

초고진공 전자공명 플라즈마를 이용한 SiC buffer layer 형성에 관한 연구

전우곤⁰, 표재확, 황기웅
서울대 전기공학과

A Study on SiC Buffer Layer Prepared by Ultra High Vacuum Electron Cyclotron Resonance CVD

Woo-Gon Joen, Jae-Hwak Pyo, Ki-Woong Whang

Dep. of Electrical Engineering, Seoul National University

Abstract

SiC buffer layers were grown on Si(100) substrates by ultra-high-vacuum electron cyclotron resonance plasma (UHV ECR plasma) from CH₄/H₂ mixture at 700°C. The electron densities and temperature were measured by single probe. The axial plasma potentials measured by emissive probe had the double layer structure at positive substrate bias. Piranha cleaning was carried out as ex-situ wet cleaning. Clean and smooth silicon surface were prepared by in-situ hydrogen plasma cleaning at 540°C. A short exposure to hydrogen plasma transforms the Si surface from 1×1 to 2×1 reconstruction. It was monitored by reflection high energy electron diffraction (RHEED). The defect densities were analyzed by the dilute Schimmel etching. The results showed that the substrate bias is important factor in hydrogen plasma cleaning. The low base pressure (5×10⁻¹⁰ torr) restrains the SiO₂ growth on silicon surface. The grown layers showed different characteristics at various substrate bias. RHEED and X-ray Photoelectron spectroscopy study showed that grown layer was SiC.

I. 서론

SiC는 band gap과 electron mobility, breakdown voltage, 열 전도도가 크며 녹는 점이 높다. 따라서 고속, 고전압 소자, blue-emitting diode 등에 쓰이며 그외에도 여러가지 응용 분야가 있다. 최근에는 Si 기판위에 다이아몬드를 키우기 위한 buffer layer로의 역할로서 연구가 활발히 진행중이다 [1]-[3]. Si는 다이아몬드 구조(zinc-blende)를 가지고 있지만 다이아몬드와는 40%에 달하는 격자 상수 차이(lattice mismatch)가 존재한다. 이 때문에 발생하는 strain이나 misfit dislocation 등 여러가지 문제점을 줄이기 위해 다이아몬드와 같은 구조를 가지고 격자상수는 Si와 다이아몬드 중간쯤되는 β-SiC를 buffer layer로 사용하기 위한 연구가 진행중이다. Si 기판위에 carbon source gas를 이용해서 얇은 SiC층을 만드는 것을 carbonization이라고 한다.

본 논문은 초고진공 전자공명 플라즈마(ultra-high-vacuum electron cyclotron resonance plasma)를 이용하여 SiC buffer layer를 합성하기 위하여 우선 UHV ECR 플라즈마 장치를 구성하였고 시스템의 특성을 서술하였다. 그리고 전자 공명 플라즈마의 기본적 물성을 파악하기 위하여 single probe를 사용하여 전자의 온도와 밀도, emissive probe를 이용하여 플라즈마의 전위를 측정하였다. Si(100) wafer 표면은 ECR 수

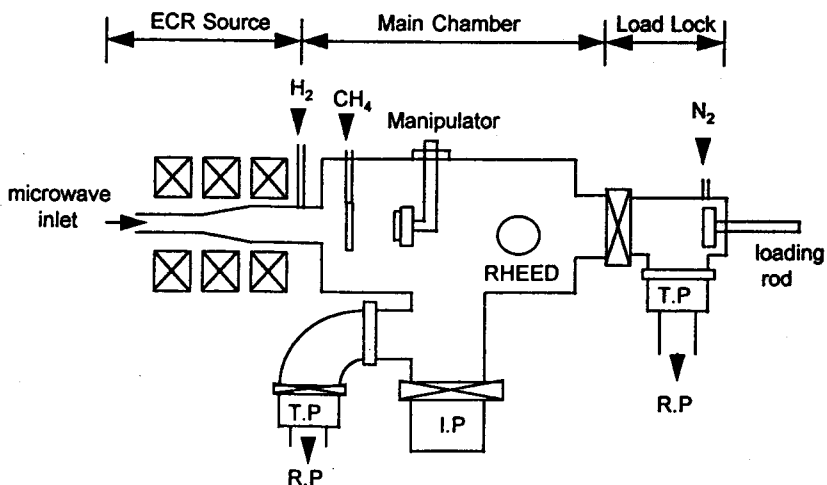


그림 1. ECR UHV 시스템의 개략도.

