

## rf PECVD법으로 증착된 a-C:H 박막의 결합구조에 미치는 보조가스의 영향

\*송 재 진 · 김 성 진  
금오공과대학교 재료금속공학부  
\*한국전자(주)

### Effect of Additive Gas on the Bonding Structure of a-C:H Films Deposited by rf PECVD

Jea Jin Song\* and Sung Jin Kim

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kumoh National University of Technology  
188 Shinpyung-dong, Kumi, Korea

\*Korea Electronics Co., LTD., 149 Gongdan 1 Dong, Kumi 730-031

(1999년 6월 28일 받음, 1999년 9월 20일 최종수정본 받음)

**초 록** 본 연구에서는 rf PECVD (13.56MHz) 법을 이용하여 CH<sub>4</sub> 가스에 소량의 보조가스 (O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>) 를 혼합하여 a-C:H 박막을 얻었다. 이렇게 얻어진 박막의 증착속도는 rf power 증가에 따라 증가하다가 200W에서는 다시 감소하였으며, 산소와 질소 가스의 유량이 증가함에 따라 감소하였다. FT-IR 분석으로 계산된 박막내의 수소함량은 rf power 증가와 산소 및 질소첨가량의 증가에 따라 감소하였다. 산소가스 첨가 시에는 C=O 결합이 생성되며, 질소가스 첨가 시에는 C≡N 결합이 생성됨을 FT-IR 분석을 통하여 알 수 있었다. 이와 같이 산소와 질소를 보조가스로 첨가할 경우에 스퍼터링 효과로 박막내의 수소함량 감소와 더불어 a-C:H 박막의 구조 변화를 일으킬 수 있을 것으로 생각된다. Raman 분석결과 산소와 질소를 첨가함에 따라서 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 비가 증가하였고, D line과 G line의 위치가 높은 파수 쪽으로 이동하였으며, D line의 폭은 넓어지는 반면에 G line의 폭은 감소됨을 보였다. 이것은 산소와 질소의 첨가로 박막내의 수소함량 감소, 결합각의 disorder 감소 및 micro-crystallite 축연의 형성에 의한 것이라고 판단된다.

**Abstract** Diamond-like carbon (DLC or a-C:H) films were deposited by rf PECVD method using CH<sub>4</sub> gas mixed with small amount of oxygen or nitrogen gas. The bonding structure change of the a-C:H films was investigated by FT-IR analyzer and Raman spectroscopy. The hydrogen content and the sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio of the a-C:H film were analyzed by FT-IR spectroscopy. The deposition rate of a-C:H films increased as the rf power increased, and it decreased with increasing the addition of oxygen and nitrogen gas in reaction chamber. The hydrogen content of DLC films showed decreasing tendency with the increase of the rf power and the addition of oxygen and nitrogen gas. As the addition of oxygen and nitrogen in reaction gas increased, the ratio of I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> increased, the wavenumber of the D line and G line were shifted gradually toward higher wavenumber, the width of D line was broadened and the width of the G line was reduced. These results may be due to the low hydrogen content, the bond-angle disorder and the formation of the small graphitic micro-crystallite in a-C:H films.

## 1. 서 론

Hydrogenated 비정질 탄소박막은 많은 양의 수소함량 (5-50 at%) 뿐만 아니라 C-C와 C-H 결합구조가 sp<sup>3</sup>와 sp<sup>2</sup> 결합구조로 혼재되어 있으며, 이들 박막은 높은 경도, 화학적 안정성, 가시광선과 적외선 영역에서 우수한 투과성, 높은 열전도도, 전기적 절연성 등이 다이아몬드와 유사한 물성을 갖기 때문에 많은 응용 가능성을 보이고 있다.<sup>1-4)</sup> 일반적으로 a-C:H (혹은 DLC) 박막은 탄화수소가스의 glow 방전과 이온빔 스퍼터를 이용하여 합성하고 있다.<sup>5-8)</sup> 이들 박막의 성질은 합성방법과 조건에 따라 크게 달라지는 것으로 보고되고 있다. 예를 들면 카본 필름(a-C)은 매우 적은 양의 수소를 포함하는 이온빔 스퍼터에 의해서 합성되지만, 탄화수소를 탄화 소스로 이용하여 필름을 합성하는 glow 방전법에서는 박막중에 많은 양의 수소가 존재한다. 또한 이 수소는 4 fold-coordination의 안정화와 필름 성

장을 제어하는 결합 형태로서 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 박막의 물리적 성질은 결합구조의 형태에 강하게 의존하고 있다. sp<sup>3</sup>(tetragonal bonding)의 양이 많으면 diamond like film이라 부르고, 반면 sp<sup>2</sup> 결합(trigonal bonding)이 우세할 경우에는 graphite like film이라 부른다.<sup>9)</sup>

