

# Plasma CVD에 의해 제조된 Iron Silicide 박막의 광학적 특성

김 경 수 · 윤 용 수 · 정 일 현<sup>†</sup>

단국대학교 화학공학과

(1998년 6월 16일 접수, 1999년 3월 8일 채택)

## Optical Characteristics of Iron Silicide Films Prepared by Plasma CVD

Kyung-soo Kim, Yong-soo Yoon, and Il-Hyun Jung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dan-kook University, Seoul 140-714, Korea

(Received June 16, 1998; accepted March 8, 1999)

요 약: 저온 광장이 가능한 rf-plasma를 이용한 화학증착법으로 기판의 온도, 출력, SiH<sub>4</sub>와 철을 함유한 유기화합물 전구체의 희석비 등을 변수로 각 실험 조건에 따라 iron silicide를 제조하였다. 일반적으로 iron silicide 박은 다단계 공정의 Ion Beam Synthesis (IBS)법으로 성장시키고 있으나, 플라즈마를 사용함으로써 단일공정에 의해 Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>로 결합된 iron silicide 및 β-상이 형성될 수 있음을 확인하였다. 철 전구체와 실란(silane)의 희석비에 따라 막 내에 존재하는 탄소와 수소양의 차이로 인해 서로 다른 막의 특성을 나타내었다. 기판의 온도에 따른 광학에너지갭(E<sub>g</sub><sup>opt</sup>)은 막 표면에 존재하는 수소가 탈착되면서 제공할 수 있는 활성점이 한정되어 있기 때문에 큰 변화가 없었다. 240 watt 이하의 출력에서는 광학에너지갭이 감소하였고, 240 watt 이상의 높은 출력에서는 식각에 의해 비결합수가 증가하여 광학에너지갭은 높게 나타났다.

**Abstract:** The iron silicide films were prepared by chemical vapor deposition method using rf-plasma in variations of substrate temperature, rf-power, and ratio of SiH<sub>4</sub> and Fe-precursor. While iron silicide films are generally grown by ion beam synthesis (IBS) method of multi-step process, it is confirmed that iron silicide or β-phase consolidated Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> was formed by one-step process in this study. The characteristics of films is variable because the different amounts of carbon and hydrogen was involved in the films as a function of dilute ratio of Fe-precursors and silane. It was shown that the different characteristics of films in carbon and hydrogen following the ratio of Fe-precursor and silane. The optical gap energy of films fabricated according to substrate temperature was invariant because active site brought in desorption of hydrogen was limited. When rf-power was above 240 watt, the optical gap energy turned out to have high values because of dangling bonds increased by etching.

**Key words:** Iron Silicide, Chemical Vapor Deposition, Optical Gap Energy

### 1. 서 론

금속과 실리콘 사이의 결합은 금속의 종류와 결합에너지에 따라 다양한 상의 실리사이드(silicide)가 형성된다. 실리사이드는 전기적, 광학적 특성에 따라 금속형 실리사이드(metallic silicide)와 반도체형 실리사이드(semiconducting silicide)로 구별되고, 특히 반도체형 실리사이드는 다양한 구조와 상의 공존에 의해 많은 이론적, 기술적 연구에 대한 정보가 부족하므로 현재 많은 연구가 이루어지고 있다[1,2].

Iron silicide는 열역학적으로 매우 안정하여 Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si, Fe<sub>2</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, FeSi, FeSi<sub>2</sub>와 Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>와 같은 여러 화합물을 형성하고 있다. Fe<sub>3</sub>Si는 DO<sub>3</sub>구조를 갖는 강자성체이고, FeSi와 FeSi<sub>2</sub>는 상평형도의 매우 좁은 범위에서 존재하며, ε-FeSi는 0.1 eV의 indirect band gap을 나타내고 Kondo insulator로서 사용되고 있다[3]. 특히 FeSi<sub>2</sub>는 두 가지의 안정한 상인 α, β-상의 구조를 형성하고, α-상은 정방정계의 금속형 실리사이드인 반면, β-상의 FeSi<sub>2</sub>는 반도체형 실리사이드로서 열처리 과정에 의해 α-상에서 β-상으로의 상전이가 일어난다. β-FeSi<sub>2</sub>의 구조는 d-orbital에 의해 복잡한 사방정계 구조를 가지고 있으며, 격자변수는 a = 0.9863 nm, b =

0.7791 nm, c = 0.7833 nm이고, 높은 온도에서의 물리·화학적 안정성과 산소에 대한 높은 저항성을 가지고 있어 태양전지, 적외선 감지, 열 또는 광전기소자 등에 폭넓게 응용되고 있다[4-8]. 또한 Schottky barrier 형성, 계면 상태 등에 의해 barrier층 또는 interconnect로서 VLSI회로에 특히 유용하다[3,9].

