

제조 방법에 따른 Titanium Disilicide 막의 특성

모 만 진 · 전 범 주 · 정 일 현[†]

단국대학교 화학공학과

(1998년 8월 21일 접수, 1999년 3월 11일 채택)

The Characteristics of Titanium Disilicide Films following Manufacturing Methods

Man-Jin Mo, Bup-Ju Jeon, and Il-Hyun Jung[†]

Department of Chemical Engineering, Dan-kook University, Seoul 140-714, Korea

(Received August 21, 1998; accepted March 11, 1999)

요 약: 티타늄을 물리증착시킨 후 열처리한 막과 플라즈마에 의해 무정형 실리콘을 증착시킨 후 열처리한 막은 양질의 결정성을 갖는 Si가 풍부한 티타늄 실리사이드가 형성되고, 열처리 과정에서 에피택시 성장을 위한 격자들의 회전으로 인해 다양한 형태의 격자구조를 갖는다. 티타늄 실리사이드 막의 band gap은 플라즈마에 의해 a-Si:H 막을 증착시킨 후 열처리한 막이 수소의 탈착에 의해 제공된 dangling bond, a-Si 등의 영향을 받아 1.14~1.165 eV의 값을 가진다. 물리증착하여 열처리한 막의 Urbach tail인 E_0 는 0.045~0.05 eV 범위로 거의 일정하고, 플라즈마에 의해 a-Si:H 막을 증착시킨 후 열처리한 막의 결함수는 Ti/Si를 열처리했을 때 얻어진 결함수보다 약 2~3배 정도 많은 것으로 나타났다.

Abstract: The films annealed after physical deposition of titanium and chemical deposition of amorphous silicon by plasma were formed Si-rich titanium silicide with a good quality of crystallinity and had the various lattice structures due to orientation of lattices for epitaxy growth during annealing process. Band gap of the titanium silicide had 1.14~1.165 eV and the films annealed after chemical deposition of a-Si:H by plasma were influenced by a-Si and the dangling bond offered by desorption of hydrogen. Urbach tail (E_0) of the films annealed after physical deposition of Ti was nearly constant within a range of 0.045~0.05 eV, and the number of defect in films annealed after chemical deposition of a-Si:H by plasma was about 2~3 times more than that in annealed Ti/Si films.

Key words: Titanium Silicide, Band Gap, Urbach Tail

1. 서 론

금속과 실리콘 사이의 결합은 금속의 종류와 결합에너지에 따라 다양한 상의 실리사이드 (silicide)가 형성되며 TaSi₂, MoSi₂, WSi₂, TiSi₂, FeSi₂ 등의 실리사이드를 생성한다. 실리사이드는 전기적, 광학적 특성에 따라 금속형 실리사이드 (metallic silicide)와 반도체형 실리사이드 (semiconducting silicide)로 구별되며 특히 금속형 실리사이드는 이론적, 기술적 연구에 대한 정보가 부족하여 현재 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3].

티타늄과 실리콘의 결합인 티타늄 실리사이드 (titanium disilicide, TiSi₂)는 금속형 실리사이드이고, 내화물 금속실리사이드 (refractory metal-silicide) 중 가장 낮은 저항을 나타내는 물질이기 때문에 실리콘 금속산화물 반도체의 접촉과 상호 연결 장치에 다양하게 응용되고 있으며, 높은 온도에서의 물리·화학적 안정성과 산소에 대한 높은 저항성을 가지고 있어 태양전지, 열 또는 광전기소자 등을 개발하려는 대체 소재로서의 가치를 인정받아 이에 대한 연구가 시도되고 있다. 또한 Schottky 장벽 형성, 계면 상태 등에 의해 장벽층 또는 상호 연결 장치로서 VLSI회로의 성능을 향상시키는 유용한 소재로 알려져 있다. 더 나아가 결정성일 때 Si기판과 접촉성이 좋고 낮은 저항과 높은 열적 안정성을 갖기 때문에 반도체 소자의 MOS (metal-oxide-semiconductor)와 MIM (metal-insulator-

metal)에서 전극과 상호 연결 장치로서 또한 최첨단 근 적외선 감지소자에 응용하기 위한 연구가 진행 중에 있다[4,5].

실리콘 기판에 코팅된 금속성 티타늄은 열처리 과정에 의해 금속성 티타늄 분자가 기판 내부로 확산하고, 상 전이가 일어나면서 티타늄 실리사이드가 형성된다. 또한 티타늄 실리사이드는 열역학적으로 매우 안정한 여러 화합물들이 공존하고 있으며, TiSi₂의 결정구조는 티타늄 원자가 결정격자의 중심에 위치한 체심입방 사방정계 구조로서 격자변수 $a = 0.362$ nm, $b = 1.376$ nm, $c = 0.360$ nm를 갖는 C49-구조와 티타늄 원자가 결정격자의 면에 위치한 면심입방 사방정계로서 격자변수 $a = 0.825$ nm, $b = 0.478$ nm, $c = 0.854$ nm를 갖는 C54-구조로 구분된다. 열처리시 600 °C보다 낮은 온도에서는 표면확산이 유효단계가 되어 전기 저항이 큰 무정형의 TiSi₂ 막이 형성되고, 600 °C보다 높은 온도에서는 전기 저항이 작은 티타늄 실리사이드의 상이 결정성으로 상 전이가 일어난다[6,7]. C49의 형성은 열처리 온도 450~600 °C에서 생성되는 반면, C54로의 전이는 600 °C보다 높은 온도에서 일어난다. 그리고 C49 상은 500~600 °C의 온도에서 안정한 것으로 알려져 있으며 최근에 초기 핵융합은 계면에 인접한 다른 상의 작은 영역과 함께 복합적으로 일어난다고 보고되었다[8,10].

낮은 저항의 TiSi₂를 얻기 위해서 60~70 $\mu\Omega\text{cm}$ 의 저항을 가지는 C49 TiSi₂로부터 15~18 $\mu\Omega\text{cm}$ 의 저항을 가지는 C54 TiSi₂로의 상 전이가 요구되는데, 이때 막성장 공정에서 확산 영역, 티타늄의 증착 두께, 불순물 농도와 같은 실리사이드의 성장 속도와 상전이 온도를 변화시키는 제한 요인들과 상전이 온도에 영향을 미

[†] 주 저자 (e-mail: plasmasu@unitel.co.kr)

치는 막 두께에 대한 영향 등이 고려되어야 한다[11].

