

PECVD로 증착된 금속층을 포함하는 DLC 박막의 기계적 특성 분석

전영숙, 최원석, 박용섭, 홍병유

성균관대학교 정보통신공학부, 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

An analysis of tribological properties of the metal interlayered DLC films prepared by PECVD method

Youngsook Jeon, Won Seok Choi, Yong Seob Park and Byungyou Hong

School of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University

Abstract

본 논문에서는 DLC(Diamond-like Carbon) 박막과 기판 사이에 금속층을 포함하는 DLC 박막의 기계적 특성을 분석하였다. 금속층은 sputtering법을 사용하고, DLC 박막은 PECVD법을 사용하여 각각 증착하였다. 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 크롬(Cr)을 각 중간 금속층으로 사용한 후 DLC 박막과 실리콘(Si) 기판 간의 기계적 특성을 분석하였다. 각 막의 두께는 FE-SEM으로 확인하였고, DLC 박막의 구조 평가는 Raman spectrometer를 사용하여 분석하였으며, 각 금속층과 DLC 박막의 표면 상태는 AFM을 이용하여 확인하였다. XRD 분석을 통하여 박막의 격자분석을 하였고, SIMS(secondary ion mass spectrometry) 분석을 통하여 DLC 박막의 depth profile을 확인하였다.

Key Words : DLC(Diamond-like Carbon), RF-PECVD, DC magnetron sputtering, SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry), XRD(X-ray Diffractometer)

1. 서론

다이아몬드상 카본(DLC) 박막은 다이아몬드와 유사한 기계적 특성과 광학적 특성을 가지고 있으면서도 구조적으로는 다른 구조를 가지고 있으며[1,2], 박막의 표면 평활도가 높고 저온 증착이 가능하기 때문에 고체 윤활막이나 표면 보호막 등 많은 분야에서 응용이 활발히 연구되고 있는 재료이다[3,4]. 특히, 자기헤드, PCB용 microdrill, VCR Head Drum, FED용 cold cathode, IR 광학소자, MEMS 등에 응용되고 있다[5,6].

대표적인 합성 방법으로 hot filament CVD법, microwave plasma enhanced CVD법 그리고 RF plasma CVD법 등의 기상합성법과 sputtering법과 e-beam법 등의 PVD법이 대표적이다. 이러한 여러 가지 합성법 중 RF-PECVD 방식은 대면적 증착이 용이하고 증착 속도가 빠르며 스텝 커버리지(step coverage)가 우수한 장점을 가지고 있기 때문에 본 실험에서는 13.56 MHz의 RF-PECVD 방식으로 DLC 박막을 합성하였다.

DLC 박막은 여러 가지 장점으로 다양한 분야에

응용되고 있으나, 박막 내에 존재하는 높은 잔류응력으로 인해 기판과의 접착성이 떨어지는 단점을 가지고 있어 이에 대한 개선이 요구된다[7]. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 본 논문에서는 DLC 박막과 실리콘(Si) 기판 사이에 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 크롬(Cr)을 중간층으로 사용하여 DLC 박막의 기계적 특성을 향상시키는 연구를 했다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 DC magnetron sputtering 방법을 사용하여 금속(Cr, Ni, Ti)층을 증착한 후, 각 금속층 위에 RF(radio frequency) PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 사용하여 DLC 박막을 합성하였다. 각 금속층의 두께는 10 nm로 맞추었고, DLC 박막의 합성 시간을 같게 하여 DLC 박막의 두께 차이에 따른 특성 변화는 배제하였다.

실험에 사용된 실리콘 기판은 TCE(Trichloroethylene), 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol), 증류수(D.I. water)를 사용하여 초음파 세척기에서 각각

10분씩 세척한 뒤, HF용액으로 자연 산화막을 제거하였다. 그 후 sputtering 장비를 사용하여 초기 진공 1×10^{-3} mtorr, 작업 진공 10 mtorr에서 각 금속층을 증착하였다. DLC 박막을 합성하기 전 플라즈마의 안정화와 기판의 활성화를 위하여 수소 전처리 10분간 수행한 뒤, 메탄과 수소(CH₄: 20 sccm, H₂: 80 sccm) 가스를 사용하여 DLC 박막을 합성하였다. 두 실험의 증착 조건은 표 1에 정리하였다. 박막의 두께는 α -step(Tencor α -step 500), FE-SEM(JEOL-JSM 6700F)을 사용하였고, 표면 상태는 AFM(Auto Probe CP Research)을 사용하여 분석했다. 또한 SIMS(PHI 7200 TOF-SIMS/S-ALI system)를 사용하여 DLC 박막의 depth profile을 확인하였다. DLC 박막의 구조 분석은 Raman spectrometer(Jobin-YvonT 64000)를 사용하였고, XRD(PANalytical X'Pert PRO)를 사용하여 DLC 박막 합성 전후의 XRD 패턴을 확인하였다.

