

## 펄스 레이저 증착법에 의한 DLC 박막의 내마모성 특성변화

심경석, 이상렬  
연세대학교 전기컴퓨터공학과

### Characterization of tribologic DLC thin films fabricated by pulsed laser deposition

Kyung-Suk Shim, Sang Yeol Lee  
Department of Electrical Engineering, Yonsei University

**Abstract** - DLC thin films have been fabricated by pulsed laser deposition with various deposition parameters. The characterization of fabricated thin films was performed depending on the deposition parameters. As the kinetic energies provided by deposition temperature and the laser energy density were increased, the film showed graphite properties. Structural properties of the films were investigated by Raman spectroscopy. The growth energy should be optimized to fabricate high quality DLC thin films. DLC films showed high hardness and their friction coefficient was measured to be about 0.2 regardless of the load of the ball pin.

## 1. 서 론

다이아몬드는 탁월한 역학적·광학적·열적·전기적 특성들로 인하여 여러 분야에서 응용가능성이 높은 소재로 활발한 연구가 진행되어왔다. 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.[1-3] 그러나 이러한 우수한 특성을 가지고 있는 다이아몬드는 800°C 이상의 고온에서 합성되므로 반도체 공정에 적용하기 어렵다. 이에 반해 다이아몬드상 카본(diamond-like carbon, DLC) 박막은 다이아몬드와 비슷한 특성을 가지고 있으며, 비교적 낮은 온도에서 증착이 가능하기 때문에 전자소자분야에 적용가능한 물질로 관심이 모아지고 있다. 순수한 다이아몬드가 입방정의 결정 구조를 가지며 sp<sup>3</sup> 결합을 이루고 있는데 반하여 DLC는 비정질로서 sp<sup>2</sup>와 sp<sup>3</sup>의 혼합구조를 이루고 있다. 하지만 그 특성들은 흑연보다는 순수한 다이아몬드와 유사하여 많은 연구자들의 관심을 끌어들였다.[4] 다이아몬드 박막에 비해 DLC 박막은 여러 가지 면에서 장점을 가지고 있는데, 크게 세가지로 생각해 볼 수 있다.[5] 첫 번째로 DLC 박막은 다이아몬드 박막과 달리 낮은 온도에서 증착이 가능하기 때문에 그 응용을 위한 기관의 제한이 거의 없다. 두 번째로 DLC 박막은 비정질 준안정상이므로 물리화학적 특성이 넓은 범위에 걸쳐있다. 즉, 증착조건을 달리함에 따라 그 특성을 약간씩 변화시킬 수 있어 다양한 용도로 응용이 가능하다. 마지막으로 최근 연구되고 있는 막상 다이아몬드의 경우에는 박막의 표면이 합성조건에 따라 수 μm 정도의 거칠기를 가지고 있어 합성후 연마 등의 공정이 추가로 필요하지만, DLC 박막은 수백 Å미만의 평활도를 가지고 있어서 광학 및 내마모 윤활코팅으로의 적용이 가능하여 하드디스크나 CD, 그리고 기타 단단한 경도를 필요로 하는 비디오나 오디오의 헤드 부위에 코팅하여 강한 내구성을 가질 수 있도록 할 수 있다. 이러한 여러 가지 장점을 가지는 DLC 박막을 제조하기 위한 연구는 다양한 증착 방법으로 수행되어져왔다. 현재까지 DLC 박막은 주로

CVD(chemical vapor deposition) 방법으로 성장되어 왔다. 그러나, CVD 방법으로 만들어진 DLC 박막은 수소 함량이 20~60% 정도이고 높은 온도에서 박막이 증착되어지므로 열적으로 민감한 기관들이나 촉매로 사용되는 수소원자에 의해 etching되는 기관들 위에는 박막의 증착이 불가능하다.[6] 또한 박막이 columnar형으로 성장되므로 결정과 결정의 접합면이 불규칙하여 견고하지 못한 결점을 가지고 있다. 반면에 펄스 레이저 증착법의 경우에는 생성된 높은 에너지의 탄소 이온들이 기관의 수 원자층을 투과하여 증착되기 때문에 CVD 방법으로 얻어진 박막보다 기관과의 결합이 견고하며 기관의 종류에 크게 의존하지 않는다.[7] 이 비정질 박막은 DLC 박막 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 기관 위에 박막형성시 박막의 흡착력과 강도가 탄소 이온빔 방법으로 증착된 박막에 비해 상대적으로 높게 보고되고 있다.[8] 본 논문에서는 펄스 레이저 증착법으로 DLC 박막을 증착할 때 중요한 변수인 기관온도와 레이저 에너지 밀도에 따라 특성이 변하는 탄소 박막의 성질을 Raman을 사용하여 관찰하고, 그에 따른 박막의 마찰계수를 측정하여 비교·분석하여 보았다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험 방법

