

Co/Ti(100)Si 이중층을 이용한 에피택셜 Co 실리사이드의 형성

권영재 · 이종무 · 배대록* · 강호규*

인하대학교 금속공학과

*삼성전자 반도체연구소 LS 공정개발

Epitaxial Cobalt Silicide Formation using Co/Ti/(100) Si Structures

Chongmu Lee, Youngjae Kwon, Ho-Kyu Kang* and Dae-Lok Bae*

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

*LS Process Development Semiconductor R&D Center, Samsung Electronics, Yongin 449-900

(1998년 2월 2일 받음, 1998년 3월 30일 최종수정본 받음)

초 록 단결정 Si기판 위의 Co/Ti 이중층으로부터 형성된 Co 실리사이드의 에피택셜 성장기구에 대하여 조사하였다. 실리사이드화 과정중 Ti중간층의 두께가 증가함에 따라서 상전이 온도가 증가함을 발견하였다. 이것은 실리사이드화 반응이 Ti중간층에 의한 Co의 확산을 제어하는 효과뿐만 아니라 Ti원자들이 저온상인 CoSi 결정구조의 tetrahedral site들을 미리 점유해 있음으로 인하여, CoSi₂ 결정구조로 바뀌는 과정에서 Si원자들이 나중에 제위치를 차지하기 어렵게 되는 효과 때문이다. 그리고 Ti중간층은 반응의 초기단계에 Co-Ti-O 삼원계 화합물을 형성하는데, 이 화합물은 실리사이드화 과정중 반응제어층으로 작용하여 에피택셜 실리사이드 형성에 중요한 역할을 한다. 최종 열처리 후의 층구조는 Ti oxide/Co-Ti-Si/epi-CoSi₂/(100) Si 이었다.

Abstract The formation mechanism of the epitaxial cobalt silicide from Co/Ti/(100) Si structure has been investigated. The transition temperature of CoSi to CoSi₂ was found to increase with increasing the Ti interlayer thickness, which may be owing to the occupation of the tetrahedral sites by Ti atoms in the CoSi crystal structure as well as the blocking effect of the Ti interlayer on the diffusion of Co. Also, the Co-Ti-O ternary compound formed at the metal/Si interface at the beginning of silicidation, which seems to play an important role in epitaxial growth of Co silicide. The final layer structures obtained after a rapid thermal annealing of the Co/Ti/(100) Si bi-layer structure turned out to be Ti oxide/Co-Ti-Si/epi-CoSi₂/(100) Si.

1. 서 론

반도체 소자의 크기가 지속적으로 감소됨에 따라 MOSFET (Metal Oxide Silicon Field Effect Transistor)의 접합부 (junction)에서의 기생직렬저항을 감소시키는 것이 매우 중요해 졌으며, 이러한 목적으로 MOSFET의 source/drain과 gate지역을 동시에 실리사이드화 하는 방법 (salicide)이 많은 관심을 끌고 있다.¹⁾ 특히 여러 실리사이드들 중에서 Co실리사이드는 그 비저항이 15-25 $\mu\Omega\text{cm}$ 로 상당히 낮고, 산화물 스페이서와 반응하여 bridging현상을 일으키지 않으며, 열적안정성이 우수하고 도펀트들과 화합물을 잘 형성하지 않는다^{2,3)}는 장점이 있다. 게다가 CoSi₂는 Si와 동일한 cubic 결정구조를 가지며, 두 재료간의 격자상수의 차이가 1.2%에 불과하므로 Si기판과 정합관계를 갖는 CoSi₂막의 성장 (epitaxial growth)이 가능하다.⁴⁾ 그러나 지금까지 보고된 여러 연구자들의 연구결과에서 볼 수 있듯이 Co 단일층을 열처리하여 실리사이드를 형성할 경우 정합층을 형성하기가 대단히 어려웠다. 이것은 주로 다음의 두 가지 원인에 기인하는 것으로 알려져 있다. 첫째, Si기판의 표면에 존재하는 자연산화막이다. Co는 SiO₂를 환원시킬 수 없기 때문에 잔류 자연산화막은 열처리 초기단

계에서 불균일한 실리사이드상의 핵생성을 야기한다. 둘째로, Co실리사이드의 저온상인 CoSi와 CoSi₂는 Si와는 상당히 다른 결정구조와 격자상수를 가지고 있다. 그러므로 열처리가 진행되어 고온에서 CoSi₂가 성장될 때 일부는 바로 CoSi₂의 핵으로부터 성장하는 경우도 있지만, 대부분은 기존의 저온 실리사이드상으로부터의 상전이를 통해 성장하기 때문에 Si기판과는 다른 결정방위의 다결정 구조를 갖게 되기 쉽다.^{5,6,9,10)} 따라서 정합 실리사이드의 성장을 위해서는 열처리 초기 단계에서 자연산화막을 제거하고 저온 실리사이드상의 형성을 억제할 필요가 있다. 이러한 목적으로 Co와 Si기판 사이에 Ti와 같은 epi-promoter 층을 삽입하여 Si기판 표면의 자연산화막을 제거함으로써 원자적으로 깨끗한 표면을 만들어 열처리시 균일한 실리사이드의 핵생성을 유도하고, 더불어 구성원소 (Co, Si, O 등)들과 비정질 또는 다결정질의 화합물을 형성하여 Co의 확산 및 반응을 제어하여 정합 실리사이드를 형성하고자 하는 연구가 최근 널리 이루어지고 있다 (Ti-Interlayer Mediated Epitaxy, TIME).^{5,6)}

정합 실리사이드층은 다결정질 층에 비해 계면의 안정성 및 열적, 전기적 특성이 우수하며, 특히, Co/Ti 이중층의 상역전을 통해 실리사이드를 형성할 경우 기판 실리콘의 소

모가 적어 얇은 접합의 형성에 유리하다. 이러한 배경에서 본 논문에서는 Co/Ti 이중층을 이용하여 정합 실리사이드를 형성하고, 그 반응기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

시편의 제작과정은 다음과 같다. N형 (100) Si 웨이퍼에 먼저 P 이온을 주입하고 ($E=100\text{KeV}$, $\text{dose}=1.5\text{E}13$), 이어서 1150°C 에서 180분간 drive-in 처리하였다. 그 다음 10nm 두께의 열산화막을 성장시키고 이어서 B 이온을 주입한 후 (30KeV , $\text{dose}=5.0\text{E}15$), 질소 분위기에서 850°C , 3분간 활성화 열처리하였다. 열처리가 끝난 시편들은 전면의 산화막을 제거함으로써 p^+ -Si 시편들을 만들었다.

