

ECR-PECVD 방법으로 제작된 DLC 박막의 기판 Bias 전압 효과

손영호 · 정우철 · 정재인 · 박노길* · 김인수** · 김기홍*** · 배인호***

포항산업과학연구원 센서 · 계측연구팀, *홍익대학교 과학기술연구소
경운대학교 전자공학과, *영남대학교 물리학과
(2000년 4월 20일 접수)

Effect of Substrate Bias Voltage on DLC Films Prepared by ECR-PECVD

Young Ho Son, Woo Chul Jung, Jae In Jeong, No Gill Park,* In Soo Kim,**
Ki Hong Kim,*** and In Ho Bae***

Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-600, Korea
*Science and Technology Research Institute, Hongik University, Seoul 121-791, Korea
**Department of Electronic Engineering, Kyungwoon University, Kumi 730-850, Korea
***Department of Physics, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea
(Received April 10, 2000)

요 약 - ECR-PECVD 방법을 이용하여 ECR power, CH₄/H₂ 가스 혼합비와 유량, 증착시간을 고정시켜놓고 기판 bias 전압을 변화 시켜가면서 DLC 박막을 제작하였고, 제작된 박막의 두께, Raman과 FTIR 스펙트럼 그리고 미소경도 등을 측정 및 분석하여 기판 bias 전압에 따른 이온충돌이 박막의 특성 변화에 미치는 영향을 조사하였다. FTIR 분석 결과로부터 기판 bias 전압을 증가시킬수록 이온충돌 현상이 두드러져 탄소와 결합하고 있던 수소원자들의 탈수소화 현상을 확인할 수 있었고, 박막의 두께는 bias 전압을 증가시킬수록 감소되었다. 그리고 Raman 스펙트럼으로부터 Gaussian curve fitting을 통하여 sp³/sp²의 결합수에 비례하는 D와 G peak의 면적 강도비(ID/IG)는 기판 bias 전압을 증가시킬수록 증가하였고, 또한 경도도 증가하였다. 이 결과로부터 본 연구에서 제작된 수소를 함유한 비정질 탄소 박막은 기판 bias 전압의 크기를 증가시킬수록 DLC 특성이 더 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract - DLC (Diamond-Like Carbon) films were deposited by ECR-PECVD (electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition) method with the variation of substrate bias voltage under the others are constant except it. We have investigated the ion bombardment effect induced by the substrate bias voltage on films during the deposition of film. The characteristics of the film were analyzed using the Dektak surface profiler, SEM, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and Nano Indentation tester. FTIR spectroscopy analysis shows that the amount of dehydrogenation in films was increased with the increase of substrate bias voltage and films thickness was decreased. Raman scattering analysis shows that integrated intensity ratio (I_D/I_G) of the D and G peak was increased as the substrate bias voltage increased, and films hardness was increased. From these results, it can be concluded that films deposited at this experimental have the enhanced characteristics of DLC because of the ion bombardment effect on films during the deposition of film.

1. 서 론

DLC(Diamond-Like Carbon) 박막은 화학적으로 안정되어 있고, 광 투과율 및 경도가 높은 동시에 마찰계수가 낮은 특성을 가지고 있기 때문에 광학재료의 보호 및 무반사 코팅, 저마찰 wear-resistant 오버코팅, biocompatible 코팅 및 평판 표시소자의 전계방출 tip

코팅 등의 다양한 분야에 응용이 기대되고 있는 재료이다 [1-3].

DLC 박막을 제조하기 위한 방법은 여러 가지가 있으나 [4-9], 본 연구에서는 ECR-PECVD(Electron Cyclotron Resonance Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법을 사용하였다 [10-12]. DLC 박막을 제작하는 여러 방법들에 있어, 증착공정 중의 기판 위

에 미치는 이온충돌 효과가 박막의 성장과 특성에 매우 중요한 역할을 한다. ECR-PECVD의 경우에는 RF (Radio Frequency) power로 기판에 유도되는 negative DC self bias 전압을 이용하여 이온충돌 에너지를 제어할 수 있다. 한편, ECR-PECVD 방법은 이온화율이 높을 뿐만 아니라 상온에서도 성막이 가능하며 특히, 넓은 진공도 영역에서 플라즈마 공정이 가능하다는 장점이 있다.

