

RF-PECVD법에 의해 합성된 a-C : H 박막의 내부응력에 관한 연구

손민규 · 이상현 · 김성녕* · 이재성 · 고명완*

한양대학교 금속재료공학과

*한국생산기술연구원 생산기반기술센터

A Study on Internal Stress of a-C : H Thin Films Synthesized by RF-PECVD

M.K. Son, S.H. Lee, S.Y. Kim*, J.S. Lee and M.W. Ko*

Dept. of Metallurgy & Materials Science, Hanyang University

*Materials Process Technology R&D Center, KITECH

(1997년 11월 26일 받음, 1997년 12월 29일 최종수정본 받음)

초 록 RF-PECVD로 합성된 a-C : H 박막의 내부압축응력 발생 원인을 규명하기 위하여 mesh에 RF power를 인가하는 새로운 장치를 고안, 기판지지대에 RF power를 인가하는 기존의 장치에서 합성된 시편과의 비교·분석을 수행하였다. Raman 분광 분석과 내부압축응력 측정 결과로부터 mesh 장치에 의해 합성되어진 시편의 sp^3/sp^2 비가 감소함에 따라 내부압축응력이 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 또한 미세경도와 밀착강도를 측정하였다. 그리고 내부압축응력 발생에 대한 이온충돌효과를 확인하기 위해서 Ar 보조가스를 첨가하였다. 그 결과 입자의 peening 효과에 의한 내부압축응력의 발생을 확인할 수 있었다.

Abstract The mechanism for the internal compressive stress of a-C : H films obtained by RF-PECVD was newly designed. The internal compressive stress was analyzed by comparison for a-C : H film properties deposited by these two system. The internal compressive stress was decreased with the increasing of sp^3/sp^2 ratio obtained by Raman spectroscopy and measured compressive stress data in the mesh cathode system. Micro vickers hardness and adhesion strength were correlated with the internal compressive stress. The internal compressive stress was increased by the peening effect same as Ar^+ ion impact of additive Ar gas.

1. 서 론

a-C : H (amorphous hydrogenated carbon) 박막은 높은 경도와 가시광선 및 적외선 영역에서의 광투과도, 전기적 절연성, 화학적 안정성 및 저마찰·내마모 특성 등의 우수한 물리·화학적 특성을 갖고 있기 때문에 광범위한 분야의 응용연구가 이루어지고 있다.^{1~5)} a-C : H 박막의 증착은 다양한 방법에 의해서 이루어지고 있으나 PECVD 법에 의한 증착은 장치가 간단하고 저온합성이 가능하며 증착면적과 속도를 크게 할 수 있다는 장점으로 가장 널리 이용되고 있다.^{6~9)} 그러나 a-C : H 박막의 합성시 유도되는 높은 내부압축응력에 의한 박막의 buckling 및 delamination 현상은 a-C : H 박막의 응용에 있어서 가장 커다란 제약을 주고 있다. Enke 등¹⁰⁾의 보고에 의하면 내부압축응력은 수소가스 혼입에 의한 박막의 부피팽창과 박막생성시 이온충돌효과에 의한 박막내부 결합구조의 변화에 의해 발생된다고 하였다. 보조가스(H_2 , N_2) 영향에 의한 a-C : H 박막의 물성에 관한 연구는 다소 보고되고 있으나 이온충돌 에너지 효과에 의한 내부압축응력 발생에 대한 보고는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 CH_4 가스를 사용한 RF-PECVD를 이용하여 이온충돌에너지 효과에 의한 내부압축응력 발생 원인을 조사하고자 하였다. 연구의 기본 개념은 반응 입자가 plasma sheath 영역을 통과하여 기판

을 향하여 입사될 때 어떤 buffer가 존재하면 입사 입자들이 buffer와의 비탄성 충돌을 일으켜 이온충돌에너지가 감소하고 입사 입자들이 굴절되어 증착막의 물성에 변화를 주리라는 점에 착안하였다. 이를 위해 mesh에 RF power를 인가하는 장치(Fig. 1)를 고안하여 이온충돌에너지 효과에 대한 박막의 내부압축응력 발생 원인을 조사하고자 하였다. 또 이온 충돌 효과가 내부응력의 발생원인임을 확인하기 위해 불활성 Ar 가스를 보조가스로 첨가하고 실험을 행하였다. 이것은 입자의 박막 peening 효과가 박막 내부결합구조의 변화를 유도하면서 결과적으로 내부응력을 형성하는 과정을 이해하기 위해서이다.

