

Composite Target으로 증착된 Ti-silicide의 현성에 관한 연구[II]

최진석, 백수현, 송영식, 심태언*, 이종길*

한양대학교 재료공학과, *삼성전자 반도체부문 기흥연구소

The Study of Formation of Ti-silicide deposited with Composite Target [II]

Jin-Seog Choi, Su-Hyon Paek, Young-Sik Song, Tae-Un Sim*, Jong-Gil Lee*

Dept. of Materials Eng. Hanyang Univ.

*SamSung Semiconductor R&D Center

초 록 Composite $TiSi_{2.6}$ target으로 부터 Ti-silicide를 형성시 단결정 Si기판과 다결정 Si내의 dopant의 확산 거동, 그리고 Ti-silicide 박막의 표면 거칠기를 secondary ion mass spectrometry (SIMS), 4-point probe, X-선 회절 분석, 표면 거칠기 측정을 통해 조사하였다. X-선 회절 분석결과 증착된 직후의 증착막은 비정질이었고, 단결정 Si기판에 증착된 막은 800°C에서 20초간 급속 열처리 시 orthorhombic $TiSi_2$ (C54 구조)로 결정화가 이루어졌다. 단결정 Si 기판과 다결정 Si에서 Ti-silicide 층으로의 dopant의 내부 확산은 거의 발생하지 않았으며, 주입된 불순물들은 Ti-silicide/Si 계면 근처의 단결정 Si이나 다결정 Si 내부에 존재하고 있었다. 또한 형성된 Ti-silicide 박막의 표면 거칠기는 16-22nm이었다.

Abstract The surface roughnesses of titanium silicide films and the diffusion behaviours of dopants in single crystal and polycrystalline silicon substrates during titanium silicide formation by rapid thermal annealing(RTA) of sputter deposited Ti-silicide film from the composite $TiSi_{2.6}$ target were investigated by the secondary ion mass spectrometry(SIMS), a four-point probe, X-ray diffraction, and surface roughness measurements. The as-deposited films were amorphous but film prepared on single silicon substrate crystallized to the orthorhombic $TiSi_2$ (C54 structure) upon rapid thermal annealing(RTA) at 800 °C for 20sec. There was no significant out-diffusion of dopants from both single crystal and polycrystalline silicon substrate into titanium silicide layers during annealing. Most of the implanted dopants piled up near the titanium silicide/silicon interface. The surface roughnesses of titanium silicide films were in the range between 16 and 22nm.

I. 서 론

최근의 반도체 집적회로는 lithography 기술의 향상 및 미세가공 기술의 발전에 따라 "sub-micron" 시대에 돌입하였다.^{1,2)} 이러한 초고집적화 및 미세화와 함께 소자에 대한 고기능화, 고속화, 고신뢰화에의 필요성도 절실한 실정이다. 이에 따라 고속화를 위한 노력으로 낮은 저항의 배선 재료가 요구되고 있다.

Interconnection line으로 널리 사용되어 왔던 다결정 Si와 WSi_2 를 대체하기 위하여 고

융점 금속 silicide중에서도 특히 $TiSi_2$ 는 그의 낮은 저항도와 우수한 재현성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.^{3,4)} 그런데 기존의 금속 Ti을 silicon 기판 위에 증착시켜 Ti-silicide를 형성시키는 방법은 열처리시 Si의 확산과 shallow junction 형성을 위해 주입된 dopant나 polycide를 형성시키기 위해서 하부층의 다결정 Si에 주입된 dopant가 out-diffusion되어 기판 dopant 농도가 감소되는 문제점이 발생하였다. 또한 Si 기판위의 자연 산화물인 SiO_2 층은 그 두께가 균일하지 않기 때문에 열

처리시 가장 얇은 SiO_2 층에서 Si의 확산이 우선적으로 일어나 불균일한 Ti-silicide/Si 계면이 생기므로 표면 거칠기(surface roughness)가 매우 커지기 때문에 실용화가 어려웠다.^{5,6,7)}

