

UHV-ECRCVD를 이용한 SiGe 저온에피성장 및 임계두께에 관한 연구

주 성재 , 황 석희* , 황 기현 , 윤 의준 , 황 기용*

서울대학교 무기재료공학과

*서울대학교 전기공학과

요 약 - 새로운 증착방법인 UHV-ECRCVD를 이용하여 기판온도 440°C의 저온에서 격자이완이 일어나지 않고 완벽한 정합상태를 유지하고 있는 무전위 SiGe 에피박막을 성장시켰다. 박막의 두께는 기계적 평형이론(mechanical equilibrium theory)인 Matthews - Blakeslee 임계두께를 초과하였으며, 따라서 본 연구에서 사용하는 낮은 기판온도에 의해 격자이완이 억제되고 있음을 알았다. 한편 성장시에 가해주는 GeH₄의 유량이 증가함에 따라 박막내에 GeH₄으로부터 생성된 무거운 ion의 기판입사량이 증가하여 격자손상(lattice damage)에 의한 결함이 증가하므로 높은 Ge함량을 갖는 무전위 SiGe 에피박막을 얻을 수 없었다. 그러나 전체압력을 증가시켜서 에피층을 성장시키면 격자손상에 의한 결함은 생성되지 않았으며, 따라서 전체압력을 증가시키면 높은 Ge함량을 갖는 무전위 SiGe 에피박막을 성장시킬 수 있을 것이라고 생각된다. 이것은 전체압력 증가로 인해 ECR 플라즈마 안의 전자온도가 감소하여 성장을 주도하는 활성종(reactive species)이 ion에서 radical로 바뀌기 때문이라고 추정하였다.

본 연구에서는 박막의 Ge함량이 증가함에 따라 에피층의 성장속도가 증가하는 현상을 관찰하였다. 따라서 ECR 플라즈마를 사용하는 본 연구에서도 표면에서의 수소탈착이 성장속도결정단계임을 알 수 있었다. 한편 인입률(incorporation ratio)은 1에 근접하였으며, 이것은 플라즈마에 의한 원료기체의 분해과정이 thermal CVD와는 달리 무차별적이므로 SiH₄과 GeH₄의 분해효율이 크게 다르지 않기 때문이라고 추정하였다.

1. 서 론

SiGe heteroepitaxy 기술을 확보하면 기존의 Si 공정기술을 이용하여, Si으로는 구현이 어려운 HBT, HEMT, photodetector 등의 소자를 만들 수 있으므로 최근 세계각지에서 매우 활발히 연구되고 있다¹. SiGe heteroepitaxy는 기본적으로 Strained Layer Epitaxy(SLE)이므로 SiGe 에피박막 안에는 항상 압축응력에 의한 변형에너지(strain energy)가 축적되어 있으며, 따라서

박막의 두께가 임계두께(critical thickness)를 넘으면 에피박막에 걸려있던 변형이 풀리면서 격자이완(misfit strain relaxation)이 일어난다. 또한 에피공정이나 후속공정에서 고온을 거치면 열에너지에 의해 격자이완이 더욱 촉진되어 실제적인 임계두께는 낮아지게 된다. 이처럼 정합상태를 유지할 수 있는 영역이 좁아지면 SiGe 에피박막을 이용한 소자의 설계도 제약을 받게 되므로, 원하지 않는 격자이완을 방지하기 위해 SiGe 에피공정은 가급적 저온에서 이루어지는

것이 좋다. 그러나 저온에피공정은 고온에피공정에 비해 상대적으로 고품위의 에피성장이 어려운 단점이 있는데, 이러한 문제를 해결하기 위한 방법 중의 하나는 성장전의 기초진공도를 초고진공으로 유지하여 산화물 형성 및 불순물 흡착의 가능성을 최소화하는 것이다. 본 연구에서 사용한 Ultrahigh Vacuum - Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition(UHV-ECRCVD)는 위에서 설명한 바와 같은 UHVCVD의 기본개념에 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD)의 개념을 더하였으므로, in-situ cleaning과 저온 고품위 저온에피증착을 할 수 있는 새로운 증착방법이다. 본 연구에서는 UHV-ECRCVD를 이용하여 440°C의 저온에서 Matthews - Blakeslee 임계두께보다 두꺼운 무전위 SiGe 에피박막을 성장시켰으며, 공정변수를 조절하면서 결합생성양상의 변화를 투과전자현미경으로 관찰하였다. 그리고 Ge의 인입률 및 Ge함량 변화에 따른 성장속도의 변화를 관찰하고 이로부터 growth kinetics를 추정하였다.