2. 실험 방법

Fig. 2는 본 연구에 사용된 장치의 개략도이다. Fig. 2(a)와 같이 기존의 RF-PECVD는 RF 전력을 기판지지대에 인가한데 비해 Fig. 2(b)의 장치에서는 RF power를 mesh 음극에 인가하였다. RF는 13.56MHz의 방전주파수를 가진 전원공급장치(eni OEM-25: 3000W)를 사용하였다. DC negative self-bias(V_b)는 음극과 matching network 사이에 저역필터를 연결하여 직류전압계로 측정하였다. Fig. 2(b)의 기판지지대의 전기적으로 절연된 floating potential은 기판지지대에 1000:1 probe를 연결하고 oscilloscope로 측정하였다. 반응 가스로는 순도 99.6%의

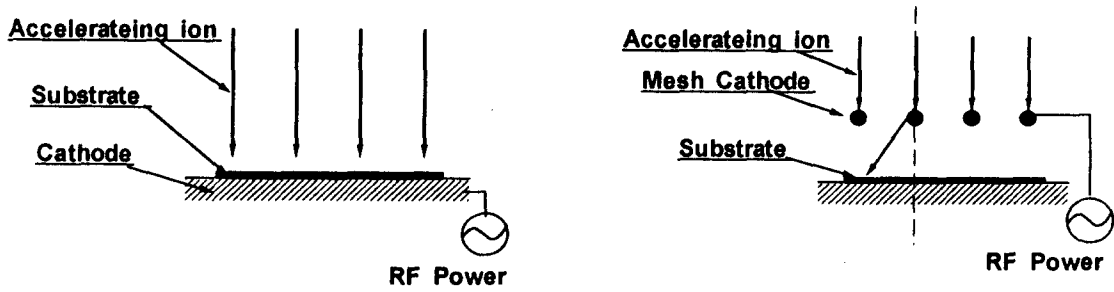


Fig. 1. Conceptual diagram of meshless and mesh system.

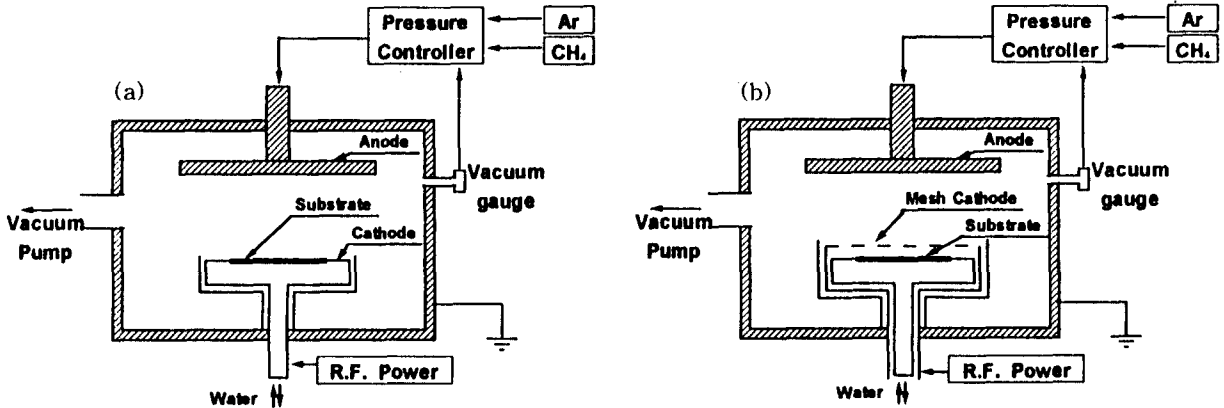


Fig. 2. Schematic diagram of meshless and mesh device.

