

## Effect of the additive gas on the bonding structure and mechanical properties of the DLC films deposited by RF-PECVD

Bong-Geun Choi<sup>†</sup>

*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

(Received July 30, 2015)

(Revised August 13, 2015)

(Accepted August 17, 2015)

**Abstract** In this work, we were investigated the effect of the additive gases on the relationship between bonding structure and mechanical properties of the deposited films when the DLC films were deposited on Si-wafer by the rf-PECVD method with the addition of small amounts of carbon dioxide and nitrogen to the mixture gas of methane and hydrogen. The deposition rate of the films increased as the rf-power increased, while it decreased with increasing the amount of additive gases. Also, as the carbon dioxide gas increased, the hydrogen content in the films decreased but the  $sp^3/sp^2$  ratio of the films increased. In case of nitrogen gas, the hydrogen content decreased, however the  $sp^3/sp^2$  ratio and nitrogen gas flow rate did not show a specific tendency.

**Key words** Diamond-like carbon, PE-CVD, Bonding structure, Mechanical property

## RF-PECVD법에 의해 증착된 DLC 박막의 결합구조와 기계적 특성에 관한 보조 가스의 영향

최봉근<sup>†</sup>

한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

(2015년 7월 30일 접수)

(2015년 8월 13일 심사완료)

(2015년 8월 17일 게재확정)

**요약** rf-PECVD 방법에 의해서  $CH_4+H_2$  혼합가스를 이용 Si-웨이퍼 위에 DLC 박막을 증착할 때, 이산화탄소나 질소 등 보조가스가 증착된 박막의 결합구조와 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. DLC 박막의 증착속도는 rf-power가 증가함에 따라서 증가하지만, 보조가스의 양이 증가함에 따라서는 감소하였다. 또한, 이산화탄소( $CO_2$ ) 가스가 증가함에 따라 박막내 수소 함량은 감소하였으나,  $sp^3/sp^2$  결합 비는 증가하였다. 질소( $N_2$ ) 가스가 증가하는 경우는 수소 함량은 감소하였으나,  $sp^3/sp^2$  결합비 변화에 있어 경향성은 보이지 않는 것으로 확인되었다.

### 1. 서론

유사 다이아몬드상 카본(diamond-like carbon, DLC) 막은 비정질 카본 박막의 하나로  $sp^1$ ,  $sp^2$ , 그리고  $sp^3$  혼성체로 구성되어 있으며, 물성은 다이아몬드 보다 낮은 기계적 물성을 나타내지만 표면 평활도가 높고 상온에서 성장이 가능할 정도로 합성온도가 낮다는 장점으로

인해 다이아몬드 박막과 비교했을 때 산업적 응용에 있어 경쟁력을 갖추고 있어 고체 윤활막이나 표면 보호막 등 다양한 산업 분야에서의 응용을 위해 연구되고 있는 재료이다[1]. 이러한 DLC 막의 응용에 있어서 가장 큰 문제점은 박막 내에 잔류하고 있는 높은 압축 응력과 이로 인한 기판과의 낮은 접착성에 의해 기판과 분리되는 bulking 및 peel-off 현상이 일어나는 것이다[2]. 이에 대한 원인으로서는 DLC 막의 수소와 같은 불순물 유입으로 인한  $sp^3$  결합 구조의 변형으로 결합구조의 변형이나 수소와 같은 불순물이 유입되어 잔류응력이 존재하기 때문으로 알려지고 있다[3-5].

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: bonggeun@hanyang.ac.kr

이러한 DLC 막의 카본 결합구조 형태( $sp^2$  or  $sp^3$ )와 수소 함량은 반응 화학종의 이온에너지를 좌우하는 증착 조건에 의존하고, 공정변수의 적절한 조절을 통해서 카본의 화학 결합 구조 및 막내 수소함량을 제어하여 원하는 물성을 가지는 DLC 막의 합성이 가능하다[6]. 예를 들면 막 성장시에 이온에너지가 낮을 경우에는  $sp^2$  결합이 많은 비정질 탄소나 수소를 다량 함유하는 polymer 막이 얻어지며, 중간 정도의 이온에너지 범위에서는 경도가 높고 치밀한 다이아몬드와 같은 막을 얻어지며, 이 보다 높은 이온에너지 범위의 경우 흑연과 같은 막이 얻어지게 된다[7, 8].

또한, 증착되어진 DLC 막은 후속 열처리를 통해 박막의 결합구조와 결정구조가 변할 수 있으며, 열처리온도의 증가에 따라 비정질상으로부터 막내의 수소 함량이 감소하고, micro-crystallite의 수와 크기가 증가하여 박막이 가지고 있던 물리적, 기계적, 광학적 및 전기적 특성이 변한다[9, 10].

최근에는 주반응기체인  $CH_4$ 와  $H_2$  외에 보조가스를 첨가함으로써 박막의 결합상태를 변화시키고자 하는 시도가 진행되고 있다. 첨가 가스의 종류에 따라  $sp^3$  보다 비교적 약한 결합력을 가지고 있는  $sp^2$  구조의 선택적인 에칭을 통해 이들의 결합비를 조절할 수 있다. 또한 첨가 가스가 카본자리에 치환되면서 그들의 결합 구조를 변화시킬 수 있다. 즉 보조가스를 첨가함에 따라서 보다 효율적으로 DLC 박막의 물성 특성을 변화시킬 수 있다. 단, 물성 특성은 특정 응용분야에서 요구되는 물성을 갖도록 한다.

