

Negative ion beam sputter 법으로 증착한 DLC 박막의 특성 (I)

김대연 · 강계원 · 최병호
금오공과대학교 신소재시스템공학부

Properties of Diamond-like Carbon(DLC) Thin Films deposited by Negative Ion Beam Sputter (I)

Tae-Youn Kim, Gye-Won Kang and Byung-Ho Choi
School of New Material & System Engineering, Kumoh National University of Technology

(2000년 2월 23일 받음, 2000년 5월 25일 최종수정본 받음)

초 록 순수한 동적 결합반응이고 전하 누적이 없는 이온 임플란테이션, 새로운 재료 개발 등에 음이온을 직접 사용하는 새로운 연구가 진행되고 있으며, 이러한 관점에서 새로운 고체상의 Cs 이온 법이 실험실 규모로 연구되고 있다. 본 논문에서는 음이온 Cs gun으로 DLC박막을 실리콘 위에 제조하였다. 이 시스템은 가스가 필요 없으므로, 고 진공에서 증착이 일어난다. C⁻ 빔 에너지는 80~150eV 사이에서 조절이 우수하였다. Raman 분석결과 박막의 DLC지수, 즉 sp³비율은 이온 에너지증가에 따라 증가하였으며, 미소 경도값 또한 7에서 14GPa로 증가하였다. DLC박막의 표면 평균 거칠기(Ra)는 ~1Å 정도로 아주 매끈하였으며, 불순물이 내재되지 않는 박막을 얻을 수 있었다.

Abstract Direct use of negative ions for modification of materials has opened new research such as charging-free ion implantation and new materials syntheses by pure kinetic bonding reactions. For these purposes, a new solid-state cesium ion source has been developed in the laboratory scale.

In this paper, diamond like carbon(DLC) films were prepared on silicon wafer by a negative cesium ion gun. This system does not need any gas in the chamber; deposition occurs under high vacuum. The ion source has good control of the C⁻ beam energy(from 80 to 150eV). The result of Raman spectrophotometer shows that the degree of diamond-like character in the films, sp³ fraction, increased as ion beam energy increases. The nanoindentation hardness of the films also increases from 7 to 14 GPa as a function of beam energy. DLC films showed ultra-smooth surface(Ra~1Å) and an impurity-free quality.

Key words : ion beam methods, amorphous materials, thin films

1. 서 론

DLC 박막은 제조하기 쉽고 이용범위가 다양하며 높은 경도와 전기 절연성, 투명성 및 저마찰계수와 내마모특성 등이 다이아몬드와 유사하기 때문에 device 등에 많이 응용되어져왔다.^{1,2)} 특히 hard disk, VTR head drum, 유리 제품 등의 overcoating에 활발히 이용되고 있으며 이들이 고집적화 되고 고품질화 될수록 좀 더 양질의 DLC 박막을 요구하고 있다.³⁾ 기존의 제조방법으로는 PECVD^{4,5)}, ECR-CVD^{6,7)} laser 증착법^{8,9)}, ion beam sputter^{10,11)} 등이 있으나, 최근에 고체 Cs source를 이용하고 sputtering된 이온들을 여과한 후 이들 이온들의 에너지를 정밀하게 조절할 수 있는 negative ion beam sputter (NIBS) 증착법이 개발되어 주목을 받고 있다.

NIBS 증착법은 10~500eV의 음이온 beam 에너지와 기관에 도달하는 beam 밀도를 쉽게 조절할 수 있으며 sputtering source로서 개스를 사용하지 않기 때문에

chamber 내부를 ~10⁻⁶torr 정도의 고진공 상태를 유지하면서 작업이 가능하므로 고순도 박막을 증착할 수 있다. Source로는 고체 Cs을 1200℃ 정도의 고온에서 분해시킨 후 porous tungsten 박막을 통과시켜서 Cs⁺ 이온을 만들고 고전압(3~4kV)으로 가속시킨다. 가속된 Cs⁺ 이온이 target 표면에 도달하여 한 층 정도 분포하게 되면 sputtered atom이 Cs 층을 통과할 때 Cs 이온에서 전자를 획득하여 negative sputtered atom으로 바뀐다. Carbon atom의 경우에는 18.3%까지 음이온화가 증가한다고 보고된바 있다.¹²⁾ Target으로부터 나온 음이온들은 beam 에너지에 의해 운동에너지를 받으며 optics를 통과하는 동안 불순물(Cs, O, H, N 등)을 포함한 양이온들은 제거되고 운동에너지가 거의 비슷한 순수한 음이온과 중성원자만 기관에 도달하게 된다. NIBS 증착법은 positive ion beam sputter(PIBS) 증착법 보다 간단하며 이차전자를 이탈시키므로 PIBS 증착법에서 문제가 되는 charge 누적에 의한 절연물질 증착속도 감소등의 난제를 해결할 수 있는 것으로

