

Si₂H₆와 H₂ 가스를 이용한 LPCVD내에서의 선택적 Si 에피택시 성장에 미치는 산소의 영향

손용훈 · 박성계† · 김상훈* · 이웅렬** · 남승의 · 김형준

홍익대학교 금속재료공학과

*전자통신연구소, **인천기능대학 재료과

(논문접수일 : 2001년 9월 27일)

The effects of oxygen on selective Si epitaxial growth using disilane and hydrogen gas in low pressure chemical vapor deposition

Yong-Hoon Son, Sung-Gye Park†, Sang-Hoon Kim*, Ung-Yori, Lee**, Seung-Eui Nam, and Hyung-June Kim

Dept. of Metallurgy and Material Science, Hong-Ik University, 72-1, Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul, 121-791, Korea

*Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejon 305-350, Korea

**Department of Material, Inching Polytechnic College, 47, Gusan-Dong, Pupyong-Gu, Incheon, 403-719, Korea

(Received September 27, 2001)

요 약

Si₂H₆와 H₂ 가스를 이용한 LPCVD내에서의 실리콘의 선택적 에피택시 성장을 1000℃ 이하의 초청정 분위기 하의 저온에서 수행하였다. HCl 첨가없이 초청정 공정으로 인한 양질의 에피택시 Si층이 균일하게 얻어 졌으며, SiO₂ 위에 증착된 실리콘의 잠복기를 발견할 수 있었다. 단결정위의 에피택시 층은 산화물 층위 보다 더 두껍게 증착되었다. 산소첨가로 잠복기가 20~30초간 증가하였다. 증착된 박막의 절단면과 표면 형상은 SEM으로 관찰 되었으며, XRD를 통해 막질을 평가하였다.

Abstract

Selective epitaxial growth(SEG) of silicon were performed at low temperature under an ultraclean environment below 1000℃ using ultraclean Si₂H₆ and H₂ gases ambient in low pressure chemical vapor deposition(LPCVD). As a result of ultraclean processing, epitaxial Si layers with good quality were obtained for uniform and SEG wafer at temperatures range 600~710℃ and an incubation period of Si deposition only on SiO₂ was found. Low-temperature Si selectivity deposition condition and epitaxy on Si were achieved without addition of HCl. The epitaxial layer was found to be thicker than the poly layer deposited over the oxide. Incubation period prolonged for 20~30 sec can be obtained by O₂ addition. The surface morphologies & cross sections of the deposited films were observed with SEM, The structure of the Si films was evaluated XRD.

1. 서 론

최근 소자의 크기가 점차 감소함에 따라 마스크의 변형에서 기인하는 소자 구조의 뒤틀림 현상은

고집적 소자의 실용화에 심각한 문제로 대두되어지고 있다 [1]. RCA법과 같은 신뢰할 만한 ex-situ 세정은 in-situ 표면 에칭의 필요성을 줄이고 있으나 [2], 저온 실리콘 에피택시 성장에서는 미량의 산소가

† E-mail : sgparklee@daum.net

표면 오염을 발생시켜 양질의 에피택시 층을 방해하므로 세심한 주의를 요하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 산소오염이 소자의 구동 영역에 포함되면 oxide island가 최소 캐리어의 과잉 생성을 초래하게 되어 소자의 성능을 저하시키므로 에피택시 성장을 위한 제거 공정은 반드시 수행되어야 한다. 현재 가장 보편적으로 H나 Cl기의 식각 가스를 이용한 고온 세정 방법(>900°C)이 사용되고 있으나, 이 방법 또한 고온 처리로 인한 고상 확산과 도판트(dopant)의 out-gassing으로 자동 도핑을 발생시켜 에피택시 성장을 저해하는 요소를 가지고 있다 [3]. 최근 이와 같은 단점을 보완하는 기술로 반응기 내부의 진공도를 높여 H₂O나 O₂의 잔류 가스량을 줄여 SiO₂막의 형성을 억제하고 식각효과를 높이는 방법과 표면 SiO₂를 이온 투사에 의해 스퍼터링하는 방법, 그리고 저온에서 실리콘 산화막의 제거가 가능한 새로운 식각 가스의 개발 등이 연구되고 있다 [4-6].

