

Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 열산화에 관한 연구

정연식*, 류지구*, 정수용**, 정귀상**

부경대학교*, 동서대학교**

A Study on Thermal Oxidation of 3C-SiC Thin-films Grown on Si(100) Wafer

Yun-Sik Chung*, Ji-Goo Ryu*, Su-Young Chung**, Gwiy-Sang Chung**

Pukyong National Univ., Dongseo Univ.**

Abstract

Thermal oxidations of 3C-SiC thin-films grown on Si(100) by APCVD(atmospheric pressure chemical vapor deposition) were carried out. The oxidations of 3C-SiC were performed at 1100°C for 1~6 hr in wet and dry O₂ ambient, respectively. Ellipsometry was used to determine the thickness and index of refraction of oxide films. The oxide thickness vs. the oxidation time follows the general relationship used for the thermal oxidation of Si. The surface roughness was analyzed by using AFM(atomic force microscopy). The surface roughness of oxidized 3C-SiC was rougher than before oxidation. The thermal oxide was found to be SiO₂ by XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) analysis. Auger analysis showed them to be homogeneous with near stoichiometric composition.

Key Words : thermal oxidation, 3C-SiC, AES, XPS

1. 서 론

SiC(silicon carbide : 탄화규소)는 넓은 밴드갭, 좋은 캐리어 이동도와 뛰어난 물리적 안정성 때문에 고온, 고압, 고주파 전자소자에 매력적인 물질로 오래 전부터 알려져 왔다. 또한, 고내열, 내방사성, 내부식성, 내산화성, 고열전도, 고내전압 특성뿐만 아니라 기계적 특성이 Si 및 GaAs 보다 우수한 SiC를 극한 환경에서도 사용 가능한 차세대 반도체 소재로 주목하고 있다[1]. 그러나, 넓은 면적의 단결정 SiC를 성장할 수 없었기 때문에 과거에는 SiC를 사용한 소자 개발을 할 수 없었다.

현재 상용화되고 있는 벌크 SiC 기판(6H 또는 4H)은 결정성장이 어렵고, 크기가 2 인치로 제한되며 고가이다. 또한, 소자의 안정성과 생산성에 문제가 있기 때문에 현재, Si 기판 위에 액상 결정성

장, 화학적 기상증착, 불순물 확산, 이온주입 방법 등 결정성이 우수한 이종박막 성장기술이 개발되어 반도체 소자용 물질로서 3C-SiC에 대한 관심이 더욱 증가되고있다[2-4].

Si 집적회로 회로기술에서 열산화막은 중요하게 사용된다. 산화막은 p-n junction용 passivation막과 도핑, photolithography 공정동안 마스크의 기능뿐만 아니라 MOS 디바이스를 위한 게이트 유전체로 사용된다. 그러므로, 새롭게 개발된 단결정 3C-SiC의 산화특성에 큰 관심을 갖게 되었고, 기존의 Si 기반기술을 적용할 수 있게 되었다[5]. SiC는 Si용으로 개발된 방법인 습식 또는 건식 산소분위기에서 산화할 수 있으며, 본 연구에서 또한 Si 집적회로 제작에 사용된 것과 같은 열산화 공정을 이용했다.

낮은 온도에서도 쉽게 분해되며 위험성이 없는

HMDS(hexamethyildisilane)를 단일 선구체로 사용하여 1350°C에서 APCVD 법으로 Si(100) 기판 위에 4.3 μm의 단결정 3C-SiC 박막을 성장했고[6], 이 기판을 이용하여 1100°C에서 1~6 시간동안 건식 및 습식 산소분위기에서 산화공정을 각각 수행했다. 성장된 산화막 특성은 온도와 시간에 따른 성장률 및 굴절률을 ellipsometer, 산화전과 후, 표면의 거칠기는 AFM, 박막의 화학조성은 XPS, 산화막과 3C-SiC의 depth profile은 AES으로 각각 분석 및 평가했다.

2. 실험

본 연구에서는 APCVD 법으로 Si(100) 기판 위에 4.3 μm의 단결정 3C-SiC 박막이 성장된 2.0 × 2.5 cm 크기의 시편을 사용했다.

