

Heteroepitaxial growth of 3C-SiC on 6H-SiC substrates by thermal chemical vapor deposition

Seong-Joo Jang[†] and Ju-Hoon Park

Department of Physics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received September 30, 2003)

(Accepted October 19, 2003)

Abstract The heteroepitaxial growth of crystalline 3C-SiC on 6H-SiC substrates using high purity silane (SiH_4) and propane (C_3H_8) was carried out by thermal chemical vapor deposition, and growth characteristics were investigated in this study. In case that the flow ratio of C/Si and flow rate of H_2 were 4.0 and 5.0 slm, respectively, the growth rate of epilayers was about $1.8 \mu\text{m/h}$ at growth temperature of 1200°C . The Nomarski surface morphology, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and photoluminescence of grown epilayers were measured to investigate the crystallinity. In this study, the high quality of crystalline 3C-SiC heteroepitaxial layers was observed at growth temperature of above 1150°C .

Key words Heteroepitaxy, 3C-SiC, 6H-SiC, Thermal CVD, Nomarski, XRD, Raman spectroscopy, Photoluminescence, SEM

화학기상증착법에 의한 6H-SiC 기판상의 3C-SiC 이종박막 성장

장성주[†], 박주훈

동신대학교 대학원 물리학과, 나주, 520-714

(2003년 9월 30일 접수)

(2003년 10월 19일 심사완료)

요약 본 연구에서는 열화학기상증착법을 사용하여 6H-SiC 기판 위에 silane(SiH_4)과 propane(C_3H_8)을 사용하여 3C-SiC 이종박막을 성장시키고 이의 성장 특성을 조사하였다. C/Si 유량 비율이 4.0, 운반기체의 유량은 5 slm이고 성장온도가 1200°C 인 경우의 박막성장율은 약 $1.8 \mu\text{m/h}$ 이었다. 성장박막의 Nomarski 표면형상, X-선 회절분광, Raman 산란 특성 및 광발광(PL) 특성 등을 측정하고 성장조건에 따른 결정성을 비교하였다. 이러한 평가를 통하여 성장온도 1150°C 이상에서 양질의 결정성 3C-SiC 이종박막이 성장됨을 확인하였다.

1. 서론

최근 첨단과학 산업시대의 다양한 분야에서 요구되고 있는 새로운 소자로는 위성통신시스템용 소자, 자동차 및 항공기 엔진제어용 소자, 발전소 전력제어용 소자, 원자로 주변의 제어감시용 소자, 우주선제어 계측용 소자, 지저탐사용 소자 등이 있다. 이들 소자는 고온, 초고전류 및 전압, 심각한 방사성 환경 등과 같은 열악한 여건에서 사용되므로, 기존에 개발된 Si이나 III-V 화합물반도체를 이용한 소자로는 각 시스템에서 요구되는 성능을 만족시킬 수 없어 새로운 소재를 이용한 소자의 개발이 필요하다.

내환경용 반도체 재료로써 관심을 끌고 온 SiC(silicon

carbide)는 빠른 전자속도, Si의 10배에 달하는 높은 붕괴전압 및 높은 열전도도를 가질 뿐만 아니라, 열적·화학적·전기적 성질이 안정하여 고속·고온·고출력 및 내방사선 소자로 기존의 Si와 GaAs가 갖는 한계를 극복하여 응용될 수 있는 중요한 재료로 평가받고 있다. 다양한 종류의 결정구조(polytype)를 가지고 있는 SiC는 현재까지 알려진 것만 250여 종에 이르고 있으나, 전자소자로의 응용으로 상업적인 가치가 있는 것은 정방정계인 3C와 육방정계인 6H 및 4H 뿐이며, 그 중 3C-SiC는 전자의 이동도가 $1000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로서 다른 구조의 SiC에 비하여 우수하며, 전기전도형 불순물 주입 공정이 Si 소자의 가공기술을 적용할 수 있어 내환경 전자소자 및 MEMS, 각종 sensor 등으로의 연구 대상이 되고 있다 [1, 2].

많은 연구자들은 대면적의 SiC 기판을 실현시키기 위하여 실리콘 기판 위에 3C-SiC 이종박막을 성장시키는 연구를 수행하고 있다. 그러나 SiC는 Si와의 약 20%에

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3321

Fax: +82-61-330-3091

E-mail: sjjang@dsu.ac.kr

이르는 격자부정합 때문에 고품위의 이중박막을 얻기가 어려워, 이를 해결하기 위하여 SOI 구조 이용, 완충층 사용 등 많은 연구가 미국과 일본 등을 중심으로 진행되어 왔다[3-6]. 최근에 이르러 Si 기판을 이용한 3C-SiC의 이중박막 성장에 관하여 큰 면적으로 매끄러운 면을 가진 양질의 단결정 박막을 얻을 수 있는 성장 기술이 보고되고는 있으나 여전히 grain boundary, dislocation, twin, polycrystalline 등의 제어가 힘들어 평면이 평탄하고 큰 면적의 단결정 성장이 어려운 실정으로, 아직까지도 소자 응용에 요구되는 수준에까지 이르지 못하고 있다.

