

동시증착에 의한 Si(111)-7×7 기판 위에 TiSi₂ 에피택셜 성장

최치규 · 류재연 · 오상식 · 염병렬* · 박형호* · 조경익* · 이정용** · 김건호***

제주대학교 물리학과, *한국전자통신연구소 반도체 연구단,
한국과학기술원 전자재료공학과, *경상대학교 물리학과
(1994년 10월 10일 접수)

In situ Epitaxial Growth of the TiSi₂ on Si(111)-7×7 Substrate by Codeposition

Chi Kyu Choi, Jai Yon Ryu, Sang Shik Oh, Byung Ryul Ryum*, Hyung Ho Park*,
Kyoung Ik Cho*, Jeong Yong Lee** and Kun Ho Kim***

Department of Physics, Cheju National University, Cheju

*Semiconductor Technology Division, ETRI, Daejeon

**Department of Electronic Materials Engineering, KAIST, Daejeon

***Department of Physics, Gyeongsang National University, Chinju

(Received October 10, 1994)

요 약 - 초고진공에서 기판 Si(111)-7×7 위에 Ti : Si = 1 : 1 또는 1 : 2의 조성비로 Ti와 Si를 동시 증착한 후 *in situ* 열처리하여 TiSi₂ 박막을 에피택셜 성장시켰다. XRD와 XPS 분석결과 동시증착된 혼합 층에서 C49-TiSi₂ 박막의 성장은 핵형성에 의한 것을 확인하였으며, 양질의 C49-TiSi₂ 박막은 Ti를 증착한 후 Ti와 Si를 동시 증착한 (Ti+2Si)/(Ti)/Si(111)-7×7 구조의 시료를 초고진공에서 500°C 에서 열처리하여 얻을 수 있었다. 형성된 C49-TiSi₂/Si(111)의 계면은 깨끗하였고, HRTEM 분석 결과 C49-TiSi₂/Si(111)의 계면은 약 10°의 편위를 가지면서 TiSi₂[2 $\bar{1}\bar{1}$] | Si[$\bar{1}\bar{1}0$], TiSi₂(031) | Si(111)의 정합성을 가졌으며, 시료의 전 영역에 에피택셜 성장되었다.

Abstract - TiSi₂ film was grown epitaxially on the Si(111) substrate by means of the coevaporation of Ti and Si (Ti : Si = 1 : 1 to 1 : 2) on Si(111)-7×7 surface followed by *in situ* annealing in ultrahigh vacuum. X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy showed that silicide formation was initiated by the nucleation of C49-TiSi₂ crystallites in the deposited layer. High-quality epitaxial C49-TiSi₂ layer was obtained by *in situ* annealing (Ti+2Si)/Ti/Si(111)-7×7 sample at 500°C for 10 min in UHV. TiSi₂/Si(111) interface was clear and the orientation relationship between the C49-TiSi₂ and the Si(111) substrate deduced from the HRTEM lattice image was TiSi₂[2 $\bar{1}\bar{1}$] | Si[$\bar{1}\bar{1}0$], TiSi₂(031)/Si(111) with a misorientation angle of 10°. The whole area of the sample was covered with the epitaxial C49 structure.

1. 서 론

금속형 실리사이드 중에서 TiSi₂는 열적으로나 화학적으로 안정하고 그들이 갖는 낮은 비저항 때문에 회로간의 연결 물질, 오姆성 접촉(Ohmic contact) 및 게이트(gate) 전극등 VLSI(very large scale integration) 소자 제조에 이용 가능한 물질로 많이 연구되고

있다[1-3]. TiSi₂는 저심직방정계(C49 type, a₀=0.362 nm, b₀=1.376 nm, c₀=0.360 nm)와 면심직방정계(C54 type, a₀=0.826 nm, b₀=0.480 nm, c₀=0.853 nm)의 2가지의 결정 구조를 갖고 있으며, C49-TiSi₂는 불안정한 상으로 저온(≤700°C)에서 형성되고, 고온에서는 보다 안정한 C54-TiSi₂로 전이된다.

TiSi₂가 결정학적으로 단결정 Si 기판위에 에피택셜

성장 가능성이 보고된 이후 많은 연구가 진행되고 있다[4-6]. 특히 본 연구자와 Nemanich 등은 Ti/Si 계면 반응에서 증착된 Ti 박막의 두께가 50Å 이하의 초박막인 경우에 C49-TiSi₂ 상의 에피택셜 성장과 Ti를 200Å 정도 증착하고 750°C로 열처리할 때 C54-TiSi₂ 상이 에피택셜 성장됨을 보였으나 TiSi₂ 박막의 응집(agglomeration)현상으로 평활한 계면이 형성되지 못함을 보고하였다[7-9]. 이와 같이 TiSi₂ 박막이 낮은 저항과 화학적으로 안정한 상을 이루는 장점에도 불구하고 고온 공정에서 응집 현상에 의한 게이트 배선의 저항 증가와 열적 불안정에 문제점이 야기되어 장차 ULSI(ultra large scale integration) 소자에 적용하는데 있어서 그 한계성이 지적되고 있다[10]. 이러한 TiSi₂ 박막의 응집 현상은 Ti/Si 계에서 계면 반응에 따른 표면 또는 계면 에너지를 최소화하기 위한 원자의 확산으로 일어나는 것으로서 박막의 형성 과정, 불순물의 영향, 기판표면에 적층되는 절연막의 종류 또는 스트레스, 기판 Si의 상태 및 열처리 온도 등에 관계된다[10]. 따라서 TiSi₂ 박막의 열적 불안정에 의한 응집 현상을 제어하기 위하여 기판 Si 표면에 흡착되어 있는 자연산화막의 제거와 초고진공 상태에서 박막을 형성[7-9], SiN/Ti/Si 또는 TiN/Ti/Si의 이중구조 막에 의한 TiSi₂ 박막의 스트레스 억제[11-14], Ti와 Si를 동시증착에 의한 TiSi₂ 등이 있다[15].

