

論文 90-27-12-8

Si 기판에 주입된 BF_2 불순물이 Ti Silicides 형성에 미치는 영향

(Effects of Implanted BF_2 on the Formation of Ti-Silicides)

崔石勳*, 崔珍奭**, 白壽鉉**

(Seog Hun Choi, Jin Seog Choi, and Su Hyon Paek)

要 約

Si 기판에 주입된 BF_2 불순물의 주입량에 따른 titanium silicides의 형성반응을 규명하기 위하여 BF_2 를 90keV로 주입량을 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 에서 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 까지 변화시키고 어닐링 온도를 600, 700, 800°C로 달리하여 시편을 제작한 후, 면저항 및 두께를 측정하고 BF_2 의 분포를 SIMS로 조사하였다.

TiSi_2 의 형성은 700°C에서 시작되고 800°C에서는 거의 모든 상이 TiSi_2 로 존재하며 $16\mu\Omega\text{-cm}$ 정도의 낮은 비저항 값을 갖는 silicides가 형성된다. 불순물 주입량의 증가에 따라 형성된 Ti-silicides의 면저항은 증가하고 두께는 감소하였다.

이러한 두께감소는 SIMS 분석과 자연산화물의 두께를 조사해본 결과에서 불순물 주입량의 증가에 따른 자연산화물층의 증가가 큰 요인으로 판단되었다.

Abstract

The sheet resistance and thickness of Ti-Silicides treated RTA at 600, 700, 800°C was measured with amount of BF_2 implanted in Si substrate. And the profile of BF_2 was studied by SIMS.

The formation of TiSi_2 starts at 700°C. The Ti-Silicides almost consist of TiSi_2 and have a low resistivity about $16\mu\Omega\text{ cm}$ at 800°C. The sheet resistances of Ti-silicides increase and thicknesses of it decrease with increasing dose of BF_2 .

Considering the results of SIMS and the thickness of native oxide, the decrease of thickness of Silicides chiefly results from the increase of native oxide thickness with increasing dopants.

I. 서 론

16 Mega DRAM급 이상에서 기존의 단결정 Si 이나 WSi_2 보다 비저항 값이 더 낮은 silicides 배선재

로 개발이 필연적이다. 비교적 낮은 비저항값과 고온 안정성등의 장점을 갖는 고용점금속 silicides (TiSi_2 , MoSi_2 , TaSi_2) 및 희토류금속 silicide (CoSi_2)가 많은 사람들의 연구 연구 대상이 되고 있다.¹⁾

이 가운데 전기 비저항이 가장낮은 Ti-silicides가 가장 유망한 물질로 연구의 초점이 모여 있다고 하겠다. 이 Ti-silicide 물질은 단결정 Si과 결합시킨 polycide 형태의 배선과 접촉부위에서 barrier metal

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

接受日字: 1990年 7月 19日

로써 소자에 적용시킨다. 이때 소자에 주입된 고농도의 불순물이 silicide 형성을 위한 어닐링 처리시 silicides와 기관에서 재분포하게 된다. 이러한 불순물의 거동은 Ti과 silicon이 반응하여 TiSi₂ 형성 기구과 그 성장 속도 및 미세구조에 변화를 주어 전기적 특성에 큰 영향을 준다고 알려져 있다.²⁾

즉 As, P, BF₂ 등과 같은 첨가 불순물들은 Ti-silicides가 형성될 때 outdiffusion 현상으로 인하여 Si 확산이 방해되어 TiSi₂의 성장속도가 감소되고 접촉 저항도 증가된다고 보고되어 있다.³⁾ 이러한 TiSi₂의 형성에 대해서는 불순물이 많이 주입된 경우, Ti/Si 계면에서 첨가물이 일제 농도이상으로 존재하여 Si의 확산이 방해되므로 silicides의 형성이 방해받는다³⁾는 것 등 여러가지 기구가 제시되었지만, 아직 명확하게 밝혀진 바는 없다.

따라서 본 연구에서는 Ti-silicides의 barrier meta로써의 적용 여부를 알아보기 위하여 어닐링에 따른 첨가물의 거동을 조사하여 TiSi₂의 형성반응을 규명하고 TiSi₂ 안정상을 형성시키는 공정의 기본자료를 제공하고자 한다. 여기서 첨가물로는 BF₂ 불순물을 사용했다. Silicides 형성을 위한 열처리는 기존의 furnace annealing 방법보다 첨가물의 out-diffusion을 줄일 수 있으며 shallow junction을 형성시킬 수 있는 RTA방법을 사용하였다.

