

## 다결정 실리콘 위의 Titanium Silicide 형성과 그 특성

A Study on Silicidation and properties of Titanium  
Film on Polysilicon by Rapid Thermal Annealing

김 영 수\* · 한 원 열\*\* · 박 영 결\*\*\*  
(Young-Soo Kim, Won-Yell Han, Young-Kull Park)

### 요 약

본 연구에서는 p형(100) 실리콘 기판 위에 LPCVD법으로 산화막과 다결정 실리콘을 증착하고, 그 위에 Magnetron Sputtering법으로 티타늄을 500Å을 증착한 후, 열처리 온도 500-900°C 사이에서 열처리 시간을 변화시키면서 N<sub>2</sub> 분위기 속에서 급속 열처리하여 티타늄 실리사이드를 형성하고 그 특성을 조사하였다.

500-600°C 온도 범위에서 10초간 열처리한 시료에서는 실리사이드상은 나타나지 않고, 산소등의 불순물이 티타늄 박막 내로 확산되어 600°C에서 면 저항이 최대값을 보였으며, 열처리 온도는 675-750°C로 높이자 TiSi상이 나타나면서 면저항이 감소되고, 결정립의 크기가 크게 증가하였다. 또한, 열처리온도 800°C에서 나타나기 시작한 TiSi<sub>2</sub>상은 열처리 온도 850°C까지 TiSi상과 공존하면서, 면저항과 reflectance는 계속 감소했다.

900°C에서 10초간 열처리한 시료에서는 orthorhombic구조의 완전한 실리사이드 상만 나타났다. 최종적인 티타늄 실리사이드 박막의 두께는 1200Å이며 비저항은 18μΩcm였다.

### ABSTRACT

In this study, the titanium silicide is formed by rapid thermal annealing in nitrogen ambient at the temperature ranging from 500°C to 900°C. Titanium films are sputter-deposited on polysilicon layer and the silicide formation is investigated.

Annealing at 500-600°C for 10sec, there is no silicide phase, and the maximum sheet resistance is observed at 600°C because the impurities (oxygen etc.) incorporated with the titanium films.

Annealing at 675—750°C, TiSi phase is found by XRD, the sheet resistance is reduced, and grain size increased greatly.

At 800—900°C annealing temperature, both TiSi and TiSi<sub>2</sub> appear, the sheet resistance and reflectance continues to decrease.

After annealing at 900°C, only stable TiSi<sub>2</sub> of orthorhombic structures are formed. The thickness, resistivity of the resulting titanium silicide films are 1200 Å, 18μΩcm, respectively.

\* 인하대학교 응용물리학과

## 1. 서 론

VLSI 제조 기술의 발달로 반도체 chip당 소자의 수는 비약적으로 증가하여 현재는 16—64 MDRAM까지 개발이 추진되고 있다. 소자의 집적도를 증가시키기 위해 소자의 크기가 sub-micron(1μm) 이하로 축소되어지고 이로 인하여 게이트 접촉 영역 및 소자간 상호 연결 배선등의 저항이 증대되어 RC delay time과 power 소모가 커져서 VLSI 소자의 성능이 제한을 받게 된다<sup>1)</sup>. 따라서 집적도를 높이기 위해서는 기존의 다결정 실리콘(30—50Ω/□)보다 더 작은 저항을 갖는 재료의 개발이 필요하게 되어 금속 실리사이드가 주목받게 되었다<sup>2)</sup>.

일반적으로 배선 및 contact에 사용되는 재료로서 실리사이드가 갖추어야 할 요건은 높은 전기 전도도, 낮은 ohmic contact 저항, 점착성과 열적, 화학적 안정성이다<sup>3)</sup>. 실리사이드가 갖추

어야 할 이런 조건들을 고려할 때 IV—A, V—A, VI—A 족에 속하는 내열 금속 실리사이드가 관심의 대상이 된다<sup>4)</sup>. 특히 티타늄 실리사이드는 내열 금속 실리사이드 중에서 가장 낮은 전기 비저항을 갖고 있으며, 열적·화학적 안정성이 좋기 때문에 고온에서 공정이 가능하며, SALICIDE(Self—Aligned Silicide) 공정에 적용 가능한 장점이 있다<sup>5)</sup>.

