

LPCVD로 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 물리적 특성

Physical Characteristics of Polycrystalline 3C-SiC Thin Films Grown by LPCVD

정귀상^{1,a}, 김강산¹

(Gwiy-Sang Chung^{1,a} and Kang-San Kim¹)

Abstract

This paper describes the physical characterizations of polycrystalline 3C-SiC thin films heteroepitaxially grown on Si wafers with thermal oxide. In this work, the 3C-SiC film was deposited by LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) method using single precursor 1, 3-disilabutane (DSB: H₃Si-CH₂-SiH₂-CH₃) at 850 °C. The crystallinity of the 3C-SiC thin film was analyzed by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), XRD (X-ray diffraction) and FT-IR (fourier transform-infrared spectrometers), respectively. The surface morphology was also observed by AFM (atomic force microscopy) and voids or dislocations between SiC and SiO₂ were measured by SEM (scanning electron microscope). Finally, residual strain was investigated by Raman scattering and a peak of the energy level was less than other type SiC films. From these results, the grown poly 3C-SiC thin film is very good crystalline quality, surface like mirror, and low defect and strain. Therefore, the polycrystalline 3C-SiC is suitable for harsh environment MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) applications.

Key Words : Polycrystalline 3C-SiC, SiC-MEMS, LPCVD, DSB

1. 서론

기술 선진국들의 연구개발은 변화하는 사회, 경제적인 요구에 부응하기 위해 고부가가치 창출이 가능한 부피가 작고, 가볍고, 반응속도가 빠른 첨단제품의 개발에 집중하고 있다. 특히, 표면 마이크로머시닝기술을 이용한 미세구조물 형성이 용이해짐에 따라 MEMS 분야의 발전이 급속히 가속화되고 있다. 그러나, Si를 기반으로 하는 MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems)는 Si의 낮은 밴드갭 때문에 100 °C 이내에서만 사용이 가능하며 SOI (Si-on-Insulator) 구조의 경우는 300 °C까지 사용이 가능하지만, 집적화된 MEMS의 높은 발열

문제를 극복하기에는 그 한계가 있다[1,2].

최근에 이러한 Si-MEMS의 문제점을 극복할 수 있는 대안으로 우수한 물리적, 전기적, 기계적, 화학적, 광학적 특성뿐만 아니라 Si 미세표면가공 기술 응용이 용이한 SiC-MEMS에 대한 관심이 증대되고 있다.

특히, SiC는 Si에 비해 밴드갭이 2~3배 이상 높고 열전도도가 3배가량 뛰어나 높은 한계 온도를 가지며 화학적 안정성과 내부식성이 매우 양호하기 때문에 극한 환경에서도 사용이 가능하다 [1,2]. 이러한 특성을 갖는 SiC는 결정구조에 따라 3C, 4H, 6H로 분류되며 성장 크기의 제한과 MEMS의 미세구조물 형성 관점에서 보면, CVD법으로 성장이 가능한 3C-SiC가 가장 이상적이다. 특히, 3C-SiC는 저온에서 다양한 기판위에 대면적 성장이 가능하며 Si-MEMS기술을 그대로 적용할 수 있다. 3C-SiC는 입자의 결정구조에 따라 단결정 및 다결정으로 나누어지는데 일반적으로 단결

1. 울산대학교 전기전자정보시스템공학부
(울산시 남구 무거2동 산29)

a. Corresponding Author : gschung@ulsan.ac.kr

접수일자 : 2006. 5. 18

1차 심사 : 2006. 6. 5

심사완료 : 2006. 7. 6

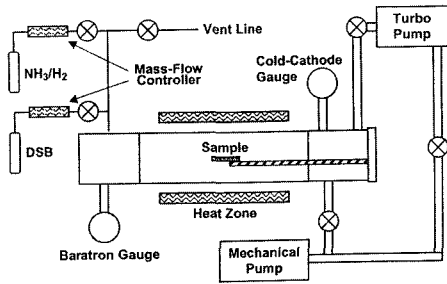


그림 1. 다결정 3C-SiC 박막 결정성장용 LPCVD 장치 도식도.

