

## 반응성 화학기상증착법을 이용한 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 박막의 형성 및 성장에 관한 연구

이화성 · 이희승 · 안병태  
한국과학기술원 재료공학과

### Formation and Growth of Epitaxial CoSi<sub>2</sub> Layer by Reactive Chemical Vapor Deposition

Hwa Sung Rhee, Heui Seung Lee, and Byung Tae Ahn

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
373-1 Koojung-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701

(2000년 6월 24일 받음, 2000년 9월 2일 최종수정본 받음)

초 특 사이클로펜타디에닐 디카보닐 코발트(Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>)의 반응성 화학 기상 증착법에 의해 600°C 근처의 기판 온도에서 (100) Si 기판 위에 균일한 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층이 후열처리를 거치지 않고 직접 성장되었다. (100) Si 기판 위에서 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층의 성장 속도론을 575°C에서 650°C의 온도 구간에서 조사하였다. 증착 초기 단계에서 판(plate)모양의 CoSi<sub>2</sub> 스파이크가 쌍정의 구조를 가지고 (100) Si 기판에서 <111> 방향을 따라서 불연속적으로 핵생성되었다. {111}과 (100) 면을 가진 불연속의 CoSi<sub>2</sub> 판은 (100) Si 위에서 평평한 계면으로 이루어진 에피택셜 층으로 성장했다. (100) Si 위에서 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 성장에 대하여 포물선 성장 구간의 활성화 에너지는 2.82eV인 것으로 나타났으며, 이 구간의 성장 속도는 CoSi<sub>2</sub> 층을 통한 Co의 확산에 의해 제어되는 것으로 나타났다.

**Abstract** Uniform epitaxial CoSi<sub>2</sub> layers have been grown in situ on a (100) Si substrate at temperatures near 600°C by reactive chemical vapor deposition of cyclopentadienyl dicarbonyl cobalt, Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>. The growth kinetics of an epitaxial CoSi<sub>2</sub> layer on a Si (100) substrate was investigated at temperatures ranging from 575 to 650°C. In initial deposition stage, plate-like discrete CoSi<sub>2</sub> spikes were nucleated along the <111> directions in (100) Si substrate with a twinned structure. The discrete CoSi<sub>2</sub> plates with both {111} and (100) planes grew into an epitaxial layer with a flat interface on (100) Si. For epitaxial CoSi<sub>2</sub> growth on (100) Si, the activation energy of the parabolic growth was found to be 2.82 eV. The growth rate seems to be controlled by the diffusion of Co through the CoSi<sub>2</sub> layer.

**Key words** : Cobalt Silicide, Reactive CVD, Epitaxial Growth, Growth Kinetics

### 1. 서 론

반도체 소자의 크기가 deep submicron level로 작아짐에 따라 코발트 실리사이드(CoSi<sub>2</sub>)는 낮은 비저항과 선풍에 무관한 면저항 때문에 크게 주목받고 있다. Si (100) 기판 위에 에피택셜로 성장한 CoSi<sub>2</sub> 층은 그것의 우수한 열적 안정성, 낮은 접합 누설전류, 그리고 silicide-as-doping-source 공정을 이용한 아주 얇은 접합 형성 때문에 특별한 흥미를 준다.<sup>1)</sup>

Si에 대한 작은 격자 불일치(-1.2%)와 입방정 CaF<sub>2</sub> 구조에 의해 CoSi<sub>2</sub>는 막의 두께가 임계 두께를 초과하지 않는다면 Si 기판 위에 에피택셜로 성장될 수 있다. CoSi<sub>2</sub>와 Si의 가능성 있는 구조적 일치에도 불구하고, (100) Si 기판 위에서 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층의 성장은 방향이 맞지 않는 결정립의 강한 성장 경향 때문에 성공적으로 이루어지지 않았다.<sup>1)</sup> 그래서 interlayer mediated epitaxy, molecular beam epitaxy, ion beam synthesis, 그리고 reactive deposition epitaxy와 같은 특별한 성장 기술이 CoSi<sub>2</sub>/Si heteroepitaxy 구조를 형성하기 위해 적용되었다.<sup>2~4)</sup>

Ohmic contact, 낮은 비저항 게이트, 그리고 local buried interconnection과 같은 초미세 반도체 소자에서의 응용을 위하여 Si (100) 기판 위에서 에피택셜 CoSi<sub>2</sub>의 성장 속도론이 연구될 필요가 있다.

