

## Ion Beam Mixing에 의한 Co/Si계의 상 형성 및 전이에 관한 연구

최정동\* · 궤준섭 · 백홍구 · 황정남\*\*

연세대학교 공과대학 금속공학과, \*\*연세대학교 이과대학 물리학과  
(1994년 11월 30일 접수)

### A Study on the Phase Formation and Sequence in Co/Si System during Ion Beam Mixing

Jeong-Dong Choi\*, Joon-Seop Kwak, Hong-Koo Baik and Chung-Nam Whang\*\*

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

*\*\*Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

(Received November 30, 1994)

**요 약** - 본 연구에서는 Co/Si계에 대한 이온선 혼합실험을 온도와 이온선량을 변수로 하여 실시하였고, Co/Si계에 대한 상형성 과정을 금속/Si계에 대한 이온선 혼합시의 비정질상 및 결정상 형성 예측 모델(ADF Model)과 초기 결정상 예측 모델(PDF Model)을 이용하여 해석하였다. 이온선 혼합은 80 KeV 가속기를 이용하여 상온~400°C의 온도 범위에서  $1.0 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2 \sim 2.0 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온선량을 변화시키면서 실험하였으며 상 분석은 투과전자현미경(TEM)과 X선 회절 분석을 이용하였다. Co/Si계에서 이온선 혼합시 형성되는 초기 결정상은  $\text{Co}_2\text{Si}$ 이며 이온선량의 증가에 따라 CoSi로 상전이하였다. 이러한 실험 결과는 비정질상 및 결정상 형성 예측 모델(ADF model)과 초기 결정상 예측 모델(PDF model)의 예측 결과와 매우 잘 일치하고 있다. 이상의 연구 결과로부터 ADF 모델과 PDF 모델을 이용하여 박막에서 형성되는 상을 보다 정확히 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

**Abstract** - In present study, ion beam mixing was carried out at various temperatures with different doses in Co/Si system and the phase evolution induced by ion beam mixing was interpreted with amorphization determination factor(ADF) model and phase determination factor(PDF) model. Ion beam mixing was performed in R.T.~400°C range using 80KeV accelerator with  $1.0 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2 \sim 2.0 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$  and the phase characterization was analyzed by transmission electron microscopy and glancing incidence X-ray diffraction. The first phase during ion beam mixing was  $\text{Co}_2\text{Si}$  in Co/Si system and it transformed to CoSi with increasing ion dose. These experimental results fairly well corresponded to the predictions of ADF and PDF models. In conclusion, it can be well applied of ADF and PDF models to predict amorphization reaction and first phase formation in binary thin films.

## 1. 서 론

이온선 혼합법(Ion Beam Mixing)은 A와 B 두 물질의 박막층을 여러층으로 진공증착시킨 다음, 질량이 큰 불활성 기체( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ )를 증착된 박막층에 주입시켜 두 층의 경계면에서 화합물 또는 비정질

상태의 박막을 생성시키는 방법이다. 다층박막구조를 이용하면 이온선 혼합법으로 원자조성비나 원자의 종류에 관계없이 여러 종류의 화합물을 만들 수 있다. 통상적인 열처리법에 의하면 상온보다 높은 영역에서 금속간화합물이 형성되지만 이온선 혼합법을 이용하면 상온에서 화합물을 형성시킬 수 있고 입사이온의 에너지에 따라 접합깊이를 수nm~수백nm까지 조절할 수 있으며 또한, 입사이온선의 크기를 조절함으로

\*현재주소 : 금성일렉트론(주) 반도체연구소 제8연구실

써 화합물의 형성폭을 제어할 수 있는 장점이 있다. 또한, 급냉속도가 월등히 뛰어나 재래적인 방법으로 형성되지 않는 준안정상이나 비정질상태가 형성되며 과포화 고용체 및 불용성 고용체의 합금과 야금학적으로 얻을 수 없는 새로운 상 즉, 자기적 특성이 좋은 신소재, 높은 TC의 초전도 박막물질, 부식방지, 마모율 감소, 산화방지 또는 촉진, 촉매작용을 강화시키는 박막 신소재 등을 얻을 수 있다. 현재까지 가속기를 이용한 이온주입법은 통상적인 열처리 도핑방법에 비교하여 정확한 도핑과 접합 깊이를 정확하고 균일하게 제어할 수 있는 장점을 지니고 있기 때문에 물질의 표면성분과 성질을 개질시키는 방법으로 사용되어 왔으며 액체 금속 이온원이 개발된 후 최근에는 집적회로 제작에 이용되고 있다.

