

論文91-28A-11-5

BF₂ Dopant가 Titanium Polycide 형성에 미치는 영향(Effect of BF₂ Dopant on the Formation of Ti-Polycide)

崔 珍 奭*, 白 壽 鉉*

(Jin Seog Choi and Su Hyon Paek)

要 約

Polycide 형태의 Ti-silicide를 동시 contact용 재료로 이용하기 위한 연구의 일환으로 기판에 주입된 BF₂가 Ti-silicide 형성에 미치는 영향을 RTA 온도와 불순물 농도를 달리하여 조사하였다.

650°C에서 준안정상인 C49 TiSi₂상이 나타나기 시작했고, 700°C에서 안정한 C54 TiSi₂가 형성되었다. 또한 BF₂가 주입된 경우 Ti-silicide 형성이 억제되었으며 그 효과는 온도가 증가함에 따라 감소하였고, Dopant의 out-diffusion 현상은 관찰되지 않았다. 그리고 자연 산화물의 존재가 Ti-silicide 형성에 대한 방해인자로 크게 작용하였음을 알 수 있었다.

Abstract

To take advantage of Ti-polycide, when it is contacted with both n⁺ and p⁺ active area of silicon, the effects of BF₂ on the formation of Ti-silicide were investigated with RTA temperature and dopant concentration.

The intermediate phase C49 TiSi₂ appeared at 650°C and the stable phase C54 TiSi₂ was formed at 700°C. And the formation of Ti-silicide was hindered by BF₂ doping and this trend was decreased with increasing temperature. The out-diffusion phenomena of BF₂ into Ti-silicide were not observed. And significantly, the native oxide was a chief factor preventing the formation of Ti-silicides.

I. 서 론

현재 반도체 기억소자가 ULSI급으로 집적도가 증가됨에 따라 gate electrode와 interconnection^[1] 재료로서 널리 사용되어 왔던 다결정 실리콘은 높은 저항과 결정립도의 변화로 회로의 동작속도, 최소선폭, 적층밀도 등을 제한하게 되어 이를 대신할 새로운 재료가 요구되어 왔다.

이에 따라 실리콘과의 접착(adhesion) 특성이 좋

고 비저항이 낮으며 고온 안정성의 장점을 갖는 금속 silicide 재료가 등장하게 되었다.^[2] 그러한 silicide 물질중에서 Ti-silicide가 가장 낮은 비저항값(15-20 μΩ-cm)을 갖고 800°C 이하의 비교적 저온에서도 형성이 가능하며 특히, polycide 형태를 이용한 bit line interconnection으로 n⁺, p⁺ junction에 동시 접촉(contact) 시키면 layout상에 설계 margin이 생기는 큰 잇점으로 인하여 64M DRAM 이상의 소자에 대한 적용 가능성이 매우 높기때문에 집중적으로 연구되고 있다.

그러나 polycide 하부구조인 다결정 Si에 주입된 불순물이 Ti-silicide 형성을 방해하고, 불순물이 silicide쪽으로 out-diffusion함에 따라 line 저항값이 증가

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

接受日字: 1991년 5월 17일

되는 현상이 일어나고 있다.

따라서 본 연구는 다결정 실리콘에 Ti-silicide를 적층한 polycide^[1] 형태를 이용하여 동시 contact에 대한 적용 여부를 알아보기 위한 연구의 일환으로 그동안 많은 연구^[4-8]가 진행되었던 n-type 불순물이 주입된 다결정 실리콘과의 반응보다 상대적으로 연구가 미진한 다결정 실리콘에 BF₃의 형태로 주입된 boron이 Ti-silicide 형성에 미치는 영향과 boron의 거동을 조사하고자 한다.

II. 실험 방법

1. 시편제작 방법

실험순서를 도표로 나타내면 그림1과 같다. Ti-silicide 박막을 형성하기 위하여 직경 125mm, 비저항 5-25Ω-cm인 p-type(100) Si웨이퍼를 준비하였다.

