

TMS를 이용한 SiC 나노박막의 성장연구

양재웅*

대전대학교 신소재공학과

Study on Growth of Nanocrystalline SiC Films Using TMS

Jae Woong Yang*

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Daejin Univ.
 Seondan-dong, Pocheon-si, Kyonggi-do 487-711, Korea

(Received 1 August 2005 ; accepted 15 August 2005)

Abstract

Chemical vapor deposition technique has been used to grow epitaxial SiC thin films on Si wafers using tetramethylsilane(TMS) precursor. The films were observed to grow along (110) direction of 3C-SiC at 800°C. The quality of the films was significantly influenced by the TMS flow rate and growth temperature. Nanocrystalline SiC films were grown at flow rates of TMS 10 sccm with H₂ carrier gas of 100 sccm. The temperature and gas pressure in the reactor have a great influence on the crystallinity and morphology of the SiC film grown. The growth mechanism of the SiC film on the Si substrate without the carbonization process was discussed based on the experimental results.

Keywords : Nanocrystalline film, Silicon carbide, SiC, LPCVD, TMS

1. 서 론

SiC는 고온, 고압 및 고주파 소자에 사용되며 내방사선 재료로 사용되는 중요한 물질로서 최근에는 가시광선 영역에서 사용되는 단파장 고효율 발광다이오드와 비정질 태양전지의 효율을 높이기 위하여 사용되는 재료로서 주목받고 있다¹⁻³⁾. 이러한 광범위한 사용범위는 SiC가 가지고 있는 넓은 bandgap, 높은 전자이동도와 열전도도 같은 물리적 특성에 의하여 좌우된다. 특히 SiC 나노박막의 경우 카본의 함량에 따라 높은 전도성과 우수한 탄성계수와 높은 광투과율을 가지고 있어 우수한 소자 재료로 사용된다^{4,5)}. 그러나 표면의 거칠기와 내부에 형성되는 스트레스에 의하여 발생하는 구조적 불균일성을 조절하는 것이 공정상의 문제점으로 대두되고 있으며 이러한 문제점은 일반적으로 높은 제조공정 온도와 불균일한 Si:C의 조성비에서 유래한다⁶⁾. 일반

적으로 SiC 박막은 화학증착법이나 승화법에 의하여 제조되며 비정질박막이 형성되거나 박막의 균열이 발생하는 등 많은 공정상의 문제점이 존재하였다. 또한, 1200°C 이상의 고온에서 이루어지는 박막증착공정에서 많은 결함이 발생되며, 일반적인 공정에서 두 가지 전구체를 사용한 경우, 조성비 등의 불균형이 발생할 수 있어 증착과정에서 미세한 양의 조절이 필요하다⁷⁾. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위하여 많은 연구가 진행되었으며, 그 중 하나의 방법이 단일전구체를 이용한 SiC 박막의 성장연구이다. 단일전구체의 경우 Si와 C가 같이 포함되어 있어 조성의 비율을 일정하게 유지할 수 있으며 약 750~900°C의 낮은 온도에서 SiC 박막을 성장할 수 있다. 이번 연구에서는 나노박막을 얻기 위하여 단일전구체인 TMS(tetramethylsilane)를 원료로 하였으며 저압화학증착법(LPCVD)을 사용하여 저온에서 박막을 성장시킨 후 성장특성을 고찰하였다.

*Corresponding author. E-mail : jwyang@daejin.ac.kr

2. 실험방법

SiC 나노박막을 성장시키기 위한 열원으로서는 할로겐램프를 열원으로 하는 수평 반사로를 사용하였다. 나노박막을 성장시키기 위한 기판으로서 Ishizaka 등이 제안한 방법으로⁸⁾ 세척된 Si 기판을 사용하였다. 반응관으로써 석영관을 이용하였으며 SiC 나노박막을 성장시키기 위하여 TMS를 전구체로 사용하였으며 carrier 가스로서 H₂ 가스를 사용하였다. 반응 전에 반응관내의 불순물을 제거시키기 위하여 Ar 50 sccm (9.9999%)을 약 20분 흘려주면서 300 mtorr의 압력을 유지하였다. Si 기판을 H₂ 가스 100 sccm을 흘려주면서 10°C/min의 가열속도로 성장조건에 따라 600~900°C로 가열한 후, (반응관의 압력 : 100 mtorr) TMS를 흘려주었으며 반응조건에 따라 TMS의 양을 변화시켜 주었다. 성장된 나노박막의 결합형태는 FTIR/Raman(Fourier Transform Infrared/Raman Spectrometer, IFS 120 HR, Bruker)을 사용하여 분석하였으며 성장된 나노박막의 미세조직을 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope, CM-30, Philips)을 사용하여 관찰하였다. 성장에 사용된 반응로의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

