

碩士學位論文

고상 에피택시에 의한 초박막 NiSi_2
에피택셀 성장과 그 형성운동학

濟州大學校 大學院

物 理 學 科



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
夫 成 殷

1993年 12月 日

고상 에피택시에 의한 초박막 NiSi₂
에피택셜 성장과 그 형성운동학

指導教授 崔 致 圭

夫 成 殷

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1993年 12月 日

夫成殷의 理學 碩士學位 論文을 認准함



審査委員長

洪 性 樂

委 員

高 正 大

委 員

崔 致 圭

濟州大學校 大學院

1993年 12月 日

The Epitaxial Growth of Ultrathin NiSi₂
Films by Solid Phase Epitaxy and It's Kinetics

Sung-Eun Boo

(Supervised by professor Chi-Kyu Choi)



제주대학교 중앙도서관
A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL
FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE

DEGREE OF MASTER OF NATURAL SCIENCE

DEPARTMENT OF PHYSICS
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1993. 12.

목 차

| | |
|--|----|
| Abstract | 1 |
| I. 서 론 | 2 |
| II. 이 론 | 5 |
| 1. 에피택셜 성장 | 5 |
| 1) lattice misfit 이론 | 5 |
| 2) 핵형성 이론 | 8 |
| 2. Ni-실리사이드 형성운동학 | 10 |
| 3. Ni-실리사이드 에피택셜 성장 | 14 |
| III. 실 험 | 17 |
| 1. 시료제작 | 17 |
| 2. XRD 측정 | 19 |
| 3. RBS 분석실험 | 20 |
| 4. RHEED 회절실험 | 20 |
| 5. TEM 분석실험 | 22 |
| IV. 결과 및 논의 | 24 |
| 1. XRD 스펙트럼 분석 | 24 |
| 2. RBS에 의한 조성비 및 층구조 분석 | 26 |
| 3. RHEED 패턴 | 29 |
| 1) Si(111)-7×7 구조 형성 | 29 |
| 2) Ni-실리사이드의 표면구조 | 31 |
| 4. TEM 분석 | 33 |
| 1) NiSi ₂ 성장모드 | 33 |
| 2) Ni/Si(111)-7×7 계면 분석 | 36 |
| 3) type-B NiSi ₂ /Si(111) 구조 분석 | 38 |
| 4) type-A NiSi ₂ 에피택셜 형성 분석 | 42 |
| V. 결 론 | 48 |
| VI. 참고문헌 | 50 |

Abstract

The ultrathin NiSi₂ film was grown epitaxially on Si(111)-7×7 substrate by depositing Ni film and *in situ* annealing in ultrahigh vacuum (UHV). Directly current-pass-heating method was used to eliminate the impurities on the surface of silicon and the degree of cleanness of silicon substrates was confirmed with *in situ* reflection high energy electron diffraction (RHEED) observation under UHV condition. The deposition was monitored by a crystal oscillator and the actual Ni coverages were measured Rutherford backscattering (RBS) after the growths were completed. The NiSi₂ formation process was characterized using RHEED and x-ray diffraction (XRD), and the interface structure was investigated by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area diffraction (SAD) pattern.

Epitaxial type-B NiSi₂ layers have been grown on Si(111)-7×7 substrate at room temperature. The type-A NiSi₂ was formed by depositing of 50 Å of Ni and then annealing at 650 °C. The growth mode of Ni film on Si(111)-7×7 was Stransky-Krastanov type and the formation of Ni-silicide was controlled by Ni diffusion-induced nucleation.

The NiSi₂ nucleus has grown with epitaxial orientation relationship between NiSi₂ and Si(111) substrate. The best result for the growth of epitaxial type-A NiSi₂ was obtained from the Ni(200 Å)/Si(111)-7×7 sample which was annealed at 750 °C for 20 min.. Images of HRTEM have shown that the NiSi₂/Si interface was clear and flat. The orientation relationships were NiSi₂[1 $\bar{1}$ 0]//Si[1 $\bar{1}$ 0] and NiSi₂(111)//Si(111) without misorientation angle.

I. 서론

지난 십 수년간 3 단자 소자 (three terminal device) 동작에서의 고주파 한계 (high frequency limit)를 향상시키기 위해, 현존하는 트랜지스터의 구조 변화나 새로운 구조를 갖는 트랜지스터의 개발 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 재료 기술의 진보는 바이폴라 트랜지스터의 속도를 결정하는 에미터 폭과 베이스 두께의 큰 감소를 실현함으로써 Si 트랜지스터의 고속화에 많은 기여를 해 왔다. 에미터 폭은 photolithography 기술의 발전에 의해 $1\ \mu\text{m}$ 이하로, 베이스 두께는 이온 주입 기술의 향상에 따라 70 nm 정도까지 조절이 가능해졌다. 그러나 이러한 n-p-n Si 바이폴라 트랜지스터에서 전자는 확산에 의해 n형 에미터에서 p형 베이스를 통해 n형 콜렉터로 이동하는 동안 다른 운반자나 결정 격자와 충돌하여 많은 산란을 일으키게 된다. 따라서 이와같은 문제점을 해결하기 위하여

- 1) 전자 이동도를 개선
- 2) 박막 두께를 전자의 평균자유행로 보다 짧게 제조하여 무산란을 유도
- 3) electron tunneling 효과를 이용
- 4) 초전도 물질 개발

등의 여러 연구가 이루어져 왔다. 이 중 2)항목의 응용으로 베이스를 얇은 금속 박막 (혹은 금속-실리사이드)으로 치환함으로써 베이스 저항과 에미터-콜렉터 전자 이동 시간을 감소시키는 초고속 신소자 트랜지스터의 개발이 제안되었다.

이중 MBT (metal base transistor) 초고속 신소자는 이온 주입이 최대화된 반도체보다 0.1 내지 0.001에 해당하는 낮은 저항치를 나타내는 금속을 사용함으로써 베이스 전압의 빠른 변조 및 높은 전류 흐름을 유도하고, 또한 베이스 두께를 전자의 평균자유행로 (mean free path)보다 짧게 제작하여 전자의 무산란 이동을 가능토록 하는 것이다. 1980년 Bean 등 (1980)과 Saitoh 등 (1980)이 Si 기판위에

CoSi₂ 단결정 헤테로 구조를 생성시킴에 따라 CoSi₂나 NiSi₂를 베이스 재료로 사용하고자 하는 시도가 있었다 (Ishizaka 1983 1984, Rosencher 1985, Delarge 1986, Poate 1986). 이것은 금속-실리사이드가 Si 위에서 열적 및 화학적으로 안정되고 실리사이드화 하는 동안 실리사이드/Si 계면에서 불순물을 형성치 않으며 금속의 약 0.2 배, 다결정-Si의 10-100 배 정도에 해당하는 높은 전도도를 갖는 양질의 도체이기 때문이다. 특히 Ni-실리사이드는 VLSI 소자에서 소오스 및 게이트 영역으로 이용될 수 있을 뿐만 아니라 SALICIDE (self aligned silicide) 공정이 가능하고, 접촉의 크기를 크게 줄여 얇은 접합 (초박막, shallow junction)의 형성을 가능하게 함으로서 집적 단위를 크게 증가시켜 줄 수 있다.

이러한 실리사이드를 형성하는데 있어서 가장 중요한 것은 형성 과정 중에 생성되어 전자의 산란 장소로 작용하는 결정 결함 (crystal defect)을 줄이는 것으로서 이와같은 결함을 줄이기 위해서는 Si 기판위에 Ni-실리사이드를 에피택셜 성장시켜야 한다. CaF₂구조의 NiSi₂는 격자상수가 5.406 Å으로 실리콘의 격자상수 5.431 Å과 비슷하여 이론적으로 0.4 % 정도의 아주 작은 부정합률을 가짐으로써 다른 어떤 금속-실리사이드 보다도 에피택셜 성장이 용이한 물질이다 (Wyckoff 1963). 또한 NiSi₂는 비저항이 ~50 μΩcm, 쇼트키 장벽 높이가 0.94 eV이며 (Muraka 1987), 고상 에피택시 수송 현상이 기판 온도 590 °C에서 1 시간 동안 열처리할 경우 1000 Å 정도의 NiSi₂ 층을 형성할 수 있다 (Lau와 Liao 등 1977). 특히 Tung 등 (1983)이 저온에서의 표면 반응과 에피택셜 기술을 사용하여 얇은 단결정 NiSi₂를 성장시키고 Si(111) 기판위에 성장한 NiSi₂의 계면 구조에 있어서 기판과 방위 관계가 일치하는 type-A와 기판의 법선 방향과 180° 회전되어 기판과 쌍정 (twin)을 이루는 type-B의 두 가지 계면의 존재를 밝힘으로써 그 기하학적 계면 구조와 특성들에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. Ni-실리사이드는 형성 조건에 따라 Ni/Si계에서 초기상인 Ni₂Si가 Chang (1982), Betti (1986) 그리고 Bisi 등 (1984)에 의하여 250 °C, 280 °C, 혹은 200 °C의 온도에서 형성됨이 밝혀졌고, 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 그 상이 다양하게 변화하여 750 °C 혹은 800 °C 부근에서 최종상인 NiSi₂로 전이하는 것이 Akinci (1988)와 Föll 등

(1980)에 의하여 조사되었다. Tung은 1-7 Å의 Ni을 증착하여 type-B NiSi₂를, 16-20 Å의 두께에서는 type-A NiSi₂ 상이 에피택셜 성장됨을 조사하였고, 실온에서도 type-B NiSi₂가 형성된다고 보고 하였다. 이것은 Ni의 증착률, 증착시 기판의 온도, 기판의 결정 방향, 격자 간격, 표면에너지, Ni 박막의 성장 모드 그리고 온도 기울기 및 열처리 분위기 등 여러 가지 요인에 의하여 상전이 과정과 에피택셜 성장모드가 다양하게 나타나기 때문이다. 그러나 이러한 현상에 대하여 아직 명확한 반응 기구 및 그 형성운동학은 규명되어 있지 않은 상태이다.

본 연구에서는 초박막 에피택셜 실리사이드를 형성시키는데 있어서 가능한 모든 외적 요인을 제거하기 위하여 초고진공 상태에서 Si(111)-7×7 기판위에 고상 에피택시 (SPE ; solid phase epitaxy) 방법으로 Ni을 증착하여 초박막 NiSi₂를 에피택셜 성장시켰다. 초기 Ni 박막의 성장 모드를 *in situ* RHEED (reflection high energy electron diffraction) 패턴 관찰로 조사하였으며, Ni/Si(111)-7×7 구조에서 열처리 방법에 따른 Ni-실리사이드의 상전이는 XRD (x-ray diffraction)로 규명하고, RBS (Rutherford backscattering spectrometry)로서 조성비와 그 두께 및 형성운동학을 조사하였다. 초박막 NiSi₂의 에피택셜 형성 과정 중에 나타나는 type-A와 type-B의 계면 구조와 상태 등을 HRTEM (high resolution transmission electronmicroscopy)으로 조사하여 그 형성 모드를 규명 하였다.

II. 이론

1. 에피택셜 성장

기판 Si 위에 에피택셜 실리콘의 성장에 대한 이론은 lattice misfit (격자 부정합)와 핵형성 성장 이론으로 구분된다.

1) lattice misfit 이론

에피택셜 성장은 격자면간 거리가 아주 비슷하고 동일 또는 유사한 구조를 갖는 두 개의 격자 면이 서로 평행할 때 형성되며, 그 때의 misfit는 다음과 같이 주어진다.

$$\delta = \frac{b - a}{a} \leq 15\% \quad (1)$$

여기서 a 와 b 는 기판과 박막의 격자상수이며, δ 는 misfit 값이다. 에피택셜층이 기판에 대해 다른 방향성과 다른 결정구조를 갖는다면 계면에 대한 기판 bulk와 에피택셜 실리콘의 격자면이 서로 대칭성을 갖는다고 할 때 두 격자의 mismatch는 다음과 같이 나타낼 수 있다 (Zur 1984).

$$\epsilon = \max\left(\left|\frac{a_1 - a_2}{a_1}\right|, \left|\frac{b_1 - b_2}{b_1}\right|, \left|\frac{c_1 - c_2}{c_1}\right|\right) \quad (2)$$

$$A = ab \sin \alpha \quad (3)$$

여기서 ϵ 은 mismatch이며, A 는 평행사변형의 면적이다.

계면에너지는 결합의 mismatch로 인하여 경계면을 따라 나타나는 탄성 에너지와 어긋나기 (dislocation)에 의한 기하학적 에너지로 구성되며, 계면 에너지가 더

키질수록 기판위에서의 에피텍셜 성장은 줄어든다. 에피텍셜 박막의 성장 기구 (mechanism)는 열역학적 관점 및 운동학적 관점에서 그 성장 모드를 이해할 수 있다. 열역학적 관점에서 에피텍셜 계면의 평형 구조와 화학 퍼텐셜의 두께 의존성은 중요하다. 또한 증상성장에서 도상성장으로 전이하는 임계 온도와 Stranski-Krastanov 성장은 운동학적 관점으로 고려되어야만 한다.

균일한 strain이 일어날 때 misfit 에너지 E_{HS} 는

$$E_{HS} = 2G_B \frac{1 + \nu_B}{1 - \nu_B} h f_e^2 \quad (4)$$

로 주어진다. G_B 는 결정 B의 강성률, ν_B 는 Poisson 비, h 는 박막의 두께 그리고 f_e 는 strain이다. misfit 어긋나기 에너지 E_D 는

$$E_D = \frac{G_i c^2}{4\pi^2 d} [1 + \beta - \sqrt{1 + \beta^2} - \beta \ln(2\beta\sqrt{1 + \beta^2} - 2\beta^2)] \quad (5)$$

이며, β 는

$$\beta = 2\pi \frac{\bar{G}}{G_i} \frac{c}{p} = 2\pi \frac{\bar{G}}{G_i} j \quad (6)$$

이다. 여기서 c/p 와 \bar{G} 는 각각 계면의 격자 misfit와 강성률로서

$$\frac{c}{p} = \frac{a - b}{\frac{1}{2}(a + b)}$$

$$\frac{1}{\bar{G}} = \frac{1 - \nu_B}{G_B} + \frac{1 - \nu_A}{G_A}$$

이며, $d \approx c$ 는 계면에서 원자간 거리이다. 위의 식(5)는 다음과 같이 두 식으로 나눌 수 있다.

$$E_i = \frac{G_i c^2}{4\pi^2 d} [1 + \beta - \sqrt{1 + \beta^2}] \quad (7)$$

$$E_{is} = -\frac{G_i c^2}{4\pi^2 d} \beta \ln[2\beta\sqrt{1+\beta^2} - 2\beta^2] \quad (8)$$

여기서 E_i 와 E_{is} 는 각기 상호작용 에너지와 균일한 strain 에너지이다. 따라서 E_D 는

$$E_D = E_i + E_{is} \quad (9)$$

로 나타난다.

기판 A위에 형성된 overlayer B에서의 원자들 사이의 결합 에너지 ϕ 는

$$2\phi_i = \phi_{AA} + \phi_{BB} - 2\phi_{AB} \quad (10)$$

으로 주어진다. 두 개의 같은 결정이 서로 결합되어 있을 경우,

$$\phi_{AA} = \phi_{BB} = \phi_{AB} \rightarrow \phi_i = 0. \quad (11)$$

이다.

