

탄소비율에 따른 Diamond-like Carbon Film의 광학적 및 기계적 특성

Optical and Mechanical Properties of Diamond-like Carbon Film with Variation of Carbon Ratio

윤덕용¹, 박용섭¹, 최원석², 홍병유^{1,a}

(Deok-Yong Yun¹, Yong-Seob Park¹, Won-Seok Choi², and Byungyou Hong^{1,a})

Abstract

Optical and mechanical properties of diamond-like carbon (DLC) films synthesized by RF plasma enhanced chemical vapor deposition were investigated as a function the C/H ratio in gas mixture. The C/H ratio was varied from 6 to 10 %, adjusting the amount of CH₄ and H₂ as the source gas. The optical and mechanical properties of DLC films were characterized by UV spectrometer, Ellipsometer and Nano-indenter. The change of the C/H ratio during synthesis of DLC films had many effects on the growth rate, transmittance, refractive index and hardness. The growth rate of the films increased exponentially with the increase in C/H ratio. The hardness of the films showed the tendency to improve with increasing C/H ratio, whereas the transmittance decreased. The refractive index was varied from 2.03 to 2.17, and these refractive indexes close to 2.0 indicates that it can be applied to Si-based solar cell.

Key Words : Diamond-like carbon, Anti-reflection coating, Solar cell, Carbon ratio

1. 서 론

Diamond-like carbon (DLC)는 탄소 이온의 높은 에너지를 이용하여 기판에 증착되는 비결정질 박막형태로서, 대부분 sp²와 sp³ 결합을 하고 있다. DLC 박막은 뛰어난 경도와 화학적 안정성뿐만 아니라 다른 금속과의 내용착력이 우수하며 높은 광투과율 등의 장점을 갖는다[1-4]. 또한 합성조건을 달리하여 박막의 특성을 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[5]. 최근 태양전지에 대한 관심이 상당히 늘어나고 있다. 그 중 상당한 부분을 차지하는 태양전지가 실리콘을 기반으로 하는 것이다. 여기서 사용되는 실리콘은 일반적으로 30 % 이상의

빛을 반사하는 것으로 알려져 있다[6]. 이 문제점을 보완하기 위해, SiO₂, TiO₂, Si₃N₄, SiN:H, ZnO, ZnS, MgF₂ 물질들이 태양전지 반사방지막으로 연구 및 응용되고 있다[7-9]. 또한, DLC 박막도 반사방지막으로써 가능성을 가지고 이에 대한 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 메탄가스의 유량을 조절함으로써 C/H의 비율을 달리하여, DLC 박막을 RF-plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 기법을 이용하여 증착하였다. 태양전지 반사방지막으로 응용하기 위해, 증착된 DLC 박막은 광학적·기계적 특성 분석을 통해 그 가능성을 확인하고자 하였다.

1. 성균관대학교 정보통신공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
2. 한밭대학교 전기공학과
a. Corresponding Author : byhong@ece.skku.ac.kr
접수일자 : 2008. 4. 7
1차 심사 : 2008. 8. 19
심사완료 : 2008. 8. 22

2. 실험

본 실험에서는 CH₄ 와 H₂ 가스를 사용하여, 그림 1에 나타나있는 13.56 MHz RF-PECVD 장비를

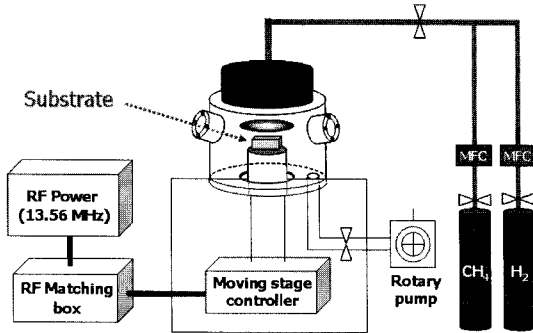


그림 1. DLC 박막의 합성에 사용된 RF-PECVD 장비 개략도.

