

碩士學位論文

동시증착에 의한 epi-TiSi₂/Si 구조의
Flat Interface 형성에 관한 연구

濟州大學校 大學院

物 理 學 科



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY
金 承 植

1995年 6月

동시증착에 의한 epi-TiSi₂/Si 구조의
Flat Interface 형성에 관한 연구

指導教授 崔 致 圭

金 承 植

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

1995年 6月

金承植의 理學 碩士學位 論文을 認准함



JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

審査委員長

洪 性 樂



委 員

高 正 大



委 員

崔 致 圭




濟州大學校 大學院

1995年 6月

A Study of the Formation of epi-TiSi₂/Si Flat Interface by Codeposition

Seung-Shik Kim

(Supervised by professor Chi-Kyu Choi)

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

DEPARTMENT OF PHYSICS
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1995. 6

목 차

Summary	1
I. 서 론	2
II. 이 론	5
1. 핵형성이론에 대한 기본 model	5
2. 핵형성 운동학(Nucleation Kinetics)	6
III. 실험	10
1. 시료제작	10
2. ESCA 분석실험	12
3. XRD 측정	12
4. TiSi ₂ 박막의 TEM 분석실험	13
5. TiSi ₂ 박막의 면저항 측정	13
IV. 실험결과 및 논의	15
1. 기판 Si(100) 위에 TiSi ₂ 박막 형성	15
1) 증착조성비와 열처리	15
(1) Ti:Si=1:1의 조성비로 증착	15
(2) Ti:Si=1:2의 조성비로 증착	16
(3) ESCA depth profile 에 따른 결합 상태 분석	25
2) XRD 에 의한 결정구조와 상전이	29
3) TiSi ₂ /Si(100) 구조에서의 flat interface 형성	32
4) TiSi ₂ /Si(100) 계면 정합성과 격자면상 분석	36
2. TiSi ₂ 박막의 면저항	43
V. 결 론	45
VI. 참고문헌	47

Summary

TiSi₂ film was grown epitaxially on the Si(100) substrate by means of the coevaporation of titanium and silicon on Si(100)-2×1 surface followed by *in-situ* annealing in UHV (Ultra high vacuum). ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) and XRD (X-ray Diffraction) showed that nucleation of TiSi₂ with the C49 structure was observed for all alloys studied Ti : Si = 1 : 1 to Ti : Si = 1 : 2, and its reaction mechanism was appeared as (Ti + Si) + Si = TiSi₂. High-quality C49 TiSi₂ layer was formed in the case of (Ti + 2Si)/Ti/Si samples *in-situ* annealed at 500 °C for 20 min in UHV. It showed that interlayer Ti controlled the diffusion of bulk Si atoms into (Ti + 2Si) matrix. Image of HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscope) showed that the C49 TiSi₂/Si interface was clear and that no glassy phase was formed. However, in the case where the sample was annealed at 700 °C, the interface condition was more or less rough and a bit of agglomeration was occurred.

The orientation relationship between the C49 TiSi₂ and the Si(100) substrate was C49 TiSi₂[2 $\bar{1}$ 2] \parallel Si[0 $\bar{1}$ 1] , C49 TiSi₂(120) \parallel Si(200). Almost over the whole area of the sample was covered with the epitaxial C49 structure. The sheet resistance of the C49 TiSi₂ annealed at 500 °C was measured with 13.1 Ω/cm^2 .

On the basis of the above results, Ti-silicide (TiSi₂) among metal-silicide materials can be used as an excellent electrode of VLSI device.

I. 서론

반도체 소자 및 설계기술의 발달에 따라 종전에 초고집적회로의 전극연결 물질로 사용되던 Al 과 다결정 Si 등의 특성이 한계에 이르게 되었다. Al 은 Si 에 대하여 무한히 용해되고, 다결정 Si 은 시정수 및 비저항이 크고, 고온에서의 안정성이 우수하지 않아 다른 물질의 개발이 요구되었다. 따라서, 현재는 반도체 소자의 크기가 submicron 단위로 축소화됨에 따라 그 집적도를 증가시키기 위하여 새로운 물질인 실리사이드 (SILICIDE) 가 개발되었다 (Lepselter 와 Andrews 1968, Lyer 등 1985, Murarka 1983, Ottaviani 1984, Poate 등 1978, Tu 1975).

실리사이드란 금속과 Si 의 합금으로서, 그 상은 반응에 참여하는 금속원자와 Si 원자의 조성과 온도에 의해 결정되고, 한번 결합이 일어나면 화학적으로나 열적으로 안정한 물질이 된다. 실리사이드의 형성방법은 화학양론적인 혼합물의 스퍼터링법, 금속과 Si 의 동시증착법, CVD (Chemical Vapor Deposition) 방법 및 PVD (Physical Vapor Deposition) 방법 등이 있다 (Akimoto 와 Watanabe 1981, Broadbent 등 1987, Hura 등 1984, Kim 1986, Maki 와 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, CrSi₂, ReSi₂, MnSi₂ 와 FeSi₂ 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 오옴성 접촉이 우수한것이 특징이라 할 수 있다. 반도체형 실리사이드는 비교적 높은 비저항과 정류특성, 낮은 전하 운반자 농도 등의 반도체 특성을 지니고 있는 것이 특징이다.

특히, 금속형 실리사이드 중에서 Ti-실리사이드의 상은 Ti₃Si, Ti₅Si₃,

Ti₅Si₄, TiSi, TiSi₂ 등이고, 반응조건에 따라 선택적인 상이 형성되며, 최종상은 C54 구조의 TiSi₂ 로 알려져 있다 (Nicolet 와 Lau 1983, Touloukian 1970). C54 TiSi₂ 는 금속형 실리사이드 중에서도 열적으로나 화학적으로 안정성을 가지고 있으며, 비저항 (ρ ; 13~16 μcm) 이 아주 낮고, 고온공정에 대한 안정성이 우수하여 많은 연구자들의 연구의 대상이 되고 있다 (Alperin 등 1985, Kang 와 Park 1990, Murarka 등 1980, Murarka 등 1982, Yachi 1984).

Ti-실리사이드의 형성운동학에 대한 최근의 연구동향을 보면, Kato 와 Nakamura (1976) 그리고 Maa 등 (1979) 은 TiSi₂ 상 형성이 Ti₅Si₃, TiSi 및 TiSi₂ 가 연속적으로 층을 이루면서 반응이 진행된다고 보고하였다. Beyers 와 Sinclair (1985) 는 Ti/Si 계면반응에서 Ti-실리사이드화의 초기단계부터 Si 과다형의 TiSi₂ 가 형성됨을 밝혔으며, 반응온도 및 불순물의 함유량에 따라서 동소체 전이가 일어난다고 하였다. 즉, 열처리 온도가 낮은 경우에는 C49 TiSi₂ (저심 직방정계 ; a=0.362 nm, b=1.376 nm, c=0.826 nm) 상으로 존재하다가 온도가 높으면 C54 TiSi₂ (면심 직방정계 ; a=0.826 nm, b=0.480 nm, c=0.855 nm) 로 상전이한다는 것이다. 이 결과는 Houtum 등 (1987) 과 Hensel 등 (1987) 에 의해서도 확인되었고, 이들 결정의 상전이온도 T_c 가 600 °C와 650 °C이며, 비저항은 C49 TiSi₂ 가 76 $\mu\Omega\text{cm}$, C54 TiSi₂ 는 12.46 $\mu\Omega\text{cm}$ 로 보고되었다. Pico 와 Lagally (1988) 는 AES (Auger Electron Spectroscopy) 분석 결과로 부터 TiSi₂ 의 성장율이 기판의 결정방향에 의존함을 수식화 하였으며, 실리사이드 형성 혹은 Si 확산에 따른 활성화 enthalpy (ΔH) 가 2.5~2.6 eV/atom 임을 밝혔다. 그러나, Raaijmakers 등 (1987) 은 Ti : Si = 1 : 2, Ti : Si = 1 : 3 의 비율로 증착할 때 TiSi₂ 는 핵형성제어 방법으로 형성된다는 것을 TEM (Transmission Electron Microscope) 으로 분석하였으며, 핵형성에 대한 활성화 에너지가 성분원소의 조성에 의존하지 않음을 규명하였다.

Pearson (1972) 은 TiSi₂/Si 계면에 C49 및 C54 TiSi₂ 가 결정학적으로 에피택시 성장이 가능하다는 것을 발표하였으며, Wu 등 (1986) 은 급속열처리 방법에 의하여 C49 TiSi₂가 $[101]\text{TiSi}_2//[111]\text{Si}$, $(\bar{3}13)\text{TiSi}_2//(\bar{2}20)\text{Si}$ 형과

[100]TiSi₂//[111]Si, (004)TiSi₂//(02 $\bar{2}$)Si 으로 정합성장이 일어난다는 두 가지 모드를 제안하였다. 또한, Catana 등 (1990) 은 [010]TiSi₂//[110]Si, ($\bar{1}01$)TiSi₂//(1 $\bar{1}\bar{1}$)Si 의 정합에서 TiSi₂($\bar{1}01$) 면외에 여러방향으로 나타난 격자상 모드의 관계를 정합모형을 사용하여 분석하였고, Chen 등 (1988) 은 에피택시 성장된 TiSi₂ 박막의 영역이 0.2~36 μm 크기로 넓게 분포됨을 TEM 으로 조사하였다. 이상의 연구결과들로 부터 Ti/Si 계에서 형성되는 TiSi₂ 는 Ti 과 Si 의 조성, 열처리 온도와 시간, 기판의 결정방향, 불순물의 종류 및 기판의 청정도 등의 여러가지 영향을 받는 것을 알 수 있다 (Osburn 등 1988, Pantel 등 1987, Nolon 과 Sinclair 1992).

지금까지 TiSi₂ 박막은 고온 열처리 공정과정 중에서 TiSi₂/Si 계면에서 agglomeration 현상이 일어나 평활한 계면을 얻지 못하고 있었다. 그러나, 최근에는 TiSi_{2.6} 화합물을 스퍼터링법에 의해 증착하거나 Ti 과 Si 을 동시증착함으로써 TiSi₂ 박막의 agglomeration 현상의 제어가 가능해지고 있다. 특히, 후자의 경우 증착된 TiSi₂ 박막의 결정화는 저온에서도 형성이 가능하므로, 기판 Si 의 확산현상 제어와 TiSi₂ 박막의 grain 형성에 따른 계면 및 표면 에너지 차이를 줄여 agglomeration 현상을 최소화 할 수 있다 (Beyers 와 Sinclair 1985, Raaijmakers 등 1987, Nolon 과 Sinclair 1992, Kemper 과 Oosting 1982, Tanielion 과 Blackstone 1985).

본 연구에서는 가능한 외적 요인을 제거하기 위하여 초고진공 내에서 Si(100)-2 \times 1 초격자 구조를 형성시켜 그 구조위에 Ti 과 Si 을 동시증착하여 TiSi₂ 를 형성시켰다. 열처리 조건에 따른 Ti-실리사이드의 상전이는 X-선 회절기 (XRD) 로 조사하였고, 전자현미경 (SEM ; Scanning Electron Microscope) 을 이용하여 박막의 표면상태 및 결정입자의 크기를 관찰하였다. Ti-실리사이드 상 형성에 따른 층구조, 조성비 및 그 형성운동학은 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 로 분석하였고, TiSi₂/Si 의 계면상태, agglomeration 현상과 격자정합성 등은 고분해능 투과 전자 현미경 (HRTEM) 으로 조사하였다.

II. 이 론

1. 핵형성이론에 대한 기본 model

에피택셜 실리사이드의 형성은 고상반응에 의한 것 (확산) 과 금속과 Si 을 동시증착함으로써 발생하는 핵자들의 운동에 의한 것 (핵형성운동) 이 있다. 이 중에서 최근에 주목을 받고 있는 것은 금속과 Si 의 동시증착에 의한 에피택셜 실리사이드의 형성방법이다. 일반적으로, 금속과 Si 을 동시증착하면 핵이 서로 결합하고 지속적인 증착 박막을 형성할 때까지 핵이 점점 커지면서, 그 이후에 핵형성이 일어난다. 증착 박막의 구조적인 변화는 성장중에 일어나게 되고, 그 때의 cluster 의 안정성이 완전한 증착 박막의 형성에 중요한 요인으로 작용한다. 이 절에서는 핵형성이론에 대한 기본 model 로서 cluster 의 안정성에 대해 기술하고자 한다.

cluster 들의 안정성은 그 크기에 따라 좌우되며 cluster 의 크기가 감소함에 따라 안정성은 떨어진다. 고전적인 모델인 Gibbs-Thomson 효과에서는 cluster 의 크기가 감소한만큼 증가하는 표면의 만곡에 따라 평균 증기압력이 증가하는 원인이 된다. 이것을 원자론적인 상태에서 보면, cluster 들의 크기가 작아질수록 이웃하는 cluster 들과 개별 원자의 결합들이 줄어들기 때문에 그 안정성은 떨어진다. 그래서, monomer 의 경우에는 bulk 에 대해서 과포화 상태가 된다. 즉, monomer 의 증기 압력은 bulk 의 평균 증기 압력보다 높다. 단지, 임의의 임계 크기 i^* 보다 큰 cluster 들은 붕괴하는 것만큼 성장한다.

크기와 관련하여 cluster 들의 안정성을 조사해 보면, 주어진 monomer 밀도 n_1 에 따라 평형이 되는 i 원자들에 대한 cluster 의 농도 N_i 는 열역학적인 방법이나 정역학적인 방법에 의해 계산된다. 여기서 N_i 는 임계 크기 i^* 에서 최소값을 갖는다. 초임계의 cluster 들의 형성을 J_i 는 임계핵의 밀도에 의해 제한되어진다.

$$J_i \sim \alpha_i \cdot N_i \quad (1)$$

여기서 α_i 는 입계핵에 의한 monomer 의 포획율이다.

그러나, 평형상태에서는 계를 통과하는 J_i 의 flux 는 없다. 형성을 J_i 가 유한할 때, 입계핵은 평형상태가 아니고, 그들의 밀도는 N_i 보다 더 작다. 이것은 또한, 붕괴하는 초입계의 cluster 들에 의해 반대방향으로 유입되는 flux 를 위해 필요하다. 식 (1)은 핵형성율에 대한 간단한 근사일 뿐이다.

핵형성이 비평형 상태에 있을 때 핵형성율은 열역학적으로 정의되어질 수 없다.

Hirth (1963), Lothe 와 Pound (1962) 에 의해 다뤄진 것은 고전 모형인 Gibbs (1878) 의 열역학적인 개념에 기초를 두고 있다. cluster 형성에서 자유 에너지는 거시적인 물질상수들의 항으로 표현되어진다. 엄밀히 말하면, 이 모형에서는 단지 50개의 원자들의 영역에서 다뤄졌다. 그러나, 이것은 지금 현상학적으로 다루어지는 parameter 들을 이해한다면 더 작은 크기들까지 확대시켜서 해석할 수도 있다. Rhodin 과 Walton (1963) 이 시도한 원자론적인 접근법에서, 농도 N_i 는 정역학적인 방법에 의해 i -cluster 들의 결합에너지 E_i 의 항으로써 계산된다. E_i 는 결합에너지 연구나 핵형성율을 측정하는 실험적인 방법에 의해 결정된다.



2. 핵형성 운동학 (Nucleation Kinetics)

초기의 핵형성 운동학은 Farkas (1927), Becker 과 Döring (1935), Zeldovich (1942), Halpern (1967) 과 Frank (1972) 에 의해 다루어졌다. 이들에 의하면 flux J_i 는,

$$J_i = \alpha_i n_i - \beta_{i+1} n_{i+1}, \quad (2)$$

이다. 여기서, n_i 는 cluster 밀도이고, α_i 는 i 번째 cluster에 의한 monomer 의 포획율이다. 그리고, β_{i+1} 은 $(i+1)$ 번째 cluster 의 붕괴율이다.