결정에 대한 표면에너지를 정의하면,

$$\sigma_A = \frac{\phi_{AA}}{2a^2} \quad (12)$$



$$\sigma_B = \frac{\phi_{BB}}{2a^2} \quad (13)$$

으로 주어진다. 여기서, σ_A 와 σ_B 는 각각 결정 A 와 B의 표면에너지이고, a 는 원자의 크기라 할 때 흡착 에너지 β 와 계면 에너지 σ_i 는

$$\beta = \frac{\phi_{AB}}{a^2} \quad (14)$$

$$\sigma_i = \frac{\phi_i}{a^2} \quad (15)$$

이다. 그러므로 misfit의 형태를 계면에너지로 표현할 수 있다.

misfit가 0인 경우에 계면에너지에 관한 Dupre 관계식은

$$\sigma_i = \sigma_A + \sigma_B - \beta \quad (16)$$

가되고, misfit가 0이 아닌 경우에는,

$$\sigma_i^* = \sigma_A + \sigma_B - \beta + \varepsilon_D = \sigma_i + \varepsilon_D \quad (17)$$

$$\sigma_i^* = \sigma_A + \sigma_B - \beta^* \quad (18)$$

이며, ε_D 는 어긋나기 에너지이다. 이 때, 결정 A가 $2h_c$ (h_c : 임계두께)보다 작은 두께를 갖는다면,

$$\sigma_i^* = \sigma_A + \sigma_B - \beta + \varepsilon_{HC}(f) = \sigma_i + \varepsilon_{HC}(f) \quad (19)$$

$$\sigma_i^* = \sigma_A + \sigma_B - \beta^* \quad (20)$$

이며, 결정 B의 경우에는,

$$\sigma_i^* = \sigma_A + \sigma_B - \beta + \varepsilon_{HC}(f_e) + \varepsilon_D(f - f_e) \quad (21)$$

이다. 여기서, f 는 격자 misfit이며, f_e 는 균일한 strain이다. 원자들 사이에 작용하는 탄성력을 Morse Force로 치환함으로써 에피택셜 성장에서 atomic force에 있어 비조화성의 영향을 조사할 수 있다 (Marcov와 Milchev 1984). 비조화성은 성장에 상당한 영향을 미치므로, 에피택셜 성장은 negative misfit를 갖는다. 또한 단원자층의 pseudomorphic 성장에 대한 임계 두께는 positive misfits 보다 negative misfits에 대해 더 크다.

2) 핵형성 이론

에피택시 성장은 핵형성의 운동학에 있어 필수적인 핵형성 단계에서 살펴볼 수 있다. 에피택시 성장을 설명하는 데에 있어 초기 단계의 질서 정연한 층의 구조와 성장 모드를 이해하는 것이 중요하며, 일반적으로 핵이 서로 결합하고 계속적인 증착 박막을 형성할 때까지 핵은 점점 커지고, 그 이후에 핵형성이 일어난다. 구조적인 변화는 성장 중에 일어나며, 그 구조적 변화가 완전한 증착 박막의 구조에 기여한다. 방향 의존적 핵형성 이론으로 보면 단지 한 형태의 방향성을 지닌 핵이 에

피태설 층의 초기 핵형성 단계에서 형성되는 것으로 가정할 수 있다. 따라서 핵형성 과정은 방향성에 관계되고, 증착된 층의 화학 퍼텐셜의 변화 ($d\mu/dn$)가 핵형성을 제어하게 된다. n 번째 층의 화학 퍼텐셜은 다음과 같이 주어진다.

$$\mu(n) = \mu_{\infty} + a^2(\sigma + \sigma_i^* - \sigma_s) = \mu_{\infty} + a^2 \Delta\sigma, \quad (22)$$

$$\Delta\sigma = \sigma + \sigma_i^* - \sigma_s, \quad (23)$$

여기서 μ_{∞} 는 결정 B의 bulk 화학 퍼텐셜이며, σ_s 는 임의의 표면에너지이다. $\Delta\sigma$ 는 같은 기판과 다른 기판 사이의 결합 차와 정확히 같다. 핵형성 과정은 $d\mu/dn$ 에 따라 세 가지의 모드로 나누어진다. 각각은 연속적인 성장과 에피택셜층들의 구조에 중요한 결과를 나타낸다. 핵형성과정은 $d\mu/dn$ 의 값에 따라 다음과 같이 세 가지 모드로 구분된다 (그림 2-1).

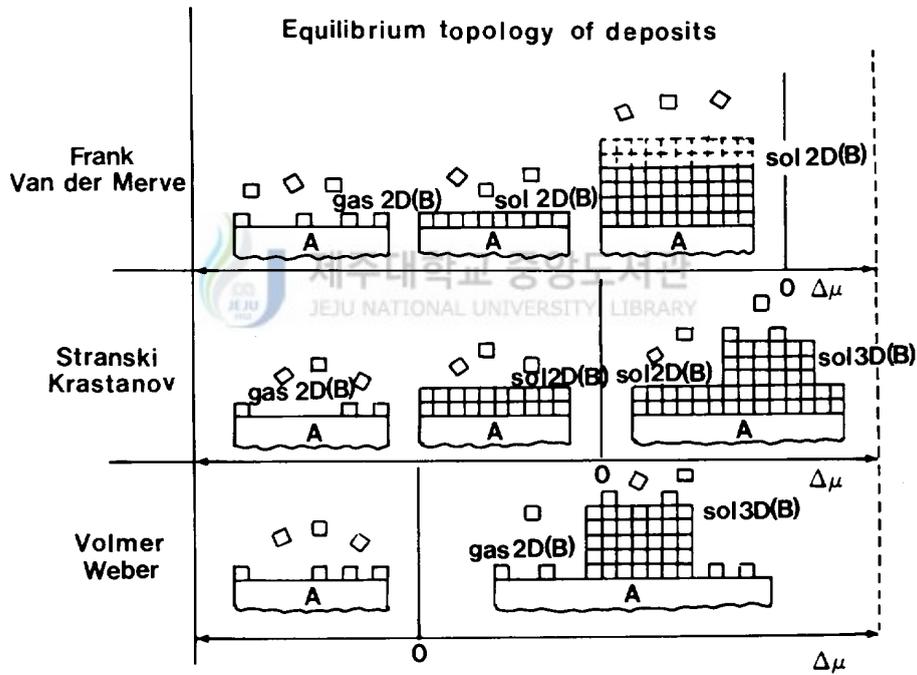


Fig. 2-1. The three epitaxial grown modes according to the values of the adhesion energy.

(1) Frank-van der Merwe mode. (FM성장, 층상성장)

$$\frac{d\mu}{dn} < 0, \psi_{AB} < \psi_{BB}, \text{ any misfit}$$

동시에 성장한 단원자층 도상 형태의 핵형성으로 단원자층을 형성한 후 그 이후의 성장이 같은 방법으로 일어남으로서 증착 박막은 층상성장의 방법으로 성장한다.

(2) Volmer-Weber mode. (VW성장, 도상성장)

$$\frac{d\mu}{dn} > 0, \psi_{AB} > \psi_{BB}, \text{ small misfit}$$

핵이 포화 밀도에 이를 때까지, 기판 표면에서 크기와 수가 증가하는 불연속적인 삼차원 핵의 핵형성. 그러므로 이 핵들은 성장이 연속적으로 증착된 박막에 이를 때까지 크기가 커져 간다.

(3) Stranski-Krastanov mode. (SK성장)

$$\frac{d\mu}{dn} > 0 \text{ or } \frac{d\mu}{dn} < 0, \psi_{AB} > \psi_{BB}, \text{ large misfit}$$

(1)과 (2)의 모드가 함께 나타나는 핵형성으로 불연속적인 삼차원 핵이 크기와 수가 증가하면서 단원자층을 동시에 형성하고 같은 방법으로 핵이 포화 밀도에 이를 때까지 성장한다.

2. Ni-실리사이드 형성운동학

Si은 원자 상태에서는 가전자들이 s^2p^2 상태에 있으나 고체 상태에서는 sp^3 혼성궤도 결합을 하고 있어서 강한 분극성을 나타내고 그 결정구조는 diamond와 같은 A_4 형의 입방정계를 이루고 있다. 저차의 Miller 지수를 갖는 면에서 Si-Si 원자 간의 결합에너지가 약 3 eV정도이므로 실리사이드가 형성될 때 Si원자 사이의 결합과괴가 일어나 금속 원자와 기판 Si간의 반응이 일어나는 것은 단순히 열처리

에 따른 phonon에너지에만 의존하지는 않음을 알 수 있다. 즉 열 phonon의 에너지로써만 Si-Si 결합이 깨어지지 않으며, 다른 기구가 있어 이것이 열 phonon에너지와 결부되어 반응에 필요한 충분한 양의 Si flux를 생성할 수 있어야만 되는 것이다. Ni-실리사이드는 보통 250 °C 근처에서 M_2Si 형의 상이 초기에 형성된다. 이것은 상태도 (phase diagram)에서 나타나는 Ni-Si 공용점 아래의 온도에서 예견되는 상은 아니다. 다만 현재까지 알려진 Ni-실리사이드의 최종상은 상태도에서 나타나는 것과 같이 $NiSi_2$ 이다. 이러한 관점에서 Ni-실리사이드의 경우는 초기 단계와 중간 단계 및 최종 단계로 나누어 그 형성운동학을 고찰하여야 한다.

Ni이 Si 기판위에 증착되어 실리사이드가 형성되는 초기 단계는 Tu (1975)의 격자틈새결합모형 (interstitial defect model)으로 설명할 수 있다. 이 모형에 의하면 금속 원자가 기판 Si에 도달하면 매우 작은 활성화에너지로써 diamond구조의 사면체 공동 (tetrahedral void)으로 들어가게 되고, 이때 금속 원자에서 공유결합을 하고 있는 Si 원자로 전하이송 (charge transfer)이 일어나 Si-Si 결합이 공유결합에서 보다 약한 금속성 결합 (metallic-like bond)으로 바뀌게 되어 반응에 참여할 만한 충분한 Si flux를 생성하게 되어 Ni과 Si 사이에 반응이 지속적으로 일어나게 된다.

한편 Erskine (1982)에 의해 제안된 확산층 모형 (diffusion layer model)은 원래 Ni-실리사이드/Si 접합에서 생기는 SBH (Schottky barrier height)를 설명하기 위하여 제안된 모형으로 CaF_2 구조를 갖는 $NiSi_2$ 보다는 diamond구조의 Si 격자내에 Ni 원자가 각 격자의 중간 부분 및 팔면체 증상에 확산되어 감으로써 새로운 확산층을 형성하여 $NiSi_2$ 의 조성을 가지는 결정구조를 형성한다는 것이다. 이 모형에서는 Ni 원자가 확산되는 것은 Si 원자들의 결합과괴를 필요로 하지 않는 장점이 있으나 온도 변화에 따른 실리사이드의 상의 변화를 설명하지 못하는 단점이 있다. 단지 에피택시 $NiSi_2$ 가 Si (111)면에서 성장하는 문제를 설명하기에는 가장 합당한 이론 중의 하나이다.

그림 2-2에서는 $NiSi_2$ 의 조성을 가진 CaF_2 구조와 동일한 조성을 가진 확산층 모형을 도시하였으며, 이들 두 모형의 결정구조에 대한 parameter 값은 표 1과 같다.

Table 1. Crystal structure data CaF₂ type and diffusion layer type.

| | CaF ₂ type | diffusion layer type |
|-------------------------|--|---|
| lattice constant | 5.40 Å | 5.42 Å |
| Ni atom density | 0.253 atoms/Å | 0.250 atoms/Å |
| Ni-Ni distance | 3.82 Å | 3.84 Å |
| coordination number | 12 | 12 |
| Bravais lattice (basis) | fcc + basis d ₁ = 0 d ₂ = ¼ a(x+y+z) d ₃ = -¼ a(x+y+z) | fcc + basis d ₁ = 0 d ₂ = ¼ a(x+y+z) d ₃ = ½ a(x+y+z) |

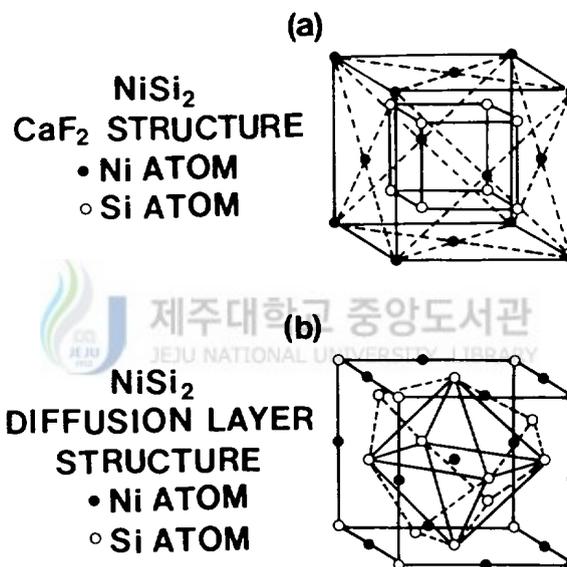
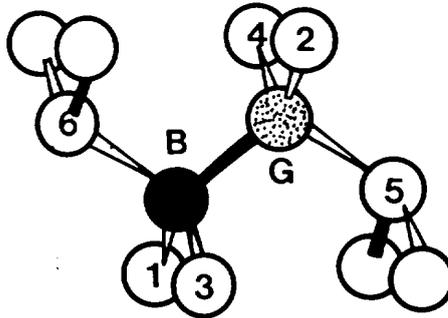


Fig. 2-2. Two models of the crystalline NiSi₂ which have the same stoichiometry and nearly identical lattice constants. (a) CaF₂ structure (which is the final phase of selective growth). (b) diffusion layer structure (Ni atoms occupy every other tetrahedral void in the unperturbed Si lattice).



$$(\theta, \varphi) = (0, 0)$$

Fig. 2-3. The geometry of the exchangeable and exchanged Si atoms in concerted exchange.

중간 단계는 형성된 실리사이드 층을 통하여 반응이 계속되는 단계로 크게 나누어 self diffusion mechanism (Lau 등 1975)과 grain boundary diffusion mechanism (Shewmon 1963)의 두가지로 설명할 수 있다.

Self diffusion에서는 처음 실리사이드가 형성되면 반응에 참가한 Si 원자가 빠져나간 빈자리 (vacancy)에 Si 혹은 Ni 원자가 jump하여 들어가게 됨으로써 확산은 계속된다. 한편 Si 원자의 이동 기구는 통상의 확산이론 (Girifaico 1964) 혹은 concerted exchange 모형 (CE model)(Pandy 1986)으로도 설명할 수 있으나 Si 자신의 확산에 의한 전체 에너지를 계산한 결과 CE mechanism이 확산의 경우보다 더 타당하다는 것으로 알려졌다. CE mechanism의 본질적인 배경은 에너지와 관련지어 볼 때 원자들이 어떤 상황에서 결합이 끊어지거나 또는 결정의 찌그러짐 (distortion)이 최소 상태를 유지하면서 전체 배치가 변한다는 것이다. 그림 2-3은 회색으로 표시한 원자인 G의 위치로 검게 표시한 원자인 B가 확산해 나가는 CE 경로를 나타내고 있다. CE 경로는 두가지 회전, 즉 B와 G의 결합 중심에 관한 회전 (θ)과 결합 (original bond)과는 무관한 회전 (φ)을 연속적으로 반복함으로써 이 경로를 따라 Si 원자가 진행하게 되는 것이다.

Ni-Si 계면에서 형성되는 실리사이드의 형태는 일반적으로 다결정이다. 따라서 bulk를 통한 확산보다는 grain boundary를 통한 확산이 더 쉽게 일어날 수 있다. 그 이유는 확산에 대한 활성화에너지를 계산하면 grain boundary를 통하는 경우가 훨씬 더 작음을 알 수 있고, 따라서 실리사이드가 지속적으로 성장되기 위해서는 grain boundary 확산은 매우 중요한 것이다.

grain boundary나 어긋나기 부위를 통하여 확산되는 경우에 대하여는 Hirvonen 등 (1972), Wutting 등 (1966) 및 Hwang 등 (1979)에 의하여 확산이론이 비교적 잘 정립되어 있다. 이들 이론 (Holloway 등 1976, Hwang 등 1979, Ottaviani 1979)에 의하면 grain boundary를 통하여 표면에 축적되는 Si 원자의 양은

$$Q/\alpha_0 L = \nu \left(\eta^2 t - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j^2} e^{-\eta^2 j^2 \pi^2 t} \right) \quad (27)$$

로 표시된다. 여기서 α_0 는 grain boundary의 입구에서의 Si의 농도, L은 금속층의 두께, ν 는 grain boundary의 밀도를 나타내고, D_{gb} 를 grain boundary에서의 확산 계수라 할 때 $\eta^2 = D_{gb}/L^2$ 이다. 시간이 충분히 경과하면 준정적인 확산이 되며 식(27)은



$$Q/\alpha_0 L = \nu D_{gb} t / L^2 \quad (28)$$

이 된다.

