

## 승온중 수소 분위기 제어에 의한 선택적 Si 에피택시 성장

손용훈 · 박성계<sup>†</sup> · 김상훈\* · 남승의 · 김형준

홍익대학교 금속재료공학과

\*전자통신연구소

### Selective Si Epitaxial Growth by Control of Hydrogen Atmosphere During Heating-up

Yong-Hoon Son, Sung-Gye Park<sup>†</sup>, Sang-Hoon Kim\*, Seung-Eui Nam and Hyung-June Kim

Dept. of Metallurgy and Material Science, Hong-Ik University, 72-1, Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791

\*Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejon 305-350

(2001년 9월 21일 받음, 2002년 5월 3일 최종수정본 받음)

**Abstract** we proposed the use of  $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  chemistry for selective silicon epitaxy growth by low-pressure chemical vapor deposition(LPCVD) in the temperature range 600~710°C under an ultraclean environment. As a result of ultraclean processing, an incubation period of Si deposition only on  $\text{SiO}_2$  was found, and low temperature epitaxy selective deposition on Si was achieved without addition of HCl. Total gas flow rate and deposition pressure were 16.6sccm and 3.5mtorr, respectively. In this condition, we selectively obtained high-quality epitaxial Si layer of the 350~1050 Å thickness. In order to extend the selectivity, we kept high pressure  $\text{H}_2$  environment without  $\text{Si}_2\text{H}_6$  gas for few minutes after first incubation period and then we conformed the existence of second incubation period.

**Key words**: Selective silicon epitaxy growth, Incubation period

### 1. 서 론

초고집적회로(ULSI)의 MOS소자 제조에 있어서 소오스/드레인 영역을 Si 기판 표면위로 배열시킨 "Elevated Source/Drain process(ESD)"에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1~5)</sup> 이를 구현하기 위한 방법으로는 실리콘 단결정으로 노출되어 있는 소오스 및 드레인 부분과 절연막간의 핵생성 속도차이를 이용하여 선택적으로 에피택시막을 성장시키는 공정(Selective Epitaxial Growth; SEG)을 가장 많이 사용하고 있다. 기존의 선택적 실리콘 에피택시 공정은 화학 증착법을 이용한 기상 에피택시에 의해 이루어지며, 1000°C 이상의 고온 공정을 필요로 한다. 이러한 고온 공정은 기판의 불순물 확산, 자동 도핑 등과 같은 많은 문제점을 야기 시키므로 최근의 연구는 실리콘 에피택시 공정 온도를 낮추는데 집중되고 있다.<sup>1~3)</sup> 이의 해결 방안으로 gas-MBE나 UHVCVD 등의 초고진공 증착기를 사용하는 방법이 제안되고 있다. 그러나 공정 window가 극히 좁고 장치의 복잡성으로 인해 양산 공정으로 발전하기 위해서는 선결되어야 할 과제가 많다. 또한 이들 공정이 대부분 Si-H-Cl계의 소오스 가스를 사용함으로써 Cl기 자체가 가지고 있는 부식성 때문에 우수한 선택성과 in-situ 세정이 가능한 장점에도 불구하고 사용에 제한적이다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 와  $\text{H}_2$ 를 사용하여 선택적 에피택시 성장(selective epitaxial growth)을 시도함으로써 이러한

문제를 해결하고자 하였다. 또한 외부 유입 불순물의 오염을 최소화하고 반응동안 고 진공을 유지하기 위해 반응실과 예비실을 분리함으로써 in-situ 세정을 가능케 하여 저온에서 효과적으로  $\text{SiO}_2$  표면 막의 제거가 가능한 공정이 되도록 설계하였다. 공정변수로는 증착 온도(600°C~710°C)와 증착 압력( $\text{Si}_2\text{H}_6$ 와  $\text{H}_2$  혼합가스) 그리고 승온중 수소의 유량을 달리 하였다. 1차 잠복기(incubation period)가 끝난 후 보다 향상된 선택성의 확보를 위해 반응실 내부에 수소 분위기를 유지시켜 줌으로서 2차 잠복기를 유도하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 화학 증착기(UHVCVD)는 Fig. 1의 개략도와 같다. 고 진공을 유지하고 외부로부터의 불순물 오염 및 유입을 최소화하기 위하여 반응실(reaction chamber)과 예비실(load-lock)로 구분하였다. 반응실은 터보 분자 펌프(Turbo Molecular Pump : TMP)를 이용하여  $10^{-7}$  torr 이상의 고 진공을 유지할 수 있으며, 반응기의 가스 압력은 가스 주입 유량과 트로틀 밸브에 의해 조절된다. 반응기의 초기 진공도는 이온 게이지와 컨벡트론 게이지에 의해 측정되고 공정 중의 가스압은 캐패시턴스 마노미터에 의해 측정되었다. 증착가스는 10%  $\text{Si}_2\text{H}_6$ (99.99%) +  $\text{H}_2$ (99.9999%) 혼합가스를 사용하였다. 기초 진공도는 터보/로터리 펌프의 작동 시  $10^{-7}$  torr, 로터리 펌프만의 작동 시  $10^{-3}$  torr였다. 사용된 기판은 P형(100) 실리콘 웨이

