

RTA 방법에 의한 Ti-실리사이드 형성과 그 특성*****

崔致圭*, 洪性樂**, 高正大***, 李光萬*****

Formation and Characteristics of Ti-Silicide by the Rapid Thermal Annealing*****

Choi Chi-kyu*, Hong Sung-rak**, Ko Jeong-dae***, Lee Kwang-man*****

Summary

A rapid thermal annealing (RTA) apparatus capable of controlling the radiation power density were designed. The titanium silicide grown from thin film Ti(400Å)/Si(111) and $TiSi_{2.6}$ (700Å)/Si(111) system was processed in an argon ambient by RTA apparatus at the temperature range of 450°C to 950°C for 5 to 60 second.

The processed specimens had been characterized by XRD, SEM and AES. From the XRD spectra the phases of the titanium silicides had been changed from Ti_3Si_4 to TiSi and then $TiSi_2$ by increasing the annealing temperature.

XRD and AES results showed that the phase of Ti-silicides was C54 $TiSi_2$ at annealing temperature of 850°C for 30 second.

The phase of titanium silicides were confirmed by the line shape Si $L_{2,3}VV$ and Ti $L_{3}M_{2,3}M_{2,3}$ Auger spectra.

序 論

전이금속 실리사이드들은 쇼트키 장벽, 음성접촉 및 게이트 물질등의 전도층으로 사용되는 등, VLSI 기술에의 독특한 적용성으로 최근에 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. (Lepselter 1969, Muraka 1983, Tu 1975) 특히 전이금속은 실리콘과 쉽게 반응하여 실리사이드를 형성하고, 열적으로나 구조적

으로 매우 안정하기 때문에 회로간 연결물질등으로 이용하고 있다. (Baglin 1984)

최근의 금속-반도체 계면의 연구 (Iwani 1984, Broadbent 1987)는 계면에 형성되는 화합물의 결정구조, 화학조성, 계면의 두께, 성장에 관한 운동학을 알기 위해서 시작되었다. (Yongnian 1986) 이들 연구결과중 가장 흥미있는 사실의 하나는 형성되는 실리사이드의 상이 다양하고 또 실리콘의 용점보다 훨씬 낮은 온도에서 실리사이드가 형성된다는 점이다. (Tu 1975) 이와 같은 저온에서 실리사이드

* 自然科學大學 副教授, ** 自然科學大學 教授,

*** 自然科學大學 助教授, **** 工科學大學 助教授

*****이 논문은 1989년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 학술연구 조성비에 의하여 수행되었음

드가 형성된다는 것은 Si(111)면인 경우 공유결합을 끊는데 필요한 에너지가 약 3eV나 되기 때문에 에너지적으로 너무나 적고, 실리콘의 공유결합이 그대로 있으면 계면을 통해서 반응이 지속되게끔 금속이나 실리콘의 다발을 형성시킨다는 것은 운동학적으로 불가능하다. K.N.Tu는 이 문제를 설명하기 위하여 빈자리 결합모형을 제안하였다. 이 모형에서는 실리콘 위에 증착된 금속원자는 매우 적은 활성화 에너지로 실리콘 격자내의 interstitial void로 들어갈 수 있다고 가정한다. 이렇게 들어간 금속원자와 이웃하는 실리콘 원자사이에 전하이송이 일어나 실리콘의 국소공유 결합보다 약한 metallic-like bond로 바뀌어 저온에서 실리사이드가 형성된다는 것이다.

전이금속 실리사이드 중에서도 Ti-실리사이드는 특히 전기저항이 아주 낮고(비저항: $13\sim 16\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 고온공정에 대한 안정성이 높으며 MOSFET 기술에 적용성이 좋아서 널리 응용되고 있다. (Michael 1985, Mohmmadi, 1980) Ti-실리사이드 형성에 관한 여러가지 모형(Pico 1988, Tanielian 1985)이 제시되었으나, Ti/Si계면반응에 의한 TiSi_2 형성 기구는 박막의 두께, 열처리온도와 시간, 기판의 결정방향, 격자간격 및 표면에너지 등에 크게 영향을 받을 뿐만 아니라 산소와 반응성이 매우 커서 원소비로 30%까지의 조성이 가능하기 때문에 Ti-실리사이드 결정성장에 크게 영향을 받아 아직도 이 분야에 많은 연구가 요구된다. (Pantel 1987)

Ti-실리사이드 형성상은 주로 Ti_3Si_3 , Ti_5Si_4 , TiSi , TiSi_2 로 얻어지는데 최근 연구결과에 의하면 (Beyers 1985) Ti-실리사이드 초기단계에서 부터 TiSi_2 조성만이 형성되며, 어떤 온도(T_1) 이하에서는 C49 또는 ZrSi_2 구조의 저심입방체 TiSi_2 결정이 형성되고, 이보다 높은 온도에서는 C54 또는 모재 TiSi_2 구조의 면심입방체 결정성장이 이루어지는 것이 확인되었다. J.C. Hensel등은 이들 결정성의 전이온도(T_1)가 $600^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ 이며, 비저항은 290K에서 C49 TiSi_2 가 $76\mu\Omega\cdot\text{cm}$, C54 TiSi_2 가 $12.4\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 인 것으로 측정하였다. (Hensel 1987)

본 연구에서 TiSi_2 성장조건을 비교하기 위하여 사용한 시료는 n형 Si(111)기판에 Ti를 증착시킨 시료와 n형 Si(111)에 $\text{TiSi}_{2.6}$ 을 증착시킨 2종류의

시편을 사용하였다. 또한 전기로에 의해 장시간 열처리 한 것 보다 그 공정이 간단하고 균일한 면과 $\sim 800^\circ\text{C}$ 온도에서 10초간 열처리하면 C54 TiSi_2 가 형성된다는 T. Yachi의 연구결과에 의하여, 텅스텐 할로겐 램프를 광원으로 하는 금속열처리(rapid thermal annealing) 장치로 Ti-실리사이드를 형성시켜 열처리 조건에 따른 Ti/Si계면에서 반응기구를 XRD, SEM으로 관찰하고, 형성된 Ti-실리사이드 상을 미분형 Auger 스펙트럼으로부터 규명코자 한다.

實驗 및 方法

1. RTA 장치의 제작

그림1은 본 실험에서 제작한 RTA 장치의 개략도이다. 이 장치의 구성은 annealing chamber와 thermal controller(Thermal Mode 6000, Temperature Power Controller)로 되어 있다. 열처리 chamber는 외각 chamber와 내부 투명석영관으로 되어 있다. 외곽 chamber는 냉각수가 흐르도록 이중벽으로 구성된 알루미늄에 가열원으로 사용한 텅스텐 할로겐 램프와 잘 연마된 반사경이 부착되어 복사선이 시료에 균일하게 가열하도록 하였다. 램프의 최대전력밀도는 $26\text{W}/\text{cm}^2$ 로써 실험조건에 따라 임의로 전력밀도를 조절할 수 있도록 하였다. 시료의 온도는 C-A 열전대로 측정하였고, 온도제어는 μ -data track이 부착된 온도조절기로 하였다. 열처리시 시료표면의 산화와 오염방지를 위하여 내부 석영관 양단에 needle valve와 solenoid valve를 부착하여 열처리 전에 $\sim 10^{-3}$ Torr 정도로 진공시킨 후 아르곤 가스를 주입시켜 열처리 하였다. 가열시 아르곤 가스의 최대압력이 4psi되도록 하였다.

