

As Ion 주입된 Si 기판위의 native oxide가
RTP 법으로 성장시킨 Ti-Silicides의 형성에 미치는 영향

정주혁, 최진석, 백수현
한양대학교 재료공학과

Effects of native oxide on Si substrates-As ion implanted
on the formation of Ti-Silicides grown by RTP method

Ju-Hyuck Chung, Jin-Seog Choi, Su-Hyon Paek
Dept. of Materials Eng. Hanyang Univ.

Abstract

For finding the effects of As on $TiSi_2$ formation, sputter deposited Ti film on Si substrates implanted with various doses of As have been rapid thermal annealed in Ar atmosphere at temperatures of 600-900°C for 20 sec.

The sheet resistance of Ti-Silicides was examined with 4-point probe, the thickness with α -step, and the As dopant behavior in Si substrates with ASR.

The thickness of Ti-Silicides decreased with increasing As doping, but Ti-Silicides sheet resistance increased with increasing it.

However, the critical concentration effect reported by Park et al. was not observed.

We observed that the thickness of native oxide increase with increasing As doping.

Thus, we concluded that native oxide act as a "barrier" for the Si diffusion.

촉저항값(R_c)을 얻을 수 있으며 gate와 source/drain영역을 동시에 Silicidation 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

이와같은 self-aligned-refractory metal Silicide에는 Titanium Silicide가 아주 적합하여⁽³⁾ 차세대 MOS IC에 사용될 것이 기대되어지고 있다.

이러한 Titanium Silicide Process에 있어서, 형성되는 Ti-Silicide의 전기적특성 및 생성 성장속도 미세구조는 Si 기판에 이온주입된 dopant의 이온 주입시의 조건에 크게 의존한다고 일반적으로 알려져 있다.⁽²⁾ $TiSi_2$ 의 경우에 있어서 As, P, B과 같은 dopant들은 $TiSi_2$ film이 성장할 때 film 속으로 확산해 들어가 고온에서의 annealing 후에는 ambient로 lost되어 R_c 값을 증가시키며⁽²⁾ 또한 $TiSi_2$ 의 생성과 성장속도를 결정하는 인자인 Ti film내로의 Si의 확산이 이들 dopant로 인해 방해되어 $TiSi_2$ 의 생성방해 및 성장속도를 감소시킨다고 보고되어 있다.⁽²⁾

이러한 $TiSi_2$ -dopant 간의 상호관계에 대한 몇가지 mechanism이 제안되었는데 대표적인 것으로는 dopant가 많이 도우핑(Doping)된 Si 기판위에 두꺼운 native oxide가 존재하여 Silicides를 형성시키기 위한 annealing의 efficiency가 떨어져 Silicide의 형성이 방해되거나⁽²⁾ 또는 Silicide-Silicon interface에서 dopant-rich phase가 존재하여 deposit된 Ti film내로의 Si 확산을 방해하여 Silicide의 형성이 방해된다는 보고등을 들 수 있다.⁽⁴⁾

이에 본 실험에서는 기존의 furnace annealing 방법보다 dopant의 out-diffusion을 줄일 수 있으며 Shallow junction을 형성시킬 수 있고 Silicide의 Surface roughness를 개선시킬 수 있는 장점을 가진 Rapid Thermal Processing (RTP)방법⁽³⁾을 이용하여 As 불순물(dopant)의 implantation condition 및 Annealing 온도를 달리하여 이에따라 Ti-

I. 서 론

MOS transistor와 같은 VLSI Circuit의 집적도가 Mega 급으로 증가함에 따라 MOS IC에서 gate electrode와 interconnection 물질로서 널리 사용되고 있는 Poly Si보다 저항이 낮은 새로운 재료가 요구되었다.⁽¹⁾

이중에서 Poly Si보다 훨씬 낮은 저항 값을 갖고 있을 뿐만 아니라 IC전공정에서 안정하고 adhesion 특성이 매우 양호한 Refractory Metal Silicides (RMS)가 관심의 대상이 되고 있으며⁽²⁾ 이러한 RMS의 gate structure 중 self-aligned Silicide(Silicide) structure가 매우 낮은 면저항값(R_s)과 접

Silicide의 Rs값 및 두께를 측정하고 elementary depth profile을 할 수 있는 ASR 분석을 통해 doped-Si 기판위에서 생성 성장시킨 Ti-Silicide에 불순물이 미치는 영향을 알아보고 아울러 위에서 열거한 mechanism을 재평가 해보고자 한다.

