

급속열처리시 Ta-silicide 박막 형성에 미치는 불순물 인의 영향 (The effect of Phosphorus on the Formation of Ta-silicide film by RTA)

김동준, 강대술, 강성균*, 김현도**, 박형호***, 박종완
한양대학교 금속공학과, *한양대학교 재료공학과, **현대 전자(주), ***전자통신 연구소

Dong-Joon Kim, Dae-Sool Kang, Sung-Goon Kang*,
Heon-Do Kim**, Hyung-Ho Park***, and Jong-Wan Park
Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791
*Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791
**Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.
***Electronics and Telecommunications Research Institute

초 록 Polycide 구조로서의 Ta-silicide 박막을 제작하고 polysilicon 기판에 주입된 불순물 양의 변화가 Ta-silicide 형성에 미치는 영향을 조사하였다. RTA처리시 Ta-silicide 상은 불순물 양의 증가($1 \times 10^{13} \rightarrow 5 \times 10^{15}$ ions/cm²)에 관계없이 800°C에서 형성되기 시작하며 1000°C 이후 안정한 silicide 박막을 형성하였다. 그러나 XRD 분석결과 불순물 양이 증가할수록 Ta-silicide상의 intensity는 감소하는 경향을 나타내었고 또 SEM(cross sectional view)분석결과 silicide 형성초기온도인 800°C에서는 불순물 양이 많은 시편에서 silicidation이 활발히 진척되지 못하였음을 관찰할 수 있었다. 이후 열처리 온도가 증가하면서 이러한 차이는 적어져 1000°C에서는 불순물의 증가에 따른 영향이 미세해짐을 알 수 있었다. 따라서 주입된 불순물 양의 증가($1 \times 10^{13} \rightarrow 5 \times 10^{15}$ ions/cm²)는 Ta-silicide형성시 고온에서는 큰 영향을 미치지 못하나 silicide 형성초기온도에서 silicidation을 감소시키는 것으로 생각된다.

Abstract Ta-silicide films in polycide structure were prepared by rapid thermal annealing of sputtered Ta film on poly-Si and doped poly-Si. Effects of phosphorus on Ta-silicide formation were investigated. Independent of the ion dose ($1 \times 10^{13} \rightarrow 5 \times 10^{15}$ ions/cm²), Ta-silicide phases were formed at 800°C and stabilized above 1000°C. From the result of XRD at 800°C and 900°C, however, it was indicated that the more the doping concentration the weaker the intensity of Ta-silicide phases. Furthermore, the observation of SEM revealed that the increase of the doping concentration retarded silicidation. As the temperature increased, the dopant effect was weakened gradually and almost disappeared at 1000°C. Therefore the variation of the ion dose from 1×10^{13} to 5×10^{15} did not greatly affect the formation of Ta-silicide at high temperatures but retarded slightly the silicidation at low temperatures.

I. 서 론

최근 반도체분야에 초집적화 초고속화시대가 도래함에 따라 반도체 chip당 소자수는 비약적으로 증가하게 되었다. 이러한 반도체 소자의 비약적인 발전은 정밀한 lithography나 etching과 같은 미세가공기술 개발등을 통해서 이루어져왔으나 소자의 선폭이 submicron으로 미세화됨에 따라 RC time delay에 원인

이 되는 면저항값을 증가시켜 소자 성능을 저하시키는 결과를 초래하였다.^{1~3)} 따라서 반도체의 집적도를 높이기 위해서 열적안정성과 낮은 저항값을 갖는 배선재료의 개발이 필요하게 되었으며 이에 따라 금속 silicide에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.⁴⁾ 일반적으로 silicide는 polycide나 salicide구조에서 볼 수 있는 바와 같이 낮은 비저항값을 갖게 하기위해서 또 shallow junction을 얻기위하여 불순물

이 주입된 Si기판위에 금속박막을 증착한 후 후속열처리를 통해 형성시키게 된다. 그러나 silicidation 공정시 주입된 불순물들이 확산이동하여 silicide의 형성과정, 저항, 부식 특성 및 밀착성등의 변화에 영향을 미친다고 보고되어 있으며 이러한 영향은 불순물의 농도에 큰 영향을 받게된다.^{5~12)} 따라서 본 실험에서는 열적, 화학적으로 안정성이 뛰어난 Ta-silicide를 선택하여 하부 polysilicon 기판에 주입된 불순물양과 silicidation 온도 변화에 따른 Ta-silicide 형성에 미치는 영향과 그 특성을 조사하였다.