3. Ni-실리사이드 에피택셜 성장

그림 2-2 (a)는 Ni-실리사이드 중에 가장 안정한 상인 NiSi₂ 상의 구조로써 Ni이 입방체의 꼭지점과 면위에 있고, Si은 8개의 사면체 자리에 존재한다. NiSi₂는 격자상수가 5.406 Å인 입방체 구조로 Si의 격자상수 5.43 Å과 0.4 %의 아주 작은 misfit ($\delta = (a_{Si} - a_{NiSi_2})/a_{Si}$)를 가지고 있어서 Si 기판위에서 에피택셜 성장이

이 용이하다. 특히 NiSi_2 와 CoSi_2 는 다이아몬드 구조와 비슷한 CaF_2 구조를 가지고 있기 때문에 결합이 없는 거의 완벽한 에피택셜 실리사이드/Si 계면구조를 형성하기가 다른 실리사이드 보다 쉽다. Si 원자는 NiSi_2 와 Si 양쪽 모두에서 결합 길이가 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 $a\sqrt{3}/4 = 2.35 \text{ \AA}$ 인 아주 비슷한 결합 길이를 가지면서 4배위를 이루고 있다. Cherns 등은 Si의 4배위와 결합 길이가 어느 곳에서나 유지된다는 가정 하에서 $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$ 계면에서의 원자 모델을 유도하였다 (d'Heurle와 Peterson 등 1982). 이 모델에 따라 계면구조를 $[110]$ 방향에서 본 것이 그림 2-3 (a), (b)이다. Si(111) 기판위에 성장한 NiSi_2 의 계면 구조는 그림 2-3 (a)와 같이 기판과 방위 관계가 일치하는 type-B와 그림 2-3 (b)와 같이 기판의 법선 방향과 180° 회전되어 기판과 쌍정을 이루는 type-B의 두 가지가 존재한다.

Si (111)면위에 CaF_2 구조를 갖는 NiSi_2 가 에피택셜 형성될 때 NiSi_2 의 핵은 모든 면이 $\{111\}$ 면으로 이루어져 있으며 일반적으로 zinc blende의 핵과는 달리 표면구조가 모두 같아서 표면에너지도 모든 면에서 같다. 이러한 구조를 갖는 박막은 $\{111\}$ 면의 에너지가 가장 낮기 때문에 에너지 적으로 안정한 핵은 모든 면이 $\{111\}$ 면의 핵으로 성장한다. 이러한 핵에 원자들이 증착하면 순간적으로 2차원의 도상을 형성하게 되고 아주 빠르게 lateral growth 하여 $\{111\}$ 면을 쌓아 나가면서 핵형성을 한다. 이때 원자들의 열에너지보다 correct site와 incorrect site의 에너지 차이가 적으면 성장의 순서가 뒤바뀔 수 있으므로, 결과 적층 결합과 쌍정을 형성하게 된다. 즉 면결합들은 격자 불일치보다는 핵생성 뒤에 $\{111\}$ facet에 원자들이 붙으면서 결합들이 생기게 된다 (F. Ernst와 Dirouz 1989).

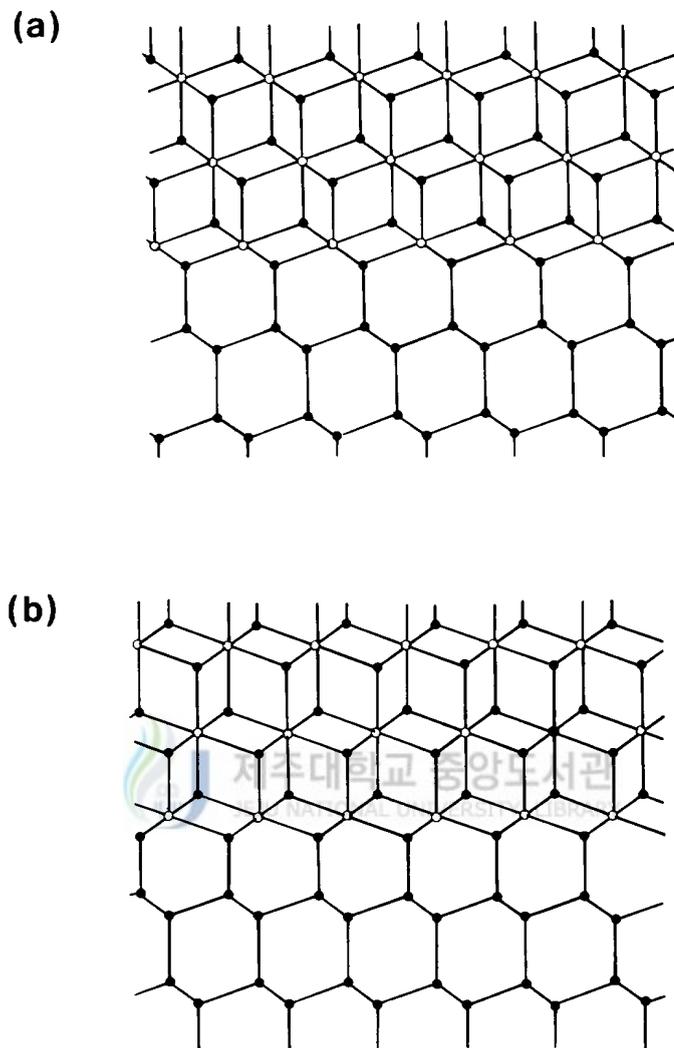


Fig. 2-3. Atomic structures of type-A (111) interface (a), type-B interface (b).

III. 실험

1. 시료제작

본 실험에서 사용한 Si 기판은 boron를 주입한 p-형의 Si 웨이퍼 (wafer)로써 결정면은 (111)이며, 비저항은 1.0~10 Ω cm이었다. Si 기판을 5 mm \times 60 mm \times 0.5 mm 크기로 잘라 RCA 방법의 표준 웨이퍼 세척 공정으로 표면 불순물과 산화막을 완전히 제거한 후 실험에 사용하였다. 준비된 Si 웨이퍼를 즉시 초고진공 챔버 (chamber) 내에 넣고 내부의 진공도를 $\sim 10^{-10}$ Torr로 유지시켰다. 증착기 내부가 초고진공이 될 수 있도록 챔버를 150 $^{\circ}$ C로 10 시간 동안 베이킹 (baking) 한 후 AES (auger electron spectroscopy)로 표면 불순물인 C 및 O의 농도가 AES 검지 한계 (~ 0.1 at %) 이하가 될 때까지 통전가열 방법으로 표면을 깨끗이 한 후에 고순도 (99.99 %) Ni을 증착하였다.

Ni-실리사이드의 표면 구조를 관찰하기 위하여 먼저 Si(111)-7 \times 7 기판을 1200 $^{\circ}$ C로 통전가열 시켜 표면에 있는 모든 불순물을 탈착시키고, 이것을 RHEED 패턴으로 확인하였으며, 또한 Ni 증착 두께와 가열 온도에 따른 표면구조는 RHEED 패턴의 변화로 부터 조사하였다. Ni-실리사이드의 형성운동학과 에피택셜 성장 모드를 조사하기 위하여 증발원으로 carbon 도가니를 사용한 electron beam gun을 이용하여 10 \AA ~200 \AA 의 두께로 Ni을 증착하였으며, 증착된 Ni 박막의 두께는 고정밀도 박막 측정계로 측정하여 그 두께를 RBS로 확인하였다. Ni/Si(111)-7 \times 7 구조에서 Ni-실리사이드를 에피택셜 성장시키기 위하여 *in situ*로 400 $^{\circ}$ C에서 800 $^{\circ}$ C까지 가열하였으며, 가열 시간은 1 분에서 60 분까지 열처리 하였다.

그림 3-1은 Si 기판을 가열하기 위한 통전가열 장치이다. 시료 홀더 및 전극

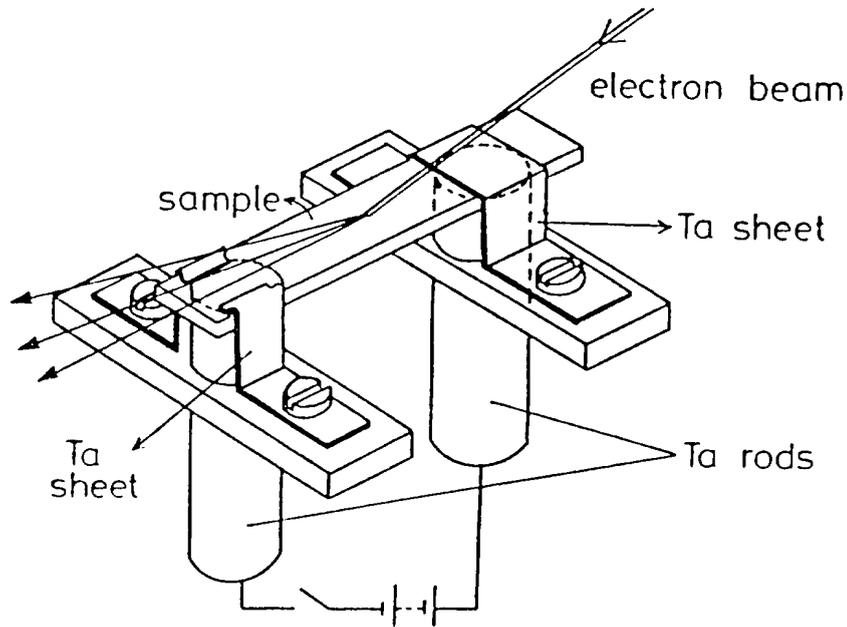


Fig. 3-1. A direct current passing heating type sample holder.

으로 Ta을 사용하여 1200 ℃ 이상의 고온에서도 Si와 반응하지 않도록 하였다. 이것을 입사각과 방위각을 X, Y, Z 공간에서 조정할 manipulator에 달, 부착이 용이하도록 하였다. Si 기판에 직접 직류전류를 흘리면 통전가열 되므로 깨끗한 Si 표면을 얻는데 필요한 고온 (1200 ℃)과 임의의 열처리 온도를 쉽게 얻을 수 있다. 정전류부 (2 A, 150 V)와 정전압부 (15 A, 20 V)로 구성된 정전압, 정전류 전원 장치를 사용하여 먼저 정전류로 예열을 시켜 통전이 되면 정전압으로 자동 변환하여 Si 기판에 흐르는 전류를 변화시켜 기판 온도를 제어하였다. 온도에 대한 정확한 보정을 하기 위하여 700 ℃ 이상에서 pyrometer와 Pt-Rh 열전대로 ± 1 ℃의 오차 범위로 정밀하게 측정 후, 전류로서 온도를 측정하는 근사 공식 $\log T = A \log I + B$ 를 이용하여 온도를 제어하였다. 측정된 전류와 온도의 그래프는 그림 3-2와 같다. 본 실험에서 측정된 상수 A와 B는 각각 0.26, 2.7로 주어졌다. 이 방법은 700 ℃ 이하에서도 잘 일치하였다.

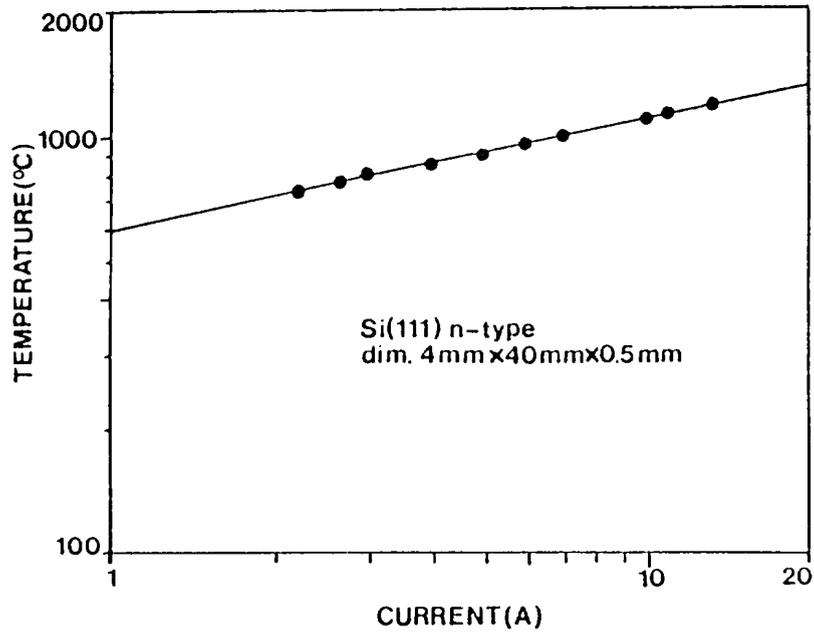


Fig. 3-2. The log-log graph of substrate temperature versus current passing through the substrate.



2. XRD 측정

실온에서 증착된 Ni 박막과 형성된 Ni-실리사이드의 상을 결정하기 위하여 박막 측정용 XRD (RIGAKU D/MAX-RC)를 사용하였다. X-선원은 Ni 필터를 통하여 얻은 $\text{CuK}\alpha_1$ 으로 그 파장은 0.154 nm이었고, 필라멘트 전류는 20 mA, 가속 전압은 45 kV이었다. Full scale은 5×10^3 cps로 하였으며, 주사 영역은 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드 상에 나타나 있는 Ni-실리사이드의 스펙트럼 분포를 고려하여 2θ 를 20° 에서 80° 의 범위로 하였다.

3. RBS 분석 실험

NiSi₂ 상의 형성 기구를 분석하기 위하여 열처리 조건과 형성 방법에 따라 두께 및 초기 계면 반응형태 등을 RBS (GENERAL IONEX, MODEL 4175)의 random 스펙트럼 분석으로 조사하였다. 사용된 ⁴He⁺ 이온의 에너지는 2 MeV이고, 시료에 입사되는 선량은 150 μC이다. Offset 에너지가 56.65 keV로써 channel 에너지 상수는 $E = (2.82 \times \text{channel} + 56.65) \text{ keV}$ 이고, 보정인자는 1.0이다. 가속된 ⁴He⁺ 이온 비입의 전류가 30 nA로 시료의 1 mm² 면적에 수직으로 입사시켜 기울기가 법선에 대하여 10° (후방 산란 각 ; 170°)의 각으로 후방 산란된 이온을 검출토록 하였다. 검출기의 에너지 분해능 (FWHM ; full width at half maximum)은 15.0 keV이고, 스펙트럼은 전 깊이에 대하여 불규칙 스펙트럼으로 검출되도록 하였으며, 이것을 RUMP 프로그램으로 분석하였다.

