

논문 17-3-5

# 비대칭 마그네트론 스퍼터링법으로 성장된 a-C:H 의 물리적 특성

## Characteristics of Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C:H) Thin Films Grown by Close Field UnBalanced Magnetron Sputtering Method

박용섭<sup>1,2</sup>, 홍병유<sup>1,2,a</sup>

(Yong Seob Park<sup>1,2</sup> and Byung You Hong<sup>1,2,a</sup>)

### Abstract

The Hydrogenated amorphous carbon(a-C:H) thin films are deposited on silicon with a close field unbalanced magnetron(CFUBM) sputtering systems. The experimental data are obtained on the deposition rate and physical properties of a-C:H films using DC bias voltage and Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pressure. The deposition rate and the surface roughness decrease with DC bias voltage, but the hardness of the thin films increases with DC bias voltage. And the position of G-peak moves to lower wavenumber indicating an increase in diamond-like carbon characteristics with the lower Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pressure.

**Key Words** : a-C:H, CFUBM sputtering, Raman, Hardness

### 1. 서론

다이아몬드는 음성전자친화, 높은 열 전도율, 기계적 경도, 내화확성에 의한 안정성등과 같은 특성 때문에 많은 주목을 받고 있다[1]. 특히 다이아몬드상 카본 (Diamond-like Carbon) 박막은 비교적 저온에서도 제작이 가능하고 결정질이 다이아몬드와 유사하며 높은 경도, 높은 내마모성 그리고 낮은 마찰계수 등 좋은 기계적 특성과 매우 낮은 열팽창율과 같은 열적 안정성을 지니고 있다. 뿐만 아니라 다이아몬드처럼 자외선에서부터 적외선에 걸친 넓은 영역의 투과성, 낮은 굴절율과 같은 광학적 특성도 지니고 있다. 다이아몬드상 카본의 이러한 특성들로 하드 코팅 (hard coatings), 광학원도

우 (optical windows), 표면 음향파 소자 (surface acoustic wave devices), 전기화학적 전극 (electrochemical electrodes), 절단용도구 (cutting tools), 및 보호 코팅용 (protective coating) 처럼 다양하게 응용될수 있다. 일반적으로 다이아몬드상 카본 박막을 합성하는 방법으로는 이온빔 증착법, 스퍼터링법[2], 플라즈마화학기상증착법[3] 및 레이저 ablation법[4] 등이 있다. 이러한 합성 방법중, 마그네트론 스퍼터링법은 대면적 저온 증착이 가능하며 전계와 자계에 의해 타겟 표면에서의 이온 화율을 증가시키고 이로 인하여 타겟에 충격이 증가해져 스퍼터율이 증가하게 만들어 증착율을 높게 만들 수 있고 저가스압, 저전압에서도 스퍼터링이 가능하며 박막내 수소 함유를 최소화 시킬수 있으며 이러한 이유들로 마그네트론 스퍼터링법에 의한 다이아몬드상 카본박막의 합성 연구가 활발히 연구되고 있다. 그러나 이러한 스퍼터링법의 단점은 카본의 스퍼터율이 낮기 때문에 증착률 또한 낮다는 것인데 비대칭 마그네트론 스퍼터링 (Close Field UnBalanced Magnetron, CFUBM)법은 비대칭적인 자석의 배열로 자기력의 세기가 어느 한쪽을 다른 한쪽보다 강하도록 하여 전자들이 자기장

1. 성균관대학교 정보통신공학부 (경기도 수원시 장안구 천천동 300)  
2. 플라즈마 응용 표면기술 연구센터  
a. Corresponding Author : byhong@yurim.skku.ac.kr  
접수일자 : 2003. 9. 29  
1차 심사 : 2003. 10. 13  
2차 심사 : 2003. 10. 27  
심사완료 : 2003. 11. 12

