

## PVD 방법에 의한 TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayer 형성

최치규 · 강민성 · 김덕수\* · 이광만\*\* · 황찬용\*\*\* · 서경수\*\*\*\* · 이정용\*\*\*\*\* · 김진호\*\*\*\*\*

제주대학교 물리학과, \*화학과, \*\*전자공학과

\*\*\*한국표준과학원 소재특성평가센터부, \*\*\*\*한국전자통신연구원 반도체연구단

\*\*\*\*\*한국과학기술원 전자재료공학과, \*\*\*\*\*경상대학교 물리학과

### Formation of TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayer by PVD method

Chi Kyu Choi, Min Sung Kang, Duk Soo Kim\*, Kwang Man Lee\*\*, Chan-Yong Hwang\*\*\*,

Kyung-Soo Suh\*\*\*\*, Jeong Yong Lee\*\*\*\*\*, and Kun Ho Kim\*\*\*\*\*

Department of Physics, \*Chemistry, \*\*Electronic Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756

\*\*\*Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standard and Science, Daejeon, 305-600

\*\*\*\*Semiconductor Technology Division, Electros and Telecommunication Research Institute, Daejeon 305-600

\*\*\*\*\*Department of Electronic Materials Science, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701

\*\*\*\*\*Department of Physics, Gyeongsang National University, Chinju 660-701

(1998년 10월 12일 받음, 1998년 11월 5일 최종수정본 받음)

**초 록** Si 기판을 실온과 600°C로 유지하면서 동시 증착 방법으로 (Ti+2Si)를 증착한 후 N<sub>2</sub> 분위기에서 Ti를 증발시켜 TiN(300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å)/Si(100) 구조의 시료를 제작한 다음 초고진공에서 *in-situ*로 열처리하여 양질의 TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayer를 형성하였다. 열처리 온도가 700°C 이상에서 (111) texture 구조를 가지면서 화학 양론적으로 Ti<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>인 박막과 C54-TiSi<sub>2</sub> 박막이 형성되었다. TiN/C54-TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조의 계면은 응집 현상이 없이 평활하였으며, C54-TiSi<sub>2</sub> 상은 에피택셜 성장되었다. TiN/TiSi<sub>2</sub>-이중구조막의 면저항은 열처리 온도에 따라 감소하였으며, 700°C 이상의 열처리 온도에서는 면저항 값이 2.5 Ω/□였다.

**Abstract** High quality TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayers were formed on the Si(100) substrate at room temperature and at 600°C first by coevaporation of stoichiometric Si and Ti(Si : Ti = 2 : 1) followed by Ti reactive deposition in N<sub>2</sub> gas ambient, and *in situ* annealing in ultrahigh vacuum. Stoichiometric Ti<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> films with (111) texture and C54-TiSi<sub>2</sub> films were grown by annealing at temperatures above 700°C. TiN/C54-TiSi<sub>2</sub>/Si(100) interface was clear and flat without agglomeration, and C54-TiSi<sub>2</sub> film was epitaxially grown. The sheet resistance of the TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayer decreased as the annealing temperature increased and about 2.5 Ω/cm<sup>2</sup> was obtained from the sample annealed over 700°C.

### 1. 서 론

금속성 실리사이드 중에서 TiSi<sub>2</sub>는 열적으로나 화학적으로 안정하며 그들이 갖는 낮은 비저항 때문에 회로간의 연결 물질, 오염성 접촉(Ohmic contact) 및 게이트(gate) 전극등 VLSI(very large scale integration) 소자 제조에 이용 가능한 물질로 많이 연구되고 있다.<sup>1~3)</sup> TiSi<sub>2</sub>는 저심 직방정계(C49 type,  $a_0 = 0.362\text{nm}$ ,  $b_0 = 1.376\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.853\text{nm}$ )와 사방정계(C54-TiSi<sub>2</sub>)의 2가지의 결정구조를 갖고 있으며, C49-TiSi<sub>2</sub>는 불안정한 상으로 저온(≤ 700°C)에서 형성되고, 고온에서는 보다 안정한 C54-TiSi<sub>2</sub>로 전이된다.

TiSi<sub>2</sub>가 결정학적으로 단결정 Si 기판 위에 에피택셜 성장이 가능함이 보고된 이후 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>4~6)</sup> 본 연구자와 Nemanich 등은 Ti/Si 계면 반응에서 증착된 Ti를 200 Å 정도 증착하고 750°C로 열처리할 때 C54-TiSi<sub>2</sub> 상이 에피택셜 성장됨을 보였으나 TiSi<sub>2</sub> 박막의 응집현상으

로 평활한 계면이 형성되지 못함을 보고하였다.<sup>7~9)</sup> 이와 같이 TiSi<sub>2</sub> 박막이 낮은 저항과 화학적으로 안정한 상을 이루는 장점에도 불구하고 고온 공정에서 응집 현상에 의한 게이트 배선의 저항 증가와 열적 불안정에 문제점이 야기되어 장차 ULSI(ultra large scale integration) 소자에 적용하는데 있어서 그 한계성이 지적되고 있다.<sup>10)</sup> 이러한 응집 현상 제어와 균일한 TiSi<sub>2</sub> 박막을 얻기 위해 TiSi<sub>2</sub> 박막 위에 PE-SiN 또는 TiN을 증착시켜 TiSi<sub>2</sub> 박막의 응집 현상 또는 표면 및 계면 에너지를 최소화시켜 균일한 TiSi<sub>2</sub> 박막을 얻고자 많은 연구자가 시도를 하고 있다.<sup>11~13)</sup> TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer는 25 μΩ·cm의 낮은 비저항을 갖고 있을 뿐 만 아니라 사방정계(orthorhombic) 구조를 갖는 열화학적으로 안정한 물질이며, 산화막이나 실리콘 기판과 접착력이 우수하고 아울러 실리콘 기판에 대한 ohmic 특성이 우수하므로 ohmic layer로서 사용이 기대되고 있다. TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer을 형성하는 방법으로는 열증발법, 반응성 스퍼터링법 등의 물리증착법(PVD)과 저압 화학기상증착법(CVD)