Fig. 1. Schematic diagram for crystal growth of poly 3C-SiC thin films by LPCVD.

정 3C-SiC는 1300 °C 이상의 고온에서 성장이 가능하다. 그러나, 고온에서의 성장시 Si에서 SiC로의 확산, 두 물질간의 열팽창계수 차이 그리고 격자부정합 때문에 cracking, 뒤틀림, 큰 스트레스가 발생한다. 더구나, 고온 성장은 대면적의 단결정 3C-SiC 결정 성장이 어렵고 Si기판과의 계면에서의 누설로 인하여 고온에서의 특성이 떨어진다. 이러한 결점을 극복하기 위해 저온에서 대면적의 우수한 결정질을 갖는 다결정 SiC의 성장이 중요하다. 한편, 현재 3C-SiC 결정성장은 주로 두 개의 전구체 (SiH₄, C₃H₈)를 사용하여 성장하고 있지만, Si과 C의 화학량론적 제어가 어렵고 독성으로 인한 환경오염, 폭발성 등의 위험이 있다. 최근에는 정확한 화학량론적 비율을 제공하고 낮은 온도에 분해가 용이하며 폭발의 위험성이 적은 단일 전구체를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[3].

따라서, 본 논문에서는 LPCVD법으로 상온에서 액체 상태인 1, 3-disilabutane (DSB: H₃Si-CH₂-SiH₂-CH₃)을 단일 전구체로 사용하여 산화막이 성장된 Si기판위에 다결정 3C-SiC 박막을 성장시켜 물리적 특성을 분석 및 평가하였다.

2. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용한 LPCVD 장치를 도식적으로 나타낸 것이다(TekVac CVD-300-M). 75 mm의 내부직경과 길이 600 mm의 석영관으로써 온도가 일정하게 유지되는 450 mm의 hot-wall zone으로 구성되어 있다. 열산화막이 성장된 Si기판위에 반응 가스로 순도를 높이기 위해서 액체질소로 결빙과 해동이 반복된 DSB를 사용하였다. 특히, 기판은 가스의 흐름과 수평이 되도록 로딩해서

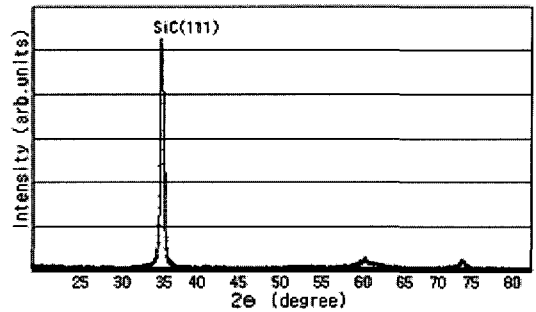


그림 2. 열산화된 Si기판위에 성장시킨 다결정 3C-SiC 박막의 XRD 스펙트럼.

Fig. 2. XRD spectra of poly 3C-SiC thin films grown on a thermally-oxidized Si substrate.

50 mTorr, 850 °C 그리고 DSB의 유량은 5.5 sccm의 성장조건에서 1시간 증착했으며 막의 두께는 2.708 μm였다. 본 연구에서는 성장된 다결정 3C-SiC 막을 XRD (X-ray diffraction), Raman scattering, FT-IR (fourier transform-infrared spectrometers)으로 각각 결정성을 분석했으며, 표면 거칠기와 화학적 조성은 AFM (atomic force microscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 그리고 SEM (scanning electron microscope)으로 각각 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 850 °C에서 산화막이 성장된 Si기판위에 LPCVD로 증착된 다결정 3C-SiC 박막의 XRD 회절 스펙트럼을 나타낸 것으로 2 θ-CuKα의 X'pert APD를 사용하였다. 일반적으로 Si기판위에 이중결정성장된 다결정 3C-SiC의 경우는 2 θ = 36°, 69°에서 SiC와 Si 결정면 피크가 각각 나타난다[4-7]. 본 연구에서는 SiC와 Si피크의 상대적인 크기 차이로 인한 오류를 줄이기 위해 Si기판의 피크는 기기 자체에서 제거하였고 2 θ = 35.6°에서 SiC(111) 결정피크가 관측되었다. 따라서, 3C-SiC결정이 성장됨을 확인하였다.

