

Characteristics of diamond-like nanocomposite films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition

Won Jae Yang[†] and Keun Ho Auh

Ceramic Processing Research Center(CPRC), Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received December 10, 2002)

(Accepted January 10, 2003)

Abstract The diamond-like nanocomposite (DLN) thin films were deposited on Si substrates using $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}/\text{H}_2/\text{Ar}$ gas mixtures as source gases by the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The chemical structure and microstructure of grown films were investigated and their tribological properties were evaluated by a ball-on-plate type tribometer. The deposited DLN films mainly consisted of diamond-like a-C:H and quartz-like a-Si:O networks. The DLN films had a good agreement with tribological coating applications due to their extremely low friction coefficients and low wear rates.

Key words Diamond-like nanocomposite, PECVD, Chemical structure, Friction coefficient

플라즈마 화학기상증착에 의해 성장된 유사 다이아몬드 나노복합체 박막의 특성 평가

양원재[†], 오근호

한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(2002년 12월 10일 접수)

(2003년 1월 10일 심사완료)

요약 $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}/\text{H}_2/\text{Ar}$ 가스 혼합물을 출발 반응원료로 하여 플라즈마 화학기상증착법으로 Si 기판 위에 유사 다이아몬드 나노복합체(diamond-like nanocomposite, DLN) 박막을 증착하였다. 성장된 막의 화학구조와 미세구조를 확인하였으며 막의 마모특성을 평가하였다. 증착된 DLN 막은 다이아몬드와 유사한 a-C:H 구조와 실리카와 유사한 a-Si:O 구조가 네트워크 형태로 구성되어 있음을 확인하였으며 극도로 낮은 마모계수와 마모속도를 나타내어 내마모 코팅용 보호막으로의 응용에 적합한 것으로 나타났다.

1. 서론

유사 다이아몬드 탄소(diamond-like carbon, DLC) 박막은 비정질 탄소 코팅재료로서 우수한 경도와 탄성, 재료와 접촉시 발생하는 낮은 마모와 마찰 특성, 산성 용액에 대한 화학적 저항성, 적외선 영역에서의 높은 광투과성과 같은 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 현재까지 광학적 보호막 혹은 마모에 대한 보호막 등으로 활용되고 있다[1-3]. 그러나 DLC 막은 열적으로 불안정하여 고온에서 흑연화가 쉽게 발생하여 기계적 물성이 감소되는 한계점으로 인해 고온에서 활용하기에 부적합하며 기

판과 막사이의 높은 내부 압축응력으로 인하여 부착력에 문제점이 드러나는 등 산업적 응용에 있어 다양한 범위에 걸친 보호막 코팅재료로서의 활용에 한계점을 가지고 있다[4, 5].

이러한 문제점을 극복하기 위하여 DLC 막에 Si, O, B, F, N 등의 원소를 첨가하거나 전이금속을 도핑함으로써 열적 안정성의 증진과 내부 응력의 감소를 시도하려는 연구가 진행되어 왔다[5, 6]. 문제점 해결방안의 하나로써 최근 유사 다이아몬드 나노복합체(diamond-like nanocomposite, DLN) 박막이 개발되었다[7]. 이 재료는 다이아몬드/실리카와 유사하지만 비정질상의 구조를 가지고 있으며 탄소가 sp^3 결합(다이아몬드 결합)을 가지고 있다는 점에서 다이아몬드와 유사하지만 실리콘 구조가 존재하기 때문에 일반적인 다이아몬드 박막 혹은 DLC 박막과 구별된다고 할 수 있다. 즉, DLC 구조가 막의

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-2290-0543
Fax: +82-2-2299-2884
E-mail: wjyang@ihanyang.ac.kr

소지 역할을 하며 Si-O 구조가 첨가제로 존재하여 복합체 막을 형성하고 있다. 이 재료는 DLC 박막의 특성을 나타냄과 동시에 화학적, 열적으로 우수한 안정성을 나타낸다. 따라서 고온환경에서 보호막 코팅재료로서의 응용이 가능하다. 또한 기판과 막 사이에 낮은 응력을 나타내기 때문에 다양한 기판재료에 대하여 우수한 부착력을 나타내며 극도로 낮은 마모계수 등을 나타내는 등 우수한 마찰 저항성을 갖고 있고 광학적 성질을 조절하는 것이 가능하여 광소자 보호막으로 활용하는데 유리하다. 따라서 DLN 막의 응용범위는 공업용 공구에서부터 부식 및 침식에 대한 저항과 마모 저항뿐 아니라 자동차 엔진과 같은 극한 환경에서의 보호막 코팅재료에 이르는 다양한 활용 범위를 나타낸다.

