

Diamond-like Carbon (DLC) 박막의 구조적, 전기적 물성분석

이재엽^o, 이진복, 손민규*, 김성영*, 김용상**, 박진석
한양대학교 전기공학과, *생산기술연구원, **명지대학교 전기공학과

Characterization of structural and electrical properties of diamond-like carbon thin films

Jae-Yup LEE, Jin-Bok LEE, Min-Kyu SON*, Soung-Young KIM*,
Yong-Sang KIM**, Jin-Seok PARK

Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University,
*Korea Academy of Industrial Technology,
**Dept. of Electrical Engineering, Myoung-Ji University

Abstract - Dimond-like carbon(DLC) films have been deposited by using both rf plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and filtered cathodic vacuum arc (FCVA) deposition systems. Effects of deposition conditions, such as dc self-bias, CH₄ gas pressure, substrate bias, and N₂ partial pressure, on the structural and electrical properties of DLC films are examined. The experimental results obtained have also been discussed by considering a theoreical model for film growth.

1. 서론

다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC) 박막은 우수한 기계적 물성, 화학적 안정성 및 적외선 영역에서 높은 투과성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 광대역(large bandgap) 반도체 재료로서의 물성도 기존의 재료에 비해 우수하기 때문에 그 물성 규명 및 소자 응용에 관한 많은 관심과 기초 연구가 이루어지고 있다.^[1,2] 또한, DLC 박막은 비정질 구조의 박막으로서, 결정질 다이아몬드의 경우와 달리, 낮은 온도(300 °C 이하)에서 대면적에 증착이 가능하며, 표면의 거칠기도 매우 낮은 장점이 있는 것으로 알려져 있다.^[3]

DLC 박막은 그 증착방법이나 증착조건에 따라 탄소 결합의 구조나 조성이 달라지므로 박막의 물성이 넓은 범위로 나타나므로 증착시 변수를 정확히 조절하면 응용목적에 따라 적합한 특성을 얻을 수 있다. 그러나, 현재까지 DLC 박막의 증착조건

과 박막 물성과의 체계적인 상관관계 분석이나 다양한 전자 소자로의 응용을 위해 필수적인 불순물 주입에 따른 도우핑효과 분석 등에 관한 연구결과 는 매우 미흡하다.

따라서, 본 연구에서는 DLC 박막의 물성 결정에 중요한 영향을 미치는 탄소 이온의 밀도 및 입사 에너지의 변화에 따른 박막 물성의 변화 및 질소 주입에 따른 도우핑 효과를 실험적 결과를 통하여 규명하고자 한다. 특히, DLC 박막의 증착을 위해 박막 제작에 가장 널리 사용되고 있는 PECVD 장치와 최근 DLC 박막 증착을 위해 제안된 바 있는 FCVA 방법을 사용하였다. PECVD 방법을 사용하는 경우에는 dc self-bias 및 CH₄ 가스 압력을, FCVA의 경우에는 기판전압 및 N₂ 가스의 분압을 주요 증착변수로 변화시켜 다양한 물성의 DLC 박막을 제작하였다. 상기한 증착조건에 따른 DLC 박막의 증착률, 내부응력, 표면형상 및 거칠기, 전기적 비저항 및 활성화에너지 등의 물성 변화를 측정하였다.

2. 실험방법

DLC 박막의 증착을 위해 사용된 두 가지 방법 중 FCVA 방법에 대해서는 그 원리 및 자세한 증착조건이 참고문헌^[4,5]에 소개되어 있으므로, 여기서는 PECVD 장치 및 증착방법에 대해서만 언급한다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 사용된 PECVD 장치는 capacitively-coupled 구조의 반응실과, 가스 공급계, 진공계 및 rf(13.56 MHz) 전원 공급장치로 구성되어 있다.

DLC 박막 제작을 위한 기판으로는 단결정 (100) Si wafer를 사용하였다. 박막 증착전의

기판 세척은 RCA 공정에 따른 습식 세정후, 기판을 PECVD 반응실 음극위에 장착하고, Ar 플라즈마에 의한 건식 세정에 의해 이루어졌다. PECVD방법에 의한 기판의 건식 세정 및 박막 증착에 대한 주요 변수는 표 1에 요약한 바와 같다.