그러나 기존의 티타늄 실리사이드의 제조방법은 실리콘 기판에 티타늄의 저온물리증착과 함께 비교적 낮은 온도인 600 °C 이하에서 열처리 공정을 수행하였으나, 열에 의한 불순물의 확산에 의해 계면의 상태가 불균일하고 기판은 열에 의한 stress의 영향을 받아 만족할만한 양질의 막을 성장시킬 수 없었다.

본 연구는 근 적외선 영역에서 감도가 민감하여 작은 온도하에도 세밀한 물체의 식별과 움직임이 이동하는 물체에 대한 추적이 가능하도록 계면 상태와 불순물, 결함 등에 영향을 받는 band gap이 민감한 범위의 -0.2 eV에서 1.6 eV의 값을 갖도록 하는 최첨단 근 적외선 감지 소자를 개발하기 위해 Si(100)인 기판 위에 e-beam evaporator를 이용하여 초진공 하에서 균일한 금속성 티타늄을 물리증착시킨 후 열처리하는 방법과 동일하게 물리증착된 금속성 티타늄 위에 높은 이온화 에너지를 갖는 rf-plasma 반응기로서 이상에서 일어나는 직접적인 결합반응으로 무정형 실리콘을 화학증착한 후 열처리하는 방법으로 막을 성장시키고 동시에 실리콘으로 티타늄의 내부확산을 촉진시키기 위해 고온으로 열처리함으로써 실리콘과 티타늄의 결합력을 증가시켜 산소와 같은 불순물의 제거와 향상된 계면상태를 얻고자 막의 제조방법에 따른 특성을 규명하고, 열처리 조건과 결합수에 따른 band gap과의 상관관계로부터 그 특성을 비교·검토하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 제조방법

본 실험에서는 직경이 10 cm이고 인이 도핑된 비저항이 0.1~100 Ωcm인 p-type Si(100)을 사용하였으며, 표면에 존재할 수 있는 증금속과 유기물인 불순물을 제거하기 위해 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O의 비가 1:1:2로 희석시킨 혼합액을 사용하여 10분 동안 끓이고, SO₄²⁻ 이온의 잔류물을 제거하기 위하여 탈 이온수로 충분히 세척한 후 HF:H₂O의 비를 1:30으로 한 희석된 HF용액으로 자연산화막을 제거하였다. 세척된 기판에 티타늄을 증착시키기 위하여 LEYBOL사의 L560 e-beam evaporator를 이용하였고, chamber는 Ar 분위기에서 압력을 3.75×10⁻³ torr로 유지하였으며, rf-sputtering은 200 W의 출력에서 물리진공증착시킨 후 제조된 막은 질소분위기에서 500~900±3 °C의 온도로 열처리하였다.

위와 동일한 방법으로 제조된 금속성 티타늄 막 위에 무정형 실리콘을 증착시키기 위해 13.56 MHz를 갖는 radio파 플라즈마가 발생하는 rf-plasma 반응기를 사용하였다. 일반적으로 rf-plasma 반응기는 표면화학반응이 플라즈마영역에서 일어나므로 플라즈마 내에 존재하는 활성종들이 기판 표면과 충돌하여 식각현상이 일어날 수 있다. 따라서 기판의 위치가 cathode에 근접할수록 증착속도는 증가시킬 수 있으나 막 표면의 조도가 비례하여 증가하므로 식각현상을 방지하고 각 실험조건에서의 재현성을 위해 cathode로부터 일정한 간격을 유지하였다. 반응기내 기본압력은 10 mtorr로 유지하였으며, 실리콘 전구체로 순도가 99.999%인 SiH₄기체를 반응기상단에서 mass flow controller (MFC)로 유량을 조절하여 약 10 sccm을 주입하였다. 반응이 진행될 때 실험의 재현성을 위하여 반사파의 세기를 5% 이내로 유지하고, 제조된 막은 질소분위기에서 500~900±3 °C의 온도로 열처리하였다.

2.2. 분석

제조된 티타늄 실리사이드의 성장과 두 가지 다른 구조, 즉 C49, C54 상의 형성을 관찰하기 위해서 Raman 분석을 통하여 알아보다. 출력 10 kV에서 scanning electron microscopy (SEM)를 이용하여 막의 표면을 확인하였다. C49-TiSi₂와 C54-TiSi₂의 결정

성은 2θ=0.05의 scanning step size와 scanning step이 연속적이고 시간이 각각 1s인 조건에서 수집되는 CuKα radiation을 이용한 x-ray diffraction (XRD)에 의해 2θ=10~90°의 범위에서 알아 보았다.

또한 제조된 막의 band gap에 미치는 열처리의 영향을 알아보기 위하여 근 적외선 영역에서의 각 파장에 따른 투과도를 측정하였으며, 결합수와 band gap의 상관관계로부터 광학적 특성을 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ti/Si 열처리

티타늄 실리사이드의 상변화는 열처리하는 동안 핵융합에 의해 C49 구조와 C54 구조의 상이 에피택시 성장하는데 계면과 표면의 에너지로부터 규명할 수 있다. 고전적인 핵융합 이론에서 원자핵의 자유 에너지는 표면 에너지와 bulk 에너지와의 합으로 표현된다. 이때 핵융합의 과포화 상태에 의한 영향으로 표면 에너지 항은 cluster 크기가 증가함에 따라 증가하지만 bulk 에너지 항은 cluster 크기가 증가함에 따라 감소한다. 또한 핵융합의 에너지 장벽은 자유 에너지의 극대값을 가지며 cluster는 임계 자유 에너지 장벽을 초과할 때 형성된다. cluster의 총 자유 에너지는 크기의 증가에 따라 감소하며 원자핵은 안정하게 된다.

핵융합 메카니즘에서 반응 초기에는 낮은 자유 에너지 장벽에 의해 준안정 상태에 있는 C49 상의 핵융합이 일어난다. C49 상이 C54 상보다 cluster 크기가 작다면 핵융합 장벽이 낮아지고, cluster 크기가 증가한다면 C54 상의 낮은 bulk 에너지는 높은 표면 에너지 항을 갖는다. 따라서 C54 상의 자유 에너지는 C49 상보다 작은 값을 가지므로 C54 상의 핵융합을 우선적으로 일어나게 하여 C54 상을 성장시킬 수 있다[8].

Figure 1은 Si(100)기판 위에 e-beam evaporator를 사용하여 100 nm의 티타늄을 증착시킨 후 500~900 °C 범위에서 100 °C 간격으로 열처리하여 제조된 막을 SEM 사진을 나타내었다. Figure 1(a)는 실리콘 기판 위로 티타늄을 진공상태에서 물리증착시킨 막의 표면으로 morphology가 균일하지만 Figure 1(b)~(f)와 같이 열처리 온도가 증가할수록 Kirkendall 효과에 의한 표면의 함몰을 관찰할 수 있었고, 특히 800 °C 이상에서는 더욱 심화되는 것을 알 수 있었다.

