

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

태홍식\*, 황기웅\*\*

\*경북대학교 전자전기 공학부, \*\*서울대학교 전기공학부

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

H. S. Tae\*, K. W. Whang\*\*

\*School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*\*School of Electrical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

### Abstract

Conducting diamond-like carbon films are synthesized using Triode Magnetron Sputtering-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(TMS-PECVD), and are examined by four point probe, microhardness tester, and scanning electron microscopy(SEM). As the target bias and Ar/CH<sub>4</sub> ratio increase, the electrical resistivity and microhardness of the films are found to decrease, and also, their surface morphologies tend to be rough. While the resistivities of the films are shown to increase in proportion to the increase of the substrate bias, the microhardness of the films is shown to be maximum value(1600kg/mm<sup>2</sup>) at a certain substrate bias(-70V). We can obtain the conducting diamond-like carbon films with the microhardness of 1600(kg/mm<sup>2</sup>) and electrical resistivity of 16( $\Omega$ m) at the process condition such as target bias -400V, substrate bias -70V, and Ar/CH<sub>4</sub> ratio 20.

### 1. 서 론

다이아몬드성 탄소 박막(Diamond-Like-Carbon Film)은 sp<sup>2</sup>와 sp<sup>3</sup> 혼성 결합의 탄소와 수소가 이루어진 비정질 화합물로서 그 성질이 단결정 다이아몬드와 유사하기 때문에 유망한 재료로서 널리 연구되어져 왔다. 다이아몬드성 탄소 박막은 경도가 높고 마찰계수가 작으며 비저항이 크고 가시 광선과

적외선 영역에서 투과도가 좋으며 화학적으로 불활성이고 가변의 광학적 상수를 가지고 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나 탄화물(carbide) 형성이 어려운 유리, 알루미늄, 스테인레스 강 등의 금속 기판에는 접착력이 좋지 않고 비저항이 크기 때문에 도전성이 요구되는 분야에의 응용에 제한을 받는 단점을 가지고 있다. 일반적으로 금속을 포함하고 있는 비정질 탄소 박막은 금속을 포함하고 있지 않은 탄소 막박보다

금속 기관에 대하여 접착력이 좋다고 알려져 있고<sup>4)</sup> 탄소 박막내에 함유된 금속의 양을 조절함으로써 막의 전기적, 기계적 성질을 변화시킬 수 있다고 알려져 있다.<sup>5-6)</sup>

Beandorf 등은 비정질 탄소 박막내에 니오비움(Nb)의 체적분(volume fraction)이 40-50%에 도달할 때까지 비정질 탄소 박막의 경도가 유지될 수 있다는 실험 결과를 발표한 바 있고<sup>6)</sup> Perrin 등은 비정질 탄소 박막내의 금속의 함유량의 변화에 따른 박막의 비저항이 변화되는 결과를 발표한바 있다.<sup>5)</sup> 하지만 이상의 결과들은 금속의 함유량의 변화에 따른 다이아몬드성 탄소 박막의 기계적, 전기적 성질을 각각 고찰한 것으로 기계적, 전기적 성질 상호간의 변화 여부에 대해서는 고찰되고 있지 않다.

보호막으로서 높은 경도를 가지며 동시에 도전성 막이 요구되는 분야에 응용하기 위해서는 높은 경도 및 낮은 비저항값을 갖는 탄소 박막이 요구되므로 막의 기계적, 전기적 성질 상호간의 변화를 동시에 연구할 필요가 있다. 문제는 경도는 높은 상태로 유지하면서 단지 비저항 값만이 낮은 탄소 박막, 즉 도전성 다이아몬드성 탄소 박막의 합성이 가능하겠느냐는 것이다. 이러한 관점에서 본 연구는 전기전도성은 좋으면서 특히 낮은 경도를 갖는 Al을 이용하여 막의 경도는 어느 한도 이상 유지시키면서 특히 낮은 비저항값을 갖는 탄소 박막의 합성에 관한 것이다.

