

Co 단일층과 Co/Ti 이중층에 의하여 형성된 코발트 실리사이드막의 구조

이종무 · 이병욱 · 권영재 · 김영욱* · 이수천*

인하대학교 금속공학과
*삼성전자

Investigation of Thin Film Structures of Cobalt Silicides Formed with a Co Monolayer and a Co/Ti Bilayer

Chong-Mu Lee, Byong-Uk Lee, Young-Jue Kwon, Young-Wulk Kim* and Soo-Chun Lee*

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

*Samsung Electronics

초 록 Co 단일층과 Co/Ti 이중층으로부터 형성된 코발트 실리사이드를 최종 막의 구조와 에피택셜 성장 측면에서 조사하였다. Co 단일층은 그 두께와는 관계없이 전체 막이 CoSi₂로 변화된 반면에, Co/Ti 이중층 구조에서는 Co와 Ti 막의 두께비가 최종막 구조에 상당한 영향을 주었다. 그리고 CoSi₂ 막의 에피 성장이 Co 단일층에서 보다는 Co/Ti 이중층에서 보다 용이하였다.

Abstract Silicide layers formed by rapid thermal annealing of Co and Co/Ti films on the Si(100) substrate have been studied from the viewpoint of final structures and epitaxial growth. The Co monolayer (30nm) specimen was converted to CoSi₂ layer independently of film thickness. In contrast it appears that the final silicide layer structures were affected by the thickness ratio of the cobalt film and the refractory metal film. An epitaxial CoSi₂ formed more easily in Co/Ti bilayer than Co monolayer.

1. 서 론

최근 금속 실리사이드(silicide)는 접촉재료, 중간 배선재료로서 집적 회로에의 응용 가능성 때문에 많은 주목을 받고 있는데, Lepselter와 Andrew는 주기율표를 이용하여 다양한 금속 원소들과 실리콘간의 열적 반응에 의하여 생성되는 실리사이드의 최종상(phase)에 관한 체계적인 연구 결과를 처음으로 발표¹⁾한 바 있다. 주기율표상의 원소들 중에서 반 이상이 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성한다. 그런데 이러한 실리사이드 중에서 집적 회로에 적용하기 위한 몇 가지 성질들, 즉 비저항이 낮고 부착특성이 양호하며 작은 스트레스를 가져야 하는 등의 기계적인 안정성과 후속 고온 공정 과정에서 응집(agglomeration)과 같은 열적 불안정성을 나타내지 않아야 하는

점 등을 고려해 볼 때 관심의 대상은 IVA, V A, IVA족의 내열금속(refractory metal) 실리사이드와 VIII족의 준-귀금속(near-noble metal) 실리사이드로 압축된다.

근래에 회로가 더욱 복잡해지고 고집적화 되어 갈수록 접촉 저항 증대에 의한 RC 지연 시간의 증가를 실리사이드 배선 기술을 이용하여 억제시킬 수 있는데, 이것은 낮은 비저항을 갖는 실리사이드 특성에 기인한 것으로서 실리사이드 물질 중에서 20 $\mu\Omega$ cm 미만의 가장 낮은 비저항²⁾을 가지는 TiSi₂가 현재 VLSI에서 가장 많이 사용³⁾되고 있다. 그러나 반응 과정에서 Si이 주확산자(main diffuser)이므로 MOSFET의 oxide spacer와 반응하여 게이트와 소오스/드레인 간에 전기적으로 연결될 소지가 있고 도펀트와 쉽게 반응하는 등의 문제점으로 인하여 CoSi₂가 ULSI 소자 시대에 주목

받는 재료로 대두되고 있다.

CoSi₂ 경우는 900°C의 고온에서도 안정하고 금속 원자가 주확산자이므로 TiSi₂ 형성시와 같은 bridging 현상이 없으며, contact window opening시 플라즈마 에칭에도 실리사이드 손실량이 극히 미미한 장점⁴⁾ 때문에 Giga급 소자에 보다 유력한 재료로 평가받고 있다. 그러나 실리사이드 형성시 소모되는 실리콘이 코발트 양의 3.52배⁵⁾나 되기 때문에 얇은 접합을 유지하는 데에 어려움이 있으며, 자연산화막을 잘 제거하지 못하고 입자 크기가 TiSi₂의 경우보다 커서 실리사이드-실리콘 계면의 굴곡이 심하여 비저항이 불균일한 문제점을 내포하고 있기도 하다. 따라서 최근에는 Ti와 Co 각각의 장점을 살리기 위하여 Si 기판상에 Co/Ti 이중막을 증착한 후 막의 역전 과정을 통해 에피(epi)층의 CoSi₂를 형성하는데 연구의 관심이 모아지고 있다.

본 연구에서는 Co 단일층과 Co/Ti 이중층 시편에 대한 코발트 실리사이드상 형성 과정을 XRD, AES, RBS 등의 분석을 통하여 추적하였으며, 증착된 금속막의 두께가 최종막의 층구조에 어떠한 변화를 가져오는지에 대해 조사하였다. 아울러 CoSi₂의 에피 형성 여부에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험 방법

P형 Si(100) 웨이퍼에 먼저 B이온을 주입하고(E = 80KeV, dose = 2.0E13), 이어서 1150°C에서 780분간 drive-in 처리하였다. 그 다음 100Å 두께의 열산화막을 성장시키고 이어서 As 이온을 주입한 후(40KeV, dose = 5.0E15), 질소 분위기에서 850°C, 3분간 활성화 열처리하였으며 열처리가 끝난 시편들은 전면의 산화막을 제거함으로써 n⁺-Si 시편들을 만들었다.

이상과 같이 만든 n⁺-Si 웨이퍼 상에 전자선기화법(e-beam evaporator)을 사용하여 Co 단일층(30nm), Co(12nm)/Ti(25nm) 이중층 박막을 각각 형성하고 RTA 장비로 600, 700 및 800°C의 질소분위기 하에서 각각 20초간 열처리함으로써 여러 종류의 시편을 만들었다. 이 시편들을 SEM과 TEM으로 층구조와 morphology를 관찰하고, XRD에 의하여 열처리 후 생성된 상들을 분석하였다. 또한 AES와 RBS 분

