

In-situ 도핑량이 다공성 3C-SiC 박막의 특성에 미치는 영향

김강산¹, 정귀상^{1,a}

¹ 울산대학교 전기전자정보시스템공학부

Effects of In-situ doping Concentration on the Characteristics of Porous 3C-SiC Thin Films

Kang-San Kim¹ and Gwiye-Sang Chung^{1,a}

¹ School of Electrical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received March 5, 2010; Revised April 12, 2010; Accepted April 21, 2010)

Abstract: This paper describes the electrical and optical characteristics of N₂ doped porous 3C-SiC films. Polycrystalline 3C-SiC thin films are anodized by HF+C₂H₅OH solution with UV-LED exposure. The growth of in-situ doped 3C-SiC thin films on p-type Si (100) wafers is carried out by using APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) with a single-precursor of HMDS (hexamethyldisilane: Si₂(CH₃)₆). 0 ~ 40 sccm N₂ was used for doping. After the growth of doped 3C-SiC, porous 3C-SiC is formed by anodization with 7.1 mA/cm² current density for anodization time of 60 sec. The average pore diameter is about 30 nm, and etched area is increased with N₂ doping rate. These results are attributed to the decrease of crystallinity by N₂ doping. Mobility is dramatically decreased in porous 3C-SiC. The band gaps of polycrystalline 3C-SiC films and doped porous 3C-SiC are 2.5 eV and 2.7 eV, respectively.

Keywords: Porous 3C-SiC, Anodization, In-situ doping, Electrical, Optical

1. 서 론

최근 다공성 물질이 세라믹 필터, 전기화학 센서, 광 촉매, 배터리용 전해질 분리막, 가스흡착용 기관, 촉매용 멤브레인 등으로 큰 주목을 받고 있다. 이러한 다공성 재료로는 실리콘, 산화티타늄(TiO₂), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화아연(ZnO) 등이 가능하지만 낮은 밴드갭과 기계적 특성, 열충격저항으로 인해 고온에서 장시간의 구동에는 한계가 있다 [1]. 따라서, 이러한 다공성 물질로 반도체 재료인 SiC가 큰 주목을 받고 있다. 많은 반도체 재료 중에서 SiC는 높은 기계적 특성, 넓은 밴드갭, 화학적 안정성으로 인해 극한 환경용 다공성 막으로 응용이 가능하며 혈액과의 호환성, 낮은 밀도, 높은 강성 때문에 바이오 라벨링(bio-labeling) 같은 생

물학과 의료분야에도 응용이 가능하다 [2,3]. 특히, 다공성 SiC(PSiC)를 멤브레인으로 이용한 단백질 분리 특성과 연료전지의 수소 분리막 등의 응용에 관한 연구가 진행되고 있다 [3]. 또한, 다공성 SiC의 경우에 청색영역의 발광 파장을 보여 광학 디바이스 분야에 응용이 가능하며 더구나, 다공성 SiC에 증착된 SiC는 스트레스가 감소하는 현상 때문에 고품질의 SiC 증착용 기관으로 사용이 가능하다 [4]. 또한 넓은 표면적으로 인해 촉매물질과의 반응성을 증가시킬 수 있으며, 다공질 구조의 높은 저항과 낮은 열전도도로 인해 고온 열차단막으로 응용이 가능하다 [5].

그러나, 다공성 SiC의 MEMS 응용을 위해서는 도핑에 따른 전기적 특성의 분석이 중요하다. 전기적 특성인 유전상수, 비저항, 주파수 특성, 전자 이동도, 캐리어 농도뿐만 아니라 센서의 감도, 분해능, 응답속도

a. Corresponding author: gschung@ulsan.ac.kr

등의 특성 제어를 위해 도핑이 많이 사용되기 때문이다 [6]. 또한, 다공성 SiC를 광학분야에 응용하기 위해서는 도핑에 따른 광학적 특성 분석되어야 한다.

