

RF PECVD로 증착된 다이아몬드상 탄소막의 보조가스 첨가의 영향

최 운 · 김형준 · 남승의

홍익대학교 금속·재료공학과

Effects of Addition Gases (Hydrogen and Nitrogen Gas) of Diamond-like Carbon Films Deposited by RF PECVD)

Woon Choi, Hyoung-June Kim and Seoung-Eui Nam

Dept. of Metallurgical and Materials Science, Hong Ik University, Seoul 121-791

초 록 DLC막은 여러가지 기술적인 응용에 매우 기대되는 재료이다. 탄화수소 가스의 플라즈마 분해에 의해 증착되는 DLC막은 높은 경도, 화학적 안정성, 높은 전기 저항성, 적외선 영역의 투과성 등의 여러가지 우수한 성질을 지니고 있다. 그러나 이들막은 높은 내부응력으로 인하여 실제 응용에 상당한 제약을 받고 있다. 본 연구에서는 rf PECVD법에 의해 합성된 다이아몬드상 탄소막을 보조가스 첨가에 따른 영향에 대하여 조사하였다. 수소가스를 첨가하여 합성된 DLC막의 잔류응력 거동은 낮은 이온 에너지($V_n/P^{1/2} \sim 20\text{Volt/mTorr}$)에서 최대 잔류응력이 발생되지만, 질소 가스를 첨가시키면 높은 이온($V_n/P^{1/2} \sim >70\text{Volt/mTorr}$)에너지 영역에서 잔류응력의 감소가 나타났다. 수소 량이 증가하면 ion bombardment와 식각 작용을 하고, 질소의 경우 막의 표면 스퍼터링 현상이 발생되었다. 보조가스 첨가에 따라 sp^3 net work구조의 생성과 소멸의 결합 구조를 형성하여, 보조가스 첨가는 DLC막의 잔류응력 거동에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이온 에너지에 따른 막의 비저항은 막 합성 공정 조건에 관계없이 $10^6 \sim 10^7 \Omega\text{cm}$ 의 범위에서 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 이는 메탄 가스(rf PECVD)로 합성된 DLC막의 비저항과 거의 일치하는 것으로 나타났다.

Abstract Recently diamond-like carbon(DLC) films have shown numerous potential in various technological applications. DLC films deposited by plasma decomposition of hydrocarbon gases have several desirable properties such as extreme hardness, chemical inertness, high electrical resistance, low infrared(IR) absorption, etc. The application of these films has been limited by their high intrinsic stresses. In this study, hydrogenated DLC films were synthesized by rf plasma enhanced chemical vapor deposition system, and the effects of additional gases such as hydrogen and nitrogen on the film stresses were also investigated. The addition of hydrogen markedly increases the residual stresses at low ion energy($V_n/P^{1/2} \sim 20\text{Volt/mTorr}$), while nitrogen gases decrease the residual stresses at high ion energy($V_n/P^{1/2} \sim >70\text{Volt/mTorr}$). The effect of hydrogen addition can be explained in terms of increased etching rates of weakly bonded C-C or C-H bonds. The nitrogen addition increases the sputtering of weakly bonded C-C bonds. It was found that the addition of residual gases changes film residual stresses by modifying evolution of formation and annihilation of sp^3 bonding structures in the DLC films. The resistivities of DLC films were measured to be $10^6 \sim 10^7 \Omega\text{-cm}$, regardless of process conditions, which are consistent with previous reports.

1. 서 론

탄화수소의 플라즈마 분해에 의해 합성된 다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon:DLC)막은 높은 경도, 가시광선 및 적외선 영역에서 우수한 투과도, 전기적 절연성 및 화학적 안정성 등의 다이아몬드와 비슷한 물성들을 갖고 있기 때문에 산업적으로 많은 응용 가능성이 제시되고 있다¹⁻⁴⁾. DLC막의 광범위한 응용에 있어 가장 큰 문제점은 박막이 갖는 높은 내부 압축응력과 이에 따른 기판과의 낮은 접착성으로 알려져 있다.

DLC막은 최고 10GPa정도의 높은 내부 압축응력을 갖고 있는 것으로 알려져 있으며, 이러한 큰 압축응력으로 인하여 기판과의 접착력이 떨어져 막이 기판으로부터 분리되

는 buckling 및 peel-off 현상이 일어나는 문제점을 지니고 있다. 이러한 DLC막의 잔류응력 발생은 결합구조의 변형, 수소 등의 불순물 유입 등이 그 원인으로 보고있다. Enke는 dc 방전을 이용한 DLC막의 잔류 응력에 대한 연구에서 DLC막의 잔류응력은 막 내로 유입되는 수소에 기인하는 것으로 보고하였다⁵⁾. Gille 등⁶⁾은 rf 플라즈마를 이용한 DLC연구에서 이온 에너지가 증가함에 따라 hydrocarbon의 분해가 증가하여 막내로 유입되는 수소의 양은 감소하여 잔류응력이 감소한다고 보고하였다. 그러나 최근 수소와 잔류응력에 관한 상반된 결과가 보고되고 있다. Kerwin 등⁷⁾은 수소함량의 증가에 따라 잔류응력이 감소되는 것으로 보고하였으며, Nir⁸⁾은 이온빔 증착의 연구에서 수소함량이 바뀌어도 잔류응력은 변하지 않는 것으로 보고하였다. 또한

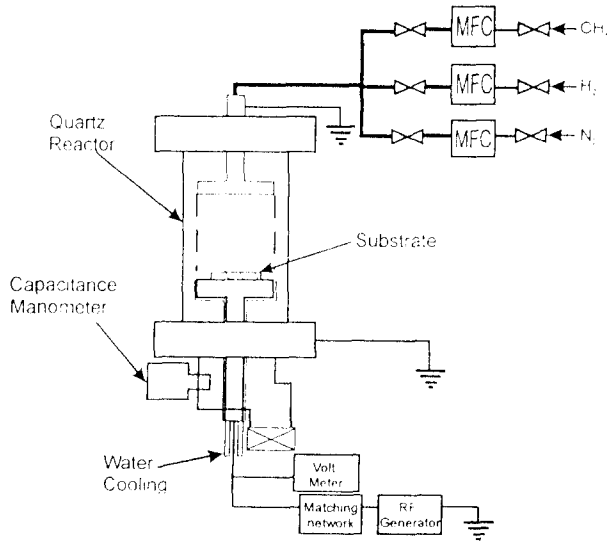


Fig. 1. Schematic diagram of the rf PECVD.

