

# 텅스텐 폴리사이드의 산화반응속도에 미치는 인 도핑 농도의 영향 (II)

- Annealing 처리하지 않은 polycide의 산화 -

## Effects of Phosphorus Doping Concentration on the Oxidation Kinetics of Tungsten Polycide (II)

이종무\* · 한석빈\*\* · 임호빈\*\*\* · 이종길\*\*\*\*

(Chong-mu Lee · Suk-Bin Han · Ho-Bin Im · Jong-Gil Lee)

### 요 약

W/Si의 조성비가 2.6인 CVD 텅스텐 실리사이드를 어닐링처리 하지 않고 바로 wet oxidation하여 polycide구조에서 다결정 실리콘 내의 인의 농도가 실리사이드의 산화반응 속도에 미치는 영향을 조사하여 직선-포물선적 속도법칙을 토대로 하여 분석 조사하였다. 텅스텐 실리사이드의 산화속도는 다결정 실리콘 내의 도펀트 인의 농도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 직선적 속도상수와 포물선적 속도상수 모두 인의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 직선적 속도상수에 대한 활성화 에너지는 인의 농도가 증가함에 따라 감소하였으나 포물선적 속도상수에 대한 활성화 에너지는 인 농도와 무관한 것으로 나타났다.

### ABSTRACT

Effects of phosphorus doping level in the underlayer polycrystalline silicon film on the thermal oxidation rate of unannealed CVD- $WSi_{2.6}$  in wet  $O_2$  ambient were investigated over the temperature range  $800\sim 1000^\circ C$  and were analysed based on the linear-parabolic rate law. The oxidation rate of tungsten silicide was found to increase with increasing phosphorus doping level in polysilicon. Both linear rate constant and parabolic rate constant increased with increasing phosphorus doping level. The activation energy for the linear rate constant decreased with increasing phosphorus doping level, but the activation energy for the parabolic rate constant seems to be independent of phosphorus doping level.

\* 인하대학교 금속공학과

\*\* 금성일렉트론 연구소

\*\*\* 한국과학기술원 재료공학과

\*\*\*\* 삼성전자(주) 기흥연구소

## 1. 서 론

오늘날 초대규모 집적회로에서 게이트 전극 및 배선재료로 내화금속 실리사이드의 사용이 보편화 되어 가고 있다. 실리사이드막은 그것을 보호하고 그위에 오는 다른 배선층과의 전기적 절연을 위하여 그것을 열산화시켜 산화막을 만들어 주는 것이 필수적이다. 그런데 실리사이드 단일층은 산화가 어려우므로 실리사이드 아래에 다결정 실리콘층을 넣어주는 polycide 구조를 사용하는 것이 보통이다.<sup>1)</sup> 그러나 polycide의 이중층구조도 산화시에 실리사이드막이 떨어져 나가는 peeling현상이 자주 발생하는 등의 문제가 있다. 따라서 원하는 산화막의 두께와 막특성을 얻기 위해서는 산화거동을 잘 이해해야 한다. 지금까지 내화금속 실리사이드의 산화거동에 관한 보고<sup>2)</sup>가 더러 있기는 했으나 도펀트 인(P)이나 과잉 Si이 실리사이드의 산화에 미치는 영향에 관해서는 아직 잘 이해되지 않고 있는 실정이다. 그 이유는 silicide막을 증착시킨 후에 silicide막을 결정화시키고 저항값을 낮추기 위하여 annealing공정을 실시하게 되는데, 이때 P가 outdiffusion하여 furnace로 빠져나가기 때문에 그 후의 산화시 P의 농도에 따른 산화속도의 변화를 제대로 알기 어렵기 때문이다.

실리콘의 산화모델로 지금까지 가장 잘 알려진 것은 Deal-Grove모델<sup>3)</sup>로서 이것은 다음식과 같은 linear-parabolic 산화관계식으로 나타내어진다.

$$X_0^2/B + X_0/(B/A) = t + \tau$$

여기서  $X_0$ 는 산화막의 두께,  $t$ 는 산화시

간,  $B$ 는 포물선적 속도상수,  $B/A$ 는 직선적 속도상수이며,  $\tau$ 는 초기산화막 두께를 시간으로 보정한 상수이다. Lie 등<sup>4)</sup>은 Deal-Grove 모델을 기초로 하여 폴리사이드 구조의 산화시 실리사이드막을 통한 Si의 확산과 성장하는 산화막을 통한 oxidant의 확산을 설명할 수 있는 실리사이드의 산화모델을 세운바 있다. 또한 Lie 등의 실리사이드 산화모델에서는 실리사이드 산화시의 직선적 속도상수가 다결정 Si 산화시의 그것보다 더 크며, 실리사이드에 대한 포물선적 속도상수는 다결정 Si의 그것과 비슷한 것으로 예측한 바 있다.

