

碩士學位論文

Ti 박막 성장 모드와 epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111)의
이중 헤테로 에피택셜 성장

濟州大學校 大學院

物理學科

梁 秀 禎



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

1993年 6月

Ti 박막 성장 모드와
epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111)의
이중 헤테로 에피택셜 성장

指導教授 崔 致 圭

梁 秀 禎

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1993 年 6 月

梁秀禎의 理學 碩士學位 論文을 認准함

| | | |
|-------|-------|---|
| 審査委員長 | _____ | 印 |
| 委 員 | _____ | 印 |
| 委 員 | _____ | 印 |

濟州大學校 大學院

1993 年 6 月

**Growth Mode of Ti-Thin Film and
Double Heteroepitaxial Growth of
epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111)**

Soo-Jeong Yang

(Supervised by professor Chi-Kyu Choi)

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL
FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF NATURAL SCIENCE**



**DEPARTMENT OF PHYSICES
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

1993. 6

목 차

| | |
|--|----|
| Abstract | 1 |
| I. 서론 | 2 |
| II. 이론 | 6 |
| 1. 결정입계에서의 확산 | 6 |
| 2. 확산이론 | 7 |
| 3. 실리사이드의 전자구조 | 9 |
| III. 실험 | 14 |
| 1. 시료제작 | 14 |
| 2. XRD 측정 | 17 |
| 3. AES 분석실험 | 17 |
| 4. RBS 분석실험 | 18 |
| 5. RHEED 회절실험 | 18 |
| 6. TEM 분석실험 | 20 |
| IV. 결과 및 논의 | 21 |
| 1. RHEED에 대한 표면구조 | 21 |
| 1) Ti 박막 성장 모드 | 21 |
| 2) epi-TiSi ₂ 와 epi-Si/epi-C54 TiSi ₂ /Si(111)의 표면구조 | 29 |
| 2. XRD에 의한 결정구조 | 32 |
| 1) Ti 박막의 XRD 스펙트럼 | 32 |
| 2) 초박막 TiSi ₂ 의 결정구조와 상전이 | 32 |
| 3. TiSi ₂ 상의 형성운동학 | 36 |
| 1) RBS 결과분석 | 36 |
| 2) AES 결과분석 | 40 |
| 4. Ti 박막과 TiSi ₂ 의 에피택셜 성장 모드 | 43 |
| 1) Ti 박막의 local 에피택셜 성장 모드 | 43 |
| 2) TiSi ₂ 에피택셜 성장 모드 | 46 |
| 5. epi-Si/epi-C54 TiSi ₂ /Si(111) 성장 모드 | 53 |
| V. 결론 | 56 |
| VI. 참고문헌 | 58 |

Abstract

The growth mode of Ti film on the Si(111)-7×7 surface, the formation of an ultra-thin epitaxial TiSi₂ film and the solid-phase double heteroepitaxial growth of Si/C54-TiSi₂/Si(111) were formed by depositing an ultra-thin Ti film on a Si(111) single crystal in ultra-high vacuum and *in-situ* annealing.

The formation kinetics, the phase identification of epitaxial Ti-silicide (epi-TiSi₂) and its phase transformation (C49 → C54) were investigated by x-ray diffraction (XRD), Rutherford back-scattering spectrometry (RBS) and Auger electron spectroscopy (AES). The surface structure of epi-TiSi₂, the orientation relationships of epi-TiSi₂/Si(111) and the epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111) interfaces were investigated by reflection high energy electron diffraction (RHEED) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

The growth mode of Ti (30ML) film on Si(111)-7×7 substrate at room temperature is a Stransky-Krastanov type. The grown Ti film shown a polycrystalline but highly oriented to the substrate with an amorphous Ti-Si alloy layer (1.8nm) at the Ti/Si interface.

The epitaxial C49 and C54-TiSi₂ were grown from the Ti(30 ML)/Si(111)-7×7 sample by *in-situ* annealing at 650 °C and 750 °C for 20 min. The orientation relationships between epitaxial C54-TiSi₂ and Si(111) substrate are determined to be TiSi₂[$\bar{1}41$]/Si[0 $\bar{1}1$], TiSi₂(202)//Si(111), whereas those between C49-TiSi₂ and Si(111) substrate are TiSi₂[$\bar{2}11$]/Si[0 $\bar{1}1$], TiSi₂(120)//Si(111) without mis-orientation angle. Epi-TiSi₂/Si(111) interface is abrupt and no amorphous Ti-Si interlayer is observed. We have also shown that high quality double heteroepitaxial epi-Si/C54-TiSi₂/Si(111) can be grown by SPE. The matching face relationship is Si(111)//C54-TiSi₂($\bar{2}02$)//Si(111) without misorientation angle, which was obtained by deposition of 10 ML of Si film on the C54-TiSi₂ film at 600 °C followed by *in-situ* annealing at 800 °C for 10 min in UHV.

I. 서론

반도체 소자 및 설계기술의 발달에 따른 요구로 초고집적회로의 전극연결 물질로 종전에 사용되던 Al, 다결정 Si 등의 특성이 한계에 이르게 되었다. Al은 Si에 대하여 무한히 용해되며, 다결정-Si은 시정수 및 비저항이 크고, 고온에서 안정성이 우수하지 않아 다른물질의 개발이 요구되었으며, 현재는 반도체 소자의 크기가 submicron ($<1\mu$) 단위로 축소됨에 따라 그 집적도를 증가시키기 위하여 새로운 물질인 실리사이드 (silicide) 가 개발되었다 (Lepselter와 Andrews 1969, Lyer 등 1985, Murarka 1983, Ottaviani 1984, Poate 등 1978, Tu 1975).

실리사이드란 금속-Si의 합금으로서 그 상은 반응에 참여하는 금속원자와 Si 원자의 조성과 온도에 의해 결정되고, 한번 결합이 일어나면 구조적으로나 열적으로 안정한 물질이 된다. 실리사이드의 형성방법은 화학양론적인 혼합물의 스퍼터링법, 금속과 Si의 동시증착법, CVD (chemical vapor deposition) 법 및 PVD (physical vapor deposition) 방법 등이 있다 (Akimoto와 Watanabe 1981, Broadbent 등 1987, Hura 등 1984, Kim 1986, Maki와 Shigeta 1988, Morgan 등 1986, Rouse 등 1980).

실리사이드는 그 전기적인 특성에 따라 금속형 실리사이드와 반도체형 실리사이드로 구분되는데 일반적으로 내화금속 및 전이금속 실리사이드들이 금속형 실리사이드에 속하며, $CrSi_2$, $ReSi_2$, $MnSi_2$ 와 $FeSi_2$ 등이 대표적인 반도체형 실리사이드에 속한다 (Chiau 등 1984, Krontiras 등 1988, Lau 등 1977, Long 등 1988, Nava 등 1989, Nakamura 등 1976). 금속형 실리사이드는 그 전기적 특성이 금속결합에 의한 성질을 그대로 지니고 있어 낮은 비저항과 오염성 접촉이 우수한 것이 특징이라 할 수 있다. 그러나 반도체형 실리사이드는 비교적 높은 비저항, 정류특성 및 낮은 전하 운반자 농도 등의 반도체 특성을 지니고 있는 것이 그 특징이다. 이러한 실리사이드 형성방법에 있어서 에피택셜 실리사이드는 특이한 종류이다. 에피택셜 실리사이드는 Si 기판의

결정면과 방향에 대하여 정합성 관계로 정의된다. 일반적으로 에피택셜 실리사이드 박막은 Si 기판의 결정구조와 비슷하고 면 (hkl) 과 방향 $[uvw]$ 이 Si 기판과 평행하면서 단결정 형태로 성장되는 것이다. 격자 부정합이 작을때 에피택셜 성장되는 것이다. Zur 등 (1985) 은 실리사이드/Si 구조에서 양질의 실리사이드가 형성될 때 계면에서 실리사이드의 특정한 면 (hkl) 과 방향 $[uvw]$ 이 결정화 이론에 의하여 정합성을 가질 수 있다는 것을 계산하였다. Si 기판 위에 에피택셜 실리사이드 박막 형성은 다결정 실리사이드 보다 우수한 특성은

- (1) 우수한 격자 정합성에 의하여 구조적으로 안정하고, 낮은 stress를 가지며
- (2) 큰 grain 크기는 grain 경계 효과를 완화하며
- (3) 박막에 있어서 낮은 격자 결함 밀도가 저온에서 전도도를 증가시키고
- (4) 계면에서 우수한 규칙적인 원자배열이 계면 전자구조의 완벽한 제어를 유도할 수 있고
- (5) epi-Si/epi-silicide/Si 의 구조를 갖는 이중 헤테로 에피택셜 성장이 가능하며
- (6) channel을 통하여 에피택셜 박막에 이온 주입할때 불순물 주입 제어가 용이하다.

최근까지 연구보고된 에피택셜 실리사이드 형성 물질들은 $NiSi_2$, $CoSi_2$, $TiSi_2$, Pd_2Si , $PtSi$, WSi_2 , $FeSi_2$, $ZrSi_2$, VSi_2 , $HfSi_2$, $NbSi_2$, $TaSi_2$, $CrSi_2$, $MoSi_2$, $IrSi_2$, $RhSi_2$, $RuSi$, $ReSi_2$, $MnSi$ 등이 있으며, 정합성 관계는 형성 방법에 따라 다양하게 나타난다. 이와같이 성공적인 에피택셜 실리사이드 형성결과에 따라 많은 연구자들은 고상 에피택시 (SPE : solid phase epitaxy) 방법에 의한 epi-Si/epi-silicide/Si 구조의 Si-MBT (metal base transistor), Si-PBT (permeable base transistor) 등과 같은 초고속 신소자 개발에 관심을 갖게 되었다 (Rathman 등 1982, Bozler 등 1980). 기본적으로 이 구조는 반도체 bulk 내에 금속 grid가 매몰되어, 게이트의 바이어스 제어에 의하여 전자의 이동현상을 수직흐름으로 이루어지도록 하는 것이다. Bean 등 (1980) 과 Badoz 등 (1990) 은 그 고유의 특성을 이용하여 Si-PBT 소자 개발에 따른 게이트 물질을 $CoSi_2$ 와 WSi_2 를 이중 헤테로 에피택셜 성장

시켰다. 이 구조 형성의 가장 중요한 것은 계면에서 상호확산 없이 초박막 epi-실리사이드위에 epi-Si 층을 성장시키는 것이다. 일반적으로 Si 소자 기술에 있어서 이 조건을 만족시키기란 대체로 어렵지만 Si 와 금속-실리사이드 박막을 성장시키기 위해 최근에 개발된 고상 에피택시 기술은 epi-Si/epi-silicide/Si 구조를 형성하는데 그 가능성을 보였다 (Lau 등 1977).

이중 헤테로 에피택셜 구조 형성의 첫번째 과정은 Si 기판 위에 에피택셜 실리사이드 형성이다. 현재까지 보고된 여러가지 에피택셜 실리사이드 물질 중에서 $TiSi_2$ 는 잠재력이 있는 물질로써 낮은 비저항과 높은 열적 및 화학적 안정성을 가지고 있다. 이와 같은 특성으로 인하여 에피택셜 Ti-실리사이드가 많은 연구자들에 의하여 수행되고 있다 (Choi 등 1991, Wu 등 1986, Kim 등 1992). $TiSi_2$ 상은 저심직방정계인 C49 구조 ($a = 0.362$ nm, $b = 1.376$ nm, $c = 0.360$ nm) 와 면심직방정계인 C54 구조 ($a = 0.826$ nm, $b = 0.480$ nm, $c = 0.853$ nm) 로 두 종류의 결정구조를 갖고 있다. C49- $TiSi_2$ 상은 Ti/Si 구조를 700 °C 이하로 열처리 할 때 형성되며, C54- $TiSi_2$ 상은 750 °C 이상으로 열처리할 때 형성되는 것으로 보고 되었으나 (Choi 등 1991), 그 형성방법에 따라 열처리 온도는 약간의 차이가 있다 (Stling 등 1983).

Pearson (1972) 은 $TiSi_2/Si$ 계면에 C49 및 C54- $TiSi_2$ 가 결정학적으로 에피택셜 성장이 가능하다는 것을 발표하였으며, Fung 등 (1985) 은 a-Si/Ti/Si(111) 구조의 시료를 500~1100 °C로 열처리했을 때 C54 구조에서 $[100]TiSi_2//[111]Si$, $(004)TiSi_2//(02\bar{2})Si$ 혹은 $[001]TiSi_2//[111]Si$, $(400)TiSi_2//(022)Si$ 정합성과 C49 구조에서는 $[3\bar{1}0]TiSi_2//[112]Si$, $(130)TiSi_2//(11\bar{1})Si$ 형의 국부적인 에피택시 정합성을 밝혔으나, 열처리 방법에 따라 다른 정합성장도 가능한 것으로 시사하고 있다. 한편 Wu 등 (1986) 은 급속 열처리 방법에 의하여 C54- $TiSi_2$ 가 $[101]TiSi_2//[111]Si$, $(\bar{3}13)TiSi_2//(2\bar{2}0)Si$ 형과 $[100]TiSi_2//[111]Si$, $(004)TiSi_2//(02\bar{2})Si$ 형으로 정합성장이 일어난다는 두가지 모드를 제안하였다. 또한 Catana 등 (1990) 은 $[010]TiSi_2//[110]Si$, $(\bar{1}01)TiSi_2//(1\bar{1}\bar{1})Si$ 의 정합에서 $TiSi_2$ (101) 면 외에 여러방향으로 나타난 격자상 모드의 관계를 정합모델을 사용하여 분석하였으며, Chen 등 (1988) 은 에피택

설 성장된 TiSi_2 박막의 영역이 $0.2\sim 36\ \mu\text{m}$ 크기로 넓게 분포됨을 TEM (transmission electron microscopy) 으로 조사하였다. 일반적으로 Ti/Si 구조로부터 TiSi_2 상의 에피택셜 성장은 Ti과 Si의 조성, 열처리 온도와 시간, 기판의 결정방향, 불순물의 종류 및 기판의 청정도 등의 여러가지 영향을 받는 것으로 알려져 있다 (Osburn 등 1988, Pantel 등 1987, Thompson 등 1987).

본 연구에서는 Si의 MBT, PBT 소자의 배이스 전극물질 형성에 요구되는 초박막 에피택셜 실리사이드를 형성시키는데 있어서 가능한 모든 외적요인을 제거하기 위하여 초고진공 내에서 Ti을 Si(111)- 7×7 기판 위에 증착하여 고상 에피택시 방법에 따라 Ti-실리사이드를 형성 시켰다. Si 기판 표면에 증착되는 Ti 성장 모드는 초박막 에피택셜 실리사이드 형성에 관계되므로 먼저 Ti/Si(111) 계면에서의 계면 반응성은 초고진공에서 RHEED (reflection high energy electron diffraction) 로 깨끗한 Si(111)- 7×7 회절상을 얻은 다음, 실온에서 Ti을 흡착시키면서 RHEED 패턴의 변화와 HRTEM (high resolution transmission electron microscopy) 로 분석하였다. Ti/Si(111)- 7×7 구조를 초고진공 분위기에서 *in-situ* 열처리로 에피택셜 C49- TiSi_2 와 C54- TiSi_2 상을 초박막으로 형성시켜 그 형성운동학은 RBS (Rutherford backscattering spectrometry), XRD (x-ray diffraction), AES (Auger electron spectroscopy) 로 조사하였다. 이상의 결과에 의하여 본 연구의 최종목표인 epi-Si/epi-C54- TiSi_2 /Si(111) 구조 형성은 epi-C54 TiSi_2 /Si(111) 시료를 가열하면서 epi-C54 TiSi_2 표면에 Si을 증착하고, *in-situ* 열처리로 epi-Si 층을 형성시켰다. epi- TiSi_2 /Si(111)과 epi-Si/epi-C54 TiSi_2 /Si(111)의 이중 헤테로 에피택셜의 계면 정합성은 HRTEM과 SAD (selected area diffraction) 패턴으로 정합 모드를 조사 규명하였다.

II. 이 론

1. 결정입계에서의 확산

Si 기판에 금속을 증착하여 열처리할 때 금속과 Si의 계면에서 화학반응에 의하여 실리사이드 박막이 금속/Si 계면에서 형성된다. 실제로 저차의 Miller 지수를 가지는 Si의 표면에서 Si 원자 사이의 공유결합의 세기는 약 3 eV 정도로 알려져 있는데 준귀금속인 Pd나 Ni 등은 상온에서도 Si와 반응하여 실리사이드를 형성한다 (Chang과 Erskine 1982). 이로 미루어 실리사이드의 형성에는 단순히 열에 의한 활성화 에너지 이상의 어떤 요인이 존재할 것으로 생각된다. 즉 전이금속이 Si 표면에 증착되면 대개 초기에 금속과 다형 실리사이드가 형성되는데 그 형성온도는 금속이나 Si의 용점보다 훨씬 낮다. 예컨대 Si의 용점은 1383 °C인데 비하여 $TiSi_2$ 는 600 °C를 조금 넘으면 형성된다 (Kim 1986). 이 온도에서 Si 원자가 공유결합을 끊고 금속원자와 결합하기에는 에너지가 너무 적을 뿐 아니라 Si의 공유결합이 그대로 있으면서 계면을 통하여 반응이 지속되는데 가끔 금속이나 Si 다발을 생성 시킨다는 것은 운동론의 입장에서도 불가능하다. Tu (1975)는 이 문제를 설명하는 한가지 방법으로 빈자리 결합 모형을 제안하였다. 이 모형에서는 Si 표면에 증착된 금속원자가 Si 격자 내의 빈자리에 매우 적은 활성화 에너지로 들어 갈 수 있다고 가정하였다. 이웃하는 금속원자와 Si 원자 사이에 전하이송이 일어나 Si의 국소 공유결합이 보다 약한 금속성 결합으로 바뀌게 되는 것이다. 즉 이러한 빈자리에 들어간 금속원자가 결합의 성질을 변형시켜서 저온에서 Si 화합물을 만들 수 있는 것이다. 그림 2-1은 처음에 다이아몬드 구조인 Si 격자의 모든 사면체 공동에 Ti 원자가 확산되어 있음을 나타낸다. 이들 Ti 원자와 Si 원자가 열처리 온도와 시간 등의 적당한 경계조건 하에서 각종 실리사이드의 상으로 결합하게 되고, 이 실리사이드 상의 확장으로 실리사이드 박막을 형성하게 된다.

