

Si(100)기판상에 3C-SiC결정성장

정연식, 정귀상, Shigehiro Nishino
 동서대학교, Kyoto Institute of Technology**

Crystal growth of 3C-SiC on Si(100) Wafers

Yun-Sik Chung, Gwi-Sang Chung, Shigehiro Nishino
 Dongseo University, Kyoto Institute of Technology**

Abstract - Single crystal 3C-SiC(cubic silicon carbide) thin-films were deposited on Si(100) wafers up to a thickness of 4.3 μm by APCVD method using HMDS(hexamethyldisilane) at 1350°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 films was 4.3 μm/hr. The 3C-SiC epitaxial films grown on Si(100) were characterized by XRD, AFM, RHEED, XPS and raman scattering, respectively. The 3C-SiC distinct phonons of TO(transverse optical) near 796 cm⁻¹ and LO(longitudinal optical) near 974±1 cm⁻¹ were recorded by raman scattering measurement. The hetero-epitaxially grown films were identified as the single crystal 3C-SiC phase by XRD spectra(2θ=41.5°).

불가능하나, Si기판상에 heteroepitaxial에 의한 대면적의 성장이 가능하며 전자 및 기계적 특성 또한 벌크 SiC에 상응하고 batch process에 의한 기존의 Si foundry를 이용할 수 있다[6]. 현재, Si기판에 고온 multiple C ion을 주입한 후, 고온 열처리에 의한 SiC층을 형성시키거나 혹은, Si기판위에 CVD법으로 heteroepitaxial 3C-SiC층을 성장시키고 있다. 그러나, 고온에서의 heteroepitaxial 결정성장때문에 경계면에서 8%의 열팽창계수와 20%의 격자부정합으로 큰 누설전류와 높은 결합밀 때문에 3C-SiC 소자의 성능이 크게 떨어진다[7].

본 연구에서는 낮은 온도에서도 쉽게 분해되며 위험성이 없는 HMDS(hexamethyldisilane ; (CH₃)₆Si₂)를 source로 사용하여 1350°C에서 APCVD법으로 Si기판상에 성장된 3C-SiC박막의 특성을 XRD (X-ray diffraction), AFM(atomic force microscopy), RHEED (reflection high energy electron diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 그리고 Raman scattering 등으로 결정성을 분석 및 평가하였다.

1. 서 론

최근에 미국, 일본 등의 기술선진국에서는 고내열, 내방사성, 내부식성, 내산화성, 고열전도, 고내전압 특성뿐만 아니라 기계적 특성이 Si 및 GaAs보다도 훨씬 우수한 특성을 갖춘 탄화규소(SiC : silicon carbide)가 차세대 반도체로 특히, 극한 환경에서도 사용 가능한 최고의 소재로 주목하고 있다[1]. SiC는 Si보다 밴드갭이 2~3배 크기때문에 pn접합의 고온 누설전류가 적으며, 전계파괴 전계는 약 10배 이상이므로 소자의 드리프트층 두께를 극히 얇게 할 수 있기 때문에 손실을 비약적으로 줄일 수 있다. 또한, 열전도도가 약 3배 크고 진성반도체 농도까지 상승할 온도가 3~4배 낮기때문에 동작 상한 온도를 높일 수 있다. 더구나, SiC는 기계적 특성이 우수하고 고온에서도 매우 안정적이며 화학적인 불활성과 부식성이 강하기 때문에 극한 환경에서 사용 가능한 최고의 대안으로 전망된다[2-3].

현재, 300°C를 넘는 온도영역에서는 Si 소재로서의 한계로 인해 SOI(Si-on-insulator)소자는 주로 저전력 고온소자로 사용되고 있다[4]. 이 때문에 200~300°C 온도 범위에서는 SOI와 SiC가 함께 사용될 것이다. 또한, 300°C 이상의 고온영역에서는 향후, SiC소자가 적용될 것으로 예상된다. 또한, 최근에 pn접합분리법을 이용한 각종 SiC 전자 및 기계부품에 관하여 활발히 진행되고 있으며 소자가 직접적으로 고온환경에서 동작이 가능하면, 좀더 신뢰성 있고 정확한 측정 및 제어가 가능할 뿐만 아니라 시스템의 소형 및 경량화 실현, 빠른 응답특성 등 여러 가지 장점을 기대할 수 있다.

