

레이저 증착법에 의한 비정질 탄소계 박막의 제작

Fabrication of amorphous carbon thin film using laser ablation technique

류정탁*, 김연보*, 조경제**, K. Oura***
(Jeong-Tak Ryu*, Yeon-Bo Kim*, Kyung-Jea Cho**, K. Oura***)

Abstract

Amorphous carbon thin films were deposited using laser ablation technique on Si(100) substrates at different temperatures. In this study, effects of the substrate temperature on the properties of amorphous carbon films were systematically investigated. The surface morphologic and structural properties of the films were studied by scanning electron microscopy (SEM) and raman spectroscopy, respectively. With increasing of the substrate temperature, the surface morphologies were changed significantly. Moreover the intensity ratio of D-band and G-band and the full width at half maximum of these bands were dependent on substrate temperatures.

Key Words : amorphous carbon, laser ablation technique, scanning electron microscopy, raman spectroscopy

1. 서 론

최근 탄소계 박막에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이것은 물리적, 화학적으로 탄소계 박막이 매우 우수한 특성을 가지고 있기 때문이다. 탄소원자로 이루어진 대표적인 물질로는 다이아몬드와 흑연을 들 수 있다. 다이아몬드는 등방성의 사면체 결정 구조로 이루어져 있고, 넓은 band gap을 가진 반도체 물질인 반면, 흑연은 2차원 층상 결정 구조를 가진 반금속 물질이다. 그리고 같은 탄소 원자로 이루어진 또 다른 동소체로서 비정질 탄소(amorphous carbon : a-C)를 들 수 있다. 이것은 때로는 다이아몬드상 카본 박막(Diamond-Like Carbon : DLC)라고도 부른다. 엄격하게 말하면 비정질 탄소계 박막과 DLC박막은 구

분되어질 수가 있다. 그러나 본 논문에서는 크게 구분하지 않는다. 탄소계 물질로서 또하나 최근 매우 주목을 받고 있는 것으로 탄소나노튜브를 들 수 있다. 이들 물질들은 각각 나름대로의 장단점을 가지고 있다. 이 중에서 비정질 탄소계 박막은 다른 탄소계 박막에 비하여 비교적 저온에서도 제작이 가능하다는 이유로 산업 기술적인 관심이 매우 높다. 특히 결정질이 다이아몬드와 비슷하며, 기계적 특성으로는 높은 경도, 높은 내마모성 그리고 매우 낮은 저항 계수 등을 들 수 있으며, 높은 열전도율이나 매우 낮은 열팽창율과 같은 열적 안정성도 지니고 있다. 또한 화학적으로 불활성일 뿐만 아니라 자외선에서 적외선에 걸친 넓은 영역의 투과성 그리고 낮은 굴절율과 같은 광학적 성질도 가지고 있다. 이러한 특성은 기계용 공구나 연마제 그리고 coating과 같은 응용에 널리 이용되어져 오고 있으며 연구되고 있다.

비정질 탄소계 박막은 낮은 일함수 특성을 가지고 있다. 그래서 평판디스플레이를 위한 전계전자 방출 재료로서도 관심을 모으고 있다. 비정질 탄소

* : 대구대학교 정보통신공학부
(경북 경산시 진량읍 내리리 15번지,
Fax : 053-850-6619
E-mail : jryu@taegu.ac.kr)
** : 대구대학교 중앙기기센터
*** : 일본 Osaka University

계 박막의 전기적 특성을 이용한 또 다른 응용분야로는 박막 트랜지스터[1,2]와 SAW(surface acoustic wave) 디바이스[3] 등의 전자디바이스이다 [4].

한편 비정질 탄소계 박막의 표면 형태 및 박막의 화학적 결합상태에 대한 특성들은 이들 박막의 전자 디바이스 응용면에서 매우 중요하다. 비정질 탄소계 박막의 이러한 특성들은 박막의 제작 방법과 제작조건에 따라 매우 다르게 나타난다.

비정질 탄소계 박막의 증착법으로는 ion-plating, RF-plasma CVD, ion beam sputtering, 그리고 최근 등장한 laser ablation에 이르기까지 다양한 방법이 보고되었다. 이들 증착법중 laser ablation 기술은 다른 증착법에 비하여 불순물이 적은 박막을 증착할 수 있으며 또한 목적에 따라 질소, 붕소, 수소 등의 도핑 물질을 첨가하여 고기능성 박막을 제작할 수 있다는 장점이 있다 [5,6].

