

자화된 유도 결합형 플라즈마를 이용한 다이아몬드성 탄소박막 증착

김중균⁰, 이호준, 황기웅

서울대학교 전기공학과

Diamond-Like Carbon Films Prepared by Magnetized Inductively Coupled Plasma

Joong-Kyun Kim, Ho-Jun Lee, Ki-Woong Whang

Dep. of Electrical Engineering, Seoul National Univ.

Abstract

An Inductively Coupled Plasma(ICP) was employed to prepare the Diamond-Like Carbon film with CH₄ gas. We observed the changes of mechanical, optical properties and internal stress of the films according to the variation of discharge power and negative-self bias. When weak magnetic field is applied, the properties of film are observed to change drastically. In magnetized case, the micro-hardness and the internal stress increase up to critical point and dropped down in marked contrast to unmagnetized case. It suggests that large amount of ion flux exists due to high dissociation rate of the reactive radicals in plasma with magnetic field as reported elsewhere. As a result of FT-IR absorption measurement, it could be confirmed that the CH_x bonding and the micro-hardness and the internal stress decreased with the increase of negative-self bias.

1. 서론

다이아몬드성 탄소박막(Diamond-Like Carbon, 이하 DLC)은 높은 경도와 낮은 마찰계수, 공정 조건에 따른 폭 넓은 광학적 성질 등의 특성으로 많은 분야에서 그 응용 가능성이 제시되고 있다. 또한 낮은 기판 온도(<100°C)에서 증착이 가능하고 비정질 구조로 대면적의 평활한 막을 얻을 수 있는 장점도 있다. [1,2]

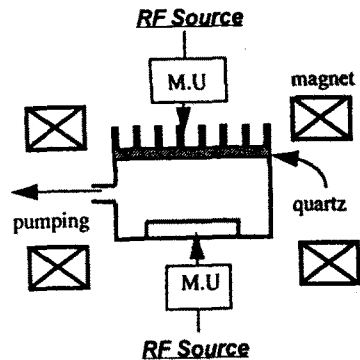
DLC박막 증착법으로는 스퍼터링법, 이온빔 증착법, 레이저 Ablation등 많은 방법이 있으나 그 편의성에 의해 수소를 포함한 가스를 방전시켜 막을 얻는 플라즈마 화학 기상 증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)이 많이 이용되고 있다. 플라즈마 장치로는 RF 전원을 이용한 용량 결합형 플라즈마(CCRF)가 일반적이었으나, 근래에는 높은 밀도를 얻을 수 있는 전자 공명 플라즈마(ECR)나 헬리콘(Helicon), 유도 결합형 플라즈마(ICP)를 이용하고 있다. 용량 결합형 플라즈마는 DLC박막 증착에 크게 기여하는 이온의 에너지와 유속(flux)이 분리되지 않는 단점이 있고, 헬리콘이나 전자 공명 장치는 플라즈마 발생 후 반응실로 확산시켜 사용하므로 고밀도 플라즈마를 직접 반응에 이용할 수 없는 단점이 있다. 이에 비해 유도 결합형 플라즈마는 고밀도 플라즈마를 직접 반응에 사용할 수 있으며 기판의 대면적화에도 적합한 것으로 생각된다.

본 실험에서는 유도 결합형 플라즈마를 이용하여 DLC박막을 증착하였으며 입력 전력과 기판의 직류자채전압(DC self bias)에 따라 막의 증착 속도, 기계적·광학적 성질, 내부응력

등을 측정하였으며 특히 약한 자장을 인가한 경우 이들의 변화를 관찰하였다.

2. 실험 장치 및 방법

그림1은 장비의 개략도이다. 방전 및 직류자채전압 형성용 전원으로는 13.56 MHz의 RF 전원을 사용하였고, 안테나는 무산소동으로 제작한 4-turn 코일이다. 기판은 냉각수로 냉각되며 쿼츠면으로부터 16.5cm 아래 위치해 있다. 반응 기체로는 CH₄를 사용하였고 기판으로는 4" 실리콘[100] 웨이퍼와 Corning 7059F 글라스를 사용하였다. 반응기의 압력은 2.5, 10 mTorr였고 CH₄의 유량은 40sccm으로 고정시켰다. 자장 인가 시 그 크기는 2.5 mTorr에서는 6 Gauss, 10 mTorr에서는 9 Gauss로 하였고, 직류자채전압 변화 시 자장의 유무에 따라 입력전압을 각각 300W와 500W로 고정시켰다.



