

PECVD로 합성한 다이아몬드상 카본박막의 전기적 특성

Electrical Properties of Diamond-like Carbon Thin Film synthesized by PECVD

최원석¹, 박문기², 홍병유^{3a}
(Won Seok Choi¹, Mungi Park², and Byungyou Hong^{3a})

Abstract

In addition to its similarity to genuine diamond film, diamond-like carbon (DLC) film has many advantages, including its wide band gap and variable refractive index. In this study, DLC films were prepared by the RF PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) method on silicon substrates using methane (CH₄) and hydrogen (H₂) gas. We examined the effects of the RF power on the electrical properties of the DLC films. The films were deposited at several RF powers ranging from 50 to 175 W in steps of 25 W. The leakage current of DLC films increased at higher deposition RF power. And the resistivities of DLC films grown at 50 W and 175 W were 5×10¹¹ Ωcm and 2.68×10¹⁰ Ωcm, respectively.

Key Words : DLC(Diamond-like carbon), PECVD(Plasma enhanced vapor deposition), Electrical properties

1. 서 론

다이아몬드상 카본 (Diamond-like Carbon; DLC) 박막은 비정질 카본 박막을 이르는 말로서 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 윤활성, 내마모성, 화학적 안정성, 전기절연성, 광학적 투과성을 가지고 있는 재료이다[1]. DLC 박막은 수nm의 결정질이 박막 내에서 관찰되기도 하지만[2] 대부분이 비정질이며, 다이아몬드나 흑연과는 달리 sp²와 sp³ 탄소결합이 혼합되어 있는 복합적인 구조를 갖는다. 그림 1의 sp³ 다이아몬드와 sp² 흑연의 구조에서는 4개의 전자 서로가 강한 σ 결합을 형성하고, sp² 결합구조에서는 전자 3개의 π orbital을 이룬다. DLC 박막은 증착 방법과 증착 변수 등에 따라 탄소결합구조와 조성이 쉽게 변하며 이로 인해 박막 자체의 물성이 바뀐다. 일반적으로 PECVD를 사용

하여 합성한 hydrogenated DLC 박막의 결합구조는 그림 2에서처럼 sp³ 결합이 다량 포함되어 있는 탄소 네트워크로 존재하며, 수소와 탄소의 결합은 sp³ 결합의 형태로 존재한다[3]. 이러한 DLC 박막은 내부 탄소 원자의 결합상태 (sp²/sp³ 비)를 조절함으로써 물성을 제어할 수가 있는데, DLC 박막의 높은 경도와 내마모성 등은 주로 σ 결합만을 형성하는 sp³ 결합에 기인하며, 광학적 전기적 특성은 σ 결합과 π 결합을 동시에 형성하는 sp² 결합에 기인한다[4]. DLC 박막에 수소가 존재하게 되면 sp³와 sp²의 dangling 결합을 패시베이션(passivation)시켜 안정화시키는 경향이 있고, 밴드갭 (band gap) 내에 존재하는 전자의 energy state를 제거하여 밴드갭을 증가시키는 역할을 한다. 그러나 수소의 증가로 인하여 박막 내부의 sp³ 함유량이 증가하여도 경도는 오히려 감소하는데 이러한 원인은 수소가 탄소의 dangling bond와 결합함에 따라 탄소의 3차원적인 crosslink를 감소시키는 현상 때문이다[5]. 이러한 DLC 박막의 중요한 변수중의 하나인 수소 함유량은 측정하기가 상당히 까다로운 물질로 ERDA, NRB와 일부 SIMS 장비 등을 사용하여 직접적인 측정이 가능하고 FT-IR 분석을 통해서도 간접적인 측정이 가능하다.

1. 한밭대학교 전기공학과
2. LG 디스플레이
3. 성균관대학교 정보통신공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
a. Corresponding Author : byhong@skku.edu
접수일자 : 2008. 7. 25
1차 심사 : 2008. 9. 22
심사완료 : 2008. 10. 20

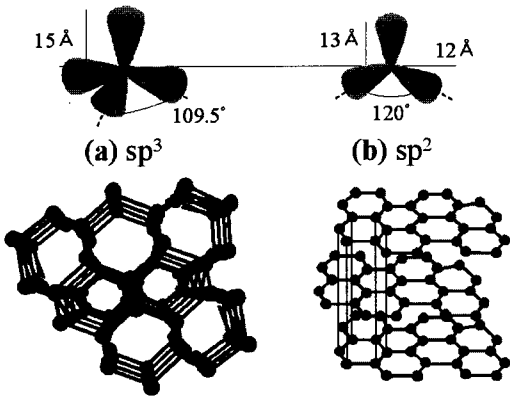


그림 1. Sp hybridization 결합과 결정구조, (a) sp^3 다이아몬드, (b) sp^2 흑연.

