

열처리온도에 따른 다이아몬드상 카본박막의 구조적 특성변화

Structural Variation of Diamond-like Carbon Thin Film According to the Annealing Temperature

최원석¹, 박문기², 홍병유^{1,3,a}

(Won Seok Choi¹, Mungi Park², and Byungyou Hong^{1,3,a})

Abstract

In addition to its similarity to genuine diamond film, diamond-like carbon (DLC) film has many advantages, including its wide band gap and variable refractive index. In this study, DLC films were prepared by the RF PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) method on silicon substrates using methane (CH₄) and hydrogen (H₂) gas. We examined the effects of the post annealing temperature on the structural variation of the DLC films. The films were annealed at temperatures ranging from 300 to 900 °C in steps of 200 °C using RTA equipment in nitrogen ambient. The thickness of the film and interface between film and substrate were observed by surface profiler, field emission scanning electron microscopy (FESEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), respectively. Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that DLC films were graphitized (I_D/I_G , G -peak position and sp^2/sp^3 increased) ratio at higher annealing temperature. The variation of surface as a function of annealing treatment was verified by a AFM and contact angle method.

Key Words : DLC(Diamond-like carbon), PECVD(Plasma enhanced vapor deposition), Annealing, AR coating, C1s spectrum

1. 서론

DLC (Diamond-like Carbon) 박막은 높은 내마모성과 낮은 마찰 계수, 화학적 안정성 및 적외선 영역에서의 높은 투과율과 낮은 광 반사도, 높은 전기저항과 낮은 유전율, 전계방출특성 등 여러 가지 장점을 가진 물질이다[1]. DLC 박막의 이러한 독특한 특성들과 공정 변수에 의한 물성제어능력은 DLC 박막을 여러 분야에 응용 가능하게 한다.

최근 태양전지의 효율개선을 위하여 전후면 패시베이션 (passivation)에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으나, 주로 a-SiC:H, a-SiN_x:H, a-Si:H, 등의 기존 박막의 활용에 관한 연구가 대부분이다 [2]. DLC 박막은 태양전지 전후면 패시베이션 레이어로 활용 가능한 물질이지만, 태양전지 셀 작업 시 수반되는 높은 공정 온도로 인해 DLC 박막이 흑연화되어 높은 패시베이션 효과를 기대하기 어렵다. 하지만, 향후 박막 태양전지 기술의 발전으로 유리기관 또는 플라스틱 기관위에 태양전지를 제작하는 경우 저온 성장이 가능한 DLC 박막의 전후면 반사 방지막과 패시베이션 레이어로의 활용가능성은 매우 광범위한 것으로 기대되어진다.

DLC 박막은 박막 자체의 높은 잔류응력과 고온에서의 열화로 인한 흑연화의 영향으로 합성 전후의 고온 공정에 의해 박막자체의 특성을 상실한다 [3]. 이러한 단점은 Si 태양전지의 셀과 전후면 전

1. 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터 (경기도 수원시 장안구 천전동 300)
2. LG. Philips LCD 선행기술1팀
3. 성균관대학교 정보통신공학부
a. Corresponding Author : byhong@skku.edu
접수일자 : 2006. 5. 4
1차 심사 : 2006. 5. 23
2차 심사 : 2006. 6. 13
심사완료 : 2006. 6. 29

극의 원활한 접촉을 위하여 수반되는 고온의 열처리과정 동안 DLC 박막의 특성이 변화하여 태양전지의 반사 방지막과 후면 패시베이션으로의 응용에 있어서 치명적인 결함이 될 수 있다. 또한 MEMS 스위치의 지지층으로의 활용이나 SAW 필터와 FBAR의 압전층과 기관의 중간층으로 활용시 압전층의 성능개선을 위한 열처리 과정 중에 발생하는 DLC 박막의 특성 변화와 MEMS 구조물의 기어부와 하드디스크의 슬라이딩 표면, FED의 tip 등으로의 활용시[4] 국부적으로 발생하는 마찰에 의한 결함 등도 고려되어야 할 문제이다. 이러한 열처리에 의한 DLC 박막의 특성 변화는 기존 소자로의 응용에 있어서 큰 장애가 될 수 있다. 수소화된 비정질 탄소 박막 (a-C:H)의 경우 열처리에 따른 박막의 특성 변화는 박막 내부의 sp^2/sp^3 비 변화와 수소 함유량의 변화에 의한 영향이 지배적일 것이다. 따라서 본 논문에서는 메탄과 수소 가스를 반응가스로 사용하여 RF PECVD 방식으로 합성한 DLC 박막의 열처리온도에 따른 박막의 구조적 특성과 표면 변화를 살펴보았다.

