

PECVD에 의해 증착된 비정질 탄소층 구조

박소연, 배근학, 김경수, 노형욱, 김호식, 박성호*, 정주희*, 정일현*
(주)아토, 단국대학교*

Structures of Amorphous Carbon Layer Deposited by PECVD

So-Yeon Park, Geun-Hag Bae, Kyung-soo Kim, Hyung-Wook Noh, Ho-Sik Kim, Sung-ho Park*, Ju-hee Jung* and Il-Hyun Jung*
ATTO Co. Ltd, DanKook Univ.*

Abstract : 3,3-Dimethyl-1-butene (C_6H_{12}) monomer를 이용하여 RF power와 압력에 따라 막을 증착하였다. Power/pressure (W/Torr)가 증가할수록 증착된 비정질 탄소막은 FT-IR 스펙트럼에서 CH_x (at around $2900cm^{-1}$)는 감소하였지만 elastic modulus는 증가하는 것으로 나타났다.

Key Words : plasma polymerization, amorphous carbon layer, 3,3-dimethyl-1-butene

1. 서론

비정질 탄소층 (amorphous carbon layer, ACL)은 sp^2 와 sp^3 결합의 비율에 따라 PLC (polymer like carbon), DLC (diamond like carbon), GLC (graphite like carbon)으로 분류된다. 비정질 탄소층은 반도체 재료, 생체 재료, 하드코팅, 부식 방지용, Solar Cell, OLED, touch panel 등 다양하게 응용되고 있다. 현재까지 사용되고 있는 탄화수소 화합물은 일반 화학식 탄소의 수가 1~9 사이의 범위를 갖지만 구조식으로 볼 때 선형 또는 고리형의 물질이 사용되고 있다. 원료물질 구조에서 선형인 알칸계열 (C_nH_{2n+2}), 알켄계열 (C_nH_{2n}), 알키네열 (C_nH_{2n-2})이고, 탄소수 n은 1-5개이다. 고리형의 물질로는 벤젠계열, 사이클로헥산계열 등이 사용되고 있다[1~2].

FT-IR은 비정질 탄소층의 막 구조 분석에 용이한 분석법이다. FT-IR은 $1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 sp^3 CH_3 complexes와 연관된 두 개의 peak가 1375 과 1450 cm^{-1} 에서 나타나고, 1290 cm^{-1} 에서 C-H bond 내의 sp^2 C-H 결합을 볼 수 있다[3,4].

본 연구에서는 이성질체인 십자형 구조인 3,3-dimethyl-1-butene 원료물질로 사용하여 증착하였다. 원료물질 구조에 따른 막 증착 특성을 알아보고,

2. 실험

실험 장치는 그림 1과 같이 bottom electrode plasma 장비를 사용하였다. 13.56 MHz rf-generator를 이용하였으며 원료 물질인 3,3-dimethyl-1-butene을 carrier gas인 He으로 bubbling 시켜 공급하였다.

실험 조건은 상온($25^\circ C \pm 5$)에서 power를 15~60

watt (Input power density : $0.35\sim 0.75\text{ W/cm}^2$), pressure를 $350\sim 800\text{ mTorr}$ 로 증착하였다.

증착된 막의 두께를 α -step profilometer으로 측정하였고, n (refractive index)와 k (extinction coefficients)는 ellipsometric Spectroscopy로 측정하였다. 또한, 화학적 구조를 Fourier Transform Infrared Spectroscopy과 Raman Spectroscopy으로 알아보았으며 hardness와 modulus를 Nano-indentor XP로 측정하였다.

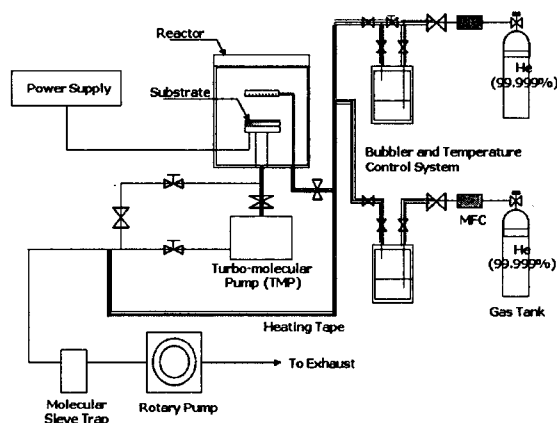


그림 1. 실험 장치

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 3,3-dimethyl-1-butene으로 증착된 비정질 탄소막의 구조를 알아보기 위하여 FT-IR 분석한 결과이다. 증착된 비정질 탄소층의 FT-IR peak는 $1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H bending vibration peak이, $2700\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H stretching vibrations peak이 관찰되었다.

$1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 sp^3 CH_3 complexes와 연관된 두 개의 peak가 1375 과 1450 cm^{-1} 에서 나타났다. 또한 1290 cm^{-1} 에서 C-H bond 내의 sp^2 C-H 결합을 볼

수 있다[3,4].

2700~3100 cm^{-1} 영역에서는 서로 다른 결합의 peak가 10 cm^{-1} 정도의 위치에서 이동하기 때문에 서로 겹쳐서 나타난다[3,4]. 이러한 peak를 Gaussian peak로 분리하여 분석하게 된다. 분리된 peak는 $\text{sp}^3 \text{CH}_3$ symmetric vibrational mode인 2870 cm^{-1} 에서 나타난다. 그리고 $\text{sp}^3 \text{CH}_2$ 또는 $\text{sp}^3 \text{CH}$ 는 2920 cm^{-1} 에서 나타나지만 $\text{sp}^3 \text{CH}_2$ 인 2850 cm^{-1} 과 같이 형성되며, $\text{sp}^3 \text{CH}$ 는 2920 cm^{-1} 인 것으로 판단된다[5]. 그리고 2956 cm^{-1} 에서 $\text{sp}^3 \text{CH}_3$ asymmetric vibrational mode로 분리될 수 있다.

