

Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 물리적 특성

Physical Characteristics of 3C-SiC Thin-films Grown on Si(100) Wafer

정귀상*, 정연식*, Shigehiro Nishino**
(Gwiy-Sang Chung*, Yun-Sik Chung*, and Shigehiro Nishino**)

Abstract

Single crystal 3C-SiC (cubic silicon carbide) thin-films were deposited on Si(100) wafer up to the thickness of 4.3 μm by APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) method using HMDS (hexamethyldisilane; $\{\text{CH}_3\}_6\text{Si}_2$) at 1350 $^\circ\text{C}$. The HMDS flow rate was 0.5 sccm and the carrier gas flow rate was 2.5 slm. The HMDS flow rate was important to get a mirror-like crystal surface. The growth rate of the 3C-SiC film was 4.3 $\mu\text{m/hr}$. The 3C-SiC epitaxial film grown on Si(100) wafer was characterized by XRD (X-ray diffraction), AFM (atomic force microscopy), RHEED (reflection high energy electron diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), and Raman scattering, respectively. Two distinct phonon modes of TO (transverse optical) near 796 cm^{-1} and LO (longitudinal optical) near 974 \pm 1 cm^{-1} of 3C-SiC were observed by Raman scattering measurement. The heteroepitaxially grown film was identified as the single crystal 3C-SiC phase by XRD spectra ($2\theta=41.5^\circ$).

Key Words : 3C-SiC, Epitaxial films, APCVD, HMDS, XRD, AFM, RHEED, Raman scattering

1. 서론

최근에 미국, 일본 등과 같은 기술 선진국에서는 고내열, 내방사성, 내부식성, 내산화성, 고열전도, 고내전압 특성뿐만 아니라 기계적 특성이 Si 및 GaAs 보다 우수한 탄화규소(SiC : silicon carbide)를 극한 환경에서도 사용 가능한 차세대 반도체 소재로 주목하고 있다[1]. SiC는 Si보다 밴드갭이 2~3배 크기때문에 p-n접합인 경우, 고온에서 누설전류가 적으며 전계파괴 강도가 약 10배 높으므로 소자의 드리프트층 두께를 극히 얇게 할 수 있다. 또한, SiC는 Si보다 열전도도와 전자의 포화 드리프트속도

가 약 3배정도 크기때문에 소자의 고온 동작에 매우 유리한 조건이 된다. 또한, SiC는 기계적 특성이 우수하고 고온에서도 안정적이며 화학적으로 불활성이며 내부식성이 강하기 때문에 극한 환경에서도 사용 가능한 새로운 반도체 물질로 기대된다[2,3].

Si의 사용 한계온도를 넘는 300 $^\circ\text{C}$ 이상에서는, SOI(Si-on-insulator)가 주로 저전력 고온 소자로 사용되고 있다[4]. 그러므로, 200~300 $^\circ\text{C}$ 온도범위에서 SOI와 SiC가 함께 사용될 것이며, 300 $^\circ\text{C}$ 이상 고온 영역에서는 앞으로 SiC 소자가 적용될 것으로 예상된다. 최근에 p-n접합 분리법을 이용한 각종 SiC 전자 및 기계부품에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 고온 환경에서 빠른 응답특성과 신뢰성 있는 정확한 측정, 제어가 가능할 뿐만 아니라 시스템의 소형 및 경량화 등 여러 가지 장점을 기대할 수 있다.

