

실리콘 바이어스 전처리시 형성되는 탄소층의 구조 분석

강 대 환¹, 김 기 범¹, 이 화 주²¹서울대학교 공과대학 금속공학과²한국표준과학연구원

Structural analysis of carbon layer formed during bias treatment on silicon

Dae-Hwan Kang¹, Ki-Bum Kim¹, and Hwack-Joo Lee²¹Dept. of Metall. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea²Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-600, Korea

1. 서론

천연 다이아몬드의 우수한 전기적, 열적 특성을 고온·고출력 반도체 소자로 응용하기 위해 저온, 저압의 화학기상증착법(CVD)으로 다이아몬드 박막을 제조하려는 노력이 최근 한창 진행중이다.[1,2] CVD 다이아몬드 박막의 실제적인 응용을 위해 해결해야 할 중요한 문제들 중의 하나는 이종기판위에, 특히 Si 반도체 위에 heteroepitaxial한 다이아몬드막을 성장시키기가 어렵다는 것이다. 최근 이 문제 해결의 단서를 제공하는 문헌[3,4]들이 나와 주목을 받고 있다. 즉, Wolter et al.[3]와 Jiang et al.[4]은 다이아몬드 핵생성에 매우 효과적이라고 알려져 있는 BEN(Bias Enhanced Nucleation) 법으로 Si 기판과 동일한 방위를 갖는 다결정립 (polycrystalline) 다이아몬드막을 성장시켰다. 최종적인 heteroepitaxial 다이아몬드막의 성장을 위해서는 Si 기판과 다결정립막간의 동일방위관계에 대한 규명이 있어야 하고, 이에 앞서 바이어스 처리시에 형성되는 다이아몬드핵생성층의 조성과 결정구조에 관한 이해가 필요하다. 몇몇 연구자[3-5]들의 보고들이 있지만, 아직까지 핵생성층의 정확한 결정구조에 관해서는 잘 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 Auger depth profile, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) 그리고 단면 투과전자현미경법을 이용해서 핵생성층의 조성과 결정구조를 자세히 알아보고, 다른 연구자들의 분석결과와 비교하였다.

2. 실험방법

메탄과 수소 혼합가스의 microwave plasma CVD 장치를 이용해서 (100) bare Si 웨이퍼를 바이어스 전처리한 후, 다이아몬드 박막을 증착하였다. 바이어스 전처리시의 microwave power, 반응압력, 기판온도 그리고 수소에 대한 메탄분율은 각각 800 watt, 15 torr, 700°C 그리고 10% 였다. 이때 바이어스 전압은 -260V 로 고정하였으며, 시간에 따른 다이아몬드 핵생성층의 성장을 알아보기 위해 바이어스 처리시간을 5~60 분으로 변화시켰다. 전처리시에 형성되는 핵생성층의 조성을 알아보기 위해 Auger depth profile과 FTIR 분석을 행하였고, 그 결정구조를 알아보기 위해 Micro-Raman 분광분석과 단면 투과전자현미경 관찰을 하였다.

3. 결과 및 토의

Auger depth profile 분석결과, 바이어스 전처리시에 형성된 핵생성층은 탄소로 구성되어 있음을 알 수 있었고, 바이어스 처리시간의 증가에 따라 그 두께도 증가하는 것을 알았다. 전처리시에 수소와 메탄 혼합가스의 플라즈마를 이용하기 때문에 핵생성층내에 수소원자가 함유될 가능성이 높다. 하지만 핵생성층에 대한 FTIR 분석결과, 2900 cm⁻¹ 중심의 C-H stretch 흡수띠가 나타나지 않은 결과로 부터, 바이어스 전처리시 형성되는 다이아몬드 핵생성층은 탄소원자들만으로 구성되어 있는 것으로 판단된다.

핵생성층의 결합구조를 알아보기 위해 전처리한 Si 시편에 대해서 Raman 분광분석을 행한 결과, 전처리 시간에 크게 상관없이 핵생성층은 4개의 피크로 구성되어 있는 Raman scattering 특성을 보였다. 대표적으로 그림 1에 20 min 전처리한 시편의 경우를 나타내었다. 그림 1에 나타난 바와 같이 Raman spectrum을 분리(deconvolution)해보면, 흑연성 탄소의 G 피크(1350 cm^{-1})와 D 피크(1580 cm^{-1}) 그리고 1550 cm^{-1} 과 1150 cm^{-1} 중심의 불규칙 sp^3 탄소결합피크, 모두 4 개의 피크들로 구성되어 있음을 알 수 있다. G와 D 피크의 반폭값(FWHM)이 상당히 크고, 1550 cm^{-1} 과 1150 cm^{-1} 중심의 두 피크의 존재로 부터, 바이어스 처리시 형성된 핵생성층은 sp^2 와 sp^3 결합이 혼재된 불규칙적인 구조(disordered structure)를 갖는 탄소층으로 생각된다.

