

PECVD에 의한 비정질 탄소층 증착 Deposition of Amorphous Carbon Layer by PECVD

배근학, 김경수, 노형욱, 박소연, 김호식
(주)아토

초 록 : 3,3-Dimethyl-1-butene (C₆H₁₂) monomer를 이용하여 RF power와 압력에 따라 막을 증착하였다. 증착된 비정질 탄소막은 power/pressure (W/Torr)가 증가할수록 Raman 스펙트럼에서 D peak가 증가하였고, ring 구조의 막을 형성하였다. 또한 ring 구조의 막이 형성됨으로써 hardness와 modulus는 각각 12 GPa과 85 GPa로 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다.

1. 서 론

비정질 탄소층 (amorphous carbon layer, ACL)은 sp²와 sp³ 결합의 비율에 따라 PLC (polymer like carbon), DLC (diamond like carbon), GLC (graphite like carbon)으로 분류된다. 비정질 탄소층은 반도체 재료, 생체 재료, 하드 코팅, 부식 방지용, Solar Cell, OLED, touch panel 등 다양하게 응용되고 있다. 현재까지 사용되고 있는 탄화수소 화합물은 일반 화학식 탄소의 수가 1 ~ 9 사이의 범위를 갖지만 구조식으로 볼 때 선형 또는 고리형의 물질이 사용되고 있다. 원료물질 구조에서 선형인 알칸계열 (C_xH_{2n+2}), 알켄계열 (C_xH_{2n}), 알킨계열 (C_xH_{2n-2})이고, 탄소수는 1-5개이다. 고리형의 물질로는 벤젠계열, 사이클로헥산계열 등이 사용되고 있다.

Raman spectroscopy는 비정질 탄소층의 구조를 분석하는데 용이한 분석 방법이다. 비정질 탄소층은 800~2000 cm⁻¹ 영역에서 분석되어지며, 1560 cm⁻¹와 1380 cm⁻¹ 에서 G peak와 D peak가 나타난다[1]. G peak는 sp² stretching bond로서 ring과 chain의 구조이다. D peak는 ring 구조에서 sp²의 breathing mode에 의하여 나타난다 [2-3].

본 연구에서는 십자형 구조인 3,3-dimethyl-1-butene을 원료물질로 사용하여 비정질 탄소막을 증착하였다. 증착된 막의 Raman 분석을 통하여 막의 구조를 알아보았고, 구조에 따른 hardness와 modulus 변화를 알아보았다.

2. 본 론

2.1. 실험 장치 및 방법

실험 장치는 그림 1과 같이 bottom electrode plasma 장비를 사용하였다. 13.56 MHz rf-generator를 이용하였으며 원료 물질인 3,3-dimethyl-1-butene을 carrier gas인 He으로 bubbling 시켜 공급하였다.

실험 조건은 상온(25°C±Δ5)에서 power를 15 ~ 60 watt (Input power density : 0.35~0.75 W/cm²), pressure를 350~800 mTorr로 증착하였다.

증착된 막의 두께를 α-step profilometer으로 측정하였고, n (refractive index)와 k (extinction coefficients)는 ellipsometric Spectroscopy로 측정하였다. 또한, 화학적 구조를 Fourier Transform Infrared Spectroscopy과 Raman Spectroscopy으로 알아보았으며 hardness와 modulus를 Nano-indentor XP로 측정하였다.