Kawato 등은[11] DLC막 증착시에 반응 기체내 산소를 첨가하면 산소 원자들이  $sp^2$  결합구조를 선택적으로 에칭을 하게되어 DLC 막내  $sp^3/sp^2$ 의 결합구조 비를 증가시키게 되어 막의 기계적 특성을 향상할 수 있다고 보고한바 있다. 질소 가스첨가에 의한 DLC 막의 기계적 특성의 변화에 관해서는 소수의 제한된 연구 결과만 보고되고 있는데, Kaufman 등은[12] 질소가 첨가됨에 따라 경도가 증가된다고 보고한 반면, Lee 등은[13] 오히려 경도가 감소된다는 상반된 결과를 보고하였다. 한편 Franceschini 등은[14] 질소기체의 첨가는 강도에 아무런 변화를 주지 않는다고 보고한바 있다. 이처럼 질소첨가 DLC 막의 기계적 특성과 박막내 구조적 변화간의 관계는 아직 명확히 밝혀져 있지 않다.

본 연구에서는 증착속도가 크고 대면적 균일증착이 용이한 rf-PECVD를 이용하여 DLC 막을 형성할 때, 메탄과 수소등 주반응기체외에 산소가스 보다 비교적 화학적으로 안정한 이산화탄소와 질소가스를 보조가스로 첨가하여, 첨가량 변화에 따른 DLC 막의 결합구조 변화와 막내 수소 함량 변화를 평가하여 기계적 특성과의 상관관계를 고찰하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 rf-PECVD 시스템은 용광성 결합형으로서 13.56 MHz rf 전원 공급장치에 의해서 추진되는 비대칭 플라즈마 반응기의 형태로 이루어져 있다. 음전하의 바이어스 전압은 rf 전원이 공급되어지는 하부전극에서 발생되고, 원료 가스는 분사상태의 분급장치에 의해서 균일하게 공급되어진다. 특히 부스터 펌프와 트로틀 밸브를 통한 자동 압력 조절 시스템으로 증착이 이루어지는 chamber 내의 압력을 정확하게 조절할 수 있다.

증착용 기판은 P 형의 실리콘 (100) 웨이퍼를 사용하였으며, 증착 전에 초음파 세척기를 이용하여 세척한후 질소 가스를 이용하여 건조시켜 반응기에 장입하였다. 기판은 수냉되는 음극 위에 올려놓았으며, 주 반응가스로는 메탄(99.99%) 및 수소(99.99%) 가스를 사용하였고 보조가스로는 이산화탄소( $CO_2$ , 99.8%)와 질소가스( $N_2$ , 99.8%)를 사용하였다.

반응기의 초기 진공도는  $7.0 \times 10^{-6}$  torr로 유지한 후, DLC 막을 증착하기 전에 최종적으로 반응기 내에서 rf power 80 W에서 10분간 수소 플라즈마에 노출하여 기판표면을 에칭하였다. 이때 수소가스의 유량은 50 sccm으로 고정하였으며 압력은 84 mtorr에서 유지시켰다. 에칭 공정이 끝난 후 다시 진공도를  $7.0 \times 10^{-6}$  torr로 유지시킨 후 반응가스를 주입하였다. 반응가스중 메탄과 수소의 유량을 30 sccm으로 고정시키고 보조가스( $CO_2$ ,  $N_2$ ) 유량을 각각 0~7.4 sccm으로 변화시켰다. 증착하는 동안 chamber의 작동압력을 87 mtorr로 고정하였으며 바이어스 전압을 500 V로 하였다. 증착 조건을 Table 1에 나열하였다.

얻어진 DLC 박막의 두께는 SEM(Jeol, JSM-5900LV, Japan)을 이용하여 파단면을 관찰하여 측정하였다. 보조 가스 유량 변화에 따른 DLC막의 결합구조와  $sp^3$ 와  $sp^2$  결합의 상대적인 C-H 결합비를 조사하기 위해 FTIR (Nicolet, Magna-IR 760 spectrometer, USA) 분석을  $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  파수에서 행하였다, 또한 C-H stretching vibration 영역인  $2700\sim 3100\text{ cm}^{-1}$  사이에서 흡수된 피크의 총면적이 수소의 상대적인 함량을 나타내므로 면적을

Table 1  
Typical experimental conditions used in this work

Substrate	P-type Si(100) wafer
Reaction gas	$CH_4$ , $H_2$ , $CO_2$ , $N_2$
Biased negative voltage	500 V
Base pressure	$7.0 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	87 mTorr
$CO_2$	0~7.4 sccm
$N_2$	0~7.4 sccm
$CH_4$ , $H_2$	30 sccm
Deposition time	1 hr

적분하여 상대적인 수소 함량을 계산하였다[15]. 증착된 막의 물질특성의 변화는 라만분광기(Raman, Jobin-Yvon, T64000, France) 이용하여 분석하였다. 라만분석은 514.5 nm의 녹색 파장을 가지는 35 mW 파워의 아르곤이온 레이저를 이용하여 1000~1800  $\text{cm}^{-1}$  파수영역에서 행하였다. 또한 라만 스펙트럼의 deconvolution을 위해서 Gaussian line shape을 이용하여 피크분석을 행한 후 각각의 라만 parameter(위치, FWHM)와  $I_D/I_G$  비를 측정하였다[15]. 증착된 막의 경도 측정은 nanoindentor를 사용하였다.

