

PECVD법으로 제조된 DLC박막의 기판에 따른 접착력에 관한 연구

최원규 · 최 운 · 김형준 · 남승의

홍익대학교 금속·재료 공학과

A Study on the Adhesion of DLC Films on the Various Substrates by PECVD Method

Won-Kyu Choe, Woon Choi, Hyoung-June Kim and Seung-Eui Nam

Dept. of Metallurgical and Materials Science, Hong Ik University, Seoul 121-791

(1996년 7월 15일 받음, 1997년 5월 22일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 플라즈마 화학 증착법으로 기판에 따른 DLC 박막의 접착력 변화를 조사하였다. 박막의 분리가 발생하기 시작하는 경우의 두께를 임계두께로 정하여 스크래치 테스트로 측정된 임계하중과 더불어 박막의 접착강도값으로 사용하였다. 다이아몬드상 탄소박막은 실리콘 기판에서 가장 우수한 접착력을 가지는 것으로 나타났으며, 크롬 > 티타늄 > 철 > 세라믹 기판의 순으로 접착력이 감소하였다. XPS, AES 분석을 사용하여 계면에서 결합구조와 결합형태 등을 관찰하여 접착력과의 관계를 조사하였다. 그 결과 다이아몬드상 탄소박막의 접착강도는 막/기판의 계면에서의 탄화물 형성에 영향을 받으며, 계면에서의 초기산화물 층에 큰 영향을 받는 것을 확인하였다.

Abstract In this study, adhesion of DLC films, which were deposited by the plasma enhanced chemical vapor deposition system (PECVD), were investigated for various substrate species. Relative adhesion strength could be estimated by determining the critical thickness which film delamination start occurs. Film adhesion strength was quantitatively measured from the values of critical load obtained by the scratch tester. It was found that the DLC films show the highest adhesion strength for Si substrates. The strength decreases in the order of chromium > titanium > iron > ceramics. In order to relate the measured adhesion strength with the microstructure of film/substrate interfaces, the bonding structures and atomic profiles at interfaces were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES). The film adhesion was mainly affected by the formation of carbide at the interfaces. High adhesion strength was observed when the carbides were formed at the interfaces, and the formation of interface oxides during the plasma processes substantially degrades the adhesion.

1. 서 론

다이아몬드상 탄소 (diamond-like carbon : DLC)는 우수한 물리적, 화학적 성질을 가지는 비정질 고상재료이다. DLC 박막은 증착방법이나 증착조건에 따라서 달라지지만 3000kgf/mm³에 이르는 높은 경도, 0.001 대역의 낮은 마찰계수, 화학적 안정성, 10¹⁰~10¹³Ω-cm 정도의 높은 비저항을 보이므로 공구의 내마모 코팅¹⁾, 자기기록매체의 보호코팅²⁾, MIS (metal insulator semiconductor) 소자의 insulated gate³⁾ 등의 많은 응용가능성이 연구되고 있다. 그러나 박막내에 존재하는 높은 압축응력과 기판에 따른 접착강도의 차이 등의 단점으로 인하여 응용에 제한을 받고 있다. 따라서 기판과 박막 사이에 중간층을 증착하여 박막의 접착강도를 증가시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 최근의 Erdemir 등의 연구결과에 따르면 중간층으로 실리콘층을 증착하여 M-50 steel에의 DLC박막의 접착성을 크게 증가시켰으며⁴⁾, Kustas 등은 티타늄 합금상에 중간층으로 실리콘 탄화물 (SiC)을 사용하여 접착성이 증가하였

다고 보고하였다⁵⁾.