단면투과전자현미경으로 핵생성층인 탄소층을 관찰한 결과, 그 결정구조와 성장과정을 알 수 있었다. 대표적으로 20 min 전처리한 단면시편의 명시야상(bright field image), 암시야상(dark field image)과 회절도형을 그림 2 (a)~(c)에 나타내었다. 원형회절도형의 분석으로 부터 명시야상과 암시야상에 나타난 작은 결정립(small crystallite)들이 다이아몬드 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 즉 본 연구의 Raman 분광분석 결과와 Sheldon 등의 주장[5]과는 달리, 바이어스 전처리시 형성되는 탄소층은 비정질의 구조를 갖기보다는 다이아몬드 구조인 sp^3 cluster 들의 집합체임을 알 수 있다. 탄소층에 대한 고분해능 투과전자현미경관찰에서 이러한 사실을 잘 알 수 있었다. 그리고 바이어스 전처리 시간에 따른 단면 투과전자현미경 관찰로 부터 탄소층의 성장이 초기 layer-by-layer 2차원에서 3차원 성장으로 전환되는 것을 알 수 있었다. 이 같은 성장의 전환은 다이아몬드 구조를 갖는 sp^3 cluster 가 갖는 높은 표면에너지때문인 것으로 생각된다. Jiang[4] 등은 바이어스 전처리시간에 따른 표면형상의 변화를 atomic force microscopy (AFM)으로 관찰하여, 바이어스 처리시의 다이아몬드 핵들의 3-D 성장(Volmer-Weber Growth)을 보고한 바 있다. 하지만 본 연구에서 투과전자현미경으로 전처리한 계면을 관찰한 결과에 의하면, 탄소층이 초기에는 layer-by-layer 성장(2-D 성장)을 하다가 3-D 성장으로 전환하는 SK(Stranski-Krastanov) 성장 mode 를 따르는 것으로 나타났다.

4. 결론

다이아몬드막의 증착에 앞서 기판인 Si에 -260V 의 직류전압을 5, 10, 20, 35, 60 분 동안 전처리해 주었다. 이때 기판온도는 700°C 이고, 압력은 15 torr 그리고 수소에 대한 메탄분율은 10%였다. Auger depth profile 과 FTIR 분석 결과, 바이어스 처리시 Si 기판위에 형성되는 핵생성층은 탄소층임을 알았다. 그리고 회절도형관찰과 고분해능 투과전자현미경 관찰로 부터 이 탄소층은 단범위규칙도(short range order)의 다이아몬드 구조를 유지하며 각기 무질서한 방위들을 갖는 sp^3 cluster 들의 집합체로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 특히 탄소층과 Si 기판과의 단면 투과전자현미경의 관찰로 부터, 바이어스 전처리 시간에 따른 탄소층의 성장은 SK(Stranski-Krastanov) 성장 mode를 따르는 것을 알았다.

5. 참고문헌

- [1] K.E.Spear, J.Am.Ceram.Soc.,**72**(2), 171 (1989)
- [2] W.Zhu, B.R.Stoner, B.E.Williams, and J.T.Glass, Proc.of the IEEE, Vol.79(5), 621 (1991)
- [3] S.D.Wolter, B.R.Stoner, and F.T.Glass, Appl.Phys.Lett., **62**(11), 1215 (1993)
- [4] X.Jiang and C.-P.Kalges, Appl.Phys.Lett., **62**(26), 3438 (1993)
- [5] B.W.Shelson, R.Csencsits, J.Rankin, R.E.Boekenhauer, and Y.Shigesato, J.Appl. Phys., **75**(10), 5001 (1994)