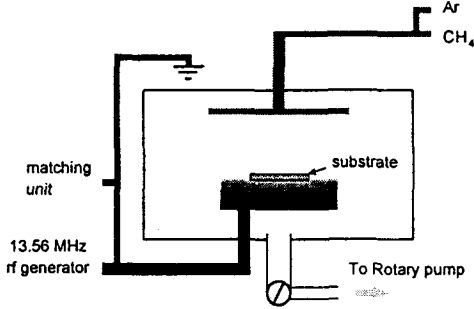


그림 1. PECVD 장치의 개략도

표 1. PECVD에 의한 기판세정 및 박막증착 조건

변수	건식세정	박막증착
진공도 (Torr)	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
압력 (mTorr)	30	20, 60, 85, 100
dc self-bias (-V)	600	300, 500, 700, 900
사용가스	Ar 가스	CH ₄

3. 결과 및 검토

3.1 구조적 물성

그림 2는 PECVD 방법에 의해 제작된 DLC 박막의 증착률을 dc self-bias 전압 및 CH₄ 가스 압력에 따라 나타낸 결과이다.

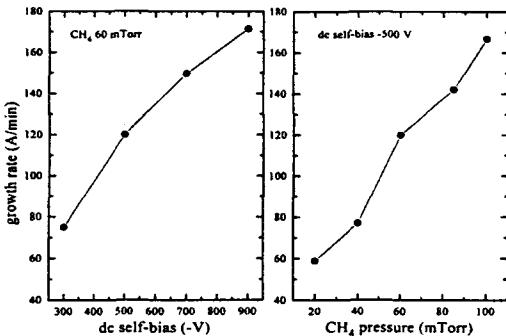


그림 2. Dc self-bias와 pressure에 따른 박막의 증착률

박막의 증착률이 dc self-bias 및 CH₄ 가스 압력에 따라 거의 단조적으로 증가하고 있음을 알 수

있는데, 이는 박막 증착된 사용된 rf 전력 및 가스의 압력 범위내에서 반응가스의 이온화가 계속 진행되고 있음을 의미한다.

제작된 DLC 박막의 표면 형상 및 거칠기 정도를 분석하기 위하여 AFM(Park science instruments, CP)을 측정하였다. 측정면의 크기는 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 이었으며, 그림 3은 동일한 dc self-bias(-500 V)에서 CH₄의 분압이 각각 (a) 20 mTorr 및 (b) 85 mTorr인 조건에서 제작된 박막의 AFM 표면 형상을 비교한 결과이다.

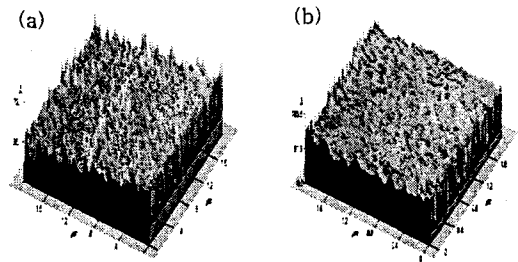


그림 3. DLC 박막의 AFM

AFM 표면형상의 분석을 통하여 DLC 박막 표면의 거칠기(RMS roughness)를 산출한 바, 약 7 - 19 Å의 범위로서 상당히 매끄러운 표면을 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 박막 표면의 거칠기는 그림 4에 나타낸 바와 같이 박막의 증착조건에 따라 차이를 보였는데, 전반적으로 CH₄의 분압 및 dc self-bias 전압이 낮은 상태에서 증착된 박막일수록 박막의 증착률은 낮지만 표면 거칠기는 더 양호한 경향을 보이고 있다.

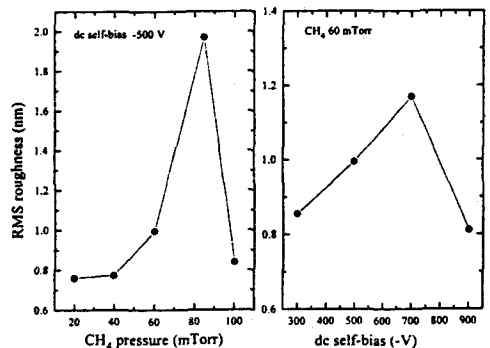


그림 4. CH₄ 분압 및 dc self-bias에 따른 DLC 박막의 RMS surface roughness

또한, 증착된 박막의 내부응력을 박막 증착 전후의 기판 표면에 발생하는 curvature의 변화로부터 산출^[6]한 결과, PECVD에 비해 FCVA 방법에

의해 제작된 박막이 약간 높은 응력을 가지는 것으로 나타났으나, 모두 compressive 형태로서 약 2 - 4 GPa 정도의 내부응력을 가지는 것으로 나타났다.