을 따라 이동하게 만들어 결국 플라즈마가 타겟 주변에서 국한되어 강하게 역류되지 않고, 기판쪽까지 넓게 형성하여 증착 효율을 높게 만들어 준다. 본 연구에서는 CFUBM 시스템을 사용하여 다이아몬드상 카본 박막의 고속 증착과 증착압력과 음의 DC 바이어스에 따른 다이아몬드상 카본 박막의 물리적 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용된 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템(CFUBM) 개략도는 그림 1과 같다. 모재는 Si (100) 웨이퍼를 사용하였으며 박막을 증착하기 전에 기판을 아세톤, 메탄올, DI water에서 초음파 세척기를 사용하여 세정한후 기판에 있는 자연 산화막을 제거하기 위해 HF 용액 처리를 하였다. 그 후 기판을 건조시켜 스퍼터링 시스템 내부에 장착하였다. 스퍼터링 장비의 초기 진공은 diffusion 펌프를 사용하여  $2 \times 10^{-5}$  Torr 이하로 만든 다음 Ar gas와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스를 반응실 내로 주입시키고 다이아몬드상 카본 박막 합성시 증착압력은 각각 3 mTorr 에서 10 mTorr 로 변화시키며 음의 DC 파워를 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 그리고 타겟의 표면에 존재할 수 있는 불순물의 영향을 제거하기 위해 박막을 증착하기 전에 약 1 분정도 pre-sputtering 을 하였다. 타겟으로는 지름이 100 mm 이고 순도가 99.999 % 인 그래파이트를 사용하였으며 기판과 타겟 사이의 거리는 60 mm로 고정하였다.

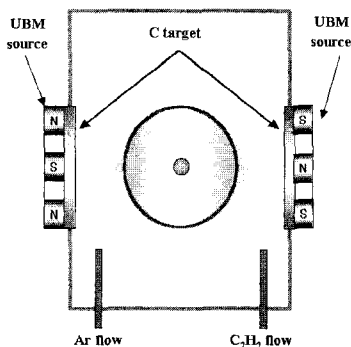


그림 1. 비대칭 마그네트론 스퍼터링의 장비 개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of close field unbalanced magnetron sputtering (CFUBM) system.

본 실험에서는 DC bias를 0~-200 V까지 변화시키고 증착압력을 크게 3~10 mTorr로 변화시키면서 박막을 증착하였다. 여기서 플라즈마 가스는 Ar 과 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 를 혼합하여 사용하였으며 다이아몬드상 카본박막의 증착조건은 다음의 표 1과 같다. 합성된 박막에 대한 분석은 일반적인  $\alpha$ -step profilometer를 사용하여 증착물을 측정하였고 Raman 분광으로 구조적 분석을 하고 경도는 Nanoindenter로, 표면 조도 및 형상은 AFM (Atomic Force Microscopy)을 사용하였다.

표 1. 다이아몬드상 카본박막의 증착조건.

Table 1. Growth condition of a-C thin film.

Deposition Parameters	Conditions	
Base Pressure	$2 \times 10^{-5}$ Torr	
Ar gas	18 sccm	20 sccm
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> gas	20 sccm	26 sccm
Working Pressure	3, 10 mTorr	
Target power density	30 W/cm <sup>2</sup>	
Distance between substrate and target	60 mm	
Substrate bias voltage	0~-200V	
Deposition Time	3 min.	
Substrate	Si wafer	

## 3. 결과 및 토의

증착된 막의 두께를 측정된 결과로부터 증착속도를 그림 2에 나타내었다. DC 바이어스 전압에 따라 증착속도는 점차 감소하고 가스분압이 높아짐에 따라 증착속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 바이어스가 증가함에 따라 박막이 치밀해지는 것을 뜻하는데 플라즈마내에 수십 eV의 에너지를 얻은 양이온들이 서로 충돌하여 막을 스퍼터링 시키기도 하고 운동량이 전달되어 되튀겨 나오기도 하는 과정에서 막의 증착 속도는 다소 감소하는 것을 알수 있다[6]. 또 가스 분압이 늘어남에 따라 플라즈마가 지나는 아르곤 이온과 아세틸렌의 탄소 이온들이 많아져 타겟에 충돌하는 횟수가 늘어나 기판에 도달하는 탄소이온들이 많아지기 때문에 증착물이 증가한다고 판단된다[5].

