

SiC의 선택적 증착에 관한 연구

양원재, 김성진*, 정용선**, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133- 791

*삼성종합기술원, 경기도, 440- 600

**한양대학교 세라믹소재연구소, 서울, 133- 791

A study on the SiC selective deposition

Won Jae Yang, Seong Jin Kim*, Yong Sun Chung** and Keun Ho Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon 440-600, Korea*

***Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 화학기상증착법을 이용하여 tetramethylsilane(TMS)과 hexamethyldisilane(HMDS)으로부터 SiC 층을 증착시켰다. 반응관 내의 압력은 1 torr를 유지시켰으며, H₂ 가스를 사용하여 precursor를 반응로내로 수송하였고 1200°C의 반응온도로 SiC 증착이 이루어졌다. 기판은 tantalum으로 masking한 Si-wafer와 platinum, molybdenum으로 masking한 MgO 단결정을 사용하였다. 금속층(Ta, Pt, Mo)에서의 SiC 증착 양상과 Si, MgO위에서의 SiC 증착 양상을 비교함으로써 SiC 증착의 선택성을 관찰하였다. 증착층의 주된 상은 X-선 회절 분석에 의해 β-SiC로 확인되었다. 또한 전자현미경 분석을 통해 각 층에서의 증착 양상의 차이를 조사하였다.

Abstract SiC thin films were deposited by chemical vapor deposition method using tetramethylsilane (TMS) and hexamethyldisilane (HMDS). The chamber pressure during the deposition was kept at about 1 torr. Precursor was transported to the reaction chamber by H₂ gas and SiC deposition was carried out at the reaction temperature of 1200°C. Si-wafer masked with tantalum and MgO single crystal covered with platinum and molybdenum were used as substrates. The selectivity of SiC deposition was observed by comparing the microstructure between metal (Ta, Pt and Mo) surfaces and substrate surfaces (Si and MgO). The deposited films were

identified as the β -SiC phase by X-ray diffraction pattern. Also, the deposition-behavior of SiC on each surface was investigated by the scanning electron microscope analysis.

1. 서 론

SiC는 동질이상(polymorphism)을 나타내는 재료로서 zinc blende 구조를 갖는 입방정계의 β -SiC(또는 3C-SiC)와 그밖에 입방정계 구조가 아닌 α -SiC(또는 6H, 2H-SiC)의 구조가 있는데[1] 모두 열적, 기계적 특성이 우수하고 특히 전기적 특성으로는 energy band gap이 3C의 경우 2.2 eV에 달하는 wide band gap semiconductor에 속한다. 또한 반도체 재료로 사용될 경우 device에 필요한 성능인 빠른 속도, 높은 출력, 높은 주파수, 방사 손상에 대한 높은 저항성 등의 특성을 갖추고 있다.

반도체 재료로 많이 활용되고 있는 Si는 energy band gap이 1.11 eV로 낮기 때문에 소자온도를 150°C 이하로 유지시켜야 하지만 SiC는 energy band gap이 2.0 eV이상이어서 고온(약 700°C까지)에서의 사용이 가능한 반도체 재료로 유망하다[2].

그러나 SiC는 화학적, 열적으로 극히 안정

하여 일반적인 식각방법이 곤란하여 회로 구성을 위한 patterning이 어려운 문제점이 있다. 따라서 SiC의 선택적 증착 방법이 이러한 문제점 해결을 위한 방법으로 유망하다고 여겨진다. 일반적으로 선택적 증착은 기판에 SiC와의 계면에너지가 큰 재료로 masking하여 기판-SiC와 mask 재료-SiC간의 계면에너지 차이에 의한 SiC 핵 생성속도 및 핵 성장속도의 차별화를 이용으로써 성취되어질 수 있다[3].

일반적으로 화학기상증착법은 organosilane 화합물로부터 고순도의 SiC 층을 얻는데 매우 효율적인 방법임이 입증되어 왔다[4,6]. 또한 Si 기판위에 SiC 증착을 이루는데 많은 기술적 발전을 이루어 왔으며 SiC device의 성공적인 제조를 위해 1000°C보다 더 낮은 온도에서 고품질의 β -SiC 막을 증착할 수 있는 성장기술을 개발하는 것이 바람직하다[7,8].