등이 있다.<sup>11,14,15</sup> CVD방법에 의하여 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer는 step coverage는 우수하나 TiCl<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>와 SiH<sub>4</sub> 등의 precursor를 사용하는 경우에는 고온 형성과정에서 기판의 stress와 박막내부에 TiNCl, NH<sub>4</sub>Cl 등의 입자가 생성된다.<sup>16</sup> 그러나 반응성 스퍼터링법, e-beam 법 등에 의하여 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer는 step coverage는 우수하지 않으나 화학양론비, 결정화 및 박막의 전기적 특성이 우수하다.<sup>11,13</sup>

따라서 본 연구에서는 전극접촉에서의 전기적 특성과 barrier 특성을 개선시키기 위한 방안으로써, TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막을 형성하는데 있어서 먼저 TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조는 Ti와 Si를 동시 증착에 의하여 형성시키고, TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조는 형성된 TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조를 N<sub>2</sub>-가스 분위기에서 Ti 원자를 증착시켜 제작하였다. 여기서의 모든 공정은 *in situ*의 단일공정으로 수행하였다. 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막에서 TiN과 Ti-실리사이드의 상전이는 XRD(X-ray diffraction)로 조사하였고, 층구조와 조성비 등은 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)와 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였다. TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 계면상태, 응집현상과 격자정합성 등은 HRTEM(high resolution transmission electron microscopy)으로 조사하였고, 4 point probe로 전기적 특성을 고찰하여 초고집적 반도체소자의 전극물질 응용에 대한 contact barrier layer로서의 적용 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험 및 방법

TiN/TiSi<sub>2</sub> 구조 형성은 Ti, Si와 N의 조성, 열처리 온도와 시간 및 방법, 기판의 온도와 결정 방향, 기판의 청정도 등의 조건에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 양질의 TiN/TiSi<sub>2</sub> 구조를 형성하기 위하여 먼저 비저항이 5~10 Ωcm인 p-형 Si(100)의 5" 웨이퍼를 표준적인 방법으로 세척하여 초고진공 챔버에 장착한 후 텅스텐 할로겐 램프로 약 800°C에서 20분간 가열하여 깨끗한 Si(100)-2×1 표면 구조를 만들었으며, 이 구조는 RHEED 회절상으로 확인하였다. 이와 같이 준비된 Si(100)-2×1 기판 위에 먼저 Ti-실리사이드를 형성하기 위하여 Ti와 Si를 동시 증착하였다. Ti(99.99%)는 e-beam으로, 그리고 Si(99.9999%)는 BN(boron nitride) 도가니에 담아 저항 가열법으로 증발시켰으며 Ti와 Si의 조성비(Ti:Si=1:2)는 전류 조절 방식으로 제어하였다. 증착율은 0.1 Å/sec으로 하였으며, 동시증착에 따른 Ti/Si의 조성비율은 설정한 조성에서 약 ±5% 이하의 오차를 보였으며, 이는 XPS를 이용한 깊이 조성분석에서 확인하였다.

TiN/TiSi<sub>2</sub> 구조는 (Ti+2Si, 300 Å)/Si(100) 구조의 시료에 N<sub>2</sub> 가스 분위기에서 Ti를 증발시켜 TiN(300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å)/Si(100)로 형성한 후 600°C에서 800°C까지 *in-situ*로 20분 동안 열처리하여 형성하였다. TiN과 Ti-실리사이드 박막형성에 있어서 기판의 온도는 실온과 600°C로 하였다. 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조에 대

한 TiN과 Ti-실리사이드의 상전이 현상 및 형성조건을 조사하기 위하여 박막 측정용 XRD(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하였다. TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조의 깊이에 따른 조성비, 두께 및 초기 계면 반응 형태 등을 RBS(General Ionex, MODEL 4175)와 XPS(VG Scientific, X-ray source: MgK<sub>α</sub>)로 분석하였다. RBS 분석에 있어서 입사 'He<sup>-</sup> 이온의 에너지는 2 MeV이고 시료에 입사되는 선량은 150 μC이다. TiN 박막내의 Ti와 N의 조성을 결정하기 위하여 RUMP 프로그램으로 simulation을 하였다. 특히 경원소인 N의 조성을 추정하는데 있어서는 중요한 변수인 'He<sup>+</sup> 이온에 대한 N 원자의 kinematic 인자 K값과 질량 M이다. 따라서 본실험에서는 K<sub>N</sub>=0.3108과 M<sub>N</sub>=14.007로 하여 simulation을 하였다. XPS 분석에서 X-선원은 250 W의 MgK<sub>α</sub>(1253.6eV)이며, survey 스펙트럼과 검출 원소에 대한 narrow scan 스펙트럼은 100 eV와 20 eV의 pass 에너지를 사용하여 얻었고, 깊이에 따른 조성 원소 분석은 3 keV Ar<sup>+</sup> 이온으로 시편의 표면을 식각하면서 분석을 수행하였으며, 식각율은 30 Å/min였다. 계면과 격자상은 HRTEM(JEOL, JEM 2000EXII)으로 조사하였고, 사용한 TEM의 필라멘트는 LaB<sub>6</sub>이고, 200 keV에서 동작되며, 점 분해능은 0.21nm이다. 열처리 조건에 따른 면저항은 4 point probe로 측정하였다.

## 3. 결과 및 논의

TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조의 형성조건에 따른 결정구조와 상전이는 X-선 회절스펙트럼으로 조사하였다. TiN과 Ti-실리사이드는 다양한 상을 가지는데 반응 조건과 열처리 온도와 시간은 상의 결정과 전이에 가장 중요한 변수들이다. TiSi<sub>2</sub> 상은 Ti-실리사이드의 최종상으로 Ti와 Si를 동시 증착 방법으로 하는 경우에는 열처리 온도 500°C에서 750°C 사이에서 형성되고, TiN 상은 600°C 이상의 열처리 온도에서 가장 안정한 결정막이 형성된다.<sup>17,18</sup> 그림 1은 실온에서 형성된 TiN(300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å)/Si(100)로 형성된 구조의 시료를 600°C에서 800°C까지 *in-situ* 열처리한 시료의 XRD 스펙트럼이다. 실온에서 증착된 시료(그림 1-a 참조)에서는 2θ가 36.6°, 42.4°와 78.2°에서 TiN의 상으로서 (111), (200)과 (222) 면으로 나타났고, Ti-실리사이드 상은 관측되지 않았다. 이들 상은 열처리한 모든 시료에서도 동일하게 나타났다. 열처리 온도가 증가할수록 피이크의 강도는 증가하였으며, 열처리 온도가 700°C 이상에서는 비슷하였으나, 2θ가 62.9°에서 새로운 TiN의 (220) 면에 대한 피이크가 나타났다. 실온과 600°C로 열처리한 시료에서도 약한 강도를 갖는 피이크가 관측되었다. 실온에서 증착된 시료에서 (111), (200)와 (222) 면의 피이크가 나타난 것으로 보아 TiN 박막은 실온에서도 다결정질로 형성됨을 알 수 있었다. 이것은 TiN 박막은 Ti matrix 내에서 N 원자와 반응으로 형성되고, 조성비와 결정면 방향은 반응가스인 N의 체적비에 의존된다.<sup>13</sup> 그리고 TiN 상의 (111) 면 피이크가 기판의 온도가 증가할수록 높은 강도를 갖는 것은 안정한 구조로 형성되는 것을 의미

