

다결정 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막 증착에 관한 연구 (I) 증착변수에 따른 증착속도 및 Ge 조성 변화

이승호, 어경훈, 소명기

강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

A study on the Poly- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin film deposition (I) Variation of the deposition rate and Ge composition with deposition parameters

Seoung Ho Lee, Kyoung Hoon Er and Myoung Gi So

Department of Material Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

요 약 RTCVD법으로 SiH_4 과 GeH_4 가스를 이용하여 oxidized Si 위에 $\text{SiH}_4 : \text{GeH}_4$ flow ratio(1 : 0.1~2 : 1), 증착온도(400~600°C) 그리고 증착압력(1~50 torr)인 조건에서 다결정 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막을 증착하여, 증착변수 변화에 따른 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막의 Ge 조성 변화와, Ge 조성이 증착속도에 미치는 영향 등에 대해 살펴보았다. 실험결과, 증착온도와 Ge 조성 증가에 따라 증착속도는 증가하였으나 증착온도 증가에 따라 Ge 조성이 감소하였다. 또한 증착압력 변화에 따른 증착속도와 Ge 조성 변화는, 증착압력 10 torr까지는 거의 직선적으로 증가하였으나 그 이상에서는 서서히 증가함을 알 수 있었다. 이와같이 10 torr 이상의 증착압력에서 증착속도가 서서히 증가하는 것은 물질전달 속도에 비해 표면반응 속도가 늦어져 나타난 현상으로 생각된다.

Abstract Poly- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films on oxidized Si wafer were prepared by rapid thermal chemical vapor deposition using the SiH_4 and GeH_4 gaseous mixture at various deposition conditions. The deposition temperature, $\text{SiH}_4 : \text{GeH}_4$ flow ratio and pressure were varied from 400 to 600°C, 1 : 0.1-2 : 1 and 1 to 50 torr, respectively. In this work, we have investigated the change of Ge composition of poly- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films deposited with the variation of deposition parameters and the effect of Ge composition on the deposition rate. From the experimental results, it was observed that the deposition rate increased with increasing depo-

sition temperature and Ge composition. On the other hand, the Ge composition decreased with increasing temperature. As the deposition pressure increased, the deposition rate and Ge composition were increased linearly to 10 torr but increased slowly above it, which has been attributed to the slower rate of surface reaction than mass transfer.

1. 서 론

Si_{1-x}Ge_x alloy는 ULSI 소자 적용에 있어 매우 유망한 재료로서 현재 단결정 또는 비정질 형태의 Si_{1-x}Ge_x alloy가 heterojunction bipolar transistor(HBT) 그리고 고효율 태양전지 등에 적용되고 있다[1,2]. 최근에 다결정 형태의 Si_{1-x}Ge_x alloy가 MOSFET의 gate 전극 또는 다결정 TFT 등에 적용이 검토되고 있다[3,4]. 다결정 Si_{1-x}Ge_x은 Si gas source에 GeH₄을 첨가함으로써 Si에 비해 melting point가 낮고 증착, 결정화, 성장, dopant activation등의 공정온도를 Si의 공정 온도보다 낮은 온도에서 실시할수 있으며 특히 TFT를 550℃ 이하의 온도에서 제작할수 있어 다결정 Si의 대응으로 대두되고 있다[5]. 이와같은 장점을 갖는 Si_{1-x}Ge_x을 소자에 적용시키기 위해서는 양질의 Si_{1-x}Ge_x을 얻어야하며 이러한 양질의 Si_{1-x}Ge_x을 얻기 위해서는 증착거동에 대한 연구가 필요하다. 그러나 기존의 Si_{1-x}Ge_x 증착에 대한 연구는 주로 Si 위에 Si_{1-x}Ge_x의 heteroepitaxy에 대해 많은 연구가 되어있으며, 이러한 막의 증착거동에 대해 연구한 대부분의 연구자들은 Si과 Si_{1-x}Ge_x막의 격자 부정합의 영향을 줄이기 위해 Ge 조성이 40 % 이하인 조건에서 주로 연구하였고 증착방법(LPCVD[6], APCVD[7], PECVD[8], UHVCVD[9], RTCVD[10]) 등에 따라 증착된 막의 Ge 조성에 따른 증착속도에 차이가 나타나는 것으로 보고되고 있다. 이와같은 heteroepitaxy

