

Fe_aSi_bC_cH_d 박막의 물리·화학 및 광학적 특성

김 경 수 · 전 법 주 · 정 일 현[†]

단국대학교 화학공학과
(1998년 8월 10일 접수, 1998년 11월 2일 채택)

The Physicochemical and Optical Characteristics of Fe_aSi_bC_cH_d Films

Kyung-soo Kim, Bup-Ju Jeon, and Il-Hyun Jung[†]

Department of Chemical Engineering, Dan-kook University, Seoul 140-714, Korea
(Received August 10, 1998; accepted November 2, 1998)

요 약 현재 iron silicide막을 제작하고 있는 방법은 열처리를 수행함으로써 막의 계면 상태가 좋지 않으나 플라즈마를 이용하였을 때는 열처리를 수행하지 않으므로 양질의 막을 얻을 수 있다. 본 실험에서 제작된 막은 Raman 스펙트럼 250 cm⁻¹에서 나타난 Fe와 Si의 진동모드와 FT-IR에 의해 유기화합물 뿐만 아니라 Fe-Si의 결합이 형성되었음을 확인하였다. 또한 플라즈마의 높은 에너지에 의해 낮은 기판 온도에서 에피택시 성장이 진행되는 동안 iron silicide는 [220]/[202], [115] 등과 같은 격자구조를 갖는 β-상으로 성장하였다. 제조된 막의 band gap은 1.182~1.174 eV의 값을 가지고, 광학적 에너지갭은 3.4~3.7 eV의 값을 나타내었다. 막 내의 유기화합물에 의해 유발되는 Urbach tail과 sub-band-gap 흡수가 관측되었다. 따라서 플라즈마를 이용하여 제작된 막은 단일결정이 성장되어 양질의 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

Abstract: When the preparation method of iron silicide films possess the annealing process, the interfacial state of the films is not fine. The good quality films were obtained as the plasma was used without annealing processing. Since the injected precursors were various active species in the plasma state, the organic compound was contained in the prepared films. We confirmed the formation of Fe-Si bonds as well as the organic compound by Fe and Si vibration mode in Raman scattering spectrum at 250 cm⁻¹ and FT-IR. Because of epitaxy growth being progressed by the high energy of plasma at the low temperature of substrate, iron silicide was epitaxially grown to β-phase that had lattice structure such as [220]/[202] and [115]. Band gap of the prepared films had value of 1.182~1.174 eV and optical gap energy was shown value of 3.4~3.7 eV. The Urbach tail and the sub-band-gap absorptions were appeared by organic compound in films. We knew that the prepared films by plasma were obtained a good quality films because of being grown single crystal.

Key words: Iron Silicide, Band Gap, Optical Gap Energy, Urbach Tail, The Number of Defect

1. 서 론

적외선 감지소자에 응용되고 있는 물질 중에서 실리사이드는 금속과 실리콘 사이의 결합으로써 금속의 종류와 결합에너지에 따라 다양한 상의 실리사이드가 형성된다. 특히 전이금속 철과 실리콘의 결합인 iron silicide는 열역학적으로 매우 안정하여 여러 화합물을 형성하고 있다. iron silicide의 α-상은 정방정계의 금속형 실리사이드인 반면, β-상의 iron silicide는 반도체형 실리사이드로서 열처리 과정에 의해 α-상에서 β-상으로의 상전이가 일어난다[1,2]. β-상의 구조는 d-orbital에 의해 복잡한 사방정계 구조로서 격자는 a = 0.9863 nm, b = 0.7791 nm, c = 0.7833 nm이고, band gap이 0.87 eV로서 적외선 감지 소자에 응용하기에 적당한 값을 나타내고 있으며, 높은 온도에서의 물리·화학적 안정성과 산소에 대한 높은 저항성을 가지고 있어 태양전지, 열 또는 광전기소자 등에 폭넓게 응용되고 있으며 Schottky barrier 형성, 계면 상태 등에 의해 barrier층 또는 interconnect로써 VLSI회로에 특히 유용하다[3,4].

적외선 감지소자에 응용하기 위해서는 적외선 영역에서의 감도가 민감하면 작은 온도차에도 세밀한 물체의 식별과 움직임은 물

체에 대한 추적이 가능하므로 막의 band gap은 가시광선에 대하여 감응하지 않고, 약한 적외선이라도 감응할 수 있도록 적절한 값을 가져야 하므로 이는 막의 계면 상태와 불순물, defect 등에 영향을 받는다. 현재 iron silicide 막은 Ion Beam Synthesis(IFS) 또는 Gas-source Molecular Beam Epitaxy(GSMBE) 법에 의해 제조되고 있으며, 이러한 제조방법은 열처리를 수행함으로써 열에 의한 불순물의 확산에 의해 계면의 상태가 불균일하고, 기판은 열에 의한 stress를 받을 수 있으나[4-6], 플라즈마에 의한 막의 제조는 기상에서의 결합반응을 유도하기 때문에 막의 계면을 질적으로 향상시킬 수 있다. 또한 플라즈마의 높은 에너지에 의해 상변화를 수반할 수 있으므로 열처리 공정 없이도 β-상의 iron silicide를 직접 성장시킬 수 있고, 따라서 열에 의한 stress를 적게 받으며, 열에 의한 불순물의 확산을 방지할 수 있다. 주입된 철 전구체와 실란은 rf 파에 의해 기상에서 이온화, 이온충돌, 전자와 양이온의 재결합, 이완, 분해 등으로 양이온과 음이온의 수가 같아 전체적으로 중성을 띄면서 다양한 형태의 활성종이 기상에서 존재한다. 이러한 활성종들은 높은 에너지를 가지고 있어 기상에서의 결합반응을 유도하여 기판 표면에서의 증착반응이 활발히 진행되는 동안 Fe-Si 막을 성장시키고, 이때 철 전구체에 포함된 유기물질에 의해 막 내에 탄소와 수소가 함유된다.