Kirkendall 효과는 이성분 합금계에서 내부확산 동안 작용하는 원자운반 메카니즘으로써 공간거동에 대하여 설명하고 있다[8]. 즉 금속원자가 실리콘 원자의 공간으로 site를 교환한다고 가정하면, 금속의 격자 대부분은 격자 스트레스 또는 공공형성을 피하기 위하여 실리콘 기판을 향하여 이동하므로 막의 함몰을 유발할 수 있다.

Figure 1과 같은 Kirkendall 효과에 의해 티타늄 원자는 실리콘 기판 내부로 확산하여 티타늄과 실리콘의 결합을 이룬다. 티타늄과 실리콘이 혼합된 결정의 격자결합과 구조적 변화는 Raman 스펙트럼의 중요한 변형을 유발시키는데 원자의 상호작용에 기인하는 Ti-Si, Ti-Ti, Si-Si 광자 모드가 나타날 것으로 사료된다.

Figure 2는 Si(100)기판 위에 e-beam evaporator를 사용하여 100 nm의 티타늄을 증착시키고 그 후 500~900 °C에서 열처리하여 제조된 막으로부터 얻어진 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. 티타늄 실리사이드의 Ti-Si, Si-Si 광자 모드에 의해 티타늄과 실리콘의 결합을 확인할 수 있었다. 모든 시료는 520 cm⁻¹에서 Si-Si 결합을 나타내고 280, 300, 180, 200, 220 cm⁻¹에서는 티타늄과 실리콘의 결합에 기인된 모드가 관측되어졌으며, 열처리 과정 동안 Kirkendall 효과에 의해 티타늄 원자가 기판의 실리콘 결합 사이로 내부확산에 의해 결합된 Ti-Si 막은 양질의 결정성을 갖는 Si가

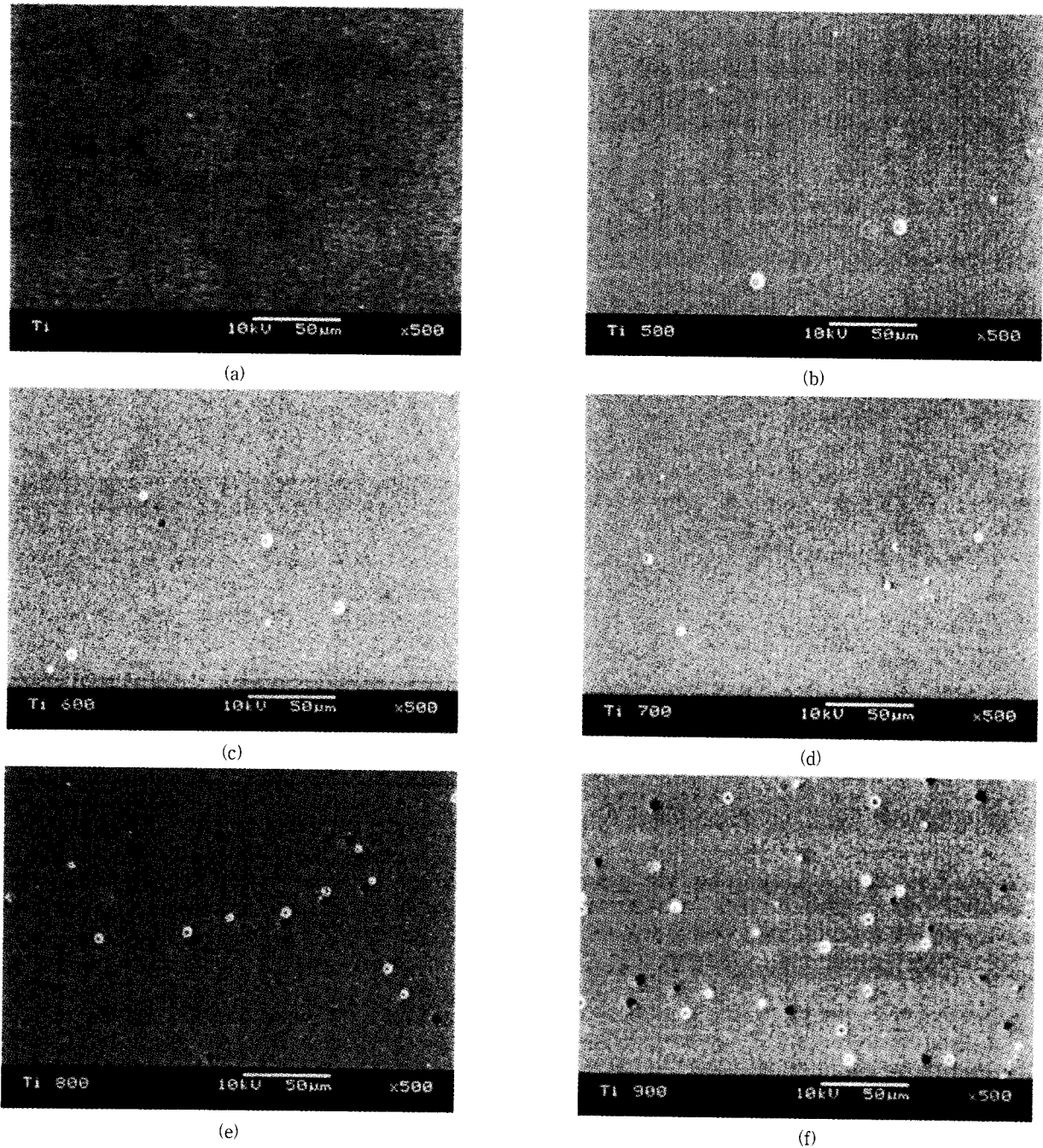


Figure 1. Scanning electron micrographs; (a) As deposition of titanium 1000 Å, (b) Annealing at 500 °C during 1 hr, (c) 600 °C, (d) 700 °C, (e) 800 °C, (f) 900 °C.

풍부한 티타늄 실리사이드가 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 티타늄 원자의 내부확산이 활발히 일어나며 실리콘과의 결합이 증가함으로써 다양한 Ti-Si 모드가 나타났다.

이 결과는 결정 격자들이 실리콘 기판에서 에피택시 성장을 위하여 회전함으로써 C49 구조와 C54 구조들과 같은 다양한 결정 격자 구조를 갖는 것으로 보고된 결과들과 일관성이 있다[3,12,14].

