

열처리에 따른 Diamond-like Carbon (DLC) 박막의 특성변화

박창순¹ · 구경희² · 박형호^{1,†}

¹연세대학교 신소재공학과, ²(주)삼영필텍

Property Variation of Diamond-like Carbon Thin Film According to the Annealing Temperature

Ch. S. Park¹, K.-H. Koo² and H.-H. Park^{1,†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Sam Young Fil-Tech. LTD, Seoul 153-768, Korea

(2011년 3월 2일 접수; 2011년 3월 24일 게재확정)

초 록: Diamond-like carbon (DLC)은 sp^3 결합분율이 높은 준안정 상태의 비정질 탄소물질로 이루어진 박막이다. DLC는 기계적 특성, 화학적 특성, 윤활 특성뿐만 아니라 광학적, 전기적 특성 또한 우수한 물질이다. 본 연구에서는 DLC 박막을 그래파이트(graphite) 타겟을 출발 물질로 하여 고주파 마그네트론 스퍼터(RF magnetron sputter)로 SiO_2 기판 상에 증착하였다. 증착된 DLC 박막은 후 열처리를 하였으며 열처리 온도에 따른 DLC 박막의 특성 변화를 관찰하였다. 열처리는 진공에서 급속가열법(rapid thermal process)으로 300~500°C 범위에서 시행하였다. 열처리된 DLC 박막은 전기적 특성 평가를 위하여 Hall 계수 측정기를 이용하여 상온 비저항을 측정하였으며 표면 변화를 확인하기 위하여 원자력 현미경(atomic force microscopy)을 이용하여 표면형상 변화를 관찰 하였다. 또한 표면특성, 비저항 특성 변화와 구조적 특성 변화와의 관계를 확인하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)과 라만 분광법을 이용하여 열처리에 따른 DLC 박막의 구조 변화를 관찰하였다.

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) films is a metastable form of amorphous carbon containing a significant fraction of sp^3 bond. DLC films have been characterized by a range of attractive mechanical, chemical, tribological, as well as optical and electrical properties. In this study DLC films were prepared by the RF magnetron sputter system on SiO_2 substrates using graphite target. The effects of the post annealing temperature on the Property variation of the DLC films were examined. The DLC films were annealed at temperatures ranging from 300 to 500°C using rapid thermal process equipment in vacuum. The variation of electrical property and surface morphology as a function of annealing treatment was investigated by using a Hall Effect measurement and atomic force microscopy. Raman and X-ray photoelectron spectroscopy analyses revealed a structural change in the DLC films.

Keywords: diamond-like carbon films, sputtering deposition, annealing, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman

1. 서 론

Diamond-like carbon(DLC)박막은 sp^3 , sp^2 결합이 혼재된 상태의 비정질상의 탄소물질로 높은 내마모성과 낮은 마찰 계수, 화학적 안정성 등 다이아몬드 박막과 비슷한 특성을 나타낸다.¹⁻⁴⁾ 다이아몬드 박막과 비슷한 특성을 나타내는 DLC 박막은 다이아몬드 박막에 비하여 낮은 온도(60-80°C)에서 합성이 가능한 장점을 가지고 있다. 또한 DLC 박막의 독특한 특성은 DLC 박막 내에 존재하는 sp^3 , sp^2 결합 양에 따라 달라지는 것으로 알려져 있어 sp^3 , sp^2 결합 양의 변화를 통하여 DLC 박막의 여러 분야로의 응용 가능성은 매우 높다.⁵⁻⁷⁾ DLC 박막의 다이아몬

