

# 비정질 탄소박막의 트라이볼로지 특성에 미치는 플라즈마 밀도의 영향

박용섭<sup>a\*</sup> · 이종덕<sup>a</sup> · 홍병유<sup>b</sup>

<sup>a</sup>서남대학교 전기전자공학과, 아산 336-922,

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

(2011년 5월 26일 받음, 2011년 7월 20일 수정, 2011년 8월 11일 확정)

본 연구에서는 전자석 코일 마그네트론 소스를 가지는 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 보호 코팅 소재로 사용되어지는 비정질 탄소박막을 제작하였다. 내부 전자석 코일의 전류를 고정하고 외부 전자석 코일의 전류를 다양하게 변화시켜 탄소 박막을 제작하였고, 제작되어진 박막들의 경도, 마찰계수, 접착력, 표면 거칠기 등의 트라이볼로지 특성들을 측정하였고, 라만과 HRTEM을 이용하여 구조적 특성을 평가하였으며, 이들 상호간에 관계를 규명하였다. 결과로서, 제작되어진 탄소박막의 경도, 마찰계수, 접착 특성은 외부 전자석 코일 전류가 증가함에 따라 향상되었으며, 이러한 결과는 박막내에 결합력이 강한 sp<sup>2</sup> 결합과 클러스터의 형성과 관련된다. 전자석 코일 전류의 증가는 전자와 이온 밀도의 증가시키고, 기판에서 이온의 충돌의 증가와 기판온도 향상을 야기한다. 이러한 현상의 박막내에 증가되어진 sp<sup>2</sup> 결합과 클러스터들의 형성은 탄소박막의 트라이볼로지 특성 향상에 기여하였다.

주제어 : 비정질탄소박막, 비대칭마그네트론 스퍼터링, 전자석 코일 전류, 경도, 접착력, 마찰계수

## I. 서 론

다이아몬드상 탄소(Diamond-like carbon; DLC)는 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 낮은 마찰계수, 물리화학적 안정성 및 적외선 영역에서의 높은 투과율과 낮은 반사도 등 많은 장점을 가진 소재이다 [1]. 특히 DLC는 공정방법과 공정변수에 따라 독특하고 다양하게 특성들이 변화하기 때문에 그 응용분야가 넓다. 초기 DLC의 높은 경도와 낮은 마찰계수 등의 우수한 기계적 특성들을 바탕으로 주로 자동차 엔진과 공구 등의 내마모와 윤활 코팅막으로 물질의 보호를 위한 목적으로 사용되었으며 [2], 최근 하드디스크와 마그네틱 미디어, 그리고 MEMS (Micro-Electro Mechanical System) 소자의 기어부 [3]와 MMAs (Moving Mechanical Assemblies) [4] 등의 윤활 코팅을 통한 미세 기계의 내구성과 성능 향상을 위한 소재로서 그 활용도가 높아졌다. DLC의 합성을 위한 방법으로는 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition; PECVD) [5,6]과 레이저 ablation법 [7] 등 다양한 공정 방법들이 대표적으로 사용되어지고 있다. 그러

나 최근 탄소박막의 응용 분야가 넓어짐에 따라 대면 증착과 저온 증착의 요건의 추가되어지고 있기 때문에 이러한 제작 공정 방법은 구조적으로 한계에 도달하였으며, 특히 탄소 박막의 고경도, 고 윤활의 기계적 특성이 한계에 도달하고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 최근에는 스퍼터링 장치의 이용한 탄소 소재 확보를 위한 연구들이 많이 진행되어지고 있다 [8]. 본 연구에서 제작되어진 비대칭 마그네트론 스퍼터(unbalanced magnetron sputter; UBM) 시스템은 대면적, 저온 탄소박막의 합성을 위한 방법 중에 하나이다.

