

실리사이드 형성 과정에 대한 재 조명

남 형 진[†]

[†]선문대학교 전자공학부

Reinvestigation on the silicide formation process

Hyoung Gin Nam[†]

[†]Division of Electronic Engineering, Sun Moon University

ABSTRACT

Silicide formation process and the formation sequence were investigated in this study. It was postulated that the formation of the second silicide phase involves glass formation between the first silicide phase and Si given that a thin metal film is deposited on a Si substrate. The concentration of glass was assumed to be located where the free energy of the liquid alloy with respect to the first nucleated compound and solid Si ($\Delta G'$) is most negative. It was also mentioned that the glass concentration is close to the composition of the second phase in order to achieve the maximum energy degradation. It was shown that the minimum $\Delta G'$ concentration can be estimated by interpolating the portion of the liquidus where the liquid alloy is in equilibrium with the two solid constituents, namely the first compound phase and Si, thereby forming a hypothetical eutectic.

Key Words : silicide formation, kinetics, thermodynamics, NiSi, CoSi₂

1. 서 론

전이금속 실리사이드는 고집적회로 및 초고집적회로 공정에 널리 사용되어 왔다. 특히 TiSi₂, CoSi₂ 등은 집중적으로 연구가 되었으며 interconnects, 접합 및 전극으로서 유용성을 과시해 왔다. 그 결과 실리사이드 관련 연구에 대한 관심도 감소하는 추세였다. 하지만 반도체 소자의 크기가 계속 감소함에 따라 이들 실리사이드의 문제점이 새롭게 대두되기 시작하였다. 예를 들어 선폭의 감소에 따라 TiSi₂의 비저항은 크게 증가하는 것으로 알려졌으며 CoSi₂의 경우 실리사이드 형성 과정 시 실리콘 소모량이 많아 얇은 접합을 형성하는 것이 매우 어려운 것으로 알려지고 있다. 따라서 NiSi 등과 같이 이들을 대체할 수 있는 새로운 실리사이드의 필요성이 대두되면서 실리사이드에 대한 관심이 최근 들어 다시 상승하고 있다. 하지만 NiSi도 열적 안정성이 취약하다는 문제를 안고 있어 이를 보완하기 위

한 연구가 활발히 진행되고 있으며 주로 제3의 원소를 첨가하는 방법이 주를 이룬다[1-4]. 그렇지만 제3의 원소 첨가가 어떠한 이유로 안정성을 향상시키는지에 대해서는 실리사이드 형성이 kinetics에 의해 제어됨에도 불구하고 에너지학적으로만 고려되는 등 합리적인 설명이 이루어지지 못한 상태이다.

본 연구에서는 위에서 언급한 안정성 향상 메커니즘을 보다 명확하게 규명하기 위한 일환으로 최초 실리사이드 형성과정에 대한 기존의 kinetic 모델[5]에 대하여 재 조명하고 이와 유사한 이론적 고찰을 통하여 최초 실리사이드 형성 이후의 상전이 과정 및 실리사이드 형성 순서를 예측할 수 있는 새로운 방법을 모델링하고자 하였다.

본 논문에서는 2절에서 최초의 실리사이드 형성과정에 대한 kinetic 모델에 대하여 소개한 다음 이와 유사한 이론적 고찰을 통하여 최종 실리사이드 형성까지의 상변이 과정을 설명하는 모델을 제안하였다. 3절에서는 열역학 함수들의 모델링 과정을 소개한 다음 Co-Si 시스템에 대한 모델링 및 이들을 사용한 상태도 계산 결과를 제시한다. 또한 이러한 계산 결과들을 이론적

[†]E-mail : hgnam@sunmoon.ac.kr

고찰로 얻어진 모델과 연계함으로써 실리사이드 형성 순서를 예측하는 새로운 모델을 제시하였다.

2. 실리사이드 형성 과정

2.1. 최초의 실리사이드 형성 과정 및 예측

Bene에 의한 kinetic 모델[5]에 의하면, 실리사이드 형성은 kinetics에 의해 제어되며 금속과 실리콘 간 반응 결과 처음 형성되는 실리사이드의 상은 시스템에너지의 감소 속도에 의해 선택된다. 화학반응에 따른 에너지 감소 속도는 금속과 실리콘의 반응에 의해 계면에서 새롭게 형성된 물질의 실질적 확산계수(D)와 새로운 물질 형성에 따른 에너지 감소(ΔG)의 곱으로 표현할 수 있다. 계면 영역에 새롭게 형성되어 성장하는 물질의 구조에 대해서는 여러 형태의 계면구조에 대한 고찰[6-8] 결과 비정질 물질(glass)일 가능성이 가장 높은 것으로 나타났으며 따라서 Bene는 비정질 물질의 형성 및 성장을 가정하였다[5]. Ti-Si 시스템에 대한 이전의 연구[9]에서도 실리사이드 형성은 반복적인 비정질 물질의 형성 및 이 것의 결정화에 의한 것으로 관찰된 바 있다.

