

Si기판에 주입된 As이온이 Titanium-Silicides 형성에 미치는 영향 - I -

(Effects of As Ions Implanted in Si Substrates on the Titanium - Silicides Formation)

鄭 周 赫,** 崔 珍 奭,* 白 壽 鉉*

(Ju Hyuck Chung, Jin Seog Choi and Su Hyon Paek)

要 約

TiSi₂ 형성기구를 규명하기 위하여 Si기판에 As이온 주입량을 달리하여 이온주입한 후 Ti을 증착시키고 Ar분위기에서 100°C 간격으로 600~900°C 까지 20초 동안 급속열처리 장치에서 어닐링하여 Ti-silicides를 형성시켰다. 각 시편의 Ti-silicides의 면저항 및 두께를 측정하고 Si기판내에서의 어닐링에 따른 As첨가물의 분포를 관찰하였다. Ti-silicides의 두께는 이온주입량이 증가함에 따라 감소하였고 면저항값은 증가하였다. 이러한 결과를 Si확산에 관련된 요인들과 관련지어 논의 하였다.

Abstract

Sputter-deposited Ti film on Si substrates which were implanted with various doses of As was annealed at the temperature of 600-900°C for 20 sec in Ar atmosphere. The sheet resistance of Ti-silicides was measured by 4-point probe, the thickness by α -step, and observed the behavior of As dopant in Si substrates by ASR. With increasing As doses, the thickness of Ti-silicides decreased and the sheet resistance of Ti-silicides increased. And we discussed the relationships between the above results and the factors of Si diffusion.

I. 서 론

IC의 집적도가 메가급으로 증가함에 따라 MOS IC에서 게이트전극(gate electrode)과 내부연결(inter-

connection) 물질로서 널리 사용되는 poly-Si보다 저항이 낮은 새로운 재료가 요구되었다.^[1]

이에 따라 poly-Si보다 훨씬 낮은 저항값을 갖고 있을 뿐만 아니라 IC 공정동안 안정하고 접착(adhesion) 특성이 매우 양호한 RMS(refractory metal silicides)가 연구의 대상이 되고 있다.^[2] 또한 RMS는 salicide(self-aligned-silicides)공정을 이용하여 매우 낮은 면저항값(R_s)과 접촉저항값(R_c)을 가지는 게이트 구조(gate structure)를 얻을 수 있고 gate와 source/

*正會員, **準會員, 漢陽大學校 材料工學科
(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)

接受日字: 1989年 4月 3日

(※이 논문은 1988年度 산학협동재단 연구비 지원으로 수행된 것임.)

drain 영역을 동시에 silicidation 할 수 있는 장점을 가지고 있다.^[1]

이와같이 낮은 저항값을 갖는 RMS 중에서 titanium-disilicide가 가장 낮은 저항값을 가지고 있기 때문에, 16M Dram급 이상의 MOS IC에서 내부연결물질로서 사용될 것이 기대되어 진다.

한편 Ti-silicides 공정에 있어서 Si의 확산이 첨가물(As, P, B)로 인해 방해되어 Ti-silicides의 생성속도 및 성장속도를 감소시키며, 고온어닐링시 첨가물이 Ti막표면 밖으로 확산(out-diffusion)하게 되어 접촉저항값을 증가시킨다고 보고되어 있다.^[2]

이러한 $TiSi_2$ 의 형성에 대하여 몇가지 형성기구가 제안되었는데 대표적인 것으로 첨가물이 많이 주입된 경우 Si기판표면에는 두꺼운 자연산화물(native oxide)층이 존재하여 Si의 확산이 방해되거나,^[2] Ti/Si계면에서 첨가물이 임계농도 이상으로 존재하여 Si의 확산이 방해되어^[4] silicides의 형성이 방해받는다 는 것을 들 수 있다.

그러나 아직도 자연산화물의 영향에 대한 연구가 아주 미흡한 실정이며 첨가물의 pile-up에 의한 Si의 확산방해를 주장하는 보고^[4]등에서는 실험조건중 Si의 확산에 영향을 미치는 것으로 알려진 표면산화물층을 고려하지 않았으며 임계농도($5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ As dose) 이하에서도 발생하는 Si의 확산방해 현상에 대하여 설명이 없었다.

