

rf PECVD법으로 증착된 DLC film의 광학적 성질

김문협 · 송재진* · 김성진

금오공과대학교 재료금속공학부

*한국전자(주), 종합 연구소 제 1 R&D 센터

Optical Properties of Diamond Like Carbon Films Deposited by Plasma Enhanced CVD

Moon Hyub Kim, Jae Jin Song* and Sung Jin Kim

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kumoh National University of Technology

188 Shinpyoung-dong, Kumi, 730-701, Korea

*The First R & D Center, Korea Electronics Co., Ltd., 149 Gongdan 1 Dong, Kumi 730-031, Korea

(2001년 6월1일 받음, 2001년 6월8일 최종수정본 받음)

초 록 rf PECVD법을 이용하여 붕규산 유리 기판 위에 diamond like carbon (DLC) 박막을 증착하였다. 메탄(CH₄)-수소(H₂) 혼합 가스를 전구체 가스로 사용하였다. DLC 박막의 형상, 구조 및 광학적 특성은 SEM, 라만 및 UV 스펙트럼으로 분석하였다. 증착 속도는 혼합 가스의 수소 농도에 따라 증가하다가, 혼합 가스 유량이 25 sccm 이상에서는 일정하게 되었다. UV스펙트럼으로 계산한 박막의 optical band gap은 증착 시간과 DC self bias의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타냈으나, 수소함량에 의해서는 거의 영향이 없었다. 박막의 투과율에 가장 큰 영향을 미치는 인자는, 특히 자외선 영역과 가시광선 영역에서, bias 전압이었다.

Abstract A diamond-like carbon(DLC) films were deposited on the borosilicate glass substrate by radio frequency plasma enhanced chemical deposition(rf-PECVD). The methane(CH₄)-hydrogen (H₂) gas mixture was used as precursor gas. The morphologies, the structure and the optical properties of the DLC films were investigated by SEM, Raman and UV spectrometer. The deposition rate was slightly increased with the hydrogen concentration in the gas mixture and it maintained constant at over 25 sccm of the gas flow rate. The optical band gap calculated by UV spectra decreased with increase of deposition time and DC self bias, but that were not effected by hydrogen content. Most effective parameter on the transmittance of film was bias voltage, especially in the range of ultra violet and visible light.

Key words: thin films, plasma enhanced chemical vapor deposition, optical band gap, UV spectrum, transmittance, Raman spectroscopy

1. 서 론

Diamond like carbon (DLC)은 비정질 고상 탄소의 하나로 다이아몬드와 유사한 경도, 내마모성, 윤활성, 전기절연성 및 화학적 안정성을 가지고 있는 재료이다. 비정질 구조이며 100°C이하의 낮은 온도에서 증착이 가능하고 막의 표면이 매우 평활 하며 증착 시 기판크기의 제한이 거의 없다. 이러한 우수한 특성 때문에 DLC박막의 형태로 여러 가지 보호코팅에 많이 응용되고 있다.^{1,2)}

또한 DLC는 optical band gap이 크고 굴절률의 변화가 용이하므로 적외선 영역에서의 투과성을 이용한 적외선 창 의 보호코팅³⁾, 2.0 근처의 굴절률을 이용한 태양전지에서 의 무반사 코팅⁴⁾ 등 그 응용 범위가 다양하다.

본 실험에서는 플라즈마 CVD법에 속하는 rf-PECVD법을 이용하여 DLC박막을 합성하였다. rf-PECVD법에 의한 박막 코팅처리는 기판에 rf(radio-frequency; 13.56 MHz)를 가하여 반응가스를 플라즈마 상태로 여기 시킴으로써 낮은 온도에서도 화학적 반응을 유도하여 기판에 원하

