

PECVD법에 의한 3C-SiC막 증착(II): Nanoindentation 방법을 이용한 SiC 막의 기계적성질

윤석영 · 서지운 · 김창열* · Koichi Niihara* · 김광호†

부산대학교 무기재료공학과

*일본 오오사카대학교

부산대학교 무기재료공학과 교수

(2001년 2월 12일 접수, 2001년 3월 29일 승인)

Deposition of 3C-SiC Films by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition (II): Mechanical Properties of SiC Films by Nanoindentation Technique

Seog-Young Yoon, Ji-Youn Seo, Chang Yeol Kim*, Koichi Niihara* and Kwang-Ho Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*ISIR-Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

(Received February 12, 2001, Accepted March 29, 2001)

초 록

플라즈마 화학증착법(PECVD)에 의해 실리콘 (100) 기판위에 3C-SiC막을 증착하였다. 증착반응시 유입가스비, $R_x[=CH_4/(CH_4+H_2)]$ 에 따른 증착막의 결정성에 대해 검토하였다. 증착된 3C-SiC막의 결정성은 R_x 값이 감소할수록 더욱 향상되었으며, 형성된 결정상은 (111) 면으로 최대의 우선배향성을 가졌다. Nanoindentation 방법을 이용하여 3C-SiC막의 압입깊이에 따른 경도 및 탄성계수를 측정하였으며, 유입가스비(R_x)의 변화에 따라서 막의 경도 및 탄성계수가 뚜렷이 변화하였다.

ABSTRACT

3C-SiC films were deposited on a silicon (100) substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique. During deposition reaction the crystallinity of deposited films were investigated by varying the input gas ratio, $R_x[=CH_4/(CH_4+H_2)]$. The crystallinity of 3C-SiC on Si substrate was significantly improved with decreasing R_x , the highest preferred orientation of deposited 3C-SiC layers was found to be (111) plane. The hardness and elastic modulus of deposited films were measured from the load and displacement data by nanoindentation technique. The hardness and elastic modulus of deposited films were changed distinctly as the variation of input gas ratio.

Key words : 3C-SiC films, PECVD, Nanoindentation, Hardness

1. 서 론

최근 박막 및 다층구조재료의 기계적성질을 측정하기 위하여 매우 작은 하중을 압입하여 마이크로미터 이하 깊이로 변형시키는 nanoindentation(일명 depth-sensing indentation) 방법이 널리 이용되어 왔다.¹⁻³⁾ 이 방법의 특징은 indenter를 압입하여 하중과 변위로부터 기계적 특성을 측정하기 때문에 일반적인 경도와는 달리 압흔 면적이 너무 작아 그 크기를 쉽게 측정할 없는 경우에도 기계적특성을 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다. Nanoindentation 방법에 의한 탄성계수 및 경도값은 압입시험시 측정된 하중(P), 표면으로부터

터 압입깊이(h)등의 데이터로부터 Sneddon stiffness equation⁴⁾을 사용하여 산출 할 수 있다. 위에서 서술한 기본적인 nanoindentation 방법뿐만 아니라 한번의 압입시험으로 압입 깊이에 따른 탄성계수 및 경도분포를 얻을 수 있는 CSM (continuous stiffness method) 기능을 이용하여 박막재료의 압입깊이에 따른 경도 및 탄성계수를 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다.

최근들어 SiC는 고온구조용재료 뿐만아니라 전자재료로서도 각광을 받고 있으며, bulk 상태가 아닌 박막으로서 제조에 많은 연구⁵⁻⁸⁾가 진행되어오고 있는 실정이다. 하지만 제조된 박막의 기계적성질에 대한 연구는 아직 미흡하다.⁹⁾ 그러므로 본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 실리콘 (100) 기판위에 3C-SiC막 증착반응시 유입가스비($R_x[=CH_4/(CH_4$

