

유효 구동력 개념을 이용한 고상 비정질화 반응의 예측에 관한 연구

곽준섭 · 지용준 · 최정동 · 박상욱 · 소명기* · 이성만* · 백홍구

연세대학교 금속공학과

*강원대학교 재료공학과

(1992년 11월 17일 접수)

A Study on the Prediction of Solid State Amorphizing Reaction Using Effective Driving Force

J. S. Kwak, E. J. Chi, J. D. Choi, S. W. Park, M. K. So*,
S. M. Lee*, and H. K. Baik

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

**Department of Material Science & Engineering, Kangwoon National University*

(Received November 17, 1992)

요 약—이원계 박막확산쌍에서 열처리 방법에 의한 고상 비정질화 반응의 경향성을 예측하기 위하여 유효 구동력 개념을 제시하였다. 고상 비정질화 반응은 두 원소의 물리적 혼합물과 비정질상 간의 최대 자유에너지차로 주어지는 열역학적 구동력(ΔG_{max})과 확산원소의 원자반경에 대한 기지의 유효 침입형자리 반경의 비로 주어지는 구조적 요소($R_{m/a}$)가 충족될 때 일어나는 빠른 확산에 의하여 발생한다고 고찰하고, 유효 구동력 기준을 이용하여 금속/금속계 뿐만 아니라 금속/실리콘 계의 고상반응에 의한 비정질상 생성 경향성을 예측하고 실험결과들과 비교하여 잘 적용됨을 보였다. 또한, 유효 구동력 기준이 금속/실리콘 계에서 비정질상의 임계 성장두께 경향성의 예측에도 잘 적용됨을 보였다.

Abstract—It is proposed that formation and growth of amorphous interlayer through solid state amorphizing reaction can be predicted by the concept of effective driving force. The effective driving force consists of two factors; i) the thermodynamic driving force given by maximum free energy difference between physical mixture of binary elements and amorphous interlayer (ΔG_{max}) and ii) the structural factor given by a ratio between effective radius of interstitial site in host matrix and atomic radius of diffusing species ($R_{m/a}$). It is shown that the the criterion of effective driving force is successfully applied in the prediction of the formation of amorphous interlayer in metal/silicon systems as well as that of metal/metal systems from the comparison of experimental data. In addition, the concept of effective driving force can be well applied to predict the growth tendency of amorphous interlayer in metal/silicon systems.

1. 서 론

R. B. Schwarz와 W. L. Johnson이 최초로 박막 확산쌍에서 열처리 방법에 의한 고상 비정질화 반응을 보고한 이후로[1], 많은 금속/금속 이원계 (Au/Y[6], Fe/Zr [7], Ni/Zr [8], Co/Zr [9], Ni/Hf [10] 등)와 금속/반도체 계 (Rh/Si [11], Ni/Si [12], Ti/Si [13], Hf/Si [14], Zr/Si [14], Co/GaAs [15], Pd/InP [16] 등)에서 고상 비정질화반응이 보고되었다.

고상반응에 의한 비정질상은, 반도체소자의 전극재료인 실리사이드(silicide)층을 열처리에 의하여 형성시킬 때 많은 계에서 최초상으로 형성되므로, 반도체소자의 재현성 및 안전성에 영향을 미치고, 2단열처리에 의하여 전이금속/실리콘계의 에피텍셜층형성시, 비정질상이 실리사이드 에피텍셜층의 전조(precursor)가 되므로 에피텍셜층의 형성에 중요한 역할을 한다[20]. 그러므로, 고상반응에 의한 비정질상 형성 및 성장 경향성을 예측하는 것은 반도체소자 전극 제조공정의 재현성과 안전성 뿐만 아니라 전기적 성능이 좋은 전극의 제조에도 중요하다.

Schwarz와 Johnson은 열처리에 의한 고상 비정질화 반응이 일어나기 위한 조건으로, 혼합엔탈피가 큰 음의 값이고 한 원소가 다른 원소 내로 빠르게 확산하는 것을 제시하였다. 이후 Clemens는 빠른 확산에 대한 속도론적 요소로서 원자 부피비를 제안하였고, 이 비가 0.5 이하일 때 비정질상이 생성된다고 제시하였다[2]. 그러나, 이 기준은 금속/금속 이원계 확산쌍에서는 잘 적용되었으나, 금속/실리콘 계에서는 잘 적용되지 못함이 밝혀졌다[3]. 그 후 Bené는 최대 자유에너지 감소 개념을 도입하여 비정질상의 생성을 예측하였으나[4], 보고된 고상 비정질화 반응 실험 결과 모두에게 잘 적용 되지는 못하였다. 최근, Shiau 등은 오직 속도론적 요소만이 고상 비정질화 반응을 일으키는 요소로 고려하고, 확산원소의 원자반경에 대한 기지 원자의 침입형 반경의 비를 “반경비”로 제시하고 이를 이용하여 비정질상 생성을 예측하였다 [5]. 이 기준은 금속/금속계 뿐만 아니라, 금속/실리콘계에도 어느정도 잘 적용됨이 밝혀졌으나, 큰 반경비를 나타내어 비정질상 생성이 예측되는 Mo/Ni 계에서는 비정질화 반응이 일어나지 않았고[2], 작은 반경비를 지녀 비정질상이 생성되지 않으리라 예측된 V/Si계에서는 비정질화 반응이 보고 되는 등[17], 이

