

# 기판 실리콘의 BF<sub>2</sub> 불순물 원자에 의한 TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer의 특성

이철진 박지순 유환성 성영권  
고려대학교 전기공학과

Characteristics of TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer by BF<sub>2</sub> dopant  
at Si substrate

Department of Electrical Eng. Korea University

C. J. Lee, J. S. Park, H. S. You and Y. K. Sung

## Abstract

The TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer has been studied for contact barrier layer at ULSI recently. The TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer was formed by RTA in NH<sub>3</sub> ambient simultaneously after the Ti film was deposited on silicon substrate.

In this paper, properties of TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer was evaluated according to BF<sub>2</sub> dopant concentration and dopant redistribution in TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer, was also analyzed. In this experiment, the composition and structure of TiN/TiSi<sub>2</sub> bilayer were constant even though dopant concentration increased but silicide growth rate decreased. Boron atoms were redistributed within TiN film and at TiSi<sub>2</sub>-Si interface during the bilayer formation.

## 1. 서론

반도체소자의 집적도가 증가함에 따라 transistor size와 contact size는 submicron으로 감소하게 된다. 따라서 최근에는 신뢰성있는 contact metalization을 실현시키기 위한 방안으로써 TiN/TiSi<sub>2</sub> 구조를 순간열처리에 의해 동시에 형성시켜 contact barrier layer로 사용하는 방법이 연구되고 있다. (1)(2) 우리는 이러한 방법에 의한 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막에 대하여 반응 온도와 반응 분위기 가스에 따른 여러 가지 특성을 이미 보고한 바 있다. (3)(4)

본 연구에서는 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막을 형성함에 있어서 기판의 불순물농도가 반응에 미치는 영향을 평가하기 위하여 기판 실리콘에 BF<sub>2</sub>이온을 1E15[ions/cm<sup>2</sup>], 5E15[ions/cm<sup>2</sup>], 1E16[ions/cm<sup>2</sup>] 으로 각각 주입시킨 후 순간열처리를 실시

하여 경합반응 특성과 불순물 원자의 재분포 특성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

비저항이 14-19 Ω·cm인 P형 실리콘기판(100)에 BF<sub>2</sub> 이온주입에너지가 50[KeV]인 조건에서 dose를 1E15[ions/cm<sup>2</sup>], 5E15[ions/cm<sup>2</sup>], 1E16[ions/cm<sup>2</sup>] 으로 각각 주입시킨 후 확산로를 사용하여 900°C에서 120분동안 질소분위기로 열처리를 실시하였다. 그리고나서 Ti막을 퇴적시키기 전에 실리콘 기판 표면에 존재하는 자연산화막을 제거하기 위하여 200:1 HF 용액에서 90초동안 cleaning 시킨 후 DC sputtering 방법으로 기판위에 Ti막을 70nm 퇴적시킨 다음 NH<sub>3</sub>분위기에서 순간열처리를 실시하여 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막을 동시에 형성시켰다. 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 면저항은 four point probe로 측정하였고, TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막에서의 불순물 농도 분포는 SIMS를 사용하여 분석하였으며, 막의 구조는 XRD를 사용하였고, 그리고 막의 surface roughness는 SEM을 사용하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

순간 열처리에 의해 형성시킨 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 기판 불순물 농도에 따른 면저항 특성을 그림 1에 나타냈다. 기판실리콘에 BF<sub>2</sub> 불순물이온의 dose를 1E15[ions/cm<sup>2</sup>], 5E15[ions/cm<sup>2</sup>], 1E16[ions/cm<sup>2</sup>] 으로하여 각각 주입시킨 후 Ti막을 70nm 퇴적시키고나서 700°C에서 NH<sub>3</sub>분위기로 순간열처리를 실시하면 그림 1에 나타난 것처럼 주입된 BF<sub>2</sub> 이온농도가 높을수록 면저항 값이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 기판에 불순물이 존재함으로써

