

FCVA 방법으로 증착된 DLC 박막의 계면 및 구조분석

박창균, 장석모, 엄현석, 서수형*, 박진석
 한양대학교 전기·전자·제어계측공학과, 전자재료 및 부품연구센터*

Analysis of Interfaces and Structures of DLC Films Deposited by FCVA Method

Chang-Kyun PARK, Seok-Mo CHANG, Hyun-Seok UHM, Soo-Hyung SEO*, Jin-Seok PARK
 Dept. of Electrical Engineering, Center for Electronic Materials and Components*, Hanyang University

Abstract - DLC films are deposited using a modified FCVA system. Carbon amorphous networks, chemical bonding states, sp^3 fraction, interfaces, and structures are studied as a function of substrate voltage (0~250V). The sp^3 content in the films is evaluated by analyzing the XPS spectra(C1s). The structural properties of the surface, bulk, and interfacial layers in DLC/Si systems are quantitatively analyzed by employing XRR method. As the substrate voltage is increased, the sp^3 fraction is decreased by means of XPS and Raman spectroscopy. In addition, the structural properties (interfacial layer, contamination layer, and sp^3 fraction) derived from XPS depth profile are relatively correlated with the XRR results.

1. 서론

다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC) 박막은 다이아몬드(diamond)와 흑연(graphite)과는 달리 비정질이며, sp^3 (diamond-like 혹은 tetrahedral 결합), sp^2 (graphite-like 혹은 trigonal 결합) 및 sp^1 hybridization C-C 결합이 혼재되어 있고, DLC 박막의 microstructure, 특히 탄소원자들의 sp^3/sp^2 분율에 따라 전기적, 기계적 및 광학적 물성이 크게 좌우된다. 현재까지 DLC 박막내의 sp^3 함량을 결정하는 분석에는 EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy), NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure), NMR (Nuclear Magnetic Resonance), AES(Auger Electron Spectroscopy) 및 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 등이 있으나, EELS와 NEXAFS는 DLC 박막의 스펙트럼 해석에 있어 아직까지 불명확성이 존재하고, NMR은 해석이 보다 복잡하며, AES는 분석시 사용되는 전자빔에 의해 구조적, 화학적 변화가 발생된다고 보고되고 있다^[1]. 반면, XPS는 EELS의 결과와 매우 유사하며, EELS에 비하여 분석이 용이하다는 장점을 갖고 있다. 또한 FCVA 방법으로 증착된 DLC 박막은 초기 증착시 결정질 실리콘기판에 높은 이온화 에너지를 갖는 강력한 침입형 탄소원자들에 의해 계면층이 존재하는데, 이 계면층의 분석은 DLC 박막의 응용에 있어 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 FCVA 방법으로 기판전압을 변화시키면서 DLC 박막을 증착 후, Raman 분석을 통하여 탄소결합구조의 변화를 관찰하였으며, 기존에 보고되지 않은 XPS의 depth profile을 통하여 식각시간에 따른 DLC 박막내의 sp^3/sp^2 분율을 계산하였고, 박막내의 화학적 결합 및 DLC 박막과 실리콘 기판의 계면을 평가하였다. 또한 XRR(X-ray Reflectivity) 분석을 통하여 DLC 박막에 다층구조를 적용, 각 층의 밀도, 표면거칠기 및 두께를 산출하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 실험을 위한 FCVA 장치는 음극 증발부, 아크 플라즈마의 수송 및 거대 입자를 제거하기 위한 필터링부와 전원 및 기체 공급부등 크게 3가지로 분류된다^[2]. 아크 플라즈마 발생시 방전전압 및 전류는 20~25V, 20A였고, 소스전자석, 인출전자석, 굽힘 전자석 및 출구전자석에는 각 펄스파(1~3A), 4A, 3A 및 4A를

