

## 증착조건에 따른 극미세 다이아몬드상 카본 박막의 탄성률 변화거동

정진원\* · 이광렬† · 은광용\*\* · 고대홍\*

한국과학기술연구원 미래기술연구본부, \*연세대학교 세라믹공학과

\*\*한국과학기술연구원 박막기술연구센터

(논문접수일 : 2001년 8월 23일)

### A variation of elastic modulus of very thin diamond-like carbon films with deposition condition

Jin-Won Chung\*, Kwang-Ryeol Lee†, Kwang Yong Eun\*\*, and Dae-Hong Ko\*

Future Technology Research Division, KIST, Seoul, 136-791

\*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749

\*\*Thin Film Technology Research Center, KIST, Seoul, 136-791

(Received August 23, 2001)

#### 요 약

증착 조건에 따라 나타나는 폴리머상, 경질, 흑연상의 다이아몬드상 카본(DLC) 박막에서 두께 감소에 따른 탄성률의 변화거동을 구조적인 관점에서 살펴보았다. 실험에 사용된 박막은 r.f.-PACVD 장비를 이용하여 증착하였으며, 반응 가스로는 벤젠과 메탄을 사용하였다. 기판을 식각 과정을 통해 완전히 제거시켜 주기 때문에 다른 방법들과는 달리 기판의 영향 없이 박막만의 탄성률을 정확히 측정할 수 있는 free overhang 방법을 이용하여 DLC 박막의 biaxial elastic modulus를 측정하였다. 또한 Raman 분석을 이용하여 박막의 구조를 조사하였다. 박막이 폴리머상 혹은 흑연상인 경우 두께가 감소함에 따라 탄성률이 감소하는 것을 확인하였고, Raman spectrum의 G-peak 위치를 분석한 결과 그 원인은 폴리머상인 경우 증착 초기에 낮은 물성을 가지는 폴리머상의 박막이 형성되기 때문이며, 흑연상인 경우 증착 초기에 낮은 물성을 가지는 흑연상의 박막이 증착되기 때문이다. 반면에 경질의 박막에서는 두께에 상관없이 일정한 탄성률을 가지고 있었으며, 두께에 따른 박막의 구조적인 변화도 관찰되지 않았다.

#### Abstract

The elastic modulus and the structural evolution were examined with the film thickness in polymeric, hard, graphitic diamond-like carbon (DLC) films. The DLC films used in the present study were prepared by radio frequency plasma assisted chemical vapor deposition (r.f.-PACVD) from  $C_6H_6$  and  $CH_4$  gas. Elastic modulus of very thin DLC film was measured by free overhang method. This method has an advantage over the other methods. Because the substrate was removed by etching technique, the measured value is not affected by the mechanical property of the substrate. The structural evolution was investigated by the G-peak position of the Raman spectrum. The polymeric and graphitic films exhibited the decreased elastic modulus with decreasing film thickness. In polymeric films, the reason was that more polymeric film had been deposited in the initial stage of the film growth and in graphitic film more graphitic films which had been deposited in the initial stage decreased the elastic modulus. The G-peak position of the Raman spectrum confirmed this result. On the other hand, the hard film showed the constant elastic modulus regardless to the film thickness. The structural change was not observed in this range of the film thickness.

## 1. 서 론

박막의 기계적 물성을 측정하기 위해서 많은 방법들이 제시되어 있으며 그 중에서 nanoindentation을 이용하여 박막의 경도와 탄성률 측정하는 방법이 가장 일반적으로 사용되고 있다 [1]. 그러나 이 방법을 이용하여 극미세 박막의 기계적 물성, 특히 탄성률을 측정하는 경우, 기판의 탄성률이 박막의 탄성률 측정에 큰 영향을 미치기 때문에 박막만의 정확한 탄성률을 얻어내는 것이 매우 어렵다. 박막과 기판의 기계적 물성이 크게 차이나는 경우나 박막의 두께가 매우 얇은 경우에는 그 측정이 더욱 어려워지는데, 이는 nanoindentation 방법이 loading-unloading 과정에서 unloading 초반에 나타나는 탄성 거동을 이용하여 탄성률을 측정하기 때문이다. 압입시 발생하는 탄성 변형 영역이 소성 변형 영역에 비해 훨씬 크기 때문에, 탄성 변형이 박막에서만 발생하지 않고 기판에서도 일어나게 되어 기판의 탄성률이 unloading 커브에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 극미세 박막에서는 박막만의 탄성률을 측정하는 것이 매우 어렵게 된다. 또한, 흔히 사용되고 있는 삼각형 형태의 indenter tip은 이론상으로 선단이 한 점이어야 하지만 실제로는 끝 부분이 잘려진 형태이거나 곡면이기 때문에 압입 깊이가 매우 작은 경우 이로 인한 오차가 증가하게 되어, 이 문제를 해결하려는 연구가 활발히 진행되고 있다 [2]. 이 외에 박막의 탄성률을 측정하는 방법으로 긴 파장을 가지는 acoustic phonon의 전파 거동을 이용하여 탄성률을 측정하는 방법들이 제시되고 있다 [3-5]. 이 방법들을 박막과 기판의 혼합된 신호로부터 박막만의 acoustic 신호를 분리시켜 탄성률을 측정하는 방법으로 이를 위해 복잡한 장비나 분석 기술이 요구되어진다. 특히, 매우 얇은 박막의 경우, 박막만의 acoustic 신호를 분리시키는 것이 매우 어렵기 때문에 극미세 박막의 탄성률을 측정하는 것은 매우 힘들다.