본 연구에서는 Nd:YAG 레이저를 이용한 펄스 레이저 증착법으로 비정질 탄소계 박막을 제작하였다. 기판온도를 실온에서부터 800°C까지 변화를 시켜 박막을 제작하였으며 각각의 박막에 대한 표면 특성과 표면 결합적 특성을 주사형전자현미경과 Raman spectroscopy를 통해서 분석하였다.

2. 실험

본 연구에서는 비정질 탄소계 박막을 증착하기 위하여 레이저 증착법을 사용했다. 장비에 대한 개략도는 그림1과 같다. 사용된 레이저는 Nd:YAG 레이저이며 레이저의 파장과 반복율은 각각 355 nm와 10 Hz를 사용하였다. 타겟은 5N의 순도를 가진 그래파이트를 사용했다. 기판과 타겟간의 거리는 40 mm로 고정시킨 상태에서 증착을 수행하였다. 기판과 타겟사이에는 초기 증착시 불순물의 증착을 막기 위해 셔터가 설치되어 있어 기판에 탄소계 박막을 증착하기전 약 5분간의 레이저를 조사하여 불순물을 제거하였다. 사용된 레이저의 파워는 150 mJ로 고정하였다.

기판은 1 cm × 1 cm 크기의 Si(100) 웨이퍼를 사용하였다. 레이저 증착장비는 터보펌프를 사용하여 고진공을 유지하도록 되어 있다. 본 실험에 사용된 초기진공은 1×10^{-7} Torr 이었다. 비정질 탄소계 박막의 증착시 기판 온도는 기판 뒷면에 부착된 텅스텐 코일에 의해 간접 가열되었으며 온도는 실리콘 기판 표면에서 측정되었다. 본 연구에서는 기판 온도를 RT에서 800°C까지 변화를 시켜

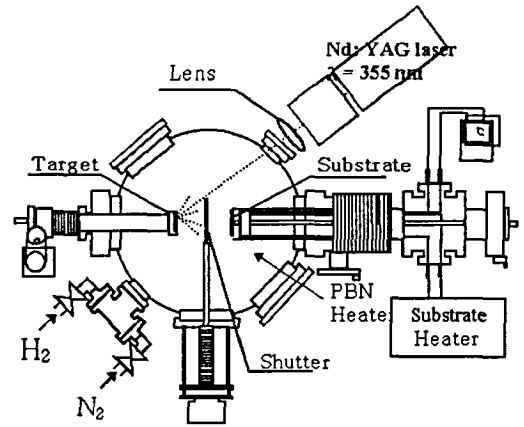


그림 1. 레이저증착장비의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of laser ablation deposition system.

탄소계 박막을 증착하였으며 온도에 따른 탄소계 박막의 특성을 분석하였다. 증착된 탄소계 박막의 두께는 약 150 nm이었다.

증착된 탄소계 박막의 표면형태, 결정성등의 특성은 주사형전자현미경 (scanning electron microscopy : SEM)과 파장 488 nm, 파워 200 mW의 Ar⁺ 레이저를 이용한 Raman spectroscopy로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

각각의 온도에서 증착된 탄소계 박막의 구조적 특성을 조사하기 위하여 Raman 스펙트럼 분석을 수행하였다. 탄소계 박막의 라만 스펙트럼에서 다이아몬드 상의 경우에는 1332 cm^{-1} 에서 피크가 매우 강하게 나타나며, 단결정 그래파이트(single crystal graphite)인 경우에는 1580 cm^{-1} 부근에서 단일 피크가 강하게 나타난다 [7]. 박막의 결정성이 조금씩 파괴됨에 따라 피크들은 점차적으로 분리하게 되며 피크의 폭은 넓어지게 된다. 분리된 두 피크의 강도는 박막중에 포함된 micro-crystalline graphite의 크기와 수에 따라 다르게 나타난다 [8].