본 연구에서는 플라즈마 화학증착법으로 다양한 기판에 DLC 박막을 합성하여 그에 따른 접착강도를 조사하였다. XPS, AES 분석으로 기판과 박막의 계면 화학물 형성을 조사하여, 계면의 화학반응을 중심으로 기판에 따른 접착강도의 변화를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 기판은 금속계 기판으로 Fe, Cr, Ti, Si, stainless steel 기판과 산화물계 기판인 SiO₂, Al₂O₃ 기판으로 나누어 실험하였으며 Fe, Cr, Ti 기판의 경우 표면에 1000Å의 산화층이 형성되어 있는 실리콘 기판 위에 dc 마그네트론 스퍼터링법으로 각 재료를 2000Å 두께로 증착한 것을 사용하였다. 전 기판은 반응기 내에 장입 전에 TCE (Trichloro ethane), 아세톤, 메탄올, 탈이온수의 순으로 각 10분간 초음파 세척 후 질소로 건조하였으며 박막 증착 전 Ar 플라즈마 건식세정을 압력 30mTorr, rf 인가 전력 100 W 조건에서 10분간 실시하였다. Si의 경우에만

Table 1. Critical load and critical thickness of DLC film on the various substrates.

Substrates	TC (critical thickness)	LC (critical load)
Si(HF passivation)	> 20000 Å	17.7 N
Si(No passivation)	10000 Å	10.8 N
Cr	1200 Å	4.8 N
Ti	850 Å	2 N
Fe	600 Å	-
SiO ₂	850 Å	-
Al ₂ O ₃	600 Å	-
Stainless steel	600 Å	-

위의 세척과정을 거친 기판과 더불어 기판상의 자연 산화물을 제거하기 위하여 buffered HF⁶⁾에 10초간 산세한 후 질소로 건조시킨 기판을 반응기 내에 장입하였다.

DLC 박막은 rf 플라즈마 화학증착법으로 증착하였으며, 반응기 내의 초기 진공은 1×10^{-5} Torr로 유지시켰다. 박막의 증착은 CH₄ 가스 압력 30 mTorr, rf 인가전력 50 W 조건에서 행하였으며 증착된 박막의 두께의 측정은 증착시 스텝을 낸 후 α -step profilometer를 사용하여 측정하였다. 박막 내 잔류압축응력은 cantilever법으로 측정하였다⁷⁾. 박막의 상대적인 접착강도는 HF passivation된 Si 기판을 두께 측정의 표준시편으로 하여 다른 종류의 기판과

함께 DLC 박막을 증착시켜 박막의 분리가 일어나는 임계 두께를 측정하여 구하였으며, 이를 광학 현미경으로 관찰된 같은 두께에서의 박막의 buckling 형상과 비교하였다. 또한 스크래치 테스터로 측정된 임계하중값으로 이를 정량화하였다. 스크래치 테스터를 위한 DLC 박막의 두께는 800 Å로 고정하였다. 박막과 기판간의 계면 화합물 형성을 조사하기 위하여 XPS 분석을 행하였으며, 계면층에서의 원소 분포를 AES를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

박막의 접착강도의 측정

DLC 박막은 높은 내부응력을 가지고 있으며, 박막의 두께가 증가함에 따라 박막 내의 탄성에너지가 증가하여 기판과의 접착력보다 클 경우 박막의 분리가 일어나게 된다⁸⁾. 박막의 분리가 일어나는 막의 두께를 측정하여 이를 임계두께로 나타내었으며, 이의 비교로서 박막의 접착력의 상대적인 비교를 하였다. 측정된 DLC 박막의 임계두께 값을 표 1에 나타내었다. 임계두께로 표시된 DLC 박막의 접착강도의 크기는 실리콘 > 크롬 > 티타늄 > 철 > 산화물의 순서로 나타났다.

