

스퍼터링 질화탄소 박막의 트라이볼로지 및 전기적 특성의 기판 온도 영향

박찬일 

숭의과학기술고등학교

The Effect of Substrate Temperature on Tribological and Electrical Properties of Sputtered Carbon Nitride Thin Film

Chan Il Park

Sungui Science Technology High School, Gwangju 61679, Korea

(Received October 14, 2020; Revised October 17, 2020; Accepted October 21, 2020)

Abstract: Using facing target magnetron sputtering (FTMS) with a graphite target source, carbon nitride thin films were deposited on silicon and glass substrates at different substrate temperatures to confirm the tribological, electrical, and structural properties of thin films. The substrate temperatures were room temperature, 150°C, and 300°C. The tribology and electrical properties of the carbon nitride thin films were measured as the substrate temperature increased, and a study on the relation between these results and structural properties was conducted. The results show that the increase in the substrate temperature during the fabrication of the carbon nitride thin films increased the hardness and elastic modulus values, the critical load value was increased, and the residual stress value was reduced. Moreover, the increase in the substrate temperature during thin-film deposition was attributed to the improvement in the electrical properties of carbon nitride thin film.

Keywords: Carbon nitride (CN_x), Facing targets magnetron sputtering (FTMS), Hardness, Resistivity, Residual stress

1. 서론

비정질 탄소는 흑연과 다이아몬드의 중간적인 성질을 가지고 있으며 높은 기계적 특성과 윤활 특성이 좋으며 우수한 절연 특성, 열적 안정성, 높은 내화학적, 다양하고 넓은 밴드갭, 높은 적외선 투과성을 지니고 있다. 질소가 도핑된 탄소인 질화탄소(CN_x) 박막의 경

우 Liu와 Cohen의 이론적 계산 이후 높은 경도, 우수한 내마모성, 저마찰 계수, 화학적 비활성과 같은 우수한 물리적 특성들로 인해 주목받고 있다. 특히 높은 열 안정성은 고온 응용 분야에서 보호 코팅 재료로 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 박막들의 경우 비정질 탄소 박막이 가지는 고유한 특성인 높은 잔류응력은 기판에 대한 접착력이 매우 제한적이다. 따라서 두께가 두껍고 경도가 높으며, 낮은 잔류응력을 지니는 박막을 증착하는 일은 쉽지 않다 [1-4]. 일반적인 증착 조건에서 제작된 다이아몬드상 탄소 박막(DLC)의 경우 고유의 높은 잔류 응력을 지니기 때문에 박막의 손상이 생기고, 내마모 특성이 필요한 코팅을 위해서는

✉ Chan Il Park; 94park27@hanmail.net

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DLC 박막의 두께가 제한된다. 잔류응력의 경우 적절한 온도에서 충분한 시간을 걸치게 된다면 그 특성의 최소화를 유도할 수 있다 [5,6]. 또한 질화탄소 박막의 기계, 자동차 소재의 접착성 코팅 분야에서 다이아몬드 상 탄소(DLC) 박막과의 경쟁력을 높이기 위해서는 열적 안정성을 확보해야 한다. 질화탄소 박막의 제작을 위해 2개의 흑연 타겟이 부착된 대향 타겟 마그네트론 스퍼터링 장치(facing targets magnetron sputtering, FTMS)를 사용하였고 스퍼터링과 반응 가스로는 아르곤(Ar)과 질소(N₂)을 사용하였다. 또한, 질화탄소 박막의 열적 안정성 확보를 위해 기판 온도를 변화시키고자 하였으며 기판 온도의 변화에 따라 박막의 구조적 특성이 박막의 트라이볼로지 특성과 전기적 특성에 어떠한 영향을 미치는지 그 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

질화탄소(CNx) 박막은 대향 타겟 마그네트론 스퍼터링(facing targets magnetron sputtering, FTMS) 장치를 사용하여, 4 cm × 4 cm 크기의 실리콘 (100) 실리콘과 유리 기판에 제작하였다. 스퍼터링 타겟으로 흑연(graphite)을 사용하였고, 고순도 아르곤(99.99%)과 질소(99.99%) 가스를 각각 스퍼터링 및 반응 가스로 사용하였다. 챔버 내의 기본 압력은 고진공 펌프(oil diffusion pump)를 사용하여 2.0×10⁻⁵ Torr 미만으로 배출하였고, 플라즈마를 위한 타겟의 전력밀도는 30 W/cm²이고 증착압력은 스퍼터링 가스인 아르곤(Ar)을 50 sccm 주입하고 반응가스인 질소(N₂)를 10 sccm을 주입하여 3.0×10⁻² Torr로 설정하였다. 이러한 조건에서 질화탄소 박막에 -50 V의 DC 바이어스 전압을 인가하여 120 nm의 두께로 제작하였다. 질화탄소 박막 열적 안정성 특성을 확인하기 위해 기판 온도는 150°C와 300°C로 변화시켜 질화탄소 박막을 제작하였다.

