

<연구논문>

Mo/Si 다층박막에서의 고상확산에 의한 실리사이드 생성에 관한 연구

지응준 ·곽준섭 ·심재엽 ·백흥구

연세대학교 공과대학 금속공학과
(1993년 11월 11일 접수)

Silicide Formation by Solid State Diffusion in Mo/Si Multilayer Thin Films

E. J. Chi, J. S. Kwak, J. Y. Shim and H. K. Baik

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

(Received November 11, 1993)

요 약 - RF magnetron sputtering법으로 제조된 Mo/Si 다층박막의 고상반응을 DSC와 XRD를 이용하여 규명하고, 이를 유효구동력 및 유효생성열 개념을 적용하여 고찰하였다. Constant scanning rate DSC 분석에서는 h -MoSi₂와 t -MoSi₂의 생성에 따른 2개의 발열 peak이 관찰되었다. h -MoSi₂와 t -MoSi₂의 생성을 위한 활성화에너지는 각각 1.5 eV와 7.8 eV이었으며, 이들의 생성은 핵생성이 유효 단계임을 규명하였다. Mo/Si계에서는 비정질상이 생성되지 않았으며 이는 유효구동력에 의한 예측과 일치한다. 최초 결정상인 h -MoSi₂는 t -MoSi₂보다 작은 계면에너지를 갖는 것으로 사료되며, 온도가 증가함에 따라 h -MoSi₂는 보다 안정한 t -MoSi₂로 변태하였다.

Abstract - The solid state reaction of Mo/Si multilayer thin films produced by RF magnetron sputtering technique was examined using differential scanning calorimetry (DSC) and x-ray diffraction, and explained in view of two concepts, effective driving force and effective heat of formation. In constant scanning rate DSC, there were two exothermic peaks which corresponded to the formation of h -MoSi₂ and t -MoSi₂, respectively. The activation energy for the formation of h -MoSi₂ was 1.5 eV, and that of t -MoSi₂ was 7.8 eV. Nucleation was the rate controlling mechanism for each of the silicide formation. Amorphous phase was not formed, which was consistent with the prediction by the concept of effective driving force. h -MoSi₂, the first crystalline phase, was considered to have lower interfacial free energy than t -MoSi₂, and by increasing temperature it was transformed into more stable t -MoSi₂.

1. 서 론

게이트 전극과 내부 배선재료로 사용되어 왔던 다결정 실리콘이 높은 비저항 값과 고온 안정성에서의 문제점으로 인하여 그 한계를 드러내고 있으며, 이에 대한 대체물질로서 고용점금속(refractory metal)들의 실리사이드(silicide)가 주목을 받게 되었다[1]. 이러한 실리사이드는 금속의 증착과 열처리의 과정을 통하여

제조되는데, 증착 또는 열처리시에 많은 계에서 고상확산을 통하여 비정질상 및 결정질상이 순차적으로 생성된다[2-4]. 비정질상은 많은 박막 확산쌍에서 증착 당시부터 생성되는 최초상이며 열처리시에도 계속 성장하여 결정상의 전조로서의 역할을 한다. 비정질상이 임계 두께에 달하면 결정상이 생성되기 시작하는데[5], 박막의 경우 평형 상태에도 존재하는 모든 결정상들이 동시에 생성되거나 단번에 가장 안정된

결정상이 생성되지는 않으며, 여러 조건에 따라 특정한 경로를 거쳐 최종상에 이르게 된다[6]. 따라서 초기의 비정질상 및 결정상의 생성과 성장에 관한 연구는 반도체 소자 제조에 있어서의 재현성과 안정성 뿐만 아니라 전기적 특성을 제어하는 데에도 필수적인 요소이다.

고상반응에 의한 비정질상은 한 원소의 빠른 확산에 의해 발생한다. 즉, 확산 원자가 기지내로 침입하면 기지내에 응력을 유발시키고, 기지내의 확산 원자가 임계 농도 이상으로 증가하면 기지의 기본 격자와 결합이 파괴되면서 비정질층이 형성된다[7]. 열역학적으로 더 안정한 결정상이 생성되지 못하는 것도 이러한 빠른 확산에 의해서 규칙적인 격자의 배열이 방해받기 때문이다. 따라서 고상확산에 의한 비정질상 생성의 기본적인 연구로서 열역학적 구동력의 조사와 더불어 속도론적인 고찰이 필수적이라고 하겠다.

따라서 본 연구에서는 Mo/Si계의 열처리시에 나타나는 고상반응을 고찰하고자 하였다. 본 연구에서 채택한 Mo/Si 다층박막은 기술적인 측면에서 볼 때 두 분야에서 중요하게 응용된다. 첫째로 Mo/Si 다층박막은 그 자체로 X-ray monochromator로 이용된다[8]. 일반적으로 사용되는 monochromator는 원자번호가 높은 금속을 Si 또는 C와 함께 다층박막으로 구성한 것이다[9]. 이 중 Mo/Si계는 특히 반사도(reflectance)가 높아서 파장 13~30 nm의 soft X-ray 영역에 가장 효율적인 monochromator이다[10]. 이러한 광학적 특성은 박막 계면에서의 상호확산이나 화합물의 형성에 의해서 뿐만 아니라 적층 주기의 팽창이나 수축에 의해서도 민감하게 변화하기 때문에 계면의 열적 화학적 안정성이 크게 요구된다.

