

급속열처리에 의한 TiN/TiSi₂ 이중구조막 형성에 대한 Ti-Si 계면의 얇은 산화막의 영향

이철진*, 성만영**, 성영권**
군산대학교 전기공학과* 고려대학교 전기공학과**

Effects of the thin SiO₂ film on the formation of TiN/TiSi₂ bilayer formed by rapid thermal annealing.

Cheol-Jin Lee*, Man-Young Sung**, Yung-Kwon Sung**

Dept. of Electrical Eng. Kunsan National Univ.* Dept. of Electrical Eng. Korea Univ.**

Abstract

The properties of TiN/TiSi₂ bilayer formed by a rapid thermal annealing is investigated when thin SiO₂ film exists at the Ti-Si interface. The competitive reaction for the TiN/TiSi₂ bilayer occurs above 600°C. The thickness of the TiSi₂ layer decreases with increasing SiO₂ film thickness while the TiN layer increases at the competitive reaction. The composition of TiN layer is changed to the TiN_xO_y film due to the thin SiO₂ layer at the Ti-Si interface while the structure of the TiN and TiSi₂ layers was not changed.

1. 서론

최근에 반도체소자의 집적도가 크게 증가함에 따라 소자의 크기와 contact의 크기는 submicron으로 감소하게 되어 ULSI 시대에서의 contact 형성기술에 대한 문제점이 크게 대두되고 있다. 현재 16M DRAM급 초고집적 기억소자에 사용되고 있는 TiN/Ti 구조의 barrier metal은 junction spike와 silicon nodule 현상을 해결하는데 효과적이지만, 반면에 다중구조의 급속막을 sputtering 방법으로 퇴적시키기 때문에 막의 step coverage가 나빠지고, 아울러 TiN막의 조성비를 안정하게 제어하기가 어렵다. 또한 contact hole을 형성할 때 플라즈마 또는 반응성 이온식각(reactive ion etch)에 의한 실리콘 기판의 손상과 실리콘 기판에 형성되는 자연산화막에 의해 Ti-Si 계면이 불안정하게 되는 현상이 발생하였다.⁽¹⁾⁽²⁾

따라서 submicron contact에서 전기적 특성과 barrier 특성을 개선시키기 위하여, TiN/Ti 구조 대신에 TiN/TiSi₂ 이중구조막을 NH₃ 분위기에서 급속 열처리에 의해 형성시키는 방법이 검토되었다.⁽³⁾⁽⁴⁾

본 연구에서는 실리콘 기판위에 Ti막을 퇴적시킨 후 급속열처리를 통하여 TiN/TiSi₂ 이중구조막을 형성시킬 때, Ti-Si 계면에 존재하는 산화막이 TiN/TiSi₂ 이중구조막의 경합반응에 미치는 영향을 평가하고 또한 형성된 막의 조성과 구조에 대한 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

비저항이 14-19[Ωcm]이고 결정방향이 (100)인 P형 실리콘 기판을 RCA 세정법으로 세정(cleaning)시켰다. 이어서 Ti막을 퇴적시키기 전에 실리콘 기판 표면에 존재하는 자연산화막을 제거하기 위하여 200:1 HF 용액에서 90초 동안 세정시킨 후, 확산로에서 건식산화법으로 실리콘 산화막을 1[nm],

