

Al-1% Si 층과 Ti-silicide 층의 반응에 관한 연구

황유상 · 백수현 · 송영식 · 조현춘 · 최진석,*
정재경* · 김영남* · 심태연* · 이종길* · 이상인*

한양대학교 재료공학과,
*삼성반도체 연구소

A Study on the Reaction of Al-1% Si with Ti-silicide

Yoo-Sang Hwang, Su-Hyon Paek, Young-Sik Song, Hyun-Choon Cho, Jin-Seog Choi*,
Jae-Kyoung Jung*, Young-Nam Kim*, Tae-Un Sim*, Jong-Gil Lee*, Sang-In Lee*

Han Yang Univ. Materials Eng.,

*Sam Sung Semiconductor R&D Center

초 록 Single-Si 기판과 poly-Si 기판에 각각 Ti를 sputter한 후 RTA 처리하여 안정한 $TiSi_2$ 를 형성하였다. 그 위에 Si이 1% 첨가된 Al-1% Si를 600nm sputter한 후 후속 열처리로서 400-600°C에서 30분간 N_2 분위기로 furnace 어닐링을 실시하였다. 이렇게 준비된 각 시편에 대하여 면저항 측정, Auger 분석, SEM 사진으로 Al-1% Si/ $TiSi_2$ 이중층 구조에서 Ti-silicide의 열적 안정성을 살펴 보았고, EDS 분석과 X-ray 회절 peak 분석을 통하여 Al-1% Si 층과 $TiSi_2$ 층의 반응으로 생긴 석출물의 성분과 상을 조사하였다. 이로 부터 다음과 같은 결과를 얻었다. Single-Si 기판에서 형성한 $TiSi_2$ 층은 Al-1% Si 층과 550°C에서 완전히 반응하여 석출물을 형성하였고, poly-Si 기판에서 형성한 $TiSi_2$ 층은 Al-1% Si 층과 500°C에서 완전히 반응하여 석출물을 형성하였는데 전반적으로 기판이 poly-Si인 경우가 반응이 더 잘 일어났고, 석출물의 크기도 비교적 컸다. 이는 poly-Si에 존재하는 grain boundary로 인해 poly-Si에서 형성된 Ti-silicide 층이 single-Si 기판에서 형성된 Ti-silicide 층보다 불안정하기 때문으로 생각된다. EDS 분석에 의하여 석출물은 Ti, Al, 그리고 Si로 이루어진 3상 화합물이라고 추정되었고, X-ray 회절 분석에 의해 석출물은 Ti, Al, 그리고 Si간의 3상 화합물인 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 로 확인되었다.

Abstract Stable $TiSi_2$ was formed by RTA on single-Si and on poly-Si. Subsequently, an Al-1% Si layer with 600-nm thick was deposited on top of the $TiSi_2$. Finally, the specimens were annealed for 30 min at 400-600°C in N_2 ambient. The thermal stability of Al-1% Si/ $TiSi_2$ bilayer and interfacial reaction were investigated by measuring sheet resistance, Auger electron spectroscopy (AES), and scanning electron microscopy (SEM). The composition and phase of precipitates formed by the reaction of Al-1% Si with Ti-silicide were studied by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD). In the case of single-Si substrate the reaction of Al-1% Si layer with $TiSi_2$ layer resulted in precipitates, consuming all $TiSi_2$ layer at 550°C. On the other hand, the disappearance of $TiSi_2$ on poly-Si occurred at 500°C and more precipitates were formed by the reaction of Al-1% Si/ $TiSi_2$ on poly-Si substrate than those of the reaction on single-Si substrate. This phenomenon resulted from the fact that Ti-silicide formed on poly-Si was more unstable than on single-Si by the effect of grain boundary. By EDS analysis the precipitates were found to be composed of Ti, Al, and Si. X-ray diffraction showed the phase of precipitates to be the $Ti_7Al_5Si_{12}$ ternary compound.

1. 서 론

Ti-silicide는 metal silicide 중 비저항이 낮고

공정이 용이한 장점을 갖는 배선 재료로서 국내외적으로 연구가 활발히 진행되고 있는데 특히 polysilicon과 silicide의 장점을 모두 살

린 polycide 구조로 word line 및 bit line에 적용과 공정 단순화를 위한 salicide(self aligned silicide) process에의 적용이 기대되고 있다¹⁾.

