[II~19]

Si이 첨가된 다이아몬드상 카본 필름의 기계적 특성 및 구조

김명근, 조성진, 최준엽*, 이광렬
한국과학기술연구원 세라믹스연구부
* 대우 중공업 중앙 연구소

서 론

Diamond-like carbon (DLC) 필름은 높은 경도, 우수한 내마모성, 낮은 마찰계수, 화학적 안정성 및 전기절연성 등의 특성을 가지고 있다. 특히 내마모 및 윤활측면에서 DLC 필름의 우수한 특성은 표면 보호 및 윤활 coating으로의 응용에 적합한 것으로 평가되고 있다. 그러나 DLC 필름의 마찰계수는 습도에 크게 의존하는 특성을 가지고 있기 때문에, 이러한 습도 의존성을 감소시키기 위해 금속이나 Si 등 제삼원소를 첨가하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, DLC 필름에 Si이 첨가되면, 윤활특성의 습도 의존성이 현저히 감소하며, 또한 매우 낮은 마찰계수가 관찰된다는 결과가 보고되고 있다. 그럼에도 불구하고 이들 재료의 기계적 특성이나 구조에 관한 연구 보고는 거의 찾아볼 수 없다. 본 연구에서는 Si 이 첨가된 DLC 필름의 기계적 특성 및 구조적 변화를 조사하였다.

실험 방법

실리콘이 첨가된 DLC 필름은 Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (r.f-PACVD) 방법을 사용하여 성장시켰다. 전극과 plasma 사이의 bias voltage는 -400 V_b로 고정시켰다. 가스는 benzene (C_6H_6) 그리고 수소와 silane (SiH_4)이 9:1로 혼합된 혼합가스를 사용하였다. DLC 및 실리콘이 첨가된 DLC 필름은 1 μm 두께로 P-type (100) 방향의 600 μm 와 200 μm 두께의 실리콘 웨이퍼 위에 성장시켰다. 필름의 두께는 α-step profilometer를 사용하여 측정하였다. RBS로 탄소 와 실리콘의 조성을 조사하였으며 ERD로 수소 함량을 측정하였다. Raman spectroscopy 및 FTIR spectroscopy로 실리콘 첨가에 따른 DLC 필름의 결합 특성의 변화를 조사하였다. 또한 기계적 특성은 nano-indenter를 이용하여 측정하였다. 필름의 잔류응력은 laser reflection method를 이용하여 필름/기판 복합체의 곡률 반경을 측정한 후 bending plate의 평형방정식으로 부터 계산하였다.

결과 및 고찰

벤젠가스를 이용한 DLC 필름은 850 Å/min.의 높은 growth rate를 보였으며 실리콘이 첨가됨에 따라 선형적으로 감소하였다. 필름의 조성은 반응가스 내의 silane 가스 분율이 증가함에 따라 증가하였으나, 합성가스내의 silane 가스 혼합비가 60% 이상일 때 지수 함수적으로 급격히 증가하였다. 따라서 본 연구에서는 소량의 실리콘이 첨가된 DLC 필름을 성장시킬 수 있었으며, 이때의 기계적 특성

및 구조의 변화를 관찰할 수 있었다. 필름내의 수소함량은 반응기내의 수소가스 분율과는 관계가 없었으며 희석 silane 가스 분율의 증가에 따라 다소 감소하는 것으로 나타났다. DLC 필름의 Raman spectra는 고체 탄소 물질의 D 와 G-peak에 일치하는 Gaussian peak으로 분리될 수 있다. 이 중 G-peak의 center 위치의 이동으로 부터 sp^3 결합량의 변화를 관찰할 수 있었다. 필름내의 Si 분율이 0.06 까지 증가하여도 G-peak의 center 위치는 거의 변하지 않았으나, Si 분율이 0.06 이상일 때는 G-peak의 center 위치가 1535cm $^{-1}$에서 1495cm $^{-1}$로 이동하였다. 이는 많은 양의 Si 이 함유되면, 필름내의 sp^3 결합이 급격한 증가한다는 것을 보여준다.

분율 0.06 미만의 Si이 첨가된 필름에서는 sp^1(C≡C), sp^2(C=C) 결합이 Si 함량 증가에 따라 단조 감소하였다. 한편, Si의 분율이 0.06 이상인 경우에는 Si-H 결합이 현저히 증가되었고, Si-C 결합이 활성화되며 short range ordering이 일어나는 것으로 나타났다. 필름의 경도는 Si 함량이 증가함에 따라 10GPa 에서 20GPa 이상으로 증가하였으나, Si 분율이 0.06 이상인 경우에는 더 이상 증가하지 않고 포화되는 경향을 보이고 있었다. 필름의 탄성계수 및 잔류응력도 경도와 동일한 거동을 보이고 있었다.

이러한 기계적 특성의 변화는 Si의 첨가에 따른 필름내의 원자구조의 변화로 부터 설명할 수 있었다. DLC 필름은 수십 Å 크기의 sp^2 결합을 하는 cluster들과 주변의 sp^3 결합 형태의 탄소와 수소 원자로 구성되어 있다. 소량의 실리콘이 첨가됨에 따라 탄소의 삼중 결합의 감소하고, 이중 결합의 cluster들이 sp^3 결합만을 하는 실리콘 원자에 의해 3 차원적 inter-link가 형성하는 것으로 생각되며 그에 따라 경도나 잔류응력의 증가하는 것으로 생각된다. 또한 많은 양의 실리콘이 첨가하였을 때에는 3 차원적 inter-link 및 수소와의 결합이 증가되었으며 원자들간의 결합각과 길이가 short range ordering에 의해 안정화되어 기계적 특성이 saturation되는 것으로 나타난다.

결 론

본 실험에서는 Si 첨가에 따른 DLC 필름의 기계적 특성의 변화를 관찰하였다. 즉 Si의 첨가가 DLC 필름내의 결합을 끊는 역할을 하는 sp^1(C≡C) bonding을 감소시키며 3 차원적 inter-link를 증가시켜 경도, 탄성계수, 잔류응력 등의 기계적 특성을 증가시키는 것으로 나타났다. 그리고 많은양의 Si 이 첨가될 때는 Si의 모든 결합이 3 차원적 inter-link을 증가시키는데 사용되지 않고 일부분은 수소와 결합하므로써 inter-link의 terminal 역할을 하고 있는 것으로 생각되었다. 또한, 많은 양의 Si이 첨가되면 필름내의 short range ordering도 증가하기 때문에 원자들간의 결합각과 길이의 변형이 완화되어 잔류응력등 기계적 특성이 포화됨을 알 수 있었다.