인가하였다. 초기진공은 5×10^{-6} Torr이하였고, 시편으로는 (100) P-type, 0.001~0.01Ωcm의 비저항을 갖는 실리콘 기판을 사용하였다. 습식 세정된 기판은 먼저 5×10^{-3} Torr에서 -500V의 기판전압을 인가하여 Ar으로 2분간 초기계면을 형성시키고, 3×10^{-4} Torr에서 기판전압을 0V에서 -250V까지 변화시키면서 2분간 증착하였다. 증착된 박막의 탄소결합 구조분석은 Triple Raman Spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 400~2400 cm^{-1} 범위에서 스펙트럼을 얻고, intensity ratio(I_D/I_G) 및 파장에 따른 G-line 위치와 폭을 분석하였다. 이때 Raman 스펙트럼 분석에 사용된 광원은 514.532nm파장의 Ar 레이저이며, 레이저의 조사로 인한 열처리 효과를 피하기 위해 낮은 전력(3mW)으로 설정하였고, 장비의 분해능은 1.8 cm^{-1} 였다. DLC 박막의 화학적 결합변화를 분석하기 위해 XPS(VG Scientific ESCALAB 200R)를 사용하였다. X-ray source는 Al-K α (15kV, 20mA, 300W)이고, 초기진공은 5×10^{-10} Torr였다. 광전 여기된 전자의 에너지는 CHA(Concentric Hemispherical Analyzer)와 CAE(Constant Analyzer energy mode) 방식을 통하여 검출하였다. 또한 5keV, 0.30 μ A의 Ar 이온빔을 이용하여 depth profile을 수행하였다. 실험은 depth profile을 하면서 survey scan(electron pass energy: 50eV) 후 주요하게 나타나는 C1s, Si2p, Ar2p, O1s state를 고 분해능(electron pass energy: 20eV)으로 scan하였고, scan한 데이터는 XPS 프로그램을 이용하여 fitting 하였다. 또한 XRR(Bede D3 System, U.K.) mode를 사용하여 $\theta-2\theta$ scan 방식으로 50kV-40mA, 0°~4° 범위에서 0.02°/sec의 scan 속도로 측정하였다. 측정된 데이터는 Bede REFS v.3.50을 이용하여 4개의 층으로 구분한 후, 각 층마다의 밀도, 두께, 표면 거칠기 값을 변화시키면서 실험결과 비교, 분석하였다.

2.2 실험결과

2.2.1 탄소결합구조분석

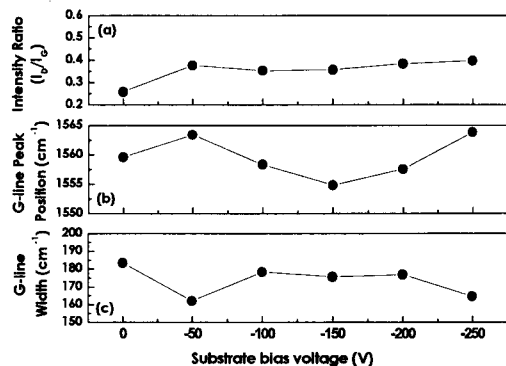


그림1. 기판전압에 따른 증착된 DLC 박막의 (a) I_D/I_G , (b)G-line 피크위치, (c) G-line peak 폭의 변화

일반적으로 DLC 박막의 Raman 스펙트럼은 1550 cm^{-1} 부근의 피크를 중심으로 넓게 1350 cm^{-1} 부근의 피크가 함께 나타나는

다. 1550cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 E2g zone center mode가 고려된 G-line에 해당하는 피크로 결정질 흑연의 특성 피크이며, 1350cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 disorder-allowed zone edge mode와 관계된 D-line에 해당되는 피크다. 그리고 이 2가지 피크는 증착조건과 박막의 물성에 따라 line의 피크위치, 폭 그리고 2가지 line의 상대적인 intensity 비율의 연관성을 가지고 변화된다^[3]. 따라서 본 연구에서는 측정된 Raman 스펙트럼을 Gaussian 함수를 이용하여 2개의 피크로 분리한 후 정량적으로 분석하여 그림1에 정리하였다. 그림1에서 기판전압이 증가할수록 I_D/I_G intensity ratio와 G-line 피크위치는 증가하였으며, G-line 폭은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 기존에 보고한 바와 같이 기판전압이 증가함에 따라 잉여 이온화 에너지에 준분으로 thermal spike가 증가함에 따라 탄소의 "graphitization"이 증가되어 sp^3 결합이 감소되었기 때문으로 사료된다^[4]. 따라서 본 연구에서 탄소의 결합구조분석 결과, 박막내 sp^3 결합이 가장 많은 기판전압 조건은 0V였다.

