

PECVD에 의한 다이아몬드성 탄소박막의 증착기구에 관한 연구

김 한 · 주승기

서울대학교 금속공학과
(1994년 8월 1일 접수)

A Study on the Deposition Mechanism in PECVD Diamondlike Carbon Thin Films

Han Kim, Seung-Ki Joo

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University
(Received August 1, 1994)

요 약 - 메탄을 원료가스로 하여 PECVD에 의해 다이아몬드성 탄소(DLC) 박막을 형성하였으며 이 때 인가전력의 크기 및 주파수 그리고 보조가스의 종류가 optical band gap의 크기에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. DLC 박막의 optical band gap은 증착되는 이온의 에너지가 증가할수록 감소하였으며 불활성 기체를 보조가스로 사용하는 경우 인가전력에 따른 optical band gap의 크기가 큰 폭으로 감소하였다. 수소를 보조가스로 사용한 경우는 높은 인가전력(100W 이상)에서 optical band gap이 증가하는 것으로 밝혀졌으며 본 연구에서 제안된 증착기구의 모델에 의해 적절한 설명이 가능하였다.

Abstract - Diamondlike carbon(DLC) thin films were prepared by PECVD using methane as a source gas. Effects of RF power, frequency and secondary gas on the optical band gap were investigated. Optical band gap of DLC thin films decreased with increase of depositing ion energy. In case of inert secondary gases, the optical band gap decreased very sharply with increase of RF power. In case of hydrogen secondary gas, however, the optical band gap increased when the RF power was increased more than 100W. This phenomenon could be well explained by a model for deposition mechanism in PECVD DLC thin film proposed in this work.

1. 서 론

다이아몬드성 탄소 박막은 독특한 특성과 여러가지 응용 가능성으로 인하여 현재 많은 관심과 활발한 연구가 이루어지고 있다[1-2]. 특히 높은 경도와 내마모성을 이용한 자기기록매체의 보호코팅[3], 화학적 침식에 대한 저항성을 이용한 내부식 코팅[4], 적외선 영역에서의 투과성을 이용한 적외선 창외 보호코팅[5], 2.0 근처의 굴절률을 이용한 태양전지에서의 무반사 코팅[6], 높은 열전도도를 이용한 열방사 코팅[7] 등에 응용이 기대되고 있다. 이러한 DLC 박막의 독특한 특성으로 인한 학문적 관심과 산업적인 응용 가능성 때문에 1971년 S. Aisenberg 등에[8] 의해

이온빔 증착법으로 DLC 박막이 합성된 이후 여러가지 방법으로 DLC 박막의 증착이 시도되었다. 지금까지 시도된 방법으로는 열 증착법[9], 이온빔 증착법[10], 이온빔 스퍼터링법[11], 스퍼터링법[12], 플라즈마 화학증착법[1] 등이 있고 최근에는 ECR(electron cyclotron resonance) 화학증착법[13] 및 레이저 증착법[14]에 의해서도 DLC 박막의 합성이 가능한 것으로 보고되고 있다.

플라즈마 화학증착법에 의하여 DLC 박막을 증착할 때는 RF 전원이 인가되는 음극 위에 기판이 놓이고 전극의 면적 비가 크게 증착조를 설계하므로[1] 이온들에 의한 박막 표면으로의 충돌 효과가 커지게 된다. 따라서 플라즈마는 원료가스를 여기서 증착에

기여하는 동시에 기판 표면과의 충돌에 의한 스퍼터링이 동시에 이루어질 것으로 예상되므로 주파수 및 인가전력에 따라 DLC 박막의 물리적 특성이 크게 달라질 것으로 생각된다.