CH₄ 가스를, 기관세정용으로는 Ar 가스를 사용하였다. 기관은 P-type의 Si(100) wafer와 내부응력 측정을 위해 100 μ m 두께의 cover glass (11 \times 60mm) 를 사용하였다. 기관은 반응용기 장입전 아세톤으로 5분간 초음파 세척을 하였으며, 장입후 50 mTorr의 Ar 가스, 900 V_B 조건으로 5분간 스퍼터 세정을 하였다. 증착과정은 초기진공을 10⁻⁶ Torr 까지 배출시킨 다음 Ar 스퍼터 처리후, CH₄ 가스압력을 20, 60, 85 mTorr으로 유지시키고, V_B를 300, 500, 700 V로 변화시켜 가며 박막을 증착하였다. 박막물성 조사를 위해 Raman 분광분석(514nm-Ar⁺ 레이저)을 1000-1800 cm⁻¹ 파장영역에서 행하였다. 박막의 내부응력은 surface profilometer로 변형된 측정시편의 곡률과 증착막 두께를 측정하여 응력 계산식인 Stoney 식¹¹⁾으로 계산하였다. 박막의 미세경도는 초미세 박막경도계 (DUH-202, min. load: 0.01 gf)로 0.5 gf 하중에서 측정하였고, 밀착강도는 Sebastian stud pull tester (측정범위: 0-984 kg/cm²)로 측정하였다. 입사 입자의 peening 효과에 따른 이온충돌에너지 변화에 의한 박막의 물성변화를 알아보기 위하여 CH₄ 가스를 15 mTorr로 일정하게 유지시킨 후 Ar

가스를 첨가하여 압력을 60 mTorr로 일정하게 유지시키면서 V_B를 300, 500, 700 V로 변화시켜 가며 박막을 증착하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3과 Fig. 4는 일정한 반응가스 압력에서 V_B의 증가에 따른 mesh 음극을 장착하지 않은 장치와 장착한 장치에서 증착한 박막의 Raman 분광분석 결과이다. 일정한 압력에서 V_B의 증가는 곧 이온충돌에너지의 증가를 의미한다. 즉 이온충돌에너지가 증가함에 따라 "G" (graphite-like) 피크의 위치가 1600 cm⁻¹ 방향으로 이동되고 "G" 피크에 대한 "D" (disordered) 피크의 상대 강도가 증가 (I_D/I_G비가 증가)하는 것을 볼 수 있다. Table 1은 두 장치, 각 조건에서 계산된 I_D/I_G비를 나타낸 표이다. I_D/I_G비는 mesh를 장착하지 않은 장치에서 0.39-0.55, mesh를 장착한 장치에서 0.28-0.41로 얻어졌다. 이러한 변화 (I_D/I_G비가 증가)는 이온충돌에너지 증가에 의해 박막내부의 sp³ 결합구조의 증가와 sp² 결합각도의 변형에¹²⁾ 기인하리라 판단된다. 또한 이러한 결과로부터 내부응력과 경도의 증가를 유추해

Table 1. I_D/I_G ratio obtained in without and with mesh system on each deposition condition.

P V _B	20 mTorr		60 mTorr		85 mTorr	
	w/o mesh	mesh	w/o mesh	mesh	w/o mesh	mesh
300V	0.39	0.37	0.42	0.34	0.43	0.28
500V	0.44	0.40	0.46	0.39	0.47	0.37
700V	0.46	0.41	0.55	0.40	0.52	0.41

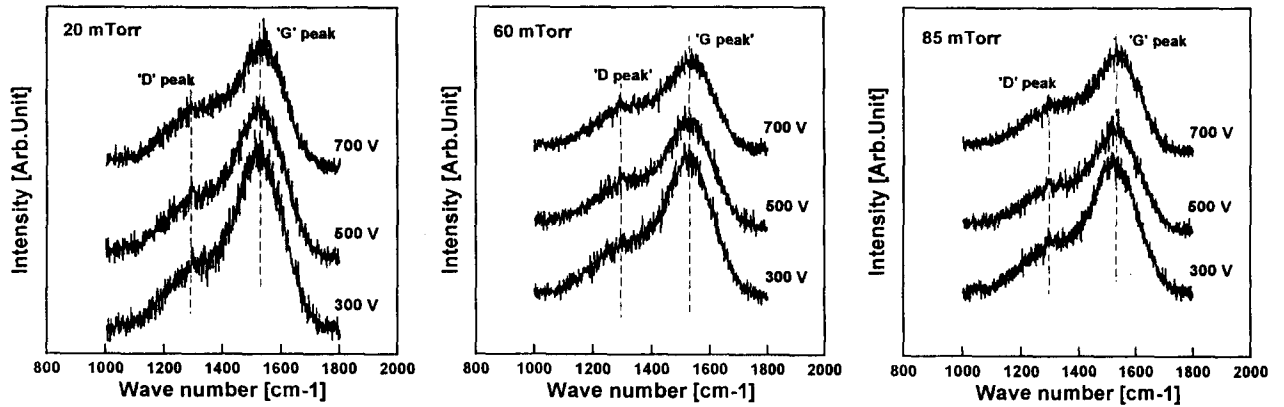


Fig. 3. Raman spectra of a-C : H films as varied self negative-bias at cost. pressure (meshless system).

