

Plasma CVD 에 의한 DLC 박막 제작시 수소가스의 영향

*문양식,¹⁾ 이재성,²⁾ 이해승,³⁾ 이재엽,³⁾ 박진석³⁾

1) LG 전자 2) 한양대학교 금속재료공학과 3) 한양대학교 전기공학과

Effects of hydrogen gas on the properties of DLC films deposited by plasma CVD

*Yang-Sik MOON,¹⁾ Jai-Sung LEE,²⁾ Hae-Sung LEE,³⁾ Jae-Yup LEE,³⁾ Jin-Seok PARK³⁾

1) LG Electronics, 2) Dept. of Metallurgy & Material Science, Hanyang University,

3) Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films have been prepared by a widely-used plasma CVD with an rf (13.56MHz) plasma of CH₄ gas. The hydrogen incorporated in DLC films plays an important role of determining the film properties, but its exact role has not been clear. In this study, the effect of hydrogen on the film properties of DLC has been examined by adding the hydrogen gas to the CH₄ gas during deposition and by exposing the prepared film to the hydrogen plasma. As the content of additive hydrogen gas increases, the density and hardness of the film increase, but the growth rate decreases. The FT-IR spectroscopy results show that the number of C-H bonds decreases with increasing the hydrogen gas. Also, the variation in the position of "G" and "D" peaks due to additive hydrogen, which has been measured by the Raman spectroscopy, indicates the increase of *sp*³ fraction.

1. 서 론

DLC (diamond-like carbon, DLC)는 다이아몬드와 유사한 물성을 갖는 비정질 탄소 박막으로서 1971년 Aisenberg 와 Chabot 에 의해 처음으로 보고 되었다.[1] 그 이후, 이온 플레이팅, dc 혹은 rf를 이용한 플라즈마 CVD에 의한 합성이 보고 되었으며, ECR 증착법, 이온빔을 이용한 스퍼터링, laser ablation 합성에 이르기까지 다양한 방법을 이용한 결과가 발표되고 있다. [2 ~ 4] 이들 방법 중에서 장치 제작과 공정 변수의 조절이 비교적 용이하고, 다양한 기판 위에 대면적으로 박막을 증착할 수 있는 글로우 방전을 이용한 rf 플라즈마 CVD 방법이 가장 널리 사용되고 있다.

반응가스로 탄화수소 가스를 사용하면 여러가지 탄화수소 이온 및 반응기로 분해되어 증착되기 때문에 증착된 DLC 박막에는 20 ~ 50 at.% 정도의 수소를 함유하게 된다.

박막내 수소량이 증가하면 광학적 밴드갭과 비저항이 커지고 밀도 및 경도가 낮아지는 것으로 알려져 있다.[5] 그러나 수소의 존재가 DLC 박막 물성에 미치는 영향은 아직 명확히 규명되고 있지 않다. 또한, DLC 박막의 물성을 결정하는 중요한 증착 변수는 기판으로 가속되어 박막 증착에 참여하는 탄소 이온의 충돌에너지로 알려져 있다.[5] 그러나, 기판에 충돌하는 이온 에너지는 가속 전압인 직류자기 전압(V_{sb})만으로 결정되지 않으며, 합성가스의 압력, 이온의 종류나 중성입자의 크기 등에 의해 중요한 영향을 받는다. 따라서, 반응가스 외에도 박막 증착시 사용되는 보조가스의 역할이 중요하게 되는데, 대개 보조가스로 사용되는 수소와 아르곤 가스는 탄화수소의 이온과 질량 및 크기가 다르기 때문에 박막의 성장과 특성에 영향을 미친다.[6] 특히 수소가스는 아르곤가스와는 달리 탄화수소와 함께 화학반응에 참여할 수 있는 원소로서 플라즈마 내에 수소의 양이 증가하면 DLC 박막의 특성 변화를 가져올 것으로 예상되나 아직까지 이와 관련된 체계적인 연구는 이루어지지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 메탄가스(CH₄)를 사용하여 rf 플라즈마 CVD 방법으로 DLC 박막을 증착하고, 이때 수소가스 첨가에 따른 박막의 탄소-수소 결합농도 및 결합상태의 변화, 박막의 성장속도 및 밀도 변화를 조사하여 수소가 DLC 박막의 증착 및 물성에 미치는 영향을 규명하고자 한다. 또한, 메탄가스가 플라즈마내에서 탄화수소 이온과 반응기로 분해되어 이들이 수소와 반응하는 것을 배제하기 위해 증착된 DLC 박막을 수소 플라즈마에 노출시키고, 이에 따른 박막의 물성변화를 분석하였다.

