

PECVD법에 의한 3C-SiC막 증착(I): 증착변수에 따른 SiC 증착거동

서지윤 · 윤석영 · 김광호[†]

부산대학교 무기재료공학과

(2001년 2월 12일 접수; 2001년 5월 16일 승인)

Deposition of 3C-SiC Films by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition (I) :Deposition Behaviors of SiC with Deposition Parameters

Ji-Youn Seo, Seog-Young Yoon and Kwang-Ho Kim[†]

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

(Received February 12, 2001; Accepted May 16, 2001)

초 록

$\text{SiCl}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 계를 사용한 플라즈마 화학증착법(PECVD)으로 실리콘(100) 기판 위에 3C-SiC막을 $1170^{\circ}\text{C} \sim 1335^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 증착하였다. 증착온도, 유입가스비, R_x [=CH₄/(CH₄+H₂)], 그리고 r.f. power를 변화시켜 증착막의 결정성에 대해 검토하였다. Thermal CVD에 비해 PECVD법은 박막의 증착속도를 향상시켰다. 증착된 3C-SiC은 (111)면으로 최대의 우선배향성을 지님을 알 수 있었다. 실리콘 기판 위의 3C-SiC막의 결정성은 R_x 값에 의존하였으며, R_x 가 감소할수록 결정성이 더욱 향상되었다. Free Si가 3C-SiC막과 함께 증착되었으나, 증착온도와 r.f. power가 증가함에 따라 free Si의 함량은 감소하였다. 증착온도 1270°C , 유입가스비 $R_x=0.04$, r.f. power가 60 W에서 비교적 뛰어난 결정성을 가진 3C-SiC막을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

3C-SiC films were grown on a silicon (100) substrate by a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique using a gas mixture of $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ system in a temperature region between 1170°C and 1335°C . Crystallinity of deposited films was investigated by varying the deposition temperature, input gas ratio, R_x [=CH₄/(CH₄+H₂)], and r.f. power. The PECVD method effectively enhanced the deposition rate compared with TCVD (thermal chemical vapor deposition). The highest preferred orientation of deposited 3C-SiC layers was found to be (111) plane. The crystallinity of 3C-SiC on Si substrate was significantly influenced by the R_x value and improved with decreasing R_x . The free silicon was co-deposited with 3C-SiC, but the content of free silicon was decreased with increasing deposition temperature and r.f. power. The 3C-SiC films which had the relatively good crystallinity were obtained at a deposition temperature of 1270°C , an input gas ratio of $R_x=0.04$, and a r.f. power of 60 W.

Key words : 3C-SiC films, PECVD, Crystallinity, Free silicon

1. 서 론

Silicon carbide(SiC)는 우수한 기계적성질, 열안정성, 내산화성등을 가진 화합물로 오래전부터 고온구조용재료로 널리 사용되어왔다. 한편, 최근에는 넓은 에너지갭과 고온에서 높은 전자이동도, 높은 포화 전자 유동속도등으로 인해 고온, 고출력, 그리고 고주파전자소자로서 새롭게 주목을 받는 반도체재료가 되었다.¹⁻³⁾ 또한 SiC는 매우 많은 다형(polytypism)을 가지는 화합물로 현재까지 발견된 다형의 수가 170여종에 이른다고 보고되고⁴⁾ 있으며, 그 중 대표적인 물질로 3C, 6H, 4H-SiC 등이 있다. 이들 물질중 3C-SiC는 입방구조를 가진 물질로 다른 다형보다 고온에서 보다 높은 전자

이동도를 나타냄으로 많은 연구가 진행되어 오고 있으며, 이는 주로 thermal CVD법으로 이루어져 왔다.⁵⁻⁸⁾ 하지만, thermal CVD법으로 3C-SiC를 성막시키기 위해서는 일반적으로 1300°C 이상의 높은 온도가 필요하게 된다. 이처럼 고온 증착의 경우, 실리콘과 3C-SiC막 사이의 격자상수 차이(20%)와 열팽창계수 차이로 인해 3C-SiC막내에 부정합 전위, 격층결함(stacking fault) 및 APB(anti-phase boundary)와 같은 결함을 생성하게 된다. 그러므로 낮은 온도에서의 3C-SiC막의 증착이 바람직하다고 할 수 있다.⁹⁾

