

## Diamond-Like Carbon 박막의 광학적 특성에 관한 연구

권도현 · 박성계\* · 남승의 · 김형준

홍익대학교 금속·재료공학과  
(논문접수일 : 2000년 8월 14일)

### A Study on the Optical Properties of Diamond-Like Carbon Film

Do-Hyun Kwon, Sung-Gye Park,\* Seung-Eui Nam and Hyoung-June Kim

Department of Metallurgy and Material Science, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea  
(Received August 14, 2000)

#### 요 약

13.56 MHz rf 플라즈마를 이용하여 증착된 DLC(diamond-like carbon) 박막의 광학적 특성에 대해 조사하였다. CH<sub>4</sub>가스를 원료가스로 하여 PECVD법에 의해 DLC 박막을 형성하였으며 이때 RF power, working pressure, 보조가스의 종류 및 양에 따른 투과도(transmittance)와 optical band gap의 변화를 관찰하였다. RF power가 증가하고 working pressure가 높을수록 optical band gap이 감소하는 결과를 얻을 수 있었고, FT-IR 분석을 이용하여 탄소-수소 결합 양을 관찰함으로써 DLC 박막의 결합구조 변화를 증명할 수 있었다. 그리고 수소와 질소를 첨가한 경우 증착시 탄소-수소 결합을 끊는 역할을 하여 optical band gap이 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

#### Abstract

In this study, the optical properties of diamond-like carbon(DLC) films, which was synthesized by 13.56 MHz rf plasma enhanced chemical vapor deposition system(PECVD), were investigated. We observed the variation of the transmittance and optical band gap with respect to deposition condition. The change of the transmittance and optical band gap of the DLC films were investigated as a function of RF power, working pressure, and additional gas. The optical band gap decreased with the increase of RF power and working pressure. We could verify the bond structures change of DLC films by observing the content of hydrogen using FT-IR spectroscopy. And the addition of hydrogen and nitrogen decreased the optical band gap by the breakage of C-H bond of DLC films during the deposition.

#### 1. 서 론

DLC(Diamond-Like Carbon)박막은 탄소-탄소 혹은 탄소-수소간의 공유 결합에 의한 비정질 고상 탄소의 일종으로 그 성질이 다이아몬드와 유사한 내마모성, 높은 경도( $\sim 3000 \text{ k/mm}^2$ ), 0.001 대역의 낮은 마찰계수, 산이나 염기에 대한 높은 화학적 안정성, 높은 열전도도, 가시광 및 적외선(IR) 영역에서의 우수한 투과성, 전기적 절연성 등의 탁월한 성질을 지닌

재료이다. 이로 인해 공구의 내마모 코팅, 자기기록 매체의 보호 코팅, 화학장치의 내부식 코팅, 전자부품의 열발산체(thermal heat sink), 광학재료의 보호코팅 등 다양한 분야에서 폭 넓은 응용이 기대되고 있어 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3].

DLC 박막은 800°C 이상의 고온에서 합성하는 다이아몬드 박막 보다 현저히 낮은 온도(상온 $\sim 400^\circ\text{C}$ 미만)에서 기판의 제한 없이 종이나 플라스틱 등에도 가능하며 대면적의 균일하고 평활한 박막의 합성이 가능

\* E-mail : sgparklee@hanmail.net

하다. 그리고 막의 성질이 합성조건을 변화시킴에 따라 각기 다른 물리적, 화학적 특성을 나타내므로 밀도, 경도, 굴절률, optical band gap 등을 제어할 수 있다. Aisenberg와 Shabot [5]에 의해 1971년 처음으로 증착된 이래 각 응용 목적에 따라 Ion beam sputtering[4], Ion beam deposition [5], Sputtering [6], ECR CVD법 [7], Laser CVD법, Laser ablation법 [8], PECVD법 [9-11] 등 여러 성장 방법이 개발되었고 연구되어지고 있다.