2. Plasma CVD 장치 및 DLC 박막 증착

본 연구에 사용된 개략적인 rf 플라즈마 CVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었으며, 장치는 크게 반응실, 가스

공급계, 진공계 및 rf 전원 공급 장치로 구성된다.

DLC 박막의 증착을 위한 기판으로는 단결정 실리콘을 사용하였으며, 아세톤으로 습식세척을 하였다. 습식세척을 거친 기판을 반응 용기내의 음극 위에 장입한 후 MFC를 이용하여 아르곤가스를 반응 용기내로 10 sccm 정도 흘려주어 50 mTorr 에서 약 10 분 동안 100 W ($V_{sb} = -540$ V)로 플라즈마를 형성시켜 Ar^+ 이온에 의한 건식세척을 수행한다. 본 연구에서 사용한 DLC 박막의 증착조건을 요약하면 표 1 과 같다.

표 1. DLC 박막의 증착 조건

ultimate vacuum pressure	$< 10^{-5}$ Torr
working pressure	20~100 mTorr
gas flow rates	$CH_4 = 10 \sim 20$ sccm $H_2 = 0 \sim 15$ sccm
dc negative self-bias	83, 350, 800 V
substrate	Si(100) wafer

3. 결과 및 검토

(A) V_{sb} 의 영향

DLC 박막의 증착시 탄소 이온의 에너지를 변화시키기 위하여 다른 변수를 고정시키고, V_{sb} (-) 를 83, 350, 800 V 로 변화 시켰으며, 이때 증착되는 DLC 박막의 구조적 물성을 FT-IR[7] 및 Raman[8] 분광분석기를 이용하여 분석하였다.

그림 2(FT-IR) 와 그림 3(Raman)에 나타낸 결과를 요약하면, V_{sb} 가 증가할수록 FT-IR 분광의 2900 cm^{-1} 대의 피크가 감소하고, Raman 분광의 "G" 피크가 높은 쪽으로 이동하였다. 이는 수소가 이탈하여 박막내 수소량이 감소했음을 의미하며, 박막내 수소의 감소로 인하여 박막의 성질이 흑연에 가까워지는 것을 의미한다. 박막내 수소가 감소하는 이유는 V_{sb} 가 증가함에 따라 이온 충돌에너지가 증가하고, 이에 따라 기판의 국부적 온도 상승인 탄소-수소 결합을 파괴하고 수소가 나간 자리에 다시 탄소원자가 peening 되어 결국 비정질 구조의 cross-linking 이 증가했기 때문이라고 생각된다. 즉, 이 결과는 Angus 등[5] 이 보고한 바와 같이 V_{sb} 의 증가에 따라 탄소 박막의 구조가 폴리머상에서 다이아몬드상을 거쳐 흑연상으로 변화한다는 결과와 일치하는 것이다.

(B) 수소가스 혼합의 영향

그림 4 는 보조가스인 수소의 첨가비율을 변화시키면서

얻어진 DLC 박막의 증착속도 및 박막 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 보조가스인 수소가 42.9 %까지 증가함에 따라 DLC 박막의 증착속도는 약 1.5 $\text{\AA}/\text{sec}$ 로 감소하였으며 박막의 밀도는 약 2.7 g/cm^3 로 증가하였다. V_{sb} 값이 증가함에 따라서 박막의 밀도가 증가하는 이유는 전술한 바와 같이 DLC 박막내의 cross-linking 이 증가되기 때문이다.

상기한 박막내 결합 수소량의 변화를 구체적으로 조사하기 위하여 FT-IR 분광분석을 수행한 결과를 그림 5 에 나타내었다. DLC 박막의 분석에 많이 사용되는 영역은 3300 ~ 2850 cm^{-1} 의 탄소-수소결합 stretching mode 에 대한 분석인데, 여러 개의 stretching mode 진동에 의한 피크가 서로 중첩이 되어 있는 것으로 알려진 2900 cm^{-1} 영역 근처의 피크 크기으로써 탄소-수소 결합 정도를 확인할 수 있다. 보조가스 첨가율이 증가함에 따라서 2900 cm^{-1} 대의 피크가 감소함을 보여 주고 있다. 수소를 첨가하지 않았던 그림 5-(a) 에서는 뚜렷이 나타났던 2900 cm^{-1} 영역에 대한 피크가 수소 첨가량이 42.9%인 그림 5-(d) 에서는 크게 감소하여 결국 박막내 수소량의 감소를 알 수 있다.

Spencer 등[7]은 인가 전력이 증가할수록 증착에 참여하는 탄화수소 이온의 에너지가 증가하여 박막내에 존재하는 탄소-수소 결합이 감소된다고 설명한 바 있으나, 본 연구에서는 V_{sb} 를 변화시키지 않고 보조가스로 수소를 첨가함에 따라 박막내의 수소가 감소하는 결과를 나타내고 있는데 이는 수소가스가 박막내 수소를 스퍼터링시키거나 수소의 화학적 에칭 역할 때문인 것으로 판단된다.

