

As 이온 주입된 비정질 탄소 박막의 마이크로플라즈마 화학기상증착법에 의한 자동 어닐링 효과에 관한 연구

조의식* · 권상직

가천대학교 전자공학과, 성남 461-701

(2012년 11월 21일 받음, 2013년 1월 14일 수정, 2013년 1월 14일 확정)

마이크로플라즈마 화학기상증착법(microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, MPCVD)에 의하여 형성된 비정질 탄소 박막의 효율적인 도핑 공정을 위하여, 비정질 탄소 박막의 성장 직전 nucleated seed 상태의 기판 혹은 일부 성장된 박막 위에 비소(As) 이온을 이온 주입하였고 그 직후 다시 MPCVD에 의하여 박막을 성장시켰다. MPCVD에 의한 성장 자체가 약 500~600°C 온도에서의 어닐링 공정을 대체할 수 있으므로, 기존의 이온 주입 후 별도의 어닐링 공정과 비교 시 간략화된 공정으로도 어닐링 효과가 있다고 할 수 있다. 이온 주입 후 박막 성장으로 어닐링 효과를 얻은 비정질 탄소 박막의 경우, 2.5 V/ μm 의 전계에서 약 0.1 mA/cm²의 전계 방출 특성을 관찰할 수 있었고 또한 라만 스펙트럼 특성에서도 다이아몬드 특성 및 그래파이트 특성 모두 뚜렷이 관찰되었다. 전기적, 구조적 특성 관찰로부터 이온 주입된 As 이온이 자동 어닐링 효과에 의해 충분히 비정질 탄소 박막에 도핑되었다고 할 수 있다.

주제어 : 비소 이온 주입, 비정질 탄소 박막, 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착, 전계 방출, 자동 어닐링

I. 서 론

탄소 계열 물질은 초기의 흑연 계열의 그래파이트(graphite), 다이아몬드의 전기적 응용에서부터 시작하여, 오늘날에는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 및 그래핀(graphene)의 발견 및 이의 적용에 이르기까지 다양한 분야에서 사용되어져 오고 있다 [1-3]. 특히 이러한 탄소 계열 물질로부터의 전계 방출은 초창기 전계 방출 소자와는 달리 공정이 간단하다는 장점들을 가지고 있어서 오늘날까지도 계속 연구가 진행되고 있다 [4].

탄소나노튜브 및 그래핀뿐 아니라, 초기의 다이아몬드 혹은 비정질 탄소 박막과 같은 물질로부터의 전계 방출 특성 향상을 위해서 다양한 방법의 도핑 공정이 시도되어져 왔다 [5-8]. 이러한 도핑 공정은 단순한 불순물 도핑뿐 아니라 물질의 에너지 밴드 갭 내 트랩 혹은 결함 요인의 추가 등의 방법으로도 가능한데, 이 중 고온 혹은 고압 상태에서의 불순물의 확산을 이용하는 합성 방법은 박막의 오염 및 불순물 농도의 조정이 어려우며, 이온 주입의 경우는 높은 온도에서의 어닐링 공정이 필연적으로 추가되어야 하고, 탄소 박막의 성장 동안의 in-situ 도핑은 B₂H₆, PH₃,

NH₃와 같은 연소하기 쉬운 가스를 사용하는 위험이 있을 뿐 아니라 화학적 반응에 있어 한계점이 존재한다. 결국, 위 문제들로 인하여 공정이 간단하면서도 불순물 농도의 제어가 용이한 새로운 도핑 방법이 필요하다. 이온 주입의 경우 타 도핑 방법과 비교 시 불순물 농도의 제어가 용이함에도 불구하고 상대적으로 1~2 μm 이상의 탄소 박막 두께와 비교 시 이온이 주입되는 깊이가 매우 작으므로 실제 공정에 적용되는데 큰 어려움이 있다 [9,10].

다이아몬드 혹은 비정질 탄소 박막상에 불순물 원소의 이온 주입 후 어닐링할 경우, 일반적으로는 박막 내 변형(strain) 및 결함(defect)이 크게 감소하게 되고, 또한 이온 불순물의 이온화가 발생한다. 플라즈마 화학기상증착법(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)에 의하여 증착된 탄소 박막을 CVD 챔버상에서 플라즈마를 이용하여 어닐링할 경우는 주로 수소(H₂) 플라즈마에 의한 식각 효과 등이 관찰되기도 하였다.

