

화학기상증착조건이 SiC 박막의 성장에 미치는 영향

방 옥 · 김형준

서울대학교 무기재료공학과

Effect of Chemical Vapor Deposition Condition on the Growth of SiC Thin Films

Wook Bang and Hyeong Joon Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

요약

Si(100) 기판위에 화학 기상 증착법으로 상압에서 베타 탄화규소(β -SiC) 박막을 성장시키고 증착 조건이 박막의 물성 특히, 기판 방향으로의 배향성과 결정성에 미치는 영향에 대하여 고찰하여 보았다. 원료 가스로 SiH_4 와 CH_4 , 전달 가스로 H_2 를 사용하였다. 성장 온도, 원료 가스의 조성비, 전달 가스에 대한 전체 원료 가스의 비를 변화시키면서, 이들 증착조건이 성장된 박막의 물성에 미치는 영향을 SEM, α -step, XRD, Raman Spectroscopy, TEM 등을 이용하여 분석하였다.

Chemical conversion 과정을 통하여 SiC 버퍼층을 형성시킬 때 양질의 박막을 얻을 수 있었으며, CH_4 가 SiH_4 에 대해 과량일때와 온도가 1150°C 이상일때 결정성이 좋아짐을 알 수 있었다. 또한, 결정성이 좋아질수록 기판 방향으로의 배향성이 좋아짐도 관찰되었다. 결정성이 좋은 박막의 TEM분석 결과 성장 초기에 비해 표면으로 갈수록 결정이 커지는 것을 알 수 있었으며, 적층결함 및 쌍정 등의 분포정도는 원료 가스의 조성비와 무관하였다.

Abstract

β -SiC thin films were fabricated on Si(100) substrate under 1 atm by CVD. The effects of deposition conditions on the growth and the properties - especially crystallinity and preferential alignment - of these thin films were investigated.

SiH_4 and CH_4 were used as source gases and H_2 as carrier gas. The growth of β -SiC thin films with changing parameters such as the growth temperature, the ratio of source gases (SiH_4/CH_4) and the total amount of source gases. The grown thin films were characterized by using SEM, α -step, XRD, Raman Spectroscopy and TEM.

Chemical conversion process improved the quality of thin films due to the formation of SiC buffer layer. The crystallinity of SiC thin films was improved when the growth temperature was higher than 1150°C and the amount of CH_4

exceeded that of SiH₄. The better crystallinity, the better alignment to the crystalline direction of substates. TEM analyses of the good quality thin films showed that the grain size was bigger at the surface than at the interface and the defect density is not depend on the ratio of the source gases.

I. 서론

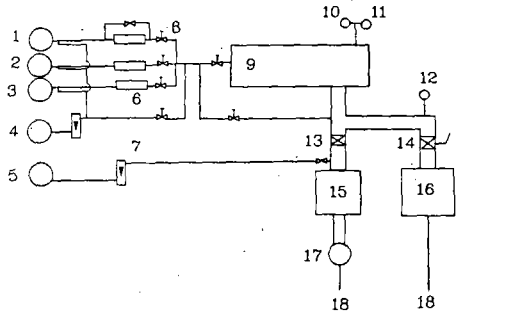
탄화규소(SiC)는 Moh's 경도가 9.5¹⁾로 예로부터 연마재, 절삭공구 등의 기계적 재료²⁾로 널리 사용되어 왔으며, 화합물 반도체로서 피뢰침과 varistor 재료³⁾로도 많이 사용되었던 물질이다. 최근에는 고온에서의 우수한 전기특성, 높은 파괴 전압(5×10⁶ V/cm), 포화 이동 속도(2×10⁷ cm/sec), 전자 이동도(1000cm²/V.sec), 내방사선 특성 등으로 인해서 보다 가혹한 조건 또는 고온, 고출력, 고주파 영역에서 작동되는 전자 소자 재료(특히 군사용의 전자 소자)로서 주목되고 있다.⁴⁾

SiC는 실리콘과 탄소가 강한 공유 결합성을 가지기 때문에 위와 같은 좋은 물성과 화학적 안정성을 갖고 있다. 이러한 물리적 특성들은 다이아몬드 다음으로 좋은 것으로 알려져 있다. 그런데 다이아몬드는 좋은 물성에도 불구하고 합성하기에는 많은 기술적 어려움이 있기 때문에 SiC의 합성 연구에 대한 필요성이 점차 증대되고 있는 추세이다. 현재 SiC는 써미스터⁵⁾, LED(Light Emitting Diode)⁶⁾, 태양전지에서의 창재료⁷⁻⁹⁾, 압력 센서¹⁰⁾, HBT(Heterojunction Bipolar Transistor)¹¹⁾, MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)¹²⁾ 등으로의 응용이 연구되고 있다. 이러한 특성 및 다양한 응용 가능성이 있음에도 불구하고 현재까지 전자 재료로서 실용화되지 못한 큰 이유중의 하나는 균질한 막질과 넓은 면적을 가지는 막을 얻을 수 있는 박막성장 기술이 없었기 때문이다. 그러나, 최근에 CVD 방법 등을 통해 넓은 면적의 박막을 얻을 수 있는 기술들이 개발되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 본 실험에서는 CVD법으로 β-SiC를 성장시킬 때, 성장온도, 원료가스의 조성비, 전달가스에 대한 전체 원료가스의 비와 같은 성장조건이 성장된 박막의 배향성과 결정성, 적층결합 및

쌍정과 같은 결함의 생성에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 실험 방법

Si(100) 기판위에 SiC 박막을 제조하기 위하여 수평 형태(horizontal type)의 고주파 유도 가열 화학 기상 증착(CVD) 장치를 제작하였다. 그림 1은 이 장치의 개략적인 모양이다. 전달 가스로 H₂가스(99.999%)를 사용하고, 원료 가스로는 SiH₄(99.99%), CH₄가스(99.999%)를 사용하였으며, purge가스로 Ar, gas ballast로 N₂가스를 사용하였다. N₂를 제외한 모든 가스는 초고순도로서 실제 반도체 공정에서 사용되고 있는 가스의 순도와 동일하다. H₂, SiH₄, CH₄ 가스는 MFC(Mass Flow Controller)를, Ar가스는 Rotameter를 사용하여 유량조절을 하였다.



- | | | |
|---------------------|--------------------|--------------------|
| 1. SiH ₄ | 7. Rotameter | 13. Roughing Valve |
| 2. H ₂ | 8. Pneumatic Valve | 14. Gate Valve |
| 3. CH ₄ | 9. Reactor | 15. R. P. |
| 4. Ar | 10. Ion. Gauge | 16. T. P. |
| 5. N ₂ | 11. Compound Gauge | 17. Burner |
| 6. M.F.C. | 12. T.C. Gauge | 18. to Exhaust |

Fig. 1. Schematic diagram of CVD system

흑연을 기판지지대로 사용하고 가열을 위해 15kw, 300kHz의 고주파발생장치를 사용하였다. 초기에 진공을 유지함으로써 기판지지대, 가스, 기관, 그리고 박막의 산화를 방지하고자 로터리 펌프와 터보 분자 펌프를 사용하였다. 배출 가스는 실험중에도 로터리 펌프로 뽑아내어 후드내에서 연소기를 이용하여 연소시킨 후 배출되도록 하였다.

반응기는 내경 65mm, 외경 75mm, 길이 450mm의 석영관과 내경 85mm, 외경 90mm, 길이 300mm의 파이렉스관을 사용한 이중 구조로서, 두관 사이에 냉각수가 분당 약 10l 정도 흐를 수 있다. 기판지지대

는 길이 185mm, 지름 40mm의 원통형 흑연을 7°의 각도를 갖도록 하였다.