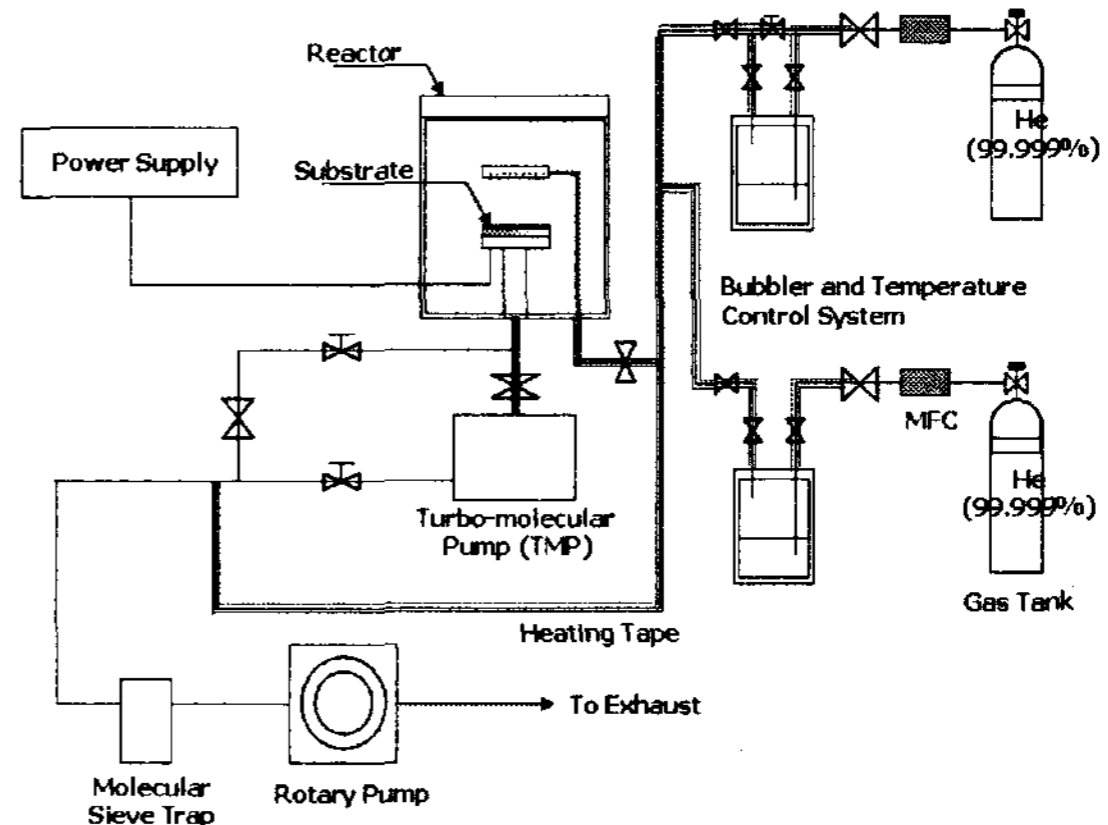


Figure 1. Experimental apparatus.

2.2 Raman Analysis

Figure 2는 R.F. power를 60 watt로 하여 압력에 따라 증착된 막의 Raman spectra를 나타내었다. 증착된 막은 PLC 구조에서 압력이 감소할수록 DLC 구조를 형성함을 알 수 있다. 비정질 탄소층은 800~2000 cm⁻¹ 영역에서 분석되어지며, 1560 cm⁻¹와 1380 cm⁻¹ 에서 G peak와 D peak가 나타난다[1]. G peak와 D peak는 sp²와 관련 있으며, G peak는 sp² stretching bond로서 ring과 chain의 구조이다. D peak는 aromatic ring 구조에서 sp²의 breathing mode에 의하여 나타난다[2-4].

