

레이저 어블레이션에 의해 증착된 비정질 다이아몬드 박막의 결합 및 물리적 특성

박환태, 홍영규, 김재기*, 김진승, 박 찬

전북대학교 자연과학대학 물리기술학부 *국방과학연구소
(1995년 12월 8일 접수)

Bonding and Physical Characteristics of Diamond-like Carbon Films Prepared By Laser Ablation

Hwantae Park, Young-Kyu Hong, Jae Ki Kim*, Jin Seung Kim,
and Chan Park

School of Physics and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756

*Agency for Defense Development, P.O. Box 35-5, Taejon 305-600

(Received December 8, 1995)

요 약 - 레이저 어블레이션 방법에 의해 다이아몬드형(diamond-like carbon) 박막을 상온에서 증착하였다. 파장이 1064 nm, 펄스 폭이 10 ns 인 Nd-YAG 레이저 빔을 10^9 W/cm² 정도의 에너지 밀도로 직접 흑연 타겟 위에 초점을 맞추어 조사하였다. 증착된 박막의 물리적 특성을 밀도(density), 경도(hardness), 비저항(resistivity) 측정 등에 의해 분석하였다. 또한 표면 morphology 와 결합특성을 atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, electron energy loss spectroscopy(EELS) 방법으로 조사하였다.

Abstract - Noncrystalline films of diamond-like carbon (DLC) have been prepared by laser ablation technique at room temperature. A Q-switched Nd-YAG laser beam with wavelength of 1064 nm and pulse duration of 10 ns was focused onto a graphite target with power densities of about 10^9 W/cm². The physical properties of the resulting films were analyzed with density, hardness, and resistivity measurements. The surface and bonding structures were investigated by atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, electron energy loss spectroscopy (EELS).

1. 서 론

최근 다이아몬드와 다이아몬드형(diamond-like carbon) 박막은 탁월한 역학적, 광학적, 열적, 전기적 특성들로 인하여 여러 분야에서 폭 넓게 응용 가능성이 많은 신소재로 그 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,6} 탄소원자들로 결합된 다이아몬드 박막은 크게 두 가지 그룹, 결정성 다이아몬드와 비정질 다이아몬드로 분류된다. 결정성 다이아몬드는 실험실에서 고온 고압 방법과 chemical vapor deposition (CVD) 방법으로 성장될 수 있다.^{7,8} 특히 CVD 다이아몬드는 다결정형으로 수소함유량이

20~60% 정도이다. 또한 800°C 이상의 높은 온도에서 박막이 증착되어지므로 열적으로 민감한 기판들이나 촉매로 사용되는 수소원자에 의해 etching 되는 기판들 위에는 박막의 증착이 불가능하다. 박막이 columnar 형으로 성장되므로 결과와 결정의 접합 면이 불규칙하며 견고하지 못한 결정을 가지고 있다. 비정질 다이아몬드 박막은 주로 상온에서 이온빔 증착법이나 레이저 어블레이션 방법 등에 의해 증착된다.^{1,6} 이러한 방법으로 생성된 높은 에너지의 탄소 이온들이 기판의 수 원자 층을 투과하여 증착되기 때문에 CVD 방법으로 얻어진 박막보다 기판과의 결합이 견고하며 기

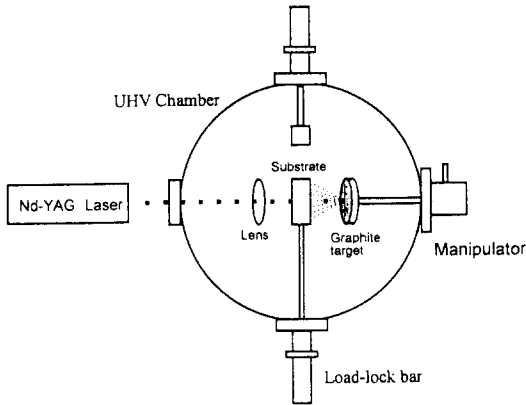


그림 1. Schematics of the experimental setup.

