

PECVD로 증착된 금속층을 포함하는 DLC 박막의 기계적 특성 분석

An Analysis of Tribological Properties of Metal Interlayered DLC Films Prepared by PECVD Method

전영숙¹, 최원석², 홍병유^{1,2,a}
(Youngsook Jeon¹, Won Seok Choi², and Byungyou Hong^{1,2,a})

Abstract

The properties of metal interlayered DLC films between the Si substrate and the DLC films were studied. DC magnetron sputtering method has been used to deposit intermediate layers of metals. And RF-PECVD method has been employed to synthesize DLC onto substrates of the silicon and metal layers. After we used metal inter-layers, such as chromium, nickel, titanium and we studied tribological properties of the DLC films. The thickness of films were observed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM). Also the surface morphology of the films were observed by an atomic force microscope (AFM). The crystallographic properties of the films were analyzed with X-ray diffraction (XRD), the friction coefficients were investigated by AFM in friction force microscope (FFM) mode. Tribological performances of the films were estimated by nano indenter, stress tester measurement.

Key Words : DLC (Diamond-like carbon), PECVD (Plasma enhanced vapor deposition), Thin film, Tribology, FFM (Friction force measurement)

1. 서론

다이아몬드상 카본(DLC) 박막은 다이아몬드와 유사한 기계적 특성과 광학적 특성을 가지고 있으면서도 구조적으로는 다른 구조를 가지고 있으며 [1,2], 박막의 표면 평활도가 높고 저온 증착이 가능하기 때문에 고체 윤활막이나 표면 보호막 등 많은 분야에서 응용이 활발히 연구되고 있는 재료이다[3,4]. 특히, 자기헤드, PCB용 microdrill, FED 용 cold cathode, IR 광학소자, MEMS 등에 응용되고 있다[5,6].

대표적인 DLC 박막의 합성 방법으로 hot filament

CVD법, microwave plasma enhanced CVD법 그리고 RF plasma CVD법 등의 기상합성법과 스퍼터링 법과 e-beam법 등의 PVD법이 대표적이다. 이러한 여러 가지 합성법 중 PECVD 방식은 대면적 증착이 용이하고 증착 속도가 빠르며 스텝 커버리지(step coverage)가 우수한 장점을 가지고 있기에 본 실험에서는 13.56 MHz의 RF-PECVD (Radio Frequency-Plasma Enhanced Vapor Deposition) 방식으로 DLC 박막을 합성하였다.

DLC 박막은 여러 가지 장점으로 다양한 분야에 응용되고 있으나, 박막 내에 존재하는 높은 잔류응력으로 인하여 기판과의 접착성이 떨어지는 단점을 가지고 있어 이에 대한 개선이 요구된다[7]. 이러한 단점을 개선하기 위하여, 본 논문에서는 DLC 박막과 실리콘(Si) 기판 사이에 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 크롬(Cr)을 중간층으로 사용해서 DLC 박막의 기계적 특성을 연구했다. 금속층을 포함하는

1. 성균관대학교 정보통신공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
2. 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터
a. Corresponding Author : byhong@skku.edu
접수일자 : 2006. 5. 18
심사완료 : 2006. 5. 29

표 1. 증착 조건.

Table 1. Deposition condition.

Conditions	Metal	DLC
Deposition method	DC magnetron sputtering	RF PECVD
Substrates	p-type Si (100)	
Sputtering/Deposition gas (sccm)	Ar: 50	CH ₄ : 20 H ₂ : 80
Base pressure (mtorr)	1×10 ⁻³	1
Working pressure (mtorr)	10	1
Power (W)	100	150
Pre-treatment (min.)	10	10
Deposition time (sec.)	Cr: 30 Ni: 30 Ti: 30	DLC: 40
Deposition temperature	Room temperature	

DLC 박막과 순수 DLC 박막은 유사한 기계적 특성을 갖으며, 금속층을 포함시킴으로써 DLC 박막의 고유한 특성인 내부응력을 감소시켰다.