이들 중 PECVD법은 타 공정에 비해 장비의 형태와 구조가 간단하면서 방전에 의한 전기적 에너지의 도움으로 기판온도를 낮게 제한할 수 있어 저온에서 빠른 양질의 DLC 박막 합성이 가능하며, 대면적의 대상물과 형상이 복잡한 기판에도 적용 가능한 실용성이 매우 우수한 방법이다. DLC 박막형성을 위해 이와 같은 PECVD법을 사용할 경우 원료 가스로 사용되는  $CH_4$  가스는 박막내 많은 수소를 포함함으로써 비정질 구조 내에 존재하는 탄소원자의 dangling bond와 C-H 결합형태로  $sp^3$  결합을 안정화시켜 다이아몬드와 유사한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한 DLC 박막내 수소는 dangling bond를 제거하기 때문에 큰 optical band gap을 가지는데 중요한 역할을 하며 band gap 사이의 결합상태를 없애주거나  $sp^2$  결합인 흑연(graphite)으로의 변화를 억제함 [12,13]으로서 적절한 범위의 광학적 특성을 얻을 수 있을 것으로 예상되나 아직까지도 이에 대한 체계적인 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 대면적 증착이 가능하면서 증착속도가 양호한 PECVD법을 이용하여 13.65 MHz rf power와 working pressure를 변화시키면서 DLC 박막의 투과도(transmittance) 및 optical band gap 변화를 관찰하였다. 아울러 원료가스인  $CH_4$ 와 함께  $H_2$ ,  $N_2$ 를 보조가스로 사용하여 보조가스와 C-H 결합농도와의 상관관계를 규명함으로써 광학적 특성에 미치는 수소의 영향을 연구하였다.

## 2. 실험방법

DLC 박막 증착에 사용한 재료는 단결정 Si wafer와 coming glass 1737을 사용하였으며, 원료가스는  $CH_4$ , 보조가스는  $H_2$ ,  $N_2$ 를 사용하였다. 합성장치로 사용한 PECVD의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 초기진공

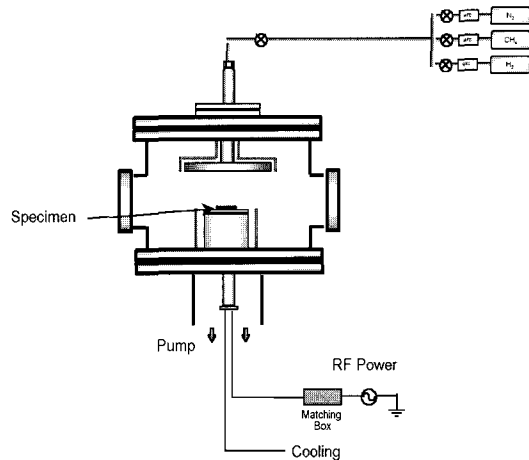


Fig. 1 PECVD system for DLC thin film deposition.

은 약  $9 \times 10^{-6}$  Torr, 증착시 압력은  $9 \times 10^{-3}$ 에서  $6 \times 10^{-1}$  Torr 까지 변화를 주었다. 증착시 음극에 인가되는 파워 공급장치는 13.56 MHz의 주파수를 갖는 rf를 사용하였으며, 음극에 인가된 rf 파워는 공정조건에 따라 25 W~100 W까지 변화시켰으며, 플라즈마 내에서 기판 및 박막의 온도 상승을 방지하기 위하여 수냉되도록 하였다.

또한 보조가스는 99.99~99.999%의 순도를 가지는 가스를 사용하였으며, 분압은 수소 10~50%, 질소는 10%로 변화시켰다.

막의 두께 측정은 Tencor 사의 surface profilometer ( $\alpha$ -step)을 이용하여 측정하였다. 막의 두께 측정을 위한 기판 준비는 기판 위에 덮개유리를 놓고 막을 합성한 후에 생긴 계단을 측정하였으며, 이 같이 두께 측정 결과와 합성 시간으로부터 막의 합성속도를 계산하였다.

