

메탄, 메탄-수소 및 메탄-아르곤 플라즈마로 부터 합성된 다이아몬드성 탄소막

최 윤 · 홍진후 · 이행우 · 송정식[†]

한화그룹 종합연구소, 생산기술연구원 표면기술실
(1994년 10월 15일 접수)

Diamond-like Carbon Films Synthesized from CH₄, CH₄-H₂, and CH₄-Ar Plasmas

Y. Choi, J. W. Hong, H. W. Lee, and J. S. Song[†]

HanWha Group Research Center, [†]Surface Engineering Lab.,
Korea Academy of Industrial Technology
(Received October 15, 1994)

요 약 - 기계적, 광학적 특성 등에 있어서 우수한 특성을 갖는 다이아몬드성 탄소막이 고주파플라즈마 화학증착법으로 부터 합성되었다. 반응기체로는 메탄, 메탄-수소, 메탄-아르곤계가 사용되었다. 각 반응기체로 부터 합성된 다이아몬드성 탄소막의 적외선 투과성 및 조성이 조사되었다. 특히 게르마늄이 코팅된 실리콘 기판 위에 다이아몬드성 탄소막을 증착시킴으로써 적외선 영역에서의 무반사 코팅효과를 확인하였다. 폴리메타메틸아크릴레이트 및 폴리카보네이트와 같은 플라스틱 기판위에 다이아몬드성 탄소막을 증착하는 경우, 증착전 기판의 흠 및 증착도중 기판표면의 열변형이 다이아몬드성 탄소막의 균열원인으로 작용하는 것을 관찰하였다.

Abstract - Diamondlike carbon(DLC) films having good characteristics in mechanical and optical properties, were synthesized by rf-plasma enhanced chemical vapor deposition method. Methane, methane-hydrogen, or methane-argon were used as source gases. The infrared transparency and composition of the films were investigated. Especially, the anti-reflection effect of DLC film in infrared region was confirmed by depositing it on Ge/Si sample. When DLC films were deposited on the plastic substrates such as polymethylmethacrylate and polycarbonate, it was observed that the scratches and thermal distortion, which were originated before and during deposition, respectively, played a role as a crack source of the films.

1. 서 론

경질탄소막 혹은 비정질 탄소막 등으로 불리는 다이아몬드성 탄소막(diamond-like carbon, DLC)은 높은 경도(900~6000 Hv, kg/mm²), 낮은 마찰계수(0.01~0.28), 낮은 광학손실(0.4~40 μm), 높은 굴절율(1.6~2.3), 높은 전기절연성(10⁷~10¹⁶ Ω·cm), 높은 열전도도, 높은 내화학성(3H₂SO₄-HNO₃, 80°C) 등의 우수한 특성을 가지고 있어, 공구, 베어링, VTR헤드 드럼, 자기기록 매체 등을 비롯한 구조재료 및 자성재료의

내마모성, 윤활성 향상을 위한 코팅, 적외선 창 및 실리콘 태양전지 등을 비롯한 광학재료의 보호 및 무반사 코팅, 반도체 디바이스의 열방사 코팅 등의 응용을 위해 연구가 활발히 진행되고 있는 재료이다[1-5].

현재 기상법에 의한 다이아몬드 박막의 합성은 약 600~1000°C 범위의 높은 기판온도에서만 가능한 반면, 다이아몬드성 탄소막의 합성은 기판온도가 상온 이하의 경우에도 가능하며, 세라믹, 금속 뿐만 아니라 플라스틱 기판 재료에도 다이아몬드성 탄소막 코팅이

가능하다. 하지만 다이아몬드성 탄소막은 증착시 충돌이온에 의해 박막내 압축응력이 증가되어 이 압축응력이 기판과의 접착력을 저하시키는 원인으로 작용하는 것이 문제점으로 알려져 있다[6-7].