Figure 3은 Figure 1과 같은 조건에서 제조된 막에 대한 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 모든 시료에 대하여 Si(100)은 $2\theta = 68^\circ$ 에서, Ti(100)와 Ti(002)는 $2\theta = 35^\circ, 36.5^\circ$ 에서 나타났으며 $2\theta = 29^\circ, 55^\circ$ 는 열처리 후 대기 중으로의 노출에 의한 열산화막인 TiO_2 가

형성되었음을 알 수 있다. 또한 제조된 막은 $2\theta = 42.3^\circ, 43^\circ$ 에서 C54(040)와 C54(022)의 격자 구조를 가지며, 열처리 과정에서 표면 확산반응에 의해 에피택시 성장을 위한 격자들의 회전에 의해 다양한 형태의 격자구조를 갖는 것으로 판명되었고 물리증착과 열처리 공정만으로도 티타늄 실리사이드가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. a-Si:H/Ti/Si막의 열처리

티타늄을 물리증착시킨 후 a-Si:H를 플라즈마에 의한 화학기상 증착법으로 막을 성장시켜 열처리하여 막을 제조하였을 경우 3.1에

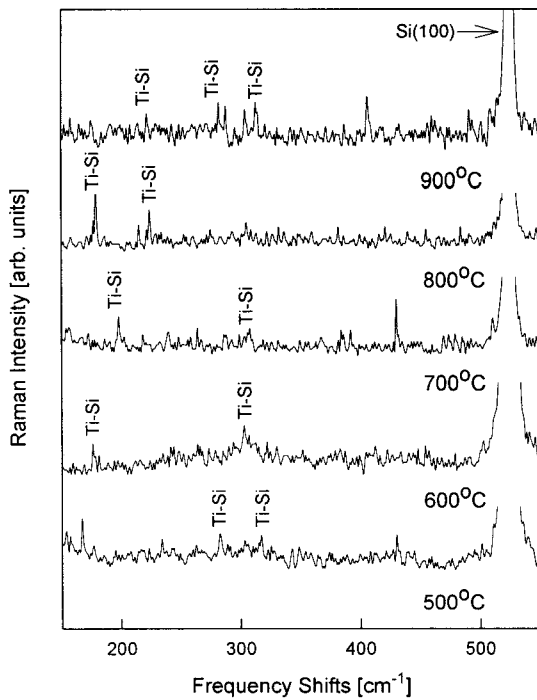


Figure 2. Raman spectrum of 100 nm of Ti deposited on Si(100) as function of annealing temperature.

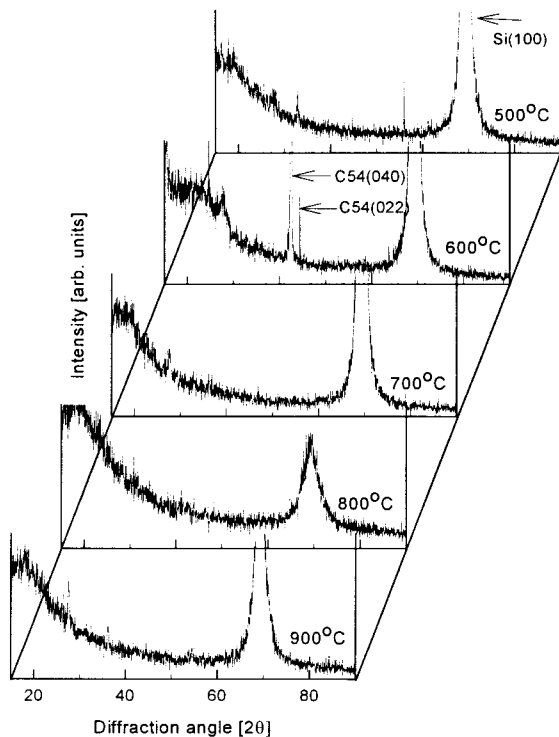


Figure 3. X-ray diffraction spectra collected from the 100 nm of Ti film as function of annealing temperature.

설명된 메카니즘과는 상반되게 성장한다.

자유 에너지와 조성에 대한 도표로부터 실리콘 기판과 무정형 실리콘의 자유 에너지 곡선은 Si:Ti=1:0에 근접한 서로 다른 위치에 놓이고 티타늄과 실리콘의 결합에 따른 조성비는 0~1의 범

위를 가지며 자유 에너지 값이 변한다. 무정형 실리콘의 자유 에너지는 실리콘 기판의 자유 에너지보다 높은 값을 가지고 있으므로 무정형 실리콘은 불안정한 상태를 나타낸다. 실리콘 기판이 준안정 상태에 있을 때 자유 에너지는 극소값을 가지며 극소값에서 무정형 실리사이드의 자유 에너지와 만나는 접선은 무정형 실리사이드가 실리콘이 풍부한 티타늄 실리사이드가 형성됨을 의미한다. 또한 무정형 실리콘이 준안정 상태의 열적 평형에 있을 때 무정형 실리사이드는 실리콘 기판과 실리사이드의 계면보다 무정형 실리콘과 실리사이드의 계면에서 실리콘이 풍부한 무정형 티타늄 실리사이드가 생성된다[8].

3.1과 같은 방법으로 티타늄을 물리증착시킨 후 a-Si:H를 플라즈마에 의한 화학기상 증착법으로 증착시킨 후 열처리하여 막을 제조하였고, 고체 상태의 확산에 의한 무정형 상의 형성은 주 확산종인 실리콘에 의한 층과 무정형 상의 계면에서 Kirkendall 공 격자점 (vacancy)의 성장에 의해서 진행되고, 공 격자점은 공 격자 플럭스를 무정형 실리콘 층으로부터 발생한 불균형 확산 플럭스와 일치시키기 위해 생성되지만, 무정형 실리콘보다 실리콘 기판이 높은 공 격자점 이동도를 가지고 있어 실리콘 기판과의 반응에서는 공 격이 생성되지 않으므로 반응성이 감소한다[11]. 위에서 설명한 바와 같이 티타늄 실리사이드의 성장 메카니즘에서 무정형 실리콘은 불안정한 상태에 있으므로 공 격자점은 무정형 실리콘과 티타늄 계면에서 발생되나 실리콘 기판과 티타늄 계면에서는 공 격자점의 발생이 억제되며 결정 실리콘 격자 내부로는 과잉 공 격자점의 주입을 유발한다. 이 주입된 과잉의 공 격자점은 틸드형 결합들에 의해 점차 소멸되며 공 격자들의 영향으로 결합들의 밀도가 감소한다. 더 나아가 dopant 원자들 간의 상호작용과 dopant 원자들의 확산도를 증가시켜 티타늄 실리사이드의 성장을 촉진하게 된다[5,8].