DLC 박막 제작시 주로 사용하는 메탄가스는 플라즈마 내에서 분해되어 여러가지 탄화수소 이온 및 반응기로 존재하는데 플라즈마 모델링이나 질량분광학(mass spectroscopy) 연구에 의하면 DLC 박막의 증착에 가장 큰 기여를 하는 것은 CH_3 반응기인 것으로 알려져 있다[15]. 스퍼터링 효과는 증착되는 원소의 에너지가 증가할수록 커질 것이며 또한 박막 내의 약한 결합을 하고 있는 원자들을 우선적으로 스퍼터링할 것으로 쉽게 예상할 수 있다. DLC 박막 내에는 다량의 수소가 포함되어 있으며 이 중 2/3가 탄소원자와 결합을 이루고 있는 상태로 존재하는데 [16] C-H 결합이 C-C 결합보다 상대적으로 결합에너지가 작다고 알려져 있다[17] 따라서 이온들에 의한 스퍼터링 효과는 C-H 결합을 우선적으로 파괴하여 DLC 박막의 C-H 결합농도를 결정짓는 가장 중요한 원인으로 작용할 것이며 아울러 DLC 박막의 특성 변화에 큰 영향을 미치게 될 것이다.

본 연구에서는 반응가스의 에너지 변화, 보조가스에 의한 스퍼터링과 화학적인 반응에 따른 DLC 박막 내의 C-H 결합농도의 변화로부터 증착과 스퍼터링이 동시에 일어나는 DLC 박막의 증착기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

DLC 박막은 여러 문헌에서 보고된[1] 전형적인 플라즈마 화학증착법을 이용하여 증착하였다. 원료가스인 탄화수소 가스로는 메탄가스를 사용하였으며 수소가스 첨가시에는 메탄가스와 수소가스를 5:5, 1:9의 비율로 혼합하였으며 증착압력은 모두 100 mTorr로 동일하였다. 보조가스로 질소가스를 사용한 경우는 5:5, 아르곤과 헬륨의 경우는 1:9로 혼합하였으며 증착압력은 역시 100 mTorr로 고정하였다. 기판이 놓이는 아랫 전극에 RF 전원이 인가되고 증착도중 기판이 냉각수로 냉각되도록 증착조를 설계하였다. RF 전원의 주파수는 13.56 MHz를 사용하였고 저주파수의 경우는 ENI사의 HF-3 플라즈마 발생장치를 이용하여 450 kHz의 주파수에서 DLC 박막을

증착하였다. 또 저주파수의 경우에 DC self bias의 영향을 알아보기 위하여 전원 앞에 blocking capacitor를 설치하여 DC self bias가 인가되게 하였다. 초기 진공은 1×10^{-5} Torr 이하였고 RF 인가전력은 10~300 watt의 범위에서 DLC 박막을 증착하였다. 기판은 실리콘(100) 단결정 웨이퍼를 사용하였으며 투과도를 측정할 시편은 석영 기판에 증착하였다. 박막의 두께는 대개 500 \AA 정도였으나 FT-IR 분석을 위한 시편은 두께를 약 $1.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 로 하였다. 모든 기판은 증착 전에 50 mTorr, 100W의 조건에서 아르곤 플라즈마를 이용하여 건식 세척 하였다. DLC 박막의 optical band gap은 HEWLETT PACKARD 8452A Diode Array UV/VIS 분광계를 이용하여 투과도를 측정한 후 T_{auc} 의 관계식[18]으로부터 계산하였다. 제작된 DLC 박막의 탄소와 수소원자 사이의 결합 구조를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. FT-IR 분석은 BOMEM DA8 MS FT-IR 분광계를 사용하였으며 측정범위는 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 분해능은 2 cm^{-1} 로 측정하였고 탐지기는 MCT(Mercury Cadmium Tellurium)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

DLC 박막 형성시 인가전력에 따른 optical band gap의 변화를 그림 1에 나타내었다. 일반적으로 인가

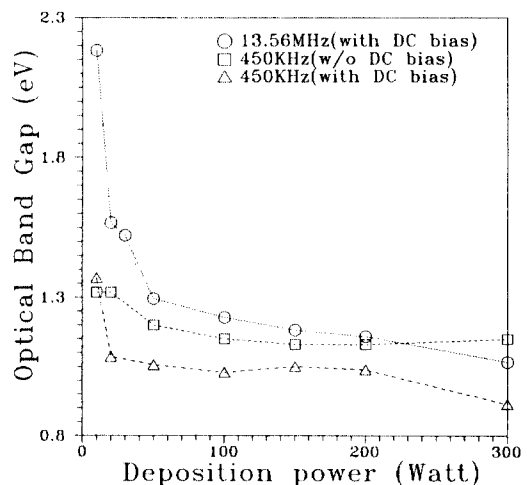


Fig. 1. Effects of RF power on the optical band gap of DLC thin films.

