

펄스 레이저 증착법을 이용한 내마모성 DLC 박막의 제작 및 특성분석

논문
12-5-11

Deposition and characterization of tribologic DLC thin films fabricated by pulsed laser deposition

심경석*, 이상렬*

(Kyung-Suk Shim*, Sang Yeol Lee*)

Abstract

DLC thin films have been fabricated by pulsed laser deposition with various deposition parameters. The characterization of the fabricated thin films were seriously changed by deposition parameters. As the film growth energies provided by the deposition temperature and the laser energy density were highly increased, the film showed graphite properties because the bonding of DLC thin film was broken. The measurement of sheet resistance confirmed the above results. So the growth energy should be optimized to fabricate high quality DLC thin films. DLC thin film showed high hardness and its friction coefficient was measured to be about 0.1 regardless of the load of the ball pin.

Key Words(중요용어) : DLC(다이아몬드상 카본박막), pulsed laser deposition(펄스 레이저 증착법), hardness(경도), friction coefficient(마찰계수)

1. 서 론

다이아몬드는 여러 가지의 독특한 특성 때문에 전세계적으로 매우 많은 관심과 흥미를 유발시키는 물질중의 하나이다. 우선 다이아몬드는 지구상에서 가장 경도가 높은 물질이며, 높은 열전도를 가지고, 화학적·기계적 안정성을 가지고 있으며 음의 전자 친화도를 가지고 있기 때문에 전계 방출을 이용한 디스플레이 소자에 응용될 가능성을 가장 많이 가지는 물질이다^{1,2)}. 그러나 이러한 우수한 특성을 가지고 있는 다이아몬드는 800℃ 이상의 고온에서 합성되므로 반도체공정에 적용하기 어렵다. 이에 반해, 다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon, DLC) 박막은 다이아몬드와 비슷한 특성을 가지고 있으며, 비교적 낮은 온도에서 증착이 가능하기 때문에 전자소자분야에 적용가능한 물질로 관심이 모아지고 있다³⁾. 현재

까지 다이아몬드상 탄소 박막은 주로 CVD(chemical vapor deposition) 방법으로 성장되어 왔다. 그러나, CVD 방법으로 만들어진 다이아몬드상 카본 박막은 수소함량이 20~60% 정도이고 높은 온도에서 박막이 증착되어지므로 열적으로 민감한 기판들이나 촉매로 사용되는 수소원자에 의해 etching되는 기판들 위에는 박막의 증착이 불가능하다⁴⁾. 또한 박막이 columnar형으로 성장되므로 결정과 결정의 접합면이 불규칙하여 견고하지 못한 결점을 가지고 있다. 반면에 펄스 레이저 증착법의 경우에는 생성된 높은 에너지의 탄소 이온들이 기판의 수 원자층을 투과하여 증착되기 때문에 CVD 방법으로 얻어진 박막보다 기판과의 결합이 견고하며 기판의 종류에 크게 의존하지 않는다. 이 비정질 박막은 다이아몬드상 카본박막 성장에 가장 큰 문제점인 수소를 거의 포함하고 있지 않으며 결정성 다이아몬드가 갖지 못하는 독특한 성질들로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 펄스 레이저 증착법에 의해 생성된 탄소 플라즈마는 높은 에너지를 가지고 이온화되어 있어 기판 위에 박막형성시 박막의 흡착력과 강도가 탄소 이온빔 방법으로 증착된 박막에 비해 상대적으로 높게 보고되고 있다⁵⁾. 본 논문에서는 펄스 레이저 증착

* : 연세대학교 전기공학과
(서울특별시 서대문구 신촌동 134, Fax : 02-364-9770 E-mail : ksshim@bubble.yonsei.ac.kr)
1998년 12월 12일 접수, 1999년 4월 13일 심사완료

법으로 다이아몬드상 카본 박막을 증착할 때 중요한 변수인 기판온도와 레이저 에너지 밀도에 따라 특성이 변하는 탄소 박막의 성질을 Raman을 사용하여 관찰하고, 그에 따른 박막의 경도와 마찰계수를 측정하여 비교·분석하여 보았다.

