

The study of surface wetting properties on a free-standing 3C-SiC substrate using contact angle measurement

Jung-Gon Kim, Mi-Seon Park, Gwang-Hee Jung and Won-Jae Lee[†]

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

(Received February 4, 2025)

(Revised March 5, 2025)

(Accepted March 7, 2025)

Abstract SiC is a unique semiconductor material that has various polytypes and two different polarities: Si-terminated Si-face and C-terminated C-face. The wetting properties of a SiC substrate mixed with 4H-SiC, 6H-SiC, and 15R-SiC were investigated by static contact angle measurement in our previous study. Recently, we prepared a thick free-standing 3C-SiC layer on the (111) plane of a dummy Si substrate using the CVD method. The free-standing 3C-SiC substrate was obtained after the etching treatment of Si wafers, and the post-wafering processes included lapping and polishing. In this study, we would like to comprehensively review the wetting properties of the principal polytypes of SiC substrates, such as 4H-, 6H- (Hexagonal, α -phase), and 15R-SiC (Rhombohedral) by newly adding the contact angle measurement of the 3C-SiC (cubic, β -phase) substrate. The measured contact angle of the Si-face was around 3° higher than that of the C-face at the 3C-SiC substrate. This trend agreed well with the previous measurement results of the SiC substrates mixed with 4H-, 6H-, and 15R-SiC regions. To investigate the effect of a native oxide layer on the 3C-SiC substrate, the native oxide layer was removed using BOE treatment. We periodically measured the contact angle on both polarities of the 3C-SiC substrate up to 24 hours after the removal of the native oxide layer. The static contact angle of both polarities of the 3C-SiC substrate showed a gradual increase and approached the initial value before BOE treatment within 5 hours. This implies that a native oxide formation process (surface passivation) occurs more rapidly even at both polarities of the 3C-SiC substrate at room temperature. Furthermore, this result can be explained by the higher surface energy of both polarities of 3C-SiC, which is twice as much as that of the other SiC polytypes. The oxidation rate of the SiC substrate is largely affected by its surface energy and hexagonality of both polarities. To elucidate the difference in surface energy among SiC polytypes, the hexagonality of each SiC polytypes depending on the Coulomb's potential energy and interatomic distance was discussed.

Key words 3C-SiC, Polytypes, Polarity, Wetting property, Contact angle, Native oxide, Surface energy, Oxidation rate

접촉각 측정을 이용한 free-standing 3C-SiC 기판의 표면 젖음성 연구

김정곤, 박미선, 정광희, 이원재[†]

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

(2025년 2월 4일 접수)

(2025년 3월 5일 심사완료)

(2025년 3월 7일 게재확정)

요약 SiC는 Si면과 C면의 두가지 극성(Polarity)을 가지며 200여종이 넘는 다양한 결정다형(Polytype)을 가지는 특이한 반도체 소재이다. 이전 연구에서 우리는 4H-, 6H-, 15R-SiC의 영역을 가지는 한 장의 SiC 기판에 대해 접촉각 측정을 통해 각 다형의 표면 젖음특성을 체계적으로 조사하였다. 최근 우리는 CVD 법에 이용한 두 단계 성장공장으로 Si (111) 더미 기판상에 3C-SiC 후막을 성장시킨 후 에칭과 폴리싱공정을 통해 Si 기판 제거하여 프리스탠딩(free-standing) 3C-SiC 기판을 준비하였다. 본 연구에서는 이전 연구에서 얻었던 결정다형의 접촉각 결과에 새롭게 3C-SiC의 표면 극성에 따른 접촉각 측정을 결과를 추가하여 SiC의 주요한 결정다형의 젖음특성을 종합적으로 검토하고자 하였다. 3C-SiC의 각 극성면에 대한 접촉각은 이전 연구와 동일하게 Si 극성면의 접촉각이 C 극성면에 비해 3° 크게 측정되었다. 3C-SiC 표면의 자연산화막의 영향을 조사하기 위해 BOE 용액을 이용한 표면 에칭 후 각 극성면의 접촉각을 24시 이상 측정한 결과, 타 결정다형과는 다르게 극성에 관계 없이 5시간 이후까지 점진적으로 증가하며 에칭전의 접촉각으로 회복되나 이후 계속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 실온에서도 3C-SiC의 두 극성면에 자연산화막의 형성(Surface passivation)이 빠르게 진행된다는 것을 시사하며, 이론계산에 의한 3C-SiC의 표면에너지가 타 결정다형 보다 2배이상 높아 표면이 빠르게 안정화됨을 의미한다. SiC 표면의 자연산화막 생성속

[†]Corresponding author
E-mail: leewj@deu.ac.kr

도는 각 결정다형의 표면에너지에 크게 영향을 받으며, 각 결정다형의 Hexagonality와도 관련성이 크다. 각 결정다형의 표면에너지 차이를 알아보기 위해 쿨롱 포텐셜 에너지와 원자간 거리에 의존하는 각 결정다형의 Hexagonality가 논의되었다.

