

# Kinetics 수정에 의한 실리사이드의 열적 안정성 향상에 대한 연구

남형진\*

## Thermal stability enhancement of silicide by kinetic modifications

Hyong-Gin Nam<sup>1\*</sup>

**요 약** 본 연구에서는 제 3의 화학 원소 첨가에 의한 코발트 실리사이드와 니켈 실리사이드의 열적 안정성 향상 메카니즘을 조사하였다. 즉, Co-Si 시스템에 텅스텐을 첨가하는 경우 CoSi의 heat of formation이 증가하는 것으로 관찰되었다. 이러한 증가는 시스템 에너지 감소 속도의 최대화로 대변되는 실리사이드 형성 kinetics가 선호하는 glass의 형성을 억제하는 것으로 밝혀졌다. 이 경우 CoSi와 실리콘 기판 사이의 계면에 형성되는 다결정 구조는 glass의 self-diffusion보다 확산계수가 훨씬 작아 상 변이를 위해서는 보다 높은 열에너지를 요구하게 되어 궁극적으로 CoSi의 열적 안정성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** In this study, we investigated the mechanism responsible for the thermal stability of CoSi by addition of a foreign chemical element. Addition of W was found to increase the heat of formation of CoSi. This increase was claimed to inhibit the glass formation, which is preferred by silicide formation kinetics depicted by the maximum system energy degradation rate. In this case, there forms at the interface between CoSi and Si wafer a crystalline structure, the effective diffusion coefficient of which is much less than the self-diffusion rate provided by the glass. It was stated that the phase transition requires a higher thermal energy as the consequence, thereby enhancing the thermal stability of CoSi.

**Key Words** : thermal stability, addition of foreign elements, silicide formation kinetics

### 1. 서 론

전이금속 실리사이드 중  $TiSi_2$ ,  $CoSi_2$ 는 interconnects, 접합 및 전극으로서 고집적회로 및 초고집적회로 공정에 널리 사용되어 왔다. 하지만 반도체 소자의 크기가 계속 감소함에 따라 이들 실리사이드의 문제점이 새롭게 대두되기 시작하였다. 예를 들어 선폭의 감소에 따라  $TiSi_2$ 의 비저항은 크게 증가하는 것으로 알려졌으며  $CoSi_2$ 의 경우 실리사이드 형성 과정 시 실리콘 소모량이 많아 얇은 접합을 형성하는 것이 매우 어려운 것으로 알려지고 있다. 보다 최근에는 NiSi가 대안으로 대두되고 있으나 Ni-Si 시스템 중 최종의 상이 아니기 때문에 열에너지에 노출될 경우 NiSi<sub>2</sub>라는 최종의 상으로 변이가 이루어진다. 이러한 NiSi의 열적 안정성이 취약하다는 문제를 보완하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며 주로 제3의

원소를 첨가하는 방법이 주를 이룬다[1-4]. 그렇지만 제3의 원소 첨가가 어떠한 이유로 안정성을 향상시키는데 대해서는 합리적인 설명이 이루어지지 못한 상태이다.

일례로 Zr 첨가에 의한 NiSi의 열적 안정성 향상을 관찰한 Huang 등[5, 6]은 이러한 현상을 설명하기 위해  $Ni_{1-x}Zr_xSi$ 의 형성을 가정하였으며 이 상이 NiSi보다 에너지학적으로 더 안정된 상태이기 때문에 NiSi<sub>2</sub>로 상 변이가 일어나지 않는다고 주장하였다. 한편, Wang 등[7]은 제 3의 금속 첨가는 NiSi의 heat of formation( $H_f$ ) 증가를 초래하여 열적 안정성을 향상시킨다고 주장하였다. 하지만 실리사이드의 형성과정 및 상변이 과정은 에너지학적으로 제어되는 것이 아니라 kinetics에 의해 제어된다는 사실은 이견의 여지가 없는 주지의 사실이다. 즉, 상 변이는 화학 반응에 따른 에너지 변화량에 의해 제어되는 것이 아니라 에너지 감소 속도에 의해 제어되는 것이다. 따라서 이들의 설명은 설득력이 없다고 하겠다.