Si_{1-x}Ge_x막의 증착거동에 비해 다결정 Si_{1-x}Ge_x막에 대해서는 많은 연구가 되어있지 않은 실정이다. 그러나 최근, Cao[11]나 King[12]등이 비교적 높은 Ge 조성(>40 %)에서 다결정 Si_{1-x}Ge_x막의 Ge 조성과 증착속도에 대해 연구하였으며 증착방법에 있어서는 LPCVD(0.1~0.4 torr)를 이용하였으나 증착범위에 있어 차이를 보이고 있다. Cao의 경우 증착온도 500℃ 이하에서 Ge 조성(≤100 %)에 따른 증착거동을 연구하였으며, King은 증착온도는 600℃ 까지 증가시켰으나 Ge 조성이 50 % 이하인 조건에서 주로 증착거동을 연구하였다. 또한 국내에서도 LPCVD(0.5~1 torr)를[13] 이용하여 증착온도(≤500℃), Ge 조성(≤40 %)인 범위에서 다결정 Si_{1-x}Ge_x막의 증착거동을 연구하였으며, MBE[14]나 RTCVD[15]를 이용하여 주로 결정화나 TFT소자 제조후 전기적특성등에 대해 연구하고 있다. 이상과 같이 다결정 Si_{1-x}Ge_x박막의 증착거동은 LPCVD를 이용하여 주로 저압(0.1~1 torr)에서 연구되고 있다. 그러나 실제적으로 직접 다결정 형태의 Si_{1-x}Ge_x막을 TFT의 활성층으로 적용시키기 위해서는 열예산 낭비를 줄이기 위한 빠른 막 증착속도와, 이동도 증진을위해 큰 결정립이 요구되며 이러한 조건을 만족시키기 위해서는 비교적 높은 압력(>1 torr) 및 온도(≤600℃) 그리고 Ge 조성(>50 %)에서의 연구가 필요한데 이러한 범위에서의 다결정 Si_{1-x}Ge_x박막의 증착거동에 대한 연구는 보고되고 있지 않다. 따라서 본 연구

에서는 RTCVD법을 이용하여 증착압력(1~50 torr), 증착온도($\leq 600^\circ\text{C}$) 그리고 비교적 높은 Ge조성 영역에서 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막을 증착하여 증착변수변화에 따른 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막의 Ge 조성 변화와, Ge 조성이 증착속도에 미치는 영향 등에 대해 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

2.1. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막 증착

본 실험에서는 시편으로 4" oxidized P-type(100)Si wafer를 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 로 절단하여 사용하였으며, 반응 gas로는 5% SiH_4 (95% Ar), 7% GeH_4 (93% H_2)를 사용하였다. Fig. 1에 RTCVD장비의 개략도를 나타내었으며, Fig. 2에 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막의 제조방법을

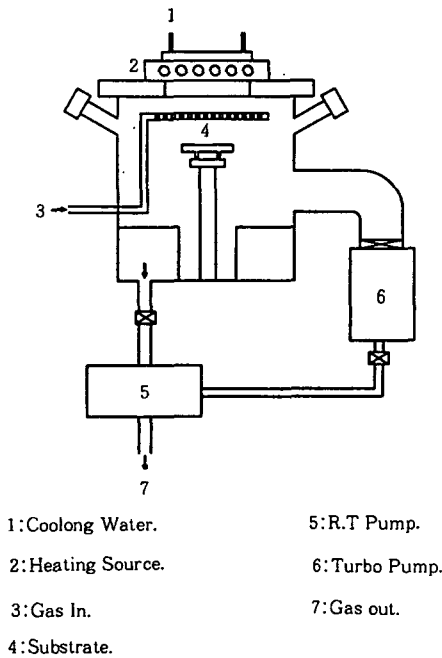


Fig. 1. A schematic diagram of RTCVD appratus.

flow chart로 나타내었다. 시편을 반응실내에 장입시켜 고순도 N_2 가스로 수회 purging한 후 turbo pump를 이용하여 초기진공을 1×10^{-6} torr 이하로 유지시켰으며, 진공도가 1×10^{-6} torr 이하로 떨어졌을때 MFC를 통해 증착시키고자 하는 반응 gas를 흘려 원하는 증착압력과 온도에서 실험을 행하였다. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막 증착전에 oxidized wafer의 SiO_2 와 GeH_4 와의 선택적 반응을 저지하기 위해 buffer layer로 Si을 수 nm 증착한 후 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막을 증착하였으며 증착후 시편을 진공분위기에서 상온까지 냉각하였다.

2.2. 분석방법

증착된 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막의 두께측정을 위해 SLOAN사의 DEKTAK을 이용하였다. 두께 측정을 위한 step은 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{DI water}$ 혼합 에칭용액을 사용하여 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막을 에칭시킨 후 $\text{HF} + \text{DI water}$ 용액에 다시 담

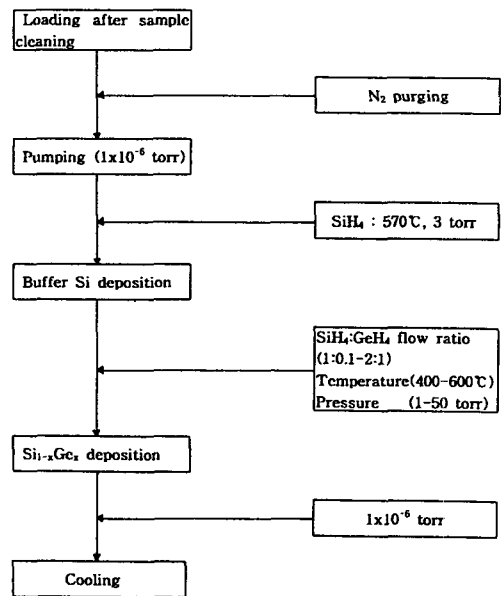


Fig. 2. Experimental flow chart.