Franceschini 등¹⁰⁾은 질소를 첨가하여 수소함량의 변화없이 잔류응력이 감소되는 것을 관찰하였다.

최근에 질소가스의 첨가에 따른 연구 결과들이 많이 발표되고 있다. Kaufman 등¹¹⁾은 질소가 결합된 DLC막의 높은 경도로 인한 scratch 저항성을 보고하였으며, Torgn¹¹⁾은 반응 스퍼터링에 의해 질소함유 비정질 탄소막(a-C:H)은 비정질 탄소 막처럼 기판과의 경계가 없음을 보고하였다. 이 같은 사실은 질소가 결합됨으로써 응력을 감소시킬 수 있다고 생각된다. 또한, Franceschini 등¹⁰⁾은 경도, DLC막의 구조나 수소 농도의 변화 없이 내부응력이 감소한다고 보고 하였다. 그리고 Wood 등도¹²⁾ rf 플라즈마 합성법으로 >2at.% 질소를 첨가함으로써 내부응력이 감소되었다고 보고하였다.

일반적으로 증착된 막에 발생하는 압축응력은 근본적으로 막 성장에 따른 부피 팽창에 기인한다. 스퍼터링, 이온 빔 증착, 플라즈마 증착과 같은 이온 입자의 표면 충돌이 작용하는 증착법에서 이러한 부피 팽창은 비정질 결합 구조의 정렬화, 이온 에너지 입자의 모멘텀에 의한 결합 구조의 변형, 불순물의 유입 등에 의해 일어날 수 있다. 본 연구에서는 rf 플라즈마 화학증착기로 제조된 DLC막의 잔류응력에 영향을 주는 공정 인자를 조사하고, 원료가스(CH₄) 및 보조가스(H₂, N₂) 첨가에 따른 잔류 응력과 결합 구조와의 상관 관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 다이아몬드상 탄소막 합성장치의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 증착조는 Quartz로 되어 있으며, 파워 공급장치는 13.56MHz의 rf를 사용하였으며, rf 매칭 박스와 음극 사이에 dc 볼트미터를 설치하여 음극에 걸리는 직류전압을 측정하였다. P형의 (100)실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며, 증착 전에 산화물을 제거하기 위하

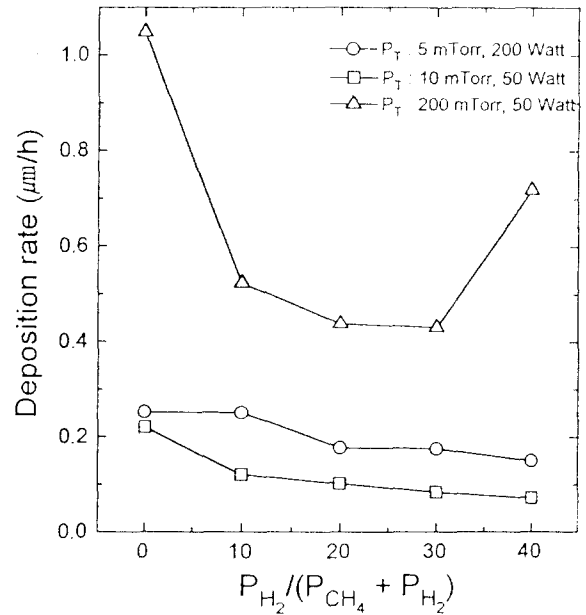


Fig. 2. Deposition rate plotted against hydrogen gas partial pressure($P_{H_2}/(P_{CH_4} + P_{H_2})$).

여 buffered HF에 30초간 산세한 후 압축 질소로 건조시켜 증착조 속에 장입하였다. 기판은 수냉되는 음극 위에 올려놓았으며, 합성가스는 99.99~99.999% 메탄, 수소 및 질소가스를 사용하였다.

증착조의 초기 진공도는 오일 확산펌프를 사용하여 1×10^{-6} Torr로 유지시킨 후 메탄 가스와 보조가스의 전체증착압력을 capacitance manometer로 조절하였으며, 전체가스압력은 10~200mTorr로 변화시켰다. 그리고 보조가스의 분압은 10~40%로 변화시켰다. 음극에 인가된 rf 파워는 50~200W로 하였다.

박막의 합성속도를 계산하기 위한 박막의 두께는 surface profilometer를 이용하여 측정하였다. 또한, 박막의 내부응력은 surface profilometer를 이용하여 얻어진 시편의 표면 곡률과 잘 알려진 Stoney 식¹³⁾을 이용하여 계산하였다. DLC막의 결합구조는 Raman spectrometer를 이용하여 분석하였다. Raman분석은 514.5nm의 녹색 파장을 가지는 100mW 파워의 아르곤이온 레이저를 이용하였다.