II. 실험 방법

실험 전과정에 걸친 공정을 Fig.1에 나타내었다.

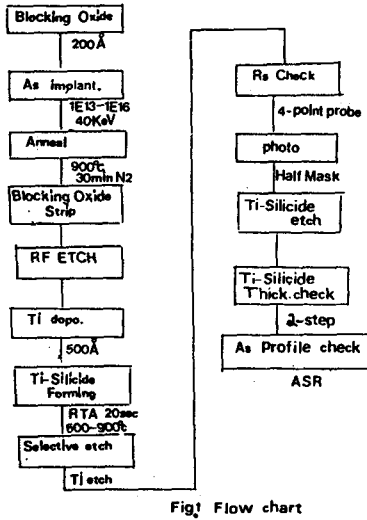


Fig.1 Flow chart

Ti-Silicides 박막을 형성시키기 위해 비저항이 5-25 Ω -cm인 P-type (100) Si wafer를 준비하였다.

As을 이온 주입하기전 Si wafer의 표면처리를 하였으며 그 이후 200 Å 두께의 Blocking oxide를 Si wafer 표면에 성장시켰다.

As의 이온 주입량을 IE13~IE16까지 변화시켰으며 40 KeV의 energy로 Si wafer에 이온 주입한후 N₂ 분위기에서 900°C에서 30분동안 annealing 처리하였다. 또한 표준 시편으로써 이온 주입하지 않은 시편도 같은 방법으로 annealing 처리하였다. 다음 Blocking oxide를 NH₄OH : HF = 7 : 1 용액으로 etching 한후 이온 주입양에 따른 native oxides의 두께를 Ellipsometer로 측정하였다.

Ti을 deposition하기전 챔버내에서 RF (radio frequency) Etch를 실시하여 wafer 위에 형성된 native oxide를 최대한 제거하였다. 한편 native oxide가 Ti-Silicides의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 native oxide막을 제거하지 않은 시편도 준비하였다. 이상과 같이 준비한 wafer 위에 500 Å 두께의 Ti을 deposition시켜 Ti 박막을 형성시켰으며 M-gage로 비저항값을 측정하여 Ti의 증

착두께를 확인하였다.

Ti-Silicides의 형성은 급속열처리장치 (RTA)에서 행하였는데 Ar 분위기에서 온도를 600~900°C로 하여 20초동안 annealing 처리하였다.

Ti-Silicides를 형성시킨후 unreacted Ti을 100:1 HF로 selective etching 하였으며 4-point probe로 Ti-Silicides의 면저항값을 측정하였으며 Half Mask를 사용하여 photo작업을 해서 TiSi₂를 etching하고 R-10 strip으로 photoresistance층을 제거한후 α -step으로 TiSi₂의 두께를 측정하였으며 Si 기판에서의 불순물의 거동을 알아보기 위하여 ASR 측정을 하였다.

III. 결과

As 이온 주입 및 Annealing 온도에 따른 Ti-Silicides의 면저항값과 (Fig. 2) 비저항값 및 두께를 (Table 1) 나타내었다.