Fig. 1. Schematic of RF-PECVD machine for synthesis of DLC films.

통해 C/H 비율에 따라 DLC 박막을 합성하였다. 실험에 사용된 기판은 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기의 p-type Si (100)과 코닝 glass를 사용하였으며, trichloroethylene (TCE), 아세톤, 메탄올, D.I. water에서 각각 10분간 초음파 세척 후, Si 기판은 1:10 HF용액에서 45초간 처리하여 기판표면의 자연 산화막 및 불순물을 제거하였다. 또한, DLC 박막을 증착하기 전에 표면의 불순물 제거 및 박막의 접착력을 향상시키기 위해, 준비된 기판은 H_2 가스 70 sccm를 챔버 내로 흘려보내며 150 W, 1 Torr의 조건하에서 5분 동안 전처리를 하였다. DLC 박막의 합성은 CH_4/H_2 비율을 조절하여, 표 1에 나타나 있는 조건하에서 이루어졌다. 제시된 탄소비율은 식 (1)과 (2)의 관계식에 의해 계산되어 6~10 % 까지 변화시킴으로써 샘플이 준비되었다.

$$X_C = \frac{C}{C+H} \times 100(\%) \quad (1)$$

$$X_H = \frac{H}{C+H} \times 100(\%) \quad (2)$$

Si 및 코닝 glass 기판에 증착된 DLC 박막은 광학적·기계적 특성의 분석을 위해 UV-Vis spectrometer, Spectral ellipsometer, Nano-indenter를 사용하여 박막의 투과도, 굴절률 및 경도를 각각 측정하였다.

표 1. 합성 조건.

Table 1. Synthesis condition.

Deposition parameters		Conditions
Substrate		p-type Si (100)
RF power		150 W, 13.56 MHz
Working pressure		1 Torr
Deposition gas	H_2 flow	70 sccm
	CH_4 flow (Carbon ratio)	28 sccm (10 %)
		22.90 sccm (9 %)
		18.67 sccm (8 %)
15.09 sccm (7 %)		
Temperature		No heating

3. 결과 및 고찰

박막의 특성을 분석하기 위해 모든 샘플은 약 100 nm의 두께로 동일하게 증착되었고, 각 조건에 대한 증착속도는 a-step을 사용하여 표 2에 나타내었다. 증착속도를 보면 탄소비율이 증가함에 따라 점차적으로 증가하는 것을 보여주고 있다. 증착속도는 가스분자 내의 탄소수에 크게 의존하는데 이는 분자량에 따른 이온화율의 차이와 기판에 도달하는 이온당 탄소량의 차이에 기인하는 것으로 보인다[9].

표 2. DLC의 증착률.

Table 2. Growth rate of DLC.

Carbon ratio (%)	6	7	8	9	10
Growth rate (nm/min)	6.737	8.040	11.544	17.793	30.733

그림 2는 탄소비율에 따른 DLC 박막의 굴절률을 나타낸 것이다. 굴절률은 탄소비율이 증가함에 따라, 2.03~2.17사이의 값을 가지며 증가하는 경향을 보이고 있는데 이러한 굴절률의 증가는 disordered sp^2 구조가 늘어나면서 박막의 밀도가 높아지는 것으로 보인다[11,12]. 실리콘을 기반으로 하는 태양 전지의 반사방지막은 1.9 정도가 적당한데, 이는 공기의 굴절률과 기판의 굴절률을 고려하여 계산된 것이다[9]. 반사방지막으로 요구되는 값과 실제 DLC 박막의 굴절률을 보면 2.0 정도로 근사한데 이를 바탕으로, DLC 박막이 반사방지막으로 적절한 값을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다.