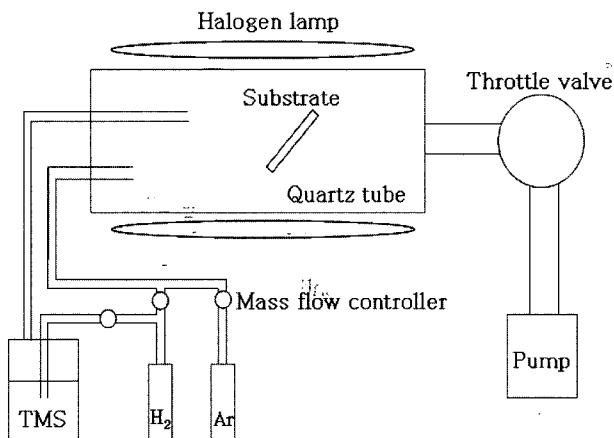


Fig. 1. Schematic diagram of SiC CVD system.

3. 결과 및 고찰

800°C에서 성장된 나노박막의 FTIR spectrum을 그림 2에 나타내었다. 강한 Si-C stretching 결합이 관찰되었으며 이 값은 기존의 박막연구와 비정질의 박막에서 얻어진 연구결과와 유사한 결과를 나타내었다^{9,10)}. 성장온도가 높아질수록 안정된 Si-C 결합이 관찰됨을 확인할 수 있었으며 이러한 결합 peak의 위치는 3C-SiC 박막에서 나타나는 Si-C 결합의

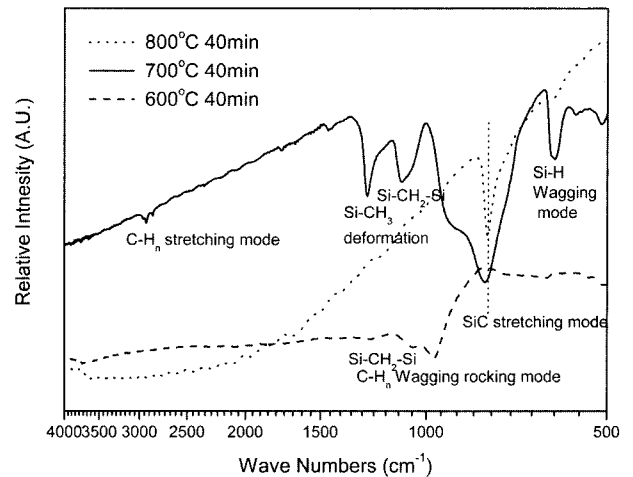


Fig. 2. FTIR spectra of nc-SiC films grown by LPCVD.

transverse optical phonon의 영향으로 나타난다¹¹⁾. 이러한 IR peak는 공급되는 TMS의 양, 반응관내의 압력과 성장온도에 따라 달라진다. 600°C에서는 Si-CH₂-Si 결합과 C-H_n wagging 결합이 관찰되었으며, 700°C에서는 Si-C 결합을 비롯한 다양한 결합이 관찰됨을 알 수 있었다. 또한, 공급되는 TMS의 양이 증가할수록 Si-C stretching 결합 이외에 980~1000 nm 부근에서 CH₂ waging 결합이 관찰되었으며¹²⁾ 3000 nm 부근에서 C-H stretching 결합이 관찰된다¹³⁾. 이러한 결합의 생성은 공급되는 Si-C 결합이 표면에 증착된 후 SiC가 형성되나 부분적으로 결합이 끊어진 부분에 CH결합이 추가적으로 형성되어 나타나는 것으로 생각된다. 반응관의 압력이 증가할수록, 박막의 증착온도가 낮아질수록 상대적인 Si-C 결합의 양이 크게 감소하였으며, 870 nm 부근에서 Si-H bending 결합이¹⁴⁾, 1010 nm 부근에서 Si-CH₂-Si wagging 결합이 관찰되며¹³⁾ 또한, Si-CH₃ rocking 결합이 1000 nm에서 나타난다¹⁵⁾. 즉, 불완전한 전구체의 분해에 의하여 이러한 결합이 나타나는 것을 알 수 있다. 한편, 그림 2는 700°C 이하의 온도에서는 비정질 박막층이 형성되는 것을 상대적으로 알려주는 결과로서 물론 부분적인 Si-C 결합이 존재하나 이것은 내부에 dot 형태로 형성되는 SiC 결합을 보여준다. PECVD에 의하여 성장된 나노박막의 경우, 플라즈마와 같이 공급되는 에너지에 따라 서로 다른 형상을 보여주는 것을 기존의 연구를 통하여 알 수 있으며¹⁶⁾ 이것은 성장된 나노박막의 광학적 특성에도 영향을 미침을 알 수 있다. 본 연구의 경우 열화학증착법을 사용함으로써 기존의 PECVD에서 성장된 나노박막에서 관찰되는 Si-H 결합이 발견되지 않음을 알 수 있는데 이것은 플라즈마공정에서 일어나는 H 라디칼의 재결합에