따라서, 본 연구에서는 APCVD법으로 HMDS (hexamethyldisilane: $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$)를 단일 전구체와 N_2 를 이용하여 p-형 Si 기판에 N_2 로 도핑된 다결정 3C-SiC 박막을 증착하고 양극산화를 통해 다공성 3C-SiC를 제작하여 도핑량에 따른 물리적, 전기적, 화학적, 광적 특성을 분석 및 평가했다.

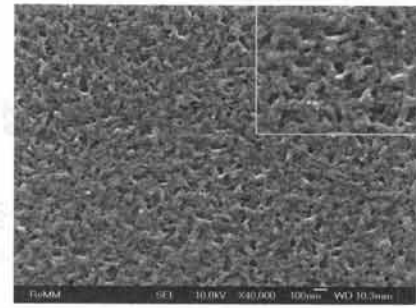
2. 실험 방법

본 연구에서는 p-형 Si(100) 기판에 다결정 3C-SiC를 APCVD로 약 $0.3 \mu\text{m}$ 성장했다 [7]. 도핑을 위해 N_2 를 각각 0, 10, 40 sccm 주입하여 박막을 증착했으며 $\text{HF} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 수용액과 $7.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 60초간 양극산화를 통해 다공성 3C-SiC를 형성했다 [8]. SEM (scanning electron microscopy)과 XRD (x-ray diffraction)로 도핑량에 따른 물리적 특성을 분석했으며 홀 측정, FT-IR (fourier transform infrared spectroscopy) 그리고 PL (photo luminescence) 측정으로 전기적, 화학적, 광학적 특성을 평가했다.

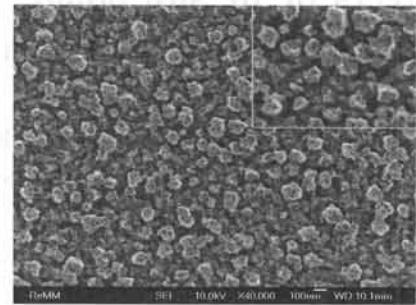
3. 결과 및 고찰

그림 1(a), (b) 그리고 (c)는 각각 0, 10, 40 sccm으로 도핑된 다공성 3C-SiC의 표면 SEM 이미지이다. 전류밀도 $7.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서 60초간 양극산화를 수행했지만, 동일한 양극산화 조건에서 도핑량에 따라 표면의 형상이 크게 변화했다. 특히, 40 sccm의 도핑농도에서는 식각된 면적이 0 sccm에 비해 매우 넓어짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 도핑에 의해 결정성이 감소된 것으로 사료된다.

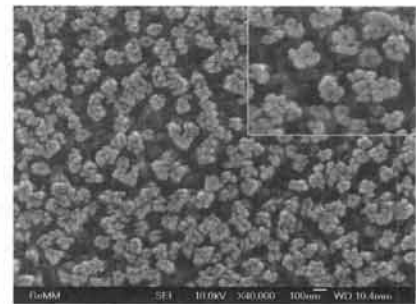
그림 2는 도핑량에 따른 다공성 3C-SiC의 결정성을 나타낸다. 0 sccm의 도핑 유량에서는 $2\theta = 36.5^\circ$ 에서 SiC(111)면의 피크가 관찰되었지만, 도핑농도의 증가에 따라 SiC(111)의 피크가 감소함으로 인해 결정성이 나빠짐을 알 수 있다. 이러한 결정성의 감소는 동일한 양극산화 조건에서 식각된 표면적에 많은 영향을 준것으로 보이며 이것은 SEM의 결과를 통해 확인할 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Surface SEM images of doped porous 3C-SiC with N_2 flow rate: (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 40 sccm.

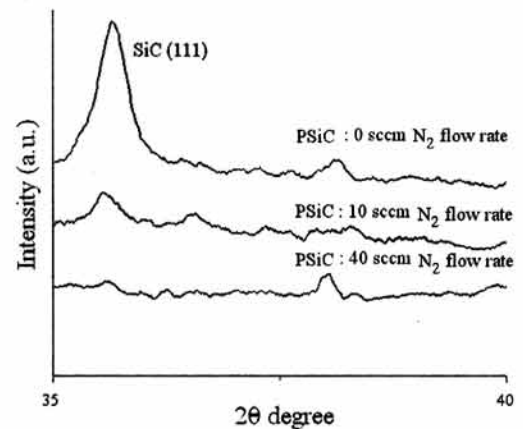


Fig. 2. XRD spectra of the porous 3C-SiC with dopants.