일반적으로 3C-SiC는 다른 polytype에 비하여 성장온도가 낮으며[7-10] 1300°C 이상에서는 육방정계 SiC가 성장되기 때문에[11], 1300°C 미만의 온도에서 3C-SiC 이중박막 성장이 가능할 것이며 또한 off-axis 기판을 사용한 step-controlled epitaxy법으로 양질의 박막 성장이 가능할 것으로 기대된다. 이에 따라 본 연구에서는 열화학기상증착(thermal CVD) 방법을[12, 13] 사용하여 단결정 6H-SiC 기판 위에 3C-SiC 이중박막을 성장시키고, 표면형상(Nomarski), 투과 특성, X-선 회절분광(XRD), Raman 산란 특성 및 광발광(PL) 특성 등을 측정하여 이의 결정성을 평가함으로써 양질의 3C-SiC 박막성장 조건을 확립하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 SiC 박막 성장장치는 thermal CVD 장치로서[11, 13], step-controlled epitaxy법으로 6H-SiC 기판 위에 undoped 3C-SiC 이중박막을 성장시키고 이의 성장 특성을 조사하였다. 사용한 기판은 미국의 Cree research사에서 구입한 6H-SiC (0001)Si면을 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 방향으로 3.5° off시킨 n-type wafer이고, 공정기체 및 운반기체는 각각 고순도의 silane(SiH_4 : 1% H_2 희석)과 propane(C_3H_8 : 1% H_2 희석), 그리고 Ag-Pd purifier로 정제한 H_2 를 사용하였다. 성장온도는 1120°C, 1150°C 및 1200°C로 하였고, 공정기체인 SiH_4 과 C_3H_8 의 유량을 각각 0.5 sccm 및 0.67 sccm으로 하여 C/Si 유량비를 4.0으로 하였다. 또한 운반기체의 유량은 5 slm으로 하였으며, 반응관 내에서의 기체의 유동속도는 약 5 cm/sec 이었다. 박막의 성장 특성을 평가하기 위하여 Nomarski 표면형상, XRD, 투과 특성, Raman 산란 특성 및 광발광(PL) 특성 등을 측정하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 일반적인 CVD 성장과정 및 온도 program을 보여주고 있으며, 성장전에 susceptor, susceptor holder 및 반응관 등의 불순물을 제거하기 위하여 H_2 분위기(1 slm)로 1300°C에서 약 20~30분 정도 사전 열처리를 실시하였다.

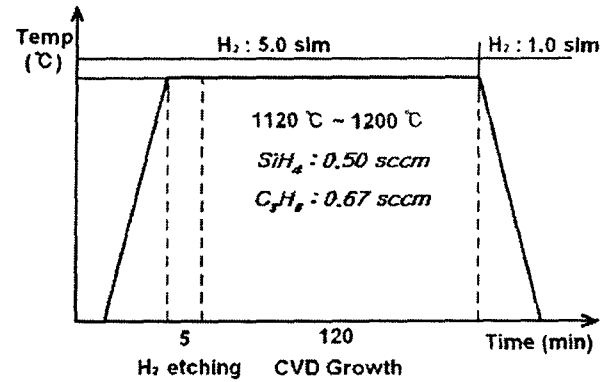


Fig. 1. Diagram of a general thermal CVD growth process used.