본 실험에서는, 비정질 탄소 박막의 간략화된 도핑 공정을 위하여 이온 주입 후 플라즈마에 의한 박막 성장을 지속함으로써 박막 형성 공정 그 자체로 어닐링이 진행되도록 하는 것을 목표로 한다. 이와 같은 이온 주입 및 추후 박막

* [전자우편] es.cho@gachon.ac.kr

성장을 이용한 in-situ 공정의 결과로 약 550°C 전후의 낮은 온도에서 별도의 추가 어닐링 공정 없이 글라스 기판에서도 제작 가능한 동시 어닐링 공정을 시도, 박막 특성상의 변화 여부 및 전계 방출 특성에 미치는 영향 등을 확인하도록 한다.

II. 실험방법

실험에 사용한 기판으로는 POCl_3 도핑된 n형 실리콘 기판을 이용하였고, 박막 성장 전 nucleated seed 형성을 위하여 50 ml 에탄올에 0.25 μm 크기의 그래인을 가지는 다이아몬드 powder를 섞어서 suspension을 형성하였다 [11,12]. 이후 이 suspension 내에 실리콘 기판을 넣고 200 W, 44 KHz의 ultrasonic bath 상에서 1시간 동안 nucleated seed를 형성하였다. 이후, seed가 형성된 Si 기판상에 마이크로파를 이용한 마이크로플라즈마 화학기상증착법(microwave enhanced plasma chemical vapor deposition, MPCVD)에 의하여 비정질 탄소 박막을 성장시켰다. 실험에 사용된 MPCVD 장비의 power supply 부분 및 microwave cavity plasma reactor는 Fig. 1과 같다. 플라즈마 발생시 waveguide 상의 3개의 stub를 이용하여 reflected power를 tuning, 마이크로파의 power가 손실없이 cavity 상으로 전달되도록 한다. Stage의 크기는 지름 약 1인치이며 플라즈마 발생 시 전기장과 자기장이 서로 수직한 상태를 유지한

다. Mass flow controller (MFC)를 이용하여 MPCVD 공정 중 플라즈마를 발생시키는 H_2 의 양은 200 sccm, 실제 탄소 박막층을 형성시키는 CH_4 은 10 sccm의 양을 유지하였다. Power 및 압력은 각각 700 W 및 30 torr로 유지하였고, 총 박막 증착 시간은 3시간으로 일정하게 유지하였다.

탄소 박막상에 n-type 불순물 도핑을 위하여 비소 이온(As^{2+})을 상온에서 80 keV의 에너지, $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 농도의 조건으로 2가지 샘플 상에서 이온 주입하였다. 하나는 nucleated seed를 형성한 직후 이온 주입하였고, 다른 하나는 MPCVD를 이용, 1시간 동안 비정질 탄소 박막을 성장시킨 후 이온 주입하였다. 이후 두 샘플 모두 총 MPCVD에 의한 증착 시간이 총 3시간이 되도록 이온 주입 후 추가로 박막을 성장시켰다. 즉, seed를 형성한 후 이온 주입한 샘플의 경우 추후 3시간 동안 MPCVD에 의하여 박막을 성장시켰고, 1시간 성장 후 이온 주입한 샘플의 경우는 추후 2시간 동안 박막 성장을 지속하였다. 형성된 비정질 탄소 박막의 그래인은 전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였고 탄소 박막의 구조적 특성은 라만(raman) 스펙트럼 분석에 의하여 피크 값이 형성되는 파장대를 확인하였다. 박막의 전계 방출 특성은 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO)이 코팅된 글라스를 어노드(anode) 기판으로 사용하였고 약 1.1 mm 두께의 스페이서(spacer)를 이용, 다이오드 어노드-캐소드로 구성된 다이오드 구조로 10^{-6} torr의 진공도상에서 측정, 분석하였다.

