

## 통계적 실험 방법을 이용한 티타늄실리사이드의 열적안정성 연구

정성희<sup>†</sup> · 송오성  
서울시립대학교 신소재공학과

### Characterizing the Thermal Stability of TiSi<sub>2</sub> Film by Using the Statistical Experimental Method

Seong Hwee Cheong<sup>†</sup> and Oh Sung Song

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul 90  
Cheonnong-dong, Tongdaemun-gu, 130-743, Seoul

(2003년 1월 30일 받음, 2003년 3월 18일 최종수정본 받음)

**Abstract** A statistical experiment method was employed to investigate the window of the thermal stability of TiSi<sub>2</sub> films which are popular for Ti-salicide and ohmic layers. The statistical experimental results showed that the first order term of TiSi<sub>2</sub> thickness and annealing temperature was acceptable as a function of  $\Delta$ resistivity by 95% reliability criteria, and R-sq value implying a fit accuracy of the model also showed a high value of 93.80%. We found that  $\Delta$ resistivity of the TiSi<sub>2</sub> film annealed at 700°C for 1 hr changed from 3.35 to 0.379  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  with increasing thickness from 185 to 703 Å, and  $\Delta$ resistivity of the TiSi<sub>2</sub> film with a fixed thickness of 444 Å changed from 0.074 to 17.12  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  with increasing temperature increase from 600 to 800°C. From these results, we report that the process conditions of 692°C-1 hr, 715°C-1 hr, and 730°C-1 hr for TiSi<sub>2</sub>(400 Å) are stable by the criteria of 1, 2, and 3  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  of  $\Delta$ resistivity, respectively.

**Key words** Ti deposition, statistics experiment design, resistivity, agglomeration

## 1. 서 론

소자의 집적도가 증가하고 design rule이 감소함에 따라 MOSFET의 연결 저항에서 채널 저항 보다는 콘택 저항등의 기생저항(parasitic resistance)이 차지하는 부분이 증가하게 되어 소자 속도의 지연 원인이 된다.<sup>1-4)</sup> 따라서, 콘택저항 및 소오스/드레인의 면저항을 감소시키기 위하여 내화물 금속을 이용한 salicide(self-aligned silicide) 형성 기술과 오믹층(ohmic layer)이 도입 되게 되었다.<sup>1-6)</sup>

최근의 salicide 공정에서는 실리사이드 형성을 위한 금속 물질로 TiSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, NiSi 등이 대표적이지만 각 물질에 따라 장단점이 있는 것으로 알려져 있다. TiSi<sub>2</sub>와 NiSi는 후속 공정의 온도 변화에 따른 열적안정성의 범위가 좁은데 비하여, CoSi<sub>2</sub>는 Si과의 격자 상수와 불일치가 -1.5%로 아주 작고 에피택시 성장이 가능하여 상대적으로 좋은 열적안정성을 보여준다.<sup>7,8)</sup> 그러나, CoSi<sub>2</sub> 및 NiSi는 금속열처리(RTA: rapid thermal anneal)에 의한 형성 과정의 주요한 이동 원소가 금속인 동시에 확산특성이 매우 활발하여 소오스/드레인에서 누설전류의 증가 가능성이 크다.<sup>9)</sup> 이에 비해 TiSi<sub>2</sub>는 Ti 금속자체의 확산 특성은 낮아 원자이동에 의한 누설전류의 발생 가능

성은 적다. 그러나, 열처리 공정의 진행에 따라 쉽게 응집화가 발생<sup>10,11)</sup>하여 부분적으로 접합의 실리콘을 많이 소모시켜 누설전류 증가의 원인이 되기도 한다.

따라서 TiSi<sub>2</sub>를 salicide 공정으로 적용할 경우 열처리가 되더라도 응집화 발생을 방지하고 안정적 공정 조건을 확보하는 것이 필요하다.

Ti 금속은 실리콘 접합과의 금속콘택을 위한 오믹층 금속으로도 사용될 수 있는데, 실리콘 접합과 반응하여 실리사이드층을 형성 시키는 경우도 역시 후속 열처리에 따른 열적안정성 문제는 중요하다. 오믹층 금속으로 사용될 경우에도 salicide 공정에서의 적용과 마찬가지로 열적안정성의 확보는 누설전류 및 오믹(ohmic) 접촉을 위해서 필수적이기 때문이다.

