

<연구논문>

텅스텐 실리사이드 산화시 발생하는 이상산화 현상 억제에 미치는 이온 주입 효과

이재갑 · 노재성* · 이정용**

국민대학교 금속재료공학과

*금성일렉트론(주)

**한국과학기술원 전자재료공학과

(1994년 8월 1일 접수)

Effect of ion implantation on the suppression of abnormal oxide growth over WSi_2

Jaegab Lee, Jaesung Roh*, Jeongyong Lee**

Kookmin University, Dept of Metallurgical Engineering,

861-1, Joengneng-dong, Sungbuk-gu, Seoul, Korea

**Goldstar Electron Co., Ltd.*

50, Hyangjeong-dong, Chengiu-si, 360-480, Korea

***Korea Advanced Institute of Science and Technology, Dept. of Electronic Materials*

Engineering, 373-1, Kuseong-dong, Yuseong-gu, Taejeon, Korea

(Received August. 1, 1994)

요 약 - 다결정 실리콘 위에 저압 화학 증착법으로 비정질 WSi_x 를 증착시킨 후에 질소 분위기, 870°C 온도에서 2시간 동안 열처리를 실시하여 결정화를 이룩한 다음, 표면의 산화막을 희석된 불산용액으로 제거한 후 산화를 실시하면 이상산화막이 형성이 되었다. 이와 같은 이상 산화막 형성은 산화 공정전에 P 또는 As 이온 주입을 실시함으로써 억제되고 있었으며, P이온 주입 처리가 As 이온주입보다 이상산화막 발생 억제에 보다 효율적임이 확인되었다. P이온 주입 처리가 보다 효과적인 것은 산화시 산화막내에 형성되는 P_2O_5 가 산화막의 용융점을 크게 낮추어 양질의 산화막을 형성하는데 기여하는 것으로 여겨진다. 마지막으로 이온 주입 처리에 의하여 비정질화된 텅스텐 실리사이드 표면의 산화 기구에 대하여 제안하였다.

Abstract - Oxidation of the crystalline tungsten silicide caused the growth of the abnormal oxide over WSi_2 . High dose ion implantation into the silicide surface prior to oxidation was revealed to be effective to suppress the formation of abnormal oxide. Compared with using arsenic, the use of phosphorous ion implantation produced thinner oxide, which was probably due to the formation of P_2O_5 in the oxide layer during the oxidation. The presence of P_2O_5 in the oxide dramatically decreased the oxide melting temperature, thereby facilitating the growth of the uniform and high quality SiO_2 . Finally, the mechanism for the oxidation of the tungsten silicide surface, amorphized by using high dose ion implantation prior to oxidation, was proposed.

1. 서 론

고융점 재료인 refractory metal silicide는 높은

온도 및 산화성 분위기에 대한 안정성이 뛰어나 집적회로 제조에 적합한 장점을 가지고 있다. 또한 집적회로의 gate electrode, bitline 등으로 널리 이용

되고 있는 다결정 실리콘보다 현저히 낮은 전기전도도를 가지고 있어, 고속화가 더욱 중요시 되고 있는 고집적 회로에서 다결정 실리콘의 대체재료로 활발히 검토, 사용되고 있다.

Refractory metal silicide 중 WSi_2 는 다른 silicide에 비하여 전기전도도가 비교적 낮으면서 높은 온도에 대한 안정성이 뛰어나고 기존 공정에 대한 적합성이 우수한 특성을 가지고 있다. 또한 안정적인 화학증착 방법이 일찍 개발되어 step coverage가 양호하며, 불순물이 낮게 함유된 $WSix$ 를 대량으로 증착을 시킬 수 있어 집적회로에 polycide 구조로 gate electrode 또는 bit line 형성에 활발히 사용되고 있다[1]. 다결정 실리콘위에 실리사이드를 증착시켜 형성하는 polycide 구조 사용은 WSi_2 를 직접 산화막위에 형성시켰을 경우보다 gate electrode의 같은 두께에 대하여 전기저항은 높아지지만 기존 공정에 대한 적합성이 뛰어나다. 특히 산화분위기에서 양질의 SiO_2 막을 형성시킬 수 있어 계속적인 산화공정을 가능하게 하는 유리한 장점이 있다[2].

그러나 최근에 열처리에 의하여 결정화된 tungsten polycide를 희석된 불산으로 표면에 산화막을 제거한 후 산화 분위기에서 열처리를 실시하면, 양질의 SiO_2 막이 표면에 형성되는 대신 WO_3 와 SiO_2 로 구성된 이상산화막이 형성되는 것이 관찰되었다[3-5]. 이와 같이 결정질 텅스텐 실리사이드 위에서 치밀하지 못한 조직으로 구성된 이상산화막이 형성되는 것은 후공정 열처리에 의하여 결정화가 진행되면서 표면에 excess silicon이 제거되는데 기인하고 있다. 즉 표면의 excess silicon이 고갈된 상태에서 텅스텐 실리사이드를 산화 분위기에 노출시키면 실리사이드의 분해와 산화가 동시에 진행되어 텅스텐 산화물과 실리콘 산화물로 구성된 치밀하지 못한 이상산화막이 형성이 된다. 치밀하지 못한 이상산화막은 산소 확산을 제어하지 못하여 산화막과 실리사이드 계면에서 높은 산소 압력을 유지시켜 준다. 이 같은 높은 산소 압력은 실리사이드 분해를 촉진시키며 이상산화막의 계속적 성장을 일으키는 것이다. 또한 결정화에 의하여 형성된 입자 계면에서는 결정의 결합성 때문에 실리사이드 분해가 국부적으로 더욱 촉진되어 이상산화막 두께의 심한 불균일이 발생하고 있다. 이와 같은 이상산화막 형성은 실제 공정에 심각한 문제를 불러 일으키고 있다[5].

