

고상 에피택시에 의한 초박막 CoSi₂ 형성과 Si/epi-CoSi₂/Si(111)의 이중헤테로 에피택셜 성장

최치규 · 강민성 · 문 종* · 현동걸** · 김건호*** · 이정용****

제주대학교 물리학과

*(주)APEX 연구소

** 제주교육대학교 과학교육과

*** 경상대학교 물리학과

**** 한국과학기술원 전자재료공학과

Formation of CoSi₂ Film and Double Heteroepitaxial Growth of Si/CoSi₂/Si(111) by Solid Phase Epitaxy

Chi-Kyu Choi, Min Sung Kang, Jong Moon*, Dong-Geul Hyun**, Kun-Ho Kim*** and Jeong-Yong Lee****

Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

*Research Center of APEX Co. Ltd., Chongwon-kun 363-810, Korea

**Department of Science Education, Cheju Education University, Cheju 690-060, Korea

***Department of Physics, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

****Department of Electronic Materials Scienc, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon, 303-701, Korea

(1997년 12월 3일 받음, 1997년 12월 19일 최종수정본 받음)

초 록 초고진공에서 *in situ* 고상 에피택셜 방법으로 Si(111) 기판 위에 에피택셜 CoSi₂ 초박막과 Si/CoSi₂/Si(111)의 이중 이중에피택셜 구조를 성장 시켰다. 2-MeV ⁴He⁺ 이온 후방산란 분광기와 X-선 회절분석기 및 고분해능 투과전자 현미경을 이용하여 성장된 CoSi₂와 Si/CoSi₂/Si(111)의 상, 조성, 결정성, 그리고 계면의 미세구조를 조사하였다. 실온에서 증착된 Co 박막은 texture 구조를 갖는 Stransky-Krastanov 성장 모드를 나타내었다. 실온에서 Si(111)-7×7 기판 위에 Co를 50 Å 증착한 후 700°C로 10분간 *in situ* 열처리했을 때 초박막 A-type CoSi₂ 상이 성장되었고, 정합성관계는 CoSi₂[1 $\bar{1}$ 0]//Si[1 $\bar{1}$ 0] and CoSi₂(002)//Si(002)였으며, 편각은 없었다. A-type CoSi₂/Si(111) 계면은 평활하고 coherent 하였다. 양질의 epi-Si/epi-CoSi₂(A-type)/Si(111) 구조는 Co/Si(111) 계를 700°C로 10분간 *in situ*로 열처리한 후 기판을 500°C로 유지하면서 Si를 증착하였을 때 형성되었다.

Abstract Epitaxial ultrathin films of CoSi₂ and double heteroepitaxial structure of Si/CoSi₂/Si(111) were prepared on Si(111)-7×7 substrate by *in situ* solid-phase epitaxy in a ultrahigh vacuum(UHV). The phase, chemical composition, crystallinity, and the microstructure of the Si/CoSi₂/Si(111) interface were investigated by 2-MeV ⁴He⁺ ion-backscattering spectrometry, X-ray diffraction, and high-resolution transmission electron microscopy. The growth mode of the Co film was the Stransky-Krastanov type with texture when the substrate temperature was room temperature. A-type CoSi₂ ultrathin film was grown by deposition of about 50 Å Co on Si(111)-7×7 substrate followed by *in situ* annealing at 700°C for 10 min. The matching face relationships were CoSi₂[1 $\bar{1}$ 0]//Si[1 $\bar{1}$ 0] and CoSi₂(002)//Si(002) with no misorientation angle. The A-type CoSi₂/Si(111) interface was abrupt and coherent. The best epi-Si/epi-CoSi₂(A-type)/Si(111) structure was obtained by deposition of Si film on the CoSi₂ at 500°C followed by *in situ* annealing at 700°C for 10 min in UHV.

1. 서 론

epi-Si/epi-silicide/Si 구조의 형성이 가능함에 따라 Si-MBT (metal base transistor)와 Si-PBT (permeable base transistor) 등과 같은 초고속 소자 개발에 많은 연구자들이 관심을 갖게 되었다^{1~3)}. 기본적으로 이와 같은 구조는 반도체 bulk 내에 금속 grid가 매몰되어 게이트의 바이어스 제어에 의하여 전자의 이동현상을 수직흐름으로 이루어 지도록 하는 것과 베이스 두께를 전자의 평균자유행로보

다 얇게 하여 전자의 무산란 이동을 가능하게 함으로써 실현되어질 수 있는 것이다. 이 구조형성의 가장 중요한 것은 계면에서 상호확산 없이 초박막 에피택셜-실리사이드 위에 에피택셜-실리콘 층을 성장시키는 것이다. 일반적으로 실리콘 소자 기술에 있어서 이 조건을 만족시키기란 대체로 어렵지만 실리콘과 금속-실리사이드 박막을 성장시키기 위해 최근에 개발된 고상 에피택시 기술은 epi-Si/epi-silicide/Si 구조를 형성하는데 그 가능성을 보였다⁴⁾.

현재까지 보고된 여러 가지 금속형 실리사이드 중에서

fcc-based CaF_2 구조를 갖는 CoSi_2 박막은 bulk 격자상수를 기준으로 볼 때 Si(111) 기판에 대해 격자부정합률 (lattice mismatch) 이 $\sim 1.2\%$ 로 아주 작아, 낮은 면지수를 갖는 Si 기판 위에 쉽게 에피택셜 성장된다. 이러한 이유 때문에 다양한 방법으로 Si 기판위에 CoSi_2 를 에피택시 성장시키려는 연구가 계속되어 왔다. 그 중에서 대표적인 것은 고상 에피택시 (solid phase epitaxy : SPE)^{5~7)}와 분자선 에피택시 (molecular beam epitaxy : MBE)^{8~9)} 등을 들 수 있다. Chen 등⁶⁾은 고진공 (2×10^{-6} Torr)에서 e-beam으로 Si(111) 기판위에 Co를 300 Å 두께로 증착한 후 Ar 분위기에서 RTA (rapid thermal annealing)로 열처리하여 B-형 CoSi_2 를 성장시켰다. 이들은 열처리 온도가 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 다결정의 CoSi_2 가 형성되며, 단지 약 10% 정도만이 부분적으로 에피택시 성장하는 것을 보았고, 1000°C 에서는 약 60% 이상, 그리고 1100°C 에서는 약 70% 이상이 부분적으로 B-type의 CoSi_2 로 에피택시 성장함을 확인하였으며, 급속열처리 방법으로 CoSi_2 를 형성시킬 때 CoSi_2/Si 계면에서의 내부 stress 문제가 있는 것으로 나타났다¹⁰⁾. MBE 방법으로 실온에서 Si(111) 기판에 Co와 Si를 조성비 1 : 2로서 100 Å 정도 동시 증착한 경우 계면에서는 약 25 Å 두께의 B-형 CoSi_2 층이, 그리고 표면에서는 비정질 (Co + 2Si) 층이 남아 있으며 이를 300°C 와 500°C 로 10분 동안 열처리할 때 중간단계의 실리사이드 상들은 나타나지 않았으나, 600°C 로 열처리한 시료에서는 고밀도 pinhole과 다결정층의 misoriented된 B-형 CoSi_2 와 중간 단계의 실리사이드 상들이 나타남을 보였다⁹⁾.