한편 금속 열처리 장치(Rapid Thermal Process)를 이용하면 기존의 furnace annealing의 문제점이었던 reaction ambient로부터 불순물 혼입을 줄여 산화와 오염을 막고 dopant의 재분포를 최소화할 수 있다<sup>6)</sup>.

본 논문에서는 다결정 실리콘 위에 magnetron sputtering법으로 티타늄 박막을 증착하고 금속 열처리법으로 열처리 조건을 변화시키면서 티타늄 실리사이드를 형성시킨 후, XRD(X-Ray Diffractometer), AES(Auger Electron

Spectroscopy), SEM(Scanning Electron Microscope), nano-spec과 four-point probe 등을 이용하여 티타늄 실리사이드의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 제작

본 실험에서 사용한 기판은 결정방향이 (100)면이고 비저항이  $10-30\Omega$  cm인 p형 4인치 웨이퍼이고, 증착하기 전에 자연 산화막(native oxide)을 제거한 후 탈 이온수로 세척하여 회전 건조시켰다. LPCVD(Low-Pressure Chemical-Vapor-Deposited)법으로  $1000\text{\AA}$ 의  $\text{SiO}_2$ 막을 증착한 후 그 위에  $4500\text{\AA}$ 의 다결정 실리콘을 증착하고 티타늄과 반응할 다결정 실리콘의 저항을 낮추기 위하여  $\text{POCl}_3$  doping을 하였다.

다결정 실리콘의 증착이 끝난 시료 위에 Varian사의 magnetron sputtering system을 사용하여 순도 99.99%의 titanium target으로 티타늄을  $500\text{\AA}$  증착하였다. 이때 Ar압력은  $7.0 \times 10^{-3}$  torr였으며, base vacuum은  $3.0 \times 10^{-7}$  torr, 증착시에는  $3.0 \times 10^{-3}$  torr의 vacuum을 유지하였다. 증착시 기판의 온도는  $350^\circ\text{C}$ 였고, 증착속도는  $638\text{\AA}/\text{min}$ 였다.

제작한 시료는 PEAK 8500 Rapid Thermal Process를 사용하여  $500-900^\circ\text{C}$  온도 범위에서 9단계로 온도를 나누어 각각 10초 동안 급속 열처리(Rapid Thermal Annealing)하였으며

$750^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 에서는 각각 10, 20, 30초로 열처리 시간을 변화시키면서 실리사이드 형성의 시간 의존성을 조사하였다.

### 2.2 측 정

열처리 온도 및 시간에 따른 박막의 실리사이드의 형성과정과 상구조변화를 분석하기 위하여 Philips사의 PW 1700 X-ray Diffractometer로 X-ray 회절 무늬를 관찰하였다.

실리사이드 박막에서의 결정립 성장을 확인하고 박막 표면과 두께 및 단면 조직을 관찰하기 위하여 HITACHI사의 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하였다. 열처리한 각 시료의 원소 분석과 depth profile을 조사하기 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy)을 사용하였다. 또한 non-spec을 이용하여 박막의 reflectance를 측정함으로써 열처리 조건에 따른 박막에 결정립 성장을 간접적으로 조사하였다. 그리고 열처리 조건에 따른 실리사이드의 면 저항을 four-point probe로 측정하여 비저항값을 계산하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 열처리 박막의 상구조 특징

그림 1은 각 열처리 조건에 대한 시료의 X-선 회절 무늬를 나타낸 것이다. 다결정 실리콘 위에서 silicidation을 한 관계로 방향성이 다른 실리콘 peak가 여러개 관찰되었으며  $500^\circ\text{C}$ 로 열처