본 연구에서는 우수한 물리적 특성을 가지는 탄소 소재를 개발하기 위하여 고효율의 플라즈마 밀도를 유지할 수 있는 전자석 마그네트론 소스를 사용하였으며, 자기장의 변화를 유도하기 위해 외부 전자석 코일의 전류값을 변화시켰다. 제작되어진 비정질 탄소박막의 구조적, 트라이볼로지 특성들을 평가하였고, 이들 상호간에 관계를 고찰하였다.

\* [전자우편] yongspark2011@gmail.com

## II. 실험방법

본 연구에서는 비대칭 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 탄소박막을 증착하였다. 실리콘 기판을 모재로 사용하였으며, 이들 모재는 증착 챔버에 넣기 전에 아세톤, 메탄올, DI water에 각각 순서대로 넣어 초음파 세척기를 이용하여 10분씩 세정한 후 HF 용액처리를 하여 자연 산화막을 제거하였다. 세척되어진 모재는 N<sub>2</sub> 건을 이용하여 건조시킨 후 스퍼터링 챔버 내부의 회전 지그에 장착하였다. 챔버 내부에는 순도 99.999%의 흑연(Graphite) 타겟이 양쪽에 부착되어 있으며 기판과 타겟과의 거리는 6 cm로 고정되어 있다. 스퍼터링 챔버는 터보펌프를 이용하여 5×10<sup>-6</sup> Torr 까지 초기 진공을 잡은 후 탄소박막의 증착 압력은 아르곤과 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)가스를 주입하여 2×10<sup>-3</sup> Torr를 유지하였다. 본 연구에서의 제작되어진 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치는 타겟 아래에 영구자석이 아닌 내부와 외부 전자석으로 이루어져 있으며 이 전자석은 코일의 전류 조절을 통해 내·외부의 자장을 변화시킬 수 있다. 이 자장의 변화는 결국 타겟과 기판사이에 플라즈마 밀도 변화에 기인하게 된다. 따라서 플라즈마 밀도의 변화를 위해 내부 전자석 전류를 1 A로 고정하였고, 외부 전자석의 전류를 1.5 A부터 3 A까지 0.5 A의 간격으로 변화시켜 수소가 포함된 비정질 탄소박막을 증착하였고 스퍼터링 효과를 향상시키기 위하여 100 V의 음의 직류바이어스를 기판 쪽에 인가하였다. 본 연구에서는 외부 전자석 코일 전류의 변화에 따라 증착되어진 탄소박막들의 구조적 특성과 트라이볼로지 특성을 평가하였고, 이들 상호간에 관계를 고찰하였다.

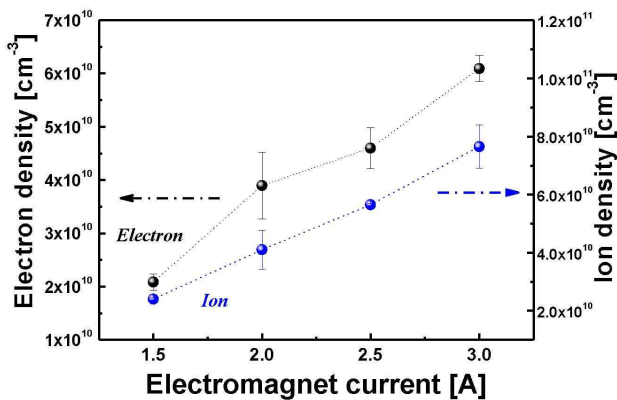


Figure 1. The electron and ion densities in the plasma as a function of electromagnet current.

## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 탄소박막을 제작하기 위해 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템 내에서 변화되어지는 전자와 이온 밀도의 변화를 측정하기 위해 Langmuir probe를 사용하였으며, 외부자장의 전류 변화에 따라 변화되어지는 전자와 이온 밀도의 변화를 측정하였다. 결과에서 보듯이, 탄소박막 성장시 기판에 영향을 주는 이온과 전자의 밀도는 외부 전류가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 증가되어진 외부 전자석 전류가 결국 외부 자장을 증가시켜 기판에 도달되어지는 이온과 전류 밀도를 향상시킨 결과이다.