판의 종류에 크게 의존하지 않는다. 이 비정질 박막은 수소를 거의 포함하고있지 않으며 결정성 다이아몬드가 갖지 못하는 독특한 성질들로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 레이저 어블레이션에 의해 생성된 탄소 플라즈마는 높은 에너지를 가지고 다중으로 이온화되어 있어 기판 위에 박막형성시 박막의 흡착력과 강도가 탄소 이온빔 방법으로 증착된 박막에 비해 상대적으로 높게 보고 되어있다.^{14,9} 그러나 아직도 다이아몬드 박막을 형성하는 데 중성탄소, 이온화된 탄소, 이온의 종류, 에너지의 역할 등은 잘 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 Nd-YAG 레이저를 사용하여 비정질 다이아몬드 박막을 증착하였으며 그 박막의 물리적, 구조적 및 결합 특성등을 조사 분석하였다. 레이저 에너지 밀도가 약 2×10^8 W/cm² 이상에서 얻은 박막들이 탁월한 DLC 특성을 보였으며 레이저 빔 에너지가 레이저 어블레이션 방법에서 가장 중요한 요소임이 입증되었다.

2. 실험 방법

펄스 레이저 증착장치는 비교적 간단하며 개략적으로 그림 1에 나타나 있다. 스테인레스 UHV 진공조는 터보 분자 펌프를 이용 증착이 시작되기 전 기본적으로 약 1×10^{-7} torr 까지 배기하였다. 파장이 1064 nm, 펄스 폭이 10 ns 인 Nd-YAG 레이저 빔이 석영 창을 통해 진공조 내로 들어간 뒤 convex lens 에 의해 graphite 타겟의 표면 위에 수직으로 조사되어 초점이 모아졌다. 타겟표면에서

레이저 파워 밀도는 10^8 W/cm² 에서 10^{10} W/cm² 까지 조정 가능하였으며 다이아몬드성이 높은 박막의 증착에 필요한 최적 에너지 밀도로 2×10^8 W/cm² 정도가 사용되었다. 기판과 흑연타겟 사이의 거리는 manipulator 에 의해 조정되었으며 3 cm 를 유지하였다. 흑연타겟은 한 지점에 레이저 펄스가 연속적으로 조사되지 않게 하기 위하여 연속적 이동이 가능하도록 설계하였다. 타겟의 표면에서 생성된 레이저 플라즈마는 밝은 자주빛(violet-white color)을 띠며 기판을 향해 퍼져나가 기판 위에 응집되어 박막을 형성하였다. 최적 조건에서 증착율은 약 0.1 Å/pulse 이며 이는 레이저 에너지, 초점의 크기 및 진공도 등의 증착조건에 따라 달라질 수 있음이 밝혀졌다. 실험에서 사용된 최적 실험 조건들을 표 1 에 요약하였다. 기판의 종류에는 거의 제한을 받지 않았으나 본 연구에서는 주로 Si(111) 기판을 사용하였다. 모든 기판을 일반적인 degreasing 방법으로 세척한 뒤 HF 용액에 수초간 처리, 에틸 알코올로 세척하고 질소 가스로 건조시켜 진공조 내에 장착하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 일반적 특성

일반적으로 다이아몬드 박막의 증착율은 2×10^8 W/cm²의 레이저 세기를 사용하였을 때 중심 부분에서 약 0.1 Å/펄스를 보였으며 이 보다 높은 에너지 밀도에서도 비슷한 증착율을 보였다. 그러나 레이저 에너지의 세기가 낮아짐에 따라 반대로 증

표 1. Typical experimental conditions

Laser	Nd-YAG laser
Wavelength	1064 nm
Pulse duration	10 ns
Repetition rate	1 Hz
Pulse energy	80 mJ/pulse
Spot size	0.004 cm ²
Power density	2×10^8 W/cm ²
Target	Graphite
Substrate	Silicon
Substrate temperature	35°C
Target-substrate spacing	3 cm
Back pressure	1×10^{-7} torr
Deposition rate	0.1 Å/pulse

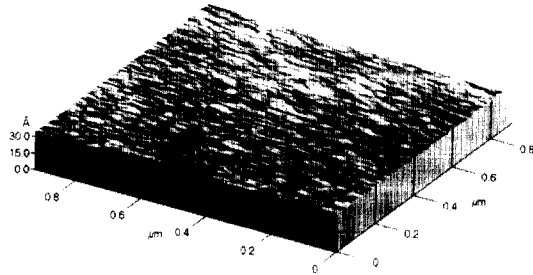


그림 2. AFM image (1000 nm×1000 nm) of 100 nm thick film prepared with energy density of 6×10^9 W/cm² onto Si(111) substrate.

