

접촉각 측정방법을 이용한 SiC 단결정의 극성표면 판별에 있어 자연산화막의 영향

박진용¹, 김정곤², 김대성¹, 유우식², 이원재¹ 

¹ 동의대학교 신소재공학과

² WaferMasters, Inc.

Effect of Native Oxide Layer on the Water Contact Angle to Determine the Surface Polarity of SiC Single Crystals

Jin Yong Park¹, Jung Gon Kim², Dae Sung Kim¹, Woo Sik Yoo², and Won Jae Lee¹

¹ Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

² WaferMasters, Inc., CA 94568, USA

(Received February 20, 2020; Revised March 2, 2020; Accepted March 6, 2020)

Abstract: The wettability of silicon carbide (SiC) crystal, which has 6H-SiC and 4H-SiC regions prepared using the physical vapor transport (PVT) method, is quantitatively analyzed using dispensed deionized (DI) water droplets. Regardless of the polytypes in SiC, the average of five contact angle measurements showed a difference of about 6° between the Si-face and C-face. The contact angle on the Si-face (C-face) is measured after the removal of the native oxide using BOE (6:1), and revealed a significant decrease of the contact angle from 74.9° (68.4°) to 47.7° (49.3°) and from 75.8° (70.2°) to 51.6° (49.5°) for the 4H-SiC and 6H-SiC regions, respectively. The contact angle of the Si-face recovered over time during room temperature oxidation in air; in contrast, that of the C-face did not recover to the initial value. This study shows that the contact angle is very sensitive to SiC surface polarity, specific surface conditions, and process time. Contact angle measurements are expected to be a rapid way of determining the surface polarity and wettability of SiC crystals.

Keywords: Silicon carbide, Contact angle, Native oxide layer, Wettability, Surface polarity

1. 서론

SiC는 원소 주기율표상의 4족 원소인 Si와 C로 구성된 화합물 반도체이다. Si에 비해 10배 높은 절연 파괴 및 전계 강도를 가지며 3배 정도 높은 밴드갭을 가지므로 고온에서 우수한 기계적 강도와 산화 저항성을 나타낸다. 이러한 물성으로 종래의 Si 기반 반도체

소재의 한계를 뛰어넘는 차세대 Widebandgap 반도체 소재로써 활용되고 있다.

SiC에는 200여 가지 이상의 결정다형이 존재하는데 이에 따른 물성치가 각각 다르게 나타난다 [1]. 현재 상용화가 되고 있는 결정다형은 육방정(hexagonal)의 결정구조를 가진 4H-SiC와 6H-SiC이다 [2,3]. SiC 결정다형의 경우 단결정 성장 시 성장온도 대역/성장압력 등의 성장조건과 도가니 물성, 도가니 디자인 및 도가니 상/하부에 따른 온도구배 등의 외부적인 요소에 의하여 결정되지만 종자정의 초기 물성치로 SiC 단결정에 존재하는 Si면과 C면의 극성면에 가장 크게 의존한다 [4,5].

✉ Won Jae Lee; leewj@deu.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

각 Si면과 C면인 극성면의 표면에너지는 서로 다른 값을 가지므로 극성면에 따른 물성 또한 다르게 나타나게 된다 [6,7]. 성장된 SiC 단결정은 종자정으로 재사용될 수 있으며 디바이스 제작을 위한 epitaxy layer 증착 등의 후공정을 실시할 수도 있다. SiC 결정의 극성 판별은 고온건식/습식산화 공정(Si면과 C면의 표면산화속도 차이)을 이용하는 것이 일반적인 식별방법이지만 추가적인 공정과 시간이 소요되게 된다 [8,9].