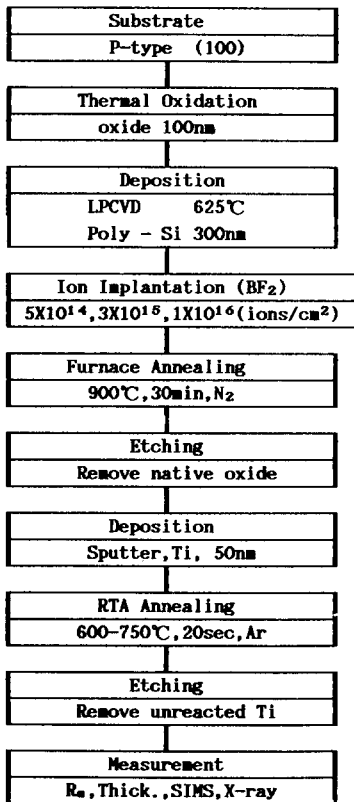


그림 1. 실험 순서도
Fig. 1. Flow chart of experiment.

황산과 과산화수소 용액으로 처리후 diluted HF 용액으로 표면을 세척한 후에 열적 산화법에 의하여 100nm 두께의 산화막을 성장시켰다.

그 위에 Low-Pressure Chemical Vapor Deposition(LPCVD) 방법으로 300nm 두께의 poly-Si 박막을 형성시켰다. 여기에 이온주입 공정으로 BF₃을 doping 농도 5×10¹⁴ions/cm², 3×10¹⁵ ions/cm², 1×10¹⁶ ions/cm²로 달리하고 주입 energy는 50KeV 이었다. 이온주입 공정후 발생하는 표면 손상을 제거하고 불순물을 활성화시키기 위하여 900°C, 30분동안 질소 분위기에서 furnace annealing(FA) 하였다.

Doping 공정후 표면에 형성되는 자연 산화막 층을 120초 동안 100 : 1의 HFdip 공정으로 제거한 후 sputter법으로 50nm 두께의 Ti film을 증착시켰으며, Rapid thermal anneal(RTA) 방법을 이용하여, 600, 650, 700, 750°C 각각의 온도 구간에서 Ar분위기로 20초 동안 어닐링하여 Ti-silicide를 형성시켰다. 표면에 남은 Ti는 에칭용액 (NH₄OH:H₂O₂:DI Water=1 : 2 : 5)으로 제거하였다. 그리고 형성된 Ti-silicide 두께측정을 위해서 포토와 에칭공정을 거쳐 square pattern을 형성한 뒤 buffered oxide etchant(B. O. E. 로써 Ti-silicide를 선택적으로 제거하여 다결정 Si 기판과 Ti-silicide 사이의 단차를 형성시켰다.

2. 측정

이와같이 준비한 Ti-silicide 시편의 면 저항값은 4-point probe로 측정하였고, RTA 온도에 따른 Ti-silicide의 상 천이는 X-ray 회절 peak 분석으로서 Ti-silicide 형성 정도를 알아보았고, 각 이온 주입량에 따른 silicide의 두께를 α-step으로 측정하여 boron의 주입이 Ti-silicide 형성에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 secondary ion mass spectroscopy(SIMS) 분석을 실시하여 RTA 처리시 boron의 거동을 보았다.

III. 결과 및 고찰

1. Ti-silicide의 형성 반응

Ti-silicide의 형성반응을 알아보기로 각 RTA 온도에서 boron을 3×10¹⁵ions/cm²만큼 주입한 경우와 주입하지 않은 경우의 면저항값과 silicide의 두께를 비교하여 그림2와 3에 각각 나타내었다.

