

# 마그네트론 스퍼터링법에 의해 합성되어진 비정질 탄소박막들의 구조적, 물리적 특성

박용섭<sup>1\*</sup> · 조형준<sup>1</sup> · 홍병유<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>성균관대학교 정보통신공학부, 수원 440-746

<sup>2</sup>성균관대학교 플라즈마응용표면기술연구센터, 수원 440-746

(2007년 2월 8일 받음)

본 연구에서는 비정질 탄소박막들(a-C, a-C:H, a-C:N)을 흑연타겟이 부착되어진 비대칭 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착하였으며, 음의 DC 바이어스 전압의 효과를 알아보기 위해 증착가스 압력내에서 200 V를 인가하여 탄소박막들을 제작하였다. 수소화된 비정질 탄소박막과 질화탄소박막은 각각 스퍼터링 가스로써 아세틸렌과 질소를 주입하여 제작하였다. 결과적으로 26.5 GPa의 높은경도와 0.1 nm의 낮은 거칠기 그리고 접착력은 30.5 N를 가지는 수소화된 비정질 탄소박막을 합성하였으며, 32 N의 좋은 접착 특성을 나타내는 질화 탄소 박막을 합성하였다. 본 논문에서는 아세틸렌과 질소 가스의 효과와 음의 DC 바이어스 전압에 따른 비정질 탄소박막들의 구조적 특성과 물리적 특성과의 관계를 규명하였다.

주제어 : 비대칭마그네트론 스퍼터링, 비정질 탄소 박막, Raman, 경도, 접착력

## I. 서 론

다이아몬드상 탄소(Diamond-like carbon)은 일반적으로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 낮은 마찰계수, 물리화학적으로 안정성등의 장점들을 바탕으로하여 여러 보호코팅 분야에 응용되고 있으며, 가시광선 및 적외선 영역에서 우수한 투과도, 전기적 절연성, 또한 불순물 도핑으로 반도체화가 가능하기 때문에 그 응용분야가 넓다[1-2]. 특히, 최근에는 다이아몬드상 탄소박막의 우수한 물리적 특성을 바탕으로한 인공관절이나 인공심장의 판막등의 의공학 관련 소재로도 그 응용성이 확대되고 있으며, MEMS (Micro-Electro Mechanical System)와 MMAs (Moving Mechanical Assemblies)등의 소자의 고체 윤활코팅에도 적극 활용되고 있다.[3-4].

본 연구에서는 높은 증착율과 대면적 증착이 가능하며, 수소의 함량을 배제할수 있으며, 200 °C 이하의 저온 공정이 가능하고 기판 재료에 제한이 없는 장점들을 지닌 비대칭 마그네트론(Closed-field unbalanced magnetron) 스퍼터링법을 이용하여 여러종류의 비정질 탄소 박막들을 합성하였다.

따라서 본연구에서는 여러 조건의 비정질 탄소박막(a-C, a-C:H, a-C:N)들의 구조적, 물리적 특성들을 분석하였으며, 이들 사이에 관계를 규명하고, 제작되어진 탄소박

막들의 특성을 비교하였다.

## II. 실험방법

모재는 p-Si (100) 웨이퍼를 사용하였으며 표면의 유기물을 제거하기 위하여 기판을 아세톤, 메탄올, DI water에서 초음파 세척기를 사용하여 세정한후 기판에 있는 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 한 후 기판을 건조시켜 스퍼터링 시스템 내부에 장착하였다. 스퍼터링 장비의 초기 고진공은 diffusion 펌프를 사용하여  $2 \times 10^{-5}$  Torr 이하로 만든 다음 박막 증착 압력은  $3 \times 10^{-3}$  Torr 로 설정하였다. 비정질 탄소(a-C)박막 합성시 아르곤(Ar) 가스의 양은 20 sccm을 주입하여 증착 압력을형성하였으며, 수소화된 비정질 탄소(a-C:H)박막은 아르곤(Ar)과 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)을 각각 15.4 sccm과 4 sccm을 혼합하여 3 mTorr의 증착압력을 유지하였고, 질화탄소박막의 경우 아르곤(Ar)과 질소(N<sub>2</sub>)의 비율을 각각 15 sccm과 3 sccm을 넣어 증착압력을 설정하였다. 스퍼터링 타겟으로는 지름이 100 mm 이고 순도가 99.999 % 인 흑연을 사용하였으며, 기판과 타겟 사이의 거리는 6 cm로 고정하였으며, 그림 1은 본 연구에서 사용된 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템(CFUBM) 개략도를 나타낸다.

