

RF-PECVD에 의해 증착된 a-C:H 박막의 물리적 및 전기적 특성 분석

Physical and electrical properties of a-C:H deposited by RF-PECVD

김인준*, 김용탁**, 최원석*, 윤대호**, 홍병유***

(In-Jun Kim*, Yong-Tak Kim**, Won-Seok Choi*, Dae-Ho Yoon**, Byung-You Hong***)

Abstract

Thin films of Hydrogenated amorphous carbon(a-C:H) are generally exhibited by high electrical resistivities from 10^2 to $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, resulting in an interesting material for high power, high temperature MIS devices applications^[1].

The hydrogenated amorphous carbon(a-C:H) films were deposited on silicon and glass using an rf plasma enhanced CVD method. The resultant film properties were evaluated in the respect of material based on r.f. power variation. The hydrogenated amorphous carbon(a-C:H) films of thickness ranging from 30 to 50 nm were deposited at the pressure of 1 torr with the mixture of methane and hydrogen. We have used FT-IR(Fourier transform IR) and AFM(Atomic force microscopy) for determining physical properties and current-voltage(I-V) measurement for electrical properties.

Key Words : hydrogenated amorphous carbon(a-C:H); RF plasma enhanced CVD; MIS

1. 서 론¹⁾

Diamond-like Carbon(DLC)이라 불리어지는 a-C:H 박막은 높은 경도(900 ~ 6000 Hv, kg/mm^2) 및 낮은 마찰계수(0.01 ~ 0.28), 낮은 광학 손실(0.4 ~ 40 μm), 내화학성($3\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$, 80 °C), 전기절연성($10^7 \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) 등 다이아몬드와 유사한 성질을 가지고 있는 물질로 알려져 있다^{[2]-[3]}. a-C:H 박막은 증착방법이나 각 공정의 증착 조건에 따라 밀도, 굴절율, E_{opt} , 전기저항 및

유전상수 같은 물성이 1971년 S .Aigenberg^[4]에 의해 처음으로 합성된 이후 결정되는 특징을 갖고 있어 여러 분야에서 많은 연구가 이루어져 왔다.

대표적인 합성 방법으로 hot filament CVD법, microwave plasma enhanced CVD법 그리고 rf plasma CVD법등의 기상합성법과 sputtering과 e-beam등의 PVD법이 대표적이다. 본 실험에서 사용하는 RF-PECVD 방식은 대면적 증착이 용이하고 증착 속도가 빠르며 스텝 커버리지(step coverage)가 우수하기 때문에 채택하였다.

플라즈마 CVD법으로 증착되는 박막에서는 조건에 따라 화학적 반응에 의한 증착과 이온 충돌에 의한 스퍼터링이 동시에 일어나게 된다. 그리고 a-C:H박막은 플라즈마내의 ion bombardment의 정도에 따라 박막내의 존재하는 C-C(607 kJ/mol), C-H(337 kJ/mol)결합의 농도를 변화시킬 수 있다

* : 성균관대학교 정보통신공학부
(수원시 천천동 300,
Fax:031-290-7191
E-mail : injun2008@mail.skku.ac.kr)
** : 성균관대학교 신소재공학과
*** : 플라즈마 응용 표면 기술 연구센터

고 알려져 있다^[5].

그러므로 본 연구에서는 첫째, ion bombardment를 변화시킬 수 있는 증착 변수로서 RF Power를 변화시키면서 그에 따른 a-C:H 박막의 표면조도 및 C-H 결합 밀도 등을 AFM(Atomic Force Microscopy)과 FT-IR(Fourier transform IR)으로 살펴보고 둘째, 실리콘웨이퍼 위에 a-C:H 박막을 성장 시킨후 thermal evaporator로 각각 Schottky-Ohmic contact을 하여 MOS Measurement를 사용 전류-전압 측정에 의한 누설 전류특성을 분석함으로써 r.f. Power변화에 따른 박막내의 원자 상 수소의 역할을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 방법

본 실험에서 a-C:H 박막을 제조하기 위해 사용한 플라즈마 화학기상 증착 장치는 반응 가스 공급계 (reactants gas delivery system), 반응관 (reaction chamber system), 진공장치 (vacuum system) 그리고 r. f. power 공급계로 구성되어 있으며, 그림 1에 나타내었다. 이 장치는 증착실과 준비실로 구성된 load-lock type의 r. f. 용량결합 (capacitive coupling)방식에 평행 평판형 전극구조를 가지고 있으며, 종래의 PECVD와는 달리 시료의 증착면이 아래로 향하고 있는 depo-up 방식으로 불순물에 대한 오염을 줄일 수 있다. 플라즈마는 양전극사이에서만 효과적으로 발생하도록 하였으며, 시편의 온도를 측정 및 조절하기 위해서 k-type의 열전대와 온도조절기를 사용하였다.