탄소 박막의 높은 강도와 화학적인 안정성은 박막내의 탄소 결합과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 탄소박막은 탄소의 결합 구조에 따라 다이아몬드(sp³ 형태), 흑연(sp² 형태), 비정질 탄소(a-C), DLC 등으로 구분된다 [13]. 이 중에서 DLC 박막은 박막 내부에 수소를 함유하고 있는 비정질 탄소 박막으로, 다이아몬드와 흑연의 탄소 결합구조를 모두 지니고 있기 때문에 탄소 결합구조의 비율(sp³/sp²) 및 탄소와 수소의 결합구조에 따라서 박막의 특성이 변화된다.

본 연구에서는 기판 bias 전압을 인가하면서 ECR-PECVD 방법으로 DLC 박막을 제작하였고, 제작된 박막의 두께, Raman과 FTIR 스펙트럼 그리고 미소경도

등을 측정 및 분석하여 기판 bias 전압에 따른 이온충돌이 박막의 특성 변화에 미치는 영향을 조사하였다. FTIR 스펙트럼 분석 결과로부터 이온충돌의 영향으로 인한 탈수소화 현상을 관측할 수 있었고, Raman 스펙트럼에서 D와 G peak의 위치변화, I_D/I_G 면적 강도 비율의 변화와 미소경도 측정 결과로부터 기판 bias 전압에 의한 이온충돌이 박막의 경도를 크게 증가시킴을 알 수 있었다.

2. 실험

DLC 박막을 제작하기 위한 ECR-PECVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 quartz가 놓여 있는 부분이 플라즈마가 발생하는 플라즈마 용기이며, 플라즈마 용기 상단에 있는 가스 주입구는 가스의 확산 균일성을 유지하기 위하여 conductance가 매우 작은 orifice들로 이루어져 있다. ECR 소스의 antenna를 통하여 2.45 GHz의 마이크로웨이브를 플라즈마 용기 안으로 전달시키고 전자적으로 875 Gauss의 자기장을 만들어 주면, quartz 주변에 도넛형의 ECR

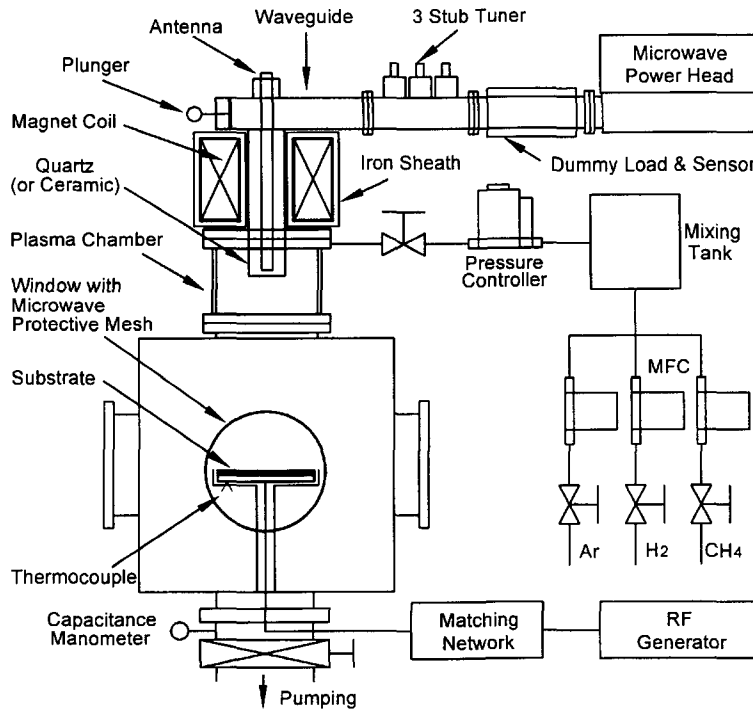


그림 1. ECR-PECVD 장치도.

영역이 생성된다. Orifice를 통하여 유입되는 가스는 ECR 영역 내에 존재하는 전자들과 충돌하여 이온화되면서 플라즈마가 만들어지며 [14, 15], 이때 만들어진 플라즈마는 진공용기로 down stream된다.