본 연구에서는 PVT (physical vapor transport) 방법으로 성장시킨 SiC 단결정의 4H와 6H의 결정다형이 함께 혼재되어 있는 기판에 대해 DI (deionized) water를 이용한 접촉각 측정을 실시하여 단시간 현장에서 SiC 극성을 판별할 수 있는 방법을 제안하였다. 극성에 따른 접촉각 차이와 SiC 표면에 형성된 자연산화막의 영향을 확인하기 위해 BOE 용액을 이용하여 표면 자연 산화막 제거 후 시간 경과(24시간)에 따른 각 극성면의 표면 젖음성을 분석하였다.

2. 실험 방법

접촉각 측정에 사용된 SiC 웨이퍼는 PVT 방법으로 성장시킨 $10^{19}/\text{cm}^3$ 이상의 질소 도핑농도를 가지며 mechanical polishing이 완료된 6H-SiC와 4H-SiC의 결정다형이 혼재하는 기판을 사용하였다. DI water droplet을 이용한 접촉각 측정은 ㈜팜토바이오메드사의 smartdrop 장비를 이용하였다. SiC 기판 위의 droplet 측면의 광학 이미지를 5회 촬영하여 접촉각을 구하였다. 분출량 $10 \pm 1 \mu\text{L}$, 부피 약 9.4 mm^3 , 저항값 $13 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 을 가지는 DI water droplet을 주사기 끝에 형성시킨 후 SiC 기판 위에 떨어뜨려 측면 이미지를 촬영하였다. 그림 1(a)에 주사기 아래에 맺힌 DI water droplet의 측면 이미지를 나타내었고, 그림 1(b)에 SiC 기판의 6H-SiC 영역의 Si면 위에 형성된 DI water droplet의 측면이미지를 나타내었다. SiC 기판 위의 droplet이 형성되면 자동적으로 반원이 그려지고 droplet과 SiC 기판이 이루는 좌우 각도의 평균값을 소프트웨어를 통해 얻었다. 각 결정다형의 극성을 확인하기 위해 Si면과 C면에 대해 접촉각 측정을 실시하였다. SiC 기판 위에 생성된 자연산화막(native oxide layer)이 각 극성면의 접촉각 형성에 미치는 영향을 확인하기 위해 상온에서 BOE (buffer oxide etch, $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} = 6 : 1$) 용액을 이용한 산화막 제거를 실시한 후, 처리 직후 5시간 동안 30분마다 접촉각 측정을 실시하였다. 추가

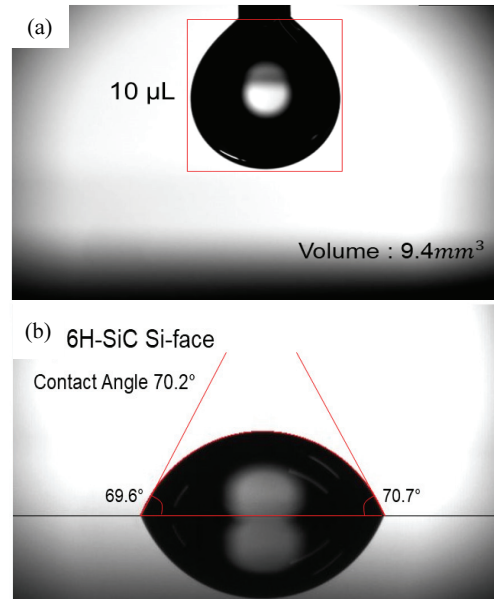


Fig. 1. Side view images of DI water droplet. (a) Formation of DI water droplet under the syringe and (b) DI water dropped on Si-face 6H-SiC area.

적으로 이 샘플에 대해 대기 중에 24시간 동안 실온에 노출시킨 뒤에 접촉각을 재측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 6H-SiC와 4H-SiC 결정다형의 Si면(0001)과 C면(000-1)의 접촉각을 각각 5회 측정하여 나타낸 그래프이다. 4H-SiC 접촉각의 경우 Si면에서 74.9° , C면에서 68.4° 로 극성 간의 접촉각 차이는 6.5° 로 구해졌다. 6H-SiC의 경우는 Si면에서 75.8° , C면에서 70.2° 로 접촉각 차이는 5.6° 로 나타났다. SiC의 결정다형과 관계없이 Si면의 접촉각이 C면의 접촉각보다 약 6° 정도 큰 것을 확인하였다. 각 결정다형의 동일 극성면에서 접촉각 5회 측정의 평균값(검정색 원)이 거의 유사한 것을 알 수 있다.