현재 상용화되고 있는 Bulk(6H 또는 4H) SiC기판은 결정성장이 어렵고, 그 크기가 2"로 제한되며 고가이다. 또한, 소자의 안정성과 생산성에 문제가 있기 때문에 현재, 이종기판상에 결정질이 우수한 이종 박막성장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5]. 특히, Polytype-SiC 중에서 입방형 결정구조인 3C-SiC는 벌크상태로 성장은

2. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용된 3C-SiC 결정성장용 APCVD 장치를 도식적으로 나타낸 것이다.

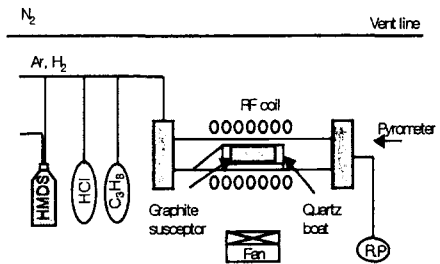


그림 1. 3C-SiC 결정성장용 CVD 장치의 도식적 다이어그램.

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

APCVD장치는 rotary pump가 연결된 공랭식 내부직경 50 mm의 수평 석영관을 사용했다. Si기판은 SiC로 코팅된 흑연 susceptor위에 장착하였으며, 4 KW, 40 KHz의 RF 유도가열 방식으로 가열했고, 기판의 온도는 optical pyrometer로 측정하였다. 반응관내의 압력은 0.1 Torr, 액상 HMDS를 통한 H₂의 bubbling에 의해 HMDS의 유량을 제어했다. 오염방지를 위하여 모든 실험전에 반응관과 흑연 susceptor는 1350°C에서 15분 동안 열처리했다.

그림 2는 3C-SiC 결정성장시 온도 및 가스유량 제어 프로그램을 도식적으로 나타낸 것이다. SiC 결정성장용 Si과 C의 공급원으로는 organosilane 화합물인 HMDS를

그리고, purging 및 캐리어 가스로 Ar과 H₂를 각각 사용했다. 액상의 HMDS를 bubbler내에 넣고 H₂를 bubbler내에 흘려주어 HMDS를 반응판내로 흘려주었다. 이때 bubbler의 온도는 20℃로 유지했고, HMDS를 750℃에서 분해했다. HMDS와 H₂로서 3C-SiC를 n-형 Si(100)상에 성장시켰으며, 전체적인 성장공정은 다음과 같이 3단계로 구성된다. 먼저, 1단계에서는 1175℃에서 HCl (63.1 sccm)과 H₂(1 slm)의 혼합으로 Si기판을 11분동안 etching하였다. 그리고, Si기판상에 monocrystalline SiC를 성장시키기 위해서 2단계에서는 1350℃에서 C₃H₈(1.0 sccm)과 H₂(1 slm)로 3분 동안 Si기판을 탄화공정시켰다. 마지막, 3단계에서는, 1350℃에서 HMDS(0.5 sccm)와 H₂(2.5 slm)의 혼합으로 1시간동안 SiC를 성장시켰다. 성장이 끝난 후에 HMDS는 더 이상 공급하지 않고 H₂만을 2.5 slm으로 공급하면서 1350℃에서 5분 동안 유지한후, 실온까지 식혔다. 이때 SiC박막의 성장 속도는 약 4.3 μm/hr였으며, 성장되어진 SiC의 표면은 mirror면과 같았다.

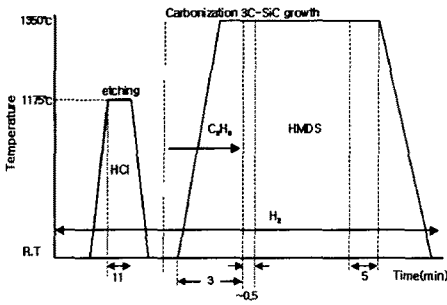


그림 2. 3C-SiC 결정성장시 온도 및 가스유량 제어용 프로그램.

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

2. 결과 및 고찰

그림 3은 Si(100)기판상에 4.3 μm 두께로 성장된 3C-SiC 박막의 XRD 스펙트럼을 도식적으로 나타낸 것이다. XRD 스펙트럼에서 나타난 것과 같이 2θ = 41.5° 와 69° 에서 매우 좁고 강한 두 개의 피크가 관찰되었으며, Si(100)상에서 성장된 단결정 3C-SiC의 (002)회절 피크와 기판인 Si의 피크로서 다른 연구결과들과 일치한다[8].

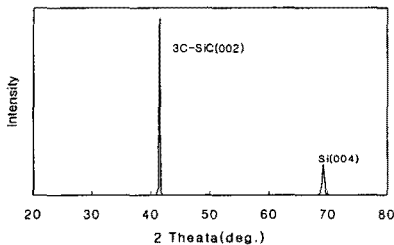


그림 3. Si(100)기판상에 성장된 3C-SiC 박막의 XRD 패턴.

