

## 이온빔 합성법에 의해 증착된 다이아몬드성 카본 필름의 구조 및 특성

김성화 · 이광렬 · 은광용

한국과학기술연구원, 박막기술연구센터  
(1999년 3월 3일 접수)

### Structure and properties of ion beam deposited diamond-like carbon films

Seong-Hwa Kim, Kwang-Ryeol Lee and Kwang Yong Eun

*Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,  
P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea  
(Received March 3, 1999)*

**요 약** - End hall type 이온건을 이용하여 다이아몬드성 카본필름을 합성하였다. 탄소의 공급원으로는 벤젠을 사용하였으며, 합성에 참여하는 이온의 에너지를 조절하기 위해 DC, pulsed DC 그리고 250 kHz의 고주파 전원을 사용하여 -100에서 -800 V까지의 바이어스를 기판에 인가하였다. 본 연구에서는 바이어스 전원의 종류에 따른 합성거동과 바이어스 전압에 따른 필름의 구조와 기계적 특성의 변화를 관찰하였다. 바이어스 전압이 인가되지 않은 상태에서 합성된 필름은  $39 \pm 4$  GPa의 경도와  $290 \pm 50$  GPa의 탄성계수를 가지고 있었다. 이는 PACVD에 의해 합성된 필름보다 2배 내지 6배에 이르는 우수한 기계적 물성이다. 필름의 합성속도는 Kaufman type 이온건을 사용하는 것보다 매우 높았으며, 이는 end hall type 이온건이 가지고 있는 높은 이온빔 전류에 기인하는 결과이다. 필름의 물성이나 구조는 바이어스의 종류에 관계없이 바이어스 전압에만 의존하였다. 바이어스 전압이 증가함에 따라 필름의 구조는 흑연화 되고 3차원적 상호결합의 양이 감소하였으며, 이에 따라 잔류응력, 경도 그리고 탄성계수가 모두 감소하였다.

**Abstract** - Diamond-like carbon (DLC) films were deposited by using end hall type ion gun. Benzene gas was used for the generation of carbon ions. In order to systematically control the ion energy, we applied to the substrate DC, pulsed DC or 250 kHz medium frequency bias ranging from -100 to -800 V. We investigated the deposition behaviors depending on the type of the bias voltage, and the structure and properties of the films for various bias voltages. Without applying the bias voltage, DLC films of superior mechanical properties of hardness  $39 \pm 4$  GPa and elastic modulus  $290 \pm 50$  GPa (2 to 6 times better than those of the films deposited by plasma assisted CVD method) could be obtained. Deposition rate was much higher than when using Kaufman type ion source, which results from higher ion beam current of end hall type ion gun. The mechanical properties and atomic bond structure were independent of the bias voltage type but intimately related with the magnitude of the bias voltage. With increasing the negative bias voltage, the structure of the films changed to graphitic one resulting in decreased content of three dimensional inter-links. Degradation of the mechanical properties with increasing bias voltage could be thus understood in terms of the content of three dimensional inter-links.

### 1. 서 론

다이아몬드성 카본필름은 그 물리화학적 특성이 다이아몬드와 유사하면서도 저온 합성이 가능하고, 표면이 평활하다는 합성기술상의 장점을 가지고 있기 때문에

많은 분야에서의 응용이 연구되고 있는 재료이다. 이 재료의 합성이 최초로 보고된 1972년부터 플라즈마 CVD, 이온증착, 스퍼터링, 레이저 어블레이션, 그리고 최근 cathodic arc 등 다양한 방법에 의한 합성이 보고되어 왔으나, 합성방법에 관계없이 이 재료의 물리화학적 특성

과 구조는 합성에 참여하는 활성종의 분율과 그 에너지에 밀접한 관계를 가지고 있다는 것이 잘 알려져 있다 [1]. 합성에 사용되는 이온의 에너지는 필름내의 원자결합 구조 또는 수소 함유 필름의 경우 수소 조성에 중요한 영향을 미치며, 이에 따라 필름의 물리화학적 특성들이 서로 밀접한 관계를 가지고 변화하게 된다. 이러한 이온 에너지의 영향은 합성에 참여하는 이온의 분율이 증가함에 따라 현저하게 나타난다.