†Corresponding author : kwokim@hyowon.pusan.ac.kr

+H₂)]를 변화시켜 얻은 3C-SiC막을 사용하여, 유입가스비 (R_x)에 따른 증착된 막의 결정성 및 우선배향성에 대해 분석 조사하고, nanoindentation 방법을 이용하여 유입가스비 (R_x)에 따른 막의 압입깊이에 따른 경도분포 및 탄성계수를 측정하므로 유입가스비(R_x)에 따른 증착된 막의 결정성 및 우선배향성과 기계적성질의 변화를 분석·조사하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 3C-SiC막 제조

3C-SiC막을 증착시키기 위해 사용된 PECVD 장치는 반응기, 반응기체 공급계, 저압유지계 및 전원공급 장치로 구성되어 있으며, 반응기는 석영유리관[내경 55 mm, 높이 500 mm]을 사용하였고, 반응기체 공급계는 유량조절이 가능한 MFC(Mass Flow Controller)와 bubbler(SiCl₄)로 구성되어 있다. 3C-SiC막 증착을 위해 반응기체로 고순도 Ar(99.999%), CH₄(99.999%), H₂(99.999%) 가스와 액체상태의 SiCl₄을 사용하였다. 저압유지계는 mechanical rotary pump를 이용하였으며, 전원 공급장치는 플라즈마 생성을 위하여 13.56 MHz의 r.f. generator를 사용하였다. 증착에 사용된 기판은 단결정 Si (100)[15 mm×15 mm]이었으며, 반응로에 장착하기 전 표면의 자연산화막과 유기물질을 제거하기 위해 10%의 HF수용액에 5분간, 초순수수로 10분간, 아세톤과 알콜에 각각 10분간 초음파 세척하였다. 그의 증착공정은 논문(I)¹⁰에서 서술한 바와 같은 방법으로 행하여졌다.

본 연구에서는 기 발표된 논문에 의거하여 실리콘 (100) 기판위에 비교적 우수한 3C-SiC막을 얻을 수 있었던 다른 반응조건인 r.f. power와 증착온도를 고정한채 유입가스비 R_x [=CH₄/(CH₄+H₂)]를 0.4, 0.2, 0.08, 0.04로 변화시켰다.

2.2. 3C-SiC막의 물성 및 기계적성질

증착된 3C-SiC막의 결정상은 X선 회절기(XRD, Phillips Co., X'pert)를 이용하여 Cu K α , 40 KV, 30 mA의 조건으로 측정하였다. 기판과 증착막사이에 step을 만들어 α -step (Dektak 3)으로 증착층의 두께를 그리고 다이어몬드 커트로 기판을 파단하여 cross-section을 관찰하여 서로의 두께를 비교함으로써 가능한 정확한 두께를 측정하였다. 증착막의 표면 형상은 전자현미경(Hitachi S-5200)을 이용하여 관찰하였으며, 실리콘 기판 위에 증착된 3C-SiC막의 화학 결합상태를 파악하기 위하여 Raman spectroscopy(SPEX 1482D, laser wavelength 514.5 nm)를 이용하여 분석하였다.

증착된 막의 압입 깊이에 따른 기계적성질을 측정하기 위하여 nanoindentation(UMIS 2000)를 사용하였으며, indenter로는 Berkovich 다이어몬드 indenter를 사용하였다. 모든 시험은 상온에서 행하여졌으며, 시험결과와 신뢰성을 높이기 위해 10번의 반복시험을 시행하였다.

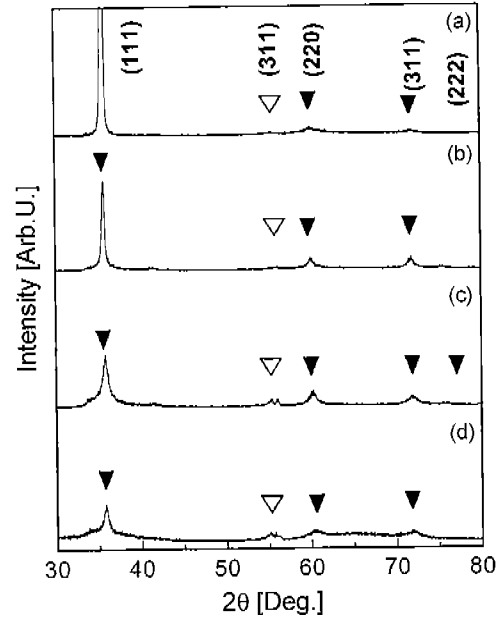


Fig. 1. XRD patterns as a function of R_x ; (a) $R_x=0.04$ (b) $R_x=0.08$ (c) $R_x=0.2$ (d) $R_x=0.4$. (deposition temperature : 1170°C r.f. power : 60 Watt) ▼ : SiC ▽ : Si.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유입가스비(R_x)에 따른 결정상변화

