


듀얼 마그네트론 스퍼터링 법으로 제조된 Pd-Doped Carbon 박막의 물리적 특성에서 Pd 타겟 전력의 영향에 대한 연구

최영철¹, 박용섭² 

¹ 조선대학교 전기공학과

² 조선이공대학교 전자과

Study of Pd Target Power Effects on Physical Characteristics of Pd-Doped Carbon Thin Films Using Dual Magnetron Sputtering Method

Young-Chul Choi¹ and Yong Seob Park²

¹ Department of Electrical Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

² Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received June 13, 2022; Revised July 6, 2022; Accepted July 12, 2022)

Abstract: Generally, diamond-like carbon films (a-C:H, DLC) have been shown to have a low coefficient of friction, a high hardness and a low wear rate. Pd-doped C thin film was fabricated using a dual magnetron sputtering with two targets of graphite and palladium. Graphite target RF power was fixed and palladium target RF power was varied. The structural, physical, and surface properties of the deposited thin film were investigated, and the correlation among these properties was examined. The doping ratio of Pd increased as the RF power increased, and the surface roughness of the thin film decreased somewhat as the RF power increased. In addition, the hardness value of the thin film increased, and the adhesive strength was improved. It was confirmed that the value of the contact angle indicating the surface energy increases as the RF power increases. It was concluded that the increase in RF power contributed to the improvement of the physical properties of Pd-doped C thin film.

Keywords: Pd doped C, Dual magnetron sputtering, Hardness, Surface roughness, Contact angle

1. 서론

일반적으로 다이아몬드형 탄소(DLC) 및 수소화 비정질 탄소(a-C:H) 박막은 준 안정성 상태를 지고 있으며, 탄소의 비정질상은 높은 경도와, 낮은 마찰계수, 그리고 우수한 내마모성과 낮은 마찰계수 등의 특성들로 인해 보호코팅, 내마모, 내부식성 코팅 등 다양한 금속 코팅 등에 응용

되어지고 있다 [1-8]. 그러나, 우수한 물리적 특성이 두께가 증가할수록 박막 내 높은 잔류 응력 등으로 인하여 균열이 발생하고 보호코팅 산업 응용에 한계를 가지게 한다 [9,10]. 일반적으로 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 금속과 비금속들을 도핑하거나 중간층 사이에 접착층을 삽입하여 박막간 스트레스를 감소시키고 잔류응력 특성을 향상시켜 경도와 마찰, 그리고 윤활 특성들을 향상시키는 노력들을 진행하였다. DLC 박막내 도핑하는 금속 물질에 따라 탄소와 반응을 일으켜 탄화물을 생성하는 경우와 탄소와 반응하지 않는 비 탄화물 계열로 나누어지는 비탄화물 계열의 경우 DLC 박막내 클러스터를 형성하여 graphitic한 특성을 향상시킨 결과들이 있다. 이러한 금속들은 Au,

✉ Yong Seob Park; yongspark@cst.ac.kr

Copyright ©2022 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.

Pt, Cu 등이 있으며, 본 연구에서 선택한 Pd 금속도 비 탄화물 계열로써, 카바이드를 형성하지 않고 호스트 매트릭스 역할을 하며, 부식에 대한 내성 및 기판에 대한 접착력 향상을 기대할 수 있으며 뿐만 아니라 낮은 저항, 높은 전도도, 촉매특성 등을 기대할 수 있어 DLC 박막의 도핑 물질로써 Pd를 선택하게 되었다 [11-15]. 본 연구에서는 탄소박막의 여러 단점들을 극복하기 위해 탄소박막내 Pd의 함량을 변화시켜 탄소박막의 물리적, 구조적 특성 변화를 고찰하고자 한다. Pd를 도핑한 탄소(Pd-doped C) 박막은 듀얼 마그네트론 스퍼터링(dual magnetron sputtering) 장치를 이용하여 상온에서 증착하였고, 팔라듐 타겟 RF 파워의 크기에 따라 증착되어진 박막의 경도, 마찰, 윤활, 그리고 표면 특성들을 고찰하였다.