기준이 잘 적용되지 않는 계들이 나타나고 있어, 이 기준의 효용성은 점차 떨어지고 있다.

이에 본 연구에서는, 2원계 확산쌍에서의 열처리에 의한 비정질화 반응의 경향성에 적용될 수 있는 새로운 기준을 제시하고자 하였다. 즉, 두 원소의 물리적 혼합물(physical mixture)과 비정질상 간의 최대 자유에너지차를 열처리방법에 의한 비정질상 생성에 대한 열역학적 구동력으로 고찰하고, 이 구동력을 빠르게 만족시켜 계의 자유에너지 감소속도를 최대 화시키기 위한 속도론적 요소로서, 확산원소의 원자 반경에 대한 기지내 침입형자리의 유효반경의 비로 주어지는 구조적 요소를 고려하여 유효구동력 기준을 제시하고, 열처리에 의한 비정질상의 생성에 대한 실험결과들에 잘 적용됨을 보이고자 하였다.

한편, 비정질상의 생성에 관한 연구는 많이 진행되고 있는 반면, 생성된 비정질의 성장 예측에 대한 연구는 매우 부족한 상태이다. 생성된 비정질상이 성장하기 위해서는 확산원자가 비정질상을 통하여 빠르게 확산할 수 있어야 하고, 비정질/기지 계면이 쉽게 진행될 수 있어야 한다. 일반적으로 비정질상 성장의 초기 단계는 계면 반응이 속도제어 단계(rate controlled step)이고 어느 정도 두께로 성장하면 비정질상을 통한 확산이 속도제어 단계인 것으로 보고되었다[19]. 그러나, 생성된 비정질상의 성장에 대한 실험 자료가 현재까지도 부족하기 때문에 비정질상의 성장에 관한 예측은 거의 연구되어지지 못하고 있다. 본 연구에서는 비정질상의 계면반응 개념과 확산현상을 이용하여 생성된 비정질상이 임계두께까지 성장하는 과정을 고찰하고, 이를 통하여 비정질상의 임계두께가 많이 보고되어 있는 금속/실리콘 계에서의 비정질상 임계두께를 예측하는 기준으로 유효구동력 기준이 적용될 수 있음을 제시하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 고상 비정질화 반응에 대한 기준

고상 비정질화 반응이 발생하기 위한 기본 조건은 비정질상의 생성이 계의 자유에너지를 낮추어야 한다는 것이다. 이러한 조건이 만족된다 하더라도 비정질상은 결정상에 비하여 준안정상이므로 비정질상의 생성은 열역학적인 측면만으로는 설명되지 못하고 속도론적인 설명이 첨가되어야만 한다. 이러한 속도

론적 요소로는 아직 명확하게 밝혀진 것은 없으나, 결정상 생성에 대한 핵생성 장벽이 중요한 요소로서 설명되어지고 있다[18]. 결정상이 생성되기 위해서는 두 원소의 상대적인 확산에 의하여 반응원자간의 원자궤도 재배열이 일어난 후, 각 원소가 결정상의 격자로 재배열 되어야 한다. 만일, 한 원소가 다른 원소에 비해 확산이 매우 빨리 진행되면 위의 반응이 발생할 시간이 없으므로 결정상이 생성되지 못하고 비정질화 반응이 발생할 수 있게 된다. 이와 더불어 최근 Bené는 ‘자유에너지 최대감소속도 ($-dG/dt$)’ 개념을 제안하여 비정질상의 생성을 예측하였다[4]. Bené는 이 개념을 확산계수와 자유에너지차의 곱으로 주어지는 $-D \cdot \Delta G$ 와 동일시하고, 결정상보다 비정질상을 통한 확산의 확산계수(D)가 크기 때문에 결정상과 비정질상간의 자유에너지차($-\Delta G$)가 작아도 비정질이 먼저 생성될 수 있다고 주장하였다. 위의 두 이론 모두, 확산원소가 기지내로 빠른 확산을 해야 한다는 동일점을 지니고 있으므로, 한 원소가 다른 원소의 기지내로 매우 빠르게 확산해 가는 현상은 고상 비정질화 반응이 일어나기 위한 필수요소임을 알 수 있다.

