

레이저 증착변수에 의한 다이아몬드상 카본 박막 특성변화

論 文
48C-5-11

The Variation of the Characteristics of DLC Thin films by Pulsed Laser Deposition

沈 炯 哲* · 李 相 烈**

(Kyung-Suk Shim · Sang Yeol Lee)

Abstract - Diamond like carbon(DLC) thin films possessed not only marvelous material characteristics such as large thermal conductivity, high hardness and being chemically inert, but also possessed negative electron affinity(NEA) properties. The NEA is an extremely desirable property of the material used in microelectronics and vacuum microelectronics device. DLC films were fabricated by pulsed laser deposition(PLD). The effect of the laser energy density and the substrate temperature on the properties of DLC films was investigated. The experiment was accomplished at temperatures in the range of room temperature to 600 °C. The laser energy density was in the range of 6 J/cm² to 16 J/cm².

Key Words : Diamond like carbon(DLC), negative electron affinity, pulsed laser deposition(PLD)

1. 서 론

다이아몬드는 탁월한 역학적, 광학적, 열적, 전기적 특성들로 인하여 여러 분야에서 응용가능성이 높은 소재로 활발한 연구가 진행되어왔다. 기존 다이아몬드는 chemical vapor deposition (CVD)방법으로 박막화하는 연구가 활발히 진행되어왔다.[1,2] 그러나 CVD 방법으로 성장된 다이아몬드 박막은 수소함량이 20~60% 정도의 다결정형으로 높은 온도에서 주로 증착되어진다.[3,4] 따라서 열적으로 민감한 기판이나 촉매로 사용되는 수소원자에 의해 식각되는 기판들 위에는 박막의 증착이 불가능하다는 단점이 있다. 따라서 순수한 결정질 다이아몬드에 비해 비교적 증착이 용이한 비정질의 다이아몬드상 카본(Diamond-like Carbon, 이하 DLC) 박막을 제작하는 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다. 다이아몬드상 카본 박막은 다이아몬드와 비슷한 성질들로 인하여 여러 분야에서 폭넓게 응용가능성이 많은 신소재로 많은 연구가 진행되어 왔다[5]. 특히, 다이아몬드상 카본 박막이 가지고 있는 음의 전자친화도(Negative Electron Affinity - NEA)와 내마모성 등의 특성은 여러 분야에 응용가능성을 제시하고 있다. 특히 음의 전자 친화도는 다이아몬드상 카본 박막을 전자공학분야의 디스플레이용 전계 방출 소자로 연구 개발하고자 하는 데 동기가 되고 있다.[6] 즉, 다이아몬드상 카본 박막이 가지고 있는 음의 전자 친화도는 기존의 전계 방출 소재에서 필요한 텅 공정이 필요 없

으면서도 적은 구동 전압과 높은 전류 밀도를 구현할 수 있는 장점이 있다. 전계 방출은 텅의 구조와 물성적인 측면에 의해 지배받게 되는데, 다이아몬드상 카본 박막은 음의 전자 친화도로 인해 텅의 코팅 재료나 평면 텅의 물질로 상당히 각광받고 있는 물질이다. 다이아몬드상 카본 박막에 있어서 전계 방출은 원자 결합 구조에 의해 결정된다고 알려져 있다. 탄소결합은 sp³ 결합과 sp² 결합으로 나누어질 수 있는데, 순수한 다이아몬드는 sp³ 결합으로 이루어져있으며, 흑연과 같은 그래파이트는 sp² 결합으로 이루어져 있는데, 다이아몬드상 카본 박막은 sp³ 결합과 sp² 결합이 공존하는 구조를 가지고 있다.[7-9] 이러한 DLC 박막은 크게 CVD 방법으로 증착하는 경우와 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, PLD)으로 제작되는 두 가지 방법이 주류를 이루고 있다. 그런데 CVD로 박막을 증착하는 경우 precursor 물질로 인해 고진공 상태에서 증착을 하기 힘들며, 순수한 탄소이외에 다른 물질들도 섞여있는 박막을 제작하는 경우가 많다.[8-10] 이에 반해 펄스 레이저 증착법으로 증착하는 경우에는 고진공하에서 증착을 할 수 있기 때문에 순수한 탄소만으로 이루어진 DLC박막을 제작할 수 있으며, 목적에 따라 질소나 수소등을 첨가하여 여러 조성의 박막을 제작할 수 있기 때문에 많은 연구 그룹에서 펄스 레이저 증착법을 사용하여 DLC 박막을 연구하고 있다.[11-14] 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법을 사용하여 다이아몬드상 카본 박막을 제작하였다. 펄스 레이저 증착법의 공정 변수에는 기판온도, 기판과 타겟간의 거리, 레이저 에너지 밀도 그리고 분위기압 등이 있는데[13], 본 논문에서는 그 중에서 레이저 에너지 밀도와 기판 온도를 체계적으로 바꾸어가면서 이들 공정 변수의 변화와 형성된 박막의 관계에 대하여 살펴보았다.