본 연구에서는 유기금속 화합물 코발트 소오스인 사이클로펜타디에닐 디카보닐 코발트(Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>)를 이용하여 반응성 화학 기상 증착법(reactive chemical vapor deposition)에 의해 (100) Si 기판 위에 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층을 직접 성장시키는 방법을 실험하였다. 이 때 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층의 직접 형성을 위해 화학 기상 증착 반응기에서 기판 온도를 600°C 근처의 온도로 가열하였으며 bubbler 온도와 운반 가스 유속의 조절에 의해 코발트 소오스의 유속을 조절하였다. 또한, 반응성 화학 기상 증착법에 의해 (100) Si 기판 위에서 성장한 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층의 성장 거동과 속도론이 575°C~650°C의 온도 구간에서 조사되었다.

### 2. 실험 방법

5~8 $\Omega$ ·cm의 비저항을 가진 p-type, (100) Si 기판을

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 끓이면서 세정한 후 deionized water (DI water)로 씻어냈다. 그리고 50:1 HF 용액에 담가서 자연 산화막을 제거하고 DI water로 씻어낸 후 질소 가스를 불어서 말린 후 바로 유기금속 화학 기상 증착 반응기에 집어 넣었다. Bubbler의 온도는 증기압을 낮추기 위해 -5°C로 유지되었으며, 이것은 에피택셜 CoSi<sub>2</sub>가 형성될 수 있도록 기판으로 공급되는 Co의 양을 일정하게 조절하는 역할을 한다. Co는 Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub> source를 이용하여 575°C ~ 650°C의 온도범위로 가열된 Si 기판에 공급되었으며 이때 운반 가스인 H<sub>2</sub>의 유속은 10sccm이었으며 반응기 압력은 110mTorr로 유지되었다.

막의 결정구조와 미세구조는 X선 회절 (XRD)과 투과 전자 현미경 (TEM)을 사용하여 관찰하였으며, 막의 조성은 Auger electron spectroscopy (AES)에 의해 분석되었다. 에피택셜 CoSi<sub>2</sub>의 두께는 측정된 면저항 값으로부터 계산되었으며 이때 사용한 비저항 값은 투과 전자 현미경에서 측정된 두께로부터 얻어졌다. 막의 면저항은 4-point probe 방법을 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 (100) Si 기판에 Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub> 전구체를 이용하여 550~650°C의 기판 온도에서 10분 동안 증착한 시편의 X선 회절 패턴을 나타낸다. 기판 온도가 550°C를 초과할 때까지는 Co와 Si간의 화합물에 관련된 어떤 peak도 관찰되지 않아 어떤 반응도 일어나지 않았다는 것을 보여준다. 600°C 위에서 CoSi<sub>2</sub>(200)과 Si(200) peak만이 존재하고 다른 peak는 존재하지 않았으며 650°C에서의 CoSi<sub>2</sub>(200) peak intensity는 600°C 경우보다도 강하다는 것을 보여준다. 이것으로부터 기판 온도를 증가시키에 따라 Co<sub>2</sub>Si와 CoSi와 같은 Co-rich phase로부터의 상변태를 거치지 않고 (100) Si 기판에 강한 우선배향성을 가진 (100) CoSi<sub>2</sub> 층이 Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>의 화학 기상 증착법에 의해 직접 형성될 수 있다는 것을 알 수 있다. 본 방법과 같이 기판 온도를 충분히 높여 후열처리 공정 없이 기판 위에 직접 CoSi<sub>2</sub> 층을 형성시키는 방법을 반응성 화학 기상 증착법 (reactive chemical vapor deposition)이라 명명하기로 한다.