그런데 Ti-silicide와 외부와의 연결을 위하여 현재 배선 재료로 널리 사용되고 있는 Al과의 contact이 필수적이며, 후속 공정으로 열처리 과정을 거치게 된다. 이 때 Al과 Ti-silicide간의 contact에서의 열적 안정성은 매우 중요하며, 현재 이에 대한 정확한 이해와 연구가 절실한 실정이다. Pure Al과 $TiSi_2$ contact system의 열처리시 Ti-silicide 층을 통한 Si와 Al의 상호 확산이 발생하고 3상 화합물인 $Ti_7Al_5Si_{12}$ 가 생성됨을 확인한 Wittmer 등에 의한 보고 처럼 pure Al과 Si간의 contact barrier로서 Ti-silicide의 적용에 대한 연구는 행해진 바 있지만^{2~4)}, 앞으로 기대되는 배선 물질로서의 Ti-silicide와 Si이 1% 첨가된 Al-1% Si간의 계면 반응에 대한 연구는 거의 되어 있지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 Ti-silicide 위에 Al-1% Si를 sputter 증착한 후 이어지는 후속 열처리에 따라 Ti-silicide를 통한 Si와 Al의 상호 확산, Al과 $TiSi_2$ 의 반응에 의한 석출물의 생성과 같은 문제가 발생할 때, device의 신뢰성에 큰 영향을 주게 되므로⁵⁾ 실제 적용에서 발생하는 $TiSi_2$ 가 single-Si 기판에서 형성된 경우와 grain boundary의 영향이 큰 poly-Si에서 형성된 경우 양쪽에 대하여 Al-1% Si와 $TiSi_2$ 의 안정 조건과 fail 현상을 보기 위하여 Al-1% Si/ $TiSi_2$ /single-Si, Al-1% Si/ $TiSi_2$ /poly-Si 구조에 대하여, 반응의 정도를 알아 보기 위하여 후속열처리에 따른 전기적 특성을 보았으며, 두 층 간의 반응성, 석출물의 형성 유무 및 그 성분과 상에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

1. 시편제작 방법

Single-Si 기판 위에 Ti-silicide 박막을 형성하기 위하여 직경 125mm, 비저항 5-25 Ω -cm인 p-type(100) 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 또한 poly-Si 위에서 Ti-silicide 박막을 형성하기 위하여 위와 같은 실리콘 웨이퍼에 열적 산화법으로 100nm 두께의 산화막을 형성한 후에 LPCVD(low pressure chemical vapor

deposition) 방법으로 625°C에서 250nm 정도의 poly-Si 박막을 형성하였다. 위와 같이 준비된 두 종류의 시편 위에 sputter로 50nm 두께의 Ti 박막을 증착한 후, RTA 방법으로 800°C에서 20초 동안 아르곤 분위기로 열처리 하여 안정한 $TiSi_2$ 를 형성하였다. 이렇게 준비된 시편위에 역시 sputter법으로 Al-1% Si를 600nm 증착하였다. 후속 열처리에는 400, 450, 500, 550, 600°C의 온도에서 N_2 분위기로 30분간 furnace annealing 하였다. $TiSi_2$ 박막과 Al-1% Si 층과의 계면을 관찰하기 위하여 70°C, 98%의 진한 황산 용액에서 에칭(etching)하여 Al을 선택적으로 제거한 시편도 준비하였다.

2. 측정

이와 같이 준비된 시편의 측정은 다음과 같이 실시하였다. 먼저 열처리에 따른 두 층간의 metallurgical interaction을 보기 위해 시편의 면저항 값을 four-point probe method로 측정하였다. 계면 반응을 보기 위해 SEM 단면 관찰을 하였으며, 또 Ti-silicide 층과 Al-1% Si 층의 반응을 자세히 살피기 위해 Al-1% Si 층을 진한 황산 용액으로 제거한 시편을 이용하여 SEM 단면 및 평면 관찰을 하여 $TiSi_2$ 층의 반응 여부와 생성물의 유무를 관찰하였다. 또한 AES 분석을 하여 $TiSi_2$ 층과 Al-1% Si 층의 열적 안정성을 살펴 보았다. 형성된 석출물과 Si-기판의 성분 분석은 EDS로 실시하였으며, 석출물의 상을 확인하기 위해 X-ray 회절 peak 분석을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. $TiSi_2$ 의 반응성

어닐링 처리에 따른 Al-1% Si 층과 $TiSi_2$ 층간의 반응을 확인하기 위해 면저항을 측정 한 결과를 그림 1에 나타내었다. 먼저 single-Si 위에서 $TiSi_2$ 를 형성시킨 다음 Al-1% Si 층을 6000 Å 증착한 single-Si 기판 시편의 경우 as-deposited 시편은 면저항 값이 50m Ω /□로 Al-1% Si 층의 두께가 600nm이므로 이를 비저항 값으로 환산하면 3 $\mu\Omega$ -cm인데 이는 순수한 알루미늄의 비저항값인 2.5 $\mu\Omega$ -cm⁶⁾보다 약간 높았다. 이는 1%의 실리콘이 Al에 첨가되었기 때문으로 생각된다. 어닐링 한 시편의 경우 400°C에서는 48m Ω /□로서

as-depo. 때보다 낮은 면저항 값을 유지하였는데, 이는 열처리를 통해 Al 층의 재결정이 일어났기 때문이라고 생각된다. 그러나 500°C에서 열처리한 시편은 면저항값이 55m Ω /□로 약간 증가하기 시작하였다. 600°C에서 어닐링 처리한 시편의 경우 96m Ω /□ 정도로 500°C에서 열처리한 시편보다 41m Ω /□ 정도 더 큰 값을 나타내며 반응이 상당히 일어났기 때문에 면저항 값이 크게 증가한 것으로 생각할 수 있었다.