따라서 제조된 티타늄 실리사이드는 실리콘 기판으로의 내부 확산에 의한 결합보다는 자유 에너지가 상대적으로 높은 무정형 실리콘과의 결합이 우선적으로 진행되어 양질의 박막이 형성되었다.

Figure 4는 Si(100)기판 위에 e-beam evaporator를 사용하여 100 nm의 티타늄을 증착시킨 후 rf-plasma 반응기를 이용하여 기판의 온도가 300 °C, 출력 200 watt에서 10 sccm의 실란유량으로 무정형 실리콘을 증착시킨 후 열처리 온도 500~900 °C로 제조된 막으로부터 얻어진 SEM을 나타내었다. 일반적으로 a-Si:H의 제조 공정 중 열처리에 의해 수소가 탈착되어 활성점으로 작용하는 dangling bond를 형성하고, 탈착되는 동안 표면에서는 bubble이 나타나는 것으로 보고되어 있다[13]. 또한 수소의 탈착에 의해 생성된 dangling bond는 티타늄의 내부확산에 의해 실리콘과 티타늄의 결합을 효과적으로 유도할 수 있다. 따라서 Figure 4(a)에 나타난 바와 같이 a-Si:H를 증착할 때 수소가 탈착되면서 제공된 미결합수로 티타늄이 확산하는 Kirkendall 효과에 의해 열처리 공정을 하지 않아도 Ti-Si의 결합이 이루어질 수 있다. Figure 4(b)~(f)에서 열처리에 의한 수소의 탈착이 진행되면서 생긴 미결합수에 티타늄이 기판으로의 내부확산보다 a-Si:H로 확산하여 실리콘과의 결합이 이루어져 계면상태가 다른 방법보다 양호한 것으로 생각된다.

Figure 5는 Figure 4와 같은 조건에서 얻어진 Raman scattering spectrum을 나타낸 것이다. 3.1에서 설명한 바와 같이 티타늄과 실리콘의 결합은 원자의 상호작용에 기인하는 520 cm⁻¹의 Si(100)과 280, 300 cm⁻¹의 티타늄과 실리콘의 결합 광자 모드에 의해 Ti-Si 막은 양질의 결정성을 갖는 Si가 풍부한 티타늄 실리사이드가 형성되었다. 열처리 온도가 증가할수록 열에 의한 수소의 탈착으로 제공된 dangling bond에 티타늄이 확산하여 Ti-Si 결합이 생성되고, 이웃하는 실리콘과 실리콘의 결합에 의해 c-Si가 생성되었음을 알 수 있었다.

Figure 6은 위와 동일한 조건에서 얻어진 XRD 스펙트럼을 나타

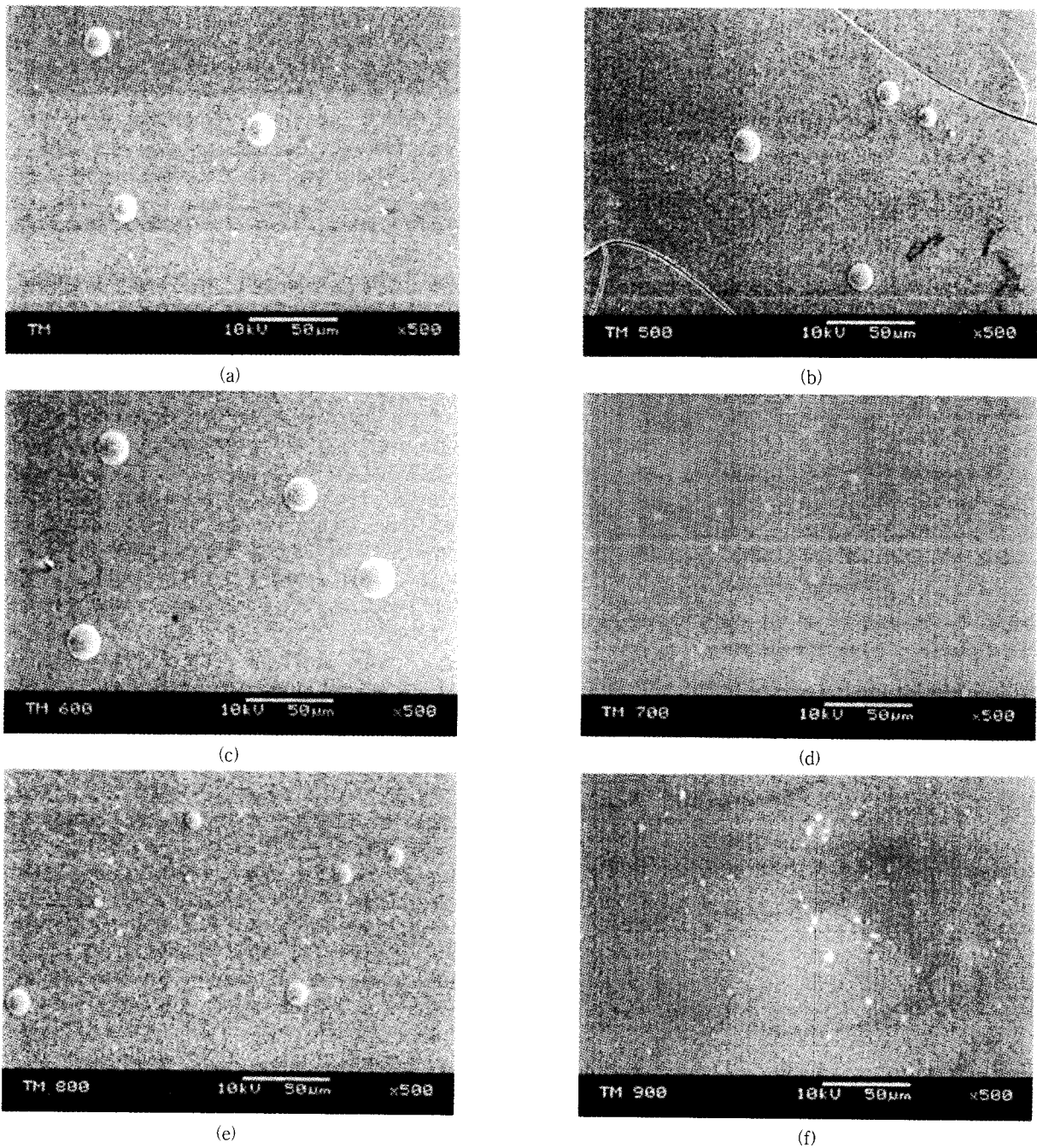


Figure 4. Scanning electron micrographs: (a) amorphous silicon deposition onto as-deposition titanium 1000 Å by rf-plasma, (b) Annealing at 500 °C during 1 hr, (c) 600 °C, (d) 700 °C, (e) 800 °C, (f) 900 °C.

