

PECVD에 의한 비정질 탄소층 증착

정 일 현

단국대학교 화학공학과
(2008년 3월 25일 접수, 2008년 5월 1일 채택)

Deposition of Amorphous Carbon Layer by PECVD

Ilhyun Jung

Department of Chemical Engineering, University of Dankook, Yongin-si 448-701, Korea
(Received March 25, 2008; accepted May 1, 2008)

3,3-Dimethyl-1-butene (C_6H_{12}) 모노머를 PECVD 증착하였다. 비정질 탄소막은 FT-IR 스펙트럼에서 R.F. 전력/압력비가 증가할수록 수소의 함유량과 dangling bond가 감소되고 막의 기계적 특성은 밀도가 상승함으로써 비례하여 향상되었다. 또한 Raman 스펙트럼에서 D 피크가 증가하였고 고리구조의 막을 형성하였다. 따라서 경도와 모듈러스가 각각 12 GPa과 85 GPa였다. 증착된 막의 굴절률(n)과 흡광계수(k)는 전력/압력비가 상승할수록 증가하였다.

3,3-Dimethyl-1-butene (C_6H_{12}) monomer was deposited using a plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) instrument. The more the R.F. power/pressure ratio in FT-IR spectrum, the less the hydrogen quantity and the dangling bond in amorphous carbon films observed so that the mechanical property of the films are improved related to the density. Also, with the increase D peak in Raman spectrum is increased and the ring structure's films are produced. According to these results, hardness and modulus are 12 GPa and 85 GPa, respectively. The refractive index (n) and extinction coefficients (k) of the deposited films are increased with the increase in a power/pressure ratio.

Keywords: plasma polymerization, amorphous carbon layer, 3,3-dimethyl-1-butene

1. 서 론

비정질 탄소층(amorphous carbon layer, ACL)은 sp^2 와 sp^3 결합의 비율에 따라 PLC (polymer like carbon), DLC (diamond like carbon), GLC (graphite like carbon)로 분류된다. 비정질 탄소층은 반도체 재료, 생체 재료, 하드코팅, 부식방지용, 태양전지(solar cell), OLED touch panel 등에 다양하게 응용되고 있다. 현재까지 사용되고 있는 탄화수소 화합물은 일반 화학식 탄소수가 1~9 사이의 범위를 갖지만 구조식으로 볼 때 성형 또는 고리형의 물질이 사용되고 있다. 원료물질 구조에서 선형인 알칸계열(C_nH_{2n+2}), 알켄계열(C_nH_{2n}), 알킨계열(C_nH_{2n-2})이고, 탄소수 n 은 1~5개이다. 고리형의 물질로는 벤젠계열, 사이클로헥산계열 등이 사용되고 있다[1-2].

본 연구에서는 이성질체인 십자형 구조인 3,3-dimethyl-1-butene을 원료물질로 증착하여 원료물질 구조에 따른 막 증착 특성과 광학적 특성을 알아보기 위해 Raman 분석으로 막의 구조 특성을 파악하고, 구조에 따른 경도(hardness)와 모듈러스(modulus) 변화를 알아보았다. 또한 비정질 탄소층이 아르곤과 헬륨으로 증착되었을 때의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 Figure 1과 같이 bottom electrode plasma 장비를 사용하였다. 13.56 MHz R.F.-generator를 이용하였으며 원료물질인 3,3-dimethyl-1-butene을 운반기체인 He으로 bubbling시켜 공급하였다.

실험 조건은 상온(25 °C Δ 5)에서 전력을 15~60 W (input power density : 0.35~0.75 W/cm²), 압력을 350~800 mTorr에 조건에서 증착하였다. 증착된 막의 두께를 α -step profilometer로 측정하였고, 굴절률(refractive index, n)과 흡광계수(extinction coefficients, k)는 ellipsometric spectroscopy로 측정하였다. 또한 화학적 구조를 FT-IR과 Raman 분석기로 알아보았으며 경도와 모듈러스를 nano-indentor XPS로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 3,3-dimethyl-1-butene으로 증착된 비정질 탄소막의 구조를 알아보기 위하여 FT-IR 분석한 결과이다. 증착된 비정질 탄소층의 FT-IR 피크는 1200~1500 cm⁻¹에서 C-H 굽힘진동(bending vibration) 피크, 2700~3100 cm⁻¹에서 C-H 신축진동(stretching vibrations) 피크가 관찰되었다. 1200~1500 cm⁻¹의 영역에서 sp^3 CH₃ 복합체(complexes)와 연관된 두 개의 피크가 1375과 1450 cm⁻¹에서 나타났다. 또

