

Synthesis of transparent diamond-like carbon film on the glass by radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition

Tae Gyu Kim, Yeong Ho Shin*, Hyun Cho and Jin Kon Kim†

Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

*Division of Advanced Nuclear Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received August 6, 2012)

(Revised August 8, 2012)

(Accepted August 10, 2012)

Abstract Transparent diamond-like carbon (DLC) films were synthesized on glass using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition method from the gas mixture of CH_4 , SiH_4 and Ar. The pressure, the rf-power, $\text{CH}_4/\text{SiH}_4/\text{Ar}$ ratio, and the deposition time were 0.1 Torr, 100 W, 20 : 1 : 1, and 20 min, respectively. The optical transmittances of DLC-deposited glass and uncoated glass were compared with each other in the visible light regions. The DLC-deposited glass showed transmittance of approximately 83 % and 95 % as compared to the uncoated glass for the wavelength of 380 nm and 500 nm, respectively. The hardness and roughness of DLC-coated glass have been measured by nanoindentation and AFM, respectively. The DLC-coated glass showed a little less or similar optical transmittance compared to the uncoated glass, while the hardness of DLC-coated glass was 2.5 times higher than that of the uncoated glass. The deposited DLC film had the very smooth surface and was thicker than 150 nm after deposition for 20 min.

Key words Diamond like carbon, Transparency, Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, Hardness, Surface roughness

RF-PECVD법에 의한 투명 다이아몬드상 탄소 박막 합성

김태규, 신영호*, 조현, 김진곤†

부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 밀양, 627-706

*포항공과대학 첨단원자력공학부, 포항, 790-784

(2012년 8월 6일 접수)

(2012년 8월 8일 심사완료)

(2012년 8월 10일 게재확정)

요약 RF-PECVD(radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 이용하여 $\text{CH}_4 + \text{SiH}_4 + \text{Ar}$ 혼합 가스로부터 유리 기판 위에 투명 다이아몬드상 카본(diamond-like carbon, DLC)을 합성하였다. 공정압력과 rf-파워, $\text{CH}_4/\text{SiH}_4/\text{Ar}$ 혼합비, 그리고 증착 시간은 각각 0.1 torr, 100 W, 20 : 1 : 1, 20분이었다. DLC가 증착된 유리와 증착되지 않은 유리의 투과도를 가시광선 영역에서 비교하였고, DLC가 증착된 유리의 경도, 표면 조도와 두께를 nanoindenter와 AFM으로 측정하였다. DLC가 증착된 유리의 투과도는 증착되지 않은 유리와 비교할 때 380 nm 파장에서 약 83 %, 500 nm 이상의 파장에서는 95 % 이상 수준이었다. DLC가 증착된 유리의 경도는 증착되지 않은 유리의 약 2.5배이었다. 증착된 DLC 박막은 매우 고른 표면을 보였으며 20분 증착 후 두께는 150 nm 이상으로 나타났다.

1. 서 론

다이아몬드상 탄소(Diamond-like Carbon, DLC)는 상당량의 sp^3 결합을 가지는 비정질 탄소(a-C) 또는 수소

화 비정질 탄소(a-C:H)로 이루어진 준안정 형태의 탄소이다[1]. DLC는 전기 저항과 굴절률이 높고 화학적으로 다른 물질과 반응하지 않으며, 마찰계수가 낮고 경도가 높아 자기 디스크, 광학 소자를 비롯해 여러 분야에서 보호 코팅으로 적용되고 있다[1, 2]. 또한 다이아몬드에 비해 낮은 온도에서 합성이 가능해 기판의 제한이 거의 없고, 증착 방법과 조건에 따라 탄소 결합의 다양성과 비정질성이 변화하기 때문에 넓은 범위의 특성을 얻을

†Corresponding author
Tel: +82-55-350-5283
Fax: +82-55-350-5289
E-mail: kimjk@pusan.ac.kr

수 있는 이점이 있다.

