

FVA 증착법에 의해 합성된 ta-C 박막의 구조 및 물성 제어

이철승^{***†} · 신진국^{**} · 김종국^{***} · 이광렬[†] · 윤기현^{*}

[†]한국과학기술연구원 미래기술연구본부, ^{*}연세대학교 세라믹 공학과,
^{**}전자부품연구원 나노응용기술사업단, ^{***}한국기계연구소 박막공정그룹
(논문접수일 : 2001년 8월 31일)

The control of the structure and properties of tetrahedral amorphous carbon films prepared by Filtered Vacuum Arc

Churl Seung Lee^{***†}, Jin-Koog Shin^{**}, Jong-Kuk Kim^{***}, Kwang-Ryeol Lee[†], and Ki Hyun Yoon^{*}

[†]Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

^{*}Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

^{**}Nano-application Technology Project Office, Korea Electronics Tech. Ist., PyungTaek 451-865

^{***}Thin Film Process Group, Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010

(Received August 31, 2001)

요 약

진공 여과 음극 아크(Filtered Vacuum cathodic Arc, FVA) 증착법을 이용하여 초경질 다이아몬드상 카본 박막(tetrahedral amorphous carbon, ta-C)을 합성하였다. FVA 증착법은 이온화율이 높고, 치밀한 다이아몬드상 카본 박막 증착에 적당한 이온 에너지를 갖는 등의 장점을 갖고 있다. 하지만, 이때의 카본 이온 에너지는 아크 소스의 조작만으로는 쉽게 조절되지 못한다는 단점을 갖고 있다. 다양한 물성 조절을 위해, 본 연구에서는 기판에 바이어스 전압을 인가하여 ta-C 박막의 기계적 물성을 제어하였다. 기판의 바이어스 전압이 증가함에 따라, 기계적 물성 및 밀도는 바이어스 전압이 -100 V인 경우에 최대값을 보였다. 최대 경도값 및 밀도는 각각 55 ± 3 GPa, 3.6 ± 0.4 g/cm³로 이는 RF PACVD나 이온 빔으로 증착되는 DLC의 3~5배에 이르는 값이다. 조성 및 구조 분석은 Raman spectroscopy와 NEXAFS spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 각 바이어스 전압에 따른 박막의 물성 변화는 박막 내의 sp²와 sp³ 혼성결합 비율의 변화의 관점으로 이해할 수 있었다.

Abstract

Tetrahedral amorphous carbon(ta-C) films were deposited by the filtered vacuum arc(FVA) process. The FVA process has many advantages such as high ionization ratio and the ion energy, which is suitable for dense amorphous carbon film deposition. However, the energy of the carbon ion cannot be readily controlled by manipulating the arc source parameters. In order to control the film properties in wide range, we investigated the dependence of the film properties on the substrate bias voltage. The mechanical properties and the density of the film exhibit the maximum values at about -100 V of the bias voltage. The maximum values of hardness and density were respectively 54 ± 3 GPa and 3.6 ± 0.4 g/cm³, which are 3 to 5 times higher than those of the films deposited by RF PACVD or ion beam process. The details of the atomic bond structure were analysed by Raman and NEXAFS spectroscopy. The change in the film properties for various bias voltages could be understood in the view of the sp² and sp³ bond fraction in the deposited films.

1. 서 론

진공 여과 아크(Filtered Vacuum Arc, FVA) 증착법은 evaporation이나 스퍼터링 등 다른 물리적 증착 방법에 비해 이온 에너지가 높고, 이온 flux가 높은 특성을 갖기 때문에 증착율이 비교적 높고, 밀착력이 뛰어나며, 치밀한 박막의 합성이 가능하다 [1,2]. FVA의 주요 원리는 고체상의 타겟을 음극부로 하여 아크 발생으로 방출되는 이온을 연속적으로 증발, 이온화, 가속시켜 기판에 증착하는 것이다. 여기에 자기장의 효율적인 배치와 덕트의 설계로 아크플라즈마를 제어하여 좁으므로써, 불필요한 거대입자(macroparticle)를 플라즈마 경로로부터 효과적으로 이탈시켜 제거한다 [3]. FVA 증착법의 가장 큰 특징은 높은 이온화율과 좁은 이온 에너지 분포이다. 흑연을 음극부로 사용할 경우에 발생하는 탄소 이온의 이온화율은 거의 95%에 달하고 대부분의 이온이 25 eV 범위의 에너지를 갖는다 [4].