일반적으로 다이아몬드성 탄소막의 구조재료 용도 [8-10]로는 연구가 상당히 진척되어 있으나, 광학재료 및 광학용 투명플라스틱 제품으로의 응용을 위한 연구는 최근에 들어서야 연구가 활발해지고 있는 실정이다. 광학재료 및 플라스틱 제품으로의 응용을 위한 지금까지의 연구결과는 주로 하나의 반응계만을 이용하여 합성된 다이아몬드성 탄소박막의 광학 및 기계적 물성을 고찰하였다[11, 12]. 하지만 본 연구에서는 메탄, 메탄-수소 및 메탄-아르곤계의 3종의 반응계를 이용한 다이아몬드성 탄소막 합성공정에서, 수소, 아르곤과 같은 희석기체 종류 및 고주파전력의 변화가 다이아몬드성 탄소막의 조성 및 적외선 투과 특성에 미치는 영향을 관찰하였으며, 플라스틱 기판 위에 다이아몬드성 탄소막의 증착시 증착박막의 균열원인도 함께 고찰되었다.

2. 실험

Fig. 1의 장치 개요도에서 보듯이 다이아몬드성 탄소막 증착은 캐패시티브형 고주파플라즈마 화학증착 반응기(13.56 MHz, 최대 5 kW)를 이용하여 수행되었다.

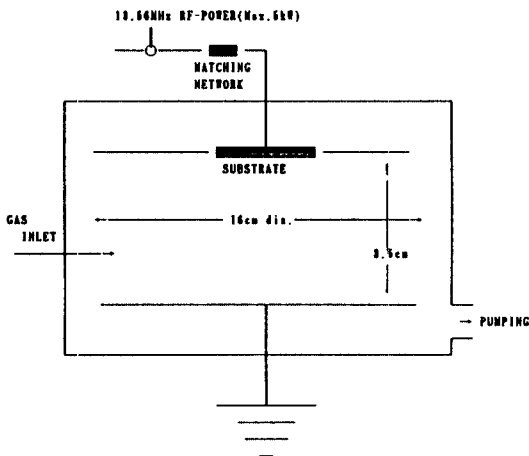


Fig. 1. Schematic diagram of capacitively-coupled PE-CVD reactor.

기판재료로는 실리콘(100), 게르마늄(250 nm)/실리콘(100), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate, HY-020), 폴리카보네이트(polycarbonate, Lexan)이 사용되었다. 한편, 실리콘 기판위에 게르마늄의 증착은 고주파 스퍼터링 방식으로 수행되었다. 기판은 에탄올 용액 중에서 수십초간 진동처리하여 탈지시킨 후 탈이온 증류수로 다시 세척한 후 압축 질소로 건조시켜 사용하였다.

전처리된 기판은 전력이 인가되는 전극(직경 16 cm) 위에 도전성 수지를 이용하여 접착되었으며, 기판온도는 전극을 수냉시킴으로써 상온으로, 전극 사이의 간격은 3.5 cm로 유지되었다. 증착전에 기저압력은 1×10^{-6} Torr 이하로 유지한 후, 기판의 이물질질을 제거하기 위해 100W, 50 mTorr의 조건에서 아르곤플라즈마를 이용하여 약 15분간 스퍼터링하였다. 하지만, 고분자 기판인 경우 스퍼터링은 실시하지 않았다. 다이아몬드성 탄소막 증착시 전력은 50~200W 범위로 인가되었으며, 반응압력은 20~50 mTorr 범위로, 전체 반응기체 도입유속은 50 sccm으로 유지되었다. 반응기체의 조성은 메탄-수소(0~80%) 혹은 메탄-아르곤(0~80%)으로 변화되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 (A)메탄, (B) 메탄-수소(50%), (C) 메탄-아르곤(50%)의 기체조성으로 부터 실리콘(100) 기판위에 100W 전력하에서 10분간 증착시킨 다이아몬드성 탄소막에 대한 FT-IR 스펙트럼 결과이다. 이 결과는 증착된 시편에 대해 기판의 투과도 값을 빼줌으로써 얻어졌다. 메탄만을 사용한 경우, 메탄-수소계 및 메탄-아르곤계의 경우 보다 투과도는 낮게 나타났으며, 메탄, 메탄-수소계의 경우 2920 cm^{-1} 근처에서 SP^3 구조의 CH_2 (비대칭) 흡수피크가 관찰되었다. 이 흡수피크는 메탄-아르곤계에서는 관찰되지않았다. 이는 메탄-아르곤계의 경우 아르곤에 의한 스퍼터링 효과로 인해 다이아몬드성 탄소막이 증착초기에 거의 성장되지 않은 것을 의미하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Fig. 2에서와 같은 시편에 대해 라만스펙트럼 분석을 한 결과를 보여준다. 우선 Fig. 3(C)에서는 (A), (B)에서 보이는 다이아몬드성 탄소막 특성피크가 관찰되지 않았는데, 이는 Fig. 2(C)에 대한 위의 논의와 일치하는 결과이다. Fig. 3에서 (A)의 경우 비정질탄소

