

Magnetron PECVD 에 의한 DLC 박막의 제작에 관한 연구

°김성영,¹⁾ 이재성,²⁾ 박진석³⁾

1) 생산기술연구원, 2) 한양대학교 금속재료공학과, 3) 한양대학교 전기공학과

A study on the deposition of DLC films by magnetron PECVD

°Soung-Young KIM,¹⁾ Jai-Sung LEE,²⁾ Jin-Seok PARK³⁾

1) Korea Academy of Industrial Technology, 2) Dept. of Metallurgy & Materials Science, Hanyang University,

3) Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University

Abstract

Thin films of diamond-like carbon(DLC) have been deposited using a magnetron plasma-enhanced chemical vapor deposition(PECVD) method with an rf(13.56 MHz) plasma of C₃H₈. From the Langmuir probe I-V characteristics, it can be observed that increasing the magnetic field yields an increase of the temperature(T_e) and density(N_e) of electron. At a magnetic field of 82 Gauss, the estimated values of T_e and N_e are approximately 1.5 × 10⁵ K(13.5 eV) and 1.3 × 10¹¹ cm⁻³, respectively. Such a highly dense plasma can be attributed to the enhanced ionization caused by the cyclotron motion of electrons in the presence of a magnetic field. On the other hand, the negative dc self-bias voltage(-V_{sb}) decreases with an increasing magnetic field, which is irrespective of gas pressure in the range of 1~7 mTorr. This result is well explained by a theoretical model considering the variation of T_e. Deposition rates of DLC films increases with a magnetic field. This may be due to the increased mean free path of electrons in the magnetron plasma. Structures of DLC films are examined by using various techniques such as FTIR and Raman spectroscopy. Most of hydrocarbon bonds in DLC films prepared consist of sp³ tetrahedral bonds. Increasing the rf power leads to an enhancement of cross-linking of carbon atoms in DLC films. At approximately 140 W, the maximum film density obtained is about 2.4 g/cm³.

1. 서 론

다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC)은 비정질 고체상 탄소 박막의 한가지 유형으로 다이아몬드와 유사

한 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 전기 절연성, 화학적 안정성 및 광학적 특성을 갖는 재료이다. DLC 박막의 구조는 다이아몬드나 흑연과 달리 비정질(amorphous)로서 sp³, sp², sp¹ 결합이 복합적으로 포함되어 있으며 박막의 구조 및 물성은 그 합성 방법이나 조건에 따라 매우 달라진다.[1, 2]

DLC 박막의 증착에 가장 널리 이용되고 있는 rf(13.56 MHz) PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition) 방법은 반응가스 압력이 수십~수백 mTorr 로 매우 높다. 따라서 이온의 sheath 층이 두터워 양극과 음극 사이의 전기장 세기가 커지고, 음극에 높은 직류 자기-바이어스(dc self-bias, V_{sb})가 형성되지만, 입자의 평균자유경로가 감소되기 때문에 이온의 충돌에너지가 매우 작다. 그러나 자기장을 이용하는 플라즈마에서는 이온 충돌로 생긴 2차 전자들이 전기장과 자기장에 의해 병진 원운동(cycloid motion)을 하기 때문에 매우 낮은 반응가스 압력에서도 방전이 유지되고, 또한 발생된 2차 전자들이 자기장에 의해 효과적으로 음극상에 국한되면서 중성 가스분자와 2차 전자의 충돌 빈도수를 증가시켜 고밀도의 플라즈마를 형성할 수 있다.[3, 4] 그러나 이 경우 음극에 형성되는 V_{sb}가 자기장 강도에 따라 급격히 감소된다는 사실은 이미 잘 알려져 있지만, 그 감소기구에 대해서는 명확히 설명되지 못하고 있다.

