

Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC(100)의 특성 연구

김광철 · 박찬일 · 노재일* · 이상현* · 남기석** · 양영석**

전북대학교 반도체과학기술학과, *화학공학부

**우석대학교 화학환경화학공학과

(2000년 4월 11일 접수, 2000년 6월 2일 채택)

Characterization of 3C-SiC(100) Grown on Si(100) Substrate

Kwang Chul Kim, Chan Il Park, Jae Il Roh*, Sang Hyun Lee*, Kee Suk Nahm** and Yeong Seok Yang**

Department of Semiconductor Science & Technology and

*School of Chemical Engineering & Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Rep. of Korea

**Department of Chemical Engineering, WooSuk University, Wanju 561-701, Rep. of Korea

(Received 11 April 2000; accepted 2 June 2000)

요 약

고주파 유도 화학 증착(rf-inductive chemical vapor deposition) 장치를 이용하여 여러 가지 성장 변수(성장 온도, 성장 압력, 반응기체유량, Si/C 조성비 등)에서 Si(100) 기판 위에 입방정계 SiC(3C-SiC) 박막을 성장하였다. 1,170-1,300 °C의 온도에서 SiC 박막은 Si(100) 기판 방향을 따라 단결정(single crystalline)으로 성장되었다. 또한 3.4-400 torr의 감압에서 성장한 SiC 박막은 성장 압력이 증가함에 따라 성장박막의 두께가 증가하였으며 계면에서 형성되는 보이드(void)의 크기와 밀도가 감소하였다. Si/C의 비를 변화(0.25-0.5)시키면서 Si 기판 위에 SiC 박막을 성장시킨 실험결과로부터, SiC/Si 계면에 생성되는 보이드는 Si 기판으로부터 Si 원자들이 외부로 확산되어 나와 형성됨을 알 수 있었다. 성장 중 박막 내에 생성되는 응력(stress)과 변형(strain)을 적외선 분광법(FT-IR)으로 분석하였으며, SiC/Si 계면에 생성되는 보이드는 Si/C의 비를 변화 시킴으로써 제어될 수 있음을 보였다.

Abstract – Single crystal cubic SiC(100) thin films were grown on Si(100) at various growth conditions in a home made RF-inductive chemical vapor deposition system. The orientation of SiC films grown at the temperature range of 1,170-1,300 °C followed that of Si substrate used in the growth. The increase of the growth pressure (3.4-400 torr) increased the thickness of SiC films, whereas decreased the size and density of voids formed at SiC/Si interface during the growth. From the experiments in the growth of SiC film on Si substrate as a function of Si/C atomic ratio (0.25-0.5), it was found that the out-diffusion of Si atom from Si substrate caused the formation of voids at SiC/Si interface. The stress and strain generated in the grown film were analyzed using a fourier transformation infrared spectroscopy. The formation of voids was suppressed by adjusting Si/C atomic ratios during the growth.

Key words: Growth of SiC, Formation of Voids, SiC/Si Interface, Out-diffusion of Si Atom

1. 서 론

산업이 고도화되면서 신기술 개발은 우주 항공기, 자동차, 또는 고온 고전압의 산업기기 및 에너지 집중형 그리고 극한 환경에 구동되는 시스템에 집중되고 있다. 현재 주로 이용되고 있는 반도체재료인 Si와 GaAs는 소재 자체가 가지고 있는 낮은 열전도 때문에 사용전력을 높일 경우 열방출이 용이하지 않아 고온에서의 특성이 저하되며, 밴드갭이 각각 1.1과 1.4 eV로 항복전압이 낮은 특성을 보이고 있어 200 °C 이상의 온도와 수십 V의 전압에서 사용되는 microsensor와 microactuator 등에는 재료로 사용하기가 어렵다[1]. 그러나 탄화규소(silicon carbide, SiC)는 열전도도(4.9 W/cm · K)가 크고 넓은 띠 간격(2.2-3.3 eV)과

높은 파괴전압(4.0×10^6 V/cm)을 가져서 물리적, 화학적으로 매우 안정한 물질이다[2]. SiC는 이러한 우수한 물성으로 인하여 고온, 고출력, 고주파, 전자소자의 재료로 그 중요성이 부각되고 있다. 최근에는 고온 microelectromechanical system(MEMS)인 microsensor와 microactuator 등에 3C-SiC/Si 구조를 성공적으로 적용시키고 있으나[3, 4] 고품위 대면적 3C-SiC박막의 성장이 어려워 아직까지는 SiC를 이용한 소자화는 상당히 어려움을 겪고 있다.

이러한 이유에서 현재 SiC(100) 박막은 저온에서 대면적 고품위 박막 성장을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. Wu 등[5]은 4" 크기 Si(100)기판을 이용하여 3C-SiC(100) 박막을 비교적 저온(990-1,280 °C)에서 다결정으로 성장하였고, Ishida 등[6]은 비교적 평탄한 표면을 가진 SiC(100)박막을 얻기 위하여 반응기 압력을 낮추어 성장하였다. Nagasawa 등[7]은 anti-phase boundaries와 twin boundaries 등과 같은 면결합을

†E-mail: nahmks@moak.chonbuk.ac.kr

최소화하여 SiC(100) 박막의 품질을 향상하고자 하는 연구를 수행하였다.

그러나 아직까지도 대면적 Si 기판 위에 고품위 SiC 박막을 성장시키기에는 많은 어려움이 있다. 3C-SiC와 Si는 약 20%의 큰 격자부정합을 가지고 있어 성장된 SiC 박막 내에 응력과 변형에 의해 생성되는 많은 격자결함이 존재한다. 다른 연구자들은 X-선 회절과 Raman 분광기를 이용하여 박막내의 응력과 변형을 예측하고 있으나 아직까지 연구가 미약한 실정이다[8, 9]. 또한 아직까지도 SiC/Si 계면에서의 보이드 형성 메커니즘에 대한 연구가 명확히 밝혀지지 않는 것이다.

본 연구에서는 Si(100) 기판을 이용하여 고품위 SiC(100) 박막을 성장하는 연구를 수행하였다. 여러 가지 성장 변수(성장온도, 성장압력, 반응기체의 유량, Si/C 조성비 등)에 따른 계면에서의 보이드와 박막내의 응력 정도를 주사 전자 현미경법(scanning electron microscopy, SEM)과 푸리에변환 적외선 분광기(fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)를 이용하여 각각 측정하였고, 이를 통하여 SiC 박막의 특성 평가를 하였다. 특히 단일기체인 테트라메틸실란(tetramethylsilane, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$; TMS)에 SiH_4 기체(2%)를 첨가하여 Si/C의 비를 조절함으로써, SiC/Si 계면에서의 보이드 형성 메커니즘을 제시하였다.