최근 우리는 간단한 식각 공정을 이용하여 압축 잔류 응력을 가지고 있는 다이아몬드상 카본(Diamond-Like Carbon, DLC) 박막의 탄성률을 측정하는 새로운 방법을 제시하였다 [6,7]. 이 방법은 박막이 기판에 접합되기 위해 필요한 변형률과 잔류 응력을 독립적으로 측정하여 탄성률을 측정하는 방법이다.

먼저 변형률을 측정하는 방법은 다음과 같다. DLC 박막 합성시 발생하는 높은 압축 잔류 응력을 이용하여, 잔류 응력을 유발하는 기판의 제한을 기판 식각 공정에 의해 일정 깊이 까지 제거한다. 기판의 모서리 일부분을 균일한 깊이로 식각해 주었기 때문에 기판이 제거된 부분의 박막은 원래의 길이로 회복되지만, 식각되지 않고 남아 있는 기판이 필름의 회복을 제한하고 있기 때문에 필름은 완전히 완화되지 못하고 사인함수 형태로 주기적인 모습을 나타낸다. 이때 박막이 형성하고 있는 모양의 한 주기에서 진폭과 파장을 측정하면, 간단한 buckling 이론을 통해 박막이 기판에 접합하기 위해 필요한 변형률을 계산할 수 있다. 한편 박막의 잔류 응력은 박막의 코팅에 의해 일어나는 박막/기판 복합체의 곡률 변화를 측정하여 구할 수 있다 [8]. 이 두 가지 측정값을 탄성적으로 등방성인 비정질이나 다결정 박막에 사용되는 응력-변형률 관계식에 대입시키면 biaxial elastic modulus를 구할 수 있다 [6]. 이 방법의 장점은 식각 공정을 통하여 기판을 제거해 주기 때문에 측정시 기판의 영향을 완전히 배제할 수 있다는 것과, free overhang 방법의 경우 별도의 과정 없이 간단한 식각 공정을 통해 탄성률을 측정할 수 있기 때문에 극미세 박막에도 응용이 가능하다는 것이다. 우리는 이 free overhang 방법을 이용하여 다양한 물성을 가지는 극미세 DLC 박막의 탄성률을 측정할 수 있었다 [9,10]. 이때 r.f.-PACVD로 증착된 박막의 경우 박막의 두께가 감소하면서 탄성률이 감소하는 것을 관찰하였고, Raman 분석을 통해 탄성률의 감소가 증착 과정 중 발생하는 박막의 구조적인 변화와 밀접한 관계가 있다는 것을 확인하였다. 이 결과는 두꺼운 박막에서 측정된 탄성률이 극미세 박막에서 항상 그대로 적용될 수 없음을 보여주고 있다. 따라서, 극미세 박막의 경우에는 증착 조건과 방법이 따라 그 물성과 구조를 정확히 평가하는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 이런 결과를 좀더 체계적으로 확인하기 위해서 r.f.-PACVD를 이용하여 다양한 합성 조건에서 DLC 박막을 증착하고, 이것을 이용하여 박막의 두께에 따른 탄성률의 변화 거동을 살펴본다. 일반적으로 DLC 박막의 구조와 물성은 합성에 사용되는 이온의 에너지와 밀접한 관계를 가지

고 있다는 것이 잘 알려져 있다 [11]. 이온 에너지가 낮은 경우에는  $sp^2$  결합이 지배적인 비정질 카본이나 수소를 다량 함유하는 폴리머 혹은 폴리머상의 박막을 얻을 수 있으며, 이온 에너지가 증가하면서 치밀하고 경도가 높은 박막을 얻을 수 있다. 그러나, 너무 높은 에너지를 가하는 경우에는 이온 충돌이 일어나면서 안정한 상인 흑연에 가까운 박막이 얻어지게 된다 [12]. 탄화수소 가스를 탄소원으로 사용하는 r.f.-PACVD에서는 이온의 에너지가 바이어스 전압( $V_b$ )에 비례하고 합성압력(P)의  $1/2$ 승에 반비례한다는 것이 알려져 있다 [12].

본 연구에서는 바이어스 전압과 합성압력을 조절하여 폴리머상의 박막에서 흑연상의 박막까지 다양한 물성의 박막을 증착한 후 각각의 조건에서 두께에 따른 탄성률의 변화 거동과 구조적인 변화를 free overhang 방법과 Raman spectroscopy를 이용하여 살펴보았다. 측정 결과, 폴리머상과 흑연상의 박막에서는 두께가 감소함에 따라 탄성률이 감소하는 것을 확인하였으며, 경질 박막의 경우 측정 범위에서 탄성률이 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 r.f.-PACVD를 이용하여 DLC 박막을 제작하였다. 합성에 이용된 장비와 증착방법 등은 참고문헌 [8]에 자세히 기술되어 있다. r.f.-PACVD를 이용하여 DLC 박막을 증착하기 위해 사용한 가스는 벤젠( $C_6H_6$ )과 메탄( $CH_4$ )이며, 증착 조건에 따라  $V_b/\sqrt{P}$  값을 벤젠의 경우  $126 \text{ V/mTorr}^{1/2}$ 에서  $700 \text{ V/mTorr}^{1/2}$  까지 메탄의 경우  $20 \text{ V/mTorr}^{1/2}$ 에서  $233 \text{ V/mTorr}^{1/2}$  까지 변화시켰다. 증착에 사용된 기판은 (100) Si wafer이며, 박막의 압축 잔류 응력을 측정하기 위해  $200 \pm 10 \mu\text{m}$  혹은  $100 \pm 5 \mu\text{m}$  두께의 얇은 (100) Si wafer를  $5 \times 50 \text{ mm}^2$ 의 strip 형태로 절단하여 사용하였다. 박막이 증착된 얇은 Si wafer는 박막의 압축 잔류 응력으로 인해 휘어지게 되는데, 이렇게 발생한 박막/기판 복합체의 곡률을 laser 반사법을 이용하여 측정한 후, 측정된 곡률을 Brenner 등에 의해 유도된 식에 대입하여 박막에 발생하는 압축 잔류 응력을 계산하였다 [8]. 박막의 두께는 증착 시간을 조절하여 변화시켜 주었으며, 박막의 두께는 시편의

일부분을 masking한 후 박막 증착시 형성된 단차를  $\alpha$ -step profilometer로 측정하여 구하였다.

