

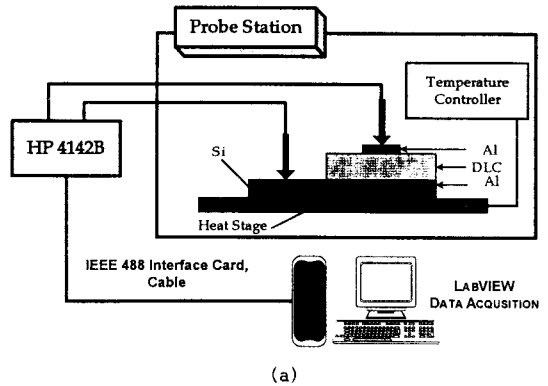
FCVA 방법에 의해 제작된 DLC 박막의 질소 첨가에 따른 구조적, 전기적 물성분석

장석모, 박창균, 엄현석, 박진석
 한양대학교 전자전기제어계측 공학과

Characterization of structural and electrical properties of
 FCVA-produced DLC films as a function of nitrogen incorporation

Seok-Mo CHANG, Chang-Kyun PARK, Hyun-Seok UHM, Jin-Seok PARK
 Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University

Abstract - DLC films are deposited by using a modified FCVA system. Carbon amorphous network, surface roughness, internal compressive stress, resistivity, and Hall mobility are studied as a function of nitrogen flow rate (0~10 sccm). As the nitrogen content is increased in the carbon network, the size of sp^2 clusters is increased, the internal compressive stress is decreased, and the resistivity is remarkably decreased. The RMS values of the surface roughness are measured to be in the range of 0.2~0.5nm. The Hall mobility of DLC film with 3 sccm of nitrogen added is $3.22 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.



1. 서 론

다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC) 박막은 비정질 고상 탄소 박막의 하나로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 전기 절연성, 화학적 안정성 그리고 광학적 특성을 가지고 있다. DLC 박막의 합성 기술 중 진공 여과 아크(filtered cathodic vacuum arc, FCVA) 증착법은 타 공정에 비해 이온화 에너지와 이온화율이 높으며, 뛰어난 이온 유도성을 가지며 sp^3/sp^2 분율이 높아 다이아몬드와 유사한 밀도와 경도를 가진다. 또한 박막의 투과성과 굴절률 등의 높은 광학적 성질을 지니며, 높은 열적 안정성과 밀착력을 지닌다. FCVA 장치로 증착된 DLC 박막은 수소함유를 원천적으로 배제할 수 있을 뿐만 아니라 수소량의 제어가 가능하고, 제 3의 원소(질소, 붕소 등) 첨가가 용이하여, 전자소자의 응용범위가 극대화되고 있다⁽¹⁾. DLC 박막은 n-type doping과 p-type doping이 모두 가능하지만, doping의 효과가 현저하지 않으며, 비저항의 급격한 변화 등 응용에 여러 가지 문제점을 안고 있다.

따라서 본 연구에서는 수정된 FCVA 장치를 이용하여 질소가 첨가된 DLC 박막을 증착하였고, 질소 첨가량에 따른 구조적(탄소결합구조, 내부응력, 표면미세구조), 전기적(비저항, Hall 이동도) 물성을 규명하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 실험을 위한 FCVA장치는 음극 증발부, 아크 플라즈마의 수송 및 거대 입자를 제거하기 위한 필터링부와 전원 및 기체 공급부등 크게 3가지로 분류된다. 특히 이온빔의 수송효율을 극대화를 위해 소스 전자석과 인출 전자석의 자극 방향이 동일한 거울형 자장 구조를 채택하였으며, 아크 스팟의 안정적인 식각거동을 위해 음극 주위에 영구자석을 사용하여 cusp형 자장구조를 갖도록 하였고, 소스 전자석에 필스파(1~3A)를 인가하여 음극 표면 중심에 아크 스팟을 제한시켰다. 또한 테이퍼형 음극 하단부에 강자성체인 자기 요크를 사용하여 더 넓고, 균일한 음극 식각을 얻도록 제작하였다. 아크 플라즈마 발생시 방전전압 및 전류는 20~25V, 20A였고, 인출

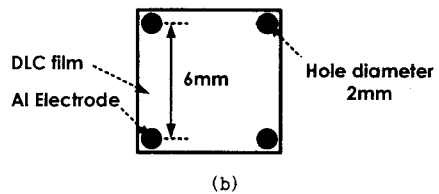


그림1 DLC 박막의 (a) 비저항 및 활성화 에너지측정방법 (b) Hall 효과 측정용 시편의 개략도

전자석, 굽힘전자석, 출구전자석에는 각 4A, 3A 및 4A를 인가하였다. 시편으로는 (100) P-type Si를 사용하였으며, 전기적 물성 측정 시 기판의 영향을 최소화하기 위해 비저항이 큰(1~30Ωcm) Si 기판을 사용하였다.