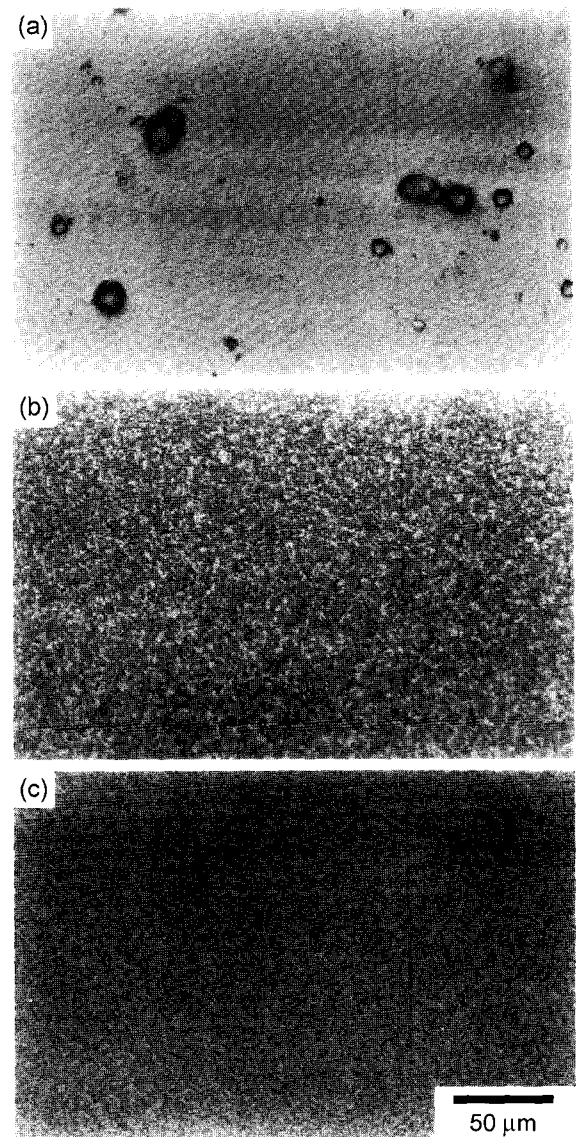


Fig. 2. Nomarski microphotographs of the typical surface morphologies obtained from 3C-SiC/6H-SiC heteroepitaxial layers grown at (a) 1120°C, (b) 1150°C and (c) 1200°C for C/Si flow ratio 4.0.

3. 결과 및 고찰

반도체 소자 제작에 있어서 성장박막의 표면형상은 대단히 중요한 요소이다. Fig. 2는 성장온도에 따른 성장시킨 박막 시료의 표면형상을 광학현미경(OLYMPUS

PMG-3)을 사용하여 관찰한 Nomarski 사진이다. 일정한 C/Si 유량비에 대하여 성장온도에 따른 표면형상은 대체적으로 양호한 것으로 평가되었으나 1120°C의 경우에는 이상성장된 부분이 상당히 관측되었다. Fig. 2(a)는 1120°C에서 성장시킨 3C-SiC 박막의 표면형상 사진으로,

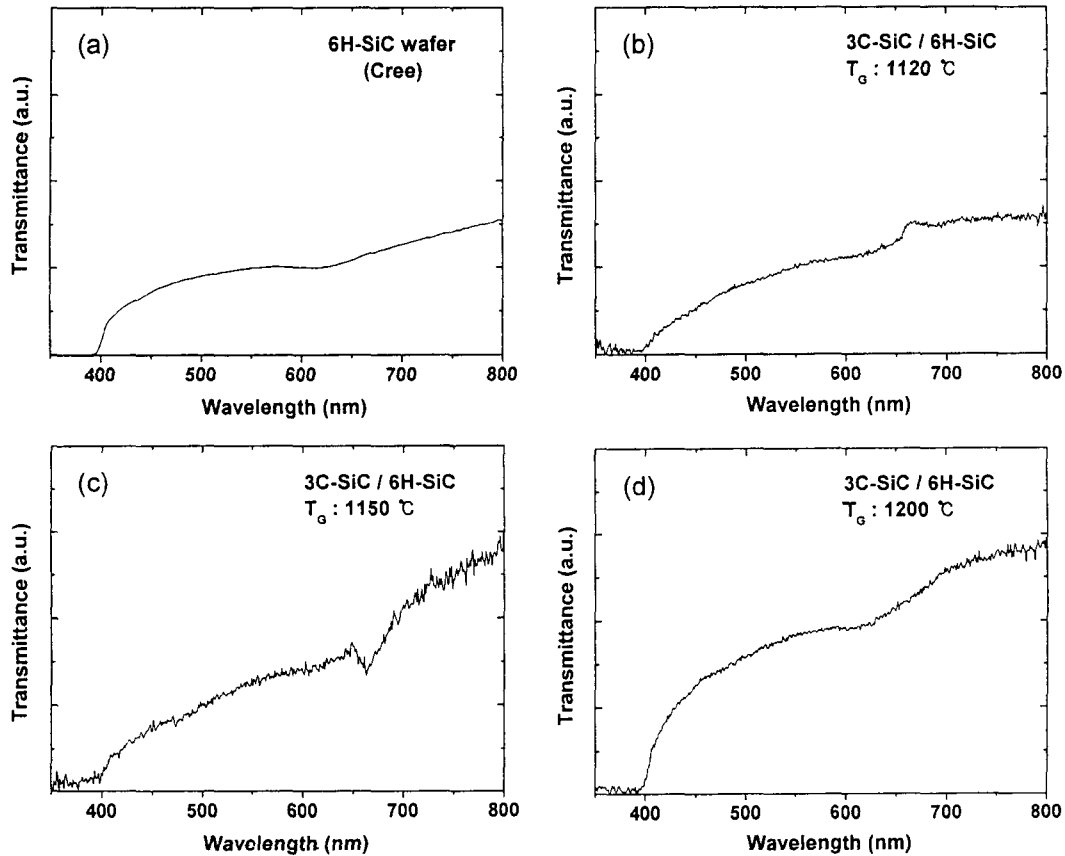


Fig. 3. Transmittance spectra obtained from (a) a 6H-SiC substrate, (b) epilayers grown at 1120°C, (c) 1150°C and (d) 1200°C for C/Si flow ratio 4.0.