내었다. 모든 시료에 대하여 Si(100)은 $2\theta = 68^\circ$ 에서, $2\theta = 29^\circ$ 는 열처리 후 대기 중으로의 노출에 의한 열산화막인 TiO_2 가 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 열처리 온도가 800~900 °C인 범위에서는 $2\theta = 48^\circ$ 에서 C54(040)의 격자 구조를 가지며, $2\theta = 39.2^\circ$ 에서 C54(311)의 격자 구조를 갖는다. 3.1에서 설명한 바와 같이 열처리 과정에서 표면 확산반응에 의해 에피택시 성장을 위한 격자들의 회전 등에 의해 다양한 형태의 격자구조를 갖는 것으로 판명되었다.

3.3. 광학적 특성

제조된 막을 최점단 근 적외선 감지소자에 응용하기 위해서는

근 적외선 영역에서 민감한 반응을 나타내어야 하므로 막의 band gap은 적절한 낮은 값을 가져야 하고 이를 측정하여 근 적외선 영역에서의 응용성을 고찰할 필요가 있다. Band gap은 막의 계면상태, 불순물, 결정 입계 그리고 결함 등에 의해 영향을 받으므로, 우수한 광학적 특성을 가지는 양질의 박막을 얻기 위하여 현재 박막 제조 기술은 이에 대하여 관심을 집중시켜 연구되고 있다. 따라서 제조된 막의 band gap을 구하기 위해 실온에서 근 적외선 영역의 투과도와 반사도를 측정하고 반사도로부터 굴절 지수를 계산하여 투과도와 반사도의 함수관계인 식 (2)에 의해 막의 흡광계수(absorption coefficient)를 얻었다.

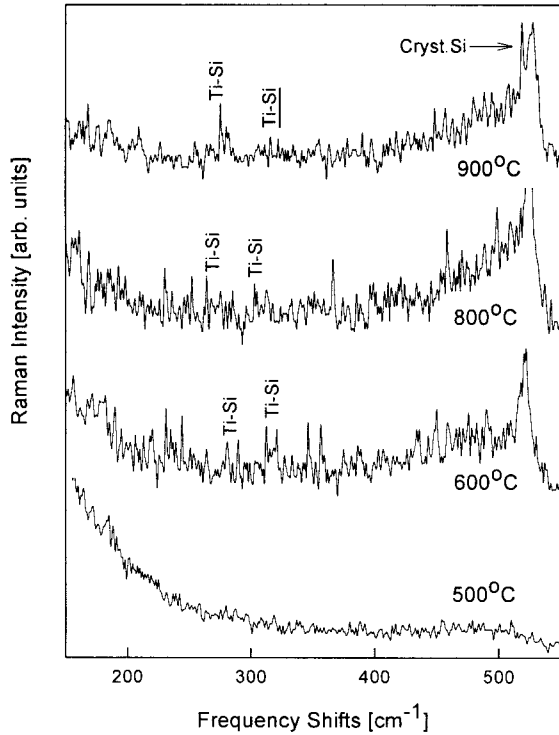


Figure 5. Raman spectrum of amorphous silicon deposited by rf-plasma on 100 nm of Ti deposited on Si(100) as function of annealing temperature.

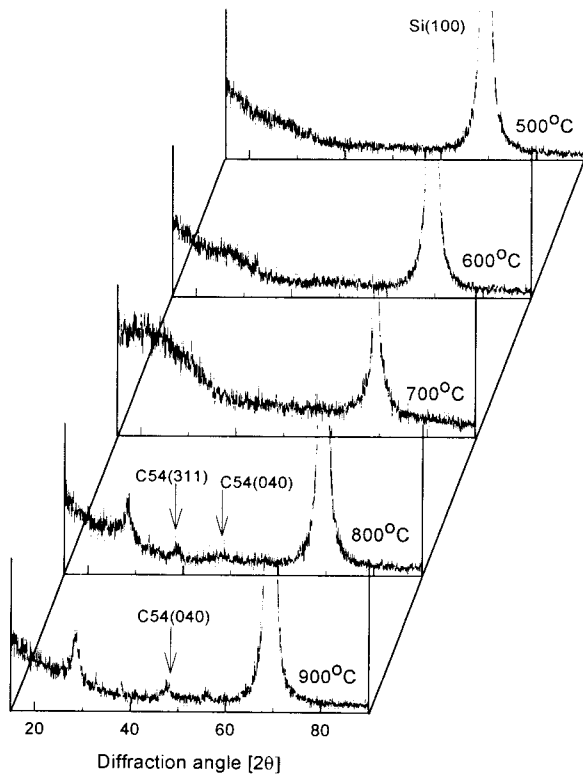


Figure 6. X-ray diffraction spectra collected of amorphous silicon deposited by rf-plasma on 100 nm of Ti deposited on Si(100) as function of annealing temperature.

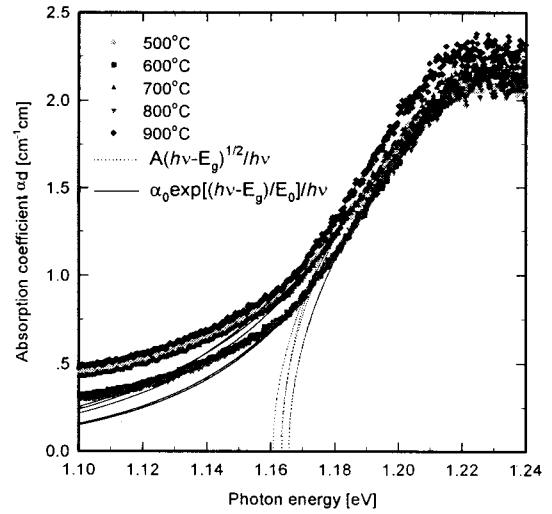


Figure 7. Room temperature optical absorption spectra obtained from near-IR of 100 nm titanium films.