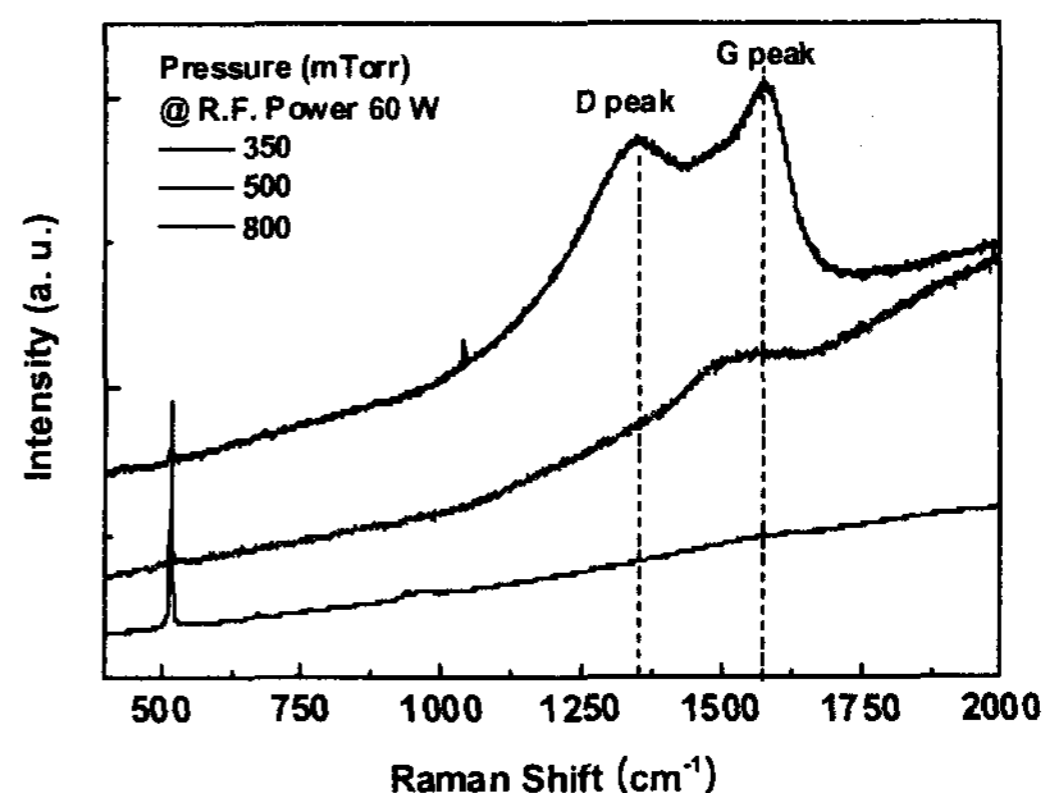


Figure 2. Raman spectra of a-C:H films a function of the R.F. power/pressure (W/Torr)..

Figure 2에서 압력이 감소할수록 G peak와 D peak가 선명하게 분리되는 것을 알 수 있다. 낮은 압력에서는 비정질 탄소층의 sp² 결합 원자는 주로 aromatic ring의 구조로 증착되었으며, 높은 압력에서는 주로 chain 구조로 증착됨을 알 수 있었다. 고리구조의 원료물질을 사용하였을 때 본래의 구조가 분해되면서 chain 형태의 막 구조를

형성하지만[5], 본 연구에서는 십자형의 구조로 인하여 막이 aromatic ring 구조를 형성하는데 더 유리함을 알 수 있다.

십자형 구조의 원료 물질인 3,3-dimethyl-1-butene은 이온화 또는 분해되어도 기본적으로 중심 탄소를 기준으로 여러 개의 methyl기를 가지고 있다. 이러한 구조는 ring 구조를 가지기 위한 기본적인 site를 제공하기 때문에 판단된다.

2.3 FT-IR Analysis

Figure 3은 3,3-dimethyl-1-butene으로 증착된 비정질 탄소막의 구조를 알아보기 위하여 FT-IR 분석한 결과이다. 증착된 비정질 탄소층의 FT-IR peak는 1200~1500 cm^{-1} 에서 C-H bending vibration peak이, 2700~3100 cm^{-1} 에서 C-H stretching vibrations peak이 관찰되었다.

1200~1500 cm^{-1} 의 영역에서 sp^3 CH₃ complexes와 연관된 두 개의 peak가 1375과 1450 cm^{-1} 에서 나타났다. 또한 1290 cm^{-1} 에서 C-H bond 내의 sp^2 C-H 결합을 볼 수 있다.

2700~3100 cm^{-1} 영역에서는 서로 다른 결합의 peak가 10 cm^{-1} 정도의 위치에서 이동하기 때문에 서로 겹쳐서 나타난다[6,7]. 이러한 peak를 Gaussian peak로 분리하여 분석하게 된다. 분리된 peak는 sp^3 CH₃ symmetric vibrational mode인 2870 cm^{-1} 에서 나타난다. 그리고 sp^3 CH₂ 또는 sp^3 CH는 2920 cm^{-1} 에서 나타나지만 sp^3 CH₂인 2850 cm^{-1} 과 같이 형성되며, sp^3 CH는 2920 cm^{-1} 인 것으로 판단된다[8]. 그리고 2956 cm^{-1} 에서 sp^3 CH₃ asymmetric vibrational mode로 분리될 수 있다.

2700~3100 cm^{-1} 영역에서의 각각의 peak의 intensity를 이용하여 수소함유량을 계산할 수 있으며[8], 따라서 본 연구에서는 R.F. power/pressure (W/Torr)이 증가할수록 수소함유량이 감소하는 것으로 나타났다.

또한 R.F. power/pressure (W/Torr)이 증가할수록 O-H (3400~3550 cm^{-1})와 C=O (1700 cm^{-1}) vibration peak, 그리고 C-H (2900 cm^{-1}) vibration peak가 감소하였다[18]. C-O와 O-H 결합은 증착 후 대기 중에 노출되었을 때 막 표면에서 dangling bond와 산소가 결합하여 생기는 현상이다. 이러한 결과는 증착 후 산소와 dangling bond가 결합하게 되면 표면에서 cracking이 발생되어 막의 기계적 특성을 저하시키는 원인이 된다[6]. 따라서 R.F. power/pressure (W/Torr)가 증가할수록 증착된 막은 dangling bond가 낮았으며, 막의 기계적 특성은 향상될 것으로 판단된다.

