

(001) Si에서 NiSi₂의 핵생성 초기 상태에 관한 투과전자현미경 연구

이 상 호 · 이 정 용

A Transmission Electron Microscopy Study of the Initial Stage of NiSi₂ Nucleation on the (001) Si

Sang Ho Lee and Jeong Yong Lee

(Received November 23, 1994)

ABSTRACT

In this study the initial stage nucleation and growth of Ni silicide on (001) Si by evaporation and furnace annealing have been investigated by transmission electron microscopy. The pressure was 10^{-6} Torr during evaporation and annealing. And the annealing temperature to produce NiSi₂ was 800°C.

From the evaporated film, NiSi₂ nucleus has grown into Si substrate with an epitaxial orientation relationship. Interfaces between NiSi₂ and Si were A-type {111} interfaces and {100} NiSi₂ interfaces were also observed at the initial stage of nucleation. Ni silicide grew into Si substrate, but the nucleus partly grew into the evaporated film, with no facets, from the nuclei in the Si substrate. NiSi₂ nucleus with (111) habit planes was also observed.

Key words: Ni silicide, transmission electron microscopy, nucleation, orientation relationship, habit plane

서 론

VLSI (Very Large Scale Integration) 등의 소자에
서 전극화, 배선재료로서 Al이 많이 쓰였지만 소자의 집
적도가 높아짐에 따라 electromigration, 화학적, 열적
불안정성이 크게 문제가 되었다. 따라서 Al을 대체할 만
한 물질이 필요하게 되었고, 실리사이드는 낮은 전기 전

도도, 열적 안정성, electromigration에 대한 높은 저
항성, 공정의 편이성 때문에 집적 회로의 전극화, 배선
재료로 주목받고 있다. 실리사이드는 비저항이 다결정
실리콘의 1/10 이하이기 때문에 IC (Integrated
Circuit) 소자의 동작 속도를 증가시킬 수 있고,
electromigration에 대한 높은 저항성, 다결정실리콘
위에 직접 형성할 수 있는 장점이 있다. 따라서 실리사
이드를 사용하면 기존의 다결정실리콘 MOS gate 구조

를 유지하며 저저항 전극화를 할 수 있다.

이 중에서도 NiSi_2 는 Si과 격자간격의 불일치가 매우 적어서(4%) 에피택셜 성장하기가 용이하기 때문에, 전극화 재료 이외에도 MBT(metal base transistor), PBT(permeable base transistor) 등과 같은 초고속 신소자의 재료로서 응용하는 연구가 진행되고 있다. 이때 실리사이드 내부와 계면에서의 결합들은 전자들의 산란 장소로 작용하여 전기전도도를 떨어뜨리기 때문에 이러한 결합들을 없애는 것이 중요하고, 또한 실리사이드의 여러 결정상들은 구조, 전기전도도 등에서 큰 차이가 나므로 한가지의 결정상을 만드는 것도 중요한 문제이다.

NiSi_2 에서 생기는 결합들은 성장 과정에서 생기는 것이므로 NiSi_2 박막의 성장 과정을 아는 것이 중요하다. 때문에 NiSi_2 박막의 핵생성과 성장에 관한 연구가 많이 진행되었는데 (Clevenger and Thompson, 1990; Aboelfotoh *et al.*, 1987) 주로 박막층의 성장에 관하여 이루어졌고 핵생성 단계에서부터 연구된 것은 별로 없다. 따라서 본 연구에서는 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 핵생성과 핵의 성장 과정에 관하여 연구하였다. 특히 $1\mu\text{m}$ 이하의 핵생성 초기 단계에서 투과전자현미경의 단면, 평면 관찰을 통하여 핵이 Si과 이루는 계면, 방향 관계, NiSi_2 의 성장 방향에 관하여 연구하였다.

