

고출력 펄스 레이저에 의한 유사다이아몬드 박막 합성



홍진수

순천향대학교 정보물리학과 교수

1. 서 론

PLD(Pulsed Laser Deposition) 방법에 의한 박막 합성은 1993~현재까지의 문헌을 조사해보면 약 280여종이 가능하다[1]. PLD 방법은 이론적으로는 레이저가 만들어지기 전부터 논의가 되었지만 응용을 염두에 둔 다이아몬드 박막 필름은 1980년 대 중반 개발되었다[2]. PLD 방법의 박막 합성은 상온에서(중착시 약 15℃ 정도의 온도 상승) 이루어지기 때문에 기판과 증착되는 박막 사이의 팽창을 차이에서 오는 계면의 접착력의 차이는 이방법이 다른 방법에 비해 커다란 장점이 된다.

다이아몬드 박막의 응용 가능한 분야는 크게 대별해 보면 다음과 같이 분류될 수 있다 : (1) IC 회로의 heat spreader, (2) 열악한 환경에서 광 윈도우, (3) 각종 센서, (4) 고주파 필터, (5) 짧은 파장 레이저의 모격자, (6) FED(Field Emission Display) 등이 있다.

다이아몬드는 그 특성이 가장 잘 알려져 있는 물질 중 하나이다. 인조 다이아몬드는 주로 고온 고압에서 촉매에 의해 합성되는데 이 방법으로는 박막 합성이 불가능하다. 따라서 다이아몬드에 가까운 박막을 합성하기 위해 여러 가지의 합성 방법이 개발되었는데 각 합성 방법은 방법의 차이와 합성

조건에 따라 특성과 구조가 다른 박막이 생성된다. 따라서 원하는 특성을 갖는 다이아몬드 박막을 합성하려면 특히 합성조건을 정확히 규정할 필요가 있다. PLD 방법에 의한 박막 합성은 최근 수년 전부터 국내의 우수 연구기관과 대학에서 활발히 연구되고 있다. 이는 CVD(Chemical Vapor Deposition) 방법에 의한 다이아몬드 박막의 응용이 담보상태에 있기 때문에 새로운 돌파구로서 PLD를 시도하는 노력이라 보여진다. 국내의 불문하고 기존의 증착조건으로 레이저의 파장, 레이저의 세기, 타겟과 기판의 기하학적 모습, 진공 챔버의 압력 등등을 사용하였는데 이 같은 규정은 레이저나 진공챔버의 모양이 달라지면 합성된 박막의 특성 또한 변하게 된다. 따라서 보편적인 증착조건(본 연구에서는 이하 플라즈마 변수라 한다)을 규정하는 작업이 무엇보다 선행되어야 한다.

이 같은 맥락에서 본 연구의 목적은 보다 보편적인 증착조건인 플라즈마 변수를 정확히 규정하고 어떤 플라즈마 변수에서 어떤 특성의 필름이 형성되었는지 그 특성을 연구한 다음 그 둘 사이의 연관관계를 연구하여 원하는 특성을 갖는 필름을 만드는 데 일차적으로 목적이 있다. PLD 유사다이아몬드(DLC : Diamond-Like Carbon) 필름이 다이아몬드에 가까운 성질(예를 들면 높은 경도, 비저항, 밴드갭 등)을 갖는다고 반드시 질이 좋다고는

말할 수 없다. 응용분야에 따라 요구되는 특성을 갖는 필름을 만들 때 필름의 질이 좋다고 할 수 있다. 일례로 FED 응용을 위해서는 sp^3/sp^2 비가 큰 필름이 좋은 것이 아니고 적당한 구성비를 갖는 필름이 좋다는 것은 거의 정설이다. 이는 전계방출 효과는 sp^3 본딩에서 주로 일어나지만 이 사이트에 전자를 공급해주는 역할은 sp^2 본딩이 담당한다. 따라서 이 같은 응용에 PLD DLC 필름을 사용하려면 sp^3/sp^2 비가 점진적으로 변하는 필름을 만들 수 있어야 한다.

2. 본 론

PLD 방법에 의해 합성되는 대표적인 탄소 복합체는 DLC이다. DLC는 sp^3 와 sp^2 결합이 섞여있는 비정질 형태이며 일반적으로 다이아몬드에 근접하는 여러 성질을 갖는다고 알려져 있다. PLD 탄소 박막을 다른 이름으로 “Nanophase diamond” 박막이라고도 하는데[4] 다이아몬드와 흑연 구조가 섞여 있는 상태에 ~nm크기의 다이아몬드 낱알(“nodule”이라 불림)이 박혀있는 구조이다. 이같은 구조는 비정질(amorphous)과는 구분되기 때문에 nanophase란 용어가 사용된다. PLD 박막이 이 같은 구조를 갖는다는 사실은 Polo et al.이 연구한 마이크로 라만 스펙트럼으로 밝혀졌다[5]. 이같은 구조의 PLD 탄소 필름은 높은 경도(다이아몬드 경도와 비교할 때 80%~100%)와 sp^3 결합이 >75%되며[6~10] 이밖에도 영율, 마찰계수 등등은 다이아몬드에 근접한다[11, 12]. 따라서 “PLD 박막은 다이아몬드 구조인가?”라는 물음에 “부분적으로(nm 크기에서) 다이아몬드이다”라고 답할 수 있다. 높은 값의 밀도, 경도, 전기적 비저항, 화학적 안정성, 적외선 투과성 등 특성이 다이아몬드 특성에 매우 근접하고, 일정한 내부 구조를 측정할 수 없는 비정질 필름을 DLC 필름이라 한다[6]. 원자 관점에서 보면 DLC 필름은 sp^2 와 sp^3 결합이 비정질 형태로 화학적으로 강하게 결합된 탄소 물질이라 볼 수 있다. 따라서 PLD 탄소 필름은 이런 의미에서 DLC 필름이라고 볼 수 있다.