II. 실험방법

그림 1 과 같은 순서에 따라 실험을 수행하였다. Ti-silicides 박막을 형성하기 위하여 직경 125mm, 전 기비저항이 5~25Ω-cm인 P형 (100) Si기판을 준비하였다. 이들 기판에 250 Å의 blocking oxide를 형성시키고, 이 oxide층을 통하여 90keV의 에너지로, BF₂ 이온을 주입했다. 첨가물의 활성화를 위하여 BF₂ 불순물이 주입된 시편을 900°C, 30분동안 N₂ 분위기에서 어닐링시켰다. NH₄OH:HF=7:1용액에서 blocking oxide를 제거한 후, 면저항값을 측정하고 자연산화물의 두께를 ellipsometer로 측정하였다. 자연산화물의 영향을 알아보기 위해서 100:1HF 용액에서 120 sec 동안 자연산화물을 제거한 시편과 제거하지 않은 시편에 500 Å의 titanium을 sputter deposition시켰고 첨가물이 silicides 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 BF₂ 불순물을 주입하지 않은 시편도 준비하였다.

RTA 장치를 사용하여 600~800°C로 온도를 각각 달리하여 Ar 분위기에서 20초 동안 silicides 형성을 위한 열처리를 행하였다. 이렇게하여 얻은 시편의

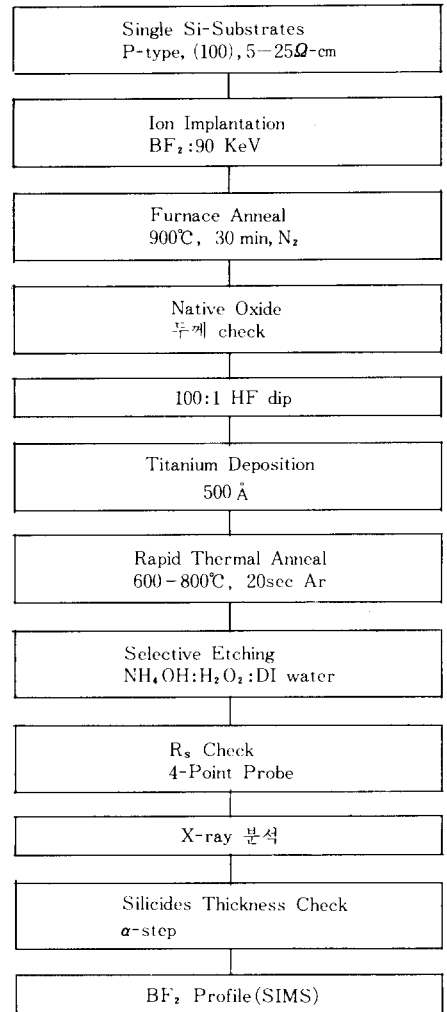


그림 1. 실험순서

Fig. 1. Flow chart of experiments.

R_s 값을 4-point probe를 사용하여 측정할 다음 반응하지 않고 남은 Ti를 NH₄OH:H₂O₂:DI water=1:2:5 용액에서 에칭하고, 다시 R_s 값을 측정한 후 X-ray 분석으로 상천이를 관측하였다. 형성된 silicides의 두께를 측정하기 위하여 photo/Etch 작업을 통하여 정사각형의 pattern을 만든 뒤, α-step으로 Ti-silicides의 두께를 측정하였다. 첨가물의 분포는 SIMS로 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. BF₂ 불순물 주입에 따른 Ti-silicides형성반응 먼저 Ti-silicides의 형성온도를 알아보기 위하여

표 1. RTA 온도에 따르는 Ti-silicides의 면저항, 두께, 비저항

Table 1. Sheet resistance, thickness and resistivity of silicides with RTA temperature.

온도(°C) 구분	600	700	800
R _s (Ω/□)	282.2	12.42	1.49
두께(Å)	203	603	1020
비저항(μΩ-cm)	572.9	74.9	15.2

불순물을 주입시키지 않은 시편의 RTA 온도에 따르는 면저항값, silicides의 두께, 비저항 값을 표1에 나타내었다.