2. 실험

본 실험에서는 DC 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 금속(Cr, Ni, Ti)층을 증착한 후, 각 금속층 위에 RF-PECVD법을 사용하여 DLC 박막을 합성하였다. 각 금속층의 두께는 10 nm로 맞추었고, DLC 박막의 합성 시간은 동일하게 하여 막두께 차이에 따른 특성 변화는 배제하였다.

실험에 사용된 실리콘 기판은 TCE (trichloroethylene), 아세톤 (acetone), 메탄올 (methanol), 증류수 (D.I. water)를 사용하여 초음파 세척기에서 각각 10분씩 세척한 뒤, HF용액으로 자연 산화막을 제거하였다. 그 후 스퍼터링 장비를 사용하여 초기 진공 1×10⁻³ mtorr, 작업 진공도 0.1 mtorr에서 각각의 금속층을 증착하였다. DLC 박막을 합성하기 전 플라즈마의 안정화와 기판의 활성화를 위하여 수소 전처리 10분간 수행한 뒤, 일정한 비율의 메탄(20 sccm)과 수소(80 sccm) 가스를 사용하여 DLC 박막을 합성하였다. 두 실험의 증착 조건은 표 1에 정리하였다. 박막의 두께는 FE-SEM (JEOL-JSM 6700F)을 사용하여 측정하였고, 표면

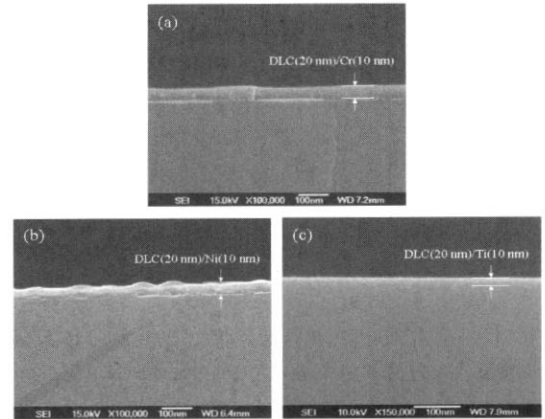


그림 1. DLC 박막의 단면 SEM 이미지, (a) DLC/Cr, (b) DLC/Ti, (c) DLC/Ni.

Fig. 1. Cross sectional SEM images of the DLC thin film, (a) DLC/Cr, (b) DLC/Ti, (c) DLC/Ni.

상태는 AFM (Auto Probe CP Research)을 사용하여 분석했다. 또한 XRD (PANalytical X'Pert PRO)를 사용하여 DLC 박막 합성 전후의 XRD 패턴을 확인하였고, stress tester (JLCST022, Jnl Tech)로는 DLC 박막의 내부응력을 측정하였다. FFM과 nano-indenter (nano-indenter II, MTS) 분석을 통하여 DLC 박막의 마찰력과 hardness를 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 DC power 100 W에서 증착한 금속층 위에 RF power 150 W에서 합성한 DLC 박막으로 구성된 복층구조 박막의 SEM 이미지를 나타낸다. 각 이미지를 통하여 20 nm 두께의 DLC 박막과 10 nm 두께의 금속층이 실리콘 기판위에 복층으로 증착되어진 것을 확인할 수 있다.

그림 2는 1 μm×1 μm의 AFM 이미지를 보여주고 있다. 금속층만 증착했을 때의 표면의 거칠기가 DLC 박막 증착 후에 변화된 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 그림 3에 그래프에 정리하였다. 세 가지 금속층 모두 DLC 박막 증착 후 표면 거칠기가 감소하는 것을 나타내었지만, 특히 크롬의 경우에 가장 두드러진 변화를 나타내었다. 본 실험에서는 기판과 DLC 박막 사이에 금속층을 포함하지만 표면

