

반응성 스퍼터링법으로 증착된 CoN_x 중간층을 이용한 (100)Si 기판 위의 에피택셜 CoSi_2 성장 연구

이승렬 · 김선일 · 안병태[†]

한국과학기술원 신소재공학과

Epitaxial Growth of CoSi_2 Layer on (100)Si Substrate using CoN_x Interlayer deposited by Reactive Sputtering

Seung Ryul Lee, Sun Il Kim and Byung Tae Ahn[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(2005년 11 17일 접수, 2005년 12월 13일 최종수정본 접수)

Abstract A novel method was proposed to grow an epitaxial CoSi_2 on (100)Si substrate. A CoN_x interlayer was deposited by reactive sputtering of Co in an $\text{Ar}+\text{N}_2$ flow. From the Ti/Co/ CoN_x /Si structure, a uniform and thin CoSi_2 layer was epitaxially grown on (100)Si by annealing above 700°C. Two amorphous layers were found at the CoN_x /Si interface, where the top layer has a silicon nitride (Si-N) bonding state with some Co content and the bottom layer has a Co-Si intermixing state. The SiN_x amorphous layer seems to play a critical role of suppressing the diffusion of Co into Si substrate for the direct formation of epitaxial CoSi_2 .

Keywords Epitaxial CoSi_2 , Reactive Sputtering, CoN_x interlayer, SiN_x interface layer.

1. 서 론

금속-실리콘간 화합물인 실리사이드 중에서, 코발트 다 이실리사이드(CoSi_2)는 미지향이 낮고 선폴이 좁아질에 따라 면저항이 급격히 증가하는 선폴의존성이 없으며 화학적으로 안정한 물질로서 반도체 소자의 소스/드레인 및 게이트 영역의 접촉저항을 낮추기 위해 널리 이용되고 있다.¹⁻³⁾ 특히, CoSi_2 는 Si와의 격자상수 불일치(lattice mismatch)가 매우 작고(-1.2%) 입방정 CaF_2 구조를 지니고 있어, (100)Si 기판 위에 에피택셜하게 성장시킬 수 있는 구조적인 가능성을 지니고 있다. 이러한 에피택셜 CoSi_2 는 우수한 열안정성과 낮은 junction leakage의 특성을 가지며, shallow junction 형성이 가능한 많은 장점을 가지고 있어 가량받고 있다. 그러나 CoSi_2 와 Si의 가능성 있는 구조적 일치에도 불구하고, 순수한 Co의 증착 및 후속 열처리를 거치는 종래의 방법에 의해 형성된 CoSi_2 는 (100)Si 기판 위에서 에피택셜하게 성장하기 어렵다. 이러한 방법을 사용할 경우 Co_2Si 또는 CoSi 와 같은 중간상으로부터 CoSi_2 로의 상변화가 일어나며, 이때 다양한 결정방위를 가지는 결정립들의 강한 성장경향으로 인하여 다결정 형태의 CoSi_2 가 성장하게 된다.^{14,5)}

현재 에피택셜 CoSi_2 성장을 위한 다양한 방법들이 연

구되고 있다. Molecular Beam Epitaxy(MBE) 또는 이온 주입 방법에 의한 에피택셜 CoSi_2 성장법들은 까다로운 공정 조건과 고가의 장비가 요구되므로, 일반적인 Si 공정에는 적합하지 못한 부분으로 지적되고 있다.^{6,7)} 또한, 티타늄(Ti)과 화학 산화막(SiO_x) 등의 중간층을 사용하여 Si 기판으로의 코발트(Co) 공급량을 제한함으로써 에피택셜 CoSi_2 를 성장시키는 방법에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. Ti 중간층을 이용한 Titanium Interlayer Mediated Epitaxy(TIME) 방법은 field oxide 가상자리에 void를 형성하는 분체와 선택적 에칭의 어려움을 겪고 있으며, 화학 산화막을 사용하는 Oxide Mediated Epitaxy(OME) 방법은 in-situ 열처리 공정이 필요하며 두꺼운 CoSi_2 형성을 위해서 공정을 수차례 반복해야 하는 공정의 단점을 가진다.^{8,9)} 최근에는 반응성 화학기상증착법으로 Co-C 박막을 증착하여 에피택셜 CoSi_2 를 형성하는 방법도 보고 되었으나 표면 탄소층의 제거에 어려움을 가지고 있다.^{10,11)}

본 연구에서는 에피택셜 CoSi_2 를 형성하기 위한 새로운 재료로서 CoN_x 박막을 제안하였다. Ar과 N_2 의 혼합 가스 내의 N_2 유량을 변화시켜가면서 에피택셜 CoSi_2 형성에 적합한 CoN_x 박막의 증착 조건을 확인하고, 열처리 온도에 따른 에피택셜 CoSi_2 의 성장 거동을 살펴보고 있다. 그리고 Co와 Si 기판 사이에 얇은 CoN_x 중간층을 적용한 Ti/Co/ CoN_x /Si 구조를 이용하여 균일한 에피