2.2.2 화학적 결합상태 및 계면분석

본 연구에서는 XPS 분석을 통하여 DLC 박막의 sp^3 분율은 C1s state 스펙트럼을 초기표면에서는 CO-contaminated 피크 (286.5eV)가 포함된 3개의 피크로, 그 후 식각시간에 따라 SiC 피크 (283.7eV)를 하나 더 포함한 4개의 피크로 deconvolution한 후, 다이아몬드 피크(285.2eV)와 흑연 피크 (284.4eV)의 면적(peak area)을 이용하여 구하였고, 그 방법을 식1에 정리하였다^[5].

$$sp^3 \text{ fraction}(\%) = \frac{D_{PA}}{D_{PA} + G_{PA}} \times 100 \quad (\text{식1})$$

여기서 D_{PA} 와 G_{PA} 는 각 다이아몬드와 흑연의 피크 면적이다. 또한, 표면과 계면층의 화학적 결합상태를 분석하기 위해 O1s와 Si2p 피크를 추가적으로 고려하였다. 먼저 DLC 박막 표면에 존재하는 결합을 분석하기 위해 survey scan을 수행하였는데, 그림2에서 나타낸 바와 같이 주요하게 C1s, Si2p, Ar2p, 및 O1s state를 확인할 수 있었다. Ar2p는 증착시 사용된 가스의 영향이고, O1s는 증착 후 공기중의 노출에 나타난 오염으로 판단된다. 또한 Si2p는 박막 증착시 강력한 에너지를 갖는 탄소이온들이 실리콘 기판에 침투되면서 실리콘 원자가 탄소층 위로 올라와 표면에 쌓이는 "internal sputtering" 효과로 사료된다. 또한, 식각시간 0분일 때, 기판전압에 따라 증착된 DLC 박막의 sp^3 분율의 변화를 그림3에 정리하였다. 기판전압이 0V일 때 sp^3 분율이 31.26%로 가장 큰 값을 가졌고, 기판전압이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 그림1에서 언급한 탄소결합구조분석 결과와 동일하다. 한편 FCVA 방법으로 증착된 DLC 박막의 sp^3 분율은 증착시간에 따라 변화하는데, 본 연구에서 증착된 DLC 박막의 sp^3 분율이 상대적으로 낮은 이유는 depth profile과 XRR을 통한 DLC 박막과 실리콘 기판의 계면층 분석을 위해 증착시간을 2분으로 낮게 설정하였기 때문이다. 상기한 결과에서 sp^3 분율이 가장 큰 기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막의 식각시간에 따른 sp^3 분율과 계면층의 존재 여부를 판단하기 위해 식각시간 0에서 200분사이의 C1s 피크 및 식각시간 0에서 500분 사이의 Si2p와 O1s 피크의 변화를 그림3에 정리하였다. 그림4(a)에서 식각시간 0분일 때는 C1s 피크위치가 284.7eV로 다이아몬드 피크와 흑연 피크 사이에 존재했으나, 식각시간이 증가할수록 피크의 위치는 흑연 피크에 근접하고, intensity는 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 그림4(b)에서는 식각시간 0분에서 실리콘 피크 (99.5eV)와 SiC 피크(101.8eV)사이 에 낮고 넓은 피크가 나타난 후, 식각시간 50분에서는 SiC 피크에 가까운 101.0eV 근처에서 피크가 나타났고, 식각시간 100분에서는 뚜렷한 실리콘 피크가 나타났으며, 그 후 식각시간이 증가할수록 intensity는 증가하고, 피크위치는 실리콘 피크에서 변함 없었다. 또한 그림4(c)에서 식각시간이 0분일 때는 intensity가 큰 O1s 피크(531.0eV)가 나타났고, 그 후 intensity가 감소하다가 식각시간 80분에 다시 한번 큰 intensity를 갖는 O1s 피크가 나타난 후 감소하는 경향을 나타냈다.