다결성 실리콘 위에서 Titanium Silicide 형성과 그 특성

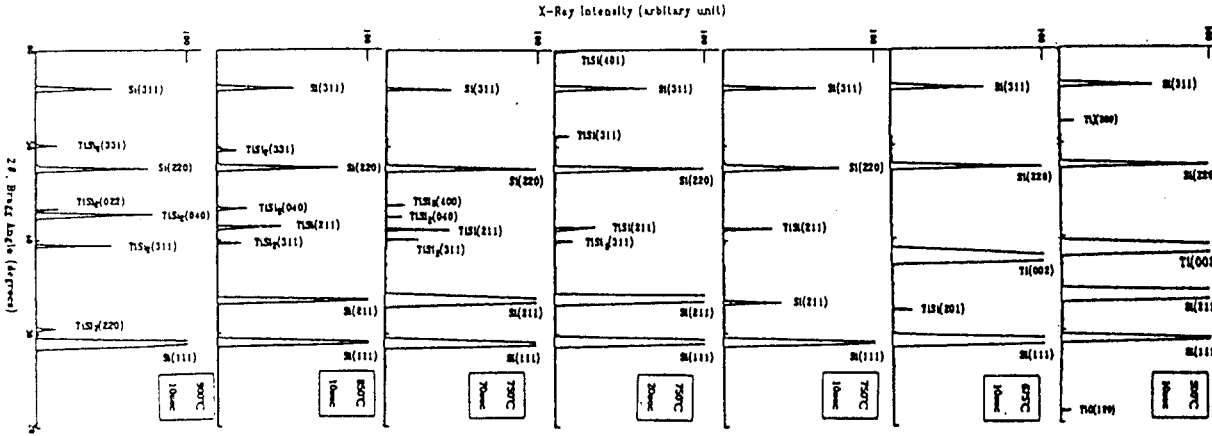


Fig.1. X-ray diffraction spectra of the Ti/poly-Si after RTA.

리한 시료의 X-선 회절 무늬에서는 실리사이드상은 나타나지 않았고 티타늄 peak와 미세한 TiO peak가 보였다. 675°C로 열처리 온도를 올리자 티타늄은 현저히 줄어 들었고, 티타늄 과다형 실리사이드인 TiSi(201)상이 미세하게 나타났다. 750°C이하의 온도에서는 dominant diffusing species인 실리콘이 티타늄 박막 내부로 충분히 확산이 안된 상태이므로 실리콘 과다형 실리사이드인 TiSi<sub>2</sub>가 형성되지 못했음을 알 수 있다. 열처리 온도 750°C에서 10초간 열처리한 박막에서는 (201) 방향의 TiSi의 peak는 사라지고 TiSi(211)상이 나타났는데 그 peak intensity는 675°C에서 관찰된 TiSi(201)보다 증가했음을 알 수 있으며, 열처리 시간을 증가시킴에 따라 TiSi<sub>2</sub>상이 나타나기 시작하여 열처리 시간을 30초로 증가시킨 시료의 XRD data를 보면 TiSi<sub>2</sub>상이 주도적으로 나타났다.

열처리 온도 800°C까지는 TiSi상과 TiSi<sub>2</sub>상이 공존하다가 900°C로 열처리

온도를 올리자 TiSi상은 사라지고, 완전한 orthorhombic구조의 티타늄 실리사이드 상인 TiSi<sub>2</sub>만이 나타났으며 그 peak intensity도 더 낮은 온도에서 열처리 한 시료보다 증가했다.

그림 2는 열처리 시간에 따른 실리사이드의 성장을 알아보기 위하여 열처리 온도를 750°C와 800°C로 고정시키고 공정 시간을 각각 10, 20, 30초로 변화시켜 열처리한 후 X-선 회절 분

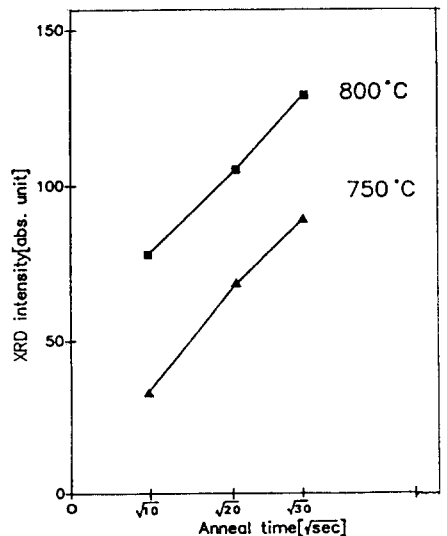


Fig.2. Sum of X-ray intensity as a function of RTA time at 750°C and 800°C, respectively.

