

논문 20-8-9

CFUBM Sputtering법으로 증착시킨 티타늄이 첨가된 비정질 탄소 박막의 기계적 특성 연구

Mechanical Properties of Ti doped Amorphous Carbon Films prepared by CFUBM Sputtering Method

조형준¹, 박용섭¹, 김형진¹, 최원석¹, 홍병유^{1,a}

(Hyung Jun Cho¹, Yong Seob Park¹, Hyung Jin Kim¹, Won Seok Choi¹, and Byungyou Hong^{1,a})

Abstract

Ti-containing amorphous carbon (a-C:Ti) films shows attractive mechanical properties such as low friction coefficient, good adhesion to various substrate and high wear resistance. The incorporation of titanium in a-C films is able to improve the electrical conductivity, friction coefficient and adhesion to various substrates. In this study, a-C:Ti films were deposited on Si wafer by closed-field unbalanced magnetron (CFUBM) sputtering system composed two targets of carbon and titanium. The tribological properties of a-C:Ti films were investigated with the increase of DC bias voltage from 0 V to -200 V. The hardness and elastic modulus of films increase with the increase of DC bias voltage and the maximum hardness shows 21 GPa. Also, the coefficient of friction exhibits as low as 0.07 in the ambient. In the result, the a-C:Ti film obtained by CFUBM sputtering method improved the tribological properties with the increase of DC bias voltage.

Key Words : Amorphous carbon, CFUBM sputtering, Hardness, Friction coefficient, Adhesion

1. 서론

DLC (Diamond-like carbon) 박막은 낮은 마찰 계수, 높은 내마모성, 화학적 안정성, 적외선 영역에서의 높은 투과율 등의 장점들을 가진 물질로써의 공학 관련 부품소재, 마그네틱 미디어와 하드 디스크의 슬라이딩 표면의 보호코팅 및 MEMS (Micro-Electro Mechanical System) 소자와 MMAs (Moving Mechanical Assemblies)의 고체 윤활코팅 등 다양한 분야에 응용되고 있으며, 지금까지 많은 연구들이 진행되고 있다[1-3]. 그러나 DLC가 가지는 높은 잔류응력[4]과 낮은 접착력[5] 등의 단점들을 개선하기 위해 박막 내에 특히 실

리콘 (Si) 또는 Ti, Cr 등의 금속 물질을 첨가시키거나 중간층(interlayer)등을 포함시키는[6] 실험 및 연구들이 진행되고 있다. 특히 현재 금속 물질중 Cr과 Ti를 첨가시킨 비정질 탄소 박막의 경우 우수한 트라이볼로지 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다[7].

따라서 본 연구에서는 잔류응력과 접착력 특성 향상을 위해 PVD (physical vapor deposition)법의 한 종류인 CFUBM (closed-field unbalanced magnetron) 스퍼터링 시스템을 이용하여 Ti가 첨가된 비정질 탄소 박막을 (a-C:Ti) 합성하였으며, 기관에 인가되는 DC 바이어스의 크기에 따른 a-C:Ti 박막의 트라이볼로지 특성을 관찰하였다.

1. 성균관대학교 정보통신공학부

(경기도 수원시 장안구 천천동 300)

a. Corresponding Author : byhong@skku.edu

접수일자 : 2007. 6. 27

1차 심사 : 2007. 7. 9

심사완료 : 2007. 7. 23

2. 실험

본 실험에서 a-C:Ti 박막의 합성은 CFUBM sputtering법을 사용하였으며, 스퍼터링 가스로는

아르곤 (Ar)을 사용하였으며, 기판으로는 2 cm × 2 cm 크기의 p-type Si (100)을 사용하였으며, TCE (trichloroethylene), 아세톤 (acetone), 메탄올 (methanol), D.I. water에서 각각 10분간 초음파 세척 후 1 : 10 HF용액에서 45 초간 처리하여 Si 기판표면의 자연 산화막을 제거하였다. 또한 99.99 % 순도의 Graphite와 Ti 타겟을 사용하였으며, 각각의 크기는 10.16 cm와 5.08 cm이다. 타겟과 기판 사이의 거리는 6 cm로 고정하였으며, 챔버 내의 진공은 로타리 펌프와 오일 확산 펌프를 사용하여 초기 진공은 2.0×10^{-5} Torr, 작업 진공은 3.0×10^{-3} Torr로 유지하였으며 타겟 파워는 20 W/cm²와 1 W/cm²를 인가하였고, 200 nm의 두께로 a-C:Ti 박막들을 합성 하였다.

