

<연구논문>

## Co-Si계의 동시증착과 고상반응시 상전이 및 CoSi<sub>2</sub>층의 저온정합성장

박상욱 · 심재엽 · 지응준 · 최정동 · 곽준섭 · 백홍구

연세대학교 금속공학과  
(1993년 7월 31일 접수)

### Phase Sequence in Codeposition and Solid State Reaction of Co-Si System and Low Temperature Epitaxial Growth of CoSi<sub>2</sub> Layer

S. W. Park, J. Y. Shim, E. J. Chi, J. D. Choi,  
J. S. Kwak and H. K. Baik

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea  
(Received July 31, 1993)

**요 약** - 동시증착, 비정질 Co-Si 합금박막 및 Co/Si 다층박막의 열처리시 발생하는 상전이를 differential scanning calorimetry(DSC), X-선회절 (XRD) 분석에 의해 관찰하였다. 동시증착 및 비정질 Co-Si 합금박막의 열처리시 관찰된 상전이는 Co<sub>2</sub>Si → CoSi → CoSi<sub>2</sub>였으며, Co/Si 다층박막의 열처리시 관찰된 상전이는 Co와 Si의 원자조성비가 2:1, 1:2인 경우, 각각 CoSi → Co<sub>2</sub>Si, CoSi → Co<sub>2</sub>Si → CoSi → CoSi<sub>2</sub>였다. 유효생성열에 의해 상전이를 고찰하였으며, 동시증착 및 합금박막과 다층박막에서의 초상(first crystalline phase) 생성의 차이를 규명하기 위하여 유효생성열과 구조적인자를 고려한 phase determining factor(PDF) 모델을 적용하였다. Multitarget bias cosputter deposition(MBCD)에 의한 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장시 투과전자현미경(TEM)에 의해 기판 bias 전압, 증착온도에 따른 결정성 변화를 관찰한 결과 저온(200°C)에서 정합 CoSi<sub>2</sub>층이 성장되었고, 저온정합성장 원인을 정량적으로 관찰하기 위해 E<sub>Ar</sub>, α(V<sub>s</sub>)를 계산하였다. 기판 bias 전압 인가시 발생한 이온충돌에 의한 충돌연쇄혼합(collisional cascade mixing), *in-situ* cleaning, 핵생성처(nucleation site) 수의 증가로 인해 결정성, 상전이는 증착온도에 비해 기판 bias 전압에 더 큰 영향을 받았다.

**Abstract** - The phase sequence of codeposited Co-Si alloy and Co/Si multilayer thin film was investigated by differential scanning calorimetry(DSC) and X-ray diffraction (XRD) analysis. The phase sequence in codeposition and codeposited amorphous Co-Si alloy thin film was Co<sub>2</sub>Si → CoSi → CoSi<sub>2</sub> and those in Co/Si multilayer thin film were CoSi → Co<sub>2</sub>Si and CoSi → Co<sub>2</sub>Si → CoSi → CoSi<sub>2</sub> with the atomic concentration ratio of Co to Si layer being 2:1 and 1:2 respectively. The observed phase sequence was analyzed by the effective heat of formation. The phase determining factor (PDF) considering structural factor in addition to the effective heat of formation was used to explain the difference in the first crystalline phase between codeposition, codeposited amorphous Co-Si alloy thin film and Co/Si multilayer thin film. The crystallinity of Co-silicide deposited by multitarget bias cosputter deposition (MBCD) was investigated as a function of deposition temperature and substrate bias voltage by transmission electron microscopy (TEM) and epitaxial CoSi<sub>2</sub> layer was grown at 200°C. Parameters, E<sub>Ar</sub>, α(V<sub>s</sub>), were calculated to quantitatively explain the low temperature epitaxial growth of CoSi<sub>2</sub> layer. The phase sequence and crystallinity had a stronger dependence on the substrate bias voltage than on the deposition temperature due to the collisional cascade mixing, *in-situ* cleaning, and increase in the number of nucleation sites by ion bombardment of growing surface.

## 1. 서 론

Si 기판에 성장시킨 다결정 셀리사이드는 오믹접합, Schottky 장벽접합, interconnect층의 소재로서 이용되고 있다. 그러나 다결정 셀리사이드의 전기전도도, 열적안정성, 계면성질의 재현성이 소자의 고집적화에 부적합하게 되어 Si 기판상에서의 정합셀리사이드의 성장이 주요 연구대상이 되어왔다[1].

정합셀리사이드 중  $\text{CoSi}_2$ 는 Si과 유사한 격자구조( $\text{CaF}_2$ )를 갖고, Si과의 격자부정합(1.2%)이 적으며, 우수한 열적안정성 및 최저의 전기저항( $10\sim 20\ \mu\Omega\text{cm}$ )을 갖는다. 더욱이 Si기판/정합 $\text{CoSi}_2$ 층/Si 정합층 형태의 적층구조를 이용하여 base transit time을 급격히 감소시킬 수 있는 metal base 트랜지스터의 제조가 가능하므로 특히 많은 연구의 대상이 되고 있다[2,3].

기존까지는 molecular beam epitaxy(MBE), 고상정합성장법 등에 의해 정합  $\text{CoSi}_2$ 를 성장시켰으며, 고상정합성장법의 경우 소자의 전기적 성질에 가장 큰 영향을 미치는  $\text{CoSi}_2$ 층/Si기판 계면의 불균일성 때문에 MBE에 의한 정합  $\text{CoSi}_2$ 층의 성장이 선호되고 있다.

그러나 MBE법의 경우도 intrinsic dopant의 outdiffusion, autodoping, 정합층내의 과도한 열적 stress 누적 등의 여러 문제점들이 대두되었고, 이 문제점들은 공통적으로 높은 증착온도에 기인된 것이므로 정합층 성장시 저에너지의 이온을 동시에 조사시켜 정합성장 온도를 저하시키는 것이 해결책으로 제시되었다. 저에너지 이온조사를 이용한 저온정합성장법에는 분리된 이온총을 이용하는 ionized cluster beam deposition(ICBD), ion beam sputter deposition (IBSD), ion beam assisted deposition(IBAD) 등과 기판에 일정전위를 인가하여 플라즈마 내의 이온을 기판쪽으로 이동시킴으로써 발생된 이온충돌효과를 이용하는 bias sputter 증착이 있다.

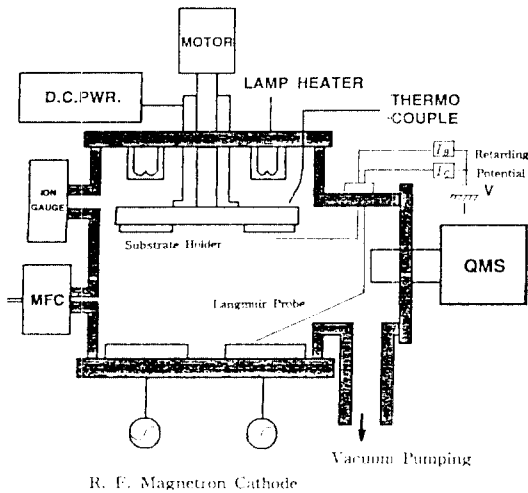
본 연구에서는 다음과 같은 장점이 있는 multitarget bias cosputter deposition(이하 MBCD)에 의해 정합  $\text{CoSi}_2$ 층의 저온성장실험을 수행하였다. 첫째, 단일 플라즈마와 혼합타겟을 이용한 화합물 증착시 혼합 타겟 구성소재간의 2차전자발생수율의 차이로 인하여 화합물화학조성비의 조절이 어려운 반면에, MBCD의 경우 독립된 타겟전력 인가로 형성된 분리 플라즈마를 이용하여 증착화합물 구성원소의 상대적 증착속도를

조절할 수 있으므로 화합물화학조성비를 폭넓고 재현성 있게 조절할 수 있다[4]. 둘째, 증착시 기판에 음전압을 인가하게 되면 플라즈마 내의 양이온은 음전압에 비례하는 일정에너지를 갖고 증착원자에 충돌되며, 충돌시 발생하는 양이온과 증착원자간의 상호작용[5,6]에 의해 증착원자의 이동도가 증가하고, 표면에 물리흡착된 불순물의 우선적 제거효과가 존재하게 된다. 따라서 박막성장 초기 단계의 핵생성 및 성장 kinetics가 변화되고, 화합물형성 반응이 촉진되어 박막의 물리, 화학, 기계적 성질이 크게 개선된다[7].

따라서 본 연구에서는 위의 장점을 나타내는 MBCD에 의해 MBE에 의한  $\text{CoSi}_2$ 층의 정합성장시 보고된 정합성장온도에 비해 낮은 증착온도에서 정합  $\text{CoSi}_2$ 층을 성장시켰고, 기판온도, 기판bias전압에 따른 결정성 변화를 투과전자현미경(TEM)에 의해 관찰하였다. 또한 박막의 경우 bulk와는 달리 평형상태도에 존재하는 모든 안정한 결정상들이 동시에 생성되지 않으며, 여러 조건에 따른 특정한 경로를 거쳐 최종 안정상이 형성된다. 따라서 박막에서의 상전이에 관한 연구는 반도체 소자 제조에 있어서의 재현성과 안정성 뿐만 아니라 전기적 특성을 제어하는 데에도 필수적인 요소이다. 그러므로 MBCD를 이용한 동시증착, 동시증착된 비정질 Si-Co 합금박막(이하 합금박막) 및 고상화산에 의한 Co/Si 다층박막의 열처리시 발생하는 상전이를 X-선회절(XRD), differential scanning calorimetry(DSC)분석에 의해 관찰하였으며, 유효생성열, phase determining factor(PDF)에 의해 예측된 결과와 비교 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 MBCD장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 진공배기장치는 유확산pump와 rotary pump로 구성되었다. 유확산pump에 액체질소 trap을 설치하여 pump oil의 역류에 의한 증착박막의 오염을 최소화하였다. Quadrupole mass spectrometer(VG-QMS)를 이용하여 진공용기내에 존재하는  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ 의 분압을 측정하였고 이들의 분압이 가장 적은 조건에서 증착실험을 수행하였다. Cerac사의 Co (99.99%)와 Si(99.999%) target을 두 개의 R.F. magnetron target backplate에 장착하였고, 13.56 MHz의



R. F. Magnetron Cathode

Fig. 1. Schematic diagram of multitarget bias cosputter deposition system.

