

MTS를 사용한 LPCVD법에 의한 (100)Si 위의 β -SiC 증착 및 계면특성

최두진 · 김준우

연세대학교 세라믹공학과
(1997년 2월 19일 접수)

Interfacial Characteristics of β -SiC Film Growth on (100) Si by LPCVD Using MTS

Doo-Jin Choi and Joon-Woo Kim

Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received February 19, 1997)

요 약

MTS(CH_3SiCl_3)를 사용한 저압 화학증착법으로 수소 분위기 하에서 (100) 면 실리콘 기판 위에 탄화규소 막을 증착하였다. 증착과정에서 기판 표면의 etching에 의해 불안정한 계면 형성을 방지하기 위해 1) as-received Si 위에 증착, 2) 저온증착 후, 고온 증착, 3) C_2H_2 에 의한 carbonized layer 형성 후의 증착등 세 가지 공정을 통해 증착 실험을 하였다. 실리콘 기판과 탄화규소 증착층 간의 계면 안정성 향상을 SEM을 통한 미세구조 관찰을 통해 확인하였고, scratch test를 통하여 기판과 증착층 사이의 접착력을 측정하였다. 저온 및 고온의 2단계 증착을 통해서도 계면안정성이 향상되었으나, C_2H_2 에 의한 carbonized layer 형성 후의 증착층이 가장 안정한 계면을 나타내었고, 접착력 또한 가장 큰 값을 나타내었다. 저온 및 고온의 2단계 증착의 경우 900°C 저온증착 후 1200°C 증착이 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었고, carbonization 후 증착의 경우는 3% C_2H_2 in H_2 분위기로 1050°C, 5 torr에서 SiC 층 형성 후 1200°C에서 증착된 막이 가장 안정한 결과를 나타내었다. 또, XRD 분석을 통해 증착층의 우선배향성을 조사하였는데, C_2H_2 에 의한 carbonized layer 형성 후의 증착 공정에서 (200) 면으로의 우선배향성이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 실험결과를 토대로 각 증착공정에서 발생하는 결함의 형성 모델을 비교하였다.

ABSTRACT

Silicon carbide films were deposited by low pressure chemical vapor deposition(LPCVD) using MTS(CH_3SiCl_3) in hydrogen atmosphere on (100) Si substrate. To prevent the unstable interface from being formed on the substrate, the experiments were performed through three deposition processes which were the deposition on 1) as received Si, 2) low temperature grown SiC, and 3) carbonized Si by C_2H_2 . The microstructure of the interface between Si substrates and SiC films was observed by SEM and the adhesion between Si substrates and SiC films was measured through scratch test. The SiC films deposited on the low temperature grown SiC thin films, showed the stable interfacial structures. The interface of the SiC films deposited on carbonized Si, however, was more stable and showed better adhesion than the others. In the case of the low temperature growth process, the optimum condition was 1200°C deposition on 900°C grown SiC layer. For the carbonization process, the SiC films which were deposited at 1200°C on carbonized Si by 3% C_2H_2 , at 1050°C, 5 torr, 10 min., showed the most stable interface. As a result of XRD analysis, it was observed that the preferred orientation of (200) plane was increased with Si carbonization. On the basis of the experimental results, the models of defect formation in the process of each deposition were compared.

Key words : SiC thin film, (100) Si, Chemical vapor deposition, Carbonization, Interfacial defects.

1. 서 론

탄화규소(β -SiC)는 높은 열적, 화학적 안정성, 넓은 band gap(2.2eV), 높은 electron mobility ($800\text{cm}^2/\text{Vs}$), 높은 saturated electron mobility($2.5 \times 10^7\text{cm/s}$) 등의 특성을 갖고있어 기존의 고온 내마모성 재료 및 fiber 소재뿐 아니라 고온 반도체 소자재료, 광 소자재료 로써도 각광받고 있다.¹²⁾ 또, 광 및 X-ray 투과성과, X-ray radiation에 대한 인성이 좋아 X-ray lithography 용 membrane 물질로의 응용도 연구되고 있다.¹³⁾

화학증착법(CVD)을 이용하는 탄화규소의 제조는 Si 및 C를 함유한 원료기체를 이용하여 기상에서 고상으로 반응이 직접 일어나므로, 저온에서 이론밀도에 가까운 치밀한 재료를 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있다. 일반적으로 탄화규소를 화학증착시킬 때 원료로는 Si의 원료 가스와 C의 원료가스를 각각 다른 두 물질로 하는 경우와 동일한 한 종류의 원료 가스를 사용하는 경우가 있다. 전자의 경우 slane과 함께 ethylene, acetylene, methane, propane 등을 사용하고⁴⁻⁷⁾, 후자의 경우 HMDS⁸⁾, SCB⁹⁾, TMS¹⁰⁾, MTS¹¹⁻¹³⁾와 같은 여러 물질들을 사용하고 있는데, MTS의 경우, Si와 C의 원료가 한 분자에서 분해되어 나오고, 또 그 비율이 1:1 이므로 화학양론적인 탄화규소 증착에 유리하다. 그러나 실리콘 기판 위의 탄화규소증착은 큰 격자상수 차이(20%)와 열팽창계수 차이(8%)로 인해 어려운 것으로 알려져왔다. 또, MTS(CH_3SiCl_3)와 같은 Cl을 포함한 원료를 사용하는 경우에는 증착과정에서 Cl기(Cl radical)의 형성으로 인한 실리콘 기판의 etching 문제가 발생하는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾

일반적으로 기판과 박막사이의 격자상수 차이와 열팽창계수 차이가 큰물질의 단결정 성장의 경우 buffer층 형성후의 증착이 필요하다고 알려져 있다. Ohnishi등은 사파이어(Al_2O_3) 기판 위에 스퍼터링에 의해 ZnO층 형성후 ZnO 단결정 성장을 성공하였고, 실리콘 기판 위의 탄화규소 증착의 경우 Nishino등이 스퍼터링에 의한 SiC buffer층 형성후 CVD증착을 시도하였고 C_2H_2 에 의한 기판의 carbonization 후 증착으로 단결정 SiC 성장에 성공하였다.¹⁴⁾ 그 이후 실리콘 기판 위의 SiC 증착을 위해서는 hydrocarbon을 사용하여 실리콘 기판의 carbonization에 의한 buffer층 형성이 거의 필수 공정으로 사용되고 있다.¹⁷⁻²²⁾ 본 연구에서는 MTS를 사용한 LPCVD법에 의하여 1) as-received Si 위의 단순증착, 2) 저온증착 후 고온증착, 3) C_2H_2 에 의한 carbonized layer 형성 후의 증착 등 세 가지 공정을 통해 실리콘 기판과 탄화규소 증착층간의 계면 안정성 향상에 대해 연구하였다. 또, 실험결과를 토대로 증착시 생기는 결합 형성의 모델을 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 탄화규소 화학증착장치 시스템의 모식도로, hot wall 형의 수평반응관 LPCVD이며, 화학증착용 반응관은 내경이 64 mm, 길이가 1018 mm인 알루미늄관과 와류(turbulent flow)를 방지하기 위하여 알루미늄관 내부에 설치된 내경이 28 mm, 길이가 330 mm인 mullite tube로 된 이중관 구조를 갖고 있다. 기판은 비저항 10~40 cm의 p-type (100) Si wafer를

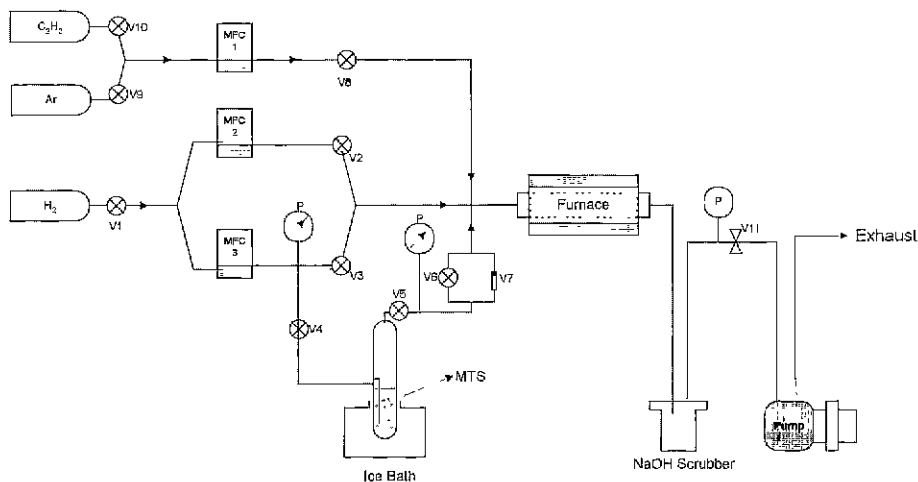


Fig. 1. The schematic diagram of the LPCVD system for SiC film growth

1.5 cm×1.5 cm 크기로 절단한 후, 이를 1,1,2,2-Tetrachloroethylene, Acetone, Methyl Alcohol, D.I.water 순서로 유기 물질을 제거하고, 10% HF로 표면의 자연 산화막을 식각한 뒤 D.I.water 로 세척하여 시편을 준비하였다. 원료물질로는 Si:C의 함량비가 1:1 인 MTS (methyltrichlorosilane ; CH_3SiCl_3 , 98%, Janssen Chemical Co., Belgium)를 사용하였고, 운반기체(carrier gas)와 희석용 가스 (dilute gas)는 고순도(99.99%)의 수소 (H_2)를 기체 정화기(gas purifier)에 통과시켜 사용하였고, purging용으로는 고순도 아르곤(Ar)을 사용하였으며, 기판의 carbonization 용으로는 아세틸렌(C_2H_2 , 99.7%)을 사용하였다. 반응관 내의 압력은 BARATRON GUAGE(MKS instruments Inc.)로 측정하였으며, base pressure 는 0.3 torr 이고, 각 가스의 유량은 Mass Flow Controller (MFC, Tylan model FC-280) 로 조절하여 유지하였다. 한편 원료물질인 MTS의 유량조절은 bubbler의 온도를 0°C로 일정하게 유지한 후, bubbler pressure와 수소 유량을 변화시켜가면서 10° 경사진 barrel형 흑연 susceptor 위에 준비한 시편을 장착하여 증착실험을 수행하였다.

2.2. 증착조건

2.2.1.단순증착공정

증착온도는 900~1300°C, 증착압력은 5 torr, H_2 :MTS 분율은 100:1 인 조건에서 10~180분간 증착실험을 수행하였다.

2.2.2. 저온, 고온의 2단계 증착공정

증착압력은 5 torr, H_2 :MTS 분율은 100:1인 조건에서 800°C~1000°C 10~60분간 저온 증착한 후, 1200°C로 승온한 후에 10분간 증착하였다.

2.2.3. C_2H_2 에 의한 carbonization 후의 증착공정

950°C~1100°C C_2H_2 의 농도를 3%(in H_2)로 하면서 실리콘 기판의 carbonization을 한 후, 1050°C~1200°C에서 (1)과 같은 조건으로 증착하였다.