2. 실험 방법

Pd-doped C 박막은 흑연과 팔라듐 타겟을 보유한 듀얼 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 흑연(graphite) 타겟의 파워는 고정시키고 팔라듐 타겟의 RF 파워를 다양하게 변화시켜 4 cm × 4 cm 크기의 p형(100) 실리콘(Si) 기판과 유리(glass) 기판에 증착하였다. 고순도 아르곤(99.999%)을 스퍼터링 가스로써 사용하였고, 순수 흑연 및 팔라듐(Pd) 두 타겟 직경의 크기는 각각 10.16 cm 및 5.08 cm를 사용하였다. 실리콘과 유리 기판은 트리클로로 에틸렌, 아세톤, 메탄올 및 탈이온수로 각 용액에서 10분 동안 세척하였고, 플루오르화 수소산(HF)으로 약 10초동안 에칭하여 천연 산화물을 제거하였다. 챔버의 공정 압력은 터보 펌프를 이용하여 2.0×10^{-3} Pa까지 유지하였고, 박막 증착을 위한 작업 압력은 아르곤 가스 70 sccm을 주입하여 2.7 Pa로 설정하였다. 타겟과 기판사이는 각각 7 cm를 유지하였고, 흑연의 RF 파워는 100 W로 유지하였고, 팔라듐 타겟의 RF 파워는 70 W에서 100 W까지 변화시켜 증착시켰다. 증착되어진 모든 박막의 두께는 약 120 nm로 제작되었으며, 모든 Pd doped C 박막의 구조적 특성은 Raman 분광법(JobinYvon, LabRamHr; 여기 파장 514 nm)을 사용하여 측정하였고, 박막의 두께와 표면 형태는 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM; Hitachi, S-4700)과 Surface testing platform (Nanosystem, Anton, STeP6)을 사용하여 측정하였다. 모든 박막의 물리적 특성인 경도, 탄성 계수, 마찰계수 값은 나노 박막 스크래치 테스터(Anton Paar corp., Switzerland)로 측정하였고, 접촉각(SEO, SEO-300A) 장치를 이용하여 표면 에너지를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 팔라듐 타겟의 RF 파워 크기에 따라 제작되어진 Pd doped C 박막들의 표면((a)70 W, (c)100 W)과 단면((b)70 W, (d)100 W) FESEM 이미지를 나타낸다. 팔라듐 타겟의 RF파워의 크기가 높아질수록 단면에서 결정 비율의 증가로 인한 밀도가 높은 기둥 모양을 나타내었다. 팔라듐 타겟의 RF 파워의 증가는 플라즈마내 이온들의 운동 에너지가 개선되기 때문에 박막이 성장하는 동안 기판에서 C 이온들과 더불어 Pd 이온들의 스퍼터링과 이온충격 등의 비율이 증가되기 때문에 박막내 Pd 함유량이 증가하고 결과적으로 Pd doped C 박막의 결정성이 향상되어지는 결과를 가져온다 [16-18].

그림 2는 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 통해 측정되어진 Pd doped C 박막내 팔라듐 도핑 농도의 변화를 RF 파워의 크기에 따라 나타내었다. 박막내 포함된 Pd 원자의 도핑 농도는 RF파워가 증가함에 따라 7%에서 19%로 증가하였다. 이러한 결과는 박막 증착시 증가된 RF 파워에 의해 증가된 Pd 이온들이 에너지를 얻어 기판에 도달되어지는 비율을 증가시키기 때문에 박막내 Pd 이온의 비율은 증가했다고 판단되어진다 [18,19].

그림 3은 다양한 팔라듐 타겟의 RF 파워 크기에 따라 제작된 Pd doped C 박막의 경도와 탄성 계수 값의 변화를 나타낸다. Pd doped C 필름의 경도와 탄성 계수의 최대값은 각각 27 GPa와 225 GPa이며, 팔라듐의 RF 파워의 크기가 증가함에 따라 경도와 탄성 계수 값도 증가하였다. DLC 또는 a-C:H 박막의 경우 경도와 탄성 계수 값은 탄소 매트릭스 내에 포함된 sp³ 결합 비율에 따라 그 값들