2. 실험

균일한 표면을 가진 고품위 3C-SiC 박막을 성장하기 위하여 TMS를 원료로 사용하여 성장조건을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용한 실험장치는 이미 문헌에[10] 보고한 바 있는 25 Kw 급 고주파 유도 화학 증착(rf-inductive chemical vapor deposition) 장치를 이용하여 SiC 박막을 Si 기판 위에 성장하였다. 사용된 기판은 p-Si(100)이고, Si 기판을 아세톤에 담가 5분 동안 초음파세척을 하여 유기물을 제거한 후 N_2 를 흘려 건조하였다. 다시 자연 산화막을 제거하기 위하여 5% HF 희석용액에서 3분 동안 담근 후 N_2 로 건조하였다. 전처리된 Si 기판을 반응기에 장착한 후 초기 진공을 $\sim 10^{-3}$ Torr까지 유지한 후 성장실험을 수행하였다.

본 연구에서는 반응기체로써 Cl 기가 포함되지 않고, 낮은 온도에서 분해가 잘 되고 상온에서 760 Torr의 증기압을 유지할 수 있는 유기실란계인 테트라메틸실란[tetramethylsilane($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), TMS]을 사용하였다. Si/C 비의 영향이 성장된 SiC 박막에 미치는 영향을 조사하기 위하여 TMS에 SiH_4 (2%)를 첨가하여 SiC 박막을 성장하였다. 반응기의 온도는 광 고온계(optical pyrometer)를 이용하여 측정하고 Ru/Pt 열전기쌍을 이용하여 온도를 보정하였다.

성장한 SiC의 표면 미세형상과 박막의 두께는 SEM을 이용하여 측정하였다. X-선 회절기는 SiC 박막의 구조특성을 평가하기 위하여 광범위하게 사용되는 분석장비로 Cu K α 방출을 가진 분말형 회절분석기(powder diffractometer, RIGAKU D/MAX-III A)를 이용하고, 장치의 분해능은 0.05°이었다. 본 연구에서는 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 이용하여 SiC 박막의 결정성과 결정크기를 조사하였다. 푸리에변환 적외선분광기(Fourier transform Infrared spectrometer, FT-IR)를 이용하여 기판과 박막사이에 생성되는 응력을 예측하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 성장온도의 영향

성장온도가 SiC 박막성장 에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 성장온도를 1,170-1,300 °C 범위로 변화시키면서 SiC 박막을 성장하여 그 특성을 관찰하였다. 이때 TMS를 1 sccm, H_2 를 1,000 sccm 각각 흘려주었고 반응기의 압력은 100 torr, 성장시간은 60분으로 고정하였다.

Fig. 1(a)는 Si(100) 기판 위에 성장시킨 3C-SiC(100)의 전형적인 XRD

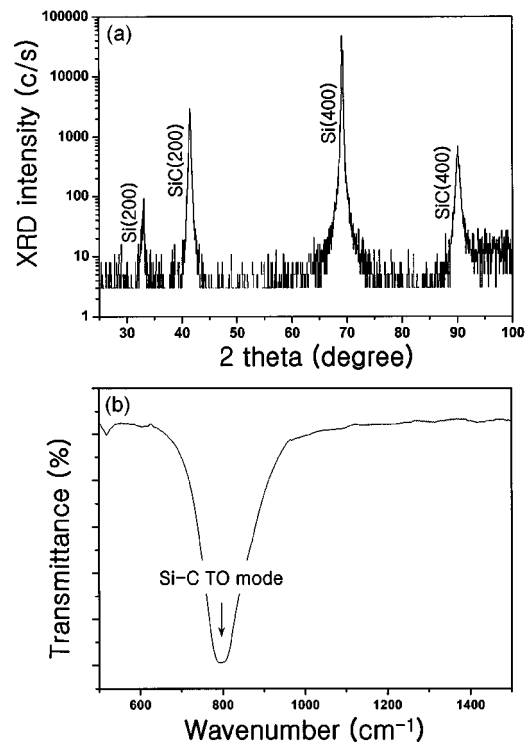


Fig. 1. Typical (a) X-ray diffraction and (b) FT-IR spectra of 3C-SiC(100) films grown on Si(100) substrate at the temperature range of 1,170-1,300 °C.

관찰 결과이다. 그 결과 Si(100)의 X-선 회절 분석시 관찰되는 특성 피크인 Si(200) 회절과 Si(400) 회절이 각각 $2\theta=33.1^\circ$ 과 69.2° 에서 나타났다. 기판의 영향으로 나타난 Si(100) 관련 피크 이외에도 입방정계 SiC 구조에 기인하는 특성 피크인 SiC(200)와 SiC(400)의 회절이 $2\theta=41.4^\circ$ 과 89.95° 에서 각각 관찰되었다. 그밖에 다른 SiC 회절 피크가 존재하지 않은 것을 보아 본 연구에서 성장된 SiC 박막이 단결정인 것을 알 수 있다[11]. 다른 온도에서 성장된 SiC 박막의 XRD 측정결과도 Fig. 1(a)와 같이 SiC(200)과 SiC(400) 회절만 보이고 있을 뿐 다른 방향을 갖는 SiC가 성장하지 않았고, 피크의 위치도 변하지 않았다.