가장 활발히 연구되고 있는 박막 증착 방법은 CVD 기술에 의한 것인데 이 방법은 증착 속도가 빠르고 다결정 다이아몬드 박막을 만들 수 있다는 장점이 있으나 기판의 온도를 약 900℃까지 올려주어야 하기 때문에 열에 약한 기판 위에 필름을 증착시킬 수 없다. 반면에 PLD는 증착속도는 상대적

으로 느리나 기판의 온도가 상온을 유지하기 때문에 열에 약한 기판 위에 필름을 증착할 수 있다. 현재까지 연구된 바로는 CVD 다이아몬드 필름을 금속 위에 증착시키려면 먼저 금속 위에 완충층(buffer layer)을 입혀야 되는데 PLD DLC 필름 경우 증착전에 금속 기판을 전처리 하면(약간 이견이 있지만) 스텐레스 같은 금속과 DLC 사이에 계면이 형성된다는 논문이 발표되었다[13]. 우리가 사용하는 PLD 시스템에서 필름 증착시 기판의 온도 변화는 22분 증착시간 동안 15℃ 변화되었다[14]. 이 사실로부터 PLD는 완전 상온 증착 방법이라 할 수 있다. 증착시 기판의 온도 변화가 거의 없기 때문에 필름과 금속 기판 사이에 두 물질의 팽창계수 차이에 의한 내부 스트레스가 작아 금속 위에 용이하게 증착시킬 수 있다.

2-1. PLD DLC 박막의 합성

PLD 박막을 합성하기 위해 사용된 레이저는 Q-switched Nd:YAG이며 파장은 Second Harmonic Generation (SHG) 532nm, 펄스폭은 6ns, 에너지는 펄스당 500mJ, 펄스 반복율은 10Hz이다. 이 레이저빔은 8 mrad로 퍼지는데 빔의 단면은 타원형이었으며 그 크기는 각각 $0.8 \times 0.6 \text{cm}^2$ 이다. 진공챔버내 압력은 $\sim 2 \times 10^{-5} \text{torr}$ 이며 20°의 입사각도로 흑연에 집광된 레이저 피크 파워는 $6 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ 이다. 이같은 빔의 세기는 실험적으로 직접 얻은 것이 아니라 측정가능한 양들로부터 계산한 결과이다. 타겟 위에 집광된 레이저 빔의 세기는

$$W_{02} \approx \frac{2\lambda}{\pi} \frac{f}{2W_{01}} \quad (1)$$

로 계산할 수 있는데 식1에서 W_{01} 는 레이저빔 단면의 반경이고, λ 는 사용된 레이저빔의 파장이며 f 는 레이저빔을 집광 렌즈의 초점거리이다. W_{02} 는 타겟 위에 집광된 레이저 빔의 직경이 된다. 식1에 의해 흑연타겟 위에 맺히는 초점크기는 $W_{02} \sim 10 \mu\text{m}$ 이다. 이값을 가지고 흑연타겟 위에 레이저빔의 피크세기는 위에서 얻은 값이 된다. 이 때 사용된 렌즈는 평면-볼록렌즈이며 초점거리가 28cm이다. 기판에 온도를 가하지 않고 흑연 타겟은 99.7% 탄소분을 사용하였다. 타겟은 레이저에 의해 계속 떨어져 나가므로 진공속에서 선형운동할 수 있는 선형 feedthru로 레이저에 항상 새로운 흑연표면이 노출되도록 한다. 흑연타겟은 22분 동안에 균일한

속도로 1.5"를 움직이도록 하였다. 박막 합성에 사용된 실험장치는 그림1에 보여진다. 그림1에서 화살표는 레이저 플라즈마가 팽창되어 기판쪽으로 이동하는 모습을 나타낸다. 기판은 레이저빔이 집광되는 위치에서 흑연타겟에 수직인 위치에 중심이 오도록 하였다. 실험에 사용된 기판은 슬라이드 유리와 실리콘이며 특히 전기 전도도와 투과율 측정을 위해 유리기판을 사용한다. 타겟에서 유리기판까지의 거리는 4cm이다.

레이저 플라즈마는 레이저가 집광된 spot 지점에서 발생하며 타겟 표면에 수직 방향으로 급속하게 팽창한다고 알려져 있다. 이온의 갯수는 수직방향을 중심으로 측정된 각도 θ 에 대해 $\cos^m \theta$ ($8 < m < 12$)로 의존한다. 따라서 기판 위에 동일한 두께와 동질의 필름을 증착시킬 수 없다. 이 문제를 극복하기 위해 기판을 돌려주거나 기판과 타겟의 위치를 멀리 떨어뜨릴 수 있는데 후자 경우 필름의 증착속도가 느려지는 단점이 있다.

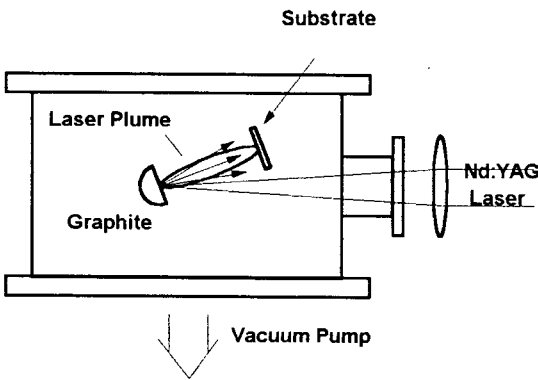


Fig. 1. Schematic diagram to fabricate the PLD carbon film. The graphite target is connected to the linear motion feedthrough, which is controlled by a stepper motor outside the vacuum chamber. The substrate is placed in the normal direction with respect to the graphite target.