DC 바이어스 전압에 따라 합성시킨 a-C:Ti 박막의 구조적 분석을 FESEM (field emission scanning electron microscope; Jeol, JSM 890)과 XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer: ESCA 2000)를 사용하였으며, a-C:Ti의 물리적 특성은 nano-indentation (MTS, Nano-indenter II), scratch tester (J&L Tech, JLST 022)와 BOD (Ball-on Disk: hand made), atomic force microscope (AFM: NITECH, SPM 400)과 contact-angle (SEO, SEO300A)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

물질을 이루고 있는 원자의 core level 전자의 결합 에너지가 원소마다 다를 수 있으므로 박막내의 원소와 조성 분석을[8] 할 수 있는 XPS를 이용하여 sp^3 와 sp^2 결합의 비율을 관찰하였다. 그림 1(a)에 DC 바이어스 전압의 증가에 따른 C_{1s} 피크 스펙트럼을 보여주고 있다. DC 바이어스 전압이 증가할수록 C_{1s}의 피크의 위치는 높은 결합 에너지 (binding energy) 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 DC 바이어스의 증가에 따라 a-C:Ti 박막내의 C-C 그리고 C-Ti의 결합에너지가 증가하였기 때문이며, 이는 박막내의 sp^3/sp^2 결합 비율의 변화로써 확인되어진다. C_{1s} 스펙트럼은 sp^2 C-C 결합과 sp^3 C-C 결합에 해당하는 두 개의 peak (284.4, 286.4 eV)로 deconvolution 하였다[9]. 그림 1(b)에서 보듯이 DC 바이어스 전압 인가에 따른 박막 내부에는 sp^2 의 상대적 비율이 많은 것을 확인할 수 있으며, 이는 박막내에 DC 바이어스가 증가함에 따라 C-C, C-Ti로 이루어진 cross-linked 되어진 sp^2 cluster가 생성되었음을 나타낸다.

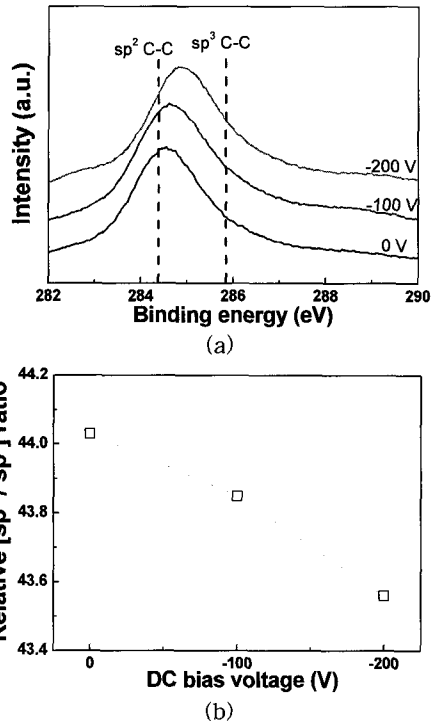
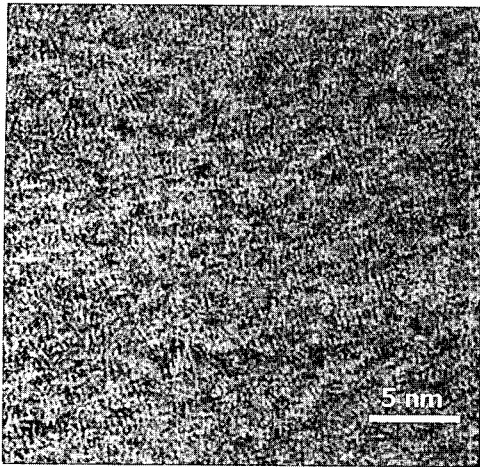


그림 1. XPS 분석을 통해 얻은 DC 바이어스 전압에 따른 구조적 변화, (a) C_{1s} 스펙트럼, (b) DC 바이어스 전압에 따른 sp^2 , sp^3 비율.

