

### 3극 마그네트론 스퍼터링 화학 기상 증착법에 의한 도전성 다이아몬드성 탄소 박막의 합성

이 중률, 태 흥식, 표 재확, 황 기웅  
서울대학교 전기공학과

#### Synthesis of Conducting Diamond-Like Carbon Films by TRIODE Magnetron Sputtering-Chemical Vapor Deposition

Jong-Yul Lee, Heung-Sik Tae, Jae-Hwack Pyo, Ki-Woong Whang  
Dept. of Electrical Engineering, Seoul National University

#### Abstract

We synthesized the conducting diamond-like carbon films using plasma-enhanced chemical vapor deposition and analyzed its characteristics. We obtained the metal-containing diamond-like carbon films using CH<sub>4</sub>, Ar gas and aluminum target. We observed the changes of electrical conductivity, microhardness and surface morphology according to Ar/CH<sub>4</sub> ratio, substrate bias and target bias. As the target bias and Ar/CH<sub>4</sub> ratio increase and the substrate bias decreases, the electrical conductivity and surface roughness increase. The increase of hardness involves decrease of the electrical conductivity. Metal-containing amorphous hydrogenated carbon films show improved adhesion on metal substrates compared to pure diamond-like carbon films and better electrical conductivity.

#### 1. 서론

다이아몬드성 탄소 박막(Diamond-like carbon film)은 sp<sup>2</sup>와 sp<sup>3</sup> 혼성 결합의 탄소와 수소로 이루어진 비정질 화합물을 말하며 단결정 다이아몬드와 유사한 여러가지 성질을 갖는다. 경도가 높고 마찰계수가 작으며 비저항이 크고 가시광선과 적외선 영역에서 투과도가 좋으며 화학적으로 불활성이고 가변의 광학적 상수를 가지고 있다.<sup>[1-4]</sup> 그러나 탄화물 형성이 어려운 유리나 알루미늄, 스테인레스 강 등에는 접착력이 좋지않고 도전성을 요하는 곳에서는 사용이 불가능하다.

이 문제를 해결하기 위해 도전성 다이아몬드성 탄소 박막을 3극 마그네트론 스퍼터링 화학 기상 증착법(Triode magnetron sputtering-chemical vapor deposition)으로 얻었다. 얻어진 막은 금속을 함유하고 있기 때문에 광학적 특성이나 비저항 등 순수 다이아몬드성 탄소 박막과는 많은 차이가 있다.

금속을 함유한 비정질 탄소 박막은 순수 다이아몬드성 탄소 박막에 비해 금속 기판에 접착력이 더 좋다고 알려져 있다.<sup>[5]</sup> 막에 함유된 금속의 양을 조절함으로써 얻어진 막의 전기적 성

질<sup>[6]</sup>과 기계적 성질<sup>[7]</sup>을 변화시킬 수 있다. 탄화 수소를 사용한 라디오 주파수 글로 방전(Radio-frequency glow discharge)에서 충돌 이온의 에너지가 커질수록 얻어진 막은 폴리머, 경 폴리머(hard polymer), 다이아몬드성 탄소 박막 순으로 얻어진다.<sup>[8]</sup> 즉 기판에 가해지는 직류 자체 전압(DC self-bias)을 조절함으로써 얻어진 막의 기계적 성질을 바꿀 수 있으며 동시에 금속 타겟에 바이어스를 가해 스퍼터링된 금속의 양을 조절함으로써 얻어진 막의 전기적, 기계적 성질을 조절할 수 있다.

