

듀얼 소스 증착장치를 이용한 Ni-C 박막의 특성에 관한 연구

한창석*† · 천창환* · 한승오**

*호서대학교 국방과학기술학과

**호서대학교 융합기술연구소

A Study on the Characterization of Ni-C Thin Films Utilizing a Dual-Source Deposition System

Chang-Suk. HAN*†, Chang-Hwan. Chun*, Seung-Oh. Han**

*Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University

**Institute of Fusion Technology, Hoseo University

165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

Abstract Ni-C composite films were prepared using a combination of microwave plasma CVD and ion beam sputtering deposition working in a codeposition way. The structure of these films was characterized by energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy. It was found that a nickel carbide phase, Ni₃C (hcp), formed as very fine crystallites over a wide temperature range when Ni-C films were deposited at low CH₄ flow rates. The thermal stability of this nonequilibrium carbide Ni₃C was also studied. As a result, the Ni₃C carbide was found to decompose into nickel and graphite at around 400°C. With high CH₄ flow rates (> 0.2 sccm), the structure of the Ni-C films became amorphous. The formation behavior of the carbide and amorphous Ni-C phases are discussed in relation to the electrical resistivity of the films.
(Received October 31, 2008; accepted November 20, 2008)

Key word: Microwave plasma CVD, Ion beam sputtering, Nickel carbide phase, Electrical resistivity

1. 서 론

천이금속-탄소계는 종래부터 활발히 연구되어 온 분야이다. 이와 같은 계에 대한 연구는 하기와 같이 정리할 수 있다 : (1) 비평형 탄화물의 형성거동 및 결정구조[1-4], (2) 고온·고압조건하에서 금속축매의 작용에 의한 다이아몬드 합성 및 저온에서 금속축매의 작용에 의한 아몰퍼스·탄소의 결정화기구[5-7], (3) 이와 같은 계의 공업적응용, 예를 들어 X선에 대하여 높은 반사율을 나타내는 Ni 및 Co와 C와의 다층막 등[8-11]이다. 한편, 수소화 아몰퍼스·탄소(a-C:H) 막은 제작조건에 의하여 다이아몬드와 유사한 물성을 가지고 있기 때문에 이것에 대한 연구도 활발히 진행되었다[12-14].

따라서, 본 연구는 이와 같은 아몰퍼스·탄소와 천이금속(Ni 및 Co)의 복합박막을 듀얼 소스 증착장치를 이용하여 제작한 Ni-C 복합박막의 합성법,

박막구조 및 물성에 대하여 조사하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험방법 및 해석법

본 연구에서 사용한 증착장치는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 듀얼 소스 증착장치를 이용하였다. 이 장치는 PVD와 CVD의 복합 합성법이 가능하며, 동일 챔버에 2개의 증착 소스가 설치되어 있다. 하나는 마이크로파 플라즈마 소스(Compact ECR source)로, 이것은 플라즈마 CVD로 다이아몬드 혹은 DLC (Diamond Like Carbon) 박막을 제작할 때 자주 사용되는 것이며[15, 16], 플라즈마 소스의 출구에서 기판까지의 거리는 80 mm이다. 또 다른 하나는 Kaufman형 이온소스로서, 이온소스와 타겟 및 타겟과 기판의 거리는 각각 10 및 30 mm이다. 이 장치는 ECR 마이크로파 플라즈마와 Kaufman형의 이온

†E-mail : hancs@hoseo.edu

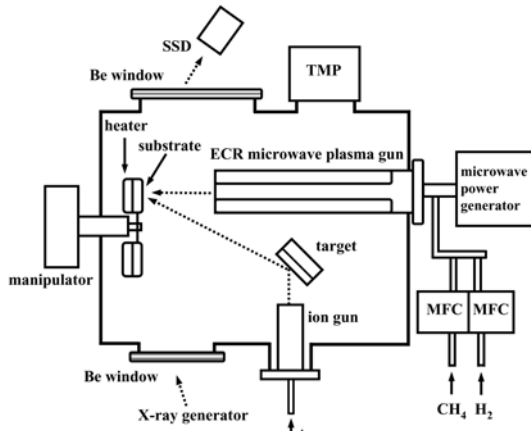


Fig. 1. Schematic diagram of dual-source deposition system equipped with an in-situ energy-dispersive X-ray diffractometer.

증착소스를 이용하여 2성분 원소를 CVD법과 PVD법에 의해 교대로 혹은 동시에 증착할 수 있으며, 진공 챔버 배기에는 TMP를 사용하여 증착 전의 압력을 1.0×10^{-5} Pa까지 유지할 수 있다. 또, 이 장치는 기판홀더 후방에 장착된 저항히터에 의하여 기판을 900°C 까지(진공도 10^{-4} 정도) 가열할 수 있으며, 기판온도는 기판홀더에 접촉된 열전대로 측정하였다. 이 장치의 또 다른 하나의 특징으로서는 에너지 분산형의 X선 회절(Energy-dispersive X-ray diffraction, EDXRD)계 기능이 부착되어 있어 성장하는 박막의 결정구조를 in-situ 해석하는 것이 가능하다. 에너지 분산형의 X선 회절법으로는 특성 X선과 고니미터 대신에 에너지가 다른 연속 X선과 멀티채널 분석기(MCA)를 사용하여 반도체검출기(solid state detector, SSD)에 의해 단시간에 회절 데이터를 수집할 수 있다. 즉, $2d\sin\theta = hc/E$ 로부터 격자

면 간격 d , 격자정수 a 를 구할 수 있다. 사용한 SSD의 분해능은 약 185 eV ($E = 5.9\text{ keV}$ 근방에서)이다.

