

FCVA 방법으로 증착된 DLC 박막의 열처리에 따른 구조적, 전기적 물성 분석

김영도, 장석모, 박창균, 엄현석, 박진석  
 한양대학교 전자전기제어계측공학과

Effects of thermal treatment on structural and electrical properties of DLC films deposited by FCVA method

Young-Do KIM, Seok-Mo CHANG, Chang-Kyun PARK, Hyun-Seok UHM, Jin-Seok PARK  
 Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

**Abstract** - Effects of thermal treatment on the structural and electrical properties of DLC films have been studied. The DLC films were deposited by using a modified FCVA system as a function of negative substrate bias voltage, deposition time, and nitrogen flow rate. The thermal treatment on DLC films could be achieved by performing the RTA process at 600°C, 2min. Structural investigation on the thermal treatment effect was evaluated by inspecting the Raman spectroscopy, XPS, AFM, and internal compressive stress. In addition, the electrical properties of DLC films were evaluated by using the high current source and Lab-View data acquisition system. As the result of RTA treatment,  $sp^3/sp^2$  ratio and internal compressive stress of the DLC films were decreased from 5% to 22% and from 1GPa to 3GPa, and the  $I_b/I_g$  intensity ratios was increased from 0.19 to 0.35. It was also found that the variation of internal stress of DLC films strongly agree with the variation of  $sp^3/sp^2$  fraction and  $I_b/I_g$  intensity ratio.

1. 서론

진공여과아크(FCVA)법으로 증착된 다이아몬드상 탄소(DLC) 박막은  $sp^3/sp^2$  비율이 높아 다이아몬드에 가까운 높은 경도와 밀도를 가지며, 기판과의 접착력이 좋고, 박막의 투과성이나 굴절률등의 광학적 특성 또한 우수하여 공학적 응용범위가 매우 넓은 박막 재료로 평가되고 있다. 그러나 증착 후 DLC 박막에 발생하는 높은 내부응력(6-12 GPa)으로 인하여 기판과 DLC 박막 경계면의 접착력 감소 및 증착두께의 한계와 내부응력 차이로 인한 타 물질 증착의 제한 등으로 실질적인 응용 분야에 제약이 뒤따른다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 금속(Ni, Fe, Co, Ti, Al) 혹은 실리콘과 탄소를 합성한 고상의 타겟을 이용하여 DLC 박막을 증착하거나, DLC 박막 증착 후 열처리를 함으로써 내부응력을 감소시키는 연구가 보고되어왔다<sup>1,2</sup>. 또한 증착시 질소 혹은 붕소를 첨가시켜 DLC 박막을 증착하는 연구도 진행되어 왔으나, 이러한 경우 DLC 박막의 경도와 에너지 밴드갭(bandgap)을 감소시켜 박막 내 흑연화(graphitization)를 증진, DLC 박막의 물성저하를 초래한다고 보고하고 있다<sup>3</sup>. 또한 지금까지 열처리에 따른 DLC 박막의 내부응력 감소에 대한 연구는 증착변수가 제한적이었으며, 구조적인 물성과의 상관관계를 명확하게 제시하지 않았다.

따라서 본 연구에서는 FCVA 장치를 이용하여 기판전압, 증착시간 및 질소 첨가량을 변화시키면서 DLC 박막을 증착한 후, RTA 장치를 이용하여 열처리를 하고, DLC 박막의 열처리 전, 후의 구조적·전기적 물성 분석을 수행하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 실험을 위한 FCVA 장치는 음극 증발부, 아크 플라즈마의 수송 및 거대 입자를 제거하기 위한 필터링부와 전원 및 기계 공급부등 크게 3가지로 분류된다<sup>4</sup>. 아크 플라즈마 발생시 방전전압 및 전류는 20-25V, 20A였고, 소스전자석, 인출전자석, 굽힘전자석 및 출구전자석에는 각 펄스파(1-3A), 4A, 3A 및 4A를 인가하였다. 초기 진공은  $2 \times 10^{-4}$  Torr 이하였고, 시편으로는 (100) P-type, 0.001-0.01 $\Omega$ cm의 비저항을 갖는 실리콘 기판을 사용하였다. 습식 세정된 기판은 먼저  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 -500V의 기

판전압을 인가하여 Ar으로 2분간 초기계면을 형성하고, 기판전압(0~-250V), 증착시간(5~20min), 질소 첨가량(0~6sccm)을 변화시키면서 DLC박막을 증착하였다. 기판 전압과 질소첨가량 변화실험의 증착시간은 15분, 증착시간과 질소첨가량 변화실험의 기판전압은 -50V로 설정하였으며, 모든 조건에서 증착압력은  $8.0 \times 10^{-4}$  Torr 이하였다. 또한 증착된 DLC 박막을 RTA 장치를 이용하여 600°C에서 2분간 열처리를 한 후 황산(98%)으로 80°C에서 5분간 초음파세척을 수행하였다.