박막 제작시 기판은 4" 크기의 (100)면을 가진 Si 웨이퍼를 사용하였고, 기판은 대기 중에서 아세톤과 에탄올 용액으로 세척한 후 진공용기로 loading 하였으며, 진공용기를 5×10^{-7} torr 이하의 기초 진공상태로 만든 후 실온에서 ECR 소스로부터 150 mm 떨어진 거리에 기판을 설치하고 박막을 제작하였고, 박막을 제작하기 전에 진공 중에서 플라즈마 전처리를 실시하였다. 플라즈마 전처리는 아르곤을 150 SCCM 주입하여 5×10^{-3} torr의 진공도를 유지시켰으며, ECR power를 700 W로 고정하고 기판 bias 전압을 -300 V로 하여 5분 동안 기판을 청정하였다. 박막의 증착조건은 표 1과 같다.

기판 bias 전압은 기판에 13.56 MHz RF power를 연결하고, RF power를 인가하여 기판에 유도되는 negative DC self bias 전압을 이용하였다. Negative

표 1. DLC 박막의 증착조건

Deposition Conditions	
ECR source power	700 W
Gas (CH ₄ /H ₂) flow rate	10/100 SCCM
Working pressure	1.1×10^{-2} torr
Deposition time	2 h
Substrate bias voltage	0, -50, -75, -100, -150, -200 V
Substrate	Si (100)
Distance from ECR source to substrate	150 mm

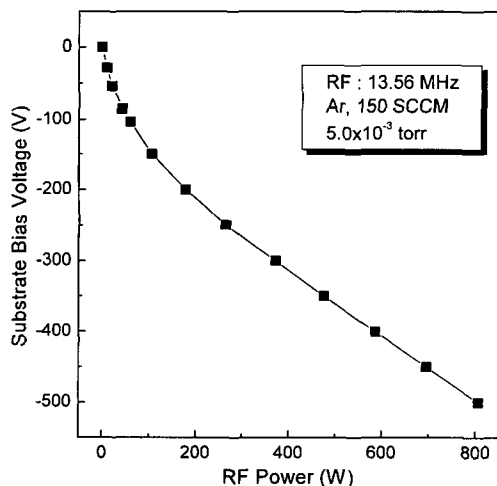


그림 2. RF power에 따른 기판 bias 전압.

DC self bias 전압은 플라즈마 내에 있는 이온들과 전자들의 이동도 차이 때문에 형성되는데, 기판에 RF를 인가시킬 때 RF cycle의 positive에서 전자들에 의한 전류와 RF cycle의 negative에서 이온들에 의한 전류가 같도록 matching network에서 negative bias를 형성해야하기 때문이다. RF power 조절로 기판 bias 전압을 제어할 수 있으며, RF power에 따른 기판 bias 전압을 그림 2에 나타내었다. 기판 bias 전압은 기판에 인가한 RF power를 증가시키에 따라 증가하였는데, 이러한 현상은 RF power가 클수록 플라즈마 내의 전자들이 더욱더 가속되기 때문이다.

탄소와 수소의 결합을 분석하기 위한 IR 흡수 스펙트럼은 2600~3200 cm⁻¹ 범위에서 FTIR 분광계로 측정하였으며, 박막의 두께 측정은 Dektak surface profiler와 SEM을 이용하였고, 200 Å 미만의 두께는 AFM을 이용하여 측정하였다. 박막의 탄소 결합 성질은 5145 Å의 Ar 레이저를 사용하는 Raman 분광계를 이용하여 분석하였고, 이때 레이저 빔 power는 100 mW, 노출시간은 10초로 하여 1000~1800 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. Si 기판 위에 제작된 DLC 박막의 미소경도는 Nano Indentation 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

그림 3은 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한

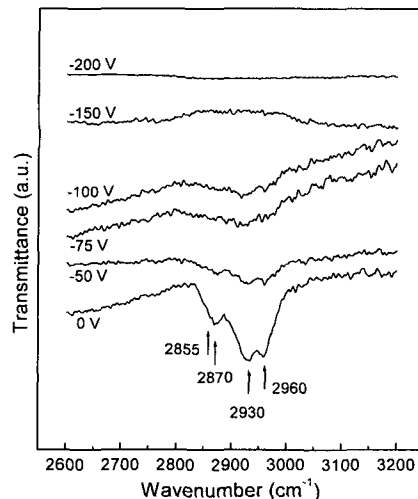


그림 3. bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 FTIR 스펙트럼.