그림 3은 산화막이 성장된 Si기판위에 LPCVD로 증착된 다결정 3C-SiC 박막의 Raman scattering을 나타낸 것이다. Laser 514.532 nm Ar-ion laser를 사용하였으며 TO (Transverse Optical mode)와 LO (Longitudinal Optical mode) 피크가 795 cm⁻¹와 963.1 cm⁻¹에서 각각 관측되었

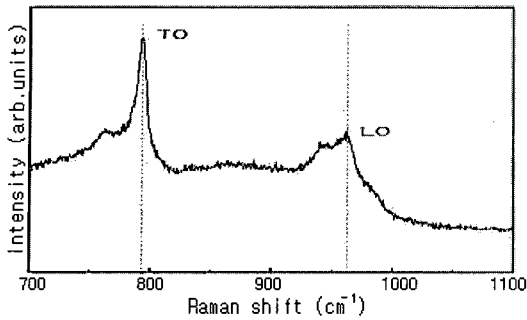


그림 3. 열산화된 Si기판위에 성장시킨 다결정 3C-SiC 박막의 Raman scattering 분석.
 Fig. 3. Raman scattering of poly 3C-SiC thin films grown on a thermally-oxidized Si substrate.

고 Si기판의 TO 피크는 520 cm^{-1} 에서 관측되었다. 그 밖의 다른 피크들은 관측되지 않았다. 영률에 의한 다결정 SiC의 탄성값은 380 GPa이고 평균 스트레인은 응력과 장력이 존재하지 않는 free 스트레인을 0으로 볼 때 0.08 %로 측정되었다. Raman scattering의 측정범위가 Si와 다결정 SiC의 계면에서부터 표면으로 이동할수록 TO 피크는 낮은 에너지대역으로 이동하게 된다[8]. 이것은 SiC 내부입자들 사이의 압축 스트레스의 감소의 의미하고 성장이 진행될수록 스트레인의 감소로 인해 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 6H-SiC와 단결정 3C-SiC의 경우, 고온 성장으로 인하여 큰 잔류응력이 존재하기 때문에 TO (797 cm^{-1})와 LO (974 cm^{-1})가 각각 관측되었다[8-10]. 따라서, 본 연구에서 성장된 다결정 3C-SiC 박막은 상대적으로 낮은 잔류응력이 존재하기 때문에 MEMS에 적합할 것으로 사료된다.

그림 4은 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 특정 파장에서의 진동에 의한 결합구조를 분석한 FT-IR 스펙트럼이다. 일반적으로 SiC의 결합구조는 파수 792 cm^{-3} 영역에서 진동하여 반응한다 [11]. 본 연구에서 성장된 SiC 박막은 790 cm^{-3} 에서 강한 피크가 나타났으므로 화학량론적으로 SiC 결합구조를 형성하였음을 확인하였다.

그림 5는 $2.5 \times 2.5\ \mu\text{m}^2$ 범위에서 본 연구에서 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 AFM 이미지이다. RMS 거칠기의 값은 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 21.58 nm로 측정되었고 박막의 두께가 증가함에 따라 표면의 거칠기가 변화하였다. 이러한 변화는 박막의 성장이 진행됨에 따라 결정내에 존재하는 쌍정경계 혹은 적층결함 등의 감소에 의한 것으로 결정성이 향상되

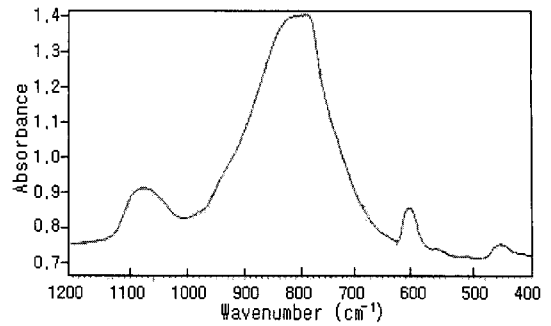


그림 4. 열산화된 Si기판위에 성장시킨 다결정 3C-SiC 박막의 FT-IR 스펙트럼.
 Fig. 4. FT-IR spectrum of poly 3C-SiC films grown on thermally-oxidized Si substrate.