본 논문에서는 금속 증착 시 형성되는 최초의 실리사

<sup>1</sup>선문대학교 전자공학부 부교수

\*교신저자: 남형진(hgnam@sunmoon.ac.kr)

이드 형성과정에 대한 기존의 kinetic 모델[8]과 최초로 형성된 실리사이드가 어떠한 과정으로 상 변이를 하는지에 대해 본 연구진에서 제안한 모델[9]을 근간으로 하여 Co-Si 시스템의 안정성 향상 메커니즘을 규명하고자 수행한 연구의 결과에 대하여 서술한다.

## 2. 실리사이드 제작 및 열역학 함수 모델링

코발트 실리사이드 제작은 E-beam evaporation을 이용하여 (100) 실리콘 기판 상에 상온에서 이루어졌다. 즉, 실리콘 10nm, 코발트 4nm를 layer-by-layer 형태로 5번씩 증착한 다음 제3의 원소 첨가에 의한 효과를 보기 위해 텅스텐을 코발트 두께의 ~0.1정도가 되도록 약 2nm정도 증착하였다. 증착된 샘플들은 1영역 전기로를 이용 질소 분위기에서 700℃에서 2분 또는 900℃에서 6분 동안 열처리 하였다. 분석 방법으로는 실리사이드의 화학 조성을 측정하기 위해 Auger electron spectroscopy(AES)분석을 수행하였으며 형성된 실리사이드 상을 확인하기 위해 x-ray diffraction(XRD) 및 transmission electron diffraction(TED) 분석을 수행하였다.

한편 Co-Si 시스템의 heat capacity, excess free energy, excess enthalpy of formation, excess entropy 등 열역학 함수 모델링은 Castanet 등[10]의 기법을 참조하고 다른 연구진에 의한 실험 결과들[11]을 활용하여 수행하였으며 액체 실리콘과 고체 실리콘 간 에너지 차이를 묘사하기 위해서는 Niessen 등[12]의 모델을 활용하였다. 최종적으로는 고체상태의 두 구성 물질 즉, 실리콘과 금속이 갖는 에너지를 기준으로 한 액체혼합물의 에너지를 다음의 형태로 유도하였다:

$$G = G_f + (1-x_{si})G_m + x_{si}G_{si} \quad (1)$$

여기서  $G_f$ 는 excess energy of formation,  $x_{si}$ 는 실리콘 함유량,  $G_m$ 은 금속의 액체 상태 및 고체 상태에 따른 에너지 차이,  $G_{si}$ 는 액체 실리콘과 고체 실리콘 간 에너지 차이이다. 특히  $G_f$ 는 실리사이드가 형성되는 온도 범주에서는 온도에 거의 종속하지 않는 것으로 이전의 실험 데이터[11]에 의해 밝혀짐에 따라 본 연구진은 Castanet 등[10]과는 달리 온도에 무관한 함수 형태를 사용하였다. 모델링된 열역학 함수들의 정확성은 위 공식(1)을 사용하여 common tangent 방법으로 phase diagram을 계산한 후 이를 실험으로 얻어진 실제 diagram과 비교함으로써 검증하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 제3의 원소 첨가에 의한 실리사이드 안정성 향상

그림 1에는 제작된 샘플에 대한 AES 분석 결과를 제시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 700℃에서 2분 열처리한 경우 화학조성비는 대략 Co:Si = 1:1 정도이다. 상당량의 텅스텐이 샘플 표면에 존재하는 것으로 관측되었으나 실리사이드와 실리콘의 계면에도 상당량의 텅스텐이 존재하는 것으로 관찰됨으로써 텅스텐이 샘플 내부로 확산되었음을 확인할 수 있다. 한편 900℃에서 6분 동안 열처리한 경우에는 조성비가 Co:Si = 1:2 정도 되는 것으로 관찰되었고 텅스텐도 샘플 내부로 잘 확산되었음을 볼 수 있다. 이렇듯 관찰된 조성비는 XRD 및 TED 분석 결과 700℃에서 2분 열처리 한 경우의 실리사이드 상은 CoSi, 900℃에서 6분 동안 열처리한 경우의 실리사이드 상은 CoSi<sub>2</sub>인 것으로 조사된 것과도 일치한다. 이미 잘 알려진 바와 같이 CoSi는 700℃의 열처리를 하면 CoSi<sub>2</sub>로 상 변이를 한다. 이에 비추어 본 연구의 결과를 보면 CoSi<sub>2</sub>로 상 변이하기 위해서는 900℃의 열처리를 필요로 할 정도로 텅스텐에 의해 CoSi가 안정화 된 것을 알 수 있다.