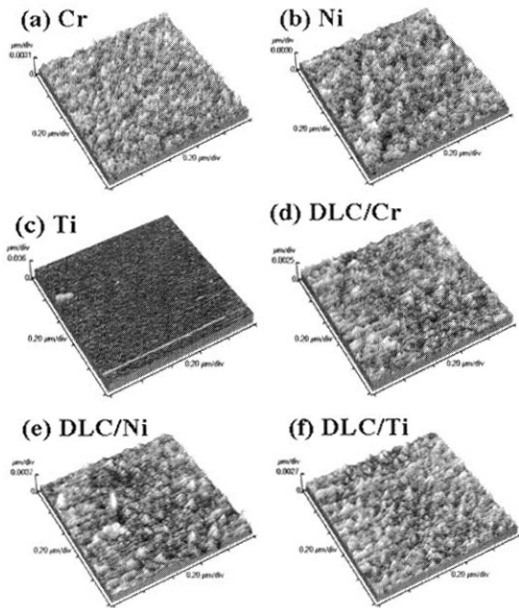


그림 2. 1 μm×1 μm 사이즈로 스캔한 DLC 박막의 AFM 이미지.

Fig. 2. 1 μm×1 μm AFM images to showing the surface roughness of the DLC thin films.

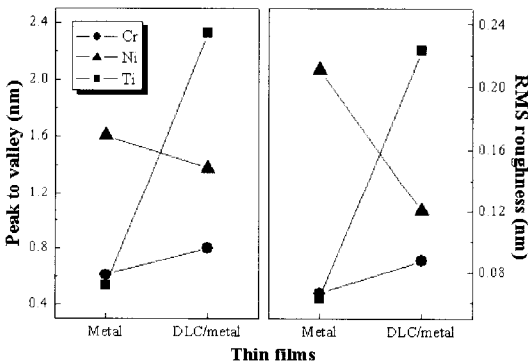


그림 3. 각 금속층과 DLC 박막의 표면 거칠기.

Fig. 3. Surface roughness of metal layers and DLC thin films.

이 매우 부드러운 DLC 박막을 얻을 수 있었으며 (RMS roughness < 0.4 nm), Peak to valley와 RMS roughness 값이 크롬층을 사용했을 때 최소의 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

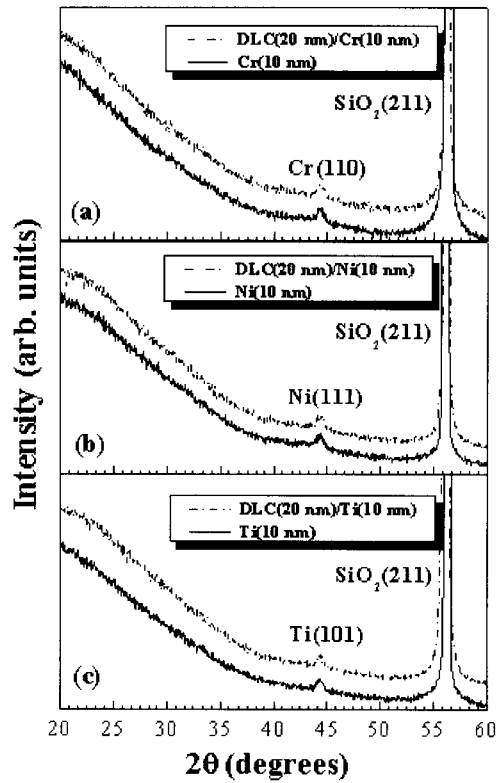


그림 4. 각 금속층과 그 위에 DLC를 합성한 박막의 XRD 분석을 나타내었다, (a) Cr, DLC/Cr, (b) Ni, DLC/Ni, (c) Ti, DLC/Ti.

Fig. 4. XRD spectra of metal layers and DLC films on it, (a) Cr, DLC/Cr, (b) Ni, DLC/Ni, (c) Ti, DLC/Ti.

그림 4는 각 금속층과 그 위에 DLC를 합성한 박막의 XRD 분석을 나타내었다. 얇은(10 nm) 금속층의 XRD 패턴은 각각 Cr(110), Ni(111), Ti(101) 방향으로 결정성을 나타내고 있으며, DLC 박막 합성 전후의 XRD 피크의 위치가 같은 것으로 보아 DLC 박막의 합성은 금속층 결정성과는 무관하다고 할 수 있다.

