

보론 도핑 여부에 따른 DLC 박막의 레이저 가공 특성 변화 연구

손예진*** · 최지연** · 김태규***†

*부산대학교 나노융합기술학과, **한국기계연구원 광응용기계연구실,
***부산대학교 나노메카트로닉스공학과

A Study on the Characteristics of Laser Processing in the DLC Thin Film according to Boron Doped Content

Ye-Jin Son***, Ji-yeon Choi**, Tae-Gyu Kim***†

*Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**Department of Laser and Electron Beam Application, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM),
156 Gajeongbuk-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-343, Korea

***Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

Abstract Diamond Like Carbon (DLC) is a metastable form of amorphous carbon that have superior material properties such as high mechanical hardness, chemical inertness, abrasion resistance, and biocompatibility. Furthermore, its material properties can be tuned by additional doping such as nitrogen or boron. However, either pure DLC or doped DLC show poor adhesion property that makes it difficult to apply contact processing technique. Therefore we propose ultrafast laser micromachining which is non-contact precision process without mechanical degradation. In this study, we developed precision machining process of DLC thin film using an ultrafast laser by investigating the process window in terms of laser fluence and laser wavelength. We have also demonstrated various patterns on the film without generating any microcracks and debris.

(Received July 3, 2019; Revised July 12, 2019; Accepted July 22, 2019)

Key words : Boron Doped DLC(B-DLC; 보론 도핑 DLC), Ultrafast laser micromachining(극초단 레이저 가공)

1. 서 론

DLC는 Diamond Like Carbon의 약자로서 Amorphous Carbon이라고 불린다. DLC는 다이아몬드와 유사한 물성 특성을 가지고 있으며 고경도, 내마모성, 내화학성, 생체적합성 등의 우수한 성질을 가지고 있다[1]. DLC는 다이아몬드의 고온, 고압 합성법과는 달리 상대적으로 낮은 온도($\geq 200^\circ\text{C}$)에서 합성되어지기 때문에 모재의 제한을 받지 않으며, 비정질(amorphous) 형태로 인해 평활도가 좋아 마찰운동 습동부나 금형부품 등 다양한 용도로 사용되어지고 있다. 그러나 DLC는 주된 결합인 sp^2 와 sp^3 결합의 혼재로 인해 높은 전기 절연성을 가지고 있기 때문에 전자 반도체 소자 부품으로는 응용할 수가 없다. 최근에는 많은 연구자들이 DLC에 전기전도성을 부

과하기 위하여 제 3의 원소를 통해 전도성을 추가하는 연구를 진행하고 있다[2-3]. DLC 박막은 증착할 때 발생하는 잔류응력으로 인해 부착력이 감소하여 박리가 쉽게 일어나는 문제가 발생한다[4]. 이는 절단, 천공 등 가공을 수행할 때 크랙이나 잔여물로 인한 품질의 저하를 유발하여 기계적 가공의 한계를 가져온다. 이러한 문제들로 인해 DLC 박막을 전자 소자, 부품 산업의 미세가공분야에 이용하기 어렵다, 또한 DLC 박막은 고경도 물질이기 때문에 기계적 가공이 어려운 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 본 연구에서는 비접촉식 정밀 가공법 중 하나인 극초단 레이저를 사용하여 DLC 박막에 대한 정밀 가공 공정을 연구하였다. 다양한 물성을 가진 DLC 박막 별로 최적의 가공 공정을 도출하기 위해 일반 DLC와 보론이 첨가된 DLC(이하 B-DLC) 박막의 레이저

†Corresponding author. E-mail : tgkim@pusan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. B-DLC deposition conditions

Sample	#1	#2	#3	#4	#5
Gas (sccm)	CH ₄	B ₂ H ₆ /CH ₄	B ₂ H ₆ /CH ₄	B ₂ H ₆ /CH ₄	B ₂ H ₆ /CH ₄
Gas ratio (%)	100	10	20	30	40
RF Power (W)	300	300	300	300	300
Vacuum Pressure (Torr)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Deposition Time (Min.)	60	60	60	60	60