II. 실험방법

1. 시편제작

비저항이 5~10 Ω cm인 p-type(100) Si wafer를 dilute HF(H₂O : HF=10 : 1) 용액에 30초간 담구어 자연산화막(native oxide)을 제거하였다. 또한 polycide 구조를 형성시키기 위해 열산화(thermal oxidation) 법으로 1000Å의 SiO₂ 박막을 성장시킨후, LPCVD 방법에 의해서 2500Å의 polysilicon 박막을 증착하였다. 이후 Varian사의 3290DC magnetron sputter를 이용하여 1000Å의 Ta 박막(Ta target 순도 : 99.99%)을 증착하여 시편을 제작하였다. 또 silicidation 반응시 주입된 불순물이 미치는 영향을 알아보기위하여 LPCVD로 증착된 poly-Si 내에 40keV의 가속전압으로 인(phosphorus)을 1 \times 10¹³ions/cm², 5 \times 10¹³ions/cm², 1 \times 10¹⁵ions/cm², 5 \times 10¹⁵ions/cm²의 양으로 주입하고 damage 제거와 불순물의 활성화를 위하여 N₂ 분위기에서 950°C로 30분 동안 열처리하였다. 또한 이온주입시 생성된 산화막을 제거하기 위하여 BOE 100 : 1용액으로 처리한 후에 Ta박막을 증착하였다. 이와 같이 준비된 시편을 Ta-Si간의 silicidation 반응을 위해 600°C~1000°C의 온도범위에서 100°C 간격으로 30초간 RTA처리하였다.

2. 측정

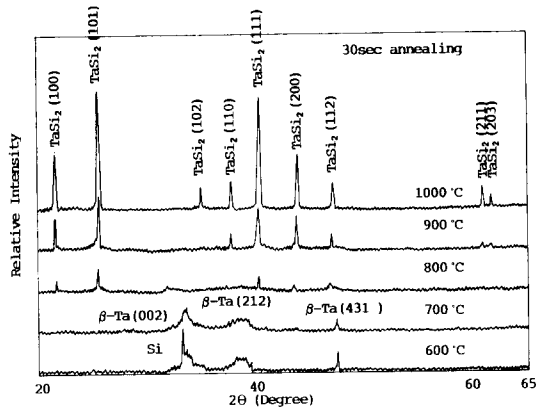
각각의 RTA조건에 따른 시편의 면저항값은 4-point probe로써 측정하였으며 시편당 9부분을 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 7부분의 평균값을 취하였다. silicidation에 따

른 상변화는 X-ray diffractometer(target : Cu K α , 가속전압 35kV, 전류 30mA)를 이용하여 관찰하였고 박막의 두께변화는 SEM(cross sectional view, \times 100,000)으로 측정하였으며 depth profile은 Auger Electron Spectroscopy를 이용하여 관찰하였다. 또한 생성된 박막의 조성을 알아보기위해 RBS분석을 행하였다.