일반적으로 TiSi<sub>2</sub>의 열적안정성, 즉 후속 열처리에 의한 저항 변화 정도는 박막 두께, 입자크기, 실리콘 접합과의 계면 거칠기, 열처리 시간 및 온도 등에 의해 크게 좌우되는데, 본 연구에서는 가장 중요하고 쉽게 적용할 수 있는 공정변수인 박막두께와 열처리 조건을 독립 변수로 하여 TiSi<sub>2</sub>의 응집현상에 따른 저항 변화를 고찰하였다.

본 연구에서는 salicide 물질 및 오믹층 금속으로 사용되는 TiSi<sub>2</sub>의 응집화에 대해 박막의 두께와 열처리 조건의 변화에 의해 어떻게 거동하고 적용을 위한 열적으로 안정한 공정 범위를 확보하기 위하여 통계적 실

<sup>†</sup>E-Mail : shcheong@sidae.uos.ac.kr

험방법을 도입하였다. 통계적 실험방법은 적은 실험 횟수에 비해 많은 양의 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다.<sup>12)</sup> 특정 공정변수에 대하여 실험설계(experiment design)를 프로그램이 제공하고 독립변수(공정변수)에 따라 실험을 실시하여 각 실험 조건에 대한 종속변수(response)를 얻어서 적은 실험 양으로 최적의 공정조건을 확보할 수 있다. 즉, 같은 독립변수와 종속변수의 함수 관계를 소프트웨어(software)에 의해 얻고, 미 실험 지역의 종속변수는 얻어진 함수 관계에 의해 추출하는 것이다. 본 연구에서는 독립변수를 TiSi<sub>2</sub> 두께와 열처리 조건으로 설정하였고, 종속변수는 열처리 전후의 비저항 변화량( $\Delta$ resistivity)으로 하였다.

### 2. 실험 방법

실험은 직경 10 cm의 p형-(100) 면을 가진 실리콘 기판의 전면에서 50:1 HF 50 sec의 세정을 처리한 후 As을 이온주입(implant)으로 도핑하였다. 이온주입은 30 KeV, 4E15 ion/cm<sup>2</sup>의 조건으로 진행하였으며, Ti 증착은 50:1 HF 20 sec의 습식세정을 실시한 후 실험계획법에 의한 실험 조건에 따라 표 1과 같은 12가지 조건으로 바꾸어 가며 DC power 1.75 kW, 압력 25 mTorr, 증착 기관 온도 200°C 조건으로 Ar 스퍼터링에 의해 증착하였다.

박막 증착 후 TiSi<sub>2</sub>의 형성은 첫번째 급속열처리(700°C/20 sec) → 습식세정(NH<sub>4</sub>OH: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:4:20/20 min) → 두번째 급속열처리(850°C-20 sec)의 공정순으로 진행하였으며, 형성된 TiSi<sub>2</sub> 박막의 두께는 XRF(X-Ray Fluo-rescent)로 측정 하였다. 박막의 열적 안정성을 조사하기 위하여 열 두가지 조건에 대해 실험계획법이 제공하는 온도에 따라 튜브로(tube furnace) 열처리를 1 hr(시간) 동안 실시하였으며, 각 조건에 대한 열적안정성의 비교 평가를 위하여 면저항(sheet resistance: Rs)과 두께를 사용하여 표준화(normalized)된  $\Delta$ resistivity를 표 2와 같이 얻었다. 또한,  $\Delta$ resistivity에 대한 실제 TiSi<sub>2</sub>의 응집화를 확인하기 위하여 수직단면 투과전자현미경(transmission electron microscope: TEM)으로 TiSi<sub>2</sub>의 형상을 관찰하였다.