보고되고 있다.¹³⁾

본 연구는 새로운 증착기술인 NIBS 증착법과 graphite target을 사용하여 DLC 박막을 제조하였다. 특히 음이온 beam 에너지가 80~200eV의 범위에서 증착된 박막의 물성 및 특성 등을 분석, 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 NIBS 증착장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. Sputtering source로는 고체 Cs source를 사용하였고 Cs⁺ 이온을 가속시키기 위하여 고전압 (high voltage : HV 1~3)을 3kV로 가해주었다. Graphite target으로부터 나온 carbon 이온들과 원자들 중에서 C⁻ 이온만을 선택하기 위하여 electrical optics (HV 2, HV 3)를 사용하였다. 이때 HV 2는 1.9kV로 HV 3는 0.65kV로 가해주었다. DLC 박막증착을 위한 기판재료로 2×2cm 크기의 (100) 실리콘웨이퍼를 사용하였다. 자연 산화막을 제거하기 위하여 초음파 욕조 내의 불산 (HF)에 2~3분, 아세톤에서 5분, 에탄올에서 5분, 증류수에서 5분 세척한 후 질소 개스를 사용하여 air gun으로 건조하였다. Rotary pump와 diffusion pump를 사용하여 진공도를 5×10⁻⁶~1×10⁻⁶torr로 유지하였고, target으로는 graphite를 사용하였으며, sputtering yield를 일정하게 유지하기 위하여 target current는 100μA로 유지시켰다. 실험 변수로는 beam 에너지를 80, 100, 150, 200eV로 변화시켰으며 초기 진공도는 1×10⁻⁶torr 이하, 작업압력은 5×10⁻⁶torr, 증착시간은 120분, 기판 온도는 상온이고 기판과 target과의 거리는 10cm로 유지시켰다.

증착된 박막의 특성분석은 Raman spectrophotometer (Coherent, Innova 90-5/Spex, Ramalog 9I), AFM (Park Scientific Instruments사), CSM (continuous stiffness measurement) 방법을 이용한 nanoindentation (MTS사 Nano indenter II), ellipsometer (PLASMOS, SD 2302), XPS (V, G, Microtech MT500) 등을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

NIBS 장치의 증착특성을 알아보기 위하여 여러 공정변

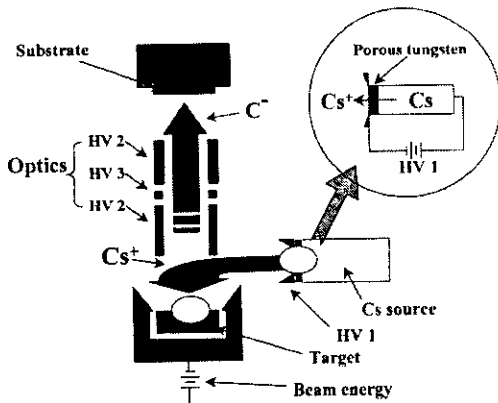


Fig. 1. A schematic diagram of the negative ion beam sputter (NIBS) system.

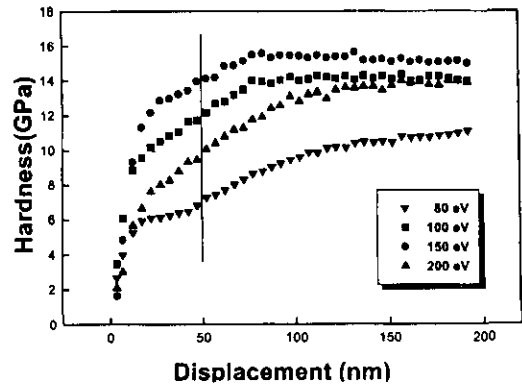


Fig. 2. A plot of hardness versus indentation displacement for CSM test on DLC thin films with various beam energy.