탄성률을 측정하기 위한 DLC free overhang은 박막이 증착된 (100) Si wafer를 <011> 방향으로 절단한 후 습식 식각 공정을 통해 제작하였다. Free overhang 제작시 사용한 식각 용액은  $5.6 \text{ mol/l}$ 의 KOH 수용액이다. 균일한 식각 속도를 얻기 위해 항온조를 이용하여  $70^\circ\text{C}$ 로 온도를 유지시켰고, 식각 공정 중 KOH 수용액을 저속으로 교반하여 농도의 균일성을 유지하였다. 또한 식각 시간을 조절하여 식각 깊이를 조절하였으며, 광학 현미경을 통해 식각 깊이를 측정하였다. 제작된 free overhang은 주사전자현미경(SEM)을 통하여  $80^\circ$  기울인 상태에서 관찰하였다. 기판의 제한으로부터 완화된 free overhang은 사인 곡선 형태로 주기성을 가지고 있었으며, 이렇게 관찰된 SEM 사진을 이용하여 free overhang의 진폭과 파장을 측정하였다. DLC 박막은 화학적으로 매우 안정하기 때문에 식각 과정으로 인한 손상은 없었으며, KOH 수용액의 이방 식각 특성으로 인해 모서리를 따라 균일한 식각 깊이를 얻을 수 있었다. 식각 후 박막은 증류수, 에탄올, 아세톤의 순으로 습식 세척하여 대기 중에서 건조시켜주어 free overhang의 손상을 최소화하였다.

증착된 박막의 구조 분석은 Raman spectroscopy를 이용하였다.  $514.5 \text{ nm}$ 의 Ar-ion laser를 사용하여 spectrum을 얻었으며, 대물 렌즈는  $\times 20$ 배 렌즈를 사용하였다. Spectra는  $450 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 측정되었으며, laser에 의해 시편이 손상되는 것을 방지하기 위해 측정 시간은 1분씩 2회로 제한하였다. 측정 전후 시편을 광학 현미경으로 살펴본 결과 laser에 의한 시편의 손상은 관찰되지 않았다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 실험에서 사용된 DLC 박막 free overhang의 전형적인 SEM 사진이다. 식각 과정을 통해 기판을 제거해 줌으로써 기판의 제한으로부터 완화된 모서리 쪽의 박막은 응력을 받지 않은 상태로 회복되면서 사인 함수 형태의 변형을 하고 있음을 보여주고 있다. 이렇게 관찰된 free overhang은 이미 발표된 논문 [6]에서 보여준 바와 같이 일차원적인

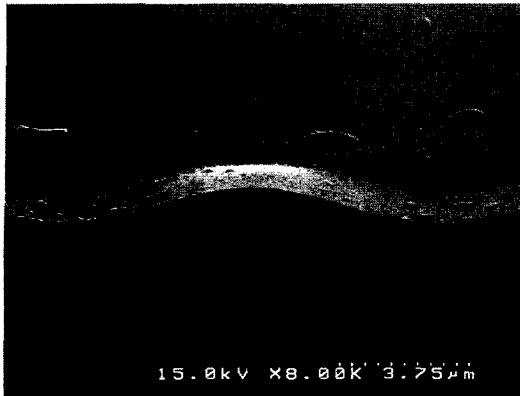


Fig. 1. Typical Microstructure of the free overhang of the film CH<sub>4</sub>  $V_b/\sqrt{P}=20$  V/mTorr<sup>1/2</sup>

buckling 이론을 이용하여, free overhang의 진폭과 파장을 측정하면 다음과 같은 식을 통해 변형률을 구할 수 있게 된다.

$$\epsilon \approx \left( \frac{\pi A_0}{\lambda} \right)^2 \quad (1)$$

여기서  $A_0$ 와  $\lambda$ 는 각각 free overhang의 한 주기의 진폭과 파장이다. 한편, 탄성적으로 등방성인 비정질이나 다결정 박막에서 응력-변형률의 관계식은 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \epsilon \quad (2)$$

따라서 식 (2)에 free overhang을 통해서 구해진 변형률을 대입시키면 식 (3)과 같이 biaxial elastic modulus,  $E/(1-\nu)$ 를 얻을 수 있다.

$$\frac{E}{1-\nu} \approx \left( \frac{\lambda}{\pi A_0} \right)^2 \sigma \quad (3)$$

식 (3)은 free overhang의 진폭과 파장을 통해 변형률을 측정하고, 박막의 잔류 응력을 독립적으로 측정하면 박막의 biaxial elastic modulus를 결정할 수 있음을 보여주고 있다.

