

Co/Si 다층박막에서의 고상반응에 의한 비정질상과 결정상의 생성 및 상전이

심재엽 · 박상욱 · 지웅준 ·곽준섭 · 최정동 · 백홍구

연세대학교 공과대학 금속공학과

Formation of amorphous and crystalline phase, phase sequence by solid state reaction in Co/Si multilayer thin films

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

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

초 록 Co/Si계에서 고상환산에 의하여 비정질상이 생성되는지의 여부를 유효구동력 개념을 이용하여 예측하였으며 유효생성열 개념 및 PDF모델로부터 결정상의 생성과 상전이를 예측하였다. 한편, DSC와 XRD를 이용하여 Co/Si다층박막에서의 비정질상의 생성여부와 결정상의 생성 및 상전이를 확인하여 모델로부터 예측한 결과와 비교하였다. Co/Si계에서는 비정질상이 성장하지 않았으며 이는 유효구동력 개념으로부터 예측된 결과와 일치하였다. Co/Si계에서 생성되는 최초의 결정상은 CoSi였으며 유효생성열과 PDF모델로부터 예측된 최초의 결정상은 각각 Co₂Si와 CoSi였다. 따라서, Co/Si계에서 생성되는 최초의 결정상은 구조적인 요소를 고려한 PDF 모델의 예측결과와 잘 일치하였다. 증착 당시 Co와 Si층의 조성비가 2대 1일 경우와 1대 2일 경우의 상전이는 각각 CoSi→Co₂Si와 CoSi→Co₂Si→CoSi→CoSi₂로 되었으며 유효생성열 개념으로 예측된 상전이와 잘 일치하였다. CoSi와 Co₂Si 그리고 CoSi₂의 초기단계의 생성기구는 각각 핵생성이 율속이었으며, 이들의 생성에 필요한 활성화에너지는 각각 1.71, 2.34, 2.79eV이었다.

Abstract The growth of amorphous and first crystalline phase, and phase sequence by solid state reaction were examined in Co/Si multilayer thin films by DSC and XRD. The experimental results were compared with the results expected by effective driving force models, PDF and effective heat of formation models. Amorphous phase growth was not observed in Co/Si system and it was consistent with the predicted result by effective driving force. It was observed that the first crystalline phase is CoSi. According to the PDF and effective heat of formation models, the first crystalline phases were CoSi and Co₂Si, respectively. The experimental results were coincident with the PDF model considering structure factors. In case of the atomic concentration ratios of 2Co : 1Si and 1Co : 2Si, the phases sequences were CoSi→Co₂Si and CoSi→Co₂Si→CoSi→CoSi₂, respectively and it was analyzed through the effective heat of formation model. The formations of CoSi, Co₂Si and CoSi₂ in initial stage were controlled by nucleation and the activation energies for the nucleation of three phases were 1.71, 2.34 and 2.79eV.

1. 서 론

실리사이드는 전자회로내의 접촉, 게이트 전극, 내부연결용으로 사용되는 재료로서 오랜 연구가 거듭되고 있다. 이러한 분야에 사용되는 실리사이드의 낮은 접촉 저항과 낮은 Schottky barrier height와 같은 전기적 성질은 회로의 초고집적화를 실현하는 데 있어서 우선적으로 갖

추어야 할 성질들이다. 이러한 여러 금속실리사이드들 중에서도 Co/Si계는 고유저항 값이 가장 낮은 CoSi₂(10~20 μΩcm^{1,2})를 형성하므로 접촉재료로서 각광을 받고 있다. CoSi₂는 입방체 CaF₂구조로서 다이아몬드 입방체 구조를 갖는 실리콘과 격자상수의 차이가 1.1%이므로 단결정 실리콘 기판위에 Co를 증착하여 열처리를 할 경우 CoSi₂의 정합 성장이 잘

될 뿐만 아니라 CoSi_2 층 위에 정합 실리콘 층을 성장시킴으로써 3차원 집적회로인 이중이종접합 $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 구조를 만들 수 있다^{3,4)}. 또한, CoSi_2 생성시에 Co가 주확산원자이므로^{5,6)} Salicide(self-aligned silicide) 공정 중에 산화물 가장자리 위로 CoSi_2 의 성장이 일어나지 않아서 소스/드레인과 게이트 지역 사이의 side wall에서 생길 수 있는 단락을 방지할 수 있는 장점을 갖고 있어서 많은 연구가 진행되어 오고 있다.

일반적으로 실리콘사이드는 열처리에 고상확산에 의하여 생성되며 저온에서 비정질상이 먼저 생성되고 난 후 고온에서 결정상이 생성된다. 비정질상은 증착 당시에 이미 존재하고 있으며 열처리에 성장하므로⁷⁾ 비정질상의 생성과 성장은 후속 열처리에 생성되는 결정상의 전조로서 중요한 역할을 한다. 지금까지 이원계 박막에서의 비정질상의 생성과 성장에 관한 여러 모델들이 제시되었으나 고상비정질화 반응에 필요한 열역학적 구동력과 속도론적인 요소를 정확히 고려하지 못하였다. 최근에 광준섭 등⁸⁾은 위의 두 가지 요소를 정량적으로 고려한 유효구동력(effective driving force)개념으로 비정질상의 생성과 성장에 관한 기준을 새롭게 제시하였다.

한편, 비정질상이 성장하여 임계두께에 도달하면 결정상이 생성되기 시작하는데⁹⁾, 평형상태에 존재하는 화합물들이 동시에 생성되는 bulk와는 달리 비평형상태에 있는 박막에서는 오직 하나의 상이 생성된다. 현재까지 이원계 박막에서 생성되는 최초의 결정상에 대한 여러 가설들이 제안되어 왔으며, Pretorius^{10,11)}는 비평형 상태인 박막계면의 농도를 고려한 "유효생성열(effective heat of formation)" 개념으로 최초의 결정상 및 상전이를 예측하였다. 또한 최정동 등¹²⁾은 유효생성열에서는 고려되지 않은 화합물의 구조적 인자(structure factor)까지 고려한 PDF 모델을 이용하여 이원계 박막에서 최초의 결정상을 예측하였다.