그림2는 X-Y기록제로 나타낸 전형적인 RTA 장치의 온도-시간 특성곡선으로 온도 950°C 까지 올리는 데 필요한 시간은 15초였으며 냉각시간은 극히 짧고 온도는 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

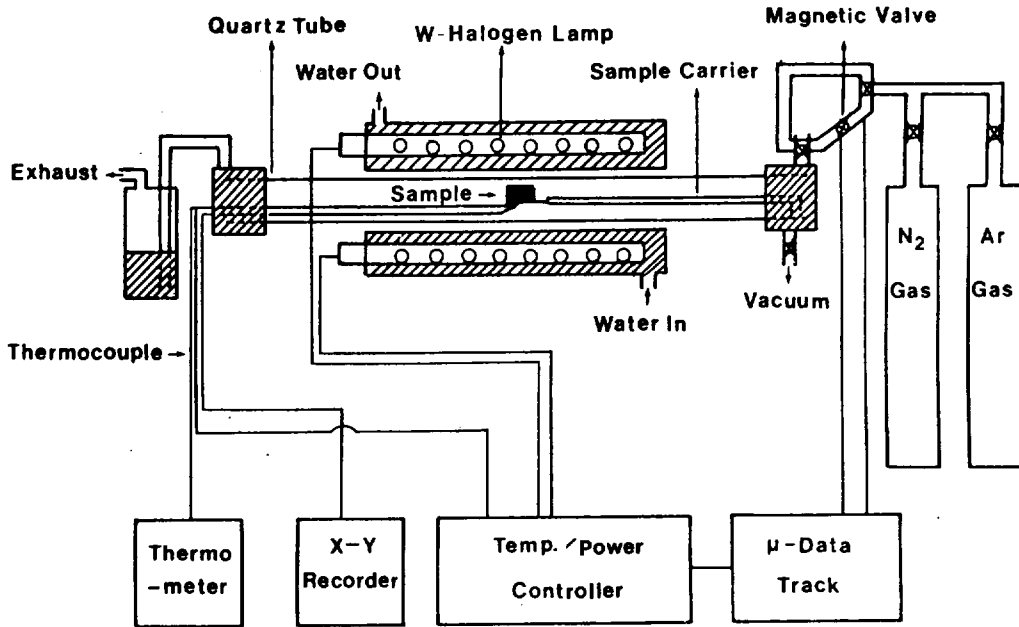


Fig.1 The schematic diagram of the rapid thermal annealing system.

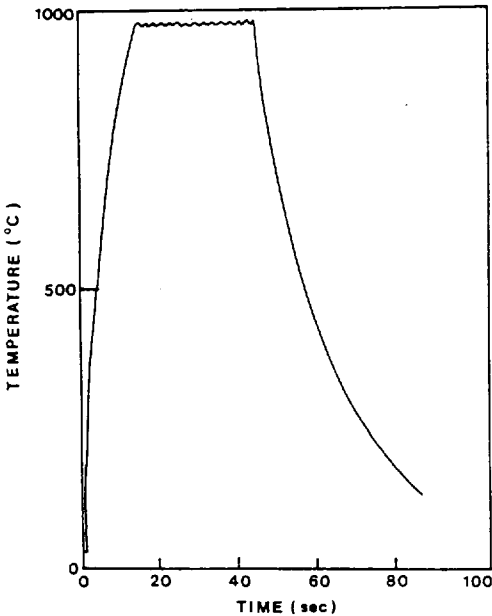


Fig.2 A typical temperature time profile obtained by the rapid thermal annealing.

2. 시료제작

실험에 사용한 실리콘 웨이퍼는 비저항이 2.4~4.1 Ω -cm인 n형 Si(111)을 사용 하였다. 기판의 세척은 화학적인 방법과 물리적인 방법을 병용하여 세척한 후 10% HF 용액에 2분간 담그어 잔류산화막을 제거하였다. Si(111)기판에는 5N의 고순도 Ti를 알루미늄 도가니에 넣고 전자비임의 가속전압 4kV, 필라멘트 전류는 40mA로 하여 증착률이 1.5 Å/s되도록 하여 400 Å (AES측정), 1000 Å (XRD, SEM 비저항측정)의 두께로 증착하였다. 증착시 진공도는 $\sim 10^{-6}$ Torr가 유지되도록 하였다.

TiSi_{2.6}(100) 증착은 실리콘 표면의 자연산화층을 제거하기 위하여 아르곤 가스 분위기에서 RF플라즈마 방전으로 웨이퍼 표면을 수 nm식각후, 증착율을 19.7 Å/s로 하여 700 Å 두께의 TiSi_{2.6} 박막을 4N의 순수한 TiSi_{2.6} target으로 부터 마그네트론 스퍼터링 방식으로 증착하였다. 증착하는 동안 막의 두께와 증착률은 수정진동자의 진동수 변화로

부터 산출 하였으며, 사용한 기구는 INFICON XT M형의 두께 조절 장치였다. 증착된 각 시료를 RTA 장치를 이용하여 450°C에서 950°C의 온도 범위에서 5초에서 60초까지 5초 간격으로 열처리 하였다. 열처리전에는 annealing chamber내의 불순물을 제거하기 위하여 $\sim 10^{-3}$ Torr정도 진공을 시킨 후 아르곤 가스를 분당 2ℓ 주입시켜 잔류산소를 최대한 제거 시켰다.

3. 측 정

형성된 실리사이드의 상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석기(Phillips, PW 1710)을 이용하였다. X-선의 선원은 Ni를 filter로한 $Cu\alpha$ 로 그 파장은 1.5418Å이었고, 실험시 필라멘트 전류는 20mA, 가속전압은 35kV, 검출기의 full scale은 2×10^{-3} cps로 하였으며 scan 영역은 2θ를 10°에서 80° 범위로 하였다. 측각기 내에 시료를 장착할 때 기준면에 대하여 0.1mm의 오차가 있으면 회절이 일어나는 각도가 0.5°의 편차가 나오므로 시료장착시 오차의 요인을 극소화 하도록 노력하였다.

Ti-실리사이드의 조성비를 조사하기 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy, RIBER, LAS-600)로 depth profile하였다. 미분형 Auger 스펙트럼은 CMA(Cylindrical Mirror Analyzer) 외부 cylinder에 2.2V 피이크-피이크 간의 정현파로써 변조시켜 line shape의 미소한 변화도 감지하도록 하였으며, 본 실험에서의 감지한계는 약 0.1%농도 정도였다. 시료의 비저항 측정은 van der Pauw 방법으로 실온에서 측정하였다.