현재의 D램은 전원을 끄면 저장된 정보가 날아가 버리는 단점이 있지만(이러한 메모리 반도체를 '휘발성 메모리'라고 부른다), Fe 램은 전원이 나가도 정보를 저장하는 '비휘발성 메모리'로서 대용량 저장 등의 장점을 그대로 갖고 있다. 비휘발성 메모리에는 디지털카메라 등에 사용하는 플래시메모리 반도체도 있다. Fe램이 실용화되면 컴퓨터에서 하드디스크나 플로피디스크 같은 별도의 저장장치가 사라지고 컴퓨터 내부회로의 구성도 매우 간단해질 뿐만 아니라 한 개의 칩만으로도 작동할 수 있는 마이크로 컴퓨터의 등장에 기여할 것이다.

현재 진행중인 β-iron silicide 제작방법은 IBS법으로 Fe<sup>+</sup>을 주입시켜 수소를 포함한 무정형 실리콘(a-Si:H) 막을 화학증착시키고, 600 °C 이상에서 열처리함으로써 실리콘과의 epitaxy 성장을 하는 3단계 공정에 의해 β-상의 iron silicide를 형성하고 있다[3,6, 10]. 이러한 공정은 여러 단계에 걸쳐 열을 가하는데, 각 단계마다 stress를 받을 수 있기 때문에 막의 조도가 증가할 수 있으며, Fe<sup>+</sup>의 주입으로 인해 iron silicide/Si의 계면상태가 불량해질 수 있다.

따라서 본 연구에서는 불순물이 적은 저압공정방법인 rf-plasma

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: plasmasu@unitel.co.kr)

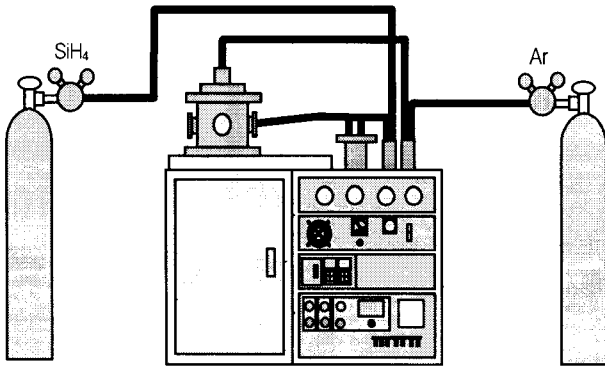


Figure 1. Schematic of rf-plasma reactor.

enhanced chemical vapor deposition (CVD)법을 이용하여 철 전구체와 실란을 동시에 주입하고 기상에서의 결합반응을 유도하였다. 이 반응에 의해 철 유기화합물과 실란에 포함되어 있는 탄소와 수소가 Fe-Si와 함께 결합하게 되고 막 내에 포함되어 있는 탄소와 수소는 열처리 과정에서 제거되며 β-상의 iron silicide로 성장될 수 있다.

따라서 플라즈마 발생 변수인 출력, 희석비, 기판의 온도 등이 실험조건으로 사용되었고, 형성된 iron silicide (Fe<sub>m</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>n</sub>H<sub>r-y</sub>) 막에 포함된 탄소와 수소의 함량이 광학에너지갭에 미치는 영향으로부터 막 특성을 평가하였다. 또한 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 radio파에 의해 플라즈마가 발생하는 rf-plasma 반응기를 사용하였으며, 그 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 일반적으로 rf-plasma 반응기에서는 표면화학반응이 플라즈마영역에서 일어나는데, 이때 플라즈마 내에 존재하는 활성종들이 기판 표면과 충돌하여 식각현상을 일으킬 수 있다. 기판의 위치가 cathode에 근접할수록 증착속도는 증가시킬 수 있으나 막 표면의 조도가 증가하기 때문에 식각현상의 방지 및 각 실험조건에서의 재현성을 위해 cathode로부터 일정한 간격을 유지하였다. 반응기내 기본압력은 10 mTorr로 유지하고 500 mL 용량의 bubbler를 사용하여 철유기화합물을 기화시킨 후 운반 기체로 Ar을 사용하여 기판의 위치에 근접해 있는 분사링으로 주입하였다. 이때 실리콘 전구체로서 순도가 99.999%인 SiH<sub>4</sub>기체를 반응기 상단으로 주입하였다. 반응이 진행될 때 실험의 재현성을 위하여 반사파의 세기를 5% 이내로 유지하였다.

실험에 사용된 기판으로는 직경이 10 cm이고 antimony가 도핑되어 비저항이 0.1~100 Ωcm인 Si(111)기판을 사용하였다. 실리콘 기판 표면에 있는 중금속과 유기물인 불순물을 제거하기 위해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O의 비를 1:1:2로 희석시킨 혼합액을 사용하여 10분 동안 끓이고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 잔류물을 제거하기 위하여 탈 이온수로 충분히 세척한 후 HF:H<sub>2</sub>O의 비가 1:30인 희석된 HF용액으로 처리하여 자연산화막을 제거하였다.

세척된 기판에 iron silicide 막을 형성하기 위하여 출력은 160~280 watt, 기판의 온도는 200~350 °C, 철유기화합물/SiH<sub>4</sub>의 희석비는 0.5~2/1로 하여 30분 동안 증착시켰다.