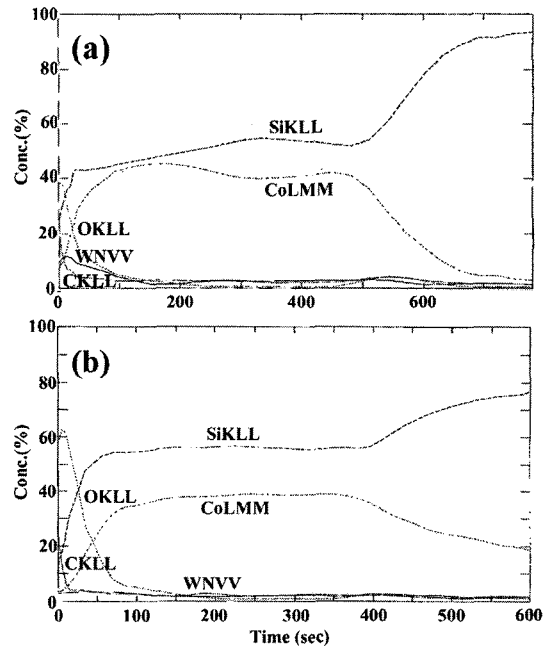


그림 1. 열처리 조건에 따른 Co-Si 시스템의 AES 분석 결과 (a) 700℃ (b) 900℃

### 3.2 kinetics 관점에서의 안정성 향상 고찰

Langer[13]는 과냉각 상태의 시스템에서는 일반적으로 상 형성 및 변이 과정에서 kinetic 불안정성이 발생하며 이는 metastable한 상의 형성을 초래한다고 주장하였다. 즉, 초기 열적 fluctuations는 구 형태의 구조 형성을 초래하게 되는데 이러한 구는 성장이 계속됨에 따라 작아지는 곡률반경 때문에 성장속도가 감소하게 된다. 특히, 구의 반경이 소위 marginal stability point에 도달할 만큼 성장하게 되면 구 형태의 시스템은 매우 불안하게 되어 새로운 구조로 변화하게 되며 그 결과 가장 빠른 시스템 에너지 감소속도를 제공하게 된다. 좋은 예로 구름을 구성하는 물방울이 눈송이로 변하는 현상을 말할 수 있겠다. 이러한 kinetically self-limited process에 의해 상변이가 제어되는 시스템은 다음의 조건을 만족시켜야한다: 1). 초기에 과냉각 상태에 놓여 있으며 초기 열적 fluctuations로는 평형상태에 도달할 수 없다. 2) 초기 반응 경로는 이러한 초기 열적 fluctuations에 의해 결정되며 반응 결과 형성된 상의 성장은 시스템 에너지 감소를 초래한다. 3) 새로운 구조 형성이 현재 성장하고 있는 상보다 더 빠른 시스템 에너지 감소속도를 제공하게 될 때를 marginal stability point라 한다.