結果 및 考察

1. Ti-실리사이드의 상

형성된 Ti-실리사이드의 XRD 스펙트럼은 그림3에서 보는 것처럼 열처리 온도에 따라 다양하게 나타났다. 여기서 열처리 시간은 모두 30초로 하였다. 450°C 온도에서 열처리한 시료는 Ti_5Si_4 로써 2θ가

28.4°, 38.2°, 43.4°, 64.8°, 78.2°에서 피이크가 나타났다. 28.4°에 대한 것은 기판인 Si(111)면에 대한 피이크이고 나머지 피이크들은 (220), (221), (311), (118), (417)면임을 알 수 있다. Ti_5Si_4 구조는 직방정계로 그 격자 상수는 $a=6.702\text{Å}$, $b=6.702\text{Å}$, $c=12.174\text{Å}$ 이고 P_{422} 공간군에 속해 있다. 650°C 온도에서는 주 피이크가 36.1°에서 (210)면으로 $TiSi$ 로 나타났다. 여기서 나타난 피이크의 갯수가 450°C일 때 보다 갯수가 줄어든 것은 $TiSi$ 의 성장이 더 선택적임을 나타내고 있다. C.A.Pico는 $TiSi$ 가 Ti/Si계면 반응에서 C49 $TiSi_2$ 구조로 변화하는 precursor phase임을 추측한 것과 같이(Pico, 1988) 본 실험의 경우 650°C 온도에서 얻어진 $TiSi$ 는 C54 $TiSi_2$ 의 precursor phase로 보여진다. 850°C와 950°C에서는 전형적인 C54 $TiSi_2$ 구조의 피이크들을 보여주고 있다. 변화된 상은 950°C에서 나타난 (022)면외에는 다른 상의 피이크는 나타나지 않았다.

따라서 C54 $TiSi_2$ 구조는 $\sim 850^\circ\text{C}$ 온도 영역에서 성장이 되었으며 그 이상의 온도에서도 상의 변화를 갖지 않는 가장 안정된 구조임을 알 수가 있다. 2θ가 66.7°에서 나타난 (400)면의 실리콘 피이크는 원래 실리콘 기판의 배향면과 다르다. 이것은 시료에서 발견된 실리콘이 어떤 texture를 가지고 있다고 생각된다. 형성된 $TiSi_2$ 의 (313)면의 grain크기는 Seherrer의 공식을 이용하여 계산한 값이 약 150Å 정도가 된다.(Cullity 1978)

Ti-실리사이드의 형성은 열처리 온도와 시간에 의존하는데, M. Berti등의 실험에서는 Ti-실리사이드의 상변화가 600°C에서는 Ti_5Si_3 또는 Ti_5Si_4 , 750°C에서는 $TiSi_2$ 가 관측된다고 보고 되었다.(Berti 1984) 그림3과 그림4에서 나타난 것과 같이 본 실험에서 $\sim 450^\circ\text{C}$ 온도 영역에서는 Ti_5Si_4 , $\sim 600^\circ\text{C}$ 온도 영역에서는 $TiSi$, $\sim 850^\circ\text{C}$ 온도 영역에서는 $TiSi_2$ 가 형성됨이 관측되었다. 450°C온도에서 형성된 Ti_5Si_4 는 다른 연구자들의 경우와 일치하지 않았다.(Pico 1988) 그림4에서 나타난 Ti-실리사이드 형성 기구는 초기에 형성된 Ti_5Si_4 는 Ti과다형태로 볼 수 있으며, 온도가 증가됨에 따라 $TiSi$ 에서 최종상태 상인 850°C온도 영역에서 $TiSi_2$ 로 변하게 된다. 여기서 $TiSi$ 는 고상 상태에서 실리콘과 다시 반응하

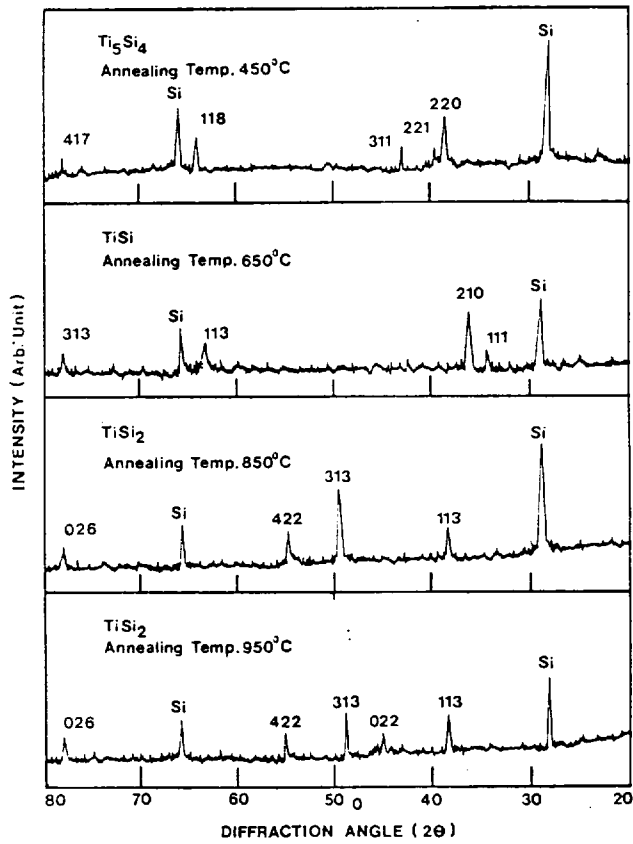


Fig. 3 X-ray diffraction spectra of the Ti-silicides formed at the Ti(1000Å)/Si(111) sample by the RTA for 30s.

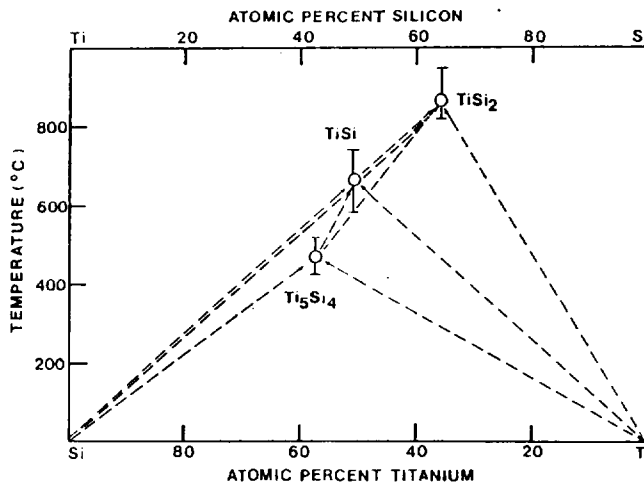


Fig. 4 The phase changes diagram of the titanium silicides.

여 $TiSi_2$ 구조로 변하는 것으로 생각된다. 또한 그림 4는 XRD에서 얻어진 결과를 Ti -실리사이드상 변화로 나타낸 것이다. Ti/Si 계면에서 각 상이 성장하는 특정 온도와 열처리 시간에서의 반응이 한정되어 있으므로 상 변화 진행과정 없이 각각의 Ti_3Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$ 로 형성되나 일부는 초기형성상이 Ti_3Si_4 에서 최종상 $TiSi_2$ 로 상 변화 진행과정에 따라 이루어지는 것으로 생각된다.