2. 실험방법

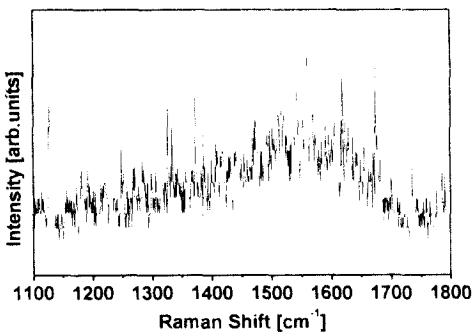
본 실험에서 사용된 증착법은 여러 가지 물질의 연구에 각광을 받고 있는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다^{7,8}. 실험에 사용한 시스템은 터보펌프와 다이아프램 펌프를 사용하여 10^{-6} 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판과 타겟간의 거리를 외부에서 조절할 수 있도록 되어 있어 진공 중에서 증착도중 기판과 타겟간의 거리를 바꾸어 줄 수 있는 챔버이다. 기판 온도는 900℃까지 가열 가능한 저항 가열 히터를 사용하여 기판 온도를 제어하였다. Raman을 통하여 그래파이트임을 확인한 타겟으로부터 물질을 용제시키기 위한 에너지 원으로는 355 nm의 파장을 가지는 Q-switched Nd:YAG 레이저(Quantel Brilliant B)를 사용하였다. 기판으로는 가로와 세로가 각각 1.2 cm 크기의 Si (100) 기판을 사용하였다. DLC 박막 증착을 위한 타겟으로는 다결정 그래파이트 타겟 홀더에 부착하여 사용하였다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 약 5 ~ 7회 회전하게 조절하였으며, 기판과 타겟간의 거리는 3 cm로 고정시킨 상태에서 증착하였다. 위와 같은 실험 조건하에서 레이저 에너지 밀도와 기판온도를 체계적으로 변화시켜 나가면서 실험을 진행하였다. 이와 같은 조건에서 제작된 DLC 박막의 물성을 평가하기 위하여 우선 Raman을 사용하여 DLC 박

막의 생성 여부를 조사하였으며, 비저항을 측정함으로써 그 결과를 확인하였다. 그리고 그에 따른 경도와 마찰계수를 측정하였다.

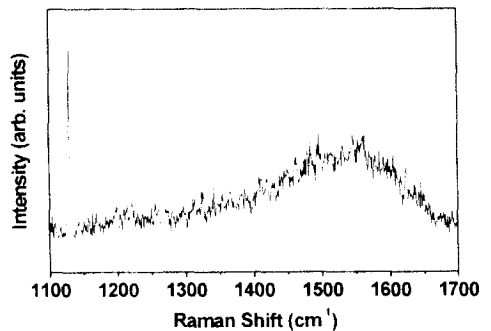
3. 결과 및 고찰

3.1 Raman 분석

증착된 박막의 결합상태를 알아보기 위하여 Raman spectroscopy 분석을 실시하였다. Raman 분석은 JASCO 사의 NR-1100 laser Raman spectrometry를 사용하였으며 레이저원으로는 514.5 nm의 Ar 레이저를 사용하였다. Raman 분석에서는 100% sp^3 결합을 갖는 다이아몬드의 경우 1332 cm^{-1} 에서 매우 날카로운 peak이 존재하는데 이것을 D(disorder) peak 이라 하며 100% sp^2 결합을 갖는 그래파이트의 경우에는 1580 cm^{-1} 에서 peak이 존재하는 G(graphite) peak이 관찰된다. 그림 1에서는 상온에서 증착한 DLC 박막의 Raman 스펙트럼으로 각각 8 J/cm², 10 J/cm², 12 J/cm², 14 J/cm²의 레이저 에너지 밀도로 제작된 경우이다. 그림 1에서 관찰되는 바와 같이 상온에서 증착한 DLC 박막은 모두 D-peak이 우세하게 관찰되었다. 이러한 경향은 100℃의 증착온도에서 제작된 박막의 경우에서도 마찬가지로 관찰되었다. 그림 2는 100℃의 증착온도 하에서 레이저 에너지 밀도가 각각 6 J/cm², 8 J/cm², 10 J/cm², 14 J/cm²일 때의 DLC 박막을 Raman 스펙트럼으로 분석한 결과이다. 여기서도 그림 1에서와 마찬가지로 다이아몬드 peak인 D-peak가 우세하게 관찰된다. 그림 3은 증착온도를 300℃까지 올린 상태에서 레이저 에너지 밀도를 6 J/cm², 8 J/cm², 10