드와 유사한 특성은 sp^3 결합에 의존하는 것으로 알려져 있으며 그래파이트(graphite)와 유사한 특성은 sp^2 결합에 의존하는 것으로 알려져 있다.¹⁾ DLC 박막내의 sp^3 , sp^2 결합 양은 DLC 박막 제조 시 이용되는 입자 또는 이온의 에너지, 온도, 압력과 같은 공정 변수와 DLC에 첨가되는 이종원소 들에 영향을 받는다고 알려져 있다.⁷⁻⁹⁾ 현재 DLC 박막의 다양한 응용을 위하여 플라즈마 촉진 화학 증착법(plasma-enhanced chemical vapor deposition), 스퍼터링(sputtering), 고출력 레이저 증착법(pulsed laser deposition)법들을 이용하여 DLC 박막을 제작하고 있으며 제작된 DLC 박막은 우수한 윤활 특성, 고경도 특성으로 인하여 태양전지의 보호막(passivation), 자동차부품의 윤

[†]Corresponding author
E-mail: hhpark@yonsei.ac.kr

활막, 광학창, 자기저장매체 보호막, 절연막, 생체 재료용 코팅막 등으로 활용 또는 연구되고 있다.^{2,4, 10-11)} 이와 같이 DLC 박막은 넓은 분야로의 응용이 가능하지만 기계 및 전자 부품의 윤활막, 보호막으로 응용 할 경우 부품의 동작 온도 및 공정 온도로 인하여 DLC 박막이 그래파이트 화되어 우수한 특성을 유지하기 어렵다. 이와 같이 높은 온도 조건에서 DLC 박막의 우수한 특성을 상실할 경우 기계 및 전자 부품의 윤활막, 보호막으로의 응용에 있어 치명적인 결함이 될 수 있다. 이 같이 그래파이트화된 DLC 박막의 경우 열처리에 따른 박막의 특성 변화는 DLC 박막내의 sp^3 , sp^2 결합 분을 변화에 크게 의존하게 된다. 따라서 본 논문에서는 그래파이트타깃을 출발 물질로 이용하고 고주파 마그네트론 스퍼터(RF magnetron sputter)를 이용하여 DLC 박막을 증착하고 열처리하여 열처리 온도에 따른 박막의 구조적 특성과 전기적 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 높은 순도를 가지는 2인치 그래파이트(99.999 wt. %)타깃을 출발 물질로 선택하고 SiO_2 가 100 nm 성장된 Si 기판 상에 고주파 마그네트론 스퍼터를 이용하여 DLC 박막을 제작하였다. 기판과 타깃 사이의 거리는 6 cm으로 고정하였으며 증착이 일어나는 반응기의 최저 도달 압력은 3×10^{-6} Torr로 설정하였다. 증착 시 분위기 가스로는 아르곤 가스를 사용하였으며 가스의 유량은 mass flow controller (MFC)를 사용하여 80 sccm으로 고정하였다. 작업 압력은 압력조절밸브(throttle valve)를 사용하여 10 mTorr로 고정하였다. 증착 온도는 상온이었으며 증착 전 타깃표면의 오염물질 제거를 위하여 5분간 pre-sputtering 하였으며 박막의 증착시간은 144분으로 고정하여 증착을 실시하였다. 증착된 DLC 박막은 급속가열법을 이용해 진공 분위기에서 300°C에서 500°C까지 5분간 열처리 하였다. 열처리된 DLC 박막은 전기적 특성 평가를 위하여 Hall 계수 측정기를 이용하여 상온 비저항을 측정하였으며 표면 변화를 확인하기 위하여 원자력 현미경(atomic force microscopy)을 이용하여 표면 변화를 관찰 하였다. 또한 표면특성, 비저항 특성 변화와 구조특성 변화와의 관계를 확인하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)과 라만 분광법을 이용하여 열처리 시 DLC 박막의 구조 변화를 관찰하였다. 실험에 사용된 X-선 광전자 분광기는 VG Scientific사의 ESCALab 220i-XL 광전자 분광기로 시료 분석에 에너지원은 $Al K\alpha$ 를 이용하였으며, 단색화 단결정을 이용하여 피크 분해능이 0.47 eV 이하의 화학적 전이(chemical shift)를 감지할 수 있도록 하였다. 라만 분광기는 Jobin-Yvon사의 T64000 laser Raman spectrometer와 Coherent사의 intracavity frequency-doubled Ar laser를 이용하였다. 라만 분광 분석 시 레이저 빔의 파워는

