

논문 20-8-8

## 비대칭 마그네트론 스퍼터링법에 의한 비정질 질화탄소 박막의 합성 및 윤활 특성

### Synthesis and Lubricant Properties of Nitrogen doped Amorphous Carbon (a-C:N) Thin Films by Closed-field unbalanced Magnetron Sputtering Method

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

(Yong Seob Park<sup>1</sup>, Hyung Jun Cho<sup>1</sup>, Won Seok Choi<sup>1</sup>, and Byungyou Hong<sup>1,2,a</sup>)

#### Abstract

The incorporation of N in a-C film is able to improve the friction coefficient and the adhesion to various substrates. In this study, a-C:N films were deposited on Si and steel substrates by closed-field unbalanced magnetron (CFUBM) sputtering system in Ar/N<sub>2</sub> plasma. The lubricant characteristics was investigated for a-C:N deposited with total working pressure from 4 to 7 mTorr. We obtained high hardness up to 24 GPa, friction coefficient lower than 0.1 and the smooth surface of having the extremely low roughness (0.16 nm). The physcial properties of a-C:N thin film are related to the increase of cross-linked sp<sup>2</sup> bonding clusters in the film. However, the decrease of hardness, elastic modulus and the increase of surface roughness, friction coefficient with the increase of N<sub>2</sub> partial pressrue might be due to the effect of energetic ions as a result of the increase of ion bombardment with the increase of ion density in the plasma.

**Key Words** : a-C:N(Amorphous carbon nitride), CFUBM(Closed-field unbalanced magnetron) sputtering, Hardness, Friction coefficient, Contact angle

#### 1. 서론

다이아몬드상 탄소(Diamond-like carbon) 박막은 높은 경도, 낮은 마찰계수, 부드러운 표면, 높은 내마모성, 열적 안정성등의 우수한 물리적인 특성을 가지고 있으며[1,2], 또한 최근에는 탄소 박막의 낮은 전자 친화도와 도핑을 통한 반도체적 특성등을 이용한 냉음극 (cold cathode) 장치 및 전계 방출 표시기 (field emission display, FED)[3], 구동용 전자방출 전자소자 및 반도체 소자의 새로운 전자재료로써 그 응용 범위가 확대되고 있다. 질화

탄소 (a-C:N 또는 CN<sub>x</sub>) 박막은 Liu와 Cohen[4]에 의해 처음으로 제안되었으며, 질화탄소박막 낮은 마찰계수, 내마모성등의 우수한 물리적 특성등을 이용하여 lubricant[6,9] 분야에 응용되고 있으며 전기적으로 DLC 보다 낮은 비저항 및 전도 특성들을 지니고 있어, 전자소자의 소재[12]로 그 응용 분야가 넓다. 본 연구에서는 비대칭 마그네트론 스퍼터링(Closed-field unbalanced magnetron sputtering)법을 이용하여 a-C:N 박막을 증착하였으며, a-C:N 박막의 구조적 특성 및 윤활 특성들을 평가하였다.

#### 2. 실험

모재는 Si (100) 웨이퍼를 사용하였으며 표면의 유기물을 제거하기 위하여 기판을 아세톤, 메탄올, DI water에서 초음파 세척기를 사용하여 세정한 후 기판에 있는 자연 산화막을 제거하기 위해 HF

1. 성균관대학교 정보통신공학부  
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)  
2. 성균관대학교 플라즈마응용센터  
a. Corresponding Author : byhong@skku.edu  
접수일자 : 2007. 6. 27  
1차 심사 : 2007. 7. 13  
심사완료 : 2007. 7. 23

용액 처리를 한 후 기판을 건조시켜 스퍼터링 시스템 내부에 장착하였다. 스퍼터링 장비의 초기 진공은 확산(diffusion) 펌프를 이용하여  $2 \times 10^{-5}$  Torr 이하로 만든 다음 공정 압력은 스퍼터링 가스로써 Ar 가스를 고정하고 N<sub>2</sub> 가스 부분 압력을 증가시키면서 주입하여 전체 공정 압력을 4 ~ 7 mTorr 까지 변화시켰다. 또한, 지름이 100 mm 이고 순도가 99.999 %인 그래파이트 타겟을 사용하였으며, 본 연구에서 사용된 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템(CFUBM) 개략도를 그림 1에 나타내었으며, 자세한 공정 조건은 표 1에 나타내었다.

