

Composite target으로 증착된 Mo-silicide의 형성 및 불순물의 거동

*조현춘, 백수현, 최진석, 황유상, 김호석, **김동원, **심태언, **정재경, **이종길

한양대학교 재료공학과
*산업 기술 정보원
**삼성 반도체 연구소

Behavior of Implanted Dopants and Formation of Molybdenum Silicide by Composite Sputtering

*Hyun-Choon Cho, Su-Hyon Paek, Jin-Seog Choi, Yu-Sang Hwang, Ho-Suk Kim

**Dong-Won Kim, **Tae-Earn Shim, **Jae-Kyoung Jung and **Jong-Gil Lee

Dept. Materials Eng., Hanyang University

*Korea Institute of Industry and Technology Information

**Samsung Semiconductor R & D center

초 록 Composite target($\text{MoSi}_{2.3}$)으로 부터 Mo-silicide를 형성시, 단결정 실리콘 위에 P, BF_2 불순물(5×10^{15} ions/cm²)과 다결정 실리콘 위에 P 불순물(5×10^{15} ions/cm²)을 이온 주입하여 아르곤 분위기에서 급속열처리(RTA)하였다. 열처리는 600-1200°C 온도구간에서 20초간 행하였다. Mo-silicide의 특성 및 불순물의 거동은 4-point probe, X선 회절분석, SEM, SIMS, α -step을 통해 조사하였다. 800°C에서 부터 MoSi_2 가 형성되며 열처리 온도가 증가할수록 낮은 비저항값을 갖는 안정한 MoSi_2 로 결정화가 이루어진다. 또한 열처리 동안 단결정 실리콘과 다결정 실리콘에서 Mo-silicide층으로 불순물의 내부 확산은 거의 발생하지 않았다.

Abstract Molybdenum silicide films have been prepared by sputtering from a single composite $\text{MoSi}_{2.3}$ source on both P, BF_2 respectively implanted (5×10^{15} ions/cm²) single crystal and P implanted (5×10^{15} ions/cm²) polycrystalline silicon substrates followed by rapid thermal annealing in the ambient of argon. The heat treatment temperatures have been varied in the range of 600-1200°C for 20 seconds. The properties of Mo-silicide and the diffusion behaviors of dopant after the heat treatment are investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy(SEM), secondary ions mass spectrometry(SIMS), four-point probe and α -step. Annealing at 800°C or higher resulted in conversion of the amorphous phase into predominantly MoSi_2 and a lower sheet resistance. There was no significant out-diffusion of dopants from both single crystal and polycrystalline silicon substrate into molybdenum silicide layers during annealing.

I. 서 론

최근 반도체 소자의 미세화 및 초고집적화에 따라 배선재료(interconnection)의 낮은 저항값과 접촉 안정성(contact reliability)에 대한 요구가 더욱 중요시 되고 있다. 이에 따라 현재 게이트 전극과 내부 배선재료로 사용 중인 다결정 실리콘 보다 비저항값이 낮고 열적, 화학적 안정성이 우수한 내화급속 실리사이드(refractory metal silicide)가 각광을 받고 있다.

이런 실리사이드 중에서 Mo-silicide는, 매우 낮은 비저항값을 갖고 있는 실리사이드(TiSi_2 , CoSi_2)보다, 고온 열처리시 열적, 화학적 안정성이 좋고 Al과의 반응성도 없어, source/drain contact metallization^(1,2) 및 급속 배선(MoSi_2/Al)층^(3,4), 게이트 전극 재료로 우수한 특성을 가지고 있다.

Mo-silicide의 형성방법에 있어서, 다른 실리사이드(TiSi_2 , CoSi_2 , TaSi_2)와의 커다란 차이점은 실리사이드의 대표적 형성방법인 급속과 실리콘의 상호확산에 의한 reactive(metal/Si)

방식으로는 그 형성이 용이하지 않다는 것이다⁽⁵⁾. 이 Mo/Si의 계면에 존재하는 자연산화막(1nm-2nm)과 Mo 금속이 거의 반응하지 않은 현상을 해결하기 위해서는 ITM(ion implantation through metal) 방법⁽⁶⁾, Mo/Si multilayer 구조를 이용하는 방법⁽⁷⁾, composite target을 사용하는 방법 등으로 Mo-silicide를 형성시킬 수 있다.

따라서 본 연구에서는 얇은 접합(shallow junction) 형성과 접촉저항, 전도도 특성을 개선하기 위해 단결정 실리콘 기판과 다결정 실리콘 기판에 불순물(P, BF₂)을 주입한 후, 박막 성질의 재현성이 우수하고 공정이 편리한 composite target(MoSi_{2.3})을 사용하여 Mo-silicide를 형성시킬 때, 실제 contact 재료로 적용시 주입된 불순물의 거동과 이에 따른 실리콘사이드 형성에 미치는 영향 및 Mo-silicide의 제반 특성을 조사하고자 한다.