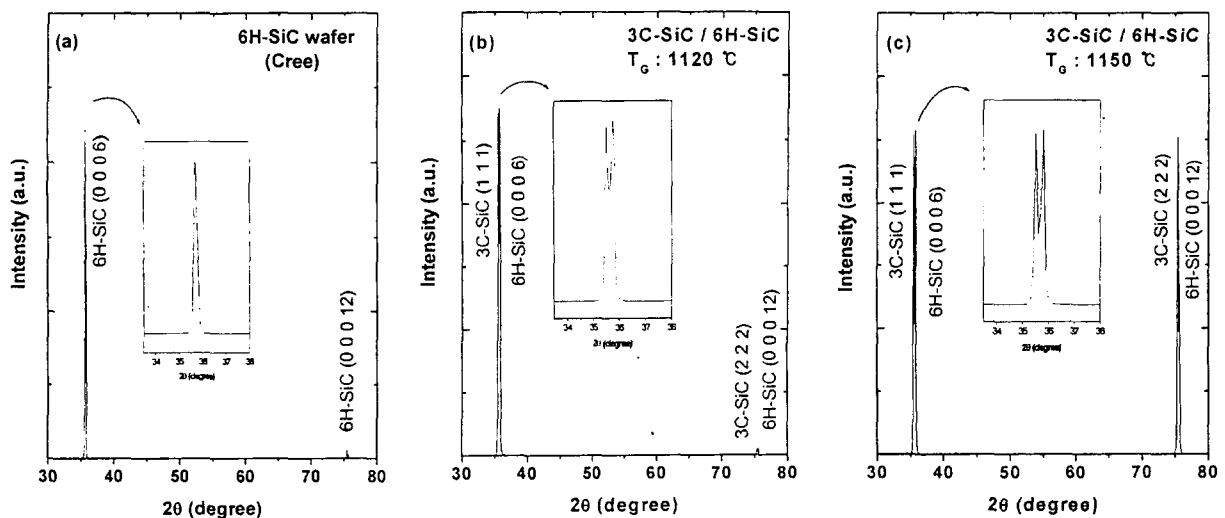


Fig. 4. X-ray diffraction spectra obtained from (a) a 6H-SiC substrate, (b) epilayers grown at 1120°C and (c) 1150°C for C/Si flow ratio 4.0.

표면이 비교적 깨끗하고 평탄해 보이는 반면 이상성장된 부분들이 많은데, 이것은 온도가 낮은 경우에 공정기체의 분해가 원활하지 않아 Si이 droplets 형태로 되면서 성장한 것으로 보여진다. Fig. 2(b)와 (c)는 각각 1150°C와 1200°C에서 성장시킨 박막의 표면형상 사진으로서, 1120°C에서 성장된 박막과는 달리 3C-SiC가 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 한편, 박막의 표면에 기판의 연마결함선이나 기공(micropipe)이 전혀 나타나지 않음으로 보아 성장박막의 두께가 상당히 크을 알 수 있었다. 이와 같은 표면형상 결과로부터 1150°C 이상에서 양질의 3C-SiC 이중박막이 성장될 수 있음을 확인하였다.

SiC는 polytype에 따라 밴드갭이 다르므로 투과 스펙트럼의 흡수단으로부터 polytype의 판정이 가능하다. 본 연구에서는 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Hitachi U3501)를 사용하여 성장박막의 투과 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 3(a)는 6H-SiC 기판의 측정 결과로서 약 400 nm에서 흡수단이 존재하는 것으로 보아 6H-SiC임을 확인하였다. Fig. 3(b), (c) 및 (d)는 각각 1120°C, 1150°C, 그리고 1200°C에서 성장한 시료의 측정 결과로서, 6H-SiC 기판과는 달리 650 nm 부근에서 상대적으로 강한 투과율의 변화를 보이고 있으며 특히 1150°C와 1200°C의 경우에 변화가 크게 나타났다. 이러한 현상은 약 520 nm에 존재하는 3C-SiC 흡수단에 의한 것으로 해석되며, 따라서 성장박막이 3C-SiC 이중박막임을 추정할 수 있었다.

