(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C30B 25/02

(45) 공고일자 2001년03월02일
(11) 등록번호 10-0284374
(24) 등록일자 2000년12월19일

(21) 출원번호 10-1994-0015384
(22) 출원일자 1994년06월30일
(65) 공개번호 특1995-0003484
(43) 공개일자 1995년02월17일
(30) 우선권주장 8/084.914 1993년07월01일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 코닝 코포레이션 맥켈러 로버트 루이스
미합중국 미시간주 미들랜드
(72) 발명자 마크 존 로보다
미합중국 미시간 미들랜드 바인 스트리트 1902
(74) 대리인 이병호

심사관 : 반용병

(54) 결정상 탄화규소 피막의 형성방법

요약

결정상 탄화규소 필름을 형성시키는 방법이 기술되어 있다. 본 발명은 기판을 트리메틸실란 기체의 존재하에서 600℃ 이상의 온도로 가열하는 화학 증착공정을 특징으로 한다.

명세서

[발명의 명칭]

결정상 탄화규소 피막의 형성방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 화학 증착(CVD)공정에서 기체원으로서 트리메틸실란을 사용하여 저온에서 에피택셜 탄화규소 필름을 성장시키는 방법에 관한 것이다.

결정상 탄화규소는 넓은 밴드 간격, 높은 포화 전자 유동 속도, 높은 항복 전기장, 높은 열전도율 및 우수한 내약품성과 같은 특성 때문에, 대부분의 고온 고전력 고주파수의 반도체 장치 적용에 유용하다. 그러나, 대부분의 제조 공정은 단결정 탄화규소 필름의 형성을 필요로 한다. 통상적으로, 이러한 필름은 1000℃를 초과하는 온도에서 CVD에 의해 성장된다. 예를 들면, 문헌[참조 : Learn et al., Appl. Phys. Let., Vol. 17, No 1, July 1970]에는 1100℃의 낮은 온도에서 아세틸렌 중에서 규소의 반응성 증발 또는 반응성 스퍼터링에 의해 α (6H) 및 β(3C) 탄화규소 기판 위에 입방 정계의 탄화규소를 형성시키는 공정이 교시되어 있다. 유사하게는, 문헌[참조: Steckl and Li, IEEE Transactions on Electronic Devises, Vol. 39, No 1, Jan. 1992]에는 1100 내지 1300℃에서 실란과 프로판의 신속한 열 CVD에 의해 탄화된 규소(100) 위에 β(3C) 탄화규소 필름을 형성시키는 공정이 기술되어 있다.

다른 연구자도 유기 규소 전구체로부터 3C 탄화규소 필름을 부착시키는 공정을 설명하였다. 예를 들면, 문헌[참조: Takahashi et at., J. Electochem. Soc., Vol 139, No. 12, Dec. 1992]에는 1100℃의 온도에서 헥사메틸디실란과 수소 기체 혼합물을 사용하여 대기압 CVD에 의해 (탄화된 층을 갖거나 갖지 않는) Si(100) 및 Si(111) 기판 위에 3C 탄화규소를 형성시키는 공정이 기술되어 있다.

문헌[참조: Golecki et at., Appl. Phys. Lett, 60 (14), April 1992]에는 750℃의 낮은 기판 온도에서 메틸실란을 사용하여 저압 CVD에 의해 규소(100) 기판 위에 입방 정계의 탄화규소를 형성시키는 공정이 제시되어 있다. 그러나, 여기에 기술된 공정은 전구체 기체로서 메틸실란의 사용에 한정되어 있다.

트리메틸실란을 사용하여 무정형 또는 다결정상 탄화규소 필름을 형성시키는 공정은 또한 본 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 문헌[참조: Kaplan et al., 미합중국 특허 제3,843,399호]에는 글로 방전 CVD 공정으로 트리메틸실란을 사용하여 비디오 디스크 위에 탄화규소 피막을 형성시키는 공정이 교시되어 있다. 유사하게는, 일본국 공개특허공보 제52-14600호에는 글로 방전 화학 증착 공정으로 알킬실란을 사용하여 다양한 기판 위에 탄화규소 필름을 형성시키는 공정이 기술되어 있다. 또한, 문헌[참조: Edno et al., 미합중국 특허 제4,532,150호]에는 플라즈마 강화된 CVD 공정으로 유기 규소 화합물을 사용하여 탄화규소 피막을 형성시키는 공정이 상세히 기술되어 있다. 그러나, 이들 문헌 중의 어느것에도 결정상 탄화규소의 형성에 대해서는 제시되어 있지 않는다.