트라이볼로지 특성 중 가장 대표적인 경도는 Fig. 2에서 보여주며, 나노인덴테이션 장치로 측정되어진 탄소박막의 경도와 탄성계수의 변화는 전자석 전류에 따라 나타내었다. 전자석의 전류가 증가함에 따라 탄소박막의 경도와 탄성계수는 증가되었고, 3.0 A의 전류 조건에서 23 GPa의 가장 높은 경도 값을 나타내었다. 경도의 증가는 전자석 전류 증가에 따라 타겟과 기판 사이의 플라즈마내에 증가되어진 전자와 이온의 밀도와 관계가 있다. 다시 말해, 플라즈마의 차폐효과로 인하여 이온충돌이 증가되어지고, 기판 주변에서의 증가되어진 이온 충돌은 기판의 온도를 향상시키고 박막 내부에 무질서한 sp<sup>2</sup> 결합의 증가를 야기한다. 결국 충돌하는 이온밀도의 증가로 인한 강한 결합력의 sp<sup>2</sup> 결합과 클러스터의 형성이 경도의 증가에 기여한다 [9].

Fig. 3은 BOD (Ball-on-disc)에 의해 측정되어진 탄소박막들의 마찰계수 값의 변화를 나타내며, 탄소박막의 마찰계수 값은 전자석 코일 전류 값이 증가함에 따라 0.2에서 0.1 이하로 감소되어졌고, 3 A의 전류 값에서 가장 낮은 값

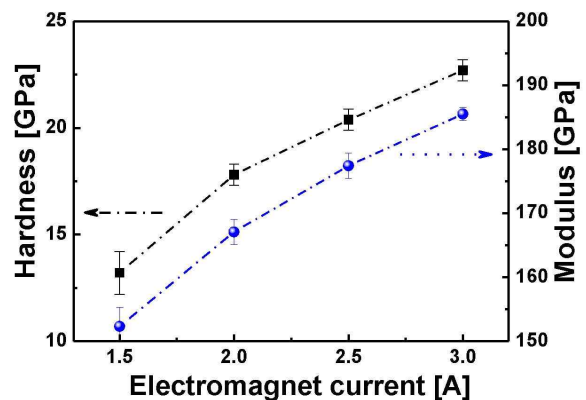


Figure 2. The hardness of a-C:H films as a function of electromagnet current.

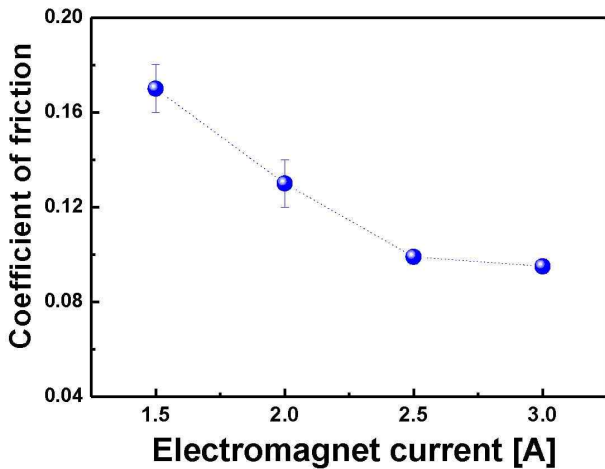


Figure 3. The coefficient of friction in a-C:H films as a function of electromagnetic current.

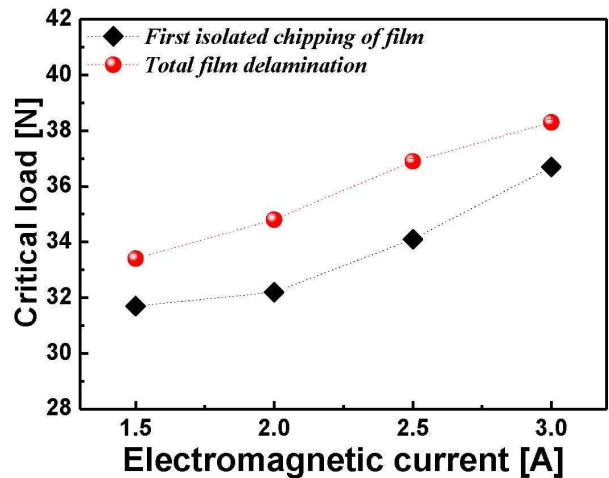


Figure 5. The variation of critical load as a function of the electromagnetic current.

