

다결정 $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ 의 습식 열산화

논 문
8-1-11

Wet oxidation of polycrystalline $Ge_{0.2}Si_{0.8}$

박 세 근
(Se-Geun Park)

Abstract

The thermal oxidation of $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ in wet ambient has been investigated by Rutherford Backscattering Spectrometry(RBS). A uniform $Ge_{0.2}Si_{0.8}O_2$ oxide is formed at temperatures below $650^{\circ}C$ for polycrystalline and below $700^{\circ}C$ for single crystalline substrates. At higher temperatures Ge becomes depleted from the oxide and finally SiO_2 oxide is formed with Ge piled-up behind it. The transition between the different oxide types depends also on the crystallinity of $Ge_{0.2}Si_{0.8}$. When a uniform $Ge_{0.2}Si_{0.8}O_2$ oxide grows, its thickness is proportional to the square root of the oxidation time, which suggests that the rate limiting process is the diffusive transport of oxidant across the oxide. It is believed the oxidation is controlled by the competition between the diffusion of Ge or Si in $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ and the movement of oxidation front.

Key Words(중요용어) : GeSi Alloy(게르마늄-규소합금), Oxidation(산화), Diffusion(확산), Crystallinity(결정성).

I. 서 론

Ge의 농도에 따라 Ge_xSi_{1-x} 반도체의 에너지 bandgap 크기를 변화시킬 수 있다는 bandgap engineering의 가능성과, AlGaAs 계통의 재료와는 달리 GeSi는 재료의 성질이 Si과 유사하여 완속한 Si technology 적용이 용이하기 때문에 GeSi를 이용한 새로운 전자소자를 개발하려는 노력이 있어 왔다. Heterostructure Bipolar Transistor(HBT), Modulation-doped Field Effect Transistor(MOD-FET), 또는 Electron Resonant Tunneling Device 등에 대한 응용 연구가 활발하여왔다.^{1,2)} 그러나 새로운 재료인 GeSi를 소자로서 이용하기 위해서는 개발되어야 하는 몇가지 공정들이 있으며 그중에서 양질의 산화막 형성은 Si technology에서와 마찬가지로 필수불가결한 과제이다. 따라서 GeSi의 열산화공정에 대한 연구가 많이 수행되어 왔으며 그 중요한 결과를 보면, GeSi의 oxidation rate는 Si에 비교하여 현저하게 크다는 것과 특히 산화막의 종류가 산화조건과 Ge의 농도에 따라 달라진다는 것

이다.³⁻⁸⁾ Ge_xSi_{1-x} 의 열산화는 크게 보아 두가지 종류의 산화막을 형성한다고 보고되었는데, 그 첫째는 높은 산화온도 또는 건식산화에서 관찰되는 것으로서 순수한 SiO_2 형성함과 동시에 Ge이 oxide로부터 추출되어 기판측의 계면에 축적(pile-up)되는 것이며,³⁻⁶⁾ 둘째 유형은 저온 습식열산화의 조건에서 관찰되는 것으로서 균일한 $Ge_xSi_{1-x}O_2$ 의 산화막이 형성되는 경우이다.^{7,8)} 저온습식열산화는 특히 Ge의 축적을 배제하기 때문에 기판의 Ge농도가 변하지 않으며, 따라서 bandgap의 크기도 변치 않는 장점이 있다. GeSi의 열산화에 대한 이러한 기존의 열구결과가 모두 단결정 GeSi 기판에서 관찰된 것에 비하여, 본 연구에서는 다결정과 단결정 $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ 기판들을 사용하여 열산화의 kinetics와 산화막 종류를 비교함으로써 기판의 결정성이 열산화반응에 미치는 영향도 관찰하고자 한다.