따라서 본 연구에서는 Si 기판의 반응으로 형성시킨 Ti-silicide에서 일어나는 문제점을 해결하기 위해서 composite TiSi_2 target을 이용해서 Ti-silicide를 형성시키는 방법에 대해서 조사하였다. 하부층인 단결정 Si 기판과 SiO_2 위에서 열처리에 따른 Ti-silicide 형성 반응과 특성에 관해서는 기 발표하였고⁸⁾, 여기에서는 금속 Ti 막과 Si 기판과의 반응으로 Ti-silicide를 형성시키는 방법에서 발생한 dopant의 out-diffusion과 표면 거칠기의 문제점을 개선할 수 있는지의 여부를 집중적으로 연구하였으며, 단결정 Si기판에 n^+ , p^+ 지역을 형성시키기 위해서 Si에 불순물을 주입한 경우와 polycide 구조에서 하부층인 다결정 Si에 불순물을 주입한 경우, Ti-silicide형성 동안에 이들 불순물의 거동과 표면 거칠기에 대해서 살펴보았다.

II. 실험 방법

그림 1에 실험 순서를 도표로 나타내었다. Ti-silicide 박막을 형성하기 위하여 직경 125mm, 비저항 5-25 Ω -cm인 p-type (100) Si 기판을 준비하였다.

먼저 TiSi_2 배선과 단결정 Si 기판의 n^+ , p^+ 지역과의 contact 부위에서 dopant의 거동을 조사하기 위해서 단결정 Si 기판에 As, P, BF_2 를 각각 5×10^{15} ions/cm²의 농도로 주입하였다. 그때의 이온 주입 에너지는 As, P, BF_2 에 대해 각각 40keV, 30keV, 50keV였다. 또한 polycide 구조에서도 하부층인 다결정 Si의 불순물 P의 거동도 함께 보기 위해 열적산화법에 의해 100nm 두께의 산화막을 형성시킨 후, 그 위에 저압 화학 기상 증착법(LPCVD)으로 250nm 두께의 다결정 Si 막을 증착시킨 뒤, 이온 주입 공정으로 P를 주입 농도 5×10^{15} ions/cm²로 주입하였다.

이온 주입 공정시 발생하는 표면 손상을 제거하고 불순물을 활성화시키기 위하여 900°C, 30분간 N_2 분위기에서 열처리하였다. Composite TiSi_2 target을 sputtering하여 150nm의 막을 증착한 후, Ti-silicide의 형성을 위한

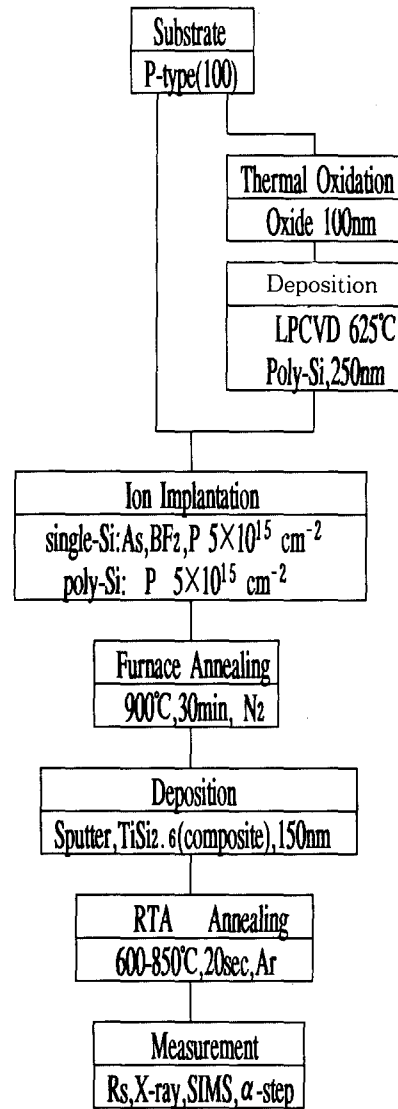


Fig. 1. Flow chart of experiments

열처리하는 RTA로 600°C-850°C 까지 50°C 간격으로 20초간 실시하였다.

