

<연구논문>

RTN에 의해 형성된 TiN/TiSi₂ Bilayer의 특성

이석형 · 김현도* · 박종완

한양대학교 금속공학과, *현대전자 반도체연구소
(1993년 10월 15일 접수)

Characteristics of TiN/TiSi₂ Bilayer by RTN

S. H. Lee, H. D. Kim* and J. W. Park

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
**Semiconductor Research & Development Lab., Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.*
(Received October 15, 1993)

요 약 - 질소 분위기에서 RTN에 의해 TiN/TiSi₂ bilayer 형성에 미치는, RTN 온도, 시간, substrate doping 등의 영향을 연구하였다. 형성된 TiN/TiSi₂ bilayer의 구조적, 전기적 특성은 x-ray diffraction(XRD), cross-sectional transmission electron microscopy(XTEM), Rutherford backscattering spectrometry(RBS), x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)와 four point probe system 등을 이용하여 분석하였다. 형성된 TiN/TiSi₂ bilayer의 구조는 RTN 처리시간보다 온도에 의존하는 성향이 더욱 강하였다. Ti를 400 Å 증착한 시편의 경우, 600°C -30초 RTN 처리 후에 준안정상인 C49 TiSi₂가 형성되었으나, 700°C 이상의 온도에서는 안정한 TiN/TiSi₂ bilayer가 형성되었다. 이 TiN/TiSi₂ bilayer는 1.6~1.9 Ω/□의 낮은 면저항값을 나타냈다. TiN/TiSi₂ bilayer의 형성에는 BF₂⁺의 영향은 거의 없었으며, As는 C49 상에서 C54 상으로의 상전이를 억제하는 효과를 나타냈다. Al/TiN/TiSi₂/Si contact 구조는 550°C, 30분까지 열적 안정성이 양호하였고, 10% 불산용액에서는 약 60초, 1% 불산에서는 180초까지 화학적으로 안정하였다.

Abstract - Dependency of a TiN/TiSi₂ bilayer formation by rapid thermal nitridation(RTN) of Ti in pure N₂ on Ti deposition thickness, RTN temperature, time, and substrate doping was investigated. The structural and electrical properties of the resulting TiN/TiSi₂ bilayers were characterized by x-ray diffraction(XRD), cross-sectional transmission electron microscopy(XTEM), Rutherford backscattering spectrometry(RBS), x-ray photoelectron spectroscopy(XPS), and four point probe system. It was found that the structure of resulting TiN/TiSi₂ bilayers was dependent on RTN temperature rather than on RTN time. For a Ti deposition thickness of 400 Å, a metastable C49 TiSi₂ phase was formed after an RTN at 600°C for 30 sec. When a Ti film was nitrided at 700°C or higher temperatures, however, stable and stoichiometric TiN and C54 TiSi₂ phase were formed. This bilayer had a low sheet resistance of 1.6~1.9 Ω/□. BF₂⁺ had little influence on formation of TiN/TiSi₂ bilayer. But As had a retardation effect on the transformation from C49 phase to C54 phase. The Al/TiN/TiSi₂/Si contact structure was thermally stable up to 550°C for 30 min annealing in Ar ambients. Furthermore, the TiN/TiSi₂ bilayer had chemical stability in 10% HF solution for 60 sec and in 1% HF solution for 180 sec.

1. 서 론

소자의 고집적화에 따른 chip size의 증가로 인하여 interconnection line의 길이가 길어지고 그 단면적도

감소하여 저항의 증가를 일으켜 소자의 동작속도에 심각한 영향을 미치게 된다[1-3]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 multilayer contact 구조가 제안되었으며, 이러한 구조에 사용할 contact 재료로써 저

항이 낮은 silicide가 연구되고 있다[7]. 이중 Ti-silicide는 현재 사용 중인 W-silicide보다 저항이 낮고 Si과의 adhesion이 우수하여 가장 유망한 재료로 부각되고 있다. 또한 Ti-silicide는 shallow junction의 형성 및 SALICIDE(self aligned silicide) 공정에 응용성이 높다[1-3]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 Al/TiSi₂/Si contact system에서 TiSi₂를 통한 Al과 Si의 상호확산에 의하여 회로의 파괴와 저항의 증가를 일으켜 회로의 신뢰성에 상당한 영향을 미치므로 아직까지 실제공정에는 적용되지 못하고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 Al/TiSi₂ interface에 Al과 Si의 상호확산을 방지하는 diffusion barrier를 도입하게 되었다[1-10]. 따라서 본 실험에서는 sputtering에 의해 증착된 Ti를 RTN 처리하여 diffusion barrier로서의 성질이 우수한 TiN과 contact material로써 저항이 낮은 TiSi₂를 이중막으로 형성하기 위하여 Ti를 400 Å 증착시킨후 RTN 처리온도, 시간, dopant의 양과 종류를 변수로하여 실험을 행하였다.