기판의 표면이 청결하지 못한 상태에서 제작되었을 때 불순물이 SiC와 SiO₂ 계면에서 트랩으로 작용할 수 있기 때문에 세척은 필수적이다. 산화공정을 위한 시편의 세척공정은 다음과 같다. 먼저, HCl과 H₂O₂를 혼합한 용액과 H₂SO₄와 H₂O₂를 혼합한 용액을 80°C에서 10분간 순차적으로 세정한 후에 질소가스로 건조했다. 그리고, 시편표면의 자연산화막을 HF와 H₂O를 희석한 용액에 30초간 넣어서 제거하고 탈이온화수로 충분히 씻은 후 질소가스로 건조했다.

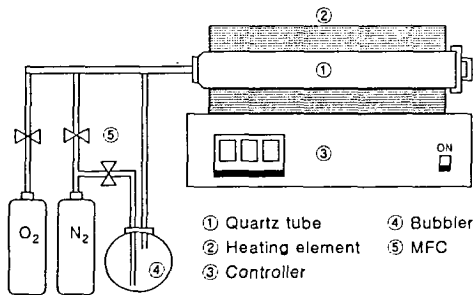


그림 1. 단결정 3C-SiC용 열산화장치도.

Fig. 1. Schematic diagram of thermal oxidation system for single crystal 3C-SiC.

그림 1은 단결정 3C-SiC의 열산화를 위한 장치도이다. 열산화에 사용된 산화장치는 수평 석영관의 앞, 중앙, 뒷부분의 온도를 항상 일정하게 유지

했다. 산화공정시 승온은 분당 5°C, 감온은 분당 1.7°C로 하였으며, 800°C에서 시편의 loading과 unloading을 수행했다. 승, 감온시 분위기 가스로 고순도 질소(99.999%) 또는 고순도 산소(99.999%) 가스를 300 sccm 흘려주었고, 습식산화의 경우 1100°C에서 탈이온화수가 채워진 bubbler로 고순도 질소가스를 300 sccm 흘려주었다. 이때, 발생한 수증기를 고순도 산소를 캐리어 가스로 사용하여 석영관 속으로 주입했다. Bubbler의 온도는 95°C로 유지했다. 건식산화시에는 고순도 산소가스 300 sccm을 석영관으로 직접 흘려주었다.

3. 결과 및 고찰

산화공정 시간에 따른 산화막 두께와 굴절율은 입사각 70°와 632.8nm의 ellipsometer로 측정했다. 습식 산화시 산화막의 굴절율은 1.49였고, 건식 산화시 굴절율은 1.39였다.

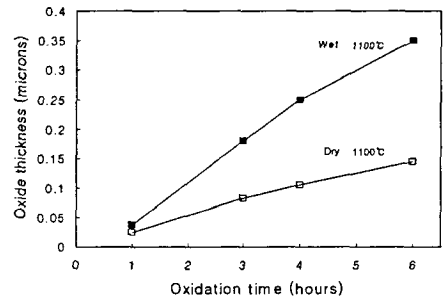


그림 2. 단결정 3C-SiC의 산화시간과 산화온도에 따른 열산화막의 두께변화.

Fig. 2. Thickness changes of thermally oxidized 3C-SiC with variation of oxidation time vs. temperature.

그림 2는 단결정 3C-SiC의 산화시간과 산화온도에 따른 산화막 두께변화를 나타낸 것이다. 단결정 3C-SiC의 산화막 성장률은 식 1의 Deal and Grove에 의해 제시된 Si 산화에 대한 일반적인 관계식과 동일했다.

$$X_0^2 + A X_0 = B(t + \tau) \quad (1)$$

X_0 는 산화막 두께, B는 표물선 성장률 상수,

B/A는 선형 성장률 상수, τ 는 이미 존재하는 산화막 존재에 따른 상수이다.

그림 3은 산화막 성장전과 후의 박막표면 거칠기를 AFM(Digital instruments(U.S.A), MultiMode TM SPM)으로 실온에서 분석한 상이다. 그림 3(a)는 Si(100) 기판 위에 4.3 μm 두께로 성장된 3C-SiC 박막표면을 분석한 것으로 Rms(Root mean square)는 Si 기판에 비해 매우 거친 65.81Å였다. 또한, 표면에 많은 ridge들이 관찰되었으며, 이러한 ridge들은 성장된 3C-SiC 박막 표면에 [110]방향과 [110]방향으로 분포되었다. 그림 3(b)는 3C-SiC 박막의 열산화 후 표면 이미지로 거칠기가 89.08Å으로 산화로 인해 더욱 거친 박막 표면이 나타났다.