합성되어진 a-C:N 박막에 대한 특성분석은 BOD (ball-on-disc), 나노인덴테이션(Nano-indentation), AFM (atomic force microscope), 스크래치테스터(scratch tester)를 사용하여 평가하였고, 박막의 구조적 분석은 Raman 분광법, XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)등을 사용하였다.

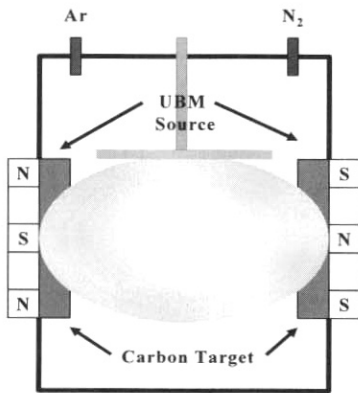


그림 1. 비대칭 마그네트론 스퍼터링의 장비개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of closed-field unbalanced magnetron sputtering(CFUBM) system.

표 1. a-C:N 박막의 증착조건.

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

Deposition Parameters	Conditions
Base Pressure	$2 \times 10^{-5}$ Torr
Ar gas	20 sccm
N <sub>2</sub> gas	3 ~ 12 sccm
Working Pressure	4~7 mTorr
Target power density	25 W/cm <sup>2</sup>
Distance between substrate and target	60 mm
Substrate bias voltage	- 200 V
Film thickness	400 nm

### 3. 결과 및 고찰

그림 2와 표 2는 N<sub>2</sub> 가스 부분압력의 증가에 따라 증착되어진 a-C:N 박막의 XPS 스펙트럼과 증착율, 박막내에 구성원자 비율 그리고 XPS 스펙트럼을 Gaussian fitting법에 의해 fitting한 결과를 나타낸다. 표에서 알 수 있듯이, 증착압력 즉 N<sub>2</sub> 가스 분압의 높아짐에 따라 증착율은 점차 커짐을 알 수 있으며, 이러한 결과는 반응가스로써 주입되는 N<sub>2</sub> 가스는 플라즈마내에 이온화 비율이 늘어나 화학적, 물리적 반응에 참여하는 이온과 라디칼(radical)의 수를 늘리기 때문에 증착율은 증가됨을 알 수 있다. 또한 박막 증착시 인가되는 음의 DC 바이어스 전압은 플라즈마내의 이온들에게 에너지를 부가하여 활성화를 높이고, 이온들은 평균자유행로(mean free path)가 길게하여 많은 양의 이온들이 기판에 도달하여 기판 주위에서 이온 주입(ion implantaion) 및 이온들의 resputtering이 더욱 활발하게 만든다. 이것은 곧 증착율 증가와 박막의 치밀도를 증가시키는 역할을 하게된다. 하지만 반응가스로써 많은 양의 N<sub>2</sub> 가스의 증가는 플라즈마내에 이온 밀도를 증가시켜 이온들의 스퍼터링 비율

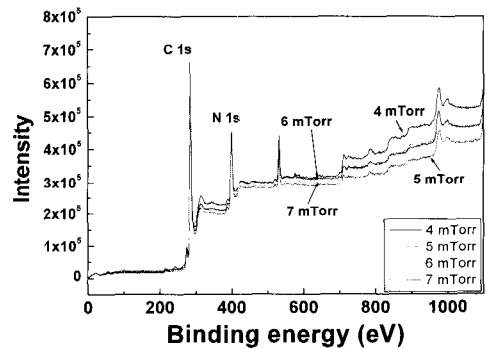


그림 2. 증착압력에 따라 증착되어진 a-C:N 박막들의 XPS 스펙트라.