성장시킨 박막의 polytype을 확인하기 위하여 X-선 회절분광(XRD)을 측정하였다. Fig. 4(a)는 6H-SiC 기판의 XRD 측정 결과를 나타내고 있는데, 전형적인 6H-SiC의 주 봉우리인 35.8°에서 (0006)면의 봉우리와 75.6°에서 (00012)면의 봉우리를 보여주고 있다[14]. Fig. 4(b)와 (c)는 각각 1120°C와 1150°C에서 성장시킨 박막의 결과로서 모두 35.8° 부근에서 분리된 두 개의 봉우리가 나타났다. 뒤쪽의 봉우리(35.8°)는 6H-SiC (0006)면의 봉우리이고 앞쪽의 봉우리(35.7°)는 3C-SiC (111)면의 봉우리임을 확인할 수 있었다. 또한 1150°C의 경우에 3C-SiC 봉우리가 보다 강한 강도를 보이고 있는 것으로 보아 1120°C의 경우보다도 양질의 결정성 3C-SiC가 성장된 것으로 추정된다.

Fig. 5는 성장시킨 박막의 Raman 스펙트럼을 측정한 결과를 보여주고 있다. 전형적인 6H-SiC에서 얻어지는 Raman 스펙트럼의 TO mode는 766 cm⁻¹, 789 cm⁻¹ 그리고 796 cm⁻¹에서 주 봉우리가 나타나며, LO mode의 경우 966 cm⁻¹에서 주 봉우리가 나타난다[13, 15]. 일반적으로 Raman 스펙트럼에 의한 6H-SiC의 결정성 평가는 789 cm⁻¹과 796 cm⁻¹의 봉우리의 강도 비로 평가하는데, 전형적인 6H-SiC (0001)Si면 기판의 경우 봉우리의 강도 비($\kappa = I_{796}/I_{789}$)가 약 0.09이었다. 한편, 796 cm⁻¹

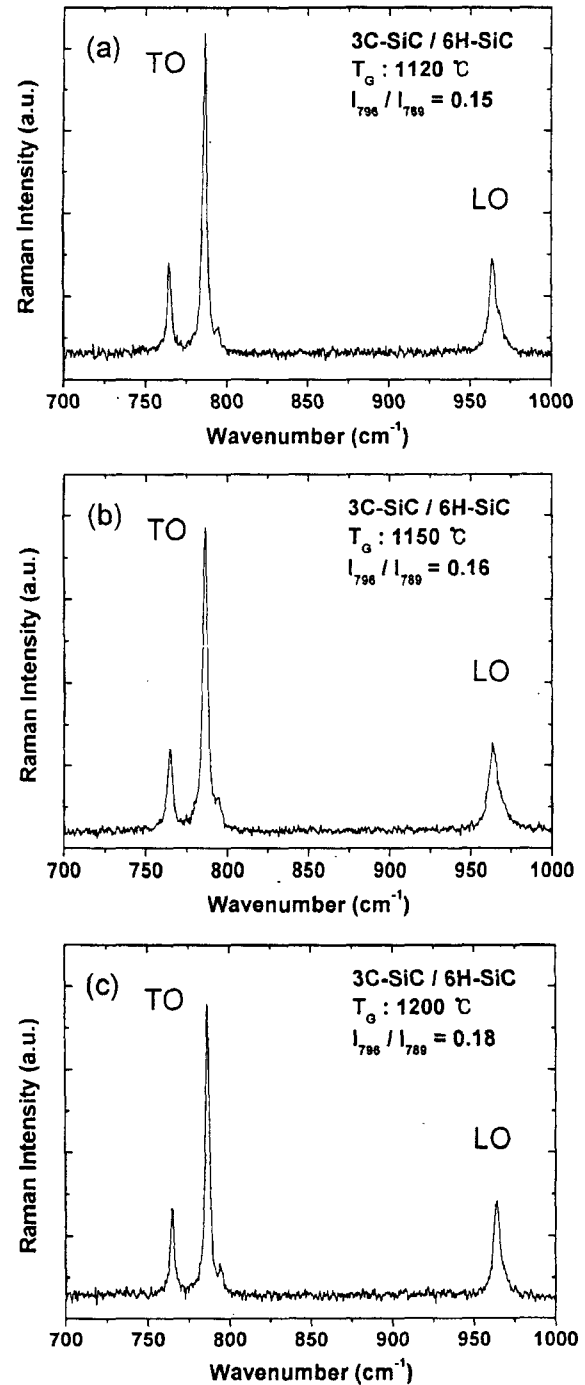


Fig. 5. Raman spectra obtained from epilayers grown at (a) 1120°C, (b) 1150°C and (c) 1200°C for C/Si flow ratio 4.0.