Free overhang 제작시 식각 깊이에 따른 진폭과 파장의 비( $A_0/\lambda$ )의 관계는 이전에 발표한 논문에서 자세히 기술한 바 있다 [9,10]. 따라서 본 실험에서는 식각 깊이에 상관없이 일정한  $A_0/\lambda$  값을 유지하고

있는 영역에서 biaxial elastic modulus를 계산하였다.

또한 본 실험에서 사용된 rf-PACVD 방법의 경우 박막 증착시 가장 큰 영향을 미치는 이온의 에너지가  $V_b/\sqrt{P}$ 에 비례하며 [12] 이온 에너지에 따라서 다른 물성을 가지는 DLC 필름이 증착된다는 것이 보고되어 있다 [13]. 따라서 본 연구에서는  $V_b/\sqrt{P}$  값을 변화시켜 주며 다양한 물성을 가지는 DLC 박막을 증착한 후 두께에 따른 탄성률의 변화 거동을 관찰하였다.

### 3.1 벤젠을 이용해 증착된 DLC 박막

그림 2는 증착된 DLC 박막의 증착 조건에 따른 잔류 응력과 Raman의 G-peak 위치를 나타낸 그림이다. 그림 2의 (a)는 1  $\mu$ m 이상의 두께를 가지는 시편에서의 잔류 응력 값을 나타낸 것이고, 그림 2의 (b)는 1  $\mu$ m 이상의 두께를 가지는 시편의 Raman spectrum을 측정 후 G-peak 위치를 나타낸 그림이다. 일반적인 Raman 분석에서 DLC 박막은 G-peak과 D-peak 두 개의 Gaussian peak으로 분리되어 진다 [14]. 이때 G-peak은 DLC 박막에서 결합구조의 변화를 반영하고 있다는 것이 실험적으로 잘 알려져 있다. 예로 annealing에 따른 G-peak의 움직임을 살펴보면, 온도가 증가함에 따라 DLC 박막의 구조가 안정한 상인 흑연 구조로 변하면서 높은 파수(wave number) 쪽으로 G-peak의 위치가 움직인다는 결과가 발표되었다 [15].

그림 2의 (a)에서 잔류 응력을 살펴보면, 본 실험에서 벤젠을 이용하여 증착된 박막은 이미 보고된 결과와 일치하고 있으며, 발표된 논문에서 EELS와 전기전도도 측정을 통해 확인한 바와 같이  $V_b/\sqrt{P}$  값이 증가함에 따라 폴리머상의 박막에서 경질의 박막으로 변화하고 있다 [13]. 그림 2의 (a), (b)에서 이러한 구조적인 변화를 잔류 응력과 Raman spectrum의 G-peak 위치를 이용하여 확인 할 수 있다.  $V_b/\sqrt{P}$  값이 126, 221 V/mTorr<sup>1/2</sup>인 경우에는 폴리머상의 박막의 증착되는 조건으로, 낮은 잔류 응력을 가지고 있으면서, Raman G-peak의 위치도 낮은 파수 쪽에 있음을 알 수 있다. 특히 좀더 폴리머상이 많이 포함되는 조건인 126 V/mTorr<sup>1/2</sup>에서 증착된 박막의 경우 1.0 GPa 의 낮은 잔류 응력을 가지고 있으며,

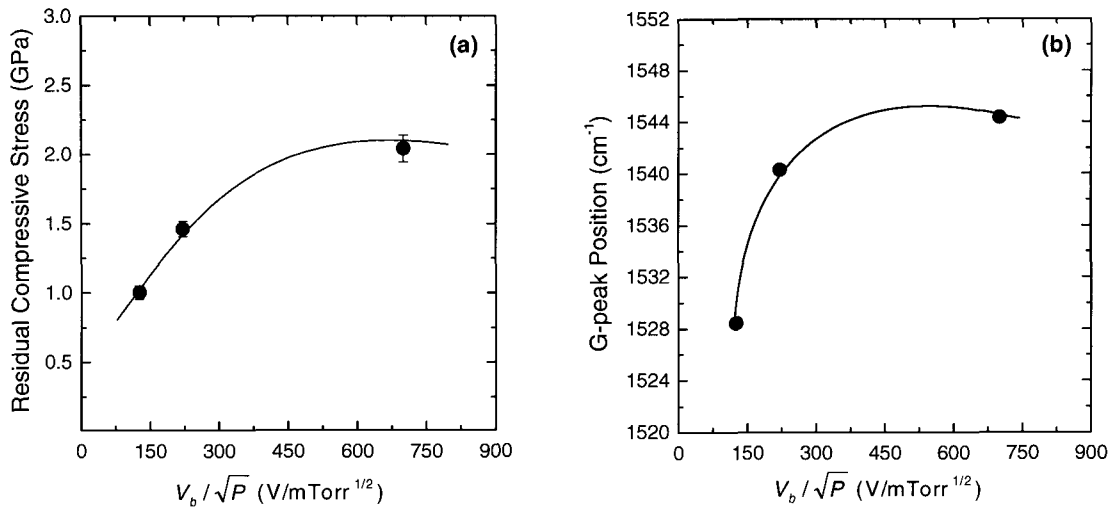


Fig. 2. Dependence of the residual compressive stress and G-peak position on  $V_b/\sqrt{P}$  (a) residual compressive stress, (b) G-peak position

