

## Composite target으로 증착된 Ti-silicide의 형성에 관한 연구(I)

최진석, 강성건, 황유상, 백수현

\*김영남, \*정재경, \*문환구, \*심태언, \*이종길,

한양대학교 재료공학과, \*삼성반도체 연구소

The Study of Formation of Ti-silicide deposited with composite target(I)

Jin-Seog Sung-Gun Kang, Yu-Sang Hwang, Choi, Su-Hyon Paek

\*Young-Nam Kim, \*Jae-Kyoung Jung, \*Hwan-Ku Moon, \*Tae-Un Sim, \*Jong-Gil Lee

Han Yang Univ. Materials Eng., \*SamSung Semiconductor R & D Center

**요 약** Ti-Silicides를 single-Si wafer와 그 위에 oxide를 성장시킨 기판위에 composite target( $TiSi_{2.6}$ )을 sputtering함으로써 증착시켰다. 증착된 비정질 상태의 Ti-silicide는 급속 열처리(RTA) 방법으로  $600^{\circ}C$ 에서  $850^{\circ}C$ 까지 20초간 처리하였다. RTA온도가  $800^{\circ}C$ 가 되어야 비로소 안정한  $TiSi_2$ 가 형성되었으며, 그 때의 비저항 값은  $27\sim 29\mu\Omega\text{-cm}$ 로 Ti-metal reactive방법에 의한  $TiSi_2$ 보다 약간 높은 값으로 드러났다. X-ray로 상천이를 조사한 결과 역시  $750^{\circ}C$ 까지 C49  $TiSi_2$ 가 형성되고,  $800^{\circ}C$ 가 되어야 안정한 C54  $TiSi_2$ 로의 상천이가 일어남을 나타내고 있다. 또한 완전히 형성된 Ti-silicide의 조성비는 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)결과에서 Ti : Si이 1 : 2로 드러났으며, 그 동안 reactive시켰을 때  $TiSi_2$ 의 단점으로 지적되어 왔던 형성 완료된  $TiSi_2$ 의 surface roughness는  $17\pm 1nm$ 이내로 매우 우수한 값으로 판명되어, device에 대한 응용 가능성을 높이고 있다.

**Abstract** Ti-silicide was deposited by sputtering the composite target( $TiSi_{2.6}$ ) on single-Si wafers and oxide on them. The heat treatment temperatures by rapid thermal annealing(RTA) have been varied in the range of  $600\sim 850^{\circ}C$  for 20seconds. It was not until RTA temperature was  $800^{\circ}C$  that a stable  $TiSi_2$  was formed, and the value of resistivity of that phase was  $27\sim 29\mu\Omega\text{-cm}$ , which seems a little higher than that formed by the reactive method. The result of x-ray diffraction peaks showed that till  $750^{\circ}C$ , C49  $TiSi_2$  phase was dominant, but at  $800^{\circ}C$ , at last, the phase was transformed into a stable C54  $TiSi_2$  phase. And, the result of x-ray photoelectron spectroscopy(XPS) measurements showed that the composition ratio of Ti and Si was 2 : 1 in the case of specimens treated at  $800^{\circ}C$ . The surface roughness of  $TiSi_2$ , which was considered a weak point, was improved to a superior value of  $17\pm 1nm$ , therefore increasing the possibility of applying  $TiSi_2$  to semiconductor devices.

### I. 서 론

최근 반도체 공정상의 lithography 기술과 미세 가공 기술의 발전에 힘입어 집적 회로의 집적도가 sub-micron 시대로 접어들게 되었다. 이러한 초고집적화 및 미세화와 함께 소자에 대한 고기능화, 고신뢰화에 대한 필요성

이 날로 높아가고 있는 실정이다.

