

## HMDS 단일 전구체를 이용한 다결정 3C-SiC 박막 성장

### Growth of Polycrystalline 3C-SiC Thin Films using HMDS Single Precursor

정귀상<sup>1,a</sup>, 김강산<sup>1</sup>, 한기봉<sup>1</sup>

(Gwiy-Sang Chug<sup>1,a</sup>, Kang-San Kim<sup>1</sup>, and Ki-Bong Han<sup>1</sup>)

#### Abstract

This paper describes the characteristics of polycrystalline  $\beta$  or 3C (cubic)-SiC (silicon carbide) thin films heteroepitaxially grown on Si wafers with thermal oxide. In this work, the poly 3C-SiC film was deposited by APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) method using HMDS (hexamethyldisilane:  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ ) single precursor. The deposition was performed under various conditions to determine the optimized growth conditions. 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  $\text{SiO}_2$  were measured by SEM (scanning electron microscope). Finally, depth profiling was investigated by GDS (glow discharge spectrometer) for component ratios analysis of Si and C according to the grown 3C-SiC film thickness. From these results, the grown poly 3C-SiC thin film is very good crystalline quality, surface like mirror and low defect. Therefore, the poly 3C-SiC thin film is suitable for extreme environment, Bio and RF MEMS applications in conjunction with Si micromaching.

**Key Words** : Poly 3C-SiC, SiC-MEMS, APCVD, HMDS

#### 1. 서론

자동차, 우주항공, 조선 등의 수송기계엔진, 발전소, 화학 플랜트 그리고 신소재 및 반도체공정 장비 분야에서 초고온, 내부식성, 내산화성, 내방사선 특성을 갖는 초정밀 제어용 각종 마이크로 센서 및 액츄에이터가 요구되고 있다. 지난 수년간 SOI, SOS, DLC 그리고 SiCN 소재를 기반으로 한 연구가 수행되고 있지만, 고가이며 미세가공이 어렵고 300 °C 이상의 고온에서 사용이 불가능하다[1-3].

최근에 Si-MEMS 기술의 급속한 발달에 따라 Si 마이크로머시닝기술에 적합하며 극한 환경뿐만 아니라 바이오 및 초고주파 MEMS 분야에 적합한

차세대 반도체 소재개발이 요구되고 있다.

이러한 Si-MEMS의 문제점들을 극복할 수 있는 방안중의 하나로 우수한 물리적, 전기적, 기계적, 열적, 광학적 특성뿐만 아니라 생체에도 적합하며 Si 표면 마이크로머시닝기술을 이용할 수 있는 SiC-MEMS에 대한 관심이 증대되고 있다[4,5].

특히, 200가지 이상의 다형이 존재하는 SiC중에서도  $\beta$  혹은 3C (cubic)-SiC는 다른 종류와 비교해서 대면적화가 가능하고 Si-MEMS 기술을 그대로 적용할 수 있다[6]. 따라서, 3C-SiC 박막과 Si-MEMS의 융합은 차세대 IT, BT, ST 및 ET 산업에 필요한 핵심 부품개발에 기여할 것이다.

3C-SiC는 입자의 결정구조에 따라 단결정과 다결정으로 나누어지는데 일반적으로 단결정 3C-SiC는 다결정에 비해 성장온도가 높기때문에 Si과 SiC의 격자 부합함과 열팽창 계수의 차이 등으로 인하여 발생된 잔류응력으로 기판 및 구조물의 변형 그리고 결정배열이 틀어지는 결함이 발생하게

1. 울산대학교 전기전자정보시스템공학부

(울산시 남구 무거2동 산29)

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

접수일자 : 2006. 10. 16

1차 심사 : 2007. 1. 16

심사완료 : 2007. 1. 24

된다[7]. 한편, 다결정 3C-SiC의 경우는 단결정에 비해 상대적으로 성장온도가 낮기 때문에 잔류응력의 영향이 상대적으로 적다. SiC-MEMS의 적용 측면에서 양질의 대면적 다결정 3C-SiC 박막 형성이 대단히 중요하다.