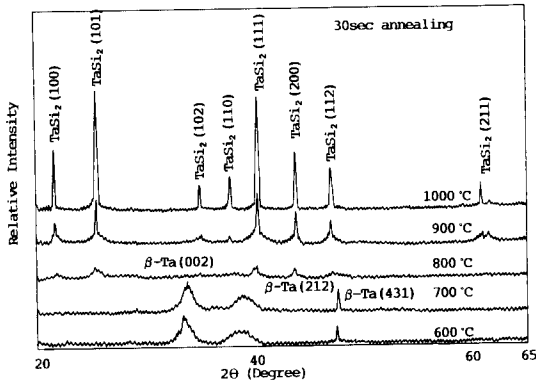
III. 실험결과 및 고찰

금속열처리시 Ta과 Si의 확산반응에 따른 상의 변화와 silicide형성과정을 알아보기 위하여 600°C부터 1000°C까지의 온도범위에서 100°C간격으로 30초간 열처리하고 X-ray diffraction pattern을 측정하여 그림 1에 나타내었다. 그림1의 (a)는 불순물이 주입되지 않은 시편의 XRD결과를 나타낸 것으로서 700°C이하 온도영역에서는 β -Ta과 Si의 peak가 주류를 이루고 그 이외의 peak는 보이지 않는 것으로 보아 이 온도범위에서는 Ta과 Si간의 반응은 일어나지 않았음을 알 수 있다. 그러나 열처리온도가 800°C에 이르면 β -Ta peak가 사라지고 TaSi₂의 (101), (111), (100) peak가 생성되기 시작하는데 이는 증착된 metallic Ta이 더이상 β -Ta으로 존재하지 못하고 poly-Si기판으로부터 확산되어 오는 Si과 결합하여 silicide로 상변화하기때문인 것으로 생각된다. 이러한 변화는 열처리온도가 증가하면서 더욱 두드러져 1000°C이후 안정한 hexagonal의 구조를 갖는 안정한 Ta-silicide가 형성됨을 알 수 있었다. 그림 (b)와 (c)는 ion dose가 각각 1 \times 10¹³, 5 \times 10¹⁵ions/cm²으로 주입된 시편의 XRD pattern을 나타낸 것으로서 불순물이 주입되지 않은 경우와 거의 유사한 경향을 나타내고 있다. 그러나 800°C, 900°C에서 열처리 한 경우, 생성된 Ta-silicide상의 peak에 상대적인 intensity의 변화가 발생한 것을 알 수 있다. 즉 그림2에서와 같이, 주류를 이루는 Ta-silicide(101), (111)면의 불순물 양에 따른 intensity 변화를 살펴보면 두면 모두 불순물 양이 증가함에 따라 intensity가 감소함을 알 수 있는데 이는 불순물의 증가가 silicide형성을 다소 억제한다는 것을 예측할 수 있게 한다.

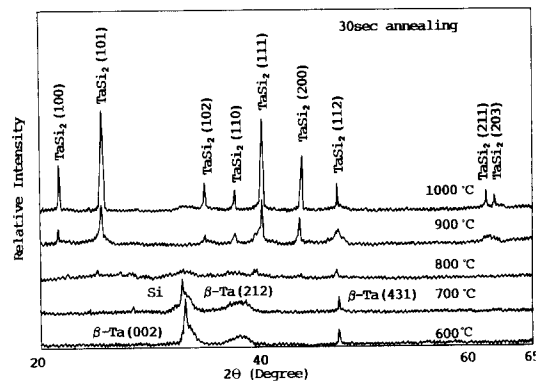
Ta과 Si의 상호반응에 의한 Ta-silicide 형성시 박막의 전기적 특성 변화를 알아보기 위



(a)



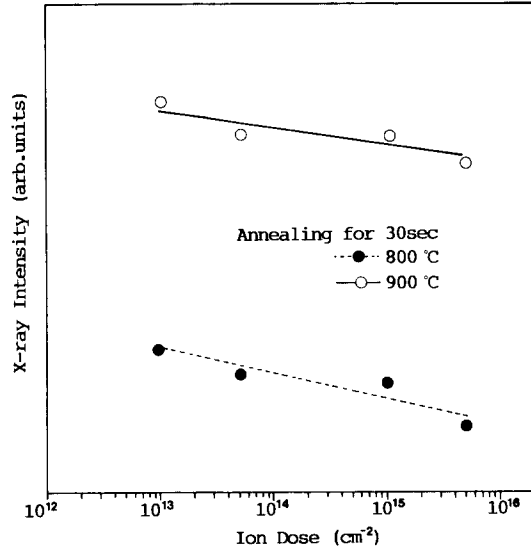
(b)



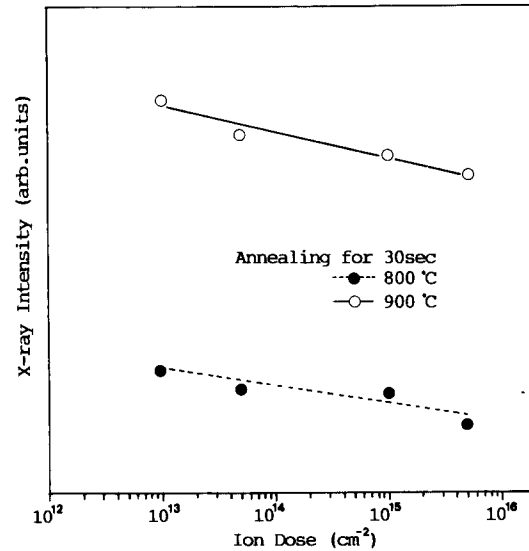
(c)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the tantalum silicide films with different ion dose after annealing at various temperatures (a) undoped (b) 1×10^{13} ions/cm² (c) 5×10^{15} ions/cm²

해 열처리 온도와 불순물 양의 변화에 따른 면 저항값을 측정하여 그림 3에 나타내었다.



