

Si₂H₆ 와 GeH₄ 가스를 이용한 LPCVD Si_{1-x}Ge_x 합금 박막의 제작

서울대학교 금속공학과 : 김 진원, 류 명관, 김 기범, 김 상주

초 록

SiO₂ 위에 as-dep. 비정질 Si_{1-x}Ge_x 합금박막을 증착하기 위하여 Si₂H₆ 와 GeH₄ 가스를 사용한 지압 화학 기상증착(LPCVD)에 관하여 연구하였다. 증착온도는 400 - 500 °C 였으며, 공정압력은 0.5 - 1 Torr 였다. 박막내의 Ge 함량은 온도 및 증착가스의 유량이 일정하면 공정압력이 증가함에 따라 증가하였고, 공정압력 및 증착가스의 유량이 일정하면 증착온도에 관계 없이 일정하였다. 일정한 Si₂H₆ 가스의 유량에 GeH₄ 가스의 첨가는 Si의 증착속도를 향상시켜, Si₂H₆ 가스의 표면반응은 박막내의 Ge 원자에 의해 촉진됨을 알 수 있었다. 조성이 일정한 Si_{1-x}Ge_x 박막의 증착속도는 증착온도 증가에 따라 Arrhenius 형태로 증가하여, Si, Si_{0.94}Ge_{0.16}, Si_{0.69}Ge_{0.31} 박막증착의 활성화에너지는 각각 1.5, 1.13, 1 eV 로서 박막내의 Ge 함량이 증가함에 따라 활성화 에너지는 감소하였다.

1. 서 론

다결정질 Si 박막 트랜지스터는 비정질 Si 박막 트랜지스터에 비하여 수십-수백 배의 전계 효과 이동도(field effect mobility)를 나타내므로 디스플레이 패널에 화소 스위칭 소자뿐만 아니라 구동회로를 집적할 수 있다는 장점으로 많은 연구가 행해지고 있다.^{1,2,3)} 동일한 기판내에 구동회로를 집적하면, 회로를 동작시키기 위한 외부 구동칩 (driver chips) 및 외부 연결선 (external connections)을 줄일 수 있어 제품 제작의 가격을 낮추고 신뢰성을 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 다결정질 활성층을 만드는 방법중 하나로서, 초기에 비정질박막을 증착한 후 이를 열처리하여 다결정질 박막을 제작하는 고상결정화 (solid phase crystallization) 방법은 as-dep. 다결정질에 비해 결정립이 크고, 표면 거칠기 (surface roughness)가 작은 활성층을 제작할

수 있어 우수한 전기적 특성을 갖는 다결정질 활성층을 제작할 수 있다. 예를 들면, Nakazawa et al.⁴⁾ 은 Si의 증착가스로 Si₂H₆ 가스를 사용하고, 고상결정화 방법을 이용하여 제작한 다결정질 Si 박막 트랜지스터의 경우 전하이동도가 100 cm²/Vs 이상 이었다고 보고하였다. 그러나, 비정질 Si 박막을 고상결정화 시키기 위해서는 600°C에서 20 시간 이상의 열처리시간이 필요하므로 비용이 많이 들고 값싼 유리기판을 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다.^{4,5)}

Si_{1-x}Ge_x 합금박막은 완전 고용체를 이루고 Ge 함량 증가에 따라 녹는 온도가 감소함으로써 600 °C 이하의 온도에서 고상결정화가 가능하고, doping 원소의 활성화(dopant activation) 온도가 낮아 공정의 thermal budget을 줄일 수 있다는 장점과 전하이동도를 증가시킬 수 있다는 가능성으로 연구가 시작되었다.^{6,7)} 또한, Si_{1-x}Ge_x은 Ge 함량이 60%

까지는 박막제조공정이나 패턴형성 등에 있어서 기존의 Si VLSI 제조공정과 호환성이 있어 별도의 장비를 필요로 하지 않는다는 장점을 지니고 있다.⁹⁾