메탄(CH<sub>4</sub>)과 같은 탄화수소 가스를 이용한 라디오 주파수(radio frequency; rf) 글로우 방전에 의하여 합성된 다이아몬드성 탄소 박막의 특성은 이미 잘 알려져 있으며 특히 막의 경도는 음의 직류 자체 전압(Negative-DC Self bias) 값의 변화에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>7)</sup> Ar 가스를 사용한 스파터링 공정을 이용하는 경우 타겟 바이어스(Target bias) 값이 증가함에 따라 타겟에 입사되는 Ar 이온의 에너지가 증가하게 되고 따라서 스파터링되는 Al의 양이 증가하게 되며 이러한 스

파터링되는 Al 양의 변화는 성장되는 탄소 박막내의 Al의 함유량을 변화시킬수 있으리라 사료된다. 따라서 Ar과 CH<sub>4</sub> 가스에 의한 rf 글로우 방전과 스파터링 공정을 결합하여 기관 바이어스 및 타겟 바이어스 등의 공정 변수를 적절히 조절하면 다이아몬드성 탄소 박막의 경도 및 비저항을 동시에 변화시키는 것이 가능하다.

13.56MHz rf 글로우 방전을 이용한 다이아몬드성 탄소 박막의 합성에 대해서는 이미 발표된바 있다.<sup>7)</sup> 본 논문에서는 3극 마그네트론 스파터링 화학 기상 증착법을 이용하여 도전성 다이아몬드성 탄소 박막을 합성하였다. 기관 바이어스, 타겟 바이어스 및 Ar과 CH<sub>4</sub> 가스의 혼합비 등의 공정 변수가 증착되는 다이아몬드성 탄소 박막에 미치는 영향을 4 point probe, microhardnes tester, scanning electron microscopy(SEM)에 의하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용한 장비는 rf 글로우 방전과 스파터링 공정이 결합된 3극 마그네트론 스파터링 화학 기상 증착 장치이며 그 개략도는 그림 1에 나타내었다.

본 실험 장치는 알루미늄의 금속 타겟이 워트 전극에 부착되어 있고 증착되는 기관은 스테인레스 강으로 된 아랫 전극에 놓여진다. 그림 1에 보이는 것처럼 본 장치는 13.56MHz의 rf 전력이 워트 전극에 알루미늄 타겟을 스파터링하기 위하여 인가되고 또한 아래 전극에도 다이아몬드성 탄소 박막을 얻기 위한 에너지를 주기 위하여 13.56MHz의 rf 전력이 가해지며 용기 벽면이 접지된 3 극형의 구조로 되어 있다.

본 장치에 부착된 진공 펌프는 로터리 펌프, 터보 분자 펌프 및 Cryo 펌프이며 기저 압력은  $1 \times 10^{-6}$  Torr이다. 사용된 가스는 Ar과 CH<sub>4</sub>이며 Ar 가스는 알루미늄 타겟을 스파터링할 목적으로

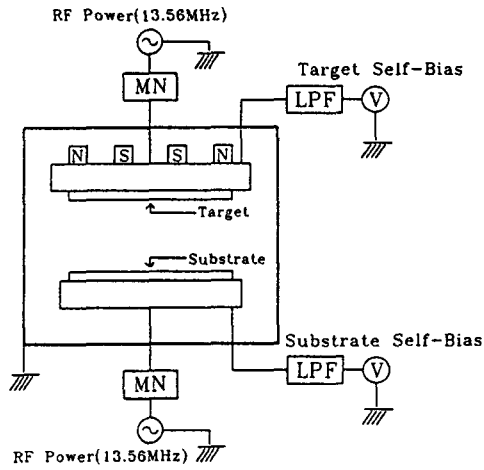


Fig. 1. Schematic diagram of triode magnetron sputtering-chemical vapor deposition system (MN : Matching Network, LPF : Low Pass Filter)