II. 실험 방법

비저항이 5-20 Ω -cm인 P형(100) 실리콘 기판과 그 위에 열적 산화법에 의해 100nm 두께의 산화막을 형성한 후 LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 방법으로 250nm 두께의 다결정 실리콘을 형성시킨 시편을 준비하였다. 불순물의 영향을 알아보기 위해 단결정 실리콘의 경우 P, BF₂ 불순물을 각각 30keV, 50keV로 5 $\times 10^{15}$ ions/cm²의 농도로 이온 주입하였고 다결정 실리콘의 경우에는 P 불순물을 30keV로 5 $\times 10^{15}$ ions/cm²의 농도로 이온 주입하였다. 이온주입 공정 후 발생하는 표면 손상을 제거하고 불순물을 활성화 시키기 위하여 900 $^{\circ}$ C, 30분동안 질소 분위기에서 furnace annealing 하였다. 그 후 MoSi_{2.3}의 composite target을 사용하여 박막을 200nm 정도의 두께로 증착하고, 실리콘사이드를 형성시키기 위해 급속 열처리(RTA)를 600 $^{\circ}$ C에서 1200 $^{\circ}$ C까지, 20초 동안 아르곤 분위기에서 행하였다.

기판과 불순물 종류에 따른 Mo-silicide의 형성 과정과 이에 따른 morphology를 관찰하기 위해 X-ray 파장이 1.542 Å 인 CuK α target, 가속 전압과 전류가 각각 40keV, 50mA 인 X-ray diffractometer와 SEM(cross sectional view, x100,000)을 사용하였고, 열처리 온

도에 따른 불순물의 거동을 살펴보기 위하여 SIMS(secondary ion mass spectroscopy) 분석을 하였다. 또한 Mo-silicide의 전기적 특성은 4-point probe로 면저항값을 5회 측정하여 평균치를 취하였고, 표면거칠기는 α -step으로 조사하였다. 그림 1은 본 실험의 순서도를 나타낸 것이다.

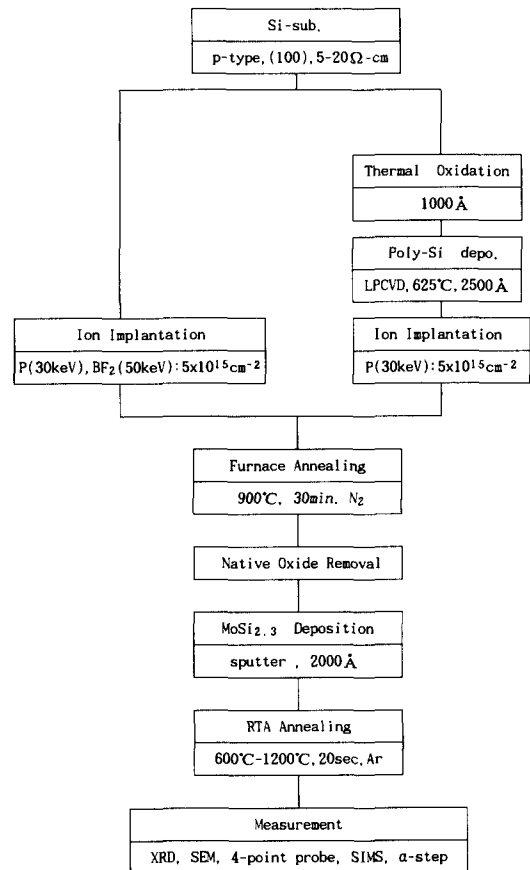


Fig. 1. Flow chart of experiments.

III. 결과 및 고찰

1. 불순물이 주입된 단결정 실리콘과 다결정 실리콘 기판 위에서의 형성

그림 2의 (a)와 (b)는 P, BF₂ 불순물을 각각 5 $\times 10^{15}$ ions/cm²의 농도로 각각 단결정 실리콘 기판 위에, (c)는 P 불순물을 5 $\times 10^{15}$ ions/cm²의 농도로 다결정 실리콘 기판 위에 이온 주입한 후, RTA 온도에 따라 형성된 Mo-silicide의 X-ray 회절 peak를 나타낸 것이다. 단결정 실리콘에 P 불순물을 이온주입한 경우(그림 2 (a)), as-deposited시의 비정