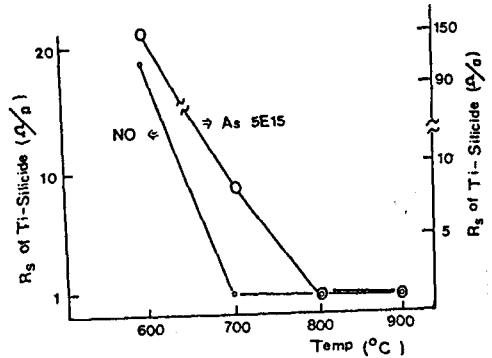


Fig.2 Rs of Ti-Silicide according to temp. when, with or without As implant.

Dose (Cm ⁻²)	Temp (°C)			
NO	600	700	800	900
	63.3nm 1163 μA-cm	1383 18.4	1416 166	145 172
5E15	116nm	833	1416	1433
	177.7 μA-cm	70.5	175	169

Table1 Thick. and Resistivity of Ti-Silicide by As implant, and temp.

우선 Fig. 2에 나타난 면저항값을 보면 이온 주입을 하지 않았을 경우에는 600°C에서 Ti-rich Silicides가 형성되지만 700°C이상에서 면저항값이 약 1 Ω /□의 값을 갖는 TiSi₂가 형성되었다. 한편 5E15 cm⁻²의 As 이온 주입을 하였을 경우에는 700°C까지는 Ti-rich Silicides가 형성되었고 800°C 이상에서 면저항값이 약 1 Ω /□의 값을 갖는 TiSi₂가 형성되었다. 따라서 As이 도우핑 (Doping)된 시편이

TiSi₂의 형성온도가 더 높음을 알 수 있다.

다음 Table 1에 나타낸 바와 같이 이온 주입을 하지 않았을 경우에는 700°C 이상부터 Ti-Silicides (TiSi₂)의 두께가 온도에 관계없이 거의 일정하였으며 비저항값⁽⁵⁾은 20 μΩ-cm 이하의 값을 나타내는 TiSi₂가 형성됨을 알 수 있었으나, As 이온 주입(5E15cm⁻²) 시에는 800°C 이상에서 Ti-Silicides (TiSi₂)의 두께가 온도에 거의 무관하였으며 비저항값은 역시 20 μΩ-cm 이하의 값을 나타내어 TiSi₂가 형성됨을 알 수 있었다.

또한 측정온도구간중 700°C 이하의 온도에서는 이온 주입을 시킨 시편에서 이온 주입을 하지 않은 시편보다 Ti-Silicides가 적게 성장함을 볼 수 있다. 이는 Ti-Silicides의 형성반응이 Si의 확산에 의한 반응임을 고려할 때⁽⁶⁾ Si의 확산이 이온 주입된 As에 의해 방해받았다고 생각할 수 있다. 즉 As 이온 주입에 의해 Si의 확산에 대한 장애물(barrier)이 형성된 것이다. 그러나 고온에서는 Ti-Silicides의 두께가 이온 주입과는 거의 무관하였다.

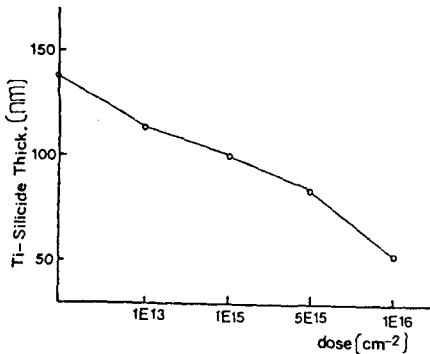


Fig. 3 Ti-Silicide Thick. by As implant. 700°C

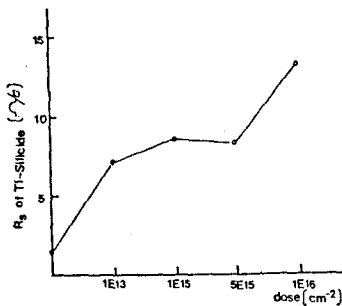


Fig. 4 R_s of Ti-Silicide by As implant. 700°C

As 이온 주입량을 달리하여 700°C에서 형성시킨 Ti-Silicides의 두께 및 면저항값을 Fig. 3, 4에 나타내었다. 이온 주입량이 증가함에 따라 Ti-Silicides의 두께는 감소하였으며 면저항값은 증가하였다. 즉 이온 주입량이 증가함에 따라 Si의 확산에 대

한 barrier의 영향이 더욱 증가하였음을 알 수 있다.