금속과 Si를 동시증착에 의한 실리사이드 형성기구는 금속/Si 계에서 Si-Si 결합이 깨어지면서 Si 확산에 의하여 형성되는 성장기구와 달리 비정질 상태인 (금속+Si) 혼합 층이 열처리에 의하여 국부적인 상호 반응으로 결정화되기 때문에 실리사이드/Si 구조의 계면에서 상호작용을 제어할 수 있다[16-17]. Kemper와 Oosting[15]은 Ti와 Si의 동시증착으로 Ti-실리사이드를 형성함에 있어서 비정질(Ti+Si) 혼합층이 결정화에 필요한 활성화 에너지는 350°C로 열처리했을 때 0.5 eV 임을 보고하였으며, Buschow[18]은 비정질(Ti+Si) 조성 층이 TiSi₂ 박막으로 결정화에 필요한 활성화 에너지와 열처리 온도는 0.87 eV와 360°C 임을 보고하였다. 이것은 Ti 박막과 기판 Si 계면에서 상호 작용하는 활성화 에너지 1.8 eV 보다 훨씬 작다. 이와 같이 Ti과 Si를 동시증착법에 의한 TiSi₂ 박막은 핵형성에 의하여 성장되므로 저온에서도 형성 가능하며, 기판 Si 원자의 확산 제어와 TiSi₂ 박막의

grain 형성에 따른 계면 및 표면 에너지 차이를 줄여 응집 현상을 최소화할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 가능한 모든 외적 요인을 제거하기 위하여 초고진공 내에서 Si(111)-7×7 기판위에 Ti과 Si를 동시증착한 후 열처리하여 양질의 epi-TiSi₂/Si 구조를 형성시켰다. 열처리 조건에 따른 Ti-실리사이드의 상전이는 XRD(X-ray diffraction)로 조사하였고, Ti-실리사이드의 상형성에 따른 층구조와 조성비 등은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였고, epi-TiSi₂/Si의 계면상태, 응집 현상과 격자정합성 등은 HRTEM(high resolution transmission electron microscopy)으로 조사하였다. 이 분석 결과로부터 양질의 epi-TiSi₂/Si 구조 형성에 대한 조건을 제시하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 기판은 B를 dope한 p-형의 Si(111) wafer로 비저항은 2.4~4.1 Ωcm 이었다. Si wafer를 6 mm×50 mm의 크기로 절단하여 RCA 방법[19]의 표준 웨이퍼 세척 공정으로 세척한 후 초고진공 챔버에 장착하였으며, 챔버를 150°C로 10시간 정도 베이킹(baking)하여 ~10⁻¹⁰ Torr의 초고진공에 도달한 후 시료를 제작하였다. epi-TiSi₂/Si(111) 구조 형성에 영향을 미치는 외적 요인을 제거하기 위하여 Si 기판은 표면의 불순물인 O와 C의 농도가 AES 검지 한계(~0.1%) 이하 될때 까지 1200°C로 수 초동안 통전가열시켜 깨끗이 하였으며 RHEED(reflection high energy electron diffraction)로 Si(111)-7×7 회절 패턴임을 확인하였다.

Si(111)-7×7면을 실온으로 유지한 채 그 위에 Ti와 Si를 동시증착하였으며, Ti(99.99%)는 e-beam으로 가열하여 증착하였고, Si(99.999%)는 BN(boron nitride) 도가니에 담아 저항 가열법으로 증착하였다. 동시증착에 따른 Ti과 Si의 조성비(Ti : Si = 1 : 1 혹은 1 : 2)는 전류 조절 방식으로 제어하였다. 증착율은 0.1Å/sec으로 하였으며, 혼합층의 박막 두께는 100Å으로 하였다. 증착된 박막에서 Si/Ti의 조성비율은 설정한 조성에서 약 ±5% 이하의 오차를 보였으며, 이는 XPS를 이용한 depth profile로 확인하였다. Ti-실리사이드 형성조건에 따라 500°C에서 750°C로 10분간 *in-situ* 열처리하였으며 온도 조절은 ±1°C 이내로

하였다.

박막 측정용 XRD(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하여 형성된 실리사이드의 상을 조사하였으며, 이때 x-선 원은 Ni 필터를 통하여 얻은 CuK_{α1}으로 그 파장은 0.154 nm 이었고, 필라멘트 전류는 20 mA, 가속전압은 45 kV 이었다. Full scale은 5×10³ cps로 하였으며, Ti-실리사이드 상의 스펙트럼 분포를 고려하여 2θ를 20°에서 80°의 범위로 하였다. 증착된 Ti와 Si의 혼합층과 형성된 Ti-실리사이드 박막의 깊이에 따른 조성비, 원소의 화학적 상태, 결합에너지 및 반응기구 등을 XPS(VG Scientific ESCALAB 200-R)로 분석하였다. X-선원은 300W의 MgK_α(1253.6 eV)이며, survey 스펙트럼과 검출원소에 대한 narrow scan 스펙트럼은 100 eV와 20 eV의 pass 에너지를 사용하여 얻었고, 깊이에 따른 원소의 조성분석은 Ar⁺ 이온으로 5Å/min로 시료의 표면을 sputtering하면서 분석을 수행하였다. epi-TiSi₂/Si(111) 구조에서 계면상태와 에피택셜 성장 정합성 모드는 HRTEM(JEOL, JEM 2000 EX)으로 관찰하였다. 사용한 TEM의 필라멘트는 pointed LaB₆이고, 200 keV에서 동작되며 집분해능은 0.21 nm 이다. 축방향과 격자상은 9개의 비임을 포함하는 대물 조리개를 사용해서 비임 방향을 Si[110] 축방향에 정확히 정렬시켜 Scherzer's 탈초점 근처에서 수행하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. XRD 분석 결과