이와 같이 준비된 Ti-silicide 시편의 형성 정도를 알아보기 위해서 면저항값은 four-point probe로 측정하였고, RTA 온도에 따른 Ti-silicide의 상전이는 X-선 회절 peak의 분석으로 확인하였으며, SIMS 분석을 하여 단결정 Si 기판과 다결정 Si 내에서의 dopant의 거동을 살펴보았다. 또한, α -step을 사용하여 표면 거칠기를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Ti-silicide의 형성 반응

단결정 Si에 dopant들이 주입된 경우, Ti-silicide의 형성 정도를 살펴보기 위해서 600°C 에서 850°C 까지 20초간 RTA처리하여 그 시편의 면저항값과 증착된 Ti-silicide의 두께로부터 환산한 비저항값을 그림 2와 그림 3에 각각 나타내었다. Dopant의 종류와는 무관

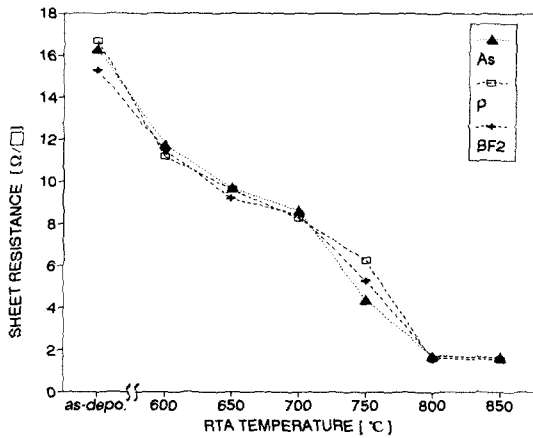


Fig. 2. Values of sheet resistance according to RTA temperature of specimens where $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ of impurities are implanted into single-Si

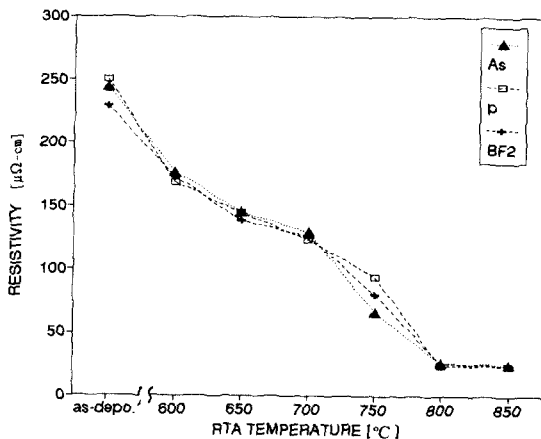


Fig. 3. Values of resistivity according to RTA temperature of specimens where $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ of impurities are implanted into single-Si

하게 RTA 처리 온도가 증가함에 따라서 면저항값이 감소하고 있으며, 800°C에서는 거의 saturation되는 경향을 보여주고 있다. 750°C

부근에서는 60-90 $\mu\Omega$ -cm 정도의 비교적 높은 비저항값을 보여주고 있는 것으로 보아 이 온도 구간에서 C49 구조의 TiSi_2 가 형성되었고⁹⁾, 800°C 이상에서 비저항이 25-27 $\mu\Omega$ -cm 정도인 안정한 C54 TiSi_2 가 형성됨을 알 수 있다.¹⁰⁾

이를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였는데, 그림 4에 X-선 회절 peak를 나타내었다. 단결정 Si 기판에 As, P, BF_2 를 각각 $5 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 주입한 경우 각 RTA온도에 따라 서로 비슷한 형태의 X-선 회절 peak가 관찰되었다. 그림 4에서 as-depo. 상태의 경우는 뚜렷한 X-선 회절 peak가 관찰되지 않았으며 이는 composite target을 sputtering하여 증착된 막이 비정질임을 나타낸다. 600°C에서 RTA처리한 경우, 불안정한 C49 TiSi_2 상의 X-선 회절 peak가 관찰되었고, 750°C까지 계속 C49 TiSi_2 상의 X선 회절 peak가 관찰되었는데, 800°C에서 안정한 C54 TiSi_2 상의 X-선

