았다. 기판의 온도가 증가할수록  $2\theta$ 가 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) 면 외에  $2\theta$ 가 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  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$  precursor를 사용하여 TiN 박막의 증착조건에서 기판의 온도가 500°C임을 알 수 있다. 같은 precursor를 사용한 다른 실험자의 보고를 보면  $\text{NH}_3$ 를 첨가하지 않으면 전혀 피크가 나타나지 않은 것으로 보고되었고,  $\text{NH}_3$ 를 첨가하였을 때 (111) 면과 (200) 면이 나타나긴 했지만 거의 구별하지 못할 정도의 피크만 보였다(최 등 1999). cycle-CVD 방법으로 TiN박막을 형성한 경우에서도 TiN피크가 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(민 등 1998).

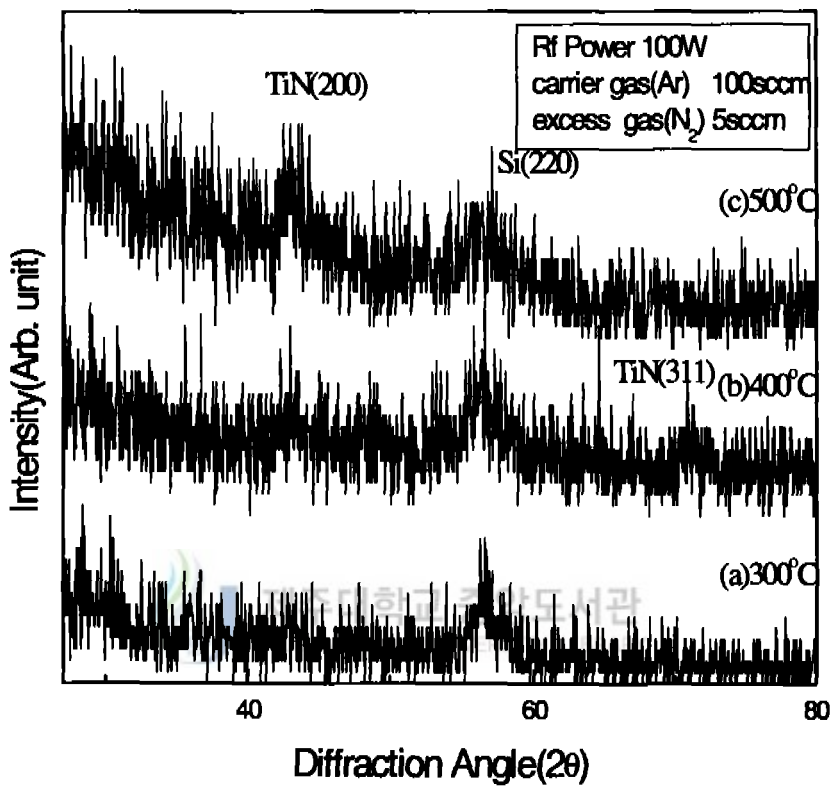


Fig. 4-4. XRD spectra of TiN films prepared at different substrate temperatures

#### 4-3. TiN/Si(100) 구조의 XPS분석

Ti[N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub> precursor와 (Ar+N<sub>2</sub>)가스를 ICP-CVD방법으로 TiN박막을 형성할 때 precursor가 충분히 해리 되어 Ti와 N의 많은 활성종이 형성되어 플라즈마 화학반응이 일어난다. 미 반응된 Ti가 기판 Si위에 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.

그림 4-5는 그림 4-4의 (a), (c) 시료에 대한 XPS survey scan 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 나타난 구성원소는 C, N, Ti와 O로 나타났다. 온도가 300℃인 스펙트럼에서(그림 4-5의 (a) 참조) C 1s와 O 1s의 피크는 증가되었으며, Ti와 N의 피크는 더 감소되었다. 그러나 온도가 500℃인 스펙트럼에서는(그림 4-5의 (b) 참조) 시료표면에서는 C 1s와 O 1s의 피크 강도가 그림 4-5의 (a) 보다 더 작게 나타났고, Ti와 N의 피크는 더 증가되었다. 이 결과로 볼 때 300℃인 시료에서 C 1s와 O 1s의 피크 강도가 크게 나타난 것은 온도가 비교적 낮은 범위에서 TiN 박막표면에서 쉽게 C와 O 원소가 물리 흡착되어 있는 것에 의한 것임을 알 수 있다. 그러나 기판의 온도가 500℃인 경우에서 O와 C의 피크가 300℃인 시료의 피크보다 약한 강도를 갖는 것으로 나타났다.

그림 4-6은 그림 4-5(b)시료에 대한 표면층, 20분 sputtering 한 후에 나타난 XPS survey scan 스펙트럼이다. 깊이에 따라 N 1s와 Ti 2p<sub>3/2</sub>궤도전자의 강도가 증가하고 O 1s와 C 1s궤도전자의 강도는 감소함을 알 수 있었다. 이 결과에서 Ar<sup>+</sup>이온으로 스퍼터링하지 않은 시료의 경우 TiN 박막표면에 C와 O의 원소가 물리흡착된 것으로 보이며, 20분간 스퍼터링한 시료에서 C와 O가 나타난 것은 Ar<sup>+</sup>이온 스퍼터링에 의하여 표면에 있는 C와 O가 Ar<sup>+</sup>이온 에너지에 의하여 박막내부로 확산된 것으로 생각된다. XPS 결과로부터 TiN 박막형성은 기판의 온도가 500℃에서 최적조건임을 알 수 있었다.