N. Matuda 등은 박막의 buckling pattern과 박막의 압축응력과의 관계를 조사하여 박막의 접착력을 계산하였다⁹⁾. 그에 따르면 동일 기판상에서 같은 증착조건일 경우 박막의

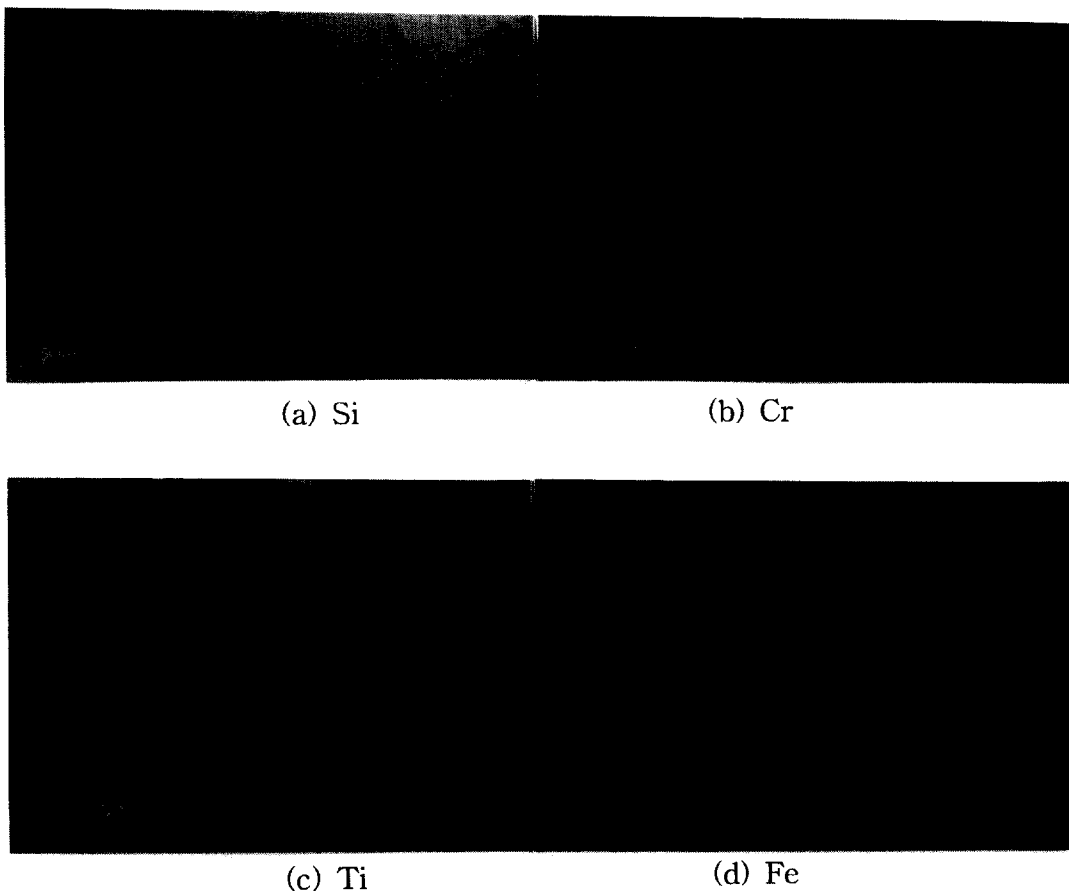
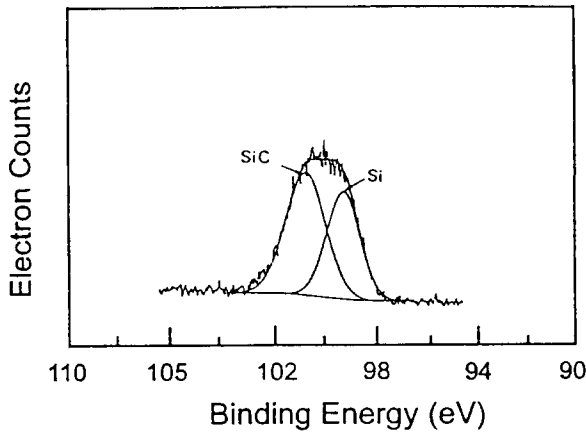
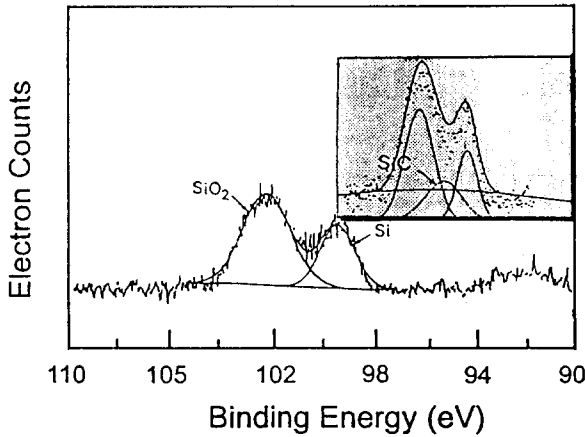