3[nm], 5[nm]성장시켰다. 그리고나서 DC sputtering 방법으로 Ti막을 각각 50[nm], 70[nm], 90[nm] 퇴적시켰다. Ti막의 퇴적은 chamber를 10⁻⁷[Torr]의 진공으로 만든 후, Ar가스를 120[sccm]으로 공급하여 chamber 압력을 7[mTorr]로 유지시킨 후, 상온에서 DC power를 2[kw]로 인가하여 실시하였다. 이어서 TiN/TiSi₂ 이중구조막을 동시에 형성시키기 위하여 NH₃ 분위기에서 온도를 600[°C], 700[°C], 800[°C]로 변화시키면서 각각의 온도에서 30초 동안 급속열처리를 실시하였다. 급속열처리 조건은 반응로내에 시료를 넣고나서 반응로를 진공으로 유지한 후 이어서 NH₃ 가스를 반응로에 공급하여 대기압으로 만든 후, 할로겐램프에 의한 열처리를 실시하였다. 얇은 산화막의 두께는 Ellipsometer로, Ti막의 두께는 Alpha step으로 측정하였고, 면저항은 four-point probe로, 경합반응에서의 TiN막과 TiSi₂막에 대한 조성은 XPS로, 막의 구조는 XRD로, 막의 단면형태는 SEM을 사용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Ti막을 70[nm] 퇴적시킨 후, 급속열처리에 의해 TiN/TiSi₂ 이중구조막을 형성시킬 때, Ti-Si 계면에 존재하는 SiO₂막 두께에 따른 형성된 막의 면저항 특성을 그림 1에 나타냈다. 각각의 온도에서 계면산화막의 두께가 증가할수록 면저항 값은 증가하였다. 또한 열처리 온도가 600[°C]에서 700[°C]로 증가할 경우 면저항 값은 크게 감소하였고, 800[°C]에서는 1 ohm/sq. 이하인 낮은 면저항값을 나타냈다.

한편 600[°C]에서는 산화막 두께에 따른 면저항의존성이 크게 나타나지만 700[°C]와 800[°C]에서는 산화막 두께에 따른 면저항의 변화가 아주 적은 것을 알 수 있다. 계면산화막의 두께가 두꺼울수록 면저항 값이 증가하는 이유로는 TiN/TiSi₂ 이중구조막을 형성시킬 때, Ti-Si 계면에 존재하는 산화막이 TiO₂막으로 완전히 치환될때까지 Si의 확산을 억제하는 역할을 하게되어 실리사이드 반응속도를 감소시키는 것으로 생각할 수 있다. 또한 낮은 열처리 온도에서는 계면에 존재하는 산화막이 실리사이드 반응에 큰 영향을 미치지만, 온도가 높아질수록 그 영향이 감소되며 800[°C]에서는 별로 영향을 미치지 않는 것을 보여준다. 열처리 온도가 증가할수록 면저항 값이 감소하는 이유는 열처리 온도가 높을수록 산화막을 TiO₂막으로 치환시키는 반응이 가속되고 아울러 Si 원자의 확산속도가 증가하기 때문으로 생각된다.

그림 2는 실리콘 기판위에 각각 산화막의 두께를 1[nm], 3[nm], 5[nm]성장시킨 후 700[°C]에서 열처리한 시료에 대한 SEM 단면분석 결과를 보여주고 있

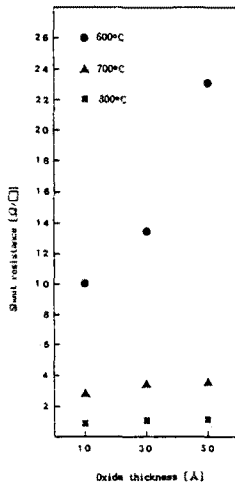


그림 1 Ti-Si 계면산화막 두께에 따른 형성된 막의 면저항 의존성.

Fig. 1 Dependence of sheet resistance on SiO₂ thickness at the Ti-Si interface for Ti films annealed by RTA.

다. 산화막의 두께가 증가할수록 형성되는 막의 두께가 감소하고 아울러 요철상태도 완만해지는 것을 보여줌으로서, TiN막과 TiSi₂막의 경합반응이 계면산화막의 영향을 받는 것을 나타내고 있다.