본 연구에서는 3C-SiC를 증착시키기 위해 (100) 방향으로 성장된 단결정 실리콘 기판을 사용하였고, 이때 실리콘 기판의 XRD peak 위치와 증착된 3C-SiC의 (220), (311)면의 peak 위치가 거의 흡사하므로 XRD 분석시 peak가 중첩되어 정확한 정보를 얻기 곤란하므로 Si에 대한 X선 침투깊이¹¹)를 고려하여 X선 발생기와 시편의 각도를 2°도 유지하여 X선분석을 행함으로써 모체의 영향을 최대한 배제시켰다.

Fig. 1은 증착온도 1170°C, r.f. power 60 W 그리고 SiCl₄의 유량을 1.17 sccm으로 고정한 후 R_x 를 0.04, 0.08, 0.2, 0.4로 변화시켰을 때의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. R_x 가 작을수록(즉, H₂ dilution 효과가 증가할수록), 3C-SiC의 (111)면의 우선배향성이 우수해짐을 알 수 있었고, Si (311)면의 피크강도는 R_x 가 감소함에 따라 비례하여 감소함을 알 수 있었다. R_x 값에 반비례하여 3C-SiC (111)면에서의 피크강도가 강해지고, R_x 값에 비례하여 Si (311)면의 강도가 약해진 것은 plasma activation energy에 의해 분해된 H가 모체표면에 형성될 수 있는 비정질의 SiC나 다결정 SiC를 에칭시켜 결정성을 증가시키는 요인과 CH₄의 양이 감소함에 따라 r.f. power에 의해 완전히 분해되어 기판 표면에 흡착되어 있는 Si와 반응을 하여 3C-SiC막을 이루기 위한 성장속도와 결정을 이루기 위한 표면에너지가 적절히 유지

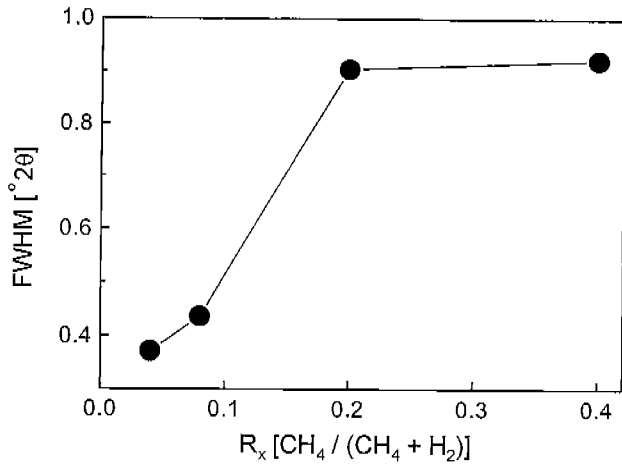


Fig. 2. FWHM of 3C-SiC (111) at different R_x values. (deposition temperature : 1170°C r.f. power : 60 Watt).

되어 3C-SiC의 결정성은 우수해지고 free Si가 흡착된 C와 더 많이 반응하기 때문이라는 결과^{12,13}와도 일치한다. 한편, 증착막의 결정성에 대한 우선배향성을 비교하기 위해 R_x 에 따른 3C-SiC 주 peak인 (111)의 반폭치 (FWHM)의 변화를 기 보고된 논문 같은 방법¹⁴으로 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 R_x 값

에 따라 형성된 막의 3C-SiC 결정상이 우선배향적으로 성장하려는 경향이 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.2. 유입가스(R_x)비에 따른 표면형상 및 결합특성