2. 실험

열처리 온도에 따른 DLC 박막의 특성 변화를 확인하기 위하여 기존 연구를 통해서 확인된[5] 최적의 반사 방지막 조건에서 합성한 DLC 박막을 300~900 °C 사이의 온도의 변화를 주어 후 열처리하였다.

그림 1(a)에 실험에 사용된 120 nm 두께의 DLC 박막의 단면 SEM 이미지를 보여주고 있으며, Si 기판 위에 비정질 상태로 매끄럽게 합성된 DLC 박막의 TEM 이미지를 그림 1(b)에 정리하였다. 이렇게 합성된 DLC 박막을 RTA 장비를 사용하여 질소분위기에서 300, 500, 700, 900 °C의 온도에서 각각 후 열처리 (post annealing) 하였다. 열처리시 t_r (rising time)과 t_f (falling time)은 30초로 유지하였고 t_h (holding time)은 모두 1분으로 유지하였다. 합성된 박막의 두께는 surface profiler (Tencor, Alpha-step 500)와 FESEM (Jeol, JSM 890)을 사용하여 측정하였고, 계면상태는 HRTEM (JEOL, JEM-3010)을 사용하여 확인하였다. 열처리된 DLC 박막의 표면상태를 알아보기 위하여 접촉각 (contact angle) 측정과 AFM (Seiko, SPA-400) 분석을 하였고, 라만 분광기 (Jasco, NRS-3100)와 XPS (VG Microtech, ESCA-2000)을 사용하여 열처리에 따른 DLC 박막의 구조적 분석을 수행하였다.

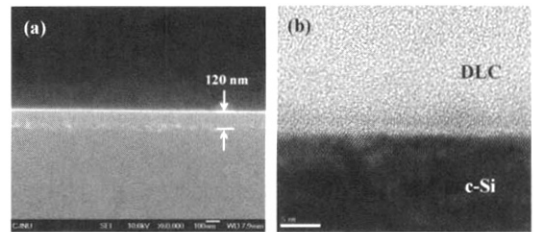


그림 1. 열처리 전 DLC 박막의 단면 이미지, (a) 단면 SEM 이미지, (b) 단면 TEM 이미지.

Fig. 1. Images of the as-deposited DLC film, (a) cross-sectional SEM image, (b) cross-sectional TEM image.

3. 결과 및 고찰

열처리 온도에 따른 DLC 박막의 구조적 분석을 위하여 라만 분석과 XPS 분석을 수행하였다. 그림 2(a)에 열처리 온도에 따른 DLC 박막의 라만 스펙트럼을 정리하였다. 모든 스펙트럼은 가우시안 피팅을 사용하여 D 피크와 G-피크로 분리하였다. 피팅으로 구한 G-피크의 위치와 I_D/I_G 비를 그림 2(b)에 정리하였다. 열처리 온도가 증가할수록 G-피크의 위치와 I_D/I_G 비가 1510 cm^{-1} 에서 1548 cm^{-1} 로 1.78에서 3.4로 각각 증가하였다. Dillon 등 [6]은 낮은 온도에서 합성한 DLC 박막의 G-피크의 위치가 낮은 파장대로 이동하고 I_D/I_G 비가 감소하는 현상은 탄소 원자의 결합각과 관련된 무질서도와 threefold-coordinated crystallites의 형성에 필요한 활성화 에너지의 부족으로 생긴다고 보고하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 I_D/I_G 비가 증가하는 것은 열처리에 의해 DLC 박막이 미세 결정질 흑연화 (nano-crystalline graphite)되어[7] sp^2 cluster의 밀도 증가에 따른 DLC 박막의 sp^2 함유량 증가를 의미하며, G-피크의 위치가 높은 파장대로 이동하는 것도 DLC 박막내의 sp^2/sp^3 비가 증가하였음을 의미한다[8]. 이러한 결과는 높은 열처리 온도에서 확산 메커니즘 (diffusion mechanism)이 향상되어 DLC 박막의 흑연화가 촉진되었기 때문이다.