Photo. 1. Buckling pattern of DLC films on the various substrates.



(a) Si (HF passivation)

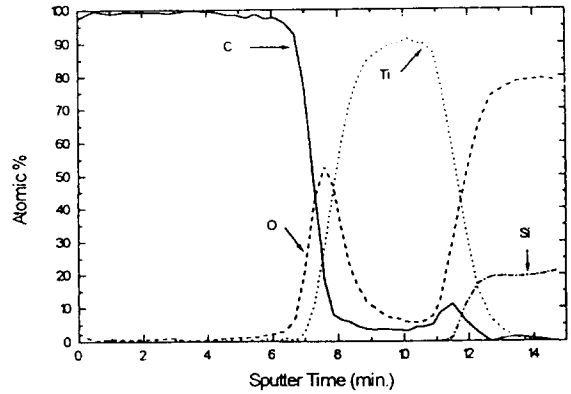


(b) Si (No passivation)

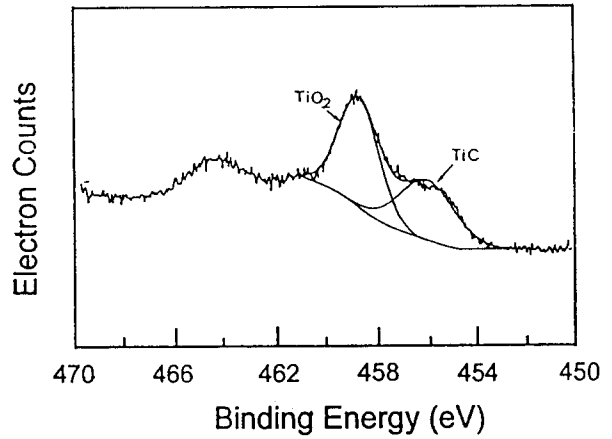
Fig. 1. XPS results of DLC/Si interface.

buckling pattern의 크기는 박막의 두께의 증가와 비례한다. 이는 박막의 분리는 박막내 압축응력의 완화를 위하여 발생하며, 박막의 두께가 증가하면 박막의 압축응력에 의한 탄성에너지의 증가로 박막의 buckling pattern의 크기는 박막의 접착력과 평형을 이룰 때까지 진행하게 된다. 그러므로 동일한 조건에서 증착되었을 경우 박막과 기판의 접착력과 박막의 buckling pattern의 크기는 반비례할 것이며 이는 기판의 종류에 따라서 변화한다. 사진 1은 200배 배율의 광학 현미경으로 관찰한 기판에 따른 박막의 분리거동이다. 사진 1에서 나타난 바와 같이 buckling pattern의 크기는 실리콘 < 크롬 < 티타늄 < 철의 순서이며 이는 표 1에 나타난 임계두께와 임계하중으로 측정된 DLC 박막의 접착강도의 경향과 반비례하며 전술한 바와 같이 접착강도의 비교가 가능하다.