착율은 현저히 증가하였다. 이는 낮은 에너지 밀도에 의해 충분히 이온화되지 않은 탄소 원자들과 중성인 탄소 원자들로 이루어진 플라즈마가 생성되어 기판 위에 박막을 형성할 때 응집밀도가 낮아져 증착율이 증가하였음을 알 수 있었다.

각 박막의 질량밀도는 일반적으로 질량과 부피를 측정하여 결정하였다. 부피는 박막의 넓이와 두께의 곱으로 계산하였고, 기판은 이미 알려진 넓이를 가진 마스크를 씌워 노출된 부분에만 증착되도록 하였다. 박막의 두께는 α -step profilometer (Tencor instruments) 로 측정하였다. 기판은 가능한 한 측정오차를 줄이기 위해 Kapton 박막(두께: 12.7 μ m, FRALOCK) 을 이용하였으며 다이아몬드 박막의 순수 질량은 70 μ g 정도였다. 2×10^9 W/cm²의 레이저 세기로 얻어진 박막의 질량 밀도는 2.9~3.0 g/cm³ 로서 흑연의 질량밀도 2.267 g/cm³ 보다는 현저히 높으며 다이아몬드의 질량밀도 3.515 g/cm³ 보다는 낮은 값을 보여 박막이 상당한 정도의 다이아몬드성을 가짐을 보였다.

박막의 경도는 간단한 scratch test 로 측정하였다. 가장 좋은 조건하에 얻어진 박막은 스테인레스 바늘 끝으로 긁었으나 아무런 자국도 생기지 않았다. 날카로운 tip에 무게가 가해져 시료 표면을 scratch 하도록 하였는데 이 실험으로 단지 각 시료들간의 상대적 경도만을 알 수 있었다. 최적 조건하에 얻어진 시료의 경도는 quartz의 경도보다는 높았으나 sapphire의 경도보다 낮았다.

박막의 전기적 비저항(resistivity)은 4점 탐침법(four-point probe technique)으로 측정하였다. Specific 전류가 바깥쪽 2개의 탐침을 통하여 생성되어 안쪽 2개의 탐침사이의 전압 강하와 탐침간

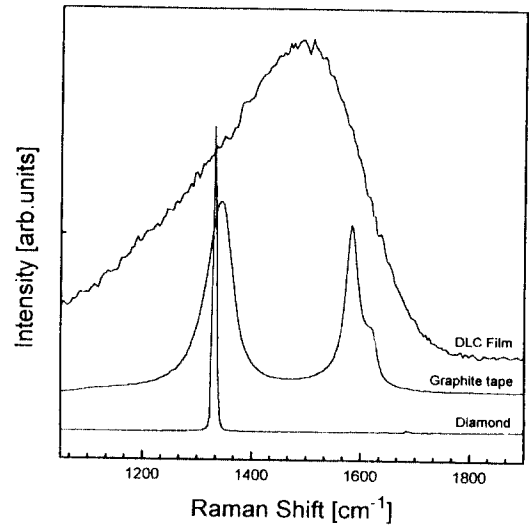


그림 3. Raman spectra of DLC film prepared with energy density of 6×10^9 W/cm², diamond, and graphite target.

의 거리에 의해 결정되었다. 계기의 측정 가능한 최대 비저항은 10 M Ω cm 이었다. 측정에 사용된 시료와 탐침의 Ohmic 접촉을 위해 네모난 기판의 모서리 4 점에 극히 좁은 면적으로 금박막을 열증착 방법으로 증착하였다. 바깥쪽과 안쪽의 탐침간의 거리는 약 3 mm 이고 그때의 박막의 두께는 50 nm 이었다. 순수 박막만의 비저항 측정을 위해 절연성이 좋은 유리를 기판으로 사용하였다. 7×10^9 W/cm² 에서 1×10^9 W/cm² 범위의 레이저 밀도로 증착된 박막의 비저항은 13.5 Ω cm 에서 1000 Ω cm 범위의 비저항을 보였다. 2×10^9 W/cm² 이상의 레이저 세기로 얻어진 박막의 비저항은 지수함수적으로 증가하여 계기의 측정 범위를 넘어 측정할 수 없었다. 이로써 다이아몬드성이 높을수록 박막의 비저항이 높아짐을 알 수 있었다.