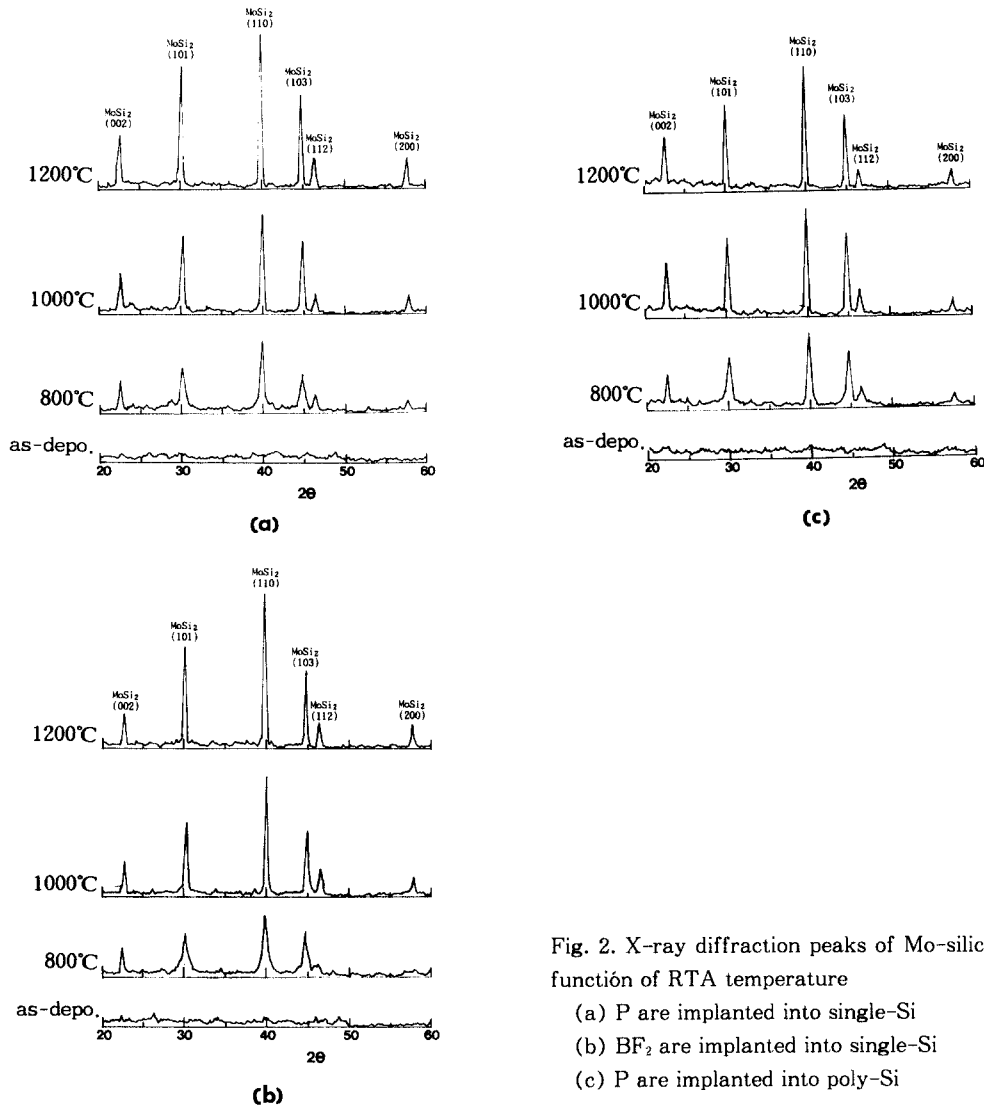


Fig. 2. X-ray diffraction peaks of Mo-silicide as a function of RTA temperature

- (a) P are implanted into single-Si
- (b) BF₂ are implanted into single-Si
- (c) P are implanted into poly-Si

질 상태에서 RTA 온도가 800°C에서 MoSi₂ (tetragonal) peak가 관찰되며 1000°C, 1200°C에서 이들 peak의 intensity가 증가한 것으로 보아 800°C일때 MoSi₂(tetragonal)가 형성되기 시작하여 1000°C일때 tetragonal 구조인 MoSi₂로 완전히 결정화되어 안정한 Mo-silicide가 형성된다는 것을 알 수 있다. 또한 단결정 실리콘에 BF₂ 불순물(그림 2 (b)), 다결정 실리콘에 P 불순물(그림 2 (c))을 이온 주입한 경우에도 이와 유사한 경향을 나타내고 있다.