봉우리는 3C-SiC의 전형적인 TO mode 봉우리로서[16], κ 값이 커질수록 3C-SiC 성장박막의 결정성이 향상되어 가는 것으로 해석할 수 있다. Fig. 5(a)는 1120°C에서 성장시킨 박막의 Raman 스펙트럼으로서 κ 값이 0.15를 나타내어 3C-SiC 박막이 성장되었음을 알 수 있다. Fig. 5(b)는 1150°C의 경우로서 κ 값이 0.16으로 증가하였으며, Fig. 5(c)는 1200°C의 경우로 κ 값이 0.18로 보다 증

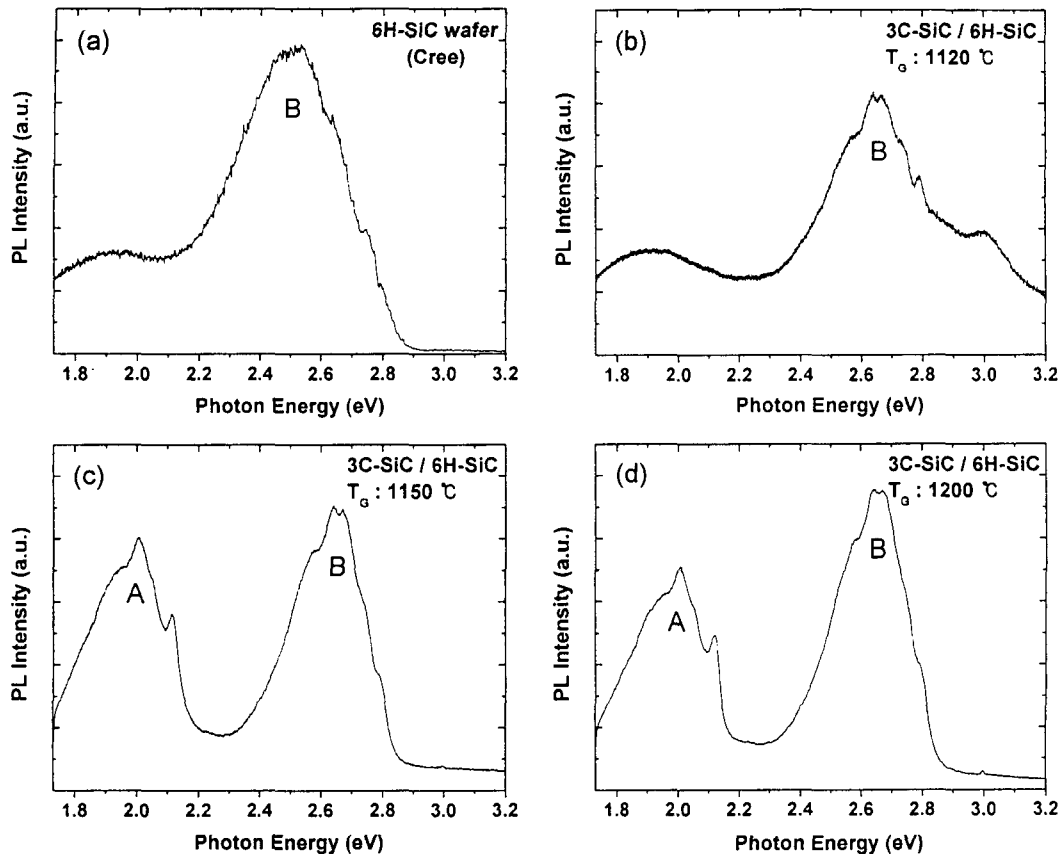


Fig. 6. PL spectra obtained from (a) a 6H-SiC substrate, (b) epilayers grown at 1120°C, (c) 1150°C and (d) 1200°C for C/Si flow ratio 4.0.

가하여, 성장시킨 3C-SiC 박막의 결정성이 성장온도의 증가에 따라 향상되고 있는 것으로 판단된다.