### 3. 결과 및 논의

Fig. 1(a)은 메탄 수소 혼합가스만을 반응가스로 하여 음전압 변화 및  $\text{CO}_2$  첨가량에 따른 DLC 박막의 두께

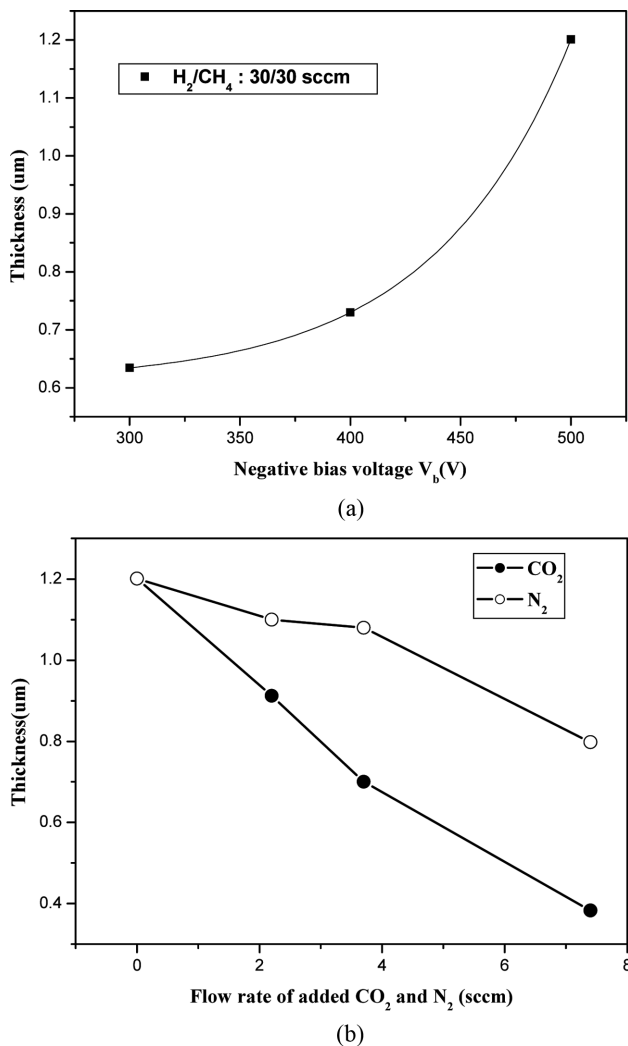


Fig. 1. Thickness of DLC films as a function of (a) negative bias voltage, (b) flow rate of added  $\text{CO}_2$  (carbon dioxide) and  $\text{N}_2$  (nitrogen).

변화를 보여주고 있다. Fig. 1(a)에 나타난 것과 같이 음전압이 증가함에 따라 박막의 두께가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 바이어스 전압이 상승함에 따라 플라즈마 내 전자의 에너지가 증가하여 메탄가스의 이온화와 해리를 촉진시켜 반응에 참여할 radical 수의 증가하였기 때문이다[16]. 특히 음전압이 300 V에서 400 V로 증가 시 막의 두께는 크게 증가하지 않았지만 400 V 이상에서 500 V까지 막의 두께가 크게 증가하였는데, 이는 메탄가스의 충분한 이온화와 해리로 반응에 참여할 수 있는 충분한 radical이 형성되었기 때문으로 판단되어진다. 따라서 음전압을 500 V로 고정시킨 후 보조가스의 영향을 평가하였다. Fig. 1(b)는 음전압 500 V에서 메탄과 수소의 유량을 1 : 1의 비율로(30 sccm) 하고 이산화탄소와 질소가스를 소량 첨가했을 때의 증착된 막의 두께 변화를 보여주고 있다. 이산화 탄소와 질소의 유량이 증가함에 따라 막의 두께는 감소하는 경향을 보이고 있다. DLC 증착에 있어서 반응가스( $\text{CH}_4\text{-H}_2$ )의 해리에 의해서 생성되는 수소원자들이  $\text{sp}^2$  결합구조를 에칭하는 효과를 갖는 것과 마찬가지로 산소분자들도 같은 효과를 가지고 있다고 알려져 있다[17]. 즉 이산화 탄소의 첨가 유량이 증가함에 따라 플라즈마에 의해서 해리되어 생성되는 산소의 양이 증가하게 되어, 이러한 산소(oxygen species)에 의해서 탄소원자들이 에칭되고 그 결과 막의 두께가 감소되는 것으로 판단되어진다. 질소의 경우는 산소와는 달리 선택적인 에칭 효과는 아직 정확히 보고 되지는 않았으나, 활성화된 질소 이온들의 bombardment에 의한 표면 에칭 때문에 막두께가 감소되었다고 사료된다[18, 19].

DLC 박막의 결정구조를 분석하기 위해 라만 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 탄소소재가 이상적으로 trigonal bond( $\text{sp}^2$ )를 이루면 결합각과 결합길이는 각각  $120^\circ$ 와  $1.42 \text{ \AA}$ 이고, tetragonal bond( $\text{sp}^3$ )를 이루고 있으면 각각  $109.4^\circ$ 와  $1.56 \text{ \AA}$ 의 값을 갖는다[20]. 만약, 탄소소재에 결합각과 결합길이에 disorder가 도입되면, G line이 낮은 파수쪽으로 이동되며 피크는 넓어지며, 새로운 disorder line인 D line이  $1300\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 생성된다[9, 20, 21].

