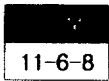


플라즈마 화학 기상 증착법으로 제작된 Diamond-Like Carbon 박막의 특성



Characterizations of Diamond-Like Carbon Films Prepared by the Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Method

김 종탁
(Chong-Tak Kim)

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films have been prepared by means of the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method using vertical-capacitor electrodes. The deposition rate in our experiment is relatively small compared with that in the conventional PECVD methods, which implies that the accumulation of the neutral CH_n radicals on the substrates due to the gravitational movement may not contribute to the deposition of DLC films. The hardness and the transparency were measured as a function of the ratio of the partial pressure of CH_4-H_2 mixtures or the hydrogen contents of specimens. The coefficients of friction between DLC films and a Si_3N_4 tip measured by using a lateral force microscope are in the range of 0.024 to 0.033 which depend on the hydrogen contents in DLC, and the surface roughness depends mainly on the deposition rate. The optical gaps increase with increasing the hydrogen contents. DLC films deposited on Pt-coated Si wafers show the stable emission characteristics, and the turn-on fields are in the range of 11 to 20 V/ μm .

Key Words(중요용어) : DLC films(유사다이아몬드 탄소 박막), PECVD(플라즈마 화학 기상 증착), Friction coefficient(마찰 계수), Optical gap(광학적 갭), Field emission current(전계방출 전류)

1. 서 론

최근에 DLC 박막은 낮은 전자 친화력과 화학적 불활성 때문에 전계 방출 미세 음극(field emission microcathode)¹⁾, 그리고 Si-팁 및 Mo-팁 전계 방출 소자(field emission array; FEA)²⁾에 대한 일함수 변조 박막에 유력시 되고 있다. 수소화된 비정질 탄소 박막 (또는 DLC)의 증착 방법 가운데 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법의 특징은 높은 증착률, step coverage의 우수성, 증착의 균일성, 대면적의 증착 등으로 반도체 공정과 병행되는 우수한 방법으로 간주되고 있다. 일반적인

PECVD 방법에서는 CVD 용기 안에 평행 전극판이 수평으로 배열되며 두 개의 전극은 각각 기판을 붙일 음극과 접지된 양극으로 사용된다. 이 경우, 두 전극 사이에서 CH_3 래디컬³⁾과 같은 생명력이 길고 큰 래디컬들과 용기 내의 원하지 않는 먼지들이 증력에 의하여 기판에 축적되어 강도가 크고 균일한 박막 형성을 방해하는 요인이 된다.

이 논문에서는 수직 평행판 전극을 갖는 CVD 용기를 이용한 PECVD방법에 의하여 DLC 박막을 제작하고 CH_4-H_2 의 혼합 기체의 분압의 비 및 DLC 박막에서의 수소 함량, 자체 전압 (self-bias voltage)등 증착 조건을 변화시킴으로서 미세 구조와 광학적 특성을 조사하였다. 또한 Pt-coated Si 위에 증착된 DLC 박막에 대한 전계 방출 전류 특성을 조사하였다.

* : 상지대학교 병설전문대학 전자과
(강원도 원주시 우산동 660, Fax: 0371-730-0770
E-mail : chongtk@unitel.co.kr
1997년 7월 1일 접수, 1998년 5월 11일 심사완료

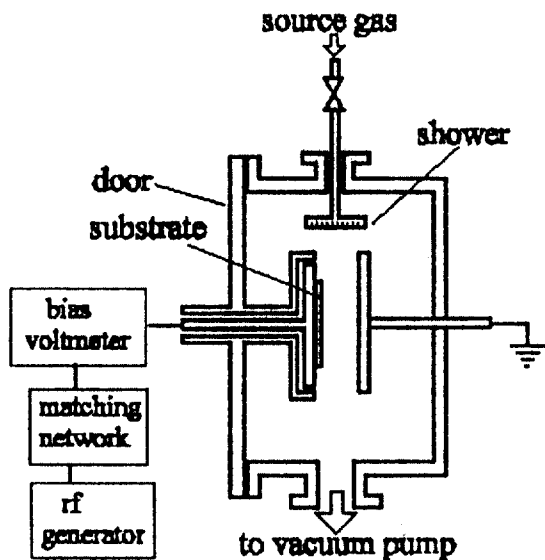


그림 1. 두 개의 수직 전극을 가진 PECVD 장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic illustration of our PECVD apparatus with two vertical electrodes.