<sup>†</sup> E-mail: sgparklee@hanmail.net

Table 1. Conditions of surface cleaning and passivation process

Process	Conditions	
RCA standard cleaning	Organic Removal	$H_2O_2 : NH_4OH : H_2O = 1 : 1 : 5$ (80°C, 15min) Rinse in DI Water
	Oxide Stripping	Buffered HF : $H_2O = 1 : 7$ (10sec)
	Ionic Removal	$H_2O_2 : HCl : H_2O = 1 : 1 : 6$ (80 , 15min) Rinse in DI Water
HF passivation	HF(50%) : $H_2O = 1 : 7$ HF(50%) : $H_2O = 1 : 100$	
	N <sub>2</sub> dry	

퍼였으며, SEG를 적용한 MOS 소자 제조의 가능성 및 증착 특성 비교를 위하여 3×2μm 크기에 1000°C 두께의 SiO<sub>2</sub>로 패턴 하였다.

기판표면에서의 자연 산화막 제거는 Cl기와 H기의 식각성 가스를 실리콘 증착 가스와 혼합하여 SiO<sub>2</sub>를 식각하는 방법과 승온간 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스를 주입함으로써 수소의 탈착 후 산화막의 형성을 막는 In-situ 세정 방법이 알려져 있다. 그러나 이 방법들은 900°C 이상의 고온 공정을 필요로 할 뿐 아니라 승온중에 SiO<sub>2</sub> 위에 먼저 실리콘 막이 증착되어 선택성을 보장 할 수 없으므로, 본 연구에서는 고온 세정 공정 없이 저온에서 고압의 수소 분위기를 만들어 주어 SiO<sub>2</sub>의 형성을 억제하는 방법을 시도하였다. 사용된 공정은 Table 1에 나타내었다. 이는 ex-situ와 in-situ 세정 방법을 병용하는 방법으로 유기오염물과 이온오염물을 제거할 수 있는 RCA 세정 후, 표면의 산화막 제거 및 passivation을 위해 HF 처리(HF : H<sub>2</sub>O=1 : 7)하는 2단계 공정이다. 증착 압력과 증착 온도는 3.5~10mtorr, 600°C~710°C의 영역에서 각각 행하였으며, 승온시 승온 속도는 55°C/min으로 하였다.

단결정 실리콘과 산화막간의 핵 생성 속도 차이에 의해 존재하는 잠복기(incubation period), 즉 선택성의 정도는 각각의 압력과 온도 조건에서 증착을 실시한 후 실리콘 산화막 위에 증착이 일어나지 않는 시간 범위를 광학 현미경과 SEM 평가하여 조사하였다. 에피택시 층의 최대 두께는 α-step으로 실리콘 산화막과의 편차를 이용하여 측정하였다. 실리콘 산화막 위에 증착이 일어났을 경우에는 KOH 용액을 이용하여 산화막 위에 증착된 실리콘만을 선택적으로 에칭하여 확인하였다. 또한 1차 잠복기 후에 2차 잠복기가 존재하는지를 확인하기 위해 1차 잠복기 후 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스를 차단하고 고압의 수소가스(200mtorr)로 분위기를 형성시켜 2차 잠복기가 형성되도록 하였다. 실리콘 박막의 결정성 확인하기 위해서는 XRD를 사용하였으며, 수소 가스의 주입으로 인한 박막표면의 손상과 표면거칠기는 AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Si 기판 표면의 자연 산화막은 Si 에피택시 성장동안