많은 연구자에 의하면 a-C:H 박막은 열처리에 의해 박막의 결합구조와 결정구조가 변하며, 열처리온도의 증가에 따라 비정질 상으로부터 막내의 수소 함량감소와 micro-crystallite의 수와 크기가 증가하여 박막이 가지고 있던 물리적, 기계적, 광학적 및 전기적 특성이 변하게 된다고 보고된 바 있다.<sup>10,11)</sup> 또 다른 연구에 의하면 박막의 기계적 특성의 개선을 위해 탄화수소와 질소를 혼합하여 a-C:H:N 박막을 합성한 예도 있다.<sup>12-16)</sup> 또한 이 a-C:H 박막은 sp<sup>2</sup>와 sp<sup>3</sup> 결합이 혼재되어 있어 물성의 변화에 폭 넓은 특성을 보이고 있으며, 박막내의 수소 함량과 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>비에 따라서도

기계적 특성에 많은 영향을 주고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>4,11)</sup>

따라서 본 연구에서는 rf PECVD (13.56MHz) 법을 이용하여 CH<sub>4</sub>반응가스에 박막내의 흑연을 제거하고 a-C:H:N 결합을 유도하여 기계적 특성의 개선을 목적으로 보조가스로 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>를 첨가하여 a-C:H 박막을 제작하고, 이때 얻어진 박막에 대해서 SEM, FT-IR 분석을 하여 증착속도와 수소함량을 상호 비교하고 Raman 분광기를 이용하여 결합구조와의 관계를 비교 분석하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 hydrogenated 비정질 박막 증착 장치는 rf generator, 증착 반응기, 진공펌프 및 유량조절기로 구성되어 있다. rf generator로는 방전주파수 13.56MHz를 가진 최대출력이 600W 인 전원을 사용하였다. 증착 반응기는 anode와 cathode의 직경이 각각 10cm인 capacitive type 전극을 사용하고 두 극간 거리는 2cm로 고정하였으며 시편은 rf power가 적용되는 음극 위에 올려 놓고 증착을 행하였다. 반응가스와 첨가가스의 유량은 mass flow controller (MFC)로 조절하였다. Hydrogenated 비정질 박막의 증착용 기판은 p-type Si(100) 웨이퍼로써 증착 반응기에 장입하기 전에 이물질과 산화막을 제거하기 위해서 아세톤 및 TCE (trichloroethylene)으로 각각 5분간 초음파 세척한 후, 알코올로 다시 세척하고 질소 가스로 분사 건조시켜 반응기에 장입하였다. 반응기 내에 장입된 기판은 Ar 플라즈마를 이용하여 100W에서 10분간 rf sputter 에칭을 행하였다. 증착조건은 반응가스인 메탄유량을 10sccm으로 일정하게 하고 압력 40mTorr에서 행하였다. 기판의 온도는 실온으로 하였으며, 사용된 메탄가스, 산소가스, 질소가스의 순도는 각각 99.9%, 99.8%, 99.8%이었다.

본 실험에서 얻어진 hydrogenated 비정질 탄소박막의 증착속도는 주사전자현미경 (HITACHI S-2400)을 이용하여 박막 단면의 두께를 측정하여 증착시간으로 나눈 값을 계산하여 비교하였다. rf power의 변화와 산소가스 혹은 질소가스의 유량변화에 따른 증착층의 결합구조를 조사하기 위해 FT-IR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, Bruker FS120HR) 분석을 600 - 4000cm<sup>-1</sup>과 수에서 행하였다. 또한 C-H stretching vibration 영역인 2700 - 3100cm<sup>-1</sup>사이에서 흡수된 피크의 총면적의 수소의 상대적인 함량을 나타내므로 면적을 적분하여 상대적인 수소함량을 계산하였다.<sup>8,17)</sup> 각 증착조건에서 얻어진 증착막의 물질특성의 변화를 분석하기 위해서 Ar<sup>+</sup> laser (514.5nm)를 이용하여 150mW에서 Raman scattering (SPEX) 분석을 800 - 1800cm<sup>-1</sup>파수영역에서 행하였다. 또한 Raman 스펙트럼의 deconvolution을 위해서 Gaussian line shape을 이용하여 각각의 Raman parameter와 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 비를 측정하였다.<sup>8,15)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 가) 증착속도 변화