는 원소를 증착시키는 방법으로써, 인가전력에 의해 가속된 이온이 기판에 물리적으로 충돌하므로 증착조건에 따라 화학적 반응에 의한 증착과 이온 충돌에 의한 스퍼터링이 동시에 일어나게 된다. 특히 박막 내에 C-C 결합뿐 아니라 C-H 결합이 혼재되어 있는 경우는 이온에너지를 좌우하는 증착조건에 따라 결합에너지가 상대적으로 약한 C-H 결합의 농도를 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 박막내의 C-H 결합에 의한 수소농도에 크게 의존하는 DLC 박막의 광학적 성질은 이온에너지의 크기를 결정짓는 공정변수에 의해 크게 달라질 것으로 예상되며, 공정변수의 적절한 조절에 의해 원하는 optical band gap을 가지는 DLC 박막의 합성이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 DLC 박막을 광학적으로 응용하기 위해 optical band gap의 변화를 유도하였으며, 그 방법으로는 PECVD법으로 박막을 형성시킴에 있어서 DC self bias, 반응가스의 유량변화 및 증착 시간을 변화시켰다. 이렇게 얻어진 시편은 UV스펙트럼을 이용하여 투과율을 조사하고, 두께변화는 스케일 바로 보정하여 촬영한 주사전자

현미경 사진을 이용하였으며, 수소가스 첨가 시 막내의 I_D/I_C 비율을 Raman 분석을 통해 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 DLC 박막의 증착장치는 크게 rf-generator, 증착 반응기, 진공펌프 및 유량조절기로 구성되어 있다. rf-generator (Max : 600W) 의 주파수는 13.56 MHz이며, 증착 반응기는 스테인리스 강이며 전극의 직경은 각각 10cm인 capacitive type의 전극을 사용하였다. 이때 두 극간 거리는 2cm로 고정하였으며, 시편은 rf-power가 적용되는 음극 위에 올려놓고 증착을 행하였다. 반응가스와 첨가가스의 유량은 mass flow controller (MFC)로 조절하였다. DLC 박막 코팅에 사용된 기판은 붕규산 유리 (borosilicate glass : B1c) 위에 증착하였으며, 기판을 증착 반응기에 장입하기 전에 유리기판의 이물질과 산화 막을 제거하기 위해서 아세톤 및 trichloroethylene으로 5분간 초음파 세척한 후, 알코올로 다시 세척하고 질소 가스를 분사시켜 건조한 후 반응기에 장입하였다. 반응기 내에 장입된 기판을 Ar 플라즈마를 이용하여 100 W에서 10분간 rf sputter로 에칭 하였다.

본 실험에서 얻어진 DLC 박막의 두께 측정은 스케일 바로 보정된 (측정 오차 : $\pm 3\%$) 주사전자현미경 사진을 이용하였으며, 증착 막의 optical band gap과 투과율을 알아보기 위해서는 UV스펙트럼을 이용하였고, 각 증착 조건에서 얻어진 증착 막의 결정구조 변화를 분석하기 위해서 Ar^+ laser (514.5 nm)를 이용하여 100 mW에서 Raman scattering 분석을 $1000 \sim 2000cm^{-1}$ 파수영역에서 행하였다. 또한 Raman스펙트럼의 deconvolution을 위해서 Gaussian line shape를 이용하여 각각의 Raman parameter와 I_D/I_C ratio를 측정하여^{6,7)}, optical band gap의 변화와 상호 비교 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착속도 변화

본 실험에서 증착된 DLC 박막은 모든 조건에서 평활한 표면을 보였으며, 그림 1과 그림 4는 증착시간 변화에 대한 막의 두께변화를 나타냈으며, 증착조건은 CH_4 가스와 수소가스를 각각 10 sccm, 25 sccm을 혼합하여 주입하고, DC self bias가 -400 V일 때이다. 그림 1에서 보는바와 같이 증착시간이 증가할 수록 막의 두께는 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 10~30 min의 초기 증착 시에는 증착속도가 40 min 이후에 비해 더 큰 것으로 나타났는데 이것은 증착 초기의 경우 증착 량에 비해 스퍼터링 효과가 미약했기 때문인 것으로 예상된다. 그림 4는 증착시간이 (a) 25분일 때와 (b) 120분일 때 박막의 두께가 $0.37\mu m$ 에서 $1.29\mu m$ 까지 변화하는 것을 보여주고 있다. 그림 2는 증착조건을 DC self bias -400 V에서 증착시간을 30분으로 하고, 수소유량의 변화에 따른 증착 두께의 변화를 나타낸 것으로, 특히 수소유량이 (a) 20 sccm에서 (b) 25 sccm에서 막의 두께가 $0.26\mu m$ 에서 $0.45\mu m$ 로 증가하는 것