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha d), \quad R = (n - 1)/(n + 1) \quad (1)$$

$$(\alpha d) = -\ln[T/(1-R)] \quad (2)$$

$$(\alpha d)h\nu = A[(d^2)h\nu - (d^2)E_g^{dir}]^2 \quad (3)$$

계산되어진 막의 흡광계수를 이용하여 band gap은 식 (3)에서 (αd) vs $h\nu$ 의 관계로부터 $A[(d^2)h\nu - (d^2)E_g^{dir}]^2/h\nu$ 를 도식하여 얻어진 x-절편으로 각각의 실험조건에서 제조된 막의 band gap을 구하였고, 실온의 근 적외선 영역에서 얻어진 band gap의 변화 정도는 Figure 7과 8에서와 같이 티타늄과 실리콘의 결합에 의해 1.135~1.165 eV의 범위로 일정하며 매우 작은 값을 갖는다. 현재 근 적외선 감지소자에 응용되고 있는 막의 band gap은 -0.2~1.6 eV의 범위의 값을 가져야 한다. 따라서 본 실험에서 제작된 막의 band gap은 근 적외선 감지소자에 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

또한 Figure 7과 8은 근 적외선에서 측정하여 계산되어진 $\alpha d (h\nu)$ vs $h\nu$ 의 관계를 도식하였고 0.0385~0.1644 eV의 범위에서 결정 결합 (불순물, 전위, 결합의 결합, gain boundary)의 높은 농도에 의한 지수함수의 Urbach tail을 나타내고 있으며, 이는 식 (4)의 패션을 따른다[15].

$$\alpha_U(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g^{dir}}{E_0}\right) \quad (4)$$

여기서 α_0 는 상수이고, E_g^{dir} 는 band gap, 그리고 E_0 는 Urbach tail의 역함수 대수 기울기 (inverse logarithmic slope)이며, E_g^{dir} 와 E_0 는 온도에 의존한다.

Figure 9는 열처리 온도에 따라 제조된 막에 대한 band gap과 Urbach tail의 값을 나타내었다. 실리콘에 물리증착한 후 열처리한 시료는 티타늄이 실리콘 기판으로 내부 확산하면서 실리콘과 티타늄의 결합이 생겨 band gap은 상변화에 따라 변화하지만, 1.16~1.165 eV 범위로 거의 일정한 값을 갖는다. Ti/Si에 플라즈마에 의해 a-Si:H 막을 증착시켜 열처리 변화에 따른 band gap은 수소의 탈착에 의해 제공된 dangling bond, a-Si 등의 영향으로 800 °C까지는 감소하는 경향을 보이고 있으나, 800 °C 이상의 온도에서는 막 내에 존재하는 금속형 티타늄이 모두 티타늄 실리사이드로의 상변화가 일어나 Ti/Si를 열처리했을 때 얻어진 티타늄 실리사이드 막의 값과 유사하다.

실리콘에 물리증착한 후 열처리한 시료에서 Urbach tail인 E_0 는

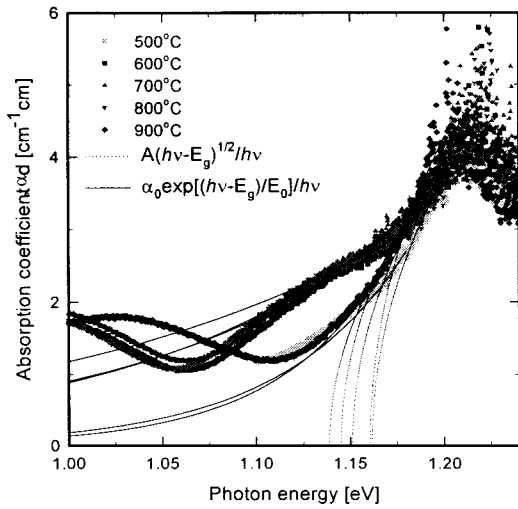


Figure 8. Room temperature optical absorption spectra obtained from near-IR of amorphous silicon deposited by rf-plasma on 100 nm of Ti deposited on Si(100).

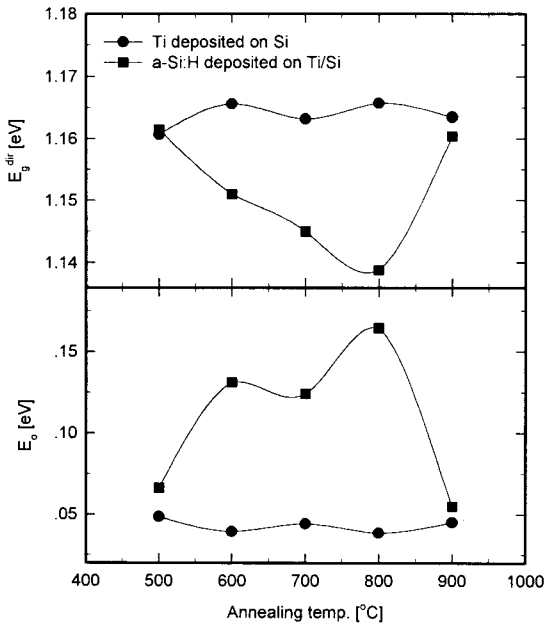


Figure 9. Band gap(E_g^{dir}) and Urbach tail(E_0) of titanium silicide as function of annealing temperature.

약간의 변화를 보이고 있으나, 0.045~0.05 eV 범위로 거의 일정한 값을 갖는다. 또한 Ti/Si에 플라즈마를 이용하여 a-Si:H 막을 증착시킨 후 열처리 변화에 따라 얻어진 E_0 는 티타늄이 결정성 실리콘 보다 화학적으로 불안정한 a-Si:H 막 내로 확산하여 티타늄 실리콘 사이드를 형성하기 때문에 실리콘과 티타늄 실리콘 사이드의 계면이 균일하여 800 °C까지는 증가하는 경향을 보이고 있으나, 800 °C 이상의 온도에서는 a-Si:H 막 내로의 확산뿐만 아니라 결정성 실리콘 내부로 티타늄이 확산하여 불균일한 계면을 형성하기 때문에 감소하였다.

불순물 등에 의한 결함은 핵형성물을 증가시키거나 감소시킬 수도 있고, 불완전한 핵의 형성을 유발시킬 수 있다. 또한 기판 표면 위에서 계단이 형성될 수 있고, 전위, 격자 스트레인이나 왜곡을

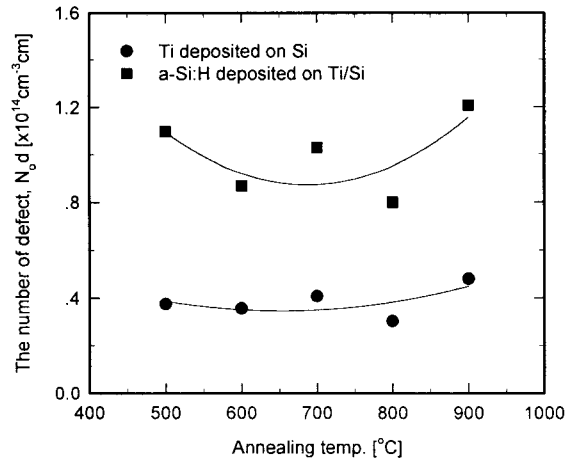


Figure 10. Relationship of annealing temperature and the number of defect of the fabricated titanium silicide.