SiC는 Si 원자의 전자와 C원자의 전자를 공유하는 강한 공유결합으로 이루어진 물질이다. 이 두 원자 간의 전기음성도 차이에 의해 한쪽으로 전하가 기울어진 전기적 성질을 지니기 때문에 극성 결정으로 분류된다 [10]. DI water (H_2O) 또한 극성 분자로서 SiC 기판과 상호작용에 의해 같은 극성은 척력에 의해 밀어내고 다른 극성은 인력에 의해 서로 결합하려는 성질을 가지고 있다. 결과적으로 SiC 기판의 표면 젖음성에 의해 DI

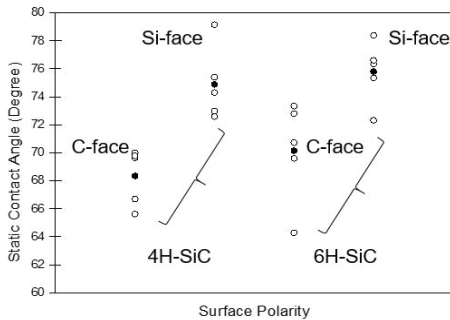


Fig. 2. The contact angle measurement of the Si and C faces of 6H-SiC and 4H-SiC.

water droplet과의 고유한 접촉각을 형성하게 된다.

실온에서 SiC 기판 표면은 공기 중의 산소에 의해 산화물을 형성하고 산소는 SiC 표면에 생성된 산화물을 통해 확산되면서 최종적으로 SiC 표면에 산화막이 형성하게 된다. 식 (1), (2)는 상온에서 SiC 표면에 산화막이 형성되는 반응식을 나타내었다. SiC (solid), O₂ (gas), CO (gas), CO₂ (gas)의 상호 반응에 의해 SiC 표면에 산화막이 생성되게 된다 [11].

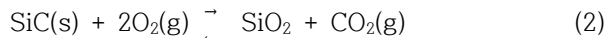
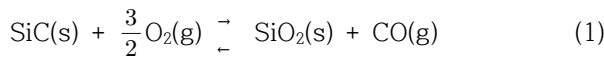


그림 3은 실온에서 BOE 용액 처리 전(a), 후(b)의 C면 4H-SiC 접촉각 측정 결과를 나타낸다. 자연 산화막이 존재했던 기존의 C면 접촉각은 74.9°였으나, BOE 표면 처리로 인해 자연산화막이 제거된 후의 접촉각이 47.7°로 급격히 감소한 것을 알 수 있다.

이는 BOE 표면 처리 전 SiC 극성면과 DI water droplet이 접촉되었을 경우 이 두 계면 사이의 인력이 자연산화막에 의해 방해받게 되어 접촉각이 커지게 되고 BOE 표면처리 후에는 표면의 자연산화막이 제거되면서 노출된 SiC 표면이 높은 젖음성으로 인해 접촉각이 작아지게 된 것이다 [12].

