

## 열처리에 따른 W 박막과 6H-SiC의 계면반응에 관한 연구

신양수 · 이병택

광주광역시 북구 용봉동 300, 전남대학교 금속공학과

### Interfacial Reactions between W Thin Film and 6H-SiC during Heat Treatments

Yang-Soo Shin and Byung-Teak Lee

Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757

(1998년 1월 12일 받음, 1998년 4월 17일 최종수정본 받음)

**초 록** 6H-SiC와 W의 계면에서 열처리에 따라 일어나는 반응을 X-선 회절분석 및 투과전자현미경을 이용하여 분석하였다. 연구결과 900°C까지 새로운 상의 형성은 없었고, 1100°C와 1300°C에서  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 형성되어 서로 혼재되어 있으며 반응하지 않은 W은 없음을 관찰하였다. 이는 이미 보고된 W/ $\beta$ -SiC의 경우와 일치하는 결과로서 이 온도영역에서  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 안정상임을 시사하고 있다.

**Abstract** Phase reactions at W/6H-SiC interfaces during heat treatments were investigated by X-Ray diffractometer and transmission electron microscopy. No detectable reactions were found after annealing at up to 900°C, whereas formation of  $W_5Si_3$  and  $W_2C$  was observed after annealing at 1100°C and 1300°C. This result is consistent with a previous report that the reactions between 3C-SiC and W occurs at 1100°C, and suggests that  $W_5Si_3$  and  $W_2C$  are the stable phases in this temperature range.

### 1. 서 론

SiC는 polytype에 따라 energy bandgap이 2.2~3.3 eV 정도로 넓고, breakdown voltage가  $4 \times 10^6$  V/cm 정도, 열전도도가 5W/cm.K 정도, saturated drift velocity가  $2.5 \times 10^7$  정도로 GaAs나 Si에 비해 매우 높으며 특히 열적, 화학적 안정성이 매우 뛰어나서 고온, 고속, 고용량, 내환경용 전자소자를 제작하기 위한 노력이 1960년대부터 계속되어 오고 있다.<sup>1-3)</sup> 600°C 이상에서 사용할 수 있는 Ohmic 금속화 공정의 개발은 고온용 SiC 소자의 실현에 있어 가장 큰 문제점 중의 하나이다.<sup>4)</sup> 현재 Ohmic용 금속으로는 n-SiC에 대해 주로 Ni, Au 계통이, p-형에 대해서는 Al 계통이 주로 사용되고 있으며 고온사용 가능성을 높이기 위해 W, Ti, Ta 등의 금속에 대한 연구도 보고되고 있으나<sup>3-7)</sup> 600°C 이상의 고온에서 만족할 만한 특성을 보이는 공정은 아직 보고된 바 없다.

W은 SiC와의 화학반응이 800°C까지 발생하지 않고 이에 따라 계면의 전기적 특성도 변화하지 않으며,<sup>8)</sup>  $10^{17}$ - $10^{19}$ /cm<sup>3</sup> 정도로 도핑된 SiC 기판에 대해 증착 상태에서,<sup>9)</sup> n-type 6H-SiC의 경우 1200°C 이상의 온도에서 열처리를 통해,<sup>10)</sup> p-type 6H-SiC 기판 상에 1900°C 이상의 온도에서 열처리를 통해<sup>11)</sup> Ohmic contact이 형성된다고 보고되어 고온 금속화 공정에 유력한 금속으로 사료되고 있다.

금속과 반도체 계면의 고온반응을 연구하는 작업은 계면에서의 상 반응이 접촉저항의 변화와 밀접한 관계가 있다는 측면에서 고온 접촉용 금속을 연구하는데 있어 선행되어야

하는 중요한 작업이다. 그러나 W/SiC 시스템에 있어서는 1100°C에서 계면에  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 형성되었다고 보고되어 있을 뿐<sup>8)</sup> 넓은 온도범위에 걸친 보다 상세한 연구 결과는 보고되지 않고 있다. 특히 상기 결과도 3C-SiC과 W 상호반응에 관한 것으로 실제 전자소자에 활용되는 6H-SiC 기판에 관한 문헌은 없으며 반응의 분석기법도 오제전자분석법, 러더포드 후방산란법 등 간접적인 방법이 주로 사용되었다.