2.3. 특성 분석

증착공정에 따른 증착층의 우선배향성 및 결정구조를 해석하기 위해 Ni filtered Cu $K\alpha$ 선을 이용한 XRD (PW1820, Philips Co.)를 이용하였다. 증착층의 우선배향성은 아래의 texture coefficient(TC)식을 이용하여 구하였다.²³⁾

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum [I(hkl)/I_0(hkl)]}$$

I : 측정된 X선 강도

I_0 : Powder diffraction pattern으로부터 얻어진 X선 강도

N : 고려된 X선 peak의 수

실리콘 기판과 증착된 SiC 박막의 계면(interface)을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-2700)을 사용하였다. 또한 실리콘 기판과 증착된 SiC 박막의 접착력 측정을 위해 scratch adhesion test(Rockwell C hardness tester)를 사용하였다. 이 때 측정조건은 하중속도를 100N/min, scratch 속도를 10 mm/min 으로 하였고, 광학현미경 관찰을 통해 scratch channel 내에 나타나는 파피의 시작점을 찾아 측정시 얻어지는 임계 하중값을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정성 및 우선배향성

Fig. 2는 증착온도 1200°C에서 증착된 SiC막의 각 세 가지 공정 변화에 따른 증착층의 결정성 및 우선배향성을 알아보기 위해 X선 회절 분석한 결과이다. 저온 및 고온 2단계 증착시 저온증착온도는 900°C이고, Si 기판의 carbonization 후의 SiC 박막 증착공정에서의 carbonization 온도는 1050°C로 하여 실험을 수행하였다.

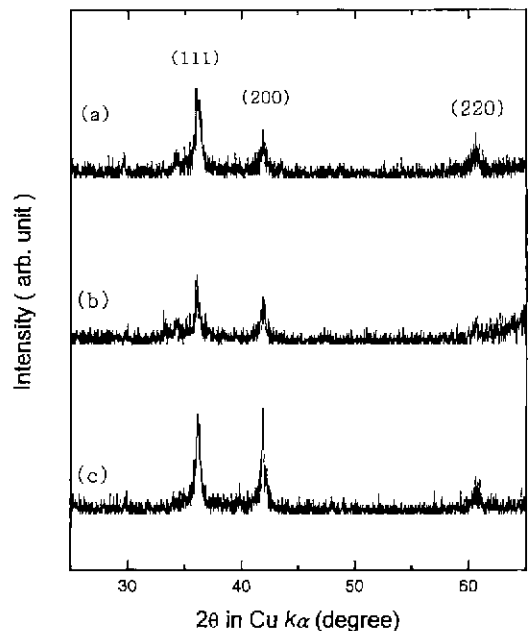


Fig. 2. XRD patterns of SiC films on (a) as-received Si, (b) low temperature grown SiC and (c) carbonized Si (1200°C, 10 min, H_2 /MTS = 100 and 5 torr).

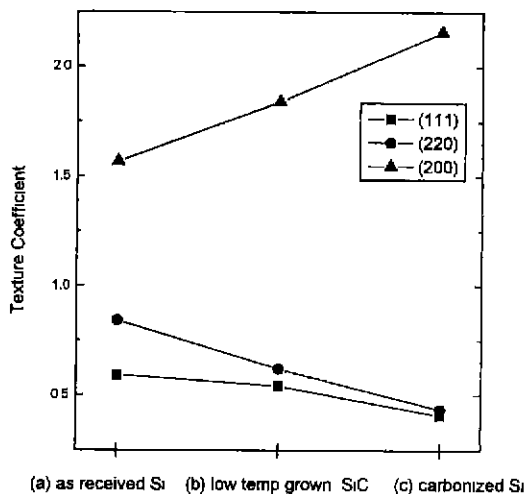


Fig. 3. Variation of texture coefficients of (111), (220) and (200) planes as a function of deposition process.

증착공정이 단순 증착에서 저온 증착후 고온증착, carbonization 후 증착으로 갈수록 (200)면의 증가되는 경향을 보여주고 있다. 또한, 저온증착후 고온증착시 전체적인 X선 강도(peak intensity)가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 저온증착시 형성된 비정질 SiC의 영향이라 생각할 수 있다. Fig. 3은 탄화규소 증착층의 우선 배향성을 알아보기 위하여 {111}, {200}, {220}면에 대해 TC(texture coefficient)를 구한 것을 도식화한 것이다. 증착공정이 단순 증착에서 저온 증착후 고온증착, carbonization 후 증착으로 변화함에 따라 (111) 및 (220)면의 우선배향은 감소하는 경향을 보였고, 특히 (200)면 우선배향은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 carbonization공정을 거친 Si 위에 증착된 막의 제면이 안정하여, 기판 배향(100)의 영향을 가장 많이 받는데 기인한 것으로 사료된다.

3.2. 증착속도 및 활성화에너지

Fig. 4는 SiC의 단순증착속도와 carbonization 후 증착속도를 Arrhenius plot한 그림으로, 증착속도를 온도의 역수로 표시할 때 1200°C 이하에서 선형(linear) 관계를 갖는 표면반응(surface reaction) 지배 영역과 1200°C 이상의 온도 범위에서 온도의존성이 약한 물질 전달(mass transport) 지배 영역으로 구분됨을 알 수 있다. 이 때 본 실험의 표면반응 구간에서 구한 겉보기 활성화 에너지(apparent activation energy)값은 각각 64.55, 144.6 kcal/mol에 해당하였다.