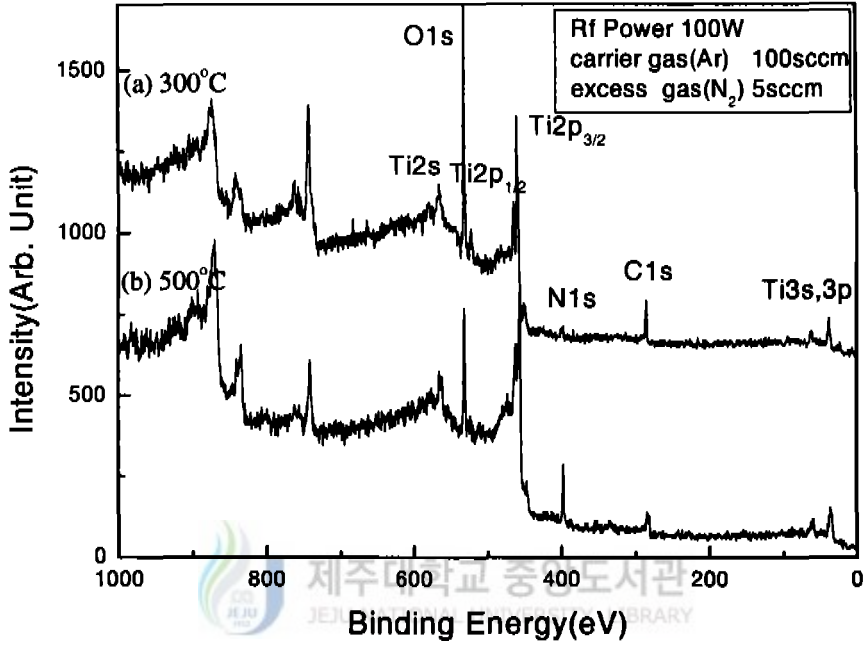


Fig. 4-5. XPS survey scan spectra of TiN films prepared at different substrate temperature.

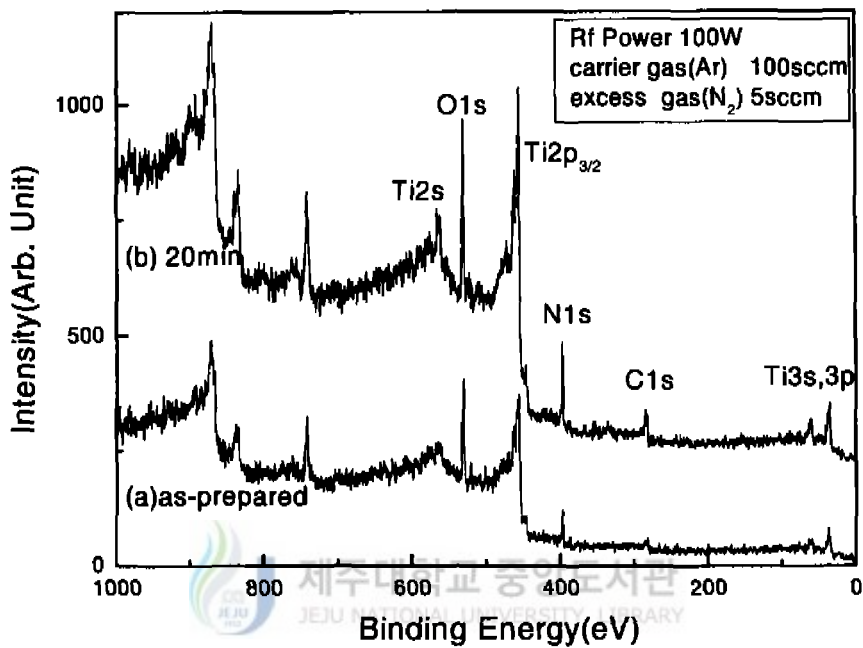


Fig. 4-6. XPS survey scan spectra of TiN films prepared at different depths

#### 4-4. TiN 박막의 성분원소 결합상태

TiN 박막의 결정 상에 따라 Ti  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ , 과 Ni  $1s$ 의 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 4-7은 그림 4-5(b)의 시료를 깊이에 따른 Ti  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ 의 궤도전자 결합 상태를 조사한 narrow scan 스펙트럼이다. 그림 4-7(a)는 TiN 박막의 표면층, 그림 4-7(b)는 Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링율로 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  $2p_{3/2}$ 의 궤도전자 결합 에너지는 각각 464.8 eV와 462.2 eV로 주어졌다(최 등 1999). 일반적으로 TiN의 결합에 의한 Ti  $2p_{3/2}$  궤도전자 결합 에너지는 455.8 eV 이고, TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 결합으로 볼 수 있다. Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링율로 약 20분간 스퍼터링 한 후의 TiN 층에서의 결합에너지가 455.7eV로 나타났는데, 이것은 TiN에 의한 결합에너지로 확인할 수 있었다. 그림 4-7(a)의 narrow scan 스펙트럼에서 시료의 표면 층에서는 Ti-O 결합에 의한 Ti  $2p_{3/2}$  피크가 나타났다. 그러나 Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링율로 약 20분간 스퍼터링 한 후 그림 4-7(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.

