

Ti-silicide 박막 형성시 규소 기판에 이온 주입된 붕소 거동에 대한 SIMS 분석

황유상[†] · 백수현 · 조현춘* · 마재평** · 최진석 · 강성건
한양대학교 재료공학과, 산업기술정보원 전자전기실*, 호남대학교 전자공학과**
(1992. 4. 2 접수)

SIMS analysis of the behavior of boron implanted into single silicon during the Ti-silicide formation

Hwang Yoo Sang[†] · Paek Su Hyon, Cho Hyun Choon*, Mah Jae Pyung**, Choi Jin Seog, Kang Sung Gun
Dept. of Material Eng. Hanyang Univ. 133-791, Seoul, Korea
*Dept. of Electronics and Electrical, KINITI 130-742, Seoul
**Dept. of Electronic Eng. Honam College 502-260, Kwangju
(Received Apr. 2, 1992)

요 약. BF₂를 50keV, 90keV로 에너지를 달리하여 주입한 실리콘 기판에 타이타늄을 sputter하여 Ti-silicide를 형성한 시편과 composite target을 사용하여 Ti-silicide를 형성한 시편을 준비하였다. Ti-silicide 형성시 boron의 거동을 SIMS(secondary ion mass spectrometry)로 분석하였다. Metal-Ti target을 사용한 경우 Ti-silicide 형성시 불순물들이 재분포하였으며 이온 주입 에너지가 작은 경우 심한 out-diffusion이 발생하였다. 한편 Composite target을 사용한 경우 거의 재분포가 발생하지 않고 안정된 boron의 분포를 보였다.

ABSTRACT. Ti-silicide was formed by using metal-Ti target and composite target on the silicon substrate that BF₂ were introduced into. Implant energies of BF₂ were 50keV and 90keV. The behavior of boron was investigated by SIMS. The redistribution of boron occurred during the formation of Ti-silicide by metal-Ti target and the sample implanted at the energy of 50keV showed severe out-diffusion. In the case that Ti-silicide was formed by composite target, there was little redistribution of boron.

Key Wored : Titanium silicide, SIMS, silicon substrate

1. 서 론

반도체 회로의 집적도 증가는 집적회로 공정에 많은 문제를 불러 일으켰다. 그 중에서 bit line 과 word line 의 저항 증가에 따른 RC delay time의 증가¹, cell 면적 감소에 기인한 capacitor 용량 확보², channel length

의 감소에 기인한 shallow 접합에의 요구³ 등이 Giga DRAM을 향한 선결 과제라 할 수 있다. 이러한 요구에 부응하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 배선 공정에 있어서 현재 사용되는 poly-Si, W-silicide를 대체하기 위한 물질로 낮은 저항값을 갖는 물질인 Ti-silicide와 Co-silicide 등에 관심이 집중되고 있다^{4, 5}. 그러나

이러한 silicide는 junction과의 contact이 이루어지므로 silicide의 형성 공정에서 shallow junction 형성을 위하여 주입된 dopant들의 재현성 없는 거동으로 인하여 device의 신뢰성에 큰 영향을 주고 있다⁶. 따라서 silicide를 배선 재료로 사용하기 위해서는 silicide의 형성 시 기판 실리콘에 주입된 불순물의 거동에 대한 분석과 그 원인에 대한 정확한 해석이 있어야 한다.

본 연구에서는 이를 위하여 가장 낮은 비저항을 갖는 Ti-silicide에 BF_2 가 주입된 경우에 대하여 안정한 Ti-silicide가 형성되는 조건에서 SIMS 분석을 통하여 기판 실리콘에 주입된 불순물의 거동을 조사하였다. 특히 불순물의 재분포의 원인을 분석해 보기 위하여 불순물의 주입 에너지를 달리한 경우와 composite target을 사용하여 기판의 반응이 일어나지 않은 경우에 대한 boron의 분포를 고찰하였다.