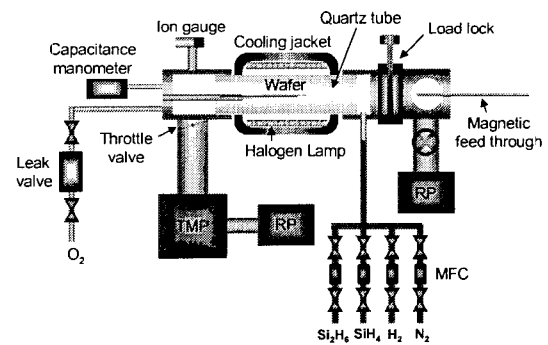


Fig. 1. Schematic diagram of high vacuum chemical vapor deposition system

stacking fault 등의 결함을 유발시키므로 전처리를 통해 제거하는 공정이 중요하다.<sup>7)</sup> 따라서 본 연구에서는 전처리 공정으로 Table 1과 같이 복합적으로 행한 후, 고 진공하에서 승온 중에 수소분위기를 제어해 줌으로서 Cl기 가스를 사용하지 않고 저온 에피택시 성장이 가능하도록 하였다.

Fig. 2는 600°C와 650°C로 승온 중 반응실의 분위기에 따른 에피택시막의 성장 여부를 X-선 회절 분석기(XRD)로 평가한 것이다. 승온 중 가스를 주입하지 않은 경우에 28.4°에서 (111)방향 피크가 관찰되었으며, 100mtorr의 수소 분위기를 유지 시켜 주었을 경우에도 강도가 감소하였을 뿐 여전히 존재하였다. 수소의 양을 200mtorr로 증가시켰을 경우는 피크가 나타나지 않았다. 100mtorr의 수소분위에서 에피택시 성장이 이루어지지 않는 것은 Si 표면이 수소원자로 passivation되어 있어도 승온하는 과정(>400°C)에서 수소가 탈착되어 반응실 내 미량의 잔류 산소와 반응함으로써 산화막을 재형성하기 때문인 것으로 생각된다. 고농도의 수소 유량에서 에피택시 성장이 정상적으로 이루어지는 것으로 보아 분위기 제어가 중요한 변수임을 알 수 있다.

Fig. 3은 제어되는 분위기 가스의 종류에 따른 실리콘기판의 손상 정도를 알아보기 위해 표면의 거칠기를 AFM으로 조사한 것이다. 수소 분위기에서 표면 거칠기(106 Å)는 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 분위기(98 Å)와 비교해 비교적 양호한 표면을 가지고 있으나, 질소 분위기에서는 139 Å으로 다소 거친 표

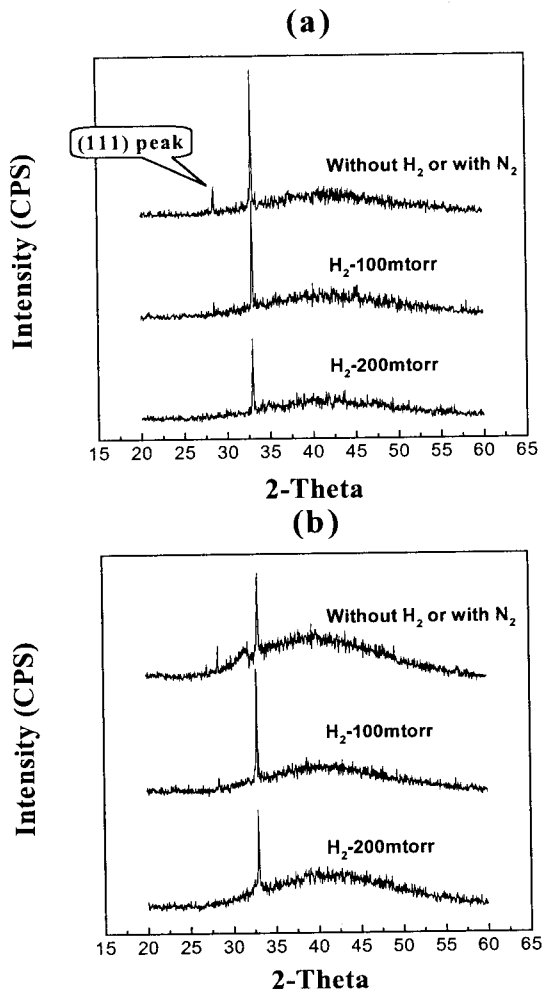


Fig. 2. X-Ray Diffraction results with Heating-up conditions (a) 600°C, (b) 650°C

면을 보이고 있다. 이와 같은 표면 거칠기는 Fig. 2에서 나타났듯이 단결정 실리콘이 에피택시막으로 성장하기보다는 다결정 실리콘으로 성장되었기 때문으로 사료된다.