Si(100) 웨이퍼를 1.7cm×1.7cm 크기로 절단한 후 불산, 아세트, 알콜, DI(deionized) water의 순서로 초음파 세척 후, N₂가스로 건조시켜서 기판을 준비하였다. 기판을 반응기내의 일정한 위치에 고정시킨 다음 로터리펌프로 압력을 낮춘 후 Ar을 조금씩 유입시켰다. 아르곤 가스를 차단시킨 후 터보 분자 펌프로 반응기의 진공도를 1×10⁻⁶ Torr 정도로 낮춘 후 H₂를 흘리기 시작하였다. 반응기내부가 1기압으로 된 후 CH₄를 흘리고, 고주파 발생장치로 가열하기 시작하였다. 승온 방법은 두가지가 있으며, 이에 따른 가열 순서를 그림 2에 나타내었다. 4분 후 다른 입력 가스는 우회시키고 CH₄만 반응기를 통해 1분동안 흘린 후 입력가스 모두를 반응기로 유입시키면서 박막 성장을 하였다.

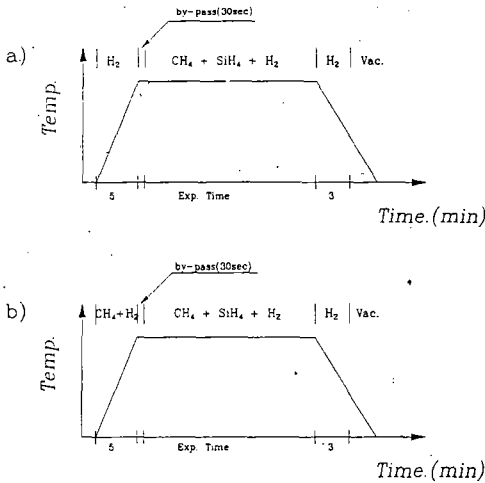


Fig. 2. Heating procedure a) with chemical conversion and b) without chemical conversion

이와 같은 성장 순서는 chemical conversion 과정을 거쳐 SiC 박막을 성장시킬 때의 순서[그림 2.(b)]이고 chemical conversion 과정을 거치지 않을 경우 [그림 2.(a)]에는 CH₄를 흘리지 않고 H₂만을 흘리면서 승온하여 CH₄와 SiH₄를 동시에 흘리는 것이 다를 뿐이다. 승온 방법 (b)는 Si기판과 성장되는 SiC 박막 사이에 버퍼층을 형성시키기 위한 과정으로서 사용하였다.

실험시 온도는 냉각수와 석영관을 통과한 빛을 광

학 고온계를 이용하여 측정하였다. 가열시 실험 온도에 도달하는 시간은 1240°C의 경우 약 4분정도이며 온도의 떨림은 약 15분간 ±2°C 정도이다가 이후에는 안정한 상태로 유지되었다. 실험 조건에 따라서는 실험 후반에 온도가 조금 떨어지는 것으로 관측되는데 이는 반응기벽에 노란색을 띠는 Si 및 SiC 폴리머가 형성되어서 이들이 빛의 통과를 방해하기 때문이다. 하지만 이들의 영향은 측정 결과 약 2°C 정도로 큰 문제는 되지 않았다. 실험 도중 형성되는 폴리머는 SiH₄의 양이 많을 수록 많이 생성되는 경향을 보이는데 CH₄를 과잉으로 유입시켜 SiH₄의 양이 많을수록 많이 생성되는 경향을 보이는데 CH₄를 과잉으로 유입시켜 SiH₄와의 반응을 충분히 일어날 수 있는 조건을 만들어 주면 거의 생기지 않아 결과적으로 실험시 폴리머 생성이 많고 적음에 따라 성장되는 박막의 질을 대략적으로 예측할 수도 있다.

기판 지지대에 대한 고주파 유도 코일의 위치와 이에 따른 온도 분포를 그림 3에서 보여주고 있다. 이것은 emissivity를 1.00으로 두고 측정된 값들로서 기판 부근이 가장 온도가 높으면서 온도 분포가 거의 일정한 영역을 유지함을 보여주고 있다. 이렇게 온도 차이를 두어 기판지지대 앞부분에서 원료 가스들이 충분한 에너지를 공급받아 기판에 단기전에 증착되어 버리던가, 기판위에서 동종 핵생성이 일어나는 것을 줄이고자 하였다.

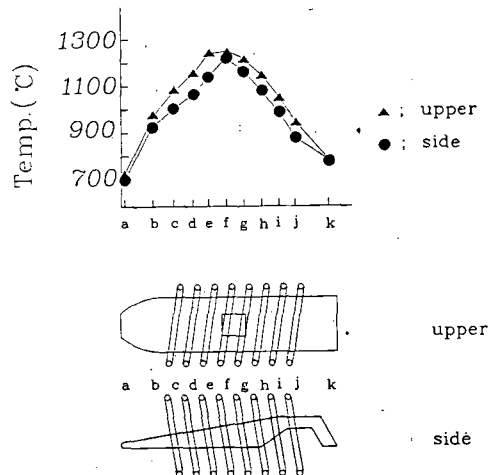


Fig. 3. Temperature gradient in susceptor.

III. 결과 및 고찰

3.1 가열 방법에 따른 영향

가열 초기에 chemical conversion(carbonizing) 과정을 통한 SiC 버퍼층의 형성이 성장된 박막의 막 질에 미치는 영향을 고찰해 보기 위해 1240°C, 3000sccm H₂, 7sccm CH₄, 4sccm SiH₄의 조건하에서 두가지 승온 방법에 따라 SiC 박막을 성장시켰다. 그림 4.(b, d)는 이들 박막의 XRD 패턴이다. 버퍼층을 형성시키지 않았을 경우에는 박막내에 Si도 성장하고, SiC의 경우에도 여러가지 피크가 존재함을 알 수 있다. 반면, 버퍼층을 형성시켰을 경우에는 Si 피크가 사라지고, SiC도 (200)과 (111)만 나타나 성장된 박막이 SiC로만 이루어짐을 알 수 있었다. 표면 형상을 SEM으로 살펴본 결과는 그림 4.(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 버퍼층을 형성시킬 경우 결정질의 SiC가

꽤 매끈한 표면 형상을 지닌 치밀한 박막으로 성장하나, 버퍼층이 존재하지 않는 경우에는 Si, 비정질 SiC가 함께 성장하여(d) 표면이 아주 거칠고 치밀하지 못함(c)을 알 수 있다.

이러한 결과들은 버퍼층이 존재하는 경우 이미 완전한 결합을 하고 있는 Si가 부분적으로 C와 반응을 하여 SiC막을 형성하게 됨으로써 Si와 SiC의 격자 부정합(~20%)이 점차적으로 늘어나고, 열팽창 계수 차이(~8%)를 완화시켜 주는 반면, 버퍼층이 존재하는 경우에는 Si기판 위에 새로운 SiC 박막이 바로 형성되기 시작함으로써 형성된 SiC와 Si기판 사이에서 격자 부정합 및 열팽창 계수의 급격한 변화에 의해 안정적으로 배열하면서 성장할 수 있는 조건을 제한하기 때문으로 여겨진다. 또한 버퍼층이 존재하는 경우에는 가스 상태로 유입된 SiH₄와 CH₄만이 반응하여 SiC층이 형성되며, 이중기판(Si)이 아닌 동중기판(SiC)