지금까지 SiO₂ 위에 제작되는 Si_{1-x}Ge_x 박막은 SiH₄ 과 GeH₄ 가스를 이용한 저압 화학 기상증착(LPCVD)이나 극저압 화학 기상증착(UHVCVD) 방법을 통하여 이루어 졌다.^{9,10,11)} 그러나, 열분해 화학 기상증착법(thermal CVD)을 이용한 Si_{1-x}Ge_x 박막증착시 박막내의 Ge 함량증가는 as-dep. Si_{1-x}Ge_x 박막의 비정질-결정질 천이온도를 감소시키기 때문에 Si 의 증착가스로서 SiH₄ 을 사용하면 as-dep. 비정질 Si_{1-x}Ge_x 박막의 증착이 거의 불가능한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 Si의 증착가스로서 저온에서 SiH₄ 에 비하여 10 배 정도 증착속도가 큰 Si₂H₆ 가스를 선택하여, Si₂H₆ 와 SiH₄ 가스를 이용한 LPCVD Si_{1-x}Ge_x 박막증착을 연구하였다.

2. 실험 방법

Hot-wall LPCVD 장치를 이용하여 Si_{1-x}Ge_x(X≤0.31) 합금박막을 증착하였다. 반응용기는 지름 16 cm, 길이 90 cm의 원형이며 석영(quartz)으로 이루어져 있고 외부에 하나의 저항로가 있어, 온도가 일정한 구간은 반응용기 중간의 14 cm 정도 였다. 온도의 조정은 용기 밖 중앙에 놓여져 있는 열전대(k-type)를 이용하였고, 반응용기의 진공은 10 l/sec의 pumping 능력을 갖는 RP(rotary pump)를 이용하여 뽑았으며, 초기진공은 30 mTorr 정도였다. 공정압력은 반응용기 출력단에 throttle value 를 장착하여 pumping speed로 조정하였다. 증착가스로는 순수한 Si₂H₆ 과 H₂ 에 회

석되어 있는 3 % GeH₄를 사용하였고, carrier 가스로는 H₂ 를 사용하였다. 공정시 H₂ 와 Si₂H₆ 은 각각 200, 5 sccm으로 고정하고, GeH₄ 유량을 0 - 5 sccm으로 바꾸면서 박막내의 Ge 함량을 조정하였다. 증착의 온도범위는 400 - 500 °C, 압력은 0.5 - 1 Torr 였다. 기판으로는 열산화막을 1000 Å 기른 4 인치 (100) Si 웨이퍼를 사용하였다. 박막의 두께는 KOH 를 70 °C 정도 가열한 상태에서 박막을 에칭하여 Surface Profiler로 측정하였으며, 조성분석은 RBS (Rutherford backscattering spectrometry), 결정화 분율과 우선방위는 XRD(x-ray diffraction), 결정립크기 및 morphology는 TEM(transmission electron microscopy)을 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

(1) 핵생성 잠복 시간 (nucleation incubation time)

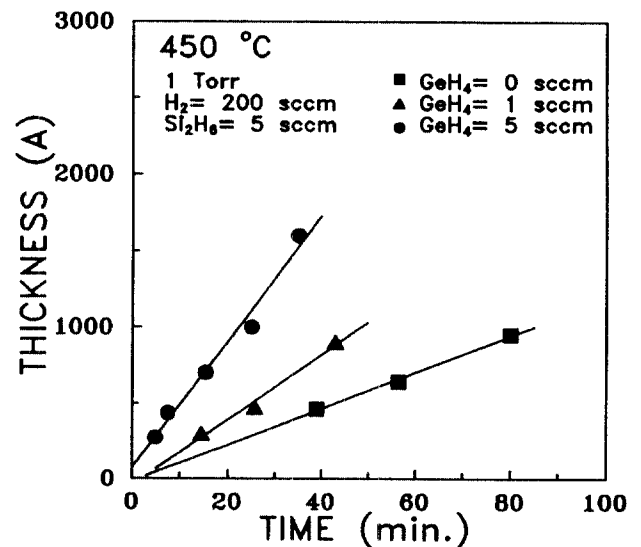


Fig.1. Film thickness as a function of the deposition time.