G-peak의 위치도 1528.4 cm<sup>-1</sup>로 가장 낮은 파수 쪽에서 형성됨을 확인 할 수 있다. 그러나, 이온 에너지가 증가하여 경질의 박막이 형성되는 700 V/mTorr<sup>1/2</sup>에서 증착된 박막의 경우 2.0 GPa의 높은 잔류 응력 가지고 있으며, Raman의 G-peak 위치도 1544.4 cm<sup>-1</sup>로 가장 높은 파수 쪽에서 형성되는 것을 확인 할 수 있다. 벤젠을 이용하여 DLC 박막을 합성하는 경우 바이어스 전압이 증가함에 따라 G-peak이 높은 파수 쪽으로 움직인다는 결과는 보고된 바 있다 [16]. 이 경우 바이어스 전압이 증가하면서 이에 비례하는 이온 에너지가 증가하게 되고, 이에 따라 DLC 박막의 구조도 변하게 된다. 따라서 Raman의 G-peak 위치가 바이어스 전압에 따라 변하는 DLC 박막의 구조를 정확히 반영하고 있음을 확인할 수 있다. 본 실험의 결과, 박막 내에 폴리머상이 많이 포함 되어 있을수록 Raman의 G-peak 위치는 낮은 파수 쪽에서 형성되고, 이온 에너지가 증가하면서 경질의 박막이 형성되는 경우 G-peak의 위치가 높은 파수 쪽으로 움직인다는 것을 알 수 있다. 그러나 본 실험 조건에서, 벤젠을 이용하여 증착된 박막의 경우 이온 에너지가 큰 경우에 나타나는 흑연상의 DLC 박막은 관찰 할 수 없었다. 벤젠을 이용하여 DLC 박막을 증착하는 경우 증착에 참여하는 대부분의 이온이 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>로 되어 있다 [12]. 메탄을 이용하여 증착하는 경우와 비교해 보면, 벤젠의 경우 탄소의 원자

가 6배 더 많기 때문에 같은  $V_b/\sqrt{P}$  값에서도 각각의 탄소 원자에 가해지는 에너지는 1/6 정도로 작아지게 되고, 또한 이온 반경이 메탄보다 크기 때문에 mean free path가 짧아지게 된다. 따라서 벤젠을 이용하는 경우 매우 높은  $V_b/\sqrt{P}$  값에서 흑연상의 DLC 박막이 제작될 것으로 예상된다.

그림 3은 각각의  $V_b/\sqrt{P}$  값에 대해 DLC 박막의 biaxial elastic modulus를 두께 변화에 따라 살펴본 그림이다. 그림에 표시된 숫자는 각각  $V_b/\sqrt{P}$  값을 나타내며, 단위는 V/mTorr<sup>1/2</sup>이다. 그림 3의 126 V/mTorr<sup>1/2</sup>와 221 V/mTorr<sup>1/2</sup>의 경우를 살펴보면 박막의 두께가 감소하면서 biaxial elastic modulus가 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이 원인은 박막 증착시 생성되는 계면층과는 관계가 없으며, 두께별 Raman 분석을 통해 증착시 발생하고 있는 박막의 구조적인 변화와 밀접한 관련이 있다는 것이 확인하였다 [9,10]. 한편, 경질의 박막의 형성되는 700 V/mTorr<sup>1/2</sup>의 조건에서는 박막의 두께와 무관하게 biaxial elastic modulus가 200 GPa로 거의 일정하게 유지되고 있다. 이렇게 증착 조건에 따라 탄성률의 변화하는 이유를 파악하기 위해 Raman 분석을 통해 두께에 따른 박막의 구조적인 변화를 살펴보았다. 그림 4는 각각의 증착 조건에서 두께에 따른 Raman의 G-peak 위치를 나타낸 그림이다. 그림 3과 비교해 보면, 폴리머상의 박막이 형성되는 경우, 즉 biaxial elastic modulus

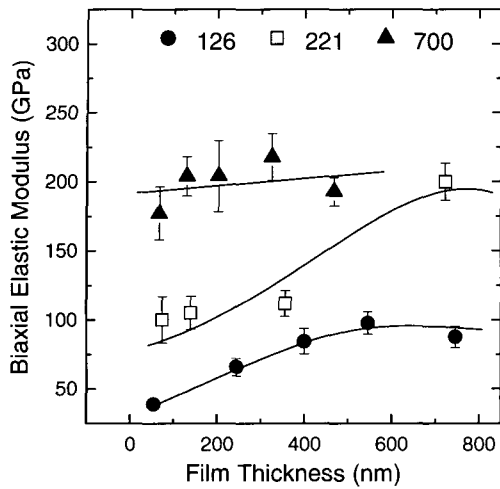


Fig. 3. Dependence of biaxial elastic modulus on the film thickness

가 두께에 따라 감소하는 경우 G-peak의 위치도 두께가 감소함에 따라 낮은 파수 쪽으로 움직이고 있다. 이것은 박막의 두께가 매우 얇은 경우 구조적인 변화가 발생하였다는 것을 보여준다. 또한 매우 얇은 박막에서 G-peak의 위치가 낮은 파수 쪽으로 움직인 것으로 보아 좀더 폴리머상에 가까운 박막이 증착 초기에 형성되었다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 경질의 박막의 형성되는 경우에는 박막 두께에 따라 G-peak의 위치가 거의 일정하게 유지되고 있다. 즉 경질의 박막에서는 증착 과정 중 박막의 구조적인 변화가 발생하지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

이상에서 살펴 본 것을 정리해 보면, 폴리머상의 박막이 형성되는 낮은  $V_b/\sqrt{P}$  값 즉 낮은 이온 에너지 조건에서는 증착 초기에 후기보다 폴리머상을 많이 포함하는 박막이 형성되기 때문에 두께가 감소함에 따라 탄성률이 감소하였다. 그러나 이온 에너지가 증가하여 경질의 박막이 형성되는 경우에는 증착 과정 중에 구조의 변화가 관찰되지 않았으며, 탄성률도 두께와 상관없이 일정하게 유지되었다.