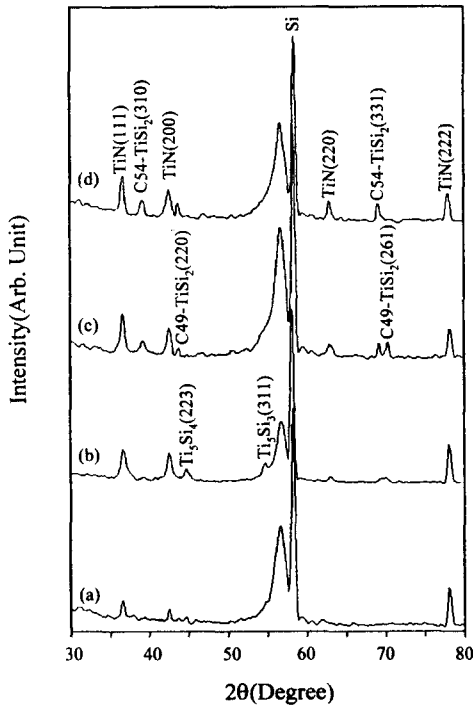


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of the (TiN, 300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å) samples deposited on Si(100) substrate at room temperature: (a) as-deposited, and after *in situ* annealing at (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C in UHV.

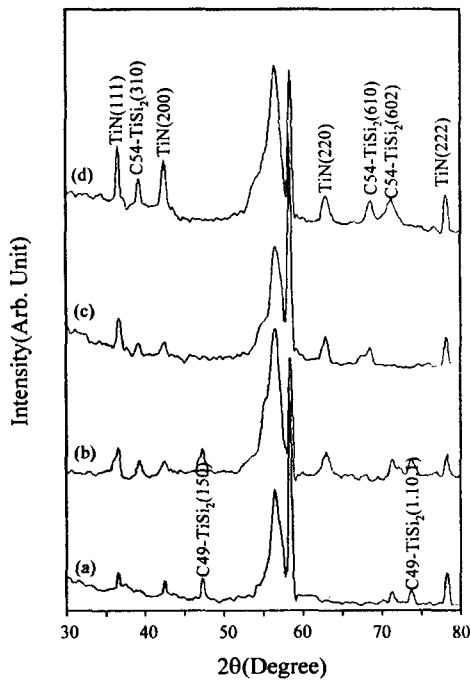


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of the (TiN, 300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å) samples deposited on Si(100) substrate at 600°C of the substrate temperature: (a) as-deposited, and after *in situ* annealing at (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C in UHV.

한다.<sup>19)</sup> 따라서 그림 1의 결과에서 기판의 온도가 700°C 이상에서는 강도의 변화가 없는 것으로 보아 N<sub>2</sub> 가스 분위기에서 Ti 증착에 의한 TiN 박막형성에 있어서 기판의 온도가 700°C 일 때 가장 안정한 박막을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조에서 (Ti+2Si) 층은 열처리 온도가 증가함에 따라 다양한 Ti-실리사이드 상이 나타났다. 실온에서는 Ti-실리사이드 상이 관측되지 않았으나 600°C로 열처리한 시료에서는 2θ가 44.6°와 54.5°에서 나타난 피크는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>(223)과 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(311)으로 나타났다. 그러나 700°C로 열처리한 시료(그림 1-c 참조)에서는 이들 상은 관측되지 않았고, 2θ가 39.1°, 43.6°, 69.1° 그리고 70.3°에서 나타난 피크는 C54-TiSi<sub>2</sub>(311), C49-TiSi<sub>2</sub>(220), C54-TiSi<sub>2</sub>(331) 그리고 C49-TiSi<sub>2</sub>(261)으로 나타났다. 800°C로 열처리한 경우에서는 C49-TiSi<sub>2</sub>(220)의 상은 관측되지 않았고 C54-TiSi<sub>2</sub> 상만 나타났다. 일반적으로 Ti와 Si를 동시 증착할 경우에는 600°C로 열처리 온도에서 C49 구조에서 C54 구조로 상전이 일어나고, 700°C 이상의 온도에서는 최종상 C54-TiSi<sub>2</sub>로 형성된다.<sup>17)</sup> 그러나 그림 1의 결과에서 700°C로 열처리한 시료에서 C49와 C54 구조가 공존하는 것으로 보아 TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조에서는 700°C가 C49 구조에서 C54 구조로 상전이 하는 열처리 온도로 생각된다.