2. 실험 방법

직경 125mm 비저항 5-25 $\Omega\text{-cm}$ 인 p-type (100) 실리콘 웨이퍼를 황산과 불산용액으로 표면을 세척한 후 이온주입공정으로 BF_2 를 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 주입하였다. 이온 주입 에너지는 50keV와 90keV로 구분하였다. 이온 주입 공정 후 발생하는 표면손상을 제거하고 불순물을 활성화시키기 위하여 900°C, 30분간 N_2 분위기에서 Furnace Annealing하였다. 먼저 metal-Ti target을 사용한 reactive 방식으로 Ti-silicide를 형성하기 위하여 도핑공정 후 표면에 형성되는 자연산화막층을 100:1 HF에 120sec 동안 dipping하여 제거한 후, 그 위에 Ti 500Å을 sputter로 deposition 하였다. 그리고 composite target을 사용한 Ti-silicide의 형성을 위하여 앞에서 준비한 single-Si에 TiSi_2 의 composite target으로 sputtering하여 1500Å 정도의 TiSi_3 를 deposition 하였다. Ti-silicide의 형성을 위한 RTA(Rapid Thermal Annealing) 처리는 800°C에서 20초간 실시하고 반응하지 않고 남은 Ti은 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{DI water} = 1 : 2 : 5$ 용액으로 선택 에칭하였다.

이와 같이 준비된 Ti-silicide 시편에서 four-point probe로 각 웨이퍼의 중앙과 상하 좌우의 5 point를 측정하여 평균치를 취한 면저항값과 X-ray 회절 peak의 분석으로 아정한 C54 TiSi_2 를 확인하였다. SIMS 분석을 하여 dopant의 거동을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

Ti-silicide를 형성하기 전에 불순물의 분포를 보기 위하여 BF_2 50keV로 주입한 후 900°C에서 30분간 furnace annealing한 시편의 SIMS 분포를 Fig. 1에 나타내었다. SIMS 분석은 이온을 이용하여 기판을 sputtering 하면서 sputter되어 나오는 secondary ion의 수를 count 하여 박막의 깊이에 따른 각 성분의 양을 알 수 있다. Secondary ion의 질량으로 분석하기 때문에 다른 방법으로 측정하기 어려운 원자번호 11번 이하의 원자도 측정 가능하여 Fig. 1과 같이 원자번호 6번의 boron에 대한 측정이 가능하다. 또한 이론적으로 1 ppb 단위까지 측정 가능하며 실질적으로도 10^6 이상의 resolution을 가지므로 $5 \times 10^{22} \text{atom/cm}^2$ 의 실리콘에 $10^{16} \sim 10^{20} \text{atom/cm}^2$ 정도 주입된 boron의 분포를 매우 정확하게 보여 준다.⁷ 이 실험의 경우 O^- 이온을 사용하여 전자 친화력이 작은 boron의 yield를 크게 해주었다.⁷

Ti-silicide 형성의 영향을 보기 위하여 이 시편에 타 이타늄을 증착한 후 800°C에서 RTA 처리한 시편에 대한 SIMS 분석 결과인 Fig. 2와 비교해 보면 Ti-silicide

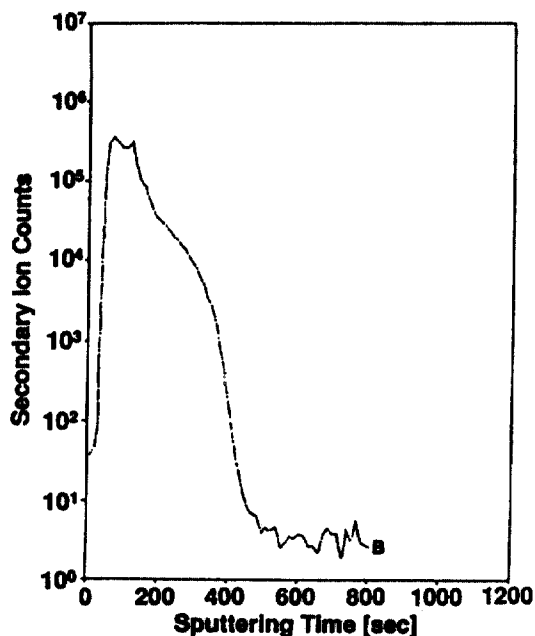


Fig. 1. SIMS profile of the sample that BF_2 was implanted at the energy of 50keV and annealed at 900°C for 30min.

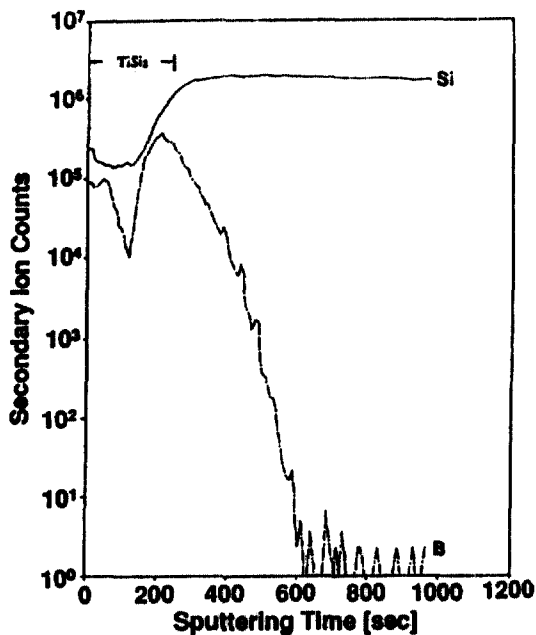


Fig. 2. SIMS profile of the sample that BF_2 was implanted at the energy of 50keV and Ti-silicide was formed by metal-Ti target.