이에 따라 본 연구에서는 전자소자의 소재로써 주로 연구되고 있는 6H-SiC 기판상에 W 박막을 증착하고, 최고 1300°C까지의 온도에서 열처리하여 계면에서 발생하는 반응을 X-선 회절 (XRD) 및 계면의 실제 영상을 관찰할 수 있는 투과전자현미경 (TEM) 방법으로 분석함으로써 고온에서 발생하는 계면 반응을 상세히 규명하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 기판은 CREE사에서 시판하는 n-type 6H-SiC (0001) 연구용 기판으로서  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  방향으로 3.5° off된 방향을 가지고 있었고 표면은 Si-face이었으며, 자유전자 밀도는  $3 \times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup>였다. W 박막은 전자빔 증착장치를 이용하여  $7 \times 10^{-7}$  torr 정도의 기본 압력에서 증착하였으며, 증착 속도는 대략 1.8 nm/min였다. 열처리에는 고온용 튜브로를 이용, 고순도 Ar 분위기로 유지되는 석유판 속에서 700, 900, 1100, 1300°C의 온도에서 각각 30min씩 수행하였다. 열처리 후 W/6H-SiC의 계면 반응 분석은 먼저 X-선 회절기 (XRD, X-ray diffrac-

tometer, RIKAKU)를 이용하여 구성 상을 파악한 후 투과 전자현미경 (TEM, transmission electron microscopy, JEOL-2000FX)을 이용하여 미세조직 및 계면 상을 파악하였고, TEM에 부착된 EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy, Oxford eXLII)로 미세상들의 성분을 분석하였다. 사용된 EDXS는 Al thin window를 장착하여 원자번호 4인 탄소의 검출이 가능하다. 단면 TEM 시편은 샌드위치 구조를 제작하여 딥플링 및 이온 밀링하는 통상적인 기법으로 제작하였다.

### 3. 결과 및 고찰

W의 증착 직후와 700°C, 900°C에서 열처리 후 W/6H-SiC의 XRD 결과 및 단면 TEM 결과를 그림 1과 그림 2에 각각 나타내었다. XRD 스펙트럼으로부터 900°C까지 상변화는 없었으며, 열처리 온도가 상승함에 따라 W 피크가 날카로워지는 것으로 보아 결정성이 점점 좋아짐을 알 수 있다. 그림 2는 (a,b) 증착직후와 (c,d) 700°C, (e,f) 900°C 열처리한 후의 단면 TEM 다중빔 명시야 (MB-BF, multi-beam bright field) 영상 및 제한시야 회절패턴 (SADP)을 나타낸 것이다. 증착 직후의 단면영상 (그림 2a)으로부터 결정립 크기가 대략 2~3 nm 정도로 매우 작은 기둥형태 (columnar)의 다결정 박막이 증착되었음을 알 수 있으며 이는 비교적 넓은 피크를 보이는 XRD 결과와 일치한다. SADP (그림 2b) 또한 W (110)의 약한 환도형이 관찰됨으로써 결정립 크기가 매우 작은 다결정 박막이 성장되었음을 보여준다.

700°C에서 열처리한 후의 단면영상 (그림 2c)에서는 결정립 크기가 10~20nm 정도로 증가한 것이 관찰되며, 대체적으로 열처리 전과 유사한 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다. 900°C에서 열처리한 후에는 (그림 2e) 박막 전체 형태가 거칠어져 있으며, 결정립의 크기는 상당히 증가하였으나, 계면은 평탄한 모양을 유지하고 있어 아직 계면에서의 반응은 일어나지 않았음을 알 수 있다. SADP (그림 2f) 또한 W (200) 등의 점도형이 관찰되어 W의 결정성이

상당히 좋아졌음을 나타내고 있다. 그림 1의 XRD 결과에서 W 피크들이 날카로워지는 것은 이러한 결정립 성장 및 W 박막 내부에 존재하는 응력의 해소에 의한 것이라고 생각된다.