450 °C, 1 Torr에서 GeH₄ 가스 첨가에 따른 Si_{1-x}Ge_x 박막 핵생성에 필요한 시간을 알아보기 위하여, 시간을 변화시키면서 증착한 Si_{1-x}Ge_x 박막의 두께를 그림 1 에 표시하였다. Si_{1-x}Ge_x 박막의 핵생성에 필요한 시간은 1 분 정도 이하로 짧았으며, GeH₄ 유량에 영향을 받지 않았다. SiO₂ 기판위에 SiH₄ 와 GeH₄ 가스를 사용하여 Si_{1-x}Ge_x 박막증착시, GeH₄ 가스 첨가는 Ge 원자가 Si 원자들과 SiO₂ 기판 사이에 형성된 Si-O 사이의 결합을 끊고 volatile 한 GeO를 생성하기 때문에, GeH₄ 가스 첨가량이 증가할수록 또는 증착온도가 감소하여 Si의 증착속도가 작을수록 SiO₂ 기판위에 Si_{1-x}Ge_x 박막이 성장하기 위한 Si 단일층 형성을 억제함으로써 핵생성 잠복 시간은 길어진다고 알려져 있다.^{10,11)} 그러므로, Si의 증착가스로서의 Si₂H₆ 은 SiH₄ 가스에 비하여 매우 반응성이 좋아, 450 °C에서도 SiO₂ 기판위에 Si 단일층을 쉽게 생성하므로 핵생성 잠복시간이 짧아진 것이라 생각된다.

(2) 저압 화학 기상증착을 이용한

Si_{1-x}Ge_x 박막의 증착

Si₂H₆ 및 GeH₄ 가스를 이용한 Si_{1-x}Ge_x 박막증착을 해석하기 위해서는 먼저 반응용기 내에 존재하는 가스 성분을 알아야한다. 질소분위기에서 Si₂H₆ 가스를 이용한 Si 박막증착시 31 가지의 가스반응식이 존재할 수 있다고 알려져 있으며, 이 반응들은 Si₂H₆ 가스의 분해로부터 시작되고, Si₂H₆ 가스가 분해되는 속도는 반응온도 및 반응압력이 낮을수록 느려지게 된다.^{12,13)} 최근 Wang et al. 은 31 가지의 반응식을 고려하여 속도론적 관점에서 Si₂H₆ 가스분해에 의해 생성되는 가스의 양 및 종류를

전산모사 하였다.¹³⁾ 그에 따르면, 700 °C, 10 Torr 질소 분위기에서 분해되는 Si₂H₆ 양은 10⁴ sec 이내에서는 거의 없으며, 가스상태의 반응이 평형에 도달하기 위해서는 2000 sec 정도의 시간이 필요하다고 보고하였다. 본 실험에서는 비록 Si₂H₆ 가스의 residence time 은 5 sec 정도로 길지만, 증착온도가 500 °C 이하이고 두 가스의 분압이 수 십 mTorr 로 낮으므로 Si₂H₆ 가스의 분해되는 양이 매우 적어, 박막의 증착은 Si₂H₆ 및 GeH₄ 가스에 의하여 일어난다고 가정하였다.

