

Nitrogen 도핑된 Nickel Germanosilicide 의 열안정성 연구

오순영, 윤장근, 황빈봉, 김용진, 지희환, 김의식¹, 차한섭¹, 허상범¹, 이종근¹, 왕진석, 이희덕

충남대학교 전자공학과

전화: 042-821-7702

¹하이닉스 반도체, 시스템 IC R & D 부

Study of thermal stability of Nitrogen doped Nickel Germanosilicide

Soon-Young Oh, Jang-Gn Yun, Bin-Feng Hwang, Yong-Jin Kim, Hee-Hwan Ji, Ui-Sik Kim¹, Han-Seob Cha¹, Sang-Bum Heo¹, Jeong-Gun Lee¹, Jin-Suk Wang, Hi-Deok Lee

Dept. Electronics Engineering, Chungnam National University
E-mail : syoh29@pony.cnu.ac.kr

¹System IC R & D Division, Hynix Semiconductor Inc.

Abstract

본 논문에서는 20% Ge 조성 비율을 갖는 SiGe 200nm 에 1%-Nitrogen doping 된 Nickel 을 이용하여 새로운 Nickel Germanosilicide 방법을 제안하여 Ni-Germanosilicide 의 단점인 열 안정성 개선에 대해 연구하였다. Nitrogen atom 이 grain boundary 에 존재하여 Nickel 的 diffusion 을 억제시키는 역할을 하여 shallow 한 실리사이드와 uniform 한 실리사이드 계면 특성을 얻게 되었다. 그리고 실리사이드 형성 후, 고온로 열처리 600°C, 30min 후에도 낮고 안정한 면 저항 특성으로 열 안정성 개선 할 수 있다.

I. 서 론

Si_{1-x}Ge_x 는 고속 소자의 채널과 게이트의 새로운 물질로 대두되고 니켈 실리사이드는 ULSI (Ultra-Large-Scale-Integration) 의 ultra shallow 접합 형성을 위해 가장 적합한 공정이다. Gate length 가 100 nm 이하가 되면서 Velocity saturation 에 의해 Drain current 증가가 억제되고 Gate oxide 가 얇아짐에 따라 Vertical field

증가로 인해 Channel 밑의 Inversion layer 의 Mobility 감소도 매우 커지고 있다. 이러한 효과에 의해 반도체 소자의 성능을 향상시키기 위한 방법으로 SiGe 를 이용하는 방법이다.

또한, 소자 성능 향상을 위해서는 실리사이드 공정을 필수로 하는데 ULSI 에 적합한 니켈 실리사이드 가 Cobalt 실리사이드를 대체하려는 연구가 진행 되고 있다. 그러므로, Si_{1-x}Ge_x 에 적용한 니켈실리사이드 즉, Ni-Germanosilicide 가 Ni-silicide 보다 훨씬 더 관심을 끌고 있다 [1].

Si_{1-x}Ge_x 기판은 물질 자체로의 높은 hole 이동도와 작은 밴드 갭으로 작은 Schottky barrier height 을 얻을 수 있다는 장점과 NiSi₂(di-silicide) phase 형성을 Ge 조성을 조절 하므로써 억제할 수 있다는 장점이 있다 [2,3]. 하지만, Si_{1-x}Ge_x에서 Nickel 을 이용하여 금속화 반응을 일으킬 때 금속 원소가 실리콘과 우선 반응을 일으켜서 Ge 의 segregation 및 island 현상이 발생하여 게이트 및 접촉 저항이 증가하게 되는 문제점이 발생한다. 이러한 열 안정성 문제를 극복하기 위해 NiPt alloy[4], Nitrogen implantation [5]등을 이용한 Ni-Germanosilicide 형성에 대한 보고가 있다. 그러므로, 본 연구에서는 Nickel silicidation 공정을 Si_{1-x}Ge_x에

적용하여 ULSI 공정에 적합한 NiSi 를 연구하기 위해 1%-Nitrogen doped Nickel 을 이용하여 열처리 온도에 따른 Germanosilicide 형성반응과 열 적 안정성에 대하여 연구하였다. Nitrogen 은 Ni mono-silicide에서 Ni di-silicide 로의 상 변환을 늦춰 실리사이드의 응집현상을 억제 시킴으로써 Ni Silicide/Si 의 계면 특성과 낮은 열 안정성을 개선하려 한다 [5,6].