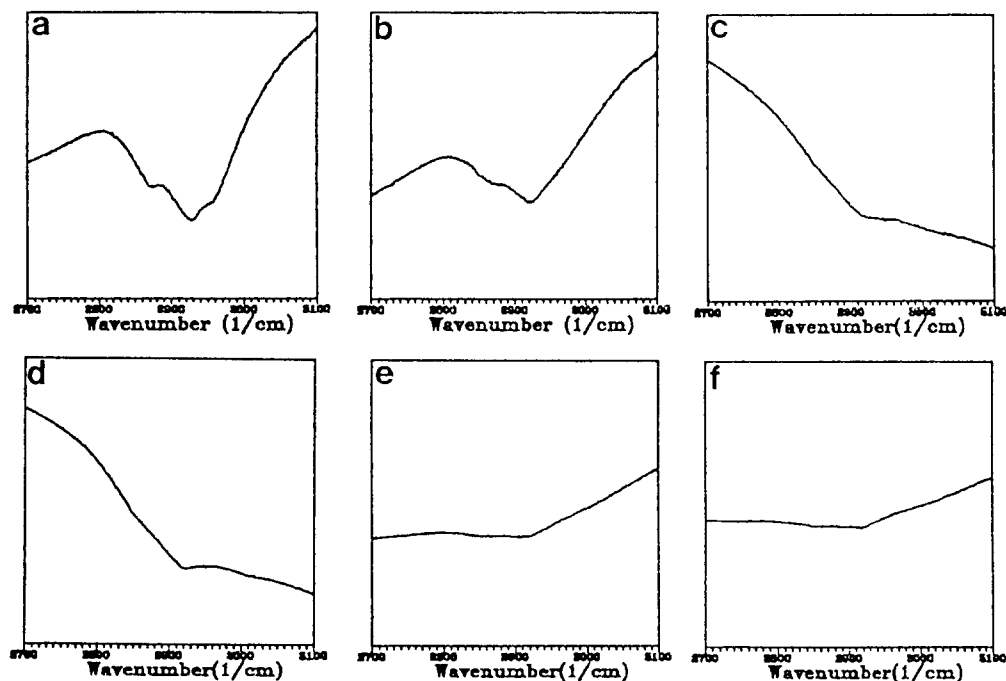


Fig. 2. FT-IR analysis of DLC thin films prepared under different RF power and discharging frequency.
(a) 10W, (b) 20W, (c) 200W (13.56 MHz, 100 mTorr) (d) 10W, (e) 50W, (f) 200W (450 kHz, 100 mTorr)

전력이 증가할수록 optical band gap이 감소하였으며 특히 13.56 MHz의 경우 2.2 eV에서 1.1 eV로 크게 감소하였다. DC self bias를 제거한 경우에는 비교적 감소의 폭이 덜한 것으로 나타났다. 그림 2는 FT-IR 분석 결과인데 종축의 물리량은 transmittance의 강도를 나타내며 각각의 scale이 동일하므로 그림에 나타나지 않았다. 고 주파수의 경우가(그림 2의 a, b, c) 저 주파수의 경우(그림 2의 d, e, f) 보다 C-H 결합 농도가 크게 나타났다. 특히 인가전력이 작은 10W의 경우는 CH_3 및 CH_2 에 해당하는 피크가 관찰되었으며 인가전력의 향상 및 RF 전원의 주파수의 감소에 의해 DLC 박막 내의 C-H 결합농도가 작아지는 것을 알 수 있다. DLC 박막의 optical band gap은 박막 내에 포함되어 있는 수소의 양에 민감하며 수소는 탄소원 자와의 결합으로 sp^3 결합을 안정화시키고 dangling 결합수를 감소시켜 optical band gap을 크게 한다고 알려져 있다[19-20]. 따라서 본 FT-IR의 결과는 앞서 그림 1의 결과와 상응하는 것이다.