본 연구에서는 이와 같은 이상산화 발생을 억제하기 위하여 산화공정전에 이온주입을 실시하여 그 효과를 검토하였고, 이온 주입에 의하여 변화되는 산화기구에 대하여 조사를 실시하였다. 또한 실험에 사용된 두가지 이온, P 이온과 As 이온들이 이상산화막 형성 억제에 미치는 효과의 차이를 관찰하였고, 이 차이점에 대하여 산화막의 유동도 관점에서 설명을 시도하였다. 끝으로 contact 세정시 사용하는 화학세정을 이용하여 이상산화막 제거에 미치는 효과를 관찰하여 화학세정 방법 사용 가능성 여부와 함께 이상산화막 조직의 치밀성을 조사하였다.

2. 실험 방법

p-type, 3~5 ohm-cm, (100) 실리콘 웨이퍼를 산화시켜 2000 Å의 산화막을 성장시킨 후, 1000 Å의 다결정 실리콘을 저압화학증착 방법으로 증착시켰으며 두께 측정은 nanospec을 이용하였다. 다결정 실리콘 위에 2000 Å의 $WSix$ 를 저압화학증착법으로 증착시켰으며, 이때의 온도와 압력은 각각 370°C, 200 mTorr였고 증착직후의 stoichiometry는 2.6이었다. 실리사이드 두께는 SEM과 Four point probe를 이용하여 측정하였고, 증착된 텅스텐 실리사이드 위에는 얇은 산화막을 저압화학증착법으로 형성시켜 계속적인 후공정 열처리에 대한 보호막으로 사용하였다. 실리사이드의 결정화는 질소 분위기, 870°C에서 2시간 동안 열처리를 실시하여 이룩하였고, 후공정 열처리후에는 100:1 HF 용액을 이용하여 실리사이드 위에 있는 얇은 산화막을 제거하여 산화실험을 위한 준비를 하였다. 산화막 제거후에는 이상산화 발생 억제에 미치는 이온 주입 효과를 조사하기 위하여 P 이온과 As 이온을 산화 공정전에 40 Kev, 2×10^{15} /cm² 조건하에 각각의 시편에 주입을 실시하였으며, 이 결과는 이온 주입을 실시하지 않고 산화를 실시한 결과와 비교하였다. 텅스텐 실리사이드 시편의 산화는 6:1 N_2/O_2 분위기, 700°C에서 30분간 실시하였다. 산화공정을 마친 시편은 Auger Electron Spectroscopy(AES)를 이용하여 Si, W, O, P, As 원소들의 깊이 대 농도 변화를 측정하였고, X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)는 금속산화물의 존재 형태 및 양을 예측하는데 이용되었다. 또한 Cross-sectional Transmission Electron Microscopy(XTEM)는

단면구조 관찰과 상(狀) 확인에 이용되었다.

3. 실험 결과

3.1. 이온 주입효과

Fig. 1(a)는 6:1 N_2/O_2 분위기, $750^\circ C$, 30분간 산화시킨 샘플에서 측정된 W_{4f} XPS 스펙트럼이다. WO_3 화합물에 관련된 두 에너지 스펙트럼(doublet)이 명백하게 관찰이 되고 있으며, WO_2 나 W에 관련된 스펙트럼은 보이지 않고 있다. Fig. 1(b)는 Si_{2p} 스펙트럼을 측정된 결과이다. WSi_2 에서 존재해 있는 실리콘으로부터 방출되는 Si_{2p} 스펙트럼은(99 eV)은 관찰이 되지 않고, SiO_2 로부터 측정된 Si_{2p} (104 eV) 스펙트럼만이 관찰이 되고 있다.

