

저주파수(450KHz) PECVD에 의한 Diamondlike Carbon 박막의 특성

김 한·주 승 기

서울대학교 금속공학과

Characteristics of Diamondlike Carbon Thin Films by Low Discharging Frequency(450KHz) PECVD

Han Kim, Seung-Ki Joo

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University

초 록 450KHz 저주파수로 플라즈마 화학증착법을 이용하여 Diamondlike carbon 박막을 제작하고 optical band gap, 미소경도, 내부응력 등의 물성에 대하여 13.56MHz로 제작된 박막과 비교하였다. 저주파수의 경우 13.56MHz의 전원을 사용했을 때보다 optical band gap이 감소하였으며 FT-IR 및 CHN분석결과 박막 내의 C-H 결합농도와 총 수소의 함량이 크게 감소하는 것으로 밝혀졌다. 또한 저주파수로 DLC 박막을 형성하는 경우 미소경도의 희생없이 내부응력을 크게 줄일 수 있어 기판과의 접착성이 향상될 것으로 기대되었다.

Abstract Diamondlike carbon thin film has been fabricated with low discharging frequency, 450KHz by plasma enhanced chemical vapor deposition. Its physical properties such as optical band gap, microhardness and internal stress have been compared with 13.56MHz film. Optical band gap of 450KHz DLC thin film was less than 13.56MHz film and it was found that C-H bond concentration and total hydrogen contents in the film decreased greatly as the result of FT-IR and CHN analysis. Also, when DLC thin film was fabricated with low discharging frequency, it was expected that the adhesion of the film to the substrate was improved by the great decrease of internal stress without any considerable decrease of microhardness.

1. 서 론

Diamondlike carbon은 높은 경도, 화학적 안정성, 전기적 절연성, 광학적 투과성 등의 성질을 동시에 가지는 독특한 특성으로 인하여 산업적으로 많은 응용이 기대되는 물질이다^{1, 2)}. 현재 저압에서 다이아몬드 박막의 합성이 가능하지만 DLC 박막의 경우는 100°C 이하의 낮은 온도에서도 증착이 가능하며 균일하고 밀도가 높은 박막을 대면적으로 증착할 수 있기 때문에 많은 연구가 집중되고 있다³⁾.

DLC 박막은 박막 제조시 제조방법이나 제조변수에 따라 미세구조, 조성 등이 변하게 되며 그 이유로 인해 밀도, 굴절률, optical band gap, 경도 및 저항값이 변하게 된다. 따

라서 제조변수를 잘 조절하면 응용목적에 맞는 독특한 특성을 얻을 수 있다. 따라서 이온빔 스퍼터링법⁴⁾, 스퍼터링법⁵⁾, 플라즈마 화학증착법^{6~8)}, ECR 화학증착법⁹⁾, Laser 증착법¹⁰⁾ 등 여러가지 증착방법에 의해 DLC 박막의 제작이 시도되었으며 증착조건에 따른 특성 변화에 대한 많은 연구가 이루어졌다. 이 중 스퍼터링과 플라즈마 화학증착법은 가장 많이 이용되는 방법으로 특히 플라즈마 화학증착법은 증착속도가 크고 대면적 증착이 가능하며 복잡한 형상의 기판에서도 합성이 용이한 장점이 있으므로 실용적인 차원에서 매우 중요하다.

일반적으로 플라즈마를 이용하여 박막을 형성하는 경우 증착되는 원자들의 에너지가 박막의 물성에 중요한 영향을 미친다는 것은 잘 알려져 있다^{11~12)}. 증착되는 이온의 에너지가