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)는 물질을 이루고 있는 원자의 core level 전자의 결합에너지가 원소마다 차이를 이용하여 박막내의 원소분석과 조성분석에 사용되는 분석법으로, 최외각 전자가 이중 원소와 결합했을 때 core level에 있는 전자의 결합에너지의 화학적 이동 (chemical shift)을 통해 다른 원소와의 결합상태를 확인할 수 있는 분석방법이다[9].

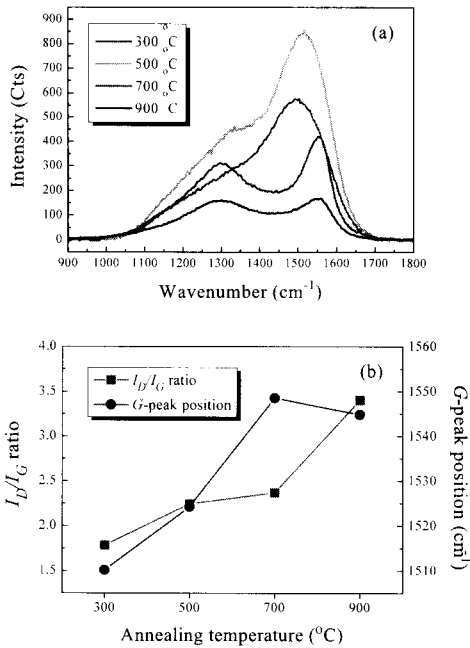


그림 2. 열처리 온도에 따른 DLC 박막의 Raman 분석, (a) Raman 스펙트럼, (b) I_D/I_G 비와 G-피크의 위치.

Fig. 2. (a) Raman spectra of DLC films as a function of annealing temperature, (b) I_D/I_G ratios and G-peak positions extracted from Raman data.

그림 3은 열처리 온도에 따른 전형적인 XPS survey 스펙트럼을 보여주고 있다. 284.9 eV와 532.5 eV에서의 두개의 피크는 C1s와 O1s 레벨에서의 광전자 여기에 의해 발생한 것이며, 이는 DLC 박막이 많은 양의 탄소 원자와 작은 양의 산소 원자로 구성되어있음을 의미한다. 다이아몬드(sp^3)와 흑연(sp^2)의 C1s 피크 위치는 각각 291.4 eV와 284.4 eV이며[10], 만약 DLC 박막이 sp^3 와 sp^2 의 두 가지 형태의 탄소 구성으로 이루어졌다면, DLC 박막의 C1s 피크는 이 두 가지 탄소 구성으로 deconvolution 될 수 있다.

그림 4(a)에 열처리 온도에 따른 C1s 스펙트럼을 정리하였다. 열처리 온도가 증가할수록 C1s 스펙트럼의 피크가 낮은 결합 에너지 (binding energy) 쪽으로 이동하였다. 이것은 열처리에 따라 DLC 박막내의 탄소 결합 에너지가 감소하였기 때문이며, 또한 이러한 이동은 전하 효과 (charging effect)와 화학적 이동의 영향이다[9]. 열처리 온도

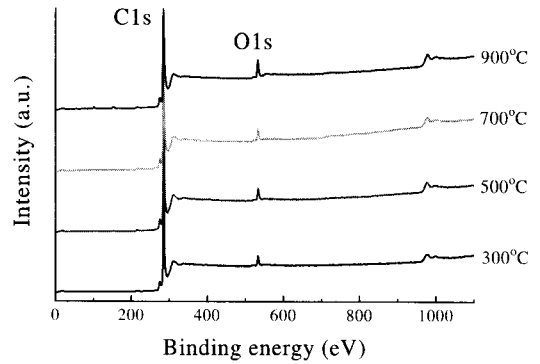


그림 3. 열처리 온도에 따른 DLC 박막의 XPS survey 스펙트럼.