Fig. 3은 r.f. power 60 W와 증착온도 1270°C에서 유입 가스비를 변화시켜 증착된 3C-SiC막을 SEM으로 관찰한 표면미세구조를 나타내고 있다. R_x 가 0.4인 경우 막을 형성하는 입자의 크기가 다른 조건에 비하여 작고 입자 사이사이에 아직 미반응물(Si)이 비정질 상태로 잔존하는 것처럼 보이며, 이는 결정상에 대한 분석결과인 XRD pattern의 Fig. 1에서 R_x 가 0.4인 경우 전반적으로 peak이 다소 broad하였던 결과와도 일치하는 결과라 여겨진다. 한편, R_x 가 감소함에 따라 막을 형성하는 grain structure가 점점 multiple faceted grain structure¹⁵로 변화되어짐을 볼 수 있다. 이는 R_x 가 감소함에 따라 증착된 막의 결정상이 우선배향성을 가진다는 결과와도 일치한다.

이와같은 결과를 토대로 결정성과 우선배향성이 비교적 우수한 R_x 가 0.08과 0.04에서 증착된 막의 표면특성을 알아보기 위하여 Raman spectroscopy 분석을 행하였으며, Raman 분석시 기관재료인 Si의 LO mode와 SiC의 LO mode가 거의 1000 cm⁻¹ 영역에서 같이 일어나므로¹⁶ peak의 중첩으로 인한 해석이 여의치 않으므로 본 실험에서는

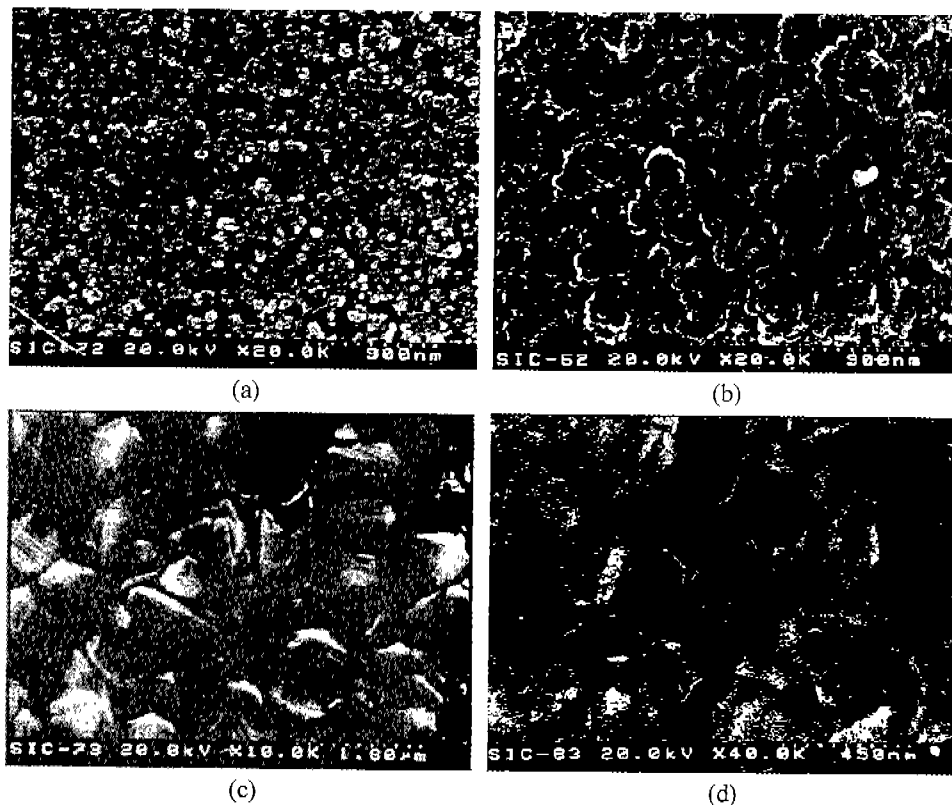


Fig. 3. Plan-view SEM micrographs of SiC films at various R_x values; (a) $R_x=0.4$, (b) $R_x=0.2$, (c) $R_x=0.08$, and (d) $R_x=0.04$. (r.f. power : 60 Watt, deposition temperature : 1270°C).