Fig. 2(a)에서는 메탄 수소 혼합가스만을 반응가스로 하여 음전압 변화에 따른 DLC 박막의 라만 parameter 분석 결과를 보여주고 있다. 바이어스 음전압이 증가함에 따라 D 라인과 G 라인의 위치가 각각 높은 파수로 이동하며 G 피크의 폭은 감소하고 반대로 D 피크의 폭은 증가함을 알 수 있다. 이처럼 바이어스 음전압이 증가함에 따라 G 라인이 높은 파수쪽으로의 이동은 박막 내 수소의 함량 감소를 의미하며[22], G 라인 폭의 감소는 결합각 및 결합길이의 disorder 감소와 작은 micro-crystallite 혹은 수량증가와 크기가 성장하기 때문으로

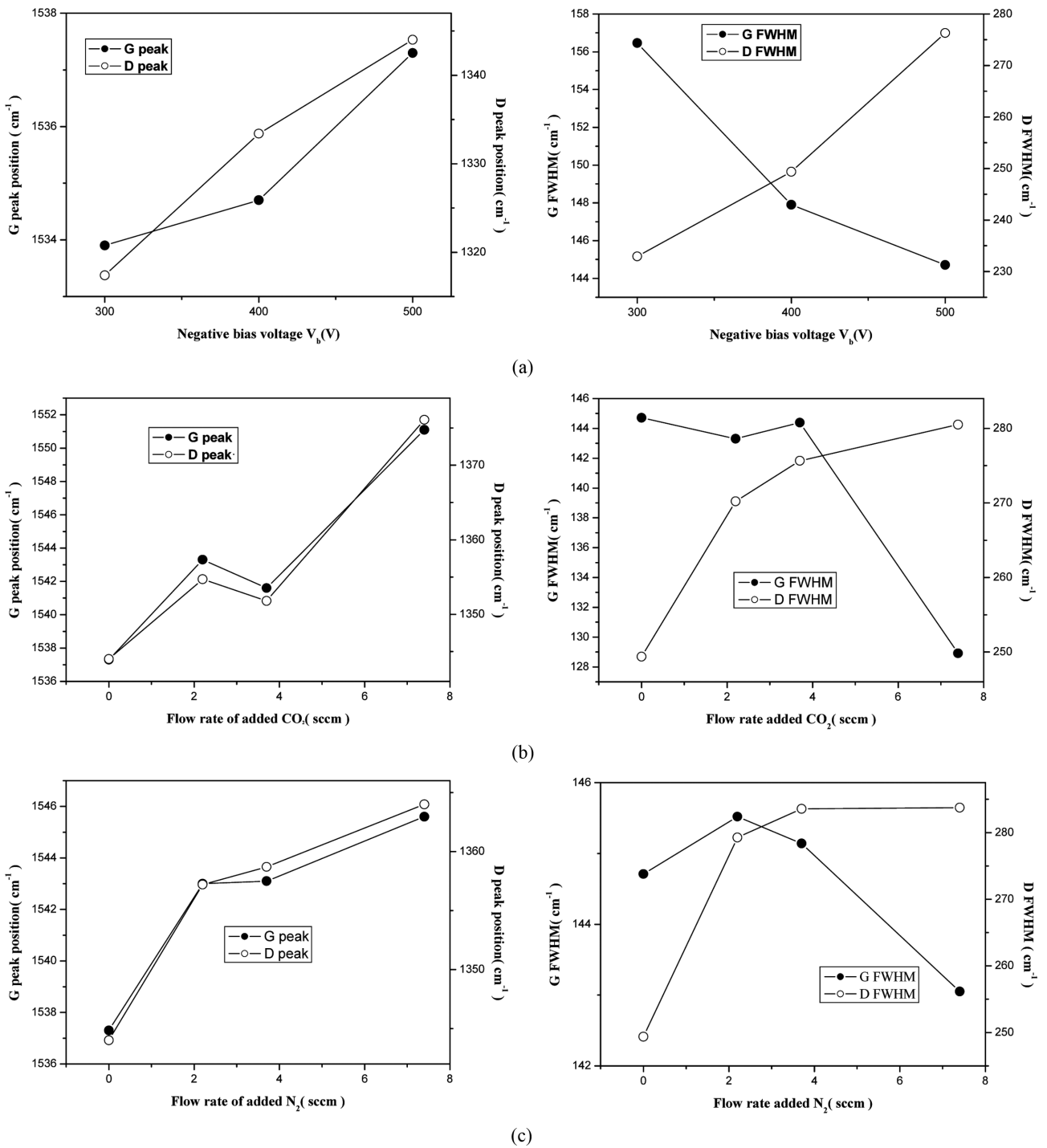


Fig. 2. The position of the G, D peak and Full-width at half-maximum of the G, D peak as a function of (a) negative self bias voltage (b) flow rate of added  $\text{CO}_2$  (c) flow rate of added  $\text{N}_2$ .

여겨진다[5, 20]. 또한 바이어스 음전압이 증가함에 따라 D 라인의 높은 쪽 주파수의 이동과 D 라인 폭의 증가는 박막내의 수소함량이 감소하기 때문이라고 생각되어진다[21]. Fig. 2(b)에서는 이산화탄소를 보조가스로 하여 반응가스와 함께 반응시켜 합성된 DLC 박막의 라만 parameter 분석 결과를 나타내고 있다. 이산화 탄소 유량 증가에 따라 G line과 D line의 위치가 높은 파수쪽

으로 이동하고 G line 폭은 감소하고 D line 폭은 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 앞선 결과와 마찬가지로 박막내 수소함량 감소로 결합각의 disorder가 감소되기 때문으로 판단된다. Fig. 2(c)는 보조가스로서 질소가스 첨가 유량에 따른 라만 parameter 분석 결과를 나타내었다. 메탄-수소 가스만을 반응시켜 증착된 박막에 비해 소량의 질소가스(2.2 sccm)를 첨가시켜서 얻은 막의

경우 G line과 D line의 위치가 높은 파수쪽으로 이동하지만, G line 폭은 감소하고 D line 폭은 증가하는 경향을 보인다. 질소의 유량이 증가함에 따라 G line과 D line의 위치는 높은 쪽의 파수로 증가하므로 막내 수소 함량의 감소를 예상할 수 있다. 또한 G line 폭은 감소하고 D line 폭은 증가하는데, 이는 질소유량 증가에 따라 결합각의 disorder의 감소에 기인한 것으로 생각된다 [23]. 또한  $sp^2$  cluster 내 카본 원자들이 질소 원자들에 의해 치환되어짐을 나타내고 있다[24].