그림 2는 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 TiN(300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å)/Si(100)로 형성된 구조의 시료를 600°C에서 800°C까지 *in-situ* 열처리한 시료의 XRD 스펙트럼이다. TiN 상은 그림 1의 결과와 동일하게 나타났고, 800°C로 열처리했을 때에는 (111)과 (200)면에 대한 피크의 강도는 증가하였으며, 열처리에 따른 상전이 현상은 나타나지 않았다. 열처리하지 않은 시료(그림 2-a 참조)에서 (Ti+2Si) 증착층은 2θ가 47.3°, 71.3°와 78.2°에서 나타난 피크는 C49-TiSi<sub>2</sub>(150), C54-TiSi<sub>2</sub>(602)와 C49-TiSi<sub>2</sub>(1.10.1)으로 나타났다. 600°C로 열처리한 시료에서는 이들 상 외에 2θ가 39.3°에서 C54-TiSi<sub>2</sub>(310)의 새로운 피크가 나타났다. 그러나 700°C와 800°C로 열처리한 시료에서는 C54-TiSi<sub>2</sub> 상의 (310), (610)과 (602)면만 관측되었다. 이 증착 조건에서는 C49 구조에서 C54 구조로 전이되는 열처리 온도가 600°C임을 알 수 있고, 열처리하지 않은 시료에서 TiSi<sub>2</sub> 상만 나타난 것은 그림 1-a와 다른 결과로서 기판의 조건에 따라 선택적으로 Ti-실리사이드 상이 형성되는 것으로 볼 수 있다. Bayer와 Sinclair<sup>20)</sup> 그리고 Houtum 등<sup>21)</sup>은 Ti-실리사이드 상 형성은 기판의 표면 상태, 결정 입자의 크기 그리고 증착 조건에 따라 저온에서도 선택적인 상이 형성됨을 보고하였다. 이들의 결과와 비교하여 볼 때 그림 2-(a)의 시료는 기판 온도를 600°C로 유지하면서 Ti를 증착되기 때문에 상전이 없이 증착 초기부터 국부적으로 핵형성에 의하여 TiSi<sub>2</sub> 상으로 형성되었을 알 수 있다. 이상의 XRD 결과로부터 기판을 600°C로 가열하면서 증착하는 것이 양질의 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조를 형성할 수 있고, 또 형성된 박막은 모두 다결정질로 증착되었음을 알 수 있다.

그림 3은 그림 1에 대한 시료의 RBS 스펙트럼으로부터 열처리 온도에 따라 Ti와 N의 원소성분비와 TiSi 층의 두께변화를 나타낸 것이다. RBS 스펙트럼으로부터 Si<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>나 Ti<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>와 같은 물질에서 경원소인 O나 N의 조성 결정

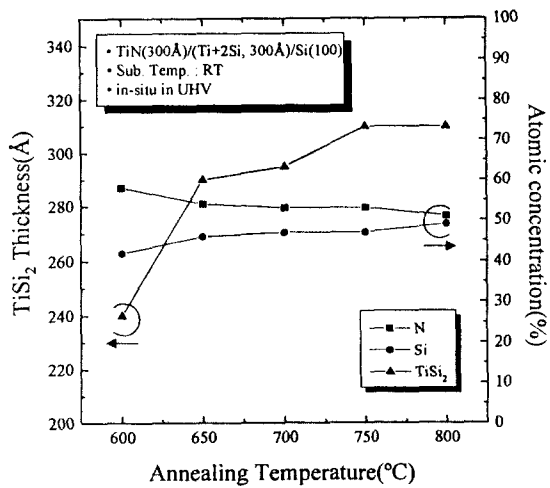


Fig. 3. Atomic concentration of Ti and N, and TiSi<sub>2</sub> thickness as a function of annealing temperature from 600°C to 800°C in UHV for the (TiN, 300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å) samples deposited on Si(100) substrate at room temperature.

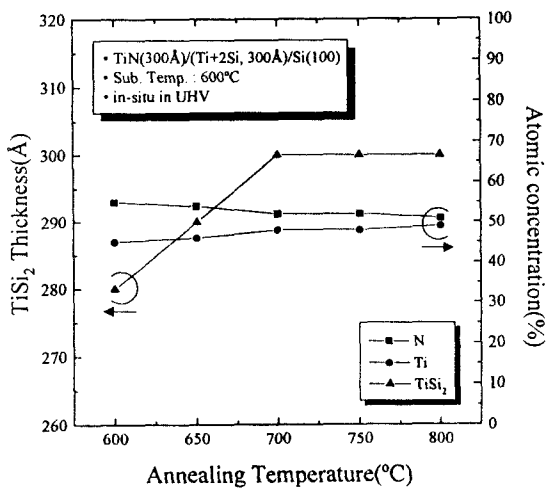


Fig. 4. Atomic concentration of Ti and N, and TiSi<sub>2</sub> thickness as a function of annealing temperature from 600°C to 800°C in UHV for the (TiN, 300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å) samples deposited on Si(100) substrate at 600°C.

은 중원소와 경원소에 대한 He 이온의 저지능 (stopping cross section) 을 개별 원자의 저지능으로 계산하는 경우와 분자의 유효 저지능으로 계산하느냐에 따라 다소 차이가 있다. 여기서는 Bragg의 linear additivity rule<sup>22)</sup>에 따라 Ti, N<sub>1-x</sub>분자를 Ti와 N 원자의 혼합물로 보고 유효 저지능을 산출하여 RUMP 프로그램의 parameter로 하였다. 실온에서 형성된 TiN 박막의 N/Ti는 1.4였으나 열처리 온도가 증가할수록 감소되었으며, 700°C에서는 N/Ti는 1.1(±0.05)에서 거의 균일한 화학 당량비의 TiN 박막이 형성되었다. 이 값은 Ti-N의 이원소 상도에서 N-과다 영역에 해당됨을 알 수 있다. 그러나 기판의 온도가 800°C에서는 N/Ti의 조성비가 거의 1이었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 N의 원소가 약간 감소한 것은 RBS 분석으로부터 정확히 알 수 없으나 TiN 박막의 결정화 혹은 초기에 형성된 TiN 박막의 표면에 도달한 질화종이 기판온도에 의해 TiN/Ti

Si<sub>2</sub> 계면으로 확산에 의한 것으로 생각된다.<sup>23)</sup> TiN 박막의 N/Ti 성분비는 형성 방법, 기판 온도 및 증착 압력에 따라 다르게 나타난다. Hedge 등<sup>24)</sup>은 LPCVD 방법에 의하여 형성된 TiN 박막의 경우에서 기판 온도에 관계없이 증착 압력이 약 155 mTorr일 때 기판의 온도를 400°C에서 650°C로 변화시켜 주어도 N/Ti의 성분비가 1.15±0.05로 균일한 화학 당량비를 갖는 것으로 보고하였다. 그러나 Yokoyama 등<sup>25)</sup>은 기판의 온도가 500°C 이하에서 N/Ti의 조성비가 1.02로 N-과다형 TiN 박막이 형성되고, 500°C와 650°C에서는 N/Ti의 조성비가 거의 1로 됨을 보고하였다. 따라서 700°C 이상 열처리한 경우에는 이들의 결과와 비슷함을 알 수 있다. TiN 박막의 두께는 열처리에 관계없이 약 280 Å으로 증착시 측정된 두께보다 낮게 분석되었다. 열처리하지 않은 시료에서 (Ti+2Si) 층의 두께는 증착시 측정된 두께와 비슷한 약 300 Å이었으나 열처리 온도가 600°C에서의 TiSi<sub>2</sub> 박막의 두께는 약 240 Å이었고, 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 두께는 증가되었으나 750°C 이상의 온도에서는 약 310 Å으로 일정하였다. 이것은 RBS 스펙트럼에서 600°C로 열처리한 시료의 경우 (Ti+2Si)/Si 계면에서 300 Å의 두께 내에 약 80%의 체적으로 TiSi<sub>2</sub>가 균일하게 형성되었으며, 표면 쪽으로는 미반응한 (Ti+2Si) 층 두께 내에 약 60%의 체적으로 Ti-과다형 실리사이드가 형성되어 있는 것으로 분석되었고, 열처리 온도가 증가함에 따라 미반응 층의 두께가 감소되면서 TiSi<sub>2</sub> 층의 두께가 증가하는 것으로 나타났었다. 이상의 결과로 보아 실온에서 TiN(300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å)/Si(100)로 형성된 구조의 시료는 800°C로 열처리할 경우 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