구어 Si기판위에 있는 oxide 막도 에칭시켰다. 이와같이 준비된 시편을 DEKTAK으로 표면 profile 한 후 얻어진 두께에서 oxide막의 두께(1000 Å)를 뺀 값으로 두께를 정하였다. 분석된 Si_{1-x}Ge_x박막 시편들의 두께는 40-2000 nm 이었다. 증착된 Si_{1-x}Ge_x박막의 결정상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 행

하였다. 본 실험에 사용된 장비는 Philips 1710이였으며 X-선원은 CuK α , 가속전압 30 KV, 전류는 20 mA인 조건에서 분석을 실시하였다. 이때 2 θ 범위는 Si이나 Ge에서 비교적 상대적 강도가 강한 (111), (220), (311) 면이 측정되는 25-60°로 하였다. 또한 XRD 분석을 통하여 Ge 조성을 계산하였

Table 1
Phase variation of Si_{1-x}Ge_x films deposited with temperature and SiH₄/GeH₄ flow ratio

SiH ₄ : GeH ₄ flow ratio	Temp							
	400°C	430°C	450°C	480°C	500°C	550°C	570°C	600°C
1 : 1								
1 : 0.9								
1 : 0.8								
1 : 0.7								
1 : 0.6								
1 : 0.5								
1 : 0.4								
1 : 0.3								
1 : 0.2								
1 : 0.1								
2 : 1								
2 : 0.9								
2 : 0.8								
2 : 0.7								
2 : 0.6								
2 : 0.5								
2 : 0.4								
2 : 0.3								
2 : 0.2								
2 : 0.1								

	polycrystal
	amorphous

다. 일반적으로 고용체를 이루는 계에서의 격자상수는 격자상수가 큰 원소의 함량이 증가할수록 커지며 대략적으로 Vegard 규칙에 따라 변화한다. 따라서 전율고용체를 이루는 Si-Ge 계에는 Ge(5.658 Å)의 격자상수가 Si(5.431 Å) 보다 4.18 % 정도 더 큰값을 가지고 있다. 따라서 2θ 값에서 격자상수 값을 측정하여 Vegard 법칙[16]에 의해 Ge 조성을 계산하였으며 Vegard 법칙에 의해 계산된 Ge 조성값과 비교적 정량분석 방법으로 알려진 RBS값과 거의 유사한 값이 나타남을 확인하였다[17].

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착온도의 영향

Table 1에 RTCVD로 증착온도(400~600 °C), SiH₄/GeH₄ flow ratio(1 : 0.1~2 : 1), 증착압력 3 torr인 조건에서 증착된 Si_{1-x}Ge_x 박막의 결정상을 알아보기 위해 XRD분석을 행한 후 각 시편들에 대한 분석결과를 나타내었다. Table 1에서 보는바와같이 증착온도와 GeH₄ flow가 증가함에 따라 다결정 형태의 Si_{1-x}Ge_x 박막이 얻어짐을 알 수 있다.

SiH₄을 Si source로 이용해 다결정 형태의 Si를 얻기 위해서는 600 °C 이상의 증착온도가 요구되며 SiH₄을 이용한 다결정 Si 증착에 있어 수소탈착이 비정질과 다결정을 결정하는 주요한 인자이므로 저온영역(<600 °C)에서는 수소탈착 에너지가 감소하여 비정질 형태의 Si이 형성되며 고온영역(>600 °C)에서는 수소탈착 에너지가 증가하여 다결정 형태의 Si이 형성된다. 그러나 Table 1에서 보는바와같이 SiH₄에 GeH₄이 첨가됨으로서 600 °C 이하의 증착온도에서 다결정 형태의

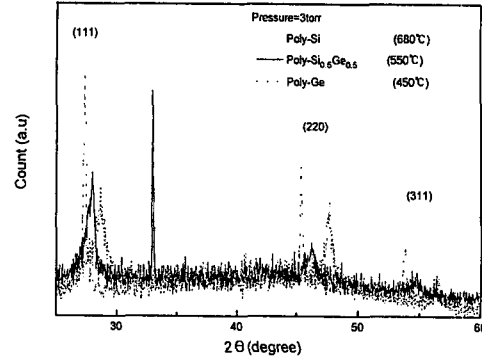


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of poly-Si, poly-Si_{0.5}Ge_{0.5} and poly-Ge films (temperature : poly-Si(680 °C), poly-Si_{0.5}Ge_{0.5}(550 °C), poly-Ge(450 °C)).