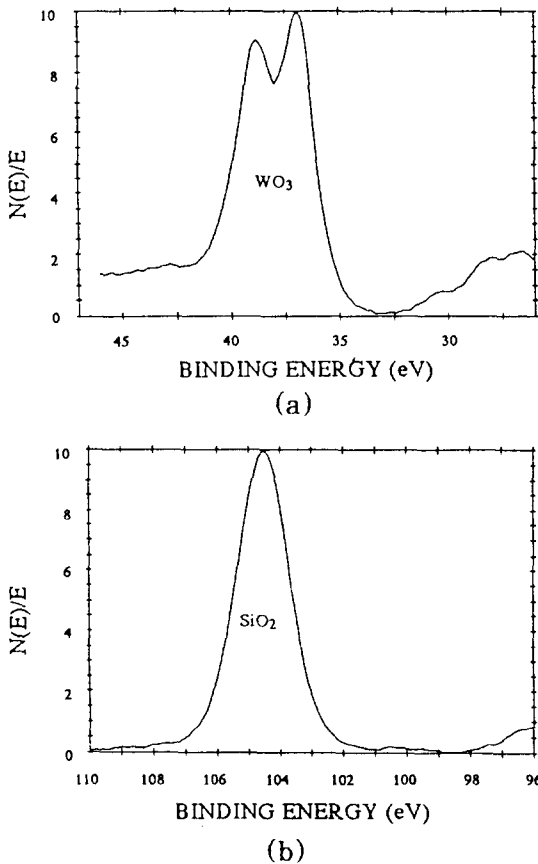


Fig. 1. XPS of tungsten polycide postannealed at high temperature and oxidized at 6:1 N_2/O_2 and $700^\circ C$ showing, (a) doublet associated with WO_3 , (b) Si_{2p} spectra associated with SiO_2 .

Fig. 2는 이온 주입후에 6:1 N_2/O_2 분위기, $750^\circ C$, 30분간 산화처리한 샘플에서 측정된 W_{4f} XPS 스펙트럼이다. 이온 주입후 산화 처리된 샘플에서 관찰되는 W_{4f} 스펙트럼은 Fig. 1(a)에서와는 다른 양상을 보여주고 있다. Fig. 1(a)에서 보여졌던 명백한 doublet은 나타나지 않고, 그대신 넓게 분포된 스펙트럼이 관찰이 되고 있다. 이는 텅스텐이 Tungsten-Arsenic-Oxygen 또는 Tungsten-Phosphorous-Oxygen compound 형태로 존재하는데 기인하는 것으로 이해되고 있다. 또한 P 이온 주입을 실시한 경우는 As 이온 주입과 달리 텅스텐 실리사이드에 존재해 있는 텅스텐에 관련된 W_{4f} 스펙트럼들이 관찰이 되는데, 이는 P 이온 주입 처리한 샘플에서 성장된 산화막이 As 이온 처리한 경우보다 얇다는 것을 의미하고 있다. Fig. 2(b)에서 이온 주입된 샘플로부터

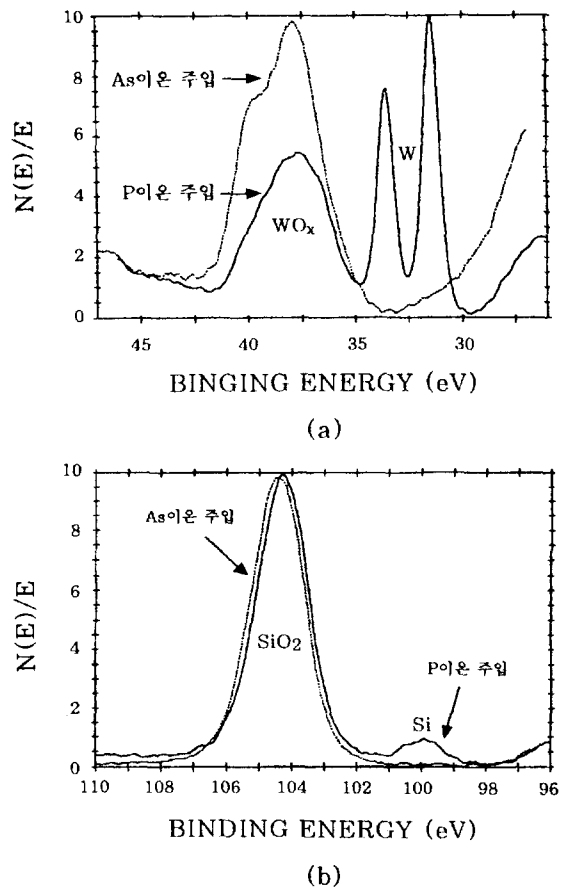


Fig. 2. XPS (a) W_{4f} peaks and, (b) Si_{2p} peaks of crystalline polycide oxidized at 6:1 N_2/O_2 and $700^\circ C$ after P or As ion implantation.

측정된 Si_{2p} 스펙트럼에 의하면 SiO₂의 존재가 관찰이 되고 있다. 또한 P 이온 주입을 실시한 샘플에서는 실리콘에 해당하는 스펙트럼이 관찰이 되어 As 이온을 이용한 경우 보다 얇은 산화막이 성장되어 있는 것을 알 수 있으며, 이 결과는 Fig. 2(a)의 결과와 일치하고 있다. P 이온 주입을 실시한 샘플에서 성장된 산화막의 두께는 XPS 결과에 의하면 42 Å로 계산되고 있다. (산화막의 mean free path를 25 Å로 하였음.)