본 연구에서는 $CH_4/(C_2H_5O)_4Si/H_2/Ar$ 가스 혼합물을 출발 반응원료로 하여 플라즈마 화학기상증착법으로 DLN 막을 Si 기판 위에 증착하였고 성장된 DLN 막의 화학구조 및 미세구조와 마모 특성을 평가하였다. 유사 다이아몬드 탄소 박막의 물성은 탄소의 화학결합 상태에 따라 그 물성이 크게 좌우된다. 이러한 박막의 화학결합 상태 및 화학구조를 해석하는데 있어 Raman 분광법은 매우 유용한 분석법으로서 널리 사용되어져 왔다. 그러나 이에 대하여 상이한 결과가 보고되어[4, 5, 8, 9] 박막의 화학구조-물성간의 정확한 상관관계를 규명할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서 얻어진 유사 다이아몬드 박막의 구조-물성간의 상관관계를 Raman 분석을 통하여 조사하였다.

2. 실험 과정

본 연구에서 사용된 플라즈마 화학기상증착(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 시스템의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. PECVD 시스템은 캐패시터브형의 플라즈마 반응기로 이루어져 있으며 13.56

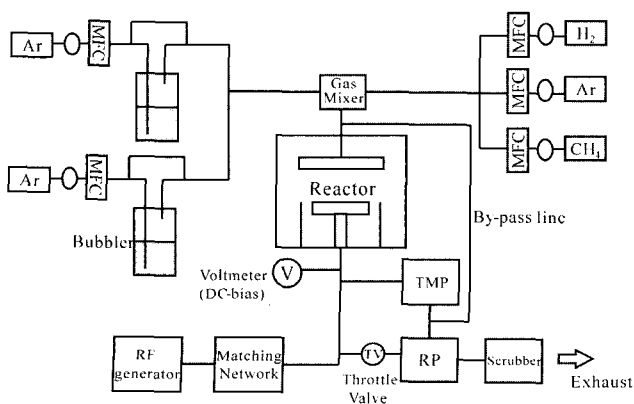


Fig. 1. Schematic diagram of PECVD apparatus used in this study.

MHz의 RF 전원공급 장치에 의해 유도되는 비대칭 플라즈마 반응기로 이루어져 있다. RF 전원공급 장치가 하부전극에 연결되어 있고 상부전극과 하부전극의 크기 차이에 의한 비대칭성 때문에 플라즈마 반응기의 하부전극에 음전하의 바이어스 전압($-V_{dc}$)이 자체적으로 발생하게 된다. RF 전원공급 장치와 하부전극 사이에 연결된 DC-전압계를 이용하여 바이어스 전압을 측정하였고 반응관은 로터리 펌프와 터보펌프에 의해 배기되었다. 반응관의 압력을 일정하게 유지하기 위하여 throttle 밸브를 반응관에 설치하였다. 반응원료는 상부전극에 설치된 shower head 형태의 분배기에 의해 균일하게 공급되어 기판 표면에 도달하게 하였다. 또한 액상의 원료를 공급하기 위하여 bubbler 시스템을 설치하였다.