그림 3은 증착 직후 및 1100°C와 1300°C에서 열처리 후의 XRD 결과로써 피크 위치 분석 결과  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 함께 형성되었으며 반응하지 않고 남아있는 W는 없는 것을 알 수 있었다. 그림 4는 1100°C에서 열처리한 후의 (a) 저배율 및 (b) 고배율 MB-BF 영상으로 열처리 후 계면은 거칠어져 있으며 W와 SiC 계면에서 반응이 일어나 새로운 상이 형성되었음을 알 수 있다.

그림 4c는 시료의 특정 부분에서 얻어진 SADP로써 면간 거리가 각각 6.8Å, 3.25Å 이고 그 사이 면간각도가 약 44°인 회절점들이 관찰되는 것으로 보아  $W_5Si_3$  (110)과 (211) 면의 회절점임을 알 수 있다. 그림 4d는 다른 부분의 회절패턴으로 면간 거리가 각각 1.26Å, 0.98Å 이고 면간각도가 약 40°인 것으로 보아  $W_2C$  (223)과 (044) 면의 회절점을 나타내고 있어 XRD 결과와 잘 일치한다.

1100°C 열처리 후 계면에 새로 형성된 상들의 TEM-EDXS (그림 5) 분석은 주피크인  $W \alpha$  (1.775 KeV)와  $Si K \alpha$  (1.740 KeV)의 위치가 근접하여 존재하므로 정확한 분석에 상당한 어려움이 있었다. 그림 5a는 BF 상에서 상대적으로 검은 부분을 분석한 EDX 스펙트럼으로 W와 Si에 해당되는 하나의 피크만 검출되는 것으로 보아  $W_5Si_3$  상인 것으로 사료되며, 그림 5b는 상대적으로 밝은 부분을 관찰한 것으로 W와 C이 동시에 검출되는 것으로 보아  $W_2C$  상인 것으로 사료된다.

그림 6은 1300°C에서 열처리한 후 (a) 저배율 및 (b) 고배율 MB-BF, (c,d) SADP 사진을 나타낸 것이다. 저배율 영상으로부터 박막이 끊어져 있음을 볼 수 있는데 이는 새로운 상이 형성되면서 뭉침현상 (agglomeration)이 발생한 것을 의미하며, 고배율 영상으로부터 박막/기판 계면이 약간 거칠어져 있는 것이 관찰된다. 그림 6c는 시료의 한 부분에서 얻어진 SADP로써 면간 거리가 각각 4.8Å, 2.4Å 이고 그 사이 면간각도가 약 91°인 회절점이 관찰되는 것으로 보아  $W_5Si_3$  (020)과 (400) 면의 회절점임을 알 수 있다. 그림 6d는 시료의 다른 부분을 관찰한 것으로 면간 거리가 각각 2.26Å, 1.33Å 이고 면간각도가 약 47°인 회절점들이 관찰되는 것으로 보아  $W_2C$  (121)과 (302) 면의 회절점임을 알 수 있어 XRD 결과와 일치하고 있다.

그림 7은 1300°C에서 열처리한 후의 TEM-EDXS 결과이다. 그림 7a는 BF 상에서 상대적으로 검은 부분을 관찰한 것으로 W, Si와 소량의 carbon이 검출되는 것으로 보아  $W_5Si_3$  상인 것으로 사료되며, 그림 7b는 상대적으로 밝은 부분을 분석한 것으로 W와 C의 검출된 양으로 보아  $W_2C$  인 것으로 사료된다.

Baud 등은 단결정  $\beta$ -SiC에 W를 증착시킨 후 급속열처리하여 상변화를 관찰한 결과 1100°C에서  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 형성되었고 반응하지 않은 W는 없다고 보고하였다.<sup>8)</sup>