증가하면 보다 높은 결합에너지를 갖는 재료가 형성되며 기관과의 접착력 향상과 아울러 약한 결합력을 갖는 분자들의 수가 감소하게 된다. DLC 박막 제작의 경우 기관이 RF 전원이 인가되는 음극에 놓이게 되므로 플라즈마에 의해 활성화된 원소가 증착이 됨과 동시에 이온에너지에 의한 충돌효과를 가지게 된다. 따라서 활성화된 이온들의 에너지 상태는 DLC 박막 내의 C-H 결합 양에 직접적인 영향을 주게 된다. 활성화된 이온들의 에너지는 인가전력이 클수록, 반응가스의 압력이 낮을수록, 그리고 교류전원의 주파수가 낮을수록 증가되는 경향을 나타낸다. 특히 KHz 범위의 저주파수를 이용하여 플라즈마를 형성하는 경우 13.56MHz와 같은 고주파수의 경우보다 반응가스의 분해가 촉진되어 반응성 이온 및 반응기의 농도가 증가하고¹⁴⁾ 전기장의 변화에 의한 이온의 움직임이 가능하여 이온의 에너지가 증가한다고 밝혀진 바 있다¹⁵⁾. 일반적으로 플라즈마 화학증착에 의한 DLC 박막 제조의 경우 주로 13.56MHz의 주파수를 사용하고 있으나 저주파수를 이용하여 제조된 DLC 박막의 특성에 대해서는 자세히 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 450KHz의 저주파수에 의해 DLC 박막을 형성하고 13.56MHz로 형성한 경우와 optical band gap, 미소경도 및 내부응력 등의 물성에 대해 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

DLC 박막의 형성은 전형적인 플라즈마 화학증착 장치를 이용하였으며 음극과 양극의 면적비가 대략 20:1이 되도록 증착조를 제작하였다. 원료가스인 탄화수소 가스로는 메탄가스를 사용하였고 증착압력은 100mTorr로 고정하였다. 기관은 증착 중에 냉각수로 냉각하였다. 초기 진공은 1×10^{-6} torr 이하였고 인가전력은 100~200watt로 변화시켰으며 기관은 실리콘(100) 단결정 웨이퍼를 사용하였다. 투과도를 측정할 시편은 석영기관에 증착하였다. 박막의 두께는 1000Å 이내였으며 경도 측정이나 FT-IR 분석을 위한 시편은 두께를 약 1~1.2 μ m이 되도록 하였다. 모든 기관은 증착 전에 아르곤 플라즈마를 이용하여 건식 세척하였다.

박막의 두께는 기관 위에 차폐유리를 놓고 증착한 후 α -step으로 측정하였으며 이 결과로부터 증착속도를 계산하였다. DLC박막의 optical band gap은 HEWLETT PACKARD 8452A diode array UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 투과도를 측정한 후 Tauc의 관계식¹⁶⁾으로부터 계산하였다. 미소경도는 Knoop 미소경도계를 이용하여 측정하였다. 하중은 0.1 N, 하중을 가하는 시간은 20초로 하였다. 미소경도 값은 10번씩 반복 측정한 후 최대와 최소값을 제외한 나머지 측정값의 평균값으로 결정하였다. 내부응력은 헬륨-네온 레이저 광선의 반사를 이용하여 곡률반경을 측정한 뒤 Stoney의 식¹⁷⁾에 대입하여 계산하였다. 이 때 사용한 기관은 두께가 약 220 μ m인 얇은 실리콘 웨이퍼를 폭 5mm, 길이 50mm인 스트립 형태로 절단하여 사용하였다. FT-IR 분석은 BOMEM DA8 MS FT-IR 분광계를 사용하였으며 측정범위는 400~4000 cm^{-1} , 분해능은 2 cm^{-1} 이었으며 탐지기로는 MCT(Mercury Cadmium Tellurium)를 사용하였다. 또 YANACO MT-2 CHN(Carbon Hydrogen Nitrogen) 분석기를 이용하여 DLC 박막 내의 총 수소의 함량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

인가전력에 따른 DLC 박막의 증착속도의 변화를 그림 1에 나타내었다. 13.56MHz의 경

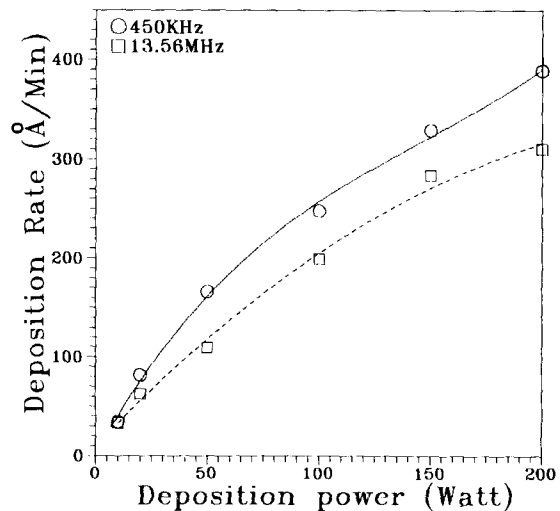


Fig. 1. Effects of discharging frequency on the changes of deposition rate of DLC thin film with respect to deposition power.