II. 실 험

SiO_2 기판위에 Ge/Si bilayer를 증착한 후에 상호혼합시켜 300nm의 다결정 $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ 시료를 준비하였다. Base pressure가 1×10^{-8} Torr 이하인 전자빔 증착기에서 고순도의 Ge와 Si를 각각 순서대로 증착시켰으며, 증착중의 chamber pressure는

* : 인하대학교 전자재료공학과

접수일자 : 1994년 8월 13일

심사완료 : 1994년 11월 14일

$1-2 \times 10^{-6}$ Torr이었다. 925°C 에서 N_2 분위기로 24시간 열처리시키는 동안에 발생할 수 있는 Ge의 손실을 막기 위해 capping 역할을 하는 110nm 두께의 SiO_2 층을 900°C 에서 열산화 방법으로 표면에 형성한 뒤에 상호혼합시켰다. 표면의 SiO_2 층은 산화 실험 직전에 10:1 HF 용액으로 제거되었다. 다결정 $Ge_2Si_{0.8}$ 층을 제작하는 과정의 Rutherford Back-scattering Spectrometry(RBS) 관찰 결과가 (그림 1)에 나타나 있다. 스펙트럼으로부터 알 수 있는 것은 Ge와 Si의 농도가 균일한 $Ge_2Si_{0.8}$ 층이 형성되었다는 것과 기판인 SiO_2 와의 interface가 매우 sharp하다는 것이다. 단결정 $Ge_2Si_{0.8}$ 은 Si wafer 기판위에 MBE 방법으로 성장시킨 것으로서 그 두께는 240nm이었다. 2 MeV의 $^4He^{++}$ 이온빔을 갖는 RBS에서 스펙트럼을 구하여 박막의 성분과 두께를 구하였다. $Ge_xSi_{1-x}O_2$ 산화막의 두께는 2.1×10^{22} formula units/cm²의 밀도를 이용하

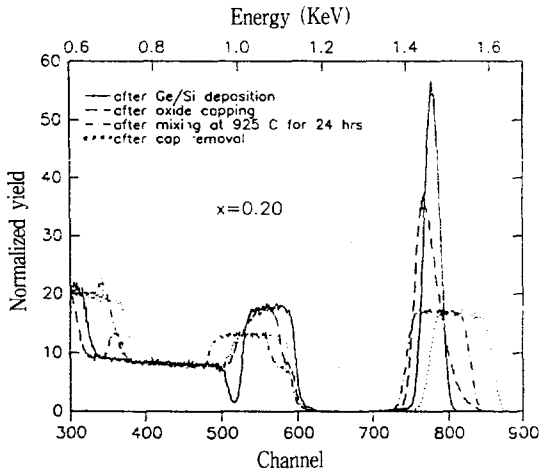


그림 1. 다결정 $Ge_2Si_{0.8}$ 의 제작과정을 보이는 RBS 스펙트럼.

Fig. 1. RBS spectra of preparation steps of polycrystalline $Ge_2Si_{0.8}$.

고,⁸⁾ O, Ge, Si의 세가지 원소의 stopping cross section에 대한 Bragg's rule을 적용하여 계산하였다.⁹⁾ 계산된 산화막 두께는 단면 TEM으로 관찰한 두께와 일치함을 확인하였다. 열산화는 tube furnace에서 수행되었으며 N_2 기체를 95°C 의 D.I. water에 bubbling 시켜 습식 조건을 마련하였다.

III. 결 과

(그림 2)는 다결정 $Ge_2Si_{0.8}$ 를 600°C , 700°C , 그

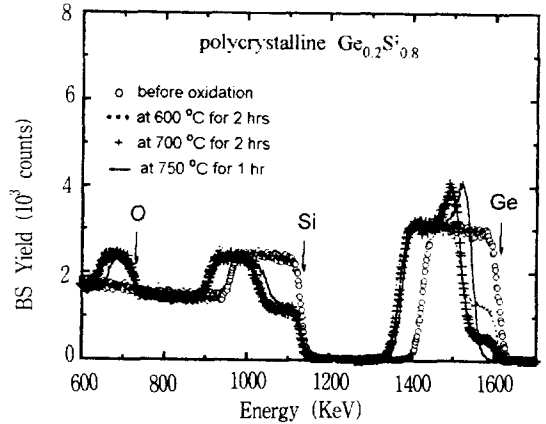


그림 2. 산화온도에 따른 다결정 $Ge_2Si_{0.8}O$ 에 대한 RBS 스펙트럼의 변화.