[†] 주 저자 (e-mail: plasmasu@unitel.co.kr)

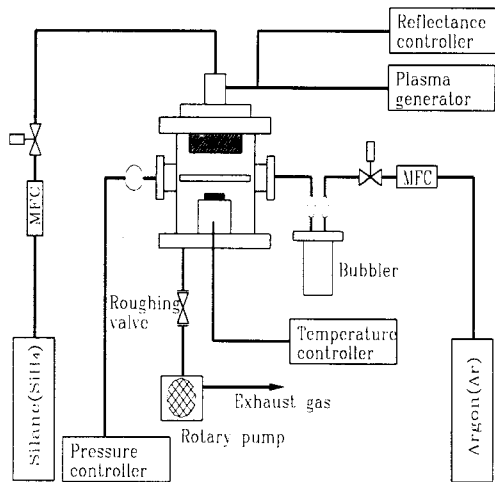


Figure 1. Schematic diagram of the rf-plasma CVD reactor.

표면 증착 반응 메커니즘에서 iron silicide는 표면에 실리콘과 결합되어 있는 수소가 탈착되면서 형성된 dangling bond에 철이온이 표면확산에 의해서 형성된다[7]. 일반적으로 철과 실리콘의 결합에너지는 16 kcal/mol로 매우 낮기 때문에 플라즈마 내에 존재하는 높은 에너지를 갖는 활성종에 의해서 쉽게 식각이 일어날 수 있다. 따라서 막 내의 수소의 농도는 기판의 온도에 민감하지만, iron silicide 막 내의 철의 농도는 식각현상에 영향을 줄 수 있는 기판의 위치와 출력에 의존하게 된다[8-10].

따라서 본 연구에서는 불순물이 적은 저압공정에서 수행하는 rf-plasma chemical vapor deposition(CVD)법을 이용하여 철 전구체와 실란을 동시에 주입하고 기상에서의 결합반응을 유도하여, iron silicide 막을 성장시키기 위한 기본적인 물리·화학적 특성을 알아보고, 플라즈마 발생 변수인 출력, 희석비 등의 실험조건에서 형성된 iron silicide($Fe_xSi_yC_zH_d$)막에 포함된 탄소와 수소에 의해 적외선 영역과 UV영역에서의 광학적 특성에 미치는 영향으로부터 막 특성을 평가하여, 열처리를 수행하지 않고도 높은 에너지를 갖는 플라즈마에 의해 탄소와 수소가 결합된 β -상의 iron silicide가 형성될 수 있음을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 13.56 MHz를 갖는 radio 파에 의해 플라즈마가 발생되는 bell-jar 형의 rf-plasma 반응기를 사용하였으며 Figure 1에 나타내었다. 반응기 내의 압력을 10 mTorr로 유지하고, bubbler를 가열하여 철유기화합물을 기화시킨 후 운반기체인 아르곤에 의해 기판의 위치에 근접해 있는 분사링으로 주입하였으며, 실리콘 전구체로는 순도가 99.999%인 SiH_4 기체를 반응기 상단에 공급하여 기상에서의 결합반응을 유도하였다. 표면화학반응이 플라즈마 영역에서 진행되어 플라즈마 내에 존재하는 활성종들이 기판 표면과 충돌하여 식각현상이 일어날 수 있으므로 기판의 위치에 따라 막의 조도에 영향을 미치는 실험의 재현성을 위해 cathode로부터 일정한 간격을 두어, 반응이 진행될 때 반사파의 세기를 5% 이내로 유지하도록 하였다.

실험에 사용된 기판으로는 직경이 10 cm이고 antimony가 도핑되어 비저항이 0.1~100 Ωcm 인 Si(111) 기판을 사용하였다. 실리콘기판 표면에 있는 중금속과 유기물인 불순물을 제거하기 위하여

$H_2SO_4:H_2O:H_2O_2$ 의 비를 1:1:2로 희석시킨 혼합액을 사용하여 10분 동안 끓이고 SO_4^{2-} 이온의 잔류물을 제거하기 위하여 탈이온수로 충분히 세척한 후 $HF:H_2O$ 의 비를 1:30으로 희석시킨 HF 용액으로 처리하여 자연 산화막을 제거하였다.

세척된 기판에 iron silicide 막을 형성하기 위하여 기판의 온도는 300 $^{\circ}C$, 철 전구체의 유량은 10 sccm, SiH_4 유량은 5 sccm인 조건에서 출력을 160 watt~320 watt, 기판의 온도는 300 $^{\circ}C$, 철 전구체의 유량은 10 sccm, 출력 280 watt인 조건에서 SiH_4 유량을 1~5 sccm으로 15분 동안 증착시켰다.

2.2. 분석

Raman scattering을 이용하여 철과 실리콘의 결합을 확인하고, 각 실험조건에서 막 내에 함유되는 탄소와 수소가 그리고 실리콘과 결합된 구조를 알아보기 위해 KBr disc와 Si(111)기판에 막을 증착시킨 후 FT-IR분석에 의해 확인하였다. $CuK\alpha$ radiation을 이용하여 Diffraction degree, $2\theta = 10\sim90^{\circ}$ 인 범위에서 X-ray diffraction (XRD)에 의해 형성된 막의 결정성을 확인하였고, 또한 막 내에 함유된 탄소와 수소가 band gap과 광학에너지갭에 미치는 영향을 알아보기 위하여 가시광선영역과 근적외선 영역에서의 각 파장에 따른 투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 물리·화학적 특성