한편 Ti-Silicides의 형성에 있어서 Si의 확산은 Si wafer의 표면상태에 크게 의존한다고 알려져⁽⁷⁾ 있다. 따라서 Si wafer 위에 언제나 존재하는 native oxide가 Si의 확산에 영향을 미칠 것이라고 생각할⁽⁶⁾ 수 있다.

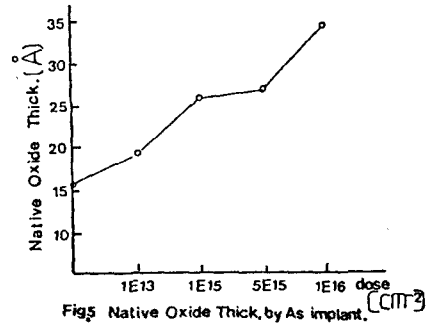


Fig. 5는 As 이온 주입량에 따른 native oxide의 두께를 나타낸 것이다. 열적산화시(Thermal oxidation) 일어나는 불순물 주입량의 증가에 따른 oxidation enhancement 현상⁽⁸⁾이 native oxide 형성에서도 동일하게 나타났음을 알 수 있으며 이온 주입이 되지 않은 시편보다 1E16cm⁻² As 이온 주입시킨 경우 2.2배 정도의 oxidation enhancement 현상이 일어났다. 따라서 이온 주입량의 증가로 인한 native oxide막의 더 많은 성장이 Si의 확산에 대한 barrier라고 추측이 된다.

실제로 native oxide가 Ti-Silicides의 형성에 미치는 것을 알아보기 위해서 native oxide를 제거하지 않고 이온 주입을 하여 형성시킨 Ti-Silicides의 두께 및 면저항값을 나타내었다.(Table 2, 3)

	dose (CM ⁻²)		
	no	1E15	1E16
NO	138.3nm	100	516
Native Oxide	866nm	75	30

Table 2 Ti-Silicide Thick. by As implant. when, with or without native oxide 700°C

	dose (CM ⁻²)		
	no	1E15	1E16
Native Oxide	7.24 %	8.7	140.7
NO	1.3	8.6	133

Table 3 Ti-Silicide R_s by As implant. when, with or without native oxide

native oxide 를 제거한 시편보다 native oxide 를 제거하지 않은 시편에서 Ti-Silicides 가 적게 성장 하였으며 면저항값은 증가하였다. 그리고 native oxide 를 제거하지 않은 시편에 있어서 이온 주입량의 증가에 따라 Ti-Silicides 의 두께감소와 면저항값의 증가현상이 더욱 뚜렷이 나타나고 있다. 이 경우에 있어서 native oxide 이외에 다른 공정조건이 같음을 생각할 때 native oxide 의 존재가 Ti-Silicides 형성에 가장 큰 factor로 믿어진다. 즉, As 이온 주입량의 증가로 인해 Si 의 확산에 대한 barrier로 생각되는 native oxide 막이 더욱 두꺼워져 Si 의 확산이 더 많은 방해 를 받는다고 생각된다.

이상의 결과로부터 Ti-Silicides 의 형성에 주입된 As 이 영향을 미침을 알 수 있었고 이는 주입된 As 에 의해 성장되는 native oxide 에 의한 Si 의 확산에 대한 방해현상임을 알 수 있다.

