

비대칭 마그네트론 스퍼터링법으로 성장된 a-C:H 의 물리적 특성

박용섭*, 명현식**, 한전건**, 홍병유**

성균관대학교 정보통신공학부*, 플라즈마 응용 표면기술 연구센터**

Characteristics of Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C:H) Thin Films Grown by Close Field UnBalanced Magnetron Sputtering method

Yong Seob Park*, Hyun Sik Myung**, Jeon Geon Han**, Byungyou Hong**

School of information and communication Engineering, Sungkyunkwan University,

Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea*

Center for Advanced Plasma Surface Technology (CAPST),

Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea**

Abstract

비대칭 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 실리콘 기판위에 hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) 박막을 성장시켰다. DC Power 와 Ar/C₂H₂ 의 분압을 변화시켜 증착조건을 형성하고 성장된 다이아몬드상 카본박막의 물성을 관찰하였다. DC 전압에 따라 증착율과 표면 거칠기는 감소하는 한편 박막의 경도는 증가한다. 또한 Ar/C₂H₂ 의 분압이 낮을 때 박막의 특성을 보여주는 G 피크가 낮은 wavenumber로 이동하는 것을 알 수 있다.

1. 서론

다이아몬드는 음성전자친화, 높은 열 전도율, 기계적 경도, 내화학성에 의한 안정성등과 같은 특성 때문에 많은 주목을 받고 있다[1]. 특히 다이아몬드상 카본 (Diamond-like Carbon) 박막은 비교적 저온에서도 제작이 가능하고 결정질이 다이아몬드와 유사하며 높은 경도, 높은 내마모성 그리고 낮은 마찰계수 등 좋은 기계적 특성과 매우 낮은 열팽창률과 같은 열적 안정성을 지니고 있다. 뿐만 아니라 다이아몬드처럼 자외선에서부터 적외선에 걸친 넓은 영역의 투과성, 낮은 굴절률과 같은 광학적 특성도 지니고 있다[2]. 다이아몬드상 카본의 이러한 특성들로 하드 코팅 (hard coatings), 광학 윈도우 (optical windows), 표면 음향파 소자 (surface acoustic wave devices), 전기화학적 전극 (electrochemical electrodes), 절단용 도구 (cutting tools), 및 보호 코팅용 (protective coating) 처럼 다양하게 응용될 수 있다. 일반적으로 다이아몬드상 카본 박막을 합성하는 방법으로는 이온빔 증착법, 스퍼터링법, PECVD법 및 레이저 ablation법 등이 있다. 이러한 합성 방법중, 마그네트론 스퍼터링법

은 대면적 저온 증착이 가능하며 전계와 자계에 의해 타겟 표면에서의 이온화율을 증가시키고 이로 인하여 타겟에 충격이 증가해져 스퍼터율이 증가하게 만들어 증착율을 높게 만들 수 있고 저가스압, 저전압에서도 스퍼터링이 가능하며 박막내 수소 함유를 최소화시킬수 있으며 이러한 이유들로 마그네트론 스퍼터링법에 의한 다이아몬드상 카본박막의 합성 연구가 활발히 연구되고 있다. 그러나 이러한 스퍼터링법의 단점은 카본의 스퍼터율이 낮기 때문에 증착률 또한 낮다는 것인데 비대칭 마그네트론 스퍼터링 (Close Field Un-Balanced Magnetron, CFUBM) 법은 비대칭적인 자석의 배열로 자기력의 세기가 어느 한쪽을 다른 한쪽보다 강하도록 하여 전자들이 자기장을 따라 이동하게 만들어 결국 플라즈마가 타겟주변에서 국한되어 강하게 역류되지 않고, 기판쪽까지 넓게 형성하여 증착 효율을 높게 만들어 준다. 본 연구에서는 CFUBM system을 사용하여 다이아몬드상 카본 박막의 고속 증착과 working pressure 와 negative DC bias에 따른 다이아몬드상 카본 박막의 물리적 특성을 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템(CFUBM) 개략도는 그림 1과 같다. 모재는 Si (100) 웨이퍼를 사용하였으며 박막을 증착하기 전에 기판을 아세톤, 메탄올, DI water에서 초음파 세척기를 사용하여 세정한후 기판에 있는 자연 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 하였다. 그 후 기판을 건조시켜 스퍼터링 시스템 내부에 장착하였다. 스퍼터링 장비의 초기 진공은 diffusion pump를 사용하여 2×10^{-5} Torr 이하로 만든 다음 Ar 가스와 C₂H₂ 가스를 반응실 내로 주입시키고 다이아몬드상 카본 박막 합성시 working pressure 는 각각 3 mTorr 에서 10 mTorr 로 변화시키며 negative DC power를 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 그리고 타겟의 표면에 존재할 수 있는 불순물의 영향을 제거하기 위해 박막을 증착하기 전에 약 1분정도 pre-sputtering 을 하였다. 타겟으로는 지름이 100 mm 이고 순도가 99.999 % 인 graphite를 사용하였으며 기판과 타겟 사이의 거리는 60 mm로 고정하였다. 본 실험에서는 DC bias를 0~-200 V까지 변화시키고 working pressure 를 크게 3~10 mTorr로 변화시키면서 박막을 증착하였다. 여기서 플라즈마 가스는 Ar 과 C₂H₂ 를 혼합하여 사용하였으며 다이아몬드상 카본박막의 증착조건은 다음의 표 1과 같다. 합성된 박막에 대한 분석은 일반적인 α -step profilometer 를 사용하여 증착률을 측정하였고 Raman spectroscopy 로 구조적 분석을 하고 경도는 Nanoindenter 로, 표면 조도 및 형상은 AFM (Atomic Force Microscopy)을 사용하였다.