그림 4-8은 그림 4-5(b)의 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 스퍼터링율로 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



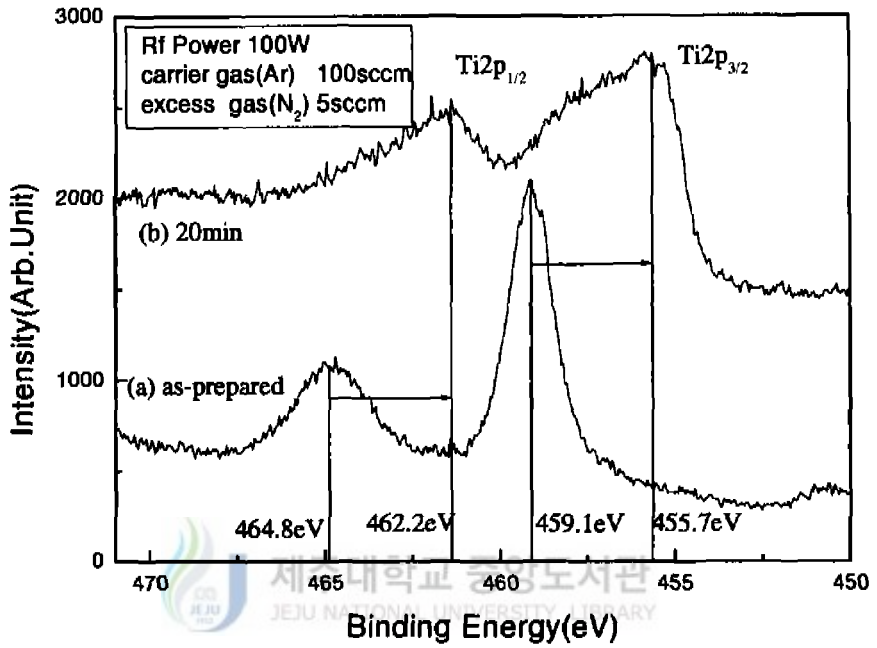


Fig. 4-7. Ti2p core level spectra at different depth of the same samples as in Fig. 4-5(b): (a) surface, (b) TiN film

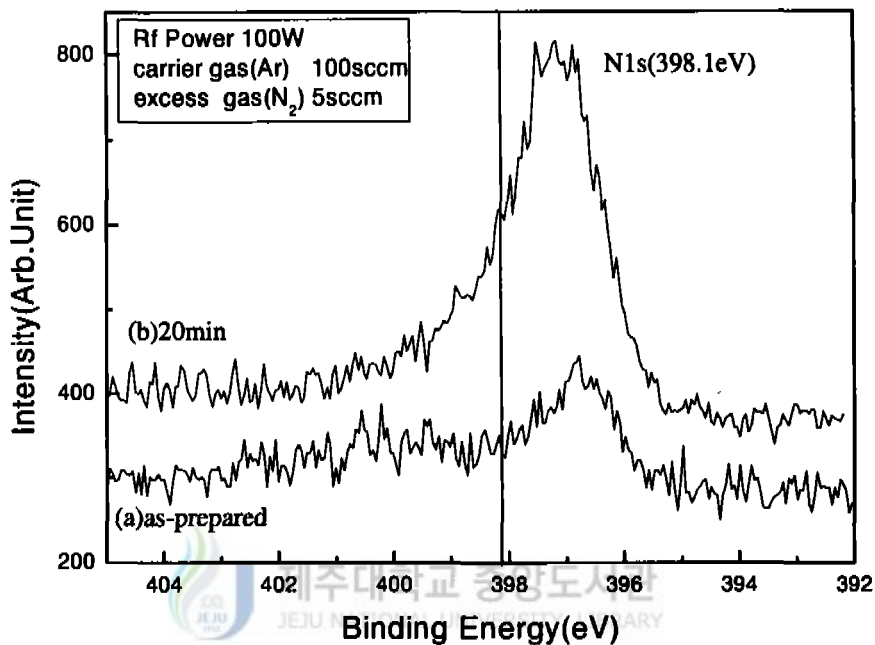


Fig. 4-8. N1s core level spectra at different depth of the same samples as in Fig. 4-5(b): (a) surface, (b) TiN film

약 0.1 eV에서 0.2 eV의 chemical shift가 일어났으므로 Ti-N 결합에 의한 것으로 볼 수 있다. 그림 4-9는 그림 4-5(b)의 시료에 대한 C 1s 궤도전자의 결합에너지 스펙트럼이다. 표면층에서 소량의 탄소가 organic carbon의 형태로 결합되어 있으며, Ar 이온으로 20 Å/min의 스퍼터링율로 약 20분간 스퍼터링 한 후의 TiN 층에서는 organic carbon의 피크가 상당히 감소하면서 metallic carbon의 형태로 결합되어있는 것을 확인할 수 있었다(Lee 등 1998).