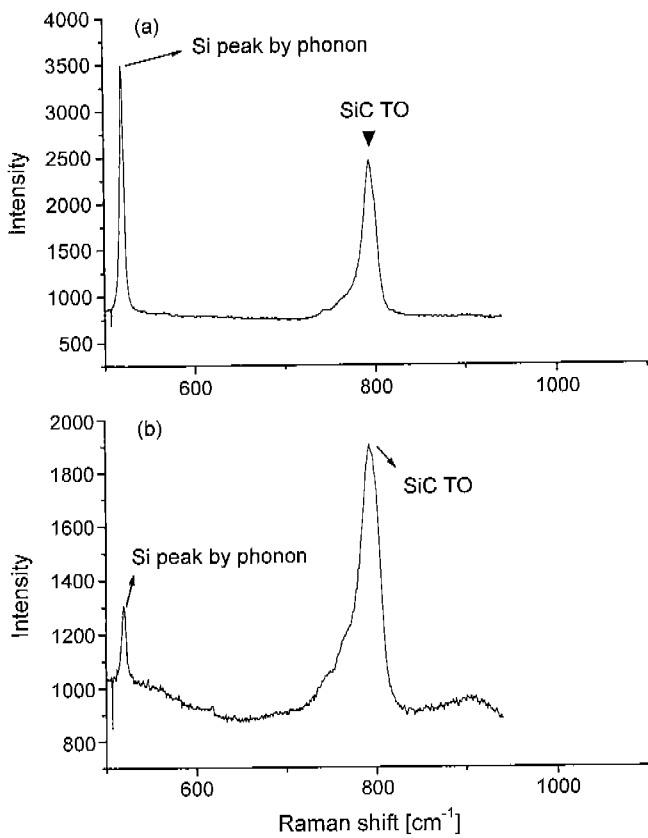


Fig. 4. Raman spectra of SiC films deposited on Si (100) substrate; (a) R_x [$\text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{H}_2)$]=0.08 and (b) R_x [$\text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{H}_2)$]=0.04.

SiC의 TO mode가 홀로 나타나는 800 cm^{-1} 까지만 측정하였 으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. R_x 가 0.08 그리고 0.04인 두 경우 다 SiC에 의한 TO mode가 나타나고 있으 나, Si 의한 peak intensity가 많이 차이남을 볼 수 있다. 이는 R_x 가 0.04인 경우에 비하여 R_x 가 0.08인 경우 아직 미반 응의 Si가 더 많이 잔존하고 있다는 사실을 알 수 있었다.

3.3. 유입가스(R_x)비에 따른 기계적성질

유입가스비(R_x)를 변화시켜 실리콘 기판위에 증착된 3C-SiC막의 기계적성질을 측정하기위해 nanoindenter를 사용하여 최대하중 10 mN에서 depth-sensing indentation 시험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼, load-depth hysteresis loops들이 다소 규칙적이고 반복성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 이와같은 loading-unloading 곡선은 일반적으로 세라믹재료 에서 보이는 plastic/elastic 거동¹⁷⁾과 거의 일치함을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5에서 유입가스비(R_x)에 따라 penetration depth가 차이남을 볼 수 있으며, 유입가스비(R_x)가 적을수록 penetration depth가 다소 적어졌다. 이는 증착된 3C-SiC막 의 결정상과 관계되는 것으로 사료되며, 앞절에서 이미 언