E. G. Spencer 등은[21] 이온들의 충돌 효과로 인하여 DLC 박막의 증착에 기여하는 탄화수소 이온

들이 증착이 됨과 동시에 박막 내에 존재하는 C-H 결합을 파괴하는 역할을 한다고 하였다. 실제로 C-H 결합의 에너지는 337.2 kJ/mol이고 C-C 결합 에너지는 607 kJ/mol 이므로[17] C-H 결합이 C-C 결합보다 파괴가 더 쉬운 것으로 예상된다. DC self bias의 증가는 증착되는 이온들의 에너지를 크게 하기 때문에 DC self bias가 증가할수록 C-H 결합농도가 감소하고 아울러 optical band gap이 작아질 수 있다. 또한 450 kHz의 주파수에서 증착한 경우가 13.56 MHz의 경우보다 전체적으로 optical band gap이 작게 나타나는 것은 450 kHz의 경우 이온들의 에너지가 크기 때문으로 생각된다. RF에 의해 플라즈마를 형성하는 경우 주파수가 낮아질수록 이온들의 에너지가 증가함은 R. H. Bruce 등의[22] 실험에서 밝혀진 바 있다. 그림 3에 앞서의 결과를 토대로 하여 증착과 스퍼터링이 동시에 일어나는 DLC 박막의 증착과정 모식도를 나타내었다. 즉 CH_3^* 의 에너지가 클수록 스퍼터링에 의한 C-H 결합 분해가 이루어질 것으로 예상되며 CH_3^* 의 에너지가 작을수록 박막 내의 C-H 결합에 별 영향을 주지 않고 그대로 증착되기 때문에 C-H 결합

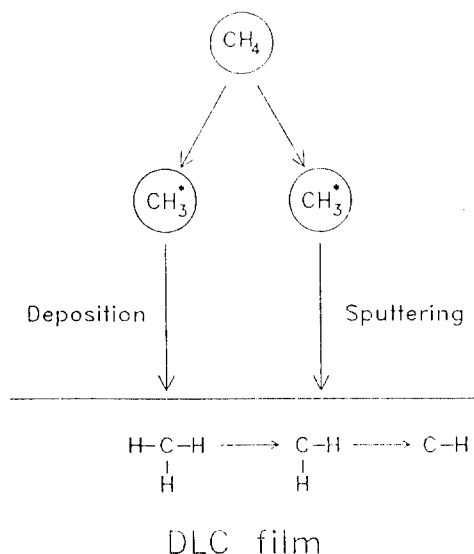


Fig. 3. Illustration of deposition mechanism for PECVD of DLC thin films.

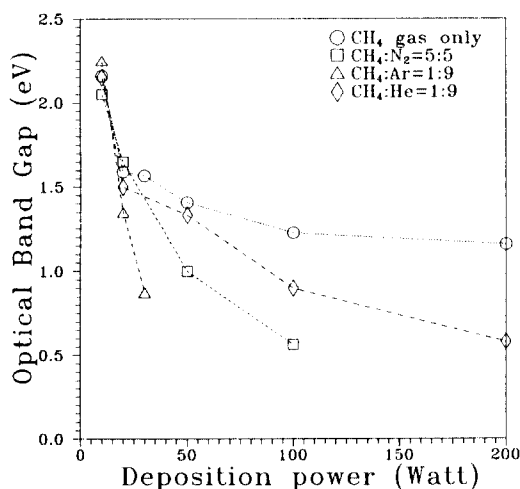


Fig. 4. Inert gas effects on the variation of optical band gap with deposition power. The RF discharging frequency was 13.56 MHz and the pressure was fixed at 100 mTorr.

농도가 커지는 것으로 생각된다.