반응기에 주입된 전구체는 기상에서의 분해·결합에 의해 전체적으로 중성을 띠면서 플라즈마 상태로 다양한 활성종이 형성되고, 표면증착반응이 진행되는 동안 막내에는 다양한 활성종들의 결합이 생성된다. 박막 내에서 실리콘과 결합되어 있는 수소는 플라즈마의 높은 에너지에 의해 탈착되면서 만들어진 dangling bond에 철이온이 표면확산하여 철과 실리콘이 결합된 iron silicide가 형성된다[7]. 그리고 활성종들의 다양성에 의해 박막 내에 철 전구체의 유기화합물들이 표면에 증착될 수 있다. 표면화학반응에서 박막 내에 함유된 수소와 탄소의 농도는 플라즈마 실험조건인 희석비, 출력 등에 따라 서로 다르므로 제조된 막의 결합구조를 확인하기 위하여 각 실험조건에서 KBr disc 위에 성장된 막의 FT-IR 분석을 한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 기상에서 분해·결합된 활성종들의 표면증착반응에 의해 성장된 막은 Figure 2에 나타낸 바와 같이 3100 cm^{-1} 에서 $C-H_n$ 신축 모드, 1610 cm^{-1} 에서 $C=C$ 신축 모드, 1400 cm^{-1} 에서 $C-CH$ 변각 모드, 1100 cm^{-1} 에서 $C-CH_n$ 수평/수직 모드를 나타내고 있으며, 성장된 막은 유기화합물을 포함하고 있음을 확인하였다. 또한 기상에서의 분해·결합반응에 의해 생성된 활성종들은 유기화합물과 실리콘의 결합이 일어나지 않음을 알 수 있었고, 표면증착반응에 의한 막은 유기화합물이 포함된 iron silicide가 성장되었음을 확인하였으며, 철과 실리콘의 결합은 Figure 3에 나타내었다.

일반적으로 a-SiC:H 막을 성장시키는 공정에서는 실란의 유량이 증가할수록 막 내에는 탄소의 조성비가 상대적으로 증가하고, a-Si:H 막을 성장시키는 공정에서는 실란의 양과 출력이 증가할수록 수소의 농도가 증가하는 것으로 보고되었다[8,9]. 실험조건에서 제조된 막은 보고된 바와 같이 실란의 양이 증가할수록 탄소와 수소의 결합이 증가하는 것으로 나타났고, 낮은 출력과 낮은 실란의 유량에서는 $C-H_n$ 의 유기화합물만 생성되지만, 출력과 실란의 유량이 증가할수록 철전구체에서 생성된 활성종과 실란에서 생성된 활성종들이 기상에서의 활발한 분해·결합에 의해 $C=C$, $C-CH$ 과 같은 다른 형태의 막이 생성되면서 유기화합물의 양은 증가하는 것으로 나타났다.

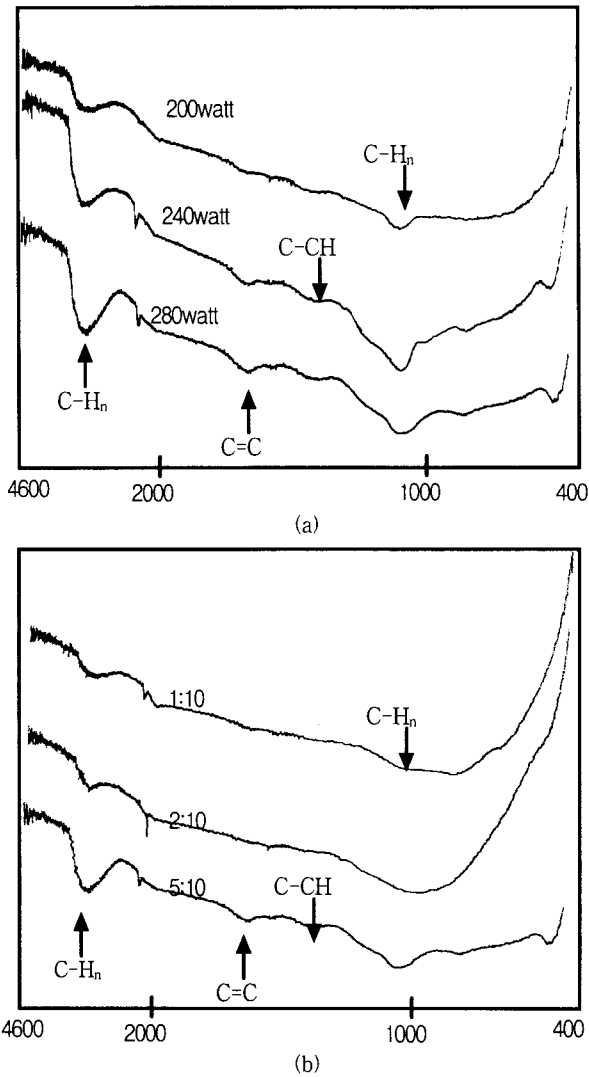


Figure 2. FT-IR spectrum of films prepared by rf-plasma CVD (a) as a function of rf-power at 300 °C, silane/Fe-precursor = 5/10, (b) as a function of dilute ratio of silane/Fe-precursor at 300 °C, 280 watt.

격자결합과 구조적 변화는 Raman 스펙트럼의 중요한 변형을 유발시키고, 예를 들면 SiGe와 같은 혼합된 결정에서 Raman 광자모드의 주파수는 Si-Si, Ge-Ge, Si-Ge 원자쌍에 의해 나타나는 스펙트럼에 의해 합금의 정도를 측정할 수 있다[5,11]. 따라서 Iron silicide에서 진동 광자 모드는 Si-Fe와의 결합에 기인하고, Si-rich β-FeSi₂에서 Si-Si 쌍에 의해 다른 모드에서 Raman 스펙트럼이 나타날 것으로 사료된다.

Figure 3은 Si[111]기판 위에 300 °C, 280 watt에서 실란의 유량 변화에 의해 제조된 막으로부터 얻어진 Raman 스펙트럼을 볼 수 있다. Fe-Si의 진동 모드는 250 cm⁻¹에서 나타내어 지는데 그것은 양질의 결정도를 갖는 iron silicide의 형성을 나타내고, 제조된 막의 구성 물질은 Figure 2에서와 같이 유기화합물 뿐만 아니라 Fe-Si 진동 모드로부터 Fe와 Si의 결합을 확인할 수 있었다[5,11]. Fe-Si 결합은 원자의 상호작용에 의한 12 내부 모드와 이웃의 상호작용에 의한 24 외부 모드에서의 36 Raman 활성 모드 중 내부 모드 250 cm⁻¹에서 알 수 있으며, Si-Si 진동 모드로부터 보여진 524 cm⁻¹에 의해 Si-rich iron silicide가 만들어졌음을 알 수 있다.