Fig. 3은 앞에서와 같이 3가지 다른 과정을 거친 샘플들의 Auger depth profile이다. Fig. 3(a)에서 보여지는 것과 같이 이온 주입을 실시하지 않은 샘플에서 텅스텐 실리사이드의 경계가 넓은 범위에 걸쳐 이루어져 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 As 이온 주입처리를 실시한 후 산화를 시킨 샘플의 결과이다. 산화막이 약 100 Å 성장이 되어 있는 것을 볼 수 있다. 산화막은 O, Si, As 원소로 구성되어 있으며, W은 1 at% Auger detection limit 이하에 해당하는 극히 소량이 측정되고 있다. 이와 같은 분석 결과는 As 이온 주입 처리 후에 형성되는 산화막은 이온 주입을 생략하였을 적에 실리사이드 위로 성장하였던 이상산화막과는 다른 Tungsten oxide 존재가 극히 미량이 함유된 양질의 산화막임을 알 수가 있다. P 이온 주입 처리된 샘플을 산화시킨 후 측정된 Auger depth profile은 Fig. 3(c)에 나타나 있다. 약 40 Å 정도의 얇은 산화막이 성장되어 있고, 산화막은 O, Si, P 원소로 구성되어 있음을 알 수 있다. 산화막에 W의 존재여부는 Auger electron의 escape depth와 산화막의 두께가 비슷한 값을 가지고 있으므로 판별하기가 실제로 어렵다.

각 원소들의 산화시 거동을 살펴보면 실리콘은 산화막과 실리사이드의 경계면에 축적(pile-up)되어 있는 것을 알 수 있고 텅스텐 원소는 마치 확산되어 표면으로 빠져 나간 것처럼 농도가 표면 쪽으로 감소되어 있는 것을 볼 수 있다. P 농도는 2 at% 정도가 산화막표면에서 측정되고 있다. 또한 WSi₂/Poly-Si 계면에서 미량의 P원소가 관찰되고 있는데, 이는 산화과정중에 P원소의 재분포가 일어났다는 것을 의미하고 있다[6].

XPS와 AES를 사용하여 분석하였던 3가지 종류의 샘플을 TEM을 이용하면 단면을 다음과 같이 관찰

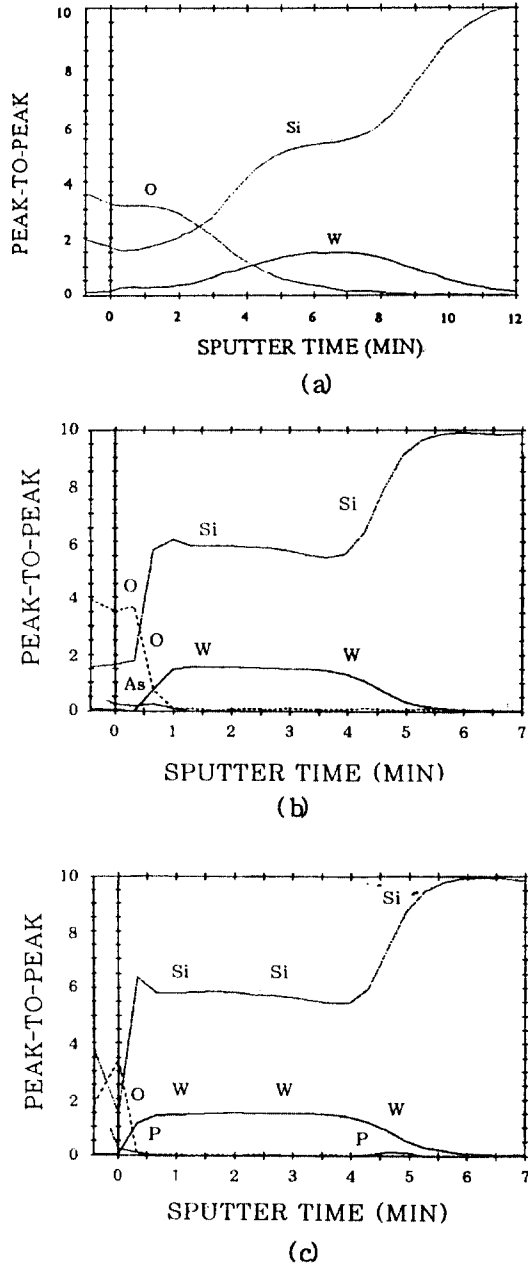


Fig. 3. Auger depth profile of crystalline tungsten polycide oxidized for 30 min at 6:1 N₂/O₂ and 700°C, (a) without ion implantation, (b) with As ion implantation of 45 KeV, 2×10¹⁵/cm², (c) with P ion implantation of 45 KeV, 2×10¹⁵/cm², prior to oxidation.