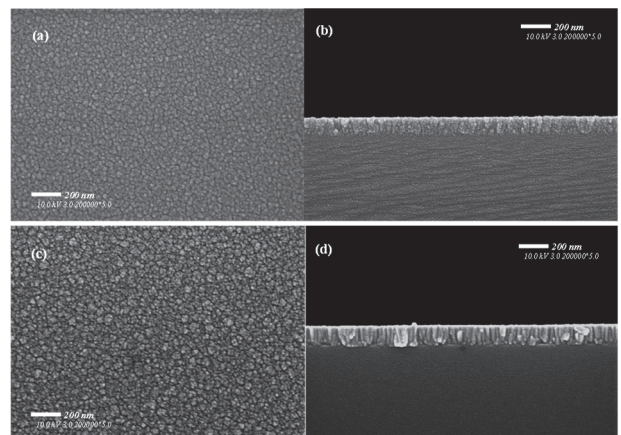


Fig. 1. FESEM surface images of Pd doped C films fabricated at (a) 70 W and (b) 100 W RF powers in palladium target, and cross-sectional images of films (b) 70 W and (d) 100 W.

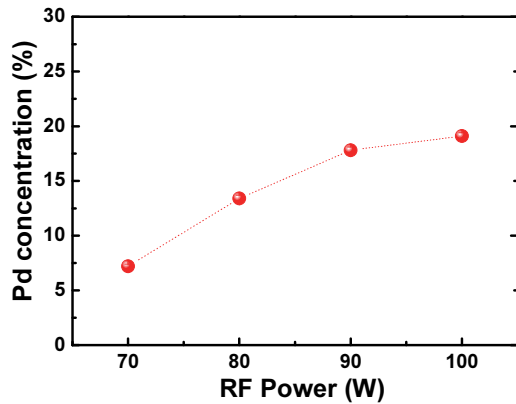


Fig. 2. Pd concentration contained in Pd doped C films deposited according to RF power of Pd target.

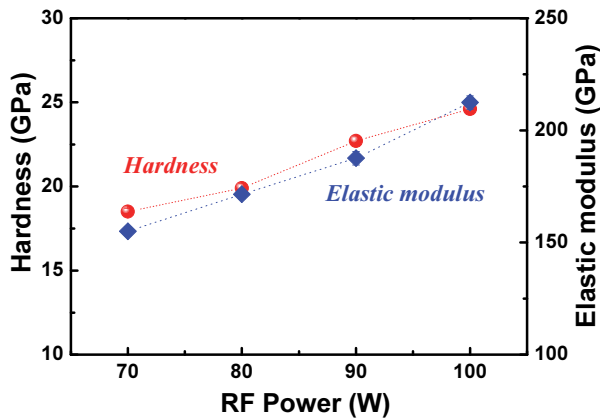


Fig. 3. Hardness and elastic modulus value of Pd doped C films deposited according to RF power of Pd target.

이 변했다 [19-21]. 본 연구의 결과에서는 팔라듐의 RF 파워가 증가함에 따라 경도와 탄성계수 값이 향상되는 결과를 얻었다. 스퍼터링법에 의해 증착되어진 탄소박막의 경우 박막의 경도와 탄성계수 값은 주로 이온 충격(ion implantation)과 이온 재스퍼터링(ion resputtering)에 의해 변화되어진 구조적 변화와 관련이 있으며 특히 탄소 매트릭스 내에 강한 sp² 결합과 클러스터(cluster)들의 형성과 관련되어진다 [22]. 결론적으로 팔라듐 타겟의 RF 파워의 증가가 활동적인 Pd 이온들을 생성하여 탄소박막내 충돌되어지면서 결합에너지를 향상시켜 박막의 경도와 탄성계수 특성을 향상시켰다고 판단되어진다.

그림 4는 나노스크래치 테스터 장치를 이용하여 측정된 접착력(adhesion) 값을 나타내며, 그림 4(a)는 팔라듐 타겟 RF 파워 100 W에서 제작된 Pd doped C 박막의 스크래치 테스트 중 마찰력 대 부하 값의 변화에 따라 임계 부