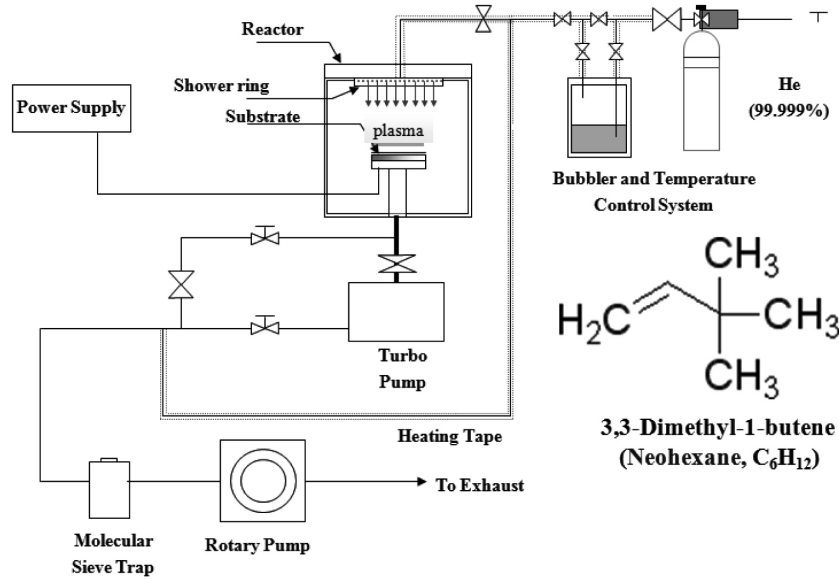


Figure 1. Experimental Schematics.

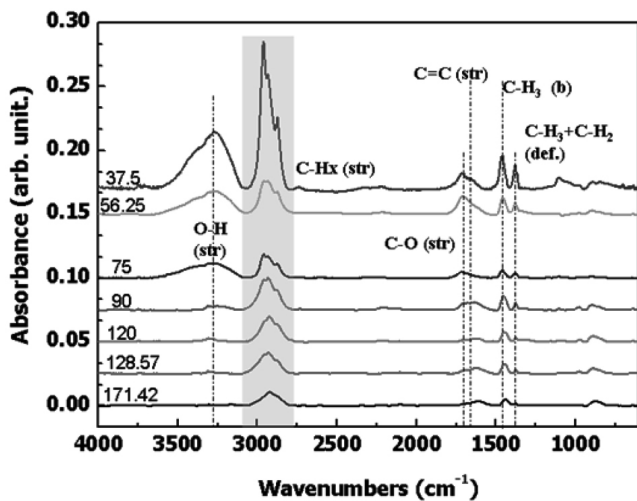


Figure 2. FT-IR spectra as a function of the R.F. power/pressure.

한 1290 cm^{-1} 에서 C-H 결합 내의 sp^2 C-H 결합을 볼 수 있다[3,4]. 2700~3100 cm^{-1} 영역에서는 서로 다른 결합의 피크가 10 cm^{-1} 정도의 위치에서 이동하기 때문에 서로 겹쳐서 나타났다[3,4]. 이러한 피크를 Gaussian 피크로 분리하여 분석한 결과 분리된 피크는 sp^3 CH_3 대칭 진동(symmetric vibrational) 피크인 2870 cm^{-1} 에서 나타났다. 그리고 sp^3 CH_2 또는 sp^3 CH 는 2920 cm^{-1} 에서 구성되지만, 위치이동으로 sp^3 CH_2 는 2850 cm^{-1} 에서 만들어지며, sp^3 CH 는 2920 cm^{-1} 인 것으로 판단된다[5]. 그리고 2956 cm^{-1} 에서 sp^3 CH_3 비대칭 진동(asymmetric vibrational)으로 분리될 수 있다.