그림 5는 AFM의 FFM 모드에서 측정된 각 박막들의 마찰력(friction force)의 변화를 보여주고 있다. 마찰력은 FFM에서 측정된 수치를 식 (1)에 대입하여 구할 수 있었으며, 이 기울기가 마찰계수(friction coefficient)이다. 그것은 그림 6에 보여지고 있다. 세 가지 금속층 모두 friction coefficient가 점차 작아지는 것을 알 수 있다. 여기서, d는 cantilevers의 두께이고 L은 cantilevers의 팔길이, C_t는 483.3 N/m, S_{def}는 400 mV/nm 이다.

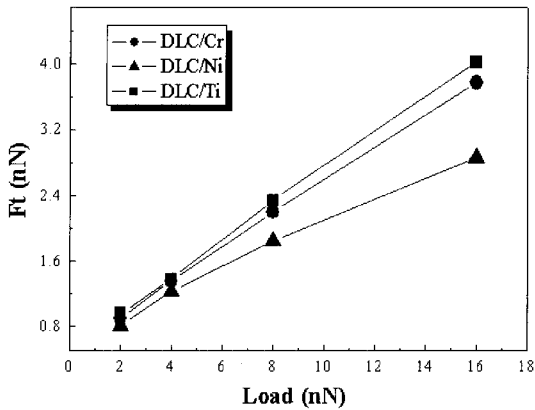


그림 5. AFM의 FFM 모드에서의 DLC 박막의 마찰력.

Fig. 5. Friction force of DLC thin films with AFM in FFM mode.

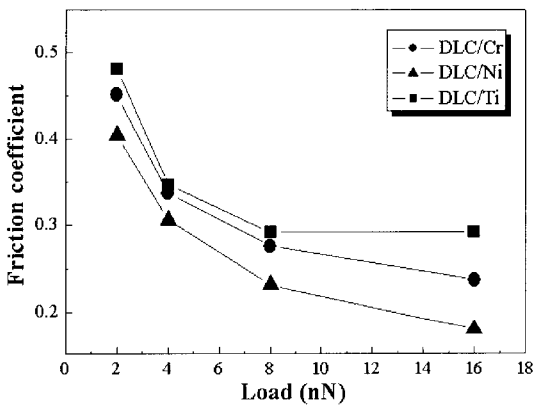


그림 6. AFM의 FFM 모드에서의 DLC 박막의 마찰 계수.

Fig. 6. Friction coefficient of the DLC film characterized with AFM in FFM mode.

$$F_t = \frac{0.4 \times \left(\frac{d}{L}\right) \times C_f \times FFM(mV)}{S_{df}} \quad (1)$$

그림 7은 nano-indenter 분석 결과이다. 금속층의 종류에 상관없이 DLC 박막의 hardness가 거의 일정함을 보여주고 있으며, 이는 중간 금속층은 DLC 박막의 고유 특성에 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

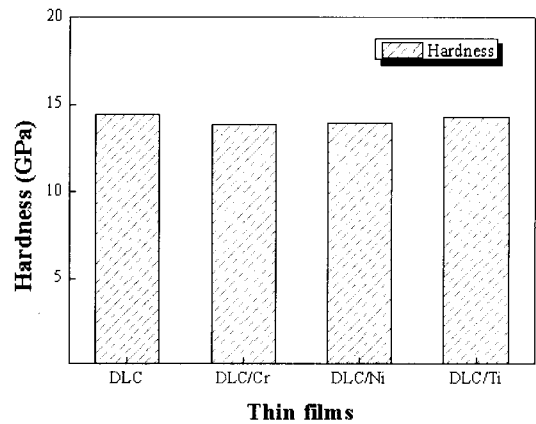


그림 7. 각 박막의 hardness.

Fig. 7. Hardness of the thin films.