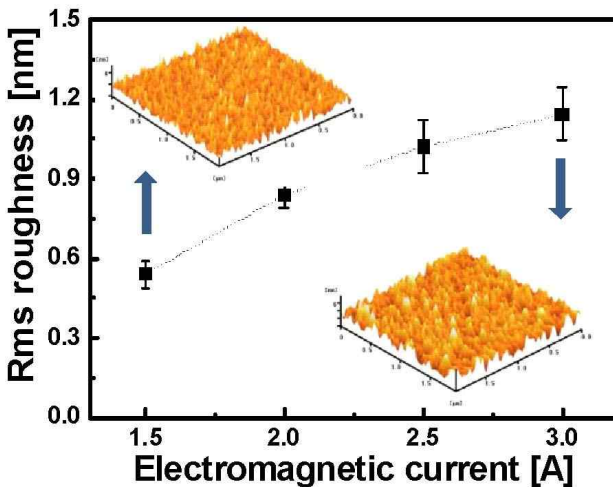


Figure 4. The change of rms surface roughness of a-C:H films with increasing electromagnetic current with the insert AFM surface images of a-C:H films prepared at the electromagnetic current of 1.5 A and 3.0 A.

을 나타냈다. 이러한 결과는 박막의 물리적 특성이 경도와 표면의 거칠기, 그리고 박막의 표면을 이루고 있는 탄소 결합과 관계가 있다. 즉 증가되어진 전자석 전류에 따라 탄소 박막의 표면은 더욱  $sp^2$  형태의 구조를 이루고 있으며,  $sp^2$  결합의 종류의 증가는 마찰계수 특성을 향상시키는 요인이 된다. 결국 마찰 계수 특성 향상은 이온밀도 증가에 따른 박막의 구조변화가 주된 이유라고 판단되어진다.

AFM (Atomic Force Microscopy) 장치에 의해 탄소박막의 거칠기를 분석하였다. Fig. 4는 전자석 코일 전류의 증가에 따른 탄소박막의 표면 이미지와 표면 거칠기(root

mean square) 값의 변화를 나타내었다. 비대칭 마그네톤 스퍼터링 장치에 의해 제작되어진 탄소박막은 매우 부드러운 표면을 갖는다. 그러나 전류의 증가는 표면 거칠기는 다소 증가하게 하였다. 이는 전자석 전류의 증가에 따라 기관 주위에서 전자와 이온 밀도가 증가하게 되고 고 에너지의 이온들의 충돌 횟수가 증가하게 되어 표면의 거칠기는 다소 증가하게 된다. 특히 박막 성장 시 인가되어진 음의 DC 바이어스는 박막 내에 충돌하는 이온의 에너지를 향상시키는 역할을 하며, 무질서한  $sp^2$  결합 비율을 증가시키는 원인이 된다 [10].

나노스크래치테스터(nano-scratch tester)에 의한 임계하중(critical load) 값을 측정하여 탄소박막과 기관 사이의 접착 특성을 평가하였다. 박막과 기관과의 접착력은 박막의 경도(수직하중)와 마찰계수(접선하중), 그리고 일정한 수직하중의 힘과 접선하중의 힘과 비례하여 박막이 실질적으로 벗겨지는 임계하중에 의해 결정되어진다. 다시 말해, 탄소박막의 경도, 표면의 거칠기, 그리고 마찰계수 등의 특성들과 모두 밀접한 관계가 있다. Fig. 5는 전자석 전류의 변화에 따라 제작되어진 탄소박막을 나노스크래치테스터로 측정한 임계하중 값의 변화를 나타낸다. 제작되어진 모든 탄소박막은 33 N 이상의 우수한 접착 특성을 보였으며, 전자석 전류가 증가함에 따라 접착력의 척도인 임계부하 값이 증가하여 결과적으로 접착 특성이 향상되었다. 결론적으로 탄소박막의 접착 특성의 향상은 이온 밀도 증가에 따른 기관에서의 이온 충돌의 증가와 초기 결합에 의해 결정되었을 것이라고 판단되어진다.