그림 3은 증착 가스 압력을 3 mTorr 와 10 mTorr로 고정시키고 DC 바이어스를 변화시켜 성장된 박막의 Raman 스펙트라를 보여준다.

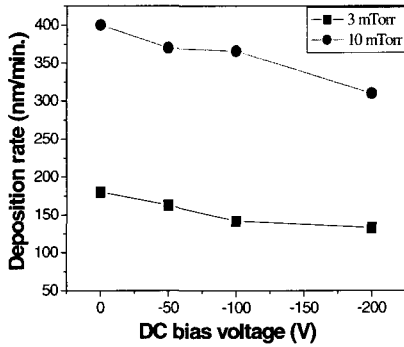


그림 2. DC 바이어스 전압에 따른 증착속도.  
 Fig. 2. Deposition rate of the DLC film at different negative DC bias voltage.

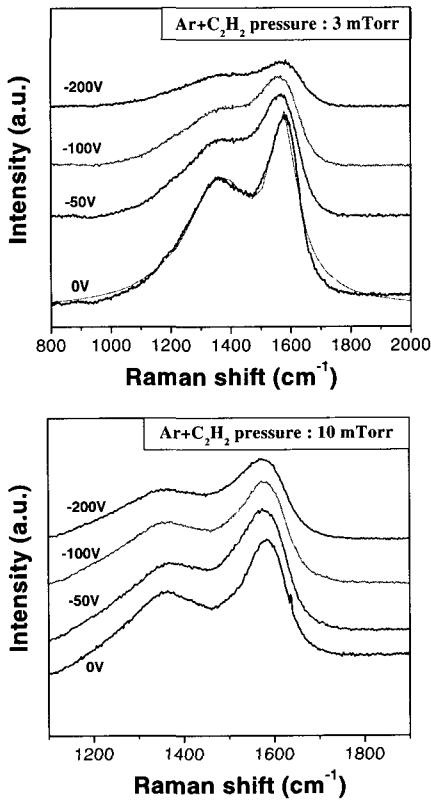


그림 3. DC 바이어스에 따른 DLC 박막의 Raman spectra, (a) 3 mtorr (b) 10 mtorr.  
 Fig. 3. Raman spectra of DLC films for different DC bias voltage, (a) 3 mtorr (b) 10 mtorr.

Raman 분광분석 결과 disordered micro-crystalline graphite에 의한 D 밴드는 1362 에서 나타나고 graphite에 의한 G 밴드가 1576 부근에서 각각 나타나고 있다. 전형적인 비정질 탄소 박막에서 보여지는 이들 두 피크는 Gaussian fitting 법을 이용해 데이터화하여 분석하였다[7]. 이 결과 D 밴드와 G 밴드의 위치가 낮은 wavenumber 로 이동함을 알수 있으며 이는  $sp^3$  결합 증가와 DLC 특성이 증가함을 의미한다[8].

그림 4는 각각의 증착 압력과 DC 바이어스 전압에 따른 다이아몬드상 카본필름의 표면 조도 및 형상을 AFM으로 분석하였다. AFM 형상에서 보듯이 증착 가스압력이 커짐에 따라 표면의 돌출부는 커지고 거칠어짐을 알 수 있는데 이는 분압이 증가함에 따라 많아진 이온들이 스퍼터링시 막에 도달하는 횟수가 증가하여 표면을 거칠게 만들고  $sp^2$  클러스터가 많아짐을 의미한다[5]. 증착 가스압력이 3 mTorr 일 때 DC 바이어스가 증가함에 따라 돌출부의 크기는 작아지고 표면 거칠기는 감소한다. 이 결과는 바이어스 증가에 따라 플라즈마내에 이온들이 큰 에너지를 얻어 박막 표면내에 침투함으로써 표면을 치밀하게 하고 매끄러운 표면을 만든다. 증착 가스압력이 10 mTorr일때는 돌출부의 크기가 크며 표면이 거칠다. 이는 바이어스 영향보다는 많아진 이온들의 스퍼터링 비율의 증가로 인해 표면이 거칠어진다는 것을 알 수 있다[9].