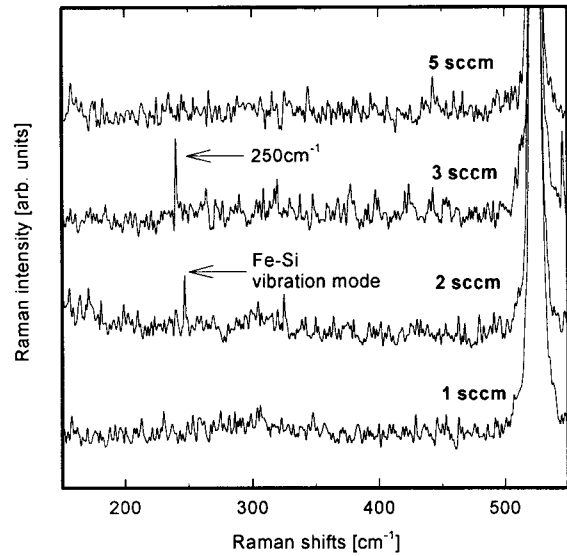
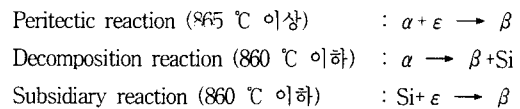


Figure 3. Raman spectrums of films prepared by rf-plasma CVD following flow rate of silane at 300 °C, 280 watt.

플라즈마에 의해 제조된 막은 표면에 결합된 수소가 탈착 되면서 제공한 dangling bonds에 철의 이온이 확산하여 성장되고, 플라즈마는 충분히 높은 에너지에 의해 순간 온도가 매우 높아 에피택시 성장이 가능하며 결정이 성장함에 따라 기판의 낮은 온도에서도 결정의 회전이 일어나 열처리 과정 없이 β-상이 형성될 수 있으며, Figure 4와 Figure 5는 Si[111]기판 위에 기판의 온도 300 °C, 280 watt에서 15분 동안 회석비의 변화와 기판의 온도 300 °C, 실란의 유량 5 sccm에서 15분 동안 출력 변화에 의해 제조된 막의 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 모든 시료에 대해 2θ = 20°에서 β[220]/[202]과 2θ = 60°에서 β[115]상의 Fe-Si 막이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 표면증착반응과정 동안 Fe 이온과 Si이 결합하고, 플라즈마의 높은 에너지에 의해 결정이 기판과의 에피택시 성장을 위해 회전을 함으로써 다양한 형태의 격자구조를 갖는 것으로 판명되었다. 따라서 플라즈마를 이용하여 막을 제조할 경우 열처리 과정을 수행하지 않고 300 °C의 낮은 온도 범위에서도 β-상의 실리사이드가 생성될 수 있음을 확인하였다.

위에서 설명한 바와 같이 Figure 4와 5에서 막이 성장되는 동안 [220]/[202], [115]의 다결정 β-상의 막이 형성됨을 확인할 수 있고, 상의 변화는 일반적으로 열처리 과정에서 다음과 같은 상변화 메커니즘에 의해 α-상이 열적으로 안정한 β-상의로의 상전이가 일어난다고 보고되었다[5,12].



본 실험에서 제작된 막은 위와 같은 반응 메커니즘에 의해 낮은 온도에서도 생성되는 α-상이 β-상과 Si로 분해되고, 분해된 Si는 ε-상과 결합하여 β-상으로 상전이가 일어나며, 높은 온도에서는 플라즈마의 높은 에너지에 의해 평형상태에서 공존하는 ε-상과 반응하여 전혀 다른 β-상을 만들어서 α-상을 둘러싸면서 생기는 포석 반응(peritectic reaction)이 지배적으로 일어나면서 β-상만 성장하는 것으로 사료된다.

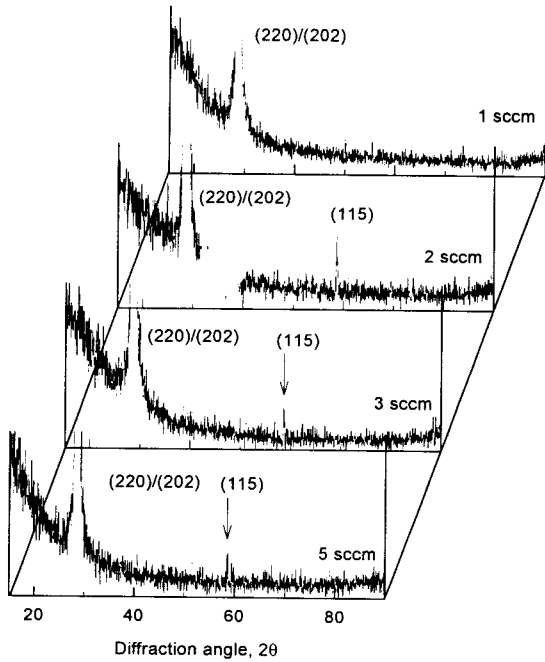


Figure 4. XRD of films prepared by rf-plasma CVD as a function of flow rate of silane at 300 °C, 280 watt.

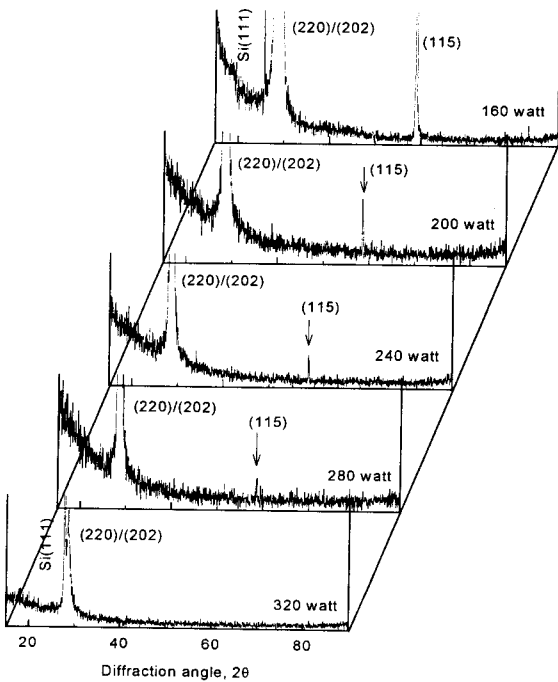


Figure 5. XRD of films prepared by rf-plasma CVD as a function of power at 300 °C, silane/Fe-precursors = 5/10.

