

SiH₂Cl₂-H₂-HCl 시스템에서의 실리콘 선택적 성장에 대한
표면 반응메커니즘 고찰

김 봉 수, 한 승 오, 박 정 호
고려대학교 전기공학과

A Study on the Reaction Mechanism of
Selective Epitaxial Growth in SiH₂Cl₂-H₂-HCl System

Bongsoo Kim, Seungoh Han, James Jungho Pak
Dept. of Electrical Engineering, Korea University

Abstract - Three most dominant reactions are adsorption, movement, and desorption of SiCl₂ on silicon surface. SiCl₂ plays a key role in these dominant reactions. In this paper, surface reactions of SiH₂Cl₂-H₂-HCl system are investigated and few dominant reactions were identified. An equation for Si net growth rate is derived from the analysis of these reactions and it is compared with experimental results of Bolein and Classen.

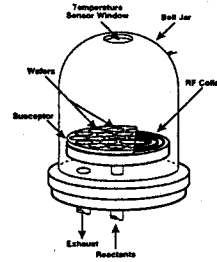


그림 1. Pancake형 반응로의 구조도

1. 서 론

실리콘 에피택셜 성장은 실리콘 단결정 기판 위에 기판과 동일한 결정구조를 갖는 실리콘 단결정 박막을 성장시키는 것이다. 성장시 SiO₂와 같은 적당한 마스크 물질을 증착하고 패터하여서 기판 표면 중 실리콘이 노출된 부분("seed" 창이라 함)에서만 단결정 영역이 형성될 때 이것을 실리콘 선택적 성장(Selective Epitaxial Growth 혹은 SEG)이라 한다[1]. 이러한 실리콘 선택적 성장은 기존 마이크로머시닝 기술에 의해서는 불가능한 3차원 구조물의 제작을 가능하게 하여 MEMS 분야에 새로운 접근법을 제시하고 있으며 반도체 소자 분야에서는 기존의 평판 기술로는 제작이 어려운 3차원 구조를 갖는 반도체 소자의 개발에 이용될 수 있다[2,3].

실리콘 선택적 성장시 실리콘은 실리콘을 포함하는 기체 상태의 화합물 가스(SiH₄, SiH₃Cl, SiH₂Cl₂ 혹은 SiCl₄)가 확산에 의해 가열된 실리콘 기판 표면으로 전달되고 표면에서 분해 과정을 거친 후 기판 표면에서 발생하는 화학 반응에 의해 단결정으로 성장된다. 그리고 성장시 화학 반응은 실리콘 표면에서의 핵 형성과 결정 격자와의 결합에 의해 구성된다[4].

본 논문에서는 실리콘 선택적 성장의 반응 메커니즘에 대한 고찰을 통해 성장의 원리를 이해하고 선택적 성장시 발생하는 여러 반응들에 대한 이론적 분석을 통하여 성장률 식을 유도한 후 이를 실험 결과와 비교하였다.

2. 본 론

2.1 실리콘 기판에서 발생하는 반응

본 논문에서는 실리콘 표면에서 발생하는 반응 메커니즘 분석을 위하여 Pancake형 반응로를 이용한 SiH₂Cl₂-H₂-HCl 시스템인 경우의 선택적 성장을 대상으로 하였다. 그림 1은 실리콘 선택적 성장에 일반적으로 사용되는 Pancake형 반응로를 나타낸 그림이다.

실리콘 선택적 성장시 가스 벌크에서 실리콘 표면으로의 SiH₂Cl₂ 기체상 확산이 일어나며 실리콘 표면에서 SiH₂Cl₂의 분해가 발생한다. SiCl₂의 흡착, SiCl₂의 원자 계단으로의 이동 그리고 원자 계단에서의 SiCl₂ 환원 반응이 일어난다. 이와 같은 표면 근처에서 발생하는

주된 반응을 그림 2에 개념적으로 도시하였다.