2700~3100 cm^{-1} 영역에서 각각의 피크의 투광도를 이용하여 수소 함유량을 계산할 수 있다[5]. 따라서 Figure 3에서는 R.F. 전력/압력비가 증가할수록 수소함유량이 감소하는 것으로 나타났다.

또한 R.F. 전력/압력비가 증가할수록 O-H (3400~3550 cm^{-1})와 C=O (1700 cm^{-1}) 진동 피크, 그리고 C-H (2900 cm^{-1}) 진동 피크가 감소하였다[6]. C-O와 O-H 결합은 막증착 후 대기 중에 노출되었을 때 표면에

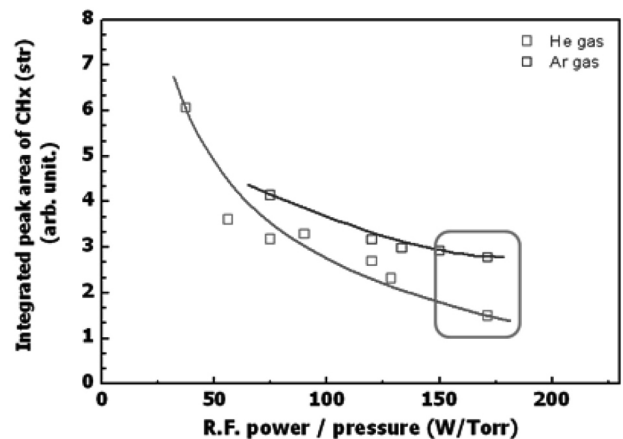


Figure 3. Integrated peak area of -CHx in a-C:H films a function of the R.F. power/pressure.

서 dangling bond와 산소가 결합하여 생기는 현상이다. 이로 인하여 막증착 후 산소와 dangling bond가 결합하게 되면 표면에서 균열(cracking)이 발생되어 막의 기계적 특성을 저하시킨다[6]. 따라서 R.F. 전력/압력비가 증가할수록 증착된 막은 dangling bond가 적어져, 기계적 특성은 밀도와 비례하여 상승한다.

Figure 4는 R.F. 전력을 60 W로 하여 압력에 따라 증착된 막의 Raman 스펙트럼을 나타낸다. 증착된 막은 PLC 구조에서 압력이 감소할수록 DLC 구조로 변환됨을 알 수 있다. 비정질 탄소층은 800~2000 cm^{-1} 영역에서 분석되며, 1560 cm^{-1} 와 1380 cm^{-1} 에서 G피크와 D 피크가 나타난다[7]. G피크는 sp^2 stretching bond로서 고리와 사슬 구조이다. D피크는 방향족 고리구조에서 sp^2 의 breathing mode에 의하여 만들어진다[8-10]. Figure 4.에서 압력이 감소할수록 G피크와 D피크가 선명하게 분리되는 것을 알 수 있다. 낮은 압력에서는 비정질 탄소층의 sp^2 결합 원자가 방향족 고리 구조로 증착되었고, 높은 압력에서는 사슬 구조로 증착되었다. 고리 구조의 원료물질을 사용하였을 때 구조가 분해되면서 사슬 형태의 막 구조를 형성하지만[11], 본 연

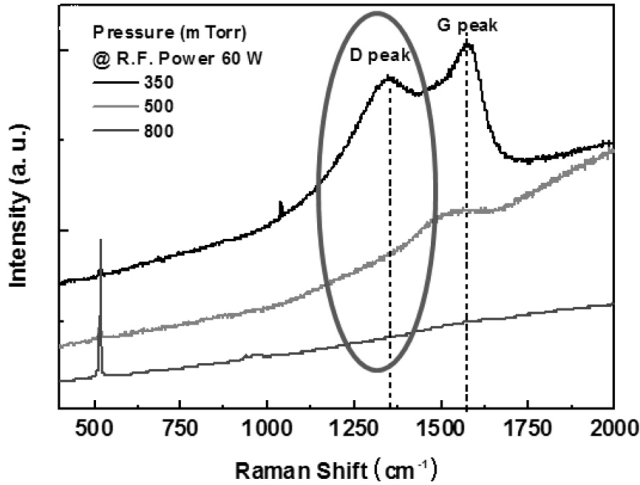


Figure 4. Raman spectra of a-C:H films a function of the R.F. power/pressure.