2. 실험

DLC 박막은 그림 1에 나타난 바와 같이 수직 평행 전극을 갖는 PECVD 장치에 의해 제작하였다. 플라즈마 용기는 앞면의 면적이 $40 \times 40 \text{ cm}^2$ 이고 폭이 25 cm인 스테인레스로 이루어져있다. 수직문에 부착된 음극은 직경 20 cm의 원판형으로, 정합 회로와 자체 전압계를 통해 13.56 MHz의 rf-발진기에 연결되어 있고, 직경이 24 cm인 원판형의 접지된 양극은 극판 간격 조절을 용이하도록 제작하였다.

CH_4 와 H_2 의 혼합 기체가 분무기를 통해 플라즈마 용기로 주입되도록 장치하였다. 박막은 0.04~0.3 torr 범위 진공도에서 증착하였으며 자체 전압은 -100 V에서 -200 V로 조절하였다. 기관으로는 실리콘 웨이퍼, Corning 7059 유리 그리고 Pt-coated Si 즉 Pt(400nm)/Ti(50nm)/ SiO_2 (100nm)/ Si^d 를 사용하여, 은폴로 수직 음극판에 붙여 DLC 박막을 증착하였다. 박막의 두께는 Alpha Step (Tencor 200)을 사용하여 측정하였고 가시영역과 적외영역에 대한 광학적 흡수 스펙트럼의 측정은 각각 UV-VIS 분광계 (ARC Spectra Pro-275)와 FTIR (Nicolet Impact 420)을 이용하여 측정하였다. 표면 거칠기와 마찰 계수는 Scanning Probe Microscope (PSI Autoprobe AFM/LFM)을 사용하여 측정하였다. DLC 박막의 전

계 방출 특성은 $2 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 의 고진공하에서 조사되었다. 그림 2가 전자 방출 측정 장치의 개략적인 모형이다. 고전압원으로는 High Voltage Supply (Keithley, model 248)을 이용하였고, 전자방출전류는 Electrometer (Keithley, model 617)를 사용하여 측정하였다.

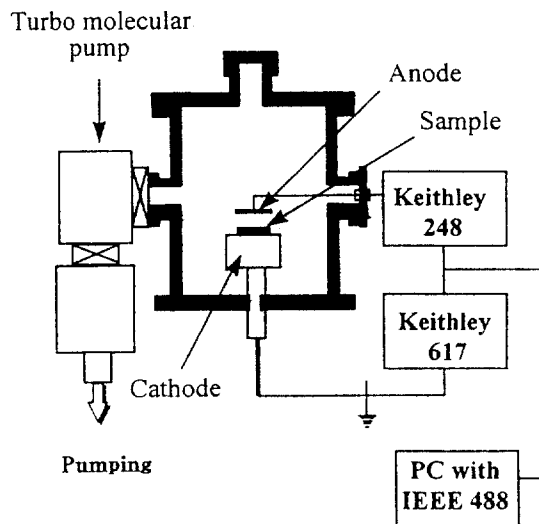


그림 2. 전자 방출 측정 시스템의 개략적인 모형.

Fig. 2. A schematic diagram of electron emission measurement system.

3. 결과 및 논의

CH_4 와 H_2 의 혼합기체를 이용하여 PECVD에 의해 제작된 DLC 박막의 두께 측정으로부터 구한 증착률을 그림 3과 같이 CH_4 와 H_2 의 분압의 비, $P[\text{CH}_4]/P[\text{CH}_4+\text{H}_2]$ 로 제시하였다. 여기서 $P[\text{CH}_4]$ 는 $70 \sim 250 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 로 변화시켰고 $P[\text{H}_2]$ 는 모든 시료에서 $40 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 로 일정하게 유지시켰다. 기대했던 바와 같이 $P[\text{CH}_4]$ 의 증가가 증착률의 증가를 초래하였다. 기체의 분압과 더불어 자체 전압은 증착률을 변화시키는 주요 증착 매개 변수 가운데 하나이다. 그림 4에는 자체 전압에 대한 증착률의 의존성을 나타내었다. 여기서 $P[\text{CH}_4]/P[\text{CH}_4+\text{H}_2]=0.67$ 로 고정시켰다. 증착률은 자체 전압을 -100에서 -200V로 증가시킴에 따라 약 3배 증가하였다. 이것은 혼합기체 안에서 분압보다는 자체 전압이 증착률을 제어하는데 지배적인 매개 변수가 된다는 것을 의미한다. 자체 전압의 표기시 -의 의미는 전자들이