단순증착의 경우, Desu¹²⁾등은 76 kcal/mol이라고 보고하였는데, 본 실험의 활성화 에너지 값과의 약간의 차

요업학회지

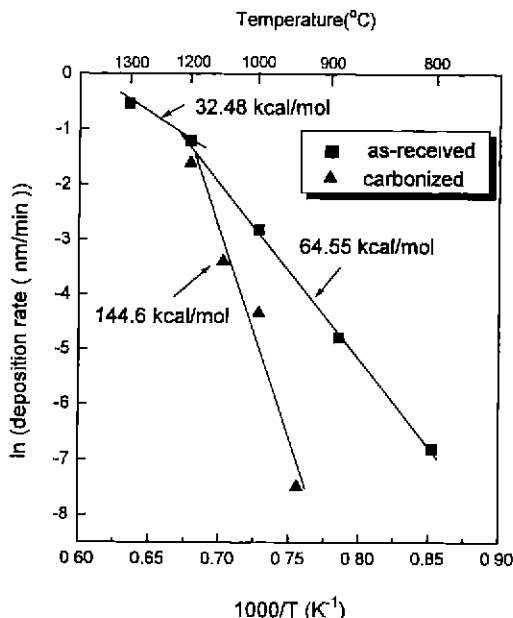


Fig. 4. The Arrhenius plot of SiC film deposition rate on as-received and carbonized Si.

이는 성장속도를 구하는 방법이 다르고, 또 기판 특성, 기상 온도(gas-phase temperature), 오염물질(system contaminants) 등 실험조건에 의한 것으로 생각된다. carbonization 후 증착속도가 단순증착속도와 상당한 차이를 보였는데, 이는 보다 치밀한 SiC 박막이 형성되어 porous 한 단순증착 SiC 박막과는 막성장기구 및 거동의 차이가 있는데에서 기인한 것으로 사료된다.

3.3. 결함형성기구

실리콘 기판위의 SiC 박막의 증착은 기판과 증착층 사이의 큰 격자상수 차(20%), 열팽창계수 차(8%)로 인해 계면접착력이 약해 박막이 떨어져나가는 등 많은 문제점을 갖고 있는 것으로 알려져왔다. 또한, 수소분위기에서 MTS를 원료물질로 하는 SiC 박막의 Si 기판위로의 증착은 아직 그 정확한 기구가 밝혀지지는 않았지만, CH_3SiCl_3 분자가 silicon을 포함한 중들(SiCl_4 radical, SiCl_3 , SiCl_2 , 등)과 carbon을 포함한 중들(C_2H_2 radical, CH_3 , 등)의 중간화합물로 열분해된 후 다시 Si, C 원소로 열분해되어 SiC를 형성하는 것으로 알려져 있고, 이 때 MTS 분해반응의 부산물(by products: HCl , SiCl_4 , 등)과 기판의 Si와의 반응에 의해 기판의 etching이 심하게 발생하여 결함이 형성되는 것으로 보고되고 있다.^{15,24)} Fig. 5 (a), (b), (c)는 as-received Si 위에 단순증착한 SiC 박막의 파단면을 보여주는 SEM 사진으로, 기판과 SiC 증착막 사이의 아주 불안정한 계면을 잘 보여주고

있다. 단순증착공정에 있어서 porous 한 SiC 박막형성과 불안정한 계면의 원인은 Fig. 8 (a) 에서 도식화한 것처럼 SiC 핵생성이 일어나지 않은 Si 표면의 일부가 Cl을 포함한 화학종들(Cl contained radicals)에 의해 etching 되면서 결함을 형성하고, SiC 핵생성이 일어난 부분은 3차원 island growth를 하면서 증착이 이루어지기 때문인 것으로 생각된다.¹⁶⁾ 그러나, Fig. 5 (a)에서 볼 수 있듯이 900°C에서만 안정한 막을 보여주고 있는데, 이는 저온증착으로 비정질 SiC 가 형성된 것으로, 그 이유는 첫째, 저온에서는 SiC 핵생성이 일어나지 않은 Si 기판 표면과 MTS 분해반응 부산물과의 반응성이 작아 기판의 etching이 거의 일어나지 않았기 때문이고, 둘째, Si 기판과 비정질 SiC 증착막 사이는 격자상수차이의 영향을 받지 않기 때문이며, 셋째, 저온증착으로 열팽창계수 차이에 의한 영향이 줄어들기 때문으로 생각된다.¹⁷⁾ 이러한 실험결과를 토대로 계면의 결함 형성을 억제하고자 저온 증착후 고온 증착실험을 행하였다. Fig. 5 (e)에서 나타난 대로 900°C 저온증착 후 1200°C에서 증착한 시편의 경우 계면의 결함형성이 상당히 많이 억제된 것을 알 수 있다. 저온 증착을 800°C 에서 실행한 경우 여전히 많은 결함을 보여주고 있는데(Fig. 5 (d)), 이는 800°C에서 너무 낮은 온도 때문에 MTS의 분해반응이 거의 일

어나지 않아 비정질 SiC 층이 형성되지 않아 결함 억제의 효과를 얻을 수 없기 때문이다. 또한, 1000°C 에서 저온 증착한 시편의 경우 많은 결함을 포함한 구조를 보이는데, 이것은 1000°C 증착에서 이미 기판의 etching 이 일어나면서 결함이 발생하기 때문이다(Fig. 5 (f)). 따라서 저온증착으로 비정질 층을 형성한 후에 고온증착을 하는 실험의 경우 900°C 저온증착 후 1200°C 증착이 가장 좋은 결과를 가져온 것을 알 수 있다. 그러나, 900°C에서는 결함이 없는 계면을 갖고 있던 비정질 SiC 박막이 1200°C 증착을 한 후에는 결함을 포함한 상태로 변화하였다. 이는 고온 증착을 수행하는 과정에서 원료물질(MTS)이 분해되어 생성되는 부산물과 비정질 SiC와의 반응성이 커지고, 비정질막의 결정화(crystallization)가 일어나면서, 동시에 비정질막이 일부 떨어져나감에 따른 것으로 사료된다. 또 고온으로 올라감에 따라 열팽창계수 차이에 의한 영향이 생긴 점도 한 원인으로 고려할 수 있다. Fig. 8 (b)에 저온증착후 고온증착 공정에서의 결함형성과정의 모식도를 나타내보았다.