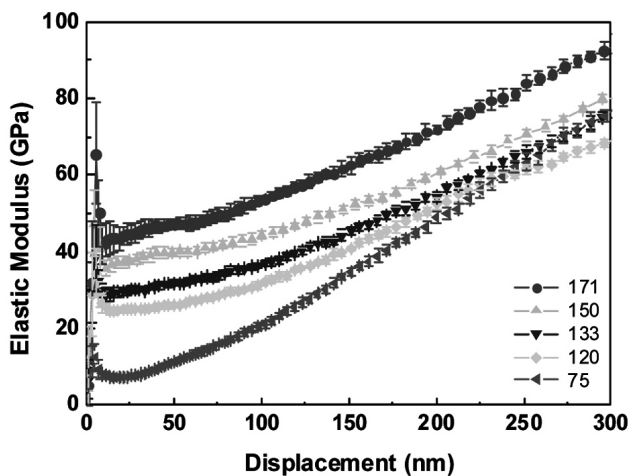
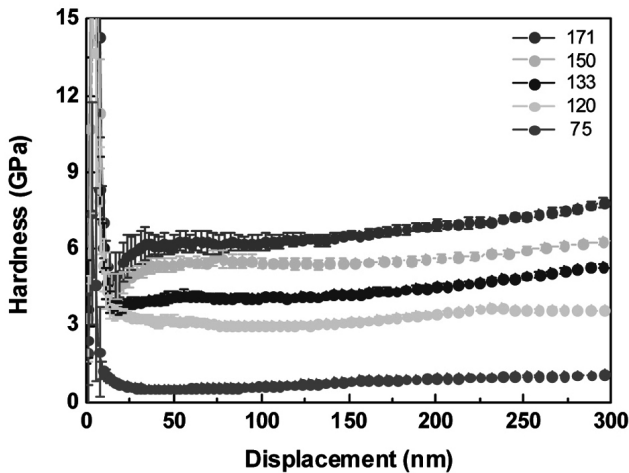


Figure 5. Hardness and elastic modulus of a-C:H films a function of the R.F. power/pressure.

구에서는 십자형의 구조로 인하여 막이 방향족 고리를 형성되었다. 십자형 구조의 원료 물질인 3,3-dimethyl-1-butene은 이온화 또는 분해되어도 기본적으로 중심 탄소를 기준으로 여러 개의 methyl기를 가

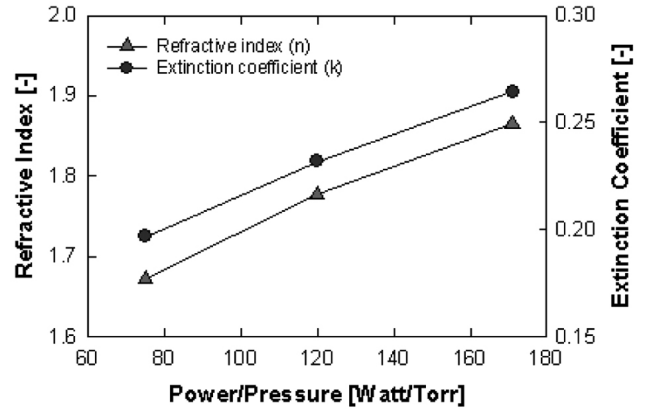


Figure 6. Refractive index and extinction coefficients of a-C:H films as a function of the power/pressure.

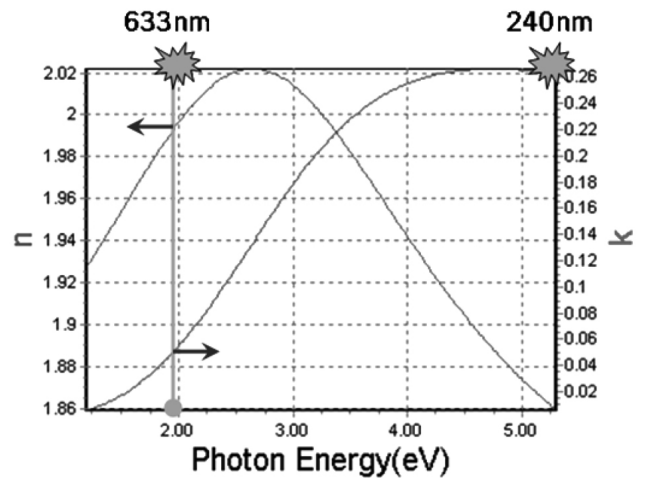


Figure 7. Ellipsometer data of amorphous carbon layer as a function of photon energy.