(a) TaSi₂ (101) plane



(b) TaSi₂ (111) plane

Fig. 2. TaSi₂ X-ray intensity as a function of ion dose for (a) (101) plane and (b) (111) plane

Silicide가 거의 형성되지 않는 700°C 이하의 온도에서는 주입된 불순물 양이 많은것이 적은것에 비해 저항값이 낮게 나타나는데 이는 하부 poly-Si기판에 이온 주입양이 많을수록 저항값이 낮아지는 것에 기인한다고 생각된다.¹³⁾ 그러나 열처리온도가 silicide가 형성되는 800°C에 이르면 주입된 불순물 양이 많을수록 저항값이 증가됨을 관찰할 수 있다. 이는 Ta-

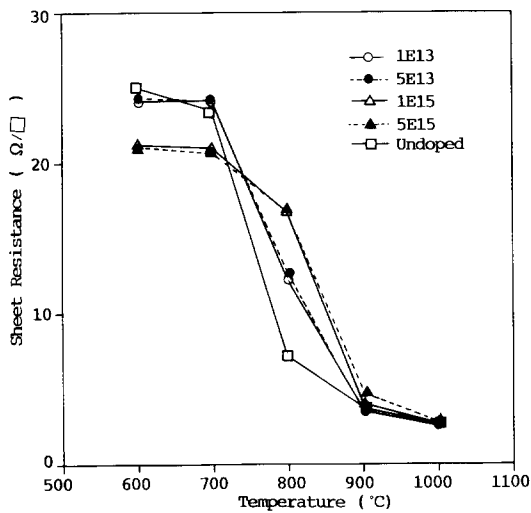


Fig. 3. Sheet resistance of the tantalum silicide films of different ion dose as a function of annealing temperature

silicide가 형성될때 silicon이 Ta층으로 확산하여 반응하는데 있어서 주입된 P가 Si확산에 방해요소로 작용하여 Ta-silicide형성을 억제하기 때문이라 생각된다. 이후 열처리온도에서 불순물량의 증가는 900°C에서 면저항값을 다소 증가시켰을 뿐 1000°C에서는 거의 영향을 미치지 못하였다. 이러한 현상은 열처리온도가 900°C에 이르렀을때 silicon의 확산이 보다 용이하게 되므로 P의 Si에 대한 확산 억제효과가 점차 사라지게 되고 1000°C의 온도에서는 영향을 거의 미치지 못했기 때문으로 생각된다.

그림 4는 불순물 양의 변화가 Si확산에 미치는 영향을 알아보기 위해 시편을 900°C 30초간 열처리하여 AES분석한 것을 나타낸 것이다. 이온주입 되지 않은 시편과 1×10^{13} , 5×10^{15} ions/cm² 양으로 이온주입된 시편 모두 Ta-silicide층을 형성하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 불순물 양이 적을수록 Ta-silicide 층이 넓게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이는 불순물 양이 적은 시편에서 Si확산이 더 용이함을 나타낸 것으로서 dopant가 Si확산을 억제한다는 앞의 결과와 일치하고 있다.

이러한 불순물에 따른 생성된 Ta-silicide의 두께 변화를 알아보기 위해 시편을 SEM (cross sectional view)으로 관찰하고 이를 사

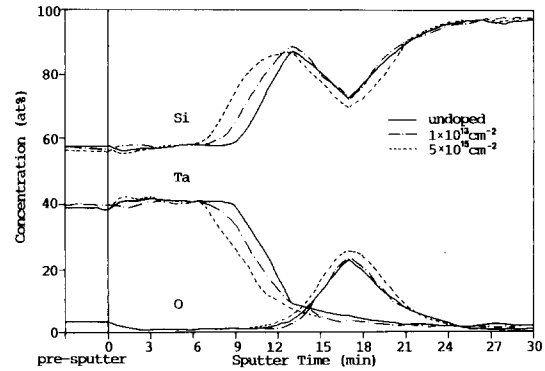


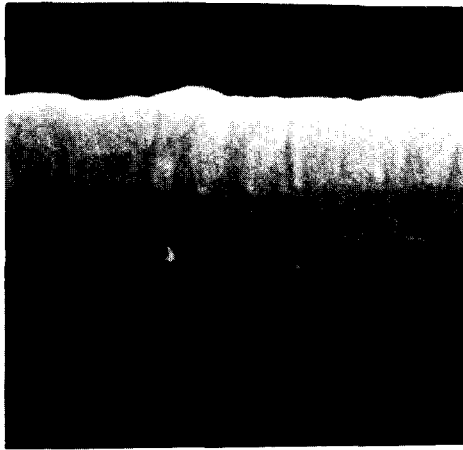
Fig. 4. AES depth profile of the silicide films with different ion doses after annealing at 900°C for 30sec