2.2. 분석

형성된 막의 결정성은 CuK<sub>α</sub> radiation을 이용하여 diffraction degree, 2θ = 10~90°인 범위에서 x-ray diffraction (XRD)에 의해 측정하였다. 막의 표면은 출력 10 kV에서 scanning electron microscopy (SEM)를 이용하여 관찰하였다. 그리고 각 실험조건에서 막 내에 함유된 탄소와 수소가 실리콘과 결합된 구조를 알아보기 위해 KBr disc와 Si(111)기판에 막을 증착시킨 후 FT-IR분석에 의해 확인하였다. 또한 막 내에 함유된 탄소와 수소가 광학에너지갭에 미치는 영향을 알아보기 위하여 가시광선 영역에서 각 파장에 따른 투과도를 측정하였다.

2.3. 광학에너지갭의 계산

Iron silicide막의 광학에너지갭을 구하기 위하여 coming glass에 Fe-Si 박막을 증착하고 UV스펙트럼으로 각 파장에 따른 투과도를 측정하여 Yoshihiro 등이 제시한 모델을 적용하였다[11]. 광흡수계수는 Fe-Si 박막, coming glass, 그리고 공기 층에 대한 투과도(T)와 반사도(R)의 함수로부터 구할 수 있다.

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

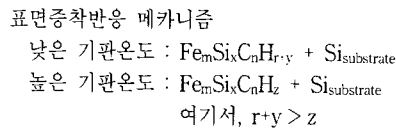
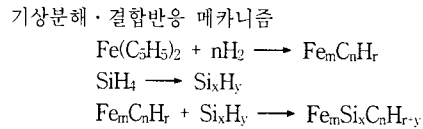
식 (1)으로부터 박막의 두께를 고려하여 흡수계수를 구한 후 photon 에너지와 흡수계수의 관계식인 식 (2)의 기울기와 절편으로부터 광학에너지갭과 B값을 구하였다.

$$\alpha = [B(h\nu - E_g^{opt})]^2/h\nu \tag{2}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마에 의한 iron silicide 막의 제조

플라즈마는 도입된 철 유기화합물과 실란분자들이 rf파에 의해 기상에서 이온화, 이온충돌, 전자와 양이온의 재결합, 이완, 분해 등의 반응이 진행된다. 이때 양이온과 음이온의 수가 같아 전체적으로 중성을 띠며 다양한 형태의 활성종이 기상 존재한다. 이러한 활성종들은 높은 에너지를 가지고 있어 기판 표면에서의 증착반응이 활발히 일어난다. 본 실험에서 사용한 철유기화합물과 실란 내에는 탄소와 수소가 함유되어 있어 다양한 형태의 활성종이 생성되고 이러한 활성종들에 의해 여러 형태의 막이 형성되는데, 다음과 같은 반응메카니즘에 의해 막 내에 탄소와 수소를 함유하게 된다.



표면증착반응 메카니즘에서 iron silicide는 표면에 실리콘과 결합되어 있는 수소가 탈착됨으로써 형성된 dangling bond로 철이온의 표면확산에 의해 형성된다[12]. 일반적으로 철과 실리콘사이의 결합에너지는 16 kcal/mol로 매우 낮기 때문에 플라즈마 내에 존재하는 높은 에너지를 갖는 활성종에 의해 쉽게 식각이 일어날 수 있다. 따라서 막 내 수소의 농도는 기판의 온도에 민감하지만 iron

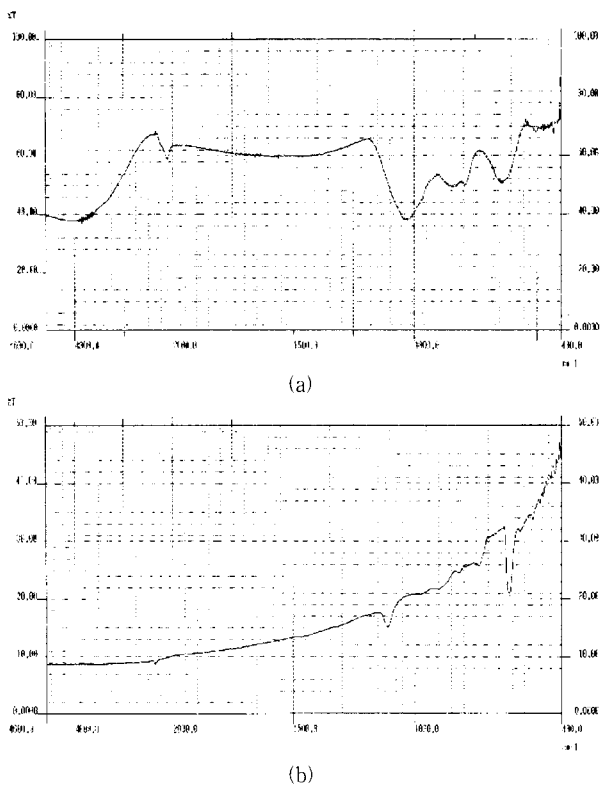


Figure 2. FT-IR spectrum of (a) Fe-Si films on KBr disc and (b) Fe-Si films deposited on Si(111) wafer at 200 °C, 200 watt, 3/2 ratio of Fe-precursor/silane.

silicide 막 내 철의 농도는 식각현상에 영향을 줄 수 있는 기관의 위치와 출력에 의존하게 된다.

