

라만 맵핑 방식을 사용한 다이아몬드상 카본박막의 미세구조변화에 관한 연구

A Study on Detailed Structural Variation of Diamond-like Carbon Thin Film by a Novel Raman Mapping Method

최원석^{1,a}
(Won Seok Choi^{1,a})

Abstract

Hydrogenated Diamond-like carbon (DLC) films were prepared by the radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF PECVD) method on silicon substrates using methane (CH₄) and hydrogen (H₂) gas. The wear track on the DLC films was examined after the ball-on disk (BOD) measurement with a Raman mapping method. The BOD measurement of the DLC films was performed for 1 to 3 hours with a 1-hour step time. The sliding traces on the hydrogenated DLC film after the BOD measurement were also observed using an optical microscope. The surface roughness and cross-sectional images of the wear track were obtained using an atomic force microscope (AFM). The novel Raman mapping method effectively shows the graphitization of DLC films of 300 μm×300 μm area according to the sliding time by G-peak positions (intensities) and I_D/I_G ratios.

Key Words : DLC(Diamond-like carbon), PECVD(Plasma enhanced vapor deposition), BOD(Ball-on disk), MEMS(Micro electro mechanical system), Raman mapping method

1. 서 론

다이아몬드상 카본 (Diamond-like Carbon; DLC) 박막은 높은 내마모성과 낮은 마찰 계수, 화학적 안정성 및 적외선 영역에서의 높은 투과율과 낮은 광 반사도, 높은 전기저항과 낮은 유전율, 전계방출특성 등 여러 가지 장점을 가진 물질이다[1]. DLC 박막의 이러한 독특한 특성들과 공정 변수에 의한 물성제어능력은 DLC 박막을 여러 분야에 응용 가능하게 한다. DLC 박막이 가지는 우수한 기계적인 특징으로 인하여 초기엔 주로 자동차 엔진과 공구의 내마멸 코팅과 윤활 박막과 같은 보호 코팅 재료에 관한 응용이 대부분이었다[2,3]. 최근

에는 DLC 박막의 여러 장점들과 산과 염기 유기 용매에 대한 화학적 안정성으로 인하여 인조관절에서 인공심장의 관막에 이르기까지 의공학 관련 부품소재로 응용되고 있으며 내구성과 안정성에 있어서 탁월한 성능을 보여주고 있다[4]. 또한 DLC 박막의 높은 경도와 낮은 마찰 계수, 부드러운 박막 표면 (수nm의 RMS 거칠기)의 장점을 살려 마그네틱 미디어와 하드디스크의 슬라이딩 표면에 사용되어지고[5], MEMS (Micro-Electro Mechanical System) 소자의 기어부와 MMAs (Moving Mechanical Assemblies)의 윤활코팅으로 활용되어 미세기계의 내구성과 성능 향상을 도모할 수 있다[6]. 이와 같이 DLC 박막은 다양한 분야에 응용되고 있으며, 박막이 지닌 여러 가지 장점들로 인하여 더 많은 분야에 응용될 가능성을 지닌 물질이다. 그러나 사용되는 목적에 따라 용도에 맞는 양질의 DLC 박막을 합성하기 위해선 합성 장치의 개발과 다양한 실험을 통한 최적의 합

1. 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)

a. Corresponding Author : fifiru@skku.edu

접수일자 : 2006. 5. 4

1차 심사 : 2006. 5. 23

심사완료 : 2006. 6. 12

성조건 도출 등의 노력이 요구된다. 또한 DLC 박막 합성시의 여러 가지 증착 방법에 따른 박막 물성에 대한 재현성 확보 및 박막 증착에 관한 명확한 메커니즘 규명이 아직까지는 불분명하여 이에 관한 연구가 시급하다.

DLC 박막을 MEMS 소자의 기어부 또는 MMAs에 활용하는 경우와 하드디스크나 자기매체의 슬라이딩 레이어 등의 고체 윤활박막으로 사용하는 경우, 장시간의 사용에 따른 국부적인 열처리와 스크래치가 박막에 발생하여 소자의 오동작을 일으킬 가능성이 있다. 박막에 발생하는 스크래치는 박막과 기관과의 접촉력과 박막의 강도, 내부응력 등이 주된 원인이며, 스크래치 측정기 (scratch tester)와 BOD (Ball-on Disk) 방법이 대표적인 측정법이다. 따라서 본 연구에서는 BOD 방식으로 슬라이딩 측정 시간을 달리하여 DLC 박막에 강제적으로 스크래치 (wear track)를 형성시켜 측정 시간에 따른 DLC 박막의 파괴로 인하여 발생하는 박막의 미세한 구조적 변화를 라만 맵핑 (mapping) 방식을 사용하여 관찰·분석하였다.

