

프린팅 히터용 코발트실리사이드 박막의 형성과 특성연구

장호정 · 노영규

단국대학교 전자·컴퓨터학부

Preparation and Characterization of Cobalt Silicide Films for Printing Heater

Ho Jung Chang and Young Kyu Noh

Department of electronics engineering and computer science, Dankook University
Cheonan-shi, Chungnam 330-714, Korea

초 록: Poly-Si/SiO₂/Si 하부기판구조 위에 Co 금속을 E-beam evaporation 방식으로 증착하고 급속 열처리 방식을 통해 프린터 heater용 코발트실리사이드 박막을 형성하였다. 급속열처리 온도 (600~900°C)와 시간 (20~40초)을 변수로 하여 코발트실리사이드의 결정상 및 성분분포를 조사하였다. 또한 제작된 박막의 면저항과 결정특성 분석을 통해 고온에서의 열적 안정성을 확인하였다. 800°C 온도에서 20초간 급속열처리한 경우 면저항이 약 0.8Ω/□인 안정한 CoSi₂ 결정상의 코발트실리사이드 박막이 얻어졌다. 그러나 700°C 이하의 온도에서는 결정상의 변화에 따라 코발트실리사이드 박막의 면저항이 급격히 증가하였다. 코발트실리사이드 박막의 온도저항계수는 약 0.0014/°C 값을 나타내었으며, 프린터 발열체로 응용가능함을 확인 할 수 있었다.

Abstract: Cobalt silicides thin films were prepared on Poly-Si/SiO₂/Si substrates by Co metal deposition using E-beam evaporation method and rapid thermal annealing for the application of inkjet printing heater. The crystal phases and composition distributions of the films were investigated as functions of the rapid thermal annealing (RTA) temperatures (600~900°C) and times (20~40 sec). The high temperature thermal stability was also investigated by the analysis of sheet resistance and crystalline properties. The stable CoSi₂ phases were obtained by the RTA annealing at 800°C for 20 seconds showing 0.8 Ω/□ of sheet resistance. However, the sheet resistances were sharply increased at below 700°C due to changes of crystalline phases. The temperature resistance coefficient of heating elements was found to be about 0.0014/°C, and the obtained cobalt silicided films can be applied to the printer heating elements.

Key words: heating element, cobalt silicide, thin films, CoSi₂, rapid thermal annealing

1. 서 론

거의 모든 문서작성이 컴퓨터를 사용함에 따라 프린터는 아주 대중화되고 있다. 이러한 프린터에는 여러 종류가 있으나 가격이 저렴하고 해상도가 뛰어나기 때문에 컬러 잉크젯프린터를 사용하고 있다. 가열 방식 잉크젯프린터는 챔버 (chamber) 밖으로 잉크를 발사시키는 추진력으로 버블을 사용한다.¹⁻⁶⁾ 가열 방식 잉크젯프린터의 열기포 (thermal bubble)를 생성하기 위한 박막 발열체로서 TaAl 등 여러 금속화합물을

이용하고 있으나 박막 발열체의 소형화와 다양한 패턴을 가지기 위해서는 작은 면저항과 고온에서 열적 안정성이 요구되는 발열재료가 필요하다. 이러한 발열체로서 박막형성이 용이한 코발트실리사이드를 주목하게 되었다. 잉크젯 프린터헤드에서의 잉크토출 원리는 실리콘 기판 위의 보호막과 접촉하는 박막히터에 전류가 흐르면 전기저항 때문에 순간적으로 열이 발생하게 된다. 상용화된 가열 방식 잉크젯 프린터의 경우 그 온도는 순간적으로 약 400~600°C까지 상승한다고 알려져 있다.⁷⁻⁹⁾

실리사이드를 잉크젯헤드의 히터로 사용하기 위해 서는 면저항의 크기, 온도 안정성, 실리사이드 형성 후의 공정 진행시의 안정성 및 내구성 등이 특히 중요하다.¹⁰⁾ 비저항 측면에서 내열금속 실리사이드인 $TiSi_2$ 가 낮은 비저항을 가지고 있지만 Silicide/Si 계면에서의 자연산화막 형성, 금속증착시 잔여산소에 따른 성장 상태의 급속한 변화 등 공정조건에 민감하게 반응한다. 그러나 $CoSi_2$ 의 경우 VIII족의 실리사이드 중에서 비저항, 발열에 따른 온도 안정성, 공정 진행시의 안정성 등이 매우 우수하다.