질소 첨가량에 따른 DLC 박막의 물성 규명을 위해 2가지로 나누어 실험을 하였다. Type A는 먼저 4×10^{-4} Torr에서 Ar gas를 사용하여 세정공정 하였고, 3×10^{-4} Torr 압력을 설정 후 Ar gas의 flow rate은 고정시키고, N₂ gas의 flow rate을 1에서 10 sccm 까지 변화시키면서 증착하였다. Type B는 초기진공(2×10^{-6} Torr)에서 Ar gas를 사용하지 않고, 오직 N₂ gas만을 사용하여 1에서 10 sccm 까지 변화시키면서 세정 및 증착공정을 수행하였다. 또한 Type A, B 모두 세정과 증착 공정 시 기판전압과 시간은 각 -250V, 4분과 -50V, 10분으로 설정하였다.

질소가 첨가된 DLC 박막의 구조적 분석 중 탄소 결합 구조 분석은 Triple Raman Spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 400~2400 cm^{-1} 범위에서 spectrum을 얻고, intensity ratio(I_D/I_G) 및 파장에 따른 G-line 및 D-line의 폭과 peak 위치를 분석하였다. 이때 Raman spectrum 분석에 사용된 광원은 514.532nm 파장의 Ar laser이며, 측정 시 laser의 조사로 인한 열처리효과를 피하기 위해 낮은 power (3mW)로 설정하였고, 장비의 분해능은 1.8 cm^{-1} 이었다. 박막의 표면 미세구조의 변화를 관찰하기 위해

AFM(Park Instrument)의 Sharpened ML Cantilever를 사용하여 1Hz 속도로 측정하였으며, 이미지 크기는 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 였다. 또한 질소 첨가량에 따른 DLC 박막의 내부 응력의 변화를 관찰하기 위해 Surface Profilometer(DEKTAK 3030)을 이용하여 박막의 두께 및 곡률반경(scan length: $5000 \mu\text{m}$)을 측정하여 Stoney식에 적용하여 산출하였다.

DLC 박막의 전기적 물성 분석을 위해 사용되어지는 Al막은 RF Magnetron Sputter를 이용하여 RF power 400W에서 3분30초를 증착하여, 두께 1700 \AA 과 비저항 $6.2 \mu\Omega\text{cm}$ 를 얻을 수 있었다. 먼저 상온에서 질소 첨가량에 따른 비저항의 변화를 측정하기 위해 그림1(a)와 같이 Al/DLC:N/Al sandwich 구조로 제작하여 Si 기판과 DLC 박막사이의 접촉저항을 제거하였다. 직경 2mm shadow mask를 이용하여 상부 전극을 제작하였으며, HP 4142B(Modular DC Source/Monitor)와 Probe Station(Wentworth Labs.)을 이용하여 Al 전극과 DLC 박막의 ohmic 접촉 특성을 확인 후 비저항 측정을 수행하였다. 또한 열처리에 따라 질소가 첨가된 DLC 박막의 전기적 특성과 활성화 에너지(activation energy, E_A)의 변화를 대기압 상태에서 300K부터 500K까지 열처리를 하여, KEITHLEY 238(High Current Source Measurement Unit)과 LabVIEW를 이용하여 측정 분석하였다. 마지막으로 DLC 박막의 Hall mobility를 측정하기 위해 그림1(b)와 같이 질소가 첨가된 DLC 박막 위에 2mm 직경과 6mm 간격을 갖는 Al 전극을 증착 후 Van der Pauw 방법을 이용하여 Hall 측정을 수행하였다. Hall 측정의 정확성을 위해 가능한 시편의 끝 부분에 가까운 표면 위에 전극을 형성하였으며, 측정 시 사용되어진 자석의 자속밀도는 4550Gauss였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 구조적 물성

일반적으로 DLC 박막의 Raman spectra는 1550 cm^{-1} 부근의 peak을 중심으로 넓게 1350 cm^{-1} 부근의 peak이 함께 나타난다. 1550 cm^{-1} 에서 나타나는 peak은 E_{2g} zone center mode가 고려된 G-line에 해당하는 peak으로 crystalline graphite의 특성 peak이며, 1350 cm^{-1} 에서 나타나는 peak은 disorder-allowed zone edge mode와 관계된 D-line에 해당되는 peak이다. 그리고 이 2가지 peak은 증착 조건과 박막의 물성에 따라 line의 peak 위치, 폭 그리고 2가지 line의 상대적인 intensity 비율의 연관성을 가지고 변화된다^[2]. 그림2는 질소가 첨가되지 않은 DLC 박막 및 TypeA와 B의 Raman spectra 분석 결과이다.

