[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 4, No. 5 (1994)

Zr/Si 다층박막에서의 고상반응에 의한 비정질상과 결정상의 생성 및 상전이

심재엽 · 지응준 · 곽준섭 · 최정동 · 백홍구
연세대학교 공과대학 금속공학과

Formation of amorphous and crystalline phase, phase sequence by solid state reaction in Zr/Si multilayer thin films

J.Y. Shim, E.J. Chi, J.S. Kwak, J.D. Choi and H.K. Baik
Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

초 록 DSC와 XRD를 사용하여 Zr/Si 다층박막의 고상반응에 의한 비정질상과 결정상 생성 및 상전이를 확인하고 이를 유효구동력 개념과 유효생성열 개념 및 phase determining factor(PDF)모델을 이용하여 예측한 결과와 비교하였다. Zr/Si 다층박막은 비정질화 반응이 잘 일어났으며 이는 유효구동력 개념으로 예측한 바와 일치하였다. Zr/Si계에서 생성되는 최초의 결정상은 ZrSi였으며 유효생성열과 PDF모델로부터 예측된 최초의 결정상은 각각 $ZrSi_2$와 ZrSi였다. 따라서, Zr/Si계에서 생성되는 최초의 결정상은 PDF 모델의 예측 결과와 일치하였다. Zr/Si 다층박막의 원자조성비가 1대 1일 경우와 1대 2일 경우의 상전이는 ZrSi→$ZrSi_2$로 되었으며 이러한 상전이 과정은 유효생성열 다이아그램으로 해석되었다. ZrSi의 생성기구는 핵생성이 율속임을 규명하였고 ZrSi와 $ZrSi_2$의 생성에 필요한 활성화에너지는 1.64±0.19eV와 2.28±0.36eV이었다.

Abstract Amorphous phase and crystalline phase formation, and phase sequence by solid state reaction were observed in Zr/Si multilayer thin films by differential scanning calorimetry(DSC) and XRD. The result was compared with the ones expected by effective driving force (EDF), effective heat of formation(EHF) and PDF model. Amorphization reaction was occurred in Zr/Si multilayer thin films and it was consistent with the one predicted by EDF model. First crystalline phase formed by solid state diffusion was found to be ZrSi in Zr/Si system. According to the EDF and PDF model, however, $ZrSi_2$ and ZrSi were expected to be formed first. Therefore, the experiemental result was consistent with PDF model. $ZrSi_2$ was formed after the formation of ZrSi, regardless of the atomic concentration ratios of Zr/Si multilayer thin films, and it was agreed with the prediction from the EHF diagram. Nucleation was the rate controlling step for the formation of ZrSi and the activation energies for the formation of ZrSi and $ZrSi_2$ were 1.64±0.19eV and 2.28±0.36eV, respectively.

1. 서 론

실리사이드는 전자회로 내의 접촉 또는 내부연결, 게이트 전극용 재료로서 각광을 받고 있다. 여러 실리사이드들 중에서도 $ZrSi_2$는 n형 실리콘에 대한 Schottky barrier height가 실리콘의 밴드갭 에너지의 반 정도(0.55eV[1])로 가장 낮은 값을 갖으며 실리콘 기판위에 지르코늄을 증착하여 열처리 할 경우 사방정계 C49 구조인 $ZrSi_2$의 정합 성장이 가능한 것으로 알려져 있다[2]. 또한, Zr/Si접합은 CMOS소자에 적합한 것으로 알려져 있다.

일반적으로 열처리시에 고상 반응에 의하여 생성되는 실리사이드는 저온상인 비정질 실리사이드와 고온상인 결정질 실리사이드로 나뉘어지며, 비정질상은 증착 당시에 이미 존재하고 열처리시에 많은 금속/실리콘계 및 금속/금속계 박막에서 성장한다[3]. 비정질상이 성장하여 임계두께에 도달하면 결정상이 생성되는데[4], 평형상태도에 존재하는 화합물들이 동시

에 생성되는 bulk와 달리 비평형상태에 있는 박막에서는 오직 하나의 상이 생성된다. 따라서, 비정질상과 결정상의 생성과 성장에 관한 연구는 반도체 소자의 재현성과 신뢰성의 향상을 위한 필수적인 요소이다.

Schwartz와 Johnson[5]은 최초로 고상 비정질화 반응이 일어나기 위한 기준으로 "혼합 엔탈피가 큰 음의 값을 갖고 한 원소가 다른 원소 내로 빠르게 확산해야 한다"고 제시하였다. 그 이후로 이원계 박막의 고상반응에 의한 비정질상의 생성과 성장에 관한 여러 모델들이 제시되었으며[6~8], 최근에 곽준섭[9] 등은 고상 비정질화 반응이 일어나기 위한 열역학적 구동력과 속도론적인 요소를 정량적으로 고려한 유효구동력(effective driving force) 개념을 제시하였다.

한편, Walser와 Bene[10]는 이원계 박막에서 고상반응에 의하여 생성되는 최초의 결정상을 예측할 수 있는 기준을 "최초의 결정상은 congruently melting compound이다." 라고 제안하였으며, Pretorius[11,12]는 유효생성열 개념으로 이원계 박막에서 열처리시에 생성되는 최초의 결정상과 상전이를 예측하였다. 최근에 최정동[13]등은 유효생성열 개념에서는 고려되지 않은 화합물의 구조적 인자(structure factor)를 첨가한 PDF 모델을 이용하여 이원계 박막을 열처리 또는 이온선 혼합을 할 경우에 생성되는 최초의 결정상을 예측하였다.

