

증착과 식각의 연속 공정을 이용한 저온 선택적 실리콘-게르마늄 에피 성장

Low-Temperature Selective Epitaxial Growth of SiGe using a Cyclic Process of Deposition-and-Etching

김상훈*, 이승운, 박찬우, 심규환, 강진영

(Sang-Hoon Kim*, Seung-Yun Lee, Chan-Woo Park, Kyu-Hwan Shim, and Jin-Young Kang)

Abstract

This paper presents a new fabrication method of selective SiGe epitaxial growth at 650 °C on (100) silicon wafer with oxide patterns by reduced pressure chemical vapor deposition. The new method is characterized by a cyclic process, which is composed of two parts: initially, selective SiGe epitaxy layer is grown on exposed bare silicon during a short incubation time by SiH₄/GeH₄/HCl/H₂ system and followed etching step is achieved to remove the SiGe nuclei on oxide by HCl/H₂ system without source gas flow. As a result, we noted that the addition of HCl serves not only to reduce the growth rate on bare Si, but also to suppress the nucleation on SiO₂. In addition, we confirmed that the incubation period is regenerated after etching step, so it is possible to grow thick SiGe epitaxial layer sustaining the selectivity. The effect of the addition of HCl and dopants incorporation was investigated.

Key Words : SEG, SiGe, Selectivity, Incubation time, RPCVD

1. 서론

실리콘의 선택적 단결정 박막 성장기술(selective epitaxial growth : SEG)은 기존의 LOCOS 공정을 이용한 소자 격리법의 문제점을 보완하기 위해 고안된 것으로 HBT 제조에 있어 콜렉터, 내부 베이스 및 외부 베이스를 형성하는데 사용되기도 하며 CMOS에서 이온주입 없이 채널층을 형성하거나 높여진 소스/드레인 구조, 그리고 N-well과 P-well에서 retrograde well을 형성하는데 적용되기도 한다[1-2]. 실리콘의 선택적 단결정 박막 성장은 일반적인 CVD법에 의해 1000 °C 근처의 고

온에서는 쉽게 형성이 되지만 산화막 측벽 근처에서 생기는 결함 제거, 산화막의 종류나 성장법에 따라 다르게 형성되는 facet을 조절하려는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 또한 고품위의 단결정 박막을 아주 저온인 600 °C 근처에서 얻고자 하는 SEG 기술도 많이 연구되고 있는데 이는 SEG 공정이 지니는 열적 부담이 도펀트의 확산으로 이어져 소자의 특성 열화를 가져오는 문제를 극복하기 위한 것으로 저온 공정의 당위성은 계속해서 대두되고 있다. 그러나 실리콘의 선택적 단결정 박막 성장법에 비해 실리콘-게르마늄에 대한 연구[3]는 그리 많이 보고되고 있지 않다.

실리콘-게르마늄의 단결정 성장은 실리콘과 거의 비슷한 양상을 보이지만, 저온에서는 실리콘보다 빠른 성장 속도를 나타낸다. 그 이유는 게르마늄의 열분해 온도가 더욱 낮고 수소 원자의 탈착율이 증가하기 때문이다[4]. 또한 선택성도 실리콘

* : 한국전자통신연구원 무선통신소자연구부 SiGe 소자팀
(대전시 유성구 가정동 161번지,
Fax : 042-860-6183
Corresponding Author : krotc33@etri.re.kr
2003년 2월 4일 접수, 2003년 2월 24일 1차 심사완료,
2003년 4월 7일 2차 심사완료, 2003년 4월 21일 최종심사완료

에 비해 우수한 것으로 보고되는데 이는 GeO의 생성으로 산화막 위에서의 안정한 핵 생성이 지연되어 잠입 시간이 길어지기 때문으로 알려져 있다 [5]. 따라서 실리콘과 게르마늄을 혼합한 실리콘-게르마늄도 실리콘과 비슷한 양상으로 선택적 단결정 성장이 가능하다. 또한 실리콘-게르마늄 단결정막은 게르마늄의 함량이 증가함에 따라 밴드갭 에너지가 실리콘에 비해 감소하기 때문에 Schottky 장벽 높이의 감소로 인해 접합 저항이 감소[6]하는 등의 장점으로 인해 초 미세 소자 제작에 있어 여러 분야로의 적용이 기대된다.