또한 그동안 gate 전극과 내부 배선 재료로 사용되어 왔던 poly-Si와  $WSi_2$ 가 높은 비저항 값과 고온 안정성에서의 문제점으로 인하여 그 한계를 드러내고 있으며 이에 대한 대체 물질로서 Ti-silicide가 각광을 받고 있다<sup>1)</sup>. 지난 몇년 동안 국내외의 많은 연구기관과 기업

에서 silicide를 만드는 여러 방법 중에 하나인 Si-substrate와 그 위에 적층한 metal을 반응시키는 방법으로 Ti-silicide를 형성시켜왔다<sup>2, 3)</sup>. 이때 Ti-silicide의 고유한 특징인 낮은 비저항값의 장점은 유지할 수 있었지만<sup>4)</sup>, shallow junction형성과 접촉 저항 및 전도도의 특성을 개선하기 위해 주입된 불순물들이 out-diffusion<sup>5)</sup> 되고, 형성된  $TiSi_2$ 의 surface roughness가 좋지 않은 값을 갖는 단점을 드러내었다<sup>6)</sup>. 이에 따라 본 연구에서의 이러한 단점을 보완하기 위한 일환으로서 composite target을 이용한 Ti-silicide를 형성시키는 방법에 대해서 조사하였다. Ti-silicide를 배선재료로 사용시 하부층인 단결정 Si 기판과  $SiO_2$  위에서 열처리에 따른 Ti-silicide의 형성 반응과 특성에 대해서 연구하였고 나아가 Ti-metal과 Si의 reaction방법으로 형성시키는 방법에서 드러나는 단점을 개선할 수 있는지의 가능성에 대하여 조사해 보고자 한다.

## II. 실험방법

### 1. 시편 제작

비저항이  $5 \sim 25 \Omega\text{-cm}$ 인 p-type(100)Si기판을 준비하였다. 또한 composite target sputtering deposition시 실제 기판의 영향을 알아보고자 실리콘 기판에 100nm의  $SiO_2$ 를 thermal oxidation시킨 시편도 준비하였다. 황산 boiling과 100 : 1 HF용액에서 45초 dipping한 후 composite target( $TiSi_{2.6}$ )으로 제조된 Ti-silicide를 150mm의 두께로 sputtering하여 증착시켰다. 이 때 sputter의 basic압력은  $10^{-6}\text{torr}$ 이었다. Amorphous상태인 as-deposited Ti-silicide를 안정한  $TiSi_2$ 로 결정화시키기 위하여 급속열처리(RTA)공정을  $600^\circ\text{C}$ 에서  $850^\circ\text{C}$ 까지  $50^\circ\text{C}$ 간격으로 20초동안 실시하였다. 실험과정의 flow chart은 그림 1에 나타내었다.

### 2. 測定

RTA온도에 따른 Ti-silicide의 형성정도를 알아보기 위하여 면저항값을 4-point probe로 측정하고 상전이 과정을 파악하기 위해 X-ray 회절 peak 분석을 실시하였다. 또한 형성된  $TiSi_2$ 의 표면거칠기는  $\alpha\text{-step}$ 으로 측정하였

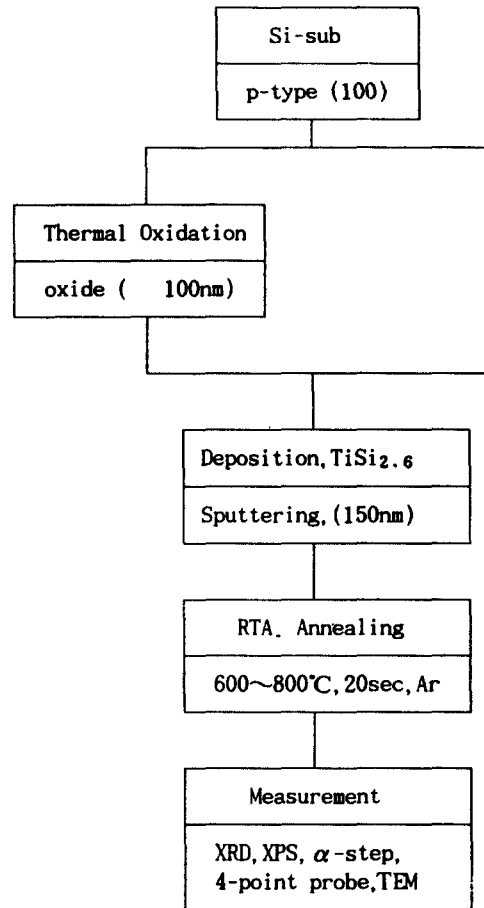


Fig. 1. The Flow Chart of Experiment

고 기판 종류별로 as-depo.,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편에 대하여 XPS분석을 실시하였다. 깊이에 따른 조성분석을 위하여 Ti 2p, Si 2p의 photoelectron을 detect하여 atomic percent로 나타내는 방법을 이용하였다. 그리고, oxide 기판에서 as-deposition,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편에 대하여 cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM)방법을 이용하여 온도에 따른  $TiSi_2$ 의 morphology를 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. $TiSi_2$ 의 형성 반응과 조성