지금까지 CVD법을 이용한 Si기판위에 3C-SiC 박막성장용은 주로  $\text{SiH}_4(\text{SiHCl}_3)$ 와  $\text{C}_3\text{H}_8$ 처럼 각각의 Si와 C를 따로 포함하고 있는 두 개의 전구체를 사용하였다[8]. 그러나, 이러한 두 개의 전구체 사용은 SiC형성을 위한 Si와 C의 정확한 화학량론적인 제어가 어려우며 특히,  $\text{SiH}_4$ 의 경우는 폭발 위험성과 독성으로 인한 환경오염의 문제점이 있다. 따라서, 최근에는 Si와 C를 동시에 포함하고 화학량론적으로 Si와 C의 결합비율을 가지며 상온에서 폭발의 위험성과 독성이 적은 1, 3-disilabutane (DSB :  $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_3$ ), tetramethyldisilan (TMS :  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) 그리고 hexamethyldisilane (HMDS :  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ ) 등의 단일 전구체를 이용한 연구가 진행되고 있다[9].

따라서, 본 연구에서는 HMDS를 단일 전구체로 사용해서 APCVD법으로 산화막이 형성된 Si기판위에 다결정 3C-SiC 박막을 성장시켜 물리적, 화학적인 특성을 분석하여 최적의 성장공정조건을 확립하였다.

## 2. 실험

그림 1은 본 연구에서 사용한 APCVD 장치의 도식적으로 나타낸 것이다. 산화막이 형성된 Si(100)기판은 graphite susceptor위에 놓고 RF coil의 중앙에 위치에 놓았다. 반응관의 초기화를 위한 진공공을 잡아주고 Ar과  $\text{H}_2$ 를 상압이 될 때까지 불어넣는 Ar purging cycle을 3회 수행하였다. Graphite susceptor의 온도를 올리면서 전구체를 주입하였으며 성장온도까지의 ramping up time은 2분이하로 조정했으며 성장시간은 30분이었다. HMDS의 유량을 7 sccm 고정시킨 상태에서, 50 °C 단위로 1000~1200 °C 온도범위에서 성장했으며 또한, 최적의 성장온도에서 HMDS 전구체를 6~9 sccm 조절하여 유량별로 성장하였다.

본 연구에서 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 결합구조는 XRD (X-ray diffraction)와 FT-IR (fourier transform-infrared spectrometers)으로 각각 평가했으며 표면과 박막 두께에 따른 화학조성은 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)와

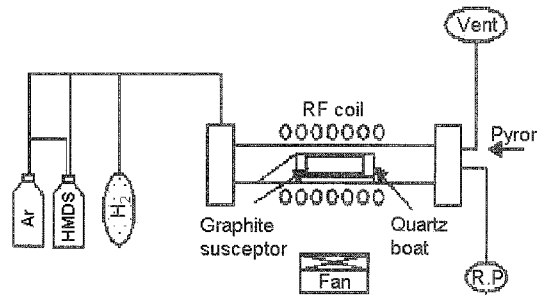


그림 1. 다결정 3C-SiC 박막 결정성장용 APCVD 장치 도식도.

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

GDS (glow discharge spectrometer)로 각각 분석하였다. 또한, 3C-SiC와  $\text{SiO}_2$  계면간의 결합과 성장된 3C-SiC 박막의 밀도 및 성장률은 SEM (scanning electronic microscope)으로 그리고 박막의 거칠기는 AFM (atomic force microscope)으로 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 산화막이 성장된 Si기판위에 HMDS 단일 전구체와 APCVD법으로 온도별로 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 XRD (X'pert AP) 회절 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 Si기판위에 이중결정 성장된 다결정 3C-SiC의 경우는  $2\theta = 36^\circ, 69^\circ$ 에서 SiC와 Si 결정면 피크가 각각 나타난다[10]. 본 연구에서는 SiC와 Si 피크의 상대적인 크기 차이로 인한 오차를 줄이기 위해 Si기판의 피크 ( $2\theta = 69^\circ$ )는 기기 자체에서 제거하였으며,  $2\theta = 35.6^\circ$ 에서 SiC (111) 결정피크가 관측되었으며 SiC의 결정이 형성됨을 확인하였다. 성장 온도 1100 °C이후에서 피크의 크기가 강해지고 피크 폭의 좁아졌다. 성장온도가 높을수록 다결정 3C-SiC 박막의 결정성이 향상되었다.