### 3.2 메탄을 이용해 증착된 DLC 박막

그림 5는 메탄을 이용하여 증착된 DLC 박막의 증착 조건에 따른 잔류 응력과 Raman의 G-peak 위

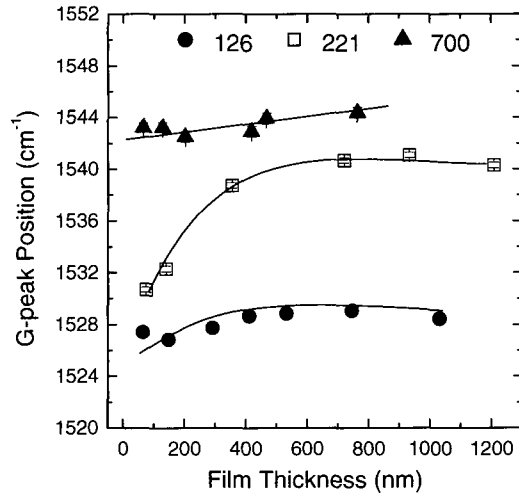


Fig. 4. Dependence of G-peak position on the film thickness

치를 나타낸 그림이다 그림 5의 (a)는 박막의 두께가 900 nm 이상인 경우의 잔류 응력 값이다. 그림에서 살펴보면 낮은 이온 에너지 상태인  $V_b/\sqrt{P}=20$  V/mTorr<sup>1/2</sup>에서는 폴리머상의 박막이 형성되면서 잔류 응력이 1.3 GPa의 값을 보이다가,  $V_b/\sqrt{P}=100$  V/mTorr<sup>1/2</sup>에서 경질의 박막이 형성되고 잔류 응력도 최고 값인 2.2 GPa를 나타낸다. 그리고 이온 에너지 즉  $V_b/\sqrt{P}$  값이 더 증가하게 되면, 흑연상의 박막이 형성되고 잔류 응력 값도 감소하여  $V_b/\sqrt{P}=233$  V/mTorr<sup>1/2</sup>에서는 0.6 GPa를 나타낸다. 이 결과는 이미 발표된 결과와도 일치하고 있으며 [13], 앞서 말한 벤젠에서의 결과와 유사하다. 벤젠의 경우에는 높은 이온 에너지 상태에서 나타나는 흑연상의 박막은 관찰할 수 없었다. 그러나 메탄을 이용하여 DLC 박막을 형성하는 경우에는 합성에 참여하는 탄소원자 당 에너지가 벤젠의 경우 보다 높고 형성되는 이온의 크기가 작아 mean free path가 커지기 때문에 같은  $V_b/\sqrt{P}$  값에서도 각각의 분자에 더 큰 에너지를 줄 수 있게 된다. 즉 벤젠의 경우  $V_b/\sqrt{P}$  값이 221 V/mTorr<sup>1/2</sup>인 경우에는 폴리머상의 DLC 필름이 형성되지만 메탄을 이용하여 박막을 증착하는 경우에는  $V_b/\sqrt{P}$  값이 100 V/mTorr<sup>1/2</sup>에서도 경질의 DLC 박막이 증착된다.

한편 그림 5의 (b)는 같은 조건에서 측정된 Raman의 G-peak 움직임을 나타낸 것이다. 그림에서 보면

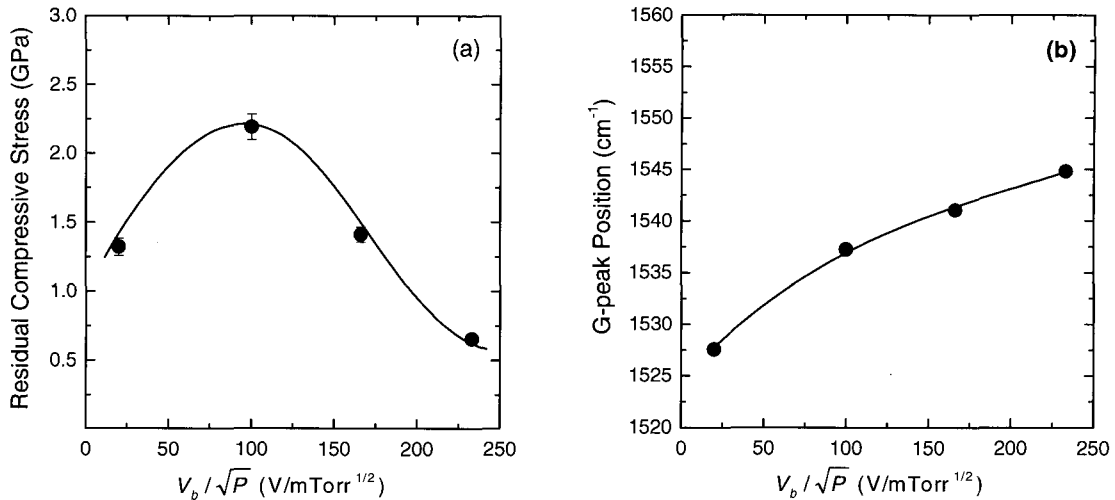


Fig. 5. Dependence of the residual compressive stress and G-peak position on  $V_b/\sqrt{P}$  (a) residual compressive stress, (b) G-peak position

이온 에너지 즉  $V_b/\sqrt{P}$  값이 증가함에 따라 Raman의 G-peak도 높은 파수 쪽으로 움직이고 있다는 것을 알 수 있다. 메탄을 사용하여 증착된 박막이 폴리머상에서 경질을 거쳐 흑연상으로 변하고 있다는 것과, Raman의 G-peak의 움직임을 비교해 보면, 박막이 흑연상으로 변하는 경우 G-peak이 높은 파수 쪽으로 움직인다는 것을 알 수 있다. 또한 박막이 폴리머상을 형성하는 경우에는 낮은 파수 쪽으로 움직인다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 벤젠을 사용하여 증착된 박막과 같은 결과로 박막 내에 흑연상의 성분이 증가할수록 G-peak은 높은 파수 쪽으로 움직이게 되고, 박막 내에 폴리머상의 성분의 증가할수록 G-peak은 낮은 파수 쪽으로 움직이게 된다.