본 연구에서는 AP/PCVD를 이용하여 저온에서 실리콘-게르마늄의 SEG 막을 증착과 식각을 반복하는 방식으로 개발하였으며, 공정 조건이 성장 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험

실험에 사용된 장비는 크게 load-lock과 반응로로 구성되어 있으며, 상압과 감압에서 모두 사용 가능하다. 전체 실험에서 증착 조건을 통일하고 로딩 효과를 최소화[7] 하기 위해 반응로 내의 증착 압력은 30 torr로 고정하였다. 증착 온도는 650 °C로 하여 SiH₄와 수소에 1.5 % 희석된 GeH₄을 소스 가스로 사용하였다. 반응 캐리어 가스로는 수소를 20 slm의 유량으로 흘려주었는데 이는 반응로 내를 환원 분위기로 만들어주어 성장되는 박막으로의 산소 유입을 방지함으로써 고 품질의 단결정 성장을 가능하게 하는 역할을 함과 동시에 반응로 내로 유입되는 가스의 흐름이 층류가 되도록 하여 에피 성장면 상에 균일한 경계층이 형성되도록 한다.

실험은 동일한 공정 조건에서 증착 시간을 달리 하여 산화막 위에 결정핵이 생성하기 시작하는 잠입 시간을 결정한 후, 증착과 식각의 반복 공정을 실시하여 잠입 시간이 다시 존재하는지를 확인하였다. 식각 공정 후 재 증착하기 전에 수소 가스를 60 slm의 유량으로 30초간 흘려주어 소스 가스가 증착과 동시에 유입될 수 있도록 injection delay time을 보정해주는 역할을 함과 동시에 식각 공정 없이 수소 분위기를 유지해 주는 것만으로 잠입기가 다시 생기는 지를 확인하였다.

식각 공정은 잠입 시간동안의 증착 후 SiH₄와 GeH₄의 소스 가스를 차단하고 HCl을 증착시와 동일한 유량으로 주입하였다. 증착 공정 중 HCl은

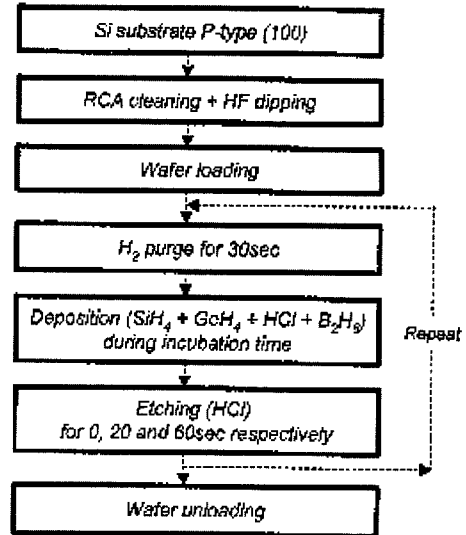


그림 1. 선택적 실리콘-게르마늄 단결정 성장법의 공정 순서도.

Fig. 1. Process sequence chart of selective SiGe epitaxial growth.