(a)



(b)

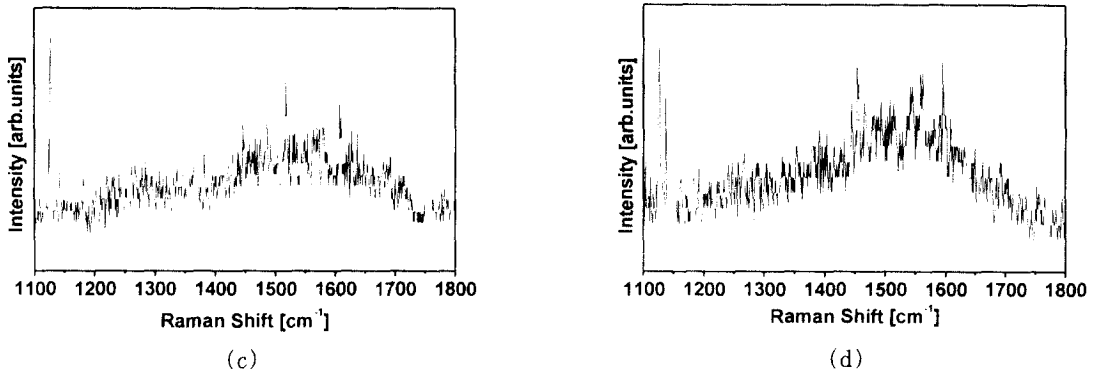


그림 1. 상온에서 증착된 DLC 박막의 레이저 에너지 밀도에 따른 Raman 스펙트럼 (a) 8 J/cm² (b) 10 J/cm² (c) 12 J/cm² (d) 14 J/cm²

Fig. 1. Raman spectrums of DLC thin films depending on laser energy density fabricated at room temperature (a) 8 J/cm² (b) 10 J/cm² (c) 12 J/cm² (d) 14 J/cm²