표 1. 다이아몬드상 카본박막의 증착조건.

Table 1. Growth Condition of a-C thin film.

Deposition Parameters	Conditions
Base Pressure	2×10^{-5} Torr
Ar gas	18 sccm 20 sccm
C ₂ H ₂ gas	20 sccm 26 sccm
Working Pressure	3, 10 mTorr
Target power density	30 W/cm ²
Distance between substrate and target	60 mm
Substrate bias voltage	0 ~ -200V
Deposition Time	3 min.
Substrate	Si wafer

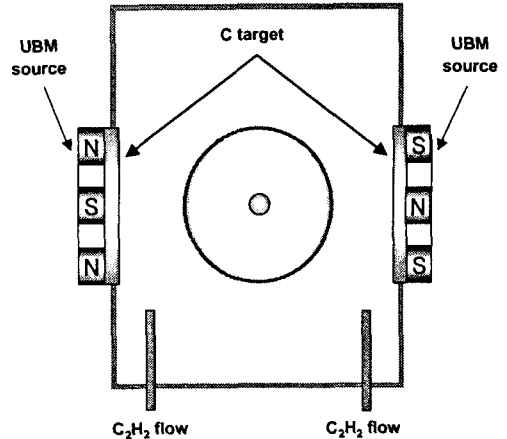


그림 1. 비대칭 마그네트론 스퍼터링의 장비 개략도.

Fig 1. Schematic diagram of Close Field UnBalanced magnetron sputtering (CFUBM) system.

3. 결과 및 토의

증착된 막의 두께를 측정한 결과로부터 증착속도를 그림 2에 나타내었다. DC 바이어스 전압에 따라 증착속도는 점차 감소하고 가스분압이 높아짐에 따라 증착속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 바이어스가 증가함에 따라 플라즈마내에 존재하는 양이온들이 수십 eV의 에너지로 충돌하여 막을 스퍼터링 시키기도 하고 운동량을 막아 직접 전달하고 되튀겨 나오기도 하는 과정에서 막의 치밀화가 진행되면서 증착속도는 다소 감소하는 것을 알 수 있다. 또 가스분압에 따라 증착율은 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 아르곤 이온과 아세틸렌의 탄소 이온들이 타겟에 충돌하는 횟수가 늘어나 기판에 도달하는 탄소이온들이 많아지기 때문이라고 판단된다 [3,4].

그림 3은 working pressure를 3 mTorr 와 10 mTorr로 고정시키고 DC 바이어스를 변화시켜 성장된 박막의 Raman spectra를 보여준다. Raman 분광분석 결과 disordered micro-crystalline graphite 에 의한 D 밴드는 1362 에서 나타나고 graphite 에 의한 G 밴드가 1576 부근에서 각각 나타나고 있다.

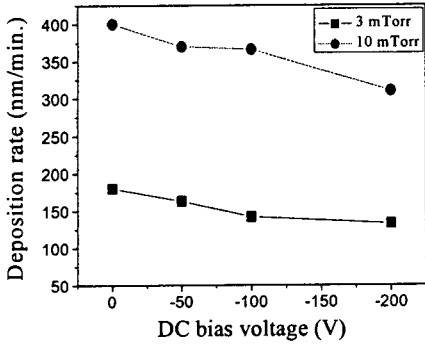


그림 2. DC 바이어스 전압에 따른 증착속도.

