한국전기전자재료학회 2006년도 영호남 합동 학술대회 및 센서박막
재료연구회 / 기술교육위원회 춘계학술대회 논문집 (2006. 5. 19)

# 제조 조건에 따른 습도센서용 질화탄소막의 정전용량-전압 특성

김성엽*, 이지공*, 이성필*
경남대학교 전자공학과*

# Capacitance-Voltage Characteristics of Carbon Nitride Films for Humidity Sensors According to Deposition Condition

Sung-Yub Kim, Ji-Gong Lee, Sung Pil Lee*
Department of Electronic Engineering, Kyungnam University*

## Abstract

Carbon nitride (CNx) films were prepared by reactive RF magnetron sputtering system at various deposition conditions and the C-V characteristics of MIS(metal - insulator - semiconductor) capacitors that have the structures of Al/$CN_x$/p-Si/Al and Al/$CN_x$/$Si_3N_4$/p-Si/Al were investigated. The resistivity of carbon nitride was above $2.40\times10^8$ Ω · cm at room temperature. The C-V plot showed a typical capacitance-voltage characteristics of semiconductor insulating layers, while it showed hysterisis due to interface charges. Amorphous carbon nitride (a-$CN_x$) films, that have relatively high resistivity and low dielectric constant could be useful as interlayer insulator materials of VLSI(very large-scale integration) and ULSI(ultra large-scale integration).

**Key Words : Carbon nitride films, C-V plot, Humidity sensors, MIS structure**

## 1. 서 론

질화탄소막이 결정성을 띤 β-$C_3N_4$로 형성이 되면, 다이아몬드와 비슷한 강도를 가지기 때문에 공구강
표면 코팅재료로 이용할 수 있는 가능성은 예견되고 있으나 종래의 반응성 스퍼터링법으로는 증착하기가 어려운 것으로 되어 있고 그 물리적, 전기적특성도 잘 알려지지 않고 있다[1]. 즉 종래의 스퍼터링 시스템은 챔버 내에 플라즈마를 생성
하기 위한 자속밀도가 낮기 때문에 질화탄소막 증착 시 증착율이 낮고, 증착된 막도 대부분 비정질상태에서 부분적으로 결정화된 질화탄소막이 관찰되고 있으며, 탄소와 질소의 성분도 명확하게 나타나고 있지 않다[2,3].

반도체 회로의 연결은 크게 도선과 이 도선들 사이의 절연체로 구성되어 있다. 기억용량이 크고 데이터 처리속도가 빠른 소자를 만들기 위해서는 전도도가 높은 도선과 유전상수(dielectric constant $k$) 값이 작은 절연체를 사용하여 칩 하나의 크기를 작게 만들어야 한다. 그러나 도선과 도선 사이의 간격이 좁아지면 절연막은 두 도선에 의해 일종의 캐패시턴스처럼 작용하여 전자의 흐름을 방해하고 전력의 소모를 증가시킨다. 따라서 보다 강력한 절연성을 가진 물질의 개발에 관해 관심이 집중되고 있다.

본 연구에서는 질화 탄소막을 형성하기 위하여 막 질이 치밀하고 저온에서 성막이 가능한 RF Reactive Magnetron Sputtering 장치를 이용하였다. 특히 기존 스퍼터링 시스템은 기판만을 가열하였으나 본 시스템[4]에서는 챔버 전체를 가열하여 챔버 내부에 균일한 온도를 유지할 수 있으며 기판 전역에 동일한 열에너지를 공급할 수 있게 하였다. 반응성 가스로는 순수한 질소 가스를 사용하였다. $NH_3$ 가스는 스퍼터링시 hydrogen cyanide를 형성할 가능성이 있으므로 사용에 어려움이 있다. 기판으로는 Si-wafer와 $Si_3N_4$를 이용하였으며 RF파워, $N_2$/Ar의 비 등 다양한 조건에 따라 $CN_x$막 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실 험

기판은 면 저항이 10 Ω · cm인 Si 웨이퍼는 4 인치의 붕

소가 도핑된 p형(100) 웨이퍼를 사용하였다. $Si_3N_4$는 4 인치 p형(100) 실리콘웨이퍼에 $Si_3N_4$를 성장 시키고 뒷면은 드라이에칭으로 막을 제거하여 사용하였다.

LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)법을 사용하여 실리콘 웨이퍼 위에 실리콘 질화막을 형성하였으며, 그때의 두께는 각각 약 2500 Å이었다. $CN_x$박막을 형성하기 위해서 반응성 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 낮은 압력에서 질화탄소막을 형성하였다. 타겟은 99.997 %의 3 인치 그래파이트(graphite)를 사용하였다. 반응성 가스는 질소($N_2$)를 사용하였으며, 순도는 99.999 %이다. 스퍼터링 가스는 순수한 아르곤(99.999 %)을 사용하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용된 RF 마그네트론 스퍼터링 장치의 구조를 나타낸 것이다.

챔버 내의 압력을 $3.5\times10^{-6}$ torr까지 낮춘 후 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 아르곤을 유입하고 플라즈마 방전 시에 셔터로 차단하여 약 5분간 예비 스퍼터링을 실시하여 타겟 표면의 불순물을 제거하였다. 기판은 타겟과 6 ~ 8 ㎝ 사이에서 거리 조절이 가능하게 하였고, 챔버와 함께 접지가 되거나 따로 직류 바이어스 단자와 연결할 수 있도록 하였다. 질화탄소막 증착 시 스퍼터링 조건은 전력은 200W, 내부온도는 200 ℃ 그리고 증착시간은 30분으로 하였다. $CN_x$막 증착이 완료된 시료들은 측정 조건에 알맞게 가공 변형하여 막의 특성을 분석하였다.

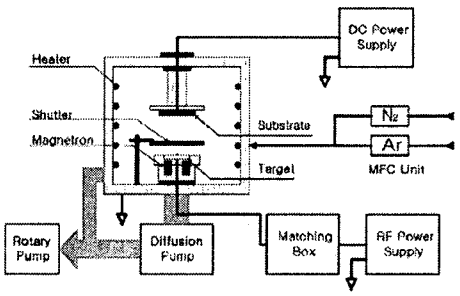


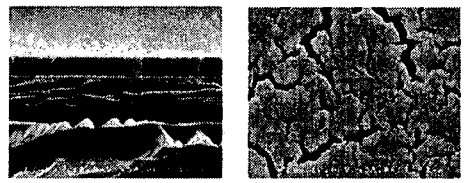

Fig. 1. Schematic of reactive RF magnetron sputtering system.

질화탄소막의 전기적 특성을 알아보기 위해 질소농도에 따른 유전율 및 저항률 측정을 위해 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor) 구조로 소자를 제작하였다. 실온에서 RCL Meter(FLUKE PM6306)를 사용해 유전율을 측정하였고 반도체 소자 분석기(CATS CA-EDA)를 사용하여 I-V 곡선으로부터 저항률을 계산하였다. $CN_x$막 증착이 완료된 시료들은 측정 조건에 알맞게 가공 변형하여 막의 특성을 분석을 하였다.

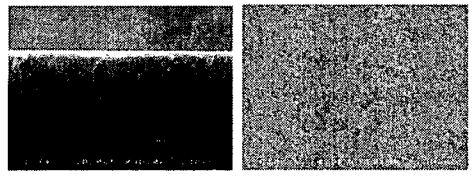
## 3. 결과 및 고찰

주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하여 막의 표면 및 측면 구조를 관찰하고, 대략적인 막의 두께를 계산하였다. SEM분석을 위한 장비는 ABT-32 (TOPCON, Japan)를 사용하였고, 기판이 대전되는 것을 막기 위해 이온 스퍼터링 장치를 이용하여 시료의 표면에 얇게 백금 막을 증착하였다. 그림 2는 각각 Si와 $Si_3N_4$/Si 기판 위에 증착한 $CN_x$막의 표면과 측면의 SEM 사진이다. 질화탄소막 증착 시 스퍼터링 조건은 $N_2$와 Ar의 비는 0/10, 3/7, 5/5, 7/3 및 10/0로 조절하였고, 전력은 200 W, 내부온도는 200 ℃ 그리고 증착시간은 30분으로 하였다. 질소가 0%일 때는 C 와 N의 결합이 거의 없어 막 형성이 잘 일어나지 않고 점차로 질소의 비율을 증가시켰을 때 막의 형성이 좋다고 보여 진다. 하지만, 질소가 100%일 때는 아르곤이 없어 스퍼터율이 떨어지기 때문에 CNx막 증착이 오히려 감소하는 현상이 일어났다.