[†]E-Mail : btahn@kaist.ac.kr

택셜 CoSi_2 층을 성장시키는 실험을 수행하였다. 또한, CoN_x 박막과 Si 기판의 계면 관찰과 조성 분석을 통하여 에피택셜 CoSi_2 의 형성이 가능한 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

5~8 $\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 가진 p-type (100)Si 기판을 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 용액에서 10분 동안 끓이면서 세정한 후 deionized water(DI water)로 씻어냈다. 그리고 50:1 HF 용액에 담가서 자연 산화막을 제거하고 DI water로 씻어낸 뒤, 즉시 반응성 스퍼터링 챔버에 장입하였다. CoN_x 박막은 Ar과 N_2 의 혼합가스 분위기 속에서 N_2 유량비(N_2 유량/(Ar 유량+ N_2 유량) $\times 100$)를 0~50.0%까지 변화시켜 가면서 증착하였다. 이 때 Ar과 N_2 혼합가스의 전체 유량은 6 sccm으로 고정하였으며, CoN_x 박막이 증착되는 동안의 작업 압력은 4 mtorr로 유지하였다. 본 실험에 사용된 Co 타겟의 순도는 99.995%이며, 초고순도 Ar과 N_2 가스를 사용하였다.

실험을 위하여 Ti/ CoN_x /Si 구조와 Ti/Co/ CoN_x /Si 구조를 가지는 두 종류의 시편을 준비하였다. 모든 시편의 상부에는 18 nm 두께의 Ti capping 층을 증착하여, 열처리 과정에서 발생할 수 있는 CoN_x 또는 Co/ CoN_x 박막의 산화를 방지하고자 하였다. Ti/ CoN_x /Si 구조 시편의 CoN_x 박막의 두께는 18 nm이며, Ti/Co/ CoN_x /Si 구조를 가지는 시편은 Co/ CoN_x 의 전체 두께를 18 nm로 고정하고 CoN_x 중간층의 두께를 9 nm, 4.5 nm, 1 nm로 변화시켜 준비하였다. 이러한 방식으로 준비된 다양한 종류의 시편들을 Ar 분위기에서 1분씩 600~900°C의 온도 구간에서 금속 열처리하여 CoSi_2 를 형성하였다.

X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 분석을 통하여 박막의 결정구조 및 상변화를 확인하였으며, 미세구조 관찰을 위하여 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)을 이용하였다. 이 때 TEM 분석은 JEOL사의 JEM 3010을 사용하여 300 kV의 가속전압에서 시행되었다. 또한, 박막의 조성 및 결합 상태는 Auger electron spectroscopy(AES)과 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 반응성 스퍼터링법을 이용하여, Ar과 N_2 의 혼합가스 내의 N_2 유량비를 0~50%로 변화시켜 가면서 (100)Si 기판 위에 증착한 CoN_x 박막의 X선 회절 패턴을 나타낸다. N_2 가스의 첨가 없이 순수한 Ar 분위기에서 증착한 경우, 상온 안정상인 hcp 구조의 순수한 Co 박막이 증착되었다. 반면, 16.7%의 N_2 유량비의 조건에

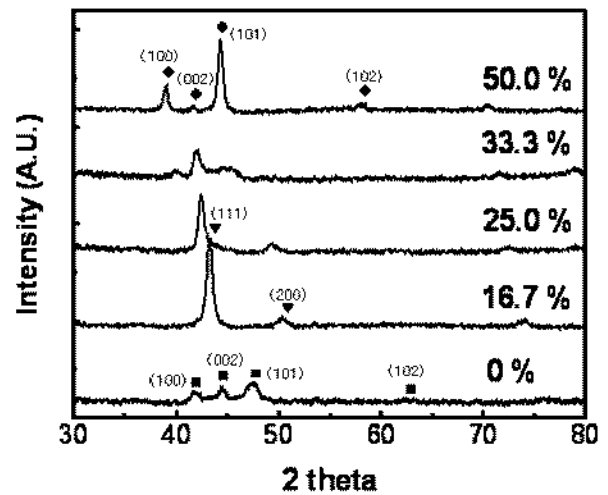


Fig. 1. XRD patterns of the Co and CoN_x layers deposited with various N_2 ratios in Ar+ N_2 gas. (◆: Co_3N , ▼: Co_4N , ■: hcp Co)

서 증착된 CoN_x 박막은 Co_4N 상의 회절 패턴과 일치하며,¹²⁾ 이러한 Co_4N 상은 Co 원자 사이의 침입형 자리(interstitial site)에 N이 위치하며 fcc Co와 동일한 구조와 유사한 격자상수(Co_4N 의 격자상수=3.586 Å, fcc Co의 격자상수=3.544 Å)를 가지므로 fcc Co와 유사한 X선 회절 패턴을 가진다. 25.0%로 N_2 유량비를 증가하여 증착된 시편에서는 Co_4N 상의 회절 peak들보다 낮은 회절각(2 theta) 방향으로 전체적으로 이동하여 패턴이 나타났으며, 이것은 Co_4N 상의 침입형 자리를 차지하고 있는 N의 함량이 증가로 인한 격자 간격 또는 변간격의 증가에 기인한 것으로 여겨진다. Bragg의 회절 법칙 공식에 의하면, 약 0.08 Å(~2%)의 격자 간격이 증가되었음을 계산할 수 있다. 그리고 N_2 유량비가 33.3% 일 때는 Co_4N 상과 Co_3N 상이 혼재함을 알 수 있다. 점차 N_2 유량비가 증가하여 50.0%의 조건에서 증착된 CoN_x 박막의 회절 패턴은 hcp Co_3N 상의 패턴과 일치하며,¹³⁾ 본 실험에서 준비된 CoN_x 시편들 중에서 박막 내의 N 함량이 가장 크다고 할 수 있다. 이로부터 Ar과 N_2 의 혼합가스 분위기에서 반응성 스퍼터링법으로 증착된 CoN_x 박막은 N_2 유량비에 따라 결정구조가 변화하며, N_2 유량비를 증가시킬수록 N의 함량이 증가된 CoN_x 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다.