#### 2. 실험

시편은 그림 1에 주어진 시스템에서 얻었다. 금속타겟쪽에 가해진 RF 파워는 금속을 스퍼터링할 목적이고 기판쪽에 가해진 RF 파워는 다이아몬드성 탄소 박막을 얻기 위한 에너지를 주기위해 사용되었다. 사용된 금속 타겟은 알루미늄이었다. 이 시스템은 냉동 펌프(cryo pump)로 펌핑되어 기저압력이 1×10<sup>-6</sup>[Torr]까지 뽑을 수 있으며 사용된 파워의 주파수는 둘다 13.56 [MHz] 이다. 사용된 가스로는 Ar과 CH<sub>4</sub>가 사용되었고 Ar은 금속을 스퍼터링할 목적이었고 CH<sub>4</sub>는 다이아몬드성 탄소 박막을 만들 목적이었으며, Ar은 시스템의 위에서 CH<sub>4</sub>는 아래쪽에서 들어가게 만들었다. 실험 압력은 10-90[mTorr]이며 사용된 기판은 Corning 7059F glass이고 증착에 앞서 기판의 세정을 다음과 같이 하였다. 기판을 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)에 담근 채 10분간 초음파 세척을 하고 이어서 메탄올(CH<sub>3</sub>OH)에 담귀 10 분간 세척을 하고 5분간 DI water에서 세척을 하여 wet cleaning을 마치고 증착전 Ar 60[sccm]을 흘리며 14[mTorr], 직류 자체전압 -500[V]에서 10분간 Dry cleaning을 했다.

얻어진 박막의 두께는 기판위에 덮개를 놓고 증착하여 계단을 만든후에 α-step을 이용하여 측정하였다. 증착 속도는 α-step으로 측정된 결과와 증착 시간으로부터 계산하였다. 얻어진 막의 Vickers 경도는 3g의 하중을 사용하였고 5번씩 반복 측정하여 평균값을 취하였다. 얻어진 막의 표면 형상은 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진을 통해 관찰하였으며 모두 2만배 확대한 것이다.

### 3.결과 및 고찰

Ar과 CH<sub>4</sub>의 혼합비에 따른 비저항, Vickers 경도와 표면 형상을 그림 2,3,4에 나타내었다. Ar의 유량을 60[sccm]으로 고정시키고 CH<sub>4</sub>의 유량을 1.6~7.5[sccm]으로 변화 시키면서 Ar/CH<sub>4</sub>의 비를 변화시켰다. 기판의 바이어스는 -70[V]이었고 Al 타겟의 바이어스는 -400[V]이었으며 40분간 증착하였다. Ar/CH<sub>4</sub>의 비가 커짐에 따라 비저항이 크게 변화하였다. Ar/CH<sub>4</sub>의 비가 커짐에 따라 Ar에 의한 Al의 스퍼터링이 많아지고 또한 CH<sub>4</sub>에 의한 Al의 스퍼터링 방해도 적어지게 되어 얻어진 막에는 Al의 양이 많아지게 된다. 또한 혼합비가 커짐에 따라 CH<sub>4</sub>의 절대량이 줄어들기 때문에 얻어진 막에는 경도가 높은 다이아몬드성 탄소 박막의 양이 줄어들게 된다. 그래서 Ar/CH<sub>4</sub>의 비가 커지면 얻어진 막의 비저항이 급격히 감소하게 되며 투명한 막에서 점점 불투명한 막으로 가게 된다. 또한 그림 3에서 보는바와 같이 Vickers 경도도 급격히 작아지게 된다. 그림 4는 Ar/CH<sub>4</sub> 혼합비에 따른 표면 형상의 SEM 사진이다. 보는바와 같이 다이아몬드성 탄소 박막의 탄소 박막의 표면은 매우 평활하며 Al이 많이 들어갈수록, 혼합비가 클수록 표면이 거칠어지는 것을 알 수 있다.