고상 에피택시 방법으로 Co-실리사이드를 형성하는 경우 증착된 Co박막의 두께가 15 Å 이상이 되면 저온에서 Co_2Si 와 함께 CoSi 와 CoSi_2 가 동시에 형성되고 열처리 온도가 증가하게 되면 CoSi 나 Co_2Si 가 최종상 CoSi_2 로 상전이 된다.^{8, 11~12)} 최종상은 열처리 온도가 $\sim 600^\circ\text{C}$ 이상에서 형성되고, 기판의 표면상태와 열처리 조건에 따라 A-형 혹은 B-형으로 에피택셜 성장된다. 여기서 기판 Si(hkl) 위에 에피택셜 성장된 CoSi_2 (hkl) 상이 기판과 방위관계가 일치하는 경우가 A-형이며, 기판의 법선과 180° 회전되어 기판과 쌍정 (twin)을 이루는 경우가 B-형이다. 최근 에피택셜 실리사이드 박막을 400°C 에서 800°C 로 가열한 상태에서 Si를 증착할 경우 Si이 에피택셜 성장됨을 여러 연구자에 의하여 보고 되고 있다¹³⁾. 따라서 고상 에피택셜법에 의하여 얻어지는 최종상 CoSi_2 박막이 기판 Si 위에 에피택셜 성장되면 epi-Si/epi- CoSi_2/Si 이중 헤테로 에피택셜 구조 형성이 가능하다.

본 연구에서는 먼저 초박막 에피택셜 실리사이드를 형성시키는데 있어서 가능한 모든 외적요인을 제거하기 위하여 초고진공 내에서 Co를 Si(111)- 7×7 기판 위에 증착하여 고상 에피택시 방법에 따라 CoSi_2 박막을 에피택셜 성장시켰다. epi-Si/epi- CoSi_2/Si (111) 구조 형성은 epi- CoSi_2/Si (111) 시료를 가열하면서 epi- CoSi_2 표면에 Si를 증착하고 in-situ 열처리로 epi-Si 층을 형성시켰다. 형성된 실리사이드와 epi-Si/epi- CoSi_2/Si (111) 구조에 대한 상은 X

-선 회절을 이용하여 조사하였고, 조성과 형성조건은 이온 후방산란 분광기 (Rutherford backscattering spectrometry)로 분석하였다. epi- CoSi_2/Si (111)와 epi-Si/epi- CoSi_2/Si (111) 구조의 계면 미시구조와 격자정합성은 고분해능 투과전자 현미경 (high resolution transmission electron microscopy)으로 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기판은 phosphorus를 도우핑한 n형 Si(111) 웨이퍼로 비저항은 $\sim 10 \Omega\text{cm}$ 였으며, (111) 방향에 대하여 $\pm 10.5\%$ 이내로 절단되어 있다. Si 웨이퍼를 10%의 HF 용액 속에서 약 10초간 담고어 표면 산화막을 제거하고, $17 \text{M}\Omega\text{cm}$ 의 탈이온수로 충분히 세척한 후 N_2 가스로 말린 다음 초고진공 챔버 내에 장착하였다. 초고진공 ($\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr)에서 기판에 직류전류를 통전시켜 $\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 수 차례 순간가열 (fresh heating)하여 표면의 자연산화막을 승화시킨 다음 실온에서 반사 고에너지 전자 회절 (reflection high energy electron diffraction : RHEED)로 Si(111)- 7×7 구조를 확인하여 사용하였다. 기판의 온도를 실온으로 유지한 상태에서 W-coil에 용착된 고순도 (99.99%)의 Co를 저항가열법으로 증발시켜 Si(111)- 7×7 기판위에 $\sim 20 \sim 50 \text{Å}$ 정도 증착하였으며, 증착시 챔버 내의 압력은 $\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr을 초과하지 않도록 하였다. Co를 monolayer ($1 \text{ML} = 7.8 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^2$) 단위로 증착한 표면구조, 에피택셜 성장된 CoSi_2 상과 epi-Si/epi- CoSi_2/Si (111) 표면구조는 RHEED 패턴으로부터 조사하였다. 증착율과 두께는 수정진동자형의 두께조절기 (INFICONXTM)로 측정하였으며, 이때 증착율은 $\sim 10 \text{Å/min}$ 였다. Co를 증착한 후 웨이퍼에 직류전류를 흘려 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 10분 동안 in situ로 열처리하여 CoSi_2 박막을 성장시켰으며, 온도 조절은 $\pm 5^\circ\text{C}$ 이내로 하였다. 온도측정은 IR spot 온도계 (TR630A)로 하였다. 그리고 epi-Si/epi- CoSi_2/Si (111) 구조는 기판 Si(111) 위에 에피택셜 성장된 CoSi_2 표면위에 Si를 e-beam으로 약 5Å/min 의 율로 증착하여 제작하였다. 이때 기판의 온도는 500°C 로 유지하였다.

형성된 epi-Si/epi- CoSi_2/Si (111) 구조의 상은 통상적인 박막측정용 X-선 회절기를 사용하여 조사하였으며, 특히 에피택시 성장된 시료의 격자상수와 계면의 strain을 조사하기 위하여서는 사중 결정 X-선 회절기 (quadruple crystal X-ray diffractometer)로 조사하였다. 이때 X-선원은 Ni을 필터로한 $\text{Cu-K}\alpha$ 선 ($\lambda = 1.5405 \text{Å}$)으로 반치폭 (full width at half maximum : FWHM)은 $\sim 5 \text{arcsec}$ 였으며, Si(111) 면의 회절각 $2\theta = 28.5^\circ$ 부근에서 0.001의 step으로 rocking하여 결정하였다. CoSi_2 막의 화학적 조성은 2 MeV의 $^4\text{He}^{++}$ 이온을 사용한 ion 후방산란 분광기로 random 스펙트럼을 측정된 후 RUMP 프로그램으로 simulation하여 결정하였다. 그리고 epi-Si/epi- CoSi_2/Si (111) 구조의 결정성은 $^4\text{He}^{++}$ ion을 Si [111] 축 방향으로 입사시킨 다음 후방산란되어 나온 스