따라서, 다이아몬드성 카본 필름의 합성에서는 이온의 에너지를 조절하는 공정변수를 찾아내는 것이 필름의 구조와 특성을 체계적으로 제어하기 위해 매우 중요하다. 한 예로, RF PACVD의 경우, 합성에 참여하는 이온의 에너지는 기판에 형성되는 바이어스 전압에 비례하고 합성압력의 1/2 승에 반비례하는 것이 밝혀져 있다 [2]. 따라서, 필름의 특성제어를 위해서는 바이어스 전압과 합성압력을 체계적으로 조절할 수 있어야 한다. 그러나, RF PACVD에서는 이온의 에너지 분포가 매우 넓고, 중성 입자들도 합성에 많이 참여하기 때문에 바이어스 전압이나 합성압력과 이온 에너지와의 관계는 매우 정성적이다. 보다 직접적인 이온 에너지의 제어를 위해서는 Kaufman type 이온건을 이용한 필름의 합성이 많이 연구되고 있다 [3, 4]. Kaufman type 이온건은 이온의 flux와 에너지를 독립적으로 조절할 수 있으며, 이온의 에너지 분포가 매우 좁은 범위에 있기 때문에 이온 에너지에 따른 필름의 특성변화를 조사하는데 유리하다 [5]. 그러나, 필름의 합성속도가 낮고, 필라멘트의 탄화에 따른 이온건의 동작시간이 제한되는 등 산업화에는 어려운 점이 많다.

본 연구에서는 end hall type 이온건을 이용하여 합성된 다이아몬드성 카본 필름의 구조와 특성 변화를 조사하였다. End hall type 이온건은 Kaufman type보다 이온의 에너지 분포가 광범위하지만, 이온의 flux가 높아 합성속도를 높일 수 있다는 장점이 있다 [6]. 따라서, 산업화의 관점에서는 end hall type 이온건을 사용하는 것이 보다 유리하다. 그러나, end hall type 이온건은 Kaufman type과 달리 이온의 에너지 조절이 불가능하다는 단점이 있다 [6]. 따라서, 기판에 도달하는 이온의 에너지를 체계적으로 제어하기 위해서는 기판에 독립적으로 바이어스를 인가하여야 한다. 본 연구에서는 250 kHz의 고주파와 DC 그리고 pulsed DC 등 바이어스의 종류에 따른 필름합성 거동과 바이어스 전압의 변화에 따라 필름의 구조와 특성이 어떻게 변하는지를 조사하

였다. 우리는 end hall type 이온건을 사용하여 매우 치밀하고 우수한 물성을 갖는 다이아몬드성 카본 필름이 합성될 수 있음을 보여주었다. 합성된 필름의 최대 경도는 40 GPa로서, 이는 플라즈마 CVD에 의해 합성된 필름에 비해 2 배 이상 큰 값이다. 필름의 표면 평활도 및 합성속도 등 합성거동은 바이어스의 형태에 민감하지만, 필름의 물성 및 구조는 바이어스의 종류에 무관하게 인가되는 바이어스 전압이 증가함에 따라 폭연화되었다.

## 2. 실험 방법

그림 1은 실험에 사용된 합성장비의 모식도를 보여주는데 그림이다. 진공챔버의 상단에 end hall type 이온건을 설치하였으며, 이온건의 출구와 기판 표면간의 거리는 30 cm로 유지하였다. 기판을 설치할 전극은 진공챔버와 전기적으로 절연하여 음의 바이어스 전압을 인가할 수 있도록 하였다. 합성중에 기판은 냉각하지 않았다. 따라서, 이온건의 텅스텐 필라멘트로부터 복사되는 열로 인해 기판의 온도는 합성중 150°C까지 상승하였다. 그러나, 바이어스 전압에 따른 기판의 온도차이는 관찰되지 않았다. 기판의 상단에는 이온빔이 안정화될 때까지 시편이 이온빔에 노출되지 않도록 셔터를 설치하였다. 초기 세척 및 합성을 위한 개스로는 각각 알콘과 벤젠을 사용하였고, MFC를 이용하여 일정한 양의 가스를 이온건의 내부로 공급하였다.

Turbo molecular pump를 이용하여 진공챔버를  $5 \times 10^{-6}$  Torr 이하로 펌프한 뒤, 필름의 합성전에 알콘  $1.7 \times 10^{-4}$  Torr에서 이온총을 작동하여 10 분간 기판을 세척하였다. 이 때, 이온총의 양극 전압과 전류는 각각 190 V와 1 A 였다. 이러한 알콘 이온 세척은 필름의 접착력을 증

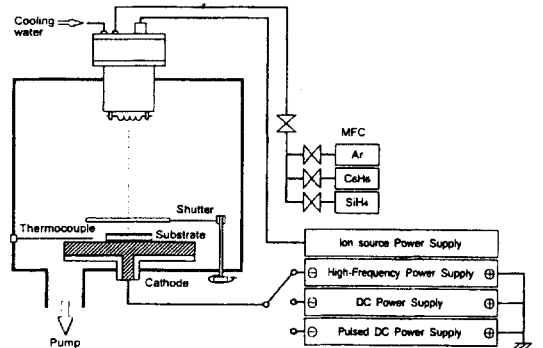


그림 1. 이온빔 합성장비의 모식도.