DLC막의 비저항 측정을 위해 P형의 (100) 실리콘 웨이퍼의 뒷면에 오믹접합을 형성 시키기 위해 실리콘 웨이퍼의 양면에 BF₂이온을 30KeV에너지로 Dose = $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 의 조건으로 ion implantation하였다. 이 기판을 $10 \times 10\text{mm}$ 로 자른 후 관상로에서 900°C 30분간 활성화처리를 하였다. 이같이 준비된 기판은 rf 플라즈마 화학증착기에서 각 공정조건에 따라 DLC막을 합성하였으며, DLC막은 절연체이므로 DLC막위에 도선을 만들어 주기 위해 dc/rf magnetron 스퍼터링으로 dc 200W의 조건에서 알루미늄 (Al-1at.% Si)을 1000Å 증착하여 비저항 측정용 시편을 만들었다.

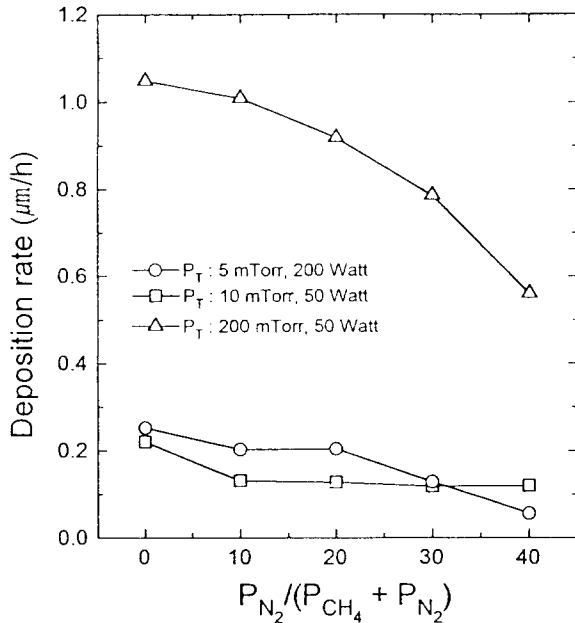


Fig. 3. Deposition rate plotted against nitrogen gas partial pressure ($P_{N_2}/(P_{CH_4} + P_{N_2})$).

이같이 준비된 DLC막의 비저항 측정은 KEITHLEY사의 dc source-measure test기를 사용하였다. 측정 조건은 0~10V 전압 범위에서 step을 500mV로 하였으며, 이 때 I-V곡선에서 얻어진 면저항(Ω/\square)을 시편의 면적과 DLC막의 두께 값을 부가하여 비저항($\Omega\cdot cm$)값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 rf 플라즈마에서 그라운드에 대한 플라즈마 포텐셜(양극)의 크기는 작으며¹⁴⁾, 따라서 V_b 는 음극 sheath를 통해 입사되는 이온 에너지를 결정하는 중요한 값으로 생각할 수 있다. DLC막의 구조 및 잔류응력의 중요한 변수는 막 표면에 투사되는 이온 에너지(E)인 것으로 알려져 있다. 이온 에너지는 가스 원자의 mean free path (λ)가 음극 sheath의 두께(l_s)보다 작을 경우, $E \propto V_b/l_s$ 이고 $l_s \propto p^{-1/2}$ 의 관계¹⁵⁾에 의해 $E \propto V_b/p^{1/2}$ 의 관계를 갖는다. 본 연구의 공정 영역에서 가스압에 의해 계산된 λ 는 실험적 측정된 l_s 보다 작았으며¹⁵⁾, 따라서 $E \sim V_b/p^{1/2}$ 의 관계는 유효할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 원료 가스(CH_4)로 다양한 증착 조건(인가 파워 및 가스압력)으로 합성된 DLC막의 잔류응력 거동에서 나타난 이온 에너지에 따라 세 영역, 즉 에너지가 가장 낮은 값(200mTorr-50W), 중간값(잔류응력의 최대치를 나타낸 부분, 10mTorr-50W) 그리고 가장 높은값(5mTorr~200W)을 선택하여 수소 및 질소 가스 첨가에 따른 영향을 살펴보고자 하였으며, 또한 rf 파워 100W에서 이온 에너지 변화에 따른 잔류응력의 변화와 구조에 대하여 보조가스 첨가에 따른 영향을 알아보고자 하였다.

Fig. 2 및 3은 전체가스압력 5mTorr(rf 파워 200W),

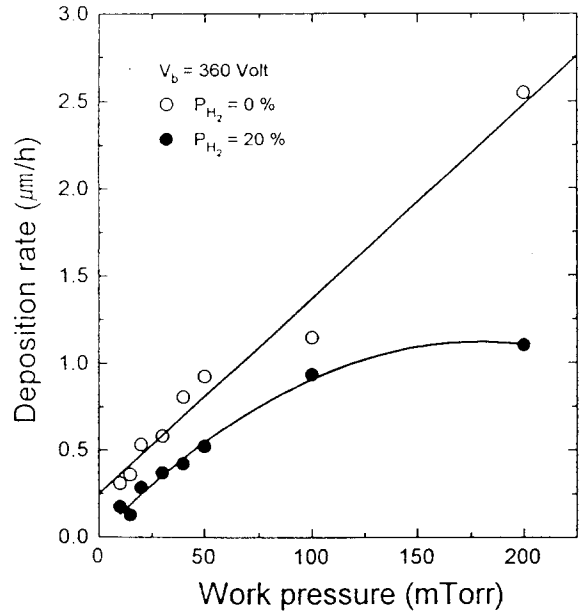


Fig. 4. Deposition rate plotted against HC gas and hydrogen gas partial pressure ($P_{H_2} = 20\%$).