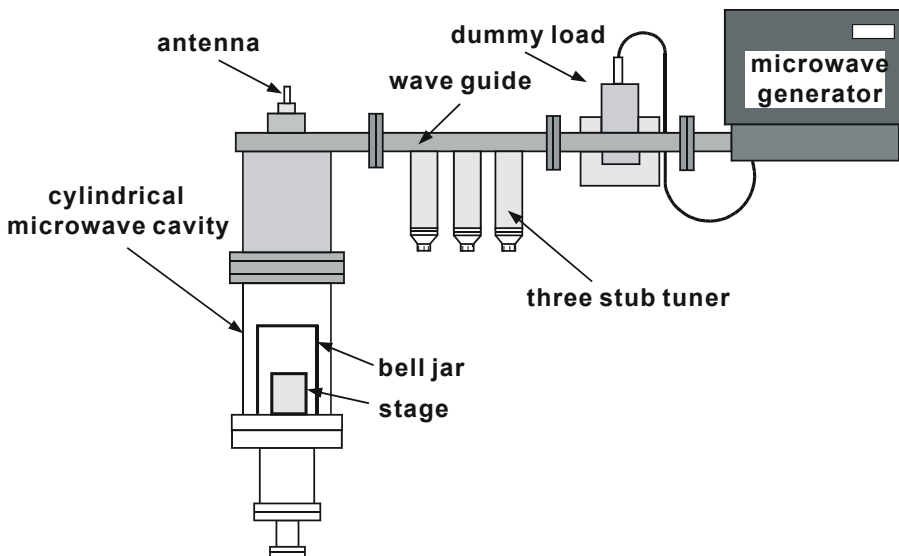


Figure 1. A Schematic diagram of microwave power supply circuit and microwave cavity plasma reactor in the MPCVD system. Microwave power propagates into the microwave cavity with an external tuning.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 각각의 이온 주입 공정 시점에 따른 비정질 탄소 박막의 전자현미경(SEM) 사진을 보여주고 있다. Fig. 2(a)는 nucleated seed를 형성한 이후 비소 이온 주입하고 이후 3시간 박막을 성장시켰을 경우, Fig. 2(b)는 비정질 탄소 박막을 1시간 성장시킨 후 이온 주입, 추후 2시간 박막을 성장시킨 경우, Fig. 2(c)는 이온 주입 없이 3시간 비

정질 탄소 박막을 성장시킨 경우를 보여준다. 그림으로부터, 2(a)의 경우는 그래인의 크기가 약 4~5 μm 범위로 타 경우보다 매우 큰 값을 보여주고 있다. 또한, 완전한 박막 형태가 구현되지 못한 것으로 보아 seed 상태에서 이온 주입되었을 때 seed 특성이 변화, 수평 방향 대신 수직 방향으로 퍼지면서 uniform하게 성장하는데 제한을 받았다고 할 수 있다. Fig. 2(b)의 경우는 일부 박막 성장 후 이온 주입이 되어서 비교적 uniform한 박막 형태를 보여주었지