300 W, 500 W R.F. 전력공급기에 의해 두 타겟에 일정전력을 인가하여 플라즈마를 형성시켰다. 작동기체는 고순도 Ar(99.999%)으로서 MFC에 의해 유량이 조절되었다.

### 2.1. MBCD에 의한 쉘리사이드 성장

TEM 분석을 위해 단결정 NaCl(100)상에 1000 Å, XRD 분석을 위해 slide glass상에 1000 Å, Auger 분석을 위해 (100) Si wafer상에 3000 Å의 쉘리사이드를 증착시켰다. TEM 분석용 기판으로서 단결정 NaCl을 사용한 이유는 NaCl의 격자상수(Si : 5.43070 Å, NaCl : 5.64056 Å) 및 열팽창계수(Si :  $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , NaCl :  $4.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )가 Si와 유사하여 MBCD에 의한 Si 기판상에서 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장가능성을 간접적으로 평가할 수 있고, plan view TEM 관찰을 위한 free standing 시료 준비가 쉽기 때문이다.

화학적인 기판의 전처리 작업 후에도 기판에 존재할 수 있는 산화물, 무기물을 제거하기 위해 기판온도 200 °C, 기판bias전압 -400 V, 조업압력  $4 \times 10^{-2}$  torr의 조건에서 15분 동안 기판의 pre-sputtering을 실시하였다. 초기 압력 및 조업압력은 각각  $7 \times 10^{-7}$  torr,  $5 \times 10^{-3}$  torr이며, 조업압력에서 Co와 Si의 원자조성비가 1:2가 되도록 두 타겟의 R.F. 전력을 고정시키고 증착온도(이하  $T_d$ ), 기판bias전압(이하  $V_s$ )을 주요 변수로 하여 쉘리사이드 증착실험을 수행하였다. 쉘리사이드의 증착과 증착두께의 균일화를 위해 기판 holder를

20 rpm으로 회전시켰고, 고정된 R.F. 타겟전력 및 기판 holder 회전속도하에서 Co와 Si의 증착속도는 각각 0.44 Å/sec, 1 Å/sec였다. 기판온도는 기판으로부터 수직으로 5 cm 높이에 위치한 3개의 halogen lamp(2.25 kW)와 기판으로부터 수직으로 2 mm 높이에 위치한 alumel-chromel 열전대에 의해 임의의 온도로 조절되었다. D.C. 전력공급기(1000 V, 500 mA)를 이용하여 기판bias전압을 인가하였으며, 전체 기판bias전압은 인가기판전압과 self bias 전압을 고려하여 20V의 플라즈마전위에 인가기판전압을 더한 것으로 정의하였다.

증착된 박막의 상전이 및 결정성을 관찰하기 위해 각각 XRD, TEM 분석을 수행하였고, 증착박막의 원자조성비를 결정하고 깊이 방향으로의 농도분포를 관찰하기 위해 Auger 분석을 실시하였다.

### 2.2. 고상반응에 의한 쉘리사이드 성장

합금박막의 열처리시 발생하는 상전이를 관찰하기 위해 Co와 Si target의 R.F. 전력을 실험식을 근거로 변화시켜 일정 Co 조성의 합금박막을 제조하였고, Co/Si층간의 고상반응에 의한 상전이를 관찰하기 위해 Co/Si 다층박막을 제조하였다. 합금박막과 다층박막의 증착조건은 MBCD 실험조건과 동일하였으며, DSC 분석을 위해 NaCl 기판위에 증착시켰다. 다층박막의 증착시 원자조성비에 따른 상전이를 관찰하기 위해 Co와 Si층의 두께를 변화시켰으며, Co와 Si의 원자조성비가 2:1인 경우 Co와 Si층의 두께가 각각 42 nm, 38 nm, 원자조성비가 1:2인 경우 각각 18 nm, 62 nm의 두께로 증착시켰으며, 전체 박막의 두께는 800 Å으로 10층의 bilayer로 구성되었다.

NaCl 기판위에 증착된 합금박막, Co/Si 다층박막은 NaCl을 D. I. water에 침지시켜 분리 건조시켰으며, DSC, XRD 분석을 행하여 생성된 결정상을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 동시증착 및 합금박막의 열처리시 상전이

MBCD에 의한 Co-silicide 성장시  $T_d$ 와  $V_s$ 에 따른 상전이에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 상전이(→로 표시)는 Co<sub>2</sub>Si → CoSi → CoSi<sub>2</sub>이며, 유효생성열법칙[8]에 의해 예측된 상전이와 일치하였다.

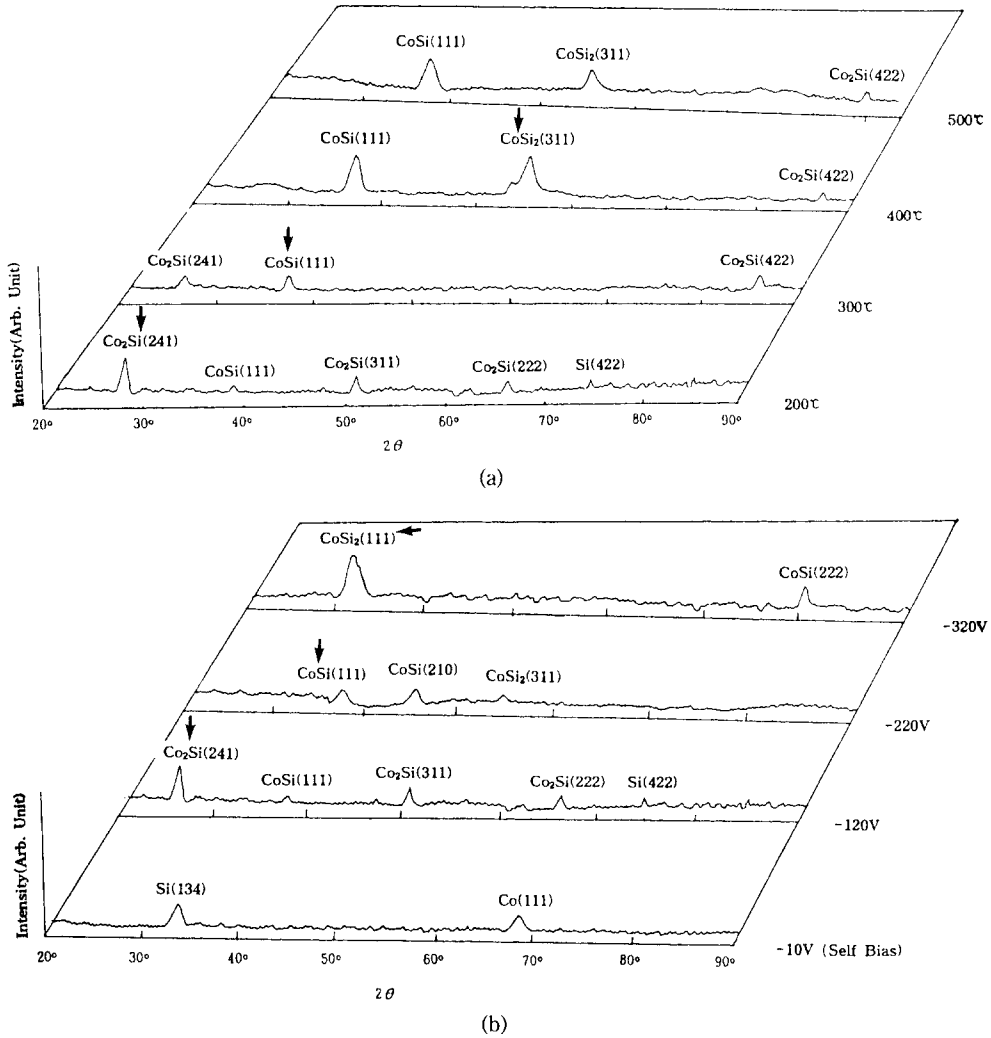


Fig. 2. XRD patterns showing phase sequence as a function of (a)  $T_d$  at  $-120$  V and (b)  $-V_s$  at  $200^\circ\text{C}$ .

Fig. 3에 Co-Si계의 평형상태도와 유효생성열 변화를 제시하였다. 공정점온도가  $1190^\circ\text{C}$ 로 가장 낮은  $\text{Co}_{0.77}\text{Si}_{0.23}$ 가 유효농도이며,  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$  등이 생성 가능한 화합물임을 알 수 있다. 유효농도에서  $\text{Co}_2\text{Si}$ 가 가장 큰 음의  $\Delta H_f'$ 를 나타내므로 초상으로 성장하게 되며, 잔류원소인 Si쪽으로 가장 큰 음의  $\Delta H_f'$ 를 나타내는  $\text{CoSi}$ 가 두번째의 상으로 성장하며, 제한원소인 Si의 공급이 이루어져  $\text{CoSi}_2$ 가 최종상으로 성장하게 되므로  $\text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$ 의 상전이를 나타내게 된다. 상전이에 대한  $T_d$ 와  $V_s$ 의 영향을 개략적으로 설명하기 위해 Fig. 4에 XRD 분석결과를 정리하여 제시하였다.  $T_d$ 의 변화시 여러 상이 공존하면서 상전

이가 진행되고,  $V_s$ 의 변화시  $T_d$ 의 변화시에 비해 보다 적은 수의 상이 공존하면서 상전이가 진행되었다. 따라서 정성적이지만  $V_s$ 의 상전이에 대한 영향이  $T_d$ 의 영향보다 더 현저하다고 제시할 수 있으며, 이는  $V_s$  인가에 따른 이온과 증착원자의 상호작용에 의해 충돌연쇄혼합, 표면청정, 핵생성 위치수의 증가 등의 효과가 발생하여 한 상에서 다른 상으로의 전이에 요구되는 활성화에너지 장벽이 쉽게 극복되기 때문이다.