본 연구에서는 700°C 정도의 온도에서 실리콘 단결정과 산화막사이의 핵 생성 속도 차이에 의한 잠복기(incubation period)가 존재함 [7]을 이용하여 저온에서 선택적으로 에피택시를 성장시켰다. 또한 SiO₂ 산화막이 형성되어 에피택시의 성장을 방해하는 것을 제어하기 위한 in-situ 세정 방법으로 승온간 고압의 수소가스를 첨가함으로써 HF passivation 후에 실리콘 표면 위에 존재하는 수소 원자가 탈착되는 것을 막아 주고자 하였다 [8]. 선택적으로 실리콘 단결정 위에서만 에피택시 성장이 발생하는지의 여부를 확인하기 위해 광학 현미경을 사용하였으며 보다 정확한 잠복기를 결정하기 위해 SEM 관찰을 하였다. 잠복기는 600°C ~ 710°C의 온도범위와 Si₂H₆ 가스의 주입량에 따른 증착 압력을 변수로 하여 조사하였다.

선택적으로 증착되어진 에피택시막의 두께는 α -step profilometer를 사용하여 산화막 위에 실리콘이 증착 되어지지 않은 시편의 에피택시 막과 산화막간의 편차를 이용하여 측정하였다. 저온에서 잠복기 동안 증착할 수 있는 에피택시 막의 두께가 한정되어 있기 때문에 선택성을 증가시키기 위한 방법으로 증착시에 리크 밸브(leak valve)를 조작하여 미량의 산소가스를 첨가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 화학 증착기(UHVCVD)는 Fig. 1의 개략도와 같다. 고 진공을 유지하고 외부로부터의 불순물의 오염 및 유입을 최소화하기 위하여 반응실(reaction chamber)과 예비실(load-lock)로 구분하였다. 반응실은 터보 분자 펌프(Turbo Molecular Pump : TMP)를 이용하여 10⁻⁷ torr 이상의 고 진공을 유지할 수 있으며, 반응기의 가스 압력은 가스 주입 유량과 트로틀 밸브에 의해 조절된다. 반응기의 초기 진공도는 이온 게이지와 컨벡트론 게이지에 의해 측정되고 공정 중의 가스압은 캐패시턴스 마노미터에 의해 측정되었다. 증착가스는 10% Si₂H₆(99.99%) + H₂(99.9999%) 혼합가스를 사용하였다. 기초 진공도는 터보/로터리 펌프의 작동 시 10⁻⁷ torr, 로터리 펌프만의 작동시 10⁻³ torr였다. 사용된 기판은 P형 (100) 실리콘 웨이퍼로 SEG를 적용한 MOS 소자 제조의 가능성을 확인하기 위하여 3×2 μm 크기에 1000 Å 두께의 SiO₂로 패던 하였다.

기판표면에서의 자연 산화막 제거는 Cl기와 H기의 식각성 가스를 실리콘 증착 가스와 혼합하여 SiO₂를 식각하는 방법과 승온간 Si₂H₆ 가스를 주입함으로써 수소의 탈착 후 산화막의 형성을 막는 In-situ 세정 방법이 알려져 있다. 그러나 이 방법들은 900°C 이상의 고온 공정을 필요로 할 뿐 아니라 승온중에 silicon dioxide 위에 이미 실리콘 막이 증착되어 선택성을 보장 할 수 없으므로, 본 연구에서는 고온 세정 공정 없이 저온에서 고압의 수소 분위기를 만

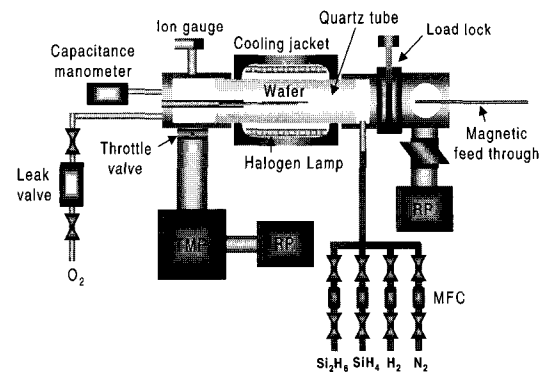


Fig. 1. Schematic diagram of high vacuum chemical vapor deposition system.