그림 2 에는 박막내의 Ge:Si 비와 반응용기에 유입되는 GeH₄/Si₂H₆ 비의 관계를 나타내었다. 증착온도 및 압력은 각각 450 °C, 0.5 - 1 Torr 였다. 일정한 pumping speed 하에서 Si₂H₆ 가스는 5 sccm 으로 고정시키고 GeH₄ 가스의 유량을 0 - 5 sccm 변화시켰으므로, 각 공정 압력에서 반응용기 내의 Si₂H₆ 양은 일정하며 GeH₄ 가스의 양은 유량 증가에 따라 직선적으로 증가하게 된다. 박막내의 Ge:Si 비는 GeH₄/Si₂H₆에 따라 직선적으로 증가하지 않았으며, 이것은 박막증착의 율속단계가 두 가스의 흡착과정이 아니고 흡착된 가스의 표면반응인 것을 의미한다. 또한, 일정한 GeH₄/Si₂H₆ 비에서 압력에 따른 박막내의 Ge:Si 변화를 알아보기 위하여, Si₂H₆ 및 GeH₄ 가스의 유량은 고정시키고 pumping speed 를 조정하여 박막을 증착하였다. 공정 압력이 증가함에 따라 Ge:Si 비는 증가하였으며, 이와 비슷한 결과는 Si₂H₆ 및 GeH₄ 가스를 이용하여 LPCVD 로 단결정 Si_{1-x}Ge_x 박막을 증착한 Fuginaga et al.¹⁴⁾의 실험에서도 찾아볼 수 있다. 이는 Si₂H₆ 분압 증가에 따른 Si 증착속도 증가비가 GeH₄ 분압 증가에 따른 Ge 증착속도 증가비보다 작기 때문이라 생각된다.

450 °C에서 SiH_4 과 GeH_4 을 사용하여 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 합금 박막을 증착한 King et al.¹⁰⁾ 의 결과와 비교해보면 Si_2H_6 가스를 사용하는 경우 박막내의 Ge 농도는 매우 낮게 나타난다. 예를 들면, King et al.의 실험에서는 450 °C, 0.3 Torr 에서 $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$ 를 0.2 로 하였을

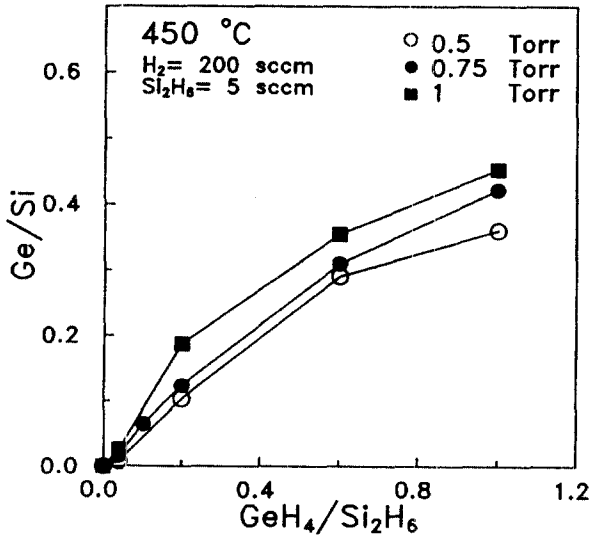


Fig.2. The Ge:Si ratio in the films as a function of the $\text{GeH}_4:\text{Si}_2\text{H}_6$ ratio in the source gas.