기존의 연구결과에 의하면 Co/Si계에서는 열처리를 할 경우 비정질상이 성장하지 않는 것으로 알려져 있으며¹³⁾, 최초의 결정상에 관한 기존의 보고에 따르면 단결정 Si기판 위에 Co를 증착하여 열처리한 경우 Co_2Si 가 최초로 생성되었고^{14~17)}, K. Holloway¹⁸⁾는 Co_2Si 와

CoSi가 동시에 생성된다고 하였다. 그러나, M. Nathan¹³⁾과 H. Miura^{19,20)}는 CoSi가 최초의 결정상으로 생성된다고 보고하였다. 이와같이 Co/Si계에서 열처리에 생성되는 최초의 결정상 및 상전이에 관한 의견은 아직 정립되어 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 Co/Si 다층박막에서 고상반응에 의한 비정질상의 생성 및 최초의 결정상과 상전이를 규명하기 위하여 constant scanning rate differential scanning calorimetry (DSC) 분석과 X-ray diffraction(XRD) 분석을 하고 그 결과를 유효구동력과 유효생성열 및 PDF 모델로부터 예측한 결과와 비교하였으며, isothermal DSC분석을 통하여 고상반응에 의하여 생성되는 결정상들의 초기 단계에서의 생성기구를 규명하였다. 한편, 일반열처리(conventional annealing)와 급속열처리(rapid thermal annealing)를 함으로써 생성된 최초의 결정상 및 상전이를 DSC 분석 결과와 비교하였다.

2. 실험 방법

Co/Si 다층박막은 R.F. magnetron sputtering 장치를 사용하여 증착하였으며 증착하기 전의 반응실의 진공도는 7.0×10^{-7} Torr 이하로, 증착 중의 진공도는 고순도 아르곤 가스(99.999%)를 주입하여 5.0×10^{-8} Torr로 유지하였다. 직경 4"의 코발트와 실리콘 타겟의 순도는 각각 99.95%, 99.999%였다. DSC 분석용 시편은 NaCl 기판에 증착하였고 열처리 실험용 시편은 실리콘 웨이퍼에 증착하였다. 실리콘 웨이퍼는 증착전에 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올 용액으로 초음파 세척을 한 후 반응실에 장입하였다. 증착시에 기판은 가열하지 않았으며 기판의 온도는 100°C 를 초과하지 않았다. DSC 분석은 박막의 단위부피당 계면의 면적을 크게 함으로써 열량 변화를 보다 정확히 검출할 수 있기 때문에 Co와 Si층을 번갈아 각각 10층으로 증착하였으며 열처리를 하기 위한 시편은 5층으로 하였다. 이때 Co의 산화를 방지하기 위하여 맨 아래층과 맨 위층은 Si을 증착하였으며 그 층의 두께는 다른 Si층의 반으로 함으로써 다층박막의 원자조성비를 일정하게 하였다. Co와 Si층의 원자조성비는 2대 1과 1대 2로 변화시켰으며 Co와 Si 두 층의 두께는

80nm로, 시편의 총 두께는 원자 조성비와 관계없이 800nm로 하였다. 하나의 Co층과 Si층의 두께는 원자조성비가 2대1일 경우 42nm와 38nm이며, 1대2일 경우는 18nm와 62nm이다. 한번의 DSC 실험에 사용한 시편의 양은 1~2mg으로 하였으며 constant scanning rate mode DSC 분석의 가열 속도는 20, 10, 5, 2.5 °C/min으로 하였다. isothermal mode DSC분석은 200°C/min으로 반응이 예상되는 온도까지 가열한 후 10분간 유지하였다.

Co/Si 다층박막을 열처리할 경우 생성되는 결정상 및 상전이를 DSC분석 결과와 비교하기 위하여 일반열처리와 급속열처리를 하였다. 열처리 실험에 사용한 열처리 온도는 constant scanning rate DSC 분석 결과를 기준으로 정하였으며 열처리중의 진공도는 5.0×10^{-6} Torr 이하로 유지되었다. DSC 분석과 열처리를 거친 시편을 X-선 회절 실험을 함으로써 Co/Si 다층박막에서 생성되는 최초의 결정상과 그 이후에 생성되는 결정상들의 전이를 규명하였다.

3. 결 과

Co/Si계에서 고상반응에 의한 비정질화 및 결정화를 확인하기 위하여 Co와 Si층의 원자 조성비가 1대2 및 2대1인 박막으로 DSC분석을 하였으며, 원자 조성비가 1대2인 Co/Si 다층박막을 30°C부터 700°C까지 각각 20, 10, 5, 2.5°C/min으로 가열하였을 때의 DSC곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 네 가지 가열속도에 따른 DSC곡선에서 각각 4개씩의 발열반응을 나타내는 피크가 관찰되었고 가열속도가 느려질수록 4개의 발열 피크들의 위치는 낮은 온도로 이동하였다. 가열속도가 느리게 되면 원자 이동 및 재배열에 필요한 열적인 구동력이 보다 긴 시간 작용할 것이므로 낮은 온도에서 발열반응이 시작되는 것으로 추정된다. 또한 250°C이하의 낮은 온도에서는 비정질상의 생성으로 나타나는 완만한 형태의 발열 곡선이 나타나지 않았다. Fig. 1의 네 개의 발열 피크로부터 생성되는 상을 확인하기 위하여 각각의 발열 피크가 끝나는 온도인 350, 420, 500, 700°C까지 20°C/min로 DSC 분석을 한 시편에 대하여 XRD 분석을 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서는 Co와 CoSi에

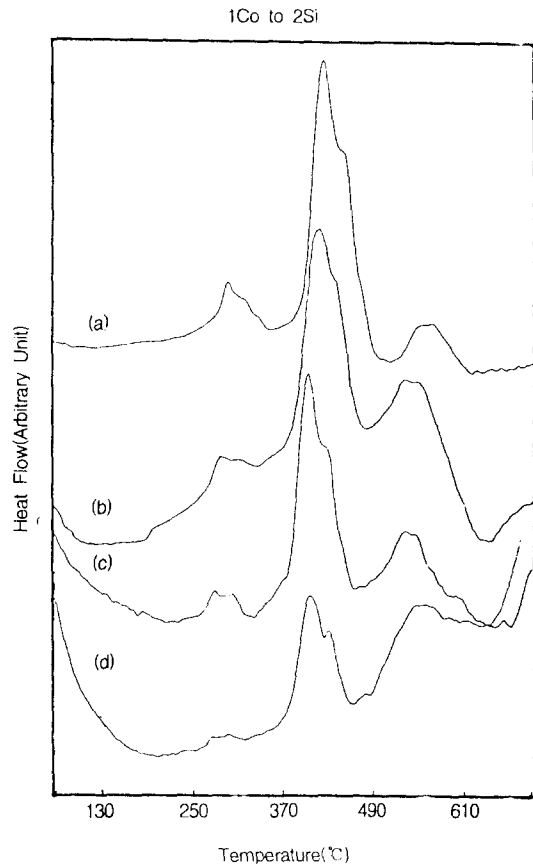


Fig. 1. DSC traces for Co/Si multilayer thin films heated to 700°C at (a) 20, (b) 10, (c) 5, (d) 2.5°C/min

의한 회절 피크가 관찰되었으며 첫 번째 발열 피크로부터 생성된 최초의 결정상은 CoSi임을 알 수 있다. Fig. 2(b)에서는 CoSi와 Co₂Si에 의한 회절피크가 관찰되었으며 두번째 발열 피크로부터 생성된 상은 Co₂Si임을 확인하였다. Fig. 2(c)와 (d)에서는 각각 CoSi와 CoSi₂에 의한 회절 피크만이 나타났으며 세 번째와 네 번째 발열 피크로부터 CoSi와 CoSi₂가 생성되었음을 알 수 있다. Fig. 2로부터 Co와 Si층의 조성비가 1대2일 때의 상전이는 CoSi→Co₂Si→CoSi→CoSi₂로 됨을 알 수 있다.