4. RHEED 회절 실험

그림 3-3은 본 실험에서 사용한 RHEED 분석기 (ANELVA, VVS- 9044C) 개략도 이다. 이 장치의 구성은 전자총부, 시료 진공 챔버, 관측 스크린, 증착 장치로 되어 있다. 전자총은 필라멘트에서 열전자가 방출되면 음(-)의 고전압으로 인가된 Wehnelt 전극에 의해 전자는 기저 전위로 가속된다. 이때 Wehnelt 전위는 필라멘트 전위보다 낮게 인가했기 때문에 전자는 Wehnelt로부터 반발을 받게 되므로 핀홀을 지나는 전자선만이 스크린 쪽으로 가속된다. 가속된 전자는 먼저 대물렌즈 양단의 orifice 축과 평행이 되도록 축 정렬 코일에 의해 조절되고, 스크린에 나타나는 전자선의 위치 조절은 회절 코일로 ±50°의 각도까지 가능토록 하였다. 이때 전자선의 가속 전압은 20~30 kV, 필라멘트의 인가 전류는 2.0 A, 전자선의 크기는 0.5 mm 이하였다. 전자총으로부터 방출된 전자선은 잘 집속 시켜

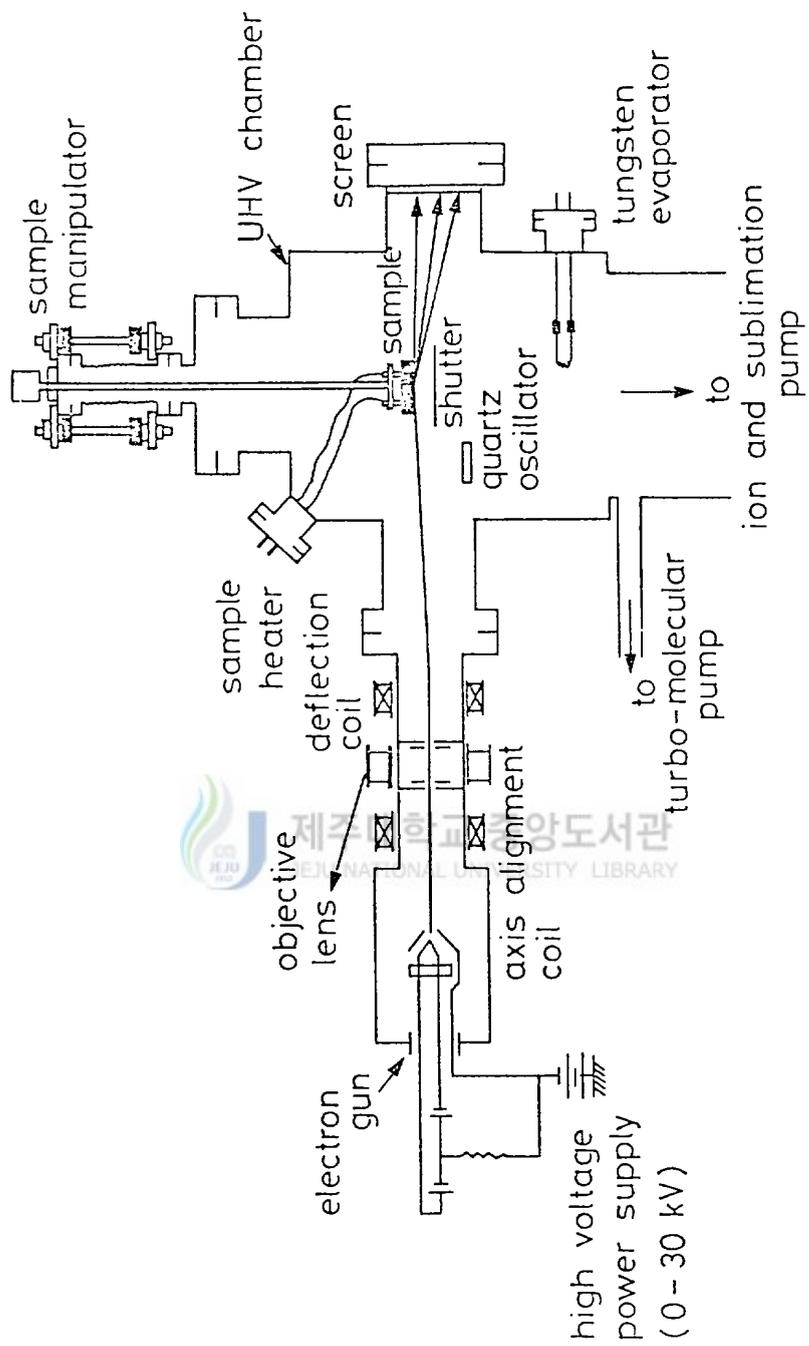


Fig. 3-3 A schematic diagram of a RHEED system.

시료 표면에 약 2° 의 각으로 입사시키면 표면 원자와 산란 회절한 회절상이 형광 스크린에 나타난다. 이와같은 명확한 RHEED 회절상 패턴을 얻기 위해서는 초고진공이 요구되기 때문에, 본 실험에서 사용한 UHV 시스템은 터보 펌프와 이온 펌프로 구성되었다. 초고진공을 얻기 위해 먼저 챔버를 온도 150°C 로 10시간정도 베이킹 하여 챔버 내부에 장치한 모든 재료들을 완전히 탈기체 시켜서 6.5×10^{-10} Torr의 초고진공을 얻은 다음 모든 실험을 수행하였다. 회절상이 나타나는 ZnS 형광 스크린은 NESA 증착된 파이렉스 유리판 위에 ZnS을 12 시간 이상 침전시켜 제작하였다. 실온의 기판 온도에서 Ni 증착을 두께와 열처리 온도에 따른 표면구조와 기판을 일정한 온도로 가열하면서 두께에 따른 격자구조의 변화 과정을 RHEED 패턴으로 분석하였으며, XRD와 RBS로 형성된 Ni-실리사이드 상과 그 조성비 및 두께를 확인하였다.

5. TEM 분석 실험

NiSi₂ 상과 Ni 박막에서의 핵형성의 모양과 정합성 그리고 에피택셜 성장 등을 관찰하기 위하여 TEM을 사용하였다. 단면 TEM 시료는 두께의 시료를 2-ton 에폭시를 사용하여 접착시키고, 기계적 연마 방법으로 약 20~50 μm 정도까지 가능한 한 얇게 가공한 다음 이것을 금속제 Cu의 grid에 부착하여 액체 질소에 의해 냉각된 시료 지지대에서 99.99 %의 Ar⁺ 이온 연마를 수행함으로써 시료를 제작하였다. 이때의 연마 조건은 Ar⁺ 이온의 가속 전압이 5~10 keV이고, 이온의 입사 각도는 약 30° 로 하였다. 평면 TEM 시료는 화학 연마와 기계적 연마 과정을 거쳐 제작하였다. 시료를 아세톤, 메틸알콜, 증류수 속에서 각각 1분씩 세척하여 탈린 후 Ni-실리사이드 박막 부분이 slide glass 쪽이 되게 붙인 다음 기판 부분을 기계적 연마에 의하여 수십 μm 정도로 얇게 한 후 에폭시를 사용하여 slot grid를 이 시료에 붙였다. 이 시료를 grid가 위로 가도록 teflon 위에 놓고 vanish를 grid 안쪽의 기판만 남기고 시료 위에 바른 다음 vanish가 다 굳으면 HF : HNO₃ = 1 : 1로 혼합된 용액에 몇분 동안 담가두어 기판에 조그만 구멍이 생길 때까지

부식시켰다. 다시 HNO_3 용액만으로 Si 기판을 부식시켜 마무리 한 다음 아세톤에 담가 vanish를 녹여 내어 평면 TEM 시료를 제작하였다. 본 연구에서 사용한 TEM (JEOL, JEM 2000EX) 은 필라멘트가 pointed LaB_6 이고, 200 keV에서 동작되며, 점분해능은 0.21 nm이었다. 축방향 격자상은 9개의 비임을 포함하는 대물조리개를 사용해서, 비임 방향을 [110] 축방향에 정확히 정렬시켜 Scherzer's 탈 초점 근처에서 수행하였다.

IV. 결과 및 논의

1. XRD 스펙트럼 분석

Ni-실리사이드의 열처리 온도에 따른 상을 조사하기 위하여 먼저 초고진공 상태에서 기판 Si(111)-7×7 위에 Ni을 200 Å 증착후 450 °C에서 800 °C까지 20 분간 *in situ* 열처리한 시료의 XRD 스펙트럼은 그림 4-1과 같다. 열처리하지 않은 시료에서는 2θ 가 28.5° 에서 기판 Si (111)면의 피이크가 나타났고, 44.7° 에서는 Ni (111)면의 피이크가 관측되었다. 58.3° 에서 강도가 약한 NiSi₂ (222)면의 피이크는 NiSi₂ (111)면에 대한 고차 (high order) 회절 스펙트럼이다. 이 그림에서 NiSi₂ (111)면에 대한 피이크가 보이지 않는 것은 NiSi₂ 상의 결정구조와 격자상수가 기판 Si과 같기 때문에 Si (111)면의 피이크와 동일한 위치 ($2\theta=28.5^\circ$)에서 나타나므로 Si (111)면의 피이크에 중첩되어 나타나지 않은 것이다. 이 결과는 실온에서도 Ni/Si(111)-7×7 계면에 NiSi₂ 층이 형성되었음을 보여 주며, 형성된 NiSi₂ 층위에 Si과 반응하지 않은 Ni이 존재함으로써 실온에서 증착된 Ni/Si(111)-7×7 계면은 Ni/NiSi₂/Si(111) 형태를 갖는 구조임을 알 수 있다. Ni/Si(111) 구조에서 Ni이 60 Å 이하의 얇은 박막인 경우 계면에 NiSi₂ 층이 형성되지만 200 Å 이상의 두꺼운 박막에서는 750 °C 이상의 열처리 온도에서 형성된다고 보고한 Tung과 Schrey (1989)의 연구 결과와는 서로 일치하지 않고 있다. 이것은 불순물의 영향을 전혀 받지 않는 재결정화된 Si(111)-7×7 표면에서 Ni 원자가 Si의 사면체 공동 (tetrahedral voids)에 들어가 Si의 공유결합 보다 약한 금속성 결합 (metal-like bond)을 함으로써 형성되는 것으로 생각된다. 이 시료를 450 °C로 열처리한 시료에서는 2θ 가 31.9° , 34.2° , 36.1° , 45.8° 와 47.3° 에

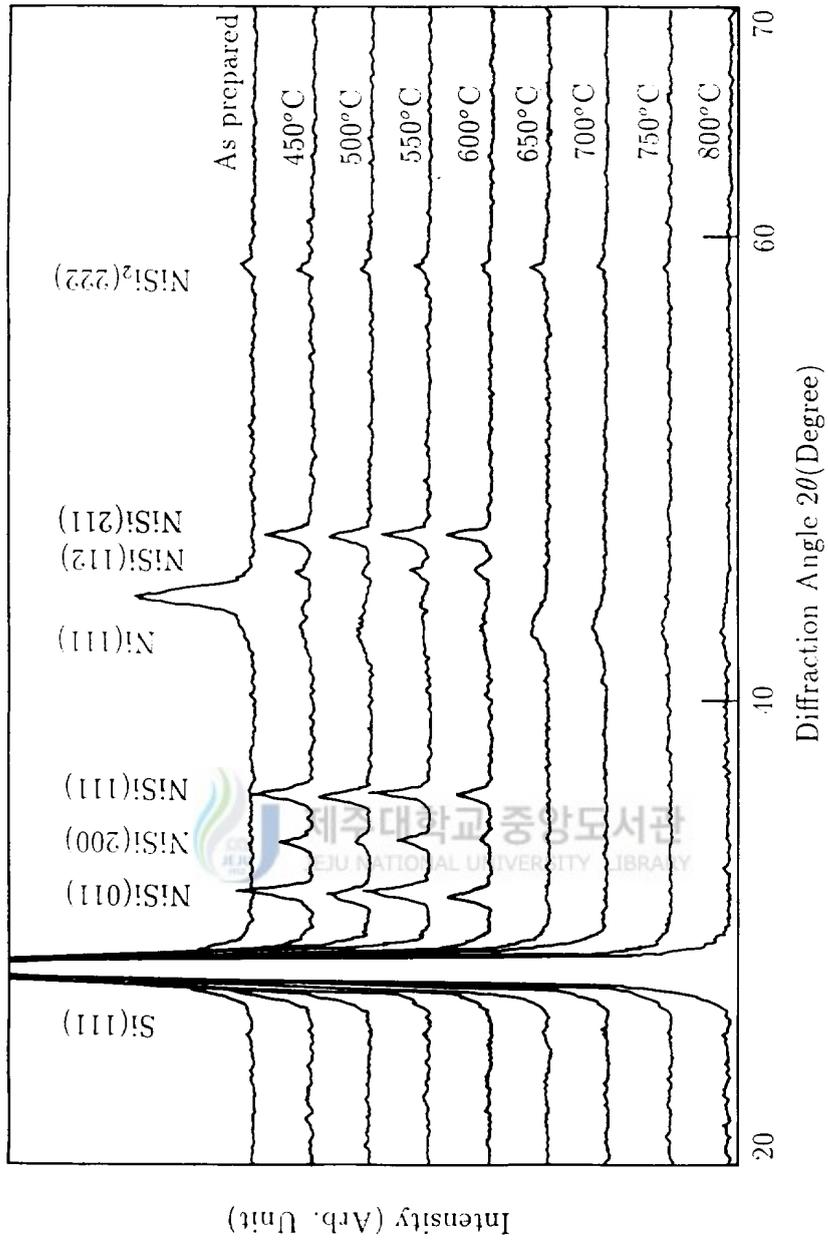


Fig. 4-1 X-ray diffraction spectra of the Ni and Ni-silicide obtained from the Ni (200 Å)/Si(111)-7×7 sample.

서는 NiSi 상으로 (002), (200), (111), (112)과 (211)면으로 나타났다.

열처리 온도를 600 °C까지 증가시켜 주어도 나타난 상은 변화가 없었으나 피이크의 강도에 있어서 약간의 차이만 있었다. 따라서 이 열처리 온도 영역에서는 NiSi와 NiSi₂ 상이 혼합된 것으로 보아 Ni-실리사이드 상이 다결정 형태임을 알 수 있으며, NiSi 형성 온도는 450 °C~600 °C임을 알 수 있다. 또한 실온에서 형성된 NiSi₂ 상도 열처리 온도에 관계없이 계속 나타남으로써 NiSi₂가 Ni-실리사이드의 최종상임을 알 수 있다. 그러나 650 °C 이상 열처리한 시료의 경우는 NiSi 상은 모두 나타나지 않았고, 2θ가 58.3° 에서 나타난 NiSi₂의 (222)면 피이크만 약하게 나타난 것으로 보아 NiSi 상이 NiSi₂ 상으로 전이하는 온도는 650 °C임을 알 수 있다. 또한 650 °C로 열처리한 시료에서는 Si (111)면과 NiSi₂ (222)면의 피이크만 관측되어 NiSi₂ 상의 에피택셜 형성에 따른 임계 온도는 650 °C로 생각된다. 700 °C에서는 아주 약한 NiSi₂ (222)면의 피이크가 보였으나 750 °C 이상에서는 NiSi₂ (222)면의 피이크는 사라지고 NiSi₂ (111)면과 중첩되어 나타나는 Si (111)면 피이크만 보임으로써 에피택셜 NiSi₂ 상의 최종 형성 온도가 750 °C임을 알 수 있다.



2. RBS에 의한 조성비 및 층구조 분석

그림 4-2와 그림 4-3은 Ni-실리사이드의 조성비와 층구조를 분석하기 위하여 Ni(200 Å)/Si(111)-7×7 구조를 450 °C에서 800 °C까지 20분간 *in situ* 열처리한 시료의 RBS random 스펙트럼이다. 그림에서 표시된 240 채널의 Si은 기판 표면의 Si을 나타내고, 330 채널의 Ni은 박막 표면의 Ni을 나타낸다. 여기서 Ni 박막 두께는 220 Å으로 측정되었다. Ni 증착시 박막 두께 모니터로 측정한 값보다 약 20 Å 오차가 있는 것은 XRD 분석에서 Ni/Si(111) 계면에 NiSi₂ 층이 형성된 것으로 보아 약간의 계면 반응에 의한 것으로 보인다. 열처리한 시료의 계면

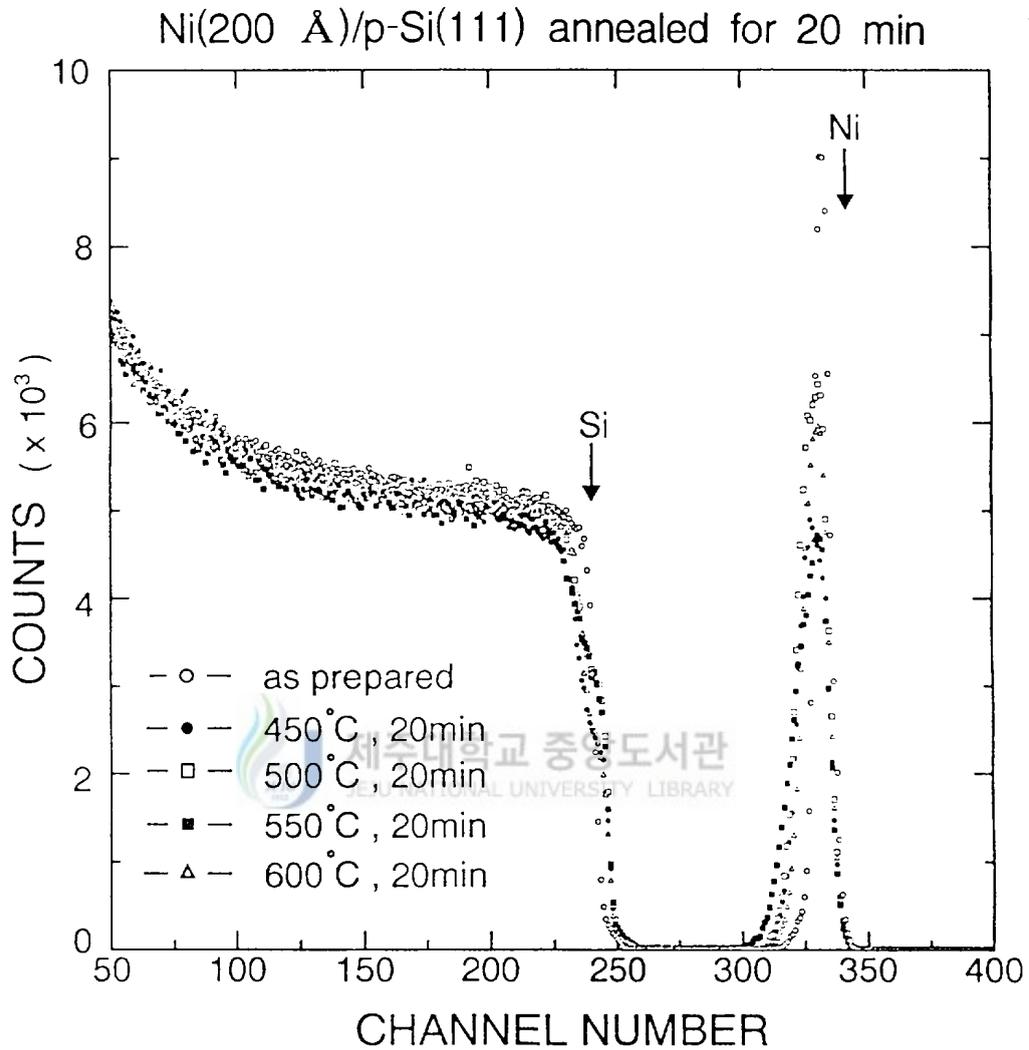


Fig. 4-2. RBS spectra of Ni(200 Å)/Si(111)-7×7 samples after annealing at temperature ranging from 450 °C to 600 °C for 20 min. in UHV.

