

단결정 6H-SiC의 광전화학습식식각에 대한 연구

Study on Photoelectrochemical Etching of Single Crystal 6H-SiC

송 정 균 , 정 두 찬 , 신 무 환

(Jung-Gyun Song , Doo-Chan Jung , Moo-Whan Shin)

Abstract

In this paper, we report on photoelectrochemical etching process of 6H-SiC semiconductor wafer. The etching was performed in two-step process; anodization of SiC surface to form a deep porous layer and thermal oxidation followed by an HF dip. Etch rate of about 615 Å/min was obtained during the anodization using a dilute HF(1.4 wt% in H₂O) electrolyte with the etching potential of 3.0 V. The etching rate was increased with the bias voltage. It was also found out that the addition of appropriate portion of H₂O₂ into the HF solution improves the etching rate. The etching process resulted in a highly anisotropic etching characteristics and showed to have a potential for the fabrication of SiC devices with a novel design.

Key Words : SiC, Photoelectrochemical Etching, Electrolyte, Etch rate, Wide band-gap semiconductor

1. 서 론

반도성 SiC는 광대역 밴드갭(2.2-3.2 eV), 높은 융점(2830 °C), 높은 항복시 전기장(4×10^6 V/cm)과 같은 우수한 물성을 가지고 있어 고주파, 고출력 소자의 응용에 유용한 소재로 관심이 모아지고 있다 [1]. 하지만, SiC의 높은 화학적 안정성과 강한 결합 상태는 소자제작을 위한 패터닝 형성에 상당한 어려움을 주고 있다. SiC의 강한 화학적 안정성으로 인하여 지금까지 소자제작을 위한 식각공정으로 주로 건식식각 방법이 적용되고 있지만, 기판에 주는 방사손상(radiation damage)에 의한 핀치오프(pinch-off) 특성 및 역방향 항복전압의 저하등으로 인하여 그 제작된 소자의 특성이 이론적인 특성에 미치지 못하고 있는 실정이다[1]. 따라서 본 연구에서는 이러한

건식식각의 문제점을 보완하는 개선책으로 습식식각 방법 중의 하나인 광전화학 식각을 SiC에 적용하여 소자제작에의 응용가능성을 검토하고자 하였다.

광전화학습식식각의 기본원리는 다음과 같다. 즉 식각 대상이 되는 소재기판의 표면에 소재의 밴드갭보다 큰 에너지를 갖는 광원(대부분의 경우 UV)을 조사하여 광전류를 발생시킨다. 이 때 발생하는 광전류의 역할은 전해질내의 음이온과 반응 할 수 있는 정공을 생성하는 것이다. 기판에 정공이 생성된 후에 기판보다 상대적으로 낮은 전압을 음극에 가해 줌으로써 전해질 내의 음이온을 양극의 기판으로 끌어당겨지며 이 때에 기판에서는 정공과 음이온의 반응으로 인하여 기판분자의 점진적인 분리가 일어나게 된다. 하지만 SiC 기판의 경우 광전화학식각을 수행하였을 때에는 깊은 기공층을 형성하는 것으로 알려지고 있다. 따라서 일반적인 광전화학습식식각 공정 이외에 별도의 열산화 공정을 통하여 산화층을 생성시키고 형성된 산화층을 적당한 식각용액을 통하여 제거하는 이중 공정 (Double-step)이 보고되고 있다[2].

명지대학교 세라믹공학과
(경기도 용인시 남동 산32-2,
Fax: 031-330-6457
E-mail : sjg5436@wh.myongji.ac.kr)
2000년 12월 20일 접수, 2001년 1월 29일 심사완료