3.2. 광학적 특성

적외선 감지소자에 응용하기 위해서는 근적외선 영역에서 민감한 반응을 나타내어야 하므로 막의 band gap과 광학적 에너지갭을 측정하여 근적외선 영역에서의 응용성을 알 필요가 있다. 적외선 감지소자는 약한 적외선이라도 민감하게 반응하기 위해서는 근적외선 영역에서의 band gap이 낮아야 하고, 자외선이나 가시광선

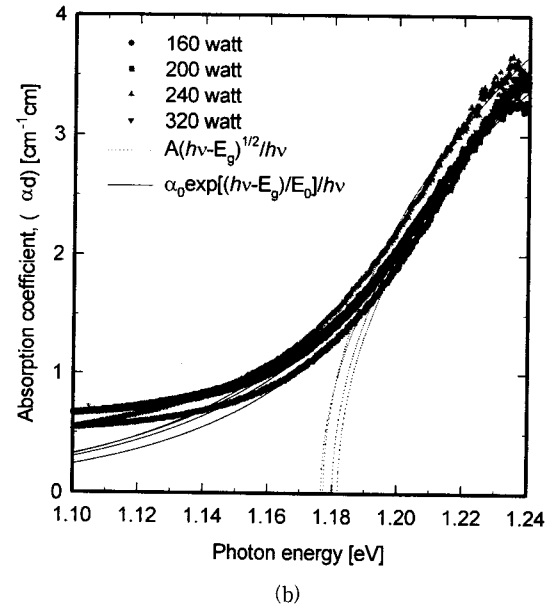
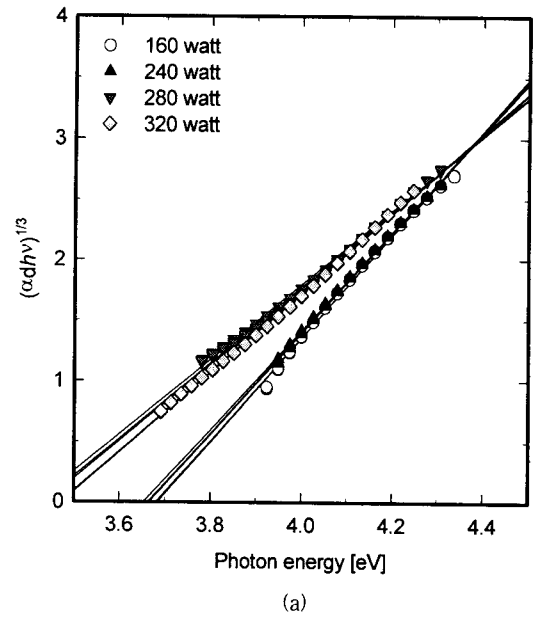


Figure 6. (a) $(\alpha d h \nu)^{1/3}$ vs $h \nu$ obtained from absorption spectra of films, (b) Room temperature optical absorption spectra obtained from near-IR of films prepared as a function of power at 300 °C, 5/10 sccmSiH₄/sccmFe-precursors.

영역에서는 광에 의한 전자전달이 민감하게 나타나지 말아야 하므로 광학적 에너지갭의 값이 높아야 한다. band gap과 광학적 에너지갭은 막의 계면상태와 불순물, 결정입계 등에 의해 영향을 받으므로, 양질의 박막을 얻기 위하여 현재 박막 제조 기술은 이에 대하여 관심을 집중시켜 연구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 막의 band gap과 광학적 에너지갭을 구하기 위하여 제조된 막을 실온에서 근적외선 영역과 자외선 영역에서의 투과도를 측정하고, 투과도와 반사도의 함수관계로부터 막의 흡광계수는 식 (2)을 사용하여 얻을 수 있다.

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha d), R = (n - 1)/(n + 1) \tag{1}$$

$$(\alpha d) = -\ln[T/(1-R)] \tag{2}$$

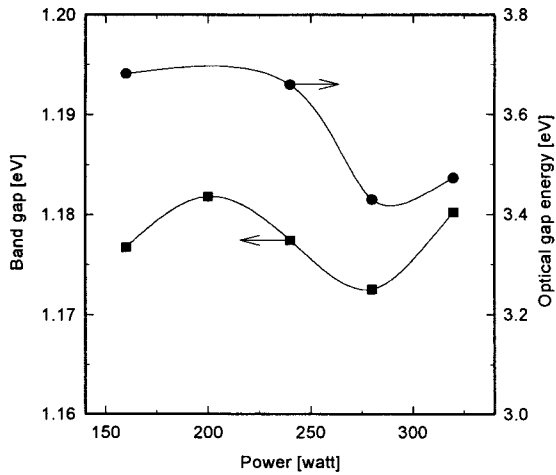


Figure 7. Band gap and optical gap energy of films prepared by rf-plasma CVD as a function of power at 5/10 sccmSiH₄/sccmFe-precursors 300 °C.

계산되어진 막의 흡광계수를 이용하여 광학적 에너지갭은 식 (3)에서 $[(\alpha d)h\nu]^{1/3}$ vs $h\nu$ 의 관계로부터 선형구간에서 일차함수로 표현하여 기울기와 절편으로 광학적 에너지갭을 계산하였고[13], Figure 6 (a)와 Figure 8 (a)에 나타내었다.

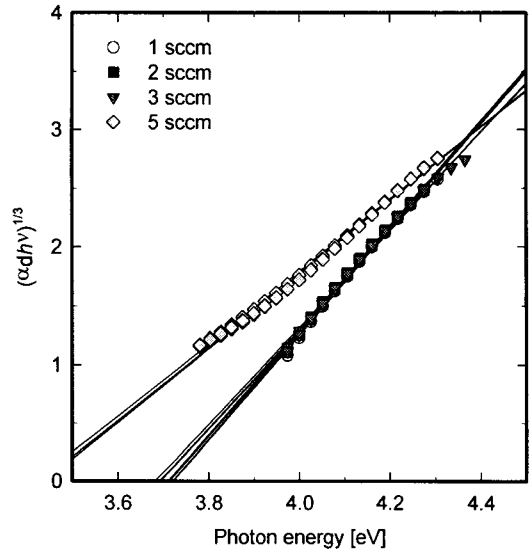
$$[(\alpha d)h\nu]^{1/3} = (Bd^{1/3})h\nu - (Bd^{1/3})E_g^{opt} \quad (3)$$

또한 band gap은 식 (4)에서 (αd) vs $h\nu$ 의 관계로부터 $A[(d^2)h\nu - (d^2)E_g^{dir}]^{1/2}/h\nu$ 를 도식하여 x-절편을 이용하여 각각의 실험조건에서 제조된 막의 band gap을 구하였고[14], Figure 6 (b)와 Figure 8 (b)에 나타내었다.