본 논문에서는 프린터히터용 재료로서 코발트실리사이드 ($CoSi_2$)를 형성하기 위한 최적 공정조건을 확인하고 형성된 코발트실리사이드 박막의 전기·물성적 특성을 조사하였다. 이를 위해 코발트실리사이드 박막 형성시 열처리 조건 (온도, 시간)에 따른 실리사이드 박막의 면저항, 온도저항계수 및 결정상 변화 과정을 각각 조사하였다.

2. 실험방법

양면 연마된 길이 2×2 cm n-type(100) Si 웨이퍼 ($\rho=10\sim 20 \Omega\text{cm}$)를 기판으로 사용하였다. 습식산화법으로 5000 \AA 두께의 SiO_2 를 웨이퍼위에 형성한 후 3000 \AA 두께의 Poly-Si막을 LPCVD (low pressure chemical vapor deposition)법에 의해 SiO_2 표면위에 증착하였다. 양질의 실리사이드를 형성하기 위해 금속과 Poly-Si 접촉면이 매우 깨끗해야 하므로 모든 웨이퍼는 10초 동안 10% HF 용액에서 에칭 및 세정한 후 바로 e-beam evaporation 장치에 장착하여 5×10^{-7} Torr의 진공에서 350 \AA 두께의 Co 금속을 증착

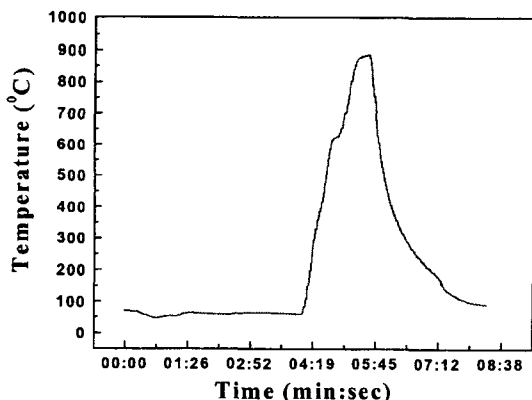


Fig. 1. Heating curves of the rapid thermal annealing process.

Table 1. Preparation conditions of silicidation and post-annealing processes

Process	Silicidation	Post-annealing
Apparatus	rapid thermal annealing	furnace
Ambient	N_2 (atm)	N_2 (30 sccm)
Temperature	$600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$	$800^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$
Time	20 sec	1 hr

하였다.

코발트실리사이드를 형성하기 위해 급속 열처리장치 (rapid thermal annealing, RTA)를 이용하여 $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 온도범위에서 후속열처리를 실시하였다.

실험에서 적용한 급속열처리시 온도가 열곡선을 Fig. 1에서 보여주고 있으며 기본 진공도는 6×10^{-2} Torr 이며 N_2 가스분위기 (500 sccm)에서 열처리하였다.

코발트실리사이드 박막을 형성한 후 고온에서의 열적 안정성을 관찰하기 위하여 N_2 분위기 (30 sccm)의 전기가열로에서 800°C 온도로 1시간 동안 열처리를 실시한 후 열처리 전·후의 결정상 변화와 면저항 변화를 조사하였다. Table 1에는 코발트실리사이드의 공정조건과 후속열처리 조건을 기술하였다.

실리사이드 박막시편의 면저항은 in-line 4-point probe 장치로 측정하였고 온도에 따른 결정상 변화과정은 X선 회절장치 (X-ray diffractometer, XRD)를 이용하였다. 또한 박막의 깊이에 따른 원소의 분포 (depth profile)를 AES (auger electron spectroscopy)로 분석하여 실리사이드 박막의 화학량론적 조성을 알아보았다. SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 실리사이드의 표면과 단면형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기적 특성