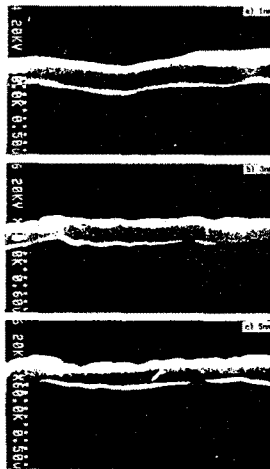


그림 2 계면산화막의 두께에 따른 TiN/TiSi₂ 이중구조막의 SEM 단면사진. 70nm Ti막을 700°C로 급속열처리 시킨. (X 60K)
a) 1nm b) 3nm c) 5nm

Fig. 2 Cross-sectional SEM micrograph for TiN/TiSi₂ bilayer with SiO₂ thickness at the Ti-Si interface. (X 60K) 70nm Ti film was annealed by RTA at 700°C in NH₃ ambient for 30 sec.
a) 1nm b) 3nm c) 5nm

그림 3은 두께가 1[nm], 3[nm], 5[nm]인 산화막위에 Ti막을 70[nm] 퇴적시킨 후 700[°C]에서 형성시킨 막의 조성에 대한 XPS depth profile로써, Ti-Si 계면에는 실리사이드막이 형성되었고, Ti 표면에는 TiN막이 형성된 것을 보여주고있다. 이때 TiN막의 내부에는 산소원자의 피크가 존재하는데 이러한 산소원자는 Ti-Si 계면에 존재하는 산화막의 두께가 증가할수록 TiN막 내부에서 더욱 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 계면산화막이 TiO₂막으로 치환되는 과정에서 Ti-O 결합성분이 TiSi₂막내부가 아닌 TiN막 내부에 존재하는 것을 의미한다.⁽⁵⁾ 한편 산화막의 두께가 증가할수록 Ti막 내부로 실리콘 원자의 확산이 억제되므로, 실리사이드 반응속도가 감소하여 실리사이드막의 두께가 약간 감소하였고 반면에 TiN막의 두께는 약간 증가하였다.

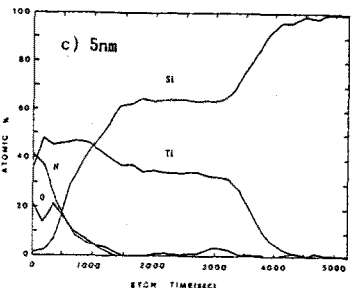
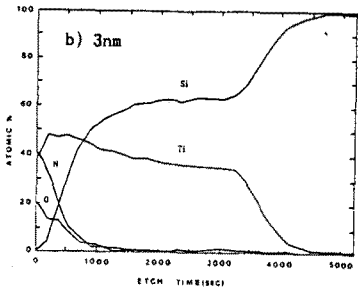
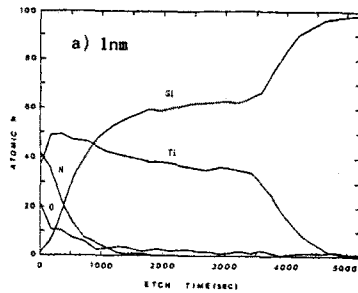


그림 3 TiN/TiSi₂ 이중구조막의 조성에 대한 계면산화막 두께 영향

Fig. 3 The effect of SiO₂ thickness of composition for TiN/TiSi₂ bilayer
a) 1nm b) 3nm c) 5nm

그림 4는 실리콘기판에 산화막을 각각 1[nm], 3[nm], 5[nm] 성장시킨 후 Ti막을 70[nm] 적시시킨 다음, 700[°C]에서 형성시킨 막의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. 2θ 값이 30인 피크 1은 TiO(111)를 나타내며 또한 피크 2, 3, 4, 5, 6, 7은 각각 2θ 값이 37, 39, 41, 42, 43, 50으로서 형성되는 막의 구조가 TiN(111), TiSi₂(311), TiSi₂(131), TiSi₂(004), TiSi₂(022), TiSi₂(313)인 것을 나타내고 있다. 이때 TiSi₂(131)은 불안정한 구조인 C₆₅ phase TiSi₂를 나타내고 그 이외의 TiSi₂는 안정한 구조인 C₆₄ phase TiSi₂를 나타낸다. 산화막의 두께가 증가할수록 TiO피크는 약간 증가하였으나 그 이외의 결정구조는 거의 변화가 없었다. 분석결과에서 TiO(111) 피크는 계면에 존재하는 산화막이 분해되는 과정에서 산소원자가 Ti와 결합하여 Ti-O 형태로 TiN막 내부에 존재하는 것을 보여준다. 결국 경합반응에 의해 표면에는 안정한 구조인 TiN_xO_y막이 형성되고, 계면에서는 C₆₅ phase TiSi₂(131)가 주도적으로 형성되는 것을 알 수 있다. Ti-Si 계면산화막의 두께가 증가함에 따라서 TiO 피크는 증가하지만 TiN막과 TiSi₂막의 구조는 거의 영향을 받지 않았다.