다양한 N_2 유량비의 조건에서 증착된 CoN_x 박막 위에 Ti를 증착하여 Ti/ CoN_x /Si 구조를 형성하였고, 이를 Ar 분위기에서 800°C, 1분 동안 금속 열처리한 후의 X선 회절 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 순수한 Co 박막과 16.7%의 N_2 유량비 조건에서 증착된 CoN_x 박막으로부터 열처리를 거친 뒤 CoSi_2 (111)과 (220)의 회절 peak들이 강하게 나타나는 CoSi_2 가 형성되었다. 그러나

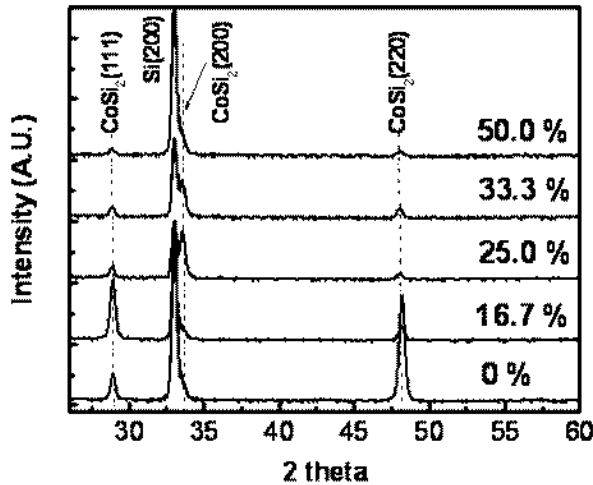


Fig. 2. XRD patterns of the Co and CoN_x layers annealed at 900°C for 1 min in Ar ambient.

N_2 유량비가 25.0%와 33.3%인 조건에서 증착된 CoN_x 박막의 열처리 후에는 이러한 $\text{CoSi}_2(111)$ 과 (220) peak들의 회절 강도가 급격히 낮아진 반면에, $\text{CoSi}_2(200)$ peak의 회절 강도는 강하게 나타나 것을 볼 수 있다. $\text{CoSi}_2(200)$ peak 회절 강도의 이러한 변화는 CoN_x 박막의 열처리 후 형성되는 CoSi_2 가 $(100)\text{Si}$ 기판 위에서 (100) 의 우선 방위를 가지며 형성된다는 것을 의미한다. 또한, 증착된 CoN_x 박막이 같은 Co_4N 상을 가지더라도 N의 함량이 적은 경우(16.7% N_2 유량비에서 증착된 경우)에서는 $\text{CoSi}_2(111)$ 과 (220) peak가 강하게 나타나는 다결정 CoSi_2 가 형성됨을 알 수 있다. 50.0%의 N_2 유량비를 가지는 조건에서 증착된 CoN_x 박막을 열처리한 시편으로부터는 $\text{CoSi}_2(200)$ peak가 매우 높은 강도의 $\text{Si}(200)$ peak에 의해 가려져 잘 보이지 않는다. 이는 다른 시편들과는 달리 열처리 후 Si 기판 위에 CoSi_2 의 형성 정도가 낮기 때문에 회절 강도 역시 약한 것으로 보인다. 따라서, 25.0~33.3%의 특정한 N_2 유량비 구간에서 증착된 CoN_x 박막으로부터 $(100)\text{Si}$ 기판 위에서 (100) 의 우선 방위를 가지는 CoSi_2 를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

25.0% N_2 유량비에서 증착된 CoN_x 박막의 AES 분석을 통하여 (100) 의 우선 방위를 가지는 CoSi_2 형성에 적합한 CoN_x 의 조성을 찾고자 하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 깊이 방향으로의 스퍼터링 동안 Co와 N의 농도 분포가 일정한 구간이 존재하며, 이때의 Co와 N의 조성비는 8:1 (80 at.% Co: 10 at.% N)의 비율을 나타내었다. 따라서 25.0% N_2 유량비에서 증착된 CoN_x 박막은 조성비로 판단하였을 때 $\text{CoN}_{0.125}$ 임을 확인할 수 있었으며, Fig. 2의 결과로 보았듯이 이 $\text{CoN}_{0.125}$ 박막으로부터 $(100)\text{Si}$ 기판 위에 동일한 방위를 가지는 CoSi_2