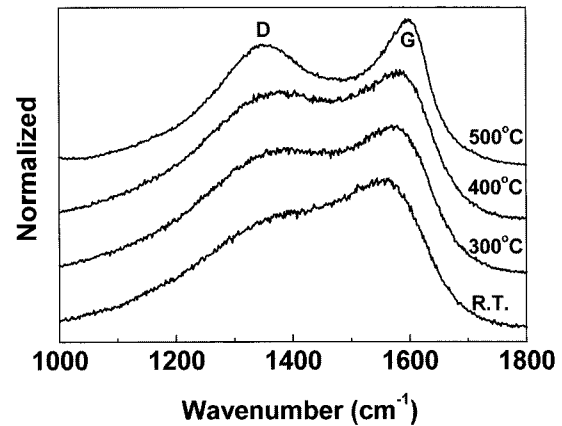


Fig. 1. Visible (514 nm) Raman spectra in DLC films as a function of post-annealing temperature.

3.5 mW이었으며, 514 nm 파장의 laser를 사용하여 250~2500 cm^{-1} 범위를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착된 DLC 박막의 열처리에 따른 라만 스펙트럼의 변화거동을 나타내고 있다. Fig. 1에 나타난 것처럼 DLC 박막의 라만 스펙트럼에서는 G와 D 피크가 관찰된다. 여기서 G 피크는 sp^2 결합을 하고 있는 탄소원자의 스트레칭 진동에 의한 것이고 D 피크는 고리구조의 sp^2 결합을 하고 있는 탄소원자의 호흡모드에 의한 것으로 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 1에서 볼 수 있듯이 DLC 박막은 열처리 온도가 상온에서 500°C까지 증가함에 따라 D 피크의 강도가 증가한다. DLC 박막의 라만 스펙트럼에서 D 피크는 고리구조의 sp^2 결합을 하고 있는 탄소원자의 호흡모드에 의한 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 박막 내에 고리구조가 증가하고 있음을 보여준다.⁹⁾ 탄소결합의 경우 열역학적으로 가장 안정한 결합 형태는 벤젠에서 관찰되는 육각고리구조의 형태이므로 열처리 온도가 증가함에 따라 박막내의 결합형태가 고리구조들이 뭉쳐있는 구조로 변화하고 있음을 알 수 있다.¹²⁾ 열처리 온도 증가에 따른 DLC 박막의 미세구조 변화를 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 라만 스펙트럼에 대한 피크 분리작업을 수행하였다. 피크 분리작업은 모든 라만 스펙트럼을 normalize한 후 Gaussian/Lorentzian의 복합함수를 사용하여 5회 반복 수행하였으며 이로부터 얻어진 라만 피크의 위치, 반치폭 및 $I(D)/I(G)$ 강도비를 열처리 온도 별로 Fig. 2에 나타내었다. 라만 스펙트럼에서는 DLC 박막 내에 sp^3 결합양이 감소할수록 G 피크와 D 피크의 위치는 증가 하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 열처리 온도 증가 시 DLC 박막의 G 피크의 위치는 Fig. 2(a)에서와 같이 1565 cm^{-1} 에서 1607 cm^{-1} 로 증가 하는 것을 확인 하였다. 이러한 현상은 박막내의 sp^3 결합양이 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하고 있음을 나타내주고 있