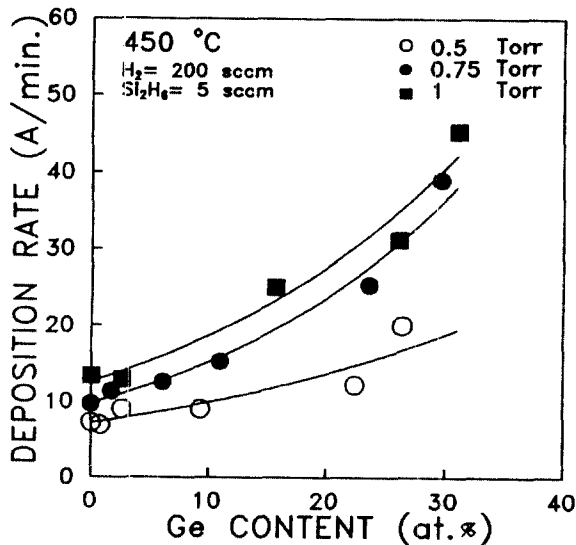


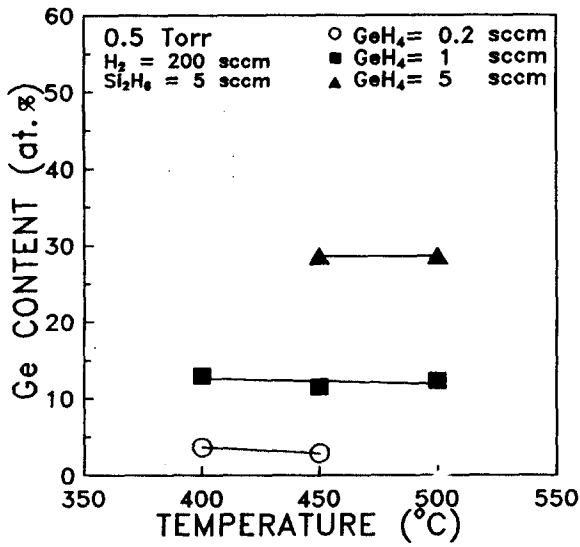
Fig.3. Deposition rate of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films deposited at 450 °C, 0.5-1 Torr

때, Ge:Si 비는 0.9 였으나 본 실험에서는 $\text{GeH}_4/\text{Si}_2\text{H}_6$ 가 0.2 일 때, Ge:Si 는 0.15 로 나타났다. 이와 같은 결과는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 합금 박막의 조성은 Si 및 Ge 의 증착속도 비에 의해 결정되고, Si_2H_6 이 SiH_4 에 비해 매우 반응성이 큰 가스이기 때문에 저온에서 증착속도가 크기 때문이다.

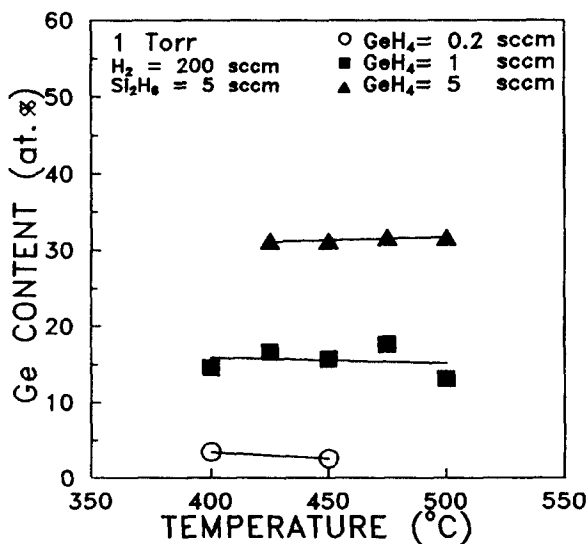
그림 3 에는 450 °C 에서 박막내의 Ge 함량 증가에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다. 박막의 증착속도는 Ge 함량 증가에 따라 증가하여, 1 Torr 에서 증착한 박막의 경우 순수한 Si 박막에 비하여 $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 박막의 증착속도는 4 배 정도 증가하였다. Gates et al.^{15,16)} 은 SiH_4 및 Si_2H_6 가스를 이용한 Si 박막 증착시 저온에서의 증착속도는 박막표면에서의 수소탈착에 의하여 조정된다고 보고하였고, SiH_4 과 GeH_4 을 사용한 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막 증착시 두가스의 표면반응이 증착의 율속단계인 경우 Ge 함량증가에 따른 증착속도의 증가는 Ge 원자가 수소탈착의 촉매제로 작용하여 SiH_4 의 표면반응을 촉진시키기 때문이라고 알려져 있다.^{9,10)} 따라서, 그림 3 의 결과는 Si_2H_6 과 GeH_4 을 이용한 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막 증착시에도 박막표면에서의 수소의 탈착은 Ge 원자에 의하여 촉진되며, 이것이 표면반응의 율속단계임을 의미한다.

