

APCVD법으로 증착한 3C-SiC 박막의 라만 산란 특성

Raman Scattering Characteristics on 3C-SiC Thin Films Deposited by APCVD Method

정준호¹, 정귀상^{1,a}

(Junho Jeong¹ and Gwi-Sang Chung^{1,a})

Abstract

This paper describes the Raman scattering characteristics of polycrystalline (poly) 3C-SiC thin films, in which they were deposited on the oxidized Si substrate by APCVD method according to growth temperature. Since the phonon modes were not measured for 0.4 μm thick 3C-SiC, 2.0 μm thick 3C-SiC deposited on the oxidized Si at 1180 $^{\circ}\text{C}$, in which TO (transverse optical mode) and LO (longitudinal optical mode) phonon modes were appeared at 794.4 and 965.7 cm^{-1} , respectively. The broad FWHM (full width half maximum) can explain that the crystallinity of 3C-SiC deposited at 1180 $^{\circ}\text{C}$ becomes polycrystalline instead of disorder crystal. Additionally, the ratio of intensity $I_{\text{LO}}/I_{\text{TO}} \approx 1.0$ of 3C-SiC indicates that the crystal disorder of 3C-SiC/SiO₂/Si is small. Compared poly 3C-SiC/SiO₂ with SiO₂/Si interfaces, 1122.6 cm^{-1} phonon mode was measured which may belong to C-O bonding and two phonon modes, 1355.8 and 1596.8 cm^{-1} related to D and G bands of C-C bonding in the Raman range of 200 to 2000 cm^{-1} .

Key Words : Raman spectra, Poly 3C-SiC, APCVD, Stress, M/NEMS

1. 서 론

SiC(Silicon Carbide)는 고온 동작, 내방사성, 내부식성, 고내전압, 고신뢰성, 고전력 특성뿐만 아니라 기계적 특성이 우수하기 때문에 고압, 고주파, 고온용 차세대 반도체로 크게 주목을 받고 있다[1,2]. 특히, SiC는 Si에 비해서 큰 밴드갭, 높은 전계파괴 강도, 열전도율과 전자의 포화 드리프트 속도가 크고 Mohs'지수가 약 9정도로 다이아몬드 다음가는 견고성, 고압, 내부식성, 빠른 응답특성과 신뢰성 있는 정확한 측정 및 제어가 가능하기 때문에 극한 환경 M/NEMS(micro/nano electro mechanical system)로써 최근에 활발히 연구·개발되고 있다.

특히, SiC중에서도 입방형 결정구조(β - 혹은 3C-SiC)는 전자이동도가 1000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로서 육방형 결정구조의 SiC(4H-SiC: 950 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 6H-SiC: 450 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)에 비하여 우수하며, Si 소자 가공기술을 적용할 수 있어 고온, 고주파용 전자소자 및 M/NEMS 분야에 가장 적합하다. 이러한 우수한 특성을 갖는 3C-SiC를 이용한 전기, 전자, 정보통신 그리고 M/NEMS 개발을 위해 양질의 3C-SiC 박막성장기술이 선행되어야 한다[3,4].

3C-SiC는 입자의 결정구조에 따라 단결정과 다결정으로 나누어지는데 일반적으로 단결정 3C-SiC는 다결정에 비해 성장온도가 높기때문에 Si과 SiC의 격자 부정합(20%)과 열팽창 계수의 차이(8%) 등으로 인하여 발생된 잔류응력으로 기판 및 구조물의 변형 그리고 결정배열이 틀어지는 결함이 발생하게 된다[5,6]. 한편, 다결정 3C-SiC의 경우는 단결정에 비해 상대적으로 성장온도가 낮기 때문에 잔류응력의 영향이 상대적으로 적다. SiC-M/NEMS의 적용 측면에서 양질의 대면적 다결정

1. 울산대학교 전기전자정보시스템공학부
(울산시 남구 무거동 산29)

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

접수일자 : 2007. 5. 7

1차 심사 : 2007. 6. 14

심사완료 : 2007. 6. 21

3C-SiC 박막 형성이 대단히 중요하다. SiC와 Si사이에서 발생하는 격자부정합과 열팽창계수의 차이에 의한 결함을 줄이기 위한 적합한 기판을 찾는 것이 고품질의 SiC 성장을 위해서 대단히 중요하다[7,9].