본 발명은 CVD 공정으로 트리메틸실란을 사용하여 결정상 탄화규소 필름을 부착시키는 공정을 기술한다.

본 발명은 기판 위에 결정상 탄화규소 필름을 형성시키는 방법을 제공한다. 본 방법은 기판을 600℃ 이상의 온도로 가열하고, 가열한 기판을 트리메틸실란 기체에 노출시킴으로써, 결정상 탄화규소 필름을 부착시키는 공정을 특징으로 한다. 임의로, 결정상 탄화규소 필름을 부착시키기 전에 기판을 탄화규소 기체와 반응시킴 (“탄화)” 으로써, 얇은 탄화규소 층을 기판 위에 성장시킬 수 있다.

본 발명은 트리메틸실란 기체를 사용하여 600 내지 1000℃ 이하의 온도에서 결정상 탄화규소(SiC) 필름을

부착시킬 수 있도록 한다.

거의 대부분의 목적하는 기판을 본 발명의 공정에 사용할 수 있다. 그러나, 일반적으로 단결정 탄화규소 또는 단결정 실리콘 웨이퍼를 포함하는 기판을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 기판은 시판되고 있다. 본 공정의 제1단계는 일반적으로 바람직한 기판을 세척하는 것이다. 이러한 세척은 본래의 결정상 표면을 제공하여 에피택셜(epitaxial) 성장을 보증한다. 그러나, 이러한 표면이 유용한 것일 경우, 추가의 세척 단계를 필요로하지 않는다는 것이 명백하다. 바람직한 투명한 표면을 제공하는 거의 모든 방법이 사용될 수 있으며 대부분의 이들 방법은 본 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 기판을 HF과 같은 산에 침지시킴으로써 에칭시킬 수 있다. 또는, 기판을 승온(1000℃ 이상)에서 HCl/H_2와 같은 부식성 대기에서 에칭시킬 수 있다.

규소 기판이 사용되는 경우, 탄화규소의 얇은 완충 층을 세척된 표면 위에 성장시킬 수 있다. 또한, 이들 층을 성장시키는 공정은 당해 기술분야에 공지되어 있으며 바람직한 탄화규소 층을 제공할 수 있는 대부분의 방법을 사용할 수 있다. 이러한 공정의 한 예는 규소를 승온에서 대기압 또는 저압 조건하에서 탄화수소 기체에 노출시키는 것(“탄화”)을 수반한다. 탄화수소, 예를 들면, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌 및 아세틸렌을 사용할 수 있다. 이러한 공정의 구체적인 예는 H_2(0.9ℓ/min의 유동 속도에서) 및 H_2에 희석된 프로판(9sccm의 유동속도에서)을 포함하는 기체의 스트림을 1300℃에서 대기압 하에서 기판에 노출시킴으로써 1분 내에 25nm의 SiC 층을 형성시키는 공정을 포함한다.

이러한 공정의 다른 예는 프로판(99sccm의 유동속도에서) 및 H_2(0.9ℓ/min의 유동속도에서)을 포함하는 기체의 스트림을 0.67kPa(5Torr)하에서 1300℃에서 기판에 노출시킴으로써 1분 내에 120nm의 SiC 층을 형성시키는 공정을 포함한다. 탄화규소 기판을 사용하는 경우, 이들 층을 형성시킬 필요가 없다.

결정상 탄화규소 층을 표준 CVD 공정에 의해 기판 위에 형성시키는데, 이러한 공정은 기판을 부착실에서 바람직한 온도로 가열한 다음 기판을 트리메틸실란에 노출시킴으로써 수행된다. 600℃ 이상의 기판 온도가 유용하지만 본 명세서에서의 바람직한 온도범위는 600 내지 1200℃이다. 600 내지 1000℃의 온도 범위가 보다 바람직하다.

필름을 형성시키는데 요구되는 시간은 성장실에서의 트리메틸실란의 농도와 바람직한 필름 두께에 따라 다양하다. 일반적으로, 노출시간은 1 내지 30분이면 충분하다.