반응 가스 공급계는 a-C:H 박막을 제조하기 위해 필요한 반응가스와 이들 가스의 유속을 정확하게 조절하여 반응관까지 오염 없이 공급해주는 MFC (mass flow controller), gas line으로 구성되어 있다. 반응가스로는 CH₄, H₂ (순도 99.99 %)를 사용하였으며 반응관의 purging 가스로는 N₂를 사용하였다.

a-C:H 증착층의 전기적인 특성을 측정하기 위하여 (100) 방위와 비저항값이 8 Ω·cm을 가진 p-type의 Si 웨이퍼를 사용하였고 19 mm × 19 mm 크기로 잘라 사용하였다.

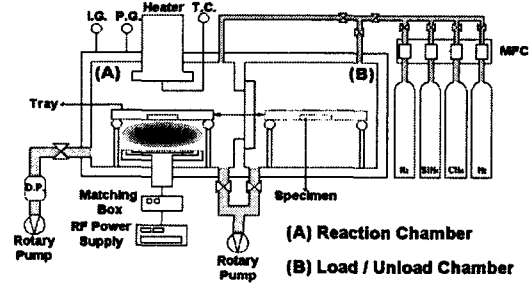


그림 1. RF-PECVD(Plasma enhanced CVD)의 시스템 모식도.

Fig. 1. Schematic diagram of RF-PECVD system.

증착전의 기판 위의 불순물을 제거하기 위하여 Si 웨이퍼는 과산화수소 (H₂O₂) + 황산 (H₂SO₄) = 1 : 5 용액에 90 ± 5 °C에서 10분간 세척 처리한 후, 탈이온수에 담그어 10분간 초음파세척을 하였다. 마지막으로 HF 용액으로 45초간 자연산화막을 식각 하였다. 위의 습식세척과 동시에 박막을 증착하기전에 수소 플라즈마로 10분간 건식세척을 하여 챔버를 cleaning함과 동시에 Si기판에 나타나 있는 dangling bond를 줄여주는 작업을 하였다. 아래의 표 1에 실험조건이 나타나 있다.

표 1. 실험 조건

Table 1. Deposition condition.

	시료1	시료2	시료3	시료4
Substrate temperature	350 · C	350 · C	350 · C	350 · C
Working pressure	1 torr	1 torr	1 torr	1 torr
CH ₄ concentration	4 sccm	4 sccm	4 sccm	4 sccm
H ₂ concentration	100 sccm	100 sccm	100 sccm	100 sccm
Deposition Time	2 min 30 sec	5 min	5 min	5 min
RF Power	300 W	200 W	250 W	300 W

이와 같이 증착된 비정질 카본 박막의 표면은 AFM으로 관찰하였고 박막의 C-H 결합구조는 FT-IR으로 측정하였다. 또 박막의 누설전류특성을 조사하기 위해 MOS Measurement를 사용하여 전류-전압 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 H₂ flow: 96 sccm, CH₄ flow: 4 sccm, 기판 온도: 350 °C, 압력: 1 torr 의 조건에서 RF Power를 200 W, 250 W, 300 W로 5분간, 300 W로 2분 30초간 증착된 a-C:H 박막의 표면 형상을 AFM으로 관찰한 것이다. RF Power 200 W에서 300 W로 변화함에 따라 박막의 표면 거칠기(Rms roughness)값이 0.042 nm에서 0.067 nm로 점차적으로 증가함을 볼 수 있다. 이는 Power가 증가할수록 이온 충돌 에너지 증가에 의해 높아진 플라즈마 상태의 열전자가 CH₄와 충돌에 의해 CH₄ 분해를 가속시킴으로서 반응성 이온이나 반응 활성 중수가 음극의 기판으로 가속되는 구동력을 증가시킨다고 볼 수 있다. 결국 이온 충돌에너지 증가에 따라 반응 라디칼의 농도가 증가하여 크기가 작은 결정립들이 빠르게 성장함으로써 점차적으로 박막 표면이 거칠어지는 것을 볼 수가 있다.