탄소박막의 트라이볼로지 특성들과 구조적 변화와의 연관성을 고찰하기 위해 라만(Raman) 분석을 하였으며, Fig. 6 (a)는 제작되어진 탄소박막들의 라만 스펙트라를 보여준다. 측정되어진 라만 스펙트라를 Gaussian fitting법에 의해 fitting하여 얻은 라만 결과들 중 G 피크의 위치 변화와  $sp^3/sp^2$  결합 비율과 관련되어지는  $I_D/I_G$ 의 비율 변화들을 Fig. 6 (b)에 나타내었다. 그림에서 보여지는 라만 스펙트라는, 본 연구에서 제작되어진 탄소박막들은 마그네트론 스퍼터링 시스템에 의해서 제작된 비정질 탄소박막의 일반적인 특성을 나타내며,  $1,550\text{ cm}^{-1}$ 와  $1,370\text{ cm}^{-1}$  근처에서 각각 G 피크와 D 피크가 위치하고 있으며, D (disordered) 피크의 강도가 G (graphite-like) 피크보다 크게 나타났다. 또한, G 피크의 위치는 전자석 코일 전류 증가에 따라  $1,542\text{ cm}^{-1}$ 부터  $1,553\text{ cm}^{-1}$ 까지 높은 파장대로(high wavenumbers)로 이동하였으며,  $I_D/I_G$  비율은 1.31에서 1.64까지 증가하였다. 이러한 결과는 박막내에

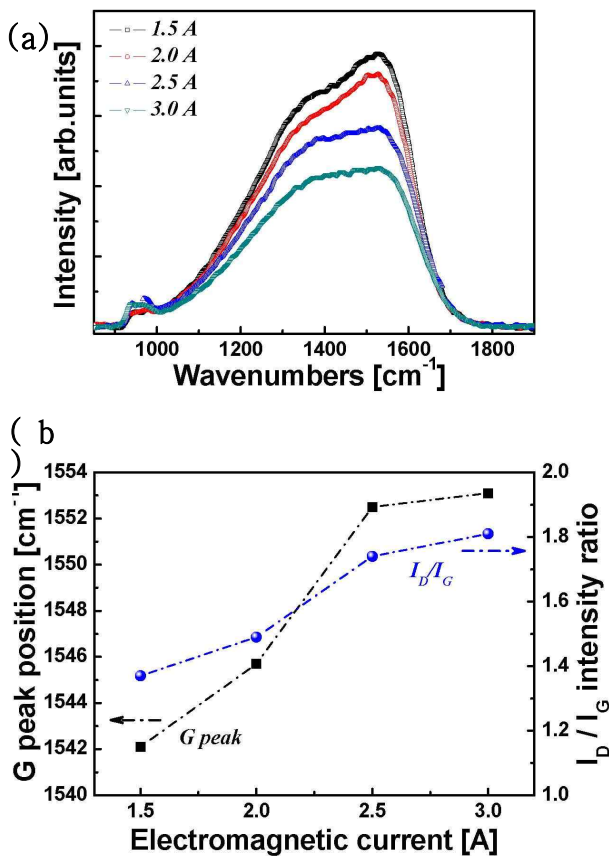


Figure 6. (a) Raman spectra of a-C:H films prepared at various electromagnetic currents and (b) the change of G peak position and  $I_D/I_G$  ratio as a function of the electromagnetic current.