둘째로, Mo/Si 다층박막을 열처리하여 얻어지는 tetragonal MoSi₂는 용점이 높고(2047°C)[11] 비저항이 낮아(20~25 μΩcm) Ti, Ni 등의 실리콘이드와 마찬가지로 반도체 소자의 내부 배선재료로 이용된다. 계면반응 초기의 상태가 이후에 생성되는 실리콘이드의 특성에 영향을 줄 수 있기 때문에, 반도체 소자를 성공적으로 제조하기 위해서는 최종상을 얻기까지의 단계적 반응과 그 생성기구를 이해할 필요가 있다.

본 연구에서는 DSC(Differential Scanning Calorimetry)와 XRD를 이용하여 Mo/Si 다층박막의 고상반응을 고찰하였다. DSC 분석이 다른 분석들과 비교하여 갖는 장점은 크게 두 가지이다. 첫째로 DSC

분석은 기존의 방법들보다 조성적 변화 및 구조적 변화에 훨씬 민감하다. 둘째로는 넓은 온도 범위에 걸쳐서 나타나는 다양한 변화들에 대한 열역학적 그리고 속도론적 정보를 단 한 번의 실험을 통해 얻을 수 있다는 것이다. Constant scanning rate DSC 분석을 통해 각 반응이 일어나는 정확한 온도를 확인하고 활성화에너지를 구하였으며, isothermal DSC 분석으로 각 상이 생성되는 기구를 규명하였다.

박막의 계면반응에서는 비정질상의 생성과 결정상의 전이과정이 중요하게 다루어진다. 이들을 설명하기 위한 여러가지 이론적인 모델들이 제시되어 있는데, 본 연구에서는 그 중 광준섭 등[12]이 제안한 유효 구동력 개념과 Pretorius[13]의 유효생성열 개념을 이용하여 Mo/Si계의 실험 결과를 고찰하였다. 유효 구동력은 비정질상이 생성되기 위한 열역학적 구동력과 속도론적 요소를 함께 고려한 개념이며, 유효생성열은 생성열을 조성의 함수로 나타낸 것으로서 박막의 계면반응에서의 초기 결정상 및 상전이를 예측하는 유용한 방법으로 알려져 있다.

2. 실험방법

Mo/Si 다층박막은 RF magnetron sputtering 장치를 사용하여 증착하였다. 본 실험에 사용된 장치는 3개의 타겟을 동시에 설치할 수 있는 multi-target system으로서 진공을 깨뜨리지 않고 Mo와 Si를 번갈아 증착하여 다층박막을 형성하였다. 증착하기 전의 초기 진공도는 1×10^{-6} torr 이하로 하였으며 증착 중의 압력은 5×10^{-3} torr로 유지하였다. 실험에 사용된 아르곤 기체는 순도 99.999%였고, Mo와 Si 타겟의 순도는 각각 99.95%와 99.999%였다. Mo와 Si층의 원자 조성비는 1:2로, Mo/Si 두 층의 두께는 750 Å로 일정하게 하였다. 계면의 면적이 클수록 더 많은 열량의 변화가 발생하므로 DSC 분석을 위하여 10층의 Mo/Si층(10 bilayers)으로 된 다층박막을 제조하였다. 이때 Mo의 산화를 방지하기 위하여 제일 아래층과 제일 위층은 Si로 하였다. DSC 분석을 위한 free standing film을 얻기 위하여 NaCl을 기판으로 사용하였고, NaCl 기판 위에 증착된 Mo/Si 다층박막은 D.I. water에 넣어 기판을 용해시킨 후 분리된 박막을 건조시켜서 사용하였다. 한 번의 DSC 분석에 사용된 다층박막의 양은 1~2 mg이었다. DSC 분석은 constant

scanning rate mode와 isothermal mode로 수행되었으며, 출발 온도는 모두 30°C로 하였다. Constant scanning rate mode의 경우 20, 10, 5, 2.5°C/min의 네 가지 종류의 가열속도가 사용되었으며, isothermal mode의 경우 200°C/min으로 원하는 온도까지 가열한 후 그 온도를 유지하면서 열량의 변화를 시간의 함수로 측정하였다. DSC 분석을 행한 후에 생성된 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성상 및 반응기구의 고찰

Mo/Si 다층박막을 30°C부터 700°C까지 각각 20, 10, 5, 2.5°C/min으로 가열속도를 변화시키며 DSC 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 두 개의 발열 peak이 나타났으며, 가열속도가 느려질수록 첫번째 peak은 커지고 두번째 peak은 작아졌다. 또한 두 발열 peak이 나타나는 온도는 가열속도가 느려질수록 낮은 온도로 이동하였다. 가열속도의 감소에 따라 첫번째 peak은 600°C에서 548°C로, 두번째 peak은 673°C에서 650°C로 이동함을 확인하였다.