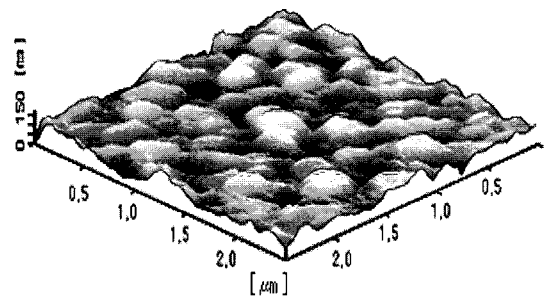
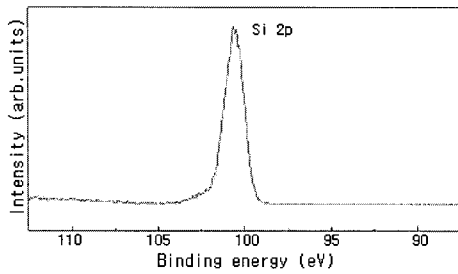


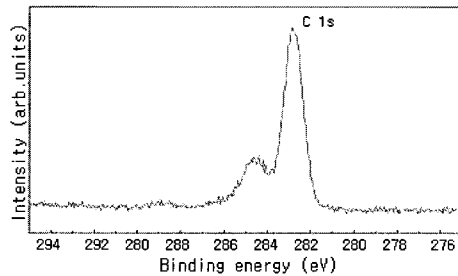
그림 5. 열산화된 Si기판위에 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 AFM 이미지(RMS = 21.58 nm).
 Fig. 5. AFM image of poly 3C-SiC thin films grown on thermally-oxidized Si substrate by LPCVD(RMS = 21.58 nm).

면서 표면의 거칠기가 감소하였다. 따라서, 박막이 두꺼워질수록 스트레인의 감소로 인해 결정성이 향상되는 Raman scattering의 결과와 일치한다.

그림 6은 산화막이 성장된 Si기판위에 증착된 다결정 3C-SiC 박막을 XPS (Omicron DAR400)로 측정된 것으로 Si, C의 피크 부분을 확대해서 core level scan한 것이다. 본 연구에서는 0.05 eV의 간격으로 scan하였으며 100.65 eV, 282.85 eV에서 각각 Si 2p와 C 1s의 피크가 나타났다. 분석결과 Si 2p, C 1s의 원소의 함유량은 각각 44.6 %, 41.8 %이며 Si/C의 비율이 거의 1:1로 나타났다. 따라서, LPCVD으로 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 의 저온에서 우수한 다결정 3C-SiC 박막성장이 가능함을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 6. 열산화된 Si기판위에 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 XPS 스펙트럼: (a) Si 2p, (b) C 1s.

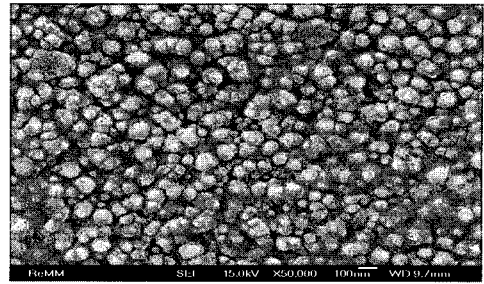
Fig. 6. XPS spectra of poly 3C-SiC thin films grown on a thermally-oxidized Si substrate: (a) Si 2P, (b) C 1s.

그림 7은 각각 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 표면과 단면의 SEM 이미지이다. 표면의 그레인이크고 입자의 크기가 일정한 것을 볼 때 성장 상태가 양호함을 알 수 있다. 성장된 SiC는 2.709 μm 의 두께를 가지며 사진으로부터 알 수 있듯이 밀도가 매우 균일하고 기판의 뒤틀림이나 계면간의 결함없이 양질의 다결정 3C-SiC막이 성장됨을 알 수 있다.