Fig. 6는 Si 기판표면을 C_2H_2 (3% in H_2)로 carbonization 한 후에 증착한 SiC 박막의 파단면을 보여주는 SEM 사진으로, carbonization 온도에 따른 영향을 잘 보여주고 있다. 950°C, 1050°C에서 carbonized Si 위에 증

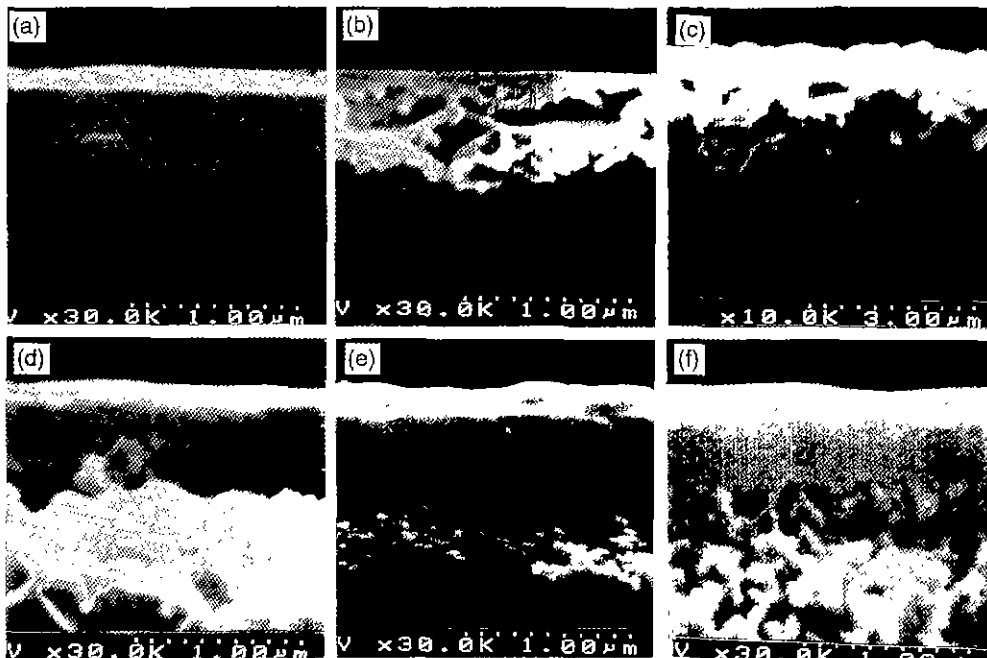


Fig. 5. Cross sectional SEM photographs of SiC films on as-received Si and on low temperature grown SiC with the variation of deposition temperature.
 (a) 900°C, 200 min, (b) 1100°C, 10 min, (c) 1200°C, 10 min.; on as-received Si, (d) 800°C, 1200°C, (e) 900°C, 1200°C and (f) 1000°C, 1200°C; on low temperature grown SiC

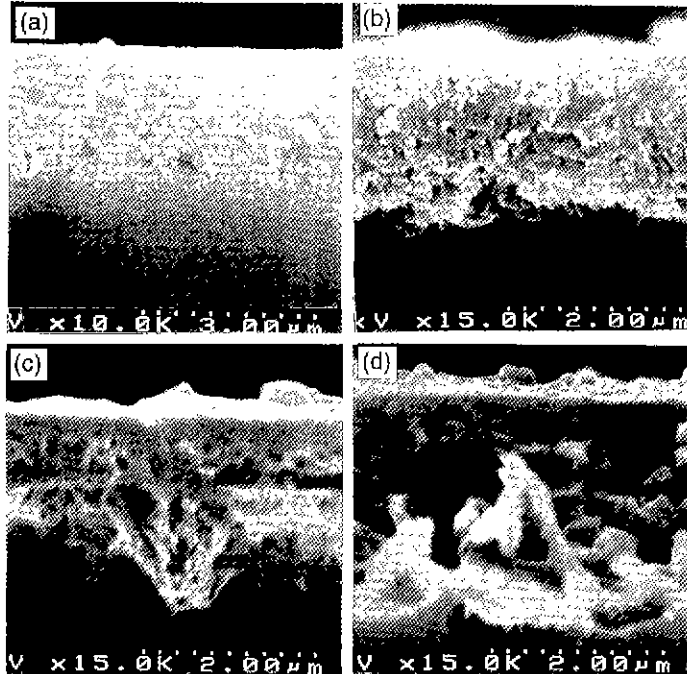


Fig. 6. Cross sectional SEM photographs of SiC films on carbonized Si with the variation of carbonization temperature. (a) 950°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C and (d) 1200°C

착된 SiC는 단순증착막에 비해 상당히 안정한 막의 상태를 보여주고 있으나(Fig. 6 (a), (b)), 1100°C이상의 온도에서 형성된 막은 상당히 많은 결함을 포함하고 있다. (Fig. 6 (c), (d)). 특히 1200°C에서 carbonization을 한 경우는 기판표면의 etching이 아주 심하고, 증착된 막도 많은 결함을 포함하고 있다. Fig. 7 (a), (b), (c)는 1050°C에서 carbonization 공정을 거친 Si 위에 증착 온도를 1050°C~1200°C로 변화시켜가며 증착된 SiC 박막의 파단면을 보여주고 있다. (a)의 경우 증착층과 기판 간의 계면에 전혀 결함이 없이 증착이 잘 이루어졌으나, XRD 분석결과 저온증착으로 인해 결정성이 거의 나타나지 않았다. (b), (c)는 거의 비슷한 형태를 보여주고 있고, (d)의 경우가 안정한 계면을 가지면서도 XRD 분석결과 가장 결정성이 좋은 결과를 가져왔다. carbonization 후 다음 증착온도까지의 승온과정이 결함 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 동일온도에서 carbonization 후 증착실험을 해 보았으나, Fig. 7(d)에 나타난 것처럼 평탄한 계면을 얻을 수는 없었다.