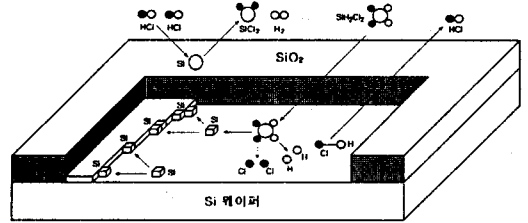
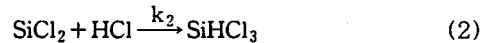
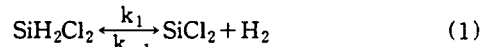
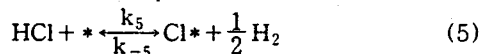
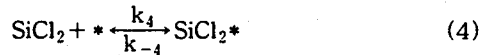
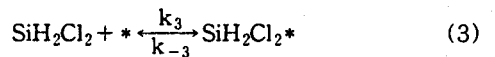


그림 2. 실리콘 선택적 성장에서 나타나는 반응들

실리콘 성장시 실리콘 표면과 인접 영역에서 일어날 수 있는 반응을 자세히 나타내면 다음과 같다. 우선 기체 확산에 의해 가스 벌크 상태에서 실리콘 표면 근처로 SiH₂Cl₂가 공급된다. 확산된 SiH₂Cl₂ 기체는 실리콘 표면 근처에 도달하고 표면 인접영역에서 기체의 분해(dissociation)가 발생한다.

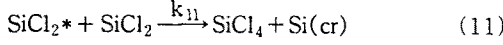
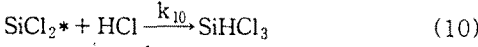
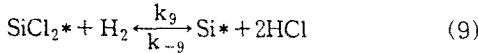
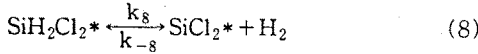
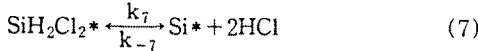


이러한 기체의 분해 후에 표면 자유 위치(free site)에 SiH₂Cl₂, SiCl₂, HCl 그리고 H₂가 흡착(adsorption)한다.

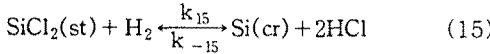
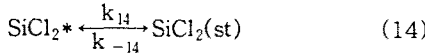
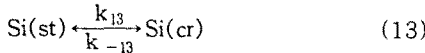


여기서 *는 표면 자유 위치를 나타낸다. 흡착은 실리콘 종과 실리콘 표면으로 유입된 원자들이 표면 자유 위치와 반응하는 것으로 흡착이 이루어진 후 흡착된 실리콘

종의 표면 반응이 일어난다.



여기서 Si(cr)은 결정 구조내의 안정한 위치에 있는 실리콘을 의미한다. 마지막으로 실제 성장을 일으키는 성장 반응이 일어난다.



여기서 Si(st)는 실리콘 표면 위의 원자 계단 위치에 있는 실리콘을 의미한다.

2.2 성장률에 관한 식 유도

열평형 상태에서 Ban과 Gilbert의 질량 분석에 따르면 SiH₂Cl₂-H₂-HCl 시스템에서 가장 많은 종은 H₂, HCl, SiCl₂, SiH₂Cl₂, SiCl₄ 그리고 SiHCl₃이다 [5,6]. 그리고 그림 3의 열역학적 데이터에서 온도의 변화나 HCl/DCS의 유량비의 변화에 거의 무관하게 H₂, HCl의 부분압력의 변화는 없다. 그리고 Si*에서 결정 성장은 아주 짧은 시간에 발생한다[5]. 따라서 식 (7), (9), (12) 그리고 (13)은 무시할 수 있다. 식 (10)의 SiHCl₃와 식 (11)의 SiCl₄ 형성은 실리콘 표면 근처에서 발생하여 실제 실리콘 성장에는 기여하지 않으며 식 (2)의 SiHCl₃는 기체상에서만 형성되므로 식 (2), (10) 그리고 (11)은 무시할 수 있다[5].