현재 상용화되고 있는 벌크 SiC 기판 (6H 또는 4H)은 결정성장이 어렵고, 그 크기가 2 inch로 제한되며 고가이다. 또한, 소자의 안정성과 생산성에 문

* : 동서대학교 정보시스템공학부 메카트로닉스전공
(부산광역시 사상구 주례동 산69-1번지,
Fax : 051-328-2526,
E-mail : gschung@dongseo.ac.kr)

** : Dpt. of Electronics & Information Science Kyoto
Institute of Technology
2002년 4월 16일 접수, 2002년 5월 14일 1차 심사완료,
2002년 6월 20일 2차 심사완료, 2002년 8월 19일 최종심사완료

제가 있기 때문에 현재, Si 기판 위에 결정성이 우수한 이중박막성장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5-7]. 특히, Polytype-SiC 중에서 입방형 결정구조인 3C-SiC는 벌크 상태로 성장이 불가능하나 Si 기판 위에 이중성장에 의한 대면적의 성장이 가능하며 전자 및 기계적 특성 또한, 벌크 SiC에 상응하고 일괄공정에 의한 기존의 Si 기반기술을 이용할 수 있다[8]. 현재, Si 기판에 고온 multiple C 이온을 주입한 후, 고온 열처리에 의한 SiC 층을 형성시키거나, Si 기판 위에 CVD 법으로 3C-SiC 층을 이중성장시키고 있다. 그러나, 고온에서의 이중성장은 경계면에서 8%의 열팽창계수와 20%의 격자부정합으로 인한 큰 누설전류와 높은 결함밀도때문에 3C-SiC 소자의 성능이 크게 떨어진다[9].

본 연구에서는 낮은 온도에서도 쉽게 분해되며 위험성이 없는 HMDS를 단일 선구체로 사용하여 1350°C에서 APCVD 법으로 Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 결정성을 XRD, RHEED, Raman scattering으로 표면 거칠기 및 화학조성은 AFM, XPS로 각각 분석 및 평가하였다.

2. 실험

그림 1은 본 연구에 사용된 3C-SiC 결정성장용 APCVD 장치를 나타낸 것이다. APCVD 장치는 rotary pump가 연결된 공냉식으로 내부직경 50 mm 인 수평 석영관을 사용하였다. Si(100) 기판은 반응관 내부의 오염을 방지하기 위하여 SiC로 코팅된 후 연 susceptor 위에 장착하였으며, 4 KW, 40 KHz의 고주파 유도가열 방식으로 가열하였고, 기판의 온도는 광학 온도계로 측정하였다. 반응관 내의 압력은 0.1 torr, 오염방지를 위하여 실험 전에 반응관과 후 연 susceptor는 1350°C에서 15분 동안 예열 처리하

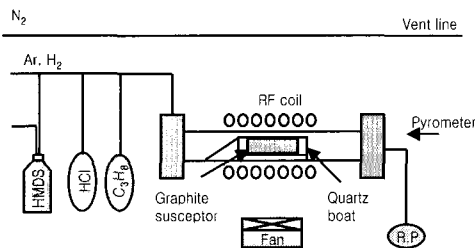


그림 1. 3C-SiC 결정성장용 CVD 장치.

Fig. 1. CVD apparatus for 3C-SiC crystal growth.

였다.

그림 2는 3C-SiC 결정성장시 사용된 온도 및 가스 유량 제어 프로그램을 나타낸 것이다. SiC 결정성장용 Si와 C의 공급원으로는 organosilane 화합물인 HMDS를 사용하였으며, purging 및 운반가스로 Ar과 H₂를 각각 사용하였다. 액상 HMDS를 bubbler 내에 넣고 H₂를 bubbler 내에 흘려주어 HMDS를 반응관내로 흐르게 하여 유량을 제어하였다. 이때 bubbler의 온도는 20°C로 유지하였고, HMDS를 750°C에서 분해하였다. HMDS와 H₂로서 3C-SiC를 n-형 Si(100) 기판 위에 성장시켰으며, 전체적인 성장공정은 다음과 같이 3단계로 구성된다. 1단계에서는 Si 기판의 세척을 위하여 1175°C에서 HCl (63.1 sccm)과 H₂ (1 slm)를 혼합하여 Si 기판을 11분 동안 etching하였다. 그리고, Si 기판과 SiC 박막간 격자부정합을 최소화하기 위해 2단계에서는 1350°C에서 C₃H₈ (1.0 sccm)과 H₂ (1 slm)로 3분 동안 Si 기판을 탄화시켰다. 마지막 3단계에서는 1350°C에서 HMDS (0.5 sccm)와 H₂ (2.5 slm)를 혼합하여 1시간 동안 SiC를 성장시켰다. 성장이 끝난 후 성장된 박막을 안정화시키기 위하여, HMDS는 더 이상 공급하지 않고 H₂만 2.5 slm 공급하면서 1350°C에서 5분 동안 유지한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이때, 3C-SiC 박막의 성장 속도는 약 4.3 μm/hr 이었으며, 성장된 SiC의 표면은 거울면과 같이 반사되었다.

