

나노급 두께 니켈실리사이드의 적외선 흡수 특성

윤기정[†] · 한정조 · 송오성
서울시립대학교 신소재공학과

IR Absorption Property in Nano-thick Nickel Silicides

Kijeong Yoon[†], Jeungjo Han and Ohsung Song

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul,
Cheonnong-dong, Tongdaemun, Seoul 130-743, Korea

(2007년 5월 25일 받음, 2007년 6월 20일 최종수정본 받음)

Abstract We fabricated thermally evaporated 10 nmNi/(poly)Si films to investigate the energy saving property of silicides formed by rapid thermal annealing (RTA) at the temperature of 300~1200°C for 40 seconds. Moreover, we fabricated 10~50 nm-thick ITO/Si films with a rf-sputter as reference films. A four-point tester was used to investigate the sheet resistance. A transmission electron microscope (TEM) and an X-ray diffractometer were used for the determination of cross sectional microstructure and phase changes. A UV-VIS-NIR and FT-IR (Fourier transform infrared rays spectroscopy) were employed for near-IR and middle-IR absorbance. Through TEM analysis, we confirmed 20~70 nm-thick silicide layers formed on the single and polycrystalline silicon substrates. Nickel silicides and ITO films on the single silicon substrates showed almost similar absorbance in near-IR region, while nickel silicides on polycrystalline silicon substrate showed superior absorbance above 850 nm near-IR region to ITO films. Nickel silicide on polycrystalline substrate also showed better absorbance in middle IR region than ITO. Our result implies that nano-thick nickel silicides may have excellent absorbing capacity in near-IR and middle-IR region.

Key words nickel silicide, ITO, infrared rays, absorbance, silicide.

1. 서 론

화석 에너지 고갈, 지구 온난화, 기후변화 등의 문제에 직면함에 따라 에너지 절감 대책 및 대체 에너지 개발을 위해 친환경 에너지, 지속 가능한 에너지에 개발에 대한 연구가 활발하다. 대체에너지 중 태양에너지는 무한 에너지이며, 청정에너지라는 점, 그리고 지역에 상관없이 태양이 존재하는 곳에서는 어디서든지 이용할 수 있다는 점에서 화석에너지의 절감과 대체에너지 중 가장 유망한 에너지원이다.

태양에너지의 원천인 태양광은 자외선, 가시광선, 적외선으로 구성되어 있다. 따라서 태양광은 각각의 자외선, 가시광선, 적외선을 선택적으로 투과시키거나 차단할 수 있는 조절 기능을 부여하면 에너지 절약형 고부가가치 기능성 소재 개발이 가능하다.

자외선은 40 nm 이하 파장 영역으로 가시광선 보다 짧은 파장특성을 가진 빛으로 특유의 고에너지 살균효과를 갖지만, 인체에 너무 많이 노출되면 피부손상의 발생 가

능성이 있어 자외선 차단제를 사용하여 적절히 조절하는 것이 필요하다. 최근 환경오염으로 인한 지구 오존층의 파괴로 자외선의 지표면에서의 도달량이 증가하고 있어 자외선을 효과적으로 차단하여 직접적인 피해를 최소화해야 한다. 이러한 필요에 따라 이미 밴드갭이 큰 나노소재로 바탕으로 TiO₂ 등의 소재가 상대적으로 많이 개발되어 왔다.^{1,2,3)}

가시광선은 일반적으로 창호재료 등 태양광으로부터의 투과율이 좋으면 조명에 필요한 에너지가 필요 없으므로 에너지 절약에 도움이 된다. 이러한 기본적인 기능 외에 굴절률이 서로 다른 나노급 박막이 적층되는 경우 자연계의 진주나 오パール 같이 간섭색에 의한 독특한 심미적 효과를 기대할 수도 있다. 이러한 기능은 새로운 표면처리 소재로의 응용이 가능하여 이미 전자기기의 외장용 소재로서의 응용이 진행되었다.

적외선은 태양광에서 가시광선 보다 긴 파장을 가진 빛으로 주로 열복사기능과 물질을 투과하는 특성이 우수하다.⁴⁾ 여름의 뜨거운 열선은 대부분 이 적외선에 의해 발생된다. 따라서 여름철의 실내온도를 낮추기 위해서는 적외선을 차단함으로써 5°C 정도의 온도저하를 유발할 수

[†]Corresponding author
E-Mail : ykj3946@uos.ac.kr (K. J. Yoon)

있고 따라서 그 만큼의 냉방을 위한 에너지 절약이 가능하다. 마찬가지로 겨울철의 실내온도 보온을 위해서도 적외선을 선택적으로 차단하면 보온 효과의 향상이 가능하여 적외선의 선택적 차단은 에너지 절감과 비용 절감에 매우 유리하다.

자외선과 가시광선에 대한 연구는 많이 진행되었으나 열적 효과와 가장 관련이 있는 적외선 분야는 에너지 절감효과가 크지만 상대적으로 많이 연구되지 않았다. 물론 적외선뿐만 아니라 자외선, 가시광선도 물체의 온도를 상승시키는 효과를 갖고 있으나, 특히 적외선은 대부분의 물질에서 적외선의 흡수율과 침투 깊이가 크므로 적외선이 물체의 온도 상승에 주로 기여하게 된다.⁵⁾ 이론적으로 적외선의 차단은 밴드갭이 1.8 eV 보다 작은 물질이면서 투명성, 가시광선 투과율이 우수한 재료가 채용되지만 이 분야의 연구는 현재 미흡한 수준이다. 현재까지는 주로 ITO (indium-tin-oxide) 박막이 유망하지만 적정한 적외선 흡수를 위한 이들의 최적두께는 잘 알려지지 않았으며 상대적으로 제조비용이 비싼 것으로 알려지고 있다.