본 연구에서 Si 증착 동안에 불순물의 오염을 방지하기 위해 반응실과 증착실을 분리하였지만, 승온 과정에 수소의 탈착이 불가피하였다. 따라서 이들의 영향 파악이나 “elavated source/drain process”으로의 적용을 위해서는 선택적 에피택시 성장이 가능한 잠복기(incubation period)를 알아야 한다.<sup>8)</sup> 잠복기는 Si 단결정과 산화막 위에서의 핵생성 속도가 다르기 때문에 존재하는 것으로 승온 중 분위기 가스의 종류가 중요한 변수일 수 있다. 이와 같은 주장은 두가지 SEG 기구에 근거하였다. SiO<sub>2</sub>의 선택성 확보를 위한 기구로 흡착자리의 밀도를 감소시키거나, HCl 등의 비반응성 증으로 흡착종을 전환시키는 즉, 핵생성이 가능한 dangling bond 자리의 수를 다른 화학종으로 passivation 시켜 줄여주는 방법이 알려져 있다.<sup>9,10)</sup> 본 연구에서의 선택적 증착은 첫 번째 기구일 것으로 생각되므로, 이들의 영향을 확인하기 위해 승온 중에 수소와 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 200mtorr 및 3sccm로 각각 유지 시켜 주었다. Fig. 4는 600°C까지 승온 중에 반응실 내부로 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 분위기를 유

지한 경우의 증착 속도를 나타낸 것이다. 증착 온도에 도달하기 전에 이미 실리콘 산화막 위에 약 400Å 정도의 Si 증착이 이루어져 있는 것으로 보아 선택성이 없음을 나타낸다. 그러나, 승온시에 고압의 수소 분위기(200mtorr)로 제어한 경우는 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스를 주입함과 동시에 실리콘 단결정 위에서는 Si의 증착이 이루어지고, 실리콘 산화막에서는 일정한 시간이 지난 다음에 Si의 증착이 시작되는 것을 볼 수 있다(Fig. 5). 따라서 Si 단결정 위에서 보다 SiO<sub>2</sub> 위에서 Si를 증착하기 위해서는 높은 에너지와 시간이 필요할 것으로 생각된다. 왜냐하면 dangling bond수가 작기 때문에 핵 생성 자리의 수가 원활하지 않기 때문이다. Fig. 5에서 3분 정도의 잠복기동안 가능한 에피택시막의 두께는 그래프의 연장선을 통해 350Å 정도로 예상되어 진다.

정확한 잠복기를 구하기 위해 Fig. 5에서 관측되어진 잠복기 부근에서 10초 간격으로 증착을 실시 한 후 SEM으로 관찰하였다. Fig. 6은 증착 온도 600에서 각각 3분, 3분 10초, 3분 20초씩 증착한 후 표면 형태 및 증착막의 횡단면을 관찰한 사진이다. Fig. 6의 우측 하단부에 나타난 사각형으로 패턴된 산화막 위에서 3분 증착시에는 Si의 증착이 전혀 이루어지지 않은 것을 알 수 있으나, 3분 10초부터는 Si의 증착이 시작되어지고 3분 20초를 증착한 경우에는 넓은 영역에 걸쳐 핵 생성과 함께 실리콘 증착이 되어 있음을 확인 할 수 있다. 실리콘 단결정 위에 성장한 에피택시막의 두께는 패턴된 시편의 기판과 산화막간의 처음 편차인 1000Å으로부터 증착 후의 편차를  $\alpha$ -step으로 측정하여 그 값을 뺀 높이로 350Å의 에피택시를 선택적으로 얻었다.

앞 절에서 잠복기는 정해진 증착 조건 즉, 증착 압력 3.5mtorr, 증착 온도 600°C에서의 값이다. 최적의 잠복기는 실리콘 산화막 위에 생성되는 핵 생성의 시간을 길게 하고 그 시간 동안 고품위의 에피택시막을 최대한으로 얻을 수 있어야 하는 범위이므로, 그 증착 온도에 많은 연관성이 있을 것으로 생각되어 여러 온도의 조건에서 잠복기를 동일한 방법으로 조사하였다.