금속 확산원소의 이러한 빠른 확산에 대한 연구는 과거에도 많이 이루어 졌고, 이를 금속확산자가 기지내의 침입형자리를 통해 확산하는 것으로 해석하였다. Dyson 등은 금속 확산원자의 빠른 확산에 대한 필수 조건으로, 기지내 침입형 자리로 확산하는 금속 확산원자의 이온중심이 주위 기지 원자의 이온 중심과 겹침이 없어야 한다고 제시하고, 금속 확산원자의 기지내로의 빠른 확산은 침입형자리를 따라 일어난다고 주장하였다[21, 22]. Dariel과 Kornblit은 단결정 Er 내로의 Au의 확산실험에서 Au가 Er내의 침입형 자리로 확산해 갈때, 기지원소인 Er의 유효크기를 Er^{+3} 의 크기로 계산하여 위의 이론을 뒷받침 하였다[23]. 이상의 결과로부터, 금속확산자의 빠른 확산에 대한 확산계수는 침입형 확산에 관계된 값임을 알 수 있었다.

이에 본 연구에서는 고상 비정질화반응은 기지내의 침입형자리를 통한 한 원소의 매우 빠른 확산에 의하여 발생한다고 전제하고[21-23], 이러한 빠른 확산의 필수요소로서 두 원소의 물리적 혼합물과 비정질상간의 최대 자유에너지 차에 의하여 주어지는 열역학적 구동력과, 기지의 유효 침입형자리 반경에 대한 확

산원소 반경의 비로 주어지는 구조적 요소를 제시하였다. 이 두 요소를 Bené가 제시한 최대 자유에너지 감소속도 개념에 도입하면,

$$\left(\frac{dG}{dt}\right) \cong -K \cdot R_{m/d} \Delta G_{max} \quad (1)$$

가 된다. 여기에서 K는 시간의 역수를 나타내는 상수이고, $R_{m/d}$ 는 기지내 침입형위치의 유효반경을 확산해가는 원소의 원자 반경으로 나눈 비를 나타내며, ΔG_{max} 는 두 원소간의 물리적 혼합물과 비정질상간의 최대 자유에너지 차를 나타낸다.

빠른 확산에 대하여 제시한 두 요소중, 비정질상 형성시 계의 최대 자유에너지 감소, ΔG_{max} 는, 비정질의 자유에너지차를 나타내는 식 (2),

$$\Delta G = X_A \cdot \Delta G_A^{a-c} + X_B \cdot \Delta G_B^{a-c} + \Delta G^M \quad (2)$$

로 부터 구할 수 있다. 여기서 ΔG_A^{a-c} , ΔG_B^{a-c} 는 A, B 원소의 결정질과 비정질 사이의 자유에너지차이고, ΔG^M 는 비정질간의 혼합자유에너지차이며 X_A , X_B 는 A와 B의 몰분율이다. ΔG_A^{a-c} , ΔG_B^{a-c} 의 계산은, 유리전이온도(glass transition temperature)를 기준으로 온도를 두 구간으로 나누어 열용량차를 대입시킨 Gong과 Hentzell에 의한 방법으로 구하였고[24], ΔG^M 계산은 Miedema 이론에 근거한 ΔH^M 식과 [25], 이상용액의 혼합엔트로피변화를 가정하여 식 (3)으로부터 구하였다.

$$\begin{aligned} \Delta G^M &= \Delta H^M - T \Delta S^M \\ &= f(X^s) \cdot g \cdot P [-e(\Delta \Phi^*)^2 + Q_0/P \cdot (\Delta(n_{ws}^{1/3})^2) \\ &\quad - R/P] + R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) \end{aligned} \quad (3)$$

여기서,

$$\begin{aligned} f(X^s) &= X_A^s \cdot (1 - X_A^s) \\ X_A^s &= (X_A \cdot V_A^{2/3}) / (X_A \cdot V_A^{2/3} + X_B \cdot V_B^{2/3}) \\ g &= 2 \cdot (X_A \cdot V_A^{2/3} + X_B \cdot V_B^{2/3}) / (n_{ws(A)}^{-1/3} + n_{ws(B)}^{-1/3}) \end{aligned}$$

이고, $\Delta \Phi^*$ 는 전자의 화학 포텐셜차, n_{ws} 는 원자의 전자밀도, V는 몰부피이며 P, Q_0 , R은 계에 따라 달라지는 상수이다. 이와 같이 구해진 비정질의 자유에너지차를 나타내는 식에 대한 곡선을, IVB족원소/실리콘계를 예로들어 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서, 각 계의 가장 낮은 음의 값을 ΔG_{max} 로 나타내었다.