그림2의 boron을 주입하지 않은 경우를 살펴보면 600°C에서는 26.87Ω/□의 면저항 값으로 Ti-silicide가 약간 형성되기 시작했음을 알 수 있었고, 650°C에서는 10.2Ω/□의 면저항값을 갖는 67.2nm 두께의 Ti-silicide가 형성되었는데 이는 68.5μΩ-cm의 비저항값을 갖는다. 기존 문헌에 따르면 C49 TiSi₂의 비저항값이 60-300μΩ-cm 정도이므로 650°C에서는 주로 이러한 C49 TiSi₂상이 주로 형성된 것^[9]으로 생각된다. 700°C에서는 20μΩ-cm의 낮은 비저항값

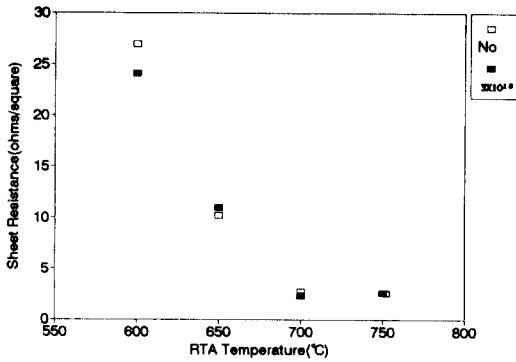


그림 2. No doping과 BF₂를 3×10¹⁵ ions/cm² 주입한 경우 RTA 온도에 따른 면저항값의 변화
 Fig. 2. Sheet resistance vs. RTA temperature for no doping and 3×10¹⁵ ions/cm² doping.

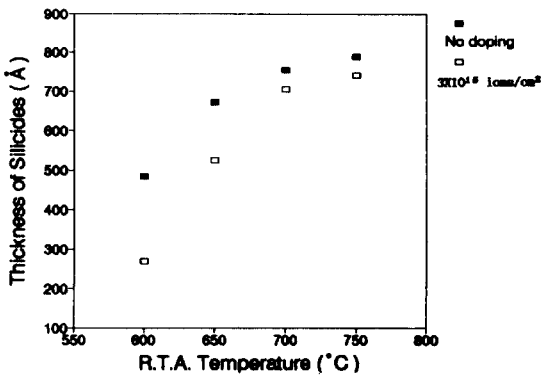


그림 3. No doping과 BF₂를 3×10¹⁵ ions/cm² 주입한 경우 RTA 온도에 따른 silicide 두께변화
 Fig. 3. Thickness of silicide vs. RTA temperature for no doping and 3×10¹⁵ ions/cm² doping.

과 75nm 두께를 갖는 Ti-silicide가 형성되었고, 750 °C에서는 79nm와 17μΩ-cm 정도의 유사한 두께와 비저항값을 갖는 Ti-silicide가 형성되었다. 이것으로부터 700°C에서 안정한 C54 구조의 TiSi₂상이 형성됨을^[10] 알 수 있었다.

또한 boron를 주입한 경우에도 형성 반응에 있어서는 큰 차이점은 없었으나 그림3에 나타난 두께의 변화에 있어서는 boron이 주입된 경우 전 RTA 온도 구간에서 silicide 두께가 더 얇은 것으로 보아 Ti-silicide 형성이 억제됨을 알 수 있었다 그리고 RTA 온도가 증가하면서 boron 주입의 영향이 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 700°C 이상의 온도에서 Ti-silicide 형성의 구동력이 커지면서 boron의 영향

을 적게 받기 때문으로 생각되었다.

Boron 주입의 영향 및 상천이를 명확하게 살펴보기 위하여 X-ray 회절분석 결과를 그림4에 나타내었다.

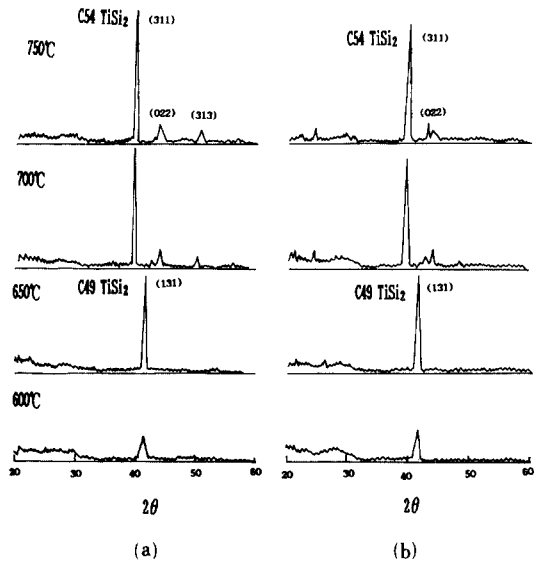


그림 4. No doping한 경우 (a)와 3×10 ions/cm² doping한 경우 (b)에 RTA 온도에 따른 X-ray peak
 Fig. 4. X-ray diffraction peaks for no doping(a) and 3×10¹⁵ ions/cm² doping(b).