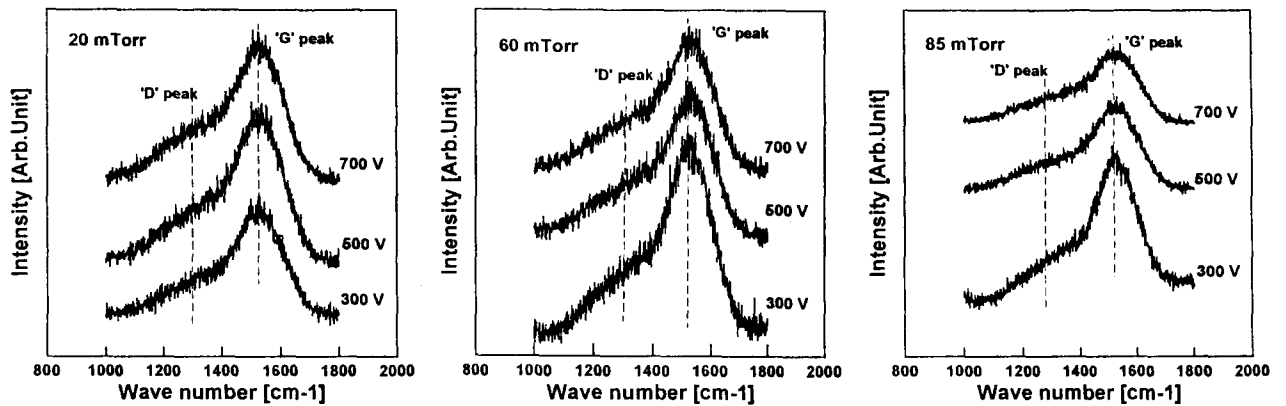


Fig. 4. Raman spectra of a-C : H films as varied self negative-bias at cost. pressure (mesh system).

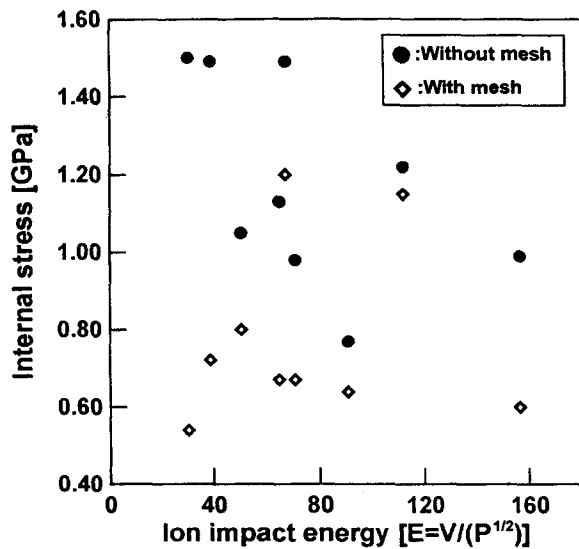


Fig. 5. Internal-stress variation by Ion impact energy.

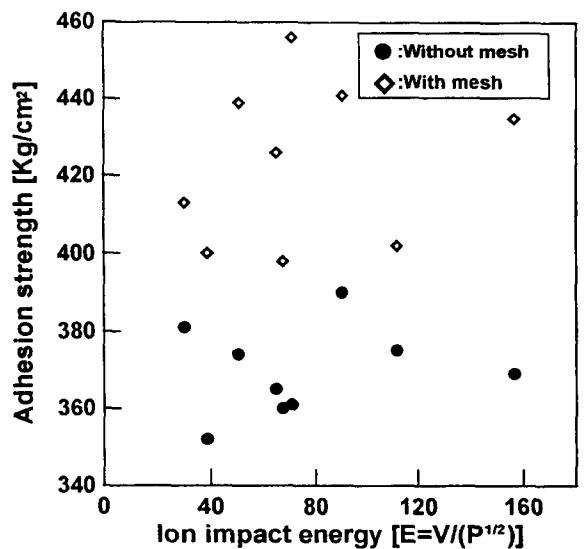


Fig. 6. Hardness variation by Ion impact energy.