그림 4는 그림 2의 시료에 대한 RBS 스펙트럼으로부터 얻은 Ti와 N의 원소성분비와 Ti-실리사이드 층의 두께 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 600°C에서 형성된 TiN 박막의 N/Ti는 1.22이었으나 열처리 온도가 증가함에 따라 N의 농도가 감소하였다. 열처리 온도가 700°C와 750°C에서는 N/Ti가 1.08로 나타났으며, 열처리온도가 800°C와 850°C에서는 거의 1로 나타났다. 이것은 그림 3의 결과와 비슷하였고, TiN 박막의 조성은 N<sub>2</sub>-가스의 체적비가 약 20% 일 때 N:Ti = 50:50으로 형성되거나 낮은 열처리 온도에서는 질화율이 실리사이드화율 보다 높고, 고온 열처리 경우는 TiN 결정격자에서 Ti와 N 원자의 빈자리가 생기는 것으로 생각된다.<sup>13)</sup> TiN 박막의 두께는 열처리에 관계없이 약 310 Å으로 일정하였다. 그림 3의 결과보다 TiN 박막의 두께보다 약간 증가한 것은 기판의 온도에 의하여 이미 형성된 TiN 박막의 표면에 도달한 질화종 (nitriding species)이 TiN 박막내부로 확산하여 TiN/(Ti+2Si) 계면에서 미반응된 Ti와 반응하여 TiN 박막의 두께가 증가한 것으로 생각된다.<sup>23)</sup> 형성된 TiSi<sub>2</sub> 층의 두께는 열처리 온도가 600°C에서는 약 280 Å이었고, 열처리 온도가 증가함에 따라 약간 증가하는 현상을 보였으나 700°C부터 두께가 약 300 Å으로 거의 일정하였다. 이것은 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 (Ti+2Si)로 증착할 경우

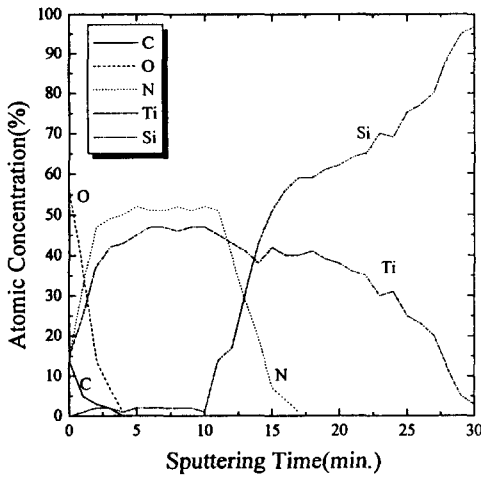


Fig. 5. XPS depth profile of the (TiN, 300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å) sample deposited on Si(100) substrate at room temperature.

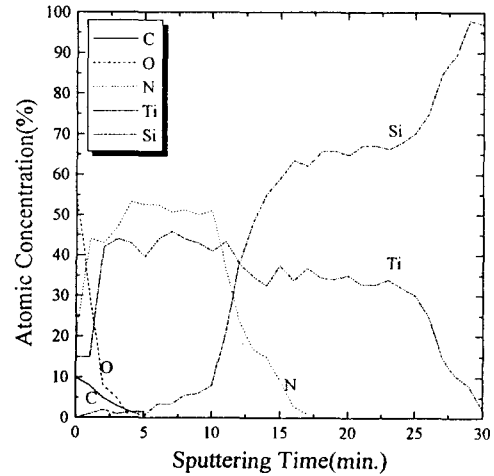


Fig. 7. XPS depth profile of the annealed (TiN, 300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å) sample at 700°C for 20 min deposited on Si(100) substrate at 600°C.

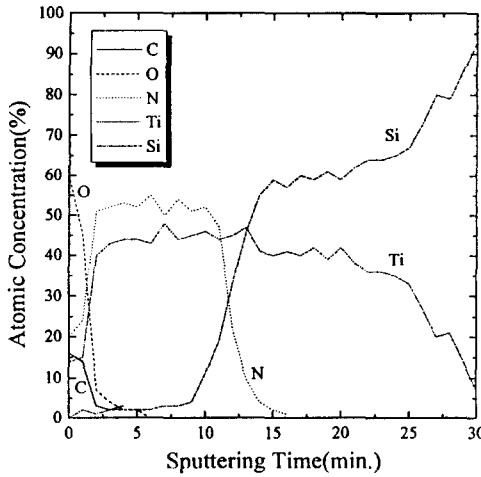


Fig. 6. XPS depth profile of the (TiN, 300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å) sample deposited on Si(100) substrate at 600°C.

먼저 Ti-실리사이드가 형성되고, 700°C 열처리 온도에서 상전이가 끝나고 증착된 막이 모두 TiSi<sub>2</sub>로 형성되었기 때문에 두께 변화가 없는 것으로 생각된다.