투과도(transmittance)측정은 glass위에 DLC 박막을 증착한 시편을 Scinco社의 UV Visible Spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, 이 측정치로부터 Tauc's relation [14]으로 optical band gap을 구하였다.

수소 함량을 조사하기 위해 Nicolet社의 Magna 560 FT-IR(Fourier Transform Infrared spectrometer)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 시간을 일정하게 한 후, 합성압력(working

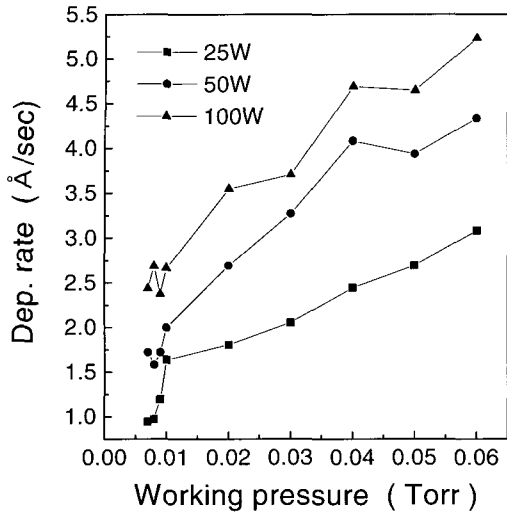


Fig. 2 Deposition rate plotted against working pressure for various rf powers.

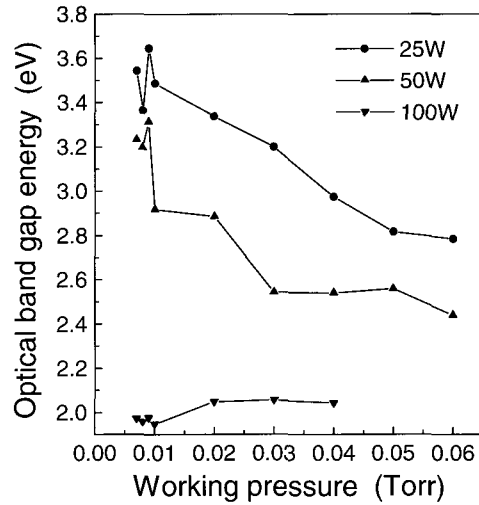


Fig. 4 Optical band gap energy plotted against working pressure for various rf powers.

pressure)에 따른 증착속도(deposition rate)의 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 증착속도는 합성 압력이 높고 인가 파워가 클수록 증가되는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 증착속도가 크게 증가하는 이유는 합성압력이 증가하면 플라즈마 내에 활성화된 이온량이 증가하여 플라즈마 밀도가 커지게 되고 rf-power가 증가하면 시간당  $CH_4$ 의 분해량이 촉진되어 증착에 참여하는  $CH_2$ 와  $CH_3$  등의 라디칼(radical) 수가 증가하기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 두께를 일정하게 한 후, 합성압력(working pressure)에 따른 투과도(transmittance)의 변화를 보

여준다. 증착속도와는 반대로 투과도는 합성 압력이 높고 인가 파워가 클수록 낮아짐을 알 수 있으며, 특히 가시광선 영역인 500 nm 부근에서는 투과도 값이 100 W인 경우가 25 W인 경우보다 3 배정도 낮은 수치를 나타낸다.