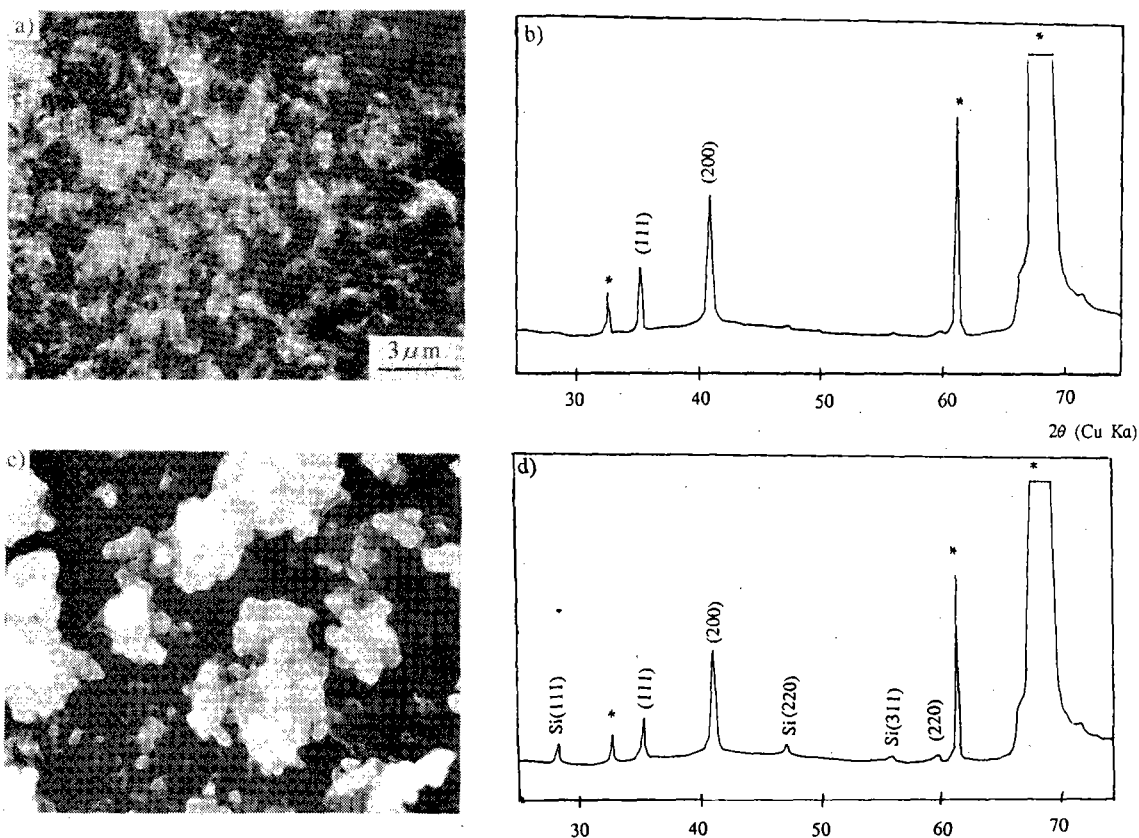
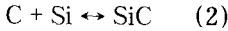
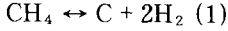


Fig. 4. Scanning electron micrographs and XRD patterns of β -SiC thin films grown under the condition:1240°C, 3000 sccm H₂, 7 sccm CH₄, a,b)with chemical conversion layer and c,d)without chemical conversion layer. Wherer* marks are peaks of Si substrate [Si(400), Si(200)].

에서 박막을 형성시키는 것과 같은 효과를 띠게 된다. 반면 버퍼층이 형성되지 않을 경우에는 기판으로부터 Si기체가 공급됨으로써 반응가스의 Si비가 증가되는 결과를 낳게되며 Si반응 가스가 동종기판(Si)에 증착되려는 경향을 갖게되므로 SiC박막 뿐만 아니라 Si도 성장하는 것으로 고려될 수 있다.

Chemical conversion 과정은 다음의 반응으로 요약될 수 있다.



버퍼층의 두께가 두꺼워지면 Si가 표면쪽으로 확산되기가 어려워져 식(2)의 반응이 제약을 받게된다. 즉, 이것은 긴 시간 동안 chemical conversion을 할 경우에는 표면에 흑연층이 형성되는 것으로부터 예측할 수 있는데, Addamiano 등¹⁶⁾은 1400°C 근처에서 chemical conversion을 행할 경우 30~60초 사이가 가장 결정성이 좋은 버퍼층을 얻을 수 있고, 그 이상의 시간동안 버퍼층을 형성시킬 경우 표면에 흑연층이 형성됨으로써 결정성이 나빠짐을 보고한 바 있다. 또한 H.J.Kim 등¹⁷⁾은 chemical conversion으로 형성된 SiC층이 에피로 성장하지만 쌍정이나 적층 결합과 같은 격자 결함을 포함하고 있다는 것으로 밝혔다. 그들은 150초간의 chemical conversion시 가장 특성이 우수한 SiC 버퍼층을 얻었다고 보고하였다.

이상의 결과에서 chemical conversion 과정을 거치는 것이 훨씬 더 안정적이고 효과적으로 SiC 박막의 질을 높일 수 있는 것으로 생각된다. 이런 이유로, 이하의 실험에서는 chemical conversion 과정을 통해 버퍼층을 형성시킨 다음 본 실험을 시작하였다.

3.2 원료가스의 조성 변화에 따른 영향

SiH₄와 CH₄의 조성비 변화가 막질과 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 1240°C, 3000sccm H₂에서 전체 원료가스의 양을 15sccm으로 고정하고 전체 원료가스에 대한 SiH₄의 비율 0.6에서 0.3까지 변화시키면서 SiC박막을 성장시켰다.

그림 5의 XRD 패턴에서 볼 수 있듯이 비율이 0.4 이상일 때는 실리콘도 성장하며, SiH₄의 비율이 줄어들어 따라 성장한 Si의 양이 SiC에 비해 줄어들어 알 수 있고, 0.4미만일 때는 SiC만 형성되며 일부분을 제외하고는 모두 기판의 방향인 (100)방향으로의 배향성

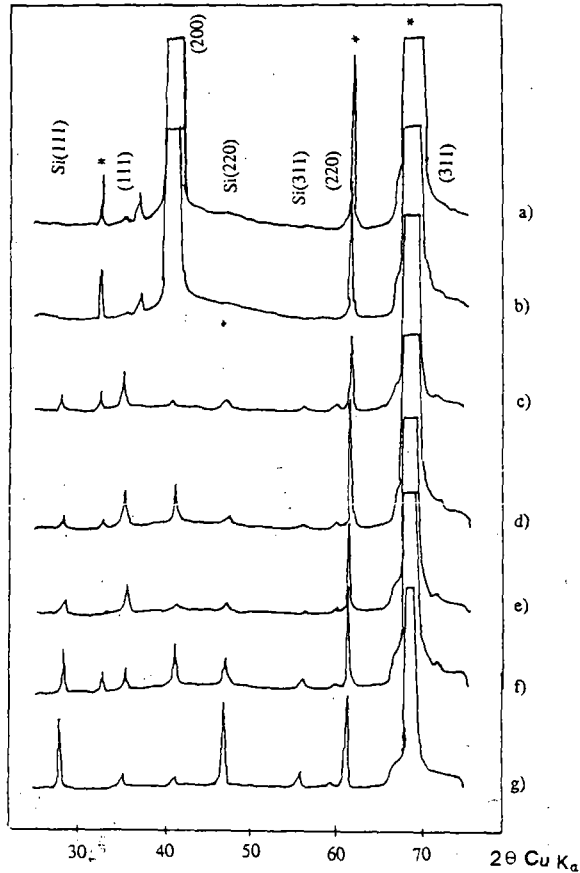


Fig. 5. XRD patterns of β -SiC thin films grown under the condition:1240°C, 3000 sccm H₂, SiH₄+CH₄=15 sccm, 1hr, Si/(Si+C)=a) 0.3 b)0.35 c)0.4 d) 0.45 e) 0.5 f)0.55 and g)0.6 Where* marks are peaks of Si substrate.

을 가짐을 알 수 있다. 이때의(111) 피크는 성장초기에 형성된 다결정의 영향이고, 이후에는(100) 방향으로의 배향성을 갖는 것으로 여겨진다. 이에 대해서는 TEM분석에서 좀 더 자세히 기술하겠다.