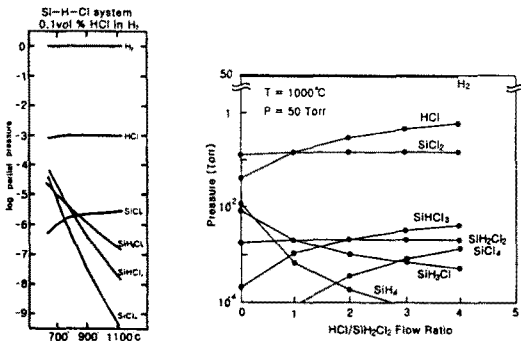


그림 3. Si-H-Cl 시스템에 대한 열역학적 데이터
(a) 온도 증가에 따른 열역학적 데이터
(b) HCl/DCS 유량비에 따른 열역학적 데이터

SiH₂Cl₂와 SiCl₂가 표면에 흡착되는 경우를 고려하면 다음과 같다. SiH₂Cl₂의 경우 SiH₂Cl₂가 분해되지 않고 그대로 표면에 흡착된다면 수소와 염소원자들이 실리콘의 표면 위치와 접촉하여 표면 위치와 약한 결합을 형성할 것이다. 반면에 SiCl₂에서는 결합되지 않은 전자쌍이 존재하므로 이들이 실리콘 표면의 덩굴리 본드와 반응한다. 이때 SiCl₂는 표면과 강한 결합을 형성하여 표

면에서의 SiCl₂ 흡착이 빠르게 진행된다고 볼 수 있다. 실제 실리콘 성장반응은 SiCl₂ 흡착이 일어난 후부터 시작된다고 볼 수 있고 따라서 식 (3)의 반응상수는 무시할 수 있다.

흡착은 표면 위치와 반응을 하는 것이므로 우선 표면 위치 농도를 결정하는 것이 중요하다. 전체 표면 위치는 이미 결합된 위치와 표면 자유 위치의 합과 같다. 식 (4), (5), (6)으로부터 표면 자유 위치 농도 [*]는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[*] = \frac{n_0}{1 + K_4 p_{\text{SiCl}_2} + K_5 p_{\text{HCl}} / p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_6 p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (16)$$

실리콘 성장은 SiCl₂(st) 생성을 통해 이루어지므로 실리콘 성장 반응이 평형상태에서 일어난다고 가정하면 SiCl₂*와 SiCl₂(st)의 평형상태 농도 식 (4), (14), (15)로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\text{SiCl}_2^*] = \frac{k_4[*] p_{\text{SiCl}_2} + k_{-14}[\text{SiCl}_2(\text{st})]}{k_{-4} + k_{14}} \quad (17)$$

$$[\text{SiCl}_2(\text{st})] = \frac{k_{14}[\text{SiCl}_2] + k_{-15} p_{\text{HCl}}^2}{k_{-14} + k_{15} p_{\text{H}_2}} \quad (18)$$

그리고 실리콘은 단결정 형태로 성장하므로 실리콘 성장률은 Si(cr)에 대한 식 (14), (15)로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{\text{growth}} = \frac{k_{15}[\text{SiCl}_2(\text{st})] p_{\text{H}_2}}{k_{-14} + k_{-15} p_{\text{HCl}}^2} \quad (19)$$

식 (17), (18)을 식 (19)에 대입하면 성장률을 얻을 수 있다. 그러나 실제 성장이 일어나기 위해서는(성장률 값이 양) 반응식 (14), (15)에서 k₋₁₄와 k₁₅는 작은 값을 가져야만 한다. 따라서 식 (18)에서 k₋₁₄와 k₁₅는 무시할 수 있고 이때의 실리콘 성장률 R_{growth}는 다음과 같다.

$$R_{\text{growth}} = \frac{k_4 k_{14} k_{15} p_{\text{H}_2} p_{\text{SiCl}_2} [*]}{(k_{-4} + k_{14})(k_{-14} + k_{-15} p_{\text{HCl}}^2)} \quad (20)$$

SiH₂Cl₂-H₂-HCl 시스템에서 성장과 식각은 동시에 일어난다. 이때 각각의 반응이 독립적으로 일어난다고 가정한다면 유효 성장률은 다음과 같다.

$$R = R_{\text{growth}} - R_{\text{etch}} \quad (21)$$

Van der Putte에 의하면 H₂ 분위기 속에서 HCl에 의한 식각률 R_{etch}는 식각 상수를 K_e라고 할 때

$$R_{\text{etch}} = K_e \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (22)$$

와 같이 나타낼 수 있으며 [5] 유효 성장률 R은 식 (23)과 같이 정리된다.

$$R = \frac{k_4 k_{14} k_{15} p_{\text{H}_2} p_{\text{SiCl}_2} [*]}{(k_{-4} + k_{14})(k_{-14} + k_{-15} p_{\text{HCl}}^2)} - K_e \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (23)$$

2.3 성장률 분석

본 절에서는 앞에서 도출된 실리콘 성장시의 성장률을 결정하는 식 (21), (23)에서 R_{growth}만을 고려하여 실험식과 비교하였다.