Fig. 3. XPS survey spectrum as a function of annealing temperature.

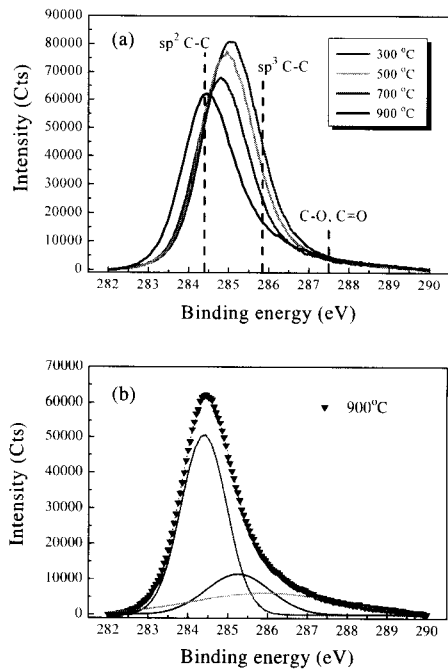


그림 4. 열처리 온도에 따른 DLC 박막의 XPS 분석, (a) C1s spectra, (b) 900 °C C1s 스펙트럼의 deconvolution.

Fig. 4. XPS analysis as a function of annealing temperature, (a) C1s spectra, (b) deconvolution of annealed DLC film at 900 °C.

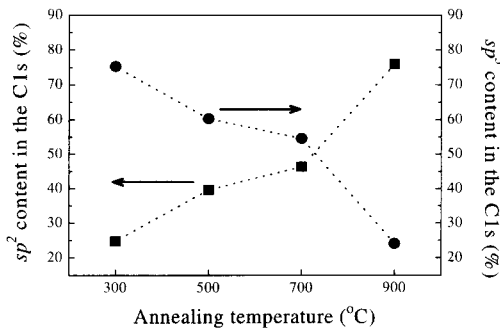


그림 5. 열처리 온도에 따른 DLC 박막의 sp^2 , sp^3 함유량.

Fig. 5. The sp^2 and sp^3 contents in % of DLC film as a function of annealing temperature.

에 따른 C1s 스펙트럼을 sp^2 C-C 결합과 sp^3 C-C 결합 그리고 C-O (C=O) 결합에 해당하는 세 개의 피크 (284.4, 285.8, 287.5 eV)로 deconvolution하였다. 그림 4(b)에 deconvolution된 900 °C의 C1s 스펙트럼을 정리하였다. 이러한 방법으로 모든 스펙트럼을 deconvolution하여 구해진 intensity 면적비를 사용하여 C1s 피크상의 sp^2 와 sp^3 함유량을 계산하였다. 그림 5에 계산된 sp^2 와 sp^3 함유량을 정리하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 DLC 박막의 sp^3 함유량은 75.2 %에서 24.1 %로 감소하였고, sp^2 함유량은 24.8 %에서 75.9 %로 증가하였다. 이는 라만 분석에서 살펴본 결과와 일치하며, 열처리 온도가 증가할수록 DLC 박막내의 sp^3 C-C 결합이 sp^2 C-C 결합으로 변하면서 sp^2 탄소 결합이 증가하였음을 의미한다.