Fig. 3은 필름구조의 구체적인 변화를 확인하기 위해 FTIR 분석을 행하여 FTIR peak의 deconvolution을 위한 Gaussian line을 나타내고, Gaussian fitting에 사용한 결합의 형태와 피크의 위치를 보여준다[15]. Fig. 4에서 보여주듯이 바이어스 음전압이 증가함에 따라  $sp^3/sp^2$  비율은 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 바이어스 음

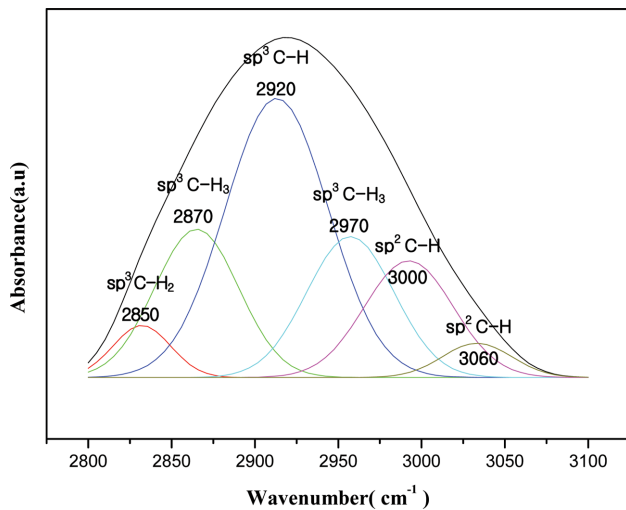


Fig. 3. Classification of C-H bond type by gaussian deconvolution of the C-H stretching absorption from DLC film.

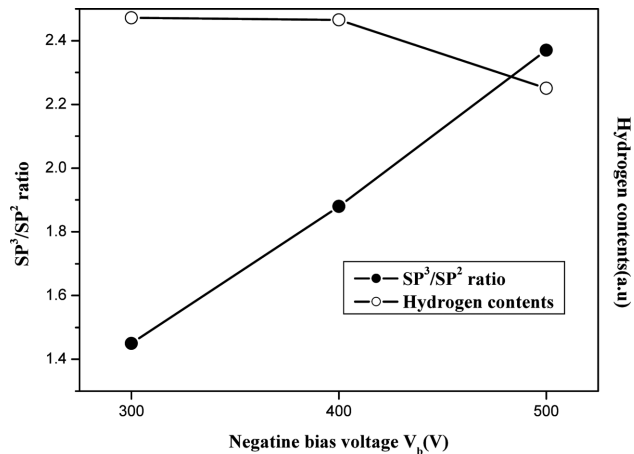


Fig. 4.  $sp^3/sp^2$  ratio and hydrogen contents as a function of negative bias voltage.

전압이 증가함에 따라 이온의 충돌에너지가 증가하게 되어 증착된 막 표면으로부터  $sp^3$  결합보다 약한  $sp^2$  결합의 resputtering에 의해서  $sp^3$  형성이 용이해지기 때문이다[25]. 한편 막내 수소의 함량은 바이어스 음전압의 상승에 따라 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 높은 충돌 이온에너지를 가진 이온들의 bombardment 때문에 약한 C-H 결합이 파괴되었기 때문으로 사료된다. 일반적으로 DLC 막의 결합구조는 증착되는 이온의 에너지가 증가할수록 결합력이 약한 C-H 결합을 bombardment 하여 수소함량을 감소시키면서 막내로 유입되어 탄소와 결합하여 상대적으로 안정한 C-C 결합으로 대체되는 경향이 커지게 된다[25, 26]. Gille 등은[3] rf 플라즈마를 이용한 DLC 증착시 이온 에너지가 증가함에 따라 hydrocarbon의 분해가 증가하여 막내로 유입되는 수소의 양은 감소한다고 보고한 바 있다.

Fig. 5는 이산화탄소와 질소를 각각 보조가스로 첨가하였을 때 박막내  $sp^3/sp^2$  비율과 수소함량을 나타내었다. 이산화 탄소의 경우 첨가유량이 증가함에 따라  $sp^3/sp^2$  비는 증가함을 알 수 있다. 이는 이산화 탄소의 유량의 증가로 인해 플라즈마에 의해 해리되어 생성되는 산소가 증가하여  $sp^2$  구조의 탄소를 선택적으로 에칭하기 때문이다[3, 4, 11]. 따라서  $sp^3/sp^2$  비가 증가함으로 산소가  $sp^2$  구조의 탄소를 선택적으로 에칭함을 확인할 수 있었다. 그러나 질소가스 첨가유량에 따른  $sp^3/sp^2$  비의 변화는 특별한 경향성을 보기는 어려웠다.

막내 수소함량은 이산화 탄소와 질소가스 첨가유량 증가에 따라 모두 감소함을 알 수 있다. 이는 산소의 선택적 에칭에 의한  $sp^2$ -CH<sub>n</sub> 결합형태의 감소와 이산화탄소와 질소가스와 같은 보조첨가가스의 크기(부피)와 분자량(질량) 증가에 의한 결합력이 약한 C-H 결합을 bombardment 함으로써 스퍼터링 효과에 기인한 것으로 여겨진다[26].