하였다. Fig. 4는 이온 주입을 실시하지 않고 산화를 실시한 샘플의 단면 사진이다. 거대한 이상산화막이

텅스텐 실리사이드위로 성장이 되어 있음을 알 수 있다. 이상 산화막의 표면은 매우 거칠고 두께는 1400~2100 Å의 넓은 분포를 보이고 있다. 또한 실리사이드 표면은 부분적으로 심하게 손상이 되어 두께가 얇아진 것을 볼 수 있다. 실리사이드와 비정질 실리콘의 두께는 각각 700~1300 Å, 1000~1300 Å 범위를 나타내고 있다. 또한 이상산화막의 구성은 비정질 SiO₂와 결정질 WO₃(검은부분)로 이루어져 있으며 표면의 이상산화막은 계면보다 WO₃를 많이 함유한 농도의 비균일성을 보여주고 있다. Fig. 5는 P 이온 주입을 실시한 후 산화시킨 샘플의 단면사진이다. 이상산화막은 텅스텐 실리사이드 위에 생성되지 않으며 매끈한 실리사이드 표면이 관찰이 되고 있다. 또한 실리사이드막은 두 입자 층으로 구성되어 있으며 위층은 비교적 큰 입자로 구성되어 있고 약 750 Å 두께를 나타내고 있다. 두 입자층의 실리사이드 막 형성은 P 이온 주입에 의하여 형성된 비정질층의 산화 과정에서 재결정화가 진행되면서 형성된 것으로 판단된다. 이와 같은 고려는 위층의 두께(750 Å)와 40 KeV P 이온이 텅스텐 실리사이드내로 주입될 때의 예측되는 비정질 깊이 514 Å는 비교될 만하므로 타당성을 지니고 있다. 또한 특기할만한 사실은 폴리실리콘의 두께가 1600 Å 두께로 초기증착시보다 현저한 증가가 이루어지고 있다. 증착할 당시의 실리사이드와 폴리실리콘의 두께는 각각 2000 Å, 1000 Å이었다. 그러나 후공정 열처리를 실시하고 P 이온 주입을 시킨 샘플은 산화 분위기에서 산화시킨 다음에는 실리사이드와 폴리실리콘이 각각

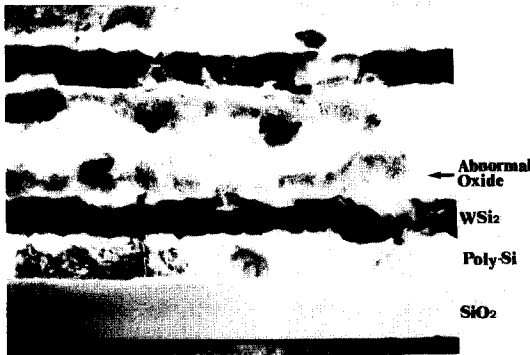


Fig. 4. Cross-sectional transmission electron microscopy of abnormal oxide layer grown on crystalline WSi₂ layer

1400 Å, 1600 Å으로 두께변화를 일으키고 있다. 이와 같은 두께변화는 증착된 상태에서 WSi_{2-x}에 존재하는 excess silicon이 후공정열처리에 의하여 다결정 실리콘쪽으로 이동함에 의하여 이루어지고 있다[7]. 이와 같은 excess silicon의 확산은 주로 입계를 통하여 이루어지므로, 상대적으로 다결정 실리콘의 성장은 실리사이드 입계에서부터 성장이 일어날 것으로 예측할 수 있다. 이와 같은 예측은 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 다결정 실리콘의 거친 경계에서 확인될 수 있다.

Fig. 6는 As 이온 주입후 산화처리한 샘플의 단면이다. P 이온 주입 결과와 유사하게 이상산화막이 형성되지 않고 실리사이드 표면이 매끄러운 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 산화과정 전에 As 이온 주입 처리를 실시하는 것은 P 이온 주입과 같이 양질의 산화막을 형성시켜 이상산화막 형성을 억제하는데 효과적이라는 것을 보여주고 있다. 또한 실리사이드와 다결정실리콘의 두께는 각각 1400 Å, 1600 Å이며, 실리사이드와 다결정실리콘의 계면은 비교적 거친것을 알 수가 있다. 실리사이드는 P 이온 주입 시와는 달리 하나의 층으로 구성되어 있었는데 이는 45 KeV As 이온주입 project range(177 Å)가 P 이온 주입시보다 짧은데 기인하는 것 같다[8].

3.2. 화학적인 세정처리 효과

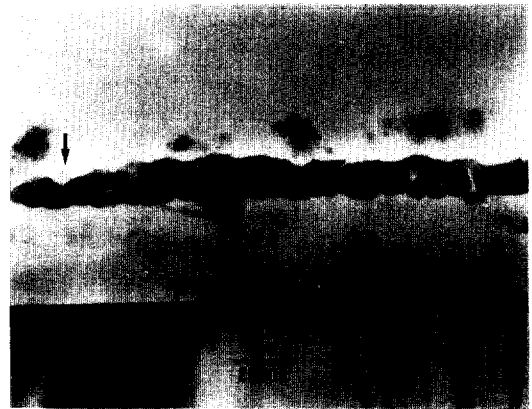
후공정 열처리를 받은 샘플이 이온주입처리를 받지 않고 산화분위기에서 산화시키면 이상산화막이 형성이 되고 있다. 이와 같은 이상산화막 형성은 전에 발표된 연구 결과에서 지적하였듯이 텅스텐 실리사



Fig. 5. Cross-sectional transmission electron microscopy of crystalline WSi₂ phosphorous-ion-implanted and subsequently oxidized at 700°C.



Fig. 6. Cross-sectional transmission electron microscopy of crystalline WSi_2 Arsenic-ion-implanted and subsequently oxidized at $700^\circ C$.



(a)



Fig. 7. Cross-sectional transmission electron microscopy of abnormally Grown oxide layer on crystalline WSi_2 layer, dipped into 100:1 HF solution for 120 sec.