표1과 같이 600°C에서는 282.2Ω/□의 면저항을 갖는데 이것은 Ti를 deposition 하기 전의 면저항(310.2)과 큰 차이가 없는 것으로 보아 Ti-silicides는 거의 형성되지 않았음을 알 수 있었다. 700°C에서는 12.42Ω/□의 면저항을 갖는 600 Å 두께의 Ti-rich 상이 형성되었으며, 800°C에서는 1.5Ω/□의 면저항값과 1020 Å의 두께를 갖는 silicides가 형성되었다.

이것을 비저항으로 환산하면 약 15.2μΩ-cm 정도의 값을 갖게된다. 이값으로 미루어보아 800°C에서는 Ti-rich상들이 대부분 TiSi₂ 상으로 천이 되었음을 알 수 있다.⁴⁾

BF₂의 주입이 Ti-silicides의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 BF₂ 불순물 주입을 하지 않은 경우와 5×10¹⁵cm⁻²로 BF₂를 주입한 경우에 대하여 20초동안 RTA 처리하여 각 온도에 따르는 silicides의 두께를 그림 2에 나타냈다. 이와같이 5×10¹⁵cm⁻²의 BF₂ 불순물을 주입한 경우에 있어서도 Ti-silicides의 형성이 억제됨을 알 수 있었다.

그림 3에서는 불순물 주입량에 따른 영향을 보기 위해서 700°C에서 불순물 주입량을 변화 시켰을 때 silicides의 두께와 면저항을 나타내었다. 여기에서는 불순물 주입량이 증가함에 따른 silicides의 두께는 감소하며 면저항은 증가하는 경향을 볼 수 있다. 불순물 주입량이 5×10¹⁵cm⁻²까지는 미세한 변화만이 있었으나 특히 1×10¹⁶cm⁻²으로 주입량이 증가될 때 큰 변화가 관찰되는 특징을 나타내었다.

한편 Ti-silicides 형성반응시 상천이에 관하여 조사해 보고자 온도와 불순물 주입량을 다르게 한 시편들에 대하여 X-ray 회절 분석을 하여 그림4, 5, 6에

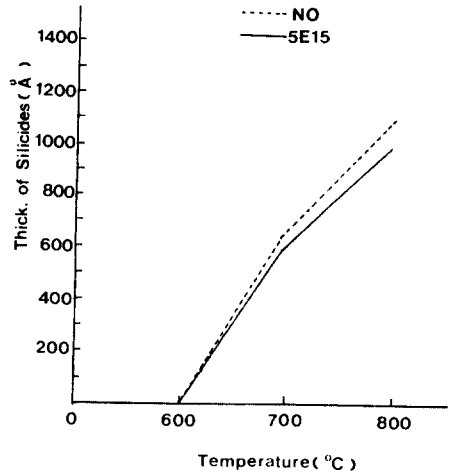


그림 2. BF₂ 불순물을 5×10¹⁵cm⁻² 주입한 경우와 주입하지 않은 경우의 RTA 온도에 따르는 Ti-silicides의 두께

Fig. 2. Thickness of Ti-silicides with RTA temperature for implanted BF₂ 5E15cm⁻² and not implanted.

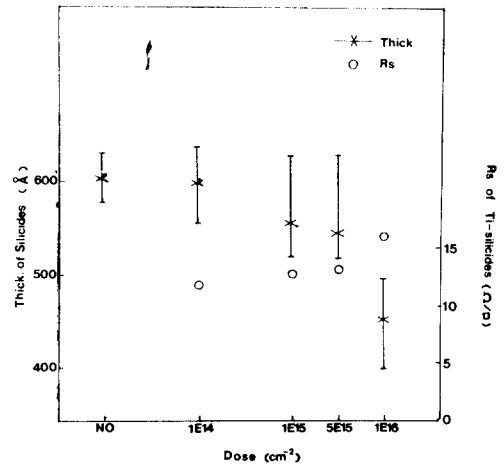


그림 3. 700°C에서 RTA처리한 시편의 BF₂ 불순물 주입농도에 따르는 Ti-silicides의 두께와 면저항

Fig. 3. Thickness and sheet resistance of Ti-silicides with dose of BF₂ for specimens heat treated by RTA method at 700°C.

각각 나타내었다.