야기하여 결정 격자의 일부가 될 수도 있다. 막의 결함에 기인된 sub-band-gap 흡수는 excess absorption, $\alpha_{ex}(h\nu)$ 을 나타내고, 식 (5)로부터 계산할 수 있다.

$$\alpha_{ex}(h\nu) = \alpha(h\nu) - \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g^{dir}}{E_0}\right) \quad (5)$$

여기서 $\alpha(h\nu)$ 는 근 적외선 영역에서 측정된 absorption data이고 두 번째 항은 지수함수의 Urbach tail을, excess absorption는 금지대 갭에서 국부 결함 밀도를 나타내며, 결함수 N_0 는 식 (6)에 의해 계산되어진다[16].

$$\begin{aligned} N_0 &= \frac{1}{f_{0j}} \left(\frac{cmn}{2\pi^2 e^2 \hbar} \right) \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right) \int \alpha_{ex}(h\nu) d(h\nu) \\ &= 8.21 \times 10^{16} \left[\frac{1}{f_{0j}} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right] \int \alpha_{ex}(h\nu) d(h\nu) \\ &= 1.586 \times 10^{14} \int \alpha_{ex}(h\nu) d(h\nu) \end{aligned} \quad (6)$$

여기서 c 는 광속도, m 은 전자질량, $n(=7.86)$ 은 식 (1)에서 계산한 굴절 지수, e 는 전하량, 그리고 f_{0j} 는 원자진동 저항력이고, $f_{0j}=1$ 의 가정 하에 수식에서의 앞부분은 1.586×10^{14} 의 값을 얻었으며, 식 (6)에 의해 계산되어진 결함수와 열처리 온도와의 관계를 Figure 10에 나타내었다.

Figure 10은 실리콘에 물리증착한 후 열처리한 시료와 Ti/Si에 플라즈마에 의해 a-Si:H 막을 증착시켜 열처리 변화한 시료의 결함수는 각각 $0.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 와 $0.8\text{-}1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 의 값을 가진다. 전자의 방법으로 제조된 막은 열처리 온도가 증가할수록 티타늄이 실리콘 기판의 내부로 확산하면서 성장하지만 후자의 방법은 열처리 온도가 증가할수록 수소가 탈착되면서 Ti와 Si가 결합하여 성장한다. 따라서 Ti/Si에 a-Si:H를 증착시킨 후 열처리하여 제조된 막은 수소가 탈착되면서 생성된 미결합수에 의해 결정구조의 전위(dislocation)가 일어나므로 불순물, 전위 등에 영향을 받는 결함수는 실리콘에 물리증착한 후 열처리한 시료보다 약 2~3배 정도 많은 것으로 판명되었다.

4. 결 론

Ti/Si에 플라즈마를 이용하여 a-Si:H 막을 증착하여 열처리하는

방법과 티타늄 물리증착시킨 후 열처리하는 방법에 의해 제조된 막은 모두 Si-Si와 Ti-Si의 결합에 의해 양질의 결정성을 갖는 Si-rich 티타늄 실리사이드가 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 Kirkendall 효과에 의해 티타늄을 물리증착시킨 후 열처리한 막은 함몰현상을 관측할 수 있었으며, a-Si:H를 증착하여 열처리한 막은 무정형 실리콘과 티타늄의 내부 확산에 의한 결합으로 계면이 균일한 막이 형성되었을 것으로 사료된다. 두 가지 방법으로 제조된 막은 모두 에피택시 성장을 위한 격자들의 회전에 의해 다양한 형태의 격자구조를 갖는다.

본 연구에서 제조된 티타늄 실리사이드 막의 band gap은 1.135~1.165 eV의 값을 갖는 것으로 나타났으며, Urbach tail인 E_0 는 0.045~0.16 eV의 값을 갖는다. 플라즈마에 의해 a-Si:H 막을 증착시킨 후 열처리한 막과 Ti/Si를 열처리하여 제작한 막의 결합수는 각각 $0.8-1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 과 $0.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이었으며, a-Si:H를 증착하여 열처리한 경우 수소의 탈착과 막에 포함된 수소에 의해 결합수는 티타늄을 물리증착하여 열처리했을 때보다 약 2~3배 정도 많은 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 제작된 막은 근 적외선 감지소자의 최첨단 소재로 응용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Sukjae Lee, Hwackjoo Lee, and Hyeongtag Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 7317(1992).
2. R. W. Mann, G. L. Miles, T. A. Knotts, D. W. Rakowski, L. A. Clevenger, J. M. E. Harper, F. M. D'Heurle, and C. Cabral, *J. Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3729(1995).
3. R. A. Roy, L. A. Clevenger, C. Cabral, Jr., K. L. Saenger, S. Brauer, J. Jordan-Sweet, J. Bucchignano, and G. B. Stephenson, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1732(1995).
4. R. W. Mann, G. L. Miles, T. A. Knotts, and D. W. Rakowski, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3729(1995).
5. H. Kotaki, M. Nakano, S. Hayashida, S. Kakinoto, K. Mitsuhsashi, and J. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 776 (1995).
6. Z. Ma, L. H. Allen, and D. D. J. Allman, *J. Appl. Phys.*, **77**, 4384(1995).
7. A. W. Stephenson and M. E. Welland, *J. Appl. Phys.*, **77**, 563 (1995).
8. Ivo J. M. M. Raaijmakers and Ki-Bum Kim, *J. Appl. Phys.*, **67**, 6255(1990).
9. E. J. Van Loenen, A. E. M. J. Fisscger, and J. F. Vander Veen, *Surf. Sci.*, **155**, 65(1985).
10. S. F. Gong and H. T. G. Hentzell, *J. Appl. Phys.*, **68**, 4542 (1990).
11. Hyeongtag Jeon, C. A. Sukow, J. W. Honeycutt, G. A. Rozgonyi, and R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.*, **71**, 4269 (1992).
12. X. H. Li, J. R. A. Carlsson, S. F. Gong, and H. T. G. Hentzell, *Appl. Phys.*, **72**, 514(1992).
13. Y. Mishima and T. Yagishita, *J. Appl. Phys.*, **64**, 3972(1988).
14. A. Mouroux, S. L. Zhang, W. Kaplan, M. Ostling, and C. S. Petersson, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 975(1996).
15. H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa, and S. I. Uekusa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2802 (1997).
16. D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **101**, 48(1956).