

## 질소가 도핑된 다공질 3C-SiC 박막의 열적, 기계적 특성

김강산<sup>1</sup>, 정귀상<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 울산대학교 전기전자정보시스템공학부

### Thermal and Mechanical Properties of a N<sub>2</sub> Doped Porous 3C-SiC Thin Film

Kang-San Kim<sup>1</sup> and Gwi-Sang Chung<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> School of Electrical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received March 24, 2010; Revised June 15, 2010; Accepted June 22, 2010)

**Abstract:** This paper describes the thermal and mechanical properties of doped thin film 3C-SiC and porous 3C-SiC. In this work, the in-situ doped thin film 3C-SiC was deposited by using atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) method at 120°C using single-precursor hexamethyldisilane: Si<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (HMDS) as Si and C precursors. 0~40 sccm N<sub>2</sub> gas was used as doping source. After growing of doped thin film 3C-SiC, porous structure was achieved by anodization process with 380 nm UV-LED. Anodization time and current density were fixed at 60 sec and 7.1 mA/cm<sup>2</sup>, respectively. The thermal and mechanical properties of the N<sub>2</sub> doped porous 3C-SiC was measured by temperature coefficient of resistance (TCR) and nano-indentation, respectively. In the case of 0 sccm, the variations of TCR of thin film and porous 3C-SiC are similar, but TCR conversely changed with increase of N<sub>2</sub> flow rate. Maximum young's modulus and hardness of porous 3C-SiC films were measured to be 276 GPa and 32 Gpa at 0 sccm N<sub>2</sub>, respectively.

**Keywords:** Porous 3C-SiC, In-situ doping, Thermal, Mechanical, TCR, Nano-indentor

#### 1. 서 론

최근 다공성 물질이 세라믹 필터, 전기화학 센서, 광촉매, 배터리용 전해질 분리막, 가스흡착용 기관, 촉매용 멤브레인 등으로 큰 관심을 받고 있다. 이러한 다공질 재료로는 실리콘, 산화티타늄 (TiO<sub>2</sub>), 산화알루미늄 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 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 재료중에서 SiC는 높은 기계적 특성, 넓은 밴드갭, 화학적 안정성으로 인해 극한 환경용 다공성 막으로 응용이 가능하며 혈액과

의 호환성, 낮은 밀도, 높은 강성 때문에 bio-labeling 같은 생물학과 의료분야에도 응용이 가능하다 [2,3]. 다공성 구조는 넓은 표면적으로 인해 가스와 촉매물질과의 반응성을 증가 시킬 수 있으며, 높은 저항과 낮은 열전도도로 인해 고온 열차단막으로 응용이 가능하다.

SiC는 결정구조와 제작방법에 따라 α-type, β-type 그리고 다결정 등으로 구분되는데 β-type에 해당하는 3C-SiC는 Si, 열산화막 그리고 AlN 등의 세라믹기판에 박막형태로 증착이 가능하고 이러한 이중결정구조는 표면미세가공기술을 통한 미세구조물의 제작이 용이하여 M/NEMS 응용에 적합하다. 그러나 다공성 3C-SiC의 M/NEMS 응용을 위해서 전기 및 기계적 특성의 변화와 감도 및 선택도에 영향을 주는 도핑에 따른 분석 또한 선행되어야 한다. 따라서 본 연구에

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

서는  $N_2$  도핑에 따른 3C-SiC 박막을 성장하여 양극 산화를 통해 다공성 3C-SiC를 제작하고 temperature coefficient of resistance (TCR)과 나노 압입법을 통해 열적 특성과 기계적 특성을 분석했다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 p-type Si(100) 기판에 n-type 다결정 3C-SiC를 APCVD로 약  $0.3 \mu\text{m}$  성장했다. 도핑을 위해 박막 증착 시  $N_2$ 를 각각 0, 10, 40 sccm 주입하였고,  $\text{HF}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  수용액과  $7.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 60초간 양극산화를 통해 다공성 3C-SiC를 형성했다 [3]. 도핑된 다공성 3C-SiC의 열적 특성은 probe station (keithley)으로 측정했으며 상온에서  $350^\circ\text{C}$ 까지  $50^\circ\text{C}$  간격으로 저항을 측정해 TCR을 계산했다. 기계적 특성은 nano-indentor XP 장비로 측정했으며 berkovich팁을 사용했고 프와송비는 0.16으로 가정했다. 탄성계수와 경도는 도핑된 다공성 3C-SiC의 표면 16지점에서 측정된 값을 평균했다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1(a), (b)는 각각 0, 40 sccm으로 도핑된 다공성 3C-SiC의 표면 SEM 이미지이다. 전류밀도  $7.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서 60초간 양극산화를 수행했다. 도핑량에 따라 표면의 형상이 크게 변화하였으며, 특히 40 sccm의 도핑 유량에서는 식각된 면적이 0 sccm에 비해 매우 넓어짐을 확인했다.