Fig. 1 (a)에서는 CH<sub>4</sub>가스만을 반응가스로 하여 rf power 변화에 따른 a-C:H 박막의 증착속도 변화를 보여 주고 있다. Fig. 1 (a)에 나타난 바와 같이 rf power가 증가함에 따라 박막의 증착속도가 증가하고 있음을 보여 주고 있다. 이것은 rf power가 증가하면 메탄가스의 충분한 이온화와 해리로 반응에 참여할 충분한 radical이 제공되면서 negative self bias voltage (-V<sub>b</sub>)가 증가되므로 증착속도가 증가한다고 볼 수 있다. 한편 200W 인 rf power에서는 반응에 참여할 radical과 이온의 수는 더욱 많아지지만, 높은 충돌 에너지에 의한 스퍼터링효과에 의해 증착막 표면의 국부적인 온도상승을 유발하여 박막내의 수소 함량 감소와 결합구조의 변화로 증착속도가 감소하는 것으로 생각된다.<sup>3,18,24)</sup> Fig. 1.(b)와 (c)에서는 150W의 일정한 rf power에서 메탄가스에 산소와 질소가스를 소량 첨가했을 때의 증착속도 변화를 보여주고 있다. 첨가 가스의 유량이 증가함에 따라 증착속도는 전반적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 알곤 또는 헬륨과 같은 불활성가스와 함께 반응시키면 이들 가스에 의한 스퍼터링 효과만이 존재하게 되어 증착속도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.<sup>18,20)</sup> 한편, 산소 또는 질소와 같은 반응성 가스를 반응에 참여시킬 경우 증착막내로 이들 가스의 플라즈마가 유입됨에 따라 스퍼터링 효과는 물론 결합구조 변화가 일어나게 되어 증착속도가 감소하는 것으로 생각되며, 산소는 특히 graphite like film을 에칭한다는 보고<sup>17)</sup>가 있으므로 산소

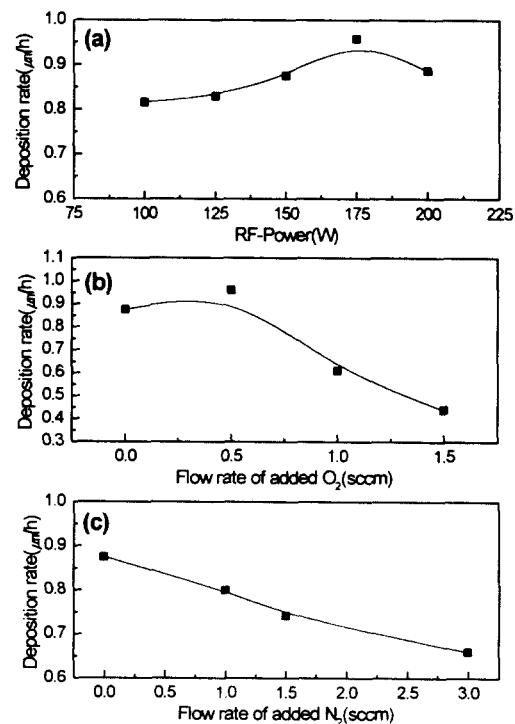


Fig. 1. Deposition rate of a C:H films as a function of (a) rf-power, (b) oxygen content and (c) nitrogen content.

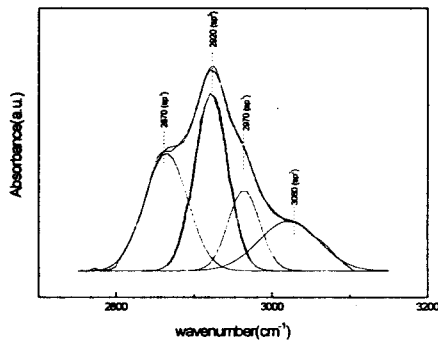


Fig. 2. Gaussian deconvolution of the C-H stretch at vibrational absorption region near 2920cm<sup>-1</sup>.

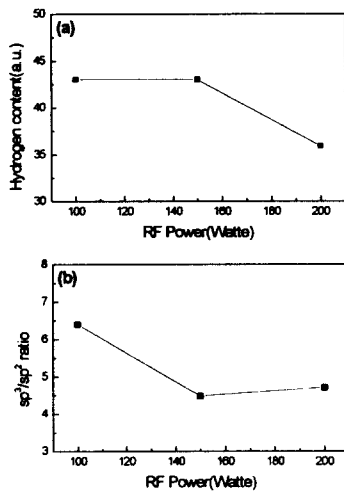


Fig. 3. (a) Hydrogen contents and (b) sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio as a function of rf power.

의 첨가량이 증가되면 Fig. 1.(b)에서 보는 바와 같이 더욱 많은 양의 산소가 박막내에 유입되어 에칭효과가 증대되므로 증착속도가 더욱 급격히 감소하는 것으로 생각된다.

