

Growth of hexagonal Si epilayer on 4H-SiC substrate by mixed-source HVPE method

Kyoung Hwa Kim*, Seonwoo Park*, Suhyun Mun*, Hyung Soo Ahn^{*,†}, Jae Hak Lee^{*,**}, Min Yang*, Young Tea Chun*, Sam Nyung Yi*, Won Jae Lee^{***}, Sang-Mo Koo^{****} and Suck-Whan Kim^{*****}

*Department of Nano Semiconductor, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

**LNBS Co., Ltd. Busan 48731, Korea

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

****Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University Seoul 01897, Korea

*****Andong National University, Andong 36729, Korea

(Received March 15, 2023)

(Revised March 23, 2023)

(Accepted March 29, 2023)

Abstract The growth of Si on 4H-SiC substrate has a wide range of applications as a very useful material in power semiconductors, bipolar junction transistors and optoelectronics. However, it is considerably difficult to grow very fine crystalline Si on 4H-SiC owing to the lattice mismatch of approximately 20 % between Si and 4H-SiC. In this paper, we report the growth of a Si epilayer by an Al-related nanostructure cluster grown on a 4H-SiC substrate using a mixed-source hydride vapor phase epitaxy (HVPE) method. In order to grow hexagonal Si on the 4H-SiC substrate, we observed the process in which an Al-related nanostructure cluster was first formed and an epitaxial layer was formed by absorbing Si atoms. From the FE-SEM and Raman spectrum results of the Al-related nanostructure cluster and the hexagonal Si epitaxial layer, it was considered that the hexagonal Si epitaxial layer had different characteristics from the general cubic Si structure.

Key words Hexagonal Si, Cubic Si, SiC, Mixed-source HVPE, Raman shift

혼합 소스 HVPE 방법에 의한 4H-SiC 기판 위의 육각형 Si 에피층 성장

김경화*, 박선우*, 문수현*, 안형수^{*,†}, 이재학^{***}, 양민*, 전영태*, 이삼녕*, 이원재^{***}, 구상모^{****}, 김석환^{*****}

*한국해양대학교 나노반도체공학과, 부산, 49112

**LNBS Co., Ltd., 부산, 48731

***동의대학교 신소재공학부, 부산, 47340

****광운대학교 전자재료공학과, 서울, 01897

*****안동대학교 자연과학대학 물리학과, 안동, 36729

(2023년 3월 15일 접수)

(2023년 3월 23일 심사완료)

(2023년 3월 29일 게재확정)

요약 4H-SiC 기판 위의 Si 성장은 전력 반도체, 바이폴라 접합 트랜지스터 및 광전자 공학에서 매우 유용한 재료로서 광범위한 응용 분야를 가지고 있다. 그러나 Si와 4H-SiC 사이에 약 20%의 격자 불일치로 인해 4H-SiC에서 매우 양질의 결정 Si를 성장시키는 것은 상당히 어렵다. 본 논문에서는 혼합 소스 수소화물 기상 에피택시 방법을 이용하여 4H-SiC 기판에서 성장한 Al 관련 나노 구조체 클러스터에 의한 육각형 Si 에피층의 성장을 보고한다. 4H-SiC 기판 위에 육각형 Si 에피층을 성장시키기 위해 먼저 Al 관련 나노 구조체 클러스터가 형성되고 Si 원자를 흡수하여 육각형 Si 에피층이 형성되는 과정을 관찰하였다. Al 관련 나노 구조체 클러스터와 육각형 Si 에피층에 대하여 FE-SEM 및 라만 스펙트럼 결과로부터 육각형 Si 에피층은 일반적인 입방정계 Si 구조와 다른 특성을 가지는 것으로 판단된다.

[†]Corresponding author
E-mail: ahnhs@kmou.ac.kr

1. 서 론

현재 많은 에너지가 전기에너지로 소비되고 있으며, 전력 장치는 전력전자 소자를 통해 전기의 생산과 저장 그리고 일반 가정이나 공장과 같이 필요한 곳에 나누어 주는 배전까지 연결하여 전기 에너지를 효율적으로 처리할 수 있다. 따라서 전력전자 소자는 매우 중요한 핵심 역할을 하고 있으며 전력 변환 장치에서 전력 손실의 가장 큰 부분을 전력 전자 장치에서 소모되고 있어 고효율 전력전자 소자의 개발이 필연적으로 요구되고 있다[1,2].

전력전자 소자에 사용되는 전력 반도체의 재료에는 Si, SiC, GaN, Ga₂O₃ 등이 주목받고 있으며 이론적으로 높은 차단 전압 성능, 고온 작동 및 높은 스위칭 주파수 등의 장점이 있는 SiC와 GaN가 현재 가장 주목 받고 있다. 특히 SiC는 뛰어난 특성으로 인해 전력 반도체로서 매우 산업적 관련성이 높아 이미 상업적으로 이용 가능한 장치에 널리 사용되고 있다. 이러한 점에서 SiC는 고유한 재료 특성인 넓은 밴드갭, 높은 임계 전기장 및 높은 열전도율로 인해 Si의 대안으로 받아 들여지고 있다[1]. Si 소자보다 전력 변환 효율이 높은 차세대 전력 반도체 소자인 SiC MOSFET 소자는 SiC/SiO₂ 게이트 구조에서 높은 인터페이스 트랩 밀도(interface trap density, Dit)를 최소화하기 위해 광범위하게 연구되어 왔다[3-8]. 특히, 4H-SiC는 전력 반도체 분야에서 Si의 심각한 경쟁자가 되었으며, 이미 상용화되어 소자에 널리 이용되고 있다. 4H-SiC 기판의 고품질 Si 에피층 구조는 Si 기술과 와이드 밴드갭 재료인 SiC의 조합으로 인해 매우 흥미로운 재료이다. SiC/SiO₂ 계면 결함을 줄이는 가장 효과적인 방법은 SiC 기판 상에 양질의 결정 Si를 성장시키는 것이다. Si와 4H-SiC의 조합은 전자 및 광전자 분야에서 많은 잠재적인 응용 분야를 가지고 있다. 그러나 Si와 4H-SiC의 격자 불일치 정도가 약 20% 정도이기 때문에 4H-SiC 위에 고품질의 결정 Si를 성장시키는 것은 매우 어렵다[9-13].