Fig. 2. RBS spectra of poly- $Ge_2Si_{0.8}$ at different oxidation temperatures.

리고 750°C 에서 각각 습식 열산화 시킨후의 RBS 스펙트럼을 보여 주고 있다. 600°C 에서의 산화는 균일한 $Ge_2Si_{0.8}O_2$ 를 표면에 형성시킴을 알 수 있다. 산화막내에서의 Ge와 Si의 성분비는 1:4로써 산화되지 않은 $Ge_2Si_{0.8}$ 기판에서의 1:4와 일치하고 있다. 이는 저온 습식열산화에서 관찰되어온 $Ge_xSi_{1-x}O_2$ 형성과 일치하는 결과이다.⁸⁾ 산화온도가 700°C 로 증가하면 산화막내의 Ge의 농도가 감소하면서 Ge의 축적이 시작됨을 (그림 2)는 보여 준다. 산화막내의 Ge와 Si의 농도비는 약 14:86으로 계산되었다. 750°C 에서는 Ge축출 현상이 더욱 심화되어 산화막은 SiO_2 이며 모든 Ge는 산화막 아래에 축적 되어 있다. 축적이란 기판의 본래 Ge 농도인 20%보다 큰 영역이 국부적으로 형성되는 현상을 말한다. (그림 2)는 다결정 $Ge_2Si_{0.8}$ 에서도 산화막은 산화온도에 따라 그 종류가 다르게 성장된다는 사실과 과정을 보여주고 있다.

단결정 $Ge_2Si_{0.8}$ 기판을 습식열산화 시켰을 때에도 산화막의 종류는 다결정기판의 경우와 마찬가지로 산화온도에 의하여 결정되었다. 그러나 두가지 기판, 즉 결정성이 다른 두경우의 차이점은 산화막의 종류를 결정하는 산화온도가 다르다는 것이며 그 차이가 (그림 3)에 나타나 있다. (그림 3-a)는 600°C 에서 2시간동안 수행한 산화공정 후의 스펙트럼으로써 성장된 산화막의 두께와 종류가 단결정과 다결정에서 모두 $Ge_2Si_{0.8}O_2$ 로서 같다는 것을 보여 주고 있으며, 이러한 산화거동은 650°C 에서도 마찬가지이었다. 이는 낮은 온도에서의 습식 열산화반응은 기판의 결정성과 무관함을