본 실험에서는 실험목적에 맞추어 3종류의 재료를 기관으로 사용하였다. 석영글래스와 코닝글래스($25 \times 25\text{ mm}$) 및 NaCl의 (001) 벽개면($5 \times 5\text{ mm}$)이다. CVD법으로는 탄소막을 성장시키는 반응가스로서 메탄(CH_4)과 수소(H_2) 혼합가스를 사용하였으며, 유량은 MFC(mass flow controller)로 제어하였다. 한편, PVD법인 IBS(Ion Beam Sputtering)법으로는 Ni(99.99%) 타겟을 사용하고, 스퍼터링용 Ar 가스로 챔버 분위기를 조성하였다. 본 실험의 성장조건을 Table 1에 나타내었으며, 제작한 박막의 조성은 EDS 및 AES에 의하여 분석하였다. 또 박막의 조직과 구조는 투과전자현미경(TEM), EDXRD 및 XRD($\theta-2\theta$) 법에 의하여 평가하였다. 탄소의 결합 상태는 라만분광법(Raman spectroscopy)으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 as-deposition 상태의 복합박막

CH_4 유량 0.1 sccm , 기판을 가열하지 않은 상태로 석영 글래스 위에 3시간 동안 Ni-C막을 증착하였다. 이 시료를 증착장치 내의 기판홀더에 장착한 그대로의 상태에서 측정한 EDXRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 에너지 10 keV 근방에 나타난 피크는 금속 Ni과 타겟재료(Cu)에 의한 형광X선 피크이다. $15\sim 20\text{ keV}$ 범위에서 증착된 박막에 대한 3개의 피크를 검출할 수 있었으며, 해석결과 박막 내에 비평형인 hcp 구조를 갖는 탄화물 Ni_3C 가 생성된 것을

Table 1. Conditions for the preparation of Ni-C composite films

Base pressure	$< 5 \times 10^{-7}$ Torr
Deposition pressure	$6 \sim 8 \times 10^{-3}$ Torr
Substrate temperature	R.T., 200°C , 300°C , 400°C , 500°C
Accelerate voltage for sputtering	2 KV
Ion beam current for sputtering	20 mA
Microwave power	245 W
CH_4 flow rate (CVD)	$0.02\sim 0.5\text{ sccm}$
H_2 flow rate (CVD)	25 sccm

알 수 있다. Ni-C 탄화물의 생성에 대해서는 플라즈마보다 오히려 기판표면 위의 반응에 의하여 생성된 것이라고 생각할 수 있다. 즉, 막의 생성은 단순한 반응 스퍼터링으로 생성된 것처럼 보이지만, 후술하는 것과 같이 기판에 도달한 탄소원자, 탄소이온 및 래디컬은 Ni원자와 반응하는 것과 함께 아몰퍼스 카본의 형태로 성장한다. 이와 같은 의미로부터 본 실험의 증착법은 CVD와 PVD의 복합증착법이라고 할 수 있다.

Fig. 3에 증착된 박막의 전자회절패턴과 TEM 명시야 이미지를 나타내었다. 전자회절의 결과는 EDXRD의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 탄화물 Ni₃C는 hcp구조이며, 전자회절패턴으로부터 계산한 격자면 간격과 격자정수는 Table 2에 나타난 것과 같다. Table 2에서 d_{exp.}는 회절패턴의 데이터로부터 구한 격자면 간격의 값이고, 고차반사인

11·2와 20·1 반사면으로부터 구한 격자정수를 Table 아래에 나타내었다. d_{cal.}은 격자정수로부터 반대로 계산한 격자면 간격의 값이다. TEM 명시야 이미지로부터 Ni 탄화물(Ni₃C)은 미세결정입자의 형태로 균일하게 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결정입자의 평균 입경 크기는 약 10 nm이다. 또, Ni와 C에 대한 박막의 깊이방향 분포를 AES를 이용하여 Ar 스퍼터링을 하면서 분석한 결과, 박막의 깊이방향으로 Ni와 C의 농도가 각각 균일분포로 되어 있는 것을 알았다. 이상의 결과로부터 Ni₃C 탄화물은 박막 내에 균일하게 생성한 것을 알 수 있다. 이 탄화물은 열역학적으로는 비평형인 상이며, 종래의 연구결과에서도 생성방법에 의하여 Ni₃C 탄화물을 얻은 보고가 있다. 예를 들어, Ni 박막이 Co 가스 분위기에서 탄화된 것[1, 2], Ni 분말과 그라파이트 분말의 MA(mechanical alloying)[3] 및 Ni 박막에 카본을 이온주입[4]하여 생성된 경우 등이

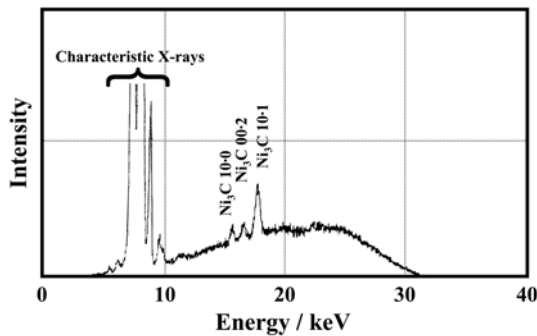


Fig. 2. Energy-dispersive X-ray diffraction profile of Ni-C film deposited at ambient temperature.