### 3. 실험설계 및 실험모델

독립변수는 TiSi<sub>2</sub> 두께, 열처리 온도의 2개로 설정하고, 각 변수에 대한 중심점을 386 Å과 700°C-1 hr으로 하였다. 그리고 독립변수는 “통계적 실험프로그램”이 제공하는 실험설계를 이용하여 표 1과 같은 coded 수치와 실제 실험 수치의 실험 matrix를 얻었는데, 열처리 온도는 650~800°C-1 hr의 조건으로 처리하였고 TiSi<sub>2</sub> 두께는 185~703 Å의 범위를 얻었다. 표 1에서와 같이 실험은 12가지의 조건에서 8개의 독립된 조건과 4개의 중심 조건으로 이루어졌는데, 중심점 조건에 대해 4개로 중복하여 진행한 것은 실험 deviation을 보정하기 위하여 설

**Table 1.** The design and value of experiment.

NO.	Coded Value		Uncoded Value	
	TiSi <sub>2</sub> thickness	anneal temperature	TiSi <sub>2</sub> thickness (Å)	anneal temperature (°C)
1	-0.777	-1	289	650
2	-0.794	1	286	750
3	1.023	-1	604	650
4	1.029	1	605	750
5	-1.371	0	185	700
6	1.589	0	703	700
7	-0.211	-2	388	600
8	-0.217	2	387	800
9	-0.223	0	386	700
10	-0.223	0	386	700
11	-0.223	0	386	700
12	-0.223	0	386	700

**Table 2.** Process results.

NO.	TiSi <sub>2</sub> thickness(Å)	anneal temperature(°C)	$\Delta$ Resistivity ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )
1	289	650	0.78
2	286	750	12.96
3	604	650	0.34
4	605	750	1.51
5	185	700	3.75
6	703	700	0.38
7	388	600	0.07
8	387	800	28.86
9	386	700	1.01
10	386	700	0.99
11	386	700	1.03
12	386	700	1.12

정된 것이다. 그리고, 표 1의 실험 matrix의 “coded value”에서 TiSi<sub>2</sub> 두께 조건이 정수 조건으로 되지 않은 것은 실험의 효과적인 진행을 위하여 수정하였기 때문이다.

실험모델은 독립변수와 종속변수간의 함수 관계의 설정을 나타내는 것인데, 본 실험에서는 독립변수의 이차 다항 관계로 표시되는 “quadratic model”로서 종속변수(response:  $\Delta$ resistivity)를 표현 하였다. 일반적으로 “quadratic model”의 관계식은 다음과 같이 식 (1)로 표현된다.<sup>13)</sup>

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1)$$

여기서  $\eta$ 는 종속 변수(response),  $\kappa$ 는 독립 변수(independent value),  $\beta$ 는 이차 다항식의 계수(regression

coefficient),  $\epsilon$ 는 잔여 수치(residual value)를 나타낸다.

#### 4. 모델 검증

실험설계에 따라 실시된 실험 수행 후 독립변수와 종속변수를 “통계적 실험프로그램”을 이용하여 표 3,4와 같은 estimate effect와 표 5의 ANOVA(Analysis of Variance) 결과를 얻었다. 표 3,4에서의 estimate의 양의 값은  $\Delta$ resistivity를 증가 시키는 영향을 나타내고 음의 수치는 감소 시키는 효과를 나타내며, estimate의 절대 값이 클 수록 그 효과는 크다는 것을 보여 준다. 그리고 표 3의 “std error”는 각 estimate의 수치에 대한 standard deviation을 나타낸다. 또한, 표 5의 ANOVA 결과에서는 각 모델의 신뢰성을 검토해 볼 수 있는데, 항목은 degree of freedom, sum square, mean square, F-ratio, Pr (probability)로 구성되어 있으며 각 항목의 구성 요소와 관계는 다음과 같다.

$$\text{sum square} = \sum (y-y)^2 \quad (y:\text{response}, y:\text{response의 average})$$

mean square = sum square/df (df:degree of freedom)