Ti-실리사이드는 Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi, TiSi₂와 같은 다양한 상을 가지는데 반응 조건에 따라 선택적인 상이 형성되므로 증착시 Ti와 Si의 증착 조성비율과 열처리 온도와 시간은 상의 결정과 전이에 가장 중요한 변수들이다. TiSi₂ 상은 Ti-실리사이드의 최종상으로 열처리 온도 500°C에서 750°C 사이에 형성된다[20]. 따라서 본 실험에서는 Ti와 Si의 동시증착에 의한 초박막 TiSi₂을 형성하기 위하여 기판 Si(111)-7×7 위에 Ti와 Si의 혼합층(Ti : Si=1 : 1 혹은 1 : 2)을 약 100Å으로 동시증착하고, *in-situ*로 500°C에서 750°C로 열처리하였다. 그림 1-(a)는 실온에서 Si(111)-7×7면에 Ti : Si=1 : 2의 비율로 증착한 후 열처리하지 않은 시료에 대한 XRD 스펙트럼이다. 2θ가 28.4°에서 나타난 피크는 기판인 Si(111) 면에

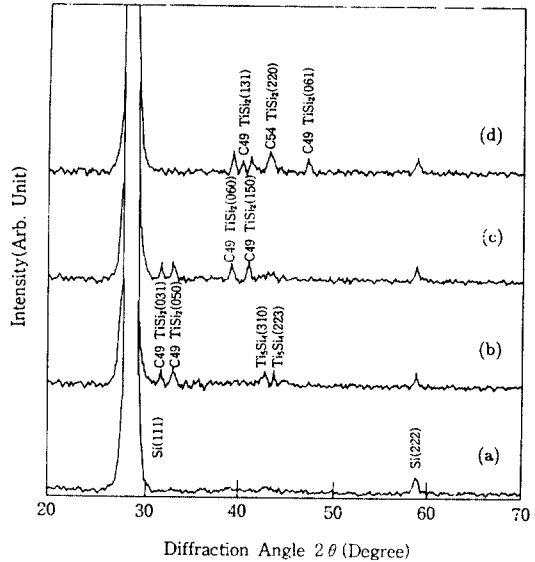


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of the (Ti+2Si, 100Å)/Si(111)-7×7 samples: (a) as deposited, and (b) after *in situ* annealing at 500°C for 10 min in UHV, (c) XRD spectra of the (Ti+2Si, 100Å)/(Ti, 10Å)/Si(111)-7×7 samples *in situ* annealed at (c) 500°C, and (d) 550°C for 10 min in UHV.

대한 회절 스펙트럼이고, 2θ가 56.8°에서 나타난 피크는 기판 Si의 (111) 면에 대한 이중 회절에 의한 것이다. 이 스펙트럼에서 기판에 대한 피크만 관측된 것은 증착된 혼합 층이 결정화되지 않고 비정질 상태로 형성되었기 때문이다. 그러나 그림 1-(b)에서 보는 것처럼 이 시료를 500°C로 열처리했을 때에는 2θ가 31.6°와 33.0°에서 C49-TiSi₂(031)면과 C49-TiSi₂(050)면에 대한 회절피크가 나타났으며, 2θ가 43.1°와 44.6°에서는 Ti₅Si₄(310)면과 Ti₅Si₄(223)면에 대한 회절피크가 나타났다. Si(111)-7×7 표면에 Ti : Si = 1 : 1로 동시증착한 시료에서도 열처리하기 전에는 그림 1-(a)와 그리고 500°C로 열처리한 경우에는 그림 1-(b)와 동일한 스펙트럼이 관측되었다. 그림 1-(b)에서 C49-TiSi₂ 상과 Ti₅Si₄ 상이 동시에 나타난 것만으로 Ti₅Si₄ 상이 먼저 형성된 후 C49-TiSi₂로 상전이 중인지 혹은 두 상이 공존하는지 확인할 수는 없다. 그러나 550°C 이상의 온도로 열처리한 시료에서는 Ti₅Si₄에 대한 피크는 더 이상 관측되지 않았다. 이와 같은 상전이는 초기에 형성되는 Ti₅Si₄ 또는 Ti₅Si₃ 상이 TiSi 상으로 전이한 후 C49 TiSi₂ 상으로 전이되는

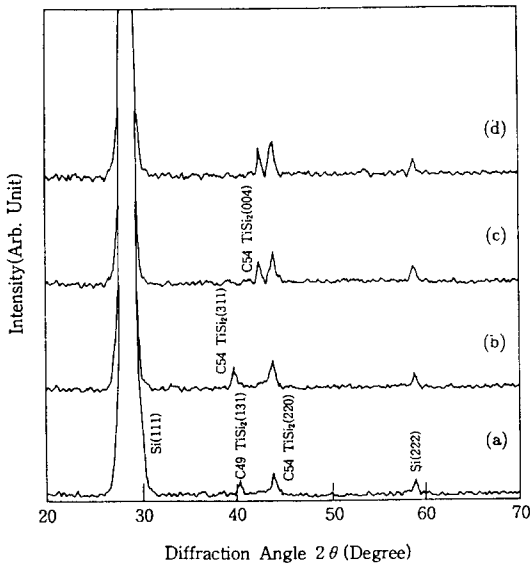


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of the Ti-silicide obtained from (Ti + 2Si, 100Å)/(Ti, 10Å)/Si(111)-7×7 samples *in situ* annealed for 10 min in UHV (a) at 600°C, (b) at 650°C, (c) at 700°C, and (d) at 750°C.

과정과 초기에 Ti 박막이 확산된 Si와 반응하여 TiSi₂가 형성된 후 C49-TiSi₂로 반응이 진행된다는 것과 열처리 조건에 따라 선택적으로 상이 형성되고 550°C 이하에서 Ti-과다형 실리사이드가 C49-TiSi₂ 상으로 전이 된다는 결과들에[3, 21-23] 비추어 그림 1-(b)는 이들 연구자의 결과와 일치하며, 이 온도 영역에서는 Ti-과다형 실리사이드가 C49-TiSi₂로 전이되는 것으로 생각된다.