Si는 매우 친환경적인 소재로 매우 안정된 단결정을 얻을 수 있으나 1.1 eV의 간접 에너지 밴드갭(indirect energy bandgap) 특성이 있어 광과 관련된 비효율적인 소재라고 할 수 있다. Si는 다이아몬드 구조(dc)인 O_h⁷-Fd3m 공간군(space group)의 상(phase)을 가지며, Si 동소체(allotrope)의 일종인 육각형 Si(diamond hexagonal, dh)은 우르자이트(wurtzite) 구조의 P6₃/mmc(D_{6h}⁴)의 공간군으로 입방 정계의 다이아몬드 구조에 비해 다른 특성이 존재하여 미래 Si 산업 응용에 매우 중요한 소재로 평가받고 있다[14-17]. 그러나 육각형 Si 결정은 이론적으로 매우 고압의 제조 조건으로 인하여 나노 크기에 의해 연구되고 있으며 최근 육각형 구조인 GaP 나노 구조를 이용하여 그 표면에 육각형 Si를 형성하여 그 특성을 조사한 결과

기존의 cubic Si에 비해 광학적, 전기적, 기계적 성질뿐만 아니라 초전도 특성을 가질 것으로 기대되는 결과를 발표하였다[18]. 순수 육각형 Si를 결정 형태로 얻는 것은 매우 어려운 기술적 문제로 높은 압력을 해결해야 한다. 육각형 Si는 0.61~1.69 eV 부근에서 준 직접 에너지 밴드갭을 가지는 특성 때문에 광전지(photovoltaic) 소자, 발광 소자(light emitting devices), 고체 전지(solid-state batteries) 분야에서 새로운 응용성이 증가하고 있다[19-22].

한편 수소화물 기상 에피택시(hydride vapor phase epitaxy, HVPE) 방법은 GaN과 같은 III족 반도체를 성장시키는데 주로 사용 되고 있으며, 유기금속화학증착기(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 방법 혹은 분자선 에피택시(molecular beam epitaxy, MBE) 방법에 비해 성장속도가 시간당 수십 μm 혹은 수백 μm 로 나타나 성장률이 다른 장비에 비하여 매우 빠르다는 장점을 가지고 있다. 또한 HVPE는 기판과 같은 두꺼운 에피층을 얻기 위하여 사용되기도 한다[23-25]. 그러나 빠른 성장률로 인하여 얇은 층의 성장이나 여러 층으로 구성된 소자 제작을 위한 박막을 성장하기는 어려운 점이 있다. 따라서 SiC 기판 위에 육각형 Si 에피층을 성장하기 위하여 일반적인 HVPE와는 다른 혼합소스 HVPE 방법을 이용하였다[26,27]. 본 논문에서는 Al을 적절한 온도에서 포화시킨 후 표면에 HCl을 흐르게 하여 4H-SiC 기판 위에 Al 관련 나노 구조체 클러스터를 형성시켰다. 또한, 육각형 Si 에피층은 형성된 Al 관련 나노 구조체 클러스터의 역할에 의해 성장되었다. 이러한 결과를 통해 4H-SiC 기판 위에 성장된 육각형 Si 에피층이 일반적인 입방정계 Si 구조와 다른 특성을 가지며, Al 관련 나노 구조체 클러스터에 의해 형성되는 독특한 성장 메커니즘을 설명하고자 한다.

2. 실험 방법

Figure 1은 4H-SiC 기판 위에 육각형 Si 에피층을 성장하기 위해 사용한 수평형 혼합소스 HVPE 장비의 모식도와 흑연보트의 단면 구조이다. Figure 1(a)와 같이 성장하고자 하는 물질의 소스인 금속을 소스영역과 성장영역의 구분 없이 한 영역에서 혼합하여 사용하는 방식이다. HCl, NH₃ 가스 그리고 질소 가스는 각각 300 sccm, 500 sccm, 1000 sccm으로 일정하게 공급하였다.

SiC 기판 위에 육각형 Si 에피층을 성장하기 위하여 Fig. 1(b)와 같이 Si, Ga 그리고 금속 Al을 혼합하여 사용하였다. Ga는 Al과 Si양에 비해 1/4 정도로 혼합하여 금속 Al과 Si를 녹여 HCl과 잘 반응하도록 한다. 또한 금속인 Al과 NH₃와 반응하여 육각형 Si 에피층을 성장

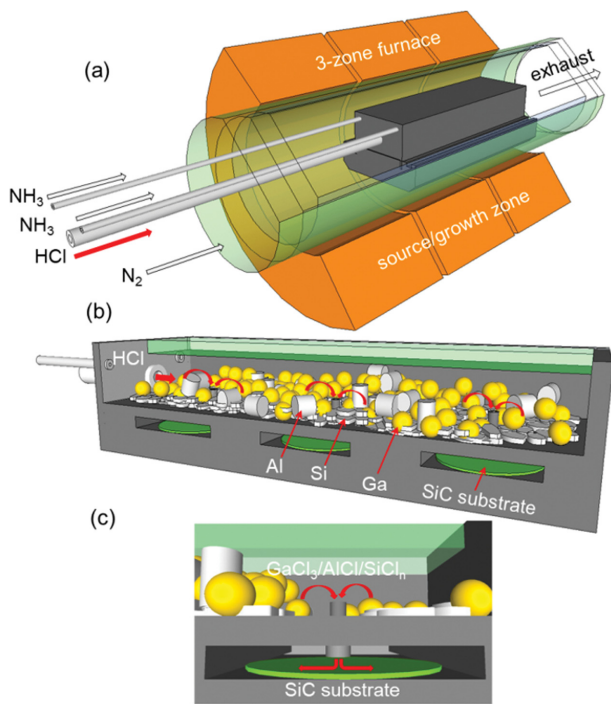


Fig. 1. Schematic diagram of a mixed-source HVPE for the growth of hexagonal Si crystals on 4H-SiC substrate: (a) mixed-source HVPE system, (b) schematic diagram of a cross section of a graphite boat, (c) schematic diagram of gas flow.

하기 위하여 필요한 나노 구조체 형성에 기여한다. 소스의 양은 Si 20 g, Al 20 g 그리고 Ga 5 g을 사용하였다. 소스 및 성장 영역의 온도는 1200°C이다. 성장 온도에도달하기 전에 NH₃를 주입하여 소스와 SiC 기판을 질화(nitridation) 시킨 후 성장 중에 NH₃ 가스는 중단된다. 초기에 SiC 기판 위에서 AlCl₃과 NH₃가 결합하여 AlN 나노 구조체를 형성시키기 위하여 흑연 보트의 혼합소스로 NH₃와 HCl이 동시에 공급하고 NH₃를 중단하게 되는데(성장 시작 후 10분) 그 이유는 성장 후 부산물의 생성을 최소화하고 또한 계속 AlN 나노 구조체가 크게 성장하거나 새롭게 형성되지 않도록 하여 SiC 기판 위에 형성된 AlN 나노 구조체가 Si 원소를 흡수하여 Si 결정을 성장하기 위한 것이다. 4H-SiC 기판은 Fig. 1(b)와 같이 흑연 보트 아래 별도의 챔버로 구성된 기판 재치대(substrate susceptor)에 위치한다. 금속 Al과 Si는 Ga에 의해 부분적으로 용융되며, 금속 Al은 Al 관련 나노 구조체의 성장을 위한 소스로 사용된다. 특별히 설계된 보트 구조는 소스가 혼합되는 영역에 특정 홀이 있다 (Fig. 1(c)). 이때 용융된 소스들은 홀을 통해 유입되지 않도록 구조를 설계하였다. 이들 홀을 통해 유입된 AlCl₃, GaCl₃, SiCl₄ 소스 가스는 기판 재치대에 장치되어 있는 SiC 기판 위로 흐른다. 형성된 가스들이 홀을 통해 잘 유입되도록 흑연 보트의 뚜껑과 흑연 구조물 및 기판 재치대들은 나사로 고정하여 가스가 새는 것을 방지하였다.

