

### 레이저 증착변수에 의한 다이아몬드상 카본 박막특성 변화

방성식 · 이상렬 · \*정해석 · \*박형호  
연세대학교 전기공학과 · \*연세대학교 세라믹공학과

### The Variation of the Characteristics of DLC Thin films by Pulsed Laser Deposition

Seong Sik Pang · Sang Yeol Lee · \*Hae Suk Jung · \*Hyung Ho Park  
Yonsei Univ. Electrical Eng. · \*Yonsei Univ. Ceramic Eng.

**Abstract** - Diamond like carbon(DLC) thin films possessed not only marvelous material characteristics such as large thermal conductivity, high hardness and being chemically inert, but also possessed negative electron affinity(NEA) properties. The NEA is an extremely desirable property of the material used in microelectronics and vacuum microelectronics device. DLC films were fabricated by pulsed laser deposition(PLD). The effect of the laser energy density and the substrate temperature on the properties of DLC films was investigated. The experiment was accomplished at temperatures in the range of room temperature to 400 °C. The laser energy density was in the range of 6 J/cm<sup>2</sup> to 16 J/cm<sup>2</sup>.

용한 시스템의 개략도는 그림 1과 같다. 본 실험에 사용된 PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10<sup>-6</sup> Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판홀더를 이용하여 기판과 타겟간의 거리를 조절할 수 있다. 기판온도를 조절하기 위하여 900 °C까지 가열가능한 저항가열히터를 사용하여 기판 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 Q-switched Nd:YAG 355 nm 레이저를 사용하였다. 기판으로는 1.2 cm × 1.2 cm 크기의 Si (100) 기판을 사용하였다. DLC 박막 증착을 위한 타겟으로는 다결정 그래파이트 타겟을 타겟 홀더에 부착하여 사용하였다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 약 5 ~ 7 회 전하게 세팅하였다. 기판과 타겟과의 거리는 3 cm로 고정시킨 상태에서 증착하였다. 위와 같은 실험 조건하에서 레이저 에너지 밀도를 6 J/cm<sup>2</sup>에서 16 J/cm<sup>2</sup>까지 2 J/cm<sup>2</sup>단위로 변화시켜 주었으며, 기판 온도를 상온에서 400 °C까지 변화시켜 주면서 실험을 하였다.

### 1. 서 론

다이아몬드상 카본 박막(Diamond Like Carbon, DLC)은 탁월한 역학적, 광학적, 열적, 전기적 특성들로 인하여 여러 분야에서 폭넓게 응용가능성이 많은 신소재로 많은 연구가 진행되어 왔다[1]. 특히, 다이아몬드상 카본 박막이 가지고 있는 음의 전자친화도(Negative Electron Affinity - NEA)와 내마모성 등의 특성은 여러 분야에 응용 가능성을 제시하고 있다. 음의 전자 친화도는 다이아몬드상 카본박막을 전자공학분야의 디스플레이용 전계 방출소재로 연구개발하고자 하는 데 동기가 되고 있다.[2] 다이아몬드상 카본 박막이 가지고 있는 음의 전자 친화도는 기존의 전계방출소재에서 필요한 텅 공정이 필요없으면서도 적은 구동 전압과 높은 전류 밀도를 구현할 수 있는 장점이 있다.

전계 방출은 텅의 구조와 물성적인 측면에 의해 지배 받게 되는데, 다이아몬드상 카본 박막은 음의 전자 친화도로 인해 텅의 코팅 재료나 평면 텅의 물질로 상당히 각광받고 있는 물질이다. 다이아몬드상 카본 박막이 있어서 전계 방출은 원자 결합 구조에 의해 결정된다. 탄소 결합은 sp<sup>3</sup> 결합과 sp<sup>2</sup> 결합으로 나누어 질 수 있는데, sp<sup>3</sup> 결합은 다이아몬드 상을 나타내고, sp<sup>2</sup> 결합은 그래파이트 상을 나타낸다. 다이아몬드상 카본 박막은 이러한 sp<sup>3</sup> 결합과 sp<sup>2</sup> 결합이 공존하는 구조를 가지고 있다.[3][4][5]

본 연구에서는 그래파이트 타겟으로부터 펄스 레이저를 통해 발생한 탄소 플라즈마를 이용하여 다이아몬드상 카본박막을 증착하였다. 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, PLD)에서는 레이저 에너지 밀도와 기판 온도를 지배적인 공정 변수로 사용하고 있다. 본 논문에서는 공정 조건과 다이아몬드상 카본 박막 형성의 관계에 대하여 살펴 보았다.