먼저 boron를 주입하지 않은 경우인 그림 4(a)를 보면 600°C에서는 C49 TiSi₂(131) peak가 나타나기 시작했고, 650°C에서 뚜렷이 나타남을 알 수 있었으며, 700°C와 750°C에서는 C49 TiSi₂상의 peak가 없어지고 안정한 C54 TiSi₂의 peak인 (311), (022), (313) 상들이 뚜렷이 나타난다. 이 두 온도에서 같은 상들은 거의 유사한 회절강도를 갖고 있다. 이 결과는 앞에서 면저항값으로 예측한 내용과 잘 일치 되었고, 700°C 이상에서는 안정한 TiSi₂상의 형성이 거의 완료됨을 알 수 있었다.

그리고 boron이 주입된 그림 4(b)와 비교하면 상천이에 있어서 거의 비슷한 영향을 나타내었지만 전반적으로 Ti-silicides peak의 강도(intensity)가 작은 것으로 보아 주입된 boron이 Ti-silicide 형성을 방해하였다고 생각되었다.

2. Dopant의 분포

주입된 boron의 거동을 알아보고자 BF₂를 3×10¹⁵

ions/cm²의 양으로 주입한 후 RTA 온도를 600°C, 650°C, 700°C, 750°C로 각각 달리하여 Ti-silicide를 형성시킨 후 SIMS 분석을 하여 그림5에 그 결과를 나타내었다.

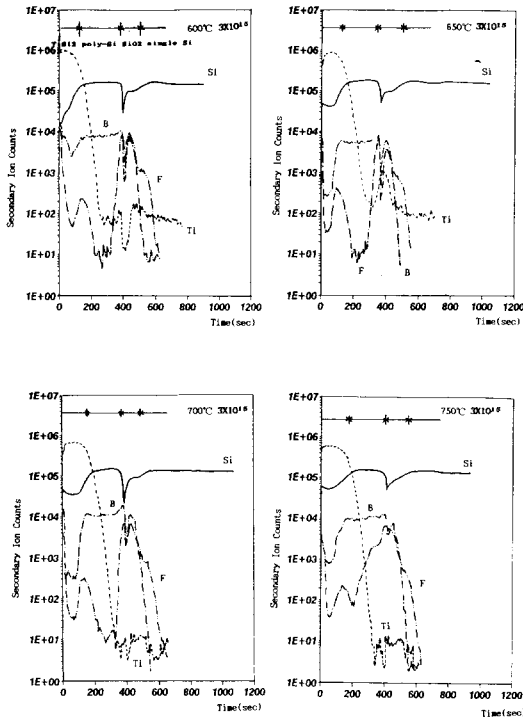


그림 5. BF₂를 3×10¹⁵ ions/cm² doping한 경우 RTA 온도에 따른 SIMS분포
 Fig. 5. SIMS profile Dopant concentration is 3×10¹⁵ ions/cm².

그림에서 보는 바와 같이 RTA 온도가 증가하여도 boron의 Ti-silicide 쪽으로의 out-diffusion은 거의 보이지 않았다. 또한 boron 농도 증가에 따른 거동을 살펴보고자 RTA 온도를 650°C에 고정시키고 농도를 5×10¹⁴, 3×10¹⁵, 1×10¹⁶ ions/cm²으로 각각 달리한 시편에 대하여 SIMS분석을 하여 그림 6에 나타내었다.

이 경우에도 그림5와 마찬가지로 주입된 boron은 Ti-silicide쪽으로 out-diffusion하지 않았지만, boron 농도의 증가에 따라 poly-Si에서의 최대 peak는 증가했으며, 특히 1×10¹⁶ ions/cm²을 주입한 경우 TiSi₂와 Si 기판의 경계에 boron의 pile-up 현상이 일어남을 알 수 있었다.

