

論文94-31A-4-8

초고진공 전자 사이클로트론 공명 화학 기상증착장치의 제작과 수소 플라즈마를 이용한 실리콘 기판 표면 세정화

(Manufacturing of Ultrahigh Vacuum Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition Reactor and Si Wafer Surface Cleaning by Hydrogen Plasma)

黃 皙 熙*, 太 興 植**, 黃 琪 雄**

(Seok Hee Hwang, Heung Sik Tae and Ki Woong Whang)

要 約

초기진공도가 1×10^{-9} torr인 Ultrahigh Vacuum Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition(UHV-ECRCVD)장치가 고안되어 제작되었으며, 전자 사이클로트론 공명현상을 이용한 $10^{10}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 갖는 균일한 수소 플라즈마에 의하여 560°C 의 저온에서 in-situ 세정화 작업이 수행되었다. 양의 DC bias(+10V)가 인가된 기판에 대한 수소 플라즈마 세정화 결과, 손상 없이 자연산화막이 제거된 실리콘 표면을 얻어냈다. RHEED 분석으로 실리콘 표면 위의 자연산화막이 제거된 2×1 재배열 구조를 in-situ로 확인하였고, X-TEM(cross-sectional Transmission Electron Microscopy)은 기판 손상이 억제되었다는 것을 보여준다. 수소 플라즈마를 이용한 기판 세정화가 양질의 저온 epi를 가능하게 할 것으로 사료된다.

Abstract

The Ultrahigh Vacuum Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition(UHV-ECRCVD) system whose base pressure is 1×10^{-9} torr has been constructed. In-situ cleaning prior to the epitaxial growth was carried out at 560°C by ECR generated uniform hydrogen plasma whose density is $10^{10}/\text{cm}^3$. The natural oxide was effectively removed without damage by applying positive DC bias(+10V) to the substrate. RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction) analysis has been used to confirm the removal of the surface oxide and the streaky 2×1 reconstruction of the Si surface, and the suppression of the substrate damage is analyzed by X-TEM(cross-sectional Transmission Electron Microscopy). Surface cleaning technique by ECR hydrogen plasma confirmed good quality epitaxial growth at low temperature.

1. 서 론

* 準會員, ** 正會員, 서울대학교 電氣工學科
(Dept. of Elec. Eng., Seoul Nat'l Univ.)
接受日字: 1993年 4月 17日

반도체 소자의 집적도가 높아짐에 따라 차세대의 ULSI(Ultra Large Scale Integration)을 위해서는 저온 제조 공정이 중요해지고 있으며, 실리콘 epi

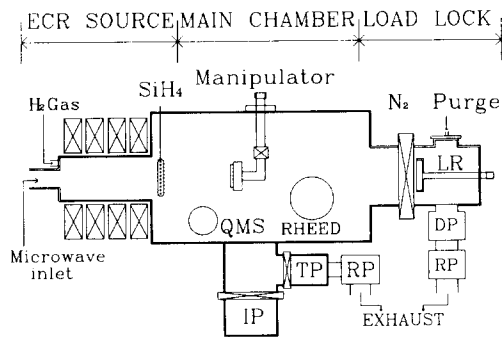
성장의 경우 기존의 열적 화학 기상 증착(thermal Chemical Vapor Deposition)이 대략 1050~1200℃의 반응온도에서 이루어짐에 따라 이로 인해 형성시켜 놓은 dopant가 계면에서 outdiffusion되거나 chamber안의 여러가지 불순물들이 열적으로 autodoping되면서 original pattern shift, buried layer의 impurity doping이 일어나서 양질의 epi막을 형성하기 어렵다.^[1] 이러한 연유로 molecular beam epitaxy(MBE)^[2], ultrahigh vacuum CVD(Chemical Vapor Deposition)^[3], ion beam sputtering^[4], photo-CVD^[5], plasma enhanced CVD(PE-CVD)^[6] 등이 기존의 thermal CVD를 대체하여 저온공정을 가능하게 하기 위해 연구되어지고 있다. 또한 실리콘 위의 hetero structure를 이용한 고속 반도체소자의 제조에 있어서 heterolayer intermixing과 열 팽창 계수차에 의한 strain을 줄이기 위해서는 저온 증착공정이 필수적이다. 저온(600℃이하)하에서 양질의 epi막 성장을 위해서는 기판 표면에 산소와 탄소가 없는 cleanness가 절실히 요구된다. 특히, 산소는 양질의 epi막의 성장을 방해하는 산화막을 형성하므로, 저온 epi공정에서는 불순물이 없는 기판 표면의 준비와 유지가 필수적이다. 따라서, 기판의 재산화를 막아주기 위해 초고진공(UHV)의 분위기가 필요하며, Si wafer 표면 위의 자연산화막이 완벽하게 제거되어야 한다.^[7, 8, 9]