본 연구에서는 유효구동력과 유효생성열 및 PDF모델을 이용하여 Zr/Si다층박막의 고상반응에 의하여 생성되는 비정질상과 결정상 및 상전이를 예측하고 constant scanning rate DSC 분석과 XRD 분석 결과와 비교하였으며, isothermal DSC 실험을 통하여 고상반응으로 생성되는 상의 생성기구를 규명하였다.

2. 실 험 방 법

Zr/Si 다층박막은 R.F. magnetron sputtering 장치를 사용하여 증착하였다. 증착하기 전의 반응실의 진공도는 7.0×10^{-7} Torr이하로 하였으며 증착중의 진공도는 5.0×10^{-3} Torr로 유지하였다. 직경이 4인치인 Zr과 Si 타겟의 순도는 99.95%와 99.999%였다. DSC 분석을 하기 위한 시편은 NaCl 기판에 증착하였다. DSC 분석은 박막의 단위부피당 계면의 면적을 크게 함으로써 열량 변화를 보다 정확히 검출할 수 있기 때문에 Zr과 Si층을 번갈아 각각 10층으로 증착하였다. 이때 Zr의 산화를 방지하기 위하여 맨 아래층과 맨 위층은 Si을 증착하였으며 그 두께는 다른 Si층의 반으로 함으로써 다층박막의 원자조성비를 일정하게 하였다. Zr/Si 다층박막의 원자조성비는 1대 1과 1대 2로 변화시켰으며 Zr과 Si 두 층의 두께는 80nm로, 시편의 총 두께는 원자 조성비와 관계없이 800nm로 하였다. 이때, 원자조성비가 1대 1과 1대 2인 박막을 구성하는 한 층의 Zr과 Si 두께는 각각 43nm와 37nm 그리고 29nm와 51nm이다. 한번의 DSC 실험에 사용한 시편의 양은 1~2mg으로 하였으며 고상반응으로 생성되는 상의 활성화에너지를 구하기 위하여 constant scanning mode DSC 분석시의 가열 속도를 40, 20, 10 5℃/min으로 변화시켰다. isothermal mode DSC 분석은 200℃/min으로 가열한 후 원하는 온도에서 10분간 유지하였다.

3. 결 과

원자조성비가 1대 1인 Zr/Si 다층박막에서 증착당시에 존재하는 상을 확인하고자 XRD 분석을 한 결과 Zr은 다결정 상태로 존재하고 있으며 결정질 Si에 의한 회절 피크는 관찰되지 않았으며 이는 증착당시에 Zr은 다결정으로 Si는 비정질로 관찰된 Cheng[19,20]의 보고와 일치되었다.

Zr/Si 다층박막의 원자조성비가 1대 1일 경우 고상반응에 의하여 생성되는 최초의 결정상 및 상전이와 비정질화 반응여부를 확인하기 위하여 30℃부터 700℃까지 20, 10, 5℃/min으로 가열하였으며 이에 따른 DSC 곡선을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에 의하면 세 개의 DSC 곡선에서 각각 두 개의 발열 피크들이 생성되었으며 5℃/min으로 가열한 경우 첫 번째의 큰 발열 피크가 나타나기 전의 온도인 300℃ 근처에서 완만한 형태의 발열 피크가 생성되었다. 또한 두 개의 발열 피크들의 온도는 가열속도가 느려짐에 따라 낮은 온도로 이동하였다. 그림 1(a)의 첫 번째와 두 번째 발열 피크가 끝나는 온도인 520℃와 540℃까지 그리고 700℃까지 20℃/min으로 constant scanning rate DSC 분석을 한 후 상온까지 냉

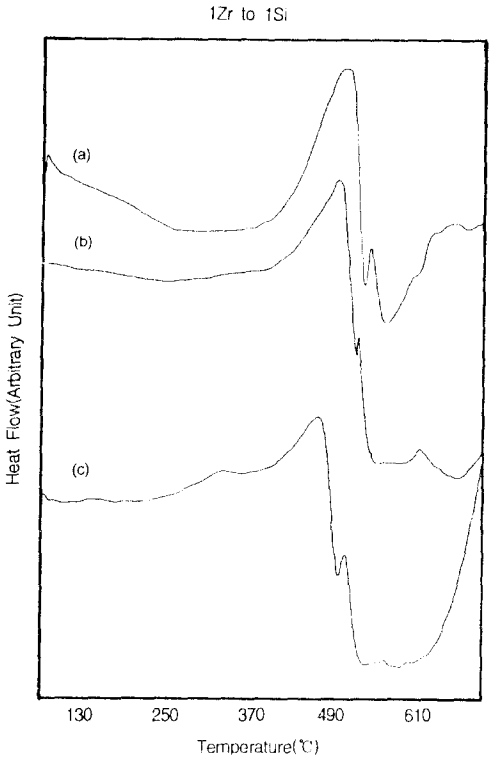

Fig. 1. DSC traces for Zr/Si multilayer thin films heated to 700℃ at (a) 20, (b) 10, (c) 5℃/min.