그림2(a)는 실온에서 증착된 탄소계 박막의 Raman 스펙트럼 결과이다. 스펙트럼은 1100 cm^{-1} 에서부터 1700 cm^{-1} 에 이르기까지 넓은 분포를 보이고 있다. 이들 스펙트럼은 1580 cm^{-1} 를 중심으로 하는 넓은 피크와 1350 cm^{-1} 부근을 중심으로 하

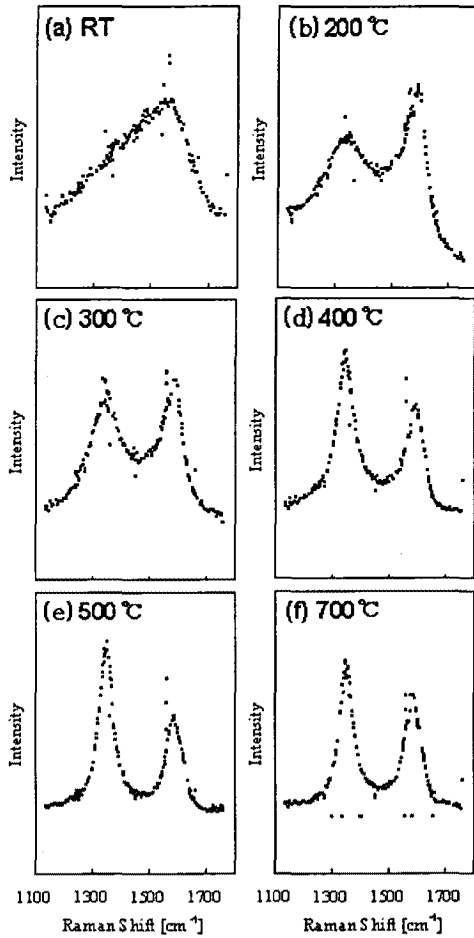


그림 2. 기판온도에 따른 비정질 탄소계 박막의 Raman spectra.

Fig. 2. Raman spectra of amorphous carbon thin films for different substrate temperatures.

는 피크의 두 개의 피크로 분리할 수 있다. 그러나 이들 두 개의 피크는 명확하게 구분할 수 없다. 이와 같은 특성은 실온에서 증착된 탄소계 박막은 비정질 탄소계 박막임을 시사한다. 이에 반하여 증착 온도가 점차 증가할수록 두 개의 피크는 더욱 선명하게 분리된다. 1580 cm^{-1} 부근에서 나타나는 피크는 소위 G-band라 불리며 1350 cm^{-1} 부근에서 나타나는 피크는 D-band라 불린다 [7]. 여기서 G 피크의 위치는 온도가 증가할수록 점차적으로 바깥쪽으로 이동하다가 어느 정도의 온도에서는 이동하지 않는다. 그리고 두 피크의 FWHM은 온도가 높을수록 좁아진다. 이와 같은 경향은 ion

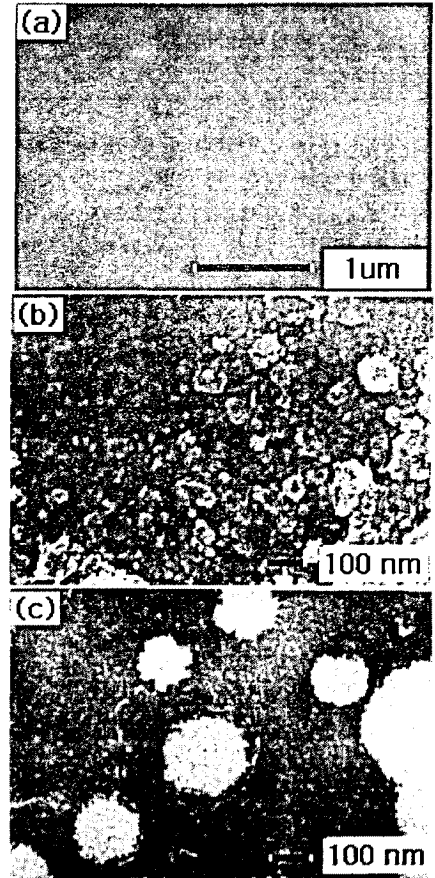


그림 3. 기판 온도에 따른 비정질 탄소계 박막의 주사형 전자 현미경 사진 (a) RT (b) 450 °C (c) 700 °C

Fig. 3. SEM images of amorphous carbon thin films for different substrate temperatures.

(a) RT (b) 450 °C (c) 700 °C

beam sputtering system로 탄소계 박막을 성장한 후 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 열처리한 Raman 측정 결과와 유사하다 [7]. 또한 기판 온도가 증가할수록 G-band에 비하여 D-band의 피크 강도가 점차적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 증착 온도가 높을수록 박막의 그래파이트화가 진행된다는 사실을 시사한다. 한편, $I(D)/I(G)$ 피크 강도의 비와 결정체의 결정 사이즈와의 관계는 논문에 따라 각기 다른 해석을 하고 있다 [7-10]. 이 결과는 기판온도가 증착되는 탄소계 박막의 결정형태에 매우 민감하게 영향을 미친다는 사실을 암시한다.