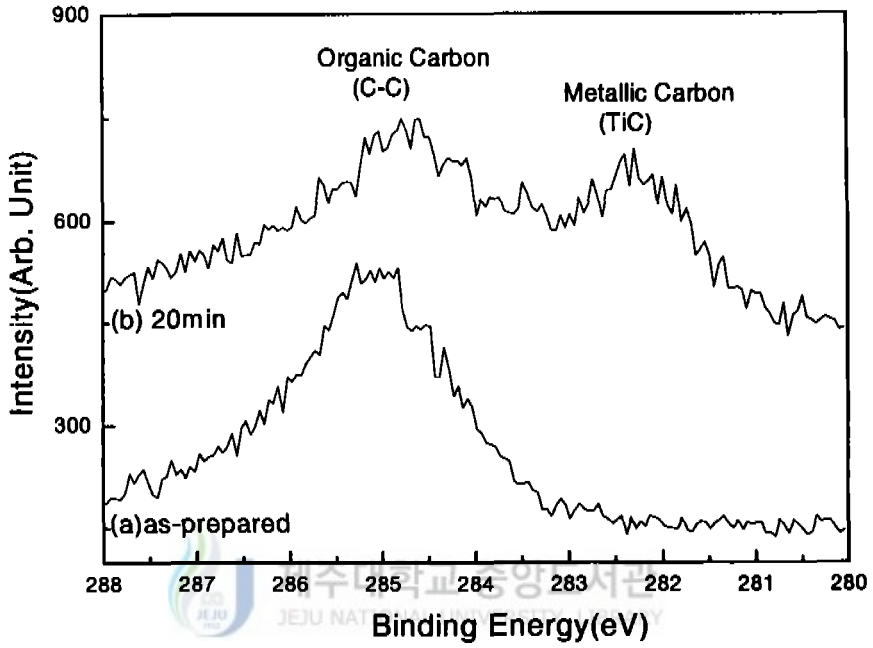
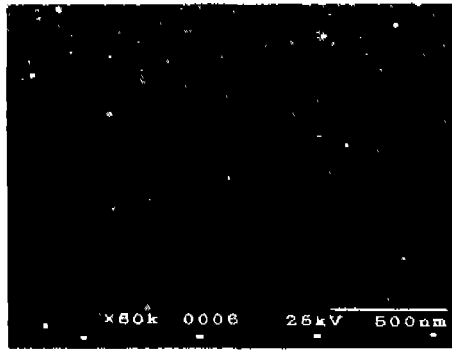


Fig. 4-9. C1s core level spectra at different depth of the same samples as in Fig. 4-5(b): (a) surface, (b) TiN film

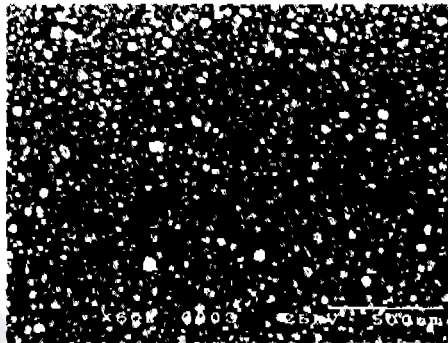
#### 4-5 TiN 표면 morphology

그림 4-10은 온도가 300℃, 400℃, 500℃에 대한 SEM morphology이다. 기판의 온도가 300℃인 경우에는(그림 4-10의 (a)참조) TiN 박막이 결정화되지 않는 상태로 보이며, 표면은 대단히 매끄럽게 나타났다. 그러나 그림 4-10의 (b)에서 나타난 것과 같이 기판의 온도가 400℃인 시료에서는 결정화된 결정립들이 보였다. 그림 4-10의 (c)에서 기판의 온도가 500℃인 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(Yoon 등 1995). 즉 온도가 증가함에 따라 결정립이 커진다고 할 수 있다.

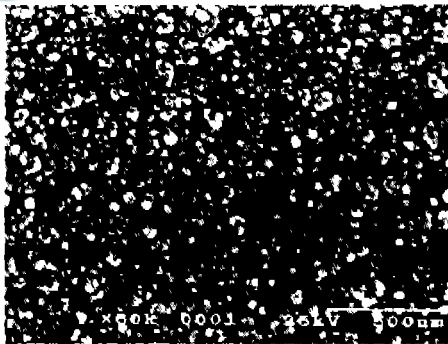
그림 4-11은 그림 4-10시료에 대한 AFM의 3차원 image 이다. scan 영역은  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 으로 나타난 표면상태 이다. 기판의 온도가 300℃인 경우에는(그림 4-11의 (a) 참조) TiN 박막의 표면상태가 SEM의 결과처럼 명확한 결정립을 표면상태에서 볼 수 없으며, 길이와 표면전체에 대한 평균 거칠기가 0.9 nm으로 주어졌다. 그림 4-11의 (b)에서 보는 것처럼 기판의 온도가 400℃인 시료에서 TiN 박막의 결정상태는 더욱 조밀한 결정립으로 되어 있다 이것은 SEM의 결과와 동일한 것으로 기판의 온도가 400℃에서 TiN 박막이 결정화가 잘 일어남을 볼 수 있다. 이 시료에서 길이와 표면전체에 대한 평균 거칠기가 1.6 nm으로 주어졌다. 그림 4-11의 (c)는 기판의 온도가 500℃인 경우로서 기판의 온도가 400℃인 경우보다 TiN 박막의 결정화된 상태가 더욱 조밀하게 나타났다. 이 시료에서는 길이와 표면전체에 대한 평균 거칠기가 6.2 nm으로 주어졌으며 거칠기가 커진 것은 gran의 크기가 커진 것으로 생각된다.