본 연구에서는 저온 epi공정을 위한 초고진공 전자 사이클로트론 공명 화학 기상 증착(Ultrahigh vacuum Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition)장치를 제작하여 전자 사이클로트론 공명 플라즈마의 기본특성을 고찰하였고, 저온 epi성장 전 실리콘 표면에 존재하는 자연 산화막을 수소 플라즈마에 의해 제거하였다. 수소 플라즈마에 의한 자연 산화막의 제거정도가 RHEED에 의해 in-situ로 조사되었고, 기판의 손상 정도는 X-TEM에 의해 분석되었다.

II. UHV-ECRCVD(Ultra High Vacuum - Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition)장치의 제작과 기초 물성실험

1. UHV-ECRCVD장치의 제작

UHV-ECRCVD장치의 개략도가 그림 1에 보여지고 있다. 본 실험장치는 ECR Source, Main Chamber, Load Lock Chamber 등 세 주요 유니트로 구성되어 있다. :



IP: Ion Pump DP: Diffusion Pump
RP: Rotary Pump LR: Loading Rod
TP: Turbomolecular Pump

그림 1. UHV-ECRCVD장치의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of UHV-ECRCVD system.

ECR Source는 전자 사이클로트론 공명을 일으키기 위해 TE₁₁₃ mode로 설계된 cavity(ϕ :150mm, L:210mm), 전류를 가변함으로써 기판과 ECR층간의 거리를 조절할 수 있는 마그네트(magnet)와 공조(matching)를 위한 three stub tuner로 구성되어진다.

Main Chamber(ϕ :300mm, L:500mm)는 turbomolecular pump(1300 l/s), rotary pump(765 l/min), ion pump(220 l/s)의 조합으로 chamber의 전부분이 180℃의 온도에서 baking이 가능하도록 열선이 부착되어서 24시간 baking후에 기저압력 1×10^{-9} torr의 초고진공을 달성할 수 있고, 기저 압력에서의 기체 성분을 분석할 수 있는 QMS(Quadruple Mass Spectrometer)가 장착되어 있다. substrate holder는 4인치 웨이퍼를 장착할 수 있는 몰리브덴판 재질이고, 기판에 입사되는 이온의 에너지를 조절하기 위하여 DC bias 전압을 기판에 가할 수 있도록 되어 있다. 기판의 위치조정을 위한 manipulator를 사용해서 x, y, z, axial rotation이 가능하며 tantalum으로 된 substrate heater가 장착되어서 기판을 900℃까지 heating할 수 있다. 가스는 99.9999%의 고순수 수소가 사용되었다. 실리콘 웨이퍼의 온도는 저온용 pyrometer(파장: 8~12 μ m)와 IR laser interference thermometry방법인 He-Ne 레이저(파장 1.15 μ m)를 웨이퍼에 수직으로 입사시켜 반사된 빛의 간섭현상을 이용하여 웨이퍼의 온도변화를 측정하여 보정하였다.^[10] 그림 2는 실리콘 웨이퍼의 온도 변화를 보여주며, 몰리브덴판의 온도와 실리콘 웨이퍼의 온도차가 생기는 것은

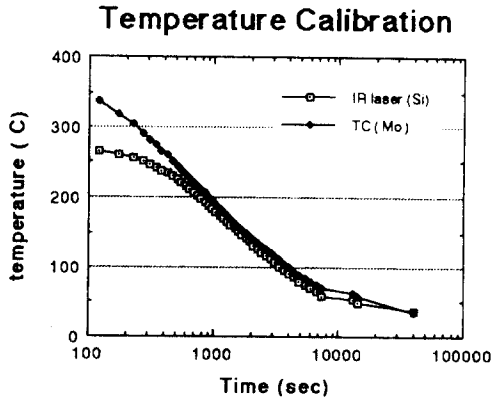


그림 2. 실리콘 웨이퍼의 온도변화
Fig. 2. Plot of Si wafer temperature by IR laser and thermocouple.