SiC는 간접천이형 밴드 구조를 가지고 있는 물질로서, acceptor-related 발광이 주로 관측되는 광특성을 보인다. 성장시킨 3C-SiC/6H-SiC 이종박막의 광발광(PL) 특성으로부터 박막의 결정성을 비교·평가하였다. PL 특성은 325 nm 파장의 He-Cd laser, Liconix 4620ps 및 Spex1403 spectrometer를 사용하여 10 K에서 측정하였다. Fig. 6(a)는 6H-SiC 기판의 PL 스펙트럼을 보여주고 있는데, 2.5 eV 근처에서 완만하게 나타나는 봉우리(B)는 전형적으로 6H-SiC에서 나타나는 donor-acceptor 쌍 재결합에 의한 것으로, 작은 봉우리들은 N-donor에서 야기되는 hexagonal-like site와 cubic-like site에서 각각 발생되는 것들로 알려져 있다[13, 17]. Fig. 6(b), (c) 및 (d)는 각각 1120°C, 1150°C 및 1200°C에서 성장시킨 박막의 측정 결과로, 2.6 eV 부근에서 완만하게 나타나는 봉우리들(B)은 6H-SiC 기판에 의한 것과 일치함을 알 수 있다. 그러나 6H-SiC 기판에서는 나타나지 않았던 2.0 eV 부근의 완만한 봉우리(A)는 3C-SiC에서 나타나는 donor-acceptor 쌍 재결합에 의해 발생한 것과 일치한다[16]. 한편, 1120°C에서 성장한 박막의 경우는 2.0

eV 영역의 3C-SiC 관련 봉우리가 거의 나타나지 않는 것으로 보아 결정성이 좋지 않은 것으로 보여진다. 이와는 달리 1150°C와 1200°C에서 성장한 박막의 경우에는 뚜렷한 3C-SiC 관련 봉우리가 나타나고 있는 것으로 보아 성장온도가 1150°C 이상인 경우에는 양질의 결정성 3C-SiC 박막이 성장되는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 성장시킨 3C-SiC/6H-SiC 이종박막의 주사전자현미경(SEM) 단면사진으로, 3C-SiC 박막의 성장률을 확인할 수 있었다. 사용된 장비는 Hitachi S-4700 모델인 field-emission SEM이다. Fig. 7(a), (b) 및 (c)는 각각 1120°C, 1150°C 및 1200°C에서 성장시킨 박막의 단면 사진으로, 성장온도에 따라 약간의 차이는 있으나 본 연구 시스템에서는 1.5~1.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 정도의 성장률을 나타내었으며, 또한 비교적 평탄한 경계면을 보여주고 있어 양질의 3C-SiC 이종박막이 성장되었음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 열화학기상증착법을 사용하여 step-controlled epitaxy법으로 6H-SiC 기판 위에 3C-SiC 이종박

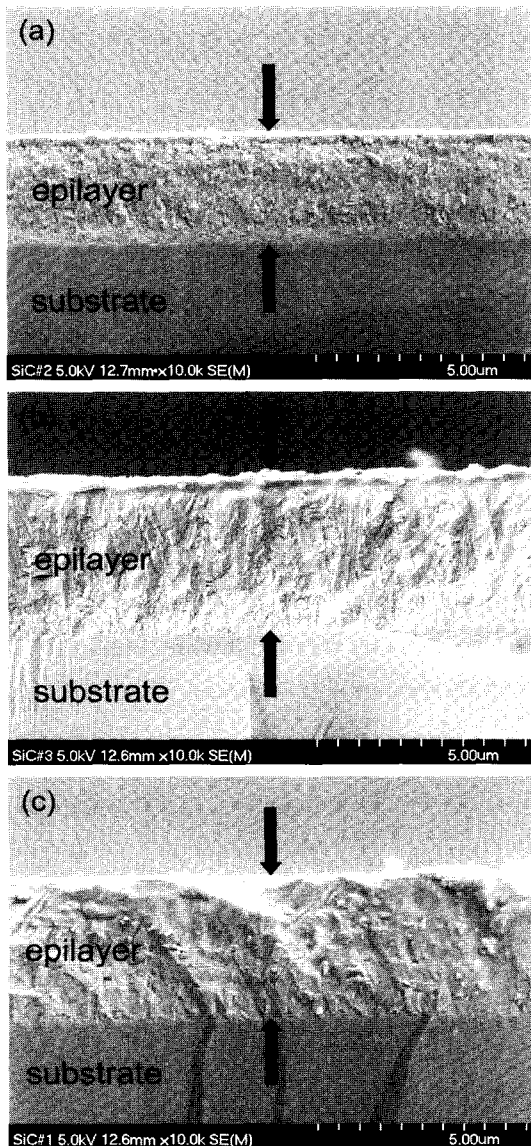


Fig. 7. Cross-sectional SEM images of 3C-SiC/6H-SiC heteroepitaxial layers grown at the growth temperature of (a) 1120°C, (b) 1150°C and (c) 1200°C for 2 hours.