이에따라 본 연구에서는 기존의 FA법(furnace anneal)보다 첨가물의 확산을 줄일 수 있으며 shallow junction을 형성시킬 수 있고 silicides의 표면거칠기를 개선시킬 수 있는 장점을 가진 RTA(rapid thermal anneal)법을 이용하여 As이온의 주입조건 및 어닐링 온도를 달리하여 이에 따른 Ti-silicides의 R_s 값 및 두께를 측정하고, elementary depth profile을 할 수 있는 ASR(automatic spreading resistance) 분석을 통해서 첨가물의 어닐링에 따른 거동을 알아보고, 아울러 위에서 열거한 형성기구들을 재평가 해 보고자 한다.

II. 실험방법

실험절차에 관한 전체공정을 그림 1에 나타내었다. Ti-silicides 박막을 형성하기 위하여 직경 125mm, 비저항 5~25 Ωcm 인 P형(100) Si기판을 준비하였다. 이온주입하기 전 Si의 표면처리를 황산과 100:1HF 용액으로 하였으며 200 \AA 두께의 보호산화막(blocking oxide)을 Si기판표면에 성장시켰다. As이온주입량을 1×10^{13} , 1×10^{15} , 5×10^{15} , $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 으로 달리하여 40KeV의 에너지로 Si기판에 주입한 후 질소분

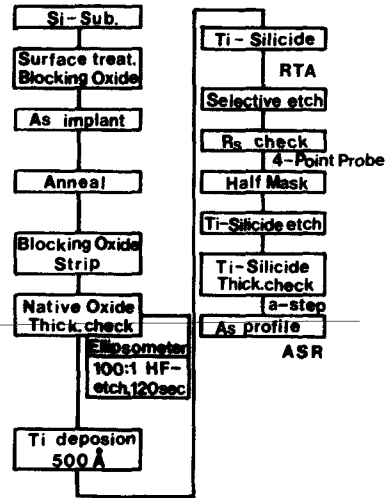


그림 1. 공정순서도
Fig. 1. Process flow chart.

위기에서 900 $^{\circ}\text{C}$ 30분동안 어닐링하였으며 각 시편을 1E13, 1E15, 5E15, 1E16등으로 명명하였다. 또한 표준시편으로서 이온주입하지 않은 시편도 같은 방법으로 어닐링하였다. 다음에는 보호산화막을 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{HF} = 7 : 1$ 용액으로 에칭(etching)한 후 이온주입량의 증가에 따른 자연산화물층의 두께를 Ellipsometer로 측정하였다. Ti을 증착(deposition)하기 전에 100:1HF용액으로 120초 동안 에칭하여 자연산화물층을 최대한 제거하였으며 이때의 두께도 측정하였다. 한편 자연산화물층의 영향을 알아보기 위하여 100:1HF에칭을 실시하지 않은 시편도 준비하였다.

이와같이 준비한 기판에 500 \AA 두께의 Ti을 스퍼터 증착(sputter deposition)하여 Ti박막을 형성시키고 M-gauge로 전기비저항을 측정하여 Ti의 증착두께를 확인하였다. 이 시편들을 Ar분위기에서 100 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 600~900 $^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서 20초 동안 급속열처리(RTA)하여 Ti-silicides를 형성시켰다. 어닐링후 시편표면에 존재하는 Ti막은 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{DI water} = 1 : 2 : 5$ 용액으로 선택에칭(selective etching)하여 제거하였다.

각 시편의 Ti-silicides 면저항값은 4-point probe로 측정하였고 두께는 half mask를 사용하여 photo 작업을 해서 Ti-silicides를 에칭하고나서 R-10strip 용액으로 photoresistance층을 제거한 후 a-step으로 측정하였다. 또한 Si기판내에서의 첨가물의 거동은 ASR로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Ti-silicides의 형성에 미치는 As의 영향

As이온주입을 하지 않은 것(No로 표시)과 한 것(5E15로 표시)에 대해서 어닐링온도에 따른 Ti-silicides의 면저항값을 그림 2에, Ti-silicides의 두께 및 비저항값을 표 1에 나타내었다.

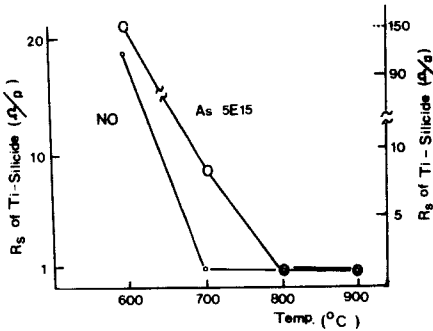


그림 2. 어닐링온도에 따른 Ti-silicides의 면저항
Fig. 2. Sheet resistance of Ti-silicides with annealing temperatures.