Co와 Si층의 원자조성비가 2대1인 Co/Si 다층박막을 30°C부터 700°C까지 각각 20, 10, 5, 2.5°C/min으로 가열하였을 때의 DSC 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 DSC 곡선에서 두 개씩의 발열 반응을 나타내는 피크가

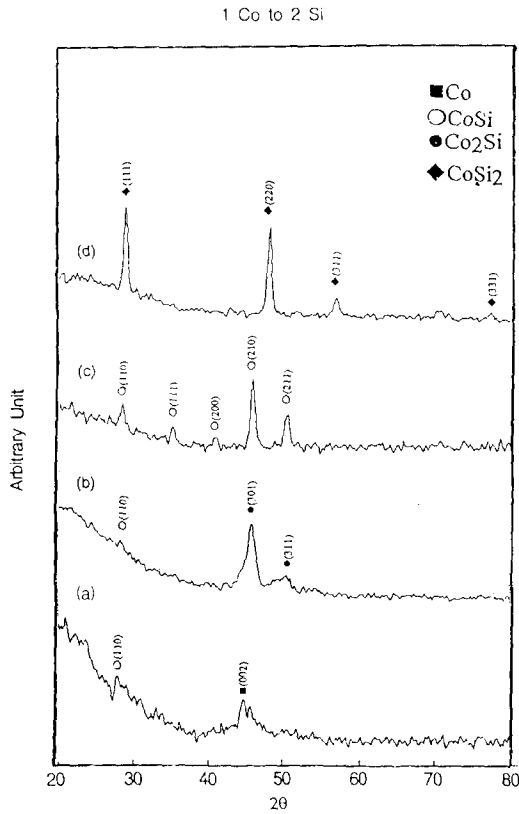


Fig. 2. XRD patterns for Co/Si multilayer thin films heated to (a) 350, (b) 420, (c) 500, (d) 700 °C at 20°C/min

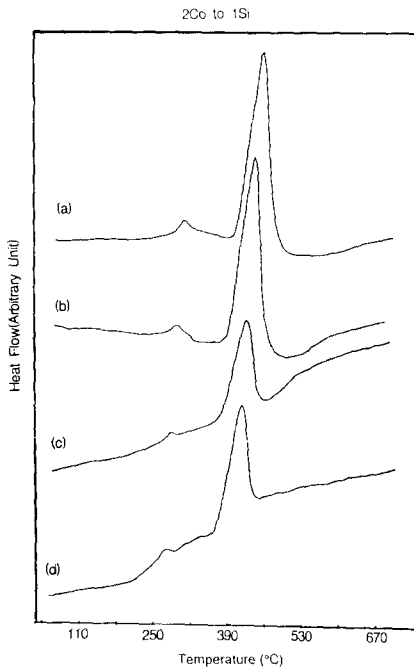


Fig. 3. DSC traces for Co/Si multilayer thin films heated to 700°C at (a) 20, (b) 10, (c) 5, (d) 2.5°C/min

관찰되었으며 가열속도가 느려질수록 피크의 온도는 낮아졌다. XRD 분석결과 첫번째 발열 피크로부터 생성된 최초의 결정상은 CoSi였으며 두번째 발열 피크로부터 생성된 상은 Co₂Si로 확인되었다. 따라서, 원자조성비가 2대1인 경우의 상전이는 CoSi→Co₂Si로 되었으며 500°C 이상의 고온에서 생성되는 최종상인 CoSi₂는 나타나지 않았다.

CoSi와 Co₂Si 그리고 CoSi₂의 초기 단계의 생성기구를 규명하기 위하여 각각 280, 390, 525°C에서 10분 동안 isothermal DSC 분석을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a), (b), (c)에서 모두 분석 초기에 세 상의 생성으로 인하여 발열이 되고 다시 열량이 감소하는 양상을 보임을 확인할 수 있다. 또한, Fig. 4(b)에서는 1분이 경과한 후에 다시 발열 피크가 생성되었으며 이는 Co₂Si의 핵 생

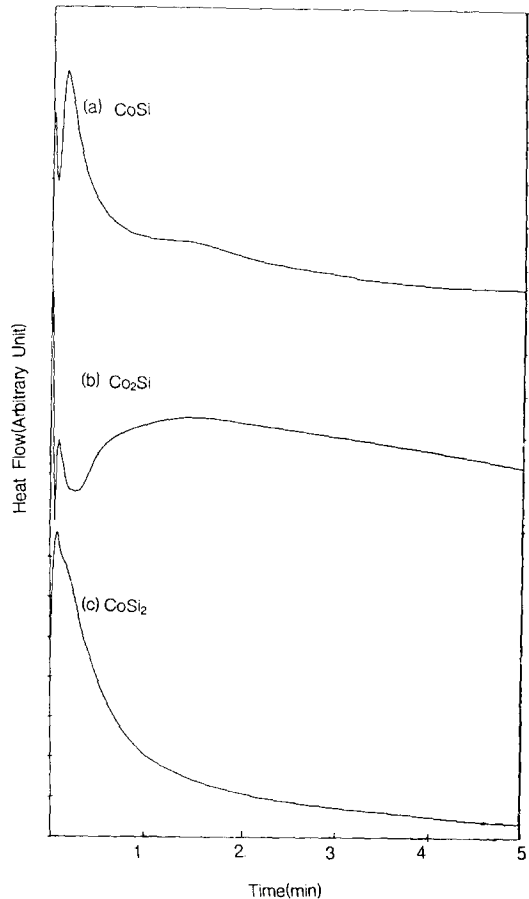


Fig. 4. Isothermal DSC traces for Co/Si multilayer thin films after 10 minute heated at (a) 280, (b) 390, (c) 525°C

성 이후의 성장으로 인한 발열 피크로 사료된다.

Co와 Si층의 원자조성비가 2대1인 Co/Si 다층박막을 세 가지 온도(260, 350, 450°C)에서 30분간 열처리한 후 XRD 분석을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 260°C에서 30분간 열처리를 한 경우 아직 반응하지 않은 Co의 회절 피크와 더불어 CoSi 회절 피크가 관찰되었다. 350°C에서 30분간 열처리한 경우에는 하나의 CoSi 회절 피크와 많은 면에서 Co₂Si의 회절 피크가 관찰되었으며, 450°C에서 30분간 열처리한 경우에는 증착 당시 조성과 같은 Co₂Si의 회절 피크가 관찰되었다. 또한, Fig. 5(a), (b), (c)에서는 기관으로 사용한 실리콘 웨이퍼 피크가 관찰되었다. 따라서 일반 열처리를 한 경우에도 저온에서 CoSi가 먼저 생성되고 난 후에 고온에서 Co₂Si가 생성되었다.