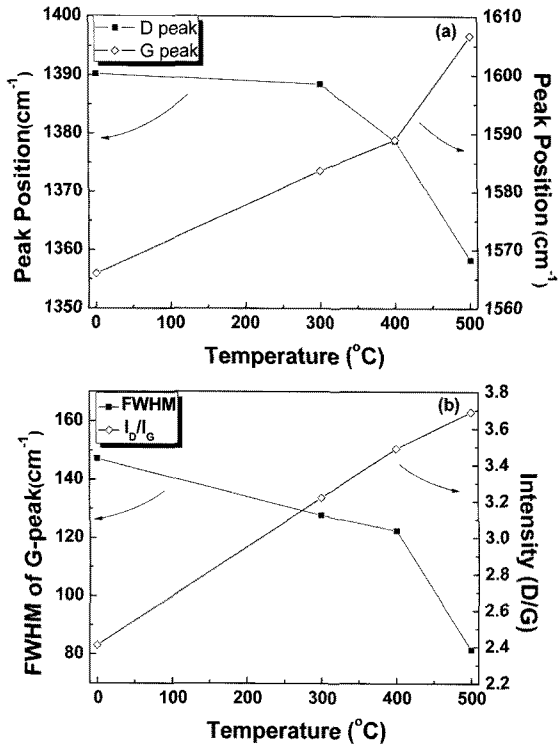


Fig. 2. The (a) peak position of G and D peaks, and (b) FWHM and I(D)/I(G) ratio as a function of post-annealing temperature in DLC films.

다. 또한 G 피크의 반치폭 또한 열처리 온도 증가에 따라 147 cm⁻¹에서 81 cm⁻¹로 감소하고 있다. 라만 스펙트럼에서 반치폭은 물질내의 결합규칙도(bond ordering)를 간접적으로 나타내고 있다.⁹⁾ 결정질의 그래파이트나 다이아몬드의 경우 약 30~50 cm⁻¹의 매우 좁은 반치폭을 나타내는 것으로부터 DLC 박막의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 반치폭이 감소하는 것은 박막내의 sp² 결합이 규칙적으로 배열되고 있기 때문임을 알 수 있다. 이러한 경향은 열처리 온도가 증가함에 따른 I(D)/I(G) 비의 변화 경향이 Fig. 2(b)에서와 같이 2.41에서 3.69로 증가하는 것으로부터 확인할 수 있다. 라만 스펙트럼 결과에서 나타나는 열처리 온도 증가에 따른 DLC 박막의 구조 변화를 명확하게 고찰하기 위하여 X-선 광전자 분광분석법을 이용한 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. X-선 광전자 분광분석법은 물질을 이루고 있는 원자의 최 외각 전자의 결합 에너지가 원소마다 다음을 이용하여 박막 내의 원소분석과 조성분석에 사용되는 방법으로 박막 내부의 원자의 결합상태를 확인할 수 있는 분석 방법이다.¹³⁾ X-선 광전자 분광분석법을 통하여 분석한 DLC 박막의 C 1s 피크의 경우 결합 에너지 284 eV 부근의 C-C sp² 결합, 285eV 부근의 C-C sp³ 결합, 287 eV 부근의 C-O 결합, 289 eV 부근에서의 C=O 이중결합에 의한 피크 등, 4 가지로 분리되었다. 각각의 결합상태에 대한 정보 및 피크 분리에 의한 결과로부터 열처리 온도 증가에 따른 DLC 박막의 sp³/sp² 혼성화 결합 분율