Fig. 6은 메탄과 수소가스만을 반응시켜 증착된 DLC

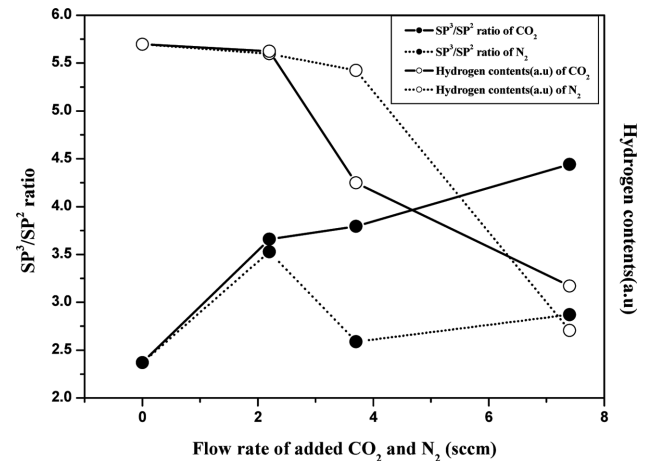


Fig. 5.  $sp^3/sp^2$  ratio and hydrogen contents as a function of flow rate of added  $CO_2$  and  $N_2$ .

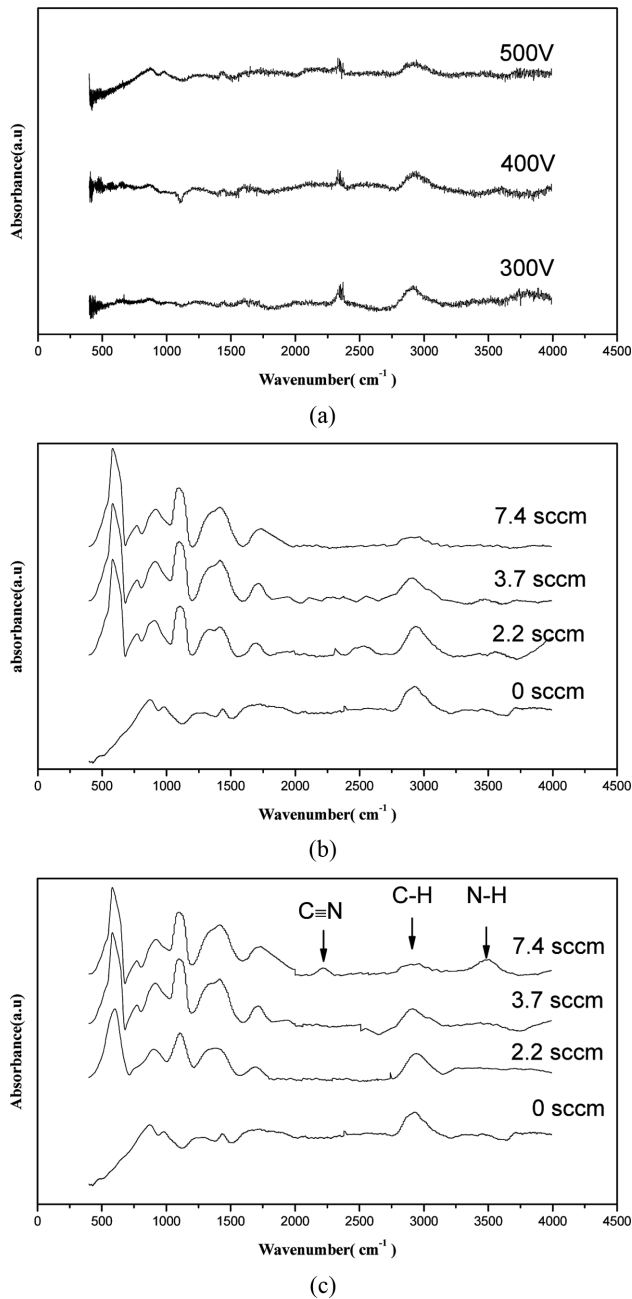


Fig. 6. FTIR spectra of the DLC films as a function of the (a) negative bias voltage, (b) flow rate of added CO<sub>2</sub>, (c) flow rate of added N<sub>2</sub>.

박막의 바이어스 음전압 및 보조가스(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) 함량에 따른 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 2920 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 흡수 피크는 sp<sup>3</sup> CH<sub>n</sub>(n=1~3) stretching vibration 형태이며, 3000 cm<sup>-1</sup> 이상에서는 sp<sup>2</sup> CH<sub>n</sub>(n=1~2) stretching vibration 형태가 관찰되어지고 있다. 바이어스 음전압이 증가함에 따라서 2920 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 C-H의 stretching band가 감소되고 있음을 알 수 있다. 이는 앞선 Fig. 2(c)의 라만 data에서의 예상결과와 잘 일치하고 있다. 보조가스인 이산화 탄소를 첨가하여 증착시킨 박

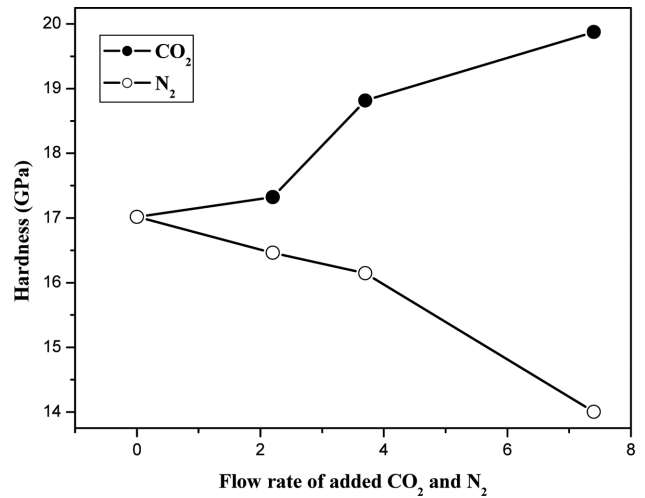


Fig. 7. Typical hardness of deposited the DLC films as a function of flow rate of added CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>.