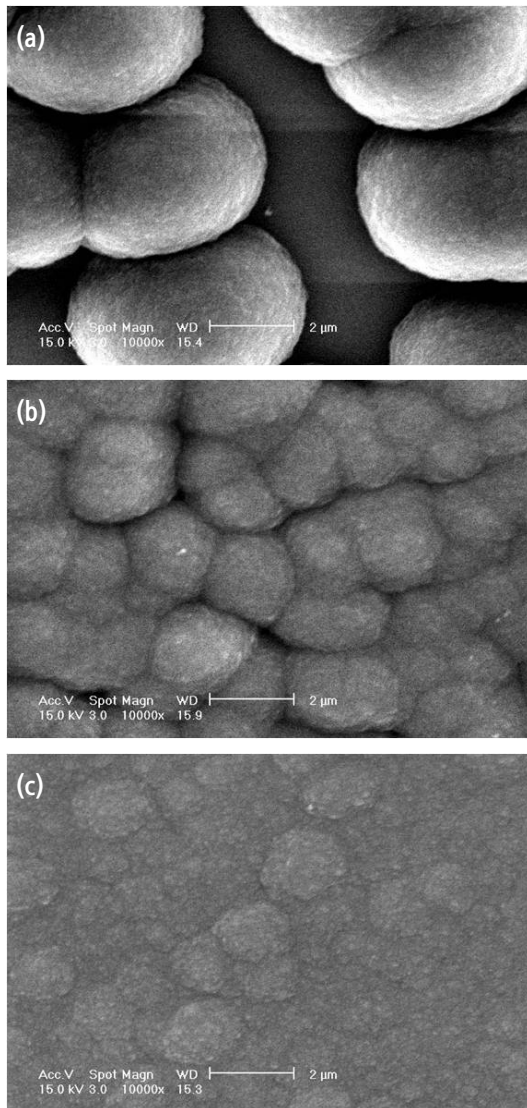


Figure 2. Plane SEM images of As doped 5% CH_4 MPCVD amorphous carbon films which were (a) grown for 3 hrs after implantation, (b) implanted after growth of 1 hr and regrown for 2 hrs, and (c) grown without implantation, respectively.

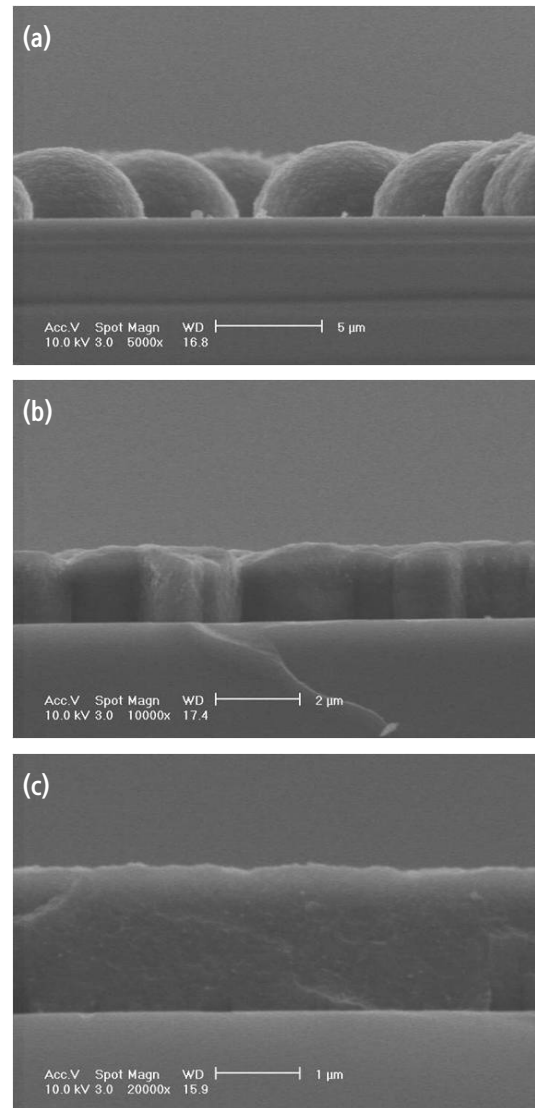


Figure 3. Cross-sectional SEM images of As doped 5% CH_4 MPCVD amorphous carbon films which were (a) grown for 3 hrs after implantation, (b) implanted after growth of 1 hr and regrown for 2 hrs, and (c) grown without implantation, respectively.

만, 그레인 크기는 Fig. 2(c)와 비교 시 약 1~2 μm 정도 더 큰 값을 보여주고 있다. Fig. 3의 (a),(b),(c)는 각각 Fig. 2의 (a),(b),(c)의 단면을 보여주고 있으며, 박막 두께도 그레인 크기에 따라서 3(a)의 경우는 약 3.5~4 μm ,

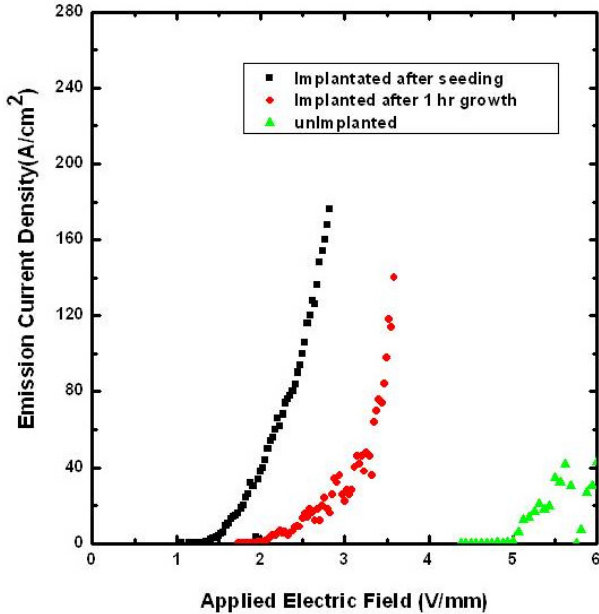


Figure 4. Field emission characteristics of the amorphous carbon films of Fig. 2. The growth process after implantation may be effective to field emission properties.