2. 실험

분석을 위하여 제작한 DLC 박막은 메탄 (CH_4)과 수소 (H_2)를 반응가스로 RF PECVD 장비를 사용하여 약 120 nm의 두께로 합성하였다. 준비된 기관들을 반응기에 넣고 펌프를 사용하여 2 mTorr 이하까지 배기한 후 DLC 박막의 합성을 위하여 메탄과 수소 반응가스 비를 변화시켜서 반응기를 1 Torr로 유지시킨 상태에서 실험하였다. 모든 실험을 위하여 외부에서 인가한 온도는 없으며 플라즈마에 의한 온도만이 박막 합성에 영향을 주었다. DLC 박막의 합성 조건은 표 1에 정리하였다.

120 nm 두께로 합성된 DLC 박막을 BOD (Ball-on Disk) 장비를 사용하여 슬라이딩 측정 시간을 달리하여 마찰 특성을 측정하였다. BOD 측정시 지름이 4.72 mm인 AISI 52100 급속 볼을 사용하였고, 60 rpm의 속도로 지름이 4 mm인 원을 그리며 측정하였다. BOD 측정 후 박막 표면에 형성된 스크래치의 형태와 미세구조를 AFM (Seiko, SPA-400)과 FESEM (Jeol, JSM 890) 사용하여 관찰하였다. 슬라이딩 시간에 따른 DLC 박막의 구조적 변화를 라만 (Jasco, NRS-3100) 장비를 사용하여 최대 $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 의 영역을 맵핑 방식으로 스캔하여 측정하였다. 사용된 레이저는 532.01 nm의 여기파장을 가지는 YAG (green) 레이저이고,

표 1. DLC 박막의 합성조건.

Table 1. Deposition condition of DLC film.

Substrate	p-type Si(100)
Pre-treat. gas	H_2 : 80 sccm
Deposition gas	CH_4 : 20 sccm
	H_2 : 80 sccm
Working pressure	1 Torr
RF power	150 W
Deposition time	5 mins 30 mins
Substrate temperature	Room temperature

3.5 mW의 파워를 사용하였다. DLC 박막의 슬라이딩 시간에 따른 박막 표면에 형성된 wear track 전체를 라만 맵핑하여 슬라이딩 시간에 따른 G -피크 위치의 변화와 G -피크 강도의 변화 I_D/I_G 비의 변화를 2D와 3D 이미지를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

BOD 측정 후 형성된 스크래치의 슬라이딩 시간에 따른 DLC 박막의 표면 분석을 위하여 AFM, SEM 분석을 하였다. 그림 1은 슬라이딩 측정 시간에 따라 $160 \mu\text{m} \times 160 \mu\text{m}$ 의 크기로 스캔한 DLC 박막의 2D AFM 이미지이다. 모든 이미지에서 약 $100 \mu\text{m}$ 정도의 폭을 가지는 스크래치를 확인할 수 있다, 하지만 슬라이딩 시간에 따른 스크래치의 정도는 2D 이미지를 통해서 가능하기 어렵다. 이러한 이유로 각각의 AFM 이미지 좌측에 중심부의 높낮이를 측정하여 나타내었다. 1시간 측정의 경우 peak to valley (P-V) 높이가 26.39 nm이었고, 2시간과 3시간 측정의 경우 43.16 nm와 442.13 nm로 슬라이딩 시간이 증가함에 따라 P-V 값이 증가하였다. 그림 2에 AFM 측정으로 구한 스크래치가 형성된 $160 \mu\text{m} \times 160 \mu\text{m}$ 영역의 RMS 거칠기를 정리하였다. 슬라이딩 시간이 증가함에 따라 RMS 거칠기 값이 증가하였다.