그림 4와 그림 5는 온도에 따라 불순물 주입을 하

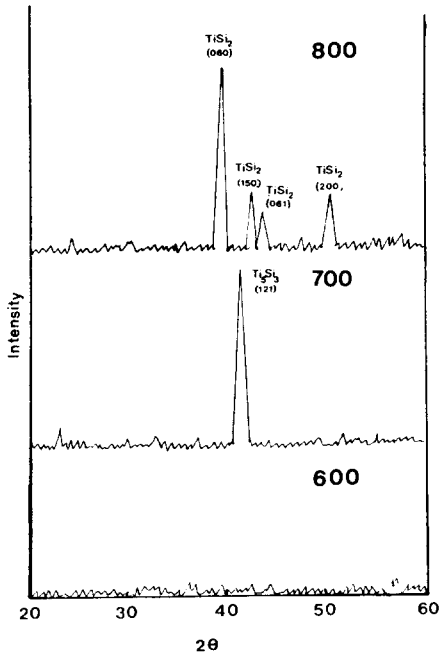


그림 4. BF₂ 주입하지 않은 시편의 RTA온도에 따른 X-ray 회절 peak

Fig. 4. X-ray diffraction peak of specimens not implanted BF₂ ion with RTA temperature.

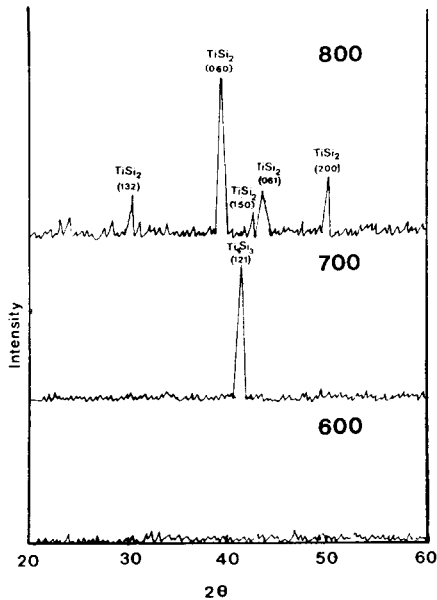


그림 5. BF₂ 불순물을 5×10¹⁵ cm⁻² 주입한 시편의 RTA 온도에 따른 X-ray 회절 peak

Fig. 5. X-ray diffraction peak of specimens implanted BF₂ 5E15 with RTA temperature.

지 않은 경우와 5×10¹⁵을 주입한 경우에 대한 각각의 X-ray 회절 peak이다. 면저항 값에서 예상한 바와 같이 600°C에서는 Ti-silicides가 거의 형성되지 않았으며 700°C에서는 Ti-rich상인 Ti₅Si₃가 형성되었고 800°C가 되면서 모든상이 TiSi₂의 (150)와 (060)면등으로 존재한다. 이로 부터 800°C에서 안정한 TiSi₂가 형성됨을 알 수 있다.

또한 두 그림에서 700°C에서의 Ti₅Si₃상과 800°C에서의 TiSi₂(060), (150)상들을 비교해보면 불순물 주입을한 경우에는 불순물 주입을 하지않은 경우 보다 Ti-silicides의 peak가 약한 경향을 나타내는데 이는 그림 2에서 본 바와 같이 주입된 불순물의 영향으로 Ti-silicides의 형성이 방해되어,^[5] Ti-silicides의 두께가 감소하였기 때문으로 추측된다. 그리고 불순물 주입의 영향을 좀 더 명확히 알아 보기 위하여 700°C에서 불순물의 주입농도를 달리한 시편에 대하여 X-ray 회절 peak를 그림 6에 나타냈다. 불순물 주입량이 1×10¹⁵cm⁻², 5×10¹⁵cm⁻², 1×10¹⁶cm⁻²으로 증가함에 따라 Ti₅Si₃의 X-ray회절 강도가 감소하는 경