윗 전극 부위에서 유입되고, CH<sub>4</sub> 가스는 아래 전극에서 유입되고 다이아몬드성 탄소 박막을 얻기 위하여 사용하였다. 사용한 기판은 Corning 7059F glass이며 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)에 담근 채 10분간 초음파 세척을 하고 이어서 메탄올(CH<sub>3</sub>OH)에 담구어 10분간 세척을 하고 5분간 DI water로 세척을 하여 습식 세정을 마치고 증착 장치에 loading 한 후 증착전에 Ar 60[sccm], 압력 14[mTorr], 직류 자체 전압 -500V 조건에서 10분간 아르곤 플라즈마로 전식 세정을 한 후에 본 증착 실험이 수행되었다. 이때 주된 공정 변수는 Ar/CH<sub>4</sub>의 혼합비, 기판 바이어스 및 타겟 바이어스이며 Ar/CH<sub>4</sub>의 혼합비는 8~37.5 범위까지, 기판 바이어스는 0[V]~-100[V] 범위까지, 타겟 바이어스는 -400[V]~-550[V] 범위까지 변화시켰다.

성장 속도는 박막의 두께를 profilometer로 측정하여 구했으며 막의 Vickers 경도는 micro-vickers hardness tester(MVK-G2)로 3g의 하중을 사용하였고 5번씩 반복하여 측정하여 평균값을 취하였다. 성장된 막의 표면 형상은 SEM 사진으로 관찰하였고 배율은 모두 2만 배로 확대한 것이다.

### 3. 결과 및 고찰

Ar/CH<sub>4</sub> 혼합비의 변화에 따른 40분간 성장된 막의 비저항, Vickers 경도 및 표면 형상의 변화를 그림 2, 3, 4에 각각 나타내었다. Ar 유량은 60 [sccm]으로 일정하게 유지하고 CH<sub>4</sub> 유량을 1.6~7.5[sccm]으로 변화시킴으로써 Ar/CH<sub>4</sub>의 혼합비를 8에서 37.5까지 변화시켰다. 다른 증착 조건은 모두 동일한 조건으로 기판 바이어스는 -70[V], 타겟 바이어스는 -400[V]이다. 그림 2, 3에 보이는 것처럼 Ar/CH<sub>4</sub>의 혼합비가 증가함에 따라 막의 비저항은 10<sup>3</sup>에서 10<sup>-5</sup>[Ωcm]로 감소하였고 경도는 1600에서 300[kg/mm<sup>2</sup>]이하로 감소하였다. 또한 그림 2, 3에 보이는 것처럼 Ar/CH<sub>4</sub>의 비가

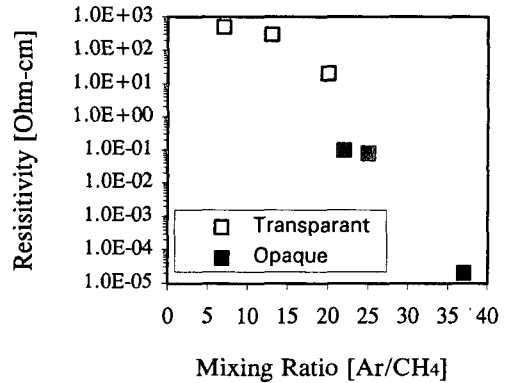


Fig. 2. Changes in electrical resistivity of the deposited films as a variation of Ar/CH<sub>4</sub> ratio

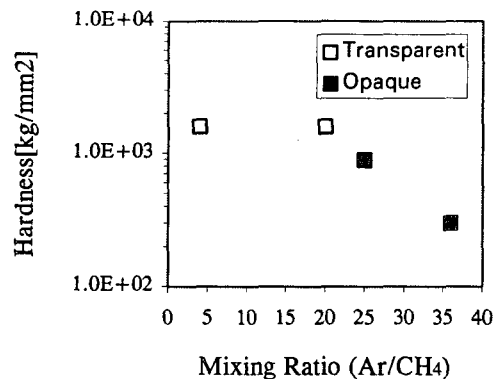


Fig. 3. Changes in vickers hardness of the deposited films as a variation of Ar/CH<sub>4</sub> ratio