진시키는데 매우 중요하다. 이온 세척후 벤젠을 이온건에 공급하여 필름을 합성하였다. 필름 합성시 양극 전류는 1에서 3 A 구간에서 변화시켰으며, 이 때 벤젠의 압력은  $5.3 \times 10^{-3}$ 에서  $1.3 \times 10^{-4}$  Torr 였다. 합성시 기판에 인가하는 바이어스 전원으로는 250 kHz의 고주파, DC, 그리고 50% duty의 unipolar pulsed DC (200 Hz) 를 사용하였다. 250 kHz 고주파 바이어스의 경우, 합성챔버 내에 존재하는 이온과 전자의 mobility차이로 인해 self bias가 형성되며, 이는 인가 고주파 전압이 증가함에 따라 단조 증가하는 경향을 가지고 있었다. 따라서, 인가 고주파 전압을 증가시키므로써 self bias 전압을 -100에서 -800 V까지 변화시켰다. 한편, DC 바이어스는 -100에서 -700V 그리고 pulsed DC 바이어스는 -100에서 -800V까지 변화시키면서 필름을 합성하였다.

코팅 기판으로는 약 600  $\mu\text{m}$  두께의 Si (100) wafer를 주로 사용하였다. 그러나, 필름의 수소분석과 잔류응력의 측정을 위한 기판으로는 각각 Al foil과 195  $\mu\text{m}$  두께의 얇은 (100) Si stripe ( $3 \times 45 \text{ mm}^2$ )을 사용하였다. Al foil 상에 코팅된 필름내의 수소 함량은 CHN 소각분석법을 이용하여 측정하였다. RBS와 Auger electron spectroscopy를 이용하여 필름내의 불순물을 분석하였으며, 필름의 두께는 두꺼운 Si wafer의 일부를 차폐한 채로 증착한 후  $\alpha$ -step profilometer를 이용하여 측정하였다. 필름의 원자결합구조는 Si 상에 합성된 필름의 Raman 스펙트럼을 이용하여 분석하였다. Raman 스펙트럼은 파장 514.5 nm인 Ar ion laser를 사용하였으며,  $400 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $2000 \text{ cm}^{-1}$  구간에서 D-peak과 G-peak으로의 fitting을 위해 충분한 S/N ratio가 되도록 스캔하였다. 필름의 잔류응력은 필름/기판 복합체의 곡률을 레이저 반사법으로 측정하여, Brenner등에 의해 유도된 bending plate의 평형방정식을 이용하여 계산하였다[7]. 필름의 경도와 탄성계수는 nanoindentation을 이용하여 압입하중 1 mN에서 측정하였으며, 이때 기판의 영향을 제거하기 위해 압입깊이를 필름두께의 20%를 넘지 않도록 하였다[8]. 필름의 전기 저항은 4-point probe를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 기판에 바이어스가 걸려있지 않을 때, 이온건의 양극 전류에 따른 합성속도의 변화를 보여주는 그림이다. End hall type 이온건의 이온빔 전류는 일반적

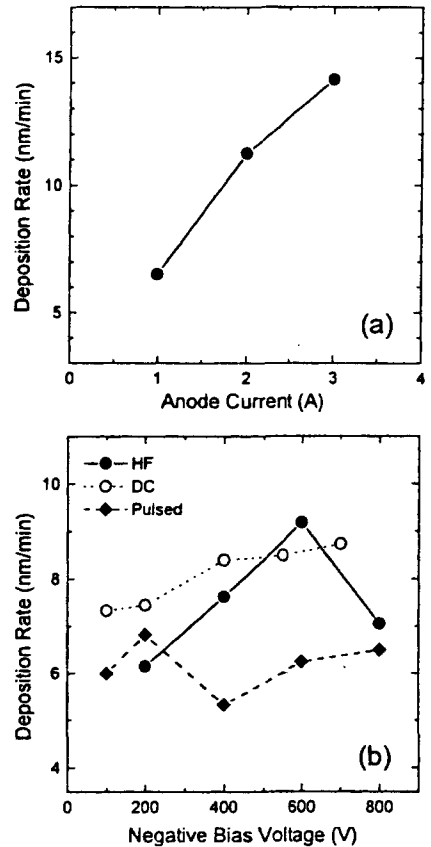


그림 2. (a) 양극 전류에 따른 필름의 합성속도 변화, (b) 바이어스 전압에 따른 필름의 합성속도 변화.