* 準 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 碩士課程

** 正 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 助教授

接受日字 : 1998年 10月 30日

最終完了 : 1999年 3月 19日

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 실험에서 사용된 증착법은 최근 신물질 연구에 각광받고 있는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다.[14] 실험에 사용한 시스템의 개략도는 그림 1과 같다. 본 실험에 사용된 PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10^{-6} Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기관홀더를 이용하여 기관과 타겟간의 거리를 조정할 수 있다. 기관온도를 조절하기 위하여 900°C까지 가열 가능한 저항 가열 히터를 사용하여 기관 온도를 제어하였다. 사용한 레이저원으로는 355 nm의 파장을 가지는 Q-switched Nd:YAG 레이저(Quantel Brilliant B)를 사용하였다. 기관으로는 1.2 cm × 1.2 cm 크기의 Si (100) 기관을 사용하였다. DLC 박막 증착을 위한 타겟으로는 다결정 그래파이트 타겟을 타겟 홀더에 부착하여 사용하였다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 약 5 ~ 7 회전하게 세팅하였다. 기관과 타겟과의 거리는 3 cm로 고정시킨 상태에서 증착하였다. 위와 같은 실험 조건하에서 레이저 에너지 밀도를 6 J/cm^2 에서 16 J/cm^2 까지 2 J/cm^2 단위로 변화시켜 주었으며, 기관 온도를 상온에서 600°C까지 변화시켜 주면서 실험을 하였다. 이와 같은 조건에서 제작된 DLC 박막의 물성을 평가하기 위하여 여러 가지 물성 분석을 하였

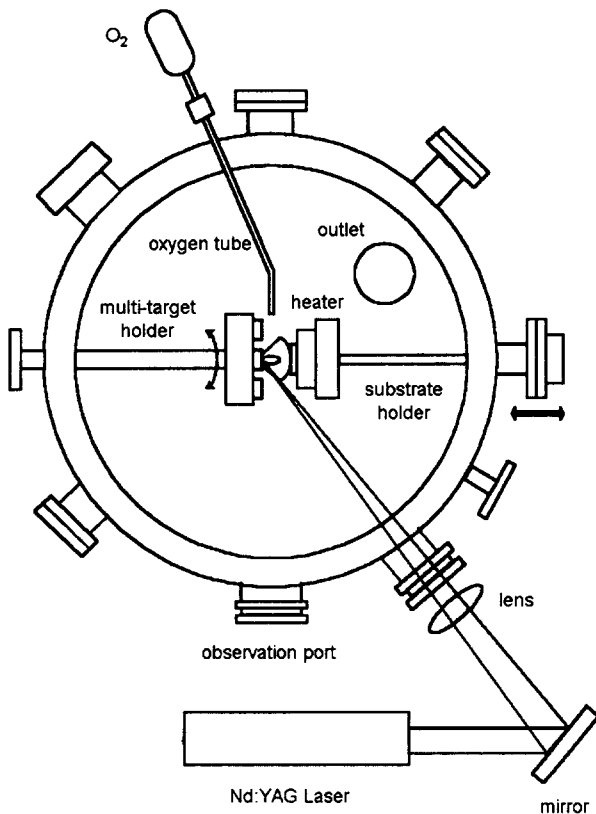
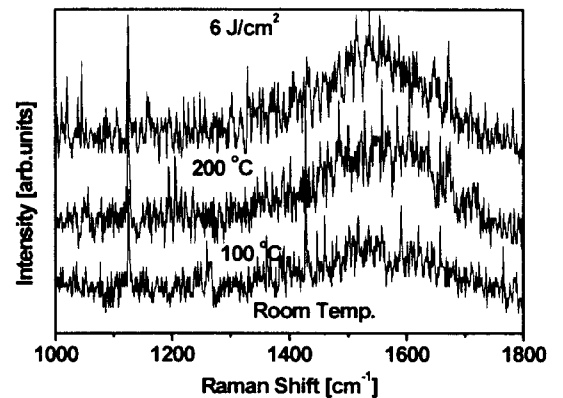