따라서 본 연구에서는 화학기상증착법을 사용하여 SiC를 증착시켜 기판에 따른 증양상의 차이를 관찰하여 증착의 선택성을 확인

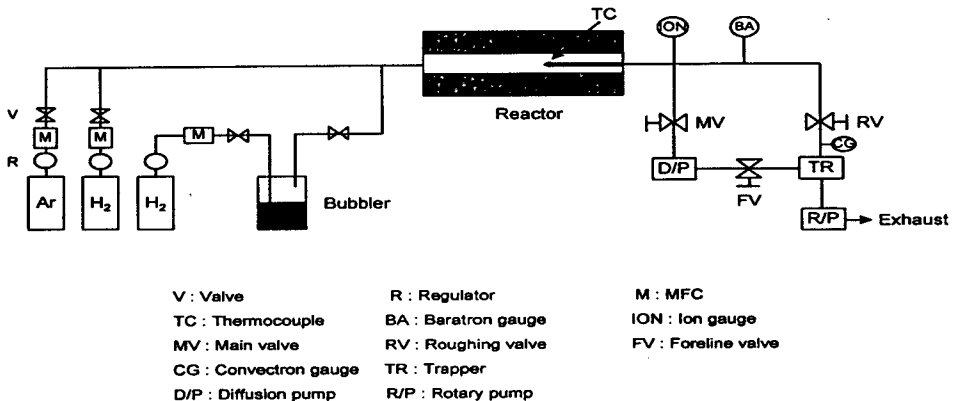


Fig. 1. Schematic diagram of the hot-wall type CVD apparatus.

하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발원료로 사용할 물질이 액체상태이므로 이의 기화를 위해 bubbler를 준비하였으며 hot wall type의 SiC tube 전기로를 반응로로 사용하였다. 유해성분 제거를 위해 분말을 채워 넣은 trapper를 장착하였다. 본 연구에 사용한 CVD 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

화학증착용 기관으로 다음의 2가지를 사용하였다. 먼저 Si wafer 위에 sputtering 공정으로 tantalum 층을 증착시킨 후 photolithography 공정으로 tantalum 층을 patterning시켰다. 즉, Si 기관 위에 tantalum으로 masking이 된 상태로 준비되었다. 또 다른 하나의 기관은 MgO 단결정에 Platinum과 Molybdenum ribbon을 감싼 상태로 준비하였다.

기관은 표면에 있는 유기물질 등의 오염물질을 제거하기 위해 아세톤과 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에서 세척한 후 건조하여 사용하였다. 기관을 올려 놓을 susceptor로는 graphite를 사용하였고 기저면에서 15°의 경사를 이루게 하였으며 기관을 올려 놓은 susceptor는 반응관의 hot zone에 위치시켰다.

증착을 위한 Si와 C의 공급원으로는 organosilane 화합물인 tetramethylsilane(TMS)와 hexamethyldisilane(HMDS)를 사용하였고 purging gas로는 Ar을, carrier 및 분위기 gas로는 H₂를 사용하였다. 액상의 TMS 또는 HMDS를 bubbler내에 넣고 carrier gas를 bubbler내에 흘려주어 TMS(또는 HMDS)를 반응관내에 gas 상태로 공급시켰다. Bubbler는 chiller를 사용하여 15°C의 온도를 유지시켰고 이 때 HMDS의 증기압은 약 17 torr였다. 반응관내

로 공급되어지는 반응 gas의 유량은 bubbler의 온도와 압력, 그리고 반응원료의 증기압에 의해 결정되어진다. 일반적으로 기화되는 액체의 포화 증기압으로부터 혼합기체의 조성이 계산되어지는데 이는 Schaus[9] 등에 의해 다음의 식으로 나타난다.

$$F_r = \frac{F_c P_r}{P_o - P_r}$$

F_r : 반응물의 유량

F_c : Carrier gas의 유량

P_o : 총압력(output pressure)