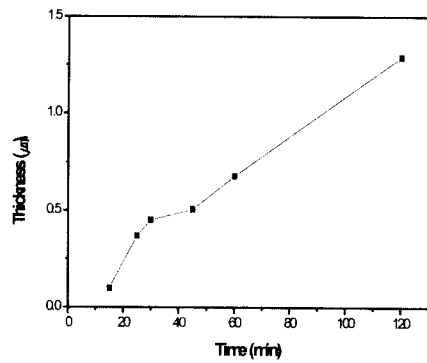


Fig. 1. Effect of the deposition time on the film thickness.

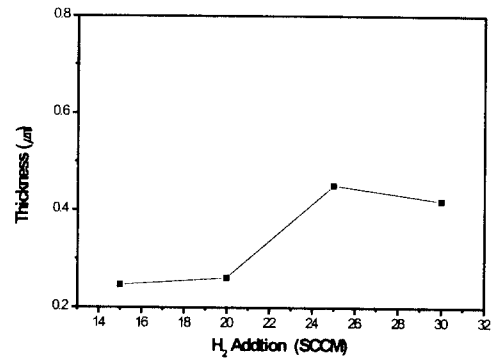


Fig. 2. Effect of the H₂ flow rate on the film thickness.

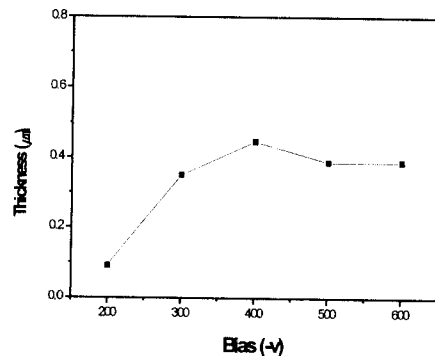


Fig. 3. Effect of the DC-self bias on the film thickness.

을 보여주고 있으나 그 이상의 수소가스 첨가량에는 두께의 변화에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났는데 이는 CH_4 가스 10 sccm과 반응할 수소가스의 량이 25 sccm이면 충분하기 때문이라고 생각된다. 그림 3과 그림 5는 CH_4 가스와 수소가스를 각각 10 sccm, 25 sccm 씩을 혼합하여 주입하면서 30분간 증착한 결과로, DC self bias를 (a) -200 V일 때와 (b) -400 V일 때의 박막의 두께는 $0.15\mu m$ 와 $0.48\mu m$ 로 나타났으며, 또한 그림 3에서 보는바와 같이 self bias가 -200 V에서 -400 V까지 증가함에 따라 증착 막의 두께는 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하는 경향이 있다. 이는 self bias가 증가함에 따라서 CH_4 가스의 충분한 이온화와 헤리로 반응에 참가할 충분한 radical을 제공하면서 negative self bias voltage ($-V_B$) 증가로 증착속도가 증가하는 것으로 생각된다. 반면, 이온에너지가 너무 높으면 반응에 참여할 radical과 이온의 수는 더욱 많



Fig. 4. SEM photographs of cross section of DLC film deposited for (A) 25 min and (b) 120 min.

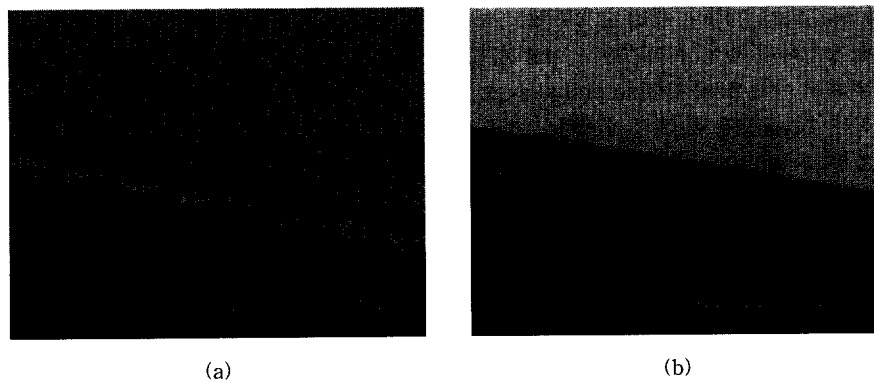


Fig. 5. SEM photographs of cross section of DLC film deposited under DC-self bias of (a) -200V and (b) -400V.