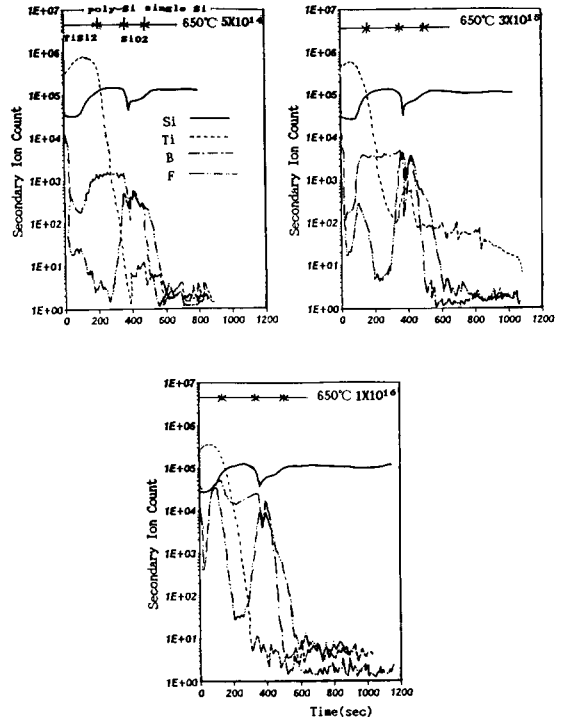


그림 6. RTA 온도 650°C에서 BF₂ 주입 농도에 따른 SIMS 분포
 Fig. 6. SIMS profile at 650°C RTA temperature.

이로부터 poly-Si에 boron을 주입한 경우에는 n-type 불순물^[8,11]과는 달리 RTA처리시 온도와 주입농도에 무관하게 Ti-silicide 쪽으로의 out-diffusion현상은 일어나지 않는다고 생각할 수 있었다.

3. 자연산화물의 영향

자연산화물의 영향을 명확히 보고자 자연산화물을 제거하지 않은 시편과 자연산화물을 제거한 시편의 silicide 두께와 면저항값을 각 불순물 농도별로 그림 7, 8에 나타내었다.

그림7에서 자연산화물을 제거하지 않은 시편의 Ti-silicides 형성 두께는 자연산화물을 제거한 시편에서 보다 약 16~20nm 정도 얇게 나타나고 있으며, 그림 8에서도 면저항값이 자연산화물 제거 여부에 따라 7~12Ω/□의 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 자연산화물이 Ti-silicide 형성에 큰 영향을 미치고 있기 때문이라고 생각할 수 있다. 또한 dopant 농도가 증가함에 따라서도 silicide 두께의 감소와 면저항값이 증가되는 현상을 나타내고 있는데 이 역시 dopant 주입에 따른 oxied enhancement 현상^[12]으로

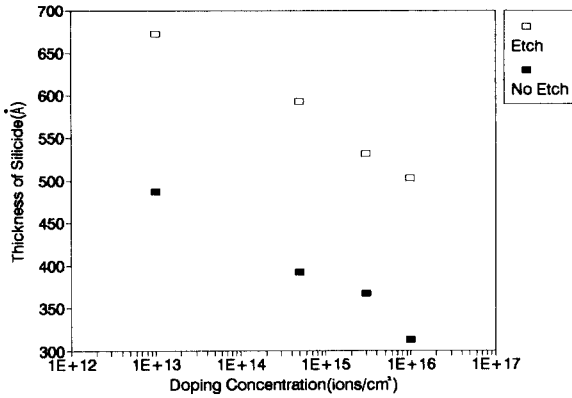


그림 7. RTA 온도 650°C 일때 Etching한 경우와 No etching한 경우에 doping 농도에 따른 silicide 두께 변화

Fig. 7. Thickness of silicide vs. doping concentration for etching and no etching at 650°C RTA temperature.