본 연구에서는 1편에 이어 어닐링공정을 거치지 않고 텅스텐 폴리사이드를 바로 wet 산화한 경우에 대해 다결정 Si내의 인의 농도가 산화막 성장속도에 미치는 영향에 관하여 linear-parabolic oxidation model<sup>3)</sup>을 토대로 하여 분석 조사하였다.

## 2. 실험방법

표 1은 본 실험에 사용된 시편제작 및 분석순서를 보인 것이다. 5인치의 P형(100)Si 웨이퍼상에 950°C에서 건식산화시켜 1,000 Å의 산화막을 형성한 다음, LPCVD-다결정 Si을 6,000 Å 두께로 그 위에 증착하였다. POCl<sub>3</sub>소스를 사용하여 다결정 Si내에 인을 도핑한 다음 묽은 HF용액으로 표면층의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>등을 제거하였다. 이때 인의 농도가 저항값으로 환산하여 8, 15Ω/□ 및 undoped인 세 종류의 시편을 준비하였다. 이어서 GENUS사의 LPCVD장비를 사용하여 4,000 Å 두께의 텅스텐 실리사이드막을 증착하였다. 이때 공정조건은 SiH<sub>4</sub>의 유속이 1,900SCCM,

표 1. 시편준비 및 분석과정

Table 1. Schematic representation of sample preparation and analysis.

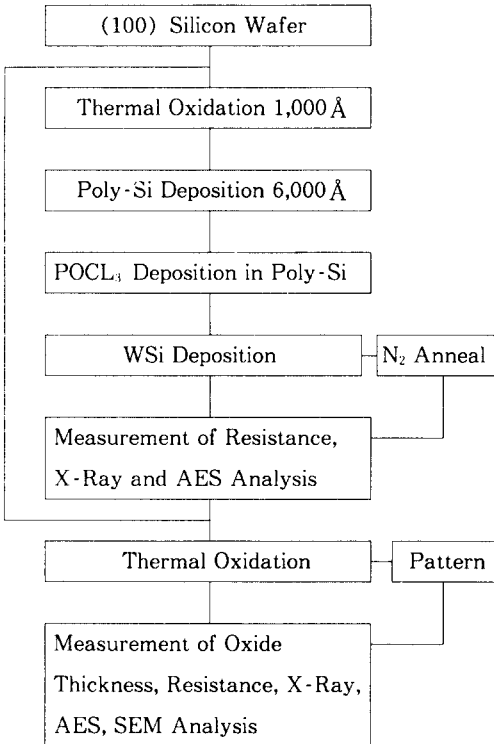


표 2. 산화 조건

Table 2. Oxidation condition.

Type	Time	800°C			900°C			1000°C		
		u	15	8	u	15	8	u	15	8
Wet	20'	u	15	8	u	15	8	u	15	8
Oxidation	40'	u	15	8	u	15	8	u	15	8
	60'	u	15	8	u	15	8	u	15	8
	80'	u	15	8	u	15	8	u	15	8

u : undoped polysilicon

15 : doped polysilicon (15Ω/□)

8 : doped polysilicon (8Ω/□)

표 3. 폴리사이드의 산화에 대한 직선적 속도상수(B/A)와 포물선적 속도상수(B)의 활성화에너지 비교

Table 3. Comparison of the activation energies of the linear rate constants and the parabolic rate constants for the oxidation of the polycide films with various phosphorus doping concentrations.

P doping level	present work		Lie et.al <sup>4)</sup>	
	E(B/A)	E(B)	E(B/A)	E(B)
(100)single silicon	1.71	1.05	2.1	1.1 - 1.4
Undoped polycide	1.19	1.58	1.04	1.37
Lightly-doped polycide (15Ω/□)	1.02	1.58		
Heavily-doped polycide (8Ω/□)	0.54	1.76		

WF<sub>6</sub>유속은 16SCCM, 압력 0.2torr, 온도 360°C였다.