Si_{1-x}Ge_x 박막을 얻을 수 있었다. Fig. 3에 증착압력 3 torr에서 증착된 poly-Si(680 °C)과 poly-Si_{0.5}Ge_{0.5}(550 °C), 그리고 poly-Ge(450 °C) 각각의 XRD 분석결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 poly-Si를 얻기 위해서는 680 °C의 증착온도가 요구되었으나 poly-Ge은 저온(450 °C)에서 얻을 수 있었다. 또한 Si에 Ge(50 %)을 첨가함으로써 600 °C 이하에서 poly-Si_{0.5}Ge_{0.5} 박막을 얻을 수 있었는데 이와같은 결과는 SiH₄에 GeH₄을 첨가함으로써 Ge 원자가 성장 계면에서 탈착 center로 작용하여 성장층으로부터 수소탈착에 대한 활성화에너지를 낮추어줌으로서 결정화온도를 감소시킬 수 있었기 때문이라고 생각되며, 이러한 수소탈착에 대한 활성화에너지 감소 원인은 Si-H bond(3.8 eV)에 비해 Ge-H bond(3.0 eV)의 결합에너지가 약하기 때문으로 사료된다[18-19]. 따라서 Si에 Ge을 첨가함으로써 600 °C 이하에서 다결정 형태의 Si_{1-x}Ge_x 박막을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig. 4에 증착온도변화에 따른 Si과 Si_{1-x}Ge_x 박막의 증착속도를 Arrhenius plot으로 나타내었다. Si 박막은 증

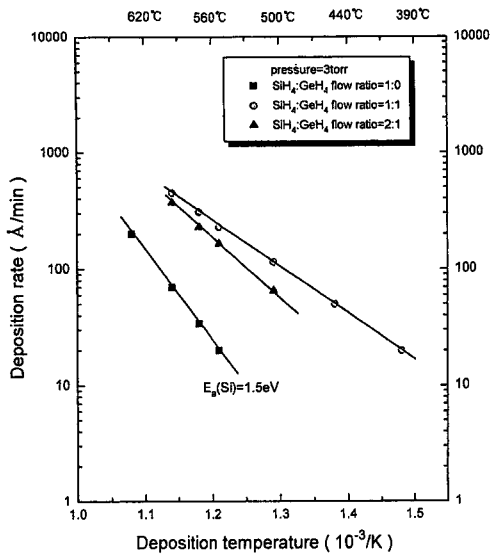


Fig. 4. Arrhenius plot of the deposition rate of the Si_{1-x}Ge_x films on SiO₂ at 3 torr as a function of SiH₄:GeH₄ flow ratio (SiH₄:GeH₄ flow ratio=1:1, 2:1).

착온도 550-650°C 인 조건에서 SiH₄ 양을 5 sccm 으로 고정시켜 증착을 행하였으며 Si_{1-x}Ge_x박막은 증착온도 400-600°C에서 SiH₄:GeH₄ flow ratio (1:1, 2:1)인 조건에서 막을 증착시켰다. 증착온도 증가에 따라 Si 및 Si_{1-x}Ge_x박막 모두에서 증착속도는 증가하였으며, 550-600°C에서 Si의 증착속도는 20-70 Å/min 으로 낮은 값을 나타내었으나 Si_{1-x}Ge_x의 증착속도는 SiH₄:GeH₄ flow ratio 2:1인 경우 165-370 Å/min, 1:1인 경우 230-450 Å/min으로 Si에 비해 빠른 증착속도를 보인다. 또한 순수한 Si 증착에 대한 활성화에너지는 1.5 eV를 나타냈으며 Si_{1-x}Ge_x증착에 대한 활성화에너지는 1.1 eV(flow ratio 2:1), 0.9 eV(flow ratio 1:1)의 값을 얻을 수 있었다. 이러한 현상은 다음과같이 설명할 수 있다. Si 증착에 있어 Si의 증착속도를 지배하는 인자는 수소의 탈착속도

로 알려져 있는데 Si에 GeH₄을 첨가함으로써 수소탈착에 대한 활성화에너지를 낮추어 줌으로서 수소의 탈착속도를 증가시켜 흡착 site를 제공함으로써 Si_{1-x}Ge_x박막의 증착속도가 증가한 것으로 사료된다. 또한 Si_{1-x}Ge_x박막에서는 flow ratio 2:1 일때 보다 1:1 에서 증착속도 증가와 낮은 활성화에너지를 나타내었는데 이것은 2:1 일때보다 1:1 에서 GeH₄의 flux 증가로 인해 수소탈착속도를 더욱 증진시켜 증착속도가 증가한 것으로 사료된다. Fig. 5는 Fig. 4에서의 Si_{1-x}Ge_x 전체증착속도를 Si과 Ge 성분 각각에 대한 증착속도로 나타내었다. Si_{1-x}Ge_x박막의 증착속도는 식(1)과 같이 Si성분의 증착속도와 Ge성분의 증착속도를 합한 값으로 나타낼 수 있다.

$$R = R_{Si}(x) + R_{Ge}(x) \quad (1)$$

- R : Si_{1-x}Ge_x의 증착속도
- R_{Si}(x) : Si 성분의 증착속도
- R_{Ge}(x) : Ge 성분의 증착속도

Fig. 5(a, b)는 SiH₄:GeH₄ flow ratio 1:1, 2:1일 때의 Si 증착속도와 Ge 증착속도를 나타낸 것으로 증착온도 증가에 따라 증착속도가 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있으며 Ge 증착속도는 flow ratio 2:1인 조건보다 1:1인 경우에 더욱 증가하였고, Si 증착속도는 증착온도 증가에 따라 2:1 과 1:1의 증착속도가 거의 유사해짐을 알 수 있다. Fig. 5(c, d)는 flow ratio 1:1과 2:1인 조건에서 Si과 Ge의 증착속도를 나타낸 것으로 1:1에서는 증착온도 증가에 따라 Si과 Ge의 증착속도가 일정한 간격을 유지하였으나 2:1에서는 Si과 Ge의 증착속도가 온도증가에 따라 거의 유사해짐을 알 수 있다. Fig. 6에 증착압력 3 torr, SiH₄:GeH₄