1. 서 론

현재 전력반도체 산업을 이끌고 있는 기존의 Si 소재의 뒤를 이을 포스트 Si 소재로써 SiC와 GaN으로 대표되는 와이드밴드갭(wide-bandgap) 소재가 주목을 받고 있으며, 이들의 우수한 물리적/화학적 특성으로 인해 고전력소자 및 고주파 소자/광센서 등의 상용화가 실현되고 있다. 이는 전력 반도체 소자분야에 적합한 소자의 특성을 잘 구현할 수 있는 와이드밴드갭 기판소재를 선택적으로 활용하고 있는 것으로 이해할 수 있다. 현재 SiC 기반의 고전력 소자용 기판 소재로는 α 상(Hexagonal structure)의 4H-SiC 기판이 산업을 이끌고 있으며, 이는 기존의 Si 결정의 물성 대비 4H-SiC가 가지는 높은 밴드갭 에너지, 절연과괴전압, 포화드리프트 속도에 의한 우수한 전기 에너지 변환효율성과 견고함을 갖춘 장치 소형화의 이점이 있기 때문이다[1]. 특히 4H-SiC 단결정의 경우 타 와이드밴드갭 반도체 결정과 비교해 동작 전압 하의 결정 a 축과 c 축 방향으로의 전자 이동도 차이가 적기 때문에 전력반도체 산업의 기판소재로써 널리 이용되고 있는 실정이다[2]. 단결정 성장면에서도 β 상(cubic structure)비해 α 상(Hexagonal structure)이 2,000°C 이상의 고온 성장대역에서의 안정성이 높다는 이점이 있다[3].

한편 β 상(cubic structure)으로 대표되는 3C-SiC 단결정은 우수한 열충격 저항성, 내부식성 및 높은 강도/경도를 필요로 하는 구조용 소재로 극한환경에서의 소자 응용이 가능하다. 그러나, 현재 산업적으로 장점이 큰 물리적 기상 수송법(PVT: Physical Vapor Transport)을 적용하는 경우, β 상이 넓은 성장온도 대역에서 높은 과포화도(Non-equilibrium)를 나타내므로 도가니 상/하부의 온도구배 안정화가 필수적이다. 이를 해소하기 위해 승화 샌드위치법을 이용한 에피택셜법이 1970년대 말 소개되었지만 더 이상 진전되지 못하였다[4,5]. 1980년대 초 대두된 3C-SiC 기판의 대구경화를 위해 대구경 Si기판 상에 CVD 법을 이용한 3C-SiC 단결정 성장시도가 있었으며, 3C-SiC과 Si 기판의 20% 수준의 격자 불일치를 해소하기 위한 두 결정 계면에 3C-SiC 버퍼층 형성시켜 해결하고자 하는 노력이 있었다[6,7].

SiC 전력소자 제작 시 수많은 공정들이 기판의 표면에서 이루어지므로 결정다형과 극성(Polarity)에 따른 표면 특성을 잘 이해하고 제어하는 것이 필수적이다. SiC 기판 표면 젖음성에 영향을 주는 인자로는 전위 및 결함, 불순물 농도, 표면 거칠기 및 자연 산화막 유무등이 있다. 이러한 인자에 따른 SiC 결정다형의 표면 젖음 특성

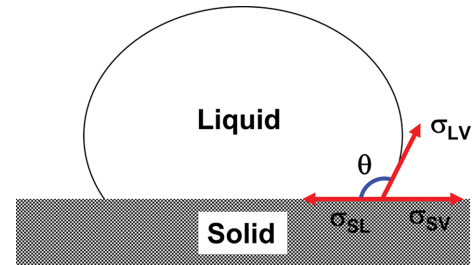


Fig. 1. Schematic diagram of the static contact angle between liquid and solid.

은 이전 우리의 연구결과에서 확인할 수 있다[8-11]. 3C-SiC 단결정의 표면 젖음특성에 대한 연구는 제한적으로 이론 계산을 통한 모델 수립등의 선행연구만이 있는 상태이다[12,13]. 본 연구에서 앞서 언급한 CVD 법을 이용하여 3C-SiC 단결정시편을 제작하였고 표면 젖음성 분석을 위해 정적접촉각 측정장비를 사용하였다.