(b)

Fig. 8. (a) Bright field and (b) dark field image of abnormally grown oxide layer on crystalline WSi_2 , dipped into 7:1 BOE solution for 30 sec.

이드와 다른 금속 배선을 연결시킬 적에 contact open을 야기시키는 문제를 일으킨다[5]. 그러므로 텅스텐 실리사이드위에 contact hole을 형성하고 로 (爐) 열처리를 시킬적에 발생하는 이상 산화막은 금속 배선을 증착시키기 전에 제거되어야만 한다. 금속 배선을 증착하기 전에 세정은 보통 100:1 HF 용액 또는 7:1 BOE 용액을 사용하고 있으며 식각율은 양질의 열산화막에 대하여 각각 $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$, $3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 측정되었다.

Fig. 7은 이상산화막이 발생한 샘플을 100:1 HF 용액에 120초간 세정을 실시한 후 단면을 TEM으로 관찰한 사진이다. 거의 아무런 변화가 없는 것을 알 수가 있다. Fig. 8(a)은 BOE 용액으로 30초간 세정을

실시한 샘플의 단면으로 일부지역에 이상산화막이 존재해 있으나 상당히 많은 지역에서 이상산화막이 제거된 것을 알 수 있다. 열산화막을 7:1 BOE 용액에서 30초동안 식각을 시키면 약 90 \AA 이 제거된다. 그러나 이상산화막의 경우 $1400 \sim 2100 \text{ \AA}$ 두께가 30초 동안에 상당히 많은 부분이 제거되었다는 것은 이상산화막 자체가 치밀하지 못한 조직으로 구성되어 있다는 것을 의미하고 있는 것이다. 이와 같이 porous한 조직으로 구성된 이상산화막은 산화공정 동안에 산소 확산에 대한 억제 역할을 못할 것으로 기대된다. Fig. 8(b)는 Dark Field image로 관찰한 것으로 화살표로 표시된 지역에서 여러 입자들이 합하여져 있는 것과 함께 빈공간이 형성되어 있고, 실

리사이드가 상당한 손상을 입은 것을 알 수가 있다.

4. 고 찰

Fig. 9은 Fig. 4, 5, 6에 나타난 TEM 단면 사진을 근거로 작성한 것으로 산화 공정후에 달라진 실리사이드와 다결정 실리콘의 두께 변화를 보여주는 그림이다. Fig. 9에서 볼수 있는 것과 같이 산화공정을 실시한 후 실리사이드와 다결정 실리콘의 두께는 산화공정전에 이온 주입을 실시한 경우와 실시하지 않는 경우 많은 차이를 나타내고 있다. 산화전 이온 주입을 실시한 경우는 표면에 얇은 양질의 산화막이 형성이 되고 있으며, 텅스텐 실리사이드와 다결정 실리콘의 두께가 각각 1400 Å, 1600 Å을 나타내고 있다. 반면에 이온주입을 실시하지 않고 산화를 직접 실시한 경우는 표면에 1400~2100 Å의 매우 불균

일한 이상산화막이 형성되고 텅스텐 실리사이드의 두께는 700~1300 Å, 다결정 실리 은 1000~1300 Å로 산화전 이온 주입을 실시한 경우와 비교하여 두께가 현저히 감소한 것을 알 수 있다. 이같은 현저한 두께 감소는 이상산화막 형성이 텅스텐 실리사이드 분해와 실리사이드 밑에 위치해 있는 다결정 실리콘으로부터 확산 공급되는 텅스텐과 실리콘 소스로 부터 이루어졌다는 것을 설명하고 있으며, 또한 매우 불균일한 이상산화막 두께는 이상산화막 형성이 균일하게 일어나지 않고 실리사이드 분해가 일어나기 적합한 선택적 지역, 즉 결정화가 이루어진 실리사이드 입계에서 우선적으로 빠르게 진행되었다는 것을 이야기 하고 있다.

