

FCVA 방법에 의한 DLC 박막의 제작에 관한 연구

이해승, 엄현석, 김종국*, 최병룡*, 박진석
한양대학교 전기공학과, 박막 및 디스플레이 연구실
*삼성전자(주) 기술총괄 생산기술센터

A study on the deposition of DLC thin films by using an FCVA technique

Hae-Seung LEE, Hyun-Seok UHM, Jong-Kuk KIM*, Byoung-Ryong CHOI*, Jin-Seok PARK

Thin Films & Display Lab., Dept. of Electrical Engineering, Hanyang University

*Samsung Electronics Co., Production Engineering Center, Corporate Technical Operations

Abstract - Diamond-like carbon(DLC) thin films are produced by using a filtered cathodic vacuum arc(FCVA) deposition system. Different magnetic components, namely steering, focusing, and filtering plasma-optic systems, are used to achieve a stable arc plasma and to prevent the macroparticles from incorporating into the deposited films. Effects of magnetic fields on plasma behavior and film deposition are examined. The carbon ion energy is found to be varied by applying a negative (accelerating) substrate bias voltage. The deposition rate of DLC films is dependent upon magnetic field as well as substrate bias voltage and at a nominal deposition condition is about 2 Å/s. The structural properties of DLC films, such as internal stress, relative fraction of tetrahedral(sp³) bonds, and surface roughness have also been characterized as a function of substrate bias voltages and partial gas(N₂) pressures.

증착시에는 상당량의 대입자(macroparticle) 및 증성입자가 탄소 이온과 동시에 기판 표면에 유입되어 증착되는 박막의 물성을 저하시킬 뿐 만 아니라, 심한 경우 기판의 파괴에까지 이르게 된다.^[4]

본 연구에서는 60° bending magnetic system에 의한 Filtered Cathodic Vacuum Arc(FCVA) 증착방법을 이용하여 대입자를 제거하여 C⁺ 이온만으로 다이아몬드상 탄소 박막을 제작하였다. 자계 인가에 따른 자속 분포를 이론적으로 계산하였으며, 아크 방전시 음극 표면의 부식 형태 변화의 관찰 등을 통하여 FCVA 방법에 의한 DLC 박막의 증착 특성을 검토하였다. 또한 제작된 박막의 구조적 물성을 증착률, 내부응력, surface roughness 및 sp³ 결합 등의 분석을 통하여 조사하였다.

1. 서론

진공 아크 방전을 이용한 증착방법은 물리적 기상 증착법(Physical Vapor Deposition, PVD)의 하나로서 최근에 여러 가지 기계적 박막의 코팅에 많이 활용되고 있다.^[1] 이 방법의 특징은 높은 이온화율로 약 80% ~ 90%까지 타겟이 이온화되어 박막코팅의 효율성이 높고, 박막 증착에 사용되는 이온들의 입사 에너지를 기판전압의 크기에 의해 조절이 가능하며, 높은 에너지를 가진 이온들의 입사에 의해 상온에서 박막 증착이 가능한 동시에 박막의 증착율이 높고 3차원적으로 균일한 박막 제작이 가능하다.

진공 아크 증착 방법에 의해 다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC) 박막을 증착하는 경우, 타겟으로 사용되는 흑연은 상온에서 전도체이므로 아크 발생이 용이하며, 유사한 방법인 이온 빔 증착의 경우와 마찬가지로 충분한 입사 에너지를 갖는 이온이 기판에 유입되므로 치밀한 박막을 형성한다. 국부적으로 고온, 고압영역(thermal spike)을 생성하기 위한 탄소 이온의 에너지는 10~100 eV 정도의 범위로써, 이것은 성장되고 있는 탄소 층에서 sp³ tetrahedral 다이아몬드 결합 형성에 결정적인 영향을 준다.^{[2],[3]} 그러나 기존의 진공 아크

2. 실험방법

2.1 FCVA 증착 장치

실험에 사용된 FCVA 장치를 그림 1에 나타내었다. 오일 확산 펌프에 의해 10⁻⁵ Torr까지 배기를 시키고 반응실로 연결된 bending magnetic과 음극 소스는 60° 로 고정되었다. 반응에 참여하는 가스로는 Ar, N₂를 사용하며 MFC로 연결되어 음극 소스 부근에서 분해되어 다이아몬드상 탄소 증착에 작용한다. Ar는 주로 성막의 안정성을 위한 분위기 가스로 사용되고, N₂는 다이아몬드상 탄소의 n형 도핑을 위한 소스로서 사용되었다.