이온선이 조사된 후, 계면에서의 원자수송현상에 대해서 여러 가지 이론적인 모델과, 이러한 모델을 바탕으로 이온선 혼합시의 상의 안정성 및 상 형성을 예측하는 경험적인 모델들이 제시되고 있다. 첫 번째, 비정질상 형성의 경우, Takayama[1]를 비롯하여 Alonson과 Simozar[2], Rauschenbach와 Hohmuth[3], Johnson 등[4]의 연구자들에 의해 여러 가지 모델들이 제시되었음에도 불구하고 각각의 예측모델들은 많은 금속/금속 및 금속/실리콘계 중에서 특정한 몇 가지 계에만 적용될 뿐이다. 두 번째, 상형성 및 상 전이의 경우, 열처리에 의한 상형성 및 전이에 관해서는 Bene[5]를 비롯하여 Gosele와 Tu[6], Walser와 Bene[7] 등 여러 연구자들에 의해서 연구되어 왔으며 특히, 근래에 Pretorius 등[8]의 유효생성열 개념은 대부분의 금속/금속계 및 금속/실리콘계의 상전이에 대해서 비교적 적절한 해석으로 받아들여지고 있다. 그러나, 이온선 혼합시의 상형성 및 전이에 관해서는 적절한 모델이 없는 실정이며 특히, 이온선 혼합에 의한 상형성의 경우 열역학적 및 속도론적 접목은 거의 연구가 이루어지지 않고 있다. 이온선 혼합과정에서 중요한 역할을 하는 것은 이체충돌에 의한 연쇄충돌혼합(cascade mixing), 열 방사로 인해 증가된 확산(radiation enhanced diffusion, RED) 및 핵자 형성 등과 같은 동역학적인 작용과 열 확산, 평형상태도 등과 같은 열역학적 작용이다. 그러나, 이러한 열역학적인 관점에 의한 예측은 실험결과와 일치하지 않고 있으며 이런 경우에는 보통 처음과 그 다음의 상형성을 결정하는데 있어서 열역학적 구동력의 역

할이 원자의 공급과 같은 동역학적인 인자보다 영향력이 떨어진다고 생각된다. 따라서, 박막에서의 상의 형성은 열역학적 접근과 동시에 속도론적 접근 및 상의 구조를 모두 고려함으로써 보다 정확한 예측이 가능할 것이다.

이에 본 연구에서는 이온선 혼합시의 비정질상 및 결정상 형성 예측모델(ADF: Amorphization Determination Factor Model)[9]과 초기 결정상 예측모델(PDF Model: Phase Determination Factor Model)[10]을 Co/Si계에 대한 이온선 혼합 실험 결과에 적용함으로써 금속/실리콘계에 대한 이온선 혼합시의 비정질상 및 결정상 형성 여부를 예측하였다.

## 2. 실험방법

이온선 혼합을 위한 시료를 제작하는 방법은 이중박막구조(Co/Si/Si-substrate)와 다층박막구조(Co/Si/Co/Si.../Si-substrate)의 두 가지로 하였다. computer simulation program인 TRIM CODE를 실행한 결과, Rp값은 300~350 Å이었으며 이에 따라 이중박막제작 시 Si(100) 단결정기판위에 Si층은 600 Å, Co층은 300 Å 두께로 증착시켰다. 시료제작과정을 보면, 먼저 Si(100) 단결정기판을 아세톤, 탈이온 증류수로 초음파 세척한 후 전자선 증착장치(Leybold사)에 장착한다. 이중박막의 경우, 기판위에 먼저 Si를 600 Å 증착한 후 Co를 300 Å 증착하여 Co(300 Å)/Si(600 Å)/Si-Substrate인 상태의 시료를 제작하였다. 증착시 두께의 균일성을 갖도록 분당 30회 정도로 회전시키면서 증착하였다. 맨 위층인 Co층의 두께는 80 KeV Ar<sup>+</sup>이온의 평균도달거리와 같도록 하여 Co/Si계면에서 혼합물이 가장 크도록 하였다. 같은 방법으로 Si기판위에 Si과 Co를 각각 100 Å과 60 Å씩 반복 증착시켜 4주기의 다층박막구조 시편을 제작하였다. TEM분석을 위한 시편은 NaCl단결정기판을 사용하였으며 이중박막 및 다층박막구조의 증착은 위에서 언급한 바와 같이 하였다.