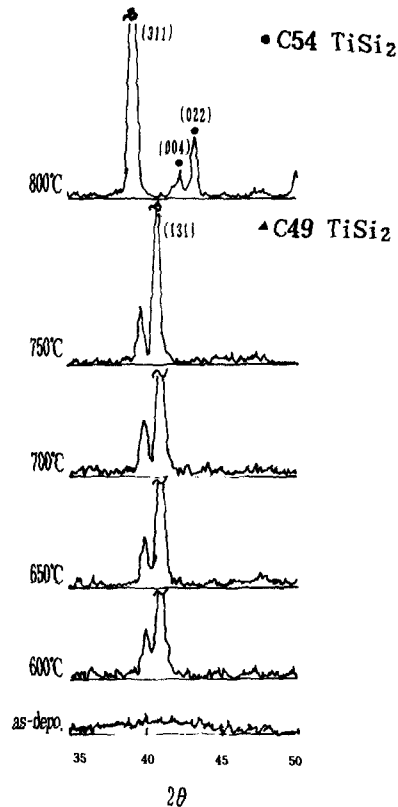


Fig. 4. X-ray diffraction peaks according to RTA temperature of specimens where $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ of As are implanted into single-Si

회절 peak가 뚜렷하게 나타났다.¹¹⁾ 이 결과는 불순물이 주입되지 않은 단결정 Si 기판과 SiO₂층위에 composite TiSi_{2.6} target을 sputtering하여 증착된 막의 Ti-silicide 형성 반응과 거의 유사함을 나타내고⁸⁾, 이는 substrate종류

에 큰 영향을 받지 않는 composite target을 이용한 TiSi₂ 형성 방법의 특성을 보여준 것이다.