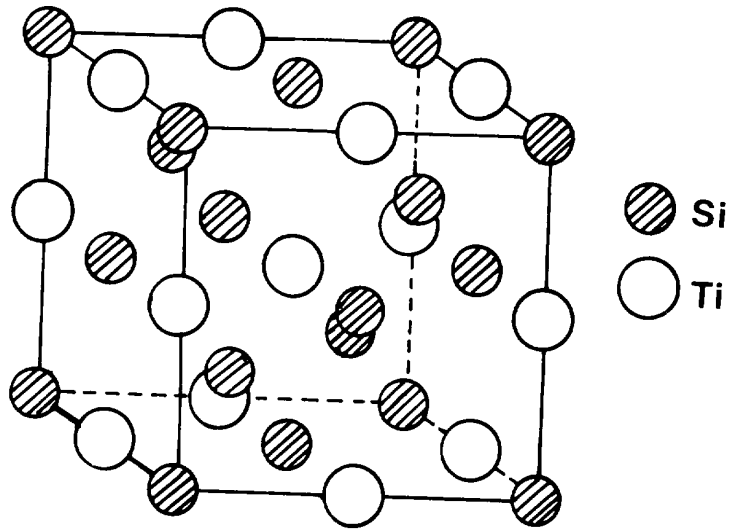


Fig. 2-1 Location of Ti atoms occupied at every order tetrahedral void in the unperturbed Si lattice

2. 확산 이론

일반적으로 결정내에서 입자의 확산은 Fick의 제 1 법칙을 따르는데, 이는 확산류 J_A 가 농도 n_A 의 기울기에 비례함을 말한다. 즉,

$$\vec{J}_A = -D_A \vec{\nabla} n_A \quad \dots\dots\dots (1)$$

이며, D_A 는 확산계수를 나타낸다. 연속방정식

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_A = -\partial n_A / \partial t \quad \dots\dots\dots (2)$$

와 식 (1)로부터 Fick의 제 2 법칙은

$$\vec{\nabla} \cdot (D_A \vec{\nabla} n_A) = \partial n_A / \partial t \quad \dots\dots\dots (3)$$

을 얻을 수 있다. 만약 임의의 시각에서 n_A 가 어떤 특정 방향 (예로, x 방향) 에 수직인 면에서 일정하다면, 식 (3)은

$$\partial / \partial x (D_A \partial n_A / \partial x) = \partial n_A / \partial t \quad \dots\dots\dots (4)$$

와 같이 된다. 또 D_A 가 위치에 관계없이 일정하다면 식 (4)는

$$\partial n_A / \partial t = D_A \partial^2 n_A / \partial x^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

로 된다. 따라서 초기의 임의의 위치 x에서의 농도분포 $n_A(x,0)$ 를 알면 일정 온도에서 t 시간동안 열처리를 하고난 후의 농도 $n_A(x,t)$ 를 알 수 있다. 지금 등방성인 격자에서 등거리 δ 만큼 연속적으로 도약함으로써 확산이 일어나며, 또 이웃하는 격자 사이에 도약이 일어날 확률 Γ 가 같다면 확산계수 D_A 는

$$D_A = (1/6) \delta^2 \Gamma \quad \dots\dots\dots (6)$$

이다. 도약이 일어날 확률 Γ 는

$$\Gamma = \nu \exp(-\Delta G_m / kT) \quad \dots\dots\dots (7)$$

이므로 식 (6) 및 식 (7)로 부터

$$D_A = (1/6) \delta^2 \nu \exp(-\Delta G_m / kT) \quad \dots\dots\dots (8)$$

이 된다. 여기서 ν 는 격자에 위치한 원자의 진동 주파수이고, ΔG 는 원자가 이웃 격자의 퍼텐셜 장벽의 꼭대기에서 계의 자유에너지의 변화이다. 식 (8)은 저농도의 격자 사이에 있는 원자의 확산을 나타내기 때문에 식 (7)의 도약 확률의 이웃에 빈자리가 생길 확률을 고려하여야 한다. 이웃에 빈자리가 생길 확률이 $\nu \exp(-\Delta G_f / kT)$ 이므로 식 (7)은

$$\Gamma = \nu \exp[-(\Delta G_m + \Delta G_f) / kT] \quad \dots\dots\dots (9)$$

이 된다. 따라서

$$D_A = D_0 \exp(-H / kT) \quad \dots\dots\dots (10)$$

이다. 여기서 $D_0 = (\delta^2 \nu) / 6$ 이며, $H = \Delta G_m + \Delta G_f$ 로서 확산에 관한 활성화

화 에너지이다. 도약거리 δ 나 퍼텐셜 장벽의 높이가 결정의 방향에 따라 변하는 경우에는 비등방성인 경우에는 확산계수는 방향에 따라 달라진다. 결정 입계나 전위를 통해서 확산이 되는 경우에는 Hirvonen 등 (1972), Wuttig 등 (1966) 및 Hwang 등 (1979) 에 의한 확산이론으로 확산현상이 잘 설명된다. Si 기판을 원천으로 보고 증착된 금속 표면을 sink로 잡았을 때 Si 원자가 결정입계를 통하여 금속 표면에 축적되는 양 Q는

$$Q/\alpha_0 L = \rho \{ \eta^2 t - 1/6 - 2/\pi^2 \sum_{j=1}^{\infty} [(-1)^j / j^2] \exp(-\eta^2 j^2 \pi^2 t) \} \quad \dots\dots\dots (11)$$

로 표시된다. 여기서 α_0 는 결정입계의 입구에서의 Si의 농도, L은 금속 층의 두께, ρ 은 결정입계의 밀도, η 는 D_{gb} 를 결정입계에서의 확산계수라 할 때 $\eta^2 = D_{gb}/L^2$ 이다. 시간이 충분히 경과하면 거의 정적인 확산이 되며, 식 (11)은

$$Q/\alpha_0 L \cong \rho D_{gb} t / L^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

로 표현할 수 있다.

3. 실리사이드의 전자구조

실리사이드의 상은 금속과 Si의 최외각 전자구조에 따라 금속과다형 또는 Si 과다형-실리사이드가 형성된다. 실리사이드의 전자구조를 계산하는데는 ASW (augmented spherical wave) 방법, LMTO (linear combination of muffin-tin orbitals) 방법 및 APW (augmented plane wave) 방법 등 여러가지 근사방법이 사용되고 있다 (Weaver 1984, Bisi와 Tu 1984, Williams과 Kubler 1979). 또 LOACO (linear combination of atomic orbitals) 방법에 기초를 둔 EHT (extended Hückel theory) 방법도 금속인 실리사이드의 전자구조 연구에 적용되고 있다 (Kim 등 1987). EHT 방법에서도 원자의 궤도함수를 φ_i 라 할 때 분자궤도함수 φ 는 이들의 선형결합으로 다음과 같다.

$$\varphi = \sum_{i=1}^n C_i \varphi_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad \dots\dots\dots (13)$$

여기서 C_i 는 전개계수로써 실수이며, 식 (13)에 주어진 파동함수에 대한 Schrödinger 방정식은

$$H\varphi = E\varphi \quad \dots\dots\dots (14)$$

이고, 여기서 H 는 결정 Hamiltonian 이다. 이 계의 에너지 E 는

$$E = \frac{\int \varphi^* H \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \quad \dots\dots\dots (15)$$

에 의해 계산할 수 있으며, 계의 결합은 이 에너지 E 가 최소가 될 때 이루어진다. 따라서 먼저 식 (13)을 식 (15)에 대입하면

$$E = \frac{\sum_{ij} C_i C_j H_{ij}}{\sum_{ij} C_i C_j S_{ij}} \quad \dots\dots\dots (16)$$

을 얻는다. 여기서 $H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau$ 로 Coulomb 적분이고, $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$ 는 중첩적분이다. 따라서 식 (16)의 에너지가 최소가 될 조건은 변분의 원리에 의하여

$$\frac{\delta E}{\delta C_i} = 0 \quad \dots\dots\dots (17)$$

이다. 따라서 식 (16)을 C_i 에 관한 변분을 구하여 정리하면

$$E(\sum_m C_m S_{mi} + \sum_m C_m S_{im}) = \sum_m C_m H_{mi} + \sum_m C_m H_{im} \quad \dots\dots\dots (18)$$

이 된다. 그런데 S 와 H 는 Hermitian 연산자로서, $H_{mi}=H_{im}$, $S_{im}=S_{mi}$ 이 만족되므로 식 (18)로부터 n 개의 방정식을 얻는다. 즉

$$\sum_{i=1}^n C_i (H_{im} - ES_{im}) = 0, \quad m = 1, 2, 3, \dots, n \quad \dots\dots\dots (19)$$

이다. 여기서 $C_i = 0$ 이외의 해를 얻기 위해서는 계수행렬이 0 이어야 하므로

$$|H_{im} - ES_{im}| = 0 \quad \dots\dots\dots (20)$$

을 얻는다. 이 식에 의하여 고유치와 고유 vector를 얻을 수 있고, 이로부터 각 전자궤도에 대한 모든 정보를 얻을 수 있다. 자유원자내의 가전자의 궤도 함수 $\varphi_\alpha(\vec{r})$ 은

$$\varphi_\alpha(\vec{r}) = [C_1 \chi_{n,\xi_1}(\vec{r}) + C_2 \chi_{n,\xi_2}(\vec{r})] Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \alpha=(n,l,m) \quad \dots\dots (21)$$

으로 표현할 수 있다. 여기서

$$\chi_{n,\xi}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} (2\xi)^{n+1/2} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad \dots\dots\dots (22)$$

로서 궤도지수가 ξ 인 Slater 형의 궤도함수를 나타내며, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 는 구조화 함수를 나타낸다. 식 (21)에서 볼 수 있는 이중 ξ 의 전개방법은 특히 실리콘의 전자구조에 크게 영향을 주는 금속의 d 궤도함수를 잘 나타내기 위하여 필수적인 것이다. 단위세포안에 있는 M개의 원자가 가지는 각 가전자의 궤도함수 φ_α 로 만들어 지는 Bloch 궤도 함수는

$$\varphi_{\alpha,i}(\vec{K}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_i} \varphi_\alpha(\vec{r}-\vec{R}_i), \quad i = 1, 2, \dots, M \quad \dots\dots (23)$$

로 주어진다. 여기서 \vec{R}_i 는 1 번째 단위세포안에 있는 i 번째 원자의 위치벡터이고, N은 결정내에 있는 세포의 총 수이다. 에너지 고유함수를 형성하는 기저로 사용되는 Bloch함수 $\varphi_n(\vec{K}, \vec{r})$ 은 식 (22)에 주어진 Bloch 궤도 함수의 선형결합으로 식 (24)와 같이 표현할 수 있다. 즉,

$$\varphi_n(\vec{K}, \vec{r}) = [B_n(\vec{K})]^{-1/2} \sum_{\alpha,i} C_{\alpha,i}(\vec{K}, n) \varphi_{\alpha,i}(\vec{K}, \vec{r}) \quad \dots\dots\dots (24)$$

이다. 여기서 $B_n(\vec{K})$ 는

$$B_n(\vec{K}) = \sum_{\alpha,i} \sum_{\beta,j} C_{\beta,j}^*(\vec{K}, n) C_{\alpha,i}(\vec{K}, n) S_{\beta,j,\alpha,i}(\vec{K}) \quad \dots\dots\dots (25)$$

로 표현되는 규격화인자를 나타내며, $S_{\beta,j,\alpha,i}(\vec{K})$ 는 overlap 행렬로서

$$S_{\beta,j,\alpha,i}(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{l,m} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_{mj}) | \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{li}) \rangle \quad \dots (26)$$

와 같이 표현된다. 그래서 식 (26)의 합은 유한한 수의 단위세포 m 과 l 에 대한 합이 된다. Bisi 등 (1984) 에 의하면 원자사이의 거리가 7 Å보다 클 때에는 식 (26)에 의한 overlap의 기여는 무시해도 좋은 것으로 나타났다. 에너지 고유함수에 있는 전개계수 $C_{\alpha,j}(\vec{k},n)$ 와 에너지 고유치 $E_n(\vec{k})$ 는 영년방정식

$$| H_{\beta,j,\alpha,i}(\vec{K}) - E_n(\vec{K}) S_{\beta,j,\alpha,i}(\vec{K}) | = 0 \quad \dots (27)$$

을 풀면 결정되는데 여기서 Hamiltonian H 의 행렬요소는

$$H_{\beta,j,\alpha,i}(\vec{K}) = \frac{1}{N} \sum_{l,m} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)} \langle \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_{mj}) | H | \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{li}) \rangle$$

이다. EHT 근사법에서 Coulomb적분은

$$\langle \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{li}) | H | \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{li}) \rangle = -I_{\alpha i}$$

로 되며 $I_{\alpha i}$ 는 i 번째 원자의 α 궤도함수의 이온화 퍼텐셜이다. 또 공명적분은 근사적으로

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_{mj}) | H | \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{li}) \rangle \\ &= -K_{\alpha\beta} \frac{I_{\alpha i} + I_{\beta j}}{2} \langle \varphi_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_{mj}) | \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{li}) \rangle \quad \dots (28) \end{aligned}$$

이 된다. 여기서 $K_{\alpha\beta}$ 는 Hückel 상수인데 대상에 따라 다르게 지정되는 변수이다. 실리사이드의 형성에 참여하는 금속의 주 궤도함수가 d 궤도함수이므로 식 (28)에서 두 궤도전자의 이온화 퍼텐셜을 산술평균으로 취하였으며, 이는 특히 실리사이드의 표면 또는 계면의 연구에서 흔히 쓰이고 있다. 반복과정은 $I_{\alpha i}$ 가 원자자신의 전하 q_i 와 다른 원자의 전하 q_j 에 의하여 생기는 과잉전하의 함수로 변하도록 한다. 즉

$$I_{ai}(q_i, q_j) = I_{ai} + \mu_{ai}q_i + \sum \gamma_{ij}q_j \dots\dots\dots (29)$$

이며, 여기서 I_{ai} 는 위치 i 에 있는 중성원자의 전자궤도 ϕ_a 의 이온화 퍼텐셜이고, μ_{ai} 는 단위전하에 대한 원자 자신의 기여를 나타내며, γ_{ij} 는 원자상호간의 기여를 나타낸다. 매번재의 반복과정에서 이온화 퍼텐셜은 앞 단계의 반복과정에서 구한 잉여 전자에 따라 구하도록 한다. I_{ai} 의 새로운 값이 새로운 잉여 전하를 계산하는데 사용되고 이 반복과정은 잉여전자가 어떤 수렴치에 도달할 때까지 계속되도록 한다. 각 에너지 준위 E_i 에 n_i 개의 전자들이 있다면 총 DOS (density of states) 는

$$D(E) = \sum_i \sum_j A n_{ij} e^{-B(E-E_j)} \dots\dots\dots (30)$$

으로 주어지며, 이때 A와 B는 상수로서 실험적으로 결정되는 값이다. 그림 2-2는 실리사이드의 일반적인 결합모형을 표시한 것이다.

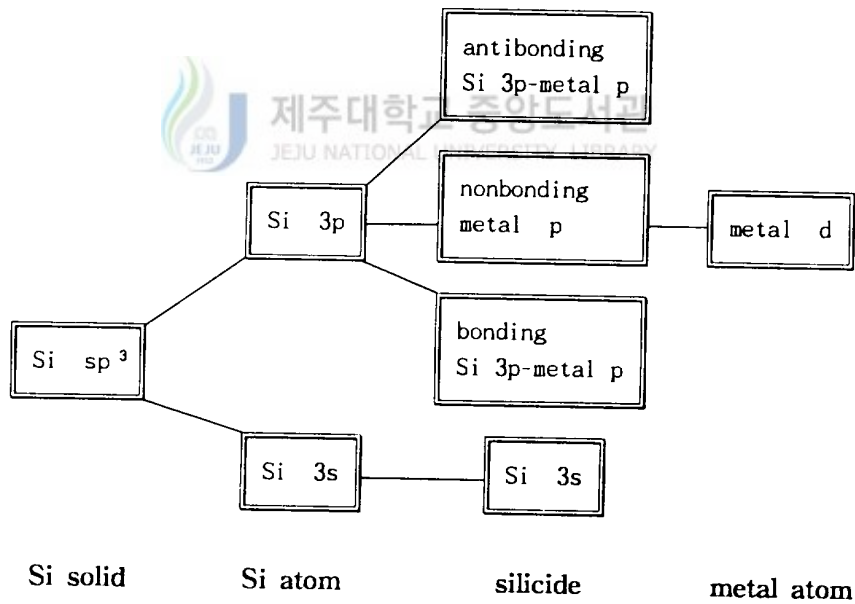


Fig.2-2 General bonding scheme of the metal silicide

III. 실험

1. 시료제작

본 실험에서 사용한 Si 기판은 phosphorus를 주입한 n-형의 Si 웨이퍼로서 결정면은 (111) 이며, 비저항은 2.4~4.1 Ωcm 이었다. 준비된 Si 웨이퍼를 초고진공 챔버내에 넣고 내부의 진공도를 $\sim 10^{-10}$ Torr로 유지시켰다. 증착기 내부가 초고진공이 될 수 있도록 초고진공 챔버를 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 10 시간 동안 베이킹한 후 AES로 표면 불순물인 C 및 O의 농도가 AES 검지한계 (~ 0.1 at %) 이하가 될 때까지 통전가열 방법으로 표면을 깨끗이 한 후에 고순도 (99.99 %) Ti을 증착하였다.

Ti-실리사이드의 초기형성 과정에 대한 정보와 Si(111)- 7×7 표면에서의 C54-TiSi₂를 에피택셜 성장시키기 위하여 초고진공에서 Ti을 ML (monolayer ; Si (111) 표면에 대한 1ML $\approx 7.8 \times 10^{15}$ atoms/cm²) 단위로 흡착시켰다. 먼저 Si(111)- 7×7 기판은 1200 $^{\circ}\text{C}$ 로 통전가열 시켜 표면에 있는 모든 불순물을 탈착시켜 얻었고, 이것을 RHEED 패턴으로 확인하였으며, 또한 Ti 흡착두께와 가열온도에 따른 표면구조는 RHEED 패턴의 변화로부터 조사하였다. Ti의 증발원은 0.5 mm 텅스텐 선을 길이 5 mm의 코일형으로 감아서 만든 필라멘트형으로 하였다. 먼저 3.2×10^{-7} Torr의 진공에서 30 A의 전류로 2000 $^{\circ}\text{C}$ 이상 가열하여 필라멘트의 표면에 있는 산화피막이나 그 밖의 불순물을 제거시킨 다음 Ti을 필라멘트에 감고 초고진공 챔버 내에서 20 A의 전류를 가열한 후 다시 전류를 50 A로 증가시켜 Ti을 필라멘트의 표면에 고르게 퍼지도록 하였다. 이렇게 한 후 전류변화에 따라 Ti을 증발시켜 Si(111)- 7×7 표면에 0.5 ML에서 160 ML까지 증착시켰다. 증착된 Ti 박막의 두께는 고정밀도 박막 측정계로 측정하고, 그 두께는 RBS로 확인하였다. Si 기판에 흡착된 Ti-실리사이드를 에피택셜 성장시키기 위하여 *in-situ*로 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 750 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하였으며, 가열시간은 10 분에서 60 분까지 하였고,

다시 epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111) 구조를 얻기 위하여 기판을 600 ℃로 가열하면서 전자 비임 총으로 형성된 Ti-실리사이드 표면에 Si를 10 ML 증착 후 초고진공 상태에서 800 ℃로 10분간 *in-situ* 열처리 하였다.

그림 3-1은 Si 기판 (4 mm × 40 mm × 0.5 mm) 을 가열하기 위한 통전가열 장치이다. 시료 홀더 및 전극으로 Ta를 사용한 이유는 Ta는 1200 ℃ 이상의 고온에서도 Si와 반응하지 않기 때문이다. 이것을 입사각과 방위각을 X, Y, Z 공간에서 조정할 수 있는 manipulator에 탈, 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. Si은 낮은 전압에서 통전이 되지 않으므로 통전을 위한 예열이 필요하다. 정전류부 (2A, 150V) 와 정전압부 (15A, 20V) 구성된 정전압, 정전류 전원장치로 먼저 정전류로 예열을 시켜 통전이 되면 정전압으로 자동변환하여 Si 기판에

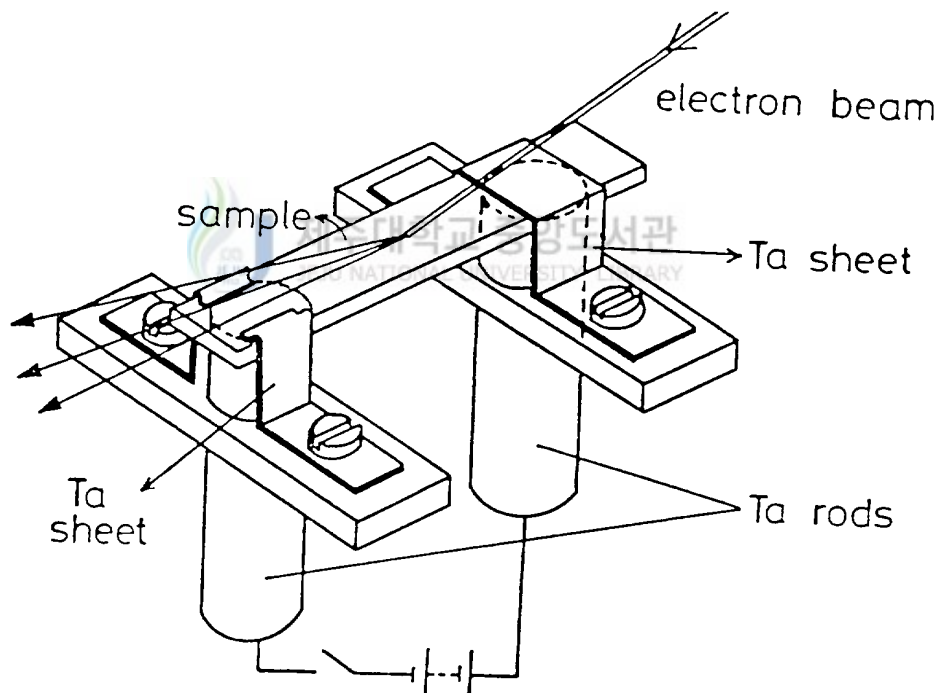


Fig. 3-1 Direct current passing heating type sample holder.

흐르는 전류를 변화시켜 기판 온도를 제어하였다. 이때 Si의 용점에 가까운 1200 ℃ 이상의 고온에서 Si 기판의 변형이 일어나기 쉬우므로 특별한 주의가 필요하다. 온도에 대한 정확한 보정을 하기 위하여 700 ℃ 이상에서 고풍온도 계와 Pt-Rh 열전대로 ±1 ℃의 오차범위로 정밀하게 측정된 후, 전류로서 온도를 측정하는 근사공식 $\log T = A \log I + B$ 를 이용하여 온도를 제어하였다. 측정된 전류와 온도의 그래프는 그림 3-2와 같다. 본 실험에서 측정된 상수 A와 B는 각각 0.26, 2.7 로 주어졌다. 이 방법은 700 ℃ 이하에서도 잘 일치하였다.