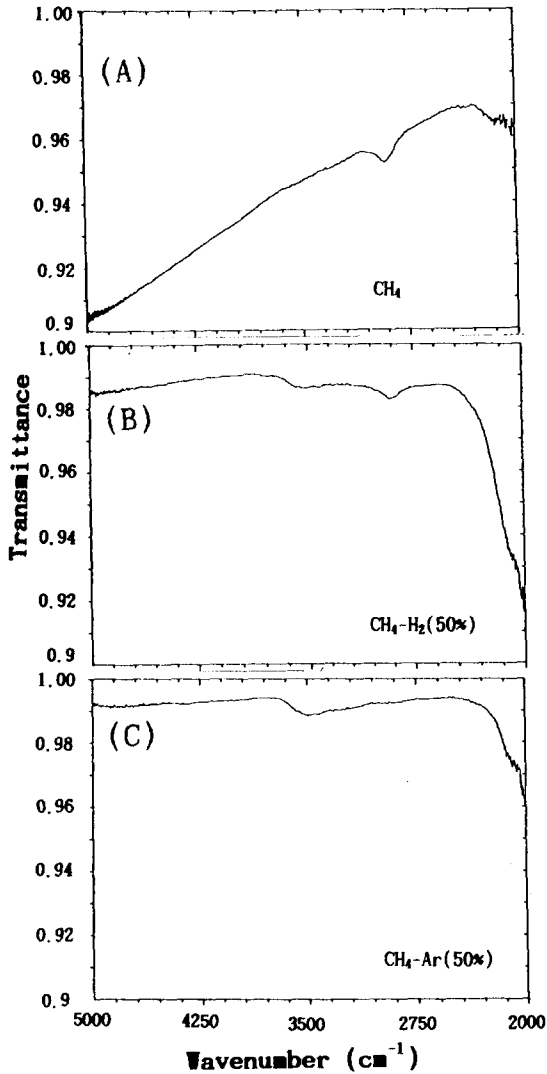


Fig. 2. Infrared spectra of DLC films deposited at different gas compositions of (A) CH_4 , (B) $\text{CH}_4\text{-H}_2$ (50%), and (C) $\text{CH}_4\text{-Ar}$ (50%) [flow rate: 50 sccm, pressure: 40 mTorr].

피크에 해당하는 D 밴드(1317 cm^{-1})와 흑연 피크에 해당하는 G 밴드(1520 cm^{-1})로 구성되어 있음을 보여 주고, (B)의 경우는 1297 cm^{-1} 와 1517 cm^{-1} 의 위치에서 각각 D 밴드와 G 밴드를 보여준다. 여기서 D 밴드는 작은 결정립이 무질서하게 분포함으로써 입계에서의 광자 스퀀터링(phonon scattering) 때문에 나타나는 것으로 알려져 있다[13]. (A)의 경우 G 밴드의 강도에 대한 D 밴드의 강도의 비(I_D/I_G)는 0.22,

