

고농도 Ge fraction을 갖는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 막의 Epitaxial Growth에 대한 In-Situ Phosphorus Doping 효과

°이 철 진*, 박 정 훈*, 김 성 진**

*군산대학교 전기공학과, **경남대학교 전자공학과

cjlee@ks.kunsan.ac.kr

In-situ Phosphorus Doping Effect on Epitaxial Growth of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Film with High Ge Fraction

°C. J. Lee*, J. H. Park* and S. J. Kim**

*Department of Electrical Engineering, Kunsan National University

**Department of Electronic Engineering, Kyungnam University

Abstract

We studied phosphorus doping effect on the epitaxial growth of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ film with high Ge fraction on Si substrates at 550°C by LPCVD. In a low PH_3 partial pressure region such as below 1.25 mPa, the phosphorus dopant concentration increased linearly with increasing PH_3 partial pressure while the deposition rate and the Ge fraction were constant. In a higher PH_3 partial pressure region, the phosphorus dopant concentration and the deposition rate decreased, while the Ge fraction slightly increased. The deposition rate and the Ge fraction increased with increasing GeH_4 partial pressure while the phosphorus dopant concentration decreased. But the increasing rate of Ge fraction with increasing PH_3 partial pressure was reduced at a high GeH_4 partial pressure. According to test results, it suggests that high surface coverage of phosphorus atoms suppress both the SiH_4 adsorption/reaction and the GeH_4 adsorption/reaction on the surfaces, and the effect is more stronger on SiH_4 than on GeH_4 . In a higher

PH_3 partial pressure region, the epitaxial growth is largely controlled by surface coverage effect of phosphorus atoms. The phosphorus surface coverage was limited at a high GeH_4 partial pressure because adsorbed Ge atoms effectively suppresses the adsorption of phosphorus atoms.

1. 서론

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ heterostructure는 실리콘을 근거로 하는 반도체 제조공정을 사용하여 각종 novel device를 제작하는 것이 가능하기 때문에 최근에 큰 주목을 받고 있다.[1] Strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 구조는 Ge 농도를 변화시킴으로서 에너지 밴드갭을 변화시킬 수 있고, 하부층에서 strain의 상대적인 상태를 조절함으로써 밴드정렬을 시킬 수 있으며, Ge의 물분율을 변화시킴으로서 격자 상수를 조절할 수 있기 때문에 Si를 기본으로 하는 밴드 엔지니어링 기술분야에서 새로운 전기를 마련하게 되었다.[2] 따라서 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ heterostructure를 이용하여 하게 되면 이전에는 화합물반도체로만 제작이 가능하였던 특수한 소자들인 MODFET, APD 그리고 RTD 등을 Si 기술을 사용하여 제작하는 것이 가능할 뿐만

아니라 나아가서는 초고속 통신용소자에 사용되는 HBT나 고집적 기억소자에 적용되는 MOSFET의 성능을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다.[3] Si_{1-x}Ge_x 에피막이 반도체소자에 적용될 경우 소자개발과 양산기술면에서 MBE 보다는 CVD가 훨씬 유리하기 때문에 최근에는 고진공에서 CVD 방법에 의한 Si_{1-x}Ge_x epitaxial growth와 이러한 에피막을 각종 반도체소자에 적용하기 위한 연구가 관심을 모으고 있다.[3,4] 저자들은 550℃인 저온에서 LPCVD 방법으로 실리콘 기판위에 비교적 낮은 Ge 몰분율을 갖는 Si_{0.8}Ge_{0.2} 에피막을 성장시킬때, phosphorus 도핑이 Si_{1-x}Ge_x막 성장에 미치는 영향을 이미 보고한 바 있다.[5,6] 그러나 Si_{1-x}Ge_x막이 반도체소자의 buffer layer 또는 불순물 도핑영역으로 사용되기 위해서는 보다 높은 Ge 몰분율과 높은 phosphorus 도핑농도를 갖는 Si_{1-x}Ge_x막의 성장이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 Si(100) 기판위에 높은 Ge 몰분율을 갖는 Si_{1-x}Ge_x막을 epitaxial growth시킬 때, in-situ phosphorus 도핑이 Si_{1-x}Ge_x막 성장에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 즉 LPCVD법을 이용하여 550℃인 저온에서 SiH₄와 GeH₄ 그리고 PH₃ 가스를 사용하여 Si_{1-x}Ge_x막을 성장시킨 후, 성장된 Si_{1-x}Ge_x막의 Deposition rate, Ge fraction 그리고 P 불순물농도 특성을 평가하였다