지금까지 DLC 박막의 광학적 특성, 특히 굴절률, 광학 밴드갭, 자외선과 적외선 투과성에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔으며[1-3], DLC 박막이 지닌 적외선에 대한 높은 투과성과 가시광선에 대한 부분적 투과성을 이용하여 여러 분야에서 DLC 박막이 활용되고 있다. 대표적인 예로 DLC 박막 코팅 선글래스(Ray-Ban DiamondHard)나 바코드 스캐너 창 보호 코팅(미국 Dia-monex사)을 들 수 있다. 이러한 고경도 투명 코팅으로서의 DLC 박막의 응용 분야는 광범위하지만, 가시광선에 대한 부분적 투과성으로 인해 그 용도가 제한적이다. 가시광선 투명도가 개선된 DLC는 스마트폰 디스플레이 유리, 자동차 헤드라이트 유리와 같은 고경도와 투명도가 동시에 요구되는 분야에 활용이 가능할 것이다. 그러나 DLC 박막의 가시광선에 대한 투과성에 대한 연구는 극히 제한적이며[4, 5], 가시광선 투명도 개선에 대한 연구는 전무하다. 본 연구에서는 일반 유리 기판 위에 투명 DLC를 합성하고 기계적 특성과 투명도를 조사하였다.

2. 실험방법

DLC 박막은 RF-PECVD(radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition)법으로 증착하였다. 자세한 실험 방법은 이전에 기술한 바와 같다[6]. 먼저 모재로 사용할 일반 유리 기판을 아세트산과 에탄올 용액에 담고 20분간 초음파 세척기에서 기판 표면의 이물질이나 기름 등을 제거하였다. 세척된 유리 기판을 챔버에 장입하여 공정 압력 0.1 torr, rf power 200 W에서 Ar 기체 플라즈마를 이용 10분간 처리하여 표면의 유기 불순물을 제거하였다. 이후 20분간 진공 과정을 거쳐 Ar 기체를 제거하였다. Methane(CH_4)과 silane(SiH_4) 및 Ar 혼합 기체를 주입하여 유리 기판 위에 DLC 박막을 20분간 증착하였다. 혼합 기체의 유량은 methane 20 sccm, silane 1 sccm, Ar 1 sccm으로 유지하였고, rf power는 100 W, 공정 압력은 0.1 Torr로 진행하였다.

라만 스펙트럼은 Renishaw-2000 Raman 분광기(여기 파장 514 nm, 파워 2 mW, 대물 렌즈 50배)를 이용하여 분석하였다. DLC 박막의 경도는 CSM nanoindenter를 이용하여 측정하였다. 경도 측정 시 부하 하중은 DLC 박막의 두께가 매우 얇기 때문에 유리 기판의 영향을 최소화하기 위해 0.3 mN으로 설정하여, 20 μm 간격으로 3 \times 2 형태로 여섯 지점을 측정하였다. DLC가 코팅되지 않은 일반 유리와 강화 유리도 동일한 방법으로 경도를 측정하여 비교하였다. 유리 기판에 증착된 DLC 박막의 투과도는 380~800 nm 파장 영역에서 UV-VIS 분광기로 측정하였다[7]. DLC 박막의 두께와 거칠기는 Park System

XE-100 AFM을 이용하여 측정하였다[8]. DLC 박막의 두께는 유리 기판 위에 내열 테이프를 부착하고 DLC를 증착한 후 테이프를 제거하여 증착된 부분의 단차를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 토의

Fig. 1은 증착된 박막의 Raman 분광 분석 결과로 전형적인 a-C:H DLC 박막의 Raman 스펙트럼 형태를 보인다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 증착된 DLC 박막의 Raman 스펙트럼은 두 개의 Gaussian 피크, 즉, 1570 cm^{-1} 지점에서 뚜렷이 보이는 피크와 약 1360 cm^{-1} 지점의 폭이 넓은 피크가 중첩되어 있다고 할 수 있다. 이러한 피크들은 G(graphitic) 피크와 D(disorder) 피크에 해당하며[1, 11], 증착된 DLC 박막이 sp^2 와 sp^3 결합이 혼재된 구조를 하고 있음을 알 수 있다. sp^2 결합이 감소함에 따라 두 피크 사이의 세기 비 ($I(D)/I(G)$)가 감소하며, G 피크 위치도 감소하는 것으로 알려져 있다[9]. 그리고 이러한 sp^2 와 sp^3 결합의 상대적 양에 따라 DLC 박막의 여러 특성이 변한다. 예를 들면 DLC는 a-C:H, ta-C:H, ta-C 등 종류가 달라도 sp^2 결합 비율에 따른 광학 밴드갭의 변화는 유사한 거동을 보인다[9]. sp^2 결합 비율이 감소함에 따라 광학 밴드갭이 증가하며 0.2에서 약 3.0 eV에 이르는 것으로 보고된 바 있다[10].