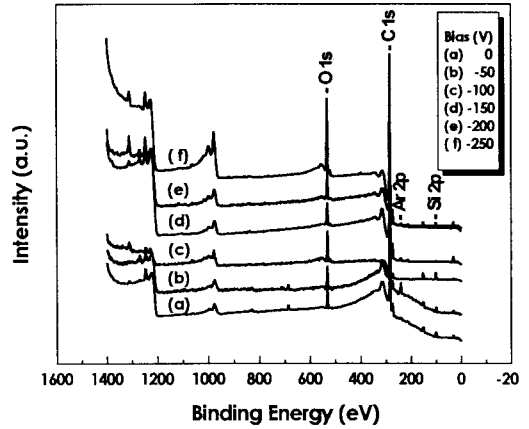


그림2. XPS에 의한 기판전압에 따른 DLC 박막표면의 survey scan

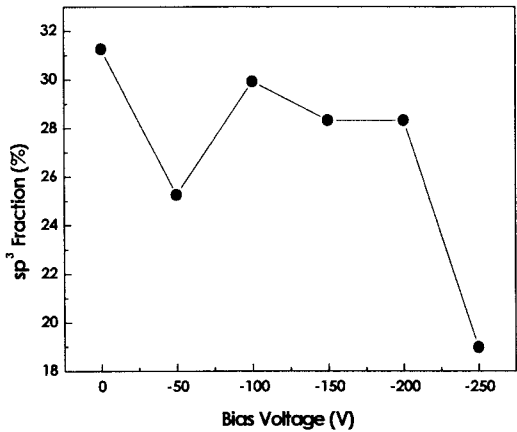
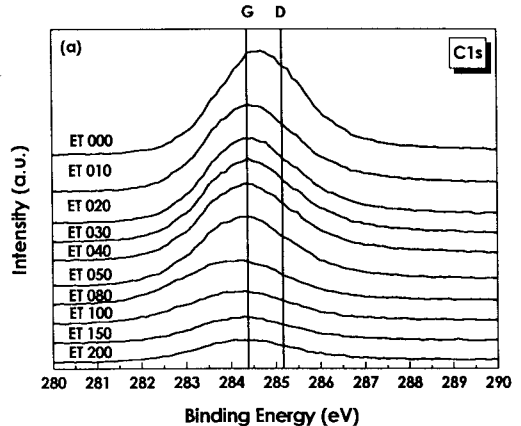


그림3. DLC 박막의 표면의 C1s 스펙트럼으로부터 산출된 sp^3 분율



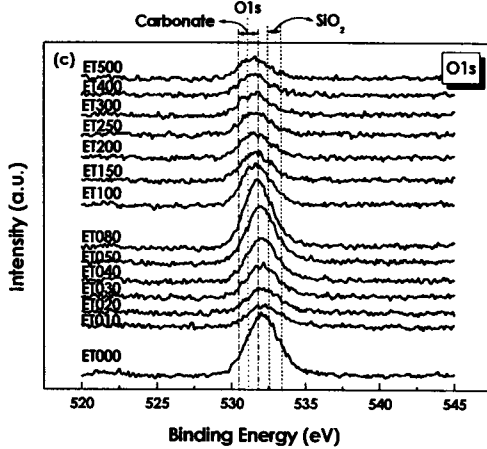
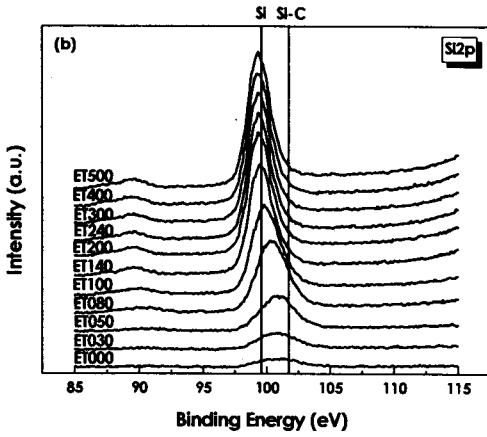


그림4. 기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막의 식각시간에 따른 (a) Cls, (b) Si2p, (c) O1s state의 변화