펙트럼(Si[111] axial channeling 스펙트럼)과 random 스펙트럼의 비(minimum yield : x_{min})로부터 확인하였다. 계면의 미시구조 및 격자 정합성은 200KeV에서 작동되는 공간 분해능이 0.2Å 인 고분해능 투과전자현미경(Joel, JEM 2000EX)을 사용하여 측정하였으며 측정방향과 격자상은 9개의 비임을 포함하는 대물조리개를 사용하여 비임방향을 Si[110] 방향에 정확히 정렬시켜 Scherrer의 탈축점 근방에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Co/Si 계면반응에 의한 초박막 CoSi₂ 상과 epi-CoSi₂/Si(111) 구조 위에 Si 박막의 에피택셜 성장된 상의 표면 구조는 RHEED 패턴으로부터 조사하였다. 실온에서 초격자 구조를 갖는 Si(111)-7×7 기판 위에 Co를 1.5 ML/min의 증착률로 0.76 ML 증착시켰을 때의 RHEED 패턴은 7×7 구조의 sub-Laue zone 회절점의 밝기가 약해지며 1×1 구조의 패턴이 나타나기 시작했으며, 3.8 ML에서는 완전한 1×1 회절 패턴만 관찰되었다. Co를 4 ML 증착했을 때 부터 1×1 회절 패턴은 흐려지기 시작하였고, 10 ML 정도 증착했을 때 나타난 RHEED 패턴은 환형모양의 패턴이 나타났다(그림 1의 a 참조). 이것은 시료표면이 비정질 Co에 의해 완전히 뒤덮여 있음을 알 수 있었다. 이 패턴은 70 ML까지 그대로 유지되었다. 4 ML 이상에서 1×1 구조가 흐려지기 시작한 것은 Co/Si 계면에서 Co의 확산 속도가 감소되면서 Co 박막이 3차원 구조를 갖는 island로 형성된 것으로 생각된다. 따라서 Co 박막 성장 mode는 초기단계에서 층상성장 형태를 이루다가 두께가 약 10 ML 이상에서 Si(111) 표면에 3차원으로 island를 형성하는 것으로 보아 Co 박막의 성장 mode는 Stranski-Krastanov형으로 생각된다¹⁴⁾.

그림 1의 (b)는 이 시료를 700°C로 10분간 열처리한 후의 RHEED 패턴이다. 이 열처리 조건은 CoSi₂ 상이 A-type으로 에피택셜 성장되는 온도이다¹⁵⁾. 3분간 열처리했을 때 나타난 패턴은 L₀ 및 L₁ Laue zone에 가늘고 긴 회절 streak가 나타나기 시작하였고, 약 7분간 열처리했을 때의 회절 패턴은 α-Si(111)-7×7 구조의 패턴으로 관측되었으며, 열처리 시간을 증가하여도 α-Si(111)-7×7 구조는 변화가 없었다. 일반적으로 epi-CoSi₂/Si(100) 구조에서의 epi-CoSi₂ 표면층은 2×2 구조로 형성되나 계면에서 부정합을 가지면서 에피택셜 성장될 때 Co-과다형과 Si-과다형의 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 와 $3\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 두가지 표면구조로 나타난다¹⁶⁾. 그러나 본 연구에서는 이와 같은 구조가 나타나지 않고 α-Si(111)-7×7 구조의 패턴이 관측된 것은 에피택셜 성장된 CoSi₂ 표면의 최상층에 Si의 단원자층이 재결정화에 의하여 나타난 현상이라고 생각된다. 그림 1의 (c)는 그림 1의 (b)의 시료를 500°C로 유지하면서 Si를 약 10 ML로 증착한 후 실온에서 관측된 RHEED 패턴이다. 그림 1의 (b)에서 나타난 α-Si(111)-7×7 구조는 사라지고 1×1 구조로 나타났다. 이 시료를 동일한 온도에서 5분간 열처리한 후의 실온에서 관측된 패턴은 Kikuchi 선과

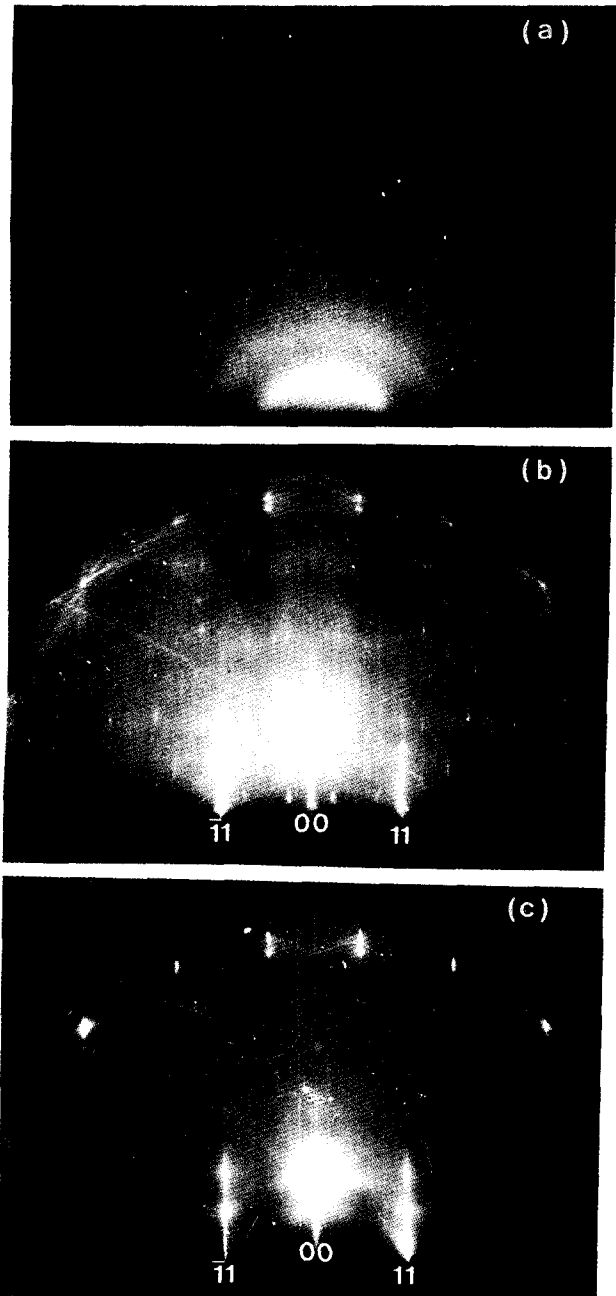


Fig. 1. RHEED pattern of the sample taken along the Si[112] beam direction. (a) 10 ML of Co deposited on Si(111)-7×7 substrate at RT, (b) Co-silicide formed by depositing 70 ML of Co at RT followed by *in-situ* annealing at 700°C for 10 min, and (c) after 10 ML of Si deposition at 500°C on the same sample of Fig. 1(b).

