

질화탄소막을 이용한 MIS 캐패시터의 정전용량 - 전압 특성

하세근, 이지공, 이성필
경남대학교 전기전자공학부

Capacitance - Voltage Characteristics of MIS Capacitors Using Carbon Nitride Films

Se Geun Ha, Ji Gong Lee, and Sung Pil Lee
Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungnam University

Abstract

Carbon nitride (CN_x) films were prepared by reactive RF magnetron sputtering system with DC bias at various deposition conditions and the electrical properties were investigated. The films were characterized by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The metal-insulator-semiconductor (MIS) capacitor which has Al/CN_x/Si structure was designed and fabricated to investigate the capacitance-voltage (C-V) characteristics. Dielectric constant of carbon nitride films is very small.

Key Words : Carbon nitride, MIS capacitor, FTIR, XPS, Capacitance-voltage characteristics

1. 서 론

질화탄소(CN_x)는 다이아몬드와 유사한 물성을 가지고 높은 에너지 밴드 갭과 강한 절연특성을 가질 수 있다[1-2]. 높은 저항률과 저유전율 특성을 보일 것으로 예상되는 질화탄소의 전기적 특성을 이용한 소자의 제조 및 물성에 관한 연구가 많이 진행되고 있다[3-5]. 또한 MIS 소자에서의 질화탄소(CN_x)막은 절연막으로 응용이 기대되고 있다[4-5]. 질화탄소막을 MIS 소자의 절연막으로 이용하기 위해서는 낮은 비유전율과 높은 절연파괴 전압 특성을 갖는 고밀도의 비정질막이 요구된다.

본 연구에서는 반응성 RF 스퍼터링법으로 Al/CN_x/Si 캐패시터를 제조할 때 반응가스(N₂)와 스퍼터링가스(Ar)의 비를 변수로 하여 CN_x막의 C-V 특성을 측정함으로써 전기적 성질 변화의 고찰과 MIS 반도체 소자로서의 응용을 위한 기초연구를 수행하였다.

2. 실험

본 연구에서는 질화탄소(CN_x)막을 형성하기 위하여 반응성 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다[4-5]. CN_x의 전기적 특성을 조사하기 위해 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor) 구조의 소자를 제작하고 제조조건에 따른 C-V 특성을 조사하였다.

질소농도에 따른 CN_x막의 C-V 특성을 보기 위해 비저항값이 6~9 Ω·cm 인 p-type Si(100) 기판을 준비하였다. 기판의 표면을 검사한 후 표면에 형성되어 있을 유기체 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤(5min), 이소프로필알코올(5min), 및 탈 이온수(DI water) 순서로 세척하였다. 자연 산화막 제거를 위해 희석시킨 BHF (DI water : HF = 7 : 1)용액에 60초간 에칭한 후 DI water로 세척하여 준비하였다. 기판은 타겟과 5 ~ 10 cm 사이에서 거리 조절이 가능하게 하였고, 챔버와 함께 접지가 되거나 따로 직류 바이어스 단자와 연결할 수 있도록 하였다. 타겟은 고순

도(99.999 %)의 3 인치 그래파이트를 사용하였고, 반응성 가스와 스퍼터링 가스로 각각 99.999 %의 질소와 아르곤을 사용하였다.

한편 반응실 내의 공기를 배출하기 위한 배기펌프는 기계식펌프와 확산펌프로 구성되어 원하는 압력을 유지할 수 있도록 하였으며, MFC를 통하여 내부 분위기가스를 조절하였다. 약 5 분간 예비 스퍼터링을 실시하여 타겟 표면의 불순물을 제거하였다. 질화탄소막 증착시 스퍼터링 조건은 N₂/Ar(0/10, 3/7, 5/5, 7/3, 10/0) 비에 따라 전력은 200W, 기판 바이어스는 DC -60 V, 내부온도는 200 °C 그리고 증착시간은 60분으로 하였다. CN_x 막 증착이 완료된 시료들은 측정 조건에 알맞게 가공 변형하여 막의 특성을 분석하였다.