본 연구에서는 보다 낮은 온도에서 실리콘 기판위에 3C-SiC를 증착시키고 증착속도를 높이기 위해 PECVD법을 이용하였으며, 이때 반응변수들(온도, 유입가스비(R_x), r.f. power)의 변화에 따른 증착된 3C-SiC의 결정상 및 우선배향성에 대하여 조사하였다.

[†]Corresponding author : kwhokim@hyowon.pusan.ac.kr

2. 실험방법

3C-SiC막을 증착하기 위한 PECVD 장치는 크게 반응기, 반응 기체 공급계, 저압 유지계 및 전원 공급 장치로 구성되었다. 반응기의 내경은 55 mm, 높이가 500 mm인 석영관을 사용하였고, inductively coupled r.f. coil과 고주파 유도 코일을 석영관에 외장하였다. 그리고 반응기 내부의 오염을 방지하기 위하여 SiC로 코팅처리된 흑연 서셉터의 가열은 고주파 유도가열하는 방법을 채택하였고, 증착온도는 광고온계(optical pyrometer)로 측정하였다. 또한 증착공정시, 반응기의 과열을 방지하기 위하여 반응기의 상단과 하단부에 냉각수를 강제 순환시켰다. 반응기체 공급계는 Ar(99.999%), CH₄(99.999%), H₂(99.999%)의 유량을 조절하는 MFC(Mass Flow Controller)와 SiCl₄ bubbler로 구성되고, SiCl₄ 기체는 -21°C로 일정하게 유지된 bubbler내에서 Ar 수송가스에 의해 반응기로 유입되도록 하였으며, 저압유지계는 mechanical rotary pump를 이용하였다. 전원 공급장치는 플라즈마 생성을 위하여 13.56 MHz의 r.f. generator, 반응기내의 반사전력(reflected power)를 최소화하여 r.f. power의 효율을 최대로 유지하기 위해 Auto Matching Network System과 증착온도를 유지하기 위한 고주파 유도 가열 발생기로 구성하였다. 증착에 사용된 기판은 15 mm×15 mm의 Si(100)이었으며, 반응기 안으로 장착하기 전에 기판은 표면의 자연산화막을 제거하기 위하여 10%의 HF수용액에 5분간 에칭하였고 초순수수(deionized water)로 10분간 초음파 세척한 후, 기판표면의 유기물질을 제거하기 위하여 아세톤과 알콜로 각각 10분간 초음파 세척하여 기판을 반응기내에 장입 후 Ar으로 수 차례 purging하였고, 기판의 산화를 방지하기 위하여 수소분위기 하에서 증착온도까지 승온 후, 플라즈마를 생성하여 기판을 에칭하는 공정을 수행하였다. 에칭 공정 후 기판의 온도를 증착온도로 유지한 상태에서 CH₄와 SiCl₄를 흘려보내어 3C-SiC를 Si 기판 위에 성막하였다. 증착 종료 시, SiCl₄와 CH₄의 흐름을 차단한 후 MFC와 반응기 사이에 잔존하는 기체를 반응시키기 위해서 약 3분동안 증착온도에서 플라즈마를 유지한 다음 기판과 증착막의 열팽창으로 인한 균열을 막기위해 온도는 서서히 감온하면서 수소와 Ar으로 수 차례 purging하여 미반응 잔류기체를 제거한 후 진공을 유지하였다.

증착된 3C-SiC막의 결정성은 X-선 회절기(XRD, Phillips Co., X'pert)로 분석되었고, 증착막의 두께는 α-step(Dektak 3)으로 측정되었다. 막의 표면형상 및 표면거칠기는 주사전자현미경(Hitachi S-4200)과 AFM(Atomic Force Microscope, Park Scientific Instrument Co., Autoprobe cp)를 이용하여 관찰하였다. 실리콘 기판 위에 증착된 3C-SiC막의 화학적 조성과 결합특성은 전자탐침미량분석법(EPMA, Shimadzu, EPMA-1600)과 FTIR(Bruker, FRA-106/S)를 이용하여 분석하였다.