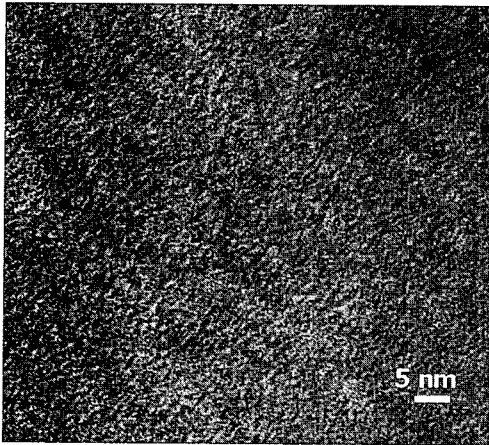
Fig. 1. XPS spectra with the increase of DC bias voltage (a) and the relative sp^3/sp^2 ratio (b) as a result of the Gaussian fitting result of XPS spectra.

그림 2는 0 V와 -200 V의 바이어스로 증착시킨 a-C:Ti 박막의 TEM 이미지이다. 그림에서 보듯이 비정질 형태의 이미지들을 확인할 수 있었다.

0 V에서의 TEM 이미지에서는 Ti 원자들에 의한 나노 크기의 작은 결정화 (1~2 nm)가 이루어졌음을 알 수 있으며, -200 V에서는 0 V에 비해 다소 큰 ~5 nm 이상의 크기의 결정화가 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 인가된 DC 바이어스에 의해 에너지를 얻은 C, Ti 이온들의 resputtering과 이온주입 (ion implantation)의 비율이 증가하기 때문에 결정화 크기가 증가한 것으로 보이며, 특히 Ti 스퍼터링 비율의 증가는 결정화를 증가시키는 원인이 된다. 이러한 XPS 결과에 비추어 볼 때 TEM 보인 결정화는 C-C 또는 C-Ti로 이루어진 sp^2 cluster임을 확인할 수 있다.



(a)



(b)

그림 2. DC 바이어스 전압에 따른 TEM 이미지, (a) 0 V, (b) -200 V.

Fig. 2. TEM images with the increase of DC bias voltage ; (a) 0 V (b) - 200 V.

그림 3은 나노-인덴테이션 장비로 측정한 a-C:Tl의 경도의 변화를 나타낸다. DC 바이어스 전압이 증가함에 따라 경도 값이 16.3 GPa에서 21 GPa로 증가한다. 탄소계 박막의 물리적 변화의 상당부분은 sp^3 결합과 sp^2 cluster의 비율에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[10]. 본 연구 결과에서 보듯이 DC 바이어스의 증가에 따라 박막의 경도가 증가하는 것은 앞서 XPS와 TEM의 결과에서 알 수 있듯이 DC 바이어스 전압이 증가함에 따라 결합력이 강한 sp^2 cluster의 증가로 인해 a-C:Tl 경도 특성이 향상되었음을 알 수 있다.

스크래치 테스트를 이용하여 박막의 접착력

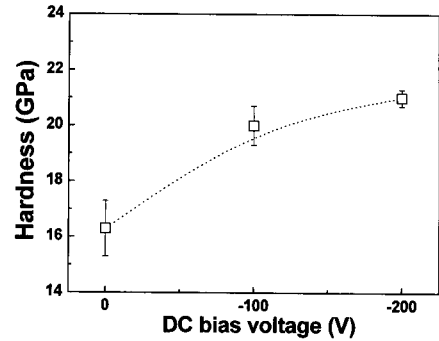


그림 3. DC 바이어스 전압에 따른 a-C:Tl 박막 경도의 변화.