첫번째 peak이 나타내는 반응을 규명하기 위하여, 첫번째 peak이 끝나고 두번째 peak이 시작되기 전의 온도인 630°C까지 2.5°C/min의 가열속도로 DSC 분석한 후 상온까지 급냉한 시편에 대하여 XRD 분석을 행하였으며, 그 결과를 as-deposited 상태에서의 XRD 분석 결과와 함께 Fig. 2에 나타내었다. as-deposited sample의 경우 Mo(211)의 작은 peak과 그 보다 훨씬 큰 Mo(110) peak이 나타났으며 Si에 의한 회절 peak은 관찰되지 않았다. 이 결과는 일반적으로 sputtering에 의해 증착되었을 때 Mo는 (110) 집합조직을 [14], Si는 비정질상을 [15] 갖게 되는 것과 일치한다. 첫번째 peak까지 DSC 분석한 후의 XRD 결과에는 Mo의 (110) 및 (211) peak 이외에 hexagonal MoSi₂ (*h*-MoSi₂)의 peak이 여러 면으로부터 회절되어 나타났다. 이로부터 DSC 분석에서의 첫번째 발열반응은 Mo/Si 다층박막에서 고상화산에 의해 *h*-MoSi₂가 생성되는 반응임을 알 수 있다.

두번째 peak이 나타내는 반응을 규명하기 위하여, 가열속도를 변화시키며 700°C까지 DSC한 후의 시편들에 대하여 XRD 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첫번째 peak이 나타난 후에는 발견되지 않았던 tetra-

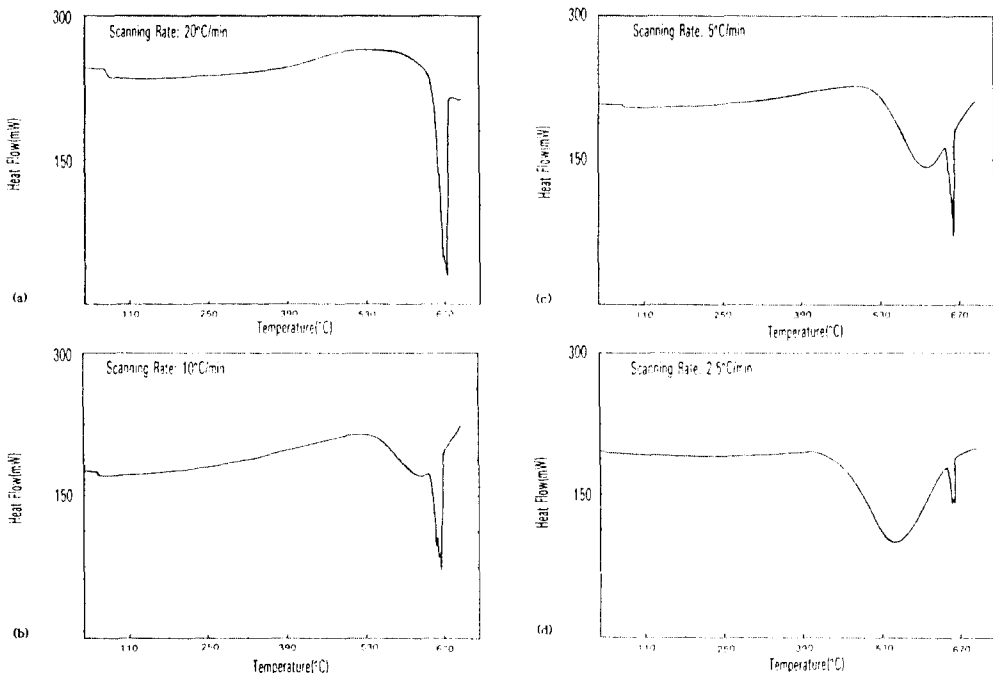


Fig. 1. DSC traces for Mo/Si multilayer thin films heated at (a) 20, (b) 10, (c) 5 and (d) 2.5°C/min.

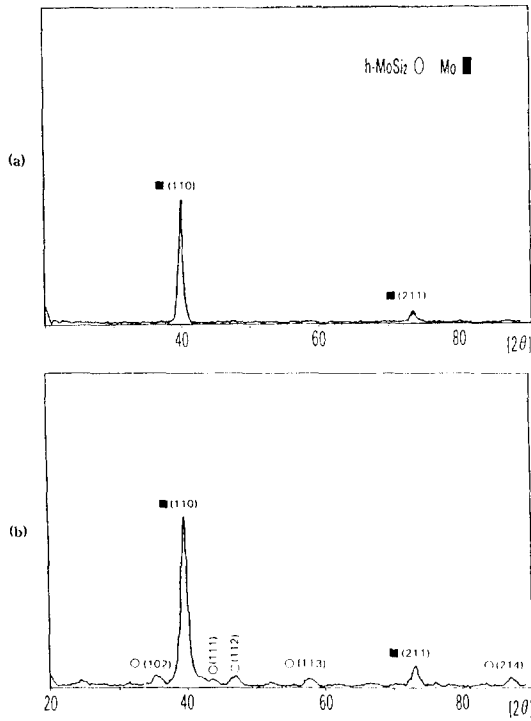


Fig. 2. XRD patterns for Mo/Si multilayer thin films (a) as-deposited, (b) heated to 630°C.

gonal $MoSi_2$ (t - $MoSi_2$)의 회절 peak이 나타나 있으며 이로써 두번째 발열반응은 t - $MoSi_2$ 가 생성되는 반응임을 확인하였다. DSC 분석에서 첫번째 발열 peak이 나타나지 않았거나 아주 작게 나타난 20°C/min과 10°C/min의 경우에는 두번째 반응 후에 t - $MoSi_2$ 만이 존재하였다. 반면에 첫번째 발열 peak이 크게 나타났던 5°C/min과 2.5°C/min의 경우에는 두번째 반응이 일어난 후에도 t - $MoSi_2$ 와 함께 h - $MoSi_2$ 가 남아 있는 것으로 관찰되었다.