Table 1. Variations of carrier concentration and mobility of thin film and porous 3C-SiC grown with N₂ flow rate.

	N ₂ flow rate (sccm)	0	10	40
Thin film	Carrier concentration (cm ³)	6.08E17	1.26E18	5.03E18
	Mobility (cm ² /V · S)	620.6	721.4	764.7
Porous	Carrier concentration (cm ³)	1.34E16	1.07E17	5.29E18
	Mobility (cm ² /V · S)	648.7	266.6	4.3

표 1은 N₂ 도핑량에 따른 박막과 다공성 3C-SiC의 캐리어 농도와 전자 이동도의 변화를 나타낸 것이다. 박막 3C-SiC의 경우, 이동도는 도핑량의 증가에 따라 약 620에서 764 cm²/V·S로 증가 했다. 반면 다공성 3C-SiC는 박막과 유사하게 도핑에 의한 캐리어농도의 증가를 보였으나 이동도는 648에서 4 cm²/V·S로 크게 감소했다. 이러한 이동도의 변화는 도핑량에 따른 다공성 3C-SiC 표면의 차이에 의한 현상으로 보인다.

그림 3은 도핑량에 따른 다공성 3C-SiC의 화학적 특성 비교를 위한 FT-IR 스펙트럼이다. FT-IR의 측정결과, 파수 600 cm⁻¹ (Si-Si결합), 800 cm⁻¹ (Si-C결합) 그리고 1100 cm⁻¹ (Si-O-Si결합)에서 피크가 N₂ 유량에 따라 공통적으로 나타났다. XRD의 결과와 유사하게 도핑량의 증가에 따라 Si-C 결합 피크는 감소하였다. 그러나, XRD의 결과 40 sccm에서는 SiC(111)의 피크가 거의 나타나지 않기 때문에 3C-SiC의 격자를 유지하지 못하고 화학적으로 Si-C의 결합만 유지된 것으로 보인다. 도핑량 증가에 따라 600 cm⁻¹ 이하의 주파수 대역에서 약한 진동 피크가 증가했지만, 다른 결합은 발견되지 않았다.

그림 4는 여기파장 325 nm의 He-CD 레이저로 상온에서 측정한 박막과 다공성 3C-SiC의 PL 스펙트럼이다. 도핑되지 않은 박막 3C-SiC의 경우, 약 487 nm에서 발광 피크가 측정되었으며 도핑된 다공성 3C-SiC는 460 nm대역의 파장으로 에너지 밴드갭이 증가함을 알 수 있다. 이는 각각 약 2.5 eV와 약 2.7 eV에 해당한다. 다공성 3C-SiC의 밴드갭 이동은 양자구멍의 효과가 원인일 수 있으나 SiC의 결정립 크기가 수십 nm로 크기 때문에 명확한 증거는 얻어지지 않았다. 도핑된

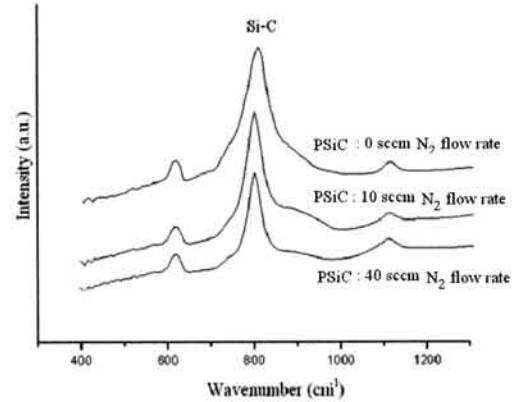


Fig. 3. FT-IR spectra of porous 3C-SiC with dopants.