이상과 같은 과정을 거쳐 준비한 p^+ -Si 웨이퍼 상에 스퍼터링 (sputtering) 법을 사용하여 먼저 Ti 박막을 각각 5, 10, 및 15nm 두께로 증착한데 이어 15nm의 Co 박막을 증착함으로써 Co/Ti/(100)Si 이중층 시편을 만들었다. 이때 스퍼터 챔버 내의 초기진공도는 $5 \times 10^{-7}\text{torr}$ 수준이었으며, 막증착시의 진공도는 3-6mtorr를 유지하였다. 금속막의 스퍼터 증착시 플라즈마 전력밀도는 Co의 경우에는 $1.3\text{W}/\text{cm}^2$ 이었으며, 그밖에 금속의 경우는 $4.4\text{ W}/\text{cm}^2$ 이었다. 이 시편들을 진공 ($2 \times 10^{-5}\text{torr}$)의 RTA 장비 내에서 각각 $330, 420, 500, 600, 700$ 및 800°C 에서 급속열처리 (RTA) 함으로써 여러 종류의 실리사이드 시편들을 만들었다.

이 시편들에 대해 4 point probe를 사용하여 면저항을 측정하고, glancing angle XRD (Cu $K\alpha 1$, $\lambda=1.54056\text{ \AA}$)를 사용하여 실리사이드화 열처리에 의하여 생성된 상들을 분석하였다. 또한, AES depth profiling에 의하여 시편 표면으로부터의 깊이에 따른 조성의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Ti중간층의 매개에 의한 정합 실리사이드 성장

그림 1은 Ti중간층의 두께가 각각 5, 10, 15nm 일 때 각 열처리 온도에 따른 면저항의 변화를 보인 그림이다. 이것을 보면, 증착직후의 면저항이 다소 높게 나오는 것은 막의 상태가 비정질이기 때문이며, 이후 열처리 온도가 올라감에 따라 $380\text{--}420^\circ\text{C}$ 전후의 중간 온도범위에서 면저항이 더 높아졌다가 500°C 이상으로 열처리 온도가 증가함에 따라 중간층의 두께에 관계없이 모두 급격히 낮아졌음을 알 수 있다. $420\text{--}500^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 면저항이 낮아지는 것은 CoSi_2 상의 생성 때문으로 생각되며, 이와 같은 사실들은 그림 2의 XRD 분석결과로부터 확인할 수 있다. 이러한 면저항의 변화는 Co의 실리사이드화 과정중에 나타나는 전형적인 양상들이다.

그러나 한가지 특기할 만한 사항은 Ti중간층의 두께에 따라 $380\text{--}600^\circ\text{C}$ 구간에서 면저항의 피크가 나타나는 위치가 다르다는 점이다. Ti중간층의 두께가 5nm으로 보다 얇았을 때는 다른 경우와 비교하여 420°C 부근에서 면저항이 약간 더 낮게 나타났다. 이것은 Co와 Ti간의 화합물 형성이나 그에 따른 초기 실리사이드의 생성량의 차이 등에 기

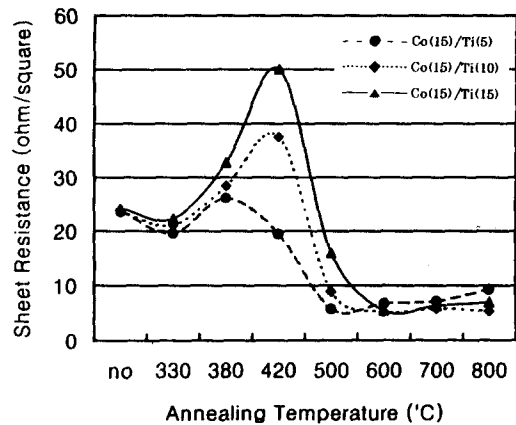


Fig. 1. The sheet resistance of Co/Ti bilayer silicides on p-Si substrate as a function of reaction temperature during RTA (a) Co(15nm)/Ti(5nm) (b) Co(15nm)/Ti(10nm) (c) Co(15nm)/Ti(15nm)

인한 것으로 보인다. 이러한 면저항 차이는 Ti층의 두께가 10nm을 넘을 경우 더욱 뚜렷이 나타났다. Ti층의 두께가 10과 15nm일 때 모두 420°C 부근에서 면저항이 크게 증가하였다가 다시 낮아졌다. 이것은 CoSi 나 Co_2Si 같은 실리사이드의 저온 안정상의 생성과 관련된 것인데, 이 상들의 생성은 XRD 분석결과로부터 확인되었다. 이와 같이 Ti중간층의 두께가 증가함에 따라 Co의 실리사이드화가 지연되는 것은 Co와 Si기판 사이에 형성된 Co와 Ti 간의 합금 (또는 고용체)이나 이 둘 외에 Si와 O까지 포함된 다원계 합금층에 의해 실리사이드화가 억제되었기 때문으로 생각된다. 그리고 이와 같은 합금층들은 Co원자들의 이동을 억제하는 역할뿐만 아니라 $\text{CoSi} + \text{Si} \rightarrow \text{CoSi}_2$ 반응 자체를 방해하는 역할도 하는 것으로 보인다.

Co_2Si 와 CoSi 는 각각 orthorhombic과 FeSi형 cubic 결정구조를 가지는데,⁷⁾ FeSi 구조는 Co원자들로 이루어진 FCC 격자에서 tetrahedral site의 반만을 Si원자들이 채운 형태이므로,⁸⁾ Ti와 같은 불순물 원자들이 CoSi 막내에 들어가더라도, Si원자로 채워지지 않은 나머지 tetrahedral site들이 Ti원자들을 수용할 수 있기 때문에 FeSi 형의 cubic 구조를 가진 CoSi 상을 생성하는 것은 비교적 용이하다. 그러나 CoSi_2 는 CaF_2 형의 cubic 결정구조를 갖는데, 이것은 Co원자들로 이루어진 FCC 격자의 모든 tetrahedral site를 Si원자들이 채운 형태이다. 따라서 Ti원자들이 그 tetrahedral site의 일부를 이미 채우고 있는 상황에서는 Si원자들이 그곳에 들어가서 Co : Si의 비가 1 : 2가 되는 CaF_2 구조의 CoSi_2 상을 생성하기는 어려울 것이다. 그러므로 Co/Ti/Si계에서는 불순물 Ti가 없는 Co/Si계에서 보다 CoSi_2 상의 생성이 더 어렵다. 따라서 Co/Ti/Si계에서 CoSi_2 상이 형성되려면, Co원자들이 Ti층을 지나 Si기판 쪽으로 이동하여 Si기판 가까운 쪽에 Co와 Si원자들만 주로 분포하게 되어야 한다. (즉, Co층과 Ti층의 막의 역전이 충분히 잘 일어나야 한다) 그러므로 Ti층은 이렇게 구성원소들과 합금층을 형성하거나 실리사이드의 형성과정 중에 결정구조의 변화에도 영향을 미침으로써 반응제어층(reac-

tion barrier)의 역할을 하게 된다. 여기에 관련된 자세한 내용은 뒤의 실리사이드의 정합성장을 다룬 절에서 보다 더 자세히 설명하기로 하겠다.