이로부터 Mo/Si 다층박막의 열처리시에 생성되는 최종 결정상은 h - $MoSi_2$ 이며, 온도가 증가함에 따라 h - $MoSi_2$ 가 t - $MoSi_2$ 로 변화함을 확인하였다.

Fig. 1의 가열속도 감소에 따른 반응 온도의 변화를 Kissinger plot[16]한 결과 h - $MoSi_2$ 와 t - $MoSi_2$ 의 생성에 따른 활성화에너지는 각각 1.5 eV와 7.8 eV임을 얻었다. 활성화에너지가 큰 것은 그 상이 생성되기 위한 장벽이 높은 것을 의미한다. 따라서 t - $MoSi_2$ 의 활성화에너지가 h - $MoSi_2$ 의 경우보다 훨씬 큰 것은 본 실험에서 h - $MoSi_2$ 가 t - $MoSi_2$ 보다 먼저 생성된 결과를

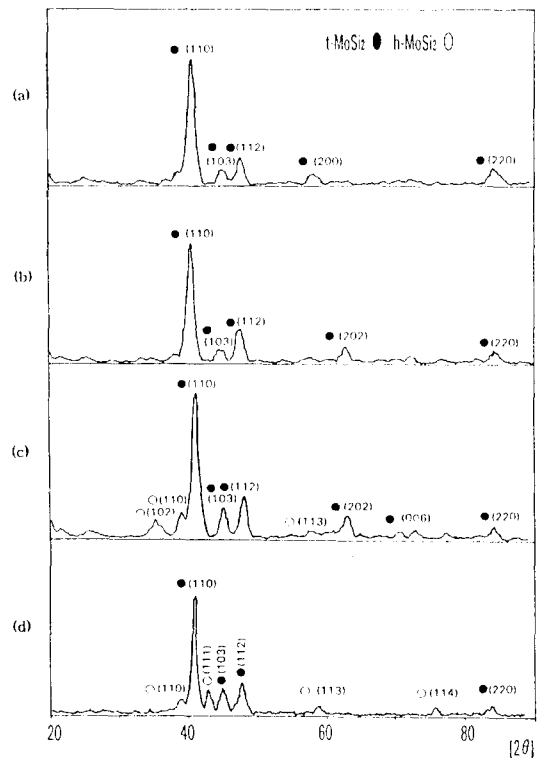


Fig. 3. XRD patterns for Mo/Si multilayer thin films heated to 700°C at (a) 20, (b) 10, (c) 5 and (d) 2.5°C/min.

뒷받침하는 것이다.

박막에서의 새로운 상이 생성되는 기구는 성장 제어모형(growth control model)[17]과 핵생성모형(nucleation model)[18]이라는 두 가지 기본 모델로 제안되어 왔다. 성장제어모델에서는, 핵생성은 수월하다고 보고 가장 빨리 성장하는 상이 증착 혹은 열처리에 성장하게 된다고 여긴다. 핵생성모델에서는 핵생성 속도가 가장 빠르거나 핵생성 장벽이 가장 작은 상이 성장하는 것으로 본다. 성장제어모델에서는 계면 반응속도와 상호 확산속도가, 핵생성모델에서는 계면 에너지와 열역학적 구동력이 각기 중요한 변수들로 작용한다.

Isothermal DSC는 이 두 모델을 구분지을 수 있는 분석 방법으로서 핵생성이 없이 단순한 1차원적 성장을 하는 경우와 핵의 생성과 성장이 있는 경우에 각기 다른 모양의 DSC curve를 나타낸다[19]. 성장 제어 반응의 경우 DSC에 나타나는 열량은 초기의

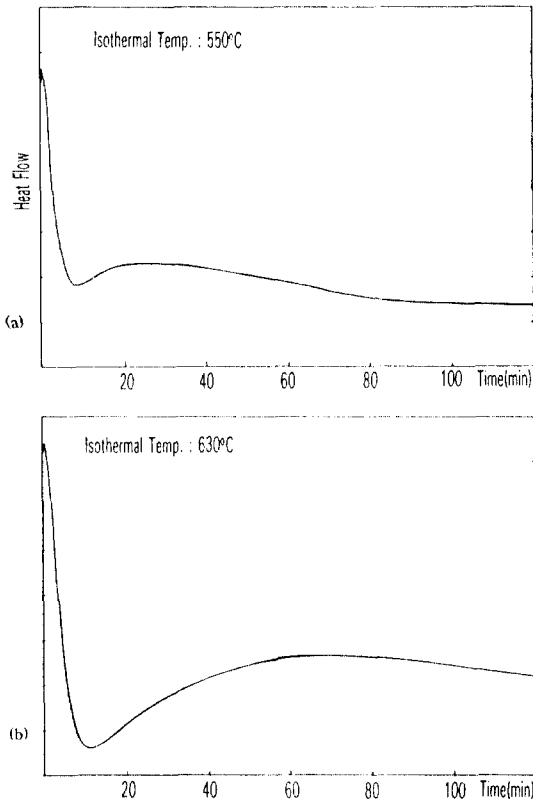


Fig. 4. Isothermal DSC traces for Mo/Si multilayer thin films heated at (a) 550 and (b) 630°C.