2. 표면구조

그림5는 $Ti(1000 \text{ \AA})/Si(111)$ 시료를 450°C, 650°C, 850°C, 950°C 온도에서 30초간 열처리한 후 Ti -실리

사이드의 표면을 SEM으로 찍은 사진이다. (a)는 grain들이 잘 발달되어 있지 않은 것으로 보아 표면층은 금속 과다형으로 남아 있음을 알 수 있고, (b)에서는 Ti -실리사이드의 grain들이 어느 정도 생성되어 있으며, (c)와 (d)는 grain의 크기와 모양은 비슷하나 (d)의 중앙부분은 아주 잘 발달된 grain의 모양을 볼 수 있다. C.S.Wei등이 RTA방법으로 Pd 실리사이드를 형성시킬 때 공용점 이상의 온도로 열처리한 경우에 metastable한 $PdSi$ 가 Pd_2Si matrix에 남아 있다고 보고 하였으나 본 실험에서는 그와 같은 결과는 나타나지 않았다. 그림6은 $Si(111)$ 면에 Ti 을 1000 Å 증착한 후 850°C에서 30초간 열처리한 시료에 대한 측면의 SEM사진이다. Ti

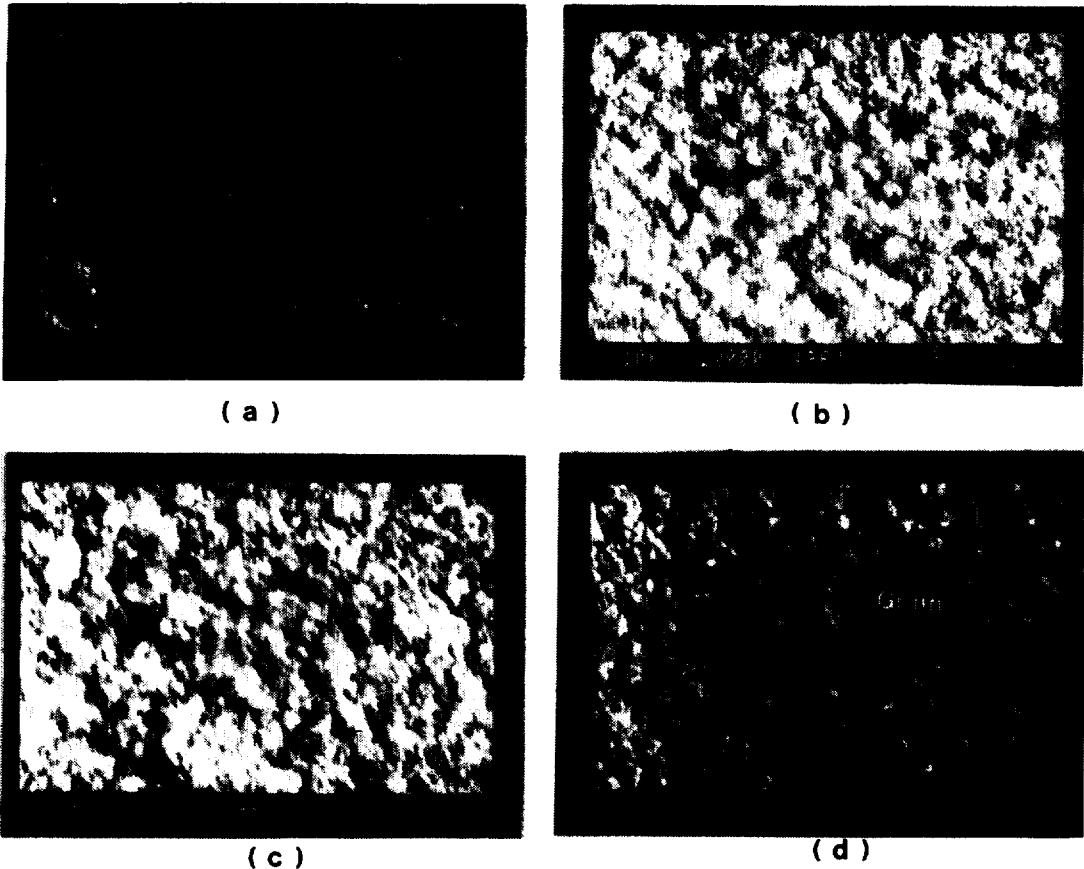


Fig.5 SEM pictures of the surface morphology of the samples annealed by RTA at temperature of (a) 450°C, (b) 650°C, (c) 850°C, (d) 950°C for 30 second.



Fig.6 SEM cross section of the sample prepared Ti(1000Å)-deposition on Si followed by annealing at 850°C for 30 second.

/Si계면에서 Ti와 Si가 반응하여 Ti-실리사이드가 형성되었음을 알 수 있으며, 반응기구는 mass transport에 의한 것으로 생각된다. 실리사이드층의 두께는 약 2000Å 정도이다.

3. AES결과

그림 7은 Ti(400Å)/Si(111)시료에 대하여 850°C 온도에서 30초간 열처리 후의 표면 Auger 스펙트럼이다. 49eV에서 Ti MMM, 274eV에서 C KLL, 416eV에서 Ti LMM, 512eV에서 O KLL전이에 의한 피크를 볼 수 있다. 시료표면에 나타난 C의 line shape 모양으로 보아 SiC의 형태로 화학결합한 C와 분자상태의 C의 혼합된 스펙트럼을 나타내고 있다. 혼합된 상태에서 carbide의 양을 구하기 위하여 D.A. Baldwin등이 제안한 공식 $I_{carbide} = I_{+} - I_{-} / AR$ 을 이용하던 SiC를 형성한 C는 전체 표면에 있는 C의 21.2% 정도이다. 여기서 AR은 비대칭율로써 I_{+} / I_{-} 로 정의되며 I_{+} 와 I_{-} 는 각각 미분형 Auger 스펙트럼의 기준선 윗 부분 및 아래부분의

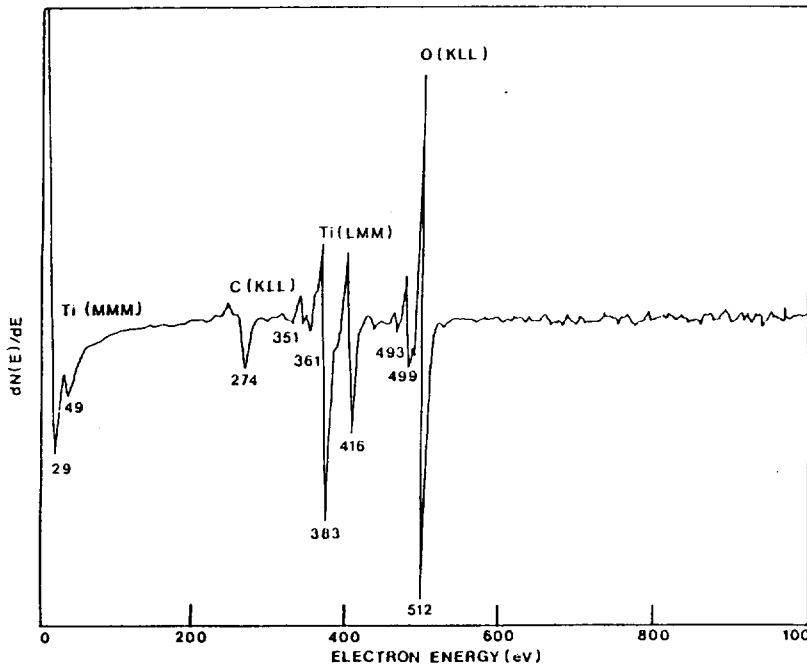


Fig.7 Initial survey Auger electron spectra taken from the Ti(400Å)/Si(111) sample annealed at 850°C for 30 second.