그림 1 PLD 시스템의 개략도
Fig. 1 Schematic diagram of PLD system

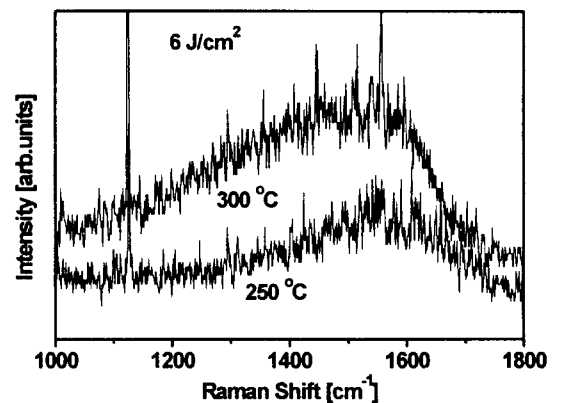
다. 박막의 결합 구조를 파악하기 위하여 Raman spectroscopy를 사용하였으며, 표면 형상과 계면의 모양을 살펴보기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 사용하였으며, 증착되어진 박막의 에너지 대역폭을 알아보기 위하여, PL(Photoluminescence)을 통하여 분석하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

그림 2는 레이저 에너지를 6 J/cm^2 로 고정시킨 상태에서 온도를 변화시켜 가면서 증착한 DLC 박막의 Raman spectrum을 나타낸 것이다. Raman spectrum에서 다이아몬드 상을 나타내는 peak은 1332 cm^{-1} 에서 매우 강하게 나타나고, 그래파이트 상을 나타내는 peak은 D-peak으로 불리우



(a)

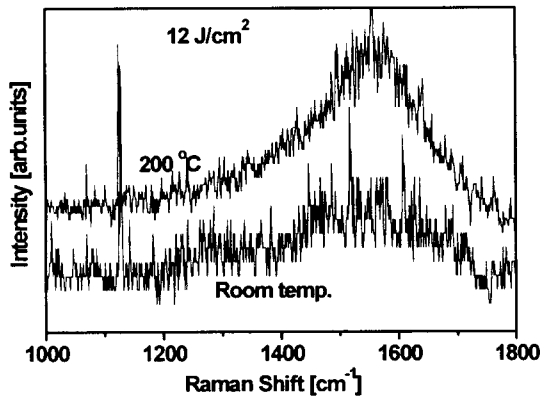


(b)

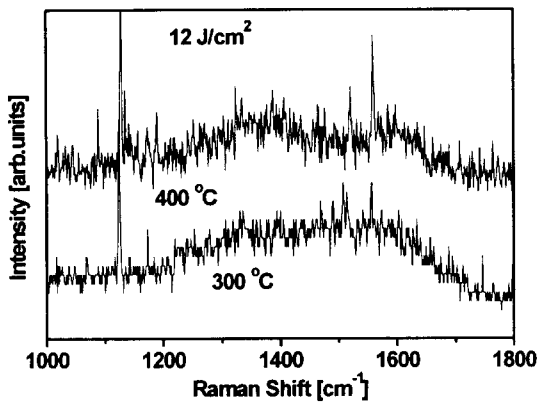
그림 2. 레이저 에너지 밀도가 6 J/cm^2 일 때, 온도에 따른 Raman spectrum