그림 6 은 Raman 분광분석의 결과를 나타낸 것으로서, 수소가스 첨가량이 0%, 20%, 33.3%, 42.9%로 증가함에 따라 "D" 피크는 1370 cm^{-1} 에서 1310 cm^{-1} 로, "G" 피크는 1570 cm^{-1} 에서 1500 cm^{-1} 로 낮은 쪽으로 이동하고, I_D/I_G ("D" 피크의 강도/"G" 피크의 강도)는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 박막내 sp^3 결합수가 증가하고 결합이 더 무질서해지면서 박막내 단주기의 결정성을 갖는 결합구조가 늘어남을 의미한다.

(C) 수소 plasma 의 영향

박막의 증착시 수소를 첨가하는 경우에는 DLC 박막의 증착에 참여하는 C, C₂, CH, CH₃ 등이 박막의 표면이나 플라즈마 내에서 수소와 결합하여 다시 메탄가스 등으로 반응하게 됨으로써 플라즈마내에서 반응기와 수소가 결합하는 것을 배제한 상태에서 수소의 영향을 조사하기 위하여 증착된 DLC 박막을 수소 플라즈마에 노출시켰다.

그림 7 은 DLC 박막의 밀도가 약 2.7 g/cm^3 에서 수소 플라즈마의 V_{sb} 가 증가함에 따라 약 1.7 g/cm^3 으로 감소되는 결과를 나타내고 있다. 그림 8 은 FT-IR 분광분석의 측정 결과로서 수소 플라즈마의 V_{sb} 가 증가함에 따라

2900 cm^{-1} 대의 피크가 감소하는 경향을 나타내는 때 이는 V_{sb} 가 증가함에 따라 이온 충돌에너지가 증가하여 스퍼터링 효과가 증대된 것으로 판단된다.

그러나, 그림 9에 나타낸 Raman 분광분석의 경우에는 "G", "D" 피크의 위치와 피크의 크기가 거의 변하지 않고 있음을 보여준다. 이는 수소 플라즈마에서는 반응가스인 메탄이 없으므로 탄소의 재공급이 이루어지지 않기 때문에 sp^3 결합의 증가가 나타나지 않는 것으로 생각된다. 또한, 수소 플라즈마의 V_{sb} 가 증가함에 따라 경도는 감소하였는데 이는 박막내 sp^3 결합수의 증가효과는 나타나지 않고 에칭과 스퍼터링 효과에 의한 탄소-수소 결합 파괴에 따른 cross-linking의 감소에 기인하는 현상으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 얻어진 주요 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 메탄을 이용하여 rf 플라즈마 CVD 방법으로 DLC 박막을 증착하였다. DLC 박막은 V_{sb} (이온 충돌에너지)가 증가함에 따라서 폴리머상으로부터, 다이아몬드상, 흑연상 박막으로 그 구조가 변화함을 확인하였다.
- 2) 보조가스인 수소의 첨가량을 증가시킴에 따라 박막의 증착속도는 감소했으나 박막의 밀도는 증가하였다. FT-IR 결과를 통하여 박막내 탄소-수소 결합이 감소하였음을 알 수 있었으며, Raman 분석결과 박막내 sp^3 결합수가 증가하고 결합이 무질서화되며 박막내 단주기의 결정성을 갖는 결합구조가 늘어남을 관찰하였다.
- 3) 증착된 DLC 박막을 수소 플라즈마에 노출시킨 경우 박막의 밀도가 감소하였는데 Raman 분석결과 박막의 구조적 물성은 변하지 않는 것을 알 수 있다.

기존의 많은 연구들이 박막내 수소를 줄이면서 밀도를 증가시키기 위하여 V_{sb} 의 증가를 통한 이온 충돌에너지를 높이는 방법을 이용하고 있으나 이로 인한 물리적 열적 손상이 수반된 바 있다. 그러나, 본 연구를 통하여 보조가스를 적절히 첨가하면 V_{sb} 의 증가에 의한 박막의 손상 문제를 초래하지 않고 박막의 밀도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

References

[1] S. Aisenberg and R. Chabot : J.Appl.Phys, 42 (1971) 2953.