또한 박막의 접착강도를 정량화하기 위하여 스크래치 테스터를 사용하였다. 이 방법은 계면분리 현상이 일어날 때의 하중을 임계 하중으로 정의하여 계면 접합강도를 나타내는 값으로 사용하고 있으며 A.E.(acoustic emission) 검출기로 박막의 분리를 측정하였다. 본 실험에서 막의 분리가 일어나는 임계하중값은 A.E. peak이 최초로 나타나는 때의 수직하중값으로 측정하였으며, 이를 광학현미경으로



(a) AES result



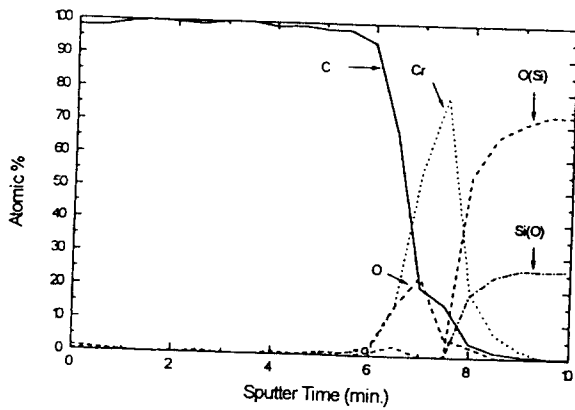
(b) XPS result

Fig. 2. XPS and AES result of DLC film on the Ti substrate.

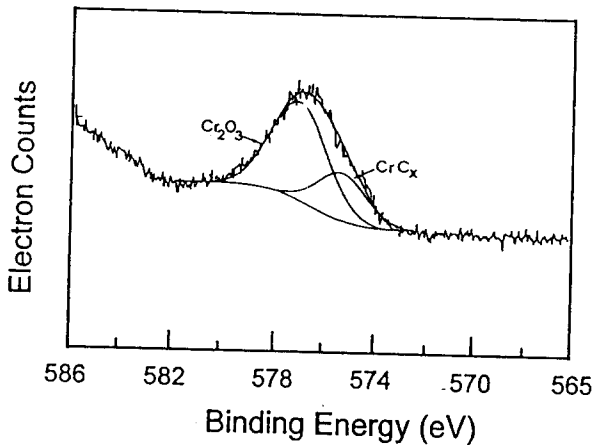
관찰하여 검증하였다. 스크래치 테스터로 측정된 기판에 따른 임계하중값을 표 1에 나타내었다. 박막의 임계하중값의 크기는 임계두께로 나타낸 박막의 접착력과 같은 경향으로 나타났다.

계면반응에 따른 박막의 접착강도의 변화

접착력의 우수한 것으로 알려진 실리콘 기판의 경우 buffered HF로 passivation시켜 표면 초기 산화층을 제거한 기판과 passivation 시키지 않은 기판의 경우 표 1에 나타난 바와 같이 증착된 박막의 임계두께 및 임계하중값이 상당한 차이를 나타내므로 기판과 DLC 박막과의 계면 화합물을 알아보기 위하여 XPS 분석을 행하였다. XPS 분석에 사용된 시편에 증착시킨 탄소박막의 두께는 300 Å으로 고정하였다. 그림 1에 Si의 HF로 passivation을 시킨 시편과 passivation 시키지 않은 시편에 대한 DLC 박막의 계면에서의 XPS 분석 결과를 비교하여 나타내었다. 순수 Si의 경우 XPS 분석시 Si 2p peak이 99.4eV에서 검출되는 것으로 알려져 있으며¹⁰⁾, 실리콘 탄화물 (SiC)의 peak은 101 eV에서 나타나는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 그림 2의 (a)에서 나타난 바와 같이 HF로 passivation시킨 시편의 경우에는 Si 2p peak이 99 eV에서 102 eV에 이르는 구



(a) AES result



(b) XPS result

Fig. 3. XPS and AES result of DLC film on the Cr substrate.