질화탄소 박막의 구조적 특성은 라만 분광법(Jasco, MRS-300)과 X선 광전자 분광법(VG MICROTTECH, ESCA-2000)을 이용하여 고찰하였고 박막의 경도와 탄성계수 특성은 나노박막 스크래치 테스터(Anton Paar사, 스위스)로 측정되었으며 박막의 잔류응력은 잔류응력측정기(J&L Tech. JLCST022)를 이용하여 측정하였다. 모든 막의 두께 및 표면 형태는 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM: Hitachi, S-4700) 및 surface testing platform (Nanosystem, Anton, STeP6)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판 온도의 증가와 함께 제작된 질화탄소 박막의 경도와 탄성계수 값의 변화를 나타낸다. 상온에서 대향 타겟 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작된 질화탄소 박막의 경도와 탄성계수 값은 약 18 GPa와 163 GPa의 높은 값을 나타내었다. 질화탄소 박막 증착 시 기판 온도의 300°C까지 증가에 따라 경도와 탄성계수 값을 각각 26.4 GPa와 231 GPa까지 증가되었다. 일반적으로 대향 타겟 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작된 비정질 질화탄소 박막의 경우 기판에 인가된 바이어스 전압에 의해 높은 경도 값을 나타낸다. 기판 온도 증가에 따라 제작된 질화탄소 박막의 경우 높은 경도 값을 나타낸다. 이러한 결과는 인가된 음의 바이어스 전압에 의해 고에너지를 얻은 이온들의 이온이식(ion implantation)과 재스퍼터링(resputtering) 효과에 의해 설명할 수 있다 [1,4]. 박막의 경도와 탄성계수 특성은 질화탄소 박막 내 구조적 특성인 무질서도(disorder)에 의해 결정될 수 있다. 박막 내 탄소-탄소, 탄소-질소 결합 간 결합이 적은 sp² 결합 비율의 증가는 박막의 물리적 특성 향상에 기여할 수 있다. 기판 온도의 증가는 박막 내 경도와 탄성 계수 특성을 향상시키는 sp² C-C 클러스터의 수를 증가시켰을 것이라고 판단되며, 특히 구조적으로 무질서도(disorder)가 증가된 탄소 매트릭스 수를 증가시켰을 것이라고 판단된다 [7,8].

그림 2는 기판 온도의 증가와 함께 제작된 질화탄소 박막의 임계부하와 잔류응력 값의 변화를 나타낸다. 기판과 박막과의 접착력 정도를 나타내는 임계부하 값의 경우 기판 온도가 증가함에 따라 약 24 N에서 28 N까지 증가하였다. 또한 박막의 스트레스를 나타내는 잔류응력 값은 2.4 GPa에서 1.5 GPa 값으로 감소되었다. 기판 온도가 증가함에 따라 대향 타겟 마그네트론 스

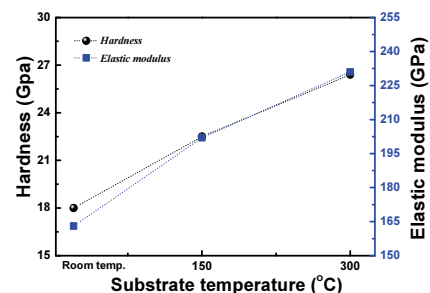


Fig. 1. Change of the hardness and elastic modulus of CNx films with the increase of substrate temperature.

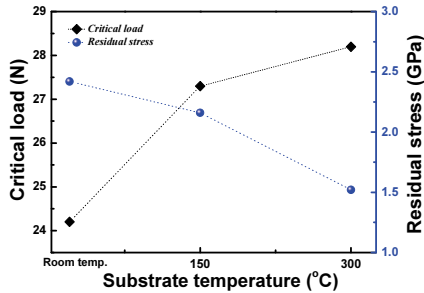


Fig. 2. Change of the critical load and residual stress of CNx films with the increase of substrate temperature.