표면 반응에 참가하여 SiCl₄를 형성함으로써 선택적으로 증착된 단결정 막도 동시에 식각한다. 따라서 선택성 및 증착 속도에 모두 영향을 미치므로 HCl의 유량을 적절히 조절해야 한다. 또한 식각 공정의 시간에 따른 선택성의 여부를 판단하기 위해 식각 공정시 HCl 유량을 일정하게 고정하고 식각 시간에 변화를 주면서 30회 반복 공정을 수행하여 표면 및 단면 상태를 확인하였다. 또한 수소가스에 1000 ppm의 농도로 희석된 B₂H₆를 도펀트로 첨가하여 실리콘-게르마늄의 선택적 단결정 성장에 미치는 영향에 대해서도 알아보았다. 전체적인 실험 방법은 그림 1의 공정 개략도를 통해 나타내었다.

증착이 시작된 후 절연막 위에 핵 생성이 일어나기 시작하는 잠입 시간을 확인하기 위해 열 산화막이 1000 Å 두께로 키워진 웨이퍼를 사용하였으며 선택 성장은 p-type <100> 방향의 웨이퍼에 열 산화막을 6000 Å 두께로 패틴한 시편을 이용했다. 실리콘-게르마늄막을 증착한 후에 SEM 또는 TEM 관찰을 통해 선택성, 증착 속도 및 결함 여부를 관찰하였으며 반복 공정이 Ge, B 농도에 미치는 영향을 확인하기 위해 SIMS(ims-4f :

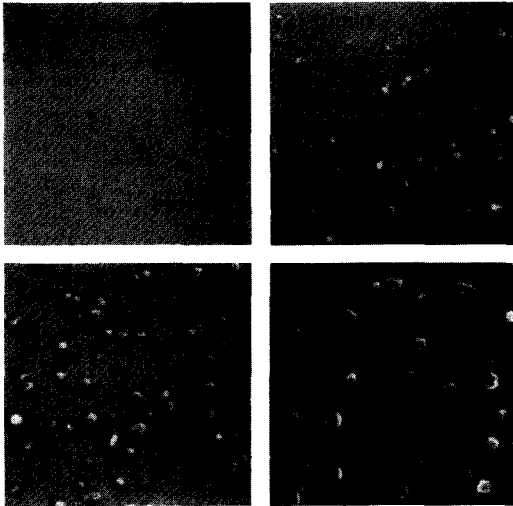


그림 2. 열산화막 위에 실리콘-게르마늄을 1) 5분, 2) 10분, 3) 20분, 4) 40분 증착한 후의 SEM 표면 분석 사진.

Fig. 2. Surface SEM image of the SiGe nuclei Deposited on thermal oxide for 1) 5min 2) 10min, 3) 20min and 4) 40min.

CAMECA사) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘-게르마늄막을 선택적으로 실리콘 기판 위에 증착할 수 있는 최대 시간인 잠입 시간을 확인하기 위해 동일한 공정 조건에서 증착 시간에 변화를 주면서 열 산화막 위에 증착을 실시하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 증착 온도 650 °C, 증착 압력 30 torr 그리고 SiH₄ 20 sccm, GeH₄ 50 sccm, HCl 30 sccm 의 공정 조건에서 열 산화막 위에 각각 5분, 10분, 20분, 40분 증착하였을 경우, 10분 이상 증착한 시편의 열 산화막 위에는 실리콘-게르마늄의 결정핵이 생성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면 5분 동안 증착한 후의 표면 사진을 보면 실리콘-게르마늄의 결정핵이 관찰되지 않았으며 10분 증착한 후에 보이는 결정핵의 형상은 20분, 40분 각각 증착 시간을 늘려나갈 때 결정핵의 밀도에는 변화를 주지 않고 그 크기만 증가한다. 이는 5분 동안의 증착까지는 HCl 에 의해 산화막 위의 핵 생성이 지연되다가 10분 정도에

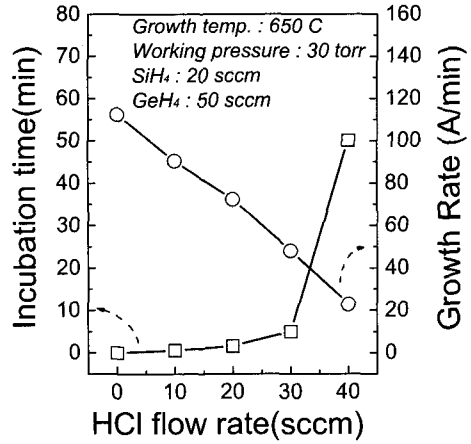


그림 3. HCl의 유량에 따른 잠입 시간 및 증착 속도의 변화.