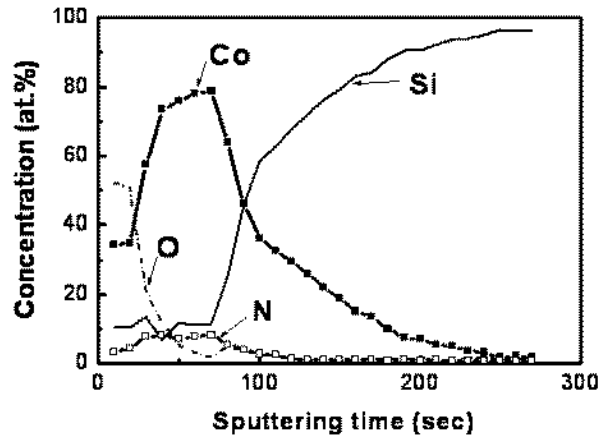


Fig. 3. AES depth profile of the as-deposited $\text{CoN}_{0.125}$ layer on $(100)\text{Si}$ substrate.

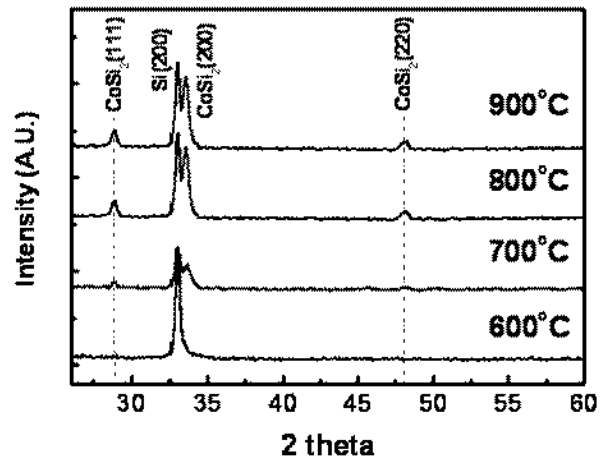


Fig. 4. XRD patterns of the $\text{CoN}_{0.125}$ layer, deposited in 25.0% N_2 ratio of $\text{Ar}+\text{N}_2$ gas and annealed at 600, 700, 800 and 900°C for 1 min in Ar ambient.

의 형성이 가능하였다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 CoN_x 박막의 X선 회절 패턴을 보여준다. 25.0%의 N_2 유량비 조건에서 증착된 $\text{CoN}_{0.125}$ 박막을 준비하였으며, 후속 열처리는 600, 700, 800, 900°C 의 온도에서 각각 1분 동안 진행하였다. 600°C 에서 열처리 된 시편에서는 어떠한 CoSi_2 회절 peak들도 관찰할 수 없었으나, 700°C 이상에서 열처리 된 시편들로부터는 CoSi_2 회절 패턴이 관찰되었다. 일반적으로 Si 기판 위에 증착된 Co 박막은 열처리가 진행됨에 따라 300°C 이상의 온도에서 Co_2Si 로, $500\sim 600^\circ\text{C}$ 의 열처리 동안 CoSi 또는 CoSi_2 로의 상변화가 일어난다고 알려져 있다. 그러나 Fig. 4에 나타난 결과는 이러한 일반적인 상변화 거동과는 분명한 차이를 보이며, 600°C 의 열처리에도 불구하고 Co와 Si간의 반응이 지연되어 상변화에 의한 어떠한 회절 패턴도 나타나지 않는 것으로 여

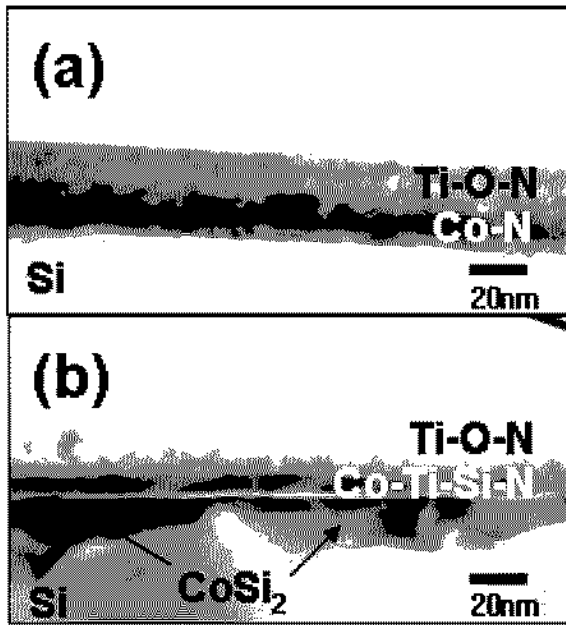


Fig. 5. XTEM micrographs of the $\text{CoN}_{0.125}$ layer, deposited in 25.0% N_2 ratio of $\text{Ar}+\text{N}_2$ gas and annealed at (a) 600°C, and (b) 700°C for 1 min in Ar ambient.