Table 2. Electron diffraction data of Ni₃C

Reflections, hkl	d _{exp.} (Å)	d _{cal.} (Å)	d _{ref.} (Å)
100	2.295	2.286	2.2808
002	2.162	2.162	2.1563
101	2.030	2.021	2.0189
102	1.566	1.571	1.5731
110	1.323	1.320	1.3228
103	1.226	1.219	1.2213
200	-	1.143	1.1420
112	1.127	1.127	1.1277
201	1.105	1.105	1.1076

a = 2.640 Å, c = 4.323 Å, c/a = 1.638

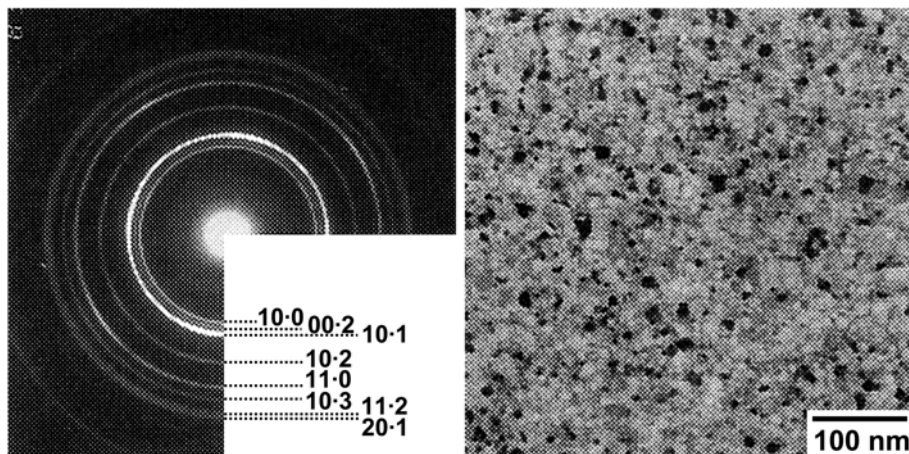


Fig. 3. Electron diffraction pattern and TEM bright-field image of Ni-C film deposited at ambient temperature.

생성될 수 있다는 것을 시사하지만, 조직, 예를 들어 분산상태, 크기 등에 대한 상세한 결과보고는 없다. 또한, 상기한 생성방법은 모두 열역학적으로 비평형인 생성방법이며, 이것은 생성된 탄화물이 본질적으로 비평형상이라는 것과 관계가 있다고 생각할 수 있다. 본 실험에서 사용한 ECR 플라즈마는 자장에 의하여 전자 싸이클로트론 공조를 일으키는 것에 의하여 플라즈마 내의 전자는 큰 에너지를 얻을 수 있다. 일반적인 글로우방전 플라즈마보다 전자온도, 전리도와 플라즈마 내에 많은 전자를 갖는 이온이 다수 발생할 가능성이 높기 때문에 반응성이 높다고 할 수 있다. 따라서, 일반적으로 진행하기 어려운 또는 진행되지 않는 반응을 쉽게 일으키는 것이 가능하다고 생각할 수 있다. 본 실험의 복합증착법은 비평형상인 막, 예를 들어 탄화물, 질화물 등의 박막을 합성시키는 것에 유효한 합성법이라고 할 수 있다.

3.2 기판온도의 영향

기판온도를 변화시켜 탄화물 Ni_3C 가 생성되는 온도를 EDXRD를 이용하여 조사하였다. Fig. 4에 여러 기판온도에서 제작한 박막의 EDXRD 프로파일을 나타내었다. 이 결과로부터 Ni_3C 는 400°C 이하에서 생성되지만, 성장온도가 400°C 이상이 되면 탄화물이 불안정하게 되어 500°C 에서는 탄화물이 생성되지 않고 fcc인 Ni이 그대로 증착되며, 박막은 Ni과 아몰퍼스 카본으로부터 형성되어 있는 것을 알 수 있다. TEM을 이용하여 관찰한 박막의 조직을 Fig. 5에 나타내었다. 200°C 와 300°C 에서 제작한 박막은 Ni_3C 결정입자와 아몰퍼스 카본으로부터 형성된 그래놀러 조직을 나타낸다. 탄화물입자 사이는 주로 아몰퍼스 카본으로 되어 있으며, 또 Ni_3C 결정입자의 크기는 기판온도의 증가와 함께 커지는 것을 알 수 있다. 400°C 이상이 되면 박막의 조직은 ($\text{Ni}_3\text{C}(\text{hcp})$ + 아몰퍼스 카본)으로부터 ($\text{Ni}(\text{fcc})$ + 아몰퍼스 카본)으로 변화한다. 또한 박막은 Ni과 아몰퍼스 카본으로부터 형성되는 미로상의 조직을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 주목해야 할 것은, 이 경우는 탄화물이 형성되는 경우와 달리 Ni과 아몰퍼스 카본이 박막의 두께방향으로 분리된다는 것이다. Fig. 6에 나타낸 것과 같이 기판온도 500°C 에서 제작한 박막의 AES 깊이 분석으로부터 박막의 표면부