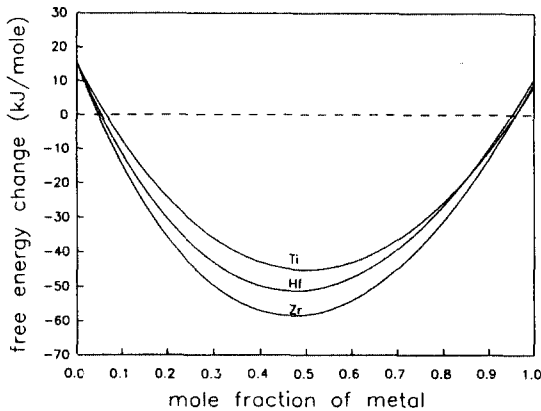


Fig. 1. Change in free energy vs composition of amorphous alloy for group IVB metal/silicon systems. The free energy of the physical mixture of the metal and silicon atoms is presented by the dashed line.

또한, 구조적 요소를 나타내는 $R_{m/d}$ 는, 기지 원소를 soft ion core로 가정하여[5] 8면체 및 4면체 침입형 자리 반경을 계산한 후, 이 중 큰 쪽을 취하여 침입형 위치의 유효반경으로 나타내고 이 값을 확산원소의 원자반경으로 나눈 비로써 계산하였다.

이와 같이 계산된 $-R_{m/d} \cdot \Delta G_{max}$ 를 ‘유효구동력’으로 제시하고, 고상 비정질화 반응에 대한 기준으로 제안하였다. 이를 이용하여, 금속/금속 계와 금속/실리콘 계에서의 고상 반응에 의한 비정질상의 생성 경향성을 예측하고, 금속/실리콘계에서의 비정질상 성장경향성도 예측하고자 하였다.

2.2 고상 비정질화 반응의 예측

2.2.1. 비정질상 생성 경향성의 예측

고상 반응에 의한 비정질상의 생성은 (1) 두 원소의 계면에 인접한 확산원소가 결합을 끊고 계면 분리되는 단계, (2) 분리된 확산 원소가 기지내의 큰 침입형 자리로 결정상의 핵생성에 필요한 임계시간보다 빠르게 확산하여, 결정상의 핵생성을 억제하고 기지 격자의 장범위 규칙도를 깨뜨려 비정질화되는 단계의 두 과정에 의해 일어난다고 본다.

금속/금속 계에 있어서, 금속 원자가 자신의 결합을 끊고 계면 분리되는데 대한 활성화에너지는 낮은 것으로 알려져 있으나, 금속/실리콘 계에서는, 실리콘 내에서 공공을 형성하기 위한 활성화에너지는 4.43

eV나 되고, 저지수의 평활한 계면으로부터 실리콘이 계면 분리되는데 필요한 활성화 에너지도 2.4~3.5 eV나 된다. 그럼에도 불구하고 많은 계에서 실리콘이 빠른 확산 원소로 보고되고 있기 때문에 실리콘의 계면 분리는 낮은 활성화에너지로도 가능한 것으로 여겨졌다[13-15]. 이러한 현상을 밝히기 위해 Tu는 계면부근의 실리콘 격자내 침입형자리로 금속원자가 확산해 오면 실리콘의 공유결합은 불포화되어 금속 결합화되기 때문에 계면 부근의 실리콘은 쉽게 계면 분리 되어질 수 있다고 제안하였다[26]. 이 고찰로부터 (1) 단계 반응은 쉽게 일어 날수 있으므로, (2) 단계 반응 즉, 한 원소가 다른 원소의 기지내로 빠르게 이동함에 의하여 비정질상이 생성됨을 알 수 있다. 이러한 기지내로의 빠른 확산은, 2.1절에서 제시한바와 같이 기지내 침입형자리를 통한 확산원소의 빠른 확산에 의하여 일어난으로, 2.1절에서 제안한 유효구동력 값에 의하여 빠른 확산이 결정된다고 제안하였다.

유효구동력 기준으로 박막확산쌍에서의 열처리에 의한 비정질상 생성경향성을 예측하고자, 금속/금속 계와 금속/실리콘계에 대하여 최대자유에너지차($-\Delta G_{max}$)와 구조적인자($R_{m/d}$)를 2.1절에서와 같이 계산하고 이 둘의 곱으로 주어지는 유효 구동력 기준($-R_{m/d} \cdot \Delta G_{max}$)을 계산하여 표 1과 표 2에 각각 나타내었다. 표 1에서, 확산에 대한 구동력과 구조적인자 모두가 큰 Au/La, Au/Y, Ni/Zr 등의 계에서는 열처리에 의한 고상비정질화 반응이 잘 일어나고, 구조적인자는 크나 구동력이 작아서 유효구동력이 작은 Mo/Ni 계에서는 열처리 방법으로는 비정질상이 생성되지 않으리라는 것을 예측할 수 있다. 또한, 표 2에서, IVB족과 VB족금속/실리콘계가 VIB족/실리콘계에 비하여 비정질상 생성이 용이하리라는 것을 예측할 수 있다.