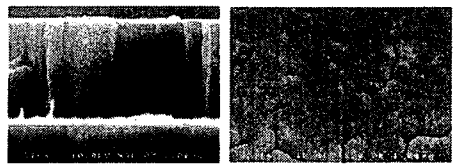
기판인 실리콘(Si)과 증착된 질화탄소막 사이 인터페이스(interface) 영역에 얇은 층이 나타난 것을 볼 수 있다. 이는 FTIR 분석의 토대로 SiCN, SiC의 구조가 나타났다 [6].



(a) $N_2$/Ar ratio = 0/100



(b) $N_2$/Ar ratio = 70/30



(c) $N_2$/Ar ratio = 100/0

Fig. 2. SEM photographs of surface and cross-section of $CN_x$ film on Si as different $N_2$/Ar ratio: (a) 0/10, (b) 7/3 and (c) 10/0.

$CN_x$막의 결합 상태와 분자구조를 확인하기 위하여 (Research I Series, Mattson, UK) 퓨리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform - Infrared Spectrometer, FTIR)을 사용하였다. 그림 3은 $N_2$/Ar 비에 따른 Si기판에 증착한 질화탄소($CN_x$)막의 FTIR 스펙트럼이다. 753 $cm^{-1}$, 882 $cm^{-1}$ 과 1257 $cm^{-1}$부근에서 α-$C_3N_4$ 피크가 발견되었다. 그 외에도 2200 $cm^{-1}$ 부근의 C≡N 진동모드와 3300 $cm^{-1}$ 부근의 $NH_2$와 N-H의 진동모드가 나타났다. 이는 증착 동안에 챔버 내 수분의 오염으로 인한 것으로 사료된다.

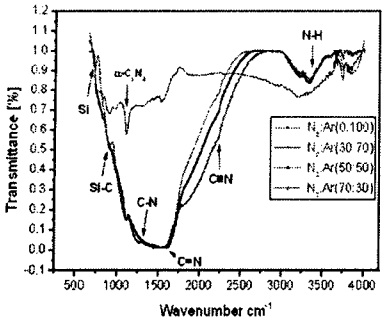



Fig. 3. FTIR spectra of $CN_x$ films deposited on Si as different $N_2$/Ar ratio.

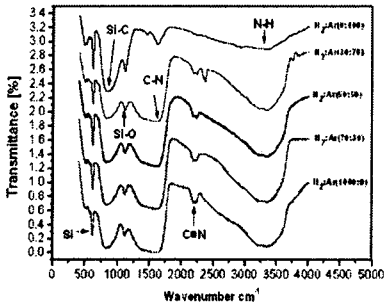
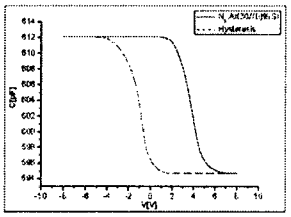
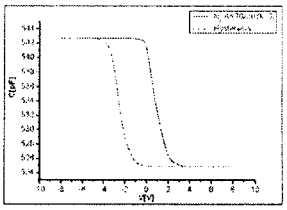



Fig. 4. FTIR spectra of $CN_x$ films deposited on $Si_3N_4$ as different $N_2$/Ar ratio.

그림 4는 $N_2$/Ar 비에 따른 $Si_3N_4$/Si 기판에 증착한 질화탄소($CN_x$)막의 FTIR 스펙트럼이다. 질소분압비가 증가함에 따라 2200, 3500 $cm^{-1}$ 부분의 IR 인텐시티가 증가함을 알 수 있다. 이 밴드들은 각각 C≡N, N-H 진동모드에 기인하는 것으로 한다. 또한 Si(~614 $cm^{-1}$), Si-C(~816 $cm^{-1}$), Si-O(1080-1100 $cm^{-1}$), 그리고 C-N(~1463 $cm^{-1}$) 진동모드가 관찰되었다. 또한 파수 1500 $cm^{-1}$ 부근에 $N_2$/Ar이 증가함에 따라 IR 인테시티가 증가하였다. 그리고 순수한 Ar에서 증착한 막의 1200 ~ 1500 $cm^{-1}$ 부근의 흡수밴드는 약하게 나타났다. 이는 보통 IR-inactive 영역일지라도 Raman-active G(graphite-like $sp^2$ carbon) 와 D(disordered $sp^2$ carbon) 밴드로 추정된다.