그 다음 THERMCO사의 산화로를 사용하여 wet 산화를 실시했는데 산화온도는 800, 900, 1,000°C, 산화시간은 20, 40, 60 및 80분으로 split하여 여러 종류의 시편을 준비하였다(표 2). 산화공정후 산화막의 두께를 측정하기 위하여 패턴을 형성하였으며, 산화막의 두께는 ellipsometer, Nanospec, α-step으로 측정하였고, 실리사이드막의 두께는 α-step으로 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

본 산화실험에 사용된 텅스텐 실리사이드

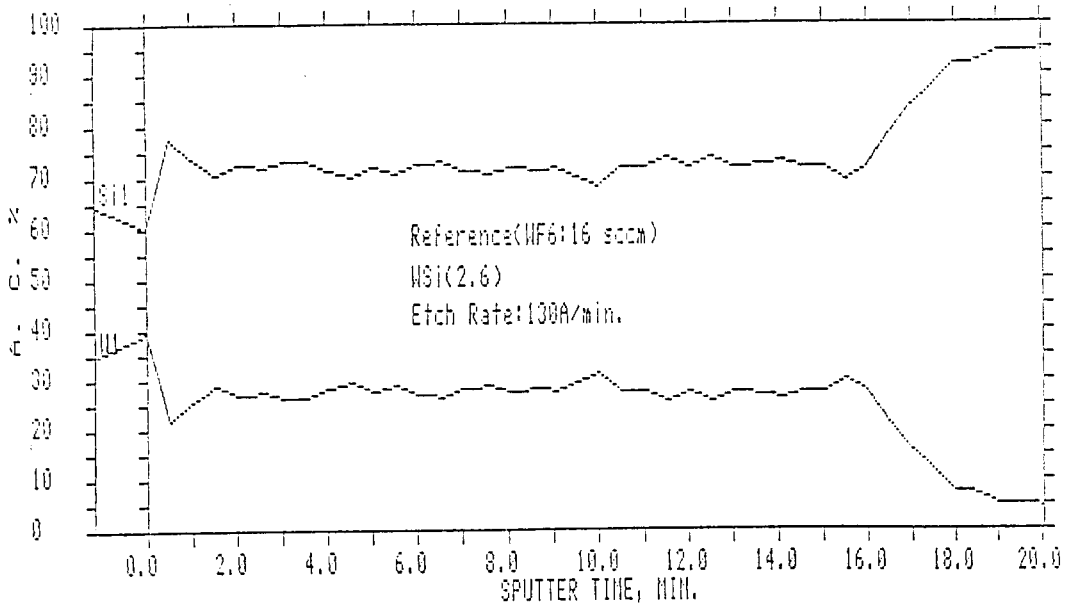


그림 1. 증착된 텅스텐 실리사이드막의 Auger depth profile

Fig.1. Auger depth profile of an as-deposited tungsten silicide film on poly-Si

막의 Si/W 조성비는 AES 분석결과 (그림 1)에 의하면 as-deposited 상태에서 약 2.6이었다. 그림 2, 3 및 4는 각각 800, 900 및 1,000°C에서 wet 산화한 산화데이터를 산화막의 두께 대 산화시간으로 plot한 것이다. 본 실험에 사용된 시편들은 실리사이드막 형성 후 어닐링공정을 거치지 않고 바로 산화처리한 것들이다. 또한 그림 5와 6은 각각 그림 2~4의 산화 데이터들로부터 구한 직선적 속도상수 B/A와 포물선적 속도상수 B를 Arrhenius plot한 것이며 그림 7은 P의 농도의 증가에 따른 산화속도상수의 변화를 보인 것이다. 또한 표 3은 이들의 data line의 기울기로부터 구한 활성화 에너지 값들이다. 이상의 산화 데이터들로부터 폴리사이드의 wet 산화반응속도에 관한 중요한 사항들을 정리해 보면 다음과 같다.

- 1) 폴리사이드의 전체 산화속도 그리고 B/A와 B는 각각 다결정 Si내의 P농도에 관계없이 항상 (100) 단결정 Si의 그것들 보다 더 크다. 그러나 그것들의 B/A에 대한 활성화 에너지는 폴리사이드가 (100) Si보다 더 작은 반면, B에 대한 활성화 에너지는 폴리사이드가 (100) Si보다 더 크다.
- 2) 800, 900 및 1,000°C의 모든 산화온도에서 다결정 Si내의 P의 농도가 증가됨에 따라 산화속도는 일관성 있게 증가한다. 이러한 경향은 Si의 산화속도에 대한 인의 영향<sup>3)</sup>과 일치하는 경향이다. B/A와 B 둘다 P농도의 증가에 따라 증가한다.
- 3) B/A의 활성화에너지는 P농도의 증가에 따라 감소한다.
- 4) B의 활성화에너지는 P농도와 대체로 무