Fig. 2는 증착된 Co 금속 박막시편들을 $400^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 20초 동안 RTA 급속열처리한 실리사이드 박막의 면저항 변화를 보여주고 있다. 급속열처리 온도가 500°C 까지 증가함에 따라 면저항이 $22 \Omega/\square$ 까지 크게 증가한 후 다시 급격히 감소하여 700°C 온도에서 약 $1.7 \Omega/\square$ 의 안정된 면저항 특성을 나타내었다. 700°C 이상의 온도에서 면저항의 급격한 감소는 코발트실리사이드의 결정상의 변화와 직접적인 연관이 있을 것으로 판단되어 열처리 온도에 따른 결정상의 변화를 X선 회절분석으로 확인하

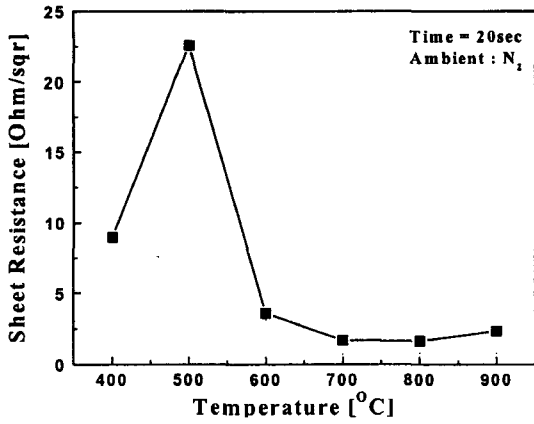


Fig. 2. Sheet resistances of cobalt silicided thin films as a function of the annealing temperatures.

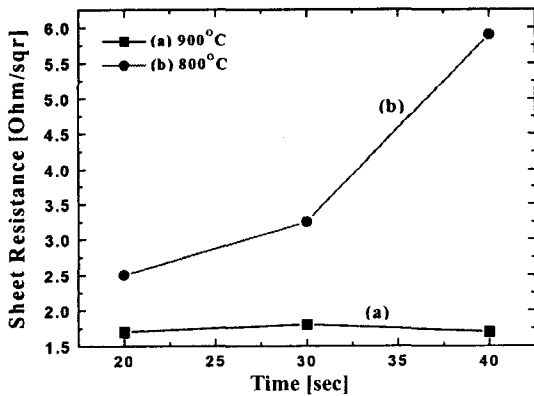


Fig. 3. Sheet resistances of cobalt silicided thin films annealed at (a) 800°C and (b) 900°C.

였다(3.2절 참조).

Fig. 3은 (a) 800°C와 (b) 900°C 온도에서 N₂ 분위기 20~40초 동안 급속열처리했을 때 나타나는 코발트실리사이드의 면저항 분포이다. 800°C 온도에서는 코발트실리사이드의 면저항 값이 열처리 시간에 관계없이 거의 일정한 분포를 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도를 900°C로 고정하고 열처리 시간을 20초에서 40초로 증가시키면 따라 면저항이 약 2.5 Ω/□에서 약 5.5 Ω/□로 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 코발트실리사이드 박막이 900°C에서 30초 이상 유지할 경우 결정상의 변화 또는 계면의 거칠기에 의한 저항증가를 가져올 수 있음을 보여주고 있다. 따라서 본 실험의 경우 안정한 코발트실리사이드의 형성조건은 최대온도 900°C, 공정 시간 20초 이하의 조건으로 결정화처리를 행하여야

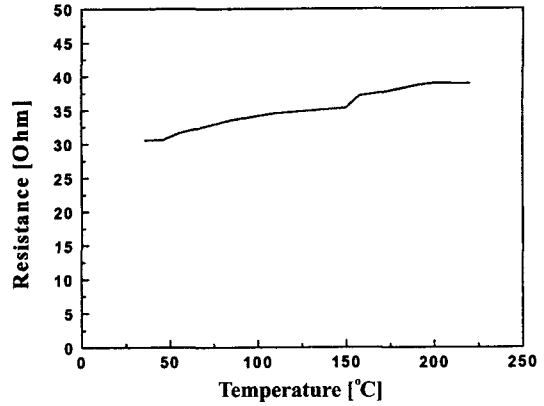


Fig. 4. Resistance changes of the cobalt silicided films as a function of the measurement temperatures.

함을 알 수 있다.