다이아몬드상 카본(Diamond-like carbon, DLC) 박막은 다이아몬드와 유사한 기계적 특성과 광학적 특성을 가지고 있으면서도, 표면 평활도가 높고 저온 합성이 가능하기 때문에 고체 윤활막이나 표면 보호막 등 많은 분야에서 응용이 활발히 연구되고 있는 재료이다. DLC 박막의 기계적 특성과 구조는 합성에 이용되는 이온의 에너지와 밀접한 관계가 있다는 것은 잘 알려져 있다 [5,6]. 특히 카본의 이온 에너지가 20 eV~100 eV 인 경우에 매우 치밀한 DLC 박막이 합성된다고 보고되고 있다 [7,8]. 따라서 카본의 이온에너지가 25 eV 부근에 집중적으로 분포하는 FVA 법을 DLC 박막에 적용할 경우 다른 공정에 비해 월등한 기계적 특성을 갖는 경질 DLC 박막의 합성이 가능하다. 최근 이러한 FVA 법으로 제조된 초경질 DLC 박막은 sp^3 분율이 매우 높고, 거의 다이아몬드에 가까운 기계적 특성 및 밀도 등으로 인해 tetrahedral amorphous carbon(ta-C) 혹은 amorphous diamond(a-D)라고 불리며, 이에 대한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다 [9-11].

Ta-C 박막의 다양한 응용을 위해서는 물성의 조절이 필수적이며, 이를 구현하기 위해서는 기판에 도달하는 카본 이온의 에너지 조절이 가능해야 한다. 그러나 FVA 증착법의 경우, 이온 에너지의 조

절이 아크 이온 소스 parameter만으로는 용이하지 못하다는 단점을 갖고 있다. 본 연구에서는 FVA 공정 중 기판에 바이어스 전압 전압을 추가로 인가하여 이온의 에너지를 변화시킴으로써 박막의 화학적 결합 양상을 제어하고자 하였다. 또한 인가된 바이어스 전압에 따라 발생하는 박막의 구조 및 물성 변화를 체계적으로 조사하였다. 본 연구에서는 바이어스 전압에 따른 기계적 특성의 변화는 주로 박막내의 sp^3 혼성 결합 분율과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 연구에서 사용된 합성 장치의 모식도이다. 진공 여과 아크 이온 소스로는 Commonwealth Scientific Corporation의 CAF-38XY를 사용하였다. 이온 소스는 크게 음극부, 양극부, 여과장치, raster 장치로 이루어져 있다. 음극부에는 아크 안정성을 향상시켜 주는 solenoidal 형의 자기장치가 부착되어 있으며, cusp 형 자기장 구조를 갖도록 인출 자장과 소스 자장의 극성이 반대로 구성되어 있다. 여과 장치는 내경 152 mm, 외경 203 mm 크기의 튜브형 자기장치가 부착된 45° 구부러진 덕트이고 내부에는 거대입자의 rebound를 방지하기 위한 수십 개의 baffle이 설치되어 있다. 이 여과 장치 부분은 아크 소스로부터 기판으로 나오는 아크 플라즈마 제트를 자기장을 이용하여 행로를 꺾어 좁으므로써, 거대입자가 그들의 관성으로 인해 행로를 이탈하여 기판에 도달하지 못하도록 하여 효과적으로 거대입자를 제거한다. Raster 장치는 아크 플라즈마 제트를 균일

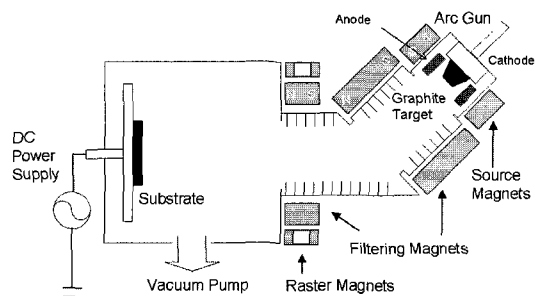


그림 1. Schematics of KIST Filtered Vacuum Arc deposition system.

하게 흔들어 줌으로써 균일한 증착을 가능케 한다. FVA 출구로부터 43 cm 떨어진 시편홀더에 장착된 시편의 균일 증착 면적을 최대 15×15 cm² 이다. 시편 홀더는 DC 바이어스 전압을 인가할 수 있도록 chamber와 절연되어 있으며, 증착시 시편의 급격한 온도상승을 막기 위해 냉각수가 순환되도록 하였다. 각 시편들은 습식 세척공정을 거친 후, chamber 내에서 아크를 작동시킨 상태 하에 아르곤 가스를 주입하면서 -700 V 바이어스 전압을 1분간 인가하여 건식 세척공정을 선행하였다. 그 후 각각 0~500 V 까지 50 V의 간격으로 기판 바이어스 전압을 변화시켜 박막을 증착하였다. 이때의 압력은 high 10⁵ torr 정도를 유지시켰다. 사용된 시편은 525 μm 두께의 (100) Si wafer와 잔류 응력 측정을 위한 100 μm 두께의 (100) Si 스트립 (5×50 mm)이다. 합성 시간을 조절하여 막의 두께는 100±10 nm가 되도록 하였다.

