

論文 91-28A-10-6

TaSi₂ 형성시 단결정 실리콘 기판에 이온주입된 BF₂의 거동(The Behavior of BF₂ Implanted Single Crystalline Si Substrates During the Formation of TaSi₂)

趙顯春*, 楊熙濬**, 崔珍奭**, 白壽鉉**

(Hyun Choon Cho, Hee Jun Yang, Jin Seok Choi, and Su Hyun Paek)

要 約

단결정 실리콘 기판에 BF₂를 1E13과 5E15cm⁻² 농도로 주입한 후 RTA(rapid thermal annealing)로 TaSi₂를 형성시켰다. 형성된 TaSi₂의 특성은 4-point probe, HP4145와 SEM으로 조사하였으며, RTA 온도에 따른 Boron의 거동은 SIMS로 관찰하였다. RTA 처리시 이온 주입된 Boron은 TaSi₂ 층으로 out-diffusion 되었으나, TaSi₂ 형성온도에는 거의 영향이 없었다. 또한 1000°C에서 형성된 TaSi₂는 p⁺ 영역에서 contact size가 0.9μm일 때 22Ω의 낮은 값을 가졌으며, 이온주입 후 형성된 자연산화물은 TaSi₂ 형성을 억제하였다.

Abstract

TaSi₂ was formed by rapid thermal annealing (RTA) on BF₂ doped single crystalline silicon substrates. The formation and various properties of TaSi₂ have been investigated by using 4-point probe, HP4145, XRD, and SEM. And the redistribution of boron with RTA has been observed by SIMS. Implanted boron was diffused out into the TaSi₂ for RTA temperature but did not significantly affect the formation temperature of TaSi₂. Also, the contact resistance for TaSi₂/p⁺ region had a low value 22Ω, at contact size of 0.9 μm, and the native oxide formed on Si-substrates by BF₂ implantation retarded the formation of TaSi₂.

I. 서 론

ULSI급으로 집적도가 증가함에 따라 gate전극 및 배선재료로 사용되어 오던 poly-Si은 그들의 높은 비저항(< 500μΩ-cm)으로 인하여 회로의 동작속도를 낮추어 집적도 증가의 한계에 대한 인자로 작용한다.¹⁾ 따라서 poly-Si의 성질을 유지하면서 비저항을 낮출 수 있는 새로운 배선재료와 source/drain의 면저

항을 감소시킬 수 있는 contact metallization으로 silicides가 대두되었다.^{2,3)}

이미, 본 연구실에서는 Si기판에 금속 Ta를 sputter로 증착한 후, N₂분위기에서 RTA할때 Ta-silicides의 형성반응 및 전기적·기계적 특성을 조사한 바 있다.⁴⁾ 그 결과 RTA시간이 10초 이상일 경우 Ta-silicides의 형성에 미치는 RTA시간의 영향은 거의 없었으며, RTA온도가 800°C에서 Ta-silicides가 형성하기 시작하여 1000°C이상에서 안정한 TaSi₂가 형성됨을 알았다. 이러한 연구는 불순물의 영향은 고려하지 않고 단지 Ta-silicides의 형성과정 및 기본특성을 조사하기 위하여 행하여 졌다.

*準會員, **正會員, 漢陽大學校 材料工學科
(Dept. of Material Eng., Hanyang Univ.)
接受日字: 1991年 1月 18日

따라서 본 연구에서는 Si기판에 불순물로서 BF₂를 주입한 후 Ta-silicides를 형성시킬 때, boron의 거동을 알아보고 이에따른 Ta-silicides의 형성및 특성에 미치는 불순물의 영향을 조사하고자 한다.

II. 실험 방법

1. 시편제작

비저항이 5-20Ω-cm인 p-type(100) Si기판을 준비하였다. 준비된 기판에 얇은접합(shallow junction)을 형성하는데 용이한 BF₂를 이온 주입기로 주입하였는데, 주입 농도를 1E13cm⁻²과 5E15cm⁻²으로 달리 주입하였다. 이때 주입 에너지는 50KeV이었다. 불순물 주입후 Si기판의 표면에 형성된 손상을 제거하고 불순물들의 활성화를 위하여 900°C에서 30분동안 N₂분위기에서 furnace annealing하였다.