적으로 얻은 실리사이드 peak intensity의 합을 계산한 것이다.

실리사이드의 성장이 열처리 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있다<sup>7)</sup>.

### 3.2 티타늄 실리사이드의 depth profile

그림 3- 그림 5는 각각 500°C, 750°C, 900°C로 열처리한 시료의 AES data로서 X축은 sputter time을 나타내며 Y축은 검출된 Auger electron signal을 원자 농도 %로 환산한 값을 나타낸다.

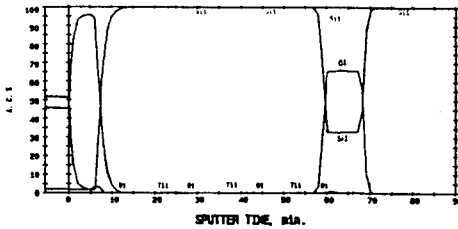


Fig. 3. AES depth profile after RTA at 500°C for 10sec.

그림 3은 500°C로 10초간 열처리한 시료로서 뚜렷한 실리사이드 형성을 관찰할 수 없으며, 표면에 티타늄이 대부분 그대로 남아있고 비교적 많은 양의 산소도 관찰되었다.

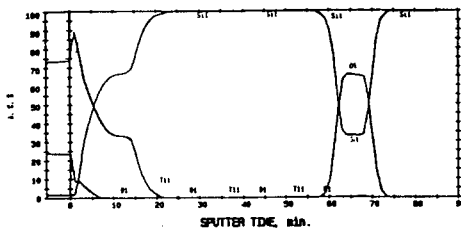


Fig. 4. AES depth profile after RTA at 750°C for 10sec.

그림 4에서 보는 바와 같이 열처리한 온도가 750°C로 높아짐에 따라 표면에 있던 산소가 상당량 out diffusion 되었고, 박막의 silicidation도 확인할 수 있었다.

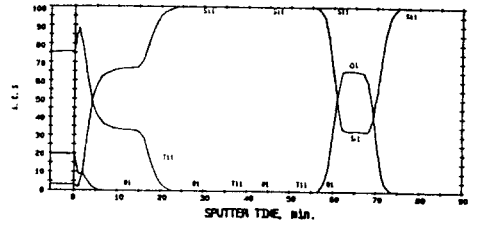


Fig. 5. AES depth profile after RTA at 900°C for 10sec.

그림 5는 RTA 900°C 10초로 실리사이드를 형성시킨 후 검출된 AES data로서 티타늄과 실리콘의 원자 농도 %가 1:2인 티타늄 실리사이드가 상당한 깊이까지 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있었다.

### 3.3 열처리에 따른 박막 표면 및 단면 상태

그림 6은 열처리 조건 변화에 따른 박막의 표면 변화를 SEM으로 관찰한 사진으로 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립이 성장하여 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. 열처리 온도에 따른 reflectance의 변화로 결정립 크기의 변화를 간접적으로 확인할 수도 있다. 결정립의 크기가 증가하여 결정이 성장함에 따라 표면의 거칠기가 심화되어 reflectance는 감소하게 된다.

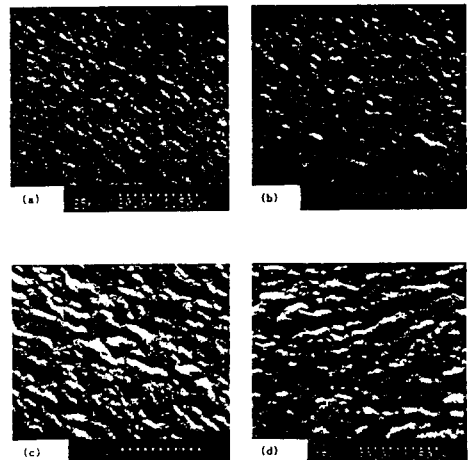


Fig. 6. SEM photographs of surface after RTA : (a) at 500°C, for 10sec (b) at 600°C, for 10sec (c) at 800°C, for 10sec (d) at 900°C, for 10sec.