적외선을 조절할 수 있는 여러 가지 소재 중에서 최근의 니켈도노실리사이드는 반도체 배선재료로 채택되던 나노급 소자로서, 제조방법이 잘 알려져 있고 작은 전기저항 특성으로 작은 밴드갭을 가지므로 적외선을 효과적으로 흡수하는 기능이 있을 것으로 예상된다. 따라서 나노급 두께의 실리사이드인 경우 가시광선은 투과하면서 적절한 적외선 흡수능력이 있는지에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 기존의 반도체 배선재료인 니켈실리사이드를 새로이 적외선의 선택적 기능을 가진 에너지 절약형 소재로서의 가능성을 확인하기 위해서 실리사이드 두께와 기판의 구조, 처리온도에 따른 미세구조 및 상의 확인과 함께 적외선에 대한 흡수도를 IR 카메라와 UV-VIS-NIR 스펙트럼 분석기, FT-IR 스펙트로미터를 이용하여 정량적으로 확인하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 기판은 직경 100 nm, 두께 550 μm의 p-type(100) 단결정 실리콘 웨이퍼로서 크리닝이 완료된 단결정 기판과 200 nm의 열산화막을 가진 실리콘 기판에는 LPCVD를 사용하여 폴리(poly) 실리콘을 기판 전면에 70 nm의 두께로 성막한 폴리실리콘 다결정 기판을 제작하였다. 각 기판에 자연 산화막이 형성되기 전에 10 nm두께의 니켈금속을 열증착기로 증착시켜 Fig. 1(b)와 같이 최종적으로 10 nm-Ni/Si, 10 nm-Ni/70 nm-poly-Si/ 200 nm-SiO₂/Si 구조의 시편을 준비하였다.

준비된 시편들은 10⁻³ torr의 진공에서 7쌍의 할로겐 램프로 구성된 RTA를 활용하여 700, 1000°C의 2가지 조건에서 40초간 열처리하여 실리사이드가 생성되도록 하였다.

열처리가 완료된 시편들은 잉여금속을 제거하기 위해서 80°C에서 30%-황산 (H₂SO₄)에 10분간 담가 처리하여 최종적으로 실리콘 기판 위에 나노 두께의 니켈실리사이드가 생성되도록 하였다.

한편 비교를 위하여 크리닝이 완료된 단결정 실리콘 기판에 스퍼터를 이용하여 10, 20, 30, 40, 50 nm두께의 ITO를 증착시켜 Fig. 1(a)와 같이 최종적으로 10 nm-ITO/Si, 20 nm-ITO/Si, 30 nm-ITO/Si, 40 nm-ITO/Si, 50 nm-ITO/Si 구조의 시편을 준비하였다. 이 때 스퍼터는 RF magnetic sputter로서 In₉₀Sn₁₀ 조성의 2인치 타겟을 써서 1×10⁻³ torr, Ar 분위기에서 진행하였으며 이때 기판의 온도는 300°C를 유지하며 기판을 균일도를 위해 20 rpm으로 회전시키면서 증착을 완료하였고, 증착 두께는 증착 속도를 고려하여 시간으로 조절하였다.

증착된 ITO 박막은 엘립소미터 (J. A. Woollam사, M-2000D)를 이용하여 두께 측정을 하였다. 두께 측정은 완성된 조건에 따른 시편을 엘립소미터 측정 스테이지에 고정시킨 후 편광된 레이저 정렬을 하였고, 90° 위상차를 가진 P파와 S파를 발생시켜 산화막에서 반사된 P파와 실리콘 기판과 산화막의 경계에서 반사된 S파의 진폭과 위상차를 감지하여 실시하였다.

TEM 관찰을 위한 시편은 일반적인 수직단면 관찰용 TEM 시편 제작방법을 이용하여 제작되었다.⁶⁾ 수직단면 관찰을 위해서 2×10 mm² 로 자른 두 조각의 실리사이드 층이 완성된 실리콘 시편을 실리사이드면 끼리 접착제로 접착하고, 외경이 3 mm인 황동 튜브에 맞도록 초음파로 잘라내어 튜브 내경에 맞도록 접착시켰다. 시편이 장입된 황동 튜브의 양쪽을 정밀 연마기로 연마하여 최종 두께가 20 μm가 되도록 하여 디스크형 가공을 완료하였다.

두께가 얇아진 디스크형 시편을 다시 덤플러를 이용하여 디스크 중심부에 위치한 실리사이드층의 단면부의 두께가 0.25 μm가 되도록 하였다. 완성된 디스크시편은 다시 PIPS (precision ion polishing system)을 써서 시편의 중심부가 전자빔에 투명한 100 nm 정도가 되도록 정밀 연마를 실시하였다.

완성된 시편은 JEOL 200 kV 투과전자현미경을 써서

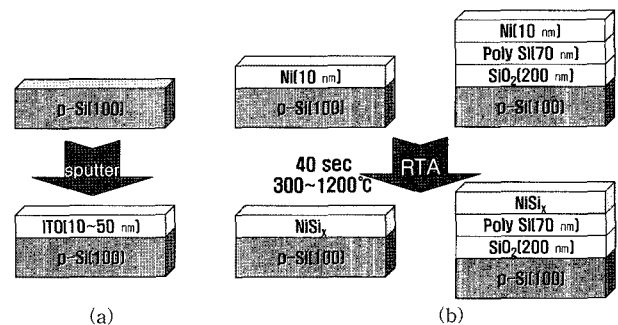


Fig. 1. Experimental procedure.