비정질 물질의 화학적 구조 또는 규격격자의 단범위 규칙도(short range order: SRO)를 명확하게 규명하기란 현실적으로 매우 힘들지만 대략적으로는 화학조성비로 묘사할 수 있다. 원자들이 선호되는 형태의 질서를 갖고 배열된 경우 excess enthalpy of formation 또한 그러한 조성비에서 가장 작아지게 되며, 일반적으로 ΔG 또한 이 조성비에서 가장 작은 값(크기가 가장 큰 음수 값)을 갖는다. 더욱이 비정질 물질의 조성비와 실리사이드의 조성비가 유사한 경우 확산 과정이 거의 필요 없이 매우 빠른 속도로 결정화가 진행될 가능성이 존재한다. 실제로 이전의 연구에서[10] 두 물질의 조성비가 유사한 것으로 관찰된 바 있다. 이러한 경우 D 또한 최대화 되어 비정질 물질과 유사한 실리사이드 형성은 최대의 에너지 감소 속도를 제공하게 되는 것이다.

따라서 어떠한 실리사이드가 처음으로 성장할지 예측하기 위해서는 ΔG 가 최소가 되는 조성비를 찾을 수 있는 방법을 필요로 한다. Walser와 Bene[11]는 상태에서 가장 낮은 공정에 근접한 congruent 실리사이드가 금속 증착 후 처음으로 형성되는 실리사이드라고 제안한 바 있으나 본 연구진은 상태도의 양 끝에서 중앙 영역으로 액상선을 보간하는 것이 DG가 최소가 되는 조성비를 찾는 보다 효율적인 방법임을 증명하였다[12].

2.2. 실리사이드의 상 변이 과정 및 예측

일반적으로 초고집적회로 공정에서 사용되는 실리사이드 제작 방법은 두 단계로 이루어진다. 첫 단계에서는 첫 실리사이드가 형성된 다음 잔존하는 금속이 제거된다. 다음 단계에서는 첫 실리사이드가 최종 실리사이드로 상 변이를 하게 된다. 하지만 이러한 과정을 묘사한 모델은 아직까지 존재하지 않는다. 본 연구진은 Bene[5]가 첫 실리사이드 형성 과정 묘사를 위해 참조한 안정성 변환점(marginal-stability operating-point) 가설[13]을 참조해 상 변이 과정을 고찰하고자 하였다.

우선 고려되어야 하는 점은 최초의 실리사이드가 이미 형성된 시스템이 Langer[13]의 가설을 만족시키는지 여부이다. 증착 초기에 과냉각 상태에 놓이게 되는 시스템(금속과 실리콘 기판으로 구성)과는 달리 첫 실리사이드와 실리콘으로 구성된 시스템은 상온에서 과냉각 상태에 있지는 않을 것으로 판단된다. 하지만 상 변이가 발생하는 온도 영역에서는 최초의 실리사이드와 실리콘으로 구성된 시스템은 평형상태를 유지하지 못하고 불안정하게 되어 이들 간 반응이 일어나기 시작하며 이러한 초기 반응은 두 물질의 계면 부근에 국한되어 일어나게 된다. 이러한 관점에서 볼 때 첫 실리사이드와 기판으로 구성된 시스템 또한 Langer의 ‘시스템이 과냉각 상태에 있어야 하고 초기 반응은 계면 영역에 국한되어야 한다’는 조건을 만족시킨다. 이러한 초기 반응은 에너지 감소 속도를 최대화하는 새로운 물질의 형성을 초래하게 된다. 계면에서의 이동도, 따라서 D가 벌크에서의 이동도보다 일반적으로 크기 때문에 계면에서 새롭게 형성되는 물질은 에너지 감소 속도를 최대화 하기 위해 가장 큰 음수의 에너지를 갖는 조성비를 가질 것으로 기대된다.