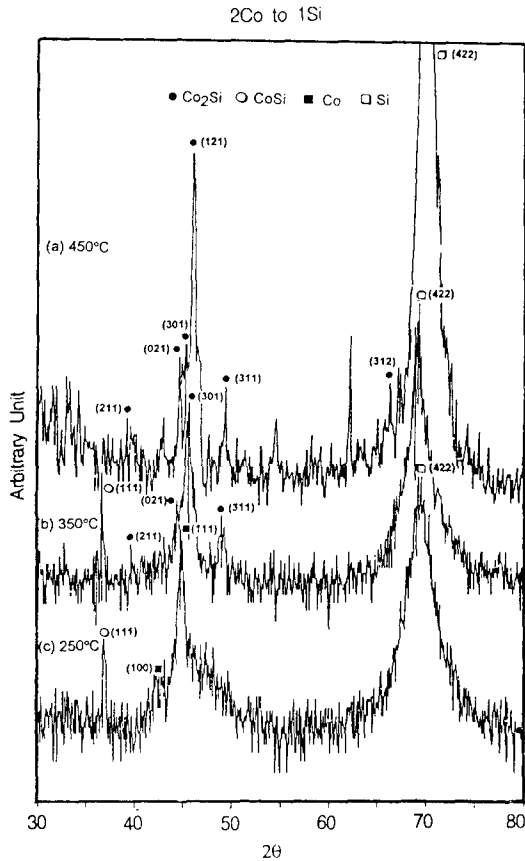


Fig. 5. XRD patterns for Co/Si multilayer thin films after 30 minute conventional annealing at (a) 450, (b) 350, (c) 250°C

Co와 Si층의 원자조성비가 2대1인 Co/Si 다층박막을 네 가지 온도(250, 350, 500, 650°C)에서 10초 동안 급속 열처리한 후에 XRD 분석을 행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 250°C에서 10초동안 열처리한 시편의 경우에는 CoSi와 Co의 회절 피크 및 기관으로 사용한 실리콘 웨이퍼 피크가 관찰되고 있다. Nathan³²⁾의 실험 결과에서도 Co/Si 다층박막을 250°C에서 각각 30초, 60초 동안 급속 열처리하였을 경우 모두 CoSi의 회절 피크만이 나타났다. 350°C에서 10초동안 열처리한 경우에는 Co의 회절 피크는 사라지고 Co₂Si의 회절 피크가 나타났으며 500°C이상의 고온으로 갈수록 증착 당시의 조성비와 같은 Co₂Si의 회절 피크들이 점점 강하게 회절됨을 볼 수 있다. 따라서, 열처리 방법이 달라도 최초의 결

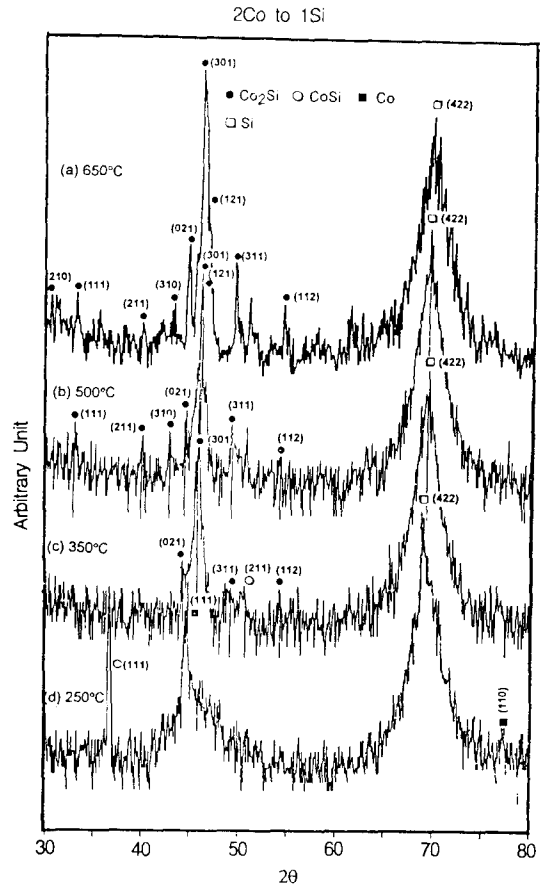


Fig. 6. XRD patterns for Co/Si multilayer thin films after 10 second rapid thermal annealing at (a) 650, (b) 500, (c) 350 (d) 250°C

정상은 CoSi였으며 고온으로 갈수록 증착 당시의 조성비와 같은 Co₂Si가 두드러졌다.

4. 고 찰

4.1. 고상 비정질화 반응에 관한 고찰

고상 비정질화 반응이 일어나기 위한 열역학적인 기본 조건은 비정질상의 생성이 계의 자유에너지를 낮추어야 한다는 것이다. 그러나, 비정질상은 결정상에 비하여 준안정상이므로 열역학적인 측면만을 고려해서는 비정질상의 생성에 대한 정확한 기준으로 제시할 수 없고 속도론적인 측면의 고려를 부가해야 한다. 즉, 한 원소가 다른 원소에 비하여 확산이 매우 빠른 속도로 진행된다면 결정상의 규칙적인 격자 배열을 할 수 없고 단범위의 규칙적인 격자 배열을 갖는 비정질상이 생성될 수 있다. 최근, 곽준섭 등¹²⁾은 고상 비정질화 반응의 경향성에 대한 새로운 기준으로서 열역학적 구동력과 속도론적 요소를 모두 고려한 "유효구동력 개념"을 제시하였으며, 본 연구에서는 이 개념으로부터 예측된 결과를 실험 결과와 비교하고자 한다.

유효구동력이란, 두 원소의 물리적 혼합물과 비정질상 간의 최대 자유에너지 차이와 확산 원자의 반경에 대한 기지내 침입형 자리의 유효반경의 비의 곱으로 나타낸다.