낼 수 있으며 이는 Fig. 5와 Fig. 6의 내부응력과 경도의 측정치와 일치하는 경향을 보인다. Fig. 3과 비교하여 볼 때 Fig. 4의 "D" 피크는 상대적으로 낮은 강도를 갖는다 (Table 1. 참조). Fig. 4의 I_D/I_G 비의 감소는 Fig. 1에서 제시한 개념도에서도 알 수 있듯이 반응입자가 plasma

sheath를 통과하여 입사될 때 mesh와의 비탄성 충돌에 의해 반응입자의 충돌에너지 감소와 입사각의 굴절로 인한 박막내의 결합구조 변화가 주된 요인이라 생각된다. 이러한 Raman shift와 "D" 피크의 intensity 증가, I_D/I_G 비의 감소의 영향은 박막의 물성 변화를 유도하리라 추정할 수 있

Table 2. Calculated ion impact energy on each deposition condition.

	20 mTorr			60 mTorr			85 mTorr		
	300V	500V	700V	300V	500V	700V	300V	500V	700V
V_B (w/o mesh)	300	500	700	300	500	700	300	500	700
$E(V_B/\sqrt{P})$	67	111.8	156.5	38.7	64.6	90.4	32.5	54.2	75.9
V_B [floating] (mesh)	280	450	600	300	480	620	305	490	670
$E(V_B/\sqrt{P})$	62.5	100.6	134.2	38.7	62	80	33	53.1	72.7

다. 따라서 이러한 물성변화를 유도함으로써 박막의 내부응력, 미세경도, 밀착강도 등의 물성이 변화될 것이므로 결국 이를 통해 a-C:H 박막의 내부응축응력은 이온충돌에너지 효과에 강하게 의존함을 알 수 있었다.

Table 2는 mesh가 받는 이온충돌에너지와 mesh 아래 위치한 기판지대에 작용하는 이온충돌에너지를 Buzener 등¹³⁾이 주장한, 이온충돌에너지는 V_B 에 비례하고 반응압력의 제곱근에 반비례한다는, 실험식에 의해 계산된 수치를 나타낸 표이다. 표의 각각 조건에서 이온충돌에너지는 mesh 음극 장치에서 기판위로 작용하는 이온충돌에너지가 기존의 장치에서 기판에 작용하는 이온충돌에너지 보다 작음을 볼 수 있다. 이것은 이미 기술한 바와 같이 이온들과 mesh와의 비탄성 충돌효과에 의한 영향이라 사료된다. 앞으로 제시되어지는 측정치들은 이러한 가정을 뒷받침 해주는 결과들이다.

박막의 내부응력은 다양한 방법(buckling된 박막의 morphology에 의한 계산법 등)에 의해 계산될 수 있으나 본 연구에서는 인지도가 높고 비교적 계산이 간편한 Stony 식을 박막의 내부응력 계산에 이용하였다.

· Stony Eq.

$$\sigma = \frac{4E_s \cdot d_s^2 \cdot H}{3(1-\nu_s) \cdot l \cdot d_i}$$

- E_s : 기판의 영률
- d_s : 기판의 두께
- H : 높이
- ν_s : 기판의 poisson 비
- l : 측정거리
- d_i : 박막두께

Fig. 5는 이온충돌에너지 증가에 대한 두 가지 장치에서 증착된 시편의 내부응력 측정결과이다. mesh를 장착하지 않은 장치에서 증착된 박막의 내부응력은 이온충돌에너지가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며, mesh를 장착한 장치에서 증착된 박막의 내부응력은 이온충돌에너지가 증가함에 따라 증가하다 감소하는 경향을 보인다. 그 이유는 mesh를 장착하지 않은 장치에서 증착된 박막의 내부결합구조는 이온충돌에너지가 증가함에 따라 cross-link 정도가 큰 sp^3 구조에서 graphite 상의 대표적 결정구조인 sp^2 구조로의 구조변화가 진행된 요인 때문이며, mesh를 장착한 장치에서 증착된 박막의 내부결합구조는 이온충돌에너지