진1에 나타내었다. 1×10^{13} ions/cm²의 양으로 이온주입된 시편의 경우 800°C에서 Si의 확산으로 columnar structure 형태의 Ta-silicide가 Ta과 Si의 계면에서 생성되고 있음을 알 수 있고 이러한 Ta-silicide층의 성장은 900°C, 1000°C로 열처리함에 따라 더욱 발달되는 것을 볼 수 있었다. 그러나 이온주입량이 5×10^{15} ions/cm²인 시편의 경우 800°C에서 Ta-silicide의 생성이 1×10^{13} ions/cm²의 시편보다 상대적으로 적게 이루어졌고 열처리 온도가 증가함에 따라 그 차이는 점차 감소된다는 것을 알 수 있었다. 따라서 앞의 면저항값의 결과에서 볼 수 있었던 800°C에서 불순물량의 증가에 따른 저항값의 증가는 형성된 Ta-silicide의 두께 차이에서 비롯된 것임을 알 수 있었다. 또한 온도증가에 따라 형성된 Ta-silicide 두께 차이가 줄어드는 것으로 보아 열처리 온도의 증가가 불순물의 확산억제효과를 감소시킨다는 앞의 결과와 일치하고 있다.

그림5는 주입된 불순물이 tantalum silicide의 조성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 불순물 양이 5×10^{15} ions/cm²으로 주입된 시편을 RBS로 분석하여 나타낸 것이다. as-deposited 상태의 조성을 분석한 결과 표면에서는 tantalum과 약간의 산소가 나타나는데 이는 대기중에서 반응한 산소로 여겨진다. 그러나 박막내부에서는 Ta/poly-Si/SiO₂/Sub-Si의 계면이 잘 유지되고 있음이 관찰되었다. 1000°C로 열처리한 RBS spectrum을 보면 tantalum peak가 보다 넓어지고 기존의 poly-si를 나타

1×10^{13} ions/cm²

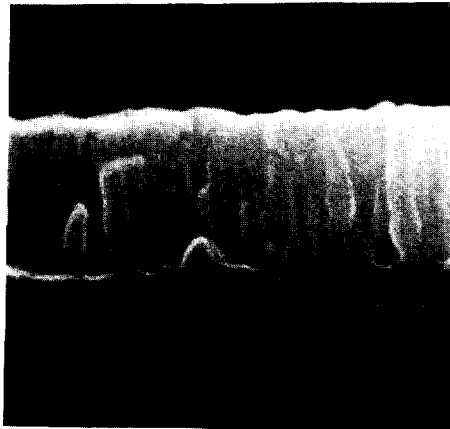
5×10^{15} ions/cm²



(a) 800°C



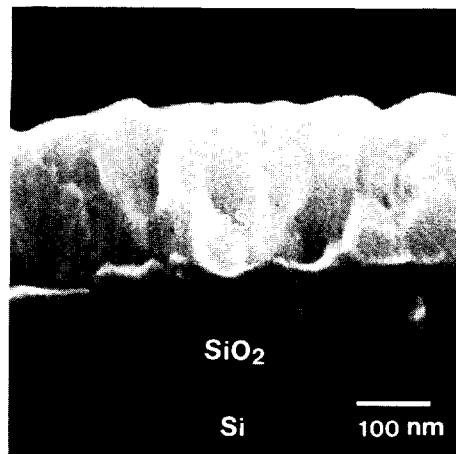
(a) 800°C



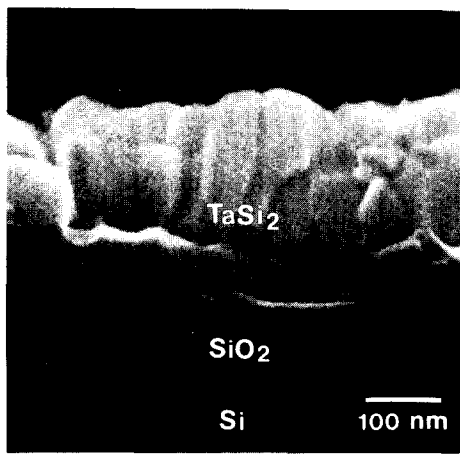
(b) 900°C



(b) 900°C



(c) 1000°C



(c) 1000°C

Photo. 1. Cross sectional SEM micrographs of the tantalum silicide films with different ion doses after annealing at various temperatures.