실험 방법

Ni 실리사이드는 Ni을 (001) Si 기판위에 진공 증착시키고 로열처리를 하여 형성하였다. Ni은 99.9% 이상의 순도를 가진 것을 사용하였고 Si 기판은 B이 첨가되고 비저항이 $1-30\Omega\text{cm}$ 인 기판을 사용하였다. Ni을 증착시키기 전에 기판 표면에 있는 불순물을 제거하기 위해 HF 용액과 H_2SO_4 용액을 사용하여 화학적인 세척을 하고 증류수로 세척을 한 후 기판에 얼룩이 생기지 않도록 회전 건조시켰다. Ni을 증착시킬 때에는 JEOL사의 JEE-4X/5B model을 사용하여 진공은 10^{-6} Torr가 되도록 하고 상온에서 증착시켰다. 열처리를 할 때에도 Ni과 공기중의 산소가 화합물을 형성하는 것을 막기 위해 10^{-6} Torr의 진공에서 로열처리를 하였다. NiSi_2 는 750°C 보다 높은 온도에서 생성되므로 800°C 에서 열처리하여 NiSi_2 를 성장시켰다.

이와같이 성장된 실리사이드의 TEM 관찰을 하기 위

하여 평면 시편과 단면 시편을 제작하였다. 일반적으로 TEM 시편 제작에는 기계적 연마와 이온연마 과정이 많이 쓰이지만 이온연마는 시간도 많이 걸리고 너무 오래 하면 시편에 손상을 줄 수도 있기 때문에 평면 시편은 이온연마 보다 훨씬 빠르고 간편한 화학연마를 사용하였다.

평면 시편을 만들기 위해 기판 부분을 기계적 연마를 하여 수십 μm 정도로 얇게 한 후에 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:1$ 로 혼합된 용액을 사용하여 조그마한 구멍이 생길 때까지 기판 부분을 부식시킨다.

단면 시편을 제작할 때에는 화학적인 부식이 실리사이드 박막을 부식하게 되므로 단면 시편을 만들기 위해서는 두께가 수십 μm 정도 되도록 기계적 연마를 한 후 이온연마를 하여 TEM 관찰을 하려는 박막과 계면부분을 얇게 만든다. Ion miller는 Gatan사의 Duo mill 600 model을 사용하였다.

TEM 관찰은 JEOL사의 JEM 2000EX model을 사용하였다. filament는 pointed LaB_6 이고, 점 분해능은 0.21nm , 전압은 200kV 에서 사용하였다.

제 2 상의 상을 결정하고, 제 2 상과 Si 기판과의 관계를 규명하기 위해 제한 회절 도형을 얻어서 분석하였다.

결과 및 고찰

화학적인 세척이 끝난 (001) Si 기판 위에 상온에서 얇은 Ni 박막을 증착시켰다. 이때의 박막의 상, 두께, 평활도 등을 관찰하기 위해 단면 시편을 만들어 관찰하였다. 그림 1은 증착된 상태의 시편을 고분해능 전자현미경으로 관찰한 것인데 (001) Si 기판위에 약 4nm 의 비정질 층이 있고 그 위에 6nm 정도의 다결정 물질이 있다. 다결정 층의 면간 거리와 각도를 분석한 결과 면간 거리가 2.05\AA , 2.1\AA 인 면이 80.5° 의 각도를 이루고 있다. Ni_2Si 의 (202) 면과 ($\bar{1}03$) 면의 간격은 각각 2.04\AA , 2.1\AA 이고 각도는 80° 로서 그림 1의 다결정 물질의 면간거리, 각도와 일치한다. 따라서 다결정 물질은 Ni_2Si 라고 결론지을 수 있고, 증착만 한 상태에서도 Ni_2Si 가 생성됐음을 알 수 있다. 다른 문헌에 의하면 Ni 실리사이드가 생성되기 전에 Ni과 Si의 intermixed 층이 생긴다 (Fathy *et al.*, 1985; Aboelfotoh *et al.*, 1987). 또한 Si 기판의 표면이 산화되는 것을 막기 위해 세척이 끝난 직후 진공에서 Ni을 증착하였으므로 다결정 층과

Si 기판 사이에 있는 4nm의 비정질 층은 다른 문헌에 보고된 것과 같이 Ni과 Si이 intermixed된 층일 수 있다. 그러나 native oxide를 없애는 것은 매우 힘든 일이므로 비정질 층에 native oxide도 존재할 가능성을 배제할 수 없다.