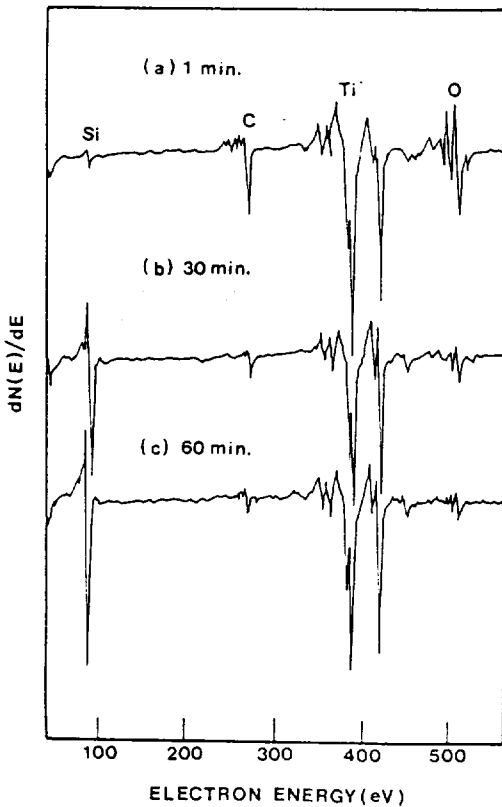


Fig. 8 Derivative Auger spectra of the Ti(400Å) /Si(111) sample annealed at 850°C for 30s after sputtered for (a) 1min., (b) 30min., (c) 60min.

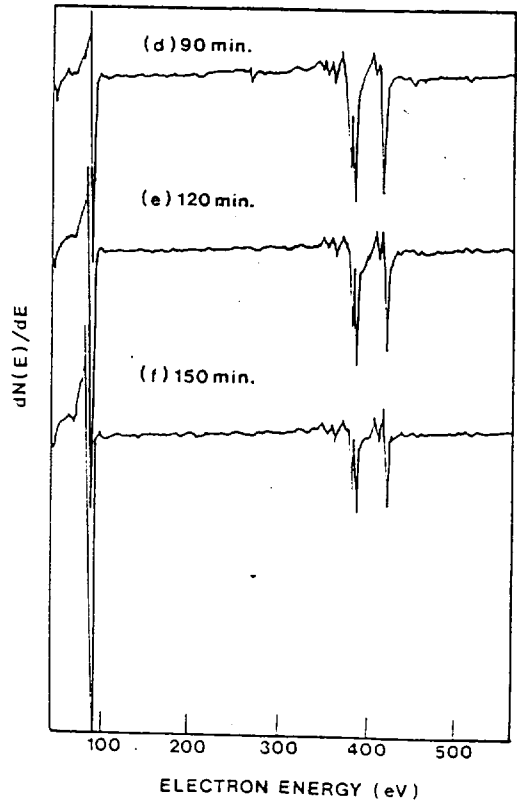


Fig. 9 Derivative Auger spectra of the Ti(400Å) /Si(111) sample annealed at 850°C for 30s after sputtered for (d) 90 min., (e) 120 min., (f) 150min.

과고를 나타낸다. 또한 M.F.C. Willemsen 등의 최근 보고에 의하면 500~600°C 온도에서 열처리한 $TiSi_2$ 표면에서는 Ti가 N 및 O와 결합하여 TiN_xO_{1-x} 또는 TiN 가 존재 한다는 것을 조사하였고, 383eV 에너지 영역의 Ti Auger 스펙트럼이 N line shape와 겹쳐 있다고 하였으나 (Willemsen 1988) 본 연구에서는 이것을 확인할 수 없었다.

그림8과 그림9는 Ar^+ ion sputtering으로 depth profile 한 후의 Auger 스펙트럼이다. Ar^+ ion sputtering은 고순도의 아르곤 gun의 필라멘트 전류를 20mA, Ar^+ ion의 가속 전압을 3kV로 하여 sputtering을 약 4Å/min 되도록 하였다. 1분동안 sputtering을 한후 87eV에너지 영역에서 Si LVV 피크가 나타났었고 O의 피크는 줄어들었으나 여

전히 남아 있는 것으로 보아 표면에서 Ti는 O와 반응하여 Ti_2O_3 였다. Ti에 대한 피크(383eV)는 일정하게 유지되다가 줄어들었으며, C의 피크는 sputtering 시간에 따라 점점 감소하다가 90분 이후 부터는 나타나지 않았으며, 약 90분 동안 sputtering한 후 line shape 모양은 Ti-실리사이드 형태의 스펙트럼이며, Si와 Ti이 약 3eV정도 편의 된 것은 Ti-Si 사이에 실리사이드가 형성되면 Auger 전자를 방출하는 원자의 전하분포 상태의 변화가 생겨서 에너지 편의를 일으키기 때문이다. 약 120분간 sputtering후에는 C와 O는 모두 제거되고 Ti 피크도 줄어들면서 Si피크는 상대적으로 커지면서 $TiSi_2$ 구조의 line shape모양을 보여준다.

그림 10은 온도 850°C에서 30초간 열처리한 시료

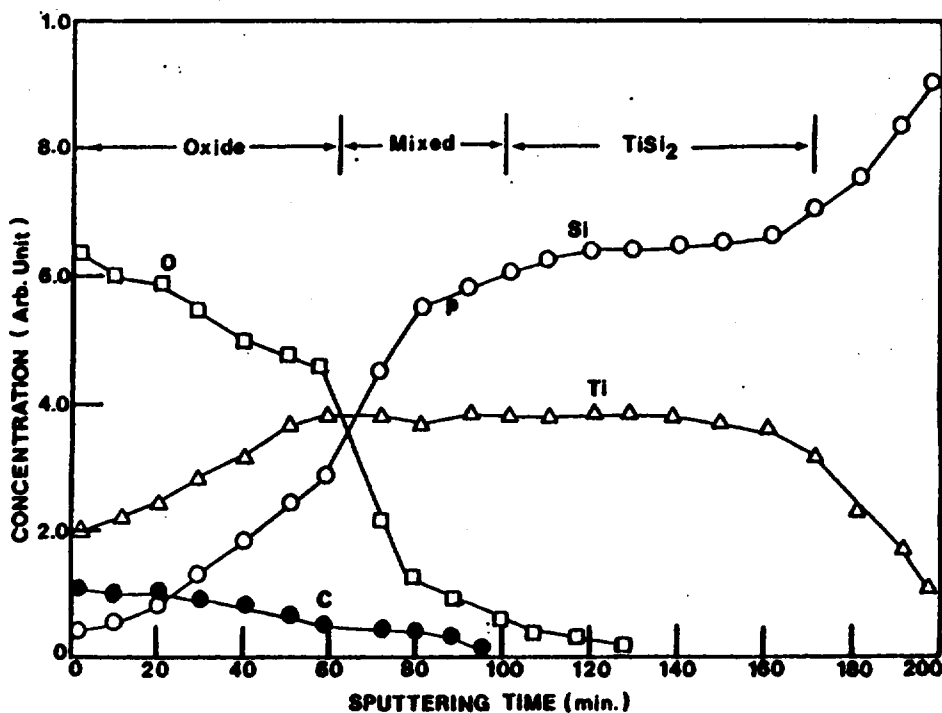


Fig. 10 Depth Profile of the Ti(400Å)/Si(111) sample annealed at 850°C for 30s.