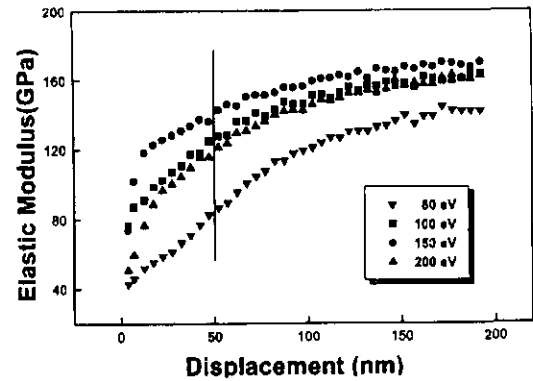


Fig. 3. A plot of elastic modulus versus indentation displacement for CSM test on DLC thin films with various beam energy.

수는 고정한 후 beam 에너지를 20~400eV 범위에서 증착을 행하였다. 그 결과 80eV 이하에서는 stainless steel tip으로도 scratch가 생길 정도의 매우 약한 (soft carbon) 박막이, 80~200eV 범위에서는 scratch가 전혀 생기지 않는 비교적 경한 (hard carbon) 박막이 증착되었다. 300eV 이상에서는 증착이 거의 되지 않음을 관찰할 수 있었다. 그 이유는 80eV 이하에서는 beam 에너지가 너무 약하기 때문에 박막 증착이 불가능하거나 아니면 박막 증착이 가능하더라도 강한 결합인 sp³ 결합을 많이 이루지 못하기 때문이며, 300eV 이상에서는 beam 에너지가 너무 강해서 sputtering 효과가 일어나기 때문으로 생각된다. 80~200eV 범위에서 증착된 박막의 두께는 ellipsometer로 측정해본 결과 beam 에너지 값에 관계없이 75~77nm이었다. 본 실험에 사용한 NIBS 장치는 1200℃ 이상의 고온에서 Cs source를 발생시키고 Cs source의 수명이 제한되어 있기 때문에 120분 이상의 작업은 행하지 않았다.

beam 에너지 변화 (80~200eV)에 따른 박막의 물리적 특성인 미소경도와 탄성계수를 nanoindenter로 측정된 자료가 Fig. 2와 Fig. 3이다. 그림과 같이 beam 에너지가 변하면 DLC 박막의 미소경도와 탄성계수가 변하는 것을 알 수 있다. 기존의 magnetron sputter 법으로 제조된 DLC 박막의 미소경도는 20(GPa)¹⁴⁾, 탄성계수는 186

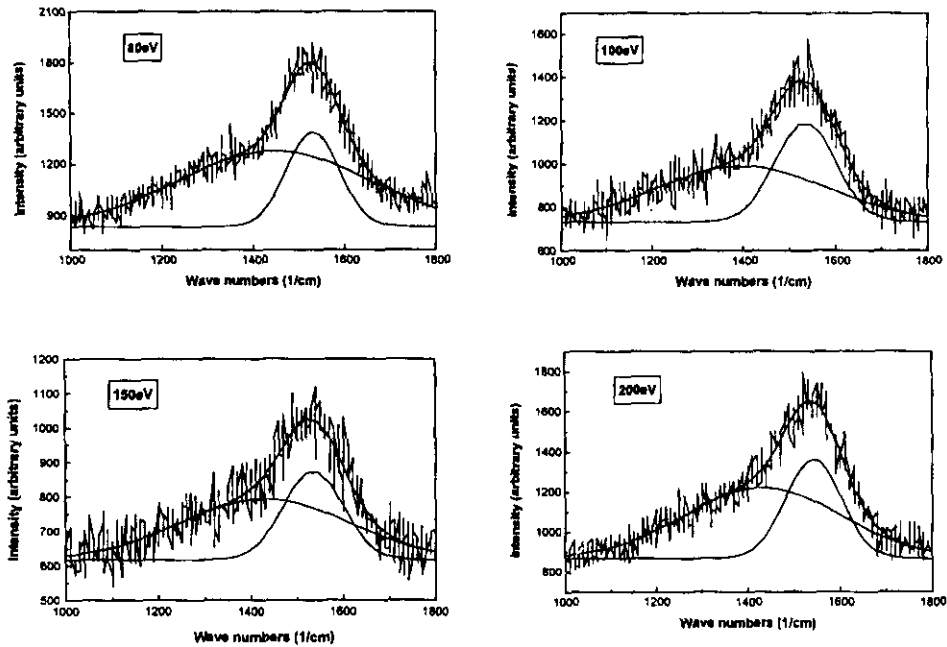


Fig. 4. Raman spectra of DLC thin films with various beam energy.