이상의 예측결과를, 열처리에 의한 고상비정질화 반응의 실험이 보고된 계들과 비교하기 위하여, 고상비정질화 반응이 발생한 계와 발생하지 않은 계를 각각 검은 점과 원으로, 실험이 보고되지 않은 계를 X로 표시하고, $R_{m/d}^{-1}$ 과 ΔG_{max} 를 두 축으로 하여 그림 2에 나타내었다.

그림 2에서의 점선은 비정질상 생성에 대한 열역학적 구동력항인 최대자유에너지차($-\Delta G_{max}$)와 한 원소의 빠른 확산에 대한 구조적인자($R_{m/d}$)의 곱을

Table 1. Effective driving force for metal/metal systems

System	Au/Y	Au/La	Ni/Zr	Ni/Hf	Co/Zr	Ni/Ti	Cu/Zr	Fe/Zr	Mo/Ni
$-\Delta G_{max}$ (kJ/mole)	72.09	62.15	44.93	37.87	36.68	35.47	26.16	21.33	1.50
$R_{m/d}$	1.10	1.10	1.17	1.15	1.16	0.93	1.13	1.15	1.00
$-R_{m/d} \cdot \Delta G_{max}$ (kJ/mole)	79.30	68.37	52.57	43.55	42.55	32.99	29.56	24.53	1.50

Table 2. Effective Driving Force for Metal/Si Systems

System	IVB Group			VB Group			VIB Group			VIIIA Group			
	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Co	Rh	Ni	Pd
$-\Delta G_{max}$ (kJ/mole)	45.26	58.47	51.29	23.22	30.75	27.82	13.08	7.91	1.76	14.10	20.00	17.07	32.32
$R_{m/d}$	0.99	1.12	1.10	0.80	0.87	0.88	0.74	0.77	0.81	0.95	0.88	0.95	0.86
$-R_{m/d} \cdot \Delta G_{max}$ (kJ/mole)	44.81	65.49	56.42	18.52	26.75	24.48	9.68	6.11	1.43	13.40	17.60	16.22	27.80

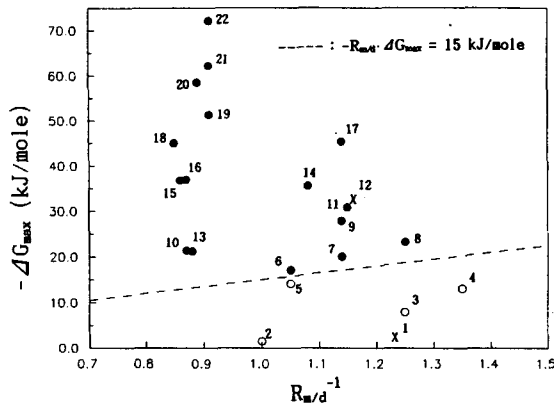


Fig. 2. Plot of effective driving force criterion for many systems. Solid points are systems where SSAR has successfully formed an amorphous interlayer, hollow points are systems where solid state reaction does not form an amorphous interlayer, and crosses are untried systems.

나타내는 선으로, 두 향의 곱이 15 kJ/mole인 지점을 연결한 선이다. 그림 2로부터, Au/Y, Au/La 그리고 Ni/Zr 등의 계들은 구조적 인자를 나타내는 $R_{m/d}$ 와 열역학적 구동력을 나타내는 $-\Delta G_{max}$ 가 모두 큰 값을 지니서 비정질상 생성이 용이하였고, Cr/Si계는 구조적 인자와 열역학적 구동력 모두가 작아, 실리곤 기

Table 3. Systems and References for Fig. 2

Point	System	Ref.	Point	System	Ref.
1	W/Si	—	12	Pd/Si	—
2	Mo/Ni	[3]	13	Cu/Zr	[33]
3	Mo/Si	[35]	14	Ni/Ti	[2]
4	Cr/Si	[17]	15	Co/Zr	[9]
5	Co/Si	[17]	16	Ni/Hf	[10]
6	Ni/Si	[12]	17	Ti/Si	[19]
7	Rh/Si	[11]	18	Ti/Zr	[34]
8	V/Si	[17]	19	Hf/Si	[19]
9	Ta/Si	[36]	20	Zr/Si	[19]
10	Fe/Zr	[7]	21	Au/La	[1]
11	Nb/Si	[36]	22	Au/Y	[23]