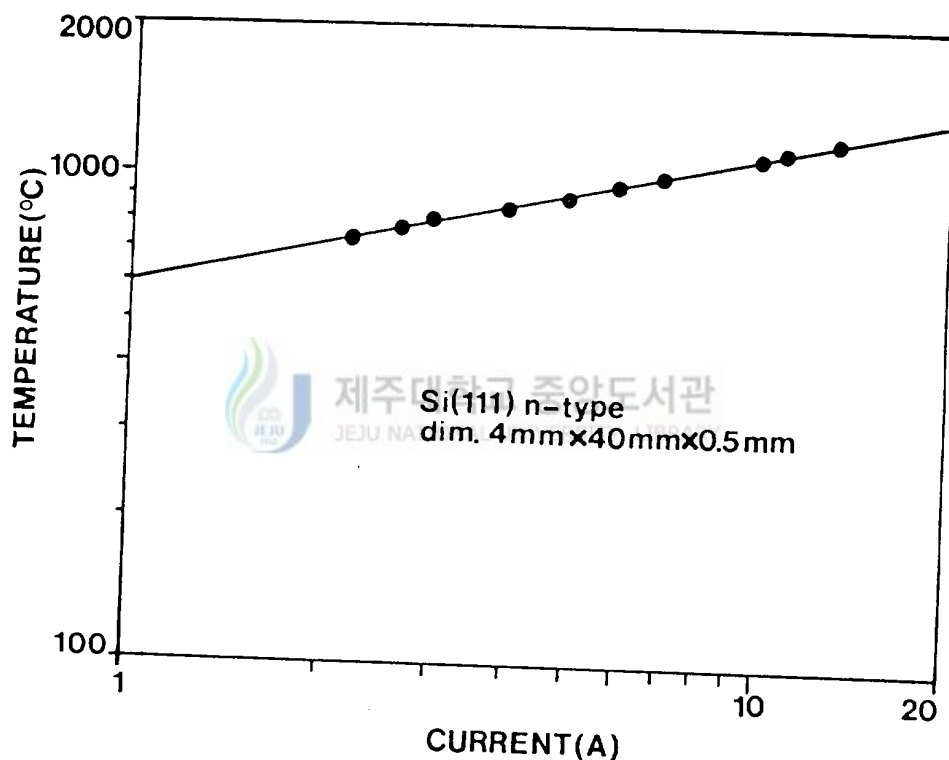


Fig. 3-2 The log-log graph of substrate temperature versus current passing through the substrate.

2. XRD 측정

실온에서 증착된 Ti 박막과 형성된 Ti-실리사이드의 상을 결정하기 위하여 박막 측정용 XRD (Rigaku D/MAX-RC) 을 사용하였다. x-선원은 Ni 필터를 통하여 얻은 $\text{CuK}\alpha_1$ 으로 그 파장은 0.154 nm이었고, 필라멘트 전류는 20 mA, 가속전압은 45 kV이다. Full scale은 5×10^3 cps 로 하였으며, 주사영역은 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드상에 나타나 있는 Ti-실리사이드의 회절선의 분포를 고려하여 2θ 를 20° 에서 80° 의 범위로 하였다.

3. AES 분석실험

Ti-실리사이드의 상에 따른 Si와 Ti의 가전자대의 천이에 의한 Auger 스펙트럼의 line shape를 조사하기 위하여 Auger 전자 분광기 (Perkin-Elmer PHI 550) 를 사용하였다. 이 전자 분광기에서는 급속장착기를 통하여 분석 챔버의 진공을 깨뜨리지 않고 시료를 장착할 수 있도록 되어 있다. Ti-실리사이드가 형성되는 과정을 조사하기 위하여 열처리 하지 않은 시료를 초고진공 챔버내에 장착하고, 뒷면에 부착된 텅스텐 코일에 전류를 흘려 간접 가열하였다. 시료의 열처리 온도는 실온에서 750°C 까지 연속적으로 분당 $2\sim 3^\circ\text{C}$ 의 속도로 올렸으며, 시료의 지지대에 부착된 CA 열전대로서 측정하였다. 가열중 표면에 나타내는 원소의 농도는 미분형 Auger 스펙트럼의 피이크-피이크 높이를 측정하고, 이를 실험식에 대입하여 계산하였다 (Baldwin 등 1986, Kim 등 1989, Sharma 등 1988). Auger 스펙트럼을 얻을 때 입사 전자비입의 에너지는 3 keV, 비입의 전류는 $450 \mu\text{A}$ 로 하였으며, 파형변화에 민감하도록 CMA (cylindrical mirror analyzer)의 외부 원통에 2.2 V 피이크-피이크의 정현전압으로 변조시켰다. 조성비 깊이 분석은 3 keV의 Ar^+ 이온을 시료 표면과 45° 의 각으로 입사시켜 표면을 스퍼터링 시키면서 Auger 스펙트럼을 측정하여 스퍼터링 시간에 대한 농도의 변화로 구하였으며, 스퍼터링을 온 Ar^+ 이온의 전류밀도를 변화시키는 방법을 이용하였다.

4. RBS 분석실험

형성된 Ti-실리사이드 조성과 Ti/Si 계면의 층구조는 RBS (General Ionex, MODEL 4175) 로 분석하였다. 사용된 ${}^4\text{He}^+$ 이온의 에너지는 2 MeV이고, 시료에 입사되는 선량은 $150 \mu\text{C}$ 이다. Offset 에너지가 56.65 keV로써 channel 에너지 상수는 $E = (2.82 \times \text{channel} + 56.65 \text{ keV})$ 이고, 보정인자는 1.0 이다. 가속된 ${}^4\text{He}^+$ 이온 빔의 전류가 30 nA로 시료의 1 mm^2 면적에 수직으로 입사시켜 기울기가 법선에 대하여 10° (후방산란 각; 170°)의 각으로 후방산란된 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.

5. RHEED 회절실험

그림 3-3은 본 실험에서 사용한 RHEED 분석기 (Anelva, VVS-9044C) 개략도이다. 이 장치의 구성은 전자총부, 시료진공 챔버, 관측 스크린, 중착장치로 되어있다. 전자총은 필라멘트에서 열전자가 방출되면 (-) 고전압으로 인가된 wehnelt 전극에 의해 전자는 기저전위로 가속된다. 이때 wehnelt 전위는 필라멘트 전위보다 낮게 음으로 인가했기 때문에 전자는 wehnelt로부터 반발을 받게 되므로 핀홀을 지나는 전자선만이 스크린 쪽으로 가속된다. 가속된 전자는 먼저 대물렌즈 양단의 orifice 축과 평행이 되도록 축정렬 코일에 의해 조절되고, 스크린에 나타나는 전자선의 위치 조절은 회절 코일로 $\pm 50^\circ$ 의 각도까지 가능토록 하였다. 이때 전자선의 가속전압은 20~30 kV, 필라멘트의 인가전류는 2.0 A, 전자선의 크기는 0.5 mm 이하이다. 전자총으로부터 방출된 전자선은 잘 집속시켜 시료표면에 약 2° 의 각으로 입사시키면 표면원자와 산란회절한 회절상이 형광스크린에 나타난다. 이와 같은 명확한 RHEED 회절상 패턴을 얻기 위해서는 초고진공이 요구되기 때문에, 본 실험

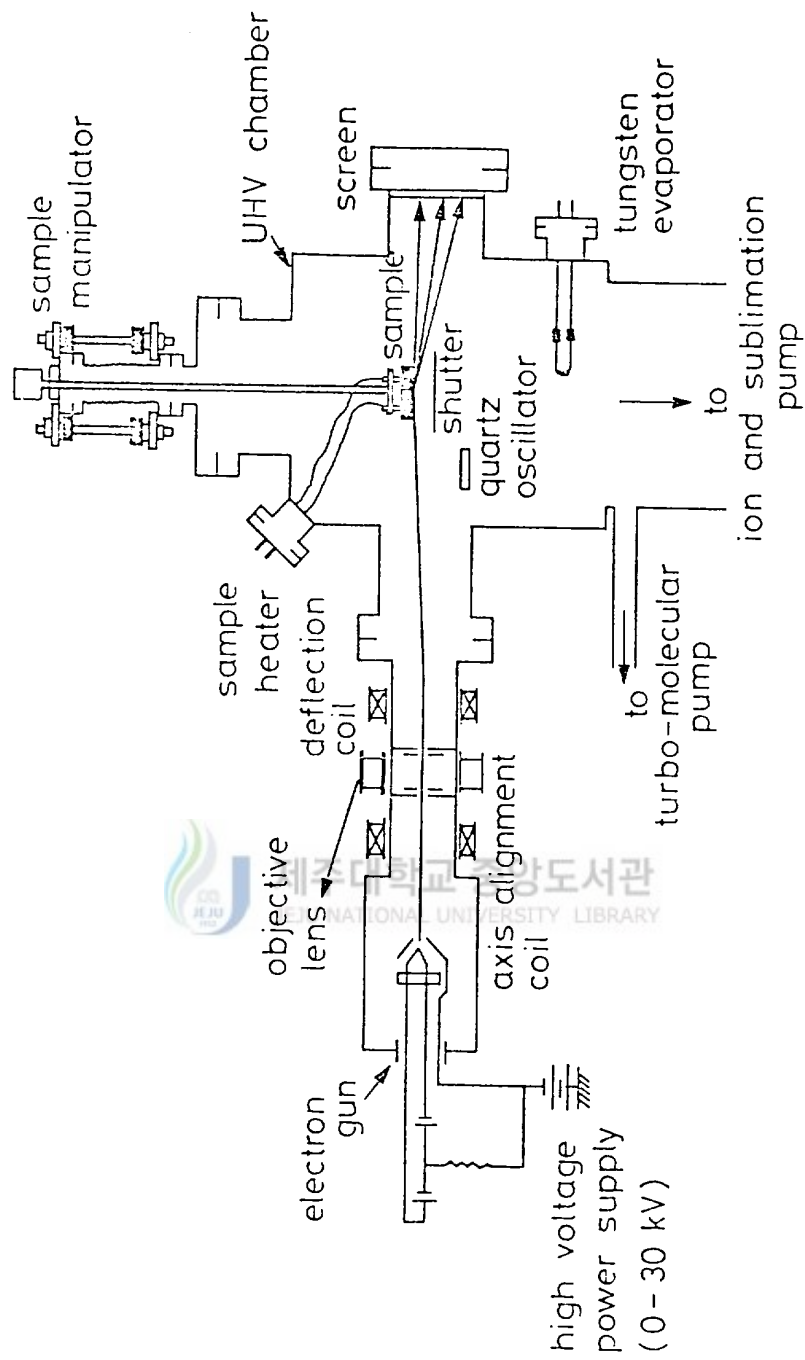


Fig. 3-3 Schematic diagram of a RHEED system.

험에서 사용한 UHV 시스템은 터보 펌프 와 이온 펌프 및 Ti 승화 펌프 등으로 구성되었다. 초고진공을 얻기 위해 먼저 초고진공 챔버를 온도 150 ℃로 10시간 정도 베이킹하여 챔버 내부에 장치한 모든 재료들을 완전히 탈기체 시켜서 6.5×10^{-10} Torr의 초고진공을 얻은 다음 모든 실험을 수행하였다. 회절상이 나타나는 ZnS 형광스크린은 NESA 증착된 파이렉스 유리판 위에 ZnS을 12 시간 이상 침전시켜 제작하였다. 실온의 기판 온도에서 Ti 증착을 두께와 열처리 온도에 따른 표면구조와 기판을 일정한 온도로 가열하면서 두께에 따른 격자구조의 변화과정을 RHEED 패턴으로 분석하였으며, XRD와 RBS로 형성된 Ti-실리사이드 상과 그 조성비 및 두께를 확인하였다. RHEED 패턴 측정시 전자선의 입사비임의 방향을 Si의 [112]와 [110]에서만 관찰하였다.

6. TEM 분석실험

TiSi₂ 상과 Ti 박막에서의 에피택셜 성장과 격자상 등을 관찰하기 위하여 TEM을 사용하였다. 단면 TEM 시편은, 두개의 시편을 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 시편 지지대에서 Ar⁺ 이온 연마를 수행함으로써 최종 시편을 제조하였다. 이때의 연마조건은 Ar⁺ 이온의 가속전압이 5~10 keV이고, 이온의 입사각도는 약 30°로 하였다.

본 연구에서 사용한 TEM (Jeol, JEM 2000EX) 은 필라멘트가 pointed LaB₆이고, 200 keV에서 동작되며, 점분해능은 0.21 nm이다. 축방향 격자상은 9개의 비임을 포함하는 대물조리개를 사용해서, 비임방향을 [110]와 [112] 축방향에 정확히 정렬시켜 Scherzer's 탈초점 근처에서 수행하였다.

IV. 결과 및 논의

1. RHEED에 대한 표면구조

1) Ti 박막 성장 모드

초고진공에서 실온상태의 Si 단결정을 (111) 면으로 자르면 2×1 구조가 관찰되며, 이 구조는 벽개된 면이기 때문에 깨끗한 Si (111) 표면의 초격자 구조라고 생각된다. 이 2×1 구조를 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하면 비가역으로 7×7 구조로 상전이될 일으키고 온도를 $830 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 가열하면 1×1 구조로 상전이를 일으켰다가 실온으로 생각하면 다시 7×7 구조로 돌아온다. 결국 깨끗한 Si(111) 표면의 에너지적으로 가장 안정한 구조는 실온에서 7×7 구조이고, 고온에서는 1×1 구조라고 설명할 수 있다. 그림 4-1의 (a)와 (b)는 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] 와 [110] 방향으로 본 RHEED 회절 패턴이다. L_0 와 L_1 Laue 영역에는 전형적인 Si(111)- 7×7 초격자 구조의 회절점이 나타났다. 그림에서 O는 (00) 반사점이고, A, B 그리고 C 등은 (111) 면의 기질격자점의 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 Ewald구에서 Si (111) 면의 기질격자점이고, 이 기질격자점 사이에 각각 $1/7$ 간격으로 새로운 역격자점이 있으며, 이들에 수직인 역격자 로드와 Ewald구가 교차하여 실제의 RHEED 회절상을 형성한다. OB간의 격자구조에 기인한 회절점중에서 특히 3번째와 4번째의 회절점이 매우 강하게 나타난다. 이를 설명하는 이론이 여러 사람들에 의하여 제안되었으나 최근에 Takayanagi (1985) 가 자신의 TED (transmission electron diffraction) 및 STM (scanning tunneling microscopy) 실험결과와 RHEED의 결과를 종합하여 DAS (dimer adatom stacking-fault) 모형을 제안하였다.

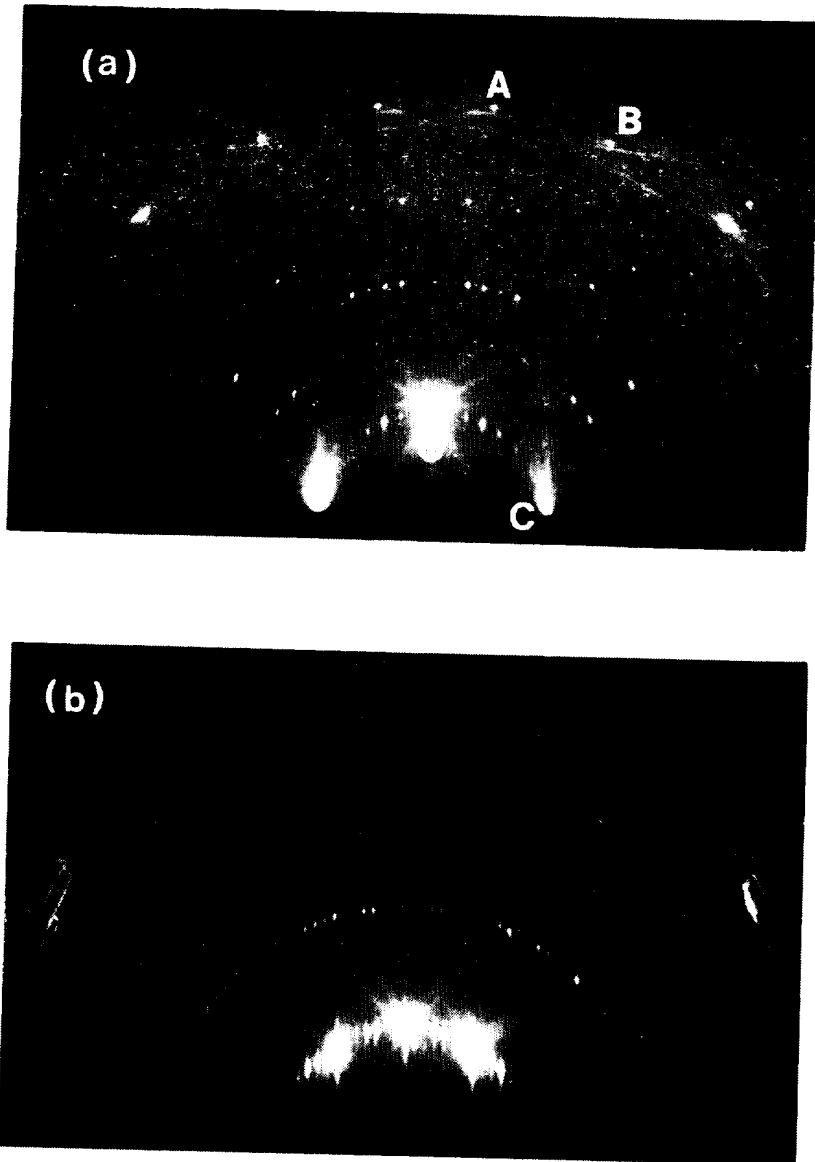


Fig. 4-1 RHEED pattern of Si(111)- 7×7 super structure taken from (a); [112] and (b); [110] incidence.

그림 4-3은 실온에서 Si(111)-7×7 기판위에 Ti 증착량에 따른 RHEED 패턴이다. Si(111)-7×7 계면위에 Ti의 성장 모드는 증착된 Ti의 두께에 따른 RHEED 패턴으로 측정하였다. 증착된 Ti 두께가 증가되면 기질격자점의 반사강도가 약해지면서 α -7×7 구조로 바뀌고, 증착된 Ti가 2.6 ML에서는 Si(111)-7×7 구조가 Si(111)-1×1 구조로 바뀐다.

일반적으로 Si(111)-7×7 구조에서 다른 원자들이 표면에 흡착하면 대부분 Si(111)-1×1 구조로 바뀌는 것처럼 Ti의 증착물을 1 ML/min로 했을 때 두께가 0.4 ML에서는 Si(111)-7×7 구조의 RHEED 패턴 변화는 없었으나 0.5 ML가 증착되면 Si(111)-7×7 구조에서 L_{01} , L_{02} , L_{03} , L_{04} , L_{05} Laue 영역의 회절점이 아주 흐려지고 L_0 와 L_1 Laue 영역의 회절점만 나타난 α -7×7 구조를 관측하였다. 이것은 Ti 원자가 Si(111)-7×7 구조 표면의 최상 원자층에 증착되면서 7×7 구조에서 α -7×7 구조로 변화하는 과정임을 알 수 있었다. Ti가 2.6 ML가 증착되었을 때 α -7×7 구조가 사라지고 Kikuchi 선과 띠가 7×7 구조에서 보인 것 처럼 그대로 나타난 완전한 Si(111)-1×1 구조를 얻었다. 이것은 일반적으로 변화하는 상이다. Ni인 경우는 7×7 구조가 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$, 1×1 구조로 변화되고, In은 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, 1×1 구조로 변화되나 본 연구에서는 Ti이 7×7 구조에서 바로 1×1 구조로 바뀌었다. Ti의 증착두께가 약 10 ML에서는 2차원 RHEED 패턴이 관측되지 않고 다만 배경만 관찰되었다. 이것은 Ti 박막 성장 모드는 Ti 원자가 Si(111)-7×7 표면에 초기 증착 단계에서 층상성장 형태를 이루는 것이다 (그림 4-2 참조). 이러한 RHEED 패턴은 결정성이 없는 표면구조이다. Hiraki 등 (1992)은 초기증착단계에서는 실온에서도 Ti/Si(111) 계면에서 Ti matrix 내에 Si이 확산에 의하여 비정질 Ti-Si 층을 이룬다는 보고와 일치하며, 본 연구에서는 HRTEM을 이용하여 얻어진 약 1.8 nm의 두께를 갖는 비정질층이 관측되었다. 그러나 Ti의 증착률이 2 ML/min로 했을 때에는 그림 4-3의 (a)에서 보는 것과 같이 8 ML의 두께에서 나타난 RHEED 패턴은 환원 모양으로 나타나기 시작하였고, 증착량이 증가함에 따라 환원 모양의 강도는 증가하였으며, Ti 증착량이 약 20 ML까지 이 회절상은 계속 유지되었다. 이 패턴 상에서 다시 Ti을 서서히 증착시키면 30 ML 정도의 두께에서 그림 4-3의 (b)와 같은 texture 구조가 나타나기 시작하였고, Si 기질격자점의 안쪽과 바깥쪽에 각각

약하고 강한 강도를 가진 Ti의 스트라이크가 보였다. Ti 증착량을 증가시키면 Ti 결정에 의한 스트라이크가 더욱 길어지고, 160 ML까지 증착하여도 이 패턴은 변화가 없었으며, 기판 Si의 [111] 방향을 축으로 하여 회전시켜도 스트라이크의 강도는 미세한 변화는 있었으나 구분하기는 어려웠고, 스트라이크는 모든 방향에서 그대로 관찰되었다. 이러한 RHEED 패턴은 Ti 박막의 표면 에너지와 Si (111) 기판의 표면 에너지 차이에서 나타난 현상으로 증착량이 증가하면 3차원 texture 구조를 갖게 된다. 증착물질이 기판 결정보다 표면 에너지가 클 경우 증착물질의 표면 에너지를 작게 하도록 증착물질은 2차원으로 번지지 않고 3차원 도상을 형성하기 때문에 (Bauer와 Krist 1958), Ti 박막 성장도 이와같이 Ti 박막 표면 에너지가 Si(111)-7×7 기판의 표면 에너지보다 크므로 texture 구조가 나타난다. 이러한 성장 모드는 Stransky-Krastanov형이다.