2. 실험방법

그림 1은 본 연구에서 사용한 UHV - ECRCVD장비의 개략도이다. 이 장치는 크게 ECR source, main chamber, load lock의 세 부분으로 나눌 수 있다. ECR source에서는 마이크로파와 자기장에 의해 전자공명(electron cyclotron resonance)이 일어나서 수소 플라즈마가 발생되며, ambipolar diffusion에 의해 수소 플라즈마가 기판쪽으로 drift하면서 gas ring에서 분사된 SiH₄과 GeH₄을 분해시켜 에피성장이 일어나게 된다. main chamber는 1 X 10⁻⁹ torr의 기초진공도(base pressure)를 유지할 수 있으며, Reflection High Energy Electron Diffraction(RHEED)과 Quadrupole Mass Spectrometer(QMS)가 설치되어 있어서, RHEED로는 in - situ로 기판의 표면구조분석을 할 수 있고 QMS로 기초진공도에서의 기체

성분을 분석할 수 있다. load lock은 main chamber의 진공도를 깨지 않으면서 기판을 loading할 수 있도록 설치된 것이며, 1 X 10⁻⁶ torr의 기초진공도를 유지할 수 있다. 실험에 사용하는 기체는 Pd 수소정제기를 거친 99.9999%의 순도를 갖는 수소, 99.999%의 SiH₄, 수소에 5%로 희석된 GeH₄/H₂ (5% GeH₄)가 있다. 본 SiGe 에피성장실험에서는 SiH₄의 유량은 1 sccm으로 고정시켜놓고 수소에 5%로 희석된 GeH₄의 유량을 1 - 20 sccm의 범위에서 가변시켰으며, 이 때 throttle valve를 100% 열었을 경우 전체압력은 GeH₄/H₂ (5% GeH₄)의 유량 변화에 따라 3.2 - 3.9 mtorr범위에서 변하게 된다.

실험단계는 wet cleaning, in - situ cleaning, deposition으로 나뉜다. wet cleaning은 piranha cleaning을 사용했다. piranha cleaning후에는 가급적 빨리 main chamber에 loading하여 오염을 최소화하였으며, 본 장비에서 최적화된 조건으로 3분간 in - situ H₂ plasma cleaning을 하였다. in - situ cleaning이 끝나면 RHEED로 표면이 청정한지를 확인하고 즉시 반응기체를 main chamber로 유입시켜서 에피성장을 시작하였으며, 성장이 끝나면 RHEED로 표면상태를 다시 확인하였다.

분석방법으로는 RHEED, TEM, RBS를 사용하였다. 본 실험에서는 증착된 박막과 기판사이의 계면을 관찰할 수 있는 cross - sectional TEM (XTEM)과, 증착된 박막을 넓은 면적에 대하여 관찰할 수 있는 plan - view TEM을 이용하였으며, 박막의 결정성을 확인하기 위해 spot pattern을 관찰하였다. 그리고 박막의 두께 및 조성을 알아내기 위해서 RBS 분석법을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

(1) 무전위 SiGe 에피성장조건 확립 및 실험변수 변화에 따른 결합생성에 관한 연구

그림 2는 기판온도 440°C, 전체압력 3.3 mTorr에서 성장시킨 무전위 SiGe 에피박막의 TEM 관찰사진이다. in-situ RHEED 분석으로 2x1 streaky pattern을 확인하였으며, RBS 분석으로 22%, 409Å의 조성과 두께를 확인하였다. 22%에서의 M-B 임계두께는 대략 130Å 정도이므로 M-B 임계두께의 약 3배 정도에 이르는 준안정상상태(metastable state)에 있는 박막을 얻었음을 알 수 있다. 이것은 본 실험에서 사용한 낮은 기판온도에 의하여 격자이완(misfit strain relaxation)이 억제되기 때문이라고 생각된다. 그림 3은 전체압력 3.6 mTorr에서 기판온도를 440°C, 377°C, 333°C로 변화시키면서 SiGe과 Si을 교대로 성장시킨 multilayer의 XTEM사진이다. 고온 SiGe 에피성장시 문제가 되는 islanding현상이 전혀 일어나지 않은 완벽한 2차원 성장을 하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상 역시 본 연구에서 사용한 기판온도가 낮으므로 Bean 등이 보고한 바와 같이 격자변형(misfit strain)에 의한 island growth가 억제되기 때문인 것으로 생각된다². 한편 333°C에서는 다결정박막이 성장되었음을 알 수 있다.