2-2. 레이저 플라즈마 진단

DLC 필름은 PLD이외에 여러가지 방법으로 합성할 수 있으며 각 방법에 있어서도 증착조건

(deposition conditions)에 따라 필름 특성이 조금씩 변한다. PLD 경우 증착조건은 레이저 빔의 파장, 타겟 위에서 빔의 세기, 타겟과 기판 사이의 거리, 기판 온도 등이라 규정할 수 있다. 다른 시스템에 같은 증착방법과 조건으로 필름을 합성하여도 동일한 특성을 갖는 DLC 필름을 얻을 수 없다는 사실은 많은 논문에서 서로 상반된 실험결과를 얻었다는 사실로부터 간접적으로 증명된다. 예를 들어 기판 온도를 어느 정도 올리면 필름이 다이아몬드에 가까운 성질을 갖는다는 주장이 있는 반면 다른 논문에는 반대되는 결론에 도달했다[11]. 이것으로부터 두가지 사실을 유추할 수 있다. 먼저, 증착조건만으로는 필름의 특성을 명확히 규정할 수 없다. 두 번째로 필름의 성질은 시스템과 관련이 있다. 이런 사실들은 PLD 방법의 단점이 될 수도 있지만 필름의 성질이 매우 다양하다는 것을 의미하며 어떤 증착조건인지 모르지만 필름 특성에 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 따라서 다양성만을 본다면 다른 증착방법으로 합성된 필름보다 응용분야가 훨씬 더 넓어질 수 있다. 증착조건과 시스템 환경이 결합하여 레이저 플라즈마의 성질을 변화시키는데 이 레이저 플라즈마를 진단하면 필름의 특성을 잘 규정할 수 있다. 플라즈마를 진단하여 얻은 물리량을 플라즈마 변수라 하는데 증착시 이 변수가 같으면 다른 시스템이라 할지라도 같은 특성의 필름을 얻을 것이다. 플라즈마 변수로는 전자와 이온의 온도, 이온의 상대 비, 전자와 이온의 개수 밀도, 질량중심 속도 등이 있다. 증착조건을 변화시키면 플라즈마 변수가 변할 것이다. 따라서 원하는 특성을 갖는 필름을 만들려면 in-situ로 플라즈마 진단을 하면서 필름을 증착시켜면 되겠다. 특히 점진적으로 특성이 변하는 필름을 만들 필요가 있을 경우 플라즈마 변수를 변화시키면서 하면 된다. in-situ 플라즈마 진단법으로는 여러 가지가 있을 수 있으나 본 연구에는 대표적인 이온프robe(ion probe)인 파라데이컵(Faraday cup)과 랑뮈어프robe(Langmuir probe)를 사용한다. 각 증착조건에서 플라즈마 변수와 필름의 특성을 연구하면 이 둘 사이의 관계를 알 수 있다. 그러면 플라즈마 변수가 특정값을 가질 때 필름을 만들어 보지 않고도 필름의 특성을 예측할 수 있다.

레이저빔이 펄스 형태이기 때문에 생성되는 플라즈마 역시 시간 의존을 보인다. 이 플라즈마는 급속히 단열 팽창하며 움직여 소멸되므로(보통은 수 μs 이내) 빠른 시간 내에 플라즈마를 측정해야 한다. 이렇게 행동하는 플라즈마는 궁극적으로 시간

이 한참 흐른 다음에는 열평형상태에 도달하게 된다. 이 상태에 도달하기 전에 어떤 한 개의 프르브 데이터에서 플라즈마 변수를 모두 이끌어 내기란 불가능하다. 따라서 여러 개의 in-situ 프르브 방법이 개발되어 있는데 대표적인 것은 Optical Emission Spectroscopy (OES), Shock wave 측정을 위한 Laser Deflection Spectroscopy, 이온 프르브, 비저항 측정, Quartz Crystal Microbalance (QCM) 등이 있다. 이 중에서 이온프르브인 파라데이컵과 랑뮈어프르브를 사용하여 플라즈마를 진단하기로 한다.

2-2-1. 파라데이컵

파라데이컵은 일반적으로 전류 측정(그림2(a)) 하는 것이 원칙이나 본 실험에서는 전압을 측정(그림2(b))하였다. 전류 측정시 문제점은 상품화되어 사용되는 전류계는 pA정도되는 작은 전류를 측정할 수 있으나 이 전류계는 동작 주파수가 100kHz 밖에 되지 않아 시간에 따른 플라즈마 분석에는 적당치 않다(즉, 약 10 μ s 시간분해능을 가지기 때문에 이 시간보다 짧은 시간에 일어나는 플라즈마 현상을 규명하는데 문제가 있다). 그래서 이런 한계를 극복하기 위해 이온에 의한 전압을 측정하였다. 일반적으로 전압측정에는 오실로스코프와 같은 좋은 도구가 있어 문제가 되지 않는다.

그림2에서 보듯이 파라데이컵의 입구가 상대적으로 작은 이유는 컵에 들어간 이온이 튕겨 빠져 나오지 못하게 하고, 지역측정(local measurement)을 정확히 하기 위해서이다.