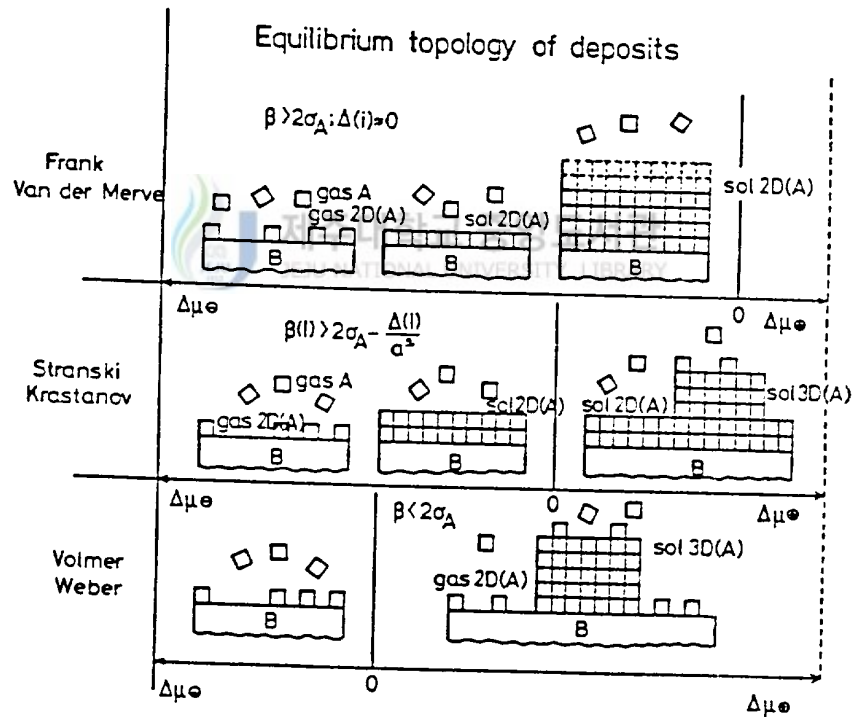


Fig. 4-2 The three epitaxial grown modes according to the values of the adhesion energy.

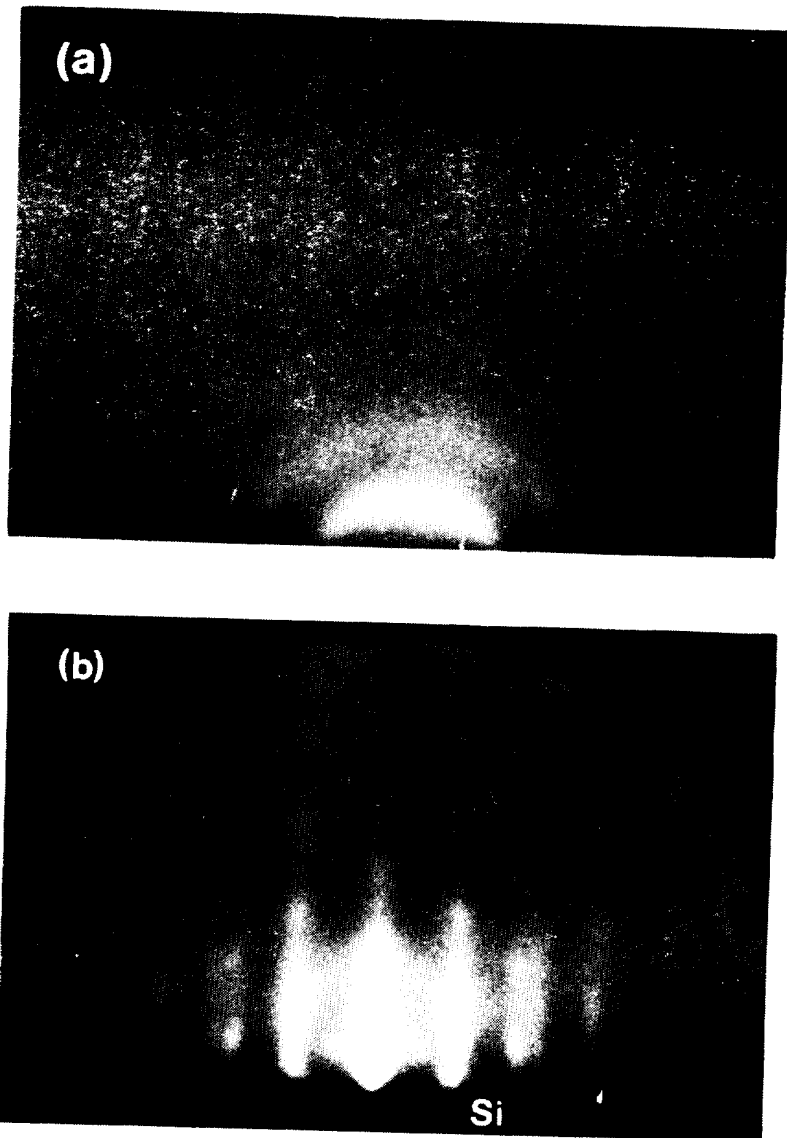


Fig. 4-3 The RHEED pattern obtained from the Ti thin films on the Si(111)-7×7 sample at room temperature ; (a) at 10 ML (the deposition rate : 2 ML/min), (b) at 30 ML.

그림 4-3의 (b)를 RHEED 패턴에 의한 Si의 3차원 역격자 구조로 나타낸 것이 그림 4-4의 (a)이다. 이것은 Si 회절점 대신에 Ti 결정에 의하여 나타난 긴 스트라이크는 $10-l$, $11-l$, $20-l$, 등과 강도가 Si [111] 축으로한 회전방향에 따라 주기적으로 변화된 것은 3차원 역격자 구조로 나타낸 것이다. Ti 결정의 (10) 반사 스트라이크 강도는 (11)의 반사 스트라이크 강도보다 더 밝았으며 강도가 최대임을 관찰되었다. 그러므로 Ti 결정은 [111] texture 구조를 갖는다.

이 패턴은 Gotoh 등 (1983) 이 Ag(6ML)/Si(111) 계에서 나타난 RHEED 실험에서 방위각 θ 에 따라 $l = 0$ 혹은 $l = 1$ 에서 $10-l$, $11-l$ 스트라이크 강도가 주기적으로 변화되는 것은 증착된 금속이 결정을 이룰때 [uvw] 축방향을 가지면서 결정이 형성되어 에피택셜 성장이 일어남을 보고 하였다. Kern 등 (1979) 은 이러한 RHEED 패턴에 의하여 성장되는 박막모양을 Stransky-Krastanov형 성장 모드임을 밝혔고, Maki 등 (1988) 은 박막 결정화가 결정상 주위에 있는 비정질상들이 국부적으로 활성화에너지에 따라 결정상을 이루고 있음을 조사하였다. 본 실험에서는 방위각에 따라 명확한 강도 변화 관찰은 어려웠으나 [111] 축방향에 따라 강도의 분포가 미세하게 변화한 것은 Ti 결정층이 주기적인 적층 현상에 의하여 국부적으로 에피택셜 성장된 것으로 생각된다.

$l = 0$ 에 대한 역격자 Si의 (111) 평면을 나타낸 것이 그림 4-4의 (b)이다. 이 그림에서 동심원은 RHEED 패턴에서 약한 강도를 갖는 스트라이크를 나타내며, 동심원 주위에 있는 검은점들은 강한 강도를 나타내는 Ti 결정의 회절점으로 볼 수 있다. 이 결과는 Gotoh 등 (1983) 이 Si(111)- 7×7 구조에 Ag를 6 ML 흡착한 상태와 동일함을 보여준다. 입사비임이 Si 결정의 [211] 축방향에 대하여 [011] 방향에서 나타난 (11) 회절점의 반사 (3차원 Ti 결정의 022 반사에 해당) 강도가 최대임을 보아 Ti 박막 결정은 선택적으로 Ti[011]//Si[011]의 에피택셜 방향을 보여주는 [111] texture 구조로 성장되는 것으로 생각된다.

이 결과로 보아 Ti 박막 성장 모드는 Ti 증착의 초기단계에서 층상성장 형태를 이루다가 Ti 원자들이 두께가 ~ 10 ML 이상에서 Si (111) 표면에 나란하게 Ti 결정이 3차원인 도상을 형성하는 것으로 보여진다.

따라서 증착물질이 기판 결정보다 표면에너지가 클 경우 증착물질의 표면 에너지를 작게하도록 증착물질은 2차원으로 번지지 않고 3차원 도상을 형성하기 때문에 Ti 박막 성장도 이와 같이 Ti 박막 표면에너지가 기판 표면에너지보다 큰것으로 보여지고 (Bauer 등 1958), RHEED 패턴상에서 나타난 texture 구조는 Ti 박막 성장 모드가 Stransky-Krastanov형이며, RHEED 패턴 강도의 주기적 변화로 보아 국부적으로 Ti{010}//Si{022}의 선택적 배향을 갖는 다결정 형태로 증착되었음을 HRTEM 분석에서 알 수 있었다. 이러한 현상은 Si (111) 기판의 표면 상태가 불순물이 없는 완전히 깨끗한 상태에서 금속 원자들이 아주 서서히 증착할 때 나타날 수 있는 현상으로 생각된다.



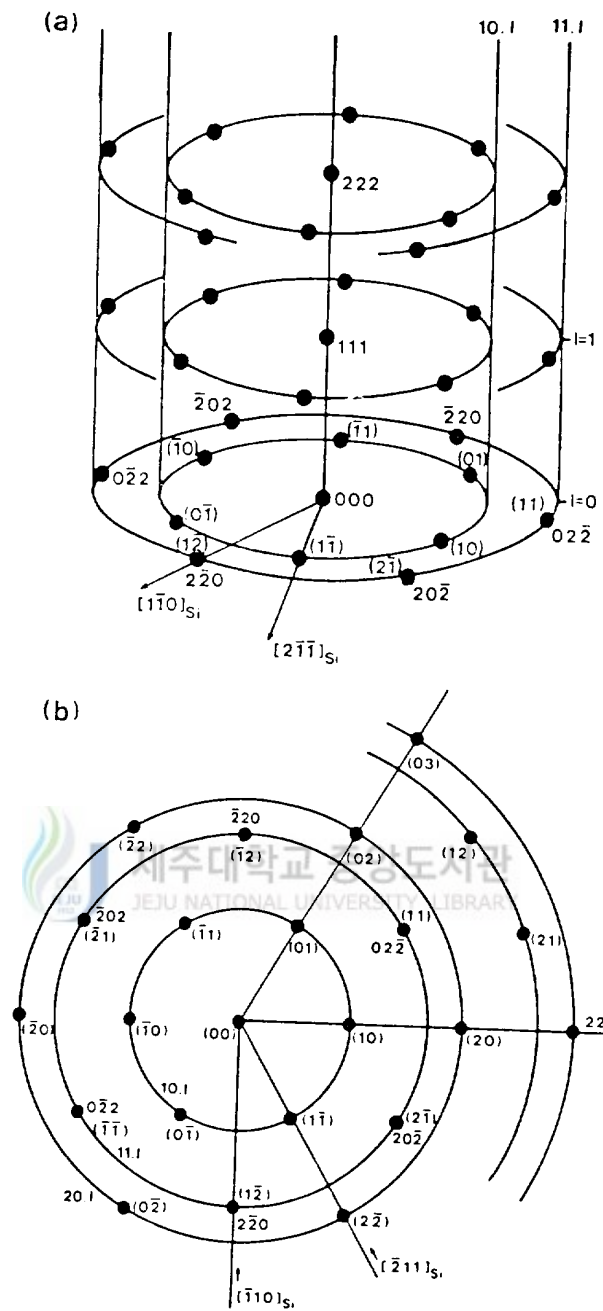


Fig. 4-4 (a) Indexed pattern of reciprocal lattice in Fig. 4-3(b),
 (b) Reciprocal (111) plane for $l = 0$ in the reciprocal
 lattice shown in Fig. 4-4(a).

2) epi-TiSi₂와 epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111)의 표면구조

그림 4-5의 (a)는 epi-TiSi₂ 박막을 얻기 위하여 Ti(30ML)/Si(111)-7×7 구조를 초고진공 상태에서 650 °C로 20 분간 열처리한 RHEED 패턴이다. 이와 같은 회절상은 10 ML의 Ti을 증착한 후 기판의 온도를 550 °C에서 10 분간 열처리 했을때 나타나기 시작하였고, 550 °C 이하의 열처리 온도에서는 관측되지 않았다. 이 결과로 보아 Ti-실리사이드의 초기 형성 온도는 550 °C임을 알 수 있었다. 열처리 온도를 증가함에 따라 Si(111) 표면의 333, 444, 513, 042 그리고 153의 역격자점군들이 점점 선명하게 나타나고, L₀ Laue 영역에서 기본 Si 역격자점 사이에 2개의 스트라이크가 관측되면서 3차원의 구조를 갖는 스트라이크가 크게 증가되었다. 이러한 회절상은 750 °C까지 열처리 하여도 회절 패턴은 변화되지 않고 다만 스트라이크의 강도만 증가되었다. L₀ Laue 영역에서 기본 Si 격자점 사이에 2개의 스트라이크가 √3×√3 격자 구조로 생각될 수 있으나 입사전자선의 방향을 Si(110) 방향으로 조사했을때 나타난 회절상은 L₀₃과 L₀₄ Laue 영역에서 √3×√3 구조의 모양이 나타나지 않았고, 모든 스트라이크는 [111] 축으로 회전시켜도 변화되지 않았다. 이것은 Ti-실리사이드의 전형적인 RHEED 패턴으로 생각되며, 3차원 역격자 구조를 이루고 있다. 나타난 스트라이크 모양이 여러개 중첩되어 있는 것으로 보아 Ti-실리사이드 표면 형태가 평활하지 않으며, 열처리 온도에 따른 RHEED 패턴의 스트라이크 증가만으로 C54-TiSi₂ 또는 C49-TiSi₂ 상인지는 구분할 수 없었으나 TiSi₂의 구조는 XRD와 HRTEM 결과에 의하여 확인되었다. 열처리 온도에 따라 스트라이크가 증가되는 것은 Si 원자들이 Ti matrix 내에 따른 확산으로 Ti-실리사이드가 형성되고, Ti-실리사이드 두께가 증가됨에 따라 스트라이크 강도가 크게 나타나는 것으로 생각되며, 또한 스트라이크가 [111] 축을 중심으로 하여 회전하여도 스트라이크의 강도가 변화가 없는 것으로 보아 에피택셜 Ti-실리사이드가 형성된 것으로 보여진다.

이 시료를 다시 온도를 600 °C로 유지하면서 Si을 10 ML정도 Ti-실리사이드 표면층에 증착한 후 800 °C로 10 분간 열처리한 RHEED 패턴이 그림 4-5의 (b)이다. 이것은 원래의 Si(111)-7×7 구조에서 나타나는 회절점과 강도가 다른 구조이다. 이와 같은 상을 얻기전에 먼저 기판의 온도를 연속적으

로 850 ℃까지 변화시켜 관찰한 결과, 온도가 800 ℃에 6 분간 가열했을때 1 ×1 구조로 변하는 것으로 보였고, 약 10 분간 가열한 후 실온에서 관측된 회절패턴은 Kikuchi 선과 띠가 나타났고, L_0 , L_{01} , L_{02} , L_{03} , L_1 Laue 영역의 회절점들이 희미하게 보였다. 이 회절 패턴에서 4/7 Laue 영역의 회절점의 강도가 다른 회절점의 강도보다 밝은 것으로 보아 Si (111) 의 7×7 구조와 1×1 구조가 복합된 격자구조를 갖는 것으로 생각된다. 이 결과는 Ti-실리사이드 표면에 Si의 층이 에피택셜 성장되었음을 보여준다. 따라서 이러한 패턴의 변화로 부터 시료의 구성은 epi-Si/epi-C54 $TiSi_2/Si(111)$ 구조로 이중 헤테로 에피택셜 성장된 것으로 생각된다

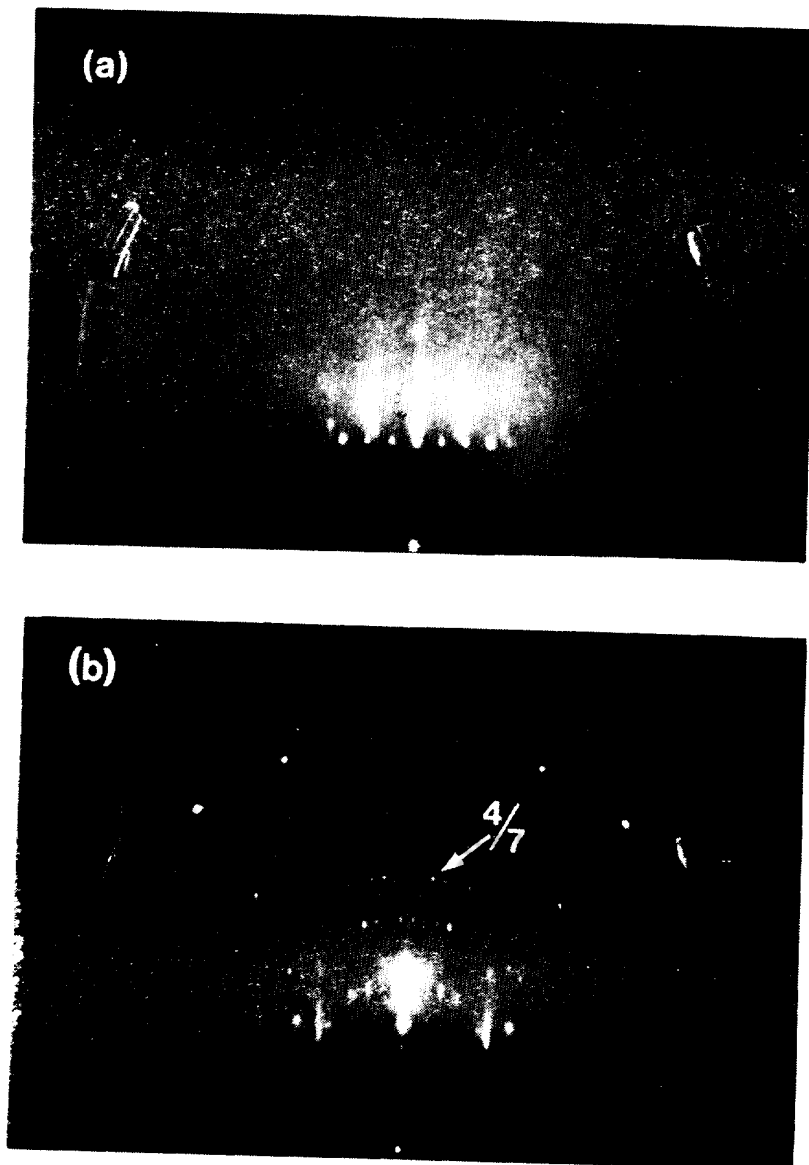


Fig. 4-5 The RHEED pattern obtained from the sample; (a) after 30 ML of Ti deposition on Si(111)-7×7 followed by annealing at 650 °C for 20 min, and (b) after 10 ML of Si deposition on the sample in Fig. 4-5(a) sample at 600 °C followed by *in-situ* annealing at 800 °C for 10 min.

2. XRD에 의한 결정구조

1) Ti 박막의 XRD 스펙트럼

깨끗한 Si (111) 기판에 Ti 박막성장 모드를 조사하기 위하여 6.5×10^{-10} Torr의 초고진공에서 Si(111)-7×7 초격자구조를 갖는 기판을 실온으로 유지하고 Ti을 30 ML (증착률 ; 0.01 ML/s) 로 증착한 시료의 x-선 회절 스펙트럼은 그림 4-6과 같다. 2θ 가 28.1° 에서 나타난 스펙트럼은 Si (111) 면의 피이크 이고, 38.1° 에서 강하게 나타난 스펙트럼은 Ti (002) 면의 피이크이다. 이들 피이크 외에는 다른 피이크가 나타나지 않았고, Ti (002) 면의 피이크는 에피택셜 성장에 대한 스펙트럼 모양으로 보인다. 이것은 Ti 박막이 비정질이 아님을 나타내며, Ti/Si(111)-7×7 계면에서 국부적으로 정합성을 갖는 것으로 보여진다.