불순물 주입후 형성된 자연산화물은 1HF:100H₂O 용액에서 제거하였다. 또한 자연산화물이 Ta-silicides의 형성에 미치는 영향을 조사하고자 자연산화물을 제거하지 않는 시편도 준비하였다.

그후, tantalum을 sputter장치로 500Å정도 증착하였다. 증착된 tantalum과 기판 Si의 상호작용으로 silicides를 형성하기 위하여 급속열처리(RTA)하였는데, RTA온도는 600°C에서 1100°C까지, RTA시간은 20초동안 Ar분위기에서 행하였다.

실험방법의 순서를 그림 1에 나타내었다.

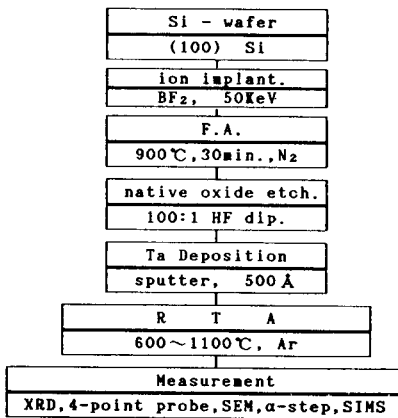


그림 1. 실험 순서도

Fig. 1. A flow chart of experimental process.

2. 측정

Silicides박막의 형성과정을 분석하기 위하여 X-ray diffractometer (1.542Å Cu ka, 40KV, 50mA)를 사용하였다. 형성된 silicides 박막의 두께는 SEM (cross

sectional view, X100,000)을 사용하여 확인하였다. 또한 silicides박막의 전기적특성을 4-point probe와 HP 4145로 측정하여 박막의 형성과정과 연관시켜 분석하였다. RTA에 따른 불순물의 분포는 SIMS로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. TaSi₂ 형성시 Boron의 거동

얇은접합(shallow junction)을 형성하기 위하여 Boron(B) 대신 BF₂를 5E15cm⁻² 농도로 단결정 실리콘 기판에 이온주입하였다. Ta-실리사이드 형성시 이온주입된 Boron(B)의 거동을 SIMS로 조사하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

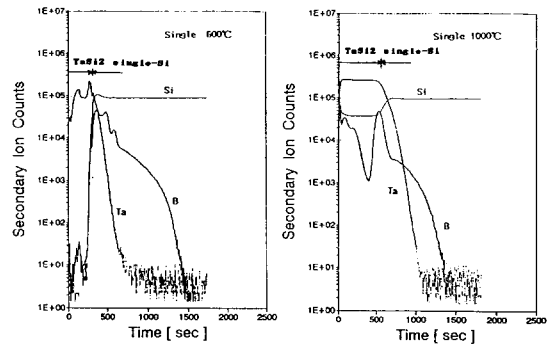


그림 2. single-Si 기판에 BF₂를 5E15 주입한 경우 RTA온도에 따른 SIMS분포

Fig. 2. SIMS profile with RTA temperature for 5E15cm⁻² BF₂ doping on single-Si.

그림에서 알수 있는 것처럼 RTA 온도가 600°C일 때는 이온주입된 Boron은 거의 재분포없이 실리콘기판 내부에만 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 실리콘 내부에서 Boron의 double-peak가 나타나는데 이는 이온주입에 의해 형성된 실리콘 기판의 격자 손상층이 존재하여 Boron의 solubility limit의 차이가 생기기 때문이라 생각된다.^[5] RTA 온도가 1000°C일때는 이온주입된 Boron이 형성된 TaSi₂ 층으로 out-diffusion이 일어나고 있는 것을 알 수 있으며 이때 Boron은 TaSi₂/Si 계면과 TaSi₂ 표면에만 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

이처럼 Boron이 대부분 TaSi₂ 층으로 out-diffusion이 일어난 것은 정상적인 실리콘 내부에서 Boron의 확산계수를 고려할때^[6](1000°C에서 10⁻¹⁴cm²/sec 정