위와 같이 제작된 시료에 불활성 기체인 Ar 이온을 80 KeV로 가속시켜 시료기판의 온도 및 이온선량을 변화시키면서 이온선 혼합실험을 수행하였다. 온도는 상온(293K)에서부터 673K까지 변화시켰으며 상온에서 이온선 혼합할 경우에는 Ar 이온의 충격에 의해 시료의 온도가 상승되는 것을 막기 위하여 전류밀도를

1.5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 하였다. 이온선 혼합시 형성되는 화합물 및 비정질 합금 형성과정을 연구하기 위하여 Ar<sup>+</sup>이온의 선량을 각각의 온도에 대해서  $1 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2 \sim 20 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 로 변화시켰다.

이온선 혼합시킨 시편을 473K, 573K 및 673K에서  $6.67 \times 10^{-4} \text{Pa}$  ( $5.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$ ) 이하의 진공도를 유지하면서 30 sec 급속열처리(rapid thermal annealing)를 하여 열처리시 상형성에 대한 이온선 혼합의 영향을 알아보았다.

이온선 혼합시 형성된 상을 확인하기 위하여 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하였으며 이온선 혼합 및 열처리 후에 생성된 상은 TEM과 glancing incidence X-ray diffraction (GXR)을 이용하여 확인하였다. GXR은 tube 전압 50 kV, tube 전류 100 mA, scan speed 5°/min, 입사각 3°를 각각 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 비정질화반응 및 결정상 형성과 상전이

Si기판위에 Si(600 Å)층과 Co(300 Å)층을 차례로 증착한 bilayer의 경우 상온 및 200°C, 400°C에서 각각 이온선 혼합하였다. Fig. 1은 상온에서 Co/a-Si bilayer에 대한 이온선 혼합 전·후의 상형성 및 전이 과정에 대한 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. XRD 분석 결과, 이온선 혼합을 하기 전의 경우에는 대부분 Co peak만이 관찰되었으며 이온선량을 증가함에 따라 Co의 peak는 점차 약해지면서 동시에 Co<sub>2</sub>Si상의 peak이 증가하였다. 증착만 했을 경우에는 Si의 경우 비정질상으로 존재하고 Co층은 다결정상으로 존재함을 알 수 있었다. 이온선 혼합시 혼합영역에서 Co원자와 Si원자들은 연쇄 충돌 혼합(cascade mixing) 및 RED 등의 확산기구에 의해서 상호혼합이 일어나게 되고 이 때, Co층내의 Co원자들이 혼합영역내로 확산함에 따라 Co층의 두께는 점차 줄어들게 된다. 그리고, 혼합영역내에서는 Co<sub>2</sub>Si상이 첫번째 결정상으로 형성됨을 알 수 있다. Fig. 1에 나타난 XRD 결과로부터 Co/a-Si bilayer의 혼합영역에서 Co<sub>2</sub>Si가 첫번째 상으로 형성됨을 확인할 수 있었다.  $5.0 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 비교적 적은 이온선량을 주입한 경우에 Co<sub>2</sub>Si가 형성되기 시작하였으며 잔류하는 Co층은 이온선량이  $1.0 \times 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 에 도달하면서 모두 Co<sub>2</sub>Si가 형성되는 데에 소비된 것을 알 수 있다.