나) 증착층의 FT-IR 분석

IR 분석기는 a-C:H 박막에서 C-H 결합 형태와 2920cm<sup>-1</sup>부근의 IR 흡수 피크를 분석함으로써 sp<sup>3</sup>와 sp<sup>2</sup> 결합의 상대적인 C-H 결합비 및 수소함량을 분석하는데 주로 이용되고 있다.<sup>8,17,19)</sup> Fig. 2에서 보는 바와 같이 일반적으로 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 비율은 2800 - 3100 cm<sup>-1</sup>사이에서 흡수된 피크들의 면적을 계산함으로써 얻을 수 있다. 또한 a-C:H 박막내에 결합하고 있는 상대적인 수소의 함량을 계산하는데도 주파수 2920cm<sup>-1</sup>부근의 흡수 면적을 계산함으로써 측정할 수 있다. Fig. 3, 4, 5에서는 Fig. 2에서 보여주는 주파수 2920cm<sup>-1</sup>부근의 IR 스펙트럼을 Gaussian deconvolution해서 구한 상대적인 수소함량과 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 비율의 관계를 rf power 변화, 산소가스와 질소가스 첨가량의 함수로 나타냈다.

Fig. 3 (a)에서 보여주듯이 rf power가 증가함에 따라 박막내의 수소함량은 150W까지는 거의 변화가 없다가 150W에서 200W로 변함에 따라 크게 감소하고 있음을 보

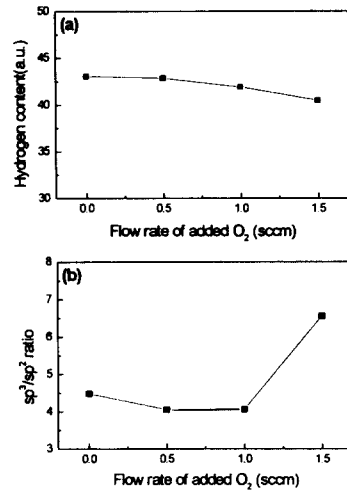


Fig. 4. (a) Hydrogen contents and (b) sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio as a function of the oxygen content at 150W rf power.

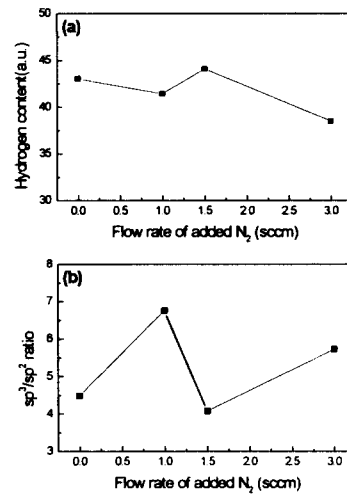


Fig. 5. (a) Hydrogen contents and (b) sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio as a function of nitrogen content at 150W rf power.

여주고 있다. 이와 같은 결과는 높은 충돌 이온에너지를 가진 이온들의 bombardment 때문에 약한 C-H 결합이 파괴됨으로써 감소한다고 생각된다. 일반적으로 a-C:H 박막의 결합구조는 증착되는 이온의 에너지가 증가할수록 약한 C-H 결합이 상대적으로 안정한 C-C 결합으로 대체되는 경향이 커지게 된다.

Fig. 4 (a)에서는 산소를 보조 가스로 사용할 경우를 나타낸 것으로 박막내의 수소함량은 보조 가스유량 증가함에 따라 근소하게 감소하였으며, Fig. 5 (a)의 질소가스의 유량변화와 박막내의 수소함량과의 관계는 일정한 경향을 갖지는 않지만 수소의 유량이 1.5sccm인 경우를 제외하면 전반적으로 질소함량의 증가에 따라 수소함량은 감소하는 경향이 있음을 보여주고 있다. 이것은 산소나 질소와 같이 이온의 질량과 부피가 큰 반응성 보조가스는 결합력이 약한 C-H 결합을 bombardment하여 수소함량을 감소시키면서 박막내로 유입되어 탄소와 결합하게 된다. Fig. 3 (b), 4 (b), 5 (b)에서 보는 바와 같이 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 비율은 rf power가