F-ratio = regression mean square/residual mean square

R-sq = regression sum square/total sum square

독립변수와 공정 결과에 의해 얻어진 모델의 신뢰성을 유의 수준 0.05로 하여 고찰해 보면 Pr(probability) 값이 0.05 보다 작은 것은 TiSi<sub>2</sub> 두께와 열처리 온도의 두 항목이다. 따라서 95 % 신뢰성 수준에서 채택할 수 있는 source는 일차항의 두 변수(TiSi<sub>2</sub> 두께, 열처리온도)이므로 종속변수인  $\Delta$ resistivity는 독립변수에 대해 일차 함수 관계로 설명될 수 있다. 또, 회귀(regression) 모델의 적합 정도를 조사할 수 있는 결정 계수(R-sq)는 fitting의 정도가 좋을 수록 100 %에 가까워지는데,<sup>13)</sup>  $\Delta$ resistivity에 대한 모델의 R-sq는 97.43 %로 양호한 함수 관계를 보여 주었다.

#### 5. 실험 결과

독립변수와 종속변수에 대한 실험 결과를 “통계적 실험

**Table 3.** The effects and reliability of parameters by model.

Effect	Estimate	Std Error	t Ratio	P Value
1. TiSi <sub>2</sub> thickness	-0.810653	0.133856	-6.05614	0.000918
2. anneal temperature	1.3147477	0.10232	12.84938	< 0.0001
3. TiSi <sub>2</sub> thickness *TiSi <sub>2</sub> thickness	0.2238032	0.145728	1.535758	0.175503
4. TiSi <sub>2</sub> thickness *anneal temperature	-0.437039	0.184113	-2.37375	0.055237
5. anneal temperature *anneal temperature	0.0862705	0.075416	1.143933	0.296228

**Table 4.** The effects of parameter refined by reliability criteria of 95%.

Effect	Estimate	Std Error	t Ratio	P Value
1. TiSi <sub>2</sub> thickness	-0.736348	0.156209	-4.71387	0.001099
2. anneal temperature	1.3606542	0.127557	10.66704	0.0001

**Table 5.** Results of ANOVA(Analysis of Variance).

SOURCE	Model				
	df	SUM SQ.	MEAN SQ.	F-RATIO	Pr > F
TiSi <sub>2</sub> thickness	1	4.449833	4.449833	36.67685	0.000918
anneal temperature	1	20.03161	20.03161	165.1065	0.0001
TiSi <sub>2</sub> thickness *TiSi <sub>2</sub> thickness	1	0.286152	0.286152	2.358553	0.175503
TiSi <sub>2</sub> thickness *anneal temperature	1	0.683633	0.683633	5.634707	0.055237
anneal temperature *anneal temperature	1	0.158764	0.158764	1.308584	0.296228
Model	5	27.63018	5.526036	45.54723	0.000108
Error	6	0.727952	0.121325		
Total	11	28.35813			
R-sq				97.43%	

험프로그램”을 이용함으로써, 다음과 같은 결과를 얻었다. Fig. 1에 독립변수에 대한  $\Delta$ resistivity의 전체적인 거동을 보여 주고 있는데,  $\text{TiSi}_2$  두께가 증가할수록 비저항 변화는 감소 하였으며 열처리 온도가 증가할수록 비저항 변화는 증가하였다. 즉,  $\text{TiSi}_2$  두께에 대해서는 185~703 Å의 범위에서 700°C-1 hr 열처리에 의해 3.35~0.379  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항 변화를 보였으며, 열처리온도에 대해서는 600~800°C-1 hr의 범위에서 444 Å의  $\text{TiSi}_2$  두께에 대해 0.074~17.12  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항 증가를 보였다. 특히 열처리온도에 대해서는 Fig. 1에서와 같이 700°C-1 hr 이하에서는 비저항 증가가 1.1  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  이하로 아주 낮았지만, 700°C-1 hr 이상에서는 비저항이 급격히 증가 하였다. Fig. 2에는 실험 조건 point와  $\Delta$ resistivity의 contour plot을 보여주고 있는데, 앞의 Fig. 1의 경향과 같이 얇은  $\text{TiSi}_2$  두께와 높은 열처리온도에서  $\Delta$ resistivity가 급격히 증가하는 현상을 보여준다.