\* [전자우편] pys0018@skku.edu

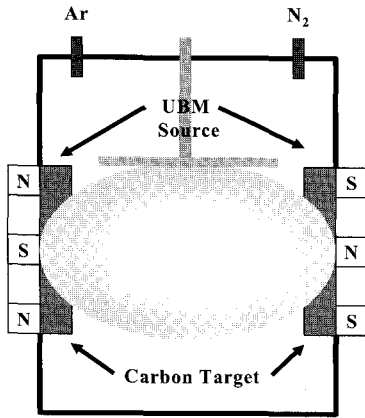


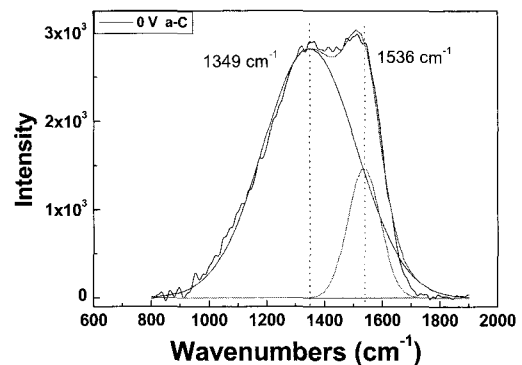
Fig. 1 Schematic diagram of closed-field unbalanced magnetron sputtering (CFUBM) system.

본 실험에서는 사용한 음의 DC 바이어스 전압은 0 V 와 -200 V 이며, 합성되어진 다양한 탄소박막들의 구조적 특성은 Raman 분광법과 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)을 이용하여 분석하였으며, 박막의 물리적 특성은 나노인덴테이션(Nano-indentation), 나노스크래치테스터(Nano scratch tester), BOD(Ball-on-disc) measurement 등을 이용하여 분석하였으며, 박막의 표면 특성들은 AFM (Atomic force microscope)과 접촉각(Contact angle) 등을 이용하여 분석하였다.

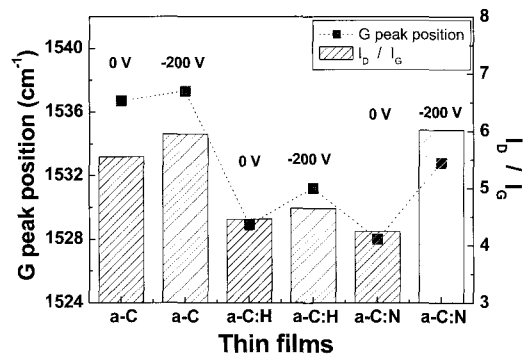
### III. 결과 및 고찰

Fig 2 (a), (b)는 음의 DC 바이어스 전압 0 V에서 증착되어진 a-C 박막의 Raman 스펙트럼과 다양한 조건에서 성장된 탄소박막의 Raman 스펙트럼을 gaussian fitting 법에 의해 분석한 결과들을 나타내었다. 그림에서 보듯이 a-C 박막의 경우 G 피크(graphite-like)와 D 피크(disordered)의 위치는 각각 1536 cm<sup>-1</sup>와 1349 cm<sup>-1</sup>에서 보였으며, 각각의 탄소박막의 G 피크의 위치에서 음의 DC 바이어스 인가는 G 피크의 위치를 높은 wavenumbers로 이동시킨다. 또한 합성되어진 탄소박막들의 ID/IG 값은 일반적인 DLC 박막의 값[1,7]보다 큰 값을 나타냄을 확인하였다. 이러한 결과는 음의 DC 바이어스 인가는 박막내에 cross-linked 된 임의 방향의 밀집된 sp<sup>2</sup> 집단(Clusters)의 존재를 의미하며[13,16], 이것은 박막의 경도나 내부 응력 증가에 기인하리라 판단된다. A-C:H 박막의 경우, 비정질 탄소박막에 수소를 함유한 가스(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)를 주입하여 플