증착된 박막의 탄소 결합 구조분석은 Triple Raman Spectroscopy(Jobin Yvon T64000)를 이용하여 400-2400  $cm^{-1}$  범위에서 spectrum을 얻고, intensity ratio( $I_b/I_g$ ) 값을 산출하였다. Raman spectrum분석에 사용된 광원은 514.532nm 파장의 Ar laser이며, 측정시 laser의 조사로 인한 열처리 효과를 피하기 위해 낮은 power(3mW)로 설정하였고, 장비의 분해능은 1.8 $cm^{-1}$ 이었다. DLC 박막의 화학적 결합 변화를 분석하기 위해 XPS(X-ray photoemission spectroscopy, VG Scientific ESCALAB 200R)를 사용하였다. X-ray source는 Al-K $\alpha$  (15kV, 20mA, 300W)이고, 초기 진공은  $5 \times 10^{-10}$  Torr 이하였다. 또한 광전 여기된 전자의 에너지는 CHA(Concentric Hemispherical Analyzer)와 CAE(Constant Analyzer Energy mode)방식을 통하여 검출하였다. Survey scan을 통하여 DLC 박막의 화학적 결합상태를 분석하였고, C1s state spectra를 deconvolution을 한 후,  $sp^3$  비율을 산출하였다. DLC 박막의 두께는 FE-SEM(JSP-6330F, JEOL)을 이용하여 측정하였고, 박막의 표면 미세 구조 변화는 AFM(Park Instrument)의 Sharpened ML Cantilever를 사용하여 1Hz 속도로 측정하였다. 내부응력의 변화는 Surface Profilometer(DEKTAK 3030)을 이용하여 박막의 곡률 반경을 측정하고, Stonely식<sup>5</sup>에 적용하여 산출하였다. 박막의 전기적 물성은 RF Magnetron Sputter와 2mm의 지름을 갖는 shadow mask를 이용하여 400W,  $5 \times 10^{-3}$  Torr 조건에서 20분 동안 1200Å 두께를 갖는 Ti 전극을 증착한 후 High Current Source Measurement Unit(KEITHLEY 238) 장치와 LabVIEW를 이용하여 sandwich 형태로 I-V를 측정, 비저항을 산출하였다.

2.2 결과 및 고찰

본 연구에서는 증착된 DLC 박막의 열처리 전, 후의 탄소결합 구조와 화학적 결합상태 변화를 분석하기 위해 Raman과 XPS분석을 수행하였다. 일반적으로 DLC 박막의 Raman 스펙트럼은 그림1과 같이 1550 $cm^{-1}$  부근의 피크를 중심으로 넓게 1350 $cm^{-1}$  부근의 피크가 함께 나타난다. 1550 $cm^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 E<sub>2g</sub> zone center mode가 고려된 G-line에 해당하는 피크로 결정질 흑연의 특성 피크이며, 1350 $cm^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 disorder-allowed zone edge mode와 관련된 D-line에 해당되는 피크이다. 그리고 이 2가지 피크는 증착조건과 박막의 물성에 따라 각 line의 피크위치, 폭 그리고 2가지 line의 상대적인 intensity 비율의 연관성을 가지고 변화된다<sup>6</sup>. 따라서 본 연구에서도 측정된 Raman 스펙트럼을 Gaussian 함수를 이용하여 2개의 피크로 분리한 후 정량적으로 분석하여 그림2에 정리하였다. 또한 본 연구에서는 XPS 분석을 통하여 그림3과 같이 DLC 박막의 C1s state 스펙트럼을 측정후, SiC(283.7eV), 흑연(284.4eV), 다이아몬드