본 연구의 결과 900°C에는 W/6H-SiC 계면반응이 일어

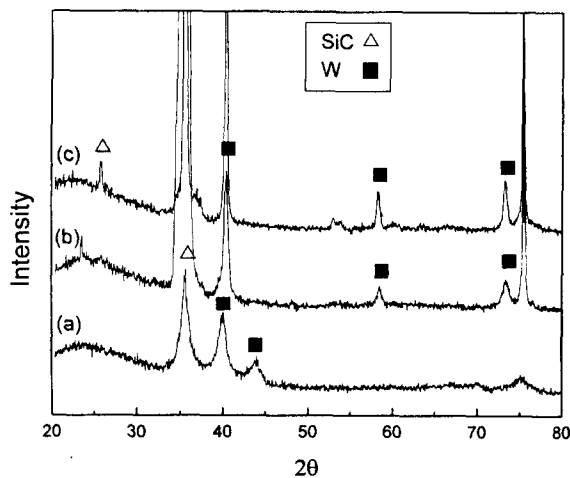


Fig. 1. XRD spectra of W/6H-SiC, (a) as-deposited, (b) annealed at 700°C, and (c) annealed at 900°C for 30 min.

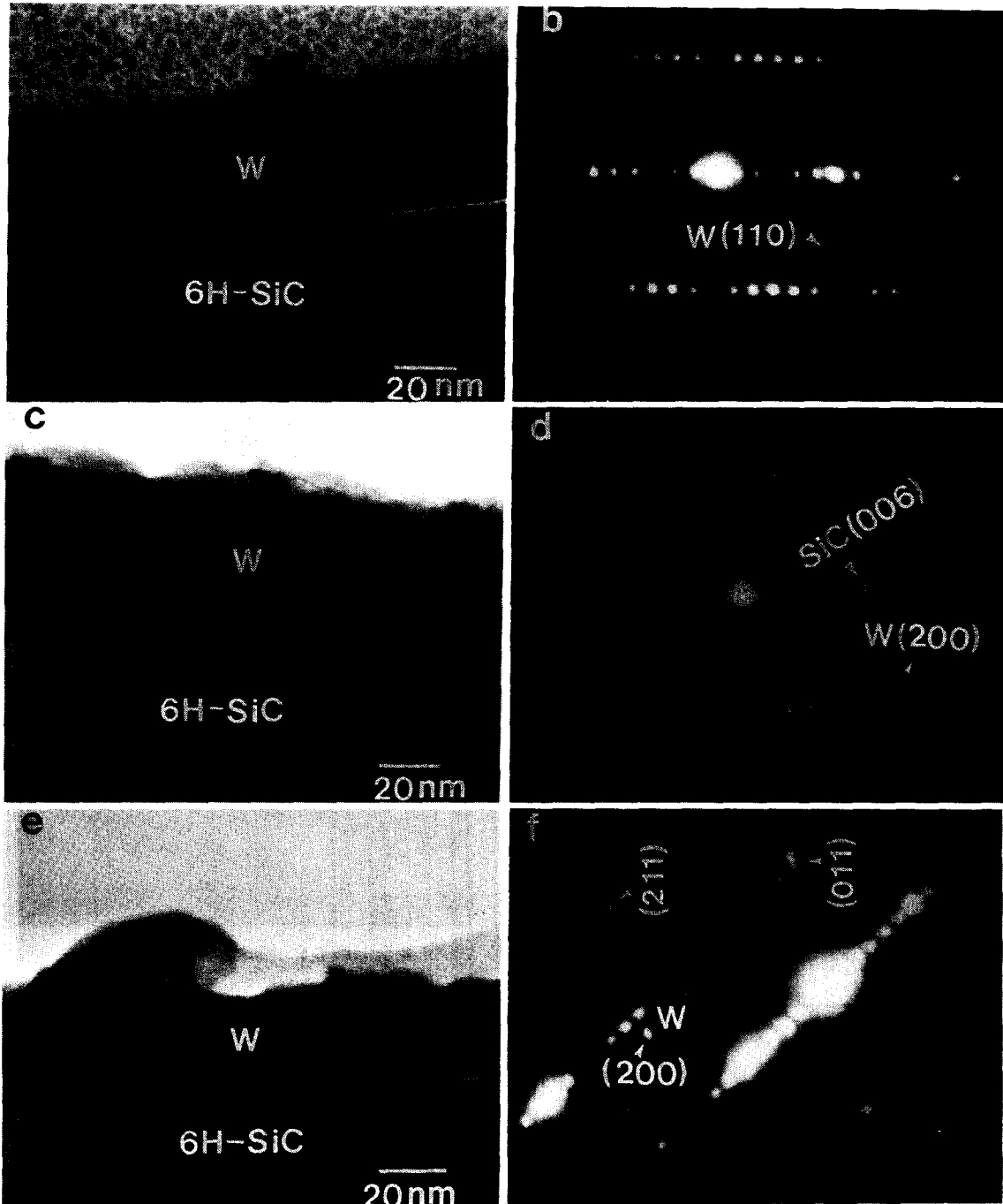


Fig. 2. BF TEM images and corresponding SADP of W/6H-SiC, (a,b) as-deposited, (c,d) after annealing at 700°C, and (e,f) annealing at 900°C.

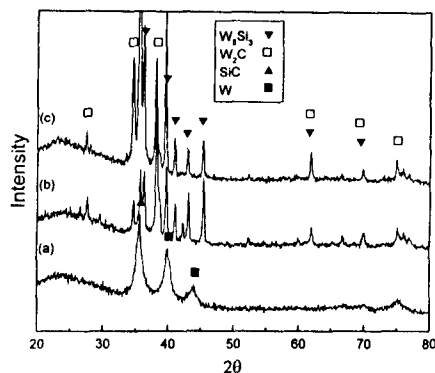


Fig. 3. XRD spectra of W/6H-SiC, (a) as-deposited, (b) annealed at 1100°C, and (c) annealed at 1300°C for 30 min.

나지 않았으나 1100°C와 1300°C에 있어서  $W_3Si_3$ 와  $W_2C$ 가 형성되는 것으로 밝혀져 상기 보고와 잘 일치하고 있으며, 6H-SiC에 있어서, 또한 장시간 (30분) 열처리 및 고온 (1300°C)에 있어서도 유사한 반응이 일어남을 추가로 보여주고 있다.

Baud 등은<sup>8)</sup> 또한 이미 문헌에 보고된 데이터를 기반으로 Gibbs 자유에너지를 최소화하도록 하는 열역학적 계산을 수행하여 1100°C에서  $W_3Si_3$ 와  $W_2C$ 는 준안정상이며  $WSi_2$ 와  $WC$ 가 보다 안정한 상이라고 보고한 바 있다. 또한 실험적으로 관찰된 바  $W/\beta$ -SiC를 1100°C에서 60초 급속 열처리 후  $W_3Si_3$ 와  $W_2C$ 가 생성되는 것은 짧은 열처리 시간 때문이므로 보다 장시간 열처리를 실시한다면 궁극적