라즈마내에 이온화 된 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH 등의 라디칼의 수를 증가시키고, 박막내에는 탄소와 수소의 sp<sup>3</sup> 결합이 증가되게 되어, G 피크의 위치는 낮은 wavenumber로 이동하고, 박막의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>의 비율은 감소한다. 이러한 결과는 박막내에 a-C 박막보다 sp<sup>3</sup> 결합의 비율이 향상된다는 것을 의미하며, 경도나 내부 응력 증가에 기인하리라 판단되며[5-7], 음의 DC 바이어스 인가는 플라즈마내의 이온 및 라디칼(radical)들의 bombardment나 이온 이식(implantion)의 역할을 향상시켜 a-C 박막의 경우와 같이 cross-linked 된 임의 방향의 밀집된 sp<sup>2</sup> 집단(Clusters)의 증가를 의미하며[13, 16], 결과적으로 sp<sup>2</sup> 결합 비율을 늘리게 된다. 마지막으로, 질화 탄소(a-C:N)박막의 경우 역시 플라즈마내에 이온화된 질소 라디칼에 의해 불순물로서 박막내에는 30% 이상의 질소를 포함하게 되며, 음의 DC 바이어스 인가는 질소의 비율을 더욱 증가시키며, 질소의 함유는 G 피크의 위치를 낮은 wavenumber로 이동시키고, G peak의 분산을



(a)

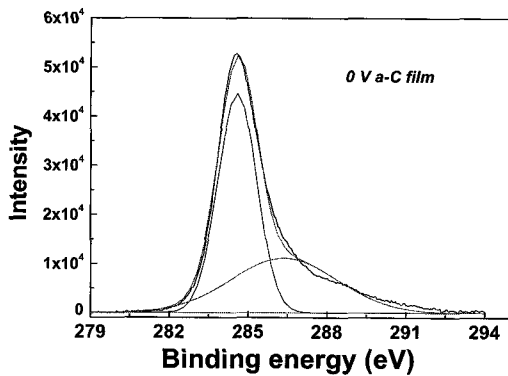


(b)

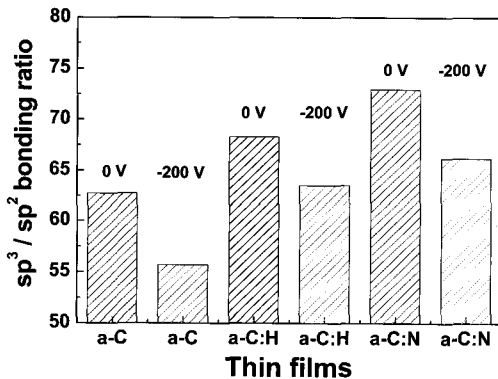
Fig. 2 Raman spectra of a-C film prepared at -200 V (a) and G peak position and ID/IG ratio of carbon based films with fitting results of Raman spectra.

증가시켜, 결과에서처럼 cross-linked 된  $sp^2$  cluster의 수를 증가시키는 요인이된다[7,16]. 결과적으로, Raman 분석을 통해, 여러 탄소박막 증착시 음의 DC 바이어스 전압의 인가는 박막내에 cross-linked 된  $sp^2$  cluster 집단을 증가시키는 주된 요인이며 이러한 박막내 구조 변화는 박막의 물리적 특성 변화에 기인하리라 판단된다 [11-13].

Fig 3 (a), (b)는 음의 DC 바이어스 전압 0 V에서 증착되어진 비정질 탄소박막의 X-ray photoelectron spectra (XPS)를 나타내었으며, XPS 스펙트라를 두개의 피크로 fitting 결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이, Raman의 결과에서 보여준 것처럼, a-C 박막에 수소와 질소의 첨가는  $sp^3$  결합 비율을 증가시켰음을 확인할 수 있으며[8-10], 각각의 탄소박막에 음의 DC 바이어스 인가는  $sp^2$ 의 결합비율이 증가되었음을 확인할 수 있다. 그러나 음의 DC 바이어스 인가시 a-C와 a-C:N 박막의  $sp^3/sp^2$ 의 비율의



(a)



(b)

Fig. 3 X-ray photoelectron spectra of C 1s of a-C film prepared at -200 V (a) and  $sp^3/sp^2$  bonding of carbon based films with fitting results of XPS.