또한 형성된 Mo-silicide의 morphology를 관찰하기 위해, 단결정 실리콘 기판 위에 불

순물(P, BF₂)을 주입한 경우의 SEM 단면사진을 그림 3의 (a)와 (b)에 나타내었다. P와 BF₂ 불순물을 주입한 경우 모두 800°C에서 MoSi₂ 핵이 형성되기 시작하여 RTA 온도 증가와 함께 결정립이 성장하고 있고, 특히 열적인 구동력이 큰 1200°C에서는 결정립의 조대화 현상을 뚜렷히 볼 수 있는데, 이는 X-ray 회절 결과와 잘 일치하고 있다. 형성된 MoSi₂의 결정립 형상은 불순물이 주입되지 않은 경우⁽⁶⁾와 마찬가지로 구형 성장한 것 같다. 그림 4의 P 불순물을 다결정 실리콘에 주입한 경우도 그림 3과 비슷한 경향을 나타내지만 다결정 실리콘의 결정입계의 존재로 기인

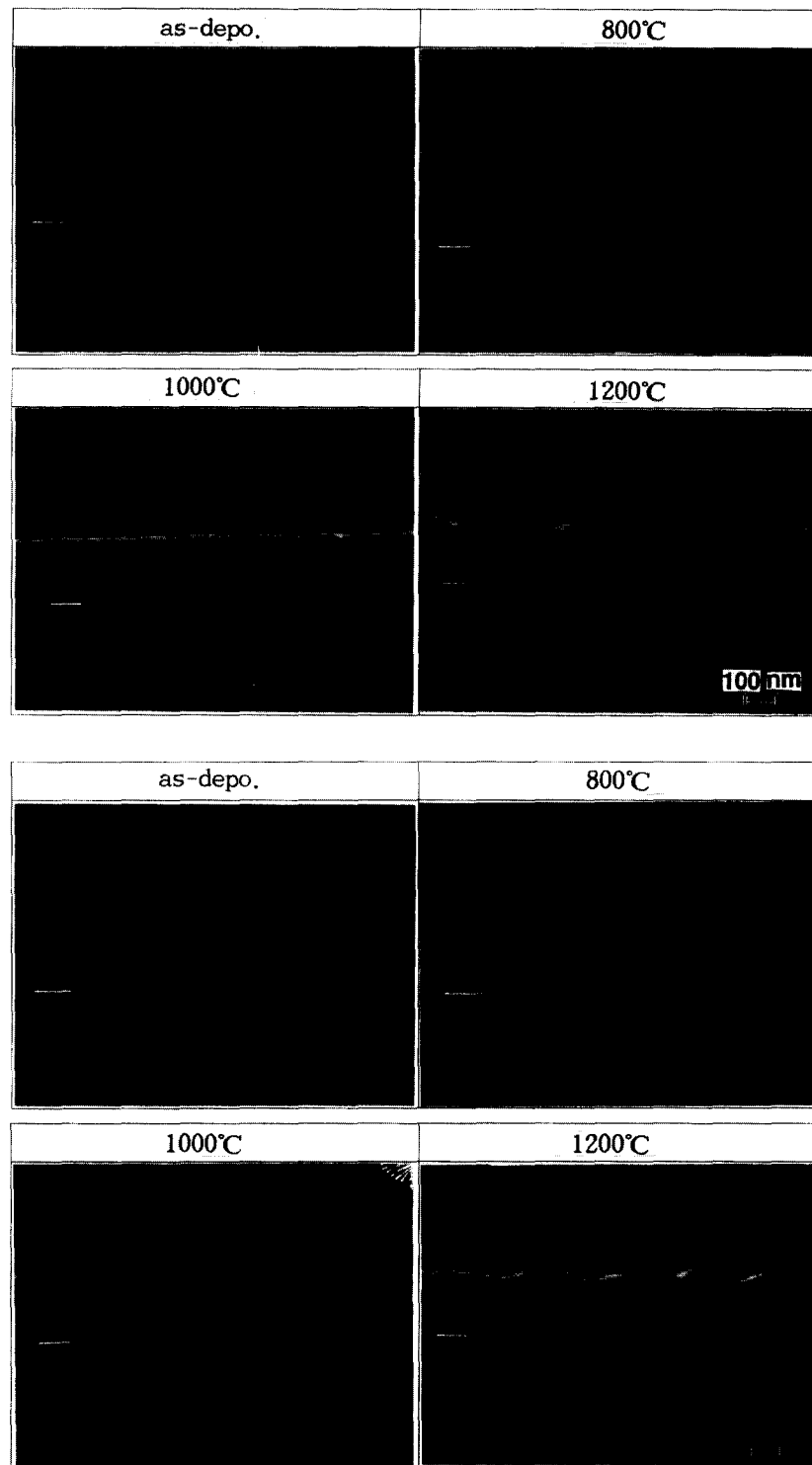


Fig. 3. SEM cross section of Mo-silicide as a function of RTA temperature

- (a) P are implanted into single-Si
- (b) BF₂ are implanted into single-Si

한 표면 확산(surface diffusion)이 단결정 실리콘에서 보다 상대적으로 크기 때문에 형성된 MoSi₂의 결정입도가 다소 큼을 알 수 있다.