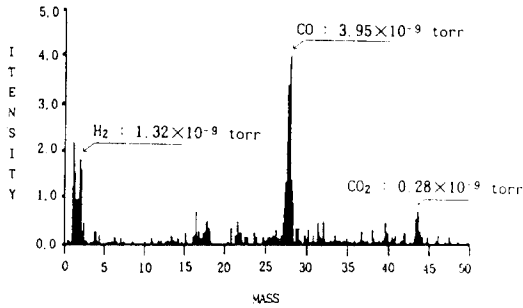


그림 3. 기저압력에서의 QMS 분석
Fig. 3. QMS analysis at base pressure.

tantalum 히터가 뒤에서 열을 가해줌에 따른 열 손실과 몰리브덴판과 웨이퍼와의 열전도 차이에 의한 것으로 해석된다.

또한, HF dip후에 실리콘 기판의 수소 termination효과^[11]와 in-situ 세정 후의 실리콘 기판의 세정상태를 in-situ로 분석하기 위해 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)가 장착되어 있다.

Load Lock은 diffusion pump와 rotary pump를 사용해서 10⁻⁶ torr까지 배기할 수 있으며, N₂ purge line이 설치되어서 기판 장착시에 자연산화막의 형성을 최대한 막아줄 수 있도록 하였다.

그림 3에서는 QMS로 기저압력을 분석한 결과가 보여지고 있으며, 일산화탄소, 수소, 이산화탄소 등이 주성분이고 물과 산소의 부분압이 10⁻¹⁰ torr이하를 유지하는 전형적인 초고진공 시스템의 분석도를 보여주고 있다. 이러한 결과는 기판의 세정화와 epi성장시 산소에 의한 재산화를 최대한 막아줄 수 있다는 것을 보여준다.

2. 자장 계산과 ECR 플라즈마 기초물성실험
전자 사이클로트론 공명의 원리에 의해 플라즈마를 효과적으로 생성하기 위해 magnet를 설계해서 전류

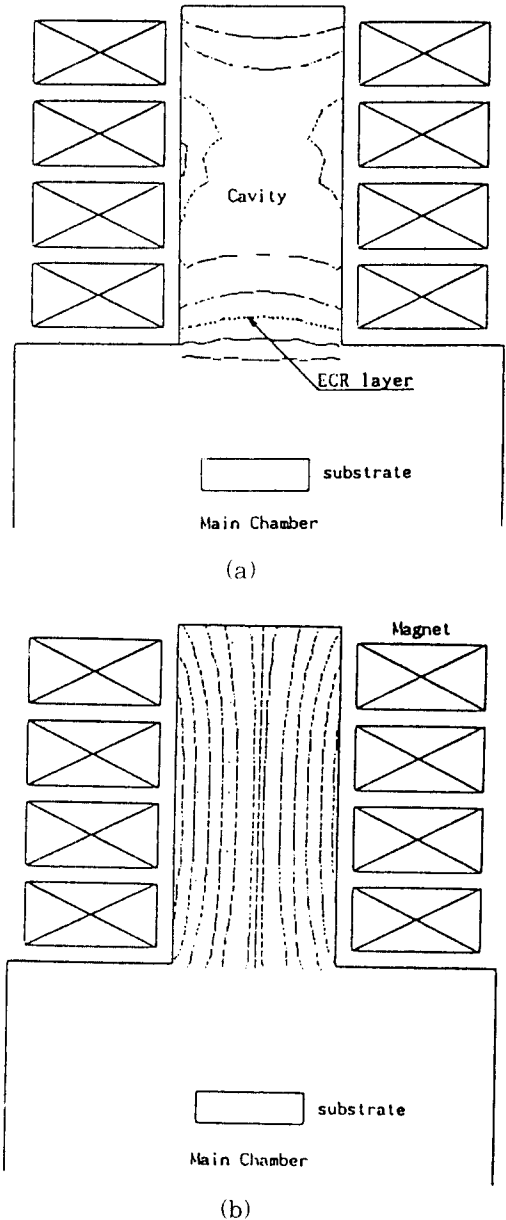


그림 4. 전류에 따른 자장 simulation
(a) I_b=50 A에서의 875gauss line
(b) I_b=50 A에서의 자장의 수직 line
Fig. 4. Magnetic field simulation to magnet current.
(a) 875 gauss line at I_b=50 A.
(b) magnetic flux line at I_b=50 A.