도) 불가능하다고 생각된다. 따라서, RTA 처리시 Boron의 재분포는 주로 TaSi₂의 형성반응에 참여하는 영역내의 Si에 주입된 Boron에 의해서 발생한다고 생각된다. 즉 RTA 처리시 실리콘 기판에 이온주입된 대부분의 Boron이 실리사이드를 형성하기위해 확산하는 Si과 함께 out-diffusion하여 TaSi₂ 내에 포함되게 된다. 이때 TaSi₂ 내부에서의 Boron의 확산 계수가 실리콘내부에서의 확산계수보다 커서, TaSi₂ 내부에 존재하게 된 Boron은 빠른속도로 확산하여 고용도 한계를 만족하도록 재분포하게 된다. 이때 TaSi₂ 층에서 Boron은 고용도가 작기때문에 TaSi₂ 내부에 포함된 Boron은 빠른 속도로 TaSi₂ 내부를 확산하여 외부로 빠져나가, 대부분의 Boron은 TaSi₂ 표면과 TaSi₂/Si계면에 pile-up 하고 있는 형태로 재분포하게 된다.

이러한 Boron의 거동은 그림 3에서 나타난 것처럼 TaSi₂를 형성하기 위해서 기판 Si의 확산에 의해 생기는 vacancy 다발층의 생성에 기인한다고 생각된다. 한편 composite target를 사용하여 TaSi₂를 형성할 경우¹⁾ 기판실리콘의 소모가 없기 때문에 dopant들의 out-diffusion이 거의 일어나지 않는다. 이와같은 사실은 실리콘 기판에 이온주입된 Boron이 실리콘 소모와 함께 TaSi₂ 층으로 out-diffusion된다는 사실을 뒷받침 해준다.

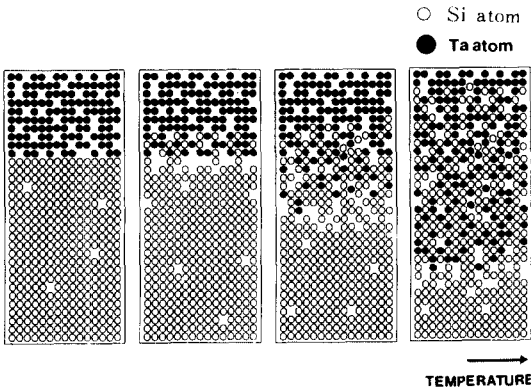


그림 3. 온도에 따른 실리콘 확산과 공공의 형성 과정

Fig. 3. The processing of silicon diffusion and vacancy formation as increasing of annealing temperature.

2. TaSi₂ 형성

이온주입된 BF₂가 Ta-실리사이드 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 이온주입 농도를 1E13과 5E15cm⁻²로 달리하여 Ta-실리사이드를 형성시켰다.

이렇게 형성된 Ta-실리사이드의 RTA 온도에 따른 XRD 결과를 그림 4.의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 그림 4의 (a)에서 보면, RTA 온도가 800°C일때 hexagonal 구조인 TaSi₂ peak가 나타나기 시작하고, RTA 온도와 함께 그 결정화의 정도는 계속 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 Ti-실리사이드의 경우와는 달리 Ta-실리사이드의 경우는 초기상(initial phase) 부터 Ta-rich phase가 아닌 TaSi₂가 형성되는 것을 볼 수 있으며 불순물을 주입하지 않은 경우의 결과⁴⁾와 일치하고 있다.

한편 BF₂ 농도를 5E15cm⁻² 주입한 경우도 (그림 4의 (b)) 같은 결과를 보여주고 있는데 이로부터 실리콘 기판에 이온주입된 BF₂는 TaSi₂의 온도에는 거의