P_r : 반응물의 포화증기압

준비된 기관을 susceptor 위에 올려 놓은 다음 반응관 내에 장입한 후 oil rotary pump를 작동시켜 반응관 내의 압력을 10⁻³ torr 정도까지 낮추었고 그 다음에 반응관 내에 Ar gas를 흘려주어 충분히 purging하면서 증착온도를 목적하는 온도까지 상승시켰다. 목적하는 온도에 다다르면 carrier gas를 bubbler에 흘려주면서 bubbler내의 출발원료를 기화시켰다. 유체의 흐름이 일정하다고 생각될 때 밸브를 열어 반응 gas를 반응관 안으로 흘려 보냈다. 반응 gas의 원활한 흐름을 위해 한쪽에서는 계속 H₂ gas를 공급해 주었다. 반응과정 중의 반응로내 압력은 가스의 유량 조절을 통해 결정되었다. 증착과정이 끝나면 carrier gas의 유입을 중단시키고 분위기 H₂ gas는 계속 공급하면서 H₂ 분위기를 유지시켰다. 균열 방지를 위해 냉각은 서서히 진행시켰으며 H₂ gas의 공급은 중단하고 Ar gas를 흘려주면서 purging하였다. 실험과정의 모식도는 Fig. 2에 나타내었다.

Si 및 MgO 기관과 그 위에 형성된 Ta 금속층 그리고 Pt, Mo 금속층에서의 증착양상 및 각각의 표면형상을 관찰하기 위해 SEM 분

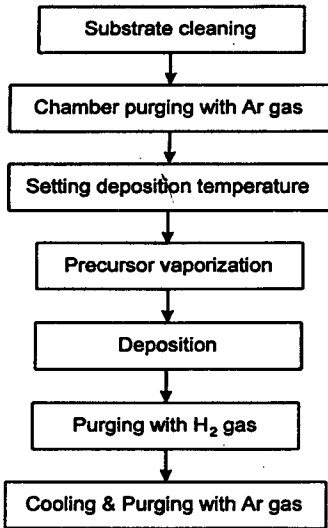


Fig. 2. Experimental procedures of the SiC deposition in CVD system.

석을 하였다. 또한 증착층의 결정상은 XRD 분석에 의해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Si와 금속(Ta)층에서 SiC 증착양상의 변화

Precursor로서 TMS와 HMDS를 사용하고, carrier H₂ gas의 유량은 5 sccm, chamber내의 압력은 1 torr, total H₂ gas의 유량은 400 sccm의 조건에서 20분간 증착한 결과 증착 양상은 다음과 같았다.

1300°C에서 증착하였을 경우 Si가 용융되는 현상이 발생하였다. 이는 Si가 Ta와의 반응으로 인해 용융점이 낮아져서 Si의 녹는점인 1410°C보다 더 낮은 온도에서 녹아버리는 것으로 판단된다[10]. 또한 1250°C의 반응온도에서도 역시 Si가 Ta와 반응하여 약간 용융되는 경향이 나타났다. 따라서 증착온도를

1200°C로 낮추어 보았다.

1200°C에서는 Si가 용융되는 정도는 크지 않으나 Ta와 반응하는 경향이 약간은 나타나고 있다. 증착의 양상을 살펴보면 Fig. 3 (a)에서처럼 Si 층 위에 표면이 비교적 매끄러운 SiC phase가 형성되었다. 형성된 SiC 막은 약 1.3 μm의 두께를 나타냈다. 그러나 Fig. 3 (b)에서 보여지는 것처럼 Ta 층에서는 Si 위에 형성된 증착층과는 달리 금속층과의 반응에 의해 다른 종류의 상이 형성되어짐을 확인할 수 있었다. 또한 Ta 층에서 형성된 증착층은 약한 물리적 힘에 의해서도 기판으로부터 쉽게 박리되는 양상을 육안으로 확인할 수 있었다. 따라서 Ta 층 위에는 약한 접착력을 갖는 SiC 이외의 다른 상이 형성되어짐을 확인할 수 있었다. 또한 이 온도에서 Si 기판과 Ta가 반응을 일으키는 양상을 볼 수 있는데 Fig. 4 (a)는 Ta 층에서 금속 증착층이 반응하여 Ta 일부가 손상되어 있는 모습이고 Fig. 4 (b)를 통해 Ta가 Si와 반응하여 경계면이 상당히 손상되어 있음을 알 수 있으며 Fig. 4 (c)는 Ta층의 손상이 일어나 Ta의 아래층이 드러난 부분인데 Si와 Ta가 반응하여 새로운 phase가 형성되었을 것으로 추정된다. Fig. 5는 Si와 Ta의 반응모습을 보여주는데 그림의 오른쪽에 있는 Ta이 Si쪽으로 확산되어져 가고 있음을 WDS 분석에 의