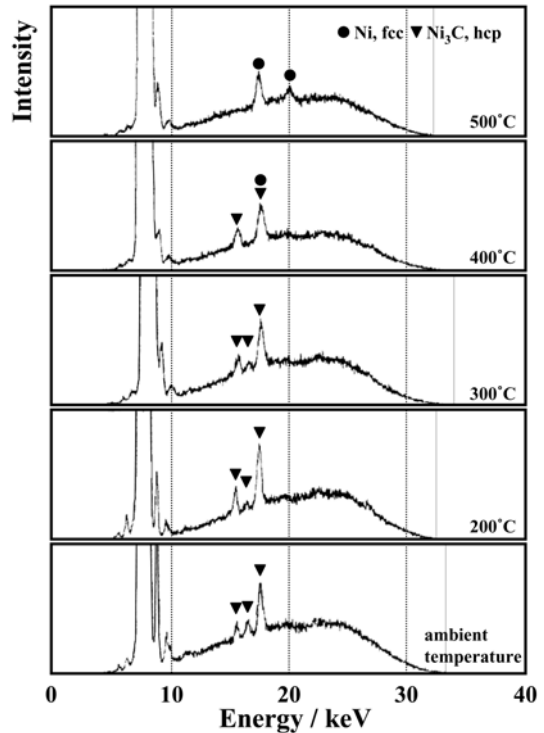


Fig. 4. Energy-dispersive X-ray diffraction profiles showing the structures of Ni-C films deposited at different temperatures. The profile from Ni-C film deposited at ambient temperature is also included for reference.

측에 Ni이 다량 존재하고, 기판부측에 C가 다량 존재하는 것을 알 수 있다. 이것에 대한 SEM 단면사진에도 2층으로 되어 있는 형태를 볼 수 있다. 박막의 표면층에서는 C의 농도가 높지만, 스퍼터링이 시작되면 급속하게 사라지는 점으로부터 이것은 오염물에 의한 것이라고 생각할 수 있다. 이 분리현상은 Ni과 아몰퍼스 카본이 평형상태에서는 혼합되지 않기 때문에 성막 및 냉각과정 중에 Ni이 표면으로, C가 기판방향으로 이동하였기 때문이라고 생각할 수 있다. 이동의 구동력은 주로 계면에너지 감소에 의한 것이라고 생각할 수 있다. 또, 농도분석 프로파일에서는 Ni과 아몰퍼스 카본 사이에 매우 폭 넓은 계면이 존재하는 것을 알 수 있다. 이것에 대하여 2가지 경우를 생각할 수 있다. 하나는 Ni과 C의 분리가 충분하지 못하기 때문에 박막의 깊이방향으로 농도구배가 일어난 경우, 즉 계면부근에 Ni과 아몰퍼스 카본이 어느 정도 혼합되어 있는 경우이다. 또

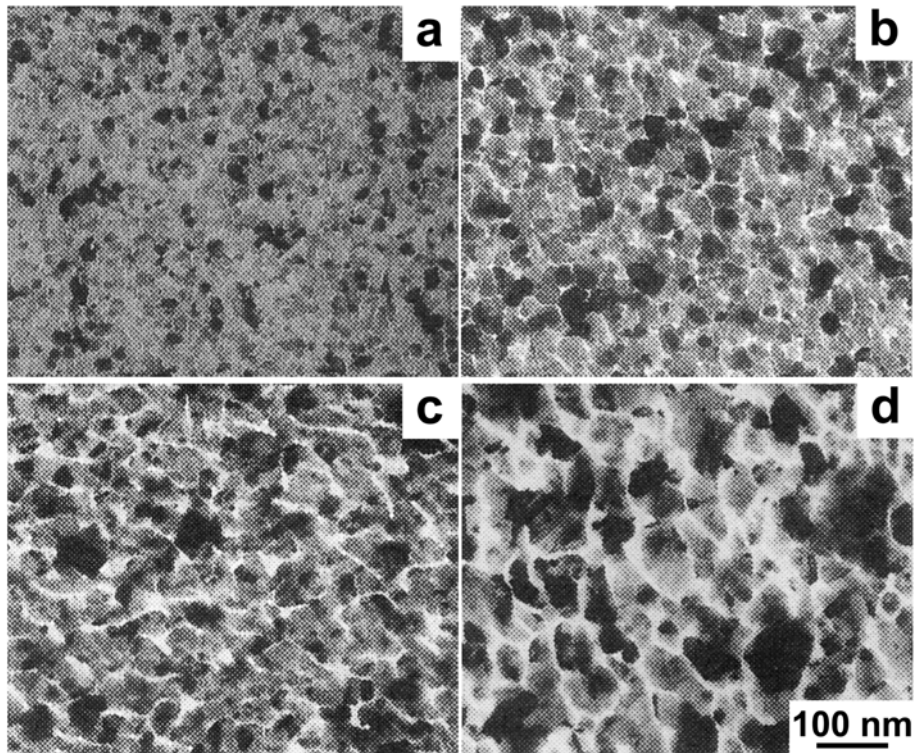


Fig. 5. TEM bright-field images showing the microstructures of Ni-C films deposited at (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C. The dark and grey areas are Ni₃C carbide grains (Ni₃C carbide and/or Ni grains for films deposited at 400 and 500°C), and light areas are amorphous carbon.