2. 실험방법

질소 분위기에서 RTN(rapid thermal nitridation) 처리하여 형성한 TiN/TiSi₂ bilayer의 구조적, 전기적 특성을 연구하기 위하여 doping되지 않은 시편의 경우 비저항이 5~10 Ω·cm인 p-type(100) Si wafer의 자연산화막을 제거한 후 Varian 3290 sputtering system을 사용하여 순도 99.99%의 ConMagII type의 target으로 Ti를 400 Å 증착시켰다. 또한 doping한 시편의 경우 dopant는 As와 BF₂를 주입하였으며, 주입된 dopant의 양은 1×10¹⁵ ions/cm², 5×10¹⁵ ions/cm²이었다. 이온주입과정 중에 발생한 damage의 제거와 dopant의 활성화를 위하여 N₂ 분위기에서 900°C, 30분간 열처리하였다. 그후 활성화 과정 중에 생긴 산화막의 제거를 위해 BOE(Buffered Oxide Etchant) 100:1로 sheet off하였다. Ti를 증착할 때의 substrate의 온도는 300°C, 진공도는 40 mtorr, power는 3 kW, 증착속도는 35 Å/sec였다. 이렇게 준비된 시편을 열처리시의 불순물의 오염을 줄이기 위하여 RTP(Rapid Thermal Processing) system의 초기 진공을 약 10⁻³ torr로 2시간 유지시킨 후, N₂(99.999%) 분위기에서 시간과 온도를 변수로 하여 TiN/TiSi₂ bilayer를

갖는 시편을 제작하였다. 위와 같은 방법으로 제작한 시편의 TiN과 TiSi₂의 형성 여부는 XRD(RIGACU社, X-ray source : CuKα, 가속전압 : 35 kV, 전류 : 20 mA)를 사용하여 분석하였고, 면저항의 측정은 four point probe system을 이용하였다. 형성된 film의 두께와 구조는 TEM(JEOL社, JEM 2000EXII, 가속전압 : 200 kV)을 이용하여 조사하였고, 깊이에 따른 조성의 변화는 XPS(V. G. Scientific社, X-ray source : MgKα)를 사용하였다. 또한 형성된 TiN/TiSi₂ bilayer의 diffusion barrier로써의 효용성을 조사하기 위하여 Balzars사의 Evaporator를 이용하여 시편 위에 Aluminum을 증착시킨 후 Ar 분위기의 furnace에서 550°C, 30분간 열처리하여 XRD pattern을 조사하여 새로운 상의 형성여부를 조사하였다. TiN/TiSi₂ bilayer의 화학적 안정성은 묽은 HF(10% HF, 1% HF)으로 시간을 변화시키면서 etching한 후 면저항의 변화를 관찰하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

RTN에 의해 TiN/TiSi₂ bilayer를 형성할 때 미치는 annealing 조건(온도, 시간)의 영향을 조사하기 위하여 Ti를 400 Å 증착시킨 시편을 600°C 부터 900°C 까지 100°C 간격으로, 시간은 각각 10, 30, 50, 100, 150초 동안 RTN 처리하여 형성시킨 후 XRD, XPS, four point probe 등을 이용하여, 형성된 상(phase)과 깊이에 따른 화학적 조성의 변화, 면저항 등을 조사하였다. Fig. 1은 Ti를 400 Å 증착시킨 후 각 온도에서 30초간 RTN 처리한 시편의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 600°C에서는 준안정상인 C49 TiSi₂ peak만 관찰되었으며, 700°C에서 C54 TiSi₂ peak와 TiN(111) peak가 나타나기 시작하는 것으로 보아 이 온도에서 Titanium silicide가 C49상에서 C54상으로의 상전이가 일어나고, TiN이 형성되기 시작한다는 것을 알 수 있다. 또한 800°C 이상의 온도에서 C54 TiSi₂ peak와 TiN(111) peak가 보다 뚜렷해지는 것으로 보아 TiN/TiSi₂ bilayer는 700°C에서 형성되기 시작하여 800°C 이상의 온도에서 보다 안정하게 발전되어감을 알 수 있다.