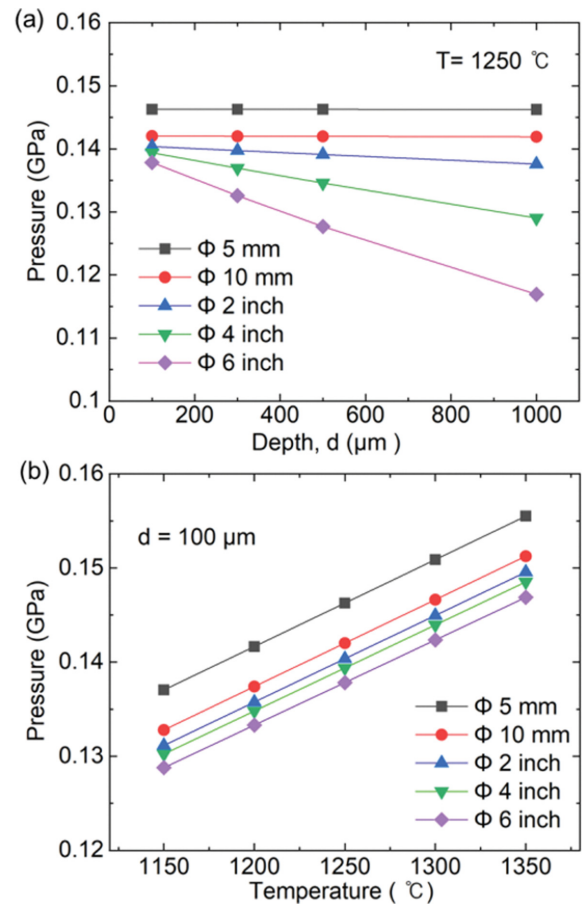


Fig. 2. Predicted results of the internal pressure change of the graphite boat used for growing hexagonal Si crystals on 4H-SiC substrates: (a) pressure change vs. depth of the substrate susceptor, (b) pressure change vs. growth temperature.

따라서 1200°C 고온에서 높은 분압의 전구체(precursor) 가스를 생성할 수 있었다.

3. 결과 및 토론

Figure 2는 4H-SiC 기판 위에 육각형 Si 에피층 성장을 위해 사용한 흑연보트의 내부 압력 변화에 대한 예측 결과이다. 육각형 Si 에피층의 성장의 온도와 흑연 보트의 무게 및 부피, 기판 재치대의 직경(면적)과 깊이 및 이에 따른 부피 등을 고려하였다. 이때, 소스가 장치되는 흑연 보트의 크기는 대략 직육면체의 형상(150 mm × 60 mm × 10 mm)을 가지고 무게 1 kg이라 가정하였다. 기판 재치대의 직경을 L, 깊이를 d라고 하여 이상 기체 상태 방정식을 이용하여 성장 온도에 따른 기판 재치대 내부의 압력 변화를 예측할 수 있다. 기판 재치대 내부에는 소스가 장치되는 흑연 보트의 무게를 일정하게 하고 기판 재치대와 고정시켜 유입되는 가스에 의하여 형성되는 압력과 온도에 의하여 재치대 내부의 압력을 추

정하였다. 기판 재치대의 직경 L 을 0.005 m에서 0.1524 m(6인치)까지 변화시키고, 깊이 d 를 100 μm 에서 1000 μm 까지 변화시키며, 성장 온도는 1250°C에서 기판 재치대 내부의 압력은 Fig. 2(a)와 같이 0.1~0.145 GPa 범위인 것으로 계산되었다.

마찬가지로 Fig. 2(b)는 성장 온도를 1150°C에서 1350°C로 변화시킬 때의 내부 압력의 범위를 보여주며, 1350°C에서 최고 0.155 GPa까지의 범위이다. 따라서 깊이가 증가하면 내부 압력이 감소하고, 온도가 높아지면 내부 압력이 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 육각형 Si 에피층은 기판 재치대의 깊이 d 와 직경 L 을 적절히 선택하여 고품질의 육각형 Si 에피층을 형성할 수 있다. 기판 재치대 내부 압력의 범위가 0.1~0.16 GPa인 점은 종래의 육각형 Si 결정의 성장 시 수십 GPa임을 고려할 때, 낮은 압력(1 GPa 이하)에서 육각형 Si 에피층을 얻을 수 있는 가능성을 제시한다[28-32].

Figure 3는 4H-SiC 기판 위에 성장된 육각형 Si 에피층의 단계별 FE-SEM 결과이다. TESCAN의 MIRA3

전계방출 주사전자현미경(FE-SEM)과 EDS 장치를 사용하였다. Figure 3(a)는 300 sccm의 HCl로 10분 동안 성장시킨 SiC 기판 표면의 FE-SEM 이미지를 보여준다. Figure 3(a)에서 많은 솜털 같은 Al 관련 나노 구조체를 확인할 수 있다. 성장 시간 30분인 경우, Fig. 3(b)와 같이 Al 관련 나노 구조체 클러스터를 형성한다. Figure 3(c)는 Fig. 3(b)를 확대한 사진으로 20~500 nm의 Al 관련 나노 구조체로 이루어진 클러스터를 관측하였다. Figure 3(d)는 앞에서 설명한 것과 같이 특이한 현상으로 SiC 기판 위에 육각형 Si 마이크로 결정이 다각형 모양의 군으로 집단적으로 형성된다.

성장 시간 60분에서는 Fig. 3(e)와 같이 다각형 모양의 군이 분명해지며 Fig. 3(f)에서는 측면 성장(lateral growth)에 의해 육각형 Si 에피층의 모양이 나타난다. Figure 3(g)는 거의 육각형 Si 섬(island)이 형성되고 있으며, 성장시간이 100분 이상 되면 Fig. 3(h)와 같이 육각형 Si 에피층이 성장된다. Figure 3(i)는 120분 성장된 육각형 Si 에피층으로 폭이 20 μm 에서 50 μm 의 육각형 Si 에

