

## TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayer 형성과 전기적 특성

강 민 성, 최 치 규, 이 광 만\*  
제주대학교 물리학과, 전자공학과\*

황 찬 용, 서 경 수\*  
한국표준과학원 소재특성평가센터부, 한국전자통신연구원 반도체연구단\*

## Electrical Characteristics and Formation of the TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayer

Min-Sung Kang, Chi-Kyu Choi, Kwang-Man Lee\*  
Dept. of Physics, Electronics Engineering\*, Cheju National University

Chan-Yong Hwang, Kyung-Soo Suh\*  
Material Evaluation Center, KRIS, Semiconductor Techn. Div.\*, ETRI

### Abstracts

TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayers were formed by reactive sputter deposition in mixed gas of Ar+N<sub>2</sub> on the TiSi<sub>2</sub>/Si(100) substrate, which TiSi<sub>2</sub> film was grown by means of the Ti sputtering, and the coevaporation of Ti and Si(Ti : Si = 1 : 2) on the Si(100)-2×1 substrate followed by *in-situ* annealing in ultrahigh vacuum. Stoichiometric Ti<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> films with (111) texture determined XRD, RBS and XPS were grown at substrate temperature over 600°C, while films prepared at substrate temperature below 600°C showed N-rich TiN, and the high quality TiSi<sub>2</sub> film was obtained from the Ti/Si(100) and (Ti+2Si)/Si(100) samples annealed at 700°C. It is capping effect that the TiSi<sub>2</sub> film in the TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) structure does not occur the agglomeration phenomena. The sheet resistance of the TiN/TiSi<sub>2</sub>-bilayer prepared at 700°C showed 0.39Ω/cm<sup>2</sup>.

### 1. 서 론

반도체소자의 집적도가 증가하고, 최소 선 폭이 submicron으로 감소하게 됨에 따라 배

선의 선폭도 점차 감소하게 되어 종래에 사용 되던 배선 재료들이 금속화 공정에서의 고온 공정으로 인하여 금속 전극과 Si 간의 확산에 의한 junction spike가 발생하는 등의 문제

가 대두되었다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 금속과 Si 사이의 상호확산 및 반응을 억제시키는 barrier 물질과 금속 배선공정에서 고온에서도 열적, 화학적으로 안정성이 우수한 고융점 금속-실리사이드들 이러한 용도로 이용되고 있다[1,2]. 이들 물질중에서 질화티타늄(TiN)은 비교적 낮은 비저항과 우수한 부착성 때문에 DRAM급 소자에서 barrier 물질로 적용하려는 연구가 이루어지고 있고[3,4]. 금속성 실리사이드 중에서 Ti-실리사이드는 열적 및 화학적으로 안정하며 특히 비저항이 아주 낮고 고온공정에 대한 안정성이 우수하다. 그러나 Ti-실리사이드는 계면반응할 때 다소 agglomeration현상이 일어나고 있다. 이러한 agglomeration현상 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 응집현상 또는 표면 및 계면에너지를 최소화시켜 균일한 TiSi<sub>2</sub> 박막을 얻고자 많은 연구자가 시도를 하고 있다(5~7). TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer는 25μΩcm의 낮은 비저항을 갖고 있을 뿐만 아니라 직방정계(orthorhombic) 구조를 갖는 열화학적으로 안정한 물질이며, 산화막이나 실리콘 기판과 접착력이 우수하고 아울러 실리콘 기판에 대한 ohmic 특성이 우수하므로 ohmic layer로서 사용이 기대되고 있다.

이러한 TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer을 형성하는 방법으로는 열증발법, 반응성 스퍼터링법 등의 물리증착법(PVD)과 저압 화학기상증착법(CVD)등이 있다[논문3,4]. CVD방법에 의하여 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer는 stepcoverage는 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[6]. 그러나 반응성 스퍼터링법, e-beam법 등에 의하여 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer는 stepcoverage는 우수하지 않으나 화학양론비, 결정화 및 박막의 전기적 특성이

우수하다[5,7].

따라서 본 연구에서는 전극접촉에서의 전기적 특성과 barrier 특성을 개선시키기 위한 방안으로써, TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막을 형성하는데 있어서 먼저 TiSi<sub>2</sub> 박막을 Ti와 Si을 동시 증착에 의하여 형성시키는 것과 Ti/Si 계면반응에 의하여 형성시키고, 전년도 연구결과에 따라 N<sub>2</sub>-가스 분위기에서 Ti 원자를 증착시켜 TiN박막을 TiSi<sub>2</sub>박막 위에 형성시켰다. 여기서의 모든 공정은 in-situ의 단일 공정으로 수행하였다. 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 경합반응 특성과 각각의 막에 대한 구조적 특성과 전기적 특성을 고찰하여 초고집적 반도체소자의 전극물질 응용에 대한 contact barrier layer로서의 적용 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험 및 방법