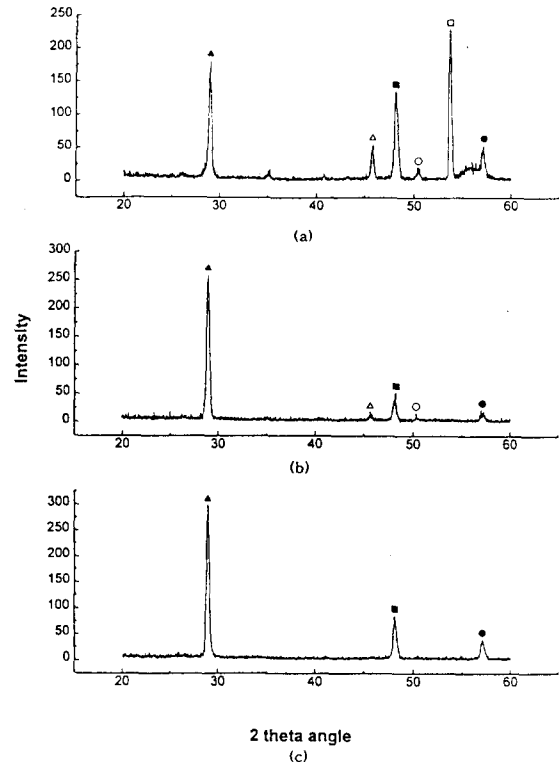


Fig. 1. XRD spectra of 30nm Co film deposited onto Si(100) substrate after RTA for 20s at (a) 600°C, (b) 700°C and (c) 800°C. (▲CoSi₂(111), ■CoSi₂(220), ●CoSi₂(311), □Si, △CoSi(210), ○CoSi(220))

석에 의하여 층구조와 깊이에 따른 조성의 변화를 조사하였으며, 그밖에 EDS 분석에 의하여 특정한 지점에서의 조성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Co 단일층

Fig. 1 (a), (b) 및 (c)는 각각 Si 기판상에 전자선기화법으로 증착한 두께 300Å 정도의 Co 단일층을 질소분위기하에서 20초동안 RTA법으로 600, 700 및 800°C로 열처리하여 형성한 실리사이드 박막의 XRD 분석 결과를 보인 것이다. 600°C에서 열처리한 경우에는 시편의 결정 방향이 비교적 다양한 다결정질이었으며 피크들의 위치로부터 주로 CoSi₂ 상이 생성되는 외에 CoSi 상도 일부 생성되었음을 알 수 있다. 700°C에서 열처리한 경우에 소량의 CoSi 상이 발견된다는 점 외에는 타 연구자들의 보고⁶⁾와 일치하고 있으며, 열처리 온도가 증가할수록 CoSi 피크들의 높이에 대한 CoSi₂

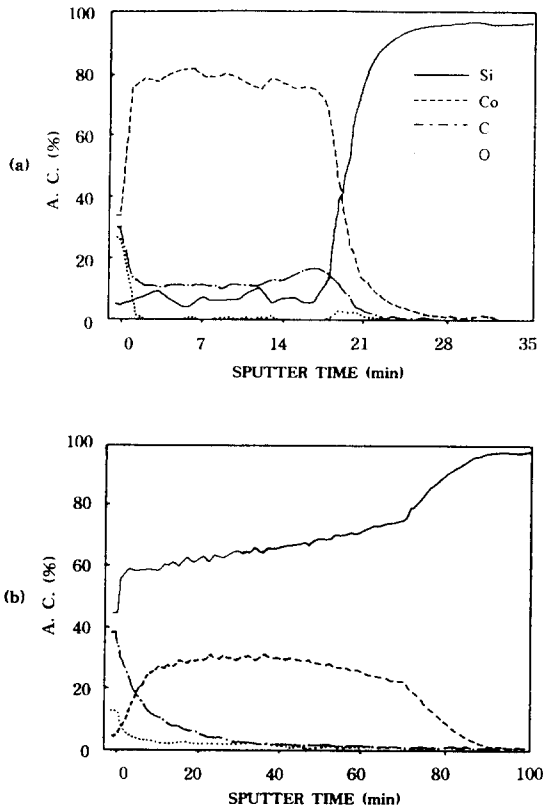


Fig. 2. AES profiles of Co/Si sample : (a) no annealing and (b) RTA at 700°C for 20s.

피크들의 높이 비가 상대적으로 더 커진 것으로 보아 비저항값이 낮은 CoSi_2 막으로 안정화되어 가고 있음을 알 수 있다. 또한 1600Å의 두꺼운 Co 단일층을 실리사이드화시켰을 때의 결과⁷⁾와 본 연구에서는 얇은 Co 단일층의 경우를 비교할 때 막 두께비에 관계없이 800°C 열처리 후에 형성되는 전체 실리사이드막은 CoSi_2 단일층이라는 점에서 차이가 없다.

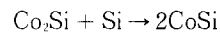
Fig. 2 (a)와 (b)는 각각 Si 기판상에 증착한 열처리하지 않은(as-deposited) Co 단일층과 700°C에서 RTA 처리한 Co 단일층에 대한 AES depth profile들이다. As-deposited 상태에서 Co 막내에 존재하는 탄소는 Co 막을 증착하는 동안 흑연 도가니로부터 오염되어 들어간 것으로 보인다. 산소는 Co 표면에만 존재할 뿐 탄소와 달리 Co 막내에는 거의 존재하지 않는다. 이 그림으로부터 700°C에서의 RTA 처리로 형성된 실리사이드막의 조성은 CoSi_2 이며, 그 두께는 초기 Co 막의 두께의 약 3.7배임을 알 수 있는데 이것은 타 연구자의 보고(3.52

배)와 대체로 일치하는 결과이다. 또한 열처리가 진행됨에 따라 Co 막내에 들어 있던 탄소 원자들이 시편 표면 바깥쪽으로 빠져나가는 경향을 볼 수 있다.

열처리 온도에 따른 실리사이드화 경향을 좀 더 잘 알아보기 위하여 AES 분석 외에 RBS 분석도 실시했는데, 그 결과는 Fig. 3에 보인 바에 같다. Fig. 3 (a)-(d)는 각각 Si 기판위의 300Å 두께의 Co 단일층을 열처리하지 않은 시편과 600, 700 및 800°C에서 열처리한 시편들에 대한 분석 결과이다. 분석시 사용한 이온 빔은 2.1MeV He^{++} 이며 Co가 Si내로 확산해 들어감에 따라 1 channel당 약 100Å의 비율로 피크의 폭이 넓어진다. 우측 피크의 high-energy edge(ch.No.335)는 시편 표면에서 Co로부터의 산란에 기인한 것이고, Si 피크의 high-energy edge(ch.No.230)는 CoSi_2 층 표면에서의 Si에 의한 후방산란(backscattering)에 기인한 것이다. Co 피크의 에너지 폭을 측정한다면, 그것을 CoSi_2 matrix의 단위 깊이당 He^{++} 의 에너지 손실로 나누어줌으로써 CoSi_2 층의 두께를 계산할 수 있으며 이와 같이 RBS 곡선 아래의 면적들로부터 계산한 Co의 Si 기판 내로의 확산거리는 600, 700 및 800°C에서 각각 400, 500 및 500Å이다. 그러므로 이 데이터 또한 700°C에서 이미 초기 Co막 두께의 약 3.7배에 해당하는 CoSi_2 층이 모두 형성되고, XRD 스펙트럼 상에서 보았듯이 그 이상의 온도에서는 소량 남아 있는 CoSi 상이 CoSi_2 상으로 변함으로써 막이 안정화되는 정도의 변화가 추가될 뿐이라는 결과를 뒷받침하고 있다.