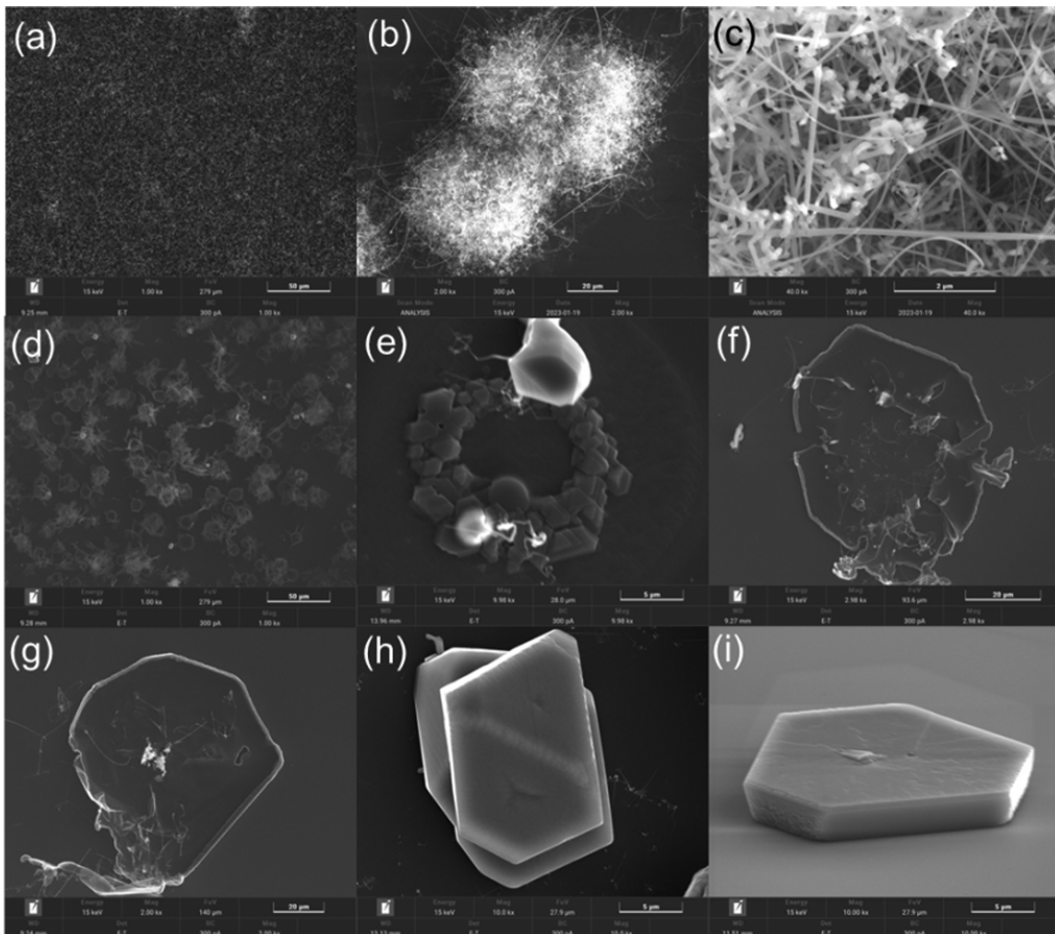


Fig. 3. Step-by-step FE-SEM results of hexagonal Si epitaxial layers grown on 4H-SiC substrates: (a) formation of nanostructures, (b) Al-related nanostructure clusters, (c) enlarged of Al-related nanostructure clusters, (d) hexagonal Si microcrystals formed in groups of polygonal shapes, (e) polygonal shapes, (f) lateral growth, (g) formation of hexagonal Si islands, (h) hexagonal Si epilayer, (i) hexagonal Si epitaxial layer grown on 4H-SiC substrate.

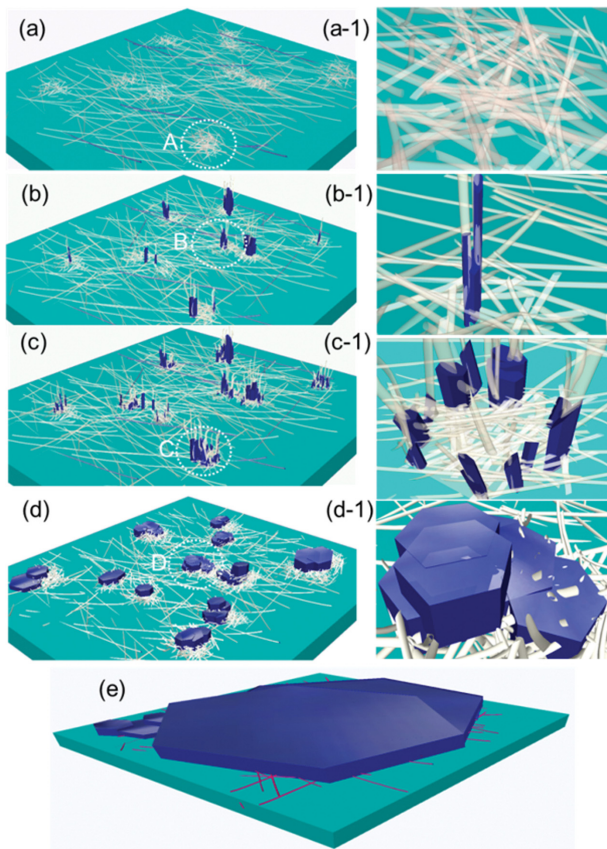


Fig. 4. Schematic diagram of the growth mechanism interpreted based on the observed experimental results: (a) formation of nanostructures, (a-1) enlarged schematic diagram of Al-related nanostructure clusters, (b) formation of hexagonal Si microcrystals, (b-1) enlarged schematic diagram of hexagonal Si microcrystals, (c) hexagonal Si microcrystals formed in groups of polygonal shapes, (c-1) enlarged schematic diagram of polygonal shapes, (d) formation of hexagonal Si islands, (d-1) enlarged schematic diagram of hexagonal Si islands, (e) hexagonal Si epitaxial layer grown on 4H-SiC substrate.

피층을 관찰할 수 있었다.

Figure 4(a)는 관측된 실험 결과를 바탕으로 해석된 성장 메커니즘의 개략도를 보여준다. 먼저 SiC와 Si의 격자 부정합 정도가 크기 때문에 SiC 기판의 표면은 소자의 높은 계면 밀도를 최소화하기 위해 온도가 1200°C에 도달하기 전에 NH₃를 주입하여 소스와 SiC 기판을 질화한다. 성장 중 NH₃는 성장 후 부산물의 생성을 최소화하기 위해 중단된다.

1200°C의 온도에서 HCl과 반응하여 Fig. 4(a)와 같이 많은 솜털 같은 Al 관련 나노 구조체를 형성한다. 대부분 AlN 성분으로 구성된 나노 구조체는 짧은 시간 내에 형성되며 바로 반응이 감소한다. 이때 4H-SiC 기판 전면에 분포되어 있는 Al 관련 나노 구조체는 임의의 부분에 Al 관련 나노 구조체가 집중되는 Al 관련 나노 구조체 클러스터를 형성한다(Fig. 4(a)의 “A”). Figure 4(a-1)은 Al 관련 나노 구조체 클러스터를 확대한 그림이다.

혼합소스 HVPE는 별도의 소스 공급이 없는 방식으로, AlCl₃의 양이 급격히 감소하면 AlN 나노 구조체의 형성이 중단됨과 동시에 완전한 AlN 나노 구조체를 형성할 수 없는 미완성 상태로 남게 된다. Figure 4(b)는 다량의 SiCl₄ 분위기가 형성되면서 Al 관련 나노 구조체 클러스터가 Si 원자를 흡수하기 시작하여 결국 육각형 Si 마이크로 결정이 형성된다(Fig. 4(b-1)). 실험적으로 관측된 특이한 현상으로, 성장 시간이 길어지면 Fig. 4(c)와 같이 SiC 기판 위에 육각형 Si 마이크로 결정이 다각형 모양의 군으로 집단적으로 형성된다(Fig. 4(c-1)). 성장 시간이 60분 이상 유지되면 육각형 Si 마이크로 결정의 다각형 모양의 군은 측면 성장(lateral growth)이 촉진되어 Fig. 3(d)와 같이 육각형 Si 섬(island)들이 형성된다(Fig. 4(d-1)). Figure 4(e)는 4H-SiC 기판 위에 성장된 육각형 Si 에피층을 나타내었다.