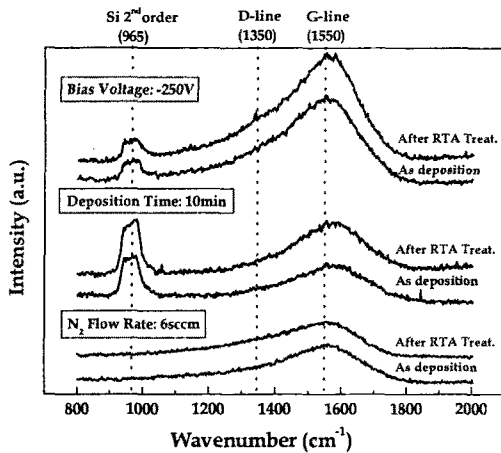


그림 1. 기판전압, 증착시간, 질소첨가량에 따른 Raman spectra

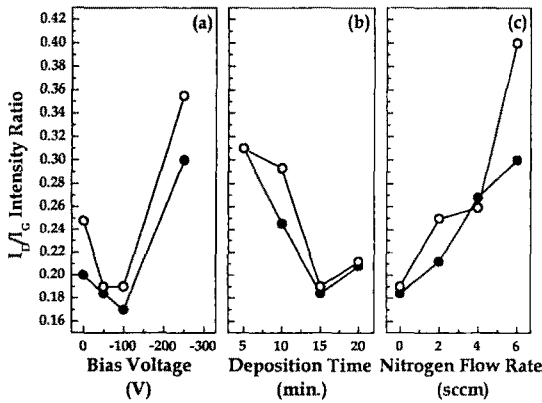


그림 2. (a) 기판전압, (b) 증착시간, (c) 질소첨가량에 따른  $I_D/I_G$  intensity 비율의 변화 (●:As Deposition, ○:After RTA Treat.)

(285.2eV), 및 CO-contaminated(286.5eV)가 포함된 4개의 피크로 deconvolution한 후, 다이아몬드 피크와 흑연 피크의 면적(peak area)을 이용하여 DLC 박막 내의  $sp^3$  분을 구하여 그림4에 정리하였고, 그 방법을 식에 나타냈다<sup>1)</sup>.

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

여기서  $D_{PA}$ 와  $G_{PA}$ 는 각 다이아몬드와 흑연의 피크 면적이다. 그림2에 나타난 바와 같이 각 증착변수에 대하여 열처리 전, 후의  $I_D/I_G$ 를 비교한 결과, 열처리 후 1350 $cm^{-1}$  부근 D-line 피크 intensity가 증가했음을 알 수 있었다. 이는 열처리로 인하여 흑연의 이동도가 증가되고 흑연원자가 DLC 박막 표면 안으로 확산하면서 내부응력을 완화시켜  $sp^2$  phase가 형성되었기 때문으로 사료된다. 또한 질소를 6sccm첨가한 박막의 Raman 스펙트럼은 965 $cm^{-1}$  부근에서 Si 기판의 second order phonon scattering에 의한 피크가 관찰되지 않았는데, 이는 질소를 첨가한 DLC 박막은  $sp^2$  결합이 많이 이루어져 박막이 투명하지 않아 514nm laser 파장이 박막을 통과하지 못하기 때문으로 사료된다. 이 결과로부터 -250V와 10min 조건에서 증착된 DLC 박막이 6sccm 조건에서 증착된 것보다  $sp^3$  결합을 하고있는 탄소비율이 높다는 것을 알 수 있다.  $I_D/I_G$  intensity 비율은 DLC 박막 내의  $sp^3$  분율과 매우 밀접한 관계가 있고, 일반적으로 서로 반비례하는 상관관계를 갖는다는 보고<sup>2)</sup>가 있으며, 본 연구에서도 이러한 결과를 확인할 수 있었다. DLC 박막의 물성은 증착시 입사되는 탄소 이온의 에너지에 따라 결정되는데, 탄소이온의 이온에너지를 결정하는 주된 요소는 기판의 바이어스 전압이다. 그림2(a)와 그림4(a)에서  $I_D/I_G$  intensity 비율과  $sp^3$  분율을 살펴보면 기판 전압이