합성된 박막의 조성은 Auger Electron Spectroscopy와 Rutherford Back Scattering을 이용하여 측정하였다. 그림 2는 합성된 박막의 대표적인 Auger 스펙트럼들이다. 실험에 사용된 모든 바이어스 전압 범위에서 탄소 이외에는 어떠한 불순물도 박막내에서 관찰되지 않았으며, 이러한 사실은 중원소 분석에 유리한 RBS에 의해서도 확인되었다. 나노 indentation 방법을 이용하여 경도와 elastic modulus를 측정하였고 측정시 기판의 영향을 배제하기 위해 나노 indenter의

압입 깊이는 필름 두께의 5 % 이내로 하였다. Oliver와 Pharr의 방법을 이용한 load-displacement curve 분석을 통해 경도와 elastic modulus를 결정하였다 [12]. 박막의 잔류 응력은 스트립 시편의 곡률 반경을 측정하여 박막/기판 복합체의 평형 방정식으로부터 계산하였다 [13]. Ta-C 박막의 원자 결합 구조는 Raman spectroscopy와 Near-Edge X-ray-Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 기판에 인가된 바이어스 전압에 따른 ta-C 박막의 잔류 응력 변화이다. 기판에 인가된 바이어스 전압이 0 V에서 -50 V로 증가되면, 잔류 응력은 4.3 GPa에서 7.2 GPa로 증가한다. 그러나 바이어스 전압이 -100 V 이상이 되면 잔류 응력은 다시 감소하여 -500 V인 경우에 잔류 응력은 약 3 GPa까지 감소하였다. 각 시편의 RBS 스펙트럼으로부터 구한 박막의 밀도 변화 또한 바이어스 전압에 따른 잔류 응력 변화 거동과 같은 경향을 보였다. 바이어스 전압이 -100 V 부근에서 가장 치밀한 박막이 얻어지며, 이때의 밀도는 3.6±0.4 g/cm³으로 이는 이온 빔 스퍼터링(2.3 g/cm³)이나, 마그네트론 스퍼터링법(2.1 g/cm³)에 의해 제작되는 DLC 박막의 밀도보다 매우 높은 값이다 [9].

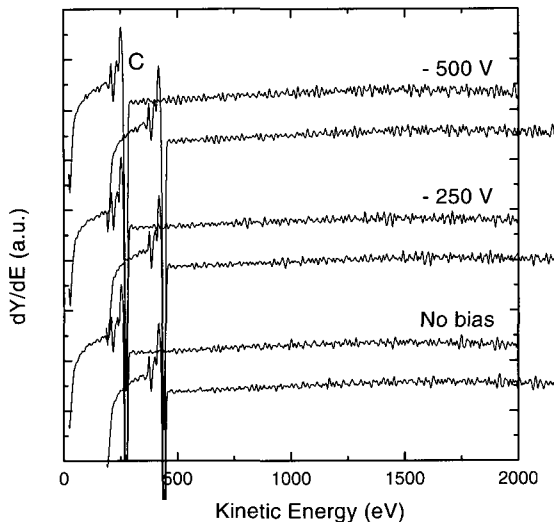


그림 2. Auger spectra of ta-C films.

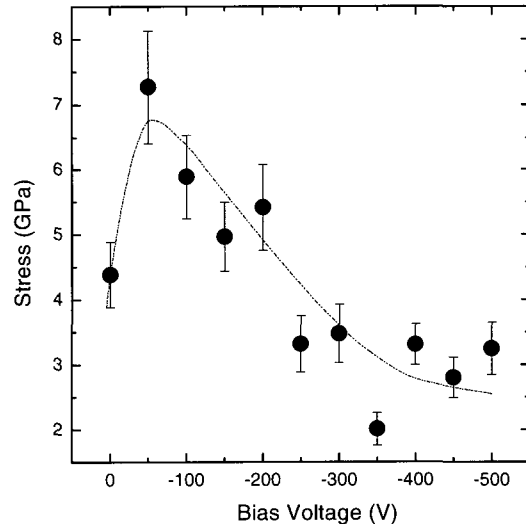


그림 3. Residual stress versus bias voltage.