위의 무전위 에피성장조건에서 GeH₄의 분압을 증가시켜서 박막의 Ge함량을 높였을 때는 그림 4와 같이 임계두께 초과에 의해 형성된 격자부정합 전위망(misfit dislocation network)과 격자손상(lattice damage)에 의한 결함이 동시에 공존하는 것을 볼 수 있다. 따라서 전체압력 3-4 mTorr, Ge함량 25% 이상의 영역에서는 박막의 두께가 얇아도 격자손상에 의한 결함이 생성되므로 무전위 SiGe 에피박막을 얻기 힘들다는 것을 알 수 있으며, 이러한 현상은 SiH₄에 비해 분자량이 2.39배만큼 큰 GeH₄으로부터 생성된 ion의 기판입사량이 증가하면서 SiH₄보다 효율적인 기판으로의 momentum transfer에 의해 격자손상이 생성되기 때문이라고 생각된다. 즉, SiH₄만을 가해주면 기판에 격자손상이 가해지지 않는 조건에서³ GeH₄을 첨가해주면 분자량이 큰 GeH₄으로부터 생긴 무거운 ion에 의해 격자손상이 가해진다. 그림 4와 동일한 실험조

건에서 성장시간을 연장하여 박막의 두께를 두껍게 하였을 때는 그림 4에서 볼 수 있는 두 종류의 결함이 서로 뒤엉키면서 전위들간에 interaction, multiplication을 일으켜 그림 5와 같이 복잡한 defect morphology를 형성하였다. 한편, throttle valve를 이용하여 전체압력을 8 mTorr로 증가시키면 그림 6과 같이 뚜렷한 격자부정합 전위망만이 발견되었다. 그림 6의 시편이 그림 5와 조성은 비슷하고 두께는 더 두꺼움을 감안할 때, 이와 같이 대비되는 defect morphology로부터 그림 6의 시편은 격자손상을 입지 않았음을 알 수 있다. 따라서 그림 6의 조건에서 성장시간을 조절하여 본 실험에서의 임계두께 이하의 두께를 갖는 에피박막을 성장시킬 경우 25% 이상의 높은 Ge함량을 갖는 무전위 에피박막을 얻을 수 있는 가능성이 있다고 생각된다. 이러한 현상의 이유는 전체압력이 증가함에 따라 전자온도가 감소하여 성장반응을 주도하는 활성종이 ion에서 radical로 바뀌었기 때문인 것으로 추정된다.

(2) Ge함량 증가에 따른 성장속도 변화 및 인입률에 관한 연구

$T_s = 440^\circ\text{C}$, $\mu\text{P} = 50\text{W}$, $I_b = 40\text{A}$, DC bias = +100V, $\text{H}_2 = 100\text{ sccm}$, $\text{SiH}_4 = 1\text{ sccm}$, $\text{GeH}_4/\text{H}_2 = 1-20\text{ sccm}$ 으로 가변하면서 throttle valve를 조절하여 전체압력을 4 mtorr로 일정하게 유지하였을 때의 Ge함량 증가에 따른 성장속도의 변화양상을 살펴보면 그림 7과 같다. Ge함량이 증가함에 따라 성장속도가 증가하는 현상을 볼 수 있으며, 이것은 원료기체로 SiH₄, GeH₄을 사용하는 600°C이하의 저온에피실험에서 일반적으로 관찰되는 현상이다^{4,5,6}. 그림 8은 Meyerson이 UHV-CVD를 이용하여 550°C에서 행한 SiGe 에피성장실험의 성장속도 변화양상에 관한 실험결과이다⁴. 본 연구의 결과와 매우 유사하게 Ge함량이 증가하면서 성장속도가 증가하는 현상을 보여주고 있다. 이처럼 저온에서 Ge함량이 증가하면서 성장속도가 증가하는 원