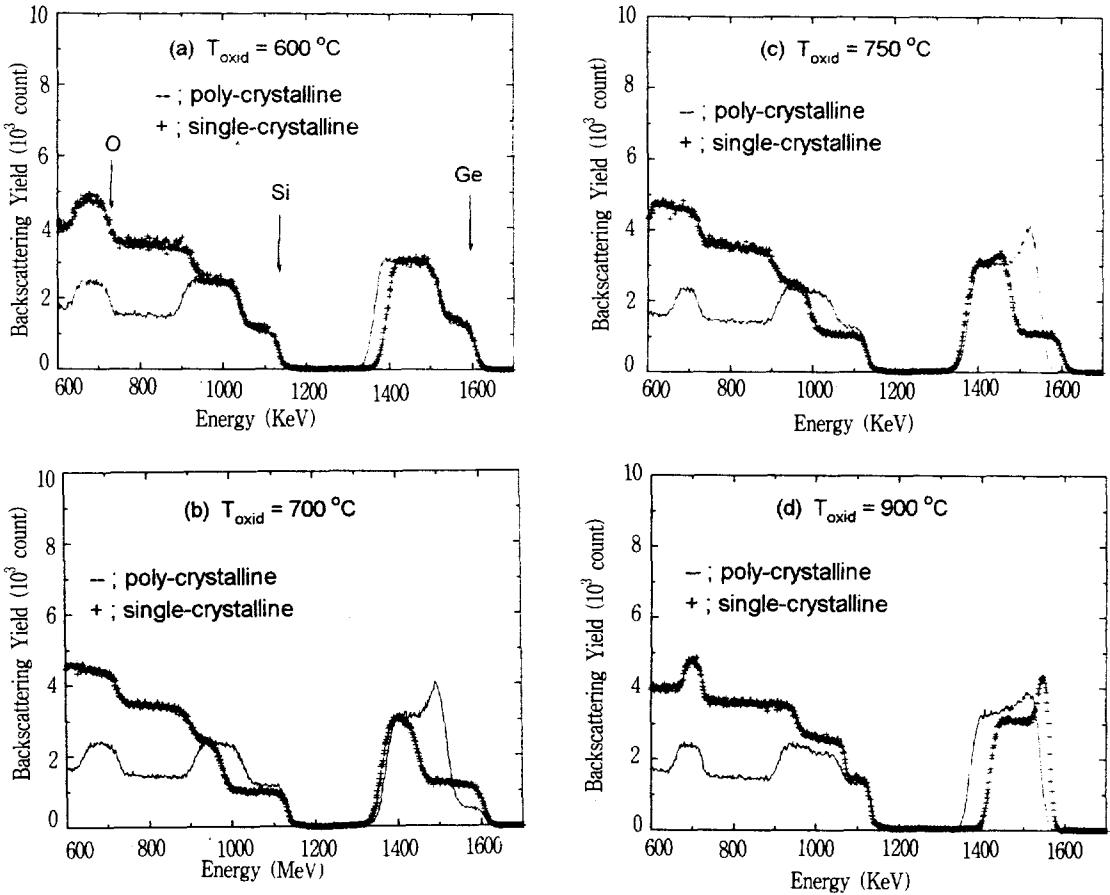


그림 3. 산화온도에 따른 다결정과 단결정 $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ 의 RBS 스펙트럼. (a) 600°C 2 시간, (b) 700°C 2 시간, (c) 750°C 1 시간, (d) 900°C 20분

Fig. 3. RBS spectra of poly- and single crystalline $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ in terms of oxidation temperature. (a) at 600°C for 2 hrs., (b) at 700°C for 2 hrs., (c) at 750°C for 1 hr., (d) at 900°C for 20 min. (c) at 750°C for 1 hrs., (d) at 900°C for 20min.

말해주고 있다고 믿어진다. 700°C에서의 결과인 (그림 3-b)는 기판의 결정성에 의한 차이가 시작됨을 보여주고 있다. 다결정 $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ 경우에는 산화막내의 Ge농도는 감소하며 산화막 뒤에 Ge의 축적현상이 나타나기 시작하였으나, 단결정 $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ 경우에는 $Ge_{0.2}Si_{0.8}O_2$ 를 아직 유지하고 있었다. (그림 3-c)의 750°C 산화에서는 단결정 GeSi 기판의 산화막에서도 Ge 농도가 감소하면서 (Ge:Si=17:83) 산화막이 뒤에 Ge의 축적이 시작되고 있으며, 다결정 GeSi 산화막에는 이제 Ge가 거의 없는 SiO_2 의 구조를 보여주고 있다. 즉 단결정 GeSi 경우에는 다른 종류의 산화막으로의 천이 온도(transition temperature)가 다결정 GeSi보다 높다는 것을 보여주고 있는 것이다. 900°C의 습식

열산화 후에는 (그림 3-d)에서 보듯이 산화막은 두가지 기판 모두에서 SiO_2 형태이며, Ge는 산화막 뒤에 축적되었다. 그러나 같은 종류의 산화막을 형성하면서도 산화막의 두께는 다결정 GeSi가 더 컸다. Ge 축적의 모양을 보면 peak 농도는 단결정 GeSi에서 크지만 영역의 깊이는 다결정 GeSi가 컸다. 600°C에서 $Ge_{0.2}Si_{0.8}O_2$ 를 형성하였을 때에는 두 기판 모두에서 산화막의 두께는 일치하였었다.