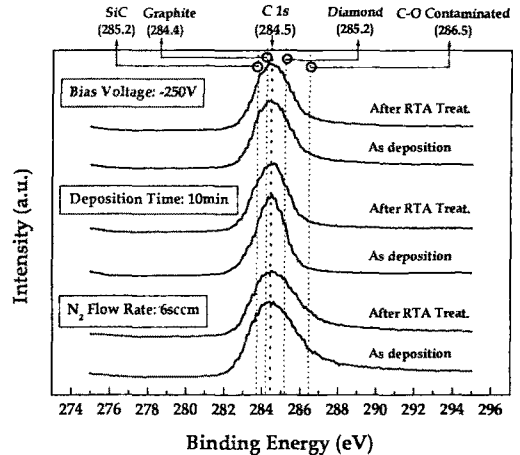


그림 3. 기판전압, 증착시간, 질소첨가량에 따른 C1s peaks

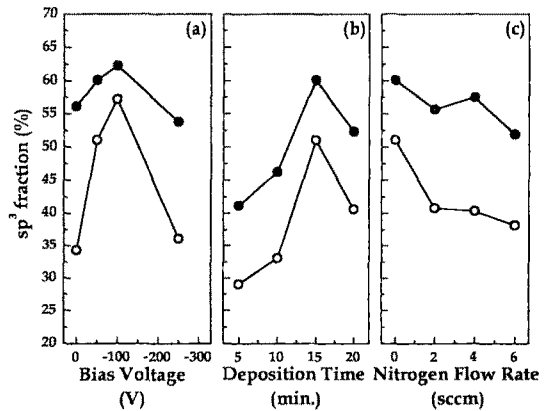


그림 4. (a) 기판전압, (b) 증착시간, (c) 질소첨가량에 따른  $sp^3$  분율의 변화 (●:As Deposition, ○:After RTA Treat.)

증가함에 따라 -100V를 기준으로 이전에서는  $I_D/I_G$  intensity 비율은 0.2에서 0.17로 감소하고  $sp^3$  분율은 56.16%에서 62.25%까지 증가하다가 그 이상이 되면  $I_D/I_G$  intensity 비율은 0.3으로 증가하고  $sp^3$  분율은 53.79%로 감소하였다. 자세히 설명하면 바이어스 전압의 증가는 탄소 이온이 갖는 에너지를 증진시키는 데 탄소 이온이 박막 표면층을 침투할 때 필요한 문턱값 이상의 이온화 에너지를 가지면 국부적인 'quenched-in'을 초래하여 박막의 밀도도를 증가시킨다. 그러나 잉여 이온화 에너지는 밀도도의 증분을 완화시키는 thermal spikes에 의해 소실된다. 이러한 과정이 계속되어 이온화 에너지의 증분으로 thermal spikes가 증가됨으로 인해 DLC 박막내부에 열이 발생해 탄소의 "graphitization" 확률이 증가되고  $sp^3$  결합이 감소된다<sup>3)</sup>. 본 연구에서는 기판전압 -50~-100V사이에서  $sp^3$  fraction 비율이 보다 높게 나타났다. 또한 RTA 장치로 열처리를 한 후 DLC 박막의  $sp^3$  분율은 바이어스 전압이 0, -250V일 때 약 17~22% 정도로 크게 감소한 반면, -50V와 -100V인 경우에는 약 5~9% 정도로 비교적 적게 감소하였다. 그 이유는 -50V와 -100V에서 증착된 DLC 박막의  $sp^3$  결합비율이 0V와 -250V 보다 이 더 크기 때문으로 사료된다. 그림2(b)와 그림4(b)에서 알 수 있듯이 증착시간 15분까지  $I_D/I_G$  intensity 값은 0.31에서 0.184까지 감소하고,  $sp^3$  분율은 41.2%에서 60.12%로 증가하다가 15분 이상이 되면 기판의 내부 응력 증가로 인해  $I_D/I_G$  intensity는 0.208까지 증가하고  $sp^3$  결합은 52.3%로 감소하는 경향을 나타냈다. 분위기(background) 가스의 분리 작용과 이온화는 플라즈마의 강력한 전자와 이온에 영향을 받고, 플라즈마 안에 큰 반응성을 갖는  $N^+$  가스 이온은 DLC 박막내에 혼합되면서 도핑의 효과를 나타낸 것으로 보고 되고 있다.