우보다 450KHz의 경우 모든 범위에서 증착 속도가 높은 것으로 나타났으나 큰 차이는 없었다. 그러나 인가전력이 증가할수록 증착속도의 차이는 더 커짐을 알 수 있다.

Optical band gap의 변화는 그림 2에서 보인 바와 같이 13.56MHz의 경우가 항상 큰 것으로 나타났다. 약 50W 이상의 인가전력에서는 13.56MHz의 경우 약 1.3eV, 450KHz의 경우는 1.0eV로 인가전력에 따른 큰 변화가 없었으나 그 이하의 인가전력에서는 optical band gap의 변화가 심하였다. 특히 13.56MHz인 경우는 10W일 때 optical band gap이 약 2.2eV에서 20W일 때는 약 1.6eV로 크게 감소하였다. 또 10W에서는 13.56MHz의 경우가 450KHz의 경우(약 1.4eV) 보다 아주 큰 값을 보였다.

그림 3은 FT-IR 분석결과로써 인가전력에 따른 13.56MHz의 경우(a, b, c)와 450KHz의 경우(d, e, f)를 비교한 것이다. FT-IR 스펙트럼에서 2900cm⁻¹부근의 피크는 C-H 결합에 의한 것으로 CH₂ 결합(2920cm⁻¹)과 CH₃ 결합(2870cm⁻¹, 2960cm⁻¹)에 의한 피크로 이

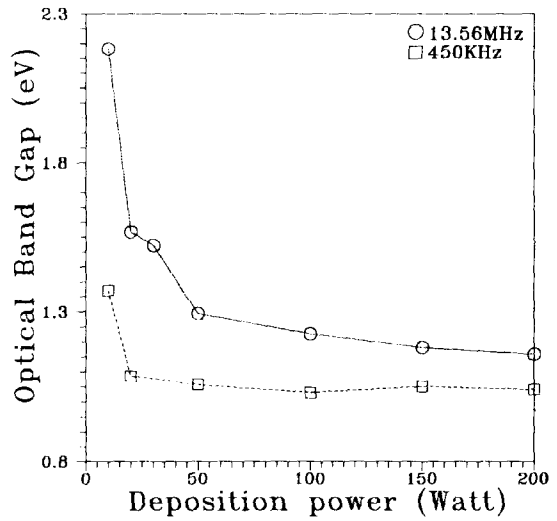


Fig. 2. Effects of discharging frequency on the changes of optical band gap of DLC thin film with respect to deposition power.