앞에서 언급한 새롭게 형성된 물질이 성장하기 위해서는 두 번째 조건 즉 ‘새로운 물질의 성장이 전체 시스템의 에너지 감소를 초래하여야 한다’는 조건을 아울러 만족시켜야 한다. 본 조건이 만족되는 경우 계면 영역에 형성된 이 새로운 물질은 안정성 변환점에 도달할 때까지 성장하다가 또 다른 물질의 형성을 초래하게 된다. 최초의 실리사이드와 기판으로 구성된 시스템이 본 조건을 만족하는지 여부를 판단하기 위해 여러 가지 계면 형태에 따른 에너지를 조사한 연구[5-7] 결과를 참조하면 새롭게 형성된 물질에 대한 두 가지 가능한 구조가 대두된다. 하나는 다결정 구조로 최초의 실리사이드와는 정합계면을 형성하고 실리콘과는 비정합계면을 형성하게 된다. 이 경우 실리사이드 상 변이 순서 상 다음 번 실리사이드의 형성은 당연히 시스템의 에너지를 감소시킬 것이다. 다른 가능성은 비정질

구조로 두 개의 crystalline/glass 형태의 계면을 형성하게 된다. 문제는 비정질 물질 형성이 시스템 에너지를 감소시키는지 여부이다. 에너지가 감소하는 경우 다결정 구조보다 빠른 자기확산을 통해 보다 큰 에너지 감소 속도를 제공하기 때문에 비정질 물질 형성이 실리사이드 형성보다는 선호될 것으로 기대된다. 에너지 감소 여부는 다음 열역학 고찰에서 볼 수 있듯이 실리사이드 형성 시스템에서는 일반적으로 만족됨을 알 수 있다.

3. Co-Si 시스템에 대한 열역학적 고찰

3.1. 열역학 함수 모델링

Castanet 등은[14] heat capacity(C_p)를 다음과 같이 모델링하였다:

$$C_p = x_{Si}(1-x_{Si})(-c_x - 2d_x T - 6e_x T^2 - 2f_x / T^2) \quad (1)$$

여기서 c_x , d_x , e_x , and f_x 는 실리콘 함량에 대한 polynomial 함수이다. 이를 사용해 excess free energy(G_E), excess enthalpy of formation(H_E), excess entropy(S_E)는 쉽게 모델링할 수 있으며 Gibb's free energy of mixing 은 다음과 같다:

$$G_f = G_E - TS_{ideal} = H_E - T(S_E + S_{ideal}) = H_E - TS_f \quad (2)$$

여기서 S_{ideal} 은 ideal 엔트로피이다.

한편 시스템을 구성하는 금속과 실리콘에 대해 각각의 액체와 고체 간 에너지 차이는 Niessen 등이[15] 이미 유도한 바 있다. 위 모델들을 종합하여 최종적으로 고체상태의 두 구성 물질이 갖는 에너지를 기준으로 한 액체혼합물의 에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$\Delta G = G_f + (1-x_{Si}) \Delta G_f + x_{Si} \Delta G_{Si} \quad (3)$$

실리사이드 시스템의 액상선은 위 공식(3)을 사용하여 계산할 수 있다.

본 연구진은 위의 공식과 이전에 이루어진 열역학 연구[16-20]의 실험데이터를 활용하여 Co-Si 시스템 열역학 함수들을 모델링하였다. 이 과정에서 G_f 는 실리사이드가 형성되는 온도 범주에서는 온도에 거의 종속하지 않는 것으로 실험데이터에 의해 밝혀짐에 따라 위 공식(2) 대신 아래 공식(4)와 같이 유도하였다:

$$G_f = x_{Si}(1-x_{Si})G \quad (4)$$

여기서 $G = (-174305.4 + 127193.5x_{Si} - 729378.4x_{Si}^2 +$

$$1406991.6x_{Si}^3 - 782264x_{Si}^4).$$

Fig. 1에는 유도한 함수들을 사용하여 계산한 Co-Si 상태도를 제시하였다. 단, 고용체의 에너지에 대한 정보가 없어 계산된 상태도는 실제의 것과 상이하지만 실제 상태도를 참조하여 용해도를 수정할 경우 계산된 상태도는 실제의 것과 거의 일치하였다.

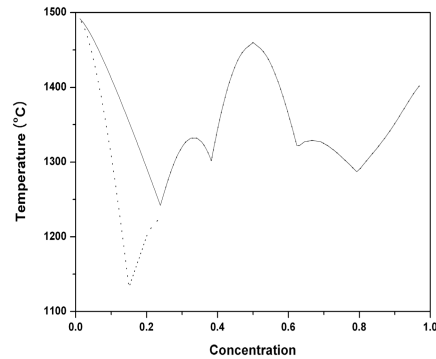


Fig. 1. Calculated phase diagram of Co-Si (the dotted line is as-calculated and the solid line corrected for solubility).