겨진다. 700°C 이상의 온도 구간에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 $\text{CoSi}_2(200)$ peak의 회절 강도가 증가하는 경향을 보이며, 이러한 $\text{CoSi}_2(200)$ peak의 회절강도는 다른 CoSi_2 peak들보다 강하게 나타난다. 그러므로, 600°C 이하의 열처리 온도 영역에서는 Co와 Si 간의 반응이 지연되어 Co_2Si 나 CoSi 와 같은 Co-rich 상으로의 상변화가 억제되고, 그 이상의 온도에서 $\text{CoN}_{0.125}$ 박막으로부터 (100)의 우선방위를 가지는 CoSi_2 상이 직접적으로 형성되는 것으로 판단된다. 이러한 Ti/CoNx/Si 구조로부터 열처리 온도에 따라 형성된 CoSi_2 를 XTEM으로 관찰한 결과(Fig. 5), 600°C 열처리 후에도 Si 기판으로의 Co의 확산이 억제되어 Co_2Si 나 CoSi 와 같은 중간상의 실리사이드 층이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다.(Fig. 5(a)) 한편, 700°C 이상의 온도에서 열처리한 시편에서는 (100)Si 기판 쪽으로 CoSi_2 가 국부적으로 불균일하게 형성되었으며, CoSi_2 와 Si 사이의 계면이 매우 불규칙하고 평탄하지 못한 것을 볼 수 있다. (Fig. 5(b)) 이는 CoNx 박막으로부터 Si 기판으로의 Co 공급이 불균일하기 때문인 것으로 여겨진다.

Ti/Co/CoNx/Si 구조로 증착된 시편들을 Ar 분위기에서 800°C, 1분간 열처리하여 준비하였고, 이들의 X선 회절 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 이때 Co/CoNx의 전체 두께는 18 nm로 고정하고 CoN_x 중간층의 두께를 18 nm, 9 nm, 4.5 nm, 1 nm로 변화시켜 증착하였으며, 중간층으로는 25.0%의 N_2 유량비 조건에서 증착된 $\text{CoN}_{0.125}$ 박막을 사용하였다. $\text{CoN}_{0.125}$ 중간층의 두께와 상관없이 모

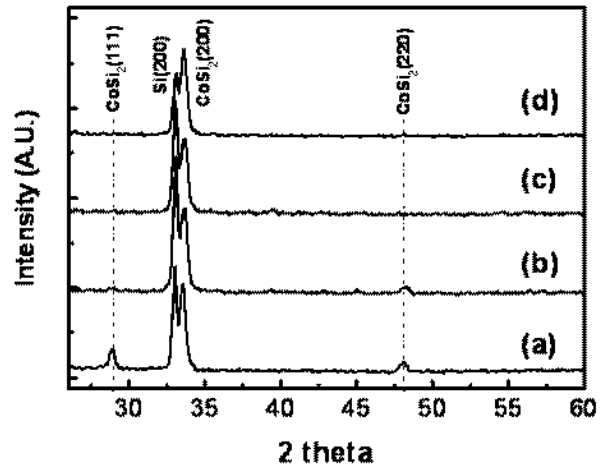


Fig. 6. XRD patterns of the samples with the Ti/Co/CoNx/Si structure annealed at 800°C for 1 min in Ar ambient as a function of the $\text{CoN}_{0.125}$ interlayer thickness: (a) Ti/CoNx (18 nm)/Si, (b) Ti/Co(9 nm)/CoNx(9 nm)/Si, (c) Ti/Co (13.5 nm)/CoNx(4.5 nm)/Si, and (d) Ti/Co(17 nm)/CoNx(1 nm)/Si.

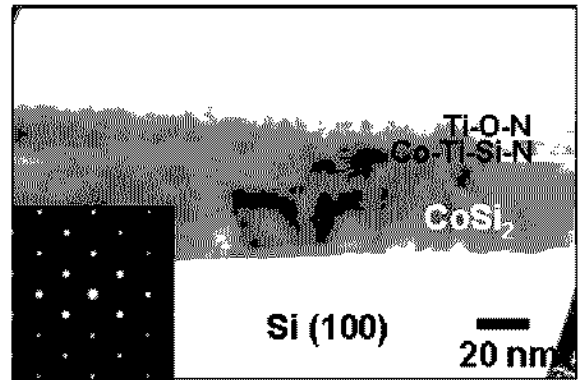


Fig. 7. TEM micrograph and SADP along the $\langle 011 \rangle$ zone axis of the Ti/Co(17 nm)/CoNx(1 nm)/Si structure annealed at 800°C for 1 min in Ar ambient.

든 시편에서 $\text{CoSi}_2(200)$ peak이 강하게 나타나며, 이는 $\text{CoN}_{0.125}$ 박막을 중간층으로 적용한 경우에도 (100) 우선방위의 CoSi_2 상이 형성 가능함을 보여주는 결과이다. $\text{CoN}_{0.125}$ 중간층의 두께가 9 nm 이상인 시편에서는 강한 $\text{CoSi}_2(200)$ peak과 함께 작은 강도의 $\text{CoSi}_2(111)$, (220)의 peak들이 동시에 관찰된다.(Fig. 6(a),(b)) 그러나, $\text{CoN}_{0.125}$ 중간층의 두께가 4.5 nm 이하인 시편에서는 $\text{CoSi}_2(111)$, (220) peak이 나타나지 않고, $\text{CoSi}_2(200)$ peak만이 강하게 나타나 있는 것을 확인할 수 있다.(Fig. 6(c),(d)) 따라서 얇은 CoN_x 중간층을 가지는 Ti/Co/CoNx/Si 구조의 시편으로부터 열처리를 통하여 (100)Si 기판 위에서 에피택셜 CoSi_2 의 형성이 가능하였다.