그림 2는 650°C의 기판 온도에서 화학 기상 증착법에 의해 각각 2.5분, 15분 증착한 시편의 AES depth profile을 보여준다. 그림 2(a)로부터 반응 초기 단계에 Co는 CoSi<sub>2</sub>의 조성 아래에 있는 Co 농도를 가지고 Si 기판으로 확산하며 탄소가 표면에 쌓인다는 것을 관찰할 수 있다. 표면에서 탄소가 쌓이는 현상은 불안정한 cyclopentadienyl radical을 가진 Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>의 불완전한 분해와 Si 기판으로 Co의 확산에 기인한다.<sup>5)</sup> 그림 2(b)는 충분한 증착 시간 후에 Si 기판 위에 두 개의 구분되는 층이 형성된다는 것을 보여준다. 맨 위층은 C, Co와 Si으로 구성된 탄소층이며 밑층은 stoichiometry를 만족시키는 CoSi<sub>2</sub> 층이다.

이렇게 반응성 화학 기상 증착법에 의해 650°C에서 30분 동안 성장시킨 시편의 단면 투과 전자 현미경 사진을 그

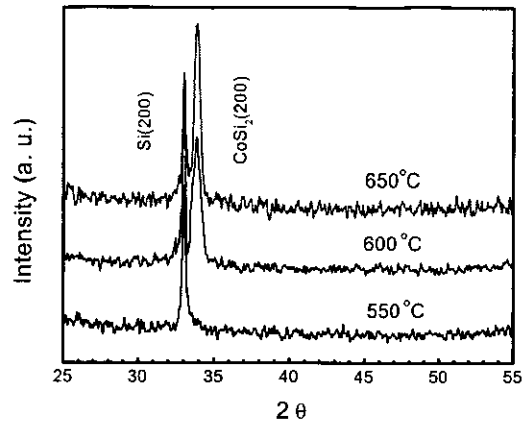


Fig. 1. XRD patterns of the samples as-deposited at 550, 600, 650°C for 10min from Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>.

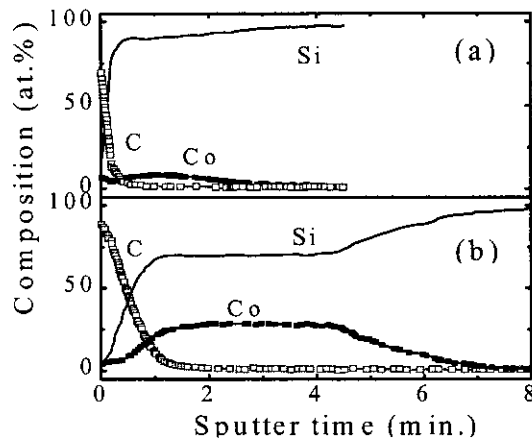


Fig. 2. AES depth profiles of the samples as-deposited at 650°C for (a) 2.5 and (b) 15min from Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>.

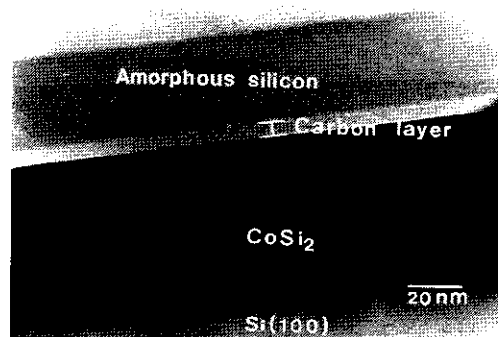


Fig. 3. XTEM micrographs of the sample as-grown at 650°C for 30 min with an amorphous Si capping layer.

림 3에 나타내었다. 본 방법에 의한 CoSi<sub>2</sub> 형성에서는 유기금속 화합물 source를 사용하기 때문에 CoSi<sub>2</sub> 층 위에 얇은 탄소층이 존재하게 되며 이 탄소층의 두께를 측정하기 위해 CoSi<sub>2</sub>의 에피택셜 성장 후에 Ar으로 희석된 SiH<sub>4</sub> 가스를 가지고 PECVD (plasma enhanced CVD) 법에 의해 비정질 실리콘 층을 증착하였다. 단면 투과 전자 현미경 시편을 준비하기 위한 에폭시층과 탄소층은 모두 비정질 탄소