Fig. 1. Sp hybridization bonding and crystal structure, (a) sp^3 diamond, (b) sp^2 graphite.

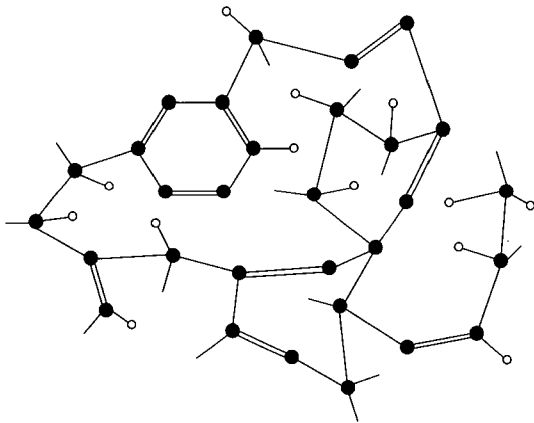


그림 2. Hydrogenated DLC (a-C:H) 박막의 결합 구조, ● sp^3 결합 탄소 원자, ● sp^2 결합 탄소 원자, ○ 수소 원자.

Fig. 2. Bonding structure of hydrogenated DLC (a-C:H) thin film, ● carbon atoms of sp^3 bonding, ● carbon atoms of sp^2 bonding, ○ hydrogen atoms.

살펴본 바와 같이 DLC 박막의 물성은 박막내부에 포함되어 있는 수소 함유량과 sp^3 결합 정도의 영향을 받으며, 절연체로부터 반도체에 이르는 광범위한 전기적 특성을 가질 수 있다. 일반적인 DLC 박막의 에너지 밴드 다이어그램을 그림 3에

나타내었다[6]. sp^3 결합을 구성하는 탄소 원자들 사이의 σ bonding과 C-H bonding은 가전자대 (valence band)의 σ 상태를 채우고, 비어있는 σ^* 는 전도대 (conduction band)에 해당되며, sp^2 결합의 π bonding은 π 상태를 채우고, π^* 상태는 비어있다.

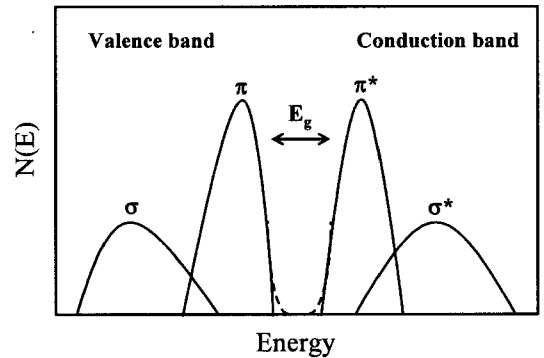


그림 3. DLC 박막의 에너지밴드 다이어그램[6].

Fig. 3. Energy band diagram of DLC thin film.

수소화된 비정질 탄소 박막 (a-C:H)의 경우 박막의 특성 변화는 박막내부의 sp^2/sp^3 비 변화와 수소 함유량의 변화에 의한 영향이 지배적일 것이다. 따라서 본 논문에서는 메탄과 수소 가스를 반응가스로 사용하여 RF PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) 방식으로 합성한 DLC 박막의 합성시 RF 파워에 따른 박막의 전기적 특성 변화를 살펴보았다.

2. 실험

그림 4는 본 연구에서 DLC 박막의 합성에 사용된 capacitive-coupled cathode 타입 RF PECVD 장비의 개략도이다. DLC 박막의 합성을 위한 반응 가스는 메탄 (CH_4) 과 수소 (H_2)를 사용하였다. 2 cm × 2 cm 크기의 p-type Si (100) 기판을 사용하였으며, 기판의 세척은 TCE (trichloroethylene), 아세톤, 메탄올, D.I. water에서 각각 10분간 초음파 세척 후 D.I. water와 10:1의 비율로 희석된 HF 용액에서 45초간 처리하여 Si 기판표면의 자연 산화막을 제거하였다. 준비된 기판을 반응기에 넣고 펌프를 사용하여 2 mTorr 이하까지 배기 후에 반응기내 플라즈마의 안정화와 기판표면의 불순물제거를 위하여 5분간 1 Torr 분위기에서 80 sccm의

수소를 사용하여 기판 표면 전처리를 하였다. DLC 박막의 합성시엔 반응기를 1 Torr로 유지시킨 상태에서 메탄과 수소 가스를 각각 20 sccm과 80 sccm 씩 유입시키고 동일조건하에 RF 파워를 50~175 W로 변화를 주어 DLC 박막을 합성하였다. 합성된 DLC 박막의 전기적 특성분석을 위해 열증발장치 (thermal evaporator)를 사용하여 Si 웨이퍼 후면과 박막 표면에 알루미늄 (Al) 전극을 각각 150 nm 두께로 증착한 Al/DLC/c-Si/Al 형태의 MIS 구조 소자를 제작하고 전류-전압 특성을 분석하였다.