Table 1. Conditions of surface cleaning and passivation process.

Process	Conditions	
RCA standard cleaning	Organic Removal	H ₂ O ₂ : NH ₄ OH : H ₂ O = 1 : 1 : 5 (80°C, 15min) Rinse in DI Water
	Oxide Stripping	Buffered HF : H ₂ O = 1 : 7 (10sec)
	Ionic Removal	H ₂ O ₂ : HCl : H ₂ O = 1 : 1 : 6 (80°C, 15min) Rinse in DI Water
HF passivation	HF(50%) : H ₂ O = 1 : 7 HF(50%) : H ₂ O = 1 : 100	
N ₂ dry		

들어 주어 SiO₂의 형성을 억제하는 방법을 시도하였다. 사용된 공정은 Table 1에 나타내었다. 이는 ex-situ와 in-situ 세정 방법을 병용하는 방법으로 유기오염물과 이온오염물을 제거할 수 있는 RCA 세정 후, 표면의 산화막 제거 및 passivation을 위해 HF 처리(HF : H₂O = 1 : 7)하는 2단계 공정이다. 증착 압력과 증착 온도는 3.5~10 mtorr, 600°C~710°C의 영역에서 각각 행하였다.

잠복기(incubation period)는 실리콘 산화막 위에 증착이 일어나지 않는 시간 범위를 광학 현미경과 SEM 평가하여 조사하였으며, 실리콘 박막의 결정성 확인하기 위해서는 XRD를 사용하였다. 에피택시층의 최대 두께는 α -step으로 실리콘 산화막과의 편차를 이용하여 측정하였다. 실리콘 산화막 위에 증착이 일어났을 경우에는 KOH 용액을 이용하여 산화막 위에 증착된 실리콘만을 선택적으로 에칭하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

650°C의 증착 온도에서 Si₂H₆ 가스를 주입한 후 증착 시간에 따른 두께 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 기존의 증착 방법에 의한 CVD 공정에서는 실리콘 표면이 실험방법에서 제시한 전처리 공정에 의해 수소원자로 passivation되어있어도 승온하는 과정에서 수소원자가 탈착되어 반응실내의 미량의 산소와 반응하여 산화막을 재형성하게 된다. 본 연구에서는 이를 방지하기 위해 승온중에 반응실을 고압의 수소(200 mtorr)로 유지시켜줌으로써 양질의 에피택시막 성장이 가능하도록 하였다. 이를 통해 실리콘과 산화막의 기판에 따라 선택성이 존재하는 것을 알

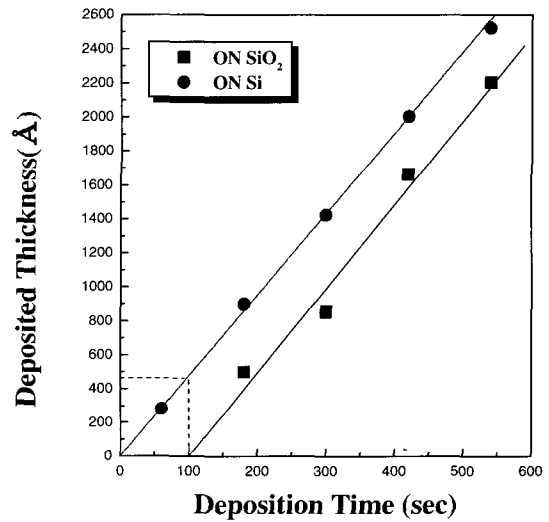


Fig. 2. Deposition Thickness at 650°C in H₂ atmosphere heating-up condition.

수 있으며, 그래프의 내삽과 외삽을 통해 100초의 잠복기와 450 Å의 에피택시 막을 증착할 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 이때 잠복기(incubation period)란 증착 시간의 함수로서 SiO₂ 표면에서 Si의 핵생성이 발생하기 전까지의 시간을 말하며 [7], 기판에 따라 증착 두께가 다른 것은 실리콘과 실리콘에서 보다 산화물과 실리콘사이의 sticking coefficient가 더 작기 때문이다 [9].