본 실험에서 사용된 증착법은 최근 신물질 연구에 각광받고 펄스 레이저 증착법을 사용하였다. 본 실험에 사용된 PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10<sup>-6</sup> Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기관홀더를 이용하여 기관과 타겟간의 거리를 조정할 수 있다. 기관온도를 조절하기 위하여 900 °C까지 가열가능한 저항가열히터를 사용하여 기관 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 Q-switched Nd:YAG 355 nm 레이저를 사용하였다. 기관으로는 1.2 cm × 1.2 cm 크기의 Si (100) 기관을 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 회전하게 세팅하였다. 기관과 타겟과의 거리는 3 cm로 고정시킨 상태에서 증착하였다. 위와 같은 실험 조건하에서 레이저 에너지 밀도를 6 J/cm<sup>2</sup>에서 20 J/cm<sup>2</sup>까지 2 J/cm<sup>2</sup>단위로 변화시켜 주었으며, 기관 온도를 상온에서 600 °C까지 변화시켜 주면서 실험을 하였다. 증착된 박막을 SEM, Raman, PL, XPS, ball-pin tribometer 등을 이용하여 특성을 분석하였다.

### 2.2 실험 결과 및 고찰

증착된 박막의 결합상태를 알아보기 위해 Raman

spectroscopy 분석을 실시하였다. 다이아몬드의 경우  $1332\text{ cm}^{-1}$ 에서 매우 날카로운 peak이 존재하는데 이것을 D(disordered) peak 이라 하며 100%  $\text{sp}^2$ 결합을 갖는 그래파이트의  $1580\text{ cm}^{-1}$ 에서 peak이 존재하는 G(graphite) peak이 관찰된다. 그림 1에서는 기판 온도를  $300^\circ\text{C}$ 로 고정시켰을 때 레이저 에너지 밀도 변화에 따른 Raman 변화를 관찰한 것이다. 레이저 에너지 밀도가  $10\text{ J/cm}^2$ 일 때는  $\text{sp}^3$ 결합과  $\text{sp}^2$ 결합이 혼재한 DLC 상을 보이지만 에너지밀도가  $14\text{ J/cm}^2$ 로 증가하면  $\text{sp}^2$ 결합에 풍부한 그래파이트 상으로 변화함을 관찰

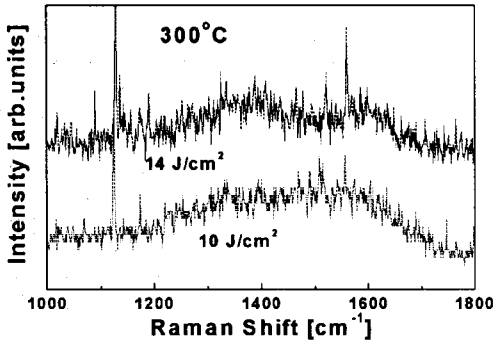


그림 1. 레이저 에너지 밀도 변화에 따른 Raman spectrum

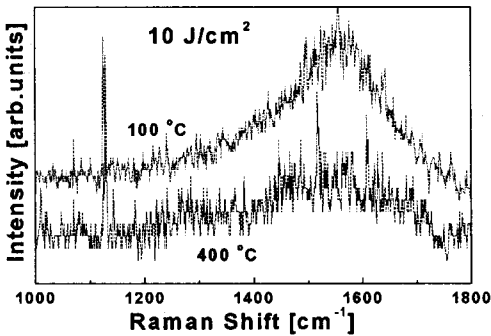
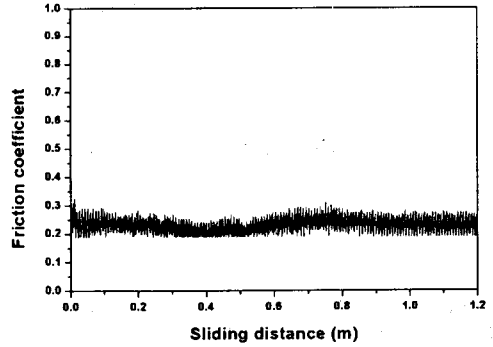
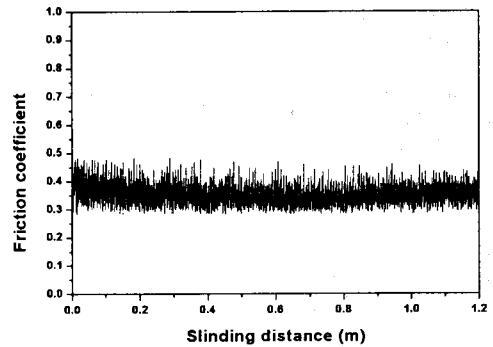