으로 양극 전류의 15~25 %정도인 것으로 알려져 있다 [6]. 따라서, 양극 전류의 증가는 이온빔의 증가와 일치한다. 합성속도는 양극 전류가 1에서 3A로 증가함에 따라 6.5에서 14.1 nm/min로 단조 증가하고 있다. 이는 필름의 합성이 기판에 도달하는 이온의 condensation에 의해 주로 일어나고 있음을 보여주는 결과이다. 그림 2(b)는 세가지 종류의 바이어스에 대해 합성속도와 인가 바이어스 전압과의 관계를 보여주고 있다. 본 연구의 경우 필름의 최대 두께가 1  $\mu\text{m}$  였으며, 이 조건에서 필름의 합성속도는 필름 두께와 무관하게 일정한 값을 가지고 있었다. 고주파 바이어스의 경우, self bias가 증가함에 따라 합성속도가 급격히 증가하다가 -600 V 이상에서는 감소하는 경향을 가지고 있었다. 한편, DC나 pulsed DC 바이어스를 인가한 경우에는 바이어스 전압의 크기에 대한 합성속도의 의존성이 크게 감소하여 뚜렷한 합성속도의 변화가 관찰되지 않았다.

필름내의 수소함량 역시 바이어스의 종류에 따라 크게 다른 경향을 보이고 있다. DC나 pulsed DC를 사용하는 경우에는 바이어스 전압  $-100\text{V}$ 에서 필름내의 수소함량이 각각 11.5와 15.5 at.%였으며, 바이어스 전압이 증가함에 따라 각각 9.0과 10.5 at.%로 감소하는 경향을 보이고 있었다. 이는 다이아몬드성 카본필름의 일반적인 특징으로 이온의 에너지가 증가함에 따라 결합 에너지가 작은 C-H 결합의 파괴가 촉진되기 때문인 것으로 알려져 있다[9, 10]. 그러나, 고주파 바이어스를 사용하는 경우에는 바이어스 전압이  $-100$ 에서  $-800\text{ V}$ 로 증가함에 따라 수소함량이 4.5에서 12.0 at.%로 오히려 크게 증가하였다. 이는 다이아몬드성 카본필름의 일반적인 경향과는 상반되는 결과이다. 이러한 결과는 고주파 전압의 증가에 따라 고주파 플라즈마의 증착효과가 커져서, 중성원자들이 합성에 많이 참여하기 때문인 것으로 생각된다. 그림 2(b)에서 관찰되는 합성속도의 증가 역시 이러한 관점에서 이해될 수 있을 것이다. ( $-600\text{ V}$  이상의 높은 바이어스에서 합성속도가 감소하는 것은 높은 에너지를 갖는 이온에 의한 sputtering 효과가 지배적으로 나타나기 때문으로 생각된다.) 그러나, 바이어스의 종류에 따라 합성속도나 함유 수소의 함량이 큰 차이를 보이는 이유를 규명하기 위해서는, 바이어스의 종류에 따라 기판에 도달하는 실제 이온의 에너지 분포나 바이어스의 인가에 따른 플라즈마의 증착효과를 체계적으로 고려하여야 할 것이다.

바이어스의 종류에 따라, 필름의 표면상태에도 큰 차이가 관찰되었다. 그림 3은 바이어스의 종류에 따른 필름표면 형상을 보여주는 SEM 사진들이다. 그림 3의 필름들은 바이어스 전압  $-700\text{ V}$ 과  $-800\text{ V}$ 에서 합성한 것들이다. DC bias를 사용하는 경우에는 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 표면에 매우 큰 돌기와 pin hole들이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이때,  $\alpha$ -step profilometer를 이

용하여 측정된 표면조도는 Ra 값으로  $210\text{ nm}$ 였다. 한편, pulsed DC 바이어스를 인가한 경우에는 표면의 불규칙성이 크게 감소하여 표면조도는  $71\text{ nm}$ 로 개선되었으며(그림 3(b)), 고주파를 사용하는 경우에는 그림 3(c)에서 보는 바와 같이 돌기가 전혀 관찰되지 않았고, 이온건의 작동초기에 생성된 먼지가 기판에 떨어져서 발생하는 매우 큰 pin hole 들만이 관찰되었다. 이들 필름의 표면조도는  $6\text{ nm}$ 로 평가되었으나, pin hole의 영향을 감안하면 필름의 실제 조도는  $1\text{ nm}$  미만일 것으로 판단된다. DC를 사용하거나 unipolar pulsed DC를 바이어스 전원으로 사용하는 경우, 필름의 표면에서 불규칙성이 증가하는 이유는 절연성 필름의 표면에서 발생하는 charging 때문에 미세한 arcing이 일어나기 때문으로 생각된다. 이러한 문제들은 그림 3(c)에서 보는 바와 같이 고주파 전원을 사용하면 완전히 배제할 수 있으므로, 평활한 필름의 합성을 위해서는 고주파 바이어스를 사용하는 것이 효과적이다.