단결정 silicon 기판과 oxide를 증착시킨 기판으로 시편을 구분했을 때 Ti-silicide의 형성

반응을 알아보기 위하여 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C에서 20초간 RTA처리하여 그 시편의 면저항값과 증착된 Ti-silicide의 두께로부터 환산한 비저항값을 그림 2와 3에 나타내었다.

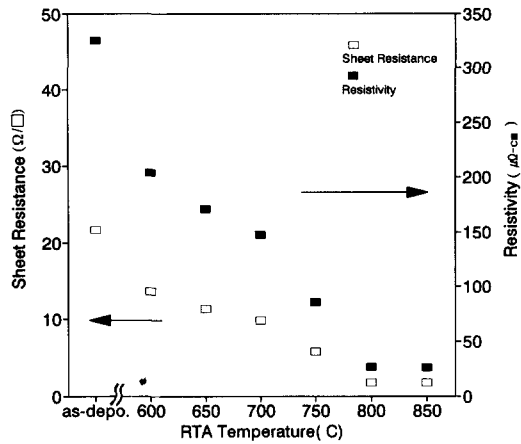


Fig. 2. The values of sheet resistance and resistivity of Ti-silicides formed on bare-Si substrates with RTA temperature

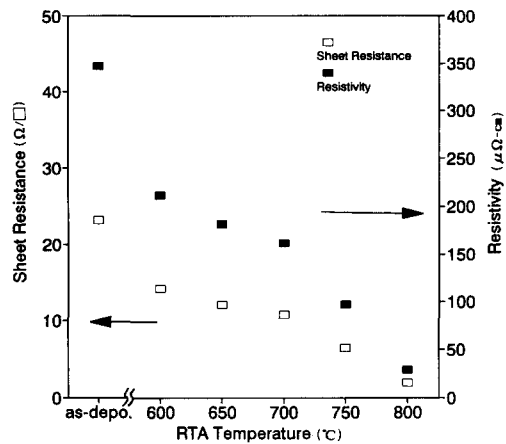


Fig. 3. The values of sheet resistance and resistivity of Ti-silicides formed on oxide substrates with RTA temperature

단결정 Si 기판의 경우 600°C에서 13.62Ω/□의 면저항값을 갖는데 이는 as-deposition상태의 21.7Ω/□과 큰 차이를 보이고 있는 것으로 미루어 보아 이 온도에서 부터 어느 정

도의 Ti-silicide의 결정화가 이루어지기 시작한 것으로 생각된다. 온도가 증가함에 따라 계속해서 면저항값과 비저항값이 낮아지게 되며, 750°C에서 annealing한 시편은 5.76Ω/□의 면저항값, 즉 86.4μΩ-cm의 비저항값을 갖게 되어 이 온도까지 C49 TiSi<sub>2</sub>가 형성된 것으로 생각할 수 있다. 800°C에서는 1.78Ω/□의 면저항값(비저항 26.7μΩ-cm)을 갖는 phase가 형성되며 850°C에서도 거의 같은 값의 저항값이 측정되는 것으로 미루어 800°C부터 일정한 C54구조의 TiSi<sub>2</sub>가 형성된 것으로 확인된다. 이는 기존에 보고된 비저항값과 거의 일치하는 값이고<sup>7)</sup>, Ti metal을 증착시켜 반응시킨 TiSi<sub>2</sub>의 비저항값인 16-20μΩ-cm<sup>8, 9)</sup>보다 약간 높은 것이며, TiSi<sub>2</sub> 형성 반응 온도 또한 50-100°C정도 높은 것으로 나타난다.