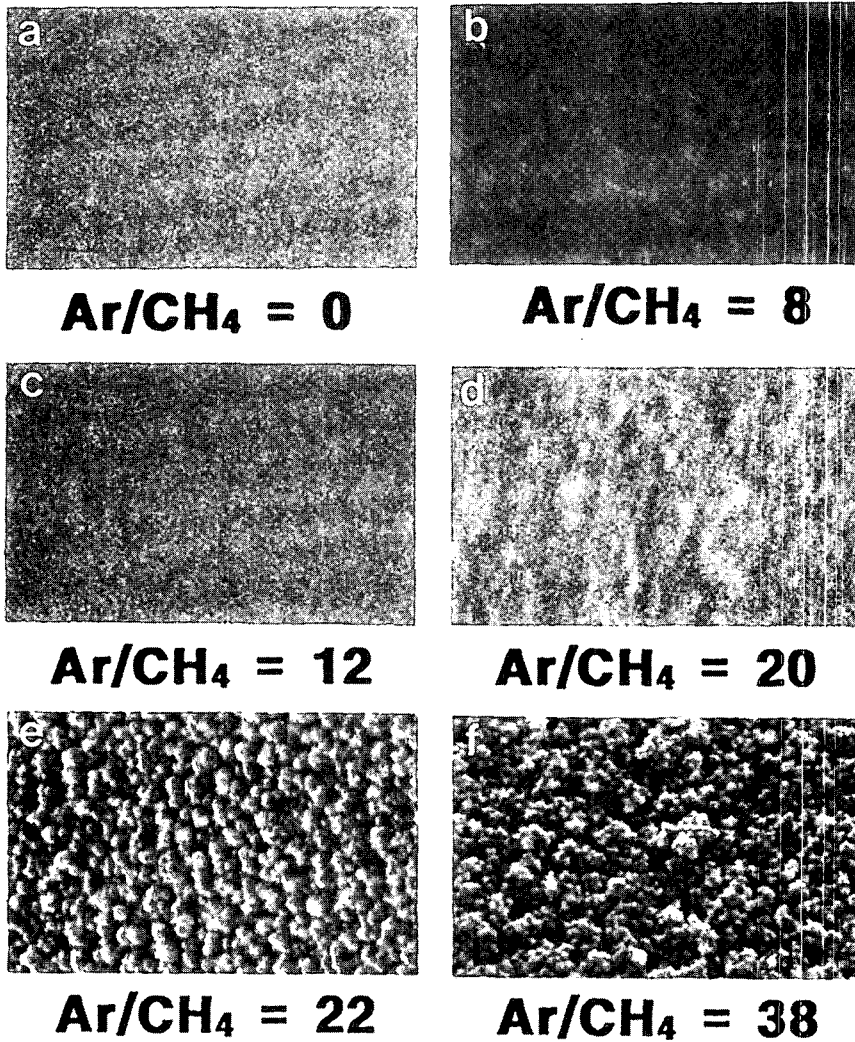


Fig. 4. Changes in surface morphology of the deposited films as a variation of Ar/CH<sub>4</sub> ratio

- (a) Ar/CH<sub>4</sub> ratio, 0            (b) Ar/CH<sub>4</sub> ratio, 8            (c) Ar/CH<sub>4</sub> ratio, 12  
 (d) Ar/CH<sub>4</sub> ratio, 20        (e) Ar/CH<sub>4</sub> ratio, 22        (f) Ar/CH<sub>4</sub> ratio, 38