그림 6의 Raman shift는 SiH₄의 비가 0.4인 점을 기준으로 차이를 더욱 확연히 보여준다. 0.4이상에서 SiC결정에 의한 피크가 넓게 퍼져나오는 것으로 보아 비정질상이 공존함을 알 수 있고, 이는 XRD 분석 결과와 잘 일치하고 있다. 이때 측정된 Raman shift의 값은 longitudinal optical(LO 피크)가 971 cm⁻¹, transverse optical(TO 피크)가 796cm⁻¹ 근처에서 큰 변동없이 나타나며 다른 연구자들의 결과와 비슷한 결과를 보이고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾

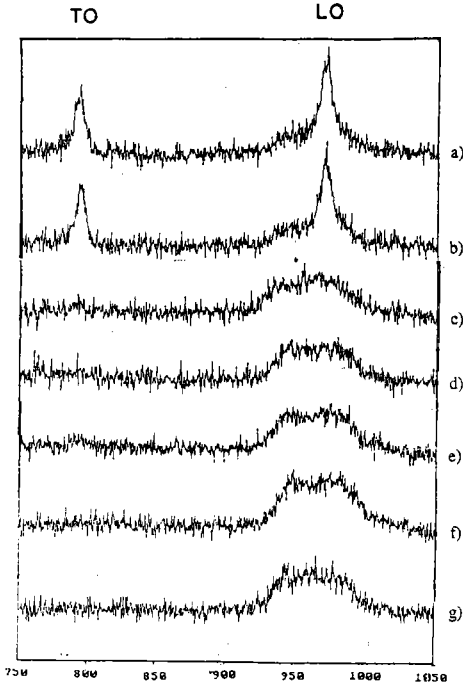


Fig. 6. Raman spectra of β -SiC thin films grown under the condition: 1240°C, 3000 sccm H_2 , $SiH_4 + CH_4 = 15$ sccm, 1hr, Si/(Si+C)=a) 0.3 b) 0.35 c) 0.4 d) 0.45 e) 0.5 f) 0.55 and g) 0.6. Where TO value is 796cm^{-1} and LO is 971cm^{-1} .

그림 7의 표면 SEM사진으로부터 XRD와 Raman 분석으로 예측된 결과들이 표면형상과도 밀접한 관련을 가짐을 알 수 있다. 0.4이상의 영역(a,b)에서는 전반적으로 다공성이며, 입자의 모양이 둥글둥글하고, SiH_4 비율이 적어짐에 따라(c,d) 치밀화되고 각진 형태를 취하는 것을 보여주고 있다. 이것은 SiH_4 가 충분한 반응 시간을 갖지 못한 상황에서 충분히 분해가 일어난 Si와 반응하여 비정질상이 많이 생성되고, 그 비율이 줄어들어 따라 충분한 반응으로 결정상들이 많이 생성됨으로 인해 치밀화가 일어나는 것으로 고려될 수 있다(그림 6). 성장 속도는 $\sim 5\mu\text{m/hr}$ 로 각 조건에 대해 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과는 같은 온도, 같은 H_2 분압에서 SiH_4 가 CH_4 보다 더 많은 양이 분해되기 때문으로 생각된다.

R.F.Davis²¹⁾ 등은 SOLGASMIX-PV라는 컴퓨터 프로그램을 이용하여 SiC박막성장을 위한 CVD system에서의 상평형도를 구하였는데, β -SiC가 단독으로 형성되는 영역의 SiH_4 비가 0.5이하인 것으로 보고하고 있다. 상평형도의 결과가 실험치(0.4)보다 큰 이유는 주어진 온도에서 충분한 반응시간을 갖는 평형 반응을 고려했기 때문이다. 그러나, 실제 실험은 가스

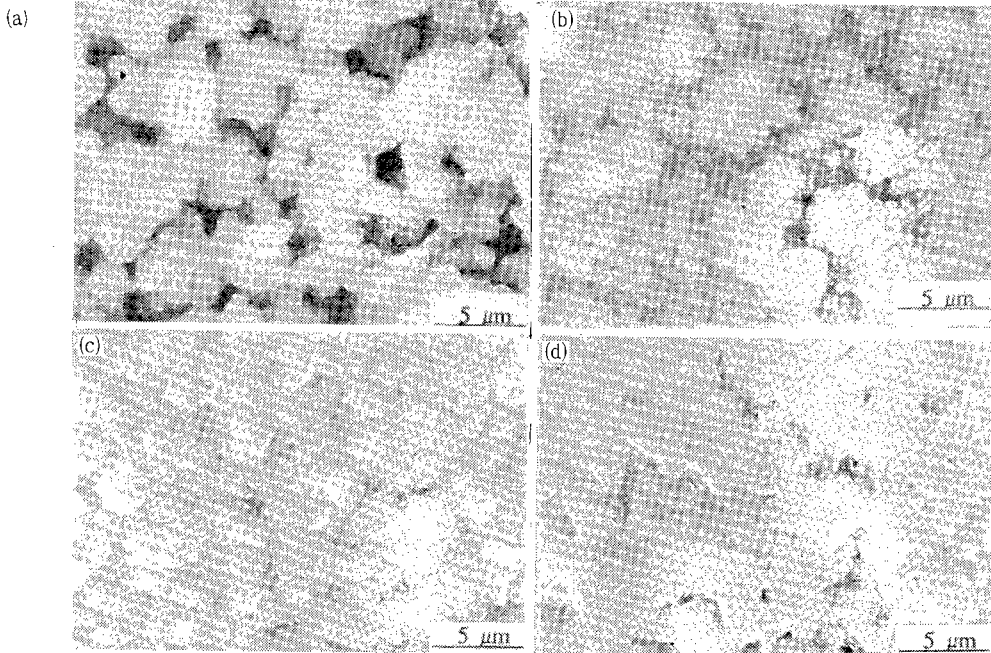


Fig. 7. Scanning electron micrographs of β -SiC thin films grown under the condition: 1240°C, 3000 sccm H_2 , $SiH_4 + CH_4 = 15$ sccm, 1hr, Si/(Si+C)=a) 0.6 b) 0.5 c) 0.35 and d) 0.3.

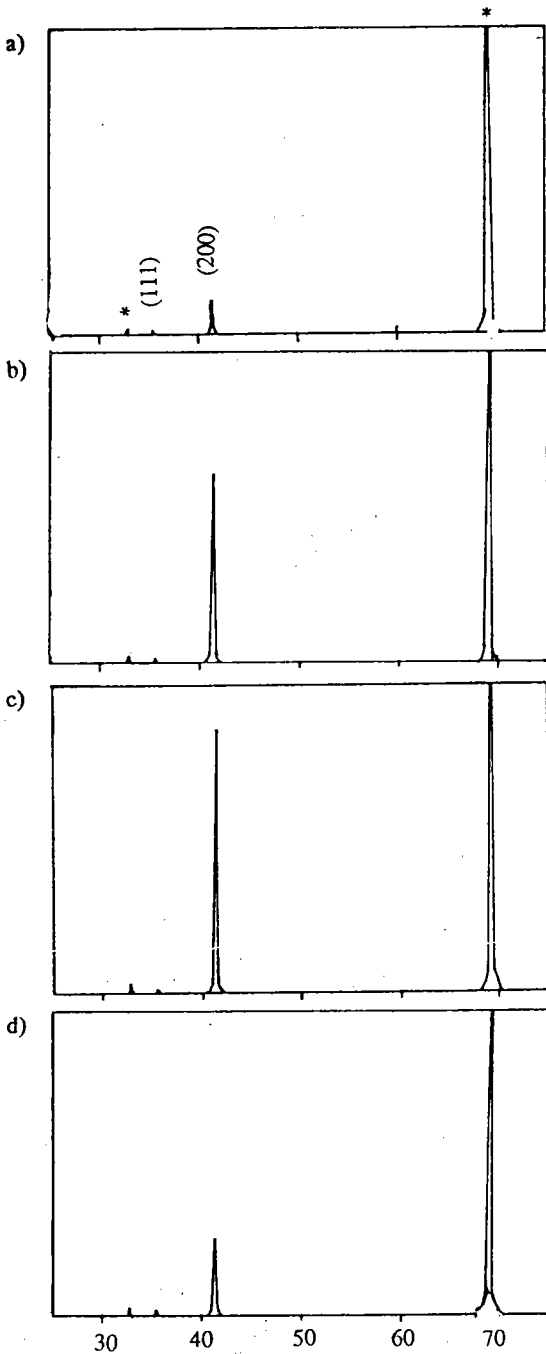


Fig. 8. XRD patterns of β -SiC thin films grown under the condition: 1240°C, 3000 sccm H_2 , $SiH_4+CH_4=5$ sccm, 2hr, $Si/(Si+C)=a)$ 0.2 b)0.3 c)0.4 and d)0.5 Where* marks are peaks of Si substrate.