증착을 위해 사용된 기판은 <100> 방향의 p-type Si 웨이퍼를 사용하였고 탄소와 실리콘을 공급하기 위한 반응원료는 methane(CH_4)과 액상원료인 tetraethylorthosilicate(TEOS, $(C_2H_5O)_4Si$)를 각각 사용하였다. 액상의 반응원료를 반응관으로 이송하기 위한 carrier 가스로 Ar를 이용하였다. 반응원료의 유량은 carrier Ar 가스의 유량, 액상원료를 담고 있는 bubbler의 온도에 의해 정해지는 액상원료의 증기압에 의해 결정되었다. Carrier Ar 가스의 유량은 10 sccm으로 설정하였고 bubbler 온도는 $50^\circ C$ 로 고정시켰다. 이때, 액상 반응원료의 증기압은 약 3.3 kPa이었다. CH_4 가스의 유량은 5 sccm으로 설정하였고 반응관으로 직접 유입되는 H_2 가스의 유량은 50 sccm으로 설정하였다. 증착을 위한 바이어스 전압은 200~400 V의 범위로 설정하였고 반응관의 압력은 20 Pa로 일정하게 유지하여 1시간 동안 증착하였다.

기판을 반응관 안에 장입하기 전에 아세톤으로 초음파 세척한 후 초순수수(deionized water)로 세척하였다. 세척된 기판을 반응관에 장입한 후 로터리 펌프와 터보 펌프를 통해 반응관을 배기시켰다. 이때 반응관의 base 압력은 약 6.6×10^{-4} Pa이었다. 증착하기 전 최종적으로 기판의 표면을 10분 동안 H_2 플라즈마 식각 처리하였다.

증착된 막의 화학구조는 Fourier Transform Infrared Spectrometer(FT-IR)과 Raman spectrometer로 분석하였다. $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 FT-IR 측정이 이루어졌다. Raman 측정을 위한 광원으로 514.4 nm 파장의 빛을 방출하는 Ar 이온 레이저를 사용하였으며 $1000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 Raman 측정이 이루어졌다. 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 이용하여 막의 결정상과 미세구조를 확인하였다. 막의 마모계수는 ball-on-plate 형태의 마모시험기를 이용하여 측정하였다. 54.4 mm/sec의 속도로 왕복운동하며 움직이는 plate에 막을 위치시킨 후 WC 볼을 막의 표면에 접촉시킨 다음 5 N의 수직하중이 볼에 가해졌다. WC 볼은 직경 1.27 cm의 크기였으며 경도는 15 GPa이고 6%의 Co

가 함유되었다. 마모 시험은 실온, 대기중에서 시행하였다. 막의 마모계수는 수직하중에 대한 마찰력의 비이기 때문에 마모시험 동안 막에 발생하는 마찰력을 측정함으로써 얻어낼 수 있었다. 막의 마모속도는 profilometry로 마모영역의 단면적을 측정함으로써 계산하였다. 즉, 마모속도는 마모시험동안 마모된 부피를 가해진 하중과 불의 전체 이동거리로 나누어서 계산하였다. 마모시험 후의 막의 표면은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

증착된 DLN 막의 바이어스 전압에 따른 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 주된 흡수밴드로 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 범위의 Si-O stretching, $3000\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 범위의 C-H stretching, 800 cm^{-1} 영역의 Si-C stretching이 나타남을 알 수 있다. 또한 1650 cm^{-1} 영역에서 매우 약한 C=C stretching에 관한 흡수 밴드가 나타남을 알 수 있는데 이러한 흡수밴드는 non-graphite 결합을 나타낸다고 알려져 있다[10]. $3100\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타난 C-H 흡수밴드는 4면체 기하구조를 가지는 다이아몬드 결합, 즉 sp^3 결합 탄소에서 나타나는 전형적인 피크이다. 이 흡수밴드는 2870 cm^{-1} 에서 나타나는 대칭성의 CH_2 stretching, 2920 cm^{-1} 에서 나타나는 비대칭의 CH_2 stretching, 2965 cm^{-1} 에서 나타나는 비대칭 CH_3 stretching을 포함하고 있다. 또한 3000 cm^{-1} 와 3060 cm^{-1} 에서 나타나는 C-H stretching은 평면 기하구조를 가지는 graphite 결합과 관계되는 sp^2 결합 탄소에 의한 피크이다. 이러한 C-H 흡수밴드와 Si-O 흡수밴드는 증착된 막이 주로 C:H와 Si:O의 네트워크로 구성되어 있음을