TiN/TiSi<sub>2</sub> 구조형성은 Ti, Si과 N의 조성, 열처리온도와 시간 및 방법, 기판의 온도와 결정방향, 기판의 청정도 등의 여러 가지 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 양질의 TiN/TiSi<sub>2</sub> 구조를 형성하기 위하여 먼저 비저항이 5~10Ωcm인 p-형 Si(100)의 5" 웨이퍼를 RCA세척법으로 세척하여 초고진공 챔버에 장착한 후 텅스텐 할로겐 램프에 의해 800℃로 20분간 가열하여 불순물이 없는 깨끗한 Si(100)-2×1구조를 만들어 사용하였다. 이 구조는 RHEED 회절상으로 확인하였다. 이와 같이 제작된 Si(100)-2×1 기판 위에 반응-스퍼터링 방법으로 Ti(2000Å)/Si(100) 구조를 형성한 후 N<sub>2</sub>분위기에서 Ti을 증발시켜 TiN(1000Å)/Ti(2000Å)/Si(100) 구조로 제작한 다음 100℃에서 800℃까지 in-situ 열처리하여 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조를 형성하였다. 또한 Ti와 Si 동시증착 방법에 따라 TiSi<sub>2</sub>(300Å)/Si(100) 구조를 형성시킨 다음 TiSi<sub>2</sub> 박막표면

에 N<sub>2</sub>분위기에서 Ti을 증발시켜 TiN(300 Å)/TiSi<sub>2</sub>(300 Å)/Si(100) 구조로 제작하였다. TiN 박막형성은 기판의 온도를 RT와 600°C로 하였으며, 박막의 재결정화에 따른 열처리하는 실온에서 800°C까지 하였다. 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조에 대한 TiN와 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 반응형태 등을 RBS(General Ionex, MODEL 4175)와 XPS(VG Scientific, X-ray source : MgK $\alpha$ )로 분석하였다. RBS 분석에 있어서 입사 <sup>4</sup>He<sup>+</sup> 이온의 에너지는 2 MeV이고 시료에 입사되는 선량은 150  $\mu$ C 이다. 조성과 두께는 random 스펙트럼을 RUMP프로그램으로 분석하였다. XPS 분석에서 X-선원은 250W의 MgK $\alpha$ (1253.6eV)이며, survey스펙트럼과 검출원소에 대한 narrow scan 스펙트럼은 100eV와 20eV의 pass에너지를 사용하여 얻었고, 깊이에 따른 조성 원소분석은 3keV Ar<sup>+</sup> 이온으로 시편의 표면을 식각하면서 분석을 수행하였으며 스퍼터링율은 20Å/min였다. 계면과 격자상은 HRTEM (JEOL, JEM 2000EXII)으로 조사하였고, 사용한 TEM의 필라멘트는 LaB6이고, 200keV에서 동작되며, 점 분해능은 0.21nm 이다. 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. Fig. 1은 실온에서 Si(100)-2 $\times$ 1 기판 위에 반응-스퍼터링 방법으로 Ti(2000Å)/Si(100) 구조를 형성한 후 N<sub>2</sub> 분위기에서 Ti을 증발시켜 TiN(1000Å)

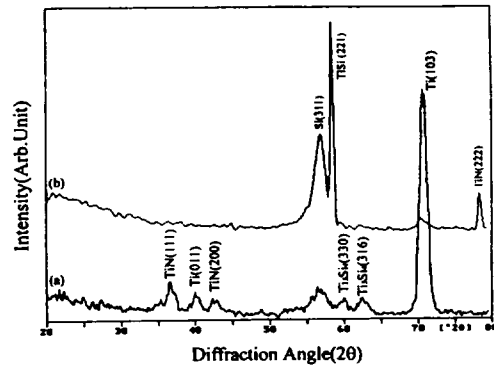


Fig. 1 XRD Spectra: (a) TiN(1000Å)/Ti(2000Å)/Si(100), (b) TiN(300Å)/(Ti+2Si:300Å)/Si deposited at RT in UHV