다음의 그림 2는 Co(15nm)/Ti(10nm)의 이중층 구조를 진공 분위기하의 여러 온도에서 RTA 열처리한 후의 시편들에 대한 XRD 분석결과이다. 증착직후에는 막구조가 비정질이기 때문에 별다른 피크가 관찰되지 않는다. 다만 스퍼터 증착 직전 불산에 의하여 자연산화막을 제거하기 위한 전처리를 행하였음에도 불구하고 모든 열처리 온도에 대한 XRD 스펙트럼의 회절각 (2θ) 55° 부근에서 일부 결정질 상태의 자연산화막의 존재를 암시하는 SiO_2 의 피크가 관찰되었다. 불산에 의한 전처리 공정과 막증착 공정 사이의 시간 간격, 즉, 정체시간을 최소화하려고 노력하였으나, 정체에 따른 어느 정도의 자연산화막 생성은 불가피하였다. 특히, 본 실험에서 사용한 glancing angle XRD 분석에서는 표면에 가까운 원자층들로부터의 회절 X-선을 주로 탐지하게 되므로 자연산화막에 기인한 피크가 뚜렷하게 나온 것으로 보여진다. 같은 시편을 wide angle XRD로 측정해 보았으나, 이 경우에는 아무런 피크도 관찰할 수 없었다. (그러나 wide angle XRD는 X-선의 침투 깊이가 너무 커서 두께가 수십 nm에 불과한 실리사이드막의 경우에도 실리사이드 상을 나타내는 회절피크를 관찰할 수 없었기 때문에 상분석에는 주로 glancing angle XRD를 사용하였다.)

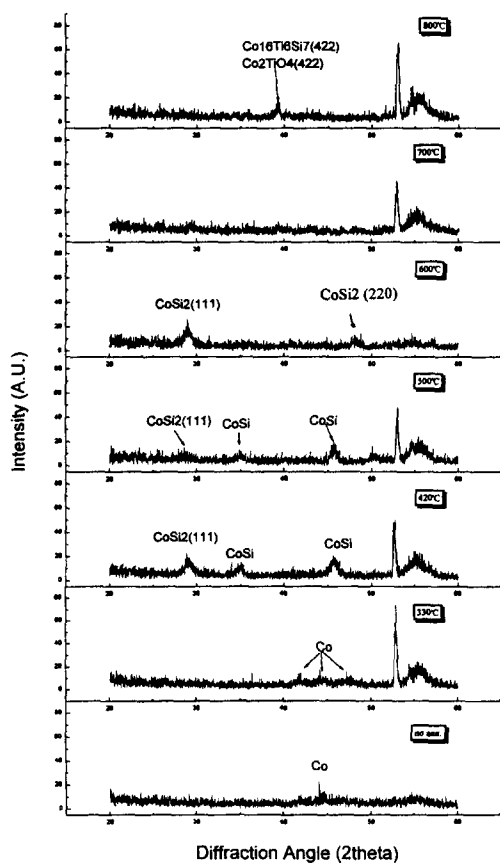


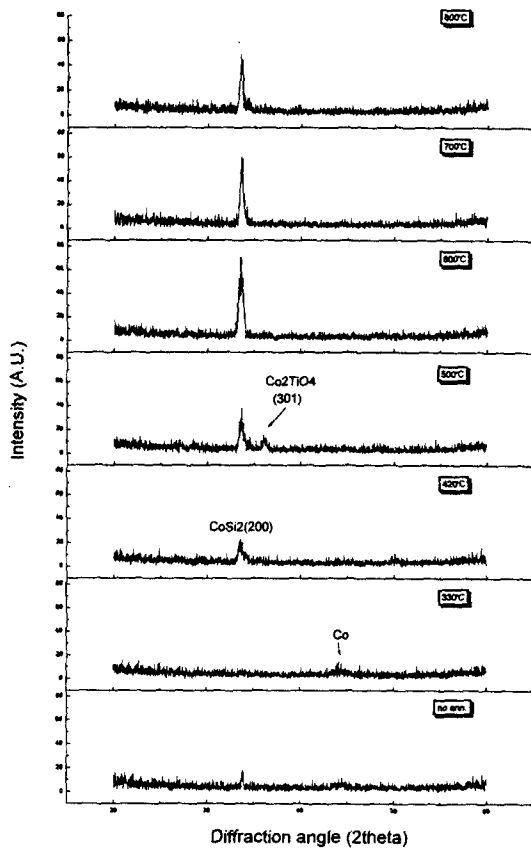
Fig. 2. XRD spectra of Co/Ti/(100)Si sample as a function of RTA annealing temperature for 30sec (incidence angle of X-ray : 1°)

이 XRD 스펙트럼들을 살펴보면, Ti중간층의 존재에도 불구하고 420°C 의 비교적 저온에서도 CoSi 등의 실리사이드 저온 안정상과 더불어 CoSi_2 상이 생성되었음을 알 수 있다. 이것은 금속막을 스퍼터 증착 시킬 경우 이 막들의 두께가 수 nm에 불과하기 때문에 증착과정중 Co, Ti 및 기판으로부터 확산 이동해온 Si에 의해 초기에 Ti중간층이 있던 위치에 비정질의 Co-Ti나 Co-Ti-Si의 화합물이나 고용체가 형성되고,⁹⁾ 열처리의 초기 단계부터 이들 Co가 바로 Si기판과 반응하여 실리사이드를 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 700°C 이상의 온도에서 열처리한 경우에는 이와 같은 상천이에 큰 변화를 관찰할 수 있었다. 즉, 그림 2에서 보듯이 700°C 이상에서 고온 열처리한 시편에서는 (111)이나 (220) CoSi_2 피크가 모두 사라졌다. 이 스펙트럼들을 다음의 그림 3에 보인 동일 시편에 대해 입사각만 달리한 XRD 스펙트럼들과 비교해 보면, 그 차이를 더욱 뚜렷이 알 수 있다.