열처리된 각각의 DLC 표면위에 2~3 μ l의 물방울을 떨어뜨린 다음 측면에 설치되어 있는 카메라를 통해 기록된 이미지를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 그림 6은 본 실험에서 측정된 열처리 전 DLC 박막의 접촉각 측정 이미지이다. 열처리 전 DLC 박막의 접촉각은 77°이다. 열처리된 DLC 박막을 그림 6의 방법으로 접촉각을 측정하여 열처리 온도에 따른 접촉각의 변화를 그림 7(a)에 정리하였다. 300 °C의 온도에서 열처리한 경우 접촉각은 83.5°의 값을 가지고 열처리 전 as-deposited DLC 박막의 경우(77°)보다 접촉각이 증가하였으며, 열처리 온도가 증가함에 따라서 접촉각이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 열처리

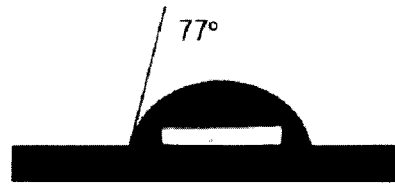


그림 6. 열처리 전 DLC 박막의 표면 접촉각 측정.
Fig. 6. Surface contact angle measurement of as-deposited DLC film.

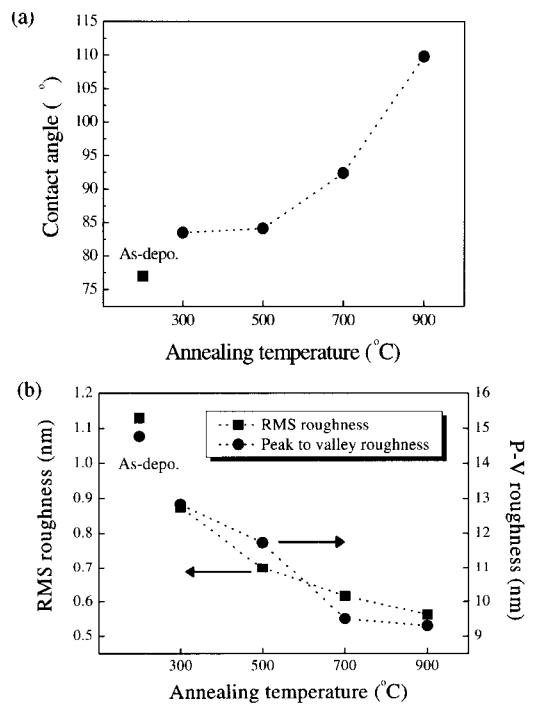


그림 7. 열처리 온도에 따른 DLC 박막의 표면 분석, (a) 접촉각의 변화, (b) 거칠기의 변화.

Fig. 7. Surface profile of DLC film as a function of annealing temperature, (a) contact angle, (b) surface roughness.

를 통해서 박막 표면의 표면에너지 (surface energy)의 변화가 생겼음을 의미한다. 일반적으로 소수성 박막 표면의 접촉각은 70° 이상의 값을 나타낸다 [1]. 따라서 모든 경우의 DLC 박막은 소수성 박막이고 열처리를 통해서 박막의 소수성이 향상되었음을 의미한다.