따라서, composite target으로 MoSi₂을 형성

시킬 경우, 하부 기판 실리콘의 확산이 필요치 않고 원자 크기 범위 내의 인접 실리콘과 국부적으로 반응하므로, 기판과 그 위에 주입된 불순물의 종류는 MoSi₂ 형성에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

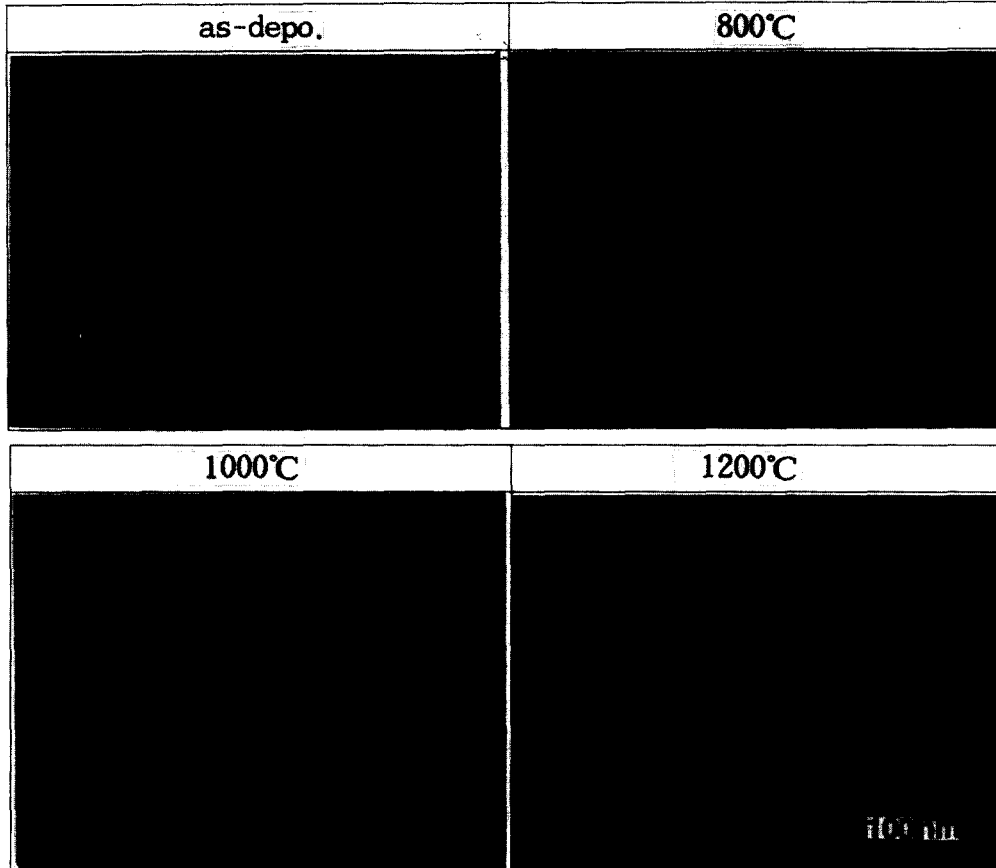


Fig. 4. SEM cross section of Mo-silicide as a function of RTA temperature where 5×10^{15} ions/cm² of P are implanted into poly-Si

2. 열처리 온도에 따른 불순물(dopant)의 거동

그림 5의 (a)와 (b)는 5×10^{15} ions/cm²의 농도로 P, BF₂ 불순물을 각각 주입한 단결정 실리콘 위에서 Mo-silicide를 형성시킬 때 RTA 온도에 따른 불순물의 거동을 SIMS로 분석한 것이다. 우선 P의 경우, 800°C와 MoSi₂의 완전한 결정화가 이루어지는 1000°C까지 Mo-silicide층으로 out-diffusion 현상은 거의 볼 수 없고 다만 소량의 불순물만 계면을 통하여 빠져 나갔을 뿐이며, 1000°C까지 역시 최고 농도치의 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있다. BF₂의 경우, as-deposited시에

double peak가 나타나고 있는데 이는 이온 주입시의 channeling 현상에 기인한 것으로 생각되며 800°C, 1000°C에서 MoSi₂층 쪽으로 약간의 out-diffusion이 일어나고 있음을 관찰할 수 있다. 또한 1200°C에서는 열적 에너지(thermal energy)가 매우 커서 P와 BF₂ 불순물 모두 MoSi₂ 쪽으로 out-diffusion 현상이 일어났으며, 기판 실리콘으로의 심한 drive-in 현상이 발생하였다. 이런 drive-in 현상은 1200°C에서 실리콘 내의 P와 BF₂ 불순물들의 확산계수가 10^{-12} cm²/sec⁽⁹⁾의 차수(order)이기 때문에, RTA 처리를 20초 동안 하였을 경우, 이들 불순물의 이동 가능한 거리가 50nm 정