그림 6 은 nano indentation 방법에 의해 측정된 바이어스 전압에 따른 박막의 경도 변화이다. 박막의 경도는 바이어스 전압이 증가함에 따라 0 V 에서는 6 GPa (3mTorr), 3 GPa (10mTorr)이고 점점 경도가 증가해서 -200 V에 이르면 경도는 25 GPa (3mTorr), 8.5 GPa (10mTorr)까지 증가하게 된다.

이는 Raman 분광분석 결과 DC 바이어스에 따라 G Peak의 위치는 낮은 wavenumber로 이동하고  $sp^3$  결합이 증가함에 따라 경도가 증가하게 된다[10]. 하지만 AFM 결과와 비교해서 살펴보면 거칠기 값은 감소하다가 증가하게 되는데 이것은  $sp^3$  결합에서  $sp^2$ 의 클러스터에 수가 증가함을 뜻하게 된다. 결국  $sp^2$ 의 클러스터에 수가 증가함에 따라 표면을 거칠게 만들지만 V. Kulikorsky 의 ref. [11] 에 의해 이번 실험에서 -200 V의 DC 바이어스에서 합성된 박막은  $sp^3$  결합과 불규칙적인 방향으로 밀집된  $sp^2$  의 클러스터들의 강한 교차 결합으로 구성되어 경도를 더욱 증가시켰을거라고 판단된다.

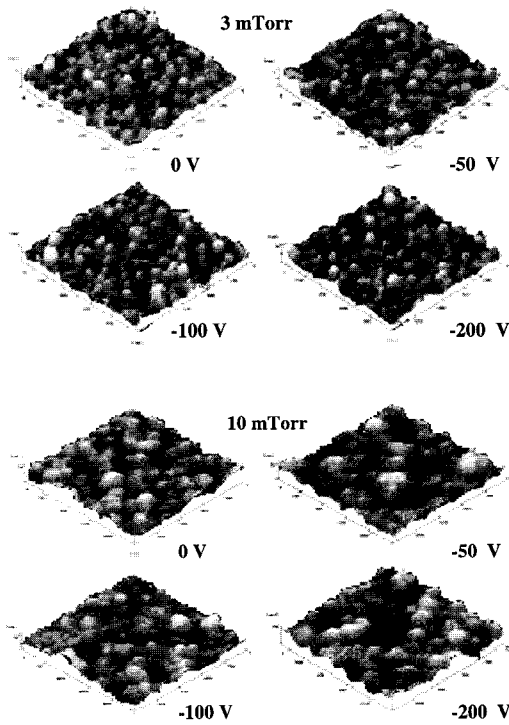


그림 4. DC 바이어스 전압을 변화시키면서 증착한 DLC 박막의 AFM 표면 형상.  
Fig. 4. AFM image of DLC films for different DC bias voltage.

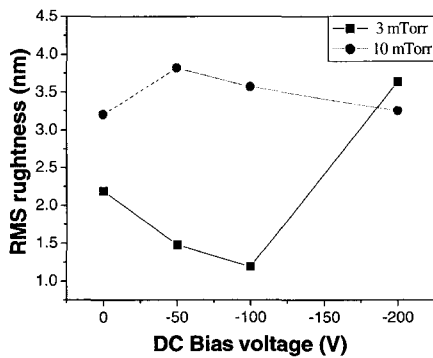


그림 5. DC 바이어스 전압을 변화시키면서 증착한 DLC 박막의 표면 거칠기 변화.  
Fig. 5. RMS roughness of DLC films for different DC bias voltage.