이상의 관찰로부터 온도에 따른 $Ge_{0.2}Si_{0.8}$ 의 습식 열산화의 형태를 3가지로 분류할 수 있다. 첫째는 낮은 온도에서 관찰되는 것으로써 $Ge_{0.2}Si_{0.8}O_2$ 의 산화막 형성이며, 둘째는 $Ge_ySi_{1-y}O_2$ 의 산화막 형성이라는 하지만 $y < 0.2$ 이면서 Ge가 산화막 층 뒤에 축적이 되는 과도과정이며, 셋째는 높은 산화

온도에서 관찰되는 것으로서 SiO_2 형성과 산화막 층 뒤에서의 Ge의 축적이다. 또한 단결정 GeSi 경우에는 $\text{Ge}_0.2\text{Si}_{0.8}\text{O}_2$ 로부터 SiO_2 로의 천이온도가 다결정 GeSi보다 높다는 것이다.

(그림 4)는 550°C 에서 진행한 산화공정에서 산화 시간에 따른 RBS 스펙트럼의 변화를 보여 주고 있다. 이 온도에서는 산화막이 $\text{Ge}_0.2\text{Si}_{0.8}\text{O}_2$ 의 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다. 산소 peak의 폭과 표면의 Ge와 Si peak의 변화로부터 산화막의 두께를 계산하여 (그림 5)에 그렸으며 같은 $\text{Ge}_0.2\text{Si}_{0.8}\text{O}_2$ 를 형성하는 산화온도 650°C 의 결과도 같이 제시하였다. 산화막의 두께의 제곱이 산화 시간에 선형적으로 비례함을 볼 수 있다. 이는 $\text{Ge}_0.2\text{Si}_{0.8}\text{O}_2$ 의 산화막은 diffusion limited에 의해 성장함을 보여 주는 것이다. 즉 oxidant가 확산에 의해 산화막을 통해 이동하는 과정이 전체 산화막 성장을 제어한다는 의미가 된다. 이로부터 parabolic rate constant를 구하여 (그림 6)에 제시하였

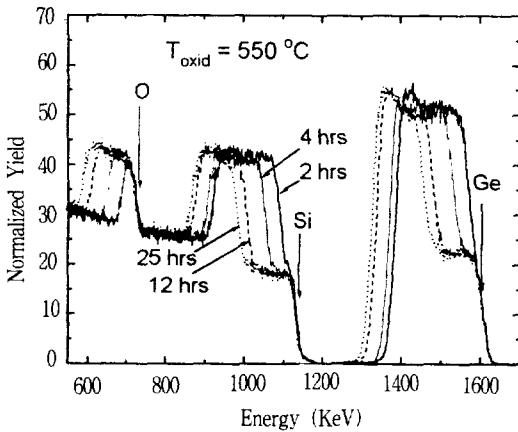


그림 4. 산화 시간에 따른 RBS 스펙트럼
Fig. 4. Evolution of RBS spectra in terms of oxidation time.

다. 산화막이 $\text{Ge}_0.2\text{Si}_{0.8}\text{O}_2$ 의 구조를 갖는 단결정이나 다결정 모두에서 산화율이 같음을 알 수 있다. 산화반응의 활성화에너지(activation energy)는 1.1eV 로 구하여졌다.