또한, 그림 3에서 확인되는 바와 같이 oxide 기판의 경우에 600°C에서는 14Ω/□, 700°C의 경우 10.8Ω/□로 값이 떨어지고, 800°C에서는 1.9Ω/□로 안정한 C54 TiSi<sub>2</sub><sup>10)</sup>가 형성됨을 알 수 있다. 이는 하부 Si층의 확산으로 Ti metal과 반응시킨 TiSi<sub>2</sub> 형성 방법<sup>9)</sup>과는 달리 인접 Si과 결합하므로 하부층의 영향을 받지 않는 composite target으로 형성된 TiSi<sub>2</sub>의 특징을 나타내는 것이다.

RTA온도에 따른 상전이 모습을 살펴보기 위하여 X-ray회절 분석 결과 단결정 Si과 SiO<sub>2</sub>기판에 대해서 각각 그림 4와 5에 나타내었다. Substrate층의 종류에는 무관하게 저항값에서도 나타난 바와 같이 600°C에서 약한 C49 TiSi<sub>2</sub> peak가 보이기 시작하며 700°C 정도의 온도에서는 C49 TiSi<sub>2</sub>(131)의 peak가 두드러지게 나타난다. 800°C가 되어야 안정한 C54 TiSi<sub>2</sub>(311), (004), (022)의 peak가 나타남을 알 수 있다.

단결정 Si 기판위에 증착된 Ti-silicide의 온도에 따른 조성비 변화를 XPS로 측정하여 그 결과를 그림 6에 나타내었다. as-deposited 시편에서는 Ti-silicide층 내부에서도 Si-substrate로 들어 갈수록 Si의 양이 많아지고 Ti의 양은 줄어드는 불균일한 모습을 볼 수 있지만, 700°C에서는 Ti : Si가 1 : 2.3정도의 조성비로 전체적으로 균일한 모습을 볼 수 있다. 이는 온도가 올라감에 따라 Ti-silicide의

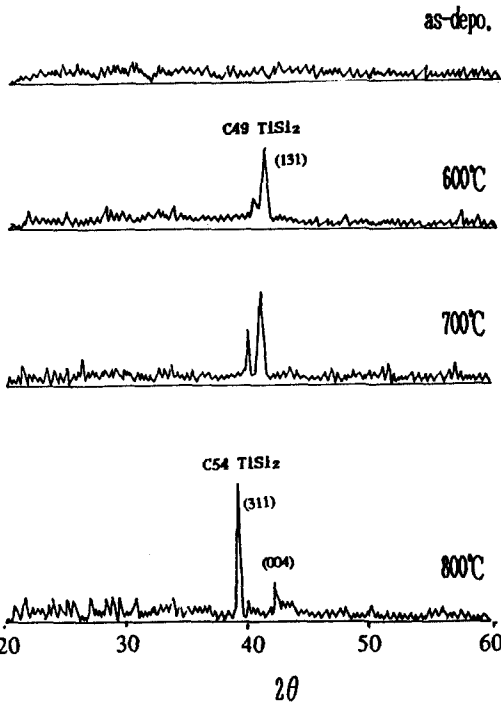


Fig. 4. X-ray peaks of Ti-silicide formed on bare-Si substrated with RTA temperature

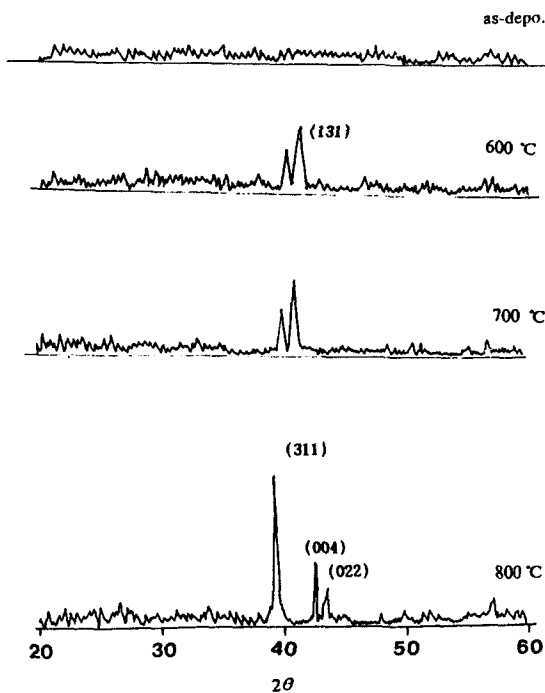


Fig. 5. X-ray peaks of Ti-silicide formed on oxide substrates with RTA temperature

결정화 정도가 점차 심화되는 것 때문에 생각할 수 있다. 또한 800°C 시편에서는 조성비가 1:2 정도로 균일한 모습을 나타내고 있어 Ti-silicide 전체에서 안정한 TiSi<sub>2</sub>가 생성되었음을 보여주는 것으로 생각된다.