Fig. 4는 측정 온도변화에 따른 코발트실리사이드 박막의 저항변화를 보여주고 있다. 측정온도가 50°C에서 230°C로 증가할 경우 박막의 저항은 약 30 Ω에서 38 Ω으로 증가하였다. Fig. 4의 측정온도에 따른 저항변화 값을 기초로 하여 온도저항계수 α_{R1}는 다음과 같은 온도저항 관계식으로부터 구할 수 있었다.

$$\alpha_{R1} = \frac{\left(\frac{R_2 - R_1}{t_2 - t_1}\right)}{R_1} (1/^\circ\text{C})$$

여기서 R₁은 온도 t₁일 때의 저항이고 R₂는 온도 t₂일 때의 저항값을 나타낸다. 이 식으로부터 코발트실리사이드 박막의 온도저항계수 α_{R1}은 약 0.0014/°C 값을 나타내었다. 이 결과로부터 코발트실리사이드 박막의 경우 온도저항계수의 부호가 양인 금속과 부호가 음인 실리콘 반도체의 중간형태의 특성으로 프린팅 히터로 사용하기에 적합한 온도변화에 따른 저항을 나타내었다.

3.2. 상변화

Fig. 5는 350 Å 두께의 Co 박막에 대해 400°C~800°C의 온도범위에서 20초 동안 급속열처리한 코발트실리사이드의 X선 회절분석 결과를 보여주고 있다. 비교적 낮은 열처리 온도인 400°C에서 Co₂Si 결정상이 나타났으며, 500°C 온도에서는 CoSi 결정상이 관찰되었다. 한편 700°C 이상의 온도에서 안정된 CoSi₂ 결정상이 형성되었다. 결국 증착된 Co 금속이 급속열처리에 의해 코발트실리사이드로 결정화되어 가는 과정은 온도가 높아짐에 따라 Co₂Si→CoSi→

CoSi₂으로 상변화가 일어남을 알 수 있다. 이러한 열처리 온도에 따른 결정상 변화는 앞의 Fig. 2의 면저항 특성변화와 잘 일치하고 있다.

Fig. 6은 800°C 온도에서 20초 동안 급속열처리한

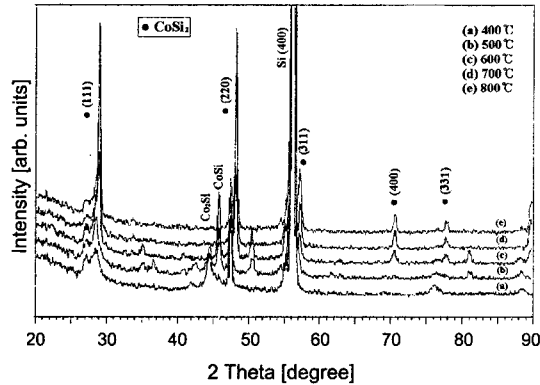


Fig. 5. XRD patterns of cobalt silicided films annealed at the temperatures ranging from 400°C to 800°C.

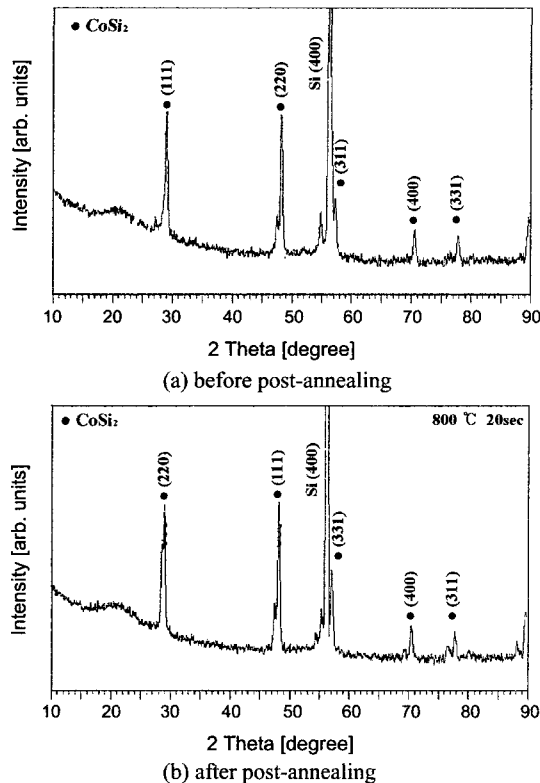


Fig. 6. XRD patterns of cobalt silicided films (a) before post-annealing and (b) after post-annealing at 800°C for 1 hour in the electric furnace.