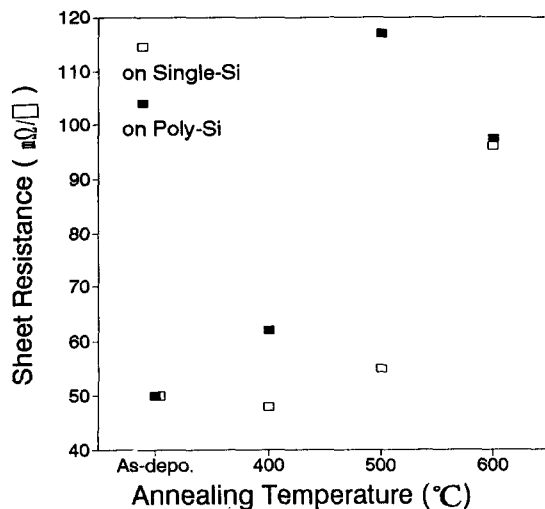


Fig. 1. Sheet resistance as a function of annealing temperature for the Al-1% Si/TiSi₂/single-Si and Al-1% Si/TiSi₂/poly films.

다음 poly-Si 위에서 TiSi₂를 형성시키고 Al-1% Si 층을 증착한 시편은 as-deposited 때는 50m Ω /□ 정도로 single-Si 기판에서 TiSi₂를 형성하고 Al-1% Si를 증착한 시편을 열처리하기 전의 면저항값과 같음을 알 수 있었다. 그런데 400°C에서 열처리한 시편의 면저항 값은 62m Ω /□로 12m Ω /□ 정도 면저항 값이 증가하였는데 이는 single-Si 시편의 경우에는 볼 수 없었던 현상으로 poly-Si 시편의 경우는 grain boundary의 영향이 크게 작용하여 반응이 더 잘 일어나기 때문이라고 생각되었다. 117m Ω /□의 면저항 값을 갖는 500°C에서 열처리한 시편의 경우는 500°C에서 열처리한 single-Si 시편에 비해 62m Ω /□ 정도 큰 면저항 값을 갖는 것으로 미루어 비

저항 값이 Al보다 높은 반응 생성물들이 상당히 많이 생긴 것으로 보여진다. 600°C에서 열처리한 시편은 500°C에서 어닐링한 시편보다 면저항 값이 감소하였는데 이는 poly-Si의 경우 500°C와 600°C 모두 계면 반응이 심하게 일어난 상태에서, grain growth 때문이라 생각되었다. 따라서, 계면에서의 반응 생성물 또는 석출상을 보다 확실히 살펴보는 방법의 하나인 진한 황산으로 Al-1% Si 층을 에칭한 시편의 SEM 관찰을 통해 Al-1% Si 층과 Ti-silicide 층간의 반응을 자세히 살펴 보았다.

Ti-silicide 층의 어닐링 온도에 따른 변화를 자세히 살펴보기 위해 Al-1% Si TiSi₂/single-Si에서 Al-1% Si 층을 제거한 시편의 SEM 단면 사진을 그림 2에 나타냈다. 먼저 그림 2(a)에서 as-depo. 시편은 그 표면에 Si의 석출물로 보이는 상들이 존재함을 확인할 수 있다. 그림 2(b)의 500°C에서 열처리한 시편의 SEM($\times 100,000$) 사진을 보면 TiSi₂ 층의 두께는 그림 2(a)의 as-deposited 때의 경우와 차이가 거의 없지만 Al-1% Si와 TiSi₂의 반응으로 생겼다고 생각되는 석출물을 볼 수 있었다. 그런데 그림 2(c)의 550°C에서 어닐링한 시편의 SEM($\times 30,000$) 단면 사진에서는 TiSi₂ 층이 존재하지 않음을 보여 준다. 따라서 550°C에서 TiSi₂ 층이 소실됨을 알 수 있다. 그림 2(d)의 600°C에서 어닐링한 시편의 SEM($\times 30,000$) 단면 사진을 보면 매우 큰 석출물들을 볼 수 있었다. 그림 2(c) 550°C 경우처럼 TiSi₂ 층이 존재하지 않고 사라졌음을 역시 확인할 수 있었다.

그림 3은 Al-1% Si TiSi₂/single-Si 시편에서 Al-1% Si 층을 제거하고 시편을 찍은 SEM 사진이다. 그림 3(a)는 400°C에서 어닐링한 시편의 SEM($\times 100,000$) 사진으로 석출물이 이미 존재하고 있고, TiSi₂ 층의 두께가 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 그림 3(b)는 500°C에서 열처리한 시편의 경사 SEM($\times 15,000$) 사진으로 TiSi₂ 층은 Al과 반응하여 완전히 사라지고 석출상이 존재함을 볼 수 있다. 이는 single-Si의 경우 600°C에서 면저항 값이 크게 증가하고 poly-Si의 경우 500°C에서 크게 증가한 현상을 설명해 주고 있다.