Figure 5는 육각형 Si 에피층 성장 과정 부분에 대한 EDS 스펙트럼 결과를 나타내었다. Figure 5(a)는 Al 관련 나노 구조체의 EDS결과이다. 표면에서 42%의 Al 원소가 측정되었다. 작은 초기 Al 관련 나노 구조체 부분에 대한 EDS 결과에서는 O, Si, N, C 순으로 다양한 원소들이 혼합되어 있음을 확인할 수 있다(Fig. 5(b)). Figure 5(c)는 Al 관련 나노 구조체 클러스터 부분에 대한 EDS 결과이다. 폭은 24 nm 정도로 Al 원소가 81%로 가장 많이 존재하고 N 원소가 12% 정도이다(Fig. 5(b)). 따라서 Al 관련 나노 구조체 클러스터는 AlN 계열로 확인되며 이는 4H-SiC 기판의 육각형 구조에 의한 영향과 함께 육각형 Si 에피층을 성장할 수 있음을 기대할 수 있다.

Figure 6은 성장 시간 20분(Fig. 6(a))과 32분(Fig. 6(b)) 성장된 샘플에 대한 라만 스펙트럼 결과를 보여준다. 라만 측정에서는 입사 강도 25 mW, 측정 시간은 10초, 파장 532 nm의 레이저로 Thermo Fisher Scientific사의 DXR 2 Smart Raman Spectrometer를 실온(300 K)에서 사용했다. Figure 6(a)에서 518.3 cm⁻¹, 504.3 cm⁻¹의 모드가 관측되었으며 삽입된 사진에서와 같이 Al 관련 나노 구조체와 함께 4H-SiC 기판이 함께 레이저에 노출되었다. 이는 각각 육각형 Si의 A_{1g} 및 E_{2g}의 라만 특성과 관련이 있다. Cubic Si는 이론적으로 521 cm⁻¹에서 F2g 삼중 축퇴 광 포논 모드를 나타낸다. 반면 P6₃/mmc(D_{6h}⁴) 공간군 구조 Si의 경우 A_{1g}(LO), E_{1g}(TO), E_{2g}(TO) 모드로 구성된 3개의 라만 능동 모드를 가진다[33-38]. Figure 6(a)에서 610.0 cm⁻¹(LA), 776.0 cm⁻¹(TO) 및 797.4 cm⁻¹(TO)은 4H-SiC 기판과 관련된 모드이다[39,40]. 4H-SiC 기판의 776.0 cm⁻¹(TO) 모드의 강도는 거의 Si와 관련된 피크의 강도와 비슷하며 이는 4H-SiC 기판 위에 형성된 Al 관련 나노 구조체임을 분명히 알 수 있다.

Figure 6(b)는 Al 관련 나노 구조체 클러스터 부분으로 517.4 cm⁻¹(A_{1g}), 498.6 cm⁻¹(E_{2g})의 육각형 Si의 특적인

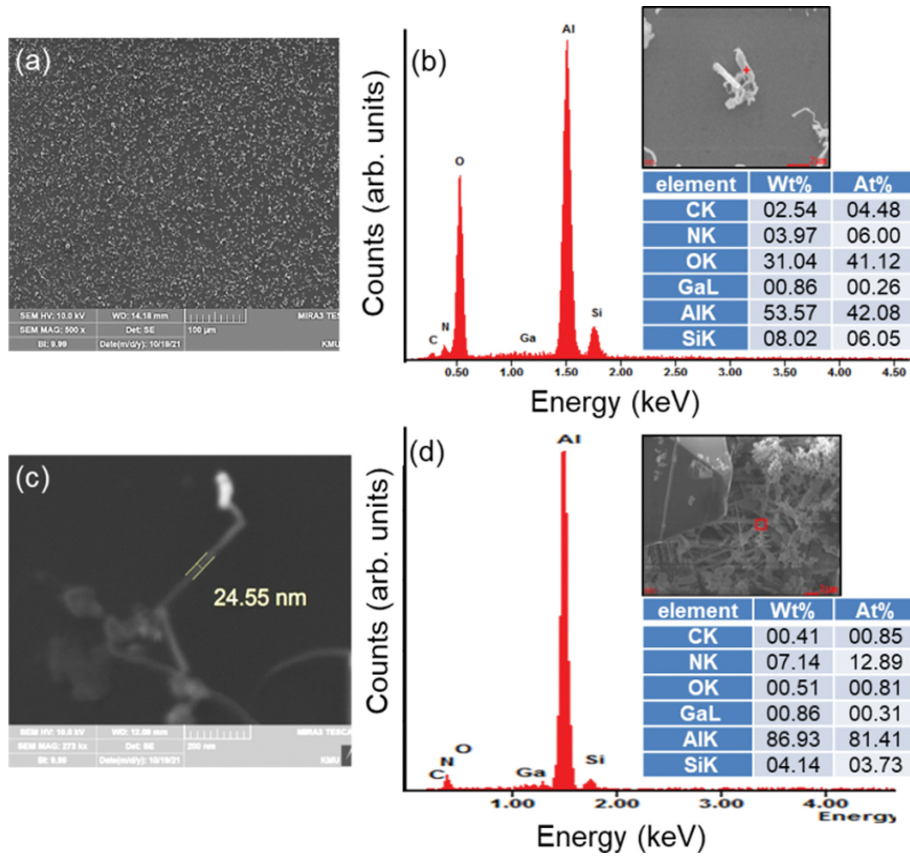


Fig. 5. EDS spectra of the hexagonal Si epitaxial layer growth process by mixed-source HVPE: (a) Al-related nanostructures, (b) Al-related nanostructure clusters.

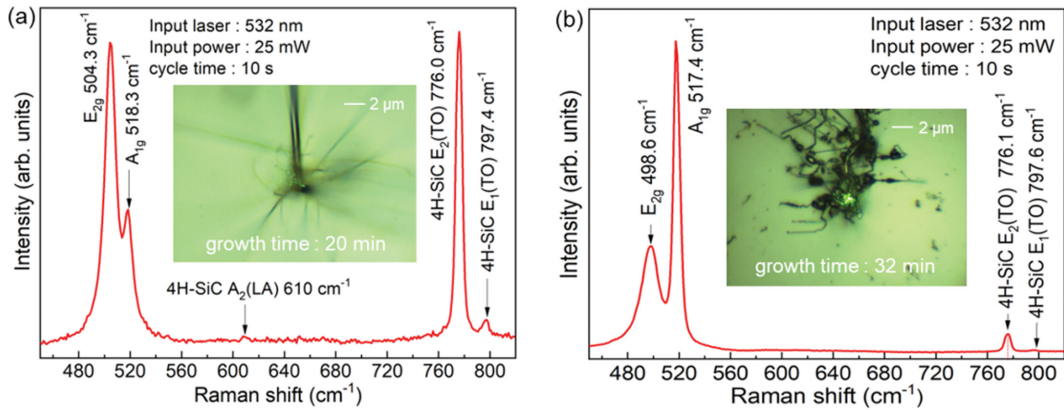


Fig. 6. Raman spectra of the Al-related nanostructures grown on 4H-SiC substrate for growth time: (a) 210 minute and (b) 32 minute. Inset shows the optical microscope image of the Al-related nanostructure cluster.