코발트실리사이드 박막을 전기로에서 1시간 동안 후속 열처리하기 전과 후의 X선 회절곡선을 보여주고 있다. 측정결과 후속 열처리 후 결정상에 뚜렷한 변화가 없으므로 코발트실리사이드는 열적 안정성이 비교적 우수함을 확인할 수 있었다.

3.3. 성분분석 및 형상 관찰

안정된 CoSi₂ 결정상의 형성과정에서 Co와 Si 성분과의 반응과 형성된 성분분포와 두께를 확인하기 위하여 AES 분석을 실시하였다.

Fig. 7은 350 Å 두께로 증착된 Co 금속박막과 800°C에서 20초간 열처리한 코발트실리사이드의 박막깊이에 따른 성분분포를 보여주고 있다. (a) 그림은

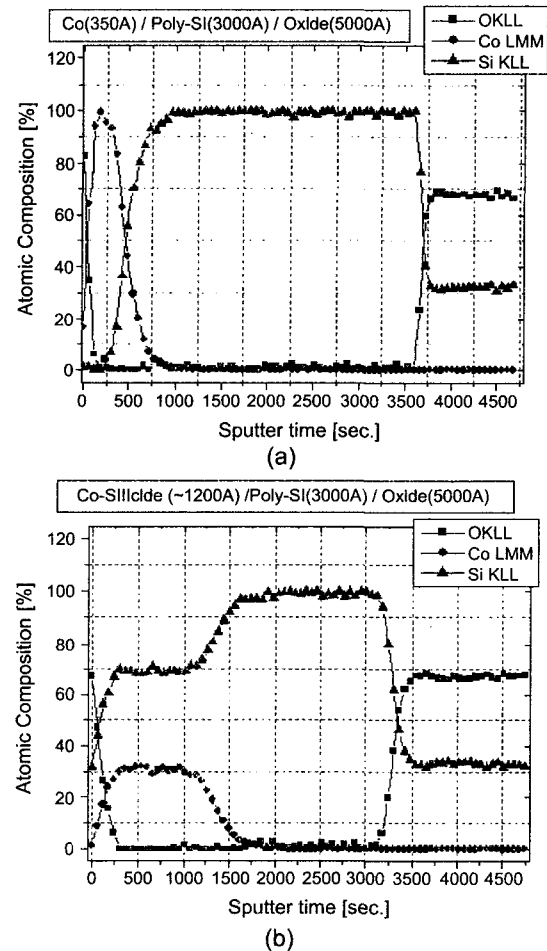


Fig. 7. AES depth profiles of (a) Co metal film and (b) cobalt silicided film annealed at 800°C for 20 seconds.

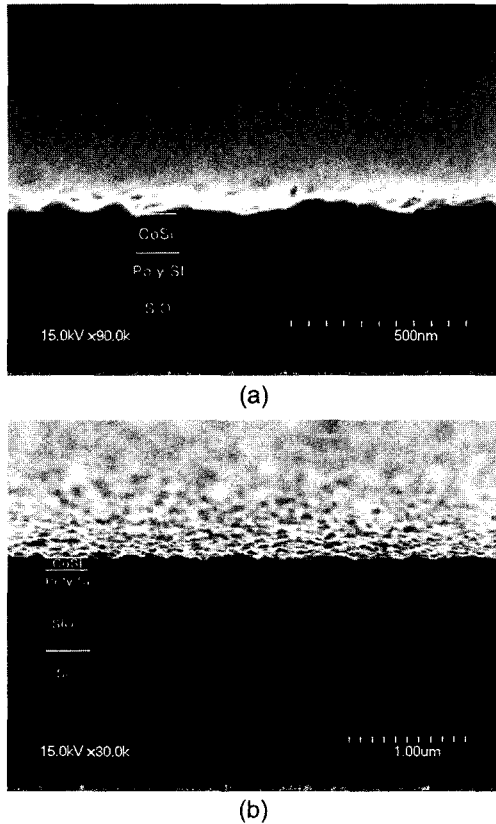


Fig. 8. SEM morphologies of cobalt silicided films annealed at 800°C for 20 seconds.