실리사이드부의 SADP (selected area diffraction pattern)와 명시야상 이미지 (bright field image)를 찍어서 두께를 확인하였다.

생성된 상을 확인하기 위해서 X선 회절분석 (BRUKER 사) 을 이용하였는데, X선 source는 니켈 필터를 통과시켜 얻은 CuKa로 파장은 1.5406 Å이었고, 이 때 필라멘트 전류는 40 mA , 가속전압은 40 kV 이었다. 완성된 시편이 나노급 박막인 점을 고려하여 θ 를 3°로 고정한 glancing 모드로 측정하였고, 파장의 집적을 위해 시준기 (collimator) 를 설치하였다. 스캔영역은 JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards)카드 상에 나타나있는 니켈 실리사이드와 ITO를 고려하여 2θ 를 10°~80° 범위에서 시편의 상을 분석하였다. 얻어진 회절피크로 JCPDS 카드 를 이용하여 상을 확인하였다.

전기적 특성분석을 통하여 간접적으로 생성된 실리사이드 상과 ITO의 안정성을 확인하기 위해 완성된 시편들을 각 공정, 실리사이드 처리 온도 별로 사점면저항측정기 (four point probe, Changmin사, CMT-SR1000N)를 사용하여 면저항 (Rs)을 측정하였다.

적외선 흡수 정도를 시각화하기 위해 Fig. 2의 적외선 카메라를 이용하였다. 하부의 할로겐램프를 활용하여 나오는 적외선 소스를 550 μm 두께의 실리콘 기판 위에 시료를 놓고 이때 투과되는 적외선을 가시광선을 제거하고 적외선만 투과시키는 필터를 투과시켜 적외선 카메라에 부착된 활상소자에 반응시켜 이미지화 하였다. 이때 활상소자는 각 시편 표면으로부터 방출되는 NIR (near infrared rays, 근적외선, 800 nm~2000 nm 파장대) 영역이 시각화 되도록 하였다.

시편들의 NIR 영역 흡수도의 정량적인 분석을 위해 UV-VIS-NIR (Shimadzu사, UV-1100)를 이용하여 측정하였다. 우선 테프론을 홀더에 고정시켜 베이스라인으로 칼리브레이션을 진행하고 각 시편은 slit 크기를 2 nm로 하여 근적외선 영역인 800~2500 nm 범위에서 흡수도를 측정하였다.

또한 MIR (middle infrared rays, 중적외선) 영역 흡수도의 정량적인 분석을 위해 FT-IR spectrometer (ABB사, FTLA 2000 series)를 이용하여 측정하였다. 홀더 내에

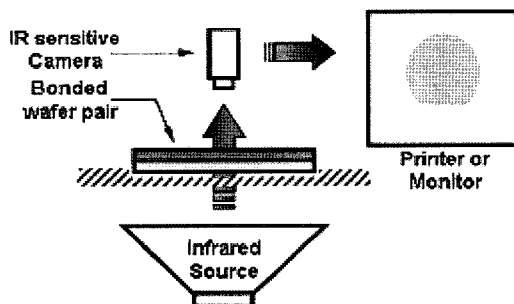


Fig. 2. Illustration of IR camera imaging.

아무것도 장착하지 않고 2500~15000 nm 범위에서 스캔하여 back ground를 설정하고, 각 시편은 정확성을 보장하기 위해 스캔 횟수를 20회로 하여 중적외선 영역인 2500~15000 nm 범위에서 흡수도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 10 nm-Ni/Si과 10 nm-Ni/70 nm-poly Si/200 nm-SiO₂/Si을 각각 700°C와 1000°C에서 꽤속 열처리하여 실리사이드를 형성한 경우의 TEM 수직단면 이미지를 나타내었다.

Fig. 3(a)는 700°C에서 단결정 기판위에 제조된 NiSi의 박막이다. (a)의 경우 두께는 20~42 nm로서 마치 실리사이드의 핵생성이 특정사이트에서 발생한 후 우선 성장을 한 후 합쳐진 것처럼 우선 성장이 진행되고 표면에서 약 5 nm의 매우 얇은 실리사이드가 형성되었음을 알 수 있다.

그림과 함께 나타낸 SADP는 실리콘과 중복된 니켈 모노실리사이드의 패턴을 보이고 있어서 실리사이드의 존재를 증명하고 있다. 10 nm의 니켈 박막에서 진행된 실리사이드가 단결정 실리콘 내부에 우선성장에 의하여 약 40 nm 이상의 우선 성장부를 형성하고 특히 이들이 매우 얇은 5 nm 정도의 표면 실리사이드에 의해 연결되어 있었다.