2. Dopant의 거동

그림 5와 6은 Ti-silicide 배선이 불순물이

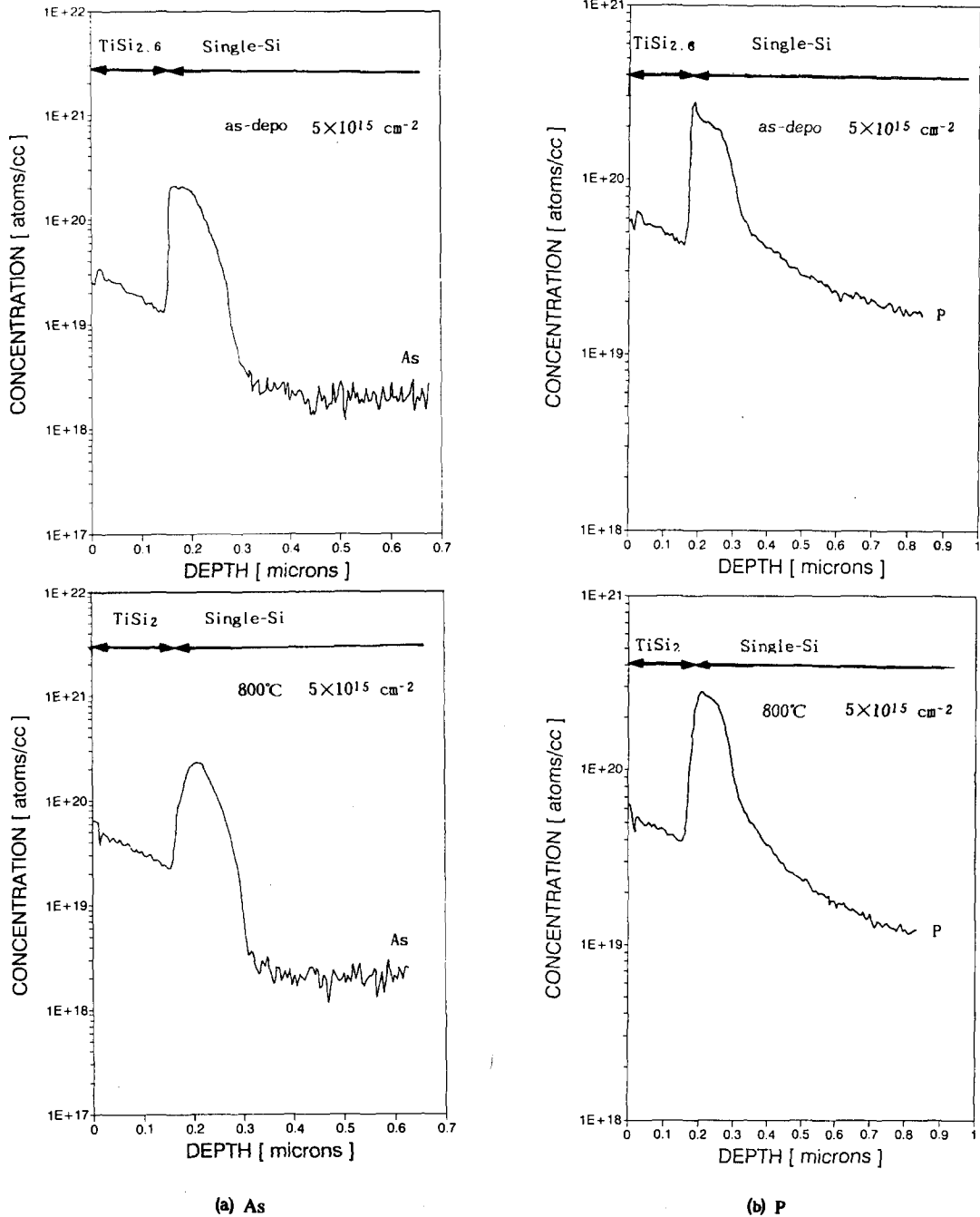


Fig. 5. (a) SIMS profile according to RTA temperature of specimens where $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ of As are implanted into single-Si
 (b) SIMS profile according to RTA temperature of specimens where $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ of P are implanted into single-Si

주입된 단결정 Si와 contact된 경우의 dopant의 거동을 SIMS로 분석한 것이다. 먼저 그림 5는 n⁺영역을 형성하기 위해서 단결정 Si 기판에 As와 P가 각각 5×10¹⁵ ions/cm² 농도로 주입된 후 Ti-silicide의 as depo. 때와 800°C에서 RTA처리 후 TiSi₂가 완전히 형성되었을 때의 dopant의 거동을 보여주고 있다. 단결정 Si 기판에 금속 Ti을 증착시킨 후 열처리시 기판 Si과 증착된 Ti이 반응하도록 하여 Ti-silicide를 형성시킬 경우 기판에 주입된 dopant가 TiSi₂ 층으로 out-diffusion하여 junction을 불안정하게 만드는 결과가 발생하는 것과는 달리⁶⁾, composite target(TiSi_{2.6})으로 Ti-silicide를 형성시킨 경우는 단지 소량의 dopant만 계면을 통하여 빠져나갔을 뿐, As와 P의 Ti-silicide층으로 out-diffusion되는 현상은 거의 볼 수가 없었다.

P⁺영역을 형성시키기 위해서 BF₂를 5×10¹⁵ ions/cm² 주입했을 경우 RTA 온도에 따른 SIMS 분포를 그림 6에 나타내었다. 이 경우에도 TiSi₂의 형성시 dopant의 out-diffusion은 전혀 관찰되지 않음을 보여주고 있다. 따라서 composite target(TiSi_{2.6})을 사용하여 단결정 Si 기판 위에 Ti-silicide를 형성시 junction을 만들기 위해 단결정 Si 기판에 주입된 dopant의 out-diffusion을 방지할 수 있어, Ti-reactive방식으로 Ti-silicide를 형성시키는 것보다 더 안정한 junction을 유지할 수 있었다.

Polycide 형성시 resistance를 낮추기 위해 다결정 Si에 5×10¹⁵ ion/cm²의 농도로 주입된 P의 거동을 보여주는 SIMS 분포를 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)의 700°C에서 RTA처리한 경우, 대부분 주입된 P가 다결정 Si층에 분포하는 양상을 띠었고, 다결정 Si/SiO₂ 계면에서 다결정 Si쪽으로 P농도가 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 P의 편석 계수인 m (equilibrium concentration of impurity in silicon/equilibrium concentration of impurity in SiO₂)이 1이상이기 때문이다¹²⁾. 800°C에서 RTA처리한 경우(그림 7(b))는 700°C에서 RTA 처리한 경우에 비해 Ti-silicide내의 P의 농도가 약간 증가했을 뿐 대부분의 P는 역시 다결정 Si층에 분포하고 있었다. 이로부터 다결정 Si에 P를 주입한 경우도 800°C에서