Fig. 3. Incubation time and SiGe Growth rate as a function of HCl flow rate.

서 핵 생성이 시작되고 그 이상의 시간에서는 결정핵의 성장이 진행됨을 의미하는 것으로 위의 증착 조건에서 HCl을 30 sccm 첨가하는 경우에는 5분을 잠입 시간으로 결정할 수 있다.

이러한 방법으로 증착중 HCl 가스의 유량을 0, 10, 20, 30 그리고 40 sccm 으로 변화를 주면서 HCl의 유량에 따른 잠입 시간의 변화를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 HCl의 첨가량이 증가함에 따라 잠입 시간이 서서히 증가하다가 HCl을 40 sccm 주입한 시편의 경우 잠입 시간의 급격한 증가를 보인다. 반면, Cl기에 의해 선택적으로 증착되는 박막의 식각 현상도 동시에 이루어져 증착 속도 역시 감소하는 경향을 보인다. HCl을 첨가하지 않고 SiH₄와 GeH₄만을 주입한 경우에는 잠입 시간이 없이 바로 결정핵이 생성되는 것을 관찰하였다.

잠입 시간을 갖는 산화막 위에서와는 달리 실리콘 기판 위에서의 증착은 잠입 시간 없이 소스 가스의 주입과 거의 동시에 증착이 이루어지므로 HCl 유량의 변화에 따른 증착 속도를 측정함으로써 각각의 잠입 시간동안 산화막 위에서의 증착 없이 실리콘 기판 위에서만 증착이 일어나는 최대 두께를 예상할 수 있다. 또한 잠입 시간의 증가는 증착 속도의 감소를 나타내므로 HCl의 유량이 20 sccm 일 경우 90초의 잠입시간동안 72 Å/min의 증착 속도를 갖는 조건으로 최대의 수율을 확보할

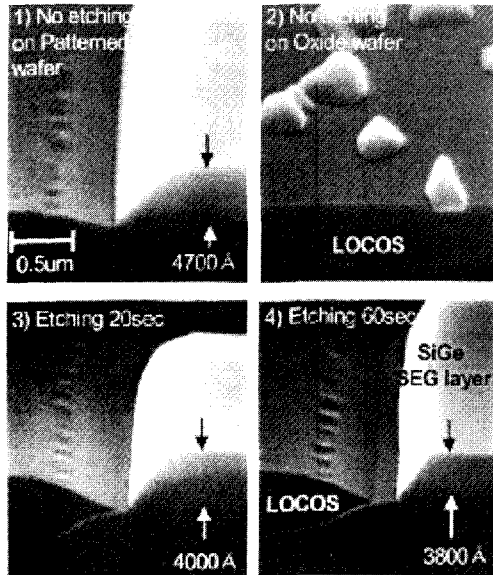


그림 4. 식각 공정 중 HCl 가스 20sccm을 각각 1-2) 0초, 3) 20초, 4) 60초 동안 첨가하여 30회 반복 수행한 후의 SEM 사진.

Fig. 4. SEM micrographs of selective SiGe layer growth for 30 periods etched by 20sccm HCl for 1-2) 0sec, 3) 20sec and 4) 60sec, respectively.

수 있다.