그림 2는 0 sccm, 10 sccm, 40 sccm으로 각각 도핑된 다공성 3C-SiC의 온도에 따른 저항의 변화량을 나타낸 그래프이다. 보고된 논문에 의하면 박막의 경우 낮은 도핑농도에서 높은 저항의 변화가 나타났으며 도핑농도가 증가함에 따라 저항의 변화가 감소했다 [4]. 이러한 결과는 도핑농도가 높은 경우 도핑에 의해 결정입계 (grain boundary)가 증가하고 결정입계에 구속되는 전하 또한 증가하여 온도에 따른 저항의 변화가 나타난 것으로 보인다 [4].

반면, 다공성 3C-SiC의 경우 높은 도핑농도에서 온도에 따른 저항의 변화가 크게 측정되어 박막과는 반대의 현상이 나타났다. 이것은 양극산화를 통한 식각영역의 증가로 인해 결정입계가 감소하고 그로인해 구속된 전하 또한 감소하여 저항의 변화가 크게 나타난 것으로 사료된다.

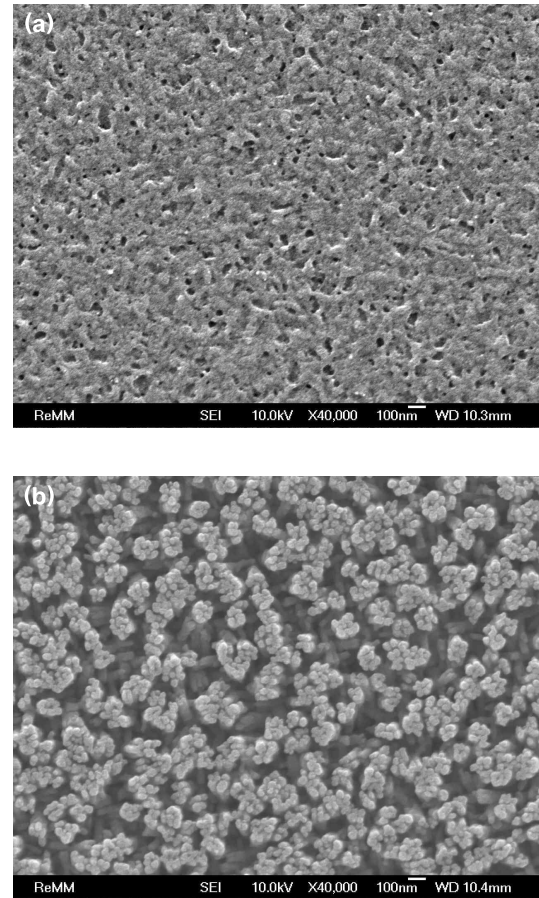


Fig. 1. Surface SEM images of doped porous 3C-SiC with  $N_2$  flow rate; (a) 0 sccm, (b) 40 sccm.

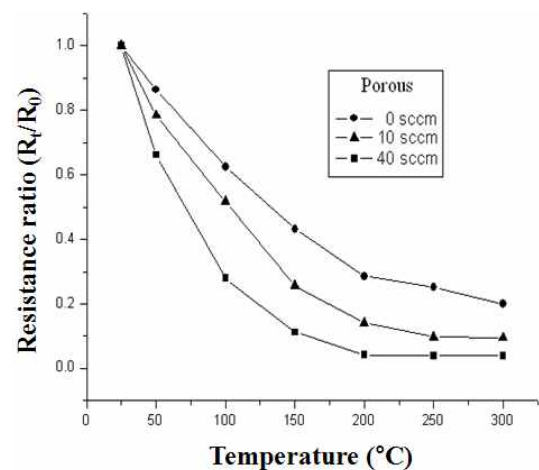


Fig. 2. Resistance variations of porous 3C-SiC according to  $N_2$  flow rate and temperature.