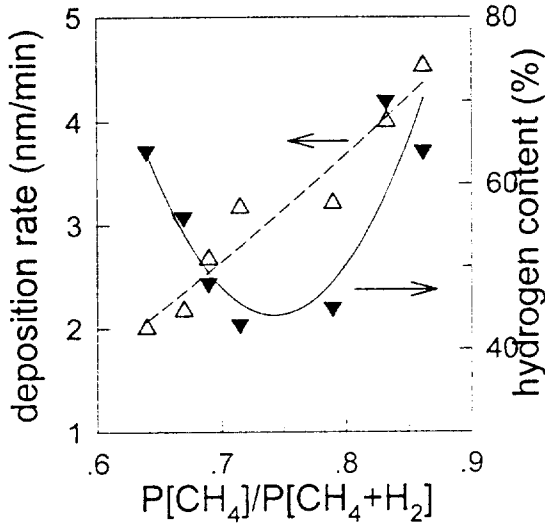


그림 3. P[CH₄]/P[CH₄+H₂]의 함수로 나타낸 DLC 박막의 증착률과 수소 함량.

Fig. 3. Plot of the deposition rate and the hydrogen content in DLC films as a function of P[CH₄]/P[CH₄+H₂].

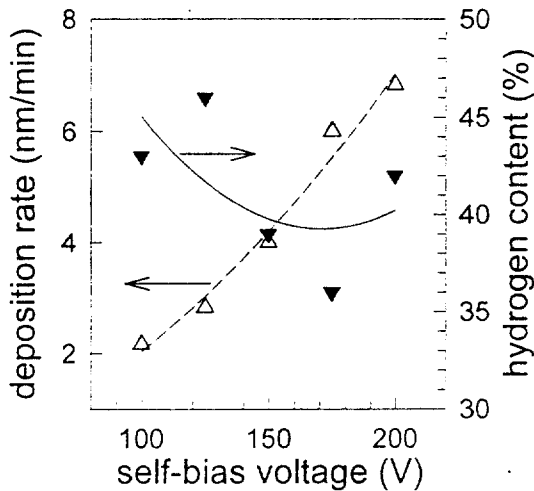


그림 4. 자체 전압의 함수로 나타낸 DLC 박막의 증착률과 수소 함량.

Fig. 4. Plot of the deposition rate and the hydrogen content in DLC films as a function of the self-bias voltage. Here, P[CH₄]/P[CH₄+H₂]=0.67.

사이에 는 어두운 이온 sheath영역이 형성되는데, 이 이온 sheath를 사이에 두고 플라즈마영역과 아래쪽 기판사이에 potential 차가 생기는데 이때 플라즈마 쪽이 상대적으로 +, 아래쪽기판이 -가 된다. 따라서 이온 sheath영역에서는 전압강하로 인해 자체전압이 형성되는데 자체전압의 표기시 -는 아래쪽 기판에 대한 값임을 뜻하는 것이다. 본 연구실에서 제작한 DLC 박막에 대한 증착률은 일반적인 PECVD 방법으로 제작한 시료들의 증착률에 비하여 작으며, 이는 중성의 CH₃ 라디칼과 같이 수명이 길고 큰 라디칼들이 DLC 박막의 증착에 상대적으로 기여하지 못한 데 기인한다고 생각한다.