[그림1] 실험장치 개략도

(M.U.: Matching Unit)

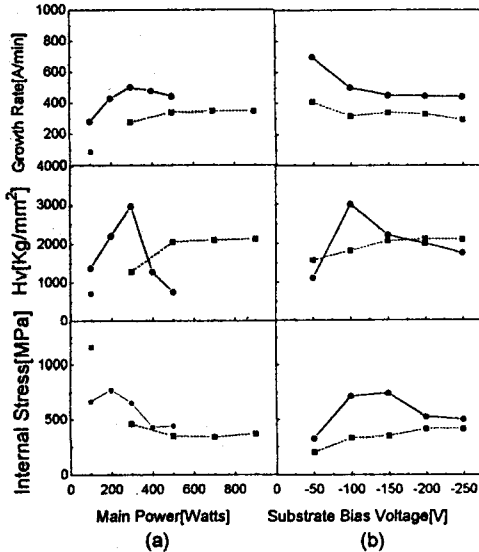
실리콘 웨이퍼는 6 Gauss의 자장을 인가한 상태에서 입력전압 500W, 직류자채전압 -100V의 아르곤 플라즈마를 이용하여 5분간 건식 세정하였고, 글라스는 아세톤을 이용하여 습식 세정을 한 후 다시 건식 세정을 하였다. 건식 세정에 의한 실리콘 식각률은 160 Å/min였다.

경도와 내부응력, FT-IR(Fourier Transformed-Infrared) 측정 시에는 실리콘 기판 위의 두께 1~1.2 μm의 박막을, 광학적 대역폭 측정 시에는 글라스 위의 두께 2000~3000Å의 박막을 증착하여 측정하였다. 증착 속도는 기판을 마스크하여 stylus method(a-step, TENCOR)로 측정하였고 경도는 10g 하중을 사용하여 Vickers 경도계로 측정하였다. 내부응력은 박막 내부응력 측정기(FLX302, TENCOR)를 이용하여 박막중

착 전과 후의 편평도를 측정하고 Stoney식에 의해 계산하였다.[3] 박막의 탄소와 수소 사이의 결합을 알기 위해 BOMEM DA 8-12 FT-IR분광계로 투과율 측정을 하였는데 측정 범위는 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 이고 분해능은 4cm^{-1} 이었다. 광학적 대역폭은 투과율과 반사율을 측정하여 Tauc식으로부터 외삽(extrapolation)하여 구하였다.[4]

3. 실험 결과 및 토론

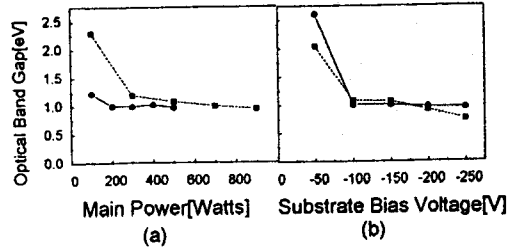
자장의 유무에 따른 2.5 mTorr 압력에서의 증착 속도, 경도, 내부응력을 그림2에 나타내었다. 자장이 인가되지 않고 입력 전력이 낮을 경우에는 헤리율이 너무 낮아서 이로 인한 precursor의 농도가 낮아 증착속도가 낮아지며, 경도가 낮고 내부응력이 큰, 경향을 크게 벗어난 조건이 나타나는 것으로 생각된다. 경도와 내부응력은 박막 내의 CH_x 결합형태(sp^2, sp^3)에 상당히 영향을 받으며, 두 값은 대체로 비례 관계에 있는 것으로 알려져 있는데, 본 실험 결과에서도 대체로 비례 관계에 있음을 알 수 있다.[5] 그리고 입력 전력이나 직류자체전압을 증가시키에 따라 증착 속도와 경도, 내부응력이 일정값에 수렴하는 경향을 보이는데 이는 이온의 에너지가 증가함에 따라 sp^2 결합의 우선적인 식각이 일어나기 때문이