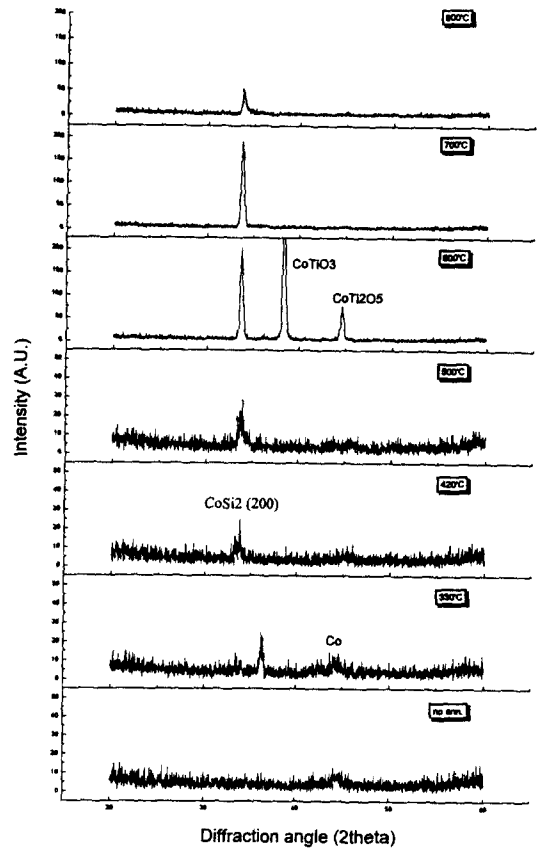
그림 3은 각각 Ti중간층의 두께가 다른 Co/Ti 이중층 구조로부터 성장시킨 실리사이드층의 결정방위를 좀 더 자세히 알아보기 위해 (200) CoSi_2 를 기준으로 glancing angle XRD의 입사각을 조절하여 동일 시편에 대해 다시 얻은 XRD 분석결과이다. 특히, 그림 3(b)는 그림 2와 완전히 동일한 (Co(15nm)/Ti(10nm) 이중층 구조) 구조에 대한 결과로 이 둘을 비교해 보면 온도에 따른 CoSi_2 상의 결정방위의 변화 관계를 보다 더 분명히 알 수 있다. CoSi_2 의 (111)이나 (220) 회절이 주로 나타났던 그림 2와는 달리 변화된 회절기하 관계(Ewald 구와 고정된 회절격자점과의 교차관계)에 의해 Co 실리사이드 피크는 거의 (200) CoSi_2 에 대한 것뿐이다.

그림 3에서 보면 (111)이나 (220) CoSi_2 상들처럼 (200) CoSi_2 상도 Ti중간층의 두께와 무관하게 330°C 까지는 관찰되지 않다가 420°C 부근에서 처음으로 나타난다. 이것은 420°C 의 비교적 저온에서도 기판과 정합관계를 갖는 실리사이드상이 형성되기 시작함을 의미하는 것이다. 정합 실리사이드층이 처음으로 형성되기 시작하는 온도에 대해서는 실험조건이나 시편구조 등에 따라 여러 연구자들의 결과에 다소 차이가 있다.^{10,11)} 그림 2와 3의 XRD 결과들로부터 $420\text{--}500^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 Co 실리사이드에는 CoSi_2 (111)과 (220) 및 (200)의 결정상이 모두 존재할 뿐만 아니라 CoSi 등의 실리사이드 초기상도 형성되어 있음을 알 수 있다.

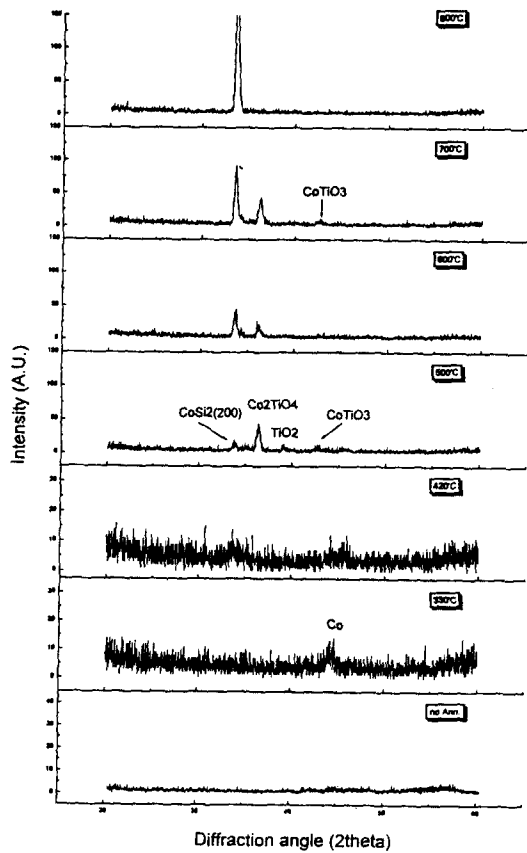
일반적으로 Co 실리사이드의 상천이는 열처리 온도에 따라 $\text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$ 의 순으로 일어나는 것으로 알려져 있다.^{12,13)} 이 중 Co_2Si 와 CoSi 상은 결정구조와 격자상수 면에서 Si와 큰 차이가 나기 때문에 정합 실리사이드는 이와 같은 상천이 과정을 거치지 않고 바로 CoSi_2 상으로 형성된다고 생각하는 것이 더 타당하다.¹⁰⁾ 그러므로 이 온도구간에서 다결정질의 실리사이드가 나타나는 것은 Co_2Si 나 CoSi와 같은 실리사이드의 준안정상의 생성에 기인한다고 할 수 있다. 그러나 열처리 온도 700°C 이상에서는 (200) CoSi_2 피크만이 크게 발달하고 다른 피크들이 나타나지 않



(a)



(c)



(b)

Fig. 3. (a) XRD spectra of Co(15nm)/Ti(5nm)/(100)Si sample as a function of RTA annealing temperature for 30sec (incidence angle of X-ray : 16.7°) (b) Co(15nm)/Ti(10nm)/(100)Si (c) Co(15nm)/Ti(15nm)/(100)Si

음을 볼 때, 700°C 이상의 고온에서는 Ti 중간층에 의해 열처리 과정에서 저온 실리사이드상의 형성이 제한되어 (100) Si기판과 정합관계를 이루는 (200) CoSi₂만 성장하고 그 외의 결정방위를 갖는 CoSi₂는 모두 핵생성과 성장이 억제되는 것으로 생각된다.

그리고 그림 3을 보면, 정합 CoSi₂ 상 외에 Co-Ti-O의 삼원계화합물로 보이는 피크도 관찰된다. 이 화합물은 Co₂TiO₄로 색인되었는데, 500°C부터 700°C 사이에서 관찰된다. 이들과 (200) CoSi₂ 피크와의 관계로 보아 이 화합물이 정합 CoSi₂ 층의 형성과 깊은 관련이 있는 것으로 보인다. 즉, 그림 3(b)를 보면 420°C 부근에서 처음으로 생성된 (200) CoSi₂ 상이 온도가 증가함에 따라 Co₂TiO₄의 생성과 더불어 더욱 발달하기 시작하여 700°C 이상의 온도에서는 가장 주된 상이 되기 때문이다. Co와 Si기판의 사이에 삽입된 Ti층은 이러한 삼원계화합물의 형태로 Si 표면의 자연산화막을 제거하고 Co의 확산과 실리사이드화 반응을 제어함으로써 정합 실리사이드층의 형성을 유도하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

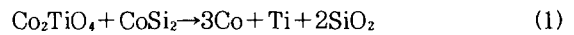
Miller 등^{9,10}은 Co/Ti 이중층을 N₂ 분위기에서 열처리할 때 분위기 중에 존재하던 미량의 O원자와의 반응을 통해 중간상으로 Co₂TiO₄와 CoTiO₃ (spinel type) 상이 형성되고, 이 상에 의해 Si기판 표면의 자연산화막이 제거되며, 구성원자들의 확산이 제어됨으로써 정합 Co 실리사이드가 형성되는 것으로 보고한 바 있다. 즉, 정합 실리사이드의 형성과정에서 spinel 중간상이 큰 역할을 하며 이 중간상은 열처리 분위기와 Ti층의 두께에 따라 그 특성에 많은 변화를 보인다는 것이다. 그리고 이 때 N₂ 분위기 외에 진공 (10⁻⁷ order)이나 불활성 분위기 중에서 열처리할 경우에는 Co 층을 통과하여 Ti중간층으로 이동하려는 O 불순물의 움직임이 없으므로 spinel 중간상이 나타나지 않으며, 그 결과 보다 더 낮은 온도에서부터 다결정질의 실리사이드상이 형성된다고 한다.