II. 실험 방법

2.1 시편 제작

시편은 Si0.8Ge0.2 200nm 성장된 웨이퍼를 회석 시킨 불산 (HF : DI water = 1 : 100)에 30초 동안 담가 자연 산화막 (native oxide)를 제거하였다. 준비된 시편을 RF Magnetron Sputter 를 이용하여 구조 split 하여 N-doped Ni (10nm), N-doped Ni/TiN (10/25nm), N-doped Ni/Ni/TiN (7/3/25nm), Ni/N-doped Ni/TiN (3/7/25nm)을 증착하였다. 또한, pure Nickel (10nm)을 Ar 플라즈마 가스를 이용하여 증착 하여 비교하였다. 이때 실험 조건으로 초기진공은 초고진공(Ultra High Vacuum) 5×10^{-7} Torr 이고 동작압력 (working Pressure) 은 2mTorr 를 유지하였다. Target 표면의 산화막과 불순물을 제거하기 위해 pre-sputter 를 200W 에서 5 분간 실행한 후 main sputter 를 각각 실행하였다. 금속 박막의 균일한 증착을 위하여 sputter 시 웨이퍼 홀더를 회전시켜 최대한 박막이 균일하게 증착 되도록 하였다. 안정한 실리사이드를 형성하기 위해 온도 범위 400~800 도로 30mTorr 의 저 진공 상태에서 60 초간 금속 열처리 (RTP: Rapid Thermal Process)를 하였다. 형성된 실리사이드 외에 반응하지 않은 금속은 염산 혼합액 (HCl : H₂O₂ : DI = 1 : 1 : 4)과 TiN 은 황산 혼합액 (H₂SO₄ : H₂O₂ = 4 : 1)으로 선택적으로 에칭한 후 Ni-Germanosilicide 의 열안정성 (Thermal Stability)을 확인하기 위해 고온로 열처리 (Furnace Annealing)를 N₂ 분위기 (고순도 질소: HP N₂ 99.99%)에서 550, 600 30 분간 열처리를 하였다. 이때 열에 의한 stress 를 최소화 하기 위해 시편 로딩시 예열시간을 두어 최소화하였다.

2.2 실리사이드 특성 측정 및 분석

제작된 시편의 실리사이드 특성을 측정한 방법과 분석에 대해 설명하면, 실리사이드 형성 후에 면 저항 측정은 FPP (Four Point Probe)를 이용하였다. 금속 박막의 두께, 실리사이드의 두께와 계면 특성은 Alpha Step500 과 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy: 한국 기초 과학 지원 연구원 전주분소, 모델명: S-4700)을 이용 하여 확인하였다. 금속 열처리 후, 그리고 열 안정성 확인을 위한 고온로 열처리 후의 실리사이드의 두께와 계면 특성분석도 관찰하였다. Nickel Germanosilicide 의 조성 비율을 확인하고자 X-ray Photoelectroscopy (XPS)로 depth profile 을 분석하여 Germanosilicide 의 조성 비율을 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

그림 1 은 Nickel Germanosilicide 의 면저항 특성을 보여주고 있다. 실리사이드 형성 온도 범위 400~800 도에서 실리사이드를 60 초 동안 형성시켜 면 저항 특성을 보면 pure nickel 의 경우보다 Nitrogen 도핑된 니켈로 실리사이드를 형성한 결과 실리사이드 형성 온도 범위가 넓어지고 낮은 면 저항 특성을 그림 1(a)에서 볼 수 있다. N-Ni 과 Ni 를 이용하여 멀티구조를 이룬 실리사이드의 면 저항 특성 역시 넓은 영역의 실리사이드 형성 온도 범위를 보인다. 준비된 구조의 가장 안정한 실리사이드 형성 온도 500 도 60 초에서 실리사이드를 형성한 후 열 안정성 평가를 위해 550 도, 600 도 30 분을 각각 고온로에서 thermal stress 를 가한 후에 면저항 특성을 그림 1(b)에 보여주고 있다. Pure nickel 의 경우는 550 도에서 30 분 열처리에도 Nitrogen 도핑된 Nickel 의 여러 구조를 비교해 볼 때 면 저항의 큰 증가율을 보였고 600 도 30 분에서는 상당히 크게 면 저항이 증가하여 열화됨을 추측할 수 있다. 이에 반대로, 나머지 구조들은 비슷한 열 안정성을 보이고 그 중에서 N-Ni/Ni/TiN 구조가 가장 안정한 면 저항 특성을 보이고 있다.