2) 초박막 TiSi₂의 결정구조와 상전이

초박막 TiSi₂의 결정구조와 상전이를 조사하기 위하여 Ti를 30 ML 증착하여 각 열처리 조건에 따라 x-선 회절 패턴을 측정한 것이 그림 4-7의 (a), (b), (c) 및 (d)이다. TiSi₂의 결정구조는 C49와 C54형으로 이미 보고된 결과에 의하면 550 °C에서 750 °C 열처리 온도에서 형성된다 (Choi 1991). 따라서 XRD 스펙트럼 분석은 550 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C 열처리 조건에 의하여 분석하였다. 그림 (a)는 550 °C에서 20분간 열처리한 시료의 x-선 회절 스펙트럼이다. 2θ 가 28.4° 에서 나타난 피이크는 기판인 Si의 (111) 면에 대한 스펙트럼이고, 30.6° , 33.2° , 44.6° , 59.4° , 67° 에서 나타난 피이크는 Ti₅Si₄의 (211), (212), (223), (113), (227) 면에 대한 회절 스펙트럼이며, 40.7° , 50.6° , 64.7° , 70.1° 의 피이크는 C49-TiSi₂의 각각 (131), (200), (260), (261) 면에 대한 x-선 회절 스펙트럼이다. 이 열처리 조건에서는 Ti₅Si₄ 상과 TiSi₂ 상이 공존하는 것으로 생각된다. 그림 (b)는 650 °C에서 20분 열처리한 시료의 x-선 회절 스펙트럼이다. 2θ 가 25.6° , 39.2° 와 58.8° 에서 나타난 피이크는 C49-TiSi₂의 (110), (060) 와 (221) 면에 대한 회절 스펙트럼으로써 C49-TiSi₂ 상 외에 다른 Ti-실리사이드 상은 나타나지 않았다. 이 스펙트럼

결과로 보아 C49-TiSi₂ 형성 온도는 650 ℃이다. C49-TiSi₂ 상의 격자상수는 JCPDS 데이터 (No. 10-225) 에 의하여 $a = 0.362\text{nm}$ $b = 1.376\text{nm}$ $c = 0.360\text{nm}$ 로 얻어진다. Kato 등 (1976) 의 연구결과를 보면 C49-TiSi₂ 상 형성은 초기에 Ti 과다형인 Ti₅Si₃가 TiSi로 형성된 후 C49-TiSi₂로 전이되는 것으로 보고하였고, Murarka 등 (1985) 은 초기에 Ti 박막이 확산된 Si과 반응하여 TiSi가 형성된 후 C49-TiSi₂로 반응이 진행된다고 보고하였다. 한편 Bentini 등 (1985) 은 600 ℃로 22 분간 열처리한 경우 미반응된 Ti과 TiSi 및 Ti₅Si₄가 초기에 형성되고, 열처리 시간을 85분으로 늘려줄 때 C49-TiSi₂로 상전이가 일어난다고 하였다. 본 연구 결과에서, 열처리 온도를 550 ℃로 했을때 Ti₅Si₄ 상은 C49-TiSi₂ 상으로 전이됨을 알 수 있었다. 그림 (c)는 700 ℃에서 20 분간 열처리한 시료에 관한 x-선 회절 스펙트럼으로 C49와 C54-TiSi₂ 상에 대한 피이크가 관측되는 것으로 보아 이 온도의 영역에서는 C49와 C54-TiSi₂ 상이 공존하는 것으로 생각된다. 2θ 가 25.6°와 58.8°에서 나타난 피이크는 C49-TiSi₂의 (110) 와 (221) 면에 대한 것이며, 2θ 가 30.6°와 42.3°에서 나타난 피이크들은 C54-TiSi₂의 (202), (311) 면에 대한 회절 스펙트럼이다. 그림 (d)는 750 ℃로 20 분간 열처리한 시료에 관한 x-선 회절 스펙트럼이다. 2θ 가 30.6°와 42.3°에서만 C54-TiSi₂의 (202) 면과 (311) 면만 나타났다. (311) 면과 (202) 면의 상대적인 강도를 비교하면 (202) 면과 C54-TiSi₂의 주 결정면으로써 Si의 (111) 면에 평행한 방향으로 선택적인 성장함을 알 수 있다. 700 ℃로 열처리한 스펙트럼과 비교하여 보면 750 ℃로 열처리한 경우에는 Ti/Si(111) 계의 Ti-실리사이드화는 최종상인 C54-TiSi₂에서 끝남을 알 수 있고, Ti₅Si₄ 상이 C49-TiSi₂ 상으로 전이되는 온도가 550 ℃이고, C49-TiSi₂ 상이 C54-TiSi₂ 상으로 전이되는 온도가 700 ℃이다. 이것은 이미 보고된 결과와도 잘 일치하고, Ti-실리사이드 상 형성은 박막의 두께에 관계없이 열처리 온도에 의존함을 알 수 있다 (Choi 1991). C54-TiSi₂의 격자상수 JCPDS 데이터 (No. 31-1405) 에 의하여 $a = 0.826\text{nm}$, $b = 0.480\text{nm}$, $c = 0.853\text{nm}$ 로 주어졌다. 그림 (d)에서 나타난 스펙트럼의 피이크 모양은 단결정 박막에 의한 피이크 모양으로 초박막 C54-TiSi₂는 초고진공에서 열처리하는 경우, 그 성장상은 선택적이고, 에피택셜 성장됨을 보여 주었다.

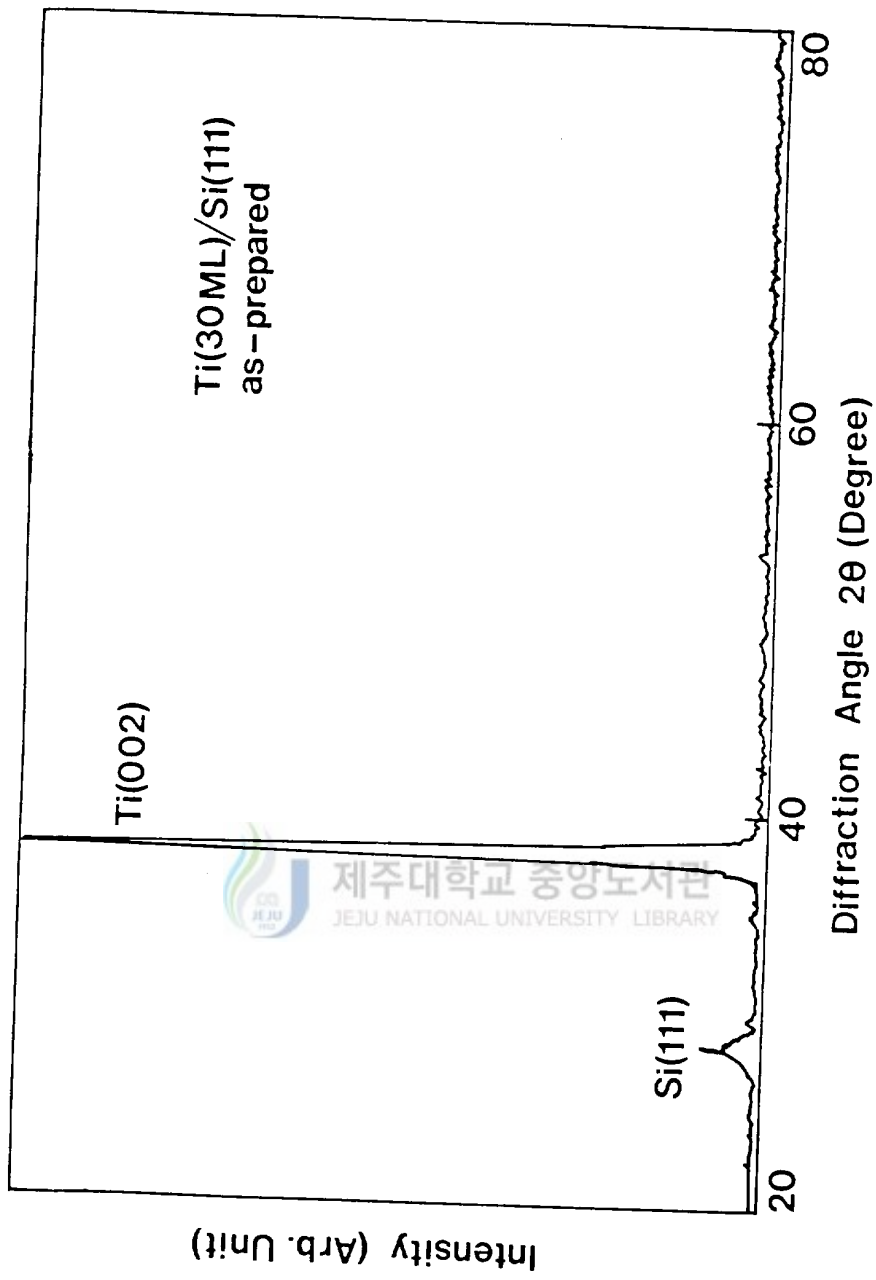


Fig. 4-6 X-ray diffraction spectra of the titanium thin film obtained from the Ti(30ML)/Si(111)-7×7 sample without annealing.

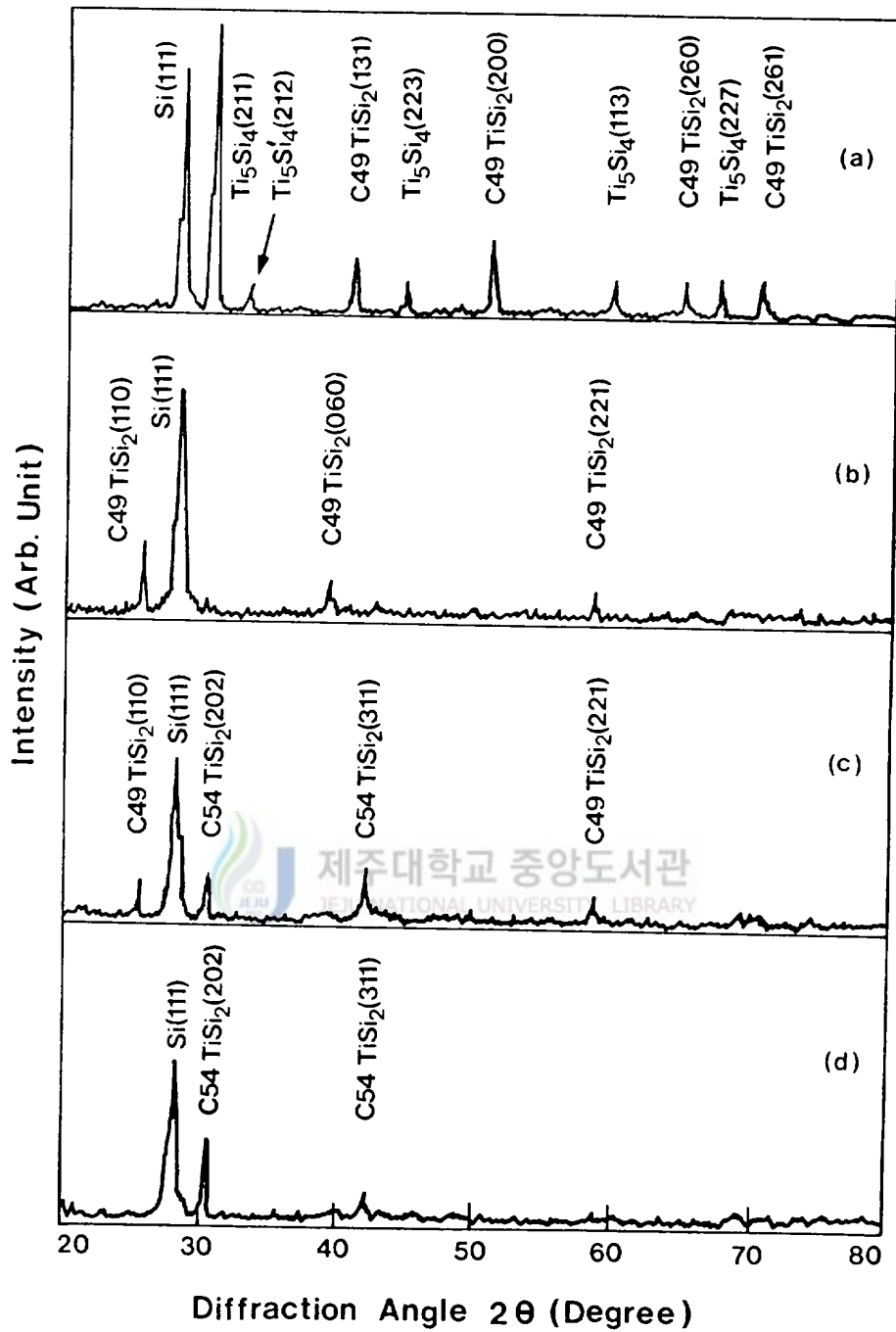


Fig. 4-7 X-ray diffraction spectra obtained from the Ti(30 ML)/ Si(111)- 7×7 sample; Fig. 4-6 as deposited, *in-situ* annealed, (a) at 550°C, (b) at 650 °C, (c) at 700 °C, and (d) at 750 °C for 20 min in UHV.

3. TiSi_2 상의 형성운동학

1) RBS 결과 분석

그림 4-8은 TiSi_2 형성온도가 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 이므로 Ti-실리사이드의 형성운동학을 조사하기 위하여 Ti를 250 nm의 두께로 증착하여 열처리 온도를 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5분, 10분, 15분, 20분 그리고 60 분간 열처리한 시료에 대한 RBS 스펙트럼이다. 이 열처리 온도는 XRD 결과에서 나타난 바와 같이 TiSi_2 가 형성되는 온도이다. 5 분간 열처리한 시료에서는 계면 반응이 거의 없었으며, 열처리 시간이 10 분인 경우는 5 분간 열처리한 것보다 약 3% 정도 더 많이 Si가 확산이 되었고, 약간의 계면 이동을 보였다. 이것은 계면반응의 초기단계가 진행되었음을 나타낸다. 그러나 이 열처리 시간 동안에는 계면에서 실리사이드가 형성되지는 않았다. 15 분간과 20 분간 열처리한 경우에 있어서 서로 비슷한 조성층이 형성되었으나 20 분간 열처리한 것이 계면 이동이 많았다. 15 분동안 열처리한 시료에서 나타난 조성층은 $\text{SiO}_2 + \text{O} / \text{Ti}_4\text{Si} / \text{TiSi}_2 + 4\text{Si}$ 였고, 표면층 쪽으로 나타난 $\text{SiO}_2 + \text{O}$ 는 20 nm, Ti_4Si 는 150 nm, 계면에 형성된 TiSi_2 층은 130 nm, Si쪽 층은 Si 과다로 $\text{TiSi}_2 + 4\text{Si}$ 의 조성으로 약 5 nm의 두께로 형성되었다. 20 분동안 열처리한 시료는 표면층에 $\text{SiTi} + 3\text{C}$ 로 두께가 약 10 nm이고, 미반응층인 그 다음층은 $\text{Ti} : \text{Si} = 1.7 : 1.3$ 의 조성비를 갖는 것으로 나타났다. 또한 계면에서는 TiSi_2 층으로 약 170 nm의 두께가 형성되었다. 60 분간 열처리한 시료는 표면에 미반응 Ti층이 30 nm의 두께로 남아 있으며, 계면에는 단일 조성층인 TiSi_2 가 570 nm의 두께로 형성되었다.

이 결과로 보아 열처리 시간이 충분치 못한 경우에는 Ti 혹은 Si의 농도 구배에 의하여 층상성장 형태를 이루는 것으로 보인다. 15분 및 20 분간 열처리한 경우에 Ti의 농도 기울기에 따라 bulk Si쪽에는 TiSi_2 의 조성층이고, 표면쪽은 Ti 과다형 실리사이드로 나타났으며, 그 양층 사이에 TiSi 상이 형성된 것으로 보인다. 따라서 TiSi_2 형성은 Ti/Si 계면에서 핵 형성 제어에 의하여 TiSi 층이 형성되고, Si은 그 층을 통과하면서 확산하여 $\text{Ti} + 2\text{Si} \rightarrow$

TiSi₂ 반응기구를 갖는 것으로 보여진다. 여기서 TiSi 상은 Pico 등 (1988) 이 제안한 Ti/precursor/TiSi₂/Si 모델에서 초기에 계면반응에 의하여 형성되는 TiSi₂의 precursor로 보인다. 60 분동안 열처리한 경우는 농도의 기울기가 없이 균일한 TiSi₂ 층이 형성된 것으로 보아 Revesz 등 (1986) 의 모델에 부합되었다. 즉, Revesz 등은 열처리 온도가 700 ℃ 이상되면 농도의 기울기가 없어지고 전 영역에 균일한 TiSi₂가 Ti/Si 계면에 형성되고, 활성화 에너지가 1.9 eV이며, 그 성장 두께는 열처리 시간 $t^{1/2}$ 에 비례함을 밝혔다.

실리사이드 형성운동학에 있어서 열처리 시간에 따른 성장율은 실리사이드 박막 두께 x 와 열처리 시간 t 의 관계는 $x = At^{1/2} + Bt + C$ 로 주어진다. 박막 두께가 열처리 시간 $t^{1/2}$ 에 비례하는 경우는 확산에 의하여 형성되며 t 에 비례하는 것은 계면반응에 의존하는 것으로 나타났으며, 이와 같은 현상은 그림 4-9에서 보는 것과 같이 본 실험에서 650 ℃로 열처리한 경우, 열처리 시간에 따른 성장율은 $t^{1/2}$ 에 비례하였다. 따라서 Ti-실리사이드 형성은 Si의 확산에 의하여 형성됨을 알 수 있으며, 반응시간에 따라 과다형-실리사이드가 형성된다.



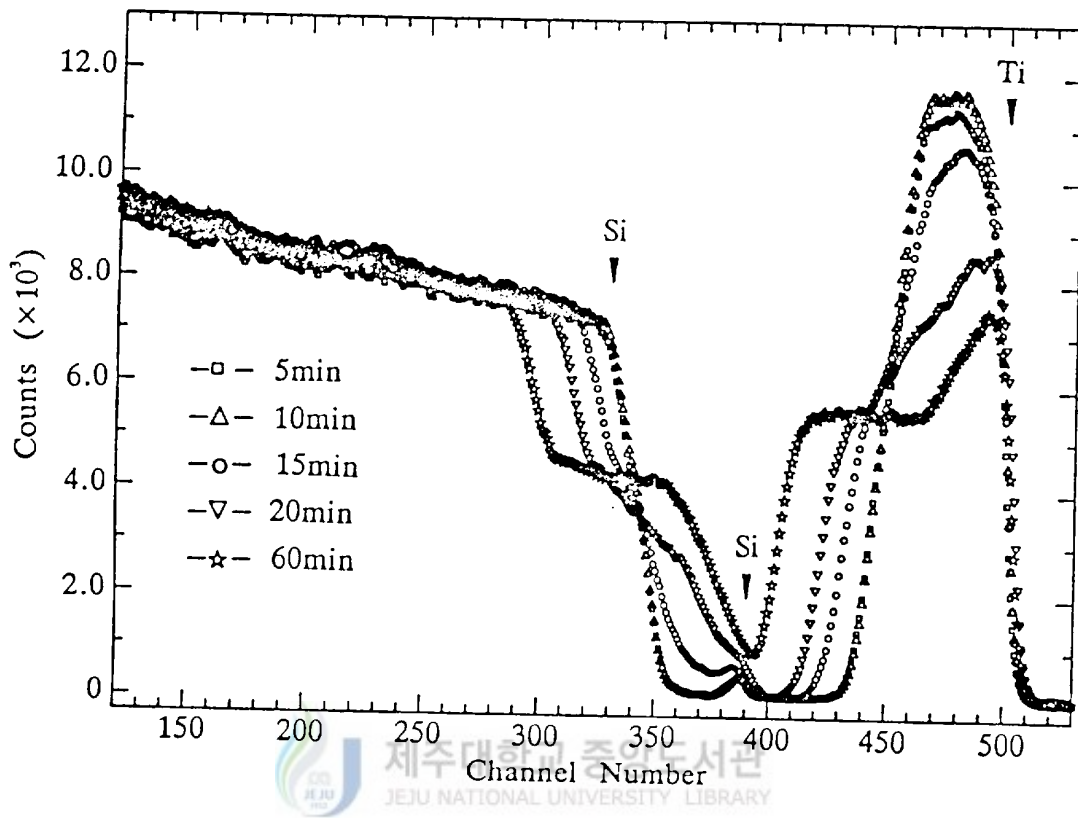


Fig. 4-8 RBS spectra of Ti(250nm)/Si(111) samples after annealing at 650°C for 5min to 60min in vacuum.