따가 나타났고, L₀, L_m, L_{n2}, L_{0n}, L₁의 Laue 회절점들이 나타난 것으로 보아 증착된 Si 박막의 표면구조는 α-Si(111)-7×7임을 알 수 있다. 이 결과는 이미 보고된 epi-Si/epi-TiSi₂/Si(111) 구조의 RHEED 패턴과 동일한 현상¹⁷⁾으로 볼 때 epi-Si/CoSi₂/Si(111) 에피택셜 성장된 구조로 이중 헤테로 에피택셜 성장된 것으로 생각된다.

고상 에피택시 방법에 의한 결정상 전이과정에서 가장 중

요한 변수는 온도이므로 본 연구에서는 양질의 CoSi_2 박막을 에피택셜 성장과 $\text{epi-Si}/\text{epi-CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 구조형성에 따른 열처리 조건을 XRD로 조사하였다. 그림 2는 $\text{Co}(50\text{\AA})/\text{Si}(111)-7\times 7$ 시편을 초고진공에서 500°C , 600°C 그리고 700°C 에서 10분간 열처리한 후 동일한 온도를 유지한 채 Si를 30\AA 증착한 시료의 X-선 회절 스펙트럼이다. 2θ 가 28.4° 와 58.8° 에서 나타난 피크는 기판 Si의 (111)과 (222)면에 대한 스펙트럼이다. 여기서 (222)면은 기판 Si의 (111)면에 대한 이중회절 스펙트럼이다. 500°C 열처리한 후 기판을 500°C 로 유지하면서 Si를 증착한 시료(그림 2의 a 참조)에서 나타난 피크는 모두 Co -실리사이드 상이다. 2θ 가 43.3° , 45.8° 와 48.1° 에서 Co_2Si 의 (021)면, CoSi 의 (210)면과 CoSi_2 의 (220)면에 대한 회절 피크가 나타났다. 그러나 600°C 와 700°C 로 열처리한 후 기판의 온도를 그대로 유지하면서 Si를 증착한 시료(그림 2의 b와 c 참조)에서는 이들의 피크는 나타나지 않았다. Co/Si 계에서 고상반응에 의하여 Co -실리사이드가 형성되는 온도는 $\sim 500^\circ\text{C}$ 이다. 이 열처리 온도에서는 CoSi_2 와 함께 CoSi , Co_2Si 상이 동시에 형성되며, 열처리 온도가 $\sim 700^\circ\text{C}$ 이상에서는 CoSi , Co_2Si 상이 최종상 CoSi_2 로 전이된다^{12,14}. 그러나 본 연구의 그림 2의 (b)에서 나타난 것처럼 600°C 의 열처리 온도에서 Co_2Si 와 CoSi 상이 보이지 않는 것으로 보아 형성된 상은 CoSi_2 으로 생각되며, 회절 피크가 나타나지 않는 것은 CoSi_2 상의 결정면이 (111)으로 2θ 가 30.8° 에서 기판 Si(111)면과 중첩된 것으로 생각된다. 이 결과는 Chen 등⁶의 연구결과와 일

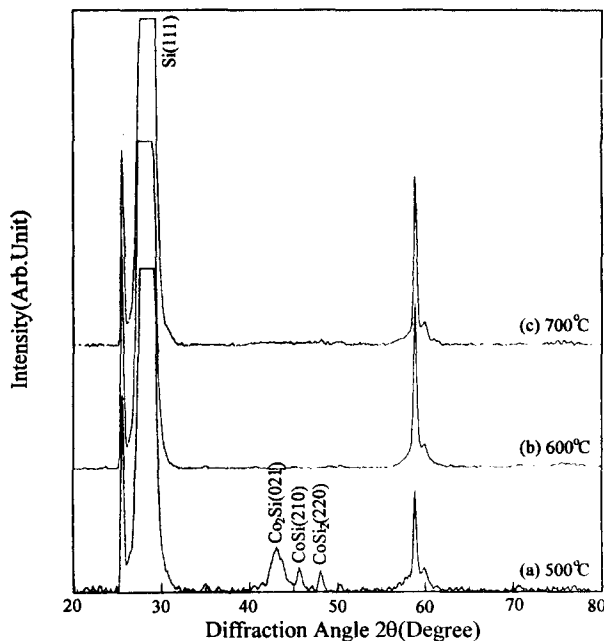


Fig. 2. XRD spectra obtained from the $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ samples prepared by deposition of 30\AA of Si on CoSi_2 film at (a) 500°C , (b) 600°C and (c) 700°C on CoSi_2 film. CoSi_2 films were formed by deposition of 50\AA of Co on $\text{Si}(111)-7\times 7$ surface at RT followed by *in-situ* annealing at (a) 500°C , (b) 600°C , and (c) 700°C for 10 min, respectively.

치한 것으로 초고진공 상태에서 깨끗한 기판 위에 Co -실리사이드를 형성할 경우 이 열처리 온도조건에서는 CoSi_2 상이 에피택셜 성장됨을 알 수 있다. 그림 2에서는 Co -실리사이드 층 위에 약 30\AA 으로 증착된 Si 층에 대한 회절 스펙트럼은 나타나지 않았다. 이것은 Si 층의 두께에 의한 영향과 기판 Si와 동일한 결정면으로 에피택셜 성장된 것으로 생각되나 이 스펙트럼으로는 확인할 수 없었다. 그림 3은 $\text{Co}(50\text{\AA})/\text{Si}(111)-7\times 7$ 시편을 초고진공하에서 온도를 700°C 로 10분간 열처리한 후 기판의 온도를 500°C (그림 3의 a)와 700°C (그림 3의 b)로 유지한 채 Si를 30\AA 증착한 시료의 X-선 회절 스펙트럼이다. 2θ 가 28.4° 와 58.8° 에서 나타난 피크는 그림 2와 같이 기판 Si의 (111)과 (222)면에 대한 스펙트럼이다. 이들 회절 피크외에는 아무런 스펙트럼이 나타나지 않았다. 이것은 그림 2의 (c)의 결과와 동일한 결과이며, 증착된 Si 층의 결정화 온도는 500°C 임을 알 수 있다.