그림2(a)는 5×10^{-3} Torr에서 500V의 기판전압을 인가하면서 Ar으로 2분간 세정하였고, 3×10^{-4} Torr 압력에서 기판전압 -50V를 인가하여 15분간 증착한 질소가 첨가되지 않은 DLC 박막의 Raman spectrum이다. 그림2(b), (c), 및 (d)는 질소가 각 3, 6, 9sccm 첨가된 Type A의 Raman spectra이다. 질소첨가량에 관계없이 DLC 박막의 뚜렷한 G-line과 D-line을 찾아 볼 수 없었으며, 1580 cm^{-1} 에서 D-line peak position이 shift된 미세한 graphite 1^{st} peak을 관찰 할 수 있었다. 이는 Ar과 N_2 gas를 동시에 첨가함으로써 증착 압력의 상승을 초래하여, 음극용음이 감소되고, 음극스팟에서 형성된 입자가 플라즈마 이온과 background gas 분자와 충돌로 인하여 음극으로 다시 되돌아가는 현상으로 기인하여 DLC 박막이 거의 증착이 되지 않았기 때문으로 사료된다. 또한 그림2(e)에서 (n)까지는 질소를 각 1에서 10 sccm까지 첨가시킨 Type B의 Raman spectra 분석결과이고, 이를 Gaussian 함수를 이용하여 2개의 peak으로 분리한 후 정량적으로 분석하여 그림3에 정리하였다. 그림3(a)는 질소가 첨가되

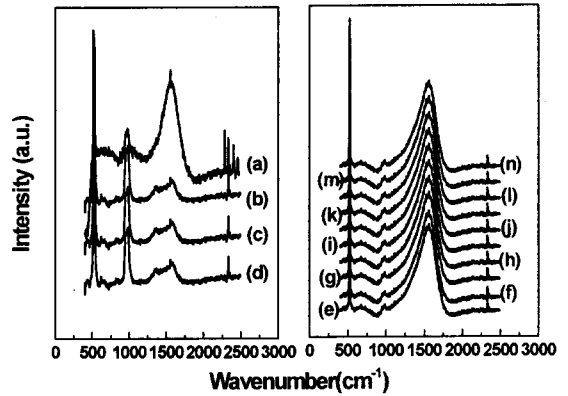


그림2 질소가 첨가된 DLC 박막의 Raman Spectra (단 (a)는 undoped)