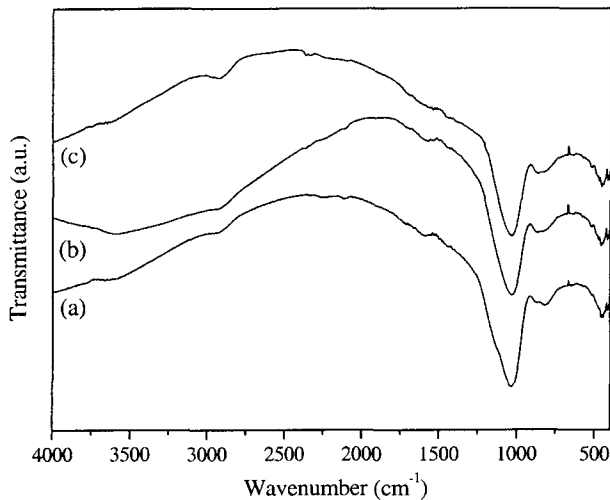


Fig. 2. FT-IR spectra of DLN films deposited at various bias voltages: (a) -200 V, (b) -300 V and (c) -400 V.

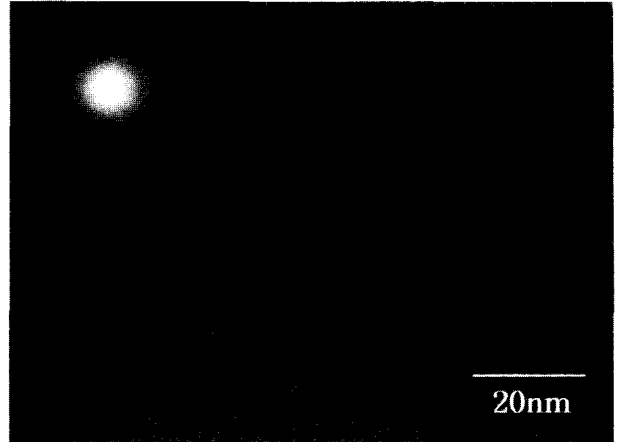


Fig. 3. TEM micrograph of DLN film deposited on Si substrate.

확인할 수 있다.

Fig. 3은 Si 기판 위에 증착된 DLN 막의 TEM 사진을 나타낸다. DLN 막의 전자회절 패턴을 살펴보면 막 내에 원자들의 규칙성을 나타내는 회절패턴의 모양이 산만하게 흩어진 형태의 회절패턴을 나타내는 것으로 보아 막 내에 규칙적인 원자 배열이 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 증착된 막에 결정상은 존재하지 않음을 알 수 있기 때문에 증착된 막은 비정질상과 일치함을 알 수 있다. 또한 막은 나노 크기의 클러스터가 무질서하게 네트워크 형태로 갖추어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 증착된 DLN 막의 바이어스 전압에 따른 Raman 스펙트럼을 나타낸다. $1000\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 완만한 비대칭 피크가 나타나는데 이는 비정질 탄소 막에서 나타나는 전형적인 Raman 피크이다. 이러한 Raman 스펙트럼은 curve-fitting을 통해 D와 G로 분리하였다. 흑연 단결정의 Raman 분석에 따르면 1580 cm^{-1} 영역에서 날카로운 하나의 피크가 나타나는데 이 피크는 흑연층의 E_{2g} C-C 진동모드에 의해 나타나며 이를 G 피크라 부른다. 다결정 흑연과 비정질 탄소의 경우 G 피크 이외에 1350 cm^{-1} 영역에서 하나의 피크가 더 나타나는데 이는 정렬된 흑연 구조의 결합각이 무질서해져서 흑연층의 장범위 대칭성이 사라지기 때문에 나타나게 된다. 이를 D 피크라 부르며 통상 200 \AA 미만의 유한한 크기를 갖는 작은 흑연 결정체내에서 A_{1g} 진동모드에 의해 나타난다[11, 12].