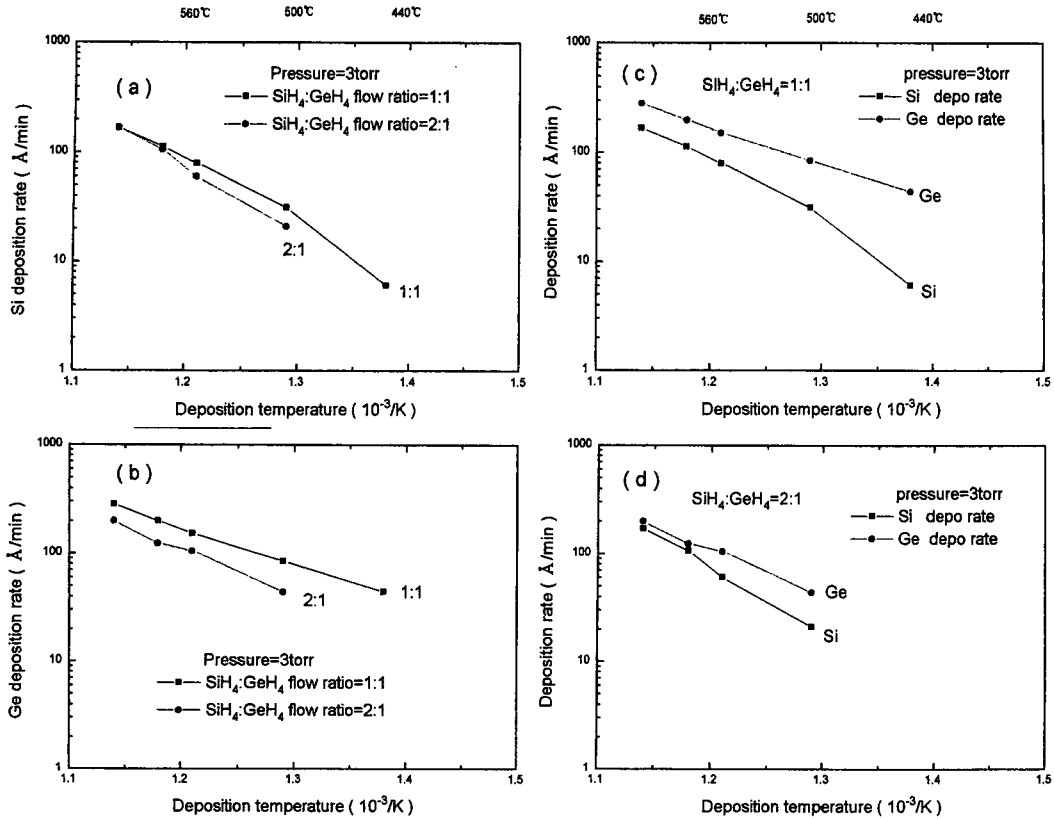


Fig. 5. Arrhenius plot for the deposition rate of Si and Ge component of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films as a function of $\text{SiH}_4 : \text{GeH}_4$ flow ratio (a) Si(1 : 1, 2 : 1) (b) Ge(1 : 1, 2 : 1) (c) Si,Ge(1 : 1) (d) Si,Ge(2 : 1).

flow ratio(1 : 1, 2 : 1)인 조건에서 증착온도 변화에 따른 Ge 조성변화를 나타내었다. 증착온도가 증가함에 따라 각각의 입력비에서 Ge조성이 감소하는 경향이 나타남을 알 수 있으며, flow ratio 1 : 1 보다 2 : 1에서 Ge조성이 더 낮은 값을 나타내었다. 이와같은 온도증가에 따른 Ge조성 감소원인에 대해 아직까지 명확하게 규명되지는 못하였으나, 대부분의 연구자들은 이러한 현상에 대해 Si과 Ge precursor의 sticking coefficient로 설명하고 있다[20-21].

이상 Figs. 4, 5, 6에서 얻어진 결과들을 가지고 증착온도 증가에 따른 증착속도 증가와

Ge 조성 감소에 대해 설명하면 다음과 같다. Si에 비해 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막의 증착속도 증가는 GeH_4 를 첨가함으로써 수소탈착속도를 증가시켜 수소탈착에 의해 생성된 흡착 site에 반응물들의 흡착이 증가하여 증착속도가 증가한 것으로 생각된다. 한편 Fig. 4와 Fig. 6에 나타난 바와같이 증착온도 증가에 따라 증착속도는 증가하였으나 Ge조성이 감소하였는데 이러한 원인은 Fig. 5(c, d)에 나타난 바와같이 증착온도가 증가할수록 Ge와 Si의 증착속도 폭이 감소하는 것으로 보아, 증착온도 증가에 따라 Ge precursor의 sticking coefficient에 비해 Si precursor의 sticking