Fig. 4는 rf-power에 따른 optical band gap energy를 나타내는 것으로 rf-power가 낮고 합성압력이 낮을수록 optical band gap energy가 증가함을 알 수 있다. 이는 power가 증가할 수록 증착에 참여하는 탄화수소 이온들의 충돌 에너지가 증가하여 박막 내에 존재하는 C-H 결합을 파괴시키기 때문인 것으

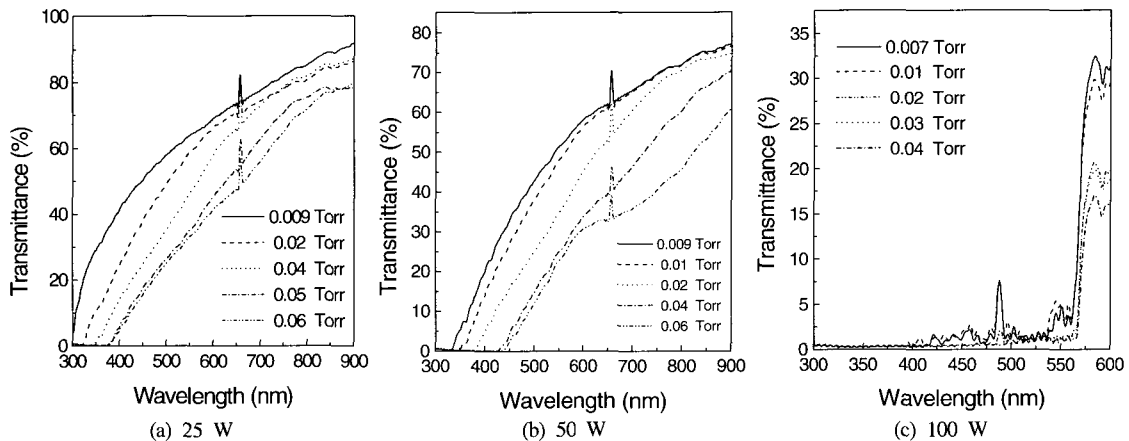


Fig. 3 Effects of working pressure on the transmittance of DLC films.

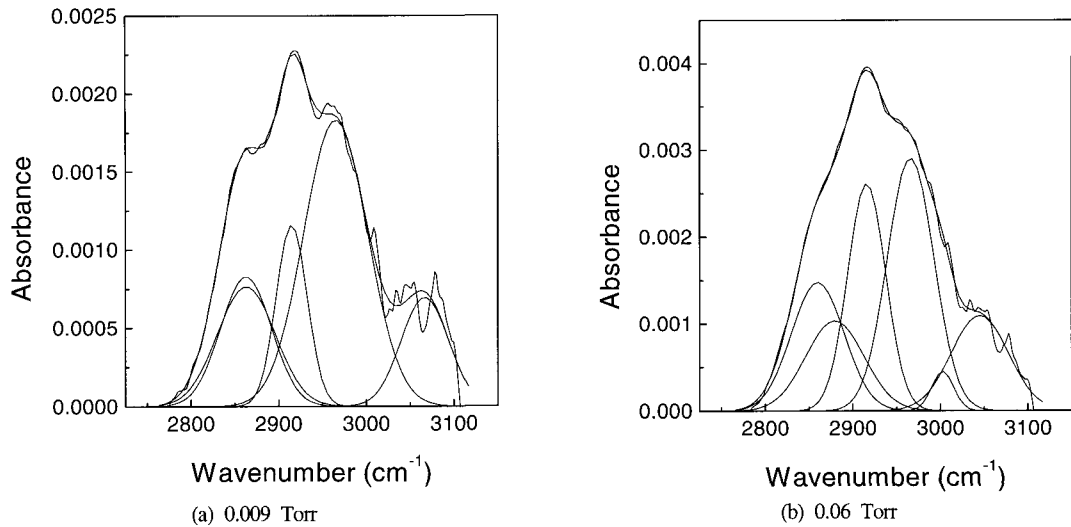


Fig. 5 FT-IR spectra of DLC films at a power of 25 W and at various pressures.

로 여겨진다 [15,16]. 특히 0.009 torr의 합성 압력에  
서 인가파위에 따라 2~3.6 eV로 가장 심한 band gap  
energy 변화를 보였다. optical band gap은 투과도  
(transmittance) 결과에서 absorption coefficient를 구한  
뒤 Tauc's relation [14]에 의하여 구하였다.