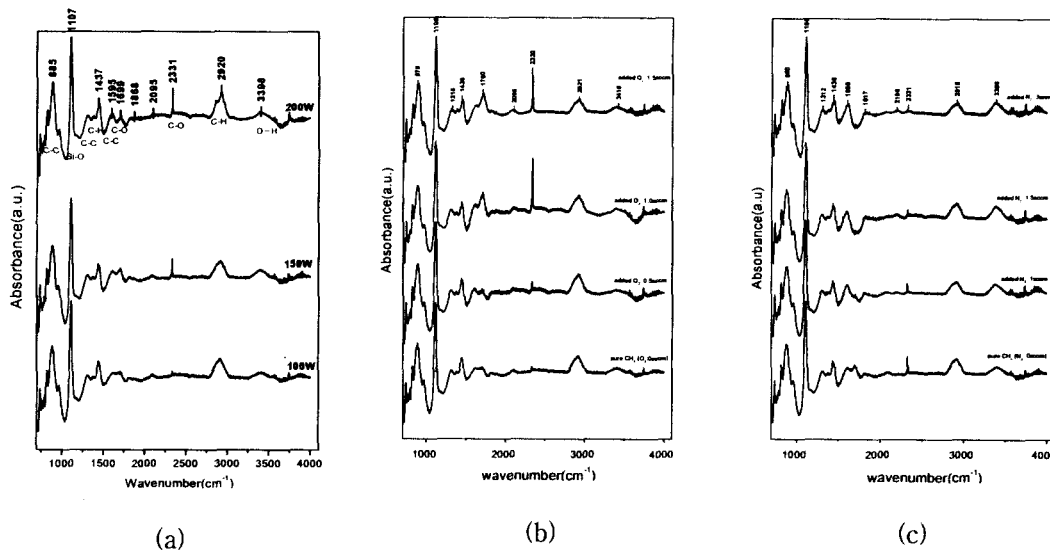


Fig. 6. FT-IR spectra of the a-C:H films as a function of the (a) rf power, (b) oxygen content and (c) nitrogen content.

증가함에 따라 감소하다가 150W 이상에서는 약간 증가하는 경향을 보이고 있으며, 산소가스 첨가의 경우는 유량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이다가 높은 유량 쪽에서는 반대로 급격히 증가하는 경향을 보이고 있으나, 질소첨가 시에는  $sp^3/sp^2$  비와 첨가 가스 유량과의 관계는 특정한 경향을 보이지는 않는 것으로 나타났다.

Fig. 6(a)는 순수  $CH_4$  가스의 플라즈마를 이용하여 rf power 변화에 따라서 증착된 박막의 FT-IR 스펙트럼을 보여 주고 있으며, 각 피크의 결합형태도 함께 표시하였다.  $2920cm^{-1}$  부근에서 넓은 흡수피크는  $sp^3$   $CH_x$  ( $x=1\sim3$ ) stretching vibration 형태이며,  $3000cm^{-1}$  이상에서는  $sp^2$   $CH_x$  ( $x=1\sim2$ ) stretching vibration 형태를 가리킨다.  $2330cm^{-1}$ 에서는 C=O 결합의 흡수피크를 나타내는데 rf power의 증가에 따라 강한 피크가 나타났다. 이것은 반응 중에 반응기안에 흡착된 수분과 순도가 낮은 가스의 사용에 의해 나타나는 결과로 추론되며, rf power 증가로 인해서 박막 내로의 흡착이 강하게 이루어졌기 때문이라고 생각된다. 또한  $1700cm^{-1}$  부근에서도 C=O와 HC=O의 C=O stretching vibration 형태를 보여주고 있다.  $1600cm^{-1}$  부근의 흡수피크는  $sp^2$  결합의 C=C stretch 피크(Raman에서 G line에 해당)로서 rf power가 증가됨에 따라 더욱 강하게 나타났다.  $1370\sim1450cm^{-1}$  부근에서는  $sp^3$ 와  $sp^2$  결합이 혼재된 C-H deformation 형태를 보여준다. 또한  $1300cm^{-1}$ 에서는  $sp^3$ 와  $sp^2$ 가 혼재된 C-C 결합형태를 보여준다.  $1110cm^{-1}$  부근의 강한 흡수피크는  $sp^2$  결합의  $CH_2$  (olefinic) 때문이며, rf power가 증가됨에 따라 더욱 강한 흡수피크가 나타나고 있다.  $885cm^{-1}$  부근에서는  $sp^3$  C-C 결합형태를 보여주고 있다. 이와 같이 rf power 증가로 인해 수소함량의 감소와 함께  $1300\sim1700cm^{-1}$  사이의 흡수피크가 특히 강하게 나타남을 알 수 있다. Fig. 6(b), (c)에서는 소량의 산소와 질소가스를 첨가했을 때, FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 소량의 산소가스를 첨가했을 때

$2920cm^{-1}$  부근의 흡수면적은 감소하고, C=O 결합형태의 강한 흡수피크가 나타났다. 반면 소량의 질소 첨가 시에는  $2920cm^{-1}$  부근의 흡수면적은 감소하고 박막내의 C=O 결합형태의 흡수피크가 사라지고 질소의 결합형태와 관련된 흡수피크가  $2200cm^{-1}$  부근에서 나타났다. 또한  $1600cm^{-1}$  부근에서는 C=C 결합형태의 피크가 강하게 발달하고 있다. 이상과 같이 소량의 산소와 질소가 첨가되면 산소 및 질소와 관련된 결합형태의 흡수 피크가 발달함을 알 수 있다.