루어져 있다. 인가전력이 10W이고 주파수가 13.56MHz의 경우는(그림 3의 a) 이러한 피크의 분리가 명확하였으나 인가전력이 20W

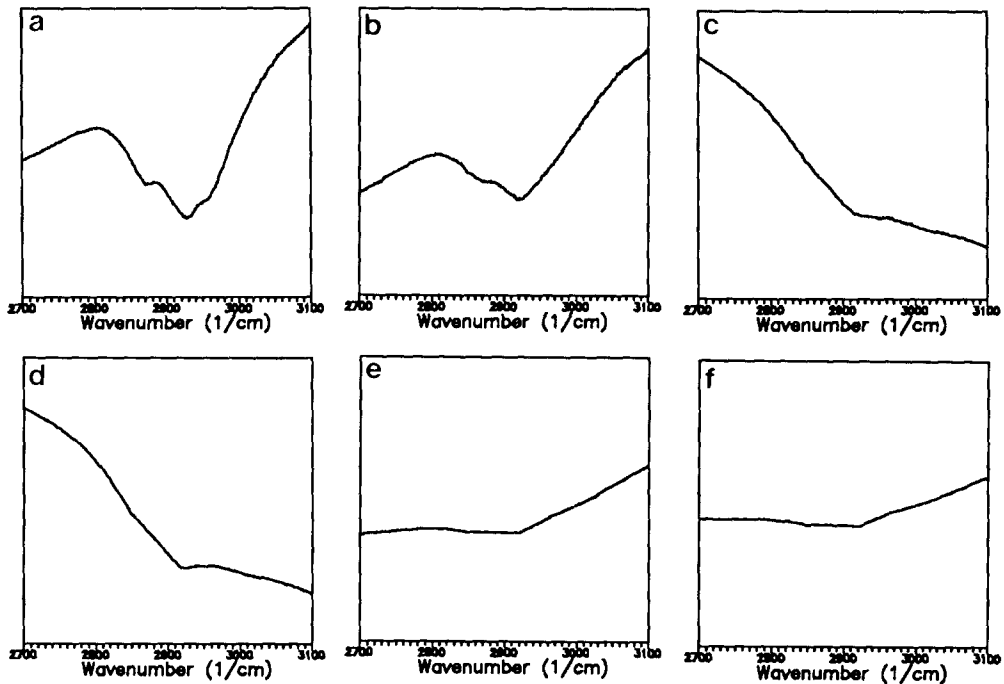


Fig. 3. Effects of discharging frequency on the changes of FT-IR spectra of DLC thin film with respect to deposition power.

- (a) 10W, (b) 20W, (c) 200W(13.56MHz, 100mTorr) (d) 10W,
- (e) 50W, (f) 200W(450KHz, 100mTorr)

및 200W로 증가함에 따라 CH₃에 대한 피크

는 사라지고 CH_2 에 해당하는 피크의 크기도 감소하였다. 450KHz의 경우에는 모든 인가전력에서 CH_2 에 대한 피크만이 관찰되었다. 또한 같은 인가전력에서는 주파수의 경우 모두 C-H 결합에 의한 피크가 고주파수에 비해 작은 것으로 나타났다. 이는 DLC 박막의 optical band gap의 크기가 C-H 결합 농도에 비례한다는 다른 연구의 보고^{1, 20~22)}에 비추어 앞서의 그림 2와 일치하는 결과이다. E. G. Spencer²³⁾ 등에 의하면 인가전력이 증가할수록 증착에 참여하는 탄화수소 이온들의 에너지가 증가하여 박막 내에 존재하는 C-H 결합을 파괴하기 때문에 C-H 결합에너지는 607KJ/mol이기 때문에 C-H 결합이 상대적으로 쉽게 끊어질 것으로 생각되며²⁴⁾ 본 실험에서도 이에 상응하는 결과를 보이고 있다. 따라서 450KHz로 주파수를 낮추면 이온들의 에너지가 증가하기 때문에 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 고주파수의 경우보다 C-H 결합 농도가 낮은 DLC 박막이 형성된다고 생각할 수 있다. RF에 의해 플라즈마를 형성하는 경우 주파수가 낮아질수록 이온들의 에너지가 증가함은 Bruce 등이 행한 Ar-Kr 플라즈마에서 주파수 변화에 따른 이온들의 거동에 관한 연구에서 이미 밝혀진 바 있다²⁵⁾. DLC 박막의 optical band gap의 변화는 C-H 결합 중에서 CH_3 결합농도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 13.56MHz의 경우 10W와 20W의 FT-IR 스펙트럼을 비교하면 CH_3 결합에 의한 피크가 크게 감소하였으며 이 때가 optical band gap의 감소 폭이 가장 큰 것을 알 수 있다. 이에 반하여 주로 CH_2 결합에 의한 피크가 나타나는 13.56MHz의 경우 50W이상과 450KHz의 경우에는 optical band gap의 변화가 적었다.