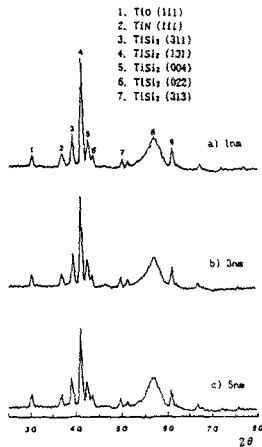


그림 4 700°C에서 형성시킨 TiN/TiSi₂ 이중 구조막에 대한 XRD 피크. 계면산화막의 두께는 각각 1nm, 3nm, 5nm 임.

Fig. 4 X-ray diffraction peaks for TiN/TiSi₂ bilayer formed by RTA at 700°C in NH₃ ambient for 30 sec. The SiO₂ thickness was 1nm, 3nm, 5nm, respectively.

4. 결 론

실리콘 기판위에 산화막을 성장시킨 후 Ti막을 적시시키고나서 NH₃ 분위기에서 급속열처리를 실시하면 TiN막과 TiSi₂막이 동시에 형성되는 경합반응이 일어났으며, 이때 TiN막과 TiSi₂막의 성장은 산화막의 두께에 의해 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

계면산화막의 두께가 증가할수록 실리사이드막의 두께는 감소하고 반면에 TiN막의 두께는 증가하였다. 또한 산화막의 영향으로 인하여 TiN막 내부에 Ti-O 결합이 존재하므로써 형성된 막의 조성이 TiN_xO_y인 것을 나타냈다. 형성된 막의 구조는 산화막의 두께에 따른 막의 구조변화는 거의 나타나지

않았으나, 산화막 두께가 증가할수록 Ti-O 결합이 증가하였다. NH₃ 분위기에서 급속열처리로 형성시킨 TiN/TiSi₂ 이중구조막을 형성시킬 때, 얇은 계면산화막을 적용하면 TiN막 내부에서 oxygen stuffed 효과에 의해서TiN막의 barrier 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. A. Kohlhase, M. Mandl, and W. Pamlar, "Performance and failure mechanisms of TiN diffusion barrier layers in submicron devices.", J. Appl. Phys. Vol. 65, No. 6, pp. 2464-2469, March 1989.
2. M. Mandl and H. Hoffman, "Diffusion barrier properties of Ti/TiN investigated by transmission electron microscopy.", J. Appl. Phys., Vol. 68, No. 5, pp. 2127-2132, Sept. 1990.
3. T. Okamoto, M. Shimizu, Y. Mashiko, K. Tsukamoto, T. Matsukawa and S. Nagao, "Simultaneous formation of TiN and TiSi₂ by lamp annealing in NH₃ ambient and its application to diffusion barriers.", J. Appl. Phys. 62(11), 1, pp. 4465-4470, Dec. 1987.
4. Cheol-Jin Lee and Yung-Kwon Sung, "A Study on the Properties of TiN/TiSi₂ Bilayer by Rapid Thermal Anneal in NH₃ ambient.", 전기학회논문지, 제41권, 8호, pp. 869-874, 1992. 8
5. C. C. Hsu, You-Xiang Wang, and Shi-Duan Yin, "Formation of silicides in the Ti, TiO_x/Si(111), and Ti/SiO₂/Si(111) systems.", J. Vac. Soc. Technol. A 5(4), pp. 1402-1406, Jul/Aug. 1987.