기체 분압과 자체 전압과 같은 증착 매개 변수에 의해 만들어진 이온 충격 효과는 DLC 박막의 성질에 영향을 끼친다. 그림 5는 FTIR 분광계로 측정된 실리콘에 성막된 DLC 박막의 진동수 2900 cm⁻¹ 부근에서의 C-H stretch 흡수대를 나타낸다. 분압이 다른 경우 (그림5(a))와 자체 전압이 다른 경우 (그림5(b))의 DLC 박막에서 2870, 2930, 그리고 2950cm⁻¹에서 나타난 세 개의 분명한 흡수 피이크는 각각 CH₃(asymmetric), CH₂(asymmetric)와 CH, 그리고 CH₃(symmetric)에서의 수소에 의한 것으로, 모두 sp³-형태의 탄소와 결합되어 있다³⁵⁾. 다른 두 개의 피이크는 2980과 3000cm⁻¹에서 나타나는데 이는 각각 CH₂(olefinic)과 CH(olefinic)에 관련이 있는 것으로

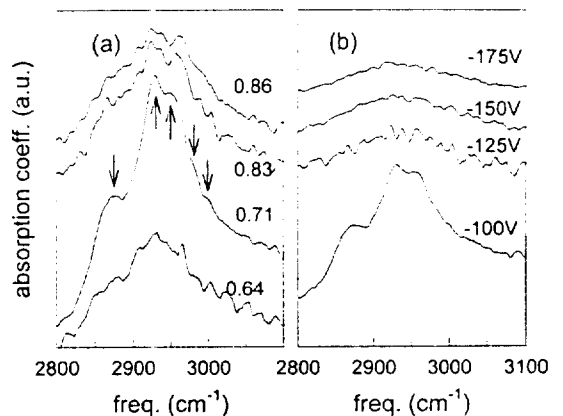


그림 5. (a) P[CH₄]/P[CH₄+H₂] 와 (b) 자체 전압에 따른 C-H stretch 흡수대와 연관된 FTIR 스펙트럼.

Fig. 5. FTIR spectra associated with the C-H stretch bands for (a) P[CH₄]/P[CH₄+H₂] and (b) different self-bias voltages.

ground를 통해 빠져나가게되어 플라즈마영역과 기판

이 역시 sp^3 -형태의 탄소에 결합되어 있다³⁵⁾. $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]=0.71$ 와 자체 전압 -100 V인 조건 하에서 제작된 DLC 박막에서 2900cm^{-1} 근처의 흡수 계수는 다른 DLC 박막의 흡수 계수 보다 크다. 즉, $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]=0.71$ 와 자체 전압 -100 V인 조건 하에서 제작된 DLC 박막에서 sp^3 -형태의 탄소 결합이 보다 많다는 것을 의미한다.

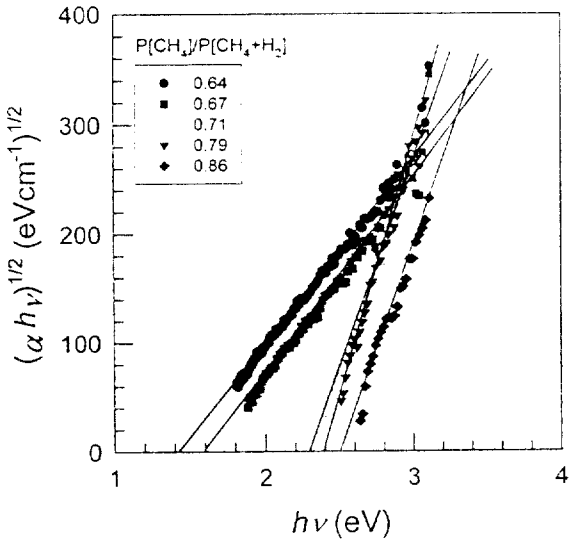


그림 6. $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 가 다른 DLC 박막에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 대 $h\nu$ 의 그림.

Fig. 6. Plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ for DLC films with different $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$.