그림3은 온도변화에 따른 박막표면 형태의 변화

를 나타내는 SEM 분석 결과이다. 여기서는 대표적으로 실온, 450°C, 700°C의 실험 결과만 보여 준다. 그림3(a)는 실온에서 증착한 탄소계 박막으로 표면에는 어떠한 입자들을 발견할 수 없으며 매우 평탄한 형태로 되어 있다. 이에 반하여 그림3(b)에 보여지는 것과 같이 기판온도 450°C에서 증착된 탄소계 박막의 SEM image는 약간의 거친 표면을 형성하고 있으며 표면 전체적으로 사이즈가 다른 입자들이 분포되어 있다. 기판온도가 700°C에서는 이들 입자들의 크기는 더욱더 성장하여 약 100 nm - 200 nm 정도의 크기를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법을 사용하여 비정질 탄소계 박막을 증착하였으며 기판온도에 따른 박막의 표면형태와 박막 표면 부근의 결합 구조적 형태의 특성에 관하여 연구하였다. Raman 분광 분석 결과에 의하면 박막 성장시 기판온도가 높을수록 두 개의 피크(D-band와 G-band)가 더욱 뚜렷이 분리되었으며 또한 두 피크의 FWHM은 좁아졌다. 그리고 D-band의 피크 강도가 점차 증가하였다. 이것은 기판온도가 증가함에 따라 탄소계 박막이 그래파이트화 되어 가고 있음을 시사하고 있다. 한편 SEM 분석에서는 기판온도가 높을수록 박막의 표면에 형성되는 cluster의 크기가 커지며 표면이 거칠어짐을 알 수 있었다. 본 연구 결과로부터 기판온도는 탄소계 박막의 표면형태와 결합 구조의 특성에 깊은 관계가 있음을 알았다.

감사의 글

이 논문은 2001년 과학재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

KOSEF(2001-2-30200-002-2).

참고 문헌

[1] A.J. Tessmer, L.S. Plano, and D.L. Dreifus, "Polycrystalline diamond field-effect transistors", *Diamond and Related Material*, 1, 89 (1992).
 [2] A.J. Tessmer, L.S. Plano, and D.L. Dreifus, "High-temperature operation of polycrystalline diamond field-effect

transistor", *IEEE Electron Device Letters*, 14, 66 (1993).
 [3] S. Shikata, H. Nakahata, A. Hachi해 and N. Fujimoto, "High frequency band-pass filter using polycrystalline diamond", *Diamond and Related Material*, 2, 1197-1202, (1993).
 [4] 김창교, "다이아몬드를 이용한 전자 디바이스", *한국전기전자재료*, 12, 4, 57-70, (1999).
 [5] S.S. Pang, S.Y. Lee, H.S. Jung, H.H. Park, "Effect of laser parameters on the property of DLC films grown by pulsed laser deposition", *Surface and Coatings Technology* 115, 266-269, (1999)
 [6] A. Morimoto, K. Asada, T. Minamikawa, Y. Yonezawa and T. Shimizu, "Effect of hot filament on preparation of YBCO superconducting films by pulsed laser ablation in nitrous oxide gas", *Thin Solid Films*, 395, 51-54, (2001)
 [7] R.O. Dillon, J.A. Woollam, and V. Katkanant, "Using of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposition and annealed carbon films", *Phys. Rev. B*29, 3482-3489, (1984).
 [8] H. C. Tsai, and D.B. Bogy, "Characterization of diamond-like carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording", *J. Vac. Sci. Technol. A*5, 3287-3312, (1987).
 [9] H.S. Jung, H.H. Park, S.S. Pang, S.Y. Lee, "The structural and electron field emission characteristics of pulsed laser deposited diamond-like carbon films with thermal treatment", *Thin Solid Films* 355-356, 151-156 (1999).
 [10] J. Karpman, M. Riabkina-Fishman, J. Zahavi and D. Dhamelincourt, "Properties of unhydrogenated diamond-like carbon films deposited by ArF excimer laser", *Diam. Rel. Mater.* 4, 10-14, (1995).