그리고 본 실험에서는 앞의 실험결과 (Table 1, Fig. 2, 3, 4)에서 나타낸 바와 같이 RF Etch 를 실시하여 native oxide 막을 제거한후 Ti-Silicides 를 형성시켜 이에 대한 실험을 하였다. 그러나 기존의 보고(9)에서와 같이 native oxide 막은 RF Etch 를 한 이후에도 여전히 존재한다고 보아야 한다. 따라서 이러한 경우에 있어서도 Ti-Silicides 의 형성에 미치는 dopant 의 영향 역시 native oxide 에 의한 영향이라고 생각하여야 한다.

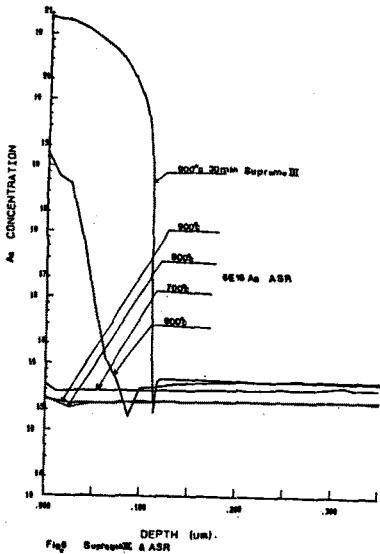
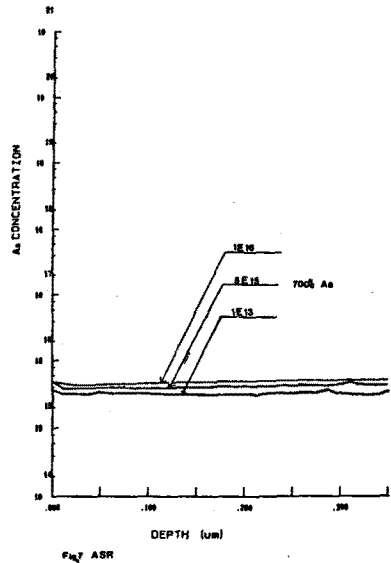


Fig. 6은 ASR을 이용하여 구한, As 이 $5 E 15 cm^{-2}$ 로 주입된 시편에서 annealing 온도에 따라 형성된 Ti-Silicides 를 제거한후 Si 기판내에서의 깊이에 따른 As 의 분포와 $5 E 15 cm^{-2}$ 의 As 을 Si wafer 에

주입한후 900°C 에서 30 분간 annealing 한 경우의 Supreme III 결과를 함께 나타낸 것이다.

우선 Supreme III에 의하면 Junction depth (x_j)는 0.11 μm 이고 표면농도는 $8.5 \times 10^{20} cm^{-3}$ 이었다. 그러나 ASR 결과를 보면 Ti-Silicides 형성이 거의 되지 않는 600°C부터 (Silicide 의 두께: 116 Å) As 은 이미 Ti-Silicides 속으로 확산해 들어가기 시작하여 Ti-rich Silicides가 형성되는 700°C에서부터는 아주 많은 양의 As 이 Ti-Silicides 내부로 확산해 들어감을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 결과를 보면, Si 기판 표면쪽에 불순물이 임계농도 이상 존재하여 즉 pile up되어 Si 의 확산이 방해되고 있다는 보고(4)와는 다른 결과를 나타내는 것으로, As 은 완전한 $TiSi_2$ 가 형성되기전의 온도에서 이미 Ti-Silicides 쪽으로 빨리 확산되어 Si 계면에서의 As 의 pile up 현상이 나타나지 않은 것으로 생각된다.

그리고 이온 주입량에 따라 700°C에서 형성된 Ti-Silicides 를 제거한후 Si 기판내에서의 As 의 농도 profile 을 Fig. 7에 나타내었다. 이온 주입량에 관계없이 700°C에서는 많은 As 이 Ti-Silicides 내부로 확산해 들어가고 있음을 나타내 주고 있다.



위의 결과를 토대로 볼때 이온 주입된 As 의 pile up이 Ti-Silicides 의 형성에 대한 barrier 로서 작용한다는 주장은 본 연구의 결과와는 일치하지 않고 있다.