[2] C.Weissmantel, Belwillogua, C.Schürer, K.Breuer and H.Zscheile : Thin Solid Films, 61 (1979) L1.
 [3] D.Nir, R.Kalish and G.Lewin : Thin Solid Films, 117 (1984) 125.
 [4] M.itabatake and K.Wasa : J.Appl.Phys., 58 (1985) 1693.
 [5] J.C.Angus, P.Koidl and S.Domitz : Plasma Deposited Thin Films, J.Mort and F.Jansen (Eds.) CRC Press, Boca Raton, FL. (1986) p.89
 [6] E.G.Spencer, P.H.Schmidt, D.C.Joy and F.J.Sansalone : Appl.Phys.Lett., 29(2) (1976) 118.
 [7] A.Bubenzler, B.Dischler, G.Brandt and P.Koidl : J.Appl.Phys., 54(8) (1983) 4590.
 [8] N.Cho, K.M.Krichnan, D.K.Veirs, M.D.Rubin, C.B.Hopper, B.Bhushan, and D.B.Bogy : J.Mater.Res., 5 (1990) 2287.

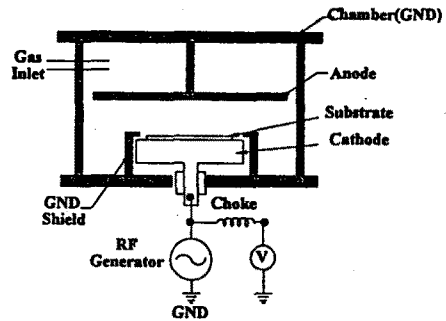


그림 1. rf plasma CVD 장치의 개략도

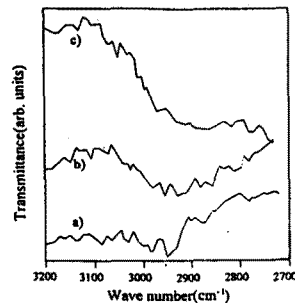


그림 2. 다양한 V_{sb} 에서 증착된 DLC 박막의 FTIR spectra
 a) -83 V, b) -350 V, c) -800 V

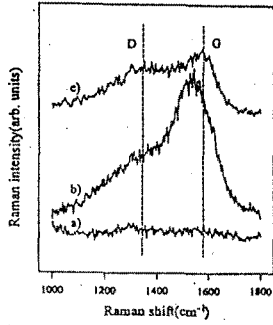


그림 3. 다양한 V_{sb} 에서 증착된 DLC 박막의 Raman spectra
a) -83 V, b) -350 V, c) -800 V

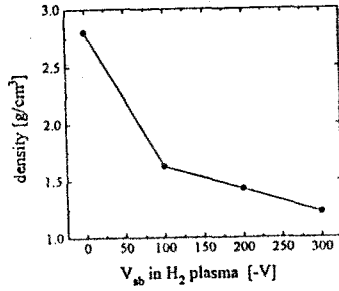


그림 7. 수소 플라즈마의 V_{sb} 변화에 따른 DLC 박막의 밀도 변화

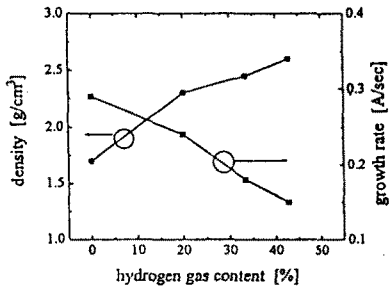


그림 4. 수소가스의 혼합율에 따른 DLC 박막의 증착속도 및 박막 밀도의 변화

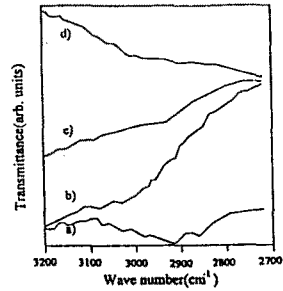


그림 8. 수소 플라즈마의 V_{sb} 변화에 따른 DLC 박막의 FTIR spectra

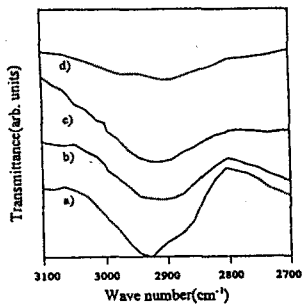


그림 5. 수소가스의 혼합율에 따른 DLC 박막의 FTIR spectra

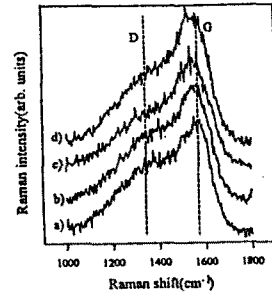


그림 9. 수소 플라즈마의 V_{sb} 변화에 따른 DLC 박막의 Raman spectr

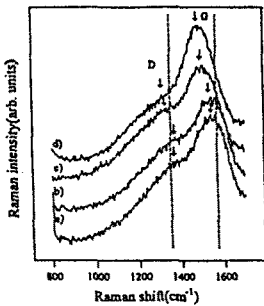


그림 6. 수소가스의 혼합율에 따른 DLC 박막의 Raman spectra