의 Si와 Ti의 sputtering시간에 대하여 $C_i = \frac{I_i}{\sum I_j}$ 식으로 부터 얻어진 농도를 나타낸 것이다. 여기서 I_i 는 미분형 Auger신호이고, j 는 검출된 모든 원소에 대한 것이며 α_j 는 역감도 인자로서 $\alpha_j^0 = 1$ 로 정의된다. 첨자 0는 순수한 원소를 나타내며 s 는 임의로 선택한 표준원소를 나타낸다. 보통 $\alpha_j = \alpha_j^0$ 로 가정하여 쓰는데 이 경우에는 소위 matrix 효과라는 시료의 특성을 무시하게 되어 이에 대한 보정을 해 주어야 한다. 표면으로부터 약 240Å 정도까지는 TiO_2 , Ti_2O_3 , SiC , SiO_x 형태로 존재함을 보여 주고 있으며 약 70분부터 Ti농도는 거의 일정하게 유지되고, Si는 120분부터 일정하게 유지되다가 급격히 증가한다. 이것으로 보아 실리콘이 표면으로 확산되어 나오면서 Ti 원자와 결합하여 Ti-실리사이드가 형성된다. 그림에서 나타난 $TiSi_2$ 층 두께는 약 240Å 정도로 단일 phase가 형성되어 있다.

그림 11은 $TiSi_{2.8}$ (700Å)/Si(111)시료에 대하여 850°C 온도에서 30초간 열처리한 시편의 Auger스펙

트럼이다. 여기서는 Ti(400Å)/Si(111) 시료에 대한 Auger스펙트럼에서 나타나지 않았던 79eV 에너지 영역에서 Si LVV피이크가 나타났으며, SiC를 형성한 C는 전체 표면에 있는 C의 43.5%정도이다. 이것은 line shape의 모양이 화확결합하지 않는 상태로 보여 주고 있다. 1분동안 sputtering후 C의 피이크는 거의 없었다. 여기에서도 그림7 처럼 N의 스펙트럼이 나타나지는 않았으나 표면에는 반응하지 않는 Ti와 TiN_xO_{1-x} , SiO_x 가 공존할 것으로 보인다.

그림12는 $TiSi_{2.8}$ /Si(111) 시료에 대한 Si와 Ti의 농도비를 나타낸 것이다. 표면 산화층 두께는 약 40Å 정도였고, $TiSi_3$ 와 $TiSi_2$ 및 Ti_3Si_4 로 예상되는 혼합층의 두께는 160Å 정도이다. sputtering 시간이 50분에서 140분까지는 거의 일정한 비로 Si와Ti가 유지된 것으로 보아 $TiSi_2$ 임을 알 수 있다. 그 두께는 약 360Å 정도이다. 이 결과로 보아 Ti/Si 계면 보다 $TiSi_{2.8}$ /Si계면에서 $TiSi_2$ 가 더 잘 형성될

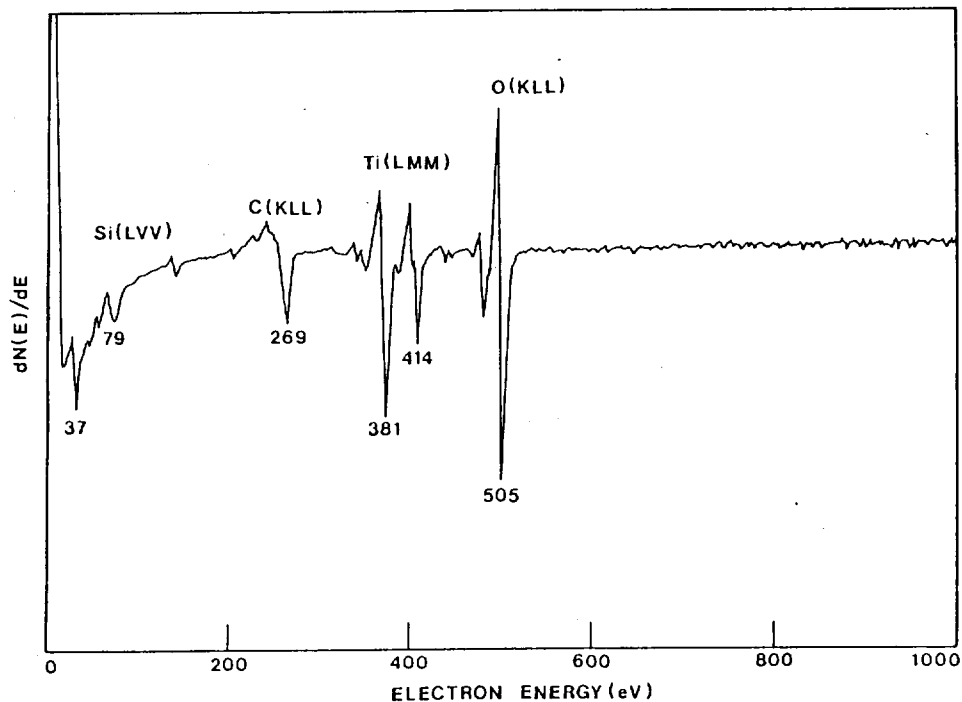


Fig. 11 Initial survey Auger electron spectra taken from the $TiSi_{2.6}$ (700 Å) / Si(111) sample annealed at 850°C for 30 second.

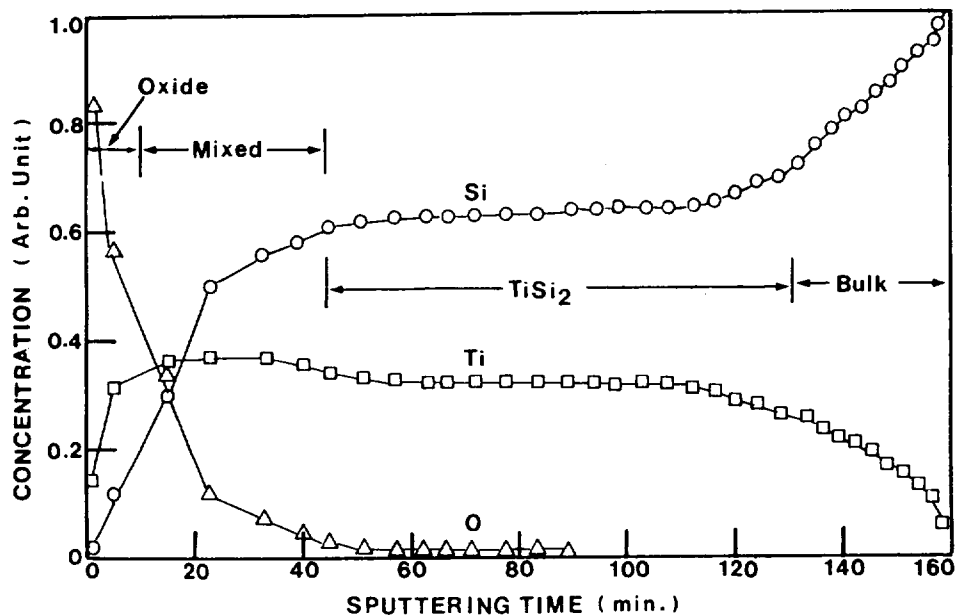


Fig. 12 Depth profile of the $TiSi_{2.6}$ (700 Å) / Si(111) sample annealed at 850°C for 30s.