소스에서 기판으로 연결되는 덕트에서 magnetic field에 의한 플라즈마 움직임을 POISSON code 시뮬레이션을 통해 60° 로 고정하였다. 이때의 최적 조건으로는 입구 전자석과 유도 전자석에 3 A의 전류가 연결되어 있을 때이다. 그림 2(a)는 반사 전자석이 없는 경우의 시뮬레이션 결과로 자속이 덕트 외부로 누출되는 것을 알 수 있고, (b)는 반사 전자석이 있고, 각 전자석에 적절한 전류가 인가되었을 경우의 시뮬레이션 결과이다.

전체 장치에 연결되어 있는 전원 공급기는 아크 발생을 위한 전원, 바이어스를 유지하는 전원, 그리고 전자석에 연결되어 있는 전원 세가지로 구분된다. 전자석에 연결되어 있는 전원은 먼저, 타겟 표면의 아크를 조정하는 증발부 보조양극 및 표면 아크의 움직임을 자장의 변화로 제어 가능하도록 한 소스 전자석, 음극 타겟에서 발생된 증발 물질(전자, 이온, 증성 입자 및 증발 물질의

대입자)를 기관까지 대량으로 수송하기 위한 자장을 공급하는 입구 전자석, 하전 입자를 기관까지 유도하는 유도 전자석, 하전 입자의 기관에서의 분포 및 방향을 조절하는 출구 전자석, 그리고 입구 전자석과 유도 전자석 사이에서 발생된 자장을 덕트 굴곡부의 내부로 밀어 주는 반사 전자석, 그리고 촉발 장치로 구성되어 있다. 음극 타겟에서 발생된 중성 입자 및 대입자를 제거하기 위한 여과 자장(filtering magnetic)은 입구 전자석과 유도 전자석을 동시에 사용하여 얻는다. 음극은 직경 80 mm의 graphite로 상단 부분은 아크 촉발이 일어나는 부분이고, 전극에 의해 촉발된 표면에서 생성된 음극 증발점에 의해 전자, 이온, 증발 물질 등이 방출되는 부분이다. 증발부 내부의 영구 자석의 직경은 타겟보다 작고 입구 전자석에서 발생된 자장 크기가 적절하다면 음극 증발점이 음극 바깥으로 나가지 않고 음극 내에서만 B_r 방향으로 회전 운동을 보이므로 타겟의 이용율이 높아지게 된다 (Steered mode). 이때 타겟의 부식 형태는 그림 3(b)와 같다. 본 연구에서 사용된 음극 타겟의 형태는 steering mode의 형태로 나타나서 음극의 사용률이 매우 높음을 알 수 있었다. 그림 3(a)는 입구 전자석에 전류를 인가하지 않았을 경우(Random mode)이다.

2.2 박막 증착 및 물성 측정

FCVA 장치를 이용하여 다이아몬드상 탄소를 증착하였다. 실험의 조건으로는 바이어스 전압과 전자석에 흐르는 전류 크기의 변화, 도핑을 위해 첨가된 N₂ 증착된 시편을 준비하였다. Ar은 박막의 안정적인 증착을 위해 사용되었다. 실험에 사용된 공통 조건은 표 1에 보이고 있다.