실리사이드화 열처리에 의하여 형성되는 합금층이나 실리사이드층 내에서의 원자들의 분포, 특히 편석 관계는 열처리 초기 단계에서 확실히 알 수 있으므로 350~500°C 온도범위에서 열처리하여 SEM으로 분석하였는데 Fig. 4 (a)의 SEM 사진에서 보면, Co 단일층을 열처리할 경우 350°C에서 Co_2Si 결정립들이 형성되는 과정에 있는 것으로 보인다.

타 연구자들의 보고⁸⁾에 의하면, 400°C 정도에서 주로 Co의 확산에 의하여 Co_2Si 상이 형성되고, 이 Co_2Si 상은 다시 Si와



와 같이 반응하여 CoSi 상을 형성하게 되는데, 이때 CoSi 상의 성장은 Co_2Si 상과는 달리 주

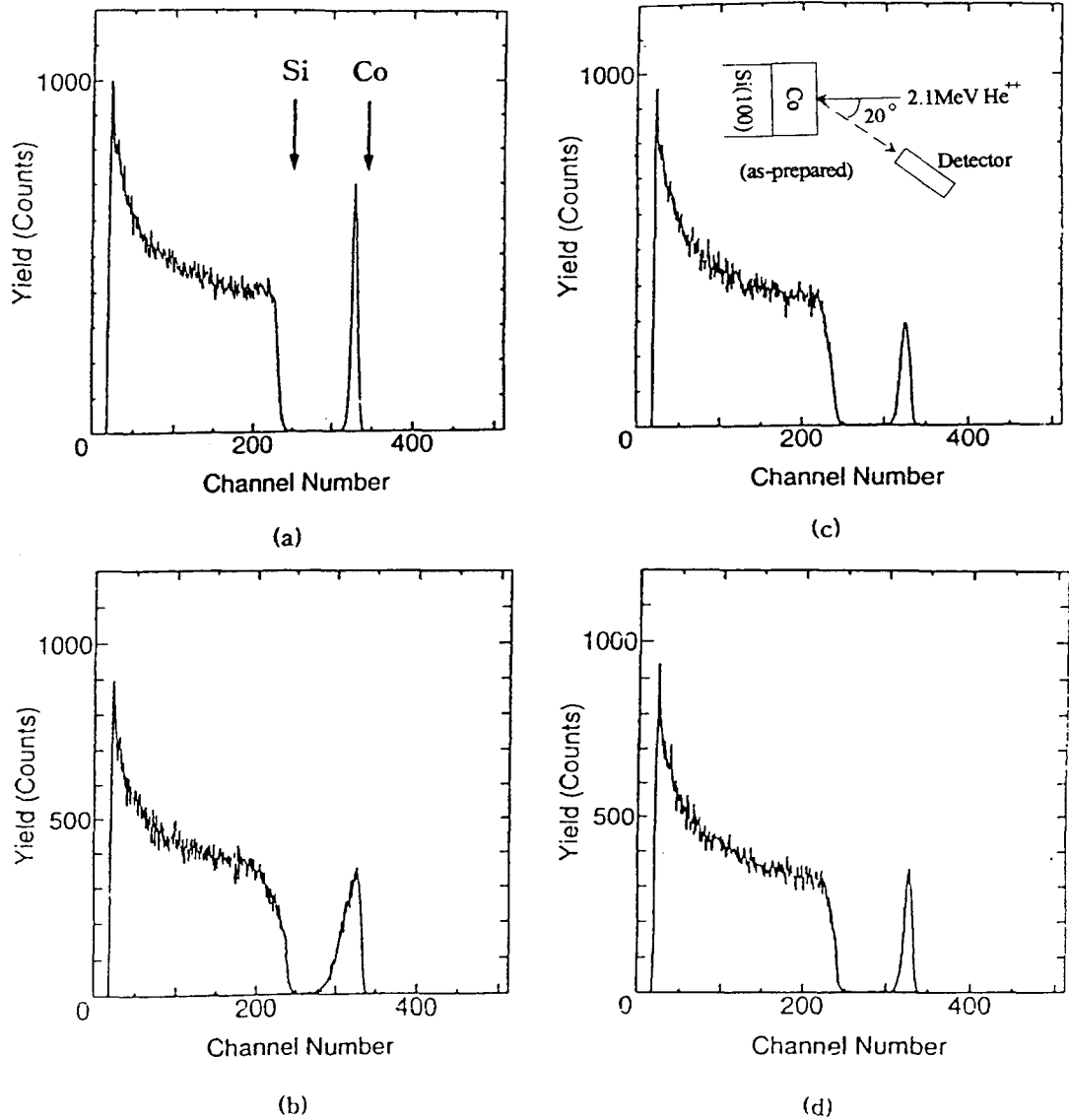
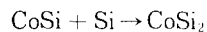


Fig. 3. RBS spectra of 30nm Co film deposited onto Si(100) substrate after RTA for 20s : (a) no annealing, (b) 600 °C, (c) 700 °C and (d) 800 °C.

로 Si의 확산에 의하여 이루어진다고 한다. 500°C 이상의 온도로 가열하면 CoSi-Si 계면에서



의 반응에 의하여 CoSi₂ 상이 형성되는데, 이 경우에는 다시 Co가 주확산 원소가 되며, CoSi₂ 층을 통한 Co의 확산은 속도가 느리고 활성화 에너지가 높다고 알려져 있다. 원래 CoSi₂ 상은 CoSi보다 생성에너지 값은 더 작지만, Si 기관과의 격자불일치가 훨씬 더 적어 CoSi로부터 CoSi₂의 생성 반응은 자발적인 반응이다.