서 발생하는 여러가지 비정질 결합이 발생되지 않기 때문이다. 이러한 결합된 화학종의 분석을 통하여 전구체로 사용된 TMS의 분해기구와 박막의 성장기구를 예측할 수 있으며 기존의 연구결과에 의하면 성장온도의 변화에 따라 분해되는 화학종의 종류가 다르게 나타난다. 저온에서는 CH_3SiH_n , $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}_n$ 등의 Si를 포함한 화학종과 CH_n , C_2H_n 등의 C를 함유한 화학종으로 분해되며 이러한 분해종들이 성장된 박막에서 관찰됨을 그림 2에서 알 수 있다. 온도가 증가할수록 이러한 분해가 활발해지며 Si를 함유한 화학종들의 peak가 감소된다. 고온으로 갈수록 Si를 함유한 화학종의 양이 감소되며, 이것은 SiC 박막을 형성하는데 Si의 화학종이 소모되고 여분의 C를 함유한 화학종이 표면에 잔류되기 때문이다. Avigal 등의 연구에서는¹⁷⁾ 고온에서 SiH_n 과 CH_n 이 SiC와 H로 분해됨을 관찰하였으며, Herin 등은¹⁸⁾ Si를 함유한 화학종이 우선적으로 H와 반응한다고 보고하였다. 이외에도 Takahashi 등은¹⁹⁾ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 가 HMDS의 분해와 같이 발견됨을 보고하였으며 Veintemillas 등은²⁰⁾ TMS의 양에 따른 Si를 포함한 화학종의 농도증가와 저압에서 Si를 함유한 화학종의 상대적 양이 감소함을 발견하였다. 또한, Helm 등은²¹⁾ TMS에서 분해된 C를 포함한 화학종이 ethane과 같은 분해기구를 거쳐서 H_2 , CH_4 , C_2H_2 와 C_2H_4 등으로 분해된다고 보고하였다. 이러한 분해 과정을 통하여 Si-C 결합이 형성되고 이렇게 분해된 화학종들의 재결합에 의하여 성장된 박막의 결정성이 변화 되는 것을 알 수 있다. 즉, 나노박막의 결정성은 공정온도가 높아짐에 따라 증가하여 800°C 이상에서는 85% 이상의 높은 결정성을 유지한 반면, 두 가지 원료를 사용하여 성장시키는 나노박막의 경우, 최적의 조건에도 불구하고 높은 잔류응력과 낮은 결정성(약 40%) 가짐을 확인할 수 있었다¹⁶⁾.

성장된 SiC 박막의 SEM 사진을 그림 3에 나타내었으며 성장된 표면의 거칠기가 크게 다름을 알 수 있었다. 700°C에서 40분간 성장된 경우 박막의 표면의 거칠기가 비교적 큼을 알 수 있으며 800°C에서 성장된 경우, 박막의 표면균일도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 표면의 형상은 박막의 성장기구와 성장시에 발생하는 적층 구조의 차이에 의한 것으로서 저온에서 표면의 거칠기의 증가는 박막의 초기 핵생성과 적층시 발생하는 내부결함(void)에 의한 것으로 생각된다. SiC 박막의 품질을 결정하는 중요한 인자는 기판으로 사용된 Si의 표면조도, 변형률과 박막층에 형성되는 void이다. 특히, void는 주로 Si입자의 diffusion-out에 의하여 형성되며