또한, 그림 6(a)에서 보는 바와 같이 as-deposited film에서 일정량의 excess Si이 존재함을 알 수 있다. 그리고, 이 film내부에 산소가 존재하고 있는지 확인하기 위하여 oxide기판에서 각 element의 깊이에 따른 조성비를 나타낸 XPS측정 결과를 그림 7에 나타내었다. as-deposited시편에서 산소는 약 6-7% 정

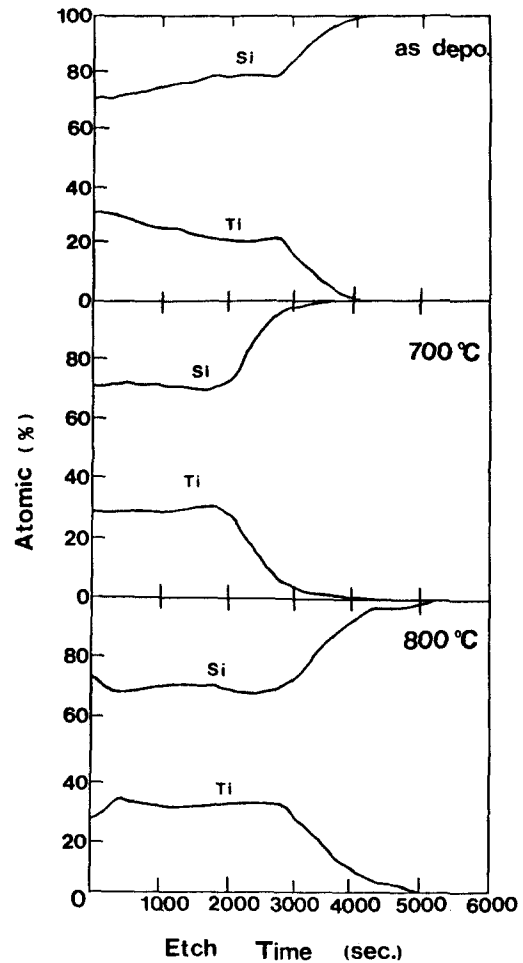


Fig. 6. XPS analysis of Ti-silicide formed on bare-Si substrates with RTA temperature

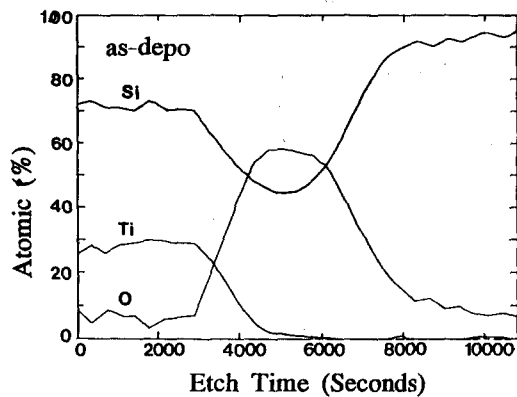


Fig. 7. XPS analysis of Ti-silicide formed on oxide substrates with RTA temperature

도의 fraction을 가지고 있으며 이는 Ti metal과의 reaction에 의한  $TiSi_2$  형성 방법에서의 산소 농도 1%보다 훨씬 높은 값이다.<sup>11)</sup> 따라서 이러한 film내의 산소와 excess Si이 Ti-silicide 형성시  $SiO_2$ 로 석출되어 비저항 값을 높이고 형성 온도를 50-100°C 정도 증가시키는 요인으로 작용하는 것으로 추정된다. 이것은 composite target을 사용하여 Ti-silicide를 형성시켰을 때  $TiSi_2$ 의 형성온도와 비저항의 증가를 excess Si과 잔존 산소에 의한  $SiO_2$  석출에 기인하는 것으로 고찰한 Broadbent<sup>7)</sup>의 결과와 잘 일치하는 것으로 드러났다.