Becker 와 Döring 과 Frank 는 식 (2)에서

$$R_i = \frac{1}{\alpha_i} \prod_{j=2}^i \left(\frac{\beta_j}{\alpha_{j-1}} \right), \quad (3)$$

$$\phi_i = \alpha_i n_i R_i = n_i \prod_{j=2}^i \left(\frac{\beta_j}{\alpha_{j-1}} \right). \quad (4)$$

을 정의하여 J_i 들

$$J_i = \phi_i - \phi_{i+1}. \quad (5)$$

$$J \sum_{i=1}^h R_i = \phi_1 - \phi_{h+1}$$

로 표현하였다. 여기서, $i=1$ 일 때, $R=1/\alpha_1$ 이고, $\phi_1=n_1$ 이다. $i>1$ 에 대해서 R_i 는 $\beta_i > \alpha_{i-1}$ 일 때에 증가하고 $\beta_i < \alpha_{i-1}$ 일 경우에 감소한다. 그러므로, R_i 는 $\beta_i \approx \alpha_{i-1}$ 일 경우에 최대치를 갖는다. (5)식을 간단히 적어보면,

$$J = n_1 / \sum_{i=1}^h R_i. \quad (6)$$

이 된다. 이것은 또한,

$$J = \alpha_1 n_1 \left[1 + \sum_{i=2}^h \frac{\alpha_i}{\alpha_i} \prod_{j=2}^i (\beta_j / \alpha_{j-1}) \right]^{-1} \quad (7)$$

처럼 표현되어 질 수 있다.

여기서 평형밀도들, N_i 와 J_i 가 0으로 접근할 때에 다른 n_i 가 일어나는 동안 n_1 은 변하지 않음을 가정한다. 그리고, 식 (2)에서 α_1 과 β_2 가 평형과 정상상태 조건아래 같이 남아있다고 규정하면 전류밀도 $J_i=0$ 일 때, 식 (2)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\alpha_i}{\beta_{i-1}} = \frac{N_{i-1}}{N_i} \quad (8)$$

여기서, $i=1$ 일 때 $N_1=n_1$ 을 반복 적용하면

$$\prod_{j=2}^i \left(\frac{\alpha_{j-1}}{\beta_j} \right) = \frac{N_i}{n_1}, \quad (9)$$

이 되고, 이것을 (3), (4), (5)와 비교해 보면,

$$R_i = \frac{n_1}{\alpha_i N_i}, \quad (10)$$

$$\phi_i = \frac{n_1 n_i}{N_i}$$

이 된다.

이 관계식을 이용하면 식 (7), (8)로부터 β_i 를 계산할 수 있다. 그러나, 이것을 식 (2)와 계산한 β_{i+1} 을 이용해서 직접 계산해보면,

$$\frac{J_i}{\alpha_i N_i} = \frac{n_i}{N_i} - \frac{n_{i+1}}{N_{i+1}}, \quad (11)$$

으로 주어지고, 정상상태 조건에서 식 (11)을 $i=1$ 에서 h 까지 더하면,

$$J \sum_{i=1}^h (\alpha_i N_i)^{-1} = \frac{n_1}{N_1} - \frac{n_{h+1}}{N_{h+1}} \quad (12)$$

이 된다. 여기서 $i > i^*$ 이면, n_i 는 N_i 가 증가하는 동안 같이 증가한다. 따라서 광의로 n_{h+1}/N_{h+1} 인 크기 h 를 선택할 수 있다. 그러면, $n_1/N_1=1$ 일 때,

$$\text{핵형성율 } J = \left[\sum_{i=1}^h (\alpha_i N_i)^{-1} \right]^{-1} \quad (13)$$

이 된다. 여기서는 nuclei 의 임계크기를 나타내지 않았다.

임의의 선택에 의해 측정된 핵형성율은 $J=1\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 이었고, TEM 에 의해 검출된 것은 핵/ $\mu\text{m}^2/1000\text{s}$ 즉, $J=10^5\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 이었다.

다음으로 핵의 평형밀도에 대해 알아보기로 하자.

단원자들로부터 cluster 가 형성되는 것은 다음과 같은 화학적인 반응관계에 의해 고려된다.



크기 h 인 장벽에서 그 계가 평형이 되었을 때, 그 구성체들의 농도들은 질량 작용의 법칙에 의해 결정된다. cluster 밀도 $N = \sum_i N_i$ 인 정상상태에서의 농도비는

$$\frac{N_i}{N} = \left(\frac{N_1}{N} \right)^i \exp - \frac{G_i^\circ}{kT}, \quad (14)$$

로 표현된다. 여기서, G_i° 는 각 반응체들이 표준압력에 있을 때 작용하여 변화한 자유에너지이다. $N=N_1$ 으로 가정하면,

$$N_i = N_1 \exp(-G_i^\circ/kT), \quad (15)$$

로 주어진다.

$$\text{자유에너지 } G_i^\circ \text{는, } G_i^\circ = G_v(i) + G_s(i) + G_d \quad (16)$$

로 표현되어 지며, $G_v = -kT \ln(R/R_e) = -kT \ln S$, $G_s(i) = i^{\frac{2}{3}} B$ 는 각각

volume 에너지, surface 에너지를 표시한다(여기서, R_e 는 sublimation ratio, S 는 saturation ratio, B 는 물질에 대한 고유상수이다.).

N cluster 에 대한 상태수는 $C(N) = \frac{N_0!}{(N_0 - N)!N!}$ 이므로, 각 cluster에 대한 분포에너지는

$$G_d = (kT/N) \ln C(N) = \frac{kT}{N} \left[N_0 \ln \frac{N_0 - N}{N_0} + N \ln \frac{N}{N_0 + N} \right] \quad (17)$$

이다.

지금 $N_0 \gg N$ 과 $N \approx n_1$ 의 조건을 주면, Lothe-Pound 결과인

$$G_d = kT \ln(n_1/N_0) \text{ 가 된다.}$$

이 값을 (15)와 (16)에 대입하면,

$$\begin{aligned} N_i &= N_0 \exp(-G_i/kT) \\ G_i &= iG_v + i^{2/3} B \end{aligned} \quad (18)$$

가 된다.

III. 실험

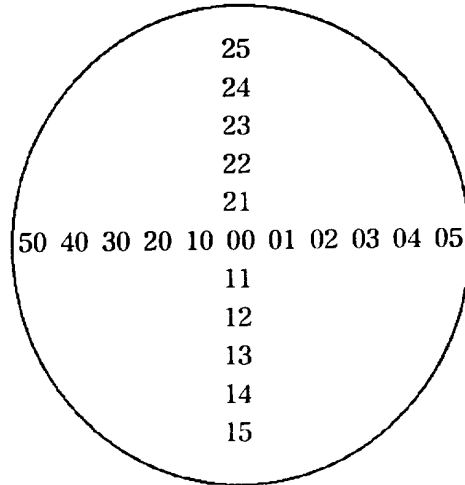
1. 시료제작

본 실험에서 사용한 Si 기판은 boron 을 주입한 p-형의 Si 웨이퍼로서, 결정면은 (100)이며, 비저항은 1.0~5.0 Ωcm 이었다. 준비된 Si 웨이퍼를 초고진공 챔버내에 넣고 내부의 진공도를 $\sim 10^{-9}$ Torr로 유지시켰다. 그리고, 초고진공 챔버를 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 10 시간 동안 베이킹하여 증착기 내부를 초고진공으로 만들어 기판표면을 깨끗이 하였다.

Ti 과 Si 은 초고진공 ($\sim 10^{-9}$ Torr) 하에서 증착율을 0.1 \AA 단위로 하여 증착하고, 텅스텐 할로겐 램프 가열방법에 의하여 *in-situ* 열처리하였다. 고순도 Ti (99.999%) 의 증착은 전자선총으로 가열하여 증착하였고, 고순도 Si (99.999%) 의 증착은 BN 도가니에서 저항 가열법에 의하여 증착하였다. Ti 과 Si 의 동시증착에 따른 조성비 (Ti : Si = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3) 조절은 전류제어 방식으로 제어 하였으며, 흡착되는 Ti 과 Si 원자량은 고정밀도 박막 측정계로 측정하고, 수정모니터에 의하여 얻어진 진동수는 0.1 Hz/0.1 s 의 분해능을 갖는 주파수 계수기로 측정하였다.

텅스텐 할로겐 램프는 10 kW의 전력을 갖도록 하고, 기판 Si(100) 의 5" full wafer 에 균일하게 복사열이 방출될 수 있도록 제작하여 사용하였다. Ti-실리사이드 박막 형성에 따른 열처리는 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 750 $^{\circ}\text{C}$ 까지 하였다. 불순물이 없는 깨끗한 기판을 사용하기 위하여 초고진공내에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 로 20분간 열처리하여 Si(100)-2 \times 1 초격자 구조를 얻었으며, 표 3-1은 5" full wafer 들 가열하였을 때 측정된 온도분포로써 오차는 ± 10 $^{\circ}\text{C}$ 이내였다.

Table. 3-1 Thermal distribution on 5" full wafer region by tungsten halogen lamp heating.



Time	Region											Remarks	
	00	01/10	02/20	03/30	04/40	05/50	21/11	22/12	23/13	24/14	25/15		
800°C	0	±20	±19	±15	±12	±11	±10	±18	±14	±10	±11	±9	
	5	±1	±15	±14	±12	±10	±9	±19	±14	±10	±9	±8	
	10	±1	±10	±10	±10	±8	±6	±8	±7	±6	±8	±6	
	15	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±5	±7	±6	±6	±4	
	20	±5	±5	±4	±4	±4	±3	±5	±4	±4	±4	±3	
	60	±1	±10	±5	±5	±4	±3	±10	±4	±4	±3	±3	
700°C	0	±1	±10	±5	±5	±4	±3	±10	±4	±4	±3	±3	
	20	±7	±7	±6	±5	±4	±3	±7	±6	±6	±5	±4	
	40	±4	±4	±4	±3	±3	±2	±4	±4	±3	±3	±2	
600°C	60	±2	±2	±2	±2	±1	±1	±2	±2	±2	±1	±1	
	0	±8	±8	±6	±5	±5	±3	±8	±6	±5	±4	±3	
	20	±6	±5	±6	±4	±4	±3	±5	±6	±4	±3	±3	
	40	±4	±3	±3	±3	±3	±3	±3	±3	±3	±3	±3	
500°C	60	±2	±2	±2	±2	±2	±2	±2	±2	±2	±2	±2	
	0	±4	±4	±3	±2	±2	±2	±4	±4	±3	±2	±2	
	20	±3	±3	±2	±2	±2	±2	±3	±3	±3	±2	±1	
400°C	40	±2	±2	±2	±1	±1	±1	±2	±2	±2	±2	±1	
	60	±2	±2	±1	±1	±1	±1	±2	±2	±1	±1	±1	
	0	±3	±2	±1	±1	±1	±1	±2	±1	±1	±1	±1	
	20	±3	±2	±1	±1	±1	±1	±2	±1	±1	±1	±1	
400°C	40	±2	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	
	60	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	±1	

2. ESCA 분석실험

TiSi₂ 박막원소의 화학적 상태, 결합에너지, 각 상에 따른 결합에너지 차이정도, 초기 형성과정 및 반응기구를 ESCA 분석으로 조사하였다. X-선은 MgK α (1253.6 MeV) 를 이용하고, survey scan 스펙트럼과 원소별 narrow scan 스펙트럼은 각각 pass energy 100 eV, 20 eV인 조건에서 수행하였다. 깊이 에 따른 성분 분석은 Ar⁺ 이온 스퍼터링 (20 Å/min) 법으로 시편 표면을 제거해 나가면서 분석을 수행하였다.

원소분석의 경우는 survey 스펙트럼을 이용하여 에너지 전영역을 저분해능으로 scan 하여 얻었다. 원소분석과 함께 광전자의 결합에너지로부터 화학적 상태를 규명하였다. 이것은 한 원자가 다른 원자와 결합할 때 최외각 전자들이 결합에 직접 참여하여 그 에너지 상태가 달라지므로 내가전자들의 결합에너지에 영향을 미친다. 스펙트럼에서 에너지 차이를 나타내는 chemical shift 부호와 크기 등으로 원소분석을 하였다. 스펙트럼이 중첩되어 나타날 경우 각 구성 피크들을 분리하여 화학적 상태를 정량적으로 해석한다. 즉, 피크의 면적, 높이를 반치폭 (full width at half maximum) 을 사용하여 특성 광전자의 갯수를 Gaussian 혹은 Gaussian-Lorentzian function 인 $I = n f \sigma - \theta y \lambda A T$ 로부터 구할 수 있다. overlayer 가 있을때와 없을때의 강도를 비교하여 박막의 두께를 $D = \lambda \sin \theta ((R/R_0) + 1)$ 로부터 구하였다. 계면의 특성분석은 depth profile 하면서 깊이에 따른 조성변화, 화학적 상태변화를 분석하여 규명하였다.

3. XRD 측정

열처리 온도별 Ti-실리사이드의 상과 상전이현상 및 형성조건을 조사하기 위하여 박막 측정용 XRD (Rigaku D/MAX-RC) 를 사용하였다. X-선원은 Ni 필터를 통하여 얻은 CuK α_1 으로 그 파장은 0.154 nm 이었고, 필라멘트 전

류는 20 mA, 가속전압은 45 kV 이었다. Full scale 은 5×10^3 cps 로 하였으며, 주사영역은 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 데이터상에 나타나 있는 Ti-실리사이드의 스펙트럼 분포를 고려하여 2θ 를 20° 에서 80° 의 범위로 하였다.

4. TiSi_2 박막의 TEM 분석 실험

$\text{TiSi}_2/\text{Si}(100)$ 구조를 형성시킨 박막을 HRTEM 과 SAD pattern 으로 제면상태 및 정합성장 관계를 조사 하였다.

epi- TiSi_2 상과 기판 Si(100) 계면에서의 에피택시 성장과 격자상 등을 관찰하기 위하여 단면 TEM 시편은 먼저 두개의 시편을 2 ton 에폭시틀 사용하여 sandwich 로 만들고, 기계적 연마 방법으로 약 20~50 μm 정도까지 가능한 얇게 가공한 다음, 이것을 금속제 (Cu) 의 grid 에 부착하여 액체 질소에 의해 냉각된 시편 stage 에서 Ar^+ 이온 연마를 수행하여 최종시편을 제작하였다. 이 시편을 가지고 축방향 격자상은 9개의 비임을 포함하는 대물렌즈 조리개를 사용해서, 비임방향을 Si 의 [110] 과 [112] 축방향에 정렬시켜 Scherzer's 탈 초점 근처에서 실험을 수행하였다. 기판 Si 의 배향면은 (100) 이므로 HRTEM 사진에서 형성된 TiSi_2 의 면과 방향을 정하고, 그 격자상이 계면에서 Si(100) 면과의 coherent 관계를 조사하여 $\{hkl\}\text{TiSi}_2//\{hkl\}\text{Si}$ 와 $\langle uvw \rangle \text{TiSi}_2 // \langle uvw \rangle \text{Si}$ 의 면과 축방향에 대한 정합성을 분석하였다. 또한, SAD pattern 에 의한 $\text{TiSi}_2\{hkl\}$ 과 $\text{Si}\{hkl\}$ 의 중첩 및 misorientation 관계를 조사하였다.

5. TiSi_2 박막의 면저항 측정

TiSi_2 박막의 면저항을 측정하기 위하여 Ti 과 Si = 1 :2로 하여 700 Å 의 두께로 동시증착하였다. 실험은 4-point-probe 법으로, 박막 표면이 균일하고,

핀-홀이 없는 것으로 하여 그림 3-1과 같은 방법으로 시료표면에 M, N, O, P 로 점접시켰다. 전극선을 점접시킬 때 최대한 면적을 작게 하기 위하여 원형으로 하였다. N 과 M 점접에 직류전류 I_{MN} 이 흐르도록 외부전원을 걸어주면 P 와 O 점접사이에 전위차가 생기게 된다. 이 전위차를 전류 I_{MN} 으로 나누어 주면, 오옴의 법칙에 의하여 저항값 $R_{MN,OP}$ 을 구할 수 있다. 또한, 점접 N 과 O 사이에 I_{NO} 의 직류전류를 흘려 보내주면 점접 M 과 P 사이에 전위차 $V_M - V_P$ 가 생긴다. 따라서, 저항값은 $R_{mn,op} = \frac{(V_P - V_O)}{I_{MN}}$ 과 $R_{NO,PM} = \frac{(V_M - V_P)}{I_{NO}}$ 으로 주어진다. 이것을 van der Pauw 법에 의하여 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$\exp\left(\frac{-\prod d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(\frac{-\prod d}{R_{NO,PM}}\right) = 1$$

여기서, d 는 $TiSi_2$ 박막의 두께이고, ρ 는 비저항이다. 만약, M 과 O, N 과 P 가 서로 대칭일 경우, $R_{NO,PM} = R_{MN,OP}$ 이므로, 윗식은

$$R_{MN,OP} = \frac{\prod d}{\ln 2} \rho$$

으로 된다. 본 실험에서 전류-전압 측정은 pA-meter/DC voltage source (Hewlett Packard, 4140B) 로 하였고, 전류값은 10~30 mA 까지 변화시켰다.