따라서, 본 연구에서는 비파괴적인 방법인 라만 산란으로 APCVD법으로 열산화막을 갖는 Si기판 위에 성장된 3C-SiC 막의 TO (transverse optical mode) and LO (longitudinal optical mode) 모드를 분석하여 막의 결정성장 형태와 스트레스를 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서는 APCVD법으로 성장온도에 따라 약 800 nm의 열산화막을 갖는 Si기판위에 다결정 3C-SiC 박막을 성장시켰다. 여기서, 주입되는 가스 [HMDS ($\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$): 8 sccm, H_2 : 100 sccm]들은 반응관의 중심에 있는 SiC가 코팅된 susceptor위에 기판과 평행하게 흘러다[10]. X-선 회절로 성장된 3C-SiC 막의 격자 평면은 (111)이라는 것을 확인하였다. 1000 °C~1200 °C에서 0.4 μm 그리고 1180 °C에서 2.0 μm 성장된 3C-SiC 막을 라만(Renishaw Ramanscope 1000) 분석용 샘플로 사용했다. 시료의 라만 스펙트럼들은 실온에서 얻었으며 이때 사용된 파장은 Ar^+ 이온 레이저 514.5 nm이고 출력은 20 mW였다. 표면에 조사된 빛의 초점의 최대 반경은 1.5 mm이며 조사된 빛과 반사된 빛을 집적시키는데 사용된 마이크로 렌즈의 배율은 20이며 분해능은 1.0 cm^{-1} 이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 APCVD법으로 열산화된 Si기판위에 성장 온도별로 0.4 μm 두께로 성장된 3C-SiC 막의 라만 변화를 분석한 결과이다. 여기서, 사용한 Ar^+ 이온 레이저 빛은 SiC [111] ($\perp Z$) 방향으로 분극화시켜 XRD 측정값으로 얻은 SiC (111) 평면의 수직 방향으로 조사된 후, [-100] 방향으로 반사된 빛의 강도를 분석하였다. 1000 °C에 성장한 3C-SiC의 TO와 LO 포논 모드는 나타나지 않았다. 그러나, 1180 °C와 1200 °C인 경우에는 LO와 TO 모드가 나타났지만, Si기판의 광학 포논 모드가 3C-SiC의 LO와 TO 모드보다 상대적으로 매우 크므로 강도가 약하게 나타나기 때문에 강도가 약해

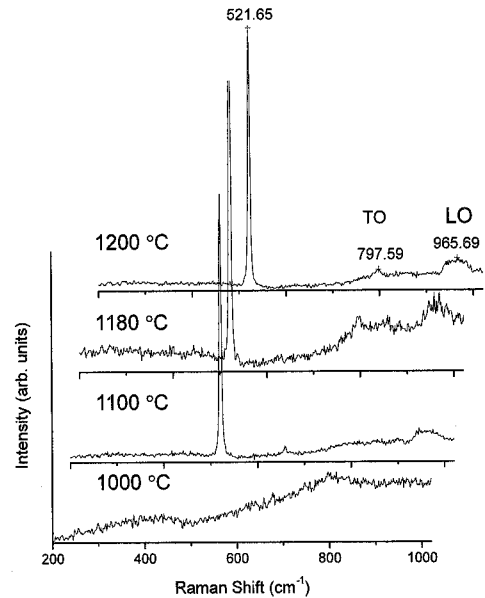


그림 1. APCVD법에 의한 성장온도에 따른 0.4 μm 두께를 갖는 다결정 3C-SiC 박막의 라만 변화.