그림 7(b)에 정리된 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 의 영역을 스캔하여 구한 박막의 표면 거칠기는 열처리 온도가 증가함에 따라 RMS 거칠기와 P-V 거칠기 모두 감소하고 있다. 일반적으로 박막 표면의 거칠기가 감소할수록 접촉각이 증가한다고 알려져 있으며 [12], He 등[13]은 DLC 박막내의 수소 함유량의 감소는 광학적 밴드갭 에너지의 감소와 접촉각의 증가를 도모한다는 실험적인 결과를 보고하였다. 따라서 열처리 온도의 증가에 따라 DLC 박막내의 수소 함유량이 줄어들며 sp^2 함유량의 증가와 미세 결정질 흑연화의 영향으로, 열처리 온도의 증가에 따라 접촉각이 증가하고 박막의 거칠기가 감소하는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 메탄과 수소 가스를 반응가스로 사용하여 PECVD 방식으로 합성한 DLC 박막의 열처리온도에 따른 박막의 구조적 특성과 박막 표면 변화를 살펴보았다. Raman 분석을 통해 열처리 온도가 증가할수록 G-피크의 위치와 I_D/I_G 비가 $1510\ \text{cm}^{-1}$ 에서 $1548\ \text{cm}^{-1}$ 로 1.78에서 3.4로 각각 증가하는 것을 확인하였다. XPS 분석을 통해 열처리 온도가 증가할수록 DLC 박막내의 sp^3 C-C 결합이 sp^2 C-C 결합으로 변하면서 sp^2 탄소 결합이 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해 열처리온도가 증가할수록 DLC 박막이 흑연화됨을 확인할 수 있었다. 열처리 온도에 따른 박막의 표면분석을 통해, 열처리 온도의 증가에 따라 sp^2 함유량의 증가와 미세 결정질 흑연화의 영향으로, 고온의 열처리 시 접촉각이 증가하고 박막의 거칠기가 감소하는 것을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구센터사업 (센터번호: R-11-2000-086-000-0) 지원과 2006년도 성균관대학교 Post-Doc. 연구지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 8, p. 428, 1999.
- [2] S. W. Glunz, A. Grohe, M. Hermle, M. Hofmann, S. Janz, T. Roth, O. Schultz, M. Vetter, I. Martin, R. Ferré, S. Bermejo, W. Wolke, W. Warta, R. Preu, and G. Willeke, "Comparison of different dielectric passivation layers for application in industrially feasible high-efficiency crystalline silicon solar cells", *Proc. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, Spain, p. 572, 2005.
- [3] T. A. Friedmann, K. F. McCarty, J. C. Barbour, M. P. Siegal, and D. C. Dibble, "Thermal stability of amorphous carbon films grown by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, p. 1643, 1996.
- [4] 주병권, 정재훈, 김 훈, 이상조, "몰리브덴 텅sten계 방출 소자의 제조 및 다이아몬드 상 카본의 코팅 효과", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 7호, p. 508, 1998.
- [5] W. S. Choi, B. Y. Hong, Y. S. Jeon, K. H. Kim, and J. S. Yi, "Synthesis and characterization of diamond-like carbon protective AR coating", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 45, p. S864, 2004.
- [6] R. O. Dillon, J. A. Woollam, and V. Katkanant, "Use of raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films", *Phys. Rev. B.*, Vol. 29, p. 3482, 1984.
- [7] Z. Tang, Z. J. Zhang, K. Narumi, Y. Xu, H. Naramoto, S. Nagai, and K. Miyashita, "Effect of mass-selected ion species on structure and properties of diamond-like carbon films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, p. 1959, 2001.
- [8] J. W. Ager III, S. Anders, A. Anders, and L. G. Brown, "Effect of intrinsic growth stress on the Raman spectra of vacuum-arc-deposited amorphous carbon films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, p. 3444, 1995.
- [9] D. Briggs and M. P. Seah, "Practical surface analysis", 2/e, John Wiley & Sons Ltd, p. 119, 1990.
- [10] T. Y. Leung, W. F. Man, P. K. Lim, W. C. Chan, F. Gaspari, and S. Zukotynski, "Determination of the sp^3/sp^2 ration of a-C:H by XPS and XAES", *J. Non-Cryst.*

- Solids., Vol. 254, p. 156, 1999.
- [11] S. Adachi, T. Arai, and K. Kobayashi, "Chemical treatment effect of Si(111) surfaces in F-based aqueous solutions", J. Appl. Phys., Vol. 80, p. 5422, 1996.
- [12] I.-S. Bae, S.-H. Cho, S.-B. Lee, Y. Kim, and J.-H. Boo, "Growth of plasma-polymerized thin films by PECVD method and study on their surface and optical characteristics", Surf. Coat. Tech., Vol. 193, p. 142, 2005.
- [13] X.-M. He, M. Hakovirta, and M. Nastasi, "Structure and properties of fluorine and boron co-alloyed diamond-like carbon films", J. Phys.: Condens. Matter., Vol. 16, p. 8713, 2004.