본 연구에서는 RF 평판형 magnetron 플라즈마 장치를 제작하여 DLC 박막을 증착하였다. 일반적으로 자기장이 존재할 때 자기장의 세기와 V_{sb} 사이의 관계를 규명하기 위해 Langmuir 탐침법[5]을 이용하여 플라즈마 특성을 조사하였으며, DLC 박막의 증착시 이러한 반응가스 압력과 rf 전력을 변화시키면서 Raman 및 FTIR 등을 이용하여 박막의 구조적 물성의 변화를 분석하였다.

2. Magnetron PECVD 장치

그림 1은 본 연구에서 설계·제작한 rf magnetron 플라즈마 화학증착 장치의 개략도로써, 화학 반응실, 전극계와 magnetron, 반응가스와 세정 가스 공급계, 진공계, 전압 발생기 등과 같이 5가지의 주요 시스템으로 구성되어 있다. 음극은 직경이 100mm 인 이중 구리판으로 만들어 내부로 냉각수가 흐르도록 제작되었다. 양극은 스텐레스 판을 사용하여 반응실 벽에 고정시켰다. 자력선이 음극과 평행이 되도록 영구자석(700 Gauss/개)을 배치하여 평판형 magnetron 을 형성시켰다.

3. Plasma 특성 분석

Langmuir 탐침법을 이용하여 Magnetron 플라즈마의 특성과 자기장의 세기와의 관계를 조사하였으며, 이때 사용된 측정 조건은 표 1과 같다.

표 1. Magnetron plasma 특성 평가를 위한 측정 조건

discharge gas	Ar
gas pressure	4.5 mTorr
rf power	100 W
probe-to-cathode spacing	47 mm
magnetic strength	45, 74, 82 Gauss
probe voltage	-100 ~ 250 V dc

(A) 전자 온도 및 밀도

그림 2는 Langmuir 탐침법을 이용하여 측정된 탐침 전류(I_{prob})와 전압(V) 사이의 관계를 도시한 것이다. 자기장의 세기가 증가할수록 I_{prob} (그림의 좌측에 나타난 화살표)과 I_{sat} (그림의 중앙부에 나타난 화살표)가 음의 값으로 증가하였다. 이와 같이 I_{prob} 과 I_{sat} 이 자기장에 따라 증가하는 것은 magnetron 에 의한 2차 전자의 병진 회전운동에 의해 전자와 중성가스 분자사이의 충돌 횟수를 증대시키므로 결국 전자밀도(N_e)와 이온밀도(N_i)를 증가시키기 때문이다.

전류-전압 특성곡선인 그림 2의 결과를 탐침전압 V와 $\ln[I_{\text{prob}}(V) - I_i(V)]$ 의 관계로 도시하고, 그 선형적인 관계로부터 얻어진 기울기로부터 T_e 를 산출할 수 있으며, I_{sat} 식에 T_e 를 대입해서 N_e 를 얻을 수 있다.[6] 그 결과를 표 2에 요약하였다.

표 2. 자기장의 세기에 따른 plasma parameter 의 변화

B (Gauss)	$I_{\text{prob}}^{\text{max}}$ (mA)	$I_{\text{sat}}^{\text{max}}$ (mA)	V_s^* (V)	T_e (eV)	N_e (cm^{-3})
45	158	18.7	96	9	3.2×10^{10}
74	181	14.5	105	10	4.2×10^{10}
82	267	1.6	91	13.5	11.3×10^{10}

* V_s : sheath potential

(B) DC self-bias

DLC 박막의 물성은 기판에 도달하는 탄소 이온의 충돌에너지와 밀접한 관계를 갖는 것으로 알려져 있는바, 본 연구에서는 자기장이 박막의 성장기구에 미치는 영향을 조사하기 위하여 자기장의 변화에 따른 증착속도, V_{sb} , 음극상에 흐르는 전류(cathodic ion current, I_{cat})등을 측정하였다. 그림 3에 나타난 바와 같이 rf 전력이 일정함에도 불구하고 자기장이 증가함에 따라 V_{sb} 가 급격히 감소되는 것을 알 수 있다. 이는 자기장 강도가 증가함에 따라 글로우 방전을 형성하는데 필요한 전압이 감소되었기 때문이며 V_{sb} 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$V_{\text{sb}} = -V_{\text{rf}} + \frac{\kappa T_e}{2e} \ln\left(\frac{2\pi e V_{\text{rf}}}{\kappa T_e}\right)$$