Fig. 3. Hardness of a-C:Tl films with the increase of DC bias voltage.

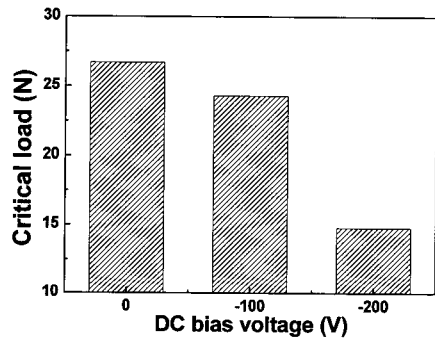


그림 4. DC 바이어스 전압에 따른 a-C:Tl 박막의 접착력의 변화.

Fig. 4. Critical load of a-C:Tl films with the increase of DC bias voltage.

(adhesion)을 측정하였다. 스크래치 테스트는 측정하고자 하는 박막에 하중을 총 측정 거리에 비례하여 연속적으로 증가시켜 박막이 파괴되는 하중 지점을 발견함으로써 박막의 접착력을 측정하는 장치이며, 박막의 임계하중 (critical load)은 측정 시 밀착파괴가 발생하는 최소의 하중을 의미하며, 스크래치 속도, 하중, 기관과 박막의 밀착력, 잔류 응력 등과 같은 박막과 기관상태의 영향을 받는다 [11]. 측정 조건은 0.2 N에서 30 N의 하중의 변화를 줬으며 스크래치 길이는 5 mm, 속도는 0.2 mm/s로 측정하였다. 그림 4는 각 a-C:Tl 박막의 스크래치 측정 후 임계하중 값을 나타내었다. DC 바이어스 전압이 증가함에 따라 a-C:Tl 박막의 임계하중은 감소하였다. 이러한 결과 DC 바이어스 전압의 증가에 따라 에너지를 얻은 이온(Ar, Ti, C)

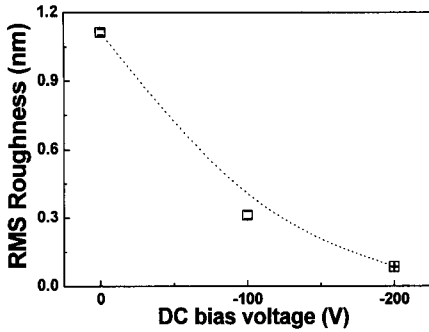


그림 5. AFM 분석을 통해 얻은 DC 바이어스 전압에 따른 표면 거칠기의 변화.

Fig. 5. Surface rms roughness of a-C:Ti films with the increase of DC bias voltage obtained by AFM method.

resputtering과 이온 주입의 증가에 따라 박막은 점점 치밀(dense)해지지만 큰 에너지를 얻은 C과 Ti 이온들의 이온 주입과 resputtering은 박막내의 잔류 응력 (residual stress)을 증가시켜 결합간에 왜곡을 초래하는 경향이 있다. 결과적으로 DC 바이어스의 증가는 박막의 더욱 치밀하게 만들지만 박막의 스트레스도 유도함을 알 수 있다 [12].

그림 5는 DC 바이어스 전압의 증가에 따라 합성된 a-C:Ti 박막의 RMS 거칠기 값을 나타내었다. 그림에서 보듯이, a-C:Ti 박막의 표면이 DC 바이어스 전압이 증가함에 따라 부드러운 표면을 가지는 것을 확인하였다. DC 바이어스 증가에 따라 에너지를 얻은 이온들에 의한 resputtering과 이온주입은 부드러운 표면을 만드는 원인이 되며, 이때 형성되어지는 sp^2 클러스터 그룹들의 결합형태는 부드러운 표면에 기인한다[13].