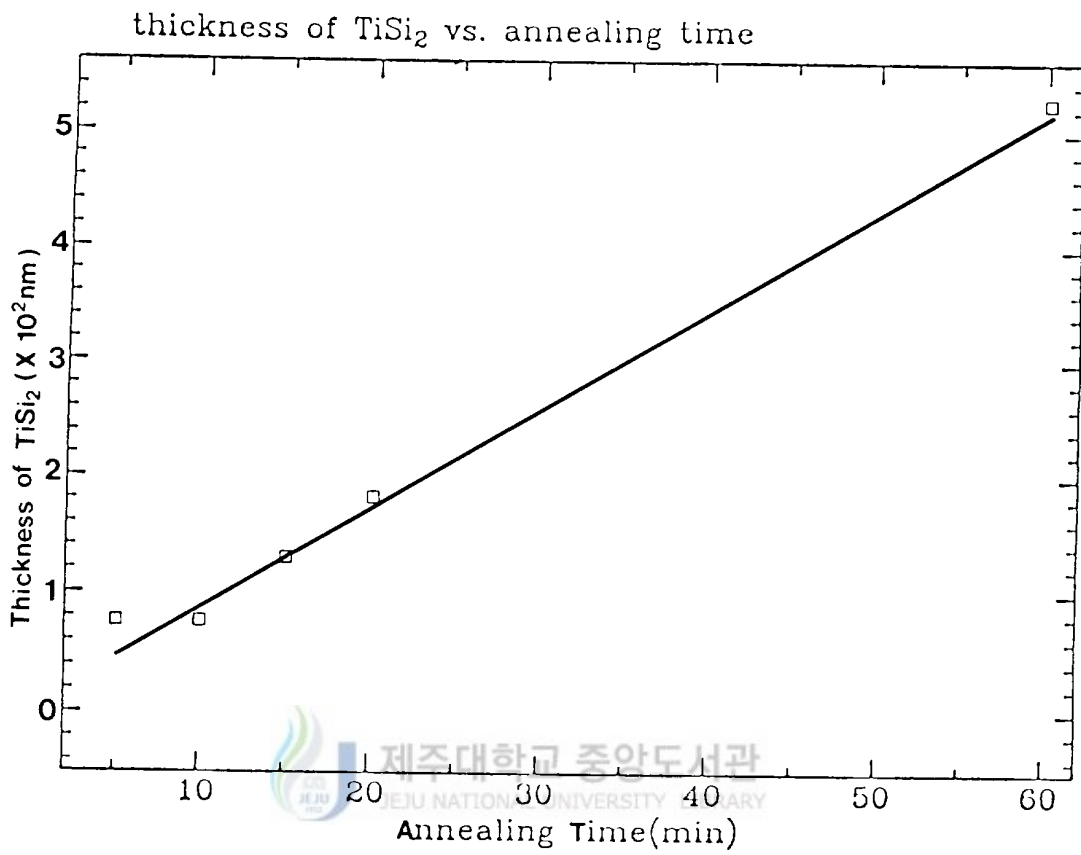


Fig. 4-9 Annealing time dependence of the TiSi₂ thickness obtained from Ti(250 nm)/Si(111) sample annealed at 650 °C.

2) AES 결과 분석

Ti(200ML)/Si(111)-7×7 구조를 초고진공내에서 750 °C로 20 분간 *in-situ* 열처리한 시료의 표면 AES 스펙트럼에서는 Si와 Ti 피이크와 같이 표면에 오염된 O KVV와 C KVV가 나타났다. Ar⁺ 이온 스퍼터링한 후 예상했던 Si 피이크만 포화되었다. 그림 4-10에서 보는 것처럼 스퍼터링률을 10 Å/min 했을때 초기 2분간 조성비 깊이 분석할 (표면으로부터 약 20Å) 경우 이외에는 Si와 Ti 피이크만 나타났었고, Si L_{2,3}VV와 Ti L₃M_{2,3}V Auger 피이크 강도는 일정하였다. 이것은 Ti-실리사이드 박막의 조성비가 균일하고 O와 C 등의 불순물이 오염되어 있지 않음을 알 수 있다. 그림 4-10에서 보는 것과 같이 Ti와 Si의 농도비는 $C_i = \frac{\alpha_i I_i}{\sum \alpha_j I_j}$ 식으로부터 Si : Ti = 64.5 % : 31 %로써 TiSi₂가 약 2000 Å의 두께를 가진 박막으로 형성되었다. 여기서 I_j는 미분형 Auger 신호이고, j는 검출된 모든 원소에 대한 것이며, α_i는 역감도 인자로서 $\alpha_i I_i^0 = I_i^s$ 로 정의되며, 첨자 0는 순수한 원소를 나타내며 s는 임의로 선택한 표준원소를 나타낸다. 이 AES 조성 부피 결과와 XRD 스펙트럼 비교하여 보면 C54-TiSi₂ 박막 형성 최적 조건은 750 °C로 열처리할 때 Si 원자가 Ti matrix 내로 확산되면서 형성됨을 알 수 있다. 그림 4-11은 그림 4-10의 시료에 대한 Si의 line shape이다. (a)의 피이크는 C54-TiSi₂ 상의 Si 피이크이고, (b)는 bulk Si의 피이크이다. TiSi₂ 상의 Si 피이크 위치는 순수한 bulk Si 피이크보다 -1 eV 전이된 90 eV 에너지 영역에서 나타났으며, Si L₂VV 피이크의 위치와 모양을 bulk Si 표면까지 조성비 깊이 분석할 동안 변화가 없다. 이것은 Si (91 eV)의 화학적 상태가 Ti-실리사이드된 조성 깊이에 대하여 일정함을 가르키며, C54-TiSi₂가 형성되면서 Si의 s 궤도 전자와 Ti의 d 전자궤도간에 결합형태가 변화되지 않음을 보여준다. Sharma 등 (1988) 의 AES line shape 분석결과 TiSi₂의 Si LVV (93 eV) 피이크 상단부분이 순수한 bulk Si 피이크보다 증가함은 Ti L₃M_{2,3}M_{2,3} 궤도에서 3p (M_{2,3}) 전자와 Si L₂VV의 3p (V) 전자가 TiSi₂ 형성에 따른 것이고, Ti (L₃M_{2,3}M_{2,3})과 (L₃M_{2,3}M_{4,5})과 Si (LVV, KLL, KVV) Auger 피이크가 각각 약 1 eV, 1~2 eV 화학적 편이된 것은 실리사이드 상 형성에 따른 것으로 보고하였다. 본 연구에서도 이들의 결과와 일치한 것으로 보아 계면에서 표면까지 약 2000 Å의 TiSi₂ 박막이 단일조성비로 균일하게 형성되었음을 의미한다.

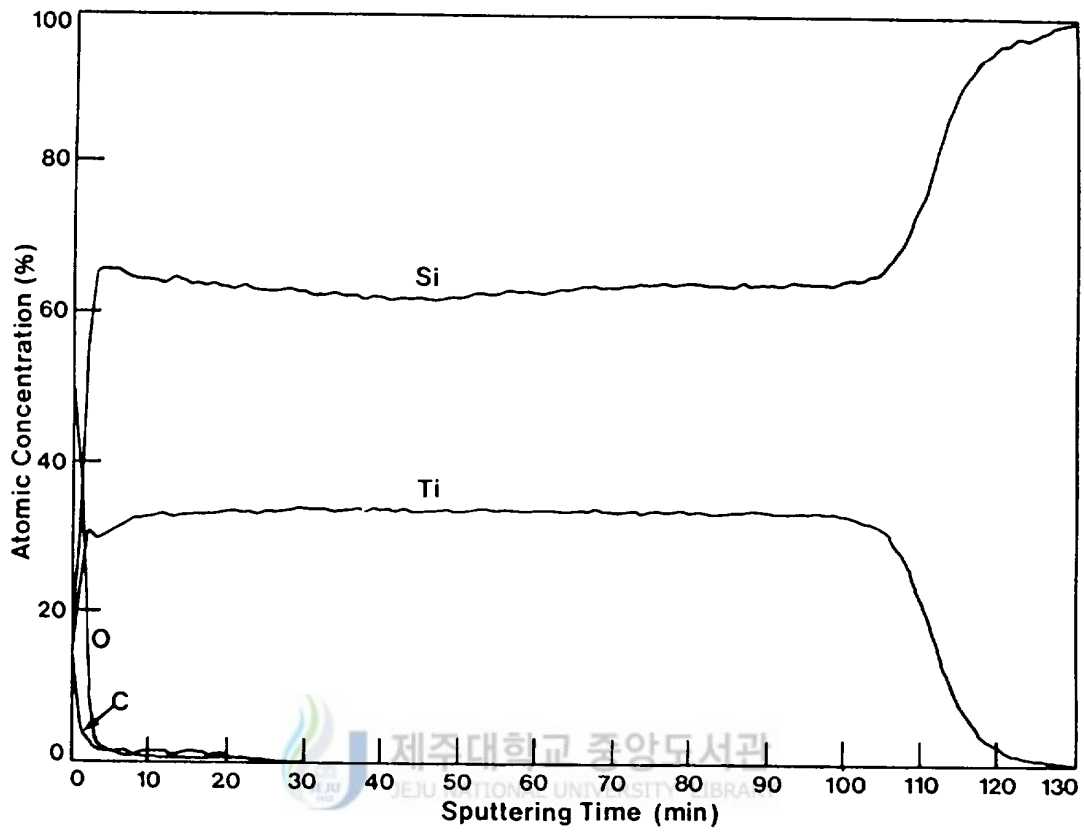


Fig. 4-10 Depth Profile of Ti(200 ML)/Si(111)-7x7 sample annealed at 750 °C for 20 min.

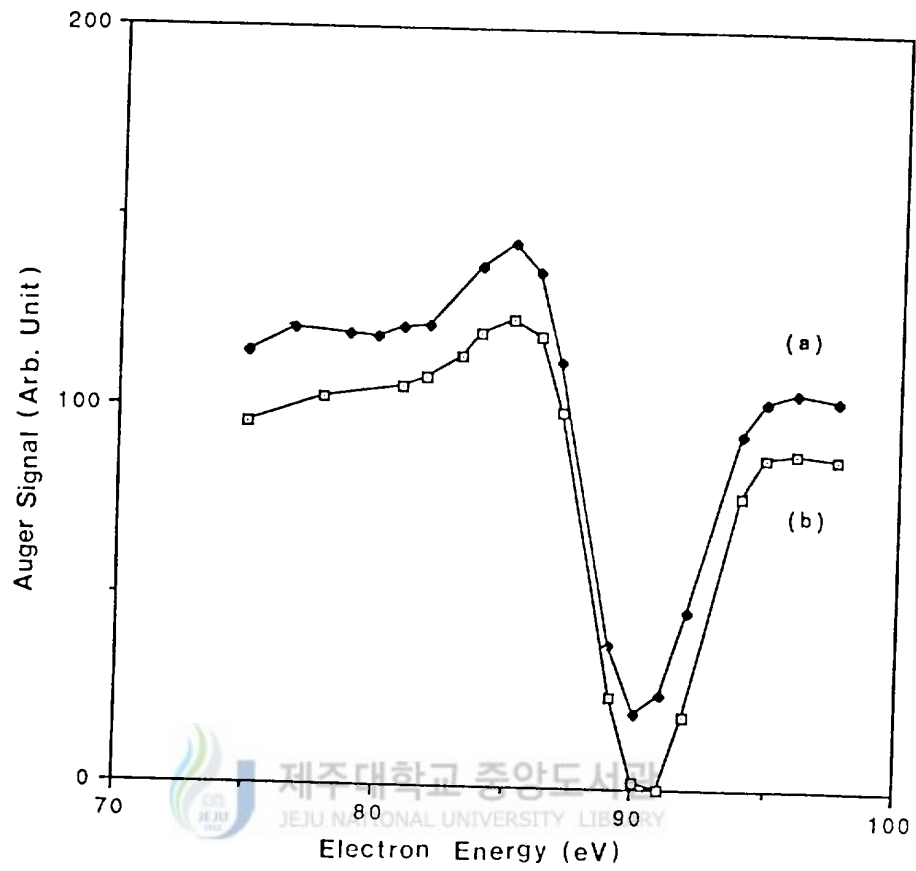


Fig. 4-11 Si L_{2,3}VV Auger spectra of ; (a) TiSi₂ and (b) Pure Si. Scale factors of the individual curves were adjusted produce similar overall peak amplitudes in the plot spectra.

4. Ti 박막과 TiSi₂의 에피택셜 성장 모드

1) Ti 박막의 local 에피택셜 성장 모드

그림 4-12는 초고진공 상태에서 Ti(30ML)/Si(111)-7×7 시료를 Si의 [112] 방향에서 본 HRTEM의 격자상이다. 격자상은 원자의 농도와 적층 변화 등에 따라 나타나는 것으로 격자상의 줄 간격을 측정함으로써 해당 격자면을 결정할 수 있다. Si 기판의 (111) 면은 수평으로 나란한 선으로 나타났으며, 그 면간거리는 JCPDS 데이터 (NO. 27-1402) 의 $d_{hkl} = 0.313$ nm 와 일치하였고, 이것을 기준으로 측정한 Ti 박막층의 격자면 상의 면간거리가 $d_{hkl} = 0.26$ nm 와 $d_{hkl} = 0.23$ nm 인 Ti 결정 (육방정계 ; $a = 0.295$ nm, $c = 0.468$ nm)의 (002) 면과 (010) 면으로 확인되었다. (002) 면이 (010) 면에 약 80°의 편의를 갖는 다결정 형태로 관찰되었다. 여기서 Ti/Si의 계면에는 1.8 nm 정도의 결정면을 알 수 없는 Ti-Si 혼합 비정질층이 관측되었으며, 기판 Si와 Ti-Si 계면에서는 자연산화막이 없는 깨끗한 계면을 볼 수 있다. 이것은 실온에서 초기 증착시 Ti원자와 Si 원자가 핵형성에 의하여 비정질 Ti-실리사이드가 형성됨을 알 수 있다.

Ti/Si 계면에서 Ti-Si 혼합 비정질층이 형성된 것은 Hiraki 등 (1992) 이 Ti/Si 계면에서 초기 Ti-실리사이드층이 비정질 상태로 약 30 Å 정도 됨을 EDS (energy dispersive spectrometry) 로 분석한 것과 일치하고, 본 실험의 RHEED의 결과와도 일치한다. MEIS (medium energy ion scattering) 을 이용한 Ti-Si 확산의 초기상태 연구에서 van Loenen 등 (1985) 은 Ti/Si 계면의 Ti-Si 혼합물이 약 1 nm정도 두께로 형성된다는 것을 추측하였다. 또한 비정질 계면층 형성에 대한 결과가 del Giudice 등 (1987) 에 의해 보고되었고, Ogawa 등 (1991) 도 HRTEM에 부착된 EDS 분석 실험에 의하여 Ti/Si 계면에서 Ti-Si 합금 형성이 열처리하지 않는 상태에서도 형성 될 수 있다는 것을 보고하였다. 그림 4-12에서 나타난 대부분의 Ti (010) 면이 Si(111) 면에 80°~90°의 관계를 갖는 것은 Ti의 (001) 결정면이 Si (111) 면에 거의 평행하게 존재하는 것을 의미하고 이것은 Si (111) 결정면에 대해 Ti의 (002) 면 피이크만 나타난 XRD 스펙트럼 결과와도 일치한다. 또한

XRD 결과에서 Ti (002) 면에 비해 Si (111) 면의 세기가 상대적으로 약한 것도 Ti (002) 면이 Si (111) 면과는 반전 평행관계가 아닌 어느정도 편차각을 이루며 평행관계를 유지함을 나타내 주는 것이기 때문이다. 따라서 Ti 박막은 전체적으로 {010}Ti//{022}Si의 선택적인 배향을 가지는 다결정 형태로 증착되었음을 알 수 있다. Raaijmakers (1988) 는 Ti 박막의 결정면과 기판 Si (111) 면이 TEM에 의해 Ti{001}//Si{111}의 관계를 가짐을 보고하였고, 이는 본 실험 결과와도 일치함을 알 수 있다.

그림 4-13은 그림 4-12의 SAD 패턴으로써 Ti 박막이 (010) 면과 (002) 면이 혼합된 다결정 형태로 박막을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 Si [112] 면방향에 수직인 방향으로 본 것으로 밝은 흰 회절점은 기판 Si의 회절점이고 환원형태의 회절무늬는 Ti 박막에 의한 회절상이다. 첫번째 환원은 Ti의 {010} 면이고, 두번째 환원은 Ti {002} 면에 대한 회절무늬이다. 따라서 환원 형태의 회절무늬는 증착된 Ti이 다결정으로 형성되었음을 의미한다. 그리고 환원상에서 나타난 일부의 회절점은 국부적으로 에피택셜 성장되었음을 보여준다. 이 결과는 그림 4-12의 결과와 일치한다. Holloway 등 (1987) 의 TEM 실험에서도 Ti 박막이 hcp (hexagonal close-packed structure) 구조를 갖는 α -Ti 환원으로 나타났었으나, 면방향 조합은 (010) 으로 본 실험과 상이하게 나타났다. 이것은 Ti 박막이 다결정 형태로 성장하기 때문에 증착조건에 따라 선택방향성은 다르게 나타날 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구의 HRTEM과 SAD 패턴으로 부터 Ti 박막 성장 모드는 실온에서 증착된 경우에도 결정화되며, 국부적으로 에피택셜 성장이 가능한 것은 초고진공에서 7×7 격자구조를 갖는 깨끗한 Si 표면에 Ti이 증착될 때 초기과정 부터 층상성장하여 Ti 박막 두께가 증가됨에 따라 결정화 되기 때문으로 생각된다.

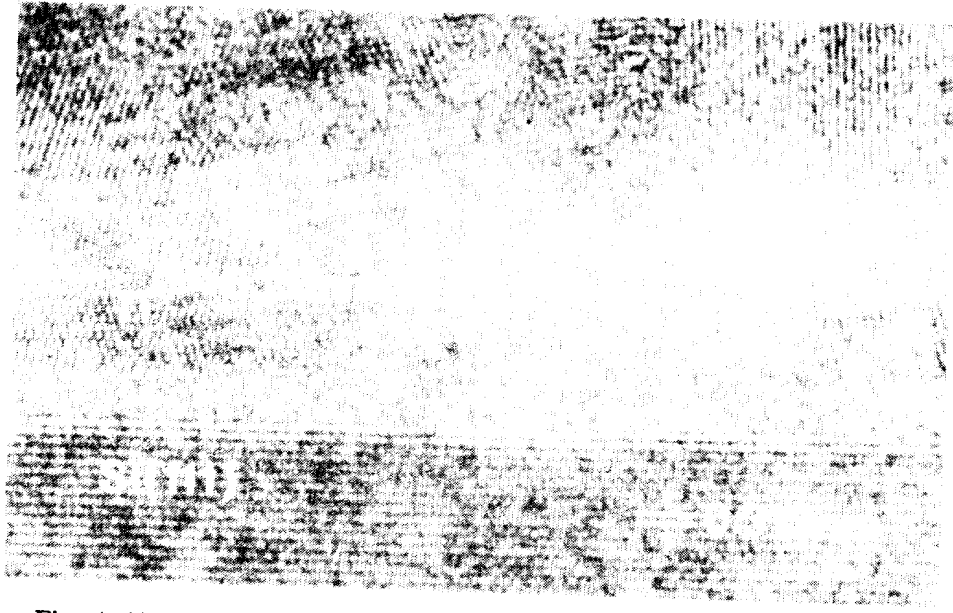


Fig. 4-12 HRTEM image of the same sample in Fig. 4-3 obtained along Si [112] beam direction.

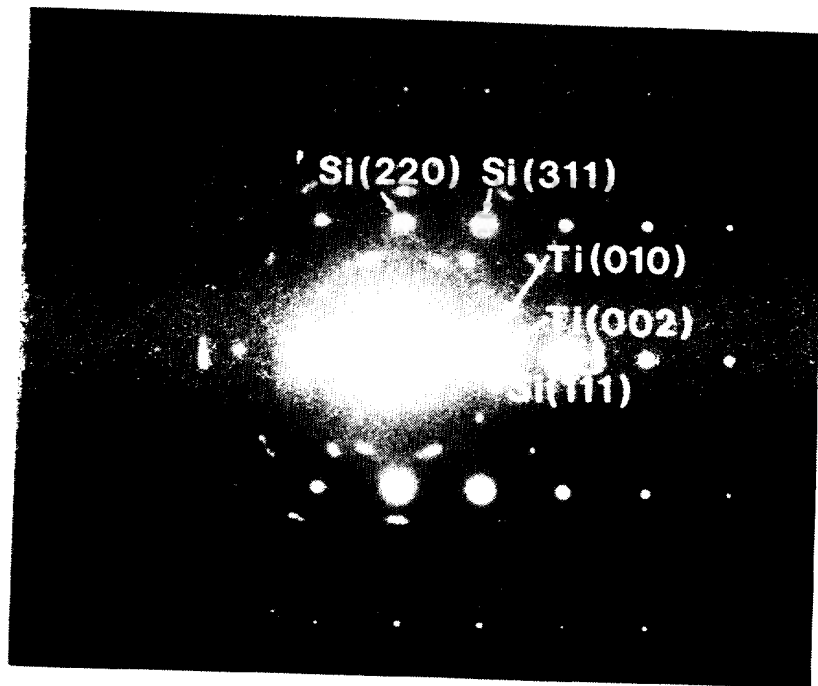


Fig. 4-13 Selective area diffraction pattern of TEM taken from Ti(30 ML)/Si(111) sample without annealing.

2) TiSi₂ 에피택셜 성장 모드

6.5×10^{-10} Torr의 초고진공에서 Si(111)-7×7 기판에 Ti을 30 ML 두께로 증착한 후 650 °C에서 20 분동안 *in-situ* 열처리하여 형성시킨 Ti-실리사이드의 TEM 사진은 그림 4-14이다. 이 사진에서 Ti-실리사이드 박막은 전 영역에 걸쳐서 일정하였으며, 그 두께는 약 22 nm이고, 표면은 평활하며 계면은 균일하다. 이 시료를 Si의 [01 $\bar{1}$] 방향에서 본 HRTEM은 그림 4-15와 같다. 격자면 간격 d_{hkl} 이 0.346 nm를 갖는 거의 수직한 면은 C49-TiSi₂ (01 $\bar{1}$) 면으로 지수화 되었으며, 기판 Si (111) 면에 수평한 격자상은 면간거리 d_{hkl} 이 0.315 nm인 C49-TiSi₂ (120) 면이며, 이것은 XRD 결과와 잘 일치한다. (120) 와 (01 $\bar{1}$) 면 사잇각은 약 84° 로써 이론적인 계산값과 잘 일치한다. 그림 4-15 보는 것과 같이 (120) 면은 기판 Si (111) 면에 평행하고, (01 $\bar{1}$) 면은 기판 Si (200) 면에 대하여 약 30° 편이되어 있음을 알 수 있다. 그러나 C49-TiSi₂/Si(111) 계면에서 면의 정렬은 어긋나 있다. 이 결과는 C49-TiSi₂가 C49 구조 ($a = 0.356$ nm, $b = 1.353$ nm, $c = 0.355$ nm) 에서 b-축에 따라 잘 분리된 원자층이 선택적으로 성장되어 있는 것으로 생각된다. 또한 C49-TiSi₂/Si(111) 계면은 불순물 층이 없이 아주 선명하고, glassy 상이 관측되지 않는 것으로 보아 Si(111)-7×7 기판 위에 에피택셜 성장된 C49-TiSi₂ 박막은 고상 에피택시에 의해 잘 형성되었음을 알 수 있다.