그림 4는 나노 indentation 방법에 의해 측정된 바이어스 전압에 따른 박막의 경도 변화이다. 박막의 경도는 바이어스 전압이 증가함에 따라 -50 V 근처에서 55 GPa까지 증가하다가 -150 V를 지나면 다시 감소하여 -500 V에서 33 GPa의 값을 가지고 있었다. 이는 RF PACVD나 이온 빔 증착법으로 합성된 DLC 박막의 경도에 비해 3~5배 정도 큰 값이다 [14]. (나노 indentation 측정 시, indenter의 압입 깊이를 박막 두께의 5 % 이내로 하더라도, 박막의 두께가 100 nm 정도로 얇은 경우에는 반드시 기판 효과에 의한 under-estimation을 고려해야한다 [15]. 한편, 높은 잔류 응력을 갖는 박막의 경우에는 경도값이 over-estimation되는 경향이 있다고 알려져 있다 [16]. 본 잔류 응력과 경도가 동일한 구조적 변화에 의존하여 같은 변화 거동을 보이므로 경도가 높으면 잔류 응력에 의한 over-estimation이 증가하는 반면 기판의 영향에 의한 under-estimation 역시 증가하는 것으로 기대된다. 본 연구에서는 이 두 가지 오차 요인의 상보적인 작용으로 그 오차 범위는 작다고 전제하였다.) 이러한 변화 거동은 앞서 살펴본 잔류 응력 및 밀도의 변화 거동과 동일하다. 이는 잔류 응력과 경도 그리고 박막 밀도의 변화가 동일한 구조적 변화에 기인하고 있음을 보여주고 있다.

기판에 인가된 바이어스 전압에 따른 기계적 물성 및 밀도 실험 결과로부터 ta-C 박막의 물성이 기

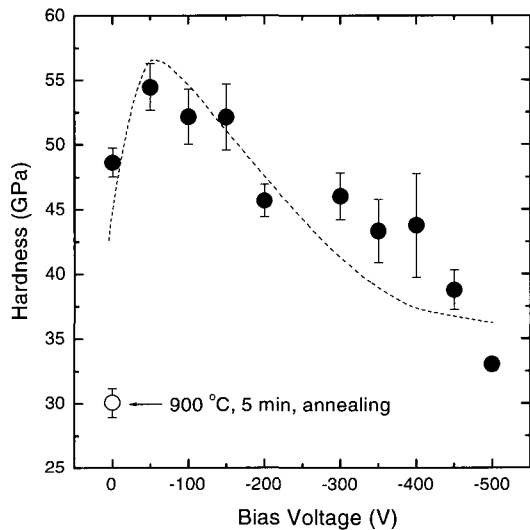


그림 4. Hardness of ta-C films and annealed sample.

판에 인가된 바이어스 전압에 따라 크게 변하고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 FVA 증착법에서 기판의 바이어스 전압 인가에 의해 기판에 도달하는 탄소 이온의 에너지를 효과적으로 제어할 수 있음을 보여주고 있는데, 이는 95 %가 넘는 높은 이온화를 때문이다. 바이어스 전압에 따른 박막 구조의 변화는 Raman과 NEXAFS spectroscopy을 이용하여 분석하였다. Raman spectroscopy는 다이아몬드나 DLC 박막의 구조를 조사하는데 광범위하게 사용되고 있는 매우 유용한 비파괴 분석 방법이다. 그림 5는 합성된 박막과 열처리한 박막의 Raman 스펙트럼이다. Ta-C 박막의 Raman 스펙트럼은 CVD 등으로 합성된 수소 함유 DLC 박막의 스펙트럼과 비교하여 몇 가지 특징을 갖고 있다. 첫째, 모든 박막의 Raman 스펙트럼에서 900 cm^{-1} 근처에서 Si의 2차 peak을 관찰할 수 있었다. 이것은 박막이 매우 투명하다는 것은 의미하는데, 이러한 경향을 Tay 등은 ta-C 박막내의 sp^3 결합을 하고 있는 탄소의 비율이 높기 때문이라고 설명하고 있다 [10]. 둘째, CVD 등으로 합성된 DLC 박막의 스펙트럼의 강도에 비해 ta-C 박막의 Raman 스펙트럼의 강도가 매우 낮다는 것이다. sp^2 결합에 대한 Raman sensitivity는

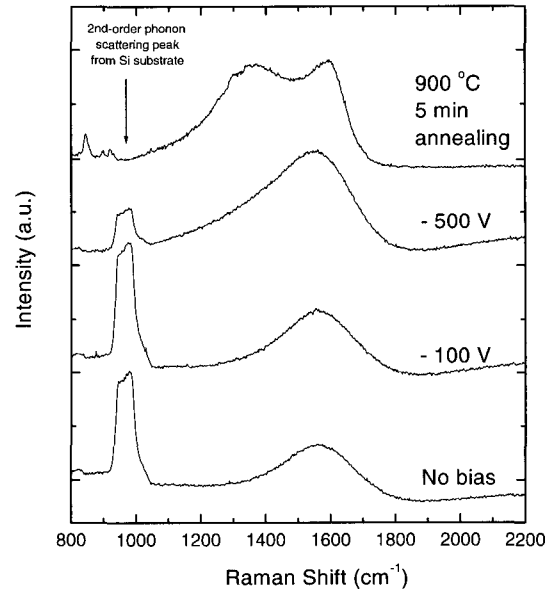


그림 5. Raman spectra of ta-C films and annealed sample. Numbers on the spectra correspond to bias voltage.