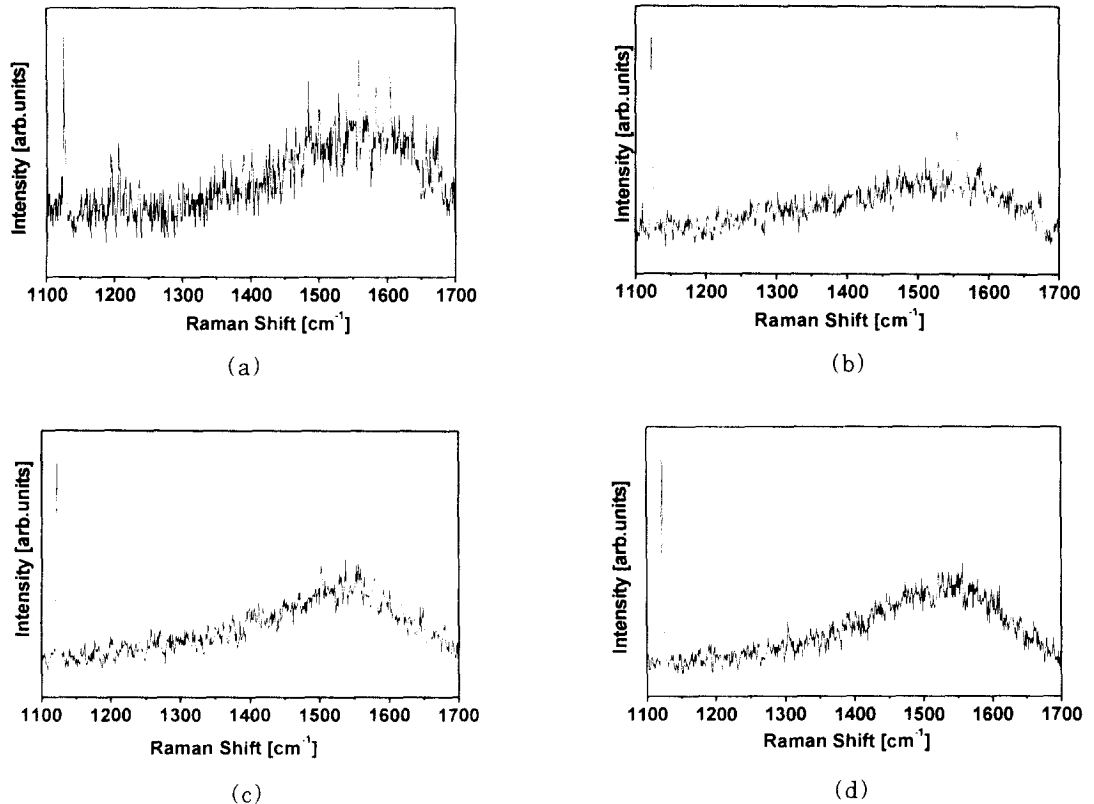


그림 2. 100℃에서 증착된 DLC 박막의 레이저 에너지 밀도에 따른 Raman 스펙트럼 (a) 6 J/cm² (b) 8 J/cm² (c) 10 J/cm² (d) 14 J/cm²

Fig. 2. Raman spectrums of DLC thin films depending on laser energy density fabricated at 100℃ (a) 6 J/cm² (b) 8 J/cm² (c) 10 J/cm² (d) 14 J/cm²

J/cm^2 , $12 J/cm^2$ 로 변화시켜 나가면서 제작한 DLC 박막을 Raman 스펙트럼으로 관찰한 결과이다. 이 경우에는 앞에서 나타내었던 그림 1이나 그림 2와는 다르게 레이저 에너지 밀도가 낮을 때는 D-peak이 우세하게 관찰되어지는 DLC peak을 보이지만 레이저 에너지 밀도가 $8 J/cm^2$ 과 $10 J/cm^2$ 일 때는 G-peak이 우세하게 관찰되어 지는 DLC peak를 보이며, $12 J/cm^2$ 일 때는 D-peak와 G-peak가 분리되는 전형적인 그래파이트 경향을 보이는 것이 관찰되었다. 이러한 Raman 스펙트럼의 결과로부터 DLC 박막은 기판온도나 레이저 에너지 밀도를 통하여 너무 높은 에너지를 얻었을 때는 결합이 깨어져서 그래파이트 상으로 바뀐다는 것을 알 수 있었다. 하지만 너무 낮은 레이저 에너지를 사용하였을 때 또한 그래파이트 상을 보인다는 것으로부

터 박막이 DLC 상을 가지기 위하여 일정한 에너지 최적 조건이 존재함을 나타낸다. 즉, 에너지가 임계값 이하이면, 에너지가 부족하여 그래파이트 타겟을 구성하고 있는 탄소원자를 이온화시키지 못하거나 결합력이 약해져서 DLC 상을 형성시키지 못하며, 또한 에너지밀도가 너무 크게 되면 그래파이트 타겟으로부터 물질이 완전히 이온화되지 않고 기판위로 직접 증착되거나 지나친 에너지에 의해서 오히려 결합이 끊어져서 DLC 상을 형성시키지 못하기 때문에 알맞은 레이저 에너지밀도에서 DLC 박막을 증착하는 것이 필요함을 알 수 있다.