그림 2는 5분간 열처리한 시편의 [110] 방향에서의 제한회절도형이다. 그림 2는 비정질 층과 Si 기판의 계면에서 생성된 제 2 상에서 얻어진 것이다. [110] 방향에서 관찰된 Si의 회절 무늬가 관찰되었고 다른 점들은 관찰되지 않았는데, NiSi₂는 입방구조이고 격자상수가 Si과 매우 비슷하므로 (Kola *et al.*, 1989) NiSi₂의 [110] 방향에서의 전자회절상도 Si의 전자회절상과 일치한다. 따라서 제 2 상은 NiSi₂인데 Si기판과 [001]Si // [001]NiSi₂, (001)NiSi₂ // (001)Si의 에피택셜 방향관계를 가지고 있다. 이러한 방위관계를 갖는 것은 CaF₂ 입방정 구조의 NiSi₂가 Si 입방정 격자와 평행하게 배향되기 때문이다. 그림 3은 그림 2의 제한회절도형을 얻은 부분에서 관찰된 단면 명시야상이다. facet들이 있는 NiSi₂ 핵이 Si 기판 쪽으로 성장하여 island를 이루고 있다. 기판의 표면과 54.7°의 각도를 이루는 면은 {111} 면들이다. NiSi₂ 핵과 Si 기판의 계면이 B형이라면 제한회절도형은 쌍정의 전자회절상이어야 한다 (Cherns *et al.*, 1984). 그러나 쌍정의 전자회절상은 관찰되지 않았고 열처리 시간을 더 오래 한 시편의 회절상에서도 쌍정의 회절상은 관찰되지 않았다. 따라서 이 실험에서 관찰된 계면은 모두 A형 계면이다.

그림 4는 15분간 열처리한 시편을 [001] 방향에서 관찰한 평면 명시야상인데 석출물을 관찰할 수 있다. 그림 4와 같은 부분에서 얻은 제한회절도형을 분석한 결과 석출물들은 NiSi₂의 핵이라는 것이 밝혀졌다. 그리고 이러한 핵들이 (001) Si과 에피택셜 방위관계를 이루며 <110> 방향으로 자란다는 것도 알 수 있었다. 다른 문헌에 의하면 (Makito *et al.*, 1990; Hinkel *et al.*, 1987) NiSi₂는 {111} 계면을 가지고 에피택셜하게 성장하므로 그림과 같이 평면시편에서 사각형으로 관찰된다. 그림 4에서 어떤 핵들은 사각형의 꼭지점이 직각이 아닌데, 이러한 핵들은 {111} 계면 이외의 다른 계면을 가지고 있음을 암시한다. 그림 5는 이러한 핵들 중 하나를 관찰한 평면 명시야상인데 구석이 <110> 방향과 45° 각도를 이루고 있다. {100} 면은 {111} 면 다음으로 안정하고, [001] 방향에서 보았을 때 <110> 방향과 45° 각도를 이

루므로 핵의 구석에서 생기는 {111} 면 이외의 면은 {100} 면이다. Cherns 등의 연구에 의하면 (Cherns *et al.*, 1984) {100} 계면은 6 fold 계면구조를 하고 있고 {111} 계면은 7 fold 계면구조를 하고 있다. 따라서 {100} 계면들이 {111} 계면보다 에너지가 높지만, {110} 면들과 같은, 다른 면들보다는 비교적 안정한 면이다. 때문에 핵생성 초기 단계에서 {100} 면을 관찰할 수 있다.

그림 6은 증착된 시편을 15분간 열처리를 한 후 [100] 방향에서 관찰한 단면의 명시야상인데 NiSi₂ 핵이 초기의 Si 기판 표면 위쪽으로도 성장하는 것을 볼 수 있다. NiSi₂ 핵들은 주로 Si 기판 속으로 facet을 이루며 성장을 하고, 이러한 핵에서부터 초기의 Si 표면 위로 성장하는 부분이 생기는데 이 부분에는 facet들이 생기지 않았다.