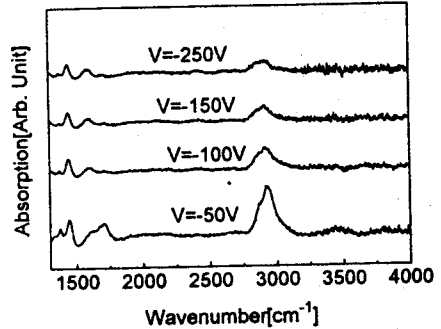
[그림2] (a)입력 전력(직류자체전압: -100V)과 (b)직류자체전압(입력전력: 자장 인가 시 300W, 자장 비인가 시 500W)에 따른 증착 속도, 경도 및 내부응력 변화 (압력: 2.5mTorr, circle: with B, square: no B)

다.[6] 이에 비해 자장을 인가한 경우는 전력, 직류자체전압의 작은 변화에도 이 성질이 민감한 변화를 보이고 있다. 최근 유도 결합형 플라즈마에서 약한 자장을 인가한 경우 skin depth가 커져 전력이 더욱 효과적으로 전달되어 반응 기체의 헤리도가 증가하고 낮은 압력에서의 방전을 안정화시킨다고 보고 되었다.[7] 이러한 점에서 자장을 인가한 경우 막의 증착에 큰 영향을 끼치는 이온이 다량 생성되어 전력과 직류자체전압의 작은 변화에도 막의 성질이 민감하게 변하는 것으로 생각할 수 있다. 경도나 내부응력이 증가 후 감소하는 현상은 입사하는 이온의 에너지가 증가함에 따라 sp^2 결합의 우선적인 식각이 증가하다가 에너지가 심하게 더 증가할 경우 CH_x 라디칼의 결합 농도가 심하게 작아져 다시 경도와 내부응력이 감소하는 것으로 생각된다.

그림3은 각 조건에 따른 박막의 광학적 대역폭의 변화이다.

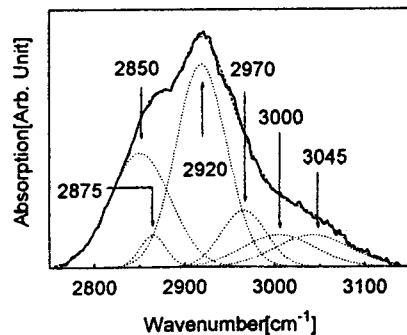


[그림3] (a)입력 전력(직류자체전압:-100V)과 (b)직류자체전압(입력전력: 자장 인가 시 300W, 자장 비인가 시 500W)에 따른 광학적 대역폭의 변화 (압력: 2.5 mTorr, circle: with B, square: no B)



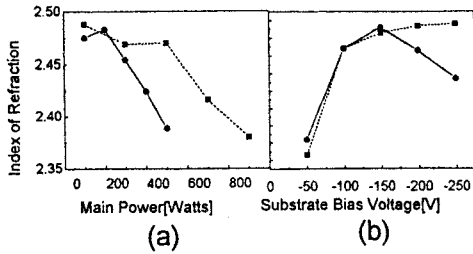
[그림4] 직류자체전압에 따른 흡수도의 변화 (압력: 2.5 mTorr, 입력 전력: 300W, 자장: 6 Gauss)

광학적 대역폭 값은 0.8~2.5eV 사이에 분포하고 직류자체전압의 증가에 따라 감소하고 있다. DLC 박막에서의 광학적 대역폭은 C-H 결합농도에 비례한다고 알려져 있는데 FT-IR 스펙트럼에서 C-H 결합들의 피크로 이루어진 2900cm^{-1} 부근의 흡수도를 조사한 결과 결합 농도의 감소를 확인할 수 있다. (그림4) 2.5 mTorr, 입력 전력 300W, 직류자체전압 -100V 조건의 박막의 분석 결과를 그림5에 나타 내었다.[8]