가공 임계점을 측정하고 DLC 박막의 광학적, 전기적 물성 변화에 따른 레이저 가공 특성과 윈도우 변화에 따른 경향성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 보론 도핑(B-DLC) 박막 합성 실험

본 연구에서 사용한 B-DLC 합성장비는 RF-PECVD(Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition)이다. 기판 소재는 레이저 가공 특성을 조사하고 투과율 측정과 DLC 박막의 가공 특성을 분석하기 위해 사파이어 기판과 Si wafer 기판 두 종류를 사용하였고 동일 조건으로 B-DLC 박막을 증착하였다.

기판의 불순물을 제거하기 위해 증착 전에 Aceton, Ethanol, DI water 순으로 각각 10분씩 초음파 세척을 실시하였다. 세정 후 남겨진 잔여물을 완전히 제거해주기 위해 챔버 내에 기판을 고정시킨 후 Ar gas 30 sccm, RF Power는 300 W, 진공압력은 0.02 torr 상태에서 10분 동안 전처리 하고 보론의 도핑 양을 각 조건 당 10 sccm 씩 증가시키면서 시편을 제작하였다. 이때 사용한 보론 가스는 Diborane(B₂H₆)이며, H₂ 가스에 95% Dilute한 상태이다. 이때의 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2 레이저 가공 임계값 측정 방법

레이저 가공시 공정 윈도우는 파장에 따른 재료의 물리적 특성에 따라 달라진다. 그러므로 가공이 개시되는 레이저 가공 임계값을 정확히 측정하여 가공 공정 윈도우를 찾는 일은 매우 중요하다. 레이저 가공 윈도우의 단위는 레이저 플루언스 (fluence), 즉 에너지 밀도로 나타내는데, 이것은 단위면적당 조사

된 레이저 펄스 에너지를 의미한다. 레이저 fluence 측정을 위해서는 펄스에너지를 빔 면적으로 나눈 값으로 계산하게 되므로 실제 가공된 빔 사이즈를 정확하게 아는 것이 중요하다.

$$D^2 = 2w_0 \ln(F/F_{th}) \quad (1)$$

식 (1)은 1982년 J.M. Liu[5]가 에너지 밀도를 단계적으로 증가시켰을 때, 가공되는 어블레이션 직경을 측정하여 가공 임계값과 집속된 빔 사이즈를 구하고, 실험적으로 가공 임계값을 구하기 위해 널리 사용되는 방식이다. 여기서 D는 집속 전 빔 직경 (mm), w_0 는 초점의 빔직경(μ m), F는 가공할 때 사용한 에너지(J/cm²), Fth는 가공 임계 값(J/cm²)이다. 이 식을 그래프로 나타내었을 때, x축은 fluence, y축은 지름을 제공한 값 기준으로 나타내어지는데 세미로그로 변환 시켜 y축이 0이 되는 지점을 레이저 가공 임계값 이라고 하며 기울기는 집속된 빔 사이즈가 된다. 본 실험적 방식을 최초로 제안한 Liu의 문헌에서는 (111) Si wafer와 Polaroid film에 펄스 폭 20 ps, 파장 532 nm에서 가공하였을 때 나타난 어블레이션 지름을 구하여 가공 임계점과 빔 사이즈를 구한 예를 보이고 있다[5].

본 실험에서 사용한 레이저는 1030 nm 기본 파장과 515 nm, 343 nm 파장을 내며 300 fs의 펄스 폭을 가진 Amplitude systèmes 사의 Satsuum HP2이다.

레이저 파장에 따른 가공성 변화를 살피기 위해 UV 영역과 IR 영역의 343 nm와 1030 nm 두 파장을 사용하였다. Scanlab사의 InteliSCAN III과 f-theta lens 100 mm를 이용하여 원하는 미세 패턴으로 레이저 빔을 편향시켰다.