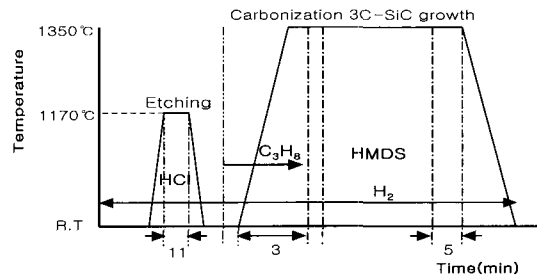


그림 2. 3C-SiC 결정성장시 온도 및 가스 유량 제어용 프로그램.

Fig. 2. Program control for temperature and gas flow during 3C-SiC crystal growth.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Si(100) 기판 위에 4.3 μm 두께로 성장된 3C-SiC 박막의 XRD (Philips, X'Pert-MPD)패턴을 나타낸 것이다. X-선원은 Cu-K_{α1}으로 파장은 1.54056 Å이며, 가속전원은 40 kV, 필라멘트 전류는

30 mA였다. X-선 회절 스펙트럼을 얻기 위하여 2θ 를 $20 \sim 80^\circ$ 범위에서 scanning speed를 $2.4^\circ/\text{min}$ 로 수행하였으며, 실온에서 측정하였다. 3C-SiC 박막은 $2\theta = 41.5^\circ$ 와 69° 에서 매우 좁고 강한 두 개의 피크가 관찰되었으며, 이것은 Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 단결정의 (002) 회절 피크와 기판인 Si의 (004) 회절피크로 다른 연구자들의 연구와 일치한다[10].

그림 4는 Si(100) 기판 위에 $4.3 \mu\text{m}$ 두께로 성장된 3C-SiC 박막의 표면 거칠기 분석용 AFM (Digital instruments (U.S.A), MultiModeTM SPM)을 실온에서 분석한 상이다. 성장된 박막 표면의 R_{ms} 와 R_a 는 Si 기판에 비해 매우 거친 82.22 \AA , 65.81 \AA 으로 각각 분석되었다. 또한, 표면에 많은 ridge들이 관찰되었으며, 이러한 ridge들은 성장된 3C-SiC 박막 표면에 [110]방향과 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 방향으로 분포되었다. Ridge들의 성장은 탄화공정에서 나타난 groove들 때문으로 사료되며, 박막 두께가 증가함에 따라 박막표면의 거칠기가 향상되었다.

그림 5는 APCVD법으로 Si(100) 기판 위에 성장

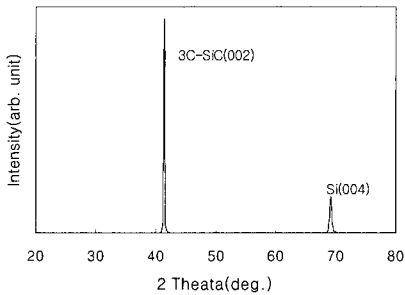


그림 3. Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 XRD 패턴.

Fig. 3. XRD pattern of 3C-SiC thin-films grown on Si(100) wafer.