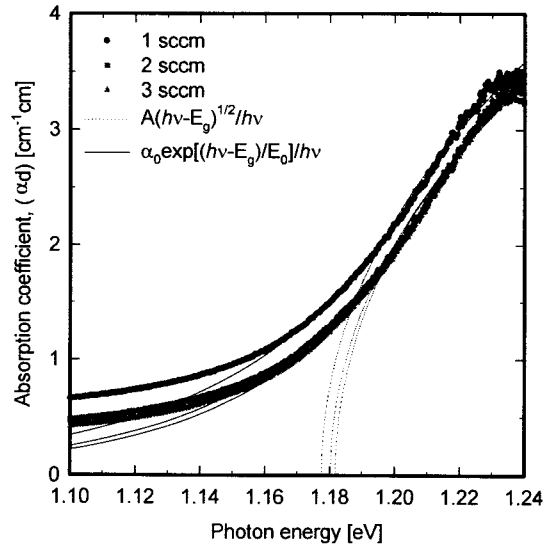
$$(\alpha d)h\nu = A[(d^2)h\nu - (d^2)E_g^{dir}]^{1/2} \quad (4)$$

coming glass와 Si[111]기판 위에 300 °C, 실란과 철 전구체의 희석비가 5/10에서 15분간 희석비에 따라 제조된 막의 $[(\alpha d)h\nu]^{1/3}$ vs $h\nu$ 와 (αd) vs $h\nu$ 의 관계인 Figure 6에 의해 계산되어진 band gap과 광학적 에너지갭을 rf-출력에 따라 나타내었다. Figure 6 (a)에서 광학적 에너지갭은 3.45~3.7의 범위에서의 값을 나타내고, Figure 6 (b)에서 band gap은 1.70~1.85의 범위에서의 값을 나타내고 있으며 Figure 6에서 광학적 에너지갭과 band gap을 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

Figure 7은 기판의 온도 300 °C, 실란과 철 전구체의 희석비가 5/10에서 출력에 따라 15분 동안 막을 성장시켜 근적외선 영역과 UV 영역에서 계산된 광학적 에너지갭과 band gap을 출력에 따라 나타내었다. 일반적으로 a-Si:H 제조에서 출력이 증가할수록 수소의 농도는 증가하지만 갭에너지는 감소하는 것으로 보고되었으며 [9,10], Figure 2에서 나타낸 바와 같이 출력이 증가할수록 탄소와 수소의 양이 증가하면서 역시 광학적 에너지갭도 감소하는 경향을 보이고 있으며, 낮은 출력에서는 분해효율이 낮아 C-H_n이 결합된 형태와 Fe-Si 결합된 형태의 막으로 이루어져 있기 때문에 유기물질에 의해 광학적 에너지갭은 높은 값을 가지고 있으며, 출력이 증가할수록 전구체의 분해효율이 높아 막은 C-H의 결합의 증가로 a-SiC:H의 광학적 에너지갭 영역인 3.4 eV의 값으로 떨어지지만 280 watt 이상에서는 증착속도보다 식각속도가 더 빨리 진행되어 막 내의 hole이 증가하므로써 광학에너지갭은 증가하는 경향을 보이고 있다. 유기화합물의 막은 UV영역에서 감응하고, 근적외선 영



(a)



(b)

Figure 8. (a) $(\alpha d h\nu)^{1/3}$ vs $h\nu$ obtained from absorption spectra of films, (b) Room temperature optical absorption spectra obtained from near-IR of films prepared as a function of flow rate of silane at 300 °C, 280 watt.

역에서는 감응의 정도가 매우 낮으며, Fe-Si 결합에 의해 band gap의 변화정도는 1.182~1.174 eV의 범위로 매우 작으나 출력이 증가할수록 식각현상에 의해 높은 값을 갖는다. 막 내의 유기화합물은 결합으로 작용하여 iron silicide의 band gap인 0.87 eV와는 0.4 eV 정도의 차이를 나타내고 있다.

Figure 9는 기판의 온도 300 °C, 출력 280 watt에서 실란과 철 전구체의 희석비에 따라 15분 동안 막을 성장시켜 근적외선 영역과 UV 영역에서 계산된 광학적 에너지갭과 band gap을 출력에 따라 나타내었다. Figure 2 (b)에서 나타낸 바와 같이 실란의 유량이 적은 영역에서는 C-H_n이 결합된 형태와 Fe-Si 결합된 형태의 막으로 이루어져 있기 때문에 광학적 에너지갭은 높은 값을 가진다. 실란의 유량이 증가하면 기상에서의 분해·결합에 의한 활성종들이 다양해지면서 C-H의 결합의 증가로 a-SiC:H의 광학적 에너

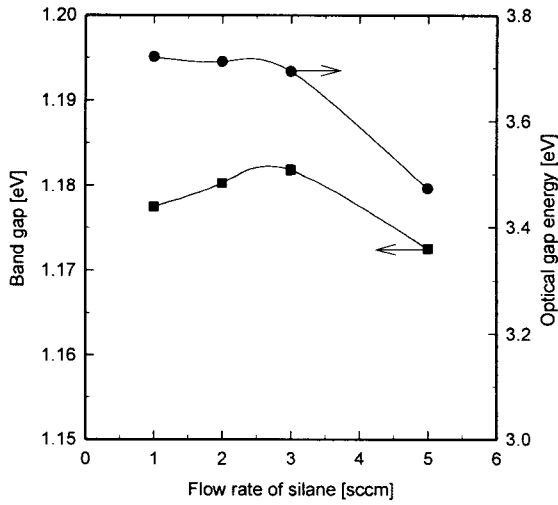


Figure 9. Band gap and optical gap energy of iron silicide films prepared by rf-plasma CVD as a function of flow rate of silane at 300 °C, 280 watt.