증착된 DLC 박막의 투명도를 조사하기 위해 가시광선 영역에 해당하는 380~800 nm 파장 영역에서 투과도를 측정하였다. DLC가 증착된 유리와 증착되지 않은 유리에서 측정된 투과도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 DLC가 증착된 유리의 투과도는

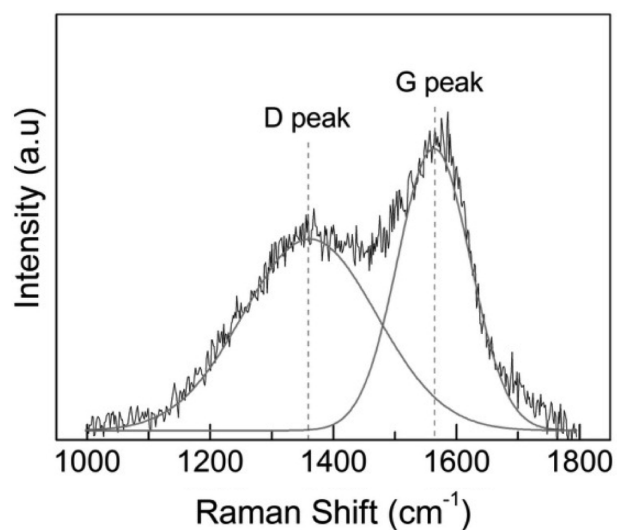


Fig. 1. Raman spectra of the DLC film deposited on a glass substrate.

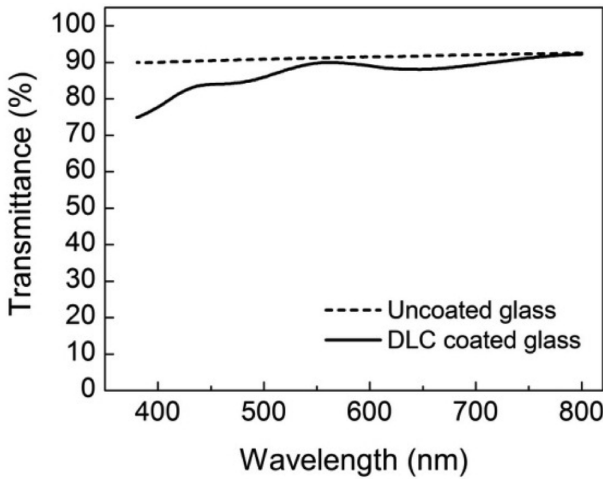


Fig. 2. Optical transmittance spectra of the DLC-coated glass and the uncoated glass.

380 nm 파장에서 일반 유리의 투과도의 83 % 정도이나 500 nm 이상에서는 일반 유리 투과도의 95 % 이상의 수준을 보인다. 이는 일반적으로 DLC가 UV 영역으로 갈수록 투과도가 감소하는 경향과 일치한다. Yamamoto 등[5]은 PET 위에 증착된 DLC 박막의 투과도가 400 nm 파장에서 증착 조건에 따라 69~86 % 정도임을 발표한 바 있다. Fig. 2에서 보면 400 nm 파장에서 투과도가 약 78 %로 중간 정도 수치를 보인다.

DLC 박막이 증착된 유리와 비교제로 DLC 박막이 증착되지 않은 일반 유리와 강화 유리의 경도를 나노인덴터로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. DLC 박막이 증착된 유리의 평균 경도는 Hv 1408.0이고, DLC 박막이 증착되지 않은 일반 유리와 강화 유리의 평균 경도는 각각 Hv 583.3, Hv 932.6이다. DLC 박막이 증착된 유리가 일반 유리에 비해 약 2.5배 경도가 향상되었으며, 강화 유리에 비해서도 1.5배 이상의 경도가