10mTorr(rf 파워 50W) 그리고 200mTorr(rf 파워 50W)에 각각 보조 가스의 분압을 10%~40%까지 변화시켰을 때의 증착 속도를 보여주고 있다. 메탄 가스에 수소를 보조 가스로 첨가하였을 때 수소의 분압이 증가할수록 막의 증착 속도가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 전체가스압력이 200mTorr의 경우 수소 분압이 40%일 때 막의 증착 속도가 다시 증가를 나타냈다. Tabata 등은¹⁶⁾ 보조 가스로 수소 가스를 첨가할수록 DLC막의 증착에 가장 큰 기여를 하는 CH_3 반응기가 막의 표면이나 플라즈마내에서 수소와 결합하여 다시 메탄 가스로 되는 반응이 촉진된다고 보고하였다. 따라서 첨가되는 수소 양이 증가할수록 플라즈마 내에서 막 합성의 주된 반응기인 CH_3 는 수소 이온과 결합하여 다시 CH_4 로 환원되어 배기되고 플라즈마 내에서 CH_3 반응기와 결합하지 못한 수소 이온들은 다시 증착된 막의 표면을 식각시킴으로서 증착속도가 전체적으로 감소하는 것으로 사료되며, 수소분압이 40%로 첨가되면 증착속도가 증가하는 것은 수소 이온의 농도가 포화상태에 이르러 수소가 이온이 증착되는 막 내에 흡착되기 때문에 증착속도가 다시 증가한 것으로 사료된다. 이같이 막 내의 수소 함량은 탄소와 결합된 수소보다 결합하지 못한 수소의 함량이 상대적으로 증가할 것으로 생각된다. 질소를 보조 가스로 첨가한 경우에도 질소가스 분압이 증가할수록 증착속도는 감소하는 것으로 나타났다. 전체가스압력 5mTorr에서 질소가스 분압이 30% 이상 첨가하였을 때 보조 가스의 크기와 분자량(질량)의 증가에 의한 결합력이 약한 C-H결합을 무수히 bombardment함으로써 스퍼터링 효과에 의해 증착속도가 감소된 것으로 사료된다. 이와 같이 질소 가스의 첨가량 증가에 따른 증착속도의 감소에 대해 Wood 등은¹⁶⁾ 막 내로

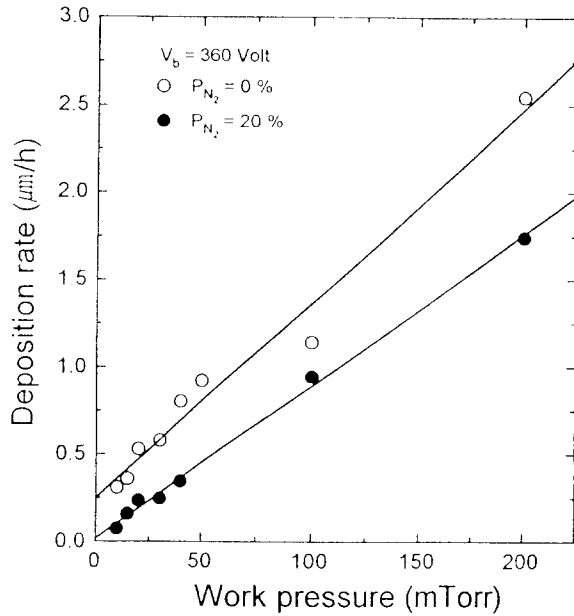


Fig. 5. Deposition rate plotted against HC_4 gae and nitrogen gas partial pressure ($P_{N_2} = 20\%$).

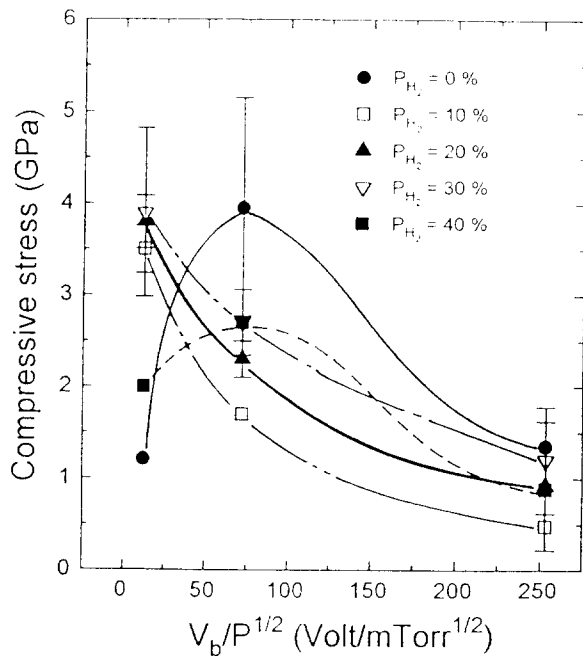


Fig. 6. Internal compressive stress as a function of ion energy ($V_b/P^{1/2}$) for various hydrogen gas partial pressure.

공급되는 질소의 양이 증가할수록 증착속도는 감소하는 것으로 보고하였으며, Mariotto¹⁷⁾와 Franceschini¹⁸⁾ 등도 질소가스 첨가에 따른 이러한 효과에 대해서 언급하였다.

Fig. 4는 rf 파워를 일정하게 (V_b)하여 보조 가스(수소)의 분압을 20%로 첨가하였을 때 전체가스압력의 증가에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 것이다. 증착속도는 전체가스압력 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 그러나 높은 가스 압력에서는 증착속도가 둔화되는 것을 보이며, 특히 200mTorr 가스 압력 조건에서 살펴보면, 수소 가스가 첨가

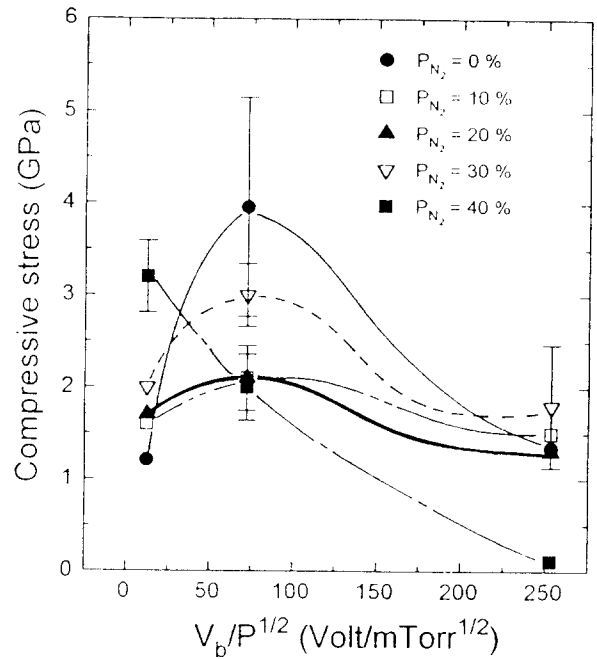


Fig. 7. Internal compressive stress as a function of ion energy ($V_b/P^{1/2}$) for various Nitrogen gas partial pressure.