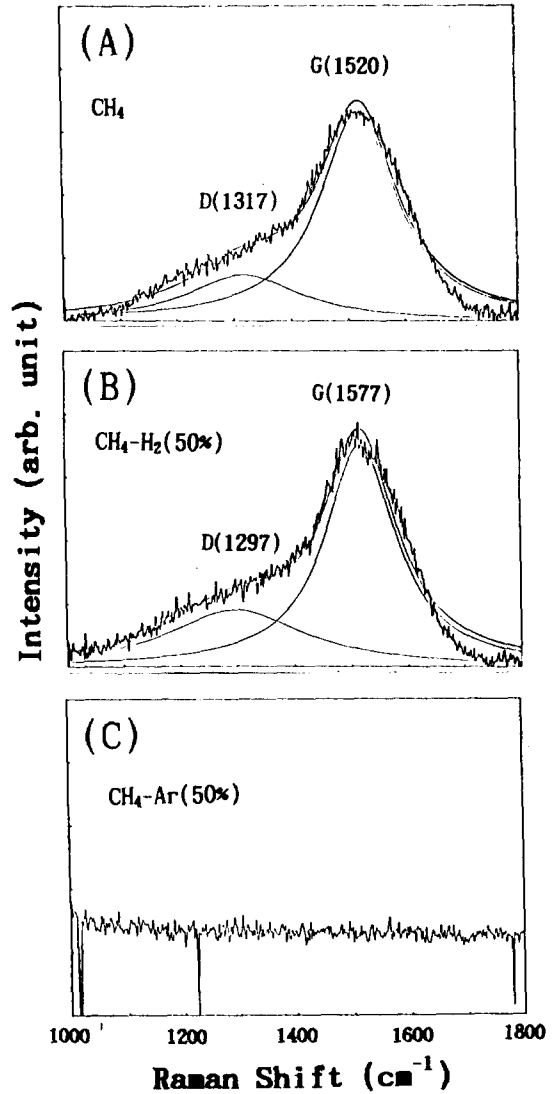


Fig. 3. Raman spectra of DLC films deposited at different gas compositions of (A) CH_4 , (B) $\text{CH}_4\text{-H}_2$ (50%), and (C) $\text{CH}_4\text{-Ar}$ (50%).

(B)의 경우 0.53으로 나타났다. 한편, Tuinstra 등은 다이아몬드성 탄소막에 대한 라만스펙트럼에서 D 밴드(1355 cm^{-1}) 및 G 밴드(1575 cm^{-1}) 강도의 비($I_{D(1355)}/I_{G(1575)}$)와 다이아몬드성 탄소막내 존재하는 흑연결정립의 크기가 서로 반비례관계가 있음을 확인하였다. 이때 흑연결정립의 크기는 엑스레이회절의 line broadening 방법을 이용하여 구하여졌다[14]. 그들의 D 밴드 및 G 밴드 피크의 위치가 (A), (B)에서의 피크