90년대 들어 J. S. Shor를 비롯한 일부의 연구자들이 SiC에 관한 광전화학식각에 대한 보고를 하였다 [2 - 6]. Shor의 경우에는 초기에 광전류 발생을 위한 광원으로서 레이저를 이용하여 3C-SiC를 식각하였고[5], 이 후 UV를 사용하여 식각에 성공하였다 [2]. 하지만 지금까지의 보고된 대부분의 연구결과와 경우 식각전류가 유입되는 전극과 식각 패턴을 위한 마스크가 Cr/Gold의 다층 구조로 일원화되어있기 때문에 체계적이고 재현성있는 실험 데이터의 제시가 난해하였으며 전해질 조건등의 공정변수에 따르는 식각특성에 관한 체계적인 연구보고는 거의 보고된 바가 없는 실정이다. 이에 따라서 본 연구에서는 전극과 마스크를 일원화된 구조로서 6H-SiC에 대한 광전화학 식각을 수행하였으며 특히 마스크로서 Pt를 사용하여 전해질에 대한 마스크의 내구성을 향상함으로써 실험이 진행되는동안 마스크의 손실에 의한 실험오차를 최소화하였다. 특히 모전해질인 HF 용액에 H₂O₂를 첨가하여 그 특성을 체계적으로 조사하여 순수 HF 용액을 전해질로 사용한 경우보다 높은 식각속도 구현의 가능성을 처음으로 확인하였다. 각 조건에서의 식각의 depth profile을 확인하기 위하여 α -step 500을 사용하였고 식각된 표면을 관찰하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscope) 분석을 실시하였으며 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)로 표면성분을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 6H-SiC 웨이퍼는 Bare SiC 웨이퍼(Si face)이다. 우선 6H-SiC 웨이퍼 표면을 NH₄OH : H₂O₂ : H₂O (1 : 1 : 5)용액 및 HCl : H₂O₂ : H₂O(1 : 1 : 5)용액으로 처리를 하여 표면에 있는 유기물질과 불순물을 제거하였다. 또한 HF : H₂O(1 : 10)용액으로써 표면에 존재하는 자연 산화막을 제거하였다. 탈 이온 증류수로써 웨이퍼를 세척한 후, N₂ 가스를 이용하여 이를 건조하였다. 세정공정 후, 기존에 보고된 바 있는 Cr/Au 이중 마스크 [4] 대신에 본 연구에서는 TLM (Transmission line method) 패턴의 Pt 단일 마스크를 사용하여 식각 패턴을 형성되 높은 전압에서 Pt 마스크가 기판에서 분리되는 경우에는 Pt 마스크 대신에 에폭시 (호마이카) 마스크를 사용하였다. 패턴 마스크로써 사용하기 위한 Pt 박막은 DC magnetron sputter를 이용하여, 10⁻⁶ torr 이하의 압력 하에서 약 2500 Å의 두께로 증착시켰다. 이때 금속과 기판의 접합력을 높이기 위해서 기판을 150°C로 가열을 하였다. Pt가 증착

된 기판의 동일면 한 쪽에 녹은 Indium을 rubbing하여 기판에 전압을 가하여 줄 수 있도록 하였다. 또한 기존연구에서는 마스크에 직접 전압을 가해 주었지만, 본 실험은 전압을 가해주는 Indium전극과 Pt 마스크를 분리하였다. 이 Indium에 양극 전극 (Pt wire)을 연결하고 Teflon cell 안에 시편을 장착한 후 전극부분을 에폭시로 덮어서 전해질과 접촉하지 않게 설치하였다. Pt가 증착되지 않은 SiC 기판부분만이 전해질과 닿도록 하여 반응이 일어나게 하였다. 반대 전극으로서 Pt wire가 사용되었다.

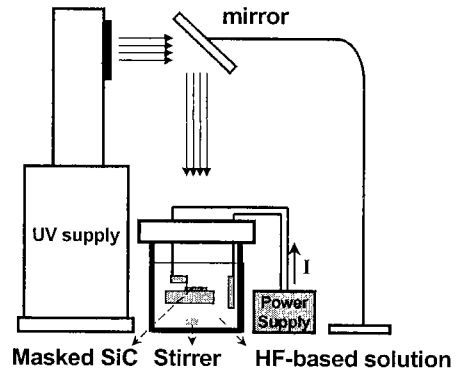


그림 1. PEC 식각 실험장치 개략도.

Fig. 1. Schematic drawing of the experimental set-up for the PEC etching process.