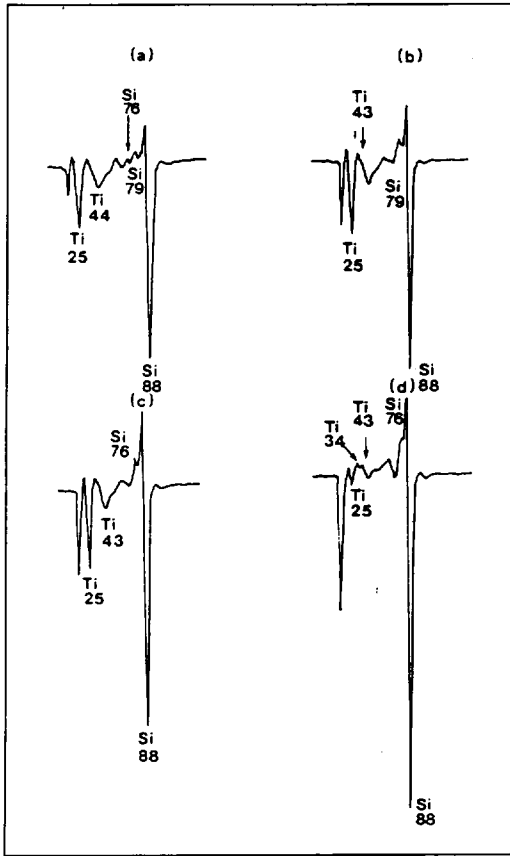


Fig. 13 AES spectra in the $[dN(E)/dE]$ mode of silicon $L_{2,3}VV$ and titanium $M_1M_{4,5}M_{4,5}$, $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ Auger peaks in (a) Ti_5Si_4 , (b) and (c) $TiSi$, (d) $TiSi_2$ phase.

을 알 수 있다.

그림 13은 $TiSi_{2.6}(700 \text{ \AA})/Si(111)$ 시료에 대한 88eV 에너지영역의 Si의 line shape 모양이다. J.K.N Sharma의 보고에 의하면 Si LVV 전이에 의한 Auger 피이크가 Si와 Ti반응에 의하여 $L_{2,3}VV$ 전이 피이크로 변화됨을 규명하였다. (Sharma 1988) 따라서 본 실험의 결과에서도 그와 같이 나타났다. (a), (b), (c), (d)에서 Si는 76eV, 79eV 에너지 영역에서 Si $L_{2,3}VV$ 전이 피이크가 생겼으며 Ti는 25eV, 43eV, 44eV에서 $M_1M_{4,5}M_{4,5}$ 와 $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ 전이 피이크가 나타났다. 여기서 약간씩

편의된 것은 전하분포변화에 의한 것이다. (a)의 경우는 500°C에서 30초 열처리한 시료로써 Ti_5Si_4 에 대한 것이며, (b)와 (c)는 650°C, 750°C에서 30초간 열처리한 $TiSi$ 것이다. (d)의 경우는 850°C에서 30초 열처리한 시료의 line shape이다. 43eV에너지의 Ti피이크에서 34eV의 Ti부피이크가 나타났음을 볼 때 $TiSi_2$ 가 형성되면서 실리콘의 s레드 전자와 Ti의 d전자레드간에 결합형태(antibonding과 bonding)에 따른 전이가 중첩되었을 때 나타난 현상이라고 생각된다.

4. 비저항

그림 14는 $Ti(1000 \text{ \AA})/Si(111)$ 계에서 열처리 온도와 시간에 따른 비저항 값을 나타낸 그림이다. 열처리 온도가 450°C 경우는 처음 $59 \mu\Omega\text{-cm}$ 였다가 시간이 5초일 때는 $67 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 증가 하였으나 30초부터는 $65 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 일정하게 되었다. 이것은 XRD 분석에서도 나타난 것과 같이 계면에서 Si와 Ti가 일부만 반응하였고, 표면에는 Ti과다 형태로 남아 있는 것으로 생각된다. 650°C 경우는 10초까지는 $72 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 증가하다가 30초부터는 $58 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 일정했으며, 750°C로 열처리 한 시료는 서서히 감소하였다. 850°C와 950°C로 열처리한 시료는 40초와 5초에서 각각 $14 \mu\Omega\text{-cm}$, $9.3 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 일정하였다. 이것은 C49 $TiSi_2$ 의 비저항값보다 낮은 값으로 C54 $TiSi_2$ 가 형성된 것으로 보인다. 950°C에서 열처리한 경우는 Si과 Ti의 반응이 선택적반응으로 빠른 실리사이드화가 진행된 것으로 생각된다. 그림 15는 $TiSi_{2.6}(700 \text{ \AA})/Si(111)$ 시료의 면저항에 대해 시간을 30초로 했을 때 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. 400°C에서 $33 \Omega/\square$ 이었다가 500°C까지는 급속히 감소하여 약 $16 \Omega/\square$ 정도 되면서 800°C까지 서서히 감소하여 800°C부터는 $4.5 \Omega/\square$ 으로 일정하였다. 이 결과로 800°C 영역에서는 C54 $TiSi_2$ 구조로 변화됨을 알 수 있다.

摘 要

팅스텐 할로겐 램프를 광원으로 전력밀도를 조절

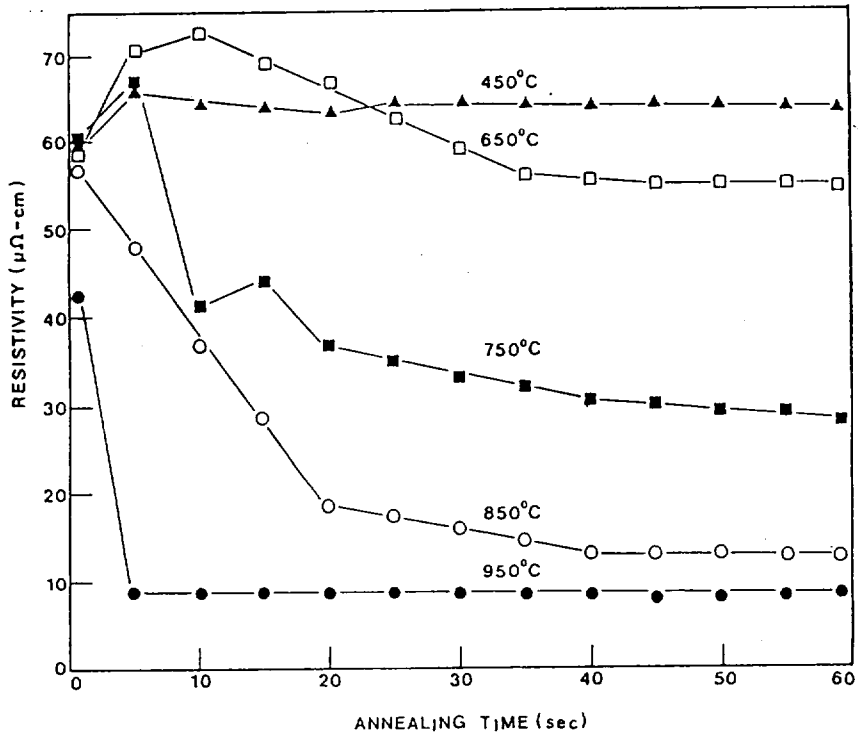


Fig. 14 Resistivity of the Ti(1000Å)/Si(111) sample as a function of rapid thermal annealing time.