그림 4는 합성된 필름의 전형적인 RBS 스펙트럼으로 필름 내에는 불순물이 존재하지 않음을 잘 보여주고 있다. 그러나, 필름과 Si 기판의 계면에서 1 at.% 미만의 W과 약 2.5 at.%의 Ar이 관찰되었다(그림 4의 화살표). 이는 Ar 이온을 이용하여 기판을 세척할 때 Ar 이온이 이온총 선단에 설치되어 있는 W 필라멘트를 sputtering 하여 Si 기판에 증착시키기 때문인 것으로 생각된다. (Sputtering방법으로 합성된 필름 내에는 Ar이 혼입되는 것이 일반적인 현상이다.) Ar 세척 중에는 W이 증착되더라도 곧 Ar 이온에 의해 제거되므로, 그림 4의 RBS 스펙트럼상에서 관찰된 W과 Ar은 표면의 세척과정에서 Si 기판층과 mixing되어 남아있는 원소들이다. 그러나, 계면과는 달리 필름 내에서 W은 0.01 at.% 미만의 매우 적은 양이 관찰되었는데, 이는 합성시 발생하는 hydrocarbon 이온(주로  $\text{C}_n\text{H}_m^+$ )은 W sputtering 효과가 거

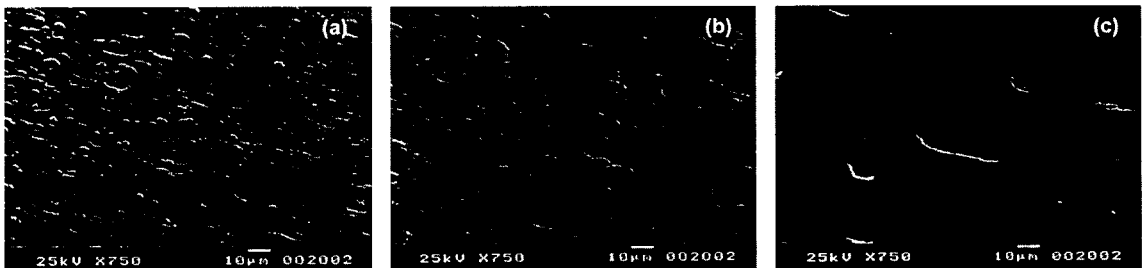


그림 3. 바이어스의 종류에 따른 필름 표면의 SEM 미세조직. 필름의 합성시 인가된 바이어스 전압은 DC의 경우  $-700\text{ V}$ , 고주파와 pulsed DC의 경우  $-800\text{ V}$ 이다.

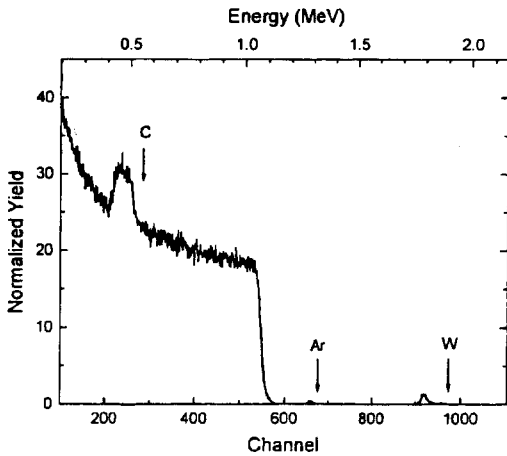


그림 4. 고주파 바이어스 전압 -600 V에서 합성된 필름의 전형적인 RBS spectrum.

의 없음을 보여주고 있다. 필름 내에 산소나 질소등 기타 불순물이 존재하지 않는 것은 Auger electron spectroscopy를 통해서도 확인할 수 있었다. 따라서, 합성된 필름은 순수한 탄소와 수소로 구성되어 있다고 볼 수 있다.

바이어스 전원의 종류에 따라 필름의 합성거동은 많은 차이를 보이고 있었으나, 합성된 필름의 구조와 물성은 큰 차이를 보이고 있지 않았다. 그림 5는 음의 바이어스 전압의 변화에 따른 기계적 물성의 변화를 정리한 것이다. 바이어스 전압을 인가하지 않은 필름의 잔류응력, 경도 그리고 탄성계수는 각각  $3.8 \pm 0.1$ ,  $39 \pm 4$ ,  $282 \pm 35$  GPa이었다. 이 값들은 RF PACVD에 의해 합성된 필름에서 관찰되는 전형적인 값들에 비해 2배에서 6배정도 큰 값들로서[10], 본 방법에 의해 합성된 다이아몬드성 카본필름의 기계적 특성이 매우 우수함을 보여주고 있다. 이와 같이 기계적 물성이 RF PACVD 방법으로 합성된 필름에 비해 높게 나타나는 것은 합성에 참여하는 이온의 분율이 매우 높기 때문인 것으로 생각된다. RF PACVD에서는 합성에 참여하는 이온의 분율이 0.1% 미만이기 때문에, 높은 에너지를 갖는 이온의 충돌 효과가 상대적으로 작게 나타난다. 따라서, 합성된 필름의 구조나 수소 조성은 precursor의 특성을 일부 유지하고 있기도 한다[10]. 이에 반해, 이온빔 증착법에서는 합성된 필름의 구조나 조성에 미치는 이온충돌의 효과가 매우 크다. 이러한 차이는 필름내의 수소함량의 차이로부터 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 필름의 수소함량이 15 at.% 이하이지만, RF PACVD에서는