어닐링 온도에 따른 Ti, Al, 그리고 Si의 계면에서의 이동과 분포 상태를 보고자 Al-1% Si

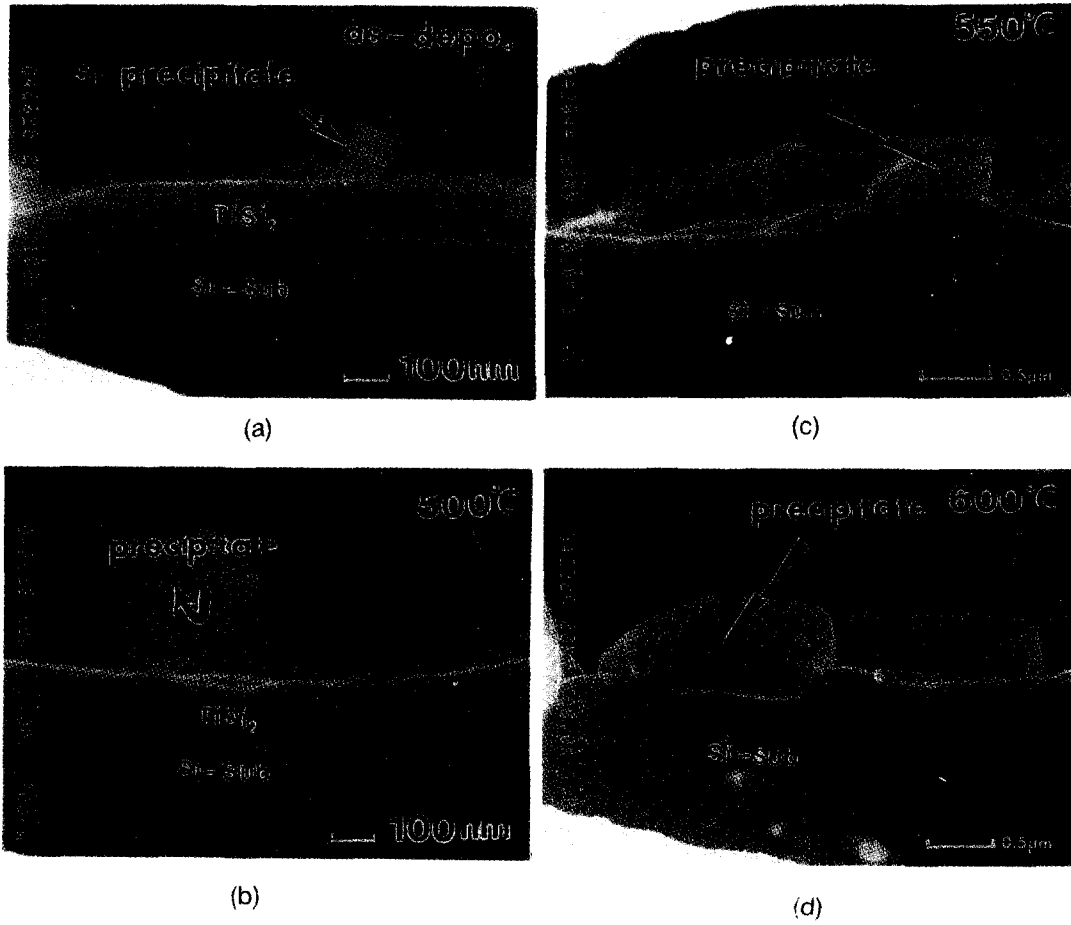


Fig. 2. Cross-sectional SEM of Al-1% Si/TiSi₂/Si after Al-etching

(a) as-depo. (×100,000) (b) 500°C (×100,000) (c) 550°C (×30,000) (d) 600°C (×30,000)

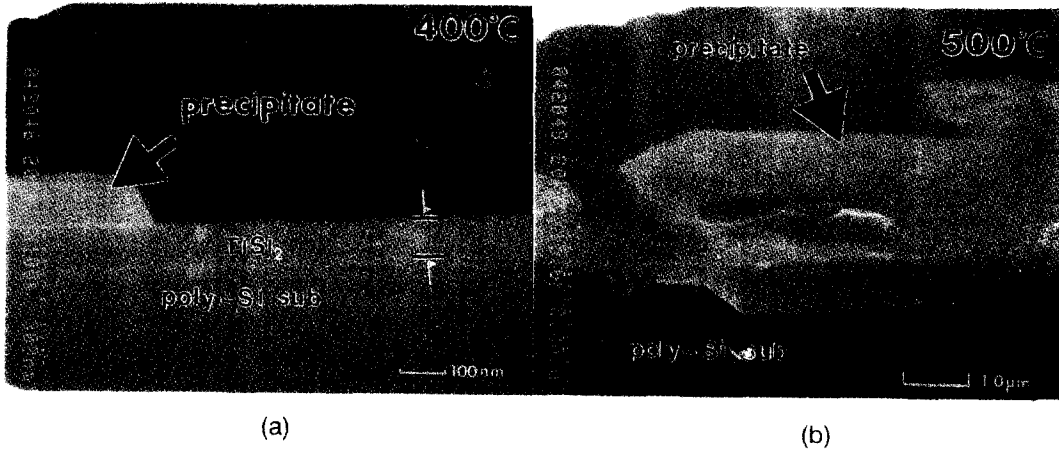


Fig. 3. SEM of Al-1% Si/TiSi₂/poly-Si after Al-etching

(a) 400°C (×100,000) (b) 500°C (×15,000)