Fig. 2. XPS spectra of a-C:N films with various working pressures.

표 2. a-C:N 박막의 증착율과 XPS fitting 결과.  
Table 2. Growth rate and XPS fitting results of a-C:N thin film.

Working pressure	Growth rate (nm)	N/C ratio	sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> bonding ratio
4 mTorr	127	0.4269	0.7946
5 mTorr	137	0.4880	0.5901
6 mTorr	142	0.5357	0.6211
7 mTorr	150	0.6414	0.9017

을 늘리고 이는 타겟으로부터 나오는 탄소 이온의 흐름을 방해하여 기판에 도달하는 탄소이온의 수를 줄이고 상대적으로 기판 주위에 존재하는 질소 이온들이 박막 성장에 참여하는 비율을 증가시킨다[6,11,12].

그림 2에서 보듯이 C 1s의 peak는 각각 284.12 ( $sp^2$  C-C), 286.25( $sp^3$  C-C)로 Gaussian fitting을 하였고, N 1s의 peak는 398.34 (N- $sp^3$ C), 400.61 (N- $sp^2$ C), 402.10의 3개의 peak으로 Gaussian fitting을 하였다[6,9]. 결과로써, 합성되어진 박막들은 탄소(C)와 질소(N)의 원자들로 이루어짐을 알 수 있었고,  $N_2$  가스 압력의 증가에 따라 박막내에는 질소 원자의 비율을 증가되었다. 또한  $sp^3/sp^2$  결합 비율은 5 mTorr의 증착압력에서 합성된 a-C:N 박막에서 가장 낮고, C와 N에 의한  $sp^2$  결합이 가장 크다는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과는 인가되어진 음의 DC 바이어스 전압이  $sp^2$  결합의 직접적 원인이며[9], 증가된 가스압력의 비율은  $sp^2$  결합을 방해하는 요인이라 판단된다.

그림 3은 증착압력에 따른 a-C:N 박막의 Raman 스펙트럼을 보여주며, Gaussian fitting법을 이용한 Raman 분광분석 결과 a-C:N의 D 피크(disordered)는  $1376\text{ cm}^{-1}$ 에서 위치하고 있고, G 피크(graphite-like)는  $1561\text{ cm}^{-1}$  부근에서 각각 위치하고 있으며, 전형적인 비정질 탄소 박막의 피크들과 일치한다. G 피크의 위치변화와  $I_D/I_G$  비율의 값은 그림 3(b)에 나타내었다[8,13]. 결과로써 G 피크와  $I_D/I_G$  비율의 값은 5 mTorr에서 가장 높은 값을 나타냈으며,

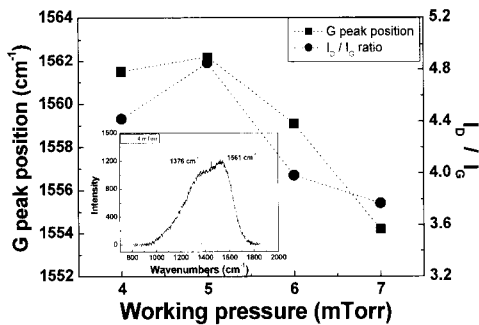


그림 3. 4 mTorr의 증착압력에서의 Raman 스펙트럼과 증착압력에 따른 a-C:N 박막들의 Raman 스펙트럼의 fitting 결과.

Fig. 3. Raman spectrum at working pressure of 4 mTorr and fitting results of Raman spectra of a-C:N films with various working pressures.

그 이후  $N_2$  압력이 증가함에 따라 낮은 wavenumber로 이동함을 알 수 있으며, 5 mTorr 증착압력일 때  $sp^2$  결합비율이 가장 많이 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과는 XPS 스펙트럼 fitting 결과와 일치하며,  $N_2$  가스의 증가는 박막내 질소원자를 증가시키고, 이는 불순물로써  $sp^3$  결합을 증가시키는 원인이 된다[9].