그림 2. 온도변화에 따른 Raman spectrum

할 수 있다. 그림 2에서 기판온도가 증가하면 박막은 DLC 상에서 그래파이트 상으로 변한다는 것을 관찰하였다. 기판온도나 레이저 에너지 밀도에 의한 증착에너지가 너무 높은 경우 박막내 탄소결합이 깨어져서 박막은 그래파이트상으로 바뀐다는 것을 알 수 있었다. 증착된 DLC 박막의 단면 SEM 사진으로 기판과 박막간의 단단한 결합을 확인할 수 있었으며 박막은 약 400-600 nm의 두께를 가짐을 확인할 수 있었다. 이렇게 제작된 DLC 박막의 마찰계수를 ball on disk type의 tribometer를 사용하여 측정 하였다. 실험 조건은 습도가 30-35% 정도이고 온도가  $24-26^\circ\text{C}$ 인 환경에서 3.5 gf의 하중을 주었다. ball은 1mm/sec의 속도로 움직였으며 1.2 m의 미끄럼거리(Sliding distance)로 측정하였다. 이렇게 측정된 결과를 그림 3(a)와 (b)에 나타내었다. 그림 3(a)는 Raman 스펙트럼에서 DLC 상을 나타낸 박막이며 (b)는 그래파이트 상을 나타낸 박막이다. 결과에서 알 수 있듯이 상대적으로  $\text{sp}^3$ 결합이 풍부한 DLC 상을 가지는



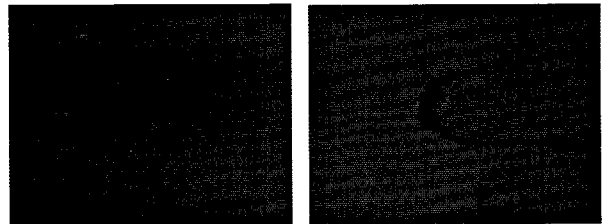
(a)



(b)

그림 3. 박막의 마찰계수 ; (a) DLC 상 박막 (b) 그래파이트 상 박막

박막은 0.2에서 0.3 정도의 마찰계수를 가지며  $\text{sp}^2$ 결합이 많은 그래파이트 상을 가지는 박막은 상대적으로 높은 마찰계수인 0.4 이상을 가짐을 알 수 있었다. 그림 5는 마찰계수 실험후에 관찰한 박막의 표면 사진이다. DLC 상을 보인 박막인 그림 4(a)에서는 비교적 적은 debris와 깨끗한 마멸트랙을 보인다. 이와 대조적으로 그래파이트 상을 보이는 박막인 (b)의 경우 많은 debris와 박막 표면에 많은 마멸이 있음을 확인하였다.



(a)

(b)

그림 4. 마찰계수 실험후의 박막의 표면 사진 ; (a) DLC 상 박막 (b) 그래파이트 상 박막

$\text{sp}^2$ 결합을 갖는 그래파이트 상의 박막은 기판과 박막간의 결합이 견고하지 못하여  $\text{sp}^3$ 결합을 많이 갖는 DLC 상의 박막보다 높은 마찰계수를 가져서 더욱 쉽게 표면

이 마모됨을 알 수 있다. 이상의 결과로써 DLC 박막을 하드디스크나 비디오 헤드부위에 코팅을 하였을 경우 우수한 내구성을 가질 수 있으리라 생각된다.

### 3. 결 론

펄스 레이저 증착법에 의해 탄소 타겟을 이용하여 DLC 박막을 제작하였다. 박막은 공정 변수에 영향을 받는데 펄스 레이저 증착법에서는 가장 큰 변수로는 기판 온도와 레이저 에너지 밀도이다. 본 연구진에서의 지금까지의 연구로는 너무 강한 증착 에너지는 DLC 상을 이루는 탄소 원자들의 결합이 깨어져서 그래파이트로 변한다는 것을 확인하였다. 상제적으로  $sp^3$  결합이 풍부한 DLC 상을 가지는 박막은  $sp^2$  결합을 주로 이루는 그래파이트 보다 기판과 박막간의 강한 결합을 이루어 낮은 마찰계수를 가지며 우수한 마멸도를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1997년 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음

#### (참 고 문 헌)

- [1] N. A. Fox, W. N. Wangm T. J. Davis, J. W. Steeds and P. W. May, "Field emission properties of diamond films of different qualities", Appl. Phys. Lett., Vol.71 No. 16, pp. 2337-2339, 1997
- [2] M. A. Capano et. al., "A study of diamond field emission using micro-patterned monolithic diamond tips with different  $sp^2$  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 응용개발현황과 실용화 전망", 월간세라믹스, Vol.8, 통권89호, 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] J. S. Lee, K. S. Liu and I. N. Lin, "Direct-current bias effect on the synthesis of (001) textured diamon films on silicon", Appl. Phys. Lett., Vol. 67, No.11, pp. 1555-1557, 1995
- [7] S. Aisenberg and R. Chabot, "Ion-Beam Deposition of Thin films of diamonlike carbon", J.Appl.Phys., Vol.42, No.7, pp. 2953-2958, 1971
- [8] Hwanee 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