그림 4에 메탄에 보조가스를 첨가하여 DLC 박막을 합성한 경우 인가전력에 따른 optical band gap의 변화를 나타내었다. 보조가스를 사용한 경우는 메탄 가스만 사용한 경우와 비교하여 인가전력에 따른 optical band gap의 감소가 심화되었다. 특히 보조가스의

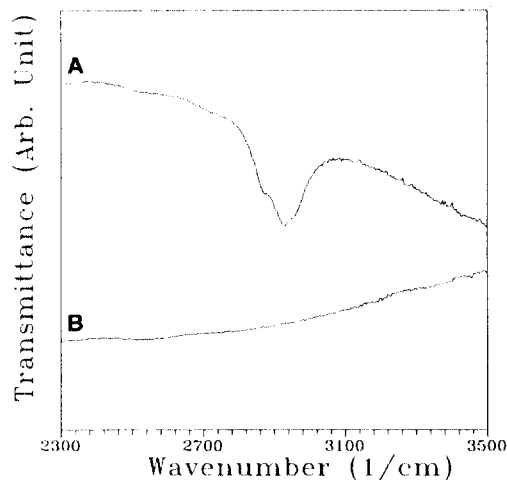


Fig. 5. Comparison of FT-IR spectra between DLC thin films without (a) and with N_2 secondary gas (b). (a) $E_a=2.2$ eV(13.56 MHz, CH_4 , 100 mTorr, 10 W) (b) $E_a=0.56$ eV(13.56 MHz, $\text{CH}_4:\text{N}_2=5:5$, 100 mTorr, 100W)

질량이 클수록 인가전력에 따른 optical band gap의 감소 폭이 큰 것은 주목할 필요가 있다. 이는 그림 3의 모식도에서 스퍼터링 현상이 인위적으로 조장될 경우 DLC 박막 내의 C-H 결합농도가 작아진다는 예상과 일치하는 결과이다.

0.5 eV 근방의 optical band gap은 탄화수소 가스를 사용하지 않는 열 증착법이나 스퍼터링법에 의해 얻어지는 비정질 탄소의 optical band gap에 해당되는 것으로써[23] DLC 박막 내에 수소가 존재하지 않는 경우에 해당한다. 실제로 질소가스를 사용한 경우, optical band gap이 0.6 eV인 시편을 FT-IR 분석한 결과 2900 cm^{-1} 부근의 C-H 결합에 대한 피크가 완전히 소멸된 것을 관찰할 수 있었다(그림 5). 아르곤과 헬륨의 경우도 같은 이유로 인해 1 eV 이하의 작은 optical band gap을 나타내며 다만 보조가스의 크기와 분자량에 따라 기판에 충돌하는 이온의 에너지가 달라지기 때문에 보조가스에 따라 optical band gap이 1 eV 이하를 나타내는 인가전력이 다른 것으로 보인다.

메탄가스에 수소가스를 첨가한 경우에 인가전력에 따른 DLC 박막의 optical band gap의 변화를 그림 6에 나타내었다. $\text{CH}_4:\text{H}_2$ 의 비가 5:5인 경우는 메

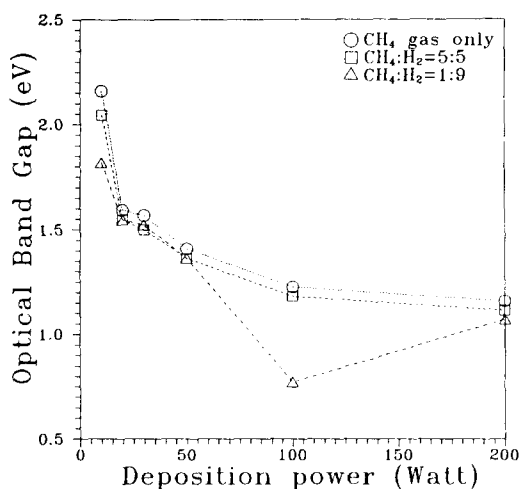


Fig. 6. Effects of hydrogen gas addition on the RF power dependency of optical band gap in DLC thin films.

