수소 식각과 CMP 공정에 의한 on-axis 6H-SiC 표면의 Step 형성연구

이경선, 김광철, 노재일, 이승현, 남기석
전북대학교 화학공학부*

Step Formation on on-axis 6H-SiC surface using H_2 Etching and CMP Processes

Kyung Sun Lee, Kwang Chul Kim, Jae Il Roh, Seng Hyun Lee, Kee Suk Nahm
School of Chemical Engineering & Technology, Chonbuk National University,
Chonju 561-756, Rep. of Korea

서론

탄화규소 (silicon carbide : SiC)는 우수한 열적, 화학적 안정성, 내산화성, 그리고 고온 강도 때문에 연마제나 고온재료로서 많이 사용되어 왔으며 그러한 물리적 특성 이외에도 고온에서 동작 가능한 내열성이 우수하다는 점과 실리콘 (Si)에 비해 밴드갭(bandgap)이 커서 큰 파괴절연전압을 가짐으로 인한 고전압 인가 특성 및 낮은 결핍 전류를 가지고 있어서 소자에서의 전력 전환율이 좋다. 하지만 탄화규소 단결정 내부에 존재하는 결함들의 제어가 어렵기 때문에[1,2], 고품질의 6H-SiC 단결정 적층 성장을 위해서는 우선적으로 탄화규소 기판의 표면처리가 시급하며, 이러한 요구에 의해 최근 탄화규소 단결정 기판의 표며처리에 대한 많은 연구들이 시행되어 오고 있다[3,4].

이론

탄화규소의 단결정 성장은 Si-C-H 계에서 화학기상증착 (CVD : chemical vapor deposition) 반응을 통한 적층 성장방법 (epitaxial growth)이 주로 이용되고 있다.하지만 1200 ~ 1500 ℃의 성장온도에서 on-axis 6H-SiC (1000) 표면 위에 바로 성장이 이루어질 경우 쌍정 (double positioning boundaries : DPBs)과 적층결함 (stacking faults)을 포함한 3C-SiC가 성장하게 된다. 만약 on-axis 기판 위에서 동종 핵 성장을 시키려 한다면 약 1700 ~ 1800℃의 고온이 필요하며, 탄화규소 기판 내에 존재하는 마이크로파이프 (micropipe)와 같은 원형 결함들도 성장 방향을 따라 복제되어 발생하게 된다.

따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 1987년도에 Kuroda 그룹[5]과 Kong 그룹[6]에 의해 “Step-controlled epitaxy”법을 이용한 박막성장 연구가 도입되었는데 그 결과 성장온도를 최고 400℃ 정도 낮추고 소자응용에 충분할 정도로 고품질의 성장박막을 얻을 수 있었다[7].이러한 성장기술은 박막의 결정형은 off-oriented 기판 위의 표면 step에 의해 조절 할 수 있음을 보여 주었으며, 이를 통해 기판의 표면상태에 대한 관심을 야기 시키게 되었다.최근 Edgar 그룹[8]은 on-axis 탄화규소 기판 위에 수소 (H_2), 프로판 (C_3H_8), 염화수소 (HCl) 등의 식각 기체를 이용하여 고온에서 열처리 하는 것만으로도 기판 자체내에 가지고 있는 스크래치와 마이크로파이프와 같은 결함 (defect)을 제거하고 off-axis 기판에서 상장 한 것과 같은 step 효과를 줄 수 있다는 연구가 발표되었다.

따라서 본 연구에서는 Cree사에서 제작한 Si-face on-axis 6H-SiC (1000)기판을 사용하여 cold-wall type의 유도 가열식 화학기상증착 (rf-CVD : radio frequency chemical vapor depostion) 반응기 내에서 수소 식각 공정 및 화학-물리적 연마 (CMP : chemical mechanical polishing)공정을 수행하여 탄화규소 자체 내에 존재하고 있는 마이크로파이프, 스크래치 그리고 나선 전위 (screw-dislocation)와 같은 결함을 제거하고, 나노 수준의 스텝을 형성하여 고품질의 6H-SiC 단결정 적층 성장을 위한 기반으로서 부드러운 기판 제작을 목표로 하고 있다.