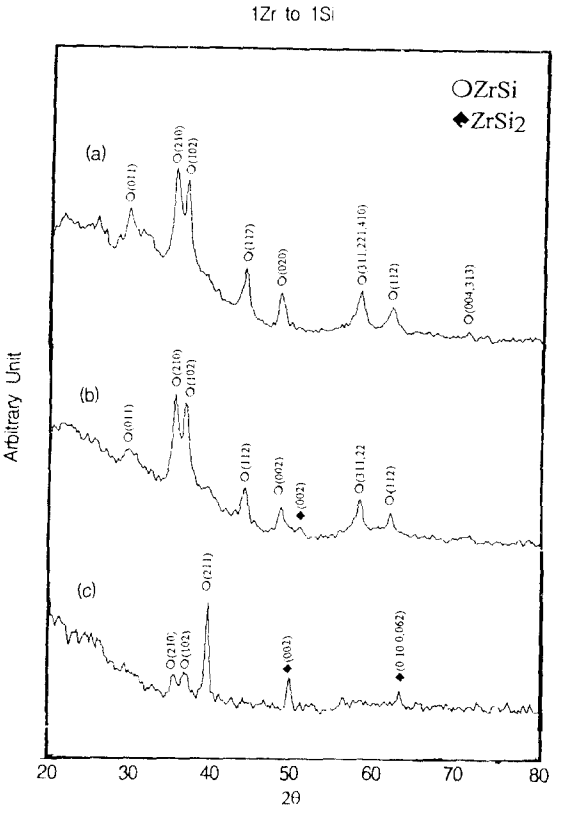

Fig. 2. XRD patterns for Zr/Si multilayer thin films heated to (a) 520, (b) 540, (c) 700℃ at 20℃/min.

각한 시편에 대한 XRD 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)에서는 모두 ZrSi의 피크만이 나타났으므로 첫 번째 발열 피크로부터 생성된 상은 ZrSi임을 알 수 있다. 그림 2(b)에서는 아직도 ZrSi가 존재하고 있으며 $ZrSi_2$ 피크가 나타났다. 이로부터 두 번째 발열 피크는 $ZrSi_2$가 새롭게 생성되는 반응임을 알 수 있다. 그림 2(c)에서는 ZrSi와 $ZrSi_2$의 회절 피크들이 공존하고 있으며 원자조성비를 1대 1로 하였음에도 불구하고 가열속도가 느려질수록 고온에서 안정한 상인 $ZrSi_2$의 회절 피크가 두드러짐을 알 수 있다. 따라서, 원자조성비가 1대 1인 경우에 생성되는 최초의 결정상은 ZrSi이며 상전이는 ZrSi→$ZrSi_2$ ZrSi →$ZrSi_2$로 됨을 알 수 있다. 한편 700℃에서 결정상의 Si 회절피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 아직 Si결정화가 일어나지 않았으며 $ZrSi_2$의 반응에 참여하고 남아있을 것으로 예측되는 Zr이 관찰되지 않은 것은 XRD 분해능 이하의 두께로 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

Zr/Si 다층박막의 원자조성비가 1대 2일 때 비정질화 반응과 최초의 결정상 및 결정상의 전이를 규명하기 위하여 Zr/Si 다층박막을 30℃부터 700℃까지 각각 40, 20, 10, 5℃/min으로 가열했을 때의 DSC 곡선을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서는 가열속도에 따라 두 개씩의 발열 피크들이 생성되었고 400℃이하의 낮은 온도에서 완만한 형태의 발열곡선이 나타났다. 또한, 두개의 큰 발열 피크는 가열속도가 느려짐에 따라 낮은 온도로 이동하였다. 그림 3(b)의 첫 번째 발열 피크와 두 번째 발열 피크가 끝나는 온도인 530℃와 700℃까지 20℃/min으로 가열한 후 상온까지 급냉한 시편에 대한 XRD 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)에서는 ZrSi에 해당하는 피크만이 나타났으므로 첫번째 발열 피크는 ZrSi가 생성되는 반응임을 알 수 있다. 그림 4(b)에서는 $ZrSi_2$의 강한 회절 피크 이외에 여러 면의 $ZrSi_2$의 회절 피크가 관찰되었으므로 두번째 발열 피크에 의해 생성되

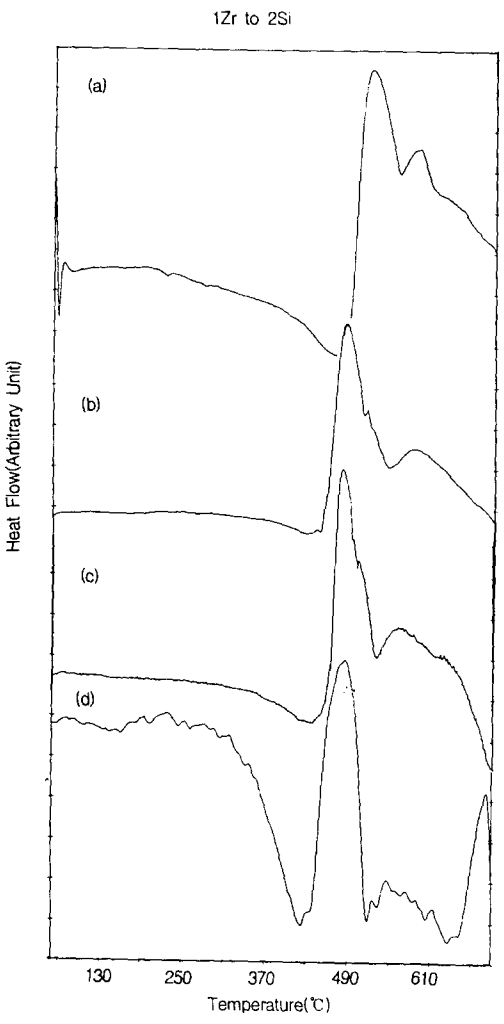

Fig. 3. DSC traces for Zr/Si multilayer thin films heated to 700℃ at (a) 40, (b) 20, (c) 10, (d) 5℃/min.