sp^3 결합의 경우에 비해 50배 이상 민감한 것으로 알려져 있다 [10]. 따라서 ta-C 박막의 Raman 스펙트럼의 강도가 낮다는 것은 박막내의 sp^2 결합의 양이 다른 DLC 박막들에 비해 상대적으로 작다는 것을 의미한다. 셋째, D-peak이 매우 작아 스펙트럼의 모양이 상당히 대칭적이라는 점이다. 일반적으로 DLC 박막의 Raman 스펙트럼은 D-peak(1355 cm^{-1})과 G-peak(1580 cm^{-1}) 두 개의 Gaussian peak으로 분리된다 [17]. 그러나, ta-C 박막의 Raman 스펙트럼의 경우 이러한 대칭적 특성으로 인해 fitting 시 D-peak의 uncertainty가 매우 커지므로 해석에 주의를 요한다. Praver 등은 이러한 점을 고려하여 single skewed lorentzian peak fitting을 이용하여 ta-C의 Raman 스펙트럼을 분석한 연구 결과를 발표한 바 있다 [18].

그림 5에서 보는 바와 같이 바이어스 전압 증가에 의해 물성이 저하될수록 Raman 스펙트럼의 강도가 증가하고, 모양 또한 비대칭적으로 변하는 것을 볼 수 있다. 또한 Si의 2차 peak의 강도도 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 변화거동은 그림 5에 함께 도시한 열처리 시편의 스펙트럼의 경우에 보다 뚜렷해진다. 이 시편은 급속 열처리 장치를 이용하여, 바이어스 전압을 인가하지 않고 제작한 ta-C 박막을 5분간 아르곤 분위기에서 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 로 열처리한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 열처리한 시편의 Raman 스펙트럼의 경우, D-peak과 G-peak의 분리가 확연하고, 전체적인 강도가 증가하며 Si의 2차 peak이 사라진 것을 볼 수 있다. 이는 열처리에 의해 박막의 구조 완화가 이루어져, 보다 안정한 상인 sp^2 결합이 급격히 증가되기 때문이다 [19]. 박막내의 sp^2 결합의 증가는 그림 4에서 보는 같이 열처리 시편의 경도가 30 GPa로 급격히 감소하는 것으로부터 다시 한번 확인 할 수 있다. 따라서 바이어스 전압에 따른 ta-C 박막의 물성 및 Raman 스펙트럼의 변화는 이러한 박막내의 sp^2 결합 분율의 변화와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 1000에서 2000 cm^{-1} 구간에서 관찰되는 탄소의 Raman 스펙트럼을 G-peak과 D-peak으로 분리하여 fitting하고, uncertainty가 가장 작은 G-peak의 위치변화를 조사하였다. 그림 6은 기관의 바이어스 전압 변화에 따른 G-peak 위치의 변화이다. 기관의 바이어스 전압이 -50 에서 -100 V 사이

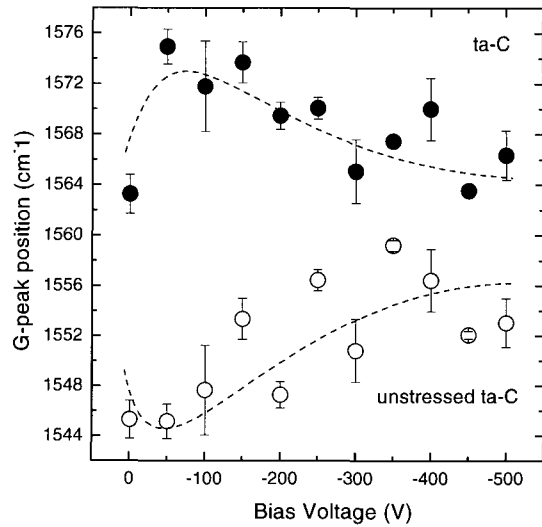


그림 6. G-peak position versus bias voltage.