(a)

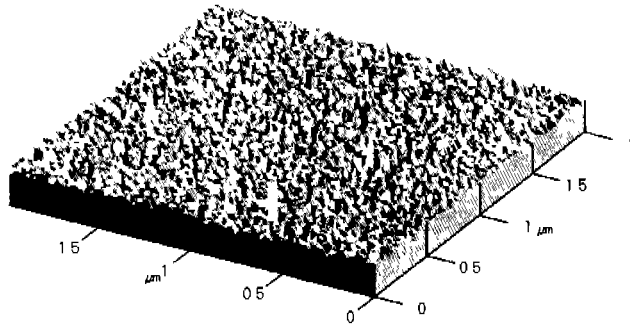


(b)

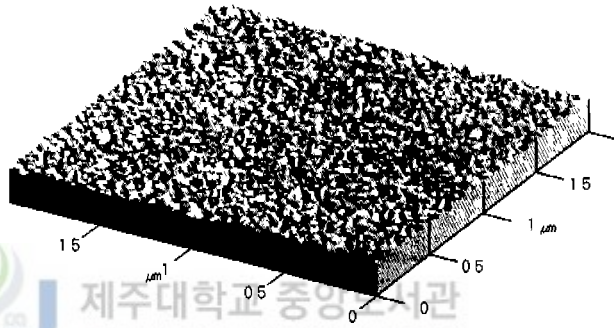


(c)

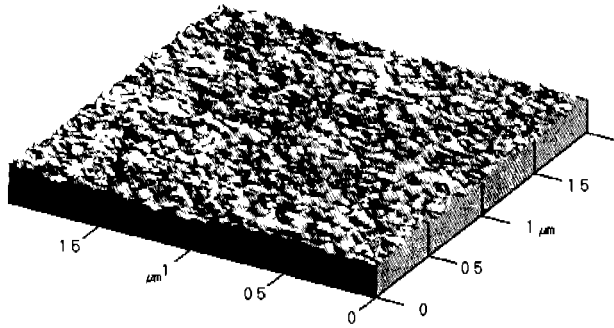
Fig. 4-10. SEM image of TiN films prepared at different substrate temperatures  
(a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C



(a)



(b)



(c)

Fig. 4-10. AFM 3-D image of TiN films prepared at different substrate temperatures : (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C

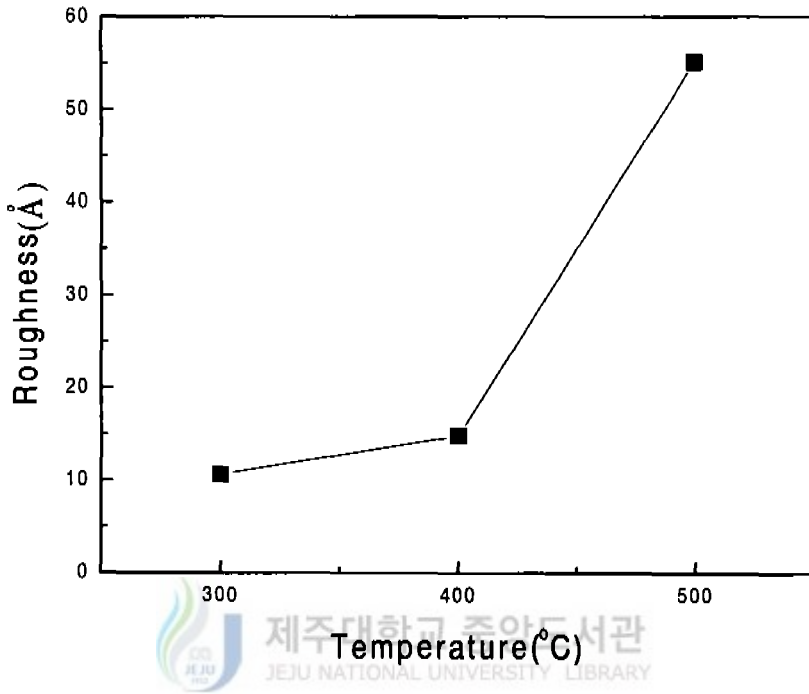


Fig. 4-12 Roughness of TiN films prepared at different substrate temperatures



#### 4-6. TiN 박막의 전기적 분석

그림 4-13은 기판의 온도를 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 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 주입하면서 기판온도에 따른 TiN/Si(100) 시료의 평균 비저항을 나타낸 것이다. 기판의 온도가 300°C와 400°C에서 형성된 TiN 박막의 비저항 값은  $2100 \mu\Omega\text{cm}$ 와  $2080 \mu\Omega\text{cm}$ 이었고, 기판의 온도를 500°C로 증착한 시료에서는 비저항 값이  $2070 \mu\Omega\text{cm}$ 으로 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  $2500 \mu\Omega\text{cm}$ 이었으나 기판의 온도가 350°C에서 형성된 박막의 경우에는  $15000 \mu\Omega\text{cm}$ 으로 된 결과인 다른 연구자(Lee 등 1998)의 결과와 비교 할 때 본 연구에서 수행한 ICP-CVD 방법에 의하여 형성된 TiN 박막의 전기적 특성이 더 우수함을 할 수 있다. 이것은 고밀도 플라즈마 상태에서 TiN 박막 형성은 precursor가 충분히 해리 되고 활성종들의 전자온도가 낮기 때문에 플라즈마 화학 반응에서 TiN 결합에 잘 이루어지고, Ar 이온들에 의한 활성화 에너지가 높아 dense한 TiN 박막이 형성되는 것으로 생각된다.