가 저온 부위에서부터 고온 영역(기판)으로 이동하므로 CH_4 비해 낮은 온도에서부터 분해가 일어나는 SiH_4 가 기판에 닿기전부터 분해가 일어나 CH_4 보다는 긴 분해 시간을 갖게 된다. 이 결과로 기판상에서는 과량의 Si와 다소 적은 C가 결합하게 됨으로써 Si-Si 결합과 C에 대한 과량의 Si결합으로인해 실리콘 및 비정질 SiC가 성장하는 결과를 낳는다.

원료 가스의 과다한 flux를 제한하고자 원료 가스의 양을 줄였을 때의 영향을 알아보기 위하여 1240°C, 3000sccm H_2 , $CH_4+SiH_4=5$ sccm의 조건(전달 가스 대 원료 가스의 비가 600)에서 실험하였다. 그림 8은 이 실험 결과의 XRD 패턴을 나타낸 것이며, 2시간동안 증착한 결과이다. 이 결과들을 전달 가스 대 원료 가스의 비가 200일때의 결과들과 비교하면 $Si/(Si+C)=0.5$ 근처까지도 SiC단일상만이 성장하는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 원료 가스의 양이 줄어들어서 기판 상에서 분해된 Si및 C가 보다 긴 평균 자유 행로를 가지게 되어 배향성이 보다 좋아질 것으로 생각할 수 있다. SEM으로 본 표면과 단면의 형태는 대체로 원료 가스에 대한 수소의 비가 200, $Si/(Si+C) < 0.4$ 의 경우와 흡사하였다. 박막의 증착 속도는 $Si/(Si+C)=0.2, 0.3$ 일때는 $\sim 1\mu m/hr$, $0.4, 0.5$ 일때는 $\sim 2\mu m/hr$ 이었다. 이러한 결과들은 대체로 원료 가스의 양이 적을수록, 그리고 SiH_4 에 비해 CH_4 가 과량으로 존재할수록 막질이 향상되는 경향을 보이고 있다. 하지만 SiH_4 에 비해 CH_4 의 양이 월등히 많으면 오히려 막질이 저하되는 것을 보여준다.(그림 8) 또한, $H_2/(SiH_4+CH_4)=200$, $Si/(Si+C) \geq 0.4$ 의 경우에는 표면이 아주 거칠어 심한 경우에는 4-5 μm 정도의 두께 차이가 난다. 반면 $H_2/(SiH_4+CH_4)=200$, $Si/(Si+C) < 0.4$ 및 $H_2/(SiH_4+CH_4)=600$ 의 경우에는 200~400nm정도의 거칠기를 가지는 것으로 나타났다. 이는 원료가스가 과량으로 존재할 때 분해된 원소들의 기판위에서의 표면 확산이 충분히 일어나지 못한 결과로 볼 수 있다.

이 결과들을 종합해보면, SiH_4 가 CH_4 보다 분해가 잘 되기 때문에 CH_4 가 약간 과량 [$Si/(Si+C) \leq 0.4$]으로 유입되었을 때 막질이 향상되고, 또한 원료 가스의 양이 적을수록 막질은 좋아지는 것으로 나타났다.

3. 온도 변화에 따른 영향

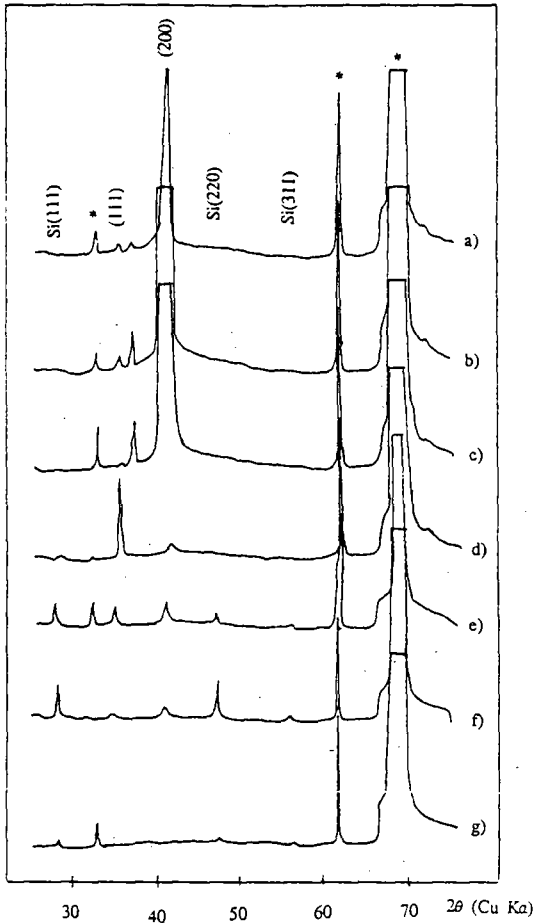


Fig. 9. XRD patterns of β -SiC thin films grown under the condition: 3000 sccm H_2 , 5.3 sccm SiH_4 , 9.7 sccm CH_4 , 1HR a) 1300°C b) 1270°C c) 1240°C d) 1180°C e) 1130°C f) 108°C and g) 1030°C. Where * marks are peaks of Si substrate.

조성을 변화시키면서 행한 앞의 실험에서 가장 안정적으로 SiC 박막이 성장하는 조건인 9.7 sccm CH_4 , 5.3 sccm SiH_4 , 3000 sccm H_2 에서 온도를 100°C 에서 1300°C 까지 변화시키면서 SiC 박막의 온도에 따른 증착 조건 영향을 알아보았다. Chemical conversion 과정을 거쳐 버퍼층을 형성시킨 다음 증착을 하였다.

이 때의 XRD 패턴을 그림 9에 나타내었다. 1030°C에서는 실리콘만의 다결정형태로 성장하고, 1080°C부터 SiC의 결정상이 나타나기 시작함을 알 수 있었다. 여기서 1130°C까지는 실리콘도 성장하며 1180°C부터는 SiC 단일상만이 존재함을 알 수 있다. 그리고 1240°C가 되면 (100) 방향으로의 배향성이 극히 향상

되는 것도 알 수 있었다. 1300°C의 경우 강도(intensity)가 다소 떨어지는 것은 증착된 박막의 두께가 다시 얇아지기 때문으로 생각할 수 있다. (그림 10)