한편, Si단결정기판위에 Si층을 증착하지 않고 바로 Co층을 증착시킨 시편에 대해서 이온선 혼합한 경우, XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 이온선량이 증가함에 따라 Co층이 감소하면서 결국, Co<sub>2</sub>Si상이 형성되었다. 상온에서 Co층이 Si단결정기판과 직접 계면을 형성하고 있을 때에는 이온선혼합시 a-Si층과 계면을 형성하는 경우에 비하여 비교적 많은 이온선량의 주입에 의해서 초기 Co<sub>2</sub>Si상이 형성되었다. Fig. 1과 Fig. 2로 부터 알 수 있듯이 초기상인 Co<sub>2</sub>Si상이 형성되는 데에는 박막의 구조에 따라 거의 세 배의 이온선량의 차이를 보여 주고 있다. 이것은 이온선 혼합시 형성되는 초기 결정상은 Co원자와 Si원자의 혼합 및 확산이 필요하며, 이 때 Co확산은 비슷하나 Si원자의 확산은 단결정일 때 보다는 다결정 그리고, 비정질상일 경우에 더욱 확산이 증진되기 때문이다. 즉, Si원자들이 상호 공유결합을 하고 있을 때에 비하여 느슨한 결합형태를 띄고

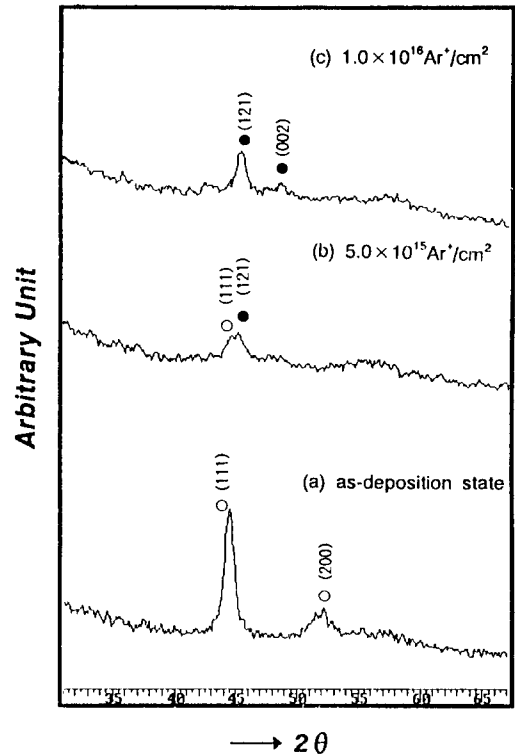


Fig. 1. XRD patterns for Co/a-Si bilayer thin films before and after ion beam mixing at room temperature. (○: Co, ●: Co<sub>2</sub>Si)

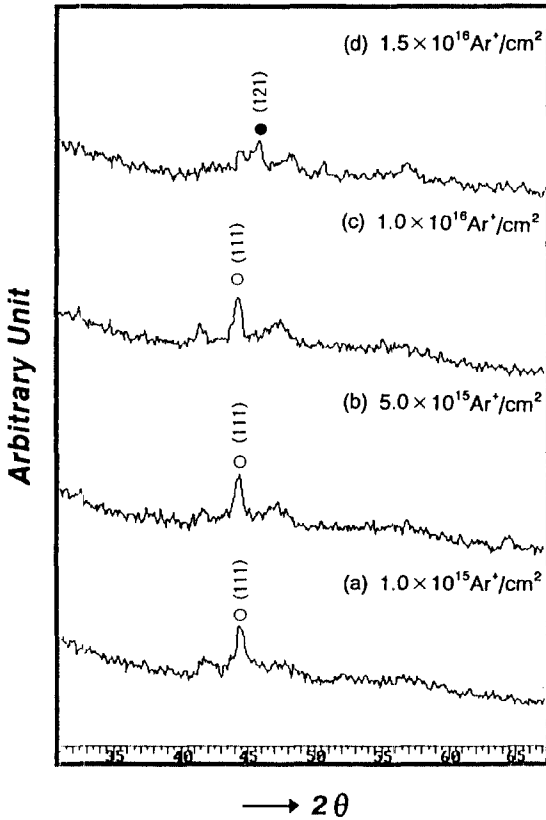


Fig 2. XRD patterns for Co/x-Si(substrate) thin films after ion beam mixing at room temperature. (○: Co, ●: Co<sub>2</sub>Si)