FCVA(Filtered Cathodic Vacuum Arc)로 실리콘 타겟 경우 Bilek et al.은 파라데이컵을 이용하여 Si 이온의 에너지 분포를 측정하였다[15]. 이들은 그림1(a)와 같은 모양의 파라데이컵을 제작하여 파라데이컵 내부 전압 V를 변화시키면서 pA ~ μ A까지 측정할 수 있는 Keithley ammeter를 사용하여 I-V 특성곡선을 얻은 다음 이 곡선을 수치 미분하여 이온의 에너지 분포를 얻었다. 그러나 여기에 사용된 ammeter는 수 μ s되는 빠른 전류펄스에 제대로 따라 갈 수 없기 때문에 시간에 따른 이온 에너지 분포를 제대로 볼 수 없는 단점이 있는데 비해 우리 실험장치는 전류를 스코프로 전압으로 측정하기 때문에 이 같은 단점은 문제가 될 수 없으며 파라데이컵 전압을 고정시키고 시간에 따른 이온전류 분포를 볼 것이다.

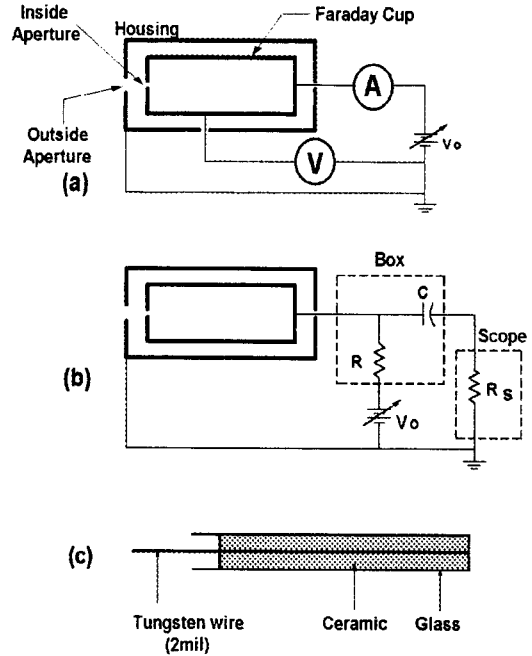


Fig. 2. An ac coupled arrangement, in which a coupling capacitor is provided between a ion probe and oscilloscope. This allows interchanging different values of R without affecting the voltage measured through the oscilloscope. When the dc voltage of power supply is changed to a certain value, the bias voltage does not immediately reach that value, but needs time to be stable, which is related to time constant of circuit, RC . (a) Faraday cup to measure the direct currents using a picoammeter. (b) Faraday cup to measure the voltages via voltage drop across the load resistor of the 500MHz oscilloscope. R_s represents the load resistance, 50 Ω , of the oscilloscope. (c) The internal structure of a Langmuir probe that was made of tungsten wire with the diameter of 2mil ($\sim 50\mu$ m).

그림2(b)의 파라데이컵은 길이가 11mm, 내부구경은 1.2mm, 외부구경은 0.7mm이며 파라데이컵

은 SMA connector에 직접 연결되어 일체가 되며 connector 이후 오실로스코프까지의 모든 선은 고주파용 동축케이블을 사용한다.

그림2에서 "Box"는 그림2(b)의 저항 R , 축전기 C 를 그림2(b)처럼 연결한 것이다. 이 때 $R=100k\Omega$, $C=2.2\mu F$ 이며 특히 축전기는 100V에 견딜 수 있는 것을 사용하였다. 그림2의 "VDC"는 그림2(b)의 가변전압원 V_0 이다.

실험에서 사용된 Nd:YAG 레이저는 Nd 원자를 펄스 램프로 여기시켜 펄스파형의 레이저빔을 얻을 수 있지만 보다 짧은(펄스폭 6ns) 펄스빔을 얻으려면 Q-switching을 하여야 한다. 실험에 앞서 오실로스코프에 보통 실험실에서 사용하는 50 Ω 동축 케이블을 연결하면 동축케이블을 타고 레이저빔이 방출되는 순간 수십 μs 동안 약 100 mV 진폭을 갖는 노이즈가 관측되었다. 이 노이즈 크기는 실험실 내에서 레이저 위치에 대해 변화하였으며 레이저 콘솔(console)과 레이저 본체부분에서 멀어질수록 작아졌다. 또한 두 장치에 대한 노이즈 측정지점의 방향에도 민감하게 반응함을 알 수 있었다. 평면 금속판을 이온 프르브로 하고 보통 동축케이블을 사용하면 노이즈를 제외한 어떤 데이터도 얻을 수 없었다. 이 노이즈를 제거하기 위해 레이저 본체와 콘솔을 파라데이 케이지(Faraday Cage) 속에 놓을 수도 있으나 이 장치를 위한 파워 케이블 역시 shielding시켜야 하는 어려운 문제에 부딪히게 되었다. 이보다 저렴하면서도 안전한 방법으로 고주파 통신에 사용되며(up to 3 GHz) shielding이 잘 되는 동축케이블을 사용하였더니 노이즈는 모두 제거되었다.

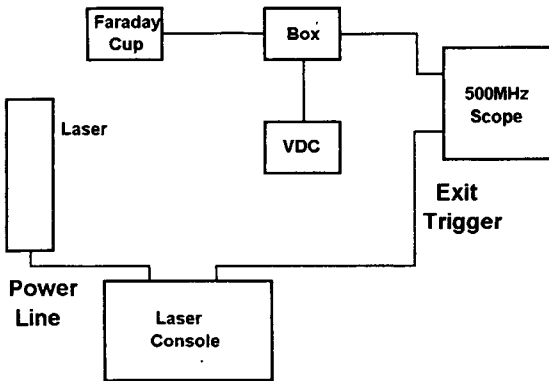


Fig. 3. Schematic diagram to trigger the oscilloscope via the Q-switch sync output of the laser console. All cables used here are the sufficiently shielded cables suitable for high frequency telecommunications.