DLC 박막에서의 수소함량은 그림 5에 제시된 바와 같은 FTIR 스펙트럼으로부터 구할 수 있다. 시료 내의 수소 농도 C_H 는 다음과 같이 주어진다⁶⁾.

$$C_H = A \int (\alpha/\omega) d\omega \quad (1)$$

여기서 A 는 상수로 $1.35 \times 10^{21} \text{cm}^{-1}$ 이고, α 와 ω 는 각각 흡수계수, cm^{-1} 단위의 진동수이며, 적분 구간은 C-H stretch 흡수대를 포함하는 $2800 \sim 3100 \text{cm}^{-1}$ 이다. 탄소(C)의 농도 $C_C = 1.77 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$ 를 이용하면 단위체적당 결합하고 있는 수소의 원자 비 즉 수소 함량을 알 수 있다. 이로부터 구한 DLC 내의 수소 함량의 결과를 그림 3과 4에 제시하였다.

그림 3에서 보면 $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]=0.71$ 에서 DLC 박막의 수소 함량이 최소인 40% 정도의 값을 나타내며, 그림 4에서와 같이 자체 전압을 -100 에서 -200V 로 증가시키기에 따라 수소 함량은 약간 감소함을 알 수 있었다. DLC 박막에서 수소 함량과 강도는 일반적으로 반비례하므로 그림 3과 4의 결과는 DLC 박막의 강도의 경향성을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

DLC 박막의 투명도의 척도인 광학적 갭은 $350 \sim 1100 \text{nm}$ 파장 범위에서 측정된 광투과도로 부터 결정하였다. DLC 박막의 광학적 갭 E_{opt} 는 다음의 관계식으로 부터 구할 수 있다⁷⁾.

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_{opt})^2 \quad (2)$$

여기서 $h\nu$ 는 입사광의 광자에너지이고, B 는 상수이다. 그림 6은 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 을 $h\nu$ 에 대하여 나타낸 것으로 α 가 $\sim 10^4 \text{cm}^{-1}$ 영역에서의 직선이 $h\nu$ 축과 만나는 점이 광학적 갭 E_{opt} 이며, 이를 $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 및 자체 전압의 함수로 그림 7에 나타내었다. E_{opt} 의 값은 $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 의 값 뿐만 아니라

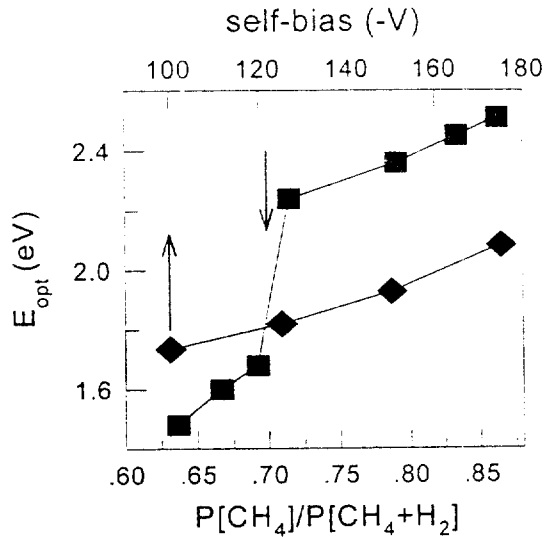


그림 7. $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 와 자체 전압의 함수로 나타낸 E_{opt} .

Fig. 7. Plot of E_{opt} as a function of both $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ and the self-bias voltage

라 자체 전압의 증가에 따라 증가한다. E_{opt} 의 증가는 sp^3 -형태의 CH_n 성분의 증가와도 관련이 있는 것으로 알려져 있으며, 자체 전압에 따른 DLC 박막의 E_{opt} 의 거동은 그러한 논의와 일치하지만 기체의 분압에 따른 E_{opt} 의 거동은 FTIR의 결과와 다소 차이를 보인다. 한편 plasma 내의 CH_n^+ 의 강한 충격에 의한 E_{opt} 의 감소⁸⁾는 본 실험에서는 나타나지 않는 것 같다.

증착 조건에 따른 수소 함량과 sp^3 -형태의 CH_n 성분은 박막의 미세 구조 및 강도에 영향을 줄 수 있다. 본 실험에서는 atomic force microscope (AFM)의 변형인 lateral force microscope (LFM)를 이용하여 표면 형상 구조와 강도의 척도로서의 DLC 표면의 마찰 계수를 측정하였다. LFM은 probing 팁과 시료 사이에 작용하는 측방향의 힘으로 부터 마찰 계수를 얻는데 사용될 수 있다.