비정질상 형성에 대한 열역학적 구동력인 최대 자유에너지 차는 비정질상의 생성에 따른 자유에너지 변화를 나타내는 식 (1)로부터 구할 수 있다.

$$\Delta G = X_A \Delta G_A^{a-c} + X_B \Delta G_B^{a-c} + \Delta G^M \quad (1)$$

여기서, ΔG_A^{a-c} 는 A원소의 결정질과 비정질 사이의 자유에너지 차, ΔG_B^{a-c} 는 B원소의 결정질과 비정질 사이의 자유에너지 차, ΔG^M 는 비정질 간의 혼합 자유에너지 차, X_A 와 X_B 는 A원소와 B원소의 몰분율을 나타낸다. 비정질상을 과냉된 액체라고 가정하고 결정상과 과냉된 액상의 열용량 차이는 Gong과 Hentzell³⁶⁾의 방법으로 구하면, ΔG^{a-c} 는

$$\begin{aligned} \Delta G^{a-c} &= \Delta H^{a-c} - T \Delta S^{a-c} \\ &= \Delta H_f (T_m - T) / T_m + (\ln 2 - T_m / 2) \Delta C_p \quad (2) \end{aligned}$$

이고, 식 (1)의 비정질 간의 혼합에 따른 자유에너지 변화(ΔG^M) 값을 Miedema 이론³⁸⁾에 근

거한 ΔH^M 식과, 이상용액의 혼합 엔트로피 변화로 가정한 ΔS^M 식으로부터 구하면

$$\begin{aligned} \Delta G^M &= \Delta H^M - T \Delta S^M \\ &= f(X^s) g P [-e(\Delta \phi^*)^2 + Q/P(\Delta n_{us}^{1/3})^2 - R/P] \quad (3) \\ &\quad + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \end{aligned}$$

이다. 여기서, $f(X^s)$ 와 g 는 조성의 함수이고, X^s 는 표면 조성이다. 또한, e 는 기본 전하량, $\Delta \phi^*$ 는 전자의 화학포텐셜 차, n_{us} 는 전자밀도, V_A , V_B 와 X_A , X_B 는 각각 A, B원소의 몰부피와 몰분율을 나타내며, P , Q , R 은 계에 따라 달라지는 상수이다.

한편, 비정질상의 생성에 대한 속도론적 요소를 나타내는 반경비는 기지의 침입형 위치의 유효반경과 확산 원소의 원자 반경으로부터 구할 수 있다.

기지의 침입형 위치의 유효반경은 기지 원소의 침입형 자리의 중심으로부터 최인접하고 있는 기지 원자의 중심까지의 거리를 구하고, 이로부터 기지 원소의 이온 반경을 뺀 값으로 나타낸다. 이 때, 기지 원소의 원자 반경 대신 이온 반경을 취하는 것은 확산 원자가 기지 원소의 이온 상태에서의 크기와 중첩되지 않으면 확산이 가능하기 때문이다³⁹⁾.

기지의 침입형 위치의 유효반경은 4면체와 8면체 침입형 위치에 대하여 계산하고, 이 중 더 큰 값을 택하여 반경비를 계산한다.

$$\text{반경비} = \frac{\text{기지의 침입형 위치의 유효반경}}{\text{확산원자의 반경}} \quad (4)$$

유효구동력은 앞에서 구한 ΔG_{max} 와 반경비 $R_{m/d}$ 의 곱에 음의 부호를 붙여서 아래와 같이 나타낸다.

$$\text{Effective Driving Force} = -R_{m/d} \cdot \Delta G_{max} \quad (5)$$

Co/Si계에서의 조성 변화에 대한 비정질 간의 혼합에 따른 자유에너지 차를 계산하여 Fig. 7에 제시하였다. 최대 자유에너지 차는 14.10kJ/mol이며 다른 금속/실리콘 계의 최대 자유에너지 차와 비교할 때 그렇게 큰 값은 아니다⁸⁾. 그러나, 이 값만으로는 비정질화 반응에 대한 경향성을 정확히 예측할 수는 없으므로 열역학적인 구동력인 최대 자유에너지 차 외에 속도론적 요소인 반경비를 고려하였다. Co/Si계에서 비정질상의 형성시에 주확산

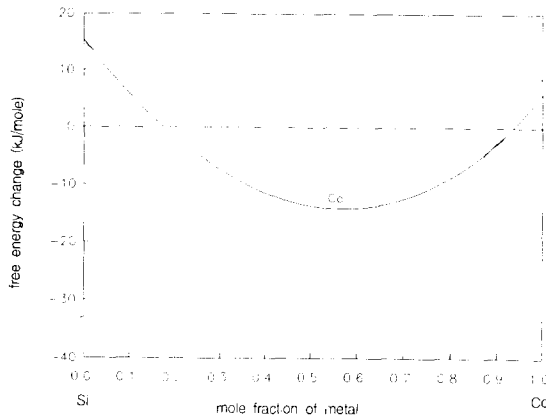


Fig. 7. Free energy change vs composition of amorphous alloy for Co/Si system.

원자는 코발트이고 기지는 실리콘이다. 실리콘은 다이아몬드 입방체 구조이며 4면체와 8면체의 침입형 자리가 있다. 다이아몬드 입방체 구조에서는 4면체와 8면체의 침입형 자리의 크기가 같으므로, 8면체의 침입형 자리의 유효반경을 구하였다. 기지 내의 침입형 자리의 유효반경은 침입형 자리의 중심으로부터 최인접원자의 중심까지의 거리에서 실리콘의 이온반경을 뺀 값이므로 8면체 침입형 자리의 유효반경은 $R_0 = 1.19 \text{ \AA}$ 이다. 코발트 원자의 반경은 $R_{Co} = 1.25 \text{ \AA}$ 이므로 Co/Si계의 유효반경비는, $R_{Si/Co} = 1.19/1.25 = 0.952$ 이다. 따라서, Co/Si계의 고상 비정질화 반응에 대한 유효구동력은, 유효구동력 = $-R_{Si/Co} \cdot \Delta G_{max} = 0.952 \times 14.10 = 13.40 \text{ kJ/mol}$ 이다. 곽준섭 등⁸⁾에 의하면 $-R_{m/d} \cdot \Delta G_{max}$ 로 주어지는 유효구동력 값이, 약 15kJ/mol을 기준으로 하여, 그 이상의 값을 갖는 계에서는 고상반응에 의한 비정질상이 성장되고, 그 이하의 값을 갖는 계에서는 비정질상이 성장되지 않는다고 하였다. 따라서, Co/Si계의 유효구동력 값이 13.40kJ/mol이므로 멀어지시에 고상확산에 의하여 비정질상이 성장되지 않을 것으로 예측되었다.

고상확산에 의한 비정질상의 생성은 발열반응이며, Ni/Si계²¹⁾와 Ni/Zr계²²⁾ 다층박막의 constant scanning rate DSC 분석에 의하면 비정질상의 생성은 결정상이 생성되기 이전의 온도에서 완만한 형태의 발열 피크로 나타난다고 보고되었다. Fig. 1과 Fig. 3에서는 결정상이 생성되는 첫번째 발열 피크 전의 저온에

서 완만한 형태의 발열 피크는 나타나지 않았다. 따라서, Co/Si계에서 고상 비정질화 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이와같이 유효구동력을 Co/Si계에 적용한 결과 비정질상이 생성되지 않을 것이라는 예측은 Fig. 1과 Fig. 3의 실험결과와 잘 일치하였다.