DC 바이어스 전압에 따른 박막의 마찰 특성을 확인하기 위하여 BOD (Ball-on-disc)분석을 수행하였으며, BOD 측정은 박막의 트라이볼로지 특성을 분석하는데 많이 사용되고 있으며[14], BOD를 이용한 마찰계수 측정조건은 일정한 힘과 속도가 주어진 금속볼과 a-C:Ti 박막과의 접촉하여 60 rpm으로 회전 시켰으며 대기중 상온에서 상대습도는 30 %를 유지하였다. 그림 6은 0 V의 증착되어진 a-C:Ti 박막의 BOD 방법으로 얻어진 마찰 계수 (coefficient of friction) 신호를 나타내며, 그림에서 보듯 0 V의 a-C:Ti 박막의 경우 일정한 마찰 계수 값을 갖는 정상상태 영역이 500 사이클에서 시작됨을 알 수 있으며 500 사이클 이후 2,000 사이클 (30분 측정) 사이의 마찰 계수는 0.05 ± 0.005 의 낮은 값으로 안정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

또한 그림 6의 안쪽 그림에서 볼수 있듯이, DC

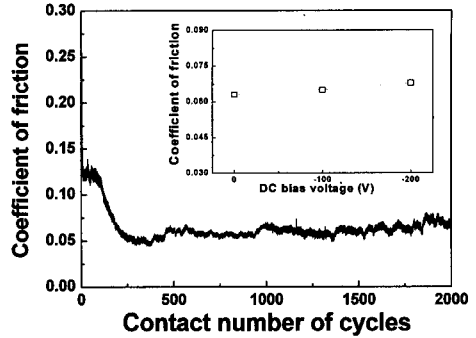


그림 6. 0 V에서 증착된 a-C:Ti 박막의 마찰 특성과 정상 상태에서의 마찰 계수 변화.

Fig. 6. The friction property of a-C:Ti film prepared at 0 V DC bias voltage (a) and the coefficient of friction (b) of a-C:Ti films with the increase of DC bias voltage obtained by BOD method.

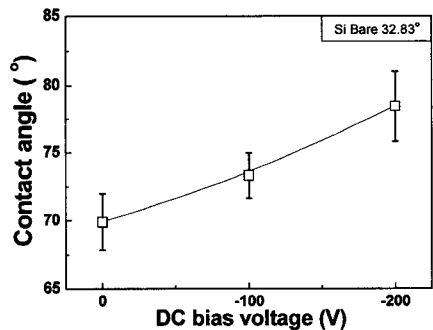


그림 7. DC 바이어스 전압에 따른 a-C:Ti 박막의 접촉각 변화.

Fig. 7. Contact angle value of a-C:Ti films with the increase of DC bias voltage.

바이어스 전압에 따른 마찰계수 값은 DC 바이어스 전압에 따라 거의 일정하며, DC 바이어스 전압의 크기는 a-C:Ti 마찰 계수 변화에 영향이 적음을 알 수 있으며, CFUBM 스퍼터링법의 경우 낮은 마찰계수를 가지는 a-C:Ti 박막들을 합성할 수 있는 장점을 가졌다는 것을 확인하였으며, 박막의 표면 거칠기와 박막의 치밀(dense)함은 낮은 마찰 계수에 영향을 미침을 알 수 있다.

액체가 고체 표면 위에서 이루는 접촉각의 측정은 접착(adhesion), 표면처리 그리고 표면 분석과 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석기술로서, 일반적으로 낮은 접촉각은 친수성(hydrophilic), 즉 높은 표면 에너지를 나타내고 높은 접촉각은 소수성(hydrophobic) 즉 낮은 표면 에너지를 나타낸다. 그림 7은

DC 바이어스 전압에 따른 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 DC 바이어스 전압이 증가함에 따라 접촉각 크기는 증가되는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 결과는 DC 바이어스의 증가에 따라 표면에너지가 감소되었음을 의미하며, 이는 표면이 점차 소수성을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, DC 바이어스 전압에 따른 박막 표면거칠기의 감소가 접촉각의 크기를 증가시켰다는 것을 알 수 있다[15].

