

Si (001) 기판에서 N₂ 처리에 의해 형성된 에피택셜 C49-TiSi₂ 상의 결정학적 특성에 관한 연구

Crystallographic Characteristics of an Epitaxial C49-TiSi₂ Phase Formed in the Si (001) Substrate by N₂ Treatment

현대전자 메모리(연) 분석개발팀 양준모, 박태수, 백태선, 김 원, 박주철, 이순영

1. 서론

Self-aligned silicidation (SALICIDE)와 같은 silicide 공정은 반도체 소자에서 필수적인 공정으로서 Si/금속간의 계면반응에 의해 형성된다. 이 전도성 화합물의 형성기구는 많은 연구자들의 초점이 되어 왔고, 고분해능 투과전자현미경법(HRTEM)을 이용한 원자 scale에서의 해석도 수행되었다¹⁻³⁾. 그러나 silicide는 일반적으로 에피택셜로 형성되지 않기 때문에 왜 특정한 silicide가 먼저 형성되는지, 왜 특정한 순서로 상전이가 일어나는지에 대해서는 아직도 정립되어 있지 않은 실정이다. 최근 Si 기판에 N₂ 처리한 후 Ti를 증착하고 silicidation을 행하였을 때, Si과 에피택셜 성장을 한 TiSi₂ island (C49 상의 구조)가 관찰되었다. C49-TiSi₂ 상(orthorhombic 구조, 공간군 Cmc₂m)은 결합이 많은 준안정상으로서 변태 온도 이상의 고온이 되면 안정상인 C54-TiSi₂ 상(orthorhombic 구조, 공간군 Fddd)으로 상변화되는 것이 알려져 있지만, 본 연구에서 관찰된 TiSi₂ island의 경우 1000°C 정도의 고온에서도 구조 또는 형태적으로 안정한 특성을 나타내었다⁴⁾. 이 에피택셜 C49 상의 결정학적 특성을 HRTEM법에 의해 관찰, 해석하고 원자 모델을 통하여 에피택셜 silicide 형성과정을 고찰한다.

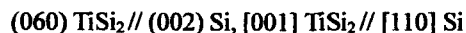
2. 실험방법

Si (001) 기판에 RF 전압 410W에서 N₂ 처리를 하여 Si 표면에 N₂가 trap 또는 증착되도록 하였다. 그리고 Ti 20nm를 플라즈마법에 의해 증착하고 670°C와 850°C에서 20초 2단계 N₂ RTA 처리를 하여 silicide를 생성시켰다. 생성된 silicide의 열적 거동을 조사하기 위해 추가로 900°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C에서 20초 후속 N₂ RTA 처리를 하였다.

TEM 관찰용 시료는 Si의 [110] 방향이 관찰되도록 절단하여 기계적인 연마후에 일반적인 ion milling법에 의해 제조하였고, TEM 관찰은 JEM 2010 (JEOL) TEM을 이용하여 가속전압 200kV에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

N₂ 처리와 silicidation에 의해 Si 기판 내부에 형성된 TiSi₂ island의 TEM상을 그림 1(a)에 보여준다. 이 island는 전자회절패턴으로부터 C49 상의 구조로 확인되었고, island에 따라서는 수도 정도 tilt된 것도 있지만 기본적으로 TiSi₂ island (060)면이 Si (002)면과 평행한 에피택셜 성장관계를 갖고 있었다. Si 기판과 TiSi₂ island의 방위관계는 다음과 같다.



대부분의 island는 4° 이하로 tilt되어 있는 것이 rocking curve로부터 확인되었고, Si (002)면과 TiSi₂ (060)면이 tilt되는 것은 그림 1(b)의 방위관계로부터 Si (111)면과

(002)면이 이루는 각도 (54.74°)와 TiSi_2 (130)면, (120)면과 (060)면의 각도 (51.72° , 62.25°) 차이에 기인하는 것으로서 Si (111)면과 TiSi_2 (130)면이 평행하게 성장했을 경우 Si (002)면과 TiSi_2 (060)면은 3° tilt되고, Si (111)면과 TiSi_2 (120)면이 평행하게 성장했을 경우에는 7.5° tilt될 수 있다는 것을 알 수 있다 (C49- TiSi_2 상에서 (120)면은 적층결함의 형성에 기인하여 회절).