그림 7은 그림 6의 NiSi₂ 핵을 관찰한 고분해능상이다. Si 방향으로 성장한 NiSi₂ 핵의 격자가 Si 표면 위로 성장한 부분까지 연속적으로 이어져 있고 Si 표면 위로 성장한 부분은 비정질방향으로 성장한 것이므로 matrix와의 원자구조 관계에 의한 특정한 facet을 형성하지 않는다. 다른 문헌들에 의하면 (Baglin *et al.*, 1982; Lien *et al.*, 1984) NiSi₂ 핵은 Si 기판으로 성장한다고 하는데, 본 실험에서는 이러한 핵들에서부터 Si 기판 표면 위로도 성장한다는 것이 관찰되었다.

그림 8은 40시간 열처리한 후의 평면 명시야상이다. <111> 방향으로 성장한 NiSi₂ 핵들도 보이지만 지금까지의 핵 모양과는 전혀 다른 모양의 제 2 상이 생성되었다. 이 부분의 제한회절도형과 분석 결과가 그림 9이다. 분석한 결과 이것은 NiSi₂가 [001]Si/[112]NiSi₂, (110)Si // (111)NiSi₂의 방위 관계로 놓여 있는 것임을 알 수 있다. 평면 명시야상을 제한회절도형의 결과와 비교하면 <111> 방향으로 평탄한 계면을 이루고 있고, <110> 방향으로 diffuse한 계면을 이루고 있음을 알 수 있다. 이 핵이 Si과 {111} 계면을 이루고 있지만 이러한 계면의 구조나 생성 원인은 밝혀지지 않았다. 이와 같은 방향 관계를 가진 NiSi₂의 핵이 Kola (Kola *et al.*, 1989)의 연구결과에서도 관찰되었고 단결정 NiSi₂ 핵이라고 보고되었다. NiSi₂의 [112] 방향에서 관찰한 제한회절도형은 NiSi₂의 쌍정이 있는 경우와 쌍정이 없는 단결정인 경우의 회절도형이 똑같으므로, 그림 9의 제한회절도형만 가지고는 NiSi₂에 쌍정이 있는지 없는지 구별할 수

는 없지만(Gareth and Goringe, 1979) 그림 8에서 핵 내부에 {111} habit plane에 평행한 면은 쌍정일 가능성이 있다.

결 론

Ni를 evaporation한 후 800°C에서 열처리하면 {111} 면들로 이루어진 NiSi₂의 핵들이 생성되는데, 이 때의 핵은 [001]NiSi₂//[001]Si, (001)NiSi₂//(001)Si의 방위 관계를 가지고 있다. 에너지적으로 가장 안정한 계면은 {111} 면이지만, {111} 계면 이외에도 핵생성 초기에 {100} 계면이 있는 핵도 존재하였다.

[110] 방향에서 관찰된 단면 시편의 전자회절상에서 {111} type의 계면이 관찰되었는데 쌍정에 의한 회절상은 관찰되지 않았다. 따라서 이 실험에서 관찰된 {111} 계면은 모두 A형이다.

NiSi₂ 핵은 Si 기판 속으로 성장하지만 Si 기판속으로 자란 핵에서부터 Si 기판 표면 위로도 핵이 성장하는 것이 관찰되었다. 그리고 비정질 방향으로 성장한 부분에서는 facet이 관찰되지 않았다.

[001]Si//[112]NiSi₂, (110)Si//(111)NiSi₂의 방위 관계를 가지면서 <111> habit plane을 가진 NiSi₂ 핵이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 재료계면공학연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부이며 센터의 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Clevenger, L.A. and C.V. Thompson, 1990. Nucleation-limited phase selection during reactions in nickel/amorphous-silicon multilayer thin films, J.

Appl. Phys. 67(3) : 1325-1333.