그림 4-16은 그림 4-15의 SAD 패턴이다. 이 패턴에서 C49-TiSi₂ [2 $\bar{1}1$]/Si[01 $\bar{1}$] 방향이 중첩되어 있는 것으로 보아 C49-TiSi₂와 Si (111)의 정합성 관계는 동일한 방향으로 C49-TiSi₂[2 $\bar{1}1$]/Si[01 $\bar{1}$], C49-TiSi₂(120)/Si(111)임을 알 수 있다. TiSi₂ (120) 와 TiSi₂ (01 $\bar{1}$) 면의 사잇각은 84° 로 측정되었다. 이것은 계산된 이론적인 값과 일치하며, 방향성과 정합성 관계는 그림 4-14의 결과와 동일하다. 한편 많은 연구자들이 C49-TiSi₂/Si(111) 계면에서 격자 정합성을 조사하였다. Chen 등 (1988) 은 C49-TiSi₂[100]/Si[110], C49-TiSi₂(0 $\bar{1}0$)/Si(001)과 C49-TiSi₂[10 $\bar{1}$]/Si[100], C49-TiSi₂(1 $\bar{6}1$)/Si(011)으로 정합성 관계를 보고하였고, Fung 등 (1985) 은 α -Si/Ti(10nm)/Si(111) 구조의 시료를 2단계 열처리 방법에 의하여 C49-TiSi₂

$[\bar{3}10]//\text{Si}[112]$, $\text{C49-TiSi}_2(130)//\text{Si}(111)$ 관계를 얻었다. 또한 Wang 등 (1992) 은 a-interlayer/c-Si 계면에서 C49-TiSi₂ 상이 형성되고, C49-TiSi₂ 상은 [001], [013] 과 [016] 방향에 따라 성장됨을 조사하였다. 그들은 C49-TiSi₂/Si(111) 계면에서 얇은 "glassy membrane" 상이 형성된 것을 관측하였고, 이것은 초기 핵형성 상으로 성장됨을 가정하였으며, α -Si/Ti/Si(111)-7×7 구조에서 C49-TiSi₂ 형성은 열처리 온도에 의존함을 지적하였다. 이와 같이 형성방법에 따라 C49-TiSi₂/Si(111) 계면에서 정합성이 다르게 나타나는 것은 열처리 온도, 시간 및 열처리 분위기와 같은 실험적 요소의 영향 때문이다 (Beyers와 Sinclair 1985). 물론 열처리 온도가 중요한 실험적 요소가 되지만, C49-TiSi₂ 상의 형성온도는 기판 표면에 불순물 원자가 증가되면 C49-TiSi₂ 상이 안정된다고 다른 연구자들은 지적하였다 (Fung 등 1985, Beyers와 Sinclair 1985). 그러나 본 실험의 HRTEM 분석에서 에피택셜 성장된 C49-TiSi₂/Si(111) 계면은 불순물이 관측되지 않았고, 계면상태가 아주 깨끗하다. 또한 AES와 RHEED 분석에서도 예상되는 불순물 O와 C 이 검출되지 않는 것으로 보아 에피택셜 성장된 C49-TiSi₂는 불순물의 영향을 받지 않고서도 안정된 상을 형성할 수 있는 것으로 생각된다. 따라서 기판의 청정도가 정합성의 관계를 결정하여 주는데 가장 중요한 요소라고 생각된다.



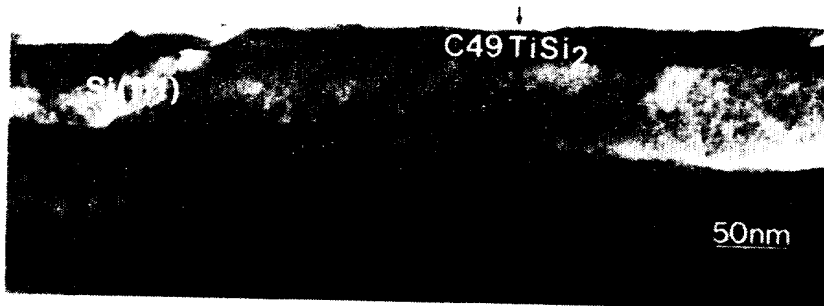


Fig. 4-14 Cross-sectional TEM image of Ti(30 ML)/Si(111)-7×7 after annealed at 650 °C for 20 min.

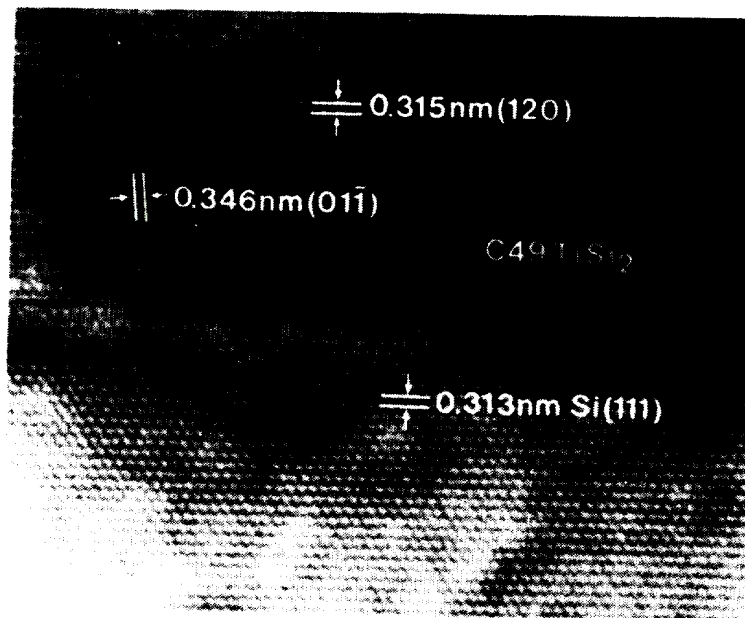
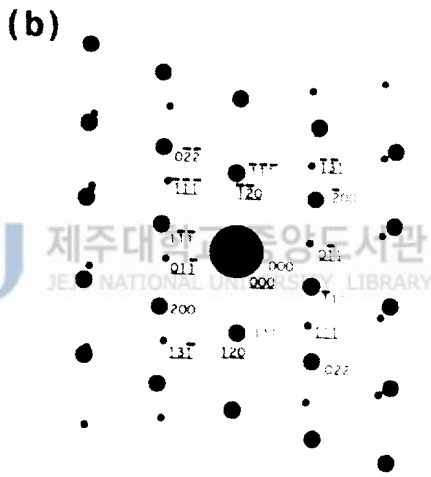
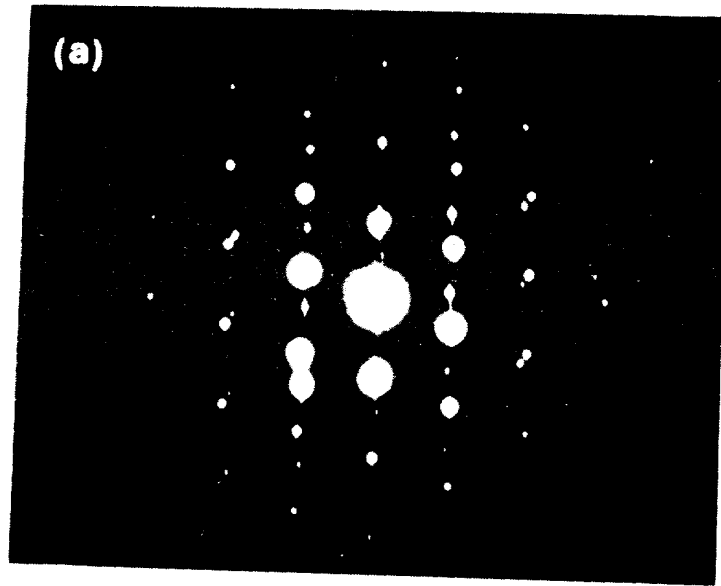


Fig. 4-15 HRTEM image of the C49-TiSi₂/Si(111) sample obtained along Si [011] beam direction.



hkl: $[01\bar{1}]$ Si
hkl: $[\bar{2}11]$ C49 TiSi₂

Fig. 4-16 (a) Diffraction pattern of $[\bar{2}11]$ C49-TiSi₂ overlapping with $[01\bar{1}]$ Si, (b) Indexed pattern of (a).

그림 4-17은 초고진공 상태에서 Ti(30ML)/Si(111)-7×7 구조의 시료를 750 °C 온도로 20 분간 *in-situ* 열처리된 HRTEM이다. 이 그림에서 C54-TiSi₂/Si(111) 계면은 균일하면서 평활하고 C54-TiSi₂ 상이 Si 기판 (111) 면에 에피택셜 성장된것을 보여준다. Si 기판 위에 거의 수평으로 성장된 격자상은 격자간격 d_{hkl} 이 0.256 nm인 C54-TiSi₂의 (202) 면이며, 수직으로 성장된 격자상은 격자간격 d_{hkl} 이 각각 0.230 nm와 0.226 nm인 C54-TiSi₂ ($\bar{1}\bar{1}\bar{3}$)와 C54-TiSi₂ ($3\bar{1}\bar{1}$) 면으로 지수화되었다. 그리고 C54-TiSi₂ (202) 면은 Si 기판의 (111) 면에 평행하고, 계면에서 격자면은 Si 기판의 (111) 면의 방향과 C54-TiSi₂ (202) 면의 방향이 약간 어긋나 있는 것으로 보아 semicoherent함을 보여주고 있다. 그러나 C54-TiSi₂와 Si (111) 기판 사이의 정합성은 TiSi₂[$\bar{1}\bar{4}\bar{1}$]/Si[0 $\bar{1}\bar{1}$], TiSi₂(202)//Si(111)임을 알 수 있었다. 그림 4-18은 그림 4-17의 SAD 패턴이다. 이 패턴에서 C54-TiSi₂[141]/Si[0 $\bar{1}\bar{1}$] 방향이 중첩되어 C54-TiSi₂의 (202)와 ($\bar{2}\bar{0}\bar{2}$) 면은 Si의 (111)과 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 면 위에 단결정 형태로 성장된 것으로 나타났다. 이들 면 사이에서 편차각이 없는 것으로 보아 그림 4-17의 결과와 일치한다. Fung 등 (1985)은 에피택셜 C54-TiSi₂와 Si (111) 기판 사이의 정합성을 TiSi₂[100]/Si[111], TiSi₂(004)//Si(02 $\bar{2}$) 또는 TiSi₂[001]/Si[111], 그리고 TiSi₂(400)//Si(02 $\bar{2}$) 합을 보고하였고, 계면에서 격자면은 incoherent하고, 면 어긋나기 간격이 170 Å에서 660 Å까지 변화하는 것을 조사하였다. 그림 4-17에서 보는것과 같이 본 실험의 조건에서 양질의 에피택셜 C54-TiSi₂ 층은 Si (111) 기판위에 형성되었다. 이것은 에피택셜 TiSi₂ 박막 형성하는데 있어서 Si와 Ti이 계면 반응할 때 단일상이 형성되었음을 의미한다. 두 종류의 실리사이드상이 공존할 경우는 종종 불순물 효과에 의존한다. Ti-실리사이드 형성에 있어서 최종상인 C54-TiSi₂ 형성운동학은 여러가지 성장 요소가 있다. 본 실험에서는 RHEED와 HRTEM 분석 결과로 보아 기판의 청정도 상태는 정합성 관계 차원에서 가장 중요한 인자의 하나임을 알 수 있었다.

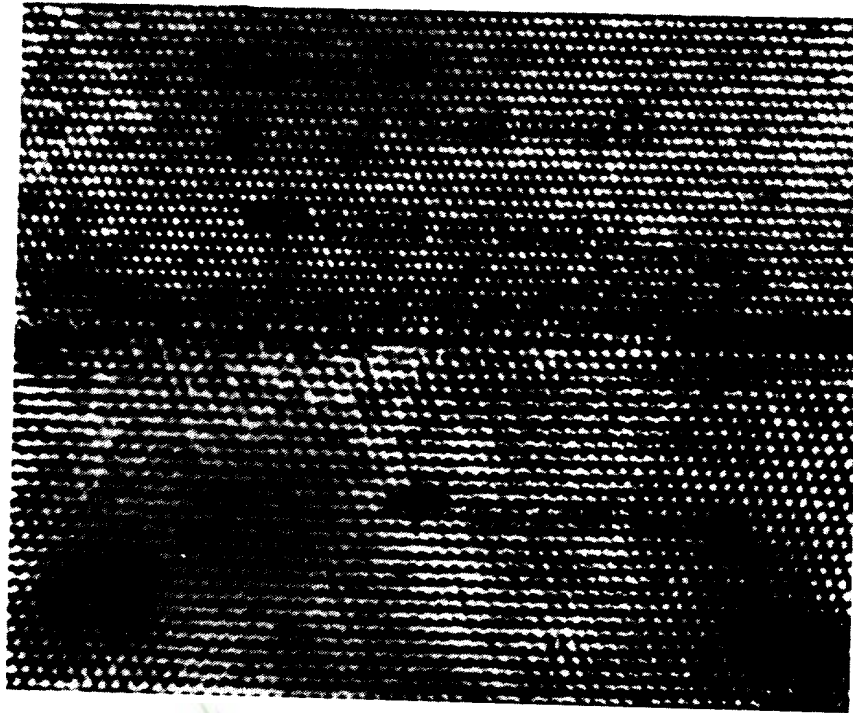
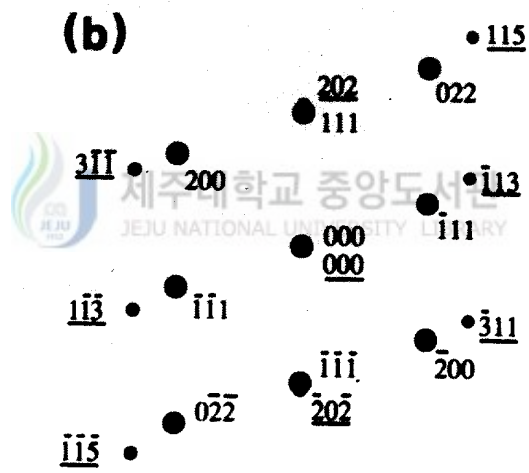
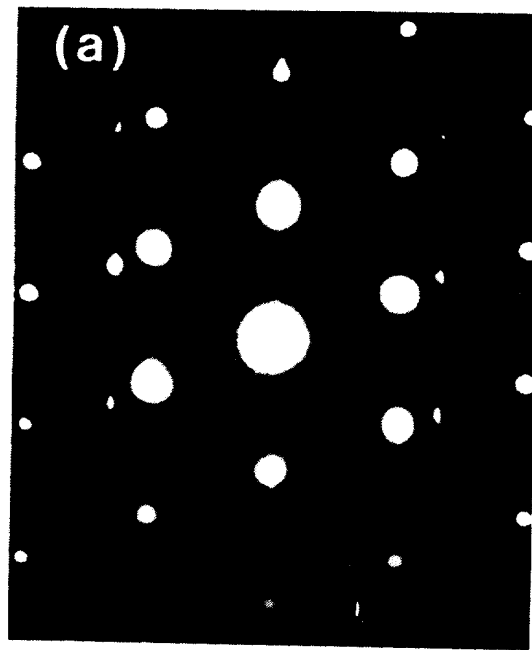


Fig. 4-17 HRTEM image of the C54-TiSi₂/Si(111) sample obtained along Si [011] beam direction.



hkl: $[0\bar{1}1]_{\text{Si}}$
hkl: $[\bar{1}\bar{4}1]_{\text{C54}}$

Fig. 4-18 (a) Diffraction pattern of $[\bar{1}\bar{4}1]_{\text{C54}}\text{-TiSi}_2$ overlapping with $[0\bar{1}1]_{\text{Si}}$, (b) Indexed pattern of Fig. 4-18(a).

5. epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111) 성장 모드

그림 4-19는 초고진공 상태에서 Ti(30ML)/Si(111)-7×7 구조를 750 °C 에서 20분간 *in-situ* 열처리한 후 다시 기판의 온도를 600 °C로 유지한채 Si를 10 ML 증착하여 800 °C로 10 분간 *in-situ* 열처리한 HRTEM 사진이다. 기판 Si (111) 면 위에 형성된 층의 격자상은 격자면간 거리 d_{hkl} 이 각각 0.296 nm와 0.301 nm로써 C54-TiSi₂의 (202) 와 (102) 면으로 지수화 되었으며 (202) 면과 (102) 면 사이각은 약 74°로 측정되어 이들 격자상은 C54-TiSi₂ 면임을 알 수 있었다. 이들 층의 표면구조는 그림 4-5(b)의 RHEED 패턴에서 나타난 상과 동일함을 확인하였다. (202) 면은 기판 Si (111) 면에 평행하고, C54-TiSi₂/Si(111) 계면에서는 선명하지 않고 약간의 agglomeration 현상에 의한 격자면도 관측되었다. 이것은 2차 열처리에 의하여 Si원자가 TiSi₂ 층내로 확산현상에 따른 것으로 생각된다. C54-TiSi₂ 층 표면에 성장된 격자상은 면간거리 d_{hkl} 이 0.333 nm와 0.208 nm를 갖는 Si의 (111) 면과 (220) 면으로 나타났다. 이러한 결과는 에피텍셜 성장된 C54-TiSi₂ 표면층에 Si이 에피텍셜 성장 되었음을 알 수 있다. Ti(10ML)/Si(111)-7×7 구조의 시료를 750 °C로 열처리한 후 다시 800 °C로 10 분간 열처리하여 Si(111)-α-7×7 구조의 시료를 RHEED 패턴으로 관측한 결과에서 Si의 확산에 의하여 C54-TiSi₂ 표면층에 Si이 에피텍셜 성장되는 것으로 보고된 결과와 일치하였다 (Kim, 1992). 계면의 미세구조는 C54-TiSi₂ (102) 면따라 성장되었음을 알 수 있다. 이중 헤테로 에피텍셜 epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111) 구조의 정합성은 Si(111)//C54-TiSi₂(202)//Si(111) 관계로 주어졌다.

Saitoh 등 (1980) 은 고상 에피텍시 방법에 의하여 Si 기판 표면에 CoSi₂를 에피텍셜 성장 시키고, MBT 방법으로 CoSi₂ 위에 Si 박막을 성장시켜 Si/CoSi₂/Si(111) 구조를 형성시켰다. 그들은 이와 같은 이중 헤테로 에피텍셜 성장법에서 가장 중요한 실험적 요소는 Si 기판의 청정도와 열처리 온도임을 밝혔다. 그러나 CoSi₂의 결정구조가 Si의 결정구조와 비슷하고 에피텍셜 실리사이드 물질중에서 가장 낮은 부정합성을 갖는 물질이었으나 계면의 정합성 관계는 규명하지 못하였다. Lau 등 (1977) 은 기판 Si (111)을 물리화학적

인 방법으로 세척 후 a-Si/Pd/Si(111) 구조를 500 ℃의 열처리로 Si/Pd₂Si/Si(111)의 헤테로 구조를 형성시켰으나 에피택셜 성장된 Si은 Si 기판보다 결정성이 좋지 않았고, 따라서 방향성을 규명하지 못하였다. 최근 Badoz 등 (1990) 은 WSi₂을 이용한 PBT 소자 개발에 있어서 Si/WSi₂/Si 구조 형성을 W과 Si은 동시증착법에 의하여 형성시켰으나 격자주기성을 고려하지 않았다. 그러나 그들은 전류인 J_{max}를 6000A/cm² 이상 증가시켰고, 횡단전도도 g_m을 5ms/mm를 얻어 PBT 소자 응용개발에 베이스 물질로 이용하였다.

본 연구의 epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111) 구조 형성은 계면의 격자 정합성이 우수하여 양질의 이중 헤테로 에피택셜 성장 박막을 얻었다. 이것은 Si 기판의 청정도와 초박막 epi-C54 TiSi₂의 임계두께 및 선택적인 열처리 온도의 효과라 생각된다.