그러므로 400°C와 450°C에서 보이는 큰 결정립들은 CoSi 상으로 생각되며, 이것은 새로운 CoSi 결정립이 생성되어 성장하는 것이 아니라 Co₂Si 결정립이 더욱 커져서 CoSi 결정립이 되는 것이다. 즉, Si 원자들이 유입됨에 따라 Co₂Si + Si → 2CoSi 반응에 의하여 CoSi 상이 생성되면서, Co₂Si 결정립이 그대로 CoSi 결정립으로 바뀌는 것을 보여주고 있다.

Co/Ti 이중층

Fig. 5 (a), (b), (c) 및 (d)는 Si 기관상에 전

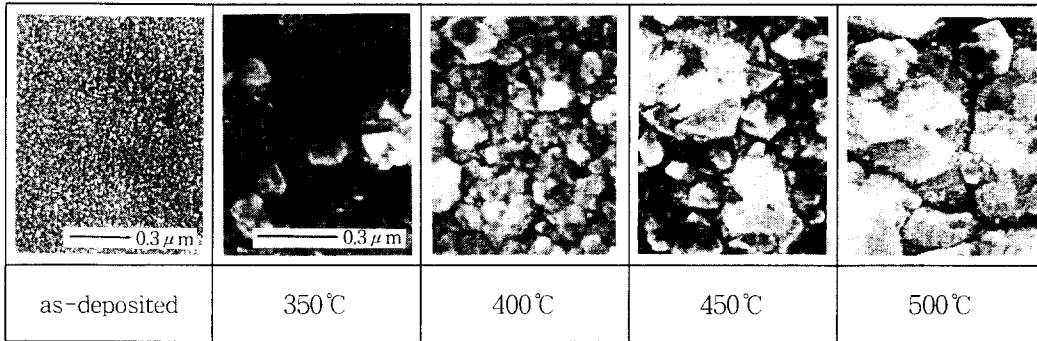


Fig. 4. SEM micrographs of Co monolayer on Si after RTA at various temperatures for 1min.

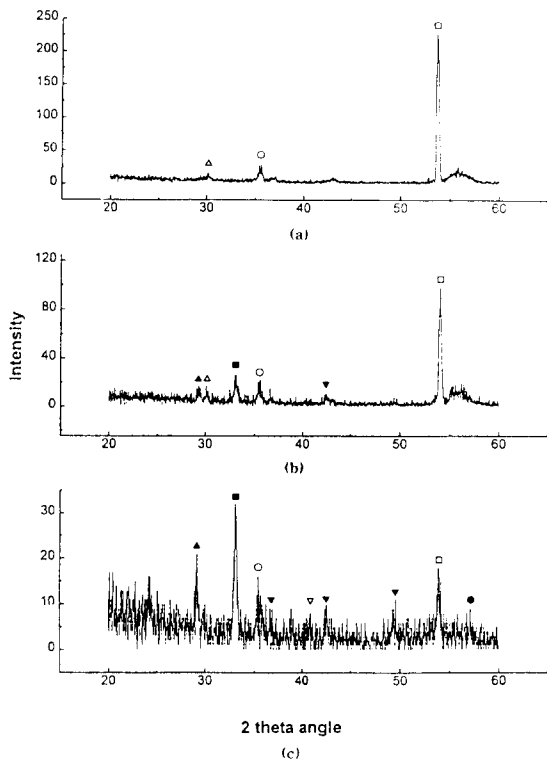


Fig. 5. XRD spectra of Co/Ti/Si sample rapid thermal annealed for 20s at (a) 600°C, (b) 700°C and (c) 800°C. (■ CoSi₂(200), ● CoSi₂(311), ▲ CoSi₂(111), △ CoSi, □ Si, ○ Co₁₆Ti₆Si₇(420), ▼ TiO₂, ▽ TiC)

자선기화법으로 먼저 약 250Å 두께의 Ti 막을 증착하고, 그 위에 같은 방법으로 약 120Å 두께의 Co 막을 증착하여 만든 Co/Ti 이중층막을 RTA법으로 각각 as-deposited 상태에서와 600, 700 및 800°C로 질소 분위기하에서 열처리한 후에 XRD 분석한 결과를 보인 것이다. 600°C에서 Co와 Ti 피크가 사라지고 Co₁₆

Ti₆Si₇ 피크와 Co₂Si 피크가 나타난 것으로 보아 Co 원자들은 Ti 막을 통과하여 Si 기판쪽으로 이동하고 Si 원자들은 Ti 막을 통과하여 Co 층으로 이동하는 과정에 있었던 것으로 판단된다. 이렇게 이동한 Co와 Si 원자들이 Ti 원자들과 만나 Co-Ti-Si 합금층을 이루거나 Co₂Si층을 형성한 것으로 보이는데, 이 층들의 상대적인 위치는 Fig. 6 (a)-(d)에 보인 AES profile들로부터 알 수 있다.

700°C의 XRD 스펙트럼에서는 600°C에 비해 Co₂Si 피크들이 점차 사라지고 CoSi₂ 피크가 나타남으로써 Co₂Si상이 CoSi₂상으로 바뀌고 있음을 알 수 있다. 또한 TiO₂ 피크들이 새로 발견되는데, 이것은 Co 원자들이 Ti막 아래로 이동함에 따라 Co막과 Ti막의 위치가 역전되고 표면에 노출된 Ti 원자들이 분위기중에 불순물로 존재하던 산소 원자들과 반응함으로써 산화층이 형성된 데 기인하는 것으로 보인다.

800°C의 XRD 스펙트럼을 보면, 이제 Co₂Si 상은 완전히 사라지고 CoSi₂상만이 존재함을 볼 수 있으며 또한 CoSi₂(111)에 비해 CoSi₂(200) 회절강도가 뚜렷이 더 크게 나타남으로써 (100) texture가 강한 CoSi₂층이 형성되었음을 알 수 있다.

상온에서 CoSi₂의 격자 상수는 5.365Å³으로 Si의 5.431Å과 비교하여 약 1% 정도의 격자 불일치밖에 보이지 않으며 또한 CoSi₂의 열팽창 계수¹⁰⁾가 10.14×10⁻⁶K⁻¹으로 Si의 2.3×10⁻⁶K⁻¹와 큰 차이를 보이기 때문에 고온 열처리 과정을 거칠수록 보다 쉽게 Si 기판 위 CoSi₂의 에피 성장이 일어난다.