$\text{CoSi}_2(111)$ 면이 $\text{Si}(111)$ 면에 에피택셜 성장하게 되면 CoSi_2 와 Si 격자상수로부터 예측되는 X-선 회절의 주 피크의 위치는 약 $2\theta=0.37^\circ$ 차이가 있다. 이 값은 보통의 X-선 회절에서는 분리하기가 용이하지 않으나 입사 X-선이 잘 단색화된 경우는 측정이 가능하다. 그림 4는 그림 3-(b)의 시료에 대한 X-선 rocking 곡선을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 $\text{Si}(111)$ 면과 $\text{CoSi}_2(111)$ 면에 대한 두 개의 회절 피크가 나타나 있다. 이 결과는 $\text{CoSi}_2(111)$ 면이 $\text{Si}(111)$ 면에 나란하게 에피택시 성장했음을 보여주는 것이다. 그러나 CoSi_2 층 위에 형성된 Si 상의 (111)면에 대한 회절 피크는 관측되지 않았고, CoSi_2 상의 (111)면에 대한 회절 피크가 예리하지 않은 것은 실리사이드 층의 두께가 얇고 또한 실리사이드가 성장되는 동안에 여러 요소들, 즉 intrinsic factor와 extrinsic factor의 다양한 조건^{9,15}에 의하여 실리사이드/Si 계면에 많

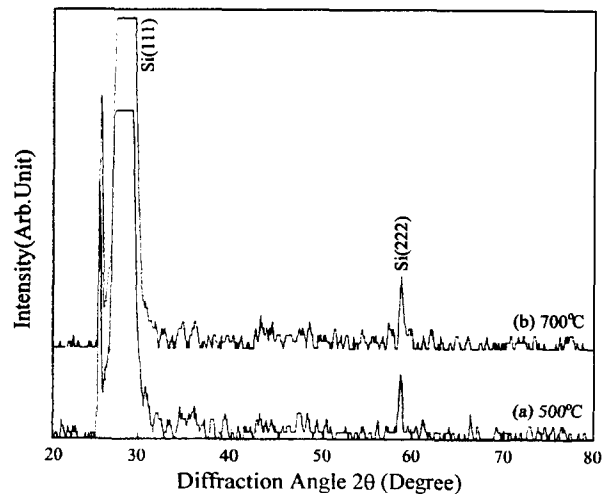


Fig. 3. XRD spectra obtained from the $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ samples prepared by deposition of 30\AA of Si at (a) 500°C and (b) 700°C on CoSi_2 film prepared by deposition of 50\AA Co on the $\text{Si}(111)-7\times 7$ surface at RT followed by *in-situ* annealing at 700°C for 10min.

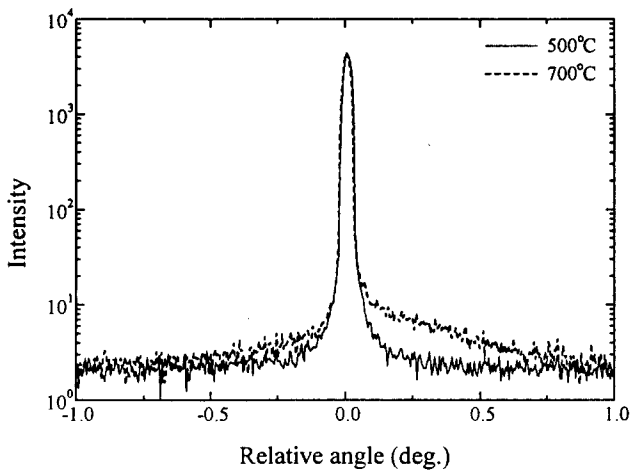


Fig. 4. Quadruple crystal x-ray rocking curve for the same sample in Fig. 3-(b).

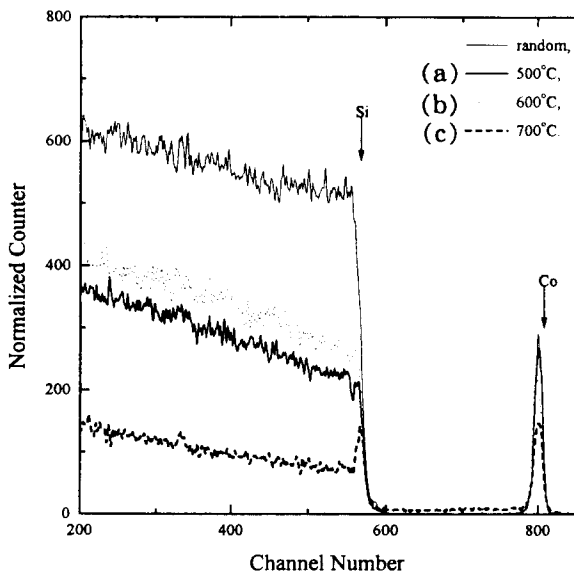


Fig. 5. Random and channeling RBS spectra for the same samples in Fig. 2.

은 결함(defect)이 있는 것으로 생각된다. CoSi₂(111)면과 Si(111)면 사이의 격자부정합(lattice mismatch)은

$$\Delta l/d = -\cot\theta_0 \Delta\theta$$

에 의해 계산되어지는데 여기서, θ_0 는 기판인 Si(111)면에 대한 Bragg 회절각이다. 그림 3에서 측정되는 CoSi₂ 상의 (111)면에 대한 피이크와 Si(111)면에 대한 회절각의 차이는 $2\theta \sim 0.42^\circ$ 으로 이는 $\Delta\theta = 3.67 \times 10^{-3}$ rad이므로 격자부정합은 1.45%로 나타났다. 이 결과와 bulk 격자 상수로부터 구한 격자부정합을 1.37%와 비교하면 측정된 값이 약 0.08% 정도 더 크다. 이 편차는 계면에서 격자들의 strain에 의한 것으로 생각된다.

그림 5는 그림 2의 시료에 대한 RBS의 random 과 Si [111] 축 방향으로 channeling 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 channeling 스펙트럼은 시료로부터 후방산란되는

ion의 수율(yield)이 최소가 되는 방향(이 실험에서는 Si[111] 축 방향)으로 입사된 $^4\text{He}^{++}$ ion의 후방산란 수율이며, random 스펙트럼은 시료로부터 후방산란되는 ion의 수율이 최대가 되는 방향으로 입사된 ion이 후방산란한 수율로 보통 시료를 입사 ion 비임 주위에 회전시키면서 측정하나 본 실험에서는 시료를 회전시키지 않고 기관 표면 부근에 설정한 channel 사이에서 최대 수율이 되게 시료를 고정하고 후 측정하였다. 형성된 CoSi₂ 층의 두께는 열처리 온도와 무관하게 약 120 Å으로 비슷하였으나, 조성은 500°C로 열처리한 시료에서 x가 약 1.6으로 Co 과다형 CoSi₂로 추정되며, 600°C와 700°C로 열처리한 시료에서는 x가 약 2로 CoSi₂가 형성되었음을 알 수 있다. 이것은 XRD 결과와 일치한 것으로서 600°C 이상의 열처리 온도에서는 상전이가 거의 나타나지 않으며, Co₃Si, CoSi상과 같은 중간 단계의 상전이 없이 CoSi₂ 상이 형성된다는 사실을 나타낸다.