본 실험은 앞에서 언급했듯이 2 단계 공정을 통하여 실험을 실시하였다. 첫 번째 단계는 기판에 UV를 조사하면서 양극 산화를 통하여 기공층을 형성하는 단계이다. 전해질은 1.4~4.2 wt% HF용액 및 이와는 별도로 H₂O₂를 첨가한 HF용액을 사용하여 식각특성을 관찰하였으며 음극과 양극에 가해주는 전압변화의 영향을 조사하였다. 식각동안 반응이 일어나는 부분의 일정한 농도를 유지하기 위하여 magnetic stirrer를 이용하여 전해질이 순환하도록 하였다. 전압이 가해지는 동안 UV (350 W Hg arc lamp)를 위에서 수직으로 조사하였다. 6H-SiC의 밴드갭은 3.0 eV이며 전자의 활성화를 위한 UV파장은 400 nm이하이다. 이 후에 1000 °C에서 5시간 동안 건식 열산화를 실시하고, 산화된 기판을 1 : 10 (HF : H₂O)용액에 넣어 산화층을 제거하였다.

그림 1은 PEC에칭 실험장치의 대략도를 보여주고 있다. 식각된 시료는 식각된 깊이를 측정하기 위하여 α -step 500 (KLA-Tencor)으로 측정하였고 표면을 SEM (FESEM JSM-6330F, SESEM EX-30)으

로 관찰하였으며, EDS로 표면의 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

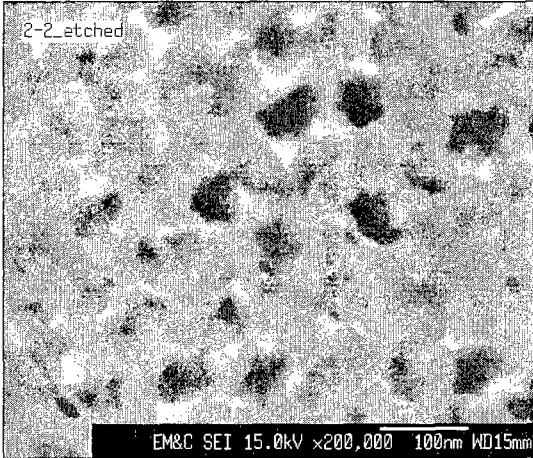


그림 2. 1.46 wt% HF, 0.8 wt% H₂O₂ 전해질에서 5 V의 전압을 30분 동안 인가한 후의 SiC 기판표면을 찍은 SEM사진.

Fig. 2. Surface morphology of SiC etched by the PEC method using an electrolyte with 1.46 wt% HF, 0.8 wt% H₂O₂ with the applied voltage of 5 V for 30 min.

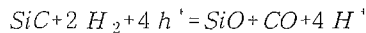
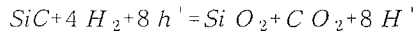
그림 2는 1.46 wt% HF, 0.81 wt% H₂O₂ 전해질 속에 들어있는 SiC 기판에 5 V의 전압과 UV를 30분 동안 조사한 후의 기판표면을 찍은 사진이며 첫 번째 단계를 통하여 형성된 기공층의 모습을 잘 보여주고 있다. 기존의 연구자들도 UV가 조사된 부분은 기공층이 형성되었으며, n-type 6H-SiC의 경우 기공층은 갈색 또는 푸른색을 나타낸다고 발표하였

표 1. EDS에 의한 기공층의 표면성분 분석표.

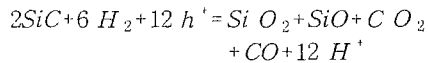
Table 1. EDS analysis for the porous layer after PEC etching process.