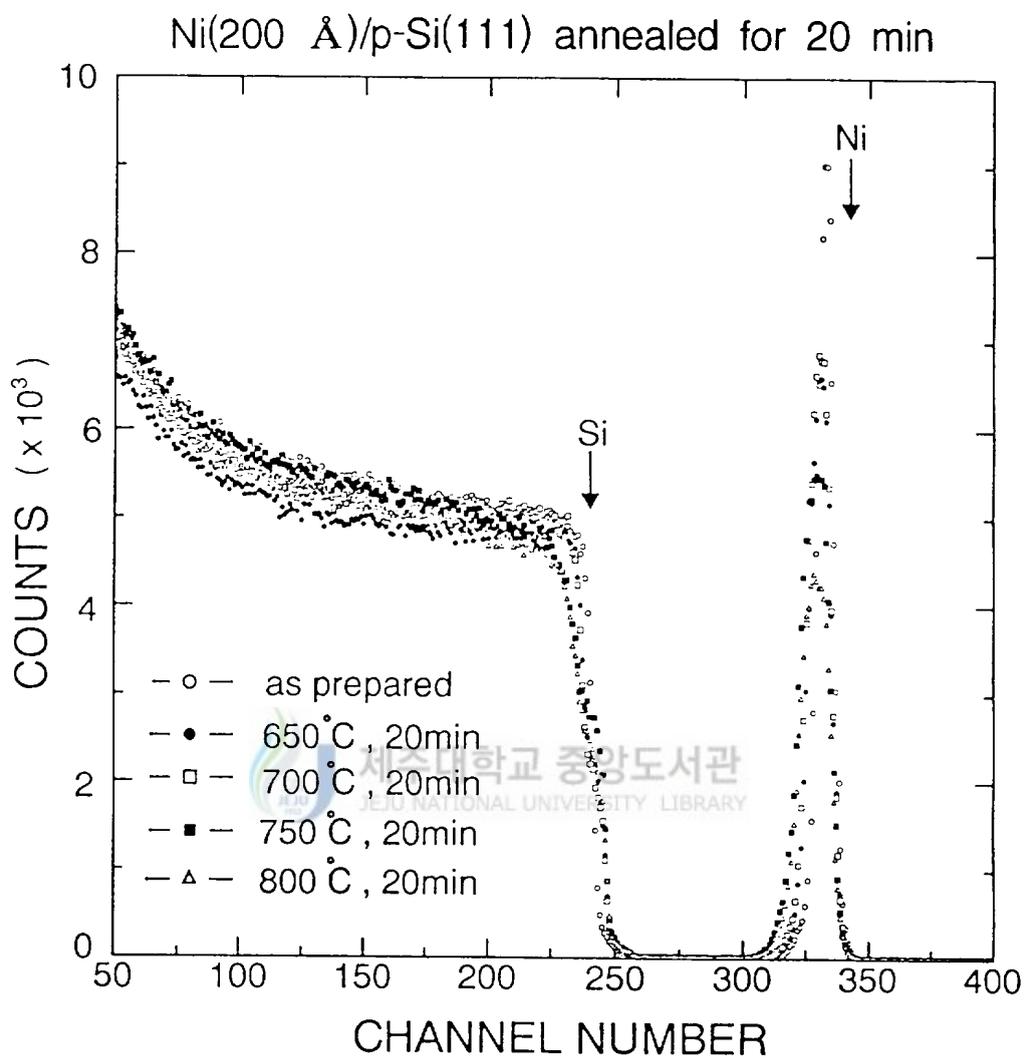


Fig. 4-3. RBS spectra of Ni(200 Å)/Si(111)-7×7 samples after annealing at temperature ranging from 650 °C to 800 °C for 20 min. in UHV.

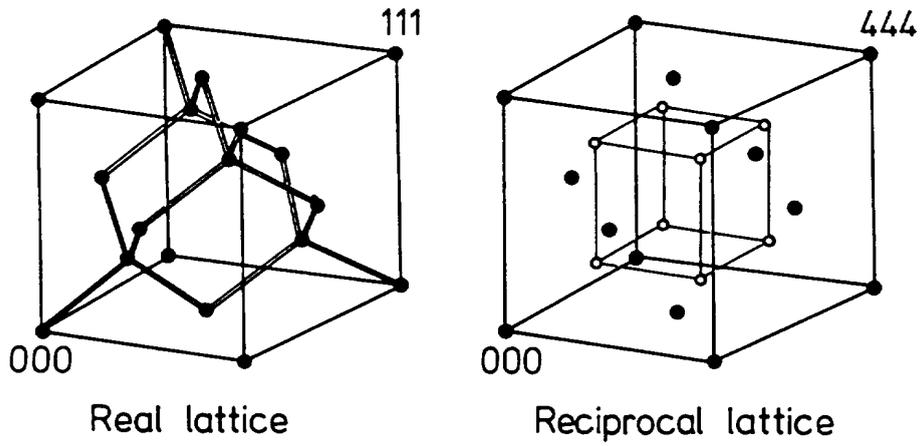
은 모두 비슷한 이동 현상을 보였으며, RUMP 프로그램으로 계산한 결과 모두가 NiSi₂의 조성 층을 이루고 있음을 보였다. 여기서 450 °C와 600 °C의 계면이동과 500 °C와 550 °C의 계면이동은 서로 비슷하였으며, 650 °C 이상 열처리한 시료의 경우 모두 비슷한 계면을 갖고 있다. 기관 Si의 계면이 각 시료마다 일치하지 않는 것은 약간의 channeling 현상에 의한 것으로 보인다. 그리고 모든 시료들의 계면에서 O와 C 등의 불순물은 검출되지 않았다. 450 °C로 열처리한 시료의 경우 계면 기관 Si 위에는 NiSi₂ 조성층, 그 위의 층에는 약 Ni : Si = 4.6 : 5.4의 조성비를 갖는 NiSi 층이 각각 800 Å와 100 Å 정도 두께로 나타났으며, 500 °C와 550 °C로 열처리한 시료는 비슷한 조성층으로 NiSi + NiSi₂ 층이 약 950 Å 정도 혼합되어 있다. 600 °C로 열처리한 시료는 450 °C로 열처리한 시료와 동일한 계면과 조성층을 갖고 있다. 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C로 열처리 온도를 높일수록 계면이동 현상이 두드러지게 나타났으며, 조성층은 모두 NiSi₂로써 950 Å에서 1000 Å의 두께를 가지며 균일하게 형성되었다. 열처리 온도가 높을수록 (800 °C 열처리에서는 1000 Å) NiSi₂ 박막 두께도 증가하였다. 이것으로서 XRD의 Ni-실리사이드 형성과 상전이 결과에서 나타난 것과 같이 열처리 온도를 증가시키면 NiSi와 NiSi₂의 두가지의 상이 나타나다가 750 °C에서는 단일 조성의 NiSi₂ 층이 전 영역에 걸쳐 균일하게 형성됨을 알 수 있다.



3. RHEED 패턴

1) Si(111)-7×7 구조 형성

반도체 중에서도 Si는 가장 대표적인 물질로서 그림 4-4와 같은 다이아몬드 구조로 되어 있으나 표면에서는 bulk에서의 병진 대칭성을 잃고 재배열을 일으켜서 전혀 다른 구조를 형성하게 된다. 그 중에서도 Si(111)면의 깨끗한 표면은 가장 안정된 7×7 초격자 구조를 이루고 있으며, 이 표면에 금속 및 반도체 원자를 흡착시키면 흡착 표면에서 다양한 초격자 구조를 나타낸다. 초고진공 상태에서 단결정



Diamond structure

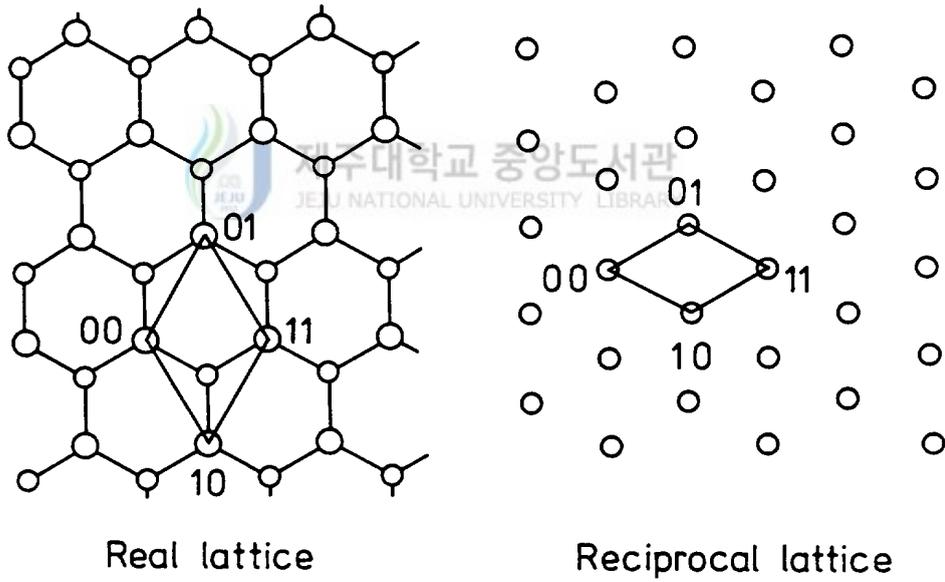


Fig. 4-4. The ideal Si(111) surface structure.

Si (111)면을 자르면 2×1 구조가 관찰되며, 이 구조는 벽개된 면이기 때문에 깨끗한 Si(111) 표면의 초격자 구조라 생각된다. 이 2×1 구조를 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하면 비가역으로 7×7 구조로 상전이를 일으키고 온도를 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 가열하면 1×1 구조로 상전이를 일으켰다가 실온으로 냉각하면 다시 7×7 구조로 돌아오는 가역 반응을 한다. 결국 에너지 적으로 깨끗한 Si (111) 표면의 가장 안정한 구조는 실온에서는 7×7 구조이고, 고온에서는 1×1 구조라고 설명할 수 있다. 그림 4-5는 6.5×10^{-10} Torr 내에서 기판 Si를 통전가열 방법으로 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 수 회 반복 가열하여 얻은 Si (111)면의 [112] 방향으로 본 RHEED 회절 패턴이다. L_0 와 L_1 Laue 사이의 전 영역에는 전형적인 Si(111)- 7×7 초격자 구조의 회절점이 나타났다. 그림에서 O는 (00) 반사점이고, A, B 그리고 C 등은 (111)면의 기질 격자점의 회절상이다. 또 OA 그리고 OB 상에 6개의 부회절점이 존재하는 것을 보아 분명한 7×7 초격자를 이루고 있음을 알 수 있다. O, A, B 그리고 C점은 Ewald 구에서 Si (111) 면의 기질격자점이며, 이 기질격자점 사이에 각각 $1/7$ 간격으로 새로운 역격자점이 있어서, 이들에 수직인 역격자 로드와 Ewald 구가 교차하여 실제의 RHEED 회절상을 형성한다. Si(111)- 7×7 구조에서 단위 unit의 계 1층에만 49개의 표면원자가 포함되어 있는데 RHEED 회절상에서는 OB간의 격자구조에 기인한 회절점중에서 특히 3번째와 4번째의 회절점이 매우 강하게 나타난다. 이러한 현상은 Takayanagi (1985)가 제안한 모형에 의한 것으로서 표면에 12 개의 adatom층, 그 바로 아래에 stacking fault층, 그리고 아래층에 dimer층으로 구성되어 표면에서 이들 3층이 재배열함으로써 증착된 것이다.

2) Ni-실리사이드의 표면구조

그림 4-6은 Si(111)- 7×7 표면에 실온에서 증착물을 1 ML/sec 로 하여 1.6 ML 의 Ni를 증착한 시료의 RHEED 패턴이다. 일반적으로 Si의 7×7 표면구조에 다른 원자들이 흡착하면 대부분 1×1 구조로 바뀌는 것처럼 L_{01} , L_{02} , L_{03} , L_{04} , L_{05} Laue 영역의 회절점은 모두 없어지고, Kikuchi선과 떠가 7×7 구조에서 보인 것처럼

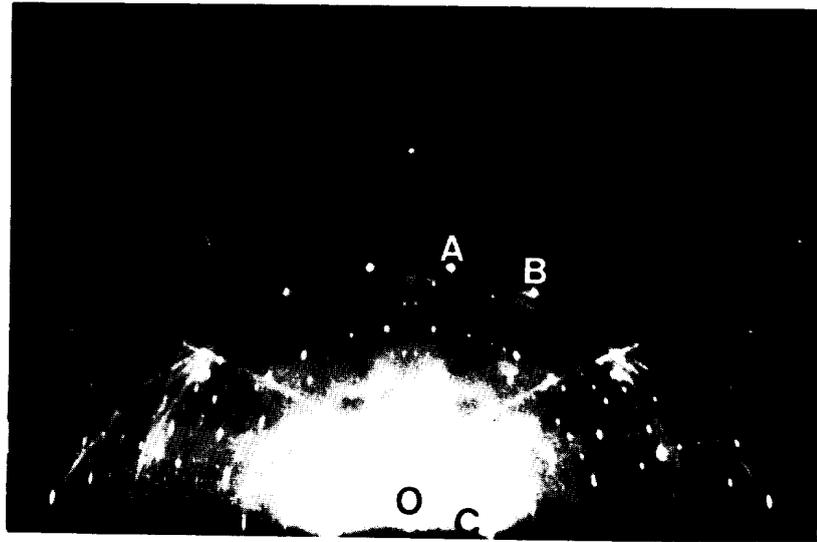


Fig. 4-5. The RHEED pattern of Si(111)-7 \times 7 super structure taken from [112] direction.

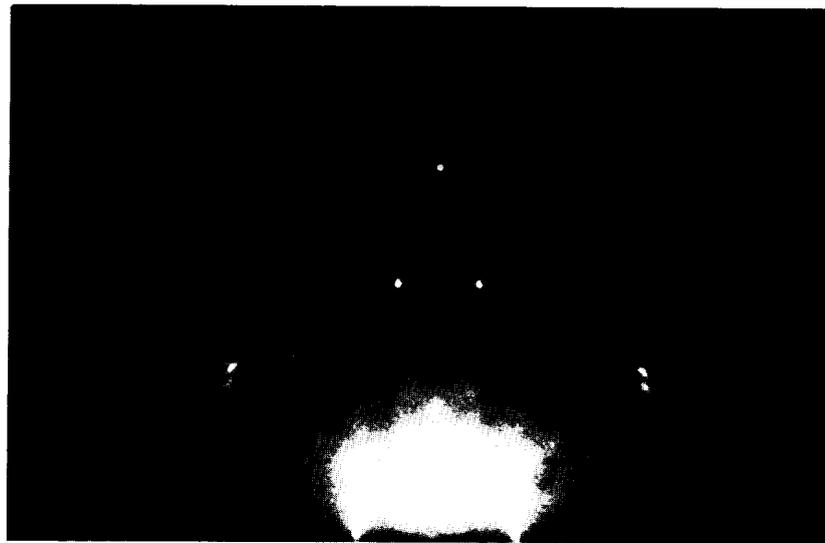


Fig. 4-6. The RHEED pattern taken from Si(111) surface held at room temperature after Ni deposition 1.6 ML.

