

고효율 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 성장시킨 다이아몬드상 카본의 물리적, 전기적 특징

박용섭, 한전건*, 홍병유*

성균관대학교, CAPST*

Physical and Electrical Properties of Amorphous Carbon(a-C) Thin Films Grown by High Rate DC Magnetron Sputtering method

Yong Seob Park, J.G. Han*, B. Hong*

Sungkyunkwan Uni, CAPST*

Abstract

Thin films of amorphous carbon (a-C) generally combine high wear resistance with low friction coefficients and a-C films have widespread applications as protective coatings and passivation of electrical circuit and insulating layer. In this work we deposited the amorphous carbon (a-C) films on silicon substrate with a high rate DC magnetron sputtering system. It is obtained parameters on the deposition rate and physical properties of a-C films using a wide range of Ar gas pressure and DC power. The physical properties of the films were analyzed by Nanoindenter and AFM (Atomic Force Microscopy). The electrical properties were investigated by electrical conductivity measurement.

1. 서론

다이아몬드상 카본(Diamond-like Carbon) 박막은 탄소-탄소 또는 탄소-수소 간의 공유 결합에 의한 비정질 재료로 그 성질이 다이아몬드와 유사하고 높은 경도와 내마모성, 윤활성, 화학적 안정성 및 높은 열전도도 그리고 가시광 및 적외선 영역에서 우수한 투과 및 전기적 절연성 등의 유용한 성질로 인해 내마모 윤활 코팅, 광학재료의 보호 코팅, 화학적 안정성을 위한 코팅등 다양한 분야에서 널리 응용되고 있다. 이러한 다이아몬드상 카본박막은 400 °C 미만의 낮은 온도에서 합성이 가능하여 온도 상승에 의한 소재의 열처리 특성의 저하에 대한 문제가 없으며 기판에 크게 제한 받지 않고 넓은 면적의 균일하고 평활한 박막의 합

성이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 다이아몬드상 카본 박막이 수소에 함유량에 따라 sp^1 , sp^2 , sp^3 의 결합이 넓은 범위에 걸쳐 존재하는 복잡한 결합 구조를 가지고 있어서 광범위한 전기적, 기계적, 광학적 특성을 갖고 있다. 일반적으로 다이아몬드상 카본 박막을 합성하는 방법으로는 이온빔 증착법, 스퍼터링법, 아크 이온 플레이팅법, PECVD법 및 레이저 ablation법등이 있다[1]. 이러한 여러 가지 합성방법중, 대면적 저온 증착이 가능하며 전계와 자계에 의해 타겟 표면에서의 이온 화율을 증가시키고 이로 인하여 타겟에 충격이 증가해져 스퍼터율이 증가하게 만들어 증착율을 높게 만들 수 있고 저가스압, 저전압에서도 스퍼터링이 가능하며 고속증착을 할수 있고 박막내 수소

함유를 원칙적으로 배제할수 있는 마그네트론 스퍼터링법에 의한 다이아몬드상 카본박막의 합성 연구가 활발히 연구되고 있다[2,3]. 그러나 이러한 스퍼터링법은 낮은 카본 스퍼터율로 인해 증착률이 낮은 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 자기력의 세기가 어느 한쪽을 다른 한쪽보다 강하도록 자석을 배열하여 비대칭적으로 만들어서 자기장을 따라 전자들이 이동하게 만든다. 결과적으로 플라즈마가 타겟주변에서 국한되어 강하게 역류되지 않고, 기관쪽까지 넓게 형성하게 만들어 주는 특성을 지닌 비대칭 마그네트론 스퍼터링(Close Field UnBalanced Magnetron, CFUBM)법을 사용하여 다이아몬드상 카본 박막의 고속 증착에 관해 연구하고 그 물성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에서 다이아몬드상 카본박막 합성을 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템(CFUBM)을 사용하였으며 합성장치의 개략도는 그림 1과 같다. 모재는 Si(100) 웨이퍼를 사용하였으며 박막을 증착하기 전에 기관을 아세톤, 메탄올, DI water에서 초음파 세척기를 사용하여 세정한후 기관에 있는 자연 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 하였다. 그 후 기관을 건조시켜 스퍼터링 시스템 내부에 장착하였다. 스퍼터링 장비의 초기 진공은 diffusion pump를 사용하여 2×10^{-5} Torr 이하로 만든 다음 Ar 가스를 반응실로 내로 주입시켜 가스압을 2.5 mTorr 가 되도록 하고 다이아몬드상 카본 박막 합성시 working pressure 는 3 mTorr에서 10 mTorr 로 변화시키며 DC power를 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 그리고 타겟의 표면에 있는 불순물의 영향을 제거하기 위해 박막을 증착하기 전에 약 1분정도 pre-sputtering 을 하였다. 사용된 타겟은 지름이 100 mm, 순도가 99.999 % 인 graphite를 사용하였으며 기관과 타겟 사이의 거리는 60 mm로 고정하였다. 본 실험에서는 DC bias를 0~-200 V까지 변화시켜고 working pressure를 크게 3~10 mTorr로 변화시키면서 박막을 증착하였다. 다이아몬드상 카본박막의 증착조건은 다음의 표 1과 같다. 합성된 박막에 대한 분석은 일반적인 방전특성과 a-step profilometer를