Element	Spect. Type	Element %	Atomic %
C K	ED	20.44	36.03
O K	ED	7.01	9.28
Si K	ED	72.55	54.69
Total		100.00	100.00

다[7]. 본 실험에서도 이와 비슷한 결과를 보여서 기공층은 밝은 푸른색을 나타내었다. 표 I은 이렇게 기공이 많이 생긴 층의 표면성분을 EDS로 분석한 것이다. 표를 보면 탄소성분이 규소에 비해 적다는 것을 알 수 있다. 이것은 탄소가 규소보다 전해질내에 있는 산소와 먼저 반응을 하여 CO₂와 CO를 생성시켜 빠져나갔기 때문이다. 이것은 실험동안 SiC 표면에 기포가 생성되는 것으로 확인할 수가 있었다. 기포가 생긴 자리는 그림에서 잘 보여주고 있다. 이러한 결과는 일찍이 Joseph S. Shor가 발표한 전해질내에서의 SiC 반응식에 부합하는 결과를 보여준다[2]. 이 반응식은 다음과 같다.



두 반응식으로부터



을 얻을 수 있다. 그러나, 이와 같은 반응식에 의해 CO₂ 가스의 발생을 설명할 수 있지만 Si의 식각은 잘 설명되지가 않는다. 그림 3은 식각 반응 모델을 나타낸 것이다. 먼저 전압을 가해줌에 따라 음이온들은 양극 전극 역할을 하는 기판쪽으로 모이게 된다. 다음

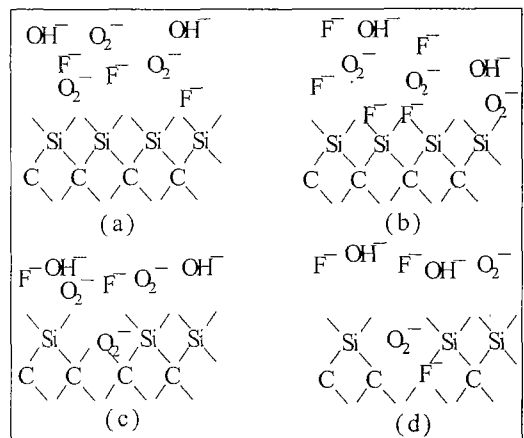


그림 3. PEC공정시 표면에서의 식각 반응 모델.
Fig. 3. Modeling of etching reaction mechanism on PEC process.

UV에 의하여 기판의 Si는 반응할 수 있도록 활성화되고 불소 이온과 결합하여 분해가 된다. 이것은 SiO₂가 HF에 분해되는 반응과 같다. 이렇게 Si가 분해된 후 연속적으로 산소가 탄소와 반응하여 이산화탄소를 생성하게 되는 것이다. 이때 Pt에 의해 차단되어 UV가 조사되지 않은 곳은 반응이 일어나지 않는다. 이와 같은 반응에서 기공층이 생성되는 것은 SiC 기판표면에서 결합이 약한 부분이나 결합이 있는 부분에서 먼저 반응이 일어나고 그 부분을 따라 계속 반응이 일어나기 때문이라고 여겨진다.

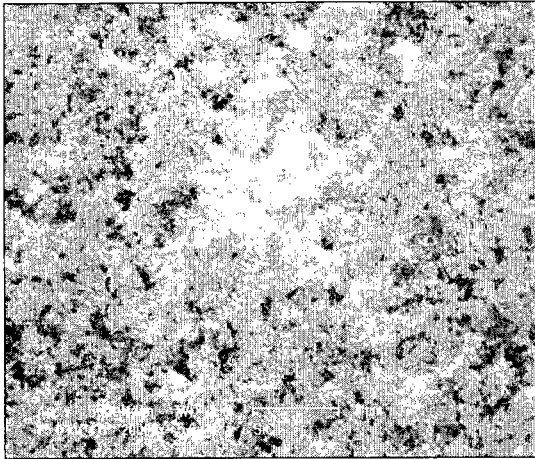


그림 4. 기공층을 5시간 열 산화 후 산화층을 제거한 SiC 기판의 SEM 사진.