4.2 최초의 결정상 생성 및 상전이에 관한 고찰

본 절에서는 Co/Si계에서 생성되는 최초의 결정상 및 상전이를 유효생성열 개념과 PDF 개념으로부터 예측하고, 이를 본 실험결과와 비교하고자 한다.

유효생성열이란

$$\Delta H' = \Delta H \frac{C_a}{C_c} = \Delta H \cdot \frac{\text{제한원소의 유효농도}}{\text{제한원소의 화합물의 농도}} \quad (6)$$

로 주어진다. 여기서, ΔH 는 298.15K에서의 화합물의 생성열이다. 유효생성열이란 식 (6)과 같이 생성열 값을 조성의 함수로 나타낸 것으로, 비평형 상태에 놓여있는 박막계면에서의 유효농도와 상의 성장시에 공급이 부족한 원소를 고려하여 고상확산 반응에 참여하는 실제 원자수를 상형성 과정에 도입한 것이다. 유효생성열 개념으로부터 최초의 결정상을 예측하기 위하여 Co/Si계의 평형상태도상에서 유효농도를 고려하면 Fig. 8과 같이 공정점의 온도가 가장 낮은 1204°C에서의 공정점의 조성($\text{Co}_{0.770}\text{Si}_{0.230}$)이 유효농도가 된다. 유효농도에서의 화합물들의 생성열 값을 계산한 결과 $\text{CoSi}_{1-0.6}$ 의 생성열 값이 -26.57 kJ/g-atom 으로서 가장 큰 음의 값을 갖으므로 최초의 결정상으로 생성될 것으로 예측되었다 (Table 1).

한편, 최정동 등¹²⁾이 제안한 PDF 모델은

$$\begin{aligned} PDF &= \Delta H' \cdot \left[\alpha N_0 + \beta \frac{N_1}{N_2} \right]^{-1} \\ &= \Delta H \cdot \frac{C_a}{C_c} \cdot \left[\alpha N_0 + \beta \frac{N_1}{N_2} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (7)$$

로 나타내며 여기서 α 는 어떤 상의 생성에 필요한 최소한의 원자의 수, N_0 는 단위격자를 구성하는 전체 원자수, N_1 은 제한원소의 단위격자당 원자의 수, N_2 는 과잉원소의 단위격자당 원자의 수, β 는 단위보정상수 (\AA^{-3})이다. 평형상태도에 존재하는 모든 화합물에 대한 PDF 값은 Table 1과 같으며 CoSi와 Co_2Si 의

Table 1. Effective heat of formation and PDF for Co/Si system.

Lowest eutectic = $\text{Co}_{0.77}\text{Si}_{0.23}$										
Compound	Melting congruency	Limiting element	Compound composition Co/Si	kJ/g · atom		No. of atoms/cell			Error Range (%)	PDF
				ΔH_f°	ΔH_f	N_0	N_1	N_2		
CoSi_2	C	Si	0.333/0.667	-34.31	-11.84	12	8	4		-0.310
CoSi	C	Si	0.500/0.500	-50.21	-23.10	8	4	4	13	-1.360
Co_2Si	C	Si	0.667/0.333	-38.49	-26.57	12	4	8	*	-0.728

Predicted First Phase = CoSi or Co_2Si
Observed First Phase = CoSi

PDF 값은 각각 $-1.360\text{kJ/g} \cdot \text{atom}$ 과 $-0.728\text{kJ/g} \cdot \text{atom}$ 으로서 CoSi 가 더 큰 음의 값을 갖으므로 CoSi 가 최초의 결정상으로 예측되었다.

기존의 연구결과에 따르면, 단결정 실리콘 기판위에 Co 를 증착하여 열처리한 경우 Co_2Si 가 최초로 생성되었고¹⁴⁻¹⁷, K. Holloway¹⁵는 Co_2Si 와 CoSi 가 동시에 생성된다고 하였다. 그러나, M. Nathan¹³과 H. Miura^{19,20}는 CoSi 가 최초의 결정상으로 생성된다고 보고하였다. 또한, Fig. 2, Fig. 5, Fig. 6에 의하면 CoSi 가 최초의 결정상으로 생성되었음을 확인하였다.

박막증착시 박막계면에 부여되는 잔류응력과 결함 및 불순물 그리고 기판의 표면 상태 등은 열처리에 상의 핵생성에 영향을 미칠 수 있다. 특히, 유효생성열 값이 두 상에 대하여 비슷한 경우에는 위와 같이 박막이 비평형 상태에 놓이게 됨으로서 두 상이 공존하거나 작은 음의 유효생성열 값을 갖는 상이 생성될 수도 있다. 예를 들어 Al/Pt 계의 경우 $\text{Pt}_5\text{Al}_{21}$ 가 최초의 결정상으로 예측되었지만, 이 상은 단위격자당 416개의 원자를 갖는 매우 복잡한 구조를 갖으며 실제로는 이 보다 더 단순한 구조인 Pt_2Al_3 가 먼저 생성되었다²⁴.

CoSi 와 Co_2Si 의 유효생성열 값에 따르면 3.47kJ/g·atom의 차이가 있으며 그렇게 크지 않은 값이다. 본 연구에서는 이러한 유효생성열 값의 차이를 극복하고 CoSi 가 최초의 결정상으로 생성될 수 있음을 PDF 모델을 이용하여 해석하여 보았다.

CoSi 와 Co_2Si 의 단위 격자를 구성하는 원자수는 8개와 12개이며, 식 (7)에서 CoSi 와 Co_2Si 의 생성시 과잉원소(Co)의 단위 격자당 원자수에 대한 제한원소(Si)의 단위 격자당 원자수의 비(N_1/N_2)는 1과 2로서 이러한 상의

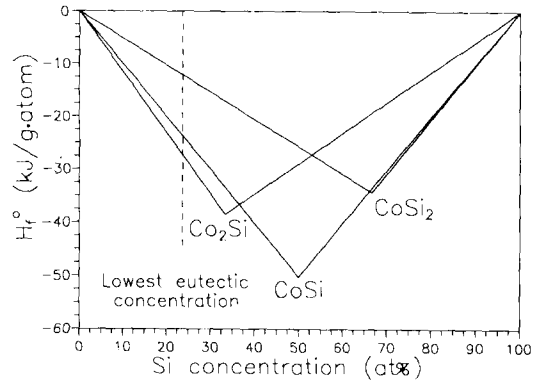


Fig. 8. Effective heat of formation diagram for Co/Si system

구조적인 인자를 고려할때 CoSi 의 PDF 값이 더 큰 음의 값을 갖게 된다. 따라서, 상의 격자 구조의 단순함과 격자당 과잉원자수에 대한 제한원자수의 비를 고려할때 CoSi 가 유효생성열 차를 극복하고 최초의 결정상으로 생성될 수 있었던 것으로 사료된다.