열처리된 Co 박막시료를 보여주고 있으며 (b) 그림은 급속 열처리했을 때의 형성된 코발트실리사이드 박막의 AES 성분 분포이다. 측정결과에서 Co 급속 350 Å에 대해 약 1000 Å 두께의 Si이 반응하여 코발트실리사이드를 형성하는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 Poly-Si/Si 기판위에 350 Å 두께로 증착된 Co 금속박막을 800°C에서 20초간 RTA 급속 열처리한 코발트실리사이드의 SEM 단면형상을 보여주고 있다. 코발트실리사이드와 Si 사이에서 비교적 매끄러운 계면형상을 보여주고 있으며 안정한 CoSi₂ 박막의 두께는 약 1200 Å 이었다. 이는 AES 분석에서 얻어진 코발트실리사이드의 두께와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

Poly-Si/SiO₂/Si 기판위에 약 350 Å 두께의 Co급속

을 E-beam evaporation 방식으로 증착하고 RTA 급속 열처리 방식을 통해 코발트실리사이드를 형성하였다. 800°C 온도에서 20초간 N₂ 분위기에서 급속 열처리한 경우 가장 안정한 CoSi₂ 코발트실리사이드를 얻을 수 있었다. 안정한 코발트실리사이드의 면저항은 약 1.7 Ω/□의 값을 나타내었다. 코발트실리사이드 박막의 열적 안정성을 조사하기 위해 전기로에서 800°C 온도로 1시간 후속열처리한 후 뚜렷한 결정상의 변화를 발견할 수 없어서 우수한 열적 안정성을 나타내었다. AES 측정결과 Co 두께 1 Å에 대해 약 3.5 Å의 Si이 반응하여 실리사이드를 이루는 것을 알 수 있었다. SEM 단면형상을 통해 코발트실리사이드와 Si 계면 사이에 비교적 매끈한 형상을 나타내었다. 코발트실리사이드 박막의 온도저항계수는 0.0014/°C 값을 나타내었다. 이들 결과로부터 코발트실리사이드 박막은 프린터 발열체로서 응용가능성이 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2000학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. Gregory T. A. Kovacs, *Micromachined Transducers Sourcebook*, McGraw-Hill, p. 855 (1997).
2. M. Usui, "Development of the New MACH", Proc. of the 12th International Congress on Advances in Non-Impact Printing, p. 50-53 (1996).
3. S. Kamisuki, M. Fuji, T. Takekoshi, C. Tezuka and M. Atobe, "A High Resolution, Electrostatically-Driven Commercial Inkjet Head", Proc. of IEEE, The 13th Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, p. 793-798 (2000).
4. F. Tseng, C. J. Kim, and C. Ho, "A Novel Microinjector with Virtual Chamber Neck", Proc. of IEEE, The 11th Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical System, p. 57-62 (1998).
5. K. E. Petersen, "Fabrication of an integrated planar silicon ink-jet structure", IEEE Trans. Electron Devices. ED-26, p. 1918-1920 (1979).
6. J. P. Baker, D. A. Johnson, V. Joshi and S. J. Nigro, "Design and development of a color thermal inkjet print cartridge", Hewlett-Packard J., 39(4), 6 (1988).
7. R. Beeson, "Desktop Inkjet-Redefining the Competitive Landscape", Proc. of the 9th Annual Ink Jet Print-

- ing Conference, Scottsdale (2000).
8. M. O'Horo, J. O'Neill, E. Peeters and S. Vandebroek, "Micro Electro Mechanical System Technology for Commercial Thermal Inkjet Document Output Products", Proc. of Eurosensors X, p. 431-435 (1996).
 9. S. Aden, J. Bohórquez, D. Collins, D. Crook, A. García, U. Hess, "The Third-Generation HP Thermal Inkjet Printhead". Hewlett-Packard Journal., 45, p. 41 (1994).
 10. 김정식, 이은주, "집적회로용 무전해 도금 Cu 배선재료의 열적특성에 관한 연구", 마이크로전자 및 패키징학회지, 6(1), 31 (1999).