표 1. 박막의 증착 조건.

Conditions	Metal	DLC
Deposition method	DC magnetron sputtering	RF PECVD
Substrates	p-type Si (100)	
Sputtering/Deposition gas (sccm)	Ar: 50	CH ₄ : 20 H ₂ : 80
Base pressure (mtorr)	1×10^{-3}	1
Working pressure (mtorr)	10	1
Power (W)	100	150
Pre-treatment (min.)	10	10
Deposition time (sec.)	Cr: 30 Ni: 30 Ti: 40	DLC: 40
Deposition temperature	Room temperature	

3. 결과 및 고찰

그림 1은 DC power 100 W에서 증착한 금속층 위에 RF power 150 W에서 합성한 DLC 박막으로 구성된 두 층의 SEM 이미지를 나타낸다. 각 이미지를 통하여 25 nm 두께의 DLC 박막과 10 nm 두께의 금속층이 실리콘 기판위에 복층으로 증착되어진 것을 확인할 수 있다.

그림 2는 각 금속층과 DLC 박막의 표면을 보여주는 AFM 이미지이며, 그림 3은 각 박막의 표면 거칠기(surface roughness)와 peak to valley(P-V)

roughness 값을 보여주고 있다. 금속층만 증착했을 때의 거칠기는 DLC 박막의 증착 후에 변화된 것을 볼 수 있다. 그러나 크롬을 제외한 나머지 두 금속층을 사용한 경우에는 오히려 DLC 박막 증착 후 표면이 더 거칠어진 결과를 나타내었다. 특히, 티타늄의 경우에 가장 두드러진 변화를 보여주었다.

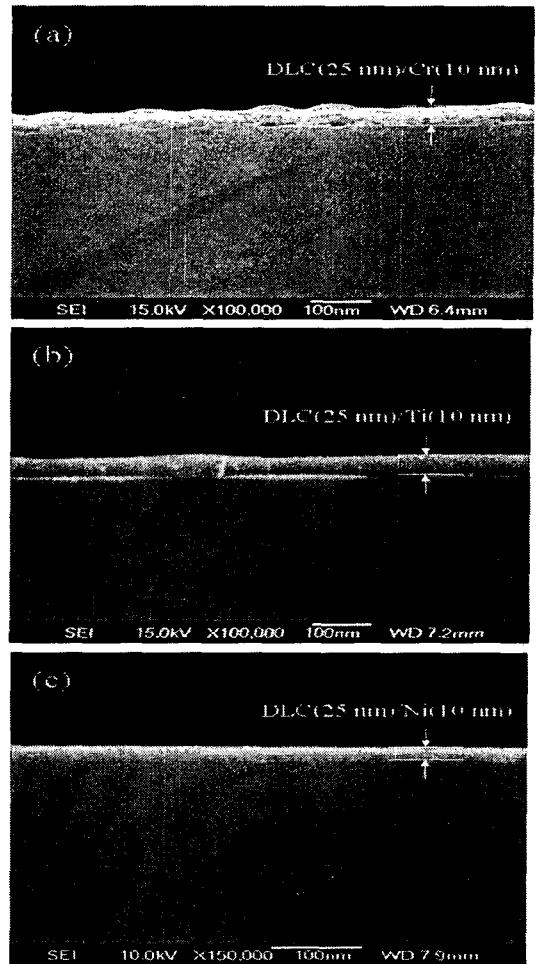
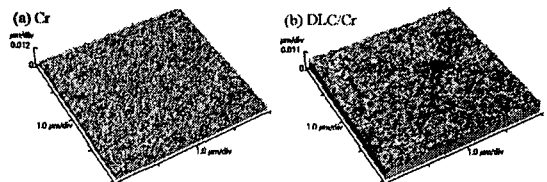


그림 1. DC power 100 W에서 증착된 금속층과 RF power 150 W에서 합성된 DLC 박막의 단면 SEM 이미지, (a) DLC/Cr, (b) DLC/Ti, (c) DLC/Ni.