/Ti(2000Å)/Si(100) 구조로 제작한 시료 (Fig. 1의 a 참조)와 Ti와 Si 동시증착 방법에 따라 TiSi<sub>2</sub>(300Å)/Si(100) 구조를 형성시킨 다음 TiSi<sub>2</sub> 박막표면에 N<sub>2</sub> 분위기에서 Ti을 증발시켜 TiN(300Å)/TiSi<sub>2</sub>(300Å)/Si(100) 구조로 제작한 시료(Fig. 1의 b 참조)의 XRD 스펙트럼이다. 나타난 회절 스펙트럼에서 2 $\theta$ 가 55.9° 에 나타난 피크는 기판 Si (311) 면이다. Fig. 1의 (a)에서 2 $\theta$ 가 36.6° 와 42.4° 에서 나타난 피크는 TiN의 상으로서 (111)과 (200) 면이며, 2 $\theta$ 가 40.1° 와 70.9° 에서 나타난 피크는 Ti의 상으로서 (011)과 (103) 면이고, 2 $\theta$ 가 60.2° 와 62.5° 에서 나타난 피크는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>의 상으로서 (330) 와 (316) 면으로 나타났다. 일반적으로 기판의 온도가 실온에서 형성된 TiN/Ti/Si(100)의 시료의 TiN 박막은 Ti matrix내에서 N 원자와 반응으로 형성되고, 조성비와 결정면 방향은 반응가스인 N의 체적비에 의존된다. 이 스펙트럼에서 TiN상의 회절면 (111)와 (200) 면의 피크가 나타난 것으로 보아 TiN 박막은 다결정

상태임을 알 수 있다. 그리고 약한 피이크의 강도를 가지면서 나타난  $Ti_5Si_4$  상은 Ti/Si 계면에서 Ti와 Si이 혼합되어 나타난 상으로 생각된다. 그리고  $Ti_5Si_4$  상의 피이크 강도와 상대적인 피이크의 강도를 비교했을 때 회절 스펙트럼은 noise라고 보기는 어렵다. 왜냐하면 이미 보고된 연구결과에서는 TiN/Si(100)- $2 \times 1$  계면에서 Ti와 Ti-실리사이드 상이 관측되지 않았다. 이 결과와 비교하여 볼 때 실온에서도 깨끗한 기판 Si(100)- $2 \times 1$  구조위에 증착된 Ti는 다결정형태로 성장되고, Ti/Si 계면에서는 Ti와 Si와 혼합된 Ti-실리사이드의 계면층이 형성된다. 그러나 동시 증착한 Fig. 1의 (b) 시료에서는  $2\theta$ 가  $78.1^\circ$  에서만 TiN의 (222) 면의 피이크와  $2\theta$ 가  $70.6^\circ$  에서 약한 강도를 갖는 피이크는 Ti의 (103) 면이며, 다른 상의 회절 피이크는 관측되지 않았다. 이 시료의 스펙트럼을 반응성 스퍼터링 방법에 의하여 제작된 시료의 XRD 스펙트럼(그림 1의 (a) 참조)과 비교할 때 TiN/(Ti+2Si)의 bilayer에서 (Ti+2Si)층은 결정화가 되지 않고 비정질 상태로 증착되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 실온에서 Si(100)- $2 \times 1$  기판 위에 반응-스퍼터링 방법으로 Ti(2000Å)/Si(100) 구조를 형성한 후  $700^\circ\text{C}$ 로 열처리한 다음 기판의 온도를  $600^\circ\text{C}$ 로 유지하면서  $N_2$  분위기에서 Ti을 증발시켜 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조로 형성한 시료(Fig. 2의 a 참조)와 실온에서 Ti와 Si 동시증착 방법에 따라 TiSi<sub>2</sub>(300Å)/Si(100) 구조를 형성시킨 후  $700^\circ\text{C}$ 로 열처리 다음 기판의 온도를  $600^\circ\text{C}$ 로 유지하면서  $N_2$  분위기에서 Ti을 증발시켜 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조로 제작한 시료(Fig. 2의 b 참조)의 XRD 스펙트럼이다. Fig. 2의 (a) 경우에는  $2\theta$ 가  $34.8^\circ$ ,  $36.6^\circ$ ,  $39.7^\circ$ ,  $42.4^\circ$ ,  $52.2^\circ$ ,  $54.2^\circ$ ,  $62.7^\circ$ ,  $70.0^\circ$ ,  $73.8^\circ$  과  $75.5^\circ$  에서 나타난 스펙트럼의 각 회절상은 C49-TiSi<sub>2</sub>(111),

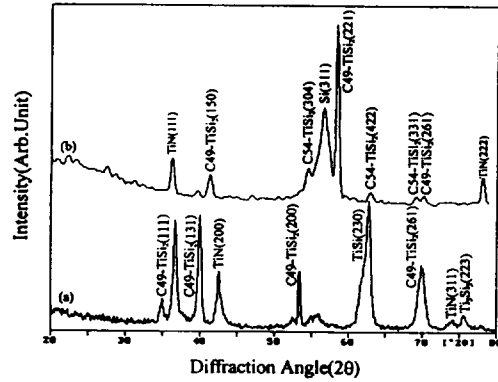


Fig. 2 XRD Spectra of the TiN deposited on TiSi<sub>2</sub>/Si(100) substrate: (a) Ti(200Å)/Si(100) and (b) (Ti+2Si:300Å)/Si(100) samples in-situ annealed at  $700^\circ\text{C}$ .