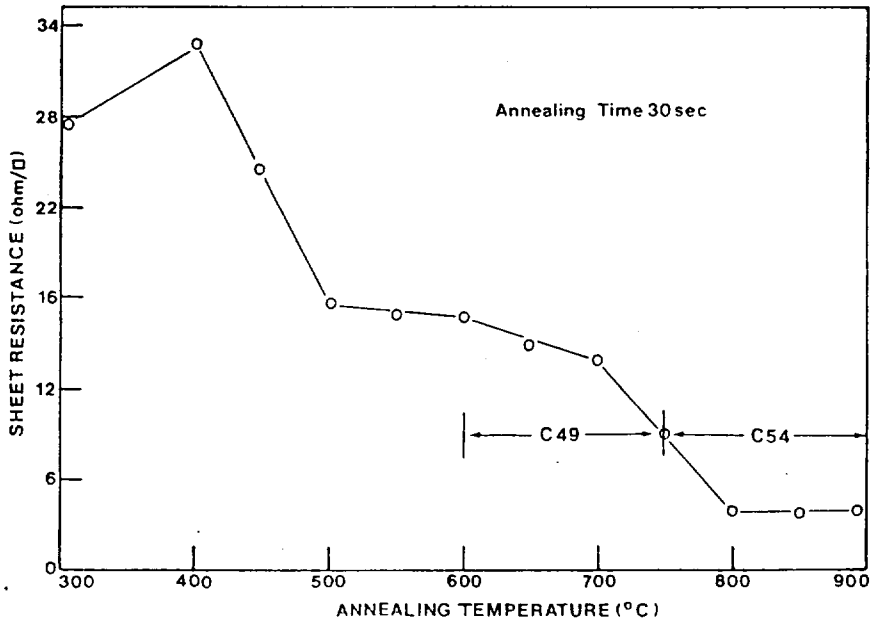


Fig. 15 Sheet resistance as a function of rapid thermal annealing temperature of the TiSi_{2.6}(700Å)/Si(111) sample for 30 second.

할 수 있는 RTA장치를 제작하였다. Ti(400 Å)/Si(111) 경우 XRD 스펙트럼 분석결과 450°C에서 Si와 Ti가 일부만 반응하였고, 열처리 온도가 650°C에서는 TiSi, 850°C와 950°C에서는 TiSi₂가 형성되었다. 그러나 동일한 TiSi₂ 조성에서도 높은 비저항을 갖는 C49 TiSi₂와 낮은 비저항을 갖는 C54 TiSi₂가 존재할 수 있다. 따라서 본 실험에서 850°C에서 30초간 열처리한 경우 가장 안정된 C54 TiSi₂가 형성됨을 보였다. 이것은 다른 연구자의 결과보고와 거의 일치하였다.

TiSi_{2.6}/Si(111) 시료도 850°C에서 30초간 열처리했을 때 C54 TiSi₂가 형성됨으로 보아 C54 TiSi₂ 최적 형성조건은 ~800°C 영역에서 30초간 열처리한 경우임을 확인하였다.

Ti-실리사이드의 상변화는 형성열처리 조건에 따라 Ti₃Si₄, TiSi, TiSi₂로 선택적 반응됨을 보였다.

AES depth profile로 실리콘이 계면에서 긴 확산 꼬리를 확인할 수 있었으며, 표면의 불순물과 실리콘 기판의 native oxide 영향으로 표면층은 TiO_x +

SiC + TiSi_x 혼합물로 존재한다는 것이 AES 분석으로 나타났다.

또한 TiSi₂ 조성에 의한 Ti의 저에너지 영역에서 Auger line shape 모양은 43eV에서 34eV의 부피이크가 보였다. Ti/Si(111) 시료의 비저항은 14 μΩ-cm였고, TiSi_{2.6}/Si(111) 시료의 경우 면저항은 4.5 Ω/□이다. Ti는 산화율이 높아 표면에 이입되는 산소와 불순물이 실리사이드 형성기구에 중요한 변수가 된다. 따라서 Ti-실리사이드 형성시 Ti의 산소반응 효과를 제거시켜준다면 Ti-실리사이드는 VLSI 소자의 우수한 게이트 전극 물질로 이용될 수 있다.

사 사

본 연구를 위하여 시료 제작에 협조하여 주신 한국전자통신연구소에 감사드리며 특히 물성 분석실의 전오준 실장님과 이원형 박사님께 감사의 글을 드린다.

参 考 文 献

- Baglin, J.E.E., 1984. Thin Film and Interfaces, North Holland, New York
- Baldwin, D.A., et al., 1986, In-situ Auger electron spectroscopy applied to the study of chemisorption and diffusion during reactive implantation of titanium into iron, *Appl. Surf. Sci.*, 25; 364~379.
- Berti, M., et al., 1984. Titanium silicides formation; effect of oxygen distribution in the metal film, *J. Appl. Phys.*, Vol. 55(10); 3558~3565.
- Beyers, R and Sinolair, R, 1985. Metastable phase formation in titanium-silicon thin films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 57(12); 15.
- Broadbent, E. K., et al., 1987. Characterization of titanium silicide films formed by composite sputtering and rapid thermal annealing, *Thin Solid Films*, Vol.151; 51~53.
- Cullity, B.D, 1978. Element of X-ray diffraction, p.102. Addison-Wesley, New York.
- Hensel, J.C, et al., 1987, Electrical transport and in situ X-ray studies of the formation of TiSi₂ thin films on Si, *J. Appl. Phys. Lett.*, 51(14)
- Lepselter, M. P and Andrews, J.M., 1969. Ohmic contacts to semiconductors, 1 ed, p.159. by B Schwartz, electrochemical Society, Princeton.
- Michaele, E. A., et al., 1985. Development of the self-aligned titanium silicide process for VLSI applications, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-32, No. 2; 141~149.
- Mohammadi, F., 1980. Silicides for MOS dos gates and interconnections in integrated-circuit technology, Advanced Research Projects Agency Contract, No. MDA 903-79-C-0257

- Muraka, S. et al., 1980. Refractory silicides of titanium and tantalum for low-resistivity gates and interconnects, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. ED-27, No.8: 1409~1417.
- Murarka S. P., 1983. Silicide for VLSI applications, Academic Press, New York.
- Pantel, R. et al., 1987. Oxygen behavior during titanium silicide formation by rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.*, Vol. 62(10) No.15: 4319.
- Pico, C. A., et al., 1988. Kinetics of titanium Silicide formation on single-crystal Si: Experiment and modeling, *J. Appl. Phys.*, 64(10), 15: 4957~4967.
- Poate, J. M. et al., 1978. Thin films interdiffusion and reactions, John Wiley and Sons, New York.
- Tanielian, M, et al., 1985, Physical properties of sputter-deposited titanium silicides., *J. Electrochem. Soc.* Vol. 132, No.6: 1487~1491.
- Tu, K. N, 1975. Selective growth of metal-rich silicide of near-noble metals., *Appl. Phys. Lett.*, 27: 221.
- Wei, C.S., et al., 1985. Characterization of palladium silicide formed by rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.*, 58(1): 4200~4206
- Willemsen, M.F.C. et al., 1988. In situ investigation of TiN formation on top of TiSi₂, *J. Vac. Soc. Technol.*, 136(1): 53~61.
- Yachi, T., 1984. Formation of a TiSi₂/n⁺ poly-Si layer..., *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. EDL-5, No.7: 217~220.
- Yongnian, et al., 1986. Theoretical study of metal disilicide-silicon interfaces, *Phys. Rev. B*, 33(22): 8602~8606.