IV. 토 의

낮은 온도에서 균일한 $\text{Ge}_0.2\text{Si}_{0.8}\text{O}_2$ 를 형성하는 습식열산화는 Si와 마찬가지로 두단계의 과정, 즉 확산과 반응으로 구성되어 있다.¹⁰⁾ 본 실험의 조건과 범위내에서는 (그림 5)에서 제시된 것처럼 산화

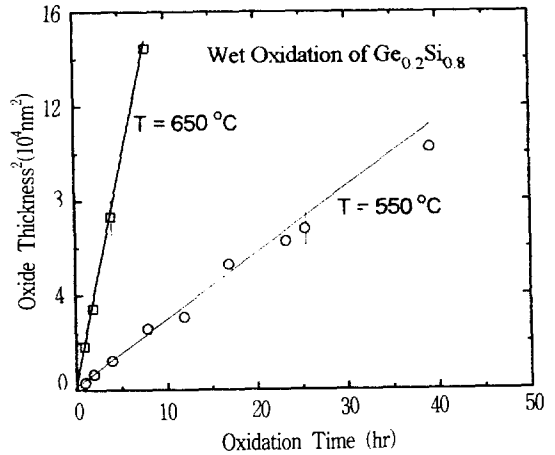


그림 5. 두 산화온도에 대한 산화막 두께의 제곱과 산화시간의 관계
Fig. 5. The square of the oxide thickness vs the oxidation time for 550°C and 650°C .

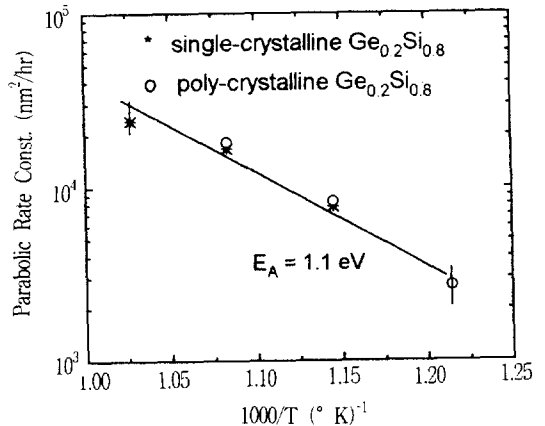


그림 6. Parabolic rate constant에 대한 온도의 영향
Fig. 6. The effect of temperature on the parabolic rate constant.

막 두께의 제곱근이 산화 시간에 비례하는 것으로 보아, 산화막의 성장은 확산공정이 산화율을 제한하는 diffusion-limited process라고 할 수 있다. 무엇이 확산하는가의 질문에 대하여 W. Liu는 서로 다른 크기와 성질의 Si와 Ge가 산화막내에서 동일한 확산운동을 한다는 것은 불가능하므로 균일한 $\text{Ge}_0.2\text{Si}_{0.8}\text{O}_2$ 를 형성하기 위해서는 oxidant인 H_2O 가 산화막을 가로 질러 확산해야 한다고 결론지었다.^{7,8)} 온도에 따라 산화율 또는 parabolic rate

constant, B가 지수함수적으로 증가하는 것은 $B \sim D_{\text{eff}} \cdot c^*$ 의 증가 가능성 때문이라고 생각해 볼 수 있으나, 산화막내에서의 oxidant의 고상용해도(c^*)는 silicon의 경우에서와 마찬가지로 온도에 대하여 둔감할 것으로 믿어진다.¹⁰⁾ 따라서 온도증가에 따른 산화율의 증가는 oxidant의 확산상수, D_{eff} 이 thermally activated되어 있기 때문이라고 본다. 이러한 경우에는 GeSi의 결정성은 산화율에 영향을 주지 못한다. 왜냐하면 비정질구조의 산화막에서 일어나는 oxidant의 확산운동이 산화율을 제한하며, GeSi 기판의 결정성은 이 운동과는 무관하기 때문이다.