인에 대해서는 저온에피에서의 성장속도 결정 단계인 표면에서의 수소탈착이 박막의 Ge함량이 증가하면서 촉진되기 때문이라는 설명이 거의 정설로서 받아들여지고 있다.^{5,6,7,8} SiH₄, GeH₄ 등 hydride를 원료기체로서 사용하면 표면반응후 부산물로 수소가 남게 되는데, 성장온도가 600°C이하의 저온일 경우 표면에서의 수소탈착이 더디게 진행되므로 성장속도를 지배하는 단계가 된다. 한편 박막의 Ge함량이 증가하면 성장표면에 Si site와 Ge site가 공존하게 되는데, 표면의 Ge site가 desorption center 역할을 하므로 결과적으로 성장표면에서의 빈자리 농도 (vacant site density)가 증가하여 반응기체분자들이 흡착할 수 있는 자리를 제공해주어서 성장속도가 증가한다는 설명이다.

그러나 이와 같은 성장메카니즘에 대한 설명은 thermal CVD에 대해서만 제시되어 있을 뿐이고, 지금까지 세계적으로 PECVD에 의해 SiGe 에피성장을 시행한 실험은 별로 없으므로 PECVD에서도 동일한 현상이 나타나는지는 확인된 사례가 거의 없었다. 따라서 ECR plasma를 사용하는 본 연구에서 저온 thermal CVD와 동일한 경향성을 확인하였으므로, PECVD인 본 연구에서도 수소탈착이 성장속도 결정단계이며, Ge함량이 증가함에 따라 수소탈착이 촉진되어 성장속도가 증가한다고 생각할 수 있다.

UHV-ECRCVD에 의한 SiGe 성장시 GeH₄의 인입률 (incorporation ratio)을 그림 9에 표시하였다. 전반적으로 반응기체에서의 GeH₄ 분압비율인 $P(\text{GeH}_4)/[P(\text{SiH}_4) + P(\text{GeH}_4)]$ 에 대하여 대략 1 : 1의 인입률을 보이고 있다고 생각된다. 문헌에 보고된 결과들에 의하면 본 연구에서와 동일하게 SiH₄, GeH₄을 사용하여 UHVCVD, LPCVD 등의 방법으로 SiGe 박막을 성장시킬 경우 인입률은 일반적으로 2 - 3 정도가 된다고 알려져 있다⁴¹. 이와 같이 thermal CVD에서 반응기체에서의 GeH₄ 분압비율에 비해 박막의 Ge함량이 더 높게 성장되는 이유에 대해서는 명확한 이론은 아직 없으나, SiH₄에 비

해 GeH₄이 반응성이 더 크므로 분해효율에서 GeH₄이 SiH₄을 앞서기 때문이라는 설명이 설득력있게 제시되고 있다⁸. 한편 본 연구에서와 같이 플라즈마를 사용하는 경우, 플라즈마에 의해 기체상에서 SiH₄과 GeH₄이 분해되어 분자상태보다 훨씬 반응성이 높은 radical, ion 등이 다량으로 생성되므로 인입률을 결정하는 메카니즘이 thermal CVD와는 다르게 된다. 플라즈마에 의한 반응기체분자의 분해는 열역학적인 과정이 아니라 전자, ion, radical, 분자들 사이의 무차별적인 충돌에 의해 진행되는 물리적인 과정이므로 SiH₄과 GeH₄ 사이의 분해효율의 차이는 크지 않을 것으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서 인입률이 thermal CVD 등에 비해 1에 근접하는 이유를 위와 같은 추론으로 설명할 수 있다. RPECVD를 사용한 Univ. of Texas at Austin의 연구결과도 인입률이 약 1.3으로 1에 근접하였으며⁹, MIT의 PECVD 실험결과 역시 본 실험결과와 동일한 경향을 보여주고 있다¹⁰.

4. 결 론

UHV-ECRCVD를 이용하여 기판온도 440°C의 저온에서 $P_T = 3 - 4$ mTorr일 때 25% 이하의 Ge 함량에서 Matthews & Blakeslee 임계 두께의 3배에 이르는 두께를 가지는 무전위 SiGe 에피박막을 성장시켰다. 그러나 GeH₄의 분압이 증가함에 따라 무거운 ion의 기판입사량이 증가하여 격자손상이 증가하므로 높은 Ge함량을 갖는 무전위 에피박막을 얻기 어려웠다. 한편 진체압력을 8 mTorr로 증가시켰을 경우 격자손상에 의한 결함은 발견되지 않으므로 높은 Ge함량을 갖는 무전위 에피박막을 성장시킬 수 있는 가능성을 확인하였으며, 이것은 전자온도 감소에 의해 성장을 주도하는 활성종이 ion에서 radical로 바뀌기 때문인 것으로 추정된다.