실험

6H-SiC 기판의 표면처리는 먼저 유기물질 제거를 위해 TCE (trichloroethylene), 아세톤 (acetone), 메탄올 (methanol) 등에 차례로 담가서 세척하고 다시 자연 산화막을 제거하기 위해 5% 불산 희석 용액 (HF solution)에 3분 동안 담근 후 증류수로 세척하여 마지막에 질소 (N_2)로 건조하였다.세척을 마친 6H-SiC 기판은 1600℃ 이상의 고온에서 열처리하여 이물질이 제거된 흑연 지지체 (graphite susceptor)에 장착되었다. 수소 식각 공정을 수행한 반응기는 빠른 시간에 온도 조절이 가능하며 장시간 성장이 가능한 고주파 유도 가열장치 (radio frequency inductive heating system)를 이용한, 흑연 가열 방식의 rf-CVD (rf-chemical vapor deposition) 반응기를 제작하여 사용하였으며, 이중석영관 사이로 20℃의 물이 지속적으로 흐르게 하는 cold-wall 형태의 반응관을 유지하도록 하였다. source gas로는 수소 (H_2) 1000sccm을 흘려주면서 온도와 시간변화를 통해 6H-SiC 기판 내의 마이크로파이프와 스크래치를 제거하고 나노수준의 스텝을 형성하고자 한다. 또한 표면처리된 6H-SiC 기판으로 콜로이드 실리카 슬러리 (colloidal silica slurry)와의 화학적 반응을 통해 연마기 (polisher)장치에서 CMP 공정을 수행하였으며 매번 사용된 콜로이드 실리카 슬러리의 양은 20ml를 기준으로 하였다. 먼저 표면처리가 끝난 6H-SiC 기판을 연마기의 홀더에 장착한 후 회전하는 속도와 눌러주는 하중 (압력)을 정한 후 시간과 패드 (pad)를 변수로 CMP 공정을 수행하였다. CMP 공정을 수행한 후의 6H-SiC 표면의 유기물과 불순물 제거를 위해서 증류수 (DI water), 암모니아수 (NH_3OH 10 ~ 20%), 불산 수용액 (5% HF solution), 그리고 증류수에 각각 순서에 따라 처리한 후 질소 (N_2)로 건조하는 세척과정을 수행하였다.

수소 식각 공정과 CMP 공정 후의 6H-SiC 표면은 원자현미경 (AFM : atomic force microscopy)을 통해서 확인하였다. AFM은 digital instrument (DI)를 이용하여 tapping 모드에서 측정하였다.

결과 및 토론

Fig.1 (a)에서는 on-axis Si-face 6H-SiC (1000) 표면의 AFM image를 보여 주고 있는데, 그림에서와 같이 기판 자체 내에 깊은 스크래치와 마이크로파이프 같은 원형 결함들이 내재하고 있는 등 그 결함밀도가 상당히 높음을 알 수 있다. 마이크로파이프는 탄화규소 결정에서만 발견되는 결함으로서 초기 기판으로 성장시키는 승화법을 사용시 종자 (seed)로부터 발생되기도 하고 Frank theory에 따르면 성장하는 동안 나선 전위 (screw dislocation)가 임계점 이상의 Burgers vector를 가지고 형성되는 경우 strain 에너지를 감소시키기 위해 튜브 (tube)가 형성된다고도 전해지고 있다[9].

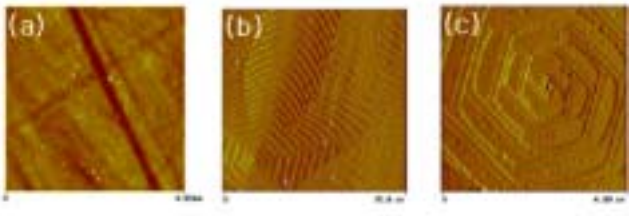

Fig.1. AFM images of the surface on-axis 6H-SiC prepared only by H_2 etching process ; (a) on-axis (0001) 6H-SiC as-received, (b) for 60min at 1500℃, (c) expansion image of (b)

Fig. 1.(b)에서는 임의 조건에서 수소 식각 공정을 수행하고 난 뒤의 on-axis 6H-SiC (0001) 표면을 보여주고 있는데 Fig. 1.(c)로부터 미세 파이프 들과 함께 나선 스텝 (spiral step)의 중심부에 원형 형태의 결함 (hole defect)인 마이크로파이프가 있음을 알 수 있다. 이로부터 6H-SiC 기판 결함에 대해 첫 번째 면결함의 형성이 육각형 형태의 면결함 형태로부터 SiC matrix의 hexagonal symmetry를 그대로 유지하면서 진행되었고, 두 번째 나선

중심이 나선 전위와 일치하면서 마이크로파이프라는 대규모의 수 마이크로 수준의 원형 결함을 형성하였다고 추측할 수 있다.