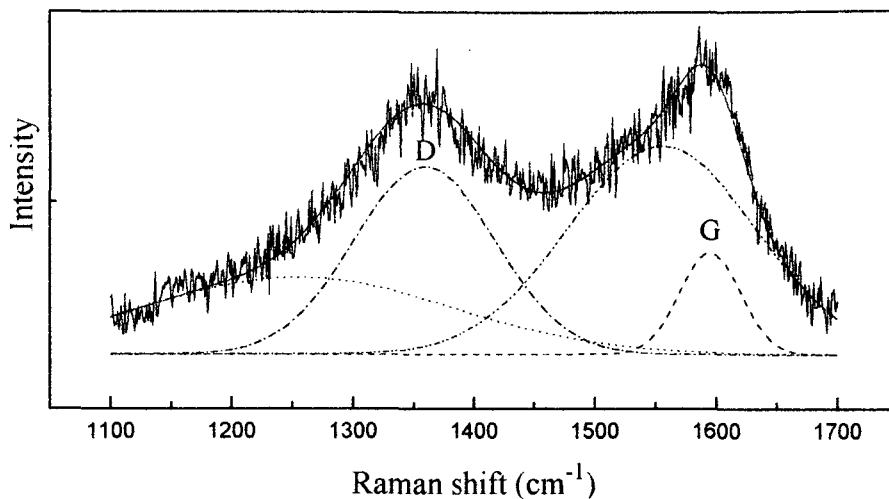


FIG. 1. Raman spectrum of 20 min bias-treated Si sample at -260V , $10\% \text{CH}_4$ and 700°C .

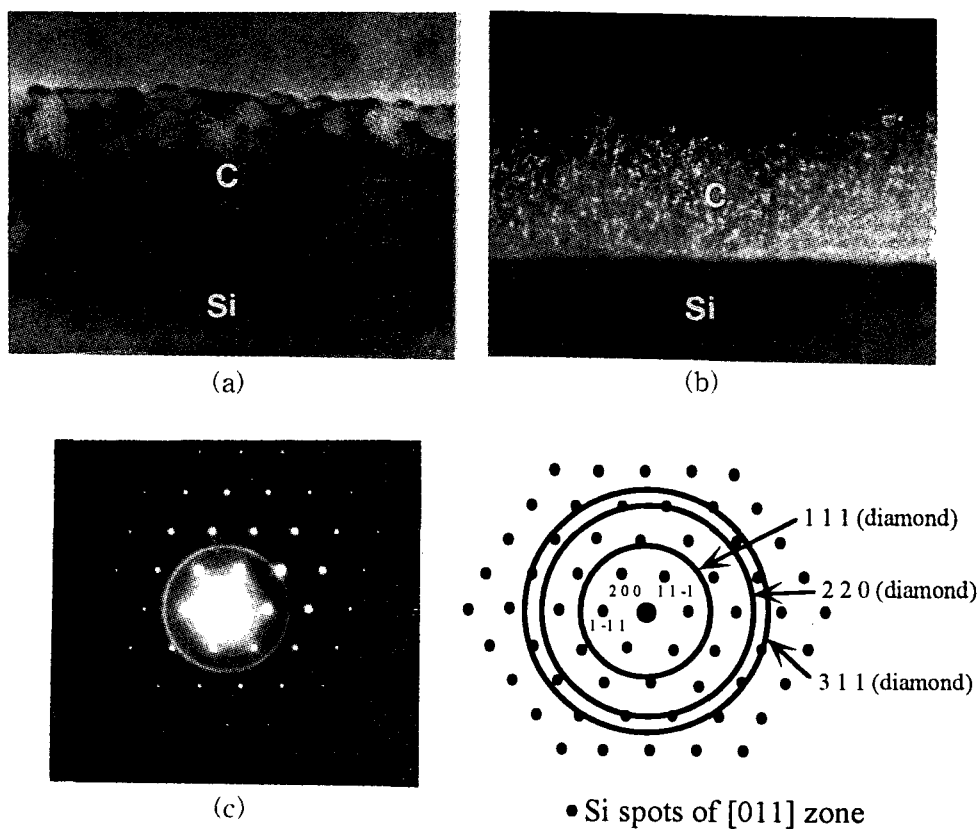


FIG. 2. Cross-sectional TEM images of 20 min bias-treated sample. The (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) selected area diffraction(SAD) pattern of carbon layer/Si interface are shown. The spots in the (c) SAD pattern result from Si substrate. * The "C" in bright and dark field images designates a carbon layer.