Fig. 4. SEM image of SiC surface after the removal of oxidation layer which was formed by thermal oxidation process for 5 hr

이렇게 형성된 기공층은 공정의 두 번째 단계를 거쳐 제거되어진다. 두 번째 단계는 기공층을 열산화한 후 희석된 HF용액에 dipping하여 산화층을 제거하는 단계이다. 본 실험에서는 건식 열산화를 1000 °C에서 5 시간을 실시하였다. 그림 4는 산화를 실시하고 HF용액에 dipping한 후의 기판의 모습이 다. 두 번째 공정을 거친 기판은 기공들이 많이 제거되었지만 여전히 국부적으로 이러한 기공들이 관찰되었다. 1000 °C에서 5 시간 산화할 경우 bare-SiC는 거의 산화되지 않는 것으로 알려져 있다 [8]. 그런데, 이와 같이 기공층이 빨리 산화가 되는 이유는 기공의 형성에 의한 표면에너지의 증가에 의하여 산화가 빨리 이루어지기 때문이다. 표 II는 산화과정 후에 생성된 산화막을 HF dipping으로 제거한 후의

표 2. EDS에 의한 식각된 면의 표면성분 분석 (산화층 제거 후).

Table 2. EDS analysis for the Porous layer (afetr removal of oxide layer).

Element	Spect. Type	Element %	Atomic %
C K	ED	23.66	42.10
O K	ED	-0.35	-0.47
Si K	ED	76.70	58.37
Total		100.00	100.00

SiC 표면성분을 분석한 것이다. 표에서 알 수 있듯이 탄소와 규소가 모두 증가하고 산소가 줄어든 것을 알 수 있다. 하지만 아직 탄소와 산소의 atomic%가 1 : 1에 가깝지 않은 것은 탄소가 먼저 반응하여 발생된 기공층이 산화가 충분히 되지 않아서 잔존해 있음을 의미한다. 이와같이 SiC의 광전화학식각에 있어서 충분한 산화과정을 통해 기공층이 제거됨을 알 수 있으며 이러한 기공층의 제거는 표면거칠기와 직결된다.

그림 5는 HF 1.4 wt% 전해질에서 3.5 V의 전압을 인가하고, 동시에 UV를 20분 동안 조사한 후 산화와 HF용액에 dipping하여 식각된 기판의 α-step

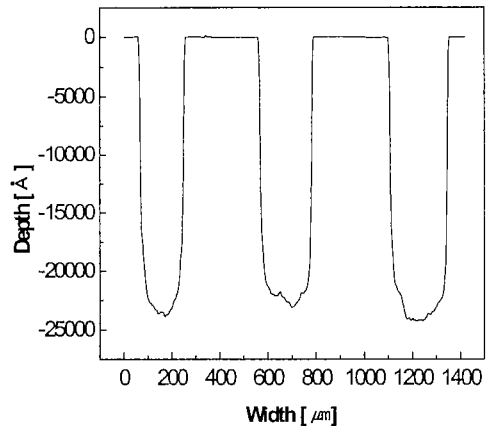


그림 5. Pt 마스크를 이용하여 식각한 SiC기판의 α-step 결과.

Fig. 5. α-step depth profile for a SiC wafer etched by PEC when Pt was used as a mask.

500의 결과이며 그림 6은 식각된 기관의 SEM사진이다. 본 실험결과에서 식각된 모습은 비록 Pt 마스크를 형성시킬 때에 웨도우 마스크를 사용함으로써 인하여 식각면 수직방향에 높은 거칠기를 보여주는 하지만 높은 비등방성 식각의 형태를 나타냄을 알 수가 있다. 비등방성 식각은 건식 식각에서 보여지는 특성으로 습식 식각에서는 잘 나타나지 않는 현상이지만 광전화학습식식각은 높은 비등방성 식각을 보여줌으로써 소자제작을 위한 패턴구현의 가능성을 확인하였다.

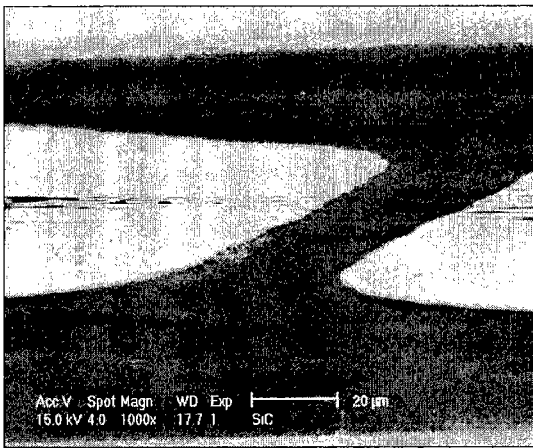


그림 6. Pt 마스크를 이용하여 식각한 SiC기관의 SEM 사진.