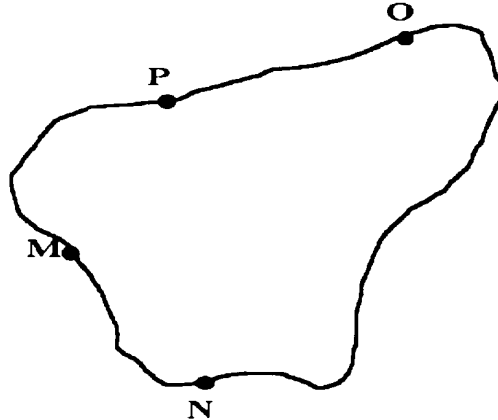


Fig. 3-1 4-point-probe method.

IV. 실험결과 및 논의

1. 기판 Si(100) 위에 TiSi₂ 박막 형성

1) 증착 조성비와 열처리

(1) Ti : Si = 1 : 1 조성비로 증착

Ti 과 Si 이 동시증착하여 형성되는 TiSi₂ 박막은 핵형성에 의하여 성장되므로 Ti 과 Si 의 증착조성비, 기판의 온도, 증착율 및 기판의 청정도 등에 따라 Ti-실리사이드상과 조성비가 다르게 나타난다. 이것은 Si-p 궤도와 Ti-d 궤도전자간 결합에 의하여 DOS (density of state) 가 가전자간의 전자구조에 따라 달라지기 때문이다. 따라서 ESCA 분석에서 Si 2p core 준위 스펙트럼이 각 상에 따라 다르게 나타나므로, Si 의 2p 가전자 스펙트럼의 변화로부터 이들의 결합상태 등을 알 수 있다. 그림 4-1의 (a), (b)는 실온에서 기판 Si(100)-2×1 위에 Ti 과 Si 을 1 : 1의 조성비로 약 700 Å 두께로 동시증착한 시료의 성분원소를 조사하기 위한 ESCA 의 wide scan 스펙트럼이다. 그림 4-1의 (a)에서 나타난 구성원소는 Si, O, C, Ti 으로, 모두 시료의 표면 상태의 원소들이다. 이 시료를 약 60 Å 정도 Ar⁺ 이온으로 스퍼터링한 후의 표면 상태는 그림 4-1의 (b)에서 보는 것처럼 C 의 1s 와 O 의 1s 의 피이크는 나타나지 않았으며, 상대적으로 Si 과 Ti 의 피이크는 증가하였다. 이 결과는 시료가 공기 중에 노출되었을 때 표면에 O 과 C 이 물리흡착된 것을 알 수 있으며, Ti-실리사이드 내부 및 계면에서 O 과 C 이 Ti 과 Si 과는 반응하지 않았음을 알 수 있다. 이러한 현상은 500 °C로 열처리한 시료에서도 동일하였다. Ar⁺ 이온 스퍼터링율을 20 Å/min으로 하여 Ti 과 Si 의 조성비를 깊이에 따라 나타낸 것이 그림 4-2이다. 그림 4-2의 (a)는 열처리하지 않은 시료로써, 스퍼터링 시간이 약 200초에서 1800초까지는 Ti 과 Si 의 조성비가 1 : 1로 전 영역에 거의 균일하였으나, 기판 Si 표면쪽으로 갈수록 Si 과다형으로 조성

비가 변화되었다. 박막의 표면영역에서 나타난 조성층은 약간의 Ti 과다형 층으로써, 이것은 $Ti + Si = TiSi$ 층과 미반응된 Ti 원자가 혼합되어 있는 것으로 생각된다. 여기서 $Ti : Si = 1 : 1$ 조성층을 갖는 두께는 약 500 Å 정도로 나타났다. 그림 4-2의 (b)는 $\sim 10^{-9}$ Torr의 초고진공에서 Ti 과 Si 을 1 : 1의 비율로 동시증착한 후, 500 °C로 20분 동안 *in-situ* 열처리한 시료의 Ti 과 Si 의 깊이에 따른 조성비를 나타낸 것이다. 이 시료에서도 표면에서 약 60 Å 두께까지는 O 과 C 이 흡착되어 있었으나, 28초 정도 스퍼터링한 후에 Ti-실리사이드층 내부와 계면에서 O 과 C 은 나타나지 않았다. 형성된 Ti-실리사이드층은 $TiSi_2$ 와 Si 과다형 $TiSi_2$ 층으로 각각 500 Å과 170 Å 정도로 나타났다. 그림 4-2의 (a)와 비교하여 보면 결정화가 되지 않은 $Ti + Si(1 : 1)$ 조성층이 열처리에 의하여 $TiSi_2$ 층으로 결정화되었음을 알 수 있다. 이 결과는 열처리온도에 따라 Si 원자가 $Ti + Si(1 : 1)$ 조성층내로 확산하면서, $TiSi_2$ 상으로 바뀌어짐을 나타내며, $TiSi_2$ 상 형성과정은 $[Ti + Si(1 : 1) + Si] = TiSi_2$ 인 것으로 생각된다.

(2) $Ti : Si = 1 : 2$ 조성비로 증착

그림 4-3은 $Ti : Si = 1 : 2$ 의 조성비로 700 Å 동시증착한 시료에 대해 Ar^+ 이온 스퍼터링율을 20 Å/min으로 하여 Ti 과 Si 의 깊이에 따른 조성비를 나타낸 그림이다. 그림 4-3의 (a)는 열처리하지 않은 시료로서, O 과 C 이 표면에서 약 60 Å까지 흡착되어 있으나, 180초 동안 Ar^+ 이온 스퍼터링한 후에는 O 과 C 이 나타나지 않았다. 이것은 그림 4-2와 동일한 현상으로, 시료가 공기 중에 노출된 뒤에 O 과 C 이 시료표면에 물리흡착된 것으로 생각된다. 증착된 박막의 조성층은 $Si/Ti = 1.7$ 로서 약 530 Å의 두께로 거의 $TiSi_2$ 조성층으로 형성되어 있으나, 계면에서는 $Si/Ti = 2.4$ 의 조성비를 갖는 층이 약 100 Å 정도로 나타났다. 따라서 $Ti : Si = 1 : 2$ 의 조성비로 증착할 경우, 증착된 박막은 깊이 전영역에 걸쳐서 거의 $Ti : Si = 1 : 2$ 비율로 조성됨을 알 수 있다. 이 시료를 500 °C로 20분 동안 *in-situ* 열처리하였을 때 나타난 조성비는 그림 4-3의 (b)와 같다. 그림 4-3의 (a)와 같이 180초 동안 Ar^+ 이온 스퍼터링 이후에는 O 과 C 이 없는 균일한 $TiSi_2$ 박막이 약 600 Å

정도의 두께로 형성되었다. 계면상태는 열처리하지 않은 시료와 같이 명확하지는 않았으나, Ar^+ 이온 스퍼터링에 의한 damage 영향을 고려할 때, $TiSi_2/Si$ 의 계면은 그림에서 화살표로 표시된 부분으로 생각된다. 이 시료를 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 로 20분 동안 *in-situ* 열처리했을 때 실온에서 증착된 $Si/Ti \approx 2$ 의 조성층이 전 영역에 $Si/Ti \approx 3$ 으로써 Si 과다형 Ti-실리사이드가 형성되었다(그림 4-3의 (c)).

이들 결과로부터 Ti 과 Si 을 동시증착하여 $TiSi_2$ 박막을 형성하는 최적조건은 증착조성비가 $Ti : Si = 1 : 2$ 이고, 열처리온도가 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있었다.

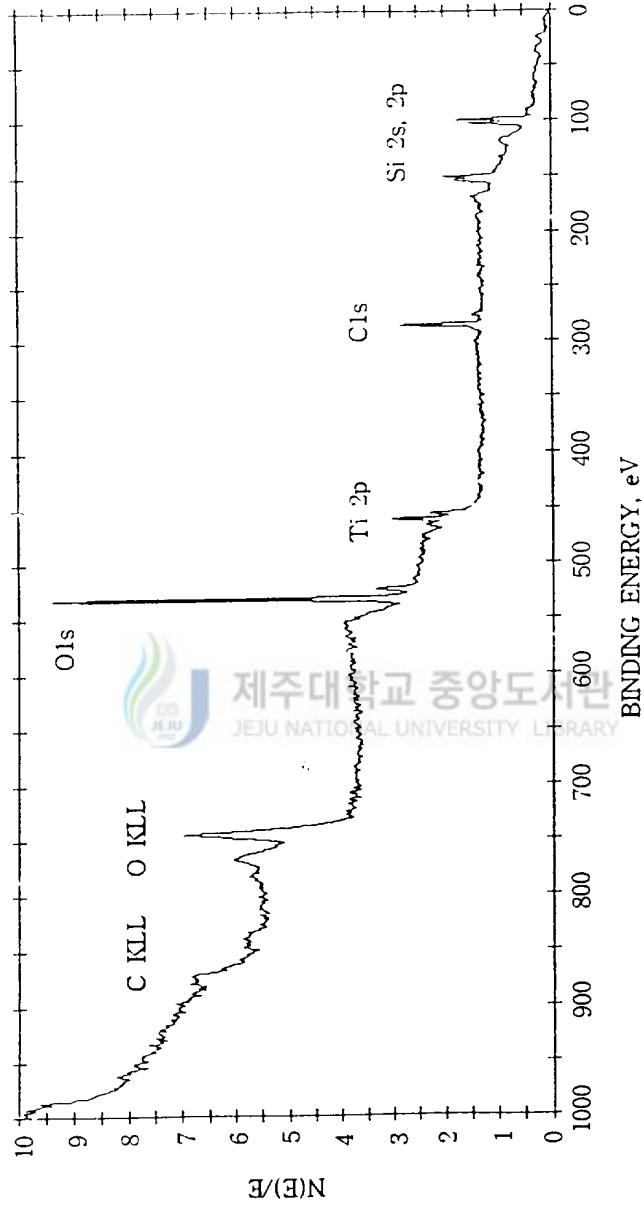


Fig. 4-1 (a) ESCA survey scan spectra of Ti + Si(1 : 1, 700 Å)/Si(100)-2 × 1 sample without annealing.

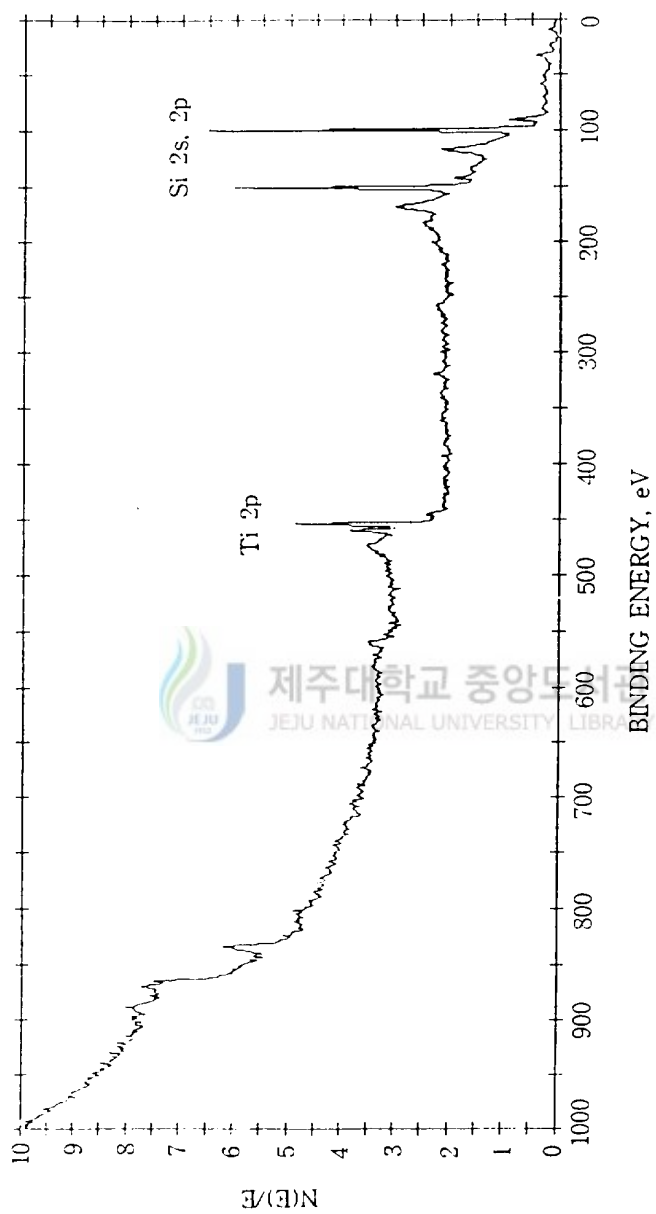


Fig. 4-1 (b) ESCA survey scan spectra after 10 A Ar⁺ ion sputtering.

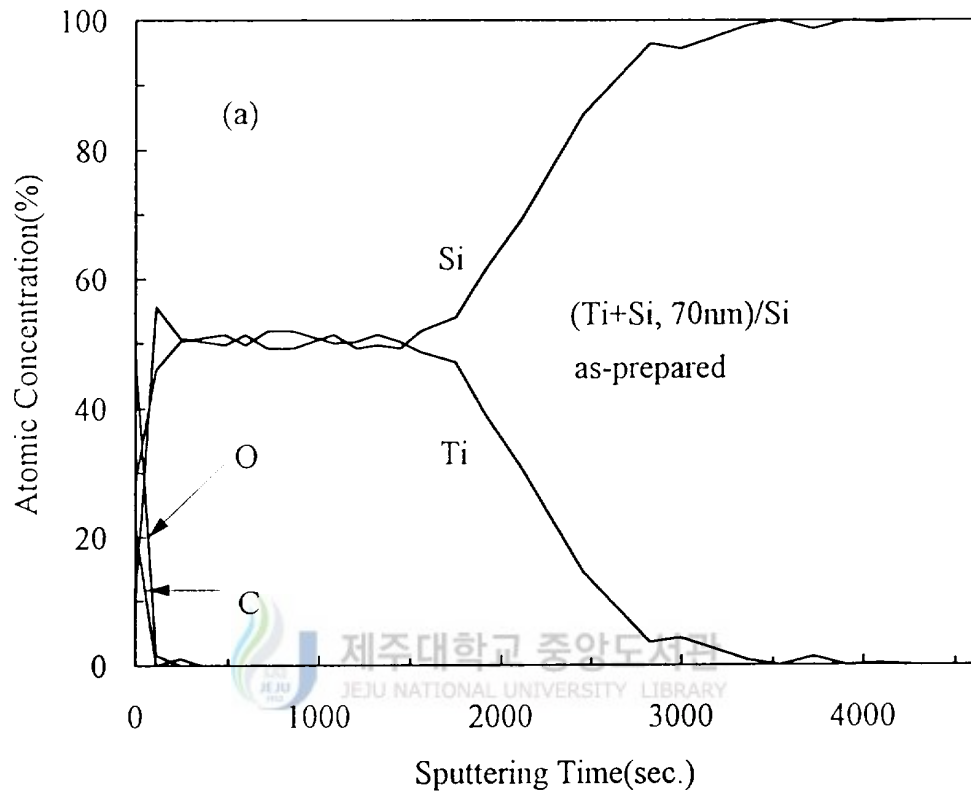


Fig. 4-2 (a) ESCA depth profile of (Ti + Si, 700Å)/Si(100)-2×1 sample without annealing.