carbonization 한 후의 SiC 박막증착공정에서의 결함형성기구는 Fig. 8 (c)에 도식화한 것처럼 고온에서의 carbonization 과정에서 SiC 핵생성 밀도가 아주 낮은 상태에서 빠른 반응속도로 인해 island growth가 심하게 일어나면서 SiC 핵 주변의 기판의 Si 원자들이 SiC

성장을 위한 Si 공급원으로 작용하여 확산되어 빠져나감(out-diffusion)에 따른 것으로 생각된다. 일반적으로 carbonization 과정에서는 기판이 Si의 공급원이 되어 SiC를 형성하는데 이때 SiC 층이 일정한 두께이상 성장되면 SiC 내에서는 Si원자와 C원자의 확산(diffusion)이 거의 일어나지 않기 때문에 Si의 공급원이 차단된다고 한다.¹⁸⁾ 따라서 계속적인 SiC 층 성장을 위해서는 확산경로(diffusion path)가 필요하게 되는데, 계면과 박막에 생긴 결함들이 이러한 역할을 한다. 이 확산경로를 통하여 C원자가 계면으로 들어오는 것이 아니라 Si원자가 빠져나감으로써 계면 부근에 결함들이 형성되게 된다고 생각된다.¹⁸⁻²⁰⁾

3.4. SiC 박막의 계면 집착력 측정.(adhesion test)

앞에서 설명한 3가지 공정으로 증착한 SiC 박막의 집착력을 각각 측정하였다. 세 시편 모두 증착압력은 5 torr, H₂:MTS 분율은 100:1로 1200°C에서 10분간 증착하였다. Fig. 9는 SiC 박막의 adhesion test 결과를 광학현미경으로 관찰한 사진으로, 각 시편의 scratch channel 상에 나타난 증착층의 파괴가 시작되는 지점을 찾아 임계하중값을 구하였다. (a)는 as-received Si 위에 증착한 SiC 박막, (b)는 저온의 비정질막을 형성 후에 증착한 SiC 박막, (c)는 carbonized Si 위에 증착한 SiC

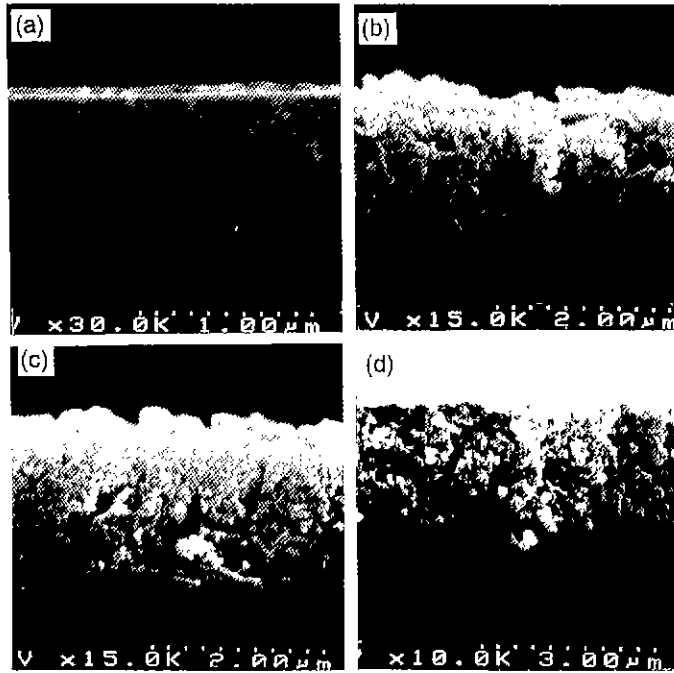


Fig. 7. Cross sectional SEM photographs of SiC films on 1050°C(a), 1100°C(b), 1100°C(c), 1100°C(d) carbonized Si with the variation of deposition temperature. (a) 1050°C, 120 min, (b) 1100°C, 100 min, (c) 1150°C, 60 min and (d) 1100°C, 100 min

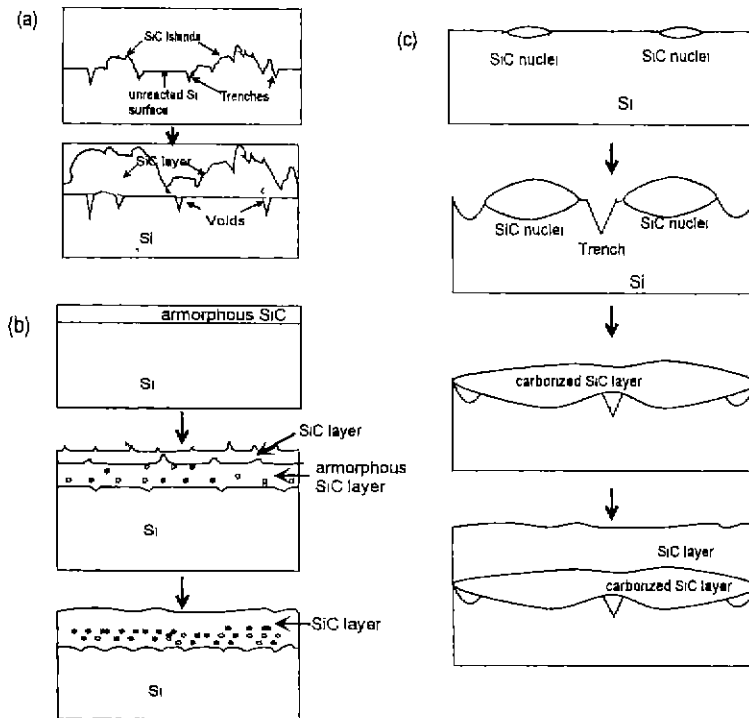


Fig. 8. Defect formation models for SiC film growth on (a) as-received Si, (b) low temperature grown SiC and (c) carbonized Si