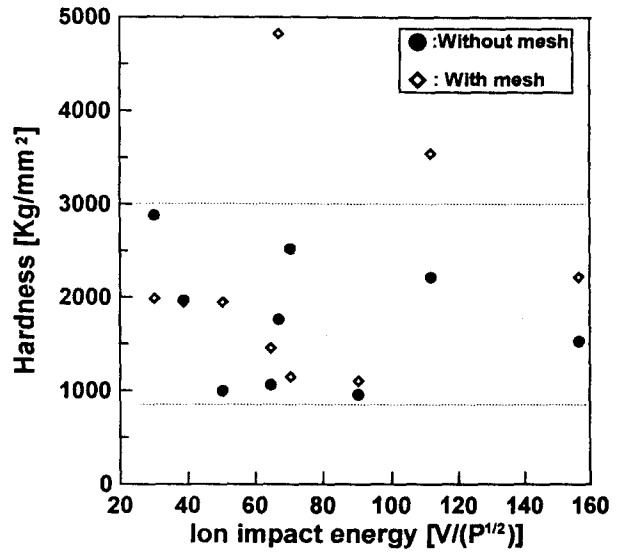


Fig. 7. Adhesion strength variation by Ion impact energy.

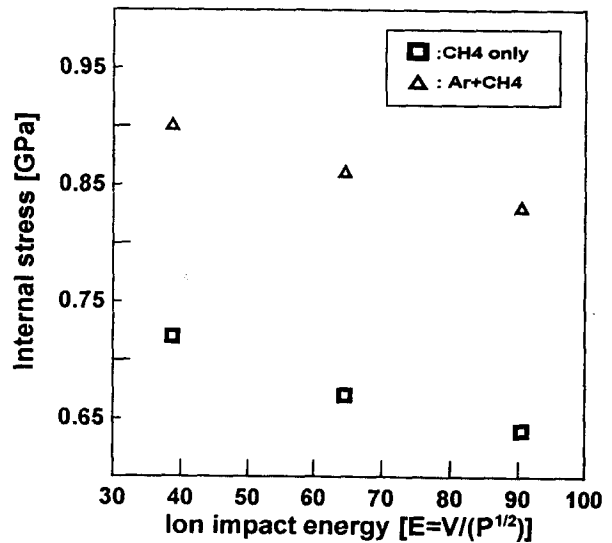


Fig. 8. Internal-stress variation between mixed gas(Ar+CH₄) & pure gas(CH₄) by Ion impact energy.

가 증가함에 따라 sp^2 구조에서 sp^3 구조로, 또 sp^2 구조로의 내부구조 변화가 진행되었기 때문이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 mesh 장치에서 합성된 시편의 응력이 기존의 장비에서 합성된 시편의 응력보다 낮음을 알 수 있다. 이는 앞의 Raman 분석결과에서도 언급되었듯이 이온충돌에너지의 감소와 입사이온의 굴절에 의한 입사각의 변화가 박막의 내부구조의 변화를 유도한 결과라고 생각된다.

Fig. 6은 앞에서 언급한 두가지 장치에서 얻어진 박막의 이온충돌에너지 증가에 따른 밀착강도 결과이다. 밀착강도는 시편 뒷면에 back plate를 붙이고 박막표면에 stud를 예폭시로 접촉시켜 pull tester로 당겨서 측정하였다. 밀착강도는 Fig. 5의 내부응력과 반대경향을 보이며 밀착강도의 절대치는 mesh 음극에서 합성된 시편이 높게 나타났다. 이와 같은 밀착강도의 증가는 Fig. 5에서 보여준 내부응력 감소의 효과에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 미세경도의 측정 그래프이다. 경도의 절대치는 a-C:H 박막에 관한 기존의 보고 등¹⁴⁾에 나타나 있는 1000-3000 kg/mm² 범위의 값이 얻어졌다. mesh 음극에서 증착된 박막에 대한 미세경도 값이 기존의 증착방법에 의해 얻어진 박막의 미세경도와 큰 차이를 보이지 않는 것은 증착된 박막이 mesh에 의하여 감소된 이온충돌에너지로 인해 경도가 약한 polymer-like 상으로 상전이가 이루어지지 않고 a-C:H 박막이 얻어졌음을 의미한다.