온도 변화에 따른 박막의 형상 변화를 그림 10의 SEM 사진을 통해 비교해 보았다. a)의 표면 형상이 가장 매끄러운 형태를 지닌 것을 볼 수 있는데 이는 그림 9의 XRD 결과에서 보았듯이 Si만이 다결정 형태로 성장하였기 때문에 나타난 결과로 보여진다. 이 경우에는 Si의 핵생성이 빨리 일어남으로써 Si와 C가 반응하지 못하여 SiC 박막이 형성되지 못하고 Si 단일결정으로의 성장도 일어나지 못한 것으로 생각된다. 1080°C에서는 (b) Si 박막이 성장하게 되나 두 종류의 막이 동시에 형성됨으로 인해 각각의 상이 안정된 결정형태로 성장하지 못하여 둥근 모양의 작은 입자로 증착되는 것을 볼 수 있다. 성장온도가 높아짐에 따라 (c, d) Si와 C의 반응이 충분히 일어나게 되고 점차 각진 형태의 안정된 결정입자 모양을 갖추는 것을 볼 수 있다. 그림 9에서 막과 기판 사이의 계면에 빈 공간이 형성된 것을 볼 수 있는데 이는 고온까지 chemical conversion 과정을 거치게 되어 이미 형성된 SiC 막을 통한 C의 확산이 원활하지 못하여 기판의 Si가 표면으로 빠져나가 pit이 형성된 것으로 보여진다.^{16, 17)}

Raman Spectrometer를 이용한 분석 결과는 1180°C를 기준으로 그 이하에서는 원료가스의 조성비가 0.4 이상일 때와 거의 흡사한 양상을 보이고 있었다(그림 6). 이는 1180°C 이하의 영역에서는 실리콘이 과량으로 반응에 참여하여 Si들간에 결합을 이루어 Si다결정도 형성되기 때문에 비슷한 양상을 보여주는 것으로 생각할 수 있다.

이상의 결과에서 1200°C에서 1300°C 사이의 온도 영역이 SiC 박막의 막질을 가장 좋게 얻을 수 있는 곳으로 판단된다.

3. 4 TEM 분석

그림 11은 1240°C, 3000 sccm H_2 , 9.7 sccm CH_4 , 5.3 sccm SiH_4 의 조건에서 1시간 동안 실험하여 성장시킨 시편의 단면 투과전자현미경 사진이며, 계면에서부터 점차 성장해가는 동안의 막질이 변화하는 것을 보여주고 있다. a)는 Si기판의 [110] 방향에서의 회전 패턴으로 e)의 SiC 패턴과 같은 방향을 가지는

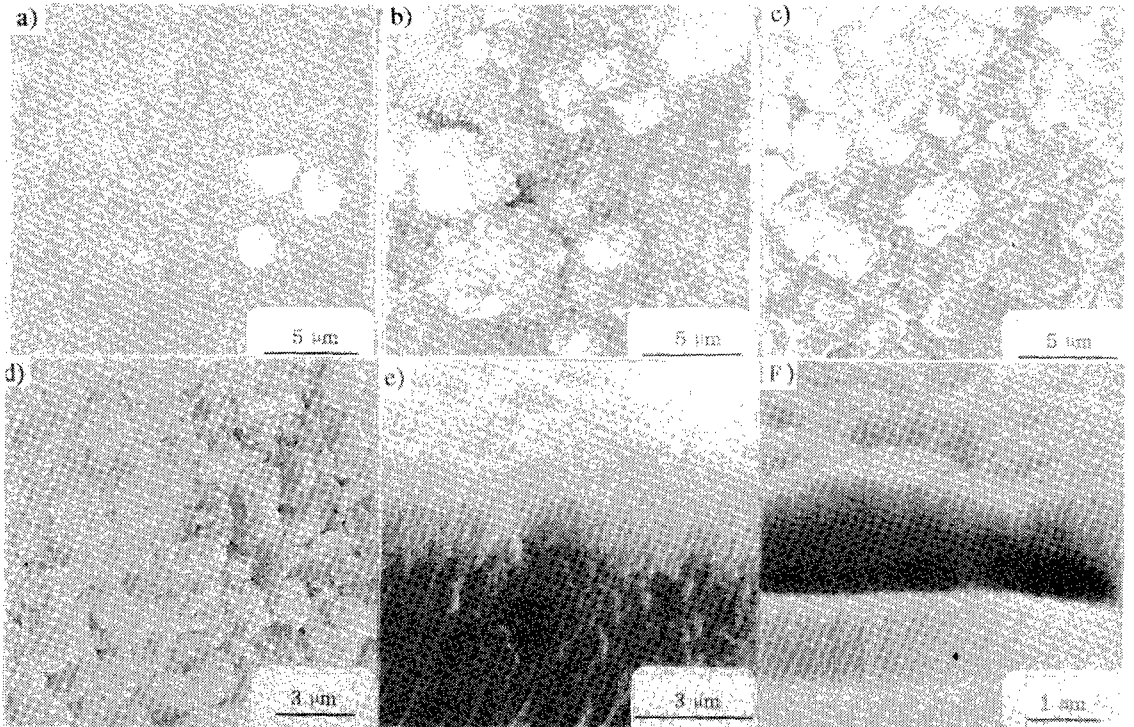


Fig. 10. Scanning electron micrographs of β -SiC thin films grown under the condition: 3000 sccm H_2 , 5.3 sccm SiH_4 , 9.7 sccm CH_4 , 1hr
 a) 1030°C b) 1080°C c) 1270°C d) 1300°C e) 1180°C and f) 1300°C.

것을 알 수 있다. b)는 Si/SiC계면의 명시야상으로 박막의 성장 양상을 보여 주고 있다. 그리고 c), d), e)는 순서대로 계면에서 표면까지 위치를 이동하면서 얻은 회절 pattern이다. 그림 c)는 그림 b)에서 A로 표시된 부분의 회절 패턴으로 비정질에 의한 패턴을 보이고 있는 가운데 두 개의 원이 보인다. 이 두개의 원은 각각 SiC [111], [200]면에 의한 것임을 확인하였다. 그림 d)에서는 점들이 드문드문 있는 것에 반해 이것은 완전한 원을 이루고 있는 것으로 보아 초기에는 비정질층내에서 아주 작은 크기의 다결정들이 성장함을 알 수 있다. 여기에서의 비정질층은 산소를 함유하고 있는 것으로 분석되었으며 따라서 산화규소층으로 판단된다. 그림 d)는 그림 b)에서 C로 표시된 부분의 회절 패턴으로 다결정 형태로 성장한 것을 보여주고 있다. 그림 e)에서 성장이 진행됨에 따라 박막내 결정 입자의 크기가 점차 커지는 것을 알 수 있다. 그림 f)는 박막의 표면 근처에서 빔 방향을 [100]으로 하여 얻은 회절 패턴이다.

그림 11은 전반적으로 박막이 성장함에 따라 입자의 크기가 커지는 모습을 보여주고 있다. 이는 버퍼층이 완전히 에피층으로 성장하지 못한 결과로 보인다. 버퍼층이 안정되게 성장하지 못한 가장 큰 제약조건은 그림 b)의 A로 표시된 산화규소층이 계면에 잔존하고 있기 때문으로 생각된다. 이 산화규소층은 기관의 산화층 제거과정에서 완전히 제거되지 못한 것이 잔존하는 것으로 계면에 일정한 두께로 존재하지는 않았다. 실제로 기관과의 결정학적 상관관계를 갖는 박막의 성장에 있어서는 계면의 산화규소와 같은 비정질층의 제거가 중요한 의미를 가진다. Si를 기관으로 한 실험에서 HCl을 사용하여 기관을 in-situ로 세척하는 과정을 거치기도 한다.²²⁾ 하지만 이 경우에는 기관에 흡착된 Cl기가 $SiCl_2$ 로 탈착되어 기관 표면에 etch pit이 형성되는 문제가 있다.²³⁾

SiC는 $F\bar{4}3m$ ²⁴⁾의 공간군을 가지는 f.c.c 격자 구조로 [111]면으로의 쌍정이 많이 존재하는 것으로 알려져 있는데 본 실험에서 성장시킨 박막 역시 많은