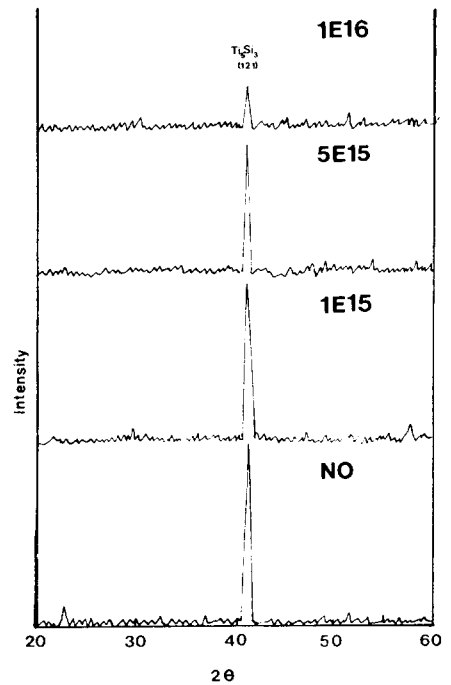


그림 6. 700°C에서 RTA처리한 시편의 BF₂ 불순물 주입농도에 따른 X-ray 회절 peak

Fig. 6. X-ray diffraction peak of specimens heat treated by RTA at 700°C with dose of BF₂.

향을 보여주며, 특히 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 의 불순물 주입시 peak의 강도가 크게 감소하였는데 이것은 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 의 불순물 주입시 Ti-silicides의 형성이 크게 방해받음을 나타낸다.

2. Ti-silicides 형성시 주입된 불순물의 거동

주입된 BF₂ 불순물이 어떻게 TiSi₂의 형성에 영향을 미치는가를 조사해 보았다. 먼저 주입 불순물의 Ti-silicides 내부로 이동 유무 및 재분포에 관하여 알아보기 위해 그림 7에 TiSi₂ 상의 형성이 시작되는 700°C에서 불순물 주입량을 달리하여 RTA처리한 시편에 대하여 SIMS 분석한 결과를 나타내었다.

α -step으로 측정된 결과에서 보았던 바와 같이, 불순물 주입량이 증가하면서 Ti-silicides의 두께가 감소하였음을 보여 준다. 또한 주입된 불순물의 분포는 주로 Ti-silicides와 Si의 계면에 pile-up된 형태를 나타내었으며, 불순물 주입량의 증가에 따른 분포 형태는 거의 비슷하였고 단지 최대 농도의 peak 치만

증가하고 있었다. 따라서 이 결과로부터 BF₂ 불순물이 Ti-silicides 형성시 미치는 영향은 동일한 RTA 온도에서 불순물 주입량이 증가할수록 out-diffusion의 양이 증가하여 Ti-silicides의 형성을 방해하기 보다는 주입불순물이 pile-up 되는 농도 증가로 인하여 방해된다고 추측은 할 수 있지만 이런 pile-up현상으로써는 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 의 BF₂ 불순물 주입시 Ti-silicide의 형성이 더 크게 방해받는 현상에 대해서는 명확하게 설명할 수가 없었다.

3. Ti-silicides 형성에 대한 주입된 불순물과

자연 산화물의 영향

앞의 결과에서 주로 불순물의 분포가 직접적으로 Ti-silicides의 형성에 미치는 영향을 알아보았으나, 여기에서는 주입된 불순물의 양과 관계가 있는 자연 산화물의 영향을 알아보겠다. 먼저 불순물 주입량에 따른 자연 산화물의 두께변화를 알아 보기 위하여 주입된 불순물의 증가에 따르는 자연산화물의 두께를 표 2에 나타내었다. 자연 산화물의 경우 불순물 주입량이 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 까지는 약 15Å 정도의 일정한 값이 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 에서는 18Å 정도로 증가하였고 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 의 경우는 41.1Å으로 급속한 증가를 보였다. 이런 현상은 boron의 경우 고농도에서만 oxidation enhancement 현상이 일어난다는¹⁶⁾ 보고와 같이 자연산화물에서도 이런 현상이 일어남을 알 수 있었다. 또 그림 8에서와 같이 silicides의 두께도 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 까지는 미세한 감소의 경향을 보이나 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 에서 100Å 정도의 많은 두께 감소를 한다는 사실로 미루어 볼 때 불순물 주입량의 증가에 따른 자연 산화물의 두께 증가의 경향은 Ti-silicides 두께 감소의 경향과 상당히 유사함을 알 수 있었다.