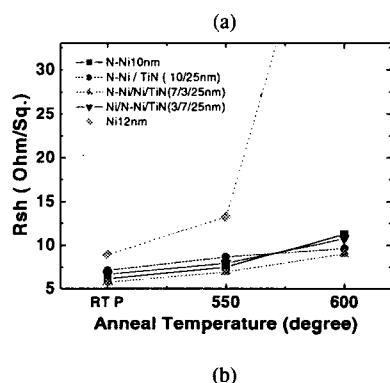
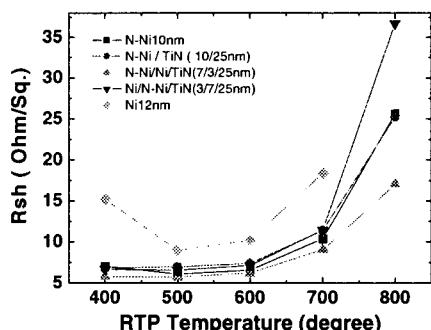


그림 1. Nickel Germanosilicide 의 열처리 전후의 면 저항 특성 (a) RTP 후 (b) Anneal 후

이로써 순수한 니켈의 경우와 N-Ni/Ni/TiN 구조의 단면 특성을 FESEM 으로 분석하여 그림 2 에 나타냈다. 순수한 니켈로 Ni-Germanosilicide 를 형성한 경우에 그림 2(a)처럼 uniform 한 단면 특성을 보이고 고온로 열처리 온도 600 도 30 분 후에는 그림 2(b)와 같이 실리사이드 층이 단절되고 일정 구간 뭉치는 agglomeration 이 발생하여 열화 됨을 알 수 있었다. 반면에, N-doped Ni/Ni/TiN 구조로 형성된 Ni-Germanosilicide 의 경우에는 RTP 후 (그림 2(c))와 고온로 열처리 600 도 30 분 후 (그림 2(d))의 실리사이드/SiGe 계면특성이 상당히 우수함을 볼 수 있었다.

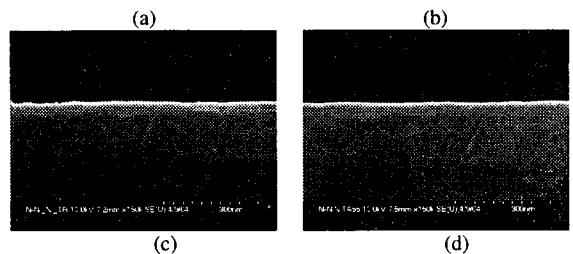
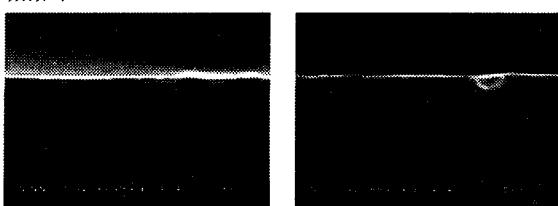


그림 2. Nickel Germanosilicide 의 FESEM 단면도
(a)(b) pure nickel (c)(d) N-Ni/Ni/TiN (a)(c) RTP 500 도 60 초,
(b)(d) Anneal600 도 30 분

그림 3 은 Ni-Germanosilicide 가 형성된 후에 Ni, Si, Ge 의 깊이에 따른 조성비율을 분석한 것이다. 그림 3(a) 는 순수한 Ni-Germanosilicide 의 조성비율이다. N-doped Ni(b)와 비교해보면, 표면에서의 Ni 의 비율이

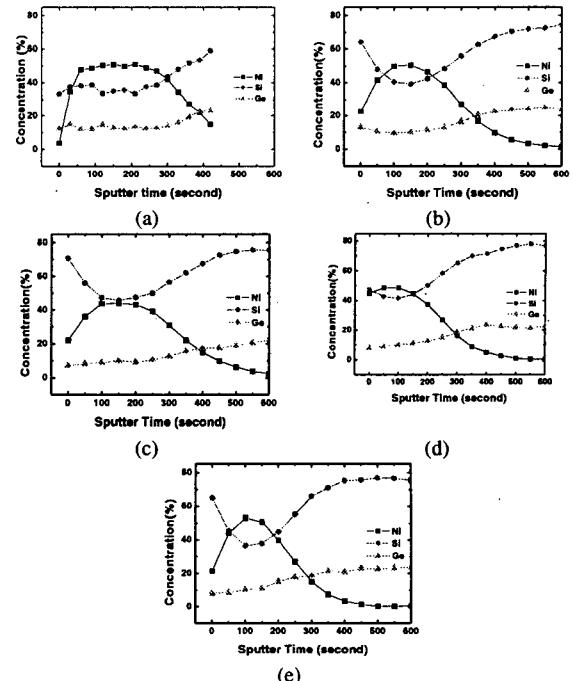


그림 3. Ni-Germanosilicide 의 Ni, Si, Ge 조성비율 XPS depth profiles (a) Ni (b) N-Ni (c) N-Ni/TiN (d) N-Ni/Ni/TiN (e) N-Ni/Ni/TiN