Fig. 2. Deposition rate of the DLC film at different negative DC bias voltage.

전형적인 비정질 탄소 박막에서 보여지는 이들 두 피크는 Gaussian fitting법을 이용해 데이터화하여 분석하였다 [5]. 이 결과 D 밴드와 G 밴드의 위치가 낮은 wavenumber 로 이동함을 알수 있으며 이는 sp^3 결합 증가와 DLC 특성이 증가함을 의미한다 [6].

그림 4는 각각의 working pressure와 DC 바이어스 전압에 따른 다이아몬드상 카본필름의 표면 조도 및 형상을 AFM으로 분석하였다. AFM 형상에서 보듯이 Working pressure가 큰경우 표면의 돌출부는 커지며 negative DC 바이어스 전압이 증가하면서 박막의 평균 거칠기는 감소하는 경향을 보인다. Working pressure가 3 mtorr 일 때 바이어스가 증가함에 따라 표면의 평균 거칠기가 다소 감소하였다가 증가하는 경향을 보이고 -100V 일때 가장 매끄러운 표면을 갖게 되는데 이는 전압인가에 의해 에너지를 얻는 이온들이 기판에 도달되어 많은 충돌로 인하여 도달막이 치밀해지면서 매끄러운 표면을 갖게 된다. 또 Working pressure 가 10 mtorr 일 때 박막에 평균 거칠기는 증가하다가 감소하는 경향을 보이는데 이는 증착 가스압력이 높아질수록 바이어스에 따른 이온들의 스퍼터링 비율의 증가로 표면을 거칠게 만든다.

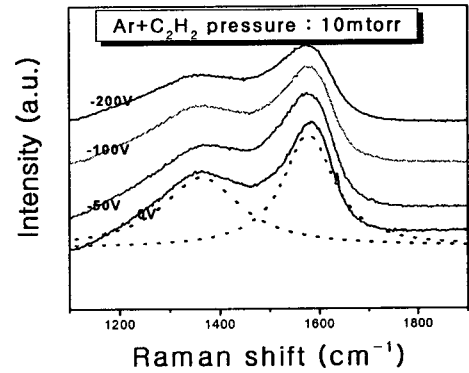
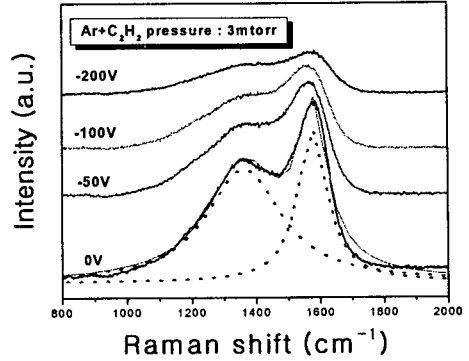


그림 3. DC 바이어스에 따른 DLC 박막의 Raman spectra, (a) 3 mtorr (b) 10 mtorr.

Fig. 3. Raman spectra of DLC films for different DC bias voltage, (a) 3 mtorr (b) 10 mtorr.

그림 6 은 nano indentation 방법에 의해 측정된 바이어스 전압에 따른 박막의 경도 변화이다. 박막의 경도는 바이어스 전압이 증가함에 따라 0 V 에서는 6 GPa (3mTorr), 3 GPa (10mTorr)이고 점점 경도가 증가해서 -200 V에 이르르면 경도는

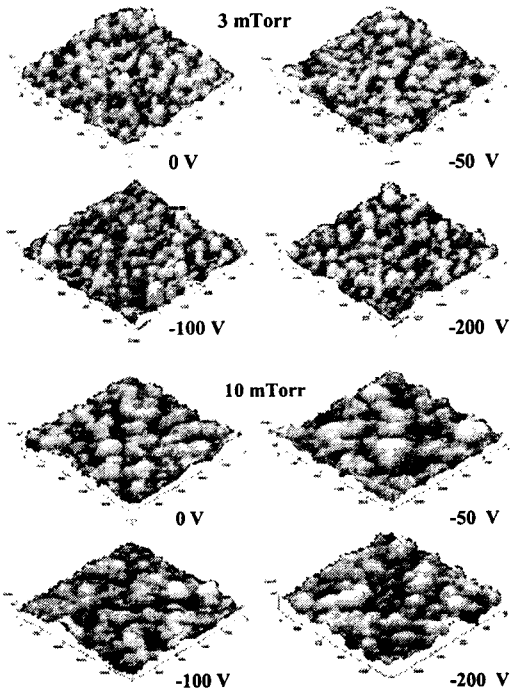


그림 4. DC 바이어스 전압을 변화시키면서 증착한 DLC 박막의 AFM 표면 형상.