$T_S = 440^\circ\text{C}$, $\mu P = 50\text{W}$, $I_b = 40\text{A}$, DC bias = +100V, $P_T = 4$ mTorr에서 에피성장을 시행한 결과 Ge함량이 증가함에 따라 박막의 성장속도가 단조증가함을 관찰하였으며, 이로부터

ECR 플라즈마를 사용한 본 연구에서도 수소탈착이 성장속도 결정단계이며 Ge함량이 증가함에 따라 수소탈착이 촉진되는 것으로 생각된다.

본 실험에서의 인입률은 thermal CVD에서 약 2 - 3 정도의 값을 갖는 것과는 달리 전반적으로 1에 근접하였다. 그 이유로는 플라즈마에 의한 반응기체의 분해과정이 무차별적인 충돌에 의해 이루어지는 물리적인 과정이므로 SiH_4 과 GeH_4 의 분해효율이 크게 다르지 않을 것이기 때문이라고 추정하였다.

5. 참고 문헌

[1] B.S.Meyerson, "UHVCVD growth of Si and SiGe alloys : chemistry, physics, and device applications", Proc. IEEE, 80, 1592(1992)

[2] J. C. Bean, T. T. Sheng, L. C. Feldman, A. T. Fiory, and R. T. Lynch, "Pseudomorphic growth of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ by molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., 44, 102(1984)

[3] H. S. Tae, S. H. Hwang, S. J. Park, E. J. Yoon, and K. W. Hwang, "Low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum electron cyclotron resonance chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., 64, 1021(1994)

[4] B. S. Meyerson, K. J. Uram, and F. K. LeGoues, "Cooperative growth phenomena in silicon/germanium low - temperature epitaxy", Appl. Phys. Lett., 53, 2555(1988)

[5] S. M. Jang and R. Reif, "Temperature dependence of SiGe epitaxial growth using very low pressure chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., 59, 3162(1991)

[6] P. M. Garone, J. C. Sturm, and P. V. Schwartz, S. A. Schwarz and B. J. Wilkens, "Silicon vapor phase epitaxial growth catalysis by the presence of germane", Appl. Phys. Lett., 56, 1275(1990)

[7] B. M. H. Ning and J. E. Crowell, "Investigation on the growth rate enhancement by Ge during SiGe alloy deposition by chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., 60, 2914(1992)

[8] D. J. Robbins, J. L. Glasper, A. G. Cullis, and W. Y. Leong, "A model for heterogeneous growth of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films from hydrides", J. Appl. Phys., 69, 3729(1991)

[9] R. Qian, B. Anthony, T. Hsu, J. Irby, D. Kinosky, S. Banerjee, and A. Tasch, "Structural analysis of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ layers by remote plasma-enhanced chemical

[10] S. M. Jang, "Growth, characterization, and thermal stability of undoped and in - situ doped silicon - germanium heteroepitaxial layers", MIT 공학박사 학위논문(1993.6)

[11] J. Holleman, A. E. T. Kuiper, and J. F. Verweji, "Kinetics of the low pressure chemical vapor deposition of polycrystalline germanium - silicon alloys from SiH_4 and GeH_4 ", J. Electrochem. Soc., 140, 1717(1993)