그림 8에는 $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]=0.71$ 와 자체 전압 -100V인 조건으로 제작된 DLC 박막의 표면에 대한 (a)AFM과 (b)LFM 상을 나타내었다. Rms 거칠기는 AFM 상으로부터 구하며, 팁과의 마찰 계수는 그림 8(b)의 그림에 제시한 바와 같은 LFM상에서 마찰률 우프의 평균 높이로 부터 구할 수 있다. 본 실험에서 사용된 캔틸레버의 비틀림 상수가 알려져 있지 않기 때문에 Si_3N_4 -팁과 운모의 알려진 마찰 계수 $0.071^{(9)}$ 에 대하여 보정하는 방법으로 DLC의 마찰 계수를 결정하였다¹⁰⁾. 그림 9는 rms 거칠기와 마찰 계수를 기체 분압에 따라 나타낸 것으로, 이들 두가지 값은 $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 의 값의 증가와 더불어 증가함을 알 수 있다. Rms 거칠기는 시료의 증착물에 주로 의존하며, 마찰 계수의 거동은 E_{opt} 의 거동과 일치한다. 본 실험에서 제작한 모든 DLC 박막의 마찰 계수는 단단한 박막으로 간주하기에 충분한 작은 값을 가지며, 이러한 결과는 수직형의 PECVD 전극에 기인하여 상대적으로 낮은 증착률에서 나온 결과로 이해된다.

DLC는 낮은 전자 친화력을 갖기 때문에 DLC 박막으로부터의 전계 방출에 대하여 많은 연구가 집중되고 있다. 본 실험에서는 2×10^{-6} torr의 진공도에서 1×1 cm^2 의 Cu-양극과 $70\mu m$ 간격을 둔 Pt-coated Si 웨이퍼 위에 증착시킨 DLC 박막의 전계 방출을 조사하였다. 방출 전류-전압 특성은 그림 10과 같으며, 그림 11은 다음과 같은 Fowler-Nordheim 식을 이용하여 방출 특성을 구하기 위한 그림이다.

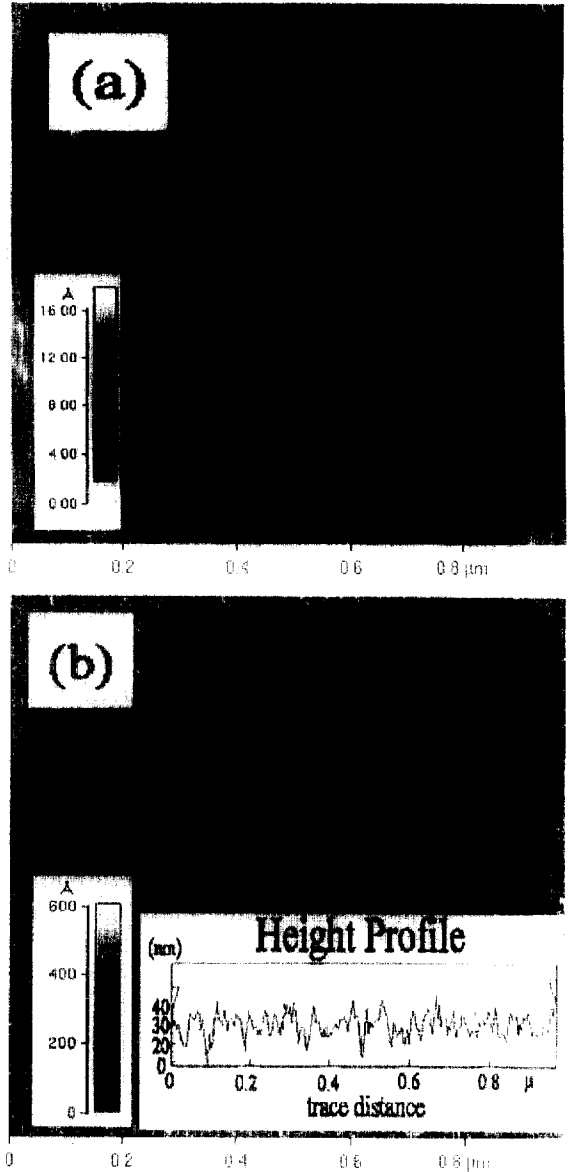


그림 8. $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 가 0.71인 DLC 박막 표면의 전형적인 (a) AFM 및 (b) LFM 형상.