결과는 Raman 결과와 조금 다른데 이는 플라즈마내에서 음의 DC 바이어스에 의해 탄소와 질소가 얻는 에너지의 차이로 인해  $sp^2$  cluster를 성장 형태의 차이 때문에 생기는 결과라 볼 수 다[7]. 이러한 결과는 G 피크의 분산(dispersion)을 통해 확인할 수 있다.

Fig 4는 탄소박막들의 경도와 탄성계수의 값을 나타내었다. 결과에서 보듯이, 경도와 탄성계수는 음의 DC 바이어스 인가가 없을 시 박막내 수소와 질소 첨가는 a-C 박막보다 증가하였고, 음의 DC 바이어스의 인가는 각각의 탄소박막의 경우 증가되어진 경도와 탄성계수를 갖는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 음의 DC 바이어스의 인가는  $sp^2$  결합 비율을 증가시켰는데, 이는 결합력이 강한 cross-linked 된  $sp^2$  cluster의 비율이 증가되었음[13,16]을 확인시켜주는 것이며, a-C:H의 경우 가장 높은 경도를 가짐을 알 수 있는데, 이러한 결과는 박막성장시 플라즈마내에 에

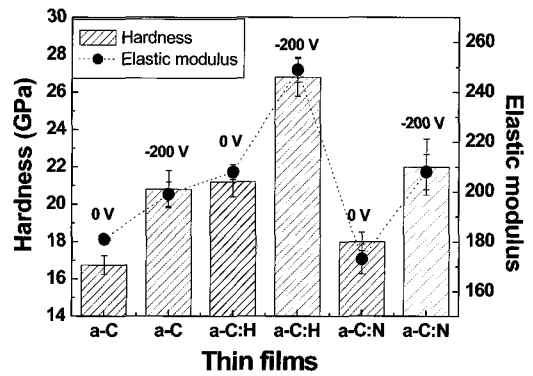


Fig. 4 Hardness and elastic modulus of carbon based films.

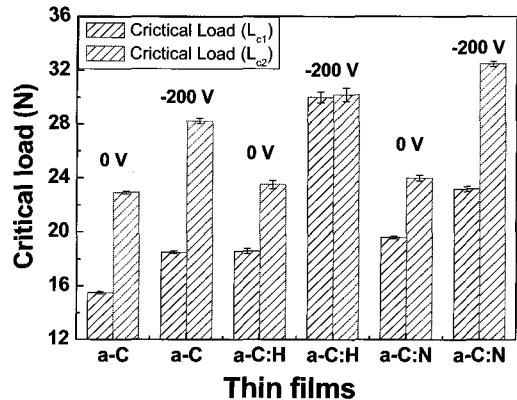


Fig. 5 Critical load of carbon based films.

너지를 얻은 이온화된 수소나 수소를 포함한 라디칼들은 박막 표면에서 이온이식과 ion resputtering을 더욱 증가시켜 조밀한 박막을 성장시키며, 이것은  $sp^2$  cluster의 생성과 연관되어 다른 박막보다 높은 경도 값을 나타낸 것이라 판단된다[11-13].

Fig 5는 탄소박막들의 나노 스크래치 테스터(Nano scratch tester)에 의해 측정되어진 critical load ( $L_{c2}$ ) (임계부하) 값을 이용하여 접착특성을 확인하였다. 측정 결과 시  $L_{c1}$ 은 박막이 처음 손상(damage)을 일으키는 지점으로

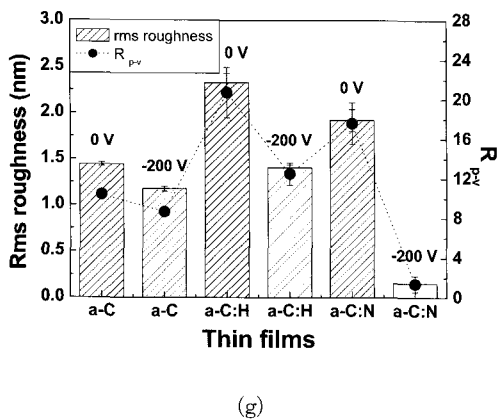
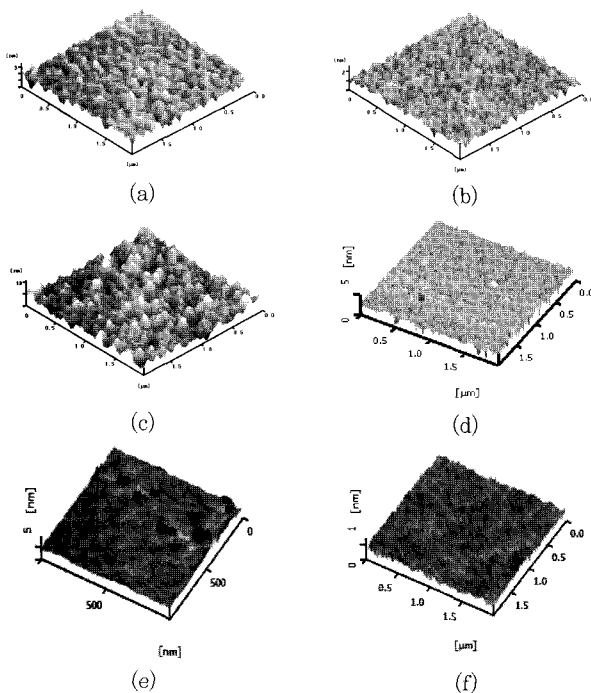