식각 공정에 의해 선택성이 유지되는지 알아보기 위해 증착 온도 650 °C, 증착 압력 30 torr, SiH₄ 20 sccm, GeH₄ 50 sccm 그리고 HCl 유량을 20 sccm으로 결정하고 잠입 시간인 90초 동안의 증착후에 식각공정은 SiH₄와 GeH₄를 차단하고 HCl의 유량은 공정의 연속성을 위해 증착 조건과 동일한 20 sccm으로 하여 식각 시간을 각각 0초, 20초 그리고 60초로 변화를 주면서 증착과 식각을 30회씩 반복 수행하였다.

90초의 잠입 시간동안은 실리콘-게르마늄의 결정핵이 산화막 위에서 생성되지 않기 때문에, 90초의 증착후 소스 가스를 차단하고 수소 분위기를 만들어 준 후에도 다시 잠입시간이 그대로 유지가 된다면 식각 공정이 필요 없이 연속적으로 선택적 실리콘-게르마늄 성장이 가능할 것이다. 하지만 그림 4에서 보듯이 식각 공정을 증착과 증착 사이에 수행하지 않은 연속 공정에서는 실리콘 기판과 산화막이 패턴된 부분에서는 선택성이 유지되었으나,

1) In-situ B doped SiGe SEG



2) Intrinsic SiGe SEG



그림 5. 선택적 실리콘-게르마늄 성장시 실시간 보른 도핑을 실시한 경우 1)와 보른 도핑을 하지 않은 경우 2)의 TEM 분석사진.

Fig. 5. Cross-sectional TEM micrographs of 1) in-situ B doped SiGe SEG layer and 2) undoped SiGe SEG layer.

웨이퍼 전면에 걸쳐 실리콘 기판이 노출되지 않은 부분에서는 산화막 위에 결정핵이 생성되었다.

이로써 연속 공정간 식각 공정을 수행하지 않았을 때에는 한번의 잠입기 후에 수소 분위기만으로도 다시 잠입기가 생성되나 최초의 잠입시간이 유지되지 않고 짧아져 연속 공정을 통해 선택적 실리콘-게르마늄막을 증착할 수 없다는 것을 확인하였다. 반면 HCl 20 sccm을 20초 그리고 60초동안 주입하면서 식각 공정을 실시한 경우는 패턴 위치에 상관없이 선택성이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 식각 공정이 없는 경우에 선택적으로 증착된 박막의 두께는 4700 Å인 것에 비해 20초간 식각 공정을 하면 4000 Å, 그리고 60초일 경우는 3800 Å으로 성장 속도가 감소하였다. 이를 통해 HCl을 첨가한 식각 공정이 산화막위의 결정핵 뿐만 아니라 실리콘-게르마늄 단결정 박막도 동시에 식각하거나 증착을 지연하여 증착 속도에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

선택적으로 증착된 실리콘-게르마늄 박막의 결정성 및 결함 여부를 확인하기 위해 단면 TEM 분석을 실시했다. 증착 방법에 따라 다소 차이가 있겠지만 650 °C의 공정 온도와 22 %의 게르마늄 함량에서 압축 응력을 유지하면서 응력 완화가 발생하지 않는 임계 두께는 대략 500 Å 정도로 알려져 있다[8]. 본 실험은 증착과 식각의 30회 연속 공정으로 수행하여 실리콘-게르마늄막의 두께가 4000 Å 이상이라 그림 5에서 보는 것과 같이 응

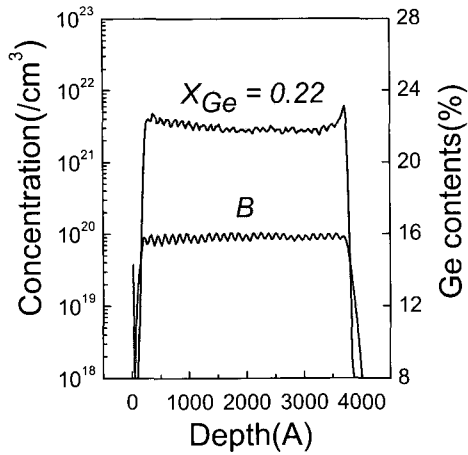


그림 6. 증착과 식각의 반복공정을 실시한 시편의 SIMS 분석 결과.
 Fig. 6. SIMS profile of SEG layer using a cyclic process of deposition-and-etching.