앞에서 언급된 표면화학반응에서 박막 내에 함유된 수소와 탄소의 농도는 플라즈마 실험조건인 희석비, 출력, 기관의 온도에 따라서 다르기 때문에 각 실험조건에서 제조된 막의 결합구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분석한 결과를 다음에 설명하였다. 기관의 온도 200 °C, 출력 200 watt, Fe 전구체와 실란의 희석비 3:2인 조건에서 KBr과 실리콘기관에 증착된 막의 경우 적의 스펙트럼을 나타낸 Figure 2(a), (b)에서와 같이 실리콘과 수소의 결합은 640 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H 수직진동모드와 Si-Si 신축모드, 865 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H<sub>2</sub> 변각모드, 2000~2250 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H 신축모드를 나타내고, 실리콘과 탄소 및 수소의 결합은 750 cm<sup>-1</sup>에서 Si-C 신축모드, 1000 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>2</sub>, C-H<sub>n</sub> 수평/수직진동모드, 1250 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>3</sub> 변각모드 등과 같은 다양한 결합들을 나타내고 있다. 일반적으로 결합에너지는 Si-Si 결합이 42.2 kcal/mol, Si-H 결합이 70.4 kcal/mol, C-C 결합이 83.1 kcal/mol, C-H 결합이 98.8 kcal/mol, Si-C 결합이 69.3 kcal/mol, H-H 결합이 104.2 kcal/mol 이므로 실리콘은 다른 실리콘과의 결합보다는 탄소와 수소의 결합 형태가 더 안정하여 막 내의 실리콘이 a-Si:H와 a-Si:CH의 형태로 결합하여 막을 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 수소의 경우 기관의 온도가 증가함에 따라 수소분자 형태로 막 외 확산이 진행되기 때문에, 수소의 함량은 탄소의 함량보다 적을 것으로 사료된다.

Gas source molecular beam epitaxy (GSMBE)법에 의하면, 600 °C보다 낮은 온도에서 철 전구체로 Fe(CO)<sub>5</sub>를 사용하여 실란과의 반응에 의해 iron silicide를 형성한다. 이때 600 °C보다 낮은

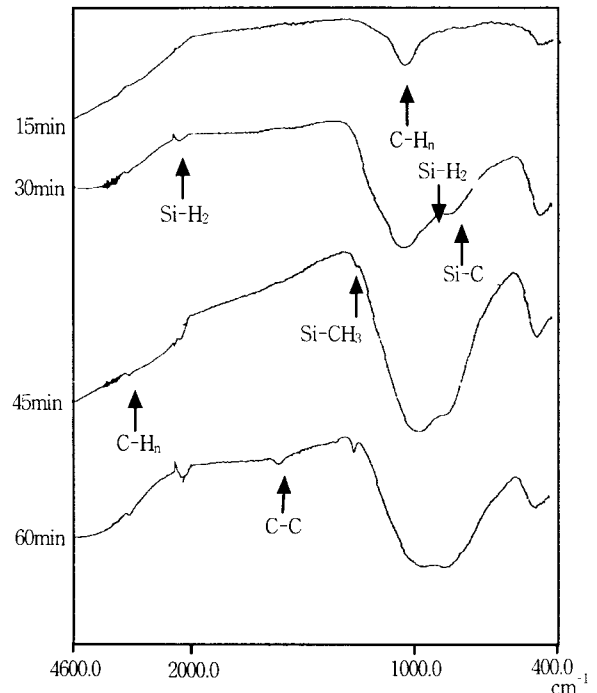
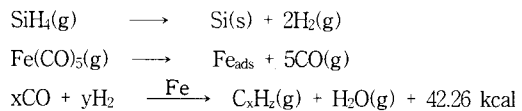


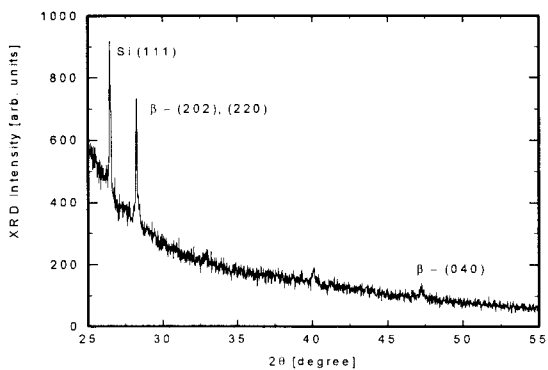
Figure 3. FT-IR spectrum of Fe-Si films following of deposition time at 300 °C, 280 watt, 2:1 ratio of Fe-precursor/silane.

온도에서는 증착속도에 무관함을 의미한다. Fe(CO)<sub>5</sub>와 실란의 기상분해반응과 표면 증착반응을 나타낸 반응 메커니즘에 의하면, 분해된 실란과 Fe(CO)<sub>5</sub>는 낮은 온도에서 반응 초기에 실리콘표면에 Si-Fe 결합이 진행되고 여기서 막의 표면에 존재하는 철은 촉매로 작용하여 기상에 존재하는 수소와 일산화탄소에 의해 탄화수소와 불포화탄화수소를 생성한다. 이로 인하여 600 °C 이하에서는 iron silicide의 증착속도가 온도에 관계없이 일정한 것으로 보고되었다 [12].