는 상은 $ZrSi_2$임을 알 수 있다. 따라서, 원자 조성비가 1대 2일 경우에도 최초로 생성되는 결정상은 ZrSi였으며 상전이는 ZrSi→$ZrSi_2$로 됨을 알 수 있다.

4. 고 찰

이상의 DSC와 XRD 분석 결과를 유효구동력 및 유효생성열 개념과 PDF 모델을 이용하여 고상 비정질화 반응에 대한 경향성과 결정상의 생성 및 상전이를 예측해 본 결과와 비교 고찰하고자 한다. 또한 ZrSi의 생성기구와 각 상의 생성에 필요한 활성화에너지를 계산하였다.

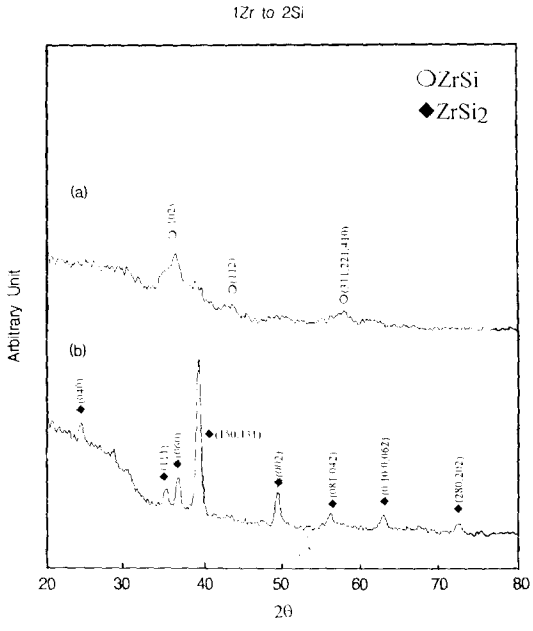

Fig. 4. XRD patterns for Zr/Si multilayer thin films heated to (a) 530, (b) 700℃ at 20℃/min.

4.1. 고상 비정질화 반응

고상 비정질화 반응이 일어나기 위한 열역학적인 기본 조건은 비정질상의 생성이 계의 자유에너지를 낮추어야 한다는 것이다. 그러나, 비정질상은 결정상에 비하여 준안정상이므로 열역학적인 측면만을 고려해서는 비정질상의 생성에 대한 정확한 기준으로 제시할 수 없고, 속도론적인 측면의 고려를 부가해야 한다. 즉, 한 원소가 다른 원소에 비하여 확산이 매우 빠른 속도로 진행된다면 결정상의 규칙적인 격자 배열을 할 수 없고 단범위의 규칙 격자 배열을 갖는 비정질상이 생성될 수 있다. 최근, 곽준섭 등[9]은 고상 비정질화 반응의 경향성에 대한 새로운 기준으로서 열역학적 구동력과 속도론적 요소를 모두 고려한 "유효구동력 개념"을 제시하였으며, 본 연구에서는 이 개념으로부터 예측된 결과를 실험결과와 비교하고자 한다.

유효구동력이란, 두 원소의 물리적 혼합물과 비정질상 간의 최대 자유에너지 차이와 확산 원자의 반경에 대한 기지내 침입형 자리의 유효반경의 비의 곱으로 나타낸다.

비정질상 형성에 대한 열역학적 구동력인 최대 자유에너지 차는 비정질상의 생성에 따

른 자유에너지 변화를 나타내는 식 (1)로부터 구할 수 있다.

$$\Delta G = X_A \Delta G_A^{a-c} + X_B \Delta G_B^{a-c} + \Delta G^M \quad (1)$$

여기서, ΔG_A^{a-c}는 A원소의 결정질과 비정질 사이의 자유에너지 차, ΔG_B^{a-c}는 B원소의 결정질과 비정질 사이의 자유에너지 차, ΔG^M는 비정질 간의 혼합 자유에너지 차, X_A와 X_B는 A원소와 B원소의 몰분율을 나타낸다. 비정질상을 과냉된 액체라고 가정하고 결정상과 과냉된 액상의 열용량 차이는 Gong과 Hentzell[14]의 방법으로 구하면, ΔG_{a-c}는

$$\Delta G^{a-c} = \Delta H^{a-c} - T\Delta S^{a-c}$$
$$= \Delta H_f (T_m - T)/T_m + (T\ln 2 - T_m/2)\Delta c_p \quad (2)$$

이고, 식 (1)의 비정질 간의 혼합에 따른 자유에너지 변화(ΔG^M) 값을 Miedema 이론[15]에 근거한 ΔH^M식과, 이상용액의 혼합 엔트로피 변화로 가정한 ΔS^M식으로부터 구하면

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$
$$= f(X^s) g P[-e(\Delta\phi^*)^2 + Q/P(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R/P] \quad (3)$$
$$+ RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

이다. 여기서, $f(X^s)$와 g는 조성의 함수이고, X^s는 표면 조성이다. 또한 e는 기본 전하량, $\Delta\phi^*$는 전자의 화학포텐셜 차, n_{ws}는 전자밀도, V_A, V_B와 X_A, X_B는 각각 A, B원소의 몰부피와 몰분율을 나타내며, P, Q, R은 계에 따라 달라지는 상수이다.