Fig. 6 AFM images (a~f); (a) a-C at 0 V, (b) a-C at -200 V, (c) a-C:H at 0 V, (d) a-C:H at -200 V, (e) a-C:N at 0 V, (f) a-C:N at -200 V, and rms roughness value (g) of carbon based films.

써 박막의 경도와 연관되며,  $L_{c2}$ 는 실제적으로 박막의 접착 특성과 관련되는 부분인이다. 결과로써, 모든 탄소박막은 23 N 이상의 좋은 접착력을 지니며, 음의 DC 바이어스 인가가 없는 박막들의 수소와 질소를 포함한 경우  $L_{c2}$  값은 a-C 박막에 비해 약간의 향상을 보였으며, 음의 DC 바이어스의 인가는 박막의 표면에서 이온이식 및 ion resputtering 효과로 인해 더욱 단단하며, 견고한 접착 특성을 나타냄을 확인할 수 있다[11-13].

Fig 6은 AFM을 이용하여 탄소박막의 표면특성을 조사하였다. 결과에서 보듯이, 모든 박막은 아주 낮은 표면 거칠기 값을 나타내었다. a-C:H의 경우 표면에서 수소의 부분적인 resputtering의 차이에 의해 다른 박막보다 약간의 거친 표면을 나타내지만, 음의 DC 바이어스 인가에 따라 플라스마내에 에너지를 얻은 이온들은 더욱 활발히 기판에 도달되고 박막 표면에서 큰 이온들이 resputtering 되기 때문에 박막의 표면은 더욱 부드럽게 되며[12,14], 반응가스 및 스퍼터링 가스로써 주입된 질소(N)는 플라스마내의 탄소(C)처럼 resputtering과 implantation을 증대시키는 역할로써 더욱 부드러운 표면을 만들게 됨을 확인할 수 있었다.

Fig 7은 탄소박막들의 표면에너지(Surface energy)를 접촉각 방식을 이용하여 측정하였다. 결과에서 보듯이 접촉각 측정결과 탄소박막들은  $70^\circ$  이상의 비교적 높은 값을 보였다. 결과로써, -200 V의 음의 DC 바이어스 전압의 인가는 접촉각을  $5^\circ$  이상 높였으며, 부드러운 표면은 낮은 표면에너지에 기인하였다. 그러나 a-C:H와 같이 박막의 표면에 수소를 포함한 결합의 비율이 높아지면서 접촉각은 다소 작아지고, 결과적으로 표면에너지는 커짐을 알 수 있는데 이는 탄소와 수소의  $sp^3$  결합의 비율의 증가와도 깊은

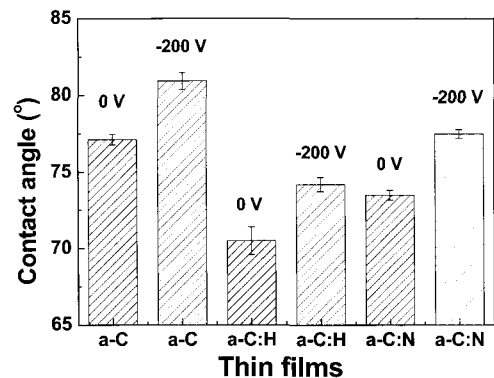


Fig. 7. Contact angle value of carbon based films.