Fig. 2는 Ti를 400 Å 증착한 시편의 RTN 처리온도 변화에 따른 면저항의 변화를 나타낸 그림이다. 이

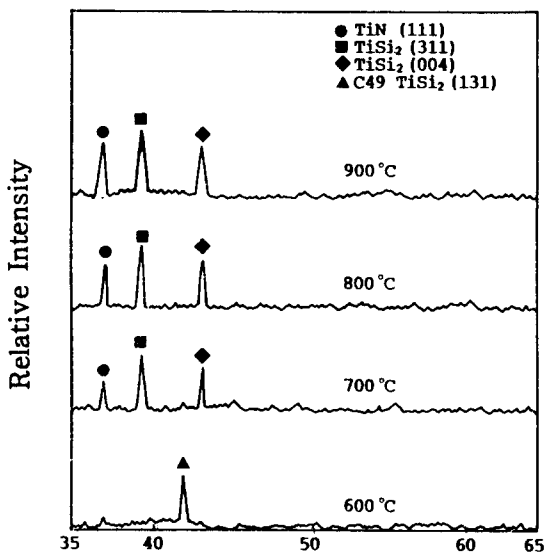


Fig. 1. XRD patterns of the TiN/TiSi₂ bilayer films as a function of RTN temperature (Time: 30 sec, Ti thickness: 400 Å).

그래프에서 600°C 에서 면저항값이 높게 나타난 것은 C49상의 형성에 기인한 것이며, 700°C 에서 면저항값이 급격하게 감소한 것은 C49상에서 C54상으로의 상전이에 기인하는 것으로 여겨진다. 또한 800°C 이상의 온도에서 면저항값이 포화되는 것은 Fig. 1의 XRD pattern에서도 알 수 있듯이 이 온도에서 안정한 TiN/TiSi₂ bilayer가 형성된다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 각 온도에서 RTN 처리시간의 변화에 따른 면저항값의 변화를 나타낸 그림으로 모든 열처리 온도에서 시간의 변화에 관계없이 면저항값의 변화가 거의 일어나지 않았다. 여기에서 600°C 에서 RTN 처리한 경우 700°C 이상의 온도보다 상대적으로 높은 면저항값을 나타내는 것은 초기에 형성된 C49상이 시간이 경과해도 C54상으로 상전이가 일어나지 않았음을 의미한다. 따라서 TiN/TiSi₂ bilayer의 구조적, 조성적 변화를 완전하게 하는데 필요한 반응은 700°C 이상의 온도에서는 매우 빠르게 일어난다는 것을 알 수 있으며, 각 온도에서 RTN 처리시간의 변화에 따라 면저항값의 변화가 거의 없는 것은 TiN/TiSi₂ bilayer의 형성은 시간의 의존성보다는 온도의 의존성이 더 큼을 나타내는 것으로 여겨진다.

Ti를 400 Å 증착한 후 600°C, 700°C, 800°C 30초간 RTN 처리한 시편의 깊이에 따른 조성의 변화를 알

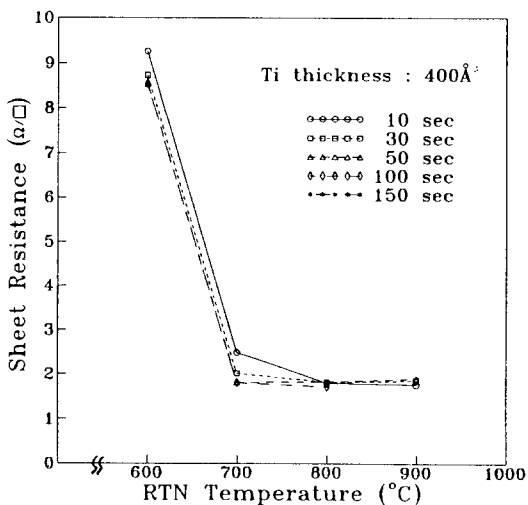


Fig. 2. Sheet resistance of the TiN/TiSi₂ bilayer films as a function of RTN temperature (Ti thickness: 400 Å).