Fig. 2 Temperature dependence of Raman spectrum When the laser energy density was fixed at 6 J/cm^2

는 1350 cm^{-1} 와 G-peak으로 불리우는 1580 cm^{-1} 으로 두 개의 peak이 나타난다. DLC 상을 나타내는 Raman peak은 다이아몬드 peak와 그래파이트의 D-peak이 합성되어 1560 cm^{-1} 에서 완만한 하나의 peak이 나타난다.[15] 그림에서 볼 수 있듯이 처음에는 온도가 증가할수록, DLC peak이 1560 cm^{-1} 부근에서 선명하게 관찰되어지는 것을 살펴볼 수 있다. 그러나, 온도가 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 이르면 다시 peak가 분리되어지는 경향이 관찰되었다. 하지만 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 아직 DLC의 특성이 나타나는 것으로 확인되며, 이에 따라 6 J/cm^2 의 레이저 에너지 밀도로 증착한 박막은 기판 온도를 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 증가시키는 동안 전반적으로 DLC의 특성을 나타내는 peak이 관찰되어지는 것이 확인되었다. 그림 3은 레이저 에너지 밀도가



(a)



(b)

그림 3. 레이저 에너지 밀도가 12 J/cm^2 일 때, 온도에 따른 Raman spectrum

Fig. 3 Temperature dependence of Raman spectrum. When the laser energy density was fixed at 12 J/cm^2 .

가 12 J/cm^2 일 때, 온도의 변화에 따른 Raman spectrum을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 약 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 제작된 박막의 peak은 너무 넓어져서 DLC 특성을 나타내는 peak이라고 보기는 어렵다. 그리고 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 그래파이트 peak이 관찰되었다. 즉, 약 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서부터 Raman peak이 분리되기 시작하여 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서는 확실히 그래파이트를 나타내는 두 개의 peak이 관찰되었다. 그림 2와 3을 비교하면, 레이저 에너지 밀도가 낮은 경우에는 비교적 높은 온도에서도 DLC 박막을 얻을 수 있지만, 레이저 에너지 밀도가 높은 경우에는 DLC 박막을 얻을 수 있는 기판 온도의 범위가 비교적 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 DLC 박막에서 그래파이트로의 상 변환이 일어나는 변환영역(transition region)의 경계가 레이저 에너지 밀도와 기판 온도의 두 가지에 의해서 지배받는다라는 것을 의미한다. 그림 2와 3에서 살펴보면, 어느 정도 적절한 레이저 에너지 밀도와 기판 온도하에서 DLC 특성이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 즉, 너무 강한 에너지는 DLC 박막에서 sp^3 결합을 sp^2 결합으로 변화시키는 것으로 보여진다. 이러한 결과는 DLC 박막에 너무 높은 온도를 가해주었을 때, 박막의 조성이 DLC 상에서 그래파이트 상으로 변한다는 것을 말해 주는 것으로 보여진다. 제작되어진 박막의 optical bandgap이 레이저 에너지 밀도 및 증착 온도와의 관계를 알아보기 위하여 PL(Photoluminescence)분석을 실시하였다. 레이저원은 488 nm 의 아르곤 레이저를 사용하였다. 측정은 cryostat을 사용하여 8 K 의 저온에서 실시하였다. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 기판온도에서 레이저 에너지 밀도만을 변화시키면서 증착한 박막의 optical bandgap은 다음의 식을 사용하여 계산하였다.