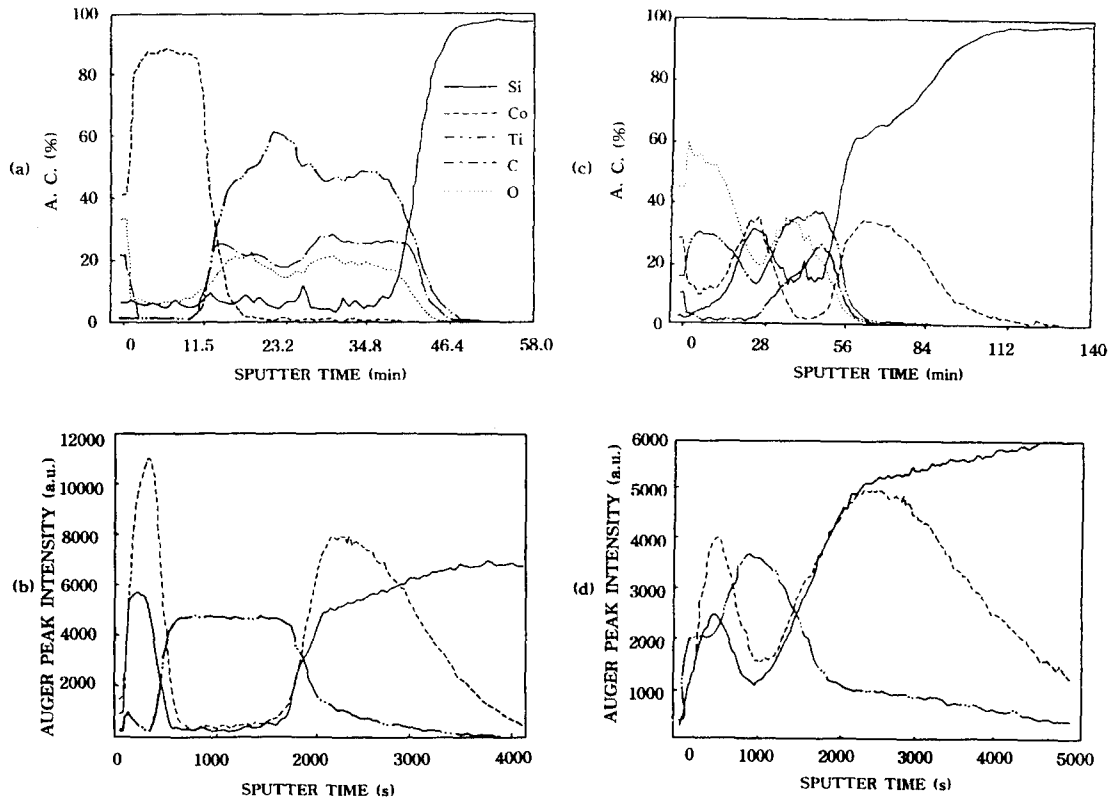


Fig. 6. AES profiles of Co/Ti/Si sample after RTA for 20s : (a) no annealing, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

이러한 CoSi_2 의 에피택셜 성장에 관한 메카니즘에 대해서는 아직 확실하게 규명되지 못하였는데, Si(100) 기판상에 $\text{CoSi}_2(100)$ 을 성장시키는 것이 Si(111)상에 성장시킨 경우보다 그 계면 에너지가 커서 에피 성장이 어렵다고 일반적으로 알려진 반면에 Bulle-Lienma¹¹⁾ 등은 CoSi_2 의 결정 성장 방향이 반응 온도 구간에 크게 영향받기 때문이라고 보고하기도 하였다. 그러나 본 실험에서의 Co 단일층 경우와 Co/Ti 이중층에서의 결과를 비교해 볼 때 $\text{CoSi}_2(100)/\text{Si}(100)$ 에피택셜 성장 여부는 Co 확산량이 내열금속막에 의해 크게 제한받아 Si 기판에서의 반응이 상대적으로 느리게 일어나는 데에 기인하는 것이 아닌가 여겨지며, 타 연구자들^{12,13)}도 이에 대하여 간략히 언급하는 했으나, 보다 체계적인 연구가 필요하다 하겠다.

본 연구에서는 Si 기판의 결정방위가 (100)이며, CoSi_2 와 Si간의 격자불일치 정도가 매우 낮아 완전한 에피층은 아닐지라도 (100)배향성이 높은 다결정의 CoSi_2 층이 형성된 것이다.

(100) 배향성이 높은 CoSi_2 층이 형성된 경우는 CoSi_2 층의 방위가 (100)이 아닌 경우보다 CoSi_2/Si 계면에서의 접촉저항이 더 낮고, 계면이 덜 울퉁불퉁하여 열역학적으로 계면이 평형 상태를 이룸으로써 CoSi_2 막의 응집(agglomeration)과 같은 현상이 잘 일어나지 않는다는 점에서 더 유리하다. Fig. 6 (a)를 보면 Ti막 층내에 탄소와 산소가 상당량 함유되어 있는데, 이것은 Ti막을 증착하는 동안 흑연 도가니로부터 유입되었으며, 산소는 Ti 증착시 분위기로부터 유입된 것으로 보인다. Co는 Ti에 비해 탄소의 고용한도가 낮고, 특히 산소의 고용한도는 거의 0에 가까워서 Co막이 Ti막보다 표면에 더 가까움에도 불구하고 Co 막 내에서는 탄소와 산소의 양이 Ti 막 내에서의 그것들보다 더 낮게 분포되어 있는 것이다.

Fig. 6 (b)와 (d)에는 산소에 대한 곡선은 없으나 Fig. 6 (c)로부터 유추해보면, Ti가 많이 분포해 있는 층에는 반드시 산소가 다량 존재하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 RTA 공정 중에 RTA 챔버로부터 유입된 것이 아니라 Fig.

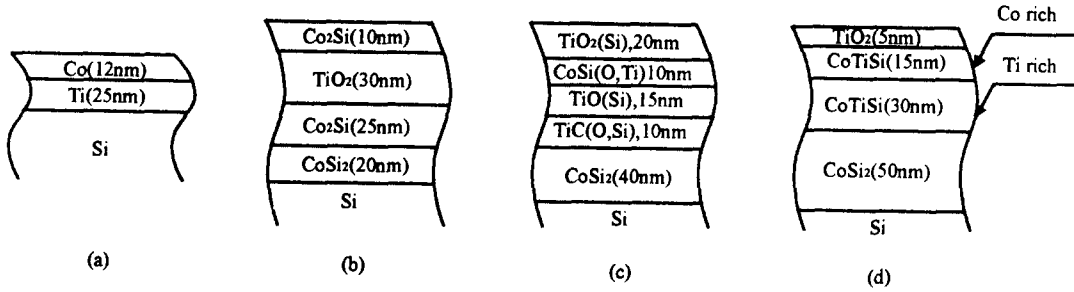


Fig. 7. Schematic cross-section views of Co/Ti/Si sample after RTA for 20s : (a) no annealing, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