지내로의 Cr의 확산이 느려서 고상 비정질화 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 한편, Shiau가 제시한 기준에서, 반경비가 커서 비정질상이 생성되리라 예측되었던 Mo/Ni 계는, 현재까지의 보고로는 고상 비정질화 반응이 일어나지 않았음이 밝혀졌다. 이를 본 연구에서 제시한 기준으로 해석할 때, 확산에 대한 구조적 인자인 $R_{m/d}$ 는 1.00으로 만족되었으나 열역학적 구동력($-\Delta G_{max}$)이 1.5 kJ/mole로 낮아 유효구동력 값이 1.5 kJ/mole 밖에 안되므로 빠른 확산이 일어나

지 않아, 비정질상이 생성되지 않았음을 알 수 있었다. 또한, Bené가 제시한 최대 자유에너지 감소속도 개념에 의한 $-D \cdot \Delta G$ 로 예측할 때, 고상 비정질화반응이 일어나리라 예측된 Co/Si 계는 구조적 인자와 구동력의 곱으로 주어지는 유효구동력 값이 작아서, 결정상의 핵생성을 억제시키고 비정질상이 생성되기 위한 한 원소의 매우 빠른 확산이 충분하게 일어나지 못하여 비정질상이 생성되지 않았음을 확인하였다. 그리고, Schwarz, Johnson과 Clemens에 의한 기준은 금속/금속 계들에서는 잘 적용되었으나, 금속/실리콘 계들에서의 경향성을 예측하는데는 적용되지 못한 반면, 본 연구에서 제시한 유효구동력 기준은 금속/금속 계들 뿐만 아니라 금속/실리콘 계들에서도 잘 적용되었다.

위의 고찰로부터 두 원소의 물리적 혼합물과 비정질상간의 최대 자유에너지차로 주어지는 열역학적인 구동력(ΔG_{max})과, 기지내 침입형자리의 유효 반경을 확산원소의 원자반경으로 나눈 값으로 주어지는 확산에 대한 구조적 인자($R_{m,d}$)는, 박막확산쌍에서 열처리방법에 의한 고상 비정질화 반응의 두 인자가 됨을 알 수 있었고, 비정질상이 생성됨에 따른 자유에너지 감소속도(dG/dt)의 척도가 되는 유효구동력 값이 적어도 15 kJ/mole 이상이 되어야만 고상 비정질화반응이 일어남을 알 수 있었다. 이는 비록 결정상의 핵생성에 따른 계의 자유에너지 감소가 비정질상이 생성됨에 따른 계의 자유에너지 감소보다 더 커서 열역학적으로는 결정상이 생성되어야만 하나, 자유에너지의 감소 속도면에서는 열역학적 구동력 뿐만 아니라 빠른확산에 대한 구조적 요소까지 고려한 유효구동력값이 적어도 15 kJ/mole 이상이 되는 계에서는 자유에너지 감소 크기 보다 자유에너지 감소 속도가 우세한 향이 되어, 한 원소가 다른 원소의 기지내로 매우 빠르게 확산이 진행되어 비정질상의 생성속도가 결정상의 생성속도보다 빨라서 비정질상이 생성됨을 나타낸다고 본다.

2.2.2. 생성된 비정질상의 성장 경향성 예측

생성된 비정질상의 성장은 (1) 비정질상을 통한 확산원소의 빠른 이동과 (2) 신속한 계면반응에 의한 비정질상의 성장을 통해서 결정상의 핵생성 속도보다 비정질상의 성장이 속도론적으로 우세할때 진행된다. 비정질상성장의 초기 단계는 비정질상과 기지사이

의 계면반응이 속도제어 단계가 되어 비정질상의 성장을 제어하고, 속도제어단계가 바뀌는 전환두께(transition thickness)가 되면 비정질상 내로의 확산이 속도제어 단계가 되며, 임계 두께(critical thickness)가 되면 결정상의 핵생성이 일어난다. 세 단계중 계면반응 속도제어단계는 성장초기에만 국한되고 임계두께까지의 성장은 확산 속도제어단계로 진행되며, 임계 두께에 도달한 후의 두께 조건에 따라 비정질은 결정질과 함께 성장하여 최대 두께까지 이르기도 한다 [20, 27].

본 연구에서는 Bordeaux와 Yavari가 제시한 비정질상의 형성단계에 근거하여[28], 비정질상의 생성에 대한 계면반응을, 비정질상에서 기지내 침입형자리로의 확산원자 전이단계, 기지내 침입형자리로의 계속된 전이에 의한 기지내의 변형력발생단계 그리고, 기지격자의 결합력에 대응하는 내부변형력의 축적에 의한 기지격자의 장범위 규칙도파괴의 세 단계에 의해 비정질상의 성장이 진행되는 것으로 고찰하였다. 비정질상에서 기지내 침입형자리로의 전이에 대한 에너지장벽은, 비정질상이 액체상태의 구조와 유사하므로 낮다고 간주하여, 이 단계가 속도제어단계가 되지 않는다고 가정하였다.