지고 있다. 이러한 모양은 고리 구조를 가지기 위한 기본적인 장소 (site)를 제공하기 때문이다.

증착된 막의 경도와 모듈러스를 측정하여 전력/압력비에 따른 영향을 Figure 5에 나타내었다. 전력/압력비에 따라 증착된 막의 경도와 모듈러스가 각각 12 GPa와 85 GPa까지 선형적으로 증가하였다. Figure 5에서 비정질 탄소층의 sp² 결합 원자는 대부분 방향족 고리 구조로 증착되었으며, 원료물질의 십자형으로 인하여 막의 압력이 감소할수록 방향족 고리를 형성하면서 DLC 구조를 갖는 것으로 나타났다. 따라서 전력/압력비가 상승 할수록 DLC 구조의 막이 증착되어 막의 경도와 모듈러스가 증가함을 알 수 있다.

Figure 6는 전력/압력비에 따른 굴절률과 흡광계수 값의 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 전력/압력비가 증가할수록 굴절률과 흡광계수가 증가하였다. Figure 3에서 설명한 바와 같이 수소의 함유량이 낮아지면서 막의 밀도가 조밀해지기 때문에 굴절률과 흡광계수에 따라 증가하게 되었다.

Figure 7은 PECVD로 3,3-dimethyl-1-butene을 증착한 후 ellipsometer로 측정한 광자 에너지(photon energy)에 따른 굴절률과 흡광계수의 변화를 나타내었다. 증착된 막의 굴절률은 낮은 광자 에너지에서 증가하다가 2.6 eV에서 감소하기 시작하였고, 전체적으로 1.86~2.02로 변화하였다. 또한 흡광계수는 0.01~0.26 범위로 광자 에너지

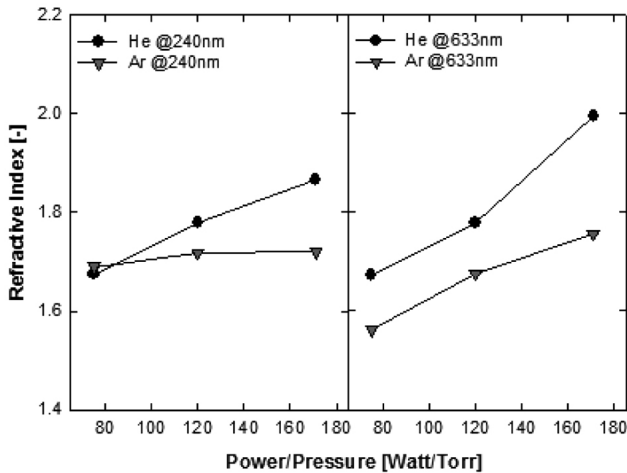


Figure 8. Refractive index of a-C:H films influenced from Ar and He.

가 증가할수록 함께 증가하였지만 광자 에너지가 4.4 eV 이상에서는 일정하였다. 이를 과장으로 하여 각각 633 nm와 240 nm 과장에서의 굴절률은 1.99와 1.86이었으며, 흡광계수는 0.05와 0.26이었다.

Figure 8은 첨가가스인 He과 Ar의 영향을 알아보기 위해 두 과장에서의 굴절률과 흡광계수를 이용하여 증착할 때 증착된 막의 굴절률을 전력/압력비에 따라 비교한 그림이다. 각각의 과장에서 굴절률은 전력/압력비에 비례하여 증가하였으며, Ar로 증착할 때 낮은 값을 나타내었다. He으로 낮은 전력/압력비 조건에서 증착하였을 때는 각 과장에서의 변화가 일정하였지만 높은 조건에서 증착된 막의 굴절률은 1.8659와 1.9933으로 차이를 보였다. Ar으로 증착된 막은 240 nm에서는 전력/압력비가 상승하여도 거의 일정하였지만 633 nm에서는 증가하는 경향을 나타내었다.