4.1. 이상 산화막 형성에 미치는 이온 주입처리효과 산화공정전에 실리사이드 표면에 실시하는 이온

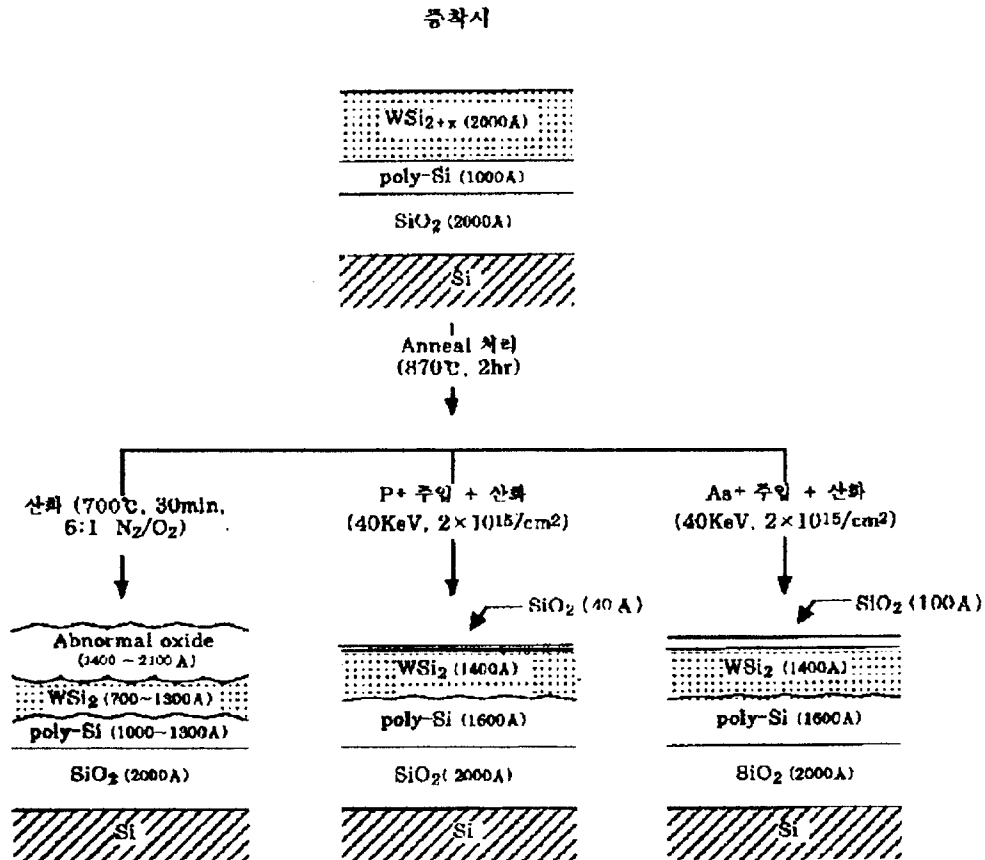


Fig. 9. A schematic diagram showing the thickness variation of each layer upon the process.(oxide, tungsten silicide, poly-Si)

주입은 이상산화막 억제에 탁월한 효과가 있는 것이 관찰이 되었다. 높은 농도의 이온주입은 후공정 열처리에 의하여 결정질로 변한 텅스텐 실리사이드의 표면을 균일하게 비정질화 시켜주고 있으며, 이와 같은 사실은 이상산화가 일어날 적에 우선적인 반응을 진행시킬 입계를 제거시켜 주는 효과도 주고 있다. 이온 주입 효과는 다음과 같은 두 가지 관점에서 이해 되어질 수 있다.

- 초기에 산소 확산을 효율적으로 억제하는 양질의 산화막 형성(Oxide quality)

이온 주입에 의하여 비정질층이 표면에 형성되었다는 것은 많은 부분의 텅스텐 실리사이드내의 실리콘과 텅스텐이 자기 위치를 이탈하여 결합력이 약화된 실리콘과 텅스텐이 모여있는 형상을 띠게 된다. 결합력이 약해진 실리콘과 텅스텐은 산화가 용이하게 일어나 SiO_2 , WO_3 의 화합물을 쉽게 형성할 것으로 예측된다(이와 같은 예측 타당성은 free silicon의 산화 자유에너지 변화와 WSi_2 의 산화 자유에너지 변화를 비교하므로써 뒷받침할 수 있다.)[9] 또한 WO_3 는 휘발성이 강한 화합물로 초기 산화 단계에서 형성된 WO_3 는 빠르게 휘발되어 결과적으로 양질의 SiO_2 로 구성된 산화막을 형성시켜 주며, 양질의 산화막은 산소 확산을 효율적으로 억제할 것으로 기대된다.

- 전체에 걸쳐 고르게 분포된 산화막 형성(Oxide uniformity)

이온 주입은 양질의 산화막 형성과 함께 입계를 제거시켜 국부적으로 산화가 빠르게 진행시키는 것을 억제시켜주는 효과를 주고 있다. 국부적으로 산화가 빠르게 진행되는 것은 주변에 스트레스를 유발시켜 이상산화를 촉진시킬 것으로 예상된다.

4.2. 이온 주입처리된 실리사이드 표면의 산화기구

비정질 실리사이드층의 산화과정은 Auger depth profile에서 밝혀진 각 원소(W, Si, O)의 거동에 의하여 Fig. 10과 같이 model화 되어질 수 있다. 산화과정중 실리콘은 산소와 반응하여 SiO_2 를 형성시키고 있다. 이 반응에 참여 하지 못한 과잉의 실리콘은 계면에서 발생하는 스트레스를 감소시켜 주기 위하여 실리사이드 내부로 이동하면서 Fig. 3에서 보는 바와 같이 계면에 축적이 되고 있다. 반면에 텅스텐의 경우는 텅스텐이 계면에서 축적되는 대신 표면으로 빠

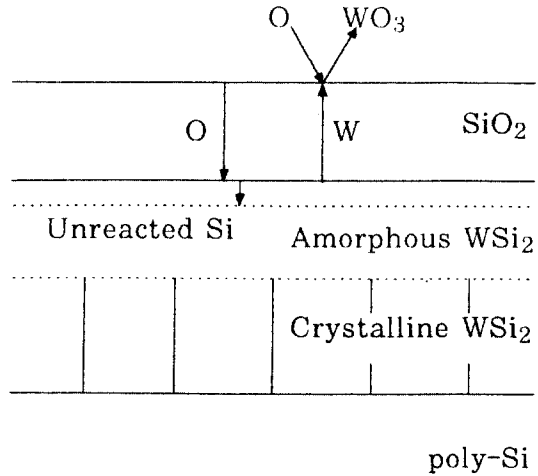


Fig. 10. A schematic model showing the elemental behavior during oxidation of ion implanted tungsten silicide layer.