3.2 박막의 비저항 측정

순수한 다이아몬드는 전기가 거의 통하지 않는 부

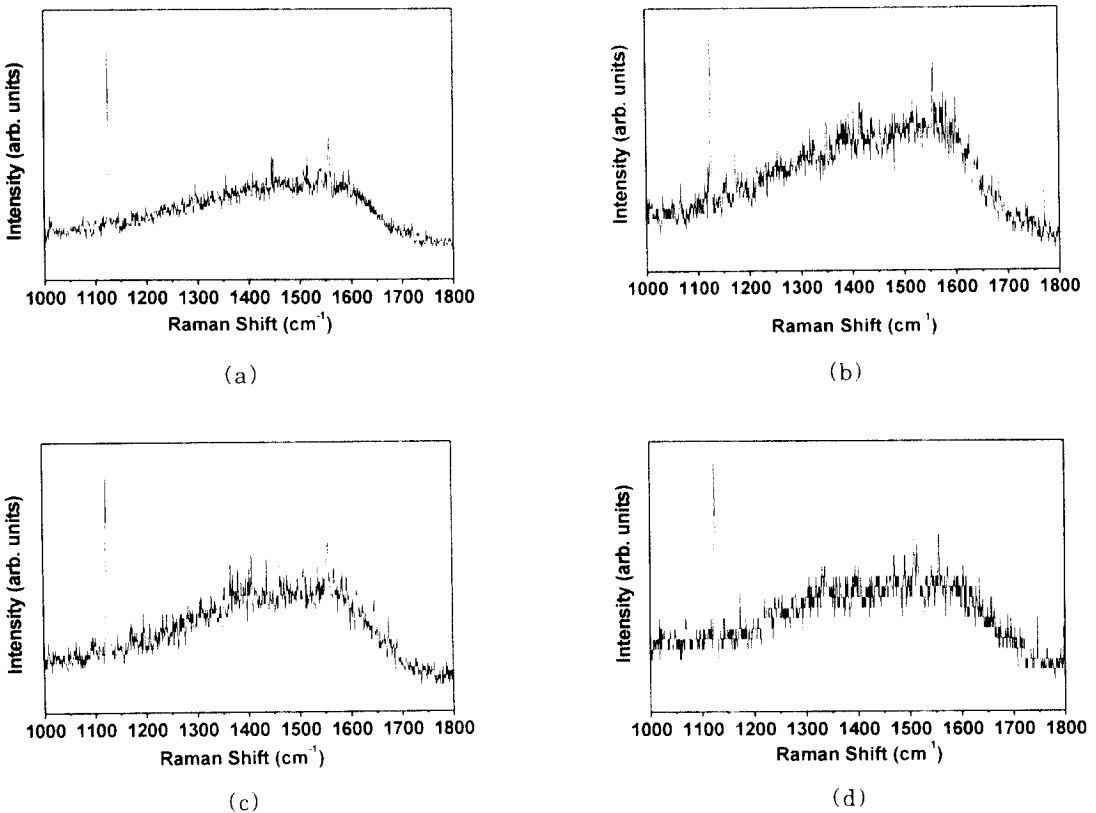


그림 3. $300^{\circ}C$ 에서 증착된 DLC 박막의 레이저 에너지 밀도에 따른 Raman 스펙트럼 (a) $6 J/cm^2$ (b) $8 J/cm^2$ (c) $10 J/cm^2$ (d) $12 J/cm^2$

Fig. 3. Raman spectrums of DLC thin films depending on laser energy density fabricated at $300^{\circ}C$ (a) $6 J/cm^2$ (b) $8 J/cm^2$ (c) $10 J/cm^2$ (d) $12 J/cm^2$