Fig. 3(b)에는 Fig. 3(a)과 동일한 구조의 시편을 실리

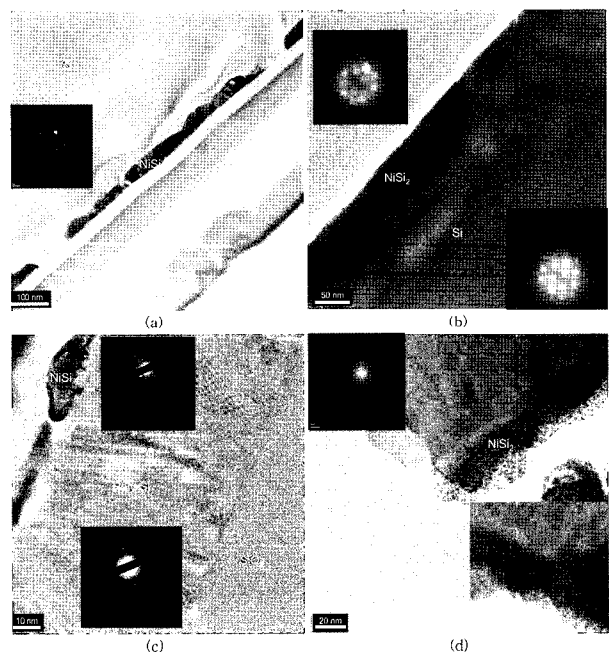


Fig. 3. TEM images of the silicide layers from (a) 10 nm-Ni/Si 700°C, (b) 10 nm-Ni/Si 1000°C, (c) 10 nm-Ni/70 nm-poly Si/200 nm-SiO₂ 700°C and (d) 10 nm-Ni/70 nm-poly Si/200 nm-SiO₂ 1000°C.

사이드화 온도를 1000°C로 높여서 열처리한 경우의 확대 실리사이드층의 사진을 나타내었다. (b)의 경우 700°C보다 매우 두껍고 불균일한 실리사이드층이 형성되었다. 초승달 형태의 실리사이드가 불균일하게 연결된 형태로서, 특정 사이트에서 핵생성이 발생되어 우선 성장을 한 후 합쳐진 매커니즘으로 고온 확산에 의해 더욱 우선 성장되었고, NiSi에서 NiSi₂로의 상변화로 인해 700°C로 열처리한 것보다 급격한 부피 변화가 발생하여 성장부는 더욱 두꺼워졌음을 알 수 있었다.

Fig. 3(c)에는 70 nm-poly Si/200 nm-SiO₂/Si(100) 구조의 70 nm의 다결정 실리콘위에 10 nm-Ni를 적층한 후 700°C로 패속 열처리하여 실리사이드를 형성한 경우의 수직단면 이미지를 나타내었다. (c)의 경우는 10 nm-Ni/70 nm-poly Si/200 nm-SiO₂/Si(100)의 구조로부터 700°C에서 제조된 실리사이드로서, 50 nm의 폴리실리콘층이 유지되고 약 10~12 nm의 불연속적이면서 응집현상에 의해 두께 변화가 큰 실리사이드층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 700°C의 저온에서 패속열처리를 이용하는 경우 나노급의 이차원 실리사이드 박막의 생성이 용이함을 알 수 있었다.

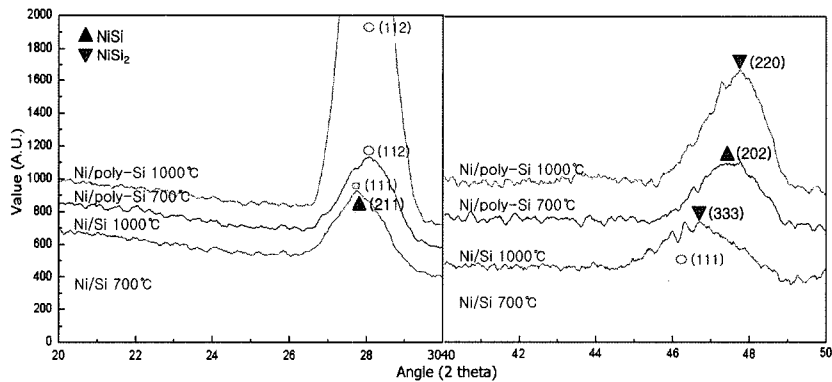
Fig. 3(d)에는 Fig. 3(c)와 동일한 구조의 시편을 온도를 올린 1000°C에서 실리사이드화 시킨 경우의 이미지를 보였다. (d)는 Ni/poly-Si 구조로부터 형성된 실리사이드로

서, 약 70 nm의 폴리실리콘 박막층에 수직한 방향으로 국부적으로 20~25 nm 두께의 실리사이드층이 형성되어 서로 폴리실리콘에 의해 격리되어 있는 미세구조를 보이고 있다. 이는 폴리실리콘의 결정립계를 따라 우선 성장한 실리사이드가 이후 측면 확산을 진행한 것으로 보인다.

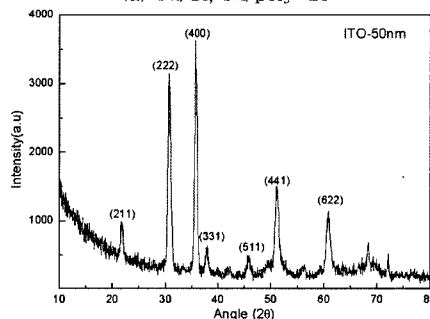
따라서 TEM 관찰을 통하여 제안된 공정으로 단결정, 다결정 실리콘 시판위에 20~70 nm의 균일한 두께의 실리사이드층이 실리사이드화 온도 조건에 따라 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

Fig. 4에는 Ni/Si와 Ni/poly-Si 구조를 700°C와 1000°C에서 각각 형성시킨 실리사이드 및 비교를 위한 50 nm-ITO/Si를 $2\theta = 1^\circ \sim 80^\circ$ 에서 조사한 XRD 회절피크에 대한 강도 (intensity)를 비교한 결과를 나타내었다. Ni/Si와 Ni/poly-Si의 경우 생성된 상의 정확한 판별을 위해 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$, $40 \sim 50^\circ$ 구간만을 나타내었다.