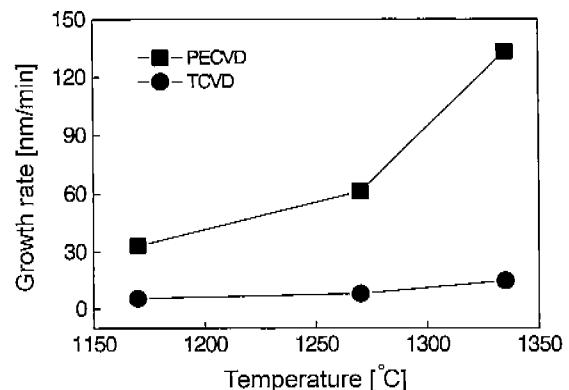


Fig. 1. Deposition rate of 3C-SiC films for different methods as a function of temperature.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도

Fig. 1에 열 화학증착(TCVD)법과 플라즈마 화학증착(PECVD)법에 따른 3C-SiC막의 증착속도를 증착온도의 함수로서 나타내었다. Fig. 1에서 증착속도는 증착온도의 증가에 따라 증가되어짐을 보여주고 있는데, 이는 일반적으로 증착과정중의 화학반응이 열활성화 반응이므로 증착온도가 높아질수록 극성 결합을 하고 있는 SiCl₄ 보다 비극성 결합을 하여 상대적으로 분해온도가 높은 반응가스 CH₄가 기판 표면에서 더 많이 분해되어 화학적 결합을 하기 때문이라고 생각되어진다. 한편, thermal energy에 plasma activation energy가 부가된 PECVD법에 의해 증착된 박막의 증착속도가 크게 향상되었음을 볼 수 있었다.

PECVD법에 의해 증착반응시 r.f. power에 따른 증착속도 변화를 알아보기 위해서 유입가스비, 즉 R_x를 0.04, 증착온도를 1170°C로 고정하고 r.f. power를 0에서 75 W까지 변화시켜 증착공정을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. r.f. power가 30 W 인가될 경우, 그렇지 않을 경우

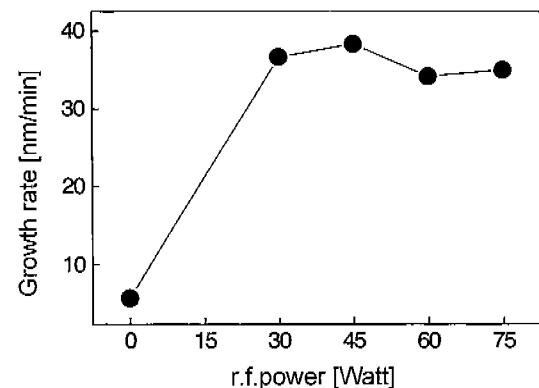
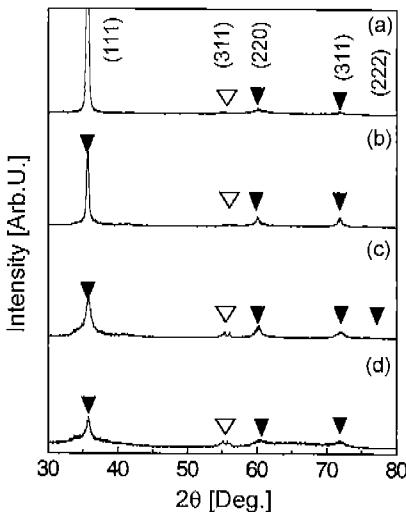


Fig. 2. Deposition rate of 3C-SiC films as a function of r.f. power.