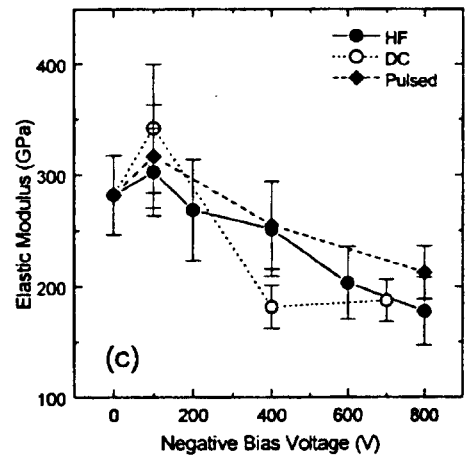
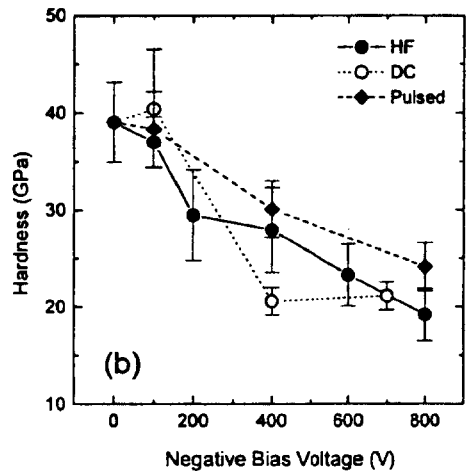
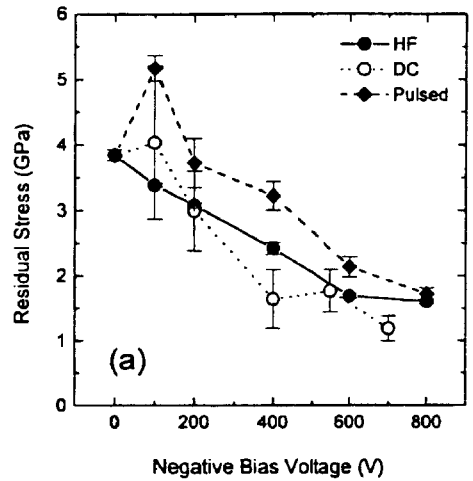


그림 5. 바이어스 전압의 변화에 따른 필름의 기계적 특성 변화 (a) 잔류응력, (b) 경도, (c) plane strain modulus.

precursor나 합성조건에 따라 필름내의 수소 함량이 22~37 at.%를 유지하고 있다[10]. 따라서, 높은 빈도의 이온 충돌은 필름을 더욱 치밀하게 만들고, 수소의 함량을 감소시켜 필름의 기계적 특성을 향상시키는 것으로 판단된다.

이온건과 독립적으로 외부 바이어스 전압을 인가한 경우에는 인가 바이어스 전압의 증가에 따라 필름의 기계적 특성이 이온건 만으로 합성한 경우에 비해 모두 단조감소하는 경향을 보이고 있었다. 그림 5(a)는 측정값에 scattering이 있음에도 불구하고 바이어스 전압이 증가함에 따라 필름의 잔류응력이 2 GPa까지 단조감소하고 있음을 보여주고 있다. 또한, 그림 5(b)와 (c)에서 보는 바와 같이, 필름의 경도나 탄성계수등 기계적 특성 역시 잔류응력과 동일한 거동을 보이고 있다. 즉, 바이어스 전압의 증가에 따라 경도는 20 GPa까지 감소하고 있으며, 탄성계수 역시 200 GPa로 단조감소 하였다. 그러나, 바이어스의 종류에 따른 기계적 특성변화에는 뚜렷한 차이를 보이고 있지 않았다. 그림 5에서 관찰되는 바와 같이 잔류응력과 경도 및 탄성계수가 바이어스 전압에 대해 동일한 거동을 보이는 것은 이 특성들이 원자 결합구조상의 동일한 요인에 의해 결정되기 때문이다.

