

거울형 자계 구조를 갖는 진공 여과 아크 증착법을 이용한
다이아몬드상 탄소 박막의 증착 및 물성 분석

박창균, 엄현석, 서수형*, 박진석
한양대학교 전기공학과, 전자재료 및 부품연구센터*

Deposition of DLC film by using an FCVA system with a magnetic mirror
and characterization of its material properties

Chang-Kyun PARK, Hyun-Seok UHM, Soo-Hyung SEO*, and Jin-Seok PARK
Dept. of Electrical Engineering, Center for Electronic Materials and Components*, Hanyang University

Abstract - DLC films are deposited by using an FCVA deposition system with a mirror-type magnetic field configuration. Permanent magnets and magnetic yokes around the cathode have been observed to enhance the mobility of arc spots on the cathode and the stability of arc plasma. Effects of reactor pressures and substrate biases on structural properties of DLC films deposited are investigated. The results show that the highest sp^3/sp^2 fraction is obtained when the films are deposited at a pressure of 3×10^{-4} Torr and a bias voltage of - 50 V. The variation of the structural properties due to thermal stress up to 500 °C is also examined.

1. 서론

다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC) 박막은 높은 경도와 내마모성, 윤활성, 표면조도 등의 뛰어난 기계적 특성을 포함하여 높은 전기절연성, 화학적 안정성, 전체 방출특성, 낮은 유전율, 높은 광학적 투과성 등 때문에 공학적 응용 범위가 매우 넓은 경질 박막재료로 평가되고 있다. 다이아몬드상 탄소 박막의 합성 기술로는 이온 빔 증착, 스퍼터링, 플라즈마 증착, 레이저 용융법, 진공 여과 아크법 등이 있는데, 특히 진공 여과 아크(filtered cathodic vacuum arc, FCVA) 증착법은 타 공정에 비해 이온 에너지와 이온화율이 높으며, 뛰어난 이온 유동성을 가진다. 아크법이 다이아몬드상 탄소 박막 증착에 응용될 경우, sp^3/sp^2 비율이 높아 다이아몬드와 유사한 경도와 밀도를 가지며, 박막의 투과성과 굴절률 등의 높은 광학적 성질을 지니며, 높은 열적 안정성과 밀착력을 갖는다^[1]. 그러나 진공 아크법은 원리상 아크의 불안정성과 거대입자의 증착이라는 문제점을 안고 있으나 자장을 이용하여 음극 스팟의 운동을 제어하고 자장 여과법으로 거대입자를 제거할 수 있다. 이와 같이 자장을 이용하여 아크의 안정성을 조절하는 'magnetic stabilization' 방법이 현재 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 펄스파 소스 전자석과 거울형 자계구조^[2]를 갖는 FCVA 증착법을 이용하여 다이아몬드상 탄소 박막을 증착하였으며, 증착압력과 기판전압, 열처리 온도 등에 따른 물성의 변화를 분석하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 실험을 위한 FCVA 장치는 음극 증발부, 아크 플라즈마의 수송 및 거대 입자를 제거하기 위한 필터링부와 전원 및 기체 공급부등 크게 3가지로 분류되며, 그 개략도는 그림 1과 같다. 특히 음극부 자장구조를 이온빔의 수송 효율을 증진시키기 위해 소스 전자석과 인출전자석의 자극 방향이 동일한 거울형 자장구조를 채택하였으며, 불안정한 아크운동과 중심에서 외곽으로 빈번하게 이동하는 식각 거동을 방지하기 위해 음극 후면에 영구자석을 채용하여 음극에서만 cusp형 자장 구조를 갖도록 하였다. 또한 영구자석에 의하여 음극 중심부의 깊은 식각을 방지하기 위해 영구자석과 음극사이의 강자성체인 자기 요크를 채용하였고, 음극 증발부에 아크 스팟의 안정한 자장 분포를 위하여 소스 전자석에 인가하는 전류 파형을 펄스파(1~3A)로 하였다. 또한 인출 전자석, 급형 전자석과 출구 전자석에는 전류를 각 4A, 3A, 4A를 인가하였고, 탄소 타겟은 테이블형을 사용했다. 시편으로는 (100) p-type Si를 사용하였으며, 습식 세정된 기판은 5×10^{-3} Torr에서 500V의 기판전압을 인가하면서 Ar으로 2분간 세척하였고, 다이아몬드상 탄소 박막을 압력과 기판 바이어스를 변화시키면서 15분간 증착하였다.