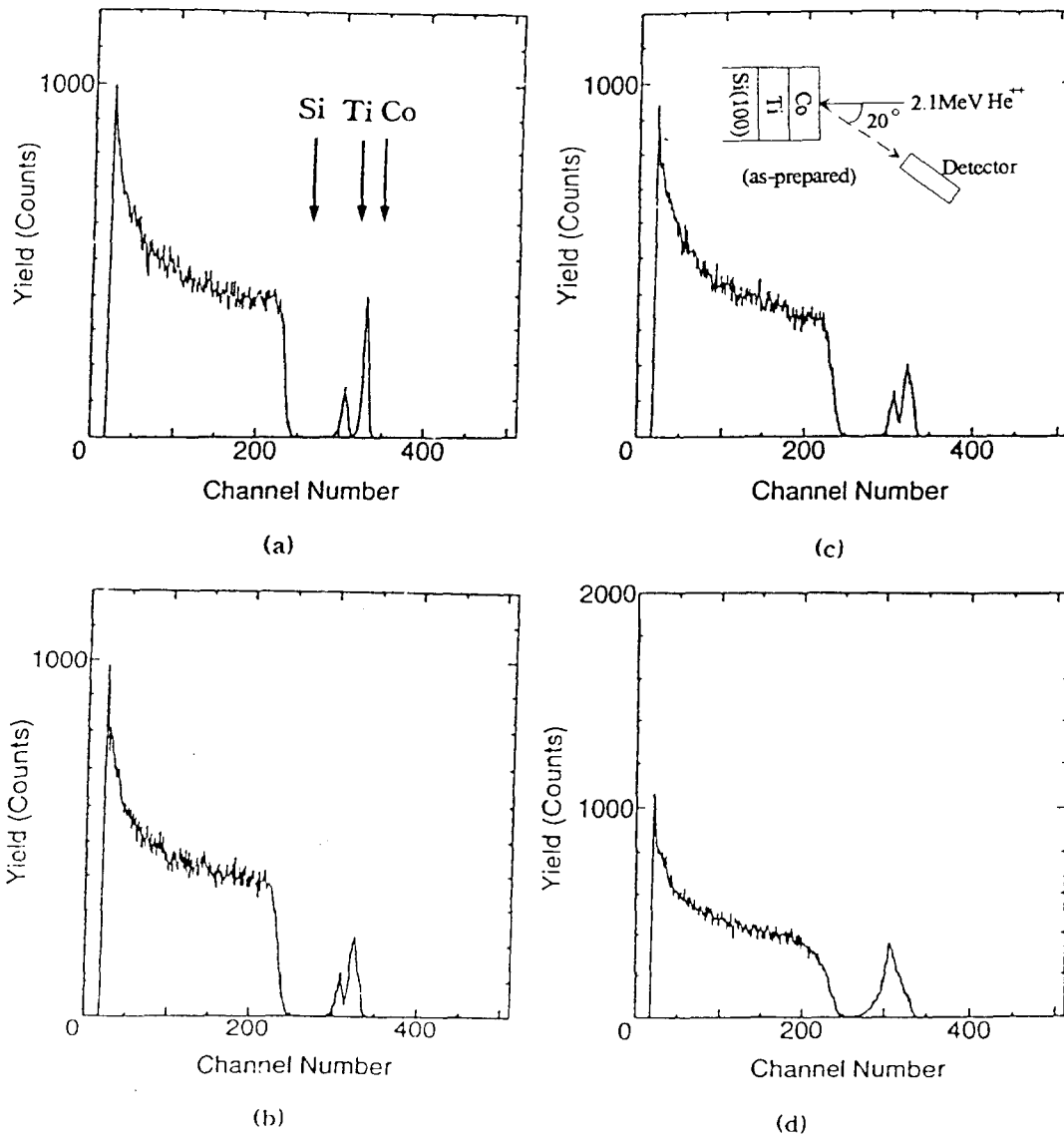


Fig. 8. RBS spectra of Co/Ti/Si sample after RTA for 20s : (a) no annealing, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

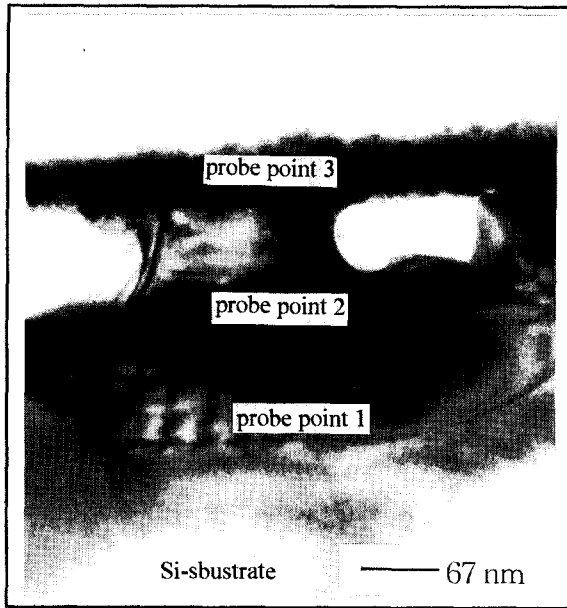


Fig. 9. TEM cross-section after 800°C, 20s RTA of Co/Ti/Si : (a) $\times 30,000$, (b) $\times 75,000$, and (c) $\times 150,000$.

6 (a)로부터 알 수 있듯이 주로 초기 Ti 막을 증착할 때 evaporator 챔버내의 분위기로부터 유입되었던 산소원자들이 재분포한 것으로 보인다((a)와 (c)는 (b) 및 (d)와 다른 AES 장비를 사용하여 분석한 결과이어서 여러 면에서 약간의 차이가 있음을 참고하기 바란다).

Fig. 6의 AES depth profile들로부터 추정된 Co/Ti 이중층의 실리사이드화 과정은 다음과 같다 : Ti 막 내에서의 Co의 확산계수가 매우 높기 때문에 열처리 공정이 시작되면서 위쪽의 Co는 그 아래에 있는 Ti 막을 확산 통과하여 Si 기판속으로 빠르게 이동한다. Ti 막은 Si 기판과 접하고 있지만 TiSi_2 의 생성열 ($-\Delta H_f = 10.7\text{kcal/mole}$)¹³⁾이 Co-Ti 화합물의 생성열 ($-\Delta H_{f, \text{Co-Ti}} = 10.9\text{kcal/mole}$)¹⁴⁾보다 더 작으므로 TiSi_2 대신에 Co-Ti 고용체가 우선적으로 생성된다. 그러나 본 연구에서 사용한 시편들의 경우에는 Ti 막 내의 많은 Ti 원자들이 이미 산소원자와 결합을 이루고 있으리라 예상된다. 그런데 Ti-O의 결합에너지는 Ti-Si의 결합에너지나 Co-Ti의 결합에너지보다 더 크기 때문에 일단 산소원자와 결합한 Ti 원자들은 다시 Si나 Co와 새로운 결합을 이루지는 않으므로 대부분의 Co 원자들은 Co-Ti 고용체를 형성하

는 데에 소모되는 대신 아래쪽의 Si 기판으로 이동할 것으로 생각된다. 이렇게 Ti 막을 통과하여 Si 기판에 도달한 Co 원자들은 기판의 Si 원자들과 반응하여 CoSi_2 층을 형성하게 된다.