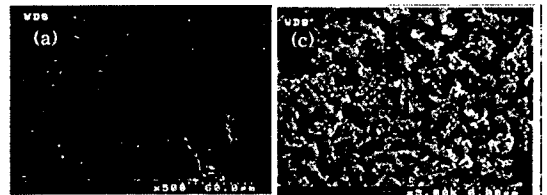


Fig. 3. SEM micrographs of Si substrate at HMDS = 0.2 sccm, T = 1200°C, P₁ = 1 torr ; (a) SiC on Si layer and (b) Ta layer.

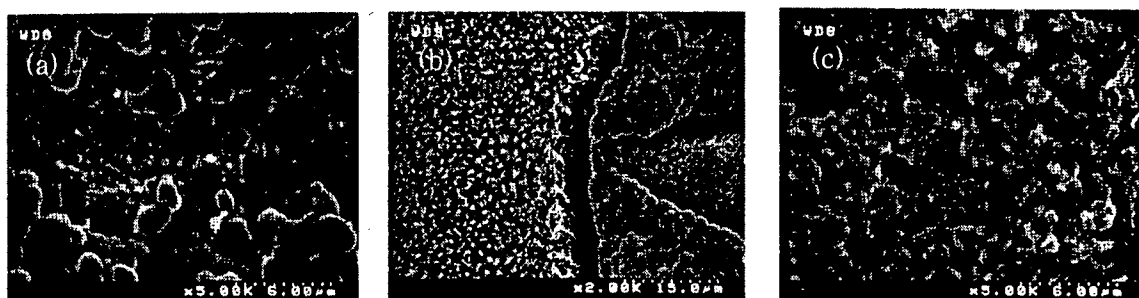


Fig. 4. SEM micrographs of Si substrate at TMS = 0.15 sccm, T = 1200°C, P₁ = 1 torr ; (a) Ta layer, (b) Interface between Si and Ta layer and (c) Si layer below Ta layer.

해서 알 수 있었다.

결국 Ta 층에는 SiC phase의 형성은 이루어지지 않았음을 알 수 있으며 이를 통해 Si 층과 Ta 층에서 SiC 증착의 선택성이 나타났음을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 이러한 선택적 증착 양상의 모습을 보여주고 있다. 그러나 Si 기판에는 SiC의 증착이 이루어지고 mask 재료인 Ta 층에는 SiC의 증착이 이루어지지 않는 완전한 선택적 증착은 이루지 못하였다. 또한 Si 층 위에 SiC의 증착이 이루어졌어도 기판인 Si가 Ta 층과 반응에 의해 많이 손상되어져 있을 것이라 생각된다.

Fig. 7은 1200°C의 온도에서 생성된 증착층을 X-선 회절 분석한 것으로 β-SiC의 상이 형성되었음을 알 수 있고 다결정질의 막이

형성됨을 확인할 수 있었다.

기판에 masking 재료를 사용할 경우 기판-SiC의 계면에너지는 작고 masking 재료-SiC의 계면에너지가 크다면 masking 재료에서보다 기판 위에서 SiC의 핵 생성속도 및 성장속도가 높아서 선택성이 향상될 수 있다. 일반적으로 비금속-비금속간의 계면에너지보다 비금속-금속간의 계면에너지가 높기 때문에 SiC-Si의 계면에너지보다 SiC-Ta의 계면에너지가 높을 것으로 사료된다[11]. 이로 인해 Si층 위에서 SiC 증착이 우선적으로 일어나서 증착의 선택성을 이루어 낼 수가 있다. 따라서 계면에너지 차이를 크게 나타낼 수 있도록 금속을 masking 재료로 사용하거나 기상의 반응물질이 masking 재료와 반응하여 SiC