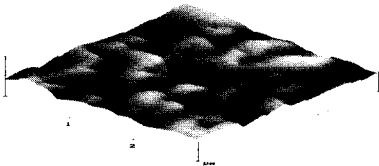
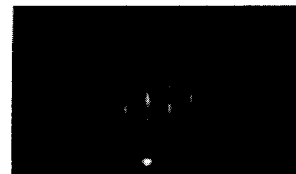


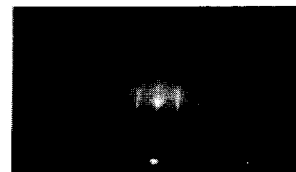
그림 4. Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 AFM 상.

Fig. 4. AFM image of 3C-SiC thin-films grown on Si(100) wafer.

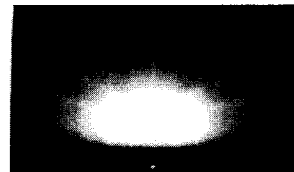
된 3C-SiC 박막의 두께에 따른 RHEED (Hitachi, 가속전원 75kV)패턴을 나타낸 것이다. 모든 시료의 투사 방향은 $\langle 011 \rangle$ 이며, 박막의 두께가 증가할 수록 spot 패턴에서 streak 패턴으로 차츰 변화되었다. 박막 두께에 따른 RHEED 패턴 변화와 그림 4의 AFM 분석에 의한 박막표면 거칠기의 변화는 결정 내의 쌍정 경계 (twin boundary)나 적층 결함 (stacking faults)등의 감소에 의한 것으로 박막의 두께가 증가할 수록 성장된 박막의 결함이 감소하며 결정성이 향상되었다[11].



(a) $0.6 \mu\text{m}$



(b) $2.6 \mu\text{m}$

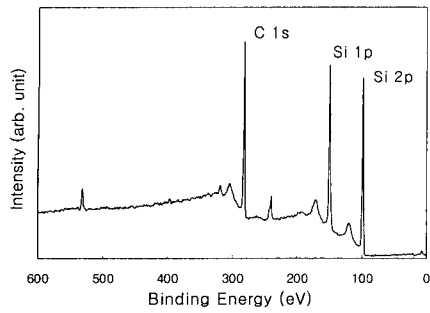


(c) $4.3 \mu\text{m}$

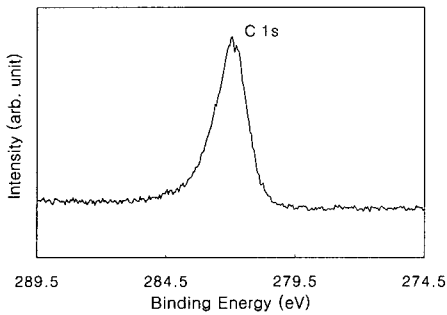
그림 5. $\langle 011 \rangle$ 방향을 갖는 Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 RHEED 패턴.

Fig. 5. RHEED patterns of 3C-SiC thin-films grown on Si(100) wafer with $\langle 011 \rangle$ direction.

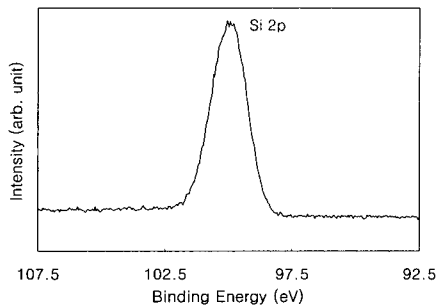
그림 6은 Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 화학조성을 XPS (VG Scientifics, ESCALAB 250)로 분석한 결과이다. 광전자 여기를 위해 15 kV, 150 W의 Al-K α (1486.6 \AA)를 소스로 사용하였으며, 챔버진공은 5×10^{-8} Torr로 분석하였다. Spot size는 $500 \mu\text{m}$, wide 및 narrow scan step size는 1 eV와 0.05 eV로 각각 분석하였다.



