

저압 CVD에 의한 Si_{0.8}Ge_{0.2} epitaxial growth에 대한 Phosphorus doping 효과

이철진, 엄문종, 성만영

군산대학교 전기공학과, 고려대학교 전기공학과

cjee@ks.kunsan.ac.kr

Phosphorus doping effect on Si_{0.8}Ge_{0.2} epitaxial growth by LPCVD

Cheol Jin Lee, Moon Jong Eom and Man Young Sung

Department of Electrical Engineering, Kunsan National University

Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract

We have studied the epitaxial growth and electrical properties of Si_{0.8}Ge_{0.2} films on Si substrates at 550°C by LPCVD. In a low PH₃ partial pressure region such as below 1.25 mPa, the phosphorus doping concentration increased proportionally with increasing PH₃ partial pressure while the deposition rate and the Ge fraction x were constant. In a higher PH₃ partial pressure region, the phosphorus doping concentration and the deposition rate decreased, while the Ge fraction slightly increased. The dependence of P incorporation rate on the PH₃ partial pressure was similar to the phosphorus doping concentration. According to test results, it suggests that high surface coverage of phosphorus atoms suppress both the SiH₄ adsorption/reaction and the GeH₄ adsorption/reaction on the surfaces, and the effect is more stronger on SiH₄ than on GeH₄. In a higher PH₃ partial pressure region, the deposition is largely controlled by surface coverage effect of phosphorus atoms.

1. 서론

Si_{1-x}Ge_x/Si heterostructure는 실리콘을 근거로 하는 반도체 제조공정을 사용하여 각종 novel device를 제작하는 것이 가능하기 때문에 최근에 큰 주목을 받고있다.[1] Strained Si_{1-x}Ge_x 구조는 Ge 농도를 변화시킴으로서 에너지 밴드갭을 변화시킬 수 있고, 하부층에서 strain의 상대적인 상태를 조절함으로써 밴드 정렬을 시킬 수 있으며, Ge의 물분율을 변화시킴으로서 격자상수를 조절할 수 있기 때문에 Si를 기본으로 하는 밴드 엔지니어링 기술분야에서 새로운 전기를 마련하게 되었다.[2] 따라서 Si_{1-x}Ge_x/Si heterostructure를 이용하게 되면 이전에는 화합물 반도체로만 제작이 가능하였던 특수한 소자들인 MODFET, HBT, APD 그리고 RTD 등을 Si 기술을 사용하여 제작하는 것이 가능할 뿐만아니라 나아가서는 고집적 기억소자와 초고속통신용소

자에 사용되는 트랜지스터의 성능을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다.[3] Si_{1-x}Ge_x 막의 epitaxial growth 방법으로는 MBE와 CVD가 대표적인 방법이다. 그러나 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] 그러나 이러한 CVD에 의한 Si_{1-x}Ge_x epitaxial growth와 반도체소자 적용에 관한 연구는 MBE에 비하면 아직은 연구결과도 적고 수준도 미미하게 때문에 실제로 반도체소자에 적용하기 위해서는 많은 연구가 요구된다. 본 연구에서는 550°C의 저온에서 CVD 방법을 사용하여 P형 Si(100) 기판위에 Si_{1-x}Ge_x막을 epitaxial growth시켰다. 반응가스로는 SiH₄와 GeH₄ 가스를 사용하였고, 캐리어 가스로는 H₂를 사용하였다. 특히 본 연구에서는 Si_{1-x}Ge_x막을 epitaxial growth 시킬 때 in-situ로 doping시킨 phosphorus가 막의 Deposition rate, Ge fraction, P 불순물농도 그리고 P 불순물원자 Incorporation rate에 미치는 영향을 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 자연산화막을 제거시킨 후, 다시 DI에서 rinse 시킨후 N₂로 수분을 말린다. 그리고나서 wafer를 즉시 CVD 반응로내로 집어 넣은 후, 펌핑을 시켜 반응로를 1.2x10⁻⁶ Torr의 진공상태로 만들어 준다. 에피막 성장직전에 반응로내에서 최종 세정단계로서 750°C, 10분 동안 H₂ 분위기에서 수소 prebake를 실시한다. 수소 prebake 후에 wafer를 냉각시킨 후 H₂ 가스를 주입시키면서 기