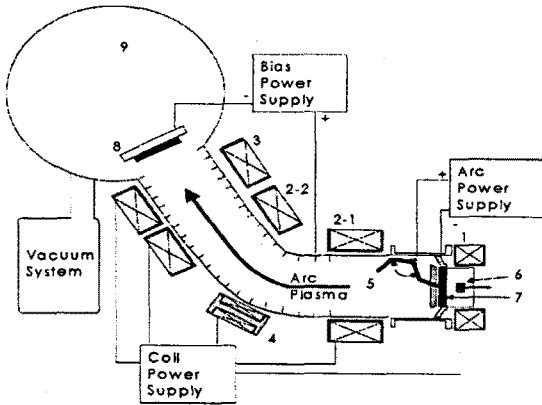


그림 1. FCVA 장치 개략도:

- | | | |
|----------|------------|------------|
| 1 소스 전자석 | 2-1 입구 전자석 | 2-2 유도 전자석 |
| 3 출구 전자석 | 4 반사 전자석 | 5 촉발 장치 |
| 6 보조 양극 | 7 타겟 소스 | 8 기관 |
| 9 반응실 | | |

시편으로는 40×40크기로 자른 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 웨이퍼는 4인치, (100) 방향, n형이 실험에 이용되었다. 실리콘 웨이퍼는 온전한 형태로 HF 용액과 ultrasonic을 이용하여 세척되었고, 40×40 크기로 잘라졌다. 일부의 시편은 curvature를 측정하기 위해 40×10의 크기로 제작되었다. 이 시편들이 반응실에 넣어지기 전에 다시 아세톤과 N₂ 건으로 세척되었고, 반응실 내부

에서 박막 증착 전에 진공 아크 플라즈마를 이용하여 시편 표면을 스퍼터링 세정하였다.

첫번째 조건의 시편들은 바이어스 변화와 전자석에 흐르는 전류 크기 변화에 따른 다이아몬드상 탄소 박막의 증착으로서 두께의 변화를 살펴 보기 위하여 시편 전체에 1 cm 간격으로 마스크 작업을 행하였고, 성막된 시편은 α -step으로 두께를 측정했다. 동일 조건으로 제작된 40×10 시편으로는, 증착되기 전 실리콘 웨이퍼의 curvature와 다이아몬드상 탄소 성막 후의 curvature를 측정함으로써 증착된 박막의 스트레스를 계산했다. 이 조건들은 표 2에 보이고 있다.

두번째 조건의 시편들은 도핑 효과를 보기 위하여 첨가되는 N₂량을 변화시켜 보았다. N₂ 변화량은 분압 (partial pressure)으로 표시되었고, 각 시편에 따른 조건은 표 3에 나타내었다.

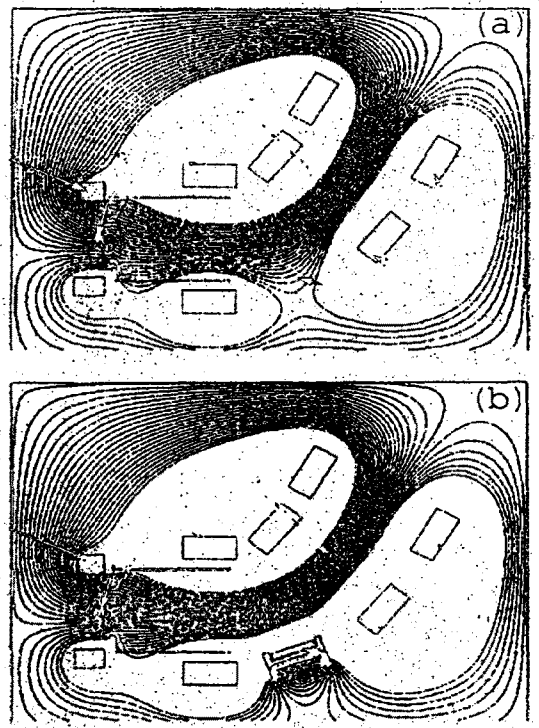


그림 2 POISSON code 시뮬레이터를 이용한 자속 분포 (a) 반사 전자석이 없는 경우 (b) 반사 전자석이 있는 경우

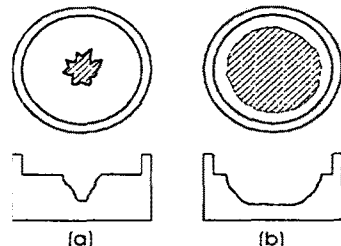


그림 3. 아크 방전에 의한 음극(graphite)의 부식 형태 (a) Random mode (b) Steered mode

표 1. 박막 증착에 사용된 공통 조건

아크 전압 / 전류	90 V / 30 A
증착진 반응실 압력	5.0×10^{-5} Torr
전자석 1	0 ~ 1.5 A (saw-tooth wave)
코일 전자석 2-1, 2-1	3 A
전류 전자석 3	2 A
전자석 4	2 A
증착중 반응실 온도	80 °C
바이아스 전압	-400 ~ 0 V
증착 시간	10 분