력 완화에 의해 생성된 misfit dislocation 및 gliding 효과에 의한 threading dislocation이 관찰된다. 그러나 두 경우에 대해 다른 양상을 보이는데, 실시간 보론을 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 농도로 도핑한 경우는 전위의 진행 방향이 선택적으로 증착된 실리콘-게르마늄막 보다는 실리콘 기판 쪽으로 향하고 intrinsic의 경우에는 실리콘-게르마늄 막에만 전위가 형성되는 것을 확인하였다. 이는 실시간 보론 주입한 경우에 치환형 자리를 차지한 보론의 원자 반경이 실리콘이나 게르마늄의 원자 반경보다 작아 응력을 완화시켜주고 실리콘-게르마늄막을 강화하는 효과가 있어 전위가 작게 생성되는 것으로 이해된다. 또한 보론의 응력 완화 현상으로 인해 임계 두께가 증가하여 결합 없는 단결정막을 얻기 수월해질 것으로 기대된다. 보론 농도가 응력 이완 기구와 선택 성장에 미치는 영향에 대해서는 더 상세한 연구가 요구된다.

반복 공정이 게르마늄과 보론의 농도에 영향을 미치는지를 확인하기 위해 SIMS 분석을 하였다. 그림 6에서 보는 바와 같이 SIMS 분석 결과에 의한 게르마늄의 함량은 21.5~22.5 %, 보론의 농도는 $7 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 사이에서 주기적으로 반복된다. peak의 위치를 보면 게르마늄은 식각 공정시에 peak이 관찰되어지고 보론은 증착 공정에서 peak이 보인다. T. I. Kamins[9] 등에 의해서 실리콘-게르마늄 증착시 HCl의 첨가에 따라 게르마늄의

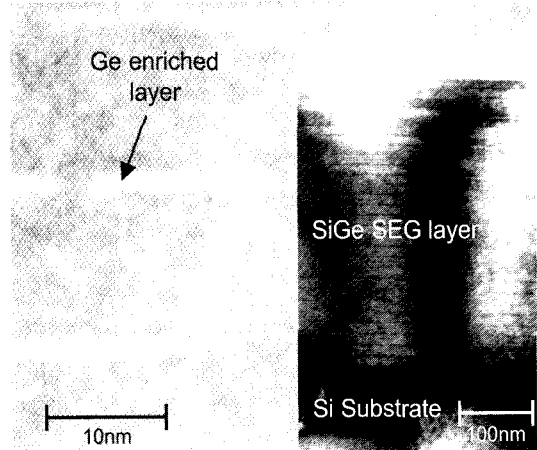


그림 7. 고배율의 단면 TEM 분석 사진.
 Fig. 7. High Resolution X-TEM image.

함량이 증가한다고 보고하고 있는데 이는 SiCl₄이 GeCl₄보다 열적으로 안정한 상태이기 때문에 HCl의 첨가에 따라 표면 반응에 참가하는 게르마늄의 양이 실리콘에 비해 상대적으로 많아지기 때문이다. 따라서 증착에서 식각 공정으로의 전환 시에 반응로 내에 잔존하는 실리콘과 게르마늄의 전구체 중 게르마늄만이 표면 반응을 일으켜 게르마늄의 함량이 증가하는 것으로 보인다. 또한 B-Cl의 결합력(128 kcal/mol)이 B-Si(69 kcal/mol)와 Ge B의 결합력보다 강해 HCl분자가 기체 상에서 보론과 우선적으로 결합을 함으로써 보론의 농도를 감소시키므로 식각 공정 시 보론의 농도가 감소하게 된다. 이와 같은 농도의 변화는 그림 7에서와 같이 고 배율의 단면 TEM 분석 결과로도 확인할 수 있다. 게르마늄과 보론의 농도 차이에 의해 사진 상에서도 한 주기당 증착된 실리콘-게르마늄막이 확연히 구별된다.