그림 6은 먼저 실온에서 Si(111)-7×7 기관위에 Co를 50 Å 증착한 후 500°C, 600°C와 700°C로 열처리하여 형성된 CoSi₂/Si(111) 시료와 그림 5의 시료에 대한 minimum yield(χ_{min})를 나타낸 것이다. χ_{min} 은 channel yield ($Y_{channel}$)와 random yield (Y_{random})의 비로서 주어지며, 두 원소로 이루어지는 실리콘에서는 무거운 원소(금속)에 대한 χ_{min} 이 시료의 결정성을 평가하는 기준이 되기 때문에¹⁵⁾ Co에 대한 χ_{Co} 로 에피택시 정도를 예측할 수 있다. 500°C, 600°C와 700°C로 열처리하여 형성된 CoSi₂/Si(111) 시료에 대한 χ_{Co} 는 ~83%, ~25%와 ~20%로 나타났다. 이 결과로 볼 때 Co/Si(111) 계에서 700°C로 열처리하여 성장된 CoSi₂ 박막이 우수한 결정성을 가지고 에피택셜 성장됨을 알 수 있다. 그러나 그림 5의 시료에 대한

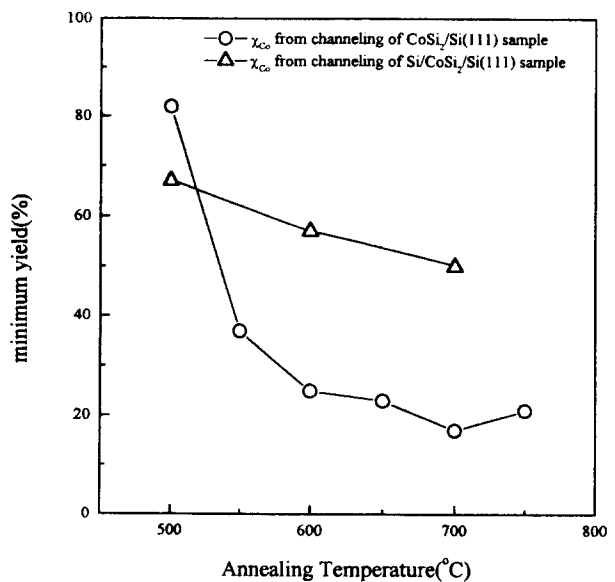


Fig. 6. Annealing temperature dependence of χ_{Co} for CoSi₂/Si(111) samples prepared by *in-situ* annealing the Co(50 Å)/Si(111) samples at different temperatures, and for Si/CoSi₂/Si(111) samples prepared by deposition of 30 Å of Si at 500°C, 600°C and 700°C on CoSi₂ film.

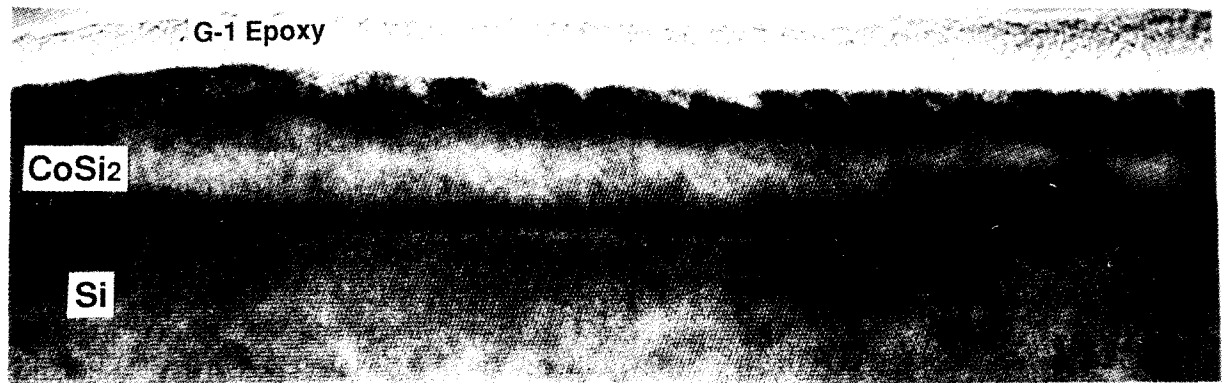


Fig. 7. HRTEM lattice image viewed along the $[1\bar{1}0]$ Si direction for A-type $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ interface. The sample was prepared by deposition of 50 Å Co on $\text{Si}(111)-7 \times 7$ surface at RT followed by *in-situ* annealing at 700°C for 10 min.

χ_{Co} 는 다르게 나타났다. $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 의 기판을 500°C와 600°C로 유지한 채 Si을 30 Å을 증착한 시료에 대한 χ_{Co} 는 각각 ~68%와 ~58%로 측정되었고, 기판의 온도를 700°C로 유지한 채 Si을 30 Å을 증착한 시료에 대한 χ_{Co} 는 ~53%로 측정되었다. 기판의 온도가 500°C인 시료의 경우에는 Co-실리사이드 층위에 Si을 증착하지 않는 것과 χ_{Co} 가 비슷하게 나타난 것은 형성된 Co-실리사이드 상이 다결정형태로 혼재하는 것을 의미하고, 600°C와 700°C로 열처리한 시료의 경우는 $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 구조 위에 증착된 Si의 결정성에 관련된 것으로 생각된다. $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 구조에서 Si에 대한 χ_{Si} 는 열처리 온도에 관계없이 ~22%였으나 Si을 증착한 시료에서는 χ_{Si} 가 각각 ~34%, ~32% 그리고 ~26%로 나타났다. 이와 같이 χ_{Si} 가 증가한 것도 증착된 Si 박막의 결정성에 관계되며, 600°C 보다 700°C로 열처리된 시료의 χ_{Si} 가 낮은 것은 CoSi_2 박막의 결정성에 의존하는 것으로 생각된다. Saitoh 등¹³⁾은 고상 에피택시 방법에 의하여 $\text{CoSi}_2(830 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$ 구조 위에 실온에서 Si를 증착한 후 1000°C로 열처리하여 $\text{Si}(130 \text{ \AA})/\text{CoSi}_2(830 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$ 구조를 형성한 후 이 구조에서 증착된 Si 층이 에피택셜 성장됨을 보았으며, χ_{Si} 는 약 30%가 되고, Co 원자가 증착된 Si 층내부로 확산되었고 기판 bulk 내부로 확산됨을 조사하였다. 이들의 결과와 비교하여 볼 때 $\text{Co}/\text{Si}(111)$ 계를 700°C로 열처리한 후 기판을 500°C로 유지하면서 Si을 증착했을 때 양질의 epi-Si/epi- $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 구조가 형성됨을 알 수 있다.