표 2. 기관전압 및 자장 변화에 따른 증착 조건¹⁾

시편	기관 전압(V)	전자석 전류(A)
HY B01	0	3
HY B02	-50	3
HY B03	-100	1
HY B04	-100	3
HY B05	-100	5
HY B06	-150	3
HY B07	-200	1
HY B08	-200	3
HY B09	-200	5
HY B10	-400	3

표 3. 질소량 변화에 따른 증착 조건²⁾

시편	분압(Torr)
HY N01	8.0×10^{-5}
HY N02	1.0×10^{-4}
HY N03	1.5×10^{-4}
HY N04	2.0×10^{-4}
HY N05	3.0×10^{-4}
HY N06	5.0×10^{-4}

¹⁾ 전자석 전류는 2-1, 2-2 전자석에 인가됨.

²⁾ 기관 전압 -100 V, 전자석 전류 3 A(공통)

위의 각 조건에 의해 만들어진 시편들은 α -step을 이용하여 두께와 curvature를 측정하였고, AFM으로 표면 형상 및 surface roughness를 살펴 보았다. 그리고 Raman spectroscopy로 박막의 구성을, 그리고 I-V 분석을 통해 전기적 물성을 알아 보았다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 증착률 및 내부응력

증착된 다이아몬드상 탄소 박막의 두께는 Tencor사의 α -step 500 series로 측정되었으며 평균 증착률은 2 Å/sec인 것으로 나타났다. 이 값은 기존의 플라즈마 CVD 방법으로 제작된 DLC 박막 증착의 경우에 비하여 비교적 높은 것임을 알 수 있다.

그림 4에서 보는 바와 같이, 증착률은 기관전압 증가에 영향을 받으며 기관전압이 -100 V일 때 증착률이 가장 큰 것으로 관찰되었다. 또한 코일에 가해진 전자석 전류 변화의 경우 자계 인가에 따른 자속 분포의 시뮬레이션 결과에서 예측한 바와 같이 전자석 전류가 3 A일 때 filtering 및 focusing 효과가 나타나고 있음을 반증하고 있다.

음극 아크나 이온 빔을 사용하여 증착된 DLC 박막의 경우는 항상 compressive 내부응력을 갖는 것으로 보고 되고 있다.^{[5],[6]} 그림 5과 같이 측정된 curvature의 변화는 박막 두께 항을 포함하고 있는 Stoney의 식으로 표현되어진다.^{[7],[8]} 이 식에 의해 얻어진 박막의 내부응력은 2.6 ~ 3.6 GPa의 범위를 갖는다. 이 값은 evaporator로 증착된 DLC 박막의 내부응력 2.5 ~ 3.4 GPa의 값과 유사하다.

그림 6은 기관전압 변화에 따른 내부응력 값의 변화를 보여 준다. -100 V일때가 가장 크고 기관전압이 증가함에 따라 값이 작아짐을 볼 수 있다. FCVA를 이용한

DLC 박막 증착시 기관전압과 자장 전류 크기로 최적화된 제작 조건을 구할 수 있음을 보여 주고 있다.