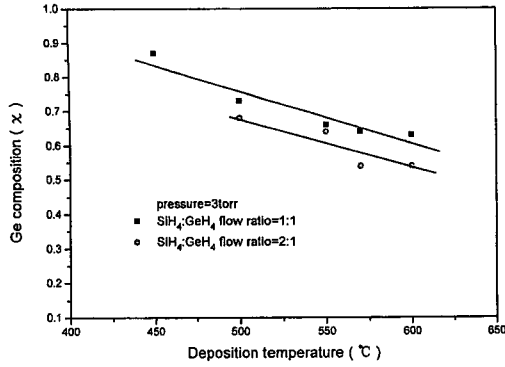


Fig. 6. Ge composition in deposited film versus deposition temperature.

coefficient가 증가함으로 인해 Ge조성에 비해 Si 조성이 증가하여 나타난 현상으로 사료된다. 그러나 이와같은 Ge조성 감소에도 불구하고 증착속도가 증가한것은 Ge조성 감소 대신 Si 조성이 증가하였기 때문에 전체 증착속도는 증가한것으로 생각된다. 또한 Fig. 4와 Fig. 6에서 flow ratio 1:1 일때 보다 2:1에서 증착속도와 Ge 조성이 감소한 결과는 Fig. 5(a, b)에 나타난 바와같이 증착온도 증가에 따라 flow ratio 1:1과 2:1의 Ge 증착속도가 일정한 간격을 두고 증가한 반면, SiH₄ 분압이 증가한 2:1에서의 Si 증착속도는 1:1 일때의 Si 증착속도와 거의 유사해지는 것으로 보아 흡착 site에 Si species들의 흡착이 많아져 Ge species들의 흡착에 대한 blocking 효과[22]로 인해 Ge조성과 증착속도가 감소하는 것으로 사료된다.

3.2. SiH₄/GeH₄ flow ratio의 영향

Fig. 7에 증착압력 3 torr, 증착온도 550 °C에서 증착된 Si_{1-x}Ge_x박막의 Ge조성변화에 따른 전체증착속도와 Si와 Ge의 증착속도를 나타내었다. 이때 Ge 조성은 SiH₄를 5

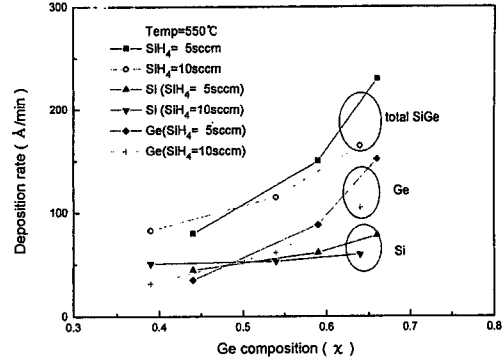


Fig. 7. Total deposition rate as a function of the Ge composition in the Si_{1-x}Ge_x film (SiH₄ flow fixed(5, 10 sccm)). The deposition rate has been divided into Si and Ge components (temperature : 550 °C, pressure : 3 torr).

sccm, 10 sccm으로 고정시키고 GeH₄의 flow ratio를 0.3~1로 변화시켰다. 그림에서 보는 바와같이 SiH₄:GeH₄ flow ratio 증가에 따라 Ge 조성값과 Si_{1-x}Ge_x 증착속도가 증가함을 알 수 있으며, SiH₄이 5 sccm에서 10 sccm으로 증가했을 때 Ge조성과 증착속도가 약간씩 감소함을 알 수 있다. Si_{1-x}Ge_x의 전체증착속도는 Ge조성 증가에 따라 증가하였으나, Ge와 Si 각각의 증착속도는 Ge조성 0.5를 기준으로 그 이하에서는 Si 증착속도가 Ge 증착속도보다 증가하였으며, 0.5이상에서는 Ge증착속도가 증가하였다. CaO 등에 [11] 의하면 Si_{1-x}Ge_x 증착속도는 2개의 속도 제한 공정에 의해 조절되는데 낮은 Ge 영역에서는 수소탈착속도에 의해 성장속도가 지배되며, 높은 Ge영역에서는 SiH₄과 GeH₄ flux, 또는 반응가능성 등에 의해 성장속도가 지배된다고 하였다. 즉, 일정온도에서 반응 gas 내에 GeH₄가 적을수록 Si증착이 크게 촉진되는데 이것은 초기에 표면 흡착 site에서 수소가 탈착되지 않고 있으나 증착된 Ge