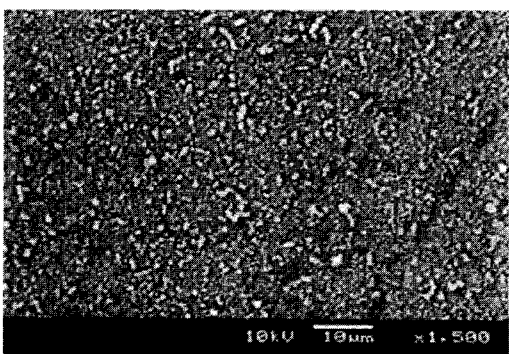


철유기화합물과 실란을 전구체로 한 rf 플라즈마를 이용하여 iron silicide를 형성할 경우 IBS나 GSMBE 법과는 달리 기상에 존재하는 활성종은 다양하며, 플라즈마의 순간 온도가 매우 높기 때문에 기관의 낮은 온도에서 결정상이 얻어질 수 있다. 그러나 플라즈마에 의해 분해된 다양한 활성종이 앞의 반응메커니즘과 같이 철이 함유되어 촉매로 작용함으로써 막 내에 탄화수소계열의 화합물이 형성될 수 있다. Figure 3은 기관의 온도 300 °C, 출력 280 watt, 철전구체와 실란의 희석비 2:1인 실험조건에서 반응시간의 변화에 따라 생성된 막의 결합구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 반응시간 초기는 1000 cm<sup>-1</sup>에서 C-H<sub>n</sub> 결합이 나타나지만 반응시간이 증가함에 따라 철이 촉매로 작용하여 C-C, C-H<sub>n</sub>, Si-C, 그리고 Si-CH<sub>2</sub> 결합 피크가 증가함을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 기관의 온도 300 °C, 출력 280 watt, 철 전구체와 실란의 희석비 2:1인 실험조건에서 15분 동안 증착된 막의 XRD분석결과와 SEM에 의한 표면분석결과를 나타내었다. Figure 3에서 언급한 바와 같이 반응시간 초기에는 표면에 결합된 수소가 탈착되면서 제공한 활성점에 플라즈마 내에 존재하는 높은 에너지를



(a)



(b)

Figure 4. (a) XRD of Fe-Si film and (b) SEM of the surface of Fe-Si films deposited on Si(111) wafer at 300 °C, 280 watt, 1:2 ratio of Fe-precursor/silane.

갖는 철의 이온이 결합하여 iron silicide가 형성되었음을 나타내고 있다. Figure 4 (a)는  $2\theta = 27^\circ$ 에서 Si[111] 상과,  $2\theta = 28^\circ, 47^\circ$ 에서 각각  $\beta$ [202]/[220], [040]상의 Fe-Si 막이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 플라즈마를 이용할 경우 열처리과정을 수행하지 않고 300 °C의 낮은 온도범위에서도  $\beta$ -상의 실리사이드가 생성될 수 있음을 확인하였다. Figure 4 (b)는 수소가 탈착되면서 제공한 활성점에 철이온이 결합하면서 부분적으로 형성된 핵에 결정상이 붕괴되는 현상 (island formation)을 확인할 수 있었는데 이러한 현상은 철전구체보다 실란의 양이 많을 경우에 일어나는 것으로 알려져 있다[12].

3.2. 플라즈마 변수에 따른 iron silicide의 광학에너지갭

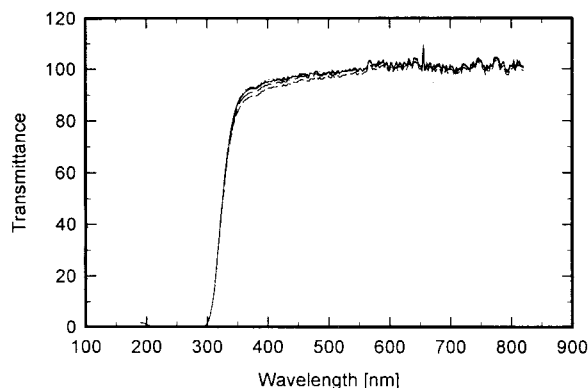
3.2.1. 증착 시간에 따른 영향

앞에서 설명한 바와 같이 막은 island formation을 이루고 있으므로 정확한 막의 두께 측정이 어렵기 때문에 식 (1), (2)를 수정하여 흡수계수와 투과도에 두께를 고려한 식 (3), (4)에 의해 광학에너지갭을 계산하였다.