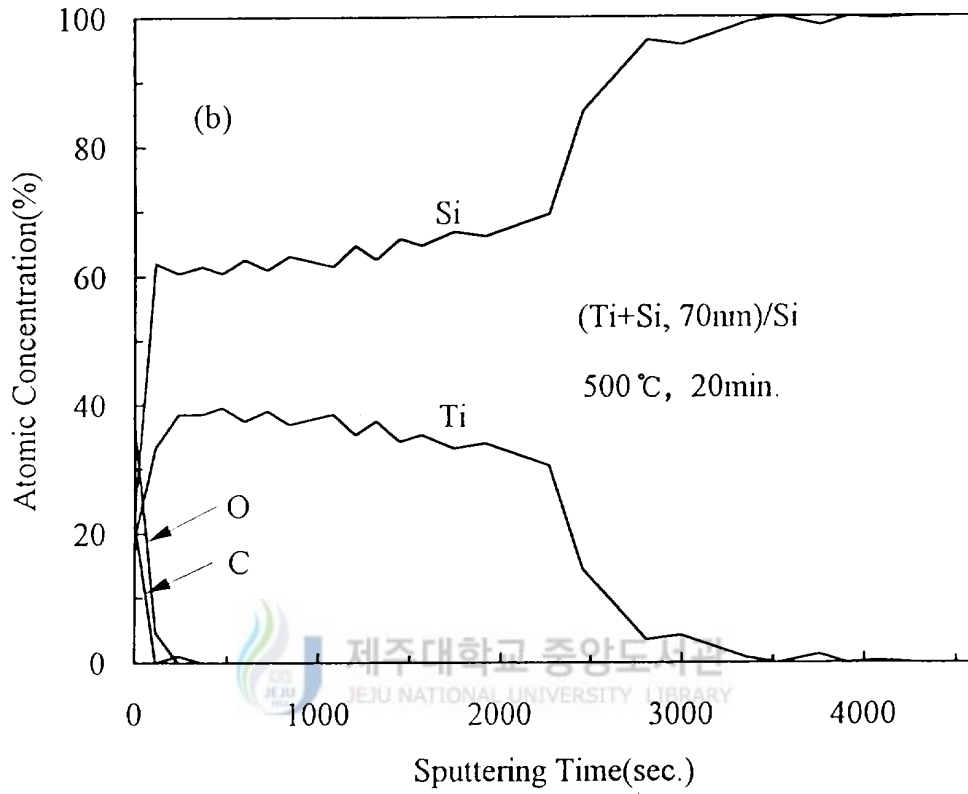


Fig. 4-2 (b) ESCA depth profile of (Ti + Si, 700Å)/Si(100)-2×1 sample annealed at 500 °C for 20 min.

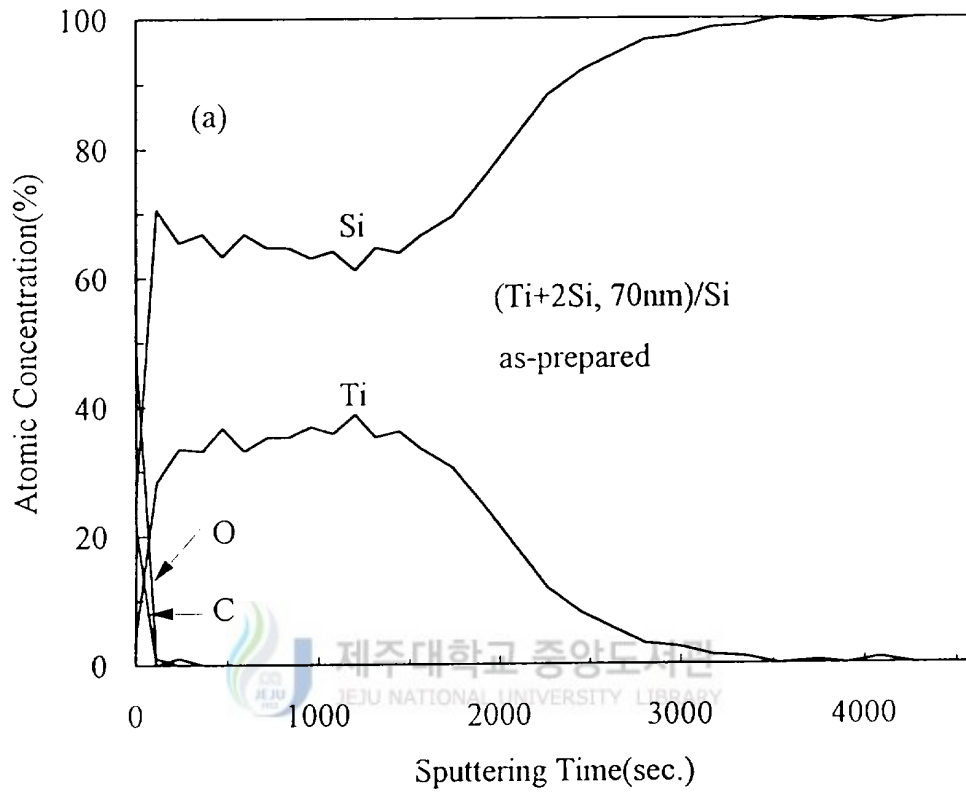


Fig. 4-3 (a) ESCA depth profile of (Ti + 2Si, 700Å)/Si(100)-2×1 sample without annealing.

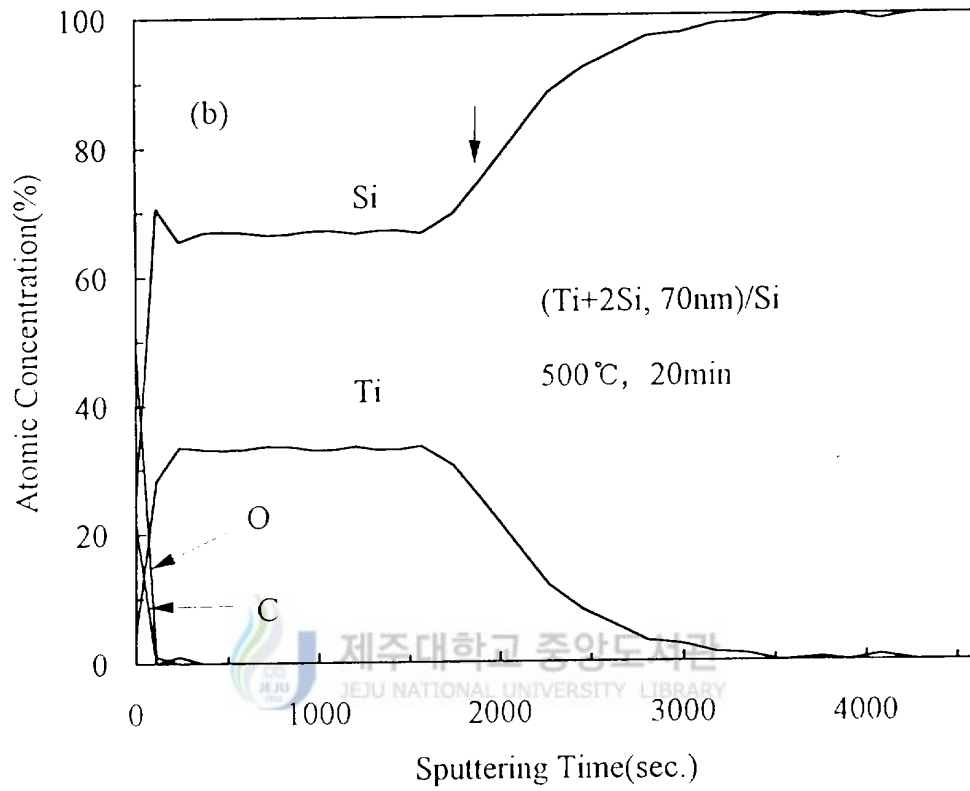


Fig. 4-3 (b) ESCA depth profile of (Ti + 2Si, 700Å)/Si(100)-2×1 sample annealed at 500 °C for 20 min.

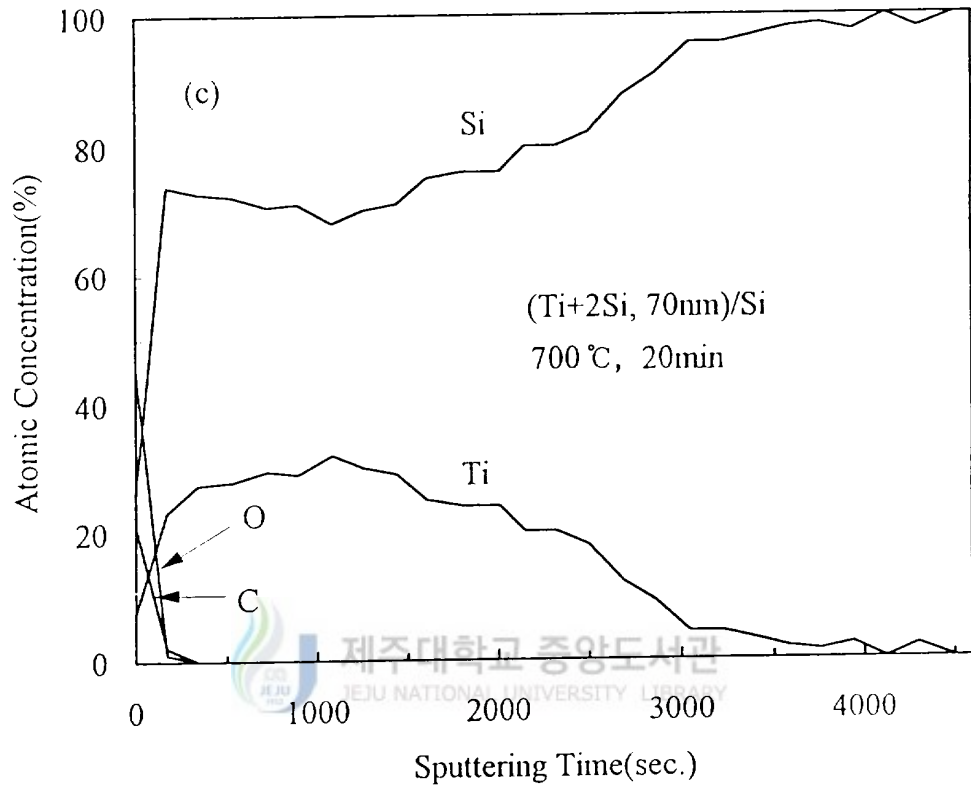


Fig. 4-3 (c) ESCA depth profile of (Ti + 2Si, 700Å)/Si(100)-2×1 sample annealed at 700 °C for 20 min.

(3) ESCA depth profile 에 따른 결합상태 분석

일반적으로 Ti-실리사이드 상에 따라 Si 2p 와 Ti 2p_{1/2}, 3p_{2/3} 의 궤도전자의 결합상태가 다르다. 그림 4-4는 Ti + Si(1 : 2, 700Å)/Si(100)-2×1 구조의 시료를 열처리조건에 따른 Si 2s, 2p, Ti 2p' s, C 1s, O 1s 의 궤도전자 결합상태를 조사하기 위하여 20 Å/min으로 Ar⁺ 이온 스퍼터링한 narrow scan 스펙트럼이다. 그림 (a)는 열처리하지 않은 시료로서 표면에서 Ti 과 Si 이 약간의 결합을 하고 있으나, chemical shift 가 일어나지 않은 것으로 보아 깨끗한 Si 과 Ti 의 스펙트럼과 동일한 모양을 보여주고 있다. 이 결과는 증착된 박막의 Ti 과 Si 은 결정화되지 않았음을 의미한다. 그러나, 그림 (b)는 500 °C로 20분간 열처리한 시료로서 나타난 Si 2p의 스펙트럼은 약 0.4 eV 정도 chemical shift 현상을 보이고 있으며, 기판 Si 영역 가까이 나타난 스펙트럼은 순수한 Si 원자의 스펙트럼과 동일함을 보여주고 있다. 그림 (c)는 700 °C로 20분간 열처리한 시료로서 Si 2p 궤도전자의 스펙트럼은 열처리하지 않은 시료의 스펙트럼과 비슷하다. 그림 4-2에서 보는 것처럼 이 시료에 대해 depth profile 한 Ti 과 Si 의 조성비는 1 : 3 이상으로 나타난 것으로 보아 형성된 박막은 Si 과다형 Ti-실리사이드로 생각되나, 결합에너지의 chemical shift 는 일어나지 않았다. 이 결과로 보아 Ti-실리사이드상에 대한 Ti 과 Si 의 결합상태를 ESCA 로 분석하기는 어렵다.

O 의 화학적 결합상태를 보여주는 O 1s 의 narrow scan 스펙트럼에서 결합에너지가 532.7 eV로 나타났다. 이 결합에너지는 O-Si (소량의 C 도 포함) 결합에 해당되는 에너지이다. 이 결과는 시료가 공기중에 노출됨에 따라 O 이 박막 내부로 침투하여 형성된 것으로 보인다. 283.6 eV에서 나타난 피크는 C-Si 결합에 해당되며, 또한 C-C 결합에너지도 284.8 eV이므로 시료의 표면에서 C-C 결합도 일어난 것으로 생각된다. 그러나, 이 그림에서 Si-C 또는 C-C 로 결합한 것인지는 구분을 할 수가 없었다.

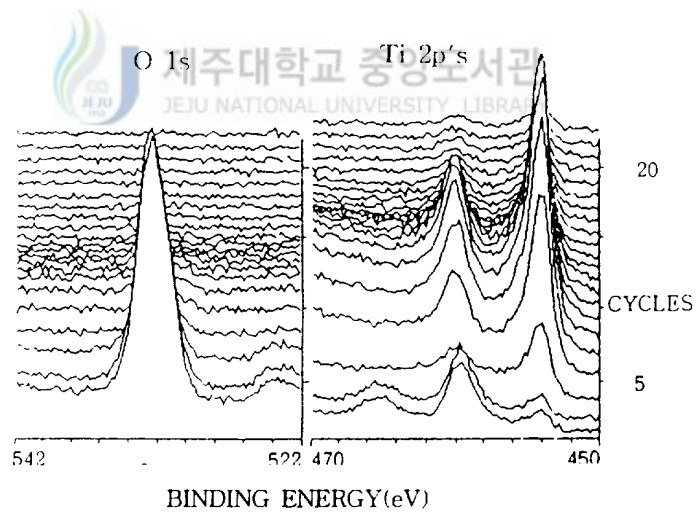
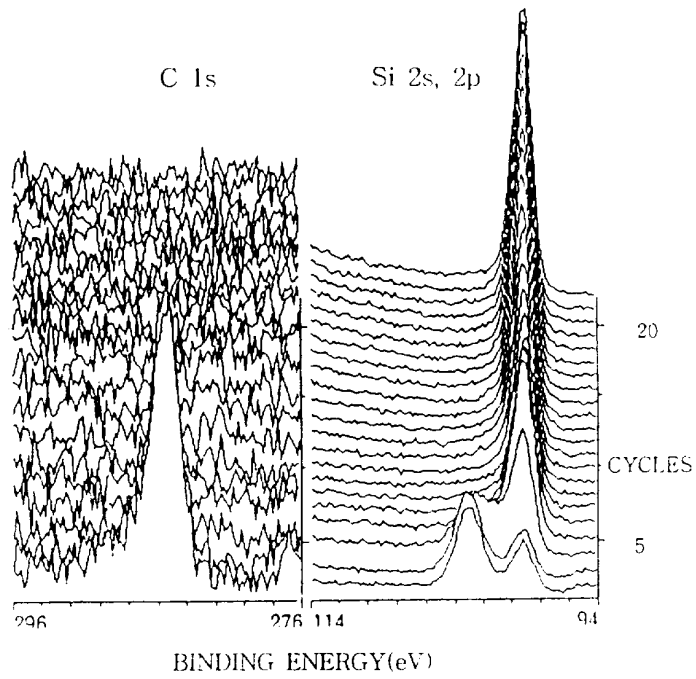


Fig. 4-4 (a) ESCA narrow scan spectra of (Ti + Si, 700Å)/Si(100)-2 × 1 sample without annealing for orbital electron of Si 2s, 2p, Ti 2p's, C 1s and O 1s.