1. on-axis Si-face 6H-SiC (1000) 표면의 CMP 공정 처리 후 수소 식각 처리

CMP 공정은 반도체 기판의 제작 마지막 단계에서 수행되는 공정으로서 polisher 장치와 slurry용액, 그리고 pad의 종류에 따라 기판재료와의 화학적 반응을 통해 연마되기 때문에 매우 세밀한 공정이다. 본 연구에서는 실험실 수준의 CMP 장비를 고안하여 고정속도 150rpm을 유지하고, 시간과 pad 표면 재료를 변수로 CMP 공정을 수행하였다. Fig. 2은 본 연구에 사용한 pad의 표면을 보여주고 있다.

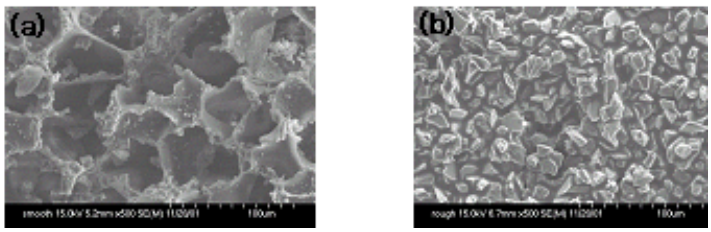

Fig. 2. FESEM images of pads : (a) RN-H (D-51) pad, (b) SiC pad

Powell은 silica slurry를 변수로 55℃, pH 10이상의 조건에서 Rms 수치를 0.5nm까지 제어하였다고 밝히고 있다[10]. Silica에 의한 Si face 위에서의 제거 메커니즘은 Pietsch et al.[11]에 의해서 보고 되고 있는데 SiC의 CMP 공정 중에 산화공정도 동시에 일어나 외부의 C 원자와 강하게 공유결합 되어 있는 Si 원자들이 제거되면서 불완전한 결합으로 남아있는 dangling bond의 원자들이 수소나 산소원자들과 결합하게 되는데, 이는 Alkaline solution 내의 dipole과 약한 Si-C 결합을 유발하는 OH^- 그룹들이 있어서 dangling bond의 원자들을 공격하여 SiO_2 분자를 형성하게된다고 한다. 따라서 연마되는 동안에 약한 Si-C 결합과 SiO_2 그룹들이 제거되고 새로운 Si 원자층이 드러나는 SiC 층을 형성하게 된다고 밝히고 있다.

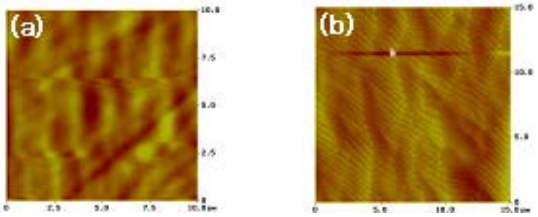

Fig. 3. AFM images of on-axis 6H-SiC (0001) substrates (a) showing effectiveness of colloidal silica CMP process on RN-H (D51) pad for 120min, (b) prepared by H2 etching process for 10min at 1500℃ after CMP process on SiC pad for 10min.

Fig. 3. (a)는 CMP 공정 만을 수행하였을 때의 결과로 기판 위의 polished 면이 제거되면서 그 아래에 0.5° tilt 되어 있던 매크로 스텝 (macrostep)의 윤곽이 드러나고 있음을 확인 할 수 있었으며 거칠기도 많이 줄어든 것을 알수 있었다. 하지만 CMP공정만을 수행할 경우 여전히 스크래치는 제거되지 않았으며 고온에서 수소 식각 공정을 수행 했을 때와 같은 균일한 마이크로 스텝은 얻을 수 없었다. 6H-SiC는 측면 방향 (hexagonal system에서 a축 방향)으로 성장하는 속도가 seed 방향인 c축 방향보다 빠르기 때문에[12], 많은 성장 스텝을 관찰 할 수 있는 구조를 지니고 있다. 하지만 앞서 CMP 공정만을 수행하였을 경우에는 표면 위 스텝이 드러나기까지 오랜 시간이 걸리고, 또 드러난 스텝의 형태도 매크로 스텝에 거칠기가 심하였기 때문에, 수소 식각 공정과의 병행연구를 수행하게 되었다. Fig. 3.(b)는 단 시간 내에 CMP 공정을 거치고 다시 수소 식각 공정을 병행한 후의 AFM 사진이다. 매크로스텝 사이로 마이크로스텝 들이 보여지는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 매크로스텝과 마이크로스텝의 혼성 형태는 Edgar[8]에 의해서 보고된 바 있는데, 표면현상 이라기 보다는 bulk-structure (boule-grown substrates와 Lely-grown

plates)의 한 형태를 보여주는 것이며, 이러한 혼성 형태는 매크로 스텝의 형태가 terrace로 작용하기 때문에 핵 성장시 높은 과포화에너지로 인한 2D 성장을 불러 올 수 있으므로 우리가 원하는 step-flow의 적층성장을 위한 표면으로 사용하기에는 부적합하다고 할 수 있겠다.