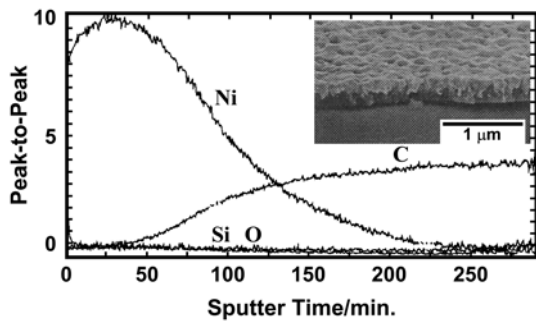


Fig. 6. AES depth profile of the Ni-C film deposited at 500°C (sputtering rate : 1.1 nm/min). The inset shows a SEM cross-sectional image of the film.

다른 하나는 Ni층으로 C가 fcc 구조인 Ni 격자 속에 고용하는 경우이다. 500°C에서는 Ni층으로의 C의 고용도는 매우 작은 점, 또 본 실험의 X선 회절 실험에서도 C가 Ni 격자로 침입고용 하는 것에 의한 격자정수의 변화가 현저하게 나타나는 결과를 얻지 못하였다는 점, 특히 증착 후 냉각속도가 비교적

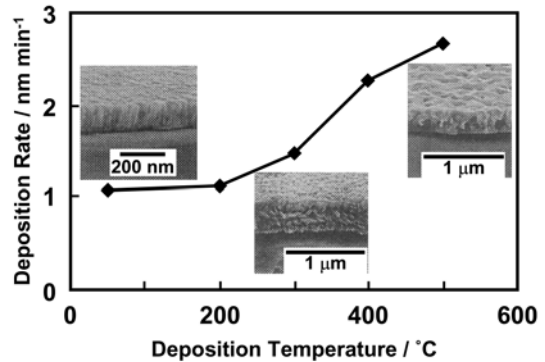


Fig. 7. The relationship between the deposition rate for Ni-C films and the deposition temperature. Insets are SEM cross-sectional images of the films deposited at corresponding temperature regions.

빠른 점(1.5°C/s) 등을 고려하면 측정된 폭 넓은 농도분포는 Ni와 이몰피스 카본이 계면부근에서 혼합되어 있다고 해석할 수 있다. Fig. 7에 박막의 성장 속도와 기판온도와의 관계를 나타내었다. 제작한 박막 두께는 접촉식 박막두께 측정기를 이용하여 측정

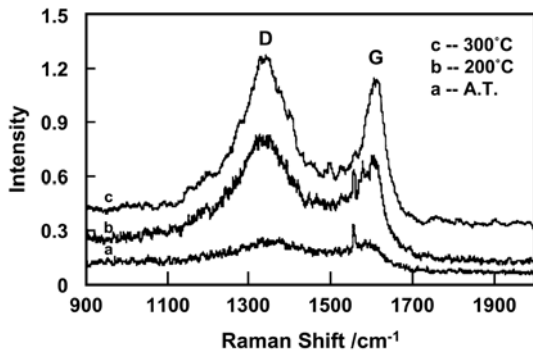


Fig. 8. Raman spectra of Ni-C films deposited at different temperatures (The abnormal sharp peak at around 1600 cm^{-1} for the A.T. sample is a noise peak).

하였다. 그래프로부터 상온에서 200°C 까지 박막의 성장속도는 증착온도의 증가와 함께 서서히 증가하며, 300°C 이상이 되면 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 TEM 및 SEM 관찰에 의하여 증착온도가 높을 때에는 박막의 치밀성이 저하하는 것을 알 수 있다. 따라서, 접촉식 박막두께 측정기를 이용하여 측정된 박막두께가 두꺼워진 것은 Ni과 아몰퍼스 탄소의 분리에 의한 체적변화 때문이라고 생각할 수 있다.

3.3 아몰퍼스 탄소의 결합상태

상온에서 제작한 박막을 AES로 측정된 조성에서는 탄소량이 약 35 at.%이다. 이 탄소량은 Ni_3C 화합물 조성보다 크다. 이것은 탄소가 Ni과 결합하고 있는 것 이외에 미반응상태로 존재하고 있는 것을 시사한다. X선 및 전자회절 결과에서는 결정질 탄소의 존재를 나타내는 회절피크나 회절링은 관찰되지 않았기 때문에 미반응 탄소는 아몰퍼스 상태로 존재한다고 생각할 수 있다. 따라서, Raman 분광법을 이용하여 이 부분의 탄소결합상태를 조사하였다. Fig. 8에 상온 및 200°C 와 300°C 에서 제작한 박막의 Raman spectrum을 나타내었다. 3종류의 박막 모두 1360 과 1590 cm^{-1} 부근에 2개의 폭이 넓고 낮은 피크를 나타내었으며, 이것은 glassy carbon의 특징인 spectrum이다. 결국, 이와 같은 탄소는 주로 sp^2 결합한 disorder graphite 형태로 존재하는 것을 알 수 있다[12, 17]. 그래프의 G모드는 graphite의 C=C 결합의 진동모드에 의한 것이고, D모드는 disorder graphite에 의한 진동모드이다. 이상의 결