Fig. 7에는 Ti/Co/CoNx/Si 구조로부터 열처리를 통하여

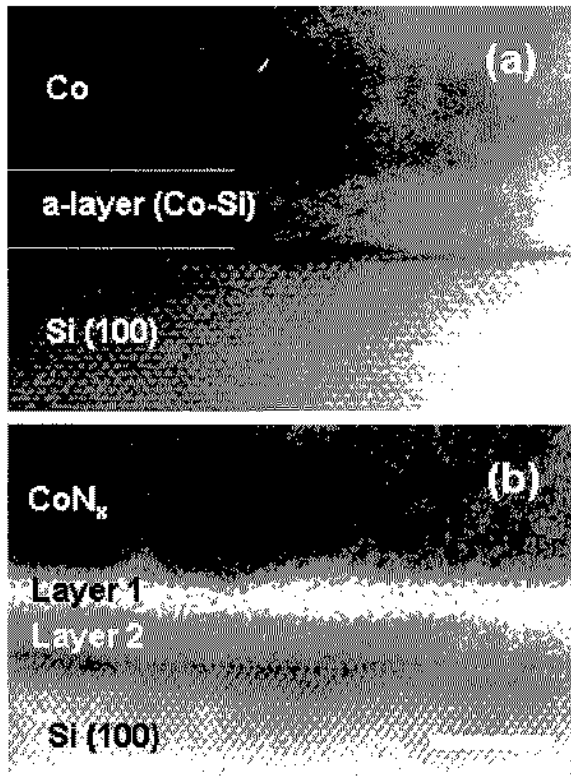


Fig. 8. HRTEM micrographs along the $\langle 011 \rangle$ zone axis of (a) Co/Si interface and (b) $\text{CoN}_{0.125}$ /Si interface. The $\text{CoN}_{0.125}$ layer was deposited on (100)Si substrate in 25.0% N_2 ratio of $\text{Ar}+\text{N}_2$ gas.

형성된 에피택셜 CoSi_2 의 XTEM 이미지와 SADP가 나타나 있다. 25.0%의 N_2 유량비에서 증착된 $\text{CoN}_{0.125}$ 중간층의 두께는 1 nm이며, 열처리하는 800°C 에서 1분간 시행되었다. Fig. 7(a)에서 약 30 nm 두께의 CoSi_2 층이 (100)Si 기판 위에 매우 균일하게 형성되어 있는 모습을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 7(b)에 나타난 CoSi_2 /Si 계면에서의 SADP는 CoSi_2 와 Si의 격자상수 불일치가 매우 작아 CoSi_2 의 회절점과 Si 기판의 회절점이 명확히 구

별되지 않고 거의 일치함으로써, (100)Si 기판과 에피택셜 관계를 가지고 CoSi_2 층이 형성되었음을 알려준다. 이것은 $\text{Ti}/\text{CoN}_x/\text{Si}$ 구조에서 불균일한 형태의 CoSi_2 가 형성되는 것과 달리(Fig. 5(b)), 얇은 CoN_x 중간층을 가지는 $\text{Ti}/\text{Co}/\text{CoN}_x/\text{Si}$ 구조에서는 균일한 에피택셜 CoSi_2 층이 성장하는 흥미로운 결과를 보여준다. 비록 정확한 원인을 규명하지는 못하였으나, 이러한 차이는 $\text{Ti}/\text{Co}/\text{CoN}_x/\text{Si}$ 구조가 $\text{Ti}/\text{CoN}_x/\text{Si}$ 구조보다 Si 기판으로의 Co 공급이 균일하기 때문인 것으로 생각된다.

$\text{Ti}/\text{Co}/\text{CoN}_x/\text{Si}$ 구조에서 에피택셜 CoSi_2 가 성장하는 현상을 이해하기 위하여 HRTEM 분석을 시행하였으며, (a) 순수한 Co/Si 계면과 (b) 25.0% N_2 유량비에서 증착된 $\text{CoN}_{0.125}$ /Si 계면의 HRTEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)에 나타나 있듯이 순수한 Co와 Si의 계면에서 3 nm 두께의 비정질 층이 관찰되며, 이는 Co의 증착 초기에 Co와 Si 간의 inter-mixing 또는 inter-diffusion에 의해 계면에 Co-Si 비정질 층이 형성된다는 보고와 일치하는 결과이다.¹⁴⁾ 반면, (100)Si 기판 위에 $\text{CoN}_{0.125}$ 박막을 증착한 시편의 경우에는 $\text{CoN}_{0.125}$ /Si 계면에서 두개의 비정질 층이 관찰되며(Fig. 8(b)), 이는 순수한 Co와 Si 사이의 계면에서 관찰되는 모습과 분명한 차이를 보인다. 이때 밝은 색을 띠는 상부의 비정질 층(layer 1)과 회색을 띠는 하부의 비정질 층(layer 2)은 각각 1.5 nm와 2.0 nm의 매우 균일한 두께로 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.(Fig. 7(b))