되지 않았을 때와 비교하여 2.5 $\mu\text{m/h}$ 에서 1 $\mu\text{m/h}$ 로의 현저한 감소를 나타냈다. 이러한 증착속도의 둔화는 수소양의 증가에 따른 합성된 막의 표면 식각이 두드러지게 나타나기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 5는 보조 가스로 질소가 첨가되었을 때 전체가스압력에 따른 막의 증착속도 변화를 보여준다. 전체가스압력이 증가할수록 증착속도는 선형적으로 증가를 보인다. 이러한 것은 전술한 바와 같이 일정한 rf 파워 인가 조건하에서 증착속도의 증가는 이온 투사량의 증가보다는 증착 가스의 분해량의 증가에 따른 전구체 원자의 흡착속도의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 또한, 순수 메탄 가스만으로 합성된 막의 증착속도보다 느린 속도로 증착되는 것은 물론 전구체 원자의 흡착속도가 지배적으로 작용하지만 보조 가스의 질량 증가에 의한 스퍼터링 효과도 일부 작용하는 것으로 사료된다. Mariotto 등은¹⁷⁾ 플라즈마 내에 질소 가스의 주된 첨가 효과는 농도와 막의 밀도는 일정하게 유지되며 질소에 의해 탄소가 교체되는 것으로 설명한다.

Angus¹⁹⁾, Enke⁶⁾, 그리고 Wessimatel¹⁰⁾ 등은 응력 발생의 주된 원인은 이온 충돌에 의한 recoil이나, 불순물의 혼입 등 막 증착 원자의 재배치를 야기하는 모든 과정이 잔류 응력을 발생시킬 수 있으며, DLC막의 경우에는 막 내에 존재하는 sp^3 결합의 왜곡이나 수소의 혼입 등에 의해 잔류응력이 발생한다고 보고하였다^{5, 20, 21)}.

Fig. 6 및 7은 이온 에너지($V_b/P^{1/2}$)함수로 내부응력의 변화를 수소 및 질소 가스의 첨가량 변화에 대해 나타낸 것이다. Fig. 6에서는 수소 첨가량이 증가할수록 이온 에너지가 낮은 ($V_b/P^{1/2} \sim 20\text{V/mTorr}^{1/2}$)부분에서는 내부응력이 3~5GPa로 최대치를 나타냈으며, 이온 에너지가 증가할수

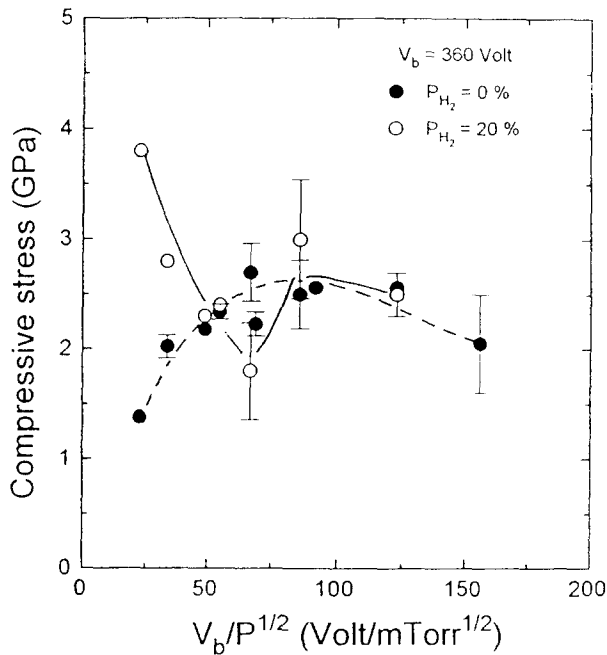


Fig. 8. Internal compressive stress as a function of ion energy ($V_b/P^{1/2}$) for hydrogen partial pressure. ($P_{H_2} = 0\%$, $P_{H_2} = 20\%$).

록 내부응력은 감소를 나타냈다. 수소 가스의 첨가에 따라 낮은 이온 에너지 부분에서 최대치의 내부응력은 수소를 첨가하지 않고 순수 메탄 가스로만 합성된 경우(약 5GPa)와 거의 비슷한 내부응력을 나타내고 있다. 이 같은 경향은 원료 가스로 다양한 rf 파워와 가스 압력에서 합성된 막에서는 최대치의 압축응력이 V_b 의 증가에 따라 높은 이온 에너지 쪽으로 이동하는 것과는 반대로 최대치 압축응력이 낮은 이온 에너지 쪽으로 이동된 것을 볼 수 있다. 이와 같이 최대 압축응력의 낮은 이온 에너지 쪽으로 이동은 수소 이온의 막 표면의 ion bombardment 효과와 식각으로 인하여 이온 에너지가 아주 낮음에도 불구하고 막의 밀도 증가와 함께 sp^3 결합이 증가한 것으로 사료된다. 또한 수소 분압이 40%로 증가함에 따라 막 내의 C-H 결합 농도는 다시 증가하여 이온 에너지에 따른 원래 응력 분포 형태($P_{H_2} = 0\%$)로 반전된다. 그러나 잔류응력은 순수 메탄 가스의 합성에 비해 낮은 응력을 갖는 것은 막 내의 수소 함량과 관계 있을 것으로 생각된다.