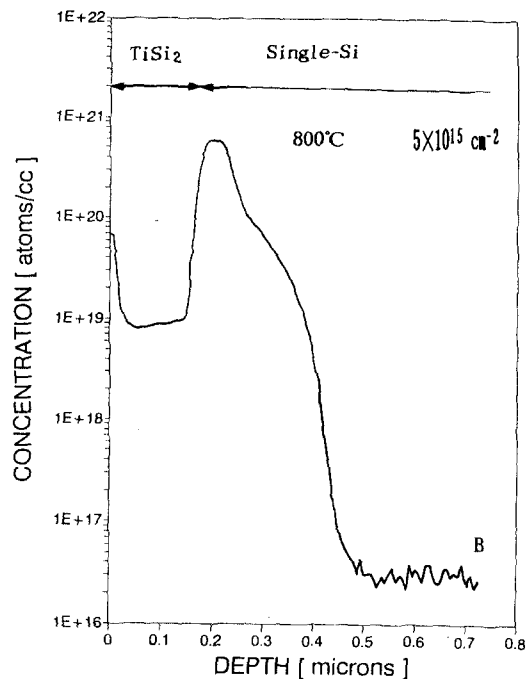
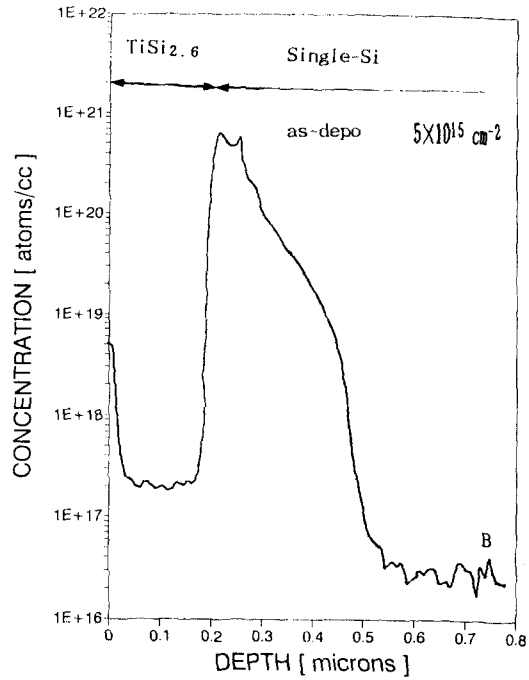


Fig. 6. SIMS profile according to RTA temperature of specimens where 5×10¹⁵cm⁻² of BF₂ are implanted into single-Si

RTA 처리시 metal-reactive 방식으로 Ti-silicide를 형성한 경우와는 달리 P의 out-diffusion은 거의 발생하지 않았다. 이는 composite

target을 사용하여 증착된 막을 열처리할 경우 기판 Si의 소모가 거의 없기 때문이다.