**Fig. 3.** XRD patterns as a function of R_x .

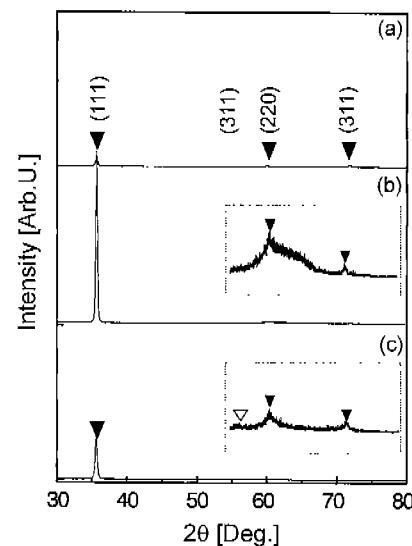
(a) $R_x = 0.04$, (b) $R_x = 0.08$, (c) $R_x = 0.2$, (d) $R_x = 0.4$
(deposition temperature : 1170°C r.f. power : 60 Watt)
▼ : SiC ▽ : Si.

에 비해 증착률이 급격히 증가하였으며 그 이상의 r.f. power에서는 증착속도가 거의 일정함을 알 수 있었다. 이것은 SiCl_4 와 CH_4 를 분해하기 위하여 더 이상의 플라즈마 활성화에너지가 필요로 하지 않음을 의미하는 것으로 여겨진다.

3.2. 증착변수에 따른 결정성 및 우선배향성

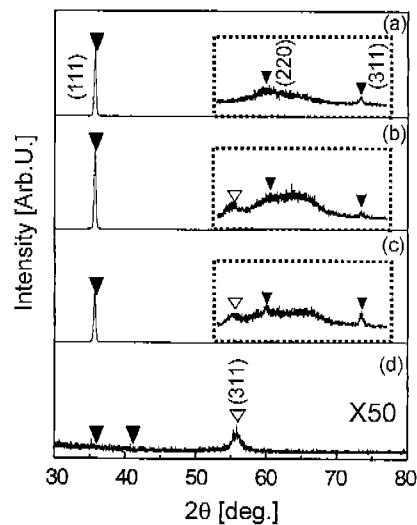
Fig. 3은 증착온도 1170°C , r.f. power 60 W 그리고 SiCl_4 의 유량을 1.17 sccm으로 고정한 후 R_x 를 0.04에서 0.4로 변화하였을 때의 XRD 피크 패턴을 나타내고 있다. R_x 가 작을수록(즉, H_2 dilution 효과가 증가할수록), 3C-SiC의 (111)면의 우선배향성이 우수해짐을 알 수 있었고, Si (311)면의 피크강도는 R_x 가 감소함에 따라 비례하여 감소함을 알 수 있었다. R_x 값에 반비례하여 3C-SiC (111)면에서의 피크강도가 강해지고, R_x 값에 비례하여 Si (311)면의 강도가 약해진 것은 plasma activation energy에 의해 분해된 H가 모재표면에 형성될 수 있는 비정질의 SiC나 다결정 SiC를 예칭시켜 결정성을 증가시키는 요인과 CH_4 의 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 유지되어 3C-SiC의 결정성은 우수해지고 free Si가 흡착된 C와 더 많이 반응하기 때문이며, 이미 보고된 결과^{10,11)}와도 일치한다.

증착온도에 따른 증착된 3C-SiC의 결정상의 변화는 Fig. 4에서 보여지듯이, 증착온도가 1270°C 까지 증가할 때까지는 3C-SiC의 (111)결정면의 피크강도 및 우선배향성이 증가하였으나 1335°C 의 증착온도에서는 오히려 (111)면의 피크 강도와 우선배향성이 감소하였다. 그리고 (311)결정면의 free

**Fig. 4.** XRD patterns at various deposition temperatures.

(a) 1335°C , (b) 1270°C , (c) 1170°C (r.f. power : 60 Watt,
 R_x : 0.04) ▼ : SiC ▽ : Si.