이상의 결과를 종합하면 a-C:H 박막 합성시 발생된 내부압축응력의 주된 원인이 이온충돌에너지 임을 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 원인에 대한 보다 더 명확한 확인을 위하여, 즉 이온충돌에너지가 a-C:H 박막의 내부압축응력 발생의 주된 원인임을 재입증하기 위해 반응가스인 CH₄ 가스보다 질량이 크고 화학반응에 기여하지 못하는 입자가 첨가되면 그 peening 효과에 의하여 박막내의 결합구조의 변화가 유도되리라는 것에 착안하여 Ar을 보조가스로 첨가하여 다음과 같은 실험을 행하였다. 우선 반응가스인 CH₄ 가스를 15 mTorr로 유지시킨 후 Ar 가스를 첨가하여 60 mTorr로 맞춘다. 300, 500, 700 V의 V_B를 인가하여 합성된 박막의 내부응력을 계산한다. 이렇게 하여 얻어진 결과를 Fig. 8에 제시하였다.

Fig. 8은 mesh 음극을 채택한 장치에서 이온충돌에너지 변화에 따른 Ar 보조가스 첨가 시와 CH₄ 가스만을 사용하였을 때 내부응력 변화를 그래프화한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Ar을 첨가한 경우의 내부응력(0.83-0.9GPa)이 CH₄ 가스만을 사용한 경우(0.64-0.72GPa)보다 높게 나타났다. 이것은 앞에서도 제시한 바와 같이 질량이 큰 Ar 가스의 peening 효과에 의하여 박막 내부결합구조의 cross-link 정도가 증가한 영향에 기인하는 것으로 사료된다. 이 결과로부터 입자충돌의 효과는 박막의 내부결합구조의 변화를 유발하여 내부응력발생 원인이 됨을 규명할 수 있었다.

4. 결 론

RF-PECVD에 의해 합성된 a-C:H 박막의 내부응력 발생 원인을 규명하고자 한 연구결과

1) Mesh 음극장치에 의해 합성된 a-C:H 박막의

Raman 분광 분석과 미세경도 측정결과 증착된 박막은 a-C:H 박막임이 입증되었다.

2) Mesh를 장착하지 않은 장치와 장착한 장치에서 합성된 박막의 Raman 분광 분석과 내부응력 측정결과 이온충돌에너지의 변화에 의한 mesh 장치에서 증착된 시편의 내부응력이 감소함을 확인하였다. 이것은 박막내부 구조 변화에 기인하리라 판단되며 이러한 결과로부터 이온충돌에너지가 내부응력 발생의 주된 원인이 됨을 규명할 수 있었다.

3) Ar 보조가스 첨가실험으로부터 Ar peening 효과에 의해 박막의 내부구조 변화가 유도됨으로서 박막의 내부응력이 증가함을 확인할 수 있었다. 이 결과로 이온충돌에너지 효과가 박막의 내부응력 발생원인임이 입증되었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한양대학교 공학기술연구소 연구과제비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. S. Praver, R. Kalish, M. Adel and V. Richter, J. Appl. Phys., **61**, 4492 (1987)
2. V.J. Kooper, M.J. Mirtich and B.A. Banks, J. Vac. Sci. Tech., **A4**, 1013 (1986)
3. T. Datta, J.A. Woolam and W. Notohamiprodo, Appl. Phys. Commu., **5**, 263 (1985)
4. A. Grill, B.S. Meyerson and V.V. Patel, IBM J. Res. Develop., **34**, 849 (1990).
5. J. Wagner and P. Lautenschlager, J. Appl. Phys., **59**, 2044 (1986)
6. S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., **51**, 737, (1987)
7. M. Rubin, C.B. Hopper, N-H Cho and B. Bhushan, J. Mat. Res., **5**, 2538 (1990)
8. S.C. Kuo, E.E. Kunhardt and A. R. Srivatsa, J. Appl. Phys., **61**, 4492 (1987)
9. S.S. Wagel, E.M. Juengerman and C.B. Collins, Appl. Phys. Lett., **53**, 187, (1988)
10. K. Enke, Thin Solid Films **80**, 227 (1981)
11. G.V. Vudentop, M. Kawasaki, K. Kobai-sashi and G.A. Somorjai, J. Vac. Sci. Tech. **A9**, 1157, (1991)
12. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynd and M.R. Anderson, Phys. Res. **B30**, 870 (1984)
13. A. Bubbenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl, J. Appl. Phys. **54**(8), 4590, (1983)
14. M. Morgan, Thin Solid Films, **7**, 313 (1971)