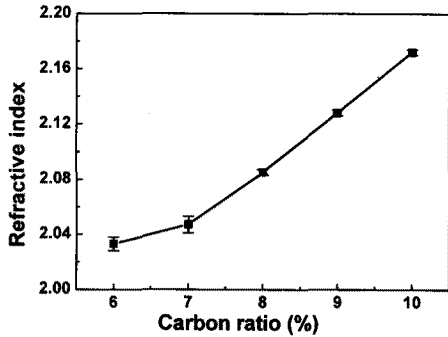


그림 2. 탄소비율에 따른 DLC 박막의 굴절률.
 Fig. 2. The refractive index of DLC films with an increase in carbon ratio.

태양전지 반사방지막으로 중요한 요인중 하나인 투과도는 유리기판위에 증착 후, UV-spectrometer를 사용하여 측정되었고, 그림 3에 그 결과를 나타내었다. 전체적으로 보면, 모든 샘플에 대해 75 % 이상의 투과율을 보이고 있으며, 증가하는 탄소비율에 따라, 투과도가 조금씩 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히, 탄소비율이 6 %에서는 단파장 영역에서 상당한 증가를 확인할 수 있다. 이러한 결과들은 탄소비율의 차이에 의해 DLC 박막내의 구조가 변화되었고, 이로 인해 투과도의 차이가 생긴 것으로 판단된다[14].

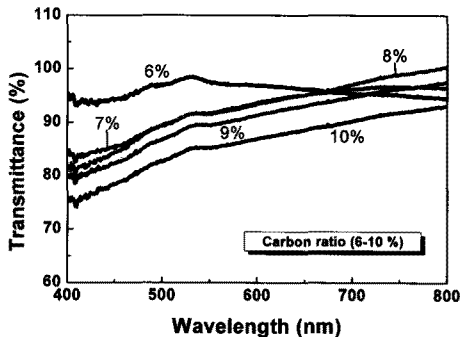


그림 3. 탄소비율에 대한 파장에 따른 DLC 박막의 투과도.
 Fig. 3. The transmittance of DLC films as a function of the wavelength for carbon ratio.

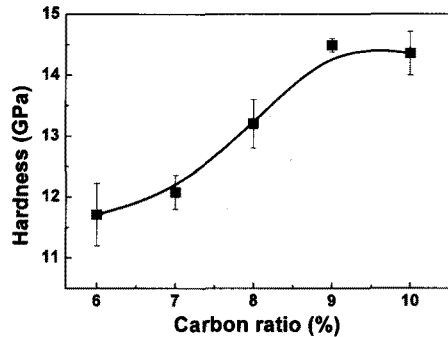


그림 4. 탄소비율에 따른 DLC 박막의 경도.
 Fig. 4. The hardness of DLC films as a function of carbon ratio.

그림 4는 탄소비율에 대한 DLC 박막의 경도를 보여주고 있으며, 12~15 GP정도의 높은 경도를 가지고 있다. 일반적으로, 대부분의 수소는 DLC 박막 내에서 sp^3 구조의 형태로 결합을 한다고 알려져 있다[10]. 본 연구에서 실제로 DLC 박막 내에 수소의 양이 측정되진 않았지만, sp^3/sp^2 의 비율이 탄소비율이 증가함에 따라 감소한다고 예상할 수 있다. 즉, DLC 박막 증착 시, 수소의 함량이 많아지면, 물리적 및 기계적 특성에 많은 영향을 미치는 sp^3 구조의 비율이 상대적으로 증가한다고 볼 수 있다. 하지만, 그림 4는 예상과 달리 오히려 sp^3 결합비가 증가하여도 경도는 오히려 감소하게 되는데, 이는 수소의 dangling bond가 passivation되면 탄화수소의 3차원적인 crosslinking은 그만큼 감소하게 되기 때문이다[15].