### 2. 본 론

#### 2.1 실험 방법

본 실험에서 사용된 증착법은 최근 신물질 연구에 각광받고 펄스 레이저 증착법을 사용하였다.[6] 실험에 사

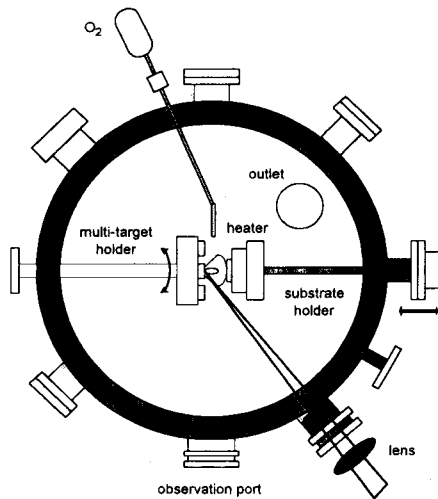


그림 1. PLD 시스템

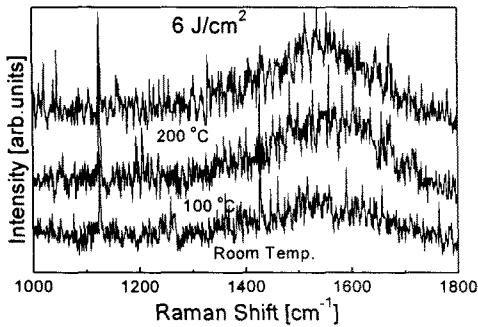
이와 같은 조건에서 제작된 DLC 박막의 물성을 평가하기 위하여 여러 가지 물성 분석을 하였다. 박막의 결합 구조를 파악하기 위하여 Raman spectroscopy를 사용하였으며, 표면형상과 계면을 살펴보기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 사용하였으며, 증착되어진 박막의 에너지 대역폭을 알아보기 위하여, PL(Photoluminescence)을 통하여 분석하였다.

#### 2.2 실험 결과 및 고찰

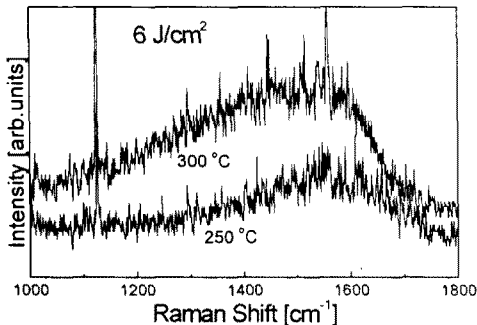
그림 2는 레이저 에너지를 6 J/cm<sup>2</sup> 로 고정시킨 상태

에서 온도를 변화시켜 가면서 증착한 DLC 박막의 Raman spectrum을 나타낸 것이다. Raman spectrum에서 그래파이트 상을 나타내는 peak은 D-peak으로 불리는  $1350\text{ cm}^{-1}$ 와 G-peak으로 불리는  $1580\text{ cm}^{-1}$ 으로 두 개의 peak이 나타나고, DLC 상을 나타내는 Raman peak은  $1560\text{ cm}^{-1}$ 에서 하나의 peak이 나타난다.[7] 그림에서 볼 수 있듯이 처음에는 온도가 증가할수록, DLC peak이  $1560\text{ cm}^{-1}$ 에서 선명하게 관찰되어지는 것을 살펴볼 수 있다. 그러나, 온도가  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 이르면 다시 peak가 분리되어지는 경향이 관찰되었다. 반면,  $6\text{ J/cm}^2$ 에서 증착되어진 박막은 어느 정도 DLC의 특성을 나타내는 peak이 관찰되어졌다.

그림 3은 레이저 에너지 밀도가  $12\text{ J/cm}^2$  일 때, 온도의 변화에 따른 Raman spectrum을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 약  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 제작된 박막의 peak은 너무 넓어져서 DLC 특성을 나타내는 peak이라고 보기는 어렵다. 그리고  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 그래파이트 peak이 관찰되었다. 즉, 약  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서부터 Raman peak이 분리되기 시작하여  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 확실히 그래파이트를 나타내는 두 개의 peak이 관찰되었다. 그림 1과 2를 비교하면, 레이저 에너지 밀도가 낮은 경우에는 비교적 높은 온도에서도 DLC 박막을 얻을 수 있지만, 레이저 에너지 밀도가 높은 경우에는 DLC 박막을 얻을 수 있는 기판 온도의 범위가 비교적 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 DLC 박막에서 그래파이트로의 상 변환이 일어나는 변환영역(transition region)의 경계가 레이저 에너지 밀도와 기판 온도의 두 가지에 의해서 지배받는다는 것을 의미한다.