한편, Si 기판내의 Si 원자들 또한 Ti 막을 통과하여 그 위의 Co 막 속으로 이동하여 미처 아래쪽으로 이동하지 못하고 남아 있는 Co 원자들과 결합함으로써 Co_2Si , CoSi 또는 CoSi_2 상들을 생성한다(여기서 코발트 실리사이드 층의 화학식을 Co_2Si , CoSi , CoSi_2 등으로 표기한 상(phase)을 나타낸 것이 아니라 Co와 Si의 상대적인 평균 조성비로써 나타낸 것이다). 600°C의 경우에는 Co 막과 Ti 막간의 역전이 불완전하게 일어나 표면부에서는 Ti 성분이 별로 검출되지 않았으나, 700°C와 800°C의 경우에는 막의 역전이 더욱 많이 일어나 표면에 TiO_2 층이 형성되어 있음을 볼 수 있다.

Co(120 Å)/Ti(250 Å) 이중층에 대한 실리사이드화 과정을 Fig. 6의 AES depth profile로부터 재구성한 열처리 후의 층구조는 Fig. 7과 같다. 800°C에서 열처리한 후의 층구조는 Fig. 7 (d)에 보인 바와 같이 TiO_2 /(Co rich)Co-Ti-Si/(Ti rich)Ti-Co-Si/ CoSi_2 이다. 이것은 Co(1400 Å)/Ti(230 Å) 이중층¹⁵⁾을 850°C에서 열처리하여 얻은 TiO_2 /TiSi₂/CoSi₂/Co-Ti-Si/CoSi₂/Si 층구조와 비교할 때 다음과 같은 차이점을 발견할 수 있다.

1) 초기 Co/Ti 이중층에서 Ti 막에 대한 Co 막의 두께비가 클 경우에는 열처리 후 TiSi_2 /CoSi₂/Ti-Co-Si/CoSi₂/Si와 같은 실리사이드 층구조를 이룬다.

2) Ti 막에 대한 Co 막의 두께비가 작을 경우에는 열처리 후 Co-Ti-Si/CoSi₂/Si와 같은 실리사이드 층구조를 이루게 된다.

상기의 결론은 산소나 탄소의 오염을 배제한 경우로서 실제 본 연구의 실험에서 얻어진 결과를 약간 수정한 것이다. 변정수 등¹⁵⁾은 CoM_R (여기서 M_R 은 refractory metal을 의미함) 이중층을 열처리할 때 M_R -Co 고용체의 생성열과 Co-Si 고용체의 생성열의 차이에 따라 $\Delta H_{f, M_R-Co} < \Delta H_{f, Co-Si}$ 인 경우에는 $\text{CoSi}_2/M_R\text{Si}_2/\text{CoSi}_2$ 층구조가 얻어지고 $\Delta H_{f, M_R-Co} \geq \Delta H_{f, Co-Si}$ 인 경우에는 $M_R\text{Si}_2/\text{CoSi}_2$ 층구조가 얻어지는 것으로 보고한 바 있다. 그러나 본 연구의 결과는 생성열의 차이뿐만 아니라 초기 Co/ M_R

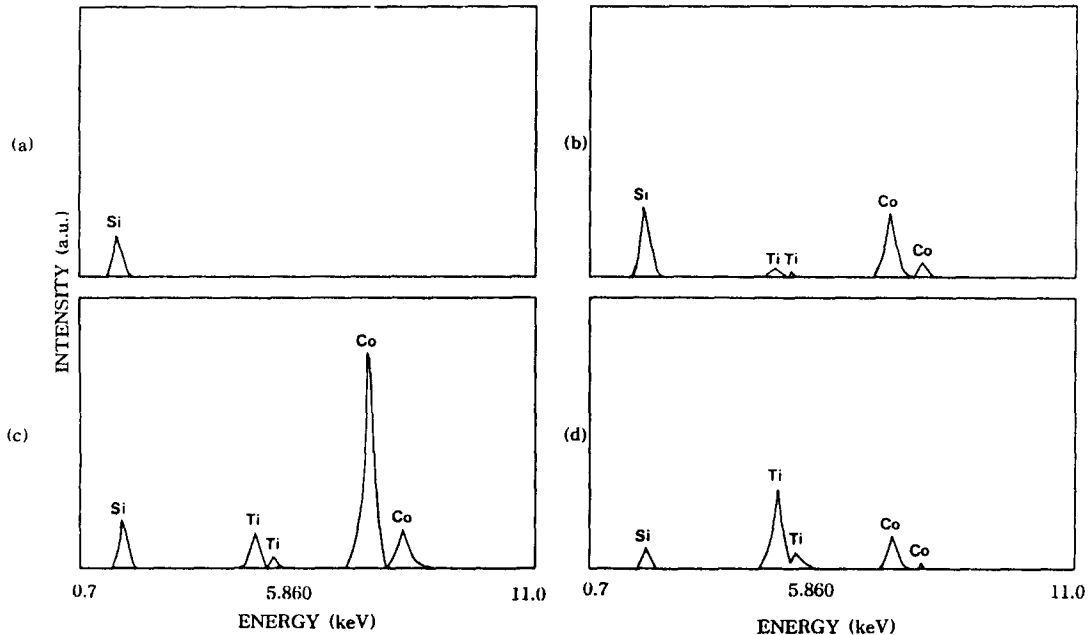


Fig. 10. EDS spectra for (a) Si substrate, (b) probe point 1, (c) probe point 2 and (d) probe point 3.

의 두께비에 의해서도 실리사이드의 층구조가 달라질 수 있음을 보여주고 있다.