량 완전한 1×1 구조가 나타났다. 이것은 Ni 원자가 Si(111)- 7×7 표면위에 흡착될 때 확산 에너지가 충분치 못하여 1×1 의 형태로 Si 기판에 증상성장 형태로 흡착된 것으로 생각된다. Fischer 등 (1986)은 Ni 원자들이 실온에서 Si(111)- 7×7 표면에 흡착될 때 초기 과정에는 Ni와 Si의 원자율 핵형성에 의하여 Ni_2Si 상이 형성된다고 보고하였으나 본 실험의 RHEED 패턴 상으로는 알 수가 없었다. 이 시료에서 14 ML의 Ni을 증착한 후 650°C 에서 20 분간 *in situ* 열처리한 후 실온에서 관측한 RHEED 패턴이 그림 4-7과 같다. 기본적으로 표면 구조는 1×1 구조를 이루고 있으나 L_0 Laue 영역에서 Si 기본 기질점 사이에 스트라이크가 주기적으로 여러개 나타난 것으로 보아 이것은 3차원 구조를 갖는 도상 형태를 이루고 있음을 알 수 있으며, XRD와 비교해 볼 때 이 구조는 NiSi_2 상의 RHEED 패턴으로 생각된다. 또한 기판을 Si [111]축 방향으로 회전시켜도 이 스트라이크의 위치의 변화는 없었으며 약간의 강도 변화만 있었다. 이 결과는 표면구조가 "texture" 구조를 이루면서 [111] 방향에 따른 에피택셜 성장 모드를 이루고 있음을 보여 준다. 이 시료를 다시 800°C 로 20 분간 열처리한 후 실온에서 관측한 RHEED 패턴이 그림 4-8이다. 이 패턴에서는 그림 4-7에서 나타난 약한 스트라이크는 모두 없어지고 L_0 Laue 영역의 Si 기질격자점 주위에 1×1 구조를 갖는 twin 형태의 대칭성을 갖는 강한 스트라이크가 나타난 것으로 보아 3 차원 texture를 갖고 있음을 알 수 있다. 이러한 texture 구조는 RHEED 패턴에서는 결정화된 박막에서 나타난다. 이 시료를 Si [111]축 방향으로 회전시켜도 스트라이크의 위치 변화가 없는 것으로 보아 $\text{NiSi}_2(111)/\text{Si}(111)$ 의 에피택셜 성장 모드를 가짐을 알 수 있다.

4. TEM 분석

1) NiSi_2 성장 모드

그림 4-9는 NiSi_2 형성 과정을 살펴보기 위하여 Si(111)- 7×7 기판위에 Ni을



Fig. 4-7. The RHEED pattern : Ni-silicide formed by depositing 14 ML of Ni at room temperature followed by *in situ* annealing at 650 °C 20 min. from [112] direction.

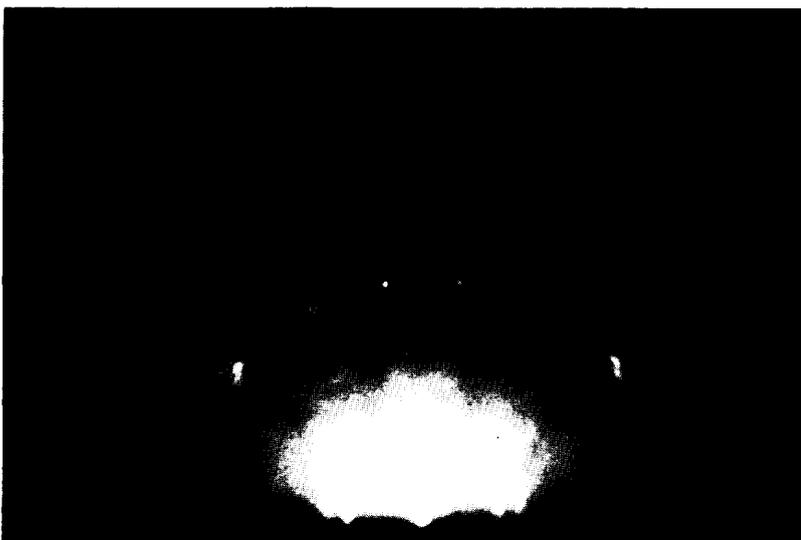


Fig. 4-8. The RHEED pattern : Ni-silicide formed by depositing 14 ML of Ni at room temperature followed by *in situ* annealing at 800 °C 20 min. from [112] direction.



Fig. 4-9. cross-sectional TEM micrograph of annealing Ni(10 Å)/Si (111)-7×7 sample for 20 min..

200 Å 증착하고 700 °C로 20 분간 열처리한 시료의 단면 TEM 사진이다.

그림에 나타난 Ni-실리사이드의 상은 HRTEM 결과 NiSi_2 상이었으며, 각기 650 Å와 1000 Å의 두께로 각 영역에 균일하게 분포하고 있다. 초기에 증착된 Ni와 Si의 계면에서 반응이 일어나 점차적으로 NiSi_2 를 형성하며 기판 Si 쪽으로 성장해 나가는 과정을 보인다. 이 결과는 다른 연구자들이 보고한 바와 같이 Ni-실리사이드의 형성이 Ni 확산에 의해 제어된다는 결과와 일치하는 것이며, 성장 속도가 \sqrt{t} 에 비례하고 결합 형태상 금속 결합을 한 원자의 확산이 용이하며, 결정구조적으로도 다수 원자의 확산이 구조적으로 안정하다는 Ni 확산의 이론들을 뒷받침 해주고 있다. 그림에서는 또한 성장한 NiSi_2 층의 계면이 step 형태로 이루어져 있음을 보여 주고 있다. 이것은 facetting 현상으로 방향성을 정확히 알 수는 없으나 일정한 형태를 이루고 있으며, 점차 기판 Si와 step의 방향으로 실리사이드 상이 성장하여 전 영역에 걸쳐 균일한 에피택셜 NiSi_2 상이 성장 가능함을 보여 주고 있다.

2) Ni/Si(111)-7×7 계면 분석

열처리하지 않은 Ni(20 Å)/Si(111)-7×7 구조의 시료를 $[1\bar{1}0]$ 방향으로 본 HRTEM 결과는 그림 4-10과 같다. 기판 Si(111)면을 기준으로 하여 지수화한 결과 Si(111)면 위에는 약 45 Å의 두께를 갖는 NiSi_2 (111)면과 약 35 Å의 두께를 갖는 Ni-과다형 실리사이드($\text{Ni}_3\text{Si}(102)$) 층이 형성되어 있으며 그 층 위에 다결정 형태의 Ni 층이 약 40 Å 정도 형성되어 있다. 여기서 NiSi_2 층은 기판 Si(111)면에 대하여 70.5°의 각을 이루고 있는 것으로 보아 type-B NiSi_2 가 에피택셜 성장된 것임을 알 수 있으며, 이것은 Ni이 초박막으로 증착될 경우 초기 형성 과정부터 핵형성에 의해 type-B NiSi_2 (111)면이 에피택셜 성장됨을 알려 준다. 또한 계면에서는 step 계면으로 나타난 facetting 현상을 보여 줌으로써 type-B NiSi_2 상의 에피택셜 성장 진행 과정을 보여 주고 있다. 이 결과는 실온에서도 Si(111)-7×7 표면에 Ni이 초박막으로 증착될 때 계면에서 NiSi_2 상이 에피택셜

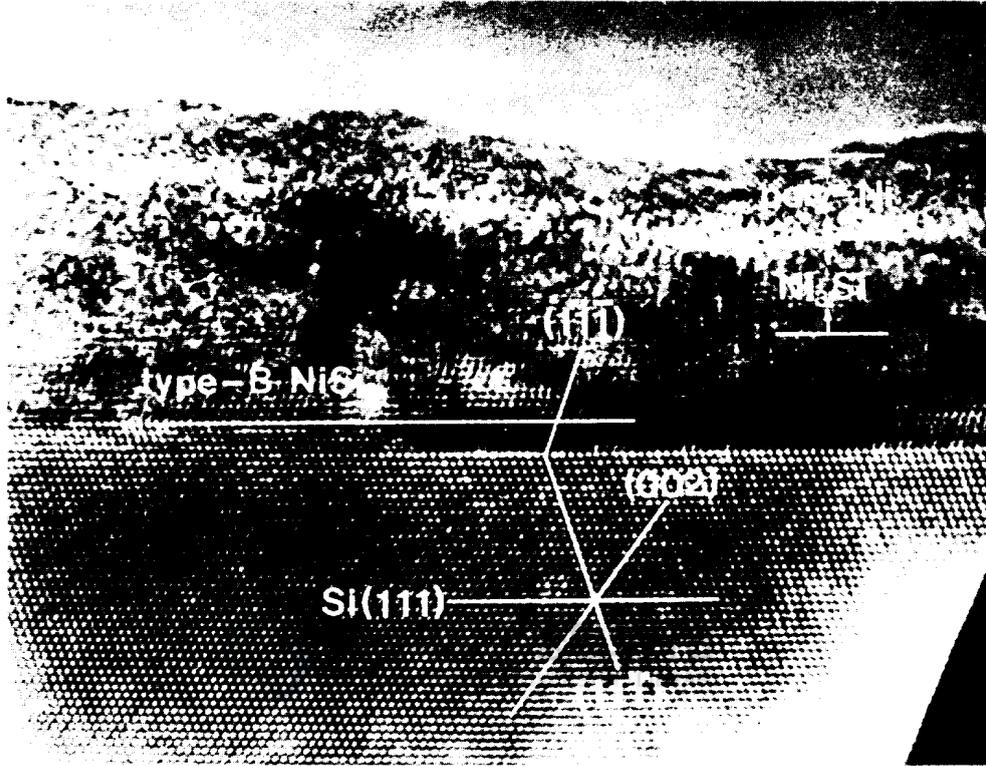


Fig. 4-10. HRTEM image of the Ni(20 Å)/Si(111)-7×7 sample obtained along the Si $[1\bar{1}0]$ beam directions.

성장한다는 Tung 등 (1989)의 연구 결과와 일치하는 것이다.

이와같이 실온에서 NiSi_2 상이 에피택셜 성장하는 것은 그림 4-11에서 보는 바와 같이 Ni 원자가 Si 표면에 흡착 하게되면 Ni 확산에 의하여 Ni 원자가 Si의 공동 (hollow site)으로 들어가면서 Si 표면의 제 1층과 제 2층 사이의 Si-Si 결합력을 약화시켜 (그림 4-11(a)) 계면에서의 Si-Ni-Si 결합으로 인하여 type-B NiSi_2 와 유사한 형태의 Ni-실리사이드 층을 형성하고 (그림 4-11(b)) 계속된 Ni 원자의 확산 (그림 4-11(c))이 제 3층과 제 4층 사이의 Si-Si 결합을 파괴시킴으로써 두개의 Ni-실리사이드 층을 형성 (그림 4-11(d))하는 과정을 연속적으로 되풀이함으로써 type-B NiSi_2 상이 핵형성 하여 성장하는 것으로 생각된다. NiSi_2 층 위에는 Ni-과다형 실리사이드 (Ni_3Si) 층이 형성되어 있으며, 그 위에는 Si와 반응하지 않은 다결정 형태의 Ni 층이 나타나 있다. 이상의 결과로 깨끗한 Si(111)- 7×7 기판위에 Ni이 초박막으로 증착될 경우, 두꺼운 박막에서와 같이 실온에서 NiSi_2 가 형성됨을 알 수 있으며, Ni/Si(111)- 7×7 구조의 계면에서 형성된 Ni-실리사이드는 poly-Ni/ Ni_3Si /type-B NiSi_2 /Si(111) 형태를 갖고 있음을 알 수 있다.

3) type-B NiSi_2 /Si(111) 구조 분석

그림 4-12는 그림 4-10의 시료 Ni(20 Å)/Si(111)- 7×7 를 XRD 결과에 따라 650 °C로 4 분간 *in situ* 열처리한 시료의 HRTEM 사진이다. NiSi_2 박막의 두께는 92 Å에서 113 Å 이었으며 계면에서 표면까지 단일 격자면을 갖는 양질의 박막으로 성장하였다. 그림 4-10에서 나타난 다결정 Ni 상과 Ni 과다형-실리사이드 상은 모두 NiSi_2 상으로 전이되었으며, 계면에 형성되어 있던 NiSi_2 상이 그대로 나타나는 것으로 보아 NiSi_2 상이 Ni-실리사이드의 최종상임을 알 수 있다. 기판 Si(111)면과 NiSi_2 (111)면은 서로 70.5°의 각을 이룸으로써 type-B NiSi_2 가 에피택셜 성장되었음을 확인할 수 있으며, 그림 4-10에서와 같이 계면은 faceting 현상을 보여 주고 있다. 그림에 나타나있는 바와 같이 type-B NiSi_2 에피택셜 성장 방향은 NiSi_2 의 {111}면을 따라 형성되고 있으며, 이것으로 보아

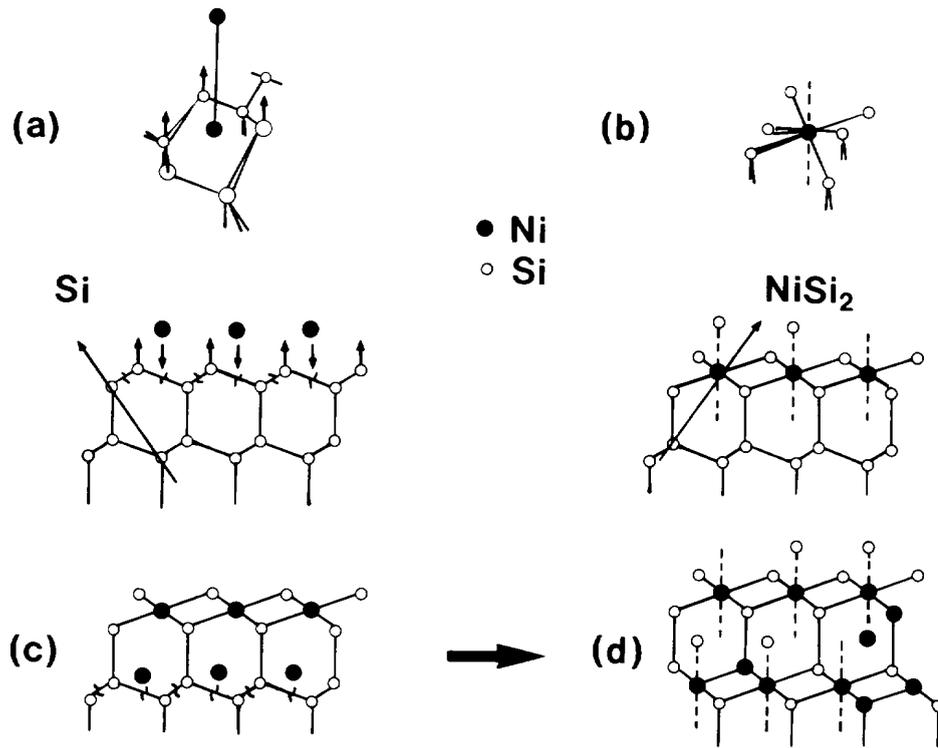


Fig. 4-11. The room temperature nucleation process of type-B NiSi₂ on Si(111)-7×7.

type-B NiSi₂ 에피택셜 성장 모드는 기판 Si (111)면을 따르지 않고 NiSi₂ (111)면을 따라 성장됨을 알 수 있다. 이 현상은 (111)면만으로 이루어진 NiSi₂ 핵에 원자가 증착 되면서 순간적으로 2차원의 도상을 형성하고, 빠르게 lateral growth 하여 {111}면으로 적층 되면서 나타난 결과로 생각된다. NiSi₂ 표면 상태는 거의 일정한 표면을 이루나 계면은 facetting 현상에 의해 두 부분으로 나누어져 92 Å의 두께를 갖는 층과 113 Å 두께를 갖는 층으로 나타났으며, 여기서 113 Å의 두께를 갖는 계면이 먼저 진행된 계면으로 볼 수 있다. 그림 4-13은 그