도체이다. 따라서 순수한 다이아몬드의 경우 비저항이 10^{16} [Ω -cm] 이상이다. 이에 반하여 그래파이트의 경우 c축에 평행하게 성장한 경우 비저항이 0.4 [Ω -cm], 그리고 c축에 수직으로 성장한 경우 0.2 [Ω -cm]의 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 비저항의 값을 비교하여 봄으로써 DLC 박막이 그래파이트에 가까운지 아니면 다이아몬드에 가까운지 판단할 수 있는 자료가 될 수 있다. 그림 4는 DLC 박막의 제작시 기판온도에 따른 비저항을 측정된 데이터를 그래프로 표시한 그림이다. 가로축은 기판온도를 나타낸 것이고 세로축은 비저항 값을 로그 단위로 표시하였다. 세로축이 로그 단위라는 것을 감안할 때 그림 4는 매우 큰 변화를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 상온에서 증착된 경우 DLC 박막은 비저항 값이 10^5 이상의 값을 나타내었으며, 증착온도가 상승됨에 따라 비저항 값은 점차적으로 감소하여 500 $^{\circ}$ C까지 올렸을 경우는 비저항 값이 7.5의 매우 낮은 값으로 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 DLC 박막이 상온에서 증착된 경우 다이아몬드에 가까운 박막이 제작되는데 반하여 증착온도를 증가시킬수록 점차적으로 그래파이트에 가까워지는 현상을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 살펴본 Raman 데이터의 결과와 일치하는 경향을 보인다. 기판온도가 낮을 때는 Raman 데이터에 의한 분석에서 다이아몬드 피크인 D-peak가 많이 나오는 것을 확인할 수 있었는데 이러한 결과를 바탕으로 분석해본 결과 너무 높은 온도에 의하여 DLC 상에서 그래파이트 상으로 전이가 일어남을 알 수 있다.

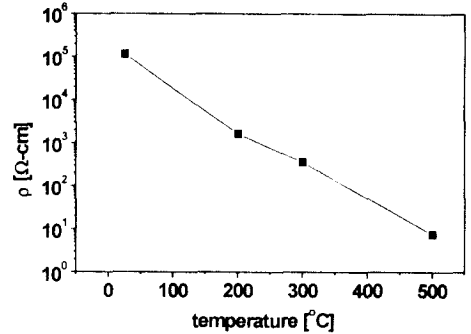
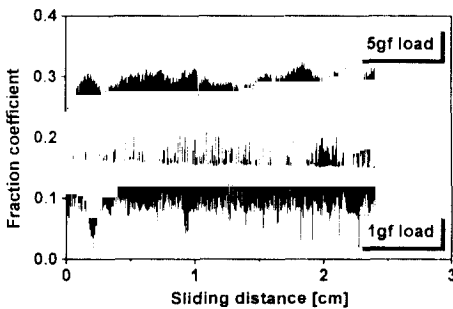


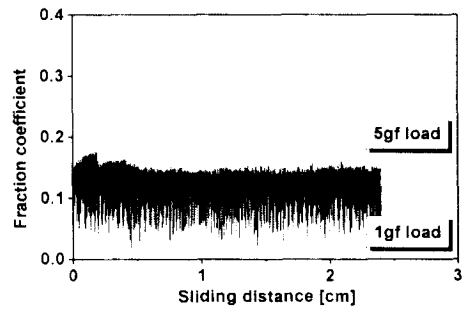
그림 4. DLC 박막의 비저항
Fig. 4. sheet resistances in DLC thin films

3.3 박막의 경도 및 마찰계수 측정

제작된 DLC 박막의 경도와 마찰계수를 ball on disk type의 tribometer를 사용하여 측정 하였다. 실험 조건은 습도가 35~40% 정도이고 온도가 25~26 $^{\circ}$ C인 환경에서 하중을 각각 1gf와 5gf씩 주어서 실험을 하였다. 실험시 볼(ball)은 1mm/sec의 속도로 움직였다. 이렇게 측정한 결과를 data로 표시한 것이 그림 5 (a)와 (b)에 나타나 있다. 그림 5의 (a)는 그래파이트 상을 나타내었던 박막이며, 그림 5 (b)는 DLC 상을 나타내었던 박막이다. 볼핀을 사용하여 실험한 결과 DLC 상을 나타내었던 박막이 보다 안정되고 낮은 마찰계수를 갖는 것으로 나타났다. 또한 실험후의 표면을 관찰한 결과, 끝단에 마멸