퍼터링 장치로 제작된 질화탄소 박막의 물리적 특성이 향상되었다. 이러한 결과는 박막 내 구조적 이완과 기판 온도 증가에 따른 분자 간 결합 밀도가 감소되었기 때문일 것이라고 판단한다. 특히 비정질 구조에 탄소 박막 내 sp^2 결합으로 이루어진 클러스터의 비율과 탄소와 질소 원자 간에 안정적 결합의 비율을 증가시켰기 때문일 것이라고 판단된다 [1,7,8]. 결과적으로 박막 증착 시 기판 온도의 증가는 박막 내 결합력이 향상되는 sp^2 클러스터의 비율과 결합을 감소시키는 안정한 질소결합 함량에 의해 접착 특성과 잔류응력 특성이 개선되었다고 판단된다.

그림 3은 기판 온도의 변화에 따라 증착된 질화탄소 박막의 표면 및 단면 FESEM 이미지를 나타낸다. 대향 타깃 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작된 질화탄소 박막의 경우 매우 부드러운 거칠기 표면 특성을 나타내었다. 또한 표면에는 작은 크기의 입자의 수가 존재하며 기판 온도가 증가함에 따라 입자의 수는 다소 증가하였다. 그러나 횡단면에서는 어떠한 기둥 구조도 포함되어 있지 않으며 어떠한 균열 등 결함이 보이지 않는 구조적으로 비정질 형태임을 알 수 있다.

그림 4(a)는 기판 온도의 증가에 따라 제작된 질화탄소 박막들의 라만 스펙트럼을 나타내며, 그림 4(b)는 박막 내 포함된 sp^3 함량에 대한 정량적 정보를 얻기 위해 라만 스펙트럼을 두 개의 가우스 곡선(gaussian curve)의 deconvolution 하여 두 개의 피크인 G-와 D- 피크의 위치변화 그리고 박막 내 포함된 sp^3 비율을 확인하였다. 질소가 도핑된 비정질 탄소 박막의 경우 라만 스펙트럼에서 $1,550\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,370\text{ cm}^{-1}$ 를 중심으로 하는 넓은 피크로 G-(graphite)과 D-(disorder) 구조를 포함한다. G 피크는 기판 온도가 증가함에 따라 상온에서 제작된 질화탄소 박막보다 더 높은 주파수(higher wavenumbers) 범위로 이동하였으며, D 피크는 기판 온도가 증가함에 따라 더 낮은

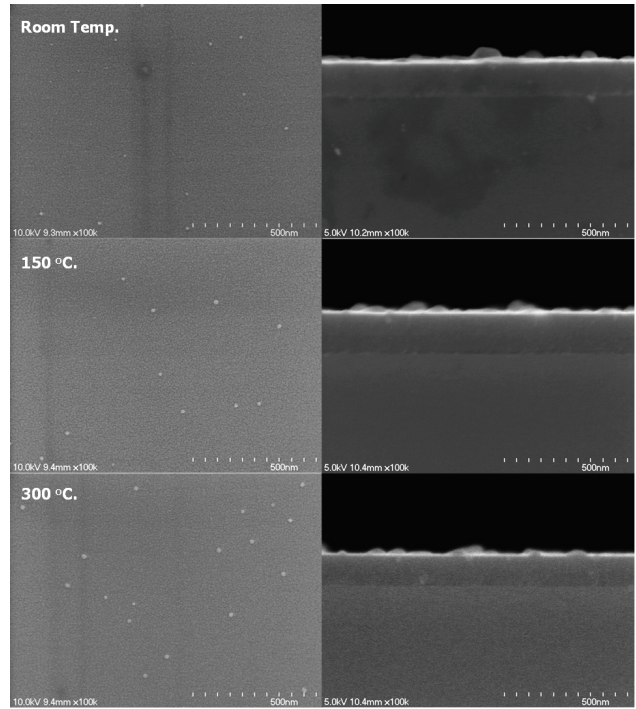


Fig. 3. Surface and cross-sectional FESEM images of CNx films with the increase of substrate temperature.