2700~3100 cm^{-1} 영역에서의 각각의 peak의 intensity를 이용하여 수소함유량을 계산할 수 있으며[5], 따라서 본 연구에서는 R.F. power/pressure (W/Torr)이 증가할수록 수소함유량이 감소하는 것으로 나타났다.

또한 R.F. power/pressure (W/Torr)이 증가할수록 O-H (3400~3550 cm^{-1})와 C=O (1700 cm^{-1}) vibration peak, 그리고 C-H (2900 cm^{-1}) vibration peak가 감소하였다[6]. 주로 C-O와 O-H 결합은 증착 후 대기 중에 노출되었을 때 막 표면에서 dangling bond와 산소가 결합하여 생기는 현상이다. 이러한 결과는 증착 후 산소와 dangling bond가 결합하게 되면 표면에서 cracking이 발생되어 막의 기계적 특성을 저하시키는 원인이 된다[6]. 따라서 R.F. power/pressure (W/Torr)가 증가할수록 증착된 막은 dangling bond가 낮았으며, 막의 기계적 특성은 향상될 것으로 판단된다.

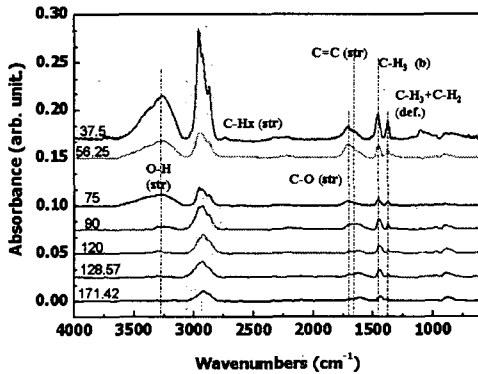


그림 2. FT-IR spectra as a function of the R.F. power/pressure (W/Torr)

증착된 막의 hardness와 modulus를 측정하여 power/pressure (W/Torr)에 따른 영향을 알아보았다. 그림 3은 power/pressure (W/Torr)에 따른 hardness와 modulus를 나타내었다. 증착된 막은 power/pressure (W/Torr)에 따른 hardness와 modulus가 각각 12 GPa과 85 GPa까지 선형적으로 증가하였다.

그림 2에서 비정질 탄소층의 sp^2 결합 원자는 주로 aromatic ring의 구조로 증착되었으며, 원료물질의

십자형 구조로 인하여 막이 압력이 감소할수록 aromatic ring 구조를 형성하면서 DLC 구조를 갖는 것으로 나타났다.

따라서 그림 2에서 power/pressure (W/Torr)이 증가할수록 DLC 구조의 막이 증착되면서 막의 hardness와 modulus가 증가함을 알 수 있었다.

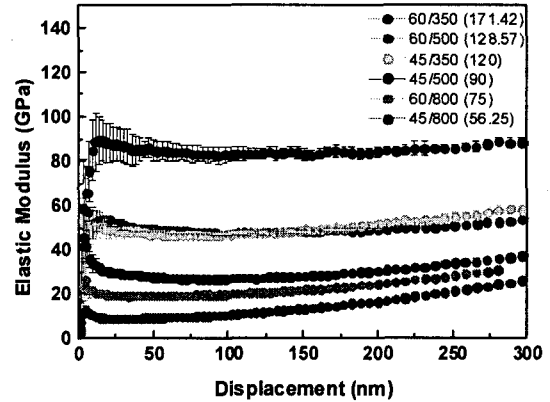


그림 3. Hardness and elastic modulus of a-C:H films a function of the R.F. power/pressure (W/Torr).

4. 결론

3,3-Dimethyl-1-butene (C_6H_{12}) monomer를 이용하여 RF power와 압력에 따라 막을 증착하였다. 증착된 막은 power/pressure (W/Torr)가 증가할수록 비정질 탄소막은 FT-IR 스펙트럼에서 CH_x (at around 2900 cm^{-1})는 감소하였지만 elastic modulus는 증가하는 것으로 나타났다. 십자형 구조의 원료 물질인 3,3-dimethyl-1-butene은 이온화 또는 분해되어도 기본적으로 중심 탄소를 기준으로 여러 개의 methyl기를 가지고 있다. 이러한 구조는 ring 구조를 가지기 위한 기본적인 site를 제공하기 때문으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] H. Biederman, "Plasma Polymer Films", Imperial College Press, 2004.
- [2] H. Yasuda. "Plasma Polymerization", Academic Press, Inc., 1985.
- [3] B. Dischler, *E-MRS Proc.*, 17, 189(1987).
- [4] C. De Martino, F. Demichelis, A. Tagliaferro, *Diamond Relat. Mater.*, 4, 1210(1995).
- [5] Ge'raud-Grenier, Ve'ronique Massereau-Guilbaud, Andre' Plain, *Surface & Coatings Technology*, 187, 336(2004).
- [6] D.P. Manage. J.M. Perz, F. Gaspari, E. Sagnes, S. Zukotynski, *J. Non-Cryst. Sol.*, 270, 247(2000)