2. on-axis Si-face 6H-SiC (1000) 표면의 수소 식각 처리

Edgar에 따르면 수소 식각 공정을 수행하여 on-axis 6H-SiC (0001) 기판을 표면처리 하였을 경우, 스텝을 형성하면서 SiC 성장 모드를 random two-dimentional growth로부터 step-flow growth로 바꾼다고 전하고 있다[18,19]. Fig. 4(a), (b), (c)와 (d)는 각기 온도와 시간을 변수로 수소 식각 공정을 수행한 결과이다. (a)와 같은 경우는 1300℃의 저온에서 단시간 동안 수소 식각 공정을 수행하였기 때문에 원 기판에서 보여지던 스크래치와 미세파이프들이 제거되지 않고 그대로 남아 있는 모습을 보이고 있다. 그리고 (b)와 (c)로부터 고온과 장시간에서 실험을 수행할 경우 마이크로파이프나 스크래치와 같은 결함은 제거 되었지만, 오히려 그 거칠기는 증가하고 있음을 확인 할 수 있었다. 나노 수준의 step이 형성되었음에도 불구하고, 불순물로 인한 거칠기가 심하기 때문에 기판으로 사용 할 수 없었다. 하지만, (d)그림에서 확인 할 수 있었듯이 1500℃에서 10분 동안 수소 식각 공정을 수행하였을 때 결함제거는 물론이고 전체적으로 균일한 step이 형성 되면서 표면의 microstep들은 <01$\bar{1}$0>방향으로 0.5° tilt 되어 있음을 확인 할 수 있었다.

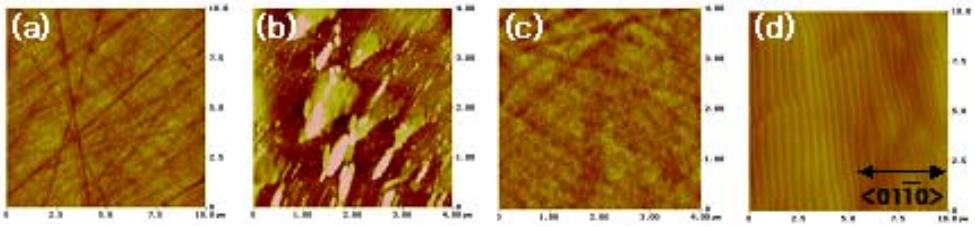

Fig. 4. AFM image of on-axis (0001) 6H-SiC as-received, (a) the substrates etched in H_2 1000sccm for 20min at 1300℃, (b) etched in H_2 1000sccm for 20min at 1600℃, (c) for 40min at 1500℃, (d) for 10min at 1500℃

따라서 최적 표면 처리 공정은 수소 식각 공정이었으며 1500℃, 10분동안 수소 식각 공정을 통해 마이크로파이프와 스크래치와 같은 결함들을 제거할 수 있었고, 나노 수준의 균일한 스텝 형성을 통해 SiC 동종 적층 성장을 위한 기반을 제공할 수 있었다.

참고문헌

1. H. Nagaswa and Y. Yamaguchi : J. Cryst. Growth, 115, 612, (1991).
2. H. Matsunami, S. Nishino, M. Odaka and T. Tanaka : J. Cryst. Growth, 31, 72, (1975).
3. Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov : J. Cryst. Growth, 52, 146, (1981).
4. J. A. Lely, Bar. Deut, Keram : Ges, 32, 229, (1995).
5. Zeigler, G, Lanig and Weirich, C. : IEEE Trans. Electron Devices., ED-30, 277, (1983).
6. Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, S. K. Lilov : J. Cryst. Growth, 36, 147, (1976).
7. Tsunenobu Kimoto, Hironori Nishino, Woo Sik Yoo and Hiroyuki Matsunami : J. Appl. Phys., 73(2), 15, (1993).
8. Z. Y. Xie, C. H. Wei, L. Y. Li and J. H. Edgar : J. Cryst. Growth, 217, 115 (2000).
9. F. C. Frank : Acta. Cryst., 4, 497, (1951).
10. J. A. Powell : J. Electrochem Soc., Vol. 144, No. 6, (1997).
11. G. J. Pietsch, G. S. Higashi, and Y. J. Chabal : J. Appl. Phys. Lett., 64, 3115, (1994).
12. Seung Min Kang, Keun Ho Orr : J. Korean Association of Cryst. Growth, Vol. 5, No. 1, 44-49, (1995).