

Bonding structure of the DLC films deposited by RF-PECVD

B.G. Choi, J.H. Shin*, C.I. Ahn* and K.B. Shim†

Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Agency for Technology and Standards, Kwacheon 427-716, Korea

(Received November 13, 2003)

(Accepted November 26, 2003)

Abstract The diamond-like carbon (DLC) films were deposited on the Si (100) wafer by a rf-PECVD method as a function of the mixture rate of methane-hydrogen gas and bias voltage. The bonding structure and mechanical properties of these deposited DLC films were investigated using FT-IR, Raman, and nano-indenter. The deposition rates of DLC films increased with increased flow rate of methane in the gas mixtures and increased bias voltage. The sp^3/sp^2 bonding ratio of carbon in thin film and the hardness increased with increasing flow rate of hydrogen in the gas mixtures and increasing bias voltage.

Key words Diamond like carbon, PE-CVD, Bonding structure, Hardness

RF-PECVD법에 의해 증착된 DLC 박막의 결합 특성

최봉근, 신재혁*, 안종일*, 심광보†

CPRC, 한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

*산업자원부 기술표준원 광전재료과, 과천, 427-716

(2003년 11월 13일 접수)

(2003년 11월 26일 심사완료)

초 록 RF-PECVD 방법을 이용하여 DLC(diamond-like carbon)박막을 메탄-수소 가스 혼합비 및 바이어스 전압에 따라 실리콘 웨이퍼 위에 증착하였다. DLC 박막의 결합구조적특성 및 기계적성질은 FT-IR, Raman, 그리고 nano-indenter를 이용하여 평가하였다. 혼합가스내 메탄의 유량과 바이어스 전압이 증가함에 따라 증착속도가 증가하였다. 박막내 탄소의 sp^3/sp^2 결합비와 경도는 반응가스내 수소의 유량 및 바이어스 전압이 증가함에 따라 증가하였다.

1. 서 론

탄화수소의 플라즈마 분해에 의해 합성되는 DLC (diamond-like carbon)막은 경도가 높고, 가시광선 및 적외선 영역에서 광투과율이 우수하며 전기를 통하지 않고 화학적으로 안정한 다이아몬드와 물성들이 비슷하지만 제조가 용이하기 때문에 산업적으로 많은 응용 가능성이 제시되고 있다[1-3]. 특히, DLC 막은 마모계수가 매우 낮아, 내마모성 코팅용으로서의 많은 연구가 진행되고 있다[4-6].

이러한 DLC 막은 다양한 증착법으로 제조되고 있는데[7-9] 이 중에서 rf-PECVD법은 증착속도가 빠르고 대면적으로의 증착이 가능하다[10]. rf-PECVD법에 의해

증착된 DLC 막의 기계적 특성은 증착공정조건에 의존하는데, 특히 전체 가스압, 바이어스 전압, 그리고 가스 유량과 같은 증착 공정조건에 강하게 의존한다[11].

DLC 막은 박막이 갖는 높은 압축 응력과 이로 인한 기판과의 낮은 접착성이 응용의 문제점으로 알려지고 있다. 이러한 DLC 막의 잔류응력은 막이 성장하는 동안 이온이 막의 표면으로 침투하여 발생하는 결합각과 결합 길이의 결합구조적 변형 때문으로 보고되고 있다[12, 13]. 따라서 막내의 수소함량과 이에 따른 결합구조의 특성은 DLC 박막의 물리적인 특성을 조절하는 중요한 인자 중의 하나이다[14, 15].

탄화수소계 가스를 출발원료로 사용하는 경우 수소를 함유하고있는 플라즈마 화학종이 발생하게 되는데, 막이 성장하는 동안 수소가 막내의 탄소와 결합하여 막내에는 수소가 잔류하게 된다. 이러한 잔류 수소는 막내 탄소와 결합형태(sp^3 or sp^2) 형성에 구조적 기여를 하게 된다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 DLC막의 물성이 공정조건

†Corresponding author
Tel: +82-2-2290-0501
Fax: ++82-2-2291-7395
E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

에 따라 다양한 형태로 발생할 수 있음을 의미하는데, 즉 막내의 결합 구조와 수소함량은 증착 공정조건에 따라서 조절할 수 있다[16].