푸리에 변환 적외선 분광기는 결정 내에서 진동-전자(vibronic), 구조적 특성에 대한 정보를 제공한다. Fig. 1(b)는 Si 기판 위에 성장된 SiC 박막의 전형적인 FT-IR 관찰결과이다. 성장된 SiC 박막의 Si-C 결합에 대한 신축진동인 transverse optical(TO) mode는 약 795 cm^{-1} 근처에서 관찰되었다. Olego 등은 $10\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 monolithic 입방정계 SiC 박막을 FT-IR로 분석한 결과 파수(wavenumber) 범위가 $770\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-C의 신축진동(stretching vibration)에 의한 강한 흡수가 일어나고, Si-C 신축진동의 중심위치는 796.2 cm^{-1} 라 보고하고 있다[12-15]. 이들은 FT-IR의 TO mode의 중심 파수 위치에 의해 박막내의 응력 형태를 예측할 수 있다고 제안하였다. 보고에 따르면 성장된 박막에 압축응력(compressive stress)이 발생할 때는 Si-C TO phonon 피크의 중심위치가 796.2 cm^{-1} 보다 높은 파수로 이동한다. 이러한 이동은 결정내의 격자상수가 C-C 결합 때문에 감소됨으로써 Si-C의 신축력 상수(stretching force constant)가 증가하기 때문에 일어난다[15]. 이에 반하여 인장응력(tensile stress)이 존재하는 경우는 Si-C TO phonon 피크의 중심위치가 낮은 파수로 이동한다. 이 경우는 Si와 SiC의 열팽창계수차이에 의해 발생된다. 특히 성장온도에서 상온까지 냉각시 발생하거나, 고유 내부응력(intrinsic internal stress)에 의해 발생한다. 이 때문에 낮은 파수로 피크의 중심이 이동된다[16]. 본 연구에서 Si 기판 위에 성장된 SiC 박

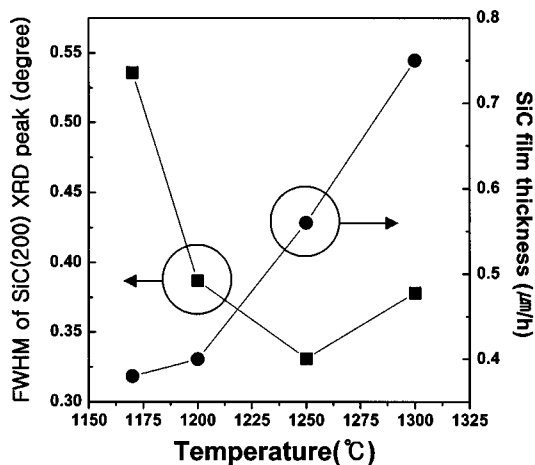


Fig. 2. FWHM of XRD peak of SiC(200) and thickness of SiC films grown as a function of the growth temperature.

막은 모든 성장온도(1,170-1,300 °C)에서 FT-IR 분석 결과 TO mode 피크 위치가 거의 변함없이 795 cm⁻¹에서 관찰되어 고품위의 SiC 박막이 성장되었음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 성장 온도 변화에 따른 SiC(200) 회절면의 XRD 피크의 반폭치와 두께의 측정 결과이다. SiC 박막 두께는 성장온도가 증가함에 따라 증가한 반면, XRD 피크의 반폭치는 1,250 °C 이하의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 작아져 결정성이 향상된다. 그러나 1,250 °C 이상의 온도에서는 다시 반폭치가 증가되어 SiC 박막의 결정성이 나빠짐을 관찰할 수 있다. 일반적으로 SiC 박막 성장온도가 증가함에 따라 SiC 박막의 결정성은 향상되는데 이는 SiC 핵자들이 2차원으로 성장하기 때문인 것으로 보고되고 있다[17]. 그러나 1,250 °C 이상에서는 TMS의 열분해량이 급격하게 증가되어 SiC 핵자들이 3차원 성장을 하기 때문에 박막의 결정성이 나빠진다고 판단된다. Hong 등은 SiC 핵자들이 균일계 기상 반응에서 생성되어 고체 상태로 Si 기판 표면에 떨어져서 반응에 참여하면 박막의 결정성이 크게 저하된다고 보고하고 있다[18].

또한 성장온도 변화에 대하여 SiC 결정 크기를 계산하였다. SiC 결정 크기는 Sherrer에 의해 제안된 다음 식을 이용하여 계산하였다[19-21].

$$L_{C(hkl)} = \frac{0.89\lambda}{C_{1/2}\cos\theta} \quad (1)$$

(hkl)은 면방향, L_C 는 결정의 크기, $C_{1/2}$ 는 최대강도의 반이 되는 곳에서 측정된 특성 회절선의 폭, 즉 반폭치(full width at half maximum, FWHM)이고, λ (=1.542 Å)는 특성 X-선의 파장이다. 또한 θ 값은 특성 피크의 Bragg각이다. XRD의 SiC(200) 피크의 반폭치를 각 온도에서 측정하여 Sherrer식에 대입하여 계산한 결과 예측된 SiC의 결정크기는 10-20 nm 범위에 속하였다. 이러한 결과는 다른 연구자에 의하여 보고된 SiC 결정의 크기와 유사한 값으로 Lee 등은 10-30 nm의 크기를 갖는다고 보고하였다[22].

Fig. 3은 성장온도 변화에 대한 SiC/Si의 단면 SEM 결과이다. Fig. 3(a)-(d)에서 모두 Si 바로 위쪽에 전형적인 역삼각형 모양의 보이드를 관찰하였다. 이러한 보이드의 생성은 다른 연구자들에 의해서도 Si에 SiC를 성장할 때 관찰되는 것으로 이미 보고된 바 있다[23-25]. Björketun 등[23]은 Si(100)와 Si(111) 기판 위에 성장된 SiC 박막의 계면 보이드의 형태를 보고하고 있다. 그들은 SiC(100)/Si(100) 구조에서 보이드는 역삼각형 모양을 하고 있으며, 주변(predominant facet)이 {111} 방향의 형태를 지니고 있다고 하였다. 또한 Si(100) 내에서 절단면은 (100)

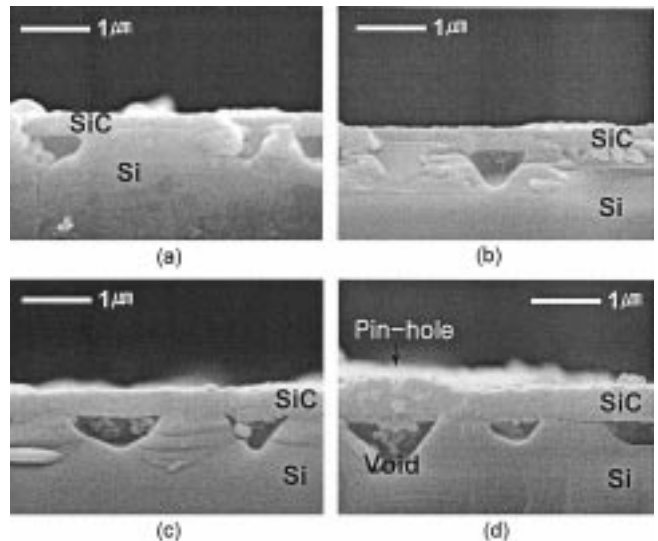


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of 3C-SiC films grown on Si(100) substrate as a function of the growth temperature; (a) 1,170, (b) 1,200, (c) 1,250, and (d) 1,300 °C.

