

HMDS 가스원을 이용한 3C-SiC의 결정성장

Crystal Growth of 3C-SiC Using HMDS Gas Source

선주현*, 정연식**, 정귀상*, Shigehiro Nishino***

(Ju-Hun Sun*, Yun-Sik Chung**, Gwi-Sang Chung*, Shigehiro Nishino***)

Abstract

Single crystal 3C-SiC(cubic silicon carbide) thin-films were deposited on Si(100) substrate up to a thickness of 4.3 μm by APCVD method using HMDS(hexamethyldisilane) 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 crystal surface. The growth rate of the 3C-SiC films was 4.3 $\mu\text{m/hr}$. The 3C-SiC epitaxial films grown on Si(100) were characterized by XRD, AFM, RHEED, XPS and raman scattering, respectively. The 3C-SiC distinct phonons of TO(transverse optical) near 796 cm^{-1} and LO(longitudinal optical) near 974 \pm 1 cm^{-1} were recorded by raman scattering measurement. The heteroepitaxially grown films were identified as the single crystal 3C-SiC phase by XRD spectra(2 θ =41.5°).

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

1. 서 론¹⁾

최근에 미국, 일본 등의 기술선진국에서는 고내열, 내방사성, 내부식성, 내산화성, 고열전도, 고내전압 특성뿐만 아니라 기계적 특성이 Si 및 GaAs보다도 훨씬 우수한 특성을 갖춘 탄화규소(SiC : silicon carbide)가 차세대 반도체로 특히, 극한 환경에서도 사용 가능한 최고의 소재로 주목하고 있다[1]. SiC는 Si보다 밴드갭이 2~3배 크기때문에 pn접합의 고온 누설전류가 적으며, 전계파괴 전계는 약 10배 이상 이므로 소자의 드리프트층 두께를 극히 얇게 할 수 있기 때문에 손실을 비약적으로 줄일 수 있다. 또한, 열전도도가 약 3배 크고 진성반도체 농도까지 상승 할온도가 3~4배 낮기때문에 동작 상한 온도를 높일 수 있다. 더구나, SiC는 기계적 특성이 우수하고 고

온에서도 매우 안정적이며 화학적인 불활성과 부식성이 강하기 때문에 극한 환경에서 사용 가능한 최고의 대안으로 전망된다[2-3].

현재 상용화되고 있는 Bulk(6H 또는 4H) SiC기판은 결정성장이 어렵고, 그 크기가 2"로 제한되며 고가이다. 또한, 소자의 안정성과 생산성에 문제가 있기 때문에 현재, 이중기판을 사용한 결정질이 우수한 이중 박막성장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, Polytype-SiC중에서 입방형 결정구조인 3C-SiC는 벌크상태로 성장은 불가능하나, Si기판상에 heteroepitaxial에 의한 대면적의 성장이 가능하며 전자 및 기계적 특성 또한 벌크 SiC에 상용하고 batch process에 의한 기존의 Si foundary를 이용할 수 있다[4]. 현재, Si기판에 고온 multiple C ion을 주입한 후, 고온 열처리에 의한 SiC층을 형성시키거나 혹은, Si기판위에 CVD법으로 heteroepitaxial 3C-SiC층을 성장시키고 있다. 그러나, 고온에서의 heteroepitaxial 결정성장때문에 경계면에서 8 %의 열팽창계수와 20 %의 격자부정합으로 큰 누설전류와 높은 결함밀도때문에 3C-SiC 소자의 성능이 크

* 동서대학교 정보시스템공학부 메카트로닉스공학전공
(부산시 사상구 주례동 동서대, Fax: 051- 328-2526,
E-mail : gschung@dongseo.ac.kr)

** 부경대학교 전자공학과

*** Dpt of Electro. & Infor. Sci., Kyoto Institute of Technology

게 떨어진다[5].

본 연구에서는 낮은 온도에서도 쉽게 분해되며 위험성이 없는 HMDS(hexamethyldisilane ; $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$)를 source로 사용하여 1350°C에서 APCVD법으로 Si기판상에 성장된 3C-SiC박막의 특성을 XRD(X-ray diffraction), AFM(atomic force microscopy), RHEED(reflection high energy electron diffraction), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 그리고 Raman scattering 등으로 결정성을 분석 및 평가하였다.