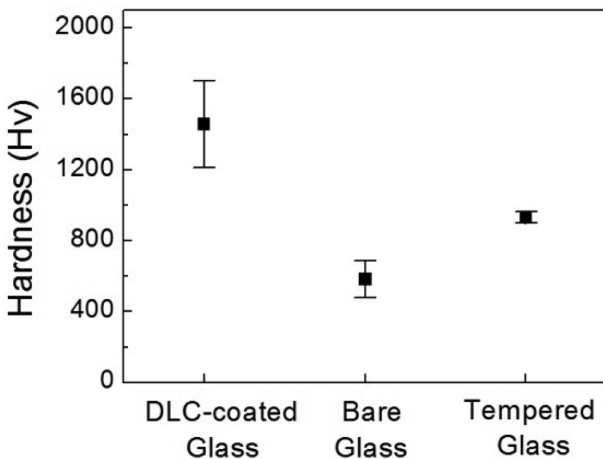


Fig. 3. Hardness of the DLC-coated glass, bare glass and tempered glass.

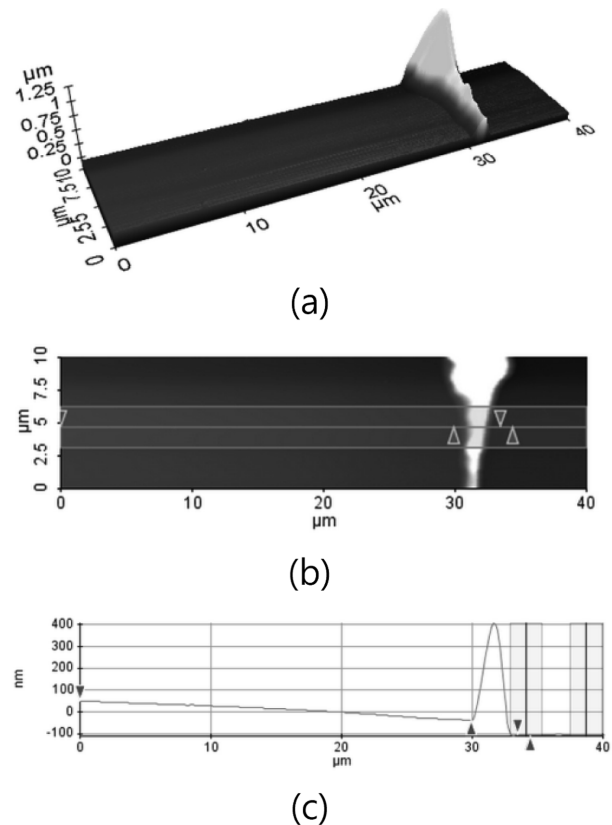


Fig. 4. AFM (a) 3D, (b) 2D images and (c) line profile of the DLC coated glass for film thickness measurement.

향상된 것을 확인할 수 있었다.

증착된 DLC 박막의 두께를 AFM으로 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 $40 \times 10 \mu\text{m}^2$ 영역을 측정한 AFM 3D 결과로 가로 30 μm 지점에서 보이는 돌출부 오른쪽이 내열 테이프가 제거된 영역이고, 왼쪽이 DLC가 증착된 영역이다. Fig. 4(a)에서 보이는 돌출부는 내열 테이프 제거 후에도 남아 있는 내열 테이프 단면에 증착된 DLC이다. 내열 테이프가 제거된 부분과 DLC가 증착된 부분의 단차를 측정하기 위해 측정 영역 세로 중간 지점을 가로 방향으로 line profiling하였다. Fig. 4(b)는 AFM 2D 형상도로 line profile 측정이 진행된 위치를 나타내고 있으며, 하얗게 보이는 부분이 3D 형상도에서 돌출부로 보이는 부분이다. Fig. 4(c)는 측정된 line profile이다. Fig. 4(c)에서 삼각형으로 표시된 두 지점간의 단차는 70 nm이고, 역삼각형으로 표시된 두 지점간의 단차는 156 nm이다. 삼각형으로 표시된 지점은 내열 테이프의 영향으로 DLC 증착이 방해된 점과 장비의 측정 길이가 최대 40 μm 인 점을 고려할 때, 본 연구에서 증착된 DLC 박막의 두께는 150 nm 이상이라 할 수 있다.