일 때, G-peak은 가장 높은 파수에 위치하며, 바이어스 전압이 증가함에 따라 낮은 파수 쪽으로 이동하고 있다. 이러한 G-peak의 위치 변화 거동은 박막의 기계적 물성 변화의 거동과 일치한다. 일반적으로 DLC 박막의 G-peak은 박막의 특성이 흑연화됨에 따라 큰 파수 쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있다[20]. 본 연구에서도 흑연화가 이루어진 열처리 시편의 경우, G-peak의 위치는 $1595.5 \pm 0.41\text{ cm}^{-1}$ 로, 열처리하지 않은 ta-C 박막의 값보다 높은 파수 쪽으로 이동한 것을 확인하였다. 그러나, 그림 3과 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 ta-C의 경우에는 박막의 물성이 다이아몬드에 가까울수록 G-peak이 높은 쪽에 위치하였다. 이러한 상반된 현상은 ta-C 박막의 높은 잔류 응력에 기인하는 것으로 알려져 있다. Anders 등은 박막의 잔류 응력이 낮아질 경우 G-peak은 낮은 쪽으로 이동함을 밝혀내고, 이는 phonon mode의 lower shift와 관련됨을 설명한 바 있다 [21]. Shin 등은 ta-C 박막의 G-peak의 위치변화를 조사할 때, 잔류 응력의 영향을 완전히 배제시키면 G-peak의 위치변화는 구조적인 정보만을 보이고, 이때의 G-peak의 위치는 응력 1 GPa 당 4.1 cm^{-1} 씩 높은 파수 쪽으로 shift된다고 발표하였다 [22]. 본 연구에서도 식각 공정을 통해 기관을 제거해 줌으로써 응력의 영향을 배제시킨 시편의 G-peak 위치변화를 그림 4에 함께 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, unstressed

ta-C 박막의 G-peak 위치는 바이어스 전압이 증가함에 따라서 높은 파수 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 바이어스 전압이 증가할수록 박막의 특성이 흑연화되는 것을 의미한다 [20].

NEXAFS spectroscopy는 전체적인 결합 형태에 대한 거시적인 정보를 주는 Raman spectroscopy와 달리 탄소의 K edge의 X-선 흡수를 통해, 탄소 혼성 결합의 상태 및 분포에 대한 정보를 명확히 제공한다 [23]. DLC 박막의 원자간 결합은 sp^2 와 sp^3 결합이 혼재되어 있다. NEXAFS는 이러한 혼성 결합과 직접적인 관련 있는 π 결합과 σ 결합 중, 탄소의 K edge에서의 sp^2 결합의 $1s \rightarrow \pi^*$ 공명으로 인한 흡수 peak를 명확히 구분하기 때문에 sp^2 혼성 탄소 결합의 분율을 정량적으로 측정하는데 이용된다 [24]. 그림 7은 기판 바이어스 전압 변화에 따른 NEXAFS 스펙트럼들이다. 비교를 위해 흑연과 900 °C에서 5분간 열처리한 시편의 스펙트럼도 함께 도시하였다. 각 스펙트럼은 300 eV 부근의 최고 peak의 강도를 1로 하여 노말라이즈하였다. 285 eV 부근의 peak은 탄소 sp^2 결합의 $1s \rightarrow \pi^*$ 공명으로 인한 즉 π^*_{C-C} 에 의한 흡수 peak이다 [23]. 290 eV부터 310 eV 사이는 sp^2 결합의 $1s \rightarrow \sigma^*$ 공명 및 sp^3 결합의

$1s \rightarrow \sigma^*$ 공명으로 흡수 peak들이 중첩되어 있다 [19]. ta-C 박막의 스펙트럼 중, 286.8 eV peak은 표면에 존재하는 산소에 의한 π^*_{C-O} 에 의한 것이고, 287.8 eV 부근의 peak은 표면의 탄소 dangling bond의 수소 흡착에 의한 σ^*_{C-H} 에 기인한다 [25]. 100% sp^2 결합을 갖는 흑연의 스펙트럼 중 285 eV 부근의 peak은 π^*_{C-C} 에 의한 것인데, ta-C 박막의 스펙트럼들과 비교해보면 이 peak의 강도가 매우 높음을 알 수 있다.

정량적인 고찰을 위해 각 peak의 강도를 바이어스 전압에 따라 조사하였다. 그림 8은 285 eV 부근의 π^*_{C-C} peak과 288 eV 부근의 σ^*_{C-H} peak의 강도를 나타낸 것이다. π^*_{C-C} peak은 sp^2 결합에 기인하는 것으로 기계적 물성이 가장 좋은 즉 기판 바이어스 전압이 -50에서 -100 V 사이의 박막에서의 peak의 강도가 가장 낮게 나타났다. 바이어스 전압이 -100 V 이상이 되면 이 peak의 강도는 다시 증가한다. 이러한 결과는 바이어스 전압이 -100 V 이상이 되면 박막 내에 점진적인 sp^2 분율의 증가가 이루어진다는 것을 의미한다. 반면, σ^*_{C-H} peak은 기판 바이어스 전압이 -50에서 -100 V인 경우에 가장 높은 강도를 보이고 -100 V 이상이 되면 다시 강도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 바이어스 전압에 따른 기계적인 물성 변화와 같은 변화 거동이다. Gutierrez