Aboelfotoh, M.O., H.M. Tawancy and F.M. d'Heurle, 1987. Transmission electron microscope study of the formation of Ni₂Si and NiSi on amorphous silicon, Appl. Phys. Lett. 50(20) : 1453-1454.

Fathy, D., O.W. Holland and J. Narayan, 1985. Formation of ion beam mixed silicides on Si (100) at elevated substrate temperatures, J. Appl. Phys. 58(1) : 297-301.

Kola, R.R., G.A. Rozgonyi, J. Li, W.B. Rogers, T.Y. Tan, K.E. Beam and K. Lindberg, 1989. Transition metal silicide precipitation in silicon induced by rapid thermal processing and free-surface gettering, Appl. Phys. Lett. 55(20) : 2108-2110.

Cherns, D., C.J.D. Hetherington and C.J. Humphreys, 1984. The atomic structure of the NiSi₂-(001)Si interface, Philo. Mag. A 49(1) : 165-177.

Makito Matsui, Takashi Ohshima, Fumio Komori and Shun-ichi Kobayashi, 1990. Phase coherent length measurements in single-crystal NiSi₂ films, J. Appl. Phys. 67(10) : 6368-6374.

Hinkel, V., L. Sorba, H. Haak, K. Horn, W. Braun, 1987. Evidence for Si diffusion through epitaxial NiSi₂ grown on Si(111), Appl. Phys. Lett. 50(18) : 1257-1259.

Baglin, J.E.E., H.A. Atwater, D. Gupta and F.M. D'Heurle, 1982. Radioactive Ni* tracer study of the nickel silicide growth mechanism, Thin Solid Films 93 : 255-264.

Lien, C.-D., M.-A. Nicolet and S.S. Lau, 1984. Low temperature formation of NiSi₂ from evaporated silicon, Phys. Stat. Sol. 81 : 123-128.

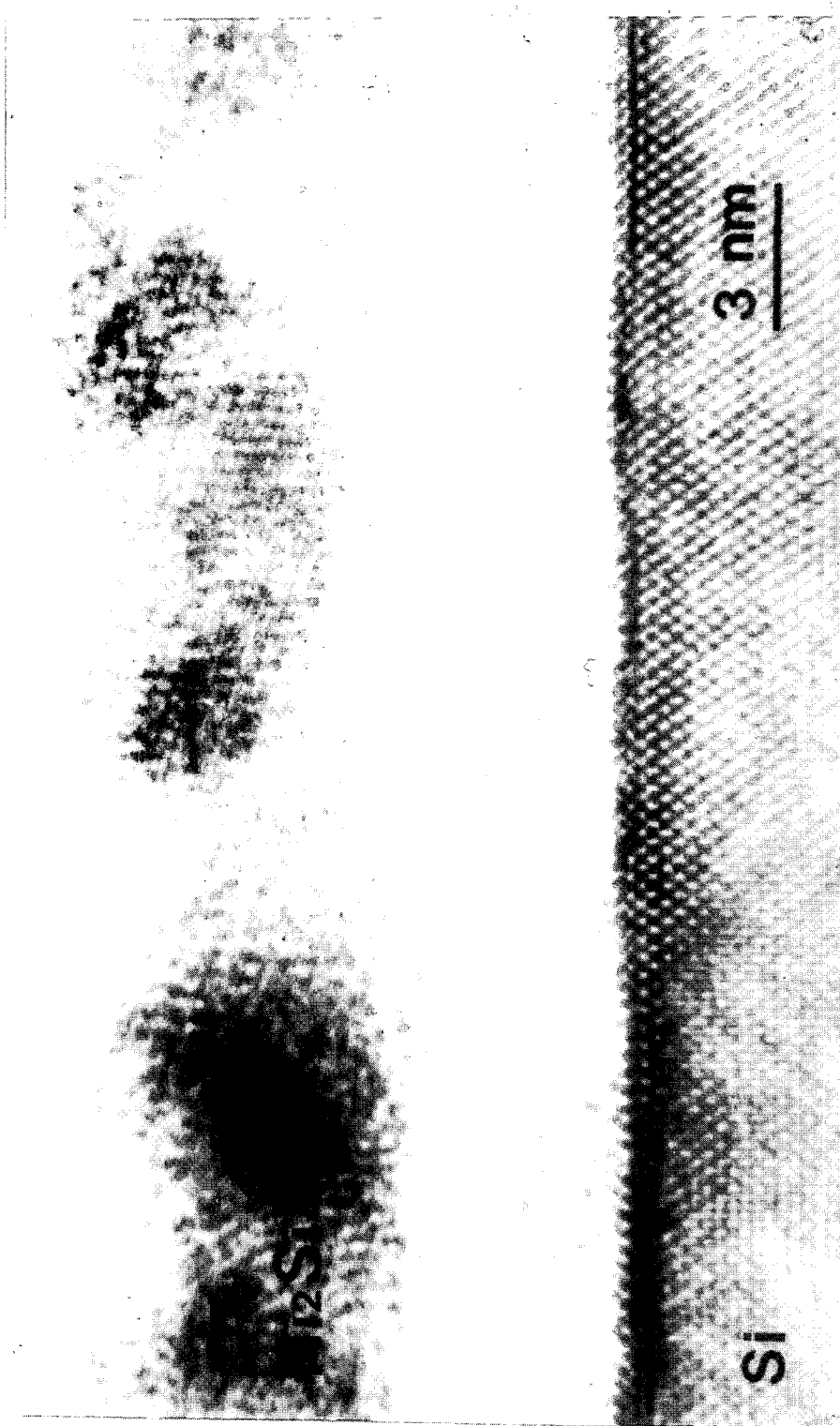
Gareth Thomas and Michael J. Goringe, 1979. Transmission Electron Microscopy of Materials, John Wiley & Sons, USA, 94-99.