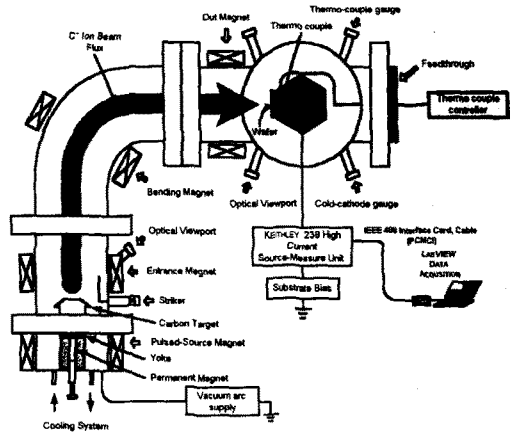


그림 1. 거울형 자계 구조를 갖는 진공 여과 아크 증착 장치의 개략도

증착된 박막의 탄소 결합 구조 분석은 Triple Raman Spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 400~2400 cm^{-1} 범위에서 spectrum을 얻고, intensity ratio (I_D/I_G) 및 파장에 따른 G-line 위치와 넓이를 분석하였다. 이때 Raman spectrum 분석에 사용된 광원은 514.532nm파장의 Ar laser이며 laser의 조사로 인한 열처리 효과를 피하기 위해 낮은 power(3 mW)로 설정하였고, 장비의 분해능은 1.8 cm^{-1} 이었다. 박막의 두께는 FE-SEM(JSP-6330F, JEOL, Japan)을 이용하여 측정하였다. 내부 응력 변화는 기판전압의 변화에 따라 증착된 박막에 대해 Surface Profilometer(DEKTAK 3030)를 이용하여 박막의 증착 전, 후의 곡률 반경을 측정하고, Stoney식^[3]에 적용하여 산출하였다. 박막의 증착시, 탄소 이온 빔의 전류변화는 KEITHLEY 238(High Current Source Measure Unit) 장치와 LabVIEW를 이용하여 실시간으로 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 음극의 구조 변화와 자계 변화에 따른 영향

같은 형상을 갖는 음극과 거울형 자장구조에서 소스전자석에 인가하는 전류를 직류, 펄스파로 구분하고, 영구자석과 자기 요크를 갖는 음극의 소스전자석에 펄스파를 인가하여 음극의 식각 형태를 관찰하였다. 그림 2는 각각의 인가 전류와 영구자석과 자기 요크를 갖는 음극구조가 증착 150분 후 갖는 음극의 식각형태를 나타내고 있다. 그림 2(a)에서 알 수 있듯이 직류파 인가에 의해 아크 스팟이 탄소 타겟 한쪽모서리 부분으로 자주 이동, 소멸하였고, 잦은 촉발을 필요로 하였기 때문에 타겟의 불균일한 식각을 초래했다. 그 이유는 진공 아크의 스팟이 무작위 운동을 하여 아크 자체가 매우 불안정하며, 그 이동 방향이 자력선과 음극 표면이 교차되어 이루는 예각 쪽으로 이동하였기 때문이다. 그러나 펄스파만을 인가한 경우, (b)와 같이 중심부를 기준으로 하여 음극의 균일한 식각이 나타났다. 이는 진공 여과 아크 장치의 소스 전자석에 펄스파를 인가함으로써 음극 스팟의 거동 시간보다 펄스 지속 시간을 제한해 음극 표면 중심에 스팟을 제한시켜 자기력선과 음극 표면 사이의 예각을 주기적으로 변화시킴으로써 불필요한 지역의 아크를 방지하기 때문이다.^[4]