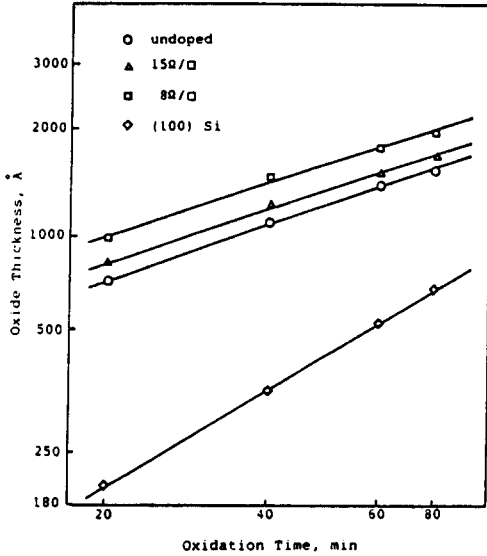


그림 2. 인도핑 농도가 다른 여러 텅스텐 폴리사이드를 800°C의 wet O<sub>2</sub> 분위기에서 산화시켜 얻은 산화막의 산화시간에 따른 두께의 변화

Fig.2. Oxide thickness vs. oxidation time for tungsten polycide in wet O<sub>2</sub> ambient with polysilicon phosphorus doping level as a parameter at 800 °C.

관하다.

상기에 요약된 사항들을 검토해 보자.

본 실험에 사용된 시편들은 산화이전에 어닐 링처리를 받지 않았으므로 외부로의 outdiffusion에 의한 P의 손실이 별로 없다.

산화공정중에도 P의 일부가 furnace로 빠져 나갈 수 있으나 산화막이 P의 outdiffusion을 막아주는 역할을 하기 때문에 P원자들은 실리사이드와 SiO<sub>2</sub>의 계면에 쌓인다.<sup>7)</sup> 이 P원자들은 과잉의 vacancy를 생성함으로써 oxidant와 Si이 반응할 수 있는

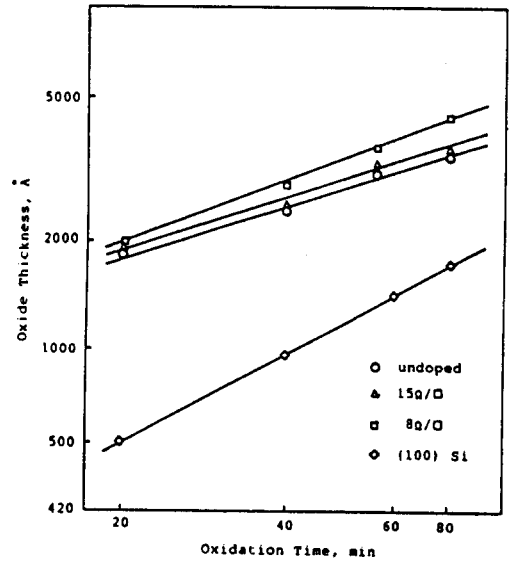


그림 3. 인도핑 농도가 다른 여러 텅스텐 폴리사이드를 900°C의 wet O<sub>2</sub> 분위기에서 산화시켜 얻은 산화막의 산화시간에 따른 두께의 변화

Fig.3. Oxide thickness vs. oxidation time for tungsten polycide in wet O<sub>2</sub> ambient with polysilicon phosphorus doping level as a parameter at 900 °C.

자리의 수를 늘리는 효과를 나타낸다. 따라서 P농도의 증가에 따라 B/A에 대한 활성화 에너지는 감소되고, B/A 값은 증가하게 된다. 또한 P농도가 증가됨에 따라 실리사이드막 내에서 Si의 격자확산이 증가되고, 실리사이드-SiO<sub>2</sub> 계면에 쌓인 (piled-up) P원자들 중 일부가 산화막 내로 확산해 들어가 oxidant의 확산을 용이하게 한다. 산화막 내에서의 P의 역할은 SiO<sub>2</sub> 망상구조 (network structure)의 Si원자와 치환되는 것이다. SiO<sub>2</sub>내의 P는 Si-O<sub>4</sub>사면체에서의 Si과 비슷하게 산소원자 4개로 둘러쌓이게