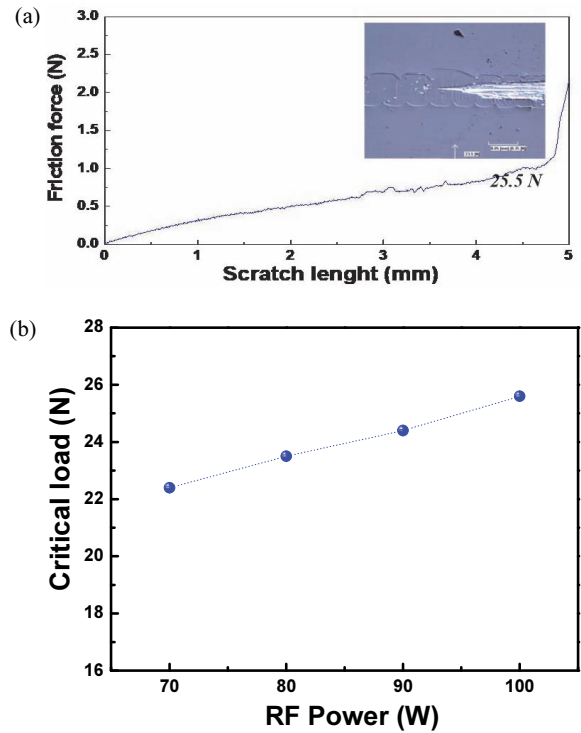


Fig. 4. (a) The frictional force versus load during the scratch test and the failure image of critical load of Pd doped C film fabricated at the condition of 100 W RF power, and (b) critical load value of Pd doped C films deposited according to RF power of Pd target.

하에 따른 박막의 접촉면의 실패 이미지를 나타낸다. 그림 4(b)는 팔라듐 타겟의 RF 파워에 따라 제작된 Pd doped C 박막의 임계 부하값의 변화를 나타낸다. Pd doped C 박막의 최대 접착력을 나타내는 임계부하 값은 약 25 N을 나타내며, 임계 부하 값은 팔라듐 타겟의 RF 파워의 증가에 따라 증가하였다. 이러한 결과는 박막이 증착되어지는 박막 표면에서 일어나는 이온주입과 재스퍼터링등과 같은 스퍼터링 효과와 관련되어진다. 즉 박막의 경도와 탄성계수가 증가하는 이유와 동일하며 박막 표면에서 일어나는 스퍼터링 비율의 증가는 박막의 밀도를 증가시킬 뿐만 아니라 기판과 박막과의 접착력 증가에 기여하는 것을 확인하였다 [23,24].

그림 5는 팔라듐 타겟 파워 70 W(그림 5(a))와 100 W(그림 5(b))에서 제작되어진 Pd doped C 박막의 3D 표면 이미지를 보여주며, 그림 6(c)는 팔라듐 타겟의 RF 파워의 증가에 따라 변화되어지는 rms 표면거칠기 값을 나타내었다. 모든 Pd doped C 박막의 경우 매우 부드러운 표면을 나타내었으며, 박막의 rms 표면 거칠기 값은 1.1 nm에서 0.7 nm 까지 감소하였다. 이 결과는 기존 경도, 접착 특성에서 설명했듯이, 팔라듐 타겟 RF 파워가 증가함에 따라 향상되어

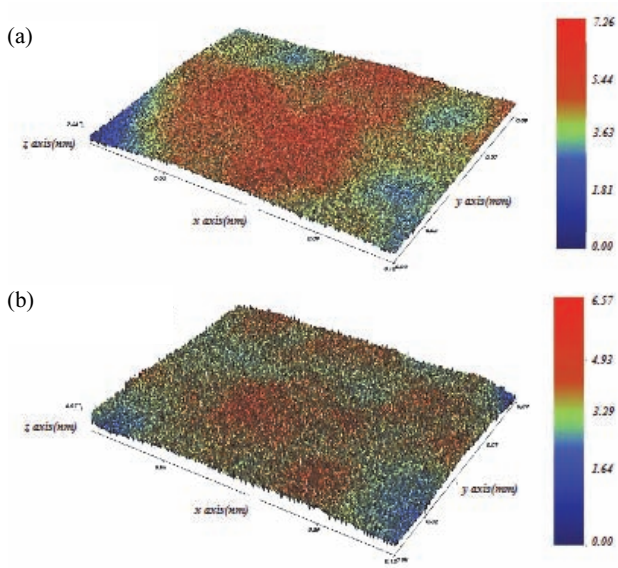


Fig. 5. Surface roughness 3D images of Pd doped C films fabricated at (a) 70 W and (b) 100 W RF powers in palladium target.