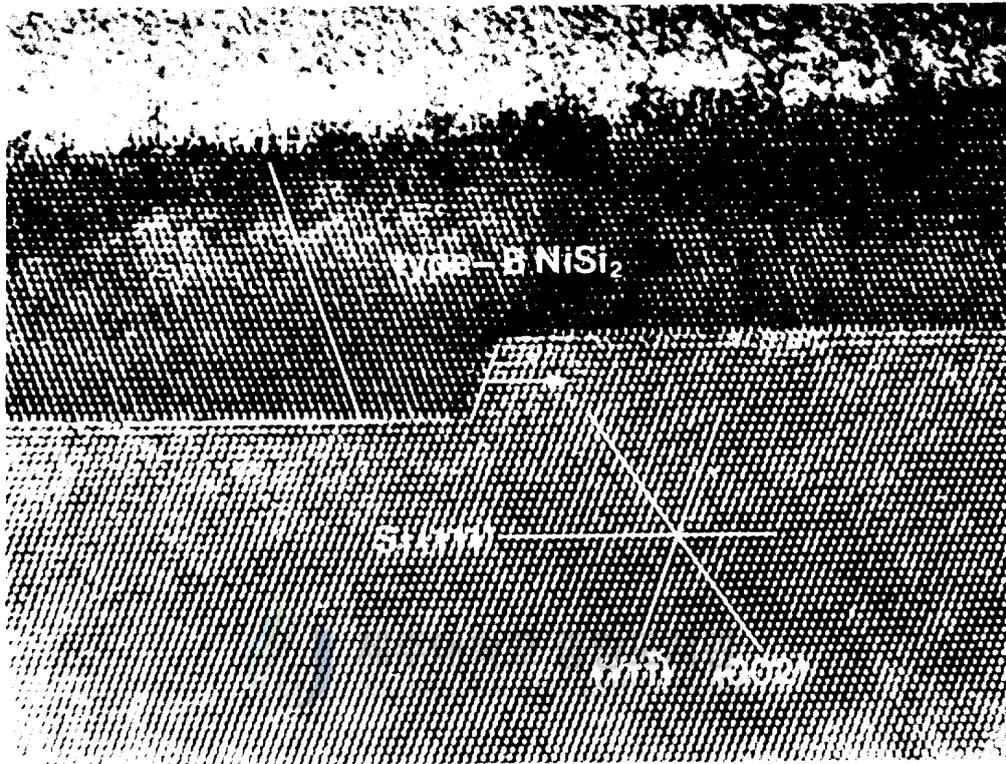


Fig. 4-12. HRTEM image of Ni(20 Å)/Si(111)-7×7 sample after *in situ* annealing at 650 °C for 4 min. in UHV.

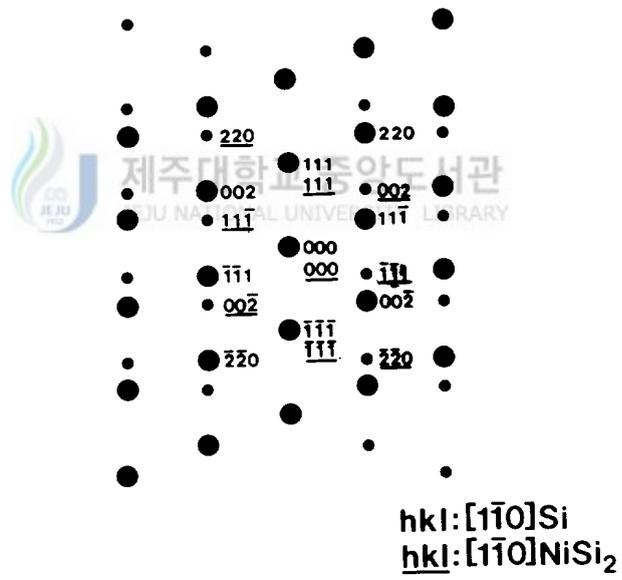
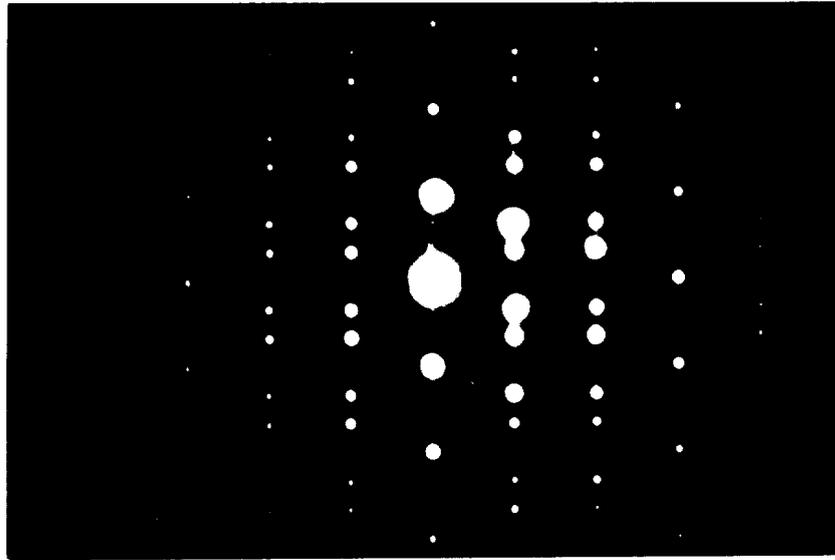


Fig. 4-13. SAD pattern of the sample in Fig. 4-12.

림 4-12의 SAD 패턴으로써 NiSi₂의 (002), ($\bar{1}\bar{1}1$)과 ($\bar{2}\bar{2}0$)면의 회절점이 Si의 (220), (11 $\bar{1}$)와 (00 $\bar{2}$)면의 회절점에 대하여 <111> 방향으로 $\frac{1}{2}$ 지점에 나타난 것으로 보아 전형적인 type-B NiSi₂의 twin 패턴을 보여 준다. 따라서 Ni을 초박막으로 증착한 시료를 650 °C로 열처리할 경우 전 영역에 단일 격자면 상을 갖는 양질의 type-B NiSi₂ 박막을 에피택셜 성장시킬 수 있으며, 그 정합성은 NiSi₂[1 $\bar{1}0$]/Si[1 $\bar{1}0$], type-B NiSi₂(111)/Si(111) 관계를 갖는다.

4) type-A NiSi₂ 에피택셜 형성 분석

그림 4-14는 Ni(50 Å)/Si(111)-7×7 구조의 시료를 650 °C로 4 분간 열처리한 시료의 HRTEM 사진이다. 기판 Si(111) 위에는 type-A NiSi₂(111)면이 약 50 Å의 두께로 형성되었고, 다시 그 면위에는 type-B NiSi₂(111)면이 약 120 Å의 두께로 형성되었다. 이것은 Ni을 20 Å 증착한 시료의 결과와는 다른 현상을 보여 주는 것이다. 그림 4-12와 비교하여 보면 초기에 type-B NiSi₂가 먼저 형성되어 그 진행 과정 중에 계면에서 type-A NiSi₂로 전이되고 있음을 보여 준다. 이 결과로 type-A NiSi₂ 박막의 에피택셜 성장은 Ni 박막의 두께, 기판의 열처리 온도 그리고 기판의 상태에 의존함을 알 수 있으며, 본 연구에서는 증착된 Ni의 두께가 50 Å 이하에서는 이러한 현상을 볼 수 없는 것으로 보아 type-A 계면 형성의 Ni 증착 임계 두께는 약 50 Å임을 알 수 있다.

그림 4-15는 Ni(200 Å)/Si(111)-7×7 구조의 시료를 750 °C로 20 분간 *in situ* 열처리한 시료의 [1 $\bar{1}0$] 방향으로 본 HRTEM 사진이다. 계면은 깨끗하고 전형적인 type-A NiSi₂(111)면이 기판 Si(111)면위에 에피택셜 성장하였으며, 이것은 여러 연구자들이 보고한 바와 같이 NiSi₂가 Ni-실리사이드의 최종상을 보여 주고 있다. 그림 4-12, 4-14, 4-15를 각기 비교하여 보면, 증착된 Ni의 두께가 증가할 수록 type-A NiSi₂ 상으로 성장함을 알 수 있는데 이와같이 두꺼운 박막에서 type-A의 계면을 형성하는 것은 면간간격이 3.1 Å인 type-A 계면이 기판

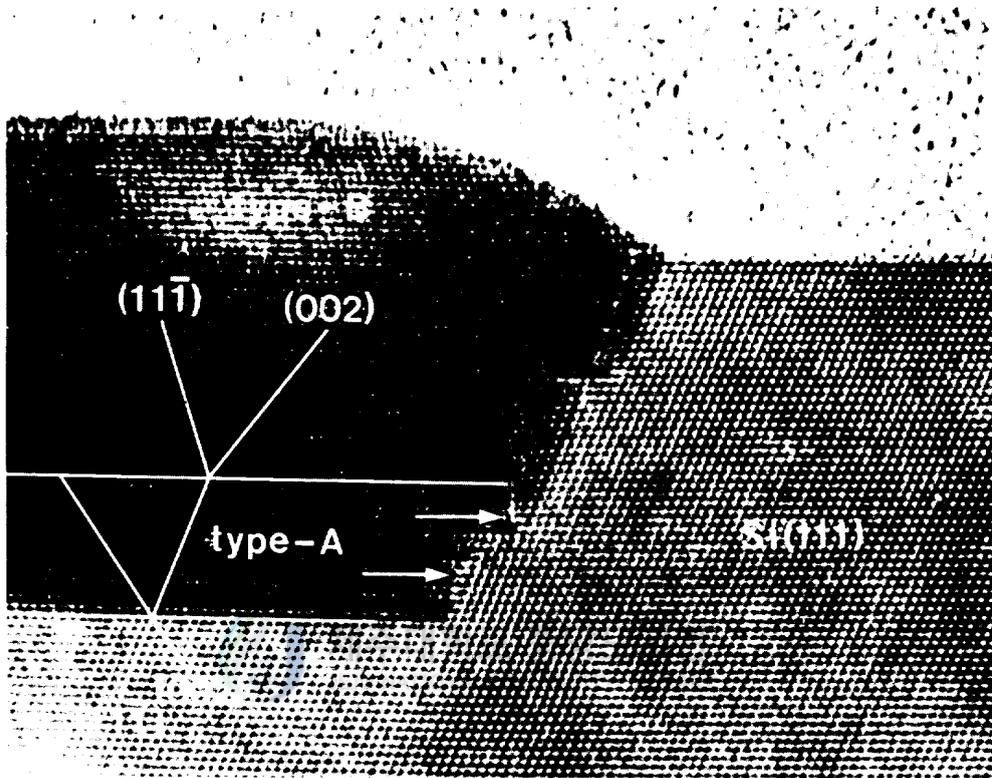


Fig. 4-14. HRTERM image of Ni(50 Å)/Si(111)-7×7 sample after *in situ* annealing at 650 °C for 4 min. in UHV.

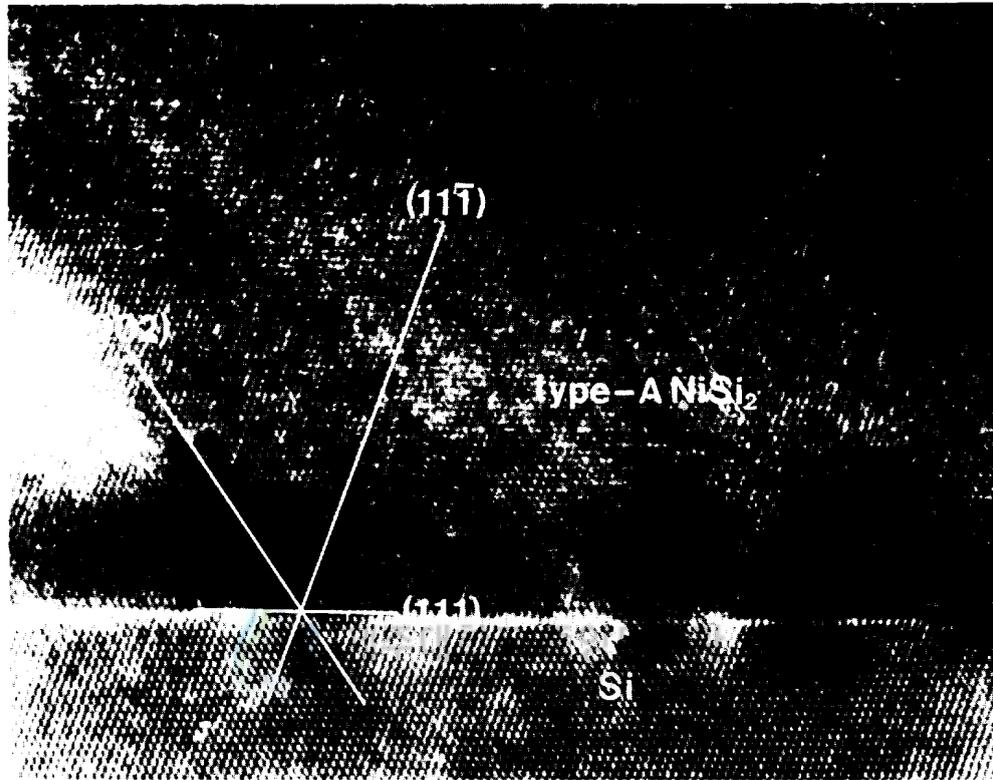


Fig. 4-15. HRTERM image of Ni(200 Å)/Si(111)-7×7 sample after *in situ* annealing at 750 °C for 20 min. in UHV.

쪽으로 이동할 때 Ni 원자 한 층이 확산함과 동시에 한 층의 Si 원자들이 재배열을 하고 Si 이나 NiSi₂ 내부의 다른 어떤 원자들의 위치도 바뀔 필요가 없지만 type-B 계면에서는 한 원자층이 Si 쪽으로 이동하게 되면 Si 원자 구조의 결합 구조가 심하게 뒤뜰리게 되고, 이러한 응력을 피하려면 한 번에 3 원자층씩 계면이 이동해야 하므로 Ni이 빨리 확산할 수 없음으로서 Si 원자들이 응력을 완화시킬 수 없을 때 type-A 계면으로 성장하는 것으로 생각된다. 그림 4-16의 SAD 패턴에 나타나있는 바와 같이 정합성은 NiSi₂[1 $\bar{1}$ 0]//Si[1 $\bar{1}$ 0], NiSi₂(111)//Si(111)의 관계를 갖는다. 이상의 결과로부터 고상 에피택셜 방법에 의하여 양질의 type-A NiSi₂ 에피택셜 형성 온도는 XRD 결과와 같이 750 °C 임을 알 수 있으며, type-A NiSi₂ 박막이 도상 형성되지 않고 기관 전 영역에 균일한 두께로 에피택셜 성장시킬 수 있는 Ni 박막 두께가 약 200 Å 임을 알 수 있었다.

본 실험의 TEM 분석 결과에서 초박막 NiSi₂ 상의 에피택셜 성장 모드는 그림 4-17에서 보는 것과 같다. 실온에서는 Ni/Si(111)-7×7 계면에 Ni이 bulk Si 내부로 확산하면서 poly-Ni/Ni₃Si/type-B NiSi₂/Si(111) 구조를 이루었다. 여기서 계면에 type-B NiSi₂가 에피택셜 성장된 것은 불순물 효과에 의존하지 않고 Pandey 등 (1986)이 제안한 concerted exchange 모형으로 설명할 수 있다. 열처리 온도가 650 °C 이상에서는 poly-Ni와 Ni₃Si 층이 모두 NiSi 상으로 전이되지 않고 최종상인 NiSi₂로 에피택셜 성장됨을 보였다. 이 결과 초박막-Ni/Si(111)-7×7 구조에서는 650 °C가 type-A NiSi₂의 형성 온도임을 알 수 있었다. 그러나 증착된 Ni 박막의 두께가 200 Å일 경우에는 750 °C에서 type-A NiSi₂가 에피택셜 성장되었다. 이 결과는 Tung 등 (1983)이 제시한 계면이동 현상과 일치한다. 성장 형태는 그림에서 보는 바와같이 층상성장과 도상을 동시에 형성하며 핵이 성장하는 Stranski-Krastanov 모드임을 알 수 있다.