그러나 본 실험에서는 진공분위기에서 열처리하였음에도 불구하고 주로 정합 실리사이드가 나타난 것은 열처리중의 진공도 (10⁻⁵ order)에 차이가 있었고 또 Si기판의 자연산화막으로 인해 spinel 중간상이 형성될 수 있었기 때문인 것으로 생각된다. 다만, 800°C에서의 열처리 후에도 XRD 스펙트럼에 자연산화막에 해당하는 피크가 남아있는 것을 보면, spinel 상의 형성은 자연산화막중의 O보다는 열처리 분위기 중에서 확산해 들어오는 O 불순물에 의하여 더 큰 영향을 받는 것으로 생각된다. 이와 관련한 자세한 반응기구에 관해서는 다음의 정합 실리사이드의 형성기구를 다루는 절에서 다시 기술하겠다.

Ti중간층의 두께가 이것보다 더 얇거나 (5nm), 더 두꺼운 (15nm) 경우에도 Co-Ti-O spinel 상이 관찰되었다. 다만, 반응에 참가할 수 있는 Ti의 양에 따라 생성량과 그에 따른 결정화도 및 생성온도 등에 차이가 있었다. 특히, Ti층의 두께가 15nm인 경우에는 Co₂TiO₄ 상 외에 또 다른 spinel 구조를 가진 CoTiO₃ 상이 많이 관찰되었다. 이 경우 Ti층의 두께가 충분히 두꺼워서 Co 층의 두께와 같았으

로 Ti가 더 많이 함유되어 있는 Co-Ti-O 상이 추가로 생성될 수 있었던 것으로 생각된다. 그리고 그림 3에서 Ti중간층의 두께가 증가할수록 (200) CoSi₂ 피크가 더 커진 것을 볼 수 있는데, 이러한 경향도 Co-Ti-O spinel 상의 형성과 관련지어 생각할 수 있다.

700 내지 800°C 이상에서는 Co와 Ti의 확산이 더욱 활발히 일어나 Co 층과 Ti층간의 위치의 역전이 완전히 일어난다. 또한, Co-Ti-O spinel 상이 분해되고, 그 때 나온 Co원자들은 CoSi₂ 층을 통과하여 Si계면 쪽으로 이동하며, Ti원자들은 얇은 산화물층을 새로이 표면에 형성하는 것으로 보인다. 이러한 분해반응을 통해 Si기판과의 계면에 CoSi₂ 층이 형성된 후에도 표면쪽으로 Si가 공급될 수 있다. 여러 열처리 온도에 대해 XRD 스펙트럼에 나타난 상들과 AES 깊이분포도에 나타난 구성원자들의 재분포를 고려하여 다음과 같은 Co₂TiO₄ 상과 CoSi₂ 간의 반응을 가정할 수 있다.



이것은 다음의 AES 스펙트럼에서도 간접적으로 확인되었다.

그림 4는 동일한 Co(15nm)/Ti(10nm) 이중층 구조의 RTA 처리 전후의 AES 깊이분포 변화를 조사한 것이다. 그림 4(a)은 증착직후의 깊이로 따른 원자분포를 보여준다. 앞서도 기술하였지만, Ti층의 두께가 10nm이나 되었음에도 불구하고 Co원자들이 Ti층 내에 이미 어느 정도 확산하여 존재하고 있었다. 이들에 의해 420°C의 비교적 낮은 온도에서도 Co 실리사이드가 형성될 수 있었던 것으로 생각된다. 그리고 Ti중간층과 Co의 표면에 O가 집적되어 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 각기 Si기판 표면의 잔류 자연산화막과 금속막 증착후 상부층 표면에 흡착된 산소에 의한 피크들이다. 이 깊이분포도에서 한가지 더 지적할 점은 Co 층 내에서 불순물로 생각하기에는 다소 많은 함량(원자분율로 6-8%)의 Si가 일정하게 존재하고 있음을 나타내는 Si curve의 변화이다. 그러나 이것은 실제로 Si가 이 층 내에 존재하고 있는 것이 아니라 AES 스펙트럼에서 Co와 Si의 에너지 피크가 특정 에너지 구간 (96-98eV, 그림 5(a))에서 거의 겹쳐 나타나기 때문이다.

500°C에서 열처리한 시편의 경우에는 Co와 Si가 Ti중간층을 확산통과하여 각각 Si기판과 표면쪽으로 상당량이 이동한 것을 관찰할 수 있다. AES 깊이분포도에 나타난 이러한 구성원소들의 거동과 원자비 분율, 그리고 위의 XRD 결과를 함께 고려하면, Si기판쪽의 Co와 Si의 혼합층에는 (100)Si기판과 정합관계를 갖는 CoSi₂ 상과 그렇지 못한 상들이 혼합되어 있는 것으로 생각된다. 반면, 표면쪽은 CoSi_x(CoSi₂ + CoSi, Co₂Si) 층으로 구성되어 있는데, 이때 CoSi₂는 정합관계가 아닌 random orientation을 갖고 있는 것으로 생각된다. 이러한 상하의 Co 실리사이드층들 사이에는 Ti중간층이 존재하고 있다. 이 층은 앞서 XRD