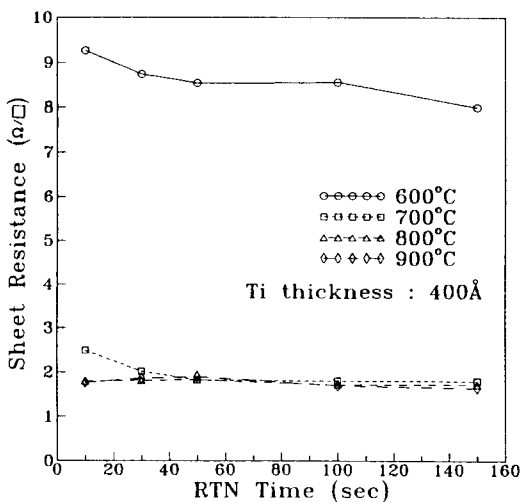


Fig. 3. Sheet resistance of the TiN/TiSi₂ bilayer films as a function of RTN time (Ti thickness: 400 Å).

아보기 위하여 XPS 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (a)는 600°C, 30초간 RTN 처리한 시편의 깊이에 따른 조성의 변화를 나타낸 것으로 Ti-nitride, Ti-silicide 모두 Ti-rich상이 형성되었음을 알 수 있고, (b)와 (c)는 각각 700°C, 800°C 30초 RTN 처리한 시편으로 두 시편 모두 TiN과 TiSi₂는 stoichiometry에 근접한 값을 나타내고 있다. Fig. 5는 형

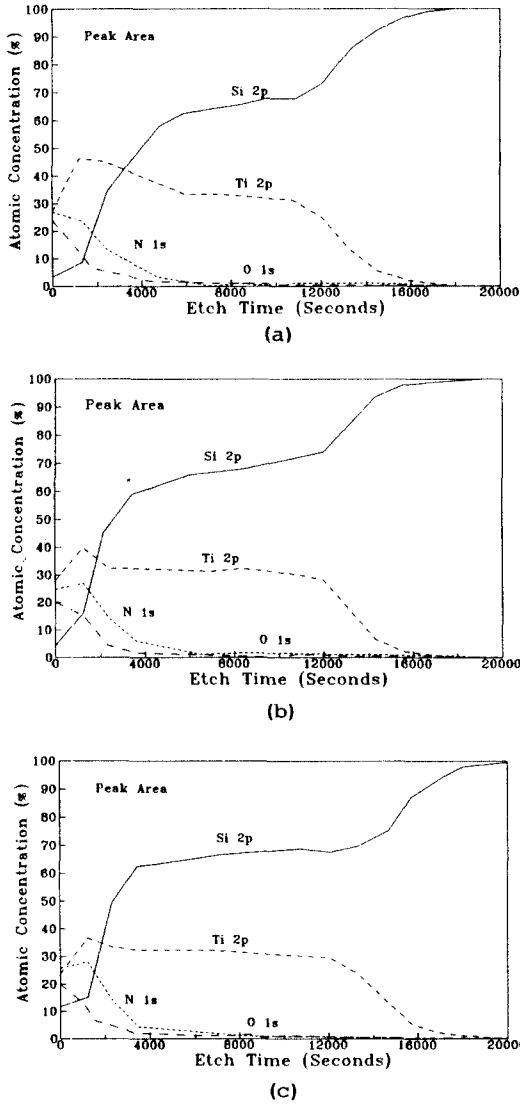


Fig. 4. XPS depth profiles of undoped specimen samples (a) 600°C, 30 sec RTN, (b) 700°C, 30 sec, (c) 800, 30 sec (Ti thickness: 400 Å).