DLC 박막의 FTIR 스펙트럼이다. 각각의 흡수 peak들은 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나고 있다. 특히, 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 2855 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} 에서 강한 peak들이 나타나는데, 2855 cm^{-1} 에서 peak은 sp^3CH_2 (symmetrical) 결합 때문에 나타나는 것이고 2870 cm^{-1} 에서 peak은 sp^3CH_3 (symmetrical) 결합 때문이며 2960 cm^{-1} 에서 peak은 sp^3CH_3 (asymmetrical) 결합에 의해서 나타나는 것이다. 2930 cm^{-1} 에서 나타나는 peak는 sp^3CH_2 (asymmetrical) 결합 때문에 생긴 peak인데 [16], 2960 cm^{-1} 에 나타난 peak의 영향으로 높은 파수(wavenumber) 쪽으로 약 5 cm^{-1} 이동한 것으로 판단된다. 뚜렷하게 관측된 peak은 위에 표시한 네 곳의 영역이지만, 2950 cm^{-1} 에서 sp^2CH_2 결합과 3000 cm^{-1} 에서 sp^2CH 결합도 포함되어있다 [1, 16, 17]. 따라서 박막을 형성하는 결합의 대부분이 sp^3 이고 일부 sp^2 구조가 존재함을 알 수 있다.

또한 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 관측되었던 2855 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} peak들이 기판 bias 전압을 -50 , -75 , -100 V 로 변화시킬수록 peak의 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상들은 기판 bias 전압을 크게 인가할수록 더 큰 에너지를 가진 이온들이 기판 위에 형성하고 있는 박막에 충돌하기 때문에 탄소와 결합하고 있던 수소원자들이 떨어져 나가는 탈수소화 현상 때문으로 생각된다

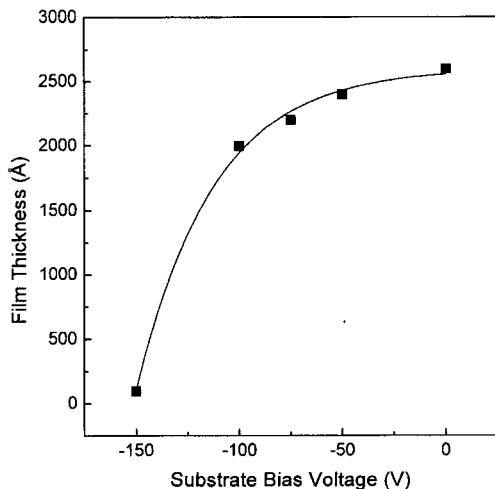


그림 4. 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 두께 변화.

[11]. C-H 결합에너지는 3.4 eV 로 C-C 결합이나 C=C 결합 보다 약하여 수소 원자가 비교적 해리가 잘 되므로 이러한 현상이 일어났다고 볼 수 있다.

그림 4는 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 두께이다. 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 2600 Å 의 두께를 가진 DLC 박막이 만들어졌으나, 기판 bias 전압을 증가시킬수록 두께가 감소되었다. 그리고 -150 V 에서는 박막이 약 100 Å 정도만 만들어졌고, -200 V 에서는 기판 표면이 식각되었다. 이것은 ECR 마이크로웨이브에 의한 고밀도 플라즈마와 기판 bias 전압에 의한 이온충돌 효과 때문으로 판단되며, -150 V 이하에서는 증착되는 양보다 resputtering 되는 양이 더 많음을 의미한다. RF-PECVD 경우에는 self bias 전압이 수백 V이지만, 본 실험에서와 같이 ECR-PECVD 경우에는 고밀도 플라즈마이기 때문에 작은 bias 전압에서도 이온충돌 효과가 매우 큼으로 박막의 성장 제어에도 용이하다. 그리고 bias 전압을 -50 , -75 , -100 V 로 변화시킬수록 박막의 두께는 조금 감소하였으나, 이온충돌로 박막 내부의 공극율을 줄일 수 있기 때문에 박막의 경도나 밀착력이 더 증가될 것으로 기대할 수 있다.