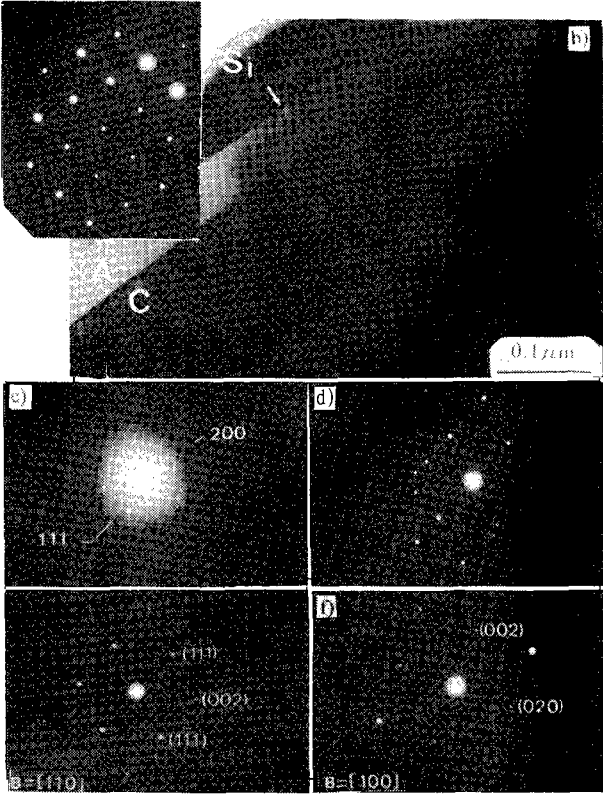


Fig. 11. Cross sectional TEM image of β -SiC thin film grown under the condition:1240°C, 3000 sccm H_2 , 5.3 sccm SiH_4 , 9.7 sccm CH_4 . a) SAD pattern of Si substrate b) interface (bright field) c) amorphous (SiO_2) and polycrystalline (SiC) d) polycrystalline SiC e) single SiC with beam direction [110] and single SiC with beam direction [100].

쌍정이 존재함을 볼 수 있었다. 본 실험에서 성장시킨 박막내에 존재하는 쌍정을 관찰한 결과를 그림 12와 13에 나타내었다. 그림 12 a)는 ($\bar{1}\bar{1}1$)방향과 ($1\bar{1}1$)방향으로의 쌍정이 겹쳐져 존재하는 것을 보여주고 있다. 이 중 ($1\bar{1}1$)방향의 쌍정은 조밀한 간격으로 배열되어 있어 ($\bar{1}\bar{1}1$)방향의 쌍정과는 달리 회절 패턴이 점이 아닌 streak의 형태로 나타난다. 표면 부분의 비정질 형태로 보이는 부분은 ion milling과정에서 생겨난 것이다. 그림 12 b)는 ($\bar{1}\bar{1}1$)방향으로의 쌍정만이 존재하는 부분으로서 최소 ~60Å 정도의 크기를 가지는 것까지 존재함을 보여주고 있다.

그림 13은 표면 부분의 한 입자에 대해 쌍정을 관찰한 것으로 SAD spot 1,2에 관한 암시야상을 이용

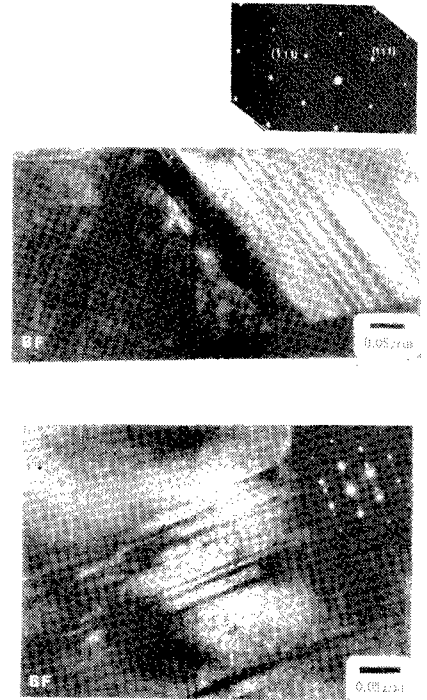


Fig. 12. Cross sectional TEM image (of twin) of β -SiC thin film grown under the condition:1240°C, 3000 sccm H_2 . a) 5.3 sccm SiH_4 , 9.7 sccm CH_4 and b) 2.5 sccm SiH_4 , 2.5 sccm CH_4 .

하여 각 부분을 구별하여 관찰한 것이다. 그림 12와 비교하여 좁은 간격으로 쌍정이 반복되기 보다는 하나의 입자내에 몇 개의 쌍정 관계를 가지는 부분이 성장하는 양상을 보여주고 있다.

TEM관찰 결과 ($1\bar{1}1$)방향으로의 쌍정 및 적층결함이 많이 존재함을 알 수 있었으며 또한 계면에 비해 표면쪽이 결함이 적게 존재함을 알 수 있었다. 반면 SiC결정이 성장한 조건에서는 원료가스의 조성비와 결함의 분포정도는 큰 관련을 갖지 않았다.

IV. 결론

$H_2/SiH_4+CH_4=200$ 의 조건에서 SiC를 형성시키는 데는 1080°C 이상의 온도가 필요하고 SiC 박막만을 성장시키는 데는 1180°C 이상이 필요하다. 이 이하의 온도에서는 실리콘이 같이 성장함을 볼 수 있는데 이는 SiH_4 에 비해 CH_4 가 분해 온도가 높음으로 인