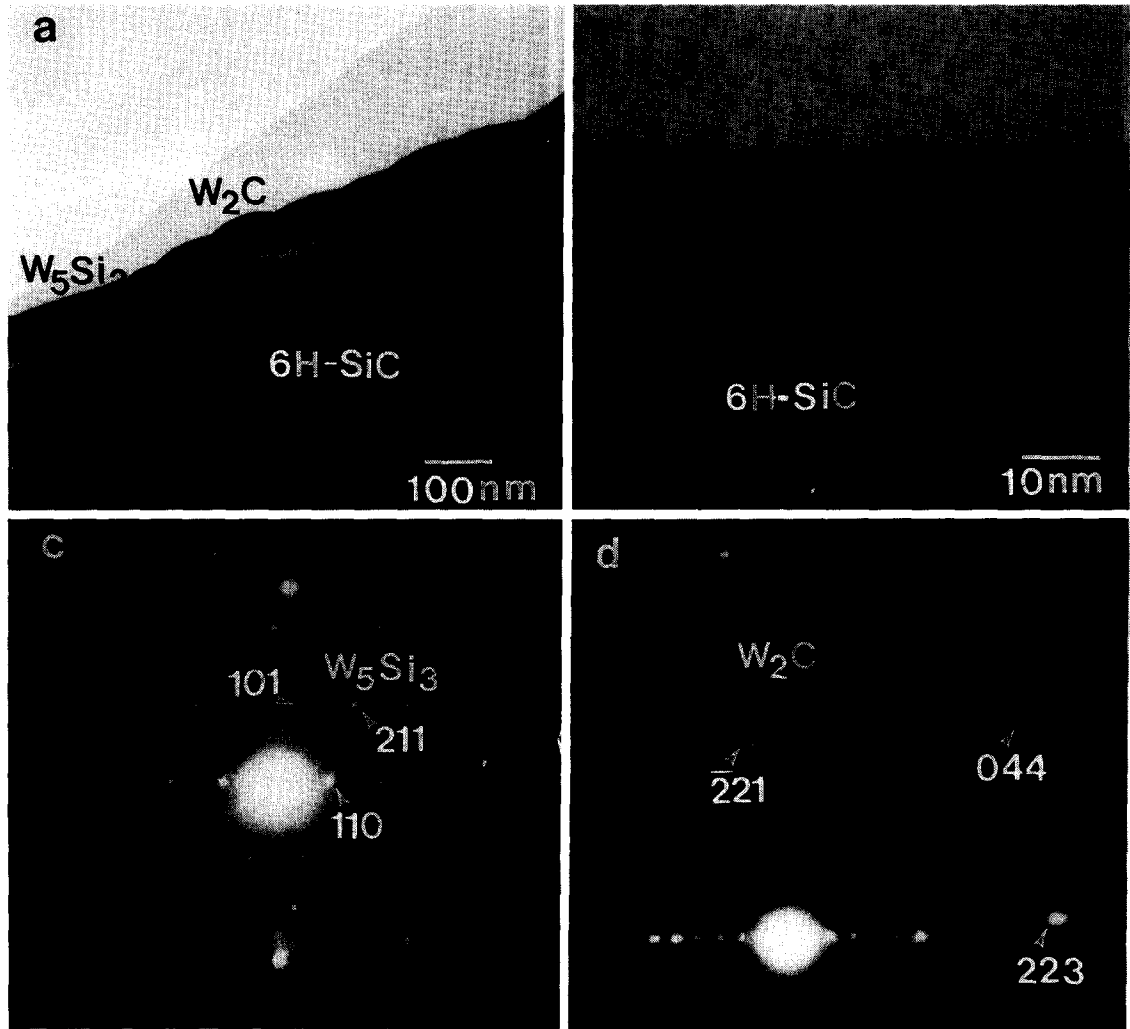


Fig. 4. BF TEM images and corresponding SADP of W/6H-SiC after annealing at 1100°C for 30 min.

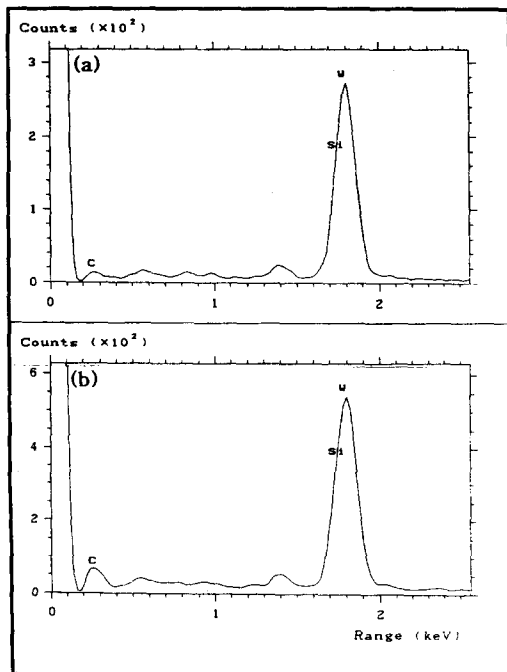


Fig. 5. TEM-EDX spectra of reaction products at the W/SiC interface annealed at 1100°C.

로 보다 안정된  $WSi_2$ 와  $WC$ 가 생성될 것으로 예측하였다. 본 연구의 결과 30분 열처리 및 1300°C에서도  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 생성되는 것으로 밝혀진 것은 상기 Baud 등의 열역학적 계산에 의한 예측과 일치하지 않는 것으로  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 W-박막/SiC 시스템에서 고온안정상일 가능성을 시사한다.