성된 TiN과 TiSi₂의 화학적 조성을 알아보기 위한 RBS 분석결과를 나타낸 그래프이다. 이 결과로부터 TiN과 TiSi₂의 각 layer의 조성비는 Ti:N=50:50, Ti:Si=31.3:68.7로 화학적 조성비와 잘 일치하는 TiN/TiSi₂ bilayer가 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 As와 BF₂를 1×10¹⁵ ions/cm², 5×10¹⁵ ions/cm²로 주입한 후 Ti를 400 Å 증착시켜 RTN 온도에 따른 면저항값의 변화를 나타낸 그림이다. 이

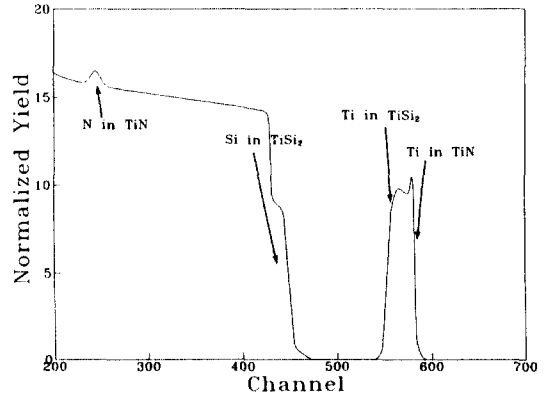


Fig. 5. RBS spectra of the TiN/TiSi₂ bilayer film after 700°C, 30 sec RTN (Ti thickness: 400 Å).

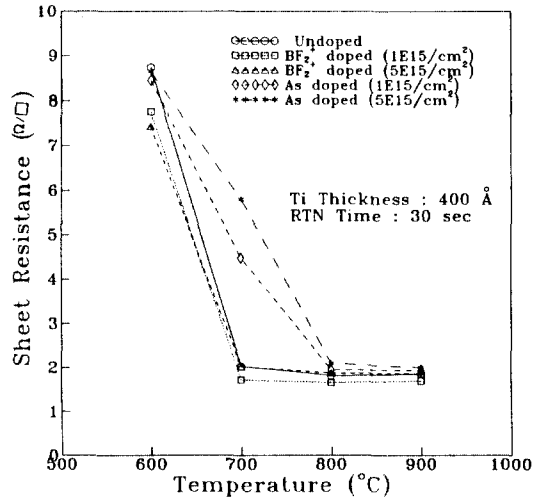


Fig. 6. Sheet resistance of the TiN/TiSi₂ bilayer films as a function of RTN temperature for various dopants and implant doses.

결과로부터 p형 dopant인 BF₂의 경우 doping하지 않은 시편과 거의 같이 700°C 에서 면저항이 최저치로 포화되고 있으나, n형 dopant인 As의 경우 700°C 에서 dopant의 양이 많은 시편일수록 면저항값이 높게 나타났다. 이는 As가 700°C 에서 안정한 C54 TiSi₂의 형성을 억제하며, 이와 같은 효과는 주입된 이온의 양에 비례함을 나타내고 있다. 또한 800°C 이상에서는 dopant의 양과 종류에 관계없이 모두 면저항이 최저치로 포화되는 것으로 보아 800°C 이상에서는 dopant가 silicidation 및 C49상에서 C54상으로의 상전

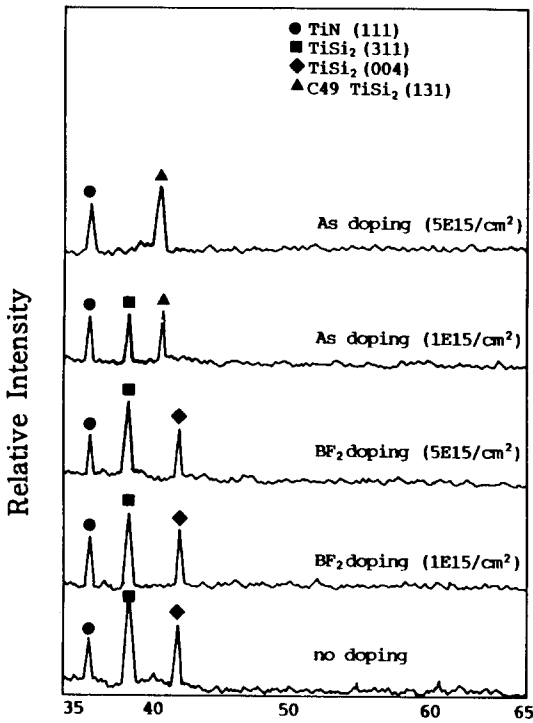
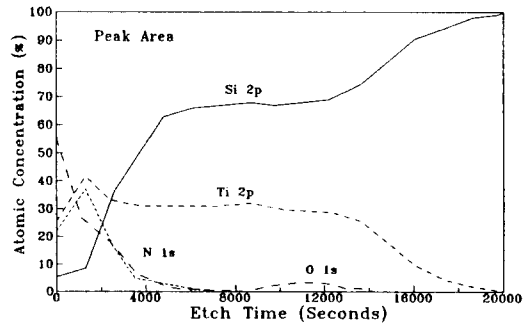
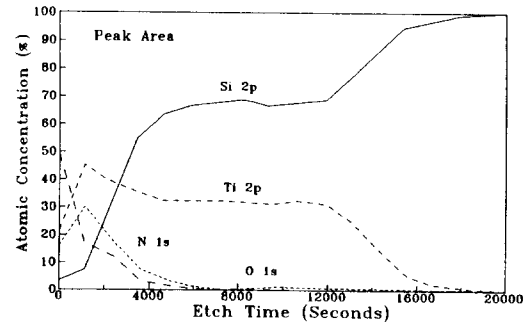