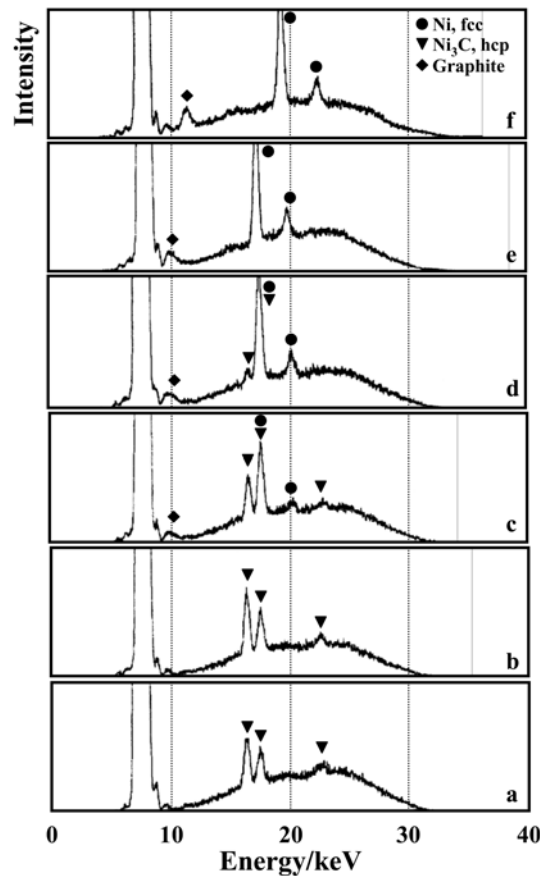


Fig. 9. Energy-dispersive X-ray diffraction profiles taken during the decomposition process of Ni_3C carbide : (a) as-deposited, (b) $350^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$, (c) $400^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$, (d) $400^\circ\text{C}\times 60\text{ min}$, (e) $500^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$ and (f) $500^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$, with 2θ varied from 20° to 18° .

과로부터 탄소는 글래스 탄소 형태로 박막에 존재하는 것을 알 수 있다. 400°C 및 그 이상의 온도에서 제작한 박막에 대해서는 Ni이 표면에 편석되어 있기 때문에 측정이 불가능하였다.

3.4 Ni_3C 의 열적 안정성

Ni_3C 는 비평형 탄화물이라고 보고되고 있다. 그래서, 본 실험에서 제작한 Ni_3C 박막의 열적 안정성을 EDXRD를 이용하여 조사하였다. Fig. 9에 상온에서 제작한 Ni_3C 박막을 진공챔버 내에서 가열하면서 측정된 EDXRD의 결과를 나타내었다. 350°C 까지 가열하여도 박막의 구조는 변화하지 않으며, 400°C 에서 30분 동안 가열하면 Ni_3C 의 $00\cdot 2$ 피크의 강도가 감소하기 시작하고, 반대로 $10\cdot 1$ 피크의 강도는

증가하는 것을 알 수 있다. Ni₃C의 10·1 피크와 Ni의 111 피크의 에너지 차이는 검출기의 분해능보다 작기 때문에 피크 분리는 불가능하다. 모두 분해 과정에 있는 점으로부터 강도의 증가는 Ni₃C가 분해되어 생성된 Ni의 111 반사에 추가된 것이라고 생각하여 측정하였다. Ni₃C의 분해와 함께 Ni의 002와 graphite의 00·2 반사가 나타나기 시작하였다. 400°C에서 60분간 가열하면 Ni과 graphite에 의한 반사는 더욱 강하게 되고, Ni₃C로부터의 반사는 거의 보이지 않았다. 이상의 결과로부터 Ni₃C가 400°C 이상에서 Ni과 graphite로 완전하게 분해된다고 생각할 수 있다. 500°C에서 30분간 가열하면 Ni과 graphite의 반사만 나타나며, 분해반응이 완전히 끝났다는 것을 나타낸다. Fig. 9(a)~(e)에 나타난 측정은 검출기와 시료표면과의 각도는 $\theta = 20^\circ$ 이다. 이 측정각도에서는 graphite의 00·2 반사와 X선 소스의 형광 피크가 중첩되어 보기 어렵기 때문에 측정각도를 18°로 설정하여 측정하면 graphite의 00·2 반사가 확실하게 분리되어 검출되었다(Fig. 9(f)). Ni₃C의 분해에 의한 graphite 결정의 석출은 $\theta - 2\theta$ 법으로도 확인되었다.