4. 결론

RPCVD를 이용하여 650 °C의 저온에서도 선택적으로 실리콘-게르마늄막을 성장시키기 위해 새롭게 제안한 방법인 증착과 식각의 연속 공정을 통해 선택성을 연속적으로 유지할 수 있었다. 이는 RPCVD에서의 짧은 잠입 시간으로 인해 고온에서 Cl기가 첨가된 소스 가스를 사용해야만 SEG가 가능하여 소자 적용에 어려움을 갖는 문제를 해결한

것이다. 따라서 열적 부담을 최소화해야 하는 반도체 소자 공정에 유용하게 이용될 것이다. 선택성을 향상시키기 위해 증착중 주입된 HCl가스의 유량 증가에 따라 잠입 시간이 길어지고 증착 속도가 낮아지는 것을 확인하였으며 연속 공정을 통해 선택성을 유지하기 위해서는 최소한 20초간의 식각 공정이 필요하다는 결론을 얻었다. 반복 공정을 통해 임계 두께 이상으로 증착된 실리콘-게르마늄막의 전위 방향이 실시간 보론 주입 여부에 따라 보론의 응력 완화 현상으로 인해 다르게 나타난다. 또한 식각 공정의 영향으로 각 주기 사이에서 게르마늄의 농도는 증가하고 보론의 농도는 감소하는 결과를 보였는데 이는 Cl기와 각 원자간의 결합력에 따라 서로 다른 양상을 보이는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

[1] 김남영, 형창희, “초고주파 응용을 위한 Si/SiGe 이중 접합 쌍극자 트랜지스터 기술 동향”, 전기전자재료학회논문지, 10권, 1호, p. 393, 1997.

[2] 이수민, 조덕호, 한태현, 엄병렬, “상압 화학 기상 증착기를 이용한 고풍력 SiGe HBT 제작”, 한국전기전자재료학회 1996년추계학술대회 논문집, p. 26, 1996.

[3] 김상훈, 심규환, 강진영, “Si-Ge-H-Cl 계를 이용한 자기정렬 HBT 용 Si 및 SiGe 의 선택적 에피성장”, 한국전기전자재료학회 2002년추계학술대회논문집, p. 182, 2002

[4] J. L. Regolini, J. Margail, S. Bodner, D. Maury, and C. Morin, “Selective epitaxial Si based layer and TiSi₂ deposition by integrated chemical vapor deposition”, Applied Surface Science, Vol. 100, No. 101, p. 566, 1996.

[5] M. Racanelli and D. W. Greve, “Low temperature selective epitaxy by ultra high vacuum chemical vapor deposition from SiH₄

and GeH₄/H₂”, Appl. Phys. Lett., Vol. 58, No. 19, p. 2096, 1991.

[6] H. Shinoda, M. Kosaka, J. Kojima, S. Zaima and H. Ikeda, “Electrical properties of metal/Si_{1-x}Ge_x/Si(100) hetero junctions”, Applied Surface Science, Vol. 100, No. 101, p. 526, 1996.

[7] T. I. Kamins, “Pattern sensitivity of selective chemical vapor deposition : pressure dependence”, J. Appl. Phys., Vol. 74, No. 9, p. 5799, 1993.

[8] R. People and J. C. Bean, “Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained layer hetero-structure”, Appl. Phys. Lett., Vol. 47, No. 3, p. 322, 1985.

[9] T. I. Kamins, D. W. Vook, P. K. Yu, and J. E. Turner, “Kinetics of selective epitaxial deposition of Si_{1-x}Ge_x”, Appl. Phys. Lett., Vol. 61, No. 6, p. 669, 1992.