Fig. 4(a)의 Ni/Si 경우 700°C에서는 (211)에서 저저항상인 NiSi상 (▲표시), (512)에서 준안정상인 Ni₃Si₂상 (●표시)⁷⁾이 존재하였다. 한편, 고온인 1000°C에서는(111)에서 준안정상인 Ni₃Si₂상 (▼표시) 과 (333)에서 고저항상인 NiSi₂상 (■표시)이 존재하였다. 이러한 특성은 기존의 연구에서와 같이 700°C이상의 고온에서 고저항상으로 상변태하는 니켈실리사이드의 특성을 잘 나타내고 있음을 알 수 있었다.



(a) Ni/Si, Ni/poly-Si



(b) ITO/Si

Fig. 4. XRD rocking curves of the silicides on (a) single-crystalline silicon and poly-crystalline silicon substrates, (b) ITO on silicon substrates.

Ni/poly-Si의 경우 단결정 실리콘기판의 경우와 같이 700°C와 1000°C에서 NiSi와 NiSi₂ 특성피크가 보이고 있다. 따라서 다결정 실리콘기판을 가진 경우에서도 저온인 700°C에서는 저저항상인 NiSi가, 고온인 1000°C에서는 고저항상이 존재함을 의미하였다.

Fig. 4(b)의 50 nm-ITO/Si 경우 (400)와 (222)에서 In₂O₃ 피크가 나타났다. 동일하게 만든 증착두께가 10~40 nm 인 경우는 전 범위에서 평평한 결과를 보여 아몰퍼스(amorphous)임을 확인할 수 있었다. Nagatomo⁸⁾에 따르면 ITO 박막의 결정성은 (400) 및 (222) 방향이 주종을 이루며 기판 온도와 산소 분압이 커질수록 (222) 방향이 주된 결정성을 가진다고 하였다. 본 실험에서는 다소 낮은 기판온도 (300°C)에서 증착이 이루어져 (400)에서 주결정성을 보인 것으로 판단되었다.

따라서 나노급 실리사이드는 처리온도에 따라 NiSi와 NiSi₂ 형태의 실리사이드가 생성되었으며, ITO는 10~40 nm 증착두께에서는 아몰퍼스가, 50 nm에서는 결정질로 제작되었음을 확인하였다.

Fig. 5(a)에는 10 nm-Ni/Si와 10 nm-Ni/poly-Si 적층 형태 구조를 300°C부터 1200°C까지 RTA 온도를 달리 하여 실리사이드화시킨 실리사이드층의 면저항 측정 결과를 나타내었다. 한편 Fig. 5(b)에는 비교를 위해 ITO 증착 두께에 따른 면저항 측정 결과를 나타내었다.

Fig. 5(a)에서 단결정인 경우 10 nm의 나노급 Ni 박막으로부터 형성된 니켈실리사이드는 이미 알려진 바와 같이 450°C 이하에서는 Ni₃Si에 의한 고저항이, 450~700°C까지는 NiSi의 안정한 저저항이, 700°C 이상에서는 NiSi₂로 상변태 하면서 급격한 고저항을 보이는 전형적인 니켈실리사이드의 면저항 변화를 보이고 있다. 통상 8 Ω/sq. 정도인 NiSi의 저항이 15 Ω/sq. 정도로 측정된 것은 기존 30 nm 정도의 Ni 박막으로 100 nm 이상 두께의 NiSi 층이 형성된 것에 비해 본 실험에서는 약 40 nm 정도 두께의 나노급 실리사이드로 되어 상대적으로 면저

항이 크게 측정된 것으로 판단된다. 다결정인 경우 10 nm-Ni/poly-Si은 단결정 실리콘과는 달리 300~700°C까지 30 Ω/sq. 정도로 면저항이 증가하는 특성이 있었다. 폴리실리콘에서는 결정립에 의해서 당연히 실리사이드 두께는 커지지만 응집효과와 도치효과에 의한 표면 산란에 의해 면저항이 크게 측정될 수 있었고 700°C 이후에는 NiSi₂로의 상변태가 결정립계를 통한 확산으로 빠르게 진행되어 급격한 고저항이 나타나기 때문이다.^{9,10)}

Fig. 5(b)에는 ITO 증착 두께가 증가할수록 면저항이 낮아져 더 양호한 전기적 특성을 보여주고 있다. 일반적으로 나노급 미세 박막의 경우 증착 두께가 두꺼워지면서 박막의 결정성이 향상된다. 결정성이 향상되면서 면저항이 감소하는 것은 도너를 포획하는 격자 결함이 감소(도너 site 밀도의 증가)하여 전하농도가 증가하며 따라서 면저항이 감소된다는 것으로 보고된 바 있다.¹¹⁾ 따라서 ITO 박막은 증착두께가 두꺼워질수록 안정한 결정화가 진행되면서 본 실험과 같이 면저항이 감소되는 경향을 보이고 있다.

Fig. 6에는 Ni/Si와 Ni/poly-Si 구조를 700°C와 1000°C에서 각각 형성시킨 실리사이드를 적외선 카메라로 측정한 결과를 나타내었다.