$\text{CoN}_{0.125}$ /Si 계면에서 형성된 두개의 비정질 층을 XPS와 AES를 이용하여 조성 분석하였다. Fig. 9은 Si 기판 위에 증착된 CoN_x 박막의 이온 스퍼터링 시간에 따른 (a) Si 2s, (b) N 1s와 (c) Co 2p의 XPS spectra를 보여준다. 9분간의 이온 스퍼터링이 진행될 때까지 Si peak은 검출되지 않고 Co와 N만이 검출되어, 이는 증착된 $\text{CoN}_{0.125}$ 층임을 알 수 있다. 이후 이온 스퍼터링 시간이 증가할수록 Si 2s peak은 점차 뾰족하면서 대칭적인 형태로 변화하였으며, 이때 peak은 Si-Si 간의 결합에너지(binding energy)인 151 eV의 위치에서 나타났다. 여기

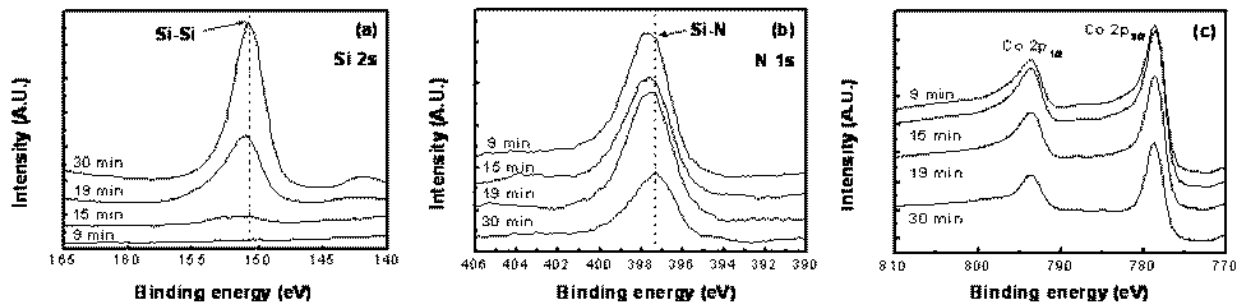


Fig. 9. XPS spectra of the as-deposited $\text{CoN}_{0.125}$ layer on Si substrate along with various sputtering times: (a) Si 2s, (b) N 1s and (c) Co 2p.

서 15분과 19분의 이온 스퍼터링 구간에서 관찰된 Si 2s peak의 형태를 자세히 살펴보면 완만하면서 넓은 폭을 가지는 비대칭의 형태를 나타내며, 이는 Si-Si 간의 결합 에너지인 151 eV보다 높은 결합에너지 위치에 또 다른 peak이 존재할 수 있음을 의미한다. 이로부터 15분과 19분의 이온 스퍼터링 구간이 Si 기판과 $\text{CoN}_{0.125}$ 박막 사이의 계면으로 판단되며, 이때의 Si 2s peak의 형태로 보아 Si는 순수한 Si-Si 결합이 아닌 다른 형태의 결합을 가질 수 있다는 것을 예상할 수 있다. 이 때의 N 1s의 XPS spectra를 보면 이온 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 peak의 위치가 점차 낮은 결합에너지 위치로 이동하여, Si_3N_4 의 Si와 N의 결합 에너지(397.5 eV)와 비슷한 위치인 397.4 eV에서 peak이 관찰된다. 그러므로 Fig. 8(b)에 나타난 밝은 색을 띠는 상부의 비정질 층(layer 1)은 Si-N 결합 상태를 가진다는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 9(c)에서 이온 스퍼터링 시간이 증가함에 따라 Co 2p peak의 위치 변화는 보이지 않으며, 19분 이상의 이온 스퍼터링 시에도 Co 2p peak이 완전히 사라지지 않은 결과로부터 Si-N 결합을 가지는 상부의 비정질 층(layer 1)에 일정량의 Co 원자가 포함되어 있음을 알 수 있다. 이러한 Co를 함유한 Si-N 비정질 층은 증착 초기에 Si 기판과 N_2 plasma 사이의 반응에 의하여 계면에서 자연스럽게 형성된 것으로 생각된다.

회색을 띠는 하부의 비정질 층(layer 2)의 조성 분석을 위하여 깊이 방향으로의 AES 측정을 시행하였다. (Fig. 10) 이때 시편을 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 용액과 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 용액에 차례로 넣어 Si 기판 위의 $\text{CoN}_{0.125}$ 박막을 완전히 제거하였으며, Fig. 8(b)에 나타난 하부의 비정질 층(layer 2)만이 Si 표면에 남아있는 것은 TEM 단면 분석을 통하여 확인하였다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 표면으로부터 얇은 두께 구간에서 20 at%의 Co와 80 at%