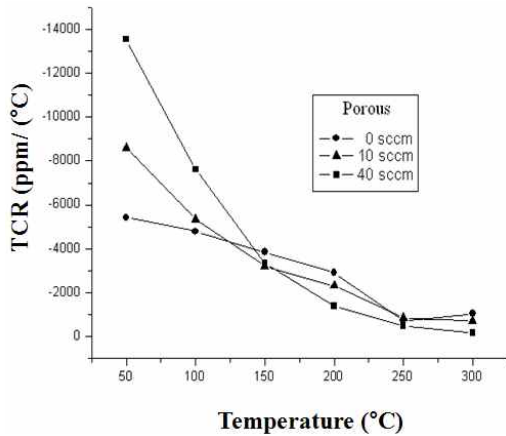


Fig. 3. TCR variations of porous 3C-SiC according to N<sub>2</sub> flow ratio and temperature.

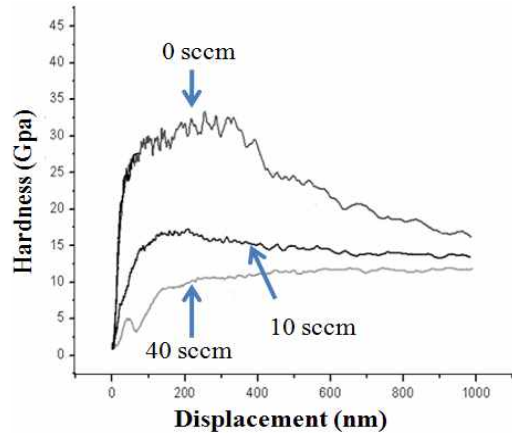


Fig. 5. Hardness variations of porous 3C-SiC according to N<sub>2</sub> flow ratio.

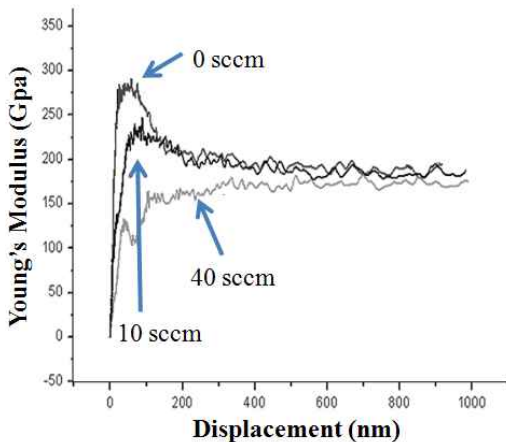


Fig. 4. Young's modulus variations of porous 3C-SiC according to N<sub>2</sub> flow ratio.

그림 3은 0 sccm, 10 sccm, 40 sccm으로 각각 도핑된 다공성 3C-SiC의 TCR을 나타낸 그래프이다. 이미 보고된 논문에서 박막의 경우 도핑농도의 증가에 따라 TCR이 안정적으로 나타났다 [4]. 그러나 본 연구에서 사용된 다공성 3C-SiC의 경우 박막과는 반대로 도핑농도가 낮을수록 TCR의 변화가 안정적으로 나타났다. 이러한 결과는 온도에 따른 저항의 변화와 마찬가지로 양극산화에 의한 결정입계의 변화가 원인으로 보이며, 높은 도핑농도를 가지는 다공성 3C-SiC에서 큰 TCR의 변화를 보였기 때문에 온도변화에 민감한 센서에 적합하며 도핑농도가 낮은 다공성 3C-SiC는 온도변화에 둔감한 센서에 응용이 가능하다.

그림 4는 도핑에 따른 다공성 3C-SiC의 탄성계수 변화를 나타낸 그래프이며, 박막의 경우 0 sccm에서

285 GPa, 10 sccm에서 245 GPa 그리고 40 sccm에서 150 GPa로 각각 측정 되었다 [5]. 다공성 3C-SiC의 경우 0 sccm에서 276 GPa, 10 sccm에서 240 GPa 그리고 40 sccm에서 128 GPa로 각각 측정 되었다. 박막과 다공질에서 공통적으로 도핑유량의 증가에 따라 기계적 특성이 크게 감소했다. 그러나 다공질의 구조적 형태로 인해 다공성 3C-SiC에서 기계적 특성이 박막에 비해 많이 감소할 것으로 예상 하였지만 40 sccm에서 약 20%의 차이를 보였을 뿐, 0 sccm과 10 sccm에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 다공질의 밀도가 변화하더라도 표면의 탄성계수는 일정한 것으로 보고된 결과와 일치한다 [6]. 그러나 도핑유량의 증가에 따라 박막과 유사하게 탄성계수가 감소하였기 때문에 다공질화에 의한 표면의 형태 보다는 N 원자의 결합에 의한 기계적 감소의 영향이 우세한 것으로 사료된다.