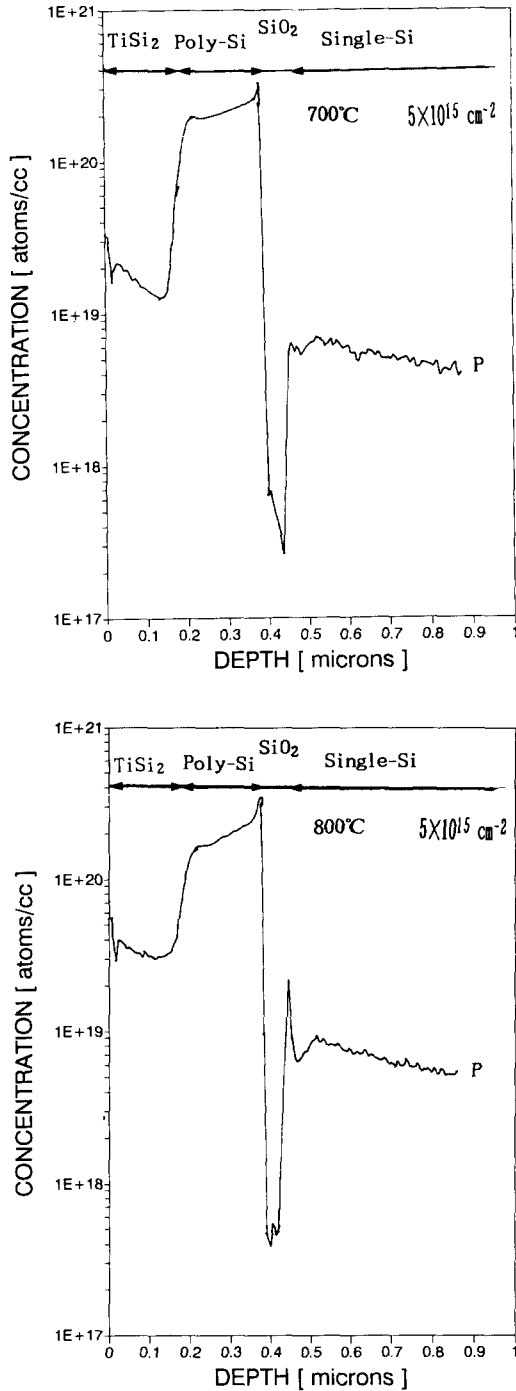


Fig. 7. SIMS profile according to RTA temperature of specimens where $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ of P are implanted into poly-si

3. 표면 거칠기

먼저 단결정 Si기판에 As을 $5 \times 10^{15} \text{ions/cm}^2$ 농도로 주입한 시편의 경우인 그림 8(a)을 보면, RTA 온도에 따른 Ti-silicide의 표면 거칠기는 19-22nm 정도의 값을 가지며, 이는 Ti 급속을 단결정 Si기판에 증착하여 Ti-silicide를 형성시(metal Ti-reactive method)의 표면 거칠기 값인 40-45nm보다 훨씬 낮은 값이다. 또한 다결정 Si에 P를 주입한 경우는 그림 8(b)에서와 같이 16-19nm 정도의 substrate 종류에 차이없이 양호한 표면 거칠기 값을 가지며 이런 정도의 표면 거칠기 값으로 이루어질 때 후속 공정인 사진 식각 공정에 어려움이 없을 것으로 여겨진다.

Composite target으로 증착된 박막에서 Ti-silicide를 형성시키는 경우는 금속 Ti를 Si 기판 위에 증착시켜서 Ti-silicide를 형성시키는 경우와 반응 mechanism에 있어서 기본적인 차이가 있으므로 표면 거칠기가 감소한다. 금속 Ti를 Si기판에 증착시켜 Ti-silicide를 형성시키는 경우는 금속 Ti과 기판 Si의 상호작용은 금속 Ti 쪽으로 Si의 급속한 확산에 의해 생긴다. 이때 Ti/Si계면에서의 불균일한 native oxide의 존재로 SiO₂의 두께가 얇은 곳에서 기판 Si의 확산이 우선적으로 발생하므로 Ti-silicide의 형성이 불균일하며 표면 거칠기도 커지게 되는 것이다⁷⁾. Composite target으로부터 증착된 박막의 경우에는 금속 Ti와 Si가 단범위 내에서 결합되어 있는 상태(short range order)이고 원자 크기의 범위에서 서로 근접해 있다. 열처리시 상호반응은 국부적으로(locally) 일어나며 Si기판에서의 과도한 확산 유동(excessive diffusion current)은 발생하지 않기 때문에 표면 거칠기가 개선된다고 여겨진다.

따라서 이런 composite target을 사용하여 TiSi₂를 형성시키는 방법은 DRAM 공정에서 word line이나 bit line과 같이 polycide 구조의 배선으로 적용하는 경우에는 기존의 Ti metal reactive 방식보다 더욱 유리할 것으로 믿어진다.