한편, 비정질상의 생성에 대한 속도론적 요소를 나타내는 반경비는 기지의 침입형 위치의 유효반경과 확산 원소의 원자 반경으로부터 구할 수 있다.

기지의 침입형 위치의 유효반경은 기지 원소의 침입형 자리의 중심으로부터 최인접하고 있는 기지 원자의 중심까지의 거리를 구하고, 이로부터 기지 원소의 이온 반경을 뺀 값으로 나타낸다. 이 때, 기지 원소의 원자 반경 대신 이온 반경을 취하는 것은 확산 원자가 기지 원소의 이온 상태에서의 크기와 중첩되지 않으면 확산이 가능하기 때문이다[16].

기지의 침입형 위치의 유효반경은 4면체와 8면체 침입형 위치에 대하여 계산하고, 이 중 더 큰 값을 택하여 반경비를 계산한다.

$$\text{반경비} = \frac{\text{기지의 침입형 위치의 유효반경}}{\text{확산원자의 반경}}$$

유효구동력은 앞에서 구한 ΔG_{max}와 반경비 $R_{m/d}$의 곱에 음의 부호를 붙여서 아래와 같이 나타낸다.

$$Effective\ Driving\ Force = -R_{m/d} \cdot \Delta G_{max}$$

Zr/Si계의 조성 변화에 대한 비정질상의 생성에 따른 자유에너지 변화를 그림 5에 나타내었으며 계산된 최대 자유에너지 차는 58.47kJ/mol로서 다른 금속/실리콘 계의 최대 자유에너지 차와 비교할 때 가장 큰 값이다[9].

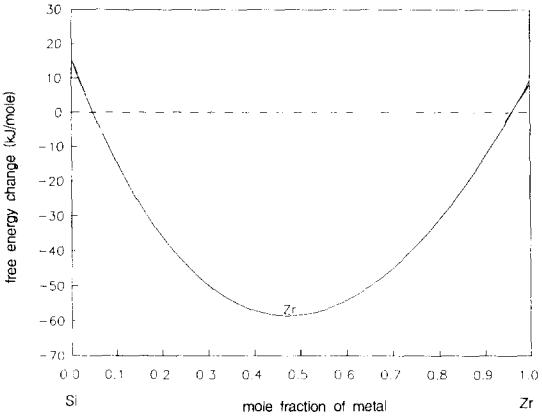

Fig. 5. Free energy change vs composition of amorphous alloy for Zr/Si system.

최대 자유에너지 차만을 고려할 때 비정질화 반응에 대한 열역학적 구동력은 매우 크나 이 값만으로는 비정질화 반응에 대한 경향성을 정확히 예측할 수 없으므로 속도론적 요소인 반경비를 고려해야 한다. Zr/Si계에서 비정질상이 형성될 때의 주 확산원자는 Si[17]이며 hcp구조인 Zr기지의 사면체와 팔면체 자리에서의 침입형 반경비를 구하였다. 사면체 침입형 자리의 중심으로부터 최인접 원자의 중심까지의 거리는 1.9628Å이고 팔면체 침입형 자리의 중심으로부터 최인접 원자의 중심까지의 거리는 2.484Å이다. 기지의 침입형 자리의 유효반경은 침입형 자리의 중심으로부터 최인접 원자의 중심까지의 거리에서 Zr의 이온반경($r' = 0.80$Å)을 뺀 값이며 사면체 침입형 자리의 유효반경(r_t)과 팔면체 침입형 자리의 유효반경(r_o)은 $r_t = 1.9628 - 0.80 = 1.163$

와 $r_0=2.484-0.80=1.694$이다. 이 두 값 중 더 큰 값인 $r_0=1.694$를 취하여 Zr/Si계의 반경비를 계산하면 $R_{Zr/Si}=1.694/1.684=1.006$이다. 그러므로, Zr/Si계에서 고상 비정질화 반응에 대한 유효구동력은, $-R\Delta G_{max}=1.006\times 58.47=65.49$kJ/mol이다. 곽준식 등[9]이 제시한 바에 의하면, 유효구동력 값의 약 15kJ/mol을 기준으로 하여, 그 보다 큰 값을 가진 경우는 고상확산에 의한 비정질화 반응이 잘 일어난다고 예측되었다. 따라서 Zr/Si계에서 계산한 유효구동력 값은 65.49kJ/mol로서 15kJ/mol보다 훨씬 큰 값이므로 비정질화 반응이 잘 일어날 것으로 예측되었다.

고상확산에 의한 비정질화 반응은 발열 반응이며 constant scanning rate DSC 분석에서 비정질상의 생성시에는 완만한 형태의 발열 피크가 나타난다[7,18]. 그림 1(c)와 그림 3에서는 결정상이 생성되기 이전의 온도에서 비정질화 반응이 일어났음을 알 수 있는 완만한 형태의 발열 피크가 나타났다. 이 결과는 증착당시에 Zr/Si계면에 2nm의 비정질로 보이는 혼합층이 이미 존재하고 있으며 열처리를 할 경우 이 혼합층이 성장한다는 보고와 일치한다[19,20].