표 1. 어닐링온도에 따른 Ti-silicides의 두께와 비저항

Table 1. Thickness and resistivity of Ti-silicides with annealing temperatures.

		TEMP. (°C)			
(cm ⁻¹)		600	700	800	900
NO	THICK. (nm)	63.3	138.3	141.6	145.0
	RESISTIVITY (μΩ-cm)	116.3	18.4	16.6	17.2
5E15	THICK. (nm)	11.6	83.3	141.6	143.3
	RESISTIVITY (μΩ-cm)	177.7	70.5	17.5	16.9

먼저 그림 2로부터 이온주입을 하지 않았을 경우 600°C에서 면저항값이 20Ω/□인 Ti-rich silicides가 형성되었고 700°C 이상에서는 면저항값이 약 1Ω/□의 값을 갖는 TiSi₂가 형성됨을 알 수 있다.¹⁵⁾ 한편 5 × 10¹⁵cm⁻² dose의 As이온을 주입하였을 경우에는 700°C까지 Ti-rich silicides가 형성되었고 800°C

이상에서는 TiSi₂가 형성되었다. 따라서 As이온주입된 시판에서 TiSi₂의 형성 온도가 더 높음을 알 수 있다.

다음 표 1에 나타낸 바와같이 이온주입을 하지 않았을 경우에는 700°C 이상에서 Ti-silicides의 두께가 온도에 관계없이 거의 일정하였으며 비저항값도 20 μΩ-cm 이하의 값을 갖는 TiSi₂가 형성되었으나,¹⁵⁾ As이온주입시에는 800°C 이상에서 Ti-silicides의 두께가 온도에 거의 무관하였으며 비저항값으로 보아 TiSi₂가 형성됨을 알 수 있었다. 또한 측정온도 구간중 700°C 이하의 온도에서는 이온주입을 하지 않은 시판(두께: 63.6nm)보다 이온주입을 한 시판(두께: 11.6nm)에서 Ti-silicides가 적게 성장함을 볼 수 있다. 이는 Ti-silicides의 형성반응이 Si의 확산에 의한 것임¹⁶⁾을 고려할 때 Si의 확산이 이온주입된 As에 의하여 방해받았다고 생각할 수 있다. 즉 As이온주입에 의하여 Si의 확산에 대한 포텐셜장벽(potential barrier)이 형성된 것이다. 그러나 고온에서는 Ti-silicides의 두께가 이온주입과는 거의 무관하였다. 이는 고온에서 Si의 확산구동력이 포텐셜장벽의 영향을 무시할 만큼 증가되어 Ti-silicides를 형성하는데 필요한 Si이 충분히 확산할 수 있었기 때문이라고 생각된다.

이온주입된 As이 Ti-silicides의 형성에 미치는 영향을 더욱 자세히 알아보기 위하여 As이온주입량을 달리하여 주입하고서 700°C에서 형성시킨 Ti-silicides의 두께 및 비저항값을 각각 그림 3과, 그림 4에 나타내었다.

이온주입량이 증가함에 따라 Ti-silicides의 두께는 감소하였으며 면저항값은 증가하였다. 즉 이온주입량

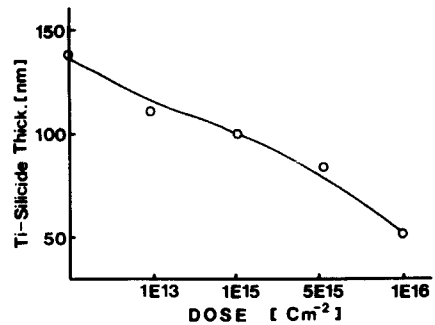


그림 3. 700°C에서 As이온주입량에 따른 Ti-silicides의 두께
Fig. 3. Thickness of Ti-silicides with As doses, at 700°C.

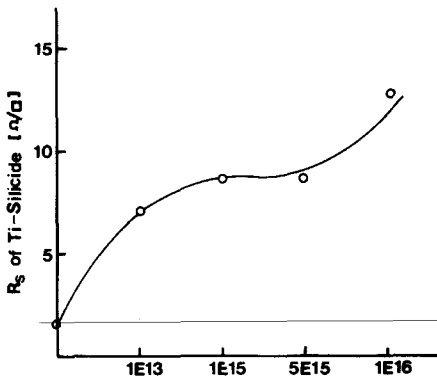


그림 4. 700°C에서 As이온주입량에 따른 Ti-silicides의 면저항

Fig. 4. Sheet resistance of Ti-silicides with As doses, at 700°C.