면이라고 보고하고 있다. 그러나 SiC(111)/Si(111) 구조에서는 계면 보이드가 사다리꼴 모양을 지니고 있고, 보이드의 주면은 (111)면을 지니고 있으나 절단면은 (311)면과 (110)면으로 형상평형(shape equilibrium)을 지니고 있다고 보고하였다. 그러나 이러한 보이드 생성 메커니즘은 제시하지 못하고 있다.

본 연구에서 관찰된 보이드의 크기와 밀도는 성장온도가 증가함에 따라 증가됨을 알 수 있었다. 또한 SiC 성장 온도가 증가함에 따라 SiC 박막의 두께는 증가하였으며, 특히 Fig. 3(d)의 SEM에서 관찰할 수 있는 바와 같이 보이드가 존재하는 바로 위의 SiC 박막이 보이드가 없는 부분의 SiC박막에 비하여 두께가 더 두꺼움을 관찰할 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 SiC 박막의 두께가 증가하는 것은 TMS의 열분해가 촉진되어 Si와 C 성분의 생성량이 증가하는 것에 기인하는 것으로 생각된다. TMS는 1개의 Si원자와 4개의 CH₃ 라디칼로 이루어져 있어서 열분해 될 때 Si 한 원자와 4개의 CH₃ 성분이 생성된다. 따라서 반응초기에는 기판표면에 Si에 비해 다량의 CH₃이 흡착되어 기판표면의 Si 원자와 반응하여 SiC핵자를 생성한다. 표면에 흡착된 CH₃는 몇 단계의 과정을 통하여 C 원자로 분해되어 SiC 생성반응에 참여하는 것으로 보고되고 있다[26, 27]. 반응이 계속됨에 따라 기판에서 Si원자가 계속 확산되어 나와서 TMS에서 공급되는 CH₃와 반응하여 SiC 핵자의 크기가 커진다. 이러한 Si 원자의 확산은 SiC 핵자가 충분히 커져서 표면을 SiC 막으로 덮을 때까지 계속되며 Si 원자가 확산되어 나간 자리가 보이드로 남게된다. 이는 보이드가 SiC/Si 계면 밑의 Si 측에 존재하며, Fig. 3(d)에서 보인 것처럼 보이드 바로 위에 Si 원자가 나간 통로인 미세 구멍(pin hole)이 보이고, 이렇게 확산되어 나온 Si가 성장반응에 참여하여 그 주변 부분의 SiC 박막 두께가 다른 부분보다 두꺼워지는 것으로부터 확인할 수 있다. 한편 온도가 증가함에 따라 TMS의 열분해 정도와 기판으로부터 확산되어 나오는 Si 원자 수가 증가하여 SiC 두께를 증가시킬 뿐만 아니라 보이드의 크기와 밀도가 커지는 것을 알 수 있다. Si(111) 기판위에 SiC(111) 박막 성장시 SiC/Si 계면에 생성되는 보이드의 형성 메커니즘에 대한 상세한 논의는 이미 보고한 바 있다[28, 29].

3-2. 성장압력의 영향

TMS와 H₂를 각각 1, 1,000 sccm 흘려주면서 성장시간은 60 min, 성

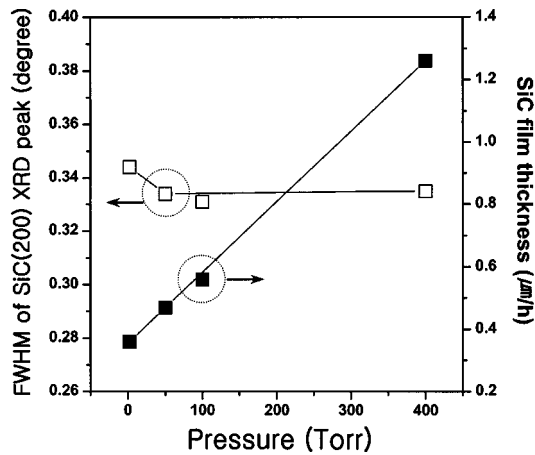


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of 3C-SiC films grown on Si(100) substrate as a function of the growth temperature; (a) 1,170, (b) 1,200, (c) 1,250, and (d) 1,300 °C.

장은도는 1,250 °C로 고정하였고, 반응기의 압력 변화(3.4-400 torr)에 대하여 성장한 SiC 박막을 관찰하였다. 성장된 SiC 박막의 XRD 측정 결과 Fig. 1(a)와 동일하게 SiC 박막은 SiC(200)와 SiC(400) 회절만 관찰되었다.

Fig. 4는 성장 압력 변화에 대한 SiC(200) XRD 회절 피크의 반폭치와 SiC 박막의 두께를 나타낸 그림이다. 반응기 압력이 100 torr 이하에서는 반응기 압력이 증가함에 따라 반폭치 값이 작아져 결정성이 향상됨을 관찰하였다. 그러나 100 torr 이상에서 성장된 SiC 박막의 반폭치 값이 약간 증가하는 것을 보아 박막 결정성이 떨어지는 것을 관찰하였다. 또한 반응기 압력이 증가함에 따라 성장된 SiC 박막의 두께

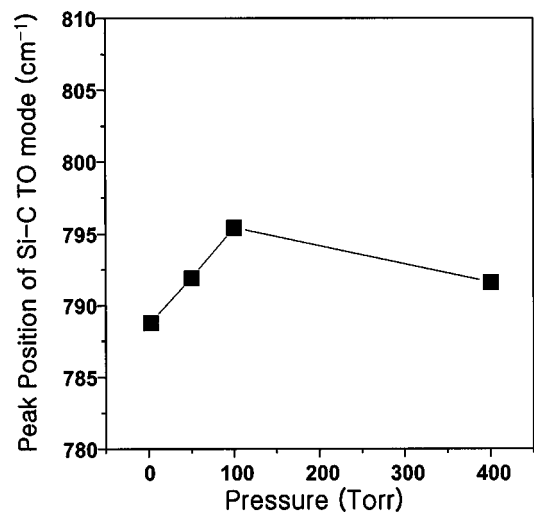


Fig. 5. The peak position of FT-IR TO mode for 3C-SiC films grown on Si(100) substrate as a function of the growth pressure.

