

Si(100) 기판상에 성장된 3C-SiC의 특성

Characterization of 3C-SiC grown on Si(100) wafer

나경일*, 정연식**, 류지구**, 정귀상*

(Kyung-Il Na*, Yun-Sik Chung**, Ji-Goo Ryu**, Gwiy-Sang Chung*)

Abstract

Single crystal cubic silicon carbide(3C-SiC) thin film were deposited on Si(100) substrate up to a thickness of 4.3 μm by APCVD(atmospheric pressure chemical vapor deposition) method using hexamethyldisilane(HMDS) at 1350°C. The HMDS flow rate was 0.5 sccm and the carrier gas flow rate was 2.5 slm. The HMDS flow rate was important to get a mirror-like. The growth rate of the 3C-SiC films was 4.3 $\mu\text{m/hr}$. The 3C-SiC epitaxial layers on Si(100) were characterized by XRD(X-ray diffraction), raman scattering and RHEED(reflection high-energy electron diffraction), respectively. The 3C-SiC distinct phonons of TO(transverse optical) near 796 cm^{-1} and LO(longitudinal optical) near 974 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ were recorded by raman scattering measurement. The deposition films were identified as the single crystal 3C-SiC phase by XRD spectra($2\theta=41.5^\circ$). Also, with increase of films thickness, RHEED patterns gradually changed from a spot pattern to a streak pattern.

Key Words : 3C-SiC, APCVD, XRD, Raman scattering, RHEED

1. 서론

Silicon carbide는 물리적, 전기적, 기계적, 화학적으로 우수한 특성을 갖는 wide-bandgap 반도체 물질로 잘 알려져 있다. SiC의 넓은 밴드갭(2.2~3.1 eV 다결정에 의존)과 높은 포화속도, 높은 절연파괴는 SiC를 고온, 고주파수, 고성능 전자소자에 이상적으로 적용할 수 있게 한다. Si의 경우, 에너지 밴드갭이 1.11 eV로 낮기 때문에 소자의 온도를 150°C 이하로 유지시켜야 하지만 SiC의 경우, 밴드갭이 넓기 때문에 고온(약 700°C정도)에서 사용이 가능하다[1]. 특히, SiC는 기계적 강도, 높은 열전도성, 그리고 모든 종류의 액상 전해질 등에 대해 화학적 불활성과 부식성이 강하기 때문에 극한환경에 적용할 수 있다[2-3]. 그러나, 결정물질 성장의 어려움과 산화, 도핑, 식각, 금속화 분야 등에서 제조공정이 확립되어

있지 않기 때문에 Si 또는 GaAs반도체로는 제작이 불가능한 광소자, 고온, 고압, 고주파수 등과 같은 매우 특별한 응용분야들을 제외하고는 SiC의 사용이 제한 되어져왔다. 최근에는 고내열, 내방사성, 내부식성, 내산화성, 고열전도, 고내전압특성을 고루 갖춘 SiC가 차세대 반도체의 하나로 주목되고 있다.

6H-SiC의 경우, 2"기판이 최근 상용화되고 있으나, 가격이 너무 비싸고 소자의 안정성과 생산성에 문제가 있기 때문에 현재, 이중기판을 사용한 결정질이 우수한 박막성장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 산업적으로 이용되고 있는 bulk SiC의 제작은 고온과 제조된 결정의 크기가 작아 큰 면적의 결정을 얻을 수 없다는 단점을 가지고 있다.

최근, Si 마이크로머시닝을 이용한 미세구조물 제작이 용이해짐에 따라, 지금까지 관심이 없었던 전자소자, 기계부품, 신호처리용 마이크로프로세서까지 집적화된 초소형 전자기계부품(MEMS : Micro Electro Mechanical System)을 구현하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, Si 반도체소자의

* : 동서대학교 정보시스템공학부 메카트로닉스전공
(부산시 주례동 동서대학교,
Fax : 051-315-1592
E-mail : gschung@dongseo.ac.kr)