막을 성장시키고 이의 성장 특성을 조사하였다. 공정기체는 고순도의 수소로 희석시킨(1%) SiH_4 과 C_3H_8 을, 운반기체는 정제된 고순도의 H_2 를 사용하였고, C/Si 유량 비율은 4.0이며 운반기체의 유량은 5 slm이었다. 성장된 박막의 표면형상은 성장온도가 1150°C 이상인 경우에 양호함을 확인할 수 있었고, 투과율 측정으로부터 6H-SiC의 전형적인 흡수단과 3C-SiC 박막에 의한 흡수를 확인함으로써 3C-SiC 이중박막이 성장되었음을 알 수 있었다. X선 회절분광, Raman 산란 특성 및 광발광 스펙트럼 결과로부터 결정성 3C-SiC 이중박막의 성장을 확인할 수 있었다. 반응관 내에서의 기체유속은 약 5 cm/sec이었고, SEM 단면사진으로부터 얻은 박막성장율은 성장온도가 1200°C인 경우에 약 1.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이었다. 이

러한 평가를 통하여 성장온도 1150°C 이상에서 양질의 결정성 3C-SiC 이중박막이 성장됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 동신대학교 학술연구비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M.M. Rahman and S. Furukawa, "Silicon carbide turns on its power", IEEE Circuits and Devices Magazine 8 (1992) 22.
- [2] J.H. Edgar, "Prospects for device implementation of wide bandgap semiconductors", J. Mater. Res. 7 (1992) 235.
- [3] A.J. Steckl and J.P. Li, "Uniform SiC thin-film growth on Si by low pressure rapid thermal chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2107.
- [4] J.A. Powell, J.B. Petit, J.H. Edgar, I.G. Jenkins, L.G. Matus, J.W. Yang, P. Pirouz, W.J. Choyke, L. Clemen and M. Yoganathan, "Controlled growth of 3C-SiC and 6H-SiC films on low-tilt-angle vicinal (0001) 6H-SiC wafers", Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 333.
- [5] T. Hatayama, N. Tanaka, T. Fuyuki and H. Matsunami, "Initial stage for heteroepitaxy of 3C-SiC on the Si(001) surface in dimethylgermane source molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1411.
- [6] Christian A. Zorman, Aaron J. Fleischman, Andrew S. Dewa, Mehran Mehregany, Chacko Jacob, Shigehiro Nishino and Pirouz Pirouz, "Epitaxial growth of 3C-SiC films on 4 in. diam (100) silicon wafers by atmospheric pressure chemical vapor deposition", J. Appl. Phys. 78 (1995) 5136.
- [7] C.H. Wu, C. Jacob, X.J. Ning, S. Nishino and P. Pirouz, "Epitaxial growth of 3C-SiC on Si(111) from hexamethyldisilane", J. Crystal Growth 158 (1996) 480.
- [8] C.K. Moon, B.T. Lee, J.K. Kim, J.H. Park and S.J. Jang, "A study for the CVD growth of 3C-SiC on SOI (Silicon on Insulator) substrates", Ungyong Mulli 12(3) (1999) 224.
- [9] B.T. Lee, D.K. Kim, Y.H. Seo, S.J. Jang etc., "Microstructural investigation of low temperature chemical vapor deposited 3C-SiC/Si thin films using single-source precursors", J. Mater. Res. 14(1) (1999) 24.
- [10] C.K. Moon, J.H. Park, H.J. Song, S.J. Jang, B.T. Lee etc., "Chemical-vapor-deposition growth and characterization of epitaxial 3C-SiC films on SOI substrates with thin silicon top layers", J. Mater. Res. 16(1) (2001) 24.
- [11] S.-J. Jang and W.-H. Seol, "Growth characteristics of single-crystalline 6H-SiC homoepitaxial layers grown by a thermal CVD", J. K. Assoc. Crystal Growth 10(1) (2000) 5.
- [12] H.S. Kong, J.T. Glass and R.F. Davis, "Chemical vapor deposition and characterization of 6H-SiC thin films on

- off-axis 6H-SiC substrates”, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 2672.
- [13] S.-J. Jang, M.-T. Jeong, W.-H. Seol and J.-H. Park, “Growth characteristics of 4H-SiC homoepitaxial layers grown by thermal CVD”, *J. K. Assoc. Crystal Growth* 9(3) (1999) 303.
- [14] P.M. Shenoy and B.J. Baliga, “Planar, ion implanted, high voltage 6H-SiC P-N junction diodes”, *IEEE Electron Device Lett.* 16 (1995) 454.
- [15] S. Nakashima, H. Katahama, Y. Nakakura and A. Mitsuiishi, “Relative Raman intensities of the folded modes in SiC polytypes”, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 5721.
- [16] S.-J. Jang, W.-H. Seol and J.-H. Park, “A study for the heteroepitaxial growth of SiC/Si by thermal CVD”, *Korean Phys. Soc. Abstract* 16(1) (1998) 216.
- [17] M. Ikeda, H. Matsunami and T. Tanaka, “Site effect on the impurity levels in 4H, 6H, and 15R SiC”, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 2842.