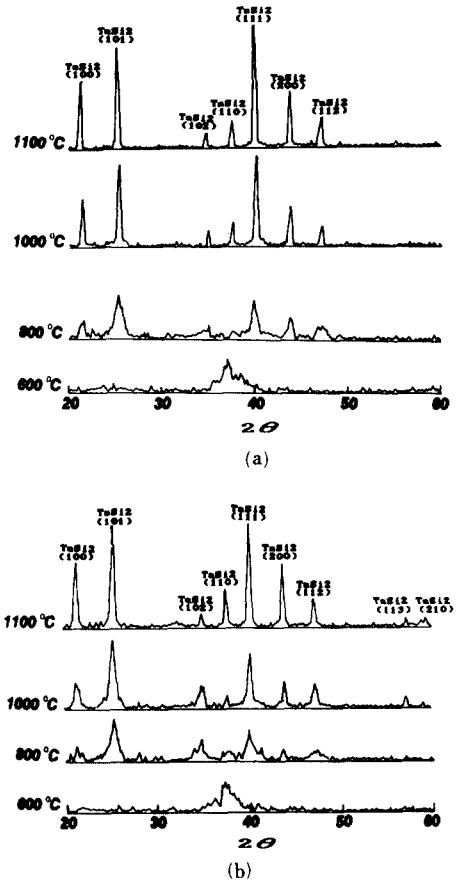


그림 4. BF₂를 1E13(a), 5E15cm⁻²(b)의 농도로 주입 하였을때, RTA(Ar 분위기, 20초) 온도에 따른 Ta-silicides의 X-ray 회절 peak
Fig. 4. X-ray diffraction peak of Ta-silicides with RTA temperature at 1E13(a) and 5E15cm⁻²(b) BF₂ doping and 20 sec. RTA in Ar ambient.

영향이 없는 것을 알 수 있다.

형성된 TaSi₂의 형상과 두께를 SEM 단면사진으로 알아보았다. <그림 5의 (a)와 (b)> 그림에서, 이온주입된 농도에 관계없이 RTA 온도가 600°C 일때, 증착된 Ta 금속 두께가 거의 변화하지 않는 것으로 보아 이 온도에서는 실리사이드가 형성되지 않는 것을 알 수 있으며 RTA 온도가 800°C 일때 계면에서 실리사이드가 형성되면서 두께가 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 XRD 결과와 유추해서 볼때 RTA 온도가 1000°C 이상이 되면 증착된 Ta 금속은 거의

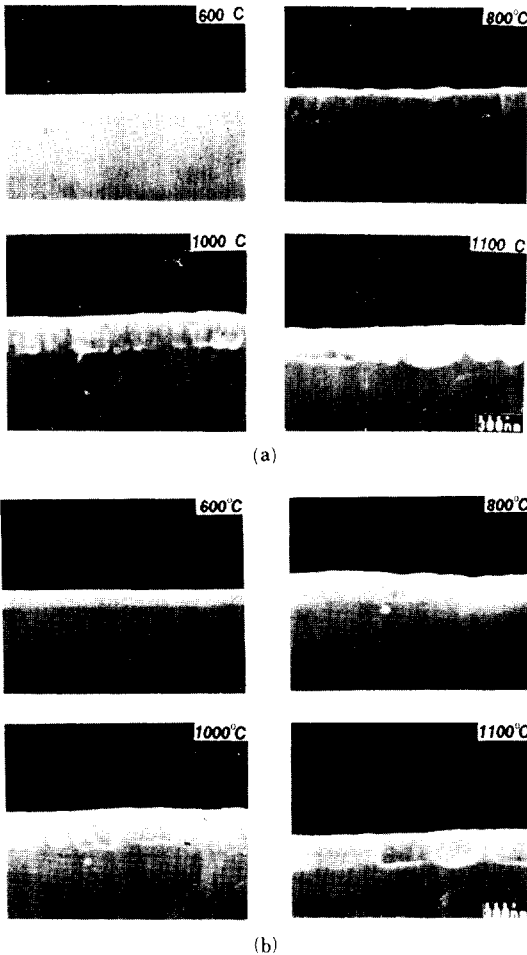


그림 5. BF₂를 1E13(a)와 5E15cm⁻²(b)의 농도로 주입하였을때 RTA(Ar 분위기, 20초) 온도에 따른 Ta-silicides의 SEM 단면사진

Fig. 5. SEM cross sectional view(x100,000) with RTA temperature at 1E13(a) and 5E15cm⁻²(b) BF₂ doping and 20 sec. RTA in Ar ambient.