제면율속 단계에서는 일정한 값을 유지하나, 시간이 경과하여 확산율속으로 천이함에 따라 열량도 증가한다. 반면 핵생성을 수반하는 반응의 경우에는 반응에 따른 발열로 인하여 열량은 감소하다가 다시 증가하는 양상을 보인다.

본 실험에서는 h -MoSi₂와 t -MoSi₂가 생성되는 반응의 율속 단계를 규명하기 위하여 550°C와 630°C에서 2시간 동안 isothermal DSC 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 두 반응 모두 약 10분이 경과하였을 때 발열 peak를 나타내었으며, 그 이후에는 시간이 지나도 열량에 큰 변화가 없었다. 이 발열 peak는 핵생성에 따른 것이며, 이로써 h -MoSi₂와 t -MoSi₂의 생성은 모두 핵생성이 율속 단계임을 알 수 있다. O. B. Loopstra 등[20]의 연구에서도 h -MoSi₂의 생성은 확산이 아닌 핵생성이 율속 단계이며, t -MoSi₂의 생성은 h -MoSi₂가 새롭게 핵생성하는 것이라고 보고하였다.

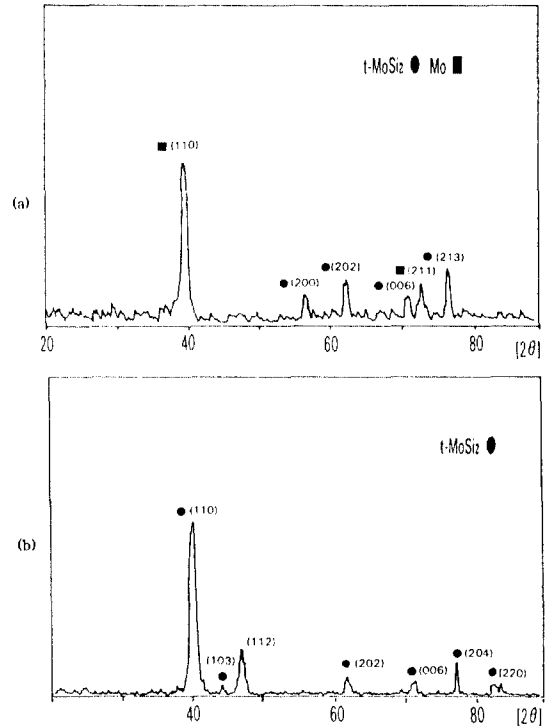


Fig. 5. XRD patterns for Mo/Si multilayer thin films heated at 630°C for (a) 20 min and (b) 2 hrs.

Isothermal DSC 분석의 초기에 나타난 발열 peak이 핵생성에 따른 것임을 확인하기 위하여, 630°C에서의 isothermal DSC 분석을 20분이 경과한 후에 정지시키고 상온까지 급냉한 시편에 대해 XRD 분석을 행하였다. 이 결과를 2시간 동안 isothermal DSC한 후의 시편에 대한 XRD 결과와 함께 Fig. 5에 나타내었다. 20분간 DSC 분석한 시편의 경우 Mo의 회절 peak이 크게 나타났지만 t -MoSi₂의 peak이 여러 면으로부터 회절되어 존재하고 있다. 또한 2시간 동안 DSC한 경우에는 t -MoSi₂의 peak만이 나타나고 있다. 이로써 isothermal DSC 분석에 나타나는 초기의 발열 peak는 핵생성에 따른 것임을 확인하였다.

3.2. 유효구동력에 의한 비정질화 반응의 고찰

고상화산에 의한 비정질상의 생성은 발열반응이며 constant scanning rate DSC 분석에서는 결정상이 생성되기 이전의 온도에서 완만한 형태의 peak으로 나타난다고 보고되고 있다. 본 실험에서는 비정질상이 잘 생성되는 Ni/Zr계[21]에서 발견되는 것과 같은

넓은 DSC peak이 관찰되지 않았으며, XRD 분석의 결과로 볼 때 Mo/Si계에서는 고상 비정질화 반응이 발생하지 않음을 확인하였다.