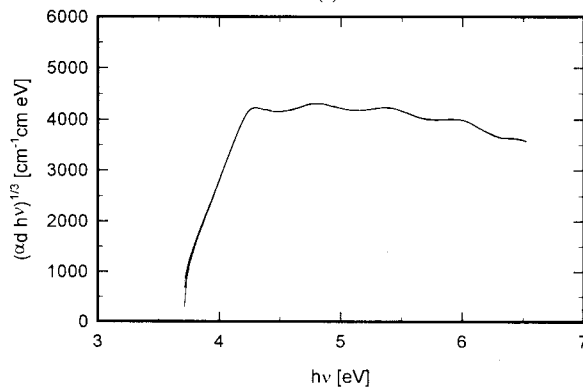
$$(ad) = -\ln[T/(1-R)] \tag{3}$$

$$[(ad)h\nu]^{1/3} = (Bd^{1/3})h\nu - (Bd^{1/3})E_g^{opt} \tag{4}$$

Figure 5 (a)는 UV 스펙트럼에서 측정된 투과도를 나타내었고, 식 (4)에서  $[(ad)h\nu]^{1/3}$  vs  $h\nu$ 의 관계를 나타낸 Figure 5 (b)로부터 선형구간에서 일차함수로 표현하여 Figure 6에 나타난 기울기  $(Bd^{1/3})$ , 절편  $(Bd^{1/3})E_g^{opt}$ 으로 광학에너지갭을 계산하였다.



(a)



(b)

Figure 5. (a) UV spectrum of Fe-Si films and (b)  $(adh\nu)^{1/3}$  vs  $h\nu$ .

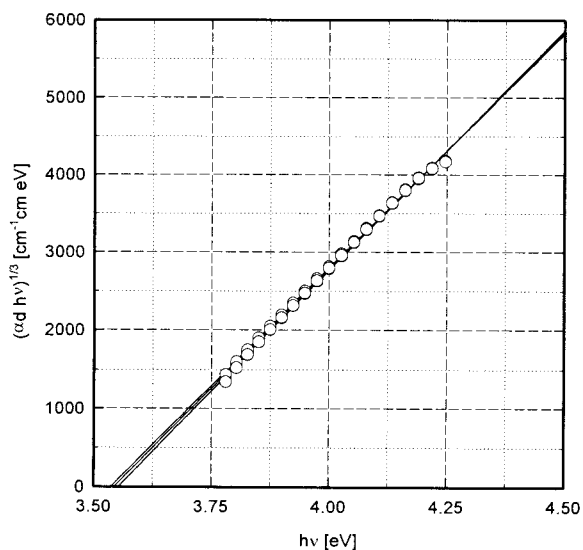


Figure 6. Calculations of optical gap energy from  $(adh\nu)^{1/3}$  vs  $h\nu$ .

Figure 7은 기판의 온도를 300 °C, 출력을 280 watt, 그리고 철 유기화합물/실란의 희석비율 2/1로 하여 15~60분 동안 막을 증착시킨 다음 투과도를 측정하여 계산된 광학에너지갭을 시간에 따라 나타낸 것이다. 반응초기 높은 광학에너지갭을 갖는 이유는 Figure 3에서 확인된 바와 같이 철유기화합물에 있는 유기물질이 기상에서의 분해가 완전히 일어나지 않고 철이 함유된 유기물질의 형태

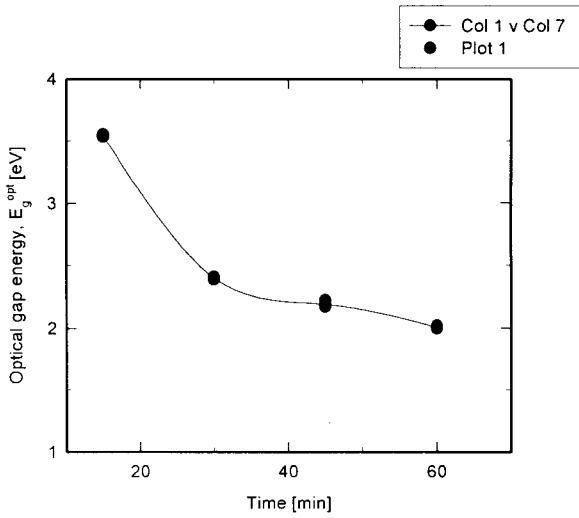


Figure 7. Optical gap energy of Fe-Si films following deposition time.

로 표면에서 증착반응이 일어남으로써 유기막의 성질을 나타내기 때문이다. 반응시간이 증가할수록 기상에서 철 유기화합물로부터 분해된 유기물질은 다시 기상에서 충돌빈도횟수의 증가로 인해 탄소와 수소활성종을 증가시키고, 철이 일부 촉매로 작용하여 막 내에 탄소의 양을 증가시키기 때문에 a-Si:H와 a-Si:CH이 형성되며 무정형의 영역인 2.2 eV로 광학에너지갭이 감소하게 된다. 반응시간 30~60분 사이에서는 분해된 탄소와 수소가 막에 증착되는 양이 거의 같으므로 광학에너지갭은 일정한 것으로 나타났다.

탄소와 수소의 결합형태에 따른 막의 광학에너지갭은 서로 다른 경향을 나타내는데, C-C나 C-H, Si-C나 Si-H, 등과 같은 결합의 증가로 인해 에너지 level은 조밀하게 되고 광학에너지갭은 감소하게 된다. 또한 탄소와 수소의 탈착에 의해 hole이 존재하고, 이 hole은 외부의 열, 광 또는 적외선 등의 stress에 대하여 감응하는 전자의 이동을 포획하기 때문에, 광학에너지갭은 증가하게 된다. 따라서 플라즈마의 발생변수인 출력, 온도, 희석비에 따른 막 내의 탄소와 수소 등의 결합은 광학에너지갭에 영향을 미친다.