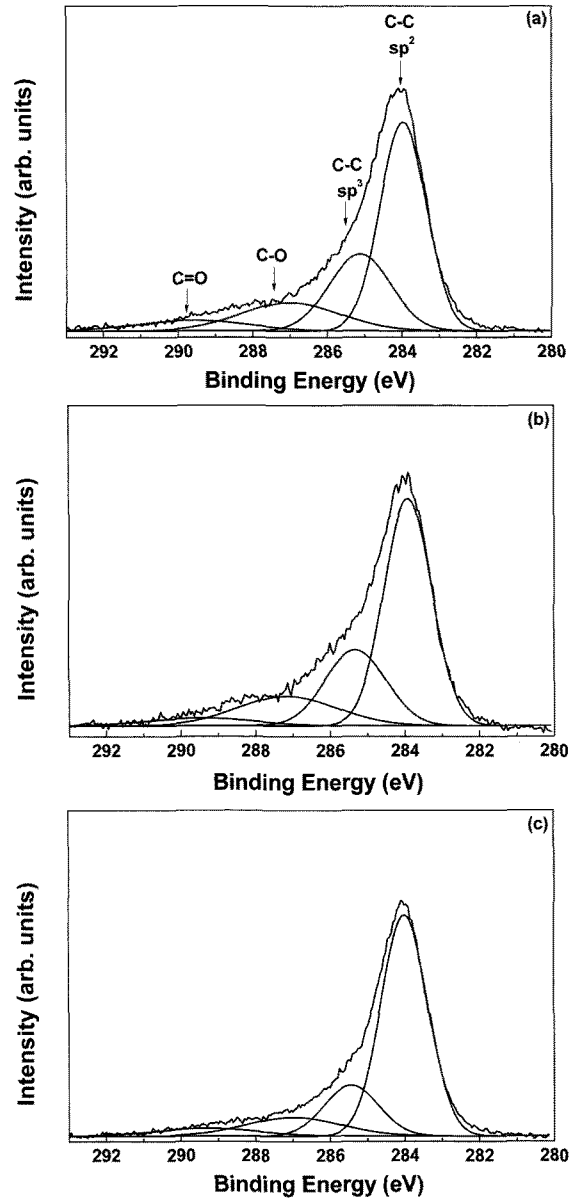


Fig. 3. Deconvoluted X-ray photoelectron spectra of C 1s in DLC films: (a) 22°C, (b) 300°C and (c) 400°C.

의 변화경향을 산출하였으며 C 1s 피크를 이루고 있는 모든 피크의 면적비를 사용하여 열처리 온도 증가에 따라 DLC 박막을 이루고 있는 C-C sp³, C-C sp² 결합 양을 계산 하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 DLC 박막의 C-C sp³ 결합양은 25.6%에서 17.5%로 감소하였으며 C-C sp² 결합양은 52.8%에서 66%로 증가 하였다. 이는 라만 스펙트럼 분석에서의 분석결과와 일치하며 열처리 온도가 증가할수록 DLC 박막내의 sp³/sp² 혼성화 결합 분율이 감소하였음을 의미 한다. 열처리 온도 증가에 따른 DLC 박막의 상온 비저항의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. DLC 박막의 전기전도도는 그래파이트에서와 같이 육각 고리내의 π전자에 의한 hopping 전도에 의하여 결정된다.¹⁴⁾ 따라서 DLC 박막의 전기전도도는 박막 내에 존재하는 C-C sp² 결합을 이루고 있는

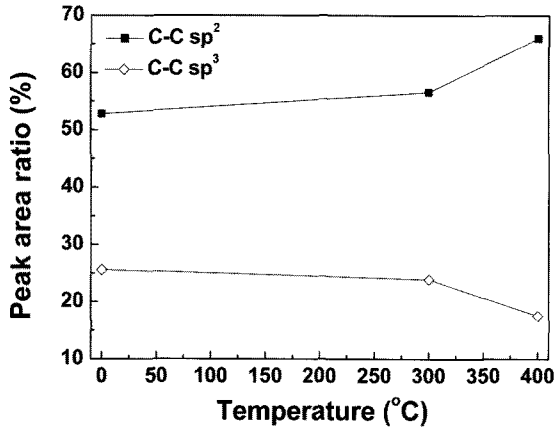


Fig. 4. Variation of peak area ratio of C-C sp² and C-C sp³ bonds in DLC films as a function of post-annealing temperature.

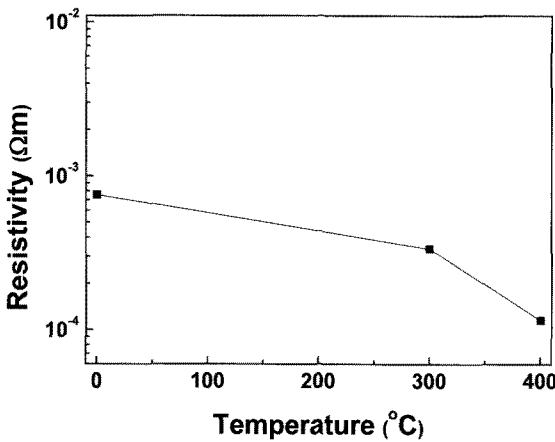


Fig. 5. Variation in the resistivity of DLC films as a function of post-annealing temperature.