Fig. 7은 질소 가스를 첨가한 경우에는 수소를 첨가했을 때와는 또 다른 형태를 보여주고 있다. 질소 가스의 첨가량의 증가에 따른 압축응력의 변화는 질소 분압이 30%까지는 질소가 첨가되지 않았을 때와 같이 이온 에너지가 증가할수록 압축응력은 최대치를 보이다 감소를 나타내고 있으며, 이온 에너지($V_b/P^{1/2} \sim 70V/mTorr^{1/2}$)에서의 압축응력의 변화를 보면 5GPa($P_{N_2} = 0\%$)에서 2GPa($P_{N_2} = 20\%$)로 감소한 것을 보여주고 있다. 그러나 $P_{N_2} = 30\%$ 로 증가되면 다시 최대치 압축응력은 증가하며 질소 분압이 40% 첨가되면 최대치는 낮은 이온 에너지 쪽으로 이동되는 것을 보여준다. 이러한 최대치 압축응력의 변화는 Fig. 5의

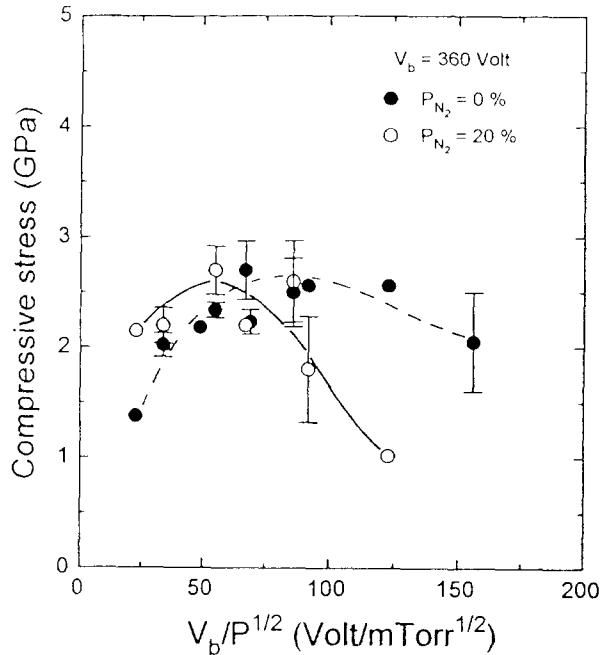


Fig. 9. Internal compressive stress as a function of ion energy ($V_b/P^{1/2}$) for nitrogen partial pressure. ($P_{N_2} = 0\%$, $P_{N_2} = 20\%$).

막의 증착속도와도 연관이 있는 것으로 판단되며, 전술한 바와 같이 보조 가스의 크기와 분자량(질량 증가)에 따른 스퍼터링 효과로 인해 발생하는 현상이라고 사료된다.

이러한 보조가스 첨가에 따른 내부응력이 이동되는 변화를 좀 더 자세히 알아보기 위해 $V_b (=360V)$ 와 보조가스 첨가를 각각 분압 20%로 일정하게 하여 이온 에너지 함수로써 압축응력의 변화를 조사하였다.

Fig. 8에서는 분압 20%의 수소 가스를 보조 가스로 첨가했을 때 이온 에너지에 따른 막의 압축응력 변화를 보여준다. 낮은 이온 에너지 영역에서 최대치 압축응력(4GPa)을 보이다가 이온 에너지가 증가함에 따라 압축응력은 감소를 나타낸다. 높은 에너지 영역에서는 수소 분압 0%와 거의 비슷한 압축응력 분포를 갖는 것으로 나타났다. 이와 같이 낮은 이온 에너지 영역에서의 압축응력의 증가는 증착속도의 급격한 둔화에서 볼 수 있듯이 수소에 의한 식각 속도의 증가로 인해 막 내부의 C-H의 결합형태 변화 즉, sp^3 결합 각이나 결합길이의 변형 또는 sp^3 결합의 농도 증가²²⁾로 인한 압축응력의 증가로 사료된다. Fig. 9는 질소가스 첨가의 영향을 보여주는 것으로 질소를 첨가하지 않았을 때와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 그러나 특이한 점은 질소를 첨가하지 않았을 때는 이온 에너지 증가에 따라 압축응력은 서서히 증가하다가 최대치를 보이며, 다시 이온 에너지가 증가할수록 완만하게 압축응력의 감소를 보여주고 있지만 질소가 첨가된 경우는 좁은 이온 에너지 영역에서 압축응력이 급속히 감소하는 것을 보여준다. 따라서 보조 가스의 첨가 영향에 대한 두드러진 특징은 수소가 첨가되면 낮은 이온 에너지 영역에서 압축응력이 최대치를 보이며, 질소가스가 첨가되면 높은 이온 에너지에서 압축응력의 급격하게

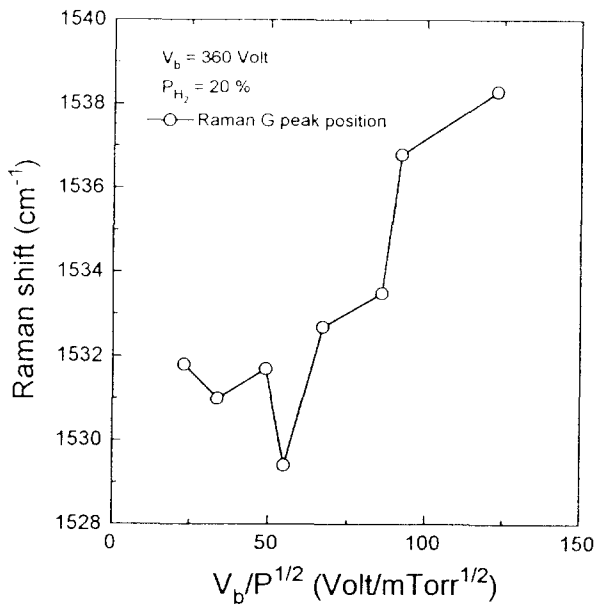


Fig. 10. Position of Raman G peak as a function of ion energy ($V_b/P^{1/2}$) for hydrogen gas partial pressure($P_{H_2} = 20\%$).