그림 4 는 0.5, 1 Torr 에서 Si_2H_6 와 GeH_4 가스의 유량이 일정할 때 온도에 따른 박막내의 Ge 함량을 나타내었는데, Si_2H_6 및 GeH_4 가스의 유량이 일정하면 박막의 조성은 온도가 변하여도 일정하게 나타났다. 이것은 증착온도에 따라 Si 및 Ge의 증착속도비가 일정한 것을 의미하므로, 박막표면에서의 수소의 탈착은 Holleman et al.⁹⁾ 이 SiH_4 와 GeH_4 를 이용한 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막증착시에 제안한 것처럼,

Ge 및 Si 원자위치에 흡착되어 있는 수소원자들의 상호작용에 의해 H₂ 가스를 형성하므로써 일어나고, Ge 및 Si 원자위치에 흡착되어 있는 수소원자들의 분포는 평형상태를 이룰 것이라 생각된다. 결론적으로, Si_{1-x}Ge_x 합금박막에서의 수소 탈착의 활성화에너지는 박막내의 Ge 함량이 증가함에 따라 연속적으로 감소할 것이라 생각된다.



(a) 0.5 Torr



(b) 1 Torr

Fig.4. Ge content in the films as a function of deposition temperature.

(a) 0.5 Torr (b) 1 Torr

그림 5 에는 400 - 500 °C, 1 Torr 에서 증착한 Si_{1-x}Ge_x 합금박막의 증착속도를 온도에 따른 Arrhenius plot 하여 나타내었다. 박막의 조성은 GeH₄의 유량이 0, 1, 5 sccm 일 때, 각각 Si, Si_{0.84}Ge_{0.16}, Si_{0.69}Ge_{0.31} 이었다. 박막증착의 활성화에너지는 Ge 양이 0, 0.16, 0.31 로 증가함에 따라 각각 1.5, 1.13, 1 eV로 감소하였다.

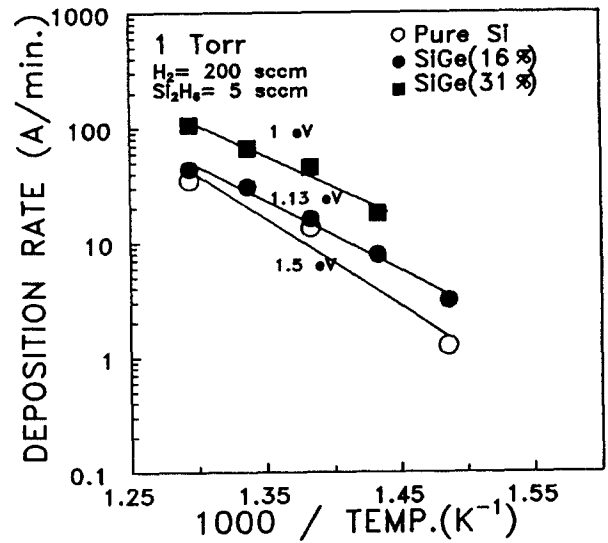


Fig.5. Deposition rate plotted against reciprocal deposition temperature at various GeH₄ flow rate conditions.

(3) as-dep. Si_{0.69}Ge_{0.31} 합금박막의 TEM 및 XRD 결과

그림 6 에는 425 - 500 °C, 1 Torr 에서 증착한 as-dep. Si_{0.69}Ge_{0.31} 박막의 XRD 결과를 나타내었다. Si_{1-x}Ge_x 박막은 다이아몬드 구조를 가지므로 회절각도 (2θ) 가 약 28° 와 47°, 55° 근처에서 각각 (111), (220), (311) 회절선이 나타난다. 450 °C 이하에서 증착한 Si_{0.69}Ge_{0.31} 박막은 as-dep. 상태에서 결정질상에 의한 회절선이 나타나지 않아 XRD 분석 상으로는 비정질 상임을 알 수 있었으나, 475 °C 및 500 °C 증

착한 $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 박막의 경우에는 as-dep. 상태에서 회절 피크가 나타나 결정립상이 형성되었음을 알 수 있었다. 각 회절선의 강도로 부터 우선방위를 계산하면 두 박막 모두 (110) 우선방위를 나타내었다. 또한, 475 °C 및 500 °C 증착한 박막의 회절선 강도를 비교하면, 475 °C 에서 증착한 박막의 회절선 강도는 500 °C 에서 증착한 박막에 비해 작게 나타났다.