그림 5는 기판의 온도를 실온으로 유지하면서 형성된 TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조의 시료를 XPS로 깊이에 따른 조성비를 나타낸 것이다. O와 C 원소는 표면에서 약 80 Å 정도까지 흡착되어 있으나 4분 동안 Ar 이온 스퍼터링한 후에는 O와 C는 나타나지 않았다. 이것은 시료가 공기 중에 노출되었을 때 시료 표면에 오염된 것으로 생각된다. TiN 층에서 Ti와 N의 원자농도는 약 Ti : N = 44 : 50로서 Ti<sub>0.44</sub>N<sub>0.50</sub>의 박막이 형성되었고, 두께는 약 250 Å 정도로 형성되어 있으며, TiN/(Ti+2Si) 계면에서는 약간의 Si 원자가 TiN 박막 내부로 확산되어 있음을 알 수 있으며, 또한 N 원자도 (Ti+2Si)층 내부로 확산되어 있음을 볼 수 있다. 이와 같이 TiN/(Ti+2Si) 계면에서 intermixing된 두께는 약 80 Å 정도 였다. (Ti+2Si) 층에서 Si/Ti의 비는 약 1.5에서 1.9이고, 그 두께는 약 250 Å 정도된다. 이 스펙트럼에서 증착된 (Ti+2Si) 층이 Ti-실리사이드 층으

로 형성된 것으로 볼 수 없다. 왜냐하면 그림 1의 XRD 결과에서 Ti-실리사이드 결정상이 관측되지 않았다.

그림 6는 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 형성된 TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조의 시료를 XPS로 깊이에 따른 조성비를 나타낸 것이다. 표면과 계면상태는 그림 5와 비슷하였고, 5분 동안 Ar 이온 스퍼터링한 후에는 O와 C는 나타나지 않았다. TiN 층에서 Ti와 N의 원자농도는 약 Ti : N = 43 : 52로서 Ti<sub>0.43</sub>N<sub>0.52</sub>의 박막이 형성되었고, 두께는 약 240 Å 정도로 형성되어 있으며, TiN/TiSi<sub>2</sub> 계면에서는 약간의 Si 원자가 TiN 박막 내부로 확산되어 있음을 알 수 있으며, 또한 N 원자도 TiSi<sub>2</sub>층 내부로 확산되어 있음을 볼 수 있다. 이와 같이 TiN/TiSi<sub>2</sub> 계면에서 intermixing된 두께는 약 100 Å 정도 였다. TiSi<sub>2</sub> 층은 그 조성비가 약 Ti : Si = 1 : 1.7로서 그 두께는 270 Å 정도 된다. 그림 5의 결과와 비교하면 증착된 (Ti+2Si) 층은 모두 TiSi<sub>2</sub>로 형성되었음을 알 수 있다. 이 시료의 두께가 증착된 박막의 두께 보다 약간의 오차가 있는 것은 스퍼터링에 의한 damage 현상과 조성비를 알 수 없는 intermixing된 계면에 의한 것으로 생각된다.

그림 7은 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 형성된 TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조의 시료를 700°C로 열처리한 시료의 XPS 깊이 조성을 나타낸 것이다. TiN/TiSi<sub>2</sub>의 계면 상태는 그림 6과 비슷하나 intermixing된 계면의 두께는 약 100 Å 정도이며, N 원자가 TiSi<sub>2</sub>층내부로 확산됨을 보여주고 있고, 또한 Si 원자도 TiN 층으로 확산되어 있다. TiN 층에서 Ti와 N의 조성비는 약 Ti : N = 44 : 50로서 Ti<sub>0.44</sub>N<sub>0.50</sub>의 박막으로 형성되어 있고, 두께는 약 280 Å로 형성되어 있다. TiSi<sub>2</sub> 층의 조성비는 약 Ti : Si = 1 : 2로 형성되었으며, 그 두께는 약 300 Å 정도로 나타났다. 열처리하지 않은 그림 6의 시료와 비교하여 볼 때 이 시료의 TiSi<sub>2</sub> 층은 균일한 조성비와 두께로 결정화된 것으로 나타났다. 이 결과에서 조성비와 두께가 RBS 측정 결과와 약간 차이가 난 것은 스퍼터링 결과 이온 damage에 의



Fig. 8. Cross-section TEM image of the same sample as in Fig. 2(c)



Fig. 10. Lattice image of the same sample in Fig. 8 obtain by the HRTEM along Si[110] beam direction.

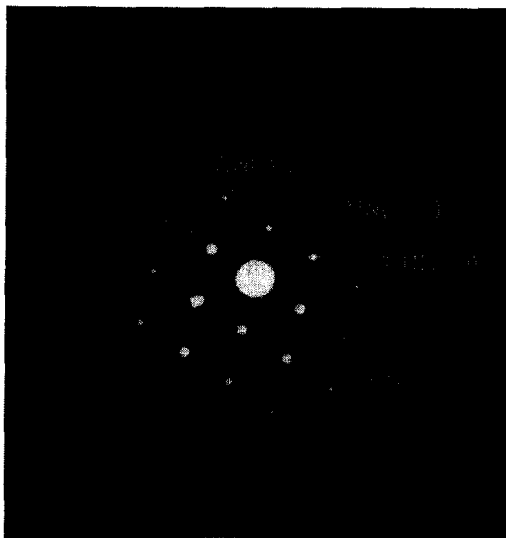


Fig. 9. SAD pattern of the sample in Fig. 8

한 것으로 생각된다.

그림 8은 열처리했을 때에 TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 계면에서 응집 현상을 분석하기 위한 것으로서 그림 7의 시료에 대한 TEM의 단면 사진이다. 형성된 TiN과 TiSi<sub>2</sub> 박막의 두께는 약 250 Å과 350 Å로 나타났다. 이 두께는 RBS에서 측정된 값보다 다르게 나타난 것은 TiN/TiSi<sub>2</sub> 계면에서 TiN + TiSi<sub>2</sub>로 혼합층의 두께에 의한 것으로 생각된다. TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 계면은 응집 현상이 없는 평활한 계면을 보여 주고 있다. 일반적으로 Ti/Si계를 700°C 이상의 고온에서 열처리하면 계면 반응에 의하여 TiSi<sub>2</sub>의 grain boundary에서 에너지 평형에 의하여 groove가 형성되고, TiSi<sub>2</sub> 박막의 grain boundary에서 기판 Si 원자가 확산되면서 국부적인 에너지 평형이 일어날 때까지 응집 현상이 일어난다.<sup>26)</sup> 따라서 TiSi<sub>2</sub>/Si 계면에서는 평활한 계면을 갖지 못한다. 그