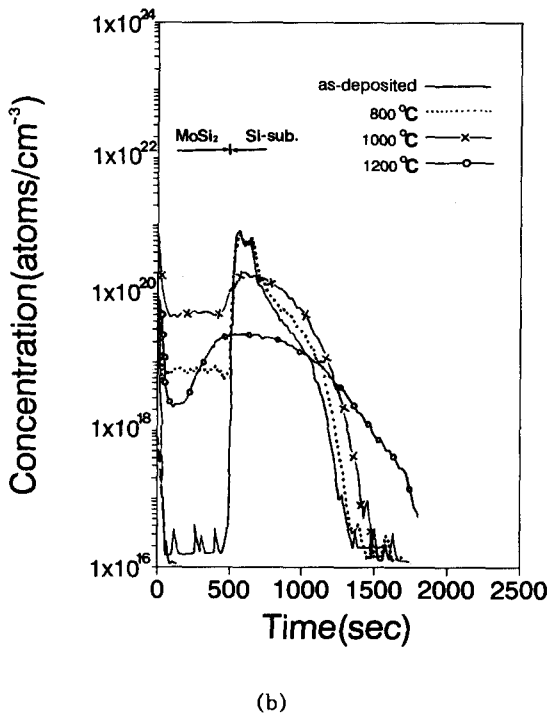
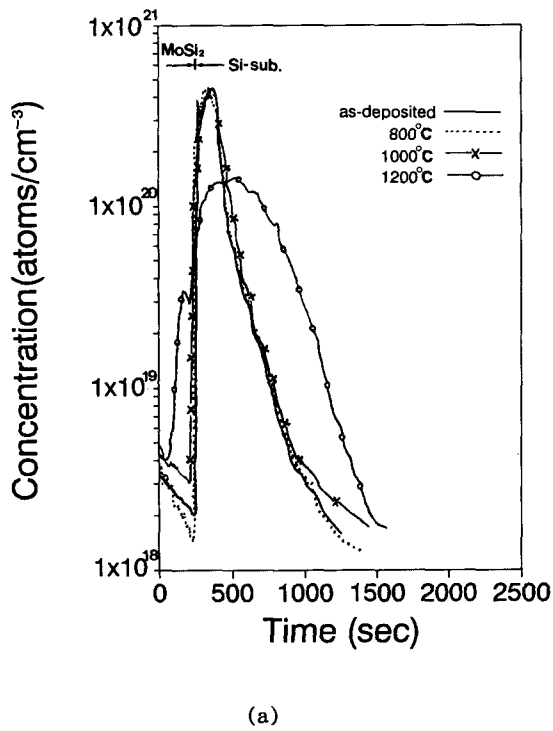


Fig. 5. SIMS profile of Mo-silicide as a function of RTA temperature
 (a) P are implanted into single-Si
 (b) BF₂ are implanted into single-Si

도 되기 때문이라 생각되지만, 실제 디바이스 제조공정에서는 1200°C 정도의 고온 공정은 없기 때문에 문제가 없을 것으로 예상된다.

이로써 composite target으로 MoSi₂를 형성시키는 경우, 이온 주입된 P는 안정한 얇은 접합(shallow junction)을 형성할 수 있다고 생각되며 BF₂의 경우에도 1000°C까지 out-diffusion 정도가 적어서 얇은 접합 및 접촉 저항(contact resistance)에는 거의 영향을 미치지 않을 것으로 생각되므로, contact 재료로서 MoSi₂의 실제 소자 적용에는 문제가 없을 것으로 판단된다.

또한 polycide(poly-Si/silicide) 구조로 게이트 전극으로의 적용을 위해 다결정 실리콘에 5×10¹⁵ ions/cm²의 농도로 주입된 P 불순물의 거동을 그림 6에 나타내었다. 1000°C에서 RTA처리하여 기판 실리콘의 소모없이 안정한 MoSi₂를 형성한 경우, as-deposited와 같이 주입된 P 불순물은 Mo-silicide쪽에서의 out diffusion 현상이 거의 발생하지 않아, 다결정 실리콘 내에 대부분 분포하고 있음을 관찰할 수 있고, P의 편석계수(equilibrium concentration of impurity in silicon/equilibrium