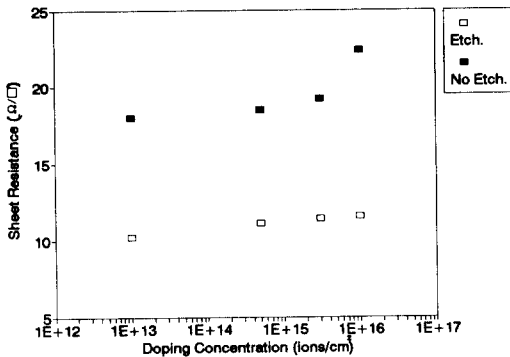


그림 8. RTA 온도 650°C 일때 Etching한 경우와 No etching한 경우에 doping 농도에 따른 면저항값 변화

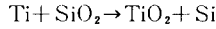
Fig. 8. Sheet resistance vs. doping concentration for etching and no etching when RTA temperature is 650°C.

인하여 native oxide의 두께가 증가하기 때문에 일어나는 현상으로 설명할 수 있다.

4. Ti-silicide 형성기구의 열역학적 고찰

앞에서 자연산화물이 Ti-silicide의 형성에 주된 방해요소로서 작용함을 알 수 있었다. 본 고찰에서는 이 자연산화물이 Ti-silicide의 형성을 억제하는 반응 기구에 관하여 알아보기 위하여 다음과 같은 model을 제시하고자 한다.

Ti/SiO₂/Si system에서 기대되는 반응은 아래와 같이 생각할 수 있다.



이 반응의 ΔG_T값은 본 실험에서 고려되는 전 구간의 온도에서 음수의 값을 갖는다.¹³⁾ 이로 미루어 자연산화물층은 RTA 초기에 Ti와 반응하여 TiO₂가 됨을 알 수 있다. 이때 TiO₂와 SiO₂의 몰부피를 계산해보면 다음과 같다.

SiO₂의 밀도 : 2.27g/cm³¹⁴⁾

분자량 : 60.08g/mol

몰부피 : 26.47cm³/mol

TiO₂의 밀도 (Rutile structure) : 4.249g/cm³¹⁵⁾

분자량 : 79.9g/mol

몰부피 : 18.83cm³/mol

1mol TiO₂/1mol SiO₂ = 18.83/26.4 = 0.71

이와 같이 TiO₂가 부피가 작음을 알 수 있다. 이에 따라 SiO₂층에서 TiO₂가 형성되는 부분이 균열을 만들어 Si이 Ti 내부로 분리되어 나오면서 자연산화물층이 제거되어 Ti쪽으로 확산을 하기 위한 경로를 제공한다고 생각할 수 있다. 이것을 간단한 그림으로 나타내면 그림9와 같다.

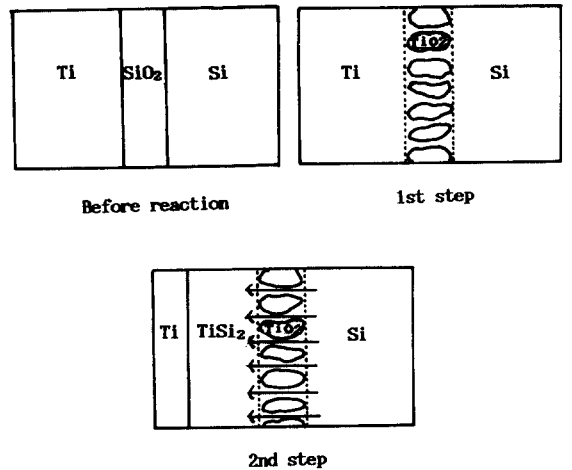


그림 9. Ti-silicide 형성 기구 model

Fig. 9. Ti-silicide formation model.

이상의 가정을 토대로하여 본 실험의 결과를 비교 분석해보면, 불순물의 주입량이 많아짐에 따라 자연산화물의 두께가 증가하기 때문에 TiO₂로 변태되면서 Si의 확산 경로가 생기는데 걸리는 시간이 상대적으로 길어진다. 그에 따라 Ti-silicide의 반응이 늦

어지고, 같은 RTA 온도에서 Ti-silicide의 두께가 얇게 된다.