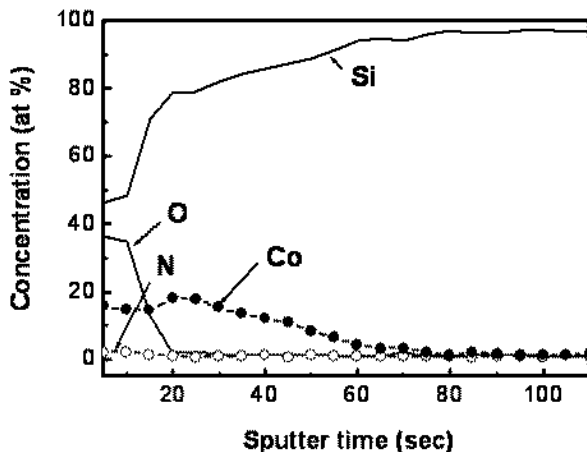


Fig. 10. AES depth profile of the sample after etching the $\text{CoN}_{0.125}$ layer on (100)Si substrate.

의 Si이 동시에 검출되었으며, N은 AES 검출 최저한계인 1 at% 미만을 나타내었다. 이로부터 Fig. 8(b)에서 회색을 띠는 하부의 비정질 층(layer 1)은 Co-Si 비정질 층으로 판단되며, 이는 순수한 Co/Si 계면에 존재하는 Co-Si 비정질 층이 형성되는 것처럼 CoN_x 박막의 증착 초기에 Co와 Si 기판과의 반응에 의해 형성된 비정질 층으로 여겨진다.

이상의 조성분석 결과로부터 증착 초기에 CoN_x/Si 계면에는 자연스럽게 상부의 Si-N 비정질 층과 하부의 Co-Si 비정질 층이 형성됨을 확인하였다. 상부의 Si-N 비정질 층은 Fig. 4와 Fig. 5에 나타난 바와 같이, 600°C 이하의 온도 영역에서 Si 기판으로의 Co 확산을 지연시켜 Co_2Si 나 CoSi 와 같은 Co-rich 중간상의 형성을 억제하는 것으로 여겨진다. 그 결과, 중간상을 거치는 상변화에 의한 다결정 형태의 CoSi_2 의 형성이 억제되고, 700°C 이상의 온도에서 Si-N 비정질 층 내의 Co 자리를 통한 제한적인 Co의 공급에 의하여 에피택셜 CoSi_2 가 형성되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CoN_x 박막을 이용하여 에피택셜 CoSi_2 를 형성하는 새로운 방법을 제안하였으며, 에피택셜 CoSi_2 의 성장이 가능한 원인을 살펴보았다. CoN_x 박막은 $\text{Ar}+\text{N}_2$ 혼합가스 분위기에서 반응성 스퍼터링법으로 증착되었으며, 혼합가스 내의 N_2 유량비가 증가할수록 CoN_x 내의 N 함량을 증가시킬 수 있었다. 그리고, 25.0%의 N_2 유량비 조건에서 증착된 $\text{CoN}_{0.125}$ 중간층을 가지는 Ti/ $\text{Co}/\text{CoN}_x/\text{Si}$ 구조 시편으로부터 700°C 이상의 열처리를 통하여 (100)Si 기판 위에 균일한 에피택셜 CoSi_2 층을 성장시킬 수 있었다. 한편, 일반적인 Co/Si 계면과는 달리 CoN_x/Si 계면에서는 두 개의 비정질 층이 발견되었으며, 조성 분석을 통하여 Co를 함유한 Si-N 비정질 층과 Co-Si 비정질 층임을 확인하였다. 이러한 Co가 함유된 Si-N 비정질 층에 의하여 Si 기판으로의 Co 공급이 제한되고 Co_2Si 및 CoSi 상의 형성이 억제되어, 에피택셜 CoSi_2 의 성장이 가능한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. C. W. T. Bulle Lieuwma, A. H. van Ommen, J. Hornstra and N. A. M. Aussems, *J. Appl. Phys.*, **71**, 2211 (1992).
2. R. T. Tung and F. Schrey, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 852 (1989).
3. A. R. Chapman, C. C. Wei, D. A. Bell, S. Aur, G. A. Brown and R. A. Haken, *IEDM Tech. Dig.*, 489 (1991).
4. J. R. Jimenez, L. M. Hsiung, K. Rajan, L. J. Schowalter, S. Hashimoto, R. D. Thomson and S. S. Iyer, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2811 (1990).

5. K. Rajan, L. M. Hsiung, J. R. Jimenez, L. J. Schowalter, K. V. Ramanathan, R. D. Thomson and S. S. Iyer, *J. Appl. Phys.*, **70**, 4853 (1991).
6. R. T. Tung, *Mater. Chem. Phys.*, **32**, 107 (1992).
7. A. E. White, K. T. Short, R. C. Dynes, J. P. Garno and J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 95 (1987).
8. M. L. A. Dass, D. B. Fraser and C. S. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1308 (1991).
9. R. T. Tung, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3461 (1996).
10. H. S. Rhee, T. W. Jang and B. T. Ahn, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1003 (1999).
11. H. S. Rhee and B. T. Ahn, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3176 (1999).
12. JCPDS 41-0943.
13. JCPDS 06-0691.
14. P. Ruterana, P. Houdy and P. Boher, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1033 (1990).