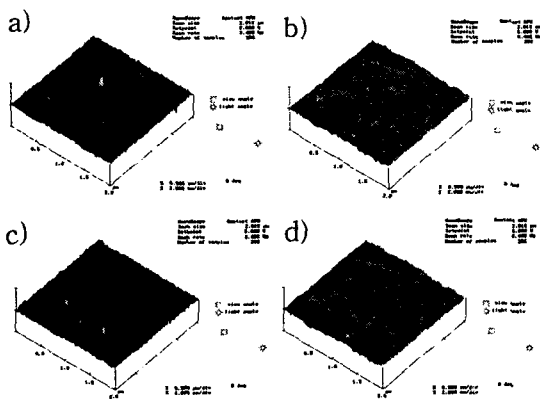


그림 2. a-C:H박막의 AFM

- a) 시료1 (rms roughness - 0.066 nm)
- b) 시료2 (rms roughness - 0.042 nm)
- c) 시료3 (rms roughness - 0.059 nm)
- d) 시료4 (rms roughness. - 0.067 nm)

Fig. 2. AFM images of a-C:H films

박막내의 수소변화를 알아보기 위해 FT-IR를 사용하여 분석하였다. 표 2는 Dischler에 의해 벤젠(C₂H₆)으로 증착된 박막을 이용하여 FT-IR를 분석한 것이다^{[6]-[7]}. 400 ~ 4800 cm⁻¹ 피크영역에서 a-C:H 박막의 대표적인 흡수 스펙트럼을 중심으로 대략 2900 cm⁻¹에서 넓은 흡수 band로 표현된다. 이 band는 C-H stretching vibration 영역(2800 ~ 3100 cm⁻¹)과 일치한다. 그리고 실험한 박막의 두께가 너무 얇기 때문에 1600 cm⁻¹에서 C=C bond의 stretching vibration으로 표현되는 흡수 band는 관찰되지 못했다.

표 2. a-C:H 박막의 C-H 결합

Table 2. C-H stretch absorption bands for Hydrogenated amorphous carbon

	Vibration frequency (cm ⁻¹)
	From refs. 6 and 7
CH sp ¹	3305 - 3300
CH sp ² (aromatic)	3050 - 3060
CH ₂ sp ² (olefinic)	3020 - 3025
CH sp ² (olefinic)	3000
CH ₃ sp ³ (asymmetrical)	2960 - 2970
CH ₂ sp ² (olefinic)	2950 - 2945
CH ₂ sp ³ (asymmetrical)	2925 - 2920
CH sp ³	2925 - 2920
CH ₃ sp ³ (symmetrical)	2870 - 2875
CH ₂ sp ³ (symmetrical)	2855 - 2850

그림 3은 r.f. power만 변화시키고 나머지 증착 조건들은 고정된 상태에서 증착한 박막의 FT-IR 분석 결과 그림이다. 이 그림에서 볼 수 있는 stretching vibration은 크게 sp² CH₃ (2850 cm⁻¹, symmetrical), sp³ CH₂ (2920 cm⁻¹, asymmetrical), sp³ CH₃ (2970 cm⁻¹, asymmetrical)로 이루어져 있다. 이 세 개의 피크는 r.f. Power, 즉 ion bombardment가 증가할수록 감소되는 경향을 보이는데, 이는 C-C 결합보다 상대적으로 약한 결합을 하고 있는 C-H 결합이 파괴되어 그 결과로 정량적이지는 않지만 박막내의 수소량이 감소되는 것을 볼 수가 있다.

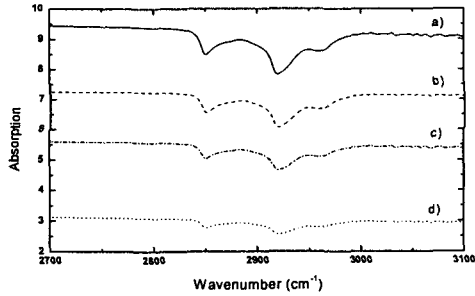


그림 3. r.f. power 변화에 따른 a-C:H 박막의 FT-IR spectra. a) 300 W, 2 min 30 sec b) 200 W, 5 min c) 250 W, 5 min d) 300 W, 5 min

Fig. 3. FT-IR Spectra as a function of r.f. power.

r.f. Power의 증가로 인한 누설 전류 특성을 알아보기 위해 a-C:H 박막을 CVD로 증착한 후 열 증발 장치(thermal evaporator)를 이용하여 a-C:H 박막 전면에는 지름 약 1 mm인 shadow mask로 Gold를 1000 Å 정도의 두께로 Schottky contact를 만들었고 Si기판 뒷면에도 같은 방법으로 Al를 사용하여 ohmic contact를 만들어 주었다. 이와 같은 MIS구조를 통하여 MOS Measurement장비를 사용하여 전류-전압 특성을 관찰하였다.