** : 부경대학교 전자공학과

작동온도는 낮은 에너지갭으로 인해 온도 상승시 누설전류가 발생하여 소자특성을 상실함으로 약 100°C 보다 낮은 온도로 제한된다. 이런 단점을 보완하기 위해, 300°C까지의 온도영역에서도 사용 가능한 SOI (Si-on-Insulator)구조가 개발되고있다. 그러나, 기존의 Si반도체소자의 특성한계는 초고집적화와 초고속화에 따르는 큰 발열문제를 해결하기 어려우며, 시스템 IC와 sub-system들간의 전압분리는 Si 반도체의 낮은 절연 파괴강도와 SOI의 발열특성 한계로 기존의 Si반도체의 한계를 뛰어넘고, 초고온(약 700°C 이상)에서 사용 가능한 새로운 반도체 재료인 SiC의 개발과 Si마이크로머서닝기술을 응용할 수 있는 SiC-MEMS분야가 크게 주목받고 있다. 특히, SiC-MEMS 분야를 위해 대형기판은 필수적이다. 지난 수년간 CVD법을 이용하여 Si위의 3C-SiC의 heteroepitaxial에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며[4], 넓은 Si기판 상에 heteroepitaxial로 성장되어 질 수 있는 3C-SiC박막은 batch process가 가능하나 성장 공정시 고온으로 인해 성장된 SiC박막의 Si와 SiC계면의 열팽창계수(8%)차와 격자부정합(20%)으로 인해 박막의 질과 제작된 전자장치의 효율은 Si기판 상의 큰 누설전류와 3C-SiC박막의 높은 결합밀도 때문에 그 성능이 떨어진다[5]. 이러한 단점을 극복하기 위해서 낮은 온도에서 분해가 되고 위험성이 없는 여러 가지 유기실란(methyltrichlorosilane (CH₃-SiCl₃, MTS), methylsilane(CH₃SiH₃, MS), hexamethyldisilane((CH₃)₆Si₂, HMDS), dimethyldichlorosilane((CH₃)₂SiCl₂, DMDS)) 등을 사용하여 Si기판위에 양질의 SiC박막을 성장시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 유기실란을 이용한 LPCVD 법에 의해 1 μm정도의 얇은 박막을 증착하였으나, 본 연구에서는 APCVD법으로 HMDS를 single source gas로서 사용하여 두꺼운 3C-SiC박막을 Si기판위에 증착하였다. H₂를 carrier gas로, Ar을 purging gas로 사용하여, 1350°C에서 Si(100)위에 단결정 3C-SiC박막을 얻었으며, epitaxial층의 물리적 특성은 XRD(X-ray diffraction), Raman scattering 그리고, RHEED(Reflection high-energy electron diffraction)를 이용하여 분석·평가하였다.

2. 본 론

2.1 실험

본 연구에 사용되어진 Si기판은 n-type (100), resistivity는 0.01~0.01Ω, 시편의 크기는 25 × 20

mm를 사용하였다.

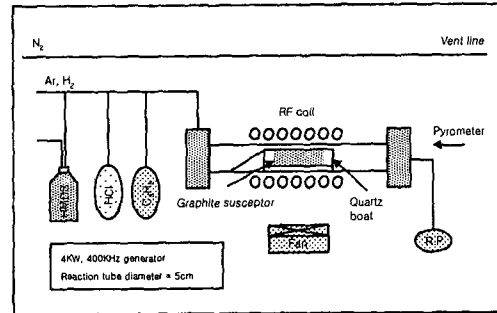


그림 1. 3C-SiC 성장시스템.

Fig. 1. schematic diagram of 3C-SiC growth system.

그림 1은 본 연구에서 사용된 3C-SiC APCVD장치를 도식적으로 나타낸 것이며, APCVD장치는 rotary pump가 연결된 공랭식 내부직경 50 mm의 수평 석영관(horizontal quartz tube)을 사용하였으며, Si기판은 SiC로 코팅된 흑연 susceptor위에 장착하였으며, 40KHz, 4KW의 RF 유도 가열 방식으로 가열했고, 기판의 온도는 optical pyrometer로 측정하였다. 오염방지를 위하여 모든 실험 전에 반응관과 흑연 susceptor는 1350°C에서 15분 동안 열처리했다.

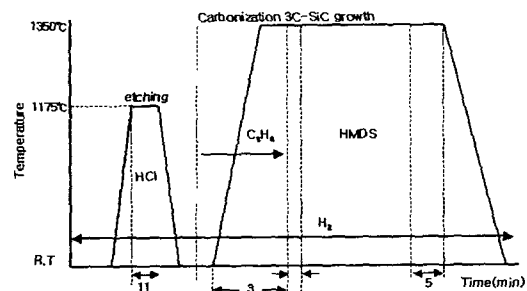


그림 2. 3C-SiC 성장시 gas 및 온도제어 프로그램.

Fig. 2. Temperature and gas flow program for 3C-SiC single crystal growth.