3.2.2. 기판 온도에 따른 영향

Figure 8은 출력은 280 watt, 철유기화합물/실란의 희석비는 1/2, 기판의 온도가 200~350 °C인 범위에서 30분 동안 증착된 막의 광학에너지갭을 나타내었다. Figure 7에서 철유기화합물과 실란의 희석비 2:1, 반응시간 30분, 기판온도 300 °C인 조건에서 얻어진 막의 광학에너지갭은 2.4 eV로 a-Si:CH 막의 특성을 나타내었다. 그러나 철유기화합물과 실란의 희석비가 1:2인 Figure 8의 경우 1.9 eV로 a-Si:H 막의 특성을 나타내고 있다. Figure 7과 Figure 8을 비교하면 같은 기판 온도에서 막이 증착될 때 막 내에서 동일하게 철이 촉매로 작용하더라도 도입되는 전구체의 희석비에 의해 기상에 생성되는 탄소 활성종과 실리콘 활성종의 결합에 따라 막특성이 결정된다는 것을 알 수 있다. 즉 Figure 7의 경우 a-Si:CH 막의 특성을 나타내는 반면 철 전구체가 적은 Figure 8의 경우 a-Si:H막 특성을 나타낸다. 기판 온도의 증가는 막 내부에 존재하는 수소를 탈착시키며 dangling bond를 형성하고, 수소이온들이 탈착되면서 제공된 막표면의 활성점에 탄소활성종이 결합됨으로써 막 내 탄소함유량을 증가시킬 수 있다. 그러나 막 표면에서 탈착되는 수소의 양이 한정되어 있고, 이로 인해 탈착되며 생성된 활성점에 결합되는 탄소의 양이 제한되기 때문에 온도 증가에 따라 막 내 탄소의 양은 미량 증가할 뿐이다. 그 결과로서 Figure 8의 광학

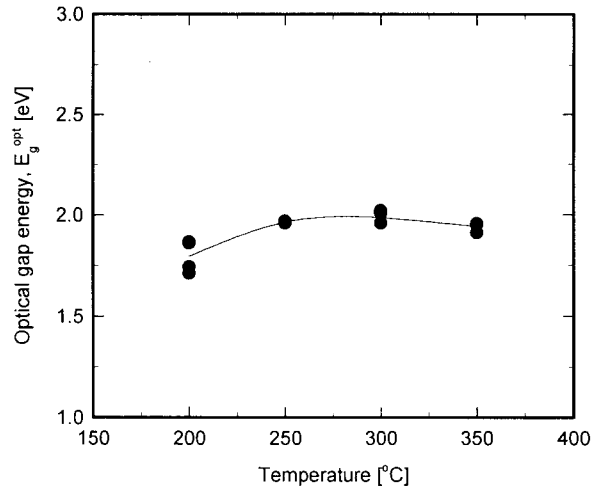


Figure 8. Optical gap energy of Fe-Si films following substrate temperature.

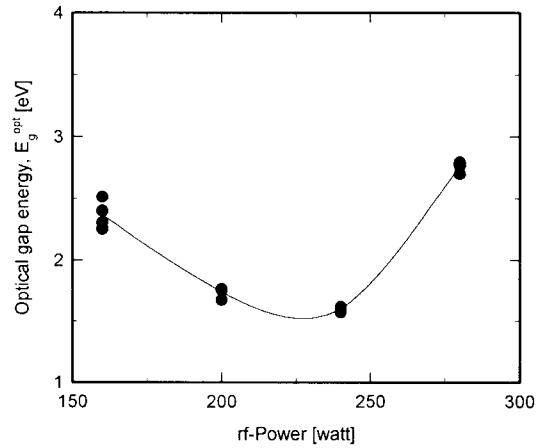


Figure 9. Optical gap energy of Fe-Si films following rf-power.

에너지갭의 변화는 미소하게 증가하는 경향을 보이고 있다.

3.2.3. rf-출력에 따른 영향

Figure 9는 기판의 온도가 300 °C, 철유기화합물/실란의 희석비가 2/1인 실험조건에서 출력 160~280 watt의 범위에서 30분 동안 증착된 막의 rf-출력에 따른 광학에너지갭을 나타내었다. 낮은 출력에서는 철 유기화합물의 분해효율이 낮아 탄소가 다량 포함된 덩어리 형태로 기판과 결합하여 탄소함량이 많은 a-Si:CH 막의 특성을 나타내고 있다. 그리고 출력이 240 watt까지 증가함에 따라 철 유기화합물과 실란 분해효율의 증가로 인해 a-Si:H의 형태로 증착되어 광학에너지갭은 1.8 eV로 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 240 watt 이상에서는 증착속도보다 식각속도가 더 빨리 진행되며 막 내 hole을 증가시키기 때문에 광학에너지갭은 오히려 증가하는 경향을 보이고 있다.