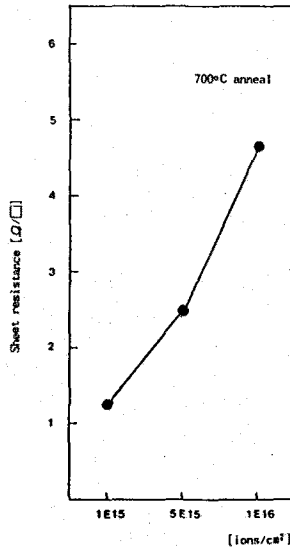


그림 1. 불순물 농도에 따른 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 면저항 특성

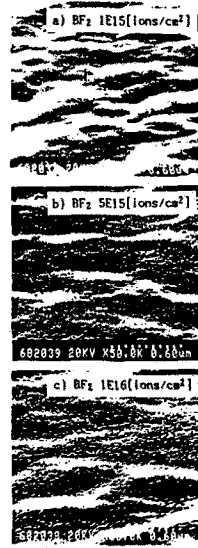


그림 2. 불순물 농도에 따른 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 surface roughness.

Ti막을 70nm 퇴적시킨 후 700°C에서 NH<sub>3</sub>분위기로 30초동안 열처리 시킴.

silicidation 반응을 억제시켜 TiSi<sub>2</sub>막의 형성두께를 감소시키거나 형성된 TiSi<sub>2</sub>막의 구조가 불안정한 것으로 생각할 수 있다. (5)

기판 불순물 농도에 따른 반응상태를 평가하기 위하여 기판 실리콘에 BF<sub>2</sub> 이온을 1E15[ions/cm<sup>2</sup>], 5E15[ions/cm<sup>2</sup>], 1E16[ions/cm<sup>2</sup>] 으로하여 각각 주입시킨 조건에 대한 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 surface roughness를 SEM을 사용하여 관찰하였다. 그림 2는 각각의 조건에 대한 SEM 관찰 결과를 보여주고 있는데, 불순물 농도가 낮은 경우에는 표면 요철 상태가 심한 상태이지만 반면에 불순물 농도가 높아지면 표면 요철 상태가 부드러워지는 것을 알 수 있다. 이것은 기판의 불순물 농도가 증가할수록 silicidation 반응속도가 감소하는 것으로 생각된다.

TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막내에서 불순물 원자의 재분포상태를 평가하기 위하여 SIMS분석을 실시하였다. 그림 3은 BF<sub>2</sub> 이온을 주입에너지가 50[KeV]인 조건에서 이온주입 dose를 1E15[ions/cm<sup>2</sup>] 주입시킨 후 700°C에서 열처리시킨 후 불순물 원자의 분포상태를 평가한 것이다. 표면에 TiN막과 계면에 TiSi<sub>2</sub>막이 형성된 것을 알 수 있으며, 이때 B원자가 TiSi<sub>2</sub>막 내부에는 별로 존재하지 않지만, TiN막 내부와 또한 TiSi<sub>2</sub> - silicon 계면에 file-up 된 것을 알 수 있다. (6)

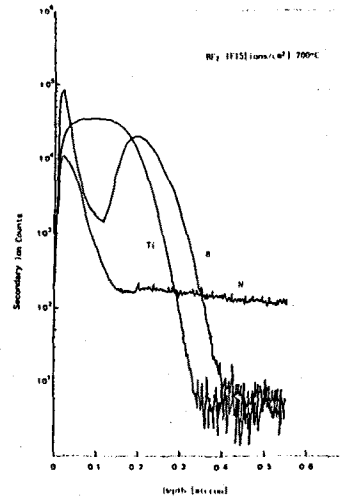


그림 3. BF<sub>2</sub> 이온주입 dose 1E15[ions/cm<sup>2</sup>]인 경우 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막에서의 불순물 원자 분포

그림 4는 BF<sub>2</sub> 이온주입이 5E15[ions/cm<sup>2</sup>]인 조건을 보여주고 있는데 1E15[ions/cm<sup>2</sup>]인 조건에 비해 많은 양의 B원자가 TiN막 내부와 TiSi<sub>2</sub>- Si 계면에 file-up 되어 있으나 TiSi<sub>2</sub>막내에는 B원자의 고용도가 낮음으로 인하여 적은 양이 존재하는 것을 알 수 있다.