소 플라즈마로 in-situ세정을 하였으며, 기관손상을 최소화 하면서 기관표면을 청정화하기 위해 여러가지 공정변수를 최적화 하였다. UHV ECR 플라즈마를 이용하여 수소+메탄(CH₄) 플라즈마를 이용하여 SiC를 성장시키는 연구를 수행하였다.

II. 본론

1. 실험장치

장치의 개략도는 그림1과 같다. 이 장치는 ECR source, Main Chamber, Load Lock chamber의 세부부분으로 구성되어 있다. Main Chamber는 turbomolecular pump, rotary pump, ion pump의 조합으로 되어있고, chamber baking후 5×10^{-10} torr의 기압압력을 유지하게 된다. Substrate holder는 4 inch 기판을 장착할 수 있는 몰리브덴 재질이며, manipulator를 사용하여 기판을 반응실 내에서 입체적으로 움직일 수 있다. Load Lock은 turbomolecular pump와 rotary pump를 사용해서 진공도를 유지하며 N₂ purge line이 설치되어 기판장착시 자연산화막의 형성을 최대한 막아 줄 수 있다. 분석장치로는 in-situ 표면 분석 장치인 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)가 장착되어있다.

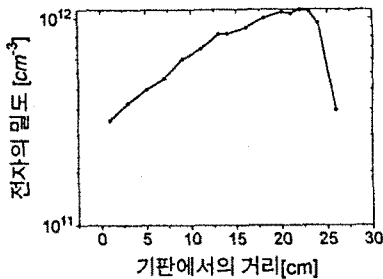


그림 2. Microwave Power 250W, 압력 1 mtorr, Bobbin 전류 110A, 기판 bias가 floating일때 축방향으로의 전자의 밀도 분포

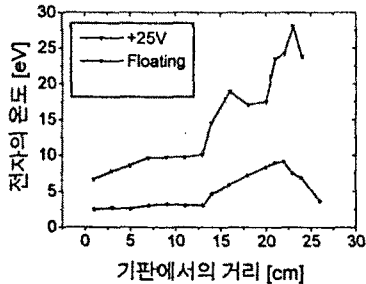


그림 3. Microwave Power 250W, 압력 1 mtorr, Bobbin 전류 110A 조건에서 기판의 bias가 +25V, floating 일때 축방향의 전자의 온도 분포

2. 기초 물성 측정

아르곤 가스를 사용하여 플라즈마의 기초물성을 측정하였다. single probe를 이용하여 축방향 전자의 밀도(그림 2)와 온도(그림 3)를 측정하였다. 그림 3에서 볼 수있듯이 ECR 플라즈마는 고밀도 플라즈마임을 확인할 수 있었다. 또 emissive probe를 사용하여 플라즈마의 전위를 측정하였다(그림 4). 그림 4에서 나타냈듯이 음의 기판 bias의 경우에는 보통의 플라즈마가 갖는 전위분포를 가졌으나 양의 bias의 경우에는 기판의 바로 앞에서 전위가 가장 낮은 지점이 존재하였다. 이러한 전위 분포는 플라즈마의 경계에서 열전자나 ion의 충돌에 의한 2차 전자가 많이 방출되는 경우[4] 또는 플라즈마가 불균일한 자장속에 존재할 경우로 보고되어지고 있다[5].

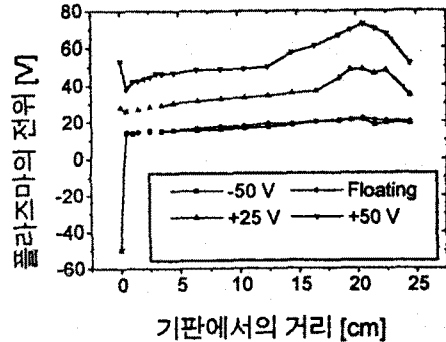


그림 4. Microwave Power 250W, 압력 1 mtorr, Bobbin 전류 110A 조건에서 기판의 bias 변화에 따른 축방향으로의 플라즈마 전위 분포