이 증가함에 따라 Si의 확산에 대한 포텐셜장벽의 영향이 더욱 증가함을 알 수 있다.

2. 어닐링에 따른 Si기판내에서의 As거동

1) 5E15시편의 어닐링온도에 따른 As분포

Ti-silicides의 형성에 영향을 미치는 As의 어닐링에 따른 거동을 알아보기 위하여 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ dose의 As을 Si기판에 이온주입한 후 900°C에서 30분간 어닐링했을 때의 As분포를 Supreme III라고 명명하였으며 이것을 기준으로 택하였다. 위와같이 준비한 시편을 100:1HF 용액으로 에칭하여 Si기판표면에 존재하는 산화물을 최대한 제거한 뒤 어닐링온도를 달리하여 Ti-silicides를 형성시켰다. 형성된 Ti-silicides층을 제거하고서 Si기판 표면으로부터 깊이에 따른 As의 분포를 ASR로 측정하여 그림 5에 나타내었다. 깊이를 표시하는 가로축에서 "0"이라고 표시된 곳이 Si기판 표면에 해당되며 오른쪽으로 갈수록 Si기판 내부로 들어가는 것이다.

Supreme III에 따르면 junction depth (X_j)는 $0.11 \mu\text{m}$ 이고 표면농도는 $8.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 이었다. 이 값은 park 등⁽⁴⁾이 제시한 임계농도값 ($C_c = 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$), 즉 As이 900°C에서 Si기판내에 최대고용될 수 있는 양을 초과하는 값이다. Park 등은 표면농도값이 임계농도값을 초과할 때 Ti/Si계면에서 첨가물이 pile-up되어 Ti-silicides 형성을 방해하는 현상이 일어난다고 하였다. 한편 ASR 결과는 Ti-silicides 형성이 거의 되지 않는 600°C부터 As은 Ti막 속으로 확산해 들어가기 시작하여 Ti-rich silicides가 형성되는 700°C부

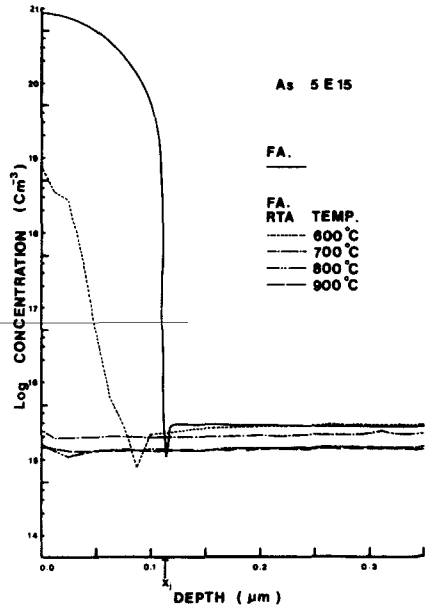


그림 5. 5E15시편의 어닐링온도에 따른 As분포
Fig. 5. Concentration depth profile of active As ions with annealing temperatures; $As^+ 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, 40KeV.

터는 다량의 As이 Ti-silicides 내부로 확산해 들어감을 보여주고 있다. 즉 이온주입된 As은 Ti-silicides를 형성하기 위한 어닐링 중에 Si과 함께 Ti막 쪽으로 확산하여 나간다고 생각할 수 있다.

2) 어닐링온도를 700°C로 했을 때 As주입량에 따른 As분포

그림 6은 As이온주입량을 달리하여 Si기판에 이온주입량한 후 700°C에서 어닐링하여 Ti-silicides를 형성한 다음 이를 다시 제거하고 Si기판 표면으로부터의 As 분포를 나타낸 것이다. 이 경우에도 다량의 As이 어닐링과정 동안 Ti-silicides로 확산해 나갔음을 보여주고 있으며 1E13시편과 1E16시편인 경우 거의 비슷한 농도치를 나타내어 이온주입량이 증가함에 따라 더 많은 양의 As이 Ti막 속으로 확산하여 나간다고 볼 수 있다. 즉 As이온주입량에 무관하게 Si기판내의 As이온의 양은 같은 차수로 일정하였다.