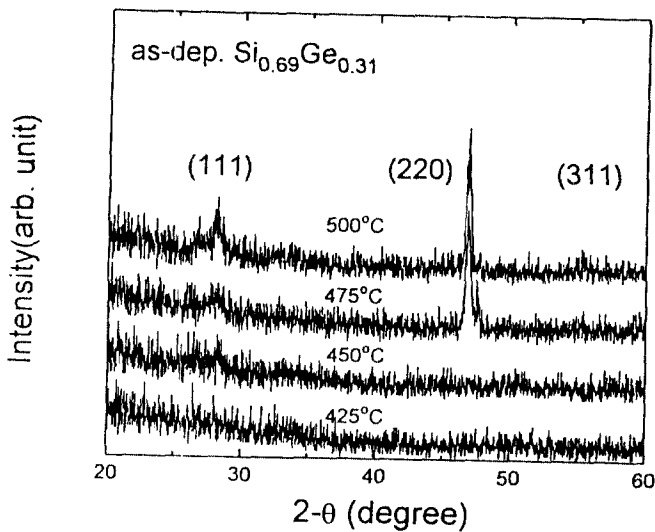
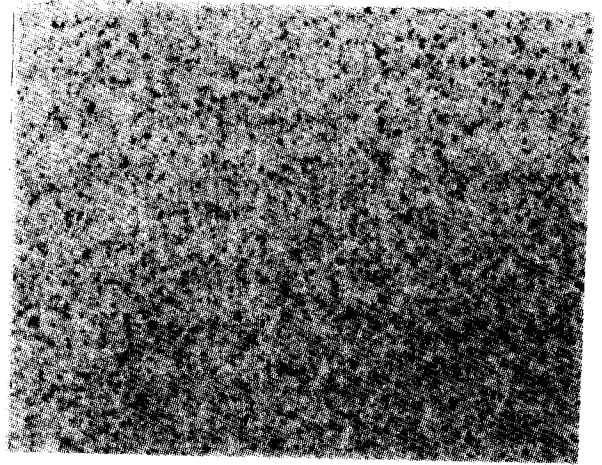


Fig.6. XRD profiles of $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ alloy films deposited at different temperature

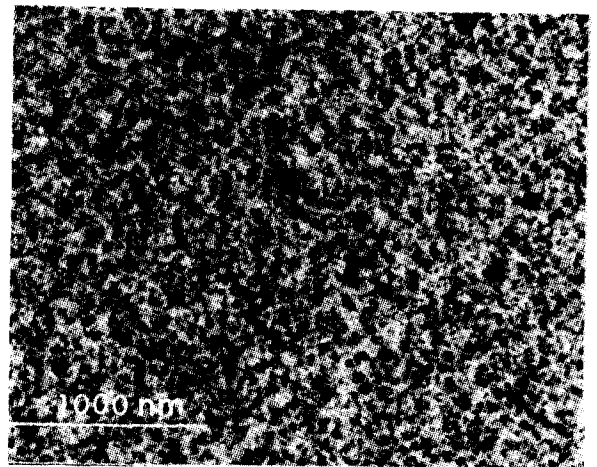
그림 7 에는 475 °C 및 500 °C 에서 관찰한 as-dep. 다결정질 $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 합금박막의 TEM 결과를 나타내었다. 두 박막의 TEM 실험시 시편을 회전 (tilting)시키면, 500 °C에서 증착한 박막의 경우에는 각 결정립의 회절조건이 바뀌면서 contrast 가 변하게 되어 완전한 다결정질 박막이 증착되었음을 알 수 있었으나, 475 °C 증착한 박막의 경우에는 contrast 가 바뀌지 않는 부분이 있어 증착된 박막은 결정립 및 비정질로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

