

## 성장변수가 3C-SiC(111) 박막의 결정성에 미치는 영향

서영훈 · 김광철\*\* · 남기석 · 김동근\* · 이병택\* · 서은경\*\* · 이형재\*\*

전북대학교 화학공학부

\*\*전북대학교 반도체 과학기술학과, 반도체 물성 연구소

\*전남대학교 금속공학과

### The Effect of Growth Parameters on Crystal Quality of 3C-SiC(111) Thin Film

Young Hun Seo, Kwang Cheol Kim\*\*, Kee Suk Nahm, Dong Keun Kim\*, Byung Teak Lee\*,  
Eun Kyung Suh\*\* and Hyung Jae Lee\*\*

School of Chemical Engineering and Technology

\*Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Kwang ju 500-757

\*\*Department of Semiconductor Physics and Technology and Semiconductor Physics Research Center, Chonbuk National University,  
Chonbuk 560-756

(1997년 3월 28일 받음, 1997년 6월 26일 최종수정본 받음)

**초 록** P-type Si(111) 기판 위에 3C-SiC 박막 성장시 TMS(tetramethylsilane) 유량, 반응온도, 반응압력, 가스공급방법 등 다양한 성장변수에 따른 박막의 결정성변화를 연구하였다. 증착된 막은 모두 (111) 방향성만을 나타내었고, free Si, C의 존재는 관찰할 수 없었다. TMS 유량 0.5 sccm에서, 1100~1200°C의 반응온도에서, 반응압력 12~50 Torr 조건에서 비록 dislocation과 twin 등이 발견되었으나 단결정 3C-SiC 박막을 성장시킬 수 있었으며, 박막의 결정성은 기판에 흡착된 Si-종과 C-종이 migration 할 수 있는 시간과 에너지에 크게 영향 받음을 확인할 수 있었다. 또한 SiC/Si 계면에서 carbonization 공정에서 관찰되는 것으로 알려진 void를 관찰할 수 있었으며, 이러한 void의 발생은 기체공급방법을 달리함으로써 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다.

**Abstract** We have investigated the effect of the growth parameters such as a TMS(tetramethylsilane) flow rate, a growth temperature, a growth pressure and a gas feeding method on the crystal quality of the 3C-SiC thin film grown on the p-Si(111) substrate. The grown films have a (111) direction without free Si and C. The single crystal 3C-SiC thin film was grown at the conditions of 0.5 sccm TMS, 1100~1200°C and 12~50 Torr. but The 3C-SiC films have dislocations, twins and voids at the SiC/Si interface. The crystallinity of the film has been significantly influenced by the migration time and energy of adsorbed Si- and C-species on Si substrate. Also, The voids at the SiC/Si interface have been removed by different gas feed method.

## 1. 서 론

Silicon carbide(SiC)는 Moh's 경도가 9.5로 기계적 강도가 우수할 뿐만 아니라 내열성, 내식성, 내산화성 등이 뛰어나기 때문에 오래전부터 연마재, 절삭공구 등 고온구조용재료<sup>1)</sup>로 널리 사용되고 있는 재료로써, 최근에는 넓은 에너지간격과 고온에서의 우수한 전기특성, 높은 전자 이동도, 높은 포화 전자 이동도와 열안정성 등의 특성으로 인하여 가혹한 조건 또는 고온, 고주파, 고출력영역에서 사용할 수 있는 전자소자를 위한 반도체물질<sup>2,3)</sup>로도 주목받고 있다. 또한 SiC는 화합물 가운데서 매우 많은 다형(polytypism)을 가지고 있는 물질 중의 하나로 알려져 있는데, 현재까지 발견된 다형의 수도 170여 종에 이른다<sup>4)</sup>고 보고되고 있으며, 그 중 대표적인 물질로는 3C, 6H, 4H-SiC 등이 있다. 이들 물질 중 3C-SiC는 cubic 물질의 적은 phonon scattering 특성 때문에 다른 다형보다도 300~1000K의 온도 범위에서 높은 전자이동도(1000cm<sup>2</sup>/Vs)를

나타내는 물질로 알려져 있어 고온 전자소자로 이용하고자 많은 연구<sup>5,6)</sup>가 진행되고 있다.

이러한 특성 및 응용 분야에도 불구하고 균질한 막질과 넓은 면적을 가지는 막을 얻을 수 있는 기술이 부족하여 전자재료로서 활용되지 못하고 있는 실정이었으나, Powell 등 여러 연구자<sup>7,8)</sup>들에 의하여 양질의 대규격 기판을 저렴한 가격으로 쉽게 구할 수 있다는 장점을 지니고 있는 Si 기판 위에 화학증착법(chemical vapor deposition)으로 3C-SiC 박막을 성장시키는 연구결과가 발표된 이래, 넓은 면적의 박막을 얻을 수 있는 기술들이 개발되고 있으며, SiC/Si 이중적층성장을 이용한 새로운 소자를 개발하고자 연구가 계속되고 있다. 그러나 위와 같은 화학증착법은 증착에 이용하는 기체가 실리콘 함유기체(SiH<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub> 등)와 탄화수소기체(CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 등)로써 폭발성과 독성을 지니고 있다는 단점을 안고 있으며, 비교적 고온(1200~1350°C)에서 증착이 이루어짐으로 Si와 SiC의 열팽창계수 차이(~8%)로 인한 박막의 질저하와 소자의 효율저하를

가져온다는 단점을 지니고 있다.