여기서 V_{rf} 은 rf 전압의 진폭, κ 는 Boltzmann 상수, T_e 는 전자온도, e 는 전하량이다.

자기장의 증가에 따른 V_{sb} 의 감소는 표 2의 결과로부터 확인한 바와 같이 자기장이 증가됨에 따라 T_e 가 급격히 증가하기 때문이다. 그림 4에서 I_{cat} 이 감소되는 이유는 자기장 강도가 증가할수록 V_{sb} 가 감소되므로 음극상으로 impinging 되는 이온수가 줄어들었기 때문이다.

또한 magnetron 의 자기장 세기를 증가시키에 따라 일정한 반응가스 압력과 rf 전력에서도 박막의 증착속도가 T_e 와 N_e 의 증가양상과 동일하게 증가하는 결과가 나타났다(그림 5). 이와 같이 T_e 와 N_e 의 증가양상과 동일하게 증착속도가 증가하는 것은 자기장에 의한 전자의 병진 회전운동 때문에 형성된 고밀도 플라즈마 때문이다.

4. DLC 박막의 증착 및 구조적 특성 분석

Magnetron PECVD 를 이용하여 DLC 박막을 제작하고 그 증착특성 및 박막의 구조적 물성을 rf power 및 반응가스의 압력을 변수로 하여 분석하였다. 그림 6은 반응가스(C_3H_8) 압력이 1.8과 6.3 mTorr 일때 rf 전력의 증가에 따라 V_{sb} 가 증가됨을 나타낸다. 이는 rf 전력이 증가함에 따라 음극에 도달하는 이온 개수의 증가와 동시에 전자수

가 증가되어 이온과 전자의 이동도차에 의한 V_{sb} 가 증가 되기 때문이다. 그러나, 이 결과반응가스의 압력이 증가함에 따라 V_{sb} 가 감소되는 일반적인 PECVD 법의 경우와는 반대의 현상이다. 이러한 결과는 본 연구에서 사용한 반응가스 압력이 수 mTorr로 매우 낮아 투입된 가스가 반응시 전부 해리되었기 때문이며 일반적인 PECVD에서는 존재하지 않는 magnetron 이 음극상에 형성된 2차 전자와 중성가스 입자와의 충돌횟수를 높여 압력의 증가에 따라 이온수와 전자수를 증가시켰기 때문이다.

그림 7은 rf 전력의 변화에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 것으로서 rf 전력 증가에 따라 증착 속도는 전반적으로 증가하지만 6.3 mTorr 인 경우 rf 전력이 140 W 이상에서는 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 이온이나 반응활성종들이 증착에 기여되기 보다는 높은 충돌에너지에 의한 스퍼터 현상 때문에 박막내의 수소나 탄소를 감소시켰기 때문이다. 또한 본 연구에서 얻은 증착속도가 일반적인 플라즈마 CVD 법에서 얻어진 증착속도 1.69 $\mu\text{m/hr}$ 에 비해 큰 값을 유지하고 있음을 알 수 있다.

스퍼터 현상에 의한 수소나 탄소의 감소 때문에 증착속도가 둔화 또는 감소된다는 사실을 입증하기 위해 박막의 밀도를 측정하였고, 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 박막의 밀도는 반응가스의 압력에 관계없이 rf 전력이 증가함에 따라 점차 증가하다가 140 W 이상에서 다시 저하되는 것으로 나타났다. 이처럼 밀도가 변화되는 이유는 증착이 지배적인 140 W 까지는 증착막의 질량이 증가되어 박막의 밀도를 증가시키지만 140 W 이상에서는 스퍼터 현상에 의한 수소 분해 및 박막표면온도의 상승으로 인한 박막 구조변화(diamond 상 구조에서 graphite 상 구조)가 우세해지기 때문이다.