모드가 관찰되었다. 상대적으로 4H-SiC 기판의 $776.1 \text{ cm}^{-1}(\text{TO})$ 모드의 강도는 감소하였다. 이는 Al 관련 나노 구조체 클러스터는 AlN 계열로 Si 원자들이 다량 흡수되어 cubic Si 구조와 다른 형태의 육각형 Si 마이크로 결정이 형성되고 있음을 나타낸다. 삽입된 사진에서 Al 관련 나노 구조 클러스터는 4H-SiC 기판까지 레이저에 노출을 방해하고 있다. 즉, 이는 성장된 Al 관련 나노 구조체 클러스터는 $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ 공간군의 구조를

갖는 육각형 Si 나노 구조체 클러스터 가능성을 기대한다.

Figure 7은 4H-SiC 기판 위에 성장된 육각형 Si 에피층의 FE-SEM 맵핑 결과이다. HCl 300 sccm, 성장시간 100분인 시료이다. 두께 성장율은 $0.03 \mu\text{m}/\text{min}$ 정도로 관측되었다. 표면은 반투명의 거울면(mirror surface)을 나타내었다.

성장된 육각형 Si 에피층의 측면 폭은 $35 \mu\text{m}$ 로서 EDS 면 스캔 결과, 86.01 At%의 Si 성분과 13.9%의 C 성분

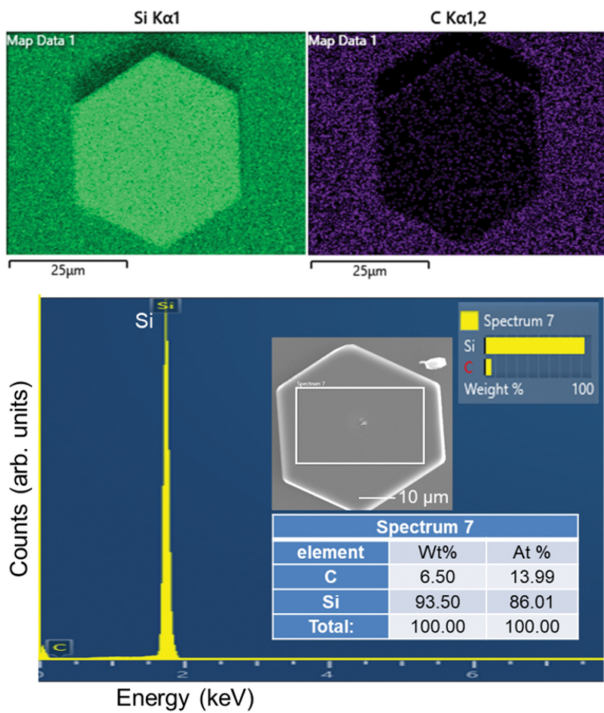


Fig. 7. FE-SEM mapping results of hexagonal Si epilayers on 4H-SiC substrate.

이 검출되었다. 맵핑 결과에서 볼 수 있듯이 에피층의 Si 성분과 기판의 C 성분이 분명하게 구분되므로 C의 성분은 4H-SiC 기판의 영향으로 판단된다, 따라서 Al 관련 나노 구조체 클러스터에 의한 양질의 육각형 Si 에피층이 4H-SiC 기판 위에 성장되었음을 확인할 수 있다. 그러므로 4H-SiC 기판 위에 육각형 Si 에피층을 성장시키기 위한 메커니즘을 5단계로 설명할 수 있다. 1단계는 초기 성장 동안 AlCl 생성이 지배적이며 Al 관련 나노 구조체가 4H-SiC 기판 위에 형성된다. 이때 Al 관련 나노 구조체는 임의의 부분에 집중되어 Al 관련 나노 구조체 클러스터를 형성한다. 2단계는 AlCl의 형성이 점차 줄어들면서 미완성 상태로 남아있던 AlN계 나노 구조체 클러스터는 Si 원자를 흡수하기 시작하여 Si 마이크로 결정이 된다. 3단계로 Si를 흡수한 마이크로 결정은 임의의 다각형(육각형 모양)으로 배열된다. 4단계로 다각형(육각형 모양)으로 배열된 육각형 Si 마이크로 결정은 측면 성장에 의해 Si 섬을 성장시킨 다음 병합되어 크기를 증가시킨다. 마지막으로 5단계는 육각형 Si 에피층이 성장된다.