Fig. 3은 보다 정확한 잠복기(incubation period)를 얻기 위해 Fig. 2를 근거로 예상되어 지는 잠복기 부근에서 10초 간격으로 증착을 실시한 후, SEM을 통해 표면 형태 및 사각 패턴을 관찰하였다. 110초 동안 증착시에는 산화막 위에 변화를 발견할 수 없었으나, 120초부터는 실리콘의 증착이 이루어지기

Si₂H₆와 H₂ 가스를 이용한 LPCVD내에서의 선택적 Si 에피텍시 성장에 미치는 산소의 영향

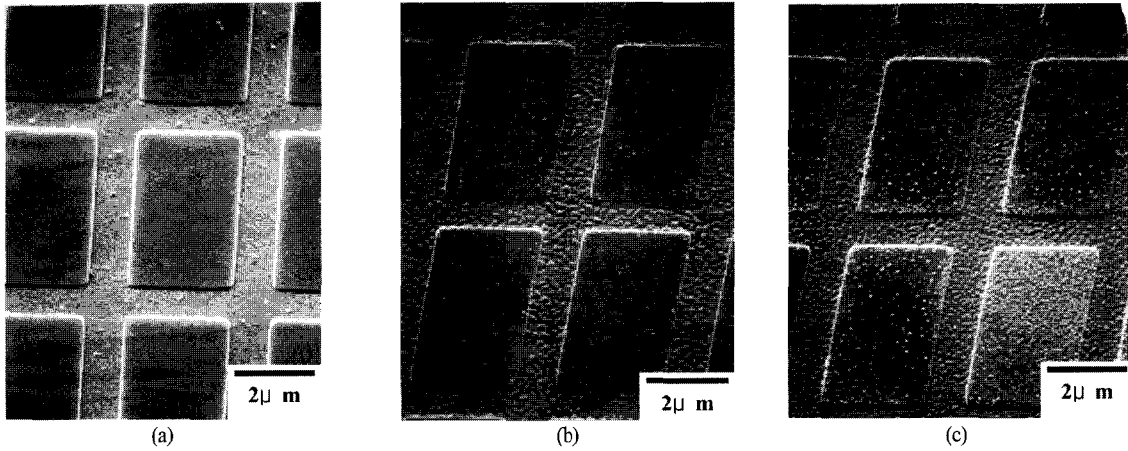


Fig. 3. SEM micrographs of as-depo. specimens as a function of deposition time at 650°C, (a) 1min 50 sec, (b) 2 min, (c) 2 min 10 sec.

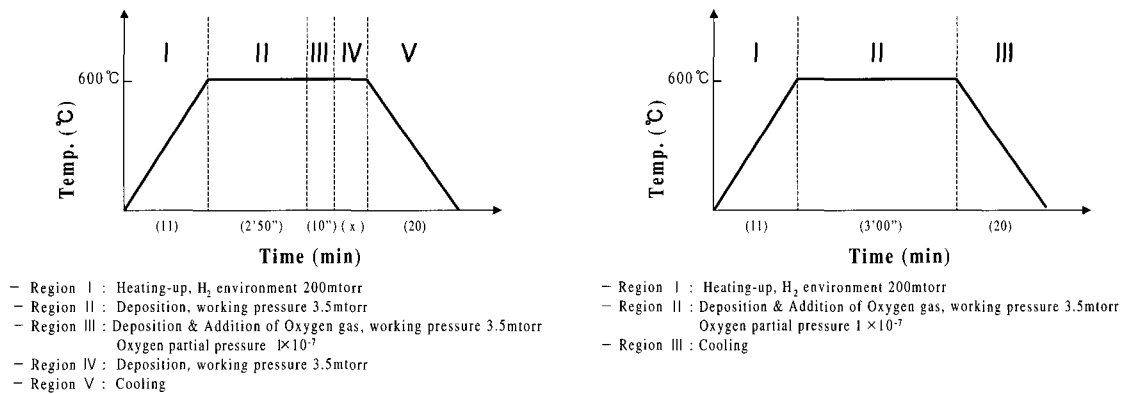


Fig. 4. 2-step processing for second incubation period.