열처리 온도에 따른 실리사이드화 반응 과정은 Fig. 8 (a)-(d)에 보인 RBS 스펙트럼으로부터도 잘 알 수 있다. Fig. 8 (a)에서 왼편의 폭넓은 피크는 Si, 중간에 작은 피크와 오른편의 가는 피크는 각각 Ti 및 Co와 관련된 것으로 600°C와 700°C에서 특히 Co 피크가 낮아진 반면, Si 피크의 우측 edge가 오른쪽으로 약간 이동된 것은 Co와 Ti 원자들이 Si 기판내로 확산하였음을 의미하는 것이다. 피크 아래의 면적 변화로부터 계산한 Si 기판내에서 Co와 Ti 원자들의 확산거리는 700°C에서 각각 500 Å 및 400 Å 정도이다. 800°C에서는 Co와 Ti 피크가 하나로 합쳐진 것으로 보아 Co와 Ti 원자들이 잘 섞여 합금화가 이루어진 것으로 생각된다.

Fig. 9는 Co/Ti 이중층을 800°C에서 열처리하여 얻은 실리사이드층 구조를 보여주는 TEM 사진이며, Fig. 10 (a)-(d)는 각각 Fig. 9의 Si-sub, probe point 1, probe point 2 및 probe point 3에서의 조성을 보여주는 EDS 스펙트럼들이다. 이 스펙트럼들로부터 Fig. 9의 층구조가 (Ti-rich)Co-Ti-Si/(Co-rich)Co-Ti-Si/CoSi₂

/Si 기판과 같음을 알 수 있다. 이것을 AES 분석 결과를 기초로 하여 구성된 층구조(Fig. 7 (d))와 비교할 때 Co-Ti-Si층에서 Ti-rich 부분과 Co-rich 부분의 위치가 바뀌어 있다. EDS 분석 결과는 제한된 지역에서의 조성을 나타내고 있으므로 전체적인 층구조로는 아무래도 AES 분석 결과를 따라야 할 것으로 판단된다.

Fig. 9에서 표면에 가까운 (Ti-rich)Co-Ti-Si층은 비정질인 반면, 그 아래의 (Co-rich)Co-Ti-Si층과 CoSi₂층은 다결정질로 보인다. 밝고 어두운 부분들은 서로 다른 결정립들로서 결정방위가 다르기 때문에 빛의 반사정도가 다르고, 그 결과 명암이 다르게 나타나는 것이다. 일반적으로 TiSi₂는 비정질, CoSi₂는 결정질로 이루는 것으로 알려져 있는데¹⁶⁾, Co-Ti-Si의 3원계 합금에서도 Co/Ti비가 증가함에 따라 비정질 구조로부터 결정질 구조로 바뀌는 경향이 있는 것으로 보인다.

4. 결 론

이상에서 얻은 주요 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) Co/Si 시편을 RTA 처리했을 때 증착된 Co의 막두께와는 무관하게 800°C에서 CoSi₂상

은 모두 사라지고 안정된 CoSi_2 상만 남으며, 형성된 CoSi_2 막의 두께는 초기 Co 막 두께의 약 3.7배로서, 이것은 타 연구자의 보고와 대체로 일치하는 결과이다.

2) 초기 Co/Ti 이중층에서 Ti 막에 대한 Co 막의 두께비가 클 경우에는 열처리 후 $\text{TiSi}_2/\text{CoSi}_2/\text{Ti-Co-Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 층구조를 이루는 반면, 두께비가 작을 경우에는 $\text{Ti-Co-Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 층구조를 이룬다.

3) Ti-Co-Si 합금층의 표면에 가까운 쪽에는 Co 성분이 많으며, 아래쪽은 Ti 성분이 많이 존재하고, Co/Ti의 조성비가 증가함에 따라 비정질 구조로부터 결정질 구조로 바뀌는 경향을 나타낸다.

4) Co/Ti(100)Si를 열처리하여 형성된 CoSi_2 층이 Co/(100)Si를 열처리하여 형성된 CoSi_2 층보다 회절강도비 $I_{(100)}/I_{(111)}$ 이 훨씬 크다. 즉, 전자는 (100), 후자는 (111) texture를 갖는다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자(주)의 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer, Thin Films Interdiffusion and Reactions, John Wiley & Sons, NY 1978.
2. S. R. Wilson, C. J. Tracy, and J. L. Freymn, Jr., eds., Handbook of Multilevel Metalization for Integrated Curcuits, Noyes Publications, 1993.
3. S. L. Hsia, T. Y. Tan, P. Smith, and G. E. McGuire, J. Appl. Phys., 70(12), 7579 (1991).
4. E. K. Broadbent, R. F. Irani, A. E. Morgan, and P. Maillot, IEEE Transactions on electron devices, 36(11), 2440 (1989).
5. S. P. Murarka, Silicides for VLSI Applications, Academic Press, 1983.
6. R. Pretorius, M. A. E. Wandt, J. E. McLead, A. P. Botha, and C. M. Comrie, "Determination of the diffusing species and diffusion mechanism during CoSi, NiSi and PtSi formation by using radioactive silicon as a tracer", J. Electrochem Soc., 136, 839 (1989).
7. 이병욱, 권영재, 이종무, 김영욱, 이수천, "두꺼운 이중층 Co/Ti 막의 실리사이드화에 관한 연구", 요업학회지, accepted (1996).
8. K. N. Tu, G. Ottaviani, and R. D. Thomson, "Thermal stability and growth kinetice of Si and CoSi an thin film reaction", J. Appl. Phys, 53, 4406 (1982).
9. M. A. Nicolet and S. S. Lau, in VLSI Electronics 6, edited by N. G. Einspruch(Academic, New York, 1983), p402.
10. M. Östling and C. Zaring, in Propertiew of Metal Silicides, edited by Karen Mae and Marc van Rossum (EMIS Datareviews Series No.14, INSPEC, 1995). p35.
11. C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. H. van Ommen, J. Hornstra, and C. N. M. Aussems, J. Appl. Phys., 71(5), 2211 (1992).
12. J. S. Byun, D.-H. Kim, W. S. Kim, and H. J. Kim, J. Appl. Phys., 78(3), 1725 (1995).
13. 김종렬, 배규식, 박운백, 조운성, 한국재료학회지, 4(1), 81 (1994).
14. A. K. Niessen, A. R. Miedema, F. R. de Boer, and R. Boom, "Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based in 3d metals. IV alloys of cobalt", Physica, B151, 401 (1988).
15. 변정수, "코발트/내열금속의 이중박막을 이용한 코발트 실리사이드 박막의 형성에 관한 연구", 서울대학교 무기재료공학과 박사학위 논문, 1993
16. K. Maex, R. F. De Keersmaecker, M. Van Rowwum and W. F. van der Weg, Mater. Res. Symp. Proc., 100, 63 (1988).