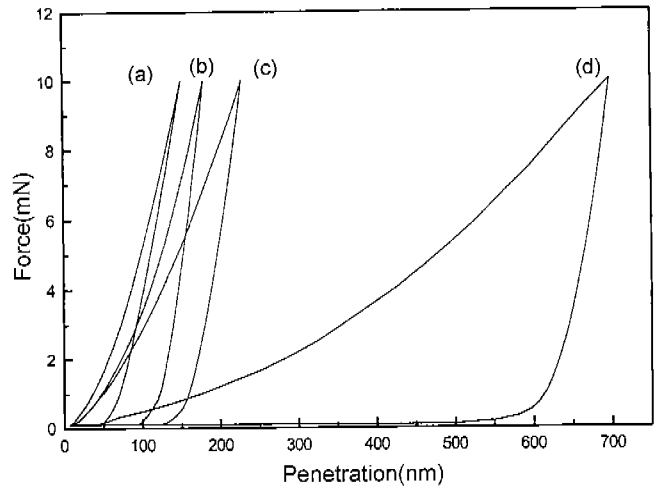


Fig. 5. Indentation hysteresis loops for SiC films deposited on Si (100) substrate under a maximum load of 10 mN at various R_x values; (a) $R_x=0.04$, (b) $R_x=0.08$, (c) $R_x=0.2$, and (d) $R_x=0.4$. (r.f. power : 60 Watt, deposition temperature : 1270°C).

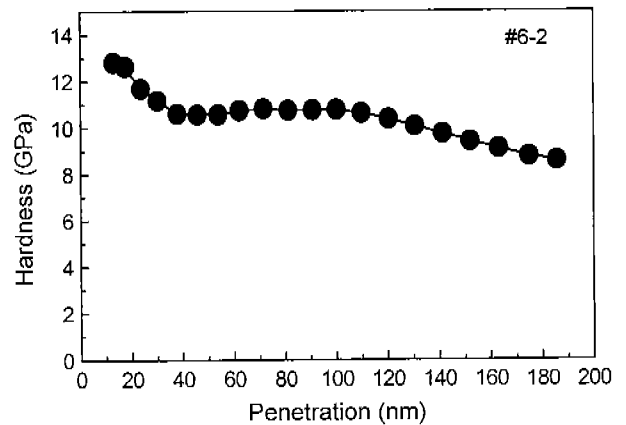


Fig. 6. Typical plot of hardness versus indentation depth for SiC films deposited on silicon (100) ($R_x=0.2$, r.f.power : 60 W, deposition temperature : 1270°C).

급된 유입가스비가 적어짐에 따라 증착된 막의 결정성이 향상되었다는 XRD 분석과 일치하는 결과라 할 수 있다. 한편, CSM 방법을 이용한 증착된 3C-SiC막의 압입깊이에 따른 경도변화는 전형적으로 Fig. 6과 같이 나타났으며, 측정 결과 분포를 보면 경도의 경우 처음에는 압입깊이에 따라 감소하다가 60 nm-120 nm 범위에서 일정한 값을 보이며, 그 이상의 압입 깊이에서는 다소 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이와같은 경향은 기판 재료 물성의 영향으로 기판재료로 사용한 실리콘의 경도가 증착된 3C-SiC 보다 적기때문인 것으로 여겨지며, 막 아래층의 영향 때문에 압 입깊이에 따라 경도가 변화하는 양상을 보이는 경우 측정값 이 압입깊이에 따라 일정한 부분의 값을 막 고유의 물성으

Table 1. Elastic Modulus and Hardness Measured using Nanoindentation Technique for 3C-SiC Films at Various R_x Ratios

Input Gas Ratio [R_x]	Films Thickness [mm]	Hardness [GPa]	Elastic Modulus [GPa]
0.4	0.5	1	50
0.2	0.5	9	160
0.08	0.5	14	260
0.04	0.5	45	370

로 택하는 것이 일반적이다. 이와같은 조건을 이용하여 구하여진 유입가스비(R_x)에 따른 경도와 탄성계수값을 정리하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 유입가스비(R_x)의 변화에 따라 증착된 막의 경도 및 탄성계수가 많은 영향을 받는다는 사실을 확인할 수 있었으며, 결정성이 뛰어난 막이 높은 탄성계수뿐만아니라 경도를 가진다는 사실을 알 수 있었다. 결과적으로, 본 연구조건에서 유입가스비(R_x)가 0.04인 경우 비교적 우수한 결정성 및 우선배향성 그리고 기계적성질을 가지는 3C-SiC막을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