3.2. Co-Si 시스템의 상 변이 예측

상 변이 순서 예측을 위해서는 우선 비정질 물질 형성이 시스템 에너지를 감소시키는지 여부를 알아야 한다. Fig. 2에는 정확한 상태도 계산으로 모델링의 정확성이 입증된 열역학 함수를 사용하여 고체상태의 Co_2Si 와 실리콘이 갖는 에너지를 기준으로 한 비정질 물질(또는 액체혼합물)의 에너지($\Delta G'$)를 제시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도 영역에서는 넓은 조성비 범위에서 $\Delta G'$ 가 음수 값을 갖는다. 특히 $\Delta G'$ 가 최소가 되는 조성비는 실리콘 함량 기준으로 $400^\circ C$ 에서 ~ 0.5 로 부터 $1000^\circ C$ 에는 ~ 0.53 로 이동한다. 열역학 함수를 모델링함에 있어 설정된 가정들을 고려할 때 이러한 조성비는 두 번째로 형성되는 실리사이드

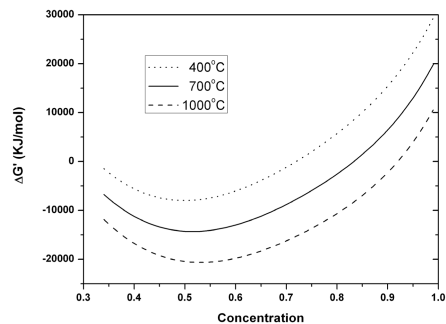


Fig. 2. Free energy of the liquid alloy with respect to that of solid Co_2Si and solid Si.

즉 CoSi 의 형성 온도 범주에서 본 실리사이드 조성비에 매우 근접한 것임을 알 수 있다. 따라서 비정질 물질의 형성 및 성장을 가정한 본 연구진의 실리사이드 상 변이 과정에 대한 모델은 타당성이 있다고 판단된다.

위의 모델을 근거로 실리사이드 형성 순서를 예측하기 위해서는 형성 순서 상 바로 이전의 실리사이드와 실리콘이 갖는 에너지를 기준으로 한 비정질 물질(또는 액체혼합물)의 에너지가 최소가 되는 조성비를 찾아야 한다. 예를 들어 Co_2Si 다음에 형성되는 실리사이드를 예측하기 위해 Fig. 3에 제시된 바와 같이 Co_2Si 와 Si 사이에 존재하는 모든 실리사이드를 제외하고 상태도를 다시 계산함으로써 가상의 공정을 찾아보았다. Fig. 2와 Fig. 3를 비교하면 알 수 있듯이 가상의 공정은 $\Delta G'$ 가 최소가 되는 조성비를 알려주고 있다.

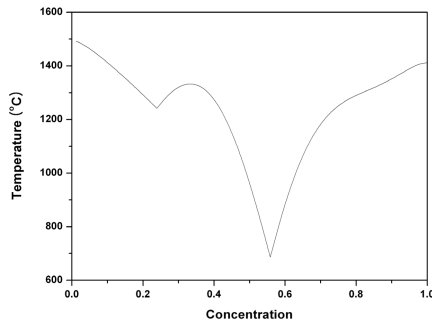


Fig. 3. The calculated phase diagram of Co-Si system with intermediate compounds removed except for Co_2Si .

이러한 고찰을 종합할 때 중요한 몇 가지를 알 수 있게 된다. 즉, 최초 실리사이드 예측 경우와 마찬가지로 실제의 상태에서 형성 순서 상 바로 이전의 실리사이드와 실리콘 사이에 액상선을 보간하여 가상의 공정을 형성함으로써 다음 실리사이드를 예측할 수 있다는 것이다. 다른 하나는 Fig. 2에 제시한 $\Delta G'$ 함수는 Co_2Si 의 heat of formation에 종속한다는 것이다. 다시 말하자면 제3의 원소를 첨가하는 등의 방법으로 Co_2Si 의 heat of formation 값을 변경할 수 있다면 계면에서의 비정질 물질 형성 자체가 에너지학 관점에서 불가능하게 될 수 있고 이러한 경우 상 변이는 크게 억제될 수 있다.