는 선형적으로 증가함을 관찰하였다. 이는 반응기의 압력이 증가함에 따라 반응기내에서 반응종들의 양이 많아져 SiC 박막의 두께를 증가시키는 것으로 생각된다. 결국 반응기의 압력증가는 반응기체의 이동속도를 느리게 하고, 체류 시간을 길게 한다. 따라서 공급된 기체로부터 열분해로 생성된 Si의 양이 증가하여 SiC 박막의 두께가 증가한다[24]. 또한 반응기 압력이 증가함에 따라 계면에 생성되는 보이드의 크기와 밀도는 감소함을 단면 SEM으로 확인하였다. Sherrer식을 이용하여 압력변화에 대한 성장된 SiC의 결정 크기를 계산한 결과 약 17-18 nm이었다.

FT-IR을 이용하여 측정한 TO phonon mode의 파수 위치를 압력변화에 대하여 Fig. 5에 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 TO phonon

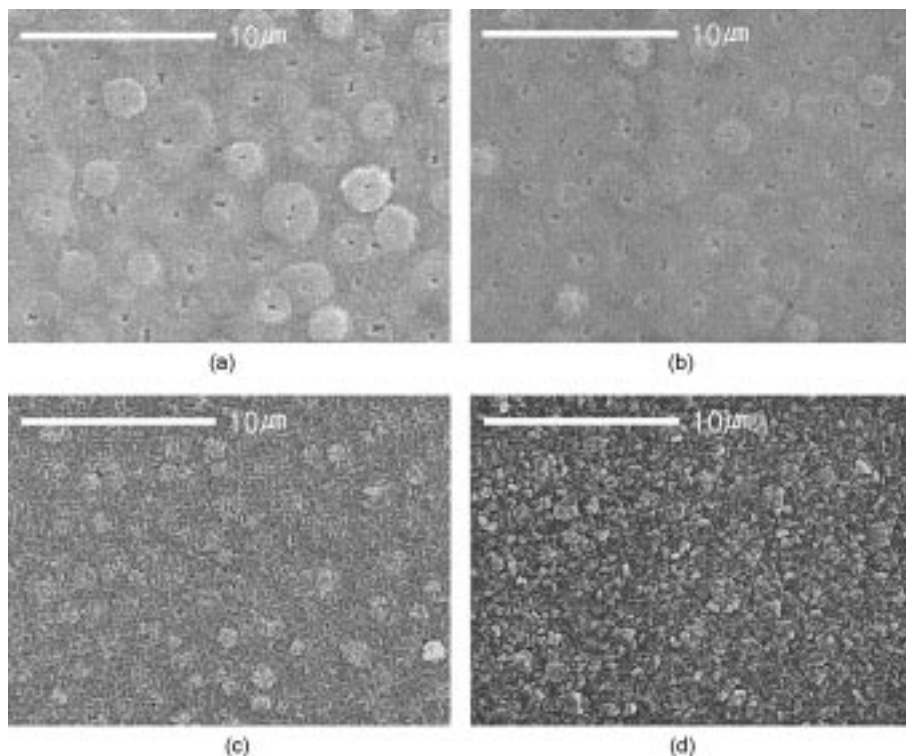


Fig. 6. SEM plan views for SiC films as a function of TMS flow rate; (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 3.0, and (d) 5.0 sccm.

mode의 주파수가 증가하다가 100 torr 이상이 되면 다시 낮아짐을 알 수 있었다. Fig. 5에서 보여지는 SiC 박막의 FT-IR 파수와 문헌[14]에 보고된 프리스탠딩 SiC 박막의 파수중심 위치(796.2 cm^{-1})를 비교할 때, 본 연구를 통하여 성장된 SiC박막은 약 1% 미만의 인장응력을 가지고 성장되었음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Uchida 등이 보고와 일치한다[30]. 그러나 반응기내의 압력이 100 torr에서 성장된 SiC 박막은 TO phonon mode의 파수 위치가 796 cm^{-1} 에서 관찰되어 이때 성장된 박막은 응력이 존재하지 않음을 확인하였다.

3.3. TMS유량에 따른 영향성

수소를 1,000 sccm 흘려주면서 성장시간은 60 min, 성장온도는 $1,250^\circ\text{C}$, 반응기의 압력은 100 torr로 고정하였고, TMS 양의 변화에 대하여 SiC 박막의 특성을 관찰하였다.

Fig. 6은 TMS 양 변화에 따른 표면 SEM 사진이다. Fig. 6(a), (b)에서는 돌기들과 pin hole들이 관찰되고 있다. 이 pin hole은 Si 원자가 기판으로부터 확산되어 나오는 통로이며 이 Si 원자가 탄소성분과 반응하여 pin hole 주변의 두께가 증가하여 돌기처럼 보이는 것으로 생각된다. Fig. 6(c)의 표면 사진에서는 균일하게 성장된 SiC 결정들과 미세 구멍들이 존재함을 관찰하였다. Fig. 6(d)는 5 sccm의 TMS를 가지고 성장한 SiC 박막의 표면 SEM 사진이다. Fig. 6(c)와 (d)를 비교하였을 때, TMS 유량이 증가함에 따라 SiC 결정들의 크기가 커짐을 관찰하였다. 또한 표면에서 힐락(hillock)들이 많이 존재함을 관찰할 수 있다.

Fig. 7은 TMS 양 변화에 따른 XRD 관찰 결과이다. Fig. 7(a)-(c)의 XRD 관찰결과, 성장된 SiC 박막은 Si 기판방향인 $\{100\}$ 방향을 따라 성장되었음을 SiC(200) 회절과 SiC(400) 회절의 피크로부터 관찰할 수 있었다. 그러나 Fig. 7(d)에서는 SiC(200) 회절과 SiC(400) 회절 이외에도 $2\theta=35.65^\circ$ 에서 SiC(111)의 피크가 동시에 나타남을 관찰하였다. 이는 Fig. 6(d), 7(d)의 SEM과 XRD 분석결과에서 볼 수 있는 바와 같이 5 sccm의 TMS를 가지고 성장한 SiC 박막은 표면의 힐락으로 인하여