사용하여 증착률을 알고 정도는 Nanoindenter로, 표면 조도 및 형상은 AFM (Atomic Force Microscopy)로 분석하였다. 전기적인 특성은 electrical conductivity (4-point probe)로 전기비저항을 측정하였다.

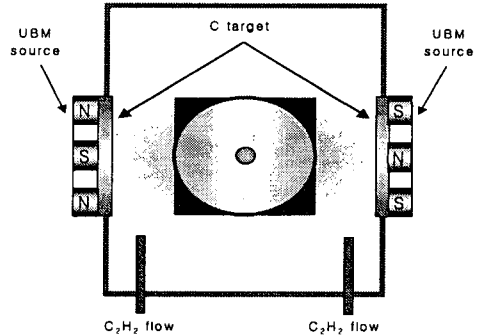


그림 1. 비대칭 마그네트론 스퍼터링의 장비 개략도

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

표 1. 다이아몬드상 카본박막의 증착조건

Table 1. Growth Condition of a-C thin film

Deposition Parameters	Conditions
Base Pressure	2×10^{-5} Torr
Ar pressure	2.5 mTorr
Working Pressure	3.0 ~ 10 mTorr
Target power density	30 W/cm ²
Distance between substrate and target	60 mm
Substrate bias voltage	0 ~ -200V
Substrate temp.	250°C
Deposition Time	3 min.
Substrate	Si wafer

3. 결과 및 고찰

그림 2에서 보듯이 카본의 방전전압이 전영역에서 높게 나타났고 압력이 높아질수록 방전전압이 낮아지는 것을 관찰하였다. 본 실험에서는 일반적인 마그네트론 스퍼터링에 공정압력인 3 mTorr때와 낮은 방전전압을 갖는 10 mTorr인 두구간에서 실험을 하였다.

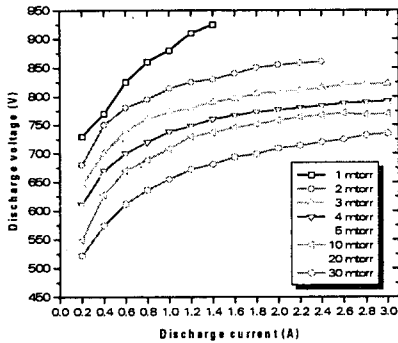


그림 2. working pressure 따른 플라즈마 방전 특성

Fig 2. Discharge characteristic against working pressure

그림 3에서 bias voltage와 working pressure 에 따른 증착 속도를 나타내었다. 그림에서 보듯 증착 속도는 합성 압력이 높을 때 증가하는 것을 볼수 있고 DC bias에 따라서는 0 V 이외에서 가장 크고 다른 bias 상태에서는 큰 변화가 없이 일정한 값을 유지하는 것을 볼수 있다. 보통 일반적인 스퍼터링은 카본의 sputter yield 가 낮아서 합성 속도가 낮아 증착율이 낮은데 비해서 본 연구에 사용된 비대칭 마그네트론 스퍼터링은 바깥쪽 자석이 안쪽의 자속보다 자기력이 강한 구조로 자석이 배열되어 있다. 이러한 경우 안쪽 자석과 바깥쪽의 자석 사이에서 모든 자기장이 발생하지 않고, 일부 자기장은 기판을 향하여 형성된다. 즉 상대적으로 바깥쪽의 강한 자석의 인여 자기장이 시편까지 영향을 미쳐서 일부의 이차 전자들이 이러한 전기장을 따라서 자이로 모션을 하며 기판까지 이동하게 된다. 결과적으로 플라즈마는 타겟주변에 국한되어 강하게 억류되지 않고, 기판쪽까지 넓게 형성되기 때문에 이번 실험에서 증착율이 높아졌다고 생각 된다.