Table 2. Peak position of G peaks and I(D)/I(G) ratio as B-DLC samples

Sample	#1	#2	#3	#4	#5
G-peak Position (cm^{-1})	1545.5	1544.3	1542.9	1545.0	1544.9
FWHM (G) (cm^{-1})	164.71	171.57	170.53	172.07	171.15
I(D)/I(G)	0.444	0.518	0.513	0.522	0.517

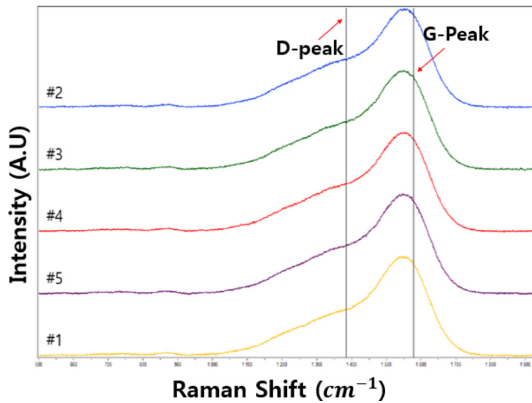


Fig. 2. Raman spectra B-DLC thin films.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 보론 도핑(B-DLC) 박막의 물성분석

각 조건별 증착시간에 따른 박막 두께는 Alpha Step(Dektak XT, Bruker) 장치로 측정했으며 이 때 측정된 박막의 각 시편의 두께는 799, 804, 909, 926, 904 nm이다.

Fig. 2은 DLC 박막의 분광분석 장치(UR 1303NB, Uni-Nano Tec)를 이용한 라만분광분석 결과이다. 이 결과에서 DLC가 잘 형성됨을 확인할 수 있었고 전형적인 DLC의 Raman spectra 결과임을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 2에서 알 수 있듯이 보론 도핑 DLC 박막은 Raman 결과에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. Table 2는 Fig. 2의 Raman 결과에서 D-peak와 G-peak의 상대비교 및 반가폭(FWHM)를 계산한 결과이다. 이 결과에서도 보론 도핑함량에 따른 I(D)/I(G) 비율은 크게 영향이 미치지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 3는 Plasma CVD 공정에서 보론의 도핑유무를 확인하기 위한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과이다. 주된 탄소 peak은 284.6 eV, 산소 peak 532.11 eV로 분석되었으며, 보론은 189.39 eV에서 peak이 나타났고, 주 결합인 C-C결

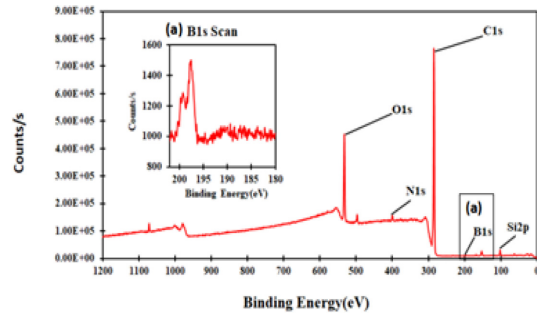


Fig. 3. XPS result of B-DLC film (#4 sample).

Table 3. Absorption of B-DLC film on boron ratio

Sample	#1	#2	#3	#4	#5
343 nm	99.08%	99.18%	91.78%	92.85%	99.08%
1030 nm	21.19%	22.82%	25.58%	26.14%	23.91%

합과 C-B결합이 형성됨을 확인할 수 있었다. 이 결과에서 보론이 DLC 박막에 도핑되어 있음을 확인할 수 있었다.

Table 3는 사용된 레이저 파장대인 343, 1030 nm에서의 흡수도로 레이저 가공 시 레이저 반응성에 영향을 주는 중요 파라미터이다. Perkin Elmer사의 UV/ VIS/ NIR spectrometer를 사용하여 투과도를 측정 후 흡수도를 계산하였다. 343 nm의 파장영역에서는 모든 박막이 90% 이상의 흡수를 보였고, 1030 nm에서도 20% 대에서 각각 미미한 차이를 보였다. 단지 시편 #3, 4번의 흡수율이 약간의 차이를 보이는데, 이는 증착된 박막의 두께에서 오는 오차로 판단된다.