그림 7은 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 기판 위에 Co를 ~50 Å의 두께로 증착한 후 700°C로 10분간 *in situ* 열처리한 시료를 $[1\bar{1}0]$ 방향에서 관측한 HRTEM의 격자상이다. 이 격자상에서 기판 Si의 (111) 면과 일직선으로 이루는 격자상의 면간거리는 3.11 Å 이고, Si(002) 면과 약 50°의 각을 이루고 있는 것으로 보아 CoSi_2 상의 (111) 면으로 확인되며, 계면에서는 facetting 현상과 misorientation 각을 갖지 않고, 전형적인 A-type CoSi_2 박막이 기판 전영역에 단결정형태로 표면까지 성장되었음을 알 수 있다. 이 시료의 계면 정합성은 $\text{CoSi}_2[1\bar{1}0]//\text{Si}[1\bar{1}0]$, $\text{CoSi}_2(002)//\text{Si}(002)$ 의 관계를 갖는다. 이 결과로부터 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 기

판위에 Co를 증착한 후 A-type CoSi_2 를 에피택셜 성장시키는 데 필요한 열처리 온도가 ~700°C임을 알 수 있다. 그림 6에서 나타난 바와 같이 600°C에서는 χ_{Si} 이 약 32%이고, 700°C에서는 χ_{Si} 이 약 20%로 이는 700°C에서는 A-type의 CoSi_2 가 $\text{Si}(111)$ 면에 에피택시 성장된 것을 나타내며 TEM 분석과 잘 일치한다고 생각된다.

그림 8은 그림 5의 (a) 시료에 대한 기판 $\text{Si}[1\bar{1}0]$ 방향으로 본 HRTEM 격자상이다. 기판 $\text{Si}(111)$ 면위에 형성된 층의 Co-실리사이드의 상은 여러 종류의 격자상으로 나타나 있으며, 형성된 박막은 다결정 형태임을 알 수 있다. 그리고 Co-실리사이드/ $\text{Si}(111)$ 계면이 평활하지 않는 것은 Co-실리사이드 박막 표면에 Si capping 층이 존재할 때 Co 원자가 열처리에 의하여 기판 Si bulk 내부로 확산에 의한 것이다¹⁴⁾. Co-실리사이드 층위에 형성된 박막은 Si 층으로 다결정 형태로 주상성장된 모습을 보여주고 있다. 이 결과는 500°C 열처리 온도에서 Co-실리사이드가 에피택셜 성장되지 않음을 보여준다. 그림 9는 그림 5의 (b) 시료에 대한 기판 $\text{Si}[110]$ 방향으로 본 HRTEM 격자상이다. 기판 Si 위에 형성된 상은 CoSi_2 로 에피택셜 성장

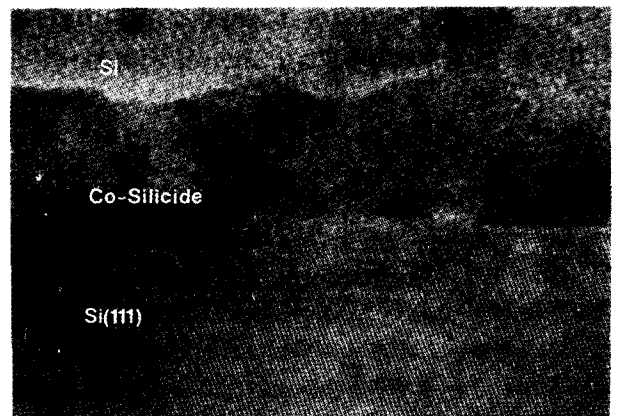


Fig. 8. HRTEM lattice image viewed along the $[1\bar{1}0]$ Si direction for $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ sample. The sample was prepared by deposition of 30 Å of Si at 500°C on CoSi_2 film formed by deposition of 50 Å of Co on $\text{Si}(111)-7 \times 7$ surface at RT followed by *in-situ* annealing at 500°C for 10 min.

되었다. 이 격자상에서 면간거리 d_{hkl} 이 2.67 Å 이고, 기판 Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 면과 약 55°의 각을 이루고 있는 면은 (002) 이고, 이 격자상은 기판 Si (111) 면에 대하여 B-type CoSi₂ 상으로 에피택셜 성장되었다. 계면에서는 기판 Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 면 따라 faceting 현상이 관측되었으며, 기판 내부로 침몰된 기판 표면에서는 A-type 구조를 갖는 CoSi₂ 층이 형성되어 있다. 또한 형성된 CoSi₂ 층은 Si와 CoSi₂ 상의 두 구조가 몇 원자층이 겹쳐 3차원적으로 쌓정되어 3 층마다 1 줄씩 선명한 격자상으로 나타났다. CoSi₂ 층위에 형성되어 있는 격자상은 기판 Si (111)과 (002) 면과 약 9°와 약 67°의 편각을 갖으며, CoSi₂의 (002) 면과 약 55°의 각을 갖는 Si의 {002} 면으로 지수화되었다. 이 격자상에서 3차원적으로 쌓정된 격자상이 표면 가까이 분포되어 있는 것은 증착된 Si와 CoSi₂ 격자상이 2층 또는 3층으로 겹쳐진 것으로 생각된다. 그림 10은 그림 5의 (c) 시료에 대한 기판 Si[$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$] 방향으로 본 HRTEM 격자상이다. 기판 Si(111)

면위에 형성된 격자상은 격자간격이 $d_{hkl}=3.15\text{Å}$ 이고, 기판 Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 면과 약 70.5°의 각을 이루어 (111) 면을 갖는 A-type CoSi₂ 상이다. 기판의 대부분 영역은 A-type CoSi₂ 상을 이루었으나 일부 영역에서는 기판 Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 면과 약 56°의 각을 이루는 (002) 면의 B-type CoSi₂ 상이 관측되었고, 그림의 화살표 부분은 A-type과 B-type이 혼합된 부분도 관측되었다. 이것은 B-type이 A-type 구조로 바뀌는 과정중에 나타난 격자상으로 볼 수 있다. CoSi₂ 층위에 형성된 박막은 기판 Si($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 면과 약 75°의 각을 이루어 {002} 면을 갖는 Si 층이다. 이 결과를 볼 때 고상 에피택시 방법에 의하여 epi-Si/epi-CoSi₂/Si(111) 구조의 형성조건은 깨끗한 기판 Si(111)-7×7 표면 위에 Co를 증착한 후 700°C로 열처리하여 CoSi₂ 박막을 에피택셜 성장시킨 다음 in-situ로 기판을 500°C로 유지한 채 Si를 증착하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