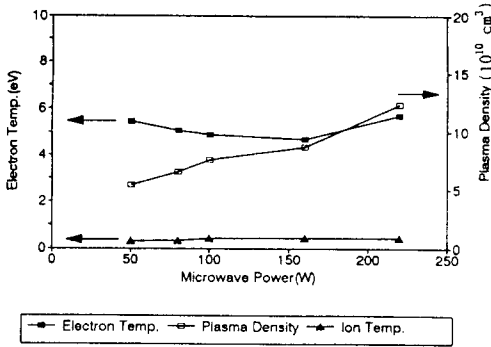


그림 5. Microwave power에 따른 플라즈마 밀도, 온도의 변화 (압력: 8×10^{-4} torr, $I_b=50$ A, 위치:기판위)

Fig. 5. Plot of plasma density, ion temperature, electron temperature as a function of microwave power (pressure= 8×10^{-4} torr, $I_b=50$ A, position over the substrate).

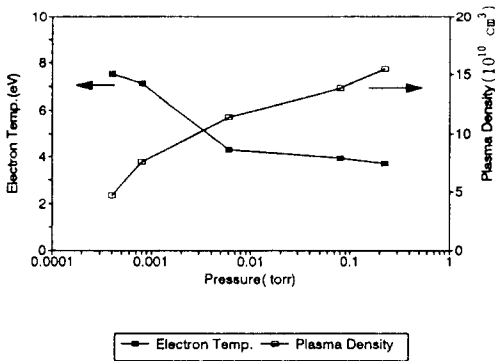


그림 6. 압력에 따른 플라즈마 밀도, 온도의 변화 ($P_m:100$ W, $I_b=50$ A, 위치:기판위)

Fig. 6. Plot of plasma density, electron temperature as a function of pressure (microwave power:100 W, $I_b=50$ A, position over the substrate).

에 따른 magnetic flux line의 수직함, ECR layer의 위치와 평평함의 정도를 해석하였다. 계산 결과는 그림 4(a), (b)에 보이며 가우스미터(gaussmeter)의 실측값과 일치한다. 본 장비의 ECR Layer는 cavity의 밑부분에 배치되어서 cavity안에서 공진이 일어나면서 기판에 가장 가깝게 ECR Layer를 최적화시켰고, ECR Layer를 가장 평평하게 형성시켜서 ∇B drift의 영향을 최소화하였다.

Langmuir Probe¹², Ion Analyzer¹³를 이용하여 플라즈마의 밀도, 전자 온도, 그리고, 이온 온도를 여러가지 실험변수에 따라 측정하였다. 가스는 아르곤을 이용했고, probe는 cylindrical probe를 사용했다. 그림 5는 초고주파 파워(microwave power)의 증가에 따라 플라즈마의 밀도가 증가하지만, 전자 온도와 이온 온도는 별로 변하지 않는 것을 보여주며, 이는 초고주파 파워(microwave power)의 증가가 효과적인 이온화에 도움을 주는 변수임을 말한다.

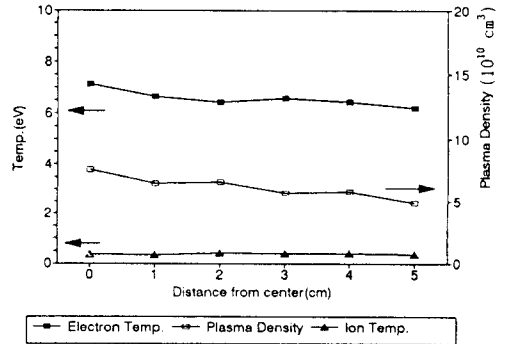


그림 7. 기판에서 반경방향에 따른 플라즈마의 밀도, 온도의 변화 ($P_m:100$ W, $I_b=50$ A, 압력: 8×10^{-4} torr)

Fig. 7. Plot of plasma density, ion temperature, electron temperature as a function of radial position in front of substrate ($P_m:100$ W, $I_b=50$ A, pressure: 8×10^{-4} torr).