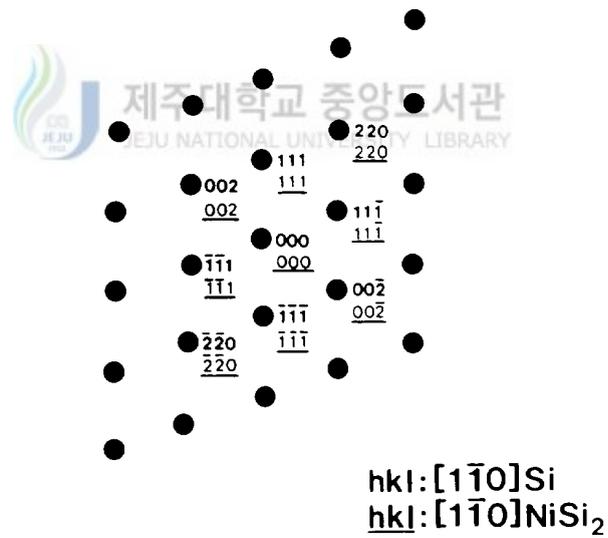
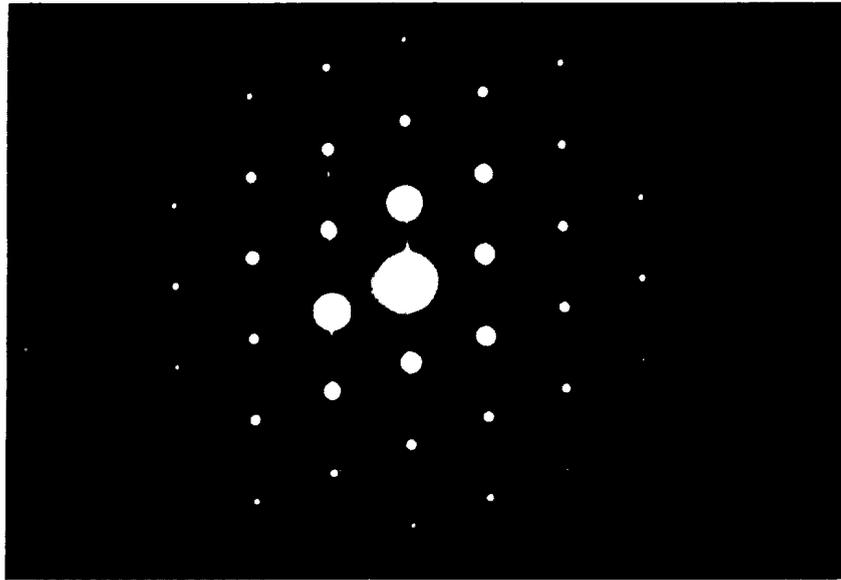
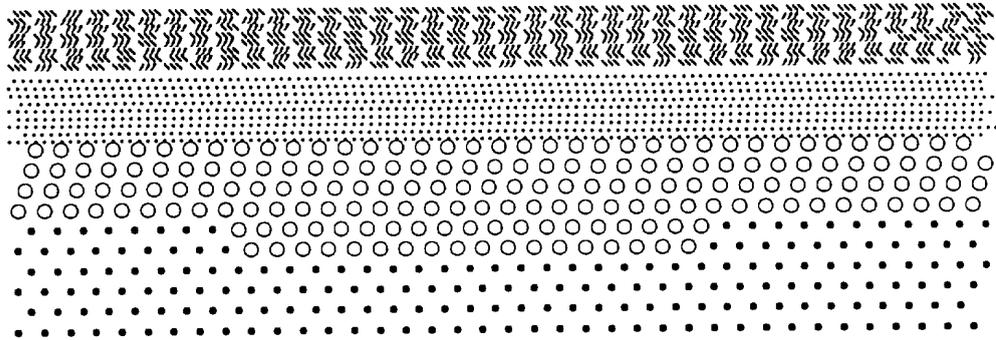
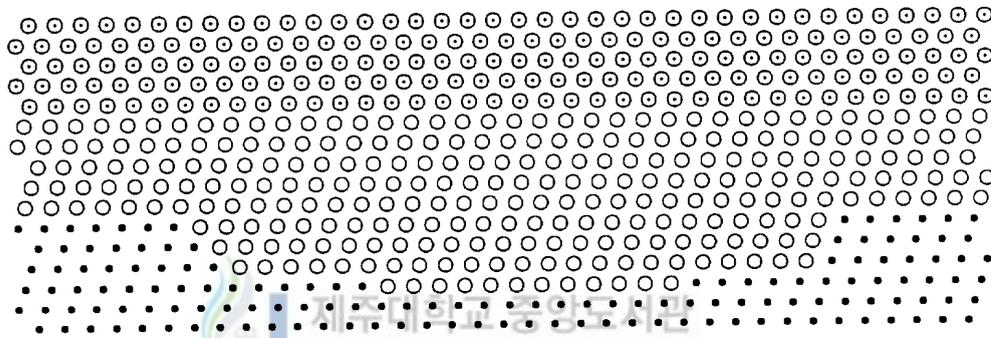


Fig. 4-16. SAD pattern of the sample in Fig. 4-15.

일치한다. 성장 형태는 그림에서 보는 바와같이 층상성장과 도상을 동시에 형성하며 핵이 성장하는 Stranski-Krastanov 모드임을 알 수 있다.



↓ 650℃



↓ 750℃

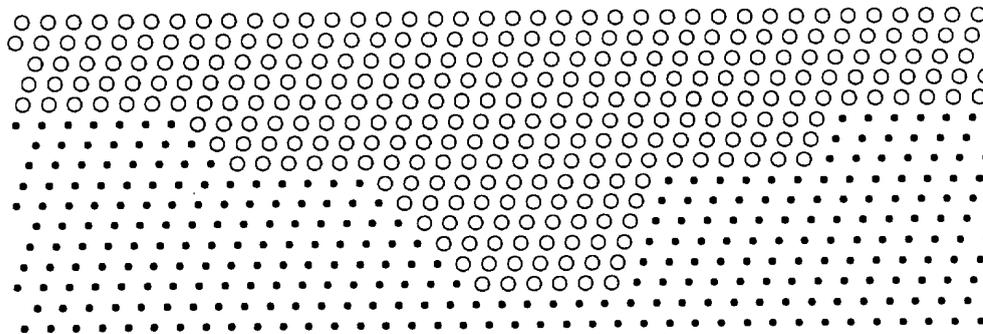


Fig. 4-17. The growth mode of the epitaxial NiSi₂ film on the Si(111).

V. 결 론

$\sim 10^{-10}$ Torr의 초고진공에서 Si(111)-7×7 기관위에 Ni을 증착시켜 초박막 Ni 성장 모드를 RHEED, XRD, RBS와 HRTEM으로 표면 및 계면 구조 변화를 관찰함으로써 초박막 NiSi₂와 epi-NiSi₂/Si(111) 구조의 형성 조건을 살펴보았다.

초박막 Ni-실리사이드의 표면 구조와 계면 미시 구조, 형성 운동학과 성장 모드 그리고 NiSi₂ 에피텍셀 성장 조건 등을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) Si(111)-7×7 구조 위에 형성된 Ni-실리사이드의 표면 구조는 초기 과정에는 RHEED 패턴 상의 1×1 구조로 층상 성장하였으며 3차원 적인 도상 형태를 거쳐 최종적으로는 완전한 3차원 texture 구조의 패턴을 보임으로써 결정화된 NiSi₂ 박막이 Si(111) 기관위에 에피텍셀 성장함을 알 수 있었으며, 그 성장 모드는 Stransky-Krastanov 형임을 확인 하였다.

2) Ni-실리사이드는 Si(111)과의 계면에서 step 형태를 이루며 facetting 성장을 하였으며, type-B NiSi₂는 NiSi₂의 (111)면을 따라 성장하고 type-A NiSi₂는 기관 Si의 (111)면을 따라 성장함을 알 수 있었다.

3) Ni-실리사이드의 형성 기구는 Ni 확산에 의하며, 초기단계에서 부터 핵형성에 의해 NiSi₂ 상이 형성되고, NiSi₂ 박막의 두께는 열처리 온도에 의존함을 보였다.

4) Ni(200 Å)/Si(111)-7×7 구조를 갖는 시료에 대한 XRD 결과에서, 열처리

하지 얇은 시료에서는 Ni (111)면을 갖는 상과 NiSi₂ (222)면을 갖는 상이 관찰되어 실온에서도 Ni/Si(111)-7×7 계면에서는 NiSi₂가 형성됨을 알 수 있었으며, 450 ℃에서 600 ℃로 열처리한 시료에서는 NiSi와 NiSi₂ 상만 존재하였고 650 ℃ 이상 열처리한 시료에서는 NiSi₂ 상만 나타남으로써 NiSi₂의 형성 온도는 650 ℃ 이상임을 규명하였다.

5) 열처리를 하지 않은 시료의 경우 초박막 Ni/Si(111)-7×7 구조는 poly-Ni/Ni₃Si/NiSi₂/Si(111) 구조를 형성하였으며, type-B NiSi₂ 에피텍셜 성장 조건은 Ni 증착 두께가 50 Å 이하, 열처리 온도 600 ℃ 이하에서 형성되고, type-A NiSi₂ 에피텍셜 성장은 임계 두께가 50 Å 이상, 열처리 온도 650 ℃ 이상에서 형성됨을 규명하였다. 또한 그 정합성은 NiSi₂[1 $\bar{1}$ 0]/Si[1 $\bar{1}$ 0]와 NiSi₂(111)/Si(111) 관계를 가짐을 알 수 있었다. 따라서 양질의 A-type NiSi₂ 에피텍셜 성장 조건은 Ni(200 Å)/Si(111)-7×7 구조를 750 ℃로 20 분간 열처리할 경우 전 영역에서 균일한 에피텍셜 층이 형성 가능함을 밝혔다.



VI. 참고문헌

- Akinci, G., T. R. Ohno and Ellen D. Williams. 1988. NiSi₂ on Si(111)
1. Effects of substrate cleaning procedure and reconstruction.
Surface Sci., 193. 534~548.
- Bean, J. C. and J. M. Poate. 1980. Silicon/metal silicide
heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys.
Lett.*, 37(7). 643~646.
- Betti, M. G. and S. Nanrane. 1986. Core and valence excitations in
Ni₂Si. *Thin Solid Films*. 140. 99~103.
- Bisi, O., L. W. Chiao and K. N. Tu. 1984. Electronic structure and
properties of Ni-Si(001) and Ni-Si(111) reactive interfaces.
Phys. Rev. B, 30(8). 4664~4674.
- Chang, Y. J. and J. L. Erskine. 1982. Electronic structure of NiSi₂.
Phys. Rev. B, 26. 4766.
- Delage, S. P. A. Badoz, E. Rosencher and F. Arnaud d'Avitaya. 1986.
Electrical Characterization of Epitaxially Overgrown Si in
Si<111>/CoSi₂/Si Metal Base Transistor. *Electron Lett.*, 22(4).
207.
- d'Heurle, F., S. Peterson, L. Stolt, and S. Stritzker. 1982. Diffusion in
intermetallic compounds with the CaF₂ structure: A marker
study on the formation on NiSi₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, Vol.
53, No. 8, 5678~5681.
- Ernst, F. and P. Dirouz. 1989. The formation mechanism of planar
defects in compound on (100) Si substrates. *J. Mater. Res.*, 4,
834.

- Erskine, J. L. and Y. J. Chang. 1982. Diffusion-layer microstructure of Ni on Si(100). *Phys. Rev. B*, 26(8). 4766~4749.
- Fischer, A. E. M. J., P. M. J. Maree and J. F. Van Der Veen. 1986. Characterization of ultrathin nickel layers on Si(111) using RHEED and RBS. *Applied Surface Science*, 27. 143~150.
- Föll, H., P. S. Ho and K. N. Tu. 1980. Cross-sectional transmission electron microscopy of silicon-silicide interface. *J. Appl. Phys.*, 52(1). 250~256.
- Girifaico, L. A. 1964. Atomic Migration in Crystals. Blaidell, New York. 69~78.
- Hirvonen, J. K. et al. 1972. Backscattering investigation of low-temperature migration of chromium through gold films. *Appl. Phys. Lett.*, 21. 37.
- Holloway, P. H., D. E. Amos and G. C. Nelson. 1976. Analysis of grain-boundary diffusion in thin films. *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 9, 3769~3775.
- Hwang, J. C. M., J. D. Pan and R. W. Balluffi. 1979. Measurement of grain boundary diffusion at low temperature by the surface-accumulation method. *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, No. 3, 1349~1359.
- Ishizaka, A., and Y. Shiraki. 1984. Formation of Embedded Monocrystalline NiSi₂ Grid Layers in Silicon by MBE. *Japanese J. of Appl. Phys.*, 23(7). 499~501.
- Ishizaka, A., Y. Shiraki, K. Nakagawa and E. Maruyama. 1983. Ext. Abs. 15th Conf. *Solid State Devices and Materials*, Tokyo. 15.
- Lau, S. S., J. S-Y. Feng, J. O. Olowolafe and M-A. Nicolet. 1975. Iron Silicide Thin Film Formation at Low Temperatures. *Thin Solid Films*, 25. 415.

- Laü, S. S., Z. L. Liau and M-A. Nicolet. 1977. *Thin Solid Films*, 47. 313.
- Marcov, I. and A. Milchev. 1984. The Effect of Anharmonicity in Epitaxial Interface. *Surface Sci.*, 136. 519.
- Muraka, S. P. 1987. *Silicides for VLSI Applications*. Academic Press, New York.
- Ottaviani, G. 1979. Review of binary alloy formation by thin film interface. *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(5). 1112~1119.
- Pandy, K. C. 1986. Diffusion without vacancies or interstitial: A new CE mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, 57. 2287~2290.
- Poate, J. M. and R. C. Dynes. 1986. Progress Toward A Metal Base Transistor. *IEEE Spectrum*, 23(2). 38.
- Rosencher, E., S. Delage, F. Arnaud d'Avitaya et al. 1985. Realization and Electrical Properties of A Monolithic Metal Base Transistor : The Si/CoSi₂/Si Structure. *Physica B and C Nov.*, 106.
- Saitoh, S., H. Ishiwara and S. Furukawa. 1980. Double heteroepitaxy in the Si(111)/CoSi₂/Si structure. *Appl. Phys. Lett.*, 37. 203.
- Shewmon, P. G. 1963. *Diffusion in solids*. McGraw-Hill, New York. 164.
- Takayanagi, K., Y. Tanishiro, et al. 1985. Structure Analysis of Si<111>-7×7 Reconstructed Surface by Transmission Electron Diffraction. *Surface Sci.*, 164. 392.
- Tu, K. N. 1975. Selective growth of metal-rich silicide for near-noble metals. *Appl. Phys. Lett.*, 27(4). 221~224.
- Tung, R. T., F. Schrey. 1989. Growth of epitaxial NiSi₂ on Si(111) at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 55(3). 256~258.
- Tung, R. T., J. M. Gibson, and J. M. Poate. 1983. Formation of Ultrathin Single-Crystal Silicide Films on Si: Surface and Interfacial Stabilization of Si-NiSi₂ Epitaxial Structures. *Phys.*

Rev. Lett., 50(6). 429~432.

Wutting, M. and H. K. Birnbaum. 1966. Self-Diffusion along Edge Dislocation in Nickel. *Phys. Rev.*, 147. 495~504.

Wyckoff, R. W. G. 1963. *Crystal Structures*, John Wiley & Sons Inc.

Zur, A. and T. C. McGill. 1984. Lattice match: An application to heteroepitaxy. *J. Appl. Phys.*, Vol. 55, No. 2, 378~386.



감사의 글

본 논문이 완성되기까지 끊임없는 지도와 격려를 주신 최 치규 교수님께 먼저 감사드립니다. 심사를 맡아주신 홍 성락 교수님, 고 정대 교수님과 그동안 많은 가르침과 충고를 아끼지 않으셨던 여러 교수님들께도 깊은 감사를 드리며 특히 본 연구에 전념할 수 있도록 배려해 주신 김두철 교수님께 감사드립니다.

연구를 수행하는 동안 시설과 실험기기 및 분석에 도움을 주신 한국과학기술원 이 정용 교수님, 포항공과대학 이 영백 교수님, 한국전자통신 연구소 박 형호 박사님 그리고 OSAKA대학 Hiraki 교수님께 감사의 정을 담아 이 글을 드립니다.

사랑하는 부모님과 성현 그리고 누나와 즐거움을 나누고져 하며, 끝으로 실험실 후배들과 항상 저를 지켜봐 주었던 동생들에게 고마움을 전합니다.

1994. 2.

부 성 은