육각 고리의 분율 및 분포형태에 크게 영향을 받는다. 이러한 관계를 고려해보면 DLC 박막의 비저항은 박막내의 C-C sp² 결합분율 및 육각 고리구조의 뭉침 정도를 간접적으로 나타내는 특성이 된다. Fig. 5에서와 같이 열처리하지 않은 DLC 박막의 경우 $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$, 400°C에서 열처리한 DLC 박막의 경우 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 의 값을 나타내는 것으로 확인 되었다. 이와 같이 DLC 박막의 열처리 온도가 증가할 경우 비저항 값의 감소가 관찰되는 것은 DLC 박막의 열처리 시 C-C sp² 결합을 이루고 있는 육각고리의 분율 및 뭉침 정도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 즉, 열처리 온도 증가 시 DLC 박막의 비저항값의 감소는 박막의 sp³/sp² 혼성화 결합 분율의 감소에 의한 것으로 판단된다. DLC 박막의 응용 시 그 특성은 DLC 박막의 표면형상특성과도 밀접한 관련이 있다. 따라서 DLC 박막의 열처리 시 나타나는 구조적, 전기적 특성 변화와 표면형상 변화와의 관계를 살펴 보았다. 열처리에 따른 DLC 박막의 표면형상 변화를 관찰하기 위하여 원자력 현미경을 이용하여 열처리 하지 않은 DLC 박막과 500°C에서 열처리한 DLC 박막의 표면형상을 관찰하고 표면

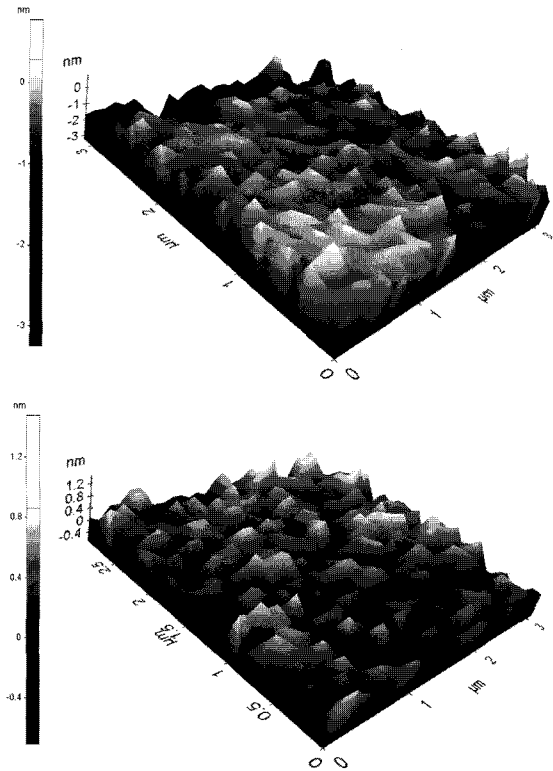


Fig. 6. Surface topography of DLC films as a function of post-annealing temperature: (a) 22°C and (b) 500°C.

RMS (root mean square) 거칠기를 측정하여 Fig. 6에 함께 제시하였다. 500°C에서 열처리한 DLC 박막의 경우 표면의 거칠기가 열처리 하지 않은 DLC 박막의 경우와 비교하여 약 4 Å에서 2 Å로 감소하였음을 알 수 있다. 이는 DLC 박막 내부에 C-C sp³ 결합의 양이 많아짐에 따라 박막에 잔류응력이 존재하여 표면의 거칠기가 커짐에 기인하는 것으로 500°C에서 열처리를 통하여 DLC 박막 내 C-C sp³ 결합의 C-C sp² 결합으로의 천이에 따른 결과에 기인하며 이는 앞의 라만 스펙트럼 분석, X-선 광전자 분광분석, 상온 비저항 특성변화 실험에서 관찰한 결과와 잘 일치하는 것이다.