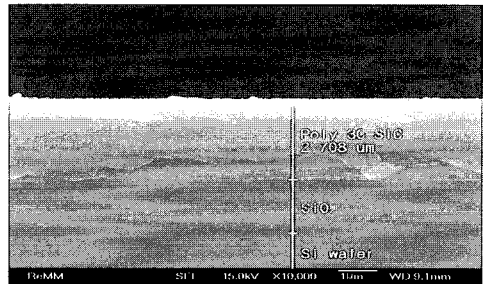
4. 결 론

본 논문은 DSB를 단일 전구체로 사용하여 열산화물을 갖는 Si기판위에 LPCVD로 이중결정성장시킨 다결정 3C-SiC의 물리적 특성을 분석하였다.

XRD, XPS와 FT-IR 분석으로 화학적 조성의 주 성분은 Si와 C가 1 : 1 비율로 존재하는 다결정 3C-SiC임을 확인하였고, 성장이 진행됨에 따라 결함의 정도가 감소하였다. 또한, AFM, SEM과 Raman scattering 분석을 통해 850 $^{\circ}\text{C}$ 의 저온에서 박막내의



(a)



(b)

그림 7. 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 (a) 표면과 (b) 단면의 SEM 이미지.

Fig. 7. SEM images of (a) surface and (b) cross-section of grown poly 3C-SiC thin films.

뒤틀림, 계면간의 결함, 잔류응력이 거의 존재하지 않는 입자의 크기가 고르고 밀도가 균일한 양질의 다결정 3C-SiC 박막이 성장됨을 확인하였다.

따라서, LPCVD로 성장된 다결정 3C-SiC는 차세대 반도체 혹은 SiC-MEMS 분야에 유용하게 적용될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업과 교육인적자원부의 Poster BK21사업 연구결과로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] G. S. Chung, "Thin SOI structures for sensing and integrated circuit applications", Sensors & Actuators A, Vol. 39, p. 241, 1993.

- [2] P. M. Sarro, "Silicon carbide as a new MEMS technology", *Sensors & Actuators A*, Vol. 3, p. 210, 2000.
- [3] D. Gao, B. J. Wijesundara, C. Carraro, R. T. Howe, and R. Maboudian, "Characterization of residual strain of residual strain in SiC films deposition using 1, 3-disilabutane for MEMS application", *J. Microlith., Microfab., Microsyst.*, Vol. 2, p. 259, 2003.
- [4] C. R. Stoldt, C. Carraro, W. R. Ashurst, D. Gao, R. T. Howe, and R. Maboudian, "A low-temperature CVD process for silicon carbide MEMS", *Sensors and Actuators A*, Vol. 97, p. 410, 2002.
- [5] R. J. Jwanowski, K. Fronc, M. Heinone, and Paszkowics, "XPS and XRD study of crystalline 3C-SiC grown by sublimation", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 286, p. 143, 1999.
- [6] G. Brauer, A. Anwand, F. Eichhorn, W. Skorupa, C. Hofer, C. Teichert, J. Kuriplach, J. Cizek, I. Prochazka, P. G. Coleman, T. Nozawa, and A. Kohyama, "Characterization of a SiC/SiC composite by X-ray diffraction, atomic force microscopy and positron spectroscopies", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, No. 8, p. 3342, 2006.
- [7] M. B. J. Wijesundara, G. Valente, W. R. Ashurst, R. T. Howe, A. P. Pisano, C. Carraro, and R. Maboudian, "Single-source chemical vapor deposition of 3C-SiC films in a LPCVD reactor I. Growth structure, and chemical characterization", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151, No. 3, p. C210, 2004.
- [8] Mandracci, U. M. Meotto, and G. Barucca, "Poly-crystalline SiC growth and characterization", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 238, p. 331, 2004.
- [9] Y. Mitsugu, I. Keiko, O. Miyuki, I. Tomomi, and S. Yushi, "Raman scattering spectroscopy of 3C-SiC(111) heteroepitaxial films", *Jpn. J. Appl. phys.*, Vol. 33, p. 997, 1994.
- [10] T. M. Méjean, E. Abdelmoun, and P. Quintard, "Oxide layer on silicon carbide powder: a FT-IR investigation", *J. Molecular Structure*, Vol. 349, p. 105, 1995.