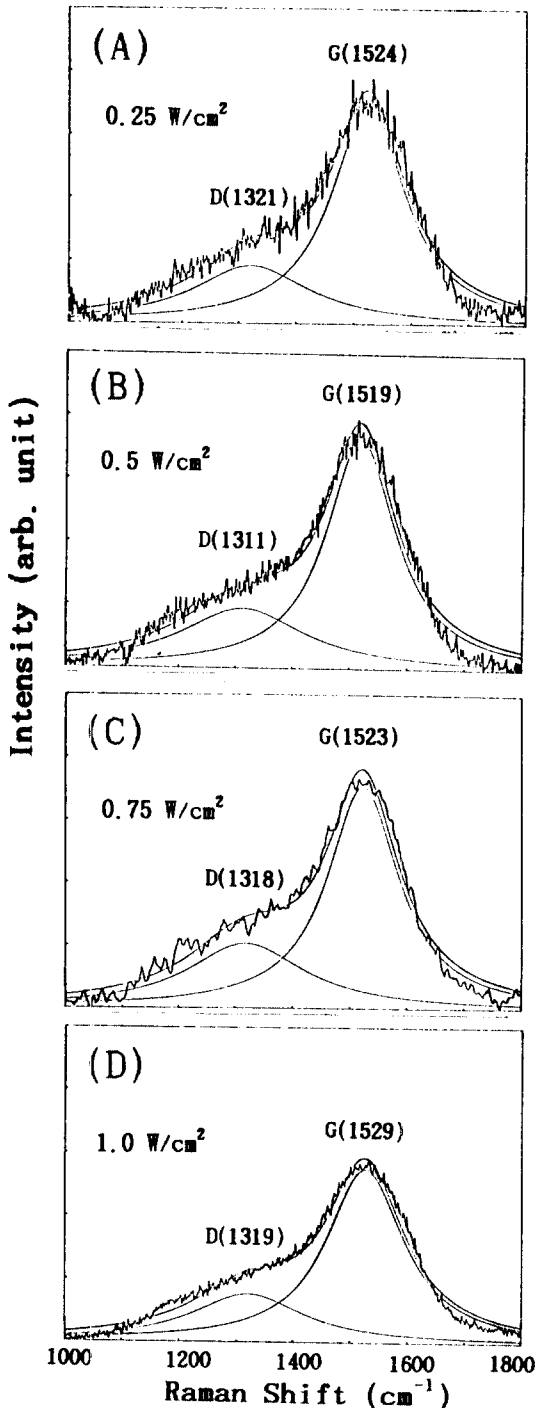


Fig. 4. Raman spectra of DLC films prepared using $\text{CH}_4\text{-H}_2(80\%)$ under the different powers of (A) 50W, (B) 100W, (C) 150W, and (D) 200W [flow rate: 50 sccm, pressure: 20 mTorr, deposition time: 20 mins.].

위치와 정확히 일치하지는 않지만, 근사적으로 흑연 결정립의 크기를 구해보면 약 20 nm와 13 nm 크기 범위의 결정립을 예측할 수 있다.

Fig. 4는 메탄-수소(80%)로 반응기체의 조성을 고정시킨 후, 고주파 전력을 (A) 50W(0.25W/cm², 전극 면적으로 나누어준 전력밀도), (B) 100W(0.5W/cm²), (C) 150W(0.75W/cm²), (D) 200W(1.0W/cm²)로 변화시켜 얻은 라만스펙트럼 분석결과이다. 각 그림에서 D 밴드 및 G 밴드의 특성피크 위치가 (A)의 경우 1321, 1524 cm⁻¹, (B)의 경우 1311, 1519 cm⁻¹, (C)의 경우 1318, 1523 cm⁻¹, (D)의 경우 1319, 1529 cm⁻¹ 위치에서 각각 관찰되었다.

한편 sp² 구조의 단결정 흑연스펙트럼은 1580 혹은 1575 cm⁻¹에서 관찰되는 것으로 알려져 있다[8]. 따라서 D 밴드 및 G 밴드의 특성피크 위치가 1580 혹은 1575 cm⁻¹ 보다 더욱 낮은 주파수쪽으로 이동할수록 상대적으로 sp² 구조를 가진 탄소결합 보다 sp³ 구조를 가진 탄소결합이 많이 존재한다는 것은 Beeman[15] 등에 의해 설명되었는데, 이는 1120개까지의 탄소원자에 대한 전산모사를 통해 이루어졌다. 따라서 메탄-수소(80%)계의 고주파전력이 50~200W 범위에서 다이아몬드성 탄소막을 증착하는 경우 (B)의 100W 조건에서 sp³ 구조의 탄소결합이 가장 많이 존재할 것으로 예측되고, 150W 이상의 전력에서 다시 높은 주파수 쪽으로 D 밴드 및 G 밴드가 이동하는 것은 전력이 증가함에 따라 전력인가전극에 걸리는 음의 직류자체전압(negative self-bias voltage)이 높아져, 활성종의 충돌세기가 증가되어 다이아몬드성 탄소막내에 존재하는 sp³ 구조를 sp² 구조로 변화시키기 때문으로 생각된다.