(a) Wide scan



(b) C 1s core level



(c) Si 2p core level

그림 6. Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 XPS spectra; (a) survey scan, (b) C 1s core level, (c) Si 2p core level.

Fig. 6. XPS spectra of 3C-SiC thin-films grown on Si(100) wafer; (a) survey scan, (b) C 1s core level and (c) Si 2p core level.

그림 6(a)는 3C-SiC 박막의 표면을 30초간 아르곤 이온 (Ar^+) 스퍼터링으로 박막을 깎은 후, 측정된 박막내의 화학조성을 wide scan한 것으로 Si와 C가 주성분으로 나타났다. 그림 6(b)와 (c)는 wide scan 결과 나타난 C 1s와 Si 2p 피크부분을 narrow scan

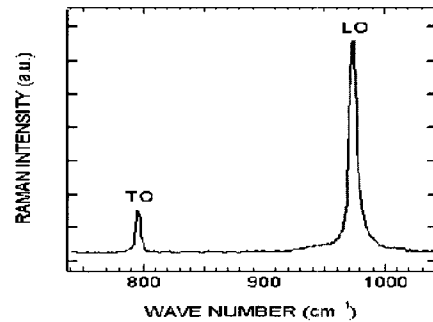


그림 7. Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 Raman spectra.

Fig. 7. Raman spectra of 3C-SiC thin-films grown on Si(100) wafer.

한 것이다. 각각의 피크 결합에너지는 Si와 C의 결합에 의한 282.5와 100.3 eV로 나타났다. 이 결합에너지 피크는 다른 연구결과의 단결정 3C-SiC 박막 피크값과 일치한다[12-13]. 따라서, 본 연구에서 성장된 박막의 화학적 조성이 Si-C의 결합에 의해 단결정 3C-SiC로 합성되었음을 알 수 있다.

그림 7은 Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 Raman 산란을 나타낸 것이다. 3C-SiC의 Si-Si 결합 피크는 $300\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 에서, C-C는 $1300\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 에서 그리고 Si-C는 $600\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었으며, 그림 7은 파장이 5145 \AA 의 Argon-ion laser를 이용하여 실온에서 Raman (RANSHAW, RAMASCOPE) 산란을 분석한 결과이다. 796 cm^{-1} 에서 다소 약한 피크와 $973\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 피크가 관찰되었다. 이것은 3C-SiC 박막의 LO와 TO 피크이다. 또한, LO 피크가 $973\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 에서 강하게 관찰되는 것으로 보아 성장된 3C-SiC 박막은 결정성이 양호한 단결정으로 사료된다. 또한, 성장된 박막의 두께가 증가함에 따라 LO 피크가 강하게 증가하였다. 이 중성장된 박막의 스트레스를 분석하기 위해 Si기판을 제거했을 때 3C-SiC의 LO 피크는 974.52 cm^{-1} 로 이동하였다. 이것은 성장된 3C-SiC 박막과 Si 사이에 존재하는 20%의 격자부정합으로 인한 tensile biaxial stress 때문으로 판단된다. Si 기판을 제거한 free 3C-SiC 박막에서는 스트레스가 거의 존재하지 않으며, Si위에 성장된 3C-SiC 박막은 박막내에 존재하는 tensile stress로 인해 LO 피크가 낮은 에너지 대역으로 이동하였다. 이것은 0.4-1.0 GPa의 biaxial stress와 약 0.1-0.2%의 inplane strain과 일치하였다[14].