그리고 보론의 유입을 통한 B-DLC의 전기적 특성은 4-point probe(CMT-100S, AIT)를 사용하여 면저항을 분석하였다. B-DLC의 경우 sp^2 와 sp^3 결합의 혼재로 인한 전기절연성을 가지는 특성이 있으나 보론을 탄소에 도핑하게 되면 14족 원소인 탄소에 비해 13족 원소인 보론은 전자가 하나 적어 전하를 옮기는 캐리어가 정공이 되어 전류를 생성하게

Table 4. Single pulse ablation threshold of B-DLC on the Si wafer

Sample	#1	#2	#3	#4	#5
343 nm (J/cm^2)	0.046	0.048	0.041	0.041	0.046
1030 nm (J/cm^2)	0.198	0.132	0.115	0.125	0.155

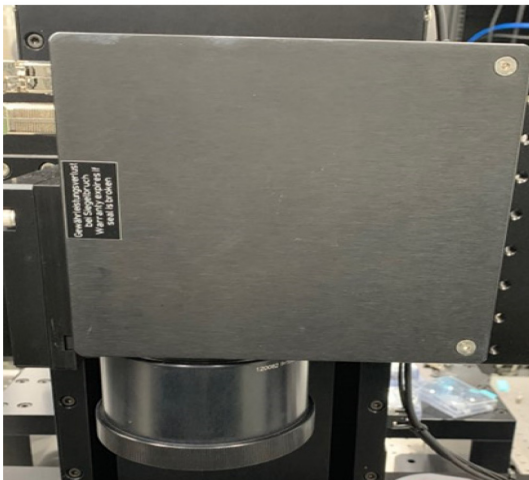
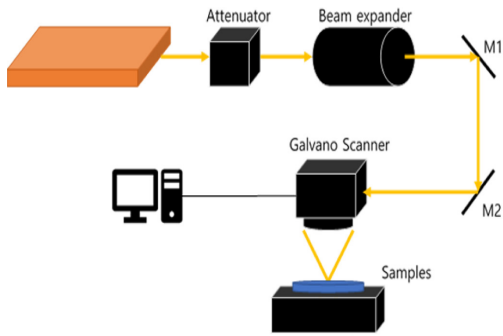


Fig. 4. Schematic diagram of a laser micromachining system and Galvano scanner.

된다. 제작한 시편들의 면저항 측정값은, 시편 #1의 경우 보론이 도핑 되지 않은 시편으로 매우 높은 절연성을 보였고 #2, #3, #4, #5의 시편은 면저항이 각각 21.61, 19.43, 24.02, 19.83k Ω /sq로 측정되었다.

3.2 보론 도핑 DLC 박막의 물성에 따른 레이저 가공 특성

Fig. 4는 본 연구에서 사용한 레이저 가공기 시스템(Satsuma HP2)의 개략도와 갈바노 스캐너 장치 사진을 나타내었다. Table 4는 343, 1030 nm 레이

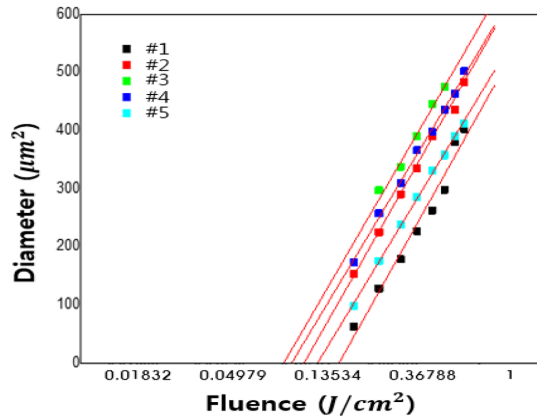


Fig. 5. Graph of single pulse ablation threshold on B-DLC on the wafer at 1030 nm, 300 fs.