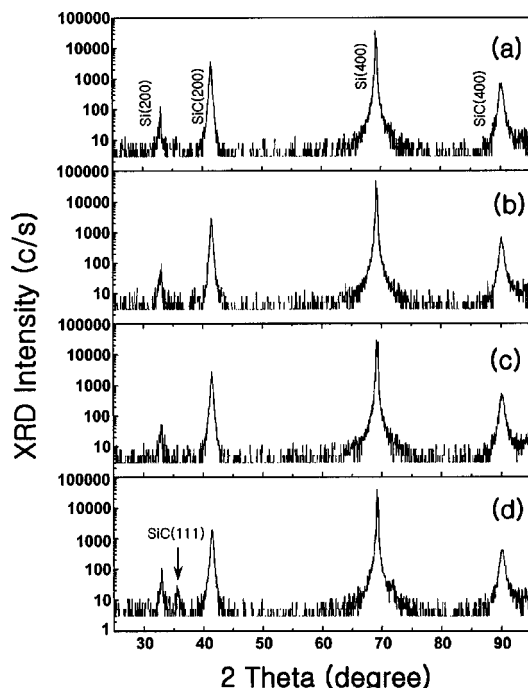


Fig. 7. XRD spectra of 3C-SiC films grown on Si(100) substrate as a function of the TMS flow rate; (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 3.0, and (d) 5.0 sccm.

$\{100\}$ 방향 이외의 미량의 $\{111\}$ 방향을 가진 결정이 성장되는 것으로 생각된다. Mogab 등[25]은 Si(111) 기판 위에 SiC 박막을 성장하는 동안 아세틸렌(acetylene)의 농도가 클 때는 SiC 박막 표면에서 결정결합인 힐락들이 관찰됨을 알 수 있었고, SEM과 Bragg's diffraction을 이용하여 힐락들이 $(2\bar{2}0)$ 면을 가지고 성장하였음을 관찰하였다.

Fig. 8은 TMS 유량변화에 따른 단면 SEM 관찰결과이다. Fig. 8(a)-(d)의 단면 관찰결과, TMS 유량이 증가함에 따라 보이드의 크기와 밀도는 감소하였다. 또한 TMS 유량이 1 sccm 이하에서 성장된 SiC 박막은 TMS 유량이 감소함에 따라 박막의 두께가 증가한다. 그러나 1 sccm 이상에서 성장된 SiC 박막의 두께는 TMS 유량이 증가함에 따라 SiC 박막의 두께가 증가한다. 낮은 TMS 유량에서 성장된 SiC 박막은 Si 기판에 존재하는 보이드로부터 Si 원자들이 외부확산에 SiC 핵자 형성 반응에 직접 참여함으로써 SiC 박막의 두께가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 높은 TMS 양을 가지고 성장된 SiC 박막은

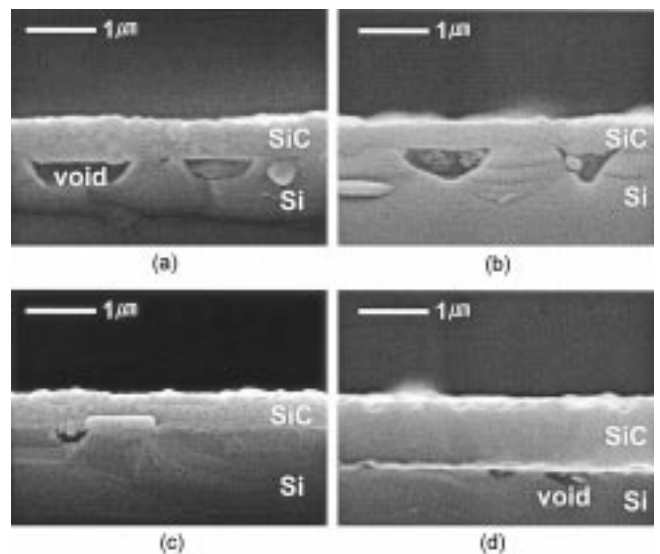


Fig. 8. Cross-sectional SEM images of 3C-SiC films grown on Si(100) substrate as a function of TMS flow rate; (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 3.0, and (d) 5.0 sccm.

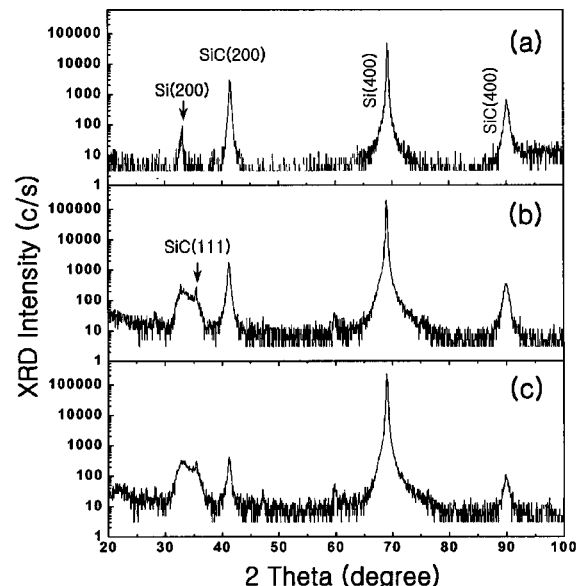


Fig. 9. XRD spectra of 3C-SiC films grown on Si(100) substrate as a function of Si/C ratio; (a) 0.25, (b) 0.33, and (c) 0.5.

TMS의 분해량이 많아져 짧은 시간 내에 Si 표면을 SiC 박막으로 덮어 Si의 외부확산을 막으며, TMS의 유량이 증가됨에 따라 TMS에서 열분해된 Si와 C종이 증가하여 박막의 두께가 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 6에서 관찰된 바와 같이 성장된 박막 표면에서 미세구멍과 돌기들이 관찰된 경우는 그 밑에 보이드가 생성되어 있음을 보이고 있다. 이로부터 보이드의 생성이 기판으로부터 Si 원자가 확산되어 나감에 기인한 것임을 알 수 있다.

3-4. Si/C 공급비의 영향

SiC/Si 계면에 생성되는 보이드의 형성기구에서 제안한바와 같이[28] SiC 성장 원료로 사용하는 TMS로부터 공급되는 Si의 양이 C에 비하여 낮기 때문에 기판으로부터 Si 원자가 확산되어 나오는 것이 보이드의 생성의 주원인이다. 따라서 이를 확인하기 위하여 TMS에 SiH_4 를 Si원료로 첨가하여 Si/C의 비를 변화시키면서 SiC 박막을 성장하였다. 성장온도는 $1,250^\circ\text{C}$, 성장압력은 100 torr, 성장시간은 60분, TMS와 H_2

의 유량은 1 sccm과 1,000 sccm으로 각각 고정하였고 SiH_4 기체는 수소로 희석된 2% SiH_4 를 사용하였다.