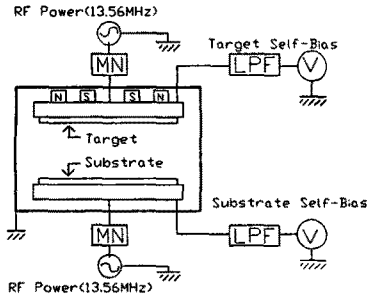


그림 1. 시스템 개략도

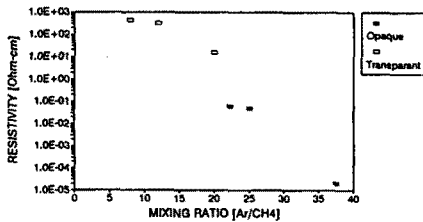


그림 2. Ar/CH<sub>4</sub> 혼합비 변화에 따른 비저항의 변화

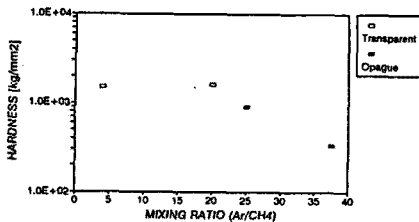


그림 3. Ar/CH<sub>4</sub> 혼합비 변화에 따른 Vickers 경도의 변화

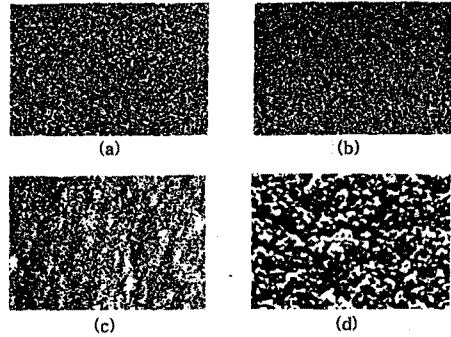


그림 4. Ar/CH<sub>4</sub> 혼합비 변화에 따른 표면 형상의 변화

(a)Ar/CH<sub>4</sub>=0 (b)Ar/CH<sub>4</sub>=12 (c)Ar/CH<sub>4</sub>=20 (d)Ar/CH<sub>4</sub>=38

그림 5,6,7은 기판 바이어스에 따른 비저항, Vickers 경도와 표면 형상을 나타내었다. Ar의 유량은 60[sccm], CH<sub>4</sub>의 유량은 3[sccm], Al 타겟의 바이어스는 -400[V]로 고정시키고 15[mTorr]에서 40분간 실험한 것이다. 타겟 바이어스와 Ar, CH<sub>4</sub> 양이 고정되어 있기 때문에 Al이 타겟에서 스퍼터링 되는 양은 일정하다고 볼 수 있다. Ar에 의한 스퍼터링은 타겟에서 뿐만 아니라 기판에서도 일어난다. 즉 기판의 바이어스가 커지면 Ar에 의한 스퍼터링도 많아지게 되고 이에 기판에 증착되는 Al과 다이아몬드성 탄소 박막 중 약한 Al이 훨씬 많이 스퍼터링 된다. 따라서 얻어진 막에는 기판 바이어스가 커짐에 따라 Al의 양이 적어지게 된다. 그림 6에서 Vickers 경도는 기판 바이어스가 -70[V]점에서 최대치를 나타낸다. 기판 바이어스가 작아지면 Ar에 의해 기판에 증착된 Al의 스퍼터링이 줄어들게 되고 탄소막도 폴리머 계통의 연한 막이 되어 경도가 줄어들게 되며 불투명해지게 된다. 또 기판 바이어스가 커지게 되면 기판에서 Al의 양은 줄어들게 되지만 탄소막이 연한 혹은 계통의 성분이 많아지게 되어 경도는 어느 점에서 최대점을 갖게 되는 것으로 생각된다. 그림 7은 기판 바이어스에 따른 표면 형상으로 비저항이 작을수록 표면이 거칠어짐을 보여준다.

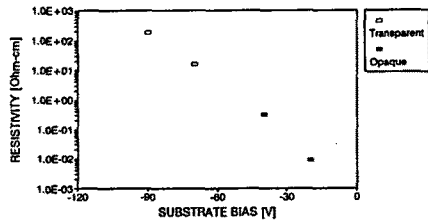


그림 5. 기판 바이어스 변화에 따른 비저항의 변화

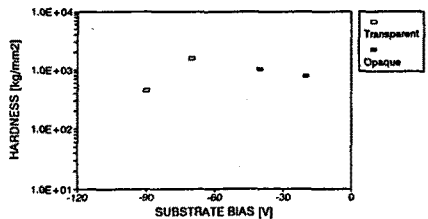


그림 6. 기판 바이어스 변화에 따른 Vickers 경도의 변화

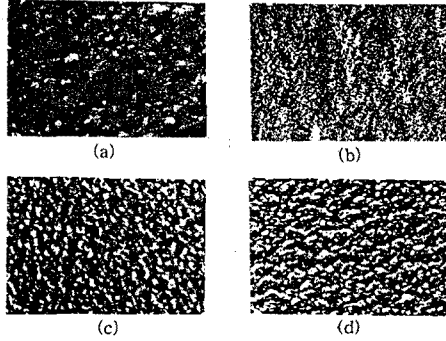


그림 7. 기판 바이어스 변화에 따른 표면형상의 변화  
(a)-90[V] (b)-70[V] (c)-40[V] (d)-20[V]