거의 없고 $\text{Ni}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 의 형태로 조성을 이루고 있다. 그림 3(b)(c)(d)(e)는 (a)와는 다르게 표면에 Ni 가 분포하여 $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)$ 의 형태를 갖는 것으로 Nitrogen 원자가 Ni 의 diffusion 을 억제하는 것을 알 수 있다. 그 중에서도 N-Ni/Ni/TiN 구조로 형성된 Ni -

Germanosilicide는 표면에서 Ni와 Si의 비율이 거의 1:1로 $\text{Ni}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})$ 의 mono-silicide를 형성할 수 있는 구조라고 할 수 있다. N-Ni 층의 Nitrogen이 grain boundary에 존재하여 Ni 층의 Ni의 diffusion을 억제하여 실리사이드가 표면에 형성하여 나타나게 되었다.

그림 4는 Nickel Germanosilicide의 표면 roughness를 SPM 분석 결과이다. 순수한 Nickel의 경우, RTP 후에 0.4nm(그림 4(a)), Anneal 후에 1.7nm(그림 4(b))이고, N-doped Ni/Ni의 경우, RTP 후에 0.3nm(그림 4(c)), Anneal 후에 1.4nm(그림 4(d)))의 표면 거칠기를 나타내었다. Nitrogen doped 된 Nickel target을 이용한 Nickel Germanosilicide 경우에 RTP 후나 Anneal 후에 순수한 Nickel을 이용한 Nickel Germanosilicide를 형성한 것을 알 수 있다.

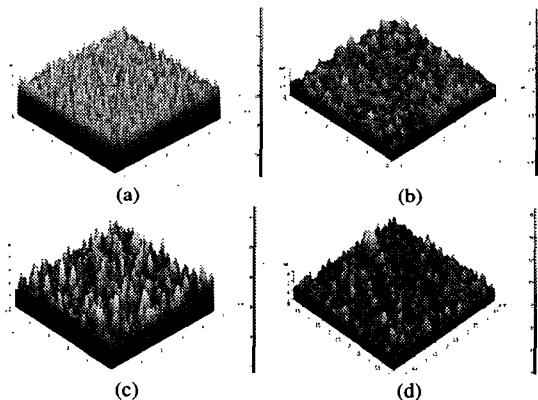


그림 4. Nickel Germanosilicide의 표면 거칠기 SPM 분석
(a)(c) Ni (b)(d) N-Ni/Ni (a)(b) RTP 후 (c)(d) Anneal 후

V. 결 론

본 논문에서 새롭게 제시한 1%-Nitrogen 도핑된 Nickel target을 이용하여 Ni-Germanosilicide를 형성하여 열 안정성 개선뿐만 아니라 실리사이드의 계면 특성까지 개선시킬 수 있었다. 순수한 Nickel에 의한 Ni-Germanosilicide의 경우는 600도 30분에서 면 저항이

측정되지 않을 만큼의 agglomeration으로 열화되었지만, Nitrogen 도핑된 Nickel에 의해서 형성된 Ni-Germanosilicide에서는 N-Ni/Ni/TiN 구조에서 600도 30분의 고온 열처리에서도 안정적인 Germanosilicide를 유지 시킬 수 있었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2003-000-11659-0) 지원으로 수행 되었음.

References

- [1] F. F. Zhao, Y. P. Feng, and J. Z. Zheng, "Ab initio study of atomic structure of nickel germanosilicide $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ", ICMAT2003-Symposium K
- [2] S. -L. Zhang, "Nickel-based contact metallization for SiGe MOSFETs: progress and challenges", Microelectronic Eng. 70, pp.174-185, 2003
- [3] H. Mo, J. Liu, and M. C. Ozturk, "Nickel, Platinum and Zirconium Germanosilicide Contacts to Heavily Phosphorous Doped Silicon-Germanium Alloys for Advanced CMOS Source/Drain Junctions", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.745, pp.N4.11.1-N4.11.6, 2003
- [4] L. J. Jin, K. L. Pey, W. K. Choi, and E. A. Fitzgerald, "Effect of Pt on agglomeration and Ge out-diffusion in Ni(Pt) germanosilicide", 2004
- [5] T. S. Chao et al., "Performance Improvement of Nickel Salicided n-type Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors by Nitrogen Implantation", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, pp.L381-L383, 2002
- [6] T. Jarman, J. Seger, F. Ericson, et al., "Morphological and phase stability of nickel-germanosilicide on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ under thermal stress", J. of Applied Physics, Vol.92, No.12, pp.7193-7199, 2002