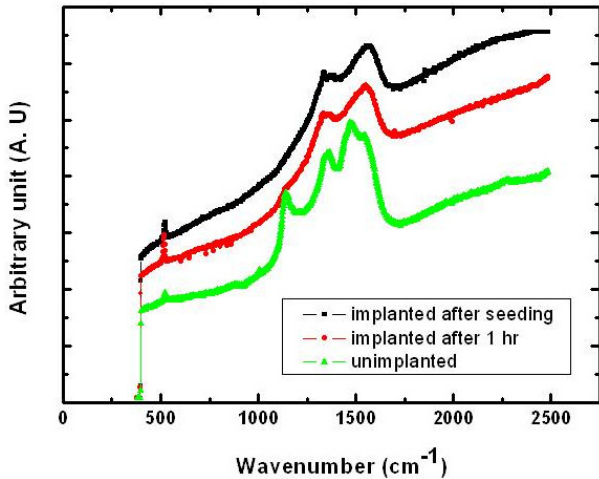


Figure 5. Raman Spectroscopy of the amorphous carbon films of Fig. 2. For the case of the growth process after implantation, both diamond peak at 1,332 cm^{-1} and graphite peak at $\sim 1,580 \text{ cm}^{-1}$ become dominant.

3(b)와 3(c)는 약 2~2.5 μm 의 값을 보여준다.

Fig. 4는 Fig. 2의 탄소 박막들로 부터의 전계방출 특성 결과들을 보여준다. 전계방출 특성 측정은 측정 챔버 내 약 10^{-6} Torr의 진공도를 유지하고 $0.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 의 면적상에서 진행되었으며, 다이오드 구조의 박막 캐소드와 어노드 사이 거리는 약 680 μm 로 유지되었다. 측정 결과, 0.1 mA/cm^2 의 전류 밀도 값을 nucleated seed 이후 이온 주입, 추후 성장시킨 샘플의 경우는 약 2.5 V/ μm , 1시간 박막 성장 후 이온 주입, 추후 성장시킨 샘플의 경우는 약 3.5 V/ μm 의 전기장에서 얻을 수 있었다. 반면에, 이온 주입이 없는 탄소 박막의 경우는 약 5 V/ μm 의 전기장에서 $10 \mu\text{A/cm}^2$ 의 전류 밀도 값을 얻는데 그쳤다. 결과로부터 이온 주입 후 별도의 어닐링 공정 없이도 후속 박막 성장에 의하여 저절로 어닐링되었다 할 수 있고, 자동 어닐링에 의하여 비소 이온들이 충분히 박막에 도핑되었다고 할 수 있다. 또한 이온 주입 시점에 따른 전계방출 특성의 미세한 차이는 탄소 혹은 다이아몬드 박막에서의 전계방출 특성은 박막과 캐소드 물질 사이에서의 계면 특성이 절대적인 영향을 미친다는 기존 연구결과와도 상응한다 [13,14].

Fig. 5는 Fig. 2의 박막들에 대한 라만 스펙트럼 측정 결과를 보여준다. 별도 이온 주입 없이 성장시킨 비정질 탄소 박막의 경우, $1,139 \sim 1,145 \text{ cm}^{-1}$, $1,337 \sim 1,341 \text{ cm}^{-1}$, $1,467 \sim 1,470 \text{ cm}^{-1}$ 대역에서 피크가 관찰되며, 흑연 특성을 보이는 $1,550 \sim 1,580 \text{ cm}^{-1}$ 에서는 비교적 약한 sub peak 값만 확인할 수 있다. 반면에, 이온 주입 후 성장한 두 샘플의 경우, 약 $1,330 \sim 1,340 \text{ cm}^{-1}$ 파장대에서의 diamond peak (I_D) 및 약 $1,550 \sim 1,580 \text{ cm}^{-1}$ 파장대에서의 graphite 피크(I_G) 성분이 뚜렷해지고, 그 외의 여러 피크 값들은 더 이상 관찰되지 않음을 확인할 수 있다. I_D/I_G 의 비도 두 샘플에 한해서 어닐링 효과로 인하여 향상됨을 보여준다 [15].