그림 3은 온도별로 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 원자들간의 결합상태를 FT-IR로 분석한 결합구조 스펙트럼을 나타낸 것이다. Si와 C의 결합구조는 파수  $792\text{ cm}^{-1}$  영역에서 진동하여 반응한다[11]. 본 연구에서 성장된 다결정 3C-SiC 박막은  $790\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 피크가 나타났으며  $1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 산화막에 의한 Si와 O의 결합 피크

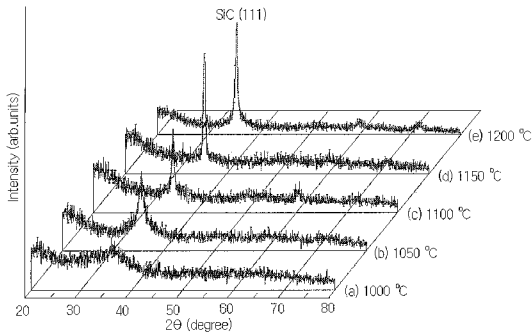


그림 2. 열산화된 Si기판위에 성장시킨 다결정 3C-SiC 박막의 XRD 스펙트럼.

Fig. 2. XRD spectra of the poly 3C-SiC thin film grown on the oxidized Si substrate.

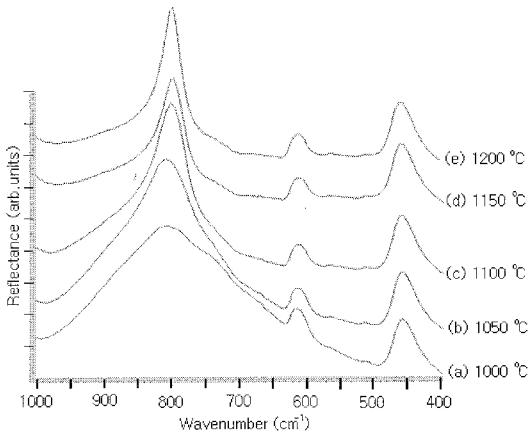


그림 3. 열산화된 Si기판위에 성장시킨 다결정 3C-SiC 박막의 FT-IR 스펙트럼.

Fig. 3. FT-IR spectrum of the poly 3C-SiC thin films grown on the oxidized Si substrate.

는 측정범위를 조절하여 나타내지 않았다. 1100 °C 이후부터 성장온도가 증가할수록 피크의 폭은 좁아지고 크기는 강했으며 이것은 XRD의 분석 결과와 동일하다. 따라서, 1100 °C 이상의 결정성장온도에서 다결정 Si-C의 결합구조와 결정성이 양호해짐을 알 수 있다.

그림 4는 1100 °C의 성장온도에서 HMDS의 유량을 6 ~ 9 *sccm*으로 변화시키며 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 SEM 이미지들이다. 표면분석 결과 4(a)는 SiC의 grain 크기가 매우 작아 결정과