Si의 존재는 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 그 이유는 고온으로 갈수록 기판에 흡착된 C원자가 (311)결정면의 free Si원자로의 이동이 활발해져 (311)결정면으로의 3C-SiC가 원활히 생성되기 때문에 free Si의 존재가 감소하게 되며, 또한 Lin¹²⁾의 보고에서 알 수 있듯이 1300°C 이하의 증착온도에서는 3C-SiC(111)면의 우선배향성이 우세하고 그 이상의 온도에서는 (220)면으로의 우선배향성이 우세하기 때문에 1335°C 의 증착온도에서 (111)결정면으로의 피크강도가 낮아졌다고 생각되어진다.

**Fig. 5.** XRD patterns at various r.f. powers.

(R_x : 0.04, deposition temperature : 1170°C)
(a) 75 Watt, (b) 45 Watt, (c) 30 Watt, (d) 0 Watt
▼ : SiC ▽ : Si.

Fig. 5에서 r.f. power가 0, 즉 TCVD 공정일 때는 3C-SiC의 결정성장은 r.f. power가 인가 되었을 때에 비하여 매우 낮았으며, (111)면과 동시에 (200)면으로의 결정성장이 일어났음을 볼 수 있다. 이것은 TCVD 공정의 경우, PECVD 공정에 비해 낮은 증착속도로 인하여 기판의 영향을 받아 (200)면으로의 성장이 일어난 것으로 사료된다. 한편 r.f. power를 30에서 75 W로 변화시켰을 때 3C-SiC의 결정성장에 있어서 별다른 변화를 관찰하기 힘들었지만 r.f. power가 증가함에 따라 free Si의 감소를 관찰할 수 있었다.

3.3. 증착층의 표면형상 및 미세구조

Fig. 6은 R_x 가 0.04의 조건에서 r.f. power를 60 W로 고정시키고 증착온도를 1170에서 1335°C까지 변화를 주었을 때의 표면형상 및 표면거칠기를 SEM과 AFM으로 관찰한 것이다. 1270°C에서 가장 우수한 multiple faceted grain structure를 보인 반면에 1335°C에서는 Fig. 4의 XRD 결과에서 보여듯이 (220), (311) 결정면의 texture coefficient가 증가함에 따라 faceted grain structure는 점점 사라져감을 볼 수 있다. 일반적으로 약 1300°C 이상의 고온에서 증착층

의 표면 및 단면구조가 3C-SiC (220)면의 우선배향성으로 인해 faceted grain structure를 갖는 것으로 보고¹²⁾ 되고 있지만, 본 실험의 조건에서는 (111)면으로 우선배향성이 지배적인 1170°C와 1270°C 영역에서도 faceted grain structure를 관찰할 수 있었다.

r.f. power가 0 W일 때는 grain이 제대로 형성되지 못했고 porous한 구조가 관찰되었으며, Fig. 7에 나타나 있다. 이러한 구조는 기판내에 존재하는 Si가 기판 위로 흡착한 C와 반응하기 위하여 out-diffusion 되지만 C의 source gas인 CH₄가 충분히 분해되지 않는 온도이므로 제대로 결합을 하지 못해 기판 위에 void를 형성하기 때문인 것으로 여겨진다.^{10,11)} 반면에 r.f. power가 가해지면 모든 r.f. power 영역에서 결정성장이 잘 이루어진 multiple faceted grain structure를 관찰할 수 있었다. 이것은 TCVD 공정에서는 precursor로 이용된 SiCl₄와 CH₄가 충분히 분해가 되지 않은 반면에 PECVD 공정에서는 플라즈마 활성화 에너지에 의해 원료물질의 분해가 가속화되어 핵 생성속도 뿐만 아니라 핵 성장속도가 빨라져 TCVD 공정보다는 결정성장이 더 우수하였음을 알 수 있었다. 하지만, r.f. power의 증가에