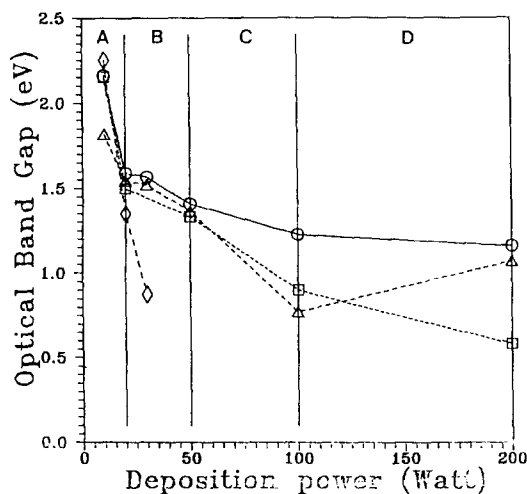


Fig. 7. Comparison of optical band gaps in DLC thin films prepared by PECVD with different secondary gases. Destinations of A, B, C and D are explained in the text.

(○: CH_4 gas only, □: $\text{CH}_4 : \text{He} = 1 : 9$, △: $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 1 : 9$, ◇: $\text{CH}_4 : \text{Ar} = 1 : 9$)

탄가스만 사용했을 때와 비교하여 optical band gap의 변화 양상에 차이가 거의 없었다. 그러나 1:9인 경우는 10W에서 1.8 eV로 감소하였으며 50W 이상의 인가전력에서는 급격히 optical band gap이 감소하다가 약 100W에서 0.8 eV를 나타낸 후로는 인가전

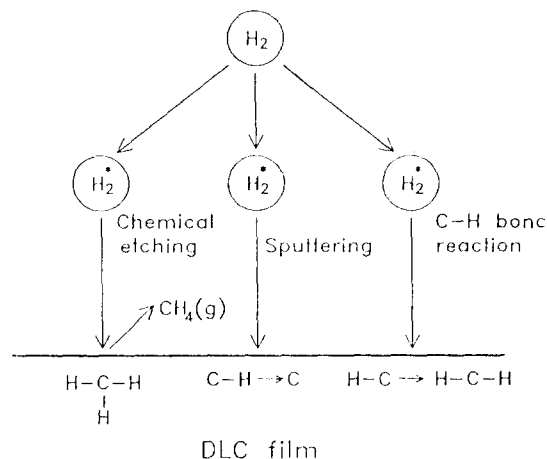


Fig. 8. Illustration of three possible reactions of hydrogen plasma with the DLC substrate when hydrogen is used as a secondary gas in PECVD of DLC thin films.

력에 따라 optical band gap이 증가함을 볼 수 있다. 불활성 기체를 첨가하는 경우는 스퍼터링에 의해 DLC 박막 내의 C-H 결합이 분해되는 반응만이 일어나서 optical band gap이 인가전력에 따라 일방적으로 감소되지만 수소를 보조가스로 첨가하는 경우는 인가전력이 증가할수록 DLC 박막 내에서 탄소와 수소와의 결합이 촉진되는 경우 그림 7과 같이 100W 이상에서 optical band gap이 증가하는 현상을 나타낼 수 있을 것으로 보인다.

그림 8에 수소가스를 보조가스로 주입하여 플라즈마를 형성하는 경우 인가전력에 따라 여기된 수소(H_2^*)가 DLC 박막과 반응할 수 있는 가능성을 모식도로 나타내었다. 10W 정도의 약한 인가전력에서는 DLC 박막 내의 CH_3 와 화학적 반응이 가능하므로 그림 7의 구간 A에서 optical band gap이 제일 낮은 것으로 나타내며 구간 B에서는 인가전력의 증가에 따라 optical band gap이 크게 변하지 않다가 구간 C에 이르면 스퍼터링 현상의 심화로 DLC 박막 내의 C-H 결합이 파괴되어 농도 감소에 따른 optical band gap의 급격한 감소를 보인다고 생각된다. 이 C 구간에서는 불활성 기체인 헬륨의 경우도 수소와 동일한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 그러나 구간 D에 들어서면 DLC 박막 내의 C-H 결합농도가 매우 낮은 상태에서 인가전력의 증가에 따른 여기된 수소의 에너지가 커져

DLC 박막 내의 탄소 원자와의 결합이 가능하리라 예상되며 이에 따라 불활성 기체인 헬륨의 경우는 optical band gap이 지속적으로 감소하지만 수소의 경우는 optical band gap이 증가되는 것으로 판단된다.