20 이하의 조건에서는 투명한 막이 성장되나 Ar/CH<sub>4</sub>의 비가 20이상으로 증가하게 되면 불투명한 막이 성장되었다. 이와 같이 Ar/CH<sub>4</sub>의 비가 증가함에 따라 막의 비저항이 감소하고 투명한 막에서 점점 불투명한 막으로 변화하게 되며 Vickers 경도도 감소하는 경향을 보이는 이유는 다음과 같다. Ar/CH<sub>4</sub> 혼합비가 증가하는 Ar의 유량은 일정하고 CH<sub>4</sub>의 유량이 감소하는 것을 의미하므로 Ar/CH<sub>4</sub>

혼합비가 증가할수록 반응성 가스인 CH<sub>4</sub>가 알루미늄 타겟에 증착됨으로써 발생될 수 있는 알루미늄의 스파터링 방해가 적어지게 되고 따라서 Ar에 의한 알루미늄의 스파터링 양이 증가하게 되며 또한 CH<sub>4</sub>의 절대량이 줄어들기 때문에 성장되는 막에도 경도가 높은 다이아몬드성 탄소의 함유량이 줄어들게 된다. 따라서 Ar/CH<sub>4</sub> 혼합비가 증가함에 따라 막의 비저항 및 경도는 감소하는 경향을

보이는데 이러한 현상은 알루미늄 타겟에서 스파터링 되는 알루미늄의 양은 증가하고 성장되는 막에는 경도가 높은 다이아몬드성 탄소의 함유량이 줄어들게 되는 것에 기인하는 것으로 사료된다. 그림 4는 Ar/CH<sub>4</sub>의 혼합비에 따른 성장된 막의 표면 형상에 대한 SEM 사진이다. 그림 4에 보이는 것처럼 다이아몬드성 탄소 박막의 표면은 매우 평활하며 혼합비가 증가할수록 즉, 성장되는 막에 포함되는 알루미늄의 양이 증가할수록 표면이 거칠어지는 것을 알 수 있다.

그림 5, 6, 7은 각각 기판 바이어스의 변화에 따른 막의 비저항, Vickers 경도 및 표면 형상의 변

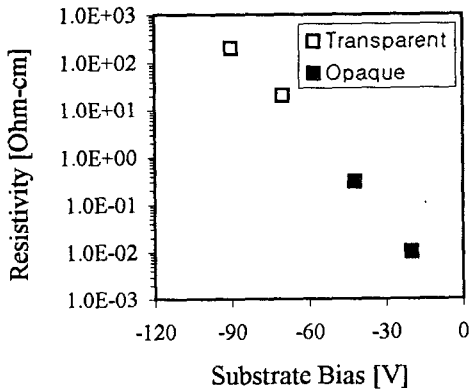


Fig. 5. Changes in electrical resistivity of the deposited films as a variation of substrate bias

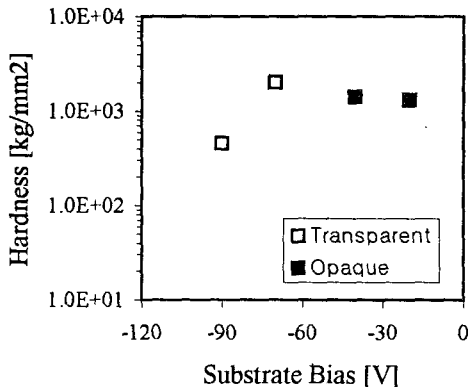


Fig. 6. Changes in vickers hardness of the deposited films as a variation of substrate bias

화를 보여준다. Ar의 유량 60[sccm], CH<sub>4</sub>의 유량 3[sccm], 즉 Ar/CH<sub>4</sub>의 혼합비가 20이고, Al 타겟 바이어스는 -400[V]로 고정시키고 전체 압력이 15[mTorr]인 조건에서 40분간 증착한 것이다. Ar과 CH<sub>4</sub> 유량이 고정되어 있고 타겟 바이어스가 일정하게 유지되기 때문에 타겟에서 스파터링되는 알루미늄의 양은 일정하다고 볼 수 있다.