Fig. 5는 Fig. 4의 결과에 따른 해석을 위해 인가  
rf-power가 25 W일 때 optical band gap이 가장 큰  
0.009 Torr와 가장 낮은 0.06 Torr의 FT-IR 측정 결  
과이다. DLC 박막의 optical band gap을 포함한 광  
학적 특성은 박막내의 수소의 양과 많은 관계가 있  
으며 또한 C-H 결합 구조는 DLC 박막의 특성을 결  
정짓는 중요한 요인이라고 알려져 있다. [17,18] Fig. 5  
와 Table 1을 보면 알 수 있듯이 합성압력(working  
pressure)이 높을 때 sp<sup>2</sup> 결합이 낮을 때 보다 더 많  
이 생성되고 상대적으로 sp<sup>3</sup> 결합은 줄어드는 것을  
관찰할 수 있었다. 이와 같이 합성 압력에 따라 sp<sup>2</sup>와  
sp<sup>3</sup> 결합의 비율이 달라지는 이유는 합성 압력이 증  
가하는 경우, 증착 입자들의 평균자유행로가 짧아  
지게 되므로 증착시 bombardment energy가 낮아져  
서 sp<sup>3</sup> 결합형성이 용의 하지 않은 것에 연유되는  
것으로 사료됩니다. Fig. 6은 rf-power에 따른 FT-IR  
측정 결과이다. Fig. 5와 비교해보면 rf-power가 증  
가할수록 역시 sp<sup>2</sup> 결합이 증가하고 또한 sp<sup>3</sup> 결합은  
줄어드는 것을 알 수 있다. 증착에 참여하는 여러  
이온들과 radical들은 rf-power가 커질수록 더 큰 에

Table 1 C-H stretch absorption bands for amorphous  
hydrogenated carbon.

Configuration	Vibration frequency(cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> sp <sup>3</sup> (symmetrical)	2850-2855
CH <sub>3</sub> sp <sup>3</sup> (symmetrical)	2865
CH sp <sup>3</sup> , CH <sub>2</sub> sp <sup>3</sup> (asymmetrical)	2920-2925
CH <sub>3</sub> sp <sup>3</sup> (asymmetrical)	2960-2970
CH sp <sup>2</sup> (olefinic)	3000
CH sp <sup>2</sup> (aromatic)	3020-3050

너지로 기관위로 충돌하기 때문에 형성된 C-H sp<sup>3</sup>  
결합을 끊는 역할을 하여 optical band gap이 감소하게  
된다. 그림에서 rf-power가 증가할수록 sp<sup>3</sup> CH 결합  
은 점점 증가하나 sp<sup>3</sup> CH<sub>3</sub> 결합의 두드러진 감소로  
optical band gap이 감소한다고 판단되어진다. Fig. 5  
와 6의 FT-IR 측정 결과는 Fig. 4의 optical band gap  
의 변화를 증명해 주고 있다.

Fig. 7은 합성압력(working pressure)이 0.06 Torr일  
때, 보조 가스인 H<sub>2</sub>의 dilution정도에 따른 optical  
band gap의 변화를 나타낸다. 수소를 더 많이 첨가  
할수록 optical band gap은 감소하는 경향을 보인다.  
이는 sputtering법이나 ion-beam sputtering법에 의해  
증착된 DLC 박막에서 수소의 양이 증가할수록 optical  
band gap이 증가하는 현상 [19,20]과는 상치된 결과  
이다. PECVD법으로 증착시에는 수소의 양이 증가