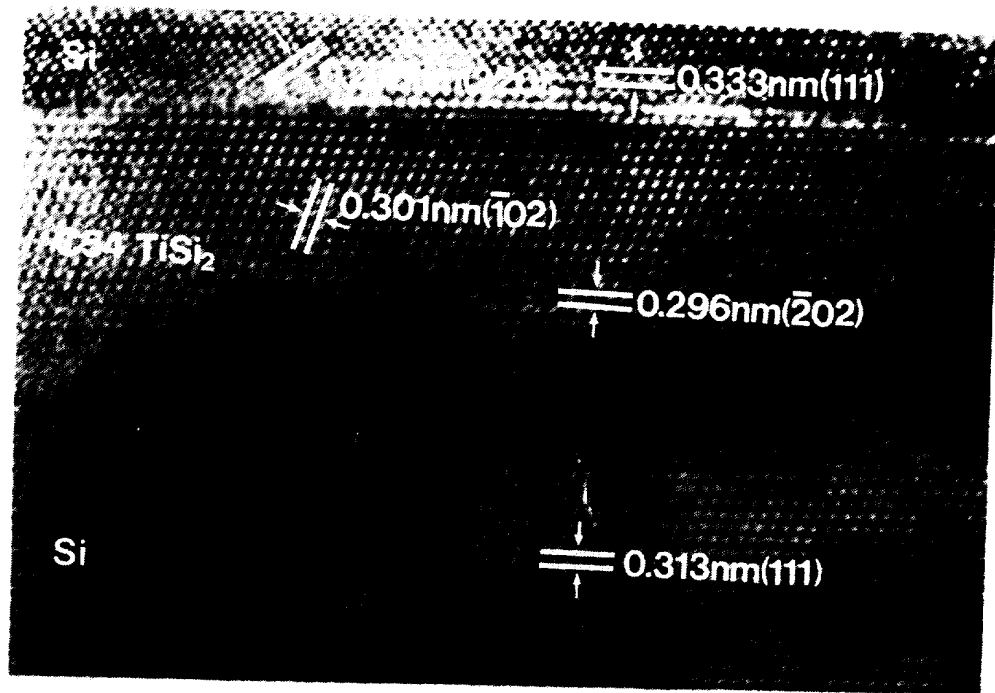


Fig. 4-19 HRTEM image of the epi-Si/epi-C54-TiSi₂/Si(111) structure obtained along Si [011] beam direction.

JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

VI. 결 론

$\sim 10^{-10}$ Torr의 초고진공에서 Ti을 Si(111)-7×7 기판 위에 ML단위로 증착시켜 Ti 박막 성장 모드를 RHEED, HRTEM과 XRD로 표면 및 계면구조 변화를 조사하였다. 이와 같이 Ti 박막 성장 모드에 따라 *in-situ* 열처리에 의하여 Ti-실리사이드를 형성시켜 RBS, XRD, AES로 그 성장 운동학과 결정구조 및 상전이를 분석하였고, HRTEM으로 초박막 TiSi₂의 에피택셜 성장을 먼저 규명한 후 고상 에피택시 방법에 의하여 epi-Si/epi-C54 TiSi₂/Si(111)의 이중 헤테로 에피택셜 성장 모드를 규명하였으며, 그 연구결과는 다음과 같다.

(1) Si(111)-7×7 기판의 온도를 실온으로 하여 Ti 증착율을 분당 1 ML로 증착했을때 Si의 표면구조가 7×7 구조에서 1×1 구조로 상전이 한 후 texture 구조로 변화되었다. Ti 증착율은 분당 2 ML로 증착했을때에는 약 8 ML에서 부터는 환원 형태의 패턴이 나타나기 시작하여 약 20 ML까지 동일한 패턴을 이루었으나 30 ML에서 부터는 다시 [111] texture 구조로 변화하였다. 따라서 Ti 박막 성장 mode는 초기에는 층상 성장하다가 30 ML에서 부터는 Stransky-Krastanov형으로 변화됨을 알 수 있었다. 이것은 3차원 결정구조를 이루면서 Ti[111]//Si[111] 방향 관계를 가지면서 극부적으로 Ti(010)//Si(022)의 선택적인 배향을 갖는 다결정 형태로 성장됨을 확인하였다.

(2) Ti/Si(111)-7×7 계면에서는 비정질 Ti-Si 층이 약 2 nm 정도의 두께로 형성됨을 조사하였다. 이것은 초기 증착시 Si이 Ti matrix 내에서 핵형성에 의하여 성장되고, 650 ℃로 열처리하는 경우에는 C49-TiSi₂ 상으로 바뀌었다.

(3) 초박막 C49-TiSi₂와 C54-TiSi₂ 형성은 650 ℃와 750 ℃ 열처리 온도에서 형성되나 Si(111)-7×7 기판 위에 증착된 Ti 박막 두께가 30 ML 이상에서는 agglomeration 현상이 일어나는 것을 확인했으며, 초박막 C54-TiSi₂ 형성에 따르는 임계두께는 약 30 ML임을 규명하였다.

(4) TiSi_2 박막의 형성운동학은 저온에서 TiSi_2 박막 성장 두께가 반응시간 $t^{1/2}$ 에 비례하고, 반응기구는 확산 제어에 의하며, 초기단계에서 핵형성에 의하여 얇은 Ti-실리사이드 층이 형성되고, 열처리 시간에 따라 Si이 Ti-실리사이드 grain 주위를 따라 확산하면서 Ti-실리사이드 층을 이룬다.

(5) epi-Si/epi- TiSi_2 /Si(111) 구조 형성에 있어서 가장 중요한 것은 epi- TiSi_2 /Si(111) 구조 형성이다. epi- TiSi_2 /Si(111) 계면에서 나타난 정합성은 열처리 온도가 650 °C일때는 C49- TiSi_2 [$\bar{2}11$]/Si[01 $\bar{1}$], TiSi_2 (120)//Si(111)로 주어졌고, 열처리 온도가 750 °C 일때에는 C54- TiSi_2 [$\bar{1}41$]/Si[0 $\bar{1}1$], C54- TiSi_2 (202)//Si(111)으로 나타났으며, 계면은 아주 깨끗하고 평활하였다. 따라서 양질 초박막 epi-C54 TiSi_2 형성조건은 Ti(30ML)//Si(111)-7×7 구조에서 750 °C로 20 분간 초고진공 하에서 *in-situ* 열처리할때 형성됨을 밝혔다.

(6) epi-Si/epi-C54 TiSi_2 /Si(111) 구조 형성은 Ti(30ML)/Si(111)-7×7 구조에서 750 °C로 20 분동안 열처리하여 epi-C54 TiSi_2 /Si(111) 형성후 기판을 600 °C로 가열하면서 Si을 10 ML 증착하고 800 °C로 *in-situ* 열처리 했을때 Si(111)//C54- TiSi_2 ($\bar{2}02$)/Si(111)는 정합성으로 나타났다. 이 결과로 C54- TiSi_2 의 상 Si (111) 기판의 격자상수가 상이하고 결정구조가 다른 상태에서도 이중 헤테로 에피택셜 성장 가능성을 규명하였다.

VII. 참고문헌

- Akimoto, K., and K. Watanabe. 1981. Formation of W_xSi_{1-x} by plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, **39(5)**. 445~447.
- Badoz, P. A., D. Bensahel, L. Guerin, C. Puissant and J. L. Regolini. 1990. Permeable base transistor fabrication by selective epitaxial growth of silicon on a submicrometer WSi_2 grid. *Appl. Phys. Lett.*, **56**. 2307.
- Baldwin, D. A., B. D. Sartwell and I. L. Singer. 1986. *In-situ* Auger electron spectroscopy applied to the study of chemisorption and diffusion during reactive implantation of titanium into iron. *Appl. Surf. Sci.*, **25**. 364~379.
- Bauer, E. and Z. Krist. 1958. **110**. 372.
- Bean, J. C. and J. M. Poate. 1980. Silicon/metal silicide heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, **37(7)**. 643.
- Bentini, G. G., R. Nipoti, A. Armigliato, M. Berti, A. V. Drigo and C. Cohen. 1985. Growth and structure of titanium silicide phases formed by thin Ti films on Si crystals. *J. Appl. Phys.*, **57(2)**. 270.
- Beyers, R. and R. Sinclair. 1985. Metastable phase formation in titanium-silicon thin films. *J. Appl. Phys.*, **57(12)**. 5240.
- Bisi, O. and K. N. Tu. 1984. Atomic Intermixing and Electronic Interaction at the Pd-Si(111) Interface. *Phys. Rev. Lett.*, **52(18)**. 1633~1636.
- Bozler, C. O., G. D. Alley. 1980. Fabrication and Numerical Simulation of the Permeable Base Transistor. *IEEE trans. Electron. Devices*, **ED-27(6)**. 1128.
- Broadbent, E. K., A. E. Morgan, B. Coulman and I-W Huang. 1987. Characterization of titanium silicide films formed by composite sputtering and rapid thermal annealing. *Thin Solid Films*, **151**. 51~63.

- Catana, A., P. E. Schmid, M. Heintze, F. Lévy, P. Stadelmann and R. Bonnet. 1990. Atomic scale study of local TiSi₂/Si epitaxies. *J. Appl. Phys.*, **67(4)**. 1820~1825.
- Chang, Y. J. and J. L. Erskine. 1982. Diffusion-layer microstructure of Ni on Si(100). *Phys. Rev. B*, **26(8)**. 4766~4769.
- Chen, L. J., I. W. Wu, J. J. Chu and C. W. Nieh. 1988. Effects of backspattering and amorphous silicon capping layer on the formation of TiSi₂ in sputtered Ti films on (001)Si by rapid thermal annealing. *J. Appl. Phys.*, **63(8)**. 2778~2782.
- Chiau, F. Y., H. C. Cheng and L. J. Chen. 1984. Epitaxial growth of CrSi₂ on (111)Si. *Appl. Phys. Lett.*, **45**. 524~526.
- Choi, C. K. 1991. Epitaxial growth of titanium silicide at Ti/Si(111) interface and its formation kinetics. *Ph.D. Thesis osubmitted to the Graduate school of Kyungsang National Univ.*
- Choi, C. K., H. H. Park, J. Y. Lee, K. I. Cho, M. C. Paek, O. J. Kwon, K. H. Kim and S. J. Yang. 1991. Formation and epitaxial growth of titanium-disilicide on Si(111). *J. Crystal Growth*, **115**. 579~588.
- del Giudice, M., J. J. Joyce, M. W. Ruckman and J. H. Weaver. 1987. Silicide formation at the Ti/Si(111) interface : Room-temperature reaction and Schottky-barrier formation. *Phys. Rev. B*, **35(12)**. 6213~6221.
- Fung, M. S., H. C. Cheng and L. J. Chen. 1985. Localized epitaxial growth of C54 and C49 TiSi₂ on (111)Si. *Appl. Phys. Lett.*, **47(12)**. 1312~1314.
- Gotoh, Y. and S. Ion. 1983. Epitaxial Growth of Silver on an Si(111)-7×7 Surface at room temperature. *Thin Solid Films*, **109**. 255.
- Hiraki, A. 1992. Recent developments on metal-silicon interface. *Appl. Surf. Sci.*, **56~58**. 370~381.
- Hirvonen, J. K. *et al.*, 1972. *Appl. Phys. Lett.*, **21**. 37.
- Holloway, K. and R. Sinclair. 1987. Amorphous Ti-Si ally formed by interdiffusion of amorphous Si and crystalline Ti multilayers. *J. Appl. Phys.*, **61(4)**. 1359.

- Hura, T., S. Enomoto and T. Jinbo. 1984. *J. Appl. Phys.*, **23**. L455.
- 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. II. Results for gold-silver system. *J. Appl. Phys.*, **50(3)**. 1349~1359.
- Kato, H. and Y. Nakamura. 1976. *Thin Solid Films*, **34**. 135.
- Kern, R., G. Le Ley and J. J. Metois. 1979, Current Topics in Materials Science., 3rd ed. by E. Kaldis, (North-Holland).
- Kim, K. H. 1986. A Study on the Formation and Characteristics of the Ni and Mo Bilayer Silicides. *Ph.D. Thesis osubmitted to the Graduate school of Kyungpook National Univ.*
- Kim, K. H., T. S. Park, K. S. Sohn and S. C. Kim, 1987. The Electronic Structure of Nickel Silicides Calculated by the Extended Hückel Approximation Method. *J.K.P.S.*, **20(2)**. 82~88
- Kim, K. H., K. S. Chung, J. J. Lee, T. S. Park and W. H. Lee. 1989. The Formation of Palladium Silicide and the Electronic Structure at the Pd/Si(111) interface Determined by XRD, AES and RHEED. *J.K.P.S.*, **22(4)**. 426~436.
- Kim, K. H., J. J. Lee, D. J. Seo, C. K. Choi, S. R. Hong, J. D. Koh, S. C. Kim, H. Y. Lee and Marc A. Nicolet. 1992. Growth of epitaxial C54 TiSi₂ on Si(111) substrate by *in situ* annealing in ultrahigh vacuum. *J. Appl. Phys.*, **71(8)**. 3812~3815.
- Krontiras, C. *et al.*, 1988. Some properties of ReSi₂. *Thin Solid Films*, **161**. 197~206.
- Lau, S. S., Z. L. Liau and M-A. Nicolect. 1977. Solid phase epitaxy in silicide-forming systems. *Thin Solid Films*, **47**. 313.
- Lepselter, M. P. and L. M. Andrews. 1969. Ohmic Contacts to Semiconductors, 1st ed. by B. Schwartz (Electrochem. Soc., Princeton, New York)., 159.

- Long, R. G., M. C. Bost and John E. Mahan. 1988. Optical and Electrical Properties of Semiconducting Rhenium Disilicide Thin Films. *Thin Solid Films*, **162**. 29~40.
- Lyer, S. S., Chung-Yu Ting and Peter M. Fryer. 1985. Ambient Gas Effects on the Reaction of Titanium with Silicon. *J. Electrochem. Soc.*, **132(9)**. 2240~2245.
- Maki, K. and Y. Shigeta. 1988. Formation some hierarchy in amorphous structure during the crystallization of vacuum-deposited amorphous semiconductor films. *J. Appl. Phys.*, **63(12)**. 5747~5749.
- Morgan, Alan E., W. T. Stacy, J. M. De Blasi and T-Y James Chen. 1986. Material characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposited titanium silicide. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4(3)**. 723~731.
- Murarka, S. P. 1983. Silicides for VLSI Applications. (Academic Press, New York). 152~176.
- Murarka, S. P. and D. B. Fraser. 1985. *J. Appl. Phys.*, **51(1)**. 5240.
- Nakamura, K., J. O. Olowolafe, S. S. Lau, M-A. Nicolet, J. W. Mayer and R. Shima. 1976. Interaction of metal layers with polycrystalline Si. *J. Appl. Phys.*, **47(4)**. 1278~1283.
- Nava, F., A. D'Amico and A. Bearzotti. 1989. Phase transformations induced by rapid thermal annealing in Ti-Si and W-Si alloys. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7(5)**. 3023~3029.
- Ogawa, S-I, T. Kouzaki, T. Yoshida and R. Sinclair. 1991. Interface microstructure of titanium thin-film/silicon single-crystal substrate correlated with electrical barrier heights. *J. Appl. Phys.*, **70(2)**. 827~832.
- Osburn, C. M., T. Brat, D. Sharma, D. Griffis, S. Corcoran, S. Lin, W-K. Chu and N. Parikh. 1988. The Effect of Titanium Silicide Formation on Dopant Redistribution. *J. Electrochem. Soc.*, **135(6)**. 1490~1504.
- Ottaviani, G. 1984. Phase formation and kinetic Processes in silicide. in *Thin Film and Interface*, 2nd ed. by J. E. E. Baglin, D. R. Cambell and W. K. Chu, (North-Holland, New York). 21~31.

- Pantel, R., D. Levy, D. Nicolas and J. P. Ponpon. 1987. Oxygen behavior during titanium silicide formation by rapid thermal annealing. *J. Appl. Phys.*, **62(10)**. 4319~4321.
- Pearson, W. B. 1972. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. (Wiley-Interscience, New York). 125-147.
- Pico, C. A. and M. G. Lagally. 1988. Kinetics of titanium silicide formation on single-crystal Si: Experiment and modeling. *J. Appl. Phys.*, **64(10)**. 4957.
- Poate, J. M., K. N. Tu and J. W. Mayer. 1978. Thin Films-Interdiffusion and Reaction. edited by (Wiley, New York). 359~406.
- Raaijmakers, I. J. M., A. H. Reader and P. H. Dosting. 1988. The formation of an amorphous silicide by thermal reaction of sputterdeposited Ti and Si layers. *J. Appl. Phys.*, **63(8)**. 2790.
- Rathman, D. D., N. Economou, D. J. Silversmith, *et al.*, 1982. *IEDM* **82**. 650
- Revesz, P., L. R. Zheng, L. S. Hung and J. W. Mayer. 1986. Morphological degradation of TiSi_2 on $\langle 100 \rangle$ silicon. *Appl. Phys. Lett.*, **48(23)**. 1591.
- Rouse, J., F. Mohammadi, C. R. Helms and K. C. Saraswat. 1980. Studies of steam-oxidized WSi_2 by Auger sputter profiling. *Appl. Phys. Lett.*, **37(3)**. 305~307.
- Saitoh, S., H. Ishiwara and S. Furukawa. 1980. Double heteroepitaxy in the $\text{Si}(111)/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ structure. *Appl. Phys. Lett.*, **37(2)**. 203.
- Sharma, J. K. N., B. R. Chakraborty and S. M. Shivaprasad. 1988. Chemical shifts of silicon and titanium in titanium silicide studied by Auger electron spectroscopy, slow electron energy-loss spectroscopy, and internal x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6(6)**. 3120~3124.
- Stling, M., C. S. Petersson, H. Norström, F. Runovc, R. Buchta and P. Wiklund. 1983. *Thin Solid Films*, **110**. 280.

- Thompson, R. D., H. Takai, P. A. Psaras and K. N. Tu. 1987. Effect of a substrate on the phase transformation of amorphous TiSi_2 thin films. *J. Appl. Phys.*, **61**(2). 540~544.
- Tu, K. N. 1975. Selective growth of metal-rich silicide for near-noble metals. *Appl. Phys. Lett.*, **27**(4). 221~224.
- van Loenen, E. J., J. W. M. Frenken and J. F. van der Veen. 1985. Real-space determination of atomic structure and bond relaxation at the NiSi_2 -Si(111) interface. *Phys. Rev. Lett.*, **54**(8). 827~830.
- Wang, M. H. and L. J. Chen. 1992. Phase formation in the interfacial reactions of ultrahigh vacuum deposited titanium thin films on (111)Si. *J. Appl. Phys.*, **71**(12). 5918.
- Weaver, J. H., A. Fransiosi and V. L. Moruzzi. 1984. Bonding in metal disilicides CaSi_2 through NiSi_2 : Experiment and Theory. *Phys. Rev. B*, **29**(6). 3293~3302.
- Williams, A. R. and J. Kübler. 1979. Cohesive properties of metallic compounds : Augmented-spherical-wave calculations. *Phys. Rev. B*, **19**(12). 6094~6118.
- Wu, I. C., J. J. Chu and L. J. Chen. 1986. Local epitaxy of TiSi_2 on (111) Si : Effects due to rapid thermal annealing and to the annealing atmosphere. *J. Appl. Phys.*, **60**(9). 3172~3175.
- Wuttig, M. and H. K. Birnbaum. 1966. Self-Diffusion along Edge Dislocation in Nickel. *Phys. Rev.*, **147**. 495~504.
- Zur, A., T. C. McGill and M. A. Nicolet. 1985. *J. Appl. Phys.*, **57**. 600.

감사의 글

본 연구를 수행하는 동안 끊임없는 지도와 격려를 해주신 최 치규 교수님께 먼저 깊은 감사를 드립니다. 또한 본 논문을 심사하시면서 지적과 조언을 해주신 홍 성락 교수님, 고 정대 교수님과 학위 이수과정 동안 가르침과 충고를 아끼지 않으신 현 남규 교수님, 김 두철 교수님 등 여러 은사님들과 주위에서 도와주신 교수님들께도 감사를 드립니다.

연구를 수행하는 동안 시설과 실험기기 및 분석에 도움을 주신 경북대학교 박 동수 교수님, 한국과학기술원 이 정용 교수님, 포항공과대학 이 영백 교수님, 한국전자통신 연구소 박 형호 박사님 그리고 일일이 언급할 수 없는 많은 분들에게 잊지 못할 감사의 정을 담아 이 글을 함께 드립니다. 또한 표면물리 실험실 후배들에게도 고마움을 표합니다.

특히 이렇게 작은 결실을 맺을때까지 오직 자식만을 생각하시고 염려해주신 부모님과 바쁜 와중에서도 항상 저를 생각하고 도와주신 사랑하는 우리가족인 영순·남순언니, 형부, 수남·수현오빠, 두 울케언니, 막내동생 철웅이 그리고 귀엽고 사랑스런 조카인 원기, 회정, 정완, 정훈이에게 미흡하나마 이 한편의 책으로 고마움을 대신하고자 합니다.

또한 저의 주위에서 항상 힘이 되어주고 충고도 서슴치 않으며 영원히 변치 않을 여러 친구들에게도 이 글로나마 고마움을 전합니다.

끝으로 오늘의 결실을 맺게 해주신 아버님, 어머님께 다시한번 감사드리며 이 논문을 바칩니다.

1993 년 6 월

양 수 정