일반적으로 DLC 막내에 C-C 결합 뿐만 아니라 C-H 결합이 혼재하여 있는데 이온에너지를 좌우하는 증착조건에 따라서 결합의 에너지가 상대적으로 약한 C-H 결합의 농도를 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[10]. 또한, 반응가스 유량비의 변화를 통해 막내 수소의 함량을 조절하여, 막내 수소의 함량을 감소 시킴으로써 막의 강도를 증가시킬 수 있다[17]. 이처럼 증착 공정조건을 조절함으로써 DLC 막의 기계적 특성을 필요에 따라 조절할 수 있다.

따라서, 본 실험에서는 rf-PECVD법에 의해 증착된 DLC 박막의 잔류응력을 제어하여 기계적 특성을 향상하고자 하였다. 즉, 증착조건(바이어스 전압 및 반응가스의 유속비)을 변화시켜 이에 따른 박막의 결합구조 변화와 막내 수소 함량 변화로 평가하여 박막의 기계적인 특성과의 관계를 비교 분석하였다.

2. 실험 과정

본 연구에 사용된 rf-PECVD 시스템은 용량성 결합형으로서 13.56 MHz rf 전원 공급장치에 의해서 추진되는 비대칭 플라즈마 반응기의 형태로 이루어져 있다. 음전하의 바이어스 전압은 rf 전원이 공급되어지는 하부전극에서 발생되고, 원료 가스는 분사상태의 분급장치에 의해서 균일하게 공급되어진다. 특히 부스터 펌프와 트로틀 밸브를 통한 자동 압력 조절 시스템으로 증착이 이루어지는 chamber내의 압력을 정확하게 조절할 수 있다.

증착용 기판은 P형의 실리콘 (100) 웨이퍼를 사용하였으며, 증착 전에 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후 질소 가스를 이용하여 건조시켜 반응기에 장입하였다. 기판은 수냉되는 하부전극 위에 놓고 반응가스로는 메탄(99.99%)와 수소(99.99%) gas를 사용하였다.

반응기의 초기 진공도는 7.0×10^{-6} Torr로 유지한 후, DLC 막을 증착하기 전에 최종적으로 반응기 내에서 rf power 80 W에서 10분간 수소 플라즈마에 노출하여 기판표면을 에칭하였다. 이때 수소가스의 유량은 50 sccm으로 고정하였으며 압력은 84 mTorr에서 유지시켰다. 에칭 공정이 끝난 후 다시 진공도를 7.0×10^{-6} Torr로 유지시킨 후 반응가스를 주입하였다. 이때 반응가스중 메탄의 유량은 10~30 sccm, 수소의 유량은 30~50 sccm으로 변화시켰으며, 반응가스의 총 유량은 60 sccm으로 고정하였다. 증착공정이 진행되는 동안 작동압력을 87 mTorr로 고정하였으며 바이어스 전압을 300~500 V로 하였다. 증착 조건을 Table 1에 나열하였다.

Table 1
Typical experimental conditions used

Substrate	P-type Si(100) wafer
Reaction gas	CH ₄ , H ₂
Biased negative voltage	-(300~500)V
Base pressure	7.0×10^{-6} Torr
Working pressure	87 mTorr
Total gas flow rate	60 sccm
CH ₄	10~30 sccm
H ₂	30~50 sccm
Deposition time	1 hr

얻어진 DLC 박막의 두께는 SEM(Jeol, JSM-5900LV, Japan)을 이용하여 박막단면을 관찰하여 측정하였다. 공정조건에 따른 DLC막의 결합구조와 sp³와 sp² 결합의 상대적인 C-H 결합비를 조사하기 위해 FT-IR(Nicolet, Magna-IR 760 spectrometer, USA) 분석을 500 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} 영역에서 행하였다. 또한, C-H stretching vibration 영역인 2700 cm^{-1} ~ 3100 cm^{-1} 사이에서 흡수된 피크의 총면적이 수소의 상대적인 함량을 나타내므로 면적을 적분하여 상대적인 수소 함량을 계산하였다[18]. 증착된 막의 물질특성의 변화를 분석하기 위하여 514.5 nm의 녹색 파장을 가지는 35 mW 아르곤 이온 레이저를 이용하여 1000 cm^{-1} ~ 1800 cm^{-1} 영역에서 Raman 분석(Jobin-Yvon, T64000, France)을 행하였다. 또한 Raman 스펙트럼의 deconvolution을 위해서 Gaussian line shape을 이용하여 피크분석을 행한 후 각각의 Raman parameter(위치, FWHM)와 ID/IG 비를 측정하였다[18]. 증착된 막의 경도 측정은 nanoindenter(CSIRO, UMIS-2000, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