2. 본 론

2.1 실험

본 연구에 사용되어진 Si기판은 n-type (100), resistivity는 0.01~0.01 Ω , 시편의 크기는 25×20mm²를 사용하였다. 그림 1은 본 연구에서 사용된 3C-SiC APCVD장치를 도식적으로 나타낸 것이며, APCVD장치는 rotary pump가 연결된 공랭식 내부 직경 50 mm의 수평 석영관을 사용했다. Si기판은 SiC로 코팅된 흑연 susceptor위에 장착하였으며, 4 KW, 40 KHz의 RF 유도가열 방식으로 가열했고, 기판의 온도는 optical pyrometer로 측정하였다. 반응관내의 압력은 0.1 Torr, 액상 HMDS를 통한 H₂의 bubbling에 의해 HMDS의 유량을 제어했다. 오염방지를 위하여 모든 실험전에 반응관과 흑연 susceptor는 1350°C에서 15분 동안 열처리했다. SiC 결정성장용 Si와 C의 공급원으로는 organosilane 화합물인 HMDS를 사용하였고, purging gas로는 Ar을 분위기

및 carrier gas로는 H₂를 사용하였다. 액상의 HMDS를 bubbler내에 넣고 H₂를 bubbler내에 흘려 주어 HMDS를 반응관내로 흘려주었다. 이때 bubbler의 온도는 20°C로 유지했고, HMDS를 750°C에서 분해했다. HMDS와 H₂로서 3C-SiC를 n-type Si(100)위에 성장시켰으며, 전체적인 성장 공정은 3 단계로 구성된다. 1단계, 1175°C에서 HCl (63.1 sccm)과 H₂(1 slm)의 혼합으로 Si기판을 11분동안 etching하였다. 2단계, 1350°C에서 C₃H₈(1.0 sccm)과 H₂(1 slm)로 3분 동안 Si기판을 탄화시켰다. 탄화공정은 Si기판위에 monocrystalline SiC성장을 위해서 필요하다. 3단계, 탄화 후 1350°C에서 HMDS (0.5 sccm)와 H₂(2.5 slm)의 혼합으로 1시간동안 SiC를 성장시켰다. 성장이 끝난 후에 HMDS는 더 이상 공급하지 않고 H₂만을 2.5 slm으로 공급하면서 1350°C에서 5분 동안 유지한 후 실온까지 식혔다. 이때 SiC박막의 성장 속도는 약 4.3 $\mu\text{m/hr}$ 이었으며, 성장되어진 SiC의 표면은 mirror면과 같았다.

2.2 결과 및 고찰

본 연구에서는 Precursor로 HMDS의 유량은 0.5 sccm, carrier gas로 H₂의 유량은 2.5 slm, 성장온도 1350°C의 조건에서 APCVD법으로 1시간동안 4.3 μm 의 3C-SiC 박막을 성장했다. 성장된 SiC박막의 결정성을 분석하기 위하여 XRD와 RHEED로 그리고, 박막의 화학조성을 분석하기 위해 XPS로 각각 분석하였다.

그림 2은 Si(100)기판위에 4.3 μm 두께로 성장된 3C-SiC박막의 XRD spectra를 나타낸 것이다. XRD 스펙트럼에서 나타난 것과 같이 $2\theta = 41.5^\circ$ 와 69° 에서 매우 좁고 강한 두 개의 피크가 관찰되었으며, 이는 다른 연구자들의 연구결과에서 나타난 것과 같은 Si(100)위에서 성장된 단결정 3C-SiC의 (002)회절 피크와 기판인 Si의 피크이다[7].

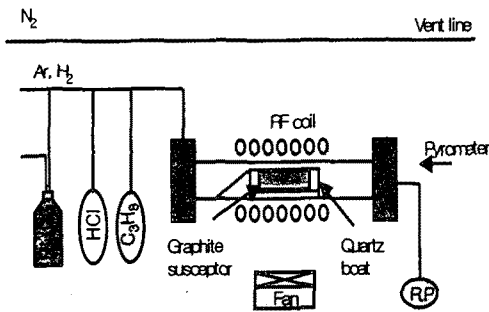


그림 1. 3C-SiC 성장시스템.

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

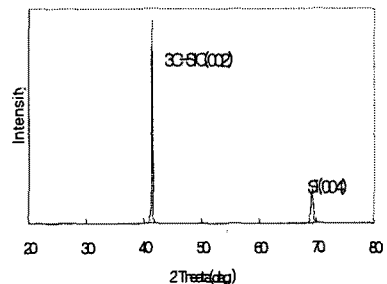


그림 2. 3C-SiC(4.3 μm)/Si(100)의 XRD pattern.

Fig. 2. The XRD pattern of 3C-SiC(4.3 μm)/Si(100).

그림 3는 Si(100)위에 1시간동안 성장된 3C-SiC박막의 표면의 microstructure를 AFM으로 분석한 결과이다. 성장된 박막의 표면은 매우 거칠고 많은 ridge들이 관찰되었고, ridge는 [110]방향과 $\bar{[110]}$ 방향으로 표면에 분포되었다. 박막 표면의 거칠기는 박막의 두께가 증가함에 따라 표면 거칠기가 감소하였다.