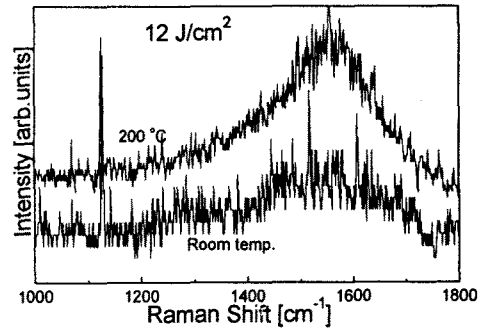


(a)

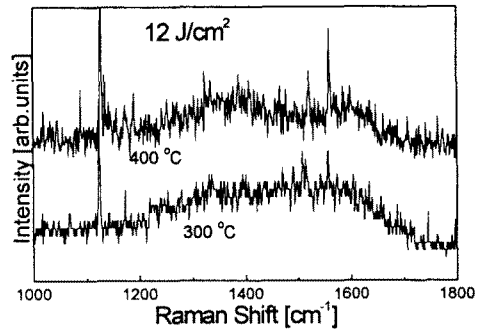


(b)

그림 2. 레이저 에너지 밀도가  $6\text{ J/cm}^2$  일 때, 온도에 따른 Raman spectrum



(a)



(b)

그림 3. 레이저 에너지 밀도가  $12\text{ J/cm}^2$  일 때, 온도에 따른 Raman spectrum

그림 2와 3에서 살펴보면, 어느 정도 적절한 레이저 에너지 밀도와 기판 온도하에서 DLC 특성이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 즉, 너무 강한 에너지는 DLC 박막에서  $\text{sp}^3$  결합을  $\text{sp}^2$  결합으로 변화시키는 것으로 보여진다. 이러한 결과는 DLC 박막에 너무 높은 온도를 가해주었을 때, 박막의 조성이 DLC 상에서 그래파이트 상으로 변한다는 것을 말해 주는 것으로 보여진다.

제작되어진 박막의 두께는 단면 SEM으로 측정하였을 때, 약  $4000\text{ \AA}$  정도로 었으며, Photoluminescence로 측정된 에너지 대역은 약  $2\text{ eV}$ 로 측정되었다.

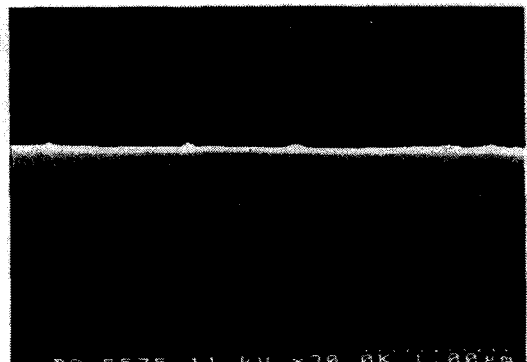


그림 4. DLC 박막의 단면 SEM

### 3. 결 론

펄스 레이저 증착법에 의한 DLC 박막의 제작은 레이저 공정 변수에 영향을 받는다. 펄스 레이저 증착법에서 가장 대표적인 증착 변수로는 레이저 에너지 밀도와 기판 온도가 있다. 본 실험에 의하면, DLC에서 그래파이트로의 변환은 어느 일정한 온도에서 일어나는 것이 아니라 조사되어지는 레이저 에너지 밀도에 따라서 DLC에서 그래파이트로의 상 변화가 일어나는 기판 온도가 달라지는 것을 밝혀내었다.

본 연구는 정보통신부 국책과제 (과제번호 : 98-150)에 의한 결과임

#### [참 고 문 헌]

- [1] F.Y.Chuang et al. "Effect of morpholgy on electron emission characteristics of pulsed laser deposited diamond-like films", Applied Surface Science, Vol.113/114, pp.259, 1997
- [2] Eung Joon Chi et al. "Fabrication of amorphous-carbon-nitride field emitters ", Appl. Phys. Lett., Vol.71(3), pp.324, 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, pp.192, 1996
- [4] M.A. Capano et al. "Characterization of amorphous carbon thin films", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14(2), pp.431, 1996
- [5] A. Wissitsora-at et al. "A study of diamond field emission using micro-patterned monolithic diamond tips with different  $sp^2$  contents", Appl. Phys. Lett., Vol. 71(23), pp.3394, 1997
- [6] Young Sik Jeong et al, "Surface modification of laser ablated YBCO target", Applied Surface Science, Vol 109/110, pp. 424, 1997
- [7] J.S. Lee et al. "Electron field emission characteristics of planar diamond film array synthesized by chemical vapor deposition process". Appl. Phys. Lett., Vol. 71(4), pp.554, 1997