현재 이러한 문제점을 극복하기 위하여 Steck<sup>9)</sup>은 silacyclobutane( $c-C_3H_6SiH_2$ )을, Nordell<sup>10)</sup>은 hexamethyldisilane( $Si_2(CH_3)_6$ )를, Golecki<sup>11)</sup>는 methylsilane( $CH_3SiH_3$ )을 사용하는 등 낮은 온도에서 분해가 되고 위험성이 없으며 Si-source와 C-source가 같이 존재하는 유기실란류를 이용하여 낮은 온도에서 Si 기판 위에 양질의 SiC 박막을 성장시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 특히 tetramethylsilane( $(CH_3)_4Si$ , TMS)은 여러 연구자들<sup>12,13)</sup>뿐만 아니라, 본 연구진<sup>14)</sup>에 의해서도 발표되어진 바와 같이 높은 유량에도 불구하고 crystallized Si나 C이 없는 SiC 박막을 성장시킬 수 있으며, 비교적 저온(1100°C)에서 SiC를 성장시킬 수 있다는 장점을 지니고 있는 기체로 알려져 있어 이를 이용한 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나 TMS를 이용한 SiC 박막성장 연구의 대부분이 graphite를 기판으로 사용하거나, Si를 기판으로 사용하였더라도 Si와 SiC의 격자부정합(lattice mismatch)을 줄여 단결정 SiC 박막 성장을 용이하도록 하여주는 것으로 알려진 탄화(carbonization)공정을 1200~1300°C의 범위에서 수행한 후 박막을 성장시켜 실질적인 저온성장이 수행되지 않은 상태이며, Si 기판 위에 단결정 SiC 박막의 성장에 대한 연구가 아직은 미흡한 상태이다.

이에 본 연구에서는 반응기체로 tetramethylsilane( $(CH_3)_4Si$ , TMS)을, 반응기로 rapid thermal chemical vapor deposition(RTCVD)을 이용하는 한편, 탄화공정을 수행하지 않고 Si 기판 위에 결정성 SiC 박막을 성장시키고자 하였으며, 여러 가지 성장변수(TMS 유량, 반응온도, 반응압력, 기체공급 방법 등)가 박막의 특성 및 표면구성(morphology), 결정성(crystallinity) 등에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하여 탄화공정 없이 Si 기판 위에 SiC 박막 성장 시 박막의 결정성에 영향을 미치는 주요 인자가 무엇인지를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 RTCVD 장치는 텡스텐 할로겐 램프

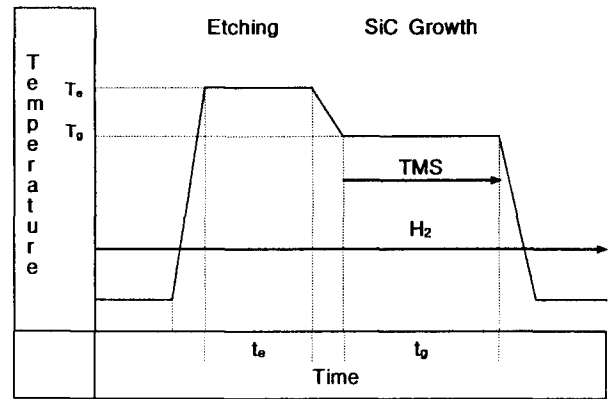


Fig. 1. The thermal cycle for the SiC thin film growth process.

(8kW)를 이용하여 적외선으로 Si 기판만을 가열시키는 방사가열방법을 이용한 화학증착장치로써 가스공급부분, 진공부분, 가열부분으로 구성되어 있다. 가스의 공급은 MFC(mass flow controller)를 이용하여 반응관에 정량공급되었고, 반응관의 진공은 rotary pump를 이용하여 기본 진공을  $10^{-4}$ Torr로 유지하였다. 자세한 RTCVD의 장치도 및 설명은 앞서의 논문<sup>14)</sup>에 자세히 서술되어 있다.

SiC 박막의 성장에 이용한 기판은 silicon(111)이었으며, 반응기체로는 Cl기가 함유되어 있지 않으며 비교적 낮은 온도에서 분해가 가능한 것으로 알려진 유기실란의 일종인 tetramethylsilane(TMS)를 사용하였다. 반응기안으로 기판을 장착하기 전에 기판에 존재할 수 있는 유기물과 산화막을 제거하기 위하여 acetone과 HF처리를 각각 1hr, 1min씩 처리하였으며,  $N_2$ 로 blowing한 후 반응관 안에 장착하였다. 기판을 반응관 안에 장착한 후 SiC 성장을 위한 실험순서는 Fig. 1과 같다. 기판장착 후 30분간 수소로 반응관을 purging하였으며, 기판의 장착 도중 발생할 수 있는 자연산화막을 제거하기 위하여 수소분위기 하에서 온도를 1150°C까지 올린 후 5분간 유지시키는 방법으로 식각을 수행하였다. 이러한 식각과정 후 기판의 온도를 반응온도로 보정하였으며, 온도보정 후 TMS를 흘려보내 주면서 Si 기판 위에 SiC 박막의 성장을 시작하였다. 반응종결 후

Table 1. Growth Condition of SiC Thin Films by RTCVD.

Si etching	
Pressure	1.2 Torr
Temperature( $T_e$ )	1150°C
Gas and flow rate	$H_2$ : 100 sccm
Time	5min
SiC thin film growth	
Pressure	0.5-720 Torr
Temperature( $T_g$ )	1000-1200°C
Gas and flow rate	TMS : 0.2-5.0 sccm $H_2$ : 100 sccm
Time	10 min

TMS의 흐름을 중단하였으며, 이때 온도를 바로 내리지 않고 TMS의 흐름을 중단한 후 MFC에서 반응관 사이에 존재할 수 있는 잔류 TMS가 반응에 참여할 수 있도록 하기 위하여 15초 동안 반응온도로 온도를 유지한 후 온도를 저하시켰다. 또한 성장이 끝난 후 수소로 15분간 purging하면서 잔류기체를 제거한 후 진공을 잡는 방법으로 시료를 제작하였다. 이때 각각의 실험조건은 Table 1과 같으며, Si와 SiC의 격자부정합률 줄여 단결정 SiC의 성장을 용이하도록 하여주는 것으로 알려진 탄화공정은 수행하지 않았으며, 주요 실험변수로는 TMS의 유량, 반응온도, 반응압력 등을 변화시켰다.