Free energy of formation 값은 SiO_2 의 경우에 700°C 에서 -730KJ/mol , GeO_2 의 경우에는 -360KJ/mol 로서 열역학적으로 SiO_2 형성이 보다 우호적이다¹¹⁾ 그러나 낮은 산화온도에서는 SiO_2 형성 대신에 기판의 Ge와 Si의 농도비와 같은 $\text{GeO}_2\text{SiO}_8\text{O}_2$ 산화막이 성장되었다. 이러한 낮은 온도에서 Ge나 Si는 움직이지 못하고 제자리에 있어서 확산되어오는 oxidant와 모두 반응을 하기 때문이다. 즉 열역학적 선택성이 kinetics에 의해 억압되는 현상이라고 할 수 있다. 그러나 온도가 증가하게 되면 GeSi 기판내의 Si나 Ge의 움직임은 활발하게 된다. 따라서 oxidant는 Ge보다는 Si를 선택하여 반응을 하게 되고 반응에 참여하지 못한 Ge는 반응계면으로부터 기판내부로 확산하여 멀어지게 되어 축적이 일어나게 된다. 물론 똑같은 원리로서, 활발하여진 Si이 기판으로부터 반응계면쪽으로 확산하여 가서 산화반응을 하고 GeSi 기판에는 Si의 농도가 상대적으로 감소한 영역을 생기게 한다고 설명할 수도 있다고 본다. 만일 온도증가에 따른 Ge나 Si의 확산움직임의 증가보다 산화율이 더 커지게 되면 Ge와 Si 모두가 포획되어 산화반응에 참여할 것이다. 그러나 Si나 Ge의 GeSi내에서의 확산상수의 활성화 에너지는 $3\text{--}5\text{eV}$ 로서⁷⁾ 본실험에서 관찰된 parabolic rate constant의 활성화에너지인 1.1eV 보다 훨씬 크기 때문에 온도가 증가할수록 산화막전면, 즉 산화막과 기판과의 계면의 움직임보다는 Ge 또는 Si의 확산속도가 빨라지며 그 결과로 SiO_2 형성이 보다 우세하여진다.

이렇게 산화막의 종류를 결정하는 것이 산화막전면의 움직임, 즉 산화율과 GeO_2SiO_8 내에서의 Ge나 Si의 확산거리(diffusion length)사이의 경쟁이라고 볼 때에, 기판의 결정성이 산화막의 종류를 결정하는데 있어서 또하나의 인자라고 할 수 있다. 즉 Ge나 Si의 확산상수는 GeSi 기판의 결정성에 영향을 받을 수 있기 때문이다. 일반적으로 다

결정기판에서는 결정립계확산(grain boundary diffusion)이라는 매우 큰 확산성분이 있기 때문에 단결정기판에 비하여 빠른 확산이 이루어진다. 따라서 다결정 GeSi에서는 보다 낮은 온도에서도 큰 Ge나 Si의 확산의 증대를 기대할 수 있기 때문에 보다 낮은 온도에서 SiO_2 로의 천이를 관찰하게 된다. (그림 3-d)의 스펙트럼에서 GeSi기판내의 Ge 축적 모양을 보면 단결정 경우에는 다결정에 비하여 축적의 peak값은 큰 대신에 축적의 폭은 작다. 이러한 모양 역시 다결정 기판에서는 Ge나 Si의 확산이 보다 빠르다는 것을 나타내는 것으로 믿어진다.