막의 경우(Fig. 6(b))는 메탄과 수소의 유량이 각각 30 sccm인 경우와 비교하였을 때 2920 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 C-H의 stretching band가 거의 사라지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 앞서 설명한 것처럼 산소에 의한 에칭 효과로 볼 수 있다. 또한 1700 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C=O 결합형태의 흡수피크를 관찰할 수 있다.

질소가스의 유량증가의 경우(Fig. 6(c))는 2920 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 C-H의 stretching band가 거의 사라지는 것을 알 수 있으며 3300~3600 cm<sup>-1</sup> 구간의 N-H stretching band가 형성됨을 확인할 수 있었으며 이는 질소의 유량이 증가함에 따라 박막내 질소와 결합하는 수소 함량의 증가를 예상할 수 있다. 2200~2300 cm<sup>-1</sup> 구간의 흡수밴드가 발달하는 것을 볼 수 있는데 이는 nitrile 기의 stretching에 의한 흡수로서, 질소와 탄소의 삼중결합이 존재하고 있음을 보여주는 것이다. 질소첨가에 의해 1600 cm<sup>-1</sup> 근처의 흡수밴드와 1100 cm<sup>-1</sup>에서 1600 cm<sup>-1</sup> 사이의 흡수밴드가 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 전자는 박막내 존재하는 벤젠링의 탄소가 질소로 치환됨으로써 벤젠링에 비대칭성이 발생하여 라만 scattering이 활성화되기 때문이다[12]. 후자는 질소 첨가에 따라 C-H 결합을 하는 수소의 함량이 감소하므로, C-CH<sub>3</sub>의 bending absorption이 증가하기 때문이 아니라 이 구간에 공존하는 C-N aromatic stretching absorption이 중첩되기 때문이다[27].

Fig. 7은 나노 인덴터에 의해서 측정되어진 hardness 측정결과이다. 증착된 DLC 박막의 hardness는 CO<sub>2</sub> 유량이 증가함에 따라 17에서 약 20 GPa로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. CO<sub>2</sub>의 경우 유량이 증가함에 따라 플라즈마의 해리에 의해서 생성된 산소분자의 증가에 따라 graphite-like 구조(sp<sup>2</sup>)의 탄소의 선택적인 에칭 효과로 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 비의 증가와 막내 수소함량의 감소를 통한

hardness의 증가를 확인할 수 있다. 반면 N<sub>2</sub>의 경우는 이와는 반대로 N<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 DLC 막에서 가장 높은 경도 값을 얻을 수 있었으며 그 값은 N<sub>2</sub>의 유량이 증가함에 따라 17에서 약 14 GPa로 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 FTIR 결과에서 탄소와 결합한 수소의 함량은 크게 감소함을 알 수 있는 반면 치환된 질소가 다시 수소와 결합하여 수소의 함량이 증가함을 볼 수 있다. 또한 탄소와 삼중결합을 하고 있는 질소를 관찰할 수 있었는데 이는 탄소원자들간의 interlinks 수의 감소를 나타낸다[28]. 이러한 감소는 박막의 잔류응력을 감소시킨다[14]. 따라서 잔류응력과 hardness는 서로 비례관계를 가지고 있으므로 질소 첨가시 박막의 hardness는 감소하는 것으로 판단된다.

#### 4. 요약

rf-PECVD법을 이용하여 메탄-수소 혼합가스에 이산화탄소와 질소가스를 보조가스로 첨가하여 DLC 막을 합성할때, 보조가스 첨가에 의한 DLC 박막의 결합구조 변화와 박막내 수소함량 변화를 고찰한 결과, DLC 박막의 두께는 보조가스의 유량이 증가함에 따라 감소하였고, Raman과 FTIR 분석을 통하여 소량의 보조가스 첨가를 통해 DLC 박막의 결합상태와 막내 수소함량 조절이 가능함을 확인하였다. 이산화 탄소의 유량이 증가함에 따라 산소의 sp<sup>2</sup> 구조의 선택적인 에칭을 통해 증착된 박막의 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 결합비를 증가시킬 수 있었으며 막내 수소 함량을 줄여 줌으로써 막의 hardness를 증가시킬 수 있었다. 그러나 질소 첨가의 경우 막내 탄소와 결합한 수소의 함량을 줄일 수 있었으나 치환된 질소가 다시 수소와 결합하는 경향을 보였으며, sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 결합비에 특별한 경향성은 보이지 않는 것으로 평가되었다. 특히, C≡N 결합의 형성에 따른 탄소원자들간의 interlink의 감소에 따른 잔류응력의 감소로 막의 hardness를 감소시킨다.