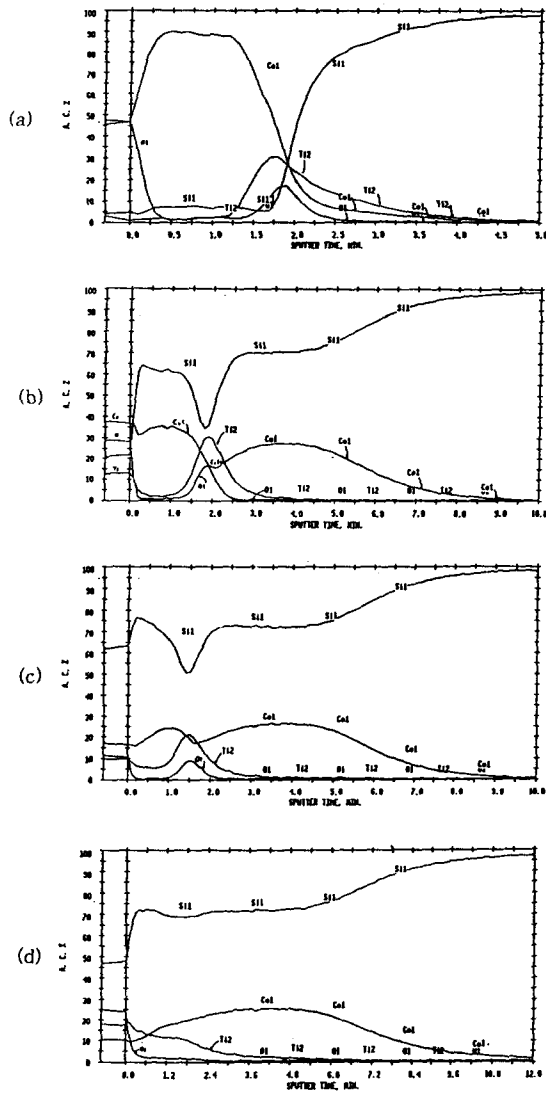


Fig. 4. AES depth profiles of the Co/Ti/(100) Si sample after RTA annealing for 30 sec; (a) as-deposited, (b) 500°C, (c) 600°C, and (d) 700°C

스펙트럼에서 확인한대로 Co-Ti-O의 화합물 상으로 구성 되어 있다.

그런데 한가지 주목할 사항은 이 층이 Si 농도 곡선의 아래로 볼록한 부분 (극소값)과 겹치고 있다는 점이다. 이러한 층이 존재한다는 것은 그 층이 주위의 상과 구성성분비가 다른 새로운 상으로 되어 있음을 의미한다. 그러므로 이 층에서 Co-Ti-O 상 외에 Co-Ti-Si의 삼원화합물의 존재가 예상되는데, XRD 관찰에서는 확인되지 않았다. 이것은 그 상이 고용체로서 존재하거나 그 생성량이 XRD의 검출한계 이하의 소량이기 때문일 것이다. 이와 같은 예는 $TiSi_2$ - VSi_2 의 경우와 같이 pseudo binary solid solution을 형성하는 경우에 관찰된다.^{15,16)} 즉, VSi_2 는 85 mol%의 $TiSi_2$ 를 고용할 수 있으므로 XRD 스펙트럼 상으로는 Ti-V-Si의 삼성분 화합물의 피크는 관찰되지 않고 VSi_2 피크만이 보이게 된다.

600°C에서 열처리한 경우에는 Si기판쪽 $CoSi_2$ 층이 더욱 성장하였으며 상대적으로 Co-Ti-O 중간층이 표면쪽으

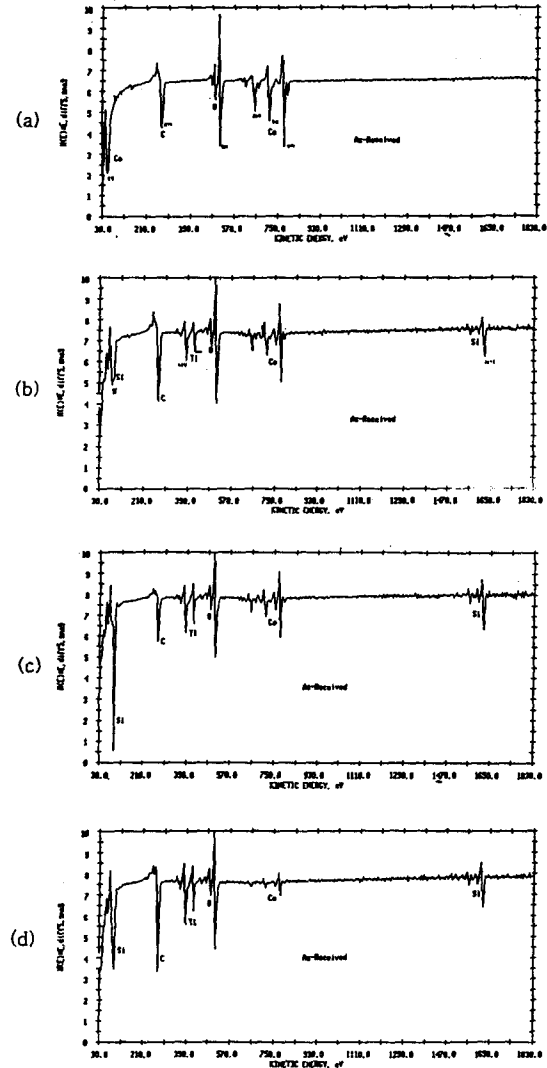


Fig. 5. AES surface spectrum of the Co/Ti/(100) Si sample after RTA annealing for 30 sec; (a) as-deposited, (b) 500°C, (c) 600°C, and (d) 700°C

로 이동한 것을 볼 수 있다. 한편, 700°C에서 열처리한 경우에는 Co와 Ti간의 층역전이 거의 완전히 일어난 것을 관찰할 수 있다. XRD 분석결과 (그림 3)와 비교하면, 기판 쪽으로 확산한 Co는 (100) Si기판과 정합관계를 이루는 실리사이드를 형성하였음을 알 수 있다. 또한, Co-Ti-O의 spinel 중간층은 앞의 식 (1)과 (2)에 따라 분해하여 가장 위 표면에서는 Ti 산화층을 형성하며, 그 바로 아래 Co 실리사이드층과의 사이에는 Co와 Ti 및 Si의 혼합층이 존재함을 알 수 있다. 그리고 이러한 표면층의 조성변화는 그림 5에 보인 AES 표면 스펙트럼으로부터 알 수 있다.

그림 5는 열처리 과정중 시편 표면에서 일어나는 성분변화를 조사한 AES 표면 스펙트럼이다. 열처리 전에는 스퍼터 증착직후의 Co 층에 의한 피크만이 보이며, 그 외에 표면에 흡착된 산소와 탄소가 일부 오염되어 있음을 볼 수 있다. 열처리가 진행되면, 이 흡착된 산소가 Co 결정립을 따라 Ti층으로 이동하여 Co와 화합물을 형성하게 될 것이다. 500°C에서의 열처리 후에는 Ti가 이미 표면으로 이동하였으며, 심지어 Si까지 표면에 존재함을 알 수 있다. 이 Si는

열처리 초기 단계에서 기판의 Si 원자들이 상부 금속층들의 결정립 계면을 따라 확산하여 올라온 것으로 생각된다. 600 °C에서는 표면에서의 Ti와 Si의 피크가 더욱 커졌다. 이 온도에서는 Si기판쪽에 이미 상당량의 CoSi₂ 층이 형성되어 있을 것이다. 그런데 CoSi₂ 층 내에서는 Co가 주확산자이므로 Si는 이 실리사이드층을 잘 통과하지 못한다. 따라서 표면에서의 Ti와 Si 피크가 커진 것은 식 (1)과 (2)에 보인 Co-Ti-O와 CoSi₂ 사이의 반응이 600 °C에서 이미 어느 정도 진행되고 있음을 시사하는 것이라 할 수 있다. 이 반응이 700 °C에서는 더욱 더 진행되어 Co 피크는 현저히 줄어든 반면, Ti와 O 피크에는 큰 변화가 없다. 이것으로부터 고온에서 열처리하면, 시편 표면에 주로 Ti 산화막이 형성됨을 알 수 있다.