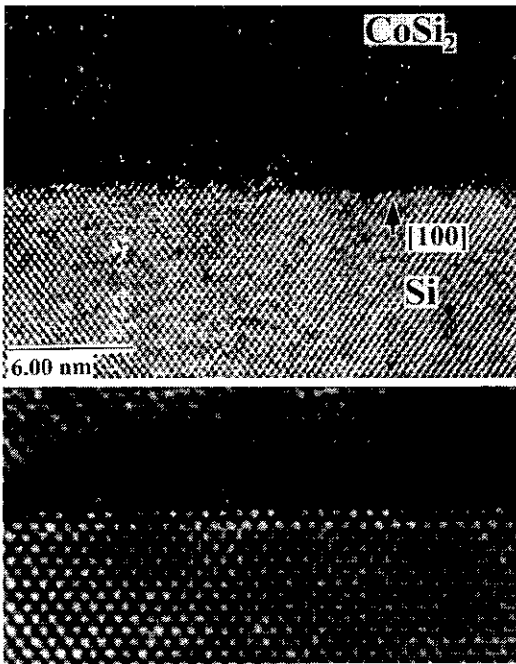


Fig. 4. HRTEM micrograph along the  $\langle 011 \rangle$  zone axis taken to investigate the coherency of  $\text{CoSi}_2$  and Si layers grown at  $650^\circ\text{C}$  for 15min by RCVDE.



Fig. 5. (a) Plan-view TEM image and (b) cross-sectional TEM image of the sample grown at  $650^\circ\text{C}$  for 5 min deposition.

이므로 단면 투과 전자 현미경 사진에서 이 두층 사이의 contrast 차이는 거의 존재하지 않는다. 6.2nm 두께의 탄소층은 에피택셜  $\text{CoSi}_2$  층의 약 1/10 두께를 가지는 것을 알 수 있다.

반응성 화학기상증착법에 의해  $650^\circ\text{C}$ 에서 15분 동안 성장한  $\text{CoSi}_2$  층의 Si 기판과의 coherency를 살펴보기 위하여 고분해능 투과전자현미경 (HRTEM) 분석을 행하였고 사진을 그림 4에 나타내었다. 계면을 가로질러 격자의 완전한 일치볼 볼 수 있으며  $\text{CoSi}_2$  층이 Si 기판과 완전히 coherent하다는 것을 보여준다. 그러므로 그림 1과 그림 4의 결과로부터  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$  소오스를 사용하여 반응성

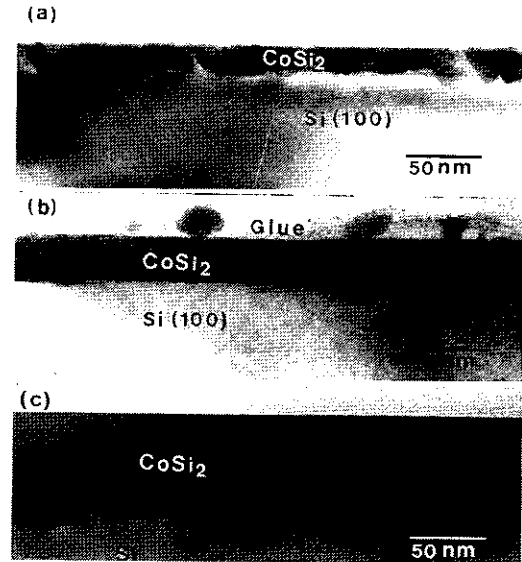


Fig. 6. XTEM micrographs of the samples after reactive deposition at  $650^\circ\text{C}$  for (a) 10 min, (b) 15 min, and (c) 40 min.

화학 기상 증착법에 의해  $\text{CoSi}_2$  층이 (100) Si 기판 위에 에피택셜하게 성장되었다는 것을 알 수 있다.