(a) 그래파이트 상을 보이는 박막



(b) DLC 상을 보이는 박막

그림 5. 박막의 경도와 마찰계수
Fig. 5. Hardness and fraction coefficient of thin films

입자가 쌓여 있는 모양을 볼 수 있었는데, 이때 발생한 마멸입자는 불에서 발생하였을 것으로 판단된다. 하중에 따른 차이는 DLC 상인 박막의 경우에는 크게 보이지 않았으며 마멸트래크도 비교적 깨끗한 것으로 나타났다. 하지만 그래파이트 상을 보였던 박막의 경우는 하중에 따른 차이가 발생하는데 이는 박막의 경도가 낮아서 생기는 현상으로 생각되어진다. 이상의 결과에서 DLC 상을 보이는 박막이 그래파이트 상을 보이는 박막보다 경도나 마찰 계수면에서 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이러한 DLC 박막을 하드디스크나 CD, 그리고 기타 단단한 경도를 필요로 하는 비디오나 오디오의 헤드 부위에 코팅을 하였을 경우 다른 물질에 비하여 우수한 내구성을 지닐 수 있으리라는 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

펄스 레이저 증착법에 의해 제작된 DLC 박막은 공정 변수에 영향을 받는다. 펄스 레이저 증착법에서 가장 대표적인 공정 변수로는 레이저 에너지 밀도와 기판 온도가 있다. 본 실험에 의하면 너무 강한 에너지를 공급받았을 때는 DLC 박막을 이루고 있는 결합 에너지들이 깨어져서 그래파이트로 변환된다는 것을 Raman과 비저항 측정을 통하여 알 수 있었다. 즉 고품질의 DLC 박막을 제작하기 위해서는 일정한 범위의 에너지가 공급되어야 한다는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서는 기판온도가 300℃ 이고 레이저 에너지 밀도가 12 J/cm² 일 때 가장 좋은 DLC 박막을 제작하였다. 이렇게 제작되어진 DLC 박막은 불핀으로 마찰계수를 확인한 결과 하중에 따른 차이는 거의 없는 것으로 확인되었으며 0.1 정도의 일정한 마찰계수를 가지는 것으로 나타났다. 그러나 제작되어진 DLC 박막은 다이아몬드보다는 경도가 크지는 않아 다이아몬드 팁으로 긁었을 경우 하중이 상할 때 흠집이 난다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 내마모성 측정을 실시하여 주신 연세대학교 기계전자공학부 김대은 교

수님께도 감사드립니다(과제번호 : 1997-011-E00213).

참 고 문 헌

1. Eung Joon Chi et al., "Fabrication of amorphous-carbon-nitride field emitters", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 3, pp. 324-326.
2. M. A. Capano et al., "A study of diamond field emission using micro-patterned monolithic diamond tips with different sp contents", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 23, pp. 3394-3396, 1997.
3. A. A. Voevodin et al., "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition : a critical review", Surface and Coating Technology, Vol. 82, p. 192, 1996.
4. 이광렬, "다이아몬드성 카본필름의 응용개발 현황과 실용화 전망", 월간세라믹스, Vol. 8, 통권 89호, pp. 84-88, 1995.
5. F. Y. Chuang et al., "Enhancement on field emission characteristics of pulsed laser deposited diamondlike carbon films using Au precoatings", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, No. 16, pp. 2111-2113, 1997.
6. Hwanae Park et al., "Surface morphology of laser deposited diamondlike films by atomic force microscopy imaging", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 6, pp. 779-781, 1996.
7. Sang Yeol Lee, "Characterization of the interface between laser ablated YBCO film and buffered sapphire substrate", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 205, pp. 1-2, 1997.
8. D. S. Eun et al., "Deposition of dielectric PLT thin film by laser ablation", Proceedings of SPIE, Vol. 3404, pp. 68-73, 1998.
9. 이상렬, "펄스 레이저 증착법의 원리와 응용", 전기학회지, 제45권, 5호, pp. 17-22, 1996.