단결정인 Fig. 6(a)와 (b)에서 실리사이드가 형성된 부분이 실리사이드가 형성되지 않은 가장자리에 비해 검게 나타나 적외선을 효과적으로 흡수하였음을 보이고 있다. 1000°C에서 열처리한 (b)의 경우가 700°C에서 열처리한 (a)의 경우보다 더 어둡게 나타나는 것으로 보아 높은 열처리 온도에서 형성된 실리사이드가 적외선 흡수도가 우수함을 알 수 있다. 이는 40 nm의 우선 성장부와 5 nm 정도의 매우 얇은 실리사이드에 의해 연결된 저온 실리사이드층(NiSi)에 비해, 고온에서 형성된 실리사이드층(NiSi₂)이 고온 확산과 상변화(NiSi→NiSi₂)로 인해 상대적으로 두껍고 불균일하여 보다 효과적인 흡수를 한 것으로 판단된다. 이 결과는 앞서 보인 TEM에 의한 수직

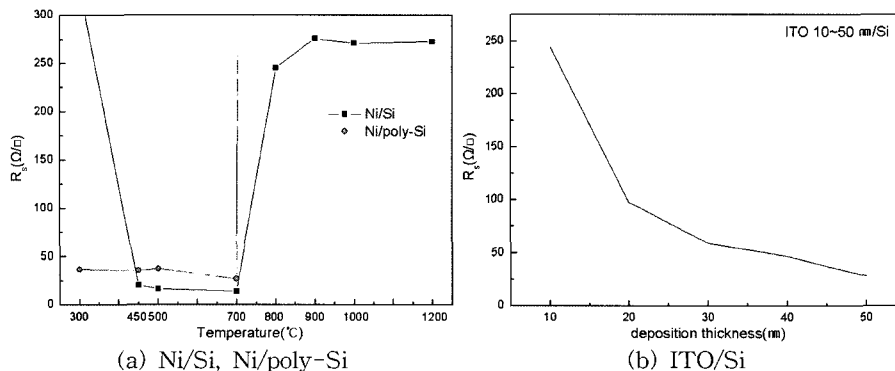


Fig. 5. Sheet resistances with (a) Ni silicides on silicon and polycrystalline silicon substrates and (b) 10~50 nm-ITO on silicon substrates.

단면미세구조, XRD에 의한 상분석, 면저항으로 확인한 결과와 매우 잘 일치하고 있다.

다결정인 Fig. 6(c)와 (d)에서도 단결정과 같이 실리사이드가 형성된 부분이 적외선을 효과적으로 흡수하였음을 알 수 있었고, 열처리 온도가 높을수록 적외선 흡수도가 우수함을 알 수 있었다. 단결정과 다결정을 비교해 보면 다결정이 단결정보다 검게 나타나 다결정이 적외선 흡수도가 우수하였음을 알 수 있다. 이는 앞서 보인 Fig. 3에서의 TEM 미세구조 확인에서 알 수 있었던 것처럼 다결정에서는 단결정의 경우와는 달리 50~60 nm의 폴리실리콘층이 유지되고 불연속적이면서 응집현상에 의해 두께 변화가 큰 실리사이드층이 형성되었기 때문이다. 따라서 실리사이드에 의한 적외선 흡수도는 실리사이드층의 두께와 균일성에 의해 결정되는 것으로 판단되었다.

Fig. 7에는 단결정 실리콘 기판위에 700°C와 1000°C에서 실리사이드화 처리하여 생성된 NiSi/Si, NiSi₂/Si와 동일한 구조의 다결정 실리콘 기판위에 생성된 실리사이드와 단결정 실리콘 기판위에 10~50 nm 두께의 ITO를 증착시킨 시편을 근적외선 영역인 800~2500 nm까지의 흡수스펙트럼을 나타내었다.

Fig. 7(a)에 보인 단결정 실리콘 기판 위에 니켈이 증착되어 생성된 실리사이드 박막에서는 800~850 nm에서 가장 잘 흡수가 일어나고, 850~1050 nm에서는 일정한 흡수도를 유지하다 파장이 길어질수록 스펙트럼의 기울기가 점차 감소하여 흡수율이 작아짐을 알 수 있었다. 고온에서 처리된 실리사이드는 저온과 흡사한 스펙트럼이 나와 근적외선 영역에서는 실리사이드화 온도에 따른 흡수도의 차이는 없는 것으로 판단되었다. 또한 0.8 eV의 밴드갭을 가진 bare 실리콘 웨이퍼의 흡수 스펙트럼과도 차이가 없는 것으로 보아 근적외선 영역대에서 적외선 흡

수는 단결정 실리콘에 기인한 것으로 실리사이드층과는 관련이 없는 것으로 판단되었다. 다결정 기판 위의 니켈 실리사이드는 단결정의 경우와 비슷하게 800~850 nm에서 가장 흡수가 잘 일어나고 파장이 길어질수록 흡수도가 감소함을 알 수 있었다. 그러나 고온에서 열처리된 NiSi₂/Si에서는 다른 시편들과는 달리 850 nm 이후 전 영역에서 평탄한 흡수도를 보여 이 파장대에서 NiSi₂가 효과적으로 적외선을 흡수하였음을 보여주었다. 다결정의 경우에서도 단결정의 경우와 마찬가지로 처리 온도에 따른 흡수도의 차이는 거의 없음을 알 수 있었다.

Fig. 7(b)의 단결정 실리콘 기판 위의 10~50 nm의 ITO는 Fig. 7(a)의 경우와 마찬가지로 800~850 nm 영역에서 가장 흡수가 잘 일어나다 850 nm 이후부터 점차적으로 흡수도가 감소하였다.