따라서, 유효구동력을 Zr/Si계에 적용해 본 결과, 비정질상의 생성으로 나타난 완만한 형태의 발열 peak이 관찰된 그림 1(c)와 그림 3의 실험결과와 일치하였다.

4.2. 결정상 생성 및 상전이

Zr/Si계에서 고상확산에 의하여 생성되는 최초의 결정상 및 상전이에 관한 결과는 아직 정리되어 있지 않으며, 본 연구에는 DSC와 XRD 분석을 통하여 확인된 최초의 결정상과 상전이를 유효생성열과 PDF모델로부터 예측한 결과와 비교하고자 한다. Pretorius[11,12]의 유효생성열은

$$\Delta H' = \Delta H\frac{C_a}{C_c} = \Delta H\cdot\frac{\text{제한원소의 유효농도}}{\text{제한원소의 화합물의 농도}} \quad (4)$$

식 (4)와같이 생성열 값을 조성의 함수로 나타낸 것으로, 비평형 상태에 놓여있는 박막계면에서의 유효농도와 상의 성장시에 공급이 부족한 원소를 고려하여 고상확산 반응에 참여하는 실제 원자수를 상형성 과정에 도입한 것이다. 이 개념으로부터 Zr/Si계의 최초의 결정상을 예측해 보고자 평형상태도에 나타난 모든 화합물에 대한 유효생성열을 계산하였으며 그 결과를 그림 6과 표 1에 나타내었다. Zr/Si계의 유효농도는 공정점 온도가 가장 낮은 1370℃에서 공정점의 조성인 $Zr_{0.10}Si_{0.90}$가 된다. 그림 6의 유효생성열 다이아그램에 의하면 유효농도에서 ZrSi와 $ZrSi_2$의 생성열 값이 −15.54kJ/g·atom와 −16.25kJ/g·atom으로서 $ZrSi_2$가 가장 큰 음의 생성열을 갖고 있으므로 최초의 결정상으로 예측되었다. 한편, 화합물의 구조적인 인자까지 고려한 PDF 모델[13]은

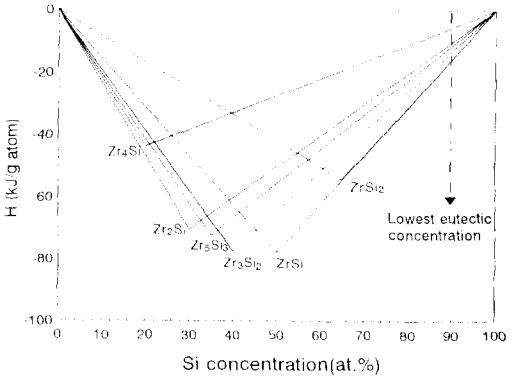

Fig. 6. Effective heat of formation diagram for Zr/Si system.

$$PDF=\Delta H'\cdot\left[\alpha N_0+\beta\frac{N_1}{N_2}\right]^{-1} = \Delta H\cdot\frac{C_a}{C_c}\cdot\left[\alpha N_0+\beta\frac{N_1}{N_2}\right]^{-1} \quad (5)$$

로 나타내며 여기서 α는 어떤 상의 생성에 필요한 최소한의 원자의 수, N_0는 단위격자를 구성하는 전체 원자수, N_1은 제한원소의 단위격자당 원자의 수, N_2는 과잉원소의 단위격자당 원자의 수, β는 단위보정상수(Å^3)이다. 이 모델을 이용하여 Zr/Si계의 최초의 결정상을 예측하고자 모든 화합물에 대한 PDF 값을 계산한 결과 표 1에서와 같이 ZrSi의 PDF 값이 −0.9114kJ/g·atom으로 가장 큰 음의 값이므로 최초의 결정상으로 생성될 것으로 예측되었다.

박막의 계면은 증착시에 부여되는 잔류응력 및 결함 그리고 불순물의 유입 및 기판의 표

Table 1. Effective Heat of Formation and PDF for Zr/Si system.

Lowest eutectic = $Zr_{0.10}Si_{0.90}$						
Compound	Melting congruency	Limiting element	Compound composition Zr/Si	kJ/g·atom ΔH_f^0	$\Delta H_f'$	PDF
$ZrSi_2$	N	Zr	0.333/0.667	−54.18	−16.25	−0.445
ZrSi	N	Zr	0.500/0.500	−77.70	−15.54	−0.911
Zr_3Si_2	N	Zr	0.600/0.400	−77.28	−12.94	0.252
Zr_5Si_3	N	Zr	0.625/0.375	72.24	−11.55	0.088
Zr_2Si	N	Zr	0.667/0.333	−70.14	−10.50	0.277
Zr_4Si	N	Zr	0.800/0.200	−43.68	−5.46	*

면 상태 등으로 인하여 비평형 상태에 놓이게 된다. 유효생성열은 최초의 결정상 및 상전이를 예측하는 유용한 개념이지만 유효생성열 값이 두 상에 대하여 유사할 경우에는, 비평형 상태인 박막의 계면을 고려할때 두 상이 공존하거나 작은 음의 생성열 값을 갖는 상이 먼저 생성될 수도 있다. 예를들어 Al/Pt계의 경우 유효생성열 개념에 의하여 예측된 상은 Pt_5Al_{21}이지만, 이 상은 구조가 매우 복잡(단위 격자당 416개의 원자)하며 실제로는 이보다 구조가 간단(단위 격자당 5개의 원자)한 Pt_2Al_3가 먼저 생성되는 것으로 밝혀졌다[21].