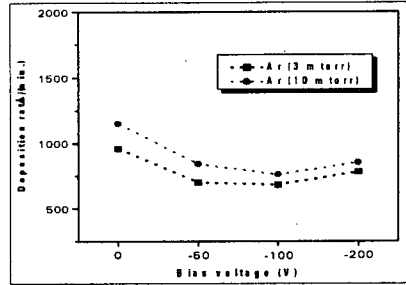


그림 3. DC power 와 working pressure 에 따른 박막의 증착율

Fig 3. Deposition rate plotted against working pressure for various DC powers.

다이아몬드상 카본 필름의 가장 두드러진 특성 중에 하나는 높은 경도이다. 본 실험에서 경도 측정은 미소 load를 가하면서 indentation 깊이를 직접 측정할 수 있고 0.3 nm 정도의 깊이 측정 정밀도와 0.5 μN 의 load 정밀도를 갖는 nano-indentation 방법을 사용하였다. 그림 3은 바이어스 전압을 변화시키고 working pressure를 변화시키면서 증착한 다이아몬드상 카본필름에 경도를 그림 4에 나타내었다. working pressure 가 3 mTorr 일 때 바이어스가 0 V인 경우 10 GPa 정도이고 바이어스가 -50 V가 인가되면 약간에 경도가 증가한다. 그러나 바이어스가 -100 V가 인가되었을 때 경도가 급격히 증가하여 최고값을 가지면서 거의 포화되는데 이는 바이어스 전압에 따른 플라즈마 내의 이온들이 큰 에너지를 가짐으로써 이온들의 충돌 현상이 많아져 박막의 특성 변화에 영향을 크게 미침을 알수 있다[4,5,6]. 즉 바이어스 전압을 더욱 크게 인가할수록 더 큰 에너지를 가진 카본 이온들이 기판에 형성되고 있는 박막 표면과 충돌하여 압축잔류응력을 증가시켜서 경도가 증가하고, -100 V 이상으로 바이어스 전압을 상승시키면 그 이상의 에너지를 갖는 카본의 흑연화가 발생하여

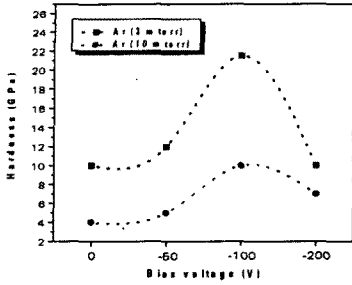
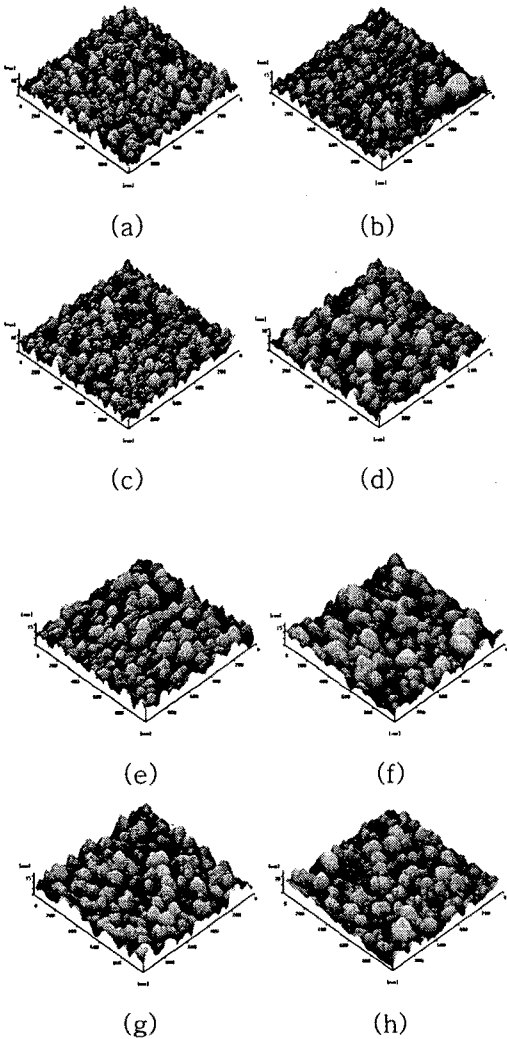