CHN 분석을 이용하여 인가전력에 따른 DLC 박막 내의 수소 함량의 변화를 측정하였으며 그 결과를 표1에 정리하였다. CHN법은 시료를 연소시킬 때 방출되는 CO_2 와 H_2O 의 양을 조사하여 시료 내의 탄소와 수소의 양을 측정하는 방법이다. 13.56MHz의 경우 인가전력이 증가할수록 수소의 함량이 감소하였다. 450KHz의 경우는 10W의 인가전력에서 약 28 원자퍼센트의 수소가 측정되었으나 그 이상의 인가전력에서는 측정이 불가능하였다.

이는 수소의 질량이 워낙 작은 관계로 탄소 및 수소의 양을 웨이트 퍼센트로 산출하는 CHN 분석의 한계로 생각되며 450KHz의 경우 50W 이상의 증착조건에서는 박막 내의 수소의 양이 아주 작기 때문에 CHN 분석으로는 수소가 검출되지 않는 것으로 판단된다. DLC 박막의 수소 함유량은 대개 RBS(Rutherford Back Scattering)법에 의해 측정하는데 DLC 박막 내에는 20~50 원자퍼센트 정도의 수소가 함유되어 있고 인가전력이 증가할수록 수소의 양이 감소한다고 알려져 있다²⁶⁾. 이는 본 논문의 CHN 분석 결과와 잘 일치하는 것으로 본 연구에서는 인가전력의 증가 뿐만 아니라 RF 전원의 주파수가 낮아지면 수소의 양이 감소하는 것으로 나타났다. CHN법이나 RBS에 의해 측정된 수소의 함량은 탄소원자와 결합을 이루고 있는 수소의 양과 결합을 하고 있지 않은 수소의 양 모두를 나타내지만 DLC 박막 내에는 결합을 하고 있는 수소의 양이 상대적으로 크다고 보고되고 있다²⁷⁾. 따라서 CHN 분석결과와 그림 3의 FT-IR 결과는 서로 일치하여 수소의 함량이 50 원자퍼센트 이상인 13.56MHz, 10W의 인가전력에서 형성된 DLC 박막의 경우는 CH_3 결합이 FT-IR 스펙트럼에서 뚜렷이 나타났으나(그림 3의 a) 그 미만 함량부터는 CH_3 결합농도가 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

인가전력에 따른 DLC 박막의 미소경도 변화를 그림 4에 나타내었다. 50W 미만의 인가전력에서는 13.56MHz 경우와 450KHz에서 형성한 DLC 박막의 미소경도는 비교적 큰 차이를 보였으나 그 이상의 인가전력에서는 거의 차이가 없었다. 특히 10W의 경우는 그 경도 차가 6GPa정도로 큰 차이를 나타냈는데 이 결과 역시 CH_3 결합농도의 변화 때문으로 보인다. 앞에서 언급했듯이 13.56MHz의 경우는 인가전력이 증가할수록 CH_3 결합에 의한 피크만이 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서 CH_3 결합농도의 변화가 크게 나타나는 13.56MHz의 경우, 50W 이하의 인가전력에서 미소경도 값의 변화가 가장 심하며 10W의 경우에 주파수 변화에 따라 미소경도 값의 차이가 가장 큰 것으로 판단된다.

그림 5는 DLC 박막의 내부응력을 측정환

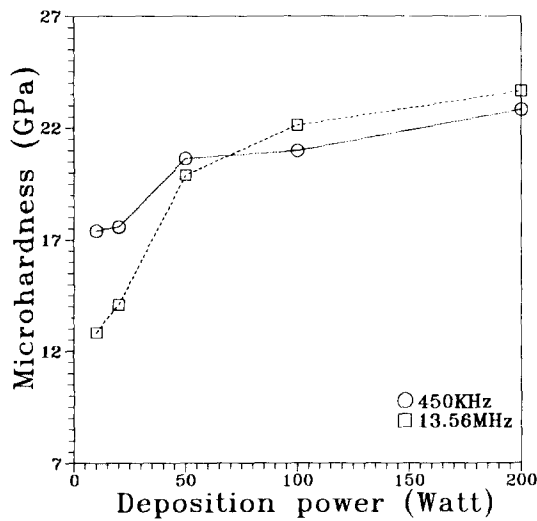


Fig. 4. Effects of discharging frequency on the changes of microhardness of DLC thin film with respect to deposition power.