Fig. 7은 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스를 3sccm, H<sub>2</sub> 가스를 13.6sccm 주입하고 트로틀 밸브를 완전히 열어주어 증착 압력을 3.5mtorr로 유지한 앞에서의와 같은 증착 조건으로 600°C, 650°C, 680°C 그리고 710°C에서의 잠복기와 그에 따른 에피택시막의 두께를 나타낸 것이다. 잠복기는 600°C의 3분 일 경우에 비해 650°C에서 1분 50초로 현저히 줄어들었으나 650°C이상의 온도인 680°C와 710°C에서는 1분 40초와 1분 45초로 거의 변화가 없었다. 또한 이때 에피택시막의 두께는 600°C의 경우 350Å에서 710°C에서는 1000Å으로 증착 온도가 증가함에 따라 증착 속도도 증가하므로 점차로 두꺼워진다는 것을 알 수 있다. 증착 두께가 증가하는 것은 온도가 증가함에 따라 임계 핵생성 반경이 감소되기 때문에 핵생성을 더욱 용이하게 하기 때문인 것으로 여겨지며, 이때 adatom의 표면 확산은 개선되는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>

Fig. 8은 증착시에 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스와 함께 첨가되어지는 H<sub>2</sub> 가스가 잠복기에 어떠한 영향을 미치는가를 확인하기 위해

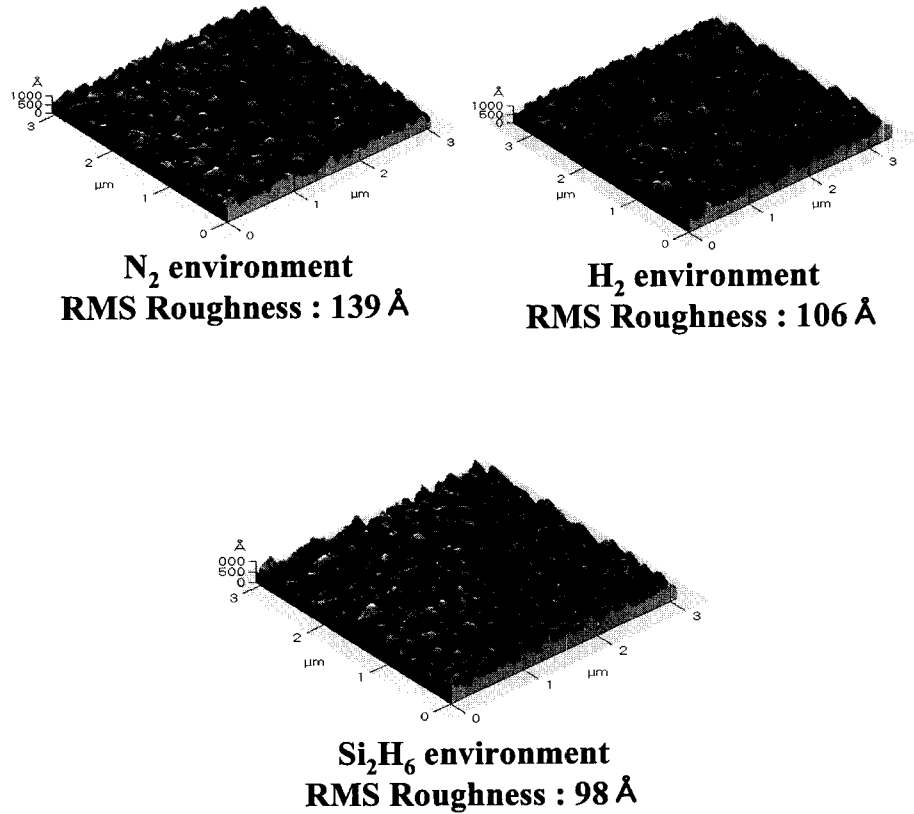


Fig. 3. Surface Roughness with heating-up conditions (AFM result)

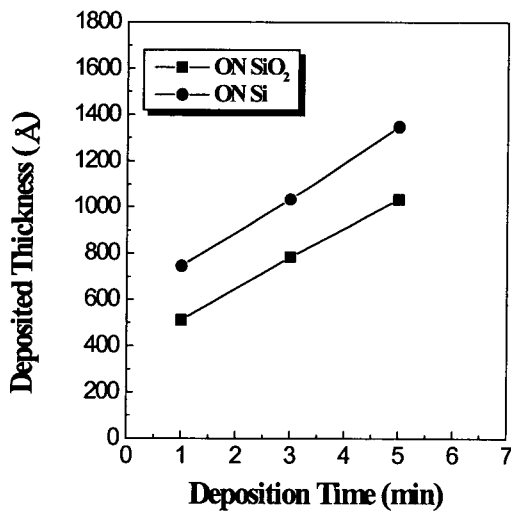


Fig. 4. Deposition Thickness in Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> atmosphere Heating-up (a) 600°C.