그림 1-(c)는 열처리할 때 Ti-Si 혼합 층내부로 기관 Si 원자의 확산을 제어하는 효과를 조사하기 위하여 실온에서 기관 Si(111)-7×7 면에 Ti를 10Å 증착하고 다시 Ti 박막 위에 Ti : Si = 1 : 2로 동시 증착하여 500°C에서 열처리한 시료의 XRD 스펙트럼이다. 나타난 회절피크는 모두 C49-TiSi₂ 상으로서 2θ가 31.6°, 33.0°, 39.2°과 41.2°에서 (031), (050), (060)과 (150)면으로 나타났다. 그림 1-(d)는 그림 1-(c)의 시료를 550°C로 열처리한 스펙트럼으로 2θ가 39.2°, 40.3°, 41.2°, 47.3°에서 C49-TiSi₂의 (060), (131), (150)과 (061)면과 2θ가 43.6°에서는 C54-TiSi₂ 상의 (220)면에 대한 회절피크가 나타났다. 이 시료를 600°C로 열처리한 그림 2-(a)에서는 그림 1-(d)에서 나타난 C

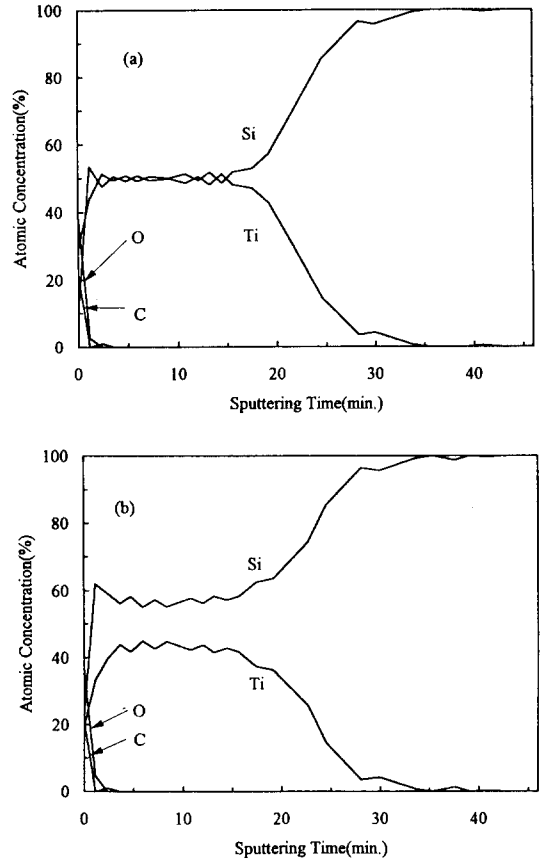


Fig. 3. XPS depth profile of (Ti + Si, 100Å)/Si(111)-7×7 samples (a) as deposited and (b) *in situ* annealed at 500°C for 10 min in UHV.

49-TiSi₂ (131) 면과 C54-TiSi₂ (220) 면의 피크만 나타났으며, 650°C로 열처리한 그림 2-(b)는 2θ가 39.3°와 43.6°에서 C54-TiSi₂의 (311)면과 (220)면에 대한 회절피크만 나타난 것으로 보아 C49-TiSi₂ 상에서 C54-TiSi₂ 상으로 전이하는 온도는 550°C에서 600°C인 것으로 생각되며, 650°C 부근에서 C49-TiSi₂가 C54-TiSi₂로 상전이가 끝남을 알 수 있다. 700°C와 750°C로 열처리한 그림 2-(c)와 그림 2-(d)에서는 그림 2-(b)에서의 C54-TiSi₂(220)면은 그대로 나타났으나 (311)면은 나타나지 않았고, 42.3°에서 새로운 C54-TiSi₂ 상의 (004)면이 관측되었으며, 이는 C54-TiSi₂ (220)면이 주결정면임을 나타낸다.

이상의 X-선 회절 분석의 결과로부터 동시증착에 의하여 형성된(Ti+2Si)/Ti/Si(111)-7×7 구조에서 C

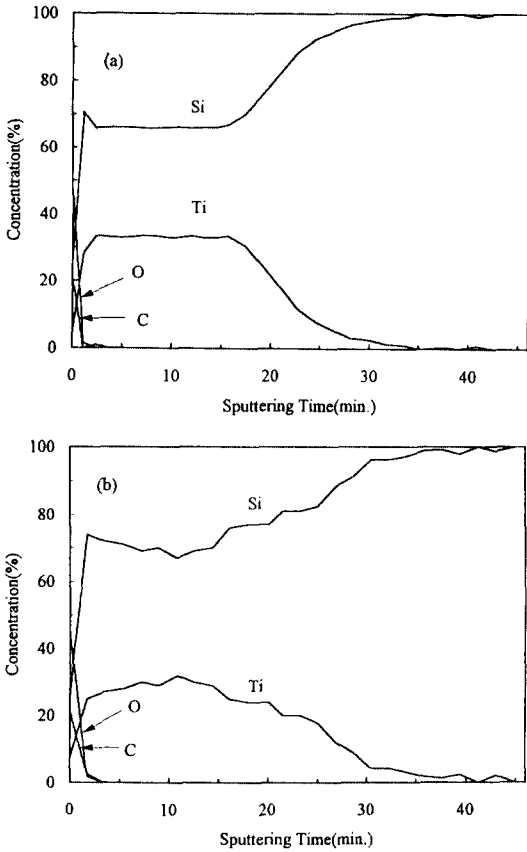


Fig. 4. XPS depth profile of (Ti+2Si, 100Å)/Si(111)-7×7 samples after *in situ* annealed (a) at 500°C, and (b) at 750°C for 10 min in UHV.

49-TiSi₂와 C54-TiSi₂ 박막형성은 일반적으로 Ti/Si(111)-7×7 계에서 고상반응에 의한 형성 온도인 650°C와 750°C보다 더 낮은 500°C와 650°C에서 형성되었고, 650°C 이상의 고온 열처리에서도 상전이는 없었다.