한편, 본 연구에서는 다이아몬드성 탄소막의 응용 특성 중의 하나인 무반사코팅에 대해서도 조사하였는데, Fig. 5는 게르마늄이 코팅된 실리콘 기판 위에 메탄-수소(80%)의 조성으로 부터 100W에서 (A) 10분, (B) 20분, (C) 60분간 증착시켜 얻은 시편의 적외선 투과도를 나타낸 것이다. 이 결과 역시 Fig. 2에서와 마찬가지로 증착된 시편에 대해 기판의 투과도를 빼준 값이다. 실리콘 기판 위에 게르마늄을 증착시킨 이유는 적외선창(infrared optical window)재료로 Ge, ZnSe, ZnS 등이 사용되는데, 이중 ZnSe 및 ZnS는 다이아몬드성 탄소막과 접착력이 나빠 접착층(glue layer)으로서 게르마늄이 선호되기 때문이다[16].

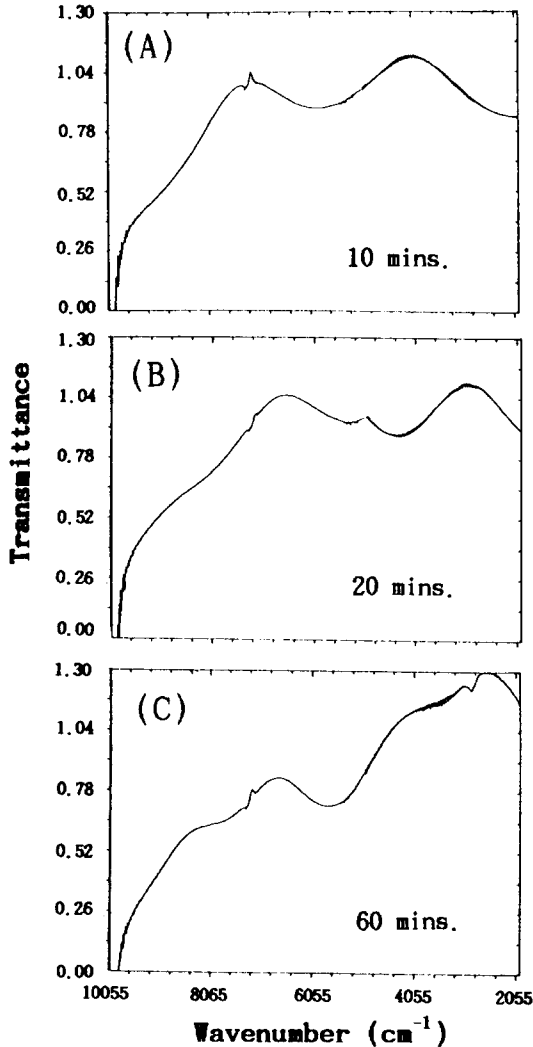


Fig. 5. Infrared transmittance of DLC/Ge/Si samples prepared using CH₄-H₂(80%) system [flow rate: 50 sccm, pressure: 20 mTorr].

한편 Fig. 5에서 파장범위에 따라 투과율이 1이 넘는 영역이 관찰되는데, 이는 실리콘 기판 보다 게르마늄, 다이아몬드성 탄소막이 증착된 시편의 그 영역에서의 반사율이 감소되어 투과도가 증가하는 것으로 해석된다. 실제로 어떤 기판에 대해 단층코팅을 하여 무반사 코팅을 할 때에 코팅물질의 굴절율은 기판재료의 굴절율에 대해 제곱근의 값을 가져야한다[17]. 그런데 실리콘 및 게르마늄의 굴절율은 약 4의 값을 갖고, 다이아몬드성 탄소막의 굴절율은 약 2 근처의 값을