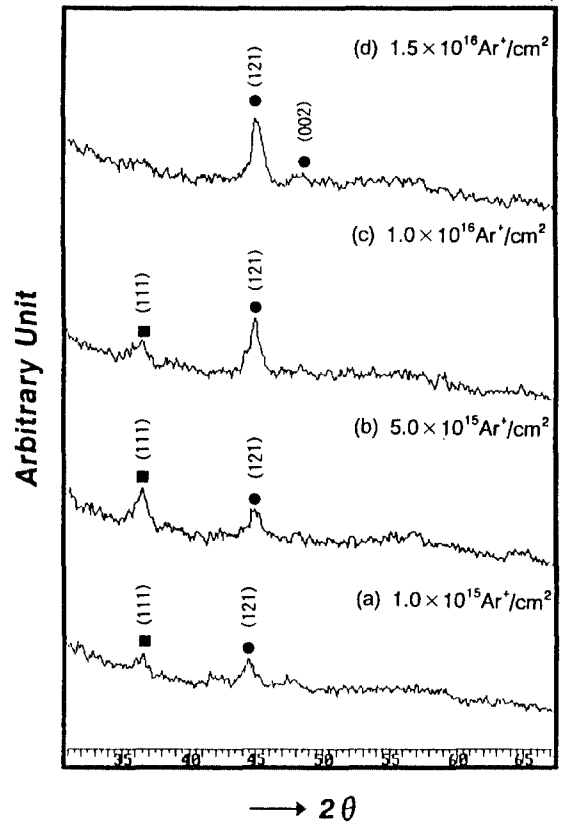


Fig 3. XRD patterns for Co/a-Si bilayer thin films after RTA for 30 sec at 200°C and pre-ion beam mixing at room temperature. (○: Co, ●: Co<sub>2</sub>Si, ■: CoSi)

있는 비정질일 경우에 이온선 혼합시 연쇄 충돌 혼합(cascade mixing)과 RED 등에 의한 확산이 더욱 증가하게 되며, 혼합 영역내로 이동한 Si원자는 Co원자와 더불어 결정격자내에 위치하게 되면서 안정한 결정상인 Co<sub>2</sub>Si가 형성되는 것으로 사료된다. 따라서, Co<sub>2</sub>Si 초기상의 형성시에는 Co원자의 이동과 동시에 Si원자의 이동도 역시 매우 중요한 요소가 됨을 알 수 있다. 이상과 같이 이온선 혼합법을 이용하여 상온에서 비정질상 및 결정상을 형성시킬 수 있었다.

Fig. 3은 이온선 혼합후 열처리를 한 경우에 대한 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. 각 시편은 열처리 전 주어진 이온선량을 주입하여 혼합효과를 주었으며 200°C 에서 30초 동안 RTA처리를 하였다. 그 결과, 열처리를 한 후에는 낮은 이온선량의 경우 Co<sub>2</sub>Si와 CoSi가 공존하였으며 이온선량이 비교적 큰 경우에는

Co<sub>2</sub>Si만이 존재하였다. 또한, 이온선량이 증가할수록 Co<sub>2</sub>Si상은 계속적으로 성장함을 알 수 있었다. 이것은 Co층과 a-Si층 사이의 계면에서 이온선 혼합에 의해 형성된 Co<sub>2</sub>Si상이 열처리 시에도 계속적으로 성장함과 동시에 Co<sub>2</sub>Si와 Si층의 계면에서 CoSi상이 형성되었다고 볼 수 있다. 이온선량이 큰 경우에는 Co층이 완전히 소비되면서 Co가 Si층내로 계속적으로 확산하게 되고 이때에 Co<sub>2</sub>Si상이 Si층내로 성장하게 된다. 즉, 열역학적인 구동력이 주어짐에 따라 Co<sub>2</sub>Si와 Si 계면에서 CoSi의 형성 가능성이 증가함을 알 수 있으며, 이것은 결국 Co와 Si사이의 계면에서 Co<sub>2</sub>Si와 CoSi의 공존 가능성을 시사해 주고 있다. CoSi가 계면에서 형성되더라도 이 층은 Co<sub>2</sub>Si층에 비해서 상대적으로 매우 얇은 상태이며 비평형 상태의 계면에