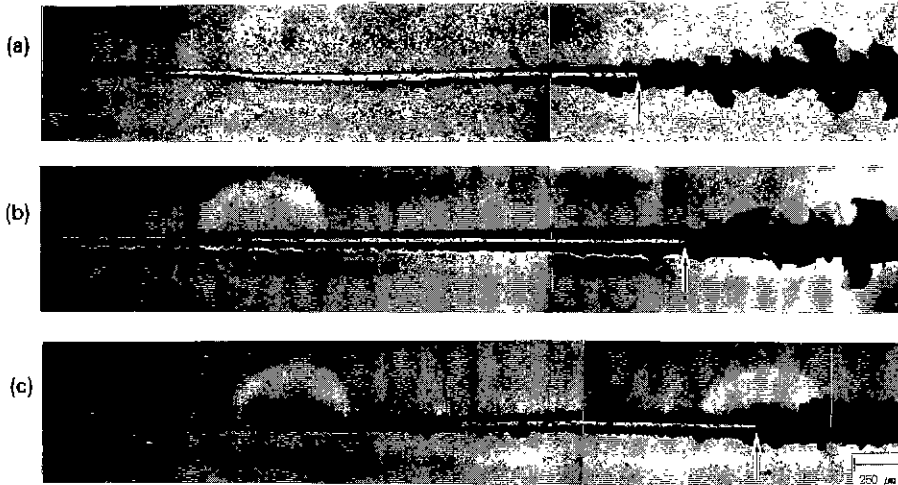


Fig. 9. Optical photographs of scratch cannel at SiC on (a) as-received Si, (b) low temperature grown SiC and (c) carbonized Si. (Temp. = 1200°C, Time = 10 min, Ptot. = 5 torr, H₂/ MTS = 100)

박막으로 각각 33 N, 36.8 N, 41 N의 임계하중값을 나타내었다. Adhesion test 결과, buffer 층을 사용한 (b), (c) 공정의 SiC 박막이 as-received Si 위의 박막보다 좋은 계면접착력을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

MTS를 사용한 저압 화학증착법으로 수소 분위기 하에서 (100) 면 실리콘 기판 위에 탄화규소 막을 증착하였다. 증착과정에서 불안정한 계면 형성을 방지하기 위해 1) as-received Si 위에 증착 2) 저온증착 후, 고온 증착, 3) C₂H₂에 의한 carbonized layer 형성 후의 증착 등 세 가지 공정을 통해 증착 실험을 하였다.

1. as-received Si 위에 증착

porous 한 SiC 박막형성과 불안정한 계면이 형성되었는데, 그 원인은 SiC 핵생성이 일어나지 않은 Si 표면의 일부가 Cl 기에 의해 etching 되면서 결함을 형성하고, SiC 핵생성이 일어난 부분은 3차원 island growth를 하면서 증착이 이루어지기 때문으로 생각된다. 900°C의 저온에서만 안정한 비정질 SiC막을 형성하고, 고온으로 갈수록 계면의 불안정이 심화되었다. 그 이유는 첫째, 저온에서는 SiC 핵생성이 일어나지 않은 Si 기판 표면과 MTS 분해반응의 부산물 간의 반응성이 작아 기판의 etching이 거의 일어나지 않았기 때문이고, 둘째, Si 기판과 저온증착 비정질 SiC 막 사이는 격자상수차의 영향을 받지않기 때문이며, 셋째, 고온으로 갈수록 열팽창계수 차이에 의한 영향이 줄어들기 때문으로 생각된다.

2. 저온증착 후 고온 증착

900°C 저온증착 후 1200°C에서의 증착으로 계면의 결

함형성을 상당히 많이 억제할 수 있었다. 저온 증착을 800°C 에서 실행한 경우 여전히 많은 결함을 보여주고 있는데 너무 낮은 온도 때문에 MTS의 분해반응이 거의 일어나지 않아 비정질 SiC 층이 형성되지 않아 결함 억제의 효과를 얻을 수 없기 때문이다. 또한, 1000°C 에서 저온 증착한 시편의 경우 많은 결함을 포함한 구조를 보이는데, 이것은 1000°C 증착에서 이미 결함이 발생하기 때문이다. 900°C 에서는 결함이 없는 계면을 갖고 있던 비정질 SiC 박막이 1200°C 증착을 한 후에는 결함을 포함한 상태로 변화했다. 이는 고온 증착과정에서 열팽창계수 차에 의한 영향이 생기며, MTS의 분해시 생성되는 부산물과 비정질 SiC 와의 반응성이 커지고, 온도증가에 따른 결정화과정에서 비정질막이 일부 떨어져나감에 따른 것으로 생각된다.