그림 3(a)는 500배로 확대한 3시간 슬라이딩 측정을 한 DLC 박막의 표면 SEM 이미지이다. 이를 통해 폭 75 nm의 스크래치가 DLC 박막 표면에

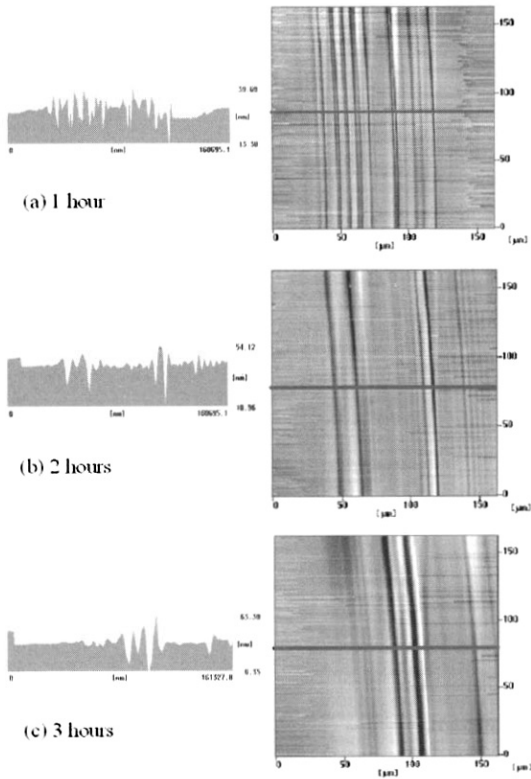


그림 1. 슬라이딩 시간에 따른 DLC 박막의 표면 AFM 이미지.

Fig. 1. AFM images of DLC thin film as a function of sliding time, (a) 1 hour, (b) 2 hours, and (c) 3 hours.

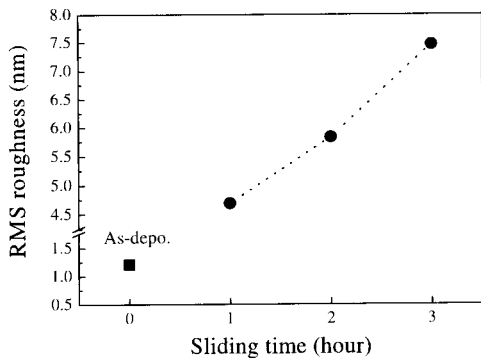


그림 2. BOD 측정후 160 μm×160 μm의 영역을 스캔한 스크래치의 RMS 거칠기.

Fig. 2. 160 μm×160 μm surface roughness of wear track after BOD measurement.

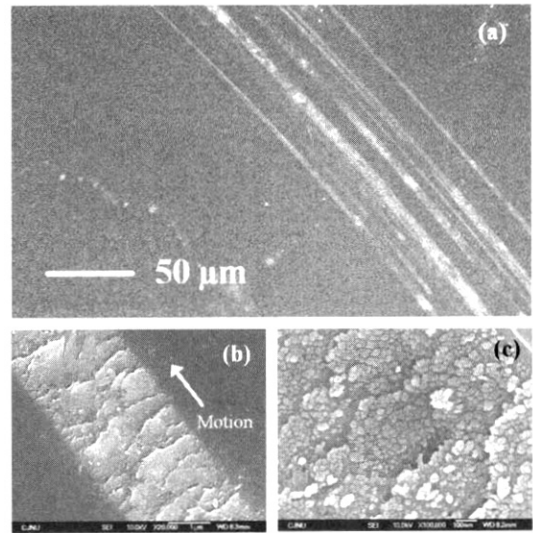


그림 3. 3시간 슬라이딩 측정 후 DLC 박막의 표면 SEM 이미지, (a) ×500배, (b) ×20,000 배, (c) ×100,000배.

Fig. 3. SEM image of wear track on DLC film after 3-hour sliding test, (a) ×500 magnification, (b) ×20,000 magnification, (c) ×100,000 magnification.

형성된 것을 확인할 수 있다. 20,000배로 확대한 그림 3(b)의 사진에서 슬라이딩 방향으로 DLC 박막 표면이 밀려있는 형태를 확인할 수 있으며, 이러한 형태는 100,000배로 확대한 그림 3(c)의 사진에서 더 자세히 관찰할 수 있다. 일반적으로 DLC 박막은 다른 트라이볼로지 (tribology) 코팅에 비해 높은 잔류응력과 나쁜 접착력으로 인하여 슬라이딩 측정 중에 쉽게 박막이 벗겨지는 물질이다. 하지만 본 실험에서는 3시간 측정 동안 박막이 크게 손상되지 않고 안정된 COF 신호를 얻을 수 있었다. 이러한 현상은 그림 3(c)의 사진에서 확인한 수nm 크기의 부스럼들이 슬라이딩 측정시 박막의 부분적으로 파인 부분들을 배워 장시간에 걸친 측정 동안 안정된 마찰 특성을 유지할 수 있도록 도와주기 때문이다[7].