한편, 원자조성비에 따른 상전이는 유효생성열 개념으로 해석할 수 있다. Fig. 8에 의하면 유효농도로부터 Co_2Si , CoSi , CoSi_2 가 생성되는데에는 Si 이 제한원소가 된다. CoSi 가 최초 결정상으로 생성되고 난 후에는 Co/CoSi/Si 와 같은 계면 구조를 갖게 되며 이러한 계면구조에서는 CoSi 가 안정하지 못하며¹⁵ Co_2Si ¹⁴나 CoSi_2 ⁶의 생성시에 Co 가 주확산원자이므로 Co/CoSi 계면에서 Co_2Si 가 생성된다. 따라서 $\text{CoSi} \rightarrow \text{Co}_2\text{Si}$ 로 상전이가 일어난다. 한편, 증착 당시의 Co 와 Si 층의 원자조성비가 2대1일 경우에는 Co_2Si 가 생성된 후에 안정하게 존재한다. CoSi_2 가 700°C의 고온에서 생성되지 않은 것은 증착당시 Co/Si bilayer의 두께

가 80nm이므로 Co₂Si가 안정하게 성장할 수 있는 두께이며¹⁵⁾ Co₂Si가 성장한 후에는 Si의 공급이 부족한 상태이므로 CoSi₂가 생성이 되지 않는 것으로 사료된다.

Co와 Si층의 원자조성비가 1대2인 경우에는 CoSi 먼저 생성된 후 고온으로 갈수록 안정하지 못하며¹⁴⁾ Co와 Si층의 원자조성비가 2대1일 경우와 마찬가지로 Co와 CoSi가 계면에서 Co₂Si가 생성된다. 한편, 증착 당시 Co와 Si층의 조성비를 1대2로 하였기 때문에 Co₂Si가 성장함에 따라 Co층은 Co₂Si생성으로 완전히 소모되고 Co₂Si와 Si만이 남게 된다. 그러면 Fig. 8의 유효생성열 다이어그램에서 보듯이 Co의 공급이 부족하기 때문에 Co₂Si와 Si 계면에서 CoSi가 다시 성장하게 되며 이에 따라 Co₂Si층은 CoSi성장으로 소모되어 CoSi층과 남아있는 Si층이 계면을 이룰 것이다. Si은 공급되고 있으므로 CoSi와 Si 계면에서 CoSi₂가 생성되어서 최종적으로 Fig. 2(d)에서와 같이 CoSi₂ 피크만 관찰되는 것이다. 환원하면 Fig. 8의 유효농도로부터 최초의 결정상이 생성된 후에는 증착당시의 원자조성비와 같은 결정상쪽으로 상전이를 거친다.

한편, Fig. 5와 Fig. 6에 의하면 열처리 방법이 달라도 최초 결정상은 CoSi였으며 이 결과는 PDF 모델로 예측한 바와 같았다. 또한, 고온에서 열처리를 할 경우 증착 당시의 원자조성비와 같은 Co₂Si만 존재하였으며 열처리 시에도 상전이는 DSC 분석 결과와 같이 CoSi→Co₂Si로 되었다.

4.3 CoSi, Co₂Si, CoSi₂의 생성기구

박막에서의 새로운 상이 생성되는 기구는 성장제어모델(growth control model)²⁵⁾과 핵생성모델(nucleation model)²⁶⁾이라는 두 가지 기본 모델로 제안되어 왔다. 성장제어모델에서는, 핵생성은 수월하다고 보고 가장 빨리 성장하는 상이 증착 혹은 열처리 시에 성장하게 된다고 여긴다. 핵생성모델에서는 핵생성 속도가 가장 빠르거나 핵생성 장벽이 가장 작은 상이 성장하는 것으로 본다. 성장제어모델에서는 계면 반응속도와 상호확산 속도가, 핵생성 모델에서는 계면에너지와 열역학적 구동력이 각기 중요한 변수들로 작용한다. isothermal DSC는 이 두 모델을 구분지을 수 있는 분석 방법으로서 핵생성이 없이 단순한 1차원적 성

장을 하는 경우와 핵의 생성과 성장이 있는 경우에 각기 다른 모양의 DSC 곡선으로 나타난다²¹⁾. 대부분의 성장제어반응은 계면율속으로 시작하여 생성된 층의 두께가 증가함에 따라 확산율속으로 천이한다. 이에 따라 DSC 곡선에 나타나는 열량도 초기의 계면율속 단계에서는 일정한 값을 유지하나, 시간이 경과하여 확산율속으로 천이함에 따라 열량도 감소하게 된다. 반면 핵생성을 수반하는 반응의 경우에는 반응에 따른 발열로 인하여 열량은 증가하다가 다시 감소하는 양상을 띠게 된다. Fig. 4(a), (b), (c)의 isothermal DSC 곡선에서는 CoSi와 Co₂Si 그리고 CoSi₂의 생성 초기의 반응에 따른 발열로 인하여 열량이 증가하다가 시간이 경과함에 따라 다시 열량이 감소하는 형태를 보이고 있으며, 이러한 양상은 핵 생성이 초기단계의 반응을 지배하는 모델과 같다. 따라서, CoSi와 Co₂Si 그리고 CoSi₂의 생성 초기에는 핵생성에 의하여 반응이 지배되고 있음을 알 수 있다.

4.4 활성화 에너지

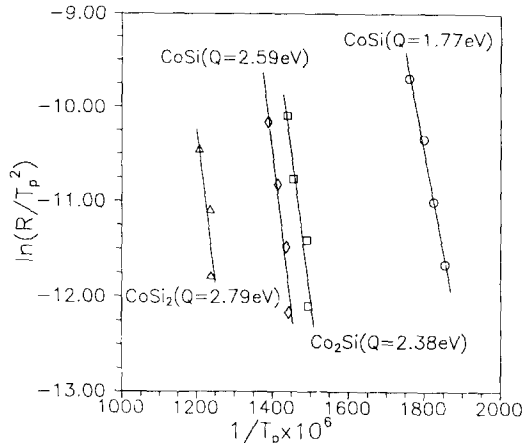
DSC 실험에서 가열속도가 느려짐에 따라 발열 반응이 일어나는 온도는 낮아진다. 이때 가열속도 변화에 따른 발열 피크 온도의 변화는 식 (8)과 같이 표현되며 이 식에 의해서 생성되는 상들의 활성화에너지를 구하는 방법을 Kissinger Analysis²⁷⁾라고 한다.