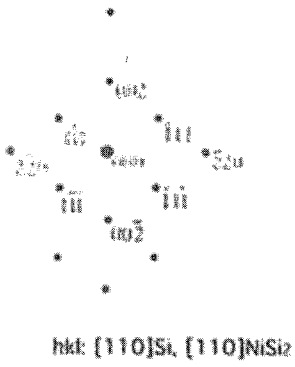
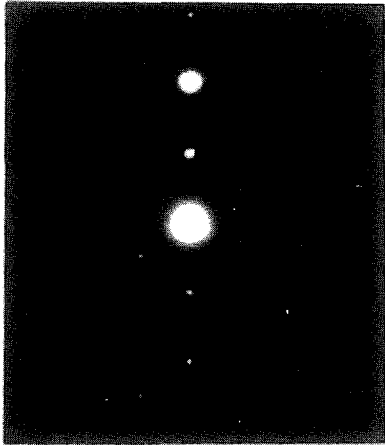
FIGURE LEGENDS

Fig. 1. High-resolution TEM micrograph of as-deposited films.

Fig. 2. SAD pattern of the second phase, projected along [110] direction, after 5 min annealing at 800°C.

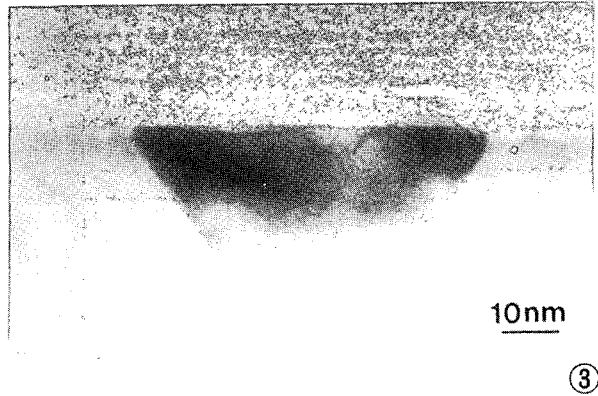
- Fig. 3.** The bright field image corresponding to the pattern Fig. 2.
- Fig. 4.** Plan-view TEM micrograph of annealed sample at 800°C for 15 min showing NiSi₂ nuclei.
- Fig. 5.** Plan-view TEM micrograph of the nucleus that has {100} interfaces.
- Fig. 6.** Cross-sectional TEM micrograph, projected along [100] direction, of annealed sample at 800°C for 15 min
- Fig. 7.** High-resolution TEM micrograph of nuclei in Fig. 6.
- Fig. 8.** Plan-view TEM micrograph of annealed sample at 800°C for 40h showing NiSi₂ nucleus.
- Fig. 9.** SAD pattern of Fig. 8.