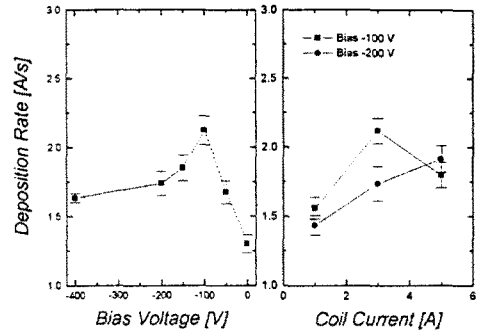


그림 4. 기관전압과 코일 전류 변화에 따른 증착률

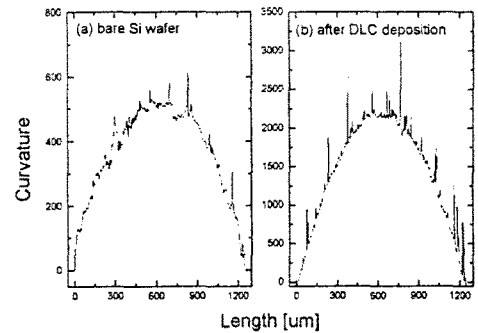


그림 5. curvature의 변화

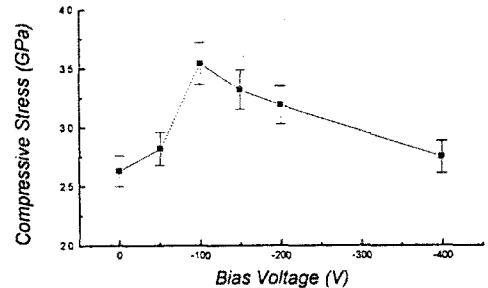


그림 6. 기관전압 변화에 따른 내부응력의 변환

3.2 표면 형상 및 Surface Roughness

AFM을 사용하여 FCVA 방법으로 증착된 DLC 박막과 기존의 PECVD로 증착된 박막의 표면 형상 및 surface roughness를 비교 관찰하였다. 그림 7 (a), (b)는 기관전압을 변화시키면서 증착시킨 박막의 AFM 표면 형상으로서, PECVD로 증착된 DLC 박막의 RMS roughness는 평균 10.2 Å정도인데 비하여, FCVA의 RMS roughness는 평균 3.53 Å으로 훨씬 부드러운 표면을 갖고 있다고 할 수 있다. 또한 증성 대입자가 박막 내에 혼합되지 않았기 때문으로 생각된다.

그림 8은 AFM을 통해 구해진 RMS roughness의 변화를 나타낸 것인데, 기관 전압이 -100 V일 때 가장 낮은 surface roughness를 갖고 있는 것으로 보인다.

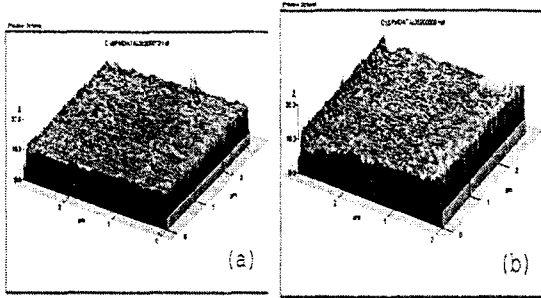


그림 7. 기판전압 변화에 따른 표면 형상
(a) -100 V (b) -400 V

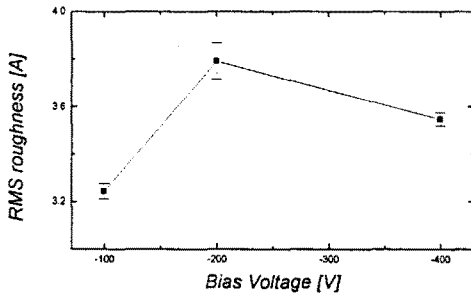


그림 8. 기판전압 변화에 따른 RMS roughness

3.3 질소 첨가에 따른 구조적 물성 변화

FCVA를 이용하여 증착된 DLC 박막의 구조적 물성을 Raman spectroscopy를 사용하여 분석하였다. 그림 9는 특히 질소가 첨가된 경우 박막 구조의 변화를 조사하기 위해 상기한 조건에 의해 제작된 박막들의 Raman spectroscopy를 분석한 것이다.

그림 9에 나타난 바와 같이 전반적인 경향을 살펴 보면 질소 첨가량이 많아질수록 D 피크는 증가하고 G 피크는 감소한다. Shiao et al.^[9]에 의해 보고된 질소가 함유된 DLC(a-C:N)의 Raman 피크의 이동과 일치한다. 또한 D 피크는 1350~1380 cm^{-1} 에서, G 피크는 1530~155 cm^{-1} 부근에서 발견되고 이것은 다른 논문과도 일치하는 특성이다^[10]. 따라서 질소가 첨가되면 DLC 박막이 안정화됨을 알 수 있고, 두 가지 피크로 이루어 비정질 상태로 생각된다.