투명한 SiC 단결정 기판(혹은 조각시편)의 경우, 양면 연마공정을 마치게 된 후 추가적인 결정방향 표시를 하지 않는다면 육안을 통한 극성을 분별이 어렵다. SiC 단결정의 극성분석을 위해서는 건식 및 습식에칭법이 있으며 이를 위해서는 고온 분위기 조성 및 산화막 형성등의 추가적인 시간이 필요하다. 따라서, SiC 기반의 소자제작 공정에서 연속적인 극성 및 표면 상태 추적을 위해서는 빠르고 쉬운 기술이 필요하며, 이를 실현하기 위한 표면 젖음성 측정법이 물방울을 활용한 접촉각 측정법이다.

Figure 1에서 보듯이 고체(SiC 기판)상의 액체(DI water 물방울)를 떨어뜨렸을 때, 액체의 표면장력과 고체-계면에서 고체 표면에너지와의 상호작용의 결과로 안정적인 접촉각을 이루게 된다. 여기서 θ 는 접촉각, σ_{SV} 는 고체의 표면장력, σ_{LV} 는 액체의 표면장력, σ_{SL} 는 고체-액체 계면의 표면장력으로 Classic Young-Dupré 식 $\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos\theta$ 으로 표현할 수 있다[14].

본 연구에서는 CVD 법으로 성장시킨 Free-standing 3C-SiC 단결정의 표면특성을 접촉각 측정법으로 조사하였고, BOE 용액을 이용한 3C-SiC 표면의 자연산화막 제거 전후의 접촉각을 모니터링하여 기록하였다. 최종적으로는 SiC 반도체 산업에 주요한 타 결정다형들의 표면 젖음성과의 관계를 종합적으로 분석하고 검토하였다.

2. 실험 방법

3C-SiC 단결정은 두 단계의 성장공정을 통해 Si(111)

더미 기판상에 후막으로 성장시켰다[6,7]. 모재인 (111) Si기판은 1,200°C에서 4 mol%의 HCl과 H₂ 가스를 이용하여 10분 간 히팅하여 표면처리를 진행하였다. 성장공정의 첫번째 단계는 수소 플럭스 분위기내 카본 전구체(프로판)를 이용한 (111) Si 기판표면 탄화단계이다. 이때 Si(111) 표면에 3C-SiC의 버퍼층(두께 약 20 nm)이 생성된다. 두번째 단계는 3C-SiC 성장온도인 1,400°C로 실리콘 전구체(실란)를 이용한 3C-SiC 후막 성장단계이다. 최종적으로 Si(111) 기판 상에 (111)면의 3C-SiC가 얻어진다. Free-standing한 3C-SiC 단결정을 얻기 위해 모재인 Si (111)기판을 HF-HNO₃ 용액을 사용하여 에칭 후 Mechanical Polishing(MP)을 통해 경면으로 가공하였으며[6,7], 두께 700 μm의 Free-standing 3C-SiC 단결정을 얻었다.

얻어진 3C-SiC 기판은 532 nm 파장의 반도체 레이저를 여기광으로 사용하는 라만 산란장비(LabRam HR800, Horiba Jobin Yvon)를 사용하여 라만신호를 얻었다. 라만산란 측정은 3C-SiC의 성장축 방향으로 입사광을 입사시켜 후방으로 산란되는 산란광을 검출하는 c면 후방 산란 배치를 사용하였다. 3C-SiC 기판 표면에 포커싱되는 입사광은 ×100배율의 N.A(Numerical Aperture)가 0.9인 대물렌즈를 사용하였으며 기판 표면층의 라만산란광을 효율적으로 수집하려하였다. 스펙트럼의 분해능을 높이기 위해 1,800 grooves/mm의 회절격자를 사용하였고 얻어진 파수 분해능은 0.4 cm⁻¹였다. 측정된 포논 밴드는 소프트웨어를 통해 로렌츠형 함수를 이용해 피팅하여 중심파수 및 반치폭을 얻었다.

3C-SiC 기판의 표면 젖음성 측정은 접촉각 분석장비(SmartDrop⁺, 동의대학교, 융합부품소재 핵심연구지원센터)를 사용하였다. 저항값 13~18 MΩ의 신선한 DI water를 사용하여 3C-SiC 기판표면에 약 10 μL(1.0 μL=1.0 mm³)를 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정 시 물방울은 중력의 영향을 크게 받게 된다. 상대적으로 물방울의 양이 적을수록 중력의 영향을 덜 받게 되지만 반대로 물방울의 양이 적으면 접촉각 장비를 통한 물방울양의 조절이 어려워지게 된다. 본 연구에서 사용한 물방울의 양은 비교적 많은 양이나 동일한 물방울 양을 적용하여 수 mm초 이내에 측정을 실시하였기 때문에 중력의 영향을 배제할 수 있다. 우리의 선행연구에서는 중력의 영향을 배제할 수 있는 적정량은 0.5~2 μL이며, 시간경과에 따라 접촉각이 감소하는 경향을 확인하였다[11]. 3C-SiC 표면의 자연산화막(SiO₂)이 접촉각에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해 BOE (6:1) 용액을 이용하여 자연산화막 제거 전/후의 접촉각을 측정하였다. 테프론 비커에 든 BOE 용액에 3C-SiC 기판을 침지하여 약 5분간 에칭 처리(습식에칭)하고 DI water를 사용하여 표면클리닝 한 후 실온에 24시간 방치하면서 접촉각을 모니터링하였다. 우리의