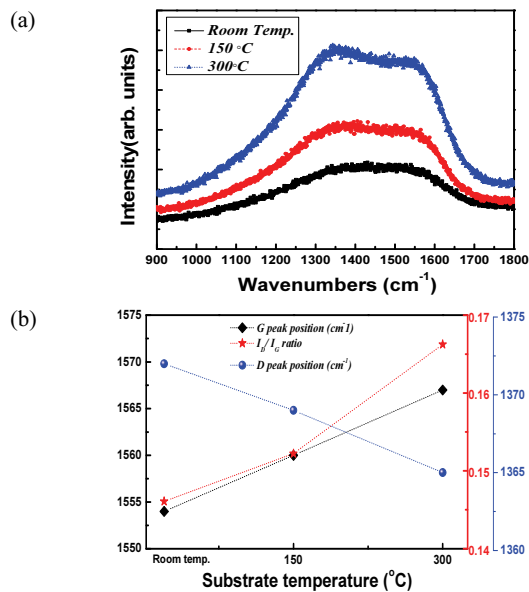


Fig. 4. (a) Raman spectra of CNx films prepared at various substrate temperatures and (b) the variation in G- and D-peak positions and I_D/I_G ratio with the increase of substrate temperature.

주파수(lower wavenumbers)로 이동하였다. 또한 기판 온도가 증가함에 따라 I_D/I_G 의 값은 증가하였다. 이

러한 결과에서 확인할 수 있듯이, 라만 스펙트럼 내에 D 피크 강도는 박막 내 무질서한 흑연 영역(domain) 과 관련이 있으며, G 피크의 강도변화는 sp^2 결합 쌍의 결합 스트레칭에만 관련되기 때문에, 박막 증착 시 열처리 온도의 증가는 박막의 sp^2 결합 클러스터의 증가와 결합 간 무질서도(disorder)에 기여하였다 [9]. 결과적으로 기판 온도의 증가는 비정질 탄소결합 구조 내에 결합을 감소시키는 질소 원자 결합비율이 증가되어 열적 안정성에 기여했을 것이라고 판단된다.

그림 5(a)는 기판 온도의 증가에 따라 제작된 질화탄소 박막들의 XPS 스펙트럼의 C_{1s} 피크를 나타내며, 그림 5(b)는 기판 온도의 증가에 따라 제작된 질화탄소 박막의 박막 내 sp^3/sp^2 결합 비율의 변화를 나타낸다. C_{1s} XPS 스펙트럼은 sp^2 C=C (284.4 eV), sp^3 C-C (285.4 eV), sp^2 C=N (286.3 eV) 및 sp^3 C-N (287.8 eV) 결합 등의 구성요소로써 deconvolution 하였다 [10]. C_{1s} 와 N_{1s} 결합 에너지의 deconvolution을 기반으로 박막 내 포함된 sp^3 와 sp^2 결합의 비율을 계산할 수 있다. sp^3/sp^2 결합 비율은 기판 온도가 증가함에 따라 감소되었다. 이러한 결과는 기판 온도가 증가함에 따라 박막 내 sp^2 성분이 증가함을 의미하며, 특히 박막 내 결합이 없는 질소 원자의 안정한 결합이 증가되었음을 의미한다 [10]. 결과적으로 기판 온도의 증가는

박막 내 탄소 매트릭스(matrix) 내에 sp^2 함량 비율 증가와 박막 내 N/C의 비율 증가를 야기할 수 있다.

그림 6은 기판 온도 증가에 따라 제작된 질화탄소 박막의 표면 거칠기의 3D 이미지를 나타내며, 그림 7은 기판 온도의 증가에 따라 제작된 질화탄소 박막의 표면 거칠기 RMS 값의 변화를 나타내었다. 대향 타깃 마그네트론 스퍼터링 장치로 제작된 질화탄소 박막의 경우 FESEM의 결과에서도 확인하였듯이 매우 부드러운 표면을 가지는 것을 확인하였다.

상온에서 제작된 질화탄소 박막의 경우 Rms 표면 거칠기 값은 대향 타깃 마그네트론 스퍼터링 장치의 장점인 음의 DC 바이어스 전압 인가에 따라 고에너지를 가지는 이온들의 이온이식(ion implantaion)과 재스퍼터링(resputtering) 효과로 인하여 수 nm 이하의 매우 부드러운 표면을 나타내었다 [1,8-10]. 기판 온도의 증가는 이러한 표면 특성의 향상에 기여했다고 판단된다. 특히, 기판 온도가 증가함에 따라 기판에 도달되는 이온들의 수가 증가되었으며, 기판 표면에서의 음의 바이어스에 의한 고에너지의 이온들의 충돌 횟수의 증가는 박막이 성장 시 박막의 무질서도(disorder)를