다) 증착 막의 Raman 분석

Raman 분석은 a-C:H 박막의 결정구조를 분석하는데 많이 이용되고 있으며, Raman spectrum은 translational 대칭성의 변화에 매우 민감하여 disorder와 crystallite 형태를 연구하는데 유용하게 쓰이고 있다.<sup>4, 8, 15, 20, 21</sup> 대형 단결정 흑연의 Raman 스펙트럼은 single line  $1580cm^{-1}$ 에서 나타나며, diamond의 Raman spectrum은 single line  $1332cm^{-1}$ 에서 나타난다.<sup>21, 22</sup> 일반적으로 3 fold-coordinated carbon(trigonal bond)의 이상적인 결합각과 결합 길이는 각각  $120^\circ$ 와  $1.42\text{\AA}$ 으로 이루어져 있으며, 4 fold-coordinated carbon atom(tetragonal bond)에서는  $109.4^\circ$ 와  $1.56\text{\AA}$ 으로 이루어져 있다.<sup>21</sup> 만약 탄소재료에 소형의 micro-crystallite 또는 결합각과 결합길이에서의 disorder가 도입되면, G line이 낮은 파수쪽으로 이동되며 피크는 넓어지며, 새로운 disordered line인 D line이  $1300 - 1400cm^{-1}$  부근에서 생성된다. 이와 같이 많은 탄소 재료에 disorder가 첨가되게 되면 translational 대칭성의 손실로 새로운 D line이 나타나게 된다. Shiao 등<sup>15)</sup>은 다결정 흑연의 기저면의 dimension(La)이  $200\text{\AA}$  이하일 때 D line이  $1355$ 에서 발견된다고 보고한 바 있다. a-C:H 박막연구에 있어 Raman 스펙트럼을 분석하는데 많은 연구자들이<sup>8, 15, 23)</sup> Gaussian line shape를 사용하고 있으므로, 본 연구에서도 Raman 스펙트럼을 deconvolution함에

Table 1. Fitted Raman parameters of DLC film obtained with various rf power.

rf power(w)	"D" band		"G" band		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> ratio
	position( $\omega_0$ )	width( $\Delta\omega$ )	position( $\omega_0$ )	width( $\Delta\omega$ )	
100	1337	277	1537	153	0.85
150	1363	289	1551	140	1.36
200	1382	305	1559	123	2.13

Table 2. Fitted Raman parameters of DLC film obtained with various oxygen addition.

O <sub>2</sub> content	"D" band		"G" band		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> ratio
	position( $\omega_0$ )	width( $\Delta\omega$ )	position( $\omega_0$ )	width( $\Delta\omega$ )	
0	1363	289	1551	140	1.36
0.5	1363	290	1548	139	1.37
1.0	1369	292	1554	129	1.67
1.5	1375	292	1556	130	1.70

Table 3. Fitted Raman parameters of DLC film obtained with various nitrogen addition.

N <sub>2</sub> content	"D" band		"G" band		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> ratio
	position( $\omega_0$ )	width( $\Delta\omega$ )	position( $\omega_0$ )	width( $\Delta\omega$ )	
0	1363	289	1551	140	1.36
1.0	1372	298	1552	133	1.73
1.5	1383	303	1555	127	2.04
3.0	1378	296	1558	124	2.13

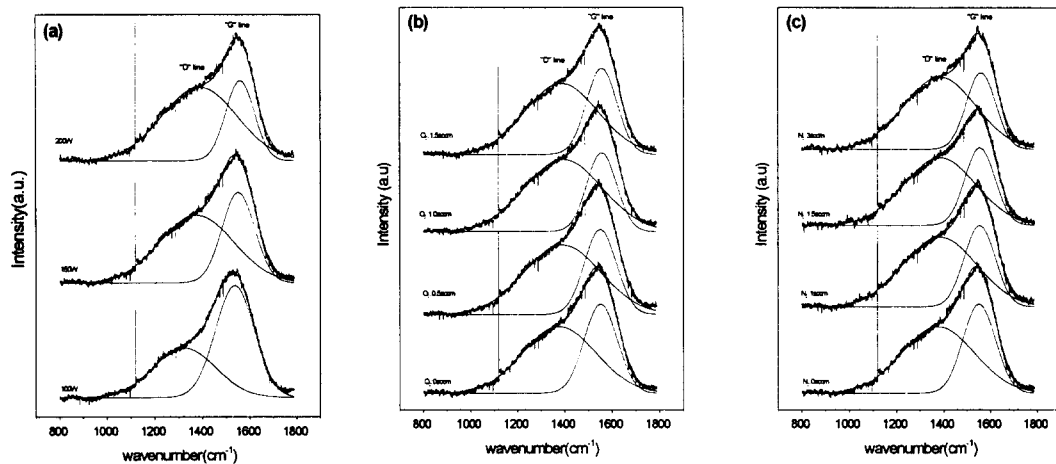


Fig. 7. Raman spectra and Gaussian line shapes of DLC film obtained with various (a) rf power, (b) oxygen addition and (c) nitrogen addition.