3.2.4. 실란과 철 전구체의 희석비에 따른 영향

Figure 10은 출력 280 watt, 기판의 온도 300 °C인 실험조건에서 30분 동안 철유기화합물/실란의 희석비 0.5~2/1의 범위에서 증착된 막의 희석비에 따른 광학에너지갭을 나타내었다. 철 전구체의 양이 적은 영역에서 실란과의 희석비가 증가함에 따라 수소와 탄소의 농도가 증가하고, a-Si:CH 막의 특성을 나타내므로 광학에너지

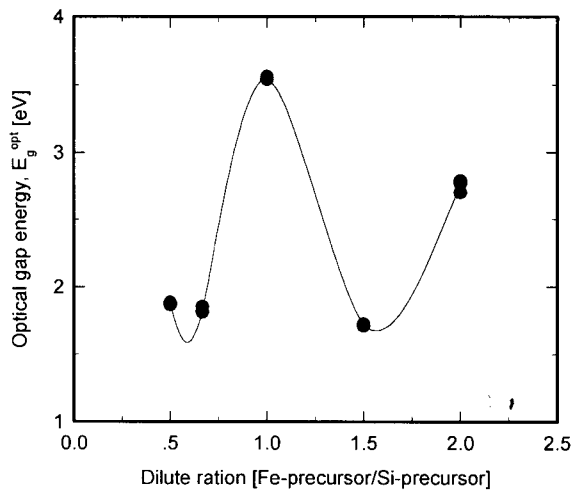


Figure 10. Optical gap energy of Fe-Si films following dilute ratio of Fe-precursor/silane.

지검은 증가하였다. 그러나 철 전구체와 실란의 비가 1.5 이상에서는 상대적으로 기상에 존재하는 탄소와 수소의 양이 많기 때문에 이온화된 활성종에 의한 식각현상이 증가하여 막표면에서 형성되는 dangling bond는 증가하게 된다. 일반적으로 a-Si:CH 막의 제조공정에서 기상에 존재하는 탄소의 양이 증가할수록 dangling bond가 많이 형성된다고 보고된 바 있다[13]. 희석비 변화에 따른 광학에너지검은 반응기에 공급되는 반응물의 비가 다르기 때문에 이온화되었을 때의 반응기 내의 압력 변화가 크고, 철이온, 탄소, 수소 등의 다양한 물질들이 복합적으로 작용하기 때문에 증감하는 경향을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

rf-플라즈마를 이용하여 각 실험조건에 따라 형성된 막의 특성으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 철이 함유된 결정성 iron silicide는 반응 초기에 열처리를 수행하지 않고 플라즈마에 의해 형성될 수 있음을 확인하였다.
- 2) 반응 초기에 형성된 iron silicide막 내에 함유된 철은 촉매로 작용하여 반응시간이 증가함에 따라 a-Si:CH 막의 특성을 나타내었다.
- 3) 온도변화에 따른 광학에너지검은 막표면에 존재하는 수소가

탈착되면서 제공할 수 있는 활성점이 한정되어 있기 때문에 온도 변화에 크게 의존하지 않았다. 출력의 증가에 따른 광학에너지검은 철유기화합물과 실란의 분해효율 증가로 인해 a-Si:H 막의 특성을 나타내며 감소하였으나 240 watt 이상에서는 식각현상에 의한 dangling bond의 증가로 다시 증가하였다.

따라서 플라즈마 단일 공정에 의해 열처리 과정을 수행하지 않고도 광전기소자, 적외선 감지체, 반도체형 실리콘사이드 등의 응용 목적에 따라 다양한 박막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

#### 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. H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa, and S. I. Uekusa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2802 (1997).
4. C. A. Dimitriallis, J. H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, and J. Weber, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1726(1990).
5. D. J. Oostra, C. W. T. Bulle-Lienwma, D. E. W. Vandenhoudt, F. Felten, and J. C. Jans, *J. Appl. Phys.*, **74**, 4347(1993).
6. D. J. Oostra, D. E. W. Vandenhoudt, C. W. T. Bulle-Lienwma, and E. P. Naburgh, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1737 (1991).
7. H. Katsumata, Y. Nakita, N. Kobayashi, H. Shibata, M. Hasegawa, I. Aksenov, S. Kimura, and A. Obara, *J. Appl. Phys.*, **80**, 5955(1996).
8. M. Özvolt, B. Gašparík, and M. Dubnička, *Thin Solid Films*, **295**, 147(1997).
9. K. Lefki, P. Muret, N. Cherief, and R. C. Cinti, *J. Appl. Phys.*, **69**, 352(1991).
10. Z. Yang and K. P. Homewood, *J. Appl. Phys.*, **79**, 4312 (1996).
11. H. Yoshihiro, N. Noboru, T. Shinya, N. Shoichi, K. Yasuo, and K. Yusinori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L108(1991).
12. A. Rizzi, B. N. E. Rösen, D. Freundt, Ch. Dieker, and H. Lüth, *Physical Review B*, **51**, 17780(1995).
13. 이시우, 이진, "CVD핸드북", 반도체출판사, (1993).