W/SiC 시스템의 열처리에 따른 전기적 특성에 관한 문헌은 드문 편이나 n-type 6H-SiC 기판의 경우 1200°C 이상의 온도에서,<sup>10)</sup> p-type 6H-SiC 기판의 경우 1900°C 이상의 온도에서<sup>11)</sup> 열처리를 통해 Ohmic 접촉이 된다고 보고하고 있다. 이는 1100°C 이상의 온도에서 계면에서의 원자확산에 의한 계면반응이 발생한다고 밝혀진 본 연구의 결과와 대체적으로 일치하는 결과이다.

#### 4. 결 론

열처리에 따라 일어나는 6H-SiC와 W의 계면반응을 분석하여 생성되는 계면상을 밝혔다. 열처리 결과 900°C까지 계면 상변화는 없었으나 박막의 결정성은 좋아지고 그 형태는 더욱 거칠어짐을 관찰하였다. 1100°C와 1300°C 열처리 이후에는  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 형성되어 서로 혼재되어 있었으며, SiC와 W의 계면은 거칠어졌고 반응하지 않은 W은 없

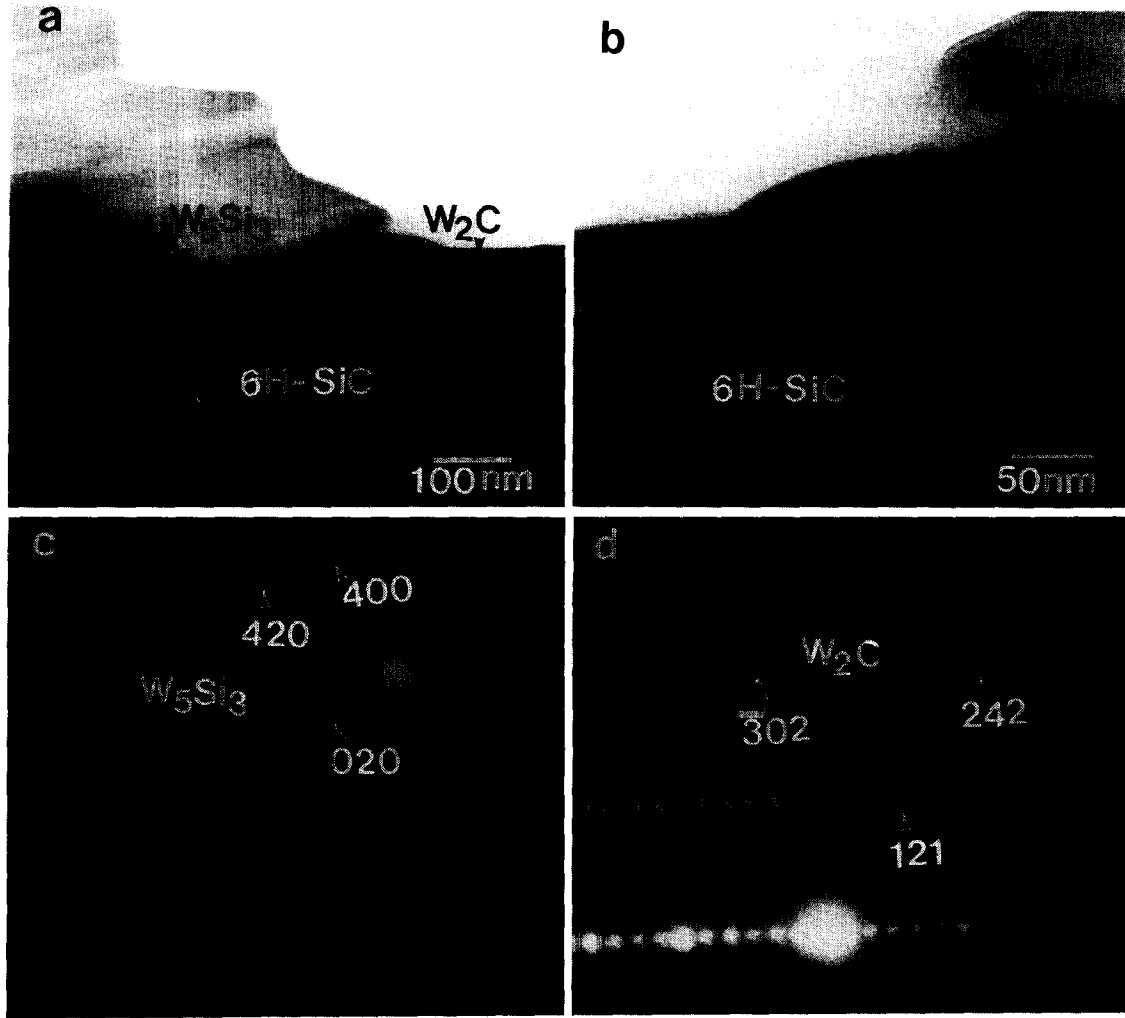


Fig. 6. BF TEM images and corresponding SADP of W/6H-SiC annealed at 1300°C.

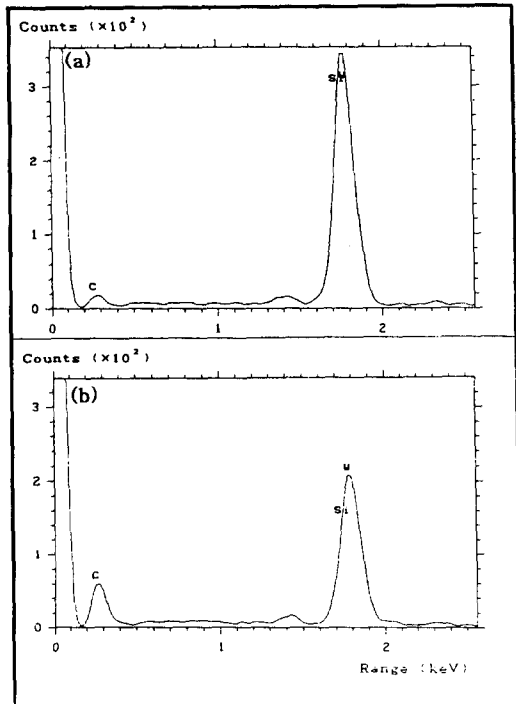


Fig. 7. TEM-EDX spectra of reaction products at the W/SiC interface annealed at 1300°C.

었다. 이러한 결과는 이미 보고된 바  $\beta$ -SiC와 W의 고온 계면반응 결과와 잘 일치하였으며  $W_5Si_3$ 와  $W_2C$ 가 해당 온도에서 안정상임을 시사하고 있다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비(과제번호 ISRC 96-E-1053)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 본 연구의 투과전자현미경 분석은 전남대학교 부속공장의 장비를 사용하여 수행되었습니다.

참고 문헌

1. J. R. Waldrop, J. Appl. Phys. **75**, 4548 (1994)