아지지만, 높은 충돌에너지에 의한 스퍼터링으로 인하여 증착 막 표면의 국부적인 온도 상승을 유발하여 막내의 수소 함량 감소와 구조변화로 증착속도가 감소하는 것으로 생각된다.^{8~10)}

3.2 증착 조건에 따른 막의 optical band gap 변화

CH₄ 가스와 수소가스를 각각 10 sccm, 25 sccm을 혼합하여 주입하고 DC self bias가 -400 V일 때, 증착 시간이 증가함에 따라 optical band gap의 변화를 그림 6에 나타냈으며, 증착 시간이 증가함에 따라 optical band gap이 감소하는 것으로 나타났다. 이렇게 optical band gap의 감소 현상이 나타나는 것은 박막내의 수소 감소로 미세한 흑연들이 많이 생성된 것으로 생각된다.

그림 7은 DC self bias -400 V에서 30분간 증착한 결과로서, 이때 수소가스의 유량변화에 따른 optical band gap의 변화를 나타냈다. 일반적으로 수소가스의 첨가에 따른 화학적인 에칭 반응으로 인해 DLC 박막 내의 C-H 결합 농도가 낮아지면서 optical band gap이 감소하는 것으로 알려져 있다. 그러나 수소함량의 변화가 있음에도 불구하고 optical band gap의 차이가 거의 없는 것은 증착되는 탄화수소 이온의 충돌에 의해 C-H 결합의 대부분이 CH₂의 형태로 존재하기 때문에 수소에 의한 에칭 효과가 감소하여 optical band gap의 차이를 보이지 않는다고 생각된다.

그림 8은 CH₄ 가스와 수소가스를 각각 10 sccm 25 sccm을 혼합하여 주입하며 30분간 증착을 행함에 있어

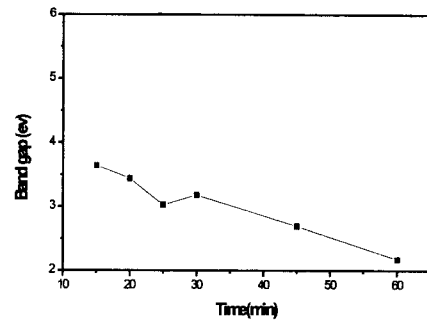


Fig. 6. Effect of the deposition time on optical band gap.

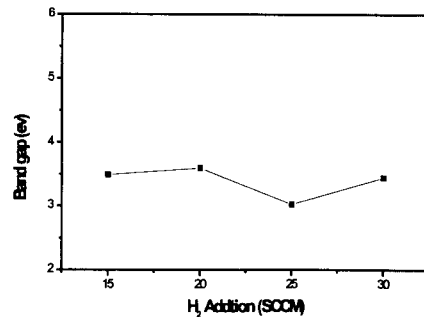


Fig. 7. Effect of the H₂ flow rate on optical band gap.

DC self bias를 변화시킴으로써 나타나는 박막의 optical band gap 변화를 나타내었다. optical band gap 변화는 self bias가 -200 V일 때는 5 eV 이상으로 큰 값을 나타

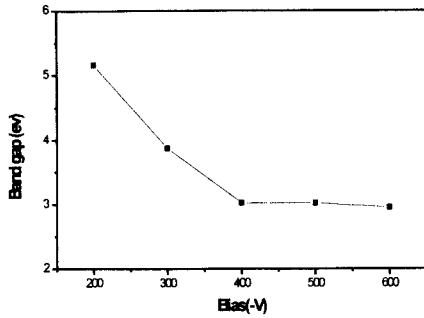


Fig. 8. Effect of the DC- self bias on optical band gap.