### 3. $TiSi_2$ 의 morphology

As-deposited 시편과 700°C, 800°C에서 각각 열처리한 시편의 cross-sectional transmission electron microscopy 관찰 결과를 그림 8에 나타내었다. (a)에 나타낸 as-deposited 상태에서의 sputtered layer는 diffraction pattern 관찰 결과 amorphous 상태인 것으로 드러났으며, Ti-silicide layer위에 oxide층으로 예상되는 얇은 layer가 존재함을 알 수 있다. 700°C와 800°C에서 열처리한 (b), (c)의 경우에  $TiSi_2$ 의 완전한 결정화가 이루어진 것을 보여주고 있다. 그리고, metal reactive 방법에 의해 형성되는  $TiSi_2$ 에서 볼 수 있었던 colum-

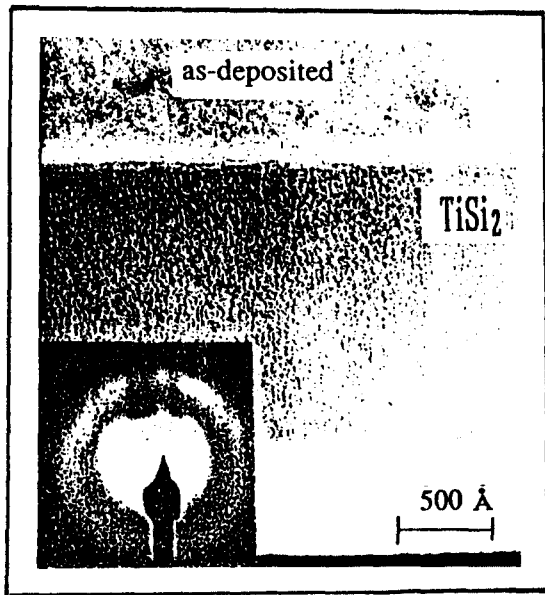
nar구조는 이번 composite target에 의한 형성 방법에서는 찾아 볼 수 없었다. 특히, (d)는 800°C 경우에  $TiSi_2/SiO_2$ 계면을 확대하여 나타낸 것이다.  $TiSi_2/SiO_2$  계면에 다른 층이 없고, Ti-silicide내부에 석출상이 존재하는 것으로 보아 excess Si이 silicide가 형성되는 동안  $TiSi/Si_2$  계면으로 확산되어 secondary Si층으로 재결정되는 것보다 잔류  $O_2$ 와 결합하여 Ti-silicide 내부에 골고루 분포하고 있음을 알 수 있다. 또한 이런 결과는 Ti-O-Si의 3상 평형도<sup>12)</sup>에서 나타난 바와 같이 700-1000°C의 반응온도 구간에서  $TiSi_2$ 와  $SiO_2$  사이에 tie line이 존재하기 때문에  $TiSi_2$  film내에  $SiO_2$ 의 석출이 가능할 것으로 생각된다.

### 4. Surface Roughness

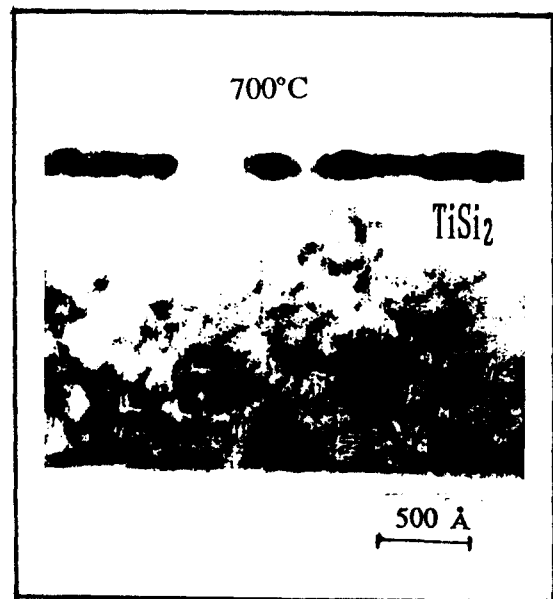
Ti-silicide의 형성 반응에 따른 표면 거칠기를 조사하기 위하여 웨이퍼 중앙부분을  $\alpha$ -step으로 측정하여 그 결과를 그림 9에 나타내었다.