이렇게 제작된 시료는 성장된 박막의 두께와 표면구조를 분석하기 위하여  $\alpha$ -step과 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하였으며, 박막의 성분을 측정하기 위하여 적외선분광분석(infrared spectroscopy, IR)을 수행하였고, 시료의 결정성과 Si/SiC계면을 관찰하기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD), 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)과 투과전자회절(transmission electron diffraction, TED)분석을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 1. TMS 유량변화

Fig. 2(a)와 (b)는 TMS의 유량변화(0.2, 0.5, 1, 2, 5 sccm)에 따른 성장속도 변화와 성장된 박막의 결정성을 관찰하기 위하여  $2\theta = 35.6^\circ$ 에서 관찰된 X-선 회절 피크세기와 반폭치(full width at half maximum)변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 관찰할 수 있듯이 0.2 sccm에서 성장속도가 0.5 sccm에서의 성장속도와 비슷하여 선형성에서 벗어나는 것을 관찰할 수 있었으나, 대부분의 유량에서는 TMS의 유량이 증가함에 따라 성장속도가 선형적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 0.2 sccm에서 성장속도가 증가한

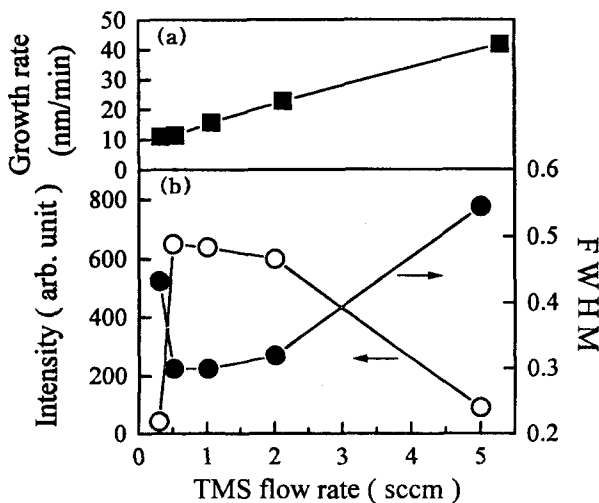


Fig. 2. (a) The growth rate, (b) The intensity and FWHM of the peak at  $2\theta = 35.6^\circ$  in X-ray diffraction of 3C-SiC thin films grown at 100 sccm  $H_2$ , 1100°C, 12Torr as a function of the TMS flow rate.

원인은 TMS에서 분해된 Si-source 외에 Si 기관의 Si가 outdiffusion되면서 SiC 박막의 성장에 참여하기 때문으로 사료되며, 뒤의 압력변화 실험에서 자세히 설명하겠다.

또한 0.5 sccm TMS 유량에서 XRD의 피크세기가 최대 값을 보이고, 반폭치가 최소를 보이는 것을 관찰할 수 있었으며, 낮은 TMS 유량(0.2 sccm) 또는 높은 유량(2, 5 sccm)에서는 피크세기가 감소하고 반폭치가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 반폭치 결과로부터 성장된 박막의 결정성이 TMS의 유량이 너무 낮거나 높은 경우에는 저하되는 것을 관찰할 수 있었으며, 최적의 TMS 유량이 필요함을 알 수 있었다.

TMS의 유량증가에 따른 결정성 저하는 높은 TMS 유량으로 인해 분해되지 않은 반응종이 SiC 박막의 성장에 참여하여 비정질의 Si-CH 결합 또는 결정질의 Si와 C를 형성하는 것이 원인이 될 수 있으며, 또한 성장속도가 빠른 경우 표면에 형성된 Si-C bond의 migration velocity가 너무 커서 비정질 SiC<sup>15)</sup>가 결정성 SiC와 같이 성장되는 것 등이 원인이 될 수 있다.

0.2 sccm 또는 2 sccm 이상의 TMS 유량에서 다른 화학성분이 성장에 참여하거나 (111)면 외에 다른 면이 같이 성장되어서 성장된 SiC의 결정성이 저하되는 것인지를 조사하기 위하여 X-선 회절분석과 적외선분광분석을 실시하여 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. 그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 전체 유량조건에서  $2\theta = 35.6^\circ$ 에서 3C-SiC의 (111)회절만을 관찰할 수 있었으며, SiC(220), (311)면의 회절피크 및 Si와 C에 관계된 피크는 관찰할 수 없었고, 모든 조건에서  $780\text{cm}^{-1}$  부근의 Si-C stretching vibration에 의한 흡수만이 강하게 일어나고 있었으며, Si-H, Si-CH<sub>3</sub>, C-H의 피크는 관찰할 수 없었다. 또한 본 논문에는 수록하지 않았으나 TEM 분석 결과 높은 TMS 유량에서 비정질 SiC가 성장되는<sup>16)</sup> 것을 확인할 수 있었다.

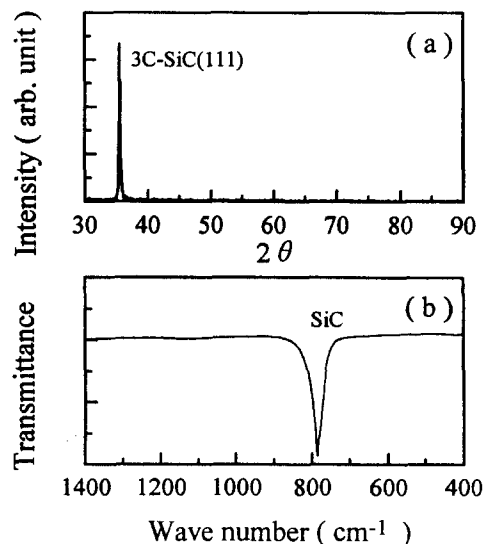


Fig. 3. (a) Typical X-ray diffraction pattern and (b) IR spectrum of 3C-SiC thin films grown for 10min at 1100°C and 100 sccm  $H_2$ .