TiSi₂/single-Si에 대해 Auger 분석을 하여 그림 4에 Auger depth profiles을 나타내었다. 먼저 그림 4(a)에서 as-deposited film의 경우 Al-1% Si 층과 TiSi₂ 층이 존재하고 있음을 확인 할 수 있었고 이는 그림 2(a)의 SEM 단면 사진과 일치한다. 또 그림 4(b)는 400°C에서 열처리한 경우인데 as-deposited 때와 거의 비슷하며, Al-1% Si 층과 TiSi₂ 층이 뚜

렷이 분리되어 있음을 보여주고 있다. 그림 4(c)는 500°C에서 어닐링한 시편의 Auger depth profiles로서 이 때도 역시 TiSi₂ 층이 뚜렷이 존재하고 있음을 알 수 있고, 반응이 다소 일어난 듯 한 경향을 보여주고 있다. 그림 4(d)는 600°C의 경우인데 TiSi₂ 층이 소실 되었음을 보여 주며 Al과 TiSi₂가 완전히 반응하였음을 보여준다.

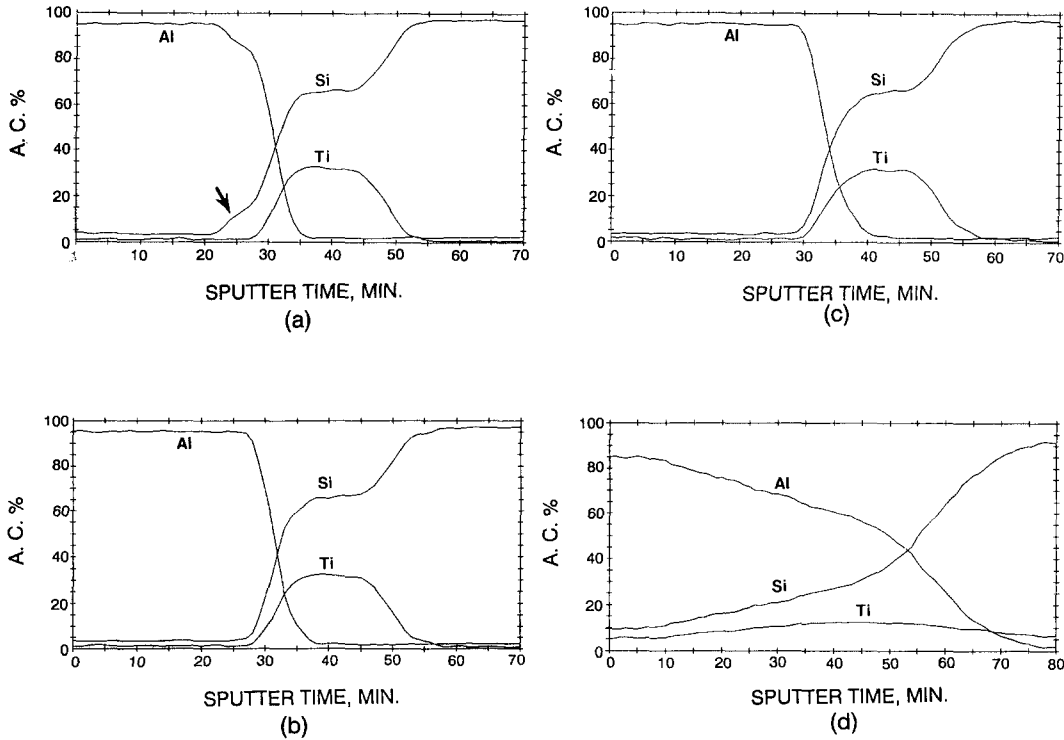


Fig. 4. Auger depth profiles of Al-1% Si/TiSi₂/single-Si according to annealing temperature
(a) as-depo. (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C

3-2. 석출상의 성분 분석

지금까지 석출물의 존재와 TiSi₂ 층의 반응성을 살펴 보았는데 석출물의 성분 분석을 위해 SEM을 통한 EDS 분석을 실시하였다. Single-Si 기판의 경우 500°C에서 열처리한 시편의 Al-1% Si 층을 에칭한 후 석출물과 기판에서의 EDS spectrum 분석 결과를 그림 5에 EDS mapping을 그림 6에 각각 나타내었다. 먼저 그림 5를 보면 그림 5(a) 석출물과

그림 5(b) Si 기판의 경우 모두 Al, Ti, 그리고 Si peak의 크기가 비슷하므로 석출물의 성분만을 따로알기는 힘들었다. 그림 6(a)는 mapping에 쓰인 SEM 사진인데 석출물과 matrix를 나타내고 있다. 그림 6(b), (c), (d)는 각각 Ti, Al, 그리고 Si이 전 영역에 분포하고 있음을 보여주며, 이로부터 Ti-silicide 층이 유사되고 있음을 확인할 수 있었다.