**Table 1.** Summary of parameter and PDF value for Co/Si system

SYSTEM PHASE	CON-GRUENCY	LIMITING ELEMENT	$C_{lr}^{(1)}$	$C_{lr}^{(1)}$	$N_u$	$N_l$	$N_s$	$\Delta H_f^{(2)}$	$P_{th}^{(2)}$	$P_{st}^{(3)}$	PDF <sup>(4)</sup>	FIRST PHASE
Co <sub>2</sub> Si	C <sup>(5)</sup>	Si	0.225	0.333	12	4	8	-38.5	-26.01	0.222	-5.780	
Co/Si	CoSi	C	0.225	0.500	8	4	4	-50.2	-22.59	0.200	-4.526	Co <sub>2</sub> Si
	CoSi <sub>2</sub>	C	0.225	0.667	12	8	4	-34.3	-11.57	0.167	-1.931	

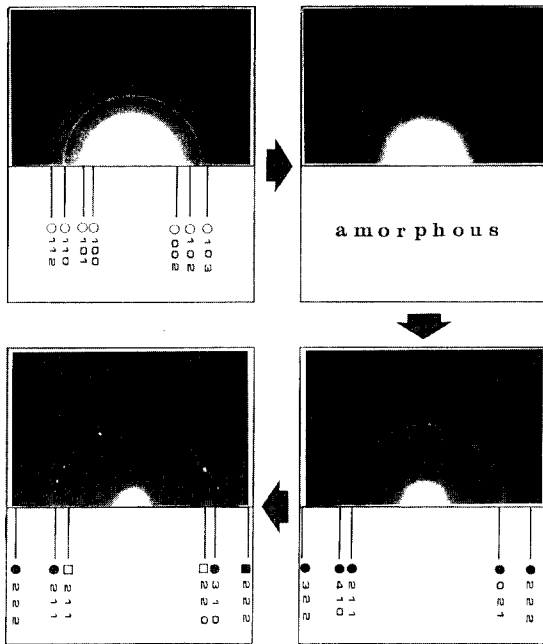
1) This value has the dimension of atomic %.

2) This value has the dimension of kJ/mol·atom.

3) This value has the dimension of cell.

4) This value has the dimension of kJ·cell/mol·atom.

5) NC represents the non-congruently melting compound and C, the congruently melting compound.



**Photo 1.** TEM diffraction patterns and phase sequence during ion beam mixing in Co/a-Si bilayer thin films.(○: Co, ●: Co<sub>2</sub>Si, ■: CoSi, □: Si)

서는 Co<sub>2</sub>Si에 비해서 불안정한 상이라고 생각된다. 지속적인 이온주입에 의해서 비정질상태인 Si층은 일부가 결정화가 이루어지면서 동시에 Co<sub>2</sub>Si와 Si층 사이의 계면에서 CoSi가 형성되었다. 이러한 상전이 과정에 대해서 Photo. 1에 TEM diffraction 양상을 나타내었다.