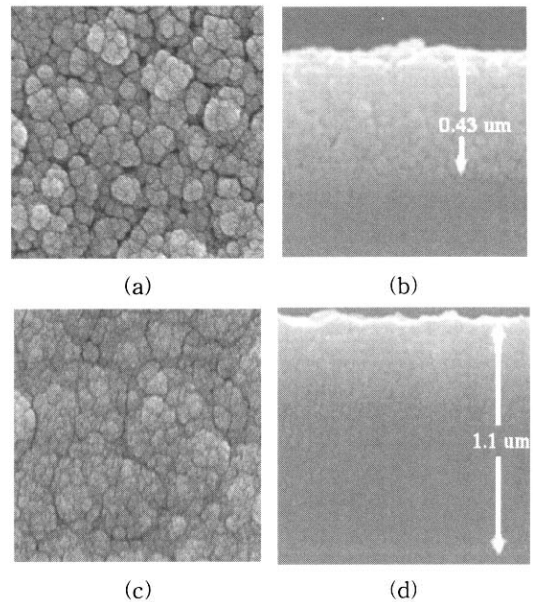


그림 4. HMDS 유량에 따라 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 표면 및 단면 SEM 이미지; 6 *sccm*에서의 (a) 표면 및 (b) 계면, 8 *sccm*에서의 (c) 표면 및 (d) 계면

Fig. 4. Surface and cross-section SEM images of the grown poly 3C-SiC thin film according to HMDS flow ratio; (a) surface and (b) cross-section at 6 *sccm*, (c) surface and (d) cross-section at 8 *sccm*

결정 사이에 틈이 보이는 반면, 4(c)는 grain의 크기가 매우 크고 grain boundary가 뚜렷하며 결정 사이에 틈이 없었다. 또한, 계면분석에서 4(b)는 결정입자 사이에 빈공간이 보이는 반면, 4(d)는 이러한 빈공간이 없이 균일하게 성장되었음을 알 수 있다. 이것은 6 *sccm*의 경우, 반응가스의 유량이 결정성장의 요구치를 만족시키지 못했기 때문으로 사료된다. 그러나, 8 *sccm*이상으로 유량을 증가시켜도 큰 차이를 보이지 않았다.

그림 5은 산화막이 형성된 Si기판위에 성장된 다결정 3C-SiC 박막에 존재하는 원소의 함유량을 분석한 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서, 성장온도는 1100 °C이며 HMDS 유량은 8 *sccm*였다. 아르곤 이온 에칭으로 30초간 표면의 오염물질을 제거했으며 Si 2p와 C 1s의 피크 부분을 core level scan하여 binding energy와 intensity의

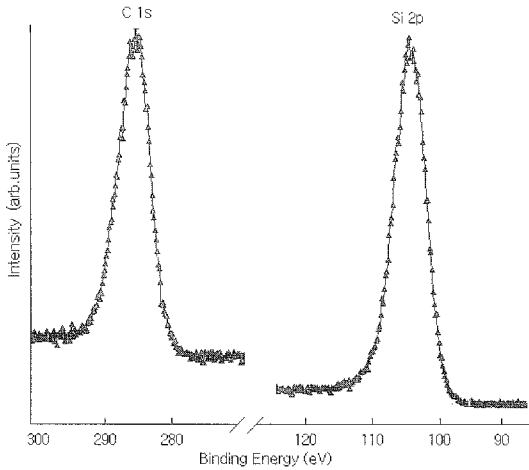


그림 5. 열산화된 Si기판위에 성장시킨 다결정 3C-SiC 박막의 XPS 스펙트럼.

Fig. 5. XPS spectrum of poly 3C-SiC thin films grown on the oxidized Si substrate.

관계를 측정하였다. 본 연구에서는 binding energy 가 100.15 eV와 283.25 eV에서 각각 Si 2p와 C 1s의 피크가 나타났으며 이 측정값은 각 원자 궤도의 고유치와 일치한다[12]. 원소의 함유량 분석결과, Si 2p는 45.796 %, C 1s는 45.487 %로 각각 측정되었으며 Si/C의 비율이 1 : 1로 나타났다. 따라서, 1100 °C에서 화학량론적으로 Si와 C의 결합을 형성했음을 알 수 있다.

그림 6은 2 μm의 두께로 성장된 3C-SiC 박막의 깊이에 따른 원소의 성분분포를 GDS로 분석한 depth profiling을 나타낸 것이다. 표면에서부터 Si 기판까지 식각을 통해 방출된 물질을 분석했으며 표면에서부터 산화막이 있는 계면까지 Si와 C의 비율이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 표면에 비해 SiO<sub>2</sub>에 인접한 SiC층에서 intensity가 낮은 것은 본 연구에서 사용한 열산화막을 갖는 기판인 비정질 구조인 산화막에 의한 영향으로 Si와 C의 결정성이 좋지 않기 때문으로 사료된다. 그러나, 3C-SiC 막의 두께가 증가할 수록 고유의 결정성 회복으로 인해 intensity가 증가함을 알 수 있다.