IV. 결 론

비정질 탄소 박막의 성장 중 비소의 이온 주입이 다양한 공정 과정에서 진행되었고, 그 성장된 탄소 박막의 특성이 구조적, 전기적으로 평가, 비교되었다. 비소 이온 주입이 탄소 박막의 seed 형성 직후 혹은 일부 박막의 성장 도중에 진행되고 이후 마이크로 플라즈마 화학기상증착에 의해 추가

로 박막 성장하였을 때, 그래인 사이즈의 확대 및 향상된 전계 방출 특성을 확인할 수 있었다. 이는 별도의 이온 주입 후 박막의 성장 자체로 어닐링 및 충분한 불순물 도핑 효과를 볼 수 있음을 보여주었다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2012-0003655).

참고문헌

- [1] H. M. W. Khalil, O. Kelekci, H. Noh, and Y. H. Xie, *J. Korean Vac. Soc.* **21**, 279 (2012).
- [2] S. W. Jang, W. Song, Y. Kim, S. H. Kim, S. Park, and C.-Y. Park, *J. Korean Vac. Soc.* **21**, 113 (2012).
- [3] T. Kim, W. Song, Y. Kim, S. Kim, W. Choi, and J. Park, *J. Korean Vac. Soc.* **19**, 377 (2010).
- [4] H. S. Uh, S. Park, and B. Kim, *J. Korean Vac. Soc.* **20**, 436 (2011).
- [5] N. Schauer, J. R. Flemish, R. Wittstruck, M. I. Landstrass, and M. A. Plano, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 366 (1996).
- [6] G. Z. Cao, F. A. J. Driessen, G. J. Bauhuis, and L. J. Giling, *J. Appl. Phys.* **78**, 3125 (1995).
- [7] C. Kimura, S. Koizumi, M. Kamo, and T. Sugino, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1024 (2000).
- [8] H. Hofass, M. Dalmer, M. Restle, and C. Ronning, *J. Appl. Phys.* **81**, 2566 (1997).
- [9] L. S. Pan and D. R. Kania, *Diamond: Electronic properties and applications* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995).
- [10] S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 2010 (1991).
- [11] H. Maeda, S. Ikari, T. Okubo, K. Kusakabe, and S. Morooka, *J. Mater. Res.* **28**, 129 (1993).
- [12] C.-P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys.* **63**, 1744 (1988).
- [13] M. W. Geis, J. C. Twichell, and T. M. Lyszczarz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2060 (1996).
- [14] T. Sugino, Y. Iwasaki, S. Kawasaki, R. Hattori, and J. Shirafuji, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 889 (1997).
- [15] I. H. Shin and T. D. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1027 (2000).

Self Annealing Effects of Arsenic Ion Implanted Amorphous Carbon Films during Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition

E. S. Cho* and S. J. Kwon

Department of Electronics, Gachon University, Seongnam 461-701

(Received November 21, 2012, Revised January 14, 2013, Accepted January 14, 2013)

For the simplification of doping process in amorphous carbon film, arsenic (As) ions were implanted on the nucleated silicon wafer before the growth process. Then amorphous carbon films were grown at the condition of $\text{CH}_4/\text{H}_2=5\%$ by microwave plasma chemical vapour deposition. Because the implanted seeds were grown at the high temperature and the implanted ions were spread, it was possible to reduce the process steps by leaving out the annealing process. When the implanted amorphous carbon films were electrically characterized in diode configuration, field emission current of 0.1 mA/cm^2 was obtained at the applied electric field of about $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$. The results show that the implanted As ions were sufficiently doped by the self-annealing process by using the growth after implantation.

Keywords : Arsenic implantation, Amorphous carbon film, Microwave plasma chemical vapour deposition, Field emission, Self-annealing

* [E-mail] es.cho@gachon.ac.kr