그림 4는 nano indentation 장치에 의해 측정되어진 a-C:N 박막의 경도 특성 변화를 나타낸다. 증착되어진 a-C:N 박막의 경도는  $N_2$  가스의 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과에서 박막의 경도는 플라즈마내에서 이온화되어진 탄소와 질소의 라디칼들의 음의 DC 바이어스 전압에 의해 에너지를 증가시켜 기판 주위에서 이온들의 resputtering과 이온주입(ion implantation)의 비율을 늘리며, 이는 박막내에 결합력이 강한 cross-linked된  $sp^2$  결합의 비율이 증가시키고, 이는 경도를 생성하는 원인이 된다. 그러나  $N_2$  가스 압력의 증가에 따라 플라즈마내에 존재하는 이온들의 잦은 이온충돌(ion bombardment)로 인하여 음의 DC 바이어스 전압에 의해 이온들이 얻은 에너지를 상쇄시키며, 이는 기판에 도달되는 이온들의 에너지를 감소시켜 resputtering과 이온주입에 의해  $sp^2$  클러스터의 형성을 감소시키고 이는 a-C:N의 경도의 감소를 가져온다[3,6,7]. 결국 5 mTorr의 증착압력에서 결합력이 강한  $sp^2$  결합 집단이 형성되어 있음을 알 수 있으며, 이는 클러스터(cluster)임을 확인할 수 있으며, 질소 가스의 증가는 잦은 이온충돌로 인하여 박막내에  $sp^2$  클러스터를 형성을 방해하는 불순물로써 작용함을 알 수 있다[11-14].

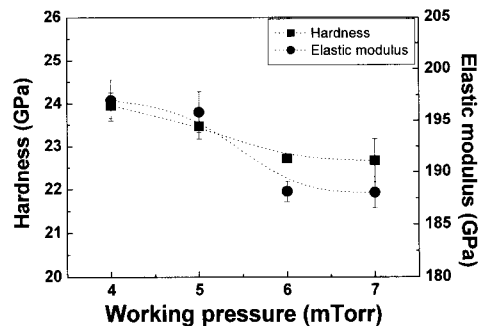


그림 4. 증착압력에 따라 증착되어진 a-C:N 박막들의 경도.

Fig. 4. Hardness of a-C:N films with various working pressures.

그림 5는 N<sub>2</sub> 가스 압력의 증가에 따른 a-C:N 박막의 AFM 측정 결과를 나타내었다. 결과적으로 모든 증착압력에 따라 낮은 표면 거칠기를 가짐을 알 수 있으며, 이는 인가되어진 음의 DC 바이어스에 의해 큰 에너지를 얻은 이온들에 의한 잦은 이온 충돌(bombardment)에 의한 resputtering과 이온 주입(implantation)이 기판 주위에서 활발하여 부드러운 표면 거칠기를 형성함을 알 수 있다[5,7]. 또한 이러한 결과는 V. Kulikorsky의 ref.[14]에서 볼 수 있듯이, 음의 DC 바이어스의 인가는 불규칙적인 방향으로 밀집된 sp<sup>2</sup>의 클러스터들의 강한 교차 결합으로 구성되어 표면을 더욱 부드럽게 형성하고, 밀집(dense)되어진 박막과 표면때문에 경도 특성 또한 증가할 것이라고 판단된다. 그러나 N<sub>2</sub> 가스 압력의 증가에 따른 플라즈마내에 이온화 밀도의 증가는 잦은 이온 충돌(bombardment)에 의해 이온이 가지는 에너지가 작아지며, 결국 기판 주위에서 이들의 resputtering 및 implantation의 영향력이 줄어들어 표면 거칠기가 다소 증가함을 알 수 있다.