정합 실리사이드 성장기구

이상의 실험결과에서 알 수 있듯이 Co/Ti 이중층을 이용한 CoSi₂의 형성반응은 Co 단일층을 이용한 실리사이드 형성반응과는 다른 양상을 나타낸다. 이와 같은 현상은 크게 두 가지 원인에 기인하는 것으로 생각된다.

첫째, Co/Ti 이중층 구조에서는 Ti중간층에 의해 초기 실리사이드의 형성반응이 Co 단일층의 경우와 달라지게 된다. 그것은 앞의 AES 깊이분포도 결과 (그림 4)에서 알 수 있듯이 항상 산소의 profile이 Ti의 profile과 같은 거동을 한다는 점에서 Ti층이 Si 표면의 자연산화막을 환원시켜 원자적으로 깨끗한 표면을 만듦으로써 보다 균일한 Co 실리사이드 핵생성을 보장할 수 있다는 점이다. 고전적

핵생성 이론에 따르면 균질상으로부터 새로운 상이 핵생성되기 위한 자유에너지 장벽 ΔG*는

$$\Delta G^* \propto \frac{\gamma^3}{\Delta G_v}$$

γ : 표면에너지, ΔG_v : 핵생성 구동력, ΔG* : 자유에너지 장벽

와 같은 관계를 갖는다. 그러므로 새로운 상의 핵은 두 상 사이의 계면에너지가 클수록 생성되기 어려워진다. 따라서 정합계면의 계면에너지는 부정합계면에 비해 훨씬 더 작으므로 에너지 장벽이 작은 정합계면의 실리사이드가 초기상으로 형성될 수 있다. Ti에 의해 원자적으로 깨끗해진 표면에 계면에너지가 작은 정합계면의 핵이 보다 더 쉽게 형성될 수 있을 것이다.

둘째, 이렇게 형성된 정합 실리사이드상의 핵이 안정적으로 성장하기 위해서는 Co 원자의 이동과 실리사이드의 성장이 일정한 제어 하에 이루어져야 한다. 본 실험의 경우 이러한 반응제어층은 500-700 °C 사이의 온도에서 형성된 Co-Ti-O의 화합물 상일 것으로 생각된다. 이 상은 Co-Ti 고용체가 Si기판 표면의 자연산화막을 환원하는 과정이나 Co 표면으로부터 확산해 온 산소와 반응하여 형성된다. 그리고 정합 실리사이드층의 핵이 안정적으로 성장하려면, Co원자가 알맞은 격자위치에 자리할 수 있도록 Co원자의 이동이 적절히 제어되어야 하는데, 이러한 Co원자의 공급은 위에서 기술하였지만, Co-Ti-O 화합물의 분해반응

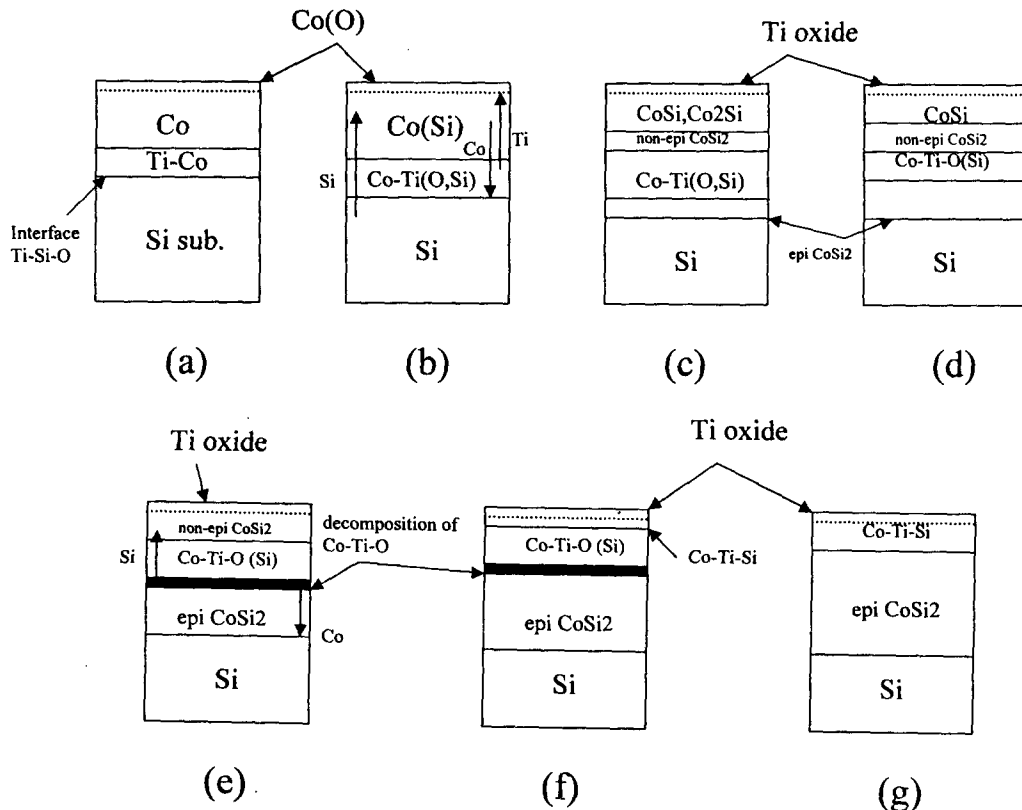


Fig. 6. Schematic cross-section view of the Co/Ti/(100)Si sample after RTA for 30sec : (a) as-deposited and annealed at (b) 330 C (c) 420 C (d) 500 C (e) 600 C (f) 700 C (g) 800 C

을 통해 이루어지는 것으로 생각된다.

이러한 Ti중간층의 두 가지 역할 중에서 실리사이드 형성의 초기단계에서 Si 표면의 자연산화막을 제거하여 원자적으로 깨끗한 표면을 형성함으로써 균일한 정합 실리사이드의 핵생성을 유도하거나 열처리 초기 단계에서 Co의 확산을 늦추어 핵생성을 보다 더 높은 온도까지 지연시키는 역할보다는 실리사이드화의 중간 이후 단계에서 구성원소들(Co, Si, O 등)과 보다 더 안정한 반응제어층을 형성함으로써 Co의 이동을 일정하게 제어하는 역할이 전체적인 정합 실리사이드의 형성에 더 중요할 것으로 생각된다. 이러한 점은 Ti 보다 자연산화막을 보다 더 잘 환원할 수 있는 다른 내열금속들(예를 들면, V, Cr, Nb나 Hf와 같은)을 이용하여 실리사이드를 형성할 경우 정합 실리사이드의 형성이 불가능하거나 불완전한 것에 비추어 볼 때 더욱 그러하다. 이들 내열금속들을 중간층으로 이용한 이중층 실리사이드의 형성반응에서의 한가지 공통점은 실리사이드화 반응의 중간 단계에서 안정한 반응제어층의 형성이 결여되어 있다는 점이다.^{17, 18)}

Co(15nm)/Ti(10nm) 이중층 구조를 RTA 처리하여 실리사이드화 할 때 여러 열처리 온도에서의 시편의 단면구조를 위에서 기술한 내용들을 고려하여 도식적으로 나타내면, 그림 6과 같다.