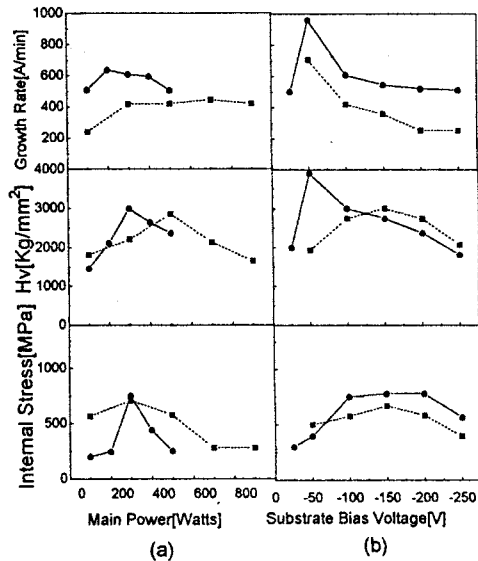


[그림5] 2900cm^{-1} 근처에서의 C-H 결합에 의한 FT-IR 흡수 피크 (압력: 2.5 mTorr, 입력 전력: 300W, 직류자체전압: -100V, 자장: 6 Gauss)

그림6은 413.3 nm에서의 박막의 굴절률을 나타낸 것이다. 굴절률은 전력에 따라서는 감소하고 직류자체전압에 따라서는 증가하는 방향으로 변화했다. 그림7은 압력을 10 mTorr로 증가시킨 경우의 증착 속도, 경도, 내부응력을 나타낸 것이다. 자장이 인가된 경우 경도가 매우 높은 ($\sim 4000\text{Hv}$)조건이 2.5 mTorr에서 보다 낮은 직류자체전압에서 나타났다. 압력이 증가함에 따라 증착 속도가 증가하는 것은 압력의 증가에 따른



[그림 6] (a)입력 전력(직류자체전압: -100V)과 (b)직류자체전압(입력전력: 자장 인가 시 300W, 자장 비인가 시 500W)에 따른 굴절률 (압력: 2.5mTorr, circle: with B, square: no B)



[그림 7] (a)입력 전력(직류자체전압: -100V)과 (b)직류자체전압(입력전력: 자장 인가 시 300W, 자장 비인가 시 500W)에 따른 증착 속도, 경도 및 내부응력 변화 (압력: 10 mTorr, circle: with B, square: no B)

precursor의 증가 효과로 생각된다.

4. 결론

유도 결합형 플라즈마를 DLC박막 증착에 응용한 경우 입력 전력과 기판의 직류자체전압을 독립적으로 변화시켜 다양한 기계적·광학적 성질의 박막을 얻을 수 있었고 자장을 인가할 경우 해리도의 증가에 따라 증착 속도가 증가하였으며 경도와 내부응력 면에서 우수한 박막을 얻을 수 있었다. 직류자체전압이 증가할 수록 경도와 내부응력이 증가 후 감소하였고, 광학적 대역폭의 변화를 FT-IR의 흡수도 정도와 연관지어 확인할 수 있었다. 자장을 인가하고 압력을 증가시켰을 경우 증착 속도와 경도, 내부응력 모두 우수한 DLC박막을 얻을 수 있었다.

Reference

1. J. C. Augus, Thin Solid Films 216, 126 (1992)
2. H. C. Tsai, D. B. Bogy J. Vac. Sci. Tech. A5(6) 3287(1987)
3. G. G. Stoney, Proc. Roy. Soc. London A82,172(1909)
4. J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Status Solidi 15, 627(1966)
5. D. L. Pappas, J. Hopwood, J. Vac. Sci. Tech. A 12(4) 1576(1994)
6. L. Martinu, et al. Thin Solid Films 208, 42(1992)
7. H. J. Lee, I. D. Yang, J. H. Joo and K. W. Whang. Proc. of the 12th symp. on PLASMA PROCESSING. 485(1995)
8. K. E. Spear, J. D. Dismukes, Synthetic Diamond, John Wiley & Sons, New York, 111(1993)