본 발명의 공정에 사용되는 탄화규소 전구체는 트리메틸실란, $(CH_3)_3SiH$이다. 이러한 기체 및 이의 제조방법은 당해 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 그리냐드 공정으로 메틸 그룹을 트리클로로실란에 도입시킴으로써 트리메틸실란을 제조할 수 있다. 또는, 트리메틸클로로실란을 금속 수소화물과 반응시켜 트리메틸실란을 제조할 수 있다. 이들 방법과 다른 방법은 문헌[참조: Noll, “Chemistry and Technology of Silicones”, New York, Academic Press 1968, p. 87 ff.]에 기술되어 있다.

트리메틸실란 기체는 일반적으로는 부착실 내에서 불활성 캐리어 기체로 희석된다. 이러한 캐리어는 수소, 아르곤 및 헬륨을 포함한다. 희석이 기판에의 노출속도에 의존하지만, 일반적으로, 1:1 내지 1:10000의 트리메틸실란 : 캐리어 희석 비율이 사용된다.

부착실 내의 기체(트리메틸실란 + 캐리어)의 총압은 넓은 범위내에서 변화될 수 있으며, 일반적으로는 에피택셜 필름 성장을 적당한 속도로 제공하는 수준으로 조절된다. 일반적으로, 133.3μPa(10^{-6} Torr) 내지 대기압의 압력범위가 사용된다.

부착실에 도입되는 화학적 증기의 양은 바람직한 SiC 필름 성장 속도를 제공하는 양이다. 그러나, 대기압에서 거의 모든 트리메틸실란을 부착시켜 결정상 구조물의 성장을 늦추게끔 부착실이 “부족상태”에 있는 것이 바람직하다. 1 내지 1000nm/min의 성장 속도 범위가 일반적으로 달성될 수 있다.

본 발명의 방법은 정지상태에서 수행될 수 있지만 통상적으로는 증기가 기판의 영역 위에 균일하게 유동할 수 있도록 부착실의 또 다른 부위로부터 진공을 생성시키면서 조절된 양의 증기를 부착실의 한 부분으로 연속적으로 도입시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 사용되는 부착실은 CVD 공정에 의해 필름의 성장을 촉진시키는 어떠한 것일 수 있다. 이러한 부착실의 예는 문헌[참조 : Golecki et al., and Steckl et al. Supra]에 기술되어 있다.

또한, 결정상 탄화규소 에피택셜 성장이 다양한 증착 공정에 의해 조력될 수 있다는 것이 예기될 수 있다. 예를 들면, 분자 비임 에피택시, 레이저 보조 CVD, 이온 비임 및 열 필라멘트와 같은 기술이 기체종을 분해시킴으로써 저온에서 에피택셜 층을 성장시키기 위해 사용될 수 있는 것으로 예기될 수 있다.

형성된 필름은 단일상이거나 다결정상 SiC이다. 이들은 0.01 내지 5㎛의 다양한 두께로 성장시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(i) 에피택셜(epitaxial) 탄화규소 필름이 형성되기 전에 탄화에 의해 탄화규소 완충 층이 형성되어 있는 규소 또는 (ii) 탄화규소 중에서 선택된 기판을 600 내지 1000℃의 온도범위로 가열하고; 가열된 기판을 에피택셜 탄화규소 필름을 형성시키기에 충분한 시간 동안 트리메틸실란을 포함하는 기체에 노출시킴을 특징으로 하여, 기판 위에 에피택셜 탄화규소 필름을 형성시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 기판이 규소이고, 탄화규소 완충 층을 형성시키기 전에, 기판을 산에 침지시키는 방법 또는 1000℃ 이상의 온도에서 기판을 HCl/H_2에 노출시키는 방법 중에서 선택된 방법으로 세척하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 탄화가 1000℃ 이상의 온도에서 탄화수소와 수소 기체를 포함하는 기체 혼합물에 기판을 노출시킴으로써 수행되는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 탄화수소 기체가 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 에틸렌 및 아세틸렌 중에서 선택되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 기체가 트리메틸실란 : 캐리어 기체의 비율이 1:1 내지 1:10000으로 되도록 불활성 캐리어 기체를 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 가열된 기판이 1내지 30분 동안 트리메틸실란 기체에 노출되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 가열된 기판이 133.3μPa(10^{-6} Torr) 내지 대기압 하에서 트리메틸실란 기체에 노출되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 에피택셜 탄화규소 필름의 형성이 분자 비임 에피택시, 이온 비임, 레이저 보조 CVD 및 열 필라멘트 중에서 선택된 증착방법에 의해 보조되는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 기체가 $(CH_3)_3SiP$를 추가로 포함하는 방법.