4. 결 론

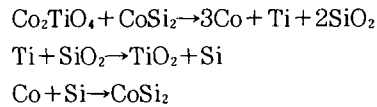
(100) Si기판 위에 스퍼터를 이용하여 각기 Co 단일층과 Co/Ti 이중층을 증착하고 열처리하여 실리사이드화 과정을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Co/Ti 이중층 구조를 열처리할 때 Ti중간층의 두께에 따라 실리사이드화 과정에 차이가 있다. Ti층의 두께가 5nm인 경우에는 Co 단일층과 차이가 없으나 10nm 이상으로 증가됨에 따라 면저항이 낮아지는 온도가 전반적으로 420℃에서 500℃로 100℃ 가량 지연된다. 이것은 Ti중간층의 두께가 증가됨에 따라 CoSi₂의 생성이 조금씩 지연되기 때문이다. CoSi₂ 상이 생성되는 온도는 Ti층의 두께가 증가함에 따라 점차 더 높은 온도로 이동하지만, 초기 CoSi₂ 상의 핵은 Ti층 두께에 무관하게 420℃ 부근에서 처음 생성되기 시작한다. Ti중간층의 삽입에 따른 이러한 CoSi₂상 생성온도의 상승은 Ti중간층이 Co원자들의 확산을 억제하는 효과뿐만 아니라 CoSi₂의 결정구조와도 관계가 있는 것으로 보인다. 즉, CoSi₂는 CaF₂ 구조를 가지므로 Co원자들로 이루어진 FCC 격자내의 tetrahedral site가 모두 Si원자들로 채워짐으로써 CoSi₂ 상이 생성된다. 그런데 Co/Ti/(100)Si계에서는 이러한 tetrahedral site들 중 상당수가 Ti원자에 의하여 먼저 점유되기 때문에 CoSi₂ 상의 생성이 그만큼 더 어려우며, 따라서 Co-Ti의 결합이 끊어져서 Ti원자들이 쫓겨날 수 있는 800℃ 정도의 고온까지 CoSi → CoSi₂로의 상변태가 지연되는 것으로 생각된다.

2) 420℃에서 처음 CoSi₂의 핵이 생성될 때 그 결정방위는 단일층과 이중층의 경우가 서로 다르다. 이중층 시편은 (111)과 (220) 결정 외에 (100) Si기판과 정합관계를

갖는 결정면도 형성된다. 이러한 다결정질 실리사이드층의 형성은 600℃ 열처리까지 계속된다. 이 때 Ti중간층을 사이에 두고 정합 실리사이드층은 Si기판쪽에, 그리고 비정합 실리사이드층은 실리사이드 저온상과 더불어 표면쪽에 형성된다.

3) Ti중간층의 두께가 10nm인 경우 500-700℃의 온도구간에서 spinel 구조의 Co₂TiO₄상이 형성된다. Ti층의 두께가 15nm인 경우에는 CoTiO₃와 CoTi₂O₅ 상도 생성된다. 이상의 형성과 더불어 정합 실리사이드상의 성장이 본격화되는 것으로 보아 이 spinel 상은 정합 실리사이드의 형성에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 이 Co-Ti-O의 spinel 상은 700℃ 이상의 온도에서 열처리할 때 정합 실리사이드 성장의 중간단계에서 초기에 형성된 CoSi₂ 핵과 다음과 같은 분해반응을 통해 Co와 Si의 이동을 제어하는 반응제어층의 역할을 한다.



4) Co/Ti/(100)Si을 800℃에서 열처리하여 얻은 최종 구조는 Ti oxide/Co-Ti-Si/epi-CoSi₂/(100)Si 이다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자(주)의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K.K. Ng and W.T. Lynch, IEEE Electron Devices, **ED-34**, 503 (1987).
2. C.-S. Wei, G. Raghavan, M. Lawrence, A. Dass, M. Frost, T. Brat, and D. B. Fraser VLSI Metallization and Interconnect Conf. Proc. VI, **240** (1989).
3. C.Y. Ting, F. M. d'Heurle, S.S. Iyer, and P.M. Fryer, J. Electrochem. Soc. **133**, 2621 (1986)
4. M.-A. Nicolet, and S.S. Lau, in VLSI Electronics : Microstructure Science, edited by N.G. Einspruch and G.B. Larrabee (Academic, New York, 1983), vol. **6**, Chap. 6.
5. M. Lawrence, A. Dass, D.B. Fraser, and C.-S. Wei, Appl. Phys. Lett. **58**, 1308 (1991).
6. R.T. Tung and F. Schrey, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Boston, Mass, USA) vol. **402**, 173 (1995).
7. K. Ishida, T. Nishizawa, and M.E. Schlesinger, J. Phase Equilibria, **12**, 587 (1991).
8. J.L.C. Daams, P. Villars, and J.H.N. van Vucht, "Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phase", 6424
9. T.I. Selinder, T.A. Roberts, D.J. Miller, M.A. Beno, G.S. Knapp, K.E. Gray, S. Ogawa, J. A. Fair, and D.B. Fraser, J. Appl. Phys. **77** (12), 6730 (1995).

10. S. Ogawa, J.A. Fair, T. Kouzaki, R. Sindair, E.C. Jones, N.W. Cheung, and D.B. Fraser, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Pittsburgh, Pennsylvania, USA) vol. **320**, 355 (1993).
11. S.L. Hsia, T.Y. Tan, P. Smith, and G.E. McGuire, J. Appl. Phys. **70**(12), 7579 (1991).
12. K. Maex, Mater. Sci. and Eng., R11, Nos. 2-3 (1993).
13. F. Hong, G.A. Rozgonyi, and B.K. Patnaik, Appl. Phys. Lett. **64**, 2241 (1994).
14. D.J. Miller, T.I. Selinder, and K.E. Gray, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Boston, Mass, USA) vol. **402**, 161 (1995).
15. M. Setton and J. van der Spiegel, Thin Solid Films **156**, 351 (1988).
16. 이승현, 배준천, 신동원, 박찬경, 한국재료학회지, **6**(8), 808, (1996).
17. Jeong Soo Byun, Ph. D. Thesis, 서울대학교 무기재료 공학과, (1993).
18. 권영재, 이종무, 배대륙, 강호규, 한국재료학회지, submitted.