슬라이딩 측정 시간에 따라서 DLC 박막 표면에 형성된 스크래치의 구조적 분석을 수행하기 위하여 라만 맵핑 기법을 사용하였다. 라만 맵핑 기법은 일정한 영역을 레이저로 스캔하여 하나의 포인트뿐만 아니라 특정영역 전체에 대한 라만 데이터를 얻을 수 있으며, 2D 또는 3D 기법을 사용하여

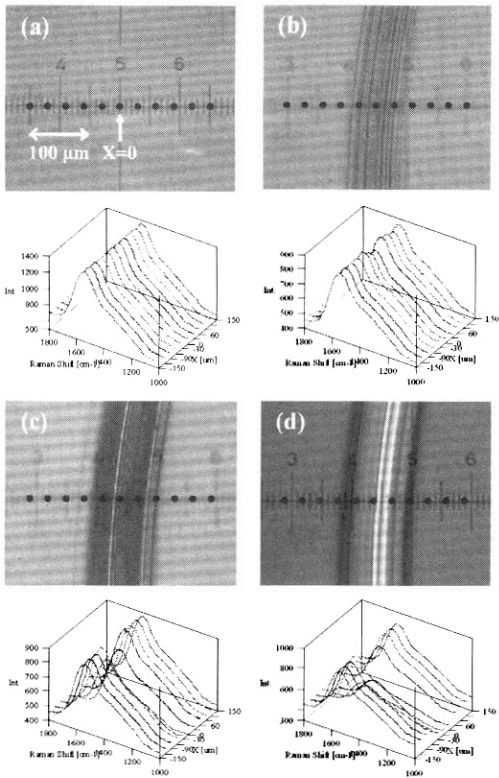


그림 4. 슬라이딩 시간에 따른 스크래치의 광학현미경 사진과 11 points의 Raman spectra, (a) as-deposited, (b) 1시간 측정, (c) 2시간 측정, (d) 3시간 측정.

Fig. 4. Optical microscope images and 11 points (300 μm) Raman spectra of DLC films after BOD measurement as a function of sliding time, (a) as-deposited, (b) 1 hour, (c) 2 hours, and (d) 3 hours.

I_D/I_G 비, G -피크 또는 D 피크의 위치나 강도의 변화 등을 이미지화 할 수 있는 장점을 가진 기법이다. 그림 4의 좌측엔 슬라이딩 시간에 따른 스크래치의 광학현미경 사진을 나타내었고, 사진에 표기된 11개의 포인트를 맵핑 기법으로 측정된 라만 spectra를 우측에 정리하였다. 스캔시 가로방향 30 μm 폭을 11개의 포인트 (300 μm)를 사용하여 스캔하였다. 광학현미경과 라만 spectra를 통해서 1시간, 2시간, 3시간의 슬라이딩 측정으로 형성된 스크래치의 폭이 각각 90, 110, 120 μm인 것을 확인할 수 있다.

라만 분석시 일반적으로 DLC 박막의 두께가 두꺼워질수록 G -피크의 강도가 증가하고[8,9], I_D/I_G

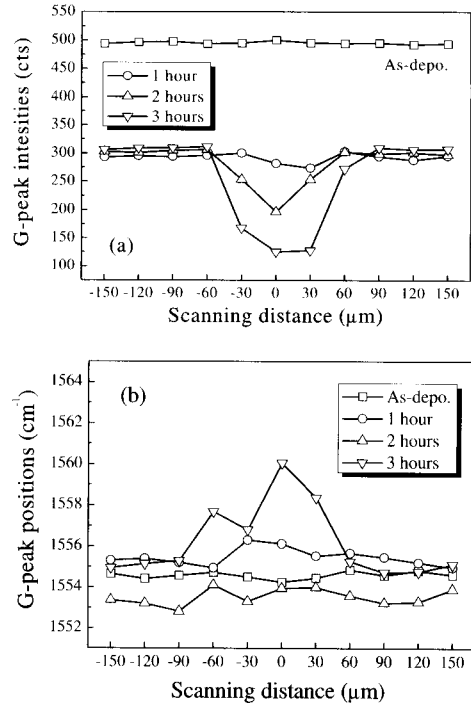


그림 5. 슬라이딩 시간에 따른 스크래치의 G -피크 분석, (a) G -피크의 강도, (b) G -피크의 위치.