본 연구진은 marginal-stability operating-point hypothesis를 참조하여 상변이 과정을 설명하는 모델을 제안한 바 있다[9]. 이 모델에 의하면 CoSi와 Si으로 구성된 시스템은 모두 Langer[13]가 제시한 self-limited kinetic 프로세스이기 위한 조건을 만족하며 따라서 CoSi<sub>2</sub>로의 상 변이는 시스템 에너지 감소 속도로 대변되는 kinetics에 의해 제어된다. 여기서 에너지 감소 속도는 CoSi와 Si의 반응에 의해 계면에서 새롭게 형성된 물질의 실질적 확산계수(D)와 이 새로운 물질과 고체 상태의 CoSi와 Si으로 구성된 시스템이 갖는 에너지 간의 차이(ΔG)의 곱으로 표현할 수 있다. 즉, 본 연구진의 모델에 따르면 glass 형성이 시스템 에너지를 감소시키는 경우 kinetics는 CoSi와 Si 계면에서의 glass 형성을 선호한다. 계면에서의 이동도(따라서 D)가 bulk에서의 이동도보다 일반적으로 크기 때문에 glass는 에너지 감소 속도를 최대화하기 위해 ΔG가 가장 큰 음수의 값이 되는 조성비를 가질 것으로 기대된다. 동시에 다결정 구조보다는 glass 구조에서 self-diffusion이 훨씬 빠르기 때문에 보다 큰 에너지 감소 속도를 제공하게 된다. 특히 실리사이드가 갖는 long range order(LRO)와 glass가 갖는 short range order(SRO)가 유사할 경우 매우 특별한 현상이 발생할 수 있다. 즉, 원자 배열 구조를 화학조성비로 대변할 수 있다고 가정할 때 LRO와 SRO의 유사성은 실리사이드 형성을 확산이 거의 필요 없는 glass의 결정화로 간주할

수 있으며 이는 매우 빠른 프로세스다. 따라서 kinetics는 가능한 이러한 프로세스를 선호할 것이다. 이 경우 ΔG가 가장 큰 음수의 값이 되는 조성비를 알면 결정화되는 실리사이드를 예측할 수 있는 것이다. 본 연구진은 이 조성비를 알 수 있는 방법으로 hypothetical eutectic을 형성하는 방안을 제시한 바 있다[9]. 반면에 glass 형성이 시스템 에너지를 감소시키지 못하는 경우에는 glass 형성 자체가 에너지학적으로 불가능하게 되며 이러한 경우에는 확산 계수가 glass보다 훨씬 작은 다결정 구조의 물질이 계면에 형성되며 그 결과 에너지 감소 속도가 매우 작아져 상 변이를 위해서는 glass가 형성되는 경우보다 훨씬 많은 에너지를 요구하게 된다.

앞에서 언급한 바와 같이 제 3의 원소 첨가는 실리사이드의 H<sub>f</sub>를 증가시키는 것으로 보고된다. H<sub>f</sub>의 증가가 실리사이드 형성 kinetics에 어떠한 영향을 미치는 지를 조사하기 위하여 Co<sub>2</sub>Si의 H<sub>f</sub>를 임의로 변경하며 Co-Si 시스템의 phase diagram을 다시 계산하였다. 이 때 Co<sub>2</sub>Si 다음에 형성되는 실리사이드를 예측하려는 수단으로 hypothetical eutectic을 형성하기 위해 Co<sub>2</sub>Si와 실리콘 사이에 존재하는 모든 실리사이드를 제외시켰다. 그림 2는 이러한 계산의 결과를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 hypothetical eutectic은 실리사이드의 조성비와 H<sub>f</sub> 모두에 영향을 받으나 H<sub>f</sub>에 특히 예민하게 반응한다. H<sub>f</sub>이 증가함에 따라 eutectic의 조성비(X<sub>e</sub>)는 ~0.53에서 ~0.59로 변화하며 eutectic 온도(T<sub>e</sub>)는 ~500°C에서 ~860°C로 증가하는 것으로 계산되었다. 즉, X<sub>e</sub>는 다음에 형성되는 CoSi의 조성비인 0.5에서 점차 멀어지며 T<sub>e</sub>도 CoSi가 형성되는 온도보다 훨씬 높아짐으로써 CoSi 형성 조건이 악화됨을 알 수 있다. 특히 T<sub>e</sub>가 CoSi 형성 온도보다 높다는 것은 매우 중요한 것으로 이는 ΔG가 CoSi 형성 온도 영역에서 양수가 되며 따라서 glass 형성은 시스템 에너지를 감소시키지 못하여 에너지학적으로 형성 자체가 불가능하게 됨을 의미한다.