레이저빔에 의한 플라즈마를 시간에 따라 진단하기 위해 오실로스코프를 레이저 펄스로 트리거(trigger)시켜 레이저 펄스에 대한 시간기준을 정해야 한다. 레이저빔이 방출되기 50 ns 전에 진폭이 15V, 펄스폭이 30 μs 인 전압펄스가 콘솔로부터 나온다. 이 전압펄스를 이용하여 그림3과 같은 장치로 오실로스코프의 시간 0초와 레이저빔을 synchronize 하였다.

파라데이컵에 인가전압을 달리하여 시간에 대한 이온 전류를 오실로스코프로 측정한다. 이 때 오실로스코프로 측정된 전압은 재현성이 떨어지므로 128개의 레이저 펄스에 대해 평균하여 안정된 전압 측정을 한다. 각 인가전압에서 측정된 시간 스펙트라(time spectra)를 때면 복잡한 과정을 거쳐 플라즈마의 이온 구성비를 알 수 있을 것이다.

2-2-2. 랑뮈어 프르브

이온 프르브로 파라데이컵 이외에 랑뮈어프르브가 있는데 이 프르브는 원통 모양의직경이 아주 작은 금속을 쓴다. 이 금속에 직류 전압을 인가하면 금속에서 r 만큼 떨어진 지점에서의 전기장은

$$E = \frac{V_0}{r} \quad (r \geq R) \quad (2)$$

과 같이 쓸 수 있다. 여기서 R 은 금속의 반경이고, V_0 는 금속에 인가된 직류전압이다. 전기장은 식2와 같이 표현되므로 V_0 에 의해 척력을 받는 전하가 충분한 속도를 갖지 못하고 랑뮈어 프르브로 움직이면 프르브에 도달하지 못하고 튕겨 나갈 것이다. 결국 금속의 반경 R 이 작을수록 전자와 +이온에 의해 만들어진 전류를 잘 분리시킬 수 있다. 앞에서 살펴본 파라데이컵은 이처럼 전기장이 크지 않기 때문에 전자와 +이온을 분리시켜 측정할 능력이 없다. 반면 동적인 플라즈마 경우 랑뮈어는 극히 짧은 시간($<5\mu s$)에 일어나는 현상을 진단하기가 어렵다는 단점이 있다.

원칙적으로 랑뮈어 프르브로 전자밀도와 온도, 이온 밀도 및 플라즈마 포텐셜은 쉽게 얻어질 수 있다 [16]. 전압 V 이 인가된 프르브에 전하를 띤 입자가 모여져서 생긴 전류 I 를 그린 $I-V$ 특성곡선으로부터 이같은 양들은 얻어진다. 레이저가 타겟에 조사된 후 타겟 물질은 대부분이 플라즈마가 되어 움직이는데 레이저가 펄스이므로 생성된 플라즈마 역시 시간에 따라 변한다. 플라즈마 생성초기에 랑뮈어 프르브의 $I-V$ 특성곡선은 매우 복잡하지만 어느

정도 시간이 흐른 다음에는 안정상태에 있게 되어 정상적인 속도 분포를 만족할 것이다. 문제는 이 시간이 어느 정도되는냐이다. 우리가 시도한 바로는 이 시간은 약 500ns이었다[17]. 그러나 랑뮈어를 이용한 논문은 레이저 펄스 후 5 μ s이 지나서 I-V 특성곡선을 얻었다[16].

랑뮈어 프르브와 파라데이컵의 실험결과는 서로 보완관계에 있다. 따라서 플라즈마의 이온 구성비를 알려면 두 프르브 결과를 종합 분석해야 한다. 랑뮈어 데이터를 분석하려면 plasma-probe sheath 이론을[18] 사용하여야 한다. 전자의 개수밀도로 전자충돌을 위한 mean-free path를 계산하고 플라즈마의 드바이길이(Debye length)와 두 양을 비교할 때 전자가 더 길면 비충돌 sheath 이론을[19] 적용하고, 그렇지 않다면 충돌 sheath 이론을 적용해야 한다. 충돌 sheath 이론은 복잡하여 여기서는 취급하지 않으며 실험에서 얻은 데이터가 비충돌 sheath 이론을 만족할 경우 랑뮈어 프르브의 I-V 특성곡선으로부터 플라즈마 변수를 얻을 수 있다. 이 특성곡선에서 인가전압 증가에 비해 전자에 의한 전류가(전자가 이온보다 가볍기 때문에 전압변화에 민감하다) 급속히 변하는 부분에서 다음식이 만족한다.

$$I_0 \propto \exp\left(\frac{e(V-V_p)}{kT_e}\right) \quad (3)$$

식3에서 T_e 는 전자온도이고, V_p 는 플라즈마 포텐셜이라 한다. 식3에 자연로그를 취한다음 전압 V로 미분하면 $d \ln(I_0) / dV = e / kT_e$ 이 되어 데이터의 기울기로부터 전자온도 T_e 를 구할 수 있다.

본 연구에서 우리가 사용할 랑뮈어 프르브는 직경이 1mil(약 50 μ m)이고, 유효 측정 길이가 5mm이며 재질은 텅스텐선이다. 이 텅스텐선이 5mm만 돌출되게 세라믹으로 감싼다. 이 세라믹 위에 유리로 다시 감싸면 간단한 형태의 원통형 랑뮈어 프르브가 된다. 세라믹과 유리로 텅스텐을 감싼 이유는 전자나 이온이 텅스텐과 직접 상호작용하는 것을 막기 위함이다.