Fig. 1. Raman shifts of 0.4 μm thick poly 3C-SiC thin films according to growth temperature by APCVD method.

서 정확한 LO와 TO 모드를 구별하기가 어렵다. 이것은 SiC의 두께가 상대적으로 기판의 두께보다 매우 얇은 0.4 μm 이기 때문에 LO와 TO 모드가 797.6 cm^{-1} 과 965.7 cm^{-1} 에서 넓게 퍼져서 라만 정점이 아주 약하게 나타났다. 따라서, 정량적인 라만 정점과 응력을 얻기 위해서는 두꺼운 막이 필요하다[11,12].

또한, 결정 성장온도에 따라 3C-SiC 막의 XRD 산란각 강도와 반치폭이 매우 좁게 이동하기 때문에 3C-SiC의 얇은 두께때문에 적은 포논 농도에 의한 강도 감소 현상으로 사료된다. 따라서, TO와 LO 모드가 넓게 퍼져있다고 3C-SiC 막을 비정질이라고는 단정할 수 없다.

일반적으로 1350 °C에서 APCVD로 성장한 3C-SiC는 단결정이기 때문에 성장온도에 따라 3C-SiC 막은 단결정으로 성장되는 과정을 추측할 수 있다. 그리고 열산화막위에 성장된 3C-SiC 막은 다결정 SiC(111)로 성장한 것이라고 XRD로 입증할 수 있다. 일반적으로 빛의 파장에 따라 물질에 투과하는 깊이가 다르며 Ar^+ 이온 레이저 파장에 대한 유효 투과 깊이 $\delta = \alpha/2$ (α = 흡수 계수)는 $\delta = 2 \text{ mm}$

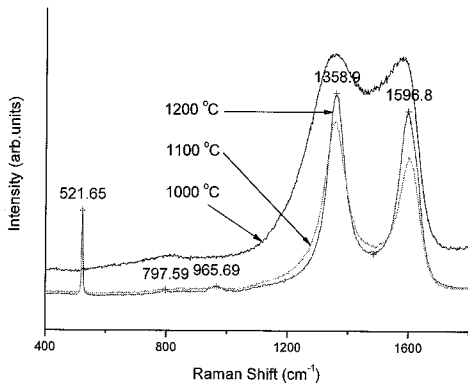


그림 2. 0.4 μm 성장한 poly 3C-SiC 박막의 영역 400 cm^{-1} 에서 2000 cm^{-1} 까지에 대한 라만 변화.

Fig. 2. Raman shifts of 0.4 μm thick poly 3C-SiC thin films with in 400 cm^{-1} and 2000 cm^{-1} .

정도 이다[13]. 이 사실은 빛의 조사량에 대해 3C-SiC에서 발생하는 포논 농도보다 Si에서 발생하는 양이 많기 때문에 Si 포논 정점이 강하게 나타난다고 사료된다. 또한, 성장온도가 증가할수록 3C-SiC의 결정화가 증가함으로 3C-SiC/SiO₂에서 산란된 라만 파장이 적어지므로 비록 상대적으로는 하지만, Si 포논 정점 522 cm^{-1} 이 비교적 강하게 나타남을 알 수 있다.

그림 2는 APCVD법에 의한 성장온도에 따른 다결정 3C-SiC 박막의 라만 스펙트럼 영역을 200 cm^{-1} 에서 2000 cm^{-1} 까지 확장하여 측정된 결과이다. 그림에서도 알 수 있듯이 SiC 포논 모드가 아닌 1358.9 cm^{-1} 과 1596.8 cm^{-1} 의 라만 정점이 측정되었다. 1000 °C에서는 활성탄(activated charcoal)과 같은 탄소 혼합이 있는 것 같이 보인다[14]. 그러나, 1100 °C와 1200 °C에서는 흑연 라만 정점들인 1355 cm^{-1} 과 1575 cm^{-1} 과는 다른 영역에서 나타났다. 그러나, 3C-SiC 라만 강도의 비 $I(1358.9)/I(1596.8) \approx 0.9$ 는 흑연의 비 $I(1355)/I(1575) \approx 0.05$ 와는 다르게 나타났다[14]. G 밴드의 라만 정점 영역이 1580 cm^{-1} 에서 1600 cm^{-1} 이고 D 밴드의 강도가 G 밴드의 강도가 크므로 나노입자 흑연과 혼합되어 있다고 사료된다[15]. 또한, 이 값들은 SWNT(single-wall carbon nanotube)/SiO₂/Si의 라만 정점에서 후방산란 형상(backscattering geometry)로 측정된 1592 cm^{-1} 과 거의 일치한다[17].