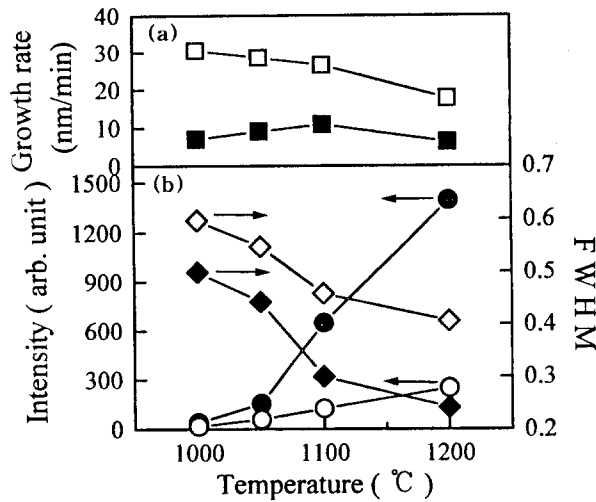


Fig. 4. (a) The growth rate, (b) The intensity and FWHM of the peak at  $2\theta = 35.6^\circ$  in X-ray diffraction of 3C-SiC thin films grown at 100 sccm  $H_2$ , 12Torr as a function of the growth temperature. (solid : 0.5 sccm TMS, open : 5.0 sccm TMS).

이상의 결과로부터 TMS의 유량이 증가함에 따라 결정성이 저하되는 원인은 성장속도가 너무 빨라서 TMS의 분해로부터 형성된 Si와 C 종이 Si 기판에 흡착되고 난 후 흡착된 Si 종과 C 종이 migration하여 배열을 할 수 있는 시간이 적기 때문으로 사료되며, 박막의 결정성을 증대시키기 위해서는 최적의 migration 시간을 결정하는 것이 필요함을 알 수 있었다.

## 2. 반응온도변화

Fig. 4(a)와 (b)는 TMS의 유량변화에서 최적의 결정성을 나타내는 0.5 sccm과 결정성 저하를 보이는 5 sccm 유량에서 반응온도(1000~1200°C)변화에 따른 성장속도 변화와 Fig. 2와 같이 성장된 박막의 결정성을 관찰하기 위하여  $2\theta = 35.6^\circ$ 에서 관찰된 X-선회절 피크세기와 반폭치 변화를 나타낸 것이다. 이때 낮은 온도범위(800~950°C)에서는 두 유량 모두 TMS의 분해가 이루어지지 않아서<sup>14)</sup>

박막이 성장되지 않으므로 반응온도 1000°C~1200°C의 범위에 대하여 나타내었다. Fig. 4에서 관찰할 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 낮은 TMS 유량(0.5 sccm)에서는 성장속도가 증가하다가 1200°C에서는 속도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 높은 TMS 유량(5.0 sccm)에서는 온도가 증가함에 따라 속도가 증가하지 않고 감소함을 관찰할 수 있었다.

이와 같은 높은 TMS 유량에서 온도가 증가함에 따라 성장속도가 감소하는 현상은 cold wall reactor에서는 관찰되지 않는 결과로서  $H_2$ 의 유량을 20 sccm으로 하여 수행한 앞서의 논문<sup>17)</sup>에서 자세히 보고한 바 있다. 즉 본 실험장치가 lamp를 이용하여 내부의 기관만을 가열시키는 방식이 열을 하고 있으나 lamp에서 발생하는 열이 완전히 제거되지 않는 warm wall type이라는 특성 때문에 높은 TMS 농도에서는 반응기안에 존재하는 다량의 TMS와 반응기 벽면이 반응하게 되고, 이로 인하여 벽면이 carbonization 되고 검게 변화되어 lamp의 빛이 벽면에도 흡수되는 현상을 일으켜 반응관 전체가 가열되는 hot wall type의 반응기 형태로 반응이 변하게 된다. 일반적으로 hot wall type 반응기의 경우 높은 농도, 높은 온도에서는 가스종의 depletion effect때문에 반응속도가 거꾸로 감소한다고 알려져 있다<sup>18)</sup>. 이와 같은 사실로 증착속도의 감소현상은  $H_2/TMS$ 의 비를 200 이상 증가시키거나 반응기를 완전한 cold wall type으로 변화시킨다면 제거될 것으로 사료된다.

또한 TMS의 유량변화에 따라 피크세기와 반폭치의 차이가 있기는 하지만, X-선회절 피크세기는 온도가 증가함에 따라 증가함을 관찰할 수 있었으며, 반폭치는 온도가 증가함에 따라 감소함을 관찰할 수 있었다. 특히 0.5 sccm TMS 유량의 경우, 1100°C에서 성장된 SiC 박막의 반폭치는 Matsunami<sup>19)</sup>등이 단결정으로 보고한 0.28정도로 단결정을 성장시킬 수 있음을 확인할 수 있었으며, 1200°C에서는 0.23정도로 결정성이 더욱 우수해지는 것을 확인할 수 있었다.