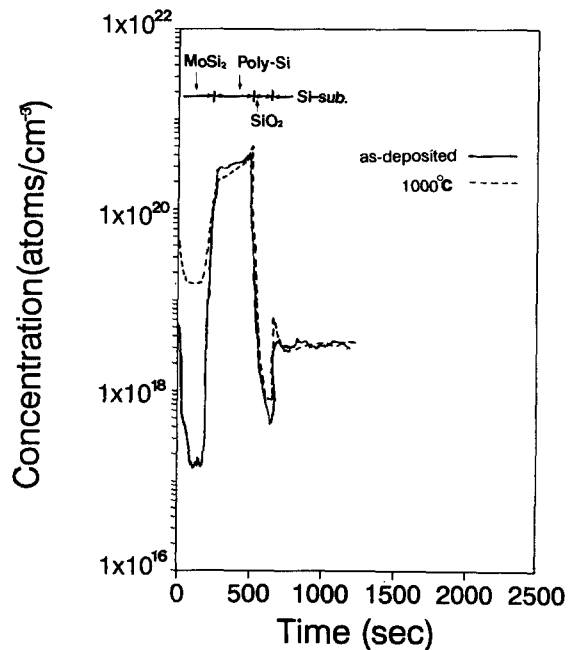


Fig. 6. SIMS profile of Mo-silicide as a function of RTA temperature where 5×10¹⁵ ions/cm² of P are implanted into poly-Si

concentration of impurity in SiO₂)가 1이상이기 때문에⁽¹⁰⁾ 다결정 실리콘과 SiO₂ 계면에서 다결정 실리콘 쪽으로 P 농도가 증가하는 경향을 볼 수 있다.

3. Mo-silicide의 전기적 성질

단결정 실리콘 위에 P와 BF₂, 다결정 실리콘 위에 P 불순물을 이온 주입한 후 RTA 온도에 따른 MoSi₂의 면저항값을 그림 7에 나타내었다. RTA 온도가 증가함에 따라 모두 면저항값이 감소하는 경향을 보이며, 특히 800°C일때 면저항값이 급격히 감소하는 원인은 이 온도에서 MoSi₂의 형성이 시작되기 때문이며 또한 1000°C부터 면저항값이 모두 saturation되고 있는데 이는 1000°C에서 MoSi₂가 완전히 결정화 된다는 앞의 X-ray 및 SEM 결과와 일치하고 있다. 또한 1200°C일때 면저항값이 약간 감소하고 있는데, 1200°C의 SEM 단면사진에서 알 수 있듯이 MoSi₂의 결정립 성장에 기인한 것으로 생각된다.

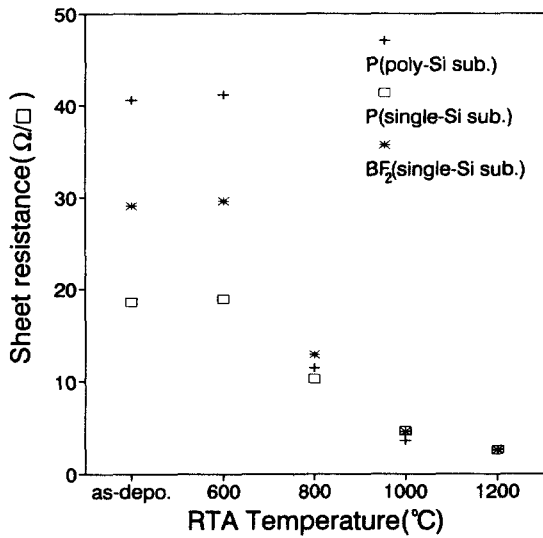


Fig. 7. Sheet Resistance of Mo-silicide as a function of RTA temperature where 5×10^{15} ions/cm² of dopants are implanted into both single-Si and poly-Si