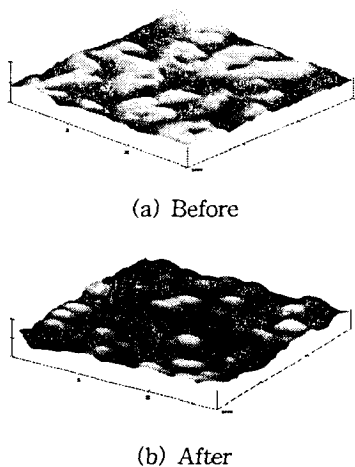


그림 3. (a) 산화전 3C-SiC 박막과 (b) 산화후의 AFM 상.

Fig. 3. AFM images of (a) before and (b) after oxidation.

그림 4은 Si(100) 기판 위에 성장된 3C-SiC 박막의 화학조성을 XPS(VG Scientifics, ESCALAB 250)로 분석한 결과이다. 광전자 여기를 위해 15 kV, 150 W의 Al-K α (1486.6Å)를 소스로 사용하였으며, 챔버진공은 5×10^{-8} Torr로 분석하였다. Spot size는 500 μm , wide scan step size는 1 eV로 분석하였다. 그림 4(a)는 3C-SiC 박막의 표면을 30초간 아르곤 이온(Ar $^+$) 스퍼터링으로 박막을 깎은 후, 측정된 박막내의 화학조성을 wide scan한 것으로 Si와 C가 주성분으로 나타났다. 각각의 피크

결합에너지는 Si-C의 결합에 의한 282.5와 100.3 eV로 나타났다. 이 결합에너지 피크는 다른 연구 결과의 단결정 3C-SiC박막 피크값과 일치했다[7]. 그림 4(b)는 산화 후 산화막 표면을 wide scan한 것이다. 그래프 (1)에서는 C 피크가 282.5 eV에서 나타났지만, 30초간 아르곤 이온(Ar $^+$) 스퍼터링으로 절연막을 깎은 후에는 그래프 (2)처럼 절연막내 화학조성에서는 C가 나타나지 않는다. 이 C 피크는 측정시 대기의 오염이며, 절연막내 화학조성은 Si와 O가 주성분인 SiO $_2$ 가 나타났다. Si-O 피크의 결합에너지는 530.8 eV와 102.5 eV로 각각 나타났다[8].

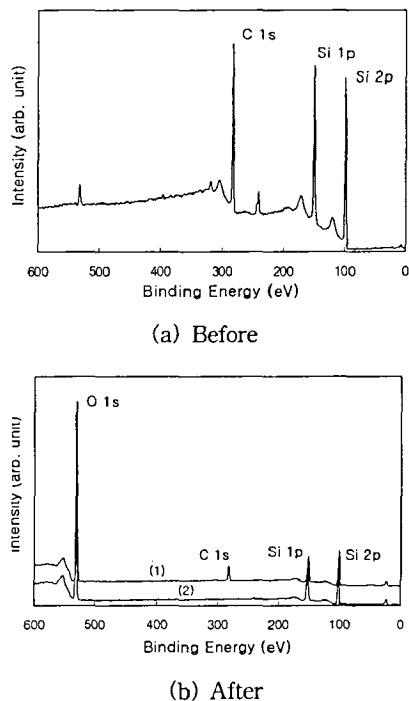


그림 4. 산화 전 3C-SiC 박막과 (b) 산화 후의 XPS spectra.

Fig. 4. XPS spectras of (a) before and (b) after oxidation.

건식과 습식산화 후 AES(VG Scientifics, MIC-ROLAB 350)로 depth profile을 분석했다. 분석 조건은 초기진공 8×10^{-10} Torr, 분석시 챔버진공은 5×10^{-8} Torr, 가속전압은 3 kV, 전류는 1 μA 였다. 그림 5는 건식과 습식산화 후 나타나는 산화막과