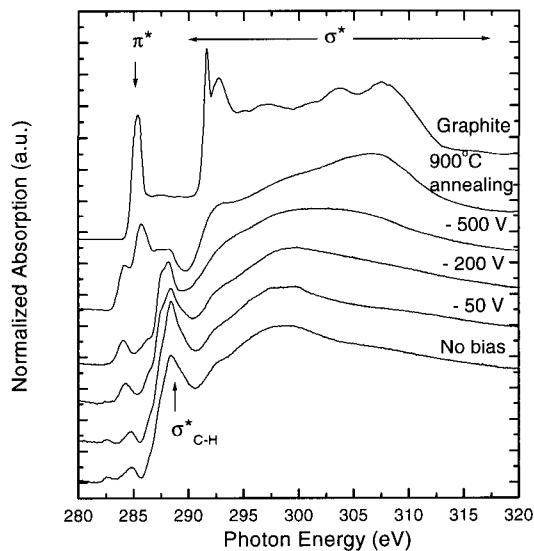


그림 7. NEXAFS spectra of ta-C films and annealed sample. Numbers on the spectra correspond to bias voltage. For comparison, the spectrum of graphite is shown on the top.

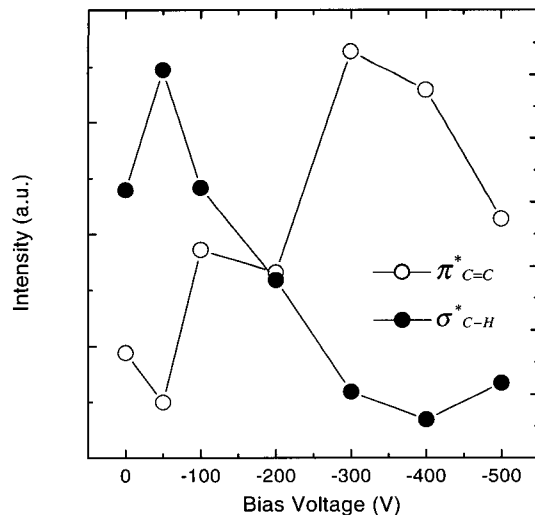


그림 8. The variation of peak intensity at π^*_{C-C} and σ^*_{C-H} versus bias voltage

는 이 σ^*_{C-H} peak은 표면의 dangling bond와 밀접한 관련이 있다고 발표한다 있다 [25]. 따라서, 그림 8의 data는 sp^3 분율이 높은 시편일수록 표면에 많은 수의 dangling bond를 갖게 되고, 따라서 대기중의 수소 흡착의 정도가 증진되는 것을 보여주고 있다. 한편, ta-C 박막의 σ^*_{C-H} peak과 비교하여 열처리한 시편의 σ^*_{C-H} peak의 강도가 저하되는 것을 볼 수 있다. 이는 열처리에 의해 박막 표면에 흡착되어 있던 수소의 탈락에 기인하는 것으로 판단된다.

Raman과 NEXAFS 스펙트럼들로부터 바이어스 전압에 따른 각 박막의 원자 결합 구조 변화는 다음과 같이 정리할 수 있다. 낮은 이온 에너지 영역에서 합성된 박막은 sp^2 결합이 많은 흑연화된 성질을 띄지만 -75 ~ -125 eV 부근의 높은 이온 에너지 영역 ($V_b = -50 \sim -100$ V)에서는 3차원적 interlink 양의 증가로 sp^3 결합이 최대가 되어 가장 치밀한 ta-C 박막이 합성된다. 하지만 너무 높은 이온 에너지 영역에서는, 즉 과도한 바이어스 전압이 인가되는 경우에는 heat flux 증가에 따른 기판의 온도 상승 효과로 인해 원자 결합구조가 완화되고, 이로 인해 보다 안정한 상인 sp^2 결합이 증가하게 된다 [26]. 바이어스 전압이 -150 V 이상이 되면 이러한 sp^2 결합의 증가가 발생하기 시작하며, 보다 안정한 상인 sp^2 분율의 증가는 결합 각도 및 길이의 왜곡을 완화하여 잔류 응력 감소를 야기하고, 3차원적인 interlink 양을 감소시켜 경도를 저하시킨다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 FVA 공정에서 기판에 인가되는 음의 바이어스 전압 조절을 통해 이온의 운동 에너지를 효과적으로 변화시킬 수 있으며 이에 따라 박막의 화학적 결합 양상을 체계적으로 제어할 수 있음을 보여주었다. 이는 이온화율이 높지만 좁은 이온 에너지 분포를 갖는 FVA 공정의 단점을 극복할 수 있는 방법으로서, 광범위한 물성의 ta-C 박막을 합성할 수 있다는 의미를 갖는다. 바이어스 전압을 인가함에 따라 박막의 경도 및 밀도는 증가하다가 -150 V 부터는 감소하는 경향을 보였다. 경도값은 32 ~ 55 GPa 범위를 갖고, 밀도는 $1.8 \sim 3.6 \pm 0.4$ g/cc