Fig. 9는 Si/C 비의 변화에 대하여 Si(100) 기판 위에 성장시킨 SiC 박막의 XRD 측정결과이다. Fig. 9(a)에서 Si/C 비는 0.25, (b)에서 0.33, (c)에서 0.5이다. Si/C의 비가 증가함에 따라 주 피크인 SiC(200) 회절의 반폭치가 증가함을 관찰하였고, Si/C의 비가 0.33 이상에서 성장된 SiC 박막은 $2\theta=35.6^\circ$ 위치에서 SiC(111)의 피크를 관찰할 수 있었다.

Fig. 10은 SiC 박막의 표면 SEM 관찰 결과이다. Si/C의 비가 증가함에 따라 표면이 거칠어짐을 관찰하였다. 또한 Si/C의 비가 0.33 이상에서는 결정(grain)들이 명확하게 관찰되어 SiC 박막은 3차원으로 성장됨을 알 수 있다. SiH_4 첨가에 의한 Si/C 비의 변화는 1) 기체-기체 반응에 의한 SiC 고체상(solid phase)을 만들어 Si 기판 위에 직접 떨어지게 하거나 2) 성장속도가 빨라서 분해된 Si 종과 C 종들이 Si 기판 위에 흡착되고 난 후 흡착된 Si 종과 C 종이 이동(migration)하여 재배열을 할 수 있는 시간이 적어 결정성이 나빠지는 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 11은 단면 SEM 관찰 결과이다. Si/C의 비가 증가함에 따라 SiC 박막의 두께가 증가함을 관찰하였다. 따라서 성장된 SiC 박막의 두께는 SiH_4 기체의 첨가량에 의해 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 Si/C의 비가 0.33 이상 될 때 SiC/Si 계면에서 보이드를 관찰할 수 없었다. 결국 부족한 Si의 공급량을 외부에서 공급함으로써 Si 원자가 기판으로부터 확산되어 나가는 것을 억제하여 SiC/Si 계면에서 보이드 막을 수 있었다. 여러 연구자들[31, 32]은 Si와 SiC의 격자부정합을 줄여주기 위하여 실리콘 기판에 탄화수소기체(CH_4 , C_2H_2 , C_3H_8 등...)를 공급하면서 Si 표면을 SiC로 탄화시키는 탄화공정을 수행하는 과정에서 보이드를 발견하였다. 이들은 Si 기판표면이 SiC 막으로 완전히 포

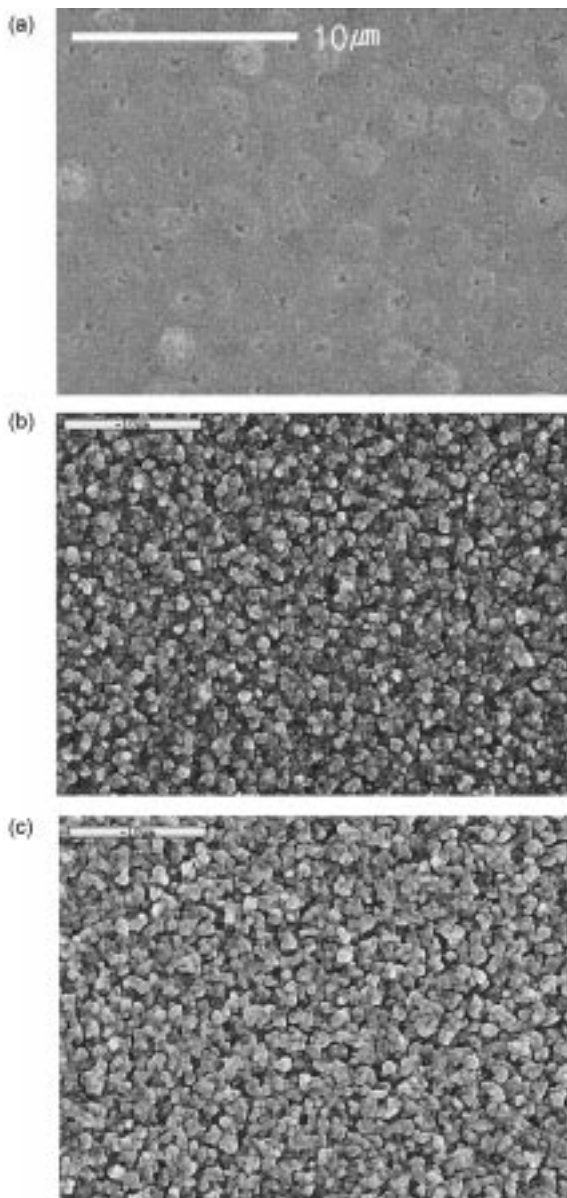


Fig. 10. SEM plan views for SiC films grown as a function of the Si/C ratio: (a) 0.25, (b) 0.33 and (c) 0.5

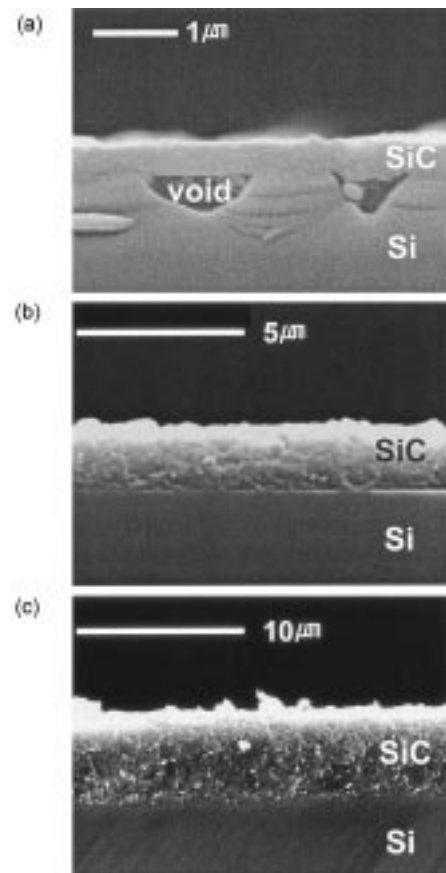


Fig. 11. Cross-sectional SEM images of 3C-SiC films grown on Si(100) substrate as a function of Si/C ratio; (a) 0.25, (b) 0.33, and (c) 0.5.

화되지 않으면 Si 기판의 Si 원자들이 외부 확산되면서 표면에 존재하는 C 종과 반응하여 보이드를 형성한다고 보고한 바 있다.