실온에서 기판 Si(111)-7×7 성장된 Co 박막은 초기에는 층상성장 하였고, Co 박막의 두께가 증가함에 따라 3차원 texture 구조로 바뀌었다. Co(10 ML)/Si(111)-7×7 구조의 시료를 700°C로 열처리하면 CoSi₂가 에피택시 성장하였고, 그 표면구조는 α-7×7으로 나타났다. CoSi₂/Si(111)의 기판을 500°C로 유지하면서 Si를 증착한 Si/CoSi₂/Si(111) 시료의 표면구조는 1×1로 나타났다. 고상 에피택시 방법에 의하여 Co/Si(111)-7×7 계에서 600°C로 열처리한 경우에는 B-type CoSi₂/Si(111) 구조로 형성되었고 계면에서는 새로운 ($\bar{1}\bar{1}\bar{5}$) 벽개면이 존재하였다. 그리고 700°C로 열처리한 시료에서는 A-type CoSi₂/Si(111) 구조로 형성되었다. 실온에서 Co/Si(111)-7×7 구조를 형성한 후 600°C와 700°C로 *in situ* 열처리한 다음 기판의 온도를 600°C와 700°C로 유지한채 Si를 증착한 시료는 모두 epi-Si/epi-CoSi₂/Si(111) 구조로 형성되었고, 600°C로 열처리한 시료에서는 B-type CoSi₂ 그리고 700°C로 열처리한 시료에서는 CoSi₂는 A-type 구조로 에피택셜 성장되었다. RBS 분석으로부터 χ_{Co} 는 약 50%였다. TEM 분석 결과로부터 증착된 Si 박막은 국부적으로 {002} 면으로 에피택셜 성장되었고, Si 박막의 에피택셜 성장은 기판의 온도를 500°C와 700°C로 했을 때 모두 동일하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제 (941-0200-021-2) 및 교육부 기초과학연구소 BSRI-96-2406의 지원에 의해 수행되었기에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices (Wiely, New York, 1969)
2. C. O. Bozler, G. D. Alley, R. A. Murphy, D. C. Flanders, and W. T. Lindley, Tech. Dig. Int. Electron De-

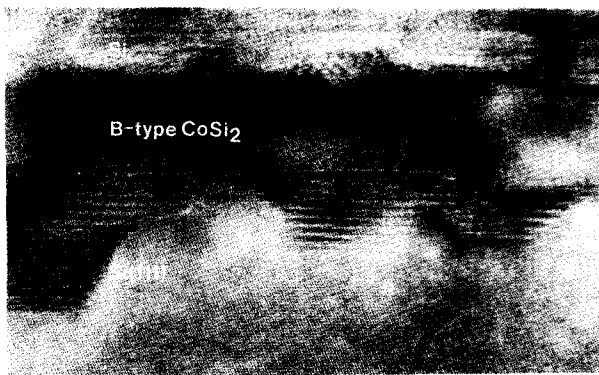


Fig. 9. HRTEM lattice image viewed along the [$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$] Si direction for Si/CoSi₂/Si(111) sample. The sample was prepared by deposition of 30 Å of Si at 500°C on CoSi₂ film formed by deposition of 50 Å of Co on Si(111)-7×7 surface at RT followed by *in-situ* annealing at 600°C for 10 min.

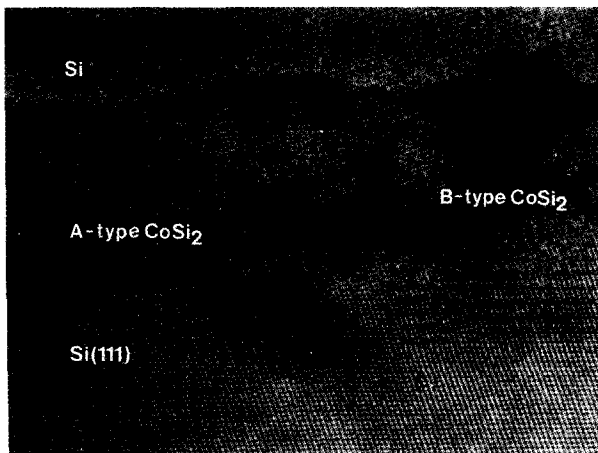


Fig. 10. HRTEM lattice image viewed along the [$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$] Si direction for Si/CoSi₂/Si(111) sample. The sample was prepared by deposition of 30 Å of Si at 500°C on CoSi₂ film formed by deposition of 50 Å of Co on Si(111)-7×7 surface at RT followed by *in-situ* annealing at 700°C for 10min.

- vices Meeting, **16**, 2(1979)
3. C. O. Bozler and G. D. Alley, IEEE trans. Electron. Devices, ED-**27**(6), 1128(1980)
 4. I. C. Wu, J. J. Chu, and L. J. Chen, J. Appl. Phys., **60**(9), 3172(1986)
 5. L. J. Chen and K. N. Tu, Mater Sci. Rep. **6**, 53(1991)
 6. H. C. Cheng, I. C. Wu, and L. J. Chen, Appl. Phys. Lett. **50**, 174(1987)
 7. T. L. Lin, R. W. Fathauer, P. J. Grunthner, and C. d'Anterrosches, Appl. Phys. Lett. **52**, 804(1988)
 8. J. M. Gibson, J. L. Batstone, and R. T. Tung, Appl. Phys. Lett. **51**, 45(1987)
 9. C. d'Anterrosches, H. Nejat Yakupoglu, T. L. Lin, R. W. Fathauer, and P. J. Grunthner, Appl. Phys. Lett. **52**, 434(1988)
 10. T. Itoh, H. Azuma, and S. Noda, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5681(1994)
 11. C. d'Anterrosches, Surf. Sci. **168**, 751(1986)
 12. J. Y. Veuillen, J. Derrien, P. A. Badoz, E. Rosencher, and C. d'Anterrosches, Appl. Phys. Lett. **51**, 1448(1987)
 13. J. C. Hensel, A. F. Levi, R. T. Tung, and J. M. Gibson, Appl. Phys. Lett. **47**, 151(1985)
 14. K. H. Kim, J. J. Lee, D. J. Seo, C. K. Choi, S. R. Hong, J. D. Koh, S. C. Kim, J. Y. Lee, and Marc A. Nicolet, J. Appl. Phys. **71**, 3812(1992)
 15. 최치규, 강민성, 김건호, 이정주, 김현수, 이종덕, 이정용, 이영백, 이운환, 응용물리 Vol. **9**, 728(1996)
 16. R. Stalder, C. Schwarz, H. Siringhaus, and H. von Kanel, Surface Science, **271**, 355(1992)
 17. C. K. Choi, J. Y. Lee, Y. P. Lee, H. H. Park, S. M. Jung, K. H. Kim, JKPS **26**, 407(1993)
 18. S. Saitoh, H. Ishiwara, and S. Furukawa, Appl. Phys. Lett. **37**, 203(1980)
 19. S. Mantle and H. L. Bay, Appl. Phys. Lett. **61**, 267(1992)
 20. E. Rosencher, P. A. Badoz, J. C. Pfister, F. A. d'Avitaya, G. Vincent, and S. Delage, Appl. Phys. Lett. **49**, 271(1986)
 21. J. Henz, M. Ospelt, H. von Kanel, Solid State Comm. **63**, 445(1987)