(a) $N_2$:Ar(30:70)



(b) $N_2$:Ar(30:70)

Fig. 5. C-V plot of MIS capacitors as a function of $N_2$/Ar ratio; (a) 30/70 (b) 70/30.

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

| $N_2$/Ar ratio | 0/100 | 30/70 | 50/50 | 70/30 | 100/0 |
|---|---|---|---|---|---|
| Dielectric constant | 1.152 | 2.974 | 3.029 | 3.137 | 4.33 |

제조된 MIS 캐패시터의 C-V 특성을 조사하기 위해 인가된 전압은 -8 V~+8 V로 하였으며 0.5 V 간격으로 정전용량 변화를 측정하였다. 그림 5는 반응가스($N_2$)와 스퍼터링 가스(Ar)의 비에 따른 실리콘 기판 위에 증착한 $CN_x$ 막의 C-V 특성을 나타낸 것이다. 그림 5(a)는 질소 대 아르곤의 비를 30/70로 주입하여 증착한 시료의 C-V 특성으로 약 2V 근방에서 결핍이 일어나기 시작하여 약 5V 근방에서 반전이 형성되었다. 그러나 정전위에서 부전위로 정압을 낮춤에 따라 약 5V 정도의 히스테리시스가 남을 알 수 있었다. 반도체 기판과 질화탄소막의 인터페이스에 존재하는 절연막 고정 전하와 절연막 포획 전하에 의해 이상적인 C-V 특성곡선에 비해 편차가 나타났다.

표 1은 C-V 곡선으로부터 얻은 $CN_x$막의 유전율을 나타낸 것이다. 비유전율 값이 1.152에서 4.33까지 전체적으로 낮은 유전상수 값을 가졌으며 질소의 분압에 대해 증가하였다. 질소 대 아르곤의 비가 30/70. 50/50 및 70/30에서는 비슷한 비유전율 값을 나타냈지만 질소만을 주입한 경우 유전율 값이 크게 상승하였다.

## 4. 결 론

반응성 RF 스퍼터링법으로 기판의 종류, RF 파워, 질소와 아르곤의 비 등 다양한 조건 하에서 질화탄소막을 성장하고, Al/$CN_x$/Si/Al 구조의 캐패시터를 제조하여 $CN_x$막의 특성 및 전기적 특성을 측정함으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) SEM 및 알파스텝 분석을 통해 $N_2$/Ar 비가 증가할수록 질화탄소막의 증착률이 증가하였다.
2) FTIR 분석을 통해서 탄소와 질소가 화학적으로 결합함을 알 수 있으며, 질화탄소막이 형성되었음을 확인하였다.
3) 질화탄소막의 비유전율 값은 질소의 농도에 따라 3.21

에서 3.73으로 나타났고, 증착층의 두께는 약 800 nm ~1.04 μm로 계산되어졌다.

4) 비정질 질화탄소막은 비교적 높은 저항률과 낮은 유전율을 가져 반도체의 층간 절연막에 응용 가능하다는 것을 확인하였다.

## 참고 문헌


[1] J.L. Corkill and M.L. Cohen, "Calculated quasiparticle band gap of β-$C_3N_4$", Phys. Rev. B 48, 17622(1993)

[2] K.M. Yu, M.L. Cohen, E.E. Haller, W.L. Hansen, A.Y. Liu, I.C. Wu, "Observation of crystalline $C_3N_4$" Phys. Rev. B 49, 5034(1994)

[3] David M. Teter and Russell J. Hemley, "Low-Compressibility Carbon Nitrides", Science 271, 53(1996)

[4] 이성필, 강종봉, "반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화 탄소막의 기계적 특성", 전기전자재료학회 논문지, 제15권 2호, p. 147(2002)