바이어스 전압의 크기에 따른 필름의 구조 변화는 Raman 스펙트럼 상에서 명확히 관찰할 수 있었다. 그림 6(a)는 고주파 바이어스의 크기에 따른 Raman 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 바이어스가 인가되지 않고 합성된 필름의 Raman 스펙트럼은 gaussian peak 형태의 D-peak과 G-peak 이 중첩된 전형적인 다이아몬드성 카본필름의 스펙트럼을 가지고 있다[11]. 그러나, 바이어스 전압이 증가함에 따라 G-peak에 대한 D-peak의 강도가 크게 증가되었고, G-peak의 폭이 감소하고 있다. 그림 6(b)는 그림 6(a)의 Raman 스펙트럼을 두 개의 gaussian peak으로 fitting하였을 때 관찰되는 G-peak의 위치변화를 보여주고 있다. 바이어스 전압이 -400 V로 증가함에 따라 G-peak의 위치는 1553에서 1580  $\text{cm}^{-1}$ 까지 증가하였으며, 이보다 큰 바이어스 전압에서는 1580  $\text{cm}^{-1}$ 의 일정한 값을 가지고 있었다. 이러한 Raman 스펙트럼상의 변화는 아닐링에 의해 다이아몬드성 카본필름이 흑연화되는 경우의 스펙트럼 변화와 일치하고 있다[12]. 따라서, 인가된 바이어스 전압이 증가하면, 필름내의  $\text{sp}^2$  클러스터 크기가 증가하면서 필름의 구조가 graphitic해 지고, 원자결합의 규칙성이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 필름 구

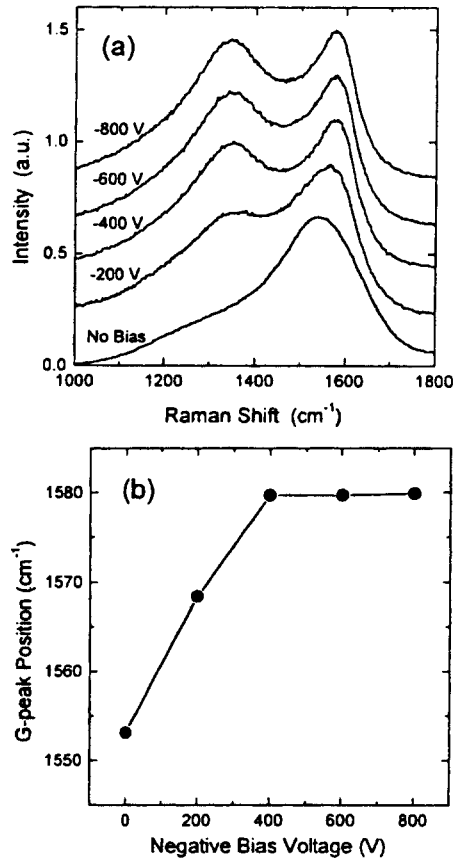


그림 6. (a) 고주파 바이어스 전압의 변화에 따른 전형적인 Raman 스펙트럼의 변화, (b) 고주파 바이어스 전압의 증가에 따른 G-peak 위치 변화.

조상의 변화는 전기전도성의 증가로부터 다시 확인할 수 있었다. 4 point probe를 이용하여 측정된 필름의 전기비저항은 바이어스 전압이 증가함에 따라 크게 감소하여, 바이어스 전압이 -400V 이상인 경우에는  $5 \times 10^3 \Omega\text{cm}$  이하의 값을 가지고 있었다.

Robertson 등은 비정질 지지내에 존재하는  $\text{sp}^2$  결합들이 불규칙하게 분포되어 있는 것보다는 약 15 nm 크기의 클러스터를 형성하는 경향이 있으며, 이 클러스터들 주위는 수소와 결합하고 있거나 다른 클러스터들과 3차원적으로 상호 연결 (inter-link) 되어 있다는 원자결합 구조모델을 제시하였다[13]. 이 모델로부터 필름의 전기적 광학적 특성이 필름 내에 존재하는  $\text{sp}^2$  클러스터의 크기에 의존하게 됨을 알 수 있는데, 이는 실험적으로도 잘 규명된 바 있다[14]. 이 모델에 의하면 필름의 경도나 탄성계수가  $\text{sp}^2$  클러스터들을 연결하는 3차원적 inter-

link의 양에 비례하며, 수소나 dangling bond 등 inter-link를 저해하는 요인이 많을수록 감소하게 된다. 한편, 잔류응력은 필름내의 원자결합 각도나 길이가 공유결합의 고유값을 갖지 못하고 왜곡되기 때문에 발생한다. 따라서, 3차원적 inter-link가 증가하면, 원자결합의 각도나 길이가 C-C 결합의 고유값과 달라질 가능성이 증가하기 때문에 잔류응력도 함께 증가하게 된다.