특히, 불순물 주입량 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 에서의 자연 산화물의 급격한 두께증가는 앞의 SIMS data에서 설명이 불

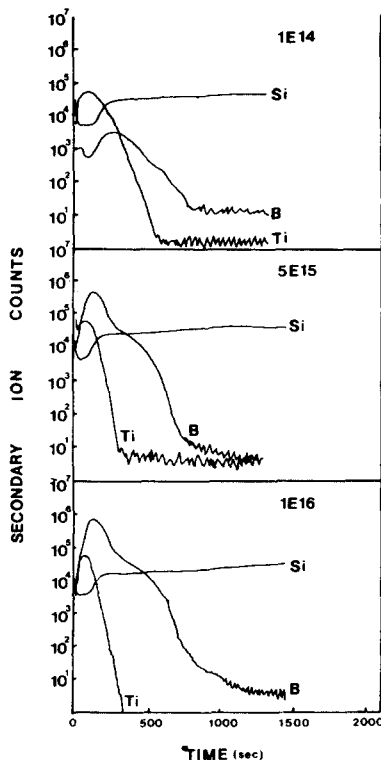


그림 7. 700°C에서 RTA 처리한 시편의 BF₂ 불순물 주입농도에 따르는 SIMS 분포

Fig. 7. SIMS data of specimens heat treated by RTA at 700°C with dose of BF₂.

표 2. 자연산화물을 에칭하기 전과 후의 BF₂ 불순물 주입량에 따르는 자연산화물의 두께

Table 2. Thickness of native oxide with dose of BF₂ before and after etching.

주입양 (cm ⁻²) Thick. of Native Oxide (Å)	0	1 × 10 ¹⁴	1 × 10 ¹⁵	5 × 10 ¹⁵	1 × 10 ¹⁶
Before Etching	15	15.6	16.9	18.1	41.1
After Etching	7.4	11.6	12.8	13.4	34

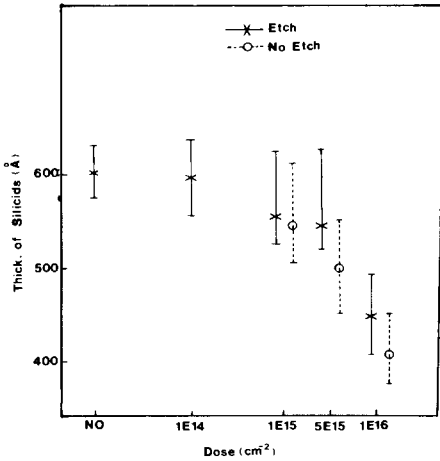


그림 8. 700°C에서 RTA 처리한 시편에서 자연산화물을 에칭하기 전과 후의 BF₂ 불순물 주입농도에 따른 Ti-silicides의 두께

Fig. 8. Thickness of Ti-silicides formed 700°C with dose of BF₂ for etched and not etched the native oxide.

가능했던 이 농도에서의 Ti-silicides 두께의 급격한 감소를 확실하게 설명할 수 있으며, X-ray 회절 peak의 분석결과에서 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 의 불순물 주입시 Ti-silicides의 강도가 크게 감소 하였음과 매우 잘 일치하고 있다. 따라서 자연산화물이 Ti-silicides의 형성에 미치는 영향을 명확히 보기 위하여 산화물을 에칭 하여 최대한 제거시킨 경우와 에칭하지 않은 경우에 대한 silicides의 두께를 각 불순물 주입량에 따라 그림8에 나타내 보았다. 그결과 같은 불순물 주입량에서도 자연산화물을 제거한 경우에 silicides가 더 두껍게 형성되었다는 것을 알 수 있었다. 또한 이러한 현상은 이미 보고된 As 불순물 주입에 따른 Ti-silicides의 형성¹⁾과 관련해 볼 때 더욱 명백하게 알 수 있다. 즉 As와 BF₂ 불순물 주입에 따른 자연산화물의 두께 증가는 서로 다른 양상을 나타내었음에도 불구하고 (As의 경우 불순물 주입량의 증가에 따라 자연산화물의 두께가 균일하게 증가하나, BF₂의 경우 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 의 고농도에서 급격히 증가하는 현상) 불순물 주입량의 증가에 따른 Ti-silicides의 두께감소 경향은 두 불순물의 자연산화물 두께증가 경향과 거의 일치되는 특성을 보여주었다.