앞의 SEM 단면 사진에서 기판이 single-Si

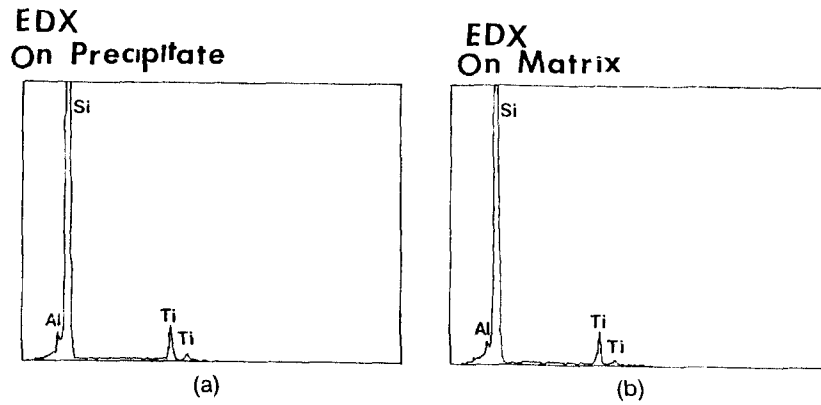


Fig. 5. EDS data of Al-1% Si/TiSi₂ annealed at 500°C after Al-etching
(a) precipitate (b) Si-substrate

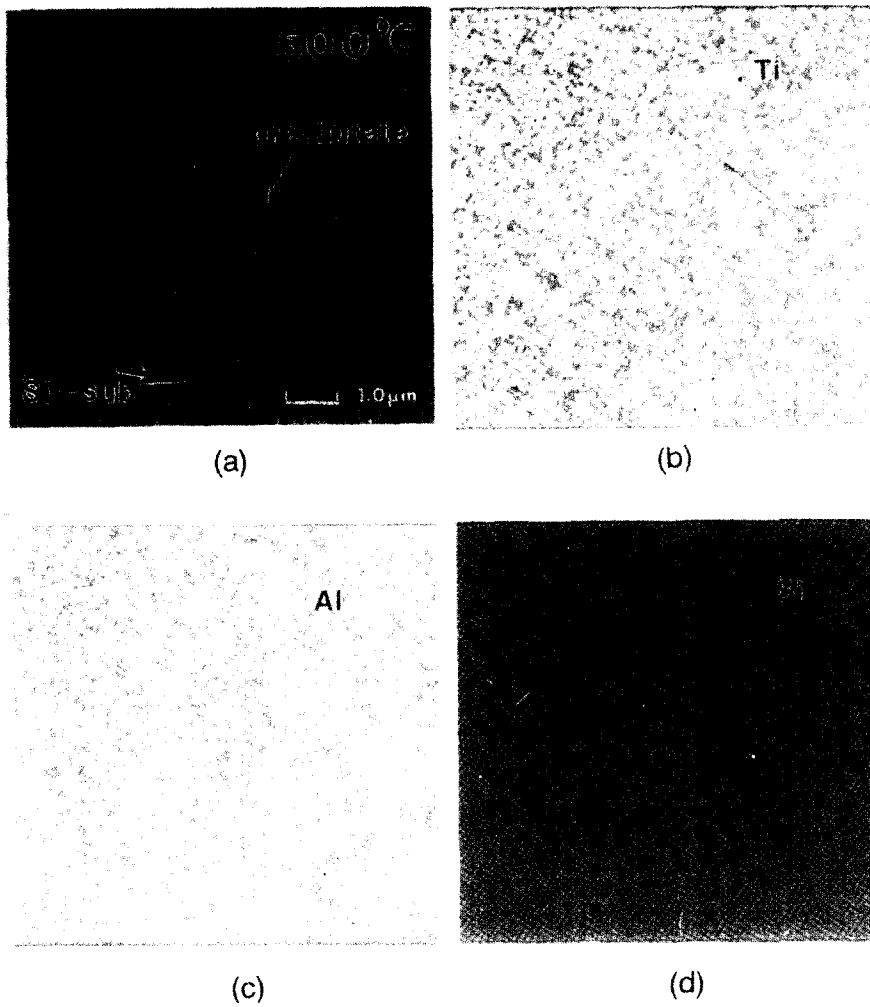


Fig. 6. EDS mapping of Al-1% Si/TiSi₂/single-Si annealed at 500°C after Al-etching
(a) top view of SEM ($\times 10,000$) (b) Ti mapping (c) Al mapping (d) Si mapping

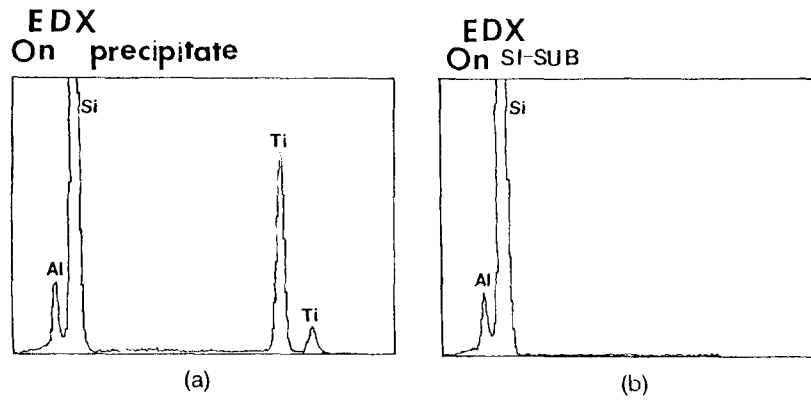


Fig. 7. EDS data of Al-1% Si/TiSi₂/Si annealed at 600°C after Al-etching
(a) precipitate (b) Si-substrate