유량을 13.6sccm, 27.2sccm 그리고 40.8sccm으로 각각 변화를 주었다. 잠복기가 증가하였을 뿐 아니라 10초 정도 증가되었을 뿐 아니라 이에 따라 에피택시막의 두께도 250 Å에서 350 Å으로 두꺼워 짐으로서 선택성도 개선되는 것으로 나타났다. 또한 수소의 주입량이 많아짐에 따라 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압이 감소되기 때문에 에피택시막의 증착 속도도 감소된 것으로 보인다. 수소의 유량 변화에 따라 두께가 변화를 보이지 않는 것은 SEG시 첨가된 수소로 인해 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>로부터 분해되는 adatom들의 수가 임계값에 도달되었기

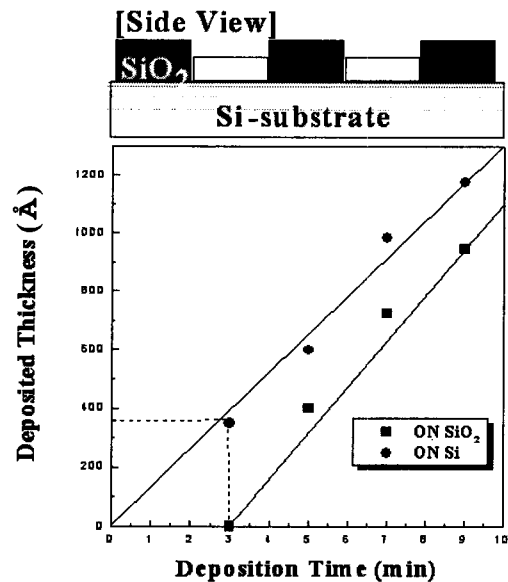


Fig. 5. Deposition Thickness at 600°C in H<sub>2</sub> atmosphere heating-up condition

때문인 것으로 사료된다.<sup>12)</sup>

Fig. 9에서는 에피택시막의 선택성을 증가시키기 위한 일환으로 첫 번째 잠복기가 지난 후에 2차 잠복기를 유도하고자 하였다. 방법으로는 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스를 차단하고 승온시와 동일한 조건으로 일정한 시간 동안 고압의 수소 분위기를 유지시켜준 후 다시 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스를 주입하였다. 이는 첫 번째 잠복기후에 고압의 수소 분위기를 유지시키면 산화막 위