$$\ln(R/T_p) = C - \frac{Q}{kT_p} \quad (8)$$

여기서 R은 DSC 가열속도, T_p는 peak 온도, C는 상수, Q는 활성화에너지 k는 Boltzmann상수를 나타낸다. 식 (8)로부터 각각의 상의 생성에 필요한 활성화에너지값을 계산하고 Kissinger plot을 하여 Table 2와 Fig. 9에 나타내었다. 다른 연구자들은 CoSi와 Co₂Si의 활성화에너지가 각각 1.6~1.9eV와 1.5~2.1eV라고 보고하였으며^{14, 16, 19, 20)} Miura²⁰⁾의 DSC 실험결과에 따르면 CoSi와 Co₂Si 그리고 CoSi₂의 생성에 필요한 활성화에너지는 각각 1.6~1.9±0.1eV, 2.0±0.1eV, 2.5±0.1eV로 나타났다. Table. 2에 의하면 CoSi와 Co₂Si 그리고 CoSi₂의 생성을 위한 활성화에너지는 각각 1.71±0.06, 2.34±0.04, 2.79±0.01eV이며 Co₂Si에서 CoSi로 변태하는데 필요한 활성화에너지는 2.59±0.01eV이다. CoSi의 생성에 필요한 활성화에너지가

Table 2. Activation energies for CoSi, Co₂Si and CoSi₂ formation

Phase Co : Si	Unit(eV)			
	CoSi	Co ₂ Si	CoSi	CoSi ₂
2 : 1	1.65	2.3		
1 : 2	1.77	2.38	2.59	2.79

Fig. 9. Kissinger plots based on DSC analysis for CoSi, Co₂Si and CoSi₂ Atomic concentration ratio of Co to Si layer is 1 to 2

Co₂Si의 생성에 필요한 활성화에너지보다 작다는 것은 CoSi가 핵생성에 대한 장벽이 보다 낮다는 것을 의미한다. 따라서, 이러한 활성화에너지 값을 비교할 때 최초 결정상으로 CoSi가 생성될 수 있다는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 알 수 있듯이 먼저 생성되는 상들은 그 상의 핵생성에 대한 장벽이 더 낮다는 것을 의미하며 이러한 활성화에너지 값은 Co와 Si층의 조성비를 1대2로 할 경우에 CoSi→Co₂Si→CoSi→CoSi₂와 같은 상전이가 일어날 수 있다는 것을 뒷받침한다.

5. 결 론

R.F. magnetron sputtering법으로 제조한 Co/Si 다층박막의 고상반응을 고찰하기 위하여 DSC 분석과 일반 열처리 및 급속 열처리 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. constant scanning rate DSC 분석을 통하여 Co/Si 다층박막의 고상 비정질화 반응을 고찰한 결과에 따르면 비정질상의 생성시에 나타나는 완만한 형태의 발열곡선이 관찰되지

않았으므로 비정질화 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있으며 이러한 결과는 유효구동력 개념으로부터 예측한 결과와 잘 일치하였다. 한편, Co/Si계에서 고상확산에 의하여 생성되는 최초의 결정상은 원자조성비에 관계없이 CoSi였으며, 유효생성열과 구조적 인자까지 고려한 PDF모델로부터 예측된 최초의 결정상은 각각 Co₂Si와 CoSi였다. 따라서, 두 상의 유효생성열이 유사할 경우에는 상들의 구조적 인자를 고려할 때 정확한 최초의 결정상의 예측이 가능함을 알 수 있었다. 최초의 결정상이 생성되고 난 후에 상전이는 Co와 Si의 조성비가 2대1인 경우에는 CoSi→Co₂Si로, 조성비가 1대2인 경우에는 CoSi→Co₂Si→CoSi→CoSi₂로 되었으며 유효생성열 개념으로부터 예측되는 상전이와 일치하였다. isothermal DSC 분석 결과에 따르면 CoSi와 Co₂Si 그리고 CoSi₂의 초기 단계에서의 생성기구는 모두 핵생성이 율속 반응이었으며 세 상의 생성에 필요한 활성화에너지는 각각 1.71, 2.34, 2.79eV였다. Co/Si 다층박막을 일반 열처리와 급속 열처리한 경우 생성된 최초의 결정상과 상전이는 constant scanning rate DSC 분석 결과와 일치하였다.

참 고 문 헌

1. R.T. Tung, J.M. Poate, J.C. Bean, J.M. Gibson, and D.C. Jacobson, *Thin Solid Films*, **93**, 77 (1982)
2. S.P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 775 (1980)
3. S. Saitoh, H. Ishiwara and S. Furukawa *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 203 (1980)
4. J.C. Bean and J.M. Poate, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 643 (1980)
5. R. Pretorius, J.M. Harris and M.A. Nicolet, *Solid State Electron.*, **21**, 667 (1978)
6. F.M. d'Heurle, *Thin Solid Films*, **128**, 283 (1985)
7. W. Lur and L.J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1217 (1989)
8. 객준섭, 지응준, 최정동, 박상욱, 소명기, 이성만, 백홍구, *한국진공학회지*, **2**, 50 (1993)
9. U. Gosele and K.N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **66**

- (6), 2619 (1989)
10. R. Pretorius, A.M. Vredenberg, and F.W. Saris, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3636 (1991)
 11. R. Pretorius, *MRS Symp. Proc.*, **25**, 15 (1984)
 12. 최정동, 채근화, 정성문, 백홍구, 황정남, 대한금속학회, 1993년도 춘계 학술강연 및 발표대회
 13. M. Nathan, *J. Appl. Phys.*, **63**(11), 5534 (1988)
 14. B.S. Lin, E. Ma and M-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.*, **61**(11), 5027 (1987)
 15. K.N. Tu, G. Ottaviani, and R. D. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **53**(6), 4406 (1982)
 16. S.S. Lau, et al, *J. Appl. Phys.*, **49**(7), 4005 (1978)
 17. W. Xia, C.A. Hewett, M. Fernandes, S.S. Lau, and P.B. Porker, *J. Appl. Phys.*, **65**, 2300 (1990)
 18. K. Holloway, et al, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(3), 1479 (1989)
 19. H. Miura, et al, *MRS Symp. Proc.*, **230**, 139 (1992)
 20. H. Miura, et al, *J. Appl. Phys.*, **70**(8), 4287 (1991)
 21. L.A. Clevenger and C.V. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **67**(3), 1325 (1990)
 22. E.J. Cotts and W.L. Johnson, *Phys. Rev B.*, **37**(15), 9049 (1988)
 23. A.R. Miedema, *Philips Tech. Rev.*, **36**(8), 217 (1976)
 24. R. Ferro, A. Capelli, A. Borsese and G. Centineo, *Att. Accad. Naz. Ncei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, **45**, 54 (1986)
 25. U. Gosele and K.N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **53**(4), 3252 (1982)
 26. F.M. d'Heurle, *J. Mater. Res.*, **3**, 167 (1988)
 27. H.E. Kissinger, *Analy. Chem.*, **29**(11), 1702 (1957)