그림 5에서 관찰된 바이어스 전압의 증가에 따른 기계적 특성의 변화는 이러한 원자결합 구조 모델을 바탕으로 잘 이해할 수 있다. 그림 6의 라만 스펙트럼과 전기전도도 측정결과는 바이어스 전압이 증가함에 따라  $sp^2$  클러스터들의 크기가 증가하고, 이들이 규칙적인 2차원 배열을 하고 있음을 잘 보여주고 있다. 따라서, 바이어스 전압이 증가함에 따라 필름내의 3차원적 inter-link의 양은 감소할 것으로 기대되는데, 이러한 원자결합 구조상의 변화는 그림 5에서 관찰된 바이어스 증가에 따른 잔류응력 및 경도 그리고 탄성계수의 감소와 잘 일치하고 있다. 본 연구는 end hall type 이온건으로 합성된 다이아몬드성 카본필름은 바이어스 전압이 인가되지 않은 조건에서 가장 치밀하고 경도가 높은 필름이 얻어지며, 바이어스를 인가하여 이온의 에너지를 증가시키면 충돌하는 이온의 에너지가 너무 커져서 필름이 graphitic해지고, 이에 따라 필름의 기계적 특성이 저하되고 있음을 보여주었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 end hall type 이온건을 이용한 이온빔 증착법이 다이아몬드성 카본필름의 증착에 매우 효과적인 임을 보여주었다. 합성된 필름은 PACVD에 의해 합성된 것 보다 월등히 뛰어난 물성을 보이고 있었다. 또한, 기판에 바이어스 전압을 인가하므로써, 기판에 도달하는 이온의 에너지를 체계적으로 조절할 수 있었으며 이를 통해 필름의 물성을 제어할 수 있었다. 합성된 필름의 기계적 물성과 구조는 바이어스의 종류에 관계없이 바이어스 전압에만 의존하였다. 바이어스 전압이 증가함에 따라 필름의 구조는 graphitic해 지고 3차원적 inter-link가 감소하였으며, 이에 따라 경도, 탄성계수 그리고 잔류응력이 모두 감소하였다. 그러나, 필름의 합성 속도나 표면 평활도는 바이어스의 종류에 크게 의존하였다. 본 연구에서는 250 kHz의 고주파를 사용할 때 가장 평활한 필름의 합성이 가능하였으며, 바이어스에 따

른 합성속도의 변화도 가장 크게 나타났다. DC나 pulsed DC를 사용하는 경우에는 필름표면의 charging에 의한 arcing이 표면의 손상을 가져오는 주요 요인으로 생각된다. 그러나, 이온건의 플라즈마 분석을 통하여 이온의 에너지 분포와 플라즈마의 중첩거동 등에 관하여 좀 더 깊이있는 연구가 진행되어야 바이어스의 종류에 따른 합성거동의 차이를 이해할 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

- [1] J. C. Angus, P. Koidl and S. Domitz, in *Plasma Deposited Thin Films*, edited by J. Mort and F. Janson (CRC Press, Boca Raton, FL, 1986), p. 89.
- [2] A. Bubbenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl, *J. Appl. Phys.* **54**, 4590 (1983).
- [3] J.-U. Oh, K.-R. Lee and K.-Y. Eun, *Thin Solid Films* **270**, 173 (1995).
- [4] M. J. Paterson, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 1407 (1996).
- [5] H. R. Kaufman and R. S. Robinson, in *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, edited by J. J. Cuomo, S. M. Rossmagel and H. R. Kaufman (Noyes Publications, New Jersey, 1989), p. 8.
- [6] R. S. Robinson and H. R. Kaufman, in *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, edited by J. J. Cuomo, S. M. Rossmagel and H. R. Kaufman (Noyes Publications, New Jersey, 1989), p. 39.
- [7] A. Brenner and S. Senderoff, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **42**, 105 (1949).
- [8] J. C. Hay and G. M. Pharr, in *Thin-Films: Stresses and Mechanical Properties VII*, MRS Symp. Proc. 505, edited by R. C. Cammarata, M. Nastasi, E. P. Busso and W. C. Oliver (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1998), p. 65.
- [9] 이광렬, 은광용, *대한금속학회지* **6**, 345 (1993).
- [10] K.-R. Lee, Y.-J. Baik, K.-Y. Eun and S.-H. Han, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 1230 (1994).
- [11] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt and S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* **80**, 440 (1996).
- [12] P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner, and M. Ramsteiner, in *Properties and Characterization of Amorphous Carbon Films*, Materials Science Forum 52&53(1989), edited by J. J. Pouch and S. A. Alterovitz (Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, 1990), p. 41.
- [13] J. Robertson and E. O'Reilly, *Phys. Rev.* **B 35**, 2946 (1986).
- [14] H. Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 3287 (1987).