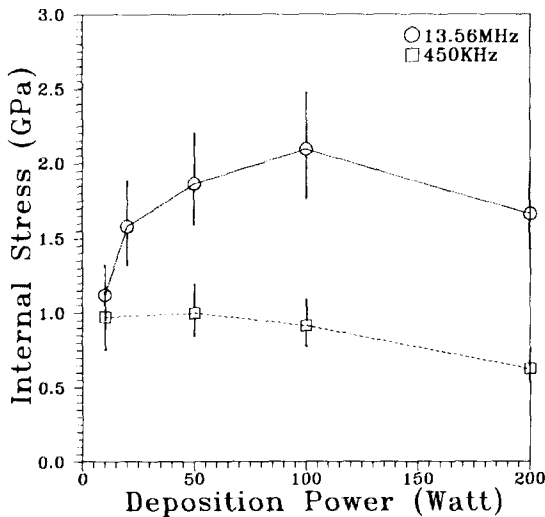


Fig. 5. Effects of discharging frequency on the changes of internal stress of DLC thin film with respect to deposition power.

결과인데 10W에서는 주파수에 따른 큰 차이가 없었으나 인가전력이 커질수록 그 차이가 증가하였다. 플라즈마 화학증착법으로 13.56MHz에서 DLC 박막을 형성하는 경우 여러 가지 증착조건에 따라 1~4GPa 정도의 압축응력을 가지는 것으로 알려져 있으며^{6, 28, 29)} 흑연타겟을 사용하여 스퍼터링으로 DLC 박막을 형성하는 경우는 압축응력이 0.

5GPa 내외로 매우 작지만 미소경도 값이 15GPa이하로 본 연구 결과보다 작은 값을 나타내고 있다⁹⁾. DLC 박막의 미소경도와 내부응력은 수소의 함유량 및 박막 내의 C-H 결합 농도와 관계가 있으나 그 구체적인 상관관계는 확실하게 밝혀져 있지 않다. 그림 5와 6에 의하면 10W의 인가전력에서 주파수에 따라 미소경도는 큰 차이를 보이나 내부응력

Table 1. Total hydrogen contents(atomic %) of DLC thin film with respect to deposition condition. (* : unmeasurable)

Power / Freq.	10	20	50	100	200
13.56MHz	52.8	45.8	38.3	33.3	28.5
450KHz	28.2		*	*	*

의 차이는 보이지 않고 있다는 것은 매우 관심을 가질만하다. 또 450KHz, 200W의 경우는 미소경도 값이 23GPa이고 내부응력이 0.6GPa인 DLC 박막이 얻어졌으며 이 경우 기관과의 접착력이 향상될 것으로 예상된다. DLC 박막의 접착력에 관해서는 기관의 종류에 따라 DLC 박막 증착시 계면에서 탄화물을 형성하는 경우 접착력이 좋아지며 따라서 접착력의 향상을 위해서는 탄화물을 형성하는 실리콘 및 티타늄의 경우가 석영, 유리 및 알루미늄보다 접착력이 우수하다고 밝혀진 바 있다³⁰⁾.

본 연구에서는 접착력에 영향을 주는 내부응력을 조사한 결과 계면에서의 탄화물 형성뿐 아니라 DLC 박막 내의 C-H 결합농도가 내부응력에 중요한 영향을 주며 C-H 결합농도가 낮을수록 접착력이 우수할 것으로 기대되었다. 이 C-H 결합농도는 주파수가 낮을수록, 인가전력이 높을수록 낮아져서 내부응력이 감소되었으나 미소경도 값은 인가전력이 50W 이상이 되면 비교적 주파수나 인가전력에 민감하게 변하지 않았다.