$$E [eV] = \frac{1239.842}{\lambda [nm]} \quad (1)$$

여기서 λ 는 검출된 피크의 중심이고 E는 DLC 박막의 optical bandgap이다. 위의 식(1)에 의해서 계산된 DLC 박

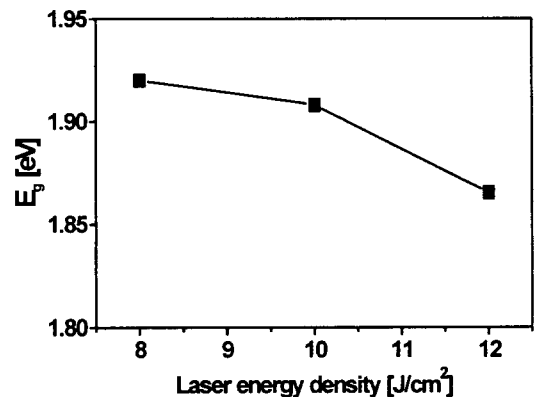


그림 4 레이저 에너지 밀도에 따른 DLC 박막의 optical bandgap 변화

Fig. 4 Change of optical bandgap of DLC film as varying laser energy density

막의 optical bandgap을 그림 4에 나타내었다. 그래파이트와 다이아몬드의 경우 optical bandgap은 각각 0 eV와 5 eV로 알려져 있다. 피크는 600~700 nm 사이에서 검출되었으며 이로부터 optical bandgap은 약 1.8~1.9 eV 정도의 값을 얻었다. PL 분석결과 레이저 에너지 밀도가 증가함에 따라 optical bandgap은 감소하는 경향을 보였으며, 이는 너무 강한 레이저 에너지는 박막 내에 sp^3 결합을 sp^2 결합으로 변화시킨다는 그림 2와 3의 결과를 뒷받침해준다. 또한, 증착 온도와 박막의 optical bandgap과의 관계를 그림 5에 나타내었다. 그림 5서 나타난 바와 같이 기판온도가 상온에서 500°C 로 증가함에 따라 PL 피크는 1.96 eV에서 1.12 eV

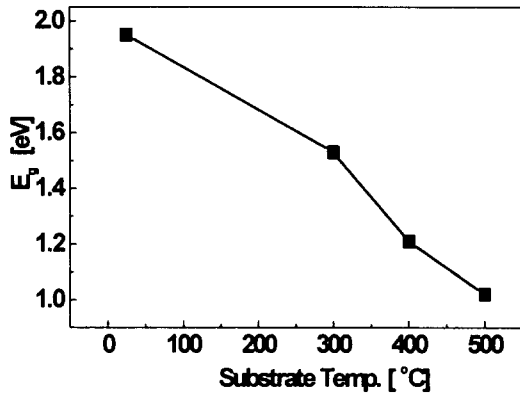


그림 5 기판온도 변화에 따른 DLC 박막의 optical bandgap 변화
 Fig. 5 Change of optical bandgap of DLC film as varying substrate temperature

로 감소하였음을 알 수 있으며 이 결과는 그림 2, 3에서 나타난 바와 같이 기판 온도가 증가하면 박막내에서 sp^2 결합이 증가한다는 것을 보여준다. 이상에서 살펴본 DLC박막의 optical bandgap의 값 1.9 ~ 1.6 eV 의 값은 일반적으로 보고된 DLC의 bandgap과 일치하는 수준이다.[16]

3. 결 론

펄스 레이저 증착법에 의한 DLC 박막의 제작은 레이저 공정 변수에 영향을 받는다. 펄스 레이저 증착법에서 가장 대표적인 증착 변수로는 레이저 에너지 밀도와 기판 온도가 있다. 본 실험에 의하면, DLC에서 그래파이트로의 변환은 어느 일정한 온도에서 일어나는 것이 아니라 조사되어지는 레이저의 에너지 밀도에 따라서 DLC에서 그래파이트로의 상 변화가 일어나는 기판 온도가 달라지는 것을 밝혀내었다. 즉, 6 J/cm²의 낮은 레이저 에너지 밀도를 통하여 박막을 증착한 경우, 기판온도가 300°C의 비교적 높은 온도에서도 DLC 임을 나타내는 Raman peak이 관찰되었지만, 12 J/cm²의 레이저 에너지 밀도를 통하여 증착된 박막의 경우에는 300°C에서 Raman 분석결과 그래파이트임을 나타내는 두 개의 peak으로 분리되는 것이 확인되어졌다. 또한 PL 분석을 통해 레이저 에너지와 기판온도가 증가하면 박막은 그

래파이트 상인 sp^2 결합이 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 국책과제에 의한 결과임 (과제번호:98-150)