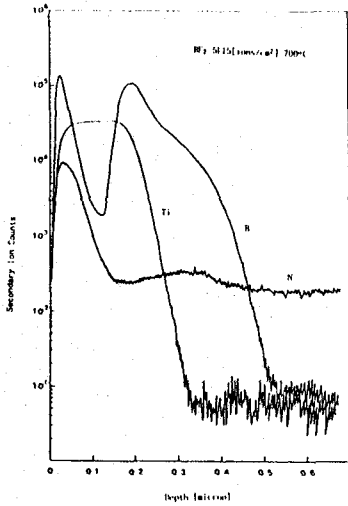


그림 4.  $\text{BF}_2$  이온주입 dose  $5\text{E}15[\text{ions}/\text{cm}^2]$ 인 경우  
TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막에서의 불순물 원자  
분포

그림 5는  $\text{BF}_2$  이온주입이  $1\text{E}16[\text{ions}/\text{cm}^2]$ 인 조건을 나타내  
고 있는데  $5\text{E}15[\text{ions}/\text{cm}^2]$ 인 조건에 비해 더 많은 양의 B  
원자가 TiN막 내부와 TiSi<sub>2</sub>-Si 계면에 file-up 된 것을 알  
수 있다. 한편 형성된 TiN막과 TiSi<sub>2</sub>막에서의 불순물 분포  
형태는 이온주입 조건에 관계없이 거의 동일하였다.

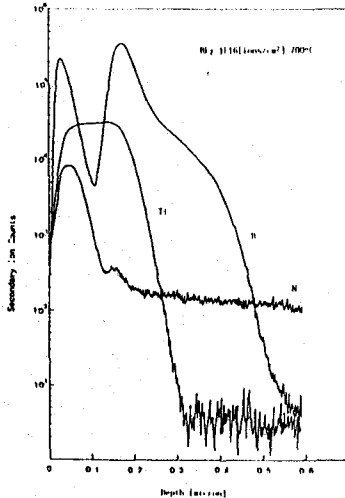


그림 5.  $\text{BF}_2$  이온주입 dose  $1\text{E}16[\text{ions}/\text{cm}^2]$ 인 경우  
TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막에서의 불순물 원자  
분포

불순물 이온주입 dose를  $5\text{E}15[\text{ions}/\text{cm}^2]$ 인 조건으로 하여  
형성온도에 따른 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 불순물 원자 재분  
포 특성을 그림 4, 그림 6, 그림 7에서 고찰하면 열처리 온  
도가 증가할수록 TiSi<sub>2</sub>막의 두께는 증가하지만 반면에  
TiSi<sub>2</sub>막내에 존재하는 B 원자의 농도는 감소하는 것을 알  
수 있다. 이것은 온도증가에 따라서 silicidation 반응이

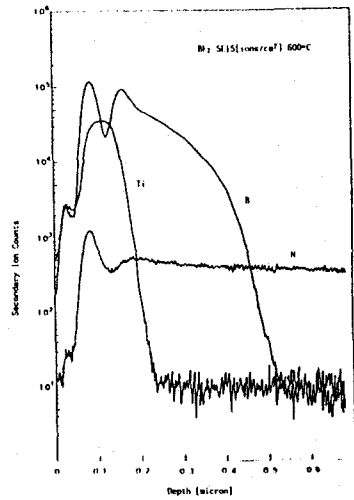


그림 6.  $\text{BF}_2$  이온주입 dose가  $5\text{E}15[\text{ions}/\text{cm}^2]$ 일 때  
600°C에서 형성시킨 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막  
에서의 불순물 원자 분포

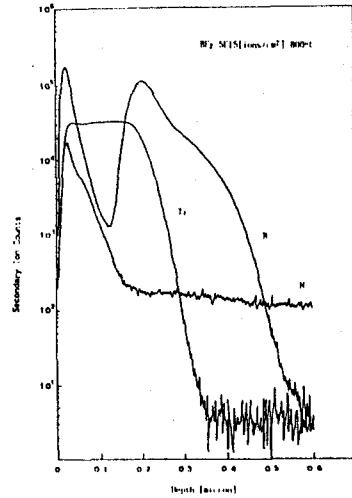


그림 7.  $\text{BF}_2$  이온주입 dose가  $5\text{E}15[\text{ions}/\text{cm}^2]$ 일 때  
800°C에서 형성시킨 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막  
에서의 불순물 원자 분포

활발해지고 아울러 B 원자의 재분포 현상이 급격하게 일어나는 것을 의미하며, 결국 불순물 원자의 재분포는 반응 온도에 관계없이 TiN막 내부와 TiSi<sub>2</sub>-Si 계면에 file-up 되는 것으로 나타났다.

TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 구조적 특성에 대한 기판 불순물 농도의 영향을 평가하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다.

그림 8은 기판 실리콘에 BF<sub>2</sub> 이온 dose를 1E15[ions/cm<sup>2</sup>], 5E15[ions/cm<sup>2</sup>], 1E16[ions/cm<sup>2</sup>] 으로서 각각 주입시킨 후 700°C에서 형성시킨 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 XRD 분석

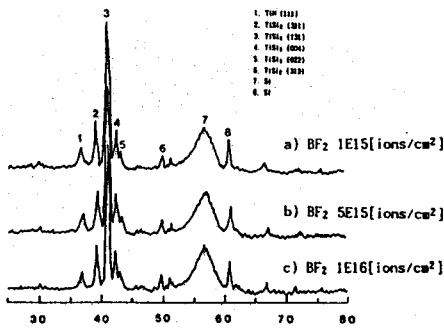


그림 8. 700°C에서 형성시킨 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 XRD 분석

결과이다. Peak 1은 TiN(111)을 나타내고 Peak 2,3,4,5,6은 각각 TiSi<sub>2</sub>(311), TiSi<sub>2</sub>(131), TiSi<sub>2</sub>(004), TiSi<sub>2</sub>(022)와 TiSi<sub>2</sub>(313)을 나타내고 있다. 이때 TiSi<sub>2</sub>(131)은 불안정한 구조인 C<sub>49</sub> phase TiSi<sub>2</sub>를 나타내고, 그 이외의 TiSi<sub>2</sub>는 안정한 구조인 C<sub>54</sub> phase TiSi<sub>2</sub>를 나타낸다. 분석 결과에 의하면 700°C 열처리조건의 경우 표면에서는 안정한 구조인 TiN막이 형성되지만, 계면에서는 불안정한 구조인 C<sub>49</sub> phase TiSi<sub>2</sub>(131)와 안정한 구조인 C<sub>54</sub> phase TiSi<sub>2</sub>가 동시에 형성되는 것을 알 수 있다.<sup>(7)</sup> 그림 8의 결과로부터 형성된 TiN막과 TiSi<sub>2</sub>막의 구조는 불순물 이온 주입농도에 관계없이 동일한 상태인 것을 나타내므로, 결국 TiN막과 TiSi<sub>2</sub>막의 구조적 특성은 불순물 원자에 의한 영향보다는 반응온도에 의해 크게 지배되는 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

이상의 결과들로부터 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막 형성에 대한 BF<sub>2</sub> 불순물 이온 주입농도의 영향은 기판 실리콘에 주입된

불순물 원자가 실리콘원자의 이동을 억제시켜 silicidation 반응속도를 감소시키게 되어, BF<sub>2</sub> 불순물 이온 주입농도가 증가할수록 형성된 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막의 면저항이 증가하고, surface roughness가 더 완만해지는 특성을 나타냈다. 한편 기판 실리콘에 주입된 B원자는 TiN/TiSi<sub>2</sub> 이중구조막 형성과정에서 재분포를 일으켜 TiN막 내부와 TiSi<sub>2</sub>-Si 계면에 file-up 되는 것으로 나타났다. 그러나 TiN막과 TiSi<sub>2</sub>막의 조성과 구조에 대한 불순물 농도의 영향은 거의 없고 오히려 온도에 의한 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. V.Q.Ho and D.Poulim, J.Vac.Sci.Technol., A5, p 1396. 1987
2. B.Cohen and J.Nulman, MRS symposium proceeding, Vol.92, p 171. 1987
3. Cheol-Jin Lee and Yung-Kwon Sung, 대한전기학회지, Vol.41, No.6, May. 1992
4. Cheol-Jin Lee and Yung-Kwon Sung, 대한전기학회지, Vol.41, No.7, June. 1992
5. M. Delfino and M.H.Norcott, IEEE Electron Devices Letters, Vol EDL-6, No.11, p 591. 1985
6. S.W.Sun, P.J.Tobin and R.L.Hance, MRS symp. proc. Vol.92, p 165. 1987
7. Y.H.Ku, S.K.Lee and D.L.Kwong, Thin Solid Films, p 172. 1989