그런데 Ar에 의한 스파터링은 기판쪽에도 rf 전력의 인가에 따른 음의 직류 자체 전압(negative-DC self bias)이 형성되기 때문에 타겟에서 뿐만 아니라 기판에서도 일어난다. 기판 바이어스가 커지면 플라즈마내에 Ar 이온의 기판으로의 입사에너지가 증가되므로 기판에서도 스파터링되는 양이 증가하게 되는데 기판에 증착되는 Al과 다이아몬드성 탄소박막중 결합력이 약한 Al이 상대적으로 많이 스파터링된다고 볼 수 있다.

따라서 그림 5에 보이는 것처럼 기판 바이어스가 증가함에 따라 막의 비저항이 증가하게 되는 이유는 기판 바이어스의 증가에 따른 막에 포함되는 알루미늄의 양의 감소에 기인하는 것으로 사료된다.

그림 6에서 Vickers 경도는 기판 바이어스가 -70[V]인 조건에서 최대치를 보여 주고 있다. 타겟 바이어스가 일정하게 유지되어 있는 상태에서 기판 바이어스가 어떤 기준치 이하로 감소하게 되면 Al 타겟에서 스파터링되어 기판으로 입사되는 알루미늄의 양은 일정하게 유지되지만 Ar에 의한 기판에 증착된 Al에 대한 스파터링은 줄어들게 되고 CH<sub>4</sub> 플라즈마로부터 증착되는 탄소 막도 폴리머 계통의 성분이 많아지므로 성장되는 막은 연하고 경도도 낮은 불투명한 막이 된다. 반면에 기판 바이어스가 어떤 기준치 이상으로 커지게 되면 기판에서 Ar에 의한 스파터링으로 인하여 Al의 양은 줄어들게 되지만 CH<sub>4</sub> 플라즈마로부터 증착되는 탄소 막에 연한 흑연 계통의 성분이 많아지게 되어 오히려 경도가 낮아지게 되므로 적절한 기판 바이어스가 인가된 특정 조건에서 경도가 최대값을 갖게 되는 것으로 생각된다.

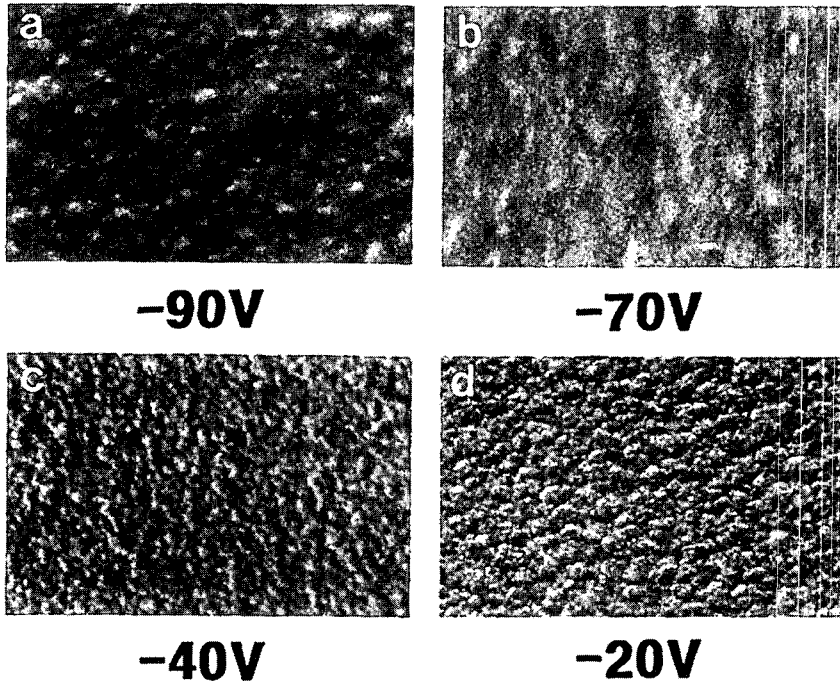


Fig. 7. Changes in surface morphology of the deposited films as a variation of substrate bias  
(a) -90V (b) -70V (c) -40V (d) -20V