냄을 알 수 있으며, self bias가 -300V에서는 약 4 eV로 감소하다가, -400 V 이상이 되면 3 eV 정도로 거의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 self bias가 -200 V에서 -400 V로 증가함에 따라 스퍼터링 현상의 증가에 의한 수소분해 및 박막의 국부적인 표면 온도 상승에 의한 박막의 구조변화(diamond like carbon구조에서 graphite like carbon구조)가 우세하게 되어 optical band gap이 감소하는 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 그러나 self bias가 -400 V 이상이 되면 스퍼터링 효과가 더욱 증대되고 그림 3에서 보는 바와 같이 두께가 오히려 감소하기 때문에 optical band gap은 거의 변화가 없는 것이라고 추정된다.

3.3 증착 조건에 따른 막의 UV 스펙트럼 변화

그림 9는 CH₄ 가스와 수소 가스를 각각 10 sccm, 25 sccm 씩을 혼합하여 주입하고 DC self bias가 -400 V 일 때 증착 시간에 따른 UV 스펙트럼 변화를 나타냈다.

봉규산 유리기관의 투과율은 스펙트럼 영역에서 거의 일정해서 92% 정도를 나타내고 있으며, 그 위에 DLC 코팅을 한 결과, 자외선과 가시광선 영역의 경계인 370nm에서 투과도를 비교하여 보면 확실히 차이가 나는 것을 볼 수 있다. DLC 코팅을 하지 않았을 경우 370nm부근에서의 B1c 유리 기관의 투과도는 90% 이상 투과가 되지만 DLC 코팅을 한 경우 5% 이하인 것을 알 수 있으며, 증착 시간이 60분 이상이면 완전히 자외선이 차단되는 것을 볼 수 있다. 또한 막내의 흑연의 영향 때문에 가시광선 영역에서 투과율이 약간 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 박막이 비정질이므로 가시광선의 한 파장대의 영역에서 급격히 투과율이 증가하는 것은 어렵기 때문이다. 또 가시광선 영역을 보면 증착시간이 변함에 따라 투과율의 차이를 보이고 있으며, 적외선 영역에서는 비교적 높은 투과율을 보이고 있다. 즉 적외선 영역에서 비교적 우수한 투과특성을 보이고 있음을 알 수 있다, 그림 10에서는 DC self bias -400 V에서 30분간 증착을 행하고, 이때 반응가스, 수소가스의 유량변화에 따른 UV 스펙트럼을 나타냈다. 반응가스중 수소가스의 유량 변화에 따른 UV 스펙트럼에는 큰 변화를 주지 못하고 있다.

그림 11은 CH₄ 가스와 수소가스를 각각 10 sccm, 25 sccm을 혼합하여 주입하면서 30분간 증착을 행하고 DC self bias를 변화시킴으로써 나타나는 막의 UV 스펙트럼 변화를 나타내고 있으며, 이는 bias가 증가함에 따라 이온

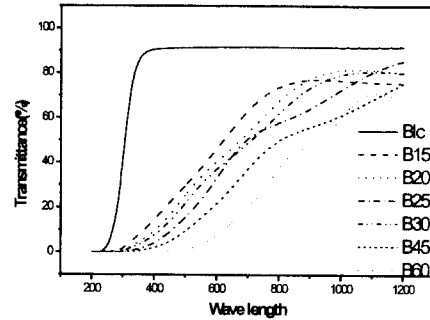


Fig. 9. Effect of the deposition time on the transmittance of DLC film.