Fig. 5. (a) G -peak intensities and (b) G -peak positions deconvoluted from Raman spectra measured on DLC film surface across the wear track after BOD measurement as a function of sliding time.

비의 증가와 G -피크의 위치가 높은 파장대로 이동은 간접적인 sp^2/sp^3 비의 증가를 의미한다고 알려져 있다. 그림 4(a)의 as-deposited DLC 박막의 경우 11개의 라만스펙트럼이 G -피크의 위치가 1555 cm^{-1} 로 변함없이 유지되었으나, 슬라이딩 시간이 증가함에 따라서 스크래치 중심 부근의 라만 강도(intensity)가 급격하게 약해지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 슬라이딩 시간이 길어짐에 따라 DLC 박막이 훼손되어 얇아졌다는 것을 의미한다. 이러한 특징은 그림 5(a)에 잘 나타나며, 슬라이딩 시간에 따른 DLC 박막두께의 감소로 인하여 슬라이딩 시간이 증가함에 따라 스크래치 중심부에서의 G -피크 강도가 1시간 슬라이딩 측정시 약 280 cts에서 3시간 슬라이딩 측정시 125 cts로 급격하게 감소하였다.

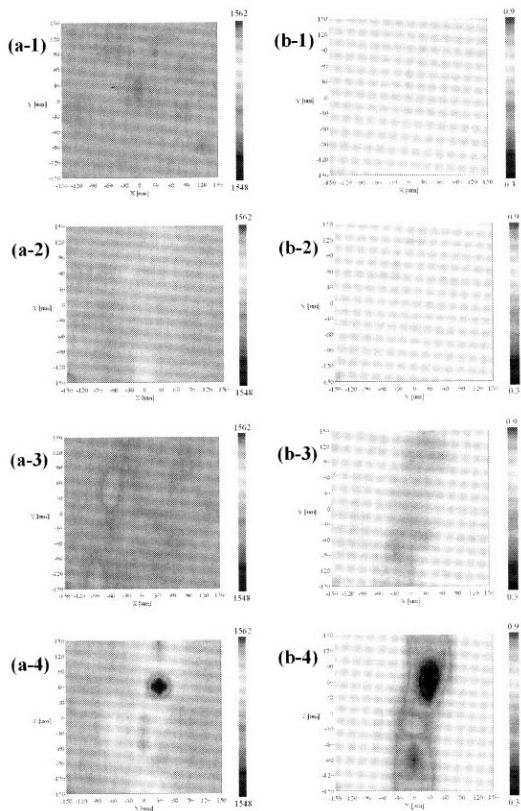


그림 6. 2D 라만 맵핑 기법으로 측정된 G -피크의 위치 (a-1, 2, 3, 4)와 I_D/I_G 비 (b-1, 2, 3, 4).
 Fig. 6. G -peak position (a-1, a-2, a-3, and a-4) and I_D/I_G ratio (b-1, b-2, b-3, and b-4) of 2-D Raman mapping method.

그림 5(b)는 슬라이딩 측정 시간이 증가함에 따라 스크래치의 중심부로 갈수록 G -피크의 위치가 높은 파장대로 이동하는 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는 슬라이딩 측정 동안에 BOD 장비의 금속 볼과 DLC 박막사이의 마찰에 의해 DLC 박막이 흑연화 되었음을 의미한다.