참 고 문 헌

- [1] A. Wistisora-at, W. P. Kang, J. L. Davidson, and D. V. Kerns, "A study of diamond field emission using micro-patterned monolithic diamond tips with different sp^2 contents", Appl. Phys. Lett., Vol.71, No.23, pp.3394-3396, 1997
- [2] R. Schlessler, M. T. McClure, W. B. Choi, J. J. Hren, and Z. Sitar, "Energy distribution of field emitted electrons from diamond coated molybdenum tips", Appl. Phys. Lett., Vol.70, Vol.12, pp.1596-1598, 1997
- [3] J. S. Lee, K. S. Liu, and I. N. Lin, "Direct-Current bias effect on the synthesis of (001) textured diamond films on silicon", Appl. Phys. Lett., Vol.67, No.11, pp.1555-1557, 1995
- [4] N. A. Fox, W. N. Wang, T. J. Davis, J. W. Steeds, and P. W. May, "Field emission properties of diamond films of different qualities", Appl. Phys. Lett., Vol.71, No.16, pp.2337-2339, 1997
- [5] F.Y.Chuang et al, "Effect of morphology on electron emission characteristics of pulsed laser deposited diamond-like films", Applied Surface Science, Vol.113/114, p.259, 1997
- [6] Eung Joon Chi et al, "Fabrication of amorphous carbon nitride field emitters", Appl. Phys. Lett., Vol.71(3), p.324, 1997
- [7] A.A. Voevodin et al, "Preparation of amorphous diamond like carbon by pulsed laser deposition : a critical review", Surface and Coating Technology, Vol. 82, p.192, 1996
- [8] Jae Hoon Jung, Byeong Kwon Ju, Hoon Kim, Yun Hi Lee, Suk Jae Chung, Jin Jang, and Myung Hwan Oh, "Effect of Diamond-like Carbon Coating on the Emission Characteristics of Molybdenum Field Emission Arrays", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.45, No.10, pp.2232-2237, 1998
- [9] Shen Zhu, Fatemeh Shahedipour, and Henry W. White, "Low-Temperature Synthesis of Diamondlike Carbon Films on Steel Substrates by Electron-Cyclotron-Resonance Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", J. Am. Ceram. Soc., Vol.81, No.4, pp.1041-1044, 1998

- [10] Jae Yeob Shim, Eung Joon Chi, Hong Koo Baik, and Sung Man Lee, "Structural, optical, and field emission properties of hydrogenated amorphous carbon films grown by helical resonator plasma enhanced chemical vapor deposition", Jpn. J. Appl. Phys., part 1, Vol.37, No.2, pp.440-444, 1998
- [11] M.A. Capano et al, "Characterization of amorphous carbon thin films", J. Vac. Sci. Technol. ,Vol. 14(2), p.431, 1996
- [12] A. Wissitsora-at et al, "A study of diamond field emission using micro-patterned monolithic diamond tips with different sp^2 contents", Appl. Phys. Lett., Vol. 71(23), p.3394, 1997
- [13] 이상렬, "펄스 레이저 증착법의 원리와 응용", 전기학회지, 제45권 5호, p.17-22
- [14] Young Sik Jeong et al, "Surface modification of laser ablated YBCO target", Applied Surface Science, Vo 109/110, p. 424, 1997
- [15] J. S. Lee et al, "Electron field emission characteristics of planar diamond film array synthesized by chemical vapor deposition process", Appl. Phys. Lett., Vol. 71(4), p.554, 1997
- [16] Li Qingshan, Fang Rongchuan, and Ma Yurong, "Optical absorption and photoluminescence of unhydrogenated carbon films", Thin Solid Films, Vol.226, p.99, 1993

저 자 소 개



심 경 석 (沈 垆 哲)
1974년 7월 7일생. 1997년 성균관대 물리학과 졸업. 현재 연세대 대학원 전기공학과 석사과정

Tel : 02-364-2776

E-mail : ksshim@bubble.yonsei.ac.kr

이 상 렬 (李 相 烈)

전기학회 논문지 제48C권 5호 참조

Tel : (02) 361-2776

E-mail : sylee@bubble.yonsei.ac.kr