음극부 자장 구조가 우물형일 때, 전자석을 이용하여 부분적인 cusp형 자장 구조를 갖도록 하면 음극 중심부에 아크 스팟이 집중되지만, 소스 전자석의 전류가 증가할수록 예각의 증가를 초래하므로 영구자석과 자기 요크를 이용하여, (c)와 같이 음극이 식각 되어 감에 따라 음극내부에 존재하는 자장이 0이 되는 지점을 제거하여 음극 스팟의 유동을 증가시키고 요크의 fringe field에 의한 음극 외곽 부분의 자장을 왜곡시켜 더 안정한 아크 스팟의 유동을 얻을 수 있고, 따라서 더 넓고 균일한 음극의 식각을 얻을 수 있었다. 이때의 이온 전류는 다른 변수가 같은 조건에서 소스 전자석에 직류 3A를 공급했을 때 12mA보다 2.1배를 얻을 수 있었으며 한번의 촉발로 공정을 수행할 수 있었다. 따라서 모든 공정에서 소스 전자석에 펄스파를 인가하였고, 영구자석과 자기 요크를 사용하여 수행하였다.

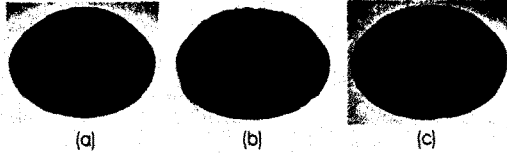


그림 2 음극에 (a)적평판, (b) 펄스파 (c) 펄스파+영구자석+자기 요크 등을 사용한 경우 각각의 음극 식각 형상

2.2.2 증착압력에 따른 영향

증착압력에 따른 다이아몬드상 탄소박막의 물성 변화를 보기 위해 8×10^4 에서 8×10^3 Torr까지 공정을 수행하였다. 이때의 바이어스 전압은 -100V로 고정하였고 초기 진공도는 1.0×10^5 Torr였다. 그림 3에는 이온 전류와 박막의 증착률과의 관계를 보여주고 있다. 압력이 증가하면 열전자에 의해서 Ar 가스가 이온화되어 박막의 두께는 감소하는데, 그 이유는 음극 용융이 감소되기 때문이며, 이러한 효과에 의해 음극 스팟에서 형성된 입자가 플라즈마 이온과 가스 분자의 충돌로 인하여 음극으로 다시 되돌아가는 현상이 발생된다. 그러므로 음극으로부터 탄소 이온의 효율이 감소하여 증착률이 감소한 것으로 사료되며, 이때 이온 전류의 최대치는 이온 전류와 가스 압력의 관계에서 비롯된 상호작용 효과에 의한 것이다.¹⁵⁾

그림 4는 증착 압력 변화에 따른 Raman Spectra 분석 결과이다. 일반적으로 다이아몬드상 탄소박막의 Raman Spectra는 1550 cm^{-1} 부근의 peak을 중심으로 1350 cm^{-1} 부근의 peak이 함께 나타난다. 1550 cm^{-1} 에서 나타나는 peak은 E_{2g} zone center mode가 고려된 G-line에 해당하는 peak으로 crystalline graphite의 특성 peak이며, 1350 cm^{-1} 에서 나타나는 peak은 disorder-allowed zone edge mode와 관계된 D-line에 해당되는 peak이다. 그리고 이 2가지 peak은 증착 조건과 박막의 물성에 따라 line의 위치, 넓이 그리고 2가지 line의 상대적인 intensity 비율의 연관성을 가지고 변화된다.¹⁶⁾ 본 실험에서 증착한 다이아몬드상 탄소 박막도 상기 언급한 연구와 흡사한 경향을 나타내었으며, 그림 4의 (a) peak을 Gaussian 함수를 이용하여 2개의 peak으로 분리하여 정량적으로 분석하여 그림 5에 정리하였다. 특히 그림4의 (b)에서 보는바와 같이 10^4 Torr 영역과 2×10^3 Torr에서 증착한 박막은 550 cm^{-1} 의 Si 기판에 대한 first order peak과 965 cm^{-1} 에서 나타나는 Si 기판의 second order phonon scattering에 의한 peak이 관찰되었는데, 이러한 경향을 Tay동¹⁷⁾은 514nm laser 파장 근처에서 박막의 투명성을 나타내기 때문으로 보고하고 있으며, 이 결과로부터 sp^2 결합을 하고 있는 탄소의 비율이 높은 것으로 설명하고 있다.