전부 기판 실리콘과 반응해서 TaSi₂로 상전이가 일어나고 있음을 알 수 있다. 아울러 TaSi₂의 형상은 columnar 형태로 성장하고 있는 것을 볼 수 있다.

3. TaSi₂의 전기적 특성

그림 6는 BF₂의 주입농도와 RTA 온도에 따라 형성된 TaSi₂의 비저항값 변화를 나타낸 것이다. 비저항 값은 4-point probe로 면저항 값을 측정한후 SEM 단면 사진에서, 형성된 실리사이드의 두께를 측정하여 $\rho = Rt$ (R; 면저항값, t: 실리사이드 두께)의 관계식으로 환산하였다. 그림에서 RTA 온도가 증가함에 따라 주입농도에 관계없이 비저항값이 감소하는 것을 알 수 있는데 이것을 그림 4의 XRD 결과와 비교해보면 비저항값의 감소는 TaSi₂의 결정화에 의해서임을 알 수 있다. 또한 RTA 온도가 800°C 일때 비저항값이 급격히 감소하는 것을 알 수 있는데 이로부터 TaSi₂는 800°C에서 형성되기 시작하는 것을 알 수 있으며 그림 4와 그림 5의 결과와 잘 일치하고 있다. 한편 이온주입농도가 5E15cm⁻²일때가 1E13cm⁻²일때보다 비저항값이 약간 높는데 이는 그림 2의 SIMS 결과에서 알 수 있었던 것처럼 이온주입된 BF₂가 RTA 처리시 형성되는 실리사이드 쪽으로 확산하여 산란인자(scattering source)로 작용하였기 때문이라고 생각된다.

TaSi₂의 실제소자에 대한 적용가능성을 알아보기 위해서 Kelvin pattern 방법으로 TaSi₂/p⁺ 영역을 형성하였다. 그림 7의 (a)와 (b)는 p⁺ 영역위에 100°C에서 형성된 TaSi₂에 대하여 contact size와 RTA 온

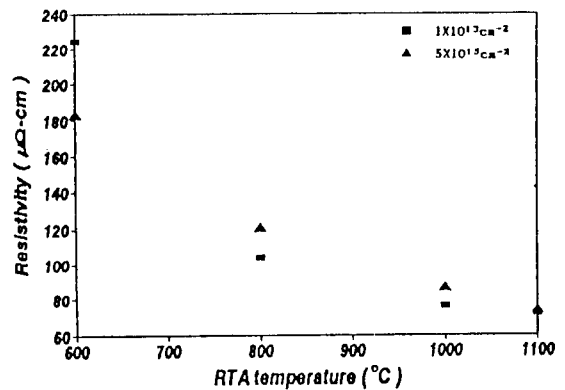


그림 6. BF₂의 주입농도와 RTA(Ar 분위기, 20초) 온도에 따른 Ta-silicides의 비저항값

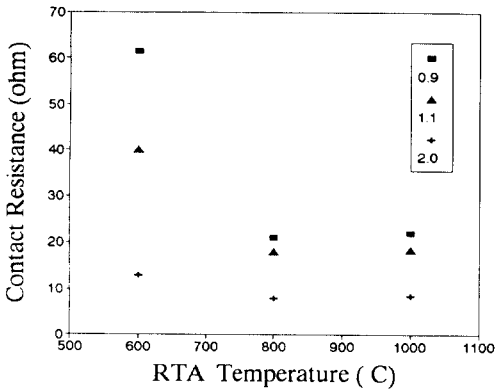
Fig. 6. A plot of the resistivity of Ta-silicides with implanted BF₂ concentration and RTA temperature at 20 sec. RTA in Ar ambient.