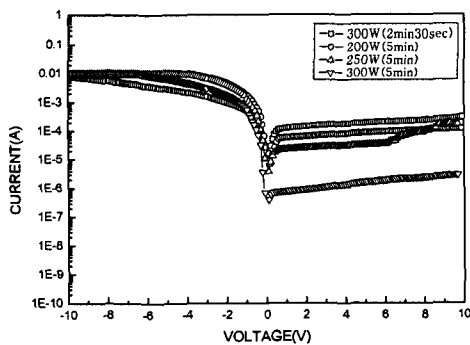


그림 4. r.f. power 변화에 따른 I-V 특성곡선
Fig. 4. Current-voltage characteristics as a function of r.f. power

그림 4는 RF-Power 변화에 따른 a-C:H 박막의

I-V 특성을 나타내고 있다. 모든 박막은 모두 선형적인 I-V 특성의 ohmic 거동을 보이고 있다. r.f. power가 증가할수록 200 W에서 약 10^{-4} A인 전류가 300 W에서 10^{-7} A 정도로 좋아지는 누설 전류 특성을 볼 수 있다. 이는 power가 증가함에 따라 박막의 밀도가 조금씩 증가하면서 전자나 정공의 캐리어 이동을 방해하는 공극(void)에 의한 트랩(trap) 현상이 줄어드는 것으로 추정할 수 있다. 또 이 현상을 다른 한편으로 생각해 보면 수소화된 비정질 탄소 박막의 경우 박막 내에 존재하는 수소 원자는 전기적으로 활성적인 trap site일 수도 있다. 따라서 수소가 박막 내에 많이 존재한다는 것은 전기적으로 활성적인 trap이 증가한다는 것을 의미하기 때문에 누설 전류가 높아진다. 따라서 그림 3에서 sp^3 - CH_n 결합이 가장 많은 시료 2가 누설 전류가 높고 가장 낮은 시료 4가 낮은 누설 전류 특성을 볼 수 있다.

4. 결론

CH_4 와 H_2 의 합성가스로 RF-PECVD에 의한 a-C:H 박막을 증착하였다. 증착된 박막은 이온 충돌 에너지에 의한 박막의 물성 및 결합 구조를 AFM과 FT-IR를 통해 알아 보았고 MIS구조를 제작하여 누설 전류 특성을 고찰하였다.

r.f. power에 따른 이온 충돌 에너지는 플라즈마 내의 열전자를 활성화 시켜 CH_4 분해를 가속시킴으로서 반응성 이온이나 반응 활성중수가 증가하게 된다. 이로 인해 크기가 작은 결정립들의 빠르게 성장함으로써 표면의 roughness는 증가하는 것을 AFM을 통해 볼 수 있었다.

r.f. power의 증가는 이온 충돌 에너지를 증가시키고 이로 인해 C-C 결합보다 상대적으로 약한 C-H 결합이 파괴되어 박막내의 수소량이 감소되는 것을 FT-IR를 통해 추측할 수 있었다.

MIS구조에서 insulator로 사용된 a-C:H 박막은 power가 증가함에 따라 누설 전류가 10^{-4} A에서 10^{-7} A로 좋아지는 것을 볼 수 있다. 이는 power의 증가로 인한 밀도의 증가가 전자나 정공의 캐리어 이동을 방해하는 공극(void)를 낮추는 현상으로 기인된다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 플라즈마 연구센터(CAPST)의 지원에 의하여 연구 되었음.

참고 문헌

- [1] A. Grill, B. Meyerson, in: K. E. Spear, J. P. Dismukes (Eds.), *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, Wiley, New York, pp. 91, 1994
- [2] S. Praver, R. Kalish, M. Adel, and V. Richter, *J. Appl. Phys.*, 61, pp. 4492, 1987
- [3] T. Datta, J. A. Woolam, and W. Notohamiprodjo, *Appl. Phys. Commu.*, 5, pp. 263 1985
- [4] S. Aisengerg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, 42, pp. 2953, 1971
- [5] J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt and B. Dishler, *J. Appl. Phys.*, 65, pp. 3914, 1989
- [6] B. Dischler, A. Buhenzer and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, 42 pp. 636, 1983
- [7] B. Dischler, R. E. Sah, P. Koidl, W. Fluhr and A. Wokaun, in C. J. Timmermans (ed.), *Proc. 7th Int. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC 7)*, Eindhoven, July 1985, IUPAC Subcommittee of Plasma Chemistry, Eindhoven, Vol. I, pp. 45, 1985