그림 4는 BOE 표면처리 후 시간 변화에 따라 SiC 표면에 자연산화막이 생성되면서 4H-SiC와 6H-SiC의 C면(a)과 Si면(b)에 대한 접촉각 변화 양상을 나타낸다. 두 결정다형 모두 BOE 표면 처리 직후에 자연산화막이 제거되면서 급격한 접촉각 감소를 나타낸다. 처리 직후 C면의 경우 4H-SiC는 68.4°에서 49.3°로 감소하였고, 6H-SiC는 70.2°에서 49.5°로 감소하였다. 이 양

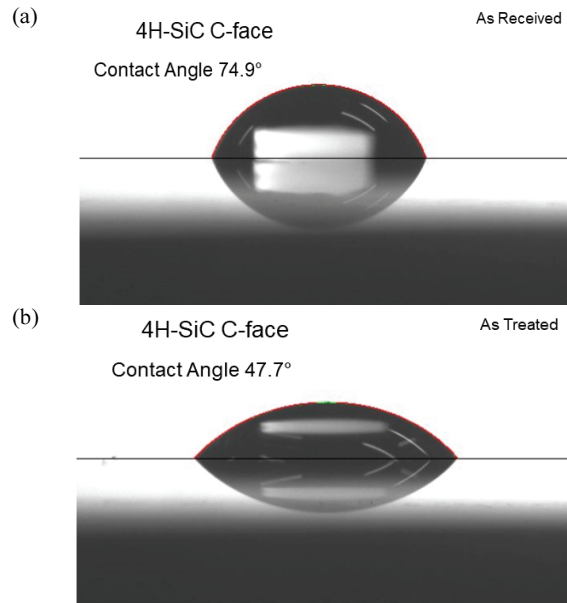


Fig. 3. DI water droplet on C-face 4H-SiC area (a) before surface treatment and (b) after surface treatment.

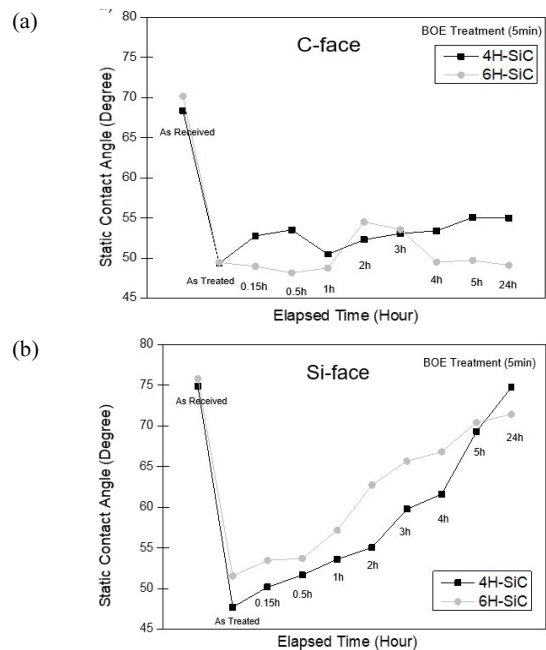


Fig. 4. In-situ monitoring of contact angle after BOE surface treatment (a) C-face of 4H-SiC and 6H-SiC areas and (b) Si-face of 4H-SiC and 6H-SiC areas.

상은 Si면에서도 동일하게 관찰된다. 4H-SiC는 74.9°에서 47.7°로 6H-SiC는 75.8°에서 51.6°로 대폭 감소한 것을 알 수 있다.

그림 4(a)의 4H-SiC의 C면에서 BOE 표면 처리 직

후 접촉각은 68.4°이며 6H-SiC는 각각 70.2°에서 49.1°로 변화하였다. 반면 그림 4(b)의 Si면에서는 BOE 표면 처리 직후 5시간 동안 빠르게 증가하다 24시간이 경과하면서 4H-SiC는 74.9°에서 74.7°로 6H-SiC는 75.8°에서 71.4°로 BOE 표면처리 전의 접촉각으로 모두 회복된 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 각 극성면이 갖는 표면 자유에너지에 의한 것으로 이론값은 6H-SiC Si면은 1,767 erg/cm², C면은 718 erg/cm²이며 4H-SiC Si면은 1,800 erg/cm², C면은 750 erg/cm²으로 알려져 있다 [13]. 각 극성면의 산화막 생성을 위한 활성화 에너지는 크게 다르다. 활성화 에너지가 큰 Si면(80 Kcal·mol⁻¹)의 경우 BOE 표면 처리 후 점진적으로 산화막이 형성되어 최초의 접촉각으로 회복이 되는 반면, C면(30 Kcal·mol⁻¹)의 경우 상대적으로 낮은 산화막 활성화 에너지로 인해 표면 처리 후의 산화막 생성이 포화되면서 초기 접촉각으로 회복하지 못하는 양상을 보인다 [6].