DLC 박막 내의 탄소 결합구조를 파악하기 위하여, 서로 다른 결합형태를 구분하는데 유용한 방법인 Raman 분광분석[18]을 하였다. 일반적으로 DLC 박막에 대한 Raman 스펙트럼에는 2개의 특정 peak이 나타나는데, 이를 D peak과 G peak 이라고 부른다. G peak은 주로 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는데 DLC 박막 속에 얼마나 많은 graphite 구조가 존재하는지를 알 수 있는 지표이며, D peak은 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는데 탄소 박막의 불규칙성을 파악할 수 있는 정보를 가지고 있다 [19]. 그러나 1332 cm^{-1} 에서 탄소의 다이아몬드 구조로부터 나오는 peak가 존재하므로 두 peak를 구별하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. Beeman 등 [20]은 DOS(density of state) 계산으로 D와 G peak들의 위치가 낮은 쪽으로 변화하면 sp^3 결합수가 증가하고, 높은 쪽으로 이동하면 sp^2 의 결합수가 증가함을 보고하였고, Yoshikawa 등[21]은 비정질 탄소 박막 내에서 sp^3/sp^2 비는 Raman 스펙트럼으로부터 결정되는 D와 G peak의 면적 강도비(I_D/I_G)와 비례한다고 보고하였다. 이것은 sp^3 는 다이아몬드의 탄소 결합이고 sp^2 는 흑연의 탄소 결합이므로, sp^3/sp^2 비가 증가하면 비정질 탄소 박막은 GLC(graphite like

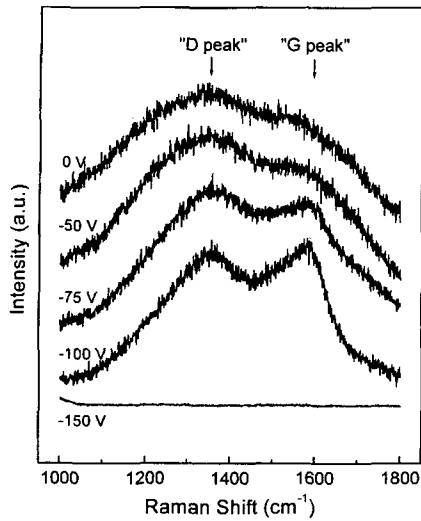


그림 5. 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 Raman 스펙트럼.

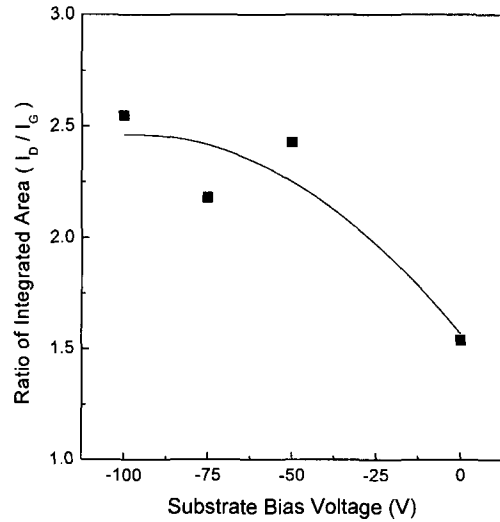


그림 7. Raman 스펙트럼에서 Gaussian curve fitting을 통하여 결정된 I_D/I_G .

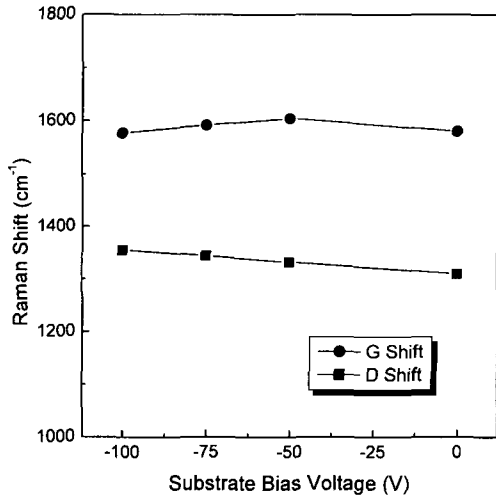


그림 6. Raman 스펙트럼에서 Gaussian curve fitting을 통하여 결정된 D와 G peak의 위치 변화.

carbon) 보다 DLC 특성이 더 증가한다는 것을 의미한다.