Figure 8은 4H-SiC 기판 위에 성장된 육각형 Si 에피층의 Raman 스펙트럼 결과이다. Figure 8(a)는 육각형 Si

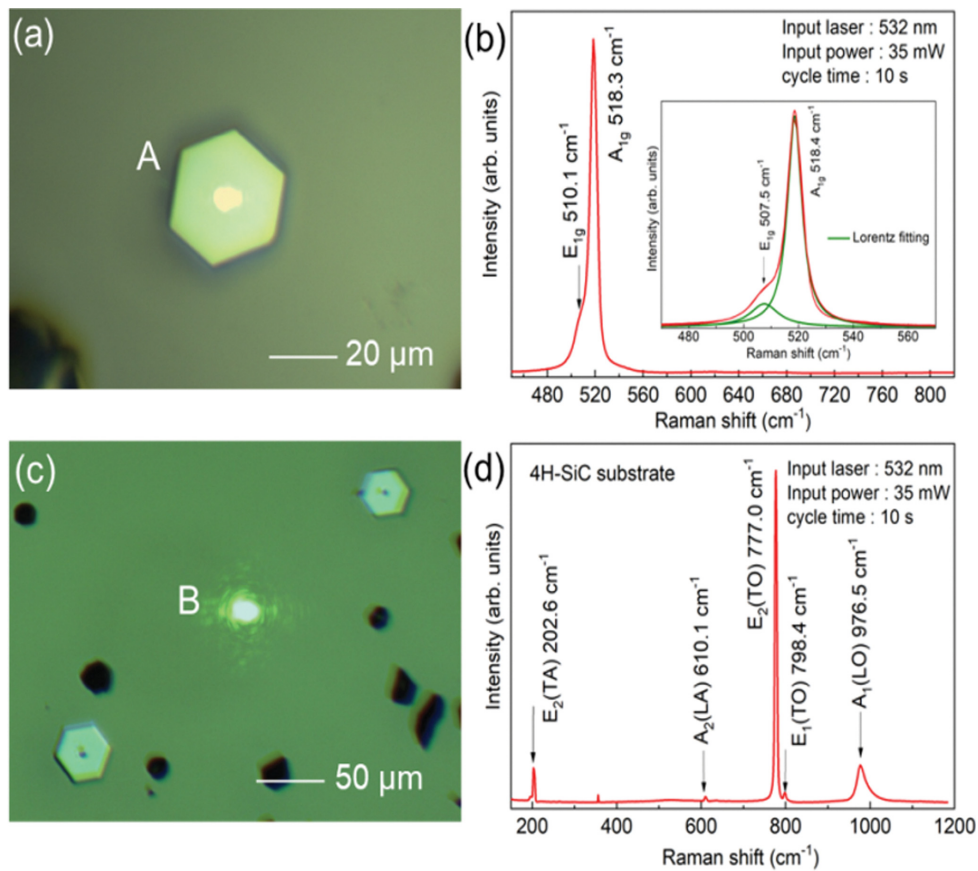


Fig. 8. Raman spectra of the hexagonal Si epilayer grown on 4H-SiC substrate: (a) hexagonal Si epilayer, (b) Raman spectra of the hexagonal Si epilayer, (c) 4H-SiC substrate, (d) Raman spectra of the 4H-SiC substrate, Inset shows the Lorentz fitting of Raman spectrum of the hexagonal Si epilayer.

에피층의 중심부("A")를 보여주고 이 부분의 Raman 스펙트럼 특성을 Fig. 8(b)에 나타내었다. 입사 강도 35 mW, 측정 시간은 10초, 파장 532 nm의 레이저를 사용하였다.

Figure 8(b)에서는 \bar{c} 축 방향(성장방향)으로 측정하여 주된 피크인 518.3 cm^{-1} 에서 A_{1g} 모드와 510.1 cm^{-1} 근처에서 E_{1g} 모드가 관찰되었으며, 이는 일반적인 입방정계 Si 구조와 다른 특성을 나타낸다[31,38]. 특히 Figure 8(b)의 삽입된 그림에서 로렌츠 피팅(Lorentz fitting)에 의한 모드가 정확히 A_{1g} 모드(518.3 cm^{-1})와 E_{1g} 모드(507.5 cm^{-1})를 나타내고 있다. 한편, 4H-SiC 기판의 경우 (Fig. 8(c)) 202.6 cm^{-1} (TA), 610.1 cm^{-1} (LA), 777.0 cm^{-1} (TO), 798.4 cm^{-1} (TO) 그리고 976.5 cm^{-1} (LO)의 모드가 관찰되었다[39,40]. 따라서 혼합소스(mixed-source) HVPE 방법에 의하여 SiC 기판 위에 Si과의 격자 부정합도가 큼에도 불구하고 Al과 관련된 나노 구조체를 형성한 후 육각형 Si 에피층이 성장될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

육각형 Si 에피층을 상압의 혼합소스 HVPE 방법으로 4H-SiC 기판 위에 성장하였다. 설계된 흑연보트의 내부 압력 변화에 대한 예측 결과, 범위가 0.1~0.16 GPa 정도인 분압을 예측하였다. 4H-SiC 기판 위의 육각형 Si 에피층의 성장은 5 단계로 설명하였다. 초기 Al 관련 나노 구조체가 4H-SiC 기판 위에 형성되고 임의의 부분에 집중되어 형성되어 Al 관련 나노 구조체 클러스터를 형성한다. 미완성 상태로 남아있던 AlN계 나노 구조체 클러스터는 Si 원자를 흡수하기 시작하여 Si 마이크로 결정이 형성되고 임의의 다각형(육각형 모양)으로 배열된다. 측면 성장에 의해 Si 섬을 성장시킨 다음 병합하여 육각형 Si 에피층이 성장된다. Raman shift 측정 결과로부터 육각형 Si의 A_{1g} , E_{2g} 의 Raman 특성과 관련된 모드를 관측하였다. 이러한 결과로부터 $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$ 의 결정학적 대칭성을 갖는 우르자이트 구조의 한 요소일 가능성이 매우 큰 것으로 판단된다. 그러므로 본 논문에서 제안한 5단계에 따른 4H-SiC 기판 위의 육각형 Si 에피층의 성장은 O_h^7 -Fd3m 공간군의 cubic Si 구조와 다른 새로운 구조인 Si 결정의 성장이 가능함을 제한한다. 따라서 우리는 기판과 같은 큰 결정의 성장에 의해 Si과 4H-SiC의 조합에 따른 잠재적인 소자 응용에 중요한 역할을 할 것으로 기대한다.

감사의 글

본 논문은 2022년 정부(산업통상자원부) 및 한국산업

기술평가관리원의 지원을 받아 수행된 연구이며(RS-2022-00154720, Si-on-SiC 구조기반 차세대전력 반도체개발), 2021년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행되었습니다(P0012451, 2021년 산업전문인력역량강화사업).

References

- [1] J. Millan, P. Godignon, X. Perpina, A.P. Tomas and J. Rebollo, "A survey of wide bandgap power semiconductor devices", *IEEE Trans. Power Electron.* 29 (2014) 2155.
- [2] X. She, A.Q. Huang, Ó. Lucía and B. Ozpineci, "Review of silicon carbide power devices and their applications", *IEEE Trans. Ind. Electron.* 64 (2017) 8193.
- [3] K. Tachiki, M. Kaneko and T. Kimoto, "Mobility improvement of 4H-SiC (0001) MOSFETs by a three-step process of H₂ etching, SiO₂ deposition, and interface nitridation", *Appl. Phys. Express* 14(3) (2021) 03100.
- [4] T. Kobayashi, T. Okuda, K. Tachiki, K. Ito, Y. Matsu-shita and T. Kimoto, "Design and formation of SiC (0001)/SiO₂ interfaces via Si deposition followed by low-temperature oxidation and high-temperature nitridation", *Appl. Phys. Express* 13 (2020) 091003.
- [5] J.P. Henning, K.J. Schoen, M.R. Melloch, J.M. Woodall and J.A. Cooper, "Electrical characteristics of rectifying polycrystalline silicon/silicon carbide heterojunctions", *J. Electron. Mater.* 27 (1998) 296.
- [6] S. Nishida, J. Liang, T. Hayashi, M. Arai and N. Shigekawa, "Correlation between the electrical properties of p-Si/n-4H-SiC junctions and concentrations of acceptors in Si", *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 030210.
- [7] N. Shigekawa, S. Shimizu, J. Liang, M. Shingo, K. Shiojima and M. Arai, "Transport characteristics of minority electrons across surface-activated-bonding based p-Si/n-4H-SiC heterointerfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 02BE04.
- [8] L. Li, Z. Chen, W. Liu and W. Li, "Electrical and photoelectric properties of p-Si/n+-6H-SiC heterojunction non-ultraviolet photodiode", *Electron. Lett.* 48 (2012) 1227.
- [9] F. Triendl, G. Pfusterschmied, S. Schwarz, W. Artner and U. Schmid, "Si/4H-SiC heterostructure formation using metal-induced crystallization", *Mater. Sci. Semicond. Process.* 128 (2021) 105763.
- [10] A. Perez-Tomas, M.R. Jennings, M. Davis, J.A. Covington, P.A. Mawby, V. Shah and T. Grasby, "Characterization and modeling of n-n Si/SiC heterojunction diodes", *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 014505.
- [11] C. Yang, Z. Chen, J. Hu, Z. Ren and S. Lin, "The epitaxial growth of (111) oriented monocrystalline Si film based on a 4:5 Si-to-SiC atomic lattice matching interface", *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1331.
- [12] L. Xie, Z. Chen, L. Li, C. Yang, X. He and N. Ye, "Preferential growth of Si films on 6H-SiC(0001) C-face", *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 88.
- [13] S. Fan, Z. Chen, X. He and L. Li, "First-principles