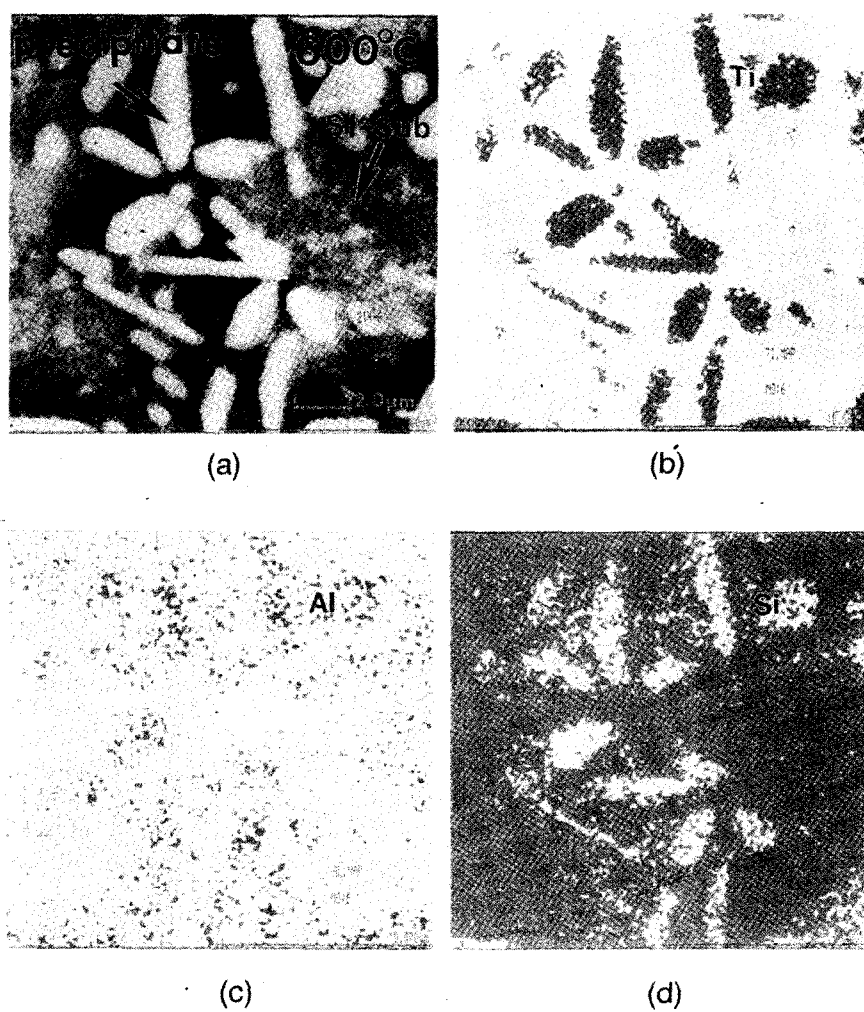


Fig. 8. EDS mapping of Al-1% Si/TiSi₂/single-Si annealed at 600°C after Al-etching
(a) top view of SEM ($\times 5,000$) (b) Ti mapping (c) Al mapping (d) Si mapping

인 경우 600°C에서 Ti-silicide 층이 사라졌음을 보여주었는데 600°C에서 어닐링한 single-Si 시편의 석출물과 Si 기판에 대한 EDS 분석 결과를 보면, 그림 7(a),(b)에서 Ti-silicide 층이 존재하던 500°C의 경우와는 달리 Ti의 peak가 석출물에서만 나타나고 기판에서는 나타나지 않는 것으로 보아 기판의 TiSi₂ 층이 사라졌고 Al과 반응하여 석출물에 Ti가 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 Al과 Si의 석출물 내에서의 존재 유무는 정확히 알 수 없었다. 따라서 Al과 Si의 석출물 내의 존재 유무를 알기 위해 EDS를 이용한 mapping을 하였는데 그 결과가 그림 8에 나와 있다. 먼저 그림 8은 Al-1% Si/TiSi₂/single-Si를 600°C에서 열처리한 후 Al-1% Si 층을 제거한 시편에 대한 EDS mapping을 보여주는데, 그림 8(a)는 석출물과 기판에 대한 EDS mapping에 사용된 SEM(×5,000) 사진이며, (b)는 Ti이 석출물내에만 한정되어 있고 기판에는 존재하지 않음을 분명히 보여주며, 그림 7의 EDS spectrum 분석 결과와 일치한다. 그림 8(c)의 경우 Al의 분포가 전체적으로 산재함을 나타내 주던 그림 6(c)와는 달리 Al이 석출물 내에 주로 분포함을 보여 주고 있으며 기판에도 소량 잔유물의 형태로 존재함을 보여 준다. 그림 8(d) Si의 분포를 보면 기판에 주로 분포하고 석출물 내에는 소량만 있음을 보여 주고 있다. 이상의 분석을 종합하면 석출물은 Ti와 Al, 그리고 Si의 3상 화합물로 여겨지며, 기판의 TiSi₂ 층이 Al-1% Si 층과 반응하여 생긴 것으로 생각된다. 이러한 석출물은 Ti, Al, 그리고 Si의 3상 화합물이라고 생각되어진다²⁾.