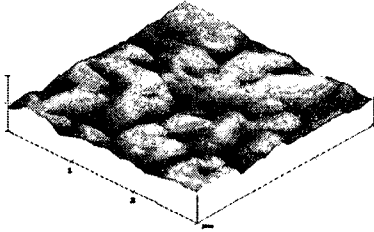


그림 3. Si(100)위에 증착된 3C-SiC박막의 AFM image.
Fig. 3. The AFM image of 3C-SiC/Si(100).

APCVD법으로 성장된 SiC박막의 두께에 따른 결정성의 변화를 RHEED로 분석했다. 그림 4는 성장된 3C-SiC 박막의 RHEED 패턴을 나타낸 것이다. 모든 샘플의 투사방위는 $\langle 011 \rangle$ 이며, 박막의 두께가 증가할수록 spot패턴에서 streak패턴으로 차츰 변화하였다[8]. 이러한 박막두께에 따른 RHEED패턴과 AFM 분석을 통한 박막표면 거칠기의 변화는 결정내의 twins나 다른 stacking faults 등의 감소에 의한 것으로 박막의 두께가 두꺼워 질수록 성장된 박막의 결함이 감소하며 박막의 결정성이 향상되는 것으로 사료된다[9].

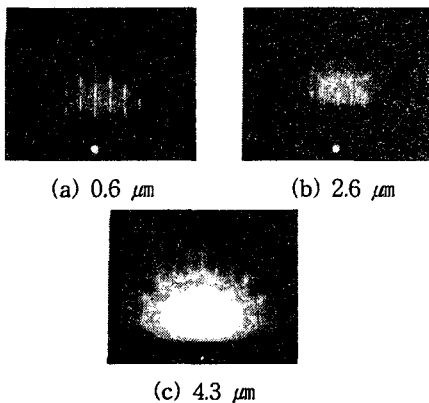


그림 4. $\langle 011 \rangle$ 방위를 갖는 Si(100)위에 증착된 3C-SiC epilayer의 RHEED 패턴.
Fig. 4. $\langle 011 \rangle$ azimuth RHEED patterns of 3C-SiC epilayer on Si(100).

그림 5은 성장된 3C-SiC박막의 화학조성을 XPS로 분석한 결과이다. 그림 (a)는 Si(100)기판위에 성장된 3C-SiC박막의 표면을 30초간 아르곤 이온(Ar^+) 스퍼터링으로 박막을 깎은 후 측정된 박막내의 화학조성을 survey scan한 것으로 Si와 C가 주성분이며, 그림 (b)와 (c)는 XPS의 narrow scan으로 C 1s peak는 Binding energy가 282.5 eV, Si 2p peak는 Binding energy가 100.3 eV로 각각 나타났다. 이는 성장된 박막의 화학적 조성이 Si와 C의 bonding에 의한 SiC임을 알 수 있었다[9].

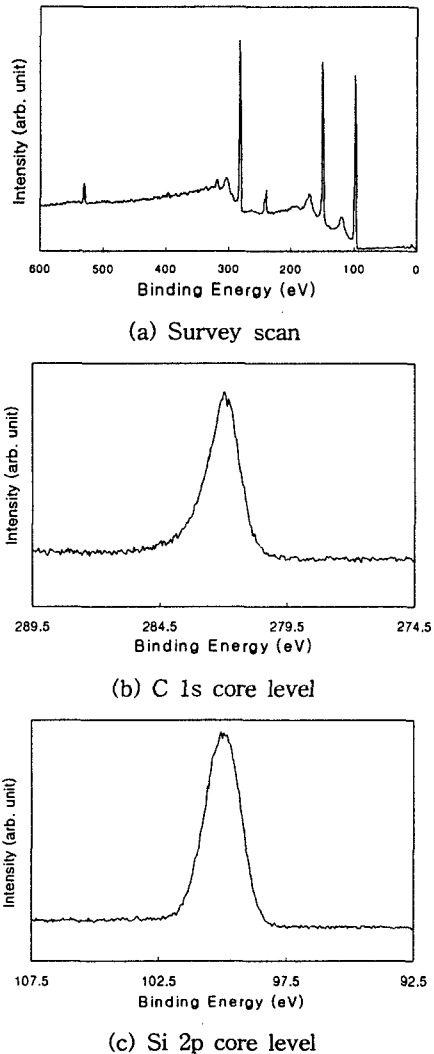


그림 5. 성장된 3C-SiC박막의 XPS spectra: (a) survey scan, (b) C1s (c) Si2p
Fig. 5. XPS spectra of 3C-SiC (a) survey scan (b) C1s (c) Si 2p