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

그림 4는 Si(100)기판상에 4.3 μm 두께로 성장된 3C-SiC 박막의 표면 평탄도 분석용 AFM 이미지이다. 성장된 박막 표면의 RMS와 Ra는 각각 82.22Å, 65.81Å으로 매우 거칠고 많은 ridge들이 관찰되었으며, ridge는 [110]

방향과 $\bar{1}\bar{1}0$ 방향으로 표면에 분포되었다. 박막 표면의 거칠기는 박막의 두께가 증가함에 따라 표면 거칠기가 감소하였다.

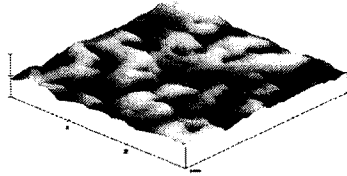


그림 4. Si(100)기판상에 성장된 3C-SiC 박막의 AFM 이미지.

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

그림 5는 APCVD법으로 Si(100)기판상에 성장된 3C-SiC 박막의 두께에 따른 RHEED 패턴을 나타낸 것이다. 모든 샘플의 투사방위는 <011>이며, 박막의 두께가 증가할수록 spot패턴에서 streak패턴으로 차츰 변화했다. 이러한 박막두께에 따른 RHEED 패턴과 AFM 분석을 통한 박막표면 거칠기의 변화는 결정내의 twins나 다른 stacking faults 등의 감소에 의한 것으로 박막의 두께가 두꺼워 질수록 성장된 박막의 결합이 감소하며 박막의 결정성이 향상되는 것으로 사료된다[9].

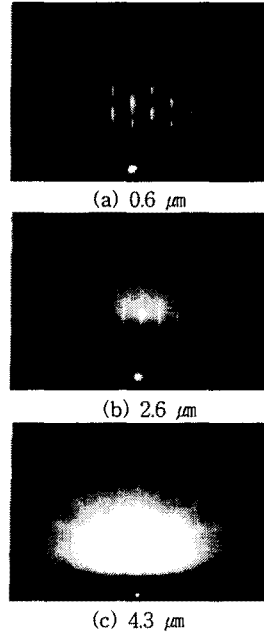


그림 5. <011>방위를 갖는 Si(100)기판상에 성장된 3C-SiC 박막의 RHEED 패턴.

Fig. 5. RHEED patterns of 3C-SiC thin-films grown on Si(100) wafers with <011> azimuth.

그림 6은 Si(100)기판상에 결정 성장된 3C-SiC 박막의 화학조성을 XPS로 분석한 결과이다. 그림 6(a)는 3C-SiC 박막의 표면을 30초간 아르곤 이온(Ar⁺) 스퍼터링으로 박막을 깎은 후, 측정된 박막내의 화학조성을 survey scan한 것으로 Si와 C가 주성분이며, 그림 (b)와 (c)는 XPS의 narrow scan으로 C 1s peak는 Binding energy가 282.5 eV, Si 2p peak는 Binding energy가

100.3 eV로 각각 나타났다. 이는 성장된 박막의 화학적 조성이 Si와 C의 결합에 의한 SiC임을 알 수 있다[10].

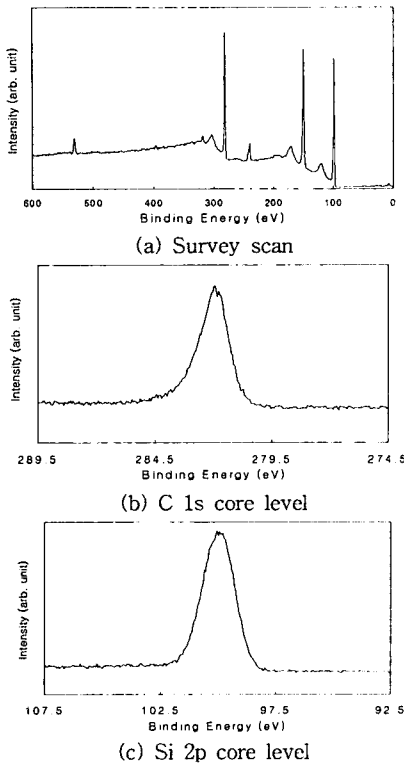


그림 6. Si(100)기판상에 성장된 3C-SiC 박막의 XPS spectra; (a) survey scan, (b) C1s 그리고 (c) Si2p.

Fig. 6. XPS spectra of 3C-SiC thin-films grown on Si(100) wafers; (a) survey scan, (b) C 1s and (c) Si2p.