바이어스 전압 및 메탄과 수소의 유량비변화에 따른 DLC 박막의 두께를 Fig. 1에 나타내었다. 바이어스 전압에 따라 DLC 막의 두께가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 바이어스 전압이 상승함에 따라 플라즈마내 전자의 에너지가 증가하여 메탄가스의 이온화와 해리를 촉진시켜 반응에 참여할 radical 수의 증가 때문이다[19]. 한편 동일한 바이어스 전압에서 수소가스의 유량이 증가함에 따라 막의 두께가 감소하고 있는데, 이는 상대적으로 메탄가스의 유량이 적어지므로 막을 형성하는 radical의 수가 감소하기 때문으로 여겨진다. 또한 수소가스의 유량이 증가할수록 막 증착에 가장 큰 기여를 하는 것으로 알려진 CH₃ 반응기가 막의 표면이나 플라즈마내에서 수소이온과 결합하여 다시 메탄가스로 환원되어 배기되고 플라즈마 내에서 CH₃ 반응기와 결합하

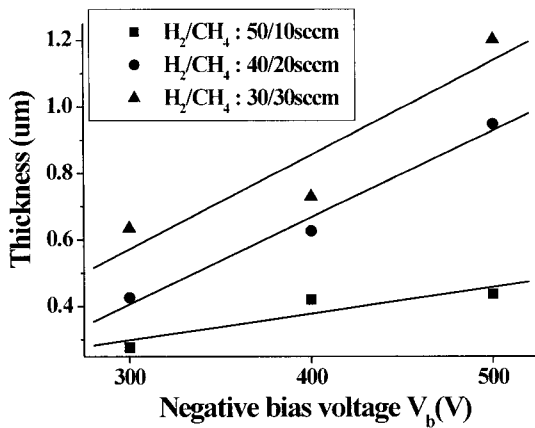
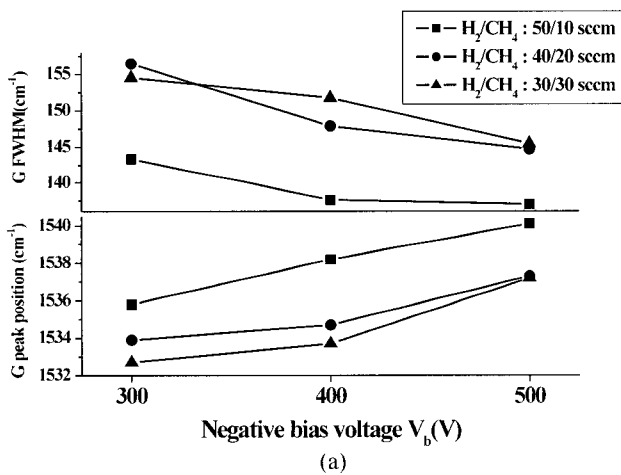
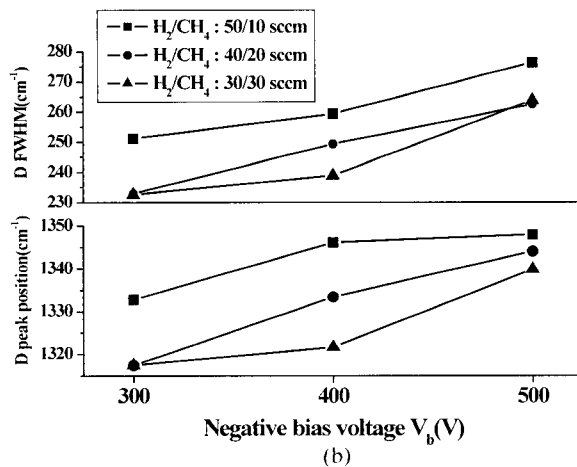


Fig. 1. Thicknesses of the DLC films as a function of bias voltage in various gas flow rates.