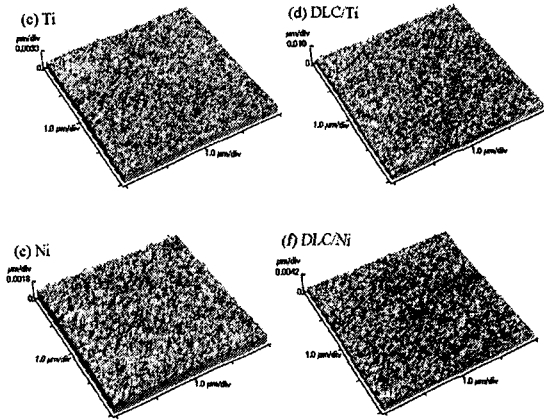


그림 2. 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 사이즈로 스캔한 AFM 이미지, (a) Cr, (b) DLC/Cr, (c) Ti, (d) DLC/Ti, (e) Ni, (f) DLC/Ni.

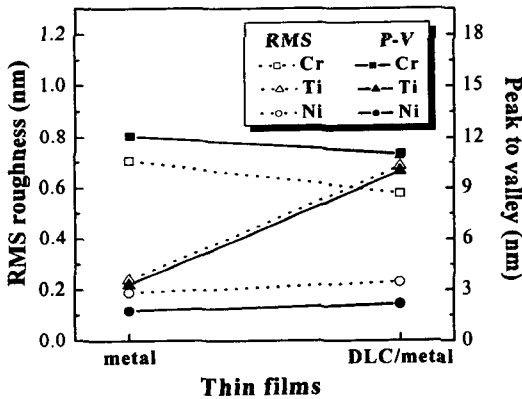


그림 3. 각 금속층과 DLC 박막의 roughness

그림 4는 각 금속층과 그 위에 DLC를 합성한 박막의 XRD 분석을 나타내었다. 얇은(10 nm) 금속층의 XRD 패턴은 각각 Cr(110), Ti(101), Ni(111) 방향으로 결정성을 나타내고 있으며, DLC 박막 합성 전후의 XRD 피크의 위치가 같은 것으로 보아 DLC 박막의 합성은 금속층 결정성과는 무관하다고 할 수 있다.

그림 5는 DLC 합성 가스가 메탄(CH_4 : 20 sccm)과 수소(H_2 : 80 sccm)일 때 4분간 증착한 DLC 박막(80 nm)의 Raman 분석 결과를 보여주고 있다. Raman 분석은 가시광선 영역의 514.5 nm의 파장을 갖는 아르곤(Ar) 레이저를 사용하였다. 이 스펙트럼은 전형적인 DLC 박막의 Raman 스펙트럼을 나타내고 있으며[8], 1349 cm^{-1} 에서의 D 피크와 1547 cm^{-1} 에서의 G 피크를 보여주고 있다. DLC 박막의 Raman 피크의 결과로 DLC 박막 내 탄소 결

합이 일정하지 않고 다양한 결정을 갖는 비정질 재료임을 확인하였다.

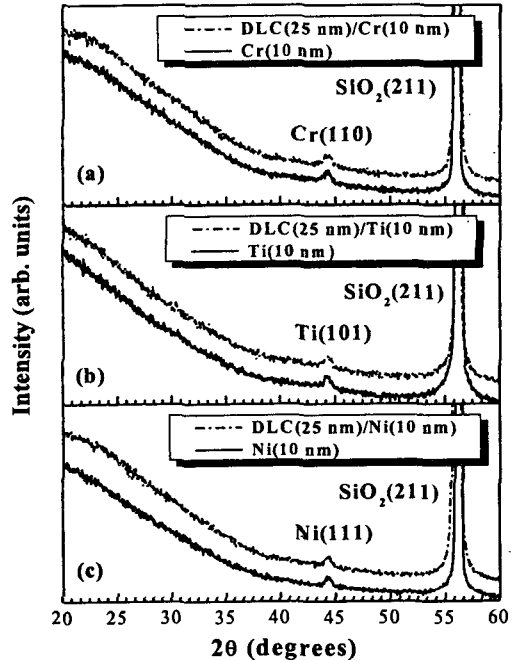


그림 4. 각 금속층과 그 위에 DLC를 합성한 박막의 XRD 분석 그래프, (a) Cr, DLC/Cr, (b) Ti, DLC/Ti, (c) Ni, DLC/Ni.