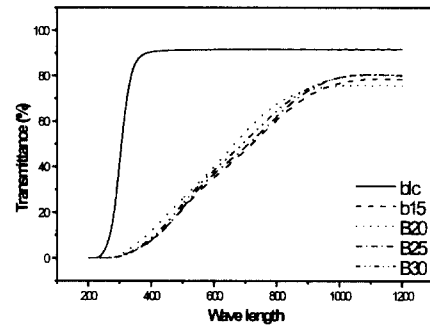


Fig. 10. Effect of H₂ gas adding on the transmittance of DLC film

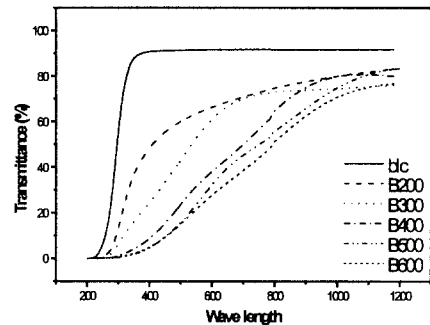


Fig. 11. Effect of the DB self bias variation on the transmittance of DLC film.

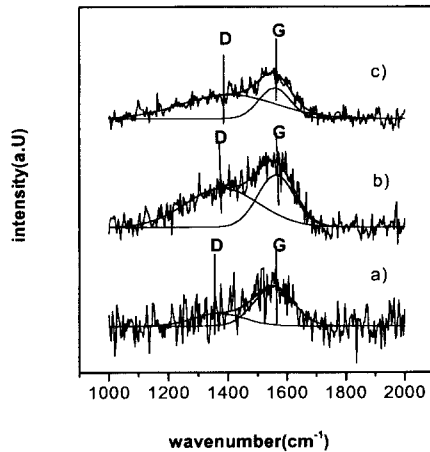
에너지가 증가하여 막내의 수소함량이 감소하며, 이에 따라 미세한 microcrystallite의 수와 크기의 증가로 인해 투과율이 떨어지는 것으로 생각된다. 상기의 투과율 비교에서 증착 시간은 15분~30분 정도일 때와 self bias전압은 -300~-400 V 일 때 적외선 영역에서의 투과율 감소를 최소로 하면서 자외선 차단효과가 우수한 증착 막을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3.4 증착 막의 두께 변화에 따른 Raman 분광분석 결과

Raman 분석은 DLC 박막의 결정구조를 분석하는데 많이 이용되고 있으며, Raman 스펙트럼은 translational symmetry 변화에 매우 민감하여 disorder와 결정형태를 연구하는데 유용하게 쓰이고 있다.^{11~13)} 대형 단결정 흑연의 Raman 스펙트럼은 single line 1580cm⁻¹에서 나타나며, 다이아몬드의 Raman 스펙트럼은 single line 1332 cm⁻¹에서 나타난다.⁸⁾ 일반적으로 3 fold coordinated carbon(trigonal bond)의 이상적인 결합각과 결합길이는 각

Table 1. Raman parameter of DLC films coated on Blc glass with deposition time variation.

Deposition (min) /film thickness(μm)	peak position		peak width		I_D/I_G ratio
	D line	G line	D line	G line	
a) 15/0.1	1339	1552	233	152	0.83
b) 30/0.45	1416	1553	263	117	1.13
c) 60/0.67	1388	1570	277	112	1.94

Fig. 12 Raman spectra of Blc with deposition time variation. (a) 15min/0.1 μm (b) 30min/0.35 μm (c) 60min/0.54 μm

각 120°와 1.42 Å으로 이루어져 있다. 반면 4 fold coordinated carbon (tetragonal bond)에서는 109.4°와 1.56 Å으로 이루어져 있다. 만약 탄소 재료에 미세한 microcrystallite 또는 결합각과 결합길이의 disorder가 도입된다면, G line은 낮은 파수 쪽으로 이동되며 넓어진다. 그리고 새로운 D line (disorder line)이 1300~1400 cm^{-1} 부근에서 생성된다. 이와 같이 많은 탄소재료에 disordered가 첨가되게 되면 translational symmetry의 손실로 새로운 D line이 나타나게 된다.

Shiao 등은 다결정 흑연의 기저면 dimension (L_a)이 200 Å 이하일 때 D line이 1355 cm^{-1} 에서 발견된다고 보고하고 있다.⁷⁾ DLC 박막 연구에서 Raman 스펙트럼을 분석하는데 많은 연구자들이 Gaussian line shape를 사용하였다.⁸⁾ 본 연구에서도 Raman 스펙트럼의 deconvolution을 Gaussian line shape를 이용하여 fitted Raman parameter를 얻었다.