TiN(111), C49-TiSi<sub>2</sub>(131), TiN(200), C49-TiSi<sub>2</sub>(200), Si(100), Si(311), TiSi(230), C49-TiSi<sub>2</sub>(261), TiN(311)와 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(223) 면의 피이크 이다. 여기서 Si(311) 면의 피이크는 기판 Si의 회절상이다. TiN 상의 피이크는 열처리하지 하지 않은 시료보다 더 잘 발달된 회절 스펙트럼으로 보이며, Ti 박막은 C49-TiSi<sub>2</sub>와 TiSi, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 그리고 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>의 상이 공존한 상태이나, 피이크의 강도를 비교해 볼 때 Ti-과다형 실리사이드로 형성됨을 알 수 있다.  $600^\circ\text{C}$ 로 열처리한 시료에서는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiSi, C49-TiSi<sub>2</sub> 상이 나타났다. 이 열처리 온도에서는 TiN/Ti-rich silicide/Si(100) 구조로 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 2의 (b) 경우에는  $2\theta$ 가  $41.3^\circ$ ,  $58.9^\circ$ 와  $70.5^\circ$ 에서 C49-TiSi<sub>2</sub> 상의 (150), (221)와 (261) 면이 관측되었고,  $2\theta$ 가  $54.5^\circ$ ,  $62.8^\circ$ 와  $69.2^\circ$ 에서는 C54-TiSi<sub>2</sub> 상의 (304), (422)와 (311) 면이 관측되었으며,  $2\theta$ 가  $36.2^\circ$ 와  $78.3^\circ$ 에서는 TiN 상의 (111)과 (222) 면 피이크가 관측되었다. TiN 상의

(111)과 (200) 면에 대한 피이크의 강도는 열처리하지 않은 시료보다 크게 나타났었고, (222)면의 피이크의 강도는 열처리하지 않은 시료보다 크게 감소되었다. 이로보아 TiN 박막의 주결정 상은 (111) 면임을 알 수 있다. 이 시료에서는 TiSi<sub>2</sub> 상이 다결정 형태로 성장되었음을 보여주며, TiSi<sub>2</sub> 상의 C49와 C54 구조가 동시에 나타난 것은 C49-TiSi<sub>2</sub> 상이 C54-TiSi<sub>2</sub> 상으로 전이되는 것으로 생각된다. 일반적으로 Ti/Si 구조에서 계면반응에 의하여 형성되는 Ti-실리사이드 상은 선택적으로 형성되나 이 열처리 온도에서는 C49구조에서 C54구조로 상전이가 일어난다. 따라서 본 연구의 결과는 타연구자의 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다.

TiN/Ti/Si(100) 계에서 형성되는 Ti-실리사이드의 상은 XRD의 스펙트럼 분석결과에서 열처리 온도에 따라 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiSi, C49-TiSi<sub>2</sub> 및 C54-TiSi<sub>2</sub>인 것으로 나타났다. 실제로 Ti/Si(100) 계가 열처리 온도 및 시간에 따라 이들 상 외에 다른 상이 존재함이 밝혀져 있고, 또한 Ti-Si 이원계 상도에서 예측되는 상으로서 Ti<sub>3</sub>Si가 존재할 수 있다. 이러한 관점에서 TiN/Ti/Si(100) 계의 실리사이드화에 대한 반응기구에 대하여 자세한 연구가 필요하며, 이를 위하여 XRD나 AES 또는 XPS 보다는 원소의 깊이분포에 대한 정보를 얻기가 더 편리하고 정량분석이 가능한 분광기가 RBS이다. Fig. 3은 Fig. 1의 (a)와 Fig. 2의 (a) 시료에 대한 RBS 스펙트럼이다. Fig. 3의 (a)에서 표면은 조성비가 N : Ti = 1.2 : 1로서 약 1000Å의 두께를 가지는 TiN 박막이 형성되었으나 TiSi<sub>2</sub> 박막 내부로 약간의 계면이동 현상을 보였다. Ti/Si 계면에서는 약 2200Å의 두께 내에 약 80%의 체적으로 TiSi<sub>2</sub>가 균일하게 형성되었으며, 표면 쪽으로는 약 3450Å의 미반응한 Ti층 두께 내에 약 60%의 체적으로 Ti-과다형 실리사이드가 형성되어 있다. 이들 그림에