한편 합금박막의 열처리시 관찰되는 상전이를 관찰하기 위해 일정 Co 조성의 합금박막을 제조하였다. 동시증착된 비정질 Co-Si 합금박막의 열처리시 관찰된

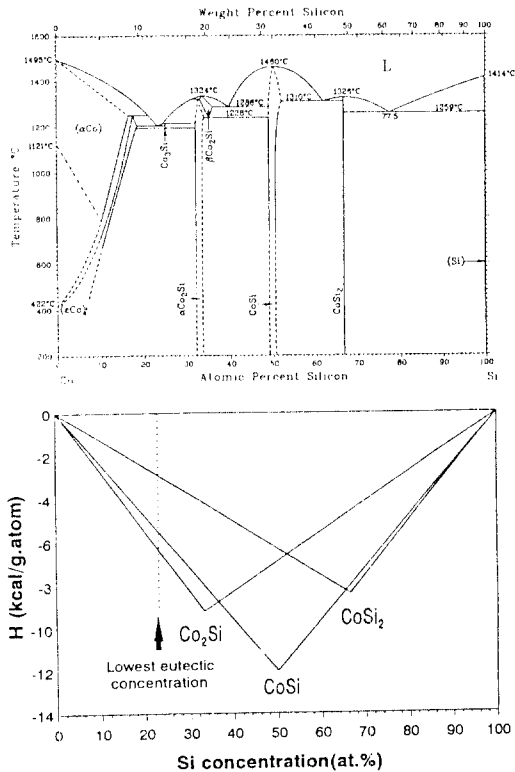
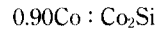
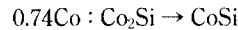
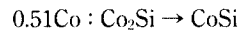
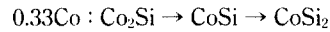


Fig. 3. Phase diagram of Co-Si system and effective heat of formation diagram.

상전이는 합금박막의 초기 조성에 영향을 받았다. 따라서 초기 조성 and 깊이 방향으로의 농도분포를 관찰하기 위해 AES 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 박막의 Co 원자조성 분율은 약 0.33, 0.51, 0.74, 0.90Co였으며, 깊이 방향으로 비교적 균일한 농도분포를 나타내었다. 한편 합금박막의 XRD 분석결과 0.33Co 이외의 조성에서 Co<sub>2</sub>Si(200)의 회절 peak과 유사한 폭넓은 회절 peak이 관찰되었으며, 이는 비정질 합금의 단범위 규칙도 형성 또는 clustering에 의한 X-선의 diffused scattering에 기인된 것으로 판단된다[9]. Fig. 6은 합금박막의 상전이를 관찰하기 위한 DSC 분석의 결과이다. Co 조성 and scanning rate에 관계없이 2개의 발열 peak이 관찰되었다. 두 발열 peak이 나타내는 반응을 규명하기 위해 0.5 Co의 첫번째와 두번째의 발열 peak이 종료되는 온도까지 DCS 분석한 후 상온까지 급냉시켜 XRD 및 TEM 분석을 실시하여 첫번째 발열 peak에서 단범위 규칙도를 갖는 준안정상이 생성되었음을 확인하였다.

또한 두번째 발열 peak의 분석으로부터 CoSi<sub>2</sub>, CoSi, Co<sub>2</sub>Si, Co, Si가 생성되었음을 확인하였다. 두번째 발열 peak에서 동시에 5개의 상이 관찰되어 정확한 상전이의 고찰이 불가능하므로, Fig. 6에 제시된 각조성에 대한 10°C/min의 DSC 곡선 중 2번째 발열 peak의 개시온도와 종료온도까지의 온도 구간을 5등분한 각 온도까지 동일 가열속도로 가열 후 급냉시켜 XRD 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 7에 제시하였다. 합금박막의 열처리시 관찰된 조성에 따른 상전이(→로 표시)는 다음과 같았다.



이는 동시증착시 관찰된 상전이와 일치하는 것이며, 제한원소인 Si의 공급이 감소(Co 조성 증가)에 따라 CoSi<sub>2</sub>, CoSi상은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 상전이가 제한원소의 초기 조성에 관계가 있음을 의미하는 것으로 다층박막에서의 고상반응에 의한 상전이의 경우도 유사한 결과가 관찰되었다.

### 3.2. Co/Si 다층박막에서의 상전이

Co와 Si의 원자조성비가 2:1로 증착된 박막의 AES 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 깊이 방향으로 균일한 농도분포를 나타내며, 고상반응에 영향을 미치는 C, O는 Si 기판 계면과 제일 위층의 Co/Si 계면에서만 5% 이내로 존재하였고, 증착 당시에는 Co와 Si층의 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다. Co와 Si층의 원자조성비가 2:1로 증착된 Co/Si 다층박막의 DSC 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. 2개의 발열 peak이 관찰되었으며, 첫번째와 두번째의 발열 peak으로부터 생성되는 상을 확인하기 위하여 두 발열 peak의 종료 온도까지 DSC 실험 후 XRD 분석을 행하였으며 그 결과를 as-deposited 상태에서의 결과와 함께 Fig. 10에 나타내었다. As-deposited 시편의 XRD 분석결과에서는 모두 Co의 회절 peak만 관찰되었다. 이는 sputter 증착법으로 Co/Si 다층박막을 증착할 경우, Co는 결정상으로, Si은 비정질상으로 존재한다는 기존의 연구결과와 일치하는 것이다. (b), (c)의 결과로부터 첫번째와 두번째 발열 peak에서 CoSi, Co<sub>2</sub>Si상이 생성되었음을 확인하였다. 즉 Co와 Si층의 원자조성비가

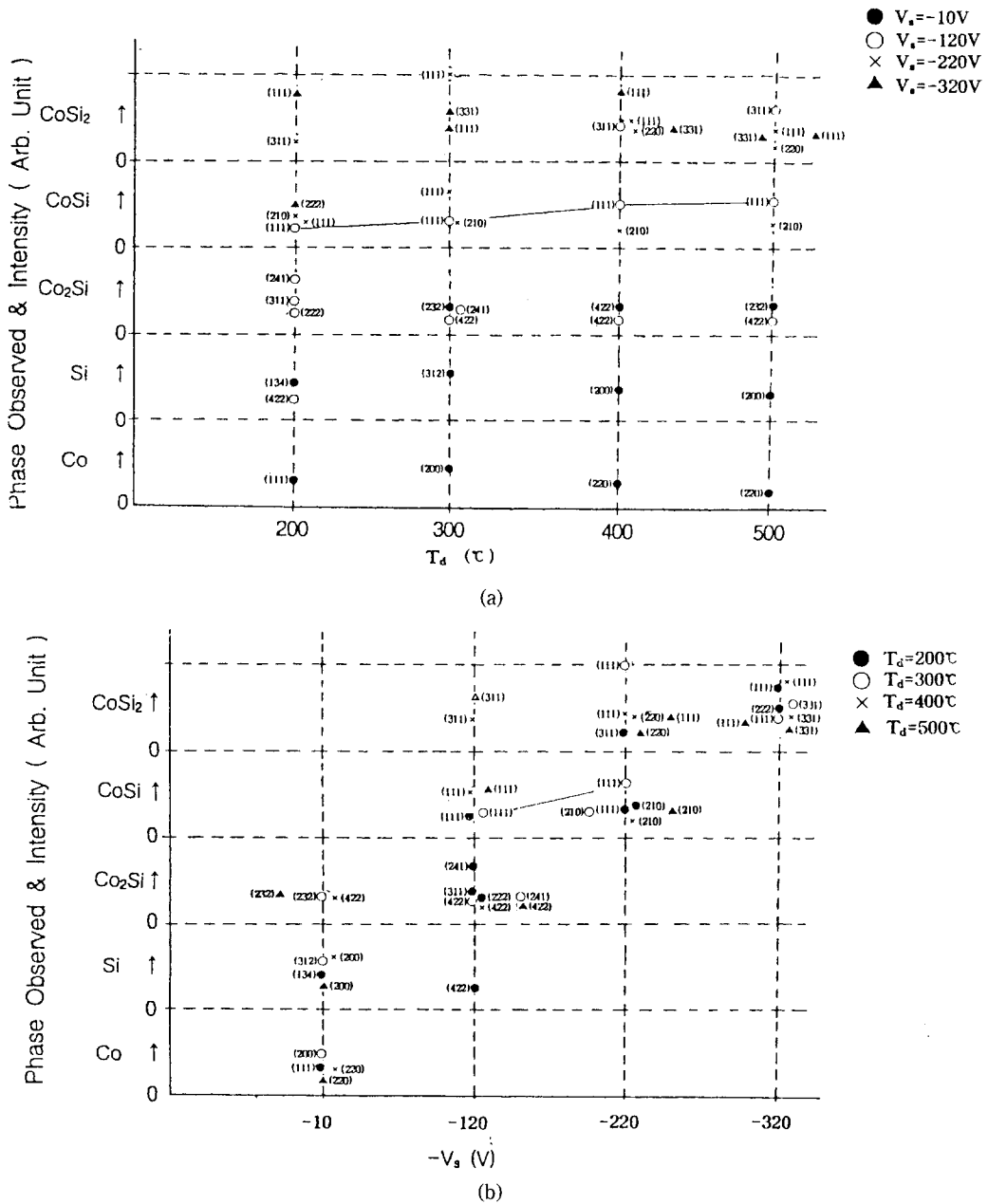


Fig. 4. Schematic illustration of XRD patterns showing the effect of (a)  $T_d$  and (b)  $-V_s$  on phase sequence. Electron diffraction pattern of pure Si deposited at 200°C -10 V(self bias).