이러한 D와 G 피크의 위치는 막의 제조방법에 따른 구조적 차이, Raman 광원, Gaussian curve-fitting 방법에 따라 차이가 나타날 수 있다. 일반적으로 D 피크와 G 피크의 위치와 강도는 막내의 sp^3/sp^2 비율과 관계되어 있는데 이는 유사 다이아몬드 막의 기계적 성질과 전기적 성질을 결정하는데 중요한 요소가 된다. 일반적으로 π 결합을 하고 있는 sp^2 결합은 전기적 성질을 제어하고 σ 결합을 하고 있는 sp^3 결합은 기계적 성질을

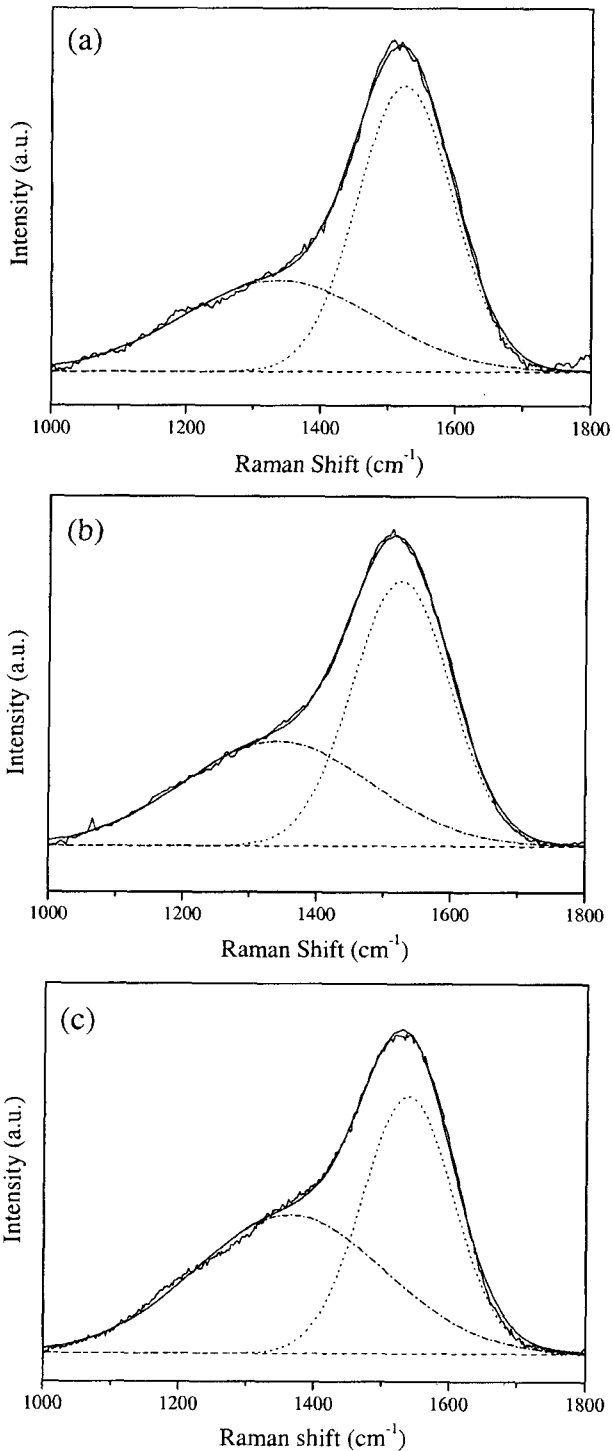


Fig. 4. Raman spectra of DLN films deposited at various bias voltages: (a) -200 V, (b) -300 V and (c) -400 V. Raman spectra were deconvoluted into Gaussian D and G peaks by curvefitting.

제어한다고 알려져 있다[1]. 따라서 이러한 D 피크와 G 피크의 위치 및 강도 비는 증착된 막의 물리적 성질에 큰 영향을 미치게 된다.