도에 따른 접촉저항을 각각 나타낸 것이다. 그림 7의 (a)에서 보면, contact size가 증가하면서 접촉저항값이 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 contact size가 0.9 μm 일때 22 Ω 의 값을 가지고 있으며 표준시편인 Ti/TiN의 경우보다 훨씬 낮은 접촉저항값을 가지고 있어 TaSi₂를 contact 물질로 적용할 수 있을 것으로 기대된다. 각 contact size에 대해 RTA 온도에 따라 접촉저항값을 측정한 그림 7의 (b)에서 보면, RTA 온도에 관계없이 contact size가 클수록 접촉저항값이 낮음을 알 수 있다. 또한 TaSi₂가 형성되기 시작하는 온도인 800°C에서의 접촉저항값은 2.0 μm 크기에서 약 8 Ω 의 값을 가지고 있으며 RTA 온도가 1000°C로 증가함에 따라 접촉저항값이 약간 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 1000°C에서 안정한 TaSi₂가 형성되기에는 하나 그림 2의 결과에서 알 수

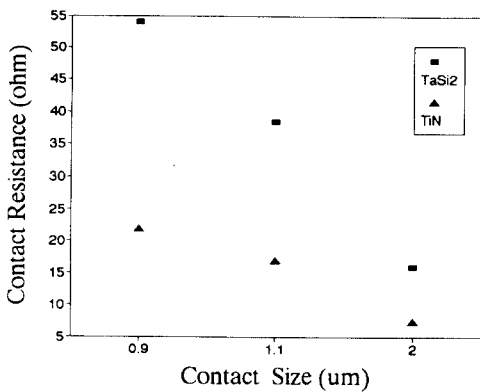
있는 것처럼 1000°C일때 TaSi₂가 성장하면서 Boron의 out diffusion이 일어나 junction이 약간 불안정해지기 때문이라 생각된다.

4. 자연산화물의 영향

BF₂를 이온주입한후 형성된 자연산화물이 Ta-실리사이드 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해 BF₂를 5E15cm⁻² 이온주입한 후 형성된 자연산화물(두께 50~70Å)을 제거하지 않고 Ta 금속을 증착한후RTA 처리를 하였다. 그림8은 이결과 형성된 TaSi₂의 RTA 온도에 따른 X-ray 회절 peak를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 RTA 온도가 1000°C 일때도 hexagonal 구조인 TaSi₂의 peak가 나타나지 않고 있으며 1100°C가 되어야 미미하나마 TaSi₂의 peak가 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 그림 9의 SEM 사진에서 볼 수 있는 것처럼 RTA 온도에 따라서 증착된 TaSi막 두께가 거의 변화하지 않는 것으로 보아 1100°C에서 형성된 TaSi₂는 기판실리콘의 확산에 의해서가 아니라 계면에 존재하는 자연산화물(SiO₂)과의 반응으로 나타난 것으로 사려된다. 이는 그림 9의 Ta-O₂-Si의 상태도에서 알 수 있다. 그림 10에서 Ta와 SiO₂ 사이에는 tie line이 존재하지 않는 것을 볼 수 있다. 즉 Ta와 SiO₂가 접합하고 있으면 Ta와 SiO₂는 반응해서 TaSi₂나 Ta₅Si₃ 등으로 분해 된다는 것을 나타내주는 것이다. 이 상태로 부터 유추해 볼때 Ta 박막과 실리콘기판 사이에 자연산화물이 존재하면 Ta 박막과 자연산화물이 반응해서 자연



(a)



(b)

그림 7. p⁺ junction에서 contact size(a)와 RTA 온도(b)에 따른 접촉저항값

Fig. 7. Contact resistance with contact size(a) and RTA temperature(b) in p⁺ junction.

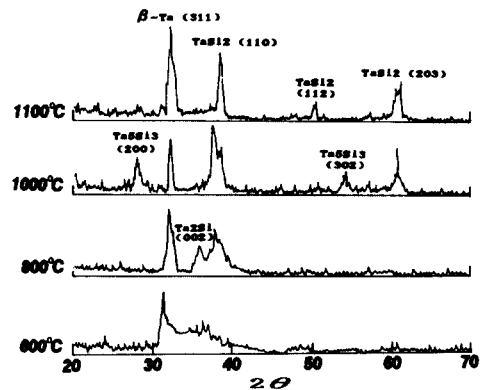


그림 8. 자연산화물을 제거하지 않았을 경우, BF₂를 5E15cm⁻² 농도로 주입하였을 때 RTA(Ar 분위기, 20초) 온도에 따른 X-ray 회절 peak
Fig. 8. X-ray diffraction peak with RTA temperature at 5E15cm⁻² BF₂ doping and 20 sec. RTA time in Ar ambient for non-etched native oxide.