2. 실험방법

Si_{1-x}Ge_x 에피막은 반응로에 Rotary pump와 Turbo molecular pump가 부착된 CVD 장치를 사용하여 P형 Si(100) 기판위에 성장시켰는데, GeH₄와 SiH₄ 가스를 source 가스로 사용하였고 PH₃ 가스를 dopant 가스로 사용하였으며, H₂ 가스를 캐리어 가스로 사용하였다. 먼저 Si wafer를 RCA 세정을 실시한 후, 이어서 희석된 49% HF 용액에 담그어 60초 동안 세정시켜 자연 산화막을 제거시킨 후, 다시 DI에서 rinse 시킨후 N₂로 수분을 완전히 제거하였다. 그리고나서 wafer를 즉시 CVD 반응로내로 집어 넣은 후, 펌핑을 시켜 반응로를

1.2x10⁻⁶ Torr의 진공상태로 만들었다. 에피막 성장직전에 반응로내에서 최종 세정단계로서 750℃, 10분 동안 H₂ 분위기에서 수소 prebake를 실시하였다. 수소 prebake 후에 wafer를 재빨리 냉각시킨 후 SiH₄와 GeH₄ 그리고 PH₃ 가스를 반응로내로 주입시켰다. SiH₄의 부분압력은 6.0 Pa, GeH₄의 부분압력은 0.2-4.7 Pa 그리고 PH₃의 부분압력은 1.25x10⁻³-4.24x10⁻² Pa로 사용하였다. 이어서 기판온도를 550℃까지 올린다음 반응로압력을 수 mTorr로 조절하여 Si_{1-x}Ge_x epitaxial layer를 성장시켰다. 성장시킨 Si_{1-x}Ge_x 에피막의 두께는 Alpha step을 사용하여 측정하였고, 막의 Ge fraction은 XRD를 사용하여 측정한 격자상수값으로부터 도출하였으며, 막내의 P 불순물 농도는 SIMS를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Si_{1-x}Ge_x 에피막을 성장시킬 때, SiH₄ 가스의 부분압력을 6.0 Pa로 고정시키고 PH₃ 가스와 GeH₄ 가스의 부분압력을 변화시키면서 Si_{1-x}Ge_x 막의 성장특성과 막 특성을 평가하였다.

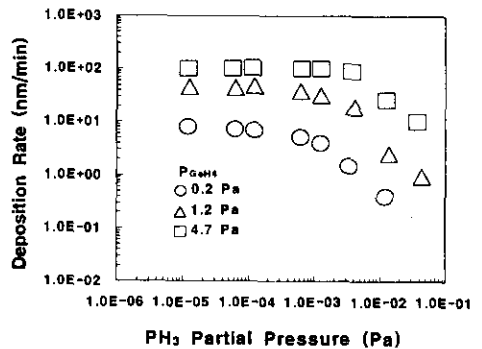


그림 1 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 막의 Deposition rate 의존성

Fig. 1 Dependence of the deposition rate of Si_{1-x}Ge_x films on the PH₃ partial pressure.

그림 1은 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 막의 Deposition rate를 나타내고 있다. PH₃ 부분압력이 1.25x10⁻³ Pa 이하인 경우는 PH₃ 부분압력이 증가하여

도 막의 Deposition rate는 거의 일정한 값을 나타내고 있지만, PH₃ 부분압력이 1.25x10⁻³ Pa 이상인 경우에는 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 막의 Deposition rate가 급격히 감소하는 것을 보여준다. PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 막의 Deposition rate가 급격히 감소하는 특성은 PH₃ 부분압력이 증가하게 되면 표면에서 PH₃ 표면흡착율이 증가하게 되어 free surface site density를 감소시키게 되므로 일어나는 현상이다.[5,7] 표면에서 PH₃ 표면흡착율이 증가하게 되면 대부분의 표면이 P 또는 PH_x에 의해 점유되기 때문에 실제적으로 SiH₄ 또는 GeH₄ 분자들은 이러한 흡착된 원자나 분자위에서 효과적으로 반응을 할 수 없게 된다. 한편 GeH₄ 부분압력이 증가함에 따라서 Deposition rate는 크게 증가하는 양상을 나타내고 있다. GeH₄ 부분압력이 증가함에 따라서 Deposition rate가 크게 증가하는 현상은 표면에 흡착되는 Ge원자의 밀도가 증가함에 따라서 상대적으로 P원자의 표면 피복율이 감소되기 때문에 나타나는 것으로 설명할 수 있다.