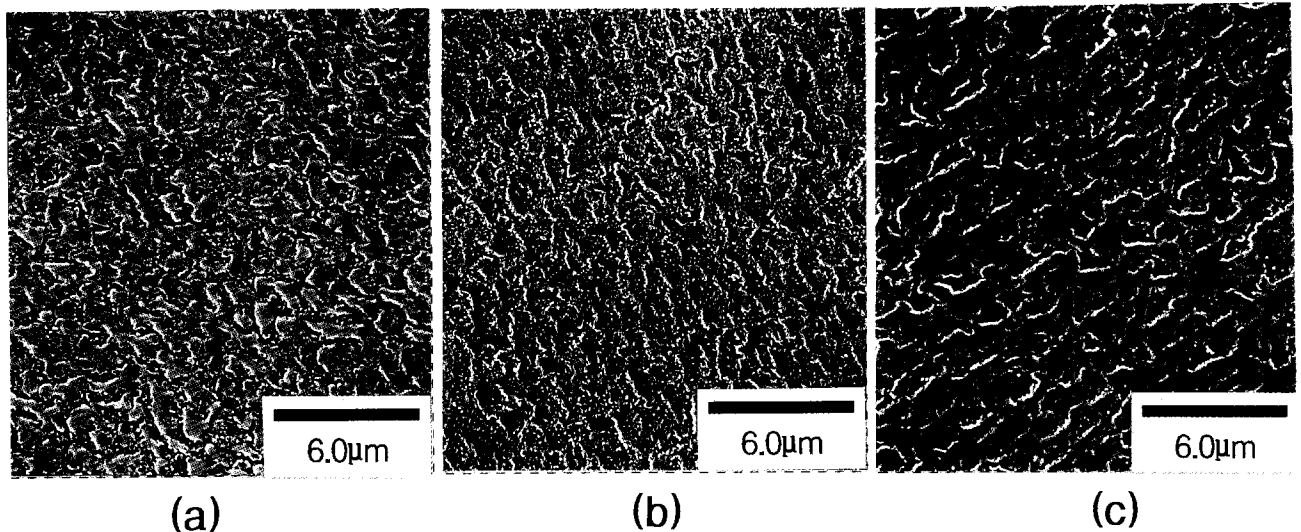


Fig. 5. Scanning electron micrographs of 3C-SiC thin films grown at 100 sccm  $H_2$ , 0.5 sccm TMS, 12Torr as a function of the growth temperature. : (a) 1000°C, (b) 1100°C and (c) 1200°C.

이러한 TMS의 유량변화와는 무관하게 반응온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 증가하는 결과는 SiC molecules를 형성하는데 필요한 에너지가 증가함에 따라 박막의 결정성이 증가한다는 Hattori의 보고<sup>20)</sup>와 같은 것으로서 박막의 결정성을 증가시키기 위해서는 기판에 흡착된 Si종과 C종이 migration 하는데 필요한 시간 외에도 SiC molecules를 형성하는데 필요한 에너지 역시 중요하다고 사료된다.

결정성변화가 표면구조에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하기 위하여 주사전자현미경분석을 실시하여 Fig. 5에 나타내었다. 사진에서 관찰할 수 있듯이 성장된 박막의 표면은 박막의 결정성에 무관하게 전 온도범위에서 불균일하게 성장한 표면형상을 확인할 수 있었으며, 반응온도가 증가함에 따라 표면에 grain의 크기가 증가함을 관찰할 수 있었고 반응온도 1200°C에서는 성장표면에 grain이 서로 결합을 하여 2차원적인 면이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3. 반응압력변화

반응압력이 결정성장에 미치는 요인을 관찰하기 위하여 반응압력의 변화에 따른 박막의 성장속도를 측정하여 Fig. 6(a)에 도시하였으며, 박막의 결정성을 관찰하기 위하여  $2\theta = 35.6^\circ$ 에서 관찰된 X-선회절 피크세기와 반폭치변화를, Fig. 6(b)에 나타내었다. 이때 TMS와 H<sub>2</sub>의 유량은 각각 0.5 sccm, 100 sccm으로, 반응온도는 1100°C, 반응시간은 10분으로 고정시켜놓고 실험을 수행하였으며, 반응압력은 0.5Torr에서 720Torr까지 변화시켰다. 역시 유량 및 온도 변화 실험에서와 같이 모든조건에서  $2\theta = 35.6^\circ$ 에서 3C-SiC의 (111) 회절만을 관찰할 수 있었으며, 780cm<sup>-1</sup>에서 Si-C의 stretching vibration에 의한 흡수만을 관찰할 수 있었다.

박막의 성장속도는 Fig. 6에서 관찰할 수 있듯이 압력이 증가함에 따라 감소하다가, 12Torr에서 최소값을 보이고 다시 압력이 증가함에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 결정성 역시 압력이 증가함에 따라 우수해지다가,

12Torr에서 최적 결정성을 보이고 다시 저하하는 것을 관찰할 수 있었다.

결정성변화에 따른 표면구조변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경분석을 실시하여 Fig. 7에 나타내었다. 사진에서 관찰할 수 있듯이 0.5Torr의 낮은 압력에서는 표면에 island구조를 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 압력이 증가함에 따라 표면에 작은 grain들이 결합하여 2차원적인 배열을 가지면서 표면에 층덮임이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

전자주사현미경 분석에서 관찰된 island 및 grain의 형성과 성장된 박막의 자세한 결정성 및 성장속도가 감소하다가 증가하는 원인을 조사하기 위하여 단면 투과전자현미경과 투과전자회절분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 단면 투과전자현미경사진에서 볼 수 있듯이 반응기

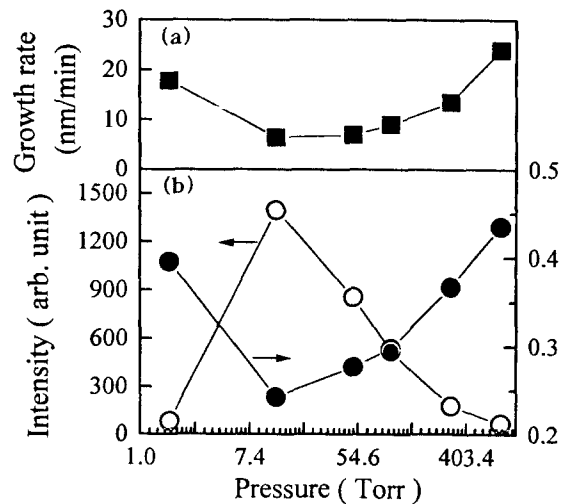


Fig. 6. (a) The growth rate, (b) The intensity and FWHM of the peak at  $2\theta = 35.6^\circ$  in X-ray diffraction of 3C-SiC thin films grown at 100 sccm H<sub>2</sub>, 0.5 sccm TMS and 12Torr as a function of the pressure.