려나 동시 증착에 의하여 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조에서는 증착 초기부터 (Ti+2Si)가 기판의 온도에 의하여 Ti-실리사이드가 된 다음 TiN/Ti-silicide/Si(100) 구조에서 열처리에 의하여 Ti-실리사이드는 상전이 및 결정화가 되기 때문에 계면 반응이 일어나지 않으며, 또한 TiN 박막에 의하여 계면의 에너지를 제어해 주기 때문에 응집 현상이 나타나지 않는 것으로 생각된다. 그림 9는 그림 8에 대한 SAD 패턴이다. 그림에서 나타난 밝은 흰 회절점은 기판 Si의 회절점이고, 원형의 회절 무늬(diffraction ring)는 TiN 상에 대한 회절상이다. Si의 회절상에서 입사 전자 비임이 투과한 중앙에서 가까운 것으로부터 (002), (111)와 (220) 면으로 지수화 되었으며, 환형으로 나타난 TiN의 첫 번째 환원은 TiN의 (111) 면에 대한 회절 무늬이고, 그 다음의 환원들은 (200), (220)와 (222) 면에 대한 회절 무늬로서 지수화 되었다. TiSi<sub>2</sub> 상에 대한 회절점은 (120), (10 $\bar{1}$ )면 등으로 나타났다. 이들 환원에 대한 지수화는 환원의 간격으로부터 구하였다. 이 SAD 패턴으로부터 증착된 TiN과 TiSi<sub>2</sub> 박막은 다결정 형태로 형성되어 있음을 알 수 있다.

그림 10은 그림 8에 대한 HRTEM 격자상이다. 기판 Si(100) 면위에 형성된 격자상은 격자면간 거리  $d_{hkl}$ 이 약 0.21nm인 C54-TiSi<sub>2</sub>의 (220) 면으로 지수화 되었고, 기판 Si의 (100) 면과 약 56° 각을 가지면서 에피택셜 성장되었다. 그러나 C54-TiSi<sub>2</sub> 층위에 형성된 TiN의 격자상은 (111)과 (200) 면으로 나타났으며, 이들 격자상의 방향은 여러방향인 것으로 보아 형성된 TiN 박막은 다결정 형태로 성장되었음을 알 수 있다. C54-TiSi<sub>2</sub>(220)/Si(100) 계면에서 반구모양의 계면형태는 Si의 원자층이 겹쳐 3차원적으로 쌓정되어 2내지 3층마다 1줄씩 선명한 격자상으로 나타났다. 이것은 열처리 때문인지 아니면 (Ti+2Si)로 증착시 미반응된 Si 원자에 의한 것인지는 이 격자상으로 알 수

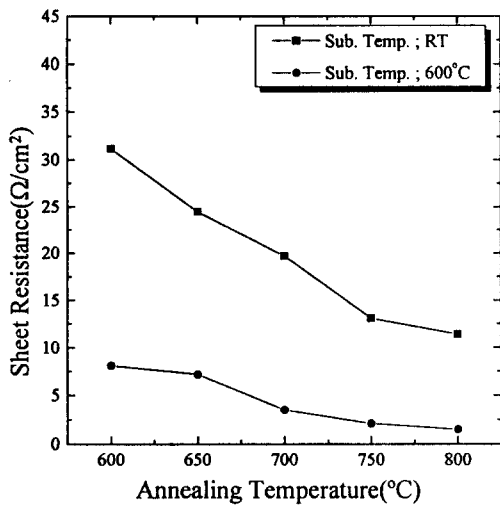


Fig. 11. Dependence of sheet resistance as a function of the annealing temperature for the (TiN, 300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å) samples deposited on Si(100) substrate at 600°C.

없다. 이상의 TEM 결과로부터 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조를 형성한 후 700°C로 열처리했을 때 계면에서 응집 현상이 없는 양질의 poly-TiN/epi-C54TiSi<sub>2</sub>(220)/Si(100) 구조가 형성됨을 알 수 있다.

그림 11은 Si(100)-2×1 기판을 실온과 600°C로 유지한 채 TiN(300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å)/Si(100) 구조를 형성한 후 600°C에서 800°C까지 *in situ* 열처리한 시료의 평균 면저항(Rs)을 나타낸 것이다. 면저항 측정방법은 TiN 표면에 4 point probe로 측정하였다. 실온에서의 증착된 시료의 면저항은 31.2  $\Omega/\square$ 이었으나 열처리 온도가 증가함에 따라 면저항은 감소하여 800°C에서는 약 10  $\Omega/\square$ 였다. 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 증착한 시료에서는 면저항이 약 7.5  $\Omega/\square$ 로 측정되었고, 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하였으나 750°C 이상 열처리한 시료에서는 약 2.5  $\Omega/\square$ 로 일정한 면저항을 나타내었다. XRD 및 RBS의 결과와 비교하면 열처리 온도가 증가함에 따라 N/Ti의 조성비가 1.22에서 거의 1.0으로 감소되어 동일한 화학당량적인 TiN 박막이 형성되고, Ti-실리사이드 층은 열처리 온도가 700°C에서 최종상 C54-TiSi<sub>2</sub> 상이 형성되는 것으로 보아 면저항은 박막의 결정성과 조성비에 의존하는 것임을 알 수 있다. 실온과 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 증착한 후 열처리한 두 시료에서의 면저항 값이 다르게 나타난 것도 이러한 현상에 의한 것으로 생각된다. 일반적으로 TiN 박막은 형성 조건에 따라 면저항의 값이 다르게 나타나는데 이것은 박막의 두께, 미시구조, 조성비, 그리고 불순물의 영향을 받는다. Panjan 등<sup>11)</sup>의 실험에서는 N 또는 Ti-과다 TiN 박막에서의 면저항은 약 20  $\Omega/\square$ 였고, Ti<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>의 박막인 경우에는 면저항이 약 5.3  $\Omega/\square$ 였으나 열처리 온도가 600°C 이상의 경우에는 16.8  $\Omega/\square$ 와 4.5  $\Omega/\square$ 로 감소함을 보였고, Hegde 등<sup>24)</sup>은 TiN 박막이 기판의 온도가 고온(>600°C)에서 형성할 때, 저온

(<400°C)에서 형성할 때 보다 평균 결정립의 크기 보다 약 50%로 증가하고 면저항 값이 감소됨을 조사하였다. 이상의 결과로부터 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조를 형성한 후 700°C로 열처리했을 때 poly-TiN/epi-C54TiSi<sub>2</sub>(220)/Si(100) 구조로 계면에서 응집 현상이 없고 전기적으로 우수한 양질의 박막이 형성됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

기판의 온도를 실온과 600°C로 유지한 채 동시 증착에 의하여 TiN(300 Å)/(Ti+2Si, 300 Å)/Si(100) 구조를 형성한 후 600°C에서 800°C까지 *in-situ* 열처리하여 TiN/TiSi<sub>2</sub>-이중 구조의 막을 형성하였다. 제작 조건과 열처리에 따른 TiN과 TiSi<sub>2</sub> 박막에 대한 층구조, 조성비, 상전이, TiN/TiSi<sub>2</sub>-이중 구조막의 계면 특성, 그리고 전기적 특성은 다음과 같이 조사되었다.