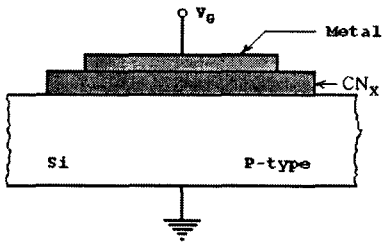


그림 1. The typical structure of MIS capacitor.

MIS 캐패시터의 CN_x막에 전극을 형성하기 위해 진공 열증착기를 사용하여 6×10⁻⁶ Torr에서 Al을 진공 열증착하여 게이트 전극을 형성한 후, 400°C에서 10분간 열처리하였다. 상부전극의 직경은 6 mm로 적합한 마스크를 이용해 제작하였다. 후면 전극을 형성하기 위해 희석시킨 BHF(buffered HF) 용액을 사용하여 실리콘 뒷면에 형성되어 있을 산화막을 식각하고, Al을 진공 열증착하여 후면 전극을 형성하여 열처리하였다. 그림 1은 CN_x막을 이용한 MIS 캐패시터의 전형적인 구조이다.

C-V 특성 곡선으로부터 얻을 수 있는 대부분의 자료는 1 MHz의 고주파 C-V 특성 곡선으로부터 얻어진다. C-V 특성을 측정하기 위한 장치는 HP-4280A C-V 측정기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 FTIR 및 XPS 분석

질화탄소(CN_x)막의 결합 상태와 분자구조를 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)와 정석 및 정량분석을 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였다. 본 연구에서는 합성된 물질을 확인하기 위하여 참고문헌에 의해 계산된 데이터를 이용하였다[6-7].

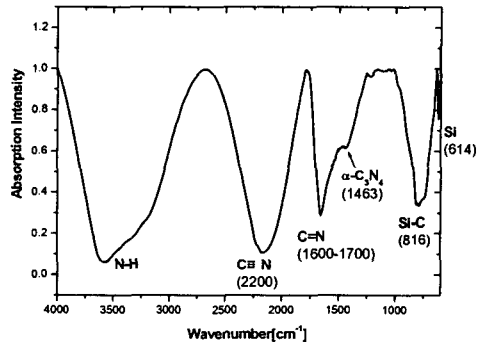


그림 2. FTIR spectrum of carbon nitride film.

그림 2는 질화탄소(CN_x)막의 FTIR 스펙트럼이다. 614 cm⁻¹ 부근에서 Si에 해당되는, 816 cm⁻¹ 부근에서 Si-C 그리고 1463 cm⁻¹ 부근에서 α-C₃N₄ 피크가 발견되었다. 그 외에도 1600-1700 cm⁻¹ 부근의 C=N 진동모드, 2200 cm⁻¹ 부근의 C≡N 진동모드와 3300 cm⁻¹ 부근의 N-H의 진동모드가 나타났다.

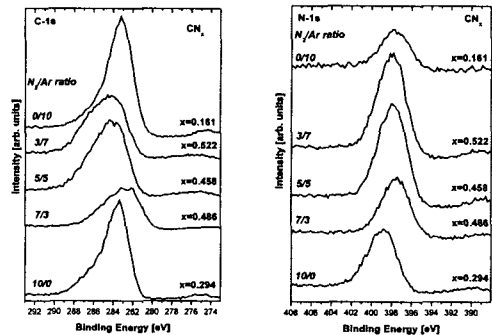


그림 3. C1s and N1s XPS taken from carbon nitride films with several N contents.

그림 3은 CN_x 막 표면의 C1s와 N1s의 XPS 스펙트럼을 통해 CN_x 의 x를 나타내 N 함유량을 보였다. 표 1은 XPS 정량분석으로 CN_x 막의 탄소와 질소의 성분 함유량을 대비해 보았다. N_2/Ar 의 비 3/7에서 질소함유량이 34.3%로 가장 높았다. N_2/Ar 의 비 0/10에서 질소성분이 나타난 것은 예비 스퍼터링을 실시하였으나 타겟 주위의 질화탄소가 스퍼터된 것으로 사료된다.