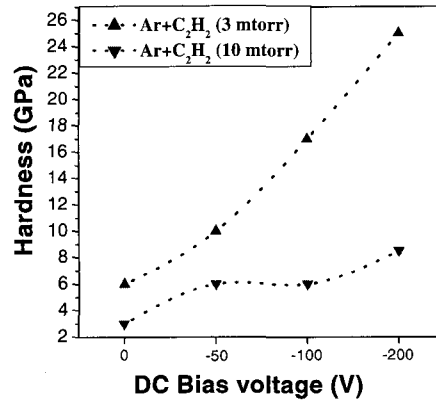


그림 6. 박막의 경도.  
Fig. 6. Hardness of thin films.

#### 4. 결론

본 연구에서는 CFUBM 시스템을 이용하여 다이아몬드상 카본 박막의 고속 증착 하였고 플라즈마 가스는 Ar 과 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 를 사용하였다. 다이아몬드상 카본 박막의 증착률은 400 nm/min.(10mTorr)와 180 nm/min.(3mTorr)의 값들을 보여주고 있으며 Raman 분광분석 결과 D 밴드와 G 밴드의 위치가 낮은 wavenumber로 이동함을 알 수 있으며 이는 sp<sup>3</sup> 결합 증가와 DLC 특성이 증가함을 의미한다. 표면의 거칠기는 증착압력이 높을수록 그리고 바이어스 전압이 높아질수록 표면이 거칠기가 감소하는 경향을 보인다. 그리고 물리적인 특성인 경도는 최대 25 GPa (3mTorr, -200V)의 값까지 가졌으며 다이아몬드상 카본 박막의 물리적인 특성 변화에 증착압력과 DC 바이어스 전압이 중요한 요인으로 작용함을 알 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 성균관대학교의 과학기술부 지정 플라즈마 응용 표면 기술 연구 센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] J. E. Field and C. S. J. Pickles, "Strength, fracture and friction properties of Diamond", Diamond and Relat. Mater. Vol. 5, p. 625,

- 1996.
- [2] 이성필, 강종봉, “반응성 스퍼터링으로 성장된 결정성 질화탄소막의 기계적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 15권, 2호, p. 147, 2002.
  - [3] 김종탁, “플라즈마 화학기상증착법으로 제작된 Diamond-like carbon 박막의 특성”, 전기전자재료학회논문지, 11권, 6호, p. 465, 1998.
  - [4] 류정탁, “탄소계 박막의 성장과 특성에 대한 나노 Buffer Layer의 영향”, 전기전자재료학회논문지, 16권, 1호, p. 53, 2003.
  - [5] X. L. Peng, Z. H. Barber, and T. W. Clyne, “Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques”, Surf. and Coat. Technol. Vol. 138, p. 23, 2001.
  - [6] 강대환, 김기범, 김태호, 이지화, “ECR - PECVD법으로 증착한 다이아몬드성 카본 박막의 구조와 성질에 미치는 기판 rf 바이어스의 영향”, 대한금속재료학회지, 33권, 1호, p. 99, 1995.
  - [7] H. C. Tsai and D. N. Bogy, “Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording”, J. Vac. Sci. Technol. A5, p. 3287, 1987.
  - [8] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, and M.R. Anderson, “Modeling studies of amorphous carbon”, Phys. Rev. B 30, p. 870, 1984.
  - [9] D. Sheeja, B. K. Tay, S. P. Lau, and Xu Shi, “Tribological properties and adhesive strength of DLC coatings prepared under different substrate bias voltages”, Wear, Vol. 249, p. 433, 2001.
  - [10] G. C. Xu, Y. Hibino, K. Kurotobi, Y. Suzuki, and M. Iwaki, “Hydrogen contents and related properties of a-C:H formed with unbalanced magnetron sputtering”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 206, p. 330, 2003.
  - [11] V. Kulikovskiy, P. Bohac, F. France, A. Deineka, V. Vorlicek, and L. Jastrabik, “Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering”, Diamond and Relat. Mater., Vol. 10, p. 1076, 2001.