Figure 9는 각 실험조건에서 증착된 막의 흡광계수를 측정하여 전력/압력비에 따른 변화를 나타내었다. 각각의 과장에서 흡광계수는 전력/압력비에 따라 증가하였으며 Ar으로 증착하였을 때 낮은 값을 가졌다. 또한 633 nm에서는 최대 0.05로 기존 알려진 물질들의 흡광계수보다 대단히 낮은 값을 가졌으며, Ar으로 증착된 막은 거의 0에 가까운 값을 나타내었다. 십자형 구조의 원료 물질인 3,3-dimethyl-1-butene은 이온화 또는 분해되어도 기본적으로 중심 탄소를 기준으로 여러 개의 methyl기를 가지고 있다. 이러한 구조는 DLC구조를 가지기 위한 기본적인 장소(site)를 제공하기 때문에 낮은 증착조건에서도 DLC구조를 갖는 것으로 판단된다.

4. 결 론

3,3-Dimethyl-1-butene (C_6H_{12}) 모노머를 PECVD로 R.F.전력과 압력에 따라 막을 증착하였다. 증착된 막은 전력/압력비가 증가할수록 비정질 탄소막은 FT-IR 스펙트럼에서 수소함유량이 감소하고 막의 밀도는 dangling bond가 낮아져, 막의 기계적 특성이 향상되었다.

Raman 스펙트럼 분석에서 증착된 막은 전력/압력비가 증가할수록 비정질 탄소막은 D피크가 증가하였고, 고리 구조의 막을 형성하였다. 십자형 구조의 원료물질인 3,3-dimethyl-1-butene은 이온화 또는 분해되어도 기본적으로 중심 탄소를 기준으로 여러 개의 methyl기를 갖고

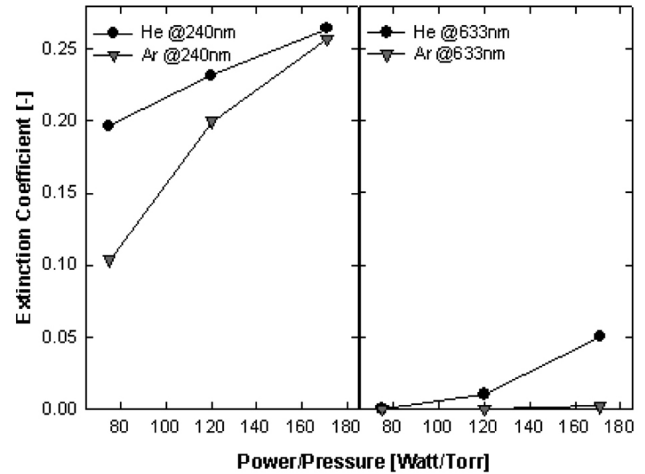


Figure 9. Extinction coefficient of a-C:H films influenced from Ar and He.

있어 이러한 모양은 고리 구조를 가지기 위한 기본적인 site를 제공하기 때문에 판단된다. 또한 고리 구조의 막이 형성됨으로써 경도와 모듈러스는 각각 12 GPa와 85 GPa로 선형적으로 증가하였다. 증착된 막의 굴절률과 흡광계수는 전력/압력비가 증가할수록 증가하였으며, Ar으로 증착된 막이 더 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다. 또한 증착된 막의 흡광계수는 과장 633 nm에는 최대 0.05로 상당히 낮은 값을 가졌으며, Ar으로 증착된 막은 거의 0에 가까운 값을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 2006년도 단국대학교 대학 연구비의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- H. Biederman, Plasma Polymer Films, Imperial College Press (2004).
- H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Inc. (1985).
- B. Dischler, *E-MRS Proc.*, **17**, 189 (1987).
- C. De Martino, F. Demichelis, and A. Tagliaferro, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 1210 (1995).
- Géraud-Grenier, Véronique Massereau-Guilbaud, André Plain, *Surface & Coatings Technology*, **187**, 336 (2004).
- D. P. Manage, J. M. Perz, F. Gaspari, E. Sagnes, and S. Zukotynski, *J. Non-Cryst. Sol.*, **270**, 247 (2000).
- J. Robertson, *Mater. Sci. Eng., Rep.*, **37**, 129 (2002).
- S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 185503 (2004).
- A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61(20)**, 14095 (2000).
- J. Robertson and E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B*, **35**, 2946 (1987).
- S. P. Louh, I. C. Leu, and M. H. Hon, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1005 (2005).