선행연구에서는 반절연 6H-SiC 기판에 대해 Ar 플라즈마 처리(건식에칭법)를 실시하여 접촉각 측정을 실시하였고 DI water 클리닝 후 실온에서 24시간 방치하여 접촉각의 변화를 모니터링 하였다[9].

3. 결과 및 고찰

Figure 2에 앞서 언급한 CVD 법을 이용하여 성장시킨 3C-SiC기판의 두 가지 극성면인 Si-face와 C-face의 라만 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼 왼쪽 상단의 Inset에 Free-standing 3C-SiC 단결정 기판사진을 나타내었다. 두 극성면에 관계없이 3C-SiC 유래의 ~800 cm⁻¹ 근방의 TO(Transvers Optic) 포논 밴드와 980 cm⁻¹ 근방의 LO(Longitudinal Optic) 포논 밴드가 관측된다[15,16]. 3C-SiC 단결정의 극성면이 다름에도 불구하고 거의 일치하는 라만신호가 얻어지므로 라만측정으로는 두 극성면의 구분이 어렵다는 것을 보여준다. 520 cm⁻¹ 근방의 포논 밴드가 관측되지 않는 것으로 보아 에칭과 폴리싱에 의해 모재인 Si (111) 기판의 제거가 원활하게 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 3C-SiC 유래의 TO 및 LO 포논 이외에 추가적으로 TO 포논 밴드의 우측 대역(770~790 cm⁻¹)에 결함유래의 새로운 피크가 관찰되는데, 이는 모재인 Si(111) 표면의 탄화공정 시 생성된 다결정 3C-SiC 버퍼층 유래의 포논 밴드로 해석할 수 있다. 이는 버퍼층 생성 시 화학양론적인 단결정 영역은 물론 비화학양론적인 다결정 영역의 존재할 수 있기 때문이다. 관측된 포논 밴드(TO: 770~790 cm⁻¹)가 Hexagonal 상의 4H-SiC, 6H-SiC와 15R-SiC에서 유래의 FTO 밴드가 관측되는

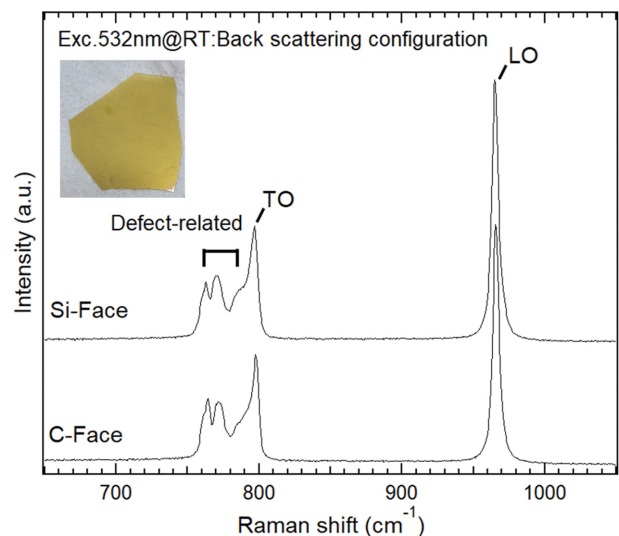


Fig. 2. Raman spectra of Si-face (upper) and C-face (lower) free-standing 3C-SiC grown by the CVD method. The inset shows the optical image of the obtained free-standing 3C-SiC substrate.

영역에 있다는 것이 이를 뒷받침한다. 버퍼층 유래의 포논 밴드를 제외한다면 3C-SiC 결정 유래의 TO 포논 밴드의 반치폭이 $\sim 5.8 \text{ cm}^{-1}$ 인 것으로 보아 양질의 결정임을 알 수 있다. 동일 조건에서 측정된 bulk Si 웨이퍼의 520 cm^{-1} 포논 밴드의 반치폭이 $\sim 3.2 \text{ cm}^{-1}$ 였다. 관측된 TO 포논 밴드의 중심파수는 797 cm^{-1} 로 고품질 free-standing 3C-SiC의 중심파수인 796 cm^{-1} 와 비해 다소 고파수대역으로 시프트 하였으므로 결정 면내 압축응력의 상태를 유지하고 있는 것으로 해석할 수 있다[15,16]. Si와 3C-SiC의 열팽창계수는 각각 $2.5 \sim 3.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 과 $3.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 로 모재인 Si(111) 기판을 에칭/폴리싱하여 제거하였음에도 3C-SiC 결정면 내에는 여전히 압축응력이 잔존하는 상태인 것을 알 수 있다.