그림 4. 박막의 경도

Fig 4. Hardness of thin films



	Ar	바이어스(V)	RMS
a	3 mTorr	0	1.750 nm
b		-50	1.913 nm
c		-100	1.679 nm
d		-200	4.719 nm
e	10 mTorr	0	2.674 nm
f		-50	2.741 nm
g		-100	2.872 nm
h		-200	3.717 nm

그림 5. 바이어스 전압을 변화시키면서 증착한 다이아몬드상 카본 박막의 AFM 표면형상 (a) 3mTorr/0V, (b) 3mTorr/-50V, (c) 3mTorr/-100V, (d) 3mTorr/-200V, (e) 10mTorr/0V, (f) 10mTorr/-50V, (g) 10mTorr/-100V, (h) 10mTorr/-200V

경도는 감소한다.

그림 5는 바이어스 전압과 working pressure에 따른 다이아몬드상 카본필름의 표면 조도 및 형상을 AFM로 분석하였다. 그림에서 보듯이 박막의 표면 형상은 바이어스가 -200 V에서 보다 0, -50, -100 V 보다 표면이 거칠다는 것을 알수 있는데 이는 바이어스가 커지면 카본 이온들에 에너지가 커져서 이온 충돌에 의한 박막 표면에 더 많은 깎이여 거칠어짐을 알수 있고, 또 working pressure 가 높을수록 표면이 더 거칠어짐을 알수 있다.

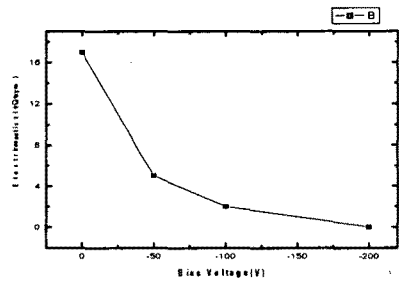


그림 6. 바이어스에 따른 다이아몬드상 카본박막의 비저항

Fig 6. Resistivity against DC bias

순수한 다이아몬드는 전기가 거의 통하지 않는 부도체이다. 따라서 순수한 다이아몬드의 경우 비저항이 10^{16} [Ω -cm] 이상이다. 이에 반하여 그래파

이트로 성장한 경우 비저항이 0.2~0.4 [Ω -cm] 의 낮은 값을 가진다[7]. 그림 6에서 비저항 값은 0 V 일때 17 [Ω -cm] 이고, 다른 바이어스 조건에서는 5 [Ω -cm] 이하의 비저항 값을 가졌다. 이는 바이어스를 증가시킴으로서 점차적으로 흑연화됨을 알수 있다.

[7] Z. Has, S. Mitura, M. Clapa and J.Szmide : Thin Solid Films, 136 (1986) 161

4. 결 론

비대칭 마그네트론 스퍼터링 (Close Field Un-Balanced Magnetron, CFUBM)법으로 증착시킨 다이아몬드상 카본 박막은 폐회로로 구성된 강한 자기장에 따른 전자의 구속으로 인한 이온화율 증가에 의해 최대 약 1200A/mim. 의 높은 증착율을 나타내었고 경도는 0 V 일때 10 GPa에서 바이어스가 -100 V로 인가되었을때 급격히 경도가 증가하여 최고값을 가지면서 포화되었으며 그 크기는 25 GPa 이다. 표면은 바이어스가 커질수록 그리고 working pressure가 높을수록 거칠어짐을 알수 있었다.

감사의 글

이번 연구에 도움을 주신 한국과학재단(KOSEF)에 대해 깊은 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] K. R. L & K. Y. E, "Diamond like Carbon Film", Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater. Vol. 6, No 4, (1993).
- [2] F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan and S. Hark : J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 605
- [3] M.Watanabe, K. Kawakami, Y. Morikawa, M. Tanaka, , M. Hayashi and Haba : 34 (1987) 49
- [4] K. Enke : Thin Solid Films, 80 (1981) 227.
- [5] J. W. Zou, K. Schmide, K. Reichelt and B. Dischler : J. Appl. Phys., 67 (1990)
- [6] C. Weissmantel, K. Newilohua. K. Breuer, D. Kietrich, U. Ebersbach, H-J Ereuer, B. Rau and G. Reisse : Thin Solid Films, 96 (1982) 31