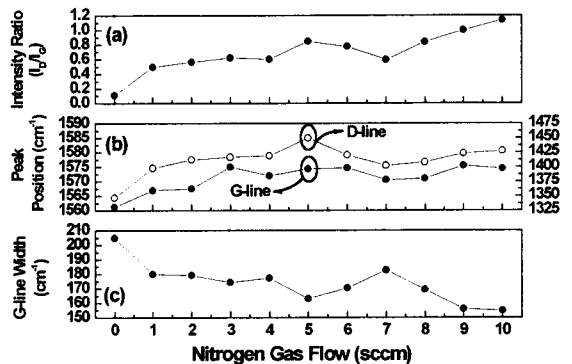


그림3 질소첨가량에 따른 Type B의 (a) I_D/I_G , (b) G-line, D-line peak 위치, (c) G-line 폭의 변화

지 않은 경우 I_D/I_G 분율이 0.11에서 질소 1 sccm 첨가 시 0.495로 급격히 증가하였으며, 5 sccm 이후 10 sccm에서는 1.138까지 큰 변화를 가지면서 증가하였다. 또한 G-line peak position은 1561 cm^{-1} 에서 155 cm^{-1} 로 감소하였다. background gas의 분리 작용과 이온화는 플라즈마의 강력한 전자와 이온에 영향을 받고, 플라즈마 안에 큰 반응성을 갖는 N^+ gas 이온은 DLC 박막 내에 혼합되면서 도핑의 효과를 나타낸 것으로 보고되고 있다. sp^3 결합이 풍부한 DLC 박막인 경우, 낮은 doping level일수록 energy band gap의 변화가 없고, 질소원자는 N_4^+ 의 dopant 상태로 남아있다. 그러나 DLC 박막내의 높은 doping이 이루어지면 질소원자 주위의 graphitization은 박막내의 graphite chain을 형성시켜 sp^2 cluster size를 증가시키고, 이로 인하여 D-line peak Intensity는 증가하는데^[3]. 본 연구에서도 유사한 경향성을 보였으며, 이를 그림3(a)에 정리하였다. G-line peak position은 sp^2 cluster size와 질소 함량에 따라 영향을 받는데, 그림3(b)에서 알 수 있듯이 2 sccm 까지는 큰 변화가 없다가 3 sccm 부터 크게 증가함은 질소첨가량에 따라 DLC 박막 내에 질소의 함유량과 sp^2 cluster size의 증가를 보여주고 있다. 또한 그림3(c)에서 G-line width를 좌우하는 변수는 sp^2 cluster size, 분포도 있지만 내부응력에 의해서도 결정되는데, 질소가 첨가되지 않은 DLC 박막의 내부 응력(internal compressive stress)은 2.57GPa이고, 질소 첨가량이 3, 6 sccm인 경우 각 0.86GPa, 0.54GPa로 감소하였다. 즉 질소의 첨가량

이 증가함에 따라 sp^3 결합을 감소시키고, sp^2 cluster 크기의 증가를 초래하여 내부 응력이 감소하고, 그림 3(a)와 같이 G-line 폭도 감소하였다. 또한 질소 첨가량에 따른 DLC 박막의 표면 미세구조의 변화를 AFM으로 분석하여 표면 거칠기(surface roughness) RMS 값을 정리하였다. 질소가 첨가되지 않은 DLC 박막의 표면 거칠기의 RMS 값은 0.5nm이었고, 질소 4 sccm 첨가 시 쪼개 값 0.2nm를 갖는 DLC 박막의 표면 형상을 나타내었다. 1에서 10 sccm 질소 첨가시 DLC 박막의 RMS 값은 0.2~0.5nm의 매우 작은 표면 거칠기를 얻을 수 있었으며, 첨가량에 따른 큰 변화는 없었다. 즉 DLC 박막의 장점 중 하나인 합성표면이 수백 Å 미만의 평활도를 가지고 있어서 광학 및 내마모 윤활 코팅에 적합하다고 사료된다.

2.2.2 전기적 물성

DLC는 다이아몬드와 흑연과는 달리 비정질이며, 결합 형태는 sp^3 (diamond-like 혹은 tetrahedral 결합), sp^2 (graphite-like 혹은 trigonal) 및 sp^i hybridization C-C 결합이 모두 포함되어있다. Robertson의 amorphous carbon network "cluster model"에 의하면 sp^3 matrix는 DLC의 기계적인 특성을 제어하고, sp^2 cluster의 π state는 평균 cluster size에 의존하는 전자구조와 optical band gap을 제어한다^[4]. 2.2.1에서 고찰한바와 같이 질소 첨가량에 따라 sp^3 bonded matrix에 sp^2 cluster를 조절함으로써 carbon amorphous network를 제어하여 DLC 박막의 전기적인 특성을 변화시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 질소 첨가량을 변화시켜 DLC 박막을 증착하여 비저항 변화를 그림4에 정리하였다.

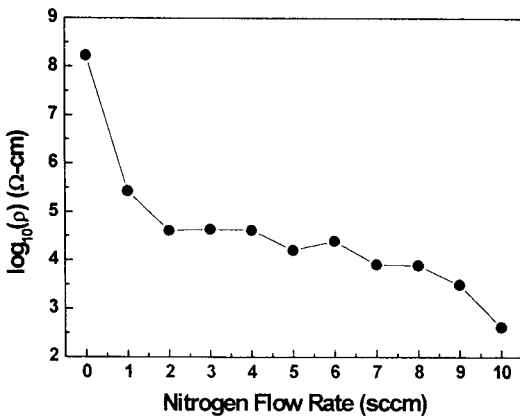


그림4 질소 첨가량에 따른 DLC 박막의 비저항 변화

일반적으로 sp^3/sp^2 비율이 80% 이상인 DLC 박막의 비저항이 $10^8 \Omega\text{cm}$ 로 보고되어 있는데, 본 연구에서 질소가 첨가되지 않은 DLC 박막의 비저항은 $1.71 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ 의 값을 가져 탄소의 sp^3 결합이 풍부함을 알 수 있다. 또한 질소 1 sccm 첨가시 비저항이 $0.27 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 로 크게 감소하였으며, 2 sccm 부터는 선형적인 감소율을 나타내었고, 질소 10 sccm 첨가시 $420 \Omega\text{cm}$ 로 크게 감소하였다. 이는 질소 첨가량이 증가함으로써 높은 doping이 이루어져 C network안의 N site 주위에 graphitization이 증가되어, sp^3 결합이 sp^2 로 전이되면서 energy barrier가 감소되었기 때문에 사료된다. 또한 질소가 첨가된 DLC 박막의 온도(300K~500K)에 따른 전류 전압 특성을 측정 후 Arrhenius plot을 하여 활성화 에너지(activation energy, E_A)를 산출하였으며, 질소 첨가량에 따른 정량적인 변화를 검토한 바 n-type 성질의 박막이 증착 되었음을 확인하였다.