N_2/Ar 의 비 10/0에서 질소함유량이 낮게 나타난 것은 에너지를 가진 Ar (energetic Ar)과 중성 Ar (neutral Ar) 공히 막의 표면성장 시 질소의 운송자 역할을 하기 때문에 Ar에 의한 질소종의 이동도 증가 효과가 없어져 다시 질소량이 감소하고 있는 것을 알 수 있다[8]. 또한 스퍼터링 가스인 Ar의 부족으로 인한 전자의 결핍으로 타겟의 C 성분과 질소가스의 N이 화학적으로 잘 반응하지 못한 것으로 생각된다.

표 1. Chemical composition of the carbon nitride films as different N_2/Ar ratio.

N_2/Ar ratio	0/10	3/7	5/5	7/3	10/0
C	86.1%	65.7%	68.6%	67.3%	77.3%
N	13.9%	34.3%	31.4%	32.7%	22.7%

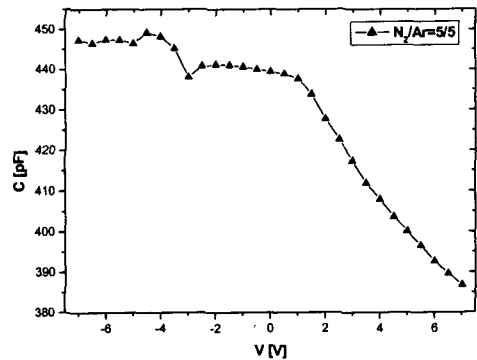
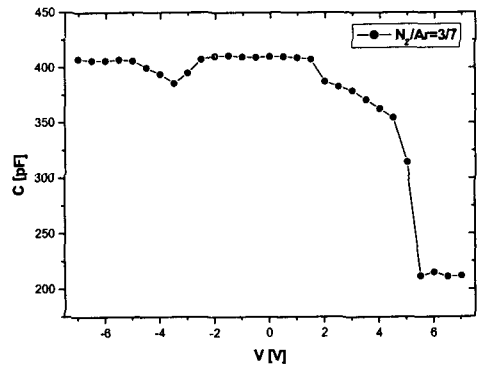
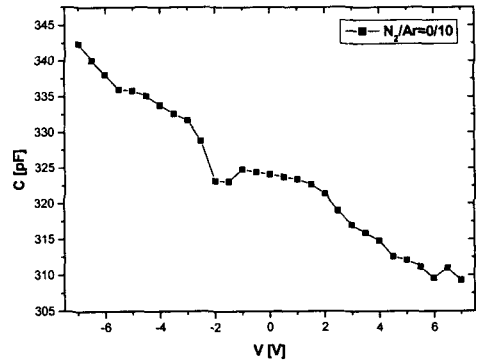
3. 2 질화탄소막의 정전용량 - 전압 특성

질화탄소막 MIS 캐패시터의 C-V 특성을 측정하기 위해 HP-4280A C meter/C-V plotter를 사용하였다. 표 2는 N_2/Ar 의 비에 따른 비유전율을 나타내었다. 1.64~6.06의 전체적으로 낮은 유전상수 값을 가졌으며 질소의 분압에 대해 증가했다.

그림 4는 반응가스(N_2)와 스퍼터링가스(Ar)의 비에 따른 CN_x 막막의 C-V 특성을 보인 것이다. N_2/Ar 의 비에 따른 C-V 특성에서 5/5, 10/0의 경우에 반전영역에서 deep depletion 현상[9]이 관찰되고 있으나 3/7, 7/3에서는 다소 이러한 현상이 감소하였음을 관찰되고 있다. 이는 기판에서 매우 낮은 캐리어의 발생률에 기인하는 것으로서 N_2/Ar 비에 따라 결정구조와 증착물의 변화에 의하여 나타나는 현상으로 해석이 가능하다. 0/10의 C-V 특성 경우는 완전한 반전층이 나타나지 않아 MIS 소자로서의 부적합함을 보인다.

표 2. Dielectric constant of carbon nitride film according to N_2/Ar ratio (frequency: 1MHz).