원통형 랑뮈어 프르브는 사실 차지하는 공간이 극히 작기 때문에 그림1에서 보여지는 기판 위에 놓아 기판에서 필름이 형성될 때 이온이나 전자의 플라즈마 변수를 끄집어 낼 수 있는 데이터를 얻는다. 원통형 랑뮈어 프르브는 이온이 계속 흡착하므로 약 만개의 레이저 펄스에 대해 사용한 후 새로운 것으로 교체하도록 한다.

레이저 펄스 후 일정시간 t_0 이 지난 다음 전압 V

가 인가된 랑뮈어 프르브에 약 100ns 동안에 생기는 전류 I를 구하고, 인가전압을 달리하여 전류를 구한다. 이같은 방법으로 인가전압을 0V에서 20V까지 0.1V간격으로 변화시키면서 그 때마다 전류를 측정한다(이것이 플라즈마의 I-V 특성곡선이다). 사실 우리가 측정하는 것은 전류가 아니고 오실로스코프 50 Ω 에 걸리는 전압을 측정한다. 나중에 데이터 처리할 때 이 전압을 전류로 환산할 것이다. 레이저 펄스 후 일정시간 $t_1(t_0 \neq t_1)$ 후 다른 I-V 특성곡선을 얻는다. 이같은 과정을 반복하여 다른 시간에 일정 개수의 I-V 특성곡선을 이미 얻었다. 각 특성곡선으로부터 전자온도, 전자와 이온의 개수밀도를 구할 수 있다. 이런 양들을 시간에 대해 그리면 레이저 펄스가 타겟에 조사된 후 전자온도, 전자 개수밀도 및 이온의 개수밀도가 시간에 따라 어떻게 변하는지 알 수 있을 것이다.

전압을 변화시키면서 전류 측정은 LabView를 사용하였다. 오실로스코프를 레이저 펄스로 트리거하는 방법은 파라데이컵을 논의할 때 이미 하였으므로 여기서는 다시 반복하지 않기로 한다. 랑뮈어 프르브는 그림2 (c)와 같은 모양을 제작하여 사용하였다.

이 스펙트럼으로부터 플라즈마 변수를 이끌어 낼 수 있는데 대표적인 플라즈마 변수로는 전자와 이온의 온도, 이온의 상대 비, 전자와 이온의 개수밀도, 이온 질량중심 속도 등이 있다.

3. 결과 및 논의

레이저 세기가 강할수록 타겟에서 방출되는 입자의 운동에너지가 커지고, 그 입자의 크기가 작아진다는 것은 잘 알려져 있다. 탄소타겟의 경우 탄소 입자(원자 및 덩어리(cluster))뿐 아니라 전자가 방출되는데 초기에 방출된 전자는 아직도 조사되고 있는 레이저 펄스와 역제동복사(inverse Bremsstrahlung)하여 타겟쪽으로 운동량 변화를 일으킨다. 따라서 뒤에 방출되는 탄소입자를 이온화시켜 탄소플라즈마의 순도를 높히게 된다. 역제동복사는 ~ns 시간 동안에 일어난다. 이온 프르브 실험에서 탄소플라즈마는 주로 탄소원자 이온으로 구성되어 있다 가정하고 분석을 하기로 한다.

본 연구에서 사용한 파라데이컵은 직류전압을 인가하기 때문에 그림2에서 보여지는 파라데이컵에 입사하는 이온은 그 컵의 구경 사이에서 인가전압에 의해 등가속운동을 하고, 나머지 구간에서는 등속운동을 할 것이다. 등가속운동을 하는 구간의 길

이는 분석을 쉽게 하기 컵의 다른 크기에 비해 아주 작다고 가정하자. 중심속도가 존재하는 Maxwell-Boltzman 속도분포는 식4와 같이 표현된다.

$$f(v) = \sum_{i=1}^4 A_i v^3 \exp[-B_i(v - v_{0i})^2] \quad (4)$$

식4는 파라데이컵에 도달하기 직전의 이온의 속도분포가 된다. 여기서 i 는 탄소이온의 이온화이다 (즉, $C^{+n} \rightarrow i=n$). 탄소이온이 1가에서 4가까지 존재한다. 5가와 6가는 전자가 탄소원자핵에 강하게 결합이 되어 있기 때문에 존재할 수 없다. 파라데이컵 내부에 도달한 이온에 의한 전류를 전압으로 측정하기 때문에 등가속 되는 구간을 거치게 되면 식4는 변형되어야 한다.

$$g(v) = \sum_{i=1}^4 A_i v^3 \exp[-B_i(\sqrt{v^2 - 2q_i/mV} - v_{0i})^2] \quad (5)$$

식5에서 v_{0i} 는 각 탄소원자 이온의 중심속도이며 B_i 는 플라즈마의 온도와 관련이 있다. V 는 파라데이컵에 인가한 전압이다. 식5는 컵 내부에 도달한 이온의 속도분포를 나타낸다. 오실로스코프로 시간스펙트럼을 측정하는데 식5는 속도 분포에 관한 식이다. 따라서 속도를 시간으로 변환을 시켜야 한다. 타겟에서 파라데이컵까지의 거리를 L_1 이라 하고, 컵의 길이를 L_2 라 하면 컵 내부에서의 속도 v 와 이온이 타겟에서 컵 끝에 도달하는데 걸리는 시간은 식6이 된다.

$$\frac{L_1}{\sqrt{v^2 - 2\frac{q_i}{m}V}} + \frac{L_2}{v} = t \quad (6)$$

식6을 미분하여 dv/dt 를 구할 수 있다. 식5의 속도분포 $g(v)$ 와 시간분포 $f(t)$ 는 식7로 표현된다.

$$f(t)dt = g(v)dv \Rightarrow f(t) = g(v) \left| \frac{dv}{dt} \right| \quad (7)$$

식7에서 시간 $t \sim t+dt$ 사이에 컵에 들어오는 이온개수는 속도 $v \sim v+dv$ 사이의 속도를 갖는 이온의 개수와 동일하다. 식7에서 절대값을 붙여준 이유는 $dv/dt < 0$ 이 되기 때문이다.