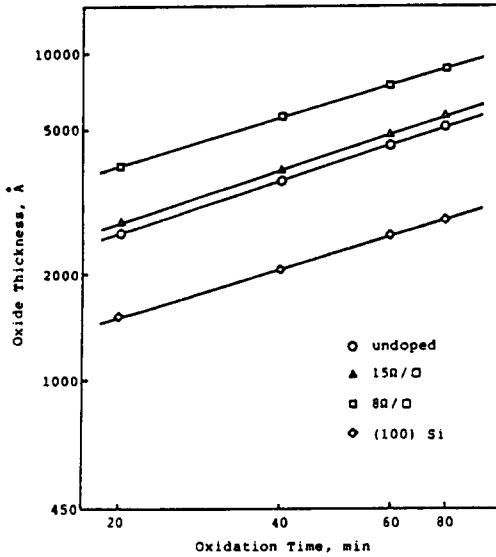


그림 4. 인도핑 농도가 다른 여러 텅스텐 폴리사이드를 1,000°C의 wet O<sub>2</sub> 분위기에서 산화시켜 얻은 산화막의 산화시간에 따른 두께의 변화

Fig.4. Oxide thickness vs. oxidation time for tungsten polycide in wet O<sub>2</sub> ambient with polysilicon phosphorus doping level as a parameter at 1,000°C.

된다. 이때 P-O<sub>2</sub>사면체내의 산소원자들 중의 하나가 P와 이중으로 결합되어 있으므로 bridging site의 산소원자를 인접한 사면체에 넘겨주게 된다. 이로 인해 SiO<sub>2</sub>망상구조가 느슨해지게 되고 oxidant의 확산이 더 쉬워진다.<sup>1)</sup>

이상과 같은 이유로 P농도의 증가에 따라 실리사이드-SiO<sub>2</sub>계면에 모이는 Si와 oxidant의 양이 증가되어 B(포물선적 속도 상수)에 대한 활성화 에너지도 어느정도 감소되는 효과가 나타난다. 그러나 산화막내에

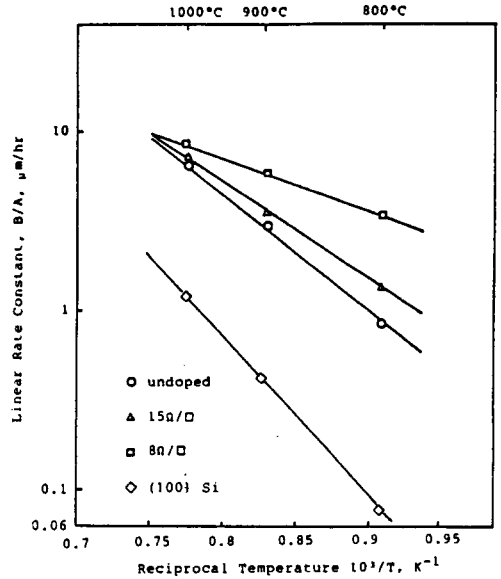


그림 5. 800°C에서 1,000°C의 온도구간의 습식산화 분위기에서 텅스텐 실리사이드 산화에 대한 절대온도역수 (10<sup>3</sup>/T)대 직선적 속도상수.

Fig.5. Linear rate constant B/A vs. 10<sup>3</sup>/T for WSi<sub>3</sub> oxidation in wet O<sub>2</sub> over the temperature range of 800~1,000°C.

서의 P의 확산계수가 낮아 산화막 내에 분포하는 P의 양이 적으므로 B에 미치는 P농도의 영향은 B/A에 미치는 P농도의 영향에 비해 적다.

Lie<sup>1)</sup> 등은 그들의 산화모델에서 폴리사이드의 B값이 Si의 B값과 비슷한 것으로 예측하였으나 본 실험 결과들은 이 예측이 폴리사이드 구조에서의 다결정 Si내의 P농도가 낮고, 산화온도도 낮은 경우에만 잘 적용됨을 보여준다. 고농도의 P와 고산화 온도에서는 Lie 등의 모델이 수정되어야 할