2:1인 경우 상전이는  $CoSi \rightarrow Co_2Si$ 였고, 500°C 이상의 고온에서 생성되는 최종 상인  $CoSi_2$ 는 관찰되지 않았다. 이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 뒤에서 언급될 PDF 모델에 의하면  $CoSi$ 가  $Co_2Si$ 보다 구조가 더 간단하므로  $Co_2Si$ 보다 작은 음의 값의 유효생성

열을 갖음에도 불구하고 초상으로 생성되어  $Co/CoSi/Si$ 의 계면구조를 갖게 된다. 이러한 계면구조하에서,  $CoSi$ 는  $Co_2Si$ 보다 작은 음의 값의 유효생성열을 갖게 되므로 안정하게 존재하지 못하며[10],  $Co$ 와  $Si$ 층의 조성비가 2:1이고  $Co$ 가 과잉 원소인 동시에

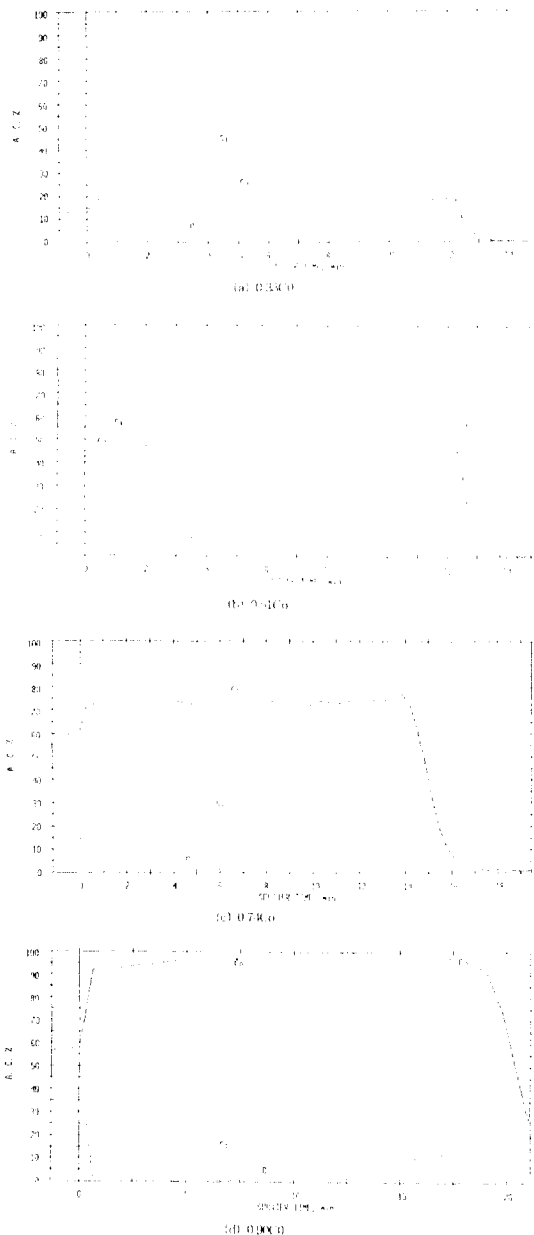


Fig. 5. AES depth profile of codeposited amorphous Co-Si alloy.

Co<sub>2</sub>Si나 CoSi<sub>2</sub>의 생성시에 주확산자[11, 12]가 되므로 Co/CoSi계면에서 Co<sub>2</sub>Si가 생성된다. 따라서 상전이는 CoSi → Co<sub>2</sub>Si가 되며, CoSi<sub>2</sub>가 700°C의 고온에서도 생성되지 않은 것은 Co<sub>2</sub>Si가 성장한 후 Si의 공급이 부족하기 때문이다.

Co와 Si층의 원자조성비가 1:2인 Co/Si 다층박막

의 DSC 분석결과를 Fig. 11에 나타내었다. 4개의 발열 peak이 관찰되었으며, 각 발열 peak에서 생성되는 상을 확인하기 위한 XRD 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 각 발열 peak에서 생성되는 상은 peak 온도의 증가에 따라 각각 CoSi, Co<sub>2</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub>임을 확인하였다. 즉 Co와 Si층의 원자조성비가 1:2인 경우 상전이는 CoSi → Co<sub>2</sub>Si → CoSi → CoSi<sub>2</sub>으로 H. Miura[13]가 보고한 상전이와 일치하였다. 이러한 상전이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 2:1인 경우와 같이 CoSi가 초상으로 생성된 후 Co/CoSi계면에서 Co<sub>2</sub>Si가 생성된다. Co와 Si층의 조성비가 1:2이므로 Co<sub>2</sub>Si가 성장함에 따라 Co는 완전히 소모되어 Co<sub>2</sub>Si와 Si만이 남게 되고, Fig. 3에 제시된 바와 같이 반응하지 않은 잔류원소인 Si쪽으로 가장 큰 음의 유효생성열값을 갖는 CoSi가 Co<sub>2</sub>Si/Si계면에서 다시 성장하게 되어 CoSi/Si이 계면을 이루게 되며, 계속해서 잔류원소인 Si이 공급되므로 CoSi/Si계면에서 CoSi<sub>2</sub>가 생성된다.

### 3.3. 동시증착, 합금박막 및 Co/Si 다층박막의 열처리시 초상생성 비교

동시증착과 합금박막의 열처리시 관찰된 초상은 Co<sub>2</sub>Si으로서 유효생성열법칙에 의해 예측된 결과와 일치하였으나, 다층박막의 열처리시 관찰된 초상은 Co와 Si층의 원자조성비에 관계없이 CoSi로서 유효생성열법칙에 의해 예측된 결과와 일치하지 않았다. 이러한 초상생성의 차이는 다음과 같이 설명될 수 있다. Co<sub>2</sub>Si, CoSi와 같이 유사한 유효생성열값을 갖는 경우 초상을 예측하는데 있어 생성되는 상의 구조적인자까지 고려하여야 한다. 실제로 Pt/Al계에서 유효생성열법칙에 의해 예측된 초상은 Pt<sub>5</sub>Al<sub>21</sub>이지만, 이 상은 구조가 매우 복잡(단위 cell당 416개의 원자)하여 이 보다 구조가 간단한(단위 cell당 5개의 원자) Pt<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>가 초상으로 생성된다[14].

동시증착의 경우 기판에 도달된 Co, Si 원자가 표면확산 및 체확산에 의해 초상의 결정구조로 재배열되며, 합금박막의 열처리에 의한 화합물 생성의 경우 비정질 합금은 as-deposited 상태에서 이미 초상의 결정구조와 유사하게 배열된 단위규칙도를 나타내어 초상의 핵생성에너지 장벽이 적을 것이므로 다층박막의 열처리에 의한 화합물 생성의 경우보다 구조적인자의 영향이 적을 것으로 예상된다. 따라서 Fig.

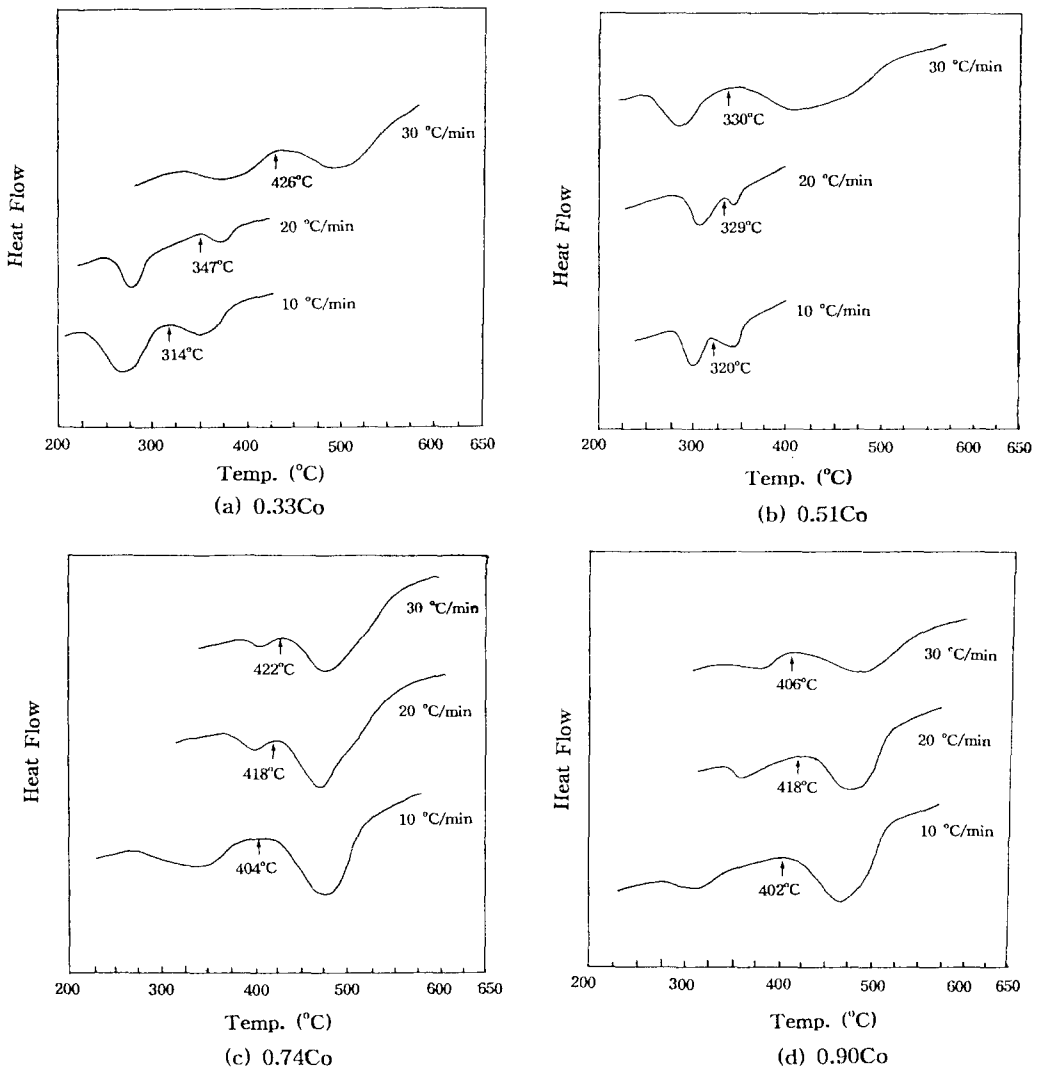


Fig. 6. DSC traces of codeposited amorphous Co-Si alloy.