3. Ti-silicides의 형성기구분석

이와같이 어닐링에 따른 As의 거동이 Ti-silicides 형성에 어떻게 영향을 미치는가는 여러가지로 생각할 수 있으나 그중 대표적인 것으로 서론에서 제시한 두 가지를 들 수 있다.

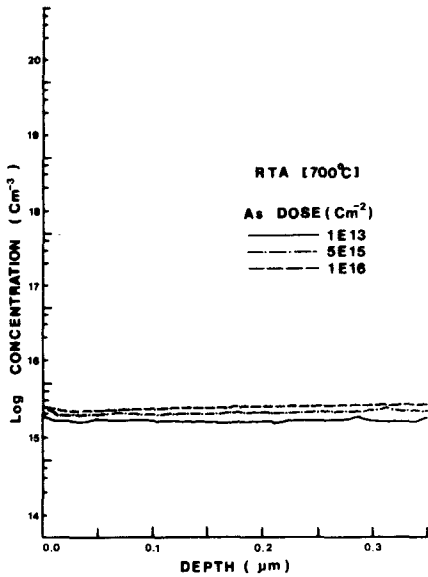


그림 6. 700°C에서 As주입량에 따른 As분포
 Fig. 6. Concentration depth profile of active As ions with As doses; As⁺, 700°C, 40KeV.

1) 자연산화물 (native oxide)에 의한 영향

자연산화물의 영향을 알아보기 위하여 이온주입량에 따라 성장된 자연산화물층의 두께와 자연산화물을 100 : 1HF 용액에서 120초 동안 에칭하여 최대한 제거한 후의 두께를 각각 ellipsometer로 측정하였다. 이와같이 준비한 두 종류의 시편에 Ti을 스파터증착하고 700°C에서 어닐링하여 형성된 Ti-silicides의 두께를 α -step으로 측정하였다. 측정된 두께값은 표 2에 나타내었다.

열적산화 (thermal oxidation) 시 일어나는 이온주입량의 증가에 따른 oxidation enhancement 현상¹⁾이 자연산화물의 형성에 있어서도 동일하게 나타났음을 알

표 2. 700°C에서 As주입량에 따른 Ti-silicides의 두께와 산화물두께

Table 2. Thickness of Ti-silicides and native oxide with As doses, at 700°C.

	THICKNESS	NO	1E15	5E15	1E16
BEFORE ETCHING	SILICIDES (Å)	866	750		300
	OXIDE (Å)	15	23	39	46
AFTER ETCHING	SILICIDES (Å)	1383	1000	833	516
	OXIDE (Å)	6	10	15	18

수 있다. 즉 NO시편보다 1E16시편이 3배 이상의 산화물층 두께 증가가 나타났다. 이것은 에칭 후의 산화물층 성장에 있어서도 동일하게 나타났다. 따라서 그림 3에서 보았던 As이온주입량의 증가에 따른 Ti-silicides 두께감소는 산화물층의 두께 증가로 인하여 Si의 확산이 방해받기 쉬운 현상이라고 생각할 수 있다. 이와같이 자연산화물층이 Si의 확산에 장벽으로 작용한다는 것은 표 2에서 더욱 명확하게 알 수 있다. 즉 같은 양의 As을 이온주입한 경우라도 에칭을 실시한 경우가 에칭을 실시하지 않은 경우보다 Ti-silicides가 더욱 두껍게 형성되어 있음을 나타내고 있다. 또한 자연산화물층이 두꺼워질수록 Ti-silicides 두께는 감소하는 경향을 보여주고 있으며 As이온을 주입하지 않았을 때 에칭 전의 산화물층 두께와 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ As이온주입시 에칭 후의 산화물층 두께가 15Å으로 일치할 때의 Ti-silicides 두께도 거의 일치하고 있다. 이러한 결과로부터 자연산화물층의 두께가 Ti-silicides의 형성에 큰 영향을 미치는 인자임을 알 수 있다.