지 못한 수소 이온들은 다시 증착된 막의 표면을 식각시킴으로써 막의 두께가 감소하는 것으로 여겨진다[20].



(a)



(b)

Fig. 2. Peak position and full-width at half-maximum of the G line (a) and Peak position and full-width at half-maximum of the D line (b) as a function of bias voltage in various gas flow rates.

바이어스 전압 및 메탄과 수소의 유량비율변화에 따른 DLC막의 Raman 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. DLC막의 전형적인 Raman 피크는 1350 cm^{-1} 부근의 disordered “D” 피크와 1580 cm^{-1} 부근의 graphite-like “G” 피크가 나타난다. 이들 두 피크는 sp^2 결합을 하고 있는 탄소상에 의한 것이다[21]. 바이어스 전압이 증가함에 따라 D 라인과 G 라인의 위치가 각각 높은 파장수 쪽으로 이동하며 G 피크의 폭은 감소하고 반대로 D 피크의 폭은 증가함을 알 수 있다. 이처럼 바이어스 전압이 증가함에 따라 G 라인이 높은 파장수 쪽으로 이동하고 G 라인의 폭이 감소하는 것은 결합각 및 결합길이의 disorder가 사라지고 micro-crystalline 흑연구조를 이루기 때문이다[22]. 또한 바이어스 전압이 증가함에 따라 D 라인이 높은 파장수 쪽으로 이동하고 D 라인 폭이 증가하는 것은 박막내의 수소함량이 감소되기 때문이다[23]. 바이어스 전압에 따른 D 라인과 G 라인의 피크 크기의 비(I_D/I_G)를 Fig. 3에 나타내었다. 바이어스 전압이 증가함에 따라 I_D/I_G 비가 증가하는 것으로 나타나는 데 이는 막내의 수소함량 감소와 함께 결합각의 disorder가 사라지거나 혹은 micro-crystalline 흑연구조의 생성에 기인한다[24]. 또한 Tsai[22] 등은 흑연의 기저면에 있는 결정의 크기가 작아짐에 따라 D 라인의 intensity가 증가하고 G 라인의 intensity 감소로 인하여 I_D/I_G 비 값이 증가함을 보고한 적이 있다. 이러한 바이어스 전압이 증가함에 따라 disorder가 사라지고 막내 수소함량이 감소하는 것은 DLC 막내 잔류 응력의 감소를 가져오리라 판단 된다[22].

Fig. 4에 증착된 박막의 미세 결합상태를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 행한 후 $2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 영역의 IR 스펙트럼을 Gaussian deconvolution 해서 구한 상대적인 sp^3/sp^2 비율과 수소함량의 관계를 바이어스 전압의 함수

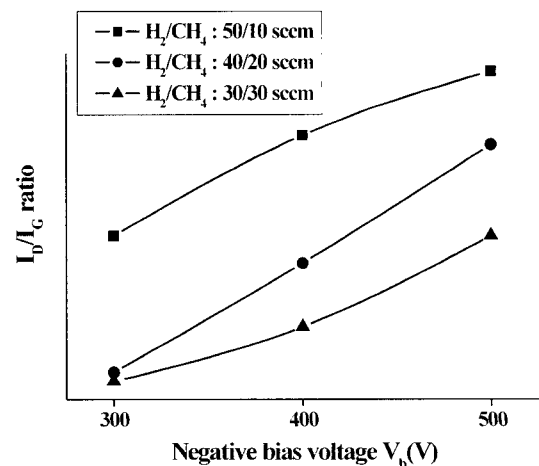


Fig. 3. Ratio of the integrated peak intensities of the D and G line as a function of bias voltage in various gas flow rates.