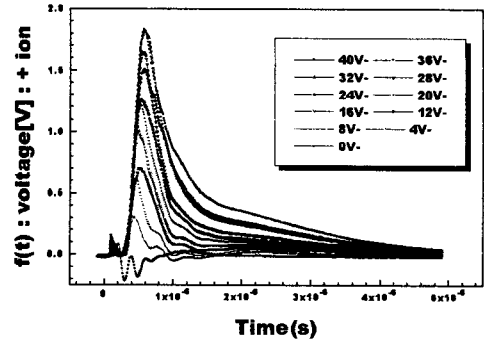


Fig. 4. Signal voltages of a Faraday cup across the load resistor, 50, of the oscilloscope induced by the acceleration of + ions.

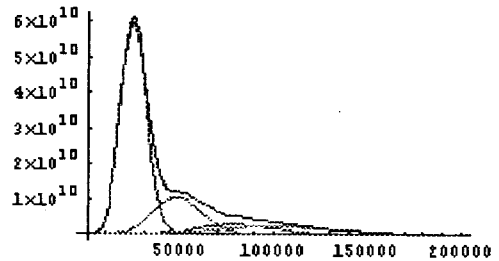
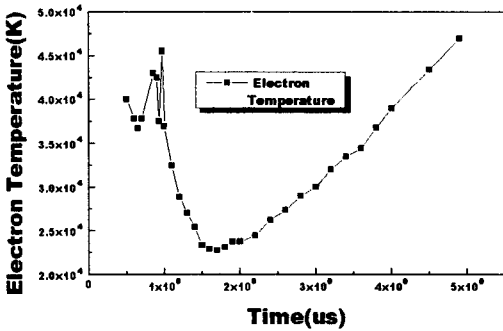


Fig. 5. The fitting result for various mono-atomic carbon ions on time spectrum at 40V bias voltage to the Faraday cup.

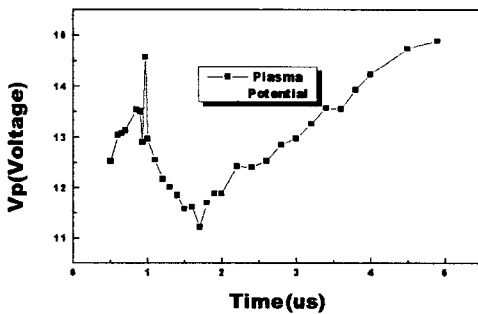
그림4는 파라데이컵에 인가한 전압을 바꿔주면서 얻은 시간스펙트럼이다. 이 스펙트럼을 식7을 사용하여 "Mathematica" 패키지로 비선형피팅하여 탄소원자 이온의 분포를 표현하는 변수 A_i , B_i , v_{0i} (총 12개)을 얻었다. 인가전압 40V일 때 피팅 결과가 그림5에 보여진다.

랑뮈어 프르브의 실험결과는 파라데이컵과 거의 유사한 형태로 얻어질 수 있으며 그 결과를 분석하여 탄소 플라즈마의 전자온도와 플라즈마 포텐셜은 그림6은 실었다.

그림7은 DLC 필름의 투과율과 반사율을 측정하여 광학 상수인 굴절율, 흡수계수 및 필름의 두께를



(a)



(b)

Fig. 6. Time behaviors of (a) electron temperature and (b) plasma potential that are derived from the I-V curves of a Langmuir probe.

얻은 다음 Tauc plot 방법을 사용하여 필름의 밴드갭을 얻었다.

그림 8은 그 필름의 표면 구조를 보기 위해 AFM으로 얻은 데이터이다.

4. 결 론

그림 4에서 약 100ns 근처에서 매우 작은 피크가 관측되었다. 이것은 탄소 플라즈마에서 발광되는 자외선이나 혹은 연엑스레이(soft X-ray)와 파라데이컵과의 광전효과에 의해 생기는 것으로 인가전압에 따라 피크의 크기가 변한다. 따라서 광전효과가 원인이됨을 알 수 있다. 실제 펄스 레이저가 타겟을 때리는 시간은 이 피크가 시작되는 순간이 된다.

파라데이컵의 결과로부터 탄소 플라즈마를 구성하

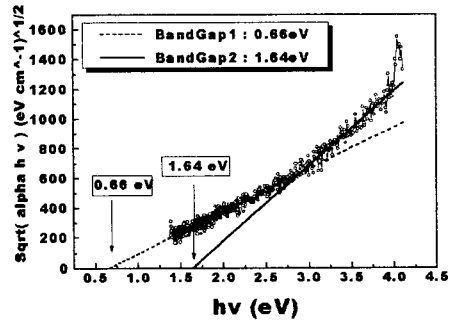


Fig. 7. Variation of $(\alpha hv)^{1/2}$ with photon energy $h\nu$ for PLD carbon film with the thickness of 300nm. The intersections of horizontal axis with two straight lines indicate the energy bandgaps of the films (extrapolation method of Tauc plot).