3C-SiC의 Si-face와 C-face의 두 가지 극성면에 대해 정적 접촉각 측정을 실시하였다. Figure 3(a)에 3C-SiC 기판의 Si-face와 C-face의 상의 DI water를 촬영한 단면 사진과 이미지 분석을 통한 접촉각 측정 결과를 동시에 나타내었다. 동일한 양($\sim 10 \text{ mm}^3$)의 DI water를 3C-SiC 기판상에 떨어뜨린 후 측정된 각 극성면의 접촉각은 Si-face에서 53.3° , C-face에서 49.7° 로 얻어졌다. Si-face에서의 접촉각이 C-face에서의 접촉각 보다 약 3° 정도 높게 측정되었다. 3C-SiC 기판의 각 극성면에서 5포인트 이상의 접촉각 측정결과 측정포인트에 따른 장소의 의존성이 있으나 접촉각의 평균값은 Si-face에서 57.6° , C-face에서 49.7° 로 얻어졌다. 이는 우리의 선행연구 결과인 반절연 6H-SiC 기판 및 4H-SiC 영역과 6H-SiC 영역이 공존하는 샘플[8,9]과 4H-, 6H-, 15R-SiC 영역이 혼재하는 SiC 기판[10], 서로다른 표면 거칠기(Grinding, $1 \mu\text{m}$ 및 $0.1 \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 슬러리를 이용한 polishing

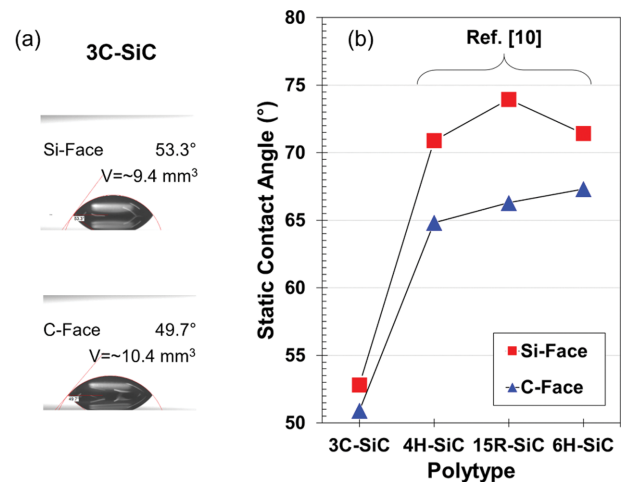


Fig. 3. Static contact angle measurement of the Si-face and C-face of the free-standing 3C-SiC substrate. (a) Cross-sectional image of a DI water droplet on 3C-SiC substrates on the Si-face and C-face (b) Plot of contact angle measurements as a function of SiC polytype, including free-standing 3C-SiC, 4H-, 15R-, and 6H-SiC [10].

가공완료)를 가지는 6H-SiC 결정[11]에서 얻어진 두 극성의 접촉각 측정결과의 경향을 따른다. Figure 3(b)에 각 결정다형에 따른 접촉각을 플롯하여 나타내었다. 4H-, 6H-, 15R-SiC의 접촉각 측정 결과는 이전연구의 값을 플롯하였다[10]. 각 극성면에 대한 접촉각은 결정다형에 의존하지 않으며 Si-face가 C-face에 비해 $3 \sim 9^\circ$ 정도 높게 얻어진다는 것을 알 수 있다.

SiC 결정은 사면체 구조로써 결정 성장축(c축) 방향으로 중심의 Si 원자를 기준으로 상부 하나의 C 원자간의 거리(Si-C)는 하부 각 3개의 C 원자간의 거리(Si-C)에 비해 3배 정도가 더 긴 비대칭적인 원자구조를 가진다.