가 탈착 center로 작용하여 표면 흡착 site의 수소 blocking 현상을 감소시키기 때문이라고 하였다. 그러나 GeH_4 가 많아지면 표면에서의 수소탈착 속도에 의한 영향은 배제되며 이러한 조건에서 증착속도에 영향을 미치는 인자는 반응가스들의 반응가능성이며 CaO 등의 결과에서 GeH_4 가 많아짐으로서 증착속도가 감소하는 경향이 나타났다. 따라서 본 실험결과에서 나타난 Ge 조성 0.5 이하에서의 Si 증착속도 증가는 증착된 Ge가 수소탈착에 대한 활성화에너지를 낮추어 줌으로서 수소의탈착을 증진시켜 표면 흡착 site를 많이 제공하는데 이때 GeH_4 보다 SiH_4 의 flux가 많으므로 Si의 증착속도가 증가하는 것으로 사료된다. 또한 Ge 조성 증가(>0.5)에도 불구하고 본결과에서는 전체증착속도의 감소는 나타나지 않았는데 이러한 결과는 증착압력이 Si 또는 Ge hydrides 등의 sticking 가능성에 영향을 미치며 실제적으로 높은압력(1~760 torr)에서 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 증착속도는 증가하는 것으로 보고되고 있다[20]. 그러므로 본 결과에서 높은 Ge 조성 영역에서 증착속도 증가는 Si 또는 Ge hydrides 등의 sticking 가능성이 증가하여 나타난 것으로 생각되며, Ge 조성 0.5 이상에서의 Si 증착속도 감소는 GeH_4 flux 증가에 의해 Ge precursor의 반응가능성이 증가하여 Ge 증착속도를 증가 시킴으로 Si 증착속도가 감소한 것으로 사료된다.

3.3. 증착압력의 영향

Fig. 8(a)에 $\text{SiH}_4 : \text{GeH}_4$ flow ratio 1 : 1, 증착온도 550, 600°C 인 조건에서 증착압력 변화에 따른 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막의 증착속도를 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 증착압력 10 torr까지는 증착속도가 거의 직선적으로

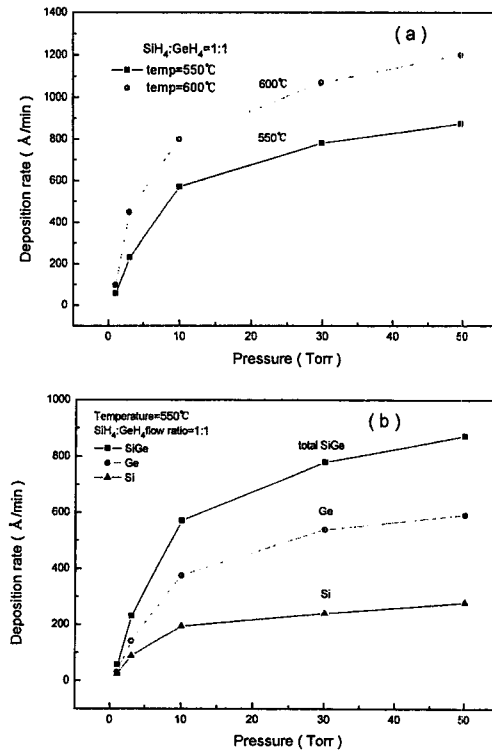


Fig. 8. Dependence of pressure on deposition rate (a) $\text{SiH}_4 : \text{GeH}_4$ flow ratio=1 : 1, temperature : 550, 600°C (b) deposition rate of Si, Ge components and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ at 550°C.

증가하였으나 10 torr 이상에서는 증착속도가 서서히 증가함을 알 수 있다. Fig 8(b)에 550°C에서의 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막의 증착속도를 Ge와 Si 각각의 증착속도로 나타내었으며 Si 보다는 Ge의 증착속도가 전 압력범위에서 증가하였다. 이상과 같이 10 torr 이상의 증착압력에서 증착속도가 서서히 증가하는 것은 물질전달 속도에 비해 표면반응 속도가 늦어져 Si와 Ge precursor 들의 표면으로의 이동이 어려워져 나타나는 현상으로 생각되며, 또한 반응가스 과포화시 반응가스 내에 존재하는 수소가 표면흡착 site에 흡착할 수 있는 가능성의 증가등에 의해 수소탈착 속도가 감소하여 나타날 수 있는 현상으로 사료

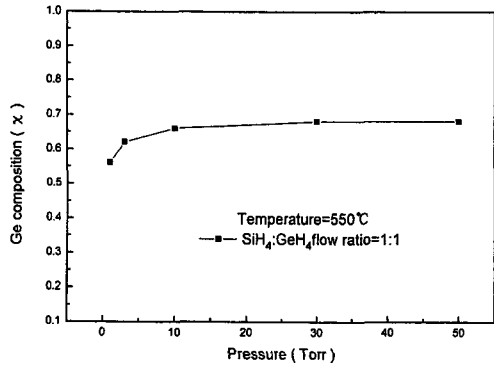


Fig. 9. Ge composition in deposited Si_{1-x}Ge_x film vs. deposition pressure at 550°C.