Fig. 8. The typical (a) AFM and (b) LFM images of the surface of DLC film with $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]=0.71$.

$$J = a E^2 \exp(-b \phi^{3/2} / \beta E) \quad (3)$$

여기서 J 는 전류 밀도 (A/m^2)이며, a 와 b 는 상수,

E 는 전기장 (V/m), ϕ 는 유효 전위 장벽 높이 (eV), β 는 전계 방출 소자의 모양에 의존하는 상수이다. 그림 10과 그림 11로부터 구한 turn-on field는 11~20 V/ μ m 범위 안의 값을 가지며, 그림 10의 직선부의 기울기로 부터 구한 유효 전위 장벽 높이 ϕ 는 $\beta=1$ 에 대하여 0.07~0.16 eV의 범위의 값을 가진다. 본 실험에서는 DLC의 전계 방출 특성에 대한 $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 및 자체 전압과 같은 증착 매개 변수의 경향성이 확실히 나타나지 않았다. 그러나 2 nm/min의 낮은 증착률로 제작된 DLC 박막의 turn-on field와 ϕ 는 각각 11 V/ μ m, 0.07eV로 비교적 낮은 값을 나타내었다. 한편 일반적으로 DLC 박막에서 전계 방출 측정시 절연 파괴에 의한 화구 형성이 나타나는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 그러나 본 실험에서는 이와 같은 화구 형성에 의한 전계 방출 전류의 불안정성은 나타나지 않았다. 이는 하부전극으로 Pt를 사용하여 ohmic 접촉을 이루기 때문인 것으로 추측되며, 이를 근거로 한다면 PECVD에 의하여 제작된 DLC 박막들은 Si-팁 FEA에서보다는 Mo와 같은 금속-팁 FEA에 대한 일함수 변조 박막으로 사용할 경우 더욱 안정된 전계 방출 특성을 보일 것으로 기대한다.

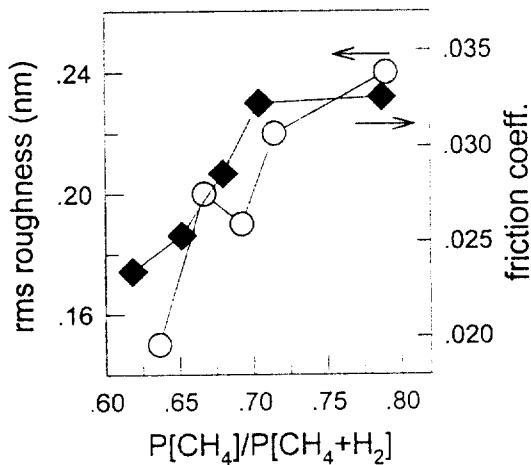


그림 9. $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 의 함수로 나타낸 DLC 박막의 rms 거칠기와 마찰 계수.
 Fig. 9. Plot of rms roughness and friction coefficient of DLC films as a function of $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$.

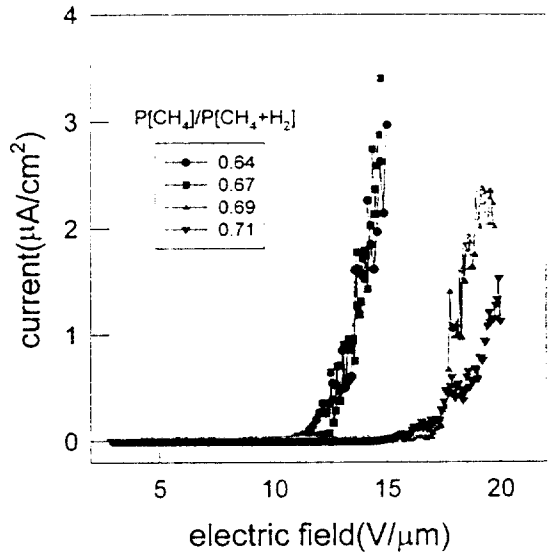


그림 10. $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 에 따른 DLC 박막의 전형적인 전계 방출 특성.
 Fig. 10. Typical emission characteristics of DLC films with different $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$.