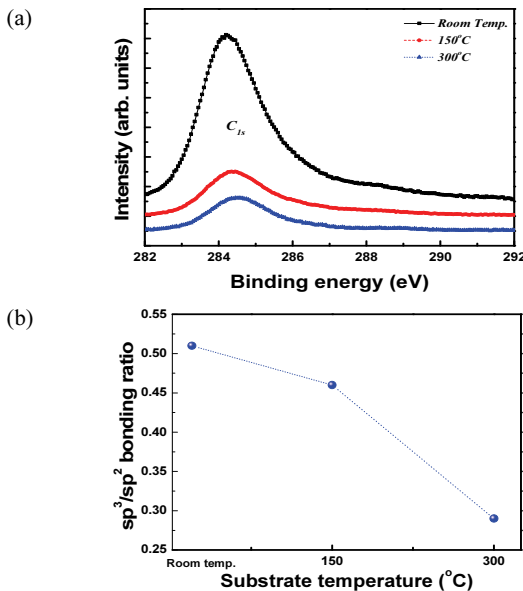


Fig. 5. (a) The C_{1s} peaks in XPS spectrum of CNx films prepared at various substrate temperatures and (b) the variation in sp^3/sp^2 bonding ratio with the increase of the substrate temperature.

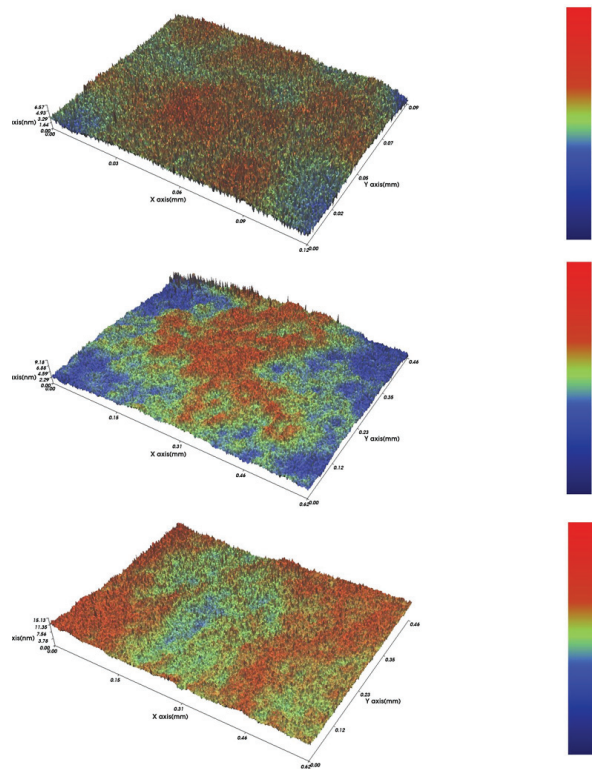


Fig. 6. Surface roughness 3D images of CNx thin films fabricated according to substrate temperature using an UBMS.

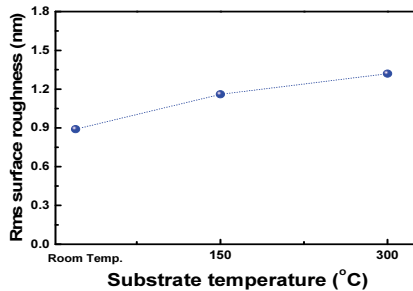


Fig. 7. Changes in the root mean squares (RMS) surface roughness values of CNx films fabricated with the increase of substrate temperature.

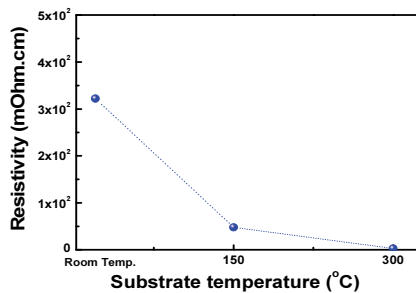


Fig. 8. Changes of resistivity values in CNx films fabricated with the increase of substrate temperature.