그림 5, 6에서 보이는 것처럼 기판 바이어스가  $-70[V]$ 인 조건에서 비저항이  $16[\Omega\text{cm}]$ 로 반도체에 가까우면서 Vickers 경도가  $1600[\text{kg}/\text{mm}^2]$ 인 단단한 막 즉 도전성 다이아몬드성 탄소 박막이 얻어졌다. 한편, 이러한 결과는 기판 바이어스가 상당히 낮은 값에서 비교적 단단한 탄소 박막이 얻어졌다는 점에서 기존의 용량 결합형 rf 플라즈마에 의하여 합성된 다이아몬드성 탄소 박막의 특성과는 차이점을 보인다. 일반적으로 용량 결합형 rf 플라즈마에 의한 다이아몬드성 탄소 박막의 합성에 있어서 막의 경도에 가장 영향을 주는 변수는 기판의 음의 직류 자체 전압(negative DC-self bias)으로 통상  $-300[V] \sim -500[V]$ 의 범위에서 경도가 높은 막이 얻어진다.<sup>7)</sup> 그러나 Electron Cyclotron Resonance (ECR)-rf 결합 플라즈마나<sup>8)</sup> Inductively Coupled Plasma(ICP)를 이용하여 다이아몬드성 탄소 박막을 합성하는 경우<sup>9)</sup> 음의 직류 자체

전압이 낮은 조건에서도 경도가 높은 막을 얻을 수 있다는 결과가 발표된 바 있다.

본 실험에서도 공정 압력이 낮고 ECR이나 ICP와 비슷하게 주 방전은 Al 타겟쪽에 인가된 rf에 의하여 발생하고 기판 쪽에 인가된 rf 전력은 기판

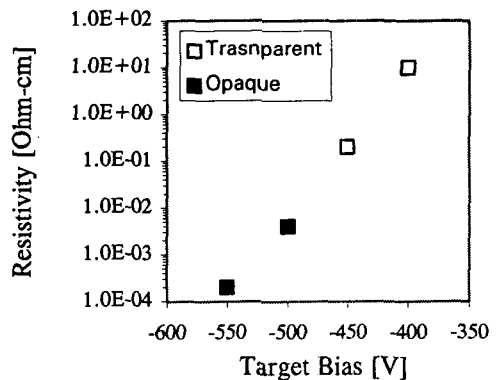
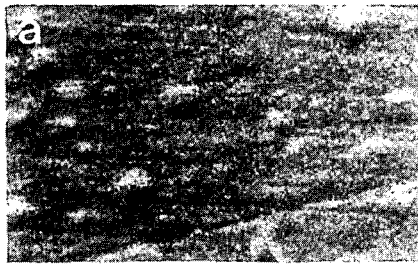
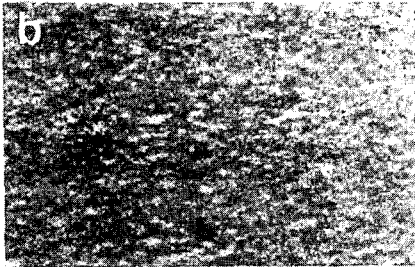


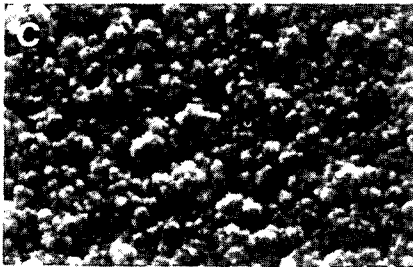
Fig. 8. Changes in electrical resistivity of the deposited films as a variation of target bias



**-400V**



**-450V**



**-550V**

Fig. 9. Changes in surface morphology of the deposited films as a variation of target bias  
(a) -400V (b) -450V (c) -550V

으로 입사되는 이온을 가속시키는 바이어스 역할을 하는 것으로 볼수 있으므로 낮은 바이어스에서 경도가 높은 막이 얻어질 수 있었던 것으로 사료된다. 그림 7은 기판 바이어스가 감소함에 따라 성장된 막의 표면 형상이 거칠어짐을 보여 준다.