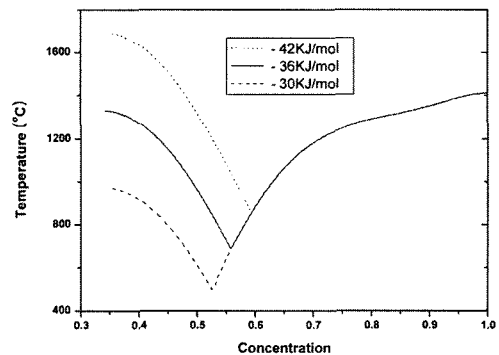


그림 2. Co<sub>2</sub>Si의 H<sub>f</sub>에 따른 hypothetical eutectics

이러한 현상을 보다 명확하게 알아보기 위해 위 공식 (1)을 응용하여 고체상태의 CoSi와 실리콘이 갖는 에너지를 기준으로 한 Co-Si 시스템의 액체혼합물이 갖는 에너지( $\Delta G'$ )를 CoSi의  $H_f$  값을 임의로 변경하며 700°C에서 계산하여 그 결과를 그림 3에 제시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 CoSi의 실제  $H_f$  값에 가까운 -40KJ/mol을 사용한 경우  $\Delta G'$ 는  $x_{Si} = 0.5 \sim 0.7$  정도의 영역에서 음수의 값을 갖으며 따라서 CoSi와 Si의 초기반응은 glass 형성을 초래할 것으로 예측된다. 특히  $\Delta G'$ 가 가장 최대의 음수 값을 갖는  $x_{Si}$ 는 0.6 정도로 CoSi<sub>2</sub> 조성비에 근접함을 볼 수 있다. 이러한 경우는 이미 알려진 바와 같이 700°C에서 매우 쉽게 CoSi<sub>2</sub>로 상변이가 일어날 것으로 예측할 수 있다. 반면, 텅스텐 첨가 효과를 반영하기 위해 CoSi의  $H_f$  값을 임의로 -50KJ/mol로 증가하는 경우  $x_{Si}$  값에 무관하게  $\Delta G'$ 는 양의 값을 갖으며 이러한 경우엔 glass의 형성이 에너지학적으로 불가능하게 되어 상변이가 어렵게 됨을 알 수 있으며 이는 위에 제시한 실험 결과와 일치한다.

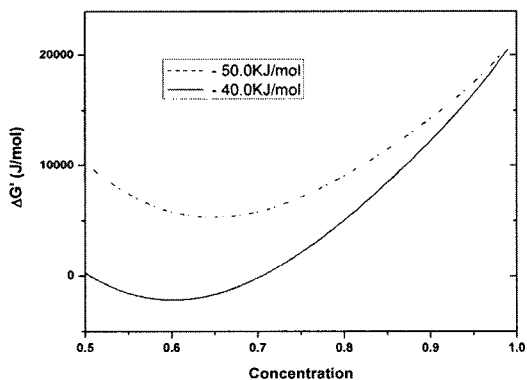


그림 3. CoSi의  $H_f$ 에 따라 700°C에서 계산한  $\Delta G'$

#### 4. 결론

본 연구에서는 실리사이드 형성에 필요한 금속과 실리콘 외의 제 3의 화학 원소를 첨가하는 행위가 실리사이드 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 Co-Si 시스템에 텅스텐을 첨가하는 경우 CoSi<sub>2</sub>는 형성온도인 700°C보다 훨씬 높은 900°C에서 형성되는 것으로 관찰되었다. 제 3의 원소 첨가는 CoSi의 heat of formation을 증가시키는 것으로 밝혀졌으며 이는 다른 연구진에 의한 Ni-Si에 대한 연구 결과와도 일치한다. Heat of formation의 증가에 따른 NiSi의 안정성 향상을 단순히 에너지학적으로 분석한 타 연구진의 보고와 달리 본 논문에서는 실리사이드