갖는 O1s 피크가 나타난 후 감소하는 경향을 나타냈다. 그림 5에는 기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막의 식각시간에 따른 sp^3 분율의 변화를 정리하였는데, 초기 sp^3 분율이 31.26%였으나, 식각시간 20분에서 49.65%로 가장 큰 값을 가졌고, 식각시간 60분 이후 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 상기한 그림4과 그림5의 결과에서 기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막은 초기 식각시간이 10분까지는 산소와 같은 오염에 의해 낮은 sp^3 분율을 갖고, 식각시간 20분일 때 sp^3 분율이 49.65%로 가장 큰 값을 가졌으며, 약 식각시간 50분에서 DLC 박막과 실리콘 기판의 계면에서 발생하는 SiC와 native oxide의 영향으로 sp^3 분율은 크게 감소되었다.

기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막의 식각시간은 평균적으로 약 1.8Å/min이었으나, 이는 탄소의 화학적 결합상태에 따라 달라지므로 각 층에 따른 정확한 식각율과 두께를 파악하는데 XPS 분석은 한계가 있었다. 따라서 이러한 한계점을 극복하기 위해 본 연구에서는 XRR 분석을 수행하였다.

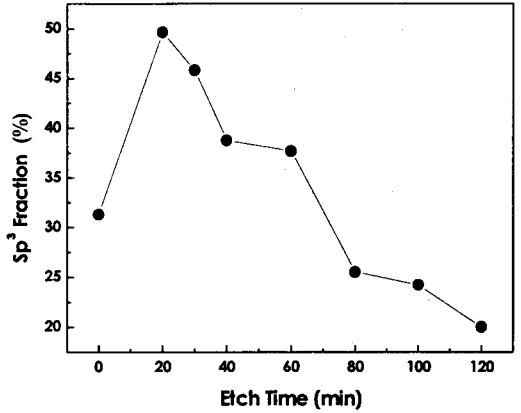


그림5. 기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막의 식각시간에 따른 sp^3 분율의 변화

2.2.3 XRR을 통한 DLC 박막의 구조분석

본 실험에서는 sp^3 분율이 가장 큰 기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막을 실리콘 기판이 포함된 4개의 층(sp^3 poor layer/ sp^3 rich layer/SiC/Si substrate)으로 구분하여 XRR을 수행하였다. 보다 자세히 설명하면 증착된 DLC 박막을 증착 후 공기중의 노출로 인한 오염과 DLC 박막 형성시 발생된 내부 압축응력의 완화로 인하여 sp^3 결합이 bulk층 보다 감소된 표면층(3rd), sp^3 결합이 표면보다 풍부한 bulk층(2nd), 초기 계면 형성시 강력한 탄소이온의 실리콘 침투에 의해 발생하는 SiC층(1st) 및 실리콘 기판으로 구분한 후 각 층의 두께, 밀도 및 표면거칠기를 변화시키면서 실험치에 모의실험 값을 근접시켰다^[6]. 모의실험에 사용된 SiC와 DLC의 밀도는 각 3.28g/cm³과 3.2g/cm³ (ta-C)로 설정하였으며, 그 결과를 그림6에 나타내고, 표1에 정리하였다. 전체 박막의 두께는 181Å으로 실험치 180Å과 매우 유사했고, 실리콘 기판과 DLC 박막 사이의 계면층인 SiC의 두께가 94Å으로 가장 두꺼웠으며, 밀도는 1.08g/cm³였다. 또한 sp^3 탄소결합이 보다 많은 2nd 층과 표면의 오염으로 sp^3 탄소결합이 보다 적은 3rd 층의 각 밀도는 1.76g/cm³과 0.64g/cm³였다. 따라서 본 연구에서 수행된 XRR 실험 결과는 XPS depth profile을 통한 sp^3 분율의 정량적인 분석을 포함한 계면분석 결과와 매우 유사하므로 두 실험결과를 이용하여 각 층의 식각률을 계산하였다.