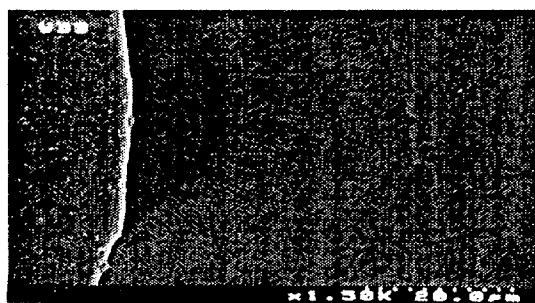


Fig. 5. SEM micrograph of Si substrate nearby Ta mask layer at HMDS = 0.2 sccm, T = 1200°C, P₁ = 1 torr.



Fig. 6. SEM micrograph of Si substrate with Ta mask layer at HMDS = 0.2 sccm, T = 1200°C, P₁ = 1 torr.

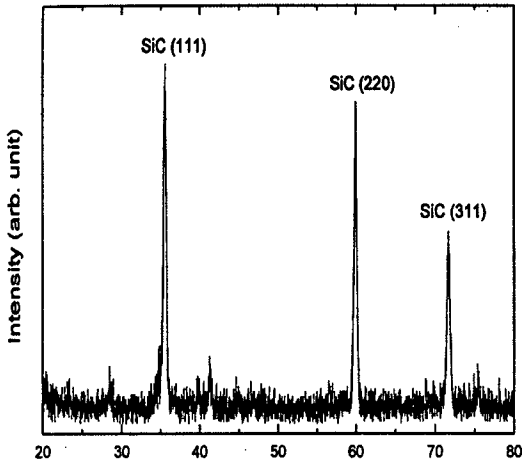


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of SiC at HMDS = 0.2 sccm, $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P_t = 1$ torr.

이외의 다른 종류의 상을 형성하는 것이 바람직한 방법임을 알 수 있다.

3.2. MgO와 금속(Pt, Mo)층에서 SiC 증착양상의 변화

출발원료로서 HMDS를 사용하고 flow rate는 0.2 sccm, chamber내의 압력은 1 torr의 조건에서 20분간 증착시켰을 때 1200°C 의 반응온도에서 증착양상을 보면, Fig. 8에 나타나

있듯이 MgO 층 위에는 SiC의 증착이 부분적으로 일어났음을 알 수 있고 Pt와 Mo 층 위에는 SiC의 증착이 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다. 이러한 선택성은 금속층에서 보다는 MgO 층에서 SiC 증착이 쉽게 이루어지고 있음을 제시하는 것으로서 Reisman [12] 등에 의해 보고된 일반적인 선택적 증착의 과정과 유사한 결과임을 확인할 수 있다.

앞에서 언급한 경우와 마찬가지로 SiC-MgO의 계면에너지보다 SiC-Pt, SiC-Mo의 계면에너지가 높기 때문에 MgO 층 위에서의 SiC 증착속도가 증가하여 선택성이 나타난다고 사료된다.

MgO와 SiC는 같은 cubic 구조이고 각각의 격자상수는 4.213 Å, 4.36 Å으로 격자상수가 비슷하여 양질의 SiC 박막을 증착할 수 있으리라 예견되지만 커다란 열팽창계수 차이(~65%) 때문에 냉각중 많은 구조 결함이 발생하리라 생각된다[13,14].