그림 4-14는 기판의 온도를 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 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 주입하면서 기판온도에 따른 TiN/Si(100) 시료의 캐리어 농도를 나타낸 것이다. 기판의 온도를 300°C에서 형성된 시료의 carrier 농도는  $4.23 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 이었고, 기판의 온도가 400°C와 500°C의 온도에서는  $5.01 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 과  $6.06 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 으로 증가함을 보였다.

그림 4-15는 기판의 온도를 300°C, 400°C, 그리고 500°C로 유지하면서 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 주입하면서 기판온도에 따른 TiN/Si(100) 시료의 이동도를 나타낸 것이다. 기판의 온도를 300°C에서 형성한 시료에서의 이동도는  $4.68 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 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 4-13, 4-14와 4-15에서 나타난 TiN 박막의 전기적 특성분석으로부터 ICP-CVD 방법에 의하여 TiN 박막은 기판의 온도가 약  $500^\circ\text{C}$  이상에서 양질의 박막이 형성됨을 알 수 있다. 이것은 기판의 온도에 의해 증착 당시 이미 TiN 박막은 모두 결정화가 이루어진 상태이기 때문이다.



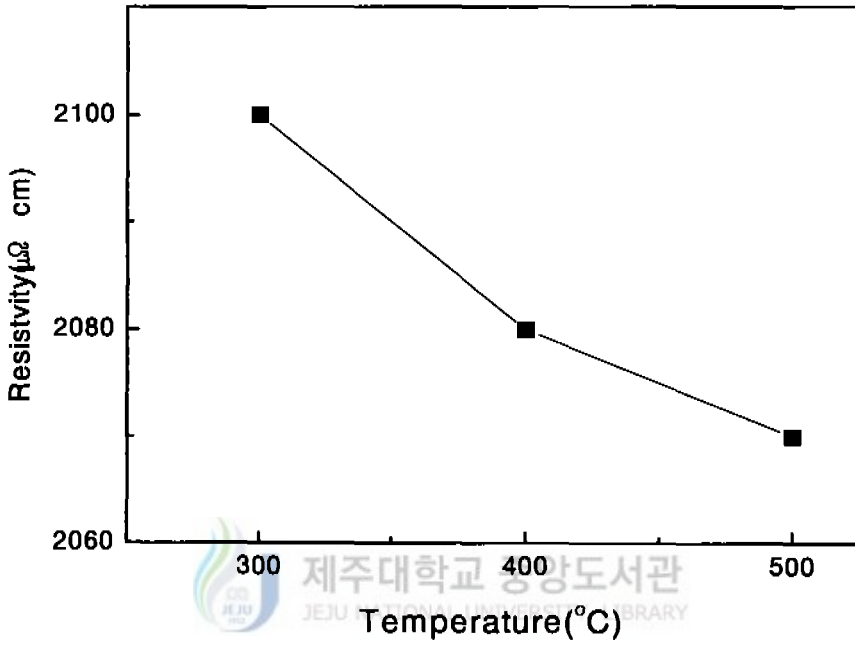


Fig. 4-13. Resistivity of TiN films prepared at different substrate temperatures

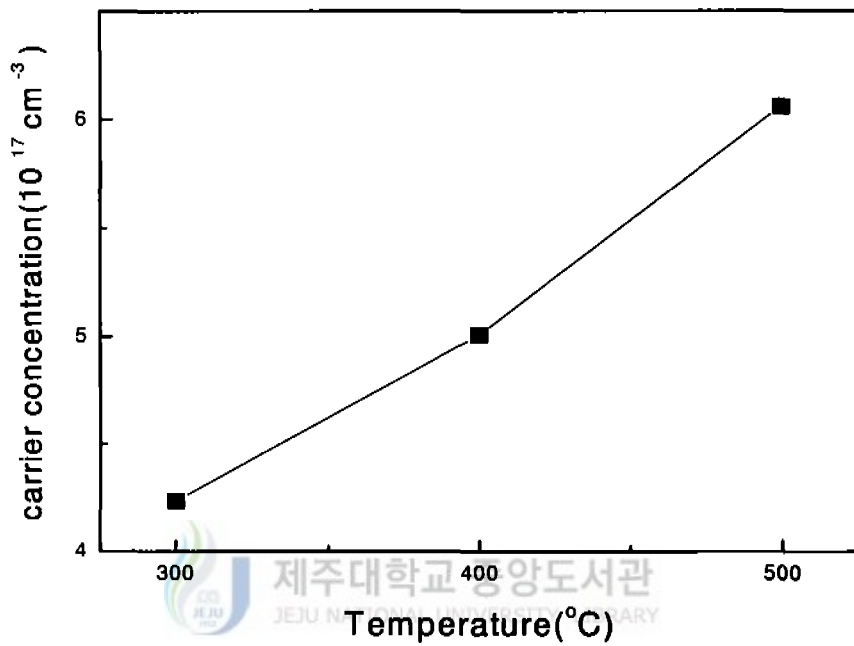


Fig. 4-14. Carrier concentration of TiN films prepared at different substrate temperatures.