2, 7에 제시된 바와 같이 동시증착 및 합금박막의 열처리에 의한 화합물 생성시 초상은 구조적인자를 고려하지 않은 유효생성열법칙에 의해 예측될 수 있으나, Fig. 10, 12에 제시된 바와 같이 다층박막의 열처리에 의한 화합물의 생성시 유효생성열에 의한 예측과 다른 초상이 관찰되었다. 따라서 다층박막에서의 화합물 생성시 초상은 구조적인자를 고려하여 예측하여야 하며, 최정동 등[15]은 유효생성열과 화합물의 구조적인자까지 고려하여 초상을 예측하는 phase determining factor(PDF) 모델을 제시하였고, Table 1에 유효생성열과 PDF를 나타내었다. 구조적인자를 고려

하지 않은 유효생성열법칙에 의해 예측된 초상은  $Co_2Si$ 이나 구조적인자를 고려한 PDF에 의해 예측된 초상은  $CoSi$ 로서 실험결과와 일치하였다.

### 3.4. $CoSi_2$ 층의 저온정합성장

MBCD에 의한 Co-silicide 성장시  $T_d$ 와  $V_s$ 에 따른 결정성 변화를 나타내는 TEM 분석의 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 전자회절상은  $T_d$ 의 변화보다  $V_s$ 의 변화시 더 현저하게 변화되었고, 이로부터 결정성 역시  $V_s$ 에 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.  $CoSi_2$  단 결정 회절상이 관찰된 조건(E로 표시)이 각각 (200°C



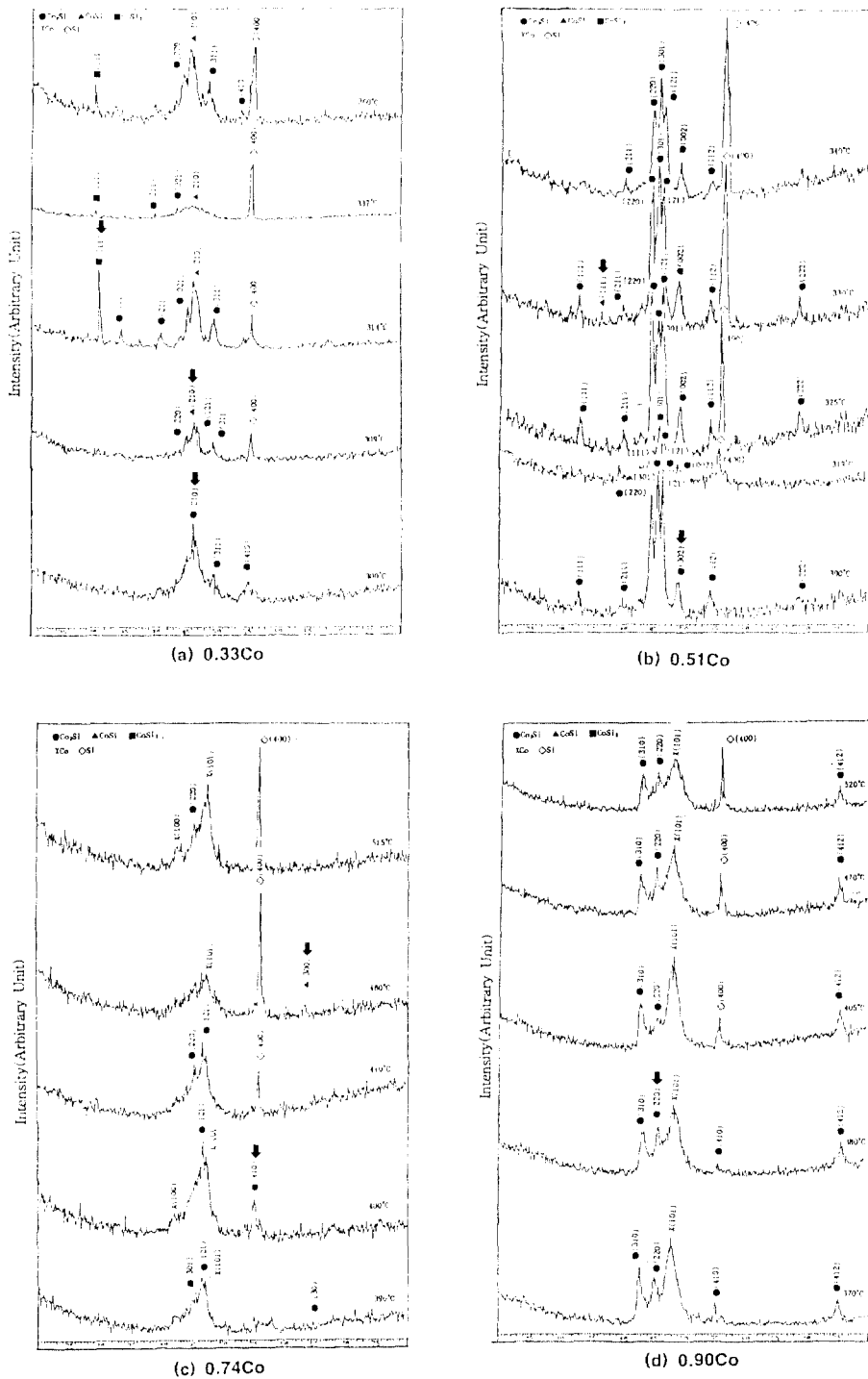


Fig. 7. XRD results of codeposited amorphous Co-Si alloy.

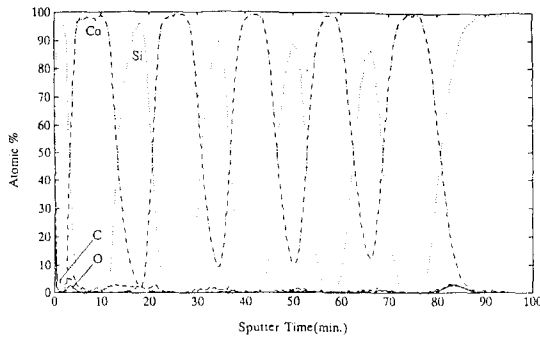


Fig. 8. AES depth profile of Co/Si multilayer with atomic concentration ratio of Co to Si being 2 : 1.

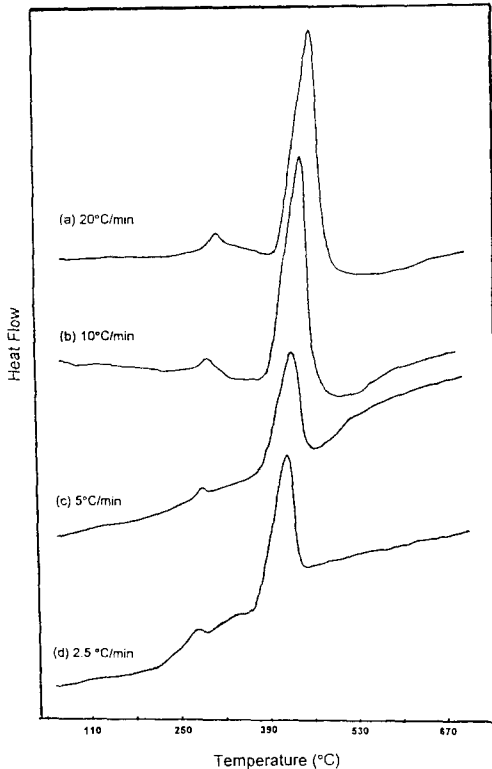


Fig. 9. DSC traces of Co/Si multilayer with atomic concentration ratio of Co to Si being 2 : 1. The multilayer was heated to 700°C in (a) 20, (b) 10, (c) 5, and (d) 2.5°C/min.

- 320 V), (400°C - 220 V), (500°C - 220 V)이므로 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장 온도를 200°C로 결정하였으며, 기존에 보고된 MBE에 의한 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장 온도는 550°C - 650이다[16, 17]. 이와 같이 낮은 증착

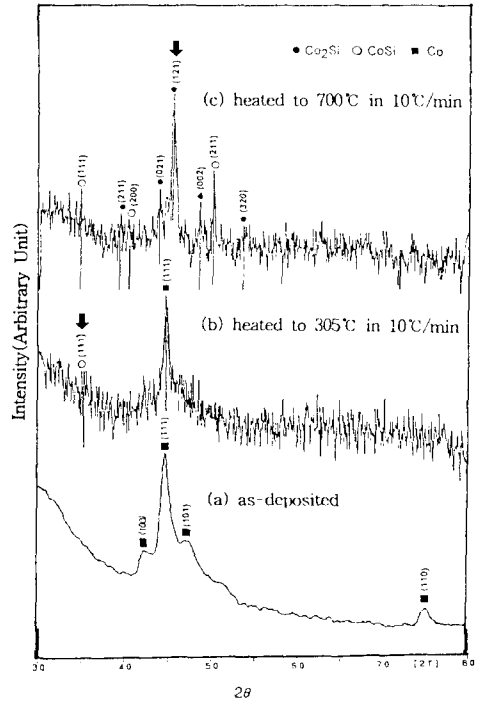
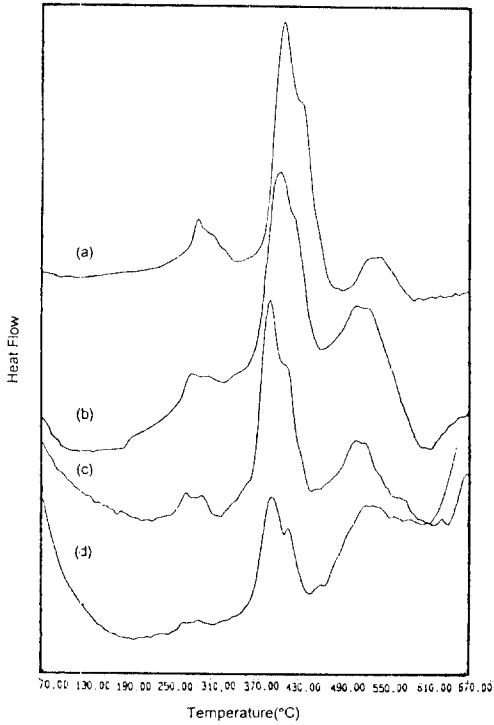


Fig. 10. XRD results of Co/Si multilayer with atomic concentration ratio of Co to Si being 2 : 1.