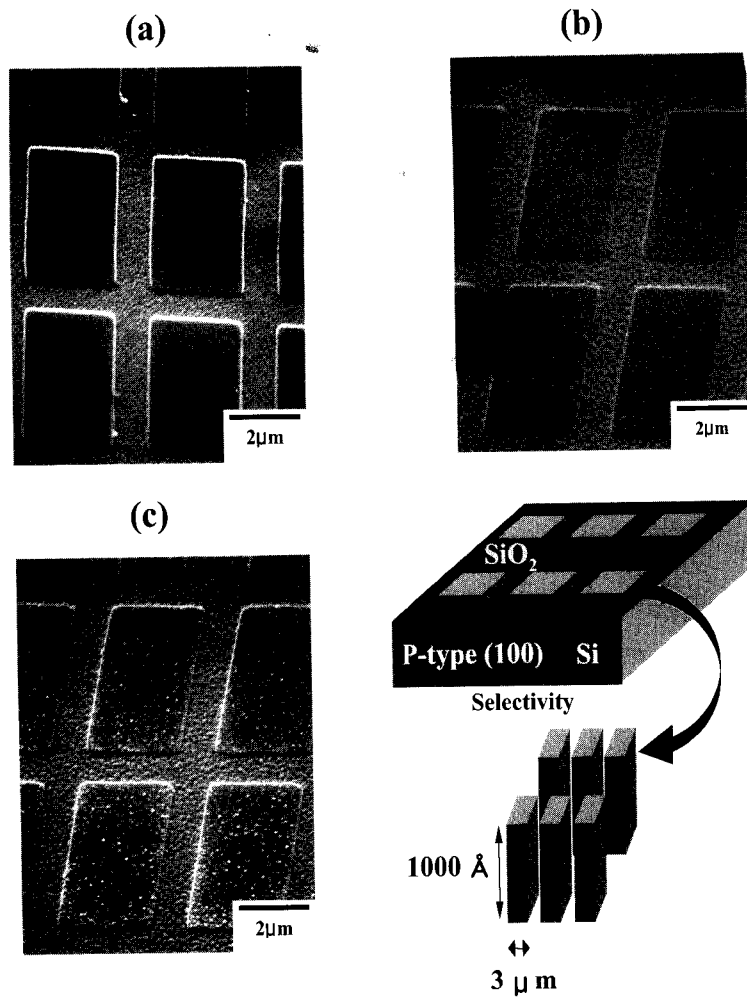


Fig. 6. SEM micrographs of as-depo. specimens as a function of deposition time at 600°C (a) 3', (b) 10', (c) 20'

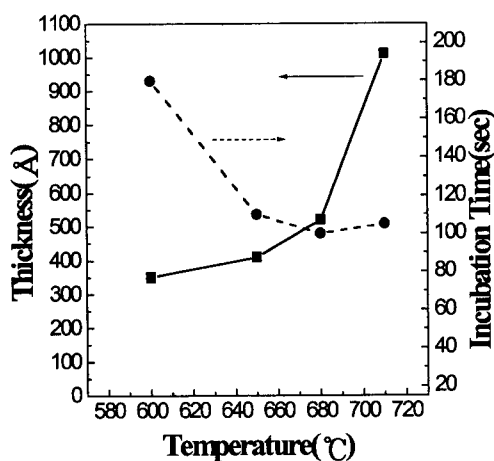


Fig. 7. Changes of Incubation period as a function of temperature in 3.5mtorr of working pressure

의 실리콘 표면에 핵 생성이 일어나기 전에 수소 원자가 다시 dangling bond에 부착되어 수소로 passivation 될 수도 있다는 것에 착안하였다.

Fig. 9는 증착 온도 600°C와 650°C에서 수소 가스의 유지 시간을 2분, 5분, 8분 그리고 11분으로 변화를 주었을

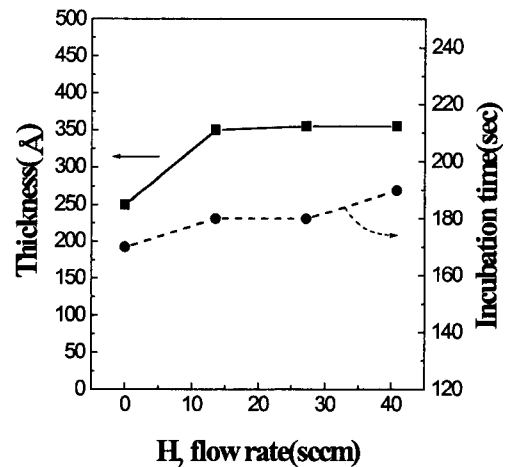


Fig. 8. Changes of Incubation period as a function of H<sub>2</sub> flow rate

경우에 얻을 수 있는 2차 잠복기와 이에 따른 에피택시막의 두께를 나타낸 것이다. 이를 통해 2차 잠복기가 존재함은 물론 2차 잠복기가 1차 잠복기에 비해 모든 유지 시간에서 1/2 이상 감소되는 것을 알 수 있었다. 증착 온도 600°C와

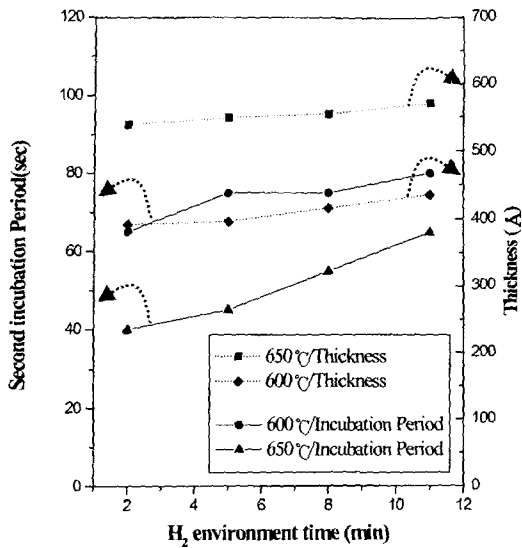


Fig. 9. Changes of second incubation period as a function of H<sub>2</sub> holding time.