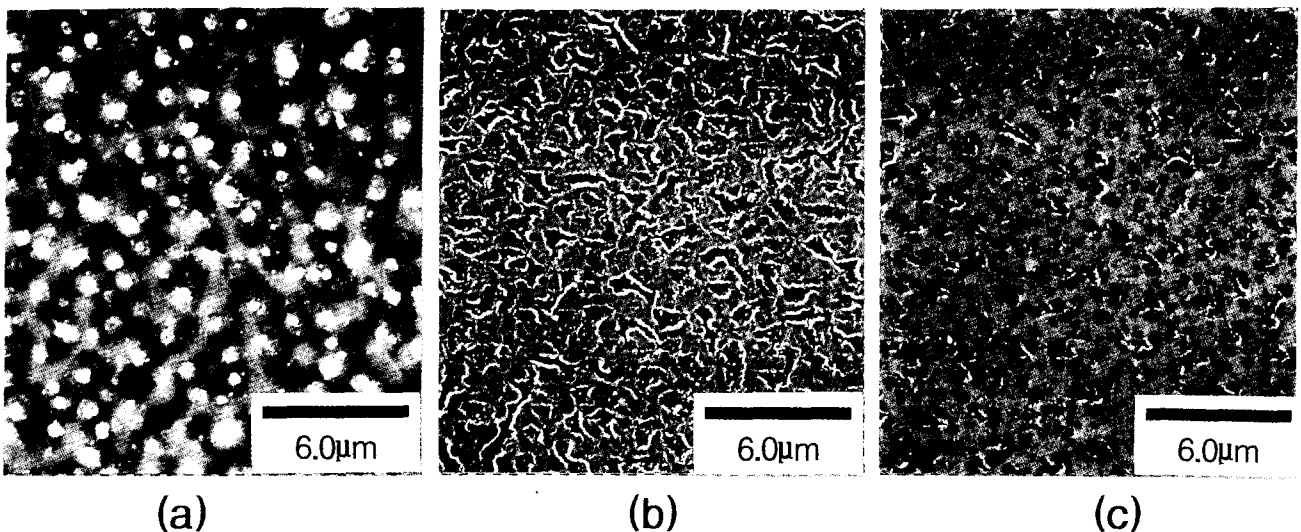


Fig. 7. Scanning electron micrographs of 3C-SiC thin films grown at 100 sccm H<sub>2</sub>, 0.5 sccm TMS, 1100°C as a function of the pressure. : (a) 0.5 Torr, (b) 300 Torr and (c) 720 Torr.

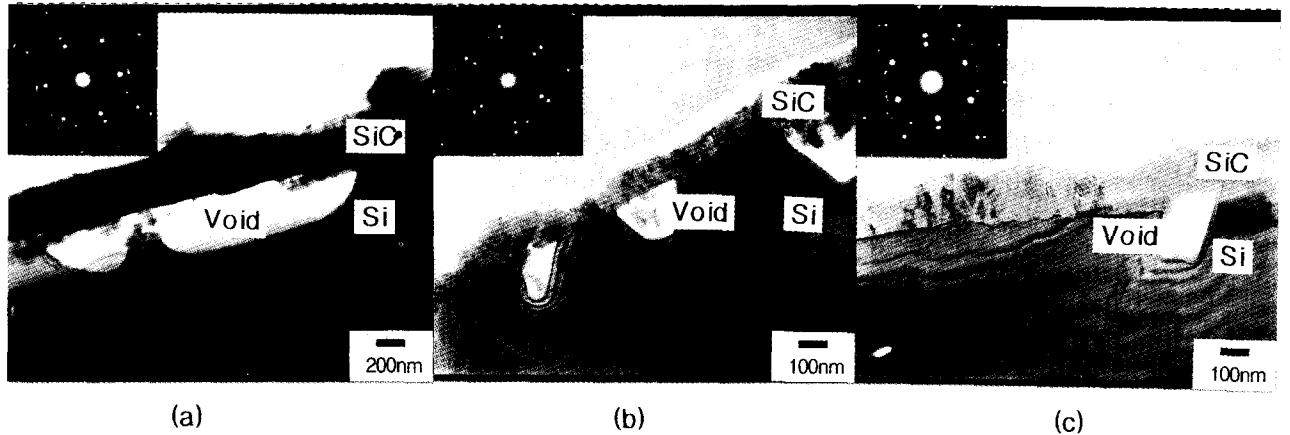


Fig. 8. Cross-sectional TEM micrographs and TED patterns of 3C-SiC thin films grown as a function of pressure at 1100°C with the flows of 100 sccm H<sub>2</sub> and 0.5 sccm TMS : (a) 0.5 Torr, (b) 12 Torr and (c) 300 Torr.

의 압력이 증가함에 따라 성장두께가 감소하다가 다시 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 투과전자회절패턴으로부터 결정성 역시 압력의 증가에 따라 다결정에서 단결정으로 결정성이 좋아지다가 다시 다결정으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 SiC/Si의 계면에서 void가 존재함을 관찰할 수 있었으며, void의 크기와 수가 성장속도가 큰 값을 보이는 0.5Torr에서는 증가하는 것을 관찰할 수 있었으나 12Torr 이상의 압력에서는 압력이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 SiC/Si 계면에서 void의 발생은 여러 연구자들이 Si와 SiC의 격자부정합을 줄여주기 위하여 Si 기판에 C-함유기체(CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>등..)를 공급하면서 Si 표면을 SiC로 탄화시키는 탄화공정을 수행하는 과정에서 발견된 현상<sup>21)</sup>과 같은 것으로서 비록 본 실험에서 탄화공정없이 SiC 박막을 성장시켰으나 사용한 반응기체가 TMS로써 열분해시 C-source가 Si-source에 비하여 4배 많기 때문<sup>17)</sup>으로 사료되며, 여러 연구자들이 기판표면이 탄화기체로 완전히 포화되지 않으면 Si 기판의 Si이 outdiffusion되면서 표면에 존재하는 C 종과 반응하여 Si 기판에 void를 형성한다고 보고한 바 있다.

이러한 사실로 본 실험에서 관찰되는 반응압력이 증가함에 따라 표면 morphology가 변화되고, 성장속도가 감소하다가 증가하며, 결정성이 변화되는 현상은 투과전자현미경 사진에서 관찰할 수 있었던 SiC/Si 계면의 void가 증가하다가 감소하는 현상으로 설명이 가능하다.