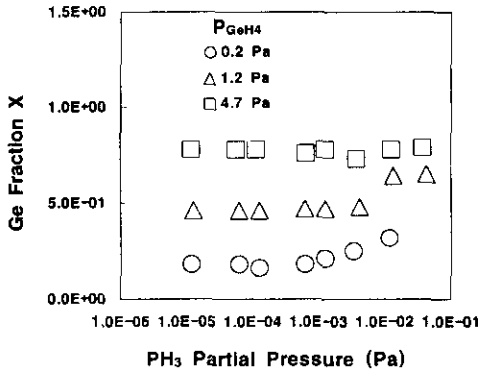


그림 2 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 막의 Ge fraction 의존성
 Fig. 2 Dependence of the Ge fraction in the Si_{1-x}Ge_x films on the PH₃ partial pressure.

그림 2는 PH₃ 부분압력에 따른 Ge fraction 의존성을 나타내고 있다. PH₃ 부분압력이 1.25x10⁻³ Pa 이하인 경우는 PH₃ 부분압력이 증가하여도 Ge fraction은 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 그러나 PH₃ 부분압력이 1.25x10⁻³ Pa 이상인 경우에는 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 막의 Ge fraction이 증가하는 것을 보

여준다. 이러한 결과는 흡착된 P 또는 PH_x가 GeH₄ 반응보다는 SiH₄ 반응을 표면에서 더 효과적으로 억제한다는 것을 의미한다. 한편 GeH₄ 부분압력이 증가할수록 P 흡착효과가 감소되는 것을 알 수 있는데, 특히 GeH₄ 부분압력이 4.7 Pa인 경우처럼 매우 높은 경우에는 P 원자의 흡착이 Ge 원자의 흡착에 의해 크게 제한을 받기 때문에 P doping 효과가 표면에서 거의 무시되므로 PH₃ 부분압력이 증가하여도 Ge fraction은 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이러한 현상은 P 또는 PH_x의 표면 피복율이 Ge-Ge 결합에서 가장 낮은 것을 의미한다고 생각할 수 있다.

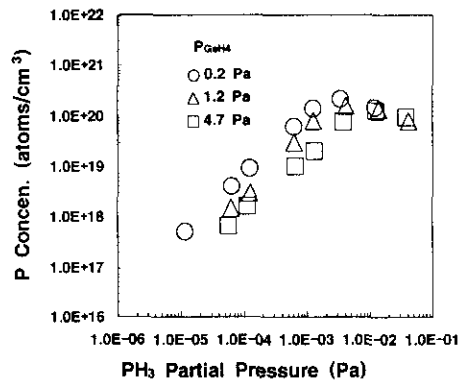


그림 3 PH₃부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x막의 P농도 의존성
 Fig. 3 Dependence of the P concentration in the Si_{1-x}Ge_x films on the PH₃ partial pressure.

그림 3은 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 에피막내에서의 P 불순물농도 의존성을 나타내고 있다. P 불순물농도는 PH₃ 부분압력이 4.0x10⁻³ Pa 이하의 범위에서는 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 선형적으로 증가하다가, 그 이상의 PH₃ 부분압력 범위에서는 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 감소하는 특성을 나타내고 있다. 이러한 결과는 낮은 PH₃ 부분압력 범위에서는 Si_{1-x}Ge_x 막내의 P 불순물농도가 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 선형적으로 증가하지만, 그림 2에서 보여주는 것처럼 PH₃ 부분압력이 높아지게 되면 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 P 표면흡착율은 포화되고 막