Ti interlayer의 역할은 실온에서 기판 표면의 Si 원자와 TiSi₂의 조성을 갖는 glassy membrane을 형성하고, 열처리시 동시증착된 Ti-Si 혼합 층내부에서는 핵형성에 의하여 C49-TiSi₂가 형성되어 이것이 C54-TiSi₂로 상전이 하는 것으로 생각된다. 이 결과는 왜 동시증착한 경우가 계면 반응에 의한 경우보다 저온에서 TiSi₂가 형성할 수 있는가를 설명하는 것이라 할 수 있다.

3.2. XPS 분석 결과

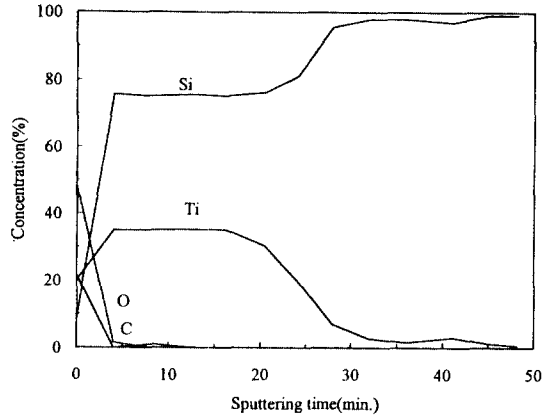


Fig. 5. XPS depth profile of (Ti+2Si, 100Å)/(Ti, 10Å)/Si(111)-7×7 samples after *in situ* annealing at 500°C for 10 min in UHV.

그림 3은 실온에서 기판 Si(111)-7×7 구조 위에 Ti와 Si의 혼합층(Ti+Si)을 약 100Å으로 동시증착한 시료에 대하여 XPS를 이용한 depth profile한 것이다. 그림 3-(a)는 열처리하지 않은 시료에 대한 것이며, 그림 3-(b)는 500°C로 열처리한 시료에 대한 것으로 그림에서 나타난 O와 C는 Ar⁺ 이온으로 4분 정도 sputtering한 후에는 나타나지 않았다. 이것은 시료가 공기 중에 노출되었을 때 시료의 표면에 오염된 것으로 조성층의 내부 및 계면에서는 관찰되지 않았다. 그림 3-(a)에서 나타난 바와 같이 시료의 조성은 Ti:Si=1:1로 전 영역에 거의 균일하였으며, 이는 증착시의 조성이 혼합된 박막의 조성비와 잘 일치됨을 나타낸다. 그림 3-(b)를 보면 60Å 정도의 두께로 Ti:Si=1:1.4인 층과 20Å 정도의 두께로 Ti:Si=1:1.6인 두 층을 이루고 있음을 알 수 있다. XRD 결과에서 TiSi₂상은 500°C에서 형성되므로 열처리에 의해 Ti-과다형 TiSi₂가 형성되었음을 알 수 있다. Kemper와 Oosting [15]은 (Ti+Si, 5000Å)/(SiO₂, 720Å)/Si 구조를 AES를 이용하여 depth profile한 결과 열처리 전에는 Ti:Si=1:1이었으나, 800°C에서 열처리 후에는 Ti:Si=1:1.6의 조성이 나타남을 관찰하였고, 이로부터 비정질 (Ti+Si) 혼합 층내부에서 국부적인 핵형성에 의하여 Ti-과다형 TiSi₂이 성장됨을 보였다.

그림 4-(a)는 Ti:Si=1:2로 동시증착한 시료를 500°C로 *in-situ* 열처리한 시료에 대한 depth profile이다. 약 90Å 정도의 두께로 균일한 TiSi₂ 박막이 형성되었음을 확인할 수 있다. 그림 3-(b)의 결과에서

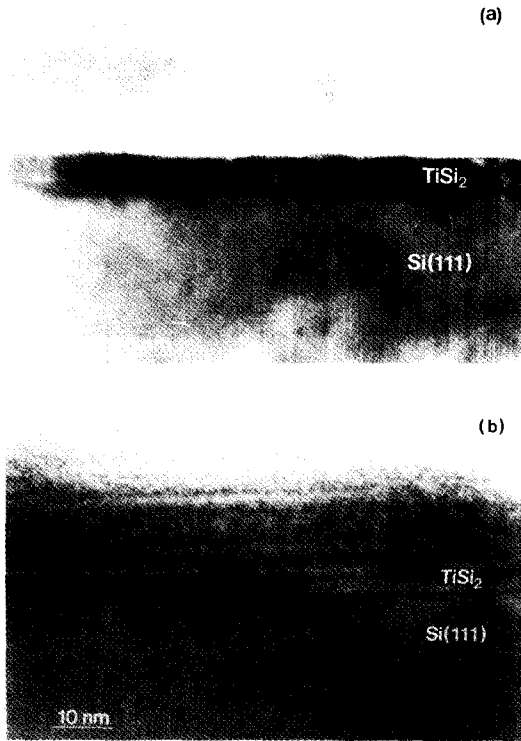


Fig. 6. Cross-section TEM image of (a) $(\text{Ti}+2\text{Si}, 100\text{\AA})/\text{Si}(111)-7\times 7$ samples, and (b) $(\text{Ti}+2\text{Si}, 100\text{\AA})/(\text{Ti}, 10\text{\AA})/\text{Si}(111)-7\times 7$ samples after *in situ* annealing at 500°C for 10 min in UHV.