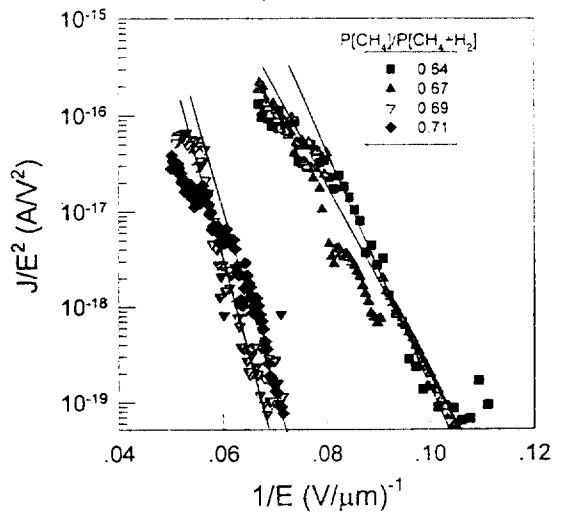


그림 11. $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$ 이 다른 DLC 박막의 Fowler-Nordheim 그림.
 Fig. 11. Fowler-Nordheim plot for DLC films with different $P[CH_4]/P[CH_4+H_2]$.

4. 결 론

수직평행판 전극을 사용한 PECVD 방법으로 제작된 DLC 박막들은 CH_n 래디컬의 기여가 적어서 낮은 증착률을 가지며, 이에 기인하는 강도와 투명도를 갖는다. $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 혼합기체의 분압과 자체 전압을 변화시킴으로서 DLC 박막들의 수소함량을 40% 이하로 낮출 수 있었으며, 2.5 eV의 광학적 갭을 갖는 강도가 큰 박막을 제작할 수 있었다. Pt-coated Si 웨이퍼 위에 증착된 DLC 박막들의 안정한 전계방출 전류 특성은 DLC 박막이 금속-팁 FEA의 일함수 변조 박막으로 적합하다고 간주된다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. Robertson, in proceedings of E-MRS symposium B, 1(1996).
2. K. C. Park, J. H. Moon, S. J. Chung, J. H. Jung, B. K. Ju, M. H. Oh, W. I. Milne, M. K. Han, and J. Jang, "Field emission properties of ta-C films with nitrogen doping", J. Vac. Sci. Technol., B 15, pp. 431-433, 1997.
3. N. Musukura, S. Inoue, and Y. Machi, "Deposition mechanism of hydrogenated hard-carbon films in a CH_4 rf discharge plasma", J. Appl. Phys., 72, pp. 43-53, 1992.
4. 이광배, 이경행, 이병로, "강유전성 $\text{Pb}_x(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 박막의 전기적 특성", 응용물리, 7, pp. 471-476, 1994.
5. M. Toguchi, A. Higa, T. Shima and M. Miyazato, "Configuration of Hydrogen in Sp^3 -Rich Amorphous Hydrogenated Carbon Films Prepared by RF Magnetron Sputtering of Graphite", Jpn. J. Appl. Phys., 33, pp. L747-750, 1994.
6. A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford and N. Maley, "Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon", Phys. Rev., B 45, pp. 367-377, 1992.
7. J. Tauc, Optical Properties of Solids, edited by F. Abeles, North-Holland, pp. 279, (1972).
8. P. Couderc and Y. Catherine, Thin Solid Films, 146, 93 (1987).
9. C. Putman, M. Igarashi and R. Kaneko, "Quantitative Determination of Friction Coefficients by Friction Force Microscope", Jpn. J. Appl. Phys., 34, pp. L264-267, 1995.
10. K. B. Lee, "Atomic force microscopy investigation of the surface characterization of sol-gel derived $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film", J. Vac. Sci. Technol B, (1997) submitted.
11. L. S. Pan, "Diamond sensors and vacuum microelectronics", MRS Proceedings, Vol. 416, pp. 407-418, 1995.