그림2는 APCVD system으로 증착을 위한 Si와 C의 공급원으로는 organosilane화합물인 HMDS를 사용하였고 purging gas로는 Ar을 분위기 및 carrier gas로는 H₂를 사용하였다. 액상의 HMDS를 bubbler 내에 넣고 carrier gas를 bubbler내에 흘려주어 HMDS를 반응관내에 흘려주었다. 이때 bubbler의

온도는 20°C로 유지했다. HMDS + H₂로서 3C-SiC를 (100) n-type Si(2.5 × 2 cm)위에 성장시켰으며, 전체적인 성장 공정은 3단계로 구성된다. (a) HCl (63.1 sccm) + H₂ (1 slm), 1175°C 분위기에서 Si기판을 11분동안 etching하였다 (b) C₃H₈(1.0 sccm) + H₂(1 slm), 1350°C에서 3분 동안 탄화시켰다. 이 buffer layer는 Si기판위에 monocrystalline SiC성장을 위해서 필요하다. (c) 탄화후, 1350°C에서 HMDS(0.5 sccm) + H₂(2.5 slm)의 비율로 1시간동안 SiC를 성장시켰다. 성장이 끝난 후에 HMDS는 더 이상 공급하지 않고 1350°C를 5분 동안 유지한 후에 carrier gas만을 2.5 slm으로 공급하면서 실온까지 식혔다. 이때 성장 속도는 약 4.3 μm/hr이었으며, 성장되어진 SiC의 표면은 mirror면과 같았다.

2.2 결과 및 고찰

본 연구에서는 Precursor로 HMDS의 유량은 0.5 sccm, carrier gas로 H₂의 유량은 1 slm, 성장온도 1350°C의 조건에서 APCVD법으로 1시간동안 4.3 μm의 3C-SiC 박막을 증착했다. 증착된 SiC박막의 결정구조를 분석하기 위하여 XRD와 RHEED로 각각 분석하였다.

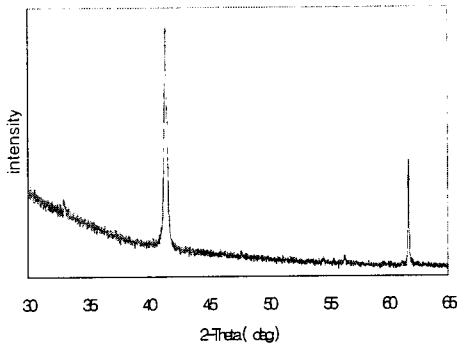


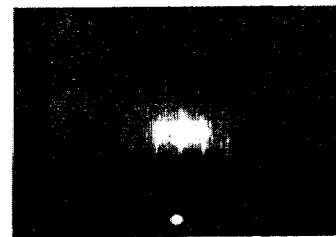
그림 3. 3C-SiC(4.3μm)/Si(100)의 XRD pattern.
Fig. 3. The XRD pattern of 3C-SiC(4.3μm)/Si(100).

성장된 SiC박막의 결정구조는 XRD로 분석 및 평가했다. 그림 3은 Si(100)기판 위에 4.3 μm두께로 증착된 3C-SiC박막의 XRD spectra를 나타낸 것이다. XRD 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 $2\theta = 41.5^\circ$ 에서 매우 좁고 강한 피크가 관찰되었으며, 이는 Si(100)위에서 성장된 단결정 3C-SiC의 (002)회절이 관찰되었으며, 61.2° 에서의 약한 피크는 Si기판의 영향으로 사료된다[7].

APCVD법으로 성장된 SiC박막의 두께에 따른 결정성의 변화를 RHEED로 분석했다. 그림 4는 증착되어진 3C-SiC epilayer의 RHEED 패턴을 나타낸 것이다. 모든 샘플의 투사방위는 <011>이며, 박막의 두께가 증가할수록 spot패턴에서 streak패턴으로 차츰 변화하였다[8]. 이러한 RHEED패턴의 변화는 결정내의 twins나 다른 stacking faults등의 감소에 의한 것으로 박막의 두께가 두꺼워 질수록 성장된 박막의 결함이 감소하며 박막의 질이 향상되는 것으로 사료된다.



(a) 0.6μm



(b) 2.6μm



(c) 4.3μm

그림 4. <011>방위를 갖는 Si(100) 위에 증착된 3C-SiC epilayer의 RHEED 패턴.

Fig. 4. <011>azimuth RHEED patterns of 3C-SiC epilayer on Si(100).