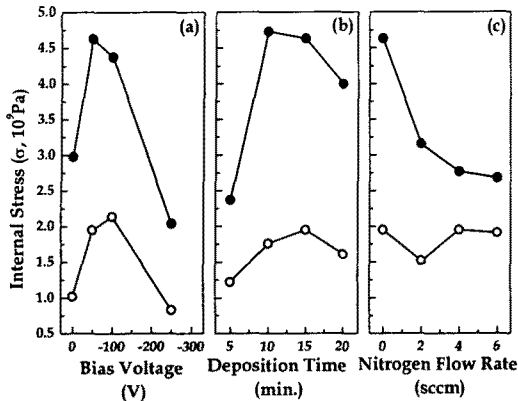


그림 5. (a) 기판전압, (b) 증착시간, (c) 질소첨가량에 따른 내부응력의 변화 (●:As Deposition, ○:After RTA Treat.)

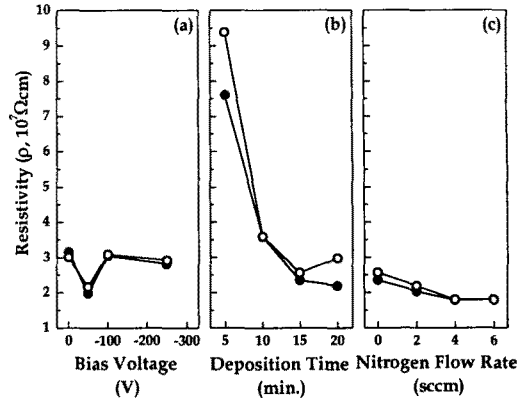


그림 6. (a) 기판전압, (b) 증착시간, (c) 질소첨가량에 따른 비저항의 변화 (●:As Deposition, ○:After RTA Treat.)

그림2(c)와 그림4(c)처럼 질소첨가량이 증가할수록 증착된 DLC 박막의  $I_b/I_c$  intensity는 증가하고,  $sp^3$  분율은 감소하였다. 질소를 첨가하지 않은 경우  $sp^3$  분율은 60.12%였지만, 질소가 6sccm 첨가되면 51.9%로 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 열처리를 한 경우에는 약 15%정도의 비슷한 감소율을 나타냈다. 이는 질소유량이 낮은 경우 energy band gap의 변화가 없고, 질소 원자는  $N_2$ 의 dopant 상태로 남아 있다가 DLC 박막내의 높은 doping이 이루어지면서 질소 원자 주위의 흑연화(graphitization)를 초래함으로써 박막내의 graphite chain을 형성시켜  $sp^2$  cluster size를 증가시키고, 이로 인하여  $sp^3$  분율이 감소되었기 때문으로 사료된다<sup>9)</sup>.

그림5에는 열처리 전, 후 DLC 박막의 내부 응력 변화를 나타냈는데 열처리를 수행한 모든 DLC 박막의 내부 응력은 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 앞에서 설명한바와 같이 DLC 박막 내부의 열적 활성화로 인해 흑연의 이동도가 증가하여, 흑연 원자가 표면안으로 확산하면서 내부 응력을 완화시켜  $sp^2$ -phase가 형성되었기 때문이다<sup>10)</sup>. 그림 5(c)에서는 질소를 첨가하면 DLC 박막의 내부 응력이 감소되는 결과를 측정할 수 있었는데 이는 이미 보고된 내용과도 일치한다<sup>11)</sup>. 따라서 FCVA법으로 증착된 DLC 박막을 RTA 장치를 이용, 열처리를 함으로써  $sp^3$  결합은 감소하지만 내부응력은 줄이는 효과가 있음을 알 수 있었다. 그림 4의  $sp^3$  분율과 그림 5의 내부 응력을 비교하면 모든 경우에서  $sp^3$  결합이 많으면 내부 응력 또한 높았으며 그와는 반대로  $sp^3$  결합이 적은 경우에는 낮은 내부 응력을 나타내었다. DLC 박막의 열처리 전, 후 표면 미세구조 RMS Roughness값은 거의 변화가 없었으며, 약 0.2~0.7 nm의 매우 작은 표면 거칠기의 변화를 나타냈다. 즉 보고된바와 같이 합성표면이 수백 Å미만의 평활도를 가지고 있어서 내마모 윤활 코팅에 적합한 특성을 가짐을 알 수 있었다.