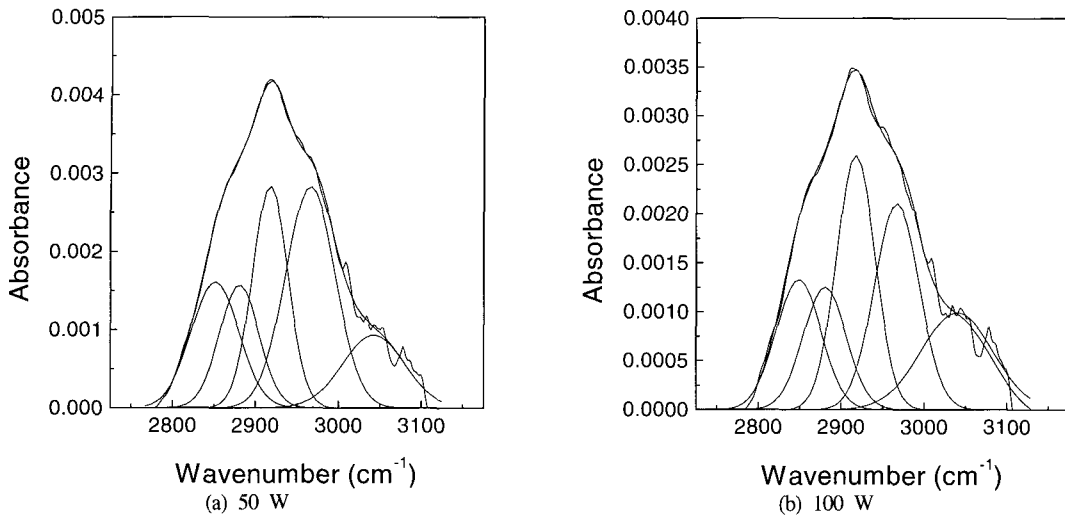


Fig. 6 FT-IR spectra of DLC films at a pressure of 0.06Torr and at various powers.

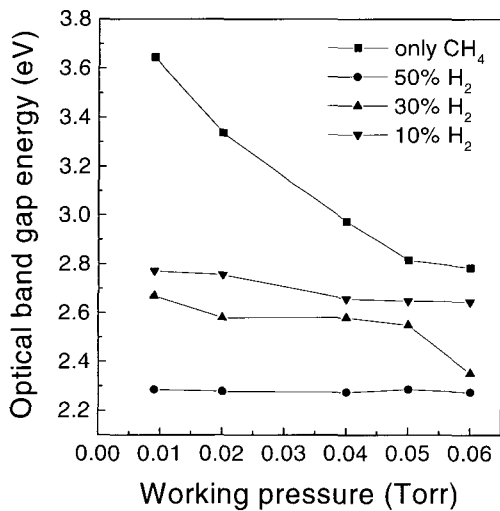


Fig. 7 Effects of H<sub>2</sub> gas on the optical band gap energy of DLC films.

할수록 수소이온의 충돌 효과로 인하여 C-H 결합이 파괴되어 optical band gap 감소하는 것으로 판단되어진다. Fig. 5와 Fig. 8의 IR 결과는 이 사실을 증명하여준다. 수소가 많이 첨가될수록 sp<sup>3</sup> 결합은 거의 일정하지만 sp<sup>2</sup> 결합은 점점 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 9는 보조 가스로 질소를 사용하였을 때의 optical band gap의 변화이다. 질소를 10% 첨가하였을 경우 수소를 10% 첨가하였을 때 보다 더 많은