기지내 침입형자리로 전이된 확산원소는 기지내에 내부변형력을 유발시키고, 계속된 전이에 의하여 내부변형력을 축적시키게 된다. 기지내의 침입형원자가 임계값에 도달하면 기지격자는 축적된 내부변형력을 견디지 못하고 장범위 규칙이 파괴되어 비정질상이 성장하게 된다. Bordeaux와 Yavari는 기지격자의 파괴에 필요한 변형력에너지를 식 (4)

$$W_c > \frac{\Delta H_{crst}(X_A^C)}{V_m(X_A^C)} \tag{4}$$

(ΔH_{crst} , V_m : 임계농도 X_A^C 에서 비정질상의 결정화 엔탈피와 몰분율)

로 나타내었고[28], Fecht 등은 비정질화에 필요한 임계농도 X_A^C 를 구하기 위하여 내부변형력을 A농도에 대한 B원소의 자유에너지, $G_B(X)$ 항에 넣어 임계농도를 계산하였다[29]. 이러한 임계농도의 도달속도가 결정상의 핵생성속도보다 빠르면 비정질상의 성장이 진행된다. 임계농도의 도달속도는 계면을 전이한 확산원자가 기지내 침입형자리내로 확산해 가는 속도와 밀접한 관계가 있음으로 본 연구에서 제시된 유효구

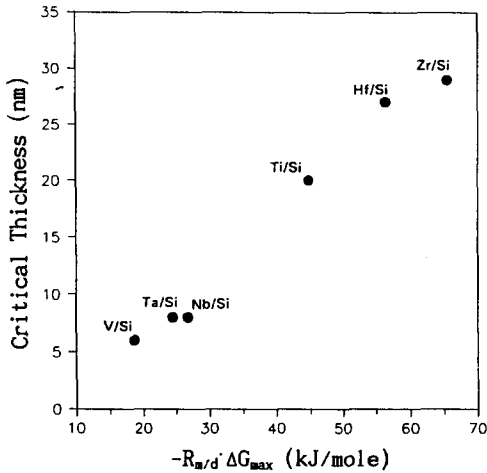


Fig. 3. Critical thickness vs effective driving force of metal/silicon systems. References for above figure: V/Si[17], Ta/Si[36], Nb/Si[36], Ti/Si[17], Hf/Si[19], Zr/Si[19]

동력이 큰 계일수록 계면반응이 빨리 진행되리라는 것을 예상할 수 있다.

비정질상이 성장하여 전환두께에 이르면, 비정질상 내로의 확산이 속도제어단계가 된다. 최근 Hahn과 Averback은 비정질 Ni-Zr상내에서 Co, Fe, Cu, Cr, Au, Ti 원자들이 빠르게 확산해나감을 확인하였다. 이로부터 비정질 Ni-Zr상내로의 원자의 확산은 'interstitial like mechanism'에 의하여 일어난다고 제안하였고, 이에의하여 비정질상이 결정화되지않고 성장할 수 있음을 제시하였다[30]. 또한 Finney와 Wallace는 Morse potential을 이용하여 soft구의 dense random packing에 의한 단원자 비정질구조를 전산 모사하여 찌그러진 8면체, 4면체 자리가 분산되어 있음을 제시하였고[31], 이 결과에 근거하여 Ahmadzadeh와 Cantor는 비정질상내에서의 침입형확산 가능성을 제안하였다[32].

이와같은 고찰에서, 본 연구에서는 비정질상내로의 빠른 확산은 확산원소가 비정질상내의 찌그러진 8면체와 4면체 침입형자리를 따라 이동하기 때문이라고 고찰하고, 이러한 침입형확산은 유효구동력이 클수록 더 잘 일어날 수 있을 것이라 예상하여, 유효구동력이 큰 계일수록 비정질상 내로의 확산은 용이하리라 예측하였다. 이를 금속/실리콘 계들의 실제 실험에서 관찰된 비정질상의 임계두께와, 본 연구에서 제시된

유효구동력과의 관계를 나타낸 그림 3으로부터 확인할 수 있었다. 그림 3에서 유효구동력이 56.42 kJ/mole인 Hf/Si 계는 비정질상이 27 nm 까지 성장한 후에 첫 결정상인 HfSi가 핵생성하였으나, 유효구동력이 18.58 kJ/mole로, 상대적으로 작은 유효구동력 값을 갖는 V/Si 계에서는 임계두께가 6 nm에 그쳤다. 이로부터 유효 구동력 기준은 비정질상 성장에 있어서의 임계두께 경향성에도 잘 적용될 수 있음을 확인하였다.