### 3.2. 예측모델의 적용 및 고찰

비정질상 형성에 관한 ADF값은 Co/Si계에서 0.709이다. 이 값은 양의 값을 나타내므로 이온선 혼합시 비정질상이 형성됨을 예측할 수 있으며 실험결과와 일치하고 있다. Co/Si계에서 형성 가능한 화합물인 Co<sub>2</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub>에 대해서 초기 결정상 형성에 관한 PDF값을 Table 1에 나타내었다. Co<sub>2</sub>Si와 CoSi, CoSi<sub>2</sub>는 각각 oP12, cP8, cF12의 구조를 가지고 있으며 유효농도  $C_{lr}$ 는 0.775의 값을 갖는다. 이 농도에서 각각의 상은 모두 Si이 제한원소가 되며 생성엔탈피 값으로부터 계산된, 반응 계면에서의 생성열을 나타내는 열역학적 가능성인  $P_{th}$ 값은 Co<sub>2</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub>에 대해서 각각 -26.01 kJ/mol·atom, -22.59 kJ/mol·atom 및 -11.57 kJ/mol·atom의 값을 갖는다. 최종적으로 PDF값은 Co<sub>2</sub>Si가 CoSi나 CoSi<sub>2</sub>보다 훨씬 큰 음의 값을 갖게 되고 이로부터 Co<sub>2</sub>Si가 첫번째 형성상으로 예측되었다. 이는 본 실험결과와 일치하고 있다. Co/Si계 박막에서 이온선 혼합시 형성되는 첫번째 결정상은 PDF모델에 의한 예측결과와 실험결과가 일치하며 그 상은 Co<sub>2</sub>Si가 됨을 알 수 있다. Co/Si계의 경우에는 대부분 RTA에 의한 첫 번째 상이 Co<sub>2</sub>Si로 보고되고 있으며[11-14] 이 결과는 PDF모델로부터 예측한 결과와 일치함을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

이온선 혼합시 비정질화 반응 및 결정상 형성과 상전이 예측모델을 Co/Si계에 대한 이온선 혼합 실험에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 박막에서 이온선 혼합시 비정질상 형성 가능성에 대한 ADF모델과 박막에서 이온선 혼합시 계면에서

형성되는 첫번째 결정상에 대한 예측 모델인 PDF 모델에서 예측한 결과와 Co/Si계에 대한 이온선 혼합 실험결과가 일치하였다.

2) Bulk와는 달리 박막에서는 각 화합물의 생성엔탈피값으로부터 직접 상형성 및 상전이를 예측할 수는 없으며 반응계면의 비평형 상태에서 제한원소 개념과 유효농도 및 구조적인 가능성을 모두 고려함으로써 보다 정확한 예측을 할 수 있음을 확인하였다.

3) Co/Si 계에서 이온선 혼합시 형성되는 초기 결정상은  $\text{Co}_2\text{Si}$ 이며 이온선량의 증가에 따라 CoSi로 상전이 하였다. 이온선량의 증가에 따른 상의 형성 및 연속성은 본 모델과 이온선 혼합시의 확산 메커니즘으로 설명할 수 있었다.

4) 이온선 혼합방법을 이용하여 상온에서 Co silicide 화합물을 형성시킬 수 있었으며 이온선 혼합과 열처리를 함께 행함으로써 기존의 고온 공정에 의한 방법보다 훨씬 낮은 온도에서 화합물을 얻을 수 있었다. 이러한 면에서 이온선 혼합공정은 표면개질에서 뿐만 아니라 ULSI 반도체 소자의 ultra shallow junction 형성을 위한 silicide제조에 이용될 수 있는 가능성을 지니고 있다.

### 참고문헌

1. S. S. Takayama, *J. Mater. Sci.* **11**, 164 (1976).

2. J. A. Alonson and S. Simozar, *Sol. State Comm.* **48**, 765 (1983).  
 3. B. Rauschenbach and K. Hohmuth, *Phys. Status solidi.* **72**, 667 (1982).  
 4. W. L. Johnson et al, *Nucl. Instrum. Methods* **B7/8**, 657 (1985).  
 5. R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 529 (1982).  
 6. U. Gosele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **66**, 2619 (1989).  
 7. R. M. Walser and R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 624 (1976).  
 8. R. Pretorius, A. M. Vredenberg, and F. Saris, *J. Appl. Phys.* **70**, 3636 (1991).  
 9. 최정동, 광준섭, 박상욱, 백홍구, 황정남, 한국재료학회지 **2**(1), 41 (1993).  
 10. 최정동, 채근화, 정성문, 백홍구, 황정남, 대한금속학회, 1993년도 춘계학술 강연 및 발표대회.  
 11. W. Xia et al., *J. Appl. Phys.* **65**, 2300 (1989).  
 12. Min. Ye. et al., *Nucl. Instrum. Methods* **B55**, 773 (1991).  
 13. G. J. Van Gorp and C. Langereis, *J. Appl. Phys.* **46**, 4301 (1975).  
 14. M-A. Nicolet, *Thin Solid Films* **119**, 357 (1984).