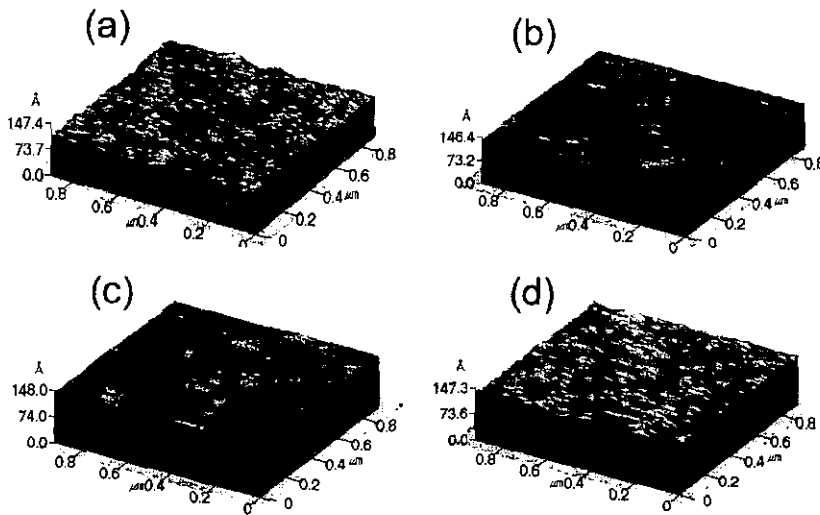


Fig. 5. AFM 3-dimensional image of DLC thin film (a) 80eV, (b) 100eV, (c) 150eV, (d) 200eV

Table 1. Characteristic parameters of Gaussian line shape analysis of Raman spectra.

	G-line		D-line		I_D/I_G
	position(cm^{-1})	Line width(cm^{-1})	position(cm^{-1})	Line width(cm^{-1})	
80eV	1530	114	1445	421	2.93
100eV	1534	131	1397	371	1.59
150eV	1537	131	1424	320	1.48
200eV	1542	120	1431	338	1.99

(GPa)¹⁴⁾으로 발표된 자료에 비해 본 실험에서 얻어진 미소경도와 탄성계수는 약간 적은 편이다. 그 이유는 액체 Cs source사용의 제한성으로 인해 주어진 공정에서 DLC 박막은 80nm 이하의 얇은 두께를 가지기 때문인 것으로 추정된다. Nanoindention을 통해서 박막의 정확한 특성을 알기 위해서는 재료에 따라서 약간은 다르지만 보통 150nm 이

상의 두께를 가져야 된다고 보고되어 있다.¹⁵⁾ 따라서 본 실험에서는 박막의 고유특성은 명확히 규명할 수 없으나 beam 에너지 변화에 따른 상대적인 변화양상은 관찰할 수 있다. 미소경도와 탄성계수 모두 50nm의 displacement에서 서로 상대 비교하였다. Beam 에너지를 80eV에서 150eV로 증가시키면 미소경도와 탄성계수는 증가하나

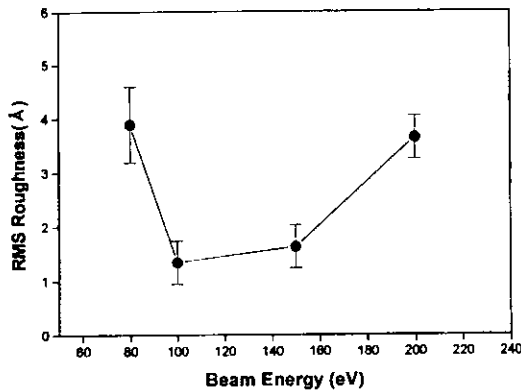


Fig. 6. A plot of RMS roughness versus beam energy.

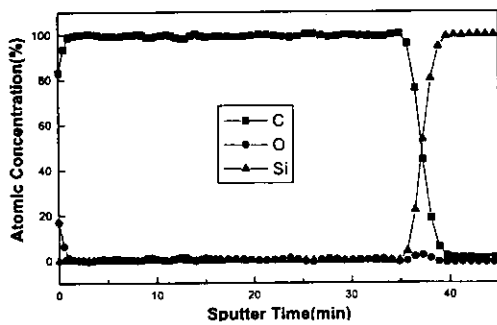


Fig. 7. Depth profile of DLC thin films deposited at beam energy of 150eV.