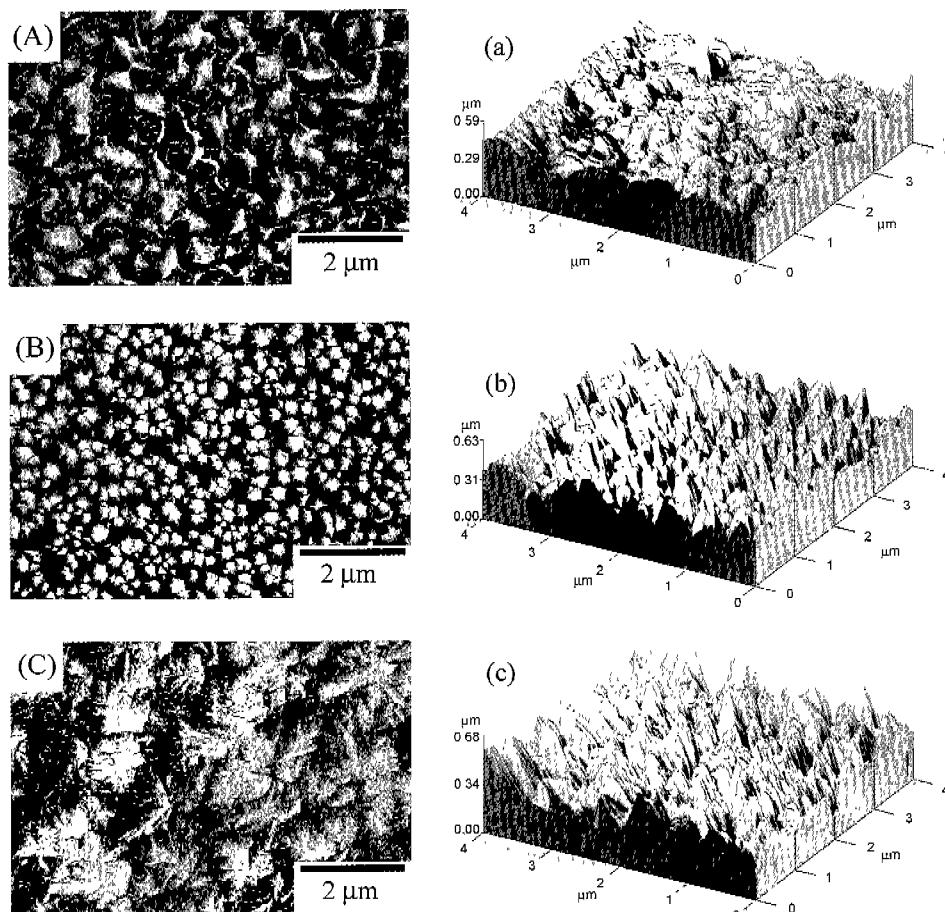


Fig. 6. Plan-view SEM images (A~C) and AFM images (a~c) of 3C-SiC films at various temperatures; (A,a) 1170°C, (B,b) 1270°C, and (C,c) 1335°C. The input gas ratio and r.f. power were kept in $R_x=0.04$ and 60 W, respectively.