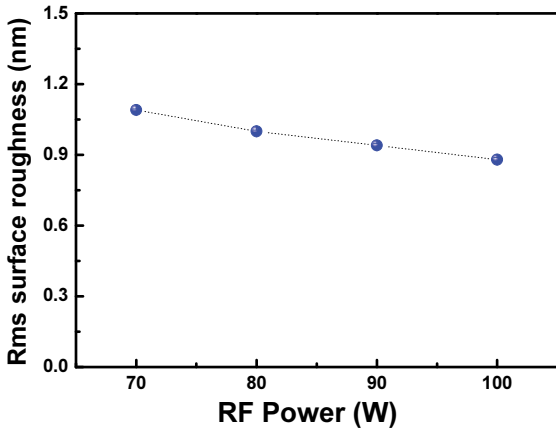


Fig. 6. Rms surface roughness of Pd doped C films deposited according to RF power of Pd target.

진 스퍼터링 효과와 관련 있는 것이 확실하며 더욱 rms 표면거칠기 값이 낮은 이유는 스퍼터링 장치로 제작한 탄소 박막의 경우 박막내 탄소 매트릭스에서 강한 결합력의 sp² 사이트와 sp² 결합 클러스터의 형성과 관련 있다고 판단된다 [23-25].

그림 7은 Pd doped C 박막의 표면에너지를 측정하기 위한 접촉각 값을 나타내며, 팔라듐 타겟의 RF 파워의 크기에 따른 접촉각 값의 변화를 나타낸다. 접촉각 값은 팔라듐 타겟의 RF 파워의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 접촉각 값은 RF 파워의 값이 증가와 함께 82°에서 99°로

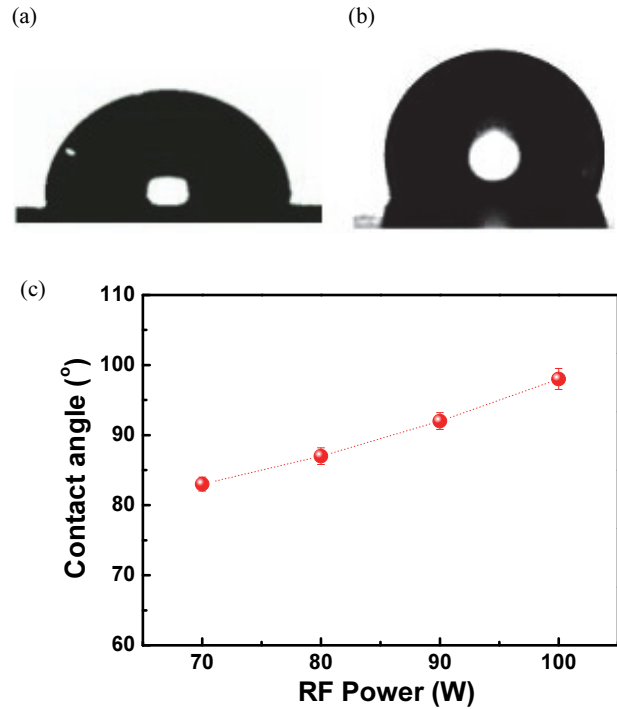
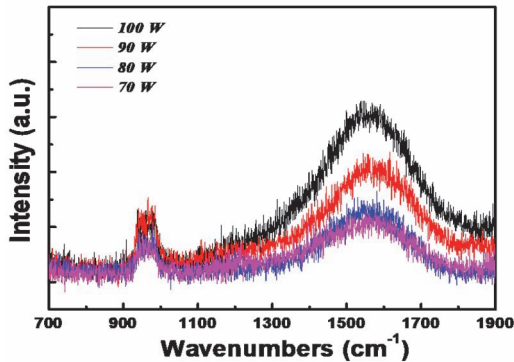


Fig. 7. Images of the contact angle of Pd doped C films fabricated at (a) 70 W and (b) 100 W RF powers in palladium target, and the change of contact angle value with increasing RF power of the palladium target.

증가하였으며, 이는 높은 RF 파워에서는 Pd doped C 박막의 표면이 소수 특성으로 변화되는 것을 나타낸다. 결과적으로, RF 파워의 증가로 플라즈마 내 활성화되어진 Pd 이온들의 증가는 스퍼터링 효과를 향상시켜 표면거칠기가 부드럽게 만들고 표면에너지가 적은 접촉각 값을 높이는 결과를 유도하였다 [26-28]. 이는 박막 형성시 밀집된 밀도와 관련이 되어지고 Pd 도핑으로 인한 안정적인 결합 형성과도 관련되어지는 것을 확인하였다.