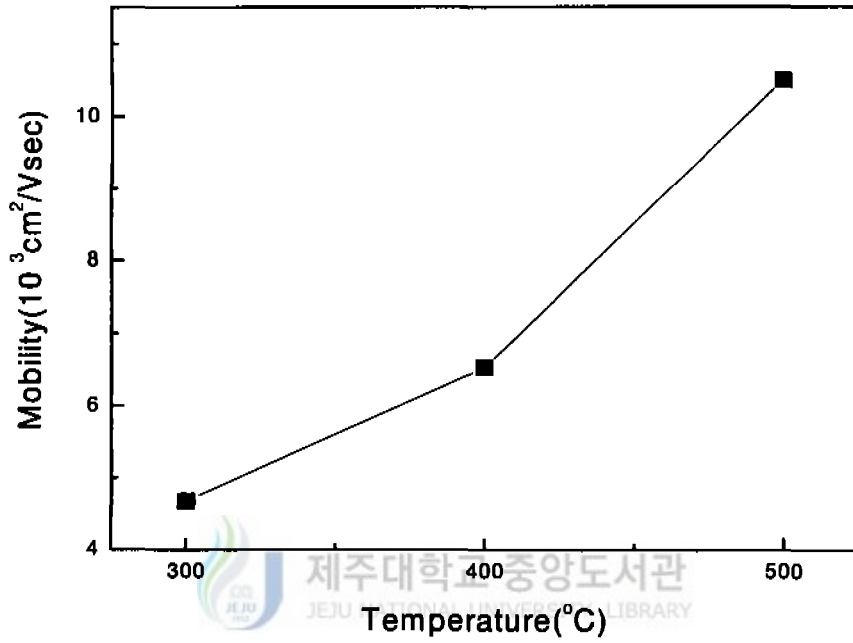


Fig. 4-15. Mobility of TiN films prepared at different substrate temperatures.

## V. 결론

확산방지막인 TiN박막은 ICP-CVD 방법을 이용해서 TEMAT인  $Ti[N(CH_3)C_2H_5]_4$  precursor를 수송가스인 Ar을 100 sccm, 반응가스  $N_2$ 를 5 sccm으로 유지하고 기판의 온도를 변화시키면서 증착하였다. 이렇게 증착된 TiN박막의 결정성, 결합에너지, 표면상태 그리고 전기적 특성에 대해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) OES와 Langmuir probe를 이용한 플라즈마 특성측정으로 100W이상에서 반응기체의 여기, 이온화, 해리 과정을 통한 이온과 활성종로 분해가 우수한 것으로 나타났다.
- 2) XRD분석을 통해 저온영역 즉,  $300^\circ\text{C}$ 이하에서는 비정질의 박막이 생겼고,  $500^\circ\text{C}$ 에서는 결정성이 양호한 박막이 형성된 것을 알 수 있었다.
- 3) XPS 분석결과에서 기판의 온도가  $500^\circ\text{C}$ 인 시료표면에서는 TiO결합이 있었으나, TiN박막 내부에서는 C와 O의 영향이 없는 TiN결합으로 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  $500^\circ\text{C}$ 에서 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  $Ti[N(CH_3)C_2H_5]_4$  precursor를 수송가스인 Ar을 100 sccm, 반응가스  $N_2$ 를 5 sccm으로 유지하고 기판의 온도를 변화한 TiN박막은  $500^\circ\text{C}$ 에서 양질의 확산방지막으로 형성됨을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- Boumerzoug, Mohamed, Marcel Boudreau, and Peter Mascher, 1997. Optical Emission Spectroscopy as a Real Time Diagnostic Tool for Plasma-Assisted Deposition of TiN. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 17(2), 181-192.
- Brain Chapman, *Grow Discharge Processes*. John Wiley & Sons, 153.
- Cerno, Frank, John Drewery, Eon Huang, and Glyn Reynolds, 1998. Film properties of Ti/TiN bilayer deposited sequentially by ionized physical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol*, A16(3), 1863-1867
- Chang, T. S., W. C. Wang, L. P. Wang, J. C. Hwang, and F. S. Huang, 1994. Thermal stability study of TiN/TiSi<sub>2</sub> diffusion barrier between Cu and n<sup>+</sup> Si. *J. Appl. Phys.*, 75, 7847-7851.
- Choi, E. S., S. K. Park, H. K. Shin, and Hong H. Lee, 1995. chemical vapor deposition of copper with a new metalorganic source. *Appl. Phys. Lett.* 68(7), 1017-1019.
- 최치규, 강민성, 김덕수, 이광만, 황찬용, 서경수, 이정용, 김건호, 1998 PVD 방법에 의한 TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayer 형성. *한국재료학회지*, 8(12), 1182-1189.
- 최치규, 강민성, 오경숙, 이유성, 오대현, 황찬용, 손정원, 김건호, 1999. 고밀도 플라즈마 CVD 방법에 의한 TiN barrier metal 형성과 특성. *한국재료학회지*, 9(11),
- 최정환, 이재갑, 신현국, 1999. 새로운 증착원으로 형성된 MOCVD TiN에 관한 연구. *한국재료학회지*, 9(3), 244-250.
- Fiordalic, R. W., R. I. Hegde, and H. Kawasaki, 1996. Orientation Control of Chemical Vapor Deposition TiN Film for Barrier Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2059-2063.
- Hong, C. Y., Y. C. Peng, and L. J. Chen, W. Y. Hsieh and Y. F. Hsieh, 1999. Improvement of morphological stability of Ag thin film on a TiN layer with