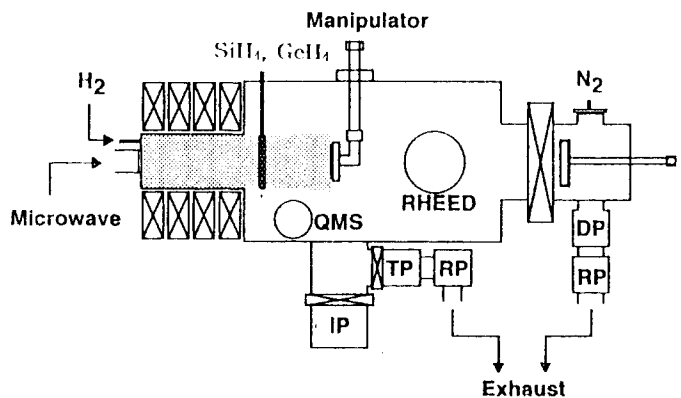


그림 1. UHV-ECRCVD장비의 개략도

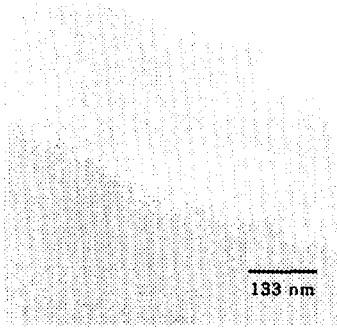


그림 2. 무전위 에피박막, 명시아상, 22%, 409 Å

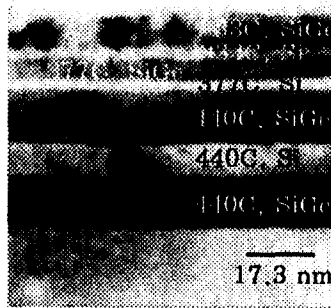


그림 3. Si/SiGe multilayer, 명시아상

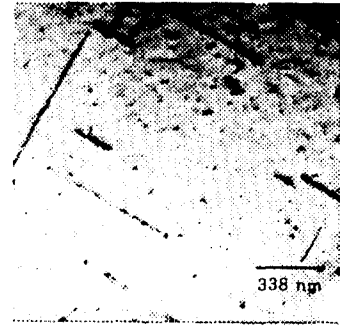


그림 4. 격자손상을 받은 에피박막, 37%, 150 Å, 명시아상

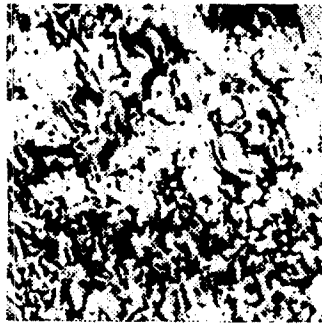


그림 5. 격자손상을 받은 에피박막, 37%, 630 Å, X 75,000

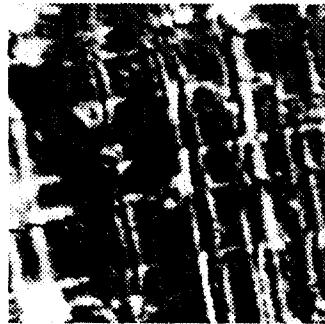


그림 6. 격자손상을 받지 않은 에피박막, 34%, 1050 Å, 암시아상, X 170,000

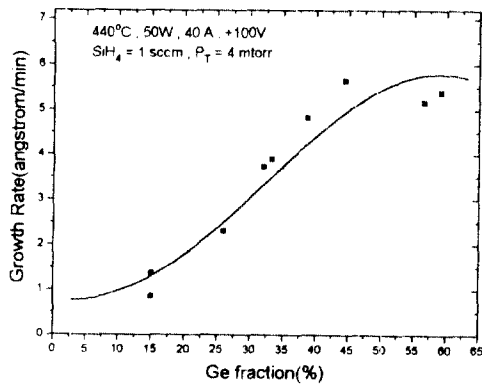


그림 7. Ge함량에 따른 성장속도의 변화

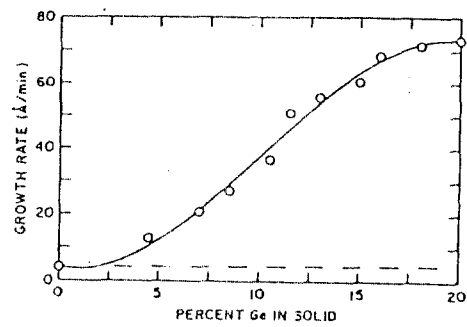


그림 8. UHV-CVD에서 Ge함량에 따른 성장속도의 변화[4]

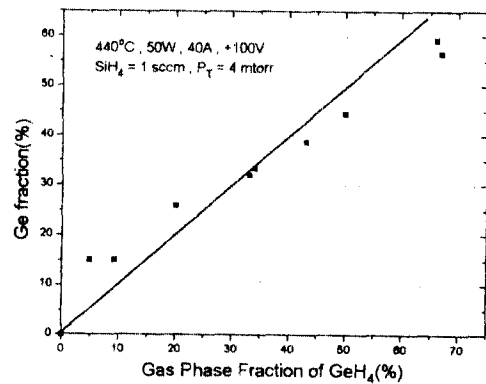


그림 9. UHV-ECRCVD에서의 인입률