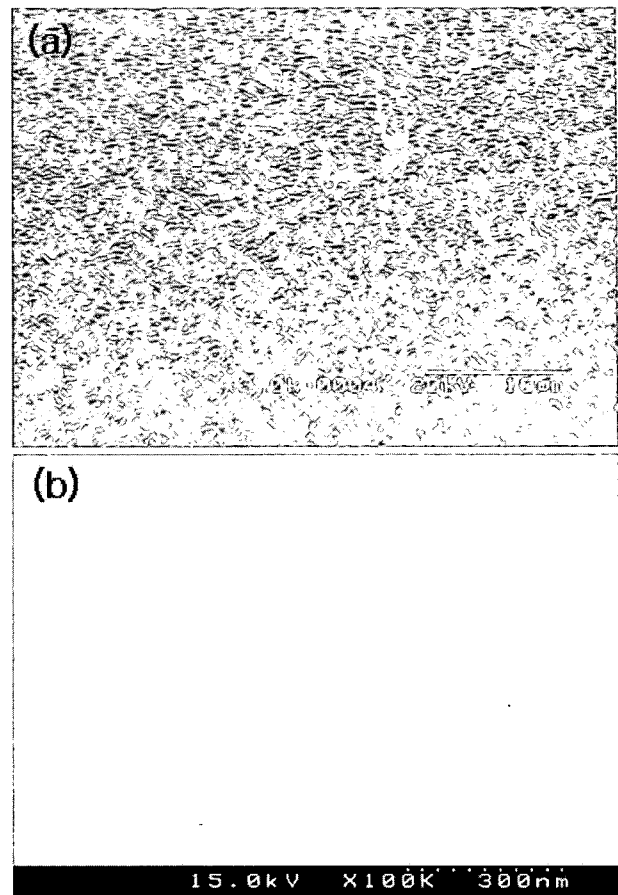


Fig. 3. SEM images of nc-SiC films grown by LPCVD; (a) at 700°C during 40min, (b) at 800°C during 40 min.

성장온도, 공급되는 전구체의 양, 반응관 내의 압력에 의하여 변화되며 성장된 박막의 품질과 두께에 큰 영향을 미친다. 이러한 내부결함은 Si와 C를 포함한 화학종과의 반응에 의하여 형성되는데 고온에서는 Si 계면에 도달한 CH_n 이 표면에서 반응하여 표면의 Si가 diffusion-out되면서 발생되며, 온도가 Si의 용융온도와 유사할 때 더욱 활발하게 발생된다. 본 연구에서는 1000°C 이하에서 박막이 성장되기 때문에 기판에서 휘발되는 Si의 diffusion-out보다 기판에 증착된 Si의 diffusion-out이 주된 void의 발생 원인이다. 한편, 압력의 변화도 박막의 형상에 큰 영향을 미치게 되며 100 mtorr 이하에서 성장된 경우, 표면의 거칠기가 증가하였으며 대부분이 다결정을 형성하였다. 이것은 Si와 C를 포함한 화학종의 공급속도가 우수한 결정질을 형성하기 위한 박막의 성장속도보다 빠르기 때문에 다량의 핵이 형성될 수 있어 다결정으로 성장될 수 있다. 그러나 대기압의 높은 압력에서 성장된 경우, TMS의 분해압력이 증가하며 반응관 내에 반응종들의 잔류시간이 증가하여 결정성장에 필요한 확산구동력이

낮아짐으로써 대부분 비정질박막이 형성되었다. 한편, 100 mtor에서 성장된 박막의 경우 Si의 diffusion-out이 급격하게 감소하여 생성되는 void의 크기가 감소하게 되고 따라서 박막의 두께가 감소하고 결정성이 증가한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 void의 형상과 박막의 품질을 결정하는 Si 기판위에 증착되는 탄화막이 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 이를 이용하여 박막의 품위를 높이는 연구도 진행되고 있다.