200eV에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 150eV까지 미소경도와 탄성계수가 증가하는 이유는 이 영역에서 carbon 음이온이 운동에너지 증가에 의해서 sp^3 결합을 형성시키기에 충분한 에너지가 공급되기 때문이고 200eV에서 다시 감소하는 이유는 carbon 음이온의 운동에너지가 너무 커서 sp^3 결합을 만드는 비율보다 이미 존재하는 sp^3 결합을 끊어놓는 비율이 많기 때문인 것으로 추정된다. S. F. Yoon 등은 ECR-CVD⁶⁾법으로, M.K. Fung⁷⁾ 등도 ECR-MPCVD⁷⁾법으로, 김성영, 이재성 등은 CVD¹⁶⁾에서도 이와 비슷한 결과를 얻었다고 발표하였다.

Fig. 4는 beam 에너지 변화에 따른 Raman spectra이며, Raman spectra를 Gaussian peak 분리하여 나타낸 결과가 Table. 1이다. Table. 1에서 80eV와 200eV의 G-line width가 $114, 120\text{cm}^{-1}$ 으로 좁고, 100eV와 150eV의 G-line width는 131cm^{-1} 으로 넓다. DLC 박막의 경도와 탄성계수는 G-line width에 비례하는 경향을 보인다. I_D/I_G 가 80eV와 200eV에서는 높은 값을 나타내고 100eV와 150eV에서는 낮은 값을 나타내며 기계적 특성, 즉 미소경도나 탄성계수와는 반비례하는 경향을 보인다. 그러므로 DLC 박막의 기계적 특성은 sp^3 결합 비율에 크게 의존하며 G-line width와 I_D/I_G 에 의하면 100eV와 150eV에서의 sp^3 결합 비율이 높은 것으로 추정된다. 또한 S. Zhang¹⁷⁾과 Qing Zhang¹⁸⁾ 등은 G-line width는 sp^3 결합 비율과 비례하며 I_D/I_G 는 sp^3 결합 비율과 반비례한다고 보고하였다.

Fig. 5는 박막표면의 거칠기를 AFM으로 측정해서 입체적으로 나타낸 그림이고, 표면 거칠기를 beam 에너지 변화에 따라서 RMS 거칠기를 나타낸 것이 Fig. 6이다. Fig. 5에 보이는 것처럼 beam 에너지 변화에 따라서 표면특성이 상당히 다른 특징을 보이고 있다. 그러나 RMS 거칠기로 표시한 Fig. 6을 보면 beam 에너지에 관계없이 RMS 거칠기가 4Å 이하임을 알 수 있다. 특히 100eV와 150eV에서는 RMS 거칠기가 2Å (평균 거칠기, $R_a=1\text{Å}$) 이하의 값을 보이는데 이것은 P. Hollman, P. Hedenqvist 등에 의해서 CVD 법으로 만들어진 박막의 평균 거칠기, $R_a=10\text{Å}$ ¹⁹⁾에 비하여 매우 평탄한 표면특성임을 나타낸다.

Fig. 7은 XPS에 의한 depth profile을 나타낸 그림이다. 박막 내부에는 순수 carbon 이외에는 불순물이 존재하지 않았다. 증착조건이 $5 \times 10^{-6}\text{torr}$ 이하에서 이루어지기 때문에 수소나 산소 같은 DLC 박막에 유입되기 쉬운 불순물을 방지할 수 있었고, sputtering source로 사용되는 Cs의 영향은 optics에서의 여과에 의해서 방지할 수 있었음을 확인 할 수 있다. DLC 박막과 실리콘웨이퍼의 계면에서 나타나는 산소는 증착과정에서 성장한 자연산화막에 기인한 것으로 여겨진다.