실리콘 선택적 성장시 온도가 1000°C이하인 경우 반응은 표면 반응 제어 상태에서 성장을 한다. 이때 H₂의 부분압력은 거의 일정하고 H₂의 추가 주입이 없다고 가

정하면 SiH_2Cl_2 가 SiCl_2 와 H_2 로 분해하는 식 (1)의 반응에 대해 분해 계수를 사용해서 SiH_2Cl_2 , SiCl_2 의 부분압력을 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} &= (1-\alpha) p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^0 & (24) \\ p_{\text{SiCl}_2} &= \alpha p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^0 \end{aligned}$$

여기서 $p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^0$ 은 SiH_2Cl_2 의 주입 농도를 나타낸다. H_2 의 부분압력은 일정하여 SiH_2Cl_2 의 분해로 인한 H_2 농도는 증가되어 H_2 부분압력 p_{H_2} 은 $\alpha p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^0$ 가 된다.

실리콘 선택적 성장을 하는 경우 식 (1)에서 평형상수 K 는 다음과 같다.

$$K = \frac{p_{\text{SiCl}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}} = \frac{\alpha p_{\text{H}_2}}{1-\alpha}$$

즉 α 로 나타낸다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{K}{K + p_{\text{H}_2}} \quad (25)$$

그림 3의 열역학적 데이터에 의하면 평형상수 K 는 700°C 에서 6.6×10^{-2} , 1000°C 에서 6.1이다[5]. 따라서 저온에서 분해 계수 α 는 K/p_{H_2} 이고 고온에서는 거의 1이 된다.

위에서 소개한 분해 계수 α 와 식 (24)를 이용하여 실리콘 성장률 R_{growth} 을 다시 정리하면 성장률은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} R_{\text{growth}} &= \frac{k_4 k_{14} k_{15} p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^0 \alpha}{(k_{-4} + k_{14})(k_{-14} + k_{15} p_{\text{H}_2})} & (26) \\ &\times \frac{1}{(k_{-14} + K_4 \alpha p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^0 + K_6 p_{\text{H}_2}^{1/2})} \end{aligned}$$

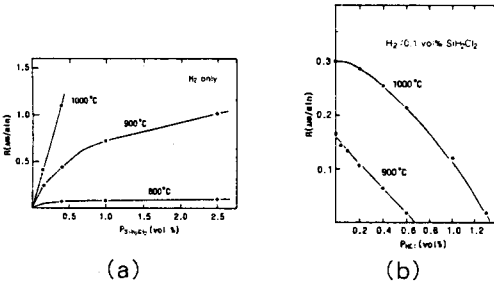


그림 4. SiH_2Cl_2 - H_2 - HCl 시스템에서의 실리콘 성장률(a) SiH_2Cl_2 에 따른 변화 (b) HCl 에 따른 변화

그림 4는 SiH_2Cl_2 - H_2 - HCl 시스템에서의 실리콘 선택적 성장에 대한 Classen과 Bolem의 실험 결과를 나타내며 이 결과로부터 다음과 같은 실험식이 얻어진다[5.6].

$$R_{\text{exp}} = K_{\text{exp}} p_{\text{H}_2} p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^0 \quad (27)$$

유도식과 실험식이 같다고 가정할 때 SiH_2Cl_2 주입 농도가 낮고 α 가 1(고온)인 경우에 식 (26)과 (27)이 서로 같아지기 위해서는 $k_{-14} > k_{15} p_{\text{H}_2}$, $(K_4 \alpha p_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}^0 + K_6 p_{\text{H}_2}^{1/2}) < 1$ 이 되어야 한다. 그리고 저온 선택적 성장인 경우 α 의 값은 아주 작기 때문에 SiH_2Cl_2 에서 SiCl_2 와 H_2 로 분해되는 양은 아주 작을 것이다. 따라서 식 (14), (15)에서 $k_{-14} > k_{15} p_{\text{H}_2}$ 이고 식 (4), (6)에서 $K_6 p_{\text{H}_2}^{1/2} < K_4 p_{\text{SiCl}_2}$ 이 된다. 식 (26)에서