단결정 실리콘 웨이퍼에 형성시킨 ITO와 니켈실리사이드는 근적외선 영역에서 거의 흡사한 흡수도를 보여 니켈실리사이드도 ITO와 서로 비슷한 정도로 근적외선을 흡수할 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 고온에서 실리사이드 처리한 NiSi₂/poly-Si의 경우 850 nm 이후 영역에서 일정한 흡수도를 보여 점차 흡수도가 감소하는 ITO에 비해 우수한 근적외선 흡수 기능을 가진 것으로 판

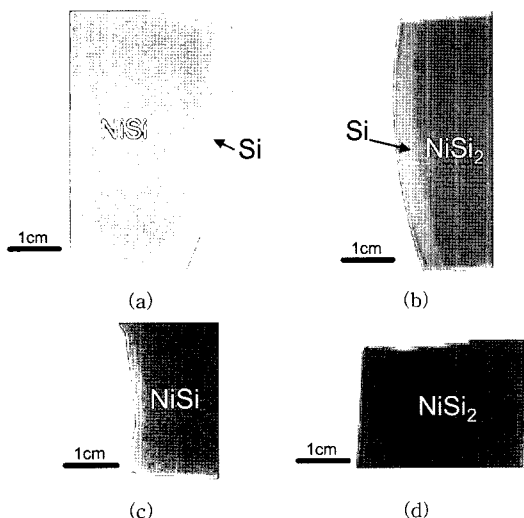


Fig. 6. IR camera images of (a) NiSi/Si at 700°C (b) NiSi₂/Si at 1000°C, (c) NiSi₂/poly-Si at 700°C, and (d) NiSi₂/poly-Si at 1000°C.

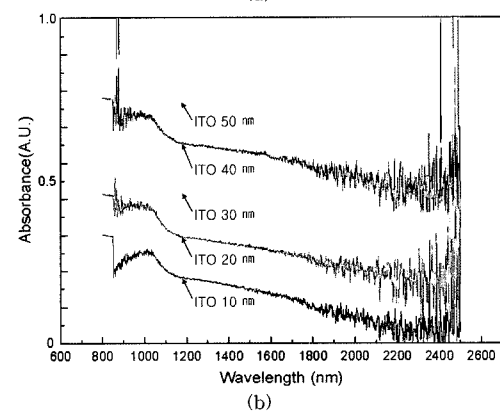
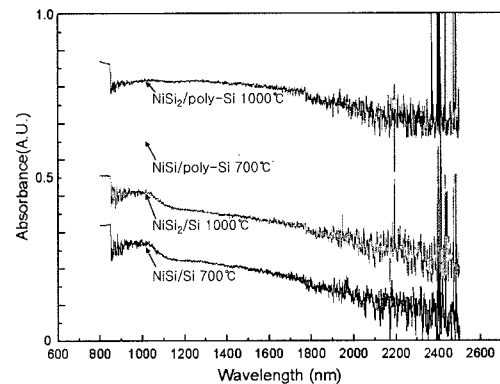


Fig. 7. UV-VIS-NIR spectrums of (a) Ni silicides on single and polycrystalline silicon substrates, (b) 10~50 nm-ITO on silicon substrates.

단되었다. 또한 실제 적외선 흡수를 위해서는 가시광선의 투과율을 크게 저하시키지 않는 광학적 특성을 가지도록 나노급 두께로 얇게 제조하는 것이 필요하며, 실제 나노급 실리사이드층의 제조에는 폴리실리콘과 금속층의 열적 반응으로 생산하는 것이 매우 경제적인 수 있으므로, 실제 응용면에서 폴리실리콘 위의 나노급 실리사이드가 경제성과 함께 기존의 ITO 박막과 비슷한 정도로 근적외선대의 적외선을 흡수할 수 있는 기능이 있음을 확인하였다.

Fig. 8에는 단결정 실리콘 기판 위에 700°C와 1000°C에서 실리사이드화 처리하여 생성된 NiSi/(poly)Si, NiSi₂/(poly)Si와 50 nm-ITO/Si를 중적외선 영역인 2500~15000 nm까지의 흡수스펙트럼을 나타내었다.

단결정 실리콘 기판 위의 니켈실리사이드는 2500~3000 nm, 4300~4500 nm에서 약한 흡수도를 나타내다 5600~6900 nm 영역에서 다소 큰 흡수도를 보이고 파장이 길어질수록 스펙트럼의 기울기가 점차 증가하여 흡수율이 커짐을 알 수 있었다. NiSi₂는 저온과 흡사한 스펙트럼이 나와 근적외선 영역과 마찬가지로 중적외선 영역에서도 실리사이드화 온도에 따른 흡수도의 차이는 없는 것으로 판단되었다.

다결정 기판 위의 실리사이드는 단결정의 경우와 비슷하게 2500~3000 nm, 4300~4500 nm에서는 약한 흡수도를 나타내다 5600~6900 nm 영역에서 중간 정도의 흡수도가 나타났다. 700°C로 처리된 NiSi/poly-Si는 7000~7900 nm 에서는 일시적으로 흡수도가 감소하다 8000~10000 nm 영역에서 가장 큰 흡수도를 나타내었고, 파장이 길어질수록 스펙트럼의 기울기가 증가하여 흡수율이 커졌다. NiSi₂/poly-Si 경우 2500 nm~6900 nm 범위에서는 NiSi/poly-Si와 흡사한 스펙트럼을 보였으나 파장대가 길어질수록 흡수도가 감소하는 영역 없이 7500~9100 nm에서 가장 큰 흡수도를 보이면서 꾸준히 증가하였다.

다결정 기판의 실리사이드는 단결정 기판과는 달리 다결정 실리콘에 의해 큰 흡수도를 보였고 실리사이드화 온

도가 증가하면서 감소하는 부분 없이 증가하는 스펙트럼을 보여 NiSi₂/poly-Si가 효과적으로 적외선을 흡수하였음을 보여주었다.