3.2 전기적 물성

(1) 금속전극 형성 및 접촉특성

제작된 DLC 박막위에 Evaporation 방법을 사용하여 3000 Å의 두께를 Al 전극을 형성하여 그림 5와 같은 sandwich 구조로 박막의 전기적 특성을 측정하였다. 금속 전극은 DLC 박막위에 감광제를 도포한 후, soft bake를 하고, 접촉제작용 마스크를 놓고, 노출, 현상, hard bake 과정을 거쳐 Al을 식각하고, 아세톤으로 감광제를 제거하여 형성하였다.

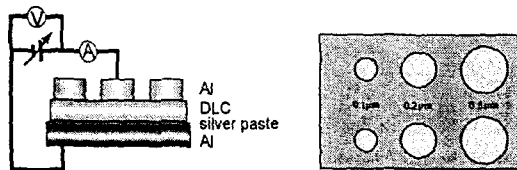


그림 5. 전류-전압 특성 측정을 위한 금속전극의 형성 및 측정 방법

그림 6은 PECVD 및 FCVA 방법에 의해 증착된 DLC 박막의 상온에서 측정된 전류-전압 특성을 나타낸 것으로서, PECVD 박막의 경우에는 대부분 Schottky 특성을 보인데 반하여, FCVA 박막들은 대부분 Ohmic 특성을 보였다.

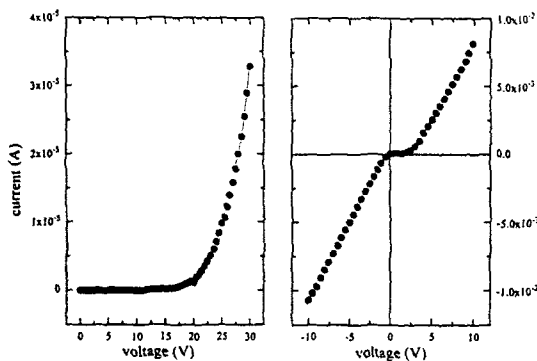


그림 6. PECVD 및 FCVA 박막의 금속 접촉특성

이러한 금속 접촉 특성의 차이는 FCVA 박막의 경우에 박막 증착이 종료된 후 박막의 표면에 박막 내부에 존재하고 있는 강한 compressive stress

이완되면서 sp^2 (graphite-like, 도전체)가 풍부한 표면 결합층이 형성⁽⁷⁾되기 때문인 것에 기인한다고 볼 수 있다. 그러나, FCVA 박막의 경우에도 100 °C 정도의 높은 온도에서 측정된 경우에는 일부 박막에서 Schottky 특성이 나타났는데, 이는 온도 증가에 의해 표면층의 구조가 다시 변화했음을 암시하는 결과라 사료된다.

(2) 비저항 및 활성화에너지

PECVD 및 FCVA 방법에 의한 박막 증착시 탄소 이온의 에너지 변화에 따른 박막의 전기적 물성 변화를 분석하기 위하여, dc self-bias 전압 (PECVD) 및 기판전압(FCVA)을 각각 변화시키면서 박막을 증착하고, 그 비저항의 변화를 상기한 전류-전압 특성곡선으로부터 산출하여 그림 7에 나타내었다.

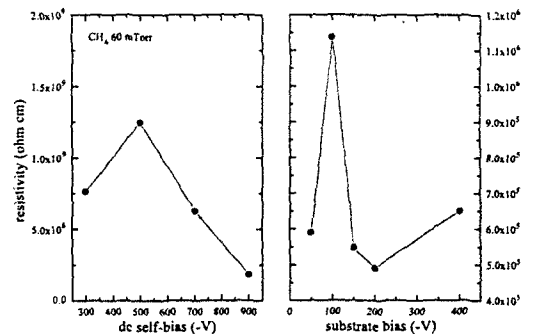


그림 7. Dc self-bias(PECVD 박막) 및 기판전압(FCVA 박막)에 따른 비저항

PECVD나 FCVA 방법 모두 dc self-bias나 기판전압이 매우 높은 경우에는 비저항이 현격히 줄어드는 경향을 보이는데 이는 탄소 이온의 에너지가 너무 높으면 박막의 구조가 다이아몬드상으로부터 흑연상으로 변화된다는 기존의 연구결과와 일치하는 현상이라 볼 수 있다.⁽⁸⁾

측정 온도의 변화에 따른 박막의 비저항 변화를 측정하면 식 (1)과 같은 이론식을 이용하여 박막의 Fermi 준위를 나타내는 활성화에너지(E_a)를 알 수 있다.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

여기서, E_a 는 p-type의 경우 $E_F - E_V$, n-type의 경우 $E_C - E_F$ 를 의미한다.