이러한 결과로부터 Beyers 등의 자연 산화물이 Ti-silicides의 형성에 거의 영향을 주지 않는다는 주

장¹⁾과 Park 등이 보고한 불순물의 주입이 임계농도 (1×10^{16} 정도) 이상에서 주입된 BF₂ 불순물이 TiSi₂와 Si의 계면에 pile-up하여 Ti-silicides의 형성에 크게 영향을 준다는¹⁾ 주장과는 달리 boron의 경우 oxidation enhancement으로 인하여 고농도에서 자연산화물의 두께가 급격히 증가함에 따라 Si의 확산을 더욱 크게 방해하게 된다. 그러므로 자연산화물의 두께 증가가 Ti-silicides 형성을 방해하는 주된 장애 요소로 작용함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

1. X-ray 분석 결과 700°C에서는 Ti₅Si₃상이 형성되며, 800°C에서는 Ti-rich 상들이 거의 모두 TiSi₂ 상으로 천이된다. 또한 이온 주입된 BF₂ 불순물의 양이 많아질수록 Ti-silicides의 형성이 억제되며, 특히 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 에서 가장 크게 억제되었다.

2. BF₂의 주입농도를 증가시켜도 주입된 불순물들의 분포는 변화하지 않았다. 즉 BF₂는 Ti-silicides 형성시 out-diffusion이 거의 일어나지 않으며, 단지 계면에서 불순물의 최대 peak 값만 증가하였다.

3. BF₂의 불순물 주입량이 증가하면서, 자연산화물의 두께가 증가하였고 Ti-silicides의 두께는 이와 유사한 경향으로 감소하였다. 특히 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ BF₂를 이온 주입한 경우 자연산화물 두께의 급격한 증가는 Ti-silicides 두께의 급속한 감소와 매우 잘 일치한다. 이로 부터 주입된 불순물의 silicides와 Si 계면 pile up 보다는 자연 산화물의 두께증가가 silicides 형상을 방해하는 주요인자임을 알 수 있다.

參 考 文 獻

- [1] R. Beyers, don Coulman and Paul Merc ant, "Titanium Disilicides formation on heavily doped Silicon substrate," *J. Appl. Phys.* 6(11), 5110, 1987.
- [2] S.P. Murarka, *Silicides for VLSI application*, (Academic, orlando, PL 1883)
- [3] H.K. Park, J. Shchitano, M. Ncpherson T. Wamaguchi, and G. Lehman, "Effects of ion implantation doping on the formation of TiSi₂," *J. Vac. Sci. Technol.* A2 (2), 264, 1984.
- [4] T.P. Chow, W. Katz, R. Goegner, and G. Smth, "Titamium Silicides formation on Boron-Implanted Silicon," *F. Electrochemoc. : Solid-State Science and Technology*, 132, 8, 1914, 1985.

[5] M. Berti, A.V. Drigo, "Titanium Silicides formation: Effects of Oxygen distribution in the metal film," *J. Appl. Phys.*, 33 (10), 3558, 1984.

[6] 최진석, 박성식, 이양구, 유재만 "Doping level 에 따른 single crystal Si 상에서 Oxidation

Enhancement 현상연구" *SST semiconductor Technical Journal*, vol. 2, no. 2, 295, 1987.

[7] 정주혁, 최진석, 백수현, "Si 기판에 주입된 Ar이온이 Ti-silicides 형성에 미치는 영향" 전자공학회 논문지, vol. 26, no. 6, p. 57, 1989.

著 者 紹 介

崔石勳(準會員)

1965年 1月 15日生. 1988年 2月 한양대학교 재료공학과 졸업. 1990年 2月 한양대학교 재료공학과 석사학위 취득. 현재 군북무중. 주관심분야는 VLSI 배선 재료인 Silicides 개발 등임.



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. 이학석사 학위취득. 1971年~1974年 미국 Univ. of Utah. 공학박사 학위 취득. 1962年~1980年 공군사관학교 교수. 현재 한양대학교 재료공학과 교수. 주관심분야는 화합물 반도체, Diffusion barrier metal. VLSI 배선재료인 Silicide와 Al 신뢰성 등임.



崔珍奭(正會員)

1958年 1月 27日生. 1981年 2月 경북대학교 금속공학년 졸업. 1984年 2月 한양대학교 재료공학과 석사학위 취득. 1984年~삼성반도체 근무. 현재 한양대학교 재료공학과 대학원 박사과정. 주관심분야는 VLSI 배선재료인 Silicide 개발 등임.