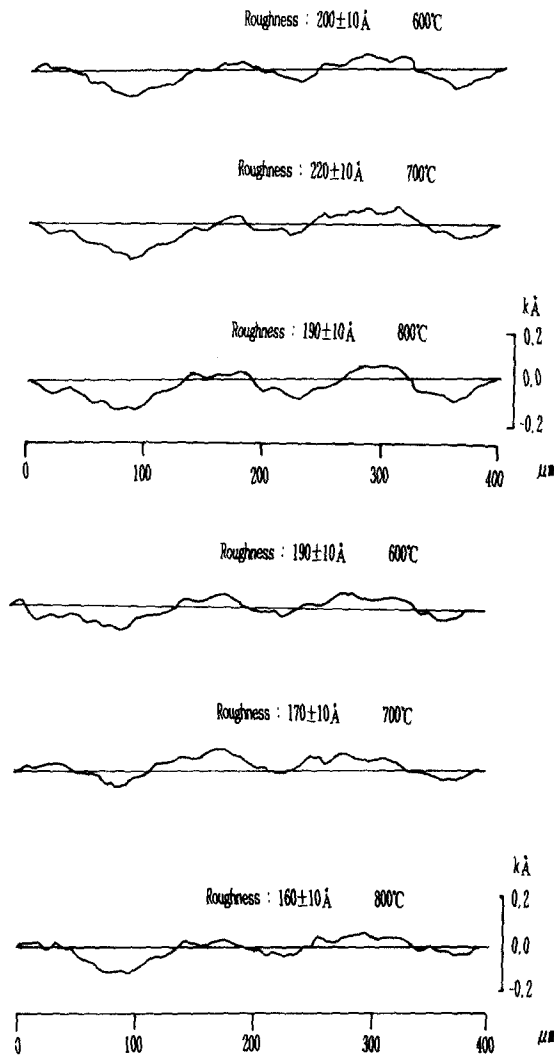


Fig. 8. (a) Surface roughness according to RTA temperature of specimens where $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ of As are implanted into single-Si
(b) Surface roughness according to RTA temperature of specimens where $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ of P are implanted into single-Si

IV. 결 론

1. Composite target(TiSi_2)을 사용하여 Ti-silicide형성시 단결정 Si기판에 dopant를 주입한 경우 그 형성 온도는 800°C 였다.
2. SIMS분포로 기판 dopant의 거동을 관찰할 수 있었으며, 단결정 Si 기판과 다결정 Si에 dopant를 주입한 경우 RTA처리시 주입된 불순물은 TiSi_2/Si 계면 근방에 pile-

up되어 있었고, dopant의 out-diffusion은 거의 발생하지 않았다.

3. Composite target을 사용하여 Ti-silicide형성시 16-22nm 정도의 표면 거칠기 값을 가지며, 이는 metal-reactive방식으로 Ti-silicide를 형성시켰을 때의 40-45nm 보다 훨씬 양호한 값이다.

V. 참 고 문 헌

1. S. Wolf, *SILICON PROCESSING FOR THE VLSI ERA*, Vol.2 : Process Integration, Lattice Press, California, U.S.A. (1990), p.1.
2. R. A. Levy, *MICROELECTRONIC MATERIALS AND PROCESSES*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands(1989), p. 410.
3. S. P. Murarka, D. B. Fraser, A. K. Sinha and H. J. Levinstein, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-27, 1409(1980).
4. C. Y. Ting, S. S. Iyer, C. M. Osburns, G. J. Hu and A. M. Schweighart, *J. Electrochem.Soc. Abs.*, 82, 254(1982).
5. Jun Amano, P. Merchant and Tim Koch, *Appl. Phys. Lett.*, 44(8), 744(1984).
6. 백수현, "ULSI용 Titanium-based Process에 관한 연구", 산학 과제 1차 년도 최종 보고서, 삼성 전자 반도체 연구소 (1991).
7. D. Pramanik, A. N. Saxena, O. K. Wu, G. G. Peterson and M. Tanielian, *J. Vac. Sci. Technol.B* 2(4), 774(1984).
8. 최진석, 백수현, "Composite Target을 사용한 Ti-silicide형성에 관한 연구 [1]", 한국 재료 학회 논문지, 제1권, 제3호, 1991년 10월.
9. Robert Beyers and Robert Sinclari, *J. Appl. Phys.*, 57(12), 5240(1985).
10. H. J. W. Vah Houtum, I. J. M. M. Raaijmakers and T. J. M. Menting, *J. Appl. Phys.*, 61(8), 3116(1987).
11. T. C. Chou, C. Y. Wong and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, 62(6), 2275(1987).
12. Andrew S. Grove, *PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SEMICONDUCTOR DEVICES*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. (1967), p.70.