ZrSi와 $ZrSi_2$의 유효생성열 값에 따르면 두 값의 차는 약 5%이내로 극소하다. 한편, ZrSi와 $ZrSi_2$의 단위 격자를 구성하는 원자수는 8개와 12개이며, 식 (5)에서 ZrSi와 $ZrSi_2$의 과잉원소(Si)의 단위 격자당 원자수에 대한 제한원소(Zr)의 단위 격자당 원자수의 비(N_1/N_2)는 1과 2로서 이러한 상의 구조적인 인자를 고려할 때 ZrSi의 PDF 값이 더 큰 음의 값을 갖게 된다. 따라서, 본 실험결과는 격자 구조의 단순함과 격자당 과잉원자수에 대한 제한원자수의 비를 고려한 PDF 모델의 예측 결과와 일치하였다.

한편, ZrSi→$ZrSi_2$로의 상전이는 유효생성열 다이아그램으로 설명할 수 있다. 생성된 ZrSi (그림 2(a)와 그림 4(a))는 Zr/ZrSi/Si와 같은 계면 구조를 이루고 있으며 Zr/Si계에서는 Si이 주 확산원자이므로 Zr/ZrSi계면에서 ZrSi와 Zr_5Si_3가 생성되는 것 보다는 ZrSi/Si 계면에서 $ZrSi_2$가 생성되는 것이 더 유리할 것이므로 유효생성열 다이아그램으로부터 예측되는 바와 같이 고온에서 더 안정한 $ZrSi_2$로 전이가 일어나면서 그림 2(c)와 그림 4(b)에서와 같이 ZrSi와 $ZrSi_2$가 공존하게 된다.

4.3. ZrSi의 생성 기구

박막에서의 새로운 상이 생성되는 기구는 성장제어모델(growth control model)[22]과 핵생성모델(nucleation model)[23]이라는 두 가지 기본 모델로 제안되어 왔다. 성장제어모델에서는 핵생성은 수월하다고 보고 가장 빨리 성장하는 상이 증착 혹은 열처리 시에 성장하며, 핵생성모델에서는 핵생성 속도가 가장 빠르거나 핵생성 장벽이 가장 작은 상이 성장한다. 성장제어모델에서는 계면 반응속도와 상호 확산속도가, 핵생성모델에서는 계면에너지와 열역학적 구동력이 가장 중요한 변수들로 작용한다.

isothermal DSC 곡선은 핵생성이 없이 단순한 1차원적 성장을 하는 경우와 핵의 생성과 성장이 있는 경우에 각기 다른 모양의 DSC 곡선으로 나타난다[7]. 즉, 성장 제어 반응의 경우 DSC에 나타나는 열량은 초기의 계면율속 단계에서는 일정한 값을 유지하나, 시간이 경과하여 확산율속으로 치이함에 따라 열량도 감소한다. 반면 핵생성을 수반하는 반응의 경우에는 반응에 따른 발열로 인하여 열량은 증가하다가 다시 감소하는 양상을 보인다.

그림 2의 첫번째 발열 피크로부터 생성된 ZrSi의 생성기구를 규명하기 위하여 525℃에서 10분동안 isothermal DSC분석을 하였으며 이에 따른 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7의 초기단계의 곡선은 발열반응을 나타내고 있으며 이는 ZrSi의 핵 생성에 따른 것이며 그 후로는 열량의 변화가 없다. 따라서, ZrSi의 생성은 핵생성이 율속이 됨을 알 수 있다.

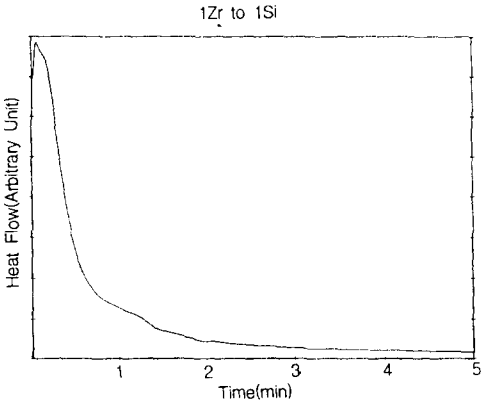

Fig. 7. Isothermal DSC trace for Zr/Si multilayer thin films after 10 minute heated at 530℃, 200℃/min.

4.4. 활성화에너지

Constant scanning rate DSC 분석에서 생성되는 피크의 온도는 가열속도의 변화에 따라 변한다. 이러한 관계는 식 (3)으로 주어지며 이 식으로부터 생성상의 활성화에너지를 구하는 방법을 Kissinger analysis[24]라고 한다.

$$\mathrm{Ln}(R/T_p) = C - \frac{Q}{kT_p} \tag{6}$$

여기서 R은 DSC 가열속도, T_p는 peak 온도, C는 상수, Q는 활성화에너지, k는 Boltzmann 상수를 나타낸다. 원자조성비에 따른 constant scanning rate DSC 분석 결과로부터 ZrSi와 $ZrSi_2$가 생성되는데 필요한 활성화에너지를 구하고 Kissinger plot을 하여 그림 8에 나타내었다. 그림 8로부터 ZrSi와 $ZrSi_2$가 생성되는 데 필요한 활성화에너지는 원자조성비가 1대 1일 경우는 1.45eV와 1.92eV이고 1대 2일 경우는 1.82와 2.63eV였다. 따라서, ZrSi는 활성화에너지가 더 작아서 핵생성이 수월할 것으로 사료되며 이는 ZrSi가 최초의 결정상으로 생성되었던 결과를 뒷받침한다. 반면, $ZrSi_2$는 상의 생성에 대한 장벽이 ZrSi의 경우보다 클 것이므로 ZrSi가 생성되고 난 후에 생성되었다고 본다.