시작하여 시간이 경과할수록 넓은 영역에 걸쳐 핵 생성 및 증착이 관찰되었다. 이때 에피텍시 성장된 Si 막의 두께는 Fig. 1의 외삽에 의한 예상값에 크게 벗어나지 않은 410 Å으로 나타났으며, 약 3.7 Å/sec 증착 속도는 이전의 연구자들보다 더 높은 것으로 조사되었다 [10-12].

위의 결과를 통해 선택적 에피텍시 막을 얻을 수 있었으나 선택성을 더욱 확보하기 위해 Fig. 4와 같은 2가지 공정으로 실험을 진행하였다. 산소 첨가는 미량으로 첨가하여 실리콘 산화막 위에 핵 생성이 이루어지는 것을 최대한 억제 하고자 하였다. 이는 실리콘 산화막 위의 Si dangling bond 위에 핵이 생성하기 전에 반응성이 좋은 산소를 첨가하여 줌으로써 다시 산소가 dangling bond에 붙게 하여 incubation

period를 증가시킬 수 있을 것이라는 점에 착안하였다. O'Neil 등은 산소의 분압이 증가함에 따라 nuclei coverage가 감소하고 10^4 torr 이상에서는 nuclei coverage가 거의 0에 가깝다고 보고한 바 있다 [13]. 산소를 첨가하는 방법으로는 승온 후 증착이 시작되기 전에 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ torr의 범위로 leak valve를 사용하여 기초 압력으로써 주입하는 방법과 잠복기가 끝나기 직전에 10여 초간 주입하여 주는 두 가지로 나누어 행하였다. 증착시에 산소 가스를 첨가하였을 때 Si의 결정성이 단결정 인지를 확인하기 위해 증착 공정 동안 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ torr의 범위로 산소 가스를 계속해서 주입하고 650°C의 온도로 5분간 증착한 막의 두께를 Fig. 5에 나타내었다. 산소의 분압이 증가함에 따라 실리콘의 증착 높이는 점차로 낮아지며 10^{-5} torr 이

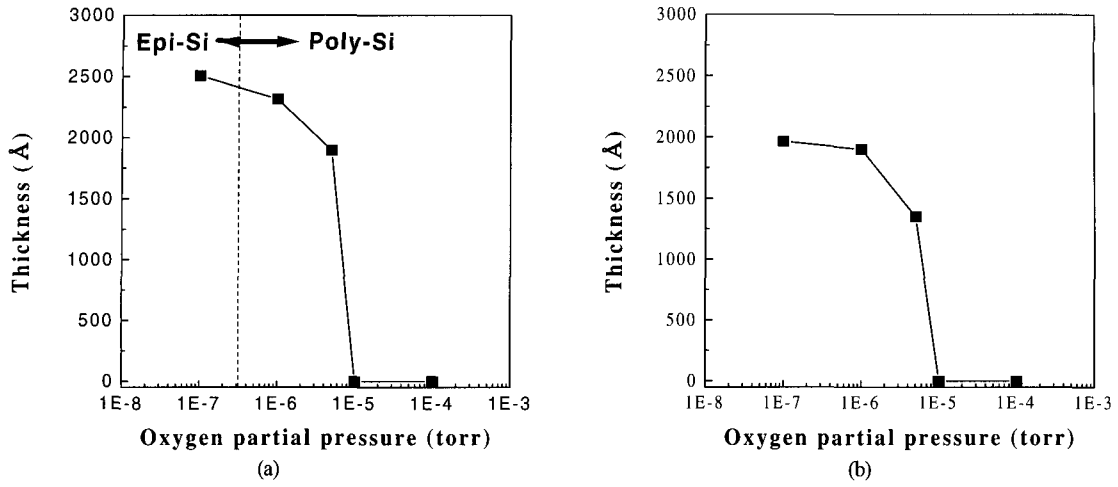


Fig. 5. Deposited thickness as a function of oxygen partial pressure, (a) on silicon (b) on silicon oxide.