As-deposited 상태에서  $16 \pm 1$  nm의 roughness 값을 나타내고 있으며 600°C와 700°C에서 RTA처리한 경우 모두  $16 \pm 1$  nm 정도로 surface roughness가 안정되고 있으며, 안정한  $TiSi_2$ 가 형성된 800°C에서도  $17 \pm 1$  nm 정도로 거의 큰 변화가 없음을 보여 주었다. 이 값은 metal과의 reactive 방식에 의해 Ti-silicide를 형성시킬 때 나타난 약  $43 \pm 3$  nm<sup>6)</sup> ( $TiSi_2$ 의 두께: 200nm)보다 훨씬 낮은 값이며 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 기판 Si의 확산으로 인하여 columnar구조를 갖는 Ti metal reactive 방식에 의한  $TiSi_2$ 와는 다르게 인접한 Si과의 반응으로  $TiSi_2$ 가 형성되기 때문으로 생각된다. 이러한 composite target 사용에 의한 안정한 surface roughness로 인하여 사진 식각 공정상에서의 어려움이 많이 개선될 것으로 생각된다.

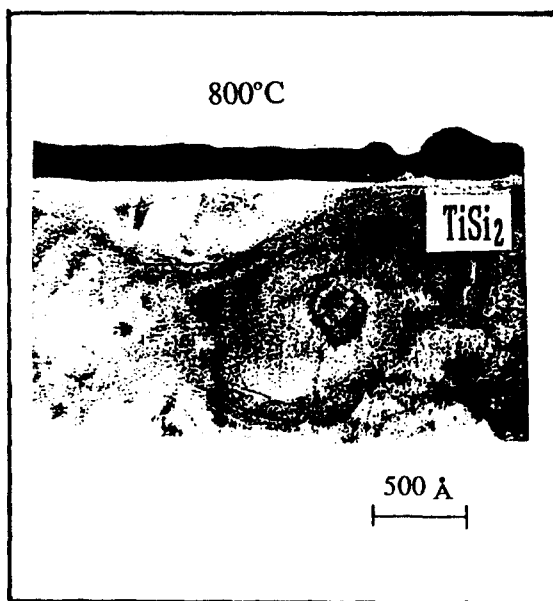
특히, composite target을 이용한  $TiSi_2$  형성 방법은 DRAM 공정에서 word line이나 bit line과 같이 polycide 형태로 사용가능한 배선에서 reactive 방식 보다 그 적용 가능성이 한층 더 높은 것으로 믿어진다.



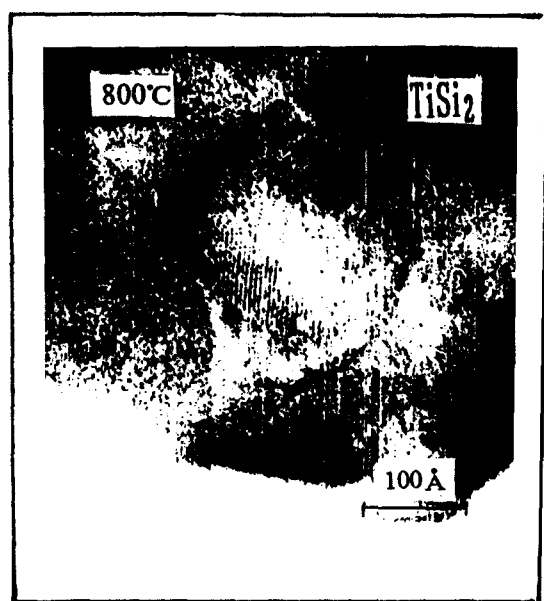
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8 TEM micrograph of  $\text{TiSi}_2$  formed on oxide  
a) as-deposited b) 600°C c) 700°C d) 800°C