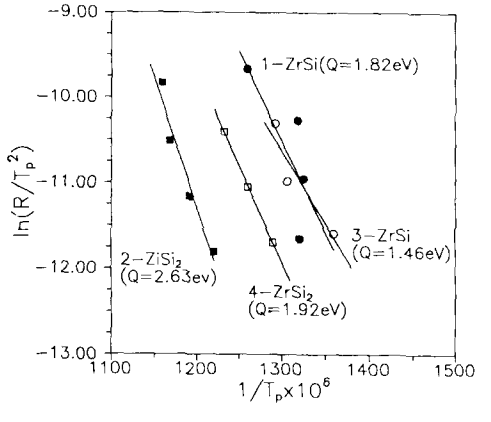

Fig. 8. Kissinger plots based on DSC analysis for ZrSi and $ZrSi_2$. Line 1 and 2 are Zr : Si=1 : 2. Line 3 and 4 are Zr : Si=1 : 1.

5. 결 론

R.F. magnetron sputtering법으로 제조한 Zr/Si 다층박막의 고상반응을 고찰하기 위하여 DSC 분석과 일반 열처리 및 급속 열처리 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. Zr/Si 다층박막에서는 고상 비정질화 반응이 잘 일어났으며 이는 유효구동력 개념으로부터 예측한 결과와 일치하였다. Zr/Si계에서 고상확산에 의하여 생성되는 최초의 결정상은 조성비에 관계없이 ZrSi였으며 유효생성열과 PDF 모델로부터 예측되는 상은 각각 $ZrSi_2$와 ZrSi였다. 따라서, 본 실험 결과는 화합물의 구조적 인자를 고려한 PDF 모델의 예측 결과와 일치하였다. 원자조성비가 1대 1 및 1대 2인 경우의 상전이는 ZrSi→$ZrSi_2$로 되었으며 이는 유효생성열 다이아그램으로부터 예측되는 결과와 일치하였다. ZrSi의 생성기구는 핵생성이 율속이었으며 ZrSi와 $ZrSi_2$의 활성화에너지는 1.64±0.19eV와 2.28±0.36eV였다.

참 고 문 헌

1. S.S. Lau, W.K. Chu, J.W. Mayer and K.N. Tu, Thin Solid Films, 23, 205 (1974)
2. H.C. Cheng and L.J. Chen, Appl. Phys. Lett., 46, 562 (1985)
3. W. Lur and L.J. Chen, Appl. Phys. Lett., 54, 1217 (1989)
4. U. Gosele and K.N. Tu, J. Appl. Phys., 66 (6), 2619 (1989)
5. R.B. Schwarz and W.L. Johnson, Phys. Rev. Lett., 51 (5), 415 (1983)
6. B.M. Clemens, Phys. Rev., B33, 7615 (1986)
7. R.W. Bene, J. Appl. Phys., 61, 1826

(1987)
8. F.Y. Shiau, Ph.D thesis, University of Wisconsin-Madison, (1990)
9. 곽준섭, 지응준, 최정동, 박상욱, 소명기, 이성만, 백홍구, 한국진공학회지, 2, 50 (1993)
10. R.M. Walser and R.W. Bene, Appl. Phys. Lett., 28, 624 (1976)
11. R. Pretorius, A.M. Vredenberg, and F.W. Saris, J. Appl. Phys., 70, 3636 (1991)
12. R. Pretorius, MRS Symp. Proc., 25, 15 (1984)
13. 최정동, 채근화, 정성문, 백홍구, 황정남, 대한금속학회, 1993년도 춘계학술 강연 및 발표대회
14. S.F. Gong and H.T.G. Hentzell, J. Appl. Phys., 68, 4542 (1990)
15. A.R. Miedema, Philips Tech. Rev., 36, 217 (1976)
16. G.M. Hood, *Diffusion Processes*, Ed. J.N. Sherwood et al., Golden and Breach Press, p361, (1972)
17. L.A. Clevenger and C.V. Thompson, J. Appl. Phys., 67 (3), 1325 (1990)
18. E.J. Cotts and W.L. Johnson, Phys. Rev B., 37 (15), 9049 (1988)
19. J.Y. Cheng and L.J. Chen, Appl. Phys., 68 (8), 4002 (1990)
20. J.Y. Cheng and L.J. Chen, Appl. Phys. Lett., 56 (5), 457 (1990)
21. R. Ferro, A. Capelli, A. Borsese and G. Centineo, Att. Accad. Naz. Nncei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend., 45, 54 (1986)
22. U. Gesele and K.N. Tu, J. Appl. Phys., 53 (4) 3252 (1982)
23. F.M. d'Heurle, J. Mater. Res., 3, 167 (1988)
24. H.E. Kissinger, Analy. Chem. 29 (11), 1702 (1957)