Fig. 4에 나타난 DLN 막의 Raman 스펙트럼을 curve-fitting하여 얻어진 D 피크와 G 피크의 Gaussian 분석

Table 1

Gaussian analysis of Raman spectra deconvoluted into the D and G peaks

Film	ν_D (cm^{-1})	Γ_D (cm^{-1})	ν_G (cm^{-1})	Γ_G (cm^{-1})	I_D/I_G
DLN (-200 V)	1337	286	1524	141	0.65
DLN (-300 V)	1341	279	1526	145	0.76
DLN (-400 V)	1367	281	1545	128	1.21

결과를 Table 1에 나타내었다. 바이어스 전압이 증가함에 따라 G 피크 위치는 높은 파수쪽으로 약간 이동하는 것으로 나타났다. 또한 D 피크와 G 피크의 강도 비(I_D/I_G)는 증가하는 것으로 나타났다. Robertson 등[13]은 비정질 탄소에 대하여 sp^2 로 결합되어 있는 탄소 클러스터가 sp^3 로 상호 연결되어 있는 구조모형을 보고하였다. 또한 Cho 등[14]은 비정질 탄소에는 흑연 미소결정체만이 존재한다고 보고하였다. 이러한 두가지 관점에서 D 피크 강도의 증가는 비정질 탄소내에서 sp^2 로 결합된 탄소 클러스터인 흑연 미소결정체의 증가와 일치함을 알 수 있다. 이는 흑연 미소결정의 부피가 증가하는 것에 기인한다. 또한 비정질 탄소에서 sp^3 로 결합된 원자 수의 증가는 G 피크의 위치를 낮은 파수로 이동시키며[15]

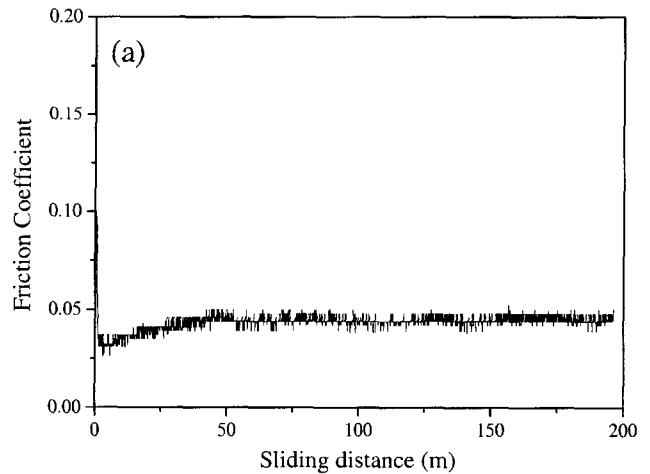


Fig. 5. (a) Friction coefficient of DLN film measured by ball-on-plate type tribometer and (b) worn surface morphology of DLN film after the wear test.

I_D/I_G 값의 증가는 막 내에서 흑연 양의 증가를 반영한다 [9]고 보고되었다. 따라서 바이어스 전압이 증가함에 따라 G 피크가 높은 파수로 이동함과 I_D/I_G 가 증가한다는 것은 막 내에서 sp^2 결합 탄소의 비율이 높아짐을 의미하며 이에 따라 막의 기계적 물성이 감소할 것으로 사료된다.

Fig. 5(a)는 마모시험을 통해 얻어진 DLN 막의 마모계수를 나타낸다. 증착된 DLN 막은 0.04~0.05 범위의 극히 낮은 마모계수를 나타내었다. 마모시험 초기에 마모계수가 일시적으로 약간 상승하였다가 감소하는 경향을 볼 수 있는데 이는 막과 볼의 초기 접촉시 마찰력이 일시적으로 크게 발생하여 나타나는 현상으로 사료되며 이후 막과 볼 사이에 일정한 마찰력의 값을 나타내어 비교적 일정한 마모계수를 나타내고 있음을 알 수 있다. DLN 막의 마모속도는 약 $5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 로 나타났다. 일반적으로 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 이하의 마모속도는 마모 코팅재료로서 적합한 것으로 간주한다[16]. 따라서 증착된 DLN 막은 마모 저항 코팅용 보호막으로의 응용에 적합한 것으로 사료된다. Fig. 5(b)는 마모 시험후의 표면상태를 SEM으로 관찰한 모습이다. 간헐적으로 마모흔을 관찰할 수 있지만 마모 시험후에도 막의 표면은 평탄한 양상을 보였다. 따라서 증착된 DLN 막은 일정하고 안정적인 코팅 내구력을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