4. 결 론

1) 반응관 내의 압력을 1 torr, 반응온도를 1200°C 로 하였을 때, 출발원료로 hexame-

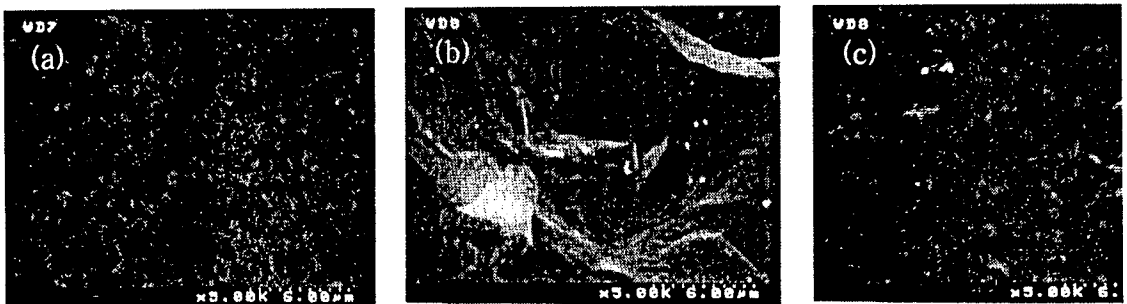


Fig. 8. SEM micrographs of MgO substrate at HMDS = 0.2 sccm, $T = 1200^{\circ}\text{C}$, $P_t = 1$ torr ; (a) SiC on MgO layer, (b) Pt layer and (c) Mo layer.

thyldisilane(HMDS)를 사용하여 SiC의 증착층을 형성할 수 있었다.

2) Ta으로 masking한 Si 기판의 경우 Si 층에 SiC의 증착이 이루어졌고 반면에 Ta 층에는 SiC가 아닌 접착력이 약한 다른 종류의 상이 형성되었다. 이를 통해 Ta 층과 Si 층에 SiC 증착의 선택성이 있음을 확인할 수 있었다. 또한 Si와 Ta의 반응이 일어남을 확인하였다.

3) MgO 기판위에 Pt, Mo ribbon을 masking 재료로 사용한 경우에서도 MgO 층에서 SiC 층이 형성되었고 금속(Pt, Mo)층에서의 증착양상과 비교했을 때 SiC 증착의 선택성이 있음을 확인할 수 있었다.

4) SiC 증착의 선택성 발현을 위해서는 증착속도의 차별화를 이룰수 있도록 SiC와의 계면에너지가 큰 금속 masking 재료를 사용하거나 masking 재료가 기상의 출발원료와 반응하여 다른 종류의 상이 형성되도록 하는 것이 바람직한 방법인 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 핵심전문 연구지원(과제번호 : 971-0802-024 2)으로 수행한 연구 결과의 일부분으로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] R.C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry 2nd ed. (Cambridge University Press, UK, 1996) p. 144.
- [2] Y.H. Seo, K.S. Nahm, E.K. Suh, H.J. Lee and Y.G. Hwang, Inst. Phys. Conf. Ser. 142 (1996) 169.
- [3] Y. Oshita and A. Ishitani, J. Appl. Phys. 66(9) (1989) 4535.
- [4] A. Figueras, S. Garelik, J. Santiso, R. Rodriguez-Clemente, B. Armas, C. Combescure, R. Berjoan, J.M Saurel and R. Caplain, Mat. Sci. Eng. B11 (1992) 83.
- [5] K. Yasui, H. Fujita, N. Ninagawa and T. Akahane, Inst. Phys. Conf. Ser. 142 (1996) 253.
- [6] Sabine Bielan and Rolf Arendt, Mat. Sci. Eng. B11 (1992) 289.
- [7] Vlaskina S.I., Kim Y.S., Cho N.I., Vlaskin V.I., Rodionov V.E., Svechnikov S.V., Bereginisky L.I. and Shaginian L.R., Inst. Phys. Conf. Ser. 142 (1996) 173.
- [8] S. Nishino, J.A. Powell and H.A. Will, Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 460.
- [9] C.F. Schaus, W.J. Schaff and J.R. Shealy, J. Crystal Growth 77 (1986) 360.
- [10] T.B. Massalski, J.L. Murray, L. M. Bennett, and H. Baker, Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2 (American Society for Metals, 1986) p. 2050.
- [11] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics 2nd ed. (John Wiley & Sons, Inc., 1976) p. 208.
- [12] A. Reisman and D. Temple, U.S. Patent, 5,201,995 (1993).
- [13] D.R. Lide, H.P.R. Frederikse, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. (CRC Press Inc., 1994) pp. 12-27.
- [14] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics 2nd ed., (John Wiley & Sons, Inc., 1976) p. 595.