4. 결론

본 연구에서는 비대칭 마그네트론(Closed-field unbalanced magnetron) 스퍼터링 장비를 사용하여 DC 바이어스 전압의 증가에 따른 a-C:Ti 박막들을 합성시켰으며 이러한 박막들의 물리적 특성 변화를 관찰한 결과, 박막이 균일하며 DC 바이어스 전압에 따라 우수한 물리적 특성을 갖는 a-C:Ti 박막이 합성되었으며, XPS, TEM 등 구조적 분석을 통하여 DC 바이어스 전압의 인가는 이온들이 가지는 에너지를 증가시켜 resputtering과 ion implantation을 증가시킨다. 이러한 결과 박막내에는 결합력이 강한 나노 크기의 sp^2 cluster 그룹이 형성되었고 이들은 박막의 경도, 표면의 조도, 접착력, 및 표면 에너지등에 영향을 주는것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 a-C:Ti 박막 합성시 DC 바이어스 전압의 인가를 통해 sp^2 cluster를 형성하여, 기계적으로 우수한 특성을 지니는 a-C:Ti 박막을 합성할 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, E. Bertran, C. Canal, M. C. Polo, and J. L. Andujar, "Preparation of metal (W, Mo, Nb, Ti) containing a-C:H films by reactive magnetron sputtering", Surf. Coat. Technol., Vol. 177-178, p. 409, 2004.
 [2] Grill A. "Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials - an overview", Diamond Relat. Mater., Vol. 12, p. 166, 2003.

[3] 최원석, 홍병유, "MEMS 소자의 고체윤활박막으로 활용하기 위한 다이아몬드상 카본 박막의 트라이볼로지 특성 분석", 전기전자재료학회논문지, 19권, 11호, p. 1010, 2006.
 [4] J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, and B. Dischler, "The deposition and study of hard carbon films", J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 3914, 1989.
 [5] D. R. Tallant, J. E. Parmeter, M. P. Siegal, and R. L. Simpson, "The thermal stability of diamond-like carbon", Diam. Relat. Mater., Vol. 4, p. 191, 1995.
 [6] H. Mori and H. Tachikawa, "Increased adhesion of diamond-like carbon - Si coatings and its tribological properties", Surf. Coat. Tech., Vol. 149, p. 225, 2002.
 [7] C. Donnet, "Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review", Surf. Coat. Technol., Vol. 100-101, p. 180, 1998.
 [8] T. Y. Leung, W. F. Man, P. K. Lim, W. C. Chan, F. Gaspari, and S. Zukotynski, "Photothermal deflection spectroscopy and transmission measurements of a-C:H films", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 254, p. 151, 1999.
 [9] J. Robertson, "Hard amorphous (diamond-like) carbons", Prog. Solid State Chem., Vol. 21, p. 199, 1991.
 [10] J. Robertson, "Structural models of a-C and a-C:H", Diam. Relat. Mater., Vol. 4, p. 297, 1995.
 [11] H. E. Hintermann, "Thin solid films to combat friction, wear, and corrosion", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 2, p. 816, 1984.
 [12] Hamilton G. M. and Goodman L. E., "The stress field created by a sliding circular contact", J. Appl. Mech., Vol. 33, p. 371, 1966.
 [13] X. L. Peng, Z. H. Barber, and T. W. Clyne, "Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques", Surf. Coat. Technol., Vol. 138, p. 23, 2001.
 [14] Y. Liu, A. Erdemir, and E. I. Meletis, "Wear-resistant metal-carbon composite coating" Surf. Coat. Technol., Vol. 128-129, p. 150, 2000.
 [15] S. Adachi, T. Arai, and K. Kobayasi, "Chemical treatment effect of Si(111) surfaces in F-based aqueous solutions", J. App. Phys., Vol. 80, p. 5422, 1996.