그림 8, 9, 10은 Al 타겟 바이어스의 변화에 따

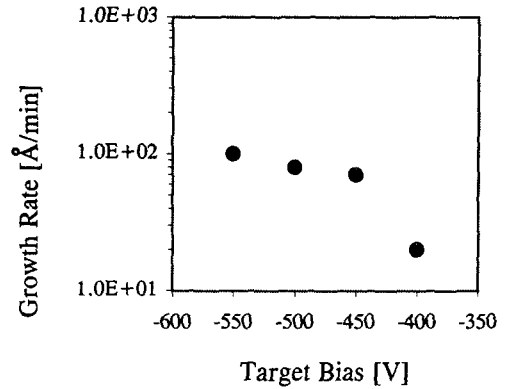


Fig. 10. Changes in growth rate of the deposited films as a variation of target bias

른 막의 비저항, 표면 형상, 성장 속도의 변화를 보여 준다. Ar의 유량은 80[sccm], CH<sub>4</sub>의 유량은 4[sccm], 기판 바이어스는 -70[V], 공정 압력은 25[mTorr]인 조건에서 40분간 증착한 것이다. 기판 바이어스와 Ar, CH<sub>4</sub>의 유량이 일정하기 때문에 기판에서의 조건은 일정하다고 볼 수 있다.

그러나 타겟 바이어스가 커지면 타겟에서 스파터링되는 Al의 양이 많아지게 되므로 얻어진 막에도 Al의 양이 많아지게 된다. 따라서 그림 8, 9, 10에 보이는 것처럼 비저항은 크게 줄어들게 되고 표면 형상도 거칠어지며 막의 성장 속도도 증가하게 된다.

#### 4. 결 론

도전성 다이아몬드성 탄소 박막의 전기적, 기계적 성질은 Ar/CH<sub>4</sub>의 혼합비, 기판 바이어스, 타겟 바이어스에 크게 영향을 받았다. Ar/CH<sub>4</sub>의 혼합비가 증가함에 따라 얻어진 막의 비저항과 Vickers 경도는 감소하는 경향을 보였으며 특히 혼합비가 20이상 증가한 경우에 1000kg/mm<sup>2</sup>이하의 낮은 경도값을 나타내었으며, 표면형상도 거칠게 변하는 것이 관찰되었다. 기판 바이어스가 증가함에 따라 막의 비저항은 증가하는 경향을 보이

나 Vickers 경도는 어떤 값(-70V)에서 최대치 (1600kg/mm<sup>2</sup>)를 나타내었다. 타겟 바이어스가 증가함에 따라 비저항과 경도는 줄어드는 경향을 보였다.

### 참 고 문 헌

1. R. Messier and R. Roy : Thin Solid Films, 1 (1987) 153
2. H. Tsai and D. Bogy : J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 3287
3. C. Deshpandev: J. Vac. Sci. Technol., A7 (1987) 2297
4. H. Dimigen and H. Hubsch: Philips Tech. Rev., 41 (1983) 186
5. J. Perrin and E. Kay: J. Vac. Sci. Technol., A4(1) (1986) 46
6. C. Benndorf : Proc. 2nd. Int. Conf. Plas. Surf. Eng., (1990) 795
7. K. W. Whang and H. S. Tae : Thin Solid Films, 204, (1991) 49
8. P. W. Pastel and W. J. Varhue : J. Vac. Technol., A9(3) (1991) 1129
9. D. L. Pappas and J. Hopwood: J. Vac. Sci. Technol., A12(4) (1994) 1576