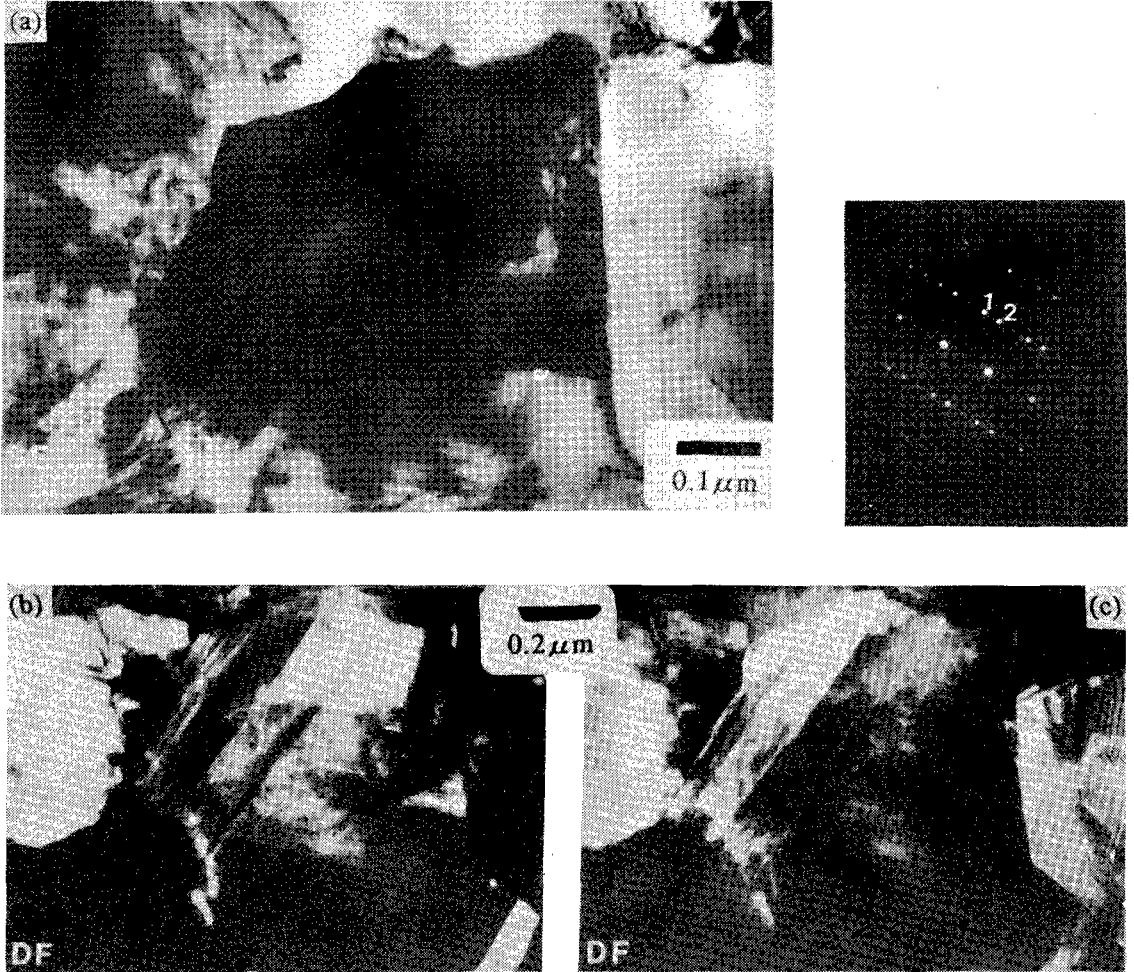


Fig. 13. Twin image in a grain at surface a) bright field, b) dark field of matrix (SAD spot 1) and c) dark field of twin (SAD spot 2) of β -SiC thin film grown under the condition: 1240°C, 3000 sccm H_2 , 1.5 sccm SiH_4 , 3.5 sccm CH_4 .

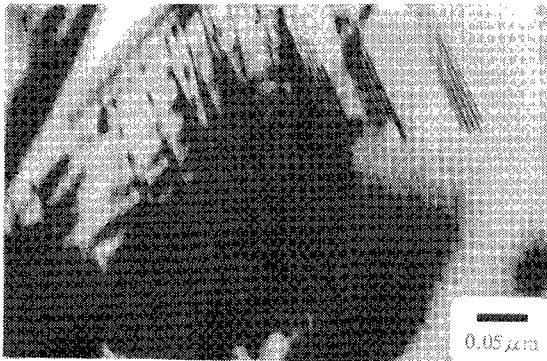


Fig. 14. Stacking fault images in a grain at surface of β -SiC thin film grown under the condition: 1240°C, 3000 sccm H_2 , 1 sccm SiH_4 , 4.0 sccm CH_4 .

해 발생하는 결과로 생각된다.

TEM 분석 결과는 박막이 초기에는 미립의 다결정 형태로 자라다 점차 입자가 커지는 현상을 보여 주는데 여기에서 초기에 미립 형태로 성장하는 것은 Si 기관의 산화규소층의 제거가 완벽하게 이루어지지 못하여 SiC 버퍼층이 완벽하게 에피층으로 성장하지 못함으로써 기관과의 격자 부정합 및 열팽창 계수 차이를 계면부분이 표면 부분보다 심하게 느끼기 때문으로 고려된다.

여러 조건에서 결정성이 좋아질수록 기관 방향인 (100) 방향으로의 배향성이 나아짐을 알 수 있었다. 하지만 결정성이 좋은 박막의 경우에도 쌍정, stacking fault 등의 결함이 많이 존재하였으며 이들의

분포 정도는 원료가스의 조성비와는 크게 관련을 갖지 않고 계면 부근에 비해 표면 부분의 결함의 양이 적어지는 것을 알 수 있었다. 이는 기판과 박막간의 격자 부정합에 의한 영향으로서 성장이 계속됨에 따라 그 영향이 줄어든 때문으로 생각할 수 있다.

CH₄가 과잉일 때 결정성이 좋은 박막이 얻었으며, 수소비[H₂/(SiH₄+CH₄)]가 클수록 결정성이 좋은 박막을 얻을 수 있는 조성 영역이 넓어지고 전반적으로 배향성이 향상됨을 보여주고 있는데 이는 원료 가스의 과다한 flux가 기판상에서 각원소들이 일정하게 배열하는데 필요한 시간을 충분히 갖지 못하게 하는 역할을 하기 때문으로 고려된다.

이상의 결과에서 결정성이 좋은 박막을 얻기 위하여는 원료 가스의 양을 줄여 미소한 양으로 조절하고 CH₄가 약간 과잉인 성장조건을 취해야 함을 알 수 있고, 초기 버퍼층의 형성이 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. 양질의 박막 성장을 위해서는 양질의 버퍼층 형성이 주요 과제이며 이를 위해서는 기판인 Si 위의 산화규소층의 완벽한 제거 및 세척과정이 중요하다.

V. 참고 문헌

1. N. A. Goryunova, The Chemistry of Diamond-like Semiconductors., Chapman and Hall LTD., p70-72(1965)
2. A. R. Verma and P. Krishna., Polymorphism and polytypism and polytypism in crystals., John Wiley & Sons, Inc. New York, p92-93 (1966)
3. R. Goffaux, in Silicon Carbide, A High Temperature Semiconductor, Eds. J. R. O'Conner and J. Smiltens, Pergamon Press, New York, p462 (1960)
4. J. A. Powell and L. G. Matus, in Springer Proceedings in Physics, Vol. 34., Amorphous and Crystalline Silicon Carbide., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p2-12 (1989)
5. 山本 一志, 高田 學, ニコー 케라스1, 세라 미츠크機能性膜とその應用, 니코케라스투리즈 編集委員會 編, 學獻社, p143(1988)
6. N. T. Tran, in Springer Proceedings in Physics, Vol. 34., Amorphous and Crystalline Silicon Carbide, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p134-141 (1989)
7. C. M. Fortman, S. Lange and J. O'Dowd, Proc. 19th IEEE Specialists Conf., New Orleans, 3C-1 (1987)
8. S. Nakano, H. Tarui, S. Tsuda and Y. Kuwano, Proc. 19th IEEE Photovoltaic Conf., New Orleans (1987)
9. Y. Hamagawa., in Springer Proceedings in Physics, Vol. 43., Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials II, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p164-170 (1989)
10. Y. Onuma, F. Naganue and K. Kamimura, in Springer Proceedings in Physics, Vol. 34., Amorphous and Crystalline Silicon Carbide, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p142-147 (1989)
11. K. Sasaki, S. Furukawa and M. M. Rahman, 1985 Int. Electron Devices Meeting, Washington D.C., Tech. Dig., p294-297 (1985)
12. H. Fuma, A. Miura, H. Tadano, S. Sugiyama and M. Takigawa, in Springer Proceedings in Physics, Vol. 43., Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials II, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p178-183 (1989)
13. Y. Nakagima, 炭化珪素セラミツクス. 宗官 重行, 猪股 吉三 編., (内田老鶴團), p31-53 (1988)
14. S. Nishion, J. A. Powell and H. A. Will, Appl. Phys. Lett., 42(5), 460 (1983)
15. A. Suzuki, K. Furukawa, Y. Higashigaki, S. Harada, S. Nakajima and T. Inoguchi, J. Cryst. Growth, 70, 287 (1984)
16. A. Addamiano and P. H. Klein, J. Cryst. Growth 70, 291 (1984)
17. H. J. Kim, R. F. Davis, X. B. Cox, and R. W. Linton, J. Electrochem. Soc., 134(9), 2269

- (1987)
18. S. S. Mitra, O. Brafman, W. B. Daniels, and R. K. Crawford, *Phys. Rev.*, **186**, 942 (1969)
 19. D. Olego and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, **25**, 1151 (1982)
 20. H. J. Kim, Ph. D. Thesis, North Carolina State University, Raleigh (1985)
 21. A. I. Kingon, L. J. Lutz, P. Liaw and R. F. Davis, *J. Amer. Cer. Soc.* **66**(8), 558 (1983)
 22. J. A. Powell, L. G. Matus, and M. A. Kuczarski, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(6), 1558 (1987)
 23. M. K. Mazumder, Y. Takakuwa, and N. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(24), 2881 (1992)
 24. Ref. 2 p. 114