4. 결 론

본 연구는 단일 전구체로 HMDS를 사용하여 Si(100) 기판 위에 단결정 3C-SiC 박막을 APCVD 법으로 이중성장시켰다. XRD와 XPS 분석을 통하여, 성장된 박막의 화학적 조성의 주성분은 Si와 C 인 단결정 3C-SiC이고, RHEED, AFM 그리고 Raman spectra에 의해 박막 내에 뒤틀림이나 다른 적층결함, 잔류응력이 거의 존재하지 않는 양질의 3C-SiC 박막이 성장되었음을 확인하였다. 따라서, Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막은 고내열, 내방사성, 내부식성, 내산화성, 고열전도, 고내전압용 차세대 반도체 소자개발에 사용될 것으로 기대된다. 또한, 기계적 특성이 대단히 우수하기 때문에 최근에 급속히 발전하고 있는 마이크로머시닝기술과 적절히 결합한다면, 극한 환경용의 IT, BT, NT, ET, ST용 M/NEMS (micro/nano electro mechanical system) 분야에 유용하게 적용될 것으로 전망된다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 2001년도 지역기술개발 연구사업 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Y. T. Yang, K. L. Ekinci, X. M.H. Huang, L. M. Schiavone, and M. L. Roukes, "Monocrystalline silicon carbide nanoelectromechanical systems", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 2, p. 165, 2001.
- [2] G. Krotz, H. Moller, M. Eickhoff, S. Ziermann, E. Obermeier, and J. Stoemenos, "Heteroepitaxial growth of 3C-SiC on SOI for sensor applications", Mater. Sci. Eng., Vol. B61, p. 516, 1999.
- [3] T. Homma, K. Kamimura, H. Y. Cai, and Y. Onuma, "Preparation of polycrystalline SiC films for sensors used at high temperature", Sensors & Actuators A, Vol. 40, p. 93, 1994.
- [4] G. S. Chung and K. D. Kang, "The fabrication of a SDB SOI substrate by electrochemical etch-stop", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 13, No, 5, p. 431, 2000.
- [5] K. Yasui, K. Asada, and T. Akakane, "Epitaxial growth of 3C-SiC films on Si substrate by triode plasma CVD using dimethylsilane", Appl. Surf. Sci., Vol. 159, p. 556, 2000.
- [6] J. H. Ko and S. I. Woo, "A study on chemical vapor deposition process for the preparation of the thin SiC films", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 4, No. 4, p. 344, 1991.
- [7] M. G. Park, Y. T. Kim, W. S. Choi, D. H. Yoo, and B. Y. Hong, "Investigation of annealing effect for a SiC : H thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 13, No. 10, p. 817, 2000.
- [8] M. Kitabatake, "SiC/Si heteroepitaxial growth", Thin Solid Films, Vol. 369, p. 257, 2000.
- [9] F. Wischmeyer, W. Wondark, D. Leidich, and E. Niemann, "CVD growth of 3C-SiC on SOI (100) substrate with optimized interface structure", Mater. Sci. Eng., Vol. B61, p. 563, 1999.
- [10] R. J. Iwanowski, K. Fronc, W. Paszkowicz, and M. Heinonen, "XPS and XRD study of crystalline 3C-SiC grown by sublimation", J. Alloys & Compounds, Vol. 286, p. 143, 1999.
- [11] T. Matsumoto, M. Kiushi, S. Sugimoto, and S. Goto, "Growth of 3C-SiC (100) thin films on Si(100) by the molecular ion beam deposition", Surf. Sci., Vol. 493, p. 426, 2001.
- [12] M. J. Chiang and M. H. Hon, "X-ray photoelectron spectroscopy investigation of surface pretreatments for diamond nucleation by microwave plasma chemical vapor deposition", J. Cryst. Growth, Vol. 211, p. 211, 2000.
- [13] J. H. Boo, S. B. Lee, K. S. Yu, M. M. Sung, and Y. Kim, "High vacuum chemical vapor deposition of cubic SiC thin films on Si(100) substrates using sing source precursor", Surf. & Coat. Tech., Vol. 131, p. 147, 2000.
- [14] Z. C. Feng, A. J. Mascarenhas, W. J. Choyke, and J. A. Powell, "Raman scattering studies of chemical-vapor-deposited cubic SiC films of (100)Si", J. Appl. Phys., Vol. 64, p. 3176, 1988.