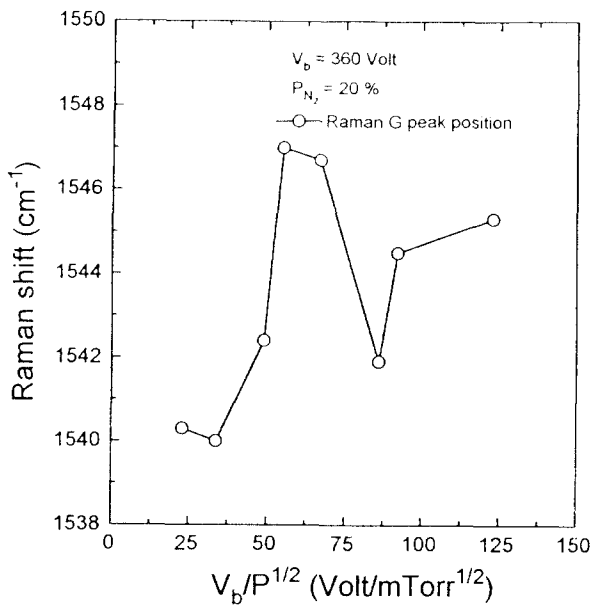


Fig. 11. Position of Raman G peak as a function of ion energy ($V_b/P^{1/2}$) for nitrogen gas partial pressure($P_{N_2} = 20\%$).

감소하는 것을 볼 수 있다.

보조가스(H_2 , N_2)의 첨가에 따른 DLC막의 응력 변화과정과 결합 구조의 상관 관계를 조사하기 위해 Raman spectroscopy를 이용하여 결합 구조를 조사하였다. 보조가스 첨가에 의한 DLC막의 Raman 스펙트럼은 조사된 모든 영역에서 매우 유사한 스펙트럼 모양을 갖고 있으며, 이는 전형적인 hydrogenated DLC막의 스펙트럼 형태를 보여준다. Fig. 10은 일정한 V_b (=360V)와 보조가스 첨가량($P_{H_2} = 20\%$)에 따른 이온 에너지($V_b/P^{1/2}$)함수로써 Raman G 피크의 변화를 나타냈다. G 피크는 이온 에너지 증가에

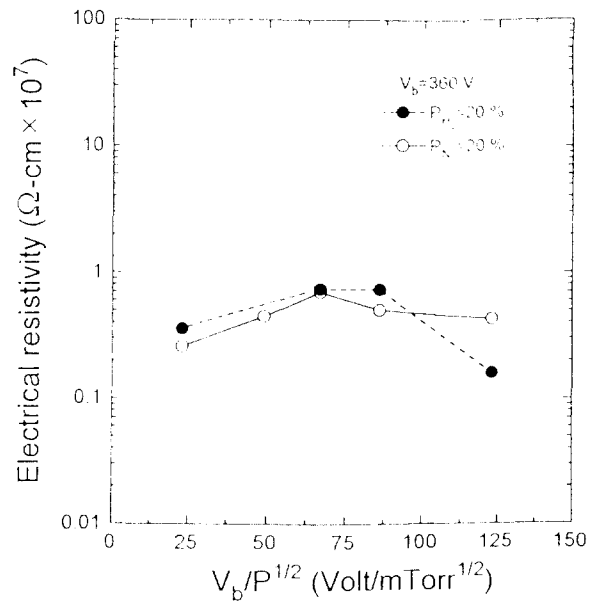


Fig. 12. Electrical resistivity as a function of ion energy ($V_b/P^{1/2}$) for constant self-bias voltage (= 360 V) and additive gas (H_2 , N_2) partial pressure(= 20%).

따라 높은 주파수 쪽으로 이동하는 경향을 보이고 있다. 이러한 G 피크의 Raman shift 변화는 수소가 첨가되지 않았을 때와 거의 유사한 주파수 영역에 분포하고 있다. 이온 에너지가 낮은 영역에서는 막 내에 sp^3 결합의 결합각도의 변형과 sp^3 결합 탄소의 증가²⁰⁾ 혹은 sp^3 결합의 생성 및 net working에 기인하는 것으로 판단되며, 이온 에너지가 증가함에 G 피크가 높은 주파수 쪽으로 이동하는데 이는 점차 sp^3 net work 구조는 소멸되고 sp^3/sp^2 결합비의 감소의 의미를 지닌다. Fig. 11은 질소가스 첨가에 따른 이온 에너지 함수로써 Raman shift를 보여준다. G 피크의 변화되는 경향은 순수 메탄으로 합성된 경우와 거의 유사한 경향을 보인다. 이는 이온 에너지에 따른 압축응력 변화와 일치하는 거동을 나타낸다. 또한, 수소첨가 혹은 첨가되지 않은 경우에서 보다 높은 주파수 쪽으로의 이동은 DLC막의 열처리에서 혹은 연상의 결정화 및 결정성장 에 의한 것으로 설명될 수 있다²¹⁾. 따라서 질소 첨가에 의한 Raman shift의 높은 주파수로 이동과 잔류응력의 감소는 이같은 거동과 유사성을 의미한다.