그림 8(a)는 Pd doped C 박막의 라만스펙트럼을 나타내며(여기 파장=532.01 nm, 레이저출력=3.5 mW), 라만스펙트럼을 두 개의 가우스 피크로 디컨볼루션시킨 결과로써 ID/IG 비율과 G 피크 위치변화를 그림 8(b)에 나타내었다. Pd doped C 박막의 라만 스펙트럼에서 흑연의 G-밴드와 무질서 D-밴드는 각각 1,568 cm⁻¹ 및 1,340 cm⁻¹에서 광대역으로 나타났다. 라만 스펙트럼의 가우스 피팅결과로써 팔라듐 타겟의 RF 파워 증가에 따라 G 피크의 위치는 1,560 cm⁻¹에서 1,571 cm⁻¹로 더 높은 파수로 이동한 것을 확인하였으며, ID/IG 비율은 각각 0.42에서 0.81로 증가하였음을 확인하였다. 이러한 결과는 Pd doped C 박막 내에서는 기존에 연구에서와 같이 박막내 탄소 매트

(a)



(b)

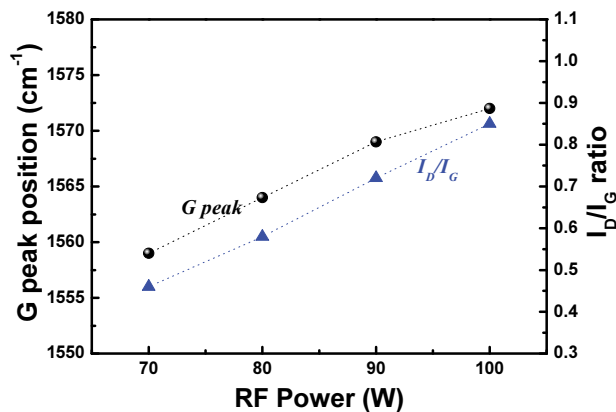


Fig. 8. (a) Raman spectra of Pd doped C films and (b) the variation of G peak position and I_D/I_G ratio of the Pd doped C films as a function of palladium target RF power.

릭스에서 결합력이 강한 sp^2 결합 비율의 증가와 sp^2 결합 클러스터의 형성과 관련이 있으며 [29,30], 결론적으로 팔라듐 타겟의 RF파워 증가에 따라 활성화되어진 Pd 이온들이 박막 성장시 기판 표면에서 스퍼터링 효과를 향상시켜 박막의 구조적 변화에 영향을 미치고 이는 박막의 경도, 접착 특성 등 물리적 특성 향상에 기여하였음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 자체 제작한 듀얼 마그네트론 스퍼터링 (dual magnetron sputtering) 장치를 이용하여 Pd doped C 박막을 제작하였고, 박막의 경도, 탄성계수, 접착력, 표면거칠기, 표면에너지 등 다양한 물리적 특성들을 고찰하고 구조적 특성이 라만 특성과의 연관성을 확인하였다. Pd doped C 박막은 팔라듐 타겟의 RF 파워가 증가

함에 따라 경도, 탄성계수 값이 증가하였고, 접착력 특성은 향상되었다. 표면 거칠기 값은 감소하였고, 접착력의 크기는 증가하였다. 이러한 결론으로 Pd doped C 박막 제작시 팔라듐 타겟의 RF 파워의 증가시켜 박막의 물리적 특성을 향상시킬 수 있는 방안이 될 수 있으며, 소재의 물리적 특성이 요구되어지는 센서 등 전자소자 산업분야에도 적용 가능할 수 있을 것이라고 판단된다.