있어 Gaussian line shape를 이용하여 필요한 Raman parameter를 얻었다.

Table 1과 Fig. 7(a)에는 rf power변화에 따른 Raman 스펙트럼과 Raman parameter의 분석결과를 보여주고 있다. rf power가 100W에서 200W로 증가함에 따라 D line과 G line의 위치가 각각 1337cm<sup>-1</sup>과 1537cm<sup>-1</sup>이었던 것이 1382cm<sup>-1</sup>과 1559cm<sup>-1</sup>의 높은 쪽의 파수로 이동하였다. 100W, 150W, 200W에서 1580cm<sup>-1</sup>보다 낮은 G line의 파수는 결합각 및 결합길이의 disorder때문으로 생각된다.<sup>21)</sup> 그러나 rf power가 증가함에 따라 G line이 높은 쪽의 파수로 이동하였지만 G line의 폭은 감소하였다. 이것은 결합각의 disorder제거와 micro-crystallite 흑연구조의 생

성 때문으로 생각된다.<sup>8, 21)</sup> 이와 같은 결과는 Fig. 3(a)의 FT-IR 분석에서 rf power증가로 수소함량 감소와 함께 1600cm<sup>-1</sup>부근의 sp<sup>2</sup> 구조의 C=C결합의 흡수피크가 강하게 발달하고 있는 것으로도 설명될 수 있다. 또한 rf power증가에 따라 D line의 높은 쪽 파수로의 이동과 D line 폭의 증가는 Farrow<sup>23)</sup>의 보고에서와 같이 박막내의 수소함량이 감소하기 때문이라고 생각된다. 즉 수소의 함량이 많아지면 sp<sup>3</sup>결합비율이 높아지고 D line의 폭이 감소하게 된다. 이와 같이 rf power증가에 따라서 막내의 수소함량 감소와 함께 bond-angle disorder의 제거 혹은 micro-crystallite 흑연구조의 생성으로 D line의 intensity증가와 G line의 intensity감소로 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>비가 0.85에서 2.

13으로 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 7(b)와 Table 2에서는 산소를 보조가스로 하여 CH<sub>4</sub>과 함께 반응시켜 합성된 박막의 Raman 스펙트럼과 Raman parameter의 분석 결과를 보여주고 있다. 순수 CH<sub>4</sub>가스만을 반응시켜 얻은 박막과 보조가스로 소량의 산소가스를 첨가시켜 얻은 박막의 Raman parameter는 큰 차이를 보이지 않고 있으며, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>비도 1.36에서 1.7로 변화였다. 이와 같은 결과는 박막내의 수소함량의 변화와 좋은 일치성을 보여주고 있다고 판단된다. 즉 Fig. 4(b)에서 산소유량이 증가해도 박막내의 수소 함량은 거의 비슷하기 때문에 Raman parameter도 근소한 차이만을 보이는 것으로 생각된다. 그러나 소량의 산소 유량증가에 따라서 D line과 G line의 위치가 위쪽의 파수로 이동하고 D line 폭의 증가와 G line 폭의 감소를 보여주고 있는데 이것 또한 박막내의 수소함량 감소로 결합각의 disorder가 제거되기 때문이라고 생각된다. Fig. 7(c)와 Table 3에서는 보조가스로 질소를 첨가했을 때의 Raman 스펙트럼과 Raman parameter의 분석 결과를 보여주고 있다. 질소가스를 소량 첨가함에 따라서 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>비는 산소를 보조가스로 첨가했을 때에 비해 1.36에서 2.13으로 훨씬 더 큰 폭으로 증가하였으며, D line과 G line의 위치도 높은 쪽의 파수로 증가하였는데 이것 또한 질소첨가에 따른 박막내의 수소함량의 감소에 기인한 것이라고 생각된다. 한편 D line 폭은 거의 변화를 보이지 않고 있으며 G line 폭은 감소한 것으로 나타났는데, 이것은 질소유량의 증가에 따라서 결합각의 disorder가 제거됨에 따라 G line 폭이 감소하고, 작은 micro-crystallite 흑연의 수량증가와 크기가 성장하여 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>비가 증가한 것으로 생각된다. Shiao 등<sup>15)</sup>은 a-C:H 박막보다 질소가 함유된 a-C:N:H 박막에서 더욱 큰 값의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 비와 D line의 intensity가 증가함을 보여주고 있으며, 이것은 질소가 박막 내로 유입되어 N-H 또는 C-N 결합상태를 가짐으로써 구조적인 변화가 생기기 때문에 이라고 보고하고 있다. 그러므로 본 실험에서 얻어진 질소를 보조가스로 첨가해서 얻은 DLC 박막에서도 FT-IR 분석결과에서 C-N결합이 나타나는 것으로 보아, 질소가스의 첨가에 의한 D line의 intensity 증가는 구조적 변화에 기인한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

rf PECVD장치를 이용하여 CH<sub>4</sub>가스에 소량의 산소와 질소를 보조가스로 첨가하여 a-C:H 박막을 제작하였으며, 이때 얻어진 박막의 증착속도, 수소함량 및 결합구조 등의 변화에 대해 조사하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

1) a-C:H 박막의 증착속도는 rf power 증가에 따라서 증가하다가 200W에서 다시 감소하였으며 보조 가스인 산소와 질소의 첨가량이 증가되면 감소하는 경향을 나타냈다.