그림 8,9,10은 Al 타겟 바이어스에 따른 비저항,표면 형상,성장속도를 나타내었다.Ar의 유량은 80[sccm],CH<sub>4</sub>의 유량은 4[sccm],기판의 바이어스는 -70[V],압력은 25[mTorr]에서 40분간 증착한 것이다.기판의 바이어스와 Ar,CH<sub>4</sub> 양이 정해져 있기 때문에 기판에서의 조건은 일정하다고 볼 수 있다.그러나 타겟의 바이어스가 커지면 타겟에서 스퍼터링 되는 Al 양이 많아지게 되고 얻어진 막에도 Al의 양이 많아지게 된다. 따라서 비저항은 크게 줄어들게 되고 표면 형상도 거칠어진다.그러나 성장속도는 타겟 바이어스에 따라 커지게 된다.

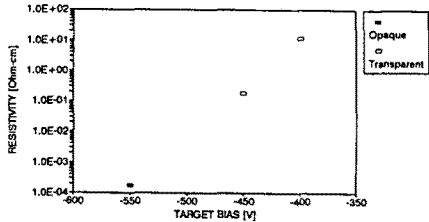


그림 8. Al 타겟 바이어스 변화에 따른 비저항의 변화

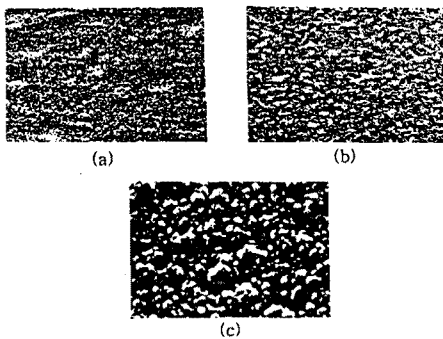


그림 9. Al 타겟 바이어스 변화에 따른 표면 형상의 변화  
(a)-400[V] (b)-450[V] (c)-550[V]

#### 4. 결론

도전성 다이아몬드성 탄소 박막의 전기적 및 기계적 성질은 Ar/CH<sub>4</sub> 혼합비,기판 바이어스,타겟 바이어스에 크게 영향을 받았다.Ar/CH<sub>4</sub> 비가 커짐에 따라 얻어진 막의 비저항과 Vickers 경도가 줄어들었다.기판의 바이어스가 증가함에 따라 비저항은

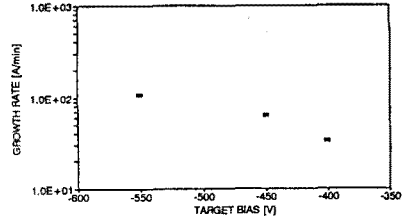


그림 10. Al 타겟 바이어스 변화에 따른 성장속도의 변화

커졌으나 Vickers 경도는 어떤 점에서 최대치를 나타내었다.타겟 바이어스가 증가함에 따라 비저항과 경도는 줄어들었다.표면은 비저항이 줄어들 수록 더 거칠어졌다.

Vickers 경도가 1600,1124(kg/mm<sup>2</sup>)이면서 비저항이 각각 16,0.17(Ω cm)인 도전성 다이아몬드성 탄소 박막을 얻었다.

#### 참고 문헌

- [1] J.Angus, and S.Domitz,in Plasma Deposited Thin Films,edited by J.Mort(Chmical Rubber,Boca Raton,1986)
- [2] R.Messier and R.Roy,Thin Solid Films 153,1 (1987)
- [3] H.tsai and D.Bogy,J.Vac.Sci.Technol.A5,3287 (1987)
- [4] C.Deshpandev, J.Vac.Sci.Technol.A7,2294 (1989)
- [5] H.Dimigen and H.Hubsch,Philips Tech.Rev.,41 (1983) 186
- [6] C.P.Klages and R.Memming, Mater.Sci.Forum, 52-53 (1989) 609
- [7] J.Perrin,and E.Kay,J.Vac.Sci.Technol.A4 (1) (1986) 46
- [8] E.Kay,Z.Phys.D-Atoms,Molecules and Clusters,3 (1986) 251