온도에서 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장이 가능한 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다.

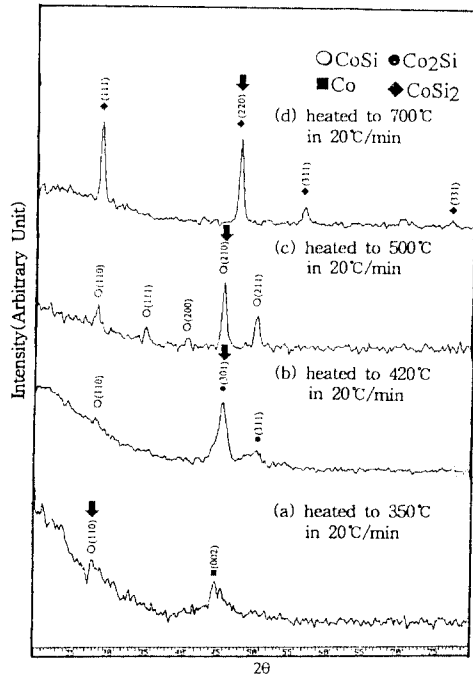
증착박막의 결정화는 두 확산공정의 지배를 받는다. 첫째는 기판에서의 응축시에 발생하는 증착원자의 표면확산이고, 둘째는 증착층간의 체확산(bulk diffusion)으로 두 확산공정은 박막의 결정화시 증착원자의 부분적 재배열에 크게 영향을 미친다. 두 확산공정은 증착원자의 열적여기 과정으로 표면 및 체확산도는 기판온도에 지수함수적 비례관계를 갖는다. 이러한 관점에서 MBE의 550~650°C 조건에 비해 200°C 조건에서는 증착원자의 표면 및 체확산도가 매우 적을 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고 정합성장이 가능한 이유는 증착원자의 표면 및 체확산에 요구되는 활성화에너지 장벽이 이온충돌에 의해 저온에서도 극복되어 증착원자들의 정합적 재배열이 가능하기 때문이다. 이러한 정성적 해석을 보충하기 위해 200°C에서  $V_s$  증가에 따른 결정성 변화를 P. Zieman의 모델[18]을 이용하여  $E_A$ (충돌 Ar 이온에 의해 박막에 전달된 에너지/기판에 도달되는 Co, Si 원자 수),  $\alpha(V_s)$ (resputtering yield)를 실험적으로 계산함에 의해 정



**Fig. 11.** DSC traces of Co/Si multilayer with atomic concentration ratio of Co to Si being 1:2. The multilayer was heated to 700°C in (a) 20, (b) 10, (c) 5, and (d) 2.5°C/min.

량적으로 관찰하였다[19].

Fig. 14에  $V_s$ 에 따른  $E_{Ar}$ ,  $\alpha(V_s)$ 를 나타내었다.  $V_s$ 의 증가에 따라 이온에너지가 증가하므로  $E_{Ar}$ 은 증가하며, 증착원자의 이동도가 증가하여 shadowing 효과 [20]가 감소하므로  $\alpha(V_s)$ 는 감소하게 된다. 따라서 TEM 분석결과에서 제시된 바와 같이 박막의 결정성은  $V_s$  증가에 따라 현저히 향상되었으며, 단결정



**Fig. 12.** XRD results of Co/Si multilayer with atomic concentration ratio of Co to Si being 1:2.

CoSi<sub>2</sub>의 회절상이 관찰된 -320 V에서 Co와 Si의  $E_{Ar}$ 는 각각 6.40 eV/atom, 8.53 eV/atom이다. Co와 Si의 결정질 고체에서의 자기확산에 요구되는 활성화에너지는 각각 2.94 eV, 4.65 eV이다[21]. 그러나 결정질 고체내에서의 자기확산과는 달리 증착에 의한 결정화의 경우 무질서하게 기판에 도달된 증착원자들이 표면 및 체확산에 의해 가장 안정한 상태의 결정격자 위치로 이동함에 의해 결정화가 이루어지므로 비정질내에서의 자기확산이 고려되어야 한다. 비정질내에서의 자기확산도는 결정질내에서 보다 크며, Gu-

**Table 1.** The effective heat of formation and PDF for Co-Si system

Lowest eutectic = Co <sub>0.77</sub> Si <sub>0.231</sub>										
Compound	Melting congruency	Limiting element	Compound composition Co/Si	kcal/g·atom		No. of atoms/cell			Error range (%)	PDF
				$\Delta H_f^o$	$\Delta H_f'$	N <sub>0</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>		
CoSi <sub>2</sub>	C	Si	0.333/0.667	-8.2	-2.83	12	8	4		
CoSi	C	Si	0.500/0.500	-12.0	-5.52	8	4	4	13	-0.325
Co <sub>2</sub> Si	C	Si	0.667/0.333	-9.2	-6.35	12	4	8	*	-0.174

Predicted first phase = CoSi or Co<sub>2</sub>Si  
 Observed first phase = CoSi

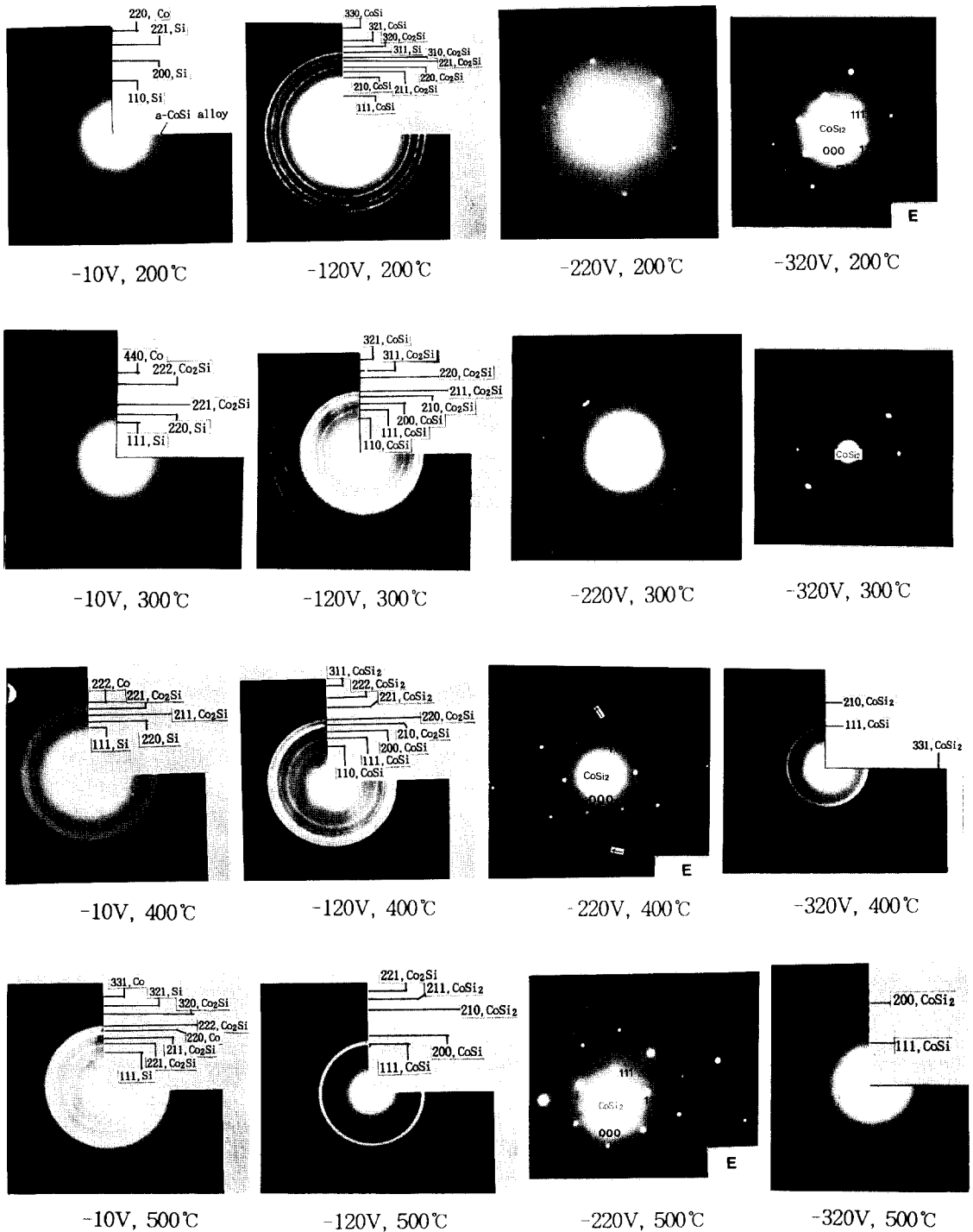


Fig. 13. Electron diffraction patterns showing variation in crystallinity as a function of  $T_d$  and  $-V$ .