따라서, 이러한 라만 이동은 탄소 혼합에 의한 흑연 라만 정점과 유사한 SiC/SiO₂ 계면에서 형성

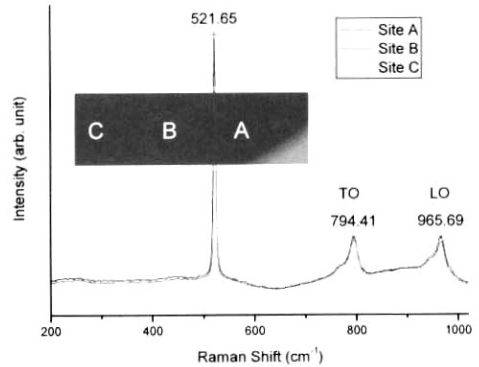


그림 3. 1180 °C에서 2.0 μm 두께로 산화막위에 성장한 3C-SiC 박막의 기체 흐름 3점 위치에 따른 라만 스펙트럼.

Fig. 3. Raman spectra of poly 3C-SiC thin films grown on the oxidized Si substrate according to gas flow 3 sites.

된 결정구조 C-C 결합의 D와 G 밴드의 포논 모드일 것이다. 더구나, SiC/SiO₂ 계면에서 또 다른 C-O 결합이 있어야 한다고 추측된다.

3C-SiC 박막의 두께에 따른 라만 정점을 분석하기 위하여 2.0 μm 의 후막으로 성장시킨 후, 마이크로 라만 측정기로 라만 스펙트럼을 측정했다. 그림 3은 1180 °C에서 2.0 μm 두께로 열산화막위에 성장한 다결정 3C-SiC 막의 기체 흐름 3점 위치에 따라 측정된 라만 스펙트럼 변화이다. 그림 1과는 달리 3C-SiC의 TO와 LO 모드가 뚜렷하게 나타났다. 이것은 3C-SiC의 라만 스펙트럼을 측정하기 위해서는 최소한 2.0 μm 정도는 되어야 한다는 것을 보여주고 있다. 또한, 가스 흐름의 상류(기판의 전방부분)는 하류(기판의 후방부분)의 LO와 TO 모드의 강도보다 상대적으로 약하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 기판 전방부분의 표면 거칠기가 기판 후방부분보다 상대적으로 크기 때문에 산란이 강하게 나타난다는 것으로 사료된다. 그림 3에서 LO 모드 정점값은 967.3 cm^{-1} 로 단결정 3C-SiC의 LO 모드 정점값(972 cm^{-1}) 보다 5 cm^{-1} 정도 작게 나타났다. 그것은 다결정 의한 LO 모드가 이동된 것과 수식 (1)로 계산하면, 스트레스가 증가함을 알 수 있다[18].

$$\omega_{TO} = (796.5 \pm 0.3) + (3734 \pm 30) \left[-\frac{\Delta a}{a_0} \right] \quad (1)$$

$$\omega_{LO} = (973 \pm 0.3) + (4532 \pm 30) \left[-\frac{\Delta a}{a_0} \right]$$

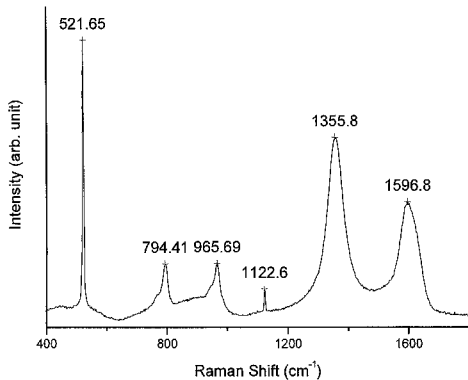


그림 4. 2.0 μm 성장한 poly 3C-SiC 박막의 영역 400 cm^{-1} 에서 1800 cm^{-1} 까지에 대한 라만 변화.