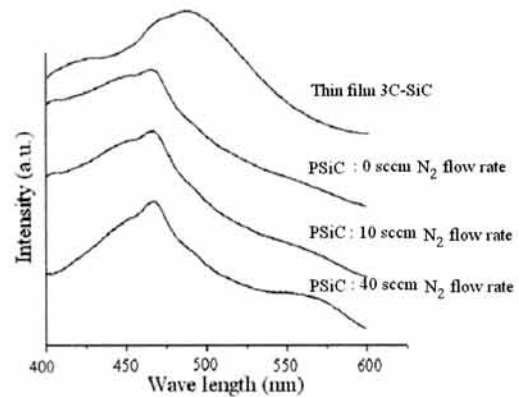


Fig. 4. PL spectra of thin film and doped porous 3C-SiC.

다공성 3C-SiC의 경우, 도핑의 증가에 따라 465.2에서 467.7 nm로 이동 하였으나 그 수치가 작기 때문에 양자 제한 모델의 준위와 준위사이의 재결합 (band to band recombination)은 발생하지 않은 것으로 사료된다 [9]. 이러한 피크의 이동은 도핑에 의한 다공성 3C-SiC의 전기적 상태변화에 의한 것으로 보인다 [10].

4. 결 론

본 연구에서는 N₂로 도핑된 박막 3C-SiC를 증착하고 양극산화를 통해 다공성 3C-SiC를 제작하여 물리적, 전기적, 화학적, 광학적 특성을 분석했다. 전류밀

도 7.1 mA/cm^2 , 양극산화 시간 60초에서 양극산화를 수행했으며 동일한 양극산화 조건에서 도핑농도에 따라 식각된 면적과 결정성이 영향을 받음을 확인했다. FT-IR의 결과, 화학적 Si-C의 결합은 유지 되었으나 도핑에 의해 스트레인의 증가로 결정성이 크게 감소되었고 식각된 면적이 넓어짐에 따라 이동도 또한 크게 감소했다. 박막과 다공성 3C-SiC의 밴드갭은 각각 약 2.5 eV와 약 2.7 eV에 해당하며 도핑량의 증가에 따라 피크가 미세하게 높은 파장으로 이동했다. 이러한 밴드갭의 이동은 양자가들의 효과가 원일일 수 있으나 SiC의 결정립 크기가 수십 nm로 크기 때문에 명확한 증거는 얻어지지 않았고 양극산화를 통한 표면 변화에 의한 것으로 사료된다.

본 연구에서 제작된 도핑량에 따른 다공성 3C-SiC 박막의 전기적, 광학적 특성 변화는 SiC 박막을 기반으로 하는 SiC-MEMS의 감도, 분해능, 응답속도 등의 제어와 높은 화학적, 열적 안정성, 다공성의 넓은 표면적으로 인해 극한 환경용 막, 가스, 화학, 바이오 센서, 광학 소자 분야에 유용하게 사용 가능할 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [1] J. F. Yang, G. J. Zhang, N. Kondo, J. H. She, Z. H. Jin, T. Ohji, and S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 910 (2003).
- [2] J. Y. Fana, X. L. Wua, and P. K. Chu, *Prog. Mat. Sci.* **51**, 983 (2006).
- [3] A. J. Rosenbloom, Y. Shishkin, D. M. Sipe, Y. Ke, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, *Mat. Sci. Forum* **457**, 1463 (2004).
- [4] V. Lysenko, D. Barbier, and B. Champagon, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2366 (2001).
- [5] A. Wolf and R. Brendel, *Thin Solid Films* **513**, 385 (2006).
- [6] Z. Jingchun, C. Carraro, R. T. Howe, and R. Maboudiana, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 8893 (2007).
- [7] G. S. Chung, K. S. Kim, and J. H. Jeoung, *J. Kor. Sens. Soc.* **16**, 85 (2007).
- [8] K. S. Kim and G. S. Chung, *J. Kor. Sens. Soc.* **18**, 307 (2009).
- [9] C. G. Jin, X. M. Wu, and L. J. Zhunge, *Appl. Phys. Lett.* **255**, 4711 (2009).
- [10] A. El. Bahar, S. Stolyarova, and Y. Nemirovsky, *IEEE. Electron. Dev. Lett.* **21**, 436 (2000).