또한, APCVD법으로 성장된 SiC박막의 stress와 물성을 평가했다. 측정된 raman spectra의 변화는 Si-Si결합 피크는 300~600 cm⁻¹에서, C-C는 1300~600 cm⁻¹에서 그리고 Si-C는 600~100 cm⁻¹에서 관측된다. 그림 5는 Si(100)기판상에 증착된 3C-SiC박

막의 raman scattering 분석 결과이다. 796 cm^{-1} 에서 다소 약한 피크와 $973\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 피크가 관찰되었다. 이는 3C-SiC 박막의 LO(longitudinal optical)와 TO(transverse optical)이다. 또한, LO peak가 $973\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 에서 강하게 관찰되는 것으로 보아 증착된 3C-SiC 박막은 결정성이 양호한 단결정으로 사료되며, 또한 증착된 박막의 두께가 증가함에 따라 LO peak가 날카롭고 커졌다. 이중성장된 박막의 stress를 분석하기 위해 Si기판을 제거했을 때 3C-SiC의 LO peak는 974.52 cm^{-1} 로 이동했다. 이는 증착된 3C-SiC 박막과 Si간에 존재하는 20%의 격자부정합으로 인한 tensile biaxial stress 때문이다. Si기판을 제거한 free 3C-SiC 박막에서는 stress가 거의 존재하지 않으며, Si상에 증착된 3C-SiC 박막은 박막내 존재하는 tensile stress로 인해 LO peak가 낮은 에너지대역으로 이동했다. 이는 0.4-1.0 GPa의 biaxial stress와 약 0.1-0.2 %의 inplane strain과 일치했다[9].

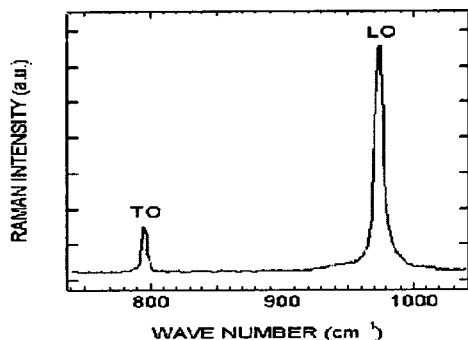


그림 5. Si(100)상에 증착된 3C-SiC 박막의 raman spectra.

Fig. 5. The raman spectra of 3C-SiC/Si(100).

3. 결 론

본 연구에서는 single source gas로서 HMDS를 사용하여 Si(100)기판상에 3C-SiC 박막을 APCVD법으로 heteroepitaxial 성장시켰다. 성장된 박막은 XRD 분석을 통하여 증착된 박막이 양질의 단결정 3C-SiC 박막이고, RHEED와 raman spectra를 통해 박막내에 twins나 다른 stacking fault, 잔류응력이 거의 존재하지 않는 양질의 3C-SiC 박막이 성장되었음을 확인했다. 이렇게 증착된 3C-SiC 박막은 고온, 고주파수, 고전압과 화학적 불활성과 부식성이 강하기 때문에 극한환경용으로 사용 가능하다. 본 연구를 통해 단결정 3C-SiC 박막 성장기술과 Si 마이크로머시닝기술을 이용한 MEMS 기술을 결합한다면 극한

환경용 SiC-MEMS 분야에 유용하게 적용될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] G. Muller and G. Krotz, "SiC as a new sensor material", *The 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, 948-953, 1993.
- [2] G. Krotz, W. Legner, Ch. Wagner, H. Moller, H. Sonntang and G. Muller, "SILICON CARBIDE AS A MECHANICAL MATERIAL", *Transducers 95*, 186-189, 1995.
- [3] Mehran Mehergany, MEMBER, IEEE, Christian A Zorman, Narayanan Rajan, and Chien Hung Wu, "Silicon Carbide MEMS for Harsh Environments", *PROCEEDINGS OF THE IEEE, VOL. 86*, 1594-1610, 1998.
- [4] Pasqualina M, Sarro, "SILICON CARBIDE AS A NEW MEMS TECHNOLOGY", *Transducers 99*, 186-189, 1999.
- [5] Krishna N. Vinod, Christian A. Zorman, Mehergany, "A Novel SiC on Insulator Technology Using Wafer Bonding" *Transducers 97*, 653-656, 1997.
- [6] F. Wischmeyer, W. Wondark, D. Leidich, E. Niemann, "CVD growth of 3C-SiC on SOI(100) substrate with optimized interface structure", *Materials Science and Engineering*, B61-62, 563-566, 1999.
- [7] R. J. Iwanowski, K. Fronc, W. Paszkowicz, M. Heinonen, "XPS and XRD study of crystalline 3C-SiC grown by sublimation", *Journal of Alloys and Compounds 286*, 143-147, 1999.
- [8] Takashi Matsumoto, Masato Kiushi, Satoshi Sugimoto, Seiichi Goto, "Growth of 3C-SiC (100) thin films on Si(100) by the molecular ion beam deposition", *Surface Science 493*, 426-429, 2001.
- [9] Z. C. Feng, A. J. Mascarenhas, W. J. Choyke, and J. A. Powell: "Raman Scattering Studies of Chemical-Vapor-Deposited Cubic SiC Films of (100) Si," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, 3176-3186, 1988.