V. 결 론

낮은 습식산화온도인 650°C 이하에서는 $\text{GeO}_2\text{SiO}_8\text{O}_2$ 이 산화막으로 형성되었으며 oxidant인 H_2O 의 확산운동이 산화율을 결정하며, 그 경우의 parabolic rate constant의 활성화에너지는 1.1eV 로 관찰되었다. 이조건에서는 기판에 있는 Ge나 Si가 모두 산화반응에 참여를 하기 때문에 $\text{GeO}_2\text{SiO}_8\text{O}_2$ 이 형성된다. 이는 열역학적으로는 SiO_2 형성이 우호적이기는 하지만 낮은 온도에서는 Ge와 Si 모두가 거의 움직이지 못하기 때문이다. 그러나 산화온도가 증가하게 되면 보다 큰 활성화에너지를 갖는 Ge나 Si의 확산운동이 산화율보다 빠르게 증가하게 되어 Ge의 축적이 일어나고 SiO_2 형성이 산화반응을 주도하게 된다. GeO_2SiO_8 내에서의 Ge나 Si의 확산속도와 산화막전면의 운동속도, 즉 산화율과의 경쟁이 산화막의 종류를 결정하게 된다. 다결정 GeO_2SiO_8 에서는 결정립계 확산성분이 확산속도를 크게 증가시키므로 단결정 GeO_2SiO_8 보다 낮은 산화온도에서 $\text{GeO}_2\text{SiO}_8\text{O}_2$ 대신에 SiO_2 로의 천이가 관찰되는 것이다. Dopant가 GeSi의 산화에 어떤 영향을 주는지에 대한 연구는 특히 다결정 GeSi의 경우에 결정립계에 segregate되는 불순물이 Ge또는 Si의 확산에 어떤 영향을 주며 이는 산화막종류를 결정하는데 어떤 영향을 주는지 흥미로운 것으로 생각된다.

※ 본 연구의 일부는 1993년도 인하대학교 교내연구비의 지원으로 이루어 졌으며, RBS 장비사용의 편의를 제공해준 Caltech의 Nicolet교수에게도 감사사를 표한다.

참 고 문 헌

1. S. C. Jain and W. Hayes, "Structure, properties and applications of Ge_xSi_{1-x} strained layers and superlattices," *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 547-576 (1991).
2. B. S. Meyerson, "UHV/CVD growth of Si and Si:Ge alloys : Chemistry, physics, and device applications," *Proc. IEEE* **80(IC)**, 1592-1608 (1992).
3. O. W. Holland, C. White, and D. Fathy, "Oxidation kinetics of Ge implanted Si," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **105**, 271-275 (1988).
4. F. K. LeGoues, R. Rosenberg, and B. S. Meyerson, "Kinetics and mechanism of oxidation of SiGe: dry versus wet oxidation," *Appl. Phys. Lett.* **54**, 644-646 (1989).
5. D. K. Nayak, K. Kamjoo, J. S. Park, J. C. S. Woo, and K. L. Wang, "Wet oxidation of GeSi strained layers by rapid thermal processing," *Appl. Phys. Lett.* **57**, 369-371 (1990).
6. J. Eugene, F. K. LeGoues, V. P. Kesan, S. S. Lyer, and F. M. d'Heurle, "Diffusion versus oxidation rates in Si-Ge alloys," *Appl. Phys. Lett.* **59**, 78-80 (1991).
7. W. S. Liu, G. Bai, M-A. Nicolet, C. H. Chern, V. Arbet, and K. L. Wang, "Wet oxidation of epitaxial $Ge_{0.36}Si_{0.64}$ on (100) Si," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **220**, 259-263 (1991).
8. W. S. Liu, E. W. Lee, M-A. Nicolet, V. Arbet-Engels, K. L. Wang, N. M. Abuhadba, and C. R. Aita, "Wet oxidation of GeSi at 700 C," *J. Appl. Phys.* **71**, 4015-4018 (1992).
9. W. K. Chu, J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry," 362 (Academic Press, 1978).
10. B. E. Deal and A. S. Grove, "General relationship for the thermal oxidation of silicon," *J. Appl. Phys.* **36**, 3773-3778 (1965).
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed, edited by R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle, and W. H. Beyer (CRC, 1989).

저자소개

박세근

1952년 6월 19일생. 1974년 서울대학교 전자공학과 졸업. 1985년 The Univ. of Texas at Austin 전자공학박사. 1976년 - 1979년 전자통신연구소 연구원. 1986년-1988년 금성일렉트론(주) MOS 기술 부장. 1988년 3월-현재 인하대학교 부교

수.