4. 결 론

본 논문에서는 그래파이트 타겟을 이용하여 스퍼터링 방식으로 합성한 DLC 박막의 열처리 온도 증가에 따른 박막의 구조적 특성과 박막의 표면형상 변화, 전기적 특성 변화를 분석하였다. 라만 분석을 통하여 열처리 온도가 증가할 경우 G 피크의 위치는 1565 cm^{-1} 에서 1607 cm^{-1} 로 I(D)/I(G) 비가 2.41에서 3.69로 증가 하는 것을 확인 하였다. X-선 광전자 분광분석을 통해 열처리 온도가 증가할수록 DLC 박막내의 sp³ C-C sp³ 결합이 C-C sp² 결합으로 변하면서 C-C sp² 결합이 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해 열처리 온도가 증가할수록 DLC 박막이 그래파이트 화됨을 확인할 수 있었다. 이러한 구조

적 변화는 Hall 계수 측정기를 이용한 비저항 특성 분석과 원자력 현미경을 이용한 박막의 표면형상 분석을 통하여 열처리 온도가 증가할 경우 비저항 값은 감소하고 박막의 거칠기가 감소하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업의 연구비 지원을 받아 수행되었음(Seoul R&BD Program JP090990).

참고문헌

1. J. Robertson, "Hard amorphous (diamond-like) carbons", *Prog. Solid State Chem.*, 21(4), 199 (1991).
2. P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, "Plasma Deposition, Properties and Structure of Amorphous Hydrogenated Carbon Films", *Mater. Sci Forum*, 52, 41 (1990).
3. D. R. McKenzie, "Tetrahedral bonding in amorphous carbon", *Rep. Prog. Phys.*, 59, 1611 (1996).
4. Y. Lifshitz, "Hydrogen-free amorphous carbon films: Correlation between growth conditions and properties", *Diamond Rel. Mater.*, 5, 388 (1996).
5. J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Mater. Sci. Eng.*, R37, 129 (2002).
6. S. Adhikari, D.C. Ghimire, H.R. Aryal, G. Kalita and M. Umemo, "Effect of substrate bias voltage on the properties of diamond-like carbon thin films deposited by microwave surface wave plasma CVD", *Diam. Relat. Mater.*, 17, 696 (2008).
7. A. Sikora, O. Bourgeois, J.C. Sanchez-Lopez, J.-N. Rouzaud, T.C. Rojas, A.-S. Loir, J.-L. Garden, F. Garrelie and C. Donnet, "Effect of boron incorporation on the structure and electrical properties of diamond-like carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation", *Thin Solid Film.*, 518, 1470 (2009).
8. F. Rossi, B. Andre, A. Van Veen, P. E. Mijnenreids, H. Schut, F. Labohm, H. Dunlop, M. P. Delplancke and K. Hubbard, "Physical properties of a-C:N films produced by ion beam assisted deposition", *J. Mater. Res.*, 9, 2440 (1994).
9. A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Phys. Rev. Lett.*, 15, 14095 (2000).
10. B. K. Ju and Y. C. Kim, "Decrease of Gate Leakage Current by Employing Al Sacrificial Layer Deposited on a Tilted and Rotated Substrate in the DLC-coated Si-tip FEA Fabrication", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 7(3), 27 (2000).
11. K. C. Kim, Y. J. Kang, Y. S. Yu, J. G. Park, Y. M. Won and K. H. Oh "The Pad Recovery as a function of Diamond Shape on Diamond Disk for Metal CMP", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 12(3), 47 (2006).
12. N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, P. Sandström, L. Hultman, and J. E. Sundgren, "Effect of chemical sputtering on the growth and structural evolution of magnetron sputtered CN_x thin films", *Thin Solid Films*, 382, 146 (2001).
13. D. Briggs and M. P. Seah, "Practical surface analysis", 1, 119, John Wiley & Sons Ltd, Hoboken (1992).
14. A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids", *Science*, 245, 841 (1989).