결 론

메탄가스를 반응가스로 하여 플라즈마 화학증착법에 의해 DLC 박막을 형성하는 경우 RF 전원의 주파수가 박막 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 주파수가 낮을수록, 인가전력이 높아질수록 C-H 결합농도의 감소로 인하여 DLC 박막의 optical band gap이 감소하고 박막 내의 수소 함유량도 급격히 감소

하는 것으로 나타났다. 아울러 450KHz의 저 주파수에서 제조한 DLC 박막의 내부응력은 미소경도의 큰 희생없이 1GPa 이하로 감소하여 13.56MHz의 주파수에서 제조한 경우와 비교할 때 기판과의 접착성이 향상될 것으로 기대되었다.

감사의 글

본 연구는 RETCAM의 연구비에 의해 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidle : J. Appl. Phys., 54, 4590(1983)
2. T. Mori and Y. Namba : J. Vac. Sci. Technol., A1, 23(1983)
3. A. Lettington : Diamond and Diamond-like Films and Coatings, NATO Advanced Study Institute Series B, Physics, Vol. 266, J. C. Angus, R. E. Clausing, L. L. Horton and P. Koidle, Plenum, New York(1991)
4. S. Kashi, H. Kang and J. Wayne Rabalias : Phys. Rev. Lett., 59, 75(1987)
5. M. Rubin, C. B. Hopper, N-H Cho and B. Bhusan : J. Mater. Res., 5(11), 2538 (1990)
6. J. W. Jou, K. Reichelt, K. Schmidt and B. Dischler : J. Appl. Phys., 65(10), 3914 (1989)
7. A. Grill, B. S. Meyerson and V. V. Patel : IBM J. RES., DEVELOP., 34(6), 849, (1990)
8. S. Matsumoto, K. Sasaki, M. Motonobu and N. Koshino : Appl. Phys. Lett., 52, 437(1988)
9. S. C. Kuo, E. E. Kunhardt and A. R. Srivatsa : Appl. Phys. Lett., 59(20), 2532 (1991)
10. D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J. J. Cuomo, T. Gu and R. W. Collins : J. Appl. Phys., 71(11), 5675 (1992)
11. S. Aisenberg : J. Vac. Sci. Technol., A8 (3), 2150(1990)
12. S. Aisenberg and R. W. Chabot : J. Vac. Sci. Technol., 10, 104(1973)
13. M. Shimozuma, G. Tochitani and H. Tagashira : J. Appl. Phys., 70, 645(1991)
14. M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, H. Hasegawa and H. Tagashira : J. Electron. Mater., 14, 573(1985)
15. G. Tochitani, M. Shimozuma and H. Tagashira : J. Appl. Phys., 72(1), 234 (1992)
16. J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu : Phys. Status Solidi., 15, 627(1966)
17. G. G. Stoney : Proc. Roy. Soc. London, A82, 172(1909)
18. R. Memming : Thin Solid Films, 143, 279 (1986)
19. P. Couderc and Y. Catherine : Thin Solid Films, 146, 93(1987)
20. J. Fink, Th. Muller-Heinzerling, J. Pflugger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidle, A. Bubenzer and R. E. Sah, : Phys. Rev. B, 30, 4713(1984)
21. H. Tasi and D. B. Bogy : J. Vac. Sci. Technol., A5, 3287(1987)
22. F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan and S. Hark : J. Vac. Sci. Technol., A3, 605 (1985)
23. E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Samsalone : Appl. Phys. Lett., 29, 118(1976)
24. R. C. Weast : CRC Handbook of Chemical and Physics, 2nd ed., pp. F-158
25. R. H. Bruce : J. Appl. Phys., 52(12), 7064 (1981)
26. L. Martinu, A. Raveh, A. Domingue, L. Bertrand, J. E. Klemberg-Sapieha, S. C. Gujrathi and M. R. Wertheimer : Thin Solid Films, 208, 42(1992)
27. J. C. Angus, P. Koidle and S. Domitz : Plasma Deposited Thin Films, pp.89, J. Mort and F. Jansen, CRC Press Inc., Florida(1986)
28. C. Weissmentel, C. Schurer, F. Frohlich, P. Grau and H. Lehmann : Thin Solid Films, 61, L5(1979)
29. D. Nir : Thin Solid Films, 146, 27(1987)
30. M. Kawasaki, G. J. Vandentop, M. Salmeron and G. A. Somorjai : Surf. Sci., 227, 261(1990)