3. Si 기판의 세정

Si표면에는 금속원소나 유기물등의 오염물질이나 자연산화막이 존재하는데 이러한 오염물질을 제거하는 공정이 꼭 필요하다. 기판위에 존재하는 오염물질은 원자들의 표면이동을 방해하고 stacking fault나 dislocation같은 결함으로 작용할 수 있기 때문에 양질의 박막을 성장시키기 위해서는 Si기판 위에 존재하는 오염물질의 제거공정은 필수적이라 할 수 있다. 반응실내에서 SiO₂가 Si기판위에 성장하느냐 탈착하느냐의 여부는 반응실내의 H₂O, O₂의 분압 및 기판의 온도에 의하여 결정된다. 즉, 기판의 온도가 높을수록 H₂O, O₂의 분압이 낮을수록 탈착이 잘된다. 따라서 기판의 온도가 매우 높은 경우(>1200°C)에는 H₂O, O₂의 분압이 높더라도 쉽게 SiO₂를 탈착시킬수 있으나 온도가 그보다 낮은 경우에는 H₂O, O₂의 분압이 낮지 않으면 SiO₂를 탈착시키기 힘들어진다. 따라서 본 시스템은 초고진공(5×10^{-10} torr)을 유지하므로써 Si표면이 oxide-free하게 만들었다.

Si 기판 세정은 ex-situ세정과 in-situ세정으로 나뉜다. ex-situ세정은 반응실로 들어가기전 행하는 wet cleaning으로 piranha cleaning을 사용하였다. H₂SO₄와 H₂O₂를 4:1의 비율로 섞어 120°C로 가열하여 기판을 용액속에 넣어 10분간 끓여 금속원소나 유기물질등을 제거한다. 그 다음 DI water에 1분씩 6회 담아서 행군다. 계속해서 10:1 HF용액속에 35초간 담귀어서 SiO₂를 제거한 다음 수소를 passivation시킨다. 수소 passivation이란 산소가 제거된 Si표면의 dangling bond에 수소원자가 결합하는 것으로 기판표면에 탄소나 산소등이 흡착될 가능성을 줄이게 된다. 이 다음 N₂ blowing을 한후 산화막이 재성장되는 것을 막기위해 최대한 빨리 load-lock chamber에 넣고 main chamber에 넣고 가열을 시작한다. 이때 Si기판을 RHEED로 관찰하면 그림 5(a)와 같은 1×1구조를 관찰할 수 있고 540°C로 가열하고나면 희미한 2×1구조를 보이게 된다. in-situ 수소 플라즈마 세정공정 이후 RHEED로 관찰하면 깨끗한 양질의 Si표면임을 나타내는 선명한 2×1구조를 나타낸다(그림 5(b)). 이 실험에서 최적화된 공정조건은 microwave power 200W, bobbin current 110A, substrate temperature 540°C, 수소 100 sccm, 압력 2 mtorr, substrate bias +10V, 시간 5분이다. 공정변수중에는 시간과 substrate bias가 중요한데 시간이 너무 길게 되면 Si가 너무 많이 깎여 나가 표면이 거칠어지며, substrate bias가 floating이나 음의 bias인 경우에는 입사하는 ion의 에너지가 너무커서 Si표면에 결함(defect)을 유발시킨다. 결정결함은 dilute Schimmel etching을 이용하여 확인하였다.

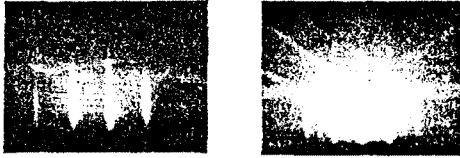


그림 5. RHEED Pattern
 (a) 습식 세정후 Si 표면
 (b) 플라즈마 세정후 Si 표면



그림 6. 기판온도 700°C, Microwave Power 200W, Bobbin Current 110A, 수소 100 sccm, 메탄 1 sccm의 조건에서 10분간 성장시킨 SiC의 RHEED Pattern