650°C에서 잠복기 및 박막의 두께 변화는 180초/350Å 및 110초/400Å에서 65초/400Å 및 40초/550Å로 큰 폭의 변화를 보이는 것을 알 수 있다. 또한, 수소 가스의 유지 시간이 길어질수록 2차 잠복기가 600°C에서는 15초, 650°C에서는 20초 정도 증가하였으며, 이에 따라 에피택시막의 선택성도 개선되는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 초 미세 소자 제조에 있어서 필수적으로 선택되어지는 공정인 "Elevated source/drain processing"을 구현하기 위해 SEG에 일반적으로 사용되어지는 Si-Cl-H계에서 Cl기가 가지고 있는 단점을 보완하고 장비의 단순화를 위해 Cl기를 배제하고 Si-H계만으로 실험을 진행하였다. 실리콘 단결정과 산화막간의 핵 생성 자리의 밀도차이에 의해 존재하는 잠복기에 의해 실리콘 단결정 위에서만 선택적으로 에피택시 성장이 가능한 증착 조건의 영역을 확보하였다.

1) 승온시에 반응실 내부를 200mtorr의 고압의 H<sub>2</sub> 가스 분위기로 만들어 줌으로써 에피택시 성장이 가능한 CVD 실리콘 증착 공정을 확립하고 에피택시 성장을 관찰하였다.

2) 증착온도 600°C, 증착압력 3.5mtorr의 조건에서 잠복기 3분, 선택적 에피택시막 350Å을 얻을 수 있었다. 이는 SEM 상를 통해 확인할 수 있었으며 막의 두께는 패턴

된 시편의 편차를  $\alpha$ -step으로 측정하였다.

3) 증착 온도에 따른 잠복기의 의존성은 온도가 높을수록 선택성이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스와 함께 첨가되어지는 수소 가스의 주입량에 따른 1차 잠복기의 변화를 측정된 결과 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 가스의 분압이 감소할수록 증가한다는 것을 확인하였다.

4) 선택적으로 성장시킬 수 있는 에피택시막의 두께를 증가시키고자 1차 잠복기 후에 다시 고압의 수소 분위기를 유지하여 2차 잠복기를 조사하였다. 2차 잠복기의 존재를 확인할 수 있었으며, 1/2 이상잠복기가 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한 수소 가스의 유지 시간에 따라 비례적으로 2차 잠복기도 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

1. F. Mieno, S. Nakamura, T. Deguchi, M. Maeda, and K. Inayochi, *J. Electrochem. Soc. Solid-state Science and Technol.*, **139** (4), 2320 (1987).
2. T.O. Sedgwick, M. Berkenblit, and T.S. Kuan, *Appl. Phys. Lett.*, **54** (26), 2589 (1989).
3. T.O. Sedgwick, P.D. Agnello, D.N. Ngoc, T.S. Kuan, and G.Scilla, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (17), 1896 (1991).
4. L.A. Zazzer, and J.F. Moulder, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (2), 484 (1989).
5. J.M.C. Stork, M. Arienzo, and C.Y. Wong, *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **32** (9), 1766 (1985).
6. J.M. Bonar and G.J. Parker, *Materials Science and Technology*, **11**, 31 (1995).
7. Katherine E. Violette, Mahesh K. Sangneria, and Mehmet C. Öztük, Gari Harris, and Dennis M. Maher, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (11), 2343 (1994).
8. J. Murota and N.Nakamura, M. Kato, N. Mikoshiba, and T. Ohmi, *Appl. Phys. Lett.*, **54** (11), 1007 (1989).
9. W.A.P. Classen and J. Electrochem. Soc. **128**, 1353 (1981).
10. K.I. Cho, J.W. Yang, C.S. Park and S.C. Park, in proceedings of the tenth international Conference on chemical vapor deposition, CVD-X, 87-8, edited by G.W. Cullen, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 379 (1987).
11. J. Bloem, *J. Cryst. Growth*, **50**, 581 (1980).
12. T. Tatsumi, K-i. Aketagawa, M. Hiroi, and J. Sakai, *J. Crystal Growth*, **120**, 275 (1992).