관계가 있다[8,15]. 다시말해, 탄소 박막은 음의 DC 바이어스의 인가로 인해 박막의 내부와 표면에 생성되어진  $sp^2$  종류의 증가에 접촉각이 커지고 표면에너지가 작아짐을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 고효율의 비대칭 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 탄소박막들을 제작하였으며, 수소, 질소 가스들의 주입 및 음의 DC 바이어스 전압등을 인가하여 제작되어진 탄소박막들이 가지는 구조적 특성과 물리적인 특성들과의 관계를 규명하였다. 특히 음의 DC 바이어스의 인가는 박막내에 강한 결합력을 지는 cross-linked 된  $sp^2$  cluster 집단을 형성하며, 이는 박막의 물리적 특성을 향상에 기여하였으며, 박막내에 탄소와 수소결합의 증가는 상대적으로  $sp^3$  결합의 비율을 높여주는 역할을 하여 경도, 탄성계수, 접착력 특성 향상에 기여하는 것을 확인하였다. 또한 질소 가스 주입은 탄소를 대신한 불순물로서 박막내에 존재하게 되며, 이것은 다른 형태의  $sp^2$  cluster를 형성하여 구조적 특성변화에 기인하게 된다.

#### 감사의 글

본 연구는 성균관대학교 과학기술부 지정 플라즈마응용 표면기술연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R **37**, 129 (2002).
- [2] A. A. Voevodin, M. S. Donley, J. S. Zabinski, J. E. Bultman, Surf. Coat. Technol. **76-77**, 534 (1995).
- [3] R. Hauert, Diam. Relat. Mater. **11**, 1781 (2003).
- [4] B. Zhou, B. C. Prorok, a. Erdemir, O. Eryilmaz, Diam. Relat. Mater. **16**, 342 (2007).
- [5] Gert Irmer et al., Adv. Eng. Mater. **7** (8), 694 (2005).
- [6] M. Neuhaeuser et al., Diam. Relat. Mater. **9**, 1500 (2000).
- [7] A. C. Ferrari et al., Diam. Relat. Mater. **12**, 905 (2003).
- [8] Liang-Yih Chen et al., Diam. Relat. Mater. **12**, 968 (2003).
- [9] R. O. Dillon et al., Phys. Rev. B **29**, 3482 (1984).
- [10] E. Ech-chamikh et al., Solar Energy Materials & Solar cells **90**, 1420 (2006).
- [11] Kenji Yamamoto et al., Tribology International **39**, 1609 (2006).
- [12] Y. T. Pei et al., Acta Mater. **53**, 4505-4521 (2005).
- [13] V. Kulikovskiy et al., Diam. Relat. Mater. **10**, 1076 (2001).
- [14] D. Liu et al., Surf. Coat. Technol. **172**, 194 (2003).
- [15] M. Diesselberg et al., Surf. Coat. Technol. **188-189**, 612 (2004).
- [16] H. S. Myung et al., Thin Solid Films **494**, 123 (2006).

## Physical and Structural Properties of Amorphous Carbon Films Synthesized by Magnetron Sputtering Method

Yong Seob Park<sup>1</sup>, Hyung Jun Cho<sup>1</sup> and Byung you Hong<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*School of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

<sup>2</sup>*Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

(Received February 8, 2007)

In this research, amorphous carbon films (a-C, a-C:H, a-C:N) were synthesized by closed-field unbalanced magnetron (CFUBM) sputtering using graphite target. We also fabricated amorphous carbon films with applying negative DC bias voltage of 200 V in during the deposition in working pressure. Also, a-C:H and a-C:N films was synthesized by adding acetylene(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) and nitrogen(N) gases of 4 and 3 sccm into Ar pressure. The a-C:H film synthesized at -200 V exhibited the maximum hardness of 26.3 GPa, the smooth surface of 0.1 nm and the good adhesion of 30.5 N. And a-C:N film synthesized at -200 V exhibited at -200 V exhibited the best adhesion of 32 N. This paper examined the effect of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas, N<sub>2</sub> gas and negative DC bias voltage as the parameter for improving the physical properties and the relation between structural and physical properties of carbon films.

Keywords : closed-field unbalanced magnetron sputtering, amorphous carbon film, Raman, hardness, adhesion

\* [E-mail] [pys0018@skku.edu](mailto:pys0018@skku.edu)