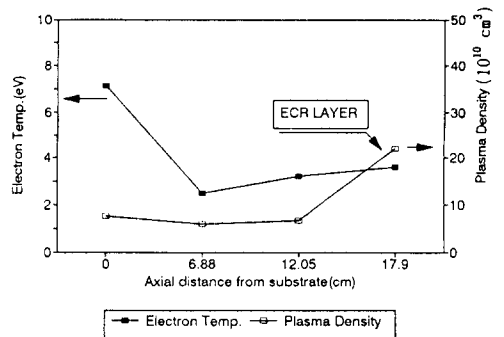


그림 8. 기판에서 축방향에 따른 플라즈마 밀도 온도 변화 ($P_m:100$ W, $I_b=50$ A, 압력 8×10^{-4} torr)

Fig. 8. Plot of plasma density, electron temperature as a function of axial position from substrate ($P_m:100$ W, $I_b=50$ A, pressure: 8×10^{-4} torr).

그림 6에서는 압력이 높아짐에 따라 플라즈마의 밀도가 증가하고 전자 온도가 감소함을 볼 수 있다. 이는 압력이 높아짐에 따라 충돌이 많아져서 이온화 확률이 증가한다고 설명할 수 있다. 그림 7에서는 기판의 반경에 따른 전자온도, 플라즈마 밀도, 이온 온도 분포를 보여주며 4인치 웨이퍼 전면에서 균일하게 반응할 수 있는 가능성을 말해주고 있다. 그림 8에서는 기판과 ECR(Electron Cyclotron Resonance) layer사이의 간격에 따른 플라즈마의 온도, 밀도변화를 보여주는데 기판 근처에서 $10^{10}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 가지고 ECR층에서는 $10^{11}/\text{cm}^3$ 의 플라즈마 밀도를 가지는 전형적인 글로우 방전임을 볼 수 있다.

이상의 기초 실험에서 확인한 결과로 제작된 UHV-ECRCVD장치에서 8×10^{-4} torr에서 안정되고, 기판 전면에서 균일한 $10^{10}/\text{cm}^3$ 의 고밀도 플라즈마를 발생시킬 수 있음을 보았다.

III. 실험 결과와 검토

실리콘 웨이퍼는 (100) n-type를 사용했으며, 실험과정은 습식세정법과 수소 플라즈마 처리와 RHEED 분석이 순차적으로 구성된다. 기판의 불순물을 제거하기 위해 습식 세정법으로 : 4:1의 H_2SO_4 : H_2O_2 에 10분간 담근후, DI 純水로 세척해서 유기 오염물을 제거한 후, 10:1의 $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$ 에 30초간 담구어서 기판의 산화막층을 최대한 제거하고 원자상의 수소를 terminate시켜 passivation layer를 형성하여, N_2 blow후 기판이 재산화되는 것을 방지하기 위하여 최대한 빠른 시간 내에 N_2 purge되는 Load Lock Chamber에 넣어 10^{-6} torr를 유지한 후, Main Chamber에 Loading Rod를 이용해서 기판을 장착한다.

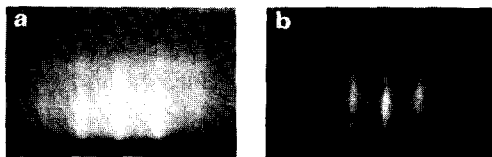


그림 9. 습식세정법 후의 [011] 방향에서 본 RHEED 상 (a) 기판 온도 = 260°C (b) 기판 온도 = 560°C

Fig. 9. RHEED pattern along the [011] direction after wet cleaning. (a) substrate temperature = 260°C. (b) substrate temperature = 560°C.

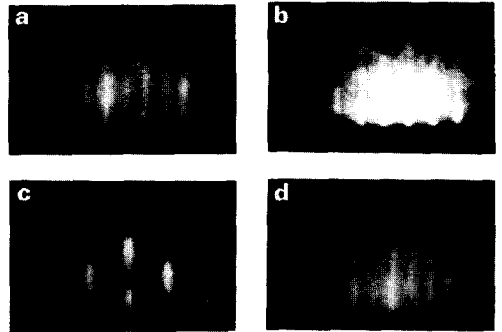


그림 10. 수소 플라즈마 처리후의 [011] 방향에서 본 RHEED 상 (a)처리시간:2분, floating 기판 (b)처리시간:3분, floating 기판 (c)처리시간:2분, DC bias = -10 V (d)처리시간:2분, DC bias = +10 V

Fig. 10. RHEED pattern along [011] direction after hydrogen plasma treatment. (a) treatment time = 2 minute floating substrate. (b) treatment time = 3 minute floating substrate. (c) treatment time = 2 minute DC bias = -10 V. (d) treatment time = 2 minute DC bias = +10 V.