상의 범위에서는 실리콘의 증착이 전혀 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 10^{-5} torr 이하에서 실리콘의 증착에 산소 가스가 거의 영향을 미치지 않으나, 산소 분압이 10^{-5} torr 이상의 범위에서는 Si_2H_6 와 H_2 를 소오스 가스로 사용한 3.5 mtorr의 증착 압력에서 다른 종류의 반응이나 메커니즘이 존재한다는 것을 의미한다.

Fig. 6은 1×10^{-7} , 1×10^{-6} , 5×10^{-6} torr의 분압으로 각각 산소 가스를 주입하여 증착한 실리콘 박막의 결정성을 XRD 회절분석을 통해 알아 본 것으로 $1 \times$

10^{-7} torr의 경우에는 피크가 보이지 않아 에피택시 성장이 가능한 것으로 판단되어 지나, 1×10^{-6} torr의 경우에는 (220) 피크가 그리고 5×10^{-6} torr의 경우에는 (220), (311) 피크가 나타나는 것으로 보아 다결정 실리콘으로 성장된 것을 알 수 있다.

위의 결과를 바탕으로 Fig. 7은 승온간 고압의 수소 분위기를 유지 해주고 Si_2H_6 3 sccm, H_2 13.6 sccm을 주입하여 3.5 mtorr의 증착 압력에서 잠복기 10초 전에 10초간 1×10^{-7} torr의 분압으로 산소를 첨가하여 실험한 후의 잠복기와 이때에 선택적으로 증착되어

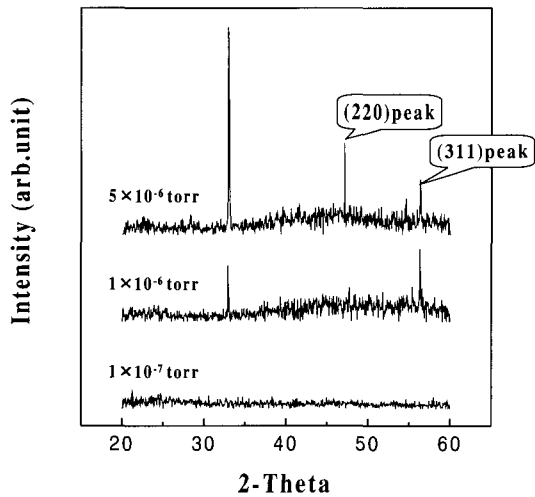


Fig. 6. X-Ray Diffraction results with oxygen partial pressure.

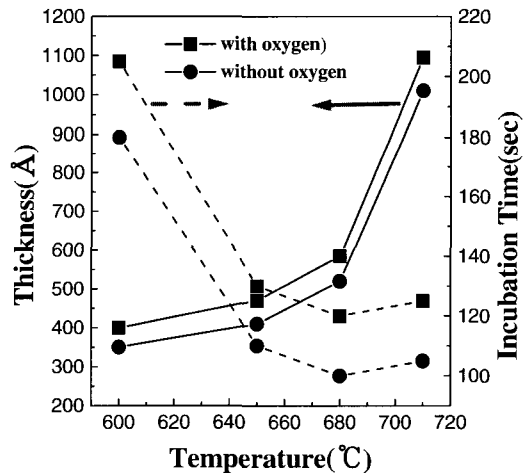


Fig. 7. Changes of Incubation period as a function of oxygen partial pressure in 3.5 mtorr working pressure.

진 에피택시 막의 두께를 나타낸 그래프이다. 이때 증착 온도는 600°C, 650°C, 680°C, 710°C로 변화시켰다. 모든 증착 온도에서 잠복기가 약 20~30초간 증가하였으며, 이에 따라 선택적으로 증착 되어지는 에피택시 막의 두께도 향상되는 것으로 나타났다. Fig. 4의 공정을 통해 이와 같은 증착이 이루어진 것은 Si₂H₆와 첨가된 산소가 다음의 열분해(Pyrolysis) 과정을 수반하면서 2가지 반응으로 진행되었기 때문으로 사료된다.