2) rf power가 증가함에 따라서 a-C:H 박막의 수소함량은 감소하였으며, FT-IR 스펙트럼에서는 강한 흡수 peak이 나타났다. 또한 Raman 분석결과 D line과 G line은 파수가 높은 쪽으로 이동되었으며, D line 폭의 증가와 G line 폭의 감소로 인해 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 비율은 증가하였다.

3) 보조가스로 소량의 산소와 질소를 첨가할 경우 a-C:H 박막내의 수소함량은 감소하였으며, 사용된 보조가스와 관련된 결합형태가 FT-IR 분석결과 강하게 나타났다. G line의 폭이 감소함에 따라 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 비율은 증가하였으며, 산소가스를 첨가한 경우보다 질소가스를 첨가한 경우가 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 비율의 증가 효과에 있어 더욱 현저했다.

이상과 같은 결과로부터 rf PECVD법으로 a-C:H 박막을 제조할 경우 CH<sub>4</sub>가스에 보조가스로 산소 및 질소 소량 첨가하면 결합형태와 Raman 스펙트럼의 parameter에 큰 영향을 보이고 있음을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. J. C. Angus, and F. J. Jansen, *Vac. Sci. Technol.* **A6**, 1778, (1988).
2. V. K. Kudoyarova, A. V. Chernyshov and T.K. Zvonareva, *Surface and Coatings Technology* **100**, 192 (1998).
3. G. J. Vandentop, M. Kawasaki and R. M. Nix, I. G. Brown, M. Salmeron, and G. A. Somorjai, *Physical Review B*, Vol. **41** (5), 3200 (1990).
4. Y. Kokaku, M. Kohno, S. Fujinaki and M. Kitoh, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**(3), 1162 (1991).
5. N. Fourches and G. Turban, *Thin Solid Films*, **240**, 28 (1994).
6. J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt and B. Dischler, *J. Appl. Phys.*, **67** (1), 487 (1990).
7. Xiaoming He, Wenzhi Li and Hengde Li, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 11** (6), 2964 (1993).
8. V. Palshin, E. I. Meletis, S. Ves and S. Logothetidis, *Thin Solid Films*, **270**, 165 (1995).
9. K. R. Lee and K. Y. Eun, *Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, Vol. **6** (4), 178 (1993).
10. R. O. Dillon, J. A. Woolam and V. Katkanant, *Phys. Rev.*, **B 29**, 3482 (1984).
11. S. S. Camargo Jr., R. A. Santos, A. L. Baia Neto, R. Carius and F. Finger., *Thin Solid Films* **332**, 130 (1998).
12. M. Chhowalla, I. Alezaandrou, C. Kiely, G. A. J. Amaratunga, R. Aharonov and R. F. Fontana, *Thin Solid Films*, **290**, 103 (1996).
13. S. Liu and S. Gangopadhyay, *Phys. Rev.*, Vol. **55** (19) 13020 (1997).
14. S. Kobayashi, S. Nozaki and H. Marisaki, *Thin Solid Films* **281**, 289 (1996).
15. J. Shiao and R. W. Hoffman, *Thin Solid Films*, **283**, 145 (1996).
16. R. Kaltofen, T. Sebald and G. Wise, *Thin Solid Films*, **290**, 112 (1996).
17. E. Y. Chin, *Korean Journal of Mater. Research*, Vol. **6** (3) 324 (1996).

18. W. Choi, H. J. Kim and S. E. Nam, Korean Journal of Mater. Research, Vol. 7 (1) 8 (1997).
19. N. Mutsukura, S. I. and Y. Machi, J. Appl. Phys., **72**(1) 43 (1992).
20. S. Y. Kim, J. S. Lee and J. S. Park, Korean Journal of Ceramics, **4**(1) 20 (1998).
21. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson, Phys. Rev., B Vol. **30**(2) 870 (1984).
22. J. H. Kaufman and S. Metin, Phys. Rev., B Vol. **39**(18), 13053 (1989).
23. L. A. Farrow, B. J. Wilkens, A. S. Gozdz and D. L. Hart, Phys. Rev., B Vol. **41**(14), 10132 (1990).
24. P. Reinke, W. Jacob and W. Moller, J. Appl. Phys., **74**(2). 1354 (1993).