성장된 SiC 나노박막의 TEM 관찰사진을 그림 4에 나타내었다. SEM 관찰에 의하여 표면의 void나 crack 여부를 관찰하지 못하였으며 1,3-DSB를 이용한 기존의 박막연구에서⁷⁾ 얻어지는 표면의 rocking 현상도 관찰되지 않았다. 800°C, 40분간 성장시킨 나노박막의 경우(그림 4-(a)), 칼럼형태의 SiC 나노박막 내부에 결정들이 미세한 facet구조로 성장되었

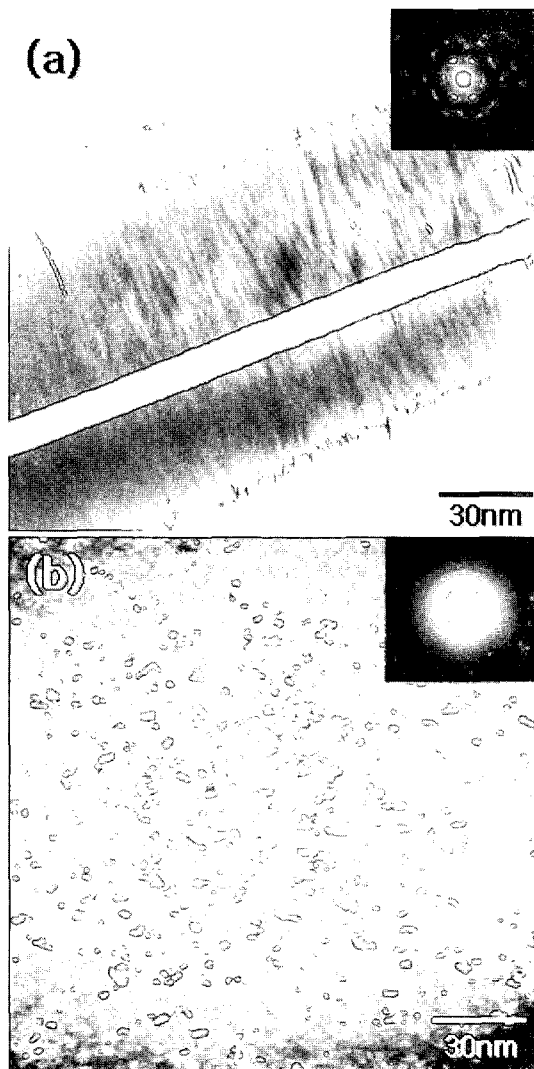


Fig. 4. TEM images and inserted SAED patterns of nc-SiC films grown by LPCVD; (a) at 800°C during 40min, (b) at 700°C during 40min.

음을 알 수 있으며 일반적인 고품위 박막이 갖는 미세구조를 보여주고 있다. 이러한 구조는 충분한 에너지를 가지고 흡착된 기체종들의 상호작용에 의하여 쉽게 핵생성이 되고 결정립 성장과정을 거치면서 쉽게 facet구조를 가지게 된다²²⁾. 저압 화학증착법의 경우, 상압 CVD보다 낮은 성장속도를 가지나 우수한 박막품질을 나타내는 것은 이러한 반응이 안정적으로 진행되기 때문이다. 물론 반응 중에 함유되는 불순물과 미반응 화학종들의 표면증착도 큰 문제가 되나 이것은 온도조건에 크게 좌우되기 때문에 전구체의 적절한 분해온도이상에서는 안정적인 성장이 이루어질 수 있다. 이에 비하여 그림 4-(b)에 나타난 700°C에서 40분간 성장시킨 경우 칼럼형태로 성장되지 못하고 비정질 내부에 일부 결정화된 SiC가 성장된 것을 삽입된 SAED(Selective Area Electron Diffraction) pattern의 분석을 통하여 알 수 있다. 다결정질의 패턴은 성장된 나노 SiC 입자가 비정질 막에 쌓여 있어 일정방향으로 성장을 이루지 못하고 다결정으로 성장된 것을 의미하며 외부 비정질막의 조직은 앞서 설명된 것처럼 완전히 분해되지 못한 전구체가 일부 결정화된 SiC의 표면을 둘러싸면서 성장된 결과이다. 핵생성된 SiC의 표면에 비정질 막이 쌓이면서 일정한 방향의 성장이 이루어지지 않고 dummy형태의 막으로 성장된 것을 나타낸다. 한편, 그림 4-(a)에서 알 수 있듯이 나노박막의 결정은 3C-SiC임을 확인할 수 있었으며 성장방향은 (110)방향으로, 일반적인 저압에서 성장된 SiC 박막과 유사함을 알 수 있다. 박막의 성장방향은 핵생성 및 성장단계와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 기판의 정합성도 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 성장방향은 Walton, Drift와 Lee 등의 다양한 박막 성장원리로 설명될 수 있으나⁷⁾, 기본적으로 표면에너지를 최소화하는 방향으로 박막이 성장된다는 것이 기본적인 원리이다. 또한 압력에 따라 성장방향이 바뀌기도 하는데 이것은 CVD공정에서 성장을 결정하는 유속단계의 차이로서 설명되기도 한다.