$sp^3$ 의 결합보다는  $sp^2$ 로 이루어진 결합 비율의 증가를 의미하며, 전자석 전류의 증가에 의해 증가되어진 전자와 이온 밀도는 기관주위에서의 충돌하는 이온 밀도를 증가시키고 이들은 기관 주위의 온도를 향상시키며 고 에너지 이온들의 충돌 증가에 의하여 탄소 박막은 더욱  $sp^2$  결합을 증가시키는 요인이 된다. 결국 전자석 전류의 증가에 따라 탄소 박막의 트라이볼로지 특성이 증가된 것은 박막내에 결합력이 강한  $sp^2$  결합과  $sp^2$  클러스터의 증가로 인한 것임을 확인할 수 있다.

즉, 일반적으로 PECVD법에 의해 합성되어진 DLC 박막에서 박막내의  $sp^2$ 의 결합 비율의 증가는 박막의 경도, 탄성계수, 그리고 접착특성 등이 감퇴되어진다고 알려져 있다. 그러나 본 연구에서와 같이 박막내의  $sp^2$  결합 비율의 증가가 경도, 탄성계수, 마찰계수, 그리고 접착특성을 향상시키는 이유가 된다. 다시 말해 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템은 흑연을 주로 이루고 있는  $sp^2$  결합과 다른 강한 교차(cross-linked)결합 특성의  $sp^2$  클러스터(cluster)를 가지는 탄소박막을 합성할 수 있는 장치라는 것을 확인할 수 있다 [11,12].

Raman에서 얻는 결론을 뒷받침하고자 HRTEM을 이용하여 미세구조 분석하였다. Fig. 7에서 보듯이, 제작되어진 탄소박막은 비정질 구조를 나타내며, 박막 내에 3~5 nm 정도의 나노 크기의 결정들을 확인할 수 있는데, 이들이  $sp^2$  클러스터라고 할 수 있다. 전자석 전류 증가는 박막내에 나노 크기의  $sp^2$  클러스터의 수를 증가시켰으며, 이러한 결과는 Raman의 결과와 일치한다 [11,12]. 결과적으로

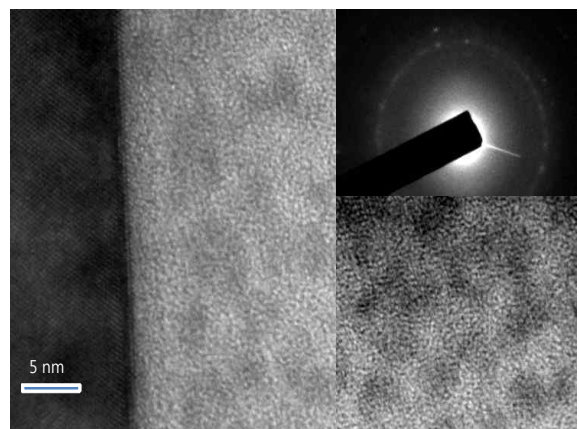


Figure 7. HRTEM micrographs of nano-structured a-C:H films prepared at the electromagnetic current of 3.0 A.

전자석 전류의 증가에 의해 증가되어진 전자와 이온 밀도의 증가는 기관 주위에서 이온 충돌의 횟수를 증가시키고 기관의 온도를 향상시켜 결합력이 강한 나노크기의  $sp^2$  클러스터를 증가시켰으며, 이로 인해 탄소박막의 경도, 접착력, 마찰특성 등의 트라이볼로지 특성들이 향상되었음을 확인할 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 비대칭 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 비정질 탄소박막을 제작하였으며, 전자석 전류의 크기를 변화시켜 전자와 이온 밀도를 변화시켰다. 전자석 전류의 변화에 따라 제작되어진 탄소박막의 트라이볼로지 특성과 구조적 특성들을 평가하였고 상호 연관성을 고찰하였다. 결과로써 1.0 A/3.0 A의 내부/외부 전자석 코일의 전류를 인가하였을 때 탄소박막의 트라이볼로지 특성인 경도, 마찰계수, 접착특성이 최대 값을 갖거나 향상됨을 확인하였으며, 이러한 결과는 박막 내에 증가되어진  $sp^2$  결합과 클러스터와 관련되어진다. 결론적으로 전자석 전류의 증가는 전자와 이온의 밀도를 증가시켰으며, 기관주위에서 이온충돌이 증가되고, 기관 온도가 증가되어 박막 내에 결합력이 강한  $sp^2$  결합과 나노크기의 클러스터들의 증가에 기여함을 구조적 특성 고찰을 통하여 확인하였다.