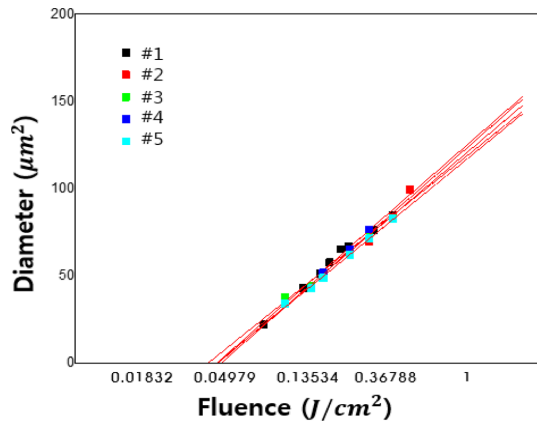


Fig. 6. Graph of single pulse ablation threshold on B-DLC on the wafer at 343 nm, 300 fs.

저 파장에서 DLC 박막을 가공한 결과로 Liu plot을 통해 얻은 가공 임계값을 나타내었다(Fig. 5, 6 참조). Table 3에서 보인 바와 같이 DLC 박막은 343 nm에서는 90% 이상의 높은 흡수율을 보여 가공에 필요한 에너지밀도가 낮은 반면, 1030nm에서는 투과율이 증가해서 더 높은 에너지밀도를 필요로 함을 알 수 있다.

Fig. 5, 6은 측정된 임계값을 바탕으로 각각의 시편에 맞는 IR 대역에서의 고품위 가공을 위한 최적

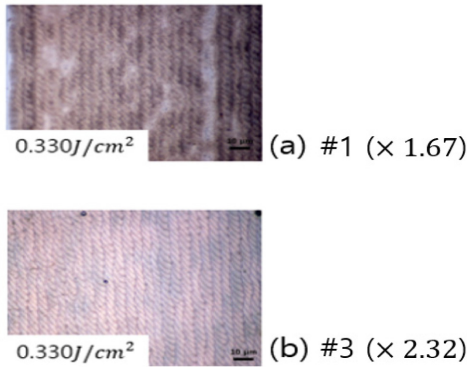


Fig. 7. Optical microscope images of DLC. (a) Non boron doped DLC, (b) Boron doped B-DLC (#3 sample).

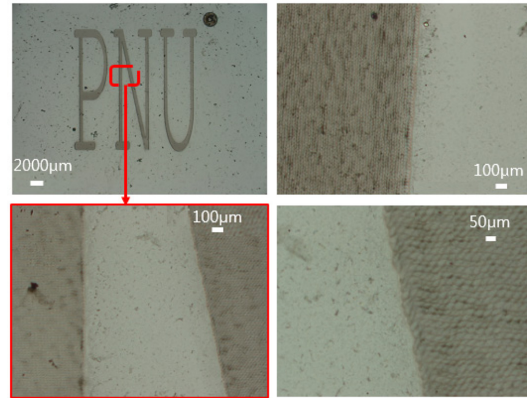


Fig. 9. Optical microscope images of #3 sample.

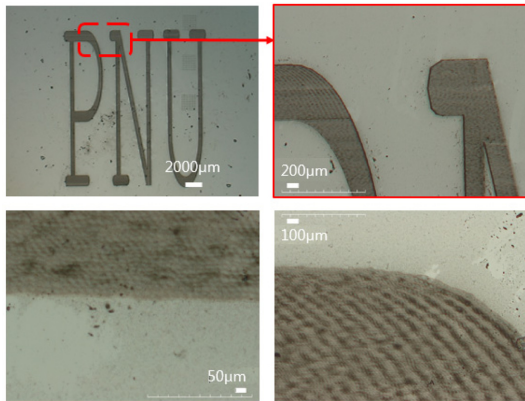


Fig. 8. Optical microscope images of #1 sample.