(100) Si 기판에서 에피택셜  $\text{CoSi}_2$ 의 성장거동을 관찰하기 위하여 초기 증착 단계에서  $\text{CoSi}_2$  층이 평면과 단면 투과 전자 현미경 관찰을 이용하여 조사되었다. 그림 5(a)는  $650^\circ\text{C}$ 에서 5분 동안 증착한 시편을  $\langle 100 \rangle$  정대축 (zone axis)으로 하여 찍은 평면 투과 전자 현미경 사진을 보여준다. 이차원의 길게 늘어진  $\text{CoSi}_2$  island들이 형성되고 기판의  $\langle 011 \rangle$  방향들에 수직하게 배열된다. 그들의 모양은 좀 더 막대 같거나 평판 같아서 자유표면의 거칠기를 증가시키게 된다.  $\text{CoSi}_2$  핵은 두개의 다른 방향을 가지고 대략 50~100nm의 긴 막대로 성장한다. Scheuch 등은 초기에 아주 낮은 두께의 Co가 덮여 있을 때 이차원적으로 길게 늘어진  $\text{CoSi}_2$  island들이  $\langle 011 \rangle$  방향들에 수직하게 배열되어 형성된다는 것을 in-situ scanning tunneling microscopy에 의해 발견했다.<sup>6)</sup> 이것은 그림 5(a)의 결과와 잘 일치한다. 그림 5(b)는  $650^\circ\text{C}$ 에서 5분 동안 증착한 시편의 단면 투과 전자 현미경 사진을 나타낸다. 판모양의  $\text{CoSi}_2$  스파이크들이 (100) Si 기판 위에서 같은 {111} 계면들을 따라서 자라난다.

그림 6의 단면 투과 전자 현미경 사진은  $650^\circ\text{C}$ 에서 10분 (a), 15분 (b), 그리고 40분 (c) 동안 증착한 시편의 에피택셜  $\text{CoSi}_2$  층을 보여준다.  $\text{CoSi}_2$  스파이크들은 {111}과 (100) 면의 계면을 가지고 불연속의  $\text{CoSi}_2$ 로 성장하여 표면 근처에서는  $\text{CoSi}_2$  스파이크들이 맞닿게 되며[그림 6(a)] 이 때 에피택셜  $\text{CoSi}_2$  층의 면저항은 연속적인 층의 형성에 의해 빠르게 감소한다. 증착시간을 더 증가시켰을 때 Si (100) 기판 위에서 평평한 (100) 계면을 가지고 균일한 에피택셜층이 형성되었고 이 때는 포물선 성장 관계의 결과를 나타낸다.<sup>7)</sup> 그림 6(c)의 단면 투과 전자 현미경 사진은 계면에 작은 {111} facet이 존재하면서 약 70nm의 두께

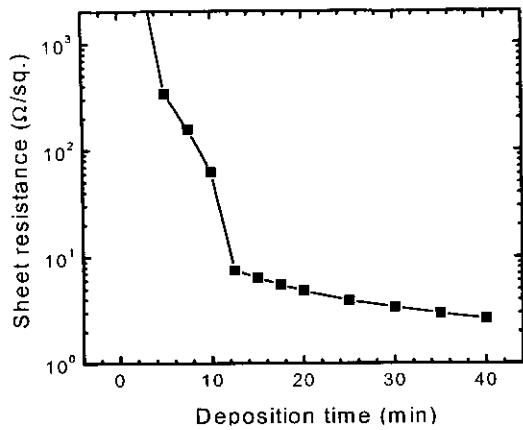


Fig. 7. Electrical sheet resistance of the CoSi<sub>2</sub> films measured after deposition at 650°C for different times.

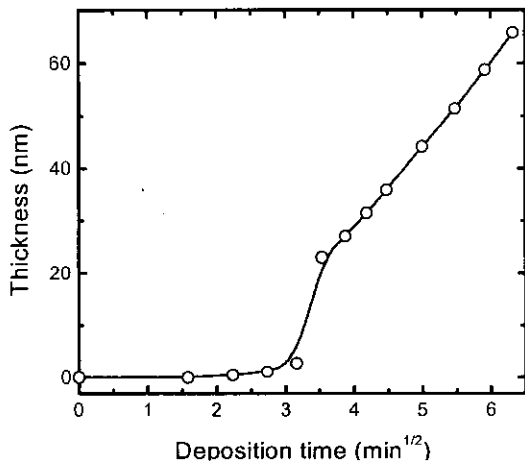


Fig. 8. Thickness of the epitaxial CoSi<sub>2</sub> layers calculated from the sheet resistance of the films as a function of deposition time.

를 가지는 균일한 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층을 나타낸다. 초기 단계에서 판모양의 CoSi<sub>2</sub> 핵은 성장동안에 큰 계면거칠기를 유발하고 10nm 두께보다 더 작은 아주 얇은 균일한 층의 형성을 방해한다.