Fig. 6. SEM micrograph for a SiC wafer etched by PEC when Pt was used as a mask.

그림 7은 1.4 wt% HF 전해질과 3.0 V의 전압을 인가하였을 때 UV 조사시간에 대한 식각깊이를 나타낸 그림이다. 마스크의 넓이에 따라서 식각깊이의 차이를 볼 수가 있지만 전반적으로 식각된 깊이가 일정하게 증가하는 것을 알 수가 있다. 각 마스크의 넓이에 따르는 식각깊이의 변화폭을 평균으로 하여 대략 615 Å/min의 식각 속도를 구할 수 있다. 이 실험을 통해서 UV 조사시간 변화에 의해 광전화학식각으로 원하는 깊이를 식각할 수 있다는 결과를 얻었다. 초기의 빠른 식각 속도는 표면결함 때문에 형성되었을 것이다. 이것은 Shor가 발표한 논문에서 초기에 높은 광전류가 생성되는 이유와 부합하는 내용이다 [4].

본 실험에서 HF전해질에 H₂O₂를 첨가하여 식각 속도에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. 그림 8은

5 V인가전압에서 1.4 wt% HF전해질에 H₂O₂첨가량 변화에 따른 식각 깊이를 비교한 그림이다. 그림에서 보이듯이 H₂O₂의 첨가는 깊은 식각의 결과를 가

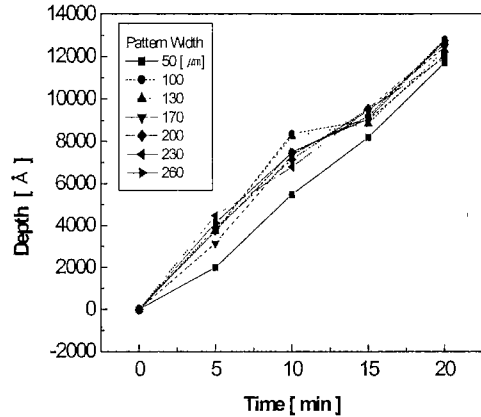


그림 7. 일정한 전해질 농도에서(1.4 wt% HF) UV 조사시간에 대한 식각 깊이.

Fig. 7. Etching depth profile as a function of time for UV illumination (1.4 wt% HF).

져왔다. 하지만 H₂O₂의 첨가량이 2.4 wt%를 일때는 오히려 식각 깊이의 감소를 나타내었다. H₂O₂를 첨가한 HF전해질을 사용할 경우는 Pt 마스크대신 에폭시를 마스크로 사용하였다. H₂O₂를 넣은 전해질에서는 낮은 전압(1~2 V)에서도 Pt마스크가 반응이 일어났기 때문이다. 하지만 에폭시 마스크를 사용할 때는 높은 전압에서도 충분히 패턴을 유지하기 때문에 H₂O₂의 첨가에 따른 식각 깊이 변화량을 크게하여 비교할 수 있었다. 이 실험결과에서 적절한 H₂O₂의 첨가는 높은 식각속도를 구할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

그림 9는 에폭시를 마스크로 이용하여 인가전압에 따른 식각깊이의 변화를 나타낸 그림이다. 사용한 전해질은 1.4 wt% HF전해질에 0.8 wt% H₂O₂를 첨가한 것이고 PEC공정은 30분으로 고정하였다. 그림에서 알 수 있듯이 인가전압에 대한 식각 속도는 급격한 증가를 나타내었다. 15 V에서 1100 Å/min의 속도로 식각된 결과를 나타낸다. 또한 5.0 V전압을 인가해 줄 때 약 660 Å/min의 식각속도를 나타내고 있으며 인가전압은 식각속도 결정에 중요한 변수임을 알 수 있다.