탄화물 Ni₃C는 400°C 이상의 온도에서 분해되며, 분해반응에 의하여 결정상태인 Ni와 graphite가 생성되지만, 400°C 이상의 온도에서 증착한 경우에는 graphite의 생성을 관찰할 수 없었다. 이것은 상기한 Ni₃C의 생성반응이 기관표면상으로 진행된다는 것을 강하게 시사하는 것이다. 결국, 탄화물의 생성반응이 플라즈마 내에서 진행한다고 하면 400°C 이상에서 증착하는 경우에 플라즈마 내에서 생성된 Ni₃C는 기

판표면상에서 Ni과 graphite로 분해되어야 한다. X선 회절과 전자선 회절 결과 모두 이와 같은 박막에 대하여 graphite의 피크(링)는 관찰되지 않았다.

3.5 CH₄ 유량의 영향

CVD 반응가스 내의 H₂에 대한 CH₄ 유량도 박막 구조와 조직에 영향을 미친다. 상기한 것과 같이 CH₄ 유량을 작게한 경우(< 0.2 sccm)는 상온에서도 박막 내에 Ni₃C 결정입자가 생성된다. 그러나, CH₄ 유량을 그 이상으로 증가시키면 박막의 구조가 아몰퍼스스로 변화한다. Fig. 10은 CH₄ 유량을 0.35와 0.5 sccm으로 하여 상온에서 제작한 박막의 TEM 명시야 이미지와 전자선 회절패턴이다. 이와 같은 박막에 대하여 EDXRD에서는 아몰퍼스의 폭 넓은 피크와 back ground를 구별할 수 없지만, 전자선 회절패턴에서는 Ni의 111 회절링과 Ni₃C의 10·1 회절링 근방에 폭 넓은 회절링이 나타난 점으로부터 박막은 아몰퍼스 상태(아몰퍼스 카본 내에 미세 크기의 Ni₃C 클러스터가 분산 분포된 것)인 것을 알 수 있다. 또, TEM 관찰로부터 이와 같은 박막의 조직은 치밀하고 균질하며, CH₄ 유량이 증가하는 만큼 아몰퍼스 카본상이 증가하여 조직은 더욱 균질화 되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 카본의 용점(약 4300 K)이 높기 때문에 열적인 방법으로 금속과 카본의 2원계 아몰퍼스합금은 생성되기 어렵다. 특히 Ni의 경우는 제3원소를 첨가하지 않으면 아몰퍼스상은 형성되지 않는다[18]. 본 연구의 복합합성법은 액체냉법과는 생성조건이 다르지만 Ni-C 2원계에 대하여 아몰퍼스합금이 생성되었다. 이것은 ion-beam

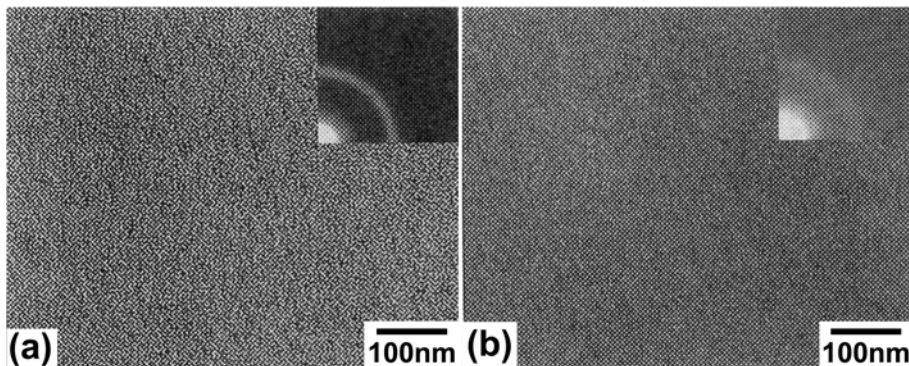


Fig. 10. Electron diffraction patterns and TEM bright-field images of Ni-C films deposited at ambient temperature with CH₄ flow rates of (a) 0.35 sccm and (b) 0.5 sccm.

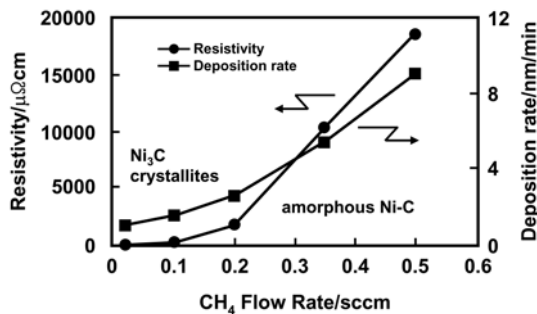


Fig. 11. Electrical resistivity and deposition rate of Ni-C films as functions of CH₄ flow rate.

sputtering법에 의한 Ni 증착과 플라즈마 CVD법에 의한 탄소의 증착을 동시에 하였기 때문이라고 생각할 수 있다.