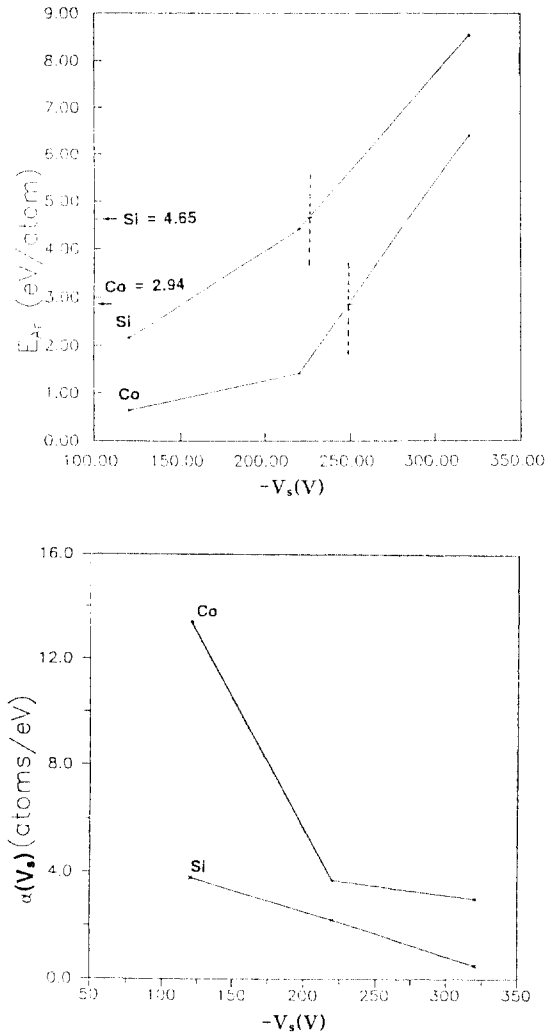


Fig. 14. Dependence of  $E_{Ar}$  and  $(V_s)$  on  $V_s$  at 200°C explaining the low temperature epitaxial growth of CoSi<sub>2</sub> layer.

pta 등[22]은 비정질내에서의 자기확산 활성화에너지는 결정질내에서의 자기확산 활성화에너지보다 10% 적다고 보고하였다. 이를 고려하면 증착 Co, Si의 자기확산 활성화에너지는 각각 2.65 eV, 4.12 eV이다. 따라서 -320 V에서의  $E_{Ar}$ 은 증착 Co, Si 원자의 자기확산 활성화에너지보다 크므로 증착원자의 재배열을 가능하게 하는데 충분하며, 증착원자 재배열 파괴의 척도라 할 수 있는  $\alpha(V_s)$ 가 -320 V에서 최소값을 나타내므로 -320 V에서 저온정합성장이 가능한 것으로 판단된다.

200°C, -320 V에서 성장된 CoSi<sub>2</sub> 단결정층과 NaCl 단결정 기판간의 정합관계를 나타내는 TEM 분석결과를 Fig. 15에 제시하였다. (a), (b)는 CoSi<sub>2</sub>층과 NaCl층의 복합회절상(c)로부터 CoSi<sub>2</sub>와 NaCl만의 회절상을 분리해 내기 위한 전자회절상이다. (c)에는 NaCl층의 회절상([21 $\bar{3}$ ] zone axis, ●로 표기)과 NaCl층과 정합관계를 갖는 CoSi<sub>2</sub>층([ $\bar{1}12$ ] zone axis, ×로 표기)의 회절상이 나타나 있으며, CoSi<sub>2</sub>층으로부터의 회절점과 NaCl층으로부터의 회절점이 인접하게 위치하는 것은 double diffraction[23]에 기인된 것이다. 기판과 증착박막이 정합관계를 이룰 경우 double diffraction에 의해 (c)와 같은 전자회절무늬가 나타나게 된다. 이때 기판과 정합층으로부터의 각 회절무늬를 분리시켜 회절지수를 구하게 되면 정합관계를 결정할 수 있다. (c)의 회절상을 분석한 결과 CoSi<sub>2</sub>층과 NaCl 기판과의 정합관계는 CoSi<sub>2</sub>[ $\bar{1}12$ ]/NaCl[21 $\bar{3}$ ], CoSi<sub>2</sub>[ $\bar{1}3\bar{1}$ ]/NaCl(1 $\bar{5}\bar{1}$ )였다.

한편 200°C에서  $V_s$ 를 증가시킨 경우 이온충돌에 의한 결정입성장이 관찰되었으며 그 결과를 Fig. 16에 나타내었다. -10 V에서는 결정입 크기가 매우 미세하며, 그 결과 diffused ring pattern이 관찰되었다.  $V_s$ 가 -120 V에서 -220 V로 변화됨에 따라 결정입 크기는 약 50 nm에서 100 nm로 증가하였으며, 전자회절상은 sharp ring pattern에서 ring과 spot이 혼재된 pattern으로 변화되었다. -320 V에서는 단결정박막이 성장됨에 따라 결정입이 관찰되지 않았으며, 단결정으로부터의 전자회절시 나타나는 전형적인 spot pattern이 관찰되었다. 이온충돌에 의한 결정입 성장은 이온충돌분리(ion bombardment dissociation) 모델에 의해 설명될 수 있다. Cluster 형성시 이온충돌에 의해 cluster 구성원자가 cluster로부터 분리되는 것을 이온충돌 분리라하며, 분리된 원자들의 인접 cluster로의 이동도를 결정입성장 및 성장방식 변화의 주요 인자로 고려한 것이 이온충돌분리 모델이다. Muller[24]는 분리원자들의 이동도가 이온충돌로 인한 것이기 때문에 충돌이동도로 정의하고, 물리적으로 증착원자와 기판표면간의 상호작용이 발생한 첫번째 위치와 최종적으로 흡착된 위치간의 거리로 해석함으로써 박막의 여러 성질변화를 예측하였다. 또한 C. H. Choi 등[25]은 triode ion assisted deposition (TRIAD)에 의해 Si(100)상에서 InAs층의 정합성장시 정합성장방식이 3차원적 성장방식에서 2차원적 성장

방식으로 변화되는 원인을 이온충돌에 의한 cluster로부터의 원자분리 및 원자이동으로 보고한 바 있다.

Langmur-Frenkel 이론에 의거한 cluster 반경에 따른 자유에너지 변화[26]를 Fig. 17에 제시하였다. 평균 cluster 반경이 임계 cluster 반경  $r^*$ 에 근접한다고 가정해 보자. 이온충돌에 의해 cluster로부터 단일원자라도 분리된다면 cluster 반경은  $r^*$ 보다 적게 되며, 열역학적으로 cluster로부터 원자들이 분리되는 것이 안정하게 된다. cluster로부터 분리된 원자들은  $r^*$ 에 근접한 cluster 반경을 갖는 인접 cluster로 이동하게 되며, 인접 cluster로 단일원자라도 이동해 가면 원자의 유입을 받은 인접 cluster의 크기는  $r^*$ 보다 커지게 되어 cluster는 자유에너지를 낮추기 위

해 성장하게 된다. 낮은 증착온도에서 이온보조증착이 수행되는 경우 이온충돌에 의해 분리된 원자들의 인접 cluster로의 이동도가 결정입성장시 주요 인자로 작용하며, 이동도는  $V_s$ 에 비례하므로  $V_s$ 의 증가에 따라 결정입은 성장하게 된다.

#### 4. 결 론

동시증착 및 합금박막의 열처리에 의한 Co-silicide 성장시 상전이는  $\text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$ 였으며, Co/Si 다층박막에서의 Co-silicide 성장시 관찰된 상전이는 Co와 Si층의 원자조성비가 2:1, 1:2인 경우 각각  $\text{CoSi} \rightarrow \text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi} \rightarrow \text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$ 였다.

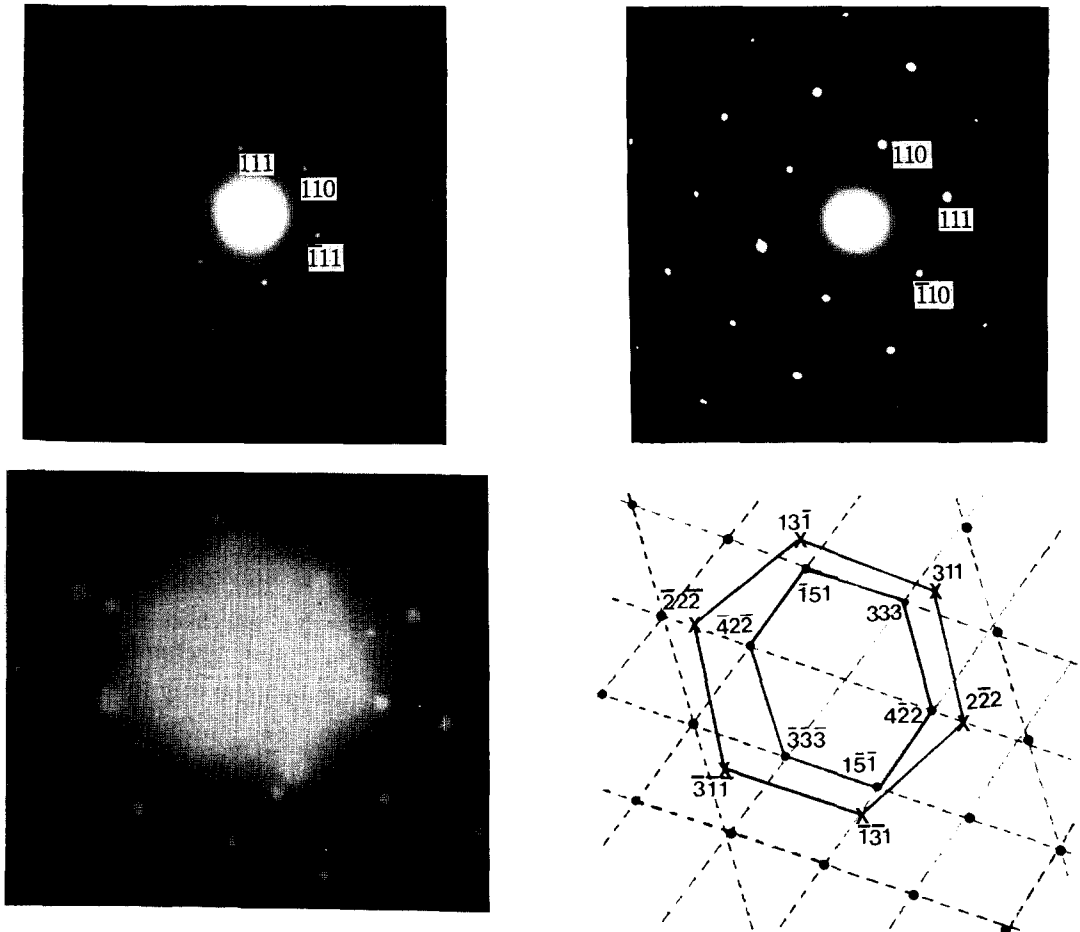


Fig. 15. Electron diffraction patterns showing epitaxial relation between  $\text{CoSi}_2$  deposited at  $200^\circ\text{C} - 320\text{ V}$  and NaCl layer. (a), (b) E. D. P. from  $\text{CoSi}_2$  and NaCl layer respectively, (c) Mixed E. D. P. from  $\text{CoSi}_2$  and NaCl layer.