ORCID

Yong Seob Park

<https://orcid.org/0000-0001-5746-4146>

REFERENCES

- [1] L. Wang, Y. Liu, H. Chen, and M. Wang, *Coatings*, **12**, 224 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings12020224>]
- [2] M. Bai, L. Yang, J. Li, L. Luo, S. Sun, and B. Inkson, *Wear*, **484**, 204046 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204046>]
- [3] X. Li, C. S. Chen, C. C. Tsao, C. C. Hu, C. Chen, and C. Y. Hsu, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **121**, 2631 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00170-022-09519-z>]
- [4] J. I. Kim, Y. J. Jang, J. Kim, and J. Kim, *Sci. Rep.*, **11**, 3529 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83158-4>]
- [5] Q. Zeng and Z. Ning, *Reviews on Advanced Materials Science*, **60**, 276 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1515/rams-2021-0028>]
- [6] M. Grischke, K. Bewilogua, K. Trojan, and H. Dimigen, *Surf. Coat. Technol.*, **74**, 739 (1995). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)08201-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)08201-4)]
- [7] K. Bewilogua, C. V. Cooper, C. Specht, J. Schröder, R. Wittorf, and M. Grischke, *Surf. Coat. Technol.*, **127**, 223 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00666-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00666-6)]
- [8] J. Y. Jao, S. Han, C. C. Yen, Y. C. Liu, L. S. Chang, C. L. Chang, and H. C. Shih, *Diamond Relat. Mater.*, **20**, 123 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.11.019>]
- [9] A. A. Voevodin, C. Rebholz, J. M. Schneider, P. Stevenson, and A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **73**, 185 (1995). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)02381-6](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)02381-6)]
- [10] C. P. Klages and R. Memming, *Mater. Sci. Forum*, **52/53**, 609 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.52-53.609>]
- [11] G. Gassner, P. H. Mayrhofer, J. Patscheider, and C. Mitterer, *Thin Solid Films*, **515**, 5411 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.149>]
- [12] W. Kiciński and S. Dyjak, *Carbon*, **168**, 748 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.004>]
- [13] M. Khan and M. Sabir, *Materials Research Express*, **6**, 076409 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab117f>]

- [14] X. H. Pham, C. A. Li, K. N. Han, B. C. Huynh-Nguyen, T. H. Le, E. Ko, J. H. Kim, and G. H. Seong, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **193**, 815 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.034>]
- [15] L. S. Zhong, J. S. Hu, Z. M. Cui, L. J. Wan, and W. G. Song. *Chem. Mater.*, **19**, 4557 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0714032>]
- [16] W. Dai, H. Zheng, G. Wu, and A. Wang, *Vacuum*, **85**, 231 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.06.001>]
- [17] B. Podgornik, M. Sedlacek, and J. Vizintin, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 1062 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.040>]
- [18] K. Baba and R. Hatada, *Surf. Coat. Technol.*, **196**, 207 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.137>]
- [19] L. Ji, H. Li, F. Zhao, J. Chen, and H. Zhou, *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 1949 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.04.018>]
- [20] N. Popovic, Z. Bogdanov, B. Gonicic, S. Zec, Z. Raakocevic, M. Zlatanovic, and D. Perusko, *Thin Solid Films*, **459**, 286 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.130>]
- [21] J. Bulir, M. Novotny, M. Jelinek, T. Kocourek, and V. Studnicka, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 708 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.087>]
- [22] Y. S. Park and B. Hong, *J. Non-Cryst. Solids.*, **354**, 5504 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2008.08.007>]
- [23] V. Kulikovskiy, 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)]
- [24] D. Sheeja, B. K. Tay, C. Q. Sun, and Y. Q. Fu, *J. Mater. Sci.*, **38**, 421 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1021807312324>]
- [25] A. Grill, *Surf. Coat. Technol.*, **94**, 507 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00458-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00458-1)]
- [26] M. I. Jones, I. R. MaColl, D. M. Grant, K. G. Parker, and T. L. Paarker, *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 457 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00426-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00426-9)]
- [27] N. Ali, Y. Kousar, T. I. Okpalugo, V. Singh, M. Pease, A. A. Ogwu, J. Gracio, E. Titus, E. I. Meletis, and M. J. Jackson, *Thin Solid Films*, **515**, 59 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.023>]
- [28] A. Czyzniewski, *Thin Solid Films*, **433**, 180 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00324-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00324-9)]
- [29] A. A. Voevodin, M. A. Capano, S. J. P. Laube, M. S. Donley, and J. S. Zabinski, *Thin Solid Films*, **298**, 107 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09145-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09145-6)]
- [30] S. F. Yoon, H. Yang, A. Rusli, J. Ahn, and Q. Zhang, *Diam. Relat. Mater.*, **7**, 70 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00185-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00185-4)]