Fig. 7. XRD patterns for various dopants and implant doses at 700°C, 30 sec RTN (Ti thickness: 400 Å).

이를 억제하는 효과를 상실함을 나타내는 것으로, 이는 Fig. 7의 XRD pattern으로부터 확인할 수 있다. 즉 BF₂를 doping한 시편은 doping하지 않은 시편과 거의 같은 XRD pattern 양상을 보이고 있으며, As를 1×10¹⁵/cm² doping한 시편은 C49상과 C54상이 혼합되어 있고, 5×10¹⁵/cm² doping한 시편은 C49상과 TiN으로 이루어져 있음을 나타내고 있다. Dopant의 종류에 따라 깊이에 따른 조성의 변화를 알아보기 위하여 700°C, 30초 동안 RTN 처리한 시편의 XPS 분석을 행한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. As를 doping한 시편은 형성된 silicide가 C49 phase임을 XRD 분석으로 알 수 있었으나 XPS 분석은 dopant가 silicidation을 억제하는 효과를 규명하지는 못하였다. Fig. 9는 Ti를 400 Å 증착한 후 각각 700°C, 30초간 RTN 처리한 후의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다. (a)는 doping하지 않은 시편의 TEM 사진으로, 이로부터 구한 TiN과 TiSi₂의 두께는 각각 약 200 Å와 800 Å이었다. (b)와 (c) 각각 As와 BF₂를 각각 5×10¹⁵/cm² 주입한



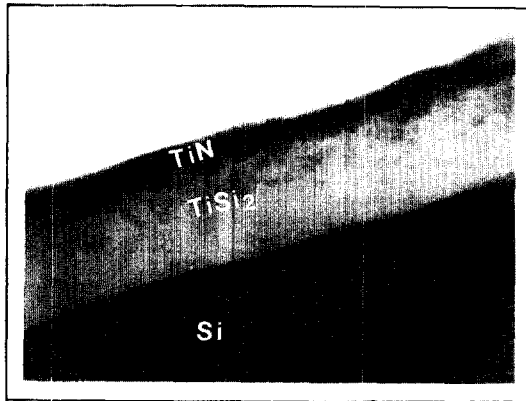
(a)



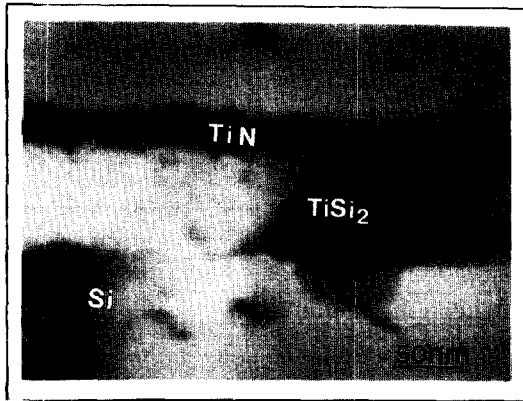
(b)

Fig. 8. XPS depth profiles of (a) BF₂ doped (5×10¹⁵/cm²). (b) As doped (5×10¹⁵/cm²) samples (Ti thickness: 400 Å, RTN condition: 700°C, 30 sec).