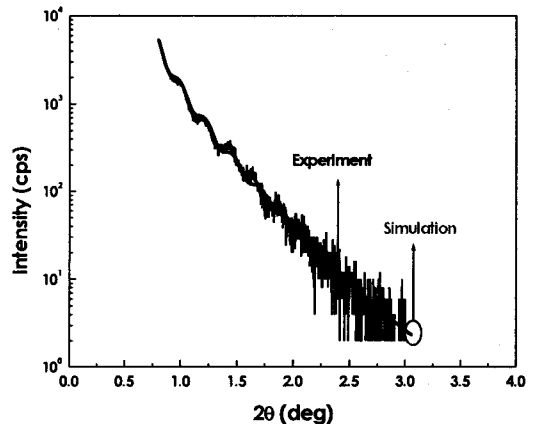


그림6. 기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막의 XRR 결과

표1. XRR 방법에 의해 기판전압 0V에서 증착된 DLC박막의 층별 구조분석 결과

Layer	Thickness (Å)	Material	Density (%)	Roughness (Å)
3 rd	20	DLC	20	7
2 nd	67	DLC	55	14
1 st	94	SiC	33	20
Substrate	∞	Si	100	3.7

먼저 3rd 층은 20Å/10min (2Å/min)이며, 2nd 층은 67Å/40min(1.675Å/min)였고, 1st 층은 94Å/50min (1.88Å/min)였다. 즉 sp³ 분율이 가장 큰 2nd 층의 식각률이 가장 낮았으며, 표면층인 3rd 층이 가장 높았다.

3. 결 론

본 연구에서는 FCVA 방법으로 기판전압 0V에서 -250V까지 변화시키면서 DLC박막을 증착한 후, Raman 분석을 통한 탄소 결합구조의 변화를 관찰하였으며, 기존에 언급되지 않은 DLC 박막의 식각시간에 따른 sp³ 분율의 변화를 통하여 화학적 결합의 변화를 증명하였고, XRR 분석을 통하여 각 층별 구조분석을 수행하여 XPS와 XRR 분석의 밀접한 상관관계를 규명하였다. 기판전압 0V일 때, sp³ 분율이 가장 큰 값을 가졌고, 기판전압이 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 이는 Raman 분석을 통한 정성적인 값과 XPS의 C1s 해석의 결과가 매우 흡사하였다. 또한 sp³ 결합이 가장 많은 기판전압 0V에서 증착된 DLC 박막의 식각시간에 따른 sp³ 분율의 변화를 통하여 DLC 박막의 구조적 변화를 증명하였는데, 식각시간 20분에서 49.65%로 가장 큰 값을 가졌으며, 식각시간 60분에서부터는 계면의 영향으로 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 XRR을 통한 기판전압 0V에서의 DLC 박막의 구조분석을 수행하였는데, 실리콘 기판과 DLC 박막 사이의 계면 층인 SiC의 두께가 94Å으로 가장 두꺼웠으며, 밀도는 1.08g/cm³였고, 탄소결합이 가장 많은 bulk층의 두께와 밀도는 각 67Å과 1.76g/cm³였다. 마지막으로 XPS와 XRR의 결과를 통하여 sp³ 결합이 가장 많은 층의 식각률은 1.675Å/min였다. 향후 EELS 분석을 통한 정량적인 sp³ 분율의 측정을 통하여 Raman과 XPS의 결과의 상관관계를 증명하고자한다.

본 연구는 1998년 한양대학교 교내연구비 지원과 한양대 전자재료 및 부품 연구센터(EM&C)의 시설/기자재 지원 등에 의하여 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] P. Merel et. all., "Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like carbon films by XPS", Appl. Surf. Sci., 136(1988), 105
- [2] 박창균 외, "거울형 자계구조를 갖는 진공여과 아크 증착법을 이용한 다이아몬드상 탄소박막의 증착 및 물성분석", 대한전기학회 하계학술대회, C(2000), 1717
- [3] M.A.Tamor et. all., "Raman fingerprinting of amorphous carbon film", J. Appl. phys., 76(6), 1988, 3223
- [4] J.Robertson, "Deposition mechanism for promoting sp³ bonding sp³ bonding in diamond-like carbon", Diamond Related Material, 7,(1993), 984
- [5] B.K.Tay et. all., "Investigation of tetrahedral amorphous carbon films using X-ray photoelectron and Raman spectroscopy", Surf. Interface Anal., 28(1999), 231
- [6] Q.Zhang et. all., "Study of hydrogenated diamond-like carbon films using X-ray reflectivity", Appl. Phys. Lett., 59(17)(1991), 2100