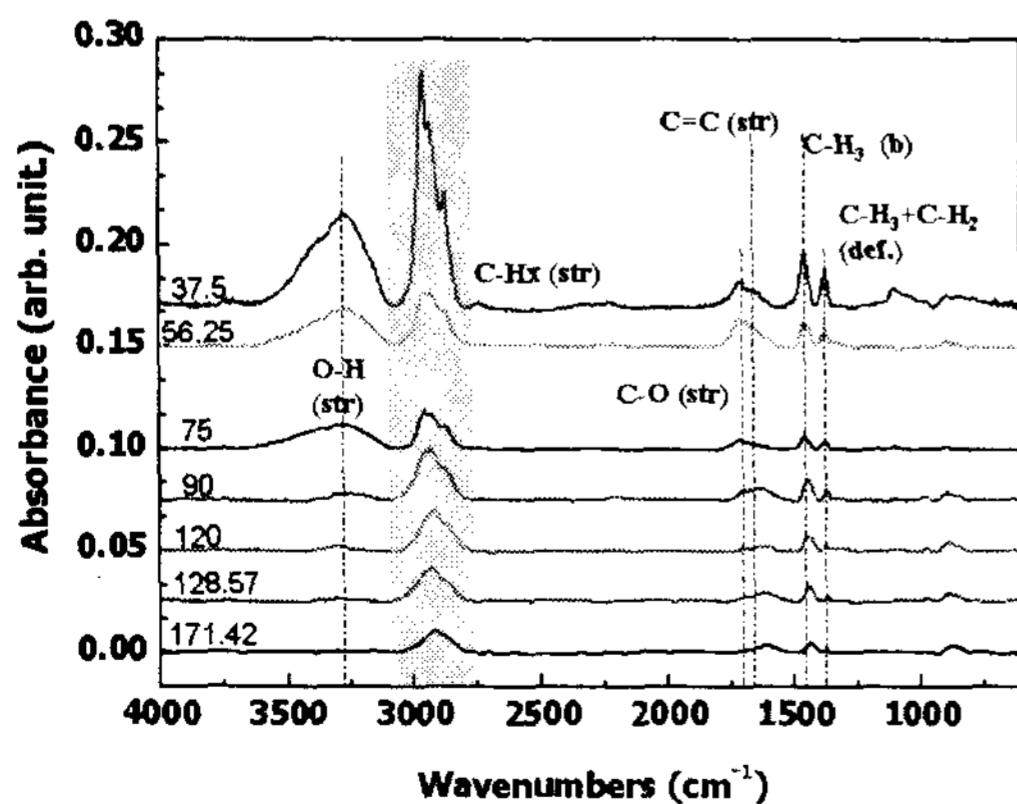


Figure 3. FT-IR spectra as a function of the R.F. power/pressure (W/Torr).

3. 결 론

3,3-Dimethyl-1-butene (C₆H₁₂) monomer를 이용하

여 RF power와 압력에 따라 막을 증착하였다. 증착된 막은 power/ pressure (W/Torr)가 증가할수록 비정질 탄소막은 FT-IR 스펙트럼에서 CH_x (at around 2900 cm^{-1})는 감소하였고, Raman 스펙트럼에서 D peak가 증가하였고, ring 구조의 막을 형성하였다. 원료 물질인 3,3-dimethyl-1-butene은 이온화 또는 분해되어도 기본적으로 중심 탄소를 기준으로 여러 개의 methyl기를 가지고 있다. 이러한 구조는 ring 구조를 가지기 위한 기본적인 site를 제공하기 때문에 판단된다.

감 사 의 글

본 연구는 산업자원부(과제번호:10016557)의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng., Rep.37, 129(2002).
- [2] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, J., Robertson, Phys., Rev. Lett., 93, 185503(2004).
- [3] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev., B61(20), 14095(2000).
- [4] J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev., B35, 2946(1987).
- [5] S.P. Louh, I.C. Leu, M.H. Hon, Diamond & Related Materials, 14, 1005(2005).
- [6] B. Dischler, E-MRS Proc., 17, 189(1987).
- [7] C. De Martino, F. Demichelis, A. Tagliaferro, Diamond Relat. Mater., 4, 1210(1995).
- [8] Ge'raud-Grenier, Ve'ronique Massereau-Guilbaud, Andre' Plain, Surface & Coatings Technology, 187, 336(2004).