그림 5는 도핑에 따른 다공성 3C-SiC의 강도 변화를 나타낸 그래프이다. 박막의 경우 0 sccm에서 35 GPa, 10 sccm에서 29 GPa 그리고 40 sccm에서 14 GPa로 각각 측정 되었다 [5]. 다공성 3C-SiC의 경우 0 sccm에서 32 GPa, 10 sccm에서 18 GPa 그리고 40 sccm에서 4.8 GPa로 각각 측정 되었다. 박막의 강도 변화와 동일하게 다공성 3C-SiC에서도 도핑유량의 증가에 따라 강도가 감소하였다. 탄성계수에 비해 도핑유량의 증가에 의한 강도의 감소는 다공질에서 비교적 크게 나타났는데 이러한 이유는 도핑유량의 증가에 의해 다공성 3C-SiC의 식각된 표면이 넓어져 SiC 입자 조적이 치밀하지 못했기 때문에 발생한 현상으로 추측된다. 표 1은 다공성 3C-SiC의 도핑유량에 따른 탄성계수와 강도를 정리한 것이다.

**Table 1.** Variations of mechanical properties according to N<sub>2</sub> flow ratio.

N <sub>2</sub> flow rate (sccm)	0	10	40
Young's modulus (GPa)	276	240	128
Hardness (GPa)	32	18	4.8

#### 4. 결론

본 연구에서는 N<sub>2</sub>로 도핑 된 다공성 3C-SiC의 물리적, 전기적, 화학적, 광학적 특성을 분석했다. 전류 밀도 7.1 mA/cm<sup>2</sup>, 양극산화 시간 60초에서 양극산화를 수행했으며 도핑농도의 증가에 따라 다공성 3C-SiC의 식각된 면적이 넓어짐을 확인했다.

40 sccm으로 도핑 된 박막의 경우 도핑에 의해 결정입계가 증가하고 결정입계에 구속되는 전하 또한 증가하여 온도에 따른 저항의 변화가 작게 나타났다. 반면 다공성 3C-SiC의 경우 높은 도핑농도에서 온도에 따른 저항의 변화가 크게 나타났는데, 이것은 양극산화를 통한 식각영역의 증가로 인해 전하가 구속될 결정입계의 감소에 의한 것으로 보인다. 이러한 저항변화는 TCR에도 영향을 주었으며 40 sccm의 유량에서는 다공성 3C-SiC에서 큰 TCR의 변화로 인해 온도변화에 민감한 센서에 적합하며 반면, 박막 3C-SiC에서는 높은 선형성을 보였기 때문에 온도변화에 둔감한 센서에 응용이 가능 할 것으로 보인다.

기계적 특성에서 탄성계수는 박막과 다공성 3C-SiC에서 큰 차이를 보이지 않았으나 경도에서는 비교적

많은 차이를 보였으며, 도핑에 의해 다공성 3C-SiC의 식각된 표면이 넓어지고 그로 인해 입자 조적이 치밀하지 못했기 때문에 사료된다. 본 연구에서 제작된 도핑 된 다공성 3C-SiC 박막의 열적, 기계적 특성의 변화는 SiC 박막을 기반으로 하는 극한 환경용 고온용 센서 및 멤브레인으로 응용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2010년도 정부 (교육과학기술부) 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지역혁신인력 양성사업임.

#### REFERENCES

- [1] E. J. Connolly, B. Timmer, H. T. M. Pham, J. Groeneweg, P. M. Sarro, W. Olthuis, and P. J. French, *Sens. Actuators, B* **109**, 44 (2005).
- [2] J. Y. Fana, X. L. Wua, and P. K. Chu, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 983 (2006).
- [3] K. S. Kim and G. S. Chung, *J. Kor. Sensors Soc.* **18**, 307 (2009).
- [4] G. S. Chung and K. B. Han, *Microelectron. J.* **39**, 1413 (2008).
- [5] K. S. Kim and G. S. Chung, *Physica B* **405**, 513 (2010).
- [6] B. K. Jang and H. Matsubara, *Mater. Lett.* **59**, 3462 (2005).