Fig. 5는 증착된 DLC 박막의 표면 조도를 조사하기 위해 AFM으로 측정한 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 영역의 AFM 상이

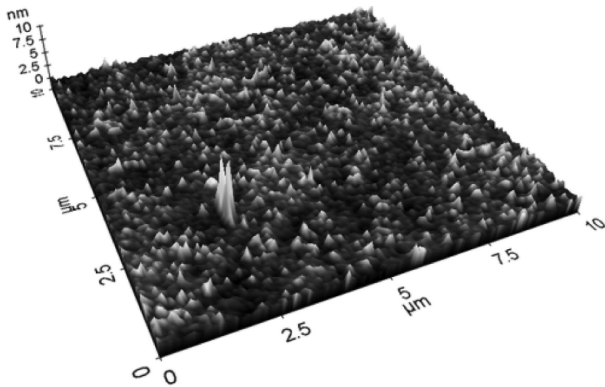


Fig. 5. AFM image of the DLC coated glass.

다. Fig. 5에 보는 바와 같이 이물질로 보이는 부분을 제외하고 측정 영역이 매우 고른 표면을 보이고 있으며, 표면 조도는 Ra 0.350 nm로 측정되었다.

4. 결 론

유리 기판 위에 투명 다이아몬드상 카본(diamond-like carbon, DLC)을 $CH_4 + SiH_4 + Ar$ 혼합 가스로부터 RF-PECVD(radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 이용하여 합성하였다. 공정 압력과 rf-파워는 0.1 Torr와 100 W로 유지하였고, $CH_4/SiH_4/Ar$ 혼합비는 20 : 1 : 1(sccm), 증착 시간은 20분이었다. 증착된 DLC는 라만 분광 분석 결과 G 피크가 1570 cm^{-1} , D 피크가 1360 cm^{-1} 에서 나타난 전형적인 a-C : H DLC로 확인되었다. DLC가 증착된 유리의 투과도는 증착되지 않은 유리와 비교할 때 380 nm 파장에서 약 83 %, 500 nm 이상의 파장에서는 95 % 이상의 수준을 보였다. DLC가 증착된 유리의 경도는 Hv 1408이었고 증착되지 않은 유리의 경도 Hv 583.3에 비해 약 2.5배이었다. 이러한 결과로부터 고경도와 높은 투과도를 동시에 가지는 DLC 코팅 표면의 합성이 가능함을 확인할 수 있다. 증착된 DLC 박막의 표면 거칠기는 Ra 0.35 nm로 매우 고른 표면을 보였으며, 20분 증착한 후 150 nm 이상의 두께를 얻을 수 있었다. 공정 가스 비율과 공정 조건을 변화시킴으로써 가시광선 저파장 영역에서 투과도가

개선된 DLC 박막의 합성도 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", Mater. Sci. Eng. R 37 (2002) 129.
- [2] A. Grill, "Electrical and optical properties of diamond-like carbon", Thin Solid Films 355-356 (1999) 189.
- [3] Y. Lifshitz, "Diamond-like carbon; present status", Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 1659.
- [4] M. Hwang and C. Lee, "Effect of oxygen and nitrogen addition on the optical properties of diamond-like carbon films", Mater. Sci. Eng. B 75 (2000) 24.
- [5] S. Yamamoto, H. Kodama, T. Hasebe, A. Shirakura and T. Suzuki, "Oxygen transmission of transparent diamond-like carbon films", Diamond Relat. Mater. 14 (2005) 1112.
- [6] K.C. Jand and T.G. Kim, "Tribological characteristics of Si-diamond-like carbon films in a condition with carbon nanotube ink lubricant", Kor. J. Mater. Res. 21 (2011) 3.
- [7] S.K. Kim, Y.K. Ahn, J.G. Seo, J.G. Kim and J.W. Park, "A study on the metamictization and color change in zircon by spectroscopic analysis", J. Korea Crystal Growth and Crystal Technology 20 (2010) 12.
- [8] J.C. Park, B.W. Lee, B.I. Kim and H. Cho, "Fluorine-based inductively coupled plasma etching of ZnO film", J. Korea Korea Crystal Growth and Crystal Technology 21 (2011) 230.
- [9] A.C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", Phys. Rev. B 61 (2000) 14095.
- [10] R.H. Jarman, G.J. Ray, R.W. Standley and G.W. Zajac, "Determination of bonding in amorphous carbon films: A quantitative comparison of core-electron energy-loss spectroscopy and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy", Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1065.
- [11] J. Robertson, "Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon", Phys. Rev. B 53 (1996) 16302.