그림 7에서 보면 550°C-750°C 온도 범위에서 reflectance가 급격히 감소하는 것으로 보아 이 영역에서의 결정립 성장이 가장 크게 일어났을 것으로 생각된다.

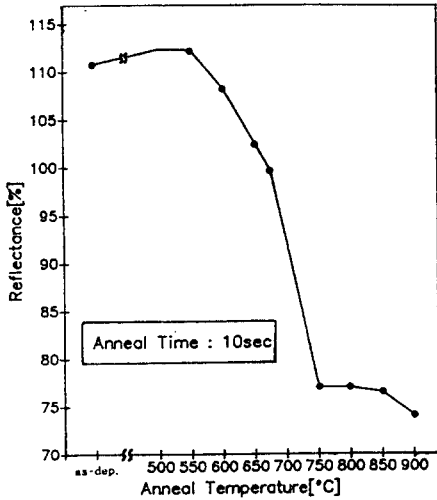


Fig. 7. Reflectance as a function of RTA temperature.

그림 8(a)는 500°C로 10초간 열처리한 시료의 단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 찍은 사진이다. Si(100) 기판위에 약 1000Å의 SiO<sub>2</sub> 박막과 그 위에 약 4500Å의 다결정 실리콘 층이 보이며 증착된 500Å의 티타늄 박막이 실리콘과 반응하지 않고 그대로 남아 있다.

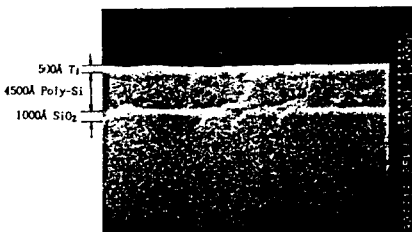


그림 8(b)는 900°C에서 10초간 열처리한 시료의 단면이다. 1000Å의 SiO<sub>2</sub> 박막 위에 있는 다결정 실리콘층은 티타늄과 반응하여 약 1120Å 줄어들었

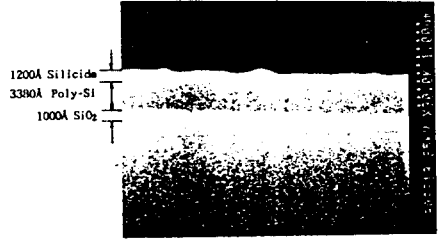


Fig. 8. SEM photograph of cross section after (a) RTA 500°C, 10sec. (b) RTA 900°C, 10sec.

고, 실리사이드 박막이 약 1200Å 이상 형성되었음을 볼 수 있다.

이는 단위 길이 1의 티타늄은 2.24 단위 길이의 실리콘과 반응하여 2.50 단위 길이의 TiSi<sub>2</sub>를 형성한다는 이론<sup>8)</sup>에 비추어 본 실험에서는 약 1250Å의 실리사이드 층이 형성되리라는 예상과 잘 일치하는 값이다.

### 3.4 열처리 박막의 면저항 및 비저항

각 열처리 조건에 따른 시료의 면저항 값을 four-point probe를 이용하여 측정된 값을 그림 9에 나타내었다.

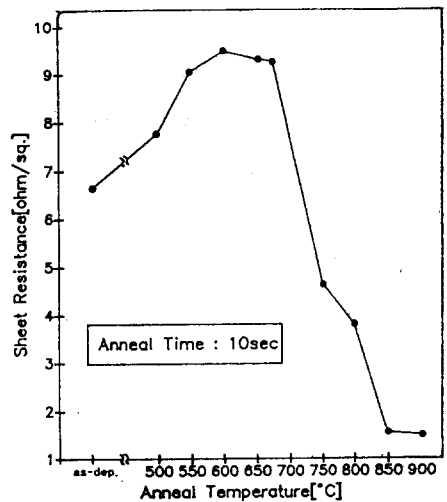


Fig. 9. Sheet resistance as a function of RTA temperature for 10sec.

as-deposition 상태에서부터 500°C-600°C 온도 범위까지는 열처리 온도가

증가함에 따라 면 저항 값이 커지고, 600°C에서 면 저항이 최대값(9.49Ω/□)으로 나타났는데, 이는 실리콘이 활발하게 티타늄 박막으로 확산하면서 상 구조의 변화가 생겨서 나타나는 현상으로 보여지며 산소등의 불순물이 티타늄 박막 속으로 확산되어 TiO 등의 산화물을 형성한 것도 면 저항 증가의 한 원인이 되었을 것으로 보여진다.