낮은 반응압력에서 SiC를 성장시키는 경우, 반응기의 압력이 감소함에 따라 높은 반응압력의 조건에 비하여 가스의 동속도가 빠르게 되어 전체적으로 균일한 막이 형성될 것으로 생각되나, 높은 압력에서 SiC를 성장시키는 경우와 비교할 때 반응가스의 잔류시간(residence time)이 작고 Si 기판에 존재하는 C의 양에 비하여 Si<sub>vapor</sub>의 양이 상대적으로 작아 Si 기판의 Si이 outdiffusion되면서 표면에 존재하는 C 종과 반응하여 Si 기판에 void가 형성되는 것으로 생각되며, 이러한 Si의 outdiffusion으로 인하여 TMS에서 분해되는 Si<sub>vapor</sub> 외에 Si 기판의 Si이 성장에 참여하게되므로

성장되는 SiC의 두께가 커지고 표면에 island가 형성되는 것으로 사료된다.

이에 반하여 반응기의 압력이 증가하게 되면 가스의 동속도는 느리게 되나, 전체적으로 반응가스의 양이 증가하게 되기 때문에 TMS내에 존재하는 Si이 Si 기판표면에 공급되어 반응초기에 적은 Si 기판의 outdiffusion만으로도 SiC의 균일한 박막을 만들 수 있게 되고, 일단 Si 기판이 SiC로 균일하게 덮이게 되면 Si의 공급은 오직 TMS에서 분해된 Si<sub>vapor</sub>에만 의존하게 되므로 주사전자현미경에서 관찰할 수 있었던 반응압력의 증가에 따른 표면 층돌임현상이 일어나게되며, 반응속도가 낮은 압력에 비하여 감소하는 결과를 유발시키게 된다고 사료된다. 또한 압력이 계속 증가하게 되면 반응기안에 존재하는 Si<sub>vapor</sub> 양이 증가하게되므로 반응속도가 다시 증가하는 현상이 나타나게 된다고 사료된다. 또한 앞서의 유량변화 실험에서 관찰할 수 있었던 0.2 sccm TMS유량에서 박막의 성장속도가 0.5 sccm TMS와 비슷한 이유 역시 압력변화 실험에서 관찰한 void의 형성 때문으로, 낮은 TMS유량에서는 Si 기판의 층돌임현상이 상대적으로 늦게 일어나므로 Si outdiffusion 양이 증가하여 성장속도가 증가하는 것으로 사료되며, 단면 투과전자현미경분석결과 void의 증가를 확인할 수 있었다.

이로 인하여 1.7~50Torr의 압력범위에서는 성장속도가 느리고 적절한 TMS농도를 유지할 수 있기 때문에 흡착된 Si 종과 C 종이 migration할 수 있는 시간이 증가하게 되어 결정성이 좋은 SiC 박막을 성장시킬 수 있게 된다고 사료된다.

#### 4. 기체의 공급 방법

위의 TMS 유량, 온도, 압력 등의 변화 결과 결정성 3C-SiC 박막을 성장시킬 수는 있었으나 SiC/Si 계면에 void가 발생하였으며, 초기에 균일한 SiC박막의 성장이 void 문제 해결에 중요한 열쇠로서 작용함을 관찰할 수 있었다. 이에 이러한 void 문제를 해결하기 위하여 기체의 공급 방법을 달리하여 투과전자현미경분석을 수행해 보았다. Fig. 9는 TMS의 유량을 0.5 sccm, 반응온도를 1100°C, H<sub>2</sub>의 유량을 100 sccm으로 고정시켜놓고 기체의 공급 방법을 본 실험

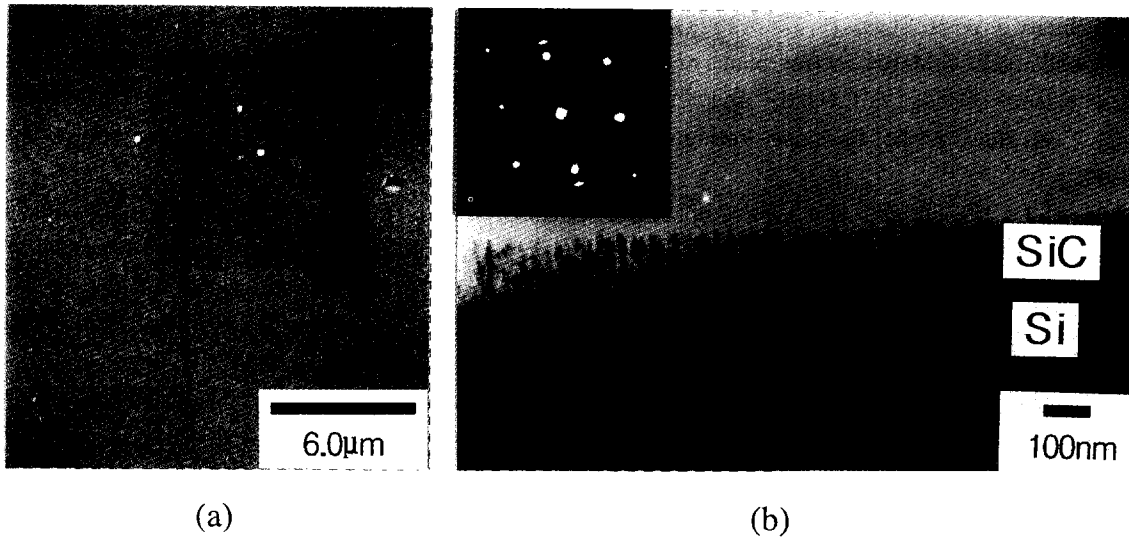


Fig. 9. (a) Scanning electron micrograph and (b) cross-sectional TEM micrograph and TED pattern of the 3C-SiC thin film grown from a method of TMS feeding before ramp-up.

험에서 사용한 성장온도로 온도를 올린 후 반응기체를 공급하는 방법이 아닌 반응기체를 공급한 후 성장온도를 올리는 방법으로 달리하여 성장된 박막의 표면주사전자현미경사진과 단면투과전자현미경사진 및 투과전자회절패턴을 나타낸 것이다.