또한, 그림 5에서 3×10^4 Torr의 압력 이상에서는 I_G 와 G-line 폭은 감소하였다. 그림 5에 증착압력에 따른 I_D/I_G 분율, G-line peak 위치 및 G-peak 폭을 나타내었다. Ar을 첨가하지 않은 상태에서의 8×10^5 Torr 공정결과 I_D/I_G 분율이 상당히 높고 G-line 폭이 감소하였는데, 이러한 현상은 9×10^4 에서 2×10^3 Torr 공정에서도 유사하게 나타났다. 이는 8×10^5 Torr에서의 경우 탄소이온과 Ar 분자와의 충돌이 적어 이온에너지가 크게 도달하기 때문이고,¹⁷⁾ 아크의 불안정성으로 인하여 잦은 촉발을 유발해 거대입자가 증착되었을 것으로 사료되며 9×10^4 과 2×10^3 Torr 경우에는 압력이 증가하면서 이온간의 충돌이 잦아져서 탄소 이온의 에너지가 감소되어 나타난 것으로 판단된다.

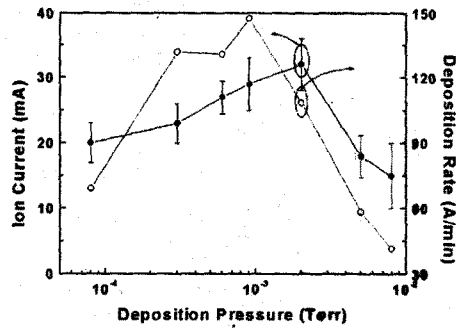


그림 3. 증착압력에 따른 이온 전류 및 박막의 두께 변화

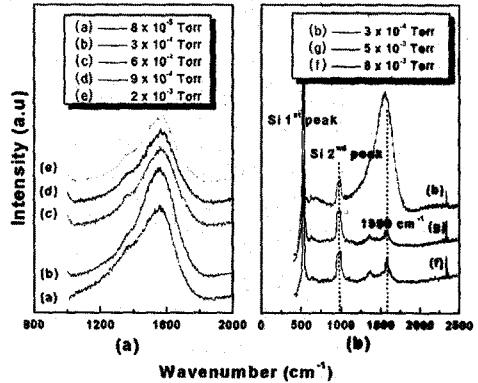


그림 4. 증착압력에 따른 Raman Spectra

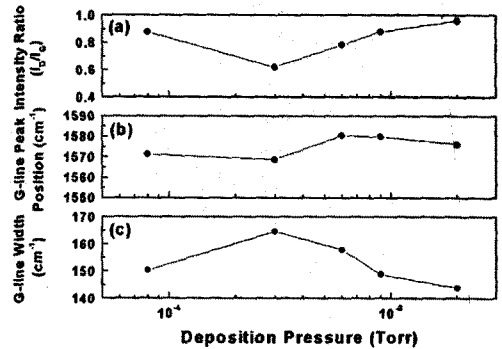


그림 5. 증착압력에 따른 (a) I_D/I_G , (b) G-line peak 위치, (c) G-line 폭의 변화

2.2.3 기판전압에 따른 영향

다이아몬드상 탄소박막의 특성은 증착시 입사되는 탄소 이온의 에너지에 따라 결정되는데, 진공 여파 아크빔 총 입사에너지를 결정하는 주된 요소는 기판의 바이어스 전압이다. 본 실험에서는 증착압력 3×10^4 Torr에서 기판 바이어스를 +50V에서 -750V까지 변화시키면서 공정을 수행하였다. 이때 초기진공은 2×10^6 Torr였다. 그림 6은 기판 바이어스 전압에 따른 Raman spectra의 분석결과이다. 그림 6의 (a)에는 기판 바이어스 전압에 따른 I_D/I_G 분율을 나타내었다. 바이어스를 0V에서 -750V로 증가시킬수록 I_D/I_G 분율은 증가하였고, -50V일 때 가장 작은 분율인 0.11을 얻었다. 그리고 증착압력이 같은 조건이지만 그림 5(a)와 그림 6(a)의 I_D/I_G 분율이 바이어스 -50V의 큰 차이를 보이는 것은 초기진공의 차이로 발생된 것으로 사료된다. 또한 탄소에너지의 입사에너지를 줄이기 위해 +50V를 인가했으나 전자의 흐름으로 인해 기판의 과도한 열을 초래함으로써 I_D/I_G 분율이 커진 것은 기존의 보고와도 일치한다.¹¹⁾