IV. 토 의

앞의 결과에서 As 이온 주입량이 증가함에 따라 Si 의 확산에 대한 방해가 커지는 현상은 native oxide

막의 두께 증가로 인하여 일어나는 것이라고 생각되며 따라서 Si의 확산에 대한 barrier는 native oxide라고 생각된다. 그렇지만 고온에서는 Si에 대한 diffusion barrier로서의 native oxide의 역할이 나타나고 있지 않은데 이러한 현상은 Ti에 의한 native silicon oxide의 환원으로⁽⁴⁾ 원래의 native silicon oxide 위치에 mole 부피가 상대적으로 작은 Ti-oxides가 형성되어 Si의 확산이 고온에서는 충분히 일어났기 때문이라고 생각된다.

그러나 Beyers⁽²⁾ 등은 Ti-Silicides의 형성에 대한 native oxide의 영향을 부정적으로 보고 있다.

즉, Beyers 등은 native oxide의 두께측정 결과로서 (Fig. 5) native oxide의 두께는 As 이온 주입양과는 무관하다고 하여 이온 주입으로 생기는 Si의 확산에 대한 방해현상은 native oxide와는 관계가 없다고 하였다. 그러나 Beyers 등의 native oxide 두께측정 방법에는 이론의 여지가 있다고 본다. 왜냐하면 Ti과 native oxide의 반응⁽⁴⁾을 고려할 때 Ti을 deposition 한 직후 Ti film내에 존재하는 산소의 양으로 native oxide의 두께를 추정함은 근거가 희박하며 또한 Ti을 deposition 할때 분위기 속에 남아있던 산소도 같이 deposition 되어 Ti film내에 존재하기 때문이다. 이러한 Beyers 등의 실험결과에도 불구하고 본 실험에서는 (Fig. 5) 이온 주입양을 증가시켜 줌에 따라 native oxide의 두께는 분명히 증가하였다.

따라서 Beyers 등의 주장은 본 실험의 결과와는 상반되며 일반적으로 알려진 oxidation enhancement 현상에 비추어 생각해도 타당성이 없다고 생각된다.

V. 결 론

- I. As 이온 주입으로 인한 Ti-Silicides의 두께감소 및 면저항값의 증가를 확인하였다.
- II. Ti-Silicides/Si계면에서 Park 등이 관측했던 dopant의 pile-up 현상은 나타나지 않았다.
- III. 본 연구에서의 As 이온 주입으로 인한 Ti-Silicides의 두께감소 및 면저항값의 증가는 native oxide에 의한 Si의 확산방해로 생각되었다.

<Reference>

- (1) T. YACHI, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS VOL. EDL-5, NO.7, 217(1984).
- (2) R. Beyers, Don Coulman and Paul Merchant, J. Appl. phys. Vol. 61, 5110(1987).

- (3) Tatsuo Okamoto, Katsuhiro Tsukamoto, Masahiro Shimizu and Takayuki Matsukawa, J. Appl. phys. Vol. 61, 4530(1987).
- (4) H. K. Park, J. Sachitano, M. McPherson, T. Yamaguchi and G. Lehman, J. Vac. Sci. Technol. A2(2), 264(1984).
- (5) T. P. Chow, W. Katz, R. Goehner and G. Smith, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technol. 1914(1985).
- (6) M. Berti, A. V. Drigo, C. Cohen, J. Siejka, G. G. Bentini, R. Nipoti, S. Guerri, J. Appl. phys. 55, 3558(1984).
- (7) L. S. Hung, V. Gyulai, W. Mayer, S. S. Lau, M. A. Nicolet, J. Appl. phys. 54, 5076(1983).
- (8) B. E. Deal and M. Skiar, J. Electrochem. Soc. Vol. 112, 430(1965).
- (9) H. F. Wolf, SEMICONDUCTORS, 338(1971).
- (9) J. C. Barbour, A. E. M. J. Fischer and J. F. van der veen, J. Appl. phys. 62, 2582(1987).