### 6. $\text{TiSi}_2$ 의 열적안정성 범위와 수직단면 미세구조

$\text{TiSi}_2$  박막의 응집화에 대한 비저항 증가로서 본 실험의 열적 안정성의 기준을 평가하였는데, 각 비저항 증가의 기준에 대한 안정적 영역을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서처럼  $\Delta$ resistivity의 절대치가 증가할수록 안정적 공정범위는 당연히 넓어지지만,  $\Delta$ resistivity와 실제  $\text{TiSi}_2$  박

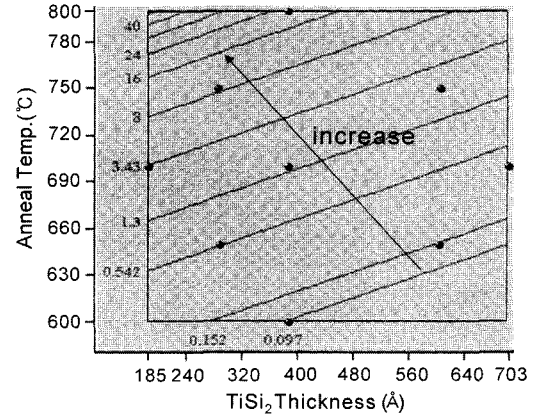


Fig. 2. The contour plot of  $\Delta$ resistivity by process parameters of  $\text{TiSi}_2$  thickness and annealing temperature.

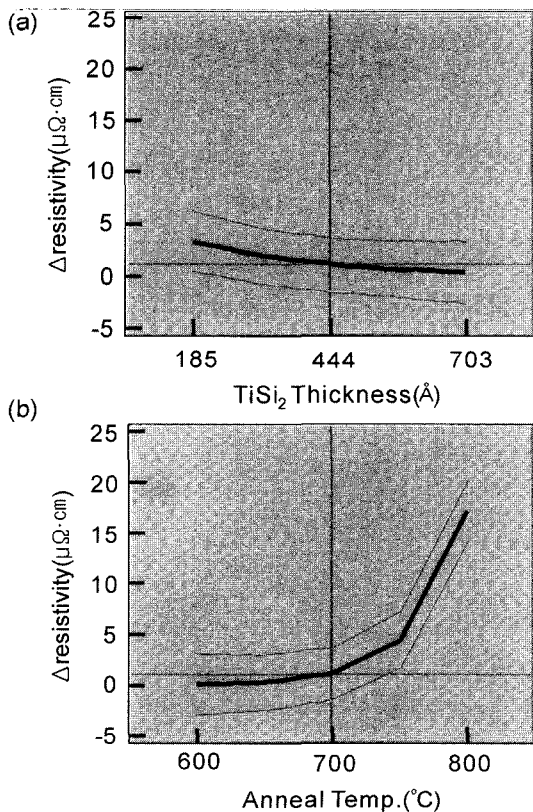


Fig. 1. The behavior of response according to process parameters of (a)  $\text{TiSi}_2$  thickness and (b) annealing temperature.