플라즈마 화학증착법을 사용하여 실리콘 (100) 기판 위에 3C-SiC 박막을 증착시, 증착된 막의 결정성, 우선배향성이 유입가스비($R_x=[CH_4/(CH_4+H_2)]$)의 변화에 많은 영향을 받았고, R_x 가 감소함에 따라 증착막의 결정성과 우선배향성이 다소 향상되었으며, 최대의 우선배향성은 (111)면이었다. 한편, nanoindentation 방법을 사용하여 증착된 박막의 기계적성질을 파악할 수 있었으며, 증착된 박막의 탄성계수 및 경도값 역시 유입가스비(R_x) 변화에 따라서 뚜렷이 변화함을 관찰 할 수 있었다. 결과적으로 유입가스비(R_x)가 0.04인 경우 비교적 우수한 결정성 및 우선배향성 그리고 기계적성질을 가지는 3C-SiC막을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. J. B. Pethica, R. Hutchings and W. C. Oliver, "Hardness Measurement at Penetration Depths as Small as 20 nm," *Phil. Mag. A*, **48**(4), 593-606 (1983).

2. M. F. Doerner and W. D. Nix, "A Method for Interpreting the Data from Depth-sensing Indentation," *J. Mater. Res.*, **1**, 601-609 (1986).

3. J. Wang, W. Z. Li, H. D. Li, B. Shi and J. B. Luo, "Nanoindentation Study on the Mechanical Properties of TiC/Mo Multilayers," *Thin Solid Films*, **366**, 117-120 (2000).

4. Sneddon, "The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Bousinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile," *Int. J. Eng. Sci.*, **3**, 47-57 (1965).

5. D. J. Choi and J. W. Kim, "Interfacial Characteristics β -SiC Film Growth on (100) Si by LPCVD Using MTS," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(8), 825-833 (1997).

6. B. J. Choi, B. O. Park and D. R. Kim, "Chemical Vapor Deposition of β -SiC by Pyrolysis of MTS and Effect of Excess C Sources," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(1), 46-54 (1993).

7. H. S. Kim, Y. J. Park, I. H. Choi and Y. J. Baik, " β -SiC Thin Film Growth using Microwave Plasma Activated CH_4 - SiH_4 Sources," *Thin Solid Films*, **341**, 42-46 (1999).

8. N. Nordell, S. Nishino, J. W. Yang, C. Jacob and P. Pirouz, "Influence of H_2 Addition and Growth Temperature on CVD of SiC Using Hexamethyldisilane and Ar," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), 565-571 (1995).

9. J. H. Hahn, "Nanoindentation Experiments on Some Thin Films on Silicon," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(6), 596-603 (2000).

10. J. Y. Seo, S. Y. Yoon and K. H. Kim, "Deposition of 3C-SiC Films by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, submitted (2001).

11. B. D. Cullity, "Properties of X-ray," pp.13 in Elements of X-ray Diffraction, Addison Wesley Publishing Co. (1978).

12. Y. H. Seo, K. C. Kim, K. K. Nahm, D. K. Kim and B. T. Lee, "The Effect of Growth Parameters on Crystal Quality of 3C-SiC(111) Thin Film," *J. Kor. Mat. Res.*, **7**(8), 679-686 (1997).

13. Y. H. Seo, K. S. Nahm, Y. G. Hwang, E. K. Suh and H. J. Lee, "Growth and Analyses of 3C-SiC (111) Thin Films on Si (111) Substrate Using Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition," *Kor. J. Mat. Res.*, **7**(6), 472-478 (1997).

14. S. Nishino, H. Suhara, H. Ono and H. Matsunami, "Epitaxial Growth and Electric Characteristics of Cubic SiC on Silicon," *J. Appl. Phys.*, **61**(10), 4889-4893 (1987).

15. J. Chin, P. K. Gantzel and R. G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57-72 (1977).

16. J. Zhu, S. Liu and J. Liang, "Raman Study on Residual Strains in Thin 3C-SiC Epitaxial Layers Grown on Si(001)," *Thin Solid Films*, **368**, 307-311 (2000).

17. M. Sakai, "Energy Principle of the Indentation-induced Inelastic Surface Deformation and Hardness of Brittle Materials," *Acta Metall. Mater.*, **41**(6), 1751-1758 (1993).