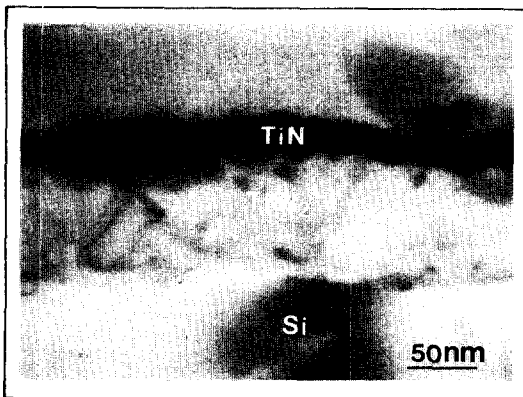
시편의 TEM 사진으로 두 시편 모두 TiN과 TiSi₂의 두께는 각각 약 200 Å와 800 Å으로 dopant의 종류에 관계없이 각 층의 두께는 변하지 않았으며, 단 As를 doping한 시편의 경우에는 C49 TiSi₂가 형성되었다. 이 결과는 As가 silicidation을 억제하는 효과보다는 C49상에서 C54상으로의 상전이를 억제하는 효과가 더 우세하기 때문으로 생각되며, doping하지 않은 시편과도 두께의 차이가 관찰되지 않은 것도 위와 같은 원인에 의한 것으로 여겨진다. Fig. 10은 RTN에 의해 형성된 TiN/TiSi₂ bilayer의 열적 안정성을 조사하기 위하여 Ti를 400 Å 증착한 후 800°C, 30초간 열처리한 시편을 evaporation에 의해 Al을 약 3000 Å 증착시켜 Ar 분위기의 furnace에서 550°C, 30분간 열처리한 후의 XRD pattern을 나타낸 것으로 불순물을 주입한 시편과 주입하지 않은 시편 모두 열처리 전후의 XRD pattern의 변화가 없었으며, 600°C, 30분간 열처리한 후의 XRD pattern에 미세한 Al₃Ti상의 peak가 발생하였다. 따라서 본 실험에서 행한 열적 안정성에 관한



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Cross-sectional TEM micrographs of (a) undoped, (b) As, (c) BF₂ doped specimens after 700 °C, 30 sec RTN (Ti thickness: 400 Å, implant dose: 5 × 10¹⁵/cm²).

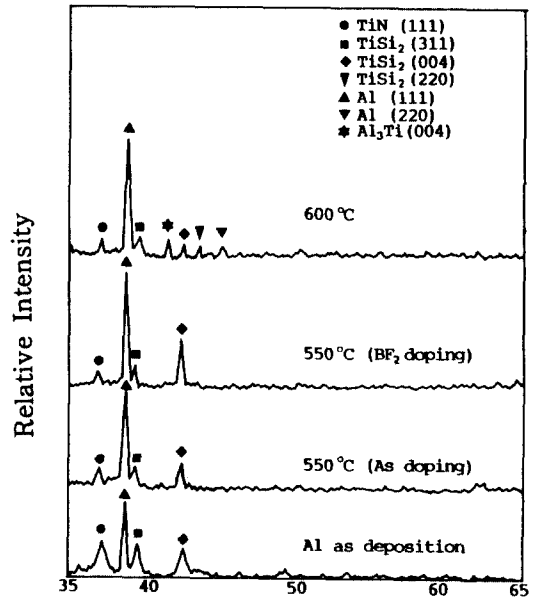


Fig. 10. XRD patterns of Al/RTN TiN/TiSi₂/Si samples after annealing in Ar ambient (Ti thickness: 400 Å, RTN condition: 800 °C, 30 sec).

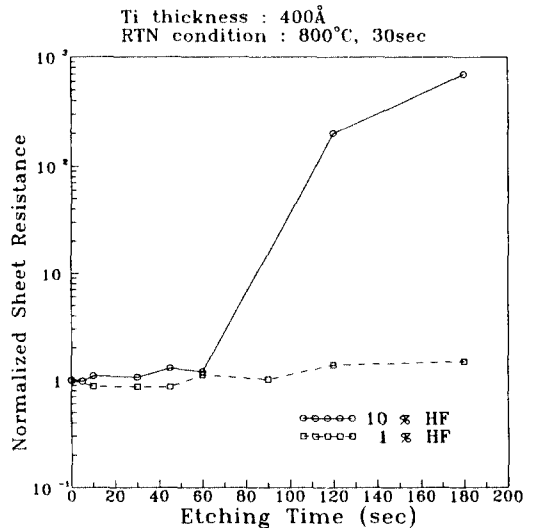


Fig. 11. Normalized sheet resistance of the TiN/TiSi₂ bilayer films as a function of etching time (Ti thickness: 400 Å, RTN condition: 800 °C, 30 sec).