그림 6은 증착된 박막의 두께에 따른 biaxial elastic modulus의 변화 거동을 나타낸 것이다. 그림에 표시된 숫자는 각각  $V_b/\sqrt{P}$  값을 나타내며, 단위는 V/mTorr<sup>1/2</sup>이다. 그림에서 폴리머상의 박막이 형성되는 낮은 이온 에너지 영역인 20 V/mTorr<sup>1/2</sup>인 경우를 살펴보면, 박막이 두꺼운 경우 50 GPa의 높은 biaxial elastic modulus를 가지지만, 두께가 감소함에 따라 biaxial elastic modulus가 감소하고 있음을 알 수 있다. 그림 3의 벤젠을 이용해서 증착된 폴리머상의 박막인 경우와 비교하여 보면, 이 경우 역시 박막의 두께가 감소함에 따라 biaxial elastic modulus도 감소하고 있다.

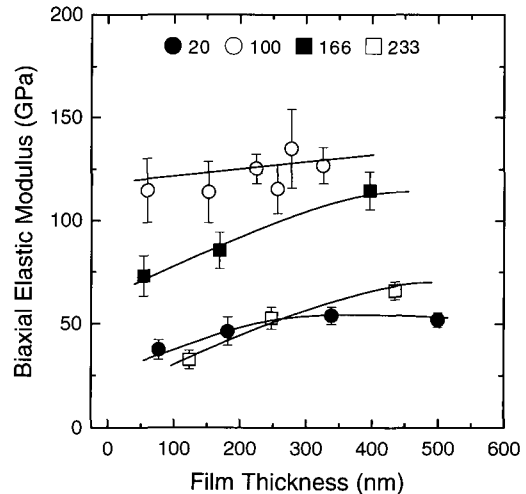


Fig. 6. Dependence of biaxial elastic modulus on the film thickness

즉 사용 가스와 상관없이 폴리머상의 DLC 박막이 형성되는 경우, 두께가 감소함에 따라 biaxial elastic modulus가 감소하는 것을 알 수 있다. 반면 이온 에너지가 100 V/mTorr<sup>1/2</sup>인 경우, 박막의 두께가 감소함에 따라 biaxial elastic modulus가 125 GPa로 거의 일정하게 유지되고 있다. 이 경우는 경질의 박막이 증착되는 조건으로 그림 5의 (a)에서 보면 가장 높은 잔류 응력 값을 가지고 있다. 이것은 벤젠으로 증착된 박막에서(그림 3)와 유사한 결과로, 최적의 이온 에너지

조건에서 증착되는 경질의 박막의 경우, biaxial elastic modulus가 두께에 상관없이 일정하게 유지된다는 것을 확인할 수 있다. 그림 6에서 에너지가 166, 233 V/mTorr<sup>1/2</sup> 인 경우는 흑연상의 박막이 형성되는 조건이다. 이 경우에 biaxial elastic modulus를 살펴보면, 박막의 두께가 감소함에 따라 biaxial elastic modulus도 감소하고 있다. 박막이 경질인 경우에는 두께에 따른 탄성률의 감소가 관찰되지 않으나, 박막이 폴리머상 혹은 흑연상인 경우에 두께가 감소함에 따라 탄성률의 감소하고 있다. 앞서의 벤젠의 경우에서 탄성률의 변화가 박막의 구조적인 변화와 밀접한 관계가 있다는 것을 확인하였다. 따라서, biaxial elastic modulus의 감소 원인을 정확히 관찰하기 위해 박막 성장에 따른 구조적인 변화 거동을 Raman 분석을 통해 살펴보았다.

그림 7은 증착 조건과 두께에 따른 Raman의 G-peak 위치를 표시한 그림이다. 경질의 박막을 구성하고 있는 100 V/mTorr<sup>1/2</sup>에서 살펴보면 두께가 감소함에 따라 거의 일정한 G-peak 위치를 가지고 있다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 폴리머상의 박막이 형성되는 20 V/mTorr<sup>1/2</sup>에서는 박막의 두께가 감소함에 따라 G-peak이 낮은 파수 쪽으로 움직이고 있다는 것을 알 수 있다. 그림 2와 5에서 설명한 것과 같이 박막 내에 폴리머상의 성분이 증가함에 따라 Raman의 G-peak 위치는 더 낮은 파수 쪽으로 움직

이게 된다. 그러므로, 20 V/mTorr<sup>1/2</sup>에서 형성되는 박막은 두께가 얇은 경우에는 두꺼운 경우보다 좀 더 폴리머상이 많이 포함되어 있다는 것을 나타내고 있다. 즉 이 조건에서 증착되는 박막은 두께에 따라 일정한 구조를 가지는 박막이 형성되지 못하고, 증착 초기에 폴리머상이 많이 포함된다는 것을 나타낸다.