표면주사전자현미경과 단면투과전자현미경사진에서 관찰할 수 있듯이 mirror-like한 표면을 갖는 SiC 박막을 얻을 수 있었으며, SiC와 Si계면에서 void가 없는 박막을 성장시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 투과전자회절패턴에서 SiC spot과 함께 막대모양의 분포가 같이 나타나는 것으로부터 반응기체를 공급한 후 성장온도를 올리는 방법을 사용하여 성장시킨 박막이 반응온도를 올린 후 성장시킨 박막보다는 dislocation과 twin이 많은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 기체공급방법을 달리하여 void가 없는 박막이 성장된 원인은 승온전에 반응기체에 존재하는 TMS가 반응 초기에 Si 기판을 SiC층으로 완전히 덮어서 Si기판에서 Si이 더 이상 빠져나오지 못하게 하기 때문인 것으로 사료되며, 이러한 공급방법을 달리한 성장법에 대한 결정성연구는 좀더 지속되어야 할 것으로 생각되며, void형성에 대한 결과는 다른 문헌<sup>6)</sup>에서 보고하고자 한다.

#### 4. 결 론

Tetramethylsilane(TMS) 및 RTCVD 방법을 이용하여 Si(111) 기판 위에 탄화공정에 의한 완충층(buffer layer) 없이 3C-SiC 박막을 성장시켰으며, TMS의 유량, 반응온도, 반응압력, 기체의 공급 방법 등의 성장변수에 따른 박막의 결정성변화 및 표면구성을 관찰하였다. 성장된 박막의 X-선회절 분석결과 모든 조건에서 free Si, C은 존재하지 않았으며, 성장된 박막은 (111) 방향성을 가진 3C-SiC임을 확인할 수 있었고, 적외선분광분석결과 780cm<sup>-1</sup>에서 Si-C stretching mode만이 관찰됨을 확인할 수 있었다.

박막의 결정성은 TMS의 유량이 너무 낮거나(0.2 sccm),

높은(2, 5 sccm) 경우에는 Si 기판의 outdiffusion과 Si와 C 종의 이동(migration) 시간이 너무 적어서 결정성이 저하되는 것을 확인할 수 있었으며, 반응온도가 증가함에 따라서 표면 migration energy가 커져 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반응압력 실험결과 너무 낮은 반응압력(0.5Torr)에서는 Si 기판의 급격한 outdiffusion으로 인하여 결정성의 저하를 가져왔으며, 높은 압력 조건에서는 성장속도가 너무 빨라 흡착된 Si 종과 C 종이 적절히 migration하여 SiC 결정을 성장시킬 수 있는 시간이 없어 결정성의 저하를 가져왔다. 또한 결정성 증가에도 불구하고 dislocation과 twin 등은 제거할 수 없었으며, 반응가스로 사용한 유기실란인 TMS의 Si : C의 비가 1 : 4 로서 C의 양이 많음으로 인하여 carbonization 공정에서 보이는 SiC/Si 계면에서 void를 관찰할 수 있었다. 이러한 SiC/Si 계면에서 관찰되는 void는 반응기체의 공급 방법을 달리함으로써 제거할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 전북대학교 반도체물성연구센터를 통한 한국 과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

#### 참 고 문 헌

1. K.Miyoshi, D.H.Buckley and M.Srinivasan, Ceramic Bulletin, 62, 495(1983).
2. R.F.Davis, G.Kelner, M.Shur, J.W.Palmour and J. A.Edmond, Proceedings of the IEEE, 79, 677(1991)
3. M.M.Rahman and S.Furukawa, IEEE Circuits and Devices, Jan, 23(1992).
4. R.Verma and P.Krishna, Polymorphism and polytypism in crystals, Wiley, NewYork, 1966.
5. T.Sugii, T.Ito, Y.Furumura, M.Doki, F.Mieno and M.Maeda, J. Electrochem. Soc., 134, 2545(1987).

6. H.Morkoc, S.Strite, G.B.Gao, M.E.Lin, B.Sverdlov and M.Burns, *J. Appl. Phys.*, 76, 1363(1994).
7. J.A.Powell and L.G.Matus, in *amorphous and crystalline silicon carbide*, G.L.Harris and C.Y.-W. Yang, Eds. New York: Springer-Verlag, 34, 2 (1989).
8. S.Nishino, J.A.Powell and H.A.Will, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 460(1983).
9. J.P.Li and A.J.Steckl, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 634(1995).
10. N.Nordell, S.Nishino, J.-W.Yang, C.Jacob and P. Pirouz, *J. Electrochemical Soc.*, 142, 565(1995)
11. I.Golecki, F.Reidinger and J.Marti, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1703(1992).
12. Y.Avigal, M.Schieber and R.Levin, *J. Crystal Growth*, 24/25, 188(1974).
13. A.Figueras, S.Garelik, R.Rodriguez-Clemente, B. Armas, C.Combescure and C.Dupuy, *J. Crystal Growth*, 110, 528(1991).
14. Y.H.Seo, K.S.Nahm, E.-K.Suh, Y.H.Lee, H.J.Lee and Y.G.Hwang, 6th international Conference on Silicon Carbide and Related Materials-1995, Sept. 18-21, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan(1995).
15. R.F.Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, 681-717, Noyes publication, 1994
16. Y.H.Seo, K.C.Kim, H.W.Shim, K.S.Nahm, E.-K. Suh, H.J.Lee, D.K.Kim, and B.T.Lee, To be published in *J. Electrochemical Society*.
17. Y.H.Seo, K.S.Nahm, E.K.Suh and H.J.Lee, *Korean J. of Chem. Eng.*, 13, 522(1996).
18. C.Y.Tsai, S.B.Desu, CC.Chiu, *J. Mater. Res.*, 9, 104 (1994).
19. S.Nishino, H.Suhara, H.Ono and H.Matsunami, *J. Appl. Phys.*, 61, 4889(1987).
20. Y.Hattori, T.Suzuki, T.Murata, T.Yabumi, K. Yasuda and M.Saji, *J.Crystal Growth*, 115, 607 (1991)
21. C.J.Mogab and H.J.Leamy, *J. Appl. Phys.*, 45, 1075 (1974).