본 연구에서는 이러한 결과를 광준섭 등[12]이 제시한 유효구동력의 개념으로 고찰하였다. 광준섭 등은 Miedema[22]의 이론을 기초로 Gong과 Hentzell[23]이 제시한 방법에 의하여 비정질상의 생성에 따른 자유에너지차(ΔG)를 계산하고, 그 최대값(ΔG_{max})을 비정질화 반응의 열역학적 구동력으로 제시하였다. 또한 Shiau[24]가 제안한 확산 원자의 반경에 대한 기지의 유효 침입형 자리 반경의 비($R_{m,d}$)를 비정질상 생성의 속도론적 요소로 고려하고, 이 두 값의 곱에 음의 부호를 붙인 것($-R_{m,d} \Delta G_{max}$)을 유효구동력이라고 하여 비정질화 반응의 경향을 나타내는 기준으로 삼았다. 광준섭 등은 유효구동력의 값이 약 15 kJ/mol을 기준으로 하여, 이 이상의 값을 갖는 계에서는 비정질상이 생성되고 이 이하의 값을 갖는 계에서는 생성되지 않는다고 하였으며, 이러한 기준은 현재까지 보고된 많은 금속/Si계와 금속/금속계에서의 실제 실험 결과와 매우 잘 일치하는 것으로 밝혀졌다.

Mo/Si계의 경우 ΔG_{max} 가 7.91 kJ/mol이고 $R_{m,d}$ 가 0.77로서 유효구동력 $-R_{m,d} \Delta G_{max}$ 은 6.11의 값을 갖는다. 이로써 Mo/Si계에서는 고상 비정질화 반응이 발생하지 않을 것으로 예측되며, 이는 본 실험의 결과와도 일치한다.

3.3. 상전이(Phase Sequence)에 관한 고찰

본 실험에서는 Mo/Si계의 고상반응에 의해 h -MoSi₂가 최초 결정상으로, t -MoSi₂가 두번째 결정상으로 생성되었다. 현재까지 발표된 연구들에 나타나 있는 최초 결정상은 Mo₃Si, Mo₅Si₃, h -MoSi₂, t -MoSi₂ 등으로 제각기 다른 결과들을 보고하고 있다. 그러나 최근의 여러 실험에서는 Mo/Si계의 고상반응에 의해 h -MoSi₂와 t -MoSi₂의 두 종류의 실리사이드만이 나타나고 있다. Mo₃Si는 Mo층과 Si 기판 사이에 존재하는 산화물층에 의하여 생성되며[25], Mo₅Si₃는 Mo층내에 산소가 과다하게 오염되었을 때에 생성되는 것으로 알려졌다[26]. 본 실험의 경우에는 기판으로 NaCl을 사용하였으며 Mo와 Si는 진공을 깨뜨리지 않고 연속적으로 증착되었기 때문에 산화물층은 생성되지 않았을 것으로 예상된다. 또한 오염된 산소의 양은 AES 분석 결과 박막층 전체에 걸쳐서 1at%

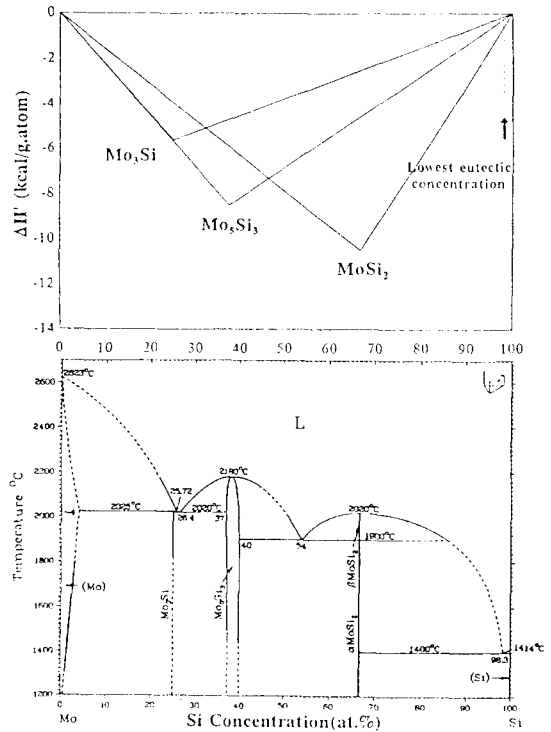


Fig. 6. Effective heat of formation diagram and phase diagram for Mo/Si system.

이하임이 확인되었다. 한편 Fig.6에 나타난 Mo/Si계의 평형상태도[27]에는 Mo₃Si, Mo₅Si₃와 t -MoSi₂ (α -MoSi₂)만 존재하는 것을 알 수 있다. 이 중 t -MoSi₂는 bulk free energy가 음으로 가장 큰 값을 가져 가장 안정한 상으로 예측되며, Walser and Bené[28]와 Pretorius[13]에 의해서 초기상으로 예측되었다.

Pretorius가 제안한 유효생성열의 개념을 Mo/Si계에 적용하여 다이어그램으로 표시한 결과를 평형상태도와 함께 Fig.6에 나타내었다. Mo/Si계에 대한 평형상태도를 살펴보면 공정점 온도가 1400°C로 가장 낮은 Mo_{0.02}Si_{0.98}을 유효농도로 볼 수 있으며, Mo₃Si, Mo₅Si₃, t -MoSi₂ 등이 생성 가능한 화합물임을 알 수 있다. 이 중 유효농도에서의 유효생성열이 가장 큰 음의 값을 갖는 것은 t -MoSi₂이므로 이를 첫번째 생성되는 상으로 예측할 수 있다.