- 1) TiN 박막은 기판의 온도에 관계없이 (111), (200), (220)와 (222) 면으로 혼합된 다결정으로 형성되었고, 주 결정상은 (111) 면이었으며, 열처리 온도가 700°C 이상에서 안정한 다결정질 TiN 박막으로 형성되었다.
- 2) 실온에서 증착된 (Ti+2Si) 층은 Ti-과다 실리사이드 층으로 형성되었으나 700°C 열처리 온도에서는 C49에서 C54 구조의 TiSi<sub>2</sub> 상으로 전이되었고, 기판을 600°C에서 증착할 경우 증착초기부터 C49와 C54-TiSi<sub>2</sub> 상이 혼합되어 나타났으나 700°C 열처리 온도에서는 C54 구조의 TiSi<sub>2</sub> 상만 나타났다.
- 3) RBS와 XPS 분석으로부터 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub>-이중 구조막에서 계면에서 질화종과 Si 원자가 확산에 의한 intermixing 층이 있는 것으로 나타났다. 기판의 온도를 600°C로 유지하고 열처리를 700°C 이상으로 했을 때 TiN 박막은 N/Ti = 1의 조성비를 가졌으며, TiSi<sub>2</sub> 층은 Ti:Si = 1:2의 일정한 조성비로 균일하게 형성되었다.
- 4) 기판의 온도를 600°C로 유지하고 열처리를 700°C 이상으로 했을 때 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조에서는 TiSi<sub>2</sub>에 의한 응집 현상은 없었고, 계면은 평활하였다.
- 5) 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 증착한 시료에서는 면저항이 약 7.5  $\Omega/\square$ 로 측정되었고, 열처리온도가 증가함에 따라 감소하였으나 750°C 이상 열처리한 시료에서는 약 2.5  $\Omega/\square$ 로 일정한 면저항을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야) 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. S. P. Murarka, *Silicide for VLSI Application* (Academic Press, N. Y., 1983)
2. M. E. Alperin, T. C. Hollaway, R. A. Haken, C. D. Gosmeyer, R. V. Karnaugh, and W. D. Paramantice, IEEE Trans. Electron Device **ED-32**

- (2), 141 (1985)
3. J. S. Muraka, D. B. Fraser, A. K. Sinha, and H. J. Levinstein, IEEE Trans. Electron Device **ED-27**, 1409 (1980)
  4. W. R. Pearson, *The crystal chemistry and physics of metals and alloy* (Wiley-Interscience, New York, 1972)
  5. T. C. Chou and K. N. Tu, J. Appl. Phys. **62**, 2275 (1987)
  6. M. S. Fung, H. C. Cheng, and L. J. Chen, Appl. Phys. Lett. **47**, 1312 (1985)
  7. C. K. Choi, S. J. Yang, J. Y. Ryu, J. Y. Lee, H. H. Park, O. J. Kwon, Y. P. Lee, and K. H. Kim, Appl. Phys. Lett. **63**, 485 (1993)
  8. C. K. Choi, H. H. Park, J. Y. Lee, K. I. Cho, M. C. Paek, O. J. Kwon, K. S. Nam, and S. J. Yang, J. Crystal Growth, **115**, 579 (1991)
  9. R. J. Nemanich, H. T. Jeon, C. A. Sukow, J. W. Honeycutt, and G. A. Rozgonyi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **260**, 195 (1992)
  10. C. Y. Ting, F. M. d'Heurle, S. S. Iyer, and P. M. Fryer, J. Electrochem. Soc., **133**, 1621 (1986)
  11. P. Panjan, B. Navinsek, A. Zabkar, M. Godec, Z. Krivokapic, A. Zalar, and B. Pracek, Vacuum, **40**, 169 (1990)
  12. R. I. Hegde, R. W. Fiorallice, E. O. Travis, and P. J. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. B, **34**, 982 (1993)
  13. J. S. Byun, C. R. Kim, K. G. Rha, J. J. Kim, and W. S. Kim, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 982 (1995)
  14. Y. Igasaki and H. Mitsuhashi, J. Appl. Phys. **54** (2), 836 (1983)
  15. S. M. Rosnagal, D. Mikalsen, H. Kinoshita, and J. Cuomo, J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 261 (1991)
  16. A. Sherman, J. Electrochem. Soc. **137**, 1892 (1990)
  17. 최치규, 류재연, 오상식, 염병렬, 박형호, 조경익, 이정용, 김건호, 한국진공학회지, **3**, 405 (1994)
  18. 최치규, 강민성, 박형호, 염병렬, 서경수, 이종덕, 김건호, 이정용, 한국진공학회지, **6**, 255 (1997)
  19. C. J. Lee and Y. K. Sung, J. Electronic Materials **22**, 717 (1993)
  20. R. Beyers and R. Sincliar, J. Appl. Phys., **57**, 5240 (1985)
  21. van Houtum, I. H. J. Wu, J. M. M. Raaijmakers, and T. J. Menting, J. Appl. Phys., **60**, 3116 (1987)
  22. W. K. Chu, J. W. Mater, and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, (Academic Press, N.Y. 1978)
  23. M. F. C. Willemsen, A. E. T. Kuiper, and A. H. Reader, J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 53 (1988)
  24. R. I. Hegde, R. W. Fiorallice, E. O. Travis, and P. J. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. **B11** (4), 1287 (1993)
  25. N. Yokoyama, K. Hinode, and Y. Homma, J. Electrochem. Soc. **138**, 190 (1991)
  26. W. W. Mullins and P. G. Shewmon, Acta Metall, **7**, 163 (1959)