SiC 사이의 depth profile이다. 산화막 영역에서는 C_{KLL} 피크는 나타나지 않았으며, O_{KLL} 피크와 $Si_{LVV}(76, 92 eV)$ 피크가 각각 나타났다. $Si_{LVV} 76 eV$ 피크는 SiO_2 에 의해 나타나는 피크이고, $Si_{LVV} 92eV$ 피크는 전자방사에 의해 손상된 SiO_2 로부터 나타난다. 산화막과 3C-SiC의 전이영역(transition region)으로 갈수록 박막내 화학적 조성이 서서히 변화하여 O_{KLL} 피크는 작아지며 C_{KLL} 피크가 나타나기 시작한다. 3C-SiC 영역에서는 O_{KLL} 피크는 사라지고, SiC에 의한 Si_{LVV} 피크와 C_{KLL} 피크만이 나타났다. 그림 4(a)와 (b)에서 건식과 습식산화 시 산화막과 3C-SiC의 전이영역의 폭이 다르게 나타났다. 그림 4(a)의 건식산화의 경우, 전이 영역의 폭이 습식산화보다 좁게 나타났다. 이러한 전이 영역은 열산화시 형성되는 고정전하의 원인으로 사료되며, 건식산화시 습식에 비해 양질의 산화막을 얻을 수 있다[9-10].

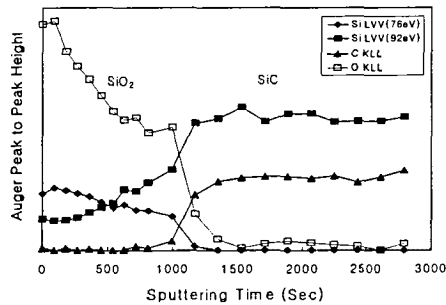
4. 결론

본 연구에서는 Si(100) 기판 위에 APCVD법으로 성장된 단결정 3C-SiC 박막을 건식과 습식산화법으로 산화공정을 각각 수행했다. 산화공정시간에 따른 산화막의 성장률은 Deal and Grove에 의해 제시된 Si 열산화에 대한 일반적인 관계식과 동일했다. 또한, AFM을 이용한 표면분석을 통해 산화 후 더욱 거친 박막표면이 나타났다. XPS 분석을 통해 성장된 산화막의 화학조성이 Si-O 피크의 결합에너지가 530.8 eV와 102.5 eV인 SiO_2 박막이며, AES로 산화막과 3C-SiC 박막간의 depth profile을 분석한 결과, 습식산화에 비해 건식산화시 전이층에서 고정전하가 거의 존재하지 않는 양질의 산화막이 형성됨을 확인했다.

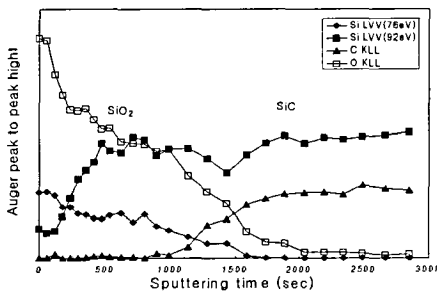
기존의 Si 집적회로의 제작에 사용되는 Si 산화 기술을 단결정 3C-SiC 박막의 산화에 응용한 결과 양질의 산화막이 형성되었으며, 최근에 급속히 발전하고 있는 Si 마이크로머시닝기술을 SiC 공정에 적절히 응용한다면 극한환경 MEMS용 소자개발에 유용하게 적용될 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] Y. T. Yang, et. al., Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 2, p. 165, 2001.
- [2] K. Yasui, et. al., Appl. Surf. Sci., Vol. 159, p. 556, 2000.
- [3] J. H. Ko, et. al., J. of KIEEME(in Korean), Vol. 4, No. 4, p. 344, 1991.
- [4] M. G. Park, et. al., J. of KIEEME(in Korean), Vol. 13, No. 10, p. 817, 2000.
- [5] C. D. Fung, et. al., Appl. Phys. Lett., Vol 45, No, 7, p.757, 1984.
- [6] K. I. Na, et. al., Proc. 2001 Autumn Conf. KIEEME, Vol. 14, No 1, p. 533, 2001.
- [7] M. J. Chiang, et. al., J. Cryst. Growth, Vol. 211, p. 211, 2000.
- [8] M. Sreemany, et. al., Mater. Res. Bull., Vol. 33, No. 2, p. 189, 1998.
- [9] Kentaro Shibahara, et. al., Jpn. J. of Appl. Phys., Vol, 23, No, 11, p. L862, 1984.
- [10] Akira Suzuki, et. al., Jpn. J. of Appl. Phys., Vol, 21, No, 4, p. 579, 1982.



(a) Dry



(b) Wet

그림 5. (a) 건식과 (b) 습식산화된 3C-SiC의 AES depth profile.

Fig. 5. AES depth profiles of (a) dry and (b) wet oxidized 3C-SiC.