Ti : Si = 1 : 1로 증착된 시료의 경우에는 Ti-과다형 TiSi_2 의 조성을 보였으나 Ti : Si = 1 : 2로 증착한 경우에는 단일 조성 층으로 형성된 것으로 보아 동시 증착에 의한 TiSi_2 박막형성은 증착 조성비가 Ti : Si = 1 : 2 경우가 보다 낫다는 것을 나타낸다. 이 시료를 750°C 에서 10분간 *in-situ* 열처리했을 때 형성된 박막은 2개의 층으로 구분되어 나타났다(그림 4-(b) 참조). 이들 층의 조성은 Ti : Si = 1 : 2.6과 1 : 3.2로서 그 두께는 각각 약 50\AA 과 40\AA 이었으며, 모두 Si-과다형 TiSi_2 층으로 되어 있다. 이들 층의 조성비가 증착 조성비보다 더 크게 나타난 것은 초기에 핵형성에 의하여 $\text{TiSi}_2/\text{Si}(111)$ 구조가 형성된 후 기관의 표면에너지와 TiSi_2 의 표면 에너지 차이에 의하여 TiSi_2 박막이 응집된 것으로 보인다(그림 7의 TEM 단면 사진 참조). 이러한 현상은 일반적으로 750°C 이상의 고온에서 일어나는 것으로서 XPS depth profile을 할

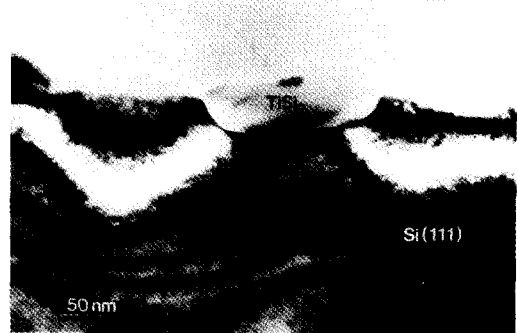


Fig. 7. Cross-section TEM image of $(\text{Ti}+2\text{Si}, 100\text{\AA})/(\text{Ti}, 10\text{\AA})/\text{Si}(111)-7\times 7$ samples after *in situ* annealing at 750°C for 10 min in UHV.

경우에는 Si 과다형의 조성을 나타나게 된다. 이 결과는 Beyers와 Sinclair[23]가 Ti : Si = 1 : 3의 조성비로 동시증착하고 750°C 로 열처리한 시료에서 TiSi_2 상과 약간의 다른 Ti-실리사이드 상이 혼합상태로 형성됨을 TEM으로 관찰한 결과와 비슷하였다.

그림 5는 $\text{Si}(111)-7\times 7$ 표면에 Ti를 증착한 후 Ti : Si = 1 : 2로 동시증착한 $(\text{Ti}+2\text{Si}, 100\text{\AA})/(\text{Ti}, 10\text{\AA})/\text{Si}(111)-7\times 7$ 구조의 시료를 500°C 로 *in-situ* 열처리한 시료에 대한 XPS depth profile을 나타낸 것으로 형성된 층의 조성비는 Ti : Si = 1 : 2로서 약 100\AA 의 두께를 갖고 있다. 이 결과와 그림 4-(a)와 비교할 때 XPS 스펙트럼으로는 Ti interlayer 효과를 발견할 수 없었다.

3.3. TEM 분석 결과

그림 6-(a)는 Ti : Si = 1 : 2로 동시증착한 $(\text{Ti}+2\text{Si}, 100\text{\AA})/\text{Si}(111)-7\times 7$ 구조의 시료를 500°C 로 10분간 *in situ* 열처리한 시료의 TEM의 사진이다. 형성된 박막은 TiSi_2 상으로서 기관 $\text{Si}(111)$ 표면의 전 영역에 약 130\AA 의 두께로 잘 발달되어 있다. TiSi_2 박막의 표면의 거칠기는 양호하나 $\text{TiSi}_2/\text{Si}(111)$ 계면은 평활한 계면을 이루고 있지 않았다.

그림 6-(b)는 $\text{Si}(111)-7\times 7$ 표면에 Ti를 10\AA 으로 증착한 후 Ti : Si = 1 : 2의 조성비로 100\AA 동시증착한 $(\text{Ti}+2\text{Si}, 100\text{\AA})/(\text{Ti}(10\text{\AA}))/\text{Si}(111)-7\times 7$ 구조의 시료를 500°C 로 10분간 *in situ* 열처리한 시료의 TEM 사진이다. 형성된 박막은 XRD와 XPS의 결과와 같이 TiSi_2 박막으로서 기관 $\text{Si}(111)$ 위에 잘 형성되어 있고, TiSi_2

와 Si(111) 계면 상태는 아주 평활 하였다. TiSi₂ 층 내에는 또 하나의 계면을 관찰할 수 있는데 이것은 Ti interlayer가 기판 Si 원자와 고상반응(solid phase reaction)에 의하여 형성된 TiSi₂ 층으로서 그 두께는 약 30Å이다. Ti/Si 계에서 고상반응에 의하여 형성되는 TiSi₂ 박막 두께는 증착된 Ti 박막의 두께의 약 2.5배이므로 측정된 두께는 계산된 값과 잘 일치한다. 그리고 표면 층은(Ti+2Si)의 혼합 층이 핵형성에 의하여 형성된 TiSi₂ 박막이다. 이 시료를 750°C에서 10분간 열처리했을 때 나타난 TEM 사진은 그림 7과 같다. 사진에 나타난 바와 같이 형성된 TiSi₂는 응집 현상에 의하여 islands를 이루고 있다. 이것은 고온 열처리할 때 기판 표면 에너지와 TiSi₂의 표면 에너지 및 TiSi₂/Si(111) 구조에서 계면 에너지 차이에 의하여 TiSi₂ 박막이 렌즈 모양으로 islands를 형성하는 것으로 생각한다. Mullins과 Shewnon[12]이 지적한 것처럼 TiSi₂/Si 계에서 고온 열처리하면 TiSi₂ 박막의 입계에서 에너지 평형에 의하여 groove가 형성되고, 또한 TiSi₂ 박막의 grain boundary에서 기판 Si 원자가 확산되면서 국부적인 에너지 평형이 일어날 때까지 응집 현상이 일어나는 것이다. 이 결과로 보아 TiSi₂/Si(111)의 평활한 계면과 양질의 TiSi₂ 초박막 형성은 (Ti+2Si)/Ti/Si(111)-7×7 구조를 500°C로 10분간 열처리할 때 잘 형성되는 것으로 생각한다.