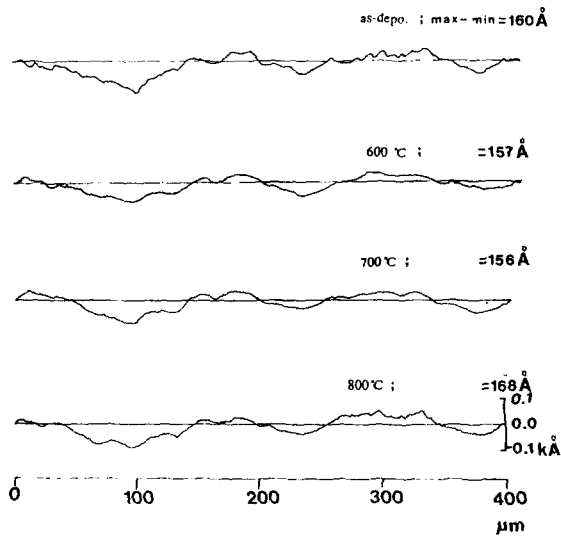


Fig. 9. The change of surface roughness of Ti-silicide formed on bare-Si substrates with RTA temperature

#### IV. 결 론

1. Composite target을 사용하여 Ti-silicide를 형성 시킨 경우 기판 종류에 상관없이 800°C에서 안정한  $TiSi_2$ 가 형성되기 시작되고, 이 때 비저항 값은 27-29  $\mu\Omega$ -cm 정도이었다.
2. Ti metal의 reactive 방식보다 반응 온도가 50-100°C 정도 높고 비저항 값이 10  $\mu\Omega$ -cm 정도 높은 현상은 excess Si와 잔류  $O_2$ 의 영향으로 인한  $SiO_x$ 의 영향 때문으로 생각된다.
3. 800°C에서 RTA 처리한 Ti-silicide의 Ti : Si의 조성비는 1 : 2로 나타난다.
4. Composite target으로 형성시킨 Ti-silicide의 surface roughness는  $17 \pm 1$ nm 이내의 매우 양호한 값을 갖는다.

#### Reference

1. B.L. Crowder, "1  $\mu$ m MOSFET VLSI Technology : Part VII - Metal Silicide Interconnection Technology - A future Perspective,"

IEEE., Vol. ED-26 no. 4, p. 369-371, April 1979

2. P. Gas, V. Deline, F.M. d'Heurle, A. Michael and G. Scilla, "Boron, phosphorous, and arsenic diffusion in  $TiSi_2$ ," J. Appl. Phys., 60(5), 1634, Sep, 1986
3. 류연수, 최진석, 백수현, "Poly-Si에 첨가한 도펀트가 Titanium Silicides 형성에 미치는 영향 II", 대한전자공학회 논문집, 제 27권, 제 2권, 1990년 2월
4. S.P. Murarka and D. B. Fraser, "Thin Film interconnection between titanium and polycrystalline silicon," J. Appl. Phys., 51(9), January 1980
5. C.M. Osburn, "The Effects of Titanium Silicide Formation on Dopant Redistribution," J. Electrochem. Soc., Vol. 135, June 1988
6. 백수현 "ULSI용 Titanium based process에 관한 연구," 35, 산학관계 1차년도 최종 보고서, 삼성전자 반도체 연구소, 1991
7. E.K. Broadbent, A.E. Morgan, B. Coulman and I-W. Hwang, Thin Solid Films, 151 (1987), 51-63
8. Robert Beyers and Robert Sinclair, "Metastable phase formation in titanium-silicon thin films," J. Appl. Phys., 57(12), p5240, June 1985
9. 정주혁, 최진석, 백수현, "Si기판에 주입된 As이온이 Titanium-Silicides 형성에 미치는 영향-I", 대한전자공학회 논문집, 제 26권, 제 6호, 1989년 6월
10. H.J.W. Vah Houtum, I.J.M.M. Raaijmakers and T.J.M. Menting, "Influence of grain size on the transformation temperature of C49  $TiSi_2$  to C54  $TiSi_2$ ," A. Appl. Phys., 61(8), p3116, 1987
11. A.E. Morgan, E.K. Broadbent and A.H. Reader, Materials Research Society Symp. proce., Vol. 25, MRS Pittsburgh, PA, p601, 1984
12. R. Beyers and R. Sinclair, "Phase equilibria in thin-film metallizations," J. Vac. Sci. Technol. Vol B2(4), 1984