- a thin interposing metal layer. *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(4), 1911-1915.
- Je, J. H., D. Y. Noh, H. K. Kim, K. S. Liang, 1997. The crossover of preferred orientation in TiN film growth: A real time x-ray scattering study. *J. Mater. Res.*, 12(1).
- Kim, J. S., E. J. Lee, J. T. Baek, W. J. Lee, 1997. Effects of deposition parameters on Composition, structure, resistivity and step coverage of TiN thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 305, 103-109.
- Kishida, T., M. Tokunaga, H. Kubota, M. Yokoshi, and T. Hara, 1997. Optimization of ULSI plasma process for TiN thin film. *Physica B* 239, 50-52.
- Lee, J. G., J. H. Choi, C. M. Lee, J. H. Hong, E. G. Lee, H. K. Shin, H. N. Hong, 1998. Chemical Vapor Deposition of TiN from Tetrakis (ethylmethylamido) titanium and Ammonia. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1(12). 6942-6945.
- Lee, J. G., J. H. Kim, H. K. Shin, S. J. Yun, G. H. Kim, 1996. Composition of TiN films produced by TDEAT ( $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ ), TDMAT ( $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ), and a new precursor TEMAT ( $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$ ). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.427, 371-376.
- M. -A. Nicolet, Diffusion Barrier in Thin Films, *Thin Solid Films* 52, 415 .
- Michael A. Lieberman, Principles of plasma discharge and materials processing. A wiley interscience publication John Wiley & Sons, 378-395.
- 민재식, 손영웅, 강원구, 강상원, 1998. Cycle-CVD법으로 증착된 TiN 박막의 ALD 증착기구와 특성에 관한 연구 *한국재료학회지*, 8(5), 377-381.
- Miyagawa, S., K. Niwa, M. Ikeyama, G. Massouras, and Y. Miyagawa, 1992. Growth of epitaxial TiN on MgO(100) by high current discharge plasma. *J. Appl. Phys.* 72(12), 5663-5667.
- Nah, Jae-Woong, Byoung-June Kim, Dong-Kak Lee, and Jung-Jong Lee, 1999. Color, structure, and properties of TiN coatings prepared by plasma



- enhanced chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol.* A17(2), 463-469.
- Oh, K. S., M. S. Kang, K. M. Lee, D. S. Kim, C. K. Choi, S. M. Yun, H. C. Chang, and K. H. Kim, 1999. Formation and characterization of the fluorocarbonated-SiO<sub>2</sub> films by O<sub>2</sub>/FTES-helicon plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 345, 45-49.
- Paranipe, A., M. IslamRaja, 1995. Chemical vapor deposition for contact/via barrier applications. *J. Vac. Technol.* B13, 2105.
- Rodrigo, A. B., C. Lasorsa, M. Shimozuma, F. Alvarez and P. Perillo, 1997. Dominant plasma species for TiN film formation by plasma CVD. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30, 2397-2402.
- Shin, H. K., H. J. Shin, J. G. Lee, S. W. Kang, B. T. Ahn, 1996. MOCVD of Titanium Nitride from a new precursor, Ti[N(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>4</sub>. *Chem. Mater.*, 9, 76-80.
- Shi-Qing Wang, barrier Against Copper Diffusion into Silicon and Drift Through Silicon Dioxide, August 1994. *MRS Bulletin*, volume XIX(8), 30.
- Weber, A., C. P. Klages, M. E. Gross, R. M. Charatan, and W. L. Brown, 1995. Low Temperature Deposition of TiN Using Tetrakis(dimethylamido)-Titanium in an Electron Cyclotron Resonance Plasma Process *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 3(142), 849-853.
- Yoon, S. S., J. S. Min, J. S. Chun, 1995. Effect of the deposition temperature on the resistivity of copper films produced by low-pressure metal organic chemical vapor deposition on a TiN barrier layer. *J. Matt. Sci*30, 2029-2034.

## 감사의 글

한편의 논문이 나오기까지 질타와 격려를 아낌없이 주신 최치규 교수님께 감사드리며, 또한 여러 교수님과 선후배 동료 대학원생들에게 감사를 드립니다. 그리고 데이터 분석을 도와주신 여러 선생님들에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

제가 이년간의 결실의 증거를 보여주듯, 일년 내내 과수원에게 힘들게 일하시는 부모님과 각지에서 서로 다른 구성원이 되어 사회에 이바지하는 형님, 형수님들 그리고 자형, 누님에게 또한 고마운 마음을 전하고 싶습니다. 부족한 사위에게 힘을 더해 주시는 장인, 장모님과 친척 분들께도 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 조건 없는 내조를 하는 아내와 혈육의 정으로 맺어진 수빈이에게 한번 더 사랑한다는 말을 전하고 싶다.



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

새 천년을 준비하며  
오 대 현