Table 1. The Inverse Logarithmic Slope(E_0) of Urbach Tail for Films

Flow rate of silane	E_0 [eV]	rf-Power [watt]	E_0 [eV]
1 sccm	0.0517	160	0.0518
2 sccm	0.0468	200	0.0461
3 sccm	0.0442	240	0.0493
5 sccm	—	280	—
		320	0.0503

지갭 영역인 3.4 eV의 값으로 근접하고, Fe-Si 결합에 의해 band gap의 변화정도는 1.182~1.174 eV의 범위로 매우 작아 진다. 따라서 Figure 7과 Figure 9에 나타난 바와 같이 rf-plasma에 의해 제조된 막은 유기화합물이 포함되었지만 UV 영역에서보다 낮은 band gap에 의해 근 적외선 영역에서 더 민감하게 감응할 수 있으므로 적외선 감지소자에 응용할 수 있다.

near-IR에서 측정하여 계산되어진 $\alpha d(h\nu)$ vs $h\nu$ 의 관계를 나타내는 Figure 6 (b)와 Figure 8 (b)에 나타난 1.70~1.85 eV 범위에서 결정 결함(불순물, 전위, 결합의 결함, gain boundary)의 높은 농도에 의한 지수함수의 Urbach tail을 나타내고 있으며, 실험식 (5)의 패션을 따른다[5].

$$\alpha_U(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g^{dir}}{E_0}\right) \quad (5)$$

여기서 α_0 는 상수이고, E_g^{dir} 는 band gap, 그리고 E_0 는 Urbach tail의 역함수 대수 기울기(inverse logarithmic slope)이고 E_g^{dir} 와 E_0 는 온도에 의존하며, 계산되어진 E_0 는 Table 1에 나타내었다.

계면의 상태와 불순물 등과 같은 결함에 의해 유발되는 Urbach tail은 a-Si:H 박막에서 65.7 meV의 값을 가지며, 전형적인 iron silicide에서는 47~290 meV의 값을 가진다[5]. Table 1에 나타난 바와 같이 실란의 유량이 증가할수록 E_0 는 실란과 철 전구체의 분해효율의 증가로 감소하는 것으로 나타났으며, 출력이 증가할수록 E_0 는 감소하지만 280watt 이상에서는 식각현상에 의해 계면의 상태가 질적으로 저하되면서 증가한다. E_0 는 Figure 7과 Figure 8에

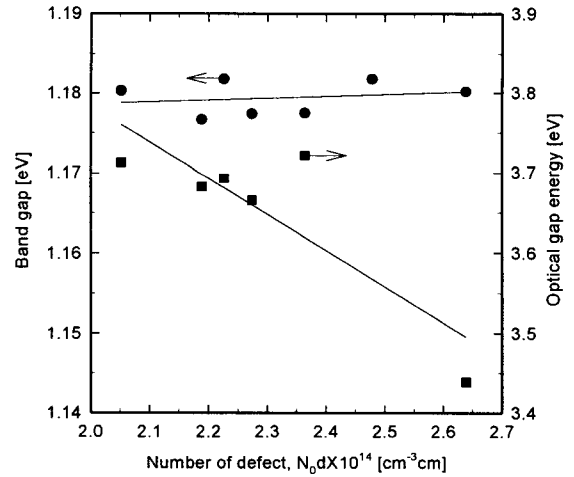


Figure 10. $N_0 \cdot d$ vs band gap and optical gap energy.

나타낸 band gap과 광학적 에너지갭에서의 같이 플라즈마의 발생 변수에 의해 막의 계면상태와 전구체의 분해효율에 의해 변화한다는 것을 알 수 있다.

또한 Figure 6 (b)와 Figure 8 (b)에서는 band-edge absorption과 additional optical absorption이 1.17 eV 이하에서 나타내고 있으며, Zammit 등은 열처리 온도와 Si이온이 주입된 실리콘웨이퍼에 생성된 divacancies와 연관된 전기적 상태로부터 실리콘의 band-edge 이하의 영역인 0.689 eV에서 sub-band-gap이 생기고, divacancies는 band-tail 상태에 영향을 주며 E_0 값을 증가시키는 것으로 발표하였다[3]. 따라서 철 이온에 의한 divacancies 뿐만 아니라 결함에 의하여 1.17 eV 이하에서 sub-band-gap absorption을 나타내고 있으며, sub-band-gap absorption에 의한 excess absorption, $\alpha_{ex}(h\nu)$ 는 식 (6)으로부터 계산할 수 있다.

$$\alpha_{ex}(h\nu) = \alpha(h\nu) - \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g^{dir}}{E_0}\right) \quad (6)$$

여기서 $\alpha(h\nu)$ 는 근적외선 영역에서 측정된 absorption data이고 두 번째 항은 지수함수의 Urbach tail을 나타내고, excess absorption은 금지대 갭에서 국부 결합 밀도를 나타내며, 결합수 N_0 는 식 (7)에 의해 계산되어진다[15].

$$\begin{aligned} N_0 &= \frac{1}{f_{0j}} \left(\frac{cmn}{2\pi^2 e^2 \hbar} \right) \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right) \int \alpha_{ex}(h\nu) d(h\nu) \\ &= 8.21 \times 10^{16} \left[\frac{1}{f_{0j}} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \right] \int \alpha_{ex}(h\nu) d(h\nu) \\ &= 4.13 \times 10^{14} \int \alpha_{ex}(h\nu) d(h\nu) \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 c 는 광속도, m 은 전자질량, $n(=5.6)$ 은 굴절지수, e 는 전하량, 그리고 f_{0j} 는 원자진동저항력이며, $f_{0j}=1$ 의 가정 하에 수식에서의 앞부분은 4.13×10^{14} 의 값을 얻었으며, 식 (7)에 의해 계산되어진 결합수와 광학적 에너지갭, band gap의 관계를 Figure 9에 나타내었고, Table 2는 각 실험조건에 따른 결합수를 나타내었다.