그림 7는 8 sccm의 HMDS 유량과 1100 °C에서 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 평탄도를 AFM으로 분석한 것으로 10 μm × 10 μm 범위의 표면형상을 3D 영상으로 나타낸 것이다. RMS 거칠기는 61.201 nm로 나타났다. 이러한 거칠기는 성장조건의 변화에 따라 개선될 수 있으며[13] 특히, 도핑이나

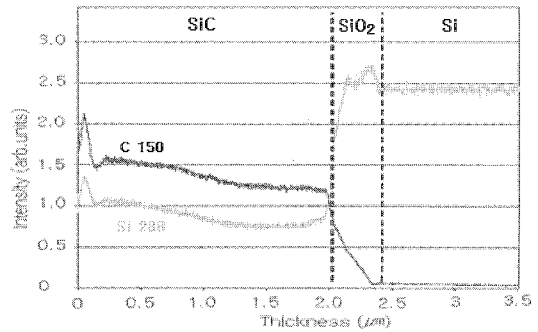


그림 6. 2 μm 두께로 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 깊이에 따른 GDS 분석.

Fig. 6. Depth profiling of the grown poly 3C-SiC thin films with 2 μm by GDS.

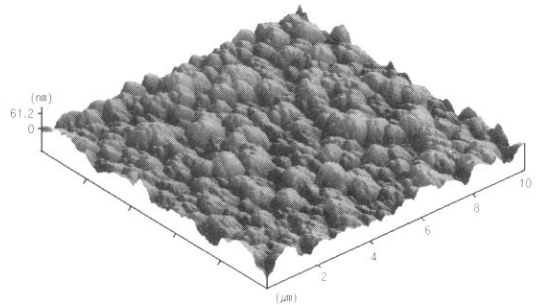


그림 7. 성장된 다결정 3C-SiC 박막의 AFM 이미지(rms = 61.201 nm).

Fig. 7. AFM images of the grown poly 3C-SiC thin film(rms = 61.201 nm).

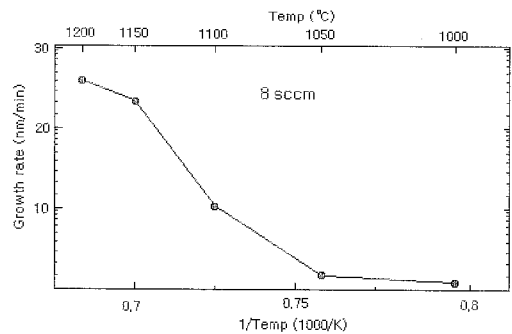


그림 8. 성장온도에 따른 다결정 3C-SiC 박막의 성장률 변화.

Fig. 8. Growth rate variations of the poly 3C-siC thin films according to growth temperatures.

수소의 첨가에 의해 향상될 것으로 기대된다.

그림 8은 8 sccm의 HMDS 유량에서 성장온도에 따른 다결정 3C-SiC 박막의 성장률을 나타낸 것이다. 1/T을 함수로 하여 1000 °C에서 1200 °C까지 분석하였다. XRD와 FT-IR의 결과와 유사하게 1100 °C 이후에서 성장률은 급격한 변화를 보였다. 이것은 1100 °C에서부터 전구체의 분해와 재결합이 활발히 일어남을 의미한다[14].