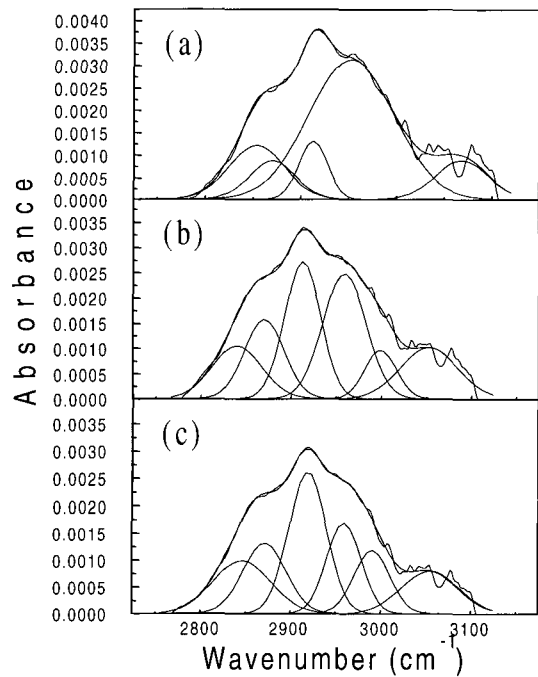


Fig. 8 FT-IR spectra of DLC films at a pressure of 0.06 Torr and at various hydrogen gas partial pressure : (a) 10% H<sub>2</sub> ; (b) 30% H<sub>2</sub> (c) 50% H<sub>2</sub>.

optical band gap의 감소를 나타내었다. 이것은 플라즈마 내의 이온 및 radical들이 증착시 기관 위로 충돌하여 C-H 결합을 파괴할 때 보조 가스로 사용한 질소 가스가 수소의 양을 감소시키는 즉, C-H 결합의

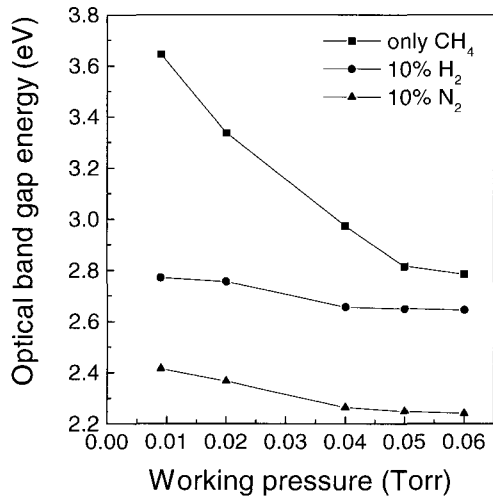


Fig. 9 Effects of various additional gas on the optical band gap energy of DLC filmst.

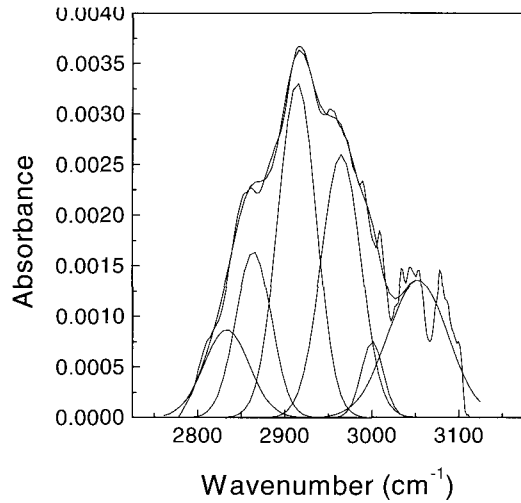


Fig. 10 FT-IR spectra of DLC films at a pressure of 0.06Torr and at 10% N<sub>2</sub> gas.

파괴를 촉진시키는 역할을 한 것으로 생각된다 [21]. 그렇지만 수소가스를 첨가하였을 때는 optical band gap이 증가가 미미한 것으로 나타났다. 이와 같은 이유로는 일반적으로 sputtering이나 ion-beam sputtering 법 등에 의해 DLC 박막 증착시 플라즈마 내에 수소의 양이 증가할 수록 투과도 및 optical band gap 이 증가하는 것으로 알려진 반면 [22,24], 본 연구에서와 같이 PECVD법을 이용한 경우는 plasma 내에 수소의 양이 증가하면서 수소이온의 충돌 효과로 인하여 C-H 결합의 파괴가 더 잘 이루어져 band gap의 감소속도가 빨라지는 것으로 사료된다 [15,16]. Fig. 10은 질소 첨가에 따른 IR 측정 결과이다. Fig. 5와 Fig. 8과 비교해보면 질소 첨가시 CH<sub>4</sub>만을 사용했을 경우와 수소를 첨가했을 경우보다 sp<sup>2</sup> 결합이 증가하여 optical band gap이 감소하게 된다.