불순물 등에 의한 결합은 핵형성물을 증가시키거나 감소시킬 수도 있고, 불완전한 핵의 형성을 유발시킬 수도 있다. 또한 에피 표면 위에서 계단이 형성될 수도 있고, 잘못된 배치를 유발시킬 수도 있으며, 격자스트레인이나 왜곡을 야기하는 결정 격자의 일부가 될 수도 있다. 따라서 본 실험에서 제작된 막은 Table 2에서와 같

Table 2. The Number of Defect N₀ for Films

Flow rate of silane	N ₀ d×10 ¹⁴ [cm ⁻³ cm]	rf-Power [watt]	N ₀ d×10 ¹⁴ [cm ⁻³ cm]
1 sccm	2.3644	160	2.1888
2 sccm	2.0520	200	2.4786
3 sccm	2.2265	240	2.2741
5 sccm	—	280	—
		320	2.6390

이 Fe-Si 결합과정에서 유기화합물의 도입으로 막 성장과정에서 식각이나 격자 내에서 결합이 발생되면서 결합수는 매우 큰 것으로 나타났으며, 결합수는 플라즈마 발생 변수뿐만 아니라 반응기내의 온도·농도구배, 세척과정에서의 불순물 도입 등에 의존하지만 대체로 실란의 유량과 출력이 증가할수록 결합수도 증가하는 것으로 확인되었다. Figure 10에서 결합수가 증가할수록 막의 전위에도 영향을 주므로 band gap이나 광학적 에너지갭의 변화에 중요한 역할을 한다. 결합수가 증가할수록 탄소와 수소가 국부준위로 작용하여 a-SiC:H 막의 광학적 에너지갭 값인 3.4 eV에 접근하고, 적외선 영역에서 국부준위로 작용하는 탄소와 수소는 근 적외선 영역 범위에서 민감하게 감응하지 못하지만 철과 실리콘 사이에서 격자의 왜곡에 영향을 주어 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

rf-플라즈마에 의해 제조된 막은 기상에서의 다양한 활성종에 의해 다양한 막이 형성되고, 철 전구체와 실란에 의해 성장된 막은 다양한 활성종이 표면증착반응에 의해 유기화합물을 포함하고 있다. 본 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

- 1) 제작된 막은 Fe-Si 진동모드는 Raman 스펙트럼의 250 cm⁻¹에서 양질의 결정도를 갖는 iron silicide가 생성되었음을 나타낸다.
- 2) 제조된 막의 구성 물질은 유기화합물 뿐만 아니라 Fe와 Si가 결합하였고, 모든 시료에 대해 β[220]/[202]과 β[115]의 격자구조를 갖는 다결정 β-상의 Fe-Si의 막이 형성되었다.
- 3) 광학적 에너지 갭은 3.75~3.4 eV을 나타냈고, band gap은 1.182~1.17 4eV 범위의 값을 갖는다. Urbach tail에 의한 E₀값은 51.8~44.2 meV의 값을 가지며, Fe-Si 결합과정에 유기화합물의 도입으로 막 성장과정에서 식각이나 격자 내에 결합이 일어나 결합수는 매우 컸으며, 실란의 유량과 출력이 증가할수록 결합수도 증가한다.
- 4) 결합수가 증가할수록 탄소와 수소가 국부준위로 작용하여 UV영역에서는 a-SiC:H 막의 광학적 에너지갭 값인 3.4 eV에 접근하고, 적외선 영역에서는 탄소와 수소에 의한 변화보다 철과 실리콘 사이에서 격자의 왜곡에 영향을 주어 band gap은 증가하는

것을 알 수 있었다.

따라서 본 실험에서는 기존 열처리에 의한 β-FeSi₂ 막을 제조하는 방식을 단일 공정에 의해 α-상이 혼합되지 않은 β-상의 막을 성장시킬 수 있음을 확인할 수 있었고, 막 내의 탄소와 수소에 의해 band gap은 다소 높게 나타났다. 막 내의 탄소와 수소는 현재 보고된 메커니즘에 의해 제거될 수 있으므로 단일 공정인 플라즈마에 의한 화학증착법을 이용하여 β-FeSi₂ 막을 성장시킬 수 있으며, 다른 무기막에도 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. N. E. Christensen, *Physical Review B*, **42**, 7148(1990).
2. J. Y. Natoli, I. Berbezier, and J. Derrier, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1439(1994).
3. C. A. Dimitriallis, J. H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, and J. Weber, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1726(1990).
4. D. J. Oostra, D. E. W. Vandenhoudt, C. W. T. Bulle-Lienwma, and E. P. Naburgh, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1737(1991).
5. H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa, and S. I. Uekusa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2802(1997).
6. Z. Yang and K. P. Homewood, *J. Appl. Phys.*, **79**, 4312(1996).
7. A. Rizzi, B. N. E. Rösen, D. Freundt, Ch. Dieker, and H. Lüth, *Physical Review B*, **51**, 17 780(1995).
8. F. Fujimoto, A., Ootuka, K. Komaki, Y. Iwata, I. Yamane, H. Yamasita, Y. Hashimoto, Y. Tawada, K. Nishimura, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 810(1984).
9. B. J. Jeon, and I. H. Jung et. al, *Mater. Chem and Phys.*, **51**, 152(1997).
10. B. J. Jeon, and I. H. Jung et. al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 986(1997).
11. K. Lefki, P. Muret, E. Bustarret, N. Boutarek, R. Madar, J. Chevrier, J. Derrien and M. Brunel : *Solid State Commun.*, **80**, 791(1991).
12. H. Kaibe, E. Ohta, M. Sakata, Y. Isoda and I. Nishida, *J. Mat. Sci. Soc. Jpn.*, **25**, 149(1988).
13. H. Yoshihiro, N. Noboru, T. Shinya, N. Shoichi, K. Yasuo, and K. Yusinori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L108(1991).
14. M. Ožvold, B. Gašparík, M. Dubničká, *Thin Solid Films*, **295**, 147(1997).
15. D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, **101**, 48(1956).