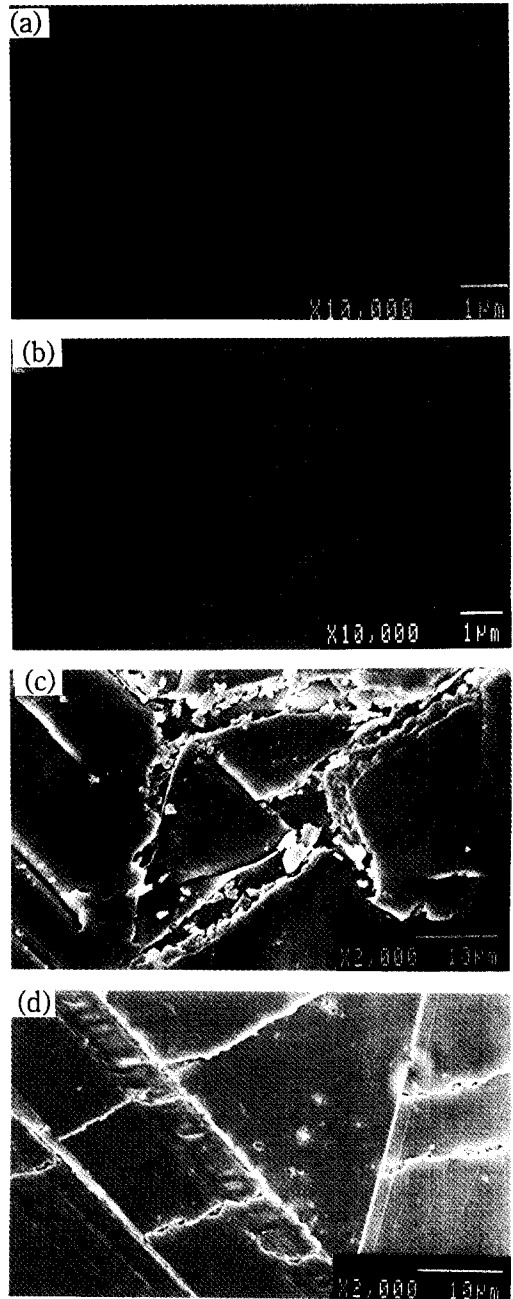


Fig. 6. Scanning electron micrographs of DLC films deposited on (A) silicon(100), (B) glass, (C) polymethylmethacrylate, and (D) polycarbonate substrates [source gas: CH₄, flow rate: 50 sccm, pressure: 20 mTorr, power: 100W, deposition time: 40 mins.].

갖는다. 따라서 Fig. 5의 결과는 실리콘에 대한 무반사 코팅의 최적조건을 보여주지는 못하지만 약 3~5 μm

범위에서 게르마늄 및 실리콘에 대한 무반사코팅이 적용될 수 있음을 보여준다.

Fig. 6은 (A)실리콘, (B)유리, (C)폴리메틸메타아크릴레이트, (D)폴리카보네이트 기판위에 증착된 다이아몬드성 탄소막의 전자현미경 관찰 결과이다. 실리콘 및 유리 기판의 경우, 공통적으로 균열이 없는 균일한 면이 관찰되는 반면, 폴리메틸메타아크릴레이트 기판의 경우 심하게 박막이 균열되어 있는 것이 관찰되었다. 폴리메틸메타아크릴레이트의 유리전이온도 (glass transition temperature)는 105°C [18]로서 플라즈마로 부터 공급되는 활성 화학종이 기판에 충돌함으로써 폴리메틸메타아크릴레이트 기판 표면의 국부온도를 상승시켜 열변형을 가져올 수 있다. 따라서 Fig. 6(C)의 결과는 폴리메틸메타아크릴레이트 기판의 열변형에 의한 박막의 균열로 예측된다. 실제로 증착 시간에 따른 샘플링을 통하여 다이아몬드성 탄소막이 균열되기 전 폴리메틸메타아크릴레이트 표면이 물결 모양의 변형이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 6(D)의 폴리카보네이트(유리전이온도: 150°C)기판[18]의 경우, 폴리카보네이트 기판위 미세한 스크레치를 중심으로 다이아몬드성 탄소막의 균열이 관찰되는데, 이로부터 고분자기판의 스크레치 등의 미세한 흠은 다이아몬드성 탄소막이 갖는 압축응력의 집중원으로 작용하여 박막의 균열원인으로 작용하는 것으로 예측된다. 실제로 스크레치가 없는 폴리카보네이트 기판에서는 균열이 관찰되지 않았다.