간까지 broadening되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 99.4 eV에서의 순수 Si peak과 101 eV 대역의 계면 탄화물의 peak으로 분리될 수 있다. 반면 그림 2(b)의 HF passivation시키지 않은 시편의 경우에는 계면에서 순수 Si peak 이외에 약간 broadening된 다른 peak이 분리되어 나타나고 있다. 102 eV 대역에서 나타나는 이 peak을 분리하여 본 결과 표면에 103 eV 대역에서 나타나는 것으로 알려진 자연 산화물 (SiO₂)의 peak과 적은 분율의 표면 탄화물 (SiC)의 peak으로 확인할 수 있었다. 따라서 사진 1(a)에서 볼 수 있듯이 HF passivation되지 않으면 자연 산화물이 계면에 잔존하여 DLC 박막의 buckling을 유발시킬 수 있는 것을 알 수 있었으며, 이와 같은 기판 표면의 cleaning 조건에 따라 DLC 박막의 접착력은 상당한 영향을 받는 것으로 생각된다.

그림 2는 티타늄 기판의 XPS 분석 결과 및 AES 분석 결과이다. XPS 및 AES 분석시 사용된 DLC 박막은 300 Å 두께로 고정하였으며, 중간층은 200 Å 두께로 증착하였다. 그림 2(b)의 XPS 분석 결과에서 보이는 바와 같이 Ti의 2p peak이 분리되어 있으며 이는 458 eV 대역에서 나타나는 자연 산화물 (TiO₂)의 peak과 454 eV 대역에서

Table 2. Gibbs free energy of carbide formation for the substrate materials.

Substrates	reaction	Gibbs free energy
Si	Si + CH ₄ → SiC + 2H ₂	-2.87
SiO ₂	SiO ₂ + CH ₄ → SiC + 2H ₂ O	92.282
Cr	3Cr + 3CH ₄ → Cr ₃ C ₃ + 6H ₂ O	-310.91
Cr ₂ O ₃	3Cr ₂ O ₃ + 6CH ₄ → 2Cr ₃ C ₃ + 9H ₂ O + 3H ₂	300.774
Ti	Ti + CH ₄ → TiC + 2H ₂	-31.07
TiO ₂	TiO ₂ + CH ₄ → TiC + 2H ₂ O	71.062
Fe	3Fe + CH ₄ → Fe ₃ C + 2H ₂	16.93
Fe ₂ O ₃	6Fe ₂ O ₃ + 4CH ₄ → 4Fe ₃ C + 8H ₂ O + 5O ₂	695.048
Al ₂ O ₃	2Al ₂ O ₃ + 3CH ₄ → Al ₄ C ₃ + 6H ₂ O	418.09

나타나는 표면 탄화물 (TiC)의 peak임을 확인할 수 있었다¹⁰⁾. 그림 2(a)는 AES 분석 결과를 나타낸 것으로 계면부에 산소원자와 탄소원자의 분포를 확인할 수 있었으며 이로써 계면부의 산화물, 탄화물 혼재를 확인할 수 있었다.

그림 3에 크롬 기판에 관한 XPS 분석 결과와 AES 분석 결과를 나타내었다. XPS 분석 결과인 그림 3(b)에 나타난 Cr의 broadening되어 있는 2p peak은 576 eV 대역에 나타나는 것을 알려진 자연 산화물의 peak과 표면 탄화물의 peak으로 분리할 수 있었다¹⁰⁾. 그림 3(a)에서의 AES 분석 결과 또한 표면층에 자연 산화물이 잔존함을 확인할 수 있었다.

본 실험에서 사용된 Ar 전식세정 조건에서 산화물층이 덮인 실리콘 웨이퍼의 식각을 확인할 수 있었으나, 자연 산화물층이 잔존하는 것은 스퍼터링 된 산소원자가 재흡착 후 산화되는 것으로 생각된다.