Fig. 11에 CH₄ 유량과 박막 성장속도와의 관계를 나타내었다. 성장속도란 모든 박막의 증착속도이다. 증착속도는 CH₄ 유량의 증가와 함께 증가하며, 특히 0.2 sccm 이상에서의 증가속도는 급격하게 증가한다. 또한, 주의하여야할 점은 어떠한 유량에서도 Ni의 스퍼터링 조건, 결국 Ni의 증착량이 동일하다는 것이다. 따라서, 증착속도의 증가는 주로 아몰퍼스 탄소의 성장속도 증가에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

이상의 결과로부터 아몰퍼스 Ni-C합금박막의 형성 과정에 대하여 하기와 같이 설명할 수 있다. 박막의 구조와 조직은 Ni₃C의 성장속도와 아몰퍼스 탄소의 성장속도에 의하여 결정된다. CH₄ 유량이 낮은 때에는 아몰퍼스 탄소의 성장속도는 느리며, 이 상태에서는 Ni₃C 결정입자가 어느 정도 크기(< 20 nm)까지 성장할 수 있다. 한편, CH₄ 유량이 커지면 아몰퍼스 탄소의 성장속도는 빨라지며, Ni₃C 클러스터 주위에 아몰퍼스 탄소가 다량 성장하여 Ni₃C 클러스터의 성장을 제어하게 되며, 그 결과 박막조직은 아몰퍼스 탄소 내에 미세한 Ni₃C 클러스터가 분산분포하게 된다. 이 형성과정은 박막에 대한 전기저항의 특성변화도 설명할 수 있다. Fig. 11에 나타낸 것과 같이 CH₄ 유량이 0.2 sccm까지는 박막의 전기저항은 비교적 낮지만, 유량을 증가시키는 것과 함께 완만하게 증가한다. 이것은 다음과 같이 정성적으로 해석할 수 있다. 유량이 0.2 sccm 이하에서의 박막조직은 Ni₃C 결정입자와 아몰퍼스 탄소이다. 이 때 박막의 전기저항 증가는 주로 박막 내의 아몰퍼스 탄소량의 증가

와 Ni₃C 입자크기 감소의 영향이라고 생각할 수 있다(Ni 증착량은 동일하기 때문에 전체 체적은 동일함). CH₄ 유량이 0.2 sccm을 초과하면 박막의 전기저항이 급격하게 높아진다. 이 현상은 주로 박막구조의 변화, 즉, 이 유량 이상이 되면 박막 전체의 구조가 아몰퍼스 Ni-C합금박막으로 변화하고, 박막 내의 전자평균자유행정이 급격하게 저하하기 때문이다. 또, 미반응의 아몰퍼스 탄소도 존재하기 때문에 유량을 증가시킬수록 Ni 박막 내의 분포가 희박하게 되어 박막 내의 전도전자 밀도가 감소하기 때문이라고 생각할 수 있다.

4. 결 론

1. 본 연구에서는 CVD와 PVD의 동시증착에 의한 탄소와 Ni의 복합박막의 합성방법을 확립하였으며, 이 방법은 비평형 탄화물 Ni₃C의 형성, 나노 복합박막 및 아몰퍼스합금 박막 합성법으로서 유효하다.
2. Ni-C 복합박막에 대하여 증착조건을 제어함으로써 박막의 구조와 조직의 제어를 폭 넓게 제어하는 것으로 전기저항을 변화시킬 수 있다.
3. 에너지분산형 X선 회절법은 증착과정 및 박막의 가열 in-situ분석에 유효하며, 증착조건을 제어하는 것에도 이용할 수 있다.

참고문헌

1. A. M. Hussain, S. E. Romaine and P. Gorenstein : Grazing incidence and multilayer x-ray optical systems (1997) 260.
2. N. Laidani, L. Calliari and G. Speranza : Surface & Coatings Technology, **100** (1998) 116.
3. T. Tanaka, K. N. Ishihara and P. H. Shingu : Metall. Trans. **23A** (1992) 2431.
4. J. Wang, X. F. Wu, B. X. Liu and Z. Z. Fang : Acta Metall. Mater. **40** (1992) 1417.
5. R. Lamber : Surface Science, **197** (1989) 402.
6. T. Itoh and R. Sinclair : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **349** (1994) 31.
7. T. J. Konno and Sinclair : Acta Metall. Mater. **42** (1994) 1231.
8. C. Sella, M. Kaabouchi, R. Krishnan and M. Naili : Vacuum, **41** (1990) 1247.
9. S. Tajima and S. I. Hirano : J. of Materials Science Letters, **11** (1992) 22.

10. R. Krawietz, B. Wehner, T. Sebald, H. Mai and R. Dietsch : Materials Science Forum, **166-169** (1994) 331.
11. W. Lu, W. C. Mitchel and G. R. Landis : Solid-state Electronics, **47** (2003) 2001.
12. J. Roberson : Surface & Coatings Tech. **50** (1992) 185.
13. L. Richard, C. Wu : Surface & Coatings Tech. **51** (1992) 258.
14. H. Sjoström, L. Hultman, J. E. Sundgren and L. R. Wallenberg : Thin Solid Films, **232** (1993) 169.
15. J. Schreiber, V. Melov and R. Dietsch : Materials Science Forum, **407** (2002) 797.
16. K. Hammer, S. Roth, B. Mainz, O. Stenzel, W. Scharff, W. Dworschak, R. Kleber, A. Kruger, K. Jung and H. Ehrhardt : Mater. Sci. Eng., **A140** (1991) 784.
17. Z. J. Li, G. H. Wen and F. W. Wang : J. of Materials Science & Technology, **18** (2002) 99.
18. A. Inoue, S. Furukawa and T. Matumoto : J. Mater. Sci. **22** (1987) 1670.