판온도를 550°C까지 올린다음 반응로압력을 수 mTorr로 조절하여 SiH₄와 GeH₄ 그리고 PH₃ 가스를 반응로내로 주입시켜 Si_{1-x}Ge_x epitaxial layer를 성장시킨다. 성장시킨 Si_{1-x}Ge_x 에피막의 두께는 Alpha step을 사용하여 측정하였고, 막의 Ge fraction은 XRD를 사용하여 측정한 격자상수값으로부터 도출하였다. 막내의 P 불순물 농도는 SIMS를 사용하여 분석하였고, 막내의 P 불순물 원자 Incorporation rate는 막의 Deposition rate에 P 불순물 농도를 곱하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Si_{1-x}Ge_x 에피막을 성장시킬 때, SiH₄ 가스의 부분압력을 6.0 Pa로, GeH₄ 가스의 부분압력을 1.2 Pa로 고정시킨 후, PH₃ 가스와 부분압력을 변화시키면서 Si_{1-x}Ge_x 막의 성장특성과 막질에 대하여 평가하였다.

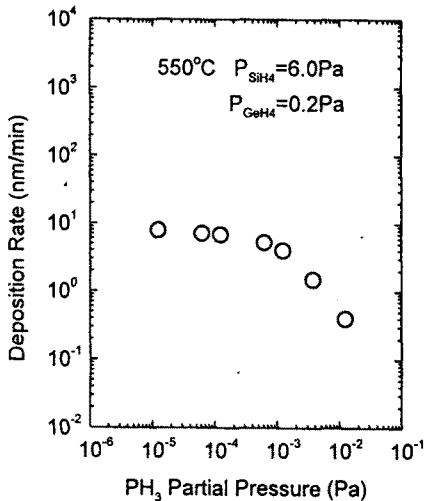


그림 1 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 막의 Deposition rate 의존성

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 증가하여도 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 결국 free surface site density를 감소시키게 됨으로서 일어난 현상이다.[5] 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.

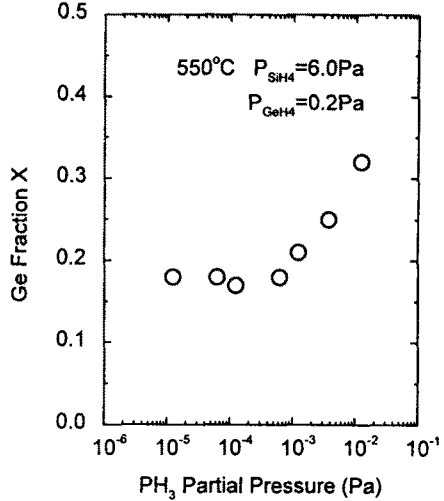


그림 2 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 막의 Ge fraction 의존성

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 보여준다. 이러한 결과는 흡착된 P 또는 PH_x가 GeH₄ 반응보다는 SiH₄ 반응을 표면에서 더 효과적으로 억제한다는 것을 의미한다.

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 막의 Ge fraction이 증가하게 되므로, 결국 표면에서는 Ge 원자에 의해 P 또는 PH_x의 흡착이 제한을 받게되고 나아가서는 이미 표면에 흡착된 P 또는 PH_x의 탈착이 가속화된다.[6] 일반적으로 Si(100)기판위에는 Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge인 세종류의 서로 다른 결합이 존재하게 되는데, P 또는 PH_x의 표면피복율은 Si-Ge, Ge-Ge 결합보다는 Si-Si 결합위에서 더 높은 것으로 고려된다. 따라서 막내의 P 불순물농도는 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 완만하게 감소하는 특성을 나타낸다고 생각할 수 있다.