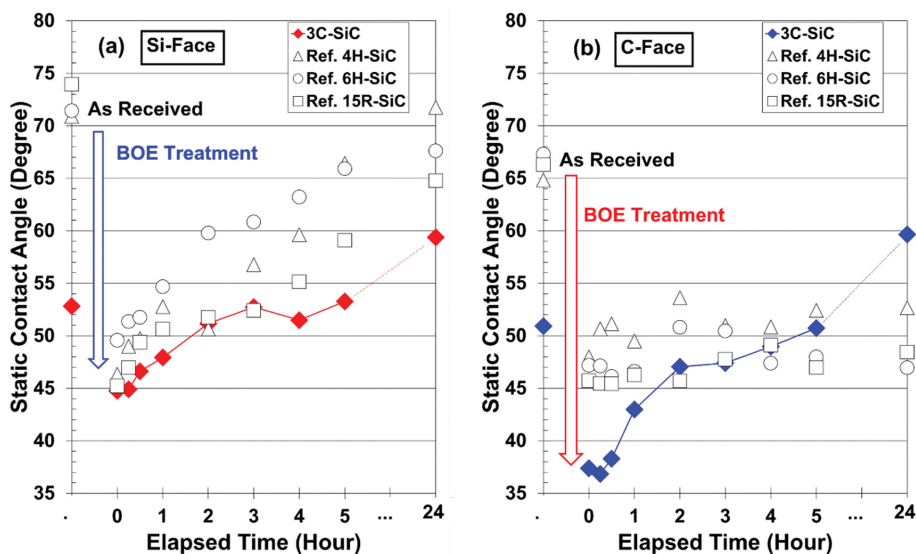


Fig. 4. Contact angle plot of four-types of SiC substrates after BOE etching treatment: (a) Si-face and (b) C-face. The plot shows contact angle measurements as a function of SiC polytypes of free-standing 3C-SiC (closed red and blue rhombuses) including 4H-, 15R-, and 6H-SiC (black open shapes) [10].

이로 인해, SiC의 기저면을 중심으로 Si 원자와 C 원자로 원자 배치가 끝나는 서로 다른 극성면을 생성하며, 그 결과 각 극성면에서 서로 다른 표면에너지와 표면산화율을 가지게 된다[10]. 한편 DI water는 높은 극성을 가지는 물질이며 다른 용액에 비해 상대적으로 높은 표면장력(DI water는 71.6[dyne/cm]이며 에탄올이 21.2[dyne/cm])을 가지기 때문에 극성 반도체 결정 표면 젖음성 및 장력의 분석에 적합한 물질이다[17].

Si과 마찬가지로 SiC 기판 표면에는 수nm 두께의 자연산화막이 존재한다. 3C-SiC 기판 표면 자체의 젖음특성은 물론 자연산화막의 영향을 알아보기 위해 BOE 용액을 이용한 표면에칭을 실시하였고 클리닝 후 실온에 방치하며 접촉각 변화를 모니터링하였다. Figure 4에 3C-SiC 기판의 두 극성면의 자연산화막 제거 후 실온에서 방치하여 시간별로 접촉각을 측정한 결과를 플롯 하였다. 비교를 위해 선행연구의 결과(4H-, 6H-, 15R-SiC 영역이 포함된 SiC 결정)를 같이 플롯하였다(Ref로 표시)[10]. Figure 4(a)에 각 결정다형의 Si-face 상의 접촉각 변화를 시간에 따라 플롯하였다. 3C-SiC를 포함한 모든 결정다형의 접촉각이 BOE 에칭을 통한 자연산화막 제거 후 급격하게 감소하며 시간이 지남에 따라 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 3C-SiC의 경우 타 결정다형과 비교해 자연산화막 제거 직후 접촉각의 감소가 상대적으로 크지 않은 것을 확인할 수 있다. 더욱이 Si-face에서의 접촉각이 3시간 이후 자연산화막 제거 전의 초기값으로 되돌아 가지만(표면 안정화), 25시간이 되는 기점까지 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 3C-SiC의 Si-face의 경우 표면ener지를 낮추는 방향으로 자연산화막이 빠르게 재생성되며 심지어 실온에서도 자연산화막이 생성되는 것으로 이해할 수 있다. 이 현상은 타 결정다형의 Si-face의 접촉각 측정 결과에도 동일하게 나타난다.

에칭 후 시간에 따른 3C-SiC의 Si-face의 접촉각 변화 양상과 유사한 결과가 C-face에서도 얻어졌다. Figure 4(b)에 3C-SiC의 C-face에서의 접촉각을 시간 변화에 따라 플롯하였다. 타 결정다형의 경우 자연산화막 제거 후 0.25시간을 기점으로 접촉각의 변화가 거의 없는 표면이 안정한 상태로 들어선 것을 알 수 있으며, 실온에서 24시간 방치에도 초기의 접촉각으로 돌아가지 않는 것을 확인할 수 있다. 한편, 3C-SiC의 C-face 상의 접촉각의 경우 타 결정다형과 트렌드와 동일하게 자연산화막 제거 후 급격한 접촉각 감소가 나타났으며, Si-face 결과 대비 상대적으로 긴 5시간이 지나야 초기의 접촉각으로 돌아간 것을 알 수 있다. 종합하자면, 앞서 언급한 것처럼 4H-, 6H-, 15R-SiC 결정다형에서는 자연산화막 제거 후 극성에 따른 접촉각의 거동은 서로 상이하게 나타나지만, 3C-SiC 기판의 경우 두 극성면에 관계없이 거의 유사한 모니터링 시간대(Si-face: 3시간, C-face: 5

시간)에서 자연산화막이 생성되어 표면이 안정한 상태로 되며 24시간 이내에 다시 증가하는 양상을 보인다. 접촉각이 24시간 이후 계속 증가되는 경향에 대해서는 여전히 후속 연구가 필요한 상황이지만, 최초 3C-SiC 기판이 웨이퍼링되어 생성된 SiO₂ 막질과 BOE 에칭을 통해 실온에서 생성된 SiO₂ 막질의 차이에 의한 결과일 가능성도 높다고 판단된다.