Si(100)기판상에 성장된 3C-SiC 박막을 Raman으로 분석한 결과, 스펙트럼의 Si-Si결합 피크는 300~600 cm^{-1} 에서, C-C는 1300~600 cm^{-1} 에서 그리고 Si-C는 600~100 cm^{-1} 에서 관측되었으며, 그림 7은 Raman scattering의 분석결과이다. 796 cm^{-1} 에서 다소 약한 피크와 973 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 피크가 관찰되었다. 이는 3C-SiC 박막의 LO(longitudinal optical)와 TO(transverse optical)이다. 또한, LO peak가 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 peak가 날카롭고 커졌다. 이중성장된 박막의 스트레스를 분석하기 위해 Si기판을 제거했을 때 3C-SiC의 LO peak는 974.52 cm^{-1} 로 이동했다. 이는 성장된 3C-SiC 박막과 Si간에 존재하는 20 %의 격자부정합으로 인한 tensile biaxial stress 때문으로 사료된다. Si기판을 제거한 free 3C-SiC 박막에서는 스트레스가 거의 존재하지 않으며, Si상에 성장된 3C-SiC 박막은 박막내 존재하는 tensile stress로 인해 LO peak가 낮은 에너지 대역으로 이동했다. 이는 0.4-1.0 GPa의 biaxial stress와 약 0.1-0.2 %의 inplane strain과 일치했다[11].

2. 결 론

본 연구에서는 single precursor로서 HMDS를 사용하

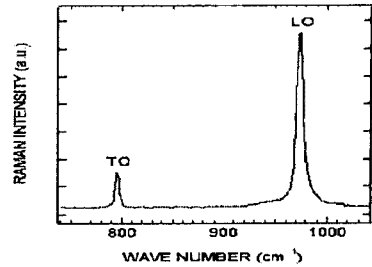


그림 7. Si(100)기판상에 성장된 3C-SiC 박막의 Raman spectra.

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

여 Si(100)기판상에 3C-SiC박막을 APCVD법으로 heteroepitaxial성장시켰다. 성장된 박막은 XRD와 XPS 분석을 통하여 박막내의 화학적 조성의 주성분이 Si와 C인 단결정 3C-SiC 박막이고, RHEED, AFM 그리고 Raman spectra를 통해 박막내에 twins나 다른 stacking fault, 잔류응력이 거의 존재하지 않는 양질의 3C-SiC 박막이 성장되었음을 확인했다. 따라서, Si(100)기판상에 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 환경의 IT, BT, NT, ET, ST용 M/NEMS(micro/nano electron mechanical system) 분야에 유용하게 적용될 것으로 전망된다.

(참 고 문 헌)

- [1] Y. T. Yang et al., "Monocrystalline silicon carbide nanoelectromechanical systems", Appl. Phys. Lett., 78, 165, 2001.
- [2] G. Krotz et al., "Heteroepitaxial growth of 3C-SiC on SOI for sensor applications", Mater. Sci. Eng., B61, 516, 1999.
- [3] T. Homma et al., "Preparation of polycrystalline SiC films for sensors used at high temperature", Sensors & Actuators A, 40, 93, 1994.
- [4] G. S. Chung et al., "The fabrication of a SDB SOI substrate by electrochemical etch-stop", J. of KIEEME, 13, 431, 2000.
- [5] K. Yasui et al., "Epitaxial growth of 3C-SiC films on Si substrate by triode plasma CVD using dimethylsilane", Appl. Surf. Sci., 159, 556, 2000.
- [6] M. Kitabatake, "SiC/Si heteroepitaxial growth", Thin Solid Films, 369, 257, 2000.
- [7] F. Wischmeyer et al., "CVD growth of 3C-SiC on SOI(100) substrate with optimized interface structure", Mater. Sci. Eng. B61, 563, 1999.
- [8] R. J. Iwanowski et al., "XPS and XRD study of crystalline 3C SiC grown by sublimation", J. Alloys & Compounds 286, 143, 1999.
- [9] T. Matsumoto et al., "Growth of 3C SiC (100) thin films on Si(100) by the molecular ion beam deposition", Surf. Sci., 493, 426, 2001.
- [10] M. J. Chiang et al., "X-ray photoelectron spectroscopy investigation of surface pretreatments for diamond nucleation by microwave plasma chemical vapor deposition", J. Cryst. Growth, 211, 211, 2000
- [11] Z. C. Feng et al., "Raman scattering studies of Chemical Vapor Deposited cubic SiC films of (100) Si", J. Appl. Phys., 64, 3176, 1988.