본 모델에 따르면 인가전력의 주파수 및 크기 그리고 보조가스로써 불활성 기체 또는 수소기체를 사용하는 등의 공정 변수에 따라 DLC 박막 내의 optical band gap의 변화를 적절히 설명할 수 있으며 FT-IR에 의한 DLC 박막 내의 C-H 결합농도의 분석이 이를 뒷받침하고 있다. 따라서 optical band gap 뿐만 아니라 내마모성 및 경도와 같은 기계적 성질과의 상관관계 규명에도 적절히 응용될 수 있으리라 생각된다.

4. 결 론

메탄가스를 반응가스로 하여 플라즈마 화학증착법으로 DLC 박막 제작시 인가전력의 주파수 및 크기와 보조가스의 반응성이 DLC 박막의 optical band gap에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 450 kHz의 저주파수에서 제작한 DLC 박막의 optical band gap은 13.56 MHz의 경우보다 작게 나타났다으며 FT-IR 분석결과 박막 내의 C-H 결합농도가 크게 감소하기 때문인 것으로 밝혀졌다.

2. 메탄에 첨가된 보조가스는 C-H 결합농도를 감소시켜 optical band gap의 감소 속도가 크게 증가하였고 그 결과 인가전력이 증가함에 따라 1 eV 미만으로 optical band gap이 감소하였다.

3. 수소를 보조가스로 사용한 경우 불활성 기체를 보조가스로 사용한 경우와는 다르게 높은 인가전력에서는 optical band gap이 증가하는 현상이 나타났으며 본 연구에서 제안된 증착기구로 이를 적절히 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 과학재단을 통한 RETCAM의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Grill, B. S. Meyerson and V. V. Patel, *IBM J.*

- RES. DEVELOP.* **34**(6), 849 (1990).
2. P. K. Bachmann, D. Leers and H. Lydtin, *Diamond Related Mater.* **1**, 1 (1991).
3. H. Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 3287 (1987).
4. J. Franks, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**(3), 2307 (1989).
5. M. J. Mirtich, D. Nir, D. Swec and B. Banks, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**(6), 2680 (1986).
6. T. J. Moravec and J. C. Lee, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**(3), 338 (1982).
7. A. Grill, V. Patel and B. S. Meyerson, *Applications of Diamond Films and Related Materials*, p. 683, Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa and A. Feldman (Elsevier Sci. Publ. 1983)
8. S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42**, 2953 (1971).
9. J. J. Hauser, *J. Non. Crys. Solids* **23**, 21 (1977).
10. S. R. Kasi, H. Kang and J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **88**, 5914 (1988).
11. S. Kashi, H. Kang and J. W. Rabalias, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 75 (1987).
12. N. Savvides and B. Window, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 2386 (1985).
13. S. C. Kuo, E. E. Kunhardt and A. R. Srivatsa, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2532 (1991).
14. D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bouley, W. Krakow, T. Gu, R. W. Collins and J. J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* **71**, 5675 (1992).
15. K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano, *J. Phys. D* **17**, 1727 (1984).
16. J. C. Angus, P. Koidl and S. Domitz, *Plasma Deposited Thin Films*, p. 120, J. Mort and F. Jansen (1986).
17. R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemical and Physics*, 2nd ed. p. F-158
18. J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Status Solidi* **15**, 627 (1966).
19. R. Memming, *Thin Solid Film* **143**, 279 (1986).
20. J. G. Hernandez, B. S. Chao and D. A. Pawlik, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 2332 (1989).
21. E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. T. Samsalone, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 118 (1976).
22. R. H. Bruce, *J. Appl. Phys.* **52**, 7064 (1981).
23. C. Weissmantel, E. Ackermann, K. Bewilogua, G. Hecht, H. Kupfer and B. Rau, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 2892 (1986).