4. 결 론

메탄, 메탄-수소, 메탄-아르곤계로 부터 다이아몬드성 탄소막을 제조하였다. 다이아몬드성 탄소막 제조 공정에서 원료기체로서 메탄, 메탄-수소(50%), 메탄-아르곤(50%)을 이용한 경우 적외선 투과성 및 막의 조성 특성을 조사한 결과 메탄-수소계가 우수한 것으로 관찰되었다. 1~5 μm 범위에서 다이아몬드성 탄소막/게르마늄/실리콘계의 적외선 투과도를 관찰한 결과 약 3~5 μm 범위에서의 실리콘에 대한 무반사코팅효과를 관찰할 수 있었다. 실리콘 및 유리 기판위에 다이아몬드성 탄소막을 증착시킨 경우 균열이 없는 균일한 박막이 얻어졌다. 한편 투명 플라스틱 재료인 폴리메틸메타아크릴레이트 및 폴리카보네이트 기판을 사용한 경우는 주로 표면 열변형 및 표면 흠이

증착된 다이아몬드 탄소막의 균열 원인으로 작용됨을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

1. P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner, and M. Ramsteiner, *Mater. Sci. Forum* **52 & 53**, 41 (1989).
2. J. A. Woollam, B. N. De, S. Orzeszko, N. J. Lanno, P. G. Snyder, S. A. Alterovitz, J. J. Pouch, R. L. C. Wu, and D. C. Ingram, *Mater. Sci. Forum* **52 & 53**, 577 (1989).
3. B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, and B. V. Derjaguin, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **17**, 79 (1988).
4. J. F. Braza and T. S. Sudarshan, *Mater. Sci. Tech.* **8**, 574 (1992).
5. H. Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**(6), 3287 (1987).
6. J. Mort and F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Films* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986) chap. 4.
7. 김 한, 플라즈마 화학증착법에 의한 다이아몬드성 탄소박막의 증착기구 및 특성 (서울대학교, 금속공학부, 박사학위논문, 1993), chap. 1.
8. S. Miyake and R. Kaneko, *Thin Solid Films*, **212**, 256 (1992).
9. J. F. Braza and T. S. Sudarshan, *Mater. Sci. Tech.* **8**, 574 (1992).
10. S. V. Hainsworth, T. Bartlett, and T. F. Page, *Thin Solid Films*, **236**, 214 (1993).
11. R. S. Yalamanchi, C. L. Nagendra, and G. K. M. Thutupalli, *Sci. Tech. of New Diamond*, (edited by S. Saito, O. Fukunaga, and M. Yoshikawa), pp. 279-83(1990).
12. Iqbal S. Athwal and Elmer A. Ogryzlo, *Diamond and Related Materials*, **2**, 2483 (1993).
13. F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
14. F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Compos. Mater.* **4**, 492 (1970).
15. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, and M. R. Anderson, *Phys. Rev. B*, **30**, 870 (1984).
16. R. S. Yalamanchi, C. L. Nagendra, and G. K. M. Thutupalli, *Sci. Tech. New Diamond*, 279 (1990).
17. L. Eckertova', *Physics of Thin Films*, 2nd ed. (Plenum Press, New York and London, 1986) chap. 6.
18. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1991) chap. 1.