3.2 표면 morphology 와 결합구조

증착된 박막의 표면 morphology 는 AFM을 써서 분석하였다. 그림 2는 6×10^9 W/cm²의 레이저 에너지 밀도로 증착된 박막의 표면 morphology 이다. 넓이가 1000 nm×1000 nm이고 두께가 100 nm인 박막의 전 표면에 대한 평균 roughness 는 2Å 정도이며 기판으로 사용한 Si 의 평균 rough-

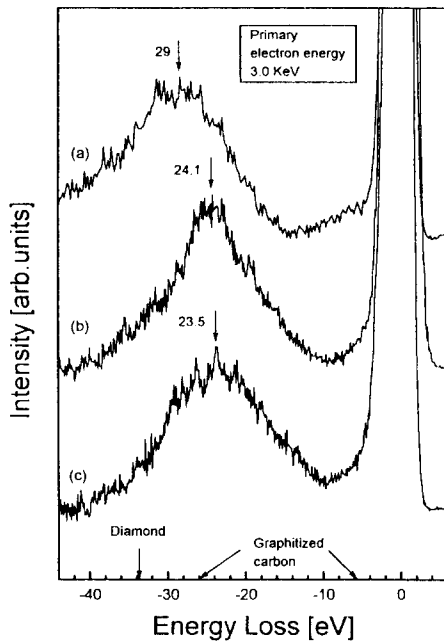


그림 4. EELS spectra of DLC films produced with different energy densities [(a): 4.5×10^8 W/cm², (b): 1.1×10^9 W/cm², (c): 7×10^8 W/cm²]. Data of diamond and graphitized carbon are included for comparisons.

ness와 비슷한 수치를 보였다. Mean height는 6Å 정도이고 peak to valley는 10 Å 정도를 보였다. 전체 표면에 고르게 분포된 물방울 모양을 한 sp³ 결합으로 이루어진 탄소 원자 cluster들의 크기는 높이가 수 Å이고 지름이 수백 Å 정도이다.

박막의 결합구조(bonding structure)는 Raman spectroscopy와 electron energy loss spectroscopy (EELS)에 의해 분석되었다. 그림 3은 He-Ne 레이저가 광원으로 사용되고 CCD 검출기가 있는 micro-Raman system으로 측정된 결과이다. 박막의 스펙트럼과 비교하기 위해 다이아몬드와 타겟으로 사용한 흑연의 스펙트럼도 함께 표시하였다. 다이아몬드의 스펙트럼에는 한 개의 sharp peak이 1332 cm⁻¹(diamond line)에 존재하고 흑연의 스펙트럼에는 두개의 peak들이 각각 1580 cm⁻¹(graphite line)와 1350 cm⁻¹(disordering line)에 존재한다. 폭이 넓은 스펙트럼띠는 레이저 에너지밀도 6×10^8 W/cm²로 증착된 박막으로부터 얻었다. 그러나 흑연이나 다이아몬드의 스펙트럼 등에 존재하는

peak들이 박막의 스펙트럼에는 보이지 않고 있다. 이는 DLC 박막이 흑연형 sp² 결합과 다이아몬드형 sp³ 결합이 혼합된 비정질 구조를 이루고 있고 또한 흑연의 Raman coefficient가 다이아몬드의 Raman coefficient보다 훨씬 커서(약 50배정도) 다이아몬드형 sp³ 결합으로부터 생기는 peak이 broad band에 묻혀 보이지 않음을 알 수 있다.