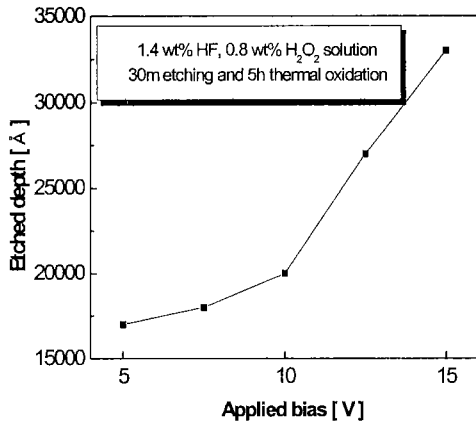


그림 8. H₂O₂농도에 따른 SiC의 식각 깊이.
 Fig. 8. Effect of the concentration of H₂O₂ on the etching depth of SiC

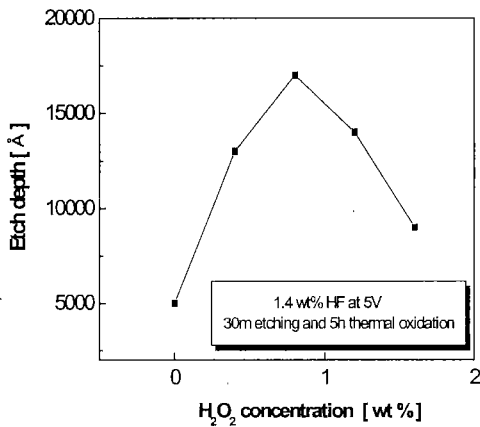


그림 9. 인가전압에 따른 식각 깊이.
 Fig. 9. Etching depth profile as a function of applied bias.

4. 결론

본 연구에서는 화학적으로 매우 안정한 6H-SiC를 광전화학습식식각 방법을 사용해 식각하였다. 1.4 wt% HF 전해질에서 3.0 V 포텐셜을 가함과 동시에 UV를 조사하여 615 Å/min의 식각 속도를 구현하였다. 또한 H₂O₂를 미량 첨가함에 따라 HF만을 첨가한 전해질을 사용하는 조건보다 더욱 깊이 식각됨을 확인하였다. 이것은 H₂O₂가 이온화하면서 O₂⁻의 증

가로 인해 탄소가 더욱 빨리 반응하여 제거되는 것을 제시해준다. H₂O₂를 사용한 전해질에서 15 V를 인가하였을 때는 최고 1100 A/min의 식각속도를 나타내었다. UV가 직접 조사된 부분을 경계로 하여 높은 비등방성 식각이 이루어 졌다. 금속 마스크는 인가전압과 전해질의 변화에 민감하게 반응하기 때문에 전압과 전해질 변화에 한계를 두어야 했다. 에폭시를 마스크로 사용하였을 때는 전해질과 전압에 잘 견디는 장점을 보였다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 99대학기초연구사업 전략연구과제(2000-209-01)로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] J. S. Shor, R. M. Osgood and A. D. Kurtz, Applied Physics letter, Vol. 60, No. 8, p. 1001, 1992.
- [2] J. S. Shor and A. D. Kurtz, J. Electrochem. Soc. Vol. 141, No. 3, p. 778, 1994.
- [3] J. van de Lagemaat, D. Vanmaekelbergh and J. Kelly, J. Appl. Phys, Vol. 83, No. 11, p. 6089, 1998.
- [4] Iver Laueremann, Rudiger Memming and Diefier Meissner. J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 1, p. 73, 1997.
- [5] J. S. Shor, X. G. Zhang and R. M. Osgood, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 4, p.1213, 1992.
- [6] J. S. Shor and Richard. M. Osgood, Jr., J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 8, p. 125, 1993.
- [7] DM. Collins, G. L. Harris, D. Zhang and K. Wongchotigul, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 142 : Chapter 3, p. 617.
- [8] Elizabeth J. Opila, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, No. 3, p. 625. 1999.