그러나 본 실험과 다른 최근의 연구들은 h -MoSi₂를 초기상으로 확인하였다. 여기서는 h -MoSi₂와 t -MoSi₂의 계면 자유에너지 및 결정구조를 비교함으로써 이러한 결과를 설명하고자 하였다.

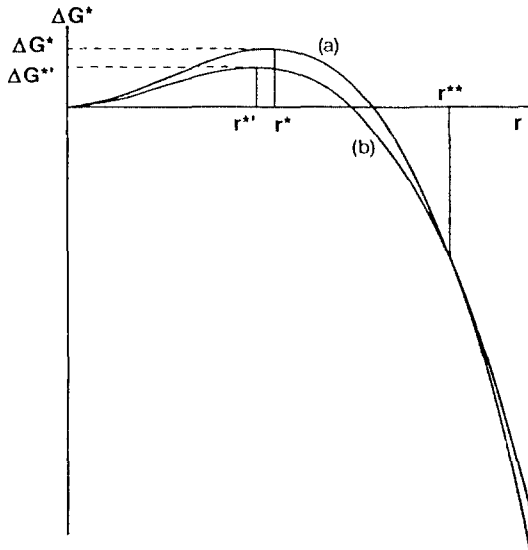


Fig. 7. Proposed free energy of cluster formation [Ref. 29] (a) t -MoSi₂, (b) h -MoSi₂.

ΔG^* , r^* : Nucleation barrier and critical cluster size for nucleation of t -MoSi₂

ΔG^{**} , r^{**} : Nucleation barrier and critical cluster size for nucleation of h -MoSi₂

r^{**} : Critical cluster size for transformation of h -MoSi₂ to t -MoSi₂.

새로운 상이 생성되면 bulk 자유에너지를 감소시키지만 새로운 계면이 발생하여 계면 자유에너지는 증가한다. 따라서 핵생성은 음의 값을 갖는 bulk 자유에너지와 양의 값을 갖는 계면 자유에너지와의 경쟁 결과에 의한 것으로 볼 수 있다. Bulk 자유에너지만을 비교하면 t -MoSi₂는 h -MoSi₂보다 안정한 상이다. 그러나, 만일 h -MoSi₂의 계면 자유에너지가 t -MoSi₂의 계면 자유에너지보다 낮다고 하면 cluster의 형성에 따른 자유에너지의 변화를 Fig. 7과 같이 나타낼 수 있다[29]. 이로부터 계면 자유에너지가 낮으면 결과적으로 핵생성을 위한 에너지 장벽과 cluster의 임계 반경도 작아짐을 알 수 있다. 따라서 t -MoSi₂보다 h -MoSi₂의 핵생성이 더 용이하게 된다. 이러한 예측은 h -MoSi₂와 t -MoSi₂의 생성기구가 모두 핵생성 율속이며, 각각의 활성화에너지는 1.5 및 7.8 eV로서 t -MoSi₂가 훨씬 큰 에너지 장벽을 갖고, 최초 결정상으로 h -MoSi₂가 생성된 후에 t -MoSi₂가 최종 결정상으로 나타난 본 연구의 결과에도 부합되는 것이다.

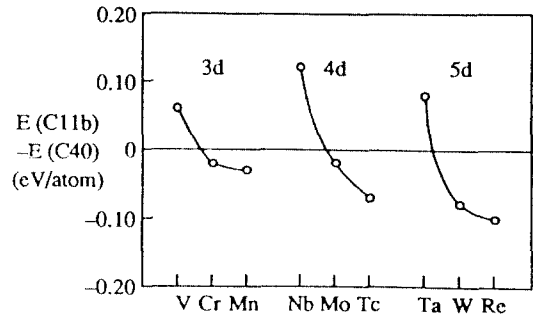


Fig. 8. Calculated total energy differences between C11_b and C40 structure for MSi₂ compounds [Ref. 31].

한편 cluster의 반경이 r^{**} 이상으로 증가하면 t -MoSi₂의 자유에너지가 h -MoSi₂보다 더 낮아지게 되어 h -MoSi₂에서 t -MoSi₂로의 상변태가 일어날 것으로 예상된다. 또한 t -MoSi₂의 생성은 온도가 증가함에 따라 높은 핵생성 장벽을 극복함으로써 가능하다. Fig. 1에 나타나 있는 DSC 분석의 결과에서 가열속도가 증가함에 따라 h -MoSi₂의 생성 peak이 작아지고 t -MoSi₂의 생성 peak이 커진 것은 이러한 관점에서 설명할 수 있다. 즉, 가열속도가 증가할수록 더 빨리 고온에 도달하게 되어, h -MoSi₂의 생성은 감소하고 핵생성 장벽이 높은 t -MoSi₂의 생성이 보다 용이하게 된 것이다.

