PECVD에 의한 비정질 탄소층 증착 및 Raman Spectroscopy 분석

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

Deposition of Amorphous Carbon Layer by PECVD and Analysis of Raman Spectroscopy

Hyung-Wook Noh, Geun-Hag Bae, Kyung-soo Kim, So-Yeon Park, 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. 증착된 막은 power/pressure (W/Torr)가 증가할수록 비정질 탄소막은 Raman 스펙트럼에서 D peak가 증가하였고, ring 구조의 막을 형성하였다. 또한 ring 구조의 막이 형성됨으로써 hardness와 modulus는 각각 12 GPa과 85 GPa로 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다.

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

1. 서 론

비정질 탄소층 (amorphous cabon layer, ACL)은 sp^2와 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 (CnH2n+2), 알켄계열 (CnH2n), 알킨계열 (CnH2n-2)이고, 탄소수 n은 1-5개이다. 고리형의 물질로는 벤젠계열, 사이클로헥산계열 등이 사용되고 있다[1.2].

Raman spectroscopy는 비정질 탄소층의 구조를 분석하는데 용이한 분석 방법이다. 비정질 탄소층은 800~2000 cm^{-1} 영역에서 분석되어지며, 1560 cm^{-1}와 1380 cm^{-1} 에서 G peak와 D peak가 나타난다[1]. G peak은 sp2 stretching bond로서 ring과 chain의 구조이다. D peak는 ring 구조에서 sp2의 breathing mode에 의하여 나타난다[4-5].

본 연구에서는 십자형 구조인 3,3-dimethyl-1-butene 원료물질로 사용하여 증착하였다. 증착된 막의 Raman 분석을 통하여 막의 구조를 알아보았고, 구조에 따른 hardness와 modulus 변화를 알아보았다.

2. 실 험

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℃+Δ5)에서 power를 15 ~ 60 watt (Input power density : 0.35~0.75 W/cm^2), pressure를 350~800 mTorr로 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.

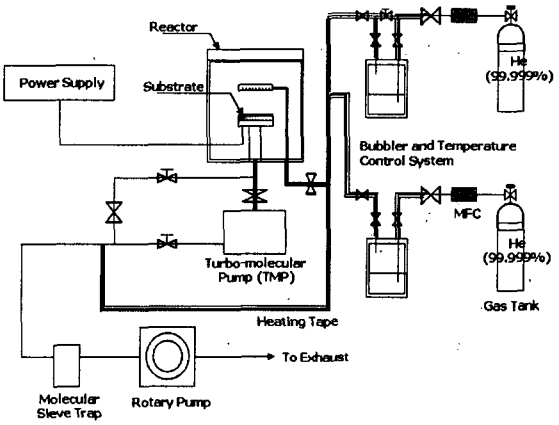

그림 1. 실험 장치

3. 결과 및 고찰

그림 2는 R.F. power를 60 watt로 하여 압력에 따라 증착된 막의 Raman spectra를 나타내었다. 증착된 막은 PLC 구조에서 압력이 감소할수록 DLC 구조를 형성함

을 알 수 있다. 비정질 탄소층은 800~2000 cm^{-1} 영역에서 분석되어지며, 1560 cm^{-1}와 1380 cm^{-1} 에서 G peak와 D peak가 나타난다[3]. G peak와 D peak은 sp2와 관련 있으며, G peak은 sp2 stretching bond로서 ring과 chain의 구조이다. D peak는 aromatic ring 구조에서 sp2의 breathing mode에 의하여 나타난다[4-6]. 그림 1에서 압력이 감소할수록 G peak와 D peak가 선명하게 분리되는 것을 알 수 있다. 낮은 압력에서는 비정질 탄소층의 sp2 결합 원자는 주로 aromatic ring의 구조로 증착되었으며, 높은 압력에서는 주로 chain 구조로 증착됨을 알 수 있었다. 고리구조의 원료물질을 사용하였을 때 본래의 구조가 분해되면서 chain 형태의 막 구조를 형성하지만[7], 본 연구에서는 십자형의 구조로 인하여 막이 aromatic ring 구조를 형성하는데 더 유리함을 알 수 있다.

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.

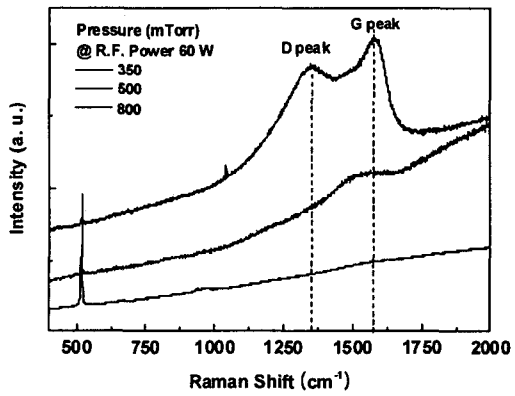

그림 2. Raman spectra of a-C:H films a function of the R.F. power/pressure (W/Torr)..

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

그림 2에서 비정질 탄소층의 sp2 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 3에서 power/pressure (W/Torr)이 증가할수록 DLC 구조의 막이 증착되면서 막의 hardness와 modulus가 증가함을 알 수 있었다.

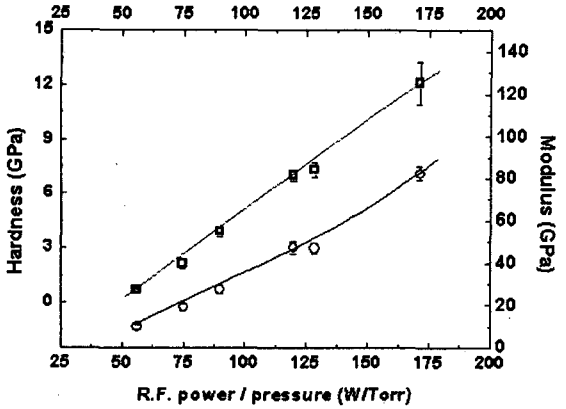

그림 3. Hardness and elastic modulus of a-C:H films a function of the R.F. power/pressure (W/Torr).

4. 결 론

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 Raman 스펙트럼에서 D peak가 증가하였고, ring 구조의 막을 형성하였다. 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. 또한 ring 구조의 막이 형성됨으로써 hardness와 modulus는 각각 12 GPa과 85 GPa로 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다.

참고 문헌

[1] H. Biederman, "Plasma Polymer Films", Imperial College Press, 2004.

[2] H. Yasuda. "Plasma Polymerization", Academic Press, Inc., 1985.

[3] J. Robertson, Mater. Sci. Eng., Rep. 37, p.129, 2002.

[4] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, J., Robertson, Phys., Rev. Lett., 93, p. 185503, 2004.

[5] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev., B 61(20), p. 14095, 2000.

[6] J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev., B 35, p. 2946, 1987.

[7] S.P. Louh, I.C. Leu, M.H. Hon, "Preparation and characterization of plasma deposited para-xylene a-C:H films with low dielectric constant", Diamond & Related Materials, 14, p. 1005, 2005.