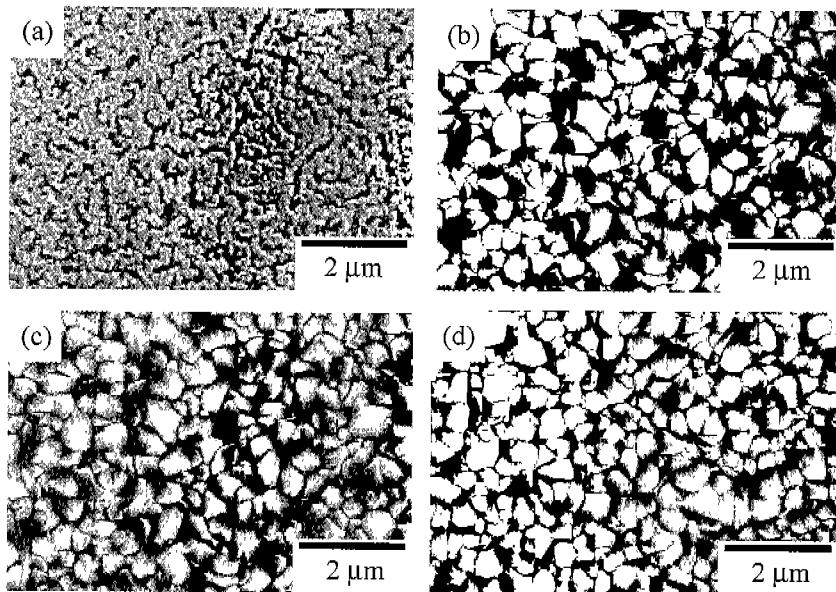


Fig. 7. Plan view SEM images of 3C-SiC layers at various r.f. powers.

(a) 0 Watt, (b) 30 Watt, (c) 45 Watt, (d) 75 Watt (input gas ratio $R_x : 0.04$, deposition temperature : 1170°C).

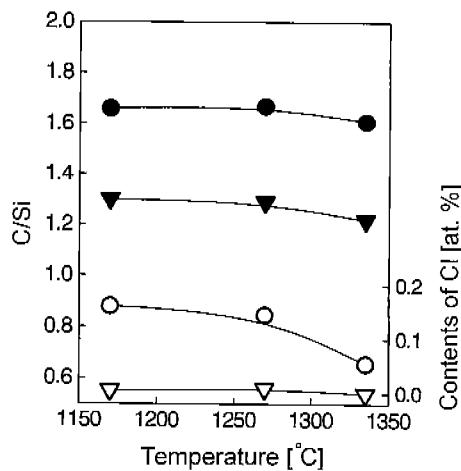


Fig. 8. Changes of C/Si and Cl contents in films at different R_x values.

● : C/Si ($R_x=0.4$) ▼ : C/Si ($R_x=0.04$) ○ : Cl ($R_x=0.4$) ▽ : Cl ($R_x=0.04$).

따른 grain size의 변화와 grain의 형상에는 큰 변화가 관찰되지 않았다.

3.4. 증착층의 표면조성 및 결합특성

Fig. 8의 결과로부터 온도에 따른 Si와 C의 함량변화 및 Cl의 함량변화는 작았지만 R_x 가 작아짐에 따라 Si와 C가 거의 양분적 조성으로 이동함을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 9에서 보여지듯이 증착된 3C-SiC막은 증착온도에 관계없이 약 800 cm^{-1} 부근의 Si-C stretching vibration에 의한 흡수만이 강하게 일어났으며 $550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-Cl stretching

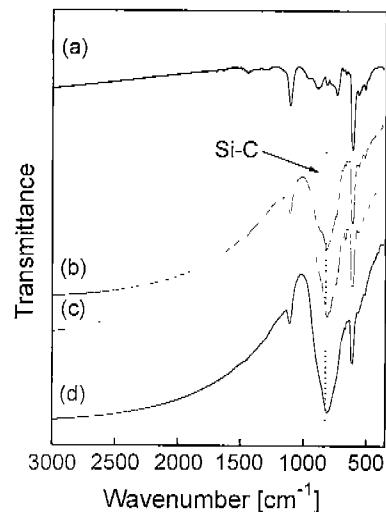


Fig. 9. FT-IR spectra of the 3C-SiC films deposited at different deposition temperatures.

(a) Si substrate, (b) 1170°C , (c) 1270°C , (d) 1335°C . (r.f. power: 60 Watt, input gas ratio $R_x : 0.04$).

mode,¹³⁾ $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-CH₂ banding mode, 1267 cm^{-1} 에서 Si-CH₃ wagging mode, $2000\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-H_n stretching mode, $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H_n stretching mode¹⁴⁾에 의한 흡수파크는 없었다. 본 실험에서는 3C-SiC 증착을 방해하는 Si-Cl 결합에 의한 site-blocking¹⁵⁾은 관찰되지 않았는데 그 이유는 플라즈마 활성화 에너지에 의해 SiCl₄가 완전히 분해되기 때문이며, 일반적인 3C-SiC의 증착이 10 torr 이상의 압력에서 증착이 이루어지거나 본 실험에서는 1 torr의 상대적으로 낮은 압력에서 증착이 이루어 졌

기 때문에 반응물질이 기판에 흡착되어 반응할 수 있는 residence time⁵⁾ 감소하였기 때문인 것으로 여겨진다.