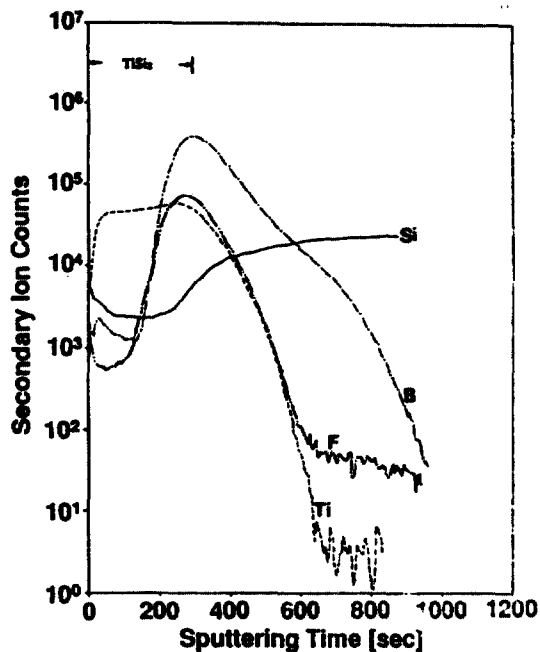


Fig. 3. SIMS profile of the sample that BF_2 was implanted at the energy of 90keV and Ti-silicide was formed by metal-Ti target.

를 형성시킨 경우 대부분의 불순물들이 재분포하여 Ti-silicide의 표면과 Ti-silicide와 실리콘의 계면에 peak를 나타내고 있다. 이러한 boron의 분포는 Ti-silicide 내에 boron의 낮은 고용도로 인하여 Ti-silicide 내에서 불안정하며 주로 결정입계를 따른 확산에 기인한 결과로 볼수 있다.^{8,9} 이 경우 타이타늄을 500 Å 증착 하였으므로 Ti-silicide 형성시 약 1000 Å 정도의 실리콘 층이 반응에 참여한다. 50keV의 주입 에너지의 경우 furnace annealing 후 대부분의 boron이 약 1000 Å 이내에 분포하므로, Ti-silicide의 형성을 위한 실리콘의 확산시 boron도 타이타늄층으로 확산하여 재분포한다고 보여진다. 이와 같이 실리콘에 boron이 거의 남아 있지 않은 경우 contact 저항을 증가시키는 원인이 되므로¹⁰ 이를 방지하기 위한 방법으로 이온주입 에너지를 크게 하여 반응에 참여하는 실리콘에 포함되는 불순물의 양을 적게 하는 것과 composite target을 사용하여 Ti-silicide를 형성하여 기판 실리콘의 반응을 발생하지 않게 하는 두 가지를 실험해 보았다. 먼저 BF_2 의 주입 에너지를 90keV로 한 후에 Ti-silicide를 형성한 경우의

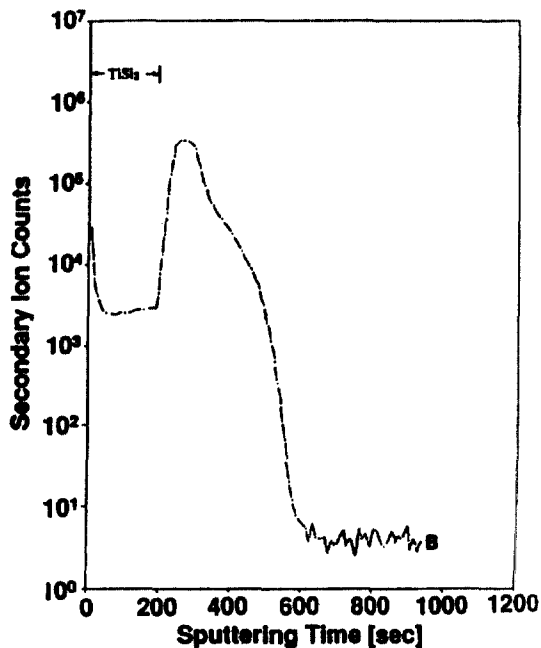


Fig. 4. SIMS profile of the sample that BF_2 was implanted into at the energy of 50keV and that Ti-silicide was formed by composite target.