증가시켰으며, 기판에 인가된 온도 때문에 표면에서는 더욱 안정적인 결합을 형성했을 것이라고 판단된다. 이러한 결과들은 구조 특성 고찰인 Raman과 XPS 결과의 고찰에서 잘 확인할 수 있다. 박막의 표면 특성 향상은 박막 성장 시 sp^2 C-C 비율의 증가에 따른 클러스터 수들의 증가와도 관련이 있으며, 기판 온도 증가에 따라 박막 내 포함된 질소 원자들의 안정적인 결합 때문에 결합이 줄어드는 구조를 형성하였을 것이라고 판단된다. 또한 그림 8에서는 기판 온도의 증가에 따라 제작된 질화탄소 박막의 비저항 특성 결과를 나타내며, 결과에서 보듯이 박막의 비저항 값은 기판 온도가 증가함에 따라 감소되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과 역시 박막 내 포함된 sp^2 C-C 결합이 주를 이루는 클러스터 수의 증가와 관련이 있으며, 특히 결합이 없는 클러스터 간 전자 이동의 비율 증가로 인해 박막의 전기적 특성이 향상되었을 것이라고 판단된다 [9,10]. 결과적으로 박막을 성장시킬 시 기판 온도의 증가는 박막의 구조적 특성 변화를 야기했으며, 경도, 접착력 등 물리적 특성을 변화시켰으며, 표면 특성의 변화에도 기여하여 결과적으로 전기적 특성 변화에 기인하였음을 확인하였다.

4. 결론

질화탄소(CNx) 박막은 대향 타깃 마그네트론 스퍼터링(FTMS) 장치를 사용하였으며, 질화탄소 박막 제작 시 기판 온도를 상온, 150°C, 그리고 300°C로 변화시켰다. 기판 온도 증가에 따라 질화탄소 박막의 트라이볼로지 특성과 전기적 특성을 측정하였으며, 이들과 구조적 특성 간에 관련성에 대한 연구를 진행하였다. 결과들에서 보듯이, 질화탄소 박막 제작 시 기판 온도의 증가는 박막의 경도와 탄성계수 값을 증가시켰고, 접착력을 나타내는 임계부하 값을 증가시켰으며, 또한 박막 내 스트레스를 평가할 수 있는 잔류응력 값을 감소시켰다. 이러한 결과들은 박막 증착 시 기판 온도의 증가는 박막 내 무질서도(disorder)를 증가시키는 요인이 되었으며 이는 또한 박막 내 sp^2 결합 클러스터의 비율을 증가시켜 박막의 물리적 특성 향상에 기인하였다. 또한 기판 온도 증가는 탄소 매트릭스 내 안정한 질소와의 결합 비율을 증가시켜 결합을 감소시켰으며, 이는 결국 박막의 전기적 특성 향상에 기여하였다. 본 연구를 바탕으로 전기적 전도성을 포함하는 고경도, 내마모 코팅소재로서 그 응용성이 크며, 특히 전기적 특성이 확보된 질화탄소 박막은 코팅분야뿐만 아니라 전자소자 등 다양한 산업적 응용에 기여를 할 수 있다고 판단된다.

ORCID

Chan Il Park

<https://orcid.org/0000-0002-0473-7646>

REFERENCES

- [1] V. Kulikorsky, P. Bohac, F. Franc, A. Deineka, V. Vorlicek, and L. Jastrabik, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1076 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(00\)00525-2](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(00)00525-2)]
- [2] X. L. Peng, Z. H. Barber, and T. W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.*, **138**, 23 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(00\)01139-7](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(00)01139-7)]
- [3] D. Liu, G. Benstetter, E. Lodermeier, I. Akula, I. Dudarchyk, Y. Liu, and T. Ma, *Surf. Coat. Technol.*, **172**, 194 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00338-4](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00338-4)]
- [4] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Phys. Rev., B*, **41**, 10727 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.10727>]
- [5] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou, and H. Liu, *Thin Solid Films*, **515**, 2153 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.018>]

- [6] J. Takadoum, J. Y. Rauch, J. M. Cattenot, and N. Martin, *Surf. Coat. Technol.*, **174**, 427 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00542-5](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00542-5)]
- [7] A. A. Onoprienko, V. V. Artamonov, and I. B. Yanchuk, *Surf. Coat. Technol.*, **172**, 189 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00333-5](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00333-5)]
- [8] N.M.J. Conway, A. C. Ferrari, A. J. Flewitt, J. Robertson, W. I. Milne, A. Tagliaferro, and W. Beyer, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 765 (2006). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(99\)00271-x](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(99)00271-x)]
- [9] S. Souto, M. Pickholz, M. C. dos Santos, and F. Alvarez, *Phys. Rev. B*, **57**, 2536 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.57.2536>]
- [10] E. Liu, X. Shi, B. K. Tay, L. K. Cheah, H. S. Tan, J. R. Shi, and Z. Sun, *J. Appl. Phys.*, **86**, 6078 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.371657>]