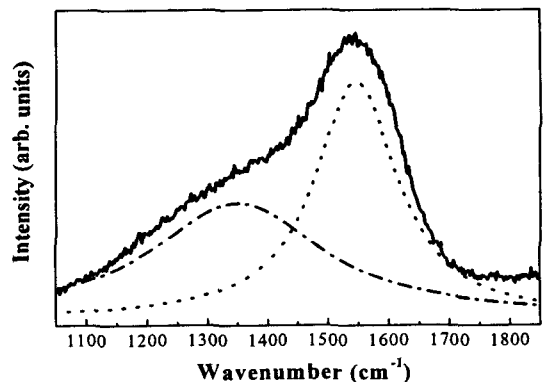


그림 5. DLC 박막의 Raman 분석.

그림 6은 DLC 박막의 SIMS 분석 결과이다. 금속층 위에 증착한 DLC 박막의 합성 조건과 동일한 조건에서 4분간 증착한 DLC 박막(80 nm)의 depth profile을 보여주고 있다. 박막 표면에서는 DLC 박막의 주성분인 탄소가 높은 비율을 나타내었고, 이

후 실리콘 원소의 성분비가 높아지는 곳부터가 실리콘 기판임을 보여주고 있다. 또한, DLC 박막의 내부에서 탄소 대 수소의 비가 9 : 1 으로 일정하게 유지되어 짐을 확인 할 수 있다.

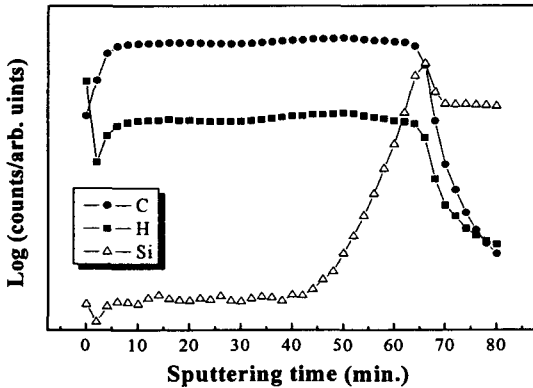


그림 6. DLC 박막의 SIMS depth profile.

4.결론

DLC 박막의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 박막과 기판사이에 금속층을 사용하였다. SEM 이미지를 통하여 10 nm 두께의 금속층(Cr, Ti, Ni) 위에 25 nm 두께의 DLC 박막이 증착되어진 것을 확인하였다. 증착된 금속층 위에 DLC 박막을 합성함으로써 표면 거칠기가 변화된 것을 AFM 분석 결과를 통해 확인할 수 있었으며, XRD의 분석을 통하여 10 nm 두께의 금속층과 그 위에 DLC 박막 증착 전후의 XRD 패턴을 확인하였다. 금속층 위에 증착한 DLC 박막의 합성 조건과 같은 조건에서 4분간 증착한 DLC 박막의 Raman 분석을 통하여 전형적인 DLC 박막의 D 피크와 G 피크를 확인하였고, SIMS 분석으로 박막 내부에서 탄소 대 수소의 비가 9 : 1 로 일정하게 유지되어 지는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구센터사업 (센터번호 : R-11-2000-086-000-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] T. Ohana, T. Nakamura, M. Suzuki, A. Tanaka, Y. Koga, *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 13, No. 4-8, p. 1500, 2004.
 [2] Daniel Franta, Ivan Ohlídal, Vilma Bursík ov-

aLenka Zajickova, *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 12, No. 9, p. 1532, 2003.

[3] V. Kh. Kudoyarova, A. V. Chernyshov, T. K. Zvonareva, *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 100-101, No. 1-3, p. 192, 1998.
 [4] 신진국, 이광렬, 은광용, *전기전자재료학회지*, Vol. 12, No. 4, p. 17, 1999.
 [5] 주병권, 정재훈, 김훈, 이상조, *전기전자재료학회논문집*, Vol. 11, No. 7, p. 508, 1998.
 [6] A. P. Mousinho, R. D. Mansano, M. Massi and J. M. Jaramillo, *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 12, No. 3-7, p. 1041, 2003.
 [7] M. M. Morshed, B. P. McNamara, D. C. Cameron and M. S. J., *J. Mater. Process. Tech.*, Vol. 141, No. 1, p. 127, 2003.
 [8] Liuhe Li, Haiquan Zhang, Yanhua Zhang, *Mat. Sci. Eng. B*, Vol. 94, p. 95, 2002.