2) As의 확산에 의한 영향

그런데 표 2에서 산화물층의 두께가 18Å일 때와 23Å일 때의 Ti-silicides 두께가 앞서내린 분석과는 다른 경향을 나타내고 있다. 즉 자연산화물층의 두께가 8Å일 때 보다 23Å일 때의 Ti-silicides가 더욱 두껍게 형성되었다. 이것은 Si의 확산이 자연산화물 뿐만 아니라 park⁴⁾ 등이 보고한 Ti/Si계면에서 임계농도 이상으로 존재하는 As에 의해서도 영향을 받아 일어난 현상이라고 생각된다. 즉 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 이상의 양으로 이온주입된 As은 그림 5에서 나타낸 바와같이 Ti/Si계면에서 임계농도치를 초과한 상태로 존재하여 Si의 확산에 대한 방해요인이 된다고 생각된다. 그리고 그림 5와 그림 6으로부터 Si과 As이 동시에 Ti막으로 확산하기 때문에 이들 두 확산인자간에 상호작용이 존재한다고 유추할 수 있으며, 임계농도 이상에서는 이러한 상호작용이 Si의 확산을 가지적으로 방해할 만큼 증가되어 Si의 확산이 자연산화물 뿐만 아니라 이들 두 종류 원자의 확산시 상호 작용에 의해 방해받기 쉬운 현상이라고 생각된다. 따라서 임계농도치를 초과하는 이온주입량에서의 Ti-silicides 형성반응은 자연산화물 뿐만 아니라 As의 확산에 의한 영향도 함께 고려해야 한다.

IV. 결 론

측정온도구간 중 700°C 이하의 영역에서 As이온주입으로 인한 Ti-silicides의 두께감소 및 면저항값의 증가를 확인하였다. 이러한 현상은 다음의 두가지로

설명할 수 있다.

첫째 As이온이 oxidation enhancement 현상을 일으켜 As이온주입량이 증가함에 따라 자연산화물층이 두꺼워지고 이로 인하여 Ti-silicides 형성이 방해되어 두께감소가 일어났다.

둘째 임계농도 ($5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) 이상의 As농도에서는 자연산화물 뿐만 아니라 As의 확산에 의하여 Si의 확산이 방해를 받아 Ti-silicides의 두께감소가 일어났다.

參 考 文 獻

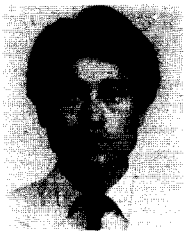
- [1] T. Yachi, "Formation of a $\text{TiSi}_2/n+$ poly-Si layer by rapid lamp heating and its application to MOS devices," *IEEE Electron Device Letters*, EDL-5(7), pp. 217-220, July 1984.
- [2] R. Beyers, "Titanium disilicides formation on heavily doped silicon substrates," *J. Appl. Phys.* 61(11), pp. 5110-5117, June 1987.
- [3] T. Okamoto, "Effects and behavior of arsenic during titanium silicidation by halogen lamp annealing," *J. Appl. Phys.* 61(9), pp. 4530-4534, May 1987.
- [4] H.K. Park, "Effects of ion implantation doping on the formation of TiSi_2 ," *J. Vac. Sci. Technol.* A2(2), pp. 264-268, Apr.-June 1984.
- [5] T.P. Chow, "Titanium silicides formation of boron-implanted silicon," *J. Electrochem. Soc.*, 132(8), pp. 1914-1918, August 1985.
- [6] M. Berti, "Titanium silicide formation: effects of oxygen distribution in the metal film," *J. Appl. Phys.* 55(10), pp. 3558-3568, May 1984.
- [7] B.E. Deal, "Thermal oxidation of heavily doped silicon," *J. Electrochem. Soc.*, 112(4), pp. 430-435, April 1965. *

著 者 紹 介



鄭周赫(準會員)

1964年 8月生. 1987年 2月 한양대학교 재료공학과 졸업. 1989年 2月 한양대학교 재료공학과 석사학위 취득. 현재 특수전문요원 복무 예정. 주요관심분야는 VLSI Interconnection 재료의 개발등임.



崔珍奭(正會員)

1957年生. 1981年 2月 경북대학교 금속공학과 졸업. 1984年 2月 한양대학교 재료공학과 석사학위 취득. 1984年~1988年 삼성반도체 근무. 현재 한양대학교 재료공학과 대학원 박사과정. 주관심분야는 VLSI Interconnection 재료의 개발등임.

白壽鉉(正會員)

1933年 8月 20日生. 1957年 4月 공군사관학교 졸업. 1962年 2月 서울대학교 물리학과 이학사 학위 취득. 1968年~1970年 미국 Univ. of Utah. 이학석사학위 취득. 1971年~1974年 미국 Univ. of Utah. 공학박사학위 취득. 1962年~1980年 공군 사관학교 교수. 현재 한양대학교 재료공학과 교수. 주관심분야는 저전압용 모회로, 보호 소자와 VLSI Interconnection 재료의 개발등임.