그림 6는 N<sub>2</sub> 가스 압력의 증가에 따른 a-C:N 박막의 접촉각 특성을 나타낸다. 접촉각의 크기는 표면의 에너지와 연관이 되기 때문에, 일반적으로 표면에너지가 크면 접촉각이 작아지며, 상대적으로 표면에너지가 인력이 강한 sp<sup>3</sup> 결합의 비율 증가와도 연관지을 수 있다. 본 연구에서 5 mTorr의 증착압력에서 가장 큰 72°의 접촉각을 나타내었고, 이러한 결과는 박막 표면에 높은 sp<sup>2</sup> 결합 비율이 예상되어진다. 결과적으로 반응가스로써 질소가스의 증가와 음의 DC 바이어스의 증가는 접촉각의 크기

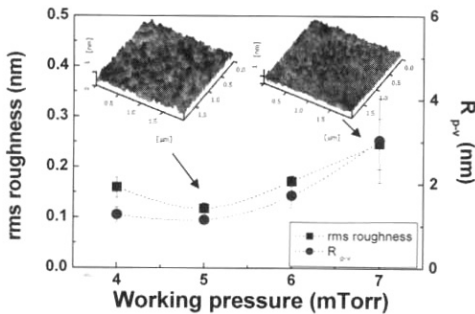


그림 5. 증착압력에 따라 증착되어진 a-C:N 박막들의 AFM 형상과 표면 거칠기.  
Fig. 5. AFM image and surface roughness of a-C:N films with various working pressures.

를 낮추고 표면에 sp<sup>3</sup> 결합 비율을 증가시킴을 알 수 있으며[13], 또한 이는 표면의 거칠기의 증가와도 관련된다.

그림 7은 증착압력에 따른 a-C:N 박막의 마찰계수 특성을 나타낸다. 박막의 마찰계수는 표면의 거칠기와 박막의 밀집(dense)정도가 좌우되며, 결과로써 박막내 질소 함유는 낮은 마찰계수를 나타내었으며, 마찰계수는 증착압력 5 mTorr에서 증착되어진 a-C:N 박막이 가장 낮은 마찰계수 값을 보였으며, 이러한 결과는 다량의 질소원자의 함유가 마찰계수 특성을 항상 증가시키는 것은 아니며, 박막내의 적절한 질소원자의 함유와 음의 DC 바이어스의 인가에 따른 이온의 resputtering과 implantation의 비율이 박막의 마찰 특성이 향상에 기여함을 알 수 있다[5,9].

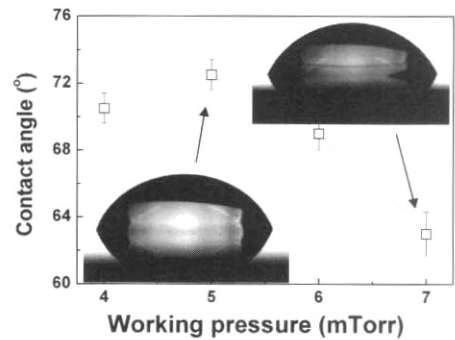


그림 6. 증착압력에 따라 증착되어진 a-C:N 박막들의 접촉각.  
Fig. 6. Contact angle of a-C:N films with various working pressures.