#### 4. 결 론

본 논문은 HMDS를 단일 전구체로 사용하여 산화막이 증착된 Si기판위에 APCVD로 다결정 3C-SiC 박막을 성장하였으며 MEMS를 위한 최적의 성장 조건과 특성을 분석하였다. XRD와 FT-IR로 박막의 결정성을 온도별로 분석한 결과 최적의 성장온도는 1100 °C였다. 또한, 반응가스의 유량에 따른 박막의 변화는 SEM으로 분석했으며 8 sccm의 HMDS 조건에서 표면과 계면의 상태가 양호함을 알 수 있었다. 특히, XPS와 GDS 분석으로 박막 표면의 성분비는 Si와 C가 1 : 1로 존재하며 깊이 에 따라 결합 비율이 일정하게 유지되는 양질의 다결정 3C-SiC 박막이 성장됨을 확인하였다.

따라서, APCVD법과 HMDS 단일 전구체를 이용하여 산화막을 갖는 Si기판위에 성장된 다결정 3C-SiC 박막은 차세대 SiC-MEMS에 유용하게 사용될 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업 연구결과로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

[1] M. R. Werner and W. R. Fahrner, "Review on materials, microsensors, system, and devices for high-temperature and harsh-environment applications", IEEE Trans. on Indus. Electro., Vol. 48, p. 249, 2001.

[2] N. Barbour and G. Schmidt, "Inertial sensor technology trends", IEEE Sensors J., Vol. 4, p. 332, 2001.

[3] L. A. Liew, R. A. Saravanan, V. M. Bright,

M. L. Dunn, J. W. Daily, and R. Rajhrner, "Processing and characterization of silicon carbon-nitride ceramics: application of electrical properties towards MEMS thermal actuators, Sensors & Actuators A, Vol. 103, p. 171, 2003.

[4] P. M. Sarro, "Silicon carbide as a new MEMS technology", Sensors & Actuators A, Vol. 82, p. 210, 2000.

[5] G. Kotzar, M. Freas, P. Abel, A. Fleischman, S. Roy, C. Zorman, J. M. Moran, and J. Melzak, "Evaluation of MEMS materials of construction for implantable medical devices", Biomaterials, Vol. 23, p. 2727, 2002.

[6] D. Gao, B. J. Wijesundara, C. Carraro, R. T. Howe, and R. Mabudian, "Recent progress toward manufacturable polycrystalline SiC surface micromachining technology", IEEE Sensors J., Vol. 4, p. 441, 2004.

[7] D. Gao, B. J. Wijesundara, C. Carraro, R. T. Howe, and R. Mabudian, "Characterization of residual strain of residual strain in SiC films deposition using 1, 3-dililiabutane for MEMS application", J. Microlith., Microfab., Microsys., Vol. 2, p. 259, 2003.

[8] Y. T. Yang, K. L. Ekinici, X. M. H. Huang, L. M. Schiavone, and M. L. Roukes, "Monocrystalline silicon carbide nanoelectromechanical systems", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, p. 162, 2001.

[9] C. R. Stoldt, C. Carraro, W. R. Ashurst, D. Gao, R. T. Howe, and R. Mabudian, "A low-temperature CVD process for silicon carbide MEMS", Sensors & Actuators A, Vol. 97, p. 410, 2002.

[10] M. B. J. Wijesundara, G. Valente, W. R. Ashurst, R. T. Howe, A. P. Pisano, C. Carraro, and R. Mabudian, "Single-source chemical vapor deposition of 3C-SiC films in a LPCVD reactor I. growth structure, and chemical characterization", J. Electrochem. Soc., Vol. 151, p. C210, 2004.

[11] U. Mandracci, M. Meotto, and G. Barucca, "Polycrystalline SiC growth and characterization", Appl. Surf. Sci., Vol. 238, p. 331, 2004.

[12] R. J. Jwanowski, K. Fronc, M. Heinone, and

- Paszkowics, "XPS and XRD study of crystalline 3C-SiC grown by sublimation", J. Alloys & Compounds, Vol. 286, p. 143, 1999.
- [13] S. R. Kodigala, I. Bhat, T. P. Chow, J. K. Kim, and E. F. Schubert, "Surface studies of SiC epitaxial layers grown by chemical vapor depositions", Materials Sci & Eng. B, Vol. 129, p. 22, 2006.
- [14] 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.