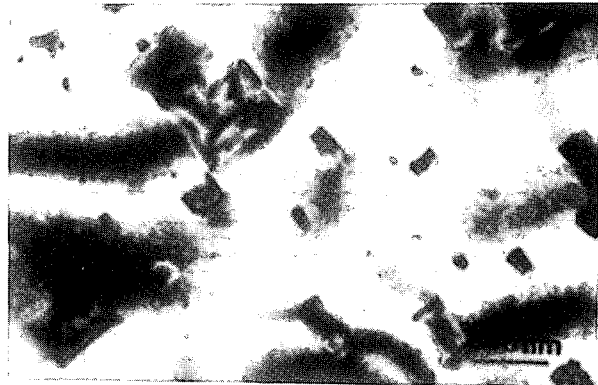


hkl: [110]Si, [110]NiSi₂

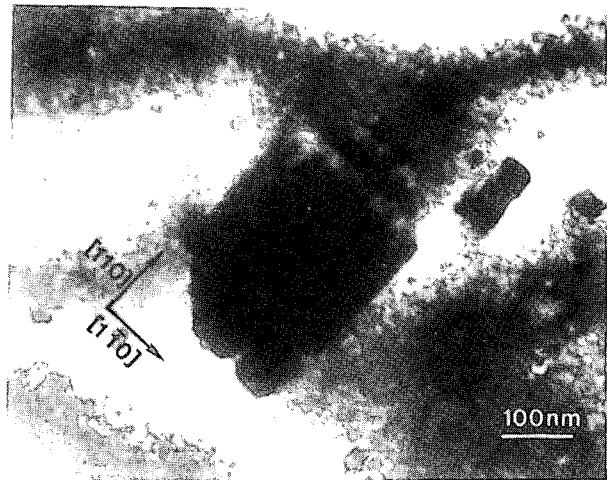
②



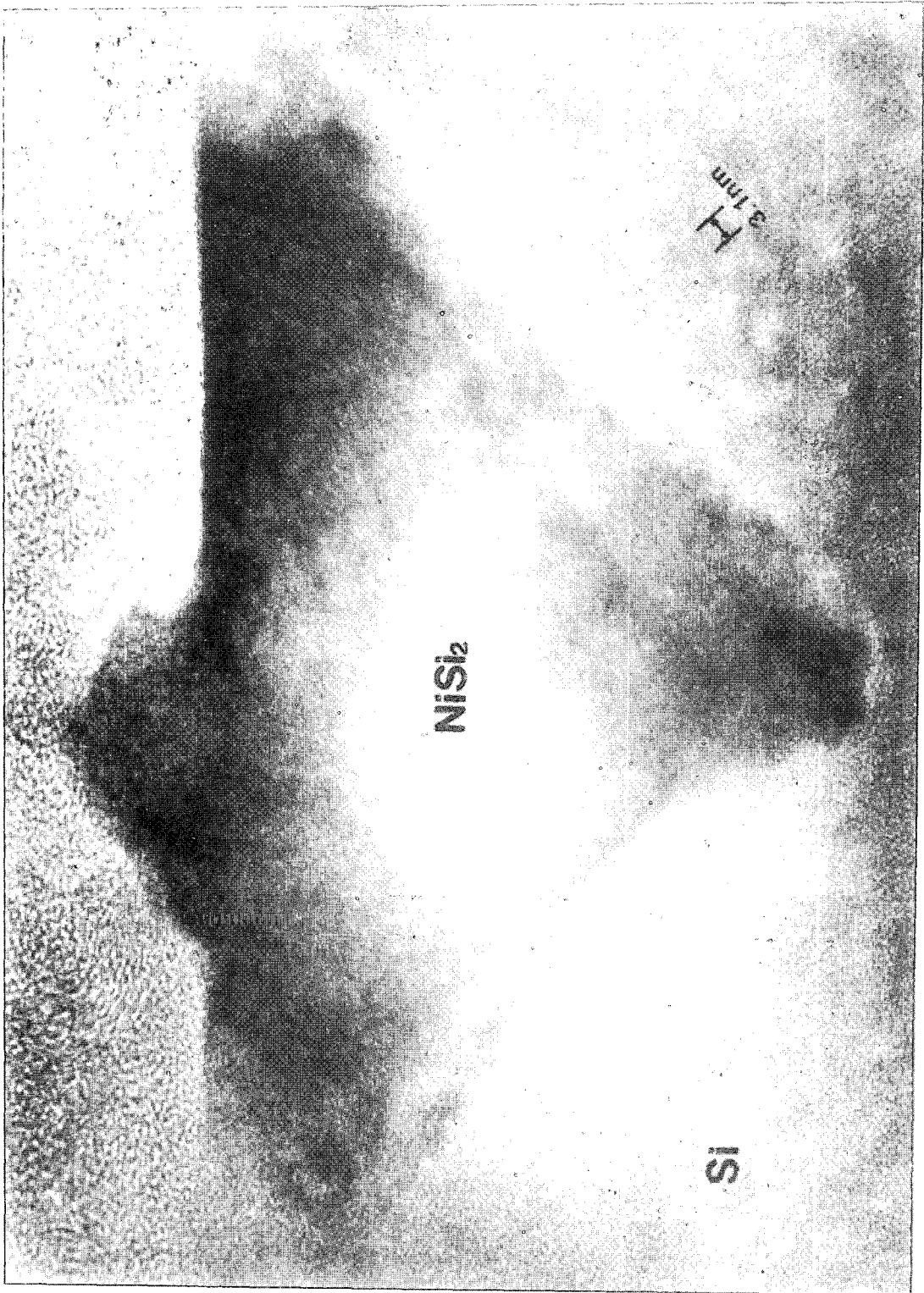
③