3. C₂H₂에 의한 carbonized layer 형성 후의 증착

3% C₂H₂ in H₂로 1050°C, 5 torr에서 SiC 층 형성 후 1200°C에서 증착된 막이 가장 안정한 결과를 나타내었다. carbonization시 기판이 Si의 공급원은 되는데 일정 두께이상의 SiC 막이 성장되면 그 SiC 내에서는 Si원자와 C원자의 확산이 거의 일어나지 않기 때문에 Si의 공급원이 차단된다. 따라서 지속적인 SiC 층 성장을 위해서는 확산경로가 필요하게 되는데, 계면과 박막에 결함들이 생겨 이러한 역할을 하고 이를 통하여 Si원자가 빠져나감으로써 계면 부근에 결함들이 형성되게 된다고 사료된다. 또, XRD 분석을 통해 증착층의 우선배향성을 조사하였는데, C₂H₂에 의한 carbonized layer 형성 후의 증착 공정에서 기판배향(100)의 영향을 가장 많이 받아 (200) 면으로의 우선배향성이 앞의 다른 공정에 비해 현격하게 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 과학재단의 핵심전문 연구비 지원 (과제번호:961-0802-020-2)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Ikoma, M. Ymanaka, H Yamaguchi and Y. Schichi, "Heteroepitaxial Growth of β -SiC on Si (111) by CVD Using a $\text{CH}_3\text{Cl-SiH}_4\text{-H}_2$ Gas System," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, pp.3208 (1991).
2. Bishop, J.A. Freitas, Jr., "Photoluminescence Characterization of Cubic SiC Grown by Chemical Vapor Deposition on Si Substrates," *J. Crystal Growth* **106** 38-46 (1990).
3. M. Blouin, D. Guay, M. A. El Khakani, M. Chaker, S. Boily and A. Jean, "Atomic Force Microscopy Study of the Microroughness of SiC Thin Films," *Thin Solid Films*, **249**, pp.38 (1994).
4. Sheldon et al., "Epitaxial Nucleation of Polycrystalline Silicon Carbide during Chemical Vapor Deposition," *J. Mater. Res.*, Vol 8, No.5, May, pp.1086 (1993).
5. T. Takahashi, K. Hagiwara, Y. Egashira and H. Komiyama "The Effect of Gas-Phase Additives C_2H_4 , C_2H_6 and on SiH_4/O_2 Chemical Vapor deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, pp.1355 (1996).
6. A. J. Steckl and J. P. Li, "Epitaxial Growth of β -SiC on Si by RTCVD with C_2H_6 and SiH_4 ," IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, Vol. 39, NO 1, Jan, pp. 64, (1992)
7. K. Furukawa et al, "Defect Reduction of CVD-Grown Cubic SiC Epitaxial Films on Off-Axis Si(100) Substrate with a Novel Off-Direction" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 198, pp.559 (1990).
8. Nordell, S. Nishino, et al, "Influence of H_2 Addition and Growth Temperature on CVD of SiC Using Hexamethyldisilane and Ar," *J. Electrochem Soc.*, Vol. 142, No. 2, 565 (1995).
9. A. J Steckl, C. Yuan, J. P. Li and M. J. Loboda, "Growth of crystalline 3C-SiC on Si at reduced temperatures chemical vapor deposition from silacyclobutane," *Appl. Phys Lett.* **63**, 24, pp.3347 (1993).
10. R. Rodrigues-Clemente, A. Figureas, S Garelik, B. Armas and C. Combescure "Influence of temperature and tetramethylsilane partial pressure on the β -SiC deposition by cold wall CVD," *J. Crystal Growth*, **125**, pp.533 (1992)
11. A. Josiek, F Langlais. "Residence-Time Dependent Kinetics of CVD Growth of SiC in the MTS/ H_2 System," *J. Crystal Growth*, **160**, pp.253 (1996)
12. Chien C. Chiu and Seshu B. Desu, "Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) of β -SiC on Si (100) Using MTS in a Hot Wall Reactor," *J. Mater. Res.*, Vol.8. No. 10, Oct., pp.2617 (1993).
13. S. V. Sotirchos and G. D. Papasouliotis, "Kinetic Modelling of the Deposition of SiC from Methyltrichlorosilane," *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 250, pp.35 (1992).
14. A. Addamiano and J. A. Sprague, "Buffer-layer Technique for The Growth of Single Crystal SiC on Si," *Appl. Phys. Lett.*, **44**(5), 1 March, pp.525 (1984).
15. 김 동주, 최 두진, 김 영욱, 박 상환, "화학증착 탄화규소에 의한 흑연의 표면 개질 연구 -수평형 화학증착 반응관에서 탄화규소 성장 특성-,
한국요업학회지, **32**(4), 419-428 (1995).
16. M Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, pp. 195-243 by ACADEMIC PRESS, Inc. (1992).
17. A. Suzuki, K. Furukawa, Y. Higashigaki, S Harada, S. Nakajima and T. Inoguchi, "Epitaxial Growth of β -SiC Single Crystals by Successive Two-Step CVD," *J. Crystal Growth*, **70**, pp.287 (1984).
18. Chien C. Chiu and Seshu B Desu, "SiC Thin Films by Chemical Conversion of Single Crystal Si," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 250, pp.179 (1992).
19. J. P. Li and A. J. Steckl, "Nucleation and Void Formation Mechanisms in SiC Thin Film Growth on Si by Carbonization," *J. Electrochem Soc.*, Vol. 142, No. 2, February, pp.634 (1995).
20. C. J. Mogab and H. J. Leamy, "Conversion of Si to Epitaxial SiC by Reaction with C_2H_2 ," *J Appl. Phys.*, Vol.45, No. 3, March, pp.1975 (1974).
21. G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, F. Cauwet, J Bouix, P. Durupt, J. Olivier and R. Bisaro, "Infrared Kinetic Study of Ultrathin SiC Buffer Layers Grown on Si (100) by Reactive Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **278**, pp.22 (1996).
22. J. B Posthill, R. A. Rudder, S. V. Hattangady, G. G. Forntain, T. P. Humphreys, R. J. Nemanich, N. R. Parikh and R. J. Markunas, "Heteroepitaxial $\text{C}_3\text{Si}_2/\text{Si}$ (100) Metastable Alloys," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 198, pp.497 (1990)
23. C. Barret and T. B. Massalski, *Structure of metals*, pp 204, Pergamon Press (1980).
24. K. E. Haq and I. H. Khan, "Surface Characteristics and Electrical Conduction of β -SiC Films Formed by Chemical Conversion," *J. Vac. Sci Technol.*, **7**, pp.490 (1970)