박막 내의 수소 이탈 및 박막표면의 온도 상승으로 인한 박막구조의 변화를 조사하기 위해 Raman 및 FTIR 분광분석을 수행하였다. 그림 9는 Raman 분광분석을 수행한 결과로 전형적인 DLC 박막의 Raman 스펙트럼을 나타내고 있다. 6.3 mTorr 인 경우 "G" 피크 강도는 변화가 없는데 반해 "D" 피크 강도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 반응가스 압력이 큰 경우 기판에 입사되는 반응활성종 및 이온의 개수가 많아져 국부적인 박막 표면 온도의 상승을 야기했기 때문이다. 그러나 동일한 가스압력 조건에서는 rf 전력 증가에 따라 "D" 피크 강도가 증가하였다. 이러한 증가는 이온 충돌에너지 증가와 박막표면의 온도 상승으로 박막내 탄소원자의 cross-linking 정도를 증가시켜 3차원적인 disordered network의 형성이 많아졌기 때문이다. 또한 그림에서 rf 전력 증가에 따라 "G" 피크의 위치가 점차 1600 cm^{-1} 위치로 이동한 사실은 이온의

충돌에너지 증가와 박막 표면온도의 상승 때문에 C-H 결합이 파괴되거나 수소를 이탈시켜 π -결합(graphite) 정도를 증가시켰기 때문이다.

그림 10의 FTIR 분석 결과로부터 3000 cm^{-1} 이상의 피크면적이 3000 cm^{-1} 이하의 피크면적보다 크기 때문에 박막내에 존재하는 대부분의 탄소 원자들은 sp^3 구조를 가지고 일부가 sp^2 구조를 가진다는 것을 알 수 있다. 또한, 2800-3100 cm^{-1} 의 주요 피크면적이 작아지므로 박막내에 존재하는 수소량은 rf 전력과 반응시 압력이 커질수록 감소되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 수소량이 작아지는 이유는 플라즈마 내에 형성된 탄화수소의 반응성 이온 및 반응활성종들이 기판과 충돌되어 박막내에 형성된 C-H 결합을 파괴시켜 수소를 이탈시키기 때문이다.

5. 결 론

평판형 magnetron 플라즈마의 특성 평가 결과 자기장의 증가에 따라 전자온도는 최대 13.5 eV 로, 전자밀도는 최대 $3.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 로 증가하였다. 이는 자기장이 고밀도 플라즈마 발생의 결정적인 역할을 한다는 사실을 의미하며 자기장의 증가에 따른 V_{sb} 의 감소는 전자온도의 급격한 증가 때문임을 알 수 있었다.

DLC 박막의 증착시 rf 전력이 증가할수록 박막내에 존재하는 탄소원자의 cross-linking 과 π -결합(graphite)이 증가됨을 알 수 있었다. 이는 rf 전력의 증가로 인한 이온 충돌에너지의 증가때문이며, FTIR 분광분석으로부터 rf 전력이 증가할수록 박막내의 수소량이 감소되며 탄소원자 구조의 대부분은 sp^3 (diamond-like)임을 알 수 있었다.