반응에 의해 생긴 석출물의 정확한 상의 확인을 위하여 XRD를 이용하였는데, 기판이 single-Si인 경우에 대한 XRD 분석 결과를 그림 9에 나타내었다. 먼저 as-deposited film의 경우는 Al과 TiSi₂의 peak가 관찰되었고, 400°C에서 어닐링한 경우 Al과 TiSi₂의 peak intensity가 감소함을 확인할 수 있으며, 550°C에서 열처리한 경우는 3상 화합물 Ti₇Al₅Si₁₂의 peak가 나타났으며, TiSi₂의 peak는 사라졌음을 확인할 수 있었는데 이는 그림 2(c)와 그림 2(d)의 SEM 사진과도 일치한다. 600°C의 경우 3상 화합물의 peak intensity가

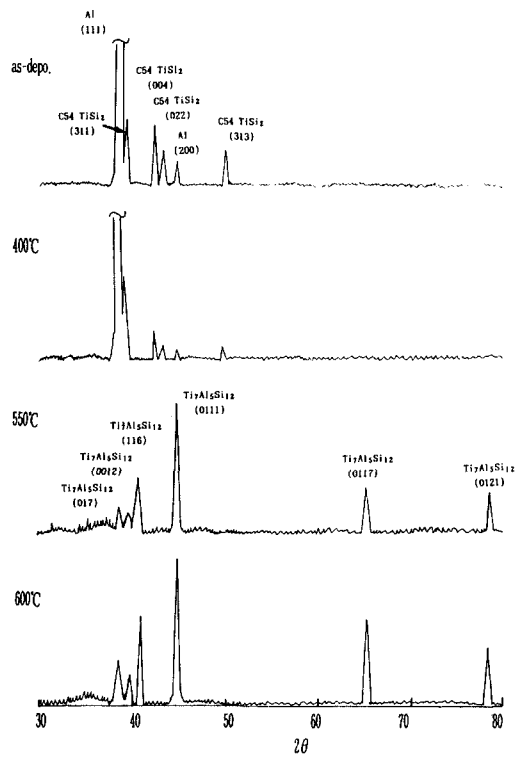


Fig. 9. X-ray diffraction peaks of Al-1% Si/TiSi₂/single-Si as a function of annealing temperature

다소 증가하는 것을 확인할 수 있었다. XRD 분석 결과로부터 Al-1% Si 층과 TiSi₂ 층이 반응하여 생성된 석출상은 Ti와 Al 그리고 Si의 3상 화합물 Ti₇Al₅Si₁₂임을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. Al-1% Si/TiSi₂/single-Si의 경우 1400 Å 두께를 갖는 TiSi₂ 층이 550°C에서 30분간 열처리시, Al과 완전히 반응하여 계면의 구별이 없어졌고 석출물이 생성 되었다.
2. Al-1% Si/TiSi₂/poly-Si의 경우 500°C에서 30분간 열처리시 Al과 1400 Å 두께를 갖는 TiSi₂ 층의 반응이 완전히 일어나 Ti-silicide 층이 사라졌으며 다량의 석출물이 생성되었다.
3. EDS 분석을 통해 석출물의 성분이 Ti, Al, Si임을 확인할 수 있었다.
4. 석출물은 3상 화합물 Ti₇Al₅Si₁₂임을 X-ray 회절 분석을 통해 알 수 있었다.
5. Al-1% Si/TiSi₂/single-Si의 경우 석출물이

생성되지만 30분동안 500°C까지 TiSi₂ 층을 열처리시, layer가 크게 줄지 않는 것으로 보아 현재 Al 후속 공정인 450°C 정도의 온도에는 사용이 가능할 것으로 보인다.

참고 문헌

1. H. Norstron, F. Runove, R. Buchta, and P. Wiklund, J. Vac. Sci. Technol. **A1(2)**, 463, 1983.
2. Chung Yu Ting and Marc Wittmer, J. Appl. phys **54(2)**, 1983.
3. D.C. Chen, P. Merchant, and Jun Amano, J. Vac. Sci. Techj nol. **A3(3)**, 1985.
4. Milton Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Ch. 8, 393, Academic Press, 1992.
5. R. A. levy, "Microelectronic Materials and Processes", Ch. 13, 661, Klwer Academic Publishers, 1986.
6. James W. Mayer, and S. S. Lau, "Electronic Materials Science", Ch. 2, 39, Macmillan Publishing Company, 1990.