였다. 바이어스 전압이 -50 ~ -100 V 부근에서 가장 치밀하고 경도는 최고 55 GPa, 잔류 응력은 7.2 GPa의 값을 갖는 ta-C 박막을 합성하였다. Raman spectroscopy, NEXAFS 등의 원자 결합구조 분석 결과, ta-C 박막은 높은 sp^3 분율을 갖고 있으며, 바이어스 전압에 따른 효과적인 물성 제어는 sp^3 결합 분율의 변화에 기인하는 것임을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] D. A. Baldwin, S. Falabella, Livermore 38th Annual Technical Conference proceedings, Society of Vacuum Coaters 505/856-7188 (1995).
- [2] A. Anders, S. Anders, and I. G. Brown, J. Appl. Phys. **75**, 4900 (1994).
- [3] I. I. Aksenov, V. A. Belous, V. G. Padalka and V. M. Khoroshikh, Sov. J. Plasma Phys. **4**, 425 (1978).
- [4] P. J. Martin, S. W. Filipczuk, R. P. Netterfield, J. S. Field and D. R. Mckezie, J. Materials Science Lett. **7**, 410 (1988).
- [5] J. C. Angus, P. Koidl and S. Domitz : *Plasma Deposited Thin films*, J. Mort and F. Jansen(Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL. **103** (1996).
- [6] 이광렬, 은광용, 대한금속학회지, **6**, 345 (1993).
- [7] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, and H. Ehrhardf, Appl. Phys. Lett. **64**, 2797 (1994).
- [8] D. R. Mckenzie, D. A. Muller, G. Amaratunga and R. Silva, Thin Solid Films **206**, 198 (1991).
- [9] R. Lossy, D. L. Pappas, R. A. Roy, J. P. Doyle, and J. J. Cuomo., J. Appl. Phys. **77**, 4750 (1995).
- [10] Shi Xu, B. K. Tay, H. S. Tan and Y. Q. Tu, J. Appl. Phys. **79**, 7234 (1996).
- [11] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, Phys. Rev. B **48**, 4777 (1993).
- [12] W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
- [13] K. -R. Lee, Y. -J. Baik and K. Y. Eun, Diamond and Related Mat. **2**, 218 (1993).
- [14] N. Savvides, and T. J. Bell, J. Appl. Phys. **72**,

- 2791 (1992).
- [15] T. Y. Tsui and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **14**, 292 (1999).
- [16] T. Y. Tsui, W. C. Oliver, and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **11**, 752 (1996).
- [17] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, T. Akamatsu, *J. Appl. Phys.* **64**, 6464 (1988).
- [18] S. Praver, K. W. Nugent, Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, J. Kulik, I. Avigal and R. Kalish, *Diamond and Related Mat.* **5**, 433 (1996).
- [19] G. Comelli, J. Stohr, C. J. Robinson, and W. Jark, *Phy. Rev. B* **38**, 7511 (1988).
- [20] G. M. Pharr, D. L. Callahan, S. D. Mcadams, T. Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J. W. Ager, I. G. Brown and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 779 (1996).
- [21] S. Anders, Joel W. Ager III, G. M. Pharr, Ting Y. Tsui, I. G. Brown, *Thin Solid Films* **308-309**, 186 (1997).
- [22] J. -K. Shin, C. S. Lee, K. -R. Lee, and K. Y. Eun, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 631 (2001).
- [23] C. Lenardi, P. Piseri, V. Briois, C. E. Bottani, A. Li Bassi, and P. Milani, *J. Appl. Phys.* **85**, 7159 (1999).
- [24] J. Kikuma, K. Yoneyama, M. Nomura, T. Konishi, T. Hashimoto, R. Mitsumoto, Y. Ohuchi, and K. Seki, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **88-91**, 919 (1998).
- [25] A. Gutierrez, J. Diaz, and M. F. Lopez, *Appl. Phys. A* **61**, 114 (1995).
- [26] J. Robertson, *Diamond and Related Mat.* **2**, 984 (1993).