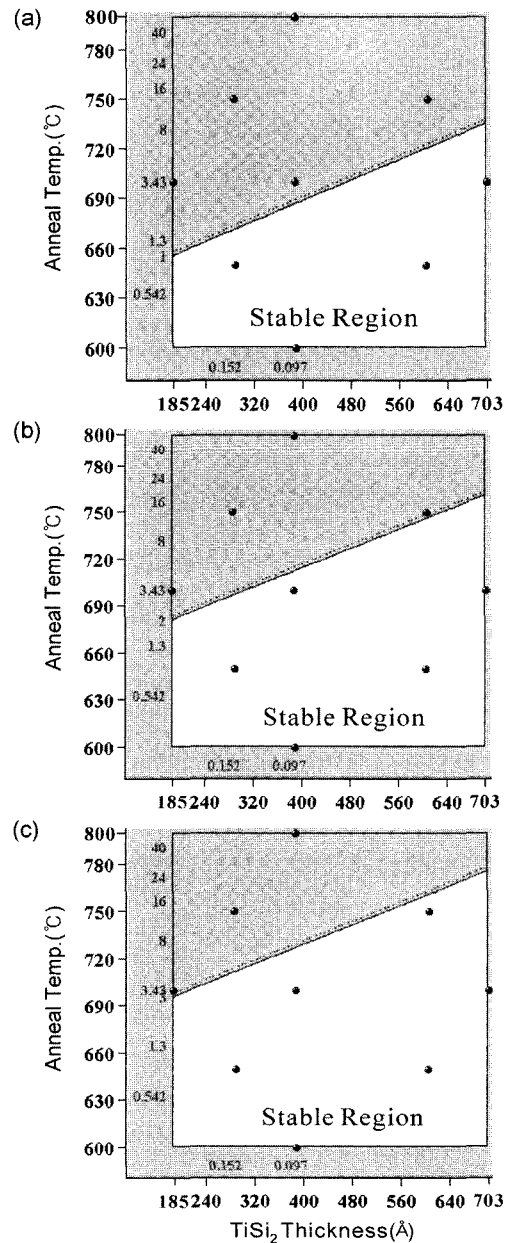


Fig. 3. The stable process window in  $\text{TiSi}_2$  process by three criteria of (a)  $1\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , (b)  $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$  and (c)  $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

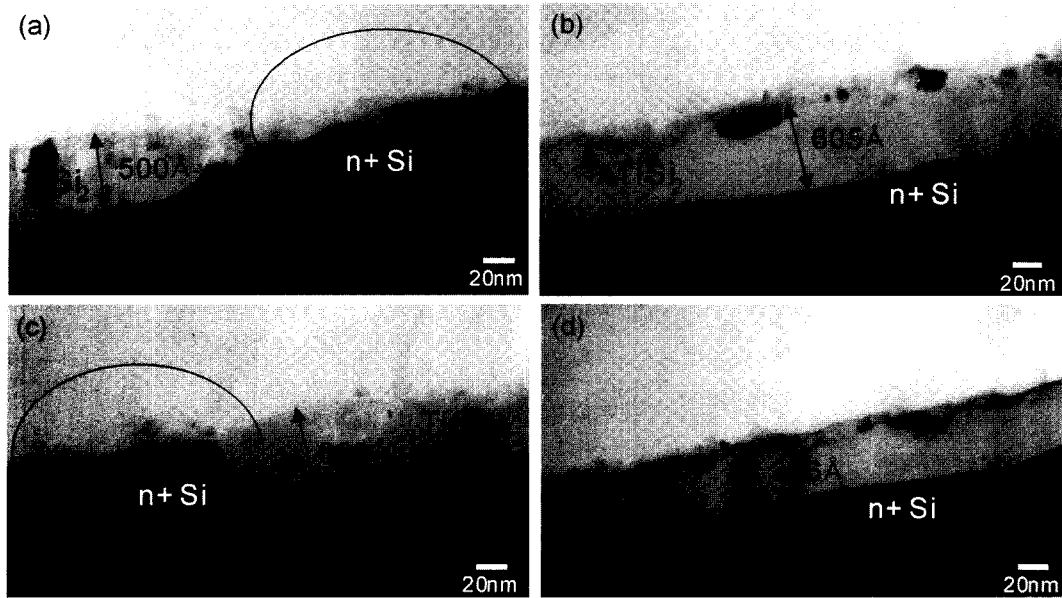


Fig. 4. The cross sectional TEM images of  $\text{TiSi}_2$  film by  $\Delta$ resistivity changes of (a)  $12.96\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , (b)  $1.51\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , (c)  $28.86\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , and (d)  $1.01\mu\Omega \cdot \text{cm}$ .

막의 물리적인 안정성을 일치 시키기 위해서는 수직단면 TEM 분석에 의한 확인이 필요하기 때문에 Fig. 4의 (a)~(d)에 몇가지 조건에 대한 TEM 결과를 정리 하였다. 비저항이  $12.96\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 과  $28.86\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이 증가한 조건은 (a), (c)와 같이 원형으로 표시한 응집화가 발생 하였으며, 비저항이  $1.01\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 과  $1.51\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이 증가한 조건은 (b),(d)와 같이 안정한 profile을 보여  $\Delta$ resistivity와  $\text{TiSi}_2$  박막의 morphology와는 신뢰할 수 있는 연관성을 보여줌을 확인할 수 있었다. 1, 2,  $3\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 각  $\Delta$ resistivity 기준에 대하여  $400\text{ \AA}$   $\text{TiSi}_2$  박막에 대한 열처리 조건의 임계 온도는 각각 692, 715,  $730^\circ\text{C}$ -1 hr의 수치를 보였다.