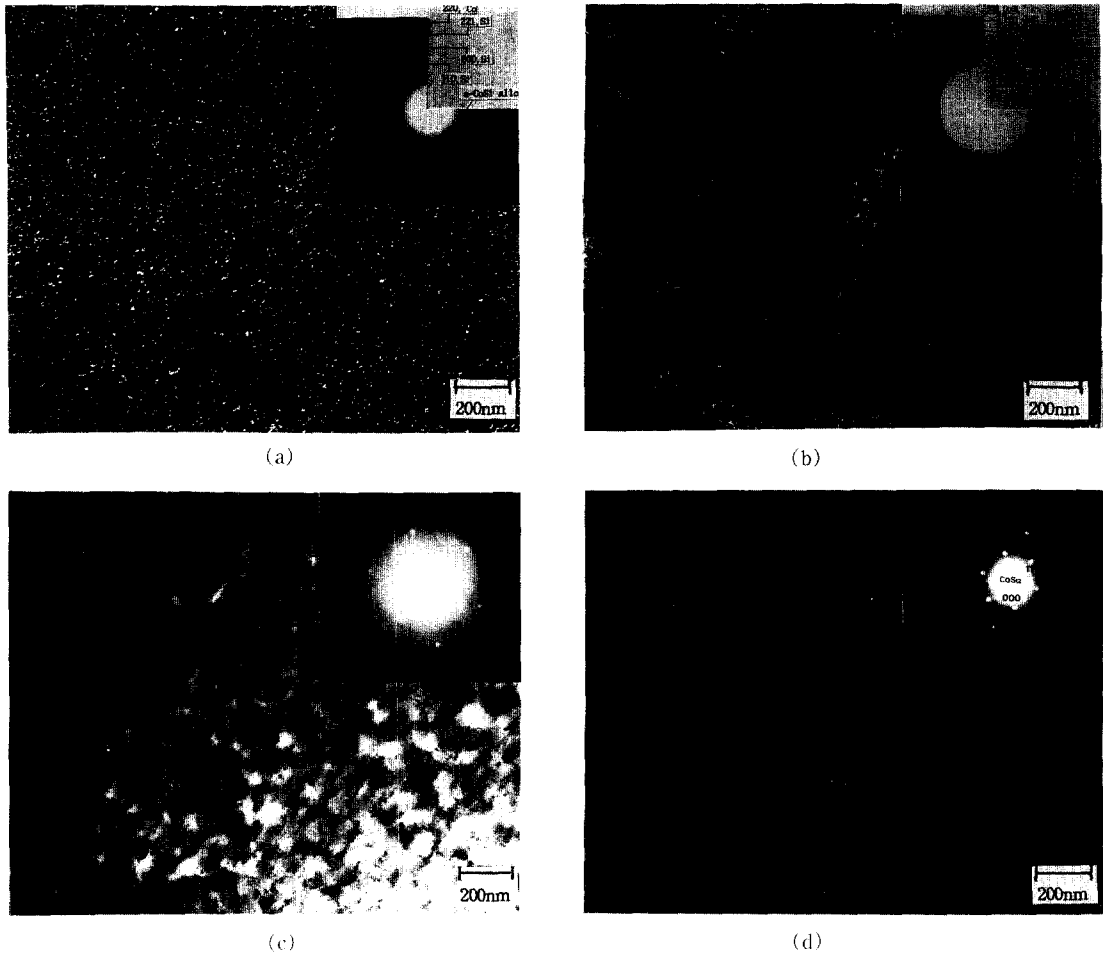


Fig. 16. Plane view bright field image showing ion bombardment induced grain growth at 200°C. (a) -10 V, (b) -120 V, (c) -220 V, (d) -320 V.

유효생성열법칙에 의해 상전이를 고찰하였으며, 동시 증착 및 합금박막과 다층박막에서의 초상생성의 차이를 규명하기 위해 유효생성열과 구조적인자를 고려한 PDF 모델을 적용하였다. MBCD에 의해 기존의 MBE에 의한 CoSi<sub>2</sub>층의 정합성장시 보고된 정합성장 온도(550~650°C)에 비해 훨씬 낮은 200°C에서 정합 CoSi<sub>2</sub>층을 성장시켰으며, 정합관계는 CoSi<sub>2</sub>[ $\bar{1}12$ ]/NaCl[21 $\bar{3}$ ], CoSi<sub>2</sub>( $\bar{1}\bar{3}1$ )/NaCl(1 $\bar{5}\bar{1}$ )였다. 상전이 및 결정성은 이온충돌에 의한 충돌연쇄혼합, *in-situ* cleaning, 핵생성처의 증가에 의해 증착온도에 비해 기판bias 전압에 더 큰 영향을 받았다. 200°C에서 V<sub>b</sub>의 증가에 따라 이온충돌에 의한 결정입성장이 관찰되었으며, 이를 이온충돌과괴 모델을 이용하여 해석하

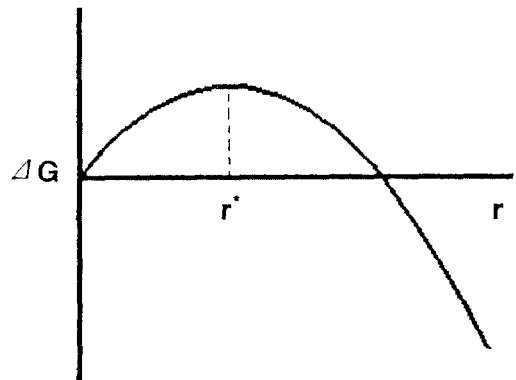


Fig. 17. Free energy change as a function of cluster radius.

였다. 200°C에서의  $V_s$  증가에 따른 결정성 변화를 정량적으로 관찰한 결과, -320 V에서  $E_{Ar}$ 이 증착 Co, Si 원자의 자기확산 활성화에너지보다 크며, 증착원자의 정합적 재배열의 파괴 척도라 할 수 있는  $\alpha(V_s)$ 도 최소 값을 나타냄에 따라  $CoSi_2$ 층의 저온정합성장이 가능하였다.

### 참고문헌

1. S. P. Muraka, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 775 (1980).
2. S. S. Lau, *J. Appl. Phys.* **49**, 4005 (1978).
3. J. C. Hensel, *Appl. Phys. Lett.* **47**(2) 15, 151 (1985).
4. J. E. Greene and C. E. Wickersham, *J. Appl. Phys.* **47**(6), 2289 (1976).
5. Karl Heinz Muller, *J. Appl. Phys.* **59**(8) 15, 2803 (1986).
6. Karl Heinz Muller, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**(2), 184 (1986).
7. J. E. Greene and S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**(2), 285 (1982).
8. R. Pretorius, A. M. Vredenberg and F. W. Saris, *J. Appl. Phys.* **70**, 3636 (1991).
9. S. P. Muraka, D. B. Franser and T. F. Retajczyk, *J. Appl. Phys.* **51**(10), 5380 (1980).
10. K. N. Tu, G. Ottaniviani and R. D. Thompson, *J. Appl. Phys.* **53**(6), 4406 (1982).
11. B. S. Lin, E. Ma and M. A. Nicollet, *J. Appl. Phys.* **61**(11), 5027 (1982).
12. F. M. d'Heurle, *Thin Solid Films*, **128**, 283 (1985).
13. H. Miura, *J. Appl. Phys.* **70**(8), 4287 (1991).
14. R. Ferro and A. Capelli, *Att. Accad. Naz. Nincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **45**, 54 (1986).
15. 최정동, 광준섭, 박상욱, 백홍구, 황정남, 한국진공학회지, **2**(1), 41 (1993).
16. J. C. Bean and J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* **37**(7) 1, 643 (1980).
17. R. T. Tung and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **40**(8) 15, 684 (1982).
18. P. Ziemann and E. Kay, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**(3), 828 (1982).
19. 박상욱, 최정동, 광준섭, 지응준, 백홍구, 한국재료학회지, 투고 중.
20. Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, (Academic Express, New York, 1992), p. 225.
21. S. P. Muraka, *Silicides for VLSI Applications*, (Academic Press, New York, 1983), p. 90-91.
22. D. Gupta, K. N. Tu and K. W. Asai, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 35 (1975).
23. J. W. Edington, *Electron Diffraction in the Electron Microscope*, Monograph Two, (Macmillan, London, 1975), p. 58-61.
24. Karl Heinz Muller, *Surf. Sci. Lett.* **L375**, 184 (1987).
25. C. H. Choi, L. Hultman, and S. A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**(3), 1587 (1989).
26. Ludmila Eckertova, *Physics of Thin Films*, (Plenum Press, New York, 1986), Ch. 5.