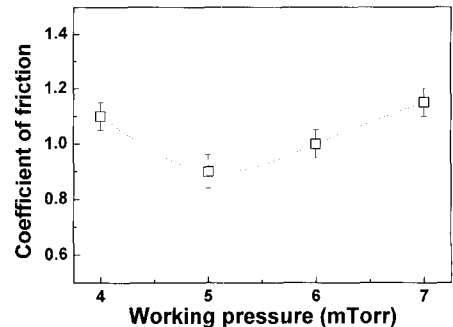


그림 7. 증착압력에 따라 증착되어진 a-C:N 박막들의 마찰계수.  
Fig. 7. Friction coefficient of a-C:N films with various working pressures.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CFUBM sputtering 시스템을 이용하여 비정질 질화탄소박막을 고속 증착 하였으며, 구조적, 물리적 분석을 통해 CFUBM 스퍼터링으로 성장시킨 a-C:N 박막의 우수한 물리적 특성과 lubricant 특성들을 위한 최적 합성조건은 Ar : N<sub>2</sub> 의 비율이 80 : 20이며, 음의 DC 바이어스 인가를 통해 이루어짐을 알 수 있었다. 특히 음의 DC 바이어스 전압의 인가는 플라즈마내의 이온들에 에너지를 인가하여 박막내에 cross-linked sp<sup>2</sup> 결합의 클러스터(cluster)를 증가시키며, 이는 a-C:N 박막의 물리적 특성 향상에 기인한다. 그러나 질소 가스의 초과된 증가는 물리적 특성 감퇴에 기인함을 확인하였다. 결과로써 본 연구에서 증착되어진 a-C:N 박막은 24 GPa의 높은 경도와 0.1 nm의 낮은 거칠기 그리고 0.9의 낮은 마찰계수등을 가지는 우수한 tribological 특성을 나타냄을 확인하였다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

[1] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Mater. Sci. Eng. R*, Vol. 37, p. 129, 2002.

[2] 김종일, 배선기, "결정질 질화탄소 박막의 합성과 그 특성 해석", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 835, 2001.

[3] I. Kleps, A. Angelescu, N. Ssmfirescu, A. Gil, and An Gorreia, "Study of porous silicon, silicon carbide and DLC coated field emitters for pressure sensor application", *Solid-State Elec.*, Vol. 45, p. 997, 2001.

[4] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials:  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and hypothetical  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *Phys. Rev. B*, Vol. 41, p. 10727, 1990.

[5] D. Liu, G. Benstetter, E. Lodermeier, I. Akula, I. Dudarchyk, Y. Liu, and T. Ma, "SPM investigation of diamond-like carbon and carbon nitride films", *Surf. Coat.*

*Technol.*, Vol. 172, p. 194, 2003.

- [6] M. K. Fung, W. C. Chan, Z. Q. Gao, I. Bello, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Effect of nitrogen incorporation into diamond-like carbon films by ECR-CVD", *Diam. & Relat. Mater.*, Vol. 8, p. 472, 1999.
- [7] X. L. Peng, Z. H. Barber, and T. W. Clyne, "Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 138, p. 23, 2001.
- [8] M. Neuhaeuser, H. Hilgers, P. Joeris, R. White, and J. Windeln, "Raman spectroscopy measurements of DC magnetron sputtered carbon nitride (a-C:N) thin films for magnetic hard disk coatings", *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 9, p. 1500, 2000.
- [9] N. Tajima, H. Saze, H. Sugumura, and O. Takai, "Tribological properties of a-C:N and a-C films prepared by shielded arc ion plating", *Vacuum*, Vol. 59, p. 567, 2000.
- [10] W. J. Hsieh, P. S. Shih, J. H. Lin, C. C. Lin, U. S. Chen, S. C. Huang, Y. S. Chang, and H. C. Shih, "Characterization and formation of nanocrystalline diamonds in a-C/N films by filtered cathodic vacuum arc plasma", *Thin Solid Films*, Vol. 469-470, p. 120, 2004.
- [11] M. Guerino, M. Massi, H. S. Maciel, C. Otanik, R. D. Mansano, P. Verdonck, and J. Libardi, "The influence of nitrogen on the dielectric constant and surface hardness in diamond-like carbon (DLC) films", *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 13, p. 316, 2004.
- [12] F. Fendrych, L. Jastrabik, L. Pajasova, D. Chvostova, L. Soukup, and K. Rusnak, "The mechanical, tribological and optical properties of CN<sub>x</sub> coatings prepared by sputtering methods", *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 7, p. 417, 1998.
- [13] L. Y. Chen and F. Chau-Nan Hong, "Surface tension studies of (Si,N)-containing diamond-like carbon films deposited by hexamethyldisilazane", *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 12, p. 968, 2003.
- [14] V. Kulikovskiy, P. Bohac, F. Franc, A. Deinka, V. Vorlicek, and L. Jastrabik, "Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering", *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 10, p. 1076, 2001.