그림 2(a)와 (b)에 TiSi_2 island의 HRTEM상을 나타낸다. (b)는 Si (002)면과 C49- TiSi_2 (060)면이 수도 tilt되어 있는 경우이다. 그림 2과 같이 Si과 TiSi_2 island의 계면에서는 화살표로 표시한 것처럼 항상 주기적인 misfit 전위의 콘트라스트가 관찰되고 있는데, 그 주기는 Si (002)면에 평행할 때 ((a)의 경우)는 약 2nm로 측정되었다. 또한 계면에서 계단모양의 단차를 형성하면서 계면에너지를 줄이고 있는 것이 관찰되고 Si (002)면과 TiSi_2 (060)면이 복잡하게 얽혀 있는 것이 관찰된다. 그 반면에 tilt되어 있을 경우 ((b)의 경우)에는 전위사이의 평균거리가 약 3nm의 간격을 갖고 있었고, 전위의 edge 성분이 C49상의 (130)면으로 평가되었고 이론적인 전위사이의 평균거리 D 는 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$D = [d(130)_{\text{C49}}d(111)_{\text{Si}}] / [d(111)_{\text{Si}} - d(130)_{\text{C49}}] = 3.018\text{nm}$$

그러므로 계면에서 격자의 mismatch에 의한 변형에너지는 전위의 형성에 의해 거의 해소되어 있는 것을 알 수가 있다.

준안정상인 C49상은 C54상보다 결함이 많이 존재하고 있다고 보고되고 있으며^{1,2)}, 그림 3(a)의 HRTEM상에서 그 적층결함 (화살표로 표시한 영역)이 원자 scale에서 관찰되고 있다. (a)의 확대상인 그림 3(b)에서 흰선으로 표시한 것처럼 $1/2[100]$ 의 격자 변위에 의해 결함이 형성된 것을 알 수 있다.

HRTEM의 결과를 토대로 한 원자 모델을 그림 4(a)와 (b)에 나타내었다. (a)와 (b)는 각각 Si [110]과 C49- TiSi_2 [001] 방향으로 투영한 원자 모델이다. (a)와 (b)의 비교로부터 Si에서의 C49- TiSi_2 상의 기본 원자배열은 Si의 dumbbell 원자구조에서의 한 원자를 Ti와 치환함에 의하여 형성된다는 것을 알 수 있다. 또한 Si의 $\sqrt{2} a \times \sqrt{2} a/2 \times 5a$ 구조는 C49- TiSi_2 의 $2ax \times 2b$ 구조와 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있고 Si에서 C49- TiSi_2 상으로 상변화시의 정확한 원자위치를 조사하기 위해 현재 3차원적인 원자 모델링을 진행중에 있다.

4. 결론

Si (001) 기판에 형성된 C49 상의 구조를 갖는 에피택셜 TiSi_2 island의 결정학적 방위관계와 반정합 계면특성을 HRTEM 법에 의하여 관찰, 해석하였다. 또한 에피택셜 silicide 형성과정은 원자 모델을 통하여 조사되었고, 향후 3 차원적인 원자 모델링을 통하여 Si에서 C49- TiSi_2 상으로 상변화시의 정확한 원자위치 결정이 요구된다.

참고문헌

1. R. Beyers and R. Sinclair: J. Appl. Phys., 57, 5240 (1985).
2. T. C. Chou, C. Y. Wong and K. N. Tu: J. Appl. Phys., 62, 2275 (1987).
3. S. T. Lakshmikummar and A. C. Rastogi: J. Vac. Sci. Technol., B7, 604 (1989).
4. 양준모, 이완규, 박태수, 이태권, 김중정, 김 원, 김호정, 박주철, 이순영: 한국재료학회지 투고, 심사중 (2000).