EELS 실험은 1×10^{-10} torr의 기본진공도를 가진 UHV 진공조내에서 수행되었다. Plasmon loss를 분석하기 위해 전자총으로부터 초기 에너지가 3 KeV인 전자들을 시료에 입사시켜 표면으로부터 방출되는 전자들을 hemispherical analyzer로 분석하였다. 그림 4는 박막들의 EELS 스펙트럼의 low loss region (0~40 eV)을 나타내고 있다. 그림에서 표시된 대로 세 개의 각기 다른 레이저 에너지 밀도로 증착된 박막들 [(a): 4.5×10^8 W/cm², (b): 1.1×10^9 W/cm², (c): 7×10^8 W/cm²]의 결합구조를 비교하기 위해 동일한 조건하에서 스펙트럼들을 얻었다. 다이아몬드와 graphitized carbon의 스펙트럼 peak의 위치도 이들과 비교하기 위해 참고문헌으로부터 표시하였다.¹¹ Graphitized carbon의 스펙트럼에는 $\sigma + \pi$ 전이를 나타내는 26 eV, $\pi - \pi^*$ antibond 전이와 sp² 결합구조를 나타내는 6.2 eV에 두 peak들이 존재하고 다이아몬드에는 33.8 eV에 한 개의 peak이 존재한다. 본 실험에서 얻은 박막들의 스펙트럼들은 공통적으로 6.2 eV 근처에 peak을 보이지 않았는데 이는 박막내에 존재하는 sp² 결합구조의 비율이 낮음을 나타내고 있다. 특히 박막(a)는 (b)와 (c)에 비해 독특한 모양을 보이고 있고 또 29.5 eV를 중심으로 형성된 broad peak이 다이아몬드의 peak쪽으로 치우쳐 있어 상대적으로 다른 박막들에 비해 다이아몬드성과 질량밀도가 높음을 보이고 있다. 즉 세 박막들은 sp² 결합과 sp³ 결합구조등이 혼합된 비정질 구조이나 박막(a)에는 sp³ 결합의 존재 비율이 훨씬 높고 그로 인한 질량밀도도 높음을 의미하고 있다. 이 결과들은 Raman spectroscopy 분석으로 얻은 결과를 뒷받침하고 있다.

4. 결 론

이상과 같은 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻

을 수 있었다 레이저 어블레이션에 의한 증착조건 중 레이저 세기가 중요한 요소임을 알 수 있었다. 레이저 에너지 밀도가 $2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ 이상인 조건에서 얻어진 박막중 다이아몬드성이 높은 박막의 증착률은 최소치를, 질량 밀도 및 비저항은 최고치를 보였고 또한 경도는 석영보다 높게 나타났다. AFM으로 조사한 박막표면 연구에 의해 박막의 평균 roughness 가 증착되기전 Si의 평균 roughness 와 비슷한 수치를 얻었고 sp^3 결합으로 이루어진 탄소원자 cluster 들이 표면전체에 고르게 분포되어 있음을 알았다. Raman spectroscopy 와 EELS 에 의해 분석된 결합구조는 sp^3 결합과 sp^2 결합이 혼합된 비정질구조이며 다이아몬드성이 높은 박막의 경우 sp^3 결합의 존재 비율이 상대적으로 높음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 교육부 기초과학육성연구비 지원(BSRI-95-2432), 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호: 951-0209-046-2) 및 초미세표면과학연구센터를 통한 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. P. Malshe, S. M. Chaudhari, S. M. Kanetkar, S. B. Oagle, S. V. Rajarshi, and S. T. Kshirsagar, *J. Mater. Res.* **4**, 1238(1989).
2. J. Krishinaswamy, A. Rengan, J. Narayan, K. Vedam, and C. J. McHargue, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2455(1989).
3. F. Davanloo, E. M. Juengerman, D. R. Jander, T. J. Lee, and C. B. Collins, *J. Appl. Phys.* **67**, 2081(1990).
4. D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruly, W. Krakow, J. J. Cuomo, T. Gu, and R. W. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, 5675(1992).
5. E. B. D. Bourdon, P. Kovarik, and R. H. Prince, *Diam. Relat. Mater.* **2**, 425(1993).
6. M. C. Polo, J. Cifre, G. Sanchez, R. Aguiar, M. Varela, and J. Esteve, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 485(1995).
7. H. M. Strong, *Am. J. Phys.* **57**, 794(1989).
8. J. C. Angus, C. C. Hyman, *Science*, **241**, 913(1988).
9. E. G. Spencer, P. M. Schmidt, D. J. Joy, and F. J. Sansalone, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 228(1976).
10. F. Xiong, Y. Y. Wang, V. Leppert, and R. P. H. Chang, *J. Mater. Res.* **8**, 2265(1993).
11. S. D. Berger, and D. R. McKenzie, *Phil. Mag. Lett.* **57**, 285(1988).