Ni-Si 시스템의 경우에서도 Ni_2Si 가 처음 형성되어 NiSi 를 거쳐 NiSi_2 로 천이하게 되는데 제3의 원소를 첨가하여 NiSi 의 heat of formation 값이 증가하고 이에 따라 NiSi 의 열적 안정성이 향상되는 현상이 실제로 관찰되었는데[21] 본 논문에서 제안한 실리사이드 상 변이 과정에 대한 모델은 이러한 현상을 잘 설명하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘 기판 상에 금속을 증착한 경우 첫 실리사이드가 형성된 이후 어떠한 과정을 거쳐 최종 실리사이드로 천이하는지에 대해 이론적으로 고찰하였다. 아울러 Co-Si 시스템에 대한 열역학 함수 모델링을 통하여 이론적 고찰 과정에서 설정된 가정이 만족됨을 제시하였다. 즉, 본 연구진은 상 변이 과정을 설명하기 위해 비정질 층이 첫 실리사이드와 실리콘 기판 사이에 형성되어 성장된다고 가정하였으며 열역학적으로 그 가능성을 입증하였다. 비정질 물질의 조성비는 비정질 물질이 결정화 되어 형성되는 실리사이드 조성비와 유사하여 결정화 과정은 확산과정이 거의 필요 없이 매우 빠르게 진행되며 이는 최대의 에너지 감소 속도를 제공하기 위해 선택된 과정들인 것으로 제안하였다. 따라서 상 변이 순서 상 다음에 형성되는 실리사이드는 바로 이전에 형성된 실리사이드와 실리콘이 갖는 에너지를 기준으로 한 비정질 층의 에너지가 최소가 되는 조성비와 유사한 조성비를 갖는 상이며 이런 조성비는 액상선 보간 방식을 사용하여 바로 이전에 형성된 실리사이드와 실리콘 사이에 가상의 공정을 형성함으로써 예측할 수 있음을 보였다. 또한 제3의 원소를 첨가하는 등의 방식으로 비정질 층의 형성 및 성장을 억제함으로써 실리사이드 상 변이를 임의로 변경할 수도 있다고 제안하였다. 이러한 제안은 제3 원소의 첨가에 의한 NiSi 열적 안정성 향상 현상을 잘 설명한다.

참고문헌

1. A. Alberti, C. Spinella, A. La Magna, and E. Rimini, Appl. Phys. Lett. 90, 053507 (2007).
2. M. A. Gribelyuk, C. Cabral, and E. P. Gusev, V. Narayanan, Thin Solid Films 515, 5308 (2007).
3. K. Hoummada, E. Cadel, D. Mangelinck, C. Perrin-Pellegrino, D. Blavette, and B. Deconihout, Appl. Phys. Lett. 89, 181905 (2006).
4. F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas, and Ulf Smith, Appl. Phys. Lett. 86, 041903 (2005).
5. R. W. Bene, J. Appl. Phys. 61, 1826 (1987).
6. M. C. Inman and H. R. Tipler, Metall. Rev. 8, 105 (1963).
7. F. Spaepen, Acta Metall. 23, 729 (1975).
8. W. A. Miller and G. A. Chadwick, Acta Metall. 15, 609 (1967).
9. H. G. Nam, I. Chung, and R. W. Bene, Thin Solid Films 227, 153 (1992).

10. H. G. Nam and N. Cho, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 402, 15 (1996).
 11. R. M. Walser and R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.* 28, 624 (1976).
 12. H. G. Nam and N. Cho, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 441, 585 (1997).
 13. J. S. Langer, *Rev. Mod. Phys.* 52, 1 (1980).
 14. R. Castanet, R. Chastel, and C. Bergman, *J. Chem. Thermodynamics* 15, 773 (1983).
 15. A. K. Niessen and A. R. Miedema, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87, 717 (1983).
 16. G. I. Kalishevich, P. V. Gel'd, and R. P. Krentsis, *High Temp.* 2, 11 (1964).
 17. G. I. Kalishevich, P. V. Gel'd, and Y. V. Putintsev, *High Temp.* 6, 959 (1968).
 18. K. Schwerdtfeger and H. J. Engell, *Arch. Eisenhuettenw.* 35, 533 (1964).
 19. A. Pasturel, P. Hicter, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann, *Scripta Metallurgica* 17, 841 (1983).
 20. M. S. Petrushevskiy and P. V. Gel'd, *Russian Metallurgy* 4, 50 (1973).
 21. R. N. Wang, Y. He, and J. Y. Feng, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 222, 462 (2004).
-
- 접수일: 2008년 2월 12일, 1차 심사일: 2008년 2월 25일
2차 심사일: 2008년 3월 27일, 게재확정일: 2008년 5월 30일