$\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}/\text{H}_2/\text{Ar}$ 가스 혼합물과 CH_4/H_2 가스 혼합물을 출발 반응원료로 하여 플라즈마 화학기상증착법으로 DLN 막을 Si 기판 위에 증착하였다. FT-IR, Raman, TEM 분석을 통해 증착된 DLN 막은 유사 다이아몬드 a-C:H과 유사 실리카 a-Si:O로 구성되어 있음을 확인하였다. 성장된 막에 대한 Raman 스펙트럼의 Gaussian 분석 결과 바이어스 전압의 증가에 따라 G 피크 위치와 I_D/I_G 값이 증가하였다. 따라서 증착된 DLN 막은 바이어스 전압이 증가함에 따라 흑연화로의 구조적 전이가 발생함을 알 수 있었다. DLN 막의 마모계수는 0.04~0.05 범위의 극도로 낮은 값을 나타내었으며 마모속도는 약 $5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 의 값을 나타내었다. 따라서 극도로 낮은 마모계수와 10^{-7} 차수에 달하는 마모속도를 갖는 DLN 막은 마모 저항 코팅용 보호막으로의 응용에 적합한 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2000년 한양대학교 교내연구비 지원으로

연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. Robertson, Diamond-like carbon, *Pure & Appl. Chem.* 66 (1994) 1789.
- [2] W.J. Meng and B.A. Gillispie, "Mechanical Properties of Ti-containing and W-containing Diamond-like Carbon Coatings", *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4314.
- [3] E.I. Meletis, A. Erdemir and G.R. Fenske, "Tribological Characteristics of DLC Films and Duplex Plasma Nitriding/DLC Coating Treatments", *Surf. Coat. Technol.* 73 (1995) 39.
- [4] J.H. Lee, D.S. Kim, Y.H. Lee and B. Farouk, "Mechanical Properties of a-C:H/SiO_x Nanocomposite Thin Films Prepared by Ion-assisted Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition", *Thin Solid Films* 280 (1996) 204.
- [5] W.-J. Wu and M.-H. Hon, "Thermal Stability of Diamond-like Carbon Films with Added Silicon", *Surf. Coat. Technol.* 111 (1999) 134.
- [6] F. Demichelis, C.F. Pirri and A. Tagliaferro, "Influence of Silicon on the Physical Properties of Diamond-like Films", *Mater. Sci. Eng. B* 11 (1992) 313.
- [7] V.F. Dorfman, "Diamond-like Nanocomposite (DLN)", *Thin Solid Films* 212 (1992) 267.
- [8] V. Palshin, E.I. Meletis, S. Ves and S. Logothetidis, "Characterization of Ion-beam-deposited Diamond-like Carbon Films", *Thin Solid Films* 270 (1995) 165.
- [9] F.L. Freire, Jr., C.A. Achete, G. Mariotto and R. Canteri, "Amorphous Nitrogenated Carbon Films: Structural Modifications Induced by Thermal Annealing", *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 3048.
- [10] M.P. Nadler, T.M. Donovan and A.K. Green, "Thermal Annealing Study of Carbon Films Formed by the Plasma Decomposition of Hydrocarbons", *Thin Solid Films* 116 (1984) 241.
- [11] F. Tuinstra and J.L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite", *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.
- [12] R.O. Dillon and J.A. Woollam, "Use of Raman Scattering to Investigate Disorder and Crystallite Formation in As-deposited and Annealed Carbon Films", *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3482.
- [13] J. Robertson and E.P. O'Reilly, "Electrical and Atomic Structure of Amorphous Carbon", *Phys. Rev. B* 35 (1987) 2946.
- [14] N.H. Cho, D.K. Veirs, J.W. Ager III, M.D. Rubin, C.B. Hopper and D.B. Bogy, "Effects of Substrate Temperature on Chemical Structure of Amorphous Carbon Films", *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 2243.
- [15] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M.R. Anderson, "Modeling Studies of Amorphous Carbon", *Phys. Rev. B* 30 (1984) 870.
- [16] C. Venkatraman, C. Brodbeck and R. Lei, "Tribological Properties of Diamond-like Nanocomposite Coatings at High Temperature", *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 215.