유효구동력 기준을 비정질상의 임계두께 경향성에 보다 광범위하게 적용시키기 위해서는, 많은 금속/금속 계들에서의 임계두께에 관한 실험이 요구되고, 또한 비정질상의 최대두께(maximum thickness)는 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향성을 보임으로[18], 각 열처리 온도에 따른 유효구동력을 계산하여 이를 비교하는 시도가 필요하다.

3. 결 론

본 연구에서는 두원소의 물리적 혼합물과 비정질상 간의 최대자유에너지차로 주어지는 열역학적 구동력과, 기지내 침입형자리의 유효반경을 확산원자의 반경으로 나눈 구조적인자의 곱으로 주어지는 '유효구동력 기준'($-R_m/d \cdot \Delta G_{max}$)은, 금속/금속계 뿐아니라 금속/실리콘 계에서 열처리 방법에 의한 고상 비정질화 반응의 경향성을 예측하는 좋은 기준이 됨을 보였다. 또한, 유효구동력은 금속/실리콘계에서의 비정질상 성장경향성을 예측하는 기준이 됨을 보였다. 이상의 결과들로부터, 고상 확산에 의한 비정질상의 생성은, 비정질상 생성에 대한 큰 열역학적 구동력과 이를 빠르게 충족시키기 위한 속도론적 인자, 즉 기지내 침입형자리를 통한 원자의 빠른 확산에 의하여, 결정상의 핵생성이 억제되고 비정질상 생성에 의한 자유에너지 감소 속도가 증가되어 일어남을 알 수 있었다.

참고문헌

1. R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 415 (1983).
2. B. M. Clemens, *Phys.Rev.* **B33**(11), 7615 (1986).
3. B. M. Clemens and R. Sinclair, *MRS Bulletin*, **19**, Feb (1990).

4. R. W. Bené, *J. Appl. Phys.* **61**(5), 1826 (1987).
5. F. Y. Shiau, Ph. D thesis, University of Wisconsin-Madison, (1990).
6. R. B. Schwarz *et al*, *J. Non-cryst. Solids* **61 & 62**, 415 (1984).
7. B. M. Clemens and M. J. Suchoski, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 943 (1985).
8. S. B. Newcomb and K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1437 (1986).
9. H. Schröder *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **51**(3), 197 (1985).
10. M. Van. Rossum *et al*, *Phys.Rev.* **B29**, 5498 (1984).
11. S. R. Herd *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 597 (1983).
12. M. Nathan, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 257 (1986).
13. K. Holloway and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **61**, 1359 (1987).
14. J. Y. Cheng and L. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 612 (1990).
15. F. Y. Shiau and Y. A. Chang, *MRS symp.* **230**, 47 (1992).
16. R. Caron Popowich *et al*, *J. Appl. Phys.* **64**, 4909 (1988).
17. M. Nathan, *J. Appl. Phys.* **63**(11), 5534 (1988).
18. W. J. Meng *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1693 (1987).
19. J. Y. Cheng and L. J. Chen, *J. Appl. Phys.* **68**(8), 4002 (1990).
20. L. J. Chen and K. N. Tu, *Mat. Sci. Rep.* **6**(2-3), 53 (1991).
21. C. W. Owens and D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* **43**(10), 3933 (1972).
22. B. F. Dyson *et al*, *J. Appl. Phys.* **37**(6), 2370 (1966).
23. M. P. Driel and L. Kornblit, *Phys.Rev.* **B20**(10), 3949 (1979).
24. S. F. Gong and H. T. G. Hentzell, *J. Appl. Phys.* **68** (9), 4542 (1990).
25. A. R. Miedema, *Philips Tech. Rev.* **36**(8), 217 (1976).
26. K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **27**, 221 (1975).
27. U. Gösele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **66**(6), 2619 (1989).
28. F. Bordeaux and A. R. Yavari, *J. Appl. Phys.* **67**(5), 2385 (1990).
29. H. J. Fecht *et al*, *Philos. Mag.* **B59**, 577 (1989).
30. H. Hahn and R. S. Averback, *Phys. Rev.* **B37**(11), 6533 (1988).
31. J. L. Finney and J. Wallace, *J. Non-cryst. Solids* **43**, 165 (1981).
32. M. Ahmadzaheh and B. Cantor, *J. Non-cryst. Solids* **43**, 189 (1981).
33. M. Atzmon *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1052 (1984).
34. B. M. Clemens *et al*, *J. Non-cryst. Solids* **61 & 62**, 817 (1984).
35. K. Holloway and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **65**(2), 474 (1989).
36. J. Y. Cheng and L. J. Chen, *J. Appl. Phys.* **69**(4), 2161 (1991).