기판의 heating up은 2단계로 실행되어 260°C로 올린 후 RHEED로 확인하고, 560°C로 올려서 기판의 표면상태를 확인 후 플라즈마 처리를 한다. 이는 습식세정법의 정도를 확인하기 위한 작업으로 원자상 수소의 기화온도가 500°C 영역으로 알려져 있기 때문이다. ¹¹ 그림 9(a)와 (b)는 각각의 온도에서 RHEED pattern을 보여주고 있다. 그림 9(a)는 원자상 수소가 termination된 1×1 구조를 보여주며, 기판 장착시에 형성되는 산화막의 성장을 최대한 막아준다. 그림 9(b)는 원자상 수소의 기화로 인해 희미한 2×1의 재배열 구조를 보여준다. 그러나, 완벽한 2×1구조를 얻기 위해서는 습식세정법으로는 미약함이 확인된다. 따라서, 수소 플라즈마를 이용한 기판 세정화가 양질의 epi막을 위해서는 필수적이다.

기초 실험에서 분석한 플라즈마 물질에서 여러가지 변수인 압력, 초고주파 파워(P_m), Magnet 전류(I_b), 기판 온도(T_s), 플라즈마 처리시간 등을 변화시켜서 수소 플라즈마 처리를 한 후 [011] 방향에서 in-situ RHEED로 분석하였다. 그림 10(a)는 압력 = 8×10^{-4} torr, $P_m=100$ W, $I_b = 50$ A, $T_s = 560^\circ\text{C}$, floating시킨 기판에서 2분만에 선명한 half-order

streaky line을 갖는 2×1 재배열 구조의 기판 표면을 얻을 수 있음을 볼 수 있다. 반면, 그림 10(b)에서 보듯이 수소 플라즈마 처리 시간을 길게 함에 따라 RHEED 상이 끊어진 streaky line으로 형성됨을 볼 수 있으며, 이는 플라즈마 처리에 의해 웨이퍼 표면이 거칠게 변했다는 것을 알 수 있다. 그림 10(c)는 DC bias를 $-10V$ 가했을 때의 RHEED 상으로 그림 10(b)와 유사한 끊어진 streaky line을 보여준다. 이는 negative DC bias로 인해 수소 이온들이 가속되어 기판에 손상을 줌으로써 세정화의 목적은 달성하지만 epi 성장시에 defect를 형성시켜 device quality의 epi막에 이르기에는 부족한 것으로 판명된다. 그림 10(d)는 DC bias를 $+10V$ 가했을 때의 RHEED 상으로 그림 10(a)와 거의 유사한 2×1 의 재배열 상태를 보여준다.

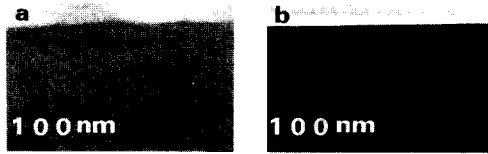


그림 11. 플라즈마 처리후의 X-TEM 분석

(a) floating 기판 (b) DC bias = $+10 V$

Fig. 11. X-TEM analysis after plasma treatment.

(a) floating substrate.

(b) DC bias = $+10 V$.

그림 11 (a)와 (b)에서의 X-TEM(Cross sectional Transmission Electron Microscopy)분석은 두 sample에 대해 커다란 차이를 보여준다. floating 기판의 X-TEM 분석은 기판에 damage가 많음을 보여주었고, 반면 $(+10V)$ 의 DC bias를 가한 기판은 손상이 최대한 억제되었음을 보여준다.

이것은 ECR 플라즈마 내의 이온 에너지가 통상적으로 수십 eV이므로 floating기판에서는 기판과 반응시에 과도한 에너지로 인한 손상(damage)이 유발된다. 이러한 영향을 기판에 positive DC bias를 가해서 반응하는 수소 이온의 에너지를 줄임으로써 기판의 손상(damage)이 억제될 수 있음을 보여준다.

이로써, $560^{\circ}C$ 에서 기판에 positive DC bias를 가하여 반응에너지를 줄임으로써 기판에 손상 없이 완벽하게 산화막이 제거된 2×1 의 표면상태를 얻어내었다.