반면에 흑연상의 박막이 형성되는 166, 233 V/mTorr<sup>1/2</sup>에서는 박막의 두께가 감소함에 따라 G-peak이 높은 파수 쪽으로 움직이고 있다. 그림 5에서 박막 내에 흑연상이 많이 포함될수록 G-peak이 높은 파수 쪽으로 이동하였던 결과와 비교하여 보면, 흑연상의 박막이 형성되는 조건에서 증착된 박막의 경우 초기에 형성된 박막이 두꺼운 경우보다 좀 더 흑연상에 가깝게 형성되었다는 것을 알 수 있다. 그 결과 박막의 두께가 감소함에 따라 탄성률이 감소하고 있다.

#### 4. 결 론

Free overhang 방법을 이용하여 DLC 박막의 biaxial elastic modulus를 50 nm의 두께까지 측정할 수 있었다. 다른 탄성 특성 평가 방법과 달리 free overhang 방법은 기판을 제거시켜 주기 때문에 기판의 영향 없이 박막만의 정확한 탄성률을 얻을 수 있고, 극미세 박막에서도 적용이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 본 실험에서는 r.f.-PACVD 방법으로 벤젠과 메탄을 이용하여 증착된, 다양한 물성을 가지는 DLC 박막의 탄성률을 증착 조건과 두께에 따라 살펴보았다. 또한 Raman 분석을 통해 탄성률의 변화 거동이 증착 과정 중 발생하는 구조 변화에 밀접한 관계가 있다는 것을 확인하였다. 이온 에너지가 낮은 경우 증착되는 폴리머상의 박막에서는 박막의 두께가 감소함에 따라 탄성률이 감소하였으며, 그 원인은 증착 초기에 형성된 박막이 증착 후기에 형성된 박막보다 폴리머상을 많이 포함하고 있기 때문이었다. 이와 유사하게 높은 이온 에너지 조건에서 증착되는 흑연상의 박막에서도 탄성률의 감소하였는데, 그 원인은 증착 초기 형성된 박막이 흑연상을 많이 포함하고 있기 때문이었다. 한편 최적의 이온 에너지 조건에서 증착된 경질의 박막에서는 박

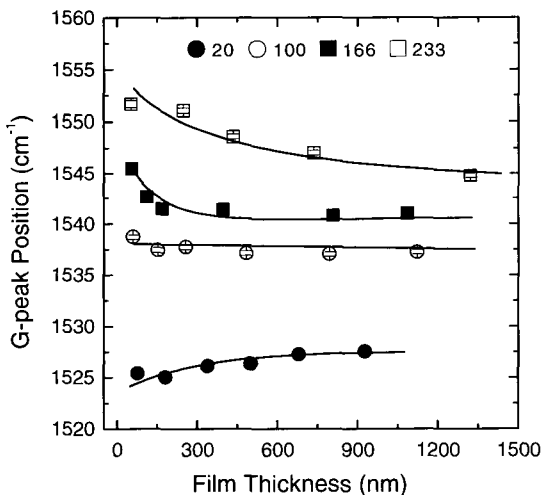


Fig. 7. Dependence of G-peak position on the film thickness



막의 두께에 상관없이 일정한 탄성률을 가지고 있었으며, 구조적인 변화도 관찰되지 않았다. 이러한 결과들은 증착 조건에 따라 극미세 박막에서 탄성률의 변화가 발생할 수 있음을 나타내고 있다.

### 참 고 문 헌

- [1] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [2] T. Sawa, Y. Akiyama, A. Shimamoto, K. Tanaka, *J. Mater. Res.* **14**, 2228 (1999).
- [3] P. Pastorelli, A. C. Ferrari, M. G. Beghi, C. E. Bottani, J. Robertson, *Diamond Rel. Mater.* **9**, 825 (2000).
- [4] Youngman Kim, *J. Elec. Mater.* **26**, 1002 (1997).
- [5] D. Scheider, Th. Witke, Th. Schwarz, B. Schöneich, B. Schultrich, *Surf. Coating Technol.* **126**, 136 (2000).
- [6] S.-J. Cho, K.-R. Lee, K. Y. Eun, J.-H. Hahn, D.-H. Ko, *Thin Solid Films* **341**, 207 (1999).
- [7] S.-J. Cho, K.-R. Lee, K. Y. Eun, J.-H. Jeong and D. Kwon, *Diamond Rel. Mater.* **8**, 1067 (1999).
- [8] K.-R. Lee, Y.-J. Baik and K. Y. Eun, *Diamond Rel. Mater.* **2**, 218 (1993).
- [9] J.-W. Chung, C.-S. Lee, D.-H. Ko, J. H. Hahn, K.-Y. Eun and K.-R. Lee, *Diamond Rel. Mater.* (2001) in press.
- [10] 정진원, 이철승, 고대홍, 한준희, 은광용, 이광렬, 제14회 재료강도 심포지움 논문집, 287 (2000).
- [11] 이광렬, 은광용, *대한금속학회회보* **6**, 345 (1993).
- [12] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, *J. Appl. Phys.* **54**, 4590 (1983).
- [13] K.-R. Lee, Y.-J. Baik and K. Y. Eun, *Diamond Rel. Mater.* **3**, 1230 (1994).
- [14] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, T. Akamatsu, *J. Appl. Phys.* **64**, 6464 (1988).
- [15] D. R. Tallant, J. E. Parmeter, M. P. Siegal, R. L. Simpson, *Diamond Rel. Mater.* **4**, 191 (1995).
- [16] M. A. Tamor, W. C. Vassell, *J. Appl. Phys.* **76** (6), 3823 (1994).