#### 참고문헌

- [1] A. Grill, *Diam. Relat. Mater.* **8**, 428 (1999).
- [2] M. Schlatter, *Diam. Relat. Mater.* **11**, 1781 (2002).
- [3] J. K. Luo, Y. Q. Fu, H. R. Le, J. A. Williams, S. M. Spearing, and W. I. Milne, *J. Micromech. Microeng.* **17**, S147 (2007).
- [4] A. R. Krauss, O. Auciello, D. M. Gruen, A. Jayatissa, A. Sumant, J. Tucek, D. C. Mancini, N. Moldovan, A. Erdemir, D. Ersoy, M. N. Gardos, H. G. Busmann, E. M. Meyer, and M. Q. Ding, *Diam. Relat. Mater.* **10**, 1952 (2001).
- [5] J. C. Damasceno, S. S. Camargo Jr, F. L. Freire Jr, and R. Carius, *Surf. Coat. Technol.* **133-134**, 247 (2000).
- [6] J. T. Ryu, Y. G. Baek, M. Katayama, H. J. Lee, and Kenjiro Oura, *J. Korean Vacuum Soc.* **12**, 35 (2003).
- [7] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, *Appl. Phys. A* **76**, 983 (2003).
- [8] Y. S. Park, H. J. Cho, and B. Y. Hong, *J. Korean Vacuum Soc.* **16**, 122 (2007).
- [9] A. A. Solov'ev, N. S. Sochugov, K. V. Oskomov, and S. V. Rabotkin, *Plasma Physics Reports* **35**, 399 (2009).
- [10] D. Sheeja, B. K. Tay, S. P. Lau, and X. Shi, *Wear* **249**, 433 (2001).
- [11] X. L. Peng, Z. H. Barber, and T. W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.* **138**, 23 (2001).
- [12] V. Kulikovsky, P. Bohac, F. France, A. Deineka, V. Vorlicek, and L. Jastrabik, *Diam. Relat. Mater.* **10**, 1076 (2001).

## Effect of Plasma Density on the Tribological Properties of Amorphous Carbon Thin Films

Y. S. Park<sup>a\*</sup>, J. D. Lee<sup>a</sup>, and B. Hong<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Department of Electrical and Electronic Engineering, Seonam University, Asan 336-922,*

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

(Received May 26, 2011, Revised July 20, 2011, Accepted August 11, 2011)

In this work, we have fabricated the amorphous carbon (a-C:H) thin film by using unbalanced magnetron sputtering method with the magnetron source of inside/outside electromagnetic coils as the protective coating materials. We have investigated the tribological properties of amorphous carbon films prepared with various electromagnetic coil currents for the change of the plasma density, such as hardness, friction coefficient, adhesion, and surface roughness. Raman and HRTEM were used to study the microstructure of carbon films. In the result, the hardness and adhesion properties of a-C:H films were improved with increasing electromagnetic coil current due to the increase of the plasma density to the substrate. Thus, these results can be explained by the increase of  $sp^2$  bonding and cluster number in the amorphous carbon film, related to the improved bombardment around substrate and the increased substrate temperature.

Keywords : a-C:H, Unbalanced magnetron sputtering, Electromagnetic coil current, Hardness, Adhesion, Friction coefficient

\* [E-mail] yongspark2011@gmail.com