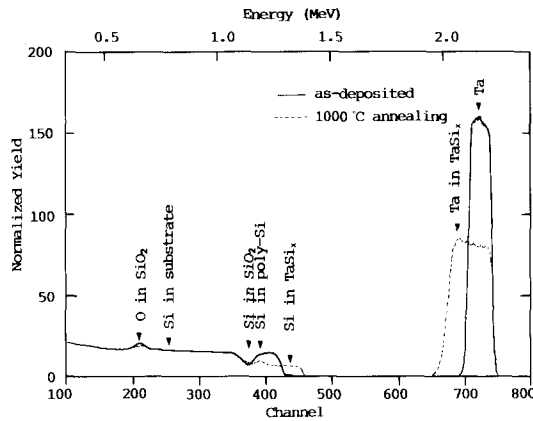


Fig. 5. RBS spectra of the silicide with ion dose of 5×10^{15} ions/cm² before and after annealing at 1000 °C

내는 peak는 대부분이 사라져서 새로운 Si peak가 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 tantalum silicide의 생성을 나타내며 이때 형성된 박막의 조성은 Ta : Si가 1 : 2.05의 비를 갖는 tantalum silicide층이 얻어졌음을 알 수 있다.

따라서 불순물은 tantalum silicide 형성시 silicide 조성에는 영향을 미치지 못하며 단지 저온으로 (silicide 형성 초기온도) 열처리시 silicidation을 다소 억제시킨다고 사려된다.

IV. 결 론

1. 주입된 불순물양의 증가($1 \times 10^{13} \rightarrow 5 \times 10^{15}$ ions/cm²)는 RTA처리에 의한 Ta-silicide형성시 고온에서는 큰 영향을 미치지 못하나 silicide 형성초기온도인 800°C에서 silicidation을 다소 감소시켰고 이는 불순물의 Si확산억제효과에 기인한 것이라 생각된다.
2. Ta-silicide상의 형성은 불순물양의 변화($1 \times 10^{13} \rightarrow 5 \times 10^{15}$ ions/cm²)에 관계없이 800°C에서 형성되기 시작하며 1000°C이후 안정한 silicide박막을 형성하였다.
3. RBS측정 결과로부터 형성된 Ta-silicide 박

막은 Ta대Si의 비가 1 : 2.05의 조성을 갖는 안정한 TaSi₂상으로 발달되었음을 알 수 있었다.

V. 후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원 (KOSEF 901-0606-004-2)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

VI. 참고문헌

1. S.P. Murarka, D.B. Fraser, A.K. Shinha, and H.J. Levinstein, IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-27, 1409(1980)
2. Sze, VLSI Technology, McGraw Hill 376 (1983)
3. W. Hosse, J. Schulte, and J. Grau, IEEE Trans. Electron Devices, ED-34, 659 (1987)
4. S.P. Murarka, Silicides for VLSI applications, Academic press, New York, 1983
5. J.S. Maa, C.W. Magee, and J.J. O'Neill, J. Vac. Sci. Technol., B, 1(1983)
6. T.J. Hwang, S.H. Rogers, and B.Z. Li, J. Electron, Mater., 12, 667(1983)
7. R. Beyers, Don Coulman, and Paul Merchant, J. Appl. Phys., 61(11), 5110(1987)
8. V.L. Teal, S.P. Murarka, J. Appl. Phys., 61 (11), 5038(1987)
9. J. Pelleg and S.P. Murarka, J. Appl. Phys., 54(3), 1337(1983)
10. S. Luryi, and N. Lifshitz, J. Appl. Phys., 54 (10), 6058(1983)
11. V. Probst, H. Schaber, A. Mitwalsky, H. Kabza, and B. Hoffmah, J. Appl. Phys., 70 (2), 15, 693(1991)
12. H.K. Park, J. Sachitano, M.McPheraon, T. Yamaguchi, and G. Lehman, J. Vac. Sci. Technol., A 2(2), 264(1984)
13. Menachem Natan, and Steven C. Shatas, J. Vac. Sci. Technol., B(6), 1707(1985)