2. J. S. Chen, E. Kowala, M.-A. Nicolet, R. P. Ruiz, L. Baud, C. Jaussaud, and R. Madar, J. Mater. Res. **9**, 648 (1994)
3. L. M. Porter, R. F. Davis, J. S. Bow, M. J. Kim and R. W. Carpenter, J. Mater. Res. **10**, 26 (1995)
4. H. Markoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, J. Appl. Phys. **76**, 1363 (1994)
5. J. Crofton, P. A. Barns, J. R. Williams, and J. A.

- Edmond, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 384 (1993)
6. T. Uemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L7 (1995)
  7. L. M. Porter, R. F. Davis, *Mat. Sci. Eng.* **B34**, 83 (1995)
  8. L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar, C. Bernard, J. S. Chen, and M. A. Nicolet, *Mat. Sci. Eng.* **B29**, 126 (1995)
  9. N. Lundberg, M. Östling, P. Tägtström, and U. Jansson, *J. Electrochem.* **143**, 1662 (1996)
  10. R. N. Hall, *J. Appl. Phys.*, **29**, 914-917 (1958)
  11. M. M. Anikin, M. G. Rastegaeva, A. L. Syrkin and I. V. Chuiko, in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide III*, Springer Proc. Physics **Vol 56**, eds. G. L. Harris, 183-189 (1992)