슬라이딩 측정 시간에 따라 형성된 스크래치를 라만 맵핑 방법을 사용하여 $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ 크기의 영역을 121개의 포인트로 (11×11 points) 스캔하였다. 그림 6에 측정된 G -피크의 위치 (a-1, 2, 3, 4)와 I_D/I_G 비 (b-1, 2, 3, 4)를 2D 이미지로 정리하였다. 슬라이딩 측정 전 DLC 박막의 경우 측정된 전체 면적에 대하여 G -피크의 위치와 I_D/I_G 비의 변화가 없는 것을 확인할 수 있으며, 슬라이딩 시간이 길어질수록 DLC 박막이 흑연화 되어

스크래치 주변의 G -피크의 위치가 높은 파장대로 이동하는 것을 그림상의 색상으로 구분할 수 있다. 하지만, 기대하였던 것과는 반대로 슬라이딩 시간이 길어질수록 스크래치에서의 I_D/I_G 비가 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 결과는 그림 5의 오른쪽 11개의 라만 스펙트럼에서 확인할 수 있듯이, 슬라이딩 시간이 증가함에 따라 진행된 DLC 박막의 훼손과 슬라이딩 측정시 발생된 열에 의한 잔류응력의 변화[9] 등의 영향에 의하여 라만 스펙트럼의 강도가 급격히 감소하고 이로 인해 가우시안 피팅이 제대로 이루어지지 않은 결과이며 충분한 두께의 DLC 박막을 사용하는 경우 정확한 분석이 이루어질 수 있으리라 생각된다.

4. 결론

본 논문에서는 DLC 박막을 MEMS 소자의 기어부 또는 MMAs에 활용하는 경우와 하드디스크나 자기매체의 슬라이딩 레이어 등의 고체 윤활박막으로 사용하는 경우, 장시간의 사용에 따른 국부적인 열처리와 스크래치에 의해 발생한 DLC 박막의 미세구조변화를 라만 맵핑이라는 새로운 방식으로 관찰·분석하였다. DLC 박막의 합성엔 13.56 MHz RF PECVD 방식으로 메탄과 수소를 반응가스로 사용하여 Si 기판위에 합성하였다. DLC 박막의 파괴에 따른 구조적 변화를 관찰하기 위해 BOD 슬라이딩 방식으로 측정시간을 달리하여 (1, 2, 3시간) DLC 박막 표면위에 강제적으로 스크래치를 형성시켰다. 광학현미경과 SEM, AFM을 사용하여 슬라이딩 회전시간에 따른 DLC 박막의 표면구조 변화를 확인하였다. 슬라이딩 시간이 길어질수록 표면의 거칠기가 증가하였고, 슬라이딩 방향으로 DLC 박막이 밀려서 표면마찰을 줄여 줄 수 있다는 것을 확인하였다. 라만 맵핑 기법으로 $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ 의 영역을 스캔하여 $100\ \mu\text{m}$ 의 폭을 가지는 스크래치를 관찰하였다. 슬라이딩 시간이 길어질수록 DLC 박막의 두께의 감소로 G -피크의 강도가 감소하였고, 측정시 발생하는 슬라이딩 볼과 박막사이의 마찰에 의한 영향으로 슬라이딩 시간이 길어질수록 G -피크의 위치가 높은 파장대로 이동하여 스크래치와 주변의 DLC 박막이 흑연화 되었음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구센터사업 (센터번호 : R-11-2000-086-000-0)과

2006년도 성균관대학교 Post-Doc. 연수지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 8, p. 428, 1999.
- [2] Y. Pauleau and P. B. Barna, "Protective Coatings and Thin Films", Kluwer Academic Publishers, p. 197, 1997.
- [3] 신진국, 이광렬, 은광용, "진공여과아크법에 의한 다이아몬드상 카본 박막 제조", *전기전자재료학회지*, 12권, 4호, p. 17, 1999.
- [4] R. Hauert, "A review of modified DLC coatings for biological applications", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 12, p. 583, 2003.
- [5] L. Zhou, K. Kato, N. Umehara, and Y. Miyake, "The effects of texture height and thickness of amorphous carbon nitride coating of a hard disk sliker on the friction and wear of the slider against a disk", *Tribol. Int.*, Vol. 33, p. 665, 2000.
- [6] W. I. Milne, "Electronic devices from diamond-like carbon", *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 18, p. S81, 2003.
- [7] H. Y. Ueng, C. T. Guo, and K.-H. Dittrich, "Development of a hybrid coating process for deposition of diamond-like carbon films on microdrills", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 200, p. 2900, 2006.
- [8] T. W. Scharf and I. L. Singer, "Quantification of the thickness of carbon transfer films using Raman tribometry", *Tribol. Lett.*, Vol. 14, p. 137, 2003.
- [9] N. Gopinathan, C. Robinson, and F. Ryan, "Characterization and properties of diamond-like carbon films for magnetic recording application", *Thin Solid Films*, Vol. 355-356, p. 401, 1999.