그림 8은(Ti+2Si, 100Å)/Ti(10Å)/Si(111)-7×7 구조의 시료를 500°C에서 10분 동안 *in situ* 열처리하여 형성시킨 TiSi₂ 박막의 HRTEM 사진이다. 이 격자상은 Si의 [110] 방향에서 본 사진이다. 격자면 간격 d_{hkl} 이 0.375 nm 를 갖는 면은 C49-TiSi₂ 상의 (100) 면으로 지수화 되었으며, 기판 Si (111) 면에 약간 경사를 갖는 격자상은 면간거리 d_{hkl} 이 0.315 nm인 C49-TiSi₂ 상의 (031) 면이며, 이것은 XRD의 스펙트럼에서 나타난 결과와 동일하며, (100)와 (031)면과의 사잇각은 약 90°로서 계산값과 잘 일치한다. 또한 C49-TiSi₂(011) 면과 기판 Si의 (111) 면과는 약 10° 정도로 편이되어 C49-TiSi₂/Si(111) 계면에서 면의 정렬은 어긋나 있다. 이 결과는 TiSi₂가 C49구조(a=0.356 nm, b=1.353 nm, c=0.355 nm)에서 b-축에 따라 잘 분리된 원자 층이 선택적으로 성장되어 있는 것으로 생각한다. 또한 C49-TiSi₂/Si(111) 계면은 불순물 층이 없이 아주 선명하고, glassy 상이 관측되지 않는 것으로 보아 Si(111)-7×7 기판 위에 C49-TiSi₂ 박막이



Fig. 8. The lattice image of the same sample in Fig. 6-(b) obtained by the HRTEM along Si[110] beam direction.

에피택셜 성장되었음을 알 수 있다. 그러나(Ti+Si)/Si(111)-7×7 또는 (Ti+2Si)/Si(111)-7×7 구조를 500°C 이상 열처리한 시료에서는 TiSi₂ 박막이 에피택셜 성장됨을 관측하지 못하였다.

그림 9는 그림 8의 SAD 패턴이다. 이 그림에서 C49-TiSi₂[211] || Si[110] 방향이 중첩되어 있는 것으로 보아 C49-TiSi₂와 기판 Si(111)의 정합성 관계는 C49-TiSi₂[211] || Si[110], C49-TiSi₂(031) || Si(111)임을 알 수 있다. 이 SAD 패턴에서 TiSi₂의 (100)면과 (031)면의 사잇각은 약 90°로 나타났으며, 그림 8의 결과와 잘 일치한다. 한편 많은 연구자들이 Ti/Si 계에서 고상반응에 의한 C49-TiSi₂/Si(111) 계면에서 격자 정합성을 조사하였다. Chen 등[24]은 C49-TiSi₂[100] || [110], C49-TiSi₂(010) || Si(011)과 C49-TiSi₂[101] || [100], C49-TiSi₂(161) || Si(011)으로 정합성 관계를 보고하였고, 본 연구자[7]도 C49-TiSi₂[211] || [011], C49-TiSi₂(120) || Si(111)관계를 관찰한 바 있다. 그러나 Ti와 Si을 동시증착법에 의하여 성장시킨 TiSi₂ 박막에 대한 에피택셜 성장은 아직 보고가 없었다. 본 실험에서 동시증착법으로 형성된(Ti+2Si)/Ti/Si(111)-7×

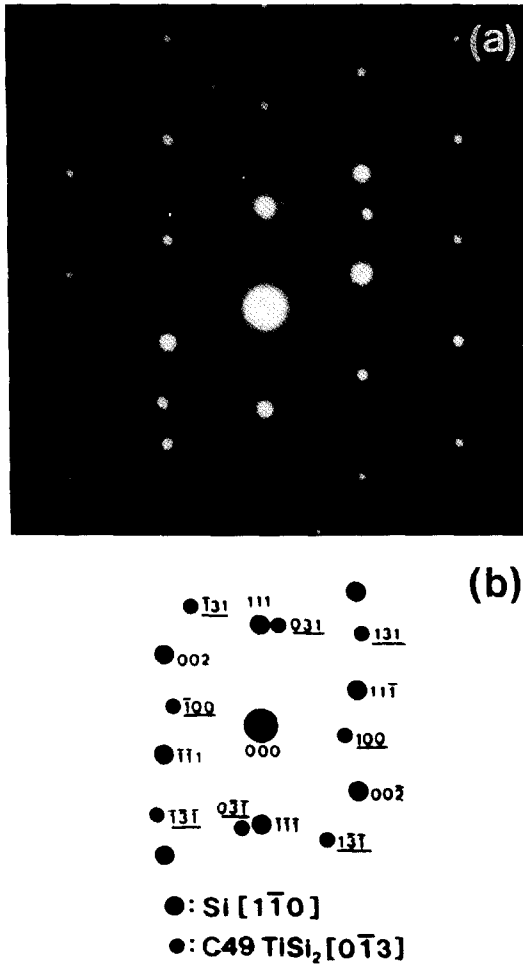


Fig. 9. (a) SAD pattern of the sample in Fig. 8. TiSi₂ [013] is overlapped on the Si [110]. (b) Indexed pattern of (a) (*hkl*) represents the Si substrate and (*hkl*) represents the C49-TiSi₂.