- ① 표면근처에서의 Si₂H₆ 분해

$$Si_2H_6(g) \rightarrow SiH_4(g) + SiH_2(g)$$

$$SiH_4(g) \rightarrow SiH_2(g) + H_2(g)$$
- ② SiH₂의 흡착

$$SiH_2(g) \rightarrow SiH_2(ad)$$
- ③ 표면 반응(1)

$$2SiH_2(ad) \rightarrow Si(ad) + H_2(g)$$
- ④ 표면 반응(2)

$$Si(ad) + SiO_2(s) \rightarrow 2SiO(g)$$

(g) : 표면근처 가스 상
 (ad) : 표면에서 흡수된 상태
 (s) : 고상

위의 식에서 기상분해반응에서 얻어진 SiH₂는 실리콘 흡착의 전구체로 기판 표면에 강하게 흡착되어 표면에서 Si와 H₂로 분해하여 박막의 증착이 이루어질 것으로 여겨지며, 첨가된 산소는 잠복기 이전까지는 휘발성이 강한 SiO로 존재하면서 산화막 위에 실리콘의 증착을 지연시키는 역할을 할 것으로 생각되어진다. 또한 승온중 고압의 수소분위기는 수소의 탈착으로 인한 산화반응을 억제하는데 지대한 역할을 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 초 미세 소자를 구현하기 위해 Cl기를 포함하지 않은 선택적 에피택시 성장이 가능한 증착 조건 찾고자 하였다.

1. 승온시에 반응실 내부를 200 mtorr의 고압의 H₂

- 가스 분위기로 만들어 줌으로써 증착 온도 650°C, 증착 압력 3.5 mtorr의 조건에서 110초간의 잠복기동안 410 Å의 두께를 확보할 수 있었다.
2. 에피택시 막의 선택성을 증가시키고, 실리콘 산화막 위에서의 실리콘 핵 생성을 억제하기 위한 방안으로 산소를 잠복기가 끝나기 전 10초간 1×10^{-7} torr의 분압으로 첨가하여줌으로서 모든 온도에서 20~30초간 잠복기를 연장할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] M. R. Goolding, J. Phys. IV. **1-C2**, 745 (1991).
- [2] W. Kern and O. A. Pustinen, RCA Rev. **34**, 188 (1970).
- [3] F. Mieno, S. Nakamura, T. Deguchi, M. Maeda, and K. Inayochi, J. Electrochem. Soc. Solid-state Science and Technol. **139**(4), 2320 (1987).
- [4] B. S. Meyerson, Appl. Phys. Lett. **48**(12), 797 (1986).
- [5] K. Aketagawa, T. Tatsumi, M. Hiroi, T. Nilno and J. Sakai, Extended Abstracts of the 1991 International Conference on Solid State Devices and Materials, Japan Society of Applied Physics, Yokohama, 719 (1991).
- [6] H. Hirayama, T. Tatsumi, A. Ogura and N. Aizaki, Appl. Phys. Lett. **51**(26), 2213 (1987).
- [7] J. Murota and N. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **54**(11), 1007 (1989).
- [8] K. Oda and Y. Kiyota, J. Electrochem. Soc. **143**(7), 2361 (1996).
- [9] Ido R, J. Shappir, D. Fraser, J. Wei, John Borland, and I. Beinglass, J. Electrochem. Soc. **138**(8), 2370 (1991).
- [10] T. J. Donahue and R. Rief, J. Appl. Phys. **57**, 2757 (1985).
- [11] B. S. Meyerson, E. Ganin, D. A. Smith, and T. N. Nguyen, J. Electrochem. Soc. **133**, 1232 (1986).
- [12] H. Hirayama, T. Tatsumi, A. Ogura, and N. Aizaki, Extended Abstracts of 19th Conference on Solid State Devices and Materials, Japan Society of Applied Physics, Tokyo, 503 (1987).
- [13] O'Neil, Mehmet C. Ozturk and D. Batchelor, J. Electrochem. Soc. **146**(6), 2344 (1999).