또한 DLC 박막의 열처리 전, 후의 전기적인 특성변화를 분석하기 위해 I-V를 측정, 비저항값을 산출하여 그림6에 정리하였다. DLC 박막은 준 안정적인 물질이기 때문에 열처리를 하게 되면 DLC 박막내부에 열적 활성화가 발생되어  $sp^3$ 결합이  $sp^2$ 결합으로 변화하고, 이러한 열적 구조변화는 응력을 감소시키고, 그 결과 비저항을 감소시킨다<sup>10)</sup>. 그러나 본 연구에서는 열처리 전, 후 비저항값의 변화가 거의 없거나, 미소하게 증가하는 경향을 나타냈다. 그림6에서 언급한바와 같이 열처리 전, 후의 DLC 박막의 구조적 물성 및 화학적 결합상태가 변했음에도 불구하고, 그림6과 같은 경향이 나타나게 된 원인은 DLC 박막의 특성변화라기 보다는 본 실험에 사용된 DLC 박막의 두께가 상대적으로 얇아 Ti전극과 Si기판과의 tunneling이 발생한 것으로 추정되는데, 향후 Si 기판위에 절연층을 증착한 후 DLC 박막을 증착하고, 두 지층이 전극을 증착시켜 비저항을 구한 후 비저항을 산출하는 실험이 수행될 필요가 있다고 사료된다.

### 3. 결론

본 연구에서는 FCVA장치를 이용하여, 기판전압, 증착시간 및 질소첨가량의 변화에 따라 증착된 DLC 박막의 내부응력 감소를 위해 RTA장치를 이용 열처리를 한 후, 열처리 전, 후의 구조적·전기적 물성을 비교·분석하였다. 기존에 언급되지 않은 열처리에 따른 내부응력 변화를  $sp^3$  분율과  $I_b/I_c$  intensity ratio의 변화를 통하여 DLC 박막의 화학적 결합상태와 탄소결합구조 변화로 설명하였고, 밀접한 상관관계가 있음을 증명하였다. 증착된 모든 DLC 박막의  $sp^3$  분율과 내부응력은 열처리 후 각 5~22%, 1~3GPa 정도 감소하였다.  $sp^3$  분율이 가장 높은 조건(-100V, 15min)에서 증착된 DLC 박막의 열처리 전  $sp^3$  분율과 내부응력은 각 62.3%와 4.38GPa였고, 열처리 후 57.2%와 2.14GPa로 감소하였는데, 이는 Raman 분석을 통한 정성적인 값의 변화와 매우 흡사하였다. 또한 본 실험에서는 DLC 박막의 열처리 전, 후의 표면거칠기와 비저항의 변화는 거의 없었다.

본 연구는 한양대 전자재료 및 부품 연구센터(EM&C)의 연구장비 지원과 한국과학재단 98핵심연구(981-0908-031-2)의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

### [참고문헌]

- [1] B. K. Tay, "Stress relief of tetrahedral amorphous carbon films by postdeposition thermal annealing", J. Surface and Coating Technology, 120, 448-452, 1999
- [2] J. S. Chen et. al., "Deposition of iron containing amorphous carbon films by filtered cathodic vacuum arc technique", Diamond and Related Materials, 10, 2018-2023, 2001
- [3] R. Lossy et. al., "Properties of amorphous diamond films prepared by a filtered cathodic vacuum arc", J. Appl. Phys, 77(9), 4750-4756, 1995
- [4] 박정근 외, "거울형 자계구조를 갖는 진공여과 아크증착법을 이용한 다이아몬드상 탄소 박막의 증착 및 물성분석", 대한전기학회, C, 1717-1719, 2000
- [5] B. K. Tay, "Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy", J. Appl. Phys. 79(9), 7234-7240, 1996
- [6] E. Liu, "Micro-Raman spectroscopic analysis of tetrahedral amorphous carbon films deposited under varying conditions", J. Appl. Phys., 86(11), 6078-6083, 1999
- [7] B. K. Tay et. al., "Investigation of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Using X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopy", Surf. Interface Anal., 28, 231-234, 1999
- [8] J. Robertson, "Nitrogen modification of hydrogenated amorphous carbon films", Diamond and Related Materials, 81(6), 2626-2634, 1997
- [9] X Shi et. al., "Electronic transport properties of nitrogen doped amorphous carbon films deposited filtered cathodic vacuum arc technique", J. Phys. Condens Matter, 10, 9293-9302, 1998
- [10] B. K. Tay, X. Shi et. al., "Heat Treatment of tetrahedral amorphous carbon films grown by filtered cathodic vacuum-arc technique", Diamond Relat. Mater., 8, 1328-1332, 1999