그림 8은 FCVA 방법을 이용하여 DLC 박막을 증착할 때 질소를 주입하여 그 분압에 따라 상기한 방법으로 산출된 활성화에너지의 변화를 나타낸 결과이다. 질소가 포함되어 있지 않은 박막의 경우

에 활성화에너지는 약 0.3 eV로서 p-type의 성질을 가지고 있으나, 질소의 첨가량이 증가함에 따라 활성화에너지가 증가하여 점차 진성 반도체의 성질로 변화하고 있음을 알 수 있다. 그러나, 본 연구에서 사용된 질소 분압의 범위내에서는, 박막의 성질이 n-type으로까지는 변화하지 않았으며, 현재 이러한 질소 도우핑 효과를 DLC 박막의 전계방출 특성의 측정을 통하여 검토 중에 있다.

[참고문헌]

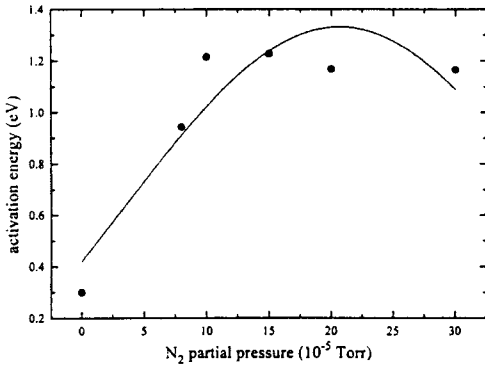


그림 8. 질소 주입에 따른 활성화에너지의 변화

4. 결론

PECVD 및 FCVA 방법을 이용하여 DLC 박막을 제작하고 증착조건에 따른 구조적, 전기적 물성 변화를 고찰하였다. DLC 박막의 물성 결정에 탄소 이온화 정도 및 이온에너지가 매우 중요한 증착변수임을 실험적 결과를 통하여 확인하였다. 또한, 질소 주입에 따른 도우핑 효과를 전기적 비저항 및 활성화에너지의 변화로부터 확인하였으며 향후 DLC 박막의 다양한 전자 소자로의 응용을 위해서는 금속과의 접촉 특성 조절 및 도우핑 효율 향상 등에 관한 보다 체계적인 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

- [1] F.richter, K.Bewilogua, H.Muhling, B.Rother, and D.Schumacher, *Thin Solim Film* 212, 245(1992)
- [2] G.Amaratunga, A.Patnis, K.Clay, and W.Milne, *Appl.phys.Lett.*55, 634(1989)
- [3] S.R.P.Silva, "Electronic, Optical and Structural Properties of Semiconducting Diamond-like Carbon Thin Films", univ.Cambridge, Nov.1993. (unpublished)
- [4] M.M.M.Bilek and W.I.Milne, "Filted cathodic vacuum acr(FCVA) deposition of thin film silicons", *Thin solid fulms.* 290-291(1996), pp.299-304
- [5] Jean-Luc Meunor, "Vacuum acr depositin of carbon thin film in a low pressure of hydrogen", *IEEE Transations on plasma science*, Vol.19, no.5(1991)
- [6] D.R.Mckenzie, D.Muller, B.A.Pailthrope "compressive-stress-Induced Formatation of thin-film Tetrahedral Amorphous Carbon", *Phys.Rev.Letter*, vol.67, no 6, Aug 1991, pp. 773-776.
- [7] D.R.Mckenzie et al., "Hydrogen-free amrphous carbon preparation and properties", *Diamond and Related Materials*, 3(1994), pp. 353-360
- [8] 문양식, "plasma CVD에 의한 DLC박막 제작시 수소가스의 영향", *대한전기학회 하계학술대회 논문집*, 1996, pp. 1532-1535