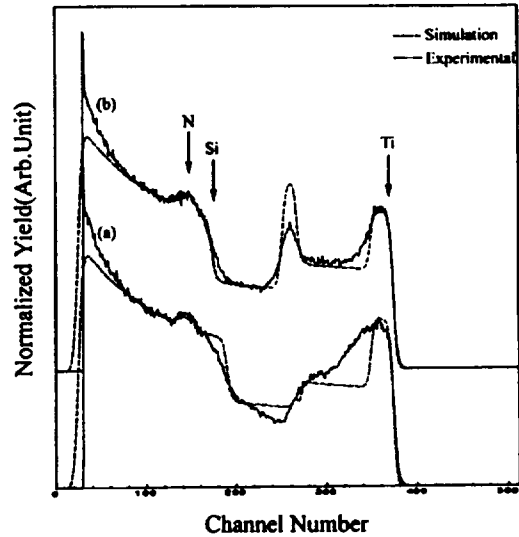


Fig. 3 RBS Spectra: (a) TiN(1000Å)/Ti(2000Å)/Si(100) deposited at RT and (b) TiN deposited on TiSi<sub>2</sub>/Si(100) substrate at 600°C after Ti(2000Å)/Si(100) sample in-situ annealed at 700°C in UHV

서 TiN과 Ti-실리사이드에 대한 조성비와 두께는 RUMP 프로그램으로 전산모사 시뮬을 하였다. 370 채널의 Ti는 증착된 Ti를 나타내고, 276 채널의 Si는 기판 표면의 Si를 나타내며, 150 채널은 Ti와 반응된 N을 나타낸다. 이들 스펙트럼에서 O에 대한 피이크는 관측되지 않는 것으로 보아 TiN 박막 내부에는 O이 포함되어 있지 않는 것으로 생각된다. TiN/Ti-실리사이드 계면이 명확하지 않은 것으로 보아 TiN 박막 형성시 일부의 질화종이 Ti-실리사이드 층으로 확산된 것으로 생각된다. 그러나 TiN 박막의 두께가 증착된 Ti의 두께와 동일하게 나타난 것은 Ti와 N의 원자가 모두 반응된 것으로 볼 수 있다. 이 열처리 조건에서 형성된 시료의 구조는 TiN/Ti/Ti-rich silicide/TiSi<sub>2</sub>/Si(100)로 생각되나 Ti-과다형 실리사이드층은 Ti 및 Si

의 농도구배의 영향으로 명확한 실리사이드의 층을 결정하기는 어렵다. 이와 같이 Ti 층이 여러 개의 층으로 구분되어 나타난 것은 Ti/Si 계면에서 핵형성되어 있는 Ti-실리사이드가 계면에서 열에너지에 의해 Si의 공급을 받아 그 결정입자가 성장하여 Ti-실리사이드 층이 형성되나 Si 원자가 Ti matrix 내부로 계속적인 확산을 할 수 있는 충분한 열에너지가 공급되지 않았음을 의미한다. Fig. 3의 (b)에서 나타난 스펙트럼은 RUMP 프로그램으로 전산모사한 결과 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조와 일치함을 보아 시료의 표면은 1000Å의 두께로 TiN 박막이 형성되었으며, 층 구조의 조성비는 Ti : N = 49 : 51로 거의 Ti<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>의 화학당량비로 형성되었음을 알 수 있다. Ti/Si 계면에서는 Ti가 확산된 Si 원자와 모두 계면반응하여 약 7000Å의 두께로 TiSi<sub>2</sub> 박막이 기판 Si 위의 전 영역에 균일하게 형성되어 있다.

Fig. 4는 실온에서 Ti와 Si를 동시증착에 의하여 TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조를 형성한 후 기판의 온도를 600°C로 가열하면서 N<sub>2</sub>-가스 분위기에서 Ti를 증발하여 형성된 TiN(300Å)/TiSi<sub>2</sub>(300Å)/Si(100) 구조의 깊이 따른 조성비 분포 스펙트럼이다. 깊이 조성비 분석에 따른 스퍼터링율은 Ar 이온으로 20Å/min로 하였다. O와 C은 표면에서 약 60Å에서 80Å 정도까지 흡착되어 있으나 4분 동안 Ar 이온 스퍼터링한 후에는 O와 C는 나타나지 않았다. 이것은 시료가 공기 중에 노출되었을 때 시료의 표면에 물리흡착된 것으로 생각된다. TiN 층에서 Ti와 N의 원자농도는 약 Ti : N = 44 : 50으로서 Ti<sub>0.44</sub>N<sub>0.5</sub>의 박막이 형성되었고, 두께는 약 300Å 정도로 균일하게 형성되어 있으나 TiN/TiSi<sub>2</sub> 계면에서는 약간의 Si 원자가 TiN 박막 내부로 확산되어 있음을 알 수 있으며, 또한 N 원자도 TiSi<sub>2</sub> 층내부로 확산되어 있음을 볼 수 있다. 이와 같이 TiN/TiSi<sub>2</sub>