4. SiC buffer layer 성장.

기판 청정화 공정 이후 수소(100 sccm)에 메탄(1 sccm)을 섞어 carbonization을 수행하였다. 본 연구에서는 진자공명에 의해 수소 플라즈마를 발생하게 되고 활성화된 수소 플라즈마가 다시 메탄가스가 활성화되게 설계되어 있다. 활성화된 탄소 성분의 입자들이 Si표면의 Si원자와 결합하여 SiC를 만드는 것이다. 그리고, SiC층은 Si가 SiC층을 통해 확산되어야 하므로 확산의 양을 결정하는 온도에 따라 임계두께가 존재함을 생각할 수 있다. 기판온도 700°C, microwave power 200W, bobbin current 110A에서 carbonization을 수행하였는데 기판의 bias에 따라 다른 결과를 보였다. 즉 기판바이스가 floating과 -50V인 경우에는 10분 성장후 RHEED로 관찰한 결과 다결정 구조를 확인하였으나 +10V인 경우에는 10분 증착후 Si보다는 격자상수가 큰 단결정물질을 확인하였다. RHEED 사진을 통해 계산한결과 SiC와 격자상수의 크기가 거의 일치하였다. 30분 성장후에도 같은 RHEED pattern을 보이다가 한 시간이 지나서야 다결정구조로 변화였고 이때의 RHEED 사진에 의해 계산한 격자상수는 다이아몬드의 격자상수와 비슷하였다. 이에의해 탄소성분의 입자들이 초기에는 Si원자와 결합하다가 더이상 Si의 확산이 이루어지지 못하여 탄소원자가 탄소원자끼리 결합하게 되는 임계두께가 있음을 확인하였고 기판의 bias가 전하를 가진 입자의 flux를 변화시킬 수 있다고 말할 수 있다. 또 +10V의 기판 bias에서 온도에 따른 변화를 관찰하였는데 기판온도가 580°C이하에서는 SiC의 RHEED pattern을 확인할 수 없었고, 620°C이상에서는 앞과 같은 pattern을 관찰하였다. 따라서 Si원자가 더 이상 확산되어서 나오지 못하는 임계온도가 있음을 알 수 있다. 그림 6은 700°C, +10V에서 10분간 성장시킨 시편의 RHEED 사진이다. 그림 7은 앞 시편의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)의 C1s peak를 나타내고 있다. 그림에서는 두 개의 peak치가 나타나는데 282.8 eV의 peak치를 나타내는데 이것은 SiC의 peak임을 확인할 수 있고, 285 eV의 peak치는 탄소끼리의 결합을 나타낸다.

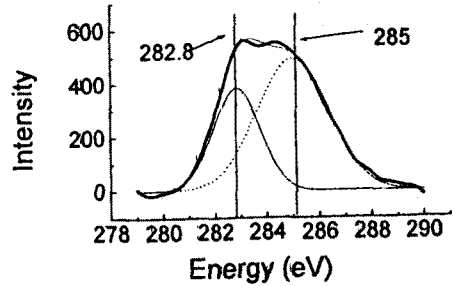


그림 7. XPS의 C1s Peak

III. 결론

수소 플라즈마 세정을 통해 결점없고 깨끗한 Si표면을 얻을 수 있었고 이를 RHEED와 dilute Schimmel etching으로 확인하였다. 기판온도 700°C, microwave power 200W, bobbin current 110A, 수소 100 sccm, 메탄 1 sccm, 압력 2 mtorr, 기판 bias +10V에서 성공적으로 SiC를 성장시켰다. 그리고 SiC층이 형성되기 위해서는 Si가 SiC층 통해 확산할 수 있게 되는 임계온도가 존재함을 밝힐 수 있었다.

참고문헌

- [1] S. D. Wolter, B. R. Stoner and J. T. Glass, Appl. Phys. Lett. 62, 1215 (1993).
- [2] T. Hatayama, Y. Tarui, T. Yoshinobu, T. Fuyuki and H. Matsunami, J. Cryst. Growth 136, 333 (1994).
- [3] B. R. Stoner, G. -H. M. Ma, S. D. Wolter and J. T. Glass, Phys. Rev. B 45, 11067 (1992)
- [4] T. Intrator, M. H. Cho, E. Y. Wang, N. Hershkovitz, D. Diebold and J. DeKock, J. Appl. Phys. 64, 2927 (1988).
- [5] R. Plamondon, J. Teichmann and S. Torven, J. Phys. D: Appl. Phys. 21, 286 (1988).