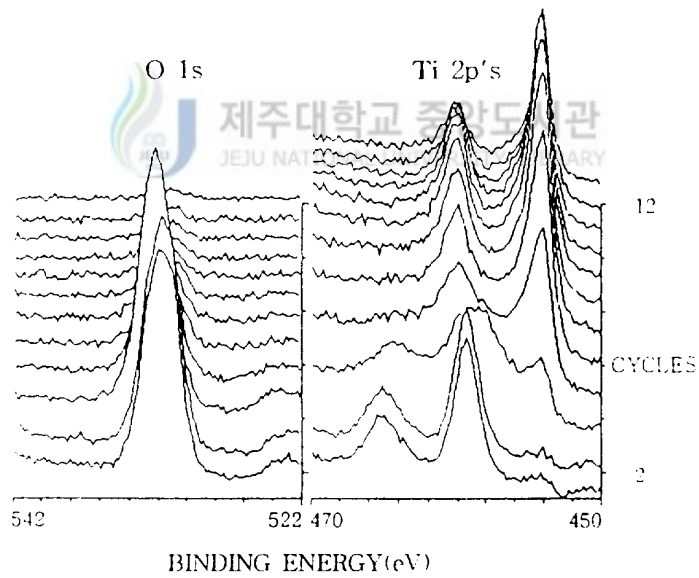
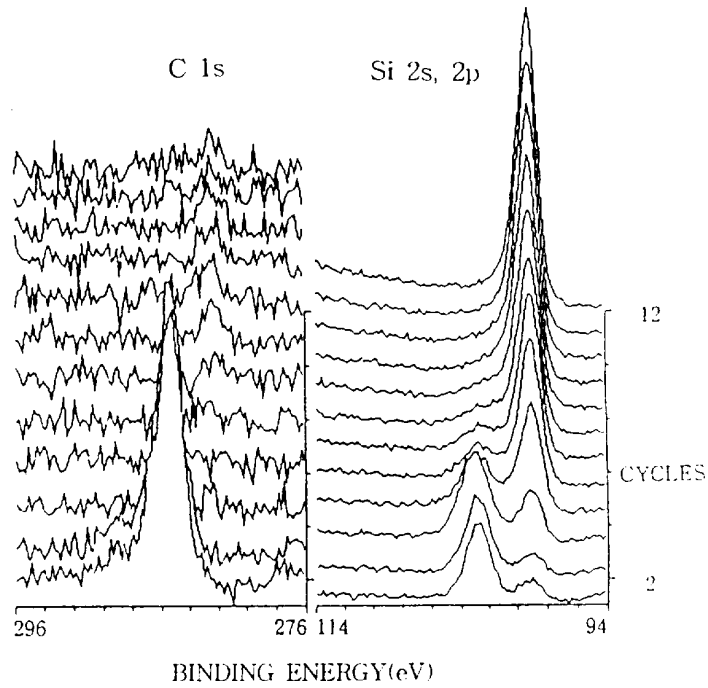


Fig. 4-4 (b) ESCA narrow scan spectra of (Ti + Si, 700Å)/Si(100)-2 ×1 sample annealed at 500 °C for 20 min. for orbital electron of Si 2s, 2p, Ti 2p's, C 1s and O 1s.

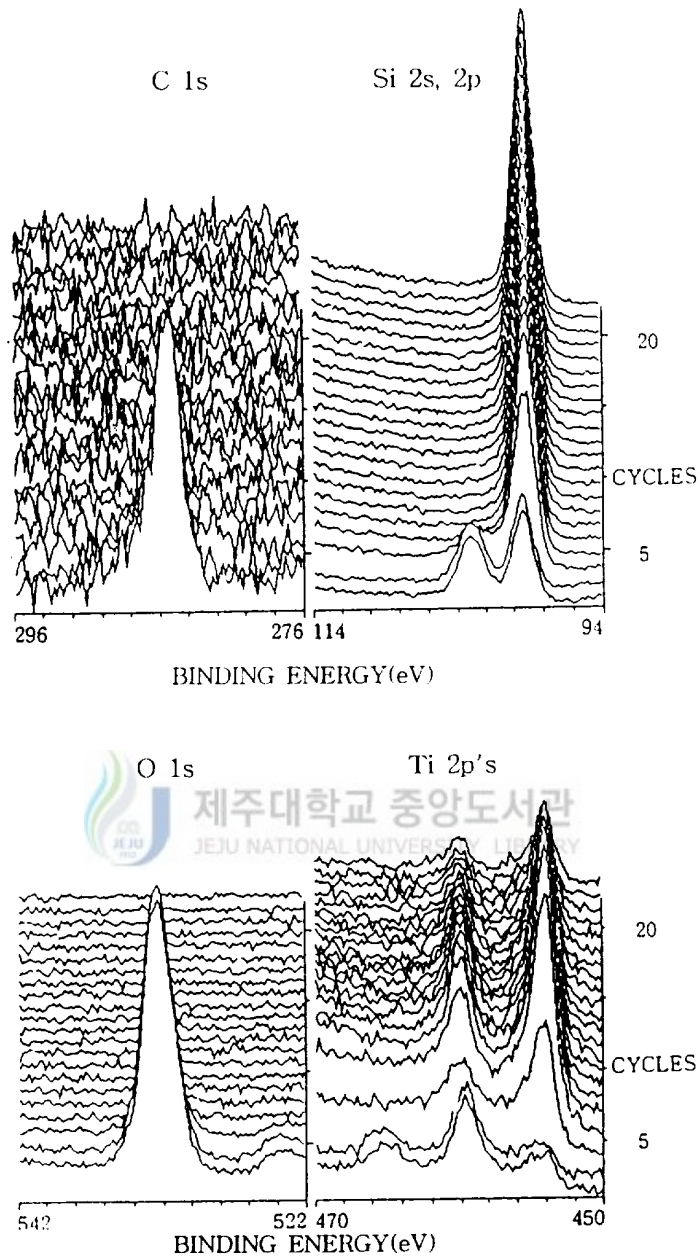


Fig. 4-4 (c) ESCA narrow scan spectra of (Ti + Si, 700Å)/Si(100)-2 ×1 sample annealed at 700 °C for 20 min. for orbital electron of Si 2s, 2p, Ti 2p's, C 1s and O 1s.

2)XRD 에 의한 결정구조와 상전이

Ti-실리사이드의 결정구조와 상전이를 조사하기 위하여 Ti 과 Si 의 증착비율과 열처리온도에 따라 X-선 회절 패턴을 측정한 것이 그림 4-5이다. Ti-실리사이드상 중에서 $TiSi_2$ 상의 결정구조는 C49 구조와 C54 구조로, 이미 보고된 결과에 의하면 450 °C에서 750 °C의 열처리온도에서 형성된다. 따라서, 본 실험에서 Ti 과 Si 의 증착조성비를 1 : 1과 1 : 2로 기판 Si(100)-2×1 위에 약 700 Å로 동시증착하고, *in-situ* 로 500 °C, 650 °C, 700 °C로 열처리하여 XRD 스펙트럼으로 결정구조 및 상전이 현상을 분석하였다. 그림 (a)는 Ti 과 Si 의 증착조성비를 1 : 2로 하여 열처리하지 않은 시료의 X-선 회절 스펙트럼이다. 나타난 스펙트럼은 2θ가 69° 에서 기판 Si 의 (400)면 피이크와 2θ가 32.9° 에서 Si(200) 면에 대한 피이크만 나타났다. Si 의 (200)면의 피이크는 기판 Si 의 (400)면에 대한 이중 회절 스펙트럼이다. 그림 (b), (c), (d) 그리고 (e)에서도 이 스펙트럼은 동일하게 관측되었다. 열처리하지 않은 시료에서 기판 Si(100) 에 대한 피이크만 나타난 것은 증착된 $TiSi_2$ 조성층이 결정화되지 않고 비정질 상태로 형성되었기 때문이다. 증착 조성비를 Ti : Si = 1 : 1로 한 시료에서와 똑같이 기판 Si(100) 에 대한 스펙트럼만 관측되었고, Ti-실리사이드상에 대한 스펙트럼은 관측되지 않았다.

그림 (b)는 Ti : Si = 1 : 1의 조성비로 동시증착하고 500 °C로 20 분간 *in-situ* 열처리한 시료의 스펙트럼이다. Ti-실리사이드상에 대한 스펙트럼은 2θ가 39.2° 와 44.6° 에서 Ti_5Si_4 상의 (204)면과 (223)면에 대한 피이크와 47.3° , 61.6° 와 65.7° 에서 $TiSi_2$ 상의 (061)면과 (132)면, (260)면에 대한 피이크가 관측되었으며, (132)면에 대한 피이크의 강도는 아주 강하게 나타났다. 따라서, 이 시료에서 Ti-실리사이드 주결정상은 구분하기 어려우나, $TiSi_2$ 와 Ti_5Si_4 상의 상대적 강도의 크기를 비교하면, 주결정상은 C49 $TiSi_2$ (132)로 생각되며, Ti_5Si_4 상이 나타난 것은 초기에 형성된 상으로 보인다. 이 결과에서 조성비가 Ti : Si = 1 : 1로 증착된 박막이 열처리에 의해 Si 원자가 확산함에 따라 Ti + Si(1 : 1)의 비정질 혼합층이 $TiSi_2$ 상으로 결정화됨을 알 수 있다. 그림 (c)는 Ti 과 Si 의 증착 조성비를 1 : 2로 하여 500 °C로 열처

리한 시료의 스펙트럼이다. 나타난 피크는 2θ 가 41° , 그리고 61.6° , 65.7° 에서 (150), 그리고 (132), (260)면을 갖는 C49 TiSi_2 상으로 관측되었다. 650°C 로 열처리한 시료 (그림 d) 에서도 그림 (c)와 같이 피크의 강도만 약간 증가되었을 뿐 동일한 상이 관측되었다.

Kato 와 Nakamura (1976) 의 연구결과에서 C49 TiSi_2 상 형성은 초기에 Ti 과다형 Ti_5Si_4 또는 Ti_5Si_3 가 TiSi 로 형성된 후, C49 TiSi_2 로 전이되는 것을 보고 하였고, Murarka 등 (1980) 은 고상반응에서 초기에 Ti 박막이 확산된 Si 과 반응하여 TiSi 가 형성된 후, C49 TiSi_2 로 반응이 진행된다고 보고하였다. 위의 결과와 비교하면 Ti 과 Si 의 동시증착에 의하여 형성되는 TiSi_2 상은 핵형성에 의하여 제어되므로 Ti 과 Si 의 동시증착 조성비에 관계 없이 500°C 에서도 형성되며, 증착조성비가 1 : 1일 때 Ti_5Si_4 와 C49 TiSi_2 가 동시에 형성된 것으로 보아 동시증착에 의한 Ti-실리사이드 상전이도 Ti 과다형 Ti_5Si_4 에서 C49 TiSi_2 로 전이됨을 알 수 있다. 그러나, Ti 과 Si 이 TiSi_2 상으로 반응하는데 충분한 조성비를 갖는 (Ti : Si = 1 : 2) 경우에는 상전이현상이 없이 바로 TiSi_2 상이 형성됨을 그림 4-5의 (c)와 (d)에서 알 수 있다. 따라서, ESCA 분석결과에서도 나타난 것처럼 동시증착에 의한 TiSi_2 박막 형성조건은 Ti : Si = 1 : 2의 조성비로 증착하고 열처리 온도는 500°C 이상임을 알 수 있다.

그림 4-5의 (e)는 증착 조성비를 Ti : Si = 1 : 2로 하고 700°C 로 열처리한 시료의 스펙트럼이다. 2θ 가 39.9° 에서 나타난 피크는 C54 TiSi_2 상의 (121)면에 대한 스펙트럼이고, 2θ 가 41° , 61.6° 그리고 65.7° 에서 나타난 피크는 모두 C49 TiSi_2 상으로 (150), (132) 그리고 (260)면들이다. 여기서 C54 TiSi_2 상이 나타난 것은 C49 TiSi_2 상이 C54 TiSi_2 상으로 전이되는 과정인지는 알 수 없으나, 일반적으로 C49 TiSi_2 상은 Ti/Si 계에서 700°C 이하로 열처리할 때에 형성되고, C54 TiSi_2 상은 750°C 이상에서 형성되며, C49 구조에서 C54 구조로 상전이하는 온도는 700°C 로 알려져 있다(Choi 1991). 그러나 그 형성방법에 따라 형성온도는 약간의 차이가 있다(Sting 1983). 따라서, 본 연구의 결과는 이들 연구자의 결과와 일치하는 것으로 보아 이 온도에서 상전이가 일어나는 것으로 생각된다.

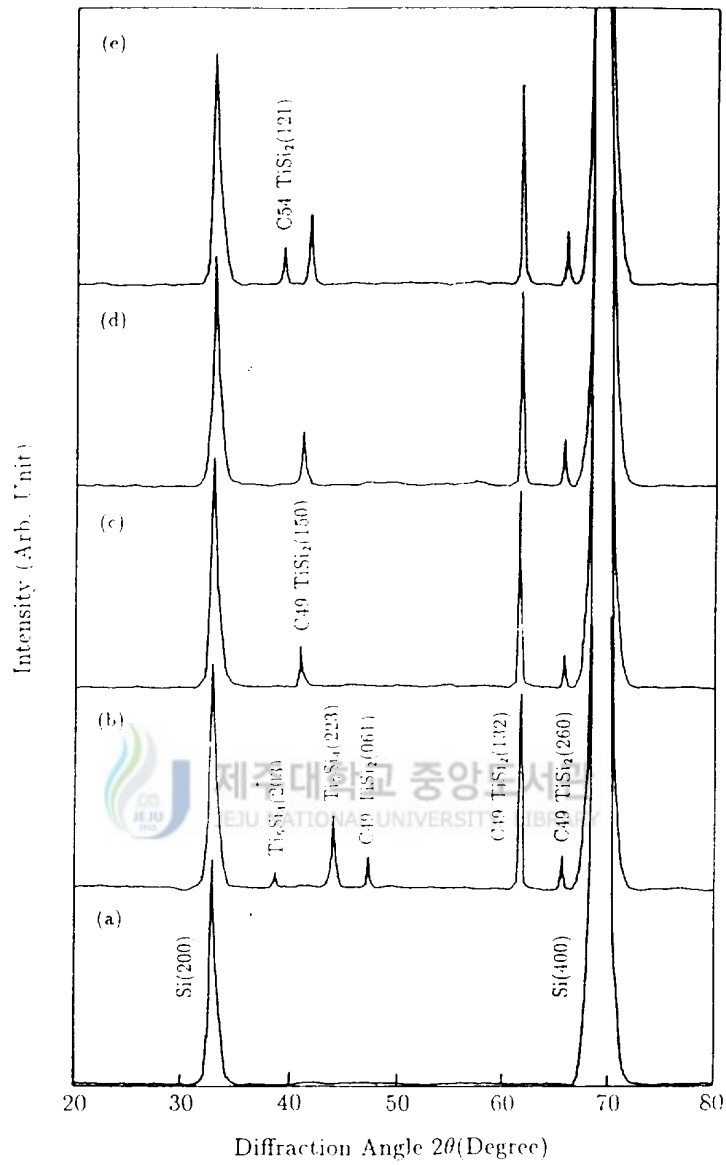


Fig. 4-5 X-ray diffraction spectra of ; (a) Ti + Si(1 : 2)/Si(100)-2 \times 1 sample without annealing, (b) Ti + Si(1 : 1)/Si(100)-2 \times 1 sample annealed at 500 °C for 20 min., (c), (d), and (e) Ti + Si(1 : 2)/Si(100)-2 \times 1 sample annealed at 500 °C, 650 °C and 700 °C for 20 min.