그림 5는 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 Raman 스펙트럼이고, 그림 6과 7은 Raman 스펙트럼에서 Gaussian curve fitting을 통하여 결정된 D와 G peak의 위치변화와 I_D/I_G 비를 나타낸 것이다. 기판 bias 전압이 -150 V일 때는 막의 두께가 상대적으로 너무 적어서 Raman 스펙트럼을 얻을 수 없었다. 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 Raman

스펙트럼은 전체적으로 broad하여 D와 G peak의 구분이 어렵고, 기판 bias 전압을 -50, -75, -100 V로 변화시킬수록 broad한 D와 G peak이 선명하게 구분되어짐을 볼 수 있다.

D peak은 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 1310 cm^{-1} 이고, 기판 bias 전압을 -50, -75, -100 V로 변화시킬수록 1332 cm^{-1} 에서 1355 cm^{-1} 까지 높은 파수 쪽으로 이동하였고, G peak은 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 1580 cm^{-1} 이고, 기판 bias 전압을 -50, -75, -100 V로 변화시킬수록 1604 cm^{-1} 에서 1577 cm^{-1} 까지 낮은 파수 쪽으로 이동하였다. Suzuki [22]나 Nagai 등[23]은 기판 bias 전압의 크기를 증가시킬수록 Raman 스펙트럼은 낮은 파수 쪽으로 이동하여 DLC 특성이 더 증가한다는 것을 보여주었으나, Yoon 등[12]은 이와 반대의 경향을 보고하였다. 본 연구에서는 앞의 연구자들의 결과가 복합의 형태로 나타났다. 즉 D peak은 높은 파수 쪽으로 이동하여 sp^2 결합의 수가 증가하였고, G peak은 낮은 파수 쪽으로 이동하여 sp^3 결합의 수가 증가하였다. Raman 스펙트럼으로부터 Gaussian curve fitting을 통하여 그림 6에 나타난 D와 G peak의 위치 변화로는 sp^3 와 sp^2 비가 증가하는지 아니면 감소하는지 알 수 없다. Raman 스펙트럼으로부터 Gaussian curve fitting을 통하여 그림 7에 나타난 D와 G peak의 면적 강도비(I_D/I_G)는 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때보다 bias 전압을 -50,

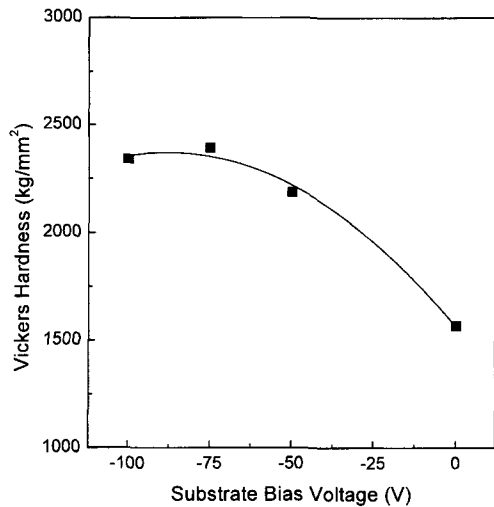


그림 8. 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 경도시험 결과.

-75, -100 V로 변화시킬수록 즉 기판 bias 전압의 크기를 증가시킬수록 증가하였다. 이 결과로부터 기판 bias 전압의 크기를 증가시킬수록 본 연구에서 제작된 비정질 탄소 박막은 DLC 특성이 향상됨을 알 수 있다.

그림 8은 기판 bias 전압을 변화시키면서 제작한 DLC 박막의 경도시험 결과를 나타낸 것이다. 기판 bias 전압을 인가하지 않았을 때 경도가 1569 kg/mm² 이었으나, bias 전압을 -50 V로 증가시켰을 때 경도는 2189 kg/mm²였으며, bias 전압을 -75, -100 V로 bias 전압의 크기를 증가시켰을 때는 2393 kg/mm²로 최고의 값을 가지면서 거의 포화되는 경향을 보여 주었다. 이 결과로 기판 bias 전압에 따른 이온충돌 현상이 박막의 특성 변화에 영향을 크게 미침을 알 수 있고, 이온충돌에 적절한 기판 bias 전압은 -75~-100 V 사이임을 알 수 있다. 그리고 이 결과는 기판 bias 전압을 크게 인가할수록 더 큰 에너지를 가진 이온들이 기판에 형성되고 있는 박막 표면과 충돌하기 때문에 탄소와 결합하고 있던 수소원자들이 떨어져 나가고, 수소와 결합이 끊어진 탄소 원자들은 다른 탄소 원자들의 dangling bond 들과 결합하여 3차원적 cross-link를 형성시켜 나가면서 내부 압축응력을 증가시키기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