된다. Fig. 9에 SiH₄ : GeH₄ flow ratio 1 : 1, 증착온도 550°C에서 증착압력 변화에 따른 Ge조성 변화를 나타내었으며 증착압력 증가에 따른 Ge조성 변화는 Ge 증착속도와 같은 경향이 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

RTCVD법으로 SiH₄ 과 GeH₄ 가스를 이용하여 oxidized Si 위에 증착변수(온도, SiH₄ : GeH₄ flow ratio, 압력) 변화에 따른 다결정 Si_{1-x}Ge_x박막을 증착하여, 증착된 Si_{1-x}Ge_x박막의 Ge 조성 변화와, Ge 조성이 증착속도에 미치는 영향 등에 대해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 증착온도 증가에 따라 Si 및 Si_{1-x}Ge_x박막 모두에서 증착속도는 증가하였으며, Si의 증착속도는 20-70 Å/min으로 낮은 값을 나타내었으나 Si_{1-x}Ge_x의 증착속도는 SiH₄ : GeH₄ flow ratio 2 : 1인 경우 165-370 Å/min, 1 : 1인 경우 230-450 Å/min으로 Si에 비해 빠른 증착속도를 보였다. 또한 순수한 Si 증착에 대한 활성화에너지는 1.5 eV를 나타냈으며 Si_{1-x}Ge_x증착에 대한 활성화에너지는 1.1 eV

(flow ratio 2 : 1), 0.9 eV(flow ratio 1 : 1)의 값을 얻을 수 있었다. 그러나 증착온도 증가에 따라 증착속도는 증가하였으나 Ge조성이 감소하였는데 이러한 원인은, 증착온도 증가에 따라 Ge precursor의 sticking coefficient에 비해 Si precursor의 sticking coefficient가 증가함으로 인해 Ge조성에 비해 Si조성이 증가하여 나타난 현상으로 사료된다. 또한 GeH₄ flow ratio 증가에 따른 증착속도 변화는 Ge조성 증가에 따라 Si_{1-x}Ge_x의 전체 증착속도는 증가하였으나, Ge와 Si 각각의 증착속도는 Ge조성 0.5 이하에서는 Si 증착속도가 Ge 증착속도 보다 증가하였으며, 0.5 이상에서는 Ge증착속도가 증가하였다. 그리고 증착압력 변화에 따른 증착속도와 Ge조성 변화는, 증착압력 10 torr까지는 거의 직선적으로 증가하였으나 그 이상에서는 서서히 증가함을 알 수 있었으며 이와같이 10 torr 이상의 증착압력에서 증착속도가 서서히 증가하는 것은 물질전달 속도에 비해 표면반응 속도가 늦어져 나타난 현상으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] S.S. Iyer, G.L. Patton, J.M.C. Stork, B.S. Meyerson and D.L. Hareme, IEEE Trans. Electron Devices, ED-36 (1989) 2043.
- [2] S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, T. Glatfelter, K. Hoffman, S.R. Ovshinsky, M. Izu, H.C. Ovshinsky and X. Deng, Abstracts of 1994 MRS Spring Meeting, 10, San Francisco (1994).
- [3] T.J. King, J.R. Pfiester and K.C.

- Saraswat, IEEE Electron Devices Lett., EDL-12 (1991) 533.
- [4] T.J. King and K.C. Saraswat, in International Electron Devices Meeting, Tech. Dig. (1991) 567.
- [5] T.J. King and K.C. Saraswat, IEEE Electron Device Letters 41(9) (1994) 1581.
- [6] S. Das, S.K. Lahili and A.K. Chaudhuri, Thin Solid Films 235 (1993) 215.
- [7] T.I. Kamins, Proceedings of the 12th International Symposium on CVD (1993) 117.
- [8] J.A. Tsai et al., J. Electrochem. Soc. 142(9) (1995) 3220.
- [9] T. Katoh, IEEE Transactions on Electron Device 35(7) (1988) 923.
- [10] S. Hasegawa, M. Arai and Y. Kurata, J. appl. phys. 73(3) (1992) 1462.
- [11] M. Cao, A. Wang and K.C. Saraswat, J. Electrochem. Soc. 142(5) (1995) 1566.
- [12] T.J. King and K.C. Saraswat, J. Electrochem. Soc. 141(8) (1994) 2235.
- [13] J.W. Kim, M.K. Ryu, K.B. Kim and S.J. Kim, J. Electrochem. Soc. 143 (1) (1996) 363.
- [14] C.W. Hwang, M.K. Ryu and K.B. Kim J. appl. Phys. 77(7) (1995) 3042.
- [15] S.K. Lee, H.G. Kim, W.J. Chung, B. K. Kang and O. Kim, 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials. Osaka (1995) 539.
- [16] R.W. Cahn, physical Metallurgy, North-Holland, Amsterdam (1965).
- [17] J.J. Kim, S.H. Lee and M.G. So, Korean J. of Materials Research 5(6) (1995) 690.
- [18] B.S. Meyerson, K.J. Uram and F.K. Legoas, Appl. Phys. Lett. 53(19) (1988) 2555.
- [19] P.M. Garone, J.C. Sturm, P.V. Schwartz, S.A. Schwarz and B.J. Wilkens, Appl. Phys. Lett. 56(13) (1990) 2914.
- [20] S.M. Jang, K. Liao and R. Reif, J. Electrochem. Soc. 142(10) (1995) 3513.
- [21] S. Gu, Y. Zehang, R. Wang and P. Zhong, J. appl. phys. 75(10) (1994) 5382.
- [22] T.I. Kamins and D.J. Meyer, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 90.