져나가는 현상이 관찰이 되는데, 이는 반응 중에 텅스텐 표면으로 이동하여 분위기 중에 있는 산소와 반응하여 휘발성이 강한 WO_3 화합물을 형성시켜 쉽게 증발하는 데에 기인하는 것 같다. 열역학적 고찰은 양질의 산화막 생성시 텅스텐이 표면으로 이동하여 WO_3 를 형성하는 것을 쉽게 뒷받침하여 준다. 즉 $\text{W} + 3/2 \text{O}_2 = \text{WO}_3$ 의 반응식에서 볼 수 있듯이 산소 압력이 증가할수록 순 방향의 반응속도는 크게 증가하고 있다. 그러므로 계면에 비하여 높은 산소압력이 유지되는 산화막 표면에서 WO_3 형성이 계면에서보다 유리할 것을 예측된다[10]. (만약에 계면에서 WO_3 가 형성이 되어 산화막을 통하여 사라진다면 치밀한 조직으로 구성된 산화막의 경우 빠져나가지 못한 WO_3 기체에 의하여 산화막이 파열이 되거나 부풀려지는 형상을 보여주었을 것으로 예상되며 이와 같은 결과는 실제 발생하지 않았음).

4.3. P 이온 주입과 As 이온 주입효과 비교

P 이온의 사용은 As 이온을 주입시킨 경우보다 얇은 양질의 산화막을 형성시켰다. 이와 같은 결과는 P_2O_5 형성에 기인하는 것으로 여겨진다. AES 분석에 의하면 산화막은 약 2 atmic%의 phosphorous 농도를 포함하고 있다. 이 농도는 약 15% P_2O_5 에 해당되며

이와 같은 농도의 첨가는 SiO_2 의 녹는점을 1600°C 에서 약 1000°C 로 급격히 낮추는 효과를 주고 있다 [11]. 이와 같은 효과는 산화막의 점성을 크게 낮추어 균일한 양질의 막이 전면으로 고르게 형성이 되게 한다. 또한 낮은 녹는점의 산화막 형성은 텅스텐이 표면적으로 확산을 용이하게 하므로 텅스텐 원소가 적게 포함된 양질의 막을 형성 시킬 것이다.

5. 결 론

1. 다결정 실리콘 위에 화학 증착방법으로 텅스텐 실리사이드를 증착시켜 형성시킨 텅스텐 폴리사이드($\text{WSi}_x/\text{Poly-Si}$)구조는 후공정 열처리에 의하여 실리사이드내에 존재해 있는 excess silicon이 실리사이드와 다결정 실리콘 계면으로 이동하여 다결정 실리콘이 성장되며 실리사이드 두께가 감소되고 있다.

2. 결정질 텅스텐 실리사이드를 산화시킬 적에 발생하는 이상산화막은 치밀하지 못한 조직으로 구성되어 있어 7:1 BOE 용액 처리로 상당한 부분을 제거시킬 수 있었다.

3. 이상산화 발생은 실리사이드의 분해를 야기시켜 신뢰성에 큰 문제를 유발시킬것으로 여겨진다.

4. 이상산화 발생은 산화전에 고농도의 P 또는 As 이온 주입처리로 방지되고 있다.

5. 고농도 이온 주입에 의하여 비정질화된 실리사이드 표면의 산화기구는 텅스텐, 실리콘의 농도

분포에 근거하여 제시되었다.

6. P 이온을 주입한 경우가 As의 경우 보다 얇은 산화막이 형성이 되었다. 이는 산화막내에 P_2O_5 가 형성된데 기인하는것 같다.

참고문헌

1. K. C. Saraswat, D. L. Brors, J. A. Fair, K. A. Moonig, and R. Begers, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-30**, 1497 (1983).
2. S. P. Muraka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(4), 775 (1980).
3. N. Hsieh, L. Nesbit, *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1), 204 (1984).
4. R. Williams, D. Zaterka, Y. Mashiko, T. Okamoto, A. Ohsaki, and H. Koyama, 第 34回 應用物理學會 講演 豫告集, 30a-A-9, (1987).
5. 이재갑, 김창렬, 김우식, 이정용, 김차연, 한국표면공학회지, **27**(2), 83 (1994).
6. T. Paul Chow and A. J. Steckl, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **ED-30**(11), 1480, (1983).
7. M. Y. Tsai, F. M. Heurle, C. S. Peterson, and R. W. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5350 (1981).
8. TRIM Simulation
9. Thermochemical Data of Pure Substances, edited by Ihsan Barin, VCH publishers, New York, (1989).
10. R. Beyers, *J. Appl. Phys.*, **56**, 147 (1984).
11. T. Y. Tien, and R. A. Hummel, *The System $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$* , *J.Am.Ceram.Soc.* **45**, 422 (1962).