3)TiSi₂/Si(100) 구조에서의 flat interface 형성

TiSi₂/Si 계면의 평활한 상태와 TiSi₂ 박막의 agglomeration 현상을 TEM 단면 사진으로 분석·조사하였다. 그림 4-6의 (a)는 Ti 과 Si 을 1 : 2의 증착 조성비로 하여 700 Å의 두께로 동시증착하고 500 °C로 20분간 *in-situ* 열처리한 시료의 TEM 단면 사진이다. TiSi₂의 층은 기판 위에 크게 발달되어 있으나 화살표에서 보는 것처럼 agglomeration 현상이 나타나고 있으며, TiSi₂층 내부에서 2개의 grain 들이 grain boundary 를 이루면서 2개의 층으로 구성되어 있다. 이러한 층구조의 조성비는 TEM 단면 사진으로는 구분하기 어려우나, ESCA 의 depth profile 결과와 비교하면 층구조는 Si 과다형 TiSi₂/Si 로 생각된다. 열처리온도를 700 °C로 증가시켰을 때 나타난 단면 TEM 사진은 그림 (b)와 같다. 기판 표면에서 Si 과다형 TiSi₂ 층은 agglomeration 현상이 더욱 심하게 나타났으며, TiSi₂ 층도 기판 내부쪽으로 agglomeration 현상을 보이고 있다. 이러한 agglomeration 현상은 liquid-liquid 모형에 의하면 두꺼운 박막의 TiSi₂/Si 구조 형성에서 표면과 계면에너지에 의하여 island 가 형성됨으로써 생김을 알 수 있다. 700 °C이상의 고온으로 열처리하면 TiSi₂의 임계에서 groove 가 (그림에서 화살표 부분) 형성되고, 이것은 TiSi₂ 임계와 기판 Si 과 TiSi₂의 계면이 만나는 groove roots 에서 국부적인 에너지 평형에 의하여 일어난다. 따라서, 동시증착 방법에 의하여 TiSi₂ 박막을 형성하는 경우에도 고온 (> 700 °C) 에서 agglomeration 현상이 일어남을 알 수 있었다. 이 결과는 Ti/Si 계면 반응에 의한 현상과 동일하였다(Hiraki 1983, Choi 등 1991).

그러나 기판 Si 위에 Ti 을 50 Å 증착하고, Ti 과 Si 의 증착 조성비를 1 : 2로 하여 700 Å으로 동시증착하고 500 °C로 20분간 *in-situ* 열처리한 시료에서는 이러한 agglomeration 현상이 나타나지 않았다(그림 4-7 (a) 참조). 이 시료에서는 2개의 계면을 볼 수 있으며 그 계면상태는 아주 평활하다. 기판 위에 있는 층은 중간층으로, 증착된 Ti 층이 열처리함에 따라 확산하는 Si 원자와 반응하여 TiSi₂ 층으로 형성된 것이며, 그 위에 있는 층은 동시증착된 층으

로 생각된다. Ti/Si 계에서 고상반응에 의하여 형성되는 TiSi_2 의 박막두께는 증착된 Ti 두께의 약 2.5배에 해당되므로 그림 (a)에서 나타난 기판 위의 TiSi_2 층은 약 140 Å 으로 계산된 값과 잘 일치한다. 여기서, Ti 을 interlayer 물질로 이용한 것은 Choi 등이 Si(111) 기판위에 Ti 을 10 Å 증착한 후, Ti : Si = 1 : 2의 조성비로 동시증착한 결과에서 interlayer Ti 층이 기판 Si 원자가 Ti + 2Si matrix 내부로 확산하는 것을 제어하는 것과 agglomeration 현상이 제어된다는 결과에 따른 것이다.

이 시료를 700 °C로 열처리 했을 때 나타난 TEM 단면 사진은 그림 4-7 (b)와 같다. 그림 (a)와 같이 뚜렷한 2개의 계면을 갖고 있으나, 계면 상태는 그림 (a)보다 다소 평활하지 못하다. 표면층이나 계면층 모두가 agglomeration 현상과 island 가 되고 있다. 따라서 (Ti + Si)/Ti/Si 구조를 갖는 시료에서도 고온 (> 700 °C) 으로 열처리 할 경우에는 agglomeration 현상이 일어남을 알 수 있으며, agglomeration 현상이 일어나지 않는 최적 열처리 조건은 500 °C 임을 알 수 있었다.



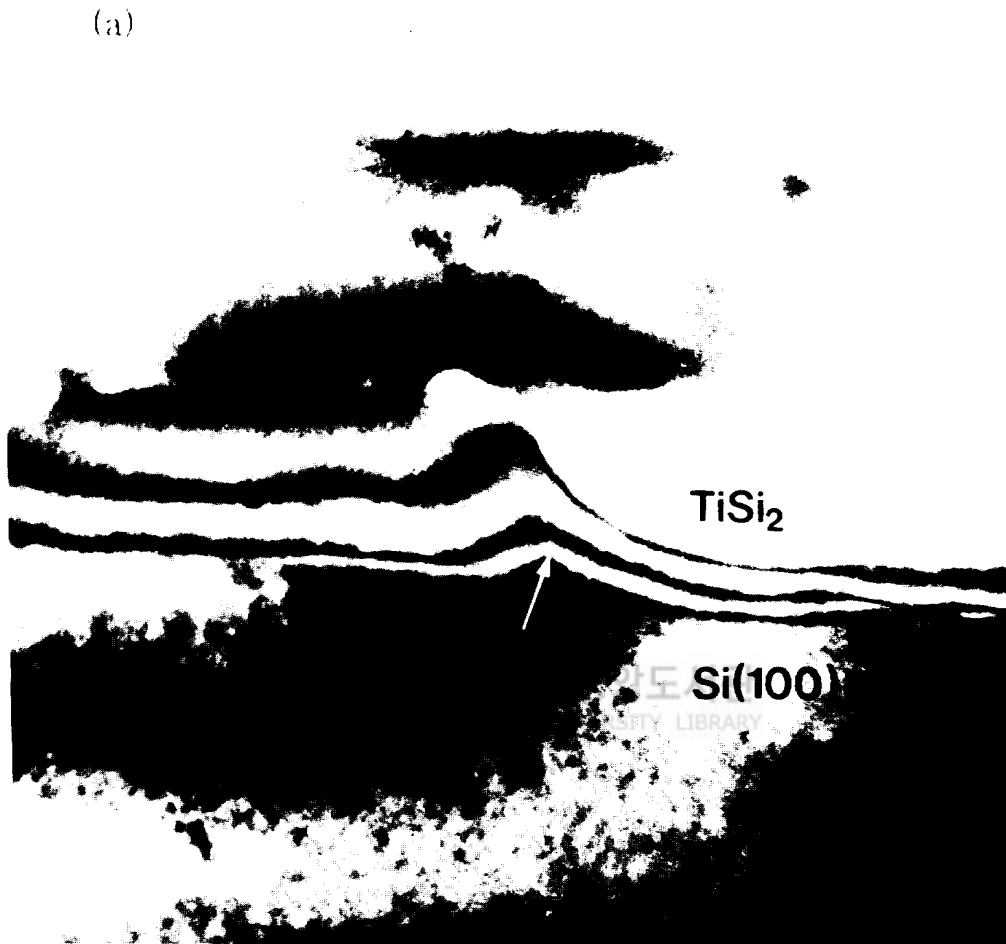


Fig. 4-6 (a) Cross sectional TEM micrograph of Ti + Si(1 : 2, 700 A)/Si(100)-2 \times 1 sample annealed at 500 °C for 20 min.

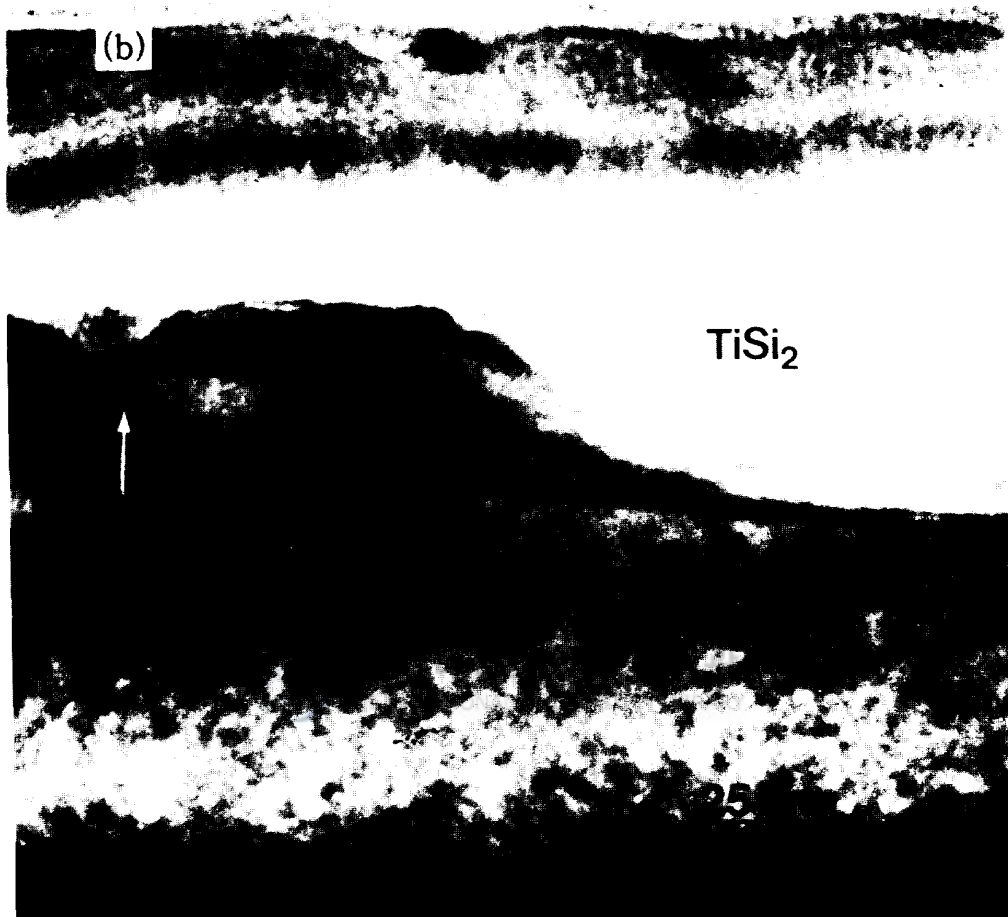


Fig. 4-6 (b) Cross sectional TEM micrograph of Ti + Si(1 : 2, 700 A)/Si(100)-2×1 sample annealed at 700 °C for 20 min.

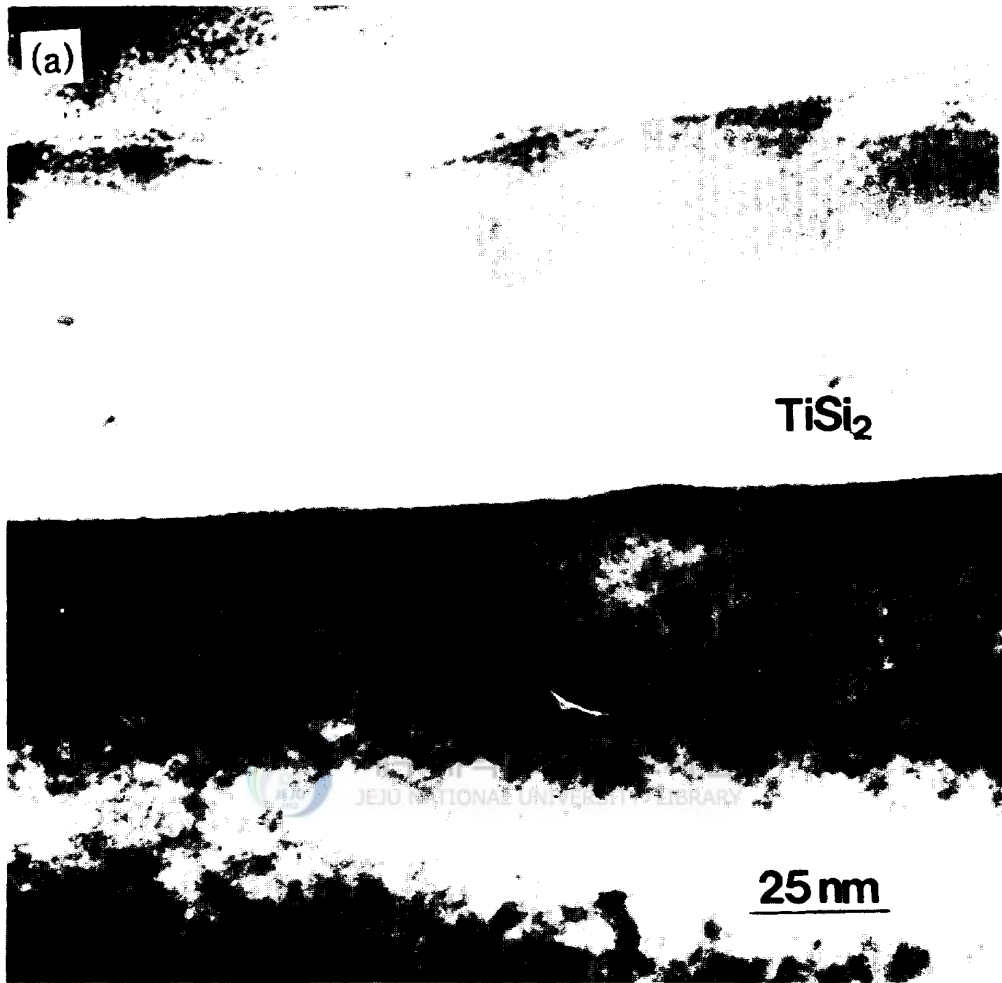


Fig. 4-7 (a) Cross sectional TEM micrograph of Ti + Si(1 : 2, 700 Å)/Ti(50 Å)/Si(100)-2×1 sample annealed at 500 °C for 20 min.

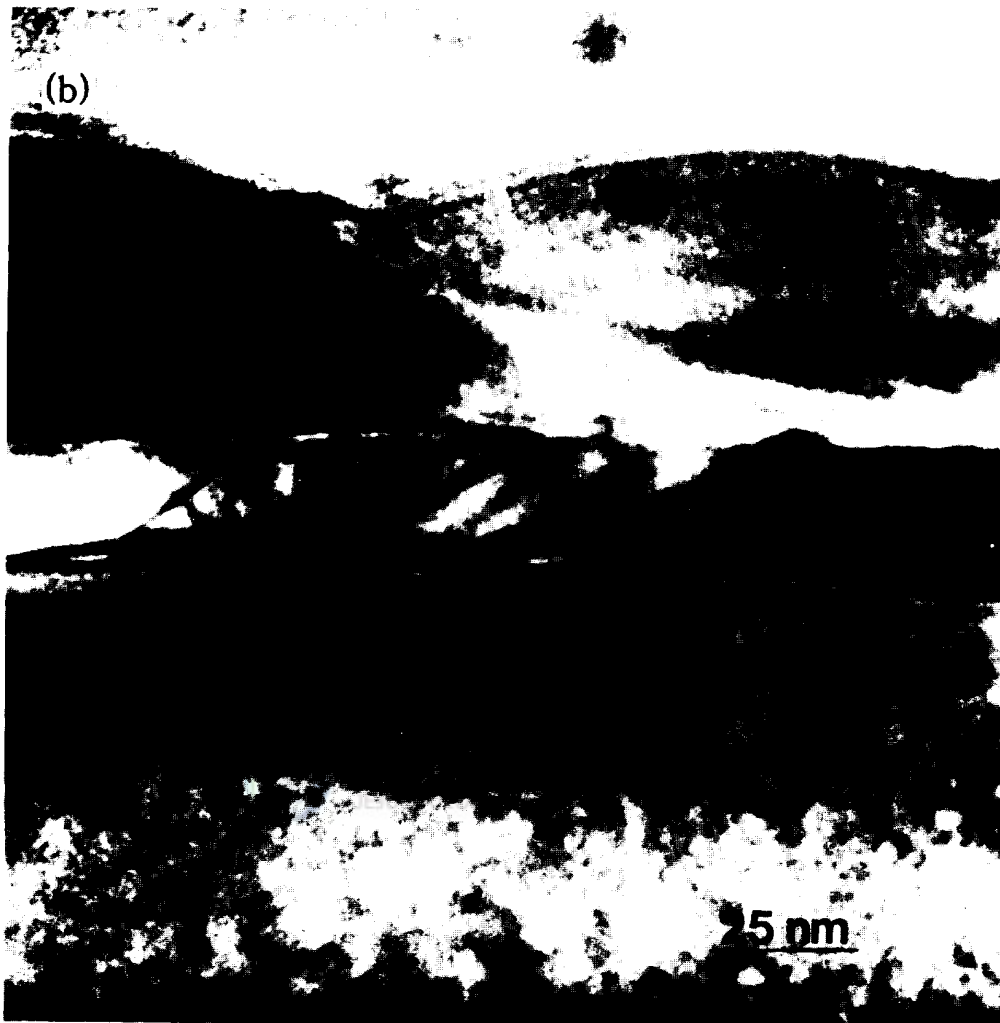


Fig. 4-7 (b) Cross sectional TEM micrograph of Ti + Si(1 : 2, 700 A)/Ti(50A)/Si(100)-2×1 sample annealed at 700 °C for 20 min.