표 1과 그림 12에서는 증착 막의 두께변화에 따른 Raman 스펙트럼과 fitted Raman parameter 분석결과를 보여주고 있다. 증착시간이 증가함에 따른 막의 두께가 증가할수록 G line 쪽의 감소를 나타내었다. 이것은 결합각 disorder 제거와 미세한 microcrystallite의 흑연구조가 생성된 것이라고 생각된다.¹⁴⁾ 또한 증착시간이 증가함에 따라 막의 두께가 증가할수록 D line 쪽이 증가는 Farrow가 보고했던 것처럼 막내의 수소함량 감소 때문이라고 예상된다.¹⁵⁾ 즉 수소의 함량이 많아지면 sp^3 결합비율이 높아지며, D line 쪽이 감소하게 된다. 이와 같이 막내의 수소함량 감소에 따라 I_D/I_G 비가 증가하는 것으로 예상된다. 따라서 증착

시간이 증가할 경우 박막 중의 흑연구조의 성향이 크게 되어 optical band gap이 감소하게 되므로 자외선 영역에서의 투과율이 감소하는 것으로 예측된다.

4. 결 론

rf PECVD법을 이용하여 붕규산 유리 기판 위에 DLC 박막을 코팅하여 광학적 특성을 비교 검토하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) DLC 박막의 자외선 및 가시광선 영역에서의 투과율은 수소 함량에는 영향이 거의 없었으나 DC·self bias 전압, 증착시간 변화에는 큰 영향을 받음을 알 수 있었다.

2) 박막에 대한 투과율을 비교 분석한 결과, 증착시간은 15~30분일 때와 self bias 전압은 -300~-400 V 일 때 적외선 영역에서의 투과율 감소가 최소이면서 자외선 차단 효과가 우수한 증착 막을 얻을 수 있었다.

3) 증착시간이 증가함에 따라 D line 쪽의 증가와 G line 쪽의 감소로 인해 I_D/I_G 비가 증가하였으며, 이 경우 박막 중의 흑연구조의 성향이 크게 되어 optical band gap이 감소하게 되므로 자외선 영역에서의 투과율이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. J.C. Angus, and F.J. Jansen, *Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 1778 (1988).
2. V.K. Kudoyarova, A.V. Chernyshov and T.K. Zvonareva, *Surface and Coatings Technol.*, **100**, 192 (1998).
3. Y. Kokaku, M. Kohno, S. Fujinaki, and M. Kitoh, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9** (3), 1162 (1991).
4. N. Fourches and G. Turban, *Thin Solid Films*, **240**, 28 (1994).
5. S.S. Camargo Jr., R.A. Santos, A.L.B. Neto, R. Carius and F. Finger., *Thin Solid Films*, **332**, 130 (1998).
6. V. Palshin, E.I. Meletis, S. Ves and S. Logothetidis, *Thin Solid Films*, **270**, 165 (1995).
7. J. Shiao and R.W. Hoffman, *Thin Solid Films*, **283**, 145 (1996).
8. P. Reinke, W. Jacob, and W. Moller, *J. Appl. Phys.*, **74** (2), 1354 (1993).
9. G.J. Vandentop, M. Kawasaki, R.M. Nix, I.G. Brown, M. Salmern and G. A. Somorjai, *Phys. Re-*

- view, **B**, **41** (5), 3200 (1990).
10. W. Choi, H.J. Kim and S.E. Nam, Korean Journal of Mater. Research, **7** (1), 8 (1997).
 11. S.Y. Kim, J.S. Lee and J.S. Park, The Korean Journal of Ceramics, **4** (1), 20 (1998).
 12. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M.R. Anderson, Phys. Rev. **B**, **30** (2), 870 (1984).
 13. J.J. Song and S.J. Kim, Korean Journal of Mater. Research. **9** (11), 1088 (1999).
 14. J.H. Kaufman and S. Metin, Phys. Rev. **B**, **39** (18), 13053 (1989).
 15. L.A. Farrow, B.J. Wilkens, A.S. Gozdz and D.L. Hart, Phys. Rev., **B**, **41**, 10132 (1990).