References

- [1] J.C.Angus, P.Koidl, and S.Domitz : *Plasma Deposited Thin Films*, Boca Raton, Florida (1986) p.90.
- [2] B.Bhushan and B.K.Gupta : *Handbook of Tribology : Materials, Coatings, and Surface Treatments*, McGraw-Hill, New York (1991) p.14~104.
- [3] S.M.Rossnagel, J.J.Cuomo, and W.D.Westwood : *Handbook of Plasma Processing Technology*, Park Ridge, New Jersey (1990) p.64.
- [4] K.Ono, T.Oomori, and M.Hanazaki : *Jpn.J.Appl.Phys.*, 29 (1990) 2229.
- [5] I.Hutchinson : *Principles of Plasma Diagnostics*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (1987)
- [6] D.R.McKenzie, R.C.McPhedran, and N.Savvides : *Philosophy Mag.*, B48 (1983) 341

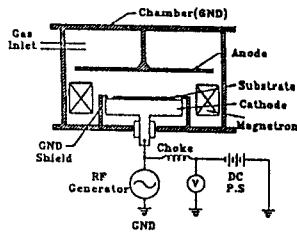


그림 1. Magnetron PECVD 장치의 개략도

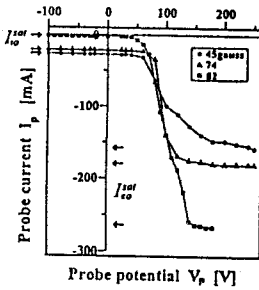


그림 2. 자기장의 세기에 따른 Langmuir probe I-V 특성

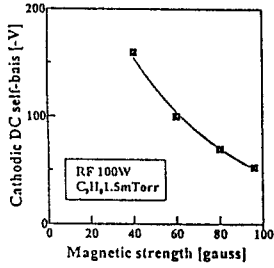


그림 3. 자기장의 세기에 따른 V_{sb} 의 변화

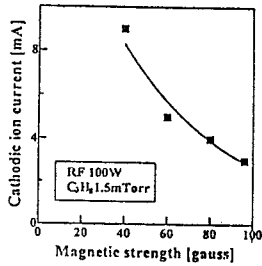


그림 4. 자기장의 세기에 따른 I_{cat} 의 변화

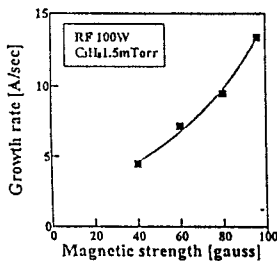


그림 5. 자기장의 세기에 따른 증착속도의 변화

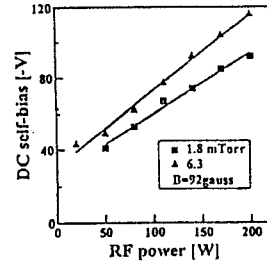


그림 6. rf 전력의 변화에 따른 V_{sb} 의 변화

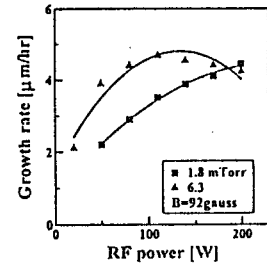


그림 7. rf 전력의 변화에 따른 증착속도의 변화

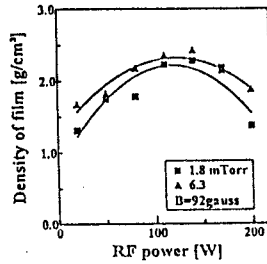


그림 8. rf 전력의 변화에 따른 박막밀도의 변화

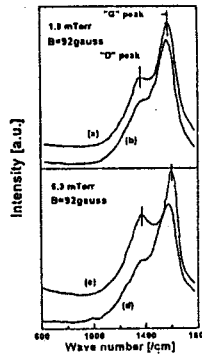


그림 9. 반응가스 압력 및 rf 전력의 변화에 따른 DLC 박막의 Raman spectroscopy

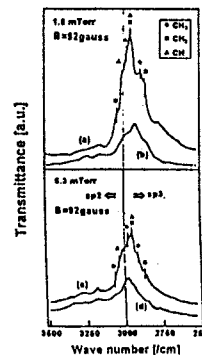


그림 10. 반응가스 압력 및 rf 전력의 변화에 따른 DLC 박막의 FTIR spectroscopy