4. 결 론

NIBS 증착법으로 DLC 박막을 제작해 본 결과 기존의 sputter, PECVD법에 비해 증착속도는 크게 떨어지나 박막의 물성, 표면 거칠기 및 고순도 박막을 얻을 수 있어 박막연구에 새로운 증착방식임을 확인할 수 있었다. 그러나 앞으로 액체 Cs source로 대체하여 증착속도를 증가시키는 숙제를 남겼다. NIBS 증착법을 이용하고 beam 에너지를 변수로 하여 제작된 DLC 박막의 특성을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 새로운 방식인 NIBS 증착법을 이용하여 DLC 박막을 제조 할 수 있음을 확인하였다. 그러나, beam 에너지에 따른 증착상태가 다르고, 특히 300eV 이상에서는 증착이 되지 않았다. 그 이유는 300eV 이상에서는 carbon 음이온의 운동에너지가 너무 크기 때문에 sputtering 효과가 일어난 것으로 평가된다.
- 2) DLC 박막의 미소경도와 탄성계수는 G-line width에 비례하며 I_D/I_G 에 반비례하는 경향을 보였으며 beam 에너지가 150eV에서 증착한 박막이 가장 높은 값을 보였다.
- 3) CVD 법으로 제조된 DLC 박막보다 매우 평탄한 표면(4Å 이하)을 얻을 수 있음을 AFM 분석으로 확인하였다.
- 4) 수소, 산소, 질소 같은 DLC 박막에 쉽게 유입될 수 있는 불순물이나 sputtering source로 사용한 Cs 마저도 작업압력이 매우 낮고 optics를 이용한 여과 시스템이 갖추어져 있기 때문에 고순도 DLC 박막을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 금오공과대학교 학술연구비 지원으로 연구가 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Wagner and P. Lautenschlager, *J. Appl. Phys.*, **59**, 2044 (1986).
2. S. Praver, R. Kalish, M. Adel, and V. Richter, *J. Appl. Phys.*, **61**, 4429 (1987).
3. M. H. Sohn, Y. O. Ahn, Y. W. Ko, S. R. Han, and T. E. Fischer, *J. Vac. Sic. Technol. A* **16** (6), Nov/Dec (1998).
4. Jae Yeob Shim, Eung Joon CHI, Hong Koo Baik and Sung Man LEE, Structural, Optical, and Field Emission Properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films Grown by Helical Resonator Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Jan. 1. Appl. Phys. Vol. 37* (1998) pp.440-444.
5. S.L. Sung, X.L. Guo, K.P Huang, F.R, Chen, H.C. Shin, The strengthening mechanism of DLC film on silicon by MPECVD. *Thin Solid Films* **315** (1998) 345.350.
6. S.F. Yoon, H. Yang, Rusli, J. Ahn, and G. Zhang, *J. Electronic Materials*. Vol. **27**. No. 1. 1998.
7. M.K. Fung, W.C. Chan, K.H. Lai, I. Bello, C.S. Lee, N.B. Wong, S.T. Lee, *J. Non-Crystalline Solids* **254** (1999) 167-173.
8. H. J. Scheibe, D. Drescher, B. Schultrich, M. Falz, G. Leonhardt, R. Wilberg, *Surface and Coating Technol.* **85**, 209 (1996).
9. R. D. Vispute, J. Narayan, and K. Jagannadham, *J. Electro. Mater.* Vol. **25**, No. 1, 151 (1996).
10. E. Grossman and G. D. Lempert, *Appl. Phys. Lett.* **68** (9), 26 February 1214 (1996).
11. Yoshikatsu Namba and Toshio Mori, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (2), Mar/Apr 319 (1985).
12. Junzo Ishikawa, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (4), April 2368 (1992).
13. Junzo Ishikawa, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. **67**, No. 3, March 1410 (1996).
14. L. Nobili, P.L. Cavallotti, G. Coccia Lecis, G. De Ponti, C. Lenardi, *Thin Solid Films*, **317**, 359 (1998).
15. 한준희, 허용학, 윤경진, 이광렬, 심성민, Proc. of the twelfth conf. on mechanical behaviors of materials, Changwon, Korea, October 9-10, 451 (1998).
16. 김성영, 이재성, *한국재료학회지* 제 7권 제 1호 27 (1997).
17. S. Zhang, X.T. Zeng, H. Xie, P. Hing, *Surface and Coating Technology*, **123** (2000), 256-260.
18. Qing Zhang, S. F. Yoon, Rusli, J. Ahn, H. Yang, *J. Appl. Phys.*, Vol. **84**, No. 10, 15 November (1998).
19. P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, G. Stenberg, M. Boman, *Surface and Coatings Tech.*, **96**. 230 (1997).