## 7. 결 론

반도체 소자의 source/drain에의 적용을 위한 salicide 및 오믹층 금속으로 활발히 적용되고 있는  $\text{TiSi}_2$  박막의 열적안정성을  $n^+$  접합에 형성 시킨 후 통계적인 실험 방법을 이용함으로써 다음과 같은 결과를 얻었다.

얻어진 실험 모델에서 95% 신뢰성 기준을 적용하여  $\text{TiSi}_2$  두께와 열처리온도의 두 항목을 종속변수인  $\Delta$ resistivity의 함수로 채택 하였다. 그리고, 얻어진 모델의 적합도를 나타내는 R-sq는 93.80%로 아주 높은 신뢰성을 보였으며, 독립변수에 대하여 종속변수인  $\Delta$ resistivity는 뚜렷한 경향을 보였다. 즉,  $\text{TiSi}_2$  두께에 대해서는  $185\text{ \AA}$ ~ $703\text{ \AA}$ 의 두께 변화에 대해  $700^\circ\text{C}$ -1 hr의 열처리에 의해  $\Delta$ resistivity가  $3.35\sim 0.379\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하는 경향을 보였으며,  $444\text{ \AA}$ 의 두께에서  $600\sim 800^\circ\text{C}$ -1 hr의 온도 범위에서  $\Delta$ resistivity는  $0.074\sim 17.12\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 증가를 보였다. 따라서 전체적인 실험 범위에서  $\Delta$ resistivity

는  $\text{TiSi}_2$  두께가 감소하고 열처리 온도가 증가할수록 증가하는 것을 확인할 수 있다. 비저항에 의한  $\text{TiSi}_2$  박막의 열적안정성의 범위는 실험 분석에서  $400\text{ \AA}$ 의  $\text{TiSi}_2$  두께에 대해 1, 2,  $3\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항에 대해 각각 692, 715,  $730^\circ\text{C}$ -1 hr의 한계를 보였다.

## 참 고 문 헌

1. J. Y. Dai, Z. R. Guo, S. F. Tee, C. L. Tay, E. Er, and S. Redkar, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3091 (2001).
2. J. Prokop, C. E. Zybilla, and S. Veprek, *Thin Solid Films*, **359**, 39 (2000).
3. C. Detavernier, R. L. V. Meirhaeghe, and F. Cardon, *J. Appl. Phys.*, **88**, 133 (2000).
4. C. M. Osburn, J. Y. Tsai and J. Sun, *J. Electron Material*, **25**, 1725 (1996).
5. J. Chen, J. P. Colinge, D. Flandre, R. Gillon, J. P. Raskin, and D. Vanhoenacker, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(7), (1997).
6. J. J. Sun, J. Y. Tsai, and C. M. Osburn, *IEEE Trans. Electron Devices*, **45**(9), 1946 (1998).
7. F. Hong, G. A. Rozgonyi, and B. K. Patnaik, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1519 (1992).
8. F. Hong and G. A. Rozgonyi, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3480 (1994).
9. C. Y. Kang, D. G. Kang, and J. W. Lee, *J. Appl. Phys.*, **86**, 5293 (1999).
10. J. Lutze, G. Scott, and M. Manley, *IEEE Electron Device Lett.*, **21**, 155 (2000).
11. H. Fang, M. C. Oztu, E. G. Seebauer, and D. E. Batchelor, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4240 (1999).
12. C. G. Bucher, and U. Bourgund, *Structural Safety*, **7**, 57 (1990).
13. A. H. Langner, E. N. Loreda, D. C. Montgomery, A. H. Griffin, *Robotics and Computer Integrated Manufacturing*, **16**, 377 (2000).