Fig. 4. AFM image of DLC films for different DC bias voltage.

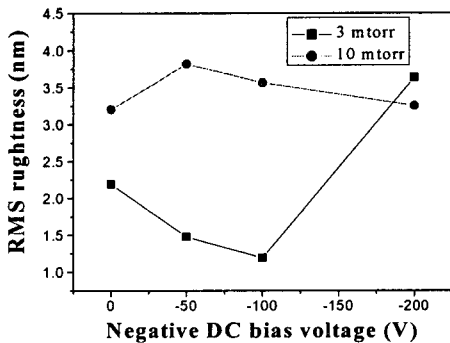


그림 5. DC 바이어스 전압을 변화시키면서 증착한 DLC 박막의 표면 거칠기 변화.

Fig. 5. RMS roughness of DLC films for different DC bias voltage.

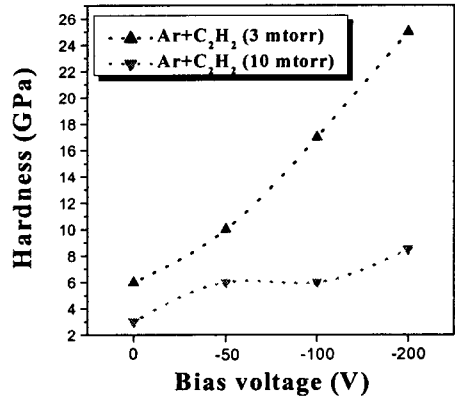


그림 6. 박막의 경도.

Fig. 6. Hardness of thin films.

25 GPa (3mTorr), 8.5 GPa (10mTorr)까지 증가하게 된다

25 GPa (3mTorr)의 경도 값은 기판 바이어스에 따른 플라즈마내에 많은 이온들의 충돌에너지가 증가 하기때문에 경한 다이아몬드성 카본 박막내에 잔류압축능력이 발생하는데 이러한 잔류 압축 능력은 경도값을 증가시키는 요인이라고 할 수 있다 [7, 8, 9].

4. 결론

본 연구에서는 CFUBM system을 이용하여 다이아몬드상 카본 박막의 고속 증착 하였고 플라즈마 가스는 Ar 과 C₂H₂ 를 사용하였다. 다이아몬드상 카본 박막의 증착률은 400 nm/min.(10mTorr) 와 180 nm/min.(3mTorr)의 값들을 보여주고 있으며 Raman spectra 결과 D 밴드와 G 밴드의 위치가 낮은 wavenumber로 이동함을 알 수 있으며 이는 sp³ 결합 증가와 DLC 특성이 증가함을 의미한다. 표면의 거칠기는 working pressure 가 높을수록 그리고 바이어스 전압이 높아질수록 표면이 거칠기가 감소하는 경향을 보인다. 그리고 물리적인 특성인 경도는 최대 25 GPa (3mTorr, -200V)의 값까지 가졌으며 다이아몬드상 카본 박막의 물리적인 특성 변화에 working pressure 와 DC 바이어스 전압이 중요한 요인으로 작용함을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 성균관대학교의 과학기술부 지정 플라즈마 응용 표면 기술 연구 센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] F. J. Himpsel, J. S. Knapp, J. A. Van Vechten and D. E. Eastman, Phys. Rev. B 20, 624 (1997)
- [2] S. E. Johnson, M. N. R. Ashfokd, M. P. Knapper, R. J. Kade, K. N. Rosser, M. A. Fox and W. N. Wang, Diamond Relat. Mater. 6. 569 (1007)
- [3] N. Mutsukura, S. Lnoue and Y. Machi : J. Appl. Phys. 72 (1992) 43
- [4] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano : J. Phys. D 17 (1984) 1727
- [5] H. C. Tsai and D. N. Bogy, j. Vac. Sci. Technol. A5, 3278 (1987).
- [6] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, and M.R. Anderson, Phys. Rev. B5 (1972) 4951.
- [7] T. Y. Tsui and G. M. Pharr, J. Master. Res, 14, 292 (1999).
- [8] T.Y. Tsui, W. C. Oliver, and G. M. pharr, J. Mater. Res, 11, 752 (1996)
- [9] R. R. Agasaryan : Industrial Laboratory - USSR, 53 (1987) 873