자연산화막 제거 후 3C-SiC를 포함한 타 결정다형에서 각 극성면에 대한 접촉각의 변화양상은 각 결정다형이 가지는 표면에너지와 밀접한 관계를 가지고 있다. 각 결정다형의 극성면에 따른 표면에너지의 실험값은 알려진 바가 없으나 이론계산을 통해 얻어진 폴리타입별 표면에너지는 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC 결정다형의 Si-face(C-face)의 경우 1,830 (2720) [erg.cm⁻²], 1,800 (750) [erg.cm⁻²], 1,767 (718) [erg.cm⁻²]이다[18,19]. 15R-SiC의 경우는 보고된 바가 없으나 Fig. 3의 결과로부터 6H-SiC 보다는 낮으며 4H-SiC 보다는 높다는 것이 예상 가능하다. 이러한 결과는 SiC 결정다형의 Hexagonality와 밀접한 연관성이 있다. 4H-SiC, 15R-SiC, 6H-SiC의 결정다형별 unit cell 하나당 원자수는 각각 8, 10, 12개로 Hexagonality는 50%, 40%, 33%이다[10]. 3C-SiC의 경우 0%이며, 2H-SiC의 경우 100%이다. 이론적으로 원자간의 결합에너지와 관련있는 쿨롱 포텐셜에너지는 각 결정다형의 Heagonality에 의존한다. 쿨롱에너지에 따른 결정다형별(Hexagonality)의 크기는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$2H-SiC (100\%) > 4H-SiC (50\%) > 15R-SiC (?%) > 6H-SiC (33.3\%) > 3C-SiC (0\%)$$

XRD 측정 후 각 결정다형의 원자간의 거리를 계산하면 2H-SiC < 3C-SiC < 4H-SiC < 6H-SiC의 순서로 나타나게 된다. 앞서 언급한 것과 같이 실제 원자간 거리에 따라 결정다형별 Hexagonality를 나열해 보면 아래와 같다.

$$2H-SiC (100\%) > 3C-SiC (0\%) > 4H-SiC (50\%) > 15R-SiC (?%) > 6H-SiC (33.3\%)$$

이 순서는 Fig. 3에 나타난 결정다형별 접촉각의 차이와 일치하며, 열적 안정성의 관점(상대적으로 저온영역에서 형성되기 쉬운 상)에서 선행연구의 실험치와 일치하는 것을 알 수 있다[20]. 또한, Fig. 3에서 보듯 접촉각이 가장 낮게 측정된 3C-SiC의 경우, 표면상태가 타 결정다형에 비해 접촉각의 영향을 덜 받는 것이 설명된다. 쿨롱힘의 관점에서, 2H-SiC와 3C-SiC이 가지는 높은 결정 대칭성에 의한 쿨롱힘의 밸런스 때문에 가장 안정한 상(저온 안정상)이며, 원자충진이 가장 밀하다.

결론적으로 SiC 결정다형의 각 극성면에서의 접촉각

거동은 표면에너지 차이에 의해 Si면보다 C면에서의 접촉각 안정성이 더 높다는 것을 알 수 있다. SiC 결정다형에 따른 표면젖음특성은 그들의 극성과 Hexagonality에 크게 의존함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 CVD 법을 이용한 두 가지 공정을 적용하여 (111)면 Si 기판 상에 (111) 3C-SiC를 성장시킨 후 모재인 Si 기판을 제거하여 Free-standing한 3C-SiC 기판을 준비하였다. 3C-SiC 각 극성면에 대해 접촉각 측정을 실시하였으며, 표면의 자연산화막을 제거하여 실온에 방치하여 접촉각의 변화를 모니터링하였다. 3C-SiC의 접촉각은 타 결정다형의 접촉각 측정결과와 동일하게 Si면의 접촉각이 C면의 접촉각 보다 3° 정도 높게 측정되었다. 극성에 따른 3C-SiC 기판의 표면안정성의 관점에서는 타 결정다형의 비교해 가장 안정하였으며, 이 거동은 3C-SiC가 가지는 각 극성면에서의 표면에너지(가장 높음)와 Hexagonality(0%)와의 관계로 설명할 수 있다. 물방울을 이용한 접촉각 측정법은 전력반도체 소자분야에서 기판소재로 사용될 수 있는 주요한 SiC 결정다형 뿐만 아니라 타 와이드밴드갭 반도체 소재의 표면특성을 비파괴적인 방법으로 쉽고 빠르게 검출할 수 있는 분석법으로 더욱 적극적으로 활용되기를 기대한다.