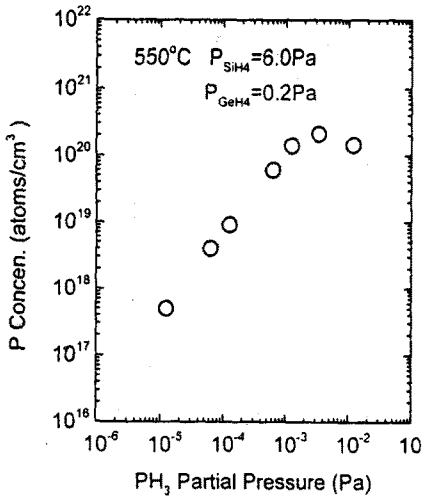


그림 3 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 막의 P 농도의 의존성

Fig. 3 Dependence of the P concentration in the Si_{1-x}Ge_x films on the PH₃ partial pressure

그림 4는 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 에피막으로의 P 불순물원자의 Incorporation rate를 나타내고 있다. PH₃ 부분압력이 1.25x10⁻³ 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 불순물 원자의 Incorporation rate가 주로 표면에서 SiH₄,

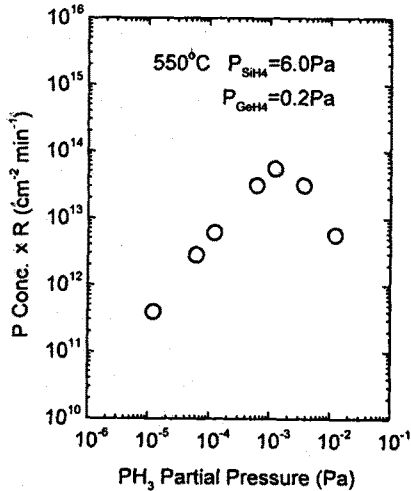


그림 4 PH₃ 부분압력에 따른 Si_{1-x}Ge_x 막의 P Incorporation rate 의존성

Fig. 4 Dependence of the P Incorporation rate into the Si_{1-x}Ge_x films on the PH₃ partial pressure

GeH₄ 그리고 PH₃ 가스의 경합반응에 크게 의존하는 것으로 고려된다. 그러나 높은 PH₃ 부분압력 범위에서는 이러한 반응가스의 경합반응보다는 표면에서의 P 원자의 surface coverage effect가 훨씬 더 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 낮은 PH₃ 부분압력 범위에서는 막의 Deposition rate와 P 불순물농도가 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 선형적으로 증가하기 때문에 결국 P 불순물원자의 Incorporation rate는 증가하게 된다. 그러나 높은 PH₃ 부분압력 범위에서는 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 막의 Deposition rate와 P 불순물농도가 둘다 감소하게 되므로 P 불순물원자의 Incorporation rate는 PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 급격하게 감소하는 특성을 나타낸다.

4. 결론

Si_{1-x}Ge_x 에피막 성장에 관한 연구결과를 종합하면 아래와 같은 결론을 내릴 수 있다. PH₃ 부분압력이 1.25x10⁻³ Pa 이하인 경우에는, PH₃ 부분압력이 증가하여도 막의 Deposition rate와 Ge fraction는 거의 일정한 값을 나타내고 있지만 P 불순물농도와 P 불순물원자의 Incorporation rate는 거의 비례적으로 증가하였다. 한편 PH₃ 부분압력이 높은 경우에는, PH₃ 부분압력이 증가함에 따라서 Si_{1-x}Ge_x 에피막의 Deposition rate와 P 불순물농도 그리고 P 불순물원자의 Incorporation rate는 감소하고 Ge fraction는 약간 증가하였다.

이상의 결과에 의하면 표면에 흡착된 P 또는 PH₃는 표면에서 SiH₄와 GeH₄ 분자들의 반응을 동시에 억제하며, 아울러 P 또는 PH₃의 흡착은 Si-Ge나 Ge-Ge 결합보다는 Si-Si 결합위에서 더 활발하게 일어나는 것으로 고려된다. 막내의 P 불순물농도 의존성은 낮은 PH₃ 부분압력 범위에서는 SiH₄와 GeH₄ 그리고 PH₃의 경합반응에 의해 지배되지만, 높은 PH₃ 부분압력에서는 표면에 피복된 P 원자의 표면피복율에 의해서 결정된다고 생각된다.

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. Harame 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] J. Murota and S. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33, No.4B, pp 2209, 1994
- [6] S. M. Jang, K. Liao and R. Rief, J. Electrochem. Soc., Vol. 42, pp 3520, 1995