D:\NOV16\11160001.hdf

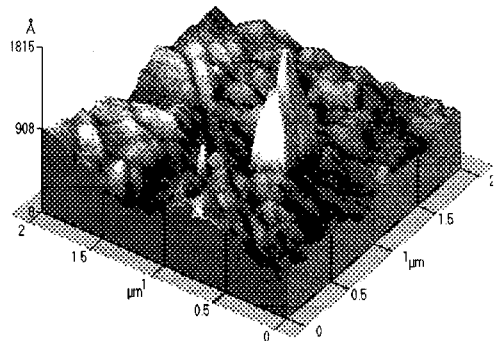


Fig. 8. AFM image of a carbon film

고 있는 단원자 이온의 분포를 얻을 수 있었으며 각 이온이 필름의 특성에 미치는 연구는 계획 중에 있다. 또한 랑뮤어프르브와 파라데이컵 결과를 결합하여 본 연구에서 목적하는바 플라즈마 변수를 규정하는 작업은 아직도 데이터를 분석하는데 몇가지 어려움이 있으며 지금도 진행중인 연구이다.

약 88분 증착시켜 얻은 필름은 투과율과 반사율을 측정하여 그 두께가 약 300nm가됨을 알았으며 surface profilometer로 확인한 결과 280nm가

되었다. 따라서 비교적 쉽게 측정할 수 있는 광학적 방법에 의한 두께 측정은 10%이내에서 정확하였다. 필름 증착속도는 1nm/170 laser pulses 이 되었다. 증착시 기판의 온도는 약 15℃ 상승하여 PLD 방법은 상온 증착임을 확인하였다.

광학적 방법에 의해 흡수계수를 계산하였으며 그 흡수계수로부터 필름의 밴드갭을 구하였더니 0.66eV와 1.64eV를 얻었다. 타겟 위에 집광된 레이저 피크세기가 커질수록 두 밴드갭 사이의 에너지 차가 작아짐을 알 수 있었다. 또한 높은 밴드갭의 에너지가 2.2eV가 되었다.

필름의 AFM 상으로부터 필름의 surface roughness는 약 50nm가 되었으며 필름의 두께는 280nm 이었는데 이같이 roughness가 큰 이유는 플라즈마 발생시 수반되는 shock wave와 타겟의 열적인 성질에 의해 PLD 방법의 단점이라 할 수 있는 droplet에 의해 생긴 것이라 생각되며 이 droplet을 제거하여 roughness가 작은 필름을 만드는 연구를 계획 중에 있다. 다이아몬드 낱알의 크기는 그림8로부터 약 200nm 크기로 관측되었는데 이는 보통문헌에 발표된 값인 50nm 보다 상당히 큰값이다.

참 고 문 헌

[1] 1993년~현재까지의 Physics Abstracts 논문 조사.
 [2] *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, eds. D. B. Chrisey and G. K. Hubler, (Wiley, New York, 1994) p. 1.
 [3] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, H. J. Scheibe, S. Voellmar, B. Schultrich, A. Breskin, R. Chechik, E. Shefer, D. Bacon, R. Kalish, and A. Hoffman, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 687 (1997).
 [4] Private communications with C. B. Collins at University of Texas at Dallas, PLD 박막을 처음에는 Amorphic 최근에는 Nanophase diamond라 불림.
 [5] M. C. Polo, J. Cifre, G. Sánchez, R. Aguiar, M. Varela, and J. Esteve, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 780 (1995).
 [6] F. Davanloo, E. M. Juengerman, D. R. Jander, T. J. Lee, and C. B. Collins, *J. Mater. Res.* **5**, 2398 (1990).
 [7] F. Davanloo, E. M. Juengerman, D. R. Jander, T. J. Lee, and C. B. Collins, *J.*

Appl. Phys. **66**, 2081 (1990).
 [ref 08] A. A. Voevodin, M. S. Donley, J. S. Zabinski, and J. F. Bultman, *Surf. Coat. Technol.* **77**, 534 (1995).
 [9] J. J. Cuomo, D. L. Pappas, J. Bruley, J. P. Doyle, and K. L. Saenger, *J. Appl. Phys.* **70**, 1706 (1995).
 [10] A. A. Voevodin, S. J. P. Laube, S. D. Walck, J. S. Solomes, M. S. Donley, and J. S. Zabinski, *J. Appl. Phys.* **78**, 4123 (1995).
 [11] (a) A. A. Voevodin and M. S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* **82**, 213 (1996).
 [12] (b) *Synthetic Diamond : Emergin CVD Science and Technology*, ed. K. E. Spear and J. P. Dismukes, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994) Chap. 5.
 [13] F. Davanloo, H. Park, and C. B. Collins, *J. Mater. Res.* **11**, 2042 (1996).
 [14] unpublished data.
 [15] M. M. M. Bilek, M. Chhowalla, M. Weiler, and W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* **79**, 1287 (1996).
 [16] J. M. Hendron, C. M. O. Mahony, T. Morrow, and W. G. Graham, *J. Appl. Phys.* **81**, 2131 (1997).
 [17] 홍진수, 채희백, 한용진, 이태기, 이수빈, 정재훈, 1998년 고려대학교 춘계 물리학회 발표.
 [18] *Plasma Diagnostics*, edited by W. Lochte-Holtgreven (AIP Press, New York, 1995), Chapt. 11.
 [19] E. A. Brinkman, K. R. Stalder, and J. B. Jeffries, *J. Appl. Phys.* **81**, 1093 (1997).
 [20] T. Sato, S. Furuno, S. Iguchi and M. Hanabusa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1487 (1987).
 [21] S. S. Wagal, E. M. Juengerman, and C. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 187 (1988).
 [22] J. Krishnaswamy, A. Rengen, J. Narayan, K. Vedam, and C. J. McHargue, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2455 (1989).
 [23] P. T. Murray and D. T. Peeler, *Laser Ablation ; Mechanisms and Applications - II*, 2nd Int. Conf. ed. by J. C. Miller and C. B. Geohegan, p. 359 (1993).