그림 6의 (b)와 (c)에서는 바이어스 전압에 따른 G-line의 peak 위치와 폭의 변화를 나타내고 있다. 바이어스가 -50V일 때 G-line peak 위치는 1561.2cm^{-1} 이고 G-line 폭이 204.71cm^{-1} 에서 바이어스가 증가함에 G-line peak 위치는 증가하고 G-line 폭이 감소했다. 이러한 현상은 Robertson 모델[7]로 설명될 수 있다. 자세히 설명하면 바이어스 전압의 증가는 탄소 이온이 갖는 에너지를 증진시키는데 탄소 이온이 박막 표면층을 침투할 때 필요한 문턱 값 이상의 이온화 에너지를 가지면 국부적인 'quenched-in'을 초래하여 박막의 밀도도를 증가시킨다. 그러나 잉여 이온화 에너지는 밀도도의 증분을 완화시키는 thermal spikes에 의해 소실된다. 이러한 과정이 계속되어 이온화 에너지의 증분으로 thermal spikes가 증가됨으로 인해 탄소의 "graphitization" 확률이 증가되고 sp^3 결합이 감소된다. 따라서 다이아몬드상 탄소박막의 물성을 결정짓는 G-line peak 위치는 증가하고 G-line 폭이 감소한다.

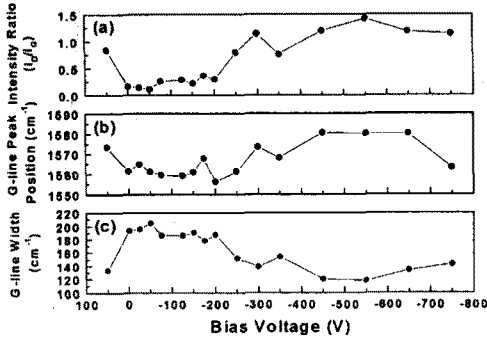


그림 6. 기판전압에 따른 (a) I_G/I_D , (b) G-line peak 위치, (c) G-line 폭의 변화

그림 7에 기판 바이어스 전압에 따른 G-line의 폭과 내부응력의 관계를 나타냈다. 그림 7에서 기판 바이어스 전압이 증가함에 따라 내부응력은 감소하는 경향을 보였고 G-line 폭이 클수록 내부 응력이 큰 것을 알 수 있었다. G-line의 폭을 좌우하는 변수는 탄소 박막의 cluster의 크기, 분포가 있지만 내부응력에 의해서도 결정되어진다. 즉 바이어스 전압의 증가는 sp^3 결합을 감소시키고 sp^2 cluster 크기의 증가를 초래하여 내부응력이 감소하고 따라서 G-line 폭도 감소하였다[3]. 바이어스 전압 -75V에서 내부응력의 최대치(2.57GPa)를 얻을 수 있었다.

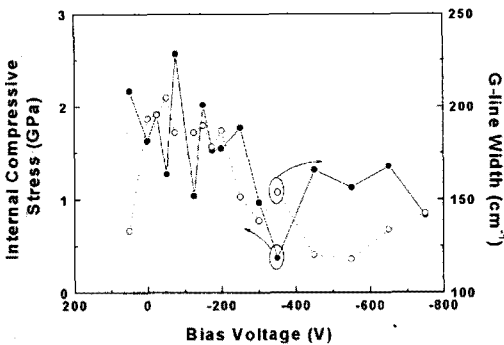


그림 7. 기판전압에 따른 G-line 폭과 내부응력의 상관관계

2.2.4 열처리에 따른 박막의 열적 안정성 평가

수소를 포함하지 않은 다이아몬드상 탄소 박막은 준 안정적 인 물질로 물성에 영향을 끼치는 요소는 열이나 높은 에너지의 광자 혹은 입자의 조사가 있다. 그 중 열적 활성화는 sp^3 탄소 결합이 sp^2 로 변화되면서 발생되는데 100°C 와 600°C 사이에서 구조변화가 일어나며 이 때 활성화에너지는 1~3eV이다. 이러한 열적 구조변화는 응력을 감소시키고 전도도를 증가시킨다.

본 연구에서는 기판전압 실험에서 sp^3/sp^2 비율이 가장 높다고 추정되는 -50V에서 증착된 박막을 고진공($9 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ Torr)에서 100, 200, 400, 500°C 에서 1시간 동안 열처리하여 박막의 결합구조와 두께 변화를 관찰하였다.