이러한 G 피크의 변화는 보조가스를 첨가하지 않은 경우 1525~1535 cm^{-1} 에서, 수소를 첨가한 경우는 1528~1537 cm^{-1} 영역에서 분포하고 있는 반면, 질소를 첨가하였을 때는 수소 첨가시에 비해 훨씬 높은 1540~1547 cm^{-1} 의 주파수 영역에서 분포하고 있는 것을 보여준다. 이는 DLC막내 혹은 DLC합성 과정에서 수소와 질소의 효과가 각각 다르게 작용하고 있는 것을 의미하며, 잔류응력의 증감에 따라 Raman Shift가 변화되는 것으로 생각된다.

Fig. 12는 V_b (= 360V)와 보조가스 분압(=20%)을 일정하게 하여 이온 에너지에 따른 비저항 변화를 보여주고 있다. 보조가스의 종류에 관계없이 비저항은 $10^6\text{-}10^7 \Omega\text{-cm}$

범위에 분포하는 것으로 조사되었다. 수소 가스가 첨가되었을 때는 이온 에너지가 증가함에 따라 높은 에너지에서 약간의 비저항 감소를 보이는 것은 압축응력의 감소와 연관이 있는 것으로 생각되며, 이는 단지 어떤 단순한 경향으로서만 생각할 수 있으며, 뚜렷한 비저항의 변화로 설명하기 불가능한 것으로 판단된다. 그리고 질소 가스가 첨가된 경우는 이온 에너지의 증가에 의해 비저항은 거의 일정하게 유지되고 있다. 이러한 비저항의 변화는 폴리머상에서 DLC 상으로의 변화 혹은 DLC 상에서 흑연화로의 변화와 같이 일련의 구조 변화를 갖지 않는 거의 DLC 상이 형성된 영역으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 rf 플라즈마를 이용하여 보조가스 첨가에 따른 DLC막의 잔류응력 변화와 Raman 스펙트럼으로부터 얻어진 결합구조 변화 거동에 대한 영향을 조사하였다. 수소 가스가 첨가하여 합성된 DLC막의 잔류응력 거동은 낮은 이온 에너지에서 최대 잔류응력이 발생되었으며, 증착속도와 잔류 응력의 거동은 수소첨가량(분압이 <math>< 30\%</math>)에서는 ion bombardment와 수소이온에 의한 DLC막의 식각이 일어나는 것을 알 수 있었다. 또한, 질소가스 첨가에 따른 영향은 높은 이온 에너지 영역에서 잔류응력의 감소되었다. 질소 첨가의 분압(>20%) 증가에서는 합성되는 DLC막 표면의 스퍼터링 현상에 의해 잔류응력 거동 변화와 증착속도가 둔화되었다. Raman 스펙트럼 분석에서는 보조 가스가 첨가됨에 따라 sp^3 net work 구조의 생성과 소멸의 결합구조를 형성하였으며 또한, 보조가스 첨가는 DLC막 위 잔류응력 거동에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

이온 에너지에 따른 막의 비저항은 보조가스 첨가 유무에 관계없이 $10^6 \sim 10^7 \Omega\text{-cm}$ 의 범위에서 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 이는 기존의 rf PECVD법으로 합성된 DLC막의 비저항과 거의 일치하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L.W. Zou, K. Schmidt, K. Reichet, and B. Dischler, J. Appl. Phys. **67**, 487 (1990)
2. L.P. Anderson, Thin Solid Films **86**, 193 (1981)
3. J. Wanger, and P. Lautenclager, J. Appl. Phys. **59**, 2004 (1986)
4. T. Datta, J.A. Woollam, and W. Notohamiprodo, Appl. Phys. Commun. **8**, 139 (1988).
5. K. Knke, Thin Solid Films **80**, 227 (1981)
6. G. Gille, and B. Rau, Thin Solid Films **120**, 109 (1984)
7. D.B. Kerwin, I.L. Spain, R.S. Robinson, B. Daudin, M. Dubus, and J. Fontenille, Thin Solid Films **148**, 311 (1987)
8. D. Nir, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 2954 (1986).
9. D.F. Franceschini, C.A. Achete, and F.L. Freier, Jr., Appl. Phys. Lett, **60**, 3229 (1990).
10. J.H. Kaufman, S. Metin, and D.O. Saperstein, Phys. Rev. B. **29**, 13053 (1989)
11. C.J. Torgn, J.M. Sivertsen, J.H. Hudy, and C. Chang, J. Mater. Res. **5**, 2490 (1990).
12. P. Wood, T. Wydeven, and O. Jsui, Thin Solid films **258**, 151 (1995).
13. G.V. Vandentop, M. Kawasaki, K. Kobay-sashi, and G.A. Somorjai, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1157 (1991).
14. Y. Suefuji, Y. Nakamura, Y. Watanabe, S. Hirayama, and K. Tamaki, Thin solid Films **236**, 77 (1993).
15. W. Choi, Ph. D. Thesis, Hong-ik univ., (1996).
16. A. Tabata, S. Fujii, Y. Suzuoki, T. Mi-zuami, and M. Ieda, J. Phys. D **23**, 316 (1990)
17. G. Mariotto, F.L. Feire, Jr., and C.A. Achete, Thin Solid Films **241**, 255 (1994).
18. J.C. Angus, J. Stuitz, P. Schiller, J. McDonald, M.J. Mirtich, and S. Domitz, Thin Solid Films **118**, 311 (1984).
19. C. Weissmantel, C. Schuter, F. Frohilch, P. Grau, and H. Lehmann, Thin Solid Films L **5**, 61 91979).
20. J.C. Angus, P. Koidl, and S., Domitz, in *Plasma Deposited thin Films*, Edited by J. Mort, and F. Jansen, **89** (CRC Press, Boca Roton, FL., 1986).
21. H. Tsai, and D.B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 3287 (1987).
22. D. beeman, J. Silverman, R. Lynds, and M.R. Anderson, Phys. Rev. B **30**, 870 (1984)
23. R.O. Dillon, J.A. Woollman, and V. Katkanant, Phys. Rev. B **29**, 3482 (1984).