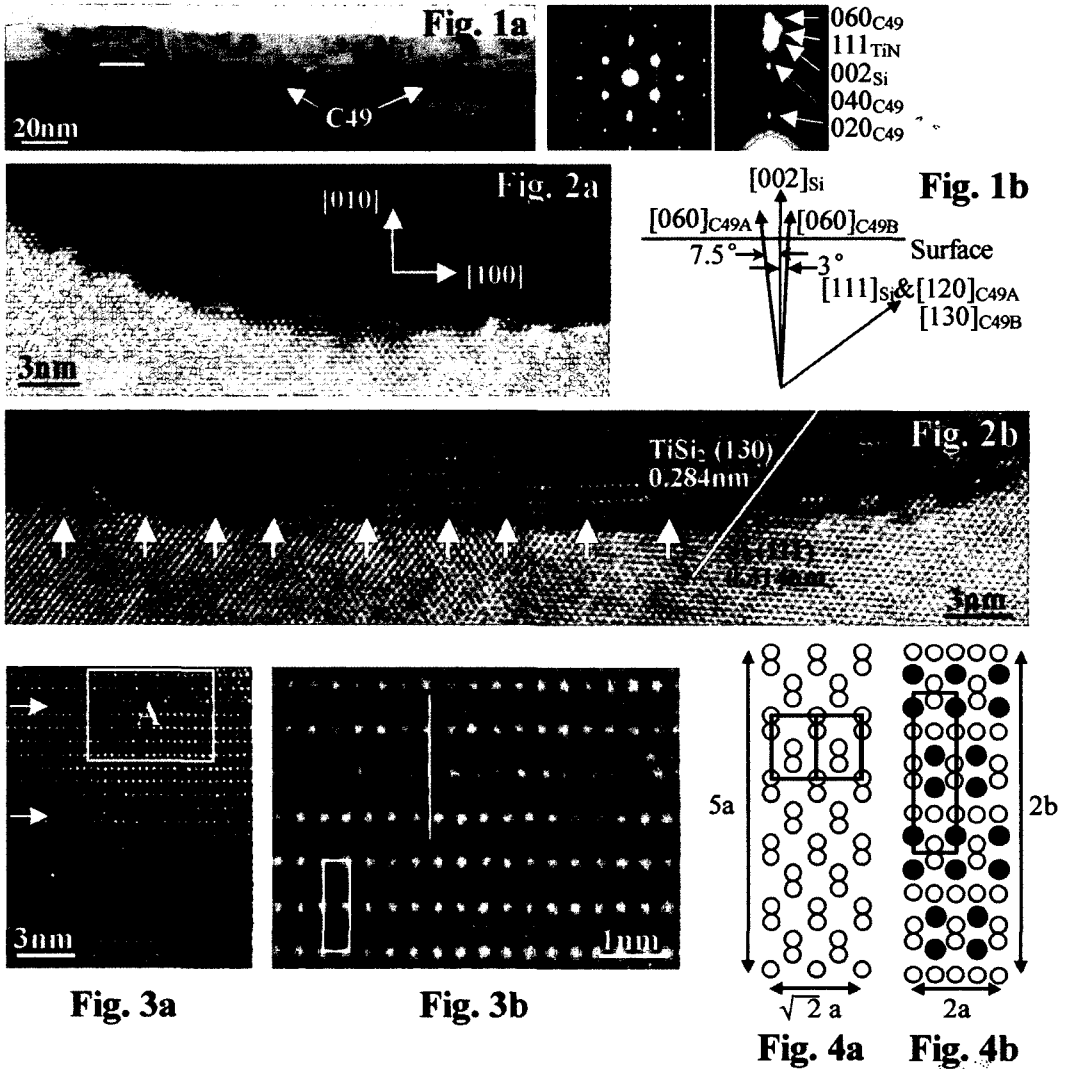


Fig. 1. (a) TEM image showing the epitaxial TiSi_2 island image. (b) Orientation relationships of the C49- TiSi_2 phase tilted away from Si (002) plane. **Fig. 2.** (a) HRTEM image of epitaxial TiSi_2 parallel to the Si (002) plane. (b) HRTEM image of epitaxial TiSi_2 slightly tilted to the Si (002) plane. **Fig. 3.** (a) HRTEM image showing the stacking faults lying on the (020) plane of the C49- TiSi_2 phase. (b) Enlarged micrograph of the region A in (a). The rectangle in the image corresponds to the unit cell. **Fig. 4.** (a) Si atomic model of the [110] zone axis. (b) TiSi_2 atomic model of the [001] zone axis.