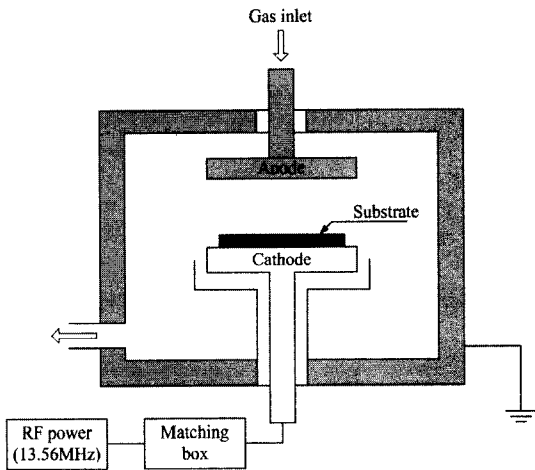


그림 4. 실험에 사용된 capacitive-coupled cathode 타입 RF PECVD 시스템의 개략도.

Fig. 4. Schematic of capacitive-coupled cathode type RF PECVD system used in this experiment.

3. 결과 및 고찰

그림 3에 정리된 것처럼 DLC 박막은 sp^3 와 sp^2 의 혼성체로서 큰 밴드갭을 가지는 $sp^3 \sigma-\sigma^*$ 결합과 작은 밴드갭을 가지는 $sp^2 \pi-\pi^*$ 결합에 의해 DLC 박막의 에너지 밴드 다이어그램이 결정된다. 이렇듯 박막내의 sp^3 와 sp^2 결합의 분포는 DLC 박막의 전기전도성에 큰 영향을 미친다. 이러한 물리적인 구조의 변화엔 박막 내부의 수소 함유량이나 DLC 박막 내부의 결합 (defect)과 합성장치의 이온화 에너지 또는 합성시의 전력이나 진공도 합성에 사용된 반응가스의 종류 등 많은 변수들에 의

한 영향을 받는다[7]. 또한 최근엔 질소 (N), 실리콘 (Si), 텅스텐 (W)과 같은 제 3의 원소들의 도핑 (doping)을 통한 DLC 박막의 전기적 특성 변화 등에 관한 많은 연구가 진행되어지고 있다[8].

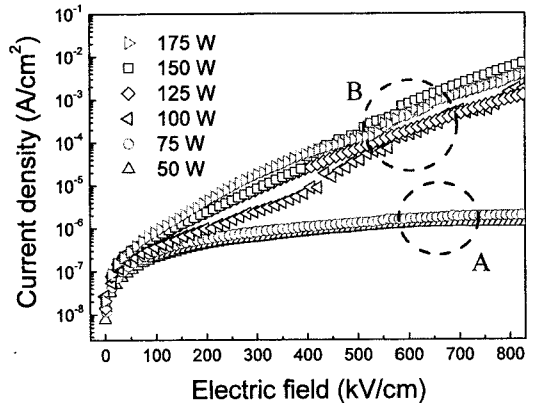


그림 5. RF 파워에 따른 DLC 박막의 전류-전압 특성.

Fig. 5. I-V characteristics of DLC thin film as a function of the RF power.

그림 5는 MIS 구조의 절연막 층에 RF 전력 변화에 따른 DLC 박막을 사용하여 측정된 전류-전압 (I-V) 결과를 log scale 그래프로 보여주고 있으며, 이러한 누설전류 특성은 합성시 RF 파워에 따라 크게 A, B의 두 가지 그룹으로 나눌 수 있으며, 특히 75 W와 100 W 사이에서 전기적 특성이 큰 변화를 나타내었다. 그룹 A (낮은 RF 파워: 50, 75 W)는 인가된 전압에 대하여 우수한 절연특성을 나타내고 있는 반면에 그룹 B (높은 RF 파워: ≥ 100 W)는 그룹 A에 비하여 절연특성이 좋지 못하다는 것을 알 수 있다. 합성시 RF 파워에 따른 DLC 박막의 저항치 (resistivity)를 구하기 위하여 그림 5의 그래프의 일부분을 linear scale로 나타내어 그림 6(a)에 정리하였고, 이 그래프의 기울기를 통해 박막의 전기 저항을 구하여 그림 6(b)에 정리하였다. 선행 연구의 Raman 분석 결과를 통해 박막 합성시의 RF 전력이 증가할수록 DLC 박막이 graphite-like 구조로 바뀌며 sp^2/sp^3 비가 증가한다는 것을 확인하였다[9]. 이러한 sp^2/sp^3 비의 증가는 간접적으로 박막 내부의 sp^2 함유량의 증가를 의미하며, 이는 π electron의 증가에 영향을 주어 결과적으로 $sp^2 \pi-\pi^*$ 결합을 증대시켜 에너지 밴드갭 (E_g)이 감소한다. 이러한 에너지 밴드갭의 변화