7 구조의 시료에서 *in situ* 열처리에 의하여 형성된 양질의 에피택셜 C49-TiSi₂ 박막은 기판 Si(111)의 표면 상태와 초박막 Ti interlayer 효과에 의하여 에피택셜 성장시켜 주는 데 가장 중요한 요소라고 생각된다. 왜냐하면 기판 Si(111)-7×7 위에 초박막 Ti를 증착시키면 Ti/Si(111)-7×7 계면에서 비정질(Ti+Si) 혼합 층이 형성되며, 이층은 저온에서 열처리할 경우 C49-TiSi₂로 에피택셜 성장된다. 또한 Tung 등[25]은 실온에서 Ni를 초박막 형태로 기판 Si(100)-2×1 구조 위에 증착시키면 NiSi₂ 박막이 에피택셜 성장되고, 성장된 초박막 NiSi₂층 위에 Ni과 Si를 동시증착하여

NiSi₂ 증착 박막전체를 에피택셜 성장됨을 조사하였다. 그들은 이와 같이 초박막으로 증착된 Ni를 "template" 효과임을 보고하였다. 따라서 본 실험에서 interlayer로 증착된 Ti박막은 TiSi₂ 에피택셜 층을 형성하기 위한 "template" 효과로 생각된다. 이와 같은 Ti interlayer가 TiSi₂ 박막을 에피택셜 성장되기 위한 중요한 요소가 기판 표면의 청정도에 관계된다.

4. 결 론

~10¹⁰ Torr 진공에서 Si(111)-7×7 기판 위에 Ti : Si = 1 : 1 또는 1 : 2로 동시증착한 시료와 Ti를 증착한 후 Ti : Si = 1 : 2로 증착한 시료를 *in-situ* 열처리에 의하여 실리사이드를 형성시켰다. XRD, XPS로 그 형성 조건과 박막층의 조성비 및 상전이를 분석하였으며, TEM으로 TiSi₂/Si 계면상태 및 epi-TiSi₂/Si의 에피택셜 성장 모드를 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) Ti : Si의 증착 조성비는 1 : 1인 경우보다 1 : 2인 경우에 더 양질의 C49-TiSi₂를 얻을 수 있었으며, Ti를 interlayer로 삽입한 경우가 가장 좋았다.

2) C49-TiSi₂는 500°C에서 형성되었으며, C49-TiSi₂가 C54-TiSi₂로 상전이 하는 온도는 550°C에서 600°C였다.

3) 형성된 epi-TiSi₂/Si 구조 형성에 있어서 평활한 계면을 얻을 수 있는 조건은 Ti interlayer를 사용한 (Ti+2Si)/Ti/Si(111)-7×7 구조의 시료를 500°C로 열처리한 것으로 나타났다.

4) epi-TiSi₂/Si(111)-7×7계면에서 나타난 정합성은 (Ti+2Si)/Ti/Si(111)-7×7구조의 시료를 500°C 열처리했을 때 C49-TiSi₂[211] || Si[110], C49-TiSi₂(031) || Si(111)으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구지원및 1994년도 기초과학 특성화 과제(BSRI-94-2406)의 지원과 한국전자통신연구소의 일부지원에 의해 이루어 졌음.

참고문헌

1. S. P. Muraka, Silicide for VLSI Applications(Acade-

- mic Press, N. Y., 1983).
2. M. E. Alperin, T. C. Hollaway, R. A. Haken, C. D. Gosmeyer, R. V. Karnaugh, and W. D. Paramantice, *IEEE Trans. on Electron Device* **ED-32**(2), 141 (1985).
 3. J. S. Muraka, D. B. Fraser, A. K. Sinha, and H. J. Levinstein, *IEEE Trans. on Electron Device* **ED-27**, 1409 (1980).
 4. W. R. Pearson, *The crystal chemistry and Physics of Metals and Alloy*(Wiley-Interscience, New York, 1972).
 5. T. C. Chou and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **62**, 2275 (1987).
 6. M. S. Fung, H. C. Cheng, and L. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1312 (1985).
 7. C. K. Choi, S. J. Yang, J. Y. Ryu, J. Y. Lee, H. H. Park, O. J. Kwon, Y. P. Lee, and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 485 (1993).
 8. C. K. Choi, H. H. Park, J. Y. Lee, K. I. Cho, M. C. Paek, O. J. Kwon, K. S. Nam, and S. J. Yang, *J. Crystal Growth*, **115**, 579 (1991).
 9. R. J. Nemanich, H. T. Jeon, C. A. Sukow, J. W. Honeycutt, and G. A. Rozgonyi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **260**, 195 (1992).
 10. C. Y. Ting, F. M. d'Heurle, S. S. Iyer, and P. M. Fryer, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1621 (1986).
 11. S. Ogawa, T. Yoshida, and T. Kouzaki, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 725 (1990).
 12. W. W. Mullins and P. G. Shewmon *Acta Metall.* **7**, 163 (1959).
 13. R. Beyers, D. Coulman, and P. Merchant, *J. Appl. Phys.* **61**, 5110 (1987).
 14. 김영욱, 고종우, 이내인, 김일권, 박순오, 안성태, 이문용, 이종길, *한국재료학회지*, **3**, 12 (1993).
 15. M. J. H. Kemper and P. H. Oosting, *J. Appl. Phys.* **53**, 6214 (1982).
 16. S. P. Murarka and D. B. Frase, *J. Appl. Phys.* **51**, 350 (1980).
 17. S. P. Murarka and D. B. Frase, *J. Appl. Phys.* **51**, 342 (1980).
 18. K. H. J. Buschow and N. M. Beekmans, *Solid State Commun.* **35**, 233 (1980).
 19. W. Kern and D. Puotineu, *RCA Review*, **31**, (1970).
 20. M. H. Wang and L. J. Chen, *J. Appl. Phys.* **71**, 5918 (1992).
 21. C. K. Choi, J. Y. Lee, H. H. Park, S. M. Jung, and K. H. Kim, *JKPS*, **26**, 407 (1993).
 22. N. Kato and Y. Nakamura, *Thin Solid Films*, **34**, 135 (1976).
 23. R. Beyers and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.* **57**, 5240 (1985).
 24. L. J. Chen, I. W. Wu, and C. W. Nieh, *J. Appl. Phys.* **63**, 277 (1988).
 25. R. T. Tung, *J. Vac. Sci. Technol.* **75**, 1840 (1987).