단결정 실리콘 기판 위에 50 nm의 ITO는 2500~3000 nm, 4300~4500 nm, 5600~6900 nm영역에서 약한 흡수도를 보이나 이후 영역에서 다소 평탄한 흡수도를 보였다. 단결정 실리콘 웨이퍼에 형성시킨 ITO와 니켈실리사이드는 서로 비슷한 영역에서 흡수도를 보이나, 니켈실리사이드가 흡수도의 피크도 크고 흡수 스펙트럼의 기울기도 커서 ITO 보다 중적외선을 효과적으로 흡수할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 폴리실리콘 기판 위에 형성된 실리사이드의 경우 동일한 영역에서 흡수 피크의 높이와 기울기를 고려할 때 중적외선 영역에서는 NiSi₂/poly-Si에 의한 흡수도가 가장 우수한 것으로 판단되었다. 실제 실리사이드층의 제조에는 폴리실리콘과 니켈 금속층을 적층한 후 열적 반응으로 생산하는 것이 경제적이므로 실제 응용면에서 폴리실리콘 위의 실리사이드가 중적외선대의 적외선을 효과적으로 흡수하는 기능성도 기존의 ITO에 비해 우수하며 경제적인 생산이 가능할 수 있었다.

4. 결 론

1. 기존의 반도체 배선재료인 니켈실리사이드를 적외선의 선택적 기능을 가진 에너지 절약형 소재로서의 가능성을 확인하기 위해서 실리콘 웨이퍼와 폴리실리콘 웨이퍼 전면에 20~70 nm 두께의 나노급 니켈실리사이드를 700°C와 1000°C로 열처리하여 각각 NiSi, NiSi₂로 성공적으로 제조할 수 있었다. 니켈실리사이드는 특정 사이트에서 핵생성이 발생하여 우선 성장부를 형성하였고, 고온에서는 NiSi₂로 상변태가 일어나 두꺼운 실리사이드층을 형성하였다. 폴리실리콘에서는 응집과 혼합현상으로 인해 단결정 기판에서보다 두꺼워진 실리사이드층이 형성되었다.

2. 나노급 니켈실리사이드는 기존의 ITO와 근적외선 영역에서 거의 흡사한 흡수도를 보였으나, 고온에서 실리사이드화 열처리한 NiSi₂/poly-Si는 850 nm 이후 영역에서 일정한 흡수도를 보여 점차 흡수도가 감소하는 ITO에 비해 우수한 근적외선 흡수도를 보였다.

3. 중적외선 영역에서도 기존의 ITO와 비슷한 흡수 기능이 있었으나 특히 다결정 기판에서 NiSi₂와 폴리실리콘층의 혼합으로 인해 큰 흡수도를 보였고, 파장이 길어질수록 흡수도가 감소하는 부분없이 지속적으로 증가하는 스펙트럼이 나타나 ITO 보다 중적외선을 효과적으로 흡수할 수 있었다.

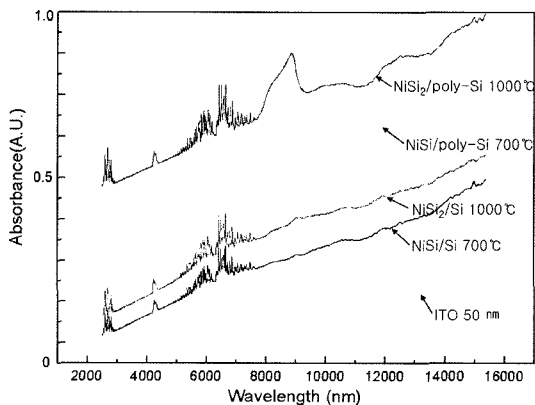


Fig. 8. FT-IR spectrums of Ni silicides on single and polycrystalline silicon substrates, 50 nm-ITO on silicon substrates.

참 고 문 헌

1. A. Selloni, A. Vittadini and M. Grätzel, Surface Sci., 402-

- 404, 219 (1998).
2. J. H. Braun, *J. Coatings Technol.*, **69**, 59 (1997).
 3. J. J. Han, K. J. Yoon, O. S. Song, J. H. Ryu, *J. Kor. Academic Industrial soc.*, in press.
 4. IESNA, *lighting Handbook*, 9th ed., p.152, IESNA, newyork (2000).
 5. C. K. Ji, *Kor. Institute of Illuminating and elec. Installation eng.*, **15**, 1 (2001).
 6. D. H. Keum, K. H. Kim, H. J. Lee, *Transmission Electron Microscope Analytics*, 1st ed., p.248-252, Cheongmoongak publishing, Seoul, Korea, (1996).
 7. J. A. Kittl, M. A. Pawlak, A. Lauwers, C. Demeurisse, T. Hoffmann, A. Veloso, K. G. Anil, S. Kubicek, M. Niwa, M. J. H. van Dal, O. Richard, M. Jurczak, C. Vrancken, T. Chiarella, S. Brus, K. Maex, S. Biesemans, *Microelectric Eng.*, **83** (2006).
 8. T. Nagatomo, Y. Maruta, O. Omoto, *Thin Solid Films*, **192**, 17 (1990).
 9. Colgan E. G, Gambino J. P., Hong Q. Z., *Mater. Science and Engineering*, **16**, 43, (1996).
 10. B. A. Julies, D. Knoesen, R. Pretorius, D. Adams, *Thin Solids Films*, **347**. 201 (1999).
 11. S. H. Shin, H. H. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.*, **10**, 453 (1997).