그러므로, as-dep. $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 박막의 경우 비정질- 결정질 천이온도가 475 °C 근처로 순수한 Si 에 비하여 100 °C 정도 감소함을 알

수 있었다. 또한 500 °C 에서 증착한박막의 경우 grain-boundary line crossing 방법으로 구한 결정립 크기는 60 nm 정도로 매우 작게 나타났다.



(a) 475 °C



(b) 500 °C

Fig.7. TEM micrograph of $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ alloy films deposited at (a) 475 °C, and (b) 500 °C

4. 결론

본 연구에서는 Si_2H_6 과 GeH_4 가스를 이

용하여 저압 화학 기상증착으로 400 - 500℃, 0.5 - 1 Torr 의 공정조건에서 $Si_{1-x}Ge_x$ ($x \leq 0.31$)을 SiO_2 위에 증착하였다. 박막내의 Ge:Si 비는 $GeH_4:Si_2H_6$ 비 증가에 따라 직선적으로 증가하지 않고, 박막내의 Ge 함량 증가는 증착 속도를 증가시킴으로 증착반응의 율속단계는 박막 표면에서의 수소의 탈착이라고 생각된다. 또한 표면에서의 수소 탈착의 활성화에너지는 박막내의 Ge 함량 증가에 따라 감소하여, Si , $Si_{0.84}Ge_{0.16}$, $Si_{0.69}Ge_{0.31}$ 박막의 경우 활성화에너지는 각각 1.5, 1.13, 1 eV 였다. as-dep. $Si_{0.69}Ge_{0.31}$ 박막의 경우 비정질-결정질 천이온도가 475 °C 근처로 Ge 함량증가에 따라 비정질 $Si_{1-x}Ge_x$ 박막을 증착할 수 있는 온도로 낮아졌으며, Si 의 증착가스로서 Si_2H_6 을 사용하면 450 °C 이하에서 비정질 as-dep. $Si_{1-x}Ge_x$ (≤ 0.31) 을 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. I. Owada, M. Takabatake, Y. A. Ono, A. Mimura, L. Ono and N. Konishi, *IEEE Trans. Elec. Dev.* 36 (1989) 1923
2. T. Serikawa, S. Shirai, A. Okamoto and S. Suyma, *IEEE Trans. Elec. Dev.* 36 (1989) 1929
3. M. Takabatake, J. I. Owada, Y. A. Ono, A. Mimura and N. Konishi, *IEEE Trans. Elec. De.* 38 (1991) 1303
4. K. Nakajawa, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 1703
5. C. H. Hong, C. Y. Park, H. J. Kim, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 5427
6. C. H. Hwang, M. K. Ryu, K.B. Kim, S. C. Lee, C. S. Kim, *J. Appl. Phys.*

(accepted)

7. T.J. King, P. McVitte, K. C. Saraswat, J. R. Pfieter, *IEEE Trans. Elc. Dev.* 41 (1994) 228
8. T. J. King, K. C. Saraswat, J. R. Pfiester, *IEEE Elec. Dev. Lett.* 12 (1991) 584
9. J. Holleman, A. E. Kupier and J. F. Verweij, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1717
10. T.J. King and K. C. Saraswat, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2235
11. H. C. Lin, C. Y. Chang, W. H. Chen, W. C. Tsai, T. C. Chang, T. G. Jung and H. Y. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2559
12. E. Johannes and J. G. Ekerdt, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2135
- 13 Y. B. Wang, F. Teyssandier, J. Simon and R. Feurer, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 824
14. K. Fujinaga and T. Karasawa, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2081
15. S. M. Gates and S.R. Kulkarni, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2963
16. S. M. Gates and S.R. Kulkarni, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 53