#### References

- [ 1 ] S.J. Cho, K.R. Lee, K.Y. Eun, J.H. Hahn and D.H. Ko, "Evaluation of elastic properties of DLC films using substrate etching techniques", J. Kor. Ceram. Soc. 35 (1998) 813.
- [ 2 ] Q. Wei, R.J. Narayan, J. Narayan, J. Sankar and A.K. Sharma, "Improvement of wear resistance of pulsed laser deposited diamond-like carbon films through incorporation of metals", Mater. Sci. and Eng. B53 (1998) 262.
- [ 3 ] A. Grill, B.S. Meyerson, V.V. Patel, J.A. Reimer and M.A. Petrich, "Inhomogeneous carbon bonding in hydrogenated amorphous carbon films", J. Appl. Phys. 61 (1987) 2874.
- [ 4 ] K. Enke, "Some new results on the fabrication of and the mechanical, electrical and optical properties of i-carbon layers", Thin Solid Films 80 (1981) 227.
- [ 5 ] H. Tsai and D.B. Bogy, "Characterization of diamond-like carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording", J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 3287.
- [ 6 ] B. Kim and T. Grotjohn, "Comparison of a-C:H films deposited from methane-argon and acetylene-argon mixtures by electron cyclotron resonance-chemical vapor deposition discharges", Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 37.
- [ 7 ] A. von Keudell and W. Jacob, "Interaction of hydrogen plasmas with hydrocarbon films, investigated by infrared spectroscopy using an optical cavity substrate", J. Vac. Sci. Technol. A 15(2) (1997) 402.
- [ 8 ] E. Braca, J.M. Kenny, D. Korzec and J. Engemann, "Transition from polymer-like to diamond-like carbon coatings synthesized by a hybrid radiofrequency-micro-wave plasma source", Thin Solid Films 394 (2001) 29.
- [ 9 ] R.O. Dillon, J.A. Woolam and V. Katkanant, "Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as deposited and annealed carbon films", Phys. Rev. B29 (1984) 3482.
- [ 10 ] S.S. Camargo Jr., R.A. Santos, A.L. Baia Neto, R. Carius and F. Finger, "Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated diamond-like a-C:H films", Thin Solid Films 332 (1998) 130.
- [ 11 ] T. Kawato and K. Kondo, "Effects of oxygen on CVD diamond synthesis", Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1429.
- [ 12 ] J.H. Kaufman, S. Metin and D.D. Saperstein, "Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands", Phys. Rev. B39 (1989) 13053.
- [ 13 ] K.R. Lee, Y.J. Baik and K.Y. Eun, "Stress relief behavior of diamond-like carbon films on glasses", Dia. Rel. Mater. 2 (1993) 218.
- [ 14 ] D.F. Franceschini, C.A. Achete and F.L. Freire, Jr., "Internal stress reduction by nitrogen incorporation in hard amorphous carbon thin films", Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3229.
- [ 15 ] V. Paishin, E.I. Meletis, S. Ves and S. Logothetidis, "Characterization of ion-beam-deposited diamond-like carbon films", Thin Solid Films 270 (1995) 165.
- [ 16 ] G.J. Vandendentop, M. Kawasaki, R.M. Nix, I.G. Brown, M. Salmeron and G.A. Somorjai, "Formation of hydrogenated amorphous carbon films of controlled hardness from a methane plasma", Phys. Rev. B41 (1990) 3200.
- [ 17 ] T. Yoshitake, T. Nishiyama and K. Nagayama, "The role of hydrogen and oxygen gas in the growth of carbon thin films by pulsed laser deposition", Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 689.
- [ 18 ] T. Inoue, S. Ohshio, H. Saitoh and K. Kamata, "Preparation of nitrogen containing carbon films using chemical vapor deposition enhanced by electron cyclotron resonance plasma", Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 353.
- [ 19 ] W.C. Chan, M.K. Fung, K.H. Lai, I. Bello, S.T. Lee and C.S. Lee, "Mechanical properties of amorphous carbon nitride films synthesized by electron cyclotron resonance microwave plasma chemical vapor deposition", J.

- Non-Cryst. Solids. 254 (1999) 180.
- [20] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M.R. Anderson, "Modeling studies of amorphous carbon", *Phys. Rev. B* 30 (1984) 870.
- [21] L.A. Farrow, B.J. Wilkens, A.S. Gozdz and D.L. Hart, "Raman scattering and hydrogen-content analysis of amorphous hydrogenated carbon films irradiated with 200-KeV  $C^+$  ions", *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10132.
- [22] J. Shiao and R.W. Hoffman, "Studies of diamond-like and nitrogen-containing diamond-like carbon using laser Raman spectroscopy", *Thin Solid Films* 283 (1996) 145.
- [23] M. Guerino, M. Massi, H.S. Maciel, C. Otani and R.D. Mansano, "The effects of the nitrogen on the electrical and structural properties of the diamond-like carbon (DLC) films", *Microelectronics Journal* 34 (2003) 639.
- [24] S. Kumar, "Unhydrogenated diamond-like carbon films prepared by dc plasma chemical vapor deposition at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1836.
- [25] S.M. Smith, S.A. Voigh, H. Tompkins, A. Hooper, A.A. Talin and J. Vella, "Nitrogen-doped plasma enhanced chemical vapor deposited (PECVD) amorphous carbon: processes and properties", *Thin Solid Films* 398 (2001) 163.
- [26] S.F. Yoon, K.H. Tan, R.J. Ahn, and Q.F. Huang, "Effect of microwave power on diamond-like carbon films deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition", *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 2024.
- [27] M.S. Hwang and C. Lee, "Effects of oxygen and nitrogen addition on the optical properties of diamond-like carbon films", *Mater. Sci. Eng. B* 75 (2000) 24.
- [28] M. Guerino, M. Massi, H.S. Maciel, C. Otani, R.D. Mansano, P. Verdonck and J. Libardi, "The influence of nitrogen on the dielectric constant and surface hardness in diamond-like carbon (DLC) films", *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 316.