면저항값과 형성된 MoSi₂의 두께로부터 1000°C일때 비저항값을 구해 보면 단결정 실

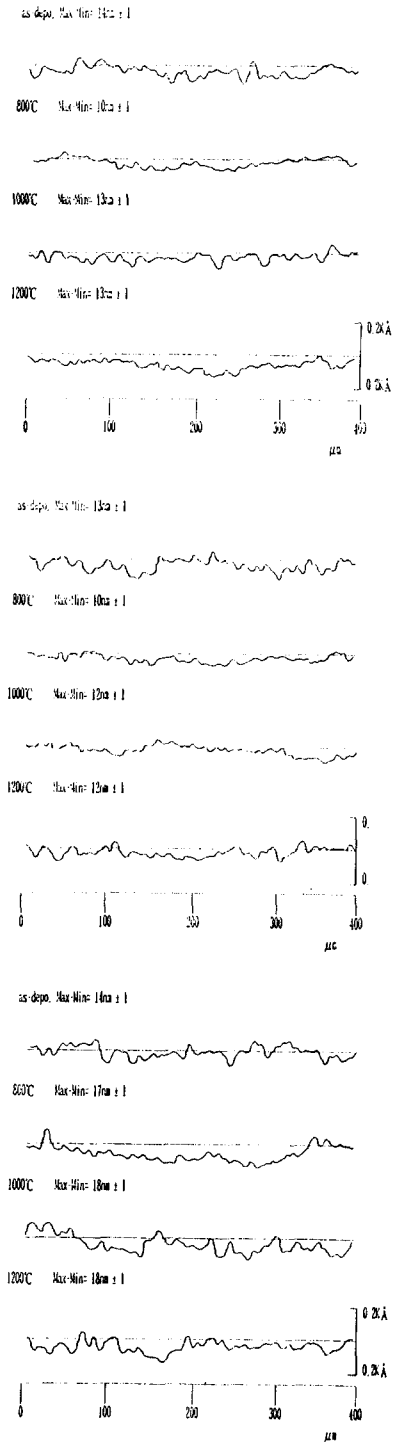


Fig. 8. Surface roughness of Mo-silicide as a function of RTA temperature

- (a) P are implanted into single-Si
- (b) BF₂ are implanted into single-Si
- (c) P are implanted into poly-Si

리콘에 P와 BF₂ 불순물을 주입한 경우 각각 92.6, 92.2 $\mu\Omega$ -cm이고 다결정 실리콘에 P 불순물을 주입한 경우에는 70.6 $\mu\Omega$ -cm 정도였다. 이런 기판 종류에 따른 비저항값의 차이는 SEM 관찰에서와 같이 1000°C일때 다결정 실리콘 기판 위에서 형성된 Mo-silicide의 결정입도가 훨씬 크기 때문이라고 추정된다.

4. Mo-silicide의 표면거칠기

그림 8의 (a)와 (b)는 P, BF₂ 불순물을 각각 단결정 실리콘 기판 위에, (c)는 P 불순물을 다결정 실리콘 기판 위에 이온 주입한 후, RTA 온도에 따라 형성된 Mo-silicide의 표면거칠기(surface roughness)를 나타낸 것이다. 단결정 실리콘에 P와 BF₂을 주입한 경우, Mo-silicide의 표면거칠기값은 10-14nm 정도이고 다결정 실리콘에 P 불순물을 이온주입한 경우는 13-18nm 정도로 매우 우수한 값을 나타내고 있다. 이런 양상은 불순물을 주입하지 않은 경우⁽⁸⁾와 유사한데 이는 이온 주입된 불순물들이 MoSi₂ 형성에 영향을 미치지 못했기 때문이라 생각한다.

IV. 결 론

1. composite target으로 MoSi₂를 형성시킨 경우, 기판과 불순물 종류에 관계없이 RTA 온도가 800°C일때 MoSi₂가 형성되기 시작하여 1000°C일때 완전히 tetragonal 구조인 MoSi₂로 결정화가 일어난다.

2. 단결정 실리콘과 다결정 실리콘 위에 이온 주입된 P 불순물은 1000°C까지 Mo-silicide층으로의 out-diffusion 현상은 거의 볼 수 없고 단결정 실리콘의 BF₂ 불순물 경우에도 1000°C까지 out-diffusion 정도가 적었다.

3. Mo-silicide의 1000°C일때 비저항값은 단결정 실리콘에 P와 BF₂을 주입한 경우 각각 92.6, 92.2 $\mu\Omega$ -cm이고 다결정 실리콘에 P를 주입한 경우에는 70.6 $\mu\Omega$ -cm 정도였다.

4. 단결정 실리콘에 P와 BF₂을 이온 주입한 경우, Mo-silicide의 표면거칠기값은 10-14nm 정도이며 다결정 실리콘에 P를 주입한 경우는 13-18nm 정도로 매우 우수한 값을 나타내었다.

References

1. A. K. Sinha, J. Vac. Sci. Technol., **19** (1981), p. 778
2. H. J. Geipel and C. W. Koburger, Proc. (1981) Symp. on VLSI Technology, IEEE, New York, (1981), p. 78
3. Yishihiro Haysashi and Nobuhiro Endo, NEC技報 vol. 44, no. 11, 1991
4. U. Smith, H. Norstrom and U. Wennstrom, J. Vac. Sci. Technol. **B8** (3), May/June (1990), p. 499
5. Robert Chow and Dennis Nichols, Thin Solid Films, **118** (1984), p. 139
6. Eiji Nagasawa, Hidekazu Okabayshi and Yasuo Iida
Japanese Journal of Applied Physics, **26** (3), 434 (1987)
7. O. B. Loopstra, W. G. Sloof and Th. H. de Keijser, J. Appl. Phys. **63** (10), 15 May (1988), p. 4960
8. 조한수, 조현춘, 최진석, 백수현, 전자공학회 논문지 28A권, 제1호(1991), p. 85
9. H. R. Huff et al, J. Electrochem. Soc., **129** (3), 644 (1982)
10. Andrew S. Grove, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SEMICONDUCTOR DEVICES, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. (1967), p. 70