IV. 결 론

1. Ti-silicides의 면저항과 X-ray 분석결과 boron 주입에 관계없이 650°C에서 준안정상인 C49 TiSi₂상이 형성되었고, 700°C부터 안정한 C54 TiSi₂가 형성되었다.

2. BF₂가 주입된 경우 Ti-silicide 형성이 억제되었고, RTA 온도가 증가하면서 그 영향은 감소되었다.

3. SIMS 분석결과 RTA 온도가 증가하는데 따라서 boron이 TiSi₂쪽으로 out-diffusion하지 않았으며, RTA온도가 650°C이고, 주입량이 1×10^{16} ions/cm일 때 boron은 Si계면에 pile-up됨을 알 수 있었다.

4. 자연 산화물을 제거하지 않은 경우에 있어 Ti-silicide 형성이 크게 영향을 받은 것으로 미루어 자연산화물이 TiSi₂의 형성에 방해 요소로서 작용하고 있음을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

- [1] B.L. Crowder, etc, "1 μ m MOSFET VLSI Technology: Part VII-Metal Silicide Interconnection Technology-A future perspective," *IEEE, Trans. Electron Devices*, vol. ED-26 no. 4, p. 369, 1979.
- [2] T.P. Chow, A.J. Steckl, "Refractory metal silicides: Thin-film properties and processing technology," *IEEE, Trans. Electron Devices*, vol. ED-30, no. 11, p. 1480, 1983.
- [3] H.J. Geipel, "Composite silicide gate electrodes-interconnections for VLSI device technologies," *IEEE, Trans. Electron Devices*, vol. ED-27, no. 8, p. 1417, 1980.
- [4] Tatuso Okamoto, etc, "Effects and behavior of arsenic during titanium silicidation by halogen lamp annealing," *J. Appl. Phys.* 61(9), p. 1450 1987.
- [5] L.R. Zheng, etc, "TiSi₂/polycrystalline silicon: Arsenic distribution and Si grain growth," *J. Appl. Phys.* 62(11), p. 4426, Dec. 1987.
- [6] J.R. Yang, etc, "Silicide doping technology in formation of TiSi₂/n⁺p shallow junction by silicide process," *J. Appl. Phys.* 65(3), p. 1039, Feb. 1988.
- [7] R. Beyers, "Titanium disilicide formation on heavily doped silicon substrates," *J. Appl. Phys.* 61(11), p. 5110, 1987.
- [8] C.M. Osburn, "The Effects of Titanium Silicide Formation on Dopant Redistribution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, p. 1490, June 1988.
- [9] T. Kamins, etc., "Structure and stability of low pressure chemically vapor-deposited silicon films," *J. Electrochem. Soc.* 125 (6), p. 927, 1978.
- [10] R. Singh, "Rapid isothermal processing," *J. Appl. Phys.* vol. 63(8), pp. R59-R114, 1988.
- [11] J. Amano, etc, "Arsenic out-diffusion during TiSi₂ formation," *Appl. Phys. Lett.* 44(8), p. 744, April 1984.
- [12] 최진석, 박성식, 이양구, 유재안, "Doping Level에 따른 Single Crystal Si상에서 Oxidation Enhancement 현상 연구," *SST Semiconductor Technical Journal* vol.2 no 2, P295, 1987년 11월.
- [13] Ihsan Barin, "Thermochemical Data of Pure Substance," p. 1546, VCH, 1989.
- [14] W.E. Beadle, etc, "Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology," JOHN WILEY & SONS, p1-9, 1984.
- [15] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook, IFI/Plenum Data Company*, p. 19, 1982.

著 者 紹 介



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~현재 삼성반도체 근무. 현재 한양대학교 재료공학과 대학원 박사과정. 주관심분야

는 VLSI Interconnection 재료의 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 학위취득. 1968年~1970年 미국 Univ. of Utah, 이학석사학위 취득 1971年~1974年 미국 Univ. of

Utah, 공학박사학위 취득. 1962年~1980年 공군사관학교 교수. 현재 한양대학교 재료공학과 교수. 주관심분야는 VLSI Interconnection 재료와 고유전성 박막 개발 등임.