4)TiSi₂/Si(100) 계면 정합성과 격자면상 분석

그림 4-8은 TiSi₂ 박막의 에피택셜 성장모드와 계면 정합성을 분석하기 위하여 (Ti + 2Si, 700Å)/Si(100)의 시료를 ESCA와 XRD 결과에 따라 500℃로 *in-situ* 열처리한 시료의 HRTEM 사진이다. 입사 전자선의 방향은 기판 Si의 [0 $\bar{1}1$] 방향으로 해서 시료를 관찰하였다. 계면은 평활하지 못하며 기판 Si의 수평한 격자면상은 (002)면이며, (002)면과 54°의 각을 이루는 면은 (111)면으로 지수화되었다. 그러나, 기판 Si 면위에 형성된 층의 상단부에서는 격자면상이 이루어져 있으나 지수화할 수 없는 상태이다. XRD 결과에 따라 이 시료의 열처리온도는 TiSi₂ 형성온도이므로, 형성된 층은 비정질 상태의 TiSi₂인 것으로 생각된다. 사진에서 보는 것처럼 기판 Si와 TiSi₂ 층이 이루는 계면은 TiSi₂ 층이 기판 Si 층보다 더 많이 연마되어 있다. 따라서, HRTEM 시편이 잘못 제작됨에 따라 나타난 격자면상은 이 사진에서 숨겨진 상태인 것처럼 보인다.

그림 4-9는 Ti + Si(1 : 2)/Ti/Si(100)의 시료를 500℃로 열처리하였을 때의 HRTEM 사진이다. 그림 4-8에서 지수화된 것처럼 기판의 (002)면과 (111)면은 54°의 각을 이루고 있으므로 계산된 값과 일치한다. TiSi₂ 층의 격자면상은 기판 Si의 (002)면간 거리를 기준으로 하여 지수화하였다. Si의 (002)면과 평행한 격자면간 거리는 0.320 nm로써, (120)면을 갖는 C49 구조의 TiSi₂ 상이며, Si의 (002)면에 거의 수직한 면은 격자면간 거리가 0.317 nm로써 (021)면이다. (120)와 (021)면이 이루는 각은 약 77°로서 계산된 값과 일치한다. (021)면은 기판 Si(111)면에 대하여 약 46° 편이되어 계면에서 면의 정렬이 어긋나 있다. 이 결과는 C49 TiSi₂ (a = 0.356 nm, b = 1.353 nm, c = 0.355 nm)가 c-축에 따라 잘 분리된 원자층이 선택적으로 성장되어 있는 것으로 생각된다. 또한, 시료에서는 계면 상태가 아주 선명하고 평활하여 glassy 상이 관측되지 않은 것으로 보아 Si(100)-2×1 기판위에 C49 TiSi₂ 박막이 에피택셜 성장되었음을 보여준다.

그림 4-10은 그림 4-9의 SAD 패턴이다. Si(002)면 방향과 C49

TiSi₂(120) 면 방향이 잘 일치됨을 보여준다. 또한, (120)면과 (021)면이 이루는 각이 약 77° 로 관측된 것은 그림 4-9의 방향성과 동일함을 나타낸다. 따라서 이 시료의 에피택셜 정합성 관계는 C49 TiSi₂(120)//Si(200), C49 TiSi₂[2 $\bar{1}$ 2]//Si[0 $\bar{1}$ 1]이다. 많은 연구자들은 C49 TiSi₂ 에피택셜 성장은 그 형성조건에 따라 정합성이 다르게 나타난다고 보고하였다. 이것은 열처리 온도, 시간 및 열처리 분위기와 같은 실험적 요소의 영향 때문이다. 특히, Beyers 와 Sinclair (1985) 는 기판 표면에 불순물 원자가 증가되면 C49 TiSi₂ 가 안정한 상으로 국부적으로 에피택셜 성장된다고 보고하였다. 그러나, 본 실험의 HRTEM 분석에서 에피택셜 성장된 C49 TiSi₂/Si(100) 계면은 불순물이 관측되지 않았고, 계면상태가 아주 깨끗하다. ESCA 분석에서도 예상되는 불순물 O 과 C 이 검출되지 않은 것으로 보아 기판의 청정도가 정합성의 관계를 결정하는데 가장 중요한 요소라고 생각된다.

Tung (1987) 은 NiSi₂ 박막을 에피택셜 성장시키는데 있어서 기판 Si(100) 면에 먼저 초박막 형태로 Ni 을 증착시켜 NiSi₂ 에피택셜 층을 형성한 후에 Ni 과 Si 을 동시증착하여 증착 박막 전체를 에피택셜 형성시켰다. 이것은 초박막으로 증착된 Ni 의 "templet" 효과를 이용한 것이다. 따라서, 본 실험에서 interlayer 로 증착된 Ti 박막도 에피택셜 층을 형성하기 위한 "templet" 효과인 것으로 생각된다.

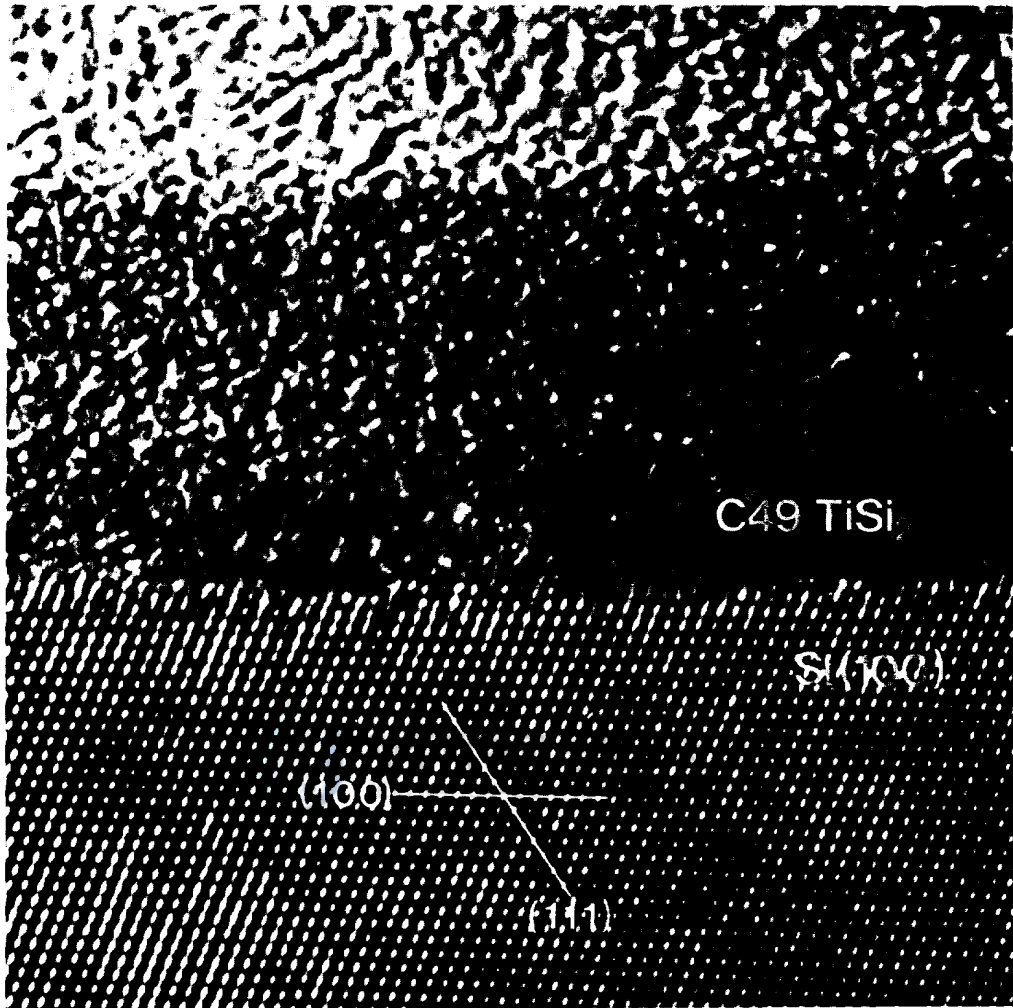


Fig. 4-8 HRTEM image of Ti + Si(1 : 2, 700Å) / Si(100)-2×1 sample annealed at 500 °C for 20 min.

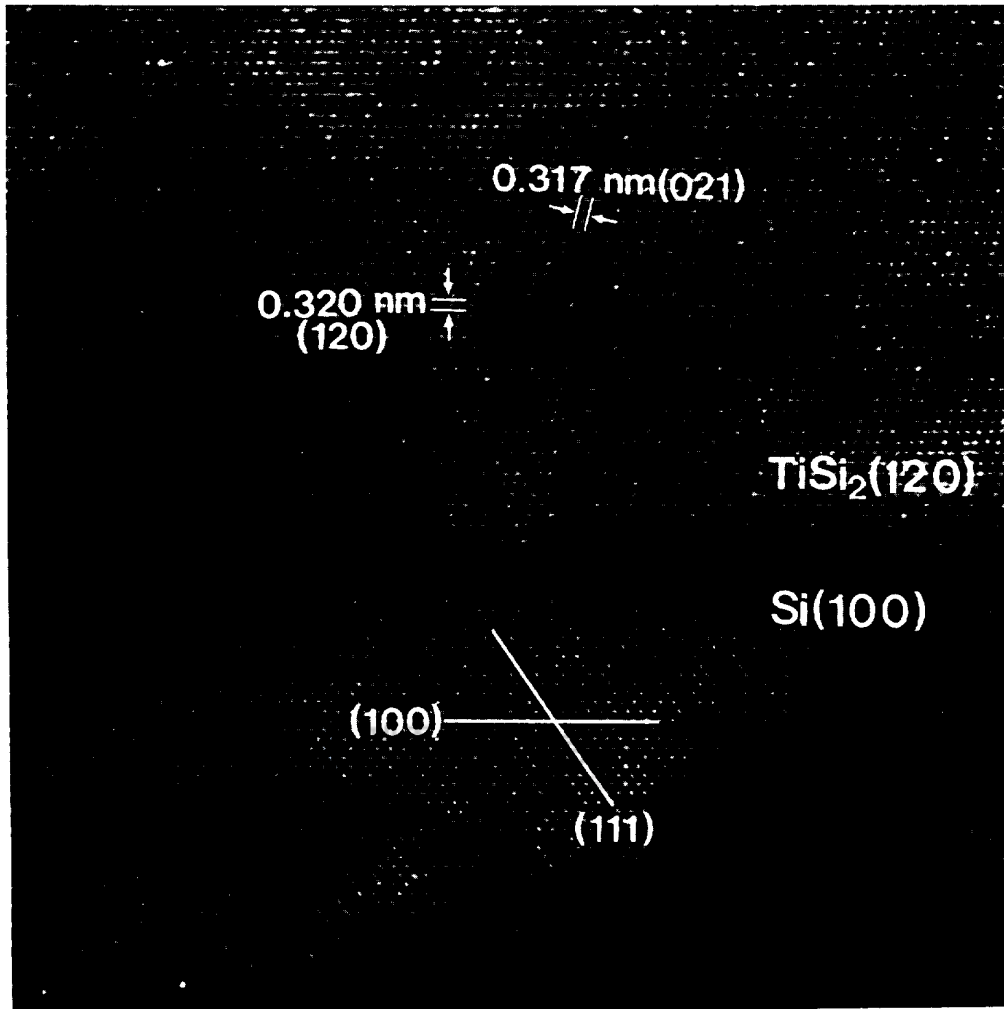


Fig. 4-9 HRTEM image of Ti + Si(1 : 2, 700Å)/Ti(50Å)/Si(100)-2
×1 sample annealed at 500 °C for 20 min.

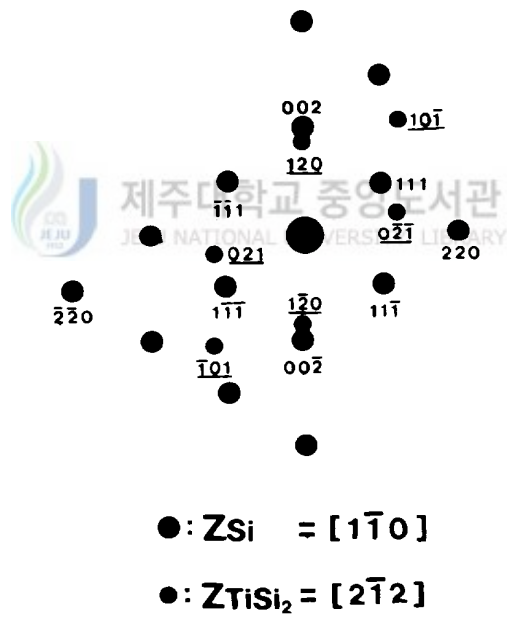
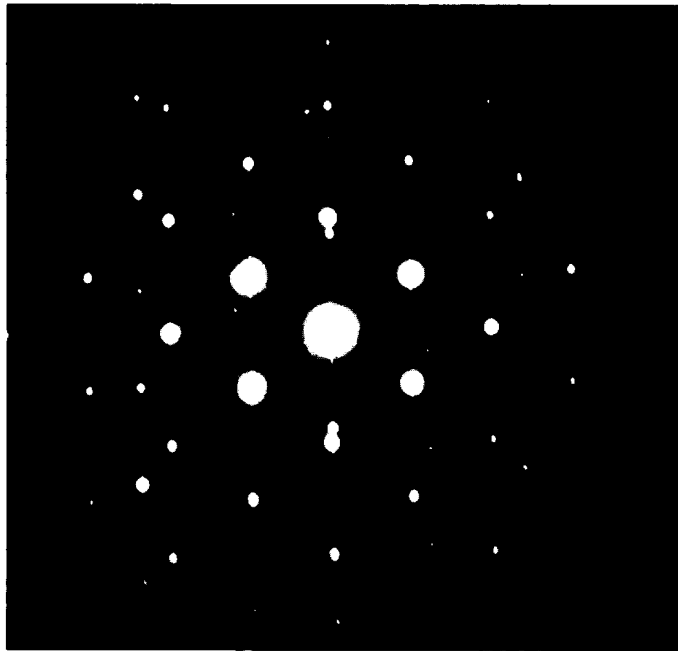


Fig. 4-10 SAD pattern of the sample in HRTEM image of Ti + Si(1 : 2, 700 Å)/Ti(50 Å)/Si(100)-2×1 sample annealed at 500 °C for 20 min.

2. TiSi₂ 박막의 면저항

그림 4-11은 열처리 조건에 따른 면저항 값을 나타낸 것이다. TiSi₂ 박막의 면저항 값을 조사하기 위하여 먼저 기판 Si(100)-2×1 위에 interlayer 로써 Ti 을 50 Å 증착한 다음, Ti 과 Si 을 1 : 2의 증착 조성비로 (Ti + 2Si) 혼합층을 700 Å 증착하여 (Ti + 2Si)/Ti/Si(100)-2×1 의 시료를 형성하였으며, 열처리 조건은 XRD 와 ESCA 의 분석결과에 따라 500 °C에서 800 °C로 20분간 *in-situ* 열처리하였다. 실온에서 증착된 시료의 면저항 값은 40.2 Ω/cm²로 나타났으나, 500 °C로 열처리하였을 때에는 면저항 값이 급속히 감소하여 13.1 Ω/cm²로 나타났다. 이 결과는 (Ti + 2Si) 혼합층이 TiSi₂ 박막으로 결정화된 것으로 보인다. 열처리온도가 600 °C 영역에서의 면저항 값은 6.1 Ω/cm²로 감소되었으며, C54 TiSi₂ 상이 형성되는 750 °C에서는 4.4 Ω/cm²로 감소되었고, 800 °C에서는 약 3.3 Ω/cm²로 낮아졌다. Beyers 와 Sinclair (1985) 는 Ti/Si 계면반응에 의해 형성된 TiSi₂ 박막이 675 °C에서는 C49 TiSi₂ 상으로 형성되고, 측정된 면저항 값은 약 10 Ω/cm²이고, 800 °C에서는 C54 TiSi₂ 상으로서 면저항 값은 약 4 Ω/cm²로 얻어짐을 보고하였고, 최근 Choi 등 (1991)이 (Ti + 2Si)/Ti/Si(111)-7×7 의 시료를 약 600 °C로 열처리했을 때 C49 구조와 C54 구조가 혼합된 층이 형성되고, 650 °C 이상의 열처리온도에서는 C54 구조가 형성됨을 보고하였다. 이들의 연구결과와 비교하여 볼 때 600 °C의 열처리온도에서는 C49 TiSi₂ 상이 C54 TiSi₂ 상으로 전이하는 것으로 보이며, 800 °C의 열처리온도에서는 박막 전체가 다결정질 형태의 C54 TiSi₂ 상이 형성된 것으로 생각된다. 또한, (Ti + 2Si) 혼합층 박막이 모두 결정화된 것으로 생각된다.