N_2/Ar ratio	0/10	3/7	5/5	7/3	10/0
Dielectric constant	1.64	3.21	3.69	3.73	6.06



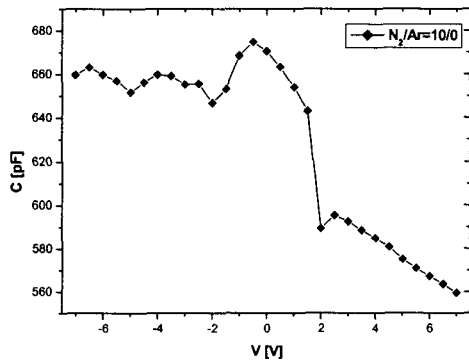
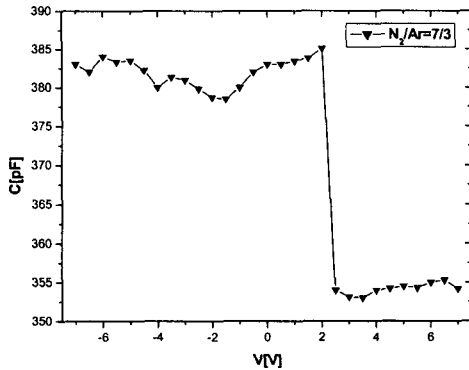


그림 4. C-V plot of MIS capacitors using carbon nitride films as different N_2/Ar ratio.

XPS 분석 및 C-V 특성을 비교한 결과로 CN_x 막의 질소의 함유량이 많을수록 C-V 곡선이 안정하며 deep depletion 현상이 줄어들었다. 질화탄소를 이용한 MIS 캐패시터는 질소의 함유량이 증가할수록 안정된 C-V 특성과 높은 절연 특성을 가지는 것으로 사료된다.

4. 결론

반응성 RF 스퍼터링법으로 $Al/CN_x/Si$ 구조의 캐패시터를 제조하였고, CN_x 막의 특성 및 C-V 특성을 측정함으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. FT-IR과 XPS 분석을 통해서 탄소와 질소가 화학적으로 결합함을 알 수 있으며 몇몇의 화학결합하여 질화탄소막이 형성되었음을 확인하였다.
2. XPS 분석을 통해 N_2/Ar 의 비 3/7에서 질소함유

량이 가장 높았다.

3. C-V 특성에서 전체적으로 낮은 유전율을 나타냈고 N_2/Ar 의 비 5/5, 10/0의 경우에 반전영역에서 deep depletion 현상이 관찰되고 있으나 3/7, 7/3에서는 다소 이러한 현상이 감소하였음을 관찰되었다.
4. XPS 분석 및 C-V 특성 결과로 CN_x 막의 질소의 함유량이 많을수록 C-V 곡선이 안정하며 deep depletion 현상이 줄어들었다.

참고 문헌

- [1] Amy Y. Liu and Marvin L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", Science, 245, pp. 841-842, 1989.
- [2] J. L. Corkill and M. L. Cohen, "Calculated quasiparticle band gap of $\beta-C_3N_4$ ", Physical Review B, Vol. 48, No. 23, p. 17622, 1993.
- [3] M. Aono and S. Nitta, Diamond and Related Materials, Vol. 11, pp. 1219-1222, 2002.
- [4] 하세근, 이지공, 이성필, "MIM 구조를 이용한 질화탄소막의 전기적 특성", 경남대학교 신소재연구, Vol. 15.1, pp. 53-58, 2003.
- [5] 하세근, 이지공, 이성필, "석영기판에 증착된 질화탄소막의 유전특성", 한국전기전자재료학회 2003하계학술대회논문집, Vol. 4, No. 2, pp. 872-875, 2003.
- [6] M. Friedrich, Th. Welzel, R. Rochotzki, H. Kupfer and D. R. T. Zahn, "Optical properties of nitrogen-rich carbon films deposited by d.c. magnetron sputtering", Diamond and Related Materials, Vol. 6, pp. 33-40, 1997
- [7] Y. Zhang, Y. Gu, "Fourier transform infrared and Raman spectroscopy studies on α - and β - C_3N_4 films", Philosophical Magazine Letters, Vol. 81, No. 7, pp. 505-510, 2001.
- [8] W. Zheng, T. Ding, I. Ivanov, J. E. Sundgren, J. Mater. Sci. Technol., 13, p. 154-158, 1997.
- [9] Edward H. Nicollian, Jhon R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology", Wiley, pp. 375, 1982.