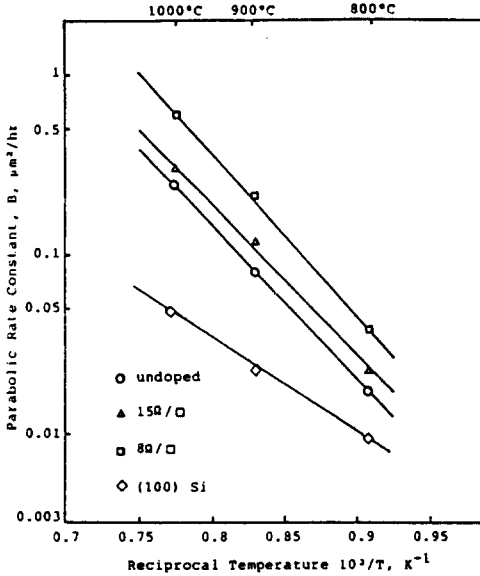


그림 6. 800°C에서 1,000°C의 온도구간의 습식산화 분위기에서 텅스텐 실리사이드 산화에 대한 절대온도역수 ( $10^3/T$ )대 포물선적 속도상수.

Fig.6. Parabolic rate constant  $B$  vs.  $10^3/T$  for  $WSi_x$  oxidation in wet  $O_2$  over the temperature range of 800~1,000°C.

것으로 보인다.

#### 4. 결 론

W/Si의 조성비가 2.6인 CVD텅스텐 실리사이드를 어닐링 처리하지 않고 바로 wet oxidation하여 polycide구조에서 다결정 Si 내의 인의 농도가 실리사이드의 산화반응속도에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폴리사이드의 전체산화속도 그리고 B/A와 B는 각각 다결정 Si내의 P농도에

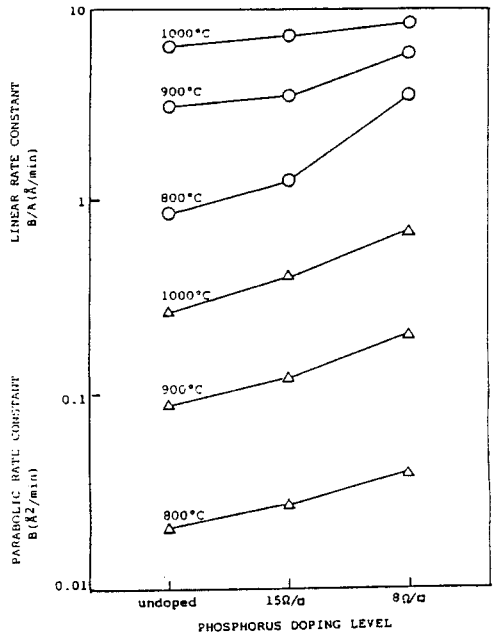


그림 7. 습식산화 분위기에서 산화속도상수 대 인 도핑농도.

Fig.7. Oxidation rate constants vs. phosphorus doping level in wet  $O_2$ .

관계없이 항상 (100) 단결정 Si의 그것들 보다 더 크다. 그러나 그것들의 B/A에 대한 활성화 에너지는 폴리사이드가 (100) Si보다 더 작은 반면, B에 대한 활성화 에너지는 폴리사이드가 (100) Si보다 더 크다.

2) 800, 900 및 1,000°C의 모든 산화온도에서 다결정 Si내의 P의 농도가 증가됨에 따라 산화속도는 일관성 있게 증가한다. B/A와 B 둘다 P농도의 증가에 따라 증가한다.

3) B/A의 활성화 에너지는 P농도의 증가에 따라 감소한다.

4) B의 활성화 에너지는 P농도와 대체로

무관하다.

그밖에 polycide구조의 산화 mechanism이 논의되었다.

본 논문의 출판은 RETCAM을 통한 한국 과학재단의 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) P. Burggraaf; *Semiconductor International*; 293, May(1985).
- 2) R. R. Razoud, M. E. Thomas and S. L. P-ressaco; *J. Appl. Phys.* **53**, 5342(1982).
- 3) B. E. Deal and A. G. Grove; *J. Appl. Phys.* **36**, 3770(1965).
- 4) L. N. Lie, W. A. Tiller and K. C. Saraswat; *J. Appl. Phys.* **56**(7), 1(1984).
- 5) K. C. Saraswat and Harinder Singh; *J. Electrochem. Soc.* **129**(10), 2321(1982).
- 6) R. Liu, S. P. Murarka and J. Pelleg; *J. Appl. Phys.* **60**(9), 3335(1986).
- 7) J. E. E. Baglin, F. M. d'Heurle and C. S. Peterson; *J. Appl. Phys.* **54**, 1849(1983).
- 8) C. P. Ho, J. D. Plummer and J. D. Meindl; *J. Electrochem. Soc.* **125**(4),665(1978).

(1990년 9월 11일 접수)