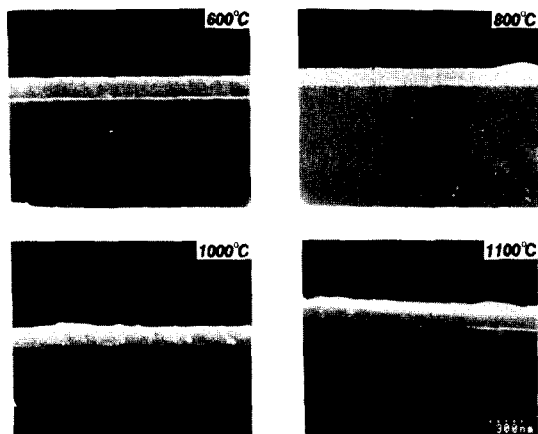


그림 9. 자연 산화물을 제거하지 않았을 경우, BF₂를 5×10¹⁵cm⁻² 농도로 주입하였을 때 RTA (Ar분위기, 20초) 온도에 따른 Ta-silicides의 SEM의 단면사진 (×100,000)

Fig. 9. SEM cross sectional view (×100,000) with RTA temperature at 5×10¹⁵cm⁻² BF₂ doping and 20 sec RTA time in Ar ambient for non-etched native oxide.

산화물은 분해하게 된다. 그러나 그림 8과 그림 9의 결과처럼 자연산화물이 TaSi₂의 형성을 억제한 것은 Ta 박막과 SiO₂의 반응속도가 충분히 빠르지 않기 때문이라 판단된다.

그림 11은 자연산화물을 제거하지 않았을 경우, BF₂를 5E15cm⁻² 농도로 Si 기판에 주입한 경우에 대한 RTA 온도에 따른 SIMS 분석이다. Boron의 분포는 600°C와 800°C에서는 거의 변화가 없었으며, 1000°C와 1100°C에서 Ta-실리사이드와 Si 기판쪽으로 다소 확산하였음을 볼 수 있다. 또한 Si의 분포는 RTA 온도에 관계없이 거의 변화가 없었다. 이는 자연산화물이 Si substrate와 증착된 Ta 박막사이에 존재하여 600°C와 1100°C의 RTA온도구간에서 Si의 확산을 억제하기 때문이라고 생각된다.

IV. 결 론

1. 이온주입된 Boron은 TaSi₂ 형성시 out diffusion이 일어났으나 TaSi₂ 형성온도에는 영향이 없었다.
2. TaSi₂는 RTA 온도가 800°C일때 형성하기 시작하였고 1000°C 이상에서 증착된 Ta 금속이 거의 전부 TaSi₂로 상전이가 일어났다.
3. 형성된 TaSi₂는 columnar 형태로 성장하였다.
4. 1000°C에서 형성된 TaSi₂/p⁺ 영역에서의 접촉

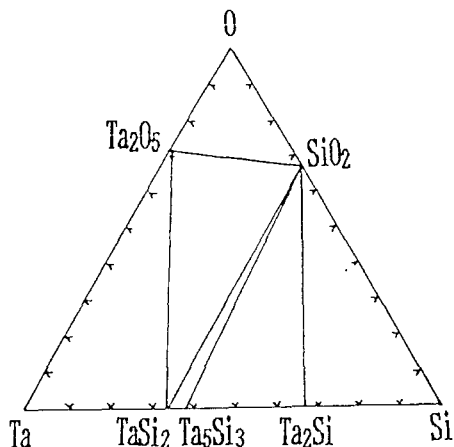


그림 10. Ta-Si-O계의 3원 상태도 (T=700~1000°C)
Fig. 10. Calculated phase diagrams for Ta-Si-O system (T=700~1000°C).