IV. 결론

초고진공도가 1×10^{-9} torr인 초고진공 장치가 설계

되어서 플라즈마 밀도가 $10^{19}/cm^3$ 인 전자 사이클로트론 공명 현상을 이용한 수소 플라즈마를 기판위에서 균일하게 형성시켰고 이를 이용하여 *ex-situ* 습식세정법후 *in-situ*로 실리콘 기판위에 형성된 자연산화막을 $560^{\circ}C$ 의 저온에서 완벽하게 제거시킬 수 있음을 RHEED를 통해 확인하였고, X-TEM은 기판의 손상이 $(+10V)$ 의 DC bias에 의해 현격히 억제되었음을 입증시켜준다. 이러한 기판 세정화 방법은 성공적인 양질의 epi막의 형성을 가능하게 할 수 있을 것으로 기대된다.

參考文獻

- [1] I.Nagai, T.Takahagi, A.Ishtani, and H. Kuroda, "Epitaxial growth of silicon at low temperature by ultrahigh vacuum electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics*, volume 64, p.5183(1988)
- [2] Y.H.Xie, K.L.Wang, and Y.C.Kao, "An investigation on surface conditions for Si molecular beam epitaxial(MBE) growth", *Journal of Vacuum Science Technology*, volume A3, p.1035(1985)
- [3] B.S.Meyerson, "low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum /chemical vapor deposition", *Applied Physics Letter*, volume 48, . 797(1986)
- [4] C.Schwebel, F.Meyer, G.Gautherin, and C.Pellet, "Growth of silicon homoepitaxial thin films by ultrahigh vacuum ion beam sputter deposition", *Journal of Vacuum Science Technology*, volume B4, p.1153 (1986)
- [5] Narish Gonohe, Saburo Shmizu, Kouichi Tamagawa, Toshio Hayashi and Hiroyuki Yamakawa, "Low-temperature silicon epitaxial growth by Photo Chemical Vapor Deposition using vacuum ultraviolet light", *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 26, Number 7, July 1987, pp L. 1189.
- [6] L.M.Garverick, J.H.Comfort, T.R.Yew, and R.Reif, "Silicon surface cleaning by low dose argon-ion bombardment for low temperature($750^{\circ}C$) epitaxial deposi-

- tion.”, *Journal of Applied Physics*, volume 62, p. 3398 (1987)
- [7] D.S.L. Mui, S.F. Fang, and H. Morkoc. “Electron cyclotron resonance assisted low temperature ultrahigh vacuum chemical vapor deposition of Si using silane”. *Applied Physics Letter*, volume 59, p. 1887 (1991)
- [8] Zhen-Hong Zhou, Fuzhong Yu, and Rafael Reif. “A multichamber single-wafer chemical vapor deposition reactor and electron cyclotron resonance plasma for flexible integrated circuit manufacturing”. *Journal of Vacuum Science Technology*, volume B9, p. 374 (1991)
- [9] Hiroshi Yamada. “Low temperature surface cleaning method using low-energy reactive ionized species”. *Journal of Applied Physics*, volume 65, p. 775 (1989)
- [10] 김재성, 서울대학교 전기공학과 석사학위논문. “IR Laser Interferometry를 이용한 웨이퍼의 온도 측정”(1993)
- [11] B. Anthony, L. Breaux, T. Hsu, S. Banerjee, and A. Tisch. “In-situ cleaning of silicon substrate surfaces by remote plasma-excited hydrogen”. *Journal of Vacuum Science Technology*, volume B7, p. 621 (1989)
- [12] Orlando Auciello, Daniel L. Flamm. “*Plasma Diagnostics*”, volume 1, Academic Press, Inc p. 113.
- [13] 김정호, 서울대학교 전기공학과 석사학위논문. “ECR 플라즈마 식각장치에서 플라즈마물성이 식각특성에 미치는 영향”(1992)

 著 者 紹 介



黃 哲 熙(準會員)

1970年 7月 27日生. 1991年 2月 서울대학교 전기공학과(공학사). 1993年 2月 서울대학교 대학원 전기공학과(공학석사). 1993年 3月 ~ 현재 서울대학교 대학원 전기공학과 박사과정 재학중. 주관심

분야는 SiGe 에피성장과 HBT 등임.



太 興 植(正會員)

1962年 11月 14日生. 1986年 2月 서울대학교 전기공학과(공학사). 1988年 2月 서울대학교 대학원 전기공학과(공학석사). 1990年 3月 ~ 현재 서울대학교 대학원 전기공

학과 박사과정 재학중. 주관심 분야는 플라즈마 발생장치 및 thin film 증착에의 응용 등임.

黃 琪 雄(正會員) 第 31卷 A編 第 2號 參照

현재 서울대학교 전기공학과 교수