그림 8은 열처리에 따른 Raman Spectra 분석 결과이다. 그림 8의 (a)에서 보면 열처리 온도의 증가에 따라 I_G/I_D 비율이 증가하였고, 두께는 200°C 까지는 변화가 없다가 500°C 에서는 상온에서 증착된 박막의 두께에 대해 22%가 감소되었다. 그림 8(b)에서 보여주는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 G-line peak 위치가 1561.2cm^{-1} (상온)에서 1574.8cm^{-1} (500°C)로 이동하였고 G-line 폭이 204.72cm^{-1} (상온)에서 177.86cm^{-1} (500°C)로 감소하였다. 이러한 현상은 열처리 온도가 증가함에 따라 흑연의 이동도가 증가되고 흑연 원자가 표면 안으로 확산하면서 내부응력을 완화시켜 sp^2 -phase가 형성되었기 때문이다. 열처리 온도의 증가로 두께가 감소하는 것은 sp^3 및 sp^2 결합의 약화로 열처리 반응기 내의 잔류 산소와의 반응에 의한 것이고, G-line peak position의 이동은 1585cm^{-1} peak으로 흑연화 되어가고 있기 때문이다. 또한 G-line 폭이 감소하는 것은 내부응력의 감소와 결합을 다수 포함한 sp^2 cluster 크기가 증가했기 때문이다.

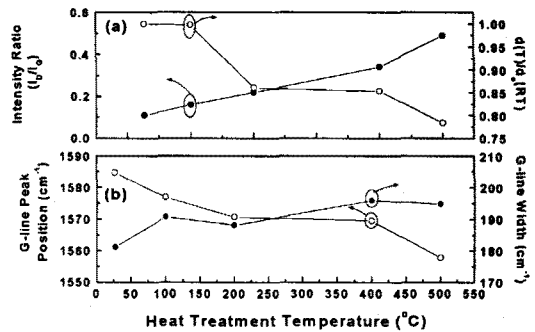


그림 8. 열처리 온도에 따른 (a) I_G/I_D 와 $d(T)/d(T)$, (b) G-line peak 위치와 폭의 변화 ($d(T)$ = thickness at T, $d_c(T)$ = thickness at RT)

3. 결론

본 논문에서는 음극의 효율적인 식각과 아크의 안정화를 위하여 거울형 자계 구조 및 영구 자석과 자기 요크를 이용한 진공 여과 아크 증착법으로 다이아몬드상 탄소 박막을 압력과 기판 바이어스를 변화시켜 증착 하였으며, 열처리를 통하여 열적 안정성을 평가하였다. 새로운 음극 구조로 기존 아크법의 불안정성을 극복할 수 있었으며, 증착압력 3×10^{-4} Torr와 기판 바이어스 -50V에서 sp^3/sp^2 비율이 가장 큰 다이아몬드상 탄소 박막을 얻을 수 있었다. 또한 고 진공 상태에서 500°C 의 열처리에 의해 내부응력의 감소와 sp^2 cluster 크기의 증가를 야기시켜 22%의 두께감소와 G-line peak 위치가 1574.8cm^{-1} 로 증가하였고 G-line 폭은 감소함을 알 수 있었다.

본 연구는 한양대 전지재료 및 부품 연구센터(EM&C)의 연구장비 지원과 한국과학재단 98핵심연구(981-0908-C31-2)의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

[참고문헌]

- [1] R.Lossy, J. Appl. Phys., 77(9), 4750-4756, 1995
- [2] 김중국, 남승호, 최병룡, 대한민국특허, 등록번호 0230279, 1999
- [3] B.K.Tay, Thin Solid Films, 308-309, 199-203, 1997 ; Surface and Coatings Technology, 105, 155-158, 1998 ; Diamond and Related Materials, 8, 1328-1332, 1999
- [4] R.L.Boxmzn, Surface and Coatings Technology, 86-87, 243-253, 1996
- [5] V.N.Zhitomirsky, Surface and Coatings Technology, 86-87, 263-270, 1996
- [6] M.A.Tamor, J. Appl. Phys., 76(6), 3823-3830, 1994
- [7] J.Robertson, Diamond and Related Materials, 2, 984-989, 1993