연구에서는 완전히 형성된 TiN/TiSi₂ bilayer는 550 °C, 30분까지 열적 안정성이 양호한 것으로 나타났다. TiN/TiSi₂ bilayer의 화학적 안정성을 조사하기 위해

여 Ti를 400 Å 증착시킨 후 800°C 에서 30초간 RTN 처리한 시편을 1%와 10%의 묽은 불산용액으로 시간을 변수로하여 etching한 후에 면저항값의 변화를 조사하여 etching하기 전 시편의 면저항을 1로 놓고 etching 후의 면저항의 변화를 etching 시간의 변화에 따라 나타낸 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 여기에서 10% HF 용액에 etching한 경우 60초까지는 etching한 후의 면저항값의 변화는 거의 일어나지 않았고, 60초 이상에서 급격한 저항의 증가가 일어나는 것으로 보아 60초 이상에서 TiN층이 파괴되어 TiSi₂층의 부식이 급격하게 일어났음을 알 수 있다. 또한 1% HF 용액에 etching한 경우에는 180초까지 면저항값의 변화가 거의 일어나지 않았다. 이는 질소 분위기에서 형성된 안정한 TiN/TiSi₂ bilayer는 반도체 공정에 사용되는 산용액에 안정함을 알 수 있다.

4. 결 론

(1) Doping하지 않은 시편은 TiN/TiSi₂ bilayer가 700°C 에서 형성되기 시작하여 800°C 에서 완전히 형성되었고, TiN/TiSi₂ bilayer의 형성에는 시간보다 온도의 의존성이 더 컸다.

(2) 증착된 Ti의 두께가 400 Å인 시편이 완전히 TiN/TiSi₂ bilayer가 형성했을 때 TiN과 TiSi₂의 두께는 각각 약 200 Å과 약 800 Å이었고, 각각 stoichiometric TiN과 TiSi₂를 형성하였다.

(3) Doping한 시편인 경우 BF₂의 영향은 거의 없었으며, As의 경우 silicidation 및 C49 TiSi₂상에서 C54 TiSi₂상으로의 상전이를 억제하는 효과는 700°C 에서 가장 컸다.

(4) 증착된 Ti의 두께가 400 Å인 경우 완전히 형성된 TiN/TiSi₂ bilayer의 열적안정성은 doping의 유무와

dopant 종류에 관계없이 550°C, 30분까지 양호하였다.

(5) 안정하게 형성된 TiN/TiSi₂ bilayer의 화학적 안정성은 10% HF에서는 60초까지, 1% HF에서는 180초까지 안정하였다.

감사의 글

본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Avid Kamgar, F. A. Baiocchi, A. B. Emerson, T. T. Sheng and M. J. Vasile, *J. Appl. Phys.* **66**(6), 2395 (1989).
2. Y. H. Ku, E. Louis, D. K. Shih, S. K. Lee and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **50**(22), 1598 (1987).
3. Ahmad Kermani and John Kuehne, *MRS Symp. Proc.*, **146**, 241 (1989).
4. Rama K. Shukla and Stephanie A. Yoshikawa, *MRS Symp. Proc.* **144**, 291 (1987).
5. Y. H. Ku, S. K. Lee and D. L. Kwong, *Thin Solid Films* **172**, 1 (1989).
6. A. H. Hamdi, N. S. Alvi, A. Kermani and M. A. Kaisi, *MRS Symp. Proc.* **146**, 235 (1989).
7. V. Q. Ho, *J. Electronic Materials* **18**(4), 493 (1989).
8. Tatsuo Okamoto, Katsuhiko Tsukamoto, Masahiro Shimizu and Takayuki Matsukawa, *J. Appl. Phys.* **61**, 4530 (1987).
9. A. E. Morgan, E. K. Broadbent and A. H. Reader, *MRS Symp. Proc.* **145**, 279 (1988).
10. M. Kottke and R. Gregory, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**(1), 74 (1991).