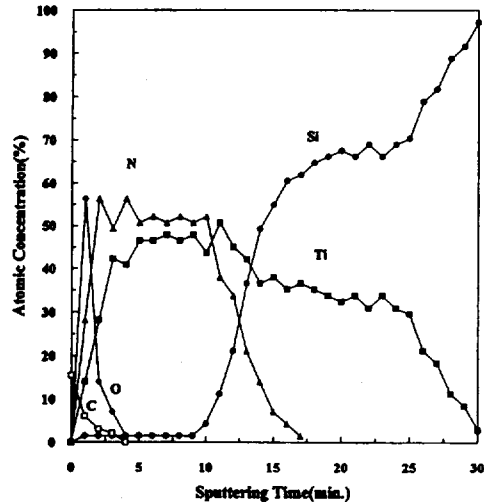


Fig. 4 XPS depth profile of the TiN deposited sample at 600°C after coevaporation of Ti and Si(Ti:Si=1:2) on Si(100)-2×1 surface at RT

계면에서 intermixing된 두께는 약 140Å 정도 였다. TiSi<sub>2</sub> 층은 그 조성비가 약 Ti : Si = 1 : 1.9로서 그 두께는 270Å 정도 된다. 이 시료들의 두께가 증착된 박막의 두께 보다 약간의 오차가 있는 것은 스퍼터링에 의한 damage 현상과 조성비를 알 수 없는 intermixing된 계면이 형성되었기때문이라고 생각된다. 이와 같이 계면이동은 TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조의 시료 상태에서 초기의 질화종이 TiSi<sub>2</sub> 층내부로 확산함에 따라 일어난 현상으로 균일한 TiSi<sub>2</sub> 층의 두께가 감소된 것으로 보여진다.

Fig. 5는 실온에서 Ti와 Si 동시증착 방법에 따라 TiSi<sub>2</sub>(300Å)/Si(100) 구조를 형성시킨 후 700°C로 열처리 다음 기판의 온도를 600°C로 유지하면서 N<sub>2</sub> 분위기에서 Ti을 증발시켜 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조로 제작한 시료의 XPS 깊이 따른 조성비 분포를 나타낸 것이다. 여기서 TiN 층형성시 기판의 온도를 600°C로 가열한 것은 XRD와 RBS의

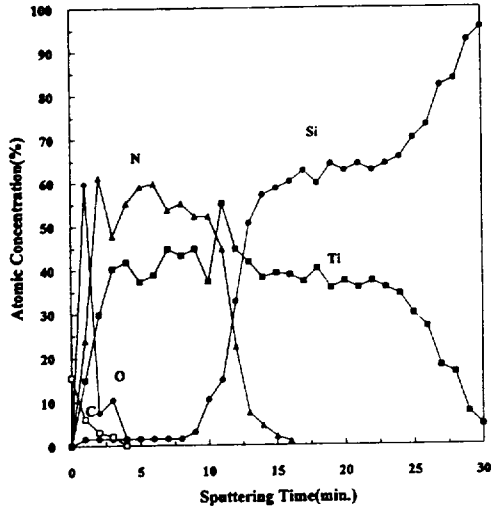


Fig. 5 XPS depth profile of the TiN deposited sample at 600°C after (Ti + 2Si, 300Å)/Si(100)-2×1 sample in-situ annealed at 700°C

분석결과에서 제시된 것처럼 이 조건에서 TiN 박막이 가장 잘 형성되는 결과에 의한 것이다. 이 스펙트럼에서도 계면상태는 명확하게 구분이 되지 않으며, N 원자가 TiSi<sub>2</sub> 층내부로 확산됨을 보여주고 있다. 그러나 TiSi<sub>2</sub> 층은 조성비가 Ti : Si = 1 : 1.7로 형성되었으며, TiN 층은 Ti와 N의 원자 농도가 약 Ti : N = 43 : 52로 Ti<sub>0.43</sub>N<sub>0.52</sub>의 박막이 형성되었고, 두께는 각각 약 300Å과 300Å의 두께를 갖고 있다. Fig. 4의 시료보다 두께가 증가한 것은 기판 온도에 의하여 증착된 박막이 결정화에 의한 것으로 생각된다. intermixing된 계면의 두께는 약 70Å으로 나타났으며, TiN 표면은 Fig. 4와 같이 시료를 공기 중에 노출되었을 때 흡착된 O와 C이 약 60Å정도 함유되어 있다. 이와 같이 TiSi<sub>2</sub> 층이 조성비가 Ti : Si = 1 : 2로 균일한 두께를 갖는 것은 열처리 효과에 의하여 비정질과 다결정 상태로 혼합되어 있는 TiSi<sub>2</sub> 박막이 모두 결정화된 것으로 생각된다.