4. 결 론

플라즈마 화학증착법을 이용하여 실리콘(100) 기판 위에 3C-SiC를 증착함에 있어서, 증착온도, r.f. power, 반응가스비 Rx를 변화시켜 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. PECVD 공정으로 3C-SiC막을 증착하였을 때 Thermal CVD 공정에 비하여 우수한 증착율을 얻을 수 있었다.

2. 유입가스비, R_x [$\text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{H}_2)$]가 감소함에 따라 증착막의 결정성은 poly-crystal에서 single-crystal에 가까운 결정성으로 변화하였다.

3. 3C-SiC 증착막내 free Si의 co-deposition이 발생하였으나 증착온도와 r.f. power가 증가할수록 증착막내 free Si가 감소하였다.

4. R_x 가 낮아짐에 따라 non-stoichiometric 조성에서 stoichiometric 조성에 가깝게 변하였고 막내 Cl의 양은 감소하였다.

5. R_x 가 0.04, 반응온도가 1270°C, r.f. power가 60 watt에서 비교적 뛰어난 결정성을 가진 3C-SiC막을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

- Y. Kondo, T. Takahashi, K. Ishii, Y. Hayashi, E. Sakuyama, S. Misawa, H. Daimon, M. Yamanaka and S. Yoshida, "Experimental 3C-SiC MOSFET," *IEEE EDL*, **7**(7), 404-406 (1986).
- G. Gramberg and M. Koniger, "Preparation and Properties of Vapour Phase Epitaxial Silicon Carbide Diodes," *Solid-State Electron.*, **15**, 285-292 (1972).
- H. S. Kim, Y. J. Park, I. H. Choi and Y. J. Baik, "β-SiC Thin Film Growth Using Microwave Plasma Activated $\text{CH}_4\text{-SiH}_4$ Sources," *Thin Solid Films*, **341**, 42-46 (1999).
- R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals, Wiley, New York, 1966.
- 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).
- T. P. Smirnova, L. V. Yakovkia, B. M. Ayupov, I. P. Dolgovesova, V. A. Nadolinn and V. N. Kitchay, "Excited Helium-Induced CVD of a-Si_{1-x}C_xH Films from Trimethylchlorosilane," *Thin Solid Films*, **353**, 79-84 (1999).
- 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).
- B. J. Choi, D. W. Park, M. C. Cho and D. R. Kim, "Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide by the Pyrolysis of Methylchlorosilanes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(4), 489-497 (1995).
- J. D. Hwang, Y. K. Fang, Y. J. Song and D. N. Yaung, "High Mobility β-SiC Epilayer Prepared by Low-pressure Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition on a (100) Silicon Substrate," *Thin Solid Films*, **272**, 4-6 (1996).
- 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).
- 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).
- T. T. Lin and M. H. Hon, "Growth Characteristics of Chemical Vapor Deposited β-SiC on a Graphite Substrate by the $\text{SiCl}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ System," *J. Mat. Science*, **30**(10), 2675-2681 (1995).
- M. L. Wise, O. Sneh, L. A. Okada and S. M. Geroge, "Reaction Kinetics of H_2O with Chlorinated Si(111)-(7×7) and Porous Silicon Surfaces," *Surf. Sci.*, **364**, 367-379 (1996).
- D. S. Kim and Y. H. Lee, "Room-temperature Deposition of a-SiC:H Thin Films by Ion-assisted Plasma-enhanced CVD," *Thin Solid Films*, **283**, 109-118 (1996).
- M. T. Schulberg, M. D. Allendorf and D. A. Outka, "The Adsorption of Hydrogen Chloride on Polycrystalline-silicon Carbide," *Surf. Sci.*, **341**(3), 262-272 (1995).