본 실험에 사용된 기판은 전술한 바와 같이 금속계 기판과 세라믹계 기판으로 나누어 나타낼 수 있는데 계면에서의 탄화물 형성 가능성을 살펴보기 위하여 각 기판들에 대한 메탄과 반응하여 탄화물을 형성하는 경우의 표준 Gibbs 자유 에너지 값을 표 2에 나타내었다. 표준 Gibbs 자유 에너지 값은 수냉되는 음극 위에서 박막이 증착되기 때문에 25 °C에서의 값으로 계산하였다. 표 2에 나타난 바와 같이 크롬, 티타늄 기판의 경우 실리콘의 경우보다 탄화물을 형성하기 쉬움에도 불구하고 박막의 접착강도가 떨어지는 것은 표면 산화층의 존재로 인하여 탄화물 형성이 방해받기 때문으로 생각된다. 위의 결과로 DLC 박막의 접착력은 표면 탄화물층의 형성 이외에 전술한 바와 같이 표면에 존재하는 자연 산화물 층의 영향이 작용하는 것으로 생각된다. 이는 Fe와 stainless steel 기판에의 증착 결과에서 또한 알 수 있는데 Fe 기판의 경우 탄화물의 형성이 표 2에 나타난 바와 같이 용이치 않을 뿐 아니라 표면 산화층의 존재로 인하여 DLC 박막과의 접착력이 떨어지는 것으로 생각된다. stainless steel의 경우 또한 Cr 성분이 접착력 증진에 작용할 것으로 생각되나 주성분인 Fe의 경우 위에서 서술한 바와 같은 이유로 접착력이 떨어지는 것으로 생각된다. 또한

표 1에 나타난 바와 같이 세라믹계 기판인 SiO_2 기판 Al_2O_3 기판 모두 박막과의 접착력이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 이는 기판이 박막과의 강한 접착력을 얻기 위해서는 그의 계면에서 화학적 반응이 일어나야 하는데 산화물계 박막에서는 산화물 자체가 매우 안정하기 때문에 표 2에서 나타난 바와 같이 반응이 일어나기 어렵기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

rf PECVD법으로 DLC 박막을 증착시켜 기판에 따른 접착강도를 조사하였다. 기판에 따른 접착강도는 실리콘이 가장 우수하였으며 크롬 > 티타늄 > 철 > 산화물의 순서로 감소하였다. XPS, AES 분석을 통하여 박막/기판의 계면에서 탄화물이 생성되는 시편의 경우 비교적 강한 접착력을 나타냄을 확인하였다. 그러나 탄화물이 형성되는 동일한 종류의 시편이라도 계면부에 산화물층이 형성되어 있는 경우 탄화물 생성을 방해하여 접착력이 낮아지며 증착시에 산화물의 제거가 어려운 시편의 경우 더욱 접착강도가 낮아짐을 Gibbs 자유 에너지를 계산하여 검증할 수 있었다. 이로써 DLC 박막의 접착강도는 박막/기판의 계면에서의 탄화물 형성 뿐 아니라 기판 표면의 초기 산화물층에 크게 영향을 받는다는 사실을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. C.J. Russell, *CVD Diamond and Related Materials*, vol. 1. Technology, Application and Market Scenarios, 1993-2020, Decision REsources, Inc., Waltham, M. A. (1993)
2. H. Kakaue, T. Mitani, H. Kurokaza, Y. Yonezawa, and H. Yoshino, *Thin Solid Films* **212**, 240 (1992)
3. V.I. Polyakov, P.I. Perov, M.G. Ermakov, O.N. Ermakova, V.M. Elinson, and V.V. Sleptsov, *Thin Solid Films* **212**, 226 (1992)
4. A. Erdemir, M. Switala, R. Wei, and P. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.* **50**, 17 (1991)
5. F.M. Kustas, M.S. Misra, R. Wei and P. J. Wilbur, *Tribol. Trans.* **36**, 113 (1993)
6. J.-G. Park, *Korean J. of Mat. Res.* **5**, 397 (1995)
7. G.G. Stony, *Proc. Roy. Soc. London* **A82**, 172 (1909)
8. D. Nir, *Thin Solid Films* **112**, 41 (1984)
9. N. Matuda, S. Baba and A. Kinbara, *Thin Solid Films* **81**, 301 (1981)
10. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J. F. Moulder, and G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. (1979)
11. P. Sander, U. Kaiser, M. Altebockwinkel, L. Wiedmann, and A. Benninghoven *J. Vac. Sci. Technol.* **A 5(4)**, 1470 (1987)