의 Ge fraction은 증가하게 되므로, 결국 표면에서는 Ge 원자에 의해서 P 또는 PH_x 의 흡착이 제한을 받게 된다.[6] 일반적으로 Si(100)기판위에는 Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge인 세종류의 서로 다른 결합이 존재하게 되는데, P 또는 PH_x 의 표면피복율은 Si-Ge, Ge-Ge 결합보다는 Si-Si 결합위에서 더 높은 것으로 고려된다. 따라서 막내의 P 불순물농도는 PH_3 부분압력이 어느 범위를 넘어서게 되면 오히려 감소하는 특성을 나타낸다. 한편 GeH_4 부분압력이 증가할수록 P 농도는 감소하게 되는데, 이것은 앞서 언급한 바와같이 표면에 흡착된 Ge 원자가 표면에서 P 원자의 흡착율을 감소시키거나 흡착된 P 원자의 탈착을 촉진시킴으로 인해서 결국 P원자의 표면 피복율이 감소되기 때문에 일어나는 현상으로 생각할 수 있다.[8] 특이한 현상으로서 PH_3 부분압력이 크게 증가하게 되면 P 농도가 GeH_4 부분압력에 관계없이 포화되는 특성을 나타내고 있다.

4. 결론

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 에피막 성장에 관한 연구결과를 종합하면 아래와 같은 결론을 내릴 수 있다. PH_3 부분압력이 1.25×10^{-3} Pa 이하인 경우에는, PH_3 부분압력이 증가하여도 막의 Deposition rate와 Ge fraction는 거의 일정한 값을 나타내고 있지만 P 불순물농도는 거의 비례적으로 증가하였다. 한편 PH_3 부분압력이 높은 경우에는, PH_3 부분압력이 증가함에 따라서 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 에피막의 Deposition rate와 P 불순물농도는 감소하고 Ge fraction은 약간 증가하였다. 한편 GeH_4 부분압력이 증가함에 따라서 Deposition rate는 크게 증가하였지만 표면에서 P 원자의 흡착이 감소됨으로 인하여 Ge fraction의 증가율은 크게 감소되었으며 P 불순물농도는 감소하는 특성을 나타냈다. 이상의 결과에 의하면 표면에 흡착된 P 또는 PH_x 는 표면에서 SiH_4 와 GeH_4 분자들의 반응을 동시에 억제하며, 아울러 P 또는 PH_x 의 흡착은 Si-Ge나 Ge-Ge 결합보다는 Si-Si 결합위에서 더 활발하게 일어나는 것으로 고려된다. 막내의 P 불순물농도 의존성은 낮은 PH_3 부분압력 범위에서는 SiH_4 와 GeH_4 그리고 PH_3 의 경쟁반응에 의해 지배되지

만, 높은 PH_3 부분압력에서는 표면에 피복된 P 원자의 표면피복율에 의해서 결정된다고 고려된다. 한편 GeH_4 부분압력이 증가하게되면 표면에 흡착되는 Ge 원자의 밀도는 증가하지만 상대적으로 P 원자의 흡착은 억제되어 P 원자의 표면 피복율이 감소되는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] G. L. Patton, J. H. Comfort, B. S. Meyerson, E. F. Crabbe, G. J. Scilla, E. D. Fresart, J. M. C. Stork, J. Y. C. Sun, D. L. Haramé and J. N. Burghartz, IEEE Electron DEvice Lett. EDL-11, pp 171, 1990
- [2] B. S. Meyerson, K. C. Uram and F. K. LeGoues, Appl. Phys. Lett., EDL-13, pp 56, 1988
- [3] J. Welser, J. L. Hoyt, S. Takagi, and J. F. Gibbons, IEDM, pp 373, 1994
- [4] C. Tsai, S. M. Jang, J. Tsai and R. Rief, J. Appl. Phys., Vol. 69, pp8158, 1991
- [5] 이철진, 엄문종, 대한전자공학회 추계학술대회, 제 20권 2호, pp 493, 1997
- [6] 이철진, 엄문종, 성만영, 제5회 한국반도체학술대회, pp 9, 1998
- [7] J. Murota and S. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, No.4B, pp 2209, 1994
- [8] S. M. Jang, K. Liao and R. Rief, J. Electrochem. Soc., Vol. 42, pp 3520, 1995