- study on Si(-220)/6H-SiC(0001) interface”, *Solid State Commun.* 177 (2014) 20.
- [14] Jr, R.H. Wentorf and J.S. Kasper, “Two new forms of silicon”, *Science* 139 (1963) 338.
- [15] B.R. Wu, “First-principles study on the high-pressure behavior of the zone-center modes of lonsdaleite silicon”, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 5.
- [16] S.Q. Wang and H.Q. Ye, “First-principles study on the lonsdaleite phases of C, Si and Ge”, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) L197.
- [17] A. Fissel, E. Bugiel, C.R. Wang and H.J. Osten, “Formation of twinning-superlattice regions by artificial stacking of Si layers”, *J. Cryst. Growth* 290 (2006) 392.
- [18] H.I.T. Hauge, M.A. Verheijen, S. Conesa-Boj, T. Etzelstorfe, M. Watzinger, D. Kriegner, I. Zardo, C. Fasolato, F. Capitani, P. Postorino, S. Kölling, A. Li, S. Assali, J. Stangl and E.P.A.M. Bakkers, “Hexagonal silicon realized”, *Nano Lett.* 15 (9) (2015) 5855.
- [19] F. Fabbri, E. Rotunno, L. Lazzarini, N. Fukata and G. Salviati, “Visible and infra-red light emission in Boron-doped wurtzite silicon nanowires”, *Sci. Rep.* 49 (2014) 3603.
- [20] M. Amato, T. Kaewmaraya, A. Zobelli, M. Palummo and R. Rurali, “Crystal phase effects in Si nanowire polytypes and their homojunctions”, *Nano Lett.* 16 (2016) 5694.
- [21] T.-H. Cheng, Y. Chu-Su, C.-S. Liu and C.-W. Lin, “Phonon-assisted transient electroluminescence in Si”, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 261102.
- [22] K.P. Homewood and M.A. Lourenço, “Light from Si via dislocation loops”, *Materials Today* 8 (2005) 34.
- [23] J.J. Wierer Jr, A. David and M.M. Megans, “III-nitride photonic-crystal light-emitting diodes with high extraction efficiency”, *Nature Photon.* 3 (2009) 163.
- [24] P.R. Tavernier, E.V. Etzkorn, Y. Wang and D.R. Clarke, “Two-step growth of high-quality GaN by hydride vapor-phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1804.
- [25] T. Paskova, E.M. Goldys, R. Yakimova, E.B. Svedberg, A. Henry and B. Monemar, “Influence of growth rate on the structure of thick GaN layers grown by HVPE”, *J. Crystal Growth* 208 (2000) 18.
- [26] H.S. Ahn, K.H. Kim, M. Yang, J.Y. Yi, H.J. Lee, J.H. Chang, H.S. Kim, S.W. Kim, S.C. Lee, Y. Honda, M. Yamaguchi and N. Sawaki, “Characterization of AlGaIn layer with high Al content grown by mixed-source HVPE”, *Phys. Stat. Sol. (a)* 202 (2005) 1048.
- [27] K.H. Kim, G.S. Lee, H.S. Ahn, I. Jeon, C.R. Cho, S. Lee and S.W. Kim, “Characterization of epilayers in vertical light-emitting diode grown by mixed-source hydride vapor phase epitaxy”, *New Phys.: Sae Mulli* 70 (2020) 315.
- [28] Z. He, J.L. Maurice, Q. Lia and D. Pribatb, “Direct evidence of 2H hexagonal Si in Si nanowires”, *Nanoscale* 11 (2019) 4846.
- [29] H. Olijnyk, S. Sikka and W. Holzapfel, “Structural phase transitions in Si and Ge under pressures up to 50 GPa”, *Phys. Lett. A* 103 (1984) 137.
- [30] C.C. Yang, J.C. Li and Q. Jiang, “Temperature-pressure phase diagram of silicon determined by Clapeyron equation”, *Solid State Comm.* 129 (2004) 437.
- [31] F.J. Lopez, U. Givan, J.G. Connell and L.J. Lauhon, “Silicon nanowire polytypes: Identification by Raman spectroscopy, generation mechanism, and misfit strain in homostructures”, *ACS Nano* 5 (11) (2011) 8958.
- [32] C. Raffy, J. Furthmuller and F. Bechstedt, “Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first principles calculations”, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 075201.
- [33] J. Crain, G.J. Ackland, J.R. Maclean, R.O. Piltz, P.D. Hatton and G.S. Pawley, “Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon”, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 13043.
- [34] G. Lucazeau and L. Abello, “Micro-Raman analysis of residual stresses and phase transformations in crystalline silicon under microindentation”, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2262.
- [35] S. Piscanec, M. Cantoro, A.C. Ferrari, J.A. Zapien, Y. Lifshitz, S.T. Lee, S. Hofmann and J. Robertson, “Raman spectroscopy of silicon nanowires”, *Phys. Rev. B* 68, (2003) 241312.
- [36] Y.X. Zhang, R.K. Kang, D.M. Guo and Z.J. Jin, “Raman microspectroscopy study on the ground surface of monocrystalline silicon wafers”, *Key Eng. Mater.* 304-305 (2006) 241.
- [37] H. Jian, M. Dayan and Xu. Kewei, “Growth and morphology modulation of needle-like silicon nanowires for SERS application”, *Rare Metal Mater. Eng.* 44(11) (2015) 2692.
- [38] C. Fasolato, M. Luca, D. Djomani, L. Vincent, C. Renard, G. Iorio, V. Paillard, M. Amato, R. Rurali and I. Zardo, “Crystalline, phononic, and electronic properties of heterostructured polytypic Ge nanowires by Raman spectroscopy”, *Nano Lett.* 18 (2018) 7075.
- [39] S. Nakashima and H. Harima, “Raman investigation of SiC polytypes”, *Phys. Stat. Sol. (a)* 162 (1997) 39.
- [40] A.A. Lebedev, G.A. Oganessian, V.V. Kozlovski, I.A. Eliseyev and P.V. Bulat, “Radiation Defects in Heterostructures 3C-SiC/4H-SiC”, *Crystals* 9 (2019) 115.