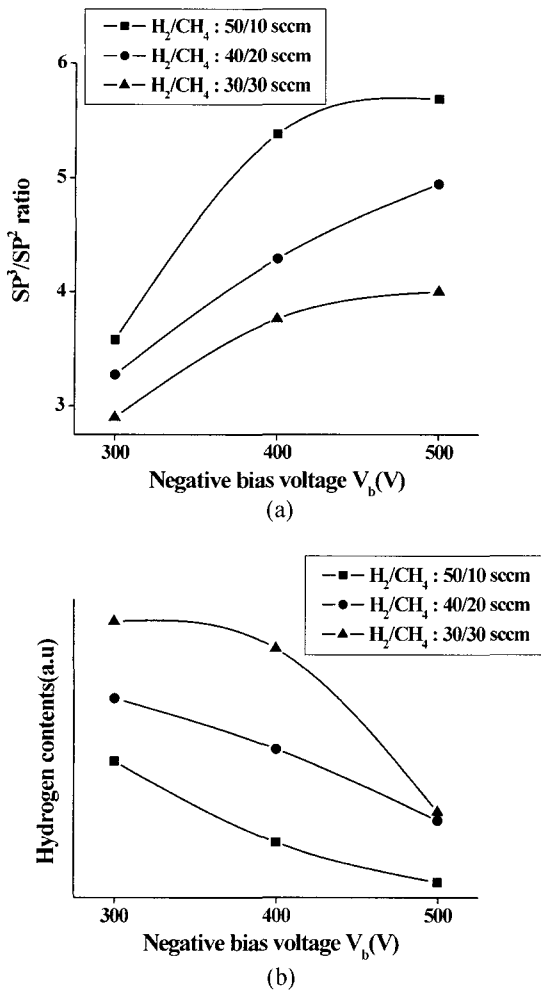


Fig. 4. (a) sp^3/sp^2 ratio and (b) hydrogen contents as a function of bias voltage in various gas flow rates.

Table 2
Distribution of the absorption peaks in the C-H stretching region

Wave number (cm^{-1})	Bond type
2850	sp^3C-H_2
2870	sp^3C-H_3
2920	$sp^3 C-H$
2970	$sp^3 C-H_3$
3000	$sp^2 C-H$
3060	$sp^2 C-H$

로 나타내었다. Table 2는 이 영역에서 나타나는 DLC막의 C-H stretching에 대한 결합상태와 피크의 위치를 나타내고 있다[18]. 바이어스 전압이 증가함에 따라 sp^3/sp^2 비율은 증가하고 있는데 바이어스 전압이 증가하면 이온의 충돌에너지가 증가하게 되어 이온이 성장하는 막의 표면에 침투하여 막의 벌크영역에서 결합을 형성함으로써, 막내부의 밀도를 국부적으로 증진시키게 되고, 이는 막내의 탄소결합이 sp^2 보다는 치밀한 결합형태인 sp^3 결합이 우선적으로 형성되기 때문으로 사료된다. 반

응가스내 수소유량과 바이어스 전압이 증가함에 따라 수소의 해리가 더욱 활성화 되어 플라즈마내 수소의 양이 증가하여 sp^2 결합의 탄소를 에칭함으로써[25] sp^2 결합을 억제함으로써 sp^3/sp^2 비율을 증가시킨다고 사료된다. 한편, 바이어스 전압의 상승에 따라 막내 수소함량이 감소하는 것은 에너지가 높은 이온들의 충돌때문에 약한 C-H 결합이 파괴되기 때문이다. 일반적으로 DLC막의 결합상태는 증착되는 이온의 에너지가 증가할수록 결합력이 약한 C-H 결합을 bombardment 하여 수소함량을 감소 시키면서 막내로 유입되어 탄소와 결합하여 상대적으로 안정한 C-C 결합으로 대체되는 경향이 커지게 된다[26, 27]. Grille[13] 등은 이온 에너지가 증가함에 따