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘을 기반으로 하는 태양전지의 반사방지막으로서 응용을 위해, RF-PECVD 장비로 합성된 DLC 박막을 탄소비율에 따라 광학적·기계적 특성분석을 하였다. 탄소와 수소비율을 조절하여 DLC 박막의 구조뿐만 아니라 특성도 변화함을 확인할 수 있었다. 동일한 두께로 증착된 DLC 박막의 굴절률과 투과도는 탄소비율을 낮출수록 반사방지막에서 요구되는 조건에 적절하였다. 반면에, 경도는 오히려 감소하는 경향을 보여, DLC 박막 합성시 적절한 탄소와 수소의 비율 조절이 필요하다. 본 실험을 통해 반사방지막으로써

가능성을 확인하였으며, DLC 박막을 사용하여 실제 실리콘 태양전지의 응용이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교 과학기술부 지정 플라즈마응용 표면기술연구센터의 지원과 특성화대학원사업을 위한 산업자원부의 출연금으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S. M. Mominuzzaman, K. M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, "Optical absorption and electrical conductivity of amorphous carbon", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p. 658, 1999.
- [2] P. Yang, N. Huang, Y. X. Leng, J. Y. Chen, R. K. Y. Fu, S. C. H. Kwok, Y. Leng, and P. K. Chu, "Activation of platelets adhered on amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition (PIII-D)", *Biomaterials*, Vol. 24, p. 2821, 2003.
- [3] Y. S. Park and B. Y. Hong, "Characteristics of hydrogenated amorphous carbon(a-C:H) thin films grown by close field unbalanced magnetron sputtering method", *J. of KIEEME (in Korean)*, Vol. 17, No. 3, p. 278, 2004.
- [4] W. S. Choi and B. Y. Hong, "A study on tribological properties of diamond-like carbon thin film for the application to solid lubricant of MEMS devices", *J. of KIEEME (in Korean)*, Vol. 19, No. 11, p. 1010, 2006.
- [5] M. Noda, T. Shinagawa, S. Kawai, and M. Umeno, "Microstructure and optical band gap control of DLC film deposited by pulsed discharge plasma CVD", *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, p. 646, 2008.
- [6] N. I. Klyui, V. G. Litovchenko, A. G. Rozhin, V. N. Dikusha, M. Kittler, and W. Seifert, "Silicon solar cells with antireflection diamond-like carbon and silicon carbide films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 72, p. 597, 2002.
- [7] J. Q. Xi, Martin F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S. Y. Lin, W. Liu, and J. A. Smart, "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection", *Nature Photonics*, Vol. 1, p. 176, 2007.
- [8] I. Ay, and H. Tolunay, "Optical transmission measurements on glow-discharge amorphous silicon nitride films", *Turk. J. Phy.*, Vol. 25, p. 215, 2001.
- [9] J. Zhao and M. A. Green, "Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 38, p. 1925, 1991.
- [10] K. R. Lee and K. Y. Eun, "Diamond-like carbon film", *Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, Vol. 6, No. 4, p. 345, 1993.
- [11] E. F. Motta and I. Pereyra, "Amorphous hydrogenated carbon-nitride films prepared by RF-PECVD in methane-nitrogen atmospheres", *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 338-340, p. 525, 2004.
- [12] A. A. Evtukh, V. G. Litovchenko, N. I. Klyui, R. I. Marchenko, and S. Yu. Kudzinovski, "Properties of plasma enhanced chemical vapor deposition diamond-like carbon films as field electron emitters prepared in different regimes", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 17, No. 2, p. 679, 1999.
- [13] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, H. J. Scheibe, S. Voellmar, B. Schultrich, A. Breskin, R. Chechik, E. Shefer, D. Bacon, R. Kalish, and A. Hoffman, "Optical and photoemission studies of DLC films prepared with a systematic variation of the $sp^3:sp^2$ composition", *Dia. Relat. Mater.*, Vol. 6, p. 687, 1997.
- [14] S. Kaplan, F. Jansen, and M. Machonkin, "Characterization of amorphous carbon-hydrogen films by solid-state nuclear magnetic resonance", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 47, p. 750, 1985.