Fig. 4. Raman shifts of 2.0 μm thick poly 3C-SiC thin films in range 400 cm^{-1} and 1800 cm^{-1} .

TO 모드 정점은 794.4 cm^{-1} 로 이것은 단결정의 TO 모드 정점(796 cm^{-1})으로부터 1.4 cm^{-1} 이동한 것을 알 수 있고, 이 값으로부터 양축응력(biaxial stress)은 수식 (2)에 의하여 $\sigma = 428 \text{ MPa}$ 을 얻을 수가 있었다[19]. 그리고 그림 3에서 반치폭이 20 cm^{-1} 정도이므로 다결정 3C-SiC의 특성을 잘 설명하여 주고 있다.

$$\Delta\omega_{TO}(\text{cm}^{-1}) = -3.27\sigma(\text{GPa}) \quad (2)$$

그림 4는 2.0 μm 성장한 3C-SiC 박막의 영역 400 cm^{-1} 에서 1800 cm^{-1} 까지에 대한 라만 변화를 나타낸 것이다. 그림 2와 유사한 결과를 얻었으며 3C-SiC의 두께가 증가함으로써 $I_{(3C-SiC)}/I_{(Si)}$ 와 $I_{(3C-SiC)}/I_{(\text{interface})}$ 사이의 비율들은 0.4 μm 의 비율보다 증가함을 볼 수 있다. 이것은 3C-SiC의 포논 농도가 증가함으로 상대적으로 계면들의 강도가 감소한 것이라 추정된다. 그림 4에서 또 다른 라만 정점이 나타났는데 SiC/SiO₂의 계면에서 결합할 수 있는 경우의 수가 하나가 더 있는데 앞에서 추측한 것과 같이 C-O 결합이며 이것의 포논 모드는 1122.6 cm^{-1} 이다. 따라서, 그림 4로부터 SiC/SiO₂/Si 라만 이동의 계수가 명확히 설명할 수 있게 되었고, SiC/SiO₂/Si는 Si-Si, Si-C, C-O, C-C 결합들이 존재한다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 열산화막을 갖는 Si기판위에 APCVD법으로 성장온도에 따라 0.4 μm 두께의 3C-SiC 박막을 성장시켜 라만 산란을 분석했다. 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 비결정 3C-SiC 막이 형성되었지만, 성장온도가 증가함에 다결정으로 형성되는 과정을 알 수가 있었다. Si/SiO₂ 계면에서 결합된 결정구조에 C-C 결합에 대한 D와 G 밴드의 라만 정점 1358.9 cm^{-1} 과 1596.8 cm^{-1} 가 각각 나타났다. 1180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2.0 μm 두께로 성장된 3C-SiC 막은 LO와 TO 모드가 뚜렷이 나타나기때문에 라만 정점을 얻기 위해서는 최소한 2.0 μm 두께의 막이 필요함을 알 수 있었다. 또한, TO와 LO 모드의 FWHM 으로부터 1180 $^{\circ}\text{C}$ 에 성장한 3C-SiC는 다결정이라는 것을 확인하였다. 더구나, 428 MPa의 양축응력이 3C-SiC 막에 존재함을 알 수 있다.

따라서, 이러한 결과들은 APCVD법으로 성장된 3C-SiC 박막을 이용한 극한 환경, RF 및 바이오 용 M/NEMS 설계시 유용하게 사용 가능할것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업과 Post-BK21지원으로 연구결과를 수행했습니다.