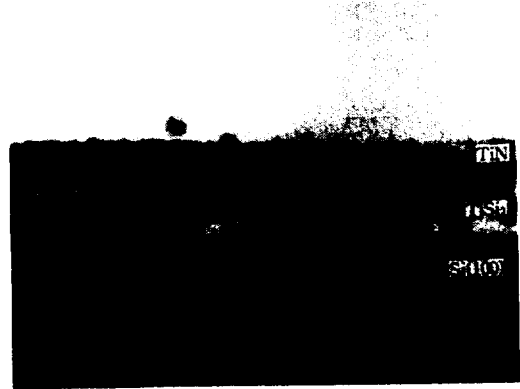


Fig. 6 Cross-section TEM image of the sample as in Fig.2(a)

Fig. 6은 Fig. 2의 (a) 시료에 대한 TEM의 단면 사진이다. 이 열처리는 계면층 Ti 박막이 계면반응에 의하여 TiSi<sub>2</sub> 형성하는 온도로서 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조를 이룬다. 그림에서 나타난 것처럼 형성된 TiN과 TiSi<sub>2</sub> 박막의 두께는 약 1100Å과 6800Å로 측정되었다. 이 결과는 Fig. 3의 (b)의 RBS 결과와 잘 일치하고 있다. TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 계면은 평활하지 않고, 기판 Si 원자가 TiSi<sub>2</sub> grain 주위의 경계면을 따라 확산하는 양상을 보여 주고 있다. TiN/TiSi<sub>2</sub> 계면은 잘 구분이 되지 않으나 TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조의 계면보다는 더 평활함을 보여주고 있다. 이 결과는 TiN/TiSi<sub>2</sub> 계면에서 계면반응이 일어나지 않았음을 의미하고, TiN 박막이 TiSi<sub>2</sub> 박막을 agglomeration 현상이 일어나지 않도록 제어하는 역할로 생각된다. Fig. 7은 Fig. 2의 (b) 시료에 대한 TEM의 단면 사진이다. 형성된 TiN과 TiSi<sub>2</sub> 박막의 두께는 약 200Å과 500Å로 측정되었다. TiN/TiSi<sub>2</sub>와 TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 계면은 평활하였고, TiSi<sub>2</sub> 박막의 agglomeration 현상이 일어나지 않았다. 일반적으로 반응성 스퍼터링에 의하여 형성된 TiN/Ti/Si(100)구조를 열처리에 의하여 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 시료에서는 열처리온



Fig. 7 Cross-section TEM image of the sample as in Fig. 2(b)

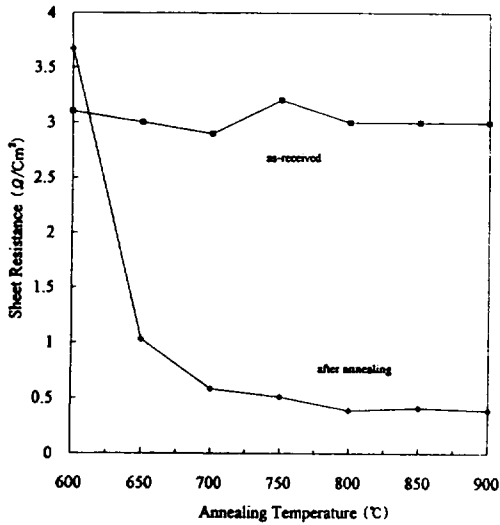


Fig. 8 Dependence of sheet resistance as a function of the annealing temperature for the sample in Fig. 2(a)

도에 따라  $\text{TiSi}_2/\text{Si}(100)$  계면에서 응집현상이 보였다. 이러한 응집현상은 liquid-liquid 모델에서 두꺼운 박막의  $\text{TiSi}_2/\text{Si}$  구조형성에서 표면과 계면 에너지에 의하여 도상이 형성된다. 본 연구에서도 700°C 이상 고온 열처리하면  $\text{TiSi}_2$ 의 grain boundary에서

groove가 형성되었다. 이것은  $\text{TiSi}_2$  grain과 기판 Si와  $\text{TiSi}_2$ 의 계면이 만나는 groove roots에서 국부적인 에너지 평형에 의하여 일어난다. 그러나 동시 증착 방법에 의하여  $\text{TiSi}_2$  박막을 형성하는 경우에 고온(700°C)에서도  $\text{TiSi}_2$  박막의 응집현상이 일어나지 않았다. 또한  $\text{TiN}/\text{TiSi}_2$  계면에서는 이와 같은 응집현상이 없었다. 이 결과는 기판 온도가 600°C에서는 이미 형성된  $\text{TiSi}_2$  층에서 Si 또는 Ti 원자가 확산과 질화 현상이 일어나지 않음을 의미한다.