앞서 살펴본 여러가지 분석결과를 통하여 SiC 나노박막의 성장기구를 해석할 수 있다. 공급된 TMS가 Si를 포함하는 화학종과 탄소를 포함하는 화학종으로 분해되며 분해된 화학종들은 다시 분위기가스인 수소와 반응하여 Si, C, 탄소를 포함한 화학종들로 분해된다. 기판인 Si 표면 위에 Si와 C를 함유한 종들이 흡착되고 상대적으로 탄소함량이 많은 층을 형성한다. 따라서 표면에 Si이 부족한 면이 형성되고 Si의 diffusion-out이 발생되어 표면과 내부에서 결정질 SiC로 성장된다. 이 과정에서 성

장조건에 따라 void가 형성되어 표면의 거칠기가 변하게 되며 화학종의 분해여부에 따라 결정성이 변하게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

단일전구체인 TMS를 사용하여 성장조건에 따른 박막의 미세구조를 살펴본 결과, 800°C에서 SiC 나노박막이 성장되었으며 나노박막의 결정은 3C-SiC이며 (110)방향으로 성장하였음을 확인하였다. 반응 온도가 낮은 경우, 미세한 SiC 입자가 존재하는 비정질과 다결정이 혼합된 박막이 형성되었으며 이것은 전구체의 분해온도에 따른 결합형태의 변화와 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있었다. IR 및 TEM 분석결과, TMS의 분해는 온도에 따라 변화되며 800°C에서 C를 포함한 화학종과 Si를 포함한 화학종으로 분해되고 이렇게 분해된 화학종이 공급되는 수소와 반응하여 SiC 나노박막을 형성하며 이때 SiC 박막 내부에 형성되는 내부결함은 박막의 결정성과 미세조직에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 대전대학교 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. A. Anderson, W. E. Spear, *Philos. Mag.*, 35 (1976) 1.
2. P. A. Ivanov, V. E. Chelo, *Semicond. Sci. Technol.*, 7 (1992) 863.
3. S. Nahano, Y. Kishi, M. Ohnishi, S. Tsuda, Shibuya H., N. Nakamura, Y. Hishikawa, H. Tarui, T. Takahawa, Y. Kuwano, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 49 (1992) 4757.
4. Y. Hamakawa, Y. Matsumoto, G. Hirata, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 164 (1989) 291.
5. A. M. Haghri-Gosnet, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4 (1990) 1565.
6. T. TeraShige, K. Okano, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 46 (1999) 642.
7. J. W. Yang, D. H. Rho, J. K. Yun, J. S. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 36 (2003) 141.
8. A. Ishizaka, Y. Shiraka, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 666.
9. Marius D. Stanate, *Appl. Surf. Science* 172 (2001) 4750.
10. M. T. Kim, J. Lee, *Thin Solid Films*, 303 (1997) 173.
11. F. Yan, Y. D. Zhang, P. Chen, L. Sun, S. L. Gu, *Optical Mat.*, 23 (2003) 113.
12. A. M. Wrobel, S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi, Y. Fukuba, Y. Hatanaka, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1403.
13. A. M. Wrobel, S. Wickramanayaka, K. Kitamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Chem. Vap. Deposition*, 6 (2000) 315.
14. Y. Y. Xu, T. Muramatsu, T. Aoki, Y. Hatanaka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 544 (1999) 185.
15. A. L. Smith, *Analysis of Silicones* Wiley, New York, 1974 Neuaufgabe, Krieger Malabar 1983.
16. H. Zhang, Z. Xu, *Optical Mat.*, 20 (2002) 177.
17. Y. Avigal, M. Schieber, R. Levin, *J. Cryst. Growth*, 24 (1974) 188.
18. N. Herin, M. Lefehvere, M. Pealat, J. Perrin, *J. Phys. Lett.*, 31 (1992) L379.
19. K. Takahashi, S. Nishino, J. Saraie, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3565.
20. S. Veintemillas, V. Madigou, R. Rodriguez-Clenente, A. Figueras, *J. Cryst. Growth*, 148 (1995) 383.
21. D. F. Helm, E. Mack, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 6017. K. J. Sladek, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 654.
22. K. J. Sladek, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 654.