#### 4. 결 론

증착 조건에 따른 DLC 박막의 광학적 특성의 변화를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. rf-power가 증가하고 working pressure가 높아질수록 optical band gap이 감소하는 이유는 박막내의 sp<sup>2</sup> C-H 결합이 증가하기 때문임을 알 수 있었다. 이는 rf-power가 증가할수록 더 큰 에너지로 박막내의 sp<sup>3</sup> 결합을 파괴하고 working pressure가 높을수록 이온과 radical

들간의 충돌이 많아져서 sp<sup>3</sup> hybridization 결합이 안정화되지 못했기 때문이다. 또한 수소나 질소를 보조가스로 사용하였을 경우, 수소나 질소이온이 플라즈마 내에서 sp<sup>3</sup> C-H 결합의 파괴를 촉진시켜 optical band gap을 감소시킴을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999학년도 홍익대학교 교내연구비(정책 과제)에 의하여 지원되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichet, and B. Dischler, *J. Appl. Phys.* **67**, 487 (1990).
2. A. Grill, B.S. Meyerson and V. V. Patel, *IBM J. RES. DEVELOP.* **34**, 849 (1990).
3. S. Praver, R. Kalish, M. Adel and V. Richter, *J. Appl. Phys.* **61** 4492 (1987).
4. N. Savvides, *J. Appl. Phys.* **59**, 4133 (1986).
5. S. Aisenberg, and R. Shabot, *J. Appl. Phys.* **42**, 2950 (1971).
6. M. Rubin, C. B. Hopper, N-H. Cho, and B. Bhushan, *J. Mater. Res.* **5**, 2538 (1990).
7. S. C. Kuo, E. E. Kunhardt, and A. R. Srivatsa, *J.*

- Appl. Phys. Lett. **59**, 2532 (1991).
8. B. Dischler, A. Bubenzler, and P. Koidl, Solid State Commun. **48**, 105 (1983).
  9. G. V. Vandentop, M. Kawasaki, K. Kobayashi, and G. A. Somorjai, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1157 (1991).
  10. S. Matsumoto, M. Hino, and T. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. **51**, 737 (1987).
  11. K. Kurihaha, K. Sasaki, M. Motonobu, and N. Koshino, Appl. Phys. Lett. **52**, 437 (1988).
  12. F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan, and S. Hark, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 605 (1983).
  13. N. Wada, P. J. Gaczi, and S. A. Solin, J. Non-Cryst. Solids **35/36**, 543 (1980).
  14. Tauc, J., Grigorovici, R., and Vancu, A : Phys. Status Solidi. **15**, 627 (1966).
  15. J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt and B. Dischler, J. Appl. Phys. **65**, 3914 (1989)
  16. J. Gonzales-Hernandez, B. S. Chao and D. A. Pawlik, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2332 (1989).
  17. E.H.A. Dekempeneer, R. Jacobs, J. Smeets, J. Meneve, and L. Eersels, Thin Solid Film **217**, 56 (1992).
  18. P. Couderc., and Y. Catherine, Thin Solid Film **146**, 93 (1987).
  19. N. Savvides, Thin Solid Film **163**, 13 (1988).
  20. M. Rubin, C. B. Hopper, N-H.Cho, and B. Bhushan, J. Mater. Res. **5**(11), 1538 (1990).
  21. Woon Choi, P. H. D. Thesis, "A Study on the Residual Stress & Bonding Structure of Diamond-Like Carbon Films Deposited by Radio Frequency Plasma Chemical Vapor Deposition Systems.", Dept of Metallurgical Eng., Hong-Ik University, (1996).
  22. D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, L. C. Botten, N. Savvides and R. P. Netterfield, Appl. Opt. **21**, 3615 (1982).
  23. N. Savvides : Thin Solid Film **163**, 13 (1988).
  24. M. Rubin, C.B. Bhushan. J. Mater. Res. **5**(11), 1538 (1990).