또 다른 측면으로 t -MoSi₂와 h -MoSi₂의 결정구조를 비교해 보았다. 전이금속(transition metal)의 disilicide가 갖는 적층구조는 대개 tetragonal C11_b, hexagonal C40 및 orthorhombic C54이다[30]. 그 중 t -MoSi₂와 h -MoSi₂의 구조는 각각 C11_b와 C40이며 이들은 적층구조가 서로 다르기 때문에 구조적 에너지에도 차이가 있다[31]. V, VI 및 VII족의 원소들에 대하여 이 차이를 계산한 값을 Fig. 8에 나타내었다. 이 값은 보통 0.1 eV/atom 이하이며, MoSi₂의 경우에는 약 0.025 eV/atom이다.

$$E(\text{C40}) - E(\text{C11}_b) \approx 0.025 \text{ eV/atom}$$

위의 값을 고려할 때 hexagonal C40은 tetragonal C11_b에 비해 에너지 상태가 더 높은 준안정상태라고 볼 수 있다. 따라서 최초로 생성된 h -MoSi₂는 이후에 그 보다 더 안정한 t -MoSi₂를 생성함으로써 계의 에너지를 계속 낮추어 가는 것이라고 생각된다.

4. 결 론

RF magnetron sputtering법으로 증착한 Mo/Si 다층박막의 고상반응을 DSC와 XRD를 이용하여 고찰하였다. Mo/Si 다층박막을 30°C에서 700°C까지 DSC의 constant scanning rate mode로 분석한 결과 2개의 발열 peak을 관찰하였으며, 이들은 각각 h -MoSi₂와 t -MoSi₂의 생성 반응임을 확인하였다. h -MoSi₂와 t -MoSi₂의 생성을 위한 활성화에너지는 각각 1.5 eV와 7.8 eV이었으며, 이들의 생성은 핵생성이 율속 단계임을 isothermal DSC 분석을 통해 규명하였다. Mo/Si계에서는 비정질상이 생성되지 않았으며, 이는 유효동력 개념을 이용한 예측과 일치한다. 본 실험에서의 최초 결정상은 h -MoSi₂로 관찰되었으며, 온도가 증가함에 따라 h -MoSi₂가 t -MoSi₂로 변태하였다. Bulk 자유에너지가 가장 낮은 t -MoSi₂보다 h -MoSi₂가 먼저 생성된 것은 h -MoSi₂가 더 작은 계면 자유에너지를 갖기 때문이라고 사료된다.

참고문헌

1. M. A. Nicolet and S. S. Lau, VLSI Electronics Microstructure Science Vol. 6, Ed., N. Einspruch (Academic Press, New York, 1983), Chap. 6.
2. J. Y. Cheng and L. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 612 (1990).
3. J. Y. Cheng and L. J. Chen, *J. Appl. Phys.* **68**(8), 4002 (1990).
4. J. Y. Cheng and L. J. Chen, *J. Appl. Phys.* **69**(4), 2161 (1991).
5. U. Gosele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **66**(6), 2619 (1989).
6. K. N. Tu, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **54**(2), 758 (1983).
7. F. Bordeaux and A. R. Yavari, *J. Appl. Phys.* **67**(5), 2385 (1990).
8. A. Petfordsd-Long, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **61**, 1422 (1987).
9. G. F. Marshall, Ed., Applications of Thin-Film Mul-

tilayered Structures to Figured X-ray Optics, (SPIE, Bellingham, WA, 1985), Vol. 563.

10. T. W. Barbee, *et al.*, *Appl. Opt.* **24**, 883 (1985).
11. S. P. Murarka, Silicides for VLSI Applications (Academic Press, New York, 1983).
12. 광준섭, 지웅준, 최정동, 박상욱, 소명기, 이성만, 백홍구, 한국진공학회지 **2**(1), 50 (1993).
13. R. Pretotius, A. M. Vredenberg and F. W. Saris, *J. Appl. Phys.* **70**, 3636 (1991).
14. D. G. Streams, *J. Appl. Phys.* **67**(5), 2415 (1990).
15. K. Holloway and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **65**(2), 474 (1989).
16. H. E. Kissinger, *Analy. Chem.* **29**(11), 1702 (1957).
17. U. Gosele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **53**(4), 3252 (1982).
18. F. M. D'Heurle, *J. Mater. Res.* **3**, 167 (1988).
19. L. A. Clevenger and C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.* **67**(3), 1325 (1990).
20. O. B. Loopstra, W. G. Sloof, T. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer S. Radelaar, A. E. T. Kuiper and R. A. M. Wolters, *J. Appl. Phys.* **63**, 4960 (1988).
21. E. J. Cotts and W. L. Johnson, *Phys. Rev. B.* **37**(15), 9049 (1988).
22. A. R. Miedema, *Philips Tech. Rev.* **36**(8), 217 (1976).
23. S. F. Gong and H. T. G. Hentzell, *J. Appl. Phys.* **68**(9), 4542 (1990).
24. F. Y. Shiau, Ph. D thesis, University of Wisconsin-Madison, (1990).
25. C.-D. Lien and M. A. Nicolet, *J. Vac. Sci. Technol.* **B2**, 738 (1984).
26. F. Nava, *et al.*, *Thin Solid Films* **94**, 59 (1982).
27. T. B. Massalski, Ed. Binary Alloy Phase Diagrams (American Society for Metals) pp.1631-1632.
28. R. M. Walser and R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 624 (1976).
29. C. M. Donald and R. J. Nemanich, *J. Mater. Res.* **5**, 2854 (1990).
30. W. D. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys (Wiley, New York, 1972).
31. J.-H. Xu and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B40**, 11927 (1989).