는 박막의 전도성에 영향을 미친다. 그림 6(b)에 합성전력의 변화에 따른 DLC 박막의 저항의 변화를 정리하였다. 50 W의 RF 전력에서 합성된 DLC 박막의 경우 $5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 의 높은 저항을 갖지만 합성전력이 증가할수록 박막의 저항이 작아지며 125, 150, 175 W의 경우 $3.2 \pm 0.5 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 로 10배 이상 저항값의 변화가 있음을 확인할 수 있다.

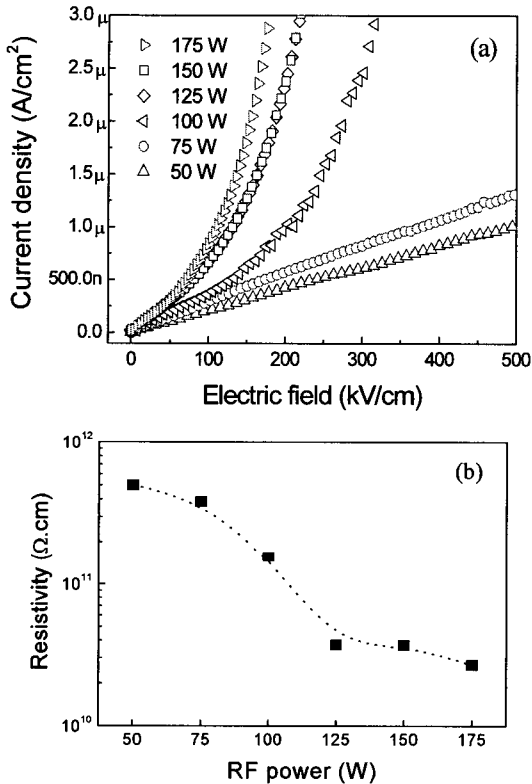


그림 6. RF 파워에 따른 DLC 박막의 전기적 특성, (a) 전류-전압 특성, (b) 저항.

Fig. 6. Electrical properties of DLC thin film as a function of the RF power, (a) I-V characteristics, (b) resistivities.

4. 결론

본 논문에서는 메탄과 수소 가스를 반응가스로 사용하여 PECVD 방식으로 합성한 DLC 박막의 합성 RF 파워에 따른 박막의 전기적 특성을 살펴 보았다. RF PECVD를 사용하여 합성한 DLC 박막

은 전류-전압 측정결과를 통해 RF 파워가 증가할수록 누설전류가 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 이는 합성시 RF 파워가 증가함에 따라 기판의 DC self-bias가 증가하여 DLC 박막 내부의 sp^2 cluster size와 밀도가 상승하며 흑연화가 촉진된 결과이다.

참고 문헌

- [1] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 8, p. 428, 1999.
- [2] T. Móri and Y. Namba, "Crystal structure of diamondlike carbon films prepared by ionized deposition from methane gas", *J. Appl. Phys.*, Vol. 55, p. 3276, 1984.
- [3] K. E. Spear and J. P. Dismukes, "Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology", John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [4] J. Robertson, "Amorphous carbon", *Curr. Opin. Solid. St. M.*, Vol. 1, p. 557, 1996.
- [5] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, S. Rotter, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. Marton, and J. W. Rabalais, "The effect of ion energy on the diamond-like/graphitic (sp^3/sp^2) nature of carbon films deposited by ion beams", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 3, p. 542, 1994.
- [6] J. Robertson, "Electronic structure of diamond-like carbon", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 6, p. 212, 1997.
- [7] 심경석, 이상렬, "펄스 레이저 증착법을 이용한 내마모성 DLC 박막의 제작 및 특성분석", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 5호, p. 456, 1999.
- [8] T. Takeno, H. Miki, T. Takagi, and H. Onodera, "Electrically conductive properties of tungsten-containing diamond-like carbon films", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 15, No. 11-12, p. 1902, 2006.
- [9] W. S. Choi, J. Heo, I. Chung, and B. Hong, "The effect of RF power on tribological properties of the diamond-like carbon films", *Thin Solids Films*, Vol. 475, p. 287, 2005.