감사의 글

Free-standing 3C-SiC 샘플을 제공해 주신 일본의 니시노 시게히로(Nishino Shigehiro)교수님께 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 이 연구는 2024년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 지원(1415185945, 00402234)을 받아 수행된 연구입니다.

References

- [1] J. Millán, P. Godignon, X. Perpiñà, A. Pérez-Tomás and J. Rebollo, "A survey of wide bandgap power semiconductor devices", IEEE Trans. Power Electron. 29 (2014) 2155.
- [2] C.G. Rodrigues, "Electron mobility in bulk n-doped SiC-polytypes 3C-SiC, 4H-SiC, and 6H-SiC: A comparison", Semiconductors 55 (2021) 727.
- [3] T. Kimoto, "Bulk and epitaxial growth of silicon carbide", Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 62 (2016) 329.
- [4] Yu.M. Tairov and V.F. Tsvetkov, "Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals", J. Cryst. Growth. 43 (1978) 209.
- [5] Dr. Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm and A.D. Roenkov, "Epitaxial growth of silicon carbide layers by sublimation "sandwich method" (I)", Kristall und Technik 14 (1979) 729.
- [6] S. Nishino, Y. Hazuki, H. Matsunami and T. Tanaka, "Chemical vapor deposition of single crystalline β -SiC films on silicon substrate with sputtered SiC intermediate layer", J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2674.
- [7] S. Nishino, J.A. Powell and H.A. Will, "Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices", Applied Physics Letter 42 (1983) 460.
- [8] J.Y. Park, J.G. Kim, D.S. Kim, W.S. Yoo and W.J. Lee, "Effect of native oxide layer on the water contact angle to determine the surface polarity of SiC single crystals", J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 33 (2020) 245.
- [9] J.G. Kim, W.S. Yoo, D.S. Kim and W.J. Lee, "Quantitative characterization of surface polarity dependence of wetting properties of V-doped SiC using a novel image analysis technique", Mater. Sci. Forum 1004 (2020) 284.
- [10] J.G. Kim, W.S. Yoo, J.Y. Park and W.J. Lee, "Quantitative analysis of contact angle of water on SiC: Polytype and polarity dependence", ECS Journal of Solid State Science and Technology 9 (2020) 123006.
- [11] J.G. Kim, W.S. Yoo, W.Y. Kim and W.J. Lee, "Correlation between contact angle and surface roughness of silicon carbide wafers", ECS J. Solid State Sci. Technol. 10 (2021) 113008.
- [12] A. Catellani, G. Cicero and G. Galli, "Wetting behavior of low-index cubic SiC surfaces", J. Chem. Phys. 124 (2006) 024707.
- [13] C.U. Gonzalez-Valle, Satish Kumar and B. Ramos-Alvarado, "Investigation on the wetting behavior of 3C-SiC surfaces: Theory and modeling", J. Phys. Chem. C 122 (2018) 7179.
- [14] A. Stammitti-Scarpone and E.J. Acosta, "Solid-liquid-liquid wettability and its prediction with surface free energy models", Adv. Colloid Interface Sci. 264 (2018) 28.
- [15] M. Yamanaka, K. Ikoma, M. Ohtsuka, T. Ishizawa and Y. Shichi, "Raman scattering spectroscopy of 3C-SiC(111) heteroepitaxial films", Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 997.
- [16] S. Nakashima and H. Harima, "Raman investigation of SiC polytypes", Phys. Status Solidi A 162 (1997) 39.
- [17] C.S. Brooks, M.A. DeCrescente and D.A. Scola, "The wetting of silicon carbide surfaces", J. Colloid Interface Sci. 27 (1968) 772.
- [18] E.K.K. Abavare, I. Jun-Ichi, A. Yaya and A. Oshiyama, "Surface energy of Si(110)- and 3C-SiC(111)-terminated surfaces", Phys. Status Solidi B 251 (2014) 1408.
- [19] R. Yakimova, M. Syväjärvi and E. Jánzén, "Wetting properties and interfacial energies in liquid phase growth of α -SiC", Mater. Sci. Forum. 264 (1998) 159.
- [20] W.S. Yoo, S. Nishino and H. Matsunami, "Amorphous and crystalline silicon carbide II. Springer proceedings in physics", Rahman, M.M., Yang, C.Y.W., Harris, G.L. (eds) Springer, Berlin, Heidelberg (1989) 35.