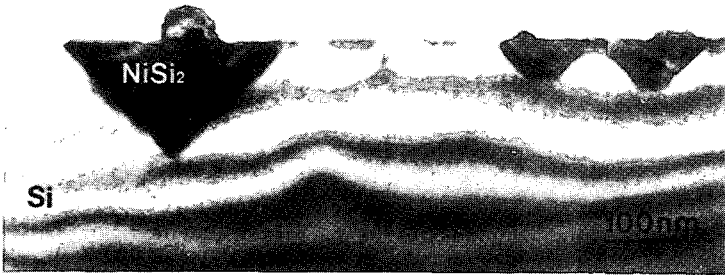


④

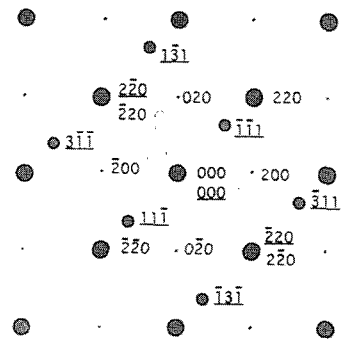
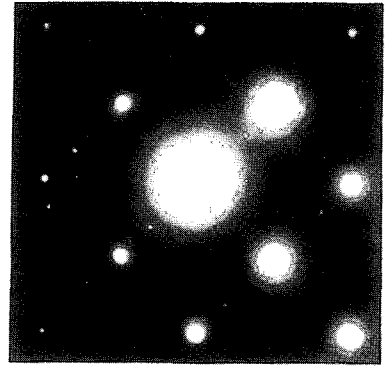


⑤





⑥



hkl: [001]NiSi₂
 hkl: [112]NiSi₂

⑨



⑧