boron의 SIMS 분포를 나타낸 Fig. 3을 보면 대부분의 boron이 Ti-silicide와 실리콘의 계면에 pile-up되어 있어 실리콘 표면에도 상당량의 boron이 남아 있음을 볼 수 있었다. BF₂를 50keV로 주입한 후 composite target을 사용하여 Ti-silicide를 형성한 경우의 SIMS 분포인 Fig. 4를 보면 Ti-silicide의 형성반응을 하지 않은 경우인 Fig. 1과 같이 대부분의 boron들이 실리콘 내에 주입된 형태대로 분포하고 있으며 거의 재분포하지 않은 것으로 보인다.

이와 같이 metal-Ti target을 사용한 경우 90keV의 에너지로 boron을 주입하여 반응 실리콘 내의 불순물의 양을 줄인 경우에도 50keV로 주입한 경우처럼 심하지는 않으나 불순물들이 재분포하였음을 볼 수 있다. 그러나 composite target을 사용한 경우 거의 재분포가 일어나지 않은 안정한 분포를 보였다. 이는 metal-Ti target을 사용하여 기판 실리콘을 반응시키는 경우 초기에 실리콘의 타이타늄으로의 확산에 기인하여 계면 근방에 다량의 vacancy들이 발생하여 실리콘들이 Ti-silicide 형성을 위하여 계속적으로 공급되는 과정에서 boron들도 이들 vacancy의 도움으로 빠른 재분포를 할 수 있었던 것으로 사료된다. 이러한 관점에서 composite target을 사용한 경우 기판 실리콘의 반응을 요구하지 않기 때문에 다량의 vacancy층이 발생하지 않게 된다. 따라서 boron들의 확산이 단결정 실리콘 내에서 확산 계수인 10^{-18} cm²/sec 정도의 확산만이 가능하므로 거의 재분포가 발생하지 않은 것으로 보인다.

이와 같이 composite target을 사용한 Ti-silicide의 형성법은 안정된 junction을 유지하면서 16u Ω -cm 정도의 낮은 비저항의 특징을 살려 64M DRAM급 이상에서 배선 재료로의 적용 가능성을 높일 수 있다고 생각된다.

4. 결 론

BF₂를 50keV로 주입하고 metal-Ti target을 사용한 경우 boron들이 Ti-silicide 형성시 기판 실리콘의 반응에 기인하여 발생한 다량의 vacancy에 의해 빠른 확산으로 재분포하여 실리콘 표면에 거의 남아 있지 않았다. 90keV로 주입에너지를 크게 한 경우 재분포는 발생하였으나 실리콘 표면에 상당량의 boron이 남아 있었다. Composite target을 사용하여 기판 실리콘의 반응을 요구하지 않는 경우 Ti-silicide 형성시 재분포가 발생하지 않고 RTA 처리를 하지 않은 경우와 같이 안정된 분포를 나타내었다.

Reference

1. T. Yachi, IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL-5, 7217(1984).
2. AL. F. Tasch, JR. and Laureen. Parker, *Proceeding of The IEEE*, **77(3)**, 374(1989).
3. T. Yoshida, etc, *J. Electrochem. Soc.*, **135(2)**, 481(1988)
4. V. Probst, H. Schaber, A. Mitwalsky, and H. Kabze, *J. Appl. Phys.*, **70(2)**, 708(1991).
5. V. Probst, H. Schaber, A. Mitwalsky, and H. Kabze, *J. Appl. Phys.*, **70(2)**, 693(1991).
6. C. M. Osburn, Q. F. Wang and M. Kellam, *Applied Surface Science*, **53**, 291(1991).
7. O. Van Der Biest, "Analysis of High Temperature Materials", Applied Science Publishers, 1983.
8. P. Gas, V. Deline, F. M. D Heurle, A. Michel and G. Scitta, *J. Appl. Phys.*, **60(5)**, 1634(1986).
9. F. La Via, V. Priritera and E. Rimini, *applied Surface Science*, **53**, 377(1991).
10. Y. H. Ku, S. K. Lee and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1684(1989).
11. S. M. SZE, "VLSI Technology" McGraw-Hill Book Company, 1988.