Amaratunga^[5]등에 의하면 undoped ta-C (tetrahedral amorphous carbon) film인 경우 활성화 에너지는 0.91eV이고, 이는 amorphous network 안의 구조적인 결합에 의한 것이며, 본질적으로 p-type 성질을 갖는다고 보고하고 있다.

또한 질소 3 sccm이 첨가된 DLC 박막의 Hall 측정을 수행하였다. 먼저 4개의 전극과 DLC 박막의 접촉 저항을 측정 후, 인가 전류 0.13mA를 산출, 각 양 전극에 인가하였다. 먼저 자계를 인가하지 않고, 저항을 측정 한 후 4550Gauss를 갖는 자석을 이용하여 시료면에 수직하게 자속밀도를 인가 후 자극을 바꿔가면서 저항을 측정 한 결과, Hall 이동도는 $3.22\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 캐리어 밀도는 $1.976 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 을 산출하였다. Veerasamy에 의하면 1%의 P(phosphorous)가 첨가된 탄소음극을 사용하여 증착된 DLC 박막의 Hall 이동도는 $0.4\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 측정되었고, 이는 a-Si:H 보다 높다고 보고한 바 있다^[6]. 또한 DLC 박막의 비정질 특성으로 인하여 측정시 Hall 전압에 불규칙적인 극성을 나타내는 DLC 박막에 더욱 신뢰성 있는 연구가 진행되어야 할 것이다.

3. 결론

본 논문에서는 수정된 FCVA 장치를 이용하여, 질소 첨가량에 따른 DLC 박막의 구조적, 전기적 물성분석을 수행하였다. 질소 첨가량이 증가함에 따라 질소원자 주위의 graphitization이 활성화되어 박막내의 graphite chain을 형성시켜 sp^2 cluster size가 증가됨을 알 수 있었으며, 내부응력이 질소를 첨가하지 않은 경우 2.57GPa에서, 질소 6 sccm 첨가시 0.54GPa로 감소됨을 알 수 있었다. 또한 1에서 10 sccm 질소 첨가시 DLC 박막의 RMS 값이 0.2~0.5nm로 매우 작은 표면 거칠기를 얻을 수 있었다. 질소 첨가량이 증가함으로써 높은 doping이 이루어져 sp^3 결합이 sp^2 로 전이되면서 energy barrier가 감소되어 비저항의 감소를 얻을 수 있었다. 그리고 질소 3 sccm이 첨가된 DLC 박막의 Hall 측정을 수행하여 Hall mobility $3.22\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 를 얻을 수 있었다. 또한, 활성화 에너지의 정량적 변화 및 열적 내부응력에 따른 DLC 박막의 물성의 변화를 규명하는 연구를 수행 중에 있다.

본 연구는 전력기술 기초연구의 연구비(98-078) 지원과 한양대 전자재료 및 부품 연구센터(EM&C)의 시설/기자재 지원 등에 의하여 수행되었습니다.

(참 고 문 헌)

- [1] R.Lossy et. al., "Properties of amorphous diamond films prepared by a filtered cathodic vacuum arc", J. Appl. Phys, 77(9), 4750, 1995
- [2] E.Liu, "Micro-Raman spectroscopic analysis of tetrahedral amorphous carbon films deposited under varying condition", J. Appl. Phys, 86(11), 6078, 1999
- [3] X Shi et. al., " Electronic transport properties of nitrogen doped amorphous carbon films deposited filtered cathodic vacuum arc technique", J. Phys, Condens Matter 10, 9293, 1998
- [4] J.Robertson, "Structural models of a-C and a-C:H", Diamond and Related Materials, 4, 297, 1995
- [5] T.Frauenheim et. al, "Molecular dynamic investigations of amorphous carbon: π bonding vs electronic defect generation", Diamond and Related Materials, 3, 462, 1994
- [6] V.S.Veerasamy et. al, "N-type doping of highly tetrahedral diamond-like amorphous carbon", J. Phys.: Condens. Matter, 5, L169, 1993