$(1 + K_6 p_{\text{H}_2}^{1/2}) < K_4 p_{\text{SiCl}_2}$ 이면 SiH_2Cl_2 주입 농도에 대해 성장률은 일정한 값을 가지게 된다. 즉 성장률은 포화될 것이다. 그림 4에서 보는 것처럼 800°C 에서는 성장률이 포화하고 있으며 900°C 에서는 약간 증가하지만 증가율이 급격히 감소한다. 그리고 실리콘 성장시 HCl 에 의한 식각 부분을 고려한다면 식 (26)에서 알 수 있는 것처럼 SiH_2Cl_2 주입 농도가 높으면 성장률은 증가한다. 그러나 식 (7), (9), (15)에 의해 반응 생성물인 HCl 의 농도도 증가할 것이다. 식 (23)에서처럼 HCl 의 농도가 증가하면 HCl 에 의한 재식각 효과 때문에 성장률은 감소하고 비선형성을 나타낼 것으로 예측된다. 이는 그림 4 (b)에서 그 경향을 잘 알 수 있다.

3. 결 론

실리콘 성장은 SiCl_2 가 표면 차유 위치와 흡착한 후 SiCl_2 가 Si^* 로 변환된 후 Si^* 가 실리콘 계단으로 이동하며 안정한 위치에 도달하면 실리콘 결정으로 되어 성장은 완료된다. 따라서 실리콘 선택적 성장 매커니즘에서 가장 중요한 역할을 하는 것은 SiCl_2 이다. 다른 실리콘 증도 성장 매커니즘에 관여하나 SiCl_2 에 비해 그 역할은 미미하다. 그러나 성장시 인위적 첨가 혹은 반응 부산물에 의한 HCl 의 첨가는 성장속도에 큰 영향을 미친다. HCl 의 농도가 증가하면 HCl 에 의한 재식각 효과가 발생하여 실리콘 성장속도가 감소한다.

Pancake형 반응로에서 실리콘 선택적 성장시 실리콘 성장률에 대한 식은 식 (23)처럼 나타낼 수 있고 실제 실험식과의 비교를 통해 실리콘 성장의 경향을 예측하였다. 그러나 이 식은 여러 반응식에서의 가정을 통해 얻은 식이므로 실제 실리콘 선택적 성장 실험으로부터 얻어지는 실험식과의 비교시 반응 상수의 오차가 있을 수 있다. 그러나 실리콘 성장의 매커니즘을 이해하고 각 parameter 변화에 의한 성장률 변화를 예측하기에는 매우 유용하다

본 연구는 1997년도 정보통신부의 대학기초연구 지원사업 연구비 지원에 의해 수행되었음.

[참고 문헌]

- J. A. Friedrich, M. Kastelic, G. W. Neudeck, and C. G. Takaoudis, "The Dependence of Silicon Selective Epitaxial Growth Rates on Masking Oxide Thickness," *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, No. 4, pp. 1713-1716, 1989
- James J. Pak, Abul E. Kabir, and Gerold W. Neudeck, "Merged Epitaxial Lateral Overgrowth of Silicon and SiO_2 for an Etch-Stop," *Transducers '91*, pp 1028-1031, 1991
- John O. Borland, C. I. Drowley, "Advanced Dielectric Isolation Through Selective Epitaxial Growth Techniques," *Solid State Technology*, Vol. 28, pp. 141-148, 1985
- R. Frost, K. Mordaunt, S. K. Yang, G. W. Neudeck, and C. G. Takoudis, "Fundamental Studies on the Selective Epitaxial Growth of Silicon-Based Films," *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, No. 9-11, pp. 2969-2974, 1992
- W. A. P. Classen and J. Bloem, "Rate Determining Reactions and Surface Species in CVD of Silicon II: The SiH_2Cl_2 - H_2 - N_2 - Cl_2 - HCl System," *J. Crystal Growth*, Vol. 50, pp. 807-815, 1980
- W. A. P. Classen and J. Bloem, "The Nucleation of CVD Silicon on SiO_2 and SiN_4 Substrates II. The SiH_2Cl_2 - H_2 - N_2 System," *J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology*, Vol. 127, No. 8, pp. 1836-1843, 1980