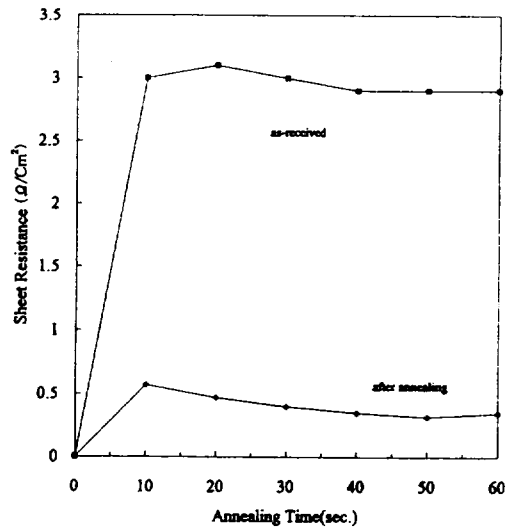


Fig. 9 Dependence of sheet resistance in Fig. 2(a)

Fig. 8은 Fig. 2의 (a)시료를 100°C에서 800°C로 in situ 열처리한 시료의 면저항을 나타낸 것이다. 기판 온도가 800°C일 경우에는 Fig. 8의 열처리 온도가 700°C일 때와 비슷한  $6.24\Omega/\text{cm}^2$ 로 나타났다. 이와 같이 열처리 온도의 증가에 따라 면저항이 급격히 감소한 것은 TiN 박막의 결정화에 따른 것으로 생각된다. Fig. 9는 Fig. 2의 (a) 시료를 Ar-가스 분위기에서 열처리 온도를 800°C로 하고 시간을 10초에서 60초까지 변화시키면



서 측정된 면저항 값을 나타내었다. 열처리하지 않은 시료의 면저항값은  $3.0\Omega/\text{cm}^2$  에서  $4.3\Omega/\text{cm}^2$ 까지 약간의 변화를 가지고 있으나 이것은 측정 시료의 부위가 다르기 때문이다. 열처리 시간에 따라 측정된 면저항값은  $0.57\Omega/\text{cm}^2$ 에서  $0.32\Omega/\text{cm}^2$ 로 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중 구조막은 TiN/Ti/Si(100) 구조에서 온도를 700℃로 열처리한 계면반응에서 TiN/C54-TiSi<sub>2</sub>/Si(100)로 형성되었고, 동시 증착에 의하여 형성된 TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조를 700℃로 in situ 열처리했을 때 양질의 TiN/TiSi<sub>2</sub>의 이중 구조막이 형성되었다.
- 2) TiN/Ti/Si(100) 구조에서 계면반응에 의하여 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 구조는 TiN/TiSi<sub>2</sub>와 TiSi<sub>2</sub>/Si(100)의 계면에서 계면이동 현상이 이었으며, 열처리 온도에 따라 조성비와 두께가 불안정하였다. 그러나 동시 증착에 의하여 형성된 TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 구조에서는 계면이동 현상이 없었고, 두께와 조성비는 열처리 온도에 의존하지 않았다. 따라서 양질의 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중 구조막 형성은 계면반응에 의한 방법보다는 동시 증착 방법이 더 우수함을 보였다. TiN/(Ti+2Si)/Si(100) 또는 TiN/Ti/Si(100) 구조를 열처리하여 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 이중 구조막에서 TiSi<sub>2</sub> 박막은 모두 응집현상이 나타나지 않았다. 이것은 TiN의 capping

layer 효과로 규명되었다.

- 3) 기판 온도를 실온과 600℃로 하여 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub>/Si(100) 시료의 면저항은 31과  $3.1\Omega/\text{cm}^2$ 였으며, Ar-가스 분위기에서 800℃로 30초 동안 RTA 열처리했을 때 면저항은 각각 43.1과  $0.39\Omega/\text{cm}^2$ 로 측정되었다.

#### 참고 문헌

- [1] T. Maeda, T. Nakayama, S. Shima, and J. Matsunaga, IEEE Trans. Electron Device ED-34, 599(1987).
- [2] I. Suni, M. Biornberg and J. Sarrilahti, J. Vac. Sci. Technol. A3, 2233(1985).
- [3] H. Sinriki, T. Komiya, N. Takeyasu, and T. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 992(1995).
- [4] R. I. Hegde, R. W. Fioralice, E. O. Travis, and P. J. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. B 11(4), 1287(1993).
- [5] P. Panjan, B. Navinšek, A. Žabkar, M. Godec, Z. Krivokapić, A. Zalar and B. Praček, Vacuum, Vol. 40, 169(1990)
- [6] Rama I. Hegde, Robert W. Fiordalice, Edward O. Travis, and Philip J. Tobin, J. Vac. Sci. Technol. B. 11(4), 1287(1993)
- [7] J. S. Byun, C. R. Kim, K. G. Rha J. Kim, and W. S. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, 982(1995)