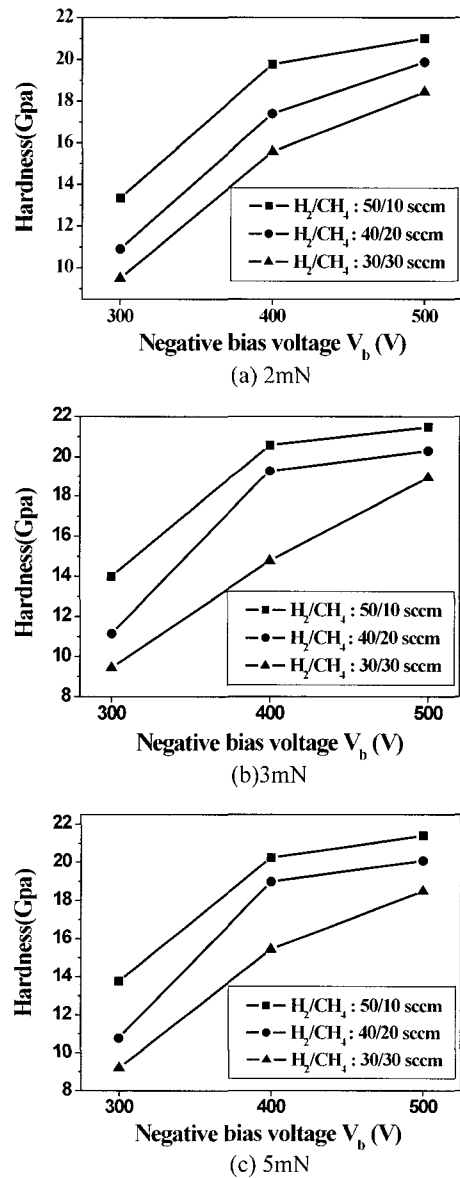


Fig. 5. Typical hardness of deposited the DLC films as a function of bias voltage in various gas flow rates. Different indentation loads are used as shown in (a) 2 mN, (b) 3 mN, (c) 5 mN.

라 탄화수소의 분해가 증가하여 막내로 유입되는 수소의 양은 감소 한다고 보고하였다. 이처럼 증착되어진 박막의 sp^3/sp^2 비의 증가와 막내 수소함량의 감소는 막의 hardness의 증가를 예상 할 수 있다.

Fig. 5는 나노 인덴터에 의해서 측정되어진 hardness 측정결과이다. 증착된 DLC 막의 hardness는 바이어스 전압과 수소유량의 증가에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 FT-IR 결과를 통해 얻어진 바이어스 전압의 증가에 따른 sp^3/sp^2 비의 증가 및 막내 수소함량이 감소하였기 때문에 hardness가 증가한다는 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