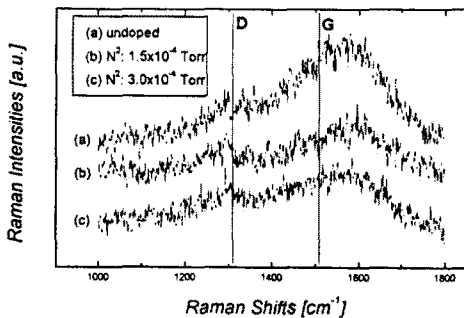


그림 9. FCVA로 증착된 DLC 박막의 Raman 분석결과

4. 결론

FCVA 장치를 이용하여 DLC 박막을 증착하였다. 대 입자를 제거하기 위하여 60° bending magnetic system을 사용하였고, 시뮬레이션 결과 자계 인가에 의해 자속 분포가 이론적 계산과 잘 부합됨을 알 수 있었고, 전자석 전류가 3 A일 때 효과적인 filtering 및 focusing 효과가 나타났다. 음극 부식을 관찰한 결과 자계인가에 의해 steering mode로 전환하여 고밀도 플라즈마를 생성시키는 것을 확인하였다. 증착률, 내부응력, surface roughness 등의 분석 결과로부터 기판전압이 -100 eV일 경우 구조적 물성이 우수한 DLC 박막이 제작되었음을 확인하였다. 그리고 질소 첨가에 의해 부분적인 박막의 구조적 물성이 sp^2 혹은 상으로부터 sp^3 다이아몬드상으로 변화되어 안정화되는 경향을 Raman spectroscopy를 통해서 관찰할 수 있었다.

[참고 문헌]

- [1] 한전건, "Hard Coating의 기술개발 현황", 제 5 진공박막기술 강습회, pp. 1-24, 1995
- [2] C.A.Davis, "A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment", *Thin Solid Films*, 226(1993), pp. 30-34
- [3] D.R.McKenzie, Y.Yin, N.A.Marks, C.A.Davis, B.A.Pailthorpe, G.A.J.Amaratunga, V.S.Veerasingam, "Hydrogen-free amorphous carbon preparation and properties", *Diamond. Relat. Materials*, 3(1994), pp. 353-360
- [4] S.Falabella, D.M.Sanders, "Comparison of two filtered cathodic arc sources", *J. Vac. Sci. Technol.A* 10(2), Mar/Apr 1992, pp. 394-397
- [5] Y.Liftshitz, G.D.Lempert, S.Rotter, I.Avigal, C.Uzan-Saguy, R.Kalish, J.Kulik, D.Marton, J.W.Rabalais, "The effect of ion energy on the diamond-like/graphite(sp^3/sp^2) nature of carbon films deposited by ion beams", *Diamond. Relat. Materials*, 3(1994), pp. 542-546
- [6] J.Robertson, "Deposition mechanism for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon", *Diamond.Relat.Materials*, 2(1993), pp.984-989
- [7] V.S.Veerasingam, "Tetrahedral Amorphous Carbon: Deposition, Characterization and Electronic Applications", Univ.Cambridge, Apr 1994 (unpublished)
- [8] D.R.McKenzie, D.Muller, B.A.Pailthorpe, "Compressive-Stress-Induced Formation of Thin-Film Tetrahedral Amorphous Carbon", *Phys. Rev. Letter*, vol. 67, no. 6, Aug 1991, pp. 773-776
- [9] J.Shiao, R.W.Hoffman, "Studies of diamond-like and nitrogen-containing diamond-like carbon using laser Raman spectroscopy", *Thin Solid Films* 283(1996), pp. 145-150
- [10] H.Tsai, D.B.Bogy, "Structure and properties of sputtered carbon overcoats on rigid magnetic media disks", *J.Vac.Sci.Technol. A* 6(4), Jul/Aug 1988, pp. 2307-2315