Si(100)기판상에 성장된 3C-SiC 박막을 Raman으로 분석한 결과, 스펙트럼의 Si-Si결합 피크는 300~600 cm^{-1} 에서, C-C는 1300~600 cm^{-1} 에서 그리고 Si-C는 600~100 cm^{-1} 에서 관측되었으며, 그림 6은 Raman scattering의 분석결과이다. 796 cm^{-1} 에서 다소 약한 피크와 973 \pm 1 cm^{-1} 에서 강한 피크가 관찰되었다. 이는 3C-SiC 박막의 LO(longitudinal optical)와 TO(transverse optical)이다. 또한, LO peak가 973 \pm 1 cm^{-1} 에서 강하게 관찰되는 것으로 보아 성장된 3C-SiC 박막은 결정성이 양호한 단결정으로 사료된다. 또한, 성장된 박막의 두께가 증가함에 따라 LO peak가 날카롭고 커졌다. 이중성장된 박막의 스트레스를 분석하기 위해 Si기판을 제거했을 때 3C-SiC의 LO peak는 974.52 cm^{-1} 로 이동했다. 이는 성장된 3C-SiC 박막과 Si간에 존재하는 20%의 격자부정합으로 인한 tensile biaxial stress때문으로 사료된다. Si기판을 제거한 free 3C-SiC 박막에서는 스트레스가 거의 존재하지 않으며, Si상에 성장된 3C-SiC 박막은 박막내 존재하는 tensile stress로 인해 LO peak가 낮은 에너지 대역으로 이동했다. 이는 0.4-1.0 GPa의 biaxial stress와 약 0.1-0.2%의 inplane strain과 일치했다[11].

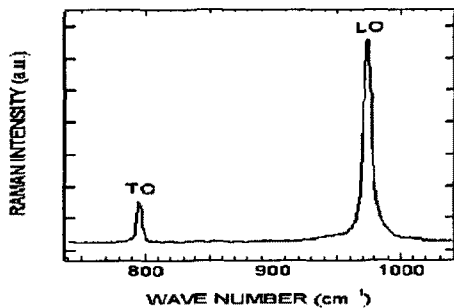


그림 6. Si(100)상에 증착된 3C-SiC박막의 raman spectra.

Fig. 6. The raman spectra of 3C-SiC/Si(100).

3. 결론

본 연구에서는 single source gas로서 HMDS를 사용하여 Si(100)기판상에 3C-SiC박막을 APCVD법으로 heteroepitaxial성장시켰다. 성장된 박막은 XRD와 XPS분석을 통하여 박막내의 화학적 조성의 주성분이 Si와 C인 단결정 3C-SiC박막이고, RHEED, AFM 그리고 raman spectra를 통해 박막내에 twins

나 다른 stacking fault, 잔류응력이 거의 존재하지 않는 양질의 3C-SiC박막이 성장되었음을 확인했다. 이렇게 성장된 3C-SiC박막은 고온, 고주파수, 고전압과 화학적 불활성과 부식성이 강하기 때문에 극한환경용으로 사용 가능하다. 본 연구를 통해 단결정 3C-SiC박막 성장기술과 Si 마이크로머시닝기술을 이용한 MEMS기술을 결합한다면 극한환경용 SiC-MEMS분야에 유용하게 적용될 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] G. Muller et al., "SiC as a new sensor material", The 7th Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators", pp. 948-953, 1993.
- [2] G. Krotz et al., "Silicon carbide as a mechanical material", Transducers 95, pp. 186-189, 1995.
- [3] M. Mehergany et al., "Silicon carbide MEMS for harsh environments", Pro of the IEE., 86, pp. 1594-1610, 1998.
- [4] P. M. Sarro, "Silicon carbide as a new MEMS technology", Transducers 99, pp. 186-189, 1999.
- [5] K. N. Vinod et al., "A novel SiC on insulator technology using wafer bonding" Transducers 97, pp. 653-656, 1997.
- [6] F. Wischmeyer et al., "CVD growth of 3C-SiC on SOI(100) substrate with optimized interface structure", Materials Science & Engineering, B61-62, pp. 563-566, 1999.
- [7] R. J. Iwanowski et al., "XPS and XRD study of crystalline 3C-SiC grown by sublimation", Journal of Alloys & Compounds 286, pp. 143-147, 1999.
- [8] T. Matsumoto et al., "Growth of 3C-SiC (100) thin films on Si(100) by the molecular ion beam deposition", Surface Science 493, pp. 426-429, 2001.
- [9] M. J. Chiang et al., "X-ray photoelectron spectroscopy investigation of surface pre-treatments for diamond nucleation by microwave plasma chemical vapor deposition", J. of Crystal Growth, pp. 211-215, 2000
- [10] Z. C. Feng et al., "Raman scattering studies of Chemical-Vapor-Deposited cubic SiC films of (100) Si", J. of Appl. Phys., 64, pp. 3176-3186, 1988.