rf-PECVD 장치를 이용하여 메탄-수소 혼합가스를 이용하여 DLC 막을 증착하였다. DLC 박막의 두께는 바이어스 전압과 메탄의 유량이 증가함에 따라 증가하였고, Raman과 FT-IR 분석을 통하여 바이어스 전압과 반응가스의 유량 변화를 통해 DLC 박막의 결합상태와 막내 수소함량 조절이 가능함을 확인하였다. 바이어스의 증가와 반응가스내 수소유량이 증가함에 따라 증착된 박막의 sp^2 결합 농도가 제거되고 sp^3 결합 농도가 증가되어 막내 수소 함량을 줄여 줌으로써 막의 hardness를 증가시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 과학기술부 · 한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt and B. Dischler, "The properties of a-C:H films deposited by plasma decomposition of C_2H_2 ", J. Appl. Phys. 67 (1990) 487.
- [2] S. Praver, R. Kalish, M. Adel and V. Richter, "Effects of heavy ion irradiation on amorphous hydrogenated (diamondlike) carbon films", J. Appl. Phys. 61 (1987) 4492.
- [3] J. Wagner and P. Lautenschlager, "Hard amorphous carbon studied by ellipsometry and photoluminescence", J. Appl. Phys. 59 (1986) 2044.
- [4] H. Nakaue, T. Mitani, H. Kurokawa, Y. Yonezawa and H. Yoshino, "Applications of diamond-like carbon films to electronic components", Thin Solid Films 212 (1992) 240.
- [5] J.C. Angus and F. Jansen, "Dense "diamondlike" hydrocarbons as random covalent networks", Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1778.
- [6] V. Kh. Kudoyarova, A.V. Chernyshov, T.K. Zvonareva, N.B. Dzhelepova and M.B. Tsolov, "Study of diamond-like carbon films for protective coatings", Surf. Coat. Technol. 100 (1998) 192.
- [7] Jerome J. Cuomo, James P. Doyle, John Bruley and Joyce C. Liu, "Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature", Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 466.
- [8] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee and C.B. Collins, "Amorphous diamond films produced by a laser plasma source", J. Appl. Phys. 67 (1990) 2081.
- [9] P. Reinke, S. Scheiz, W. Jacob and W. MÖller, "Influence of a direct current bias on the energy of ions from an electron cyclotron resonance plasma", J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 434.
- [10] J.W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt and B. Dischler, "The deposition and study of hard carbon films", J. Appl. Phys. 65 (1989) 3914.
- [11] K.K. Hirakuri, N. Mutsukura and Y. Machi, "Rf plasma properties of flat electrodes with multi-input terminals", Vacuum 46 (1995) 57.
- [12] S.-J. Cho, K.-R. Lee, K.-Y. Eun, J.H. Hahn and D.-H. Ko, "Evaluation of elastic properties of DLC films using substrate etching techniques", J. Kor. Ceram. Soc. 35 (1998) 813.
- [13] A. Grill, B.S. Meyerson, V.V. Patel, J.A. Reimer and M.A. Petrich, "Inhomogeneous carbon bonding in hydrogenated amorphous carbon films", J. Appl. Phys. 61 (1987) 2874.
- [14] S.S. Choi, D.W. Kim, J.W. Joe, J.H. Moon, K.C. Park and J. Jang, "Deposition of diamondlike carbon films by plasma enhanced chemical vapour deposition", Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 133.
- [15] W.-J. Wu and M.-H. Hon, "Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon", Surf. Coat. Technol. 111 (1999) 134.
- [16] B.K. Kim and T. Grotjohn, "Comparison of a-C:H films deposited from methane-argon and acetylene-argon mixtures by electron cyclotron resonance-chemical vapor deposition discharges", Diam. Relat. Mater. 9 (2000) 37.
- [17] Z. Jiang, C.J. Lu, D.B. Bogy, C.S. Bhatia and T. Miyamoto, "Nanotribological characterization of hydrogenated carbon films by scanning probe microscopy", Thin Solid Films 258 (1995) 75.
- [18] V. Palshin, E.I. Meletis, S. Ves and S. Logothetidis, "Characterization of ion-beam-deposited diamond-like carbon films", Thin Solid Films 270 (1995) 165.
- [19] G.J. Vandendentop, M. Kawasaki, R.M. Nix, I.G. Brown, M. Salmeron and G.A. Somorjai, "Formation of hydrogenated amorphous carbon films of controlled hardness from a methane plasma", Phys. Rev. B41 (1990) 3200.
- [20] A. Tabata, S. Fujii, Y. Suzuoki, T. Mizutani and M. Ieda, "X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of hydrogenated amorphous silicon carbide ($a-Si_xC_{1-x}:H$) prepared by the plasma CVD method", J. Phys. D23 (1990) 316.

- [21] T. Sato, S. Furuno, S. Iguchi and M. Hanaboss, "Diamond-like carbon films prepared by pulsed-laser evaporation", *Appl. Phys.* A45 (1988) 355.
- [22] H. Tsai and D.B. Bogy, "Critical review characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording", *J. Vac. Sci. Technol.* A5 (1987) 3287.
- [23] L.A. Farrow, B.J. Wilkens, A.S. Gozdz and D.L. Hart, "Raman scattering and hydrogen-content analysis of amorphous hydrogenated carbon films irradiated with 200-KeV C^+ ions", *Phys. Rev.* B41 (1990) 10132.
- [24] R.O. Dillon, J.A. Woollam and V. Katkanant, "Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films", *Phys. Rev.* B29 (1984) 3482.
- [25] D. beeman, J. Silverman, R. Lynds and M.R. Anderson, "Modeling studies of amorphous carbon", *Phys. Rev.* B30 (1984) 870.
- [26] Sunil Kumar, "Unhydrogenated diamond-like carbon films prepared by dc plasma chemical vapor deposition at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1836.
- [27] S.F. Yoon, K.H. Tan, Rusli, J. Ahn and Q.F. Huang, "Effect of microwave power on diamond-like carbon films deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition", *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 2024.