형성 및 상 변이 과정이 kinetics에 의해 제어된다는 점에 주안점을 두어 heat of formation 증가는 에너지 감소 속도의 최대화 요구에 따라 kinetics가 선호하는 glass 형성 및 성장을 억제한다는 것을 밝혔다. 즉, heat of formation 증가는 glass 형성이 오히려 시스템 에너지 증가를 초래하도록 시스템 에너지를 변화시킴으로써 에너지학적으로 glass 형성 자체를 불가능하게 만든다고 주장하였다. 이러한 경우 계면에 형성되는 다결정 구조의 물질은 glass보다 훨씬 느린 self-diffusion에 의해 성장을 위해서는 보다 높은 에너지를 요구하게 되며 궁극적으로 실리사이드의 열적 안정성이 향상된다고 제안하였다.

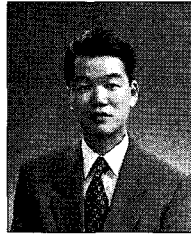
#### 참고문헌

- [1] A. Alberti, et al., "Nucleation and growth of NiSi from Ni<sub>2</sub>Si transrotational domains", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 5, p.p. 053507-053509, Jan. 2007
- [2] M. A. Gribelyuk, Jr., et al., "Interfacial microstructure of NiSix/HfO<sub>2</sub>/SiOx/Si gate stacks", *Thin Sol. Films*, vol. 515, no. 13, p.p. 5308-5313, May 2007
- [3] K. Houmada, et al., "First stages of the formation of Ni silicide by atom probe tomography", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 13, p.p. 18195-18197, Oct. 2006
- [4] F. Nemouchi, et al., "Differential scanning calorimetry analysis of the linear parabolic growth of nanometric Ni silicide thin films on a Si substrate", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 4, p.p. 041903-041905, Jan. 2005
- [5] W. Huang, et al., "The improvement of thermal stability of nickel silicide by adding a thin Zr interlayer", *Microelect. Engr.*, vol. 83, no. 2, p.p. 345-350, Feb. 2006
- [6] W. Huang, et al., "Effect of a thin W, Pt, Mo, and Zr interlayer on the thermal stability and electrical characteristics of NiSi", *Microelect. Engr.*, vol. 84, no. 4, p.p. 678-683, Apr. 2007
- [7] R. N. Wang, et al., "Explanation of the enhancement of NiSi thermal stability according to TFD equations and Miedema's model", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. 222, no. 3-4, p.p. 462-468, Aug. 2004
- [8] R. W. Bene, "A kinetic model for solid-state silicide nucleation", *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 5, p.p. 1826-1833, Mar. 1987
- [9] H. G. Nam, "Revisit to silicide formation process to study thermal stability enhancement of NiSi", submitted for publication in *Thin Sol. Films*

- [10] R.Castanet, et al., "Thermodynamic investigation of (a transition metal + germanium or silicon) II. (Palladium + silicon) alloys", J. Chem. Thermodynamics, vol. 15, no. 8, p.p. 773-777, Aug. 1983
- [11] A. Pasturel, et al., "An estimation of the thermodynamic data of liquid transition metal based alloys", Scripta Metallurgica, vol. 17, no. 7, p.p. 841-846, Jul. 1983
- [12] A. K. Niessen, et al., "The enthalpy effect on forming diluted solid solutions of two 4d and 5d transition metals", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., vol. 87, no. 9, p.p. 717-725, Sep. 1983
- [13] J. S. Langer, "Instabilities and pattern formation in crystal growth", Rev. Mod. Phys., vol. 52, no. 1, p.p. 1-28, Jan. 1980

남 행 진(Hyoung-Gin Nam)

[정회원]



- 1984년 8월 : University of Texas at Austin 전자공학과 (공학사)
- 1986년 8월 : University of Texas at Austin 전자공학과 (공학석사)
- 1991년 12월 : University of Texas at Austin 전자공학과(공학박사)
- 1992년 5월 ~ 1995년 2월 : 한국전자통신연구소 선임 연구원
- 1995년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 전자공학부 부교수

<관심분야>

반도체 공정, 반도체 소자 설계, ASIC 설계 .....