ECR-PECVD 방법으로 DLC 박막을 제작하면서, 기

판에 RF power를 인가하여 유도되는 bias 전압을 이용하여 기판 bias 전압에 따른 이온충돌이 박막의 특성 변화에 미치는 영향을 조사하였다. FTIR 분석 결과로부터 기판 bias 전압을 증가시킬수록 이온충돌 현상이 두드러져 탄소와 결합하고 있던 수소원자들의 탈수소화 현상을 확인할 수 있었고, 박막의 두께는 bias 전압을 증가시킬수록 감소되었다. 그리고 Raman 스펙트럼으로부터 Gaussian curve fitting을 통하여 sp^3/sp^2 의 결합 수에 비례하는 D와 G peak의 면적 강도비(I_D/I_G)는 기판 bias 전압을 증가시킬수록 증가하였고, 또한 경도도 증가하였다. 이 결과로부터 본 연구에서 제작된 수소를 함유한 비정질 탄소 박막은 기판 bias 전압의 크기를 증가시킬수록 박막의 두께는 감소하였으나, DLC 특성은 더 향상됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 포스코신기술연구조합의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] V. K. Kudoyarova, A. V. Chernyshov, T. K. Zvonareva, N. B. Dzhelapova and M. B. Tsolov, Surf. Coat. Tech. **100/101**, 192 (1998).
- [2] K. C. Park, J. H. Moon, S. J. Chung, M. H. Oh, W. I. Milne and J. Jang, J. Vac. Sci. Technol. **B15**, 428 (1997).
- [3] W. Reuter, J. Voigt, A. Neuffer and A. Lunk, Surf. Coat. Tech. **93**, 93 (1997).
- [4] J. P. Hirvonen, J. Koskinen, R. Lappalainen, A. Anttila and M. Trkula, J. Electron. Mater. **20**, 127 (1991).
- [5] Xiaoming He, Wenzhi Li and Hengde Li, J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 2039 (1996).
- [6] F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan and S. Hark, J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 605 (1985).
- [7] F. Xiong, Y. Y. Wang, V. Leppert and R. P. H. Chang, J. Mater. Res. **8**, 2265 (1993).
- [8] A. Ali, K. K. Hirakuri and G. Friedbacher, Vacuum **51**, 363 (1998).
- [9] V. N. Apakina, A. L. Karuzskii, Y. A. Mityagin, V. N. Murzin, A. V. Perestoronin, A. V. Tsikunov, N. A. Volchkov and B. G. Zhurkin, Appl. Surf. Sci. **109/110**, 335 (1997).
- [10] K. Kuramoto, Y. Domoto, H. Hirano S. Kiyama and S. Tsuda, Appl. Surf. Sci. **113/114**, 227 (1997).
- [11] E. Kamijo, T. Nakamura and Y. Tani, Nucl. Instr. and

- Meth. in Phys. Res. **B121**, 110 (1997).
- [12] S. F. Yoon, H. Yang, R. J. Ahn and Q. Zhang, *J. Electron. Mater.* **27**, 44 (1998).
- [13] M. A. Tamor, W. C. Vassel and K. R. Carduner, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 592 (1991).
- [14] R. Geller, *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and ECR Plasmas* (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1996).
- [15] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo and W. D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology* (Noyes Publications, New Jersey, 1990), chap. 11.
- [16] N. Mutsukura, S. I. Inoue and Y. Machi, *J. Appl. Phys.* **72**, 43 (1992).
- [17] A. Grill and V. Patel, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2089 (1992).
- [18] D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis* 4th ed. (Harcourt Brace & Company, Philadelphia, 1998), chap. 18.
- [19] M. Yoshikawa, *Mater. Sci. Forum.* **52/53**, 365 (1989).
- [20] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson, *Phys. Rev.* **B5**, 4951 (1972).
- [21] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani, *J. Appl. Phys.* **64**, 6464 (1988).
- [22] J. Susuki and S. Okada, *Jap. J. Appl. Phys.* **34**, L1219 (1995).
- [23] I. Nagai, A. Ishitani and H. Kuroda, *J. Appl. Phys.* **67**, 2890 (1990).