참고 문헌

- [1] P. M. Sarro, "Silicon carbide as a new MEMS technology", Sensors & Actuators A, Vol. 82, p. 210, 2000.
- [2] L. Jiang, R. Cheung, J. Hedley, M. Hassan, A. J. Harris, J. S. Burdess, M. Mehregany, and C. A. Zorman, "SiC Cantilever resonators with electrothermal actuation", Sensors & Actuators A, Vol. 128, p. 376, 2006.
- [3] C. A. Zorman and M. Mehregany, "Silicon carbide for MEMS and NEMS", Proc. IEEE, Vol. 2, p. 1109, 2002.
- [4] M. Mehregany and C. A. Zorman, "SiC MEMS: Opportunities and challenges for applications in harsh environments", Thin Solid Films, Vol. 355-356, p. 518, 1999.
- [5] R. Hull, "Properties of crystalline silicon", INSPEC, London, 1999.

- [6] D. N. Talwar and J. C. Sherbondy, "Thermal expansion coefficient of 3C-SiC", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, No. 22, p. 3301, 1995.
- [7] D. Gao, B. J. Wijesundara, C. Carraro, R. T. Howe, and R. Maboudian, "Recent progress toward a manufacturable polycrystalline SiC surface micromachining technology", *IEEE Sensors J.*, Vol. 4, No. 4, p. 441, 2004.
- [8] N. Jin, G. Quancheng, S. Guosheng, and L. Zhongli, "The ICP etching technology of 3C-SiC films", *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 34, p. 511, 2006.
- [9] S. H. Kim, C. E. Kim, and Y. J. Oh, "Influence of Al₂O₃ buffer layer on the crystalline structure and dielectric property of PbTiO₃ thin film by sol-gel processing", *J. of Mater. Sci. Lett.*, Vol. 16, No. 4, p. 257, 1997.
- [10] 정귀상, 김강산, 한기봉, "HMDS 단일 전구체를 이용한 다결정 3C-SiC 박막 성질", *전기전자재료학회논문지*, 20권, 2호, p. 156, 2007.
- [11] G. V. Zaia, "Epitaxial growth of Si and 3C-SiC by chemical vapor deposition", *Technischen Uni.*, Ph.D. Thesis, 2002.
- [12] Z. C. Feng, J. Mascarenhas, W. J. Choyke, and J. A. Powell, "Raman scattering studies of chemical-vapor-deposited cubic SiC films of (100) Si", *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, p. 3176, 1988.
- [13] H. Harima, "Raman scattering characterization on SiC", *Microelectron. Eng.*, Vol. 83, p. 126, 2006.
- [14] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman spectrum of graphite", *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, p. 1126, 1970.
- [15] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Phys. Rev. B*, Vol. 61, p. 14095, 2000.
- [16] D. W. Feldman, J. H. Parker, Jr. W. J. Choyke, and L. Patrick, "Phonon dispersion curves by raman scattering in SiC, ploytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R", *Phys. Rev. B*, Vol. 173, p. 787, 1968.
- [17] A. Jorio, A. G. Souza Filho, V. W. Brar, A. K. Swan, M. S. Ulnu, B. B. Goldberg, A. Righi, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Polarized resonant raman study of isolated single-wall carbon nanotubes: symmetry selection rules, dipolar and multipolar antenna effects", *Phys. Rev. B*, Vol. 65, p. 1214021, 2002.
- [18] D. Olego, M. Cardona, and P. Vogl, "Pressure dependence of the optical phonons and transverse effective charge in 3C-SiC", *Phys. Rev. B*, Vol. 25, No. 6, p. 3878, 1982.
- [19] W. L. Zhu, J. L. Zhu, S. Nishino, and G. Pezzotti, "Spatially resolved raman spectroscopy evaluation of residual stresses in 3C-SiC layer deposited on Si substrates with different crystallographic orientations", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, p. 2346, 2006.