가공 공정 윈도우를 도출하기 위해 레이저 반복률 5 kHz, 스캔 속도 100 mm/s 조건에서 미세 가공을 수행하였다. 우선 측정 한 임계값을 기준으로 1030 nm에서 임계값에 차이가 많이 났던 시편 #1, #3에 대해 각각의 가공 최적값을 구하였고, 각각 시편의 임계값의 배수로 가공을 진행하였다. 이때의 배수는 펄스에너지 40 μJ(100%) 기준으로 각 %을 1%씩 늘렸을 때의 펄스에너지를 플루언스로 환산한 값이다. 시편 #1은 1.67(5%), 2.54(6%), 3.5(7%), 3.97(8%), 4.53(9%)배, 시편 #3은 1(3%), 1.55(4%), 2.32(5%), 3.54(6%), 4.87(7%)배 가공하였다. 시편 #1은 1.67~2배 사이, 시편 #3은 임계 값의 3배미만으로 가공했을 때 박리되지 않고 가공되는 현상을 확인 할 수 있었다. 이때의 시편 #1과 #3를 각각 1.67배, 2.32배로 가공하였을 때의 광학현

미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 8과 9는 시편 #1과 #3 시편을 각각 가공한 결과로 레이저 가공을 진행했을 때, 가장 낮은 에너지밀도(fluence)의 값으로 진행했을 때의 모습이다.

4. 결 론

DLC는 고경도, 내화학성, 내마모성 등 우수한 물성 특성으로 인하여 절삭공구나 각종 산업용 부품에 많이 적용되고 있다. 보론 도핑 DLC는 절연성을 가지는 DLC에 전기전도성을 부가할 수 있어 전자 반도체 산업분야에 응용이 활발할 것으로 기대된다. 하지만 박막 증착 시에 발생하는 내부 잔류응력과 고경도의 특성으로 인하여 DLC 박막부의 기계적 가공과 미세가공 등은 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 극 초단 레이저를 활용한 비접촉식 가공 공정 연구를 수행하였고, 실험결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. B-DLC는 700nm 이상의 파장대서 보론 도핑에 의해 sp^2 결합의 증가로 흡수율이 증가하였고, 보론 첨가로 인해 정공형성을 통해 전기 전도도가 증가함을 확인하였다.
2. 레이저 가공 임계값을 측정했을 때, UV 대역인 343 nm에서는 0.041~0.048 J/cm²의 범위로 거의 차이가 존재하지 않았으며, NIR 대역인 1030 nm 영역에서는 보론의 함량에 대한 차이는 크지 않았으나 가장 흡수율이 낮았던 도핑 되지 않은 DLC에 비해 가공 임계값이 낮아지는 현상을 확인하였다.
3. 레이저 가공 공정 윈도우를 도출하고자 가공 임

계값을 측정한 결과, 도핑 되지 않은 DLC 시편은 가공 임계값이 1.67~2배 범위에서 가공 박리가 되지 않고, 보론 함량 20 sccm이 도핑된 시편은 임계값의 3배 범위까지 가공 박리가 되지 않음을 확인하였다.

References

1. J. Robertson, "Diamond like amorphous carbon," *Reports : A Review Journal* (2002).
2. C. H. Lee and K. S. Lim, "Boron-doped amorphous diamond like carbon as a new p-type window material in amorphous silicon p-i-n solar cells," *Applied Physics Letters*, 72(1), (1998) 106-108.
3. K. Zhou, P. Ke, X. Li, Y. Zou, and A. Wang, "Microstructure and electrochemical properties of nitrogen-doped DLC films deposited by PECVD technique," *Applied Surface Science*, 329, (2015) 281-286.
4. L. F. Bonetti, G. Capote, L. V. Santos, E. J. Corat, and V. J. Trava-Airoldi, "Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer," *Thin Solid Films*, 515(1), (2006) 375-379.
5. J. M. Liu, "Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes," *Optics letters*, 7(5) (1982) 196-198.