그림 7은 650°C의 기판 온도에서 여러 가지 다른 시간 동안의 증착 후에 측정된 막의 면저항을 나타낸다. 박막의 비저항  $\rho$ 와 면저항  $R_s$ 는 다음식에 의해 나타내어진다.

$$R_s = \frac{\rho}{d}$$

여기서  $d$ 는 박막의 두께이다.

CoSi<sub>2</sub>는 모든 실리사이드 중에서 가장 낮은 비저항 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 즉 에피택셜 층은 약  $10\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 다결정 막은  $15 \sim 18\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값을 가진다. 그러나 Hirano 등과 Hensel 등은 단결정 CoSi<sub>2</sub>의 비저항이 높은 잔류 비저항(residual resistivity)에 의해 상온에서 각각  $17.2$ 와  $15\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 측정되었다고 보고했다.<sup>8,9)</sup> 높은 잔류 비저항은 에피택셜 CoSi<sub>2</sub>층의 형성 과정에서 생겨난 결함들에 관련된 intrinsic disorder의 존재에 기인한

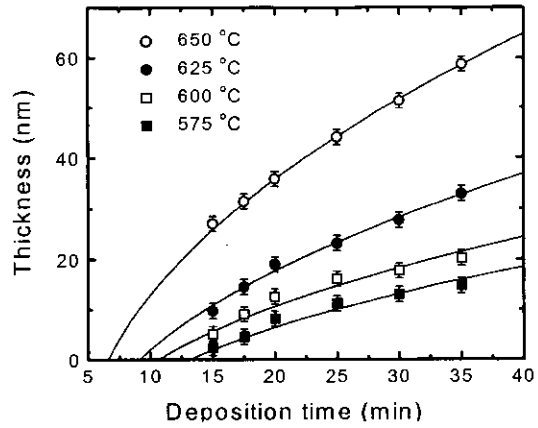


Fig. 9. Epitaxial CoSi<sub>2</sub> thickness as a function of deposition time at temperatures ranging from 575 to 650°C.

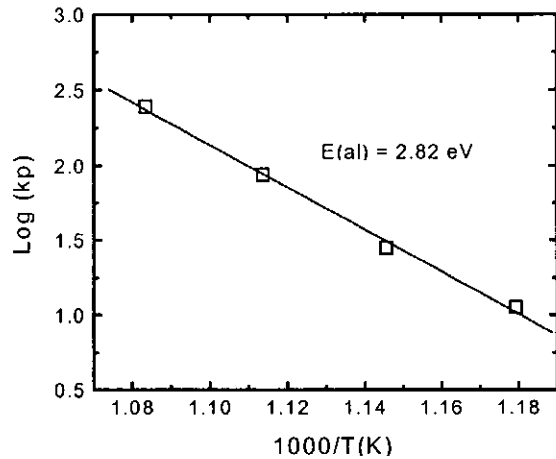


Fig. 10. Arrhenius plot of the parabolic rate constants,  $k_p$ .

다. CoSi<sub>2</sub> 층의 두께가 15분, 30분, 40분 동안 증착한 시편들에 대해 단면 투과 전자 현미경 사진으로부터 측정되었다. 이 때 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층의 비저항은 면저항과 층의 두께로부터  $17.3 \pm 0.1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 보정되었으며 이는 Hirano 등의 결과와 잘 일치한다.

그림 8은 CoSi<sub>2</sub> 층이 균일한 두께를 가지고 있고  $17.3\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 똑같은 비저항을 가진다고 가정했을 때, 막의 면저항에 의해 계산된 CoSi<sub>2</sub> 층의 두께를 증착 시간의 함수로 나타낸 것이다. 계산된 데이터는 증착시간의 제곱근에 대하여 나타냈는데 그림 8에서 보면 두 영역이 존재한다는 것을 알 수 있다. 초기의 잠복기 또는 핵생성기에서 CoSi<sub>2</sub> 두께는 증착시간이 증가함에 따라 빠르게 증가하지 않는다. 초기의 잠복기 후에 데이터는 직선에 잘 일치하며 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층의 두께와 증착 시간사이의 포물선 성장(parabolic growth) 관계를 보여준다.