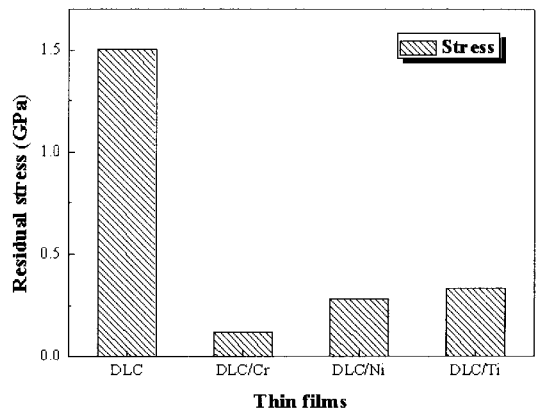


그림 8. 각 박막의 잔류응력.

Fig. 8. Residual stress of thin films.

그림 8은 stress tester로 DLC 박막의 잔류응력 측정 결과를 보여주고 있다. 본 실험을 통하여 합성한 DLC 박막은 일반적인 DLC 박막의 잔류응력 (2~3 GPa)값보다 매우 작은 잔류응력 값(0.1~0.3 GPa)을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서는 DLC 박막의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 박막과 기판사이에 얇은 금속층을 사용하였다. SEM 이미지를 통하여 10 nm 두께의

금속층(Cr, Ni, Ti) 위에 20 nm 두께의 DLC 박막이 증착되어진 것을 확인하였다. 증착된 금속층 위에 DLC 박막을 합성함으로써 막의 표면 거칠기가 변화된 것을 AFM 분석 결과를 통해 확인할 수 있었으며, XRD의 분석을 통하여 10 nm 두께의 금속층과 그 위에 DLC 박막 증착 전후의 XRD 패턴을 확인하였다. 이로써 DLC 박막 아래에 매우 얇은 금속층의 존재를 확인하였고, 얇은 금속층이 DLC 박막의 표면 거칠기에 영향을 주는 것을 알 수 있다. 또한 각 박막들을 FFM으로 분석해 본 결과 마찰 계수가 감소하였고, 얇은 금속층을 포함하여도 DLC 박막의 hardness에는 변화가 없는 것을 nano-indanter 결과로 확인 하였다. DLC 박막의 하층에 얇은 금속층이 존재해도 기계적 특성은 변화하지 않음을 알 수 있다. 마지막으로, stress tester 분석 결과를 통하여 DLC 박막의 단점인 잔류응력 문제도 금속층을 포함할 때 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구센터사업 (센터번호 : R-11 2000-086-000-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] T. Ohana, T. Nakamura, M. Suzuki, A. Tanaka, and Y. Koga, "Tribological properties and characterization of DLC films deposited by pulsed bias CVD", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 13, No. 4-8, p. 1500, 2004.
- [2] D. Franta, I. Ohlidal, V. Buršiková, and L. Zajičková, "Optical properties of diamond-like carbon films containing SiO₂", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 12, No. 9, p. 1532, 2003.
- [3] V. Kh. Kudoyarova, A. V. Chernyshov, and T. K. Zvonareva, "Study of diamond-like carbon films for protective coatings", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 100-101, No. 1-3, p. 192, 1998.
- [4] 신진국, 이광렬, 은광용, "진공여과아크법에 의한 다이아몬드상 카본 박막 제조", *전기전자재료학회지*, 12권, 4호, p. 17, 1999.
- [5] 주병권, 정재훈, 김 훈, 이상조, "몰리브덴 텅텅 방출 소자의 제조 및 다이아몬드 상 카본의 코팅 효과", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 7호, p. 508, 1998.
- [6] A. P. Mousinho, R. D. Mansano, M. Massi, and J. M. Jaramillo, "Micro machine fabrication using diamond-like carbon films", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 12, No. 3-7, p. 1041, 2003.
- [7] M. M. Morshed, B. P. McNamara, D. C. Cameron, and M. S. J. Hashmi, "Stress and adhesion in DLC coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source", *J. Mater. Process. Tech.*, Vol. 141, No. 1, p. 127, 2003.
- [8] L. Li, H. Zhang, and Y. Zhang, "Structural analysis of arc deposited diamond like carbon films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy", *Mat. Sci. Eng. B*, Vol. 94, p. 95, 2002.