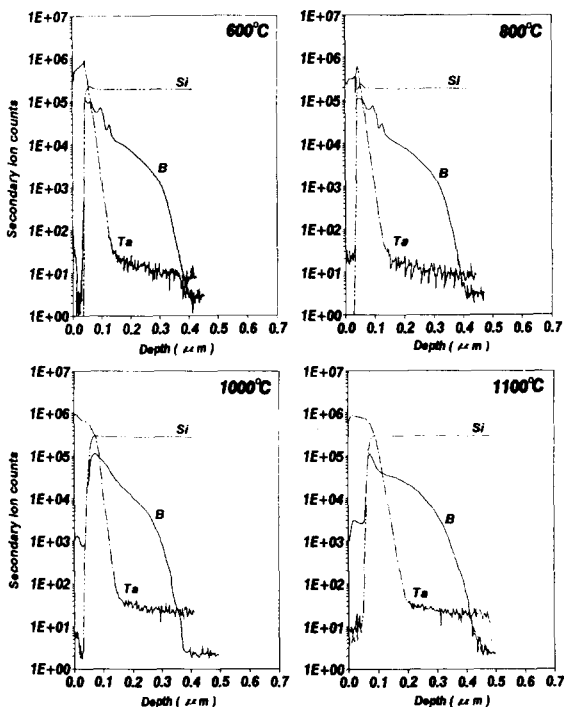


그림 11. 자연산화물을 제거하지 않았을 경우, BF₂를 5×10¹⁵cm⁻² 농도로 주입하였을 때 RTA (Ar분위기, 20초) 온도에 따른 Ta-silicides의 SIMS분석

Fig. 11. SIMS analysis of Ta-silicides with RTA temperature for 5×10¹⁵cm⁻² BF₂ doping and 20 sec RTA time in Ar ambient for non-etched native oxide.

저항은 contact size가 0.9 μ m일때 22 Ω 의 값을 가졌다.

5. 이온주입한 후 형성된 자연산화물은 TaSi₂ 형성을 억제하였다.

參 考 文 獻

[1] Wolfgang Hasse, Johann Schulte, and Jurgen Gaul, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. ED-34, no. 3, p. 659, 1985.
 [2] S.M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hill Book Company, 1988.
 [3] K. Hieber and F. Neepl, *Thin Solid Films*, 126, p. 131, 1986.

[4] 양희준, 최진석, 조현춘, 백수현, 전자공학회 논문지 to be published.
 [5] 권상직, 백문철, 차주연, 권오준, 한국전자통신 연구소 반도체 기술지원센터 기술분석실 보고, 1988
 [6] R. Angelucci, F. Cembali, P. Negrini, M. Servidori, and S. Solmi, *J. Electrochem. Soc.* 134(12), 3130 (1987).
 [7] S.P. Murarka, and D.S. Williams, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5(6), 1674 (1987).
 [8] 조현춘, 최진석, 김동원, 백수현, 전자공학회 논문지, vol. 28, A (4), 59 (1991)
 [9] 정주혁, 최진석, 백수현, 전자공학회 논문지, 26(6), 57, 1989

著 者 紹 介



趙顯春

1964年 2月 5日生. 1984年 한양대학교 금속공학과 졸업. 1986年 한양대학교 재료공학과 대학원 졸업. 현재 한양대학교 재료공학과 대학원 박사과정 재학. 주관심분야는 Thin film technology and

Compound semiconductor.



崔珍爽

1958年 1月 27日生. 1981年 2月경북대 금속공학과(학사). 1985年 2月 한양대 재료공학과(석사). 1984年~현재 삼성 반도체 근무. 1989年~현재 한양대 재료공학과 박사과정. 주관심분야는 VLSI

배선재료 개발 등임.

楊熙瀟

1966年 11月 8日生. 1985年 한양대학교 재료공학과 입학. 1989年 2月 한양대학교 재료공학과 졸업(학사). 1991年 2月 한양대학교 재료공학과 대학원 졸업(석사). 1991年 6月~현재 군복무중. 주관심분야는 VLSI 배선 재료 개발등임.



白壽鉉

1933年 8月 20日生. 1957年 4月 공군사관학교 물리학과(학사). 1962年 2月 서울대학교 물리학과(학사). 1970年 6月 Univ. of Utah 물리학(MS). 1974年 6月 univ. of Utah 재료공학(Ph.D.) 1980年 2月~현재 한양대학교 재료공학과 교수. 주관심분야.

VLSI 배선재료 및 Sensor, PZT 재료개발등임.