Si/C의 비를 변화시키면서 SiC 박막을 성장시킨 본 연구결과는 보이드의 형성과정에서 Si 원자가 기판으로부터 외부로 확산되어 보이드가 형성됨을 잘 알려주고 있다. 따라서 SiC/Si 계면에서 보이드는 결정성을 변화시키기는 하지만 Si/C의 비를 변화시킴으로써 제어될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

고주파 유도 화학 증착 장치를 이용하여 SiC 박막을 Si(100) 기판 위에 성장하였다. XRD를 이용하여, 모든 성장온도(1,170-1,300 °C)에서 SiC 박막은 단결정으로 성장되었음을 확인하였고, SiC의 결정크기는 10-20 nm임을 알 수 있었다. 반응기 압력이 100 torr에서 성장한 SiC 박막의 FT-IR결과, 약 796 cm⁻¹에서 Si-C의 TO mode phonon을 관찰하였고, 박막 내에 응력이 거의 존재하지 않음을 확인하였다. TMS 유량이 증가함에 따라 박막내의 결정방향에 영향을 미침을 관찰하였다. 5 sccm의 TMS를 이용하여 성장한 SiC 박막의 XRD 관찰결과 SiC(200) 회절, SiC(400) 회절 이외에, 2θ=35.65°에서 SiC(111)의 피크가 동시에 나타남을 관찰하였다. SiC(111) 피크는 박막내의 헐락에 기인한 것으로 생각된다. Si/C의 비가 증가함에 따라 성장된 SiC 박막의 두께는 증가되었고, 계면의 보이드가 없어짐을 확인하였다. 결국 Si 기판으로부터 Si 원자가 외부확산에 의해 형성되었음을 확인할 수 있으며, SiC/Si 계면에서 보이드는 Si/C의 비를 변화시킴으로써 제어할 수 있었다.

감 사

이 논문은 1999년도 학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었습니다 (KRF-99-005-D00036).

참고문헌

- Liaw, P. and Davis, R. F.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(3), 642(1985).
- Mehregany, M., Zorman, C. A., Rajan, N. and Wu, C. H.: *Proc. IEEE*, **86**(8), 1594(1998).
- Zorman, C. A., Fleischman, A. J., Dewa, A. S., Mehregany, M., Jacob, C., Nishino, S. and Pirouz, P.: *J. Appl. Phys.*, **78**, 5136(1995).
- Tobias, P., Baranzahi, A., Spetz, A. L., Kordina, O., Janzen, E. and Lundstrom, I.: *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **18**, 287(1997).
- Wu, C. H., Fleischman, A. J., Zorman, C. A. and Mehregany, M.: *Mater. Sci. Forum*, 264-268, 179(1998).
- Ishida, Y., Takahashi, T., Okumura, H., Yoshida, S. and Sekigawa, T.: *Mater. Sci. Forum*, 264-268, 183(1998).
- Yagi, K. and Nagasawa, H.: *J. Cryst. Growth*, **174**, 653(1997).
- Feng, Z. C., Choyke, W. J. and Powell, J. A.: *J. Appl. Phys.*, **64**(12), 6827(1988).
- Harima, H., Nakashima, S.-I., Carulli, J. M., Beetz, Jr. C. P. and Yoo, W. O.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5525(1997).
- Kim, K. C., Nahm, K. S., Suh, E.-K. and Hwang, Y. G.: *J. Cryst. Growth*, **197**, 841(1999).
- Johnson, B. C., Meese, J. M., Zajac, G. W., Schreiner, J. O., Kaduk, J. A. and Fleisch, T. H.: *Superlattices and microstructures*, **2**(3), 223(1986).
- Bullot, J. and Schmidt, M. P.: *Phys. Status Solidi B*, **143**, 345(1987).
- Zorba, T., Siapakas, D. I. and Katsidis, C. C.: *Microelectron. Eng.*, **28**, 229(1995).
- Olego, D. and Cardona, M.: *Phys. Rev. B.*, **25**, 3878(1982).
- Sun, Yong and Miyasato, Tatsuro: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5485(1998).
- Mukaida, H., Okumura, H., Lee, J. H., Daimon, H., Sakuma, E., Endo, K. and Yoshida, S.: *J. Appl. Phys.*, **62**(1), 254(1987).
- Muench, W. V. and Pettenpaul, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 2(1978).
- Hong, Lu-Sheng and Liu, Zh-Liang: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3602(1998).
- Cullity, B. D.: "Elements of X-RAY Diffraction," 2nd., Addison-Wesley, New York, NY(1978).
- Patterson, A. L.: *Phys. Rev.*, **56**(10) second ser., 979(1939).
- Jenkins, R. and Snyder, R. L.: "Introduction to X-ray Powder Diffractometry," Wiley, New York, NY(1996).
- Lee, B.-T., Kim, D.-K., Seo, Y. H., Nahm, K. S., Lee, H. J., Lee, K.-W., Yu, K.-S., Kim, Y. and Jang, S. J.: *J. Mat. Soc.*, **14**(1), 24(1999).
- Björketun, L.-O., Hultman, L., Ivanov, I. P., Wahab, Q. and Sundgren, J. E.: *J. Cryst. Growth*, **182**, 379(1997).
- Li, J. P. and Steckl, A. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), 634(1995).
- Mogab, J. and Leamy, H. J.: *J. Appl. Phys.*, **45**, 1075(1974).
- Hatayama, T., Fuyki, T. and Matsunami, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1117(1995).
- Kim, K. C., Nahm, K. S. and Byun, H. S., *J. Vac. Sci. & Tech. A*, May/June (2000).
- Seo, Y. H., Nahm, K. S., Suh, E.-K., Lee, Y. H., Lee, H. J. and Hwang, Y. G., *J. Vac. Sci. & Tech. A*, **15**(4), 2226(1997).
- Seo, Y. H., Kim, K. C., Shim, H. W., Nahm, K. S., Suh, E.-K., Lee, H. J., Kim, D. K. and Lee, B. T.: *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1), 292(1998).
- Uchida, Masao and Kitabatake, Makoto: *Thin Solid Films*, **335**, 32(1998).
- Cimalla, V. and Pezoldt, J.: *Mater. Res. Symp. Proc.*, **355**, 33 (1995).
- Takahashi, K., Nishino, S. and Saraie, J.: *J. Cryst. Growth*, **115**, 617(1995).