따라서, 본 실험에서 500 °C로 열처리했을 때 나타난 면저항 값은 이들의 계면반응에 의한 면저항 값과 비슷하였으나, 형성온도는 더 낮았다. 이것으로 보아 양질의 C49 TiSi₂ 박막을 형성하는 조건은 기판의 청정도와 Ti interlayer 를 이용한 동시증착 방법에 의한 것이라고 생각된다.

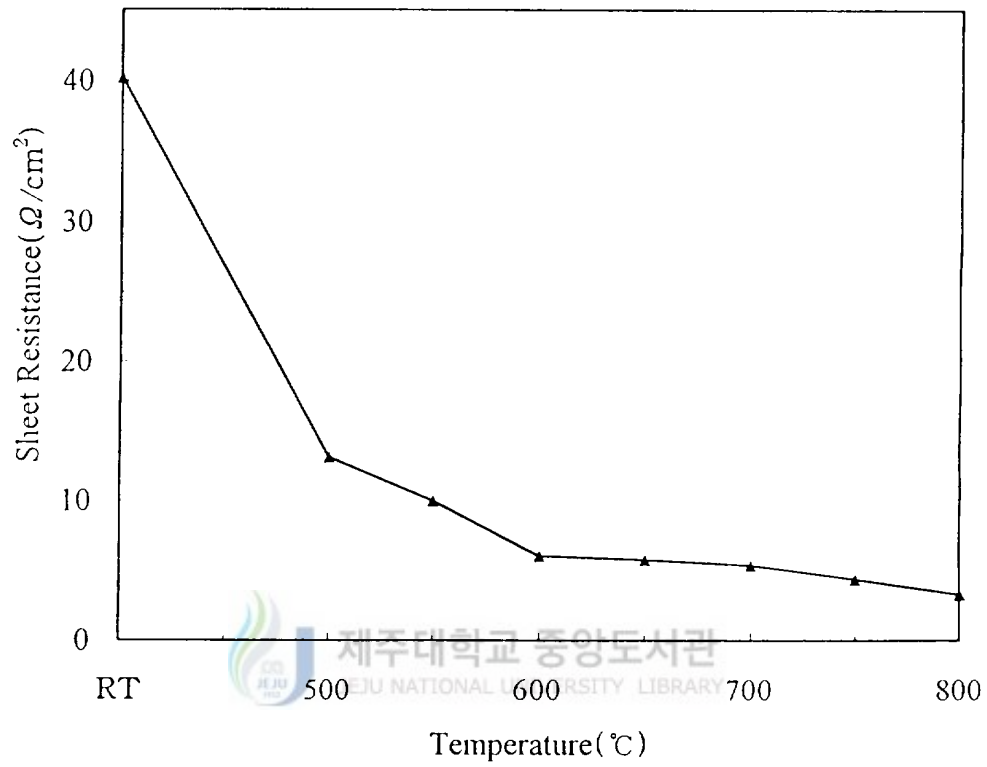


Fig. 4-11 Sheet resistance of the TiSi_2 thin film annealed at different temperature.

V. 결 론

$\sim 10^{-9}$ Torr 의 초고진공에서 Ti 과 Si 을 1 : 1 또는 1 : 2로 Si(100)- 2×1 기판 위에 동시증착한 것과 Ti 을 interlayer 물질로 이용한 Ti + Si(1 : 2)/Ti/Si 구조를 *in-situ* 열처리하여 Ti-실리사이드를 형성시켜 XRD, ESCA 로 그 형성 조건과 박막층의 조성비 및 상전이를 조사하였고, TEM 으로 TiSi₂/Si 계면상태를 분석하였다. 또한, HRTEM 으로 epi-TiSi₂/Si 의 에피택셜 성장모드를 규명하였다. 그 결과는 다음과 같다.

- 1) Ti 과 Si 의 증착조성비를 1 : 1로 하여 증착된 Ti + Si 박막을 500 °C로 열처리 했을 때 형성된 Ti- 실리사이드 박막층은 TiSi₂ 와 Si 과다형 TiSi₂ 층으로 분리되어 형성되었으며, 그 반응기구는 $(Ti + Si) + Si = TiSi_2$ 로 나타났으며, 조성비를 1 : 2로 한 경우에는 TiSi₂ 의 단일 조성층이 형성되었다. Ti + Si(1 : 2)/Si 구조의 시료를 700 °C로 열처리 했을 때, TiSi₂ 박막 층구조는 $Ti + Si = 1 : 2$ 와 $Ti + Si = 1 : 3$ 의 조성층이 형성되었다. 따라서, 동시증착에 의한 TiSi₂ 박막 형성은 Ti 과 Si 의 증착 조성비를 1 : 2로 하고 500 °C로 열처리 했을 때 균일한 TiSi₂ 박막을 얻을 수 있었다.
- 2) Ti + Si(1 : 2)/Ti/Si 의 시료를 열처리 할 때, interlayer Ti 은 TiSi₂ 박막을 형성하는데 있어서 "templet" 효과를 가지며, 또한 bulk Si 원자가 Ti + Si(1 : 2) matrix 내부로 확산하는 것을 제어하는 효과와 TiSi₂/Si 계면에서 Si 과다형 TiSi₂ 형성을 제어하는 것으로 나타났다.
- 3) Ti + Si(1 : 2)/Si(100) 의 시료에서 C49 TiSi₂ 는 열처리온도를 500 °C로 했을 때 형성되었으며, 700 °C 온도에서 C49 TiSi₂ 가 C54 TiSi₂ 로 상전이하는 현상이 나타났다.

- 4) epi-TiSi₂/Si(100) 계면에서의 정합성은 Ti + Si(1 : 2)/Ti/Si(100)-2×1 의 시료를 500 °C로 열처리했을 때 C49 TiSi₂[2 $\bar{1}$ 2] || Si[0 $\bar{1}$ 1] , C49 TiSi₂(120) || Si(200)으로 나타났다. 계면은 아주 깨끗하고 평활하였다. 따라서, 양질의 epi-C49 TiSi₂ 형성조건은 동시증착에 의한 Ti + Si(1 : 2)/Ti/Si(100)-2×1 의 시료에서 500 °C 로 20 분간 *in-situ* 열처리할 때 형성됨을 알았다.
- 5) (Ti + 2Si, 700A)/Ti/Si(100)-2×1 의 시료에서 실온에서 측정된 TiSi₂ 박막의 면저항은 40 Ω/cm² 로 주어졌으나, 이 시료를 500 °C로 열처리했을 경우에는 C49 TiSi₂ 의 면저항값은 13.1 Ω/cm²로 주어졌다. 또한, 600 °C 이상으로 열처리했을 때에는 약 6 Ω/cm² 이하의 면저항값이 얻어졌다.

참 고 문 헌

- Akimoto, K. and K. Watanabe. 1981. Formation of W_xSi_{1-x} by plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **39(5)**, 445-447.
- Alperin, M. E., T. C. Hollaway, R. A. Haken, C. D. Gosmeyer, R. V. Karnaugh, and W. D. Parmantie. 1985. Development of the Self-Aligned Titanium Silicide Process for VLSI Applications. *IEEE Transactions on Electron Devices.*, **ED-32(2)**, 141-150.
- Becker, R. and W. Döring. 1935. *Ann. Phys.*, **24**, 719.
- Beyers, R. and R. Sinclair. 1985. Metastable phase formation in titanium-silicon thin films, *J. Appl. Phys.*, **57(12)**, 5240.
- 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 and F. Levy. 1990. Atomic scale study of local $TiSi_2/Si$ epitaxies, *J. Appl. Phys.*, **67(4)**, 1820-1825.
- Chen, L. J., I. W. Wu and C. W. Nieh. 1988. Effect of backsputtering and amorphous silicon capping layer on the formation of $TiSi_2$ in sputtered Ti films on Si(001) by rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.*, **63(8)**, 277-278.
- Chiau, P. Y., H. C. Cheng and L. J. Chen. 1984. Epitaxial growth of $CrSi_2$ on Si(111) *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 524-526.
- Farkas, L. 1927. *Z. Phys. Chem.*, **125**, 236.
- 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., Park, H. H., Lee, J. Y., Cho, L. I., Paek, M. C., Kwon, O. J., Kim, K. N. and Yang, S. J. 1991. Formation and epitaxial growth of titanium-disilicide on Si(111), *J. Crystal Growth*, 115, 579-588.
- Frank, F. C. 1972. *J. Cryst. Growth.*, 13/14, 154.
- Gibbs, J. W. 1878. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Republished in "The Collected Works of J. W. Gibbs", Vol. I. Longmans Green, London, New York and Toronto, 1928
- Hensel, J. C., J. M. vanderberg, and F. C. Unterweld. 1987. Electrical transport and *in-situ* X-ray studies of the formation of TiSi₂ thin films on Si, *Appl. Phys. Lett.*, 51(4), 1100-1102.
- Hiraki, A. 1983. Recent developments on metal-silicon interface, *Appl. Surf. Sci.* 56-58, 370-381
- Hirth, J. P. 1963. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 107, 805
- Houtum, van. I. H. J. W., J. M. M. Raaijmakers and T. J. Menting. 1987. Influence of grain size on the transformation temperature of C49 TiSi₂ to C54 TiSi₂, *J. Appl. Phys.*, 61(8), 3116-3118.
- Hura, T., S. Enomoto and T. Jinbo. 1984. *J. Appl. Phys.*, 23, L455.
- Kang, S. W. and S. C. Park. 1990. The Effect of Amorphous Silicon Capping on Titanium during TiSi₂ formation by RTA, *J. Matt. Sci.*, 25, 98-102.
- Kato, N. and Y. Nakamura. 1976. *Thin Solid Films*, 34, 135.
- Kemper, M. J. H. and P. H. Oosting. 1982. Crystallization and resistivity of amorphous titanium silicide films deposited by coevaporation, *J. Appl. Phys.*, 53(9), 6219.
- 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.*

- Krontiras, K. H., et al. 1988. some properties of ReSi_2 , *Thin Solid Films.*, **161**, 197-206.
- Lau, S. S., Z. K. Liao, and M-A. Nicolet. 1977. Solid phase epitaxy in silicide-forming systems, *Thin Solid Films.*, **47**, 313.
- Lepselter, M. P., and L. M. Andrews. 1968. 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.
- Lothe, J. and Pound, G. M. 1962. *J. Chem. Phys.*, **36**, 2080.
- 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.
- Maa, Jer-Shen, Chier-Jung Lin, Jue-Hsiang Liu, and Yuen-Chung Liu. 1979. Backscattering analysis of the successive layer structure of titanium silicides, *Thin Solid Films.*, **64**, 439-440.
- Maki, N. 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., William T. Stacy, Janet M. De Blasi and T-Y James Chen. 1986. Material characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposited titanium silicide, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4(3)**, 723-731.
- Murarka, S. P. 1983. Silicide for VLSI Applications (*Academic Press*, N. Y.), 152-176.
- Murarka, J. S., D. B. Fraset, A. K. Sinha and H. J. Levinstein. 1980. Refractory Silicides of Titanium and Tantalum for Low-Resistivity Gates and Interconnects, *IEEE Trans. on*

Electron Devices., ED-27(8), 1409-1417.

- Nakamura, K., J. O. Olowolafe, S. S. Lau, M-A. Nicolet, J. W. Mayer, and Rshima. 1976. Interaction of metal layers with polycrystalline Si, *J. Appl. Phys.*, 47(4), 1278-1283.
- Nava, F., A. D'Amico, A. Bearzotti. 1989. Phase transformations induced by rapid thermal annealing in Ti-Si and W-Si Alloys, *J. Bac. Sci. Technol.*, A7(5), 3023-3-29.
- Nicolet, M-A. and S. S. Lau. 1983. Formation and Characterization of Transition-Metal Silicides in VLSI Electronics Microstructure Science vol. 6, ed. by Einspruch, N. G., S. B. Larrabee, (Academic Press, Inc.), 440-459.
- Nolon, T. D. and R. Sinclair. 1992. Modeling of agglomeration in polycrystalline thin films : Application to TiSi₂ on a silicon substrate, *J. Appl. Phys.*, 71(2), 720-724.
- 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 Interfaces II, ed. by J. E. E. Baglin, D. R. Campbell and W. K. Chu, (North-Holland, N. Y.), 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. R., 1972. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloy, (Wiley-Interscience, New York), 125-147.
- Pico, C. A. and M. G. Lagally. 1988. Kinetics of titanium silicide formation of single-crystal Si; Experiment and modeling, *J. Appl. Phys.*, 64(10), 4957-4967.
- Poate, J. M., K. N. Tu and J. W. Mayer. 1987. Thin Films

- Interdiffusion and Reaction, (*John Wiley and Sons*, New York), 359-406.
- Raaijmakers, I. J. M. M., A. H. Reader and J. W. van Houtum. 1987. Nucleation and growth of titanium silicide studied by *in-situ* annealing in a transmission electron microscope, *J. Appl. Phys.*, **61(7)**, 2527-2532.
- Rhodin, T. N. and Walton, D. J. 1963. p. 259. In "Metal Surfaces" (N. A. Gjostein and W. D. Robertson, eds). A. S. M., Cleveland.
- Rouse, J., F. Mohammadi, C. R. Helms, and K. C. Saraswat. 1980. studies of steam-oxidized WSi_2 by a Auger sputter profiling, *Appl. Phys. Lett.*, **37(3)**, 305-307.
- Tanielion, M. and S. Blackstone. 1985. Physical properties of sputter-deposited titanium silicide as a function of substrate temperature, *J. Electrochem. Soc.*, **132(6)**, 1487-1491.
- Touloukian, Y. S. 1970. Specific heat, Nonmetallic solids, in Themophysical properties of matter, vol. 5, ed. by E. H. Buyco, (*IFI/Penum Press*, New York, Washington).
- Tu, K. N., 1975. Selective growth of metal-rich silicide for near-noble metals, *Appl. Phys. Lett.*, **27(4)**, 221-224.
- Tung, R. T. 1987. Growth of ultrathin single-crystal $NiSi_2$ layers on Si(111), *J. Vac. Sci. Technol.*, **75(4)**, 1840-1844.
- Wu, I. C., J. J. Chu and L. J. Chen. 1986. Local epitaxy of $TiSi_2$ on Si(111); Effects due to rapid thermal annealing and to the annealing atmosphere, *J. Appl. Phys.*, **60(9)**, 3172-3175.
- Zeldovich, J. B. 1942. *Zh. Dksp. Teor. Fiz.*, **12**, 525.

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 물심양면으로 지도편달을 해주신 최치규 교수님께 먼저 감사를 드립니다. 논문심사를 위하여 수고를 해주신 홍성락 교수님, 고정대 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 또한, 무사히 과정을 마칠 수 있도록 많은 가르침과 충고를 아끼지 않으셨던 과내의 모든 교수님들께 이 글을 통하여 감사의 마음을 전합니다.

본 연구를 수행하는 동안 시설과 실험기기 및 분석에 많은 도움과 조언을 주셨던 한국과학기술원 이정용 교수님, 포항공과대학 이영택 교수님, 그리고 한국 전자통신연구소에 계시는 박형호 박사님 등 주위의 여러분들에게 이 글을 통해 서나마 잊지 못할 감사의 정을 담습니다. 제주지방공업기술원에 계시는 백흠길 원장님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

본 논문이 나오기까지 끝까지 옆에서 도와주었던 표면물리실험실에 있는 모든 가족들의 따뜻한 마음은 결코 잊지 못할 것입니다.

끝으로 사랑하는 부모님과 형제들과 이 즐거움을 나누고 싶습니다. 고맙습니다. 주위에 있는 모든 분들의 앞날에 행복만이 있기를 간절히 바랍니다.

1995년 6월

김 승 식