4. 결론

본 연구에서는 BOE 표면 처리 전후의 자연산화막의 유무에 따른 SiC 극성 표면의 젖음성을 정량적인 방법으로 분석하였다. BOE 표면 처리 전 접촉각의 경우 결정다형과 관계없이 Si면이 C면보다 약 6° 정도 크게 측정되었으며 BOE 표면 처리 후 시간 경과에 따른 자연산화막 생성에 의해 각 극성면의 표면 특성이 다르게 변화하는 것을 확인하였다. 이는 SiC 단결정 성장은 물론 소자 제작을 위한 공정 단계에서 짧은 시간 동안의 표면 특성 변화를 실시간으로 모니터링할 수 있다는 것은 물론 빠르고 신뢰성 있는 표면 극성 식별 및 표면 손상 여부 식별 방법으로, 긍정적인 결과를 기대할 수 있다는 것이다. 특히 디바이스 제작 공정단계에서 플라즈마 처리나 화학적 표면 처리 후 SiC 기판의 표면 상태가 시간이 지남에 따라 급격히 변화하게 되므로 디바이스 성능에 크게 영향을 줄 수 있음을 시사한다. DI water droplet을 이용한 접촉각 결과는 SiC 도핑농도, 표면상태, 표면 처리조건, 접촉각 측정시의 DI water volume 등에 의해서도 크게 변화할 수 있으므로 SiC 표면상태의 고려와 측정 정확도를 향상시키는 지속적인 연구가 필요할 것이다.

ORCID

Won-Jae Lee

<https://orcid.org/0000-0002-7447-7974>

감사의 글

본 연구는 2019년도 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2019R1A6C1010045).

REFERENCES

- [1] W. J. Choyke and G. Pensl, *MRS Bull.*, **22**, 25 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1557/S0883769400032723>]
- [2] C. H. Park, B. H. Cheong, K. H. Lee, and K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, **49**, 4485 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4485>]
- [3] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone, and D. Strauch, *Phys. Rev. B*, **53**, 13400 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.13400>]
- [4] E. Schmitt, T. Straubinger, M. Rasp, M. Vogel, and A. Wohlfart, *J. Cryst. Growth*, **310**, 966 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.185>]
- [5] R. Yakimova, M. Syväjärvi, T. Iakimov, H. Jacobsson, R. Råback, A. Vehanen, and E. Janzén, *J. Cryst. Growth*, **217**, 255 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00488-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00488-7)]
- [6] R. A. Stein, P. Lanig, and S. Leibenzeder, *Mater. Sci. Eng., B*, **11**, 69 (1992). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90193-D](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90193-D)]
- [7] R. A. Stein and P. Lanig, *J. Cryst. Growth*, **131**, 71 (1993). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90397-F](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90397-F)]
- [8] B. Hornetz, H. J. Michel, and J. Halbritter, *J. Mater. Res.*, **9**, 3088 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.3088>]
- [9] Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, and J. R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **95**, 4953 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1690097>]
- [10] H. Matsunami, *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 1043 (1993). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(93\)90271-3](https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90271-3)]
- [11] R.C.A. Harris, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 7 (1975). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18969.x>]
- [12] C. P. Saini, A. Barman, D. Das, B. Satpati, S. R. Bhattacharyya, D. Kanjilal, A. Ponomaryov, S. Zvyagin, and A. Kanjilal, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 278 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08991>]
- [13] M. Syväjärvi, R. Yakimova, and E. Janzén, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1565 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1391805>]