그림 9는 575°C ~ 650°C 범위의 온도에서 증착시간의 함수로써 에피택셜 CoSi<sub>2</sub> 층의 두께를 나타낸다. 이 데이터들로부터 parabolic rate constant를 얻기 위하여 Deal과 Grove가 이용한 기본적인 속도 방정식과 기구를 채택하였다.<sup>10)</sup> 속도 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{x^2}{k_p} + \frac{x}{k_L} = t + \tau$$

여기서,  $x$ 는  $\text{CoSi}_2$  두께이며,  $t$ 는 증착 시간,  $k_p$ 와  $k_L$ 은 parabolic rate constant와 linear rate constant, 그리고  $\tau$ 는 시간 상수이다. 에피택셜  $\text{CoSi}_2$  핵의 생성과 성장에 의한 초기 잠복기는 기판 온도를 증가시킴에 따라 급격히 감소한다.

그림 10은 잘 맞추어진 파라미터들로부터 얻어진 parabolic rate constant,  $k_p$ 의 Arrhenius plot을 보여준다. plot은 잘 맞는 직선으로 나타나며 기울기로부터 얻어진 활성화 에너지는 2.82eV이다. 에피택셜  $\text{CoSi}_2$  층의 성장에 대한 2.82eV의 활성화 에너지는 보고된 값인 2.6~2.9eV와 거의 일치한다.<sup>11,12</sup>  $\text{CoSi}_2$ 에 대하여 격자내에서 Co의 확산계수는  $0.15\exp(-2.78/kT)$ 로 보고되었다.<sup>13</sup> 그러므로 2.82eV의 활성화 에너지로부터  $\text{CoSi}_2$ 의 에피택셜 성장이  $\text{CoSi}_2$  막내에서 Co의 확산에 의해 제어되는 공정이라는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Si 기판 온도를  $\text{CoSi}_2$ 가 형성될 수 있는 정도로 올린 상태에서  $(\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2)$  source를 이용하여 후열처리 공정 없이 직접  $\text{CoSi}_2$ 를 형성시키는 실험을 행하였으며 이 때의 성장 거동을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1)  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ 의 반응성 화학 기상 증착에 의해 좋은 질을 가진 균일한 두께의 에피택셜  $\text{CoSi}_2$  층이 성장되었다.
- 2) 증착 초기 단계에서 판모양의  $\text{CoSi}_2$  스파이크가  $\langle 111 \rangle$  방향을 따라서 성장되었다.
- 3) 증착 시간이 증가함에 따라 균일한 두께를 가진 에피택셜  $\text{CoSi}_2$  층이 형성되었다.
- 4) 균일한  $\text{CoSi}_2$  층이 형성된 후에  $\text{CoSi}_2$  층은 시간에 따라 포물선 관계를 가지고 성장했다.
- 5)  $\text{CoSi}_2$  층을 통한 Co의 확산이 포물선 성장 구간에 대

한 속도 제어 단계로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Maex, Mater. Sci. Eng., R. 11, 53 (1993).
2. A. E. White, K. T. Short, R. C. Dynes, J. P. Garino, and J. M. Gibson, Appl. Phys. Lett. 50, 95 (1987).
3. A. H. Reader, J. P. W. B. Duchateau, and J. E. Crombeen, Semicond. Sci. Technol. 8, 1204 (1993).
4. M. L. A. Dass, D. B. Fraser, and C. S. Wei, Appl. Phys. Lett. 58, 1308 (1991).
5. H. S. Rhee and B. T. Ahn, Appl. Phys. Lett. 74, 3176 (1999).
6. V. Scheuch, B. Boigtlander, and H. P. Bonzel, Surf. Sci. 372, 71 (1996).
7. H. S. Rhee, B. T. Ahn, and D. K. Sohn, J. Appl. Phys. 86, 3452 (1999).
8. T. Hirano and M. Kaise, J. Appl. Phys. 68, 627 (1990).
9. J. C. Hensel, R. T. Tung, J. M. Poate, and F. C. Unterwald, Appl. Phys. Lett. 44, 913 (1984).
10. B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys. 36, 3770 (1965).
11. A. Appelbaum, R. V. Knoell, and S. P. Murarka, J. Appl. Phys. 57, 1880 (1985).
12. E. G. Colgan and F. M. d'Heurle, J. Appl. Phys. 79, 4807 (1996).
13. T. Barge, P. Gas, and F. M. d'Heurle, J. Mater. Res. 10, 1134 (1995).