750°C-850°C의 온도 영역에서는 면 저항이 서서히 감소하기 시작하는데 이는 XRD 회절 분석에서 보았듯이 Ti/Poly-Si 박막이 TiSi 상 구조로 변환된 것과 관련이었다.

750°C-850°C의 온도에서는 열처리 온도의 증가에 따라 면 저항이 현저히 떨어짐을 볼 수 있는데 이는 silicidation이 활발히 진행되어 orthorhombic 구조의 완전한 TiSi<sub>2</sub>상이 나타나면서 생긴 현상으로 해석된다.

900°C로 열처리 온도를 올려도 면 저항은 거의 일정한 값을 나타내는데 이는 마지막 결정상인 TiSi<sub>2</sub>가 형성되었기 때문인 것으로 볼 수 있다.

실리사이드가 완전히 형성된 900°C에서의 면 저항은 1.5Ω/□였고, SEM으로 확인된 실리사이드 박막의 두께는 약 1200Å이었으므로 비 저항값 18μΩcm을 얻었다.

이 값은 최적 조건에서 얻는 비 저항값 13-16μΩcm보다 약간 큰 값이나 이것은 공정상의 여러 인자에 의한 영향을 보여진다.

#### 4. 결 론

LPCVD법으로 증착한 다결정 실리콘위에 Magnetron Sputtering 법으로 티타늄을 증착하여 급속 열처리한 후 조사한 티타늄 실리사이드의 형성과 그 특성은 다음과 같다.

1) 500-600°C에서 10초간 열처리한 시료에서는 실리사이드 phase는 관찰되지 않았으나 실리콘 확산에 따른 상 구조의 변화와 titanium oxide(TiO)의 영향으로 면 저항이 증가되었다.

2) 675-750°C에서 열처리한 시료에서 부터 titanium monosilicide(TiSi) phase가 나타나면서, 면 저항의 감소가 뚜렷해졌다. 또한 grain size의 증가에 따라 reflectance도 감소했다.

3) 열처리온도 800°C에서부터 나타나기 시작한 titanium disilicide(TiSi<sub>2</sub>) phase는 850°C까지 titanium monosilicide phase와 공존했다.

4) 900°C로 열처리한 시료에서는 orthorhombic 구조의 완전한 실리사이드 상인 TiSi<sub>2</sub>만 나타났으며, 박막의 두께는 약 1200Å이었고, 비저항은 18μΩcm였다.

#### 참 고 문 헌

1. Tatsuo Okamoto, Katsuhiko Tsukamoto, Masahiro Shimizu, and Takayuki Matsukawa, "Titanium silicidation by halogen lamp annealing", J. Appl. Phys., vol. 57(12), p.

- 5251(1985).
2. S.M.Sze, "VLSI Technology", second edition, p. 380, McGraw-Hill Book company.
  3. S.P. Murarka, "Silicides for VLSI Applications", p. 3, Academic Press (1983).
  4. S.P. Murarka and D.B.Fraser, "Thin film interaction between titanium and polycrystalline silicon", J. Appl. Phys. vol. 51(1), p. 342(1980).
  5. T.Brat, C.M.Osburn, T.Finstad, J.Liu, and B.Ellington, "Self-aligned Ti silicide formed by rapid thermal annealing", J. Electrochem. Soc. vol. 133(7), p. 1451(1986).
  6. R.K.Shukia, P.W. Davies, and B.M. Tracy, "The formation of titanium silicide by arsenic ion beam mixing and rapid thermal annealing", J.Vac. Sci. Technol., vol. B